

Szkoła Letnia RadFarm

Warszawa, 20-21 maja 2022 r.

Wykorzystanie technik elektrochemicznych do alternatywnego wytwarzania tarcz niklowych

mgr Martyna Próchniak

Promotorzy

dr hab. Michał Grdeń

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego

dr hab. Marek Pruszyński, prof. NCBJ

Narodowe Centrum Badań Jądrowych
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



**Rzeczpospolita
Polska**

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Plan prezentacji

1. Wprowadzenie i cel pracy
2. Warunki pracy
3. Wyniki osadzania warstw niklu
 - a. wpływ pH
 - b. wpływ gęstości prądu
4. Wnioski
5. Osiągnięcia



Wprowadzenie

Elektrochemiczne osadzanie jest jedną z ważniejszych metod otrzymywania materiałów tarczowych wykorzystywanych do produkcji radioizotopów medycznych w akceleratorach.



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Cel pracy doktorskiej

Celem pracy jest opracowanie metody rozpuszczania metalu, określenie składu kąpeli galwanicznej oraz parametrów osadzania elektrochemicznego, które pozwolą na uzyskanie powłok metalicznych (zwanymi tarczami) o wymaganych parametrach.

Owe tarcze służą do akceleratorowej produkcji radioizotopów medycznych wykorzystywanych m. in. w pozytonowej tomografii emisyjnej (PET), np. zgodnie z reakcją ${}^{64}\text{Ni}(p,n){}^{64}\text{Cu}$. Chcąc otrzymać ${}^{64}\text{Cu}$ (β^+ emiter), należy tarczę niklową wzbogaconą w ${}^{64}\text{Ni}$ poddać wiązce protonów w akceleratorze.



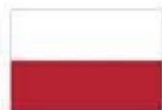
Tarcze niklowe

Aktualnie stosowane metody elektrochemicznego osadzania tarcz niklowych cechują się wieloma niedogodnościami, np. przygotowanie kąpeli galwanicznej związane jest z rozpuszczaniem niklu w stężonym HNO_3 , co prowadzi do niepożądanej obecności azotanów (może to spowodować katodowe wytrącanie $\text{Ni}(\text{OH})_2$) i często wymaga dodatkowych procedur ich usuwania, a sam proces osadzania może być długotrwały (nawet do 24h).

✓ **problemy te zostały rozwiązane**



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

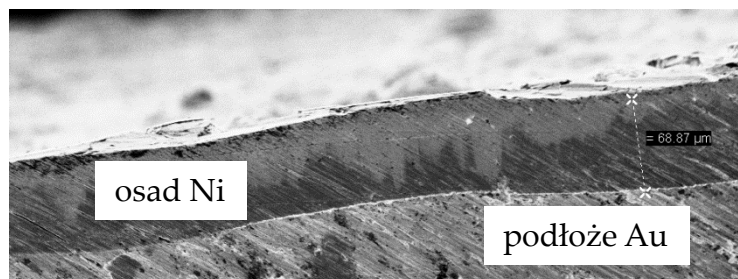


Warunki pracy

- ✓ nikiel osadzany na podłożu złotym
- ✓ osadzanie w trybie galwanostatycznym
- ✓ zakres pH = 3-10
- ✓ dla kąpeli zasadowych pH regulowane dodatkiem $\text{NH}_{3\text{aq}}$
- ✓ dla kąpeli kwasowych pH regulowane jest dodatkiem octanu
- ✓ stężenie niklu w zakresie 0,40-0,43 M
- ✓ temperatura pokojowa
- ✓ nikiel uzyskany z rozpuszczania metalicznego niklu (proszek)
- ✓ rozpuszczanie metalicznego niklu w stężonym H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2
- ✓ gęstości prądu osadzania w zakresie 20-240 mA cm^{-2}
- ✓ przeciwelektroda z metalu szlachetnego (Pt)
- ✓ układ pomiarowy dwuelektrodowy

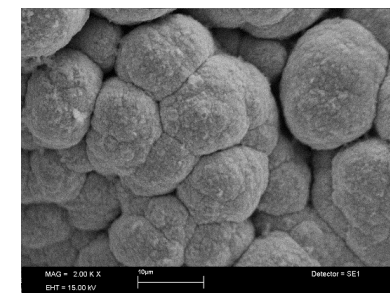
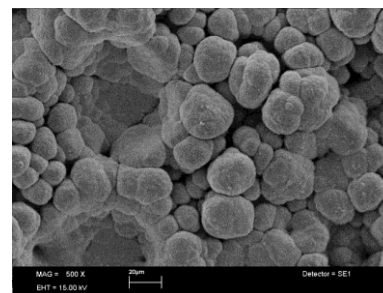
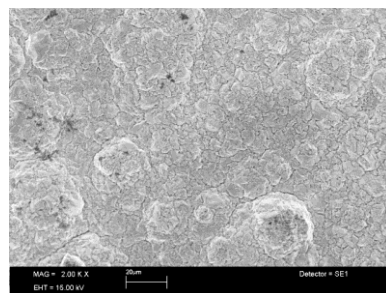
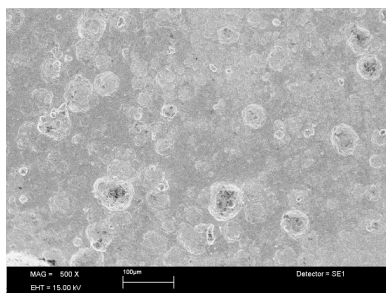


Analiza SEM



kąpiel kwasowa pH=4,3

kąpiel zasadowa pH=9,1



Rys. 1. Obraz SEM osadu z kąpeli kwasowej.

Rys. 2. Obraz SEM osadu z kąpeli zasadowej.

 Powłoki powstałe z kąpeli kwasowej są znacznie lepsze jakościowo od powłok powstałych z kąpeli zasadowej, które mają silnie rozwiniętą i popękaną powierzchnię oraz odpadają od podłoża.



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



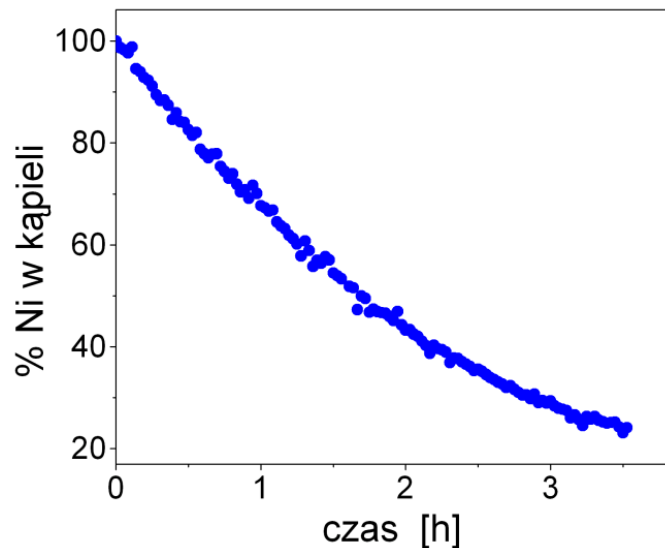
Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

