

# ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СПОНТАННОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СУПЕРИОННОГО $Cu_{2-x}Se$ ПРИ ОКИСЛЕНИИ И ВОССТАНОВЛЕНИИ ОБРАЗЦОВ

М.А. Коржуев, Е.А. Образова

Нестехиометрический селенид меди  $Cu_{2-x}Se$  ( $x=10^{-4}-0.3$ ) является суперионным проводником (температура суперионного перехода  $T_C=291-413$  К), обладающим смешанной электронной (по „дыркам“) и ионной (по меди) проводимостью ( $\sigma_p/\sigma_i > 10^2$ ) [1].

Сплавы на основе  $Cu_{2-x}Se$  используются для изготовления р-ветви среднетемпературных термоэлементов [1].

Ранее отмечали неустойчивость состава ( $x$ ) и повышенную химическую активность суперионного  $Cu_{2-x}Se$ , связанную с наличием подвижной меди в образцах [2].

Так, например, подвижная медь может легко экстрагироваться из  $Cu_{2-x}Se$  при сжатии [3], окислении [2, 4, 5], травлении и электротравлении образцов [6], что ведет к деградации термоэлектрических характеристик материала.

В настоящей работе исследованы эффекты изменения состава ( $x$ ) и электрофизических свойств  $Cu_{2-x}Se$  при взаимодействии с кислородом и водородом, получаемых при электролизе воды в электрохимических ячейках  $Cu_{2-x}Se/H_2O/C$ , где  $C$  – инертный электрод (нержавеющая сталь).

Обнаружен эффект спонтанного диспергирования образцов  $Cu_{2-x}Se$  при взаимодействии с водородом.

Для опытов использовали металлокерамические образцы  $Cu_{2-x}Se$  ( $x=0.01-0.23$ ) со средним размером кристаллического зерна 100 мкм, имевшие форму пластин площадью  $S \sim 1$  см<sup>2</sup>, толщиной  $l \sim 1$  мм и обеспечивавшие быстрое выравнивание состава по толщине (соответствующая постоянная времени диффузии  $\tau = l^2/\rho^2 \tilde{D} \sim 10^2$  с, где  $\tilde{D} \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с – коэффициент химической диффузии подвижной меди ( $T=300$  К) [7]).

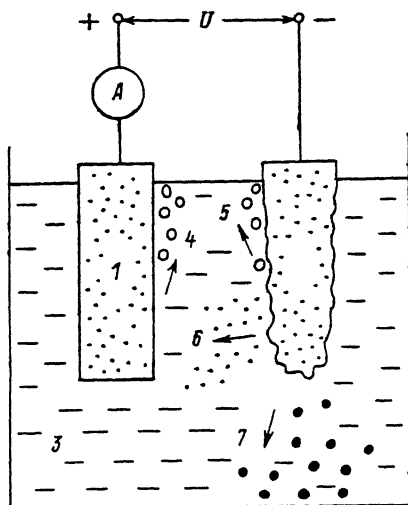
Термоэдс  $\propto 300$  К измеряли микрозондом с точностью  $\sim 5\%$ , массу образца определяли с погрешностью  $5 \cdot 10^{-5}$  г.

Время электролиза составляло 10 мин, рабочее напряжение  $U = 2-100$  В  $> U_p$  (здесь  $U_p = 1.23$  В – потенциал разложения воды), рН использованной воды – 6.

При подключении образца  $Cu_{2-x}Se$  к аноду (+) наблюдали выделение водорода на инертном электроде и кислорода на образце, последний при этом окислялся (рис. 1).

В процессе окисления происходил рост толщины окисной пленки на образце, термоэдс  $\propto 300$  К уменьшалась, что указывало на экстракцию подвижной меди кислородом из слитка в окисную пленку.

рис. 1. Ипользованная электрохимическая ячейка. 1 - нержавеющая сталь; 2 - образец  $Cu_{2-x}Se$ ; 3 -  $H_2O$ ; 4 -  $O_2$ ; 5 -  $H_2$ ; 6 - коллоидная медь; 7 - частицы  $Cu_{2-x}Se$  (режим восстановления).



Аналогичный эффект наблюдали ранее при свободном окислении  $Cu_{2-x}Se$  кислородом воздуха [2, 4].

Однако, в отличие от [2, 4], электрохимическое окисление  $Cu_{2-x}Se$  происходило приблизительно в  $10^5$  раз быстрее ( $T=300 K$ ), вело к большому изменению состава матрицы сплава ( $x=0.002 \rightarrow 0.17$  вместо  $x=0.01 \rightarrow 0.05$  по [2, 4]) и сопровождалось уменьшением массы образца ( $\Delta m/m < 0$ ) (кривые 6, 7, рис. 2).

