

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНОГО Ba — Tl — Cu — O-ЭЛЕКТРОДА ПО МЕТОДУ КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ

© 2010 О. Н. Щербинина, С. С. Попова, С. П. Апостолов

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета,  
пл. Свободы 17, 413100 Энгельс, Саратовская обл., Россия*

Поступила в редакцию: 04.10.2010 г.

**Аннотация.** Методом электрохимического катодного внедрения исследовалась возможность получения кислородсодержащих соединений системы Tl — Cu в качестве основы Ba — Tl — Cu керамики путем электровыделения таллия из водного раствора его соли и последующего внедрения бария из растворов соли бария в ДМФ на Cu электроде. Показано, что структура формирующейся фазы Tl — Cu — O, включающая наряду с твердым раствором  $\alpha$ -Tl оксиды Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu<sub>2</sub>O обеспечивает высокую скорость внедрения бария.

**Ключевые слова:** электрохимическое катодное внедрение, синтез, таллийсодержащие соединения.

### ВВЕДЕНИЕ

Таллийсодержащие соединения на основе оксида меди — одни из наиболее перспективных в семействе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), используемых в полупроводниковой технике [1]. Особенностью Tl-ВТСП является высокая чувствительность их проводимости к изменению их структуры [2] и стехиометрии [3]. Предлагаемые в настоящее время методы синтеза ВТСП покрытий, в том числе электрохимические [4], включают в качестве обязательной стадии высокотемпературную обработку, которая может приводить к серьезным осложнениям из-за различия коэффициентов теплового расширения подложки и покрытия, поэтому предпочтительны низкотемпературные методы электросинтеза. Благодаря возможности управления процессом формирования зародышей кристаллов по проводящей подложке путем изменения электрохимического режима можно не только варьировать размеры и число кристаллов, скорость и направление их роста, но и получать соединения с метастабильной кристаллической структурой [5]. Например, путем электровыделения из водных растворов соответствующих солей [6] при комнатной температуре на поверхности медного анода получены покрытия из соединений состава таллий — барий — медь. Для свежизготовленных покрытий указанного типа резкое снижение сопротивления наблюдается

при  $T_c = 35\text{—}40$  К, но после высушивания на воздухе при температуре  $100\text{—}150$  °С критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние достигает  $\sim 80$  К. В этой связи исследование взаимосвязи между структурой, свойствами и условиями синтеза и поиски новых эффективных методов синтеза Tl — ВТСП являются актуальными. Нами исследовалась возможность получения кислородсодержащих соединений системы Tl — Cu в качестве основы Ba — Tl — Cu керамики путем электровыделения таллия из водного раствора его соли и последующего внедрения бария из растворов соли бария в ДМФ на Cu электроде по методу электрохимического внедрения [7].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

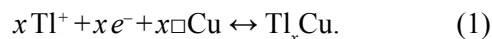
Эксперимент выполнен на потенциостате П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4. Катодную обработку меди проводили в потенциостатическом режиме. Область рабочих потенциалов  $-0,1 \dots -0,5$  В. Концентрацию водных растворов TlNO<sub>3</sub> варьировали от 0,1 до 1,0 моль/л. Растворы готовили из перекристаллизованного реактива на основе бидистиллата. Площадь рабочей поверхности Cu электрода (99,99 мас. %) составляла 1,5 см<sup>2</sup>. Перед опытом медь подвергалась механической обработке с последующим электрохимическим полированием в растворе состава: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — 120 г/л, CrO<sub>3</sub> — 120 г/л при 20—30 °С в

течение 2 мин,  $i_a = 30 \div 50$  А/дм<sup>2</sup> [8]. Измерение потенциала осуществляли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Все опыты проводили при температуре 20 °С. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке ДРОН-3М с использованием  $Co-K_\alpha$  излучения. Для эмиссионного лазерного микроспектрального анализа использовали установку «Спектр-2000».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, плотность тока на электроде резко снижается в первые 5—10 с. Через 20—40 мин., когда процесс переходит в стационарный режим, плотность тока снижается более чем на порядок. Возможной причиной такого эффекта может быть преобладающее влияние диффузии внедрившихся атомов Тl по вакансиям в кристал-

