

Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В. (ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»)

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПУТЕМ ТЕРМОЛИЗА ПЕНТАКАРБОНИЛГАЛОГЕНИДОВ РЕНИЯ(I)

Изучены способы нанесения рениевых покрытий. Рассмотрены особенности CVD процессов для различных классов соединений. С помощью масс-спектрального анализа изучены особенности термического разложения соединения $Re(CO)_5Br$. На основании литературных данных и результатов проведенного анализа выбраны оптимальные условия нанесения пленки металлического рения. Предложена установка для нанесения рения методом CVD. Осаждение металлического рения проводилось из газовой фазы на керамические, металлические и стеклянные подложки. Проведен анализ полученных образцов.

В настоящее время в химии все большее внимание уделяется изучению переходных элементов со специфичными, а зачастую и уникальными, свойствами. Среди таких элементов рений занимает особое место, так как он является вторым, после вольфрама, по тугоплавкости металлом ($t_{пл}^0 = 3180^\circ C$), а по плотности уступает лишь осмию, иридию и платине ($d = 21,01 \text{ г/см}^3$) [1]. Рений, единственный из тугоплавких металлов V–VII групп, имеет гексагональную плотноупакованную решетку, в связи с чем характеризуется более высокой упругостью, прочностью и пластичностью, чем молибден и вольфрам [2].

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам рений и его сплавы широко применяются в различных областях современной техники [3]. Кроме того, рений используется как катализатор в процессах риформинга нефтепродуктов, гидрогенизации органических веществ, а также как катализатор конверсии CO, что позволяет использовать его для дожига выхлопных газов автомобилей [4, 5]. Имеются данные о возможности применения рения при изготовлении сверхпроводников [6], а также в качестве конструкционного материала для атомных реакторов [7].

В связи с этим становится все более актуальным вопрос поиска соединений, которые могли бы стать исходным веществом для низкотемпературного получения металлического рения, рениевых покрытий и новых неорганических материалов на его основе. Так же важно изучение процесса нанесения рениевых пленок с целью корректировки состава и свойств получаемых покрытий.

Существует множество способов нанесения рениевых покрытий и получения чистого металлического рения. Среди всего многообразия таких способов, осаждение металла из газовой фазы является одним из наиболее перспективных благодаря возможности регулирования как самого процесса нанесения, так и состава образованных покрытий [8, 9]. Единственным надежным способом нанесения данного металла на поверхность сыпучих материалов является газофазная металлизация в «кипящем слое».

Этот исключительно тугоплавкий металл осаждается путем термического разложения таких соединений, как карбонилы [9, 10], галогениды [10, 11], биядерные галогенокарбоксилаты рения(III) [12], оксихлориды [10],

циклопентадиенилы и карбонилгалогениды рения [10]. Анализ описанных процессов термодеструкции (с целью получения металлических покрытий) позволяет сделать вывод, что карбонилгалогениды являются одни из самых перспективных из приведенных типов соединений.

Применение галогенидов рения (ReCl_3 , ReCl_5 , $\text{ReCl}_5+\text{Cl}_2$) в качестве исходных веществ для получения металлических покрытий является затруднительным в силу двух причин. Первая — высокие температурные режимы для количественного разложения этих соединений с получением качественного покрытия ($\geq 2000^\circ\text{C}$) [13]. Второй причиной, затрудняющей использование галогенидов рения в такого рода процессах, является большое удельное содержание галогена по отношению к металлу. Повышенное содержание галогена (Cl_2 или Br_2) в газовой смеси при нанесении рениевых покрытий приводит к неполному восстановлению металла на подложке, и, как следствие, низкий выход металлизации.

