

UNIwersytet Warszawski, Wydział Chemii
ROZPRAWA DOKTORSKA



**ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI
STOPÓW PALLADU Z RUTENEM**

KATARZYNA HUBKOWSKA-KOSIŃSKA

PRACA DOKTORSKA WYKONANA
W PRACOWNI ELEKTROCHEMICZNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII

POD KIERUNKIEM
prof. dr. hab. Andrzeja Czerwińskiego

WARSZAWA, STYCZEŃ 2016

Spis treści

Podziękowania	I
Streszczenie pracy	II
Abstract	V
Spis artykułów/monografii	VIII
Źródła finansowania/ Nagrody i wyróżnienia	X
Cele pracy	XI
1. Część literaturowa	1
1.1. Wstęp	1
1. 2. Właściwości palladu	4
1.2.1. Właściwości fizyczne i chemiczne	4
1.2.2. Absorpcja wodoru w palladzie	6
1.2.2.1. Sorpcja z fazy gazowej	6
1.2.2.2. Histereza w układzie Pd-H	8
1.2.2.3 Sorpcja elektrochemiczna	12
1.2.2.4. Mechanizm absorpcji wodoru	13
1.2.2.5. Mechanizm desorpcji wodoru	16
1.2.2.6. Koncepcja Pd-LVE	17
1.3. Właściwości rutenu	19
1.3.1. Właściwości fizyczne i chemiczne	19
1.3.2. Właściwości elektrochemiczne	21
1.4. Właściwości stopów pallad-ruten	25

1.4.1. Diagram fazowy układu Pd-Ru	25
1.4.2. Struktura krystalograficzna Pd, Ru oraz Pd-Ru	26
1.4.3. Stopy Pd-Ru jako katalizatory	27
1.4.4. Absorpcja wodoru w stopach Pd-Ru.....	30
1.4.5. Segregacja powierzchniowa w stopach Pd-Ru	35
1.4.6. Właściwości elektronowe układu Pd-Ru.....	39
1.5. Elektrochemiczna absorpcja wodoru w palladzie i jego stopach z metalami szlachetnymi	40
1.5.1. Wpływ składu stopu na właściwości sorpcyjne	40
1.5.1.1. Efekt geometryczny.....	40
1.5.1.2. Efekt elektronowy	42
1.5.2. Luka mieszalności w układach Pd-M-H.....	43
1.5.3. Kinetyka sorpcji wodoru	44
1.5.4. Termodynamika sorpcji wodoru	45
1.5.5. Efekt naprężeń spowodowany absorpcją wodoru	47
1.6. Elektrochemiczne utlenianie powierzchni stopów metali szlachetnych z palladem ..	48
1.6.1. Wpływ utleniania powierzchni na sorpcję wodoru	53
1.6.2. Wpływ sorpcji wodoru na właściwości fazy powierzchniowej.....	54
1.8. Magazynowanie wodoru	54
1.8.1. Wodorki międzywęzłowe.....	57
1.8.2. Wodorki kompleksowe	61
1.8.3. Inne materiały	62

1.8.3. Wybrane zastosowania wodorków	63
2. Metody pomiarowe.....	66
2.1. Metody elektrochemiczne.....	66
2.1.1 Chronowoltamperometria cykliczna	66
2.1.2. Chronoamperometria	69
2.1.3 Elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa	70
2.2. Metody nieelektrochemiczne.....	74
2.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa/Mikroanaliza rentgenowska	74
2.2.2. Mikroskopia sił atomowych	77
2.2.3. Dyfrakcja rentgenowska	79
2.2.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów.....	81
2.2.5 Atomowa spektroskopia emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą.....	84
3. Metody obliczeniowe	87
4. Część doświadczalna	90
4.1. Metodyka badań. Odczynniki i aparatura.	91
4.2. Wyniki własne.....	93
4.2.1. Otrzymywanie stopów palladu z rutenem	93
4.2.1.1. Wybór metody osadzania	93
4.2.1.2 Opracowanie warunków osadzania	95
4.2.1.3. Eksperyment a teoria – przyczyny różnic.....	97
4.2.2. Właściwości fizykochemiczne stopów palladu z rutenem.....	101
4.2.2.1. Morfologia powierzchni	101

4.2.2.2. Homogeniczność stopu w ujęciu fizykochemicznym	103
4.2.2.3. Analiza strukturalna stopów Pd-Ru.....	108
4.2.3. Właściwości elektrochemiczne stopów palladu z rutenem.....	111
4.2.3.1. Ogólna charakterystyka elektrochemiczna cienkich warstw Pd, Ru i Pd-Ru	111
4.2.3.2. Charakterystyka elektrochemiczna obszaru tlenkowego	113
4.2.3.3. Wpływ absorpcji wodoru na stan fazy powierzchniowej	117
4.2.3.4. Elektrochemiczna absorpcja wodoru w elektrodach Pd-Ru	119
4.2.3.4.1. Źródło sygnałów chronowoltamperometrycznej sorpcji wodoru.....	120
4.2.3.4.2. Pojemność absorpcyjna stopów Pd-Ru względem wodoru	131
4.2.3.4.3. Charakterystyka chronoamperometryczna sorpcji wodoru	133
4.2.3.4.4. Luka mieszalności w układzie Pd-Ru-H.....	135
4.2.3.4.5. Wpływ wartości potencjału i składu stopu na ilość absorbowanego wodoru. Efekt histerezy	137
4.2.3.4.6. Kinetyka absorpcji wodoru.....	139
4.2.3.4.7. Analiza procesu sorpcji przy wykorzystaniu EQCM.....	141
4.2.3.4.8. Wpływ temperatury na proces elektrosorpcji wodoru.....	154
4.2.3.5. Elektrochemiczne roztwarzanie stopów Pd-Ru	163
4.2.3.6. Pd-Ru jako superkondensatory elektrochemiczne	172
5. Wpływ wyników na dziedzinę	174
6. Podsumowanie i wnioski	175
7. Literatura	178

Podziękowania

Chciałabym serdecznie podziękować:

Panu Profesorowi Andrzejowi Czerwińskiemu za wsparcie i opiekę naukową.

Panom:

dr. Mariuszowi Łukaszewskiemu

dr. Janowi Kotowskiemu

dr. hab. Michałowi Grdeniowi

za pomoc naukową i techniczną.

Koleżankom i Kolegom z Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii za miłą atmosferę pracy.

Mężowi za wszechstronne wsparcie.

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było szczegółowe opracowanie warunków elektrochemicznego otrzymania stopów palladu z rutenem (Pd-Ru) w postaci elektrod o ograniczonej objętości, tj. cienkich powłok stopowych osadzonych na podłożu przewodzącym oraz zbadanie ich podstawowych właściwości elektrochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem procesu elektrochemicznej absorpcji wodoru. Badania obejmowały wpływ potencjału elektrody i składu stopu oraz temperatury na procesy elektrochemicznej sorpcji wodoru oraz utleniania powierzchni.

Stopy Pd-Ru są szczególnie ważne w kontekście wykorzystania ich w układach hybrydowych do ogniw wodorkowych, ponieważ – zgodnie z wynikami niniejszej pracy – są zdolne do magazynowania nawet do 20% więcej wodoru niż czysty pallad. Jeszcze do niedawna uważano, że dodatek innego metalu szlachetnego do palladu może jedynie spowodować spadek jego zdolności do magazynowania wodoru (z wyjątkiem układu Pd-Rh). Ponadto w literaturze dostępne są jedynie niepełne informacje dotyczące stopów Pd-Ru i żadna z nich nie dotyczy próbek osadzanych elektrochemicznie i określenia ich szczegółowych właściwości.

Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na opracowanie warunków osadzania (składy kąpeli galwanicznych, wartości potencjałów osadzania) stopów o grubości ok. 1 μm o powtarzalnym składzie. Otrzymanie powłok o wskazanej grubości pozwoliło na pracę z tzw. elektrodami o ograniczonej objętości – LVE (limited volume electrodes). Proponowane podejście umożliwiło wyodrębnienie w sposób szczegółowy sygnałów od procesów elektrochemicznych zachodzących w głębi i na powierzchni badanej próbki. Stopy Pd-Ru analizowane były w odniesieniu do dwóch procesów: (1) absorpcji wodoru w głębi stopu (również wraz z jednoczesną adsorpcją wodoru na powierzchni stopu); (2) utleniania powierzchni stopu. Pierwszy z nich odpowiada za właściwości wodorochłonne (magazynowanie wodoru), natomiast drugi za właściwości elektrokatalityczne (katalizator). Otrzymane wyniki wskazują, że zastosowana elektrochemiczna metoda osadzania stopów pozwala z powodzeniem otrzymać cienkie warstwy stopowe w szerokim zakresie składów (jednorodne w objętości, o powierzchniowym wzbogaceniu w Ru).

Stopy Pd-Ru scharakteryzowane zostały kilkoma technikami fizykochemicznymi: skaningową mikroskopią elektronową (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDS),

mikroskopią sił atomowych (AFM), rentgenowską spektroskopią fotoelektronów (XPS) i dyfrakcją rentgenowską (XRD) oraz metodami elektrochemicznymi: chronoamperometrią (CA) i chronowoltamperometrią cykliczną (CV), a także elektrochemiczną mikrowagą kwarcową (EQCM).

W związku z różnicami w składzie objętościowym i powierzchniowym zaproponowana została nieniszcząca metoda szacowania składu powierzchniowego oparta na liniowej zależności składu powierzchniowego stopu, otrzymanego z rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), i potencjału redukcji tlenków powierzchniowych, odczytanego z danych chronowoltamperometrii cyklicznej (CV). W ten sposób przy wykorzystaniu jedynie danych CV możliwe jest określenie składu powierzchniowego stopów Pd-Ru bez konieczności wykonywania analizy XPS.

W ramach realizacji pracy została potwierdzona hipoteza, że nie tylko stopy pallad-rod (Pd-Rh) mogą absorbować więcej wodoru niż czysty Pd, bowiem okazało się, że stopy Pd-Ru o zawartości jedynie ok. 1% obj. Ru zdolne są do zaabsorbowania aż o ok. 20% (maksymalny stosunek wodoru do metalu: $H/M=0,88$) więcej wodoru niż czysty Pd ($H/M=0,74$). W przypadku stopów Pd-Ru zdolność do tworzenia wodorku (faza β) zostaje utracona już dla próbek zawierających jedynie 7-8% obj. Ru. Domieszkowanie palladu rutenem pozwoliło także na ułatwienie procesu desorpcji wodoru, jak również, w większości przypadków, na skrócenie czasu sorpcji wodoru.

Zbadanie absorpcji wodoru w zakresie temperatur 283-313 K pozwoliło na wyznaczenie wartości funkcji termodynamicznych (zmiana entalpii swobodnej, zmiana entalpii, zmiana entropii) procesu sorpcji wodoru w stopach. Obliczone wartości zmian entropii wskazują, że w strukturze krystalicznej stopu wodór zajmuje luki w sąsiedztwie atomów Pd.

Eksperymenty wykonane przy wykorzystaniu elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej pozwoliły stwierdzić, że zarówno (nawet jednokrotna) absorpcja wodoru jak i dodatek Ru wpływają na zwiększenie odporności stopów na elektrochemiczne roztwarzanie. Wykonane tą metoda eksperymenty pozwoliły także na wyznaczenie poziomu naprężeń (pozornej masy molowej wodoru), jakie towarzyszą procesowi absorpcji wodoru w stopach Pd-Ru. Wraz ze wzrostem zawartości wodoru w stopach wzrastała wielkość naprężeń w ich sieci krystalicznej, przy czym maksymalna wartość częstotliwości odpowiadającej istnieniu naprężeń zmniejszała się ze wzrostem zawartości Ru w stopie. Przebiegi krzywych

odpowiadających procesowi absorpcji i desorpcji w stopach nie pokrywały się, co świadczyło o różnym rozkładzie naprężeń w stopach w zależności od rodzaju zachodzącego procesu.

Przeprowadzenie powyższych badań dostarczyło brakujących i niezbędnych informacji, które pozwolą na szczegółowe opisanie właściwości stopów palladu z rutenem. Oczekuję, że wyniki tych badań okażą się pomocne w interpretacji procesów zachodzących na materiałach elektrodowych o potencjalnym znaczeniu dla ogniw wodorkowych i paliwowych oraz superkondensatorów elektrochemicznych, zarówno w aspekcie zagadnień podstawowych jak i aplikacyjnych. Otrzymane wyniki będą mogły posłużyć m.in. do projektowania układów, w których badany materiał będzie mógł współpracować z komercyjnymi stopami wodorochłonnymi tworząc sprzężony układ do absorpcji i magazynowania wodoru oraz będą mogły zostać z powodzeniem wykorzystane jako katalizatory w etanolowych ogniwach paliwowych, które coraz większe znaczenie zyskują w przemyśle samochodowym i militarnym. W literaturze naukowej pojawiły się już pierwsze prace, korzystające z opublikowanych wyników niniejszego projektu, co świadczy o ważności przeprowadzonych badań i aktualności podjętej tematyki.

Abstract

In the framework of this dissertation the specific conditions of the electrochemical deposition of the palladium-ruthenium (Pd-Ru) alloys as limited volume electrodes (thin coatings deposited on the conductive substrate) were elaborated and their electrochemical properties were examined with the special emphasis on the process of hydrogen electrochemical absorption. Research included the influence of the potential value, alloy composition and temperature on the process of electrochemical sorption of hydrogen and surface oxidation.

Pd-Ru alloys are particularly important in the context of its utilization in hybrid hydride cells, since – according to the results of this study – Pd-Ru alloys are able to store even 20% more hydrogen than the pure palladium. Until recently it has been thought that the addition of the other noble metal to the pure palladium could only result in the decrease in its hydrogen storage ability (with the exception of the Pd-Rh system). Furthermore in the literature, there is available only residual information on Pd-Ru alloys and none of articles concerns the electrochemical deposition and examination of detailed properties of Pd-Ru samples.