лической решетке металла электрода и насыщение ее продуктами реакции. Бестоковые хронопотенциограммы (рис. 2) фиксируют две задержки потенциала: в области  ${}_1E_{\delta/Tl} = -(0,30 \pm 0,15)$  В и  ${}_2E_{\delta/Tl} = +(0,2 \dots 0,4)$  В. Это позволяет предположить протекание на электроде двух процессов. Первый — это собственно акт электрохимического внедрения таллия в медь:



Через 1—2 мин. на электроде достигается стабильный потенциал образования второй фазы — оксидов таллия и меди вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций:

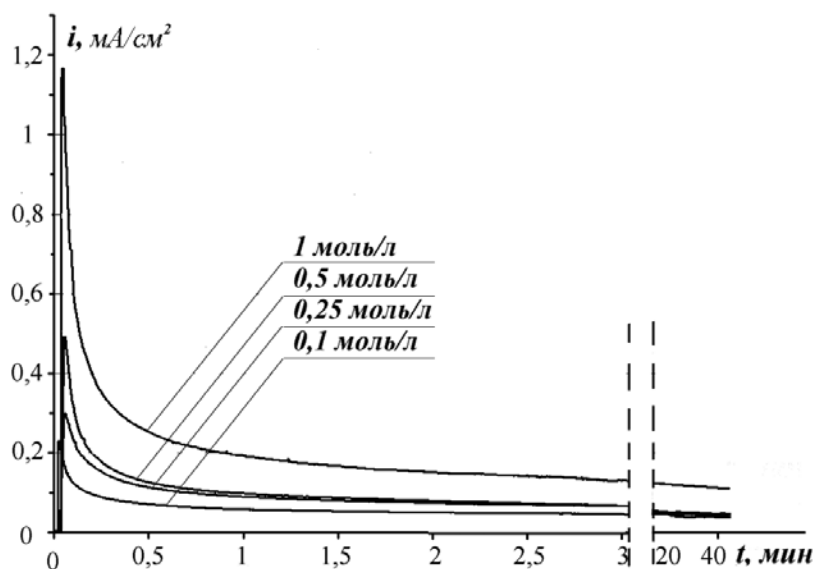
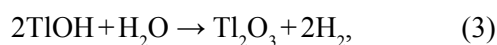
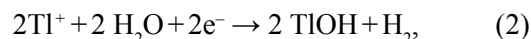


Рис. 1. Потенциостатические кривые катодной обработки меди в водном растворе  $TlNO_3$  различной концентрации при  $E_k = -0,40$  В

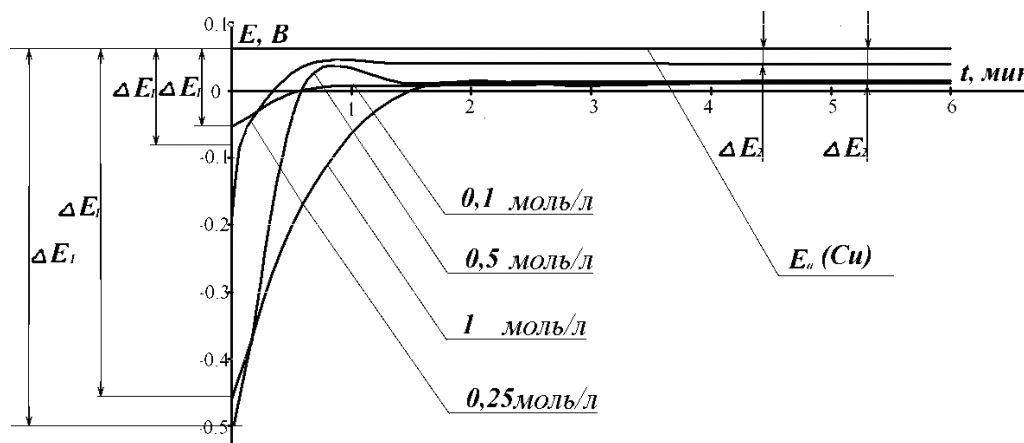
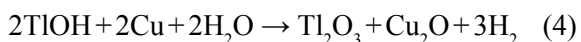
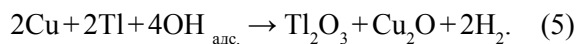