Последний эффект, видимо, связан с образованием в процессе реакции не только окислов  $Cu_2O$  и  $CuO$  на образце (при этом  $\Delta m/m > 0$  [4]), но и растворимого в воде окисла  $SeO_2$ , образующегося при свободном окислении материала кислородом воздуха только при высокой температуре [9].

Интенсификация процессов окисления  $Cu_{2-x}Se$  в ячейке  $Cu_{2-x}Se/H_2O/C$  связана с внешними электрическими полями, действующими на фазовой границе  $Cu_{2-x}Se/H_2O$  и стимулирующими соответствующие химические реакции.

При изменении полярности напряжения наблюдали выделение кислорода на инертном электроде и водорода на образце  $Cu_{2-x}Se$  (рис. 1).

Взаимодействие  $Cu_{2-x}Se$  с водородом сопровождалось рядом эффектов. В процессе электролиза наблюдали спонтанное (без приложений внешних механических напряжений) диспергирование образцов  $Cu_{2-x}Se$  ( $x=0.02$  и  $0.23$ ) на частицы размером  $10-100 \mu m$  состава  $x=0.23 \pm 0.02$  и  $0.28 \pm 0.02$ , которые оседали на дно ячейки (7, рис. 1), при этом масса образцов соответственно уменьшалась (кривая 8, рис. 2).

При диспергировании образца с  $x=0.02$  вода в ячейки приобретала желто-зеленый оттенок за счет появления в ней частиц коллоидной меди размером  $1-6 \mu m$  (6, рис. 1), хотя в исходном состоянии соответствующий сплав не содержал меди в виде отдельной фазы [1-3].

Состав оставшейся части образцов  $Cu_{2-x}Se$  ( $x=0.02$  и  $0.23$ ) изменялся в сторону большего содержания меди ( $x=0.02 \rightarrow 0.001$ ,

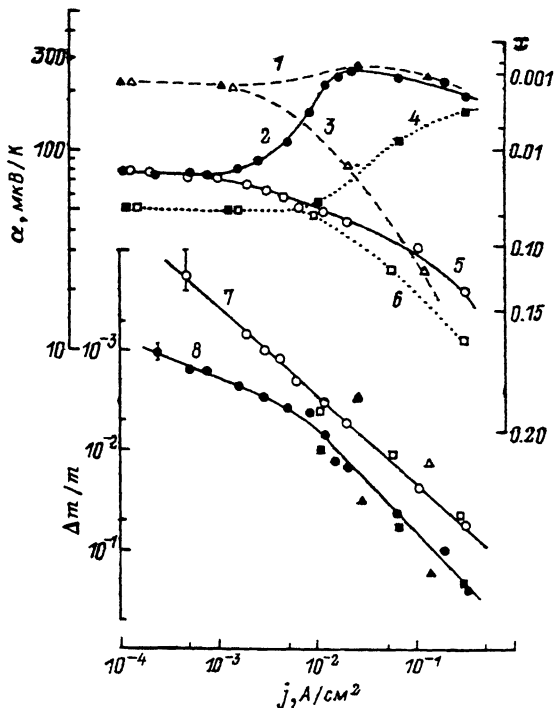


Рис. 2. Изменение термоэдс  $\alpha^{300\text{ K}}$  (1-6) и массы  $\Delta m/m$  (7, 8) образцов  $\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$  (2,5; 7,8),  $\text{Cu}_{0.660}\text{Sb}_{0.003}\text{Se}_{0.337}$  (4,5) и  $\text{Cu}_{0.623}\text{In}_{0.013}\text{Sb}_{0.013}\text{Se}_{0.351}$  (1,3) в зависимости от плотности тока электролиза  $j$  при окислении (3, 5, 6, 7) и восстановлении (1, 2, 4, 8) в течение 10 мин.

$x=0.23 \rightarrow 0.12$ ), соответственно термоэдс  $\alpha^{300\text{ K}}$  образцов увеличивалась (кривая 2, рис. 2).

При увеличении тока электролиза  $j > 0.01 \text{ A/cm}^2$  скорость указанных процессов существенно возрастала (кривые 2, 8, рис. 2).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В процессе электролиза на поверхности  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  происходит катодная реакция  $2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ , стимулируемая электрическим полем  $E$ , направленным в глубь образца.

