

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ РЕНИЯ НА ПРОВОДЯЩИЕ ПОДЛОЖКИ

Н. Л. Гревцов, В. А. Петрович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: hrautsou@gmail.com*

Разработана базовая методика стационарного и импульсного электрохимического импульсного осаждения рения из кислых водных растворов, содержащих перренат аммония. Оценка значений выхода по току показала, что эффективность процесса значительно превосходит эффективность стационарного осаждения при условии, что значение длительности импульса поддерживается в определенном диапазоне. Снижение значений эффективности тока при длительности импульса вне указанного диапазона объясняется эффектами, связанными с образованием атомарного водорода. Предложен подход для расчета оптимальной длительности импульса (или количества заряда, передаваемого за импульс тока).

Ключевые слова: рений; электрохимическое осаждение.

SPECIFICS OF RHENIUM ELECTROCHEMICAL DEPOSITION ONTO CONDUCTIVE SUBSTRATES

N. L. Grevtsov, V.A. Petrovich

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. L. Grevtsov (hrautsou@gmail.com)*

A basic methodology of rhenium's electrochemical pulse-mode deposition from acidic water solutions containing ammonium perrhenate is developed, with its results subsequently compared to those obtained by stationary galvanostatic deposition. An evaluation of current efficiency values has demonstrated that the process's effectiveness greatly exceeds that of stationary deposition as long as the pulse duration value is maintained within a certain range. Decreased current efficiency values at pulse durations outside of said range are attributed to effects related to atomic hydrogen formation. An approach for calculating the optimal pulse duration (or the amount of charge transferred per current pulse) is proposed.

Key words: rhenium; electrodeposition.

ВВЕДЕНИЕ

Технологический процесс катодного электрохимического осаждения рения из его водных растворов в настоящее время не разработан, что значительно затрудняет применение этого металла в виде высококачественных тонких пленок. Данные, встречающиеся в тематической научной литературе, в основном касаются электроосаждения рения на металлические и другие проводящие катоды, такие как медь [1], графит [2], никель [3], железо [4] и платину [5]. Незначительное количество публикаций по данной теме может быть обусловлено конфиденциальностью соответст-

вующей информации: данный металл используется в ракетно-космической технике, катализе при обработке нефтепродуктов, электронике для создания дугоустойчивых коммутирующих устройств. Разработка методики получения тонких пленок рения существенно осложняется тем, что его восстановление происходит из перренат-ионов ReO_4^{4-} , т.е. из анионной формы. Кроме того, для электрохимического осаждения атомарного рения из кислых водных растворов перренатов требуется семь электронов и восемь ионов водорода. Таким образом, осаждение рения является многоступенчатым процессом, который происходит через различные формы окисления металла: ReO_3 , Re_2O_5 , ReO_2 и другие [6]. При этом наблюдается интенсивное выделение водорода, что приводит к значительному наводороживанию образующегося осадка, а также к снижению плотности тока.

Механизмы реакций, отражаемые диаграммой Пурбе (диаграммой потенциал-рН) для рения, существенно отличаются в кислотной и щелочной области, протекая через различное количество промежуточных стадий с участием 1–3 электронов и 2–4 протонов. Большинство подходов к осаждению рения предусматривают использование кислых перренатных растворов и непрерывный гальваностатический электролиз с плотностью тока от десятков до тысяч mA/cm^2 . Однако следует отметить, что при более высоких плотностях тока происходит значительное подщелачивание рабочего раствора в прикатодной области. Например, в случае осаждения при плотности тока $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ из электролита с $\text{pH} = 4$ локальный pH в области формирования рениевого осадка достигает значения 8 или более. В результате ход восстановления рения не соответствует процессам, иллюстрируемым диаграммой Пурбе, поскольку неравновесные процессы в прикатодной области вносят существенный вклад в состав образующегося осадка. Кроме того, в процессе электролиза происходит истощение концентрации перренат-ионов в прикатодной области (двойном электрическом слое, ДЭС): часть ионов расходуется на восстановление рения, а часть истощает ДЭС в соответствии с миграционным механизмом. Отрицательный потенциал катода способствует оттоку отрицательно заряженных перренат-ионов в области за пределами ДЭС. Цель настоящей работы - показать, что нестационарные (импульсные) режимы электролиза позволяют обойти ряд препятствий на пути восстановления рения, значительно повысить эффективность процесса и увеличить его текущую производительность.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все указанные далее экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) с использованием кислых водных растворов, содержащих 10 г/л NH_4ReO_4 . pH каждого раствора был отрегулирован до значения 2 путем добавления серной кислоты. Плоский медный электрод площадью 1 cm^2 использовался в качестве рабочего электрода (катода), на котором происходило осаждение рения, а полый цилиндр из нержавеющей стали площадью 20 cm^2 выступал в роли контрэлектрода. Во время электролиза раствор не перемешивался. В качестве источника тока для стационарного и нестационарного осаждения использовался потенциостат Metrohm Autolab PGSTAT302N, позволяющий применять токи до 10 A . В случае стационарного электролиза поддерживалась постоянная плотность тока $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Для нестационарного осаждения использовались близкие к прямоугольным импульсы катодного тока различной длительности при сохранении одинакового рабочего цикла (скважности). При этом длительность импульсов варьировалась от 2 до