Рис. 2. Бестоковые хронопотенциограммы  $TlCu$  электрода после катодной обработки меди в водном растворе  $TlNO_3$  различной концентрации при  $E_k = -0,40$  В



через стадию адсорбции гидросорадикалов  $\text{OH}_{\text{адс}}$  и их участие в электронных переходах в твердой фазе:



Согласно данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 3) в составе электрода, помимо фазы  $\alpha$ -Tl, действительно, присутствуют оксиды  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Сравнительный анализ бестоковых хронопотенциограмм (рис. 2) показал, что с увеличением концентрации раствора  $\text{TlNO}_3$  на меди формируется фаза с более высоким отрицательным потенциалом. Значение потенциала фазы, образовавшейся в 0,25 М  $\text{TlNO}_3$  составило  $-0,45$  В, а в случае 0,5 М  $-0,56$  В. При катодном внедрении таллия в медь из 0,1 и 1 М растворов потенциал составил  $-0,08$  В и  $-0,65$  В соответственно.

Анализ  $i-t$  кривых в координатах  $i-\sqrt{t}$  (рис. 4а) и  $i-1/\sqrt{t}$  (рис. 4б) показал, что константа внедрения  $k_{\text{в}} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$  и плотность тока  $i(0)$ , характеризующая собственно скорость стадии электрохимического внедрения таллия в медь(1) при смещении потенциала в отрицательную сторону и увеличении концентрации  $\text{TlNO}_3$  в растворе, возрастают почти на порядок (табл. 1). Зависимость  $i-1/\sqrt{t}$  имеет вид прямых с изломом (рис. 4б), что может быть связано с протеканием параллельно процесса разряда молекул воды и образованием оксидов  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в соответствии с уравнениями (2)—(4). Это согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии (рис. 3) и лазерного микроанализа (табл. 2). При этом таллий достаточно глубоко проникает в глубь электрода.

С целью исследования кинетики последующего внедрения бария в Tl — Cu пленочный электрод