Под действием указанного электрического поля  $E$  подвижная медь диффундирует от фазовой границы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{H}_2\text{O}$  к центру образца, при этом содержание селена на поверхности образца увеличивается, а в центре образца уменьшается,

Величина электродиффузионного эффекта в  $\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$  при  $T = 300 \text{ K}$  составляет  $\Delta x/\Delta E = 0.12 \text{ V}^{-1} \cdot \text{см}$  [10], что для наблюдаемого изменения состава  $\Delta x = 0.21$  и диффузионной длины  $\Delta l \sim$

$\sim 10^{-2}$  см дает оценку величины падения напряжения вблизи поверхности образца  $\Delta U \sim 0,02$  В и соответствующего электрического поля  $E \sim 2$  В/см.

Столь большие электрические поля  $E$  создают сильное локальное пересыщение твердого раствора медью, так что последняя в процессе диффузии в глубь образца частично осаждается по границам кристаллических зерен. Именно эти дисперсные выделения меди обнаруживаются в виде коллоидных частиц в процессе диспергирования образца  $Cu_{1,98}Se$ <sup>1</sup>.

Эффект диспергирования образцов  $Cu_{2-x}Se$  мы связываем с диффузией и выделением водорода по границам приповерхностных кристаллических зерен, где создаются большие механические напряжения, приводящие к разрушению материала. Предлагаемый механизм подобен известному механизму „водородной“ хрупкости металлов и связан с высокой скоростью диффузии водорода по границам кристаллических зерен ( $D \sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) [11].

В случае  $Cu_{2-x}Se$  эффекту диспергирования способствуют также локальные механические напряжения на межзеренных границах, вызванные дисперсными выделениями меди и изменением параметра решетки соединения при изменении состава приповерхностных зерен ( $\partial(\Delta\alpha/\alpha)/\partial x \simeq -0,06$  [10]).

Диспергирование лишает образец приповерхностных областей, обедненных медью, в результате содержание меди в оставшейся части образца увеличивается. Конкуренция процессов диспергирования и диффузии меди в глубь образца объясняет уменьшение эффекта изменения состава материала в области больших токов (кривая 2, рис. 2).

Во всех случаях изменение состава образцов  $Cu_{2-x}Se$  сопровождалось эффектом диспергирования, что указывало на отсутствие заметного прямого вытеснения меди из твердого раствора водородом путем проникновения его в кристаллическую решетку материала, а также химической реакции с образованием  $H_2Se$ .

Введение в сплавы электроактивных легирующих добавок, замедляющих окисление  $Cu_{2-x}Se$  [5], уменьшало эффект потери массы образцом при его взаимодействии с кислородом (кривые 3, 5, рис. 2), и несколько увеличивало скорость диспергирования материала (кривые 1, 4).

Эффект спонтанного диспергирования образцов  $Cu_{2-x}Se$ , обнаруженный в настоящей работе, по нашему мнению, является разновидностью известного эффекта Ребиндера — облегчения разрушения кристаллов поверхностно — активными веществами [12], и родственен эффекту водородного разрушения металлов [13].

Эффект, по-видимому, может наблюдаться и в других материалах, его можно использовать для диспергирования образцов.

---

<sup>1</sup> Небольшое количество меди может получаться также при восстановлении водородом окисной пленки на образце.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения  $A_2B^I_{2V}$ . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
- [2] Абрикосов Н.Х., Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Кузнецова И.В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 7. С. 1406-1409.
- [3] Коржуев М.А., Абрикосов Н.Х., Кузнецова И.В. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 1. С. 9-13.
- [4] Инглизьян П.Н., Йорга Е.В., Кунчулия Э.Д. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1984. Т. 20. № 8. С. 1276-1279.
- [5] Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Абрикосов Н.Х. // ФХОМ. 1988. № 3. С. 106-111.
- [6] Коржуев М.А. // ФХОМ, 1989, № 1, С. 92-95.
- [7] Коржуев М.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 25-32.
- [8] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987. 296 с.
- [9] Мархолия Т.П., Пахомовская Н.С., Шевелева Т.Ф. // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1984. Т. 20. № 8. С. 1280-1284.
- [10] Коржуев М.А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 690-695.
- [11] Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в мегаллах и сплавах. М.: Металлургия, 1974. 272 с.
- [12] Майер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
- [13] Гаркунов Д.Н. Триботехника. М.: Машиностроение, 1989. 328 с.

Институт металлургии  
им. А.А. Байкова

Поступило в Редакцию  
30 ноября 1989 г.