

## 电沉积 $\text{CuInSe}_2$ 上 $\text{H}_2\text{O}_2$ 阴极还原时的电化学振荡行为

徐群杰

邓薰南\*

(上海电力学院电化学研究室 上海 200090) (上海大学电化学研究室 上海 201800)

**摘要** 用电沉积方法得到的  $\text{CuInSe}_2$  薄膜在阴极还原  $\text{H}_2\text{O}_2$  时发现了周期性的电化学振荡现象, 并研究了极化电位对该振荡行为的影响. 循环伏安测试表明电流-电势曲线中存在“电流波”, 电流突变区域具有负斜率性质. 用交流阻抗法研究了振荡体系的阻抗变化, 发现在振荡电势区域体系存在负电阻和电感成分, 这反映出振荡机理中可能存在吸附中间物和自催化反应.

**关键词** 电沉积,  $\text{CuInSe}_2$ , 电化学振荡,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 阴极还原

电化学振荡是在远离平衡的电化学体系中产生的一种时空有序现象, 对它的研究具有理论上及实用上的重要意义. 特别是对于人们研究得很少的半导体电极, 更是如此. Tributsch 在一些含铜矿石型电极上 (如  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuInSe}_2$  等) 阴极还原  $\text{H}_2\text{O}_2$  时发现了电化学振荡现象<sup>[1~3]</sup>. 我们在电沉积制得的  $\text{CuInSe}_2$  薄膜电极上也发现有此种振荡现象<sup>[4]</sup>存在. 电沉积方法具有简便、价廉、材料损失少且适于大面积生产等特点, 更可有意识地选择电沉积溶液的组份, 沉积出  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  等薄膜, 而与  $\text{CuInSe}_2$  电极上的振荡行为比较, 为此体系之振荡机理的探讨提供更为有力的佐证.

### 1 实验

#### 仪器与试剂

$\text{CuInSe}_2$  薄膜沉积在纯度较高的钛片上, 除工作面积外, 其余部分用环氧树脂密封. 电沉积溶液组成为:  $1.7\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CuCl} + 15\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{InCl}_3 + 3.5\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{SeO}_2 + 100\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KCl}$ ,  $\text{pH} = 1.5 \sim 2.0$ , 沉积电位为  $\Phi = -0.780\text{V}_{(\text{vs. SCE})}$ . 沉积好的薄膜尚需经过适当的热处理, 热处理条件为在  $350^\circ\text{C}$  下纯氮气气氛中退火处理 30min.

电化学振荡实验采用三电极体系, 对电极为较大面积的铂片, 参比电极为饱和甘汞电极. 文中所有电位都是相对于 SCE (特别注明的除外). 振荡溶液组成为:  $0.4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KCl}$  ( $\text{pH} = 9.5$ ), 用  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NaOH}$  调节  $\text{pH}$  值. 本文所用试剂皆为分析纯, 所有溶液均用去离子水配制.

循环伏安测试仪器主要有 JH-2C 晶体管恒电位仪 (上海电子元件二厂), 自动给定电压扫描仪 (上海新康厂) 及 LZ23-204XY 函数记录仪 (上海自动化仪表二厂). 交流阻抗测量仪器为美国 PARC M378 阻抗测量系统.

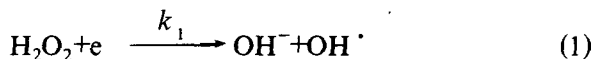
## 2 结果与讨论

### 2.1 CuInSe<sub>2</sub> 电极振荡的一般特性

经过对大量 CuInSe<sub>2</sub> 电沉积薄膜电极的研究, 发现在阴极还原 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时产生的电化振荡具有一些基本特性. 图 1 为 CuInSe<sub>2</sub> 薄膜在不同极化电位下还原电流-时间振荡曲线 (受篇幅限制仅取极小部分的图形以示意).

CuInSe<sub>2</sub> 电化振荡的产生需要一定的阈值电位和一定的起振时间, 也就是说不仅需要外加足以引起电极表面变化的极化电位, 而且需要一定的时间致使这种变化能引起自激振荡, 对大多数样品极化数分钟即可. 产生的电化振荡波形刚开始显得不很稳定, 经过一段时间后才能逐渐趋于稳定. 振荡波形一旦稳定, 只要外界条件不发生扰动, 一般会持续几十分钟.