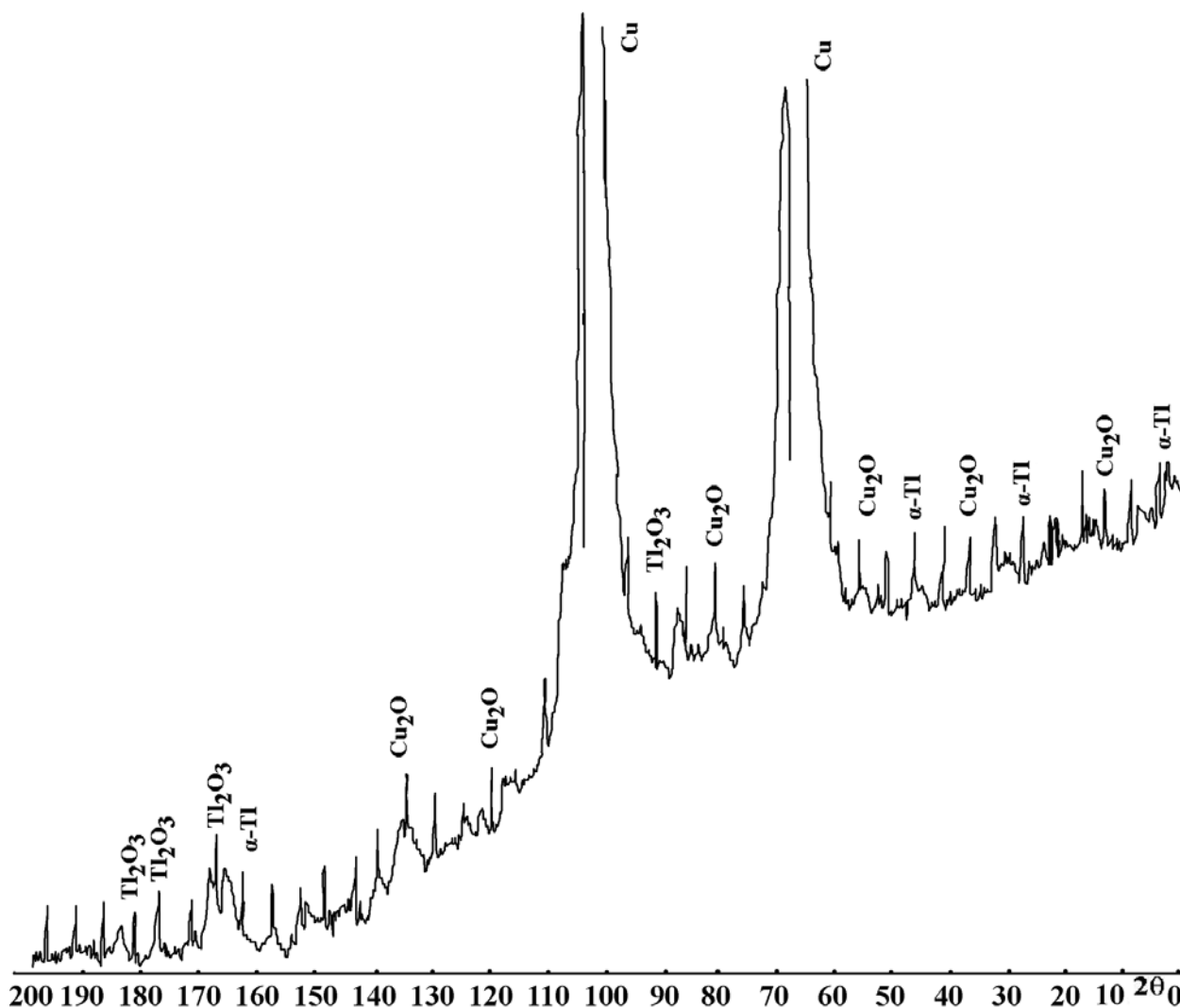


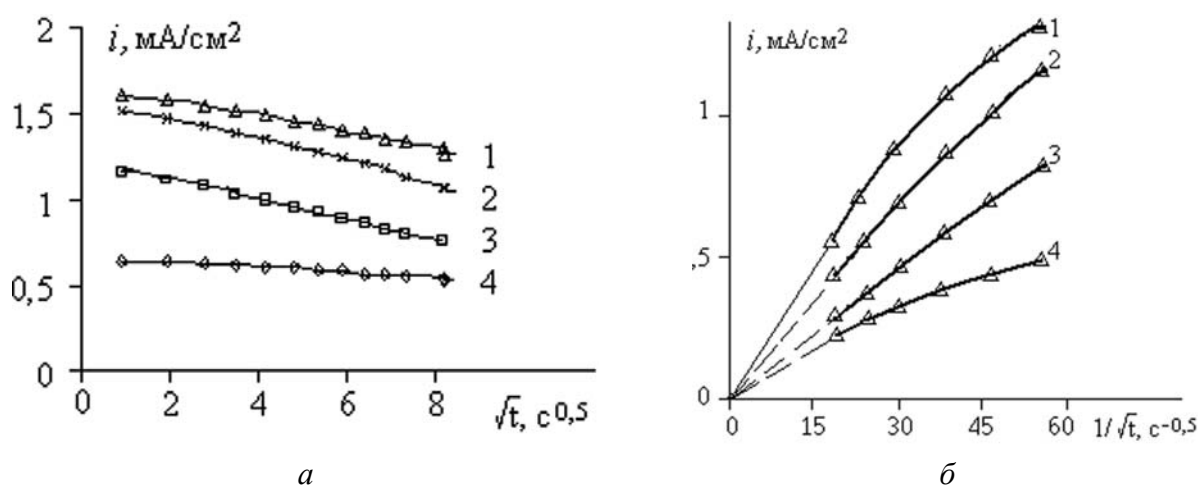
Рис. 3. Рентгенограмма CuTl тонкопленочного электрода, полученного путем катодной обработки меди в водном 0,5М растворе  $\text{TlNO}_3$  при потенциале  $-0,4$  В в течение 40 мин