1000 мкс, а интервал их повторения – от 200 до 100000 мкс. Эффективность электроосаждения рения (или выход по току) оценивалась с помощью гравиметрического анализа.

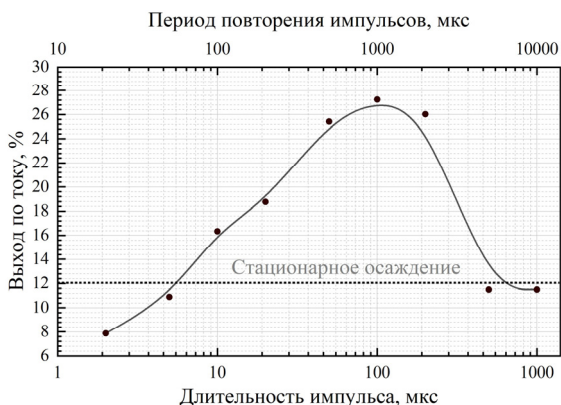
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате стационарного гальваностатического электролиза было получено значение выхода рения по току, равное 12 %. Это значение использовано для последующего сравнения с результатами нестационарного (импульсного) электролиза, как показано на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, значения выхода по току в диапазоне длительностей импульсов от 6 до 200 мкс заметно превышают таковое для стационарного осаждения (12 %), а зависимость имеет ярко выраженный максимум при длительности около 100 мкс. При выходе значений длительности импульса за пределы этого диапазона происходит значительное снижение эффективности процесса. Для того чтобы объяснить наличие этого четко выраженного экстремума, необходима тщательная оценка процесса осаждения.

Основной реакцией, происходящей в течение каждого импульса тока на границе раздела металл-раствор, является образование атомарного водорода H^0 . Эти атомы водорода могут быть впоследствии использованы двумя основными способами [6]. Во-первых, многочисленные атомы водорода могут объединяться в молекулярный водород H_2 , вызывая наводораживание рениевого осадка и приводя к существенным механическим напряжениям. В то же время, из-за потребления атомов водорода в катодной области наблюдается локальное подщелачивание. В сочетании с электрохимическим восстановлением перренат-ионов в ДЭС и их обеднением в прикатодной области неизбежно наблюдается падение скорости восстановления рения (выхода по току) из-за резкого снижения концентрации первичных реагентов. Во-вторых, атомарный водород H^0 , присутствующий на поверхности образующихся рениевых осадков, является нестабильной формой водорода. Он диссоциирует с образованием иона водорода H^+ и свободного электрона, причем первый приводит к восстановлению значения pH в прикатодном слое, не препятствуя восстановлению рения, а второй способствует ему.

Оптимальное значение заряда, необходимое для одного импульса тока, можно оценить как $Q_0 = S \cdot N \cdot q$, где S – площадь электрода, N – число атомов водорода, присутствующих в монослое на поверхности электрода, а q – заряд электрона. В тех случаях, когда заряд Q , сконцентрированный в одном импульсе, превышает значение Q_0 , на границе раздела металл-раствор облегчается реакция ассоциации атомов H^0 в молекулы H_2 . Это также вызывает уменьшение вышеупомянутого эффекта диссо-



Зависимость выхода по току от длительности импульса для импульсного электрохимического осаждения рения. Пунктирная горизонтальная линия отображает значение выхода по току для случая стационарного гальваностатического электролиза

циации H^0 , что в данном конкретном случае приводит к заметному снижению выхода по току при длительности импульса более $5 \cdot 10^2$ мкс. При меньших длительностях импульсов (соответствующих более низким значениям Q) выход по току, вызванный диссоциацией атомарного водорода, также линейно уменьшается. В данном конкретном случае, из-за ассоциации атомарного водорода после длительной миграции по поверхности электрода, эффекты подщелачивания прикатодного слоя и гидрирования рения еще не устранены. Во время короткой паузы между каждым из последовательных импульсов реакции восстановления рения в ДЭС не протекают, и для достижения термодинамического равновесия состав раствора в прикатодной области восстанавливается до равновесных значений – как по ионам водорода (pH), так и по перренат-ионам.