在 CuInSe<sub>2</sub> 电极上观察到的电化振荡实际上是稳态反应和振荡的电化学还原反应两者的迭加. 电极表面上进行的稳态还原 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应为:



存在于电极表面并参与振荡之引发的粒子有三:

一、能催化分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的金属原子 Me; 二、按式 (2) 生成之 MeO; 三、由 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的还原产物与电极表面反应生成之 MeOH. 由于振荡的产生需要严格的热力学条件, 参与振荡反应的体系必然会形成一个合理的

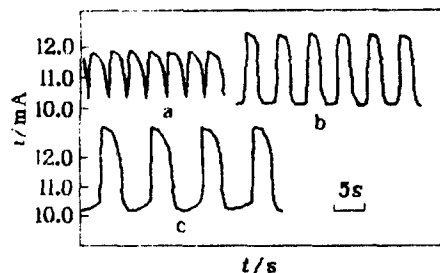
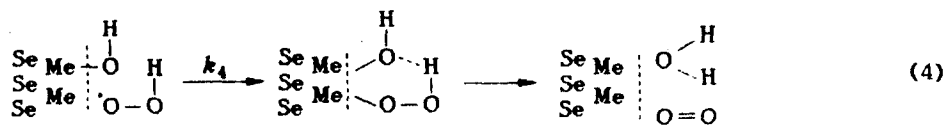
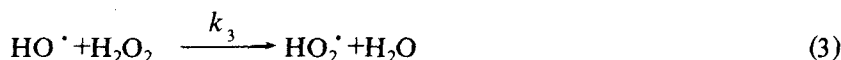


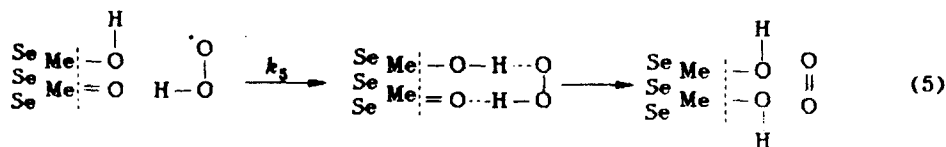
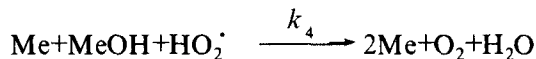
图 1 不同电位下的振荡波形

极化电位: (a) -0.720V; (b) -0.760V; (c) -1.060V

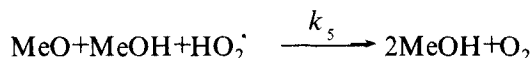
的自催化链式反应机制. 值得注意的反应尚有:



即



即



式 (4)、(5) 这两个自催化反应都包含了中间体 HO<sub>2</sub><sup>·</sup> 的参与, 以环状结构协同作用传递电子并最终有 O<sub>2</sub> 的释放, 式 (4) 导致 MeOH 表面浓度下降, 而式 (5) 导致 MeOH 表面浓度上升. 运用 Lotka-Volterra 微分方程对体系进行动力学分析得到其方程解 Z = F(X, Y),

[ $X = \text{MeOH}$  表面浓度,  $Y = \text{Me}$  表面浓度]在相图上为一小山状曲面, 体系绕着中心进行周期性地演进<sup>[2,3]</sup>, 即  $\text{MeOH}$  表面浓度也发生周期性的涨落.  $\text{MeOH}$  易与电极上的电子发生下面的反应:



其电流之大小与  $X$  值大小成正比, 故随着  $\text{MeOH}$  表面浓度周期性地涨落, 式 (6) 之还原电流自当随之而周期性地增减, 总的阴极还原电流就出现周期性振荡现象.