**Таблица 1.** Диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения таллия в Си электрод из водных растворов  $\text{TiNO}_3$

Концентрация $\text{TiNO}_3$ , моль/л	$k_{bp}$ , $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$			$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}$ , моль $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$			$i(0)$ , $\text{мА}/\text{см}^2$			$k_{bp}$ , $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$			$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}$ , моль $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$			$i(0)$ , $\text{мА}/\text{см}^2$		
	$E = -0,1 \text{ В}$			$E = -0,2 \text{ В}$			$E = -0,3 \text{ В}$			$E = -0,4 \text{ В}$			$E = -0,5 \text{ В}$					
0,1	0,01	0,31	0,12	0,02	0,47	0,15	0,05	0,72	0,23	0,08	1,40	0,44	0,10	1,80	0,58			
0,25	0,02	0,40	0,13	0,027	0,50	0,25	0,06	1,09	0,31	0,10	1,79	0,62	0,20	3,56	1,25			
0,5	0,06	1,21	0,25	0,079	1,46	0,45	0,08	1,46	0,50	0,16	2,94	0,95	0,26	4,72	1,70			
1,0	0,03	0,53	0,27	0,080	1,63	0,64	0,10	2,93	0,72	0,29	5,31	1,12	0,25	4,55	1,80			

**Таблица 2.** Процентное содержание таллия в меди после ее катодной обработки в водных растворах  $\text{TiNO}_3$  различной концентрации при различных потенциалах

Глубина, мкм	$\text{TiNO}_3$ , моль/л											
	1,0			0,50			0,25			0,10		
	Потенциал, В.			Потенциал, В.			Потенциал, В.			Потенциал, В.		
	-0,3	-0,4	-0,5	-0,3	-0,4	-0,5	-0,3	-0,4	-0,5	-0,3	-0,4	0,5
145	3,2	2,2	2,1	3,0	2,6	2,1	2,8	2,7	1,7	2,4	1,7	1,3
185	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,9	0,7	0,7
210	0,6	0,6	0,4	0,6	0,6	0,4	0,7	0,7	0,5	0,6	0,6	0,5



**Рис. 4.** Зависимости  $i - \sqrt{t}$  (а) и  $i - 1/\sqrt{t}$  (б) для меди при  $E_k = -0,40 \text{ В}$  в водных растворах  $\text{TiNO}_3$  различной концентрации, моль /л: 1 — 1; 2 — 0,5; 3 — 0,25; 4 — 0,1

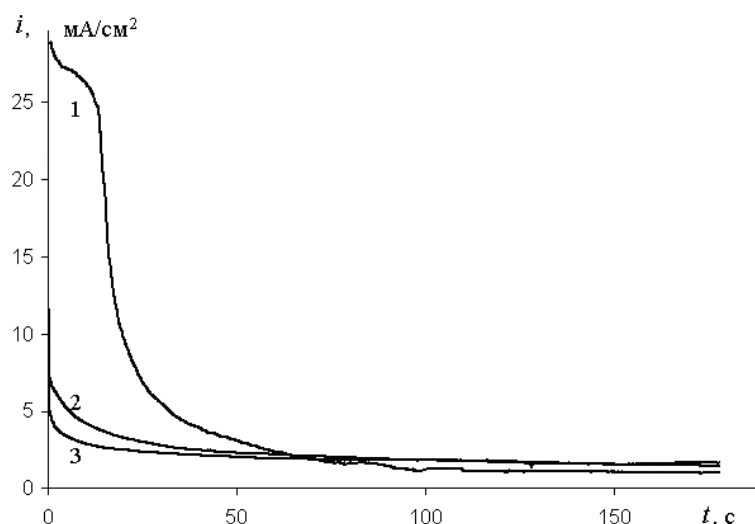


Рис. 5. Потенциостатические кривые катодной обработки Тl — Cu электрода в растворе Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в ДМФ различной концентрации, моль /л: 1 — 0,1; 2 — 0,05; 3 — 0,025; при E<sub>к</sub> = -2,8 В в течение 40 мин

Таблица 3. Диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения бария в Тl — Cu электрод из растворов Ва (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Концентрация Ва(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , моль/л	E = -2,0 В			E = -2,2 В			E = -2,4 В			E = -2,6 В			E = -2,8 В		
	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOJ} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOJ} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOJ} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOJ} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$	$k_b, \text{MA} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^{-8}, \text{MOJ} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$	$i(0), \text{MA/CM}^2$
0,1	2,15	2,22	15,0	2,25	<sup>2,45</sup>	22,5	2,31	<sup>3,15</sup>	24,6	2,42	3,75	25,3	2,50	4,65	27,0
0,05	2,00	2,17	1,63	2,10	2,27	2,57	2,13	2,75	2,87	2,18	3,02	3,40	2,20	3,77	4,40
0,025	0,93	1,07	1,15	1,02	<sup>1,15</sup>	3,20	1,05	1,55	4,18	1,08	2,20	5,50	1,10	2,55	6,50

последний готовили путем обработки меди в течение 40 мин. в растворе ТlNO<sub>3</sub> (1 моль/л) при потенциале E = -0,4 В. Интервал рабочих концентраций раствора Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> составлял: 0,1; 0,05; 0,025 моль/л. Внедрение бария в Тl — Cu — O — электроды проводили при потенциалах -2,0...-2,8 В (рис. 5). Анализ i-t кривых в координатах i-√t и i-1/√t позволил рассчитать константу внедрения  $k_b = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$  и i(0), которые приведены в таблице 3. Из сопоставления данных таблиц 1 и 3 видно, что в сформировавшейся структуре фазы Тl — Cu — O внедрение бария происходит со скоростью, на 2 порядка превышающей скорость внедрения таллия, и возрастает по мере увеличения потенциала и концентрации Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в растворе.

Таким образом, при катодной обработке медного электрода в водных растворах соли таллия

методом электрохимического внедрения, структура формирующейся фазы Тl — Cu — O, включающая наряду с твердым раствором α-Tl оксиды Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu<sub>2</sub>O, обеспечивает высокую скорость внедрения бария даже из апротонных органических растворов. Это подтверждает перспективность использования метода катодного внедрения для формирования в медном электроде Тl — ВТСП структуры оксидного типа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цирлина Г. А., Васильева С. Ю., Данилов А. И., Петрий О. А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 134.
2. Цирлина Г. А., Пронькин С. Б., Спиридонов Ф. М., Васильев С. Ю., Петрий О. А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 264.
3. Цирлина Г. А., Московский А.А., Пронькин С. Б., Петрий О. А. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 4. С. 845.

4. Кауль А. Р., Грабой И. Э., Третьяков Ю. Д. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1987. № 1. С. 8.

5. Поветкин В. В., Ковенский И. М., Устиновицков Ю. И. Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука, 1992. 246 с.

6. Цирлина Г. А., Путилин С. Н., Петрий О. А. // Сверхпроводимость : физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 8. С. 1580.

7. Гоц И. Ю., Щербинина О. Н. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 56.

8. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника: Справочное изд. М.: Metallurgia, 1987. 736 с.

9. Kriger A. E., Surmenko E. L., Tuchin V. V. // Proc. SPIE. Bellingham, SPIE. 1999. V. 4001. P. 299.

---

*Щербинина Оксана Николаевна* — к.х.н., доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета; e-mail: provodimost@mail.ru

*Попова Светлана Степановна* — д.х.н., профессор кафедры «Технология электрохимических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета; e-mail: provodimost@mail.ru

*Апостолов Сергей Петрович* — к.т.н., доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета

*Scherbinina Oksana N.* — PhD (chemistry), senior lecturer, chair “Machines and apparatus of chemical production”, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: provodimost@mail.ru

*Popova Svetlana S.* — PhD (chemistry), professor, chair “Technology of electrochemical production”, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: provodimost@mail.ru

*Apostolov Sergey P.* — PhD (technical sciences), senior lecturer, chair “Machines and apparatus of chemical production”, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University