Одним из наиболее исследованных способов осаждения рения является, по-видимому, разложение оксихлорида (ReOCl_4). Процесс проводят при атмосферном давлении с использованием Ar в качестве газа-носителя [10]. Скорость осаждения металла этим способом в 20 раз выше, чем путем термического разложения ReCl_5 и при этом можно получать осадки, плотность которых близка к теоретической. Широкому использованию ReOCl_4 в качестве источника рения при CVD (химическое осаждение из газовой фазы) процессах препятствует высокая чувствительность к влаге (моментально гидролизуется с образованием HReO_4 , HCl и $\text{ReO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) и воздуху (реагирует с O_2 с образованием ReO_3Cl) [14]. Кроме того, существующие на сегодняшний день способы получения ReOCl_4 сопряжены с опасностью воспламенения реакционной массы, либо с применением токсичных реагентов [14]. Температура проведения процесса разложения составляет $1250\text{--}1500^\circ\text{C}$ [10], что выше температуры плавления многих материалов, используемых в качестве подложки.

Использование циклопентадиенилтрикарбонила в качестве источника металлического рения не представляется целесообразным, т.к. процесс получения такого рода соединений очень трудоемкий, многостадийный и сопряжен с применением автоклавного оборудования и токсичных продуктов [15].

Применение в качестве исходных веществ галогенкарбоксилатных комплексов рения(III) позволяет получать качественные покрытия в диапазоне температур $350\text{--}1000^\circ\text{C}$. Кроме того, для данных соединений возможно использование всего многообразия методов получения рениевых покрытий (осаждение из газовой фазы, из раствора, пульверизацией на нагретую подложку, покрытие сыпучих материалов в «кипящем слое» и др.) [12]. Однако, весьма специфичные условия получения галогенкарбоксилатных кластеров рения(III), а также многостадийность процесса термического разложения затрудняют применение данного класса веществ в качестве базовых для нанесения металлического рения.

На первый взгляд для нанесения рениевых покрытий методом CVD наиболее подходит истинный карбонил $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$: это вещество достаточно быстро разлагается при температуре 420°C (хотя начало разложения наблюдается уже при 250°C) и при его термоллизе получается лишь оксид углерода(II) и металлический рений [11]. Однако, синтез $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ довольно трудоемкий и до сегодняшнего дня применяют лишь способ автоклавного получения декакарбонила рения(0) [10,].

Галогенпроизводные карбонила рения $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$, (где X = Cl, Br или I) обладают свойствами, которые делают их весьма пригодными для

использования в процессах осаждения рения из паровой фазы. Летучесть этих соединений возрастает при переходе от хлора к йоду. Карбонилхлорид возгоняется при температуре 140°C, а карбонилиодид — при 90°C [14]. Все соединения данного класса могут быть сублимированы в токе CO без разложения. Галогензамещенные карбонилы рения разлагаются при температуре 400°C с образованием металлического зеркала.

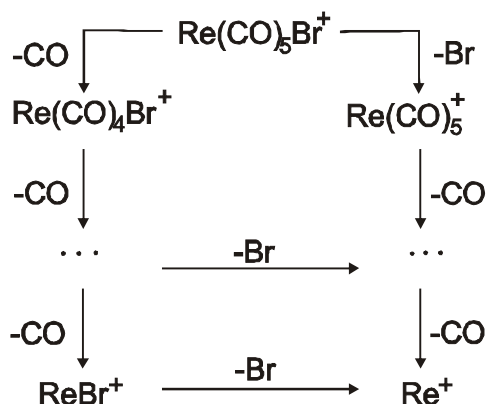
Таким образом, карбонилы и карбонилгалогениды являются одними из наиболее перспективных соединений для нанесения рениевых покрытий методом термодеструкции.

Фактором, негативно влияющим на развитие технологии нанесения рениевых покрытий, является применение оксида углерода(II) для получения карбонильных производных рения. Кроме того, давление в автоклаве при проведении процесса карбонилирования достигает 180 атм и выше [16]. Однако, в связи с разработкой принципиально нового метода получения соединений общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ [17], стало возможным более широкое использование этих комплексов в процессах получения рениевых покрытий методом газофазной металлизации.

Настоящая работа посвящена изучению термодеструкции пентакарбонилгалогенидов рения в мягких условиях с целью получения металлических пленок. В связи этим представляют интерес процессы, протекающие в газовой фазе при термораспаде $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$.

