

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

Е. К. Лаврентьева, Э. Е. Левин, А. Ю. Филатов

Оглавление

1.	Введение	3
1.1.	О системе Pd-H	3
1.2.	Электроосаждение палладия	5
1.3.	Цель работы	6
1.4.	Методы исследования, используемые в работе	7
1.4.1.	Электрохимические методы	7
А.	Хроноамперометрический мониторинг осаждения палладия	7
Б.	Вольтамперометрическое определение истинной поверхности	9
В.	Хронопотенциометрия для исследования абсорбции водорода	11
1.4.2.	Метод рентгеновской дифрактометрии	12
1.4.3.	Микроскопия	21
1.5.	Вопросы, обсуждаемые на коллоквиуме	22
2.	Экспериментальная часть	23
2.1.	Реактивы, растворы, газы	23
2.2.	Приборы, программы	23
2.2.1.	Электрохимические эксперименты	23
2.2.2.	Рентгенографический эксперимент	23
2.2.3.	Микроскопия	24
2.3.	Трёхэлектродная электрохимическая ячейка	24
2.4.	Электролитическое осаждение Pd на Au фольгу	27
2.5.	Регистрация вольтамперограмм Pd/Au электродов	28
2.6.	Регистрация кривых заряжения Pd/Au электродов	30
2.7.	Получение микроскопических изображений Pd/Au образцов	31
2.7.1.	Получение изображений на СЭМ	31
2.7.2.	Получение изображений на СТМ	31
3.	Обработка полученных данных	34
3.1.	Оценка выхода по току при осаждении палладия	34
3.2.	Определение истинной поверхности электроосаждённого палладия	34
3.3.	Построение и анализ изотерм абсорбции водорода палладием	35

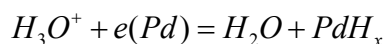
3.4.	Анализ полученных рентгенограмм	36
3.5.	Построение распределений по размерам для Pd/Au образцов	39
3.6.	Оценка степени срастания для Pd/Au образцов	40
4.	Защита результатов	41
4.1.	Сравнительный анализ процессов электроосаждения Pd/Au образцов.....	41
4.2.	Сравнительный анализ данных рентгенографии, микроскопии и электрохимических методов.....	41
4.3.	Сравнительный анализ микроструктуры Pd/Au образцов	42
5.	Литература	43

1. Введение

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 протекает электрохимический процесс:



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

$$E = E_0 - 0.0591 \lg \left(\frac{\sqrt{P_{H_2}}}{a_{H^+}} \right) \quad (1)$$

где a_{H^+} - активность ионов гидроксония, а численный коэффициент отвечает температуре 298 К.

Различают две формы PdH_x :

- **α -фаза:** низкое содержание водорода в гидриде, исключаяющее взаимодействие между атомами H (величина атомного отношения водорода к палладию ($x=H/Pd$) не превышает 0.008 ± 0.002 при $T=20$ °C);
- **β -фаза:** высокое содержание водорода, атомы H взаимодействуют между собой (H/Pd не менее 0.607 ± 0.002 при $T=20$ °C).

При промежуточных значениях x α - и β -фазы сосуществуют. Равновесное давление фазового перехода отвечает потенциалу перехода между α - и β - фазами ~ 0.06 В в шкале обратимого водородного электрода (ОВЭ) в том же растворе.

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

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

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

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_s \cdot x \quad (2)$$

где K_s – константа Сиверта (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 кристаллической 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 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_t) (локализован на дефектах кристаллической структуры – в “ловушках (traps)”). Количество последнего ограничено концентрацией решеточных дефектов палладия. Растворённые в палладии атомы водорода находятся в равновесии с газообразным водородом, константы равновесия:

$$K_s = \frac{x - x_t}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (3)$$

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

где K_s – константа Сиверта для бездефектных участков, K – константа равновесия между водородом в дефектных и бездефектных позициях, x_t^0 – концентрация дефектных позиций в деформированной решетке. 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 механизмах процессов электрокристаллизации можно прочесть 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) ($E_{PdCl_4^{2-}/Pd}^0 = 0.623$ В в шкале стандартного водородного электрода). 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) сопровождается образованием молекулярного водорода ($H_3O^+ + e = H_2O + H_2$) и приводит к формированию β -фазы гидрида (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 (ЭОPd II); 3) в области низких перенапряжений (0.1-0.2 В) образуется практически гладкий палладий без примеси 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 истинная площадь поверхности. Эта величина для некоторых серий осадков коррелирует с дефектностью кристаллической решётки, но в общем случае корреляция отсутствует или выражена очень слабо. Это связано с неравновесностью структуры малых металлических частиц, входящих в состав осадка, а также с их взаимным сравнением.

1.3. Цель работы

Целью настоящей работы является получение дисперсного *Pd* и самосогласованная характеристика его строения и сорбционных свойств.

1.4. Методы исследования, используемые в работе

1.4.1. Электрохимические методы

А. Хроноамперометрический мониторинг осаждения палладия

В этом методе при помощи потенциостата потенциал электрода смещают от начального значения* E_H и затем поддерживается постоянным (Рис. 1А). С момента установления заданного потенциала ($t=0$ на Рис. 1А) регистрируется зависимость величины протекающего в цепи тока I от времени t (хроноамперограмма, в англоязычной литературе – current transient) (Рис. 1А). Подробно о деталях реализации и электроаналитических приложениях этого метода, а также о его использовании для исследования кинетики электродных процессов с участием частиц в растворе, можно прочитать в книге [7].

Кроме того, 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.

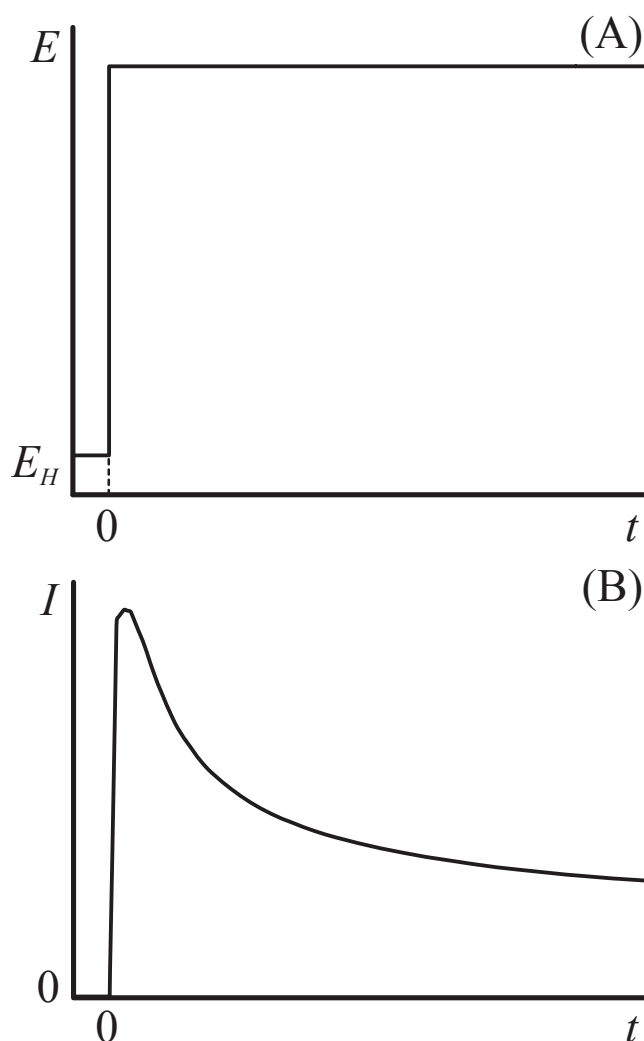


Рисунок 1. Зависимость потенциала (А) и тока (В) от времени в процессе потенциостатического ($E_{oc}=250$ мВ) электроосаждения палладия.

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

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

$$BT = \frac{m_{Pd(I)}}{m_{Pd}} \cdot 100\% \quad (7)$$

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

$$m_{Pd(I)} = \frac{Q}{F} \cdot \frac{\mu_{Pd}}{n} \quad (8)$$

где $F=96500$ Кл/г-экв – число Фарадея, Q – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде $m_{Pd(I)}$ граммов палладия, μ_{Pd} – молярная 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):

$$Q = \int_{t=0}^{t_k} Idt \quad (9)$$

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 гидрида происходит параллельный процесс восстановления ионов гидроксония ($H_3O^+ + e = H_{ad} + H_2O$), причём образующиеся атомы водорода рекомбинируют, и молекулярный водород удаляется в раствор. При потенциалах, отвечающих образованию PdH_x , имеет место также переход адатомов водорода в объём осадка. Этот процесс может продолжаться до тех пор, пока в объёме раствора не будет достигнута концентрация H_2 для данного потенциала (ур-е (1)). 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 .

Б. Вольтамперометрическое определение истинной поверхности

Этот метод состоит в наложении на электрод изменяющегося во времени по некоторому закону потенциала и измерении возникающего в цепи тока (регистрируются I, E – кривые или вольтамперограммы). Использование этого метода для изучения строения электрохимической межфазной границы и адсорбции на электродах рассмотрено в книгах [8, со стр. 324], [9, со стр. 99], а вольтамперометрические методы определения истинной поверхности металлических электродов описаны в [10].

