Livio Ciorciaro, *1994

Schule:
Freies Gymnasium Basel,
Basel

Eingang der Arbeit:
April 2012

Zur Veröffentlichung angenommen:
Juni 2012

Glänzende Schichten aus ungewöhnlichen Metallen

Elektrolytische Abscheidung von metallischem Rhenium und Technetium

Das Ziel dieser Arbeit war metallisches Technetium elektrolytisch herzustellen. In Vorversuchen wurde Rhenium mit verschiedenen Parametern elektrolytisch abgeschieden und so optimale Bedingungen ermittelt. Ausgehend von diesen wurden mehrere Technetiumschichten hergestellt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Metallschichten die Oberflächenstruktur der Kupferkathode widerspiegeln. Mittels EDX-Messungen wurden kleine Mengen Kalium in den Rheniumschichten und TcO_2-Partikel auf den Technetiumschichten nachgewiesen.

1 Einleitung

Die elektrolytische Abscheidung von Elementen der siebten Gruppe im Periodensystem der Elemente ist schon ausführlich beschrieben worden. Reines Mangan wird elektrolytisch gewonnen [1]. Fink und Deren berichten von Rheniumschichten unterschiedlicher Dicke und glänzender Oberfläche [2]. Des Weiteren kann Rhenium als Legierung mit anderen Metallen wie Nickel, Cobalt oder Eisen abgeschieden werden [3,4]. Auch reines Technetium wurde schon durch Elektrolyse hergestellt [5–9].

Technetium macht etwa 6% des nuklearen Abfalls aus [10–12], und es gibt kein stabiles Technetiumisotop. Daher besteht das Interesse, eine Technetiumverbindung zu finden, die für Endlagerung oder Transmutation geeignet ist. Letzteres lässt sich mit hochreinem Technetiummetall durchführen [10], welches elektrolytisch hergestellt werden kann.

Die elektrolytische Abscheidung von Technetium wurde schon auf verschiedene Arten angegangen. Der Einfluss verschiedener Faktoren wurde untersucht: unterschiedliches Material für die Kathode [5,6], angelegte Stromstärke [7], pH-Wert des Elektrolyten [6,7] und andere Zusätze im Elektrolyten [7]. Auch qualitative Untersuchungen von elektrolytisch abgeschiedenem Technetium wurden durchgeführt [8,9].

Das Ziel unserer Versuche war es, mit möglichst einfachen Bedingungen nachweisbare, reine Technetiumschichten mit wiederholt erreichbarer Qualität herzustellen. Als Qualitätsmerkmale wurden chemische Reinheit, Schichtdicke und metallischer Glanz angesehen. Wegen der chemischen Ähnlichkeit wurden Vorversuche mit Rhenium durchgeführt, um geeignete Einstellungen für die Elektrolyse zu finden, ohne mit radioaktivem Material arbeiten zu müssen. Die dabei erhaltenen Informationen über den Einfluss verschiedener Faktoren wie Stromstärke, Dauer der Elektrolyse und Perrhenatkonzentration im Elektrolyten auf die Beschichtung wurden analysiert. Exemplarisch wurde auch bei einer Rhenium- und einer Technetiumschicht die Oberflächenstruktur sowie die Reinheit untersucht.

2 Experimente

Für die Experimente wurden folgende Chemikalien und Geräte verwendet:

- H_2SO_4 95–98%
- H_2O_2 30% puriss. p.a.
- $KReO_4$ > 99%
- NH_4TcO4 ohne Reinheitsangabe vom Oak Ridge National Lab bezogen.
- Waage: Mettler Toledo AG204 DeltaRange
- Potentiostat: AMEL Potentiostat Mod. 549

Ein Platinnetz diente als Anode und ein Kupferblech als Kathode. Das Kupferblech wurde in etwa 1cm breite Streifen geschnitten, deren Masse im Bereich von 400 mg lag. Die zu beschichtende Oberfläche von ca. 1cm² bis 2cm² wurde mit Salzsäure gesäubert. Sämtliche Kathoden wurden vor und nach der Beschichtung gewogen, nachdem sie mit bidestilliertem Wasser und Aceton gespült worden waren. Der Elektrolyt wurde ständig mit einem Magnetrührer gerührt.

2.1 Rhenium

Die Elektrolyse von Rhenium wurde in Kristallisationsschalen durchgeführt. Eine Photographie des Versuchsaufbaus ist in Abb. 1a zu sehen. Als Elektrolyt dienten 20ml 0,1M H_2SO_4 und $KReO_4$ in Konzentrationen von 38 mM, 19 mM und 3,8 mM. Die niedrigeren Konzentrationen wurden aus der höchsten verdünnt, für welche 1,105 g $KReO_4$ unter leichtem Erwärmen in 100 ml Wasser gelöst wurden. Die Stromstärken für die Beschichtungen wurden mit 1, 10 oder 100 mA gewählt. Die Dauer der Beschichtungen betrug 3,10 oder 30 min.

2.2 Technetium

Die Elektrolyse von Technetium wurde in einem Becherglas von ca. 25 ml durchgeführt. Ein Deckel mit Spalten, durch die die Elektroden eingeführt werden konnten, hat verhindert, dass radioaktive Aerosole entweichen konnten. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 1b zu sehen. Der Elektrolyt bestand aus 10 ml 0,1M H_2SO_4 und 8,77mM NH_4TcO_4 aus einer vorbereiteten NH_4TcO_4-Lösung. Die NH_4TcO_4-Lösung wurde über Nacht mit H_2O_2 von TcO_2 gereinigt. Wenn die Lösung sich dunkel färbte, wurden wieder kleine Mengen H_2O_2 hinzugegeben. Die Beschichtungen dauerten 3, 10 oder 30min bei 10mA Stromstärke.

2.3 Vorgehen bei der Elektrolyse

Die Vorgehensweise war bei allen Beschichtungen analog. Eine Stammlösung mit 1M H_2SO_4 wurde hergestellt. Als Elektrolyt wurden 10 ml einer vorbereiteten Lösung mit 8,77mM NH_4TcO_4 und 1,1ml der H_2SO_4-Stammlösung in ein verschließbares Gefäß von ca. 25ml pipettiert. Für die Messung mit dem LSC (Begriffserklärung siehe Glossar auf Seite 25) wurden 10 µl der Lösung entnommen. Zwei Spalten für die Elektroden wurden in einem Abstand von etwa 1 cm in den Deckel des Elektrolysiergefäßes geschnitten und das Gefäß wurde verschlossen, damit keine Spritzer oder Aerosole entweichen konnten. Ein 1 cm breiter Streifen Kupferblech wurde abgeschnitten, mindestens 2 cm tief in 1 M HCl getaucht und anschließend mit bidestilliertem Wasser und Aceton gespült. Der Kupferstreifen wurde gewogen und mit der gesäuberten Seite nach unten als Kathode neben einem Platinnetz als Anode montiert. Die Elektrolyse dauerte 10 min bei 10 mA und 22°C. Danach wurde die Kathode erneut mit bidestilliertem Wasser und Aceton gespült, etikettiert und schließlich zum Trocknen in einen Exsikkator gelegt, der über Nacht evakuiert wurde. Inzwischen wurde eine neue Probe von 10 µl für die LSC-Messung aus dem Elektrolyten genommen. Am nächsten Tag wurde das Etikett entfernt und die Kathode ein zweites Mal gewogen.

2.4 Analysemethoden

Die Messwerte der Gravimetrie und die Einstellung der jeweiligen Elektrolyse dienten zur quantitativen Analyse der Beschichtungen. Mögliche Korrelationen zwischen Masse der Schicht oder Effizienz der Beschichtung und den Einstellungen wurden gesucht, um an der Optimierung des Verfahrens zu arbeiten. Bei den Technetiumschichten wurde die Gravimetrie durch LSC-Messungen ergänzt.

Zur Bestimmung der Qualität mussten verschiedene Methoden eingesetzt werden. Die optische Erscheinung der Oberfläche wurde dokumentiert, um einen ersten Eindruck der Qualität zu geben. Denn schon mit bloßem Auge lässt sich kristallines Metall von amorphem und von Oxiden unterscheiden. Jeweils eine Schicht der beiden Metalle wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) untersucht, um bei großer Vergrößerung Poren, Unebenheiten oder Fremdkörper auf der Oberfläche sichtbar zu machen. Zuletzt wurden die Aufnahmen des SEM mit EDX-Messungen ergänzt und die Reinheit der beiden Schichten geprüft.

3 Resultate

3.1 Rhenium

3.1.1 Chemische Analytik

Anfangs entstanden Rheniumschichten, die metallisch glänzten, aber zum Teil

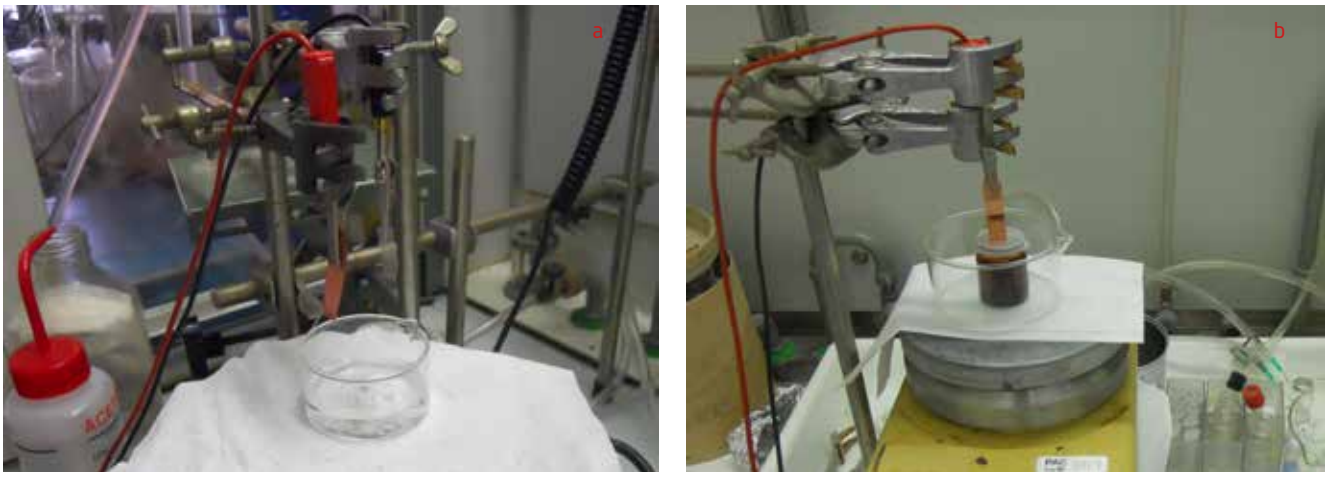


Abb. 1: Versuchsaufbau für die elektrolytische Abscheidung von Rhenium (a) und Technetium (b).

löchrig waren. In Abb. 2a und b sind gut gelungene, durchgehende Rheniumschichten zu sehen. Die Rheniumschicht in Abb. 2b ist wesentlich dicker als diejenigen in Abb. 2a und c, was auch am nicht vorhandenen rötlichen Kupferschimmer in der silbernen Rheniumschicht zu erkennen ist. Die Rheniumschicht in Abb. 2c weist einen schwarzen Rand auf, der bei schwachen Stromstärken entstand. Bei dem Versuch, eine Rheniumschicht mit verdünnter Salzsäure zu säubern, löste sich beinahe die gesamte Rheniumschicht und ließ sich mit einem Papiertuch abwischen, obwohl Rhenium an sich salzsäurebeständig ist.

Abb. 3a zeigt, dass mit zunehmender Perrhenatkonzentration im Elektrolyten mehr Rhenium auf der Kathode abgeschieden wird. Auch eine längere Dauer der Elektrolyse erhöht die Menge des abgeschiedenen Rheniums (Abb. 3b). Des Weiteren sieht man in Abb. 3b, dass die CCE (Begriffserklärung siehe Glossar) abnimmt, je länger die Elektrolyse dauert.

Die Resultate gravimetrischer Messungen und die errechnete CCE einiger Abscheidungen mit $c(KReO_4)$ = 19 mM sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Angaben für die Schichtdicken sind Annäherungen, die aus der beschichteten Fläche und der Masse abgeschiedenen Rheniums berechnet und auf 10 nm gerundet wurden. Bei einer Stromstärke von 100 mA wurde deutlich mehr Rhenium abgeschieden als bei kleineren Stromstärken. Die CCE ist bei 100 mA tendenziell kleiner als bei 10 mA und betrug bei der Messung mit 1 mA 275 %. Auf diesen offensichtlichen Fehler wird in der Diskussion eingegangen. Die Qualität der Rheniumschicht war bei 100 mA am besten, d.h. die Schichten waren nicht schwarz, sondern silbrig glänzend, und kaum oder gar nicht löchrig; außerdem waren sie dick genug, dass kein rötlicher Schimmer vom darunterliegenden Kupfer sichtbar war. Schichten, die bei kleineren Stromstärken entstanden waren, wiesen einen schwarzen Rand auf (vgl. Abb. 2c) und waren auf mindestens einer Seite löchrig oder nicht ganz silbrig sondern farbig schimmernd.

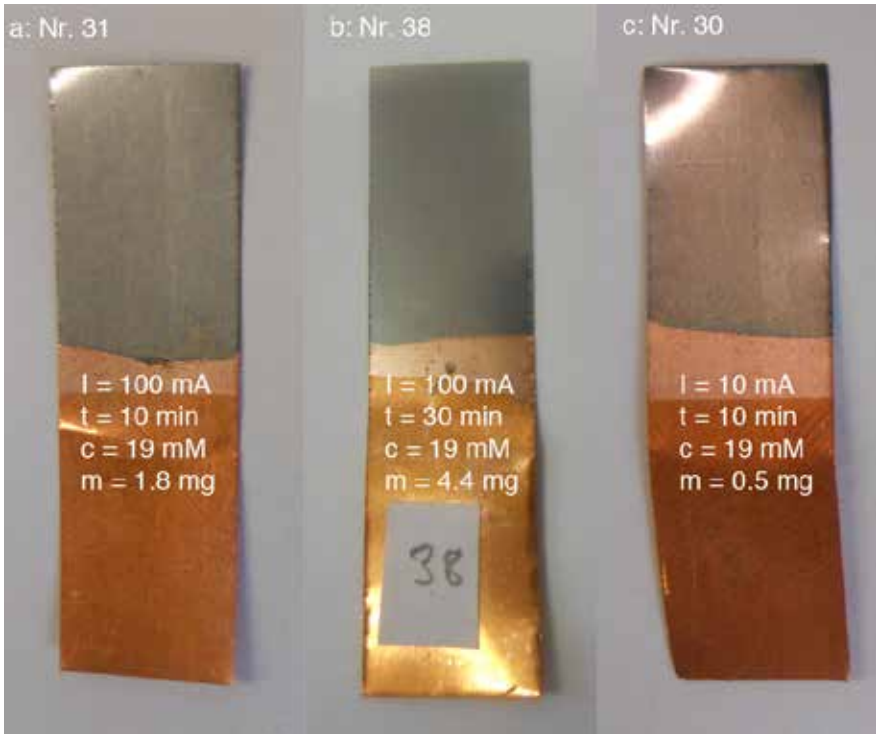
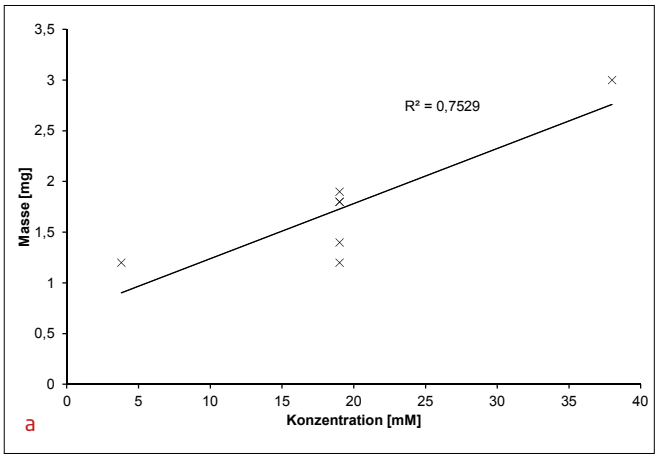


Abb 2: Rheniumbeschichtete Kupferkathoden mit Angaben zu den Elektrolyseparamtern und der abgeschiedenen Masse.

3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie

Die Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt eine unebene und poröse Oberfläche der Rheniumschicht (vgl. Abb. 4a). Der Durchmesser der Poren liegt im Bereich von 50 nm bis 100 nm. In Abb. 4b, bei zweihundertfacher Vergrößerung, ist die Grenze der Rheniumschicht und eine Übergangsschicht zwischen Rhenium und blankem Kupfer zu erkennen. Darüber hinaus gibt es weiße Flecken, an denen ein EDX-Scan (Abb. 5) kleinere Mengen Rhenium, aber eine erhöhte Menge der Elemente Kupfer und Sauerstoff zeigt. Dieser Scan bestätigt die Grenze und Übergangsschicht zwischen Rhenium und Kupfer: Rechts von der sichtbaren Grenze sinkt die Menge an Rhenium auf beinahe Null, und es wird mehr Kupfer gemessen. Links von der Grenze ist Rhenium vorhanden, aller-



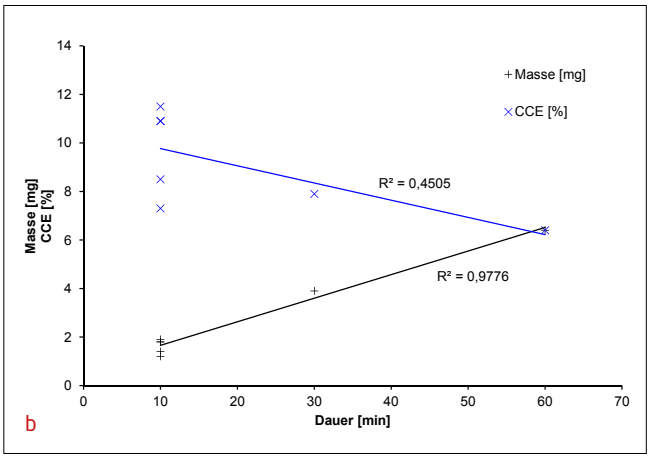


Abb. 3: (a) Zusammenhang zwischen der abgeschiedenen Masse Rhenium und der Perrhenatkonzentration im Elektrolyten; I = 100 mA, t = 10 min. (b) Zusammenhangs zwischen der abgeschiedenen Masse Rhenium und der CCE in Abhängigkeit von der Dauer der Elektrolyse; I = 100 mA, c = 19 mM.

Nummer	Dauer	Strom-stärke	Masse	Schicht-dicke	CCE
	[min]	[mA]	[mg]	[nm]	[%]
17	11	1	0,5	80	275
29	10	10	0,2	30	12,1
30	10	10	0,5	80	30,2
16	10	100	1,8	290	10,9
31	10	100	1,8	290	10,9
32	10	100	1,9	300	11,5
33	10	100	1,2	190	7,3
34	10	100	1,4	220	8,5

Tab. 1: Versuchsparameter und -ergebnisse zur Rheniumabscheidung. Die angegebenen Schichtdicken wurden näherungsweise berechnet.

dings zeigt die Messung auch dort noch Kupfer. Dass von Kupfer eine stärkere Strahlung gemessen wird als von Rhenium, heißt nicht, dass an dieser Stelle mehr Kupfer vorhanden ist, da die Intensität der gemessenen Strahlung nicht direkt auf die absolute Menge eines Stoffs schließen lässt. Auf der ganzen Länge der Messung wird eine stete, aber kleine Menge an Atomen der Sorte Sauerstoff registriert. Diese finden sich auch im EDX-Spektrum (Abb. 6), neben Kupfer, Rhenium und Kalium.

3.2 Technetium

Alle Technetiumschichten sind silbrig und glänzen metallisch. In Tab. 2 sind die Resultate der gravimetrischen Messungen, des LSC und die jeweils errechnete CCE aufgelistet. Die Kathode 21 weist sichtbare kleine Löcher in der Technetiumschicht auf und die Kathode 25 hat einen schwarzen Rand. In Abb. 7a und b sind die genannten Kathoden zu sehen. Abb. 7c zeigt die vollständige Technetiumschicht der Kathode 22.

Die Werte in Tab. 2 zeigen keine lineare Abhängigkeit der Masse abgeschiedenen Technetiums von der Dauer der Elektrolyse. Auf dieses Phänomen und die negativen Werte für die Masse und CCE wird in der Diskussion eingegangen.

Abb. 9 zeigt, dass die Grenze der Technetiumschicht abrupt ist und keine Übergangszone am Rand der Beschichtungzu sehen ist. Oben links in Abb. 9 ist ein Partikel markiert, das auf der Oberfläche liegt. In Abb. 8a erkennt man Unebenheiten in der Größenordnung von 500 nm auf der Technetiumoberfläche, wobei die Photographie aufgrund der hohen Vergrößerung eine Einbuße in der Schärfe hat. Bei zweihundertfacher Vergrößerung (Abb. 8b) sind immer noch größere Unebenheiten oder aufliegende Partikel sichtbar, einige davon in der Größenordnung von 10µm.

Das EDX-Spektrum (Abb. 10) zeigt die Peaks der erwarteten Elemente: Kupfer, Technetium und Sauerstoff. Der Linienscan (Abb. 11) bestätigt wieder, dass die in Abb. 9 sichtbare vertikale Linie die Grenze der Technetiumschicht ist, wobei aber die Menge Technetium schon vor der sichtbaren Grenze abnimmt, was sich wiederum als Übergangsschicht interpretieren lässt. Der Linienscan zeigt außerdem an den sichtbaren weißen Flecken eine erhöhte Menge Technetium und weniger Kupfer.

4. Diskussion

4.1 Chemische Analytik

Verschiedene Bedingungen haben unterschiedlich schöne Metallschichten hervorgebracht. Zu den Mängeln gehört eine schwarze Substanz, die bei niedrigen

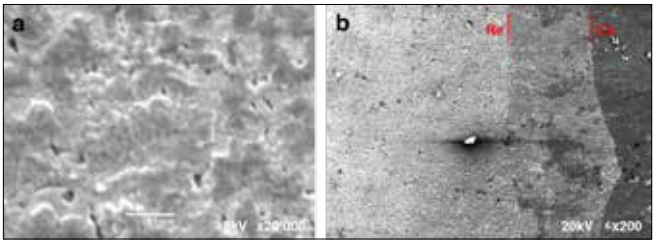


Abb. 4: (a) Rheniumoberfläche (Nr. 15) im SEM bei zwanzigtausendfacher Vergrößerung. (b) Grenze der Rheniumschicht bei zweihundertfacher Vergrösserung.

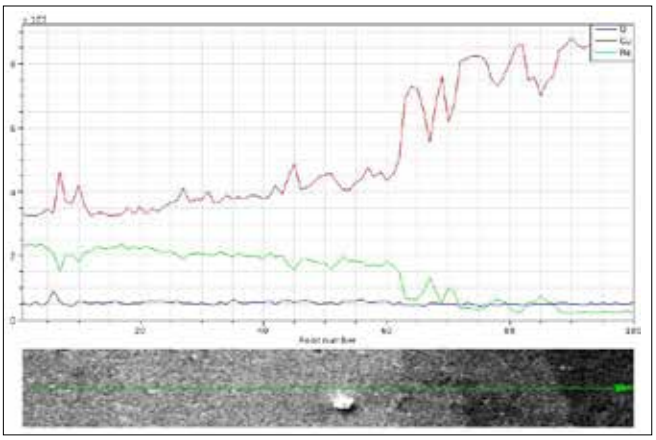


Abb. 5: EDX-Linienscan über die Grenze der Rheniumschicht (Nr. 15). Die x-Koordinaten entsprechen der Position auf dem Bildausschnitt.

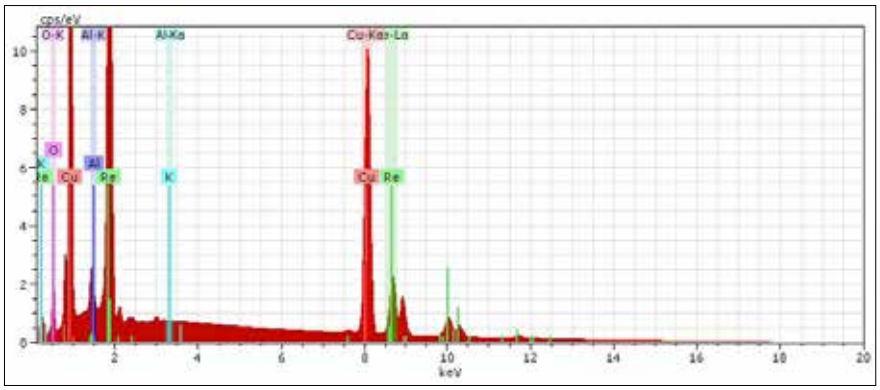


Abb. 6: EDX-Spektrum einer rheniumbeschichteten Kupferkathode (Nr. 15). Der Peak bei ca. 1,5keV ist fälschlicherweise als Al-K gekennzeichnet. Es handelt sich um einen Rhenium-Peak.

		Gravimetrisch		LSC	
Nummer	Dauer	Masse	CCE	Masse	CCE
	[min]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
21	3	–0,1	–37,9	1,02	387
23	3	–0,6	–227	0,26	98,9
22	10	0,3	34,1	0,38	43,2
24	10	0,7	79,6	0,39	44,1
26	10	0,5	56,9	–	–
27	10	1,0	114	–	–
25	30	0,4	15,2	–	–
28	30	2,1	79,6	–	–

Tab. 2: Gravimetrisch und mit LSC bestimmte Massen und daraus berechnete CCE des abgeschiedenen Technetiums. I = 10 mA, $c(NH_4TcO_4)$ = 8,77 mM.

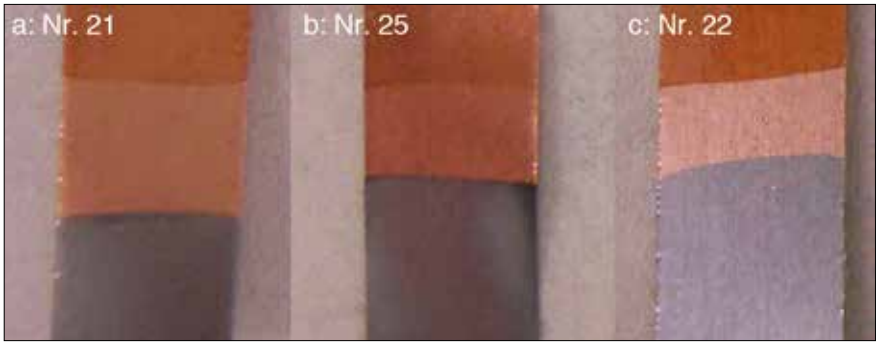


Abb. 7: Technetium beschichtete Kupferkathoden. Die Bedingungen können Tab. 1 entnommen werden.

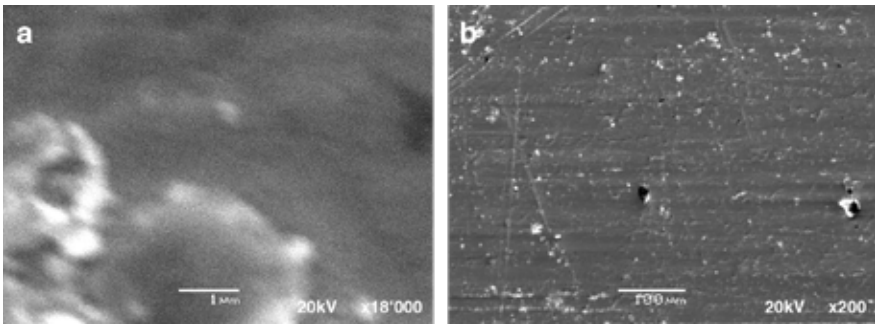


Abb. 8: (a) Technetiumoberfläche (Nr. 28) im SEM bei achtzehntausendfacher Vergrößerung und (b). bei zweihundertfacher Vergrößerung

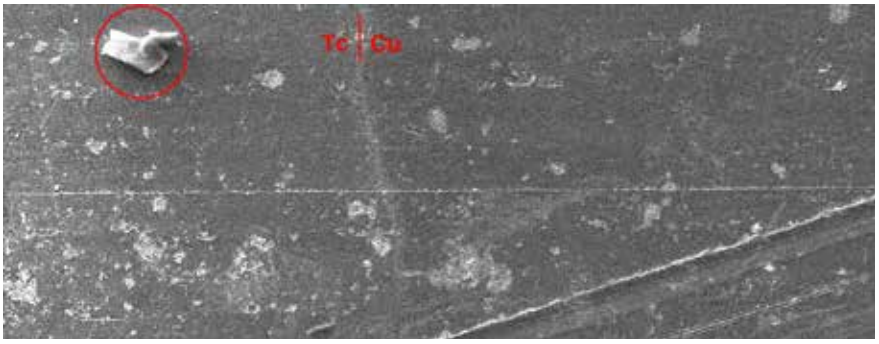


Abb. 9: Grenze einer Technetiumschicht (Nr. 28) im SEM bei zweihundertfacher Vergrößerung. Die Grenze der Technetiumschicht und ein aufliegendes Partikel sind markiert.

Stromstärken an den Rändern der Rheniumschichten entstanden ist (vgl. Abb. 2c), und teilweise auch den Elektrolyten verunreinigt hat. Es hat sich gezeigt, dass ein Elektrolyt, der mit solchen schwarzen Partikeln verunreinigt war, keine reinen metallischen Rheniumschichten mehr hervorbrachte. Zudem hafteten die schwarz verfärbten Rheniumschichten schlecht auf der Kathode. Möglicherweise handelt es sich dabei um amorphes Rhenium, denn das elektrische Feld der Kathode ist an den Rändern stärker und nicht homogen, was die Kristallisation beeinflusst. Es könnte sich dabei aber auch um das schwarze ReO_2 handeln. Die analoge Technetiumverbindung TcO_2 passt auch zu den schwarzen Rändern an einer Technetiumschicht (Abb. 7b). Die Beschichtung dieser Kathode dauerte 30 min mit einer bereits verwendeten Elektrolytlösung, während andere Elektrolysen derselben Dauer und Einstellungen, aber mit einem neuen Elektrolyten, silbrig glänzende Technetiumschichten hervorbrachten. Des Weiteren betrug laut der LSC-Analyse die CCE der ersten Abscheidung 387 % (Tabelle 2). Die Bildung von TcO_2 erklärt diesen Wert, da bei der Berechnung der CCE mögliche Nebenreaktionen wie diese nicht berücksichtigt wurden. Da das TcO_2 wahrscheinlich beim Abspülen der Kathode nach der Beschichtung abgewaschen wurde, konnte es auch nicht gravimetrisch erfasst werden. Die gravimetrische Analyse der Kathoden 22 und 24 aus Tabelle 2 bestätigt ebenfalls die Bildung von TcO_2, denn direkt vor der Beschichtung der Kathode 24 wurde der Lösung H_2O_2 hinzugefügt, welches TcO_2 zu TcO_4^- oxidiert:

$$2TcO_2 + 3H_2O_2 \rightleftharpoons 2TcO_4^- + 2H_2O + 2H^+$$

Infolgedessen konnte mehr TcO_4^- zu Technetiummetall reduziert werden. Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Masse abgeschiedenen Technetiums von verschiedenen Größen ist nur möglich, wenn man für jede Elektrolyse einen neuen Elektrolyten ansetzt oder während der Elektrolyse H_2O_2 in den Elektrolyten gibt, wenn er sich dunkel färbt, wobei bei letzterer Methode keine gleichbleibende Reinheit des Elektrolyten gewährleistet ist. Das ist ein Grund, warum in Tab. 2 keine lineare Abhängigkeit zu erkennen ist. Die Bildung von TcO_2 und seine Entfernung mit H_2O_2 wird auch in der Literatur erwähnt [5,7,8].

Manche Rhenium- und Technetiumschichten, vor allem nach kurzer Elektrolysedauer, sind auf mindestens einer Seite löchrig. Beobachtungen haben gezeigt, dass diese Löcher an jenen Stellen entstanden sind, wo Wasserstoff aus der sauren Lösung zum Gas reduziert wurde und sich Blasen bildeten. Der Effekt konnte deutlich vermindert werden, indem die Lösung mit einem Magnetrührer gerührt wurde, was die Bildung größerer Gasblasen verhinderte.

Einige Rheniumschichten, die bei 10 mA entstanden sind, schimmern farbig. Dieser Schimmer, vornehmlich blau, hat möglicherweise mit der Kristallisation der Rheniumschicht und Interferenzen bei der Reflexion des Lichts zu tun. Die Verwendung einer Kathode mit definierter Oberfläche und Untersuchungen der Kristallstruktur der Rheniumschicht sind nötig, um diese Hypothese zu überprüfen.

Die Diagramme in Abb. 3 zeigen eine hinreichend lineare Abhängigkeit der Masse des abgeschiedenen Rheniums von seiner Konzentration im Elektrolyten und der Dauer der Elektrolyse, wie zu erwarten war. Allerdings sind nur wenige Messwerte vorhanden, so dass es weiterer Messungen bedarf, um die hier vermutete Korrelation zu verifizieren. So geht z.B. der Trend in Abb. 3 links nicht durch den Nullpunkt. Dass die CCE wie in Abb. 3 rechts tendenziell abnimmt, je länger die Elektrolyse dauert, kann bedeuten, dass sich Rhenium schlechter auf sich selbst als auf der Kupferkathode abscheidet. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich nach langen Elektrolysen ein Teil der Rheniumschicht abwischen ließ. Die Beschichtung einer Kathode mit definierter Oberfläche und womöglich gleicher Kristallstruktur wie Rhenium könnte diesem Effekt entgegenwirken, da so das Rhenium möglicherweise besser kristallisiert.

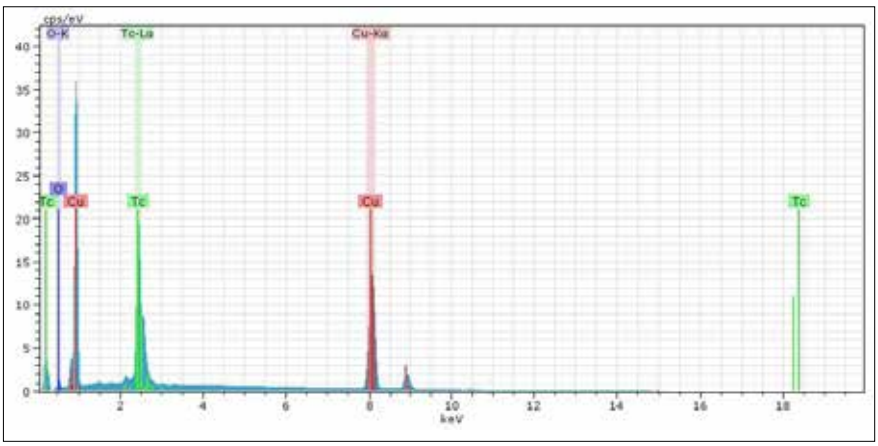


Abb. 10: EDX-Spektrum einer Technetium beschichteten Kupferkathode.

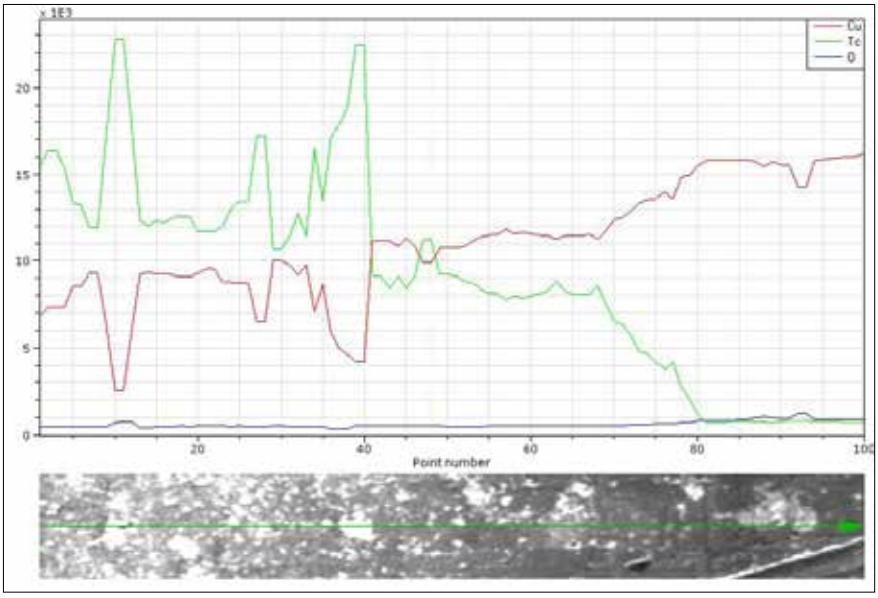


Abb. 11: EDX-Linienscan über die Grenze der Technetiumschicht (Nr. 28). Die x-Koordinaten entsprechen der Position auf dem Bildausschnitt.

Sowohl bei Rhenium als auch bei Technetium gab es bei der gravimetrischen Analyse und der Berechnung der CCE offensichtliche Fehler (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2). Bei einer Rheniumabscheidung mit den Einstellungen t = 11 min, I = 1 mA und $c(ReO_4^-)$ = 19 mM wurde eine Massendifferenz der Kathode von 0,5 mg gewogen. Das entspricht einer CCE von 275 %. Zwei weitere Fehler betreffen die Kathode 1 und 2 aus Tabelle 2: Bei beiden wurde nach der Elektrolyse ein Massenverlust der Kathode gewogen. Es gibt in der ganzen Messreihe von Technetium so viele Messwerte, die in beide Richtungen stark von den Erwartungswerten abweichen, dass wir keine schlüssige Erklärung dafür haben. Zur weiteren Klärung dieser Abweichungen wären zusätzliche Versuche notwendig, in denen die diskutierten Parameter weiter untersucht werden sollten. Ungeachtet

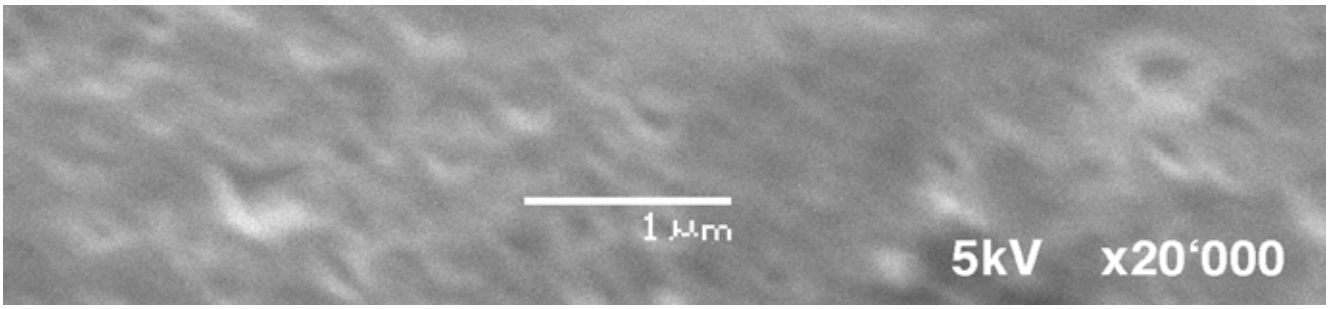


Abb. 12: Oberfläche einer Kupferkathode bei zwanzigtausendfacher Vergrösserung im SEM.

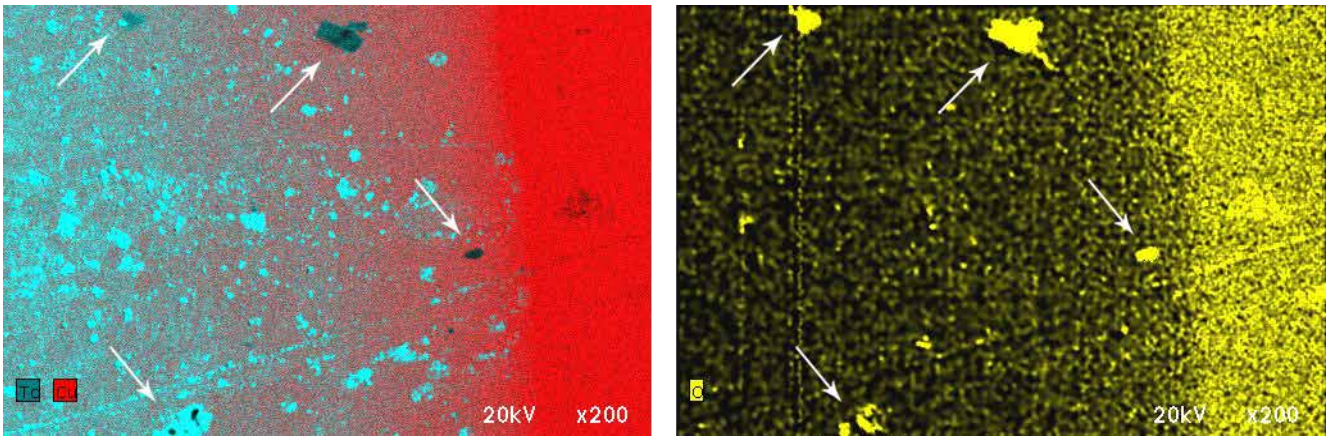


Abb. 13: EDX-Mapping an der Grenze einer Technetiumschicht. Kupfer in rot, Technetium in blau und Sauerstoff in gelb. Die Farbintensität gibt die Menge des Elementes an der jeweiligen Stelle wieder. Beide Bilder zeigen denselben Ausschnitt. Gekennzeichnet sind auf der Oberfläche liegende TcO_2-Partikel.

dessen erfüllen die Technetiumschichten optisch und was die Reinheit betrifft die Erwartungen. Aufgrund der Fehler wurden für die Technetiumschichten auch nicht die ungefähren Dicken berechnet.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie

Es wurden nur sehr kleine Flächen exemplarisch für die ganze Schicht mit dem SEM untersucht. Um die Aussagekraft der Ergebnisse zu verbessern, ist es angebracht, eine Reihe von Messungen an verschiedenen Stellen einer Beschichtung durchzuführen.

Die Unebenheit der Oberflächen, die im SEM sichtbar ist, widerspiegelt die unebene Oberfläche des Kupferblechs, das als Kathode verwendet wurde. Dies sehen wir einerseits in Abb. 9, wo sich eine Spur – wahrscheinlich der mechanischen Bearbeitung des Kupfers – diagonal über das Bild in die Technetiumschicht hineinzieht; anderseits sehen wir in Abb. 12 auf der blanken Kupferoberfläche schon Unebenheiten von ähnlicher Größenordnung wie auf den Rhenium- und Technetiumschichten. Solche Unebenheiten beeinflussen auch das elektrische Feld der Kathode und damit die Kristallisation eines Metalls auf der Oberfläche; die Unebenheiten werden verstärkt, da sich das Metall ungleichmäßig abscheidet.

Die EDX-Spektren haben gezeigt, dass ziemlich reine Rhenium- und Technetiumschichten entstanden sind. Nur wenig Kalium hat sich neben Rhenium aus der $KReO_4$ Lösung abgeschieden, denn die Kaliumpeaks im EDX-Spektrum (Abb. 6) sind viel kleiner als die Rheniumpeaks. Es ist zu erwarten, dass die Verwendung eines anderen Kations die Reinheit noch steigert; so finden sich auch keine Spuren anderer Metalle in der Technetiumschicht (vgl. Abb. 10).

Das Vorhandensein von Kupfer in den EDX-Messungen wird dadurch erklärt, dass die Rhenium- und Technetiumschichten dünn sind und der Elektronenstrahl mit seiner Eindringtiefe von 1–2 µm das darunterliegende Kupfer erfasst. Die Sauerstoffpeaks, die bei beiden Metallschichten gemessen werden, stammen größtenteils aus der Oxidschicht, die sich bei der Reinigung des Kupfers mit Salzsäure oder beim Kontakt mit der Luft bildet. Größere Mengen Rhenium- oder Technetiumdioxid würden die Metallschicht schwarz färben. Auf der Technetiumschicht hat sich dennoch auch TcO_2 gebildet, wie ein EDX-Mapping in Abb. 13 zeigt: An den gekennzeichneten Stellen wird eine größere Menge Sauerstoff und Technetium, aber kein Kupfer gemessen. Das heißt, der Elektronenstrahl dringt nicht bis zum Kupfer unter der Technetiumschicht durch. Auf der Oberfläche liegende TcO_2-Partikel erklären dieses Phänomen.

5 Schlussfolgerung

Reine, metallische Rhenium- und Technetiumschichten wurden unter reproduzierbaren Bedingungen elektrolytisch auf Kupferkathoden abgeschieden. Verschiedene Schichtdicken konnten hergestellt werden, wobei die Qualität der Schicht schwer vorherzusagen war. Als Qualitätsmerkmale einer Beschichtung wurden metallischer Glanz, Reinheit und Schichtdicke angesehen. Ab einer gewissen Schichtdicke war die Haftung der Beschichtung auf der Kathode schlecht. Bei geeigneten Einstellungen war die Menge unerwünschter Nebenprodukte (ReO_2/ TcO_2 oder amorphes Metall) klein. Geeignete Einstellungen waren:

Rhenium: I = 100 mA, t = 10 min oder 30 min, A ≈ 2 cm^2 in wässriger Lösung mit 19 mM $KReO_4$ und 0,1M H_2SO_4.

Technetium: I = 10 mA, t = 10 min, A ≈ 2cm^2 in wässriger Lösung mit 10 mM NH_4TcO_4 und 0,1M H_2SO_4, unter Zugabe kleiner Mengen H_2O_2 bei dunkler Verfärbung der Lösung.

Das Verfahren ist noch in verschiedenen Aspekten zu optimieren. Um größere Mengen der genannten Metalle im technischen Maßstab herstellen zu können, muss eine bessere Kristallisation auf der Kathode gewährleistet sein. Hierzu empfiehlt sich, für weitere Versuche Kathoden mit definierter Oberfläche und gleicher Kristallstruktur wie Technetium bzw. Rhenium zu verwenden. Um das Metall in reiner Form zu gewinnen, muss schließlich noch eine Methode entwickelt werden, um es von der Kathode zu trennen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zuerst danke ich meinem Betreuer Dominik Sutter für die Zusammenarbeit an diesem Projekt und seine Offenheit meinen Vorschlägen gegenüber. Mein besonderer Dank geht an Professor Roger Alberto von der Universität Zürich, der dieses Projekt überhaupt erst ermöglicht hat, indem er mich in seinem Labor arbeiten ließ. Auch Dr. Henrik Braband möchte ich danken, denn er hat mit mir im Labor gearbeitet und mich dort in

die Arbeitsweise eingewiesen, und Ferdinand Wild, der das SEM bedient und einige Tipps zur Elektrochemie mit mir geteilt hat. Dann wäre da noch mein Vater Rocco, durch den ich Prof. Alberto kennengelernt habe, und der sich als Korrekturleser bewährt hat. Meiner Mutter Cornelia danke ich dafür, dass sie mir alle möglichen Fragen beantwortet, mich beim Layout beraten und den Aufwand des korrekten doppelseitigen Drucks auf sich genommen hat. Zu guter Letzt möchte ich Fritz Wenzinger für die wertvollen Ratschläge danken, die mir geholfen haben, weiter an der Arbeit zu feilen und sie schließlich zu dieser Endfassung zu bringen.

Quellenverzeichnis

[1] Zhang, W. und Cheng, C. Y.: hydrometallurgy 89 (3–4), 137–159 (2007).
[2] Fink, c. G. und Deren, P.: Trans. Electrochem. Soc. 66, 471–474 (1934).
[3] Netherton, L. E. und Holt, M. L.: J. Electrochem. Soc. 98, 106–109 (1951).
[4] Netherton, L. E. und Holt, M. L.: J. Electrochem. Soc. 99, 44–47 (1952).
[5] Eakins, J. D. und Humphries, D. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 737 (1963).
[6] Box, W. D.: Nucl. Appl. 1, 155–157 (1965).
[7] Voltz, R. E. und Holt, M. L.: J. Electrochem. Soc. 114, 128–131 (1967).
[8] Spitsyn, V. I. et al.: J. Radioanal. Chem. 30, 561–566 (1976).
[9] Mausolf, E. et al.: J. Electrochem. Soc. 158, E32–E35 (2011).
[10] http://en.wikipedia.org/wiki/Technetium, 15.5.2011 bis 13.6.2011.
[11] http://de.wikipedia.org/wiki/Technetium, 15.5.2011 bis 13.6.2011.
[12] Schwochau, K.: Technetium; Chemistry and Radiopharmaceutical Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH (2000).

GLOSSAR

CCE Cathode current efficiency

Die CCE gibt den Anteil der Elektronen an, die durch die Kathode fließen und tatsächlich zur gewünschten Reaktion beitragen, im vorliegenden Fall die Reduktion von Technetium oder Rhenium. Die Berechnung der CCE für die Reduktion vonTcO_4^- - erfolgt nach:

$1\ C = 6{,}24\ 10^{18}\ e^-$

Da für die Reduktion von Technetium sieben Elektronen gebraucht werden,

$TcO_4^- + 8H^+ + 7e^- \longrightarrow Tc + 4H_2O$

und $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$ folgt: 1C entspricht $1{,}48 \cdot 10^{-6}$ mol Technetium.

Anstelle der Stoffmenge Technetium wird nach der Formel $m = n \cdot M$ die Masse eingesetzt ($MT_c = 99g/mol$): 1C entspricht $1{,}47 \cdot 10^{-4}$ g Technetium.

Es scheiden sich also $1{,}47 \cdot 10^{-4}$ g Technetium pro Coulomb ab. Nun kann die CCE in Prozent durch Einsetzen der Einstellungsgrößen der Elektrolyse in folgende Formel berechnet werden:

$$CCE = \frac{\Delta m\ 100}{I\ t\ 1{,}47\ 10^{-4}\ \frac{g}{C}}$$

wobei Δm die bestimmte Masse des abgeschiedenen Metalls ist.

EDX: Energy-dispersive X-ray spectroscopy

Bei der Bestrahlung durch einen Elektronenstrahl im SEM emittiert jedes Element ein einzigartiges Spektrum an Röntgenstrahlen. Diese entstehen durch Sprünge von Elektronen in niedrigere Orbitale, aus denen Sekundärelektronen mit charakteristischen Energien emittiert worden sind. Durch die Messung der Röntgenstrahlung im SEM kann bestimmt werden, aus welchen Elementen die Oberfläche zusammengesetzt ist.

Elektrolyse

Durch Anlegen einer elektrischen Spannung wird eine Redox-Reaktion erzwungen, die nicht freiwillig abläuft. Zwei Elektroden, die an einer Spannungsquelle angeschlossen sind, werden in eine Lösung mit frei beweglichen Ionen getaucht. Am Pluspol (Anode) findet dann die Oxidation statt und am Minuspol (Kathode) die Reduktion.

Galvanisieren

Elektrolytische Beschichtung eines Gegenstandes mit einem Metall.

Gravimetrie

Ein quantitatives Analyseverfahren, bei dem die Stoffmenge durch Wägen des Stoffs bestimmt wird. Im speziellen Fall der Elektrogravimetrie wird eine Kathode vor und nach der elektrolytischen Beschichtung gewogen; die Massendifferenz entspricht dann der Masse der elektrolytisch hergestellten Schicht.

LSC Liquid scintillation counting:

Methode zur Messung eines Radionuklids in einer Lösung. Die radioaktive Strahlung (ausgelöst z.B. durch Alpha- oder Betateilchen) wird indirekt durch die Fluoreszenz der Moleküle des Lösungsmittels gemessen, die durch die radioaktiven Teilchen angeregt werden. Die Anzahl und Intensität der Lichtblitze ist proportional zur Stoffmenge des radioaktiven Strahlers, wodurch seine Konzentration in der Lösung berechnet werden kann.

Transmutation

Die von außen induzierte (z.B. mit einem Neutronenstrahl) Umwandlung von Atomkernen in andere Elemente.