Для определения предварительных параметров процесса нанесения рениевой пленки методом газофазной металлизации был проведен масс-спектральный анализ состава газовой фазы для $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$. Анализ проводили на масс-спектрометре MS-30 в диапазоне масс 50–1400 с прямым вводом образца в источник. Температуру источника постепенно повышали от 60°C до 190°C, температуру пробы — от комнатной до 190°C. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. При снижении энергии до 25 эВ из масс-спектра исчезают пики двузарядных ионов с понижением глубины фрагментации. При отнесении пиков принимали во внимание наличие у брома и у рения одинаково распространенных изотопов: ^{79}Br и ^{81}Br ; ^{185}Re ^{187}Re . Все бром- и ренийсодержащие ионы наблюдались в виде мультиплетов, относительная интенсивность компонентов которых позволяла определить число атомов брома и рения в ионе. Основным свойством пенакарбонилбромида рения является нарастание во времени относительной интенсивности пиков кластерных ионов в масс-спектрах при высоком вакууме (10^{-4} Па). Наиболее тяжелой зафиксированной частицей является $\text{Re}_4\text{Br}_4(\text{CO})_{12}^+$. Кроме того, обнаружены ионы $\text{Re}_4\text{Br}_4(\text{CO})_{0-12}^+$, однако преобладающими из числа кластерных ионов являются ионы $\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_{0-6}^+$. Процесс кластерообразования протекает медленно, и мономерная форма остается преобладающей в масс-спектре в течение нескольких минут. Таким образом, высокий вакуум и ионизирующие электроны в условиях эксперимента стимулируют образование полиядерных кластерных карбонилбромидов рения(I). Образование димеров и тетрамеров нежелательно, т.к. резко снижается давление насыщенных паров, что приводит к замедлению процесса нанесения металлического рения на подложку и значительному снижению процента металлизации. К примеру, предельно достижимое давление пара в токе CO для $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]_4$ не превышает нескольких паскалей, а для $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ легко достигается давление пара 100 Па и выше без существенного разложения [19]. В целях получения газового потока для нанесения металлических пленок необходимо придерживаться условий низкого вакуума (1–10 Па) и не допускать длительного нагревания исходного вещества.

Основные наблюдаемые ионы, образующиеся в результате разложения карбонилбромид рения, укладываются в следующую схему фрагментации:



Как видно из схемы, основной путь фрагментации включает в себя последовательный отрыв CO и Br лигандов. Первоначальный молекулярный ион $\text{Re(CO)}_5\text{Br}^+$ зарегистрирован уже при 25 эВ и давлении 1 Па. Следует отметить, что процесс отрыва карбонильной группы преобладает над отрывом бромидной составляющей. Фрагментация заканчивается образованием катиона металла.

Результаты проведенного масс-спектрального анализа $\text{Re(CO)}_5\text{Br}$ хорошо согласуются с литературными данными масс-спектров $\text{Tc(CO)}_5\text{Br}$ [19] и на основании данных, приведенных в работе [18] позволяют использовать приведенную схему фрагментации для хлор и иод производного пентакарбонила рения(I).

Полученные данные масс-спектров, а также результаты используемых ранее методов [20] легли в основу усовершенствованного способа нанесения пленок из металлического рения. В качестве исходных веществ использовали $\text{Re(CO)}_5\text{Br}$ и $\text{Re(CO)}_5\text{I}$, так как они менее склонны к полимеризации, нежели $\text{Re(CO)}_5\text{Cl}$ [19, 20] и продукты термодеструкции (I_2 и Br_2) менее агрессивны.

Для нанесения пленок из металлического рения в качестве подложки были использованы керамические, металлические и стеклянные поверхности. Все эксперименты по получению рениевых пленок проводились в атмосфере очищенного аргона с применением вакуумного оборудования.

Образцы, на которые наносились пленки, представляли собой:

1. пластинки размером 25x10x0,5 мм из никеля, сплава 5ВМЦ, сплава СМ6, сплава Х16Н6;
2. пластинки размером 25x10x2 мм из стекла и фарфора;
3. объемные сферические изделия из гладкой керамики диаметром 10–12 мм;
4. керамические таблетки размером 5x10 мм.

Поверхность подложки перед нанесением пленки тщательно зачищалась на алмазном шлифовальном круге. После шлифовки материал обезжиривался и высушивался.