Экспериментальные данные, касающиеся иммитансных характеристик (тангенс угла потерь, последовательная и параллельная емкости схем замещения, их последовательное и параллельное сопротивление, модуль комплексного сопротивления, угол фазового сдвига между током и напряжением в диапазоне частот 25 Гц – 1 МГц) для водных растворов серной кислоты в диапазоне pH = 0,5–2,5, в том числе с содержанием 0,01 М NH_4ReO_4 , демонстрируют, что при всех значениях pH специфическим образом ведет себя дисперсия тангенса угла потерь: его поведение с изменением частоты носит ярко выраженный экстремальный характер. Положение максимума позволяет оценить время релаксации и энергию релаксационных процессов, протекающих в двойном электрическом слое. При этом значение pH в максимуме может достигать нескольких тысяч единиц. Указанная закономерность может быть использована для контроля величины pH как объема раствора, так и прикатодного пространства с использованием иммитансных характеристик (на основе положения максимума тангенса угла потерь на оси частот).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из полученных результатов, использование импульсного режима электрохимического осаждения имеет явные преимущества перед стационарным осаждением, позволяя увеличить эффективность тока более чем в два раза при соблюдении правильного соотношения параметров импульсов. Однако следует отметить, что для обеспечения эффективности необходимо поддерживать определенную длительность импульса, чтобы учесть эффекты, связанные с генерацией атомов водорода на границе раздела металл-раствор.

Исследования, представленные в настоящей работе, выполнены в рамках задания 4.1.5 «Разработка научных основ и технологических подходов к электрохимическому формированию композиционных покрытий» Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Huang, Q. Electrodeposition of rhenium with suppressed hydrogen evolution from water-in-salt electrolyte / Q. Huang, T.W. Lyons // *Electrochemistry Communications*. – 2018. – Vol. 93. – P. 53–56.
2. Wang, J. Black rhenium coating prepared on graphite substrate by electrodeposition in NaCl-KCl-CsCl-K₂ReCl₆ molten salts / J. Wang [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – Vol. 68. – P. 54–59.
3. Chernyshev, A. Formation of Thin Rhenium Films on Nickel Plate by its Chloride Electrolysis / A. Chernyshev [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2019. – Vol. 14. – P. 11456–11464.

4. Kanamura, S. Electrodeposition of Rhenium Species at a Stainless-Steel Electrode from Acidic, Neutral, and Alkaline Solutions / S. Kanamura [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2013. – Vol. 161. – P. 92-96.
5. Huang, Q. Electrodeposition of Superconducting Rhenium with Water-in-Salt Electrolyte / Q. Huang, Y. Hu // Journal of the Electrochemical Society. – 2018. – Vol. 165. – P. 796-801.
6. Zhulikov, V.V. Electrodeposition of rhenium and its alloys / V.V. Zhulikov, Y.D. Gamburg // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52. – P. 951-962

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНИДА МЕДИ КАК НОВЫЕ ПЛАЗМОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. С. Гурин¹, А. А. Алексеенко

¹⁾ *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
ул.Ленинградская, 14, Минск, Беларусь, e-mail: gurin@bsu.by*

²⁾ *Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого,
ул. Барыкина, 269, Гомель, Беларусь*

Исследуются новые плазмонные оптические материалы – золь-гель стекла с инкорпорированными наночастицами селенида меди. Особенности их оптики обусловлены комбинацией полупроводниковых свойств наночастиц и проявлением плазмоннорезонансного поглощения в ближней ИК-области вследствие высокой концентрации носителей заряда нестехиометрического Cu_{2-x}Se . Положение полосы плазмонного поглощения зависит от соотношения Cu/Se в процессе формирования наночастиц.

Ключевые слова: золь-гель стекла; наночастицы; селенид меди; плазмонный резонанс.

OPTICAL PROPERTIES OF THE SOL-GEL GLASSES WITH COPPER SELENIDE NANOPARTICLES AS NOVEL PLASMONIC MATERIALS

V. S. Gurin¹, A. A. Alexeenko²

¹⁾ *Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Leningradskaya, 14, 220006 Minsk, Belarus*

²⁾ *P.O.Sukhoi Gomel State Technical University, Gomel, Barykina, 269, Gomel, Belarus
Corresponding author: V. S. Gurin (e-mail: gurin@bsu.by)*

New optical plasmonic materials being the sol-gel glasses with incorporated copper selenide nanoparticles are investigated. Their principal optical features are provided by combination of the semiconducting properties of nanoparticles and appearance of the plasmon resonance absorption in the near-IR range. The latter is issued due to the high concentration of charge carriers of non-stoichiometric Cu_{2-x}Se . The spectral position of the plasmon resonance band depends on Cu/Se ratio in the process of particle formation.

Key words: sol-gel glasses; nanoparticles; copper selenide; plasmonic resonance.