Experiments that have been conducted, allowed to describe the conditions of deposition (galvanic baths compositions, deposition potentials) of 1 μm thick samples with reproducible compositions. Receiving samples of the indicated thickness gave ability to work with limited volume electrodes. This approach allowed to distinguish, in the detailed manner, the signals from the electrochemical processes taking place in the bulk and on the surface of the sample. Palladium-ruthenium alloys were analyzed with respect to two processes: (1) hydrogen absorption in the bulk (also with simultaneous hydrogen adsorption on the surface); (2) alloy surface oxidation. The first one is responsible for hydrogen absorbing properties (hydrogen storage), while the second one – for electrocatalytic properties (catalyst). Received results indicate that the applied electrochemical method of the alloys deposition gives ability to obtain successfully thin alloy layers in the wide range of compositions (homogeneous in the bulk, with the surface enrichment with Ru).

Pd-Ru alloys were characterized with several physicochemical techniques, such as: scanning electron spectroscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction and

electrochemical techniques such as: chronoamperometry (CA), cyclic chronovoltammetry (CV), as well as electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM).

In the connection with the differences in the bulk and surface compositions of alloys the non-destructive method of surface composition estimation, based on the linear dependence of the surface composition (obtained from the X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) and the reduction potential of surface oxides (received from the cyclic chronovoltammetry – CV), was proposed. Thereby only on the basis of CV data it is possible to obtain surface composition without the need of XPS analysis. In the framework of this dissertation the hypothesis, that not only Pd-Rh alloys are able to absorb more hydrogen than Pd, was confirmed. It was found that Pd-Ru alloys containing only 1% of Ru (in the bulk) are able to absorb 20% (maximum hydrogen to metal atomic ratio: $H/M=0,88$) more hydrogen than Pd ($H/M=0,74$). Pd-Ru alloys lose their ability to form hydrides already for samples containing only 7-8% of Ru. Alloying palladium with ruthenium allows also for facilitation of the process of hydrogen desorption as well as in the most cases for the reduction of hydrogen sorption time.

Hydrogen sorption experiments conducted in temperature range 283-313 K gives ability to estimate the value of thermodynamic functions (the change of Gibbs energy, the change of enthalpy and the change of entropy) of hydrogen sorption. Calculated values of entropy changes indicate that in the crystal structure of alloy hydrogen occupies preferably Pd neighbouring interstices.

Experiments performed by the use of the electrochemical quartz crystal microbalance indicates that both (even single) hydrogen absorption and Ru addition influence on the increase in alloy resistance on the electrochemical dissolution. EQCM experiments also allowed to determine the level of stresses (apparent molar mass) in the crystal lattice that accompanied the process of hydrogen absorption in Pd-Ru alloys. With the increase in the hydrogen content the magnitude of stresses in Pd-Ru alloys increase, wherein the maximum value of frequency (originating from stresses) decrease with the increase in Ru content in the sample. The course of hydrogen absorption-desorption curve did not overlap, what implies that the distribution of stresses varies depending on the type of the sorption process.

Results of these studies provide missing and necessary information, which allows to describe in details properties of Pd-Ru alloys. I expect that the results of these experiments

appeared to be helpful in the interpretation of the processes occurring on the electrode materials on the potential importance for hydride and fuel cells and electrochemical supercapacitors in the aspect of basic application issues. Obtained results can be helpful i.a. to design systems where tested material will cooperate with commercial hydrogen-absorbing alloys forming coupled system for hydrogen absorption and storage and will be successfully utilized as a catalyst in ethanol fuel cell, which becoming more and more important in the automotive and military industry. In the scientific literature the first few articles using the published results of the project have appeared. It provides proof of the validity of the conducted research and the topicality of taken subject.

Spis artykułów/monografii bezpośrednio powiązanych z realizacją pracy:

1. K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Pd-Ru electrodeposits with high hydrogen absorption capacity*, *Electrochemistry Communications*, 20 (2012) 175-177, IF=4.847
2. K. Hubkowska, U. Koss, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Hydrogen electrosorption into Pd-rich Pd-Ru alloys*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 704 (2013) 10-18. IF=2.729
3. M. Łukaszewski, K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński, *On the nature of voltammetric signals originating from hydrogen*, *Materials*, Special Issue: Hydrogen Storage Alloys, 6 (2013) 4817-4835, IF=2.247
4. K. Hubkowska, M. Łukaszewski, U. Koss, A. Czerwiński, *Characterization and electrochemical behavior of Pd-rich Pd-Ru alloys*, *Electrochimica Acta*, 132 (2014) 214-222, IF = 4.504
5. K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Thermodynamics of hydride formation and decomposition in electrodeposited Pd-rich Pd-Ru alloys*, *Electrochemistry Communications*, 48 (2014) 40-43; IF = 4.847
6. Rozdział w monografii naukowej: K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński, *Hydrogen-induced stresses in palladium-ruthenium alloys*, w: *PhD Interdisciplinary Journal 01/2014, Special Issue: BioTech Conference*, Wyd. Politechniki Gdańskiej, s. 37-47, ISBN: 978-83-60779-28-6;
7. U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Stopy palladu z rodem i rutenem jako materiały absorbujące wodór o dużej pojemności absorpcyjnej*, *Przemysł Chemiczny* 94 (2015) 291-295, IF=0,399.
8. K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Properties of Pd-Ru-Rh alloys studied by electrochemical, structural and spectroscopic methods*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 757 (2015) 80-87, IF=2,729.

Pozostałe artykuły związane z absorpcją wodoru z stopach Pd z metalami szlachetnymi:

9. K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Influence of temperature on hydrogen electrosorption into palladium–noble metal alloys. Part 1: Palladium–gold alloys*, *Electrochimica Acta* 56 (2010) 235–242, IF=4,504
10. M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Electrochemical absorption and oxidation of hydrogen on palladium alloys with platinum, gold and rhodium*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 14567–14572, IF=4,493
11. K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Influence of temperature on hydrogen electrosorption into palladium–noble metal alloys. Part 2—Palladium–platinum alloys*, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2344–2350, IF=4,504
12. M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Comparative study on the influence of temperature, electrode potential and alloy bulk composition on hydrogen electrosorption into Pd–Pt and Pd–Au alloys*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651 (2011) 131–142, IF=2,729
13. M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Metody Elektrochemiczne oznaczania składu chemicznego i pomiaru aktywnej elektrochemicznie powierzchni stopów palladu z innymi metalami szlachetnymi*, *Przemysł Chemiczny*, 2011, 90, nr 6, 1000–1005, IF=0.399
14. U. Koss, M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Influence of rhodium additive on hydrogen electrosorption in palladium-rich Pd–Rh alloys*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (2011) 2477–2487, IF=2,446
15. M. Łukaszewski, K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński *Characteristic of hydrogen-saturated Pd-based alloys for the application in electrochemical capacitors* *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (2012) 2533–2539, IF=2,446
16. U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Influence of temperature on hydrogen electrosorption into palladium–noble metal alloys. Part 3: Palladium–rhodium alloys*, *Electrochimica Acta* 107 (2013) 269–275, IF=4,504
17. U. Koss, M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Thermodynamic aspects of hydrogen electrosorption into Pd–Rh alloys*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 756 (2015) 124–130, IF=2,729
18. Zgłoszenie patentowe nr P.414861 (2015), *Hybrydowy kompozytowy akumulator niklowo-wodorkowy*.

Źródła finansowania

1. Grant Preludium przyznany przez Narodowe Centrum Nauki pt. *Badanie elektrochemicznych właściwości stopów palladu z rutenem*: 120000-501/66/GR-4018
2. środki BST z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, przydzielane w trybie konkursu wewnętrznego na badania naukowe lub prace rozwojowe oraz zadania z nimi związane służące rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich:
 - *Badanie właściwości elektrochemicznych stopów palladu z rutenem*: 501/86-DSM-100100;
 - *Wpływ stanu powierzchni i fazy objętościowej na właściwości katalityczne stopów palladu z rutenem*: 501/86-DSM-102400
 - *Wpływ temperatury na elektrosorpcję wodoru w stopach palladu z rutenem*: 501/86-DSM-105000

Nagrody i wyróżnienia naukowe:

- wyróżnienie podczas konferencji *VI Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie* za wystąpienie pt. *Elektrosorpcja wodoru w stopach palladu z rutenem*;
- współautor plakatu, który uzyskał wyróżnienie podczas konferencji *IX Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików – ChemSession' 12* pt. *Stopy palladu z rodem jako modelowy układ metal-wodór*;
- stypendium naukowe Wydziału Chemii przyznane w latach 2011-2014;
- dotacja projakościowa Wydziału Chemii przyznana w latach 2011-2014;
- stypendium KNOW na rok 2013/2014;
- stypendium w ramach projektu *Doktoraty dla Mazowsza II*;
- stypendium w ramach projektu *Nowoczesny Uniwersytet (2013/2014)*;
- stypendium ministra za wybitne osiągnięcia przyznane na rok 2012/2013.

Cele pracy

1. Opracowanie szczegółowych warunków (składy kąpeli, wartości potencjałów osadzania) elektrochemicznego osadzania stopów Pd-Ru;
2. Charakterystyka powierzchni i struktury oraz ogólnych właściwości elektrochemicznych wybranych stopów.
3. Zbadanie procesu elektrochemicznej sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru, a w tym wpływu m.in. potencjału sorpcji i składu stopu, w temperaturze 298 K.
4. Zbadanie wpływu temperatury na proces elektrochemicznej sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru oraz wyznaczenie wartości funkcji termodynamicznych procesu sorpcji.
5. Zbadanie procesów elektrotleniania powierzchni stopów Pd-Ru oraz wpływu absorpcji wodoru na stan fazy powierzchniowej.
6. Zbadanie wielkości naprężeń w sieci krystalicznej wybranych stopów Pd-Ru, towarzyszących procesowi elektrochemicznej absorpcji wodoru.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Część literaturowa

1.1. Wstęp

Ciągły wzrost zapotrzebowania na energię w dynamicznie rozwijającym się świecie sprawia, że konieczne staje się poszukiwanie nowych jej źródeł. Spośród licznych idei, w ostatnich latach duże zainteresowanie budzą koncepcje, związane z wykorzystaniem wodoru oraz ogniw paliwowych. Pomysł ogniw paliwowych jako źródeł energii pochodzi jeszcze z XIX w. i wiąże się z rozważaniami Davy'ego i pionierskimi doświadczeniami Grove'a. Od tego czasu rozwinięto szereg koncepcji elektrochemicznego utleniania różnych paliw, z których część zrealizowano w praktyce. Jednak do tej pory ogniwa paliwowe wciąż nie są jeszcze tak powszechnie używane jak chociażby ogniwa pierwotne czy akumulatory. Fakt ten wiąże się z licznymi problemami, zarówno fizykochemicznymi jak i technologicznymi oraz ekonomicznymi, jakie muszą zostać rozwiązane, aby układy te stały się niezawodnymi, wydajnymi i względnie tanimi źródłami energii.

Idea wykorzystania wodoru, rozpatrywanego coraz częściej jako uniwersalny, wysokoenergetyczny i czysty nośnik energii, również napotyka na szereg trudności. Istotną przeszkodę w powszechnym używaniu tej substancji stanowi zagrożenie wybuchem, związane z przechowywaniem wodoru (z uwagi na bardzo niską gęstość w stanie gazowym) w stanie sprężonym lub ciekłym. Dlatego też obiecującym rozwiązaniem wydaje się magazynowanie wodoru w postaci wodorków. Układy metal-wodór, także znane od XIX wieku, znalazły już zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki, w tym jako anody w używanych powszechnie odwracalnych ogniwach wodorkowych. Układ metal-wodór może też stanowić anodę w ogniwie paliwowym wodorowo-tlenowym, zastępując źródła wodoru w postaci gazowej lub ciekłej. Istnieje też możliwość zastosowania wodorków w superkondensatorach elektrochemicznych (typu faradajowskiego).

Ze względu na właściwości katalityczne, w tym elektrokatalityczne, oraz jednoczesną zdolność absorpcji wodoru, pallad i jego stopy z innymi metalami szlachetnymi zajmują szczególne miejsce w kontekście elektrochemicznego wytwarzania i przechowywania energii. Stopy Pd z metalami szlachetnymi są intensywnie badane jako materiał anodowy w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych, pracujących na bazie prostych związków organicznych, tj. metanolu, etanolu i kwasu mrówkowego. Jednym z problemów w pracy

tego typu ogniów jest zatrucie powierzchni elektrod wskutek adsorpcji paliwa lub produktów pośrednich utleniania paliwa. Poszukuje się zatem takich materiałów elektrodowych, na których związki te nie ulegałyby trwałej adsorpcji lub ich usuwanie z powierzchni byłoby ułatwione. Jako składniki stopu z Pd stosowane są inne metale szlachetne, półszlachetne lub inne metale przejściowe. Stopy w wielu reakcjach wykazują lepsze właściwości elektrokatalityczne niż czyste metale (efekt synergistyczny). Układy składające się z pierwiastków o wyraźnie różnych właściwościach elektrochemicznych są szczególnie interesujące w tym kontekście. Jako katalizatory często wykorzystywane są np. stopy Pt-Ru, gdzie z pomocą atomów Ru, na których szybciej tworzą się indywidualne zawierające tlen, produkty adsorpcji paliwa organicznego są łatwiej utleniane. Pozytywne wyniki uzyskano także stosując stopy Pt z takimi metalami jak Os, Ir, Rh, Re, Sn, Mo i W. Niewystarczające wydajności prądowe tego procesu stwarzają jednak konieczność dalszych poszukiwań odpowiedniego układu katalitycznego. Ponadto ze względu na wysoką cenę Pt coraz więcej badań dotyczy możliwości zastosowania stopów Pd, który jest tańszym i łatwiej dostępnym materiałem katalitycznym. Jako potencjalny dodatkowy składnik stopowy z Pd interesujący wydaje się Ru, charakteryzujący się korzystnymi właściwościami elektrochemicznymi takimi jak zdolności adsorpcyjne wobec wodoru i tlenu, a w szczególności niższym potencjałem utleniania powierzchni.

Ponadto wyjątkowe znaczenie Pd i jego stopów wynika z faktu, że stanowią one układy modelowe dla rozważań dotyczących całej klasy układów metal-wodór. Elektrolityczna absorpcja wodoru jest powszechnie stosowana w badaniach układu Pd-H w temperaturze pokojowej, począwszy od pionierskich doświadczeń Grahama. Dzięki opracowanej przez Czerwińskiego unikatowej metodyce elektrod o ograniczonej objętości (LVE, ang. limited volume electrode), tj. elektrod w postaci cienkiej (rzędu mikrometra) warstwy metalu lub stopu chłonnego wodoru osadzonego elektrochemicznie na neutralnym dla wodoru podłożu, takim jak złoto lub elektrody węglowe, możliwe stało się kontrolowanie ilości absorbowanego wodoru poprzez ilość osadzanego metalu i badanie właściwości elektrod o różnej, ale określonej grubości. Zastosowanie elektrod o ograniczonej objętości otworzyło nowe możliwości eksperymentalne dla badań układu Pd-H i układów pokrewnych.