Установка для нанесения пленок (рис. 1) представляла собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 15 мм с двумя расположенными на расстоянии 50 мм друг от друга кольцевыми электропечами марки МА 2/20. В зоне испарения (печь 1) располагался контейнер с исходным веществом. В зоне термораспада (печь 2) помещались исследуемые в качестве подложки образцы. Температурный диапазон в зоне испарения и в зоне термораспада составлял 180–200°C и 400–430°C соответственно. Перенос вещества ($\text{Re(CO)}_5\text{X}$) от зоны испарения к зоне термодеструкции (разрушения)

осуществлялся с помощью инертного газа носителя (очищенного аргона), подающегося в зону нагрева. Для обеспечения равномерного тока паро-газовой смеси, создания необходимого вакуума и отвода газообразных продуктов термораспада (CO и X_2) использовали водоструйный вакуумный насос.

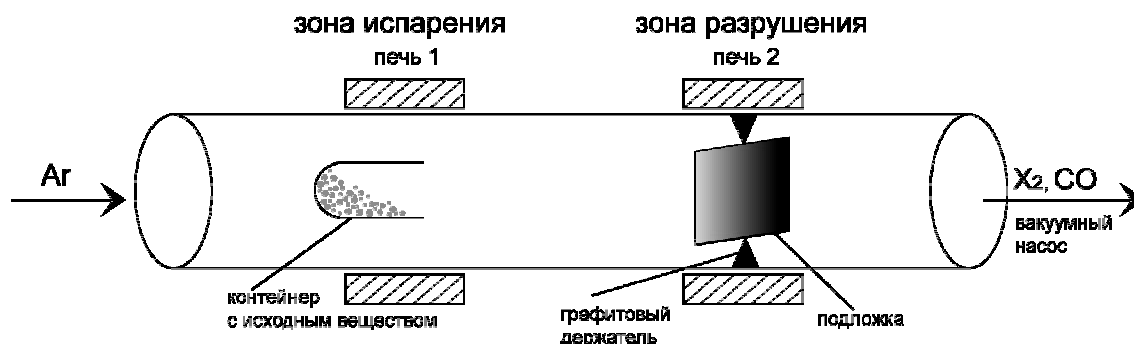


Рис. 1. Установка для нанесения металлических пленок путем термолитиза паров летучих соединений

Таким образом, нагретое в печи 1 исходное вещество $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ переходит в газовую фазу без разложения (зона испарения). Затем образованный пар пентакарбонилгалогенида рения переносится инертным газом-носителем на нагретую подложку (зона разрушения), где происходит разложение летучего вещества с формированием металлического рения. Скорость формирования рениевой пленки достигает 8–10 мкм/час; адгезия на стеклянной подложке составляет 31,4–34,3 (в зависимости от шероховатости), на металлической — 44,1 МН/м². Исследование микротвердости по сечению полученных образцов показало, что на отдельных, достаточно обширных участках, она составляет 1275–1372 МН/м², что соответствует загрязнению кислородом 0,002% [1]. Это свидетельствует о возможности получения металлического рения высокой чистоты. Выход металлизации составил 30%.

Нами также отработана процедура нанесения рениевых пленок из раствора. При таком методе нанесения установка располагалась в вертикальной плоскости. Процесс возгонки и термодеструкции проводился в одной камере: пористая подложка пропитывалась насыщенным раствором, содержащим исходное вещество, и резко нагревалась до температуры 400–430°C. В ходе нагрева сначала удалялся растворитель, а затем, при достижении температуры разложения, CO и свободный галоген. Таким образом, рений заполнял весь объем пористого образца. В качестве растворителя использовался дихлорэтан.

Существенным нюансом процесса термораспада в обеих методиках является равновесие Бэлла-Будуара. В ходе этой реакции оксид углерода(II), выделяющийся при термическом разложении соединений $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$, диспропорционирует с образованием элементарного углерода и оксида углерода(IV). Данный процесс негативно влияет на осаждение рения, т.к. поверхность подложки покрывается слоем углерода, и металл не может «закрепиться» на подложке («науглероживание» поверхности). Для предотвращения данного процесса газообразные продукты термодеструкции удаляются вакуумным насосом. Кроме того, процесс термического разложения карбонилгалогенида проводили при температуре не более 440°C. Соблюдение этих двух правил (удаление из системы CO и галогена; соблюдение температурного интервала) позволило получить пленки, не содержащие в своей структуре углерод.

Исследование характеристик полученных образцов показало:

- никакие дополнительные соединения (продукты неполного распада $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$) на подложке не обнаружены;
- происходит улетучивание части рения при термораспаде исходного соединения, при этом часть кварцевой трубки покрывается металлическим налетом.

Таким образом, опробованным методом можно получать пленки из рения высокой чистоты, не содержащие карбиды. Данный способ нанесения рениевых пленок обладает существенными преимуществами и может рассматриваться как перспективный для применения в лабораторных условиях и промышленности.

Литература

1. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.Г., Кашнов А.И. Тугоплавкие элементы и соединения. — М.: Металлургия, 1969.
2. Лахоткин Ю.В., Красовский А.И. Вольфрам-рениевые покрытия. — М.: Наука, 1989. — 158 с.
3. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. — М.: «Миссис», 2003. — Т. 3. — 440 с.
4. Ряшенцева М.А. Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // Успехи химии, 1998. — № 66. — С. 175.
5. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных предприятий и транспорта: Аннот. указ. изобрет., 1981-1987 гг. / АН СССР, Сиб. отделение, ГПНТБ; [Сост. М.Л. Донских и др.]. — Новосибирск: ГПНТБ, 1988. — 257 с.
6. Риозо Акихама. Заявка № 1-172227 Япония, 1990.
7. Осаждение из газовой фазы / Под.ред. К. Пауэлла, Дж.Оксли, Дж.Блочера мл. — М.: Атомиздат, 1970. — 472 с.
8. Vahlas C., Caussat B., Serp P., Angelopoulos G.N. Principles and applications of CVD powder technology // Materials Science and Engineering R., 2006. — Vol. 53. — P. 1-72.
9. Serp P., Kalck P. Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials // Chem. Rev., 2002. — Vol. 102. — P. 3085-3128.
10. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. — М.: Наука, 2000. — 496 с.
11. Kim K.T., Wang J.J., Welsch G. Chemical vapor deposition (CVD) of rhenium // Materials letters, 1991. — Vol. 12. — P. 43-46.
12. Штеменко А.В., Матросов А.С., Тихонов В.И. Низкотемпературное получение рениевых покрытий и создание новых неорганических материалов на основе металлического рения // Вопросы химии и химической технологии, 2000. — № 2. — С. 24-29.
13. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. — М.: Наука, 1981. — 322 с.
14. Руководство по неорганическому синтезу: Пер. с нем.: В 6 т. / Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — Т. 5. — 360 с.
15. Ferreira C.L.; Ewart C.B.; Bayly S.R.; and over. Glucosamine conjugates of tricarbonylcyclopentadienyl rhenium(I) and technetium(I) cores // Inorganic chemistry, 2006. — Vol. 45. — № 17. — P. 6979-6987.
16. Штеменко А.В., Бovyкин Б.А., Скидан Н.А. Синтез пентакарбонилгалогенидов технеция (I) // Укр. хим. журнал. — 1995. — Т.61. — № 11. — С.11-14.
17. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. Синтез пентакарбонилгалогенидов рения(I). I. Восстановление перрената калия гипофосфитом натрия в смеси галогенводородной и муравьиной кислот // Вопросы химии и химической технологии, 2005. — № 3. — С. 32-33.
18. Lewis J., Manning A.R., Miller J.R., Wilson J.M. Chemistry of Polynuclear Compounds. Part VII.* The Mass Spectra of Some Polynuclear Metal Carbonyl Complexes // J. Chem. Soc. A., 1966. — P. 1663-1670.
19. Адамов В.М., Беляев Б.Н., Борисова И.В. Масс-спектрометрическое изучение карбонильных соединений технеция // Радиохимия, 1991. — № 4. — С. 38-53.
20. Сыркин В.Г. Химия и технология карбонильных материалов. — М.: Химия, 1983 — 200 с.

О Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В., 2008