## 2.2 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 电极的振荡波形

电沉积制得的  $\text{Cu}_2\text{Se}$  膜电极在振荡体系中阴极还原  $\text{H}_2\text{O}_2$  时也存在类似的振荡现象, 其波形如图 2 所示. 而在沉积之  $\text{Cu}$  与  $\text{In}_2\text{Se}_3$  电极上则没有此现象. (图略) 这也可说明  $\text{CuInSe}_2$  中引发此振荡过程发生的金属为铜而非铟, 故前文所述的  $\text{Me}$  为  $\text{Cu}$  是有根据的.

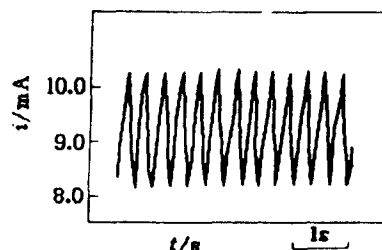


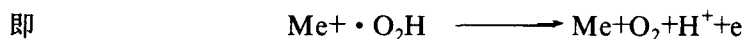
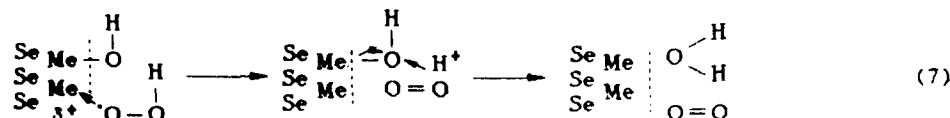
图 2  $\text{Cu}_2\text{Se}$  电极的振荡波形

极化电位:  $-1.200\text{V}$

## 2.3 极化电位对电化学振荡的影响

$\text{CuInSe}_2$  电极振荡的发生一般需要一个初始预阴极极化电位, 这种初始预阴极极化电位随着半导体振荡电极组成的不同而有所改变. 电极在经历了一定程度的预阴极极化后再选择一比预阴极极化电位较正的电位恒定下来, 经历数秒或数分钟即可产生稳定的电化学振荡.  $\text{CuInSe}_2$  电极的电化学振荡一般发生在一较宽的电势区域内 ( $-0.30\text{V} \sim -1.50\text{V}$ ), 在这个区域内的任一电势下都能产生稳定的电化学振荡, 只是不同电位下产生的振荡波形有所不同 (如图 1), 即极化电位对振荡波形起着决定作用. 一般来说, 电位绝对值较小时, 振荡频率较高而振幅较小, 随着电位的负移 (电位绝对值变大) 振幅逐渐变大, 在某一电位达到最大, 然后逐渐减小到结束, 而频率随着电位负移逐渐下降, 直至振荡消失.

对于极化电位对振荡的影响, 我们可从振荡阈值电位的概念来理解. 一般, 电化学振荡的发生都需要外加一最低的极化电位, 称为振荡阈值电位. 根据不可逆过程热力学理论, 极化电位的施加可将振荡体系移至远离平衡的状态, 而产生引起振荡之推动力. 在此研究体系中电极的预极化可以让上述的有关反应发生, 而得到  $\text{Me}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{MeO}$  共存而且符合振荡产生的条件. 在  $\text{CuInSe}_2$  或  $\text{Cu}_2\text{Se}$  中  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Se}^{2-}$  之间存在两类化学键: 第一类为  $\text{Cu}$  原子失去  $4s$  电子, 与硒离子形成极性键, 第二类为  $\text{Cu}^+$  的  $3d$  轨道与硒离子的电子作用, 形成共价键. 这二种键决定了薄膜溶液界面  $\text{Cu}^+$  的反应性与催化性, 当第一类键起主要作用时,  $\text{Cu}^+$  的正电性较强, 允许  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  基团分裂成一个  $\text{O}_2$  和一个由于电子向  $\text{Cu}^+$  传递所产生的质子, 这样相邻位置上的  $\text{Cu}$  就不会再为完成电子迁移而作出贡献, 具体反应如下:



此反应为非自催化反应, 它不会导致  $\text{CuOH}$  表面浓度的周期性变化, 不能引起振荡.

