

Абсорбция водорода металлическими электродами (на примере системы Pd-H)

Е. К. Малинкина, Э. Е. Левин

Оглавление

1. Введение	3
1.1. О системе Pd-H	3
1.2. Электроосаждение палладия.	5
1.3. Вопросы, обсуждаемые на коллоквиуме.....	6
2. Экспериментальная часть	8
2.1. Реактивы, растворы, газы	8
2.2. Приборы, программы	8
2.2.1. Электрохимические эксперименты	8
2.2.2. Характеристика строения осадков.....	8
2.3. Трёхэлектродная электрохимическая ячейка	9
2.4. Электролитическое осаждение Pd на Au фольгу.....	11
2.5. Регистрация вольтамперограмм Pd/Au электродов.....	13
2.6. Регистрация кривых заряжения Pd/Au электродов	14
2.7. Получение дифрактограммы на Pd/Au образце.....	15
3. Обработка полученных данных	16
3.1. Оценка выхода по току при осаждении палладия.....	16
3.2. Определение истинной поверхности электроосаждённого палладия.....	16
3.3. Построение и анализ изотерм абсорбции водорода палладием.....	17
3.4. Анализ полученных рентгенограмм	17
3.5. Оценка степени срастания для Pd/Au образцов.....	20
4. Содержание отчёта	21
4.1. Графическое представление исходных данных.....	21
4.2. Сравнительный анализ данных рентгенографии и электрохимических методов.....	21
Приложения	22
П1. Электрохимические методы	22
П1.А. Хроноамперометрический мониторинг осаждения палладия.....	22
П1.Б. Определение истинной поверхности методом циклической вольтамперометрии	24

П1.В. Электрохимические методы, используемые для исследования абсорбции водорода	26
П2. Метод рентгеновской дифрактометрии.....	27
П3. Микроскопия.....	35
Литература	37

1. Введение

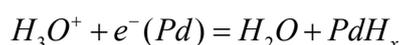
Электрохимическое поведение палладия в водных растворах определяется, наряду со свойствами границы раздела, также способностью к обратимой сорбции (интеркаляции) водорода в объём металла. Поэтому настоящая задача практикума включает исследование как адсорбционных, так и интеркаляционных равновесий и процессов.

Целью настоящей работы является получение дисперсного *Pd* и самосогласованная характеристика его строения, адсорбционных и абсорбционных свойств.

1.1. О системе Pd-H

Среди металлов, способных абсорбировать водород, палладий выделяется способностью обратимо абсорбировать значительное количество водорода в относительно мягких условиях. По этой причине система *Pd-H* является очень удобной и традиционно используемой модельной системой для исследования процессов электрохимического гидрирования металлов. Подробная информация о структурных и термодинамических свойствах этой системы, а также о транспорте водорода в палладии, доступна в книгах [1-3].

Металлический палладий абсорбирует водород как из газовой фазы, так и из растворов при электрохимической поляризации с образованием нестехиометрических гидридов палладия (*PdH_x*). В последнем случае в кислой среде протекает электрохимический процесс:



При этом эффективное давление водорода P_{H_2} определяется потенциалом электрода E :

$$E = E_0 - 0.05911 \lg \left(\frac{\sqrt{P_{H_2}}}{a_{H^+}} \right) \quad (1)$$

где a_{H^+} - активность ионов гидроксония, E_0 - стандартный потенциал системы H^+/H_2 , а численный коэффициент отвечает температуре 25 °С. Равновесие всегда нарушается при $P_{H_2} > 1$ атм из-за протекания катодного выделения водорода*.

Различают две формы *PdH_x*:

- **α-фаза**: низкое содержание водорода в гидриде, исключаяющее взаимодействие между атомами H в кристаллической решетке (величина атомного отношения водорода и палладия ($x=H/Pd$) не превышает 0.008 ± 0.002 при $T=20$ °С);

* При более высоких pH - аналогичное равновесие с водой

- **β -фаза:** высокое содержание водорода, атомы H взаимодействуют между собой в кристаллической решетке (H/Pd не менее 0.607 ± 0.002 при $T=20$ °C).

При промежуточных значениях содержания водорода α - и β -фазы сосуществуют. Равновесное давление фазового перехода, ~ 0.01 атм, отвечает потенциалу перехода между α - и β - фазами ~ 0.06 В в шкале обратимого водородного электрода (ОВЭ) в том же растворе (это следует из уравнения Нернста (1), величины приведены для комнатной температуры).

Гидрид палладия при $x < 1$ обладает структурой изотропно расширенной г.ц.к. решётки металлической матрицы, в которой атомы водорода занимают часть октаэдрических пустот. Значения постоянных решётки чистого Pd , α - и β -фаз составляют соответственно:

$$a_{Pd} = 3.890 \text{ \AA}; a_{\alpha}(x) = 3.890 - 3.894 \text{ \AA}; a_{\beta}(x) \geq 4.025 \text{ \AA}.$$

Для описания зависимости состава α -фазы гидрида палладия в некотором интервале давлений применима изотерма Сивертса (2):

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_s \cdot x \tag{2}$$

где K_s – константа Сивертса (константа равновесия процесса $Pd + x \cdot \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons PdH_x$).

Сорбционные свойства палладия зависят от дефектности его кристаллической решётки: например, деформированный и дисперсный палладий, характеризующиеся сильными искажениями решётки, в ряде случаев обладают большей сорбционной емкостью, чем массивный палладий с низкой концентрацией дефектов. Даже при сравнительно низкой концентрации дефектов количество сорбированного в α -фазе при одном и том же давлении водорода может оказаться в несколько раз большим, чем для относительно бездефектного образца.

Для анализа свойств α -фазы гидрида дефектных материалов из палладия можно использовать подход, предложенный в работе [4]. Атомы растворённого водорода в палладии предполагаются существующими в двух формах: слабо связанного водорода (локализован в полостях бездефектной кристаллической решётки палладия) и сильно связанного водорода (x_i , атомов на атом Pd , локализован на дефектах кристаллической структуры – в “ловушках” (traps)). Количество последнего ограничено концентрацией решёточных дефектов палладия. Растворённые в палладии атомы водорода находятся в равновесии с газообразным водородом, константы равновесия:

$$K_s = \frac{x - x_i}{\sqrt{P_{H_2}}} \tag{3}$$

$$K = \frac{x_t}{((x - x_t) \cdot (x_t^0 - x_t))} \quad (4)$$

где K_s – константа Сивертса для бездефектных участков, K – константа равновесия между водородом в дефектных и бездефектных позициях, x_t^0 – концентрация дефектных позиций в деформированной решётке. Общее количество растворённого в палладии водорода:

$$x = H/Pd = x_t^0 \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{\frac{K_s}{K} - \sqrt{P_{H_2}}} - \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{K_s} \quad (5)$$

Для очень разбавленных гидридных фаз дефектных материалов реализуется линейная зависимость x от $\sqrt{P_{H_2}}$:

$$x = H/Pd = x_t^0 - \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{K_s} \quad (6)$$

Величины K_s , определённые для электролитических осадков палладия, составляют, как правило, от 2 до 6 атм^{0.5}.

1.2. Электроосаждение палладия.

Одним из способов получения дисперсного дефектного палладия является электролитическое осаждение (подробно о закономерностях процессов электрокристаллизации можно прочитать в книге [5]). Преимуществами электроосаждения перед химическим осаждением являются: а) возможность управления микроструктурой осадка (следовательно, и его сорбционными свойствами) путём варьирования потенциала осаждения; б) возможность контроля количества осаждённого вещества (по величине пропущенного заряда); в) возможность осаждения металла с заметной скоростью при комнатной температуре и нормальном давлении. Ограничения этого метода связаны с необходимостью использования проводящих подложек, изготовления контактов к ним и обеспечения химической совместимости подложек и контактов с раствором, из которого происходит осаждение.

На сегодняшний день известны десятки электролитов для осаждения палладия [6], наиболее подробно изучено осаждение Pd из кислых растворов хлоридных комплексов Pd (II) ($E_{PdCl_4^{2-}/Pd,4Cl^-}^0 = 0.623$ В в шкале стандартного водородного электрода, с.в.э.). Широкий интервал потенциалов, в котором возможно осаждение Pd из таких растворов, можно условно разделить на три области: 1) осаждение в области высоких перенапряжений (E_{oc} отрицательнее потенциала α - β перехода) приводит к формированию β -фазы гидроксида и сопровождается образованием молекулярного водорода ($H_3O^+ + e^- = H_2O + H_2$), который

при потенциалах положительнее равновесного потенциала водородного электрода в том же растворе переходит в жидкую фазу, а при более отрицательных потенциалах выделяется в форме газа; везде в дальнейшем электролитические осадки, полученные в таких условиях, обозначены ЭОPd I; 2) осаждение в области средних перенапряжений (E_{oc} положительнее потенциала α - β перехода) приводит к образованию α -фазы гидрида или (при более высоких E_{oc} в этом интервале) металлического палладия (ЭОPd II); 3) в области низких перенапряжений (0.1-0.2 В) образуется практически гладкий палладий, не содержащий водорода (ЭОPd III). В первом и во втором случаях процесс электроосаждения лимитируется диффузией ионов $[PdCl_4]^{2-}$ к поверхности электрода, а в третьем - кинетикой их восстановления. ЭОPd I характеризуется наиболее дефектной структурой, причём при некоторых потенциалах осаждения достигается аномально высокая сорбционная ёмкость ($H/Pd > 1$ при комнатной температуре).

Наряду с потенциалом осаждения на строение электроосаждённого палладия может влиять присутствие в растворе крупных адсорбирующихся органических молекул.

Важной характеристикой дисперсного электроосаждённого металла (в том числе палладия) является площадь истинной поверхности [7]. Эта величина для некоторых серий осадков коррелирует с дефектностью кристаллической решётки, но в общем случае корреляция отсутствует или выражена очень слабо. Неоднозначная взаимосвязь дисперсности и дефектности определяется неравновесностью структуры малых металлических частиц, входящих в состав осадка, а также их взаимным срастанием.

1.3. Вопросы, обсуждаемые на коллоквиуме

Перед началом работы нужно прочесть параграф §7.5 в учебнике [8] и параграфы §1.1 и §3.4 в практикуме [9].

1. Какие процессы протекают на анодном и катодном ходе вольтамперограмм платиновых металлов в растворе 0.5M H_2SO_4 в интервале потенциалов 0.05-1.2 В?
2. Какие искажения вольтамперограммы возникнут при её регистрации в аэрированном растворе?
3. Какова зависимость хода вольтамперограмм электродов из металлов группы платины от скорости развёртки потенциала?
4. Какой грани монокристалла Pt отвечает монослой адатомов меди, если на его образование затрачивается заряд $4.2 \cdot 10^{-4}$ Кл/см²?

5. При каких размерах кристаллитов палладия затраты заряда на десорбцию водорода с поверхности и из α -фазы $PdH_{0.001}$ окажутся одинаковыми?