Stopy Pd wykazują bardzo różnorodne właściwości w procesie absorpcji wodoru. Zmiany właściwości tych układów wobec wodoru w stosunku do Pd tłumaczone są efektami

elektronowymi (zmiany struktury elektronowej po utworzeniu stopu) lub geometrycznymi (zmiany parametrów sieci krystalicznej), a także zmianami własności elastycznych. Zazwyczaj dodatek do Pd metalu nieabsorbującego wodoru powoduje zmniejszenie maksymalnej ilości wodoru absorbowanego przez stop w stosunku do ilości w czystym Pd, z wyjątkiem stopów Pd-Rh o niewielkiej zawartości Rh (2-10%), w których ilość absorbowanego wodoru jest wyższa niż w Pd. Pomimo obniżenia zdolności absorpcyjnych, utworzenie stopu Pd z innymi metalami może jednak korzystnie wpływać na kinetykę absorpcji wodoru oraz na własności mechaniczne materiału, np. redukując zjawisko tzw. kruchości wodorowej (stopy Pd-Ag). Ponadto stwierdzono, że dodatek do Pd innych metali szlachetnych powoduje, że usuwanie zaabsorbowanego wodoru na drodze jego utleniania jest energetycznie ułatwione w porównaniu z sytuacją dla czystego Pd.

Badania dotyczące elektrochemicznej absorpcji wodoru wymagają rozszerzenia na stopy palladu z innymi metalami oraz zastosowania szerszego spektrum technik badawczych. Szczególnie ciekawe wydają się stopy Pd z Ru, rzadko dotychczas badane. Ru, podobnie jak Rh, posiada więcej wolnych stanów elektronowych w paśmie d, z których część również leży poniżej poziomu Fermiego dla Pd, co pozwoliło postawić hipotezę, że stopy Pd-Ru mogą zachowywać się podobnie do stopów Pd-Rh – w pewnym zakresie składów można oczekiwać zwiększonej zdolności do absorpcji wodoru w porównaniu z czystym Pd. Dostępne dane literaturowe dotyczące właściwości stopów Pd-Ru dotyczą tylko wybranych składów stopów Pd-Ru i są ograniczone są do badań absorpcji z fazy gazowej. Właściwości elektrochemiczne układu Pd-Ru są również słabo poznane i dotyczą jedynie wybranych aspektów elektrokatalitycznych, takich jak utlenianie etanolu i kwasu mrówkowego lub redukcja nadtlenu wodoru. Brak jest natomiast systematycznych badań elektrochemicznych właściwości stopów Pd-Ru o różnym składzie.

Poznanie elektrochemicznych właściwości stopów Pd z Ru, w tym poznanie zachowania elektrosorbowanego przez nie wodoru i czynników wpływających na ich zdolności elektrokatalityczne jest więc istotne z punktu widzenia przetwarzania i przechowywania energii, zarówno w kontekście ogniw wodorowych i superkondensatorów, jak i w aspekcie wyboru odpowiedniego materiału elektrodowego w ogniwie paliwowym.

1.2. Właściwości Pd

1.2.1. Właściwości fizyczne i chemiczne Pd

Pallad został odkryty przez W. H. Wollastona w 1803 r. w Londynie. Jest to metal o barwie szarobiałej, błyszczący i plastyczny. Nie utlenia się w kontakcie z powietrzem. Występuje wraz ze złożami platyny na obszarze byłej ZSRR, północnej i południowej Ameryki oraz Australii. Występuje także ze złożami niklu i miedzi w południowej Afryce i USA. Pallad reaguje z utleniającymi stężonymi kwasami oraz halogenkami. Występuje na następujących stopniach utlenienia: Pd⁰, Pd²⁺, Pd⁴⁺, z których Pd²⁺ jest najtrwalszy. Podstawowe właściwości palladu zebrano w tabelach poniżej [1].

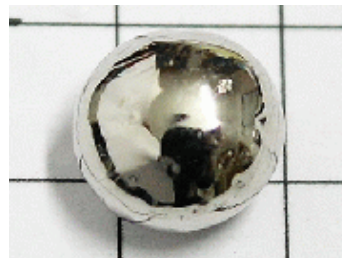
Liczba atomowa	46
Masa atomowa	106,42
Temperature topnienia/K	1825
Temperatura wrzenia/K	3413
Gęstość/kgm⁻³	12020 (293K)
Konfiguracja stanu podstawowego	[Kr] 4d ¹⁰
Powinowactwo elektronowe (M-M)/kJmol⁻¹	-98,4

Tab. 1. Właściwości fizyczne palladu [1].

Nuklid	¹⁰² Pd	¹⁰⁴ Pd	¹⁰⁵ Pd	¹⁰⁶ Pd	¹⁰⁸ Pd	¹¹⁰ Pd
Masa atomowa / u	101.901	103.90	104.90	105.90	107.90	-
Zawartość /%	1,02	11,14	22,33	37,33	26,46	11,72

Tab. 2. Stabilne Izotopy palladu; na podstawie [1].

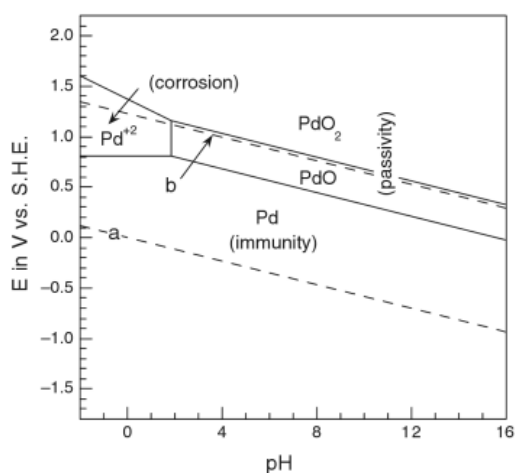
Energie jonizacji/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
$\text{M} - \text{M}^+$	805
$\text{M} - \text{M}^{2+}$	1875
$\text{M} - \text{M}^{3+}$	3177
$\text{M} - \text{M}^{4+}$	4700
$\text{M} - \text{M}^{5+}$	6300
$\text{M} - \text{M}^{6+}$	8700
$\text{M} - \text{M}^{7+}$	10700
$\text{M} - \text{M}^{8+}$	12700
$\text{M} - \text{M}^{9+}$	15000
$\text{M} - \text{M}^{10+}$	17200



Rys. 1. Pallad (1 g) o wysokiej czystości [2].

Tab.3. Energie jonizacji palladu [1].

Zgodnie z diagramem Pourbaix (rys. 2.) Pd jest termodynamicznie stabilny w środowisku roztworów wodnych o różnym pH, z wyjątkiem warunków silnie utleniających i substancji kompleksujących. Nie utleniające kwasy: kwas octowy, fluorowodorowy, szczawiowy i siarkowy w temperaturze pokojowej nie reagują z Pd. Kwas chlorowodorowy zaczyna działać na Pd tylko w środowisku utleniającym: w obecności tlenu, chloru lub kwasu azotowego(V). Pallad nie reaguje z roztworami zasad nawet w środowisku silnie utleniającym. W opisanych warunkach następuje pasywacja Pd na skutek tworzenia się niereaktywnych tlenków [3].



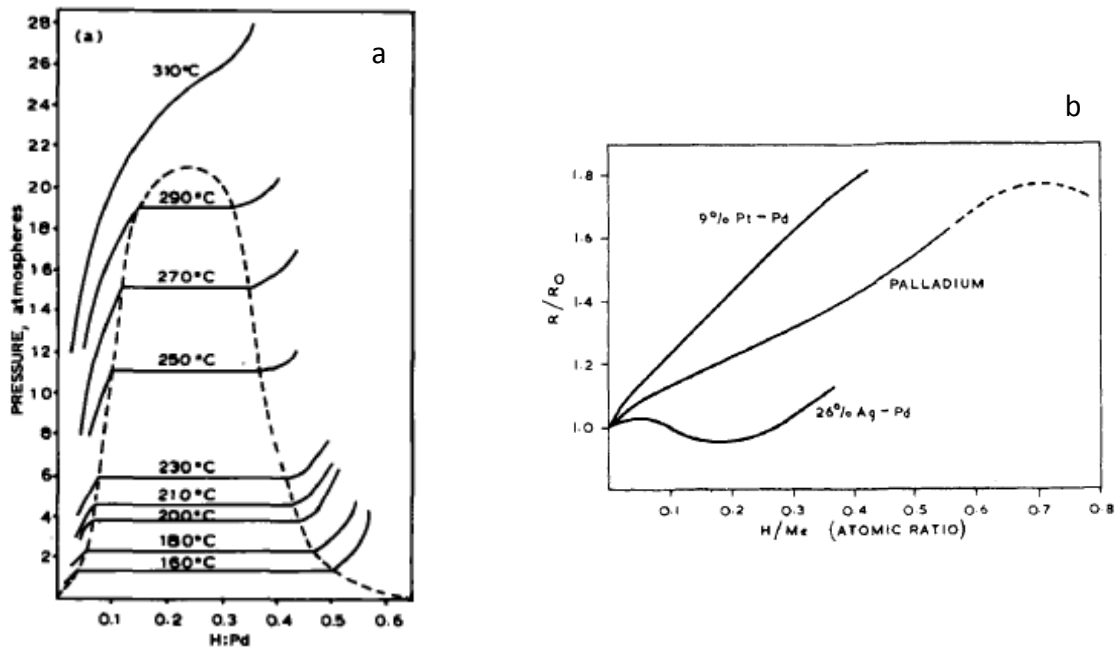
Rys. 2. Diagram Pourbaix palladu; 298 K [4].

Chlorek palladu(II) – PdCl₂ otrzymuje się przez chlorowanie palladu. Nietrwąca odmiana α powstaje powyżej 550°C, natomiast poniżej tej temperatury powstaje odmiana β. Pd²⁺ występuje także np. w PdF₂ i jest paramagnetyczny. Akwajon [Pd(H₂O)₄]²⁺ ma sparowane spiny i jest diamagnetyczny. Sole typu [Pd(H₂O)₄](ClO₄)₂ można otrzymać, rozpuszczając pallad w HNO₃ lub PdO w HClO₄. Pallad(II) tworzy kompleksy kwadratowe lub pięciokoordynacyjne ML₄²⁺, ML₅²⁺, ML₃X⁺, ML₂X₂, MX₄⁻, ML₃X₂ (L to obojętny ligand, X to jednowartościowy jon). Pallad(II) wykazuje powinowactwo do ligandów NH₃, halogenów, CN⁻, trzeciorzędowych fosfin i siarczków. PdCl₄²⁻, powstający poprzez rozpuszczanie PdCl₂ w HCl, jest często wykorzystywany jako źródło innych związków [5].

1.2.2. Absorpcja wodoru w palladzie

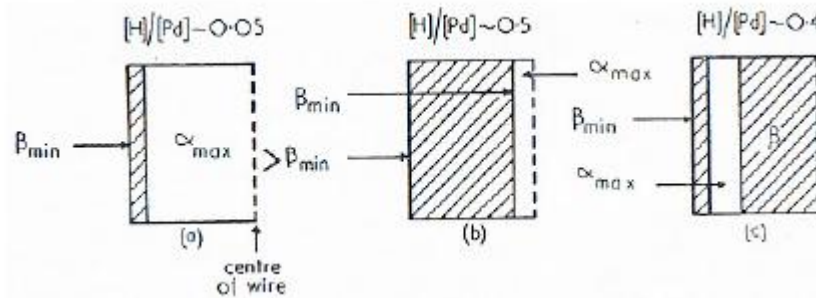
1.2.2.1. Sorpcja z fazy gazowej

Zainteresowanie Pd i jego zdolnością do absorbowania wodoru rozpoczęło się od II połowy XIX w. kiedy wyniki swoich badań nad palladem i jego stopami opublikował Graham [6]. Początkowo eksperymenty, prowadzone głównie przez Lewisa i Flanagana [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], odnosiły się do fazy gazowej – następowała absorpcja wodoru gazowego i wymuszona np. wzrostem temperatury desorpcja. Niezwykle często w pomiarze ilości zaabsorbowanego wodoru wykorzystuje się względny opór elektryczny R/R₀. Badania przeprowadzone przez Lewisa i Flanagana [7] przedstawiają bardzo dużą zgodność pomiędzy niezależnie przeprowadzonymi pomiarami oporu elektrycznego a stosunku atomowego wodoru do palladu: H/Pd (absorpcja z fazy gazowej, a następnie desorpcja do próżni). Względny opór elektryczny rośnie liniowo ze wzrostem ilości wodoru do wartości H/Pd ok. 0,55 [10]. Następnie od wartości H/M ok. 0,7 można zaobserwować jego niewielki spadek.



Rys. 3. (a) Izoterm ciśnienie-skład dla układu Pd-H [14]; (b) Zależność względnego oporu elektrycznego od zawartości wodoru [10].

Układ pallad-wodór (absorbowany z fazy gazowej) przedstawiany jest w literaturze w postaci izoterm charakteryzujących zależność ciśnienia od stężenia wodoru zaabsorbowanego (wyrażanego jako stosunek atomowy wodoru do Pd – H/Pd). Na rys. 3a. przerywana linia ogranicza obszar dwufazowy współistnienia fazy α i β zaabsorbowanego wodoru. W przedstawionym przypadku temperatura ok. 300°C odpowiada punktowi krytycznemu, po przekroczeniu którego następuje zanik obszaru dwufazowego. Izoterm p-c posiadają charakterystyczny kształt litery „S”, w którym można wyróżnić trzy obszary odpowiadające istnieniu różnych form wodoru zaabsorbowanego. Odcinek AB (Rys. 5) odpowiada roztworowi stałemu (faza α) wodoru w palladzie, odcinki: CD, HG są przypisywane współistnieniu fazy α i β (podczas absorpcji następuje przejście fazowe $\alpha \rightarrow \beta$), odcinki EF to tworzenie czystej fazy β (niestechiometrycznego wodorku palladu)[15].