只有当第二类键占主要地位时,  $\text{Cu}^+$  的正电荷特性减弱, 这样才能抑制上面的反应 (7), 而发生 (4)、(5) 两个自催化反应. 阴极极化电位负移使 Fermi 能级升高, 这样第一类键

减弱, 占据在 Se 轨道上的 4s 电子逐渐回缩到 Cu 的 4s 轨道上, 共价键取得了主要地位,  $\text{Cu}^+$  正电荷性下降, 只有这样, 自催化反应才成为可能, 此时的极化电位也就是电化学振荡的阈值电位. 超过此阈值电位后, 由于不同的电位引起的 Fermi 能级的变化不同, 体系的初始及边界条件发生了变化, 因而振荡波形也发生变化.

## 2.4 循环伏安特性研究

图 3 为振荡体系中  $\text{CuInSe}_2$  和 Cu 的循环伏安曲线. 对  $\text{CuInSe}_2$ , 当电势负向扫描时电流出现单一递增情况, 而正向扫描时观察到了不规则的电流滞后现象, 即存在一明显而突变的“电流波”, 这不同于一般电化学体系中循环伏安曲线的氧化还原峰. 一般认为这种“电流波”的存在与电极表面经历的变化有关, 特别是源于电极表面的某种催化性质, (与文献[5]的结果一致) 即与振荡现象相联系. 而图 3 中的电沉积 Cu 膜电极其循环伏安曲线没有“电流波”出现, 事实上 Cu 电极不会产生振荡. 实验发现, 这种“电流波”与振荡之间的关系为: 能产生电化学振荡的体系在振荡发生前其循环伏安曲线总会出现“电流波”; 若电化学体系中没有出现“电流波”, 则一定没有振荡发生. 循环伏安曲线中的电流突变区域可看作为曲线具有负斜率性质 ( $di/dE < 0$ ), 也可模拟为负电阻成分 ( $R = dE/di$ ).

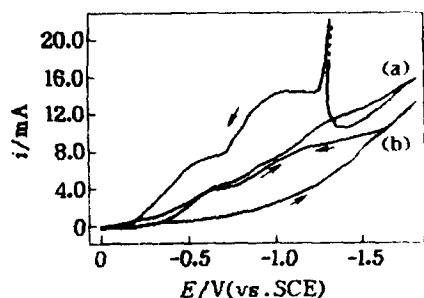


图 3 振荡体系中电极的循环伏安曲线  
(扫速:  $18\text{mV/s}$ )  
(a)  $\text{CuInSe}_2$  电极; (b) Cu 电极

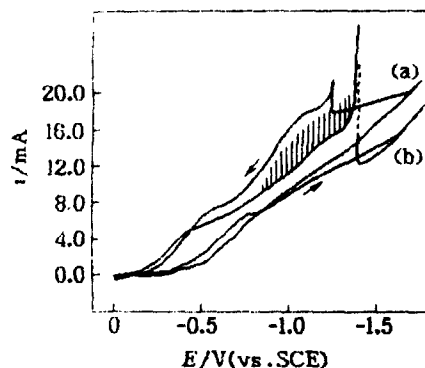


图 4  $\text{CuInSe}_2$  电极振荡体系的循环伏安曲线  
(扫速:  $18\text{mV/s}$ )  
(a) 预极化前; (b) 预极化后

图 4 为电极在预阴极极化处理前后得到的循环伏安曲线对比图. 阴极向扫描均为单调变化, 阳极向扫描, 图 4(a) 为一“电流波”, 而图 4(b) 为减幅电流振荡, 表明阴极极化对振荡产生之必要性. 经预极化后将电位固定在这个电流振荡电势区域内任一电势, 均会产生振荡现象.

## 2.5 振荡体系的电化学阻抗谱 (EIS)

应用交流阻抗技术对振荡体系的阻抗谱进行分析可获取电极界面过程的一些信息, 为振荡机理的进一步确立与完善提供依据.

图 5(a) 为  $\text{CuInSe}_2$  电极 (未曾极化过) 处于开路电位时的复阻抗平面图, 此谱图基本为一半圆, 其等效电路为电阻和电容并联.