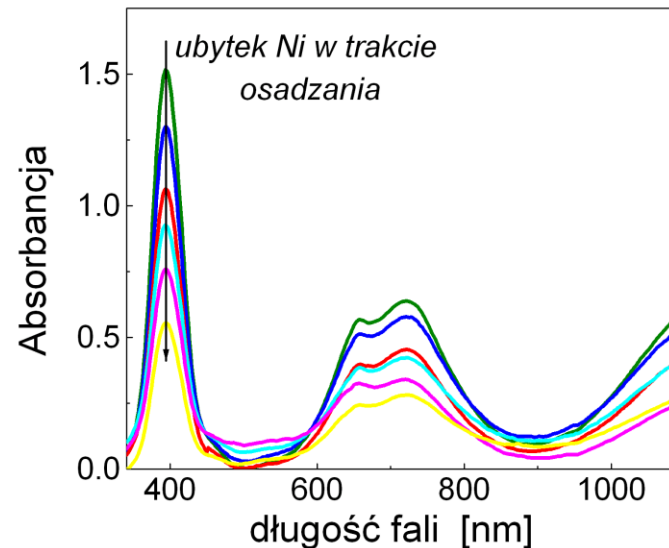


Analiza UV-Vis

kąpiel kwasowa



Rys. 3. Ubytek niklu z kąpeli w czasie osadzania.



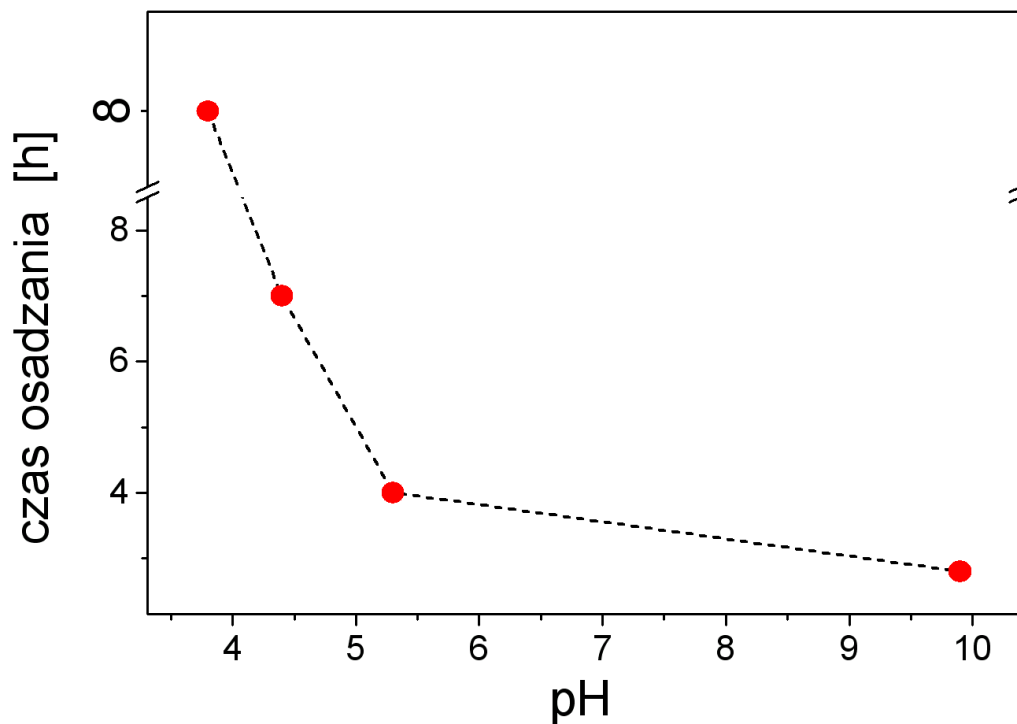
Rys. 4. Widmo UV-Vis ubytku niklu w czasie.



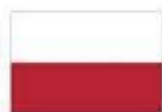
UV-Vis jako metoda analizy in-situ postępu osadzania niklu na podstawie zmian jego stężenia w roztworze



Wpływ pH na czas osadzania

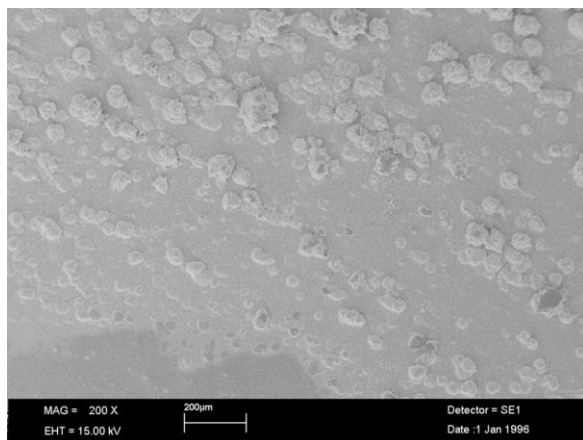


Rys. 5. Zależność czasu osadzania od pH (60 mA/cm²).

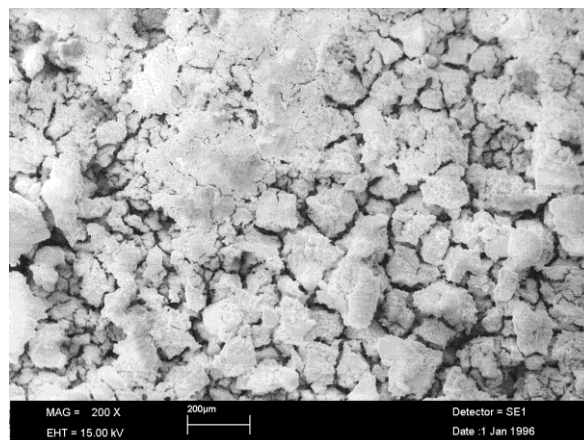


Wpływ pH na jakość osadu

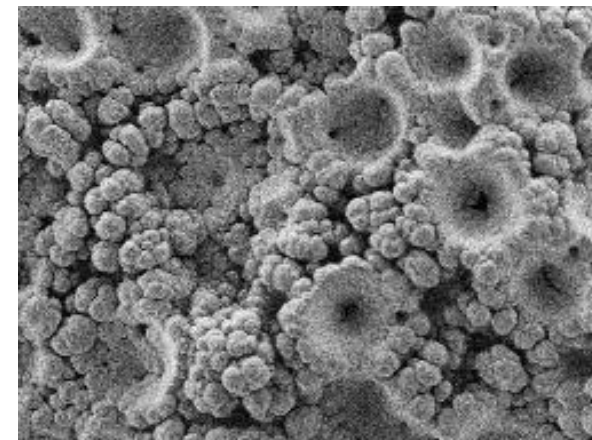
pH=4,4



pH=5,3



pH=9,9



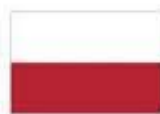
Rys. 6. Obrazy SEM dla podanych wartości pH (60 mA/cm²).