В данной задаче используется метод вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала:

$$\frac{dE}{dt} = v = const \quad (10)$$

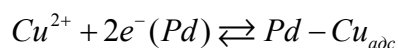
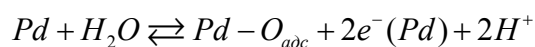
где v – скорость развёртки потенциала. Измеряемый при этом ток можно представить как:

$$I = C_{пол} \cdot \frac{dE}{dt} = C_{пол} \cdot v \quad (11)$$

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

Явление образования адатомов лежит в основе электрохимических методов определения истинной поверхности ряда металлов. Для металлов платиновой группы в качестве таких адатомов наиболее часто используются 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 в $0.5M H_2SO_4 + 0.1M CuSO_4$ в интервале потенциалов 0.3-1.25 В. В этом интервале потенциалов на исследуемом электроде возможно протекание процесса заряжения ионного двойного слоя, адсорбции-десорбции адатомов кислорода и меди:



В то же время, термодинамически ещё невозможно образование газообразного O_2 или фазового осадка металлической меди.

При обработке вольт-амперограмм определяется количество электричества, затраченное на десорбцию адатомов кислорода (Рис. 2А, катодный ход кривой) или меди (Рис. 2В, анодный ход кривой) путём интегрирования:

$$Q_{O(Cu)} = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} IdE \quad (12)$$

Затем вносится поправка на заряджение ионного двойного слоя, которое протекает одновременно с адсорбцией – десорбцией адатомов. В первом приближении такие поправки можно ввести путём линейной экстраполяции двойнослойной области (см. Рис. 2).

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 прочитать в книге [8] на стр. 329, а также в обзоре [10]), рассчитывается истинная поверхность образца по формуле:

$$S_{O(Cu)} = \frac{Q_{O(Cu)} [Кл]}{4.2 \cdot 10^{-4}} \quad (13)$$

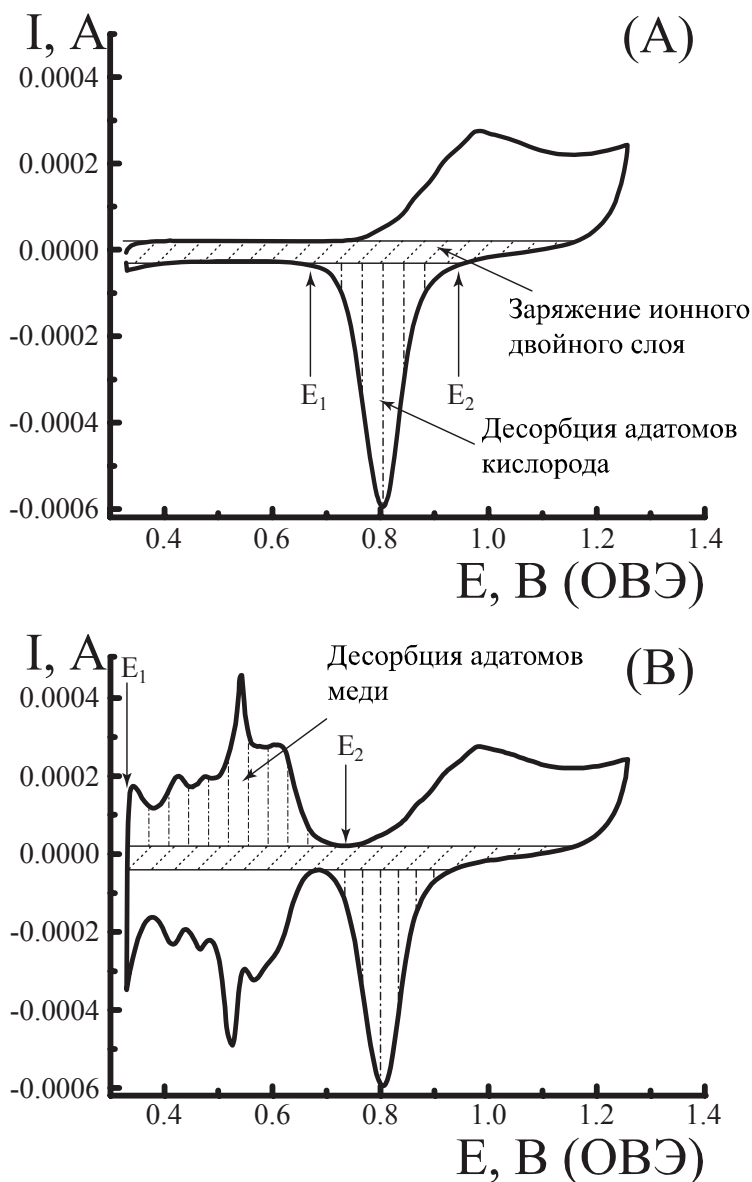


Рисунок 2. Вольтамперограммы ЭОРd, зарегистрированные в растворах $0.5M \text{ H}_2\text{SO}_4$ (А) и $0.5M \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.1M \text{ CuSO}_4$ (В).

В. Хронопотенциометрия для исследования абсорбции водорода

В этом методе регистрируется зависимость потенциала электрода E от пропущенного за время t в гальваностатическом ($I=const$) режиме количества электричества Q (так называемые кривые заряжения) [8, со стр. 329], [11, 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 (катодная и анодная) электроосаждённого палладия регистрируются 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 на катодном ходе развёртки или $\beta \rightarrow \alpha$ переходу на анодном ходе (см. Рис. 3).

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 зарядку образца (Q), заряда, затраченного на адсорбцию-десорбцию монослоя адатомов водорода:

$$Q_{adc} = Q - S_{ист} \cdot Q_{монослой} \cdot \theta \quad (14)$$

где $S_{ист}$ – истинная поверхность образца, $Q_{монослой}$ – количество электричества, необходимое для десорбции водорода с 1 см² истинной поверхности (принять равным $2.1 \cdot 10^{-4}$ Кл), θ – степень заполнения поверхности адатомами водорода. Зависимость θ, E , экспериментально установленная в работе [12] для интервала потенциалов 0.09-0.2 В, можно аппроксимировать линейной зависимостью:

$$\theta = 1 - 3.8E \quad (15)$$

где E – потенциал в шкале ОБЭ.

Е, В (ОБЭ)

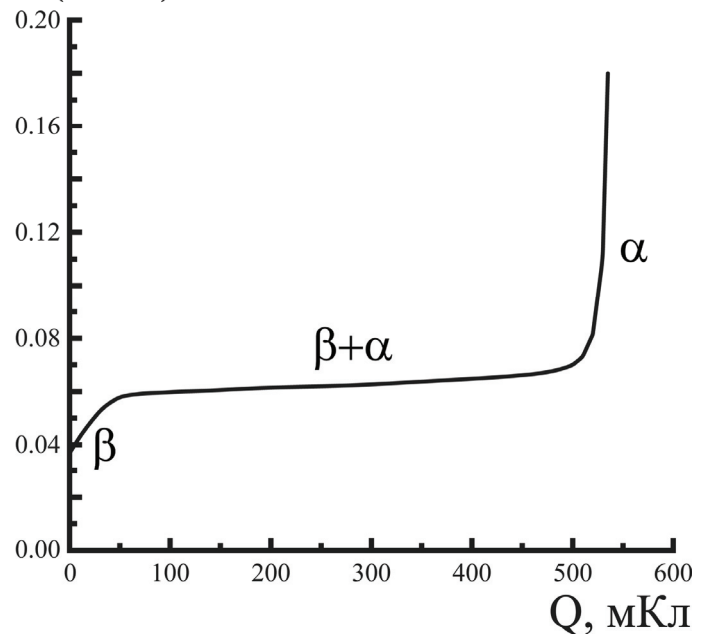


Рисунок 3. Кривая заряжения ЭОРd в 0.5М H_2SO_4 .

1.4.2. Метод рентгеновской дифрактометрии

Одной из материаловедческих задач, возникающих при работе с различными электродами 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 же не являются неразрушающими (метод ямок травления). Наиболее распространённым и универсальным дифракционным методом анализа микроструктуры является порошковая дифрактометрия.

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 дифракционного угла для хорошо закристаллизованных соединений с пренебрежимо малой концентрацией дефектов определяется геометрическими особенностями экспериментальной установки и физической природой используемого для анализа излучения, т.е. [13]:

$$K(2\theta) = \int W(2\theta - 2\varphi) J(2\theta) d2\varphi = W(2\theta) \otimes J(2\theta) \quad (16)$$

$$J(2\theta) = J_1(2\theta) \otimes J_2(2\theta) \otimes \dots \otimes J_i(2\theta) \quad (17)$$

где $K(2\theta)$ – инструментальная функция, $W(2\theta)$ – эмиссионный спектр, $J(2\theta)$ – полная функция аббераций, $J_1(2\theta), \dots, J_i(2\theta)$ – функции аббераций индивидуальных геометрических элементов дифрактометра, θ – дифракционный угол, а $\otimes$ обозначает операцию свертки. Тогда

$$I(2\theta) = K(2\theta) \otimes B(2\theta) \quad (18)$$

где $I(2\theta)$ – экспериментально наблюдаемая интенсивность, а $B(2\theta)$ – функция физического уширения, связанного с исследуемым образцом. Именно приборные характеристики (фактически инструментальное разрешение) определяют минимально возможные обнаруживаемые особенности микроструктуры. Строго говоря, искажения в измеряемый сигнал вносят абсолютно все элементы оптической схемы дифрактометра, поскольку именно они

служат для формирования пучка и регистрации сигнала. Приборный вклад должен быть учтён в ходе анализа микроструктуры.