图 6 为  $\text{CuInSe}_2$  电极处于振荡状态时测得的复阻抗平面图, 可看出体系中存在负电阻和电感 (负电容), 频率走向与一般频率走向 (图 5) 完全相反, 负电阻和负电容的产生说明体系中可能存在自催化反应<sup>[6]</sup>, 此图中的负电阻与图 3a 循环伏安曲线中电流突变区域所具有的负斜率性质相一致. Schumann 等也认为 EIS 图中出现负电阻和电感现象是由于电极过程

中产生了吸附中间物和存在自催化反应<sup>[7,8]</sup>, 这与 Tributsch 提出的自催化振荡机理模型也相吻合<sup>[2,3]</sup>.

图 5(b) 为  $\text{CuInSe}_2$  电极经历过振荡后处于开路状态时得到的 EIS, 仍为一半圆, 与图 5(a) 相比, 电阻大大减小, 而电容有所增大, 可见振荡过程中电极表面确实发生了变化.

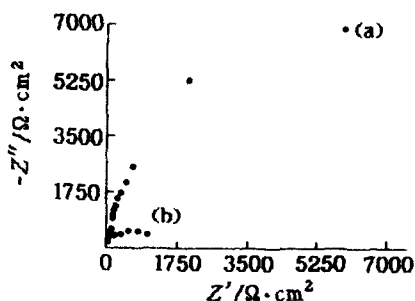


图 5 开路电位下体系的复阻抗图 (a, 电极未极化过) 和振荡结束后处于开路电位时的复阻抗图 (b)

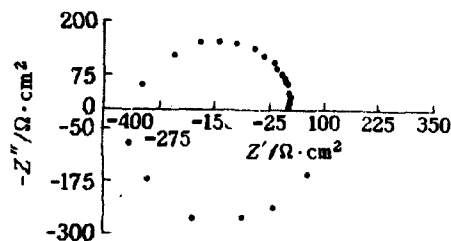


图 6 处于振荡状态时体系的复阻抗平面图  
极化电位:  $-0.400\text{V}$

### 3 结论

1. 用电沉积方法得到的  $\text{CuInSe}_2$  薄膜在阴极还原  $\text{H}_2\text{O}_2$  时会产生周期性的电化学振荡现象.
2.  $\text{CuInSe}_2$  电极在振荡溶液中的循环伏安测试表明当电势阳极向扫描时电流-电势曲线具有负斜率性质.
3. EIS 图表明在振荡状态中体系存在负电阻和电感, 从一个侧面反映了振荡机理中存在吸附中间物和自催化反应.
4. 导致体系发生振荡的是金属铜而非铜.

致谢: 衷心感谢上海电力学院周国定教授和吴一平工程师在交流阻抗测试方面提供的方便和帮助.

### 参考文献

- 1 J. Wojtowicz, in "Modern Aspects of Electrochemistry" ed. by J. O'M. Bockris, B.E. Conway, Plenum Press, New York, 1973, p. 47.
- 2 H. Tributsch, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **1975**, 79, 570.
- 3 H. Tributsch, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **1975**, 79, 580.
- 4 S. Cattarin, H. Tributsch, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 1345.
- 5 S. Cattarin, H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 3475.
- 6 田昭武, "电化学研究方法", 科学出版社, 北京, **1984**, 第303页.
- 7 D. Schumann, *J. Electroanal. Chem.*, **1968**, 17, 451.
- 8 R.D. Armstrong, M. Henderson, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 39, 81.

## Oscillating Behaviour on Electrodeposited $\text{CuInSe}_2$ Thin Films during $\text{H}_2\text{O}_2$ Cathodic Reduction

XU Qun-Jie

*(Electrochemistry Research Center Shanghai Institute of Electric Power, Shanghai, 200090)*

DENG Xun-Nan\*

*(Electrochemistry Research Center, Shanghai University, Shanghai, 201800)*

**Abstract**  $\text{CuInSe}_2$  thin films prepared by electrodeposition method can produce periodically electrochemistry oscillation phenomenna during  $\text{H}_2\text{O}_2$  cathodic reduction. The dynamic current-voltage curve from  $-1.80\text{V}$  to  $0.00\text{V}_{(\text{vs.SCE})}$  appears a pronounced current wave. When the potential is set in the oscillating potential region, the cell response may be accounted for, in the equivalent circuit representation, by the presence of negative resistances and inductances with A.C. methods. The negative resistances and inductances may indicate an autocatalytic reaction with an adsorbed intermediate.