Pomimo skracania czasu potrzebnego na osadzenie powłoki niklowej w miarę wzrostu wartości pH to obrazy SEM pokazują, że wraz ze wzrostem pH pogorszeniu ulega jakość osadu.



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

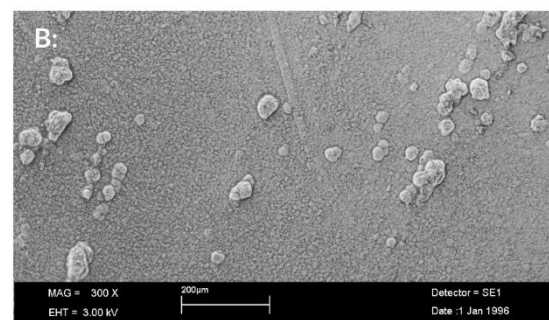
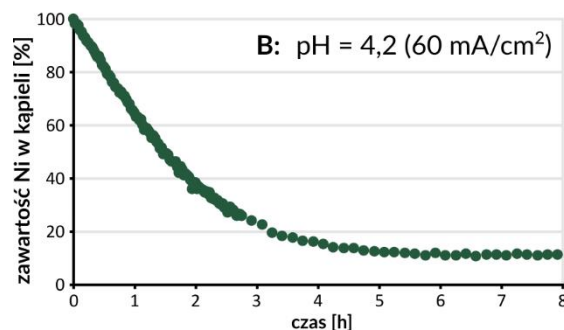
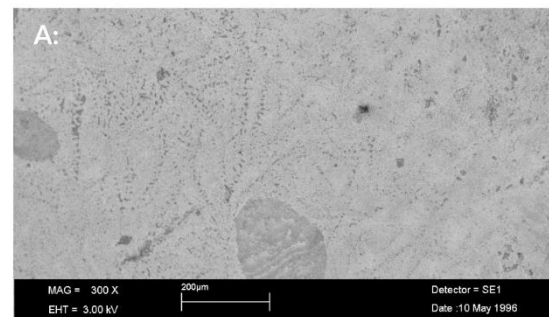
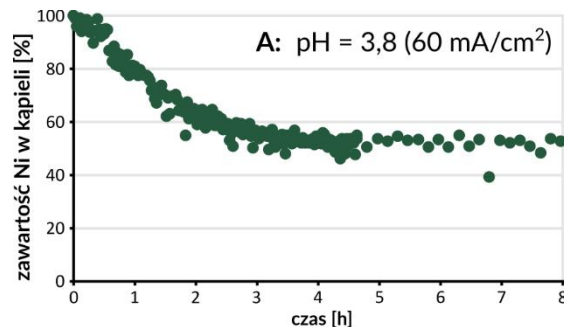


Rzeczpospolita
Polska

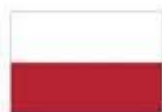
Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



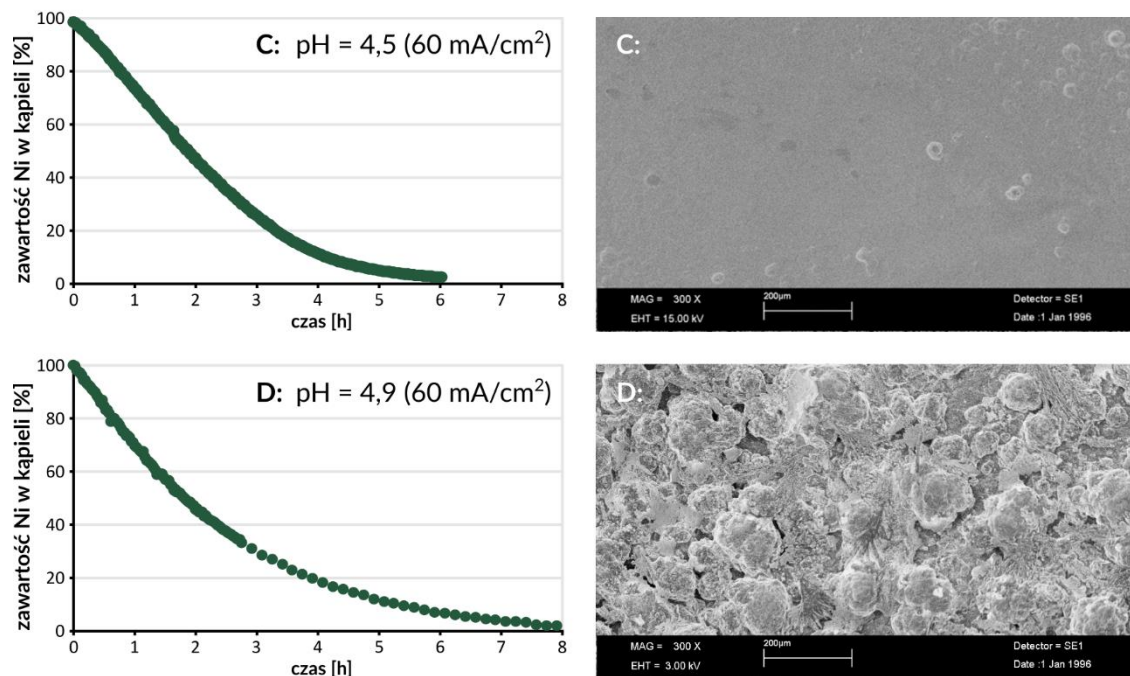
pH a jakość osadu



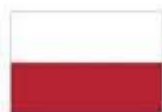
Rys. 7. Zestawienie obrazów SEM powierzchni powłok niklowych oraz krzywych wydajności ich osadzania w funkcji czasu (60 mA/cm²): A) pH=3,8; B) pH = 4,2.



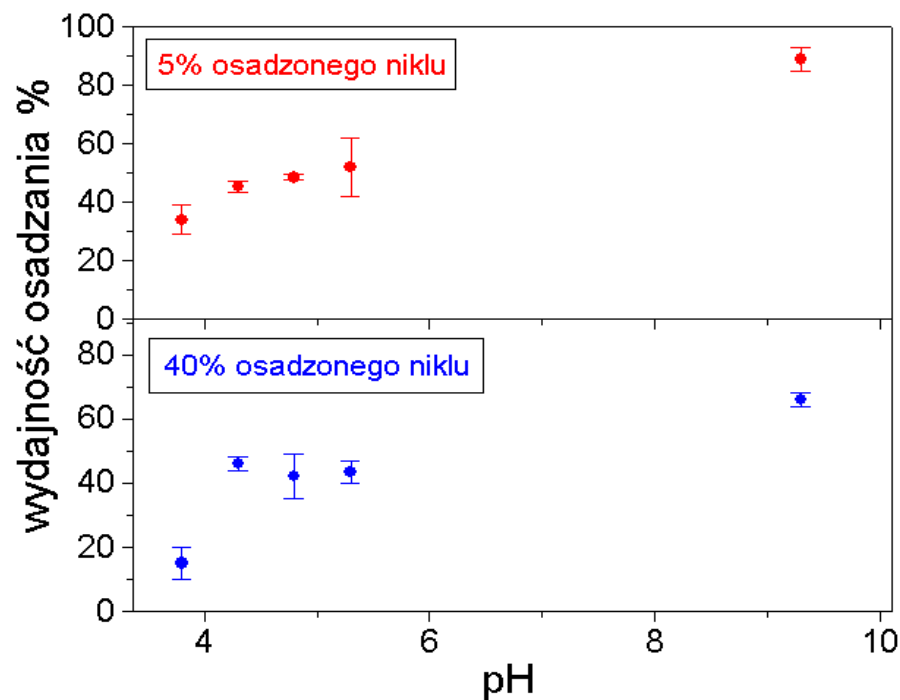
pH a jakość osadu



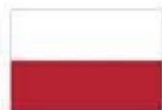
Rys. 8. Zestawienie obrazów SEM powierzchni powłok niklowych oraz krzywych wydajności ich osadzania w funkcji czasu (60 mA/cm²): C) pH=4,5; D) pH = 4,9.



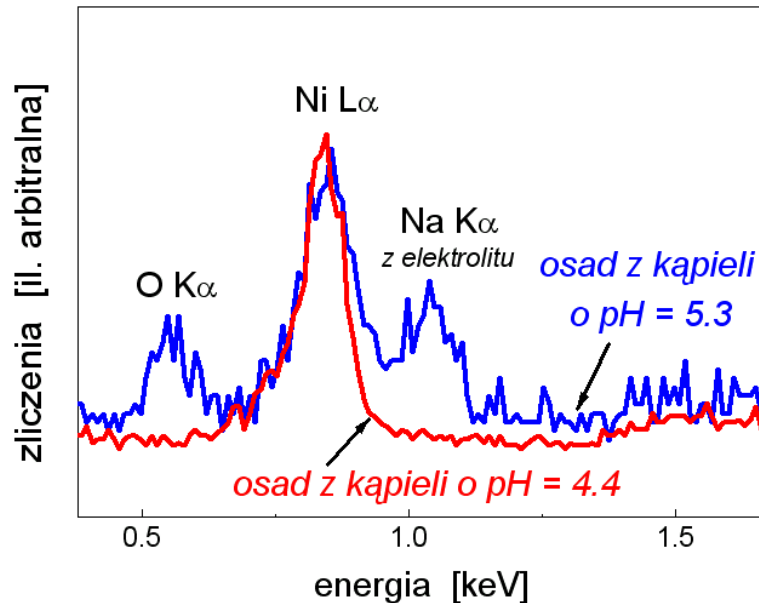
Wydajność faradajowska



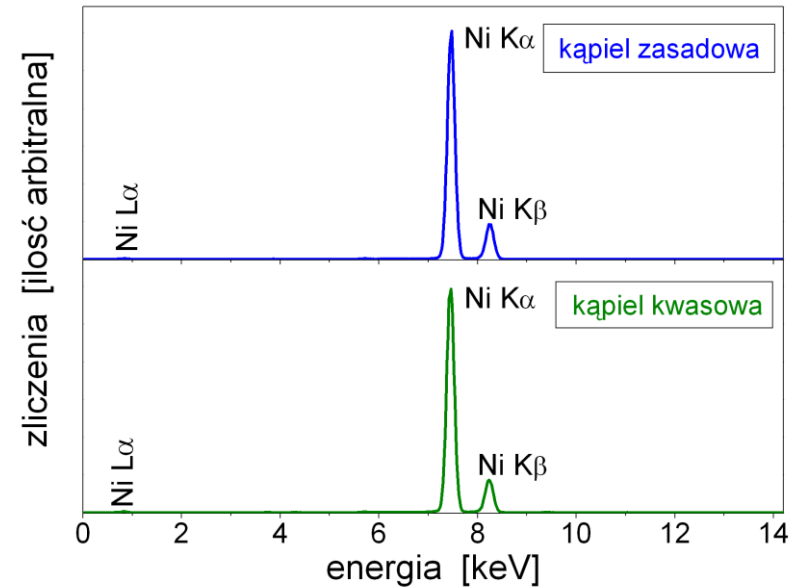
Rys. 9. Wydajność faradajowska osadzania niklu w zależności od pH dla 5% oraz 40% osadzonego niklu.



Analiza EDS



Rys. 10a. Widmo EDS osadu z kąpieli o pH = 4,4 oraz pH = 5,3 (60 mA/cm²).



Rys. 10b. Widmo EDS osadu z kąpieli o pH = 4,3 oraz pH = 9,3 (60 mA/cm²).



Osadzanie przy pH = 5.3 – wytrącanie związków niklu, prawdopodobnie Ni(OH)₂



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

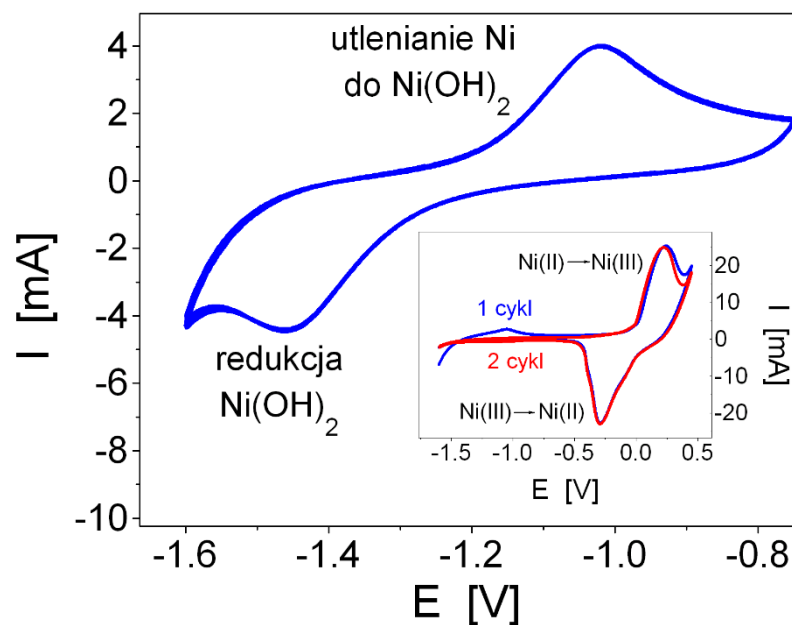


Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Analiza powierzchni osadu - CV



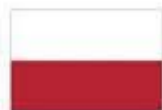
Rys. 11. Krzywa chronowoltamperometryczna dla osadu Ni zarejestrowana w 0.1M KOH (100mV/s, potencjały wzgl. Hg/HgO).



Powierzchnia osadu – metaliczny nikiel (prawdopodobnie bez wkładu od Ni(OH)_2).



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

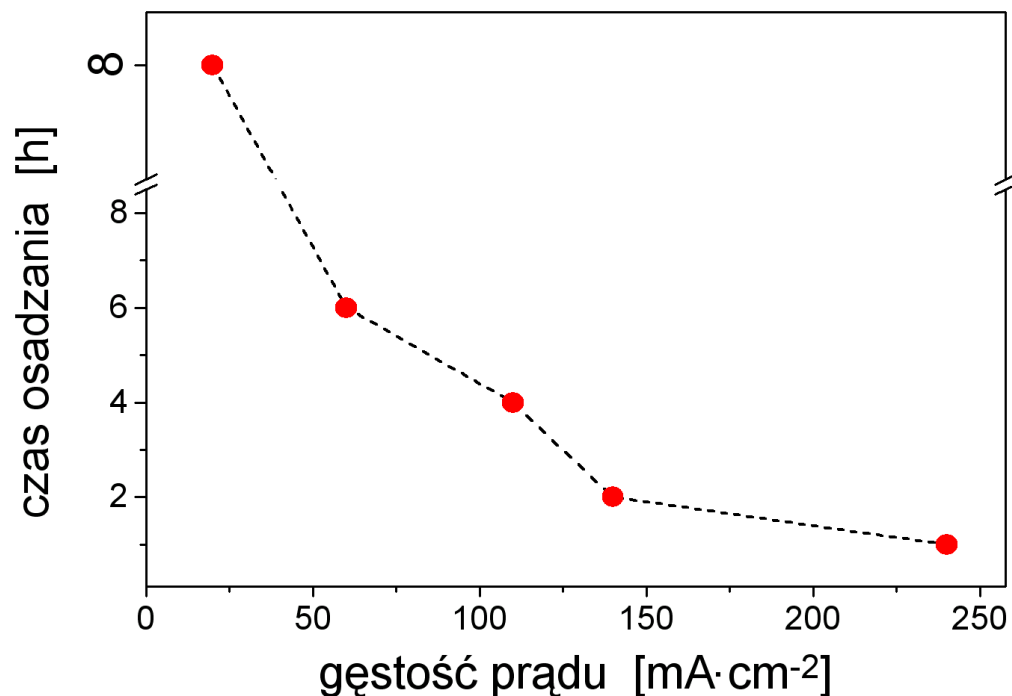


Rzeczpospolita
Polska

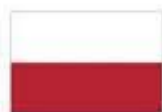
Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



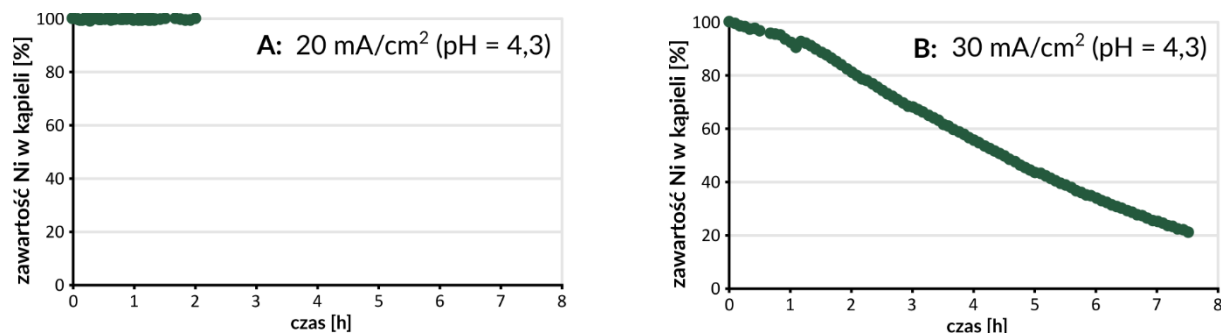
Wpływ gęstości prądu na czas osadzania



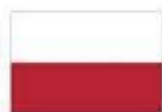
Rys. 12. Zależność czasu osadzania od gęstości prądu (pH = 4,3).



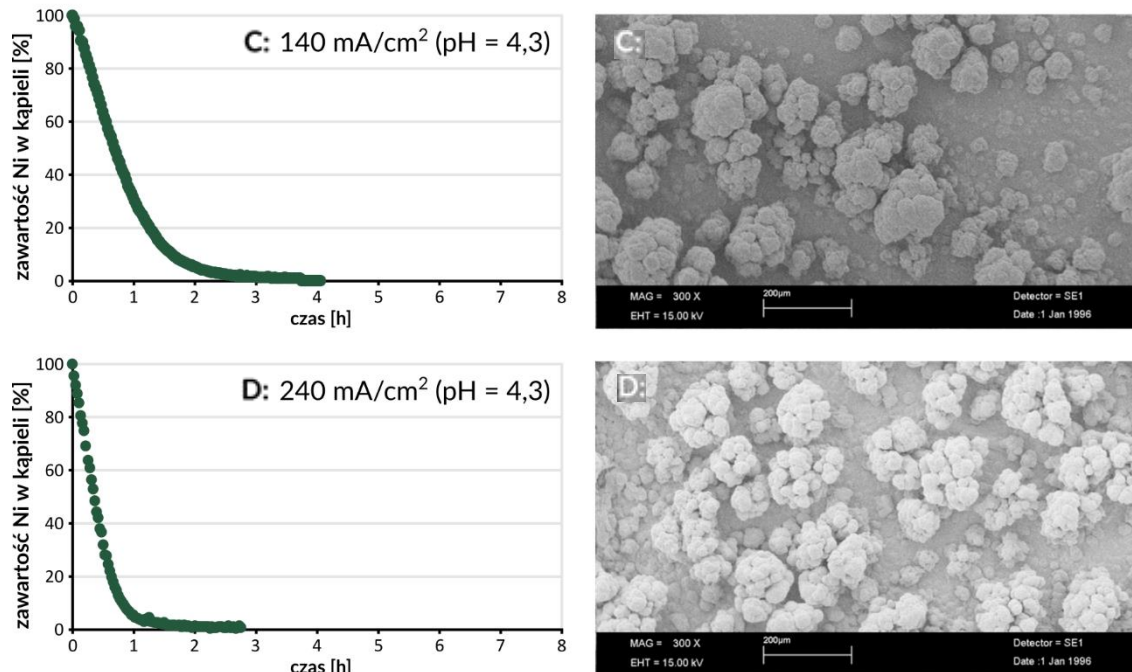
Gęstość prądu a czas osadzania



Rys. 13. Krzywe wydajności osadzania powłok niklowych w funkcji czasu (pH = 4,3):
A) 20 mA/cm²; B) 30 mA/cm².

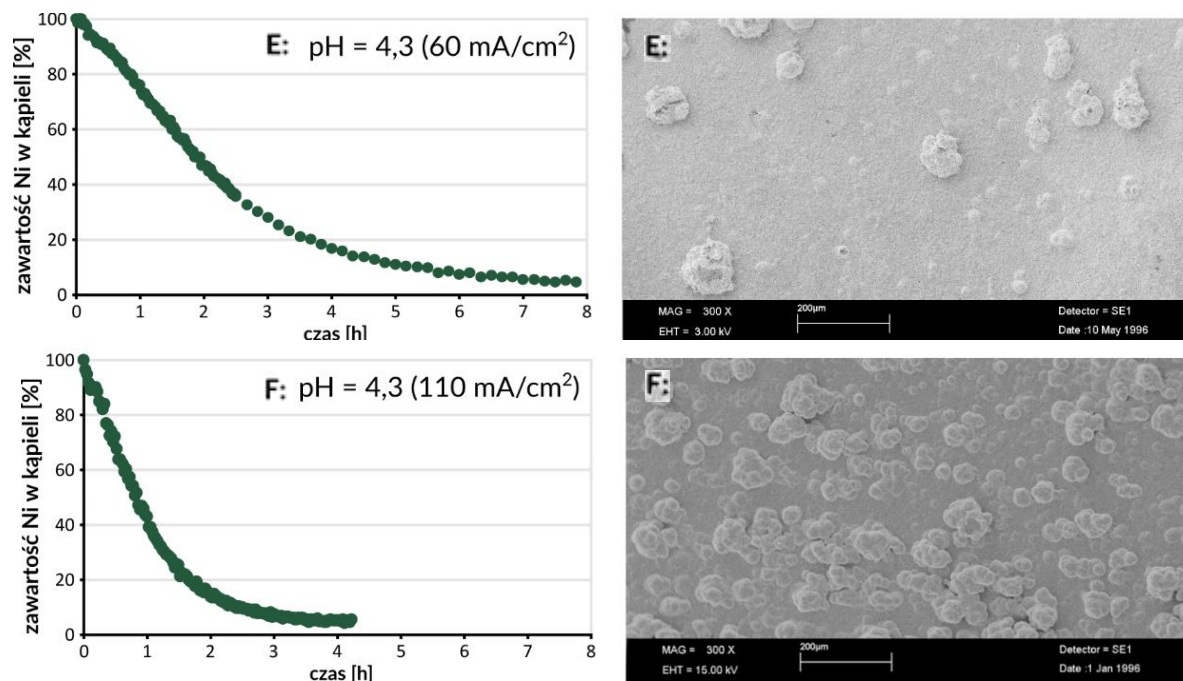


Gęstość prądu a czas osadzania



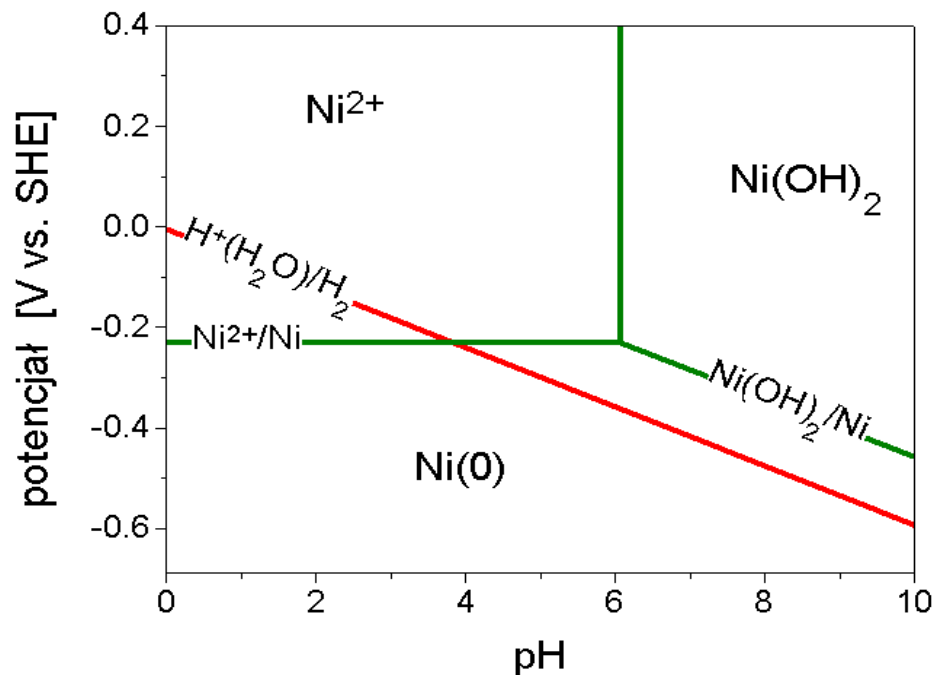
Rys. 14. Zestawienie obrazów SEM powierzchni powłok niklowych oraz krzywych wydajności ich osadzania w funkcji czasu (pH = 4,3): C) 140 mA/cm²; D) 240 mA/cm².

Gęstość prądu a czas osadzania



Rys. 15. Zestawienie obrazów SEM powierzchni powłok niklowych oraz krzywych wydajności ich osadzania w funkcji czasu (pH = 4,3): E) 60 mA/cm²; F) 110 mA/cm².

Diagram Pourbaix

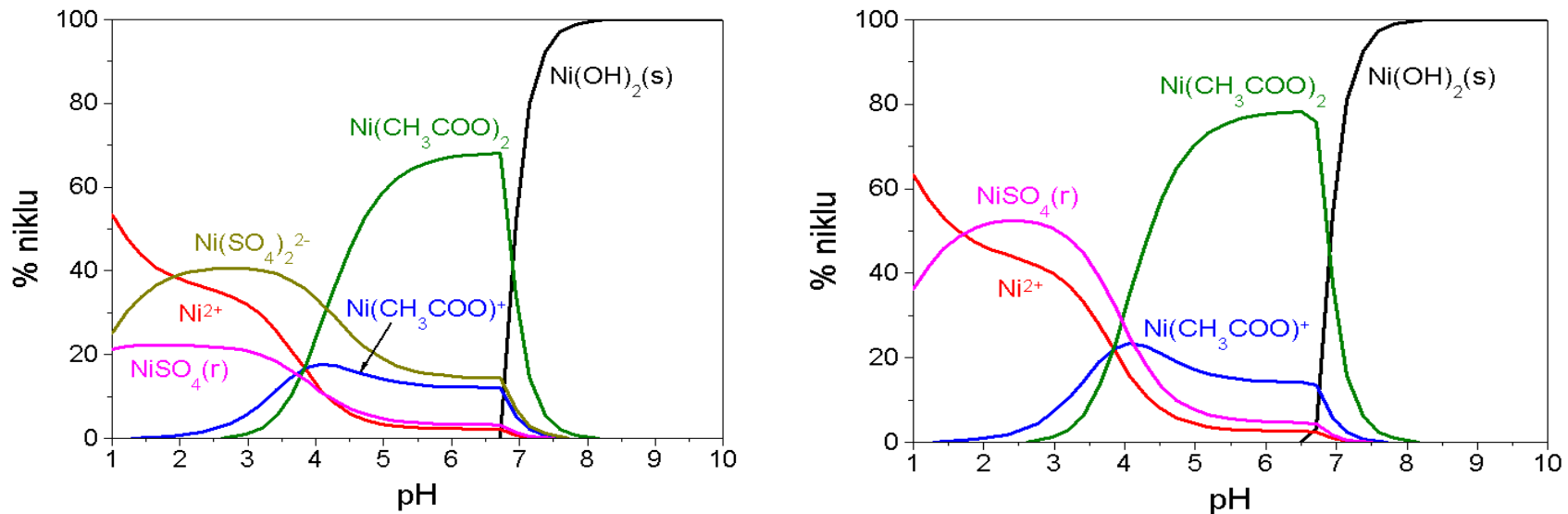


W zbyt niskich zakresach pH proces wydzielania wodoru przeważa nad procesem osadzania niklu, zaś w zbyt wysokich zakresach pH dochodzi do wytrącenia Ni(OH)₂. Przy zbyt niskich prądach osadzania polaryzacja katodowa elektrody jest na tyle niska, że nadpotencjał *i*, automatycznie, szybkość reakcji osadzania niklu jest mała, co sprawia, że większość ładunku konsumowana jest przez reakcję wydzielania wodoru.

Rys. 16. Diagram Pourbaix dla układu Ni²⁺/Ni-H₂O przy teoretycznych aktywnościach równych 1 (M. Pourbaix, 1974).



Specjacja niklu



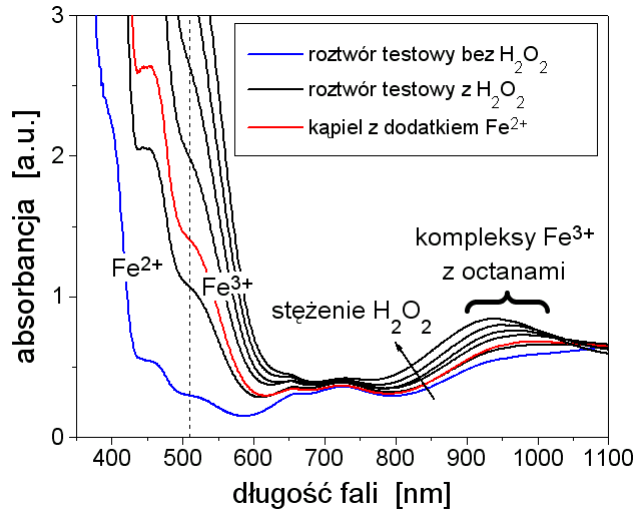
Rys. 17. Specjacja niklu w kąpeli kwasowej dla różnych podawanych w literaturze wartości stałych kompleksowania Ni.



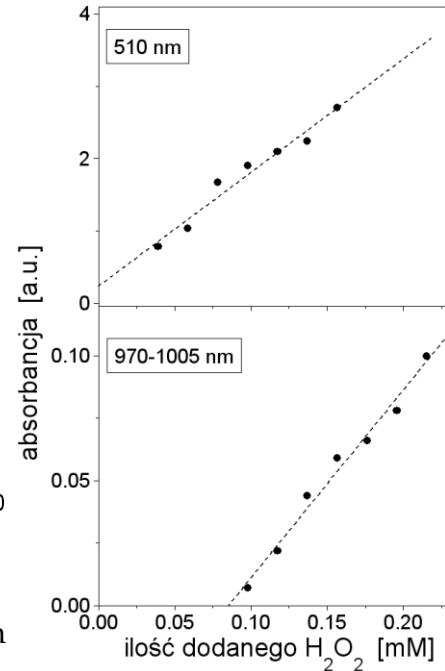
Kiedy Ni kompleksowany jest przez aniony octanowe to osadza się całość niklu rozpuszczonego w kąpeli galwanicznej oraz powłoki charakteryzują się dobrą jakością powierzchni, zaś w niskim zakresie pH, kiedy przeważa kompleksowanie przez SO_4^{2-} , wydajność osadzania niklu jest znacznie niższa.



Oznaczanie H_2O_2 w kąpeli galwanicznej



Rys. 18. Widma UV-vis dla kąpeli z dodatkiem Fe^{2+} oraz roztworów testowych o składzie zgodnym ze składem kąpeli zawierających Fe^{2+} i różne ilości H_2O_2 .



Rys. 19. Krzywe kalibracyjne dla różnych długości fal

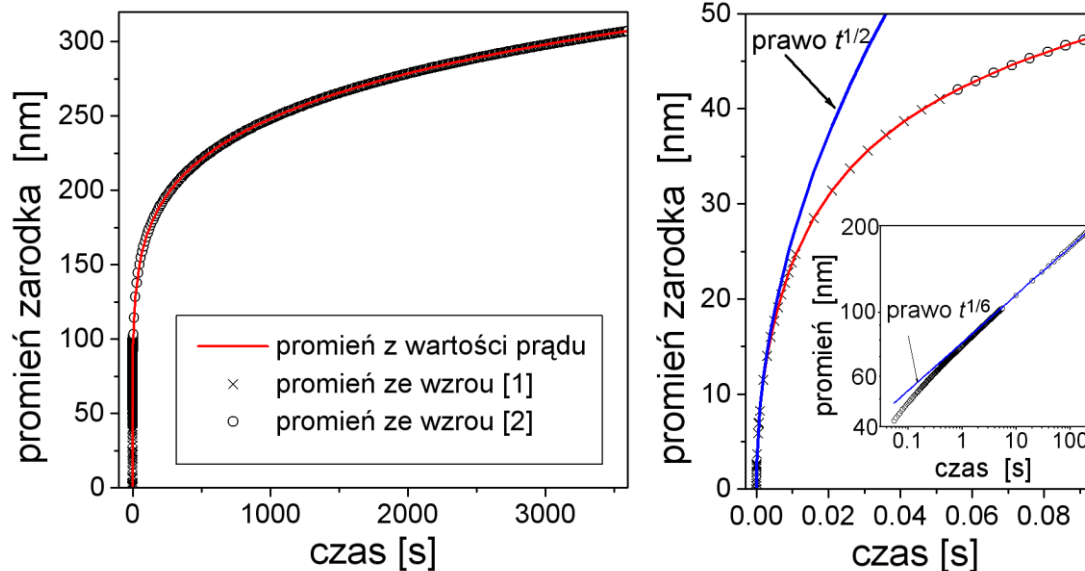


Część H_2O_2 użytego jako utleniacz w rozpuszczaniu niklu nie reaguje z metalem i pozostaje w kąpeli.

Opracowanie metodyki oznaczania H_2O_2 pozostającego w kąpeli: spektrometria UV-vis z wykorzystaniem reakcji utleniania Fe^{2+} .

Stężenie H_2O_2 pozostającego w kąpeli jest rzędu 0.057-0.070 M.

Matematyczna analiza procesu osadzania



Analiza wczesnych etapów procesów osadzania (nukleacja i wzrost) w obecności równoległych reakcji faradajowskich, np. wydzielanie wodoru wymaga znajomości promienia zarodków nukleacji (r). Model tworzenia hemisferycznych zarodków kontrolowanego dyfuzją, nukleacja natychmiastowa przy stałym potencjale (Scharifker, 1984).

Rys. 20. Porównanie średnich promieni zarodków liczonych z wartości prądu (całkowanie), popularnych zależności $t^{1/2}$ i $t^{1/6}$ oraz wyprowadzonych w tej pracy równań [1] i [2].

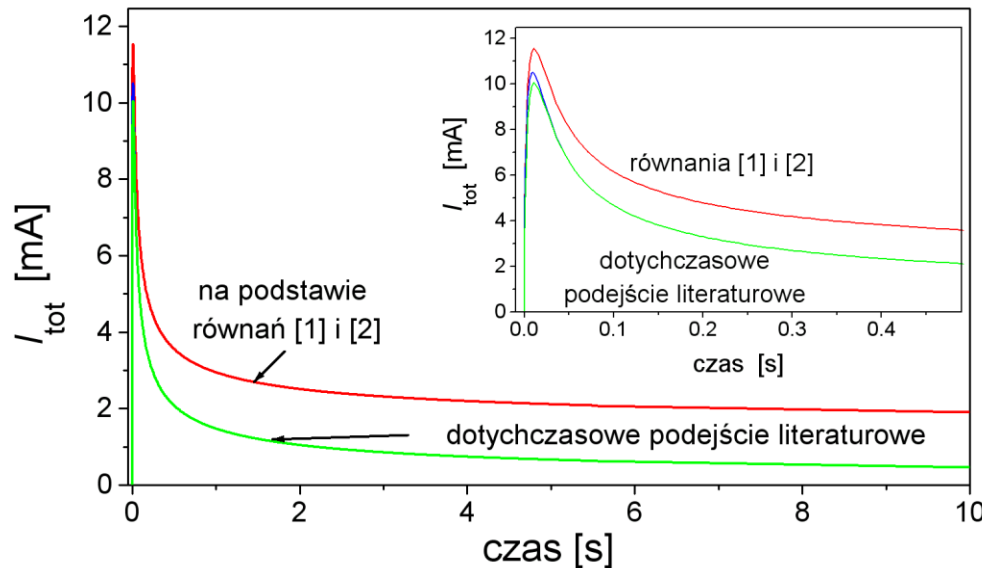
Średni promień hemisferycznego zarodka osadu (r):

$$\text{równanie [1] (krótki czas)} \quad r = \left(A \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \left(2t^{1/2} - \frac{\text{erf}\left((\pi N_0 b)^{1/2} t^{1/2} \right)}{(N_0 \cdot b)^{1/2}} \right) \right)^{1/3}$$

$$\text{równanie [2] (długi czas)} \quad r = \left(\frac{3}{2\pi} \left(\frac{B}{\rho} t^{1/2} + k \right) \right)^{1/3}$$

D – wsp. dyfuzji, N_0 – ilość centrów nukleacji, A , B , b , k – stałe zależne od gęstości, masy molowej, stężenia, współczynnika dyfuzji

Matematyczna analiza procesu osadzania



Znajomość średniego promienia zarodków pozwala na wyznaczenie powierzchni substratu niepokrytej osadem i obliczenia prądu przebiegającej na niej reakcji (np. wydzielanie wodoru).

Równania wyprowadzone w trakcie realizacji niniejszej pracy prowadzą do uzyskania innej wartości powierzchni substratu wolnej od osadu niż stosowane w literaturze obliczenia oparte na podejściu Palomar-Pardave (2005). Oznacza to konieczność weryfikacji rzeczywistej geometrii zarodków (hemisferyczne itp.) i trybu wzrostu osadu: 2D czy 3D.

Rys. 21. Porównanie sumarycznych prądów (I_{tot}) zawierających prąd nukleacji i wzrostu osadu (I_{osad}) oraz równoległej reakcji faradajowskiej która ma miejsce na powierzchni substratu wolnej od osadu (I_r) obliczonych dla stosowanych w literaturze równań opartych na podejściu Palomar-Pardave (2005) i wyliczonych na podstawie równań [1] i [2] wyprowadzonych w trakcie realizacji niniejszej pracy.

$$I_{tot} = I_{osad} + I_r$$



Wnioski

- ✓ Szybkie przygotowanie kąpeli do galwanicznego osadzania poprzez rozpuszczanie metalicznego niklu może być przeprowadzone bez wykorzystywania HNO_3
- ✓ Tak uzyskane kąpiele galwaniczne pozwalają na otrzymanie litych, trwałych i szczelnie przylegających warstw niklu w trakcie szybkiego osadzania wysokimi gęstościami prądu
- ✓ Opracowano zoptymalizowany skład kąpeli i określono optymalne parametry osadzania

pH = 4,3-4,8

60-140 mA/cm²



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Osiągnięcia

- ✓ **Zgłoszenie patentowe**
M. Próchniak, M. Grdeń, Polish patent application no. P.438918 (2021)
Niklowa kąpiel galwaniczna, sposób jej przygotowania oraz sposób galwanicznego osadzania powłoki niklowej z tej kąpeli, zwłaszcza do wytwarzania materiału tarczowego wzbogaconego w izotop do stosowania w badaniach PET
- ✓ **M. Mieszkowska, M. Grdeń**, *Electrochemical deposition of nickel targets from aqueous electrolytes for medical radioisotope production in accelerators: a review*, Journal of Solid State Electrochemistry, 25 (2021) 1699-1725
- ✓ **M. Próchniak, M. Grdeń**, *Electrochemical deposition of nickel from aqueous electrolytic baths prepared by dissolution of metallic powder*, Journal of Solid State Electrochemistry, 26 (2022) 431–447



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



**Rzeczpospolita
Polska**

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

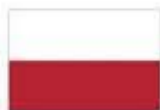


Osiągnięcia

- ✓ **M. Próchniak**, M. Grdeń, *Optimisation of parameters of complete nickel electrodeposition from acidic aqueous electrolytic baths prepared by dissolution of metal powder*, Journal of Solid State Electrochemistry, manuskrypt nr JSEL-D-22-00151R1
- ✓ M. Grdeń, **M. Próchniak**, *Electrode surface coverage with deposit generated under conditions of electrochemical nucleation and growth. A mathematical analysis*, Electrocatalysis, manuskrypt nr ECAT-D-22-00073
- ✓ kilka wystąpień na konferencjach i zjazdach naukowych
- ✓ złożenie rozprawy doktorskiej do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UW wraz ze wszystkim niezbędnymi dokumentami



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Literatura

1. M. Mieszkowska, M. Grdeń J. *Solid State Electrochem.* 25 (2021) 1699
2. P. Rajec et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286 (2010) 665
3. C.M. Jeffery et al., *AIP Conf. Proc.* 1509 (2012) 84
4. S.M. Qaim, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 322 (2019) 1257
5. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston* (1974)
6. D. Schröder, L. Ducháčková, J. Tarábek, M. Karwowska, K.J. Fijałkowski et al., *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 244
7. H. Gamsjäger et al., *Chemical Thermodynamics of Nickel. Chemical Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam (2005)
8. M. Palomar-Pardavé et al., *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4736
9. B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13





Dziękuję Państwu za wysłuchanie prezentacji



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój



**Rzeczpospolita
Polska**

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