2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы, растворы, газы

Осаждение палладиевых покрытий проводят из раствора 0.1 мас. % $PdCl_2$ (марка "ч.") + 1М HCl (Merck) ($pH \sim 0.3$). Электролитами в электрохимических измерениях служат растворы: 0.5М H_2SO_4 (Merck) ($pH \sim 0.5$) и 0.01М раствор перекристаллизованного из бидистиллата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Реахим) в 0.5М H_2SO_4 . Все растворы нужно готовить на воде, дополнительно очищенной на установке Milli-Q (Millipore) (18 МΩ).

Для деаэрирования электролитов при электрохимических исследованиях используют Ag высокой чистоты без дополнительной очистки. Водород, используемый для реализации обратимого водородного электрода, получают из электролизера ГВЧ-6 (НПП "Химэлектроника").

Все эксперименты проводятся при комнатной температуре.

2.2. Приборы, программы

2.2.1. Электрохимические эксперименты

Электролитическое осаждение палладия, а также все электрохимические исследования в данной работе проводят на потенциостате/гальваностате Autolab с использованием стандартного программного обеспечения GPES и программ KULON и ZARJAD, разработанных на кафедре электрохимии д.х.н. С.Ю. Васильевым. Соответствующие ярлыки программ на подключенном к Autolab компьютере:



Для обработки полученных данных обычно применяют программу Origin 7.0.

Для измерения массы подложек и осадков используют аналитические электронные весы Ohaus Adventurer.

2.2.2. Характеристика строения осадков

Рентгенодифракционный анализ образцов проводят на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/max-RC, оснащенный 12кВт источником излучения с вращающимся анодом (графитовый кристалл-анализатор, CuK_{α} -излучение). Для съёмки дифрактограмм используют схему фокусировки по Брэггу-Брентано. Образец закрепляют в алюминиевой

рамке при помощи пластилина. Для обеспечения большей точности определяемых параметров съемки ведут в интервале углов $2\theta=35-135^\circ$ в режиме шагового сканирования с шагом 0.02° .

Полученные рентгенограммы обрабатывают при помощи специализированной программы MarqX [10]. Программа позволяет аппроксимировать дифракционные пики линейной комбинацией функций Лоренца и Гаусса, а затем определить зависимость β^* от d^* , необходимую для построения Уильямсона-Холла.

Дополнительную обработку полученных данных проводят в программе Origin 7.0.

2.3. Трёхэлектродная электрохимическая ячейка

Принципиальная схема и фотография открытой трёхэлектродной ячейки с неразделёнными пространствами для получения палладиевых покрытий представлена на Рис. 1.

Геометрическая поверхность подложки для осаждения (золотая фольга; 1, Рис. 1) составляет около 0.5 см^2 . Подложку подвешивают на впаянную в стеклянную трубку платиновую проволоку. К другому (не контактирующему с раствором) концу *Pt* припаяна медная проволока, соединяемая с потенциостатом зажимами типа “крокодил” (7, Рис. 1). Стеклянную трубку фиксируют над раствором на штативе.

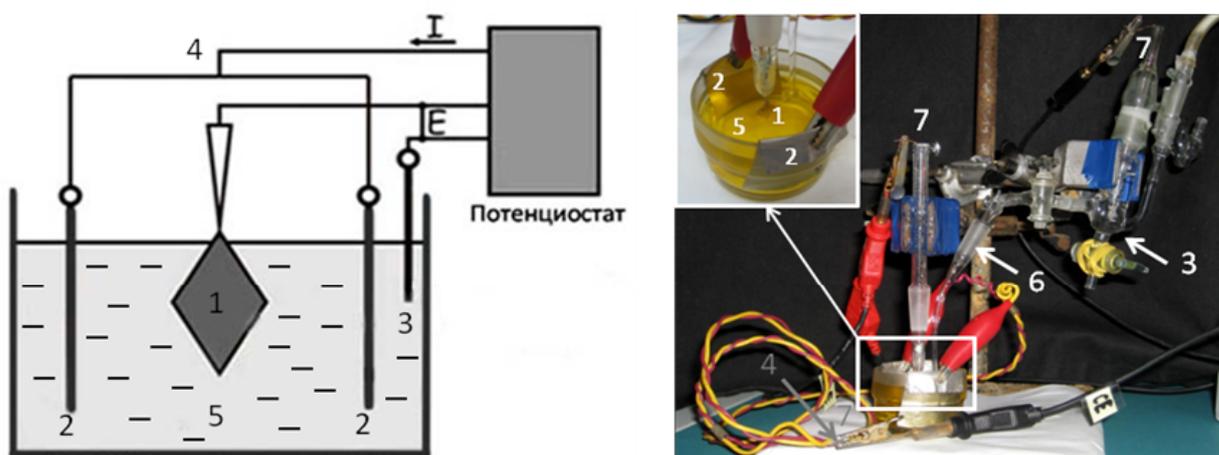


Рисунок 1. Схематическое изображение (слева) и фотография (справа) открытой трёхэлектродной ячейки для приготовления образцов: 1 - рабочий электрод, 2 - вспомогательный электрод, 3 - электрод сравнения, 4 - соединение двух вспомогательных электродов, 5 - раствор осаждения, 6 - соединительный мостик, 7 - соединение с потенциостатом.

Площадь вспомогательных электродов (пластины из платиновой фольги; 2, Рис. 1) составляет $\sim 8-9 \text{ см}^2$, то есть значительно превышает площадь образцов, что обеспечивает равномерность распределения линий тока. Пластины вспомогательного электро-

да крепятся на краях стеклянной ёмкости для осаждения, параллельно плоскости рабочего электрода, на одинаковых расстояниях от него (см. врезку на Рис. 1). Перед подсоединением противоэлектродов к потенциостату они соединяются между собой при помощи проводов в месте спая проводов (4, Рис. 1).

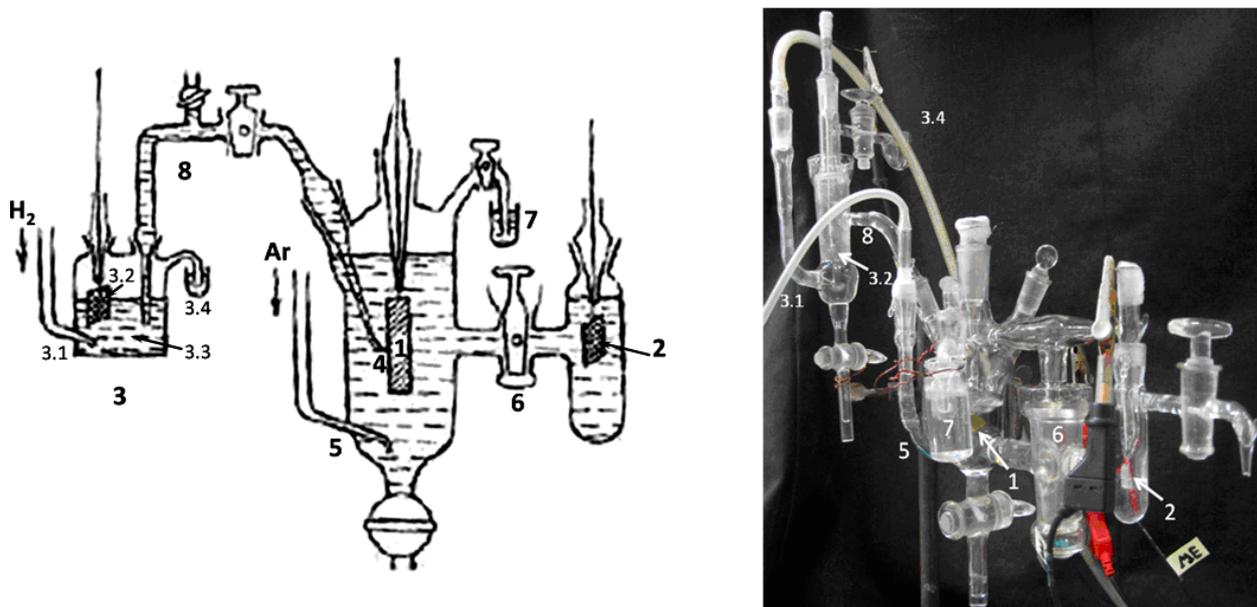


Рисунок 2. Схематическое изображение (слева) и фотография (справа) трёхэлектродной ячейки с разделёнными пространствами: 1 - рабочий электрод, 2 - вспомогательный электрод, 3 - водородный электрод сравнения (3.1 - подводимый газообразный водород, 3.2 - платинированная платиновая сетка, 3.3 - раствор кислоты, 3.4 - водяной затвор, препятствующий попаданию кислорода воздуха), 4 - капилляр Луггина, 5 - ввод инертного газа, 6 - разделительный кран, 7 - водяной затвор, 8 - соединительный мостик.

В качестве электрода сравнения используется водородный электрод (3, Рис. 1 детально его устройство показано на Рис. 2). Этот электрод соединяют с центральным сосудом ячейки при помощи электролитического моста (8, на Рис. 1, справа).

Электрохимическое исследование полученных образцов проводится в трёхэлектродной электрохимической ячейке с разделёнными пространствами, представленной на Рис. 2. Центральная часть ячейки - сосуд, в который помещается рабочий электрод (электроосаждённый *Pd* на *Au* фольге; 1, Рис. 2). Сосуд вспомогательного электрода (платиновая фольга; 2, Рис. 2) отделён краном (6, Рис. 2) от сосуда рабочего электрода. В качестве электрода сравнения используется водородный электрод (3, Рис. 2), соединяющийся с сосудом рабочего электрода при помощи электролитического мостика (8, Рис. 2), один из концов которого (тот, который подводится к рабочему электроду) представляет собой капилляр Луггина (4, Рис. 2). Для пропускания инертного газа ячейка снабжается специальным вводом (5, Рис. 2).

Перед экспериментом все составляющие части электрохимической ячейки должны быть тщательно вымыты с целью удаления с поверхностей, контактирующих с изучаемым раствором, следов органических и неорганических примесей. Некоторые детали этой операции более подробно изложены в книге [9, со стр. 27]. Невыполнение этого требования неизбежно влечет за собой искажение экспериментальных данных, поскольку примеси электроактивных и поверхностно-активных веществ могут существенным и неконтролируемым образом влиять на строение межфазной границы.

2.4. Электролитическое осаждение Pd на Au фольгу

1. Тщательно вымыть (сначала в серной кислоте, затем ополоснуть 10 объёмами воды и 5 объёмами дистиллированной воды) все составляющие ячейки, 1 стеклянный стакан (объём – 50 мл) и бюкс. Затем всё это высушить в сушильном шкафу при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (как правило, 20 - 30 мин достаточно).

2. Заполнить сосуд водородного электрода с помощью пипетатора раствором 1 М HCl и подключить его к генератору водорода. Включить ток из генератора водорода или электролизёра. Пропускать водород через сосуд водородного электрода в течение 40-50 минут для достижения равновесия.

3. Взвесить сухой бюкс и записать полученное значение массы.