На Рис. 4. приведена наиболее универсальная схема фокусировки порошкового дифрактометра – по Брэггу-Брентано с кристаллом-анализатором на дифрагированном пучке. Источник F испускает расходящийся как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении пучок с углом выхода излучения α , который падает на образец S под углом θ , отражается под тем же углом на кристалл-анализатор C , после чего попадает в детектор D . Расходимость пучка в аксиальном направлении ограничивают щелью Соллера – стопкой равноотстоящих друг от друга металлических пластин (Soller slits, SS1 и SS2). Расходимость в экваториальной плоскости определяют размеры фокального пятна (которое в свою очередь определяется углом выхода излучения из источника α), размеры щели расходимости (divergence slit, DS) и антирассеивающей щели (anti-scattering slit, AS). Источник, образец и приёмная щель располагаются на одной окружности, большей окружности

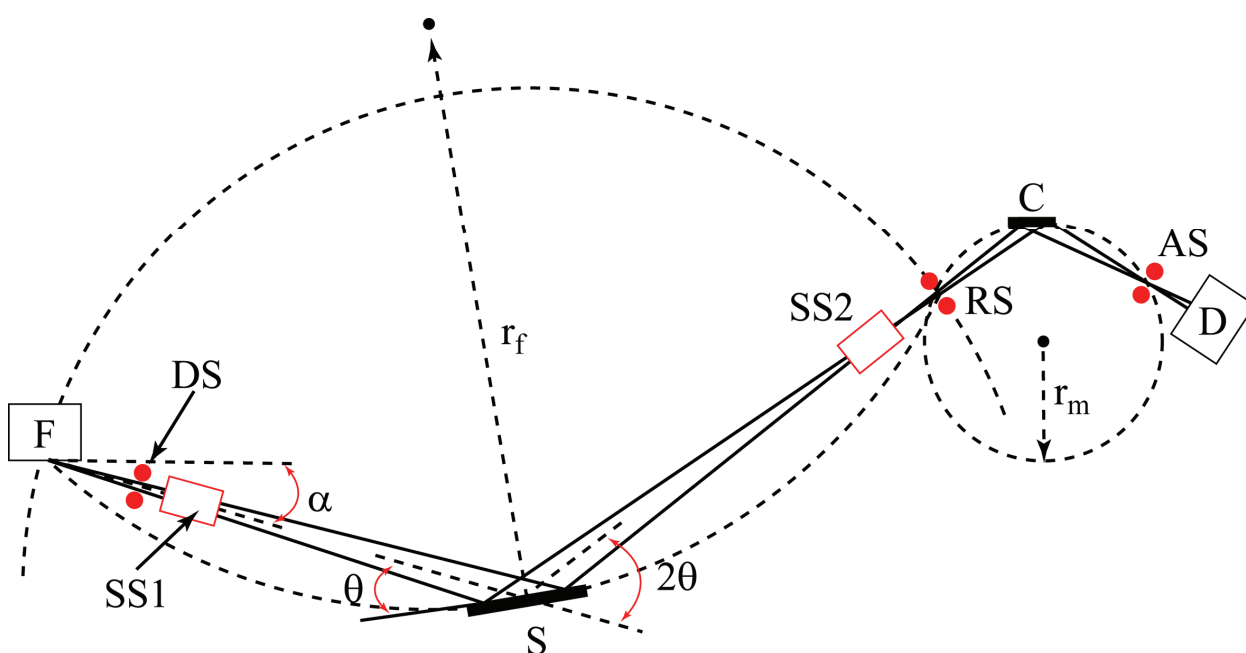


Рисунок 4. Схема фокусировки порошкового дифрактометра по Брэггу-Брентано. F – источник излучения, S – образец, C – кристалл-анализатор, D – детектор, $SS1$ и $SS2$ – щели Соллера, DS – щель расходимости, RS – приёмная щель, AS – антирассеивающая щель, r_f и r_m – большая и малая окружности фокусировки.

фокусировки. В свою очередь приёмная щель, кристалл-анализатор и антирассеивающая щель располагаются на меньшей по радиусу окружности фокусировки. Результирующие геометрические параметры пучка определяют инструментальную форму линии и разрешение. Более подробно о методологии порошковой дифрактометрии и геометрии Брэгга-Брентано можно прочитать в книгах [14,15].

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 определении параметров инструментального уширения как профильных параметров какой-либо профильной функции, т.е. при помощи метода профильного анализа с использованием хорошо закристаллизованного вещества-стандарта (такого как NIST SRM640d (порошок кремния) или NIST SRM660b (порошок LaB_6)). В дальнейшем ширина линий исследуемого вещества поправляется на инструментальную ширину. Второй метод основан на расчёте индивидуальных функций аббераций, связанных с каждым оптическим элементом дифрактометра. В ходе дальнейшего анализа полная функция аббераций сворачивается с профильной функцией, описывающей истинное физическое уширение, связанное с образцом.

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

- 1) изменение формы – уширение линий (как изотропное, так и анизотропное), связанное, например, с малостью областей когерентного рассеяния, или появление асимметрии пиков, вызванной, к примеру, сегрегацией по составу или же 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 же появление новых пиков, обусловленное наличием антифазных границ или же значительной концентрации дефектов упаковки.

При анализе микроструктурных особенностей образца обычно наблюдаемые сигналы на дифрактограммах разделяют на два класса: 1) Брэгговское упругое рассеяние, наблюдаемое в виде пиков и характеризующее периодическую структуру образца (иногда говорят «среднюю структуру»), и 2) диффузное рассеяние, проявляющееся в виде фона сложной формы и характеризующее локальную структуру исследуемого соединения (в дальнейшем не рассматривается). Поскольку дифрактограмма как правило регистрируется с достаточно большого количества кристаллитов (порядка 10^6 - 10^8 штук), то она представляет об образце информацию интегрального характера. Таким образом, 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 возможно, количественное описание дефектов (в терминах концентраций или характерных структурных параметров), вносящих наибольшие искажения в дифракционную картину. Выбор метода анализа как правило обусловлен тем, какие дефекты являются в образце основными (например, при наличии турбостратного искажения нельзя оценивать размер областей когерентного рассеяния при помощи формулы Шеррера) и какого рода анализ требуется провести (первичный анализ или максимально возможное по точности моделирование дефектной структуры).

В настоящее время существует достаточно большое число методов анализа микроструктуры, так же как и значительное число 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 путем анализа отклонения хода зависимости ширин дифракционных пиков от инструментальных значений. Структурная информация может быть извлечена как из одного пика (single line methods), так и из всей дифрактограммы (full-profile methods). Информация для анализа как правило извлекается одним из двух методов – либо в виде полуширин пиков и их положений (получаемых любым методом профильного анализа – методом Ритвельда, методом Ле Бея), либо представлением дифракционного пика в виде ряда Фурье с последующим анализом коэффициентов разложения. В настоящее время все эти методы как прави-

ло 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 микронапряжением ε , отражающий вариацию параметра элементарной ячейки.

Для проведения расчета по этим двум формулам необходимо знать ширину и положение дифракционного пика (или нескольких пиков). Для оценки ширины обычно пиков используют две характеристики – полуширину (т.е. ширину пика при половине интенсивности от максимума), которую обычно означают *FWHM* (Full-Width-at-Half-Maximum) и интегральную ширину (отношение площади пика к его высоте), обозначаемую греческой буквой β . Первая характеристика является качественной, поскольку не обладает физическим смыслом, и служит для сравнительной оценки ширин линий разных образцов. Вторая характеристика непосредственно используется в расчетах. На Рис. 5 приведена иллюстрация, показывающая связь между дифракционным пиком и его интегральной шириной.

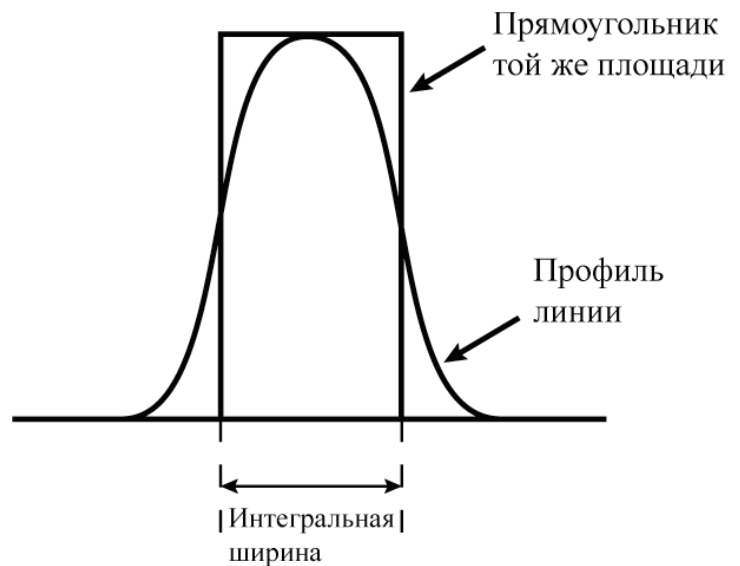


Рисунок 5. К определению интегральной ширины.

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

$$\beta = \frac{K_{\beta} \lambda}{D \cos \theta} \quad (19)$$

где K_β – константа Шеррера (для расчета с интегральными ширинами), связанная с 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. Как правило на практике чаще встречаются системы с полидисперсным распределением частиц по размерам, однако и к ним формула Шеррера может быть применена с некоторыми оговорками. Для полидисперсной системы частиц формула Шеррера записывается следующим образом:

$$\beta = \frac{\lambda}{\langle D \rangle_V \cos \theta} \quad (20)$$

$$\langle D \rangle_V = \frac{M_4}{K_\beta M_3} \quad (21)$$

$$M_i = \int D^i g(D) dD \quad (22)$$

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 [16]:

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \quad (23)$$

$$(\beta^*)^{-1} = \langle D \rangle_V = \frac{1}{V} \iiint_V T dx dy dz \quad (24)$$

где V – объем домена, а T – его толщина в направлении вектора дифракции. В этом случае вычисленный размер часто называют кажущимся (apparent size), поскольку прямолинейная интерпретация его физического смысла не всегда возможна. Минимальный размер определяемого домена при помощи формулы Шеррера может достигать нескольких нано-

метров (в зависимости от материала), что связано с модельными ограничениями формулы Шеррера, в то время как верхний предел определяемого размера связан с инструментальным разрешением используемого прибора. Считается, что верхняя граница размера домена, поддающаяся определению при помощи лабораторных дифрактометров, не превышает 1 мкм.