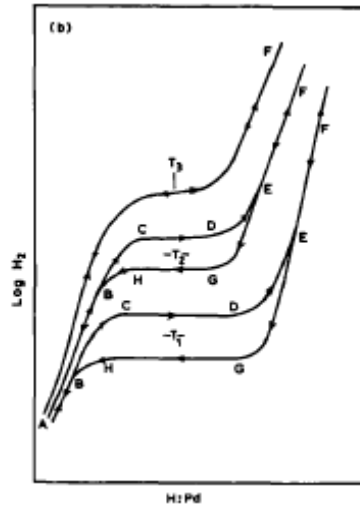


Rys. 4. Schemat segregacji faz; (a) początkowe tworzenie fazy β , stężenie powierzchniowe $\approx \beta_{min}$; (b) prawie całkowita przemiana w fazę β ; stężenie powierzchniowe $> \beta_{min}$; (c) przekształcenie fazy β po częściowym utlenieniu wodoru; stężenie powierzchniowe $\approx \beta_{min}$ [8].

Zaproponowany przez Flanagana i Lewisa proces segregacji faz zaabsorbowanego wodoru podczas sukcesywnego zwiększania jego ilości w elektrodzie Pd został przedstawiony schematycznie na rys. 4. Kiedy stosunek atomowy wodoru do metalu jest zbliżony do wartości 0,05 w próbce dominuje maksymalne stężenie wodoru w fazie α . Począwszy od fazy powierzchniowej stężenie zaczyna wzrastać i osiąga ono jedynie przy powierzchni próbki minimalne stężenie w fazie β . Profil stężeń „przesuwa się” w kierunku głębi palladu aż przy $H/M \approx 0,5$ niemal cały pallad nasycony jest wodorem o stężeniu większym niż minimalne stężenie wodoru w fazie β . Częściowe utlenienie wodoru powoduje, że wartość potencjału elektrody wzrasta, co wynika ze spadku ilości zaabsorbowanego wodoru z powrotem do stężenia bliskiego β_{min} [8].

1.2.2.2. Histereza w układzie Pd-H

Histerezę po raz pierwszy w układach metal-wodór zauważył w 1911 r. Valentiner na przykładzie wodorku palladu [16]. Polega ona na różnicy między wartościami ciśnienia rozkładu i tworzenia fazy wodorkowej. Istnienie opisanego zjawiska z energetycznego punktu widzenia jest niekorzystne ze względu na nieodwracalność procesu sorpcji, a tym samym straty energii w kolejnych cyklach absorpcji i desorpcji.



Rys. 5. Izotermy zależności logarytmu ciśnienia wodoru od ilości zaabsorbowanego wodoru (H/Pd) dla różnych temperatur (wzrost od T_1 do T_3)[14]

Rys. 5 przedstawia ilustrację zjawiska histerezy w kilku temperaturach, czyli (w tym przypadku) różnicy pomiędzy wartościami ciśnienia plateau w procesie absorpcji i desorpcji wodoru. W odniesieniu do układu Pd-H efekt histerezy, oprócz zależności p-c, może dotyczyć również zależności ilości wodoru zaabsorbowanego (H/M) od stałej sieciowej bądź oporu elektrycznego, czy też podatności magnetycznej.

Zgodnie z doniesieniami Lewisa [14] występowanie tego zjawiska nie jest zgodne z regułą faz Gibbsa:

$$F = C + 2 - P \quad (1)$$

gdzie:

F – liczba stopni swobody w układzie;

C – liczba składników niezależnych (w opisywanym układzie 2);

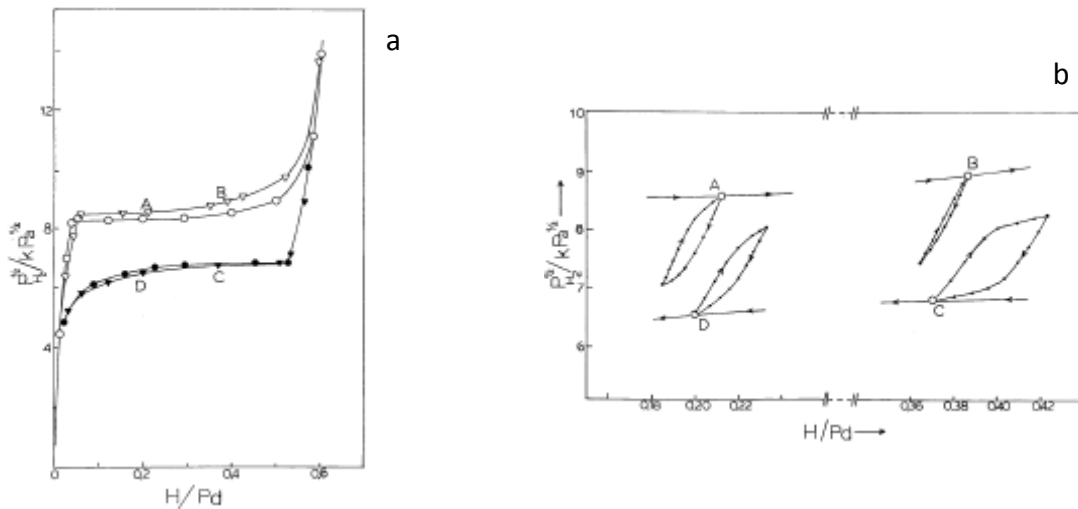
P – liczba faz (liczba faz jest równa 3: faza α , faza β , wodór gazowy)

która określa liczbę stopni swobody w układzie. Zgodnie z powyższym opisem liczba stopni swobody wynosi 1. Reguła faz Gibbsa rozszerzona została w tym przypadku przez Lewisa o czynnik Σn , który wnosi wkład od naprężeń w sieci krystalicznej palladu oraz wielkości cząstek. Baranowski potwierdza [16], że w warunkach stałej temperatury układ powinien być

jednoznacznie określony, co oznacza że w odniesieniu do stosowalności równania (1) histereza nie ma racji bytu. W związku z tym powstały problem znalazł wiele interpretacji.

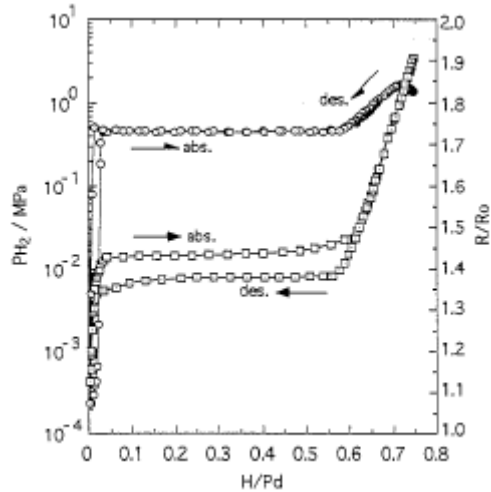
Zgodnie z Ubbelohde reguła faz Gibbsa powinna być rozszerzona o istnienie naprężeń wewnętrznych oraz stopień uporządkowania wodoru w fazie wodorkowej. Natomiast podejście Lachera odnosi się do występowania stanów metastabilnych, a równowaga termodynamiczna osiągnana jest przez układ między plateau absorpcji i desorpcji. W owej interpretacji Lacher nawiązuje do założeń równowagi ciec-z-gaz. Podobne podejście przedstawiał Wagner, tłumacząc istnienie histerezy niską ruchliwością atomów wodoru w sieci metalu i różnicą potencjału chemicznego wodoru podczas absorpcji i desorpcji. Scholtus i Hall odnoszą się do zmian plastyczności metalu, związanej z absorpcją wodoru. Zgodnie z ich doniesieniami plastyczna deformacja, która związana jest z powstawaniem naprężeń podczas absorpcji i ich brakiem w toku desorpcji, jest przyczyną nieodwracalności procesu absorpcji [16]. Począwszy od lat 80 XIX w. znaczne prace nad interpretacją zjawiska histerezy poczynił Flanagan [17]. Zgodnie z jego doniesieniami właściwa równowaga termodynamiczna położona jest pomiędzy plateau absorpcji i desorpcji, a zjawisko ma swoje źródło w dużej gęstości dyslokacji zarówno w procesie tworzenia, jak i rozkładu fazy wodorkowej.

W odniesieniu do teorii Baranowskiego [16] histereza jest związana z występowaniem różnych naprężeń w fazie metalicznej przy tworzeniu i rozkładzie wodorku, co wpływa na zmianę potencjału chemicznego wodoru i powoduje przesunięcie równowagi termodynamicznej. Flanagan i wsp. wskazują również na istnienie zjawiska „pamięci” w przebiegu histerezy w układzie Pd-H i Pd-M-H (M-metal szlachetny). Podjęty przez Flanagana problem został rozwinięty przez Wanga i wsp. (we współpracy z Flaganem)[18]. Zbadany został problem RPM (return point memory). Ilustrację przykładu przeprowadzonych badań przedstawia rys. 6. Na rys. 6b znajdują się skany histerezy dla układu Pd-H, w których zmieniono kierunek zachodzącego procesu jeszcze przed osiągnięciem wartości ciśnienia plateau desorpcji (A,B) lub absorpcji (C,D). Zgodnie z charakterem otrzymanych „pętli” histerezy można stwierdzić, że w obszarze istnienia histerezy występuje efekt „pamięci”, czyli w tym wypadku w końcowym etapie eksperymentu uzyskanie tej samej, co wyjściowa wartości ciśnienia. Zgodnie z podstawowymi założeniami termodynamiki stan równowagi nie powinien wykazywać „efektu pamięci” w związku z tym stany występujące w obszarze istnienia histerezy nie mogą być uważane za równowagowe [18].



Rys. 6. (a) Izotermy p - c w układzie Pd-H w temp. 393 K dla wygrzewanego Pd; o – pierwszy cykl; Δ – drugi cykl; (b) Skany histerezy z drugiego cyklu (z punktów zaznaczonych na rys. a) [18].

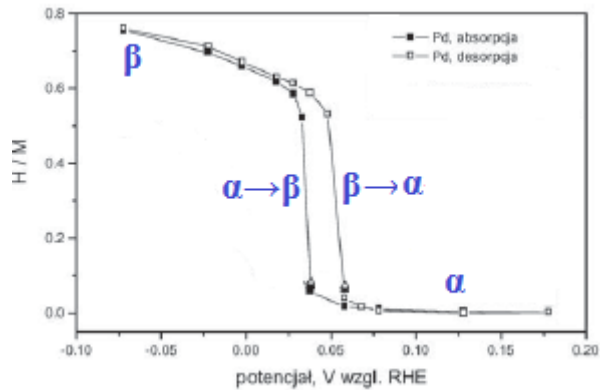
Zjawisko histerezy w układzie Pd-H, jak już wcześniej wspomniano, może dotyczyć nie tylko zależności ciśnienia od ilości rozpuszczonego wodoru (wyrażona jako H/Pd), ale również zależności względnego oporu elektrycznego od wartości H/Pd. Na rys. 7 przedstawiono porównanie przebiegów krzywych zależności względnego oporu elektrycznego i ciśnienia wodoru od wartości H/Pd w temperaturze 434 K. Z analizy eksperymentu przeprowadzonego przez Kibria i wsp. wynika, że we wskazanej temperaturze krzywe oporu elektrycznego nie wykazują histerezy. Jako przyczynę opisanego zjawiska podano znaczne (w porównaniu z niższymi temperaturami) naprężenia w sieci krystalicznej Pd i dyslokacje wywołane absorpcją wodoru, jak również, mniejszą podatność parametru R/R_0 na niewielkie zmiany [19].



Rys. 7. Zależność oporu względnego oraz ciśnienia od wartości H/Pd dla elektrody palladowej w temp. 434 K w procesie absorpcji i desorpcji; \circ – zależność p od H/Pd ; \square – zależność R od H/Pd [19].

1.2.2.3. Sorpcja elektrochemiczna

Pallad z łatwością absorbuje wodór nie tylko z fazy gazowej, ale również elektrochemicznie. Na rys. 8 znajduje się charakterystyczna dla pomiarów elektrochemicznych krzywa zależności ilości wodoru zaabsorbowanego od potencjału sorpcji. Na przedstawionej krzywej wyróżnić można trzy charakterystyczne obszary, których występowanie związane jest z obecnością różnych form wodoru zaabsorbowanego. Pierwsze plateau znajdujące się przy wyższych wartościach potencjałów odpowiada wodorowi zaadsorbowanemu i wodorowi zaabsorbowanemu w fazie α (roztwór stały wodoru w palladzie). W tym obszarze potencjał elektrody jest wprost proporcjonalny do logarytmu H/M , co jest zgodne z równaniem Sievert'a odnoszącym się do fazy gazowej [14]. Następnie widoczny jest znaczny skok ilości absorbowanego wodoru w wąskim zakresie wartości potencjałów, co jest przypisywane odpowiednio przejściu fazowemu $\alpha \rightarrow \beta$ (absorpcja, występuje przy niższych wartościach potencjałów) bądź $\beta \rightarrow \alpha$ (desorpcja, występuje przy wyższych wartościach potencjałów). Istnienie kolejnego plateau jest przypisywane tworzeniu się fazy β , czyli wodorku niestechiometrycznego.



Rys. 8. Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru (H/M) od potencjału wyznaczona w eksperymencie chronoamperometrycznej sorpcji wodoru; na podstawie [20].

W przypadku pomiarów elektrochemicznych palladowych elektrod cienkowarstwowych maksymalna wartość H/Pd jaką udało się uzyskać (dla potencjałów bliskich potencjałom wydzielania wodoru) wynosi ok. 0,74. Natomiast maksymalna wartość H/M jaką uzyskano dla pomiarów z fazy gazowej wynosi ok. 0,69. W przypadku elektrod o grubości poniżej $0,8 \mu\text{m}$ zauważono tendencję do wzrostu H/M nawet do wartości o ok. 20% większej [28,29,31] niż dla elektrod o grubości ok. $1 \mu\text{m}$.