4. ПОД ВЫГЯЖКОЙ приготовить царскую водку в высушенном стакане и разогреть её до кипения. С помощью платинового крючка поместить туда подложку для осаждения и подвергнуть её травлению в течение 1 с для очистки поверхности металла. Затем подложку тщательно промыть дистиллированной водой, поместить в бюкс и высушить в сушильном шкафу при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. Поместить подложку в сухой бюкс и взвесить (независимые взвешивания проводить три раза для оценки погрешности измерения массы). Вычислить массу подложки, вычтя из полученного значения массу бюкса. Записать полученное значение.

6. Полностью собрать ячейку (см. Рис. 7) и заполнить основной её сосуд раствором 1 мас. % $PdCl_2$ + 1М HCl. Важно: платиновый крючок, на котором крепится электрод, должен оставаться над раствором, сухим; капилляр Луггина должен быть подведён как можно ближе к поверхности электрода:



7. Подсоединить ячейку к прибору Autolab (рабочий электрод подключается к проводу WE (working electrode) прибора, вспомогательный – к проводу CE (counter electrode), электрод сравнения – к проводу RE (reference electrode)) зажимами типа “крокодил”.
8. Включить прибор Autolab.
9. Включить компьютер, использующийся для управления прибором Autolab.
10. Запустить программу KULON и выполнить следующую последовательность действий:

1. Открыть окошко редактирования установок эксперимента

2. Прописать путь сохранения файла

3. Ввести величину потенциала осаждения

4. Ввести граничные условия (осаждение завершили по достижению заряда в 2 Кл)

5. Нажать ОК

6. Запустить эксперимент

Осадить палладий при $E_{oc} = 250$ мВ (в шкале обратимого водородного электрода в 1 М НСl).

11. По окончании эксперимента вынуть образец из ячейки, ополоснуть дистиллированной водой, высушить на воздухе и взвесить. По разности масс электрода до и после осаждения определить массу осадка (m_{Pd}).

2.5. Регистрация вольтамперограмм Pd/Au электродов

1. Тщательно вымыть все составляющие ячейки (см. п.1 раздела 2.4), изображённой на Рис. 2, а затем высушить в сушильном шкафу при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Собрать и заполнить ячейку раствором $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (при исследовании адсорбции атомов кислорода) или раствором $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M CuSO}_4$ (при исследовании адсорбции атомов меди). Сосуд водородного электрода сравнения в обоих случаях заполняется раствором $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$.

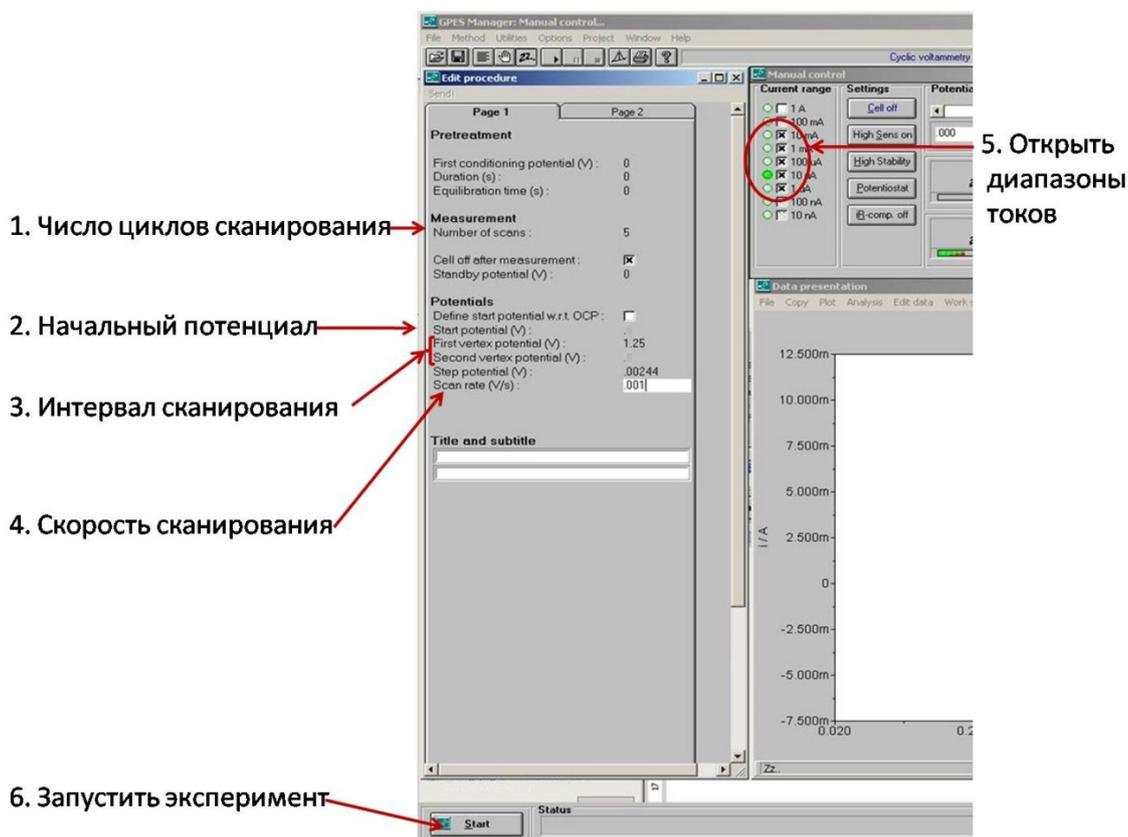
3. Подключить ячейку к генератору водорода (вход 3.1 на Рис. 2) и баллону с аргоном (вход 5 на Рис. 2), регулируя скорость продувки при помощи кранов редуктора, установленного на баллоне.

4. Включить ток газов и оставить ячейку в таком состоянии на 2 часа.

5. По истечении указанного времени проделать последовательно действия, описанные в п. 7-9 раздела 0.

6. Запустить программу GPES.

7. В программе GPES выбрать Method→Cyclic voltammetry→Linear; сделать следующие установки: число циклов сканирования – 5; начальный потенциал (потенциал разомкнутой цепи), интервал сканирования – 0.3-1.2 В; скорость сканирования – 1мВ/с; открыть диапазоны токов, запустить эксперимент.



8. По окончании измерений сохранить полученные данные: File→Save scan as→scan 5→прописать путь сохранения.

9. Вынуть образец из ячейки, ополоснуть дистиллированной водой и высушить на воздухе.

2.6. Регистрация кривых заряжения Pd/Au электродов

1. Тщательно вымыть все составляющие ячейки, изображенной на Рис. 2 (см. п.1 раздела 0.), а затем высушить в сушильном шкафу при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

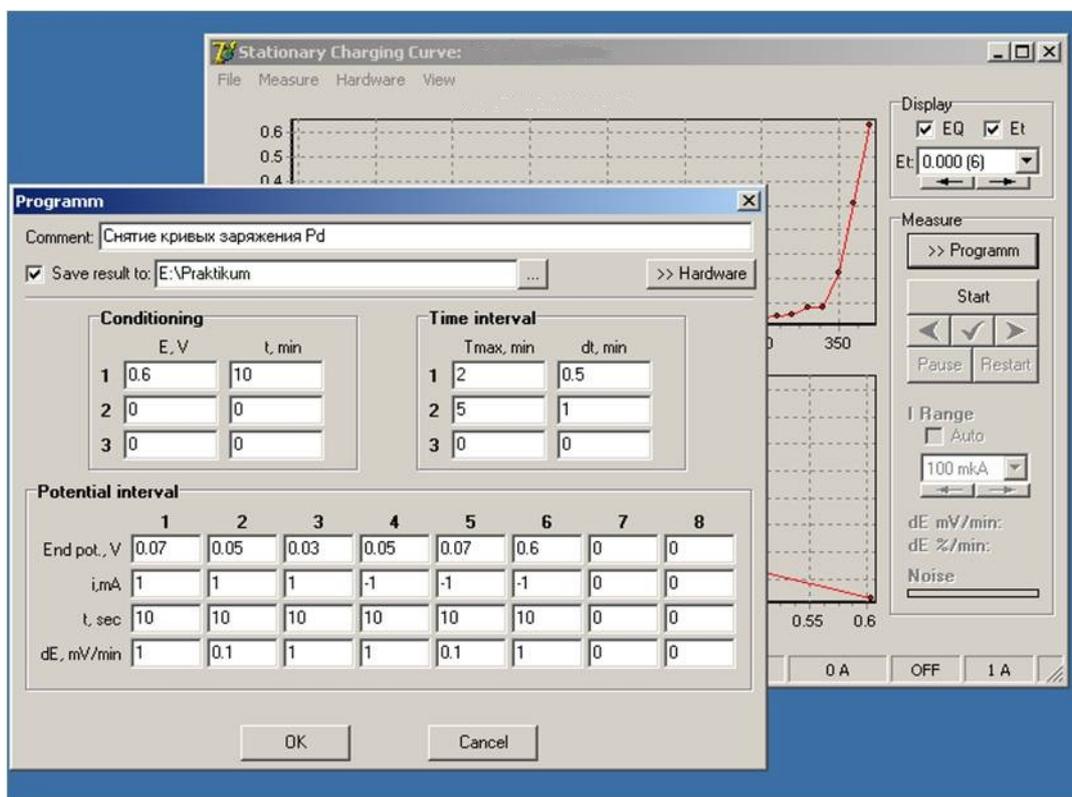
2. Собрать и заполнить всю ячейку (включая сосуд водородного электрода) раствором $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

3. Прodelать последовательно действия, описанные в п. 3-5 раздела 2.5.

4. Запустить программу ZARJAD (интерфейс программы аналогичен интерфейсу KULON)

5. Открыть меню редактирования условий эксперимента (кнопка >>Programm)

6. Установить условия эксперимента точно так, как показано на рисунке:



Внесённые установки программы отражают следующие условия эксперимента: равновесные кривые заряжения регистрируются от 0.6 до 0.03 В и в обратном направлении; для получения точки на кривой через электрод пропускается ток $I=1 \text{ mA}$ в течение $t=10 \text{ c}$, после чего цепь разрывается и остаётся разомкнутой до установления равновесного потенциала (по его достижении, прибор автоматически переключается к измерению следующей точки); критерий стационарности в областях α - и β -фаз – 1 мВ/мин, на плато – 0.1 мВ/мин.

7. Вынуть образец из ячейки, ополоснуть дистиллированной водой и высушить на воздухе.

2.7. Получение дифрактограммы на Pd/Au образце

В рамках данной задачи не предполагается самостоятельного получения студентом рентгенографических данных. Подписанные образцы необходимо передать преподавателю для передачи оператору дифрактометра.

3. Обработка полученных данных

3.1. Оценка выхода по току при осаждении палладия

1. Запустить программу Origin 7.0.
2. Импортировать таблицу с данными (транзиент тока осаждения палладия): File→Import→Single ASCII→указать место расположения файла→Open.
3. Построить графическое изображение транзиента тока осаждения (таблица с импортированными данными должна быть активна): Plot→Line
4. Оценить площадь под полученной кривой (заряд Q , затраченный на процесс осаждения): Analysis→Mathematics→Integrate. После этого на поле графика появится табличка с результатами интегрирования.
5. Рассчитать $m_{Pd(t)}$ по уравнению (П2) (см Приложения, в качестве Q подставить площадь под кривой, определённую в предыдущем пункте).
6. Рассчитать выход по току по уравнению (П7).