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

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 (в отличие от остаточных напряжений, кото-

рые приводят к появлению однородных полей упругих напряжений). Появление таких полей связано с наличием определённых типов дефектов, однако для расчета по формуле Стокса-Уилсона знание о природе этих дефектов не является необходимым. Как следствие рассчитываемая величина ε безразмерна и как правило не имеет четко определенного физического смысла. На Рис. 6 приведена иллюстрация случаев (а) отсутствия искажений решетки, (b) наличия остаточных напряжений (смещение пика), (c) наличия микронапряжений (уширение пика) и (d) смешанный случай (одновременное уширение и сдвиг пика).

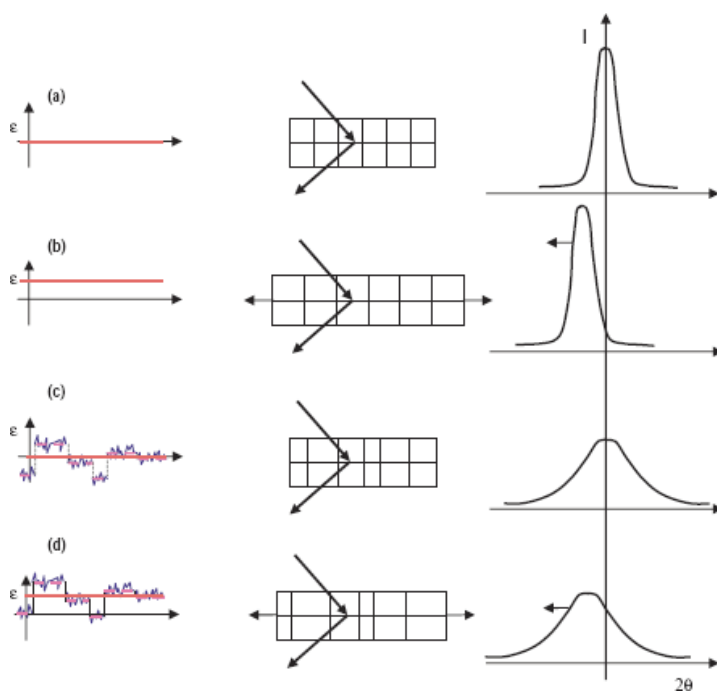


Рисунок 6. Влияние искажений решетки на положение и форму дифракционного максимума. (а) – в отсутствие искажений, (b) – остаточные напряжения, (c) - микронапряжения, (d) – одновременное присутствие остаточных напряжений и микронапряжений [17].

Аналогично формуле Шеррера, интегральная ширина линии, определяемая микронапряжениями, записывается как

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta \quad (25)$$

где ε – максимальная микродеформация. 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:

$$\varepsilon^2 = A + BH \quad (26)$$

$$H = \frac{k^2 l^2 + l^2 h^2 + h^2 k^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (27)$$

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:

$$\beta^* \approx \frac{1}{\langle D \rangle_V} + 2\varepsilon d^* \quad (28)$$

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (29)$$

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 это соотношение будет записываться как

$$(\beta^*)^2 \approx \left(\frac{1}{\langle D \rangle_V} \right)^2 + (2\varepsilon d^*)^2 \quad (30)$$

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 $\langle D \rangle_V$. Слабым местом этого метода является предположение об аддитивности вкладов размерного и деформационного эффектов. Кроме того, линии на дифрактограммах очень редко (строго говоря, вообще никогда) могут быть описаны чистой функцией Лоренца или Гаусса. Предположение о форме линии является таким образом значительным упрощением реальной ситуации. 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 [18-20]

При проведении полнопрофильного анализа одной из задач является сравнение экспериментальной рентгенограммы с рассчитанной. Для оценки совпадения этих двух рентгенограмм используют так называемые статистические критерии достоверности. В классическом рентгеноструктурном анализе используется значительное количество различных 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 GoF (Goodness-of-Fit). Они определяются как [21,22]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{расч,i} - I_{набл,i})^2}{\sum_i w_i I_{расч,i}^2}} \quad (31)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N}{\sum_i w_i I_{набл,i}^2}} \quad (32)$$

$$GoF^2 = \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (33)$$

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

1.4.3. 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 (микроны) 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 микроскоп [23] (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 [24] (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 люми-

несцентном 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 [25].

1.5. Вопросы, обсуждаемые на коллоквиуме

ZZZ

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 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Реакхим) в 0.5М H_2SO_4 . Все растворы нужно готовить на воде, дополнительно очищенной на установке Milli-Q (Millipore) (18 MΩ).

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. Рентгенографический эксперимент

Рентгенодифракционный анализ образцов проводят на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/max-RC, оснащенном 12кВт источником излучения с вращающимся анодом (графитовый кристалл-анализатор, CuK_{α} -излучение). Для съемки дифрактограмм ис-

пользуют классическую схему фокусировки по Брэггу-Брентано. Образец закрепляют в алюминиевой рамке при помощи пластилина. Ввиду необходимости получить высококачественную съемку для последующего микроструктурного анализа эксперимент проводят при мощности источника, близкой к максимальной: $U=55$ кВ, $I=180$ мА. Для обеспечения большей точности определяемых параметров съемки ведут в интервале углов $2\theta=35-135^\circ$ в режиме шагового сканирования с шагом 0.02° .

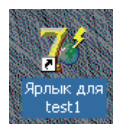
Полученные рентгенограммы обрабатывают при помощи специализированной программы MarqX [26]. Программа позволяет аппроксимировать дифракционные пики линейной комбинацией функций Лоренца и Гаусса и позволяет рассчитать зависимость β^* от d^* , необходимую для построения Уильямсона-Холла.

Дополнительную обработку полученных данных проводят в программе Origin 7.0.

2.2.3. Микроскопия

Микроскопическое исследование образцов проводят на микроскопах JEOL JSM6380 (сканирующий электронный микроскоп) и “Умка” (сканирующий туннельный микроскоп; производство – “Наноиндустрия”, Москва).

Для управления микроскопом “Умка” используется программа test 1. Соответствующий ярлык, расположенный на рабочем столе компьютера, подключённого к микроскопу:



Для обработки изображений, полученных на микроскопе “Умка” используются программы SPIP, Adobe Photoshop и Image Pro.

2.3. Трёхэлектродная электрохимическая ячейка

Принципиальная схема и фотография открытой трёхэлектродной ячейки с неразделёнными пространствами для получения палладиевых покрытий представлена на Рис. 7.

Геометрическая площадь подложки для осаждения (золотая фольга; 1, Рис. 7) составляет $\sim 0.5 \text{ см}^2$. 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. 7). Стеклянную трубку фиксируют над раствором на штативе.

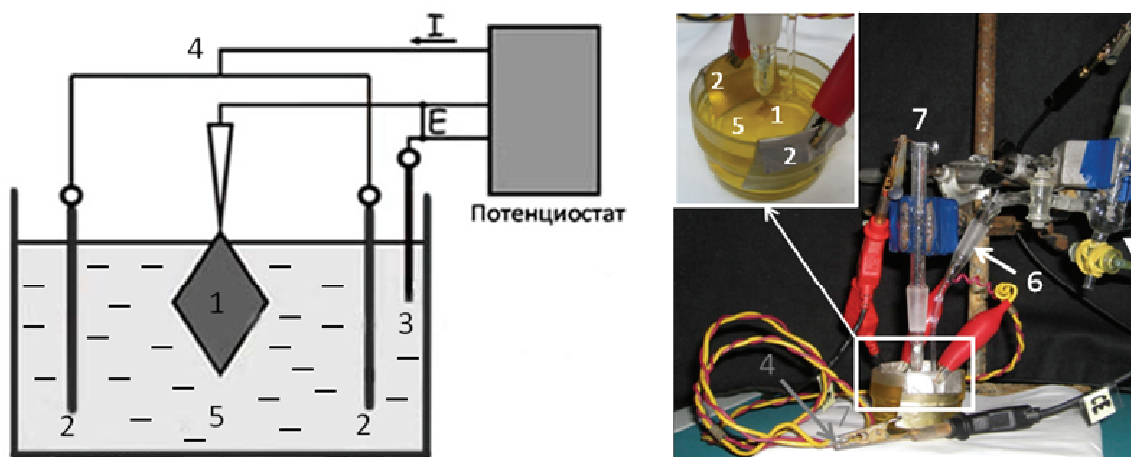


Рисунок 7. Схематическое изображение (слева) и фотография (справа) открытой трёхэлектродной ячейки для приготовления образцов: 1 - рабочий электрод, 2 - вспомогательный электрод, 3 - электрод сравнения, 4 - соединение двух вспомогательных электродов, 5 - раствор осаждения, 6 - соединительный мостик,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

Площадь вспомогательных электродов (пластины из платиновой фольги; 2, Рис. 7) составляет $\sim 8-9 \text{ см}^2$, то есть значительно превышает площадь образцов, что обеспечивает равномерность распределения линий тока. Пластины вспомогательного электрода крепятся на краях стеклянной ёмкости для осаждения, параллельно плоскости рабочего электрода, на одинаковых расстояниях от него (см. врезку на Рис. 7). Перед подсоединением противозлектродов к потенциостату они соединяются между собой при помощи проводов в месте спая проводов (4, Рис. 7).

В качестве электрода сравнения используется водородный электрод (3, Рис. 7 детально его устройство показано на Рис. 8). Этот электрод соединяют с центральным сосудом ячейки при помощи электролитического моста (6, на Рис. 7, справа).

Электрохимическое исследование полученных образцов проводится в трёхэлектродной электрохимической ячейке с разделёнными пространствами, представленной на Рис. 8. Центральная часть ячейки - сосуд, в который помещается рабочий электрод (электроосаждённый *Pd* на *Au* фольге; 1, Рис. 8). Сосуд вспомогательного электрода (платиновая фольга; 2, Рис. 8) отделён краном (6, Рис. 8) от сосуда рабочего электрода. В качестве электрода сравнения используется водородный электрод (3, Рис. 8), соединяющийся

с сосудом рабочего электрода при помощи соединительного мостика (8, Рис. 8), один из концов которого (тот, который подводится к рабочему электроду) представляет собой капилляр Луггина (4, Рис. 8). Для пропускания инертного газа ячейка снабжается специальным вводом (5, Рис. 8).

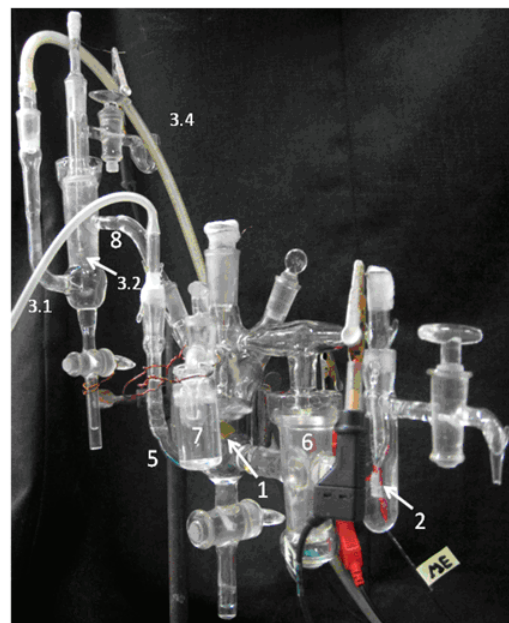
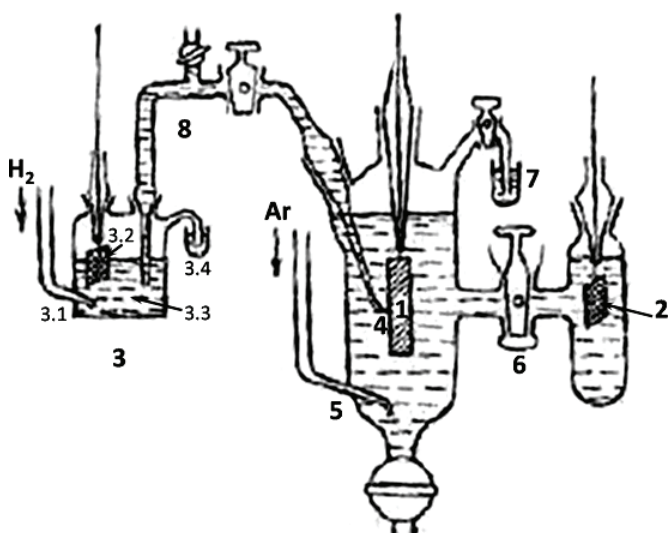


Рисунок 8. Схематическое изображение (слева) и фотография (справа) трёхэлектродной ячейки с разделёнными пространствами: 1 - рабочий электрод, 2 - вспомогательный электрод, 3 - водородный электрод сравнения (3.1 - подводимый газообразный водород, 3.2 - платинированная платиновая сетка, 3.3 - раствор 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.

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 [11, 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).

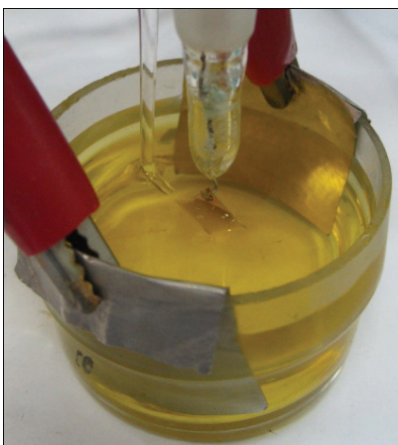
2. Заполнить сосуд водородного электрода с помощью пипетатора раствором 1 М HCl и подключить его к генератору водорода. Включить генератор водорода (кнопка “POWER” на лицевой панели). Пропускать водород через сосуд водородного электрода в течение 40-50 минут для достижения равновесия.

3. Взвесить сухой бюкс и записать полученное значение массы.

4. ПОД ВЫТЯЖКОЙ 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 $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

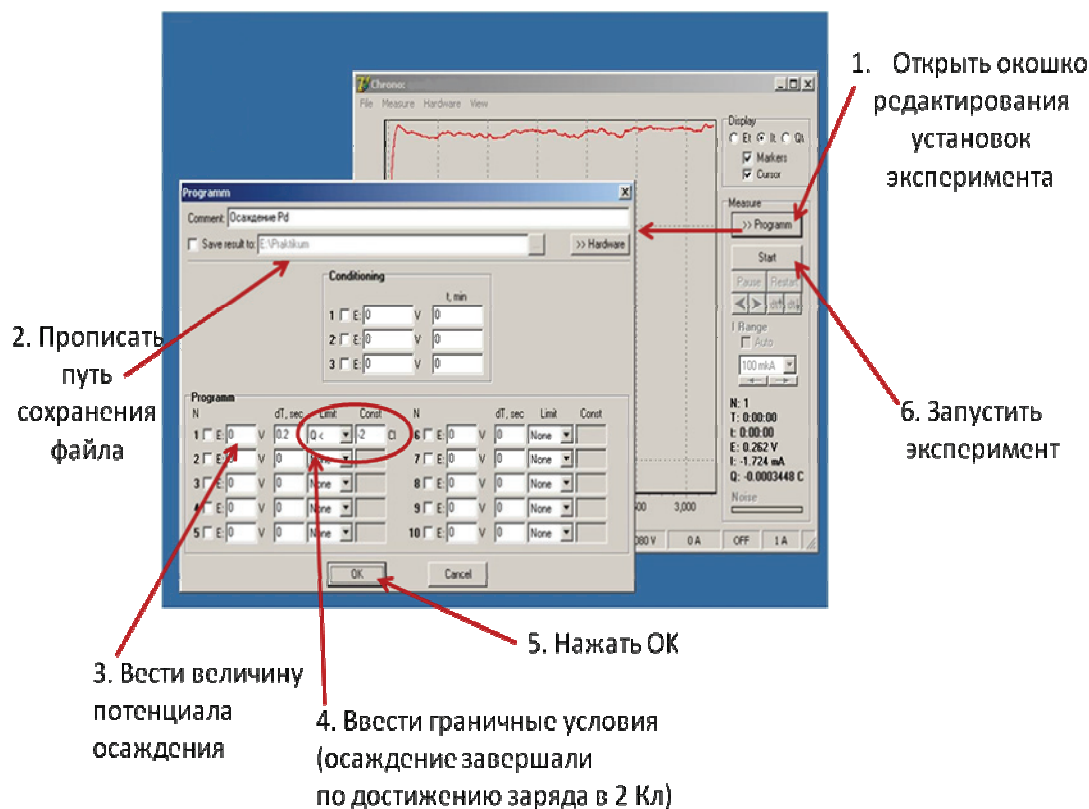
5. Поместить подложку в сухой бюкс и взвесить (независимые взвешивания проводить три раза для оценки погрешности измерения массы). Вычислить массу подложки, вычтя из полученного значения массу бюкса. Записать полученное значение.

6. Полностью собрать ячейку (см. Рис. 7) и заполнить основной её сосуд раствором 0.1 мас. % $\text{PdCl}_2 + 1\text{M HCl}$. 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:



Осадить **три** образца при $E_{oc} = 38, 262$ и 462 мВ (в шкале обратимого водородного электрода в 1 M HCl). Везде в дальнейшем полученные образцы обозначаются **ЭОPd I**, **ЭОPd II** и **ЭОPd III** соответственно.

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. 8, 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 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$.

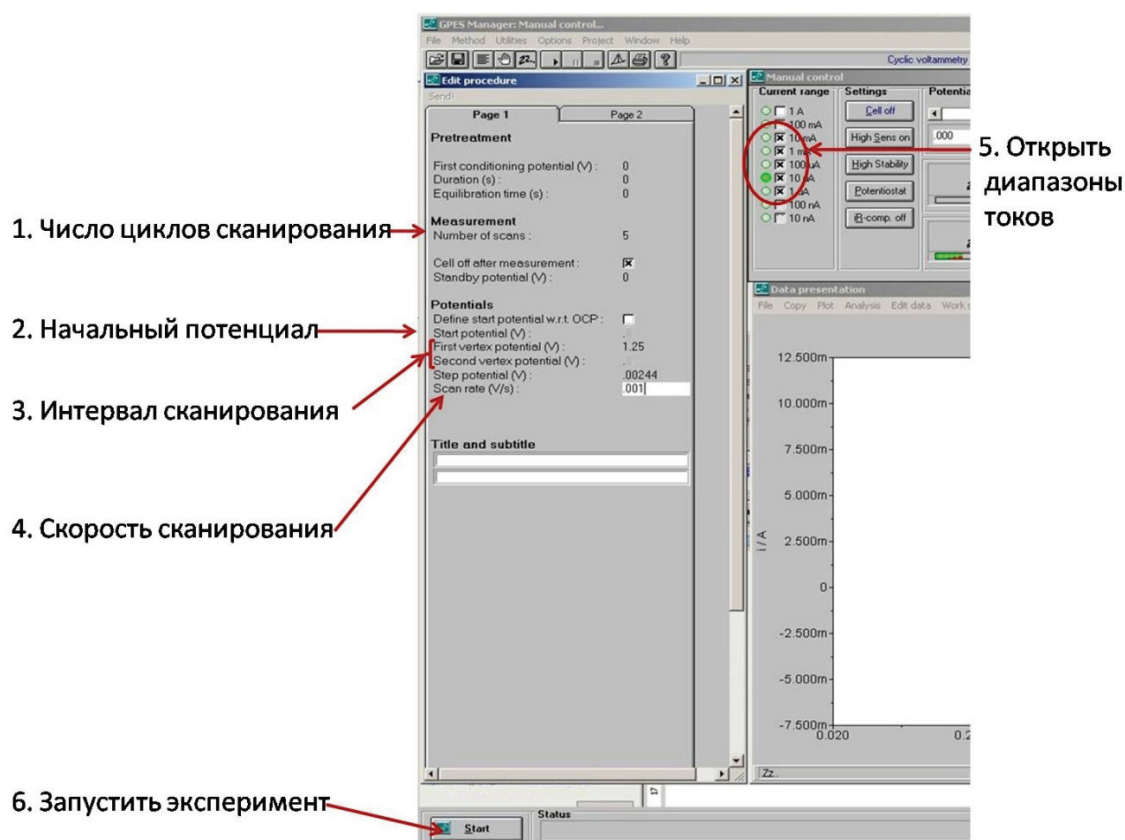
3. Подключить ячейку к генератору водорода (вход 3.2 на Рис. 8) и баллону с аргонном (вход 5 на Рис. 8), регулируя скорость продувки при помощи кранов редуктора, установленного на баллоне.

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 2.4.

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 – 0.3-1.25 В; скорость сканирования – 1 мВ/с; открыть диапазоны токов, запустить эксперимент.

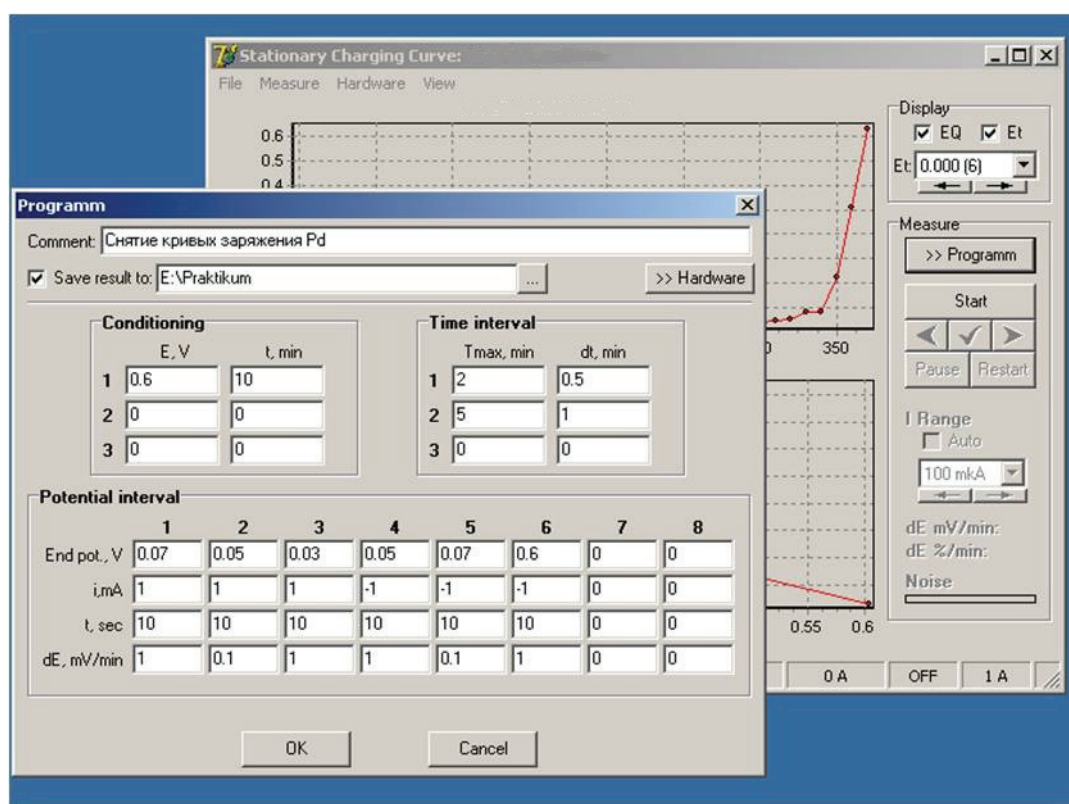


8. По окончании измерений сохранить полученные данные: File→Save scan as→scan 5→прописать путь сохранения.

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. 8 (см. п.1 раздела 2.4.), 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 обратно; для получения точки на кривой через электрод пропускается ток $I=1\text{ mA}$ в течение $t=10\text{ s}$, после чего цепь разрывается и ожидается установления равновесного потенциала (по его достижении, прибор автоматически переключается к измерению следующей точки); критерий стационарности в α - и β -фазах – 1 мВ/мин, на плато – 0.1 мВ/мин.

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

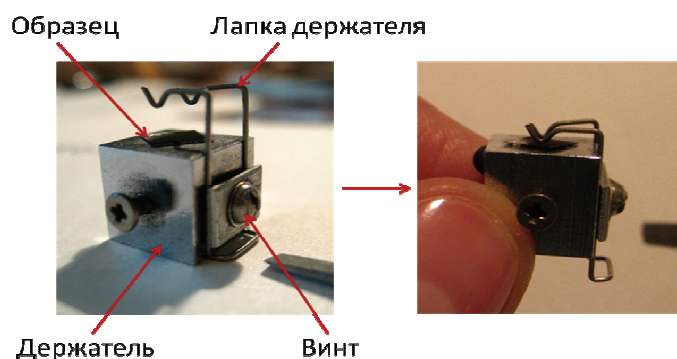
2.7. Получение микроскопических изображений Pd/Au образцов

2.7.1. Получение изображений на СЭМ

В рамках данной задачи не предполагается самостоятельного получения студентом СЭМ-изображений образцов. Подписанные образцы необходимо отнести во дворцовый корпус химического факультета в “Лабораторию фундаментальных проблем получения алюминия” и передать Александру Филатову.

2.7.2. Получение изображений на СТМ.

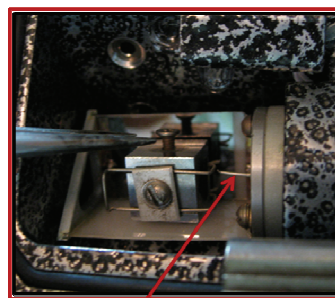
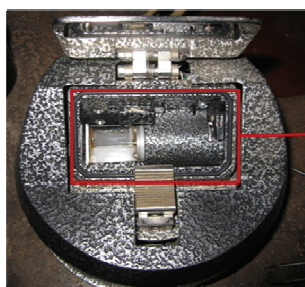
1. Закрепить образец на держателе: положить образец на держатель, лапку держателя осторожно опустить на образец, затянуть винт.



2. Включить питание микроскопа (тумблер на задней панели блока питания):

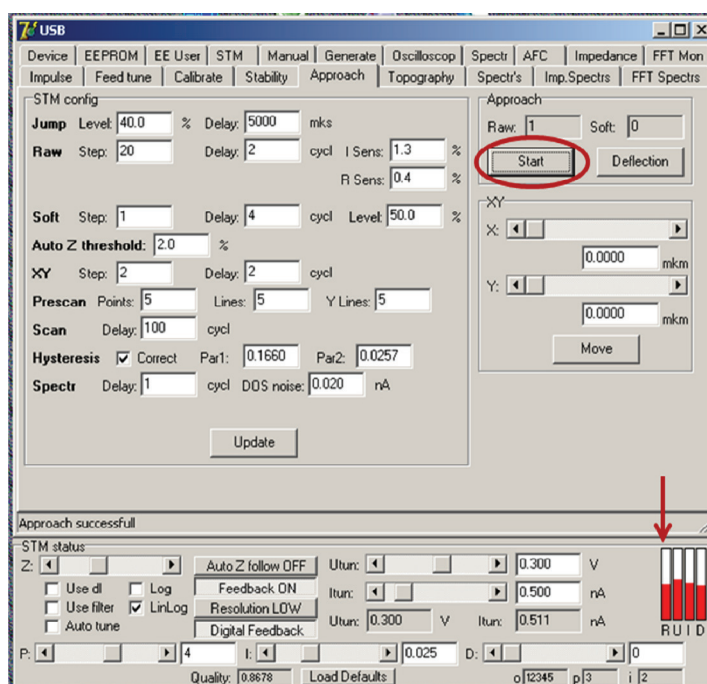


3. Поместить образец в микроскоп: открыть крышку микроскопа, при помощи пинцета установить образец как можно ближе к игле (но не касаться иглы!!!), закрыть крышку микроскопа.

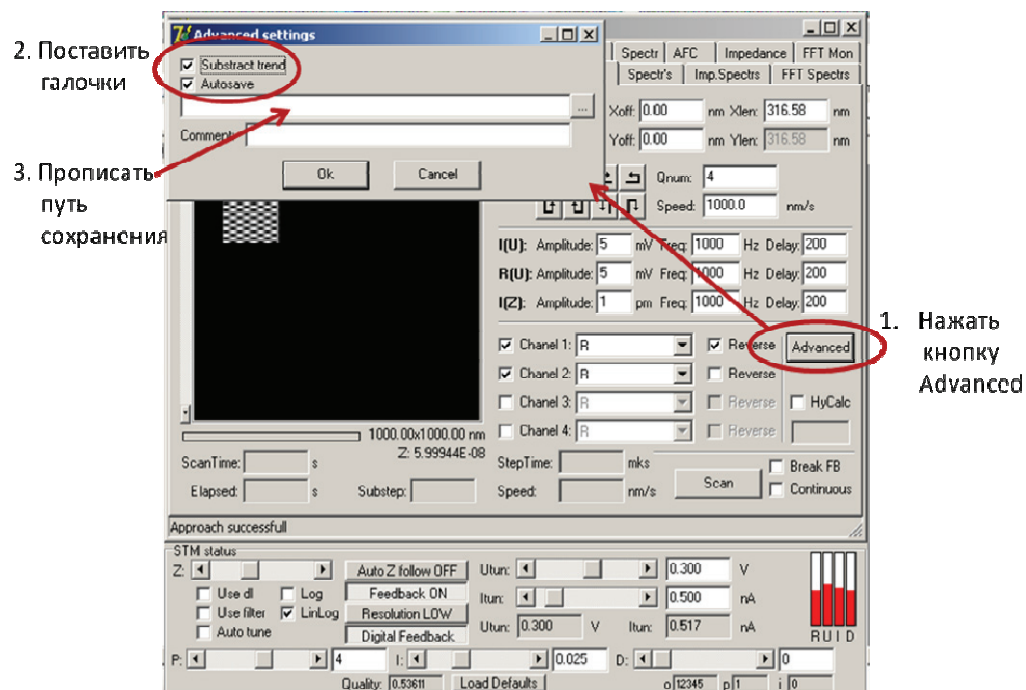


Pt-Ir (80-20 мас. %) игла

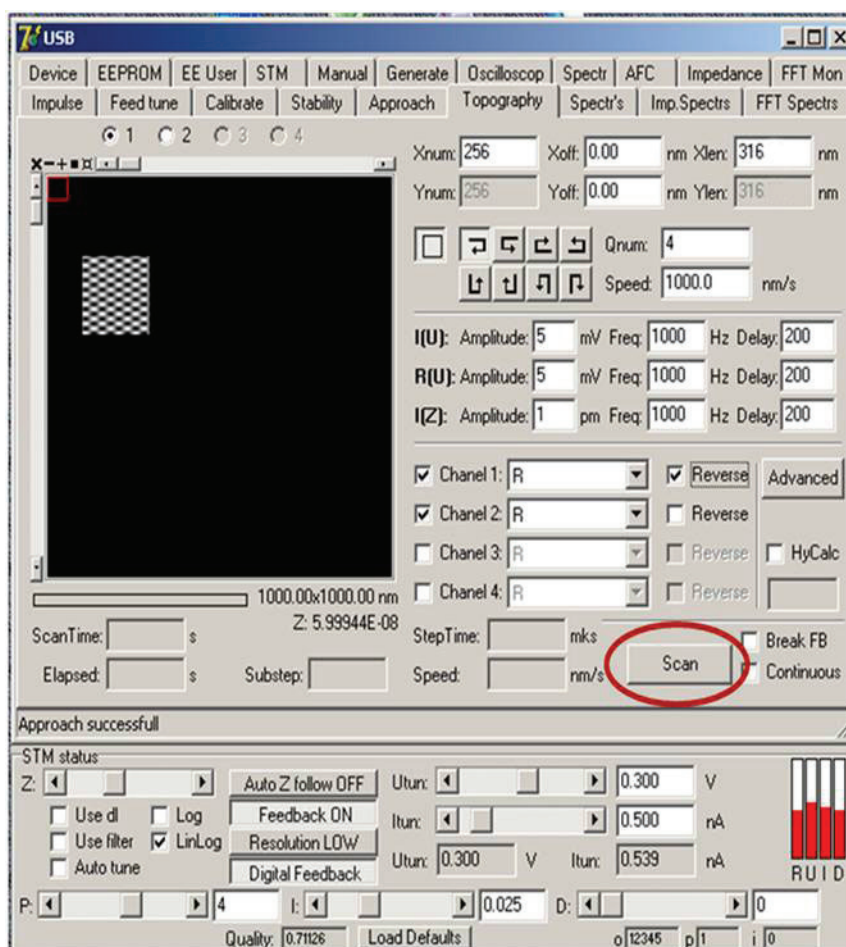
4. Запустить программу test 1.
5. Открыть вкладку Approach и нажать кнопку Start. Дождаться появления красного столбика на шкале R (индикатор установления контакта между поверхностью образца и иглой).



6. Открыть вкладку Topography и сделать последовательно следующие действия:



7. Установить условия эксперимента так, как показано на рисунке, и нажать кнопку Scan:



Чёрный фон отображает доступный для сканирования участок поверхности образца. Красная квадратная рамочка на чёрном фоне отображает границу области сканиро-

вания, установленную в данном конкретном эксперименте. Таким образом, передвигая красную рамочку по чёрному фону можно получать изображения разных участков поверхности образца.

Для каждого исследуемого образца должно быть получено не менее 10 СТМ-изображений.

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 ур. (8) (в качестве Q подставить площадь под кривой, определённую в предыдущем пункте).
6. Рассчитать выход по току по ур. (7).

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 соответствующим участком вольтамперограммы (см. Рис. 2) 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 в ручную. Поправка на заряд ионного двойного слоя вносится путём вычитания из полученной площади, 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 ур. (12).
4. Рассчитать истинную поверхность образца по ур. (13).

3.3. Построение и анализ изотерм абсорбции водорода палладием.

А. Построение изотерм абсорбции водорода палладием.

1. Прodelать последовательно действия, описанные в п. 1-3 раздела 3.1 (импортировать кривую заряжения исследуемого образца).
2. Пересчитать потенциалы накопления водорода E в эффективное давление водорода P_{H_2} :
 - Column→Add New Columns→1
 - выделить появившуюся колонку и нажать на неё дополнительной кнопкой мышки→Set Column Values
 - в открывшемся окошке ввести формулу: $10^{((-Col(B))/0.0591)-0.3}$ (перед написанием формулы удостоверьтесь, что в импортированной таблице с данными столбец со значениями E называется B, иначе - переименуйте), представляющую собой выражение для нахождения эффективного давления водорода по ур. (1)

$$\sqrt{P_{H_2}} = 10^{\frac{-E}{0.0591} - 0.3}$$

3. Пересчитать заряд Q , затраченный на заряжение образца, в атомное отношение H/Pd , используя технику, описанную в предыдущем пункте, по уравнению:

$$\frac{H}{Pd} = \frac{Q \cdot \mu_{Pd}}{n \cdot F \cdot m_{Pd}} \quad (34)$$

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

Б. Расчёт K_s и x_t^0 :

1. Из импортированной таблицы с данными вырежьте 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} способом описанным выше в А. п. 2.

3. Вычислить атомное отношение водорода, непосредственно поглощенного палладием, к палладию по уравнению:

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

где $Q_{aбс}$ вычисляется по ур. (14).

4. Построить графическое изображение зависимости $(H/Pd(aбс), \sqrt{P_{H_2}})$.

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 $(H/Pd(aбс), \sqrt{P_{H_2}})$ описывается ур. (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 появится вторая - расчётная (красная линия) и разностная рентгенограмма (красная линия под экспериментальной и расчётной рентгенограммами).
5. Для подгонки расчётных интенсивностей под экспериментальные нажать следующую последовательность кнопок: 2, *Enter*, 1, *Enter*, 3, *Enter*, 2, *Enter*, 0, *Enter*, 0, *En-*

* 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.

- ter*, 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*, 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 sigbeta установить тип $Y\text{ error}$ (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 интенсивности и 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 OK.
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 OK. 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 OK.

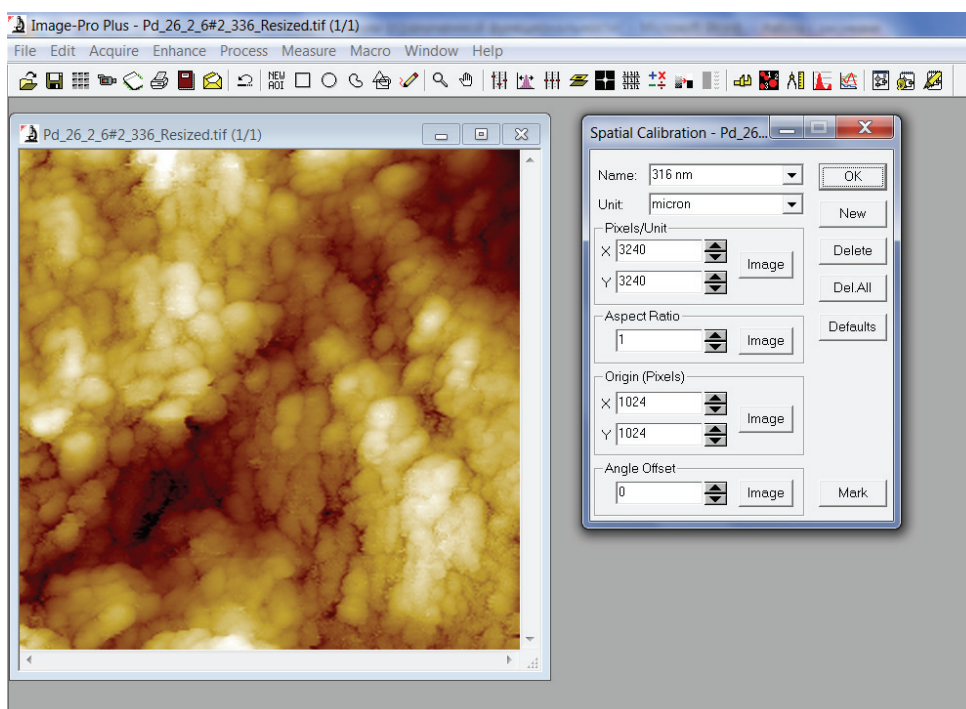
Д. Извлечение уточнённого параметра решётки и критериев достоверности.

1. Открыть в любом текстовом редакторе сохранённый файл с расширением .PAR, (в примере выше Pd250final.PAR).

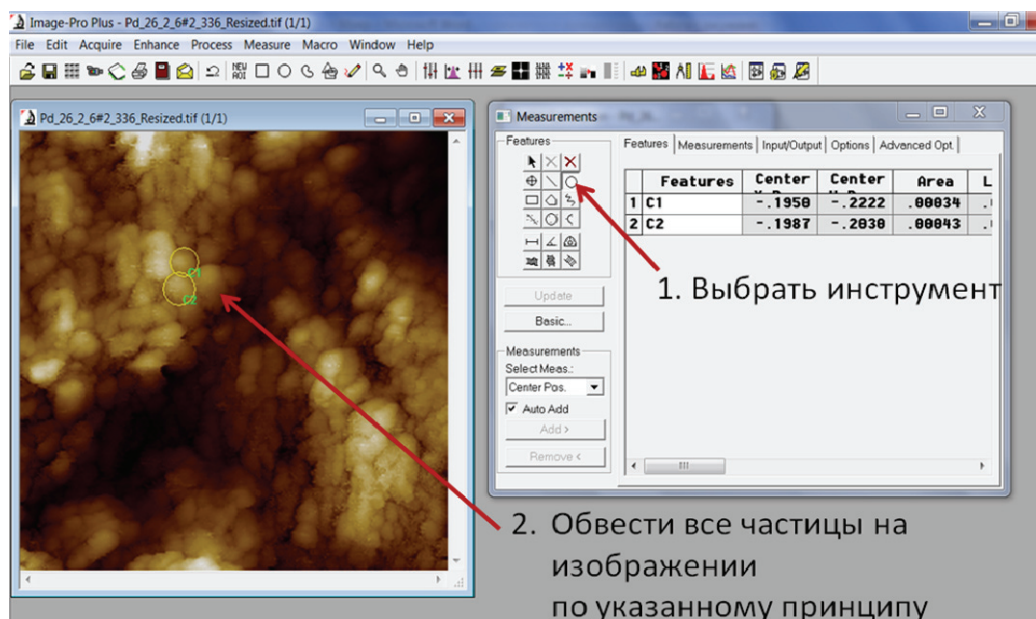
2. Найти в списке параметров две тройки параметров А, В и С. Взять значение А из второй тройки (первая колонка) и ошибку определения этого параметра по МНК (вторая колонка).
3. Взять значения критериев достоверности из конца файла (Rwp, Rexp, GoF).

3.5. Построение распределений по размерам для Pd/Au образцов

1. Перевести STM-изображение в формат .tif: загрузить программу SPIP, открыть в ней обрабатываемое STM-изображение, в меню File→Save as→выбрать тип файла 1:1 Tiff (*.tif).
2. Увеличить размеры изображения, например, в программе Adobe Photoshop: загрузить Adobe Photoshop, открыть сохранённое в формате .tif изображение, в меню Image→Image Size→установить размер изображения 1024×1024 пикселей.
3. Определить размеры частиц Pd на STM-изображении. Загрузить программу Image Pro, в меню Measure→Calibration→Spatial сделать следующие установки:



Далее в меню Measure→Measurements выполнить последовательно действия:



Далее в подменю Measurements перейти на вкладку Input/Output и сохранить полученные данные в формате .txt. Последний столбец с цифрами в сохранённом файле – радиусы частиц в микронах.

4. Построить распределение по размерам частиц: загрузить программу Origin 7.0, импортировать в неё столбец с величинами радиусов частиц, выделить столбец при помощи дополнительной кнопки мыши, Plot→Histogram. Для получения итогового распределения по размерам для одного образца результаты обработки всех 10 его изображений объединяются в один столбец, по которому строится распределение.

5. Определить средний размер частиц (D(STM)): выделить столбец с величинами радиусов при помощи дополнительной кнопки мыши, Statistics on columns→Mean.

3.6. Оценка степени срастания для Pd/Au образцов

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

$$\Theta = 1 - \frac{S_{yd}(Cu)}{S_{yd}(STM)} \quad (35)$$

где $S_{yd}(Cu)$ – поверхность, определенная электрохимически по десорбции Cu, а $S_{yd}(STM)$ рассчитана из D(STM) в предположении о сферичности частиц по уравнению:

$$S_{yd}(STM) = \frac{3}{\rho_{Pd} D(STM)} \quad (36)$$

где ρ_{Pd} – плотность палладия.

4. Защита результатов

4.1. Сравнительный анализ процессов электроосаждения Pd/Au образцов.

- а) представьте транзисты токов осаждения всех образцов на одном графике;
б) заполните таблицу 1:

Таблица 1.

<i>Образец</i>	<i>$m_{Pd}, \text{г}$</i>	<i>$m_{Pd(l)}, \text{г}$</i>	<i>BT, %</i>
<i>ЭОPd I</i>			
<i>ЭОPd II</i>			
<i>ЭОPd III</i>			

- в) напишите вывод:

- сопоставьте ход процессов осаждения образцов при разных потенциалах осаждения;
- сопоставьте получившиеся выходы по току;
- попытайтесь объяснить причины наблюдаемых эффектов;

4.2. Сравнительный анализ данных рентгенографии, микроскопии и электрохимических методов.

- а) представьте рентгенограммы, вольтамперограммы и распределения частиц по размерам (аналогичные данные для всех образцов представляются на одном графике);
б) заполните таблицу 2:

Таблица 2.

<i>Образец</i>	<i>$\langle D \rangle_V,$ <i>нм</i></i>	<i>$D(STM),$ <i>нм</i></i>	<i>$S_{yd}(STM),$ <i>м²/г</i></i>	<i>$S_{yd}(O)^*,$ <i>м²/г</i></i>	<i>$S_{yd}(Cu)^*,$ <i>м²/г</i></i>	<i>Степень срастания, Θ</i>
<i>ЭОPd I</i>						
<i>ЭОPd II</i>						
<i>ЭОPd III</i>						

* S_{yd} – отношение истинной поверхности образца к его массе.

- в) напишите вывод:

- охарактеризуйте влияние потенциала осаждения на все представленные величины;
- попытайтесь объяснить причины различия аналогичных величин, определённых разными методами (при фиксированном потенциале осаждения);

4.3. Сравнительный анализ микроструктуры Pd/Au образцов

а) представьте изотермы сорбции водорода всеми образцами на одном графике

б) заполните таблицу 3:

Таблица 3.

<i>Образец</i>	<i>$a(\text{Pd}), \text{\AA}$</i>	<i>$\langle D \rangle_v, \text{нм}$</i>	<i>ε</i>	<i>x_t^0</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>GoF</i>
<i>ЭОPd I</i>						
<i>ЭОPd II</i>						
<i>ЭОPd III</i>						

в) напишите вывод:

- сопоставьте влияние потенциала осаждения на представленные величины.

5. 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. Bucur, *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] З. Галюс, "Теоретические основы электрохимического анализа", "Мир", Москва, 1974.
- [8] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Цирлина Г.А., "Электрохимия", 2-е изд., испр. и перераб., "Химия" "КолосС", Москва, 2006.
- [9] "Методы измерения в электрохимии", Т. 1, под ред. Егера А., Залкинда А., Москва, "Мир", 1977
- [10] S. Trassati, O. Petrii, *Real surface area measurements in electrochemistry*, J. Electroanal. Chem. 327 (1992) 353-376.
- [11] "Практикум по электрохимии", под ред. Б.Б. Дамаскина, Москва, "Высшая школа", 1991
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-Ray powder diffractometry*, Wiley-Interscience, New York, 1996.
- [15] С.И. Лисойван, С.А. Громилов, *Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов*, "Наука", Новосибирск, 1989.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, W.H. Freeman and Company, San Francisco, London, 1963.
- [19] A.J.C. Wilson, *X-Ray Optics*, Methuen & Co Ltd, London, 1962.
- [20] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Menlo Park, London, Don Mills, 1969.
- [21] 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.
- [22] B.H. Toby, *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?*, Powder Diffr. 21 (2006) 67-70.
- [23] R. Meyer, H.J. Hug, R. Bennewitz, *"Scanning Probe Microscopy. The lab on a tip"*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2004.

- [24] Д. Синдо, Т. Оикава, "Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия", "Техносфера", Москва, 2006.
- [25] N Yao, Z.L. Wang (Eds.), *Handbook of microscopy for nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers, Boston-Dordrecht-New York-London, 2005.
- [26] Y.H. Dong, P. Scardi, *MarqX: a new program for whole-powder-pattern fitting*, J. Appl. Cryst. 33 (2000) 184-189.