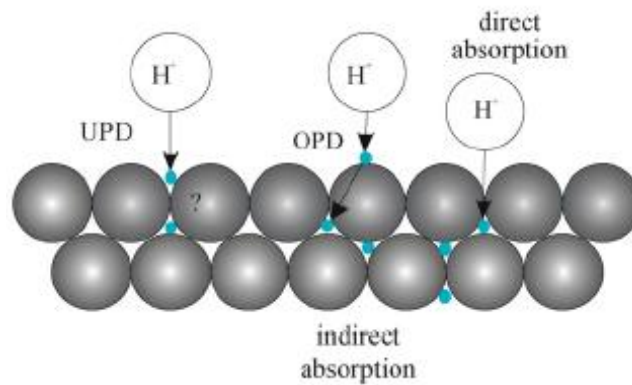
1.2.2.4. Mechanizm absorpcji wodoru

Absorpcja wodoru w palladzie może następować kilkoma drogami. Początkowo wodór może być adsorbowany na powierzchni w postaci dwóch rodzajów adsorbatów (H_{OPD} lub H_{UPD}) w zależności od wartości potencjału absorpcji. Forma adsorbentu determinuje także dalsze procesy, które zachodzą w palladzie. Problem szczegółowego wyjaśnienia mechanizmu absorpcji wodoru podejmowany jest bardzo szeroko w literaturze [21-63].

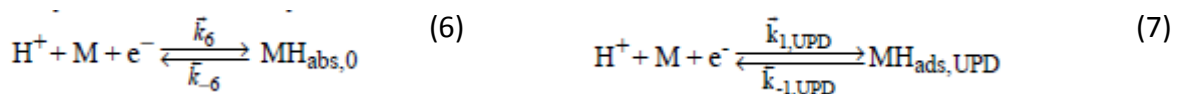
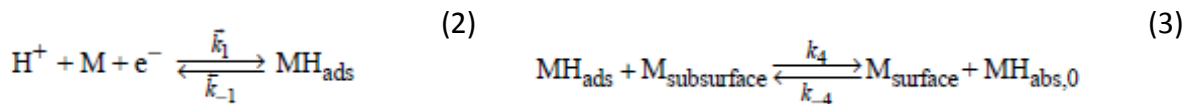
Wodór zaadsorbowany na elektrodzie może występować w formie H_{UPD} (*underpotentialy deposited*) oraz w postaci H_{OPD} (*overpotentialy deposited*). Adsorpcja H_{UPD} następuje powyżej potencjału standardowego HER (Hydrogen Evolution Reaction), natomiast adsorpcja H_{OPD} poniżej wartości tego potencjału. Adsorpcja H_{UPD} nie jest uprzywilejowana i nie następuje w przypadku wszystkich metali zwłaszcza, gdy termodynamicznie uprzywilejowana jest adsorpcja tlenu, grup wodorotlenowych bądź innych jonów obecnych w roztworze. H_{OPD} adsorbuje się na elektrodzie przy potencjałach poniżej HER, ponieważ H_{OPD} stanowi „stadium przejściowe” HER. Adsorpcja obu form

występuje przy różnych wartościach potencjałów i odpowiadają im różne wartości entalpii swobodnej adsorpcji (w przypadku H UPD ujemna, w H OPD dodatnia), co oznacza, że zajmują inne pozycje na powierzchni metalu. W przypadku Pd i jego stopów z metalami szlachetnymi adsorpcja H UPD i H OPD występuje przy niższych wartościach potencjałów, w związku z czym nie jest jasne, która z form ulega adsorpcji [62].

Absorpcja wodoru w elektrodzie palladowej może następować dwiema drogami: bezpośrednią oraz pośrednią. W mechanizmie pośrednim na początku następuje adsorpcja H OPD (równanie 2) a następnie wodór dyfunduje w głąb metalu (równanie 3). Tym reakcjom towarzyszą reakcje, opisane równaniami Heyrowskiego (równanie 4) i Tafela (równanie 5). W mechanizmie bezpośrednim wodór jest absorbowany bezpośrednio z roztworu (równanie 6). Tej reakcji mogą także towarzyszyć adsorpcja (równanie 2) i przemiana w wodór gazowy (równania: 4,5). W przypadku obu mechanizmów może następować również adsorpcja H UPD (równanie 7) [64]. W warunkach eksperymentu elektrochemicznego droga bezpośrednia jest znacznie szybsza.



Rys. 9. Mechanizm adsorpcji/absorpcji wodoru [41].

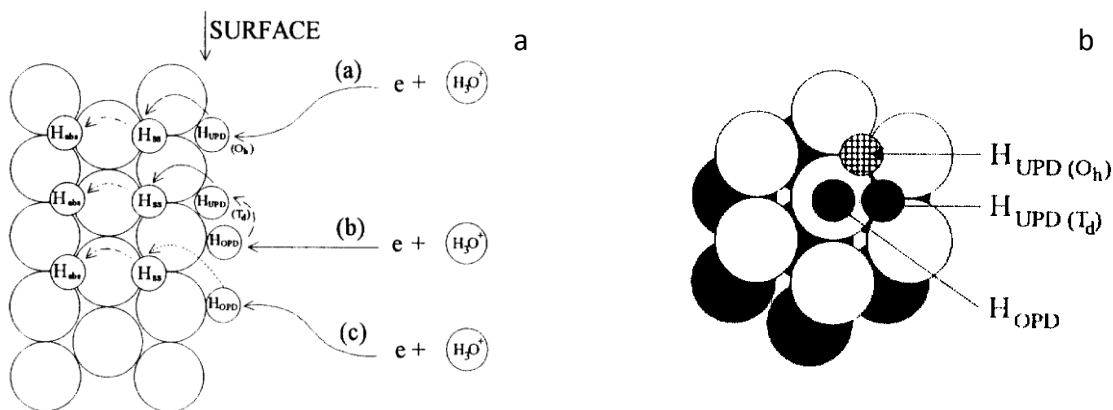


W roztworach kwasów proton rekombinuje z cząsteczką wody tworząc H_3O^+ .

Jerkiewicz i Zolfaghari [63] zaproponowali trzy odrębne mechanizmy prowadzące do adsorpcji wodoru:

1. H UPD z pozycji oktaedrycznych „three-fold” przemieszcza się do fazy podpowierzchniowej, a następnie do drugiej warstwy podpowierzchniowej
2. H OPD z pozycji „on-top” przemieszcza się w pozycję „three-fold” (tetraedryczną) aby później przejść do pierwszej, a następnie drugiej fazy podpowierzchniowej
3. H OPD z pozycji „on-top” przemieszcza się od razu do pierwszej, a następnie drugiej fazy podpowierzchniowej.

Mechanizmy (równanie 2) i (równanie 3) zachodzą w przypadku Pd i stopów Pd z metalami szlachetnymi, natomiast mechanizm (równanie 3) może być przypisany metalom/stopom, na powierzchni których nie występuje H UPD [62].

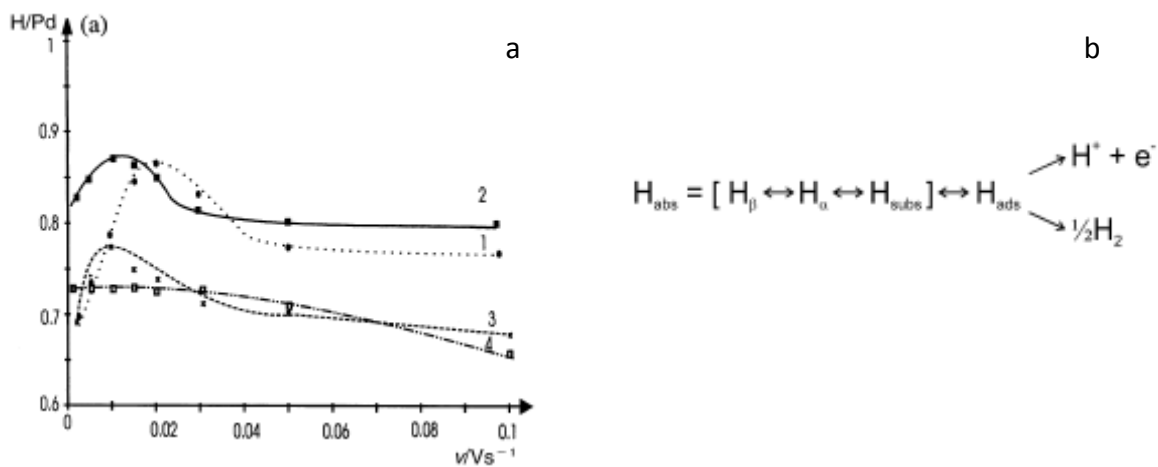


Rys. 10. Model przemieszczania się wodoru przez powierzchnie (111); H UPD (O_h) – wodór zaadsorbowany „podpotencjałowo” w pozycjach oktaedrycznych; H UPD (T_d) – wodór zaadsorbowany podpotencjałowo w pozycjach tetraedrycznych; H OPD – wodór zaadsorbowany „nadpotencjałowo” [62]

Wodór z warstwy podpowierzchniowej dyfunduje w głąb metalu gdzie następuje tworzenie odpowiedniej fazy α lub β w zależności od stężenia wodoru w próbce. W literaturze postulowane są dwa mechanizmy przemiany fazowej: mechanizm zarodkowania i wzrostu [65, 66] oraz mechanizm przesuwałej się granicy faz [44, 45, 67].

1.2.2.5. Mechanizm desorpcji wodoru

Desorpcja zaabsorbowanego w próbce wodoru może nastąpić dwiema drogami: elektrochemiczną i nieelektrochemiczną [25,28, 29, 31]. Podczas desorpcji wodoru faza β zaabsorbowanego wodoru przekształcana jest w fazę α , a następnie w wodór podpowierzchniowy (lub bezpośrednio z fazy α w wodór podpowierzchniowy). W przypadku drogi elektrochemicznej protony uwalniane są do roztworu, natomiast droga nieelektrochemiczna polega na rekombinacji atomów zaadsorbowanych na powierzchni elektrody bezpośrednio do wodoru cząsteczkowego (Rys. 11b).



Rys. 11. (a) Zależność stosunku atomowego wodoru do metalu względem szybkości zmian potencjału dla próbek Pd o różnych grubościach: 1) 0,2 μm 2) 0,8 μm 3) 1,6 μm 4) 3,2 μm [28] (b) schematyczny zapis procesu desorpcji wodoru [32].

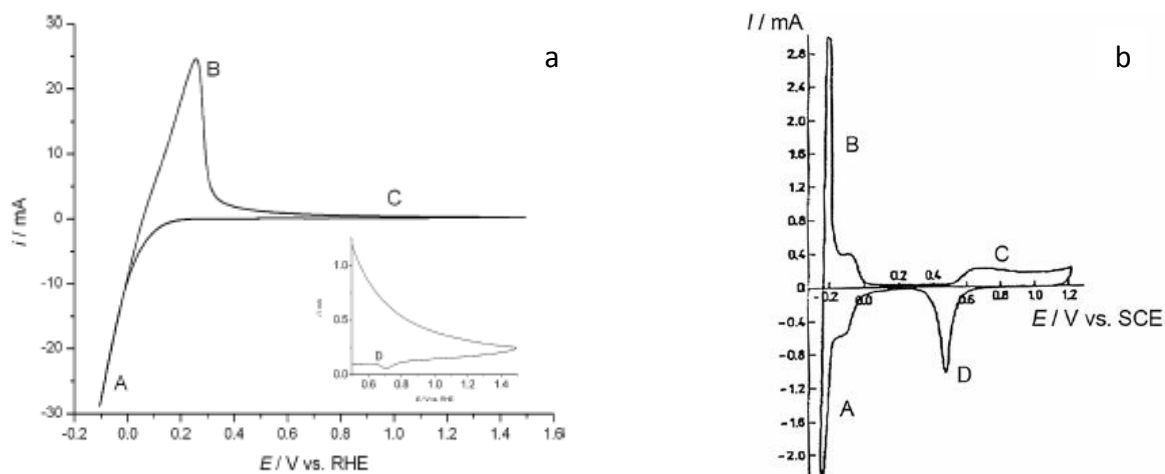
Potwierdzenie przedstawionego mechanizmu desorpcji znajduje się w wynikach eksperymentu zilustrowanego rys. 11a, na którym widnieje zależność ilości wodoru od szybkości zmian potencjału dla elektrod o różnych grubościach. Z analizy zależności wynika, że ilość wodoru utlenianego przy szybkościach zmian potencjału niższych 0,005 Vs⁻¹ jest o 10-20% mniejsza niż maksymalna ilość zmierzona przy większych szybkościach. Przy większych szybkościach zmian potencjału odpowiednia wartość potencjału utleniania osiągnana jest szybciej, a dzięki temu mniejsza ilość wodoru usuwana jest drogą nieelektrochemiczną. Optymalną szybkością zmian potencjału jest 0,01-0,02 V·s⁻¹, przy której H/Pd osiąga maksymalną wartość, a tym samym wodór jest desorbowany tylko drogą elektrochemiczną. Spadek ilości utlenianego elektrochemicznie wodoru obserwowany jest także przy większych

wartościach zmian potencjału. Ze względu na ograniczenia związane z szybkością dyfuzji, tylko część zaabsorbowanego wodoru dociera do powierzchni elektrody i może zostać utleniona na drodze elektrochemicznej.

1.2.2.6. Koncepcja Pd-LVE

Pomysł wykorzystania cienkich warstw Pd w pomiarach elektrochemicznych zaproponowany został przez Tverovskiego, Verta i wsp. [68]. Idea ta została wykorzystana w badaniach elektrochemicznej sorpcji wodoru również m.in. przez Bucura i wsp. [69, 23, 70, 71], Chevillota i wsp. [72], Horkans [73], Nicolasa i wsp. [74, 75], Gossnera i wsp. [76] oraz Harisa [77]. Badania z wykorzystaniem cienkich warstw Pd kontynuowane były następnie począwszy od lat 90 XX w., kiedy Rosamilia i wsp. [78] przedstawili wyniki eksperymentów, dotyczących absorpcji wodoru w Pd i stopach Pd-Ni osadzonych na Pt.

Podejście oparte na wykorzystaniu cienkich warstw Pd i jego stopów oraz adaptacji ich do pomiarów elektrochemicznych jest rozwijane przez ponad 20 lat przez Czerwińskiego i wsp. w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 1991 r, Czerwiński i wsp. opublikowali swoje pierwsze prace dotyczące właściwości elektrochemicznych Pd osadzonego na złocie i usieciowanym węglu szklistym (RVC). W artykułach Czerwińskiego [27,28,29,31,79] nowy typ ciekowarstwowej elektrody Pd został nazwany oryginalnie mianem elektrody o ograniczonej objętości (Limited Volume Electrode – LVE). Od tamtej pory w pracach tej grupy badawczej zarówno palladowa elektroda o ograniczonej objętości (Pd-LVE) [29, 31, 62, 79, 80 -88] jak i elektrody stopowe LVE [20, 32, 33, 89-125] są wykorzystywane do szczegółowego badania procesu elektrochemicznej sorpcji wodoru, jak i innych elektrochemicznych właściwości metali/stopów.



Rys. 12. (a) Chronowoltamperogram drutu Pd; $0,02\text{Vs}^{-1}$ (średnica 1mm) w $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ [126]; (b) krzywa chronowoltamperometryczna elektrody Pd-LVE $0,8\ \mu\text{m}$; $0,02\ \text{Vs}^{-1}$ $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ [88].

Wyjaśnienie tak wielkiego zainteresowania cienkimi warstwami Pd i jego stopów z metalami szlachetnymi można znaleźć w porównaniu krzywych chronowoltamperometrycznych Pd elektrody litej (drut Pd, rys. 12a) oraz elektrody Pd-LVE. Rys. 12a przedstawia krzywą chronowoltamperometryczną w szerokim zakresie potencjałów ($-0,1\div 1,5\ \text{V}$) uzyskaną dla elektrody litej (drut Pd o średnicy ok. 1 mm). Poniżej potencjału o wartości $0,1\ \text{V}$ następuje gwałtowny wzrost natężenia prądu, pochodzący od procesu redukcji wodoru (adsorpcja/absorpcja wodoru). Następnie w zakresie potencjałów o wartościach od $0,2\ \text{V}$ do $0,3\ \text{V}$ następuje utlenianie zaadsorbowanego/zaabsorbowanego wodoru, co ma swoje odzwierciedlenie w postaci piku utleniania o bardzo szerokim zakresie potencjałów. Ze względu na ograniczoną szybkość dyfuzji wodoru z głębi próbki, sygnał pochodzący od utleniania wodoru nakłada się (co jest widoczne w powiększeniu na rys. 12a) z sygnałem pochodzącym od utleniania powierzchni. W związku z tym, przy wykorzystaniu materiałów o znacznej grubości, utrudniona jest jednoczesna analiza procesów zachodzących w głębi i na powierzchni badanych materiałów. Rys. 12b wskazuje na to, że rozwiązaniem powyższego problemu może być zastosowanie elektrod o ograniczonej objętości, w których poprzez ograniczenie objętości materiału elektrodowego (cienkie warstwy) mniejsze znaczenie mają ograniczenia dyfuzyjne. Dzięki temu na krzywych chronowoltamperometrycznych następuje wyraźne odseparowanie sygnałów pochodzących od sorpcji/desorpcji wodoru oraz utleniania powierzchni i redukcji tlenków powierzchniowych [20].

1.3. Właściwości Ru

1.3.1. Właściwości fizyczne i chemiczne.

Ruten został odkryty przez J. A. Śniadeckiego w 1808 r. w Polsce, ale nie rozpoznany jako pierwiastek chemiczny. Nazwa pochodzi od łacińskiego odpowiednika słowa Ruś – Ruthenia. Jako odkrywca uznawany jest więc Klaus, który w 1844 r. wyizolował metal z zanieczyszczonych domieszkami tlenków. Ruten jest metalem twardym, szarobiałym, błyszczącym (rys. 13.). Nie ulega korozji. Występuje w złożach samodzielnie, bądź z innymi platynowcami w minerale o nazwie pentlandyt (USA), bądź pyroksynit (południowa Afryka).

Komercyjnie otrzymywany jest z odpadów po rafinacji niklu. Tlenek rutenu(IV) uważany jest za wysoce toksyczny. Reaguje ze stopionymi zasadami oraz halogenkami. Występuje na następujących stopniach utlenienia: Ru⁰, Ru⁺, Ru²⁺, Ru³⁺, Ru⁴⁺, Ru⁵⁺, Ru⁶⁺, Ru⁷⁺, Ru⁸⁺, z których Ru³⁺ jest najtrwalszy [1]. Podstawowe właściwości chemiczne i fizyczne rutenu zebrano w tabelach poniżej.

Liczba atomowa	44
Masa atomowa	101,07
Temperatura topnienia/K	2583
Temperatura wrzenia/K	4173
Gęstość/kgm⁻³	12370 (293K)
Konfiguracja stanu podstawowego	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹
Powinowactwo elektronowe (M-M)/kJmol⁻¹	-146

Tab. 4. Właściwości fizyczne rutenu [1].

nuklid	⁹⁶ Ru	⁹⁸ Ru	⁹⁹ Ru	¹⁰⁰ Ru	¹⁰¹ Ru	¹⁰² Ru	¹⁰⁴ Ru
Masa atomowa	95,61	97,91	98,91	99,90	100,9	101,9	103,91
Zawartość/%	5,52	1,88	12,7	12,6	17	31,6	18,7

Tab. 5. Stabilne izotopy rutenu; na podstawie [1]

Energie jonizacji/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
$\text{M} - \text{M}^+$	711
$\text{M} - \text{M}^{2+}$	1617
$\text{M} - \text{M}^{3+}$	2747
$\text{M} - \text{M}^{4+}$	4500
$\text{M} - \text{M}^{5+}$	6100
$\text{M} - \text{M}^{6+}$	7800
$\text{M} - \text{M}^{7+}$	9600
$\text{M} - \text{M}^{8+}$	11500
$\text{M} - \text{M}^{9+}$	18700
$\text{M} - \text{M}^{10+}$	20900



Rys. 13. Ruten (1 g) o wysokiej czystości [127]

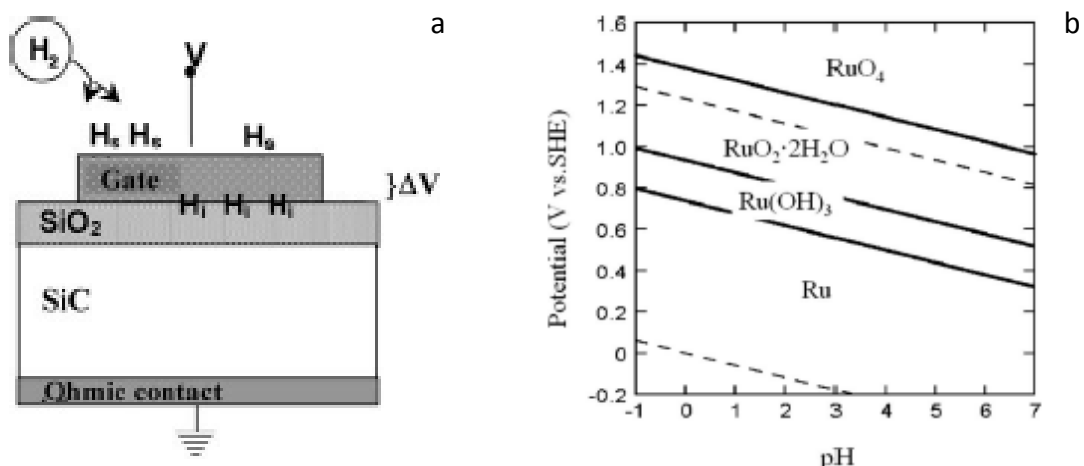
Tab.6. Energie jonizacji rutenu[1].

Diagram Pourbaix Ru jest nieco bardziej skomplikowany niż Pd, ze względu na większą liczbę stopni utlenienia, jakie może przyjmować Ru. Zgodnie z diagramem ruten nie reaguje z wodą ani z niekompleksującymi kwasami, natomiast łatwo utleniany jest przez roztwory zasadowe. Z diagramu Pourbaix wynika, że łatwo można go otrzymać poprzez redukcję roztworów jego soli metodami chemicznymi lub elektrochemicznymi [3].

Ruten może utlenić się w roztworze wodnym do RuO_4 pod wpływem roztworów zawierających MnO_4^- , chlor lub HClO_4 w środowisku kwaśnym. RuO_4 zbiera się w stężonych roztworach HCl, z których po odparowaniu można otrzymać produkt handlowy – $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. RuO_4 jest związkiem toksycznym. Podczas stapiania Ru z Na_2O_2 i rozpuszczeniu w wodzie powstaje, mniej trwały jon $[\text{RuO}_4]^{2-}$. Z $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ po odparowaniu z HCl powstaje jon kompleksowy $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ (im większa liczba jonów Cl^- tym większa szybkość uwodnienia jonu). Ruten może tworzyć kompleksy z ligandami azotowymi. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ tworzy kompleksy z CO, RNC (R – alkil), N_2O , SO_2 . Ru poddany działaniu HNO_3 tworzy kompleksy nitrozyłowe typu RuL_5NO . Ruten tworzy też kompleksy z fosforem np. $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ [5].

1.3.2. Właściwości elektrochemiczne rutenu.

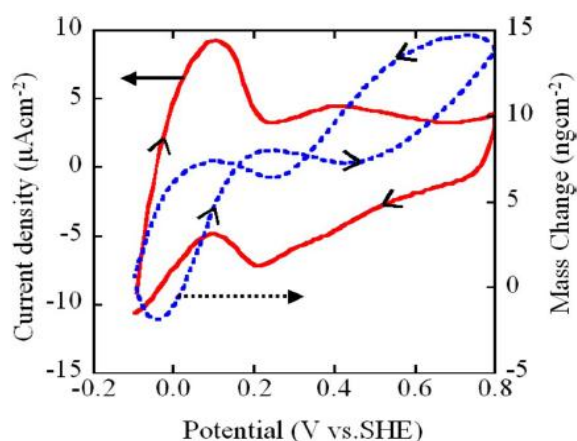
Ru jest szeroko stosowany jako katalizator anodowy reakcji utleniania m.in. w ogniwie paliwowym PEFC (polimer electrolyte fuel cell). Często stosowane w tym celu są stopy Ru z Pt [128] w ogniwach gdzie paliwem jest metanol bądź kwas mrówkowy Ru zapewnia dostęp aktywnego tlenu do utleniania CO. Ponadto Ru jest jednym z najbardziej wydajnych katalizatorów reakcji wydzielania wodoru i chloru – był używany komercyjnie przez ponad trzydzieści lat w produkcji chloru (RuO_2/Ti) [129]. Ru jest bardzo podatny na utlenianie – najczęściej występuje w postaci RuO_2 . Nanocząstki RuO_2 stosowane są jako materiał w kondensatorach typu MISiC (Rys. 14a), w których warstwę wierzchnią stanowią nanocząstki tlenku rutenu(IV), na których następuje dysocjacja wodoru, który następnie adsorbuje się na powierzchni izolatora (tlenek krzemu(IV)). Tworzące się na powierzchni izolatora grupy OH o dużym momencie dipolowym powodują „przesunięcie” krzywych zależności pojemności od potencjału w kierunku niższych wartości potencjałów [130]. W związku z tym tlenek rutenu(IV) jest szeroko stosowany w superkondensatorach ze względu na swoją wysoką pojemność na jednostkę masy (pojemność właściwa RuO_2 o powierzchni $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ wynosi $380 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [131]). Ponadto Ru stosuje się w damasceńskiej metodzie osadzania Cu [132], jako katalizator w procesach przebiegających w fazie gazowej [133], oraz katalizator hydrolizy aminoboranów [134].



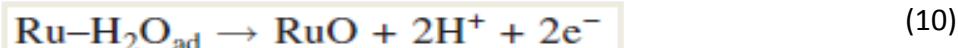
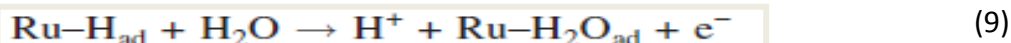
Rys. 14. (a) Schemat sensora MISiC [130] (b) Diagram Pourbaix Ru [135]

Z analizy diagramu Pourbaix (rys. 14b) wynika, że Ru występuje w formie metalicznej w zakresie potencjałów $0 \div 0,6$ V vs. SHE przy pH od 0 do 3. Począwszy od potencjału o wartości ok. 0,4 V Ru występuje w postaci utlenionej, początkowo w formie wodorotlenku rutenu(III), następnie wraz ze wzrostem potencjału pojawia się uwodniony tlenek rutenu(IV) i przy wzroście potencjału do wartości wyższej niż 1 V (pH=7) – tlenek rutenu(VIII).

Dokładna analiza form w jakich występuje tlenek rutenu podczas elektrochemicznego utleniania została przeprowadzona m.in. przez Sugawarę i wsp. [146]. Rys. 15 przedstawia krzywą chronowoltamperometryczną i odpowiedź masową polikrystalicznej elektrody Ru. Proces utleniania elektrody rutenowej można podzielić na 3 etapy: w zakresie potencjałów 0-0,2 V następuje znaczny wzrost masy – $8 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$; zakres potencjałów 0,2-0,5 V – niewielki spadek masy; powyżej 0,5 V – wzrost masy o ok. $5 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Rys. 15). Zmiana kierunku polaryzacji elektrody skutkuje odpowiednio znaczącym spadkiem, niewielkim wzrostem oraz znów znaczącym spadkiem masy elektrody. Analiza zarówno odpowiedzi chronowoltamperometrycznej, masowej, jak i krzywych chronoamperometrycznych pozwoliła Sugawarze i wsp. na zaproponowanie reakcji, które są odpowiedzialne za wzrost bądź spadek masy w opisanych obszarach.



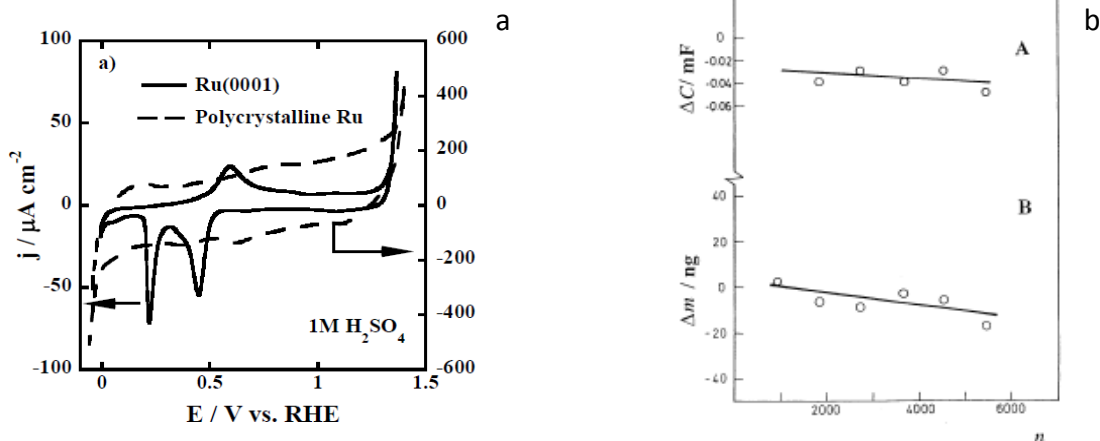
Rys. 15. czerwony: krzywa chronowoltamperometryczna Ru; $v= 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; 298 K
niebieski: krzywa masowa [128]





Przy potencjale startowym -0,1 V protony są redukowane do H₂ i atomów zaadsorbowanych. Wzrost potencjału powoduje utlenianie powstałych form zgodnie z reakcjami (8) i (9), co skutkuje wzrostem masy. Niewielki spadek masy w drugim obszarze może być wyjaśniony zgodnie z równaniem (10) jako utrata 2 protonów z cząsteczki zaadsorbowanej na Ru wody, co skutkuje powstaniem tlenku rutenu(II). W trzecim obszarze, powyżej 0,5 V następuje dalsze utlenianie Ru zgodnie z równaniami (11) i (12). Przeprowadzona analiza sugeruje, że powierzchnia Ru jest niemal wolna od tlenków przy potencjale ok. 0,00 V. Procesom tworzenia tlenków towarzyszy elektrochemiczne roztwarzanie Ru, zwłaszcza gdy elektroda poddawana jest wielu cyklom utleniania i redukcji.

Podobne eksperymenty przeprowadzili także Vuković i wsp. [129] zwracając uwagę na znaczący wpływ cząsteczek wody zaadsorbowanej na powierzchni na wzrost masy, szczególnie jeśli eksperymentowi podawana jest elektroda o znacznej szorstkości powierzchni, co powoduje, że cząsteczki wody zatrzymywane są w porach elektrody. W odniesieniu do wykorzystania elektrody rutenowej jako materiału w superkondensatorach, nie tylko na uwagę wskazuje wysoka wartość pseudopojemności, ale również ważna jest stabilność osadzonej warstwy w trakcie procesu ładowania i rozładowania. Rys. 16b przedstawia wyniki uzyskane przez Vukovicia i wsp. w trakcie polaryzacji elektrody Ru w zakresie potencjałów 0÷1,0 V. W podanym zakresie potencjałów elektroda Ru wykazuje wysoką stabilność pojemności (proces utleniania/redukcji Ru(III)/Ru(IV)). Maksymalna wartość pojemności uzyskana dla opisywanej elektrody wynosiła 870 F·g⁻¹ (7,7 μg na 0,2 cm² kryształ kwarcowym) [129]. Otrzymana wartość jest bliska wartości pojemności właściwej uzyskanej przez Zhanga i wsp. dla uwodnionego tlenku rutenu(IV): 715 F·g⁻¹ [131].



Rys. 16. (a) Porównanie krzywych woltamperometrycznych polikrystalicznej i monokrystalicznej elektrody Ru w $1M H_2SO_4$; $10 mVs^{-1}$ [135]; (b) A: zależność zmiany pseudojemności osadzonego Ru(7,7 μg) - Ru(III)/Ru(IV) od liczby cykli, B: zależność zmiany masy od liczby cykli [129].

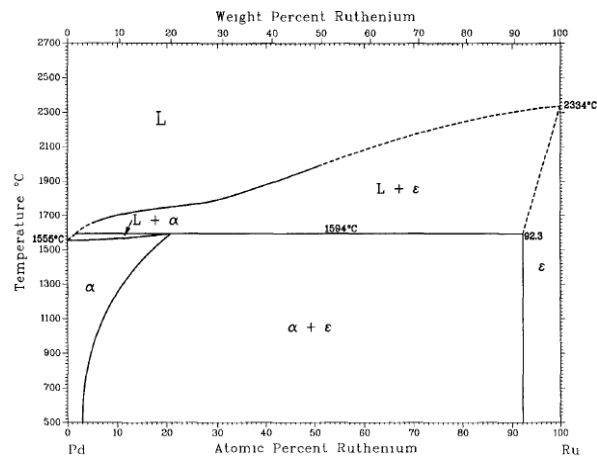
Adsorpcja wodoru na elektrodzie Ru zachodzi w podobny sposób, jak w przypadku innych elektrod metali szlachetnych, w przeciwieństwie do procesu adsorpcji tlenu. Adsorpcja H UPD rozpoczyna się przy potencjałach niższych niż na Pt. W literaturze można znaleźć różne wartości potencjałów adsorpcji wodoru na Ru [136,137,138], przy czym rozbieżności związane są z nakładaniem się sygnałów od adsorpcji H UPD, tworzenia tlenków, wodorotlenków powierzchniowych, adsorpcji anionów i wydzielania wodoru. Z pewnością można stwierdzić, że adsorpcja wodoru następuje poniżej 0,2 V. Odseparowanie sygnałów adsorpcji wodoru od pozostałych jest łatwiejsze przy wykorzystaniu elektrod o wybranej orientacji powierzchni (niż polikrystalicznych) [139]. Woltamperogram elektrody polikrystalicznej Ru (rys. 16a) nie wykazuje żadnych charakterystycznych sygnałów. W porównaniu z elektrodą monokrystaliczną Ru (0001) uzyskiwane natężenia prądów są o ok. jeden rząd wielkości większe. Ponadto w przypadku elektrody polikrystalicznej prądy ładowania podwójnej warstwy elektrycznej są również większe niż w elektrodach monokrystalicznych. Z powodu nakładania się sygnałów adsorpcji wodoru z innymi sygnałami na krzywej woltamperometrycznej nie ma możliwości wyznaczenia powierzchni rzeczywistej z analizy sygnałów adsorpcji wodoru. W tym wypadku metodą najczęściej stosowaną jest utlenianie podpotencjałowo osadzonej miedzi (Cu UPD) bądź CO. Badania przeprowadzone przez Łosiewicz i wsp. [139] wskazały, że kinetyka adsorpcji wodoru na polikrystalicznej elektrodzie Ru jest wolniejsza niż na elektrodzie Pt i Pd. Ponadto adsorpcja H UPD w roztworze $HClO_4$ zachodzi wolniej niż w H_2SO_4 . Jest to spowodowane adopcją jonów

wodorosiarczanowych na powierzchni elektrody Ru. Obecność adsorbatu zabezpiecza elektrodę Ru przed dalszym utlenianiem.

1.4. Właściwości stopów pallad-ruten.

1.4.1. Diagram fazowy układu Pd-Ru

Ru rozpuszcza się w Pd i tworzy homogeniczny roztwór stały (α Pd) tylko w temperaturach wyższych od 400°C. Rozpuszczalność Ru w Pd rośnie wraz ze wzrostem temperatury i osiąga maksimum przy zawartości ok. 21% Ru w temperaturze perytektycznej. Pd rozpuszcza się w Ru (o strukturze krystalograficznej hcp) tworząc roztwór stały – fazę ϵ Ru [140].



Rys. 17. Diagram fazowy stopu Pd-Ru [140].

Fazami równowagowymi w układzie Pd-Ru są faza L (ciekła) oraz dwa roztwory stałe α Pd i ϵ Ru. Zgodnie z doniesieniami Rudnitskii'ego i wsp. [141] diagram fazowy charakteryzują dwie reakcje perytektyczne:



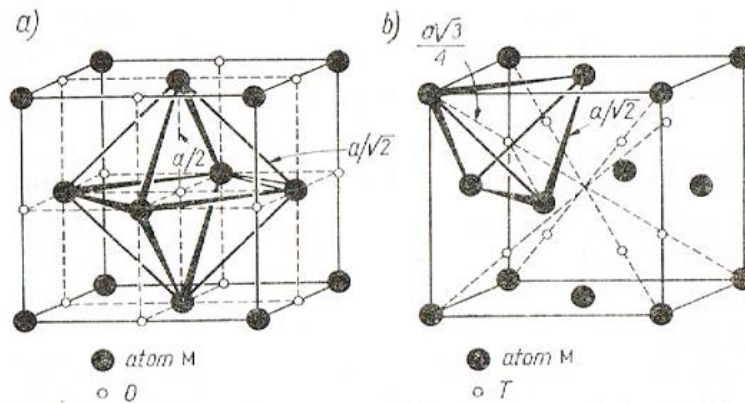
w której wyniku powstaje faza przejściowa β , zawierająca do 19% at. Ru oraz:



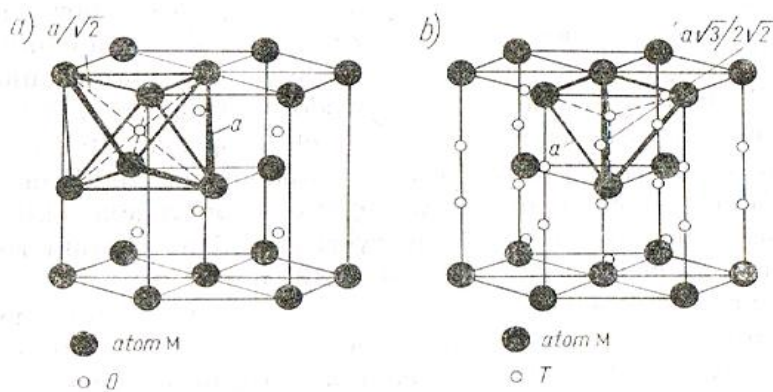
gdzie w efekcie końcowym powstaje faza α Pd zawierająca ok. 13% at. Ru. Istnienie przejściowej fazy β nie zostało w pełni eksperymentalnie potwierdzone. Zgodnie z diagramem temperatura perytektyczna wynosi 1594°C, a skład perytektyczny ok. 12% at. Ru.

1.4.2. Struktura krystalograficzna Pd, Ru oraz Pd-Ru

Pallad krystalizuje w strukturze A_1 tj. strukturze regularnej, ściennie centrowanej (najgęstszego upakowania) – fcc (*ang. face cubic centered*). W strukturze tej można wyróżnić dwa rodzaje luk – luki oktaedryczne (rys. 18a) oraz tetraedryczne (rys. 18b). Natomiast ruten krystalizuje w strukturze A_3 tj. w strukturze heksagonalnej najgęstszego upakowania – hcp (*ang. hexagonal close-packing*). W tym przypadku także można wyróżnić luki tetraedryczne (rys. 19a) oraz oktaedryczne (rys. 19. b). Są to struktury o najgęstszym upakowaniu, gdzie na każdy atom metalu przypada jedna luka oktaedryczna i dwie luki tetraedryczne. Luki oktaedryczne są większe od tetraedrycznych [142].



Rys. 18. Struktura A_1 (fcc) (a) luki oktaedryczne; (b) – luki tetraedryczne [142].



Rys. 19. Struktura A_3 (hcp) – (a) luki oktaedryczne; (b) – luki tetraedryczne [142].

%Ru	a [nm]	b [nm]	c [nm]
0	0,388903	-	-
5,25	0,3878	-	-
8	0,3876	-	-
61,22	0,3865	0,2698	0,4274
100	-	0,27058	0,42816

Tab. 7. Parametry sieci krystalicznej wybranych stopów Pd-Ru; dane dotyczą próbek wygrzewanych [140].

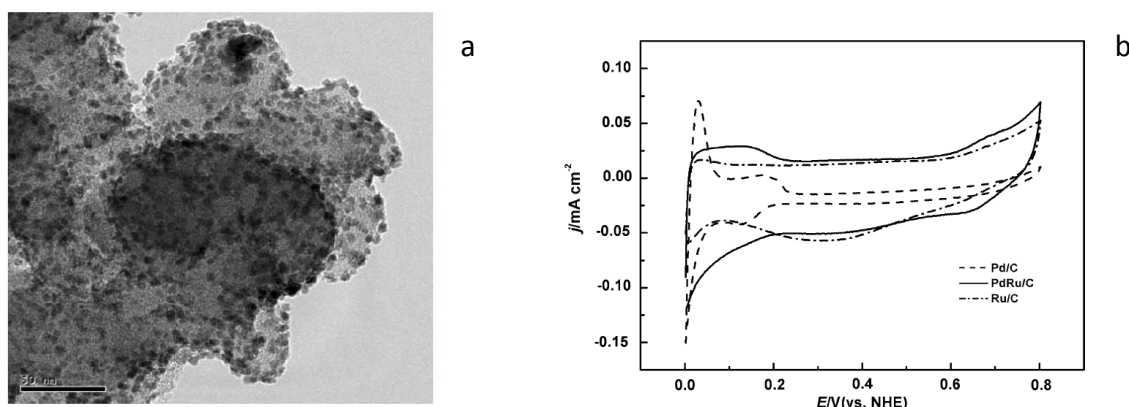
Dane krystalograficzne zebrane przez Tripathi i wsp. [142] wskazują, że stopu Pd-Ru o stosunkowo niewielkiej zawartości Ru krystalizują w strukturze fcc (jeden parametr stałej sieciowej – a). Wraz ze wzrostem zawartości rutenu w stopie struktura krystalograficzna może ulec zmianie – wówczas następuje rozpuszczanie Pd w Ru, układ taki krystalizuje w strukturze hcp (trzy parametry sieci krystalicznej).

1.4.3. Stopy Pd-Ru jako katalizatory

Sun i wsp. [143] zbadali właściwości nanocząstek palladowo-rutenowych osadzonych na węglu, jako katalizatora reakcji redukcji nadtlenu wodoru. Nanocząstki stopu Pd-Ru zostały otrzymane metodą redukcji chemicznej przy użyciu tetraboranu sodu. Na rys. 20a znajduje się zdjęcie z mikroskopu transmisyjnego, które wskazuje na to, że zastosowana przez badaczy metoda pozwala w dużej mierze na uniknięcie segregacji nanocząstek. Na rys. 20b przedstawione zostały krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla czystego Pd, czystego Ru oraz analizowanego przez badaczy stopu. Kształty otrzymanych krzywych wskazują na polikrystaliczną strukturę otrzymanych próbek. Przebieg krzywej Pd-Ru jest bardziej zbliżony do przebiegu krzywej Ru, z tą różnicą, że w obszarze ładowania podwójnej warstwy w przypadku Pd-Ru płyną prądy o większych natężeniach. Eksperymenty przeprowadzone przez Sun i wsp. wskazały na większą (w porównaniu z Pd i Ru) aktywność katalityczną stopów Pd-Ru/C względem procesu redukcji H_2O_2 [143].

Kędzierzawski i wsp. otrzymali katalizator Pd-Ru przy wykorzystaniu młyna kulowego i redukcji chemicznej. Katalizator otrzymany w młynie kulowym okazał się być materiałem homogenicznym o dużo większej stabilności i dwa razy większej aktywności katalitycznej względem elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu z czernią palladową [144].

Awasthi i wsp. wykorzystali nanocząstki stopu Pd-Ru osadzone na strukturach grafenowych jako katalizator w procesie utleniania metanolu. Dodatek ok. 5% wagowych Ru do katalizatora 40% wag. Pd/GNS umożliwia uzyskanie ok. 2,6 razy większej aktywności katalitycznej niż ma to miejsce w przypadku katalizatora opartego jedynie na Pd. Otrzymany katalizator oparty na Pd-Ru jest również o ok. 70% bardziej odporny na „zatrucie” [145].



Rys. 20. (a) Zdjęcie TEM katalizatora Pd-Ru/C; (b) Krzywa chronowoltamperometryczna Pd-Ru/C, Ru/C i Pd/C; $v=5\text{ mV/s}$; $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ [143].

Bagchi i wsp. zauważyli silną zależność pomiędzy składem warstwy stopowej katalizatora Pd-Ru/Ni oraz grubością warstwy Pd-Ru w procesie elektrotlenienia etanolu. W przypadku tych prac elektrody o różnym składzie wykazywały największą aktywność katalityczną, odporność i odtwarzalność [146]. Ryu i wsp. zaproponowali katalizator oparty na dodatku Ru do Pd/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ w procesie spalania metanu. Powszechnie we wskazanym procesie wykorzystywany był katalizator z dodatkiem Rh. Przeprowadzone przez Ryu i wsp. badania wskazały, że dodatek Ru zwiększa aktywność katalityczną katalizatora Pd/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, ale również jego aktywność utrzymuje się na takim samym poziomie po przeprowadzeniu testu z wykorzystaniem siarkowodoru, jako czynnika, który powoduje dezaktywację katalizatora opartego na dodatku Rh [147].

Furuya i wsp. postulują również szczególnie wysoką aktywność katalizatora Pd-Ru względem procesu redukcji tlenku węgla(IV). W opisywanym eksperymencie zauważono powstawanie kwasu metanowego jako głównego produktu reakcji, nie zauważono natomiast obecności tlenku węgla(II) [148].

W literaturze znajdują się również liczne doniesienia dotyczące zmian aktywności katalitycznej stopów Pd-Ru na skutek oddziaływania z wodorem. Począwszy od lat 60 XX w.

badania nad tego typu właściwościami stopów Pd-Ru prowadzone były m.in. przez Gryaznov i wsp. [149,150,151], Khrapova i wsp. [152], Ustinova i wsp. [153], Dobrokhotov i wsp. [154,155, 156], Ermilova i wsp. [157] Mishchenko i wsp. [158], Krasilnikova i wsp. [159] oraz Sarylova i wsp. [160].

W 1973 r. Khrapova i wsp. [152] przedstawili wyniki badań dotyczących aktywności katalitycznej stopów Pd-Ru o zawartości 4,4-9,2% wag. Ru względem reakcji odwodornienia cykloheksanu. Zauważono znaczną poprawę właściwości katalitycznych tych stopów po przeprowadzeniu procedury wygrzewania w zakresie temperatur 350-750°C w atmosferze gazowego wodoru.

Dobrokhotov i wsp. [154] zbadali stop Pd-Ru o zawartości 6% wag. Ru jako katalizator reakcji uwodornienia i odwodornienia węglowodorów zawierających sześć atomów węgla i różną liczbę wiązań podwójnych w cząsteczce. Różna forma zaabsorbowanego wodoru w katalizatorze Pd-Ru wpływała na zdolność do adsorbowania węglowodorów. Wodór zaabsorbowany w fazie α powodował zmniejszenie zdolności do adsorpcji węglowodorów, natomiast wodór w fazie β zwiększenie zdolności do adsorpcji węglowodorów, co było wynikiem zmiany geometrii i struktury elektronowej fazy powierzchniowej. Dobrokhotov i wsp. [155] przeprowadzili analogiczny eksperyment badając adsorpcję i uwodornienie benzenu na katalizatorze Pd-Ru o zawartości 6% wag. Ru. W tym przypadku adsorpcja również rośnie, gdy wodór adsorbowany jest w fazie β . Natomiast w przypadku, gdy w katalizatorze obecna jest faza α zaabsorbowanego wodoru, uwodornieniu ulegają jedynie silnie zaadsorbowane cząsteczki benzenu. Dobrokhotov i wsp. [156] postulują także, że przyczyną zmian w zdolności do adsorbowania się węglowodorów na powierzchni katalizatora w zależności od stopnia nasycenia wodorem jest przeciwna polaryzacja cząsteczek węglowodorów i atomów wodoru zaadsorbowanych na powierzchni.

Ermilova i wsp. [157] kontynuując prace badawczą poprzedniej grupy zwrócili uwagę na to, że podczas reakcji uwodornienia węglowodorów następuje proces katalitycznego wytrawiania stopów Pd-Ru, który zwiększa ich zdolności katalityczne. Poprawa aktywności katalitycznej może również nastąpić dzięki procedurze wygrzewania i chłodzenia próbek poniżej temperatury rekrytalizacji.

Gryaznov i wsp. [149] badali proces uwodornienia dehydrolinalolu, który następował na stopie Pd-Ru (6% wag. Ru). Wykazali, że warstwa z zaabsorbowanym wodorem w fazie α

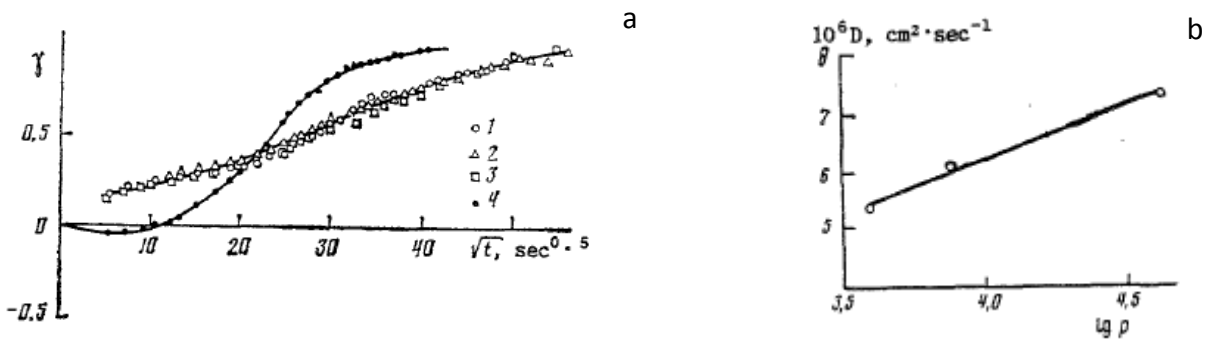
wykazuje większą selektywność we wskazanym procesie. Katalizator Pd-Ru (9,8% wag. Ru) wykazał także wysoką selektywność w stosunku do reakcji uwodornienia cyklopentadienu do cyklopentenu [150].

W większości opisywanych przykładów wykorzystania stopu Pd-Ru jako katalizatora pełni on podwójną funkcję – nie tylko katalizatora, ale również membrany zdolnej tylko do przepuszczania wodoru. Układy typu katalizator-membrana mogą być wykorzystane w różny sposób:

- a) np. wodór dociera do powierzchni katalizatora przez przepuszczalną dla niego membranę, a drugi reagent dostarczany jest w fazie ciekłej lub gazowej;
- b) jeden z produktów reakcji katalitycznej jest usuwany przez membranę;
- c) jedna z substancji zdolnych do przenikania przez membranę powstaje na katalizatorze po jednej stronie membrany, a następnie dyfunduje przez membranę i reaguje z reagentami w fazie ciekłej lub gazowej na innym katalizatorze po drugiej stronie membrany [151].

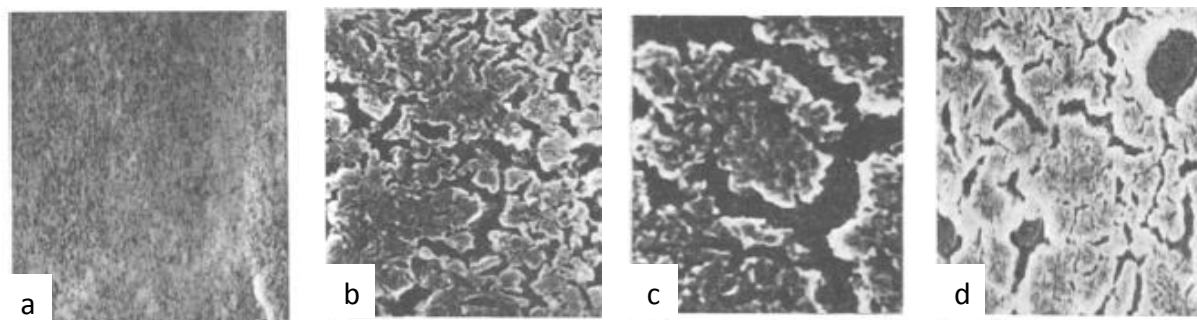
1.4.4. Absorpcja wodoru w stopach Pd-Ru

Krasilnikova i wsp. [159] wykorzystali metodę deformacji kontrakcyjnej do szacowania ilości wodoru zaabsorbowanego w stopie oraz do zbadania kinetyki sorpcji wodoru. Na rys. 21a zostały przedstawione krzywe deformacji kontrakcyjnej (pokazane w postaci zależności parametru, charakteryzującego względne odkształcenie od pierwiastka z czasu) spowodowanej absorpcją wodoru.



Rys. 21.(a) Krzywe kinetyczne deformacji kontrakcyjnej (zależność względnego odkształcenia próbki cylindrycznej od czasu) spowodowanej sorpcją wodoru w stopie Pd-Ru (10% wag. Ru) w 560 K; Δp (kPa): 1) 0-4 2) 0-7,5 3) 0-2,4 (523 K) 4) 12,1-44,4 (b) Zależność współczynnika dyfuzji od ciśnienia dla stopu zawierającego 10% wag. Ru; 560 K [159].

Sorpcja przeprowadzana w zakresie niskich wartości ciśnienia wodoru 0-7,5 kPa skutkuje kontrakcją próbki, która ma charakter liniowej zależności względnego odkształcenia próbki od czasu. Przy wzroście ciśnienia sorpcji od ok. 12 do ok. 44 kPa krzywe deformacyjne przyjmują zupełnie inny przebieg. Na początku można zaobserwować zwiększanie rozmiarów próbki, a następnie kontrakcję. Zmniejszenie rozmiarów próbki jest znacznie większe niż w przypadku sorpcji w warunkach niższych ciśnień. Krzywa kinetyczna przyjmuje zupełnie inny niż poprzednio, „esowaty” kształt. Ponadto Krasilnikowa i wsp. zauważyli, że wielkość kontrakcji zmniejsza się wraz ze spadkiem temperatury eksperymentu. Zgodnie z doniesieniami tej grupy badawczej otrzymane krzywe deformacji kinetycznej mogą posłużyć do obliczeń współczynnika dyfuzji wodoru w badanych stopach Pd-Ru (rys. 21b). Obliczona wartość współczynnika dyfuzji w temperaturze 560 K i ciśnieniu 7.5 kPa, wynosi $D = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

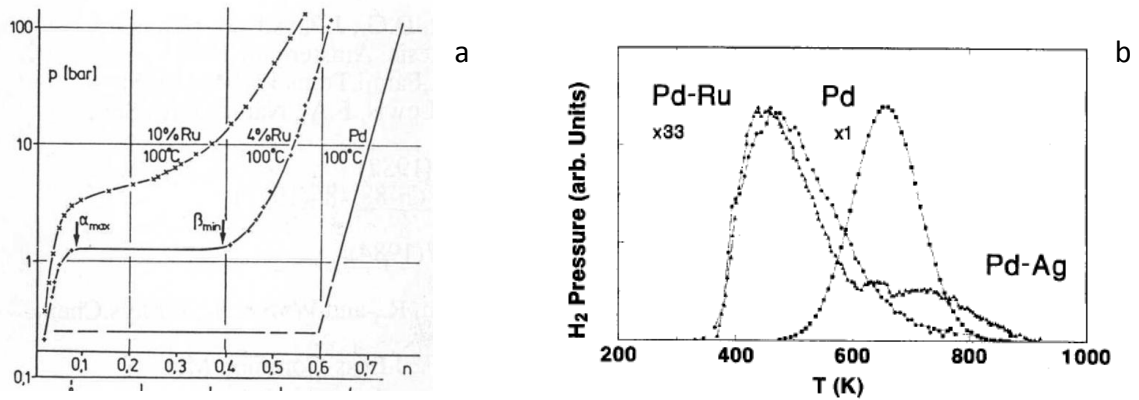


Rys. 22. (a) Zdjęcie SEM folii Pd-Ru (30 000x) 6% Ru; 100 μm ; (b) Zdjęcia folii po wygrzewaniu w 473 K w próżni i (c) atmosferze wodoru (20 000x); (c) zdjęcie SEM po wygrzewaniu w temp. 523 K i teście na przepuszczalność wodoru (30 000x)[158].

Mishchenko i wsp. [158] zbadali wpływ wygrzewania próbek folii stopu Pd-Ru (6% wag. Ru) oraz wodoru na zmianę morfologii próbek. Na rys. 22 znajduje się ilustracja wyników uzyskanych przez tą grupę badawczą. Przed poddaniem testom powierzchnia folii Pd-Ru jest homogeniczna i zwarta. Poddanie próbek wygrzewaniu w temperaturze 473 K (rys. 22b) oraz wygrzewaniu i absorpcji wodoru (rys. 22c) skutkuje powstaniem licznych szczelin na powierzchni folii. Szczeliny te tworzą się najczęściej pomiędzy granicami ziaren i są znacznie większe (3-5 razy) w przypadku ekspozycji stopu na wodór. Wzrost temperatury wygrzewania do 523 K (rys. 22d) powoduje otrzymanie wyników zbliżonych do procedury wygrