

UOT 541.183.3

K.F.İbrahimova

Azərbaycan Milli EA-nın akad. M.Nağıyev adına

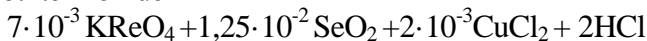
Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

iradam@rambler.ru

Re-Se-Cu NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN ALINMASI ÜÇÜN ELEKTROLİTİN SƏPƏLƏNMƏ QABİLİYYƏTİNİN VƏ CƏRƏYANIN PAYLANMASI

Açar sözlər: elektrokimya, səpələnmə qabiliyyəti, nano təbəqə, renium ərintiləri, elektrolit

İlk dəfə olaraq elektrokimyəvi üsulla Re-Cu-Se sistemində müxtəlif elektrodlar üzərində alınmış nano təbəqələrin, elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti öyrənilmişdir. Elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti, Xering və Blyuma üsulu ilə təyin edilmişdir. Renium ərintilərinin alınması üçün daha əlverişli şəraitin seçilməsi üçün cərəyan sıxlığı və temperaturun təsiri tədqiq edilmişdir. Daha yaxşı səpələnmə qabiliyyəti tərkibində



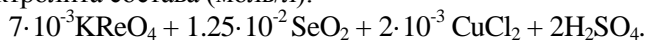
olan elektrolit, daha optimal cərəyan sıxlığı isə 10 m A/sm^2 -dir.

К.Ф.Ибрагимова

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И ТОКА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ Re-Se-Cu

Ключевые слова: электрохимия, рассеивающая способность, nano покрытий, рениевые сплавы, электролит

Впервые изучена рассеивающая способность nano покрытий, полученных электрохимическим методом в системе Re-Cu-Сена различных электродов. Рассеивающая способность электролита была определена по методу Херинга и Блюма. Для получения сплавов рения в оптимальных условиях было изучено влияние температуры и плотности тока. Самая хорошая рассеивающая способность электролита была получена из электролита при оптимальной плотности тока 10 mA/cm^2 и электролита состава (моль/л):



DISTRIBUTION OF THE SCATTERING CAPACITY AND ELECTROLYTE CURRENT FOR OBTAINING THIN LAYERS OF Re-Se-Cu

Keywords: *electrochemical, scattering ability, nano layer, rhenium alloys, electrolyte*

Firstly a dissipation ability of covering has been studied, obtaining electrochemical method in the system Re-Cu-Se on the different electrodes. The dissipation ability of electrolyte has been estimated by method Hering and Blum. For obtaining rhenium alloys for optimal conditions have studied the influence of temperature and current density. The best dissipation ability of electrolyte has been obtained for electrolyte content $7 \cdot 10^{-3} \text{KReO}_4 + 1,25 \cdot 10^{-2} \text{SeO}_2 + 2 \cdot 10^{-3} \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ at optimal current density 10 mA/sm^2 .

Giriş

Keçən əsrin 90-cı illərindən başlayaraq fizika, kimya və mühəndislik elmlərinin nailiyyətlərinə əsaslanan yeni bir texnologiya – nanotexnologiya elmi intensiv inkişaf edərək XXI əsrin texnologiyası statusunu qazanmaq əzmindədir. Nanotexnologiya sadəcə nanoölçülü hissəciklərin, materialların, məhsulların texnologiyası deyil. Bu texnologiya kimya və materiallar, yeyinti və biotexnologiya, elektronika və materiallar sənayesini, elmin və texnikanın bir çox sahələrini əhatə edən son dərəcə incə bir texnologiyadır. İnsan fəaliyyətinin elə bir sahəsi yoxdur ki, orada nanotexnologiyanın nailiyyətlərindən istifadə edilməsin və ya edilməsi nəzərdə tutulmasın. Nanotexnologiyanın imkanları həddən artıq genişdir. Odur ki, bu texnologiya əsasında yaradılan məhsulların miqdarı və növləri çox böyük sürətlə artmaqdadır. Nanotexnologiyada araçdırmalar fizika və kimya elminin bazasına əsaslanaraq aparılır. Bu elmlərin metodlarını və nailiyyətlərini tətqiq etməklə atom və molekullarla manipulyasiya edərək çox kiçik ölçülü, yüksək dərəcədə aktiv materiallar alırlar [1-4].

Ənənəvi sənaye texnologiyalarında tərkibindən lazım olmayan maddələri təmizləməklə, istənilən xammaldan verilmiş struktura uyğun material və qurğular hazırlanır. Elm və texnologiyanın yüksək səviyyədə inkişafı ilə əlaqədar olaraq az material sərf etməklə yüksək keyfiyyətli və mövcud materiallardan daha yüksək effektivə malik materialların istehsalı müasir dövrün aktual məsələlərindən biridir.

Bu məqsədlə son ildə bir sıra maddələrin nanohissəciklərinin alınması, onların fiziki-kimyəvi xassələri onları müasir texnikanın müxtəlif sahələrində perspektiv material kimi tətbiq olunmasına imkan yaradır. Bu baxımdan, nanotəbəqələrin elektrokimyəvi üsulla alınmasına olan maraq gündən-günə artır. Günəş spektrin görünən oblastında yüksək fotoeffektliyə malik yarımkeçiricilərin nanotəbəqələrinin elektrokimyəvi yolla alınması onların xassələrinin tətqiqi bu gün aktualdır. Son zamanlar elm və texnikanın sürətli inkişafı ilə əlaqədar olaraq, bir sıra yarımkeçirici materialların alınmasına olan tələbat artır. Nano hissəciklərinin

alınması, onların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqihəmin maddələrin onları müasir texnikanın müxtəlif sahələrində perspektiv material kimi tətbiq olunmasına imkan yaradır. Renum və onun ərintiləri geniş tətbiq sahəsinə malik olan maddələrdən biridir [5-11]. Tərkibində xalkogen (S, Se və Te) olan renum təbəqələri elektronikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiq edilir. Odur ki, yarımkeçirici xassəyə malik renum üçlü ərintilərinin alınması böyük maraq kəsb edir.

Hal-hazırda nano materialların alınması üçün müxtəlif üsullar mövcuddur ki, elektrokimyəvi üsul da bu materialların alınması üçün istifadə edilən ən səmərəli və perspektivli sayılır. Bu məqsədlə, elektrokimyəvi üsulla alınmış renum xalkogenid ərintilərinin nazik nano təbəqələrinin alınması, fiziki və elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsi böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir [12-17]. Metalların elektrolitik çökdürülməsi prosesinin kinetikasının öyrənilməsi zamanı elektrod proseslərinin kinetikasi ilə yanaşı, metalların fiziki-kimyəvi xassələrinə- parlıt, məsaməlilik, səthə yapışma möhkəmliyi və elektrolitik çöküntülərin digər xassələri öyrənilir. Elektrolitin tərkibindən və elektrolizin aparılma şəraitindən asılı olaraq elektrod üzərində cərəyanın paylanması (elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti) müxtəlif ola bilər. Elektrokimyəvi elminin müxtəlif sahələrində bir sıra vacib məsələlərin həllində elektrod səthində cərəyanın paylanması əsas sayılır. Metalların çökməsi prosesi zamanı cərəyanın düzgün paylanması katodun bütün səthində eyni qalınlıqda və keyfiyyətdə nazik təbəqələrin alınması imkanı təyin edir.

Cərəyanın elektrod səthində paylanması (elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti) hələ elektrokimyəvi elminin inkişafının ən başlanğıc dövrlərində belə öyrənilmişdir. Elektrod səthində cərəyanın bərabər paylanmasına nail olmaq elektrokimyəvinin vacib məsələlərindən biri hesab edilir. Belə ki, yarımkeçiricilər texnikasında elektrod səthinə möhkəm yapışmış, hamar və bütün səth boyunca eyni qalınlıqda olan nazik təbəqələrin alınmasına tələbat günü gündən artır. Ümumiyyətlə elektrod səthində cərəyanın paylanması (elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti) müxtəlif mürəkkəb faktorlardan asılıdır. Belə qəbul edilmişdir ki, cərəyanın paylanması bütün göstərilən faktorlardan, səpələnmə qabiliyyəti isə ancaq elektrik və elektrokimyəvi faktorlardan asılıdır. Xırdalanma qabiliyyətinə gəldikdə isə o, təkcə elektrik və elektrokimyəvi faktorlardan deyil, həm də bir çox başqa qruplara aid olan təsadüfi faktorlardan da asılıdır və elektrodun səthinin tam örtülməsini xarakterizə etdiyi halda, metal qatının qalınlığı burada nəzərə alınmır.

Elektrodun səthində cərəyanın qeyri-bərabər paylanması onunla əlaqədardır ki, elektrolitdən cərəyan keçdikdə anod və düzgün profil verilmiş katod arasında (məs: mürəkkəb quruluşlu məmulat) müxtəlif müqavimətlərə rast gəlinir ki, bunun da nəticəsində katodun müxtəlif sahələrində cərəyanın sıxlığı müxtəlif olur. Bunu cərəyanın I paylanması adlandırmaq qəbul edilmişdir. Paralel qoşulmuş keçiricilərdə cərəyanın gücünün paylanması onların müqaviməti ilə tərs mütənəsibdir. Belə ki, elektroliz zamanı elektrod – məhlul fazalar sərhəddində

mütləq potensial sıçrayışını nəzərə almaq lazımdır. Öz qiymətinə görə cərəyan sıxlığının artması ilə polyarizasiya artır. Cərəyanın sıxlığı çox olan düzgün profildə verilmiş katoda yaxın sahədə (anoda nisbətən) katod polyarizasiyası çox aşağı cərəyan sıxlığında katoddan uzaq sahədə isə polyarizasiya az olur. Bu cərəyanın ifrat paylanmasına yəni katodun səthi boyunca daha da bərabər paylanmasına gətirib çıxarır. Bu cərəyanın II paylanması adlanır və elektrolizin real şəraitinə uyğun gəlir. Elektroliz zamanı böyük tarazlıq tərəfdə katod səthində metalın və cərəyanın ifrat paylanma dərəcəsi elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur.

Aparılan elmi tədqiqat işinin əsas məqsədi elektrokimyəvi üsulla Re-Cu-Se sistemində müxtəlif elektrodlar üzərində nazik nano təbəqələrin elektrokimyəvi üsulla alınması, elektrolitin səpələnmə qabiliyyətini öyrənməkdir.

Metodik hissə

Məhlulların hazırlanması zamanı yüksək təmizliyə malik kimyəvi reaktivlərdən istifadə olunmuşdur. Tədqiqat işinin həyata keçirilməsi üçün aşağıdakı reaktivlərdən istifadə edilmişdir: SeO_2 (k.t.), CuCl_2 , K_4ReO_4 (k.t.), NH_4ReO_4 (k.t.) HCl (k.t.). Göstərilən reaktivlər istifadədən əvvəl təmizlənmişlər, HCl turşusu iki dəfə qovulmuşdur. Ərintinin alınması üçün katod kimi sahəsi 4 sm^2 olan platin və mis elektrodlardan istifadə edilmişdir. Polyarizasiya ölçmələri isə səthi $0,15 \text{ sm}^2$ olan platin katodun köməyilə çəkilmişdir. Elektrodlar istifadədən əvvəl mexaniki parıldadılmış, yağsızlaşdırılmış və 30%-li azot turşusunda yuyulmuşdur. Təcrübələr zamanı müqayisə elektrodu kimi gümüş – xlor elektrodundan, köməkçi elektrod kimi isə platin məftildən istifadə olunmuşdur. Potensiostatik ayrilər P-5827M potensiostatında, KSP-4 potensiometrinin köməyilə, tsiklik voltmapermetrik ayrilər isə İVIUMSTAT potensiostatının köməyilə həcmi 50 ml olan üzəri şüşə köynəklə örtülmüş şüşə elektrolizyor vasitəsilə çəkilmişdir. Temperatur $\pm 0,1^\circ\text{C}$ dəqiqliklə U-10 termostatu ilə tənzimlənmişdir. Məhlulun pH-ı Az86551 cihazı vasitəsilə dəqiq ölçülmüşdür. Re-Se-Cu ərintisinin tərkibi aşağıdakı kimi analiz edilmişdir: əvvəlcə elektrokimyəvi üsulla alınan katod çöküntüsü 10 ml qatı azot turşusunda qızdırılaraq həll edilir, sonra su hamamında bir neçə dəfə buxarlandırdıqdan sonra məhlula 5 N H_3PO_4 əlavə edilir. Daha sonra izoamil spirtinin köməyilə ekstraksiya edərək reniumu seləndən və misdən ayırırlar [18]. Sonra isə həm Se və həm də Re ayrılıqda tiomoçevin üsulu ilə SPECORT-50 PLUS -də təyin edilmişdir. Ərintinin cərəyana görə çıxımını hesablamaq üçün çöküntü səthi 4 sm^2 olan platin elektrodu üzərinə çökdürülür. Cərəyana görə çıxım mis kulonometrinin köməyilə hesablanır.

Təcrübi hissə

Əgər çökən metalın cərəyana görə çıxımı cərəyan sıxlığından asılı olmazsa, onda katodda metalın paylanması tamamilə cərəyanın paylanmasına uyğun gəlir.

Əgər cərəyan sıxlığı artdıqda cərəyana görə çıxım artırsa, onda metalın bərabər paylanması cərəyanın paylanmasına nisbətən az, əgər cərəyan sıxlığı artdıqda cərəyana görə çıxım azalrsa, onda metal cərəyana nisbətən daha bərabər paylanır. Ona görə də elektrolitlərin səpələnmə qabiliyyətini metala və cərəyana görə fərqləndirirlər. Elektrodun səthində cərəyanın paylanması metodlarının öyrənilməsi praktiki olaraq yuxarıda qeyd olunanlardan daha geniş yayılmışdır. Lakin indiyə qədər elektrod səthində cərəyanın paylanmasının (elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti) öyrənilməsinin vahid metodu yoxdur. Bu sahədə çalışan hər bir tədqiqatçı başqalarından fərqli olaraq öz təyin etdiyi metodlardan istifadə etməlidir. Bu baxımdan öz sadəliyi ilə fərqlənən Xerinq Blyuma üsuludur. Ədəbiyyatda renium ərintisinin alınması zamanı elektrolitin səpələnmə qabiliyyətinin ölçülməsi barədə bir sıra məlumat vardır.

Laboratoriyada elektrolitin səpələnmə qabiliyyətini təcrübi yolla müəyyən etmək üçün biz, Xerinq və Blyuma üsulundan istifadə edilmişdir.

Anod bir katoddan digərinə nisbətən 5 dəfə uzaqda yerləşdirilmişdir. Beləliklə, anodun ətrafında cərəyanın paylanması halında elektrolizerin hər iki hissəsində elektrolitin müqaviməti öz aralarında 1:5 nisbətində olduğundan yaxın katodda uzaqdakına nisbətən 5 dəfə çox metal yığılmalıdır. Yaxın və uzaq katodlarda müxtəlif cərəyan sıxlıqlarında cərəyana görə çıxımın fərqi polyarizasiya nəticəsində dəyişir.

Cərəyana görə səpələnmə qabiliyyətini X_q və Blyum I cərəyan paylanmasının kənara çıxması (%-lə) kimi müəyyən edirlər:

$$T = \frac{k - \frac{i_y}{i_u}}{k} \cdot 100$$

Burada k – elektrod arasında məsafənin nisbəti (cərəyanın I paylanması); i_y/i_u – cərəyanın II (faktiki) paylanması.

Metalın və cərəyanın faktiki paylanma sırasında aşağıdakı asılılıq mövcuddur:

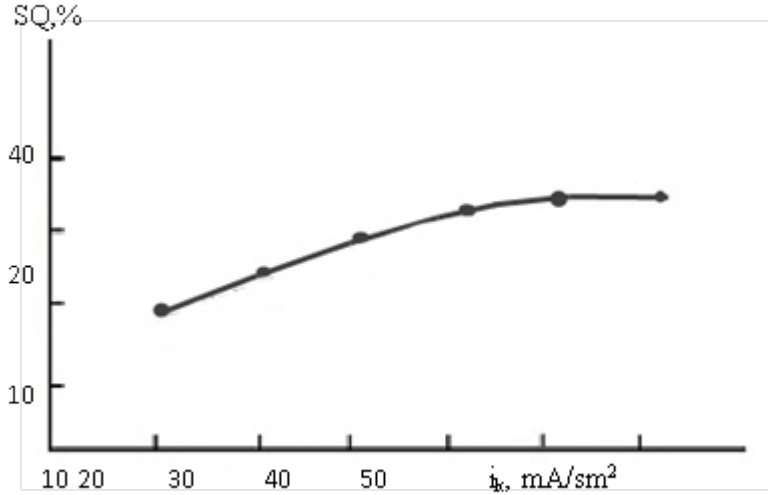
$$\frac{M_y}{M_u} = \frac{i_y}{i_u} \cdot \frac{CC_y}{CC_u}$$

Burada M_y və M_u – yaxın və uzaq katod sahələrində çöküntünün çəkisi (və ya qalınlığı); yaxın və uzaq katod sahələrində çöküntünün çəkisi (və ya qalınlığı); CC_u – yaxın katod sahəsində cərəyana görə çıxım; CC_y – uzaq katod sahəsində cərəyana görə çıxım.

Əgər cərəyana görə çıxım cərəyan sıxlığından asılı deyilsə, onda formul aşağıdakı kimi olur:

$$T = \frac{k - \frac{M_y}{M_u}}{k} \cdot 100$$

Biz bu məqsədlə iki paralel qoşulmuş hərəkətsiz nikel katod və onlar arasında torşəkilli platin anoddan istifadə etmişik. Bu zaman anod bir katoddan digərinə nisbətən 5 dəfə uzaqda yerləşdirilmişdir. Elektroliz həcmi 50 ml olan şüşə elektrolizyorda aşağıdakı tərkibdə elektrolitdən aparılmışdır (mol/l): $7 \cdot 10^{-3}$ $KReO_4 + 1,25 \cdot 10^{-2}$ $SeO_2 + 2 \cdot 10^{-3} CuCl_2 + 2HCl$, elektroliz müddəti – 30 dəqiqə, temperatur – $75^{\circ}C$, $i_k = 5 - 10$ mA/sm² olmuşdur.



Şəkil 1. Re-Se-Cu sistemində nazik təbəqələrin alınması üçün elektrolitinin səpələnmə qabiliyyətinin cərəyan sıxlığından asılılığı. Elektrolitin tərkibi (mol/l): $7 \cdot 10^{-3}$ $KReO_4 + 1,25 \cdot 10^{-2}$ $SeO_2 + 1,2 \cdot 10^{-3} CuCl_2 + 2HCl$.

Renium ərintilərinin alınması üçün daha əlverişli şəraitin seçilməsi üçün cərəyan sıxlığı və temperaturun təsiri tədqiq edilmişdir (şəkil 1). Proses zamanı parametrlərdən birinin qiyməti dəyişdikdə, digərinin qiyməti sabit saxlanılmışdır. Bu zaman elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti və cərəyanın paylanması ölçülmüş və müsbət qiymət aldığı müəyyən olunmuşdur. Belə ki, $4,0$ mA/sm² cərəyan sıxlığında və $75^{\circ}C$ temperaturda elektrolitin paylanma qabiliyyəti 44 % təşkil edir. Cərəyan sıxlığı 10 mA/sm²-dan çox olduqca, cərəyanə görə çıxım artır və bu zaman elektrolitin səpələnmə qabiliyyəti artaraq 45 % olur.

Nəticə

Beləliklə, daha yaxşı səpələnmə qabiliyyəti tərkibində $7 \cdot 10^{-3}$ $KReO_4 + 1,25 \cdot 10^{-2} SeO_2 + 2 \cdot 10^{-3} CuCl_2 + 2HCl$ olan elektrolit, daha optimal cərəyan sıxlığı isə 10 mA/sm²-dir.

ƏDƏBİYYAT

1. Андреевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. // Перспективные материалы. 2001. №6. С.5–11
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.: Изд-во «Машиностроение – 1», 2003, 112с.
3. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005. 52с.
4. Галочкин В.А. Введение в нанотехнологии и наноэлектронику. Конспект лекций. - Самара: ГОБУВПО ПГУТИ, 2013. С.367 .
5. Speranskaya E.F. In coll. Electrochemistry of Rhenium. Publishing House “Gylym”, Alma-Ata, 1990, p.253
6. Naor A., Eliaz N. Properties and applications of rhenium and its alloys, mmtiac quarterly 2010, v.5, N 1. p. 11-15. <http://ammtiac.alionscience.com/quarterly>
7. Pallant A.A. Monograph Metallurgy of rhenium. Nauka, 2007, 298 p.
8. Andrey Enyashin, Igor Popov. Stalinity and electronic properties of rhenium sulfide nanotubes. //Phys. State Solidi B, 2009, v. 246, № 1, p.114-118.
9. Berkh O., Eliaz N. and Gileadi E. The Initial Stages of electrodeposition of Re-Ni Alloys. //Journal of the electrochemical society, 161 (5) D219-D226 (2014)
10. Thomas G.Gray, Christina M.Rudzinski, Emily E.Meyer, and Daniel G.Nocera. Excited-State Distortion of Rhenium (III) Sulfide and Selenide Clusters. //J.Phys.Chem.A, 2004, v.108 (16), p.3238-3243.
11. Naor A., Eliaz N. et al. Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions. // J. Electrochem. Soc. 2010, v.157(7), D422-D427.
12. Салахова Э.А. Электрохимической осаждение тонких пленок системы рений-селен, Неорганические материалы, Москва, 2003, 39, 142-146 (E.A.Salakhova Electrochemical Production of Thin Films of System Rhenium – Selenium Alloys.//The Journal "Inorganic Materials", 2003, v.39, p. 142-146
13. Salakhova E.A., Aliyev A.M., Ibragimova K.F. The obtaining of thin films Re-S from tiocarbamid electrolytes and influence of various factor s on the alloys composition, //American Chemical Science Journal, USA, 2014, №4(3), p. 338-348
14. Salakhova E.A. "The electrochemical production of thin films of rhenium chalcogenides". Monograph, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014, 108
15. Salakhova E.A., Tagiyev D.B., Kalantarova P.E., Ibrahimova K.F. Physico-chemical properties of thin rhenium chalcogenides coatings., //Journal MSCE, India, 2015, 3, 82-87
16. Salakhova E.A., Tagiyev D.B., Ibrahimova K.F., Kalantarova P.E. The investigation of microstructure and the X-ray phase analysis of Re-X alloys(X=S,Se,Te) //Journal of Materials Science and Chemical Engineering, India, 2015, № 3, v.10.p.1-8, (IF-0.58)
17. De S., Sides W.D., Brusielas T., Huang Q. Electrodeposition of uperconducting rhenium-cobalt alloys from water in-salt electrolytes/ J.electroanal.Chem. 2020, v. 860, 113889 <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113889>

18. *Hahn B.P., Stevenson K.J.* Electrochemical synthesis and characterization of mixed molybdenum-rhenium oxides. // *Electrochimica Acta.* 2010, doi:10.1016/j.electacta.2010.05.001

Redaksiyaya daxil olub 08.09.2020