3.2. Определение истинной поверхности электроосаждённого палладия

1. Прodelать последовательно действия, описанные в п. 1-3 раздела 3.1 (импортировать вольтамперограмму исследуемого образца).
2. Определить площадь под соответствующем участком вольтамперограммы (см. Рис. П4) аналогично способу, описанному в п. 4 раздела 3.1. Для выделения исследуемого участка вольтамперограммы можно воспользоваться инструментом Data Selector панели Tools, расположенной вдоль правой вертикальной границы окна программы, или вырезать соответствующий участок кривой из таблицы значений вручную. Поправку на зарядение ионного двойного слоя вносят путём вычитания его вклада из полученного заряда. Этот вклад оценивают по площади прямоугольника, ограниченного сверху линией, полученной путём линейной экстраполяции двойнослойной области, а снизу - осью абсцисс. По бокам прямоугольник ограничен соответствующим интервалом потенциалов.
3. Рассчитать количество электричества, затраченное на десорбцию адатомов кислорода (меди) по уравнению (П6).
4. Рассчитать истинную поверхность образца по уравнению (П7).

3.3. Построение и анализ изотерм абсорбции водорода палладием

А. Построение изотерм абсорбции водорода палладием.

1. Импортировать кривую заряжения исследуемого образца.
2. Пересчитать потенциалы накопления водорода E в эффективное давление водорода P_{H_2} , используя уравнение (1).
3. Пересчитать заряд Q , затраченный на заряжение образца, в атомное отношение H/Pd по уравнению:

$$\frac{H}{Pd} = \frac{Q \cdot \mu_{Pd}}{n \cdot F \cdot m_{Pd}} \quad (7)$$

4. Построить графическое изображение изотермы абсорбции водорода в координатах $\left(\frac{H}{Pd}, E\right)$ и $\left(\frac{H}{Pd}, \sqrt{P_{H_2}}\right)$ по аналогии с п. 3 раздела 3.1.

Б. Расчёт K_s и x_i^0 :

1. Из импортированной таблицы с данными вырезать значения E, Q , соответствующие интервалу изменения E от 0.09 до 0.2 В.
2. Пересчитать потенциалы накопления водорода E в эффективное давление водорода P_{H_2} .
3. Вычислить атомное отношение водорода, непосредственно абсорбированного палладием, к палладию по уравнению:

$$\frac{H}{Pd}(abc) = \frac{Q_{abc} \cdot \mu_{Pd}}{n \cdot F \cdot m_{Pd}},$$

где Q_{abc} вычисляется по уравнению (П8).

4. Построить график зависимости $\left(\frac{H}{Pd}(abc), \sqrt{P_{H_2}}\right)$.
5. Аппроксимировать полученную зависимость линейной функцией (Analysis→Fitting→Fit Linear).
6. Рассчитать величины K_s и x_i^0 как параметры аппроксимации, предполагая, что зависимость $\left(\frac{H}{Pd}(abc), \sqrt{P_{H_2}}\right)$ описывается уравнением (6).

3.4. Анализ полученных рентгенограмм

А. Описание экспериментальной рентгенограммы

1. Запустить программу MarqX.

2. Загрузить файл с данными (расширение .RAW), для чего нажать следующую последовательность кнопок*: 1, *Enter*, 1, *Enter*. В появившемся диалоге ввести имя файла вместе с расширением и нажать *Enter*. В отдельном окне появится загруженная рентгенограмма (зелёные точки на чёрном фоне).
3. Загрузить файл с параметрами модели (расширение .PAR), для чего нажать следующую последовательность кнопок: 0, *Enter*, 2, *Enter*, 1, *Enter*, 1 *Enter*. В появившемся диалоге ввести имя файла вместе с расширением и нажать *Enter*.
4. Для проверки того, что все данные загружены нормально, сделать расчёт с нулём циклов МНК. Для этого нажать 0, *Enter*, 0, *Enter*, 4, *Enter*, 1, *Enter*. В открывшемся диалоге ввести количество циклов - 0 и нажать *Enter*. В окне с экспериментальной рентгенограммой появятся вторая - расчётная (красная линия) и разностная рентгенограмма (красная линия под экспериментальной и расчётной рентгенограммами).
5. Для "подгонки" расчётных интенсивностей к экспериментальным нажать следующую последовательность кнопок: 2, *Enter*, 1, *Enter*, 3, *Enter*, 2, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 4, *Enter*, 1, *Enter*. В открывшемся диалоге ввести количество циклов - 5 и нажать *Enter*.
6. Для уточнения систематических сдвигов нажать следующую последовательность кнопок: 2, *Enter*, 1, *Enter*, 3, *Enter*, 1, *Enter*, 6, *Enter*, 7, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 4, *Enter*, 1, *Enter*. В открывшемся диалоге ввести количество циклов (5) и нажать *Enter*.
7. Для уточнения параметров решёток золота и палладия нажать следующую последовательность кнопок: 2, *Enter*, 1, *Enter*, 3, *Enter*, 1, *Enter*, 14, *Enter*, 20, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 4, *Enter*, 1, *Enter*. В открывшемся диалоге ввести количество циклов (5) и нажать *Enter*.
8. Для уточнения параметров, отвечающих за ширину пиков, нажать следующую последовательность кнопок: 2, *Enter*, 1, *Enter*, 3, *Enter*, 5, *Enter*, 6, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *Enter*, 4, *Enter*, 1, *Enter*. В открывшемся диалоге ввести количество циклов - 15 и нажать *Enter*.

Б. Сохранение данных

1. Для того, чтобы сохранить рассчитанную рентгенограмму и данные для построения Уильямсона-Холла, нажать следующую последовательность кнопок: 4, *Enter*,

* В последовательности команд не указана необходимость нажатия кнопки *Enter*, возникающая при выводе системной паузы с текстом **Fortran Pause - Enter command<CR> or <CR> to continue**. В этих случаях необходимо нажать *Enter* столько раз, сколько требуется для продолжения вывода данных или перехода к следующему пункту меню.

- 2, *Enter*, 4, *Enter*, 3, *Enter*. Выбрать фазу палладия, нажав 2, *Enter*. Ответить отрицательно на предложение расчёта факторов контрастности, нажав N, *Enter*. Сохранить построение, нажав 1, *Enter*, 3, *Enter*. Ввести имя файла с расширением .DAT, например, WHPd250.DAT и нажать *Enter*. Сохранить рентгенограммы, нажав 2, *Enter*. Ввести имя файла с расширением .DAT, например, FITPd250.DAT, и нажать *Enter*.
2. Для того, чтобы сохранить уточнённые по МНК параметры, нажать 2, *Enter*, 1, *Enter*, 5, *Enter*. Ввести имя файла с расширением .PAR, например, Pd250final.PAR и нажать *Enter*.

В. Построение Уильямсона-Холла

1. Запустить программу Origin.
2. Импортировать таблицу с данными (первый файл с расширением .DAT (в примере выше WHPd250.DAT)): File→Import→Single ASCII→указать место расположения файла→Open. В импортированной таблице будет шесть колонок (в порядке очередности): h , k , l , d^* , β^* , $\sigma(\beta^*)$.
3. Сделать построение Уильямсона-Холла, для чего назначить колонке d переменную X (щёлкнуть правой кнопкой на колонке, Set As→X), колонке $\sigma(\beta^*)$ установить тип $Y\ error$ (щёлкнуть правой кнопкой на колонке, Set As→Y error), после чего выделить все три колонки и выбрать Plot→Scatter.
4. Аппроксимировать полученную зависимость линейной функцией (Analysis→Fitting→Fit Linear).
5. Из коэффициентов линейной функции вычислить $\langle D \rangle_V$ и ϵ .

Г. Построение рентгенограмм

1. Запустить программу Origin.
2. Импортировать файл с данными (второй файл с расширением .DAT (в примере выше FITPd250.DAT)): File→Import→Single ASCII→указать место расположения файла→Open. В импортированной таблице будет шесть колонок (в порядке очередности): дифракционный угол (2θ), экспериментально измеренная интенсивность, рассчитанная интенсивность, разность экспериментальной и рассчитанной интенсивностей, а также две колонки с суммой квадратов разностной и суммой взвешенных квадратов разностной (не будут нужны в рамках данной задачи).
3. Построить экспериментальную рентгенограмму, для чего выделить колонки A и B, сделать щелчок правой кнопкой и выбрать Plot→Scatter. Сделать щелчок правой

кнопкой в середине появившегося графика, выбрать Plot Details. Изменить размер символа на 3, перейти в дереве меню на пункт Layer1, на закладке Size/Speed снять галочку с пункта Worksheet data, maximum points per curve, нажать ОК.

4. Добавить на рисунок расчётную и разностную рентгенограммы, для чего сделать щелчок правой кнопкой на графике, выбрать Layer contents, добавить два массива данных, оканчивающихся на *_c* и *_d*, нажать ОК. Сделать щелчок правой кнопкой в середине появившегося графика, выбрать Plot Details. В иерархическом дереве Layer1 выбрать второй график, изменить тип построения со Scatter на Line, изменить цвет на красный. В иерархическом дереве Layer1 выбрать третий график, изменить тип построения со Scatter на Line, нажать ОК.

Д. Извлечение уточнённого параметра решётки и критериев достоверности

1. Открыть в любом текстовом редакторе сохранённый файл с расширением .PAR (в примере выше Pd250final.PAR).
2. Найти в списке параметров две тройки параметров A, B и C. Взять значение A из второй тройки (первая колонка) и ошибку определения этого параметра по МНК (вторая колонка).
3. Взять значения критериев достоверности из конца файла (R_{wp} , R_{exp} , GoF).

3.5. Оценка степени срастания для Pd/Au образцов

Оценить степень срастания (Θ) частиц Pd в осадках по уравнению:

$$\Theta = 1 - \frac{S_{y\partial}(Cu)}{S_{y\partial}(XRD)} \quad (8)$$

где $S_{y\partial}(Cu)$ – поверхность, определенная электрохимически по десорбции Cu, а $S_{y\partial}(XRD)$ рассчитана из $\langle D \rangle_V$ в предположении о сферичности частиц по уравнению:

$$S_{y\partial}(XRD) = \frac{3}{\rho_{Pd} \langle D \rangle_V} \quad (9)$$

где ρ_{Pd} – плотность палладия.

4. Содержание отчёта

4.1. Графическое представление исходных данных

- Представьте транзистент осаждения образца палладия.
- Представьте вольтамперограммы палладия в растворе серной кислоты и в растворе серной кислоты с добавкой сульфата меди.
- Представьте кривую заряжения палладия в координатах $(H/Pd, E)$ и $(H/Pd, \sqrt{P_{H_2}})$.
- Представьте рентгенограмму осадка палладия в координатах интенсивность - 2θ и интенсивность - $d(\text{Å})$.

4.2. Сравнительный анализ данных рентгенографии и электрохимических методов

- Заполните таблицу 2.

Таблица 2.

Образец	$\langle D \rangle_V$, нм	$S_{y\theta}(O)^*$, м ² /г	$S_{y\theta}(Cu)^*$, м ² /г	Степень срастания, Θ
Pd 250 мВ				

* $S_{y\theta}$ – отношение истинной поверхности образца к его массе.

- Напишите вывод:

- попытайтесь объяснить причины различия аналогичных величин, определённых разными методами.

Приложения

П1. Электрохимические методы

П1.А. Хроноамперометрический мониторинг осаждения палладия

В этом методе при помощи потенциостата потенциал электрода смещают от начального значения* E_n и затем поддерживают постоянным (Рис. П1,А). С момента установления заданного потенциала ($t=0$ на

Рис. П1,А) регистрируется зависимость величины протекающего в цепи тока I от времени t (хроноамперограмма, в англоязычной литературе – current transient) (Рис. П1,В). Подробно о деталях реализации и электроаналитических приложениях метода хроноамперометрии, а также о его использовании для исследования кинетики электродных процессов с участием частиц в растворе, можно прочитать в книге [11].

В частности, хроноамперометрия используется для исследования нестационарной кинетики процессов, сопровождающихся образованием новой кристаллической фазы [5]. В этом случае анализ I, t – зависимостей осуществляется в рамках различных моделей нуклеации и роста кристаллов на поверхности [8, со стр. 612]. В данной задаче хроноамперограммы регистрируются в процессе потенциостатического электроосаждения палладия. В зависимости от выбранного потенциала осаждения I, t – зависимости могут оказаться монотон-

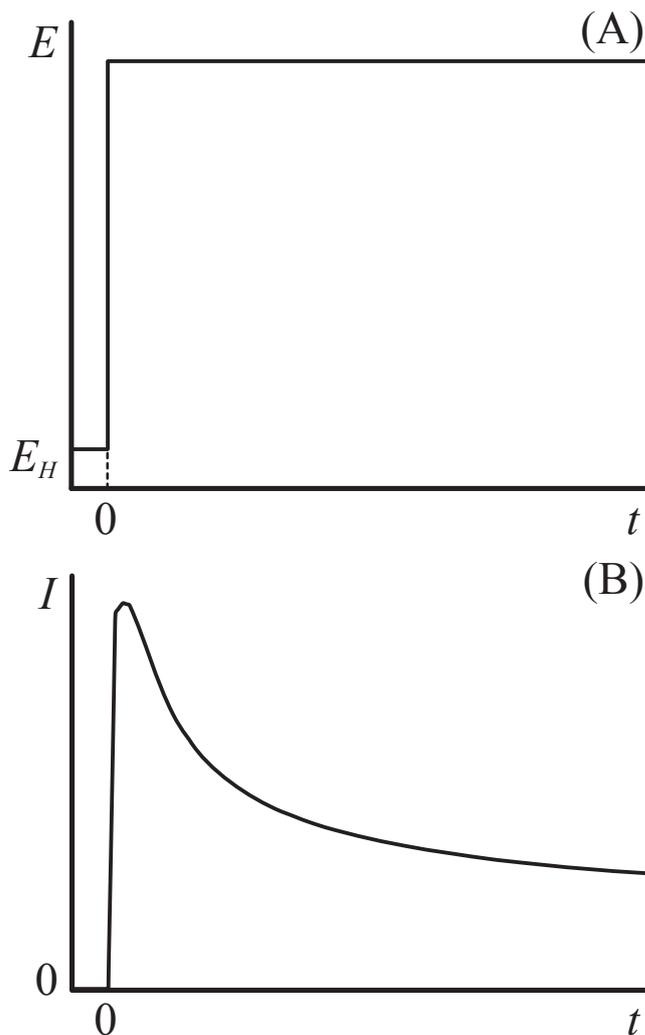


Рисунок П1. Зависимость потенциала (А) и тока (В) от времени в процессе потенциостатического электроосаждения металла.

* В качестве начального значения потенциала при исследовании электроосаждения металлов обычно используют бестоковый потенциал или равновесный потенциал системы металл/ион металла.

ными или демонстрировать максимум. Это определяется характером изменения поверхности растущего металла.

Если процесс осаждения происходит параллельно с другими реакциями, выход по току (BT) нужно определять по формуле:

$$BT = \frac{m_{Pd(Far)}}{m_{Pd}} \cdot 100\% \quad (\text{П1})$$

где m_{Pd} – масса электроосаждённого палладия, определённая путём по разности масс электрода до и после осаждения, а $m_{Pd(Far)}$ – масса рассчитанная по закону Фарадея:

$$m_{Pd(Far)} = \frac{Q}{F} \cdot \frac{\mu_{Pd}}{n} \quad (\text{П2})$$

где $F=96500$ Кл/г-экв – число Фарадея, Q – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде $m_{Pd(Far)}$ граммов палладия, μ_{Pd} – атомная масса палладия (г/моль); n – число электронов, участвующих в электродной реакции. Количество электричества Q оценивается путём интегрирования I, t – кривых (t_k – время завершения процесса):

$$Q = \int_{t=0}^{t_k} Idt \quad (\text{П3})$$

В процессе катодного электроосаждения палладия из азрированного раствора происходит параллельный процесс восстановления кислорода (вклад этой реакции сильнее выражен в области низких перенапряжений, при осаждении с кинетическим контролем). При осаждении в области потенциалов образования β -фазы гидроксида протекает также параллельный процесс восстановления ионов гидроксония ($H_3O^+ + e = H_{ad} + H_2O$), причём образующиеся атомы водорода рекомбинируют, и молекулярный водород растворяется в воде. Этот процесс может продолжаться до тех пор, пока в объёме раствора не будет достигнута концентрация H_2 , отвечающая при данном потенциале равновесию (уравнение (1)). При потенциалах, отвечающих образованию PdH_x , имеет место также переход адатомов водорода в объём осадка. Соответственно, количество атомов H_{ad} , которые удаляются с поверхности по мере образования, резко возрастает при снижении E и особенно велико при потенциалах образования β -фазы. Следовательно, возрастают и затраты заряда на образование H_{ad} , что резко снижает BT .

П1.Б. Определение истинной поверхности методом циклической вольтамперометрии

Метод состоит в наложении на электрод линейно изменяющегося во времени потенциала и измерении возникающего в цепи тока (регистрируются I, E – кривые, вольтамперограммы):

$$\frac{dE}{dt} = v = const \quad (\text{П4})$$

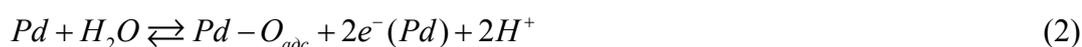
где v – скорость развёртки потенциала. Измеряемый при этом ток можно представить как:

$$I = C_{\text{пол}} \cdot \frac{dE}{dt} = C_{\text{пол}} \cdot v \quad (\text{П5})$$

где $C_{\text{пол}}$ – общая поляризационная ёмкость, складывающаяся из ёмкости ионного двойного слоя и некоторой псевдоёмкости, отвечающей протекающим в системе процессам адсорбции-десорбции адатомов.

Использование метода для изучения строения электрохимической межфазной границы и адсорбции на электродах рассмотрено в книгах [8, со стр. 324], [12, со стр. 99], а вольтамперометрические методы определения истинной поверхности металлических электродов описаны в [7].

Явление образования адатомов лежит в основе электрохимических методов определения истинной поверхности ряда металлов. Для металлов платиновой группы в качестве таких адатомов наиболее часто используют адатомы H , O и Cu , измеряя затраты заряда на образование соответствующих монослоёв:



Необходимо отметить, что для палладия метод определения истинной поверхности по адсорбции-десорбции H неприменим, поскольку атомы водорода не только адсорбируются на поверхности, но и проникают в объём образца. Соответственно, измеряемый заряд оказывается заметно выше, чем отвечающий образованию монослоя H .

Проиллюстрируем принцип, на котором основаны такие методы, на примере определения поверхности палладия по адсорбции кислорода и меди. Вольтамперограммы для электроосаждённого палладия регистрируются в растворах $0.5M H_2SO_4$ и $0.5M H_2SO_4 + 0.1M CuSO_4$ в интервале потенциалов $0.3-1.25$ В. В этом интервале потенциалов на исследуемом электроде возможно протекание процесса заряжения ионного двойного слоя, а также процессов адсорбции-десорбции с переносом заряда (2) и (3).

В то же время, термодинамически ещё невозможно образование газообразного O_2 ($E_{H_2O/O_2}^0 = 1.261$ В в шкале с.в.э.) или фазового осадка металлической меди ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.3739$ В в шкале с.в.э.).

При обработке вольтамперограмм определяется количество электричества, затраченное на десорбцию адатомов кислорода (Рис. П2,А, катодный ход кривой) или меди (Рис. П2,В, анодный ход кривой) путём интегрирования:

$$Q_{O(Cu)} = \frac{1}{\nu} \int_{E_1}^{E_2} IdE \quad (\text{П6})$$

Затем вносится поправка на зарядение ионного двойного слоя, которое протекает одновременно с адсорбцией – десорбцией адатомов. В первом приближении такие поправки можно ввести путём линейной экстраполяции двойнослойной области (см. Рис. П2). Величины Q , отвечающие образованию

монослоёв адатомов, зависят от нескольких факторов: (1) от "согласованности" слоя адатомов и поверхностного слоя атомов подложки, (2) от параметров кристаллической решётки, (3) от кристаллографической ориентации поверхности.

В предположении о том, что количество электричества, необходимое для десорбции адатомов кислорода (меди) с 1 см^2 истинной поверхности, равно $4.2 \cdot 10^{-4}$ Кл (о точности определения этой величины можно прочесть в книге [8, стр. 329], а также в обзоре [7]), рассчитывается истинная поверхность образца по формуле:

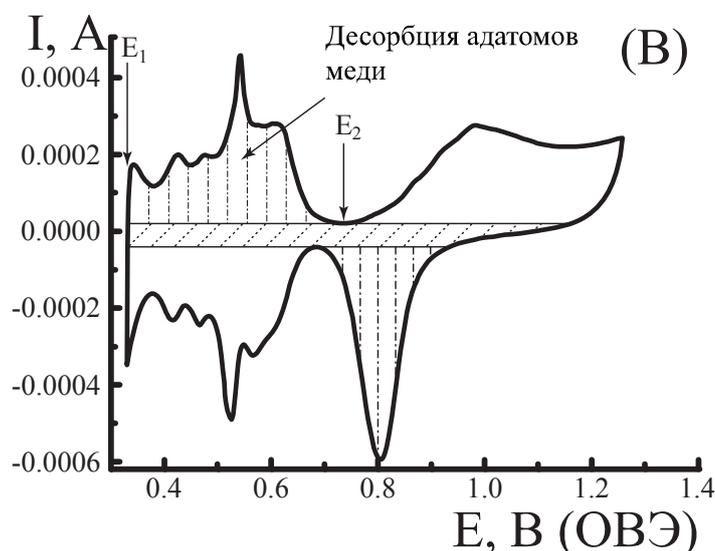
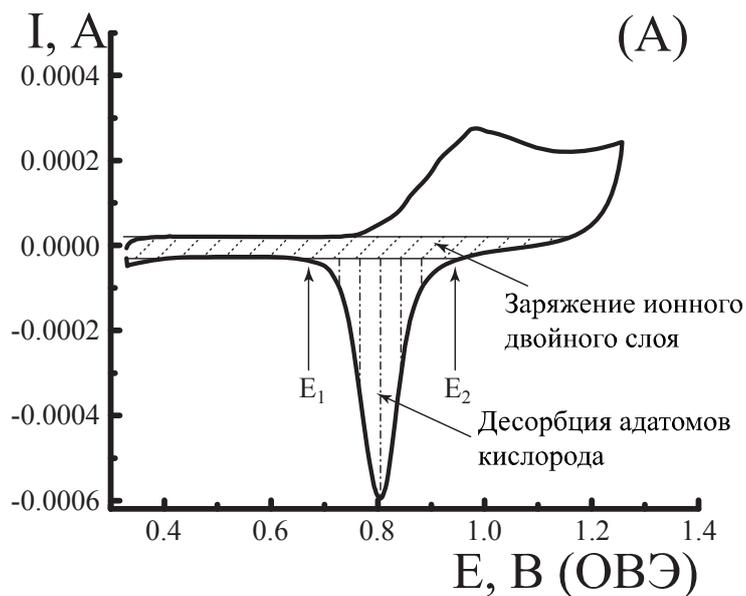


Рисунок П2. Вольтамперограммы ЭОРd, зарегистрированные в растворах $0.5M H_2SO_4$ (А) и $0.5M H_2SO_4 + 0.1M CuSO_4$ (В).

$$S_{O(Cu)} = \frac{Q_{O(Cu)} [Кл]}{4.2 \cdot 10^{-4}} \quad (П7)$$

П1.В. Электрохимические методы, используемые для исследования абсорбции водорода

Регистрируют зависимость потенциала электрода E от количества электричества Q , пропущенного за время t в гальваностатическом ($I=const$) режиме (так называемые кривые заряжения) [8, со стр. 329], [9, со стр. 185].

В данной задаче используется методика измерения равновесных кривых заряжения: гальваностатическую поляризацию периодически прерывают и выжидают до установления постоянного значения потенциала при разомкнутой цепи.

Кривые заряжения (катодную и анодную) электроосаждённого палладия регистрируют в растворе 0.5 М H_2SO_4 в интервале потенциалов от 0.03 до 0.6 В. В этих условиях на кривых наблюдается почти горизонтальная площадка, соответствующая $\alpha \rightarrow \beta$ переходу при последовательном уменьшении потенциала в ходе измерений или $\beta \rightarrow \alpha$ переходу при последовательном увеличении потенциала (см. Рис. П3).

При изучении поведения водорода, растворённого в α -фазе, необходимо учитывать затраты заряда на процесс ионизации адсорбированного водорода (для анодного хода кривых) или его образования при регистрации катодной кривой заряжения. Эту поправку можно внести путём вычитания из полного заряда, затраченного на заряжение образца (Q), заряда, затраченного на адсорбцию-десорбцию монослоя адатомов водорода:

$$Q_{adc} = Q - S_{ист} \cdot Q_{монослой} \cdot \theta \quad (П8)$$

где $S_{ист}$ – истинная поверхность образца, $Q_{монослой}$ – количество электричества, необходимое для десорбции водорода с 1 см² истинной поверхности (принимают равным $2.1 \cdot 10^{-4}$ Кл для поликристаллического палладия), θ – степень заполнения поверхности адатомами

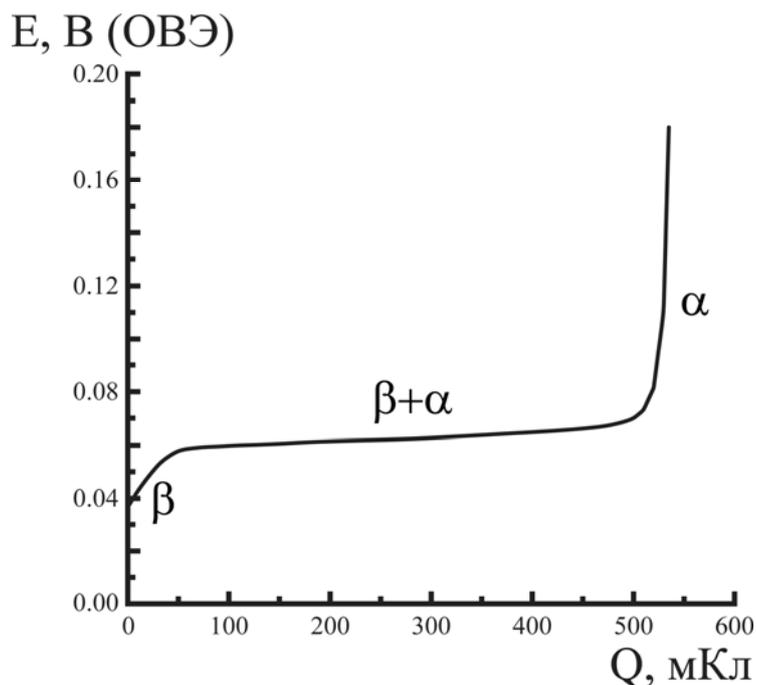


Рисунок П3. Кривая заряжения ЭОрPd в 0.5М H_2SO_4 .

водорода. Зависимость θ, E , экспериментально установленная в работе [13] для интервала потенциалов 0.09-0.2 В, можно аппроксимировать линейной зависимостью:

$$\theta = 1 - 3.8E, \quad (\text{П9})$$

где E – потенциал (В) в шкале ОБЭ.

Для определения содержания абсорбированного в палладию водорода можно использовать и метод вольтамперометрии с достаточно медленной развёрткой потенциала. В этом случае следует стабилизировать нужный потенциал, а затем включить развёртку (анодный ход).

П2. Метод рентгеновской дифрактометрии

Одной из материаловедческих задач, возникающих при работе с различными электродными материалами, является анализ микроструктуры исследуемого вещества. Несмотря на то, что методов обнаружения и идентификации дефектов достаточно много, не все они позволяют получить интегральную информацию об исследуемом образце ввиду высокой локальности (различные виды электронной микроскопии), подходят только для узкого класса объектов (рентгеновская топография или рефлектометрия), или являются разрушающими (метод ямок травления). Наиболее распространённым и универсальным дифракционным методом анализа микроструктуры является порошковая дифрактометрия. Поскольку дифрактограмма, как правило, регистрируется с достаточно большого количества кристаллитов (порядка 10^6 - 10^8 штук), она предоставляет об образце информацию интегрального характера.

Таким образом, независимо обнаружить при помощи дифракционных методов абсолютно все присутствующие в исследуемом образце типы дефектов принципиально невозможно. По этой причине предметом рентгеновского микроструктурного анализа является идентификация и, если это

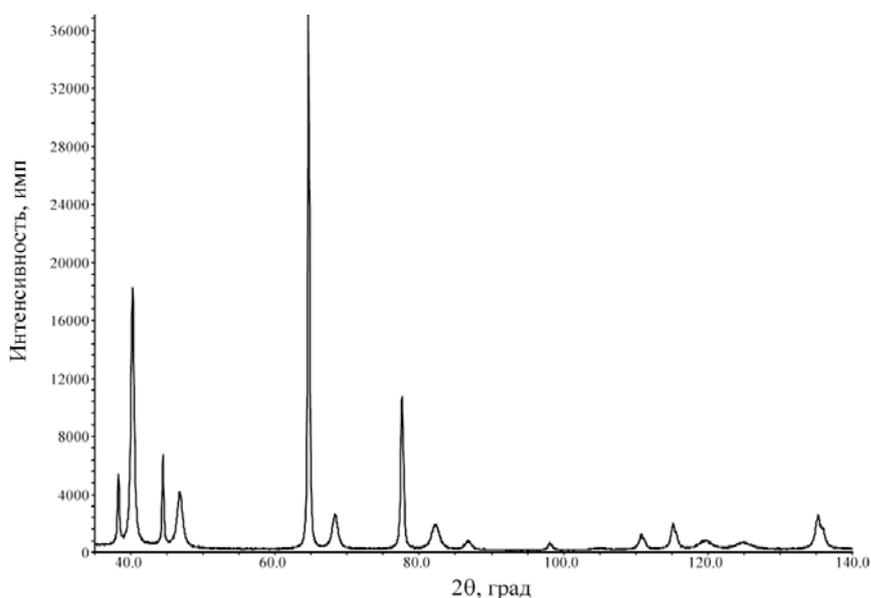


Рисунок П4. Рентгенограмма электролитического осадка палладия на золоте.

возможно, количественное описание дефектов, вносящих наибольшие искажения в ди-

фракционную картину (в терминах их концентраций или характерных структурных параметров).

Этот метод основан на наблюдении конструктивной интерференции, которая возникает при облучении кристаллических веществ характеристичным рентгеновским излучением с длиной волны порядка 1 \AA . В этом случае возникновение максимумов на рентгенограмме, которая измеряется путём изменения угла падения рентгеновского излучения на образец и регистрации отражённого излучения, связано с геометрией взаимного расположения атомов в элементарной ячейке. Пример получаемой рентгенограммы приведён на рисунке П4. Традиционно по оси абсцисс откладывают удвоенное значение угла падения θ , что соответствует углу между падающим и отражённым пучками. В ячейке можно провести воображаемые плоскости и представить себе, что они представляют собой полупрозрачные для излучения зеркала. (Такие плоскости обозначают индексами Миллера, связанными с базовыми векторами элементарной решётки.) Тогда можно показать, что положение интерференционных максимумов в единицах расстояний d , угол падения θ и длина волны излучения λ связаны уравнением [14, со стр. 1]

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (\text{П10})$$

где n - порядок отражения[†]. Строгий вывод уравнения (П10) без допущений о наличии плоскостей и внутренней симметрии можно найти, например, в книге [14, со стр. 6]. Интенсивность максимумов определяется количеством атомов, находящихся на отражающих плоскостях, а также суммарным количеством электронов, на которых рассеивается рентгеновское излучение. Уравнение, связывающее кристаллическую структуру и интенсивность интерференционного максимума в рамках кинематической теории дифракции можно найти, например, в [15, со стр. 12].

При рассмотрении кристаллического вещества в рамках модели бесконечной периодической решетки (используемой в классическом рентгеноструктурном анализе) расчётная дифрактограмма должна иметь близкие к нулевым ширины линий. В реальной ситуации форма и изменение ширины дифракционных линий в зависимости от величины дифракционного угла для хорошо закристаллизованных соединений с пренебрежимо малой концентрацией дефектов определяется геометрическими особенностями экспериментальной установки и физической природой используемого для анализа излучения. Приборные характеристики (инструментальное разрешение) определяют минимально возможные обнаруживаемые особенности микроструктуры. Искажения в измеряемый сигнал

[†] При неизменной длине волны интерференционные максимумы будут наблюдаться при положениях d/n , где n - целые положительные числа. Хотя в настоящее время считается, что каждая плоскость с кратным d расстоянием является независимой, на самом деле они являются вторичными интерференционными максимумами. Например, отражение (222) в г.ц.к. решётке является вторичным от отражения (111).

вносят все элементы оптической схемы дифрактометра, служащие для формирования пучка и регистрации сигнала. Приборный вклад должен быть учтён в ходе анализа микро-структуры.

Для оценки инструментального уширения в настоящее время наиболее распространены два подхода – метод внешнего стандарта и метод фундаментальных параметров (Fundamental Parameters Approach). Первый метод (наиболее употребимый) основан на измерении инструментального уширения при помощи специальным образом аттестованного вещества-стандарта, такого как NIST SRM 640d (кремний) или NIST SRM 660c (LaB₆). В дальнейшем инструментальная ширина вычитается[‡] из ширины линий исследуемого вещества. Второй метод основан на расчёте индивидуальных функций aberrаций, связанных с каждым оптическим элементом дифрактометра.

Модель идеального кристалла, которая является удобным приближением в классическом рентгеноструктурном анализе, нередко нарушается при переходе от кристаллов или крупнокристаллических веществ к реальным материалам. Основными нарушениями модели являются (1) конечность размеров областей когерентного рассеяния, связанная с их собственными малым размером (например, в сростках) или физическим размером кристаллита (наночастицы), (2) периодичность в расположении атомов, которая искажается наличием дефектов любой размерности (точечных, линейных, двумерных, трёхмерных) и (3) отсутствие трансляционной симметрий, характерное для некристаллографических форм кристаллитов (например, наночастицы металлов с г.ц.к. решеткой). Каждый из этих эффектов приводит к искажению пиков на дифрактограмме. Условно эти искажения можно разделить на два типа:

- 1) изменение формы – уширение линий (как изотропное, так и анизотропное), связанное с малостью областей когерентного рассеяния, или появление асимметрии пиков, вызванной, к примеру, сегрегацией по составу или наличием дефектов упаковки;
- 2) изменение интенсивности (не связанное с преимущественной ориентацией кристаллитов - текстурой) – собственно изменение интенсивности отдельных рефлексов (вплоть до их полного исчезновения), которое может быть связано с турбостратным искажением, или появление новых пиков, обусловленное наличием антифазных границ или значительной концентрации дефектов упаковки.

[‡] Вычитание инструментальной ширины применяют в феноменологических подходах. В рамках модельных подходов используют более сложную процедуру, основанную на факте того, что экспериментально измеряемая дифрактограмма является свёрткой трёх независимых вкладов: (1) спектрального вклада источника излучения, (2) инструментального и (3) отражающего реальную структуру изучаемого вещества (дефекты) [22].

Выбор метода анализа микроструктуры, как правило, обусловлен тем, какие дефекты преобладают в образце и какого рода анализ требуется провести (первичный анализ или максимально возможное по точности моделирование дефектной структуры).

В настоящее время существует много методов анализа микроструктуры, а также способов их классификации. Самой простой классификацией является разделение по подходам к описанию микроструктуры, а именно:

- 1) традиционные (феноменологические) подходы, такие как формула Шеррера, построение Уильямсона-Холла;
- 2) модельные подходы, такие как моделирование при помощи уравнения Дебая (Debye Function Analysis) или метод Whole Powder Pattern Modelling (WPPM).

В традиционных методах анализа структурная информация извлекается из отклонений ширины дифракционных пиков от инструментальных значений. Такая информация может быть извлечена как из единственного пика (single line methods), так и из всей дифрактограммы (full-profile methods). Информацию для анализа можно извлекать либо в виде полуширин пиков и их положений [16], либо представлением дифракционного пика в виде ряда Фурье с последующим анализом коэффициентов разложения [17]. В настоящее время все эти методы, как правило, используются для экспресс-анализа в связи с рядом значительных модельных упрощений.

Самым простым вариантом феноменологического анализа является однопараметрический расчет при помощи формулы Шеррера или формулы Стокса-Уилсона. В первом случае рассчитывается размер области когерентного рассеяния (D для монодисперсной системы и $\langle D \rangle_V$ для полидисперсной), т.е. размер бездефектной области, на котором возможно когерентное рассеяние пакета рентгеновского излучения. Во втором рассчитывается параметр, называемый микронапряже-

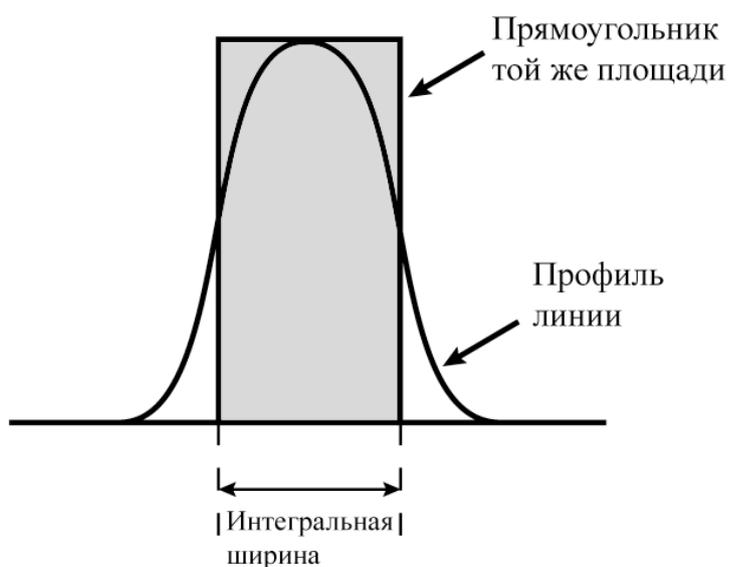


Рисунок П5. К определению интегральной ширины.

нием ε , отражающий наличие распределения величин параметра элементарной ячейки относительно равновесного значения.

Для проведения расчета по этим двум формулам необходимо знать ширину и положение дифракционного пика (или нескольких пиков). Для оценки ширины пиков обычно используют две характеристики – полуширину (т.е. ширину пика при половине интенсивности от максимума), которую традиционно означают *FWHM* (Full-Width-at-Half-Maximum), и интегральную ширину (отношение площади пика к его высоте), обозначаемую в литературе греческой буквой β . Первая характеристика является качественной, поскольку не имеет однозначного физического смысла и служит для сравнительной оценки ширин линий разных образцов. Вторая характеристика непосредственно используется в расчетах. На Рис. П5 приведена иллюстрация, показывающая дифракционный пик и принцип определения его интегральной ширины.

Причиной появления на рентгенограмме уширений, связанных с малостью размера домена, является то, что когда размер этих областей становится конечным, дифрагированная интенсивность больше не сходится в точечном узле обратного пространства (нарушение модели идеального кристалла). Вместо этого узел размывается, и его размер и форма связаны с размером и формой домена.

В соответствии с формулой Шеррера для монодисперсной системы частиц интегральная ширина линии, связанная с малым размером области когерентного рассеяния, определяется как [18]:

$$\beta = \frac{K_{\beta} \lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{П11})$$

где K_{β} – константа Шеррера для расчета с интегральными ширинами[§], определяемая формой домена, λ – длина волны используемого излучения, β – интегральная ширина пика (в радианах) и θ – дифракционный угол. При помощи этой формулы рассчитывается размер области когерентного рассеяния в направлении, параллельном вектору дифракции. На практике чаще встречаются полидисперсные системы с распределением частиц по размерам, и к ним формула Шеррера может быть применена только с некоторыми оговорками. Для полидисперсной системы частиц формула Шеррера записывается следующим образом [19]:

[§] Выбор констант Шеррера для расчёта зависит от того, какие именно параметры пиков используются для оценки ширин. Более подробно вопрос связи констант и параметров разобран в [18].

$$\beta = \frac{\lambda}{\langle D \rangle_V \cos \theta} \quad (\text{П12})$$

$$\langle D \rangle_V = \frac{M_4}{K_\beta M_3} \quad (\text{П13})$$

$$M_i = \int D^i g(D) dD \quad (\text{П14})$$

где $\langle D \rangle_V$ – размер области когерентного рассеяния, усредненный по объему, M_i – i -ый момент размерного распределения, $g(D)$ – функция плотности вероятности. Из приведенных выше формул следует, что рассчитанный по формуле Шеррера средний размер частиц может совпасть со средним размером, определенным при помощи микроскопических методов, только если распределение представляет собой дельта-функцию. Однако для не

слишком широких распределений размер по Шерреру будет близок к медиане среднемассового распределения. Необходимость сравнения именно со среднемассовым распределением вытекает из определения интегральной ширины. Если рассматривать ширину узла обратной решетки β^* , то по определению [20]:

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$$

$$(\beta^*)^{-1} = \langle D \rangle_V = \frac{1}{V} \iiint_V T dx dy dz \quad (\text{П16})$$

где V – объем домена, а T – его толщина в направлении вектора дифракции. В этом случае вычисленный размер называют кажущимся (apparent size), поскольку прямолинейная интерпретация его физического смысла не всегда возможна. Причина этого заключается в том, что полученный размер не связан с основными момен-

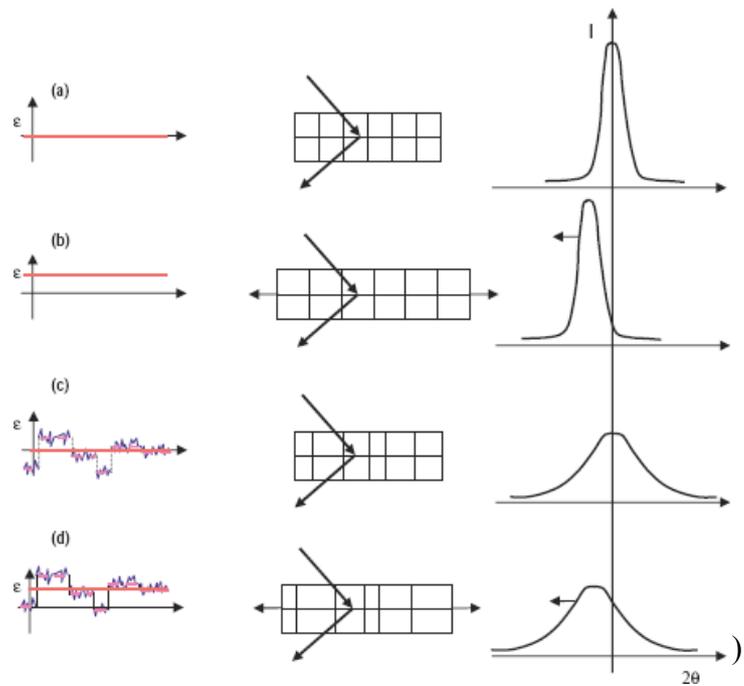


Рисунок П6. Влияние искажений решетки на положение и форму дифракционного максимума. (а) – в отсутствие искажений, (б) – остаточные напряжения, (с) - микронапряжения, (д) – одновременное присутствие остаточных напряжений и микронапряжений [19].

тами размерного распределения - медианой (первый момент) и дисперсией (второй момент).

Другой причиной уширения пиков, не связанной с размерным эффектом, является наличие микронапряжений (на самом деле микродеформаций) – локальных искажений решетки, приводящих к появлению неоднородных полей упругих напряжений. Появление таких полей связано с наличием определённых типов дефектов, однако для расчета по формуле Стокса-Уилсона знание о природе этих дефектов необязательно. Как следствие рассчитываемая величина ε безразмерна и, как правило, не имеет четко определенного физического смысла. На Рис. Пб приведена иллюстрация случаев (а) отсутствия искажений решетки, (б) наличия остаточных напряжений (смещение пика), (с) наличия микронапряжений (уширение пика) и (д) смешанный случай (одновременное уширение и сдвиг пика).

По аналогии с формулой Шеррера, интегральная ширина линии, определяемая микронапряжениями, записывается как [21]:

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta, \quad (\text{П17})$$

где ε – максимальная микродеформация (maximum microstrain). Стоит отметить, что в общем случае величина ε , если она связана с наличием дислокаций в объеме образца, является тензорной, зависящей от модулей упругой жесткости кристалла. Например, для кубической сингонии зависимость ε от кристаллографического направления в кристалле записывается следующим образом [19,21]:

$$\varepsilon^2 = A + BH \quad (\text{П18})$$

$$H = \frac{k^2 l^2 + l^2 h^2 + h^2 k^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (\text{П19})$$

где A и B – константы, рассчитываемые из значений упругих модулей кристалла, а h , k и l – индексы Миллера.

Естественной комбинацией двух упомянутых выше формул стало построение Уильямсона-Холла – двухпараметрическая модель, позволяющая одновременно вычислить размер области когерентного рассеяния и максимальную микродеформацию. В рамках этого подхода предполагается, что уширения, связанные с малым размером домена и наличием микродеформаций, суммируются. Если предположить, что как «размерный»,

так и «деформационный» дифракционные профили описываются функцией Лоренца, то эффекты будут складываться следующим образом [19]:

$$\beta^* \approx \frac{1}{\langle D \rangle_V} + 2\varepsilon d^* \quad (\text{П20})$$

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{П21})$$

где β^* – ширина узла в обратном пространстве, а d^* – расстояние от начала координат в обратном пространстве. Если же оба профиля могут быть аппроксимированы функцией Гаусса, то суммироваться будут квадраты индивидуальных вкладов [19]:

$$(\beta^*)^2 \approx \left(\frac{1}{\langle D \rangle_V} \right)^2 + (2\varepsilon d^*)^2 \quad (\text{П22})$$

Обычно для простоты предполагают Лоренцеву форму профилей. Как следует из записанных формул, при проведении построения Уильямсона-Холла (т.е. зависимости β^* от d^*) наклон линии будет давать величину 2ε , а пересечение с осью ординат – величину, обратную кажущемуся размеру $\langle D \rangle_V$. У данного подхода есть ряд существенных методических недостатков. Слабым местом этого метода является предположение об аддитивности вкладов размерного и деформационного эффектов, что противоречит реальной ситуации. На самом деле дифрактограмма является продуктом свёртки Фурье-образов индивидуальных компонентов [19,22]. Линии на дифрактограммах очень редко могут быть описаны функциями Лоренца или Гаусса. Предположение о форме линии является значительным упрощением. По этим причинам построение Уильямсона-Холла стоит использовать только как средство первичной оценки ситуации, либо для сравнения образцов в серии. Более подробно об этих и некоторых других методах анализа микроструктуры при помощи рентгеновских данных можно прочитать в книгах [14,19,23,24]

При проведении полнопрофильного анализа о качестве построения модели судят путём сравнения экспериментальной рентгенограммы с рассчитанной. Для оценки совпадения этих двух рентгенограмм используют статистические критерии достоверности. В классическом рентгеноструктурном анализе используется значительное число разных

критериев, но для микроструктурного анализа представляют интерес только три ** из них, а именно R_{wp} (средневзвешенный профильный R-фактор), R_{exp} (ожидаемый R-фактор) и χ^2 (GoF, Goodness-of-Fit). Они определяются как [15,25]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{расч,i} - I_{набл,i})^2}{\sum_i w_i I_{расч,i}^2}} \quad (\text{П23})$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N}{\sum_i w_i I_{набл,i}^2}} \quad (\text{П24})$$

$$GoF^2 = \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{П25})$$

где w_i - весовой множитель, N - количество точек на рентгенограмме. Обычно хорошим считается описание со значениями $R_{wp} < 4\%$, $1 < GoF < 2$.

П3. Микроскопия

Поверхность электроосаждённого палладия, как правило, неоднородна, поэтому её визуализация только при помощи микроскопических методов высокого разрешения (нм), характеризующихся небольшим размером поля сканирования, может привести к потере информации и получению нехарактеристичных изображений. По этой причине исследование поверхности, как правило, проводят в два этапа.

На первом этапе поверхность исследуется с невысоким разрешением (микронны) для выявления репрезентативных участков. Это можно сделать при помощи, например, сканирующего (растрового) электронного микроскопа (в англоязычной литературе – Scanning Electron Microscope, SEM). В таких микроскопах поверхность образца бомбардируется пучком электронов, а возникающие при этом вторичные излучения (вторичная эмиссия электронов, Оже-электронная эмиссия и др.) регистрируются различными детекторами и преобразуются в сигналы, содержащие информацию о морфологии поверхности и локальном составе образца.

На втором этапе репрезентативные участки исследуются с высоким разрешением (нм). Для этих целей может быть использован какой-либо сканирующий зондовый микро-

** Это связано с тем, что интенсивность пика в подавляющем большинстве методов микроструктурного анализа не является рассчитываемой величиной

скоп [26] (в англоязычной литературе - Scanning Probe Microscope, SPM), позволяющий исследовать поверхность образца, не разрушая её. В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности проводится с помощью специальным образом подготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах составляет 0.1 – 1 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью. Так, работа туннельного микроскопа (в англоязычной литературе - Scanning Tunneling Microscope, STM) основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом; силовое взаимодействие лежит в основе работы атомно-силового микроскопа (в англоязычной литературе – Atomic Force Microscope, AFM). Ещё одним микроскопическим методом высокого разрешения является трансмиссионная (просвечивающая) электронная микроскопия [27] (название соответствующего микроскопа в англоязычной литературе - Transmission Electron Microscope, TEM). Однако для использования этого метода необходимо механически отделить электроосаждённый палладий от подложки. В этом методе образец бомбардируется пучком электронов высокой энергии. Электроны, отклоненные атомами образца на малые углы и прошедшие сквозь образец с небольшими энергетическими потерями, пройдя через систему магнитных линз, формируют на люминесцентном экране изображение. Анализируя это изображение, можно получить информацию не только о морфологии, но и о внутренней структуре образца. Таким образом, SPM и TEM дают качественно различную информацию об объекте исследования и часто применяются совместно.

Подробно обо всех описанных микроскопических методах исследования можно прочитать в книге [28].

Литература

- [1] F.A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London, New York, 1967.
- [2] Фелькль И., Алефельд Г., "Диффузия водорода в металлах" в кн. "Водород в металлах" под ред. Алефельда Г., Фелькля И., Москва, "Мир", 1981, Т. 1, стр. 379-405.
- [3] Вике Э., Бродовский Х., "Водород в палладии и сплавах палладия" в кн. "Водород в металлах" под ред. Алефельда Г., Фелькля И., Москва, "Мир", 1981, Т. 2, стр. 91-185.
- [4] R.V. Vucur, *Effect of trapping on the solubility and diffusivity of hydrogen in palladium (α -phase)*, J. Mater. Sci. 22 (1987) 3402-3406.
- [5] Ю.Д. Гамбург, "Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов", "Янус-К", Москва, 1997.
- [6] С.И. Хотянович, "Электроосаждение металлов платиновой группы", "Мокслас", Вильнюс, 1976.
- [7] S. Trasatti, O.A. Petrii, *Real surface area measurements in electrochemistry*, J. Electroanal. Chem. 327 (1992) 353-376.
- [8] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Цирлина Г.А., "Электрохимия", 2-е изд., испр. и перераб., "Химия" "КолосС", Москва, 2006.
- [9] "Практикум по электрохимии", под ред. Б.Б. Дамаскина, Москва, "Высшая школа", 1991
- [10] Y.H. Dong, P. Scardi, *MarqX: a new program for whole-powder-pattern fitting*, J. Appl. Cryst. 33 (2000) 184-189.
- [11] З. Галюс, "Теоретические основы электрохимического анализа", "Мир", Москва, 1974.
- [12] "Методы измерения в электрохимии", Т. 1, под ред. Егера А., Залкинда А., Москва, "Мир", 1977
- [13] B.I. Podlovchenko, E.A. Kolyadko, Lu Shigan, *Specific features of hydrogen sorption by palladium dispersed forms at α -phase potentials*, J. Electroanal. Chem. 399 (1995) 21-27.
- [14] A.J.C. Wilson, *X-Ray Optics*, Methuen & Co Ltd, London, 1962.
- [15] R.A. Young, *Introduction to the Rietveld method*, in: R.A. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York, 1993, Ch. 1, pp. 1-38.
- [16] P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez, *Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review*, J. Appl. Cryst. 37 (2004) 381-390.
- [17] R. Delhez, T.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer, *Determination of crystallite size and lattice distortions through X-Ray diffraction line profile analysis*, Fresenius Z. Anal. Chem. 312 (1982) 1-16.
- [18] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size*, J. Appl. Cryst. 11 (1978) 102-113.
- [19] P. Scardi, *Microstructural Properties: Lattice Defects and Domain Size Effect*, in: R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge (Eds.), *Powder Diffraction, Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008, Ch. 13, pp. 376-413.
- [20] R. Delhez, T.H. de Keijser, J.I. Langford, D. Louer, E.J. Mittemeijer, E.J. Sonneveld, *Crystal imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method*, in: R.A. Young (Ed.), *The Rietveld method*, Oxford University Press, New York, 1993, Ch. 8, pp. 132-166.
- [21] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson, *The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I*, Proc. Phys. Soc. 56 (1944) 174-181.
- [22] R.W. Cheary, A.A. Coelho, J.P. Cline, *Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 109 (2004) 1-25.
- [23] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, W.H. Freeman and Company, San Francisco, London, 1963.

- [24] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Menlo Park, London, Don Mills, 1969.
- [25] B.H. Toby, *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?*, Powder Diffr. 21 (2006) 67-70.
- [26] R. Meyer, H.J. Hug, R. Bennewitz, *"Scanning Probe Microscopy. The lab on a tip"*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2004.
- [27] Д. Синдо, Т. Оикава, *"Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия"*, "Техносфера", Москва, 2006.
- [28] N Yao, Z.L. Wang (Eds.), *Handbook of microscopy for nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Boston-Dordrecht-New York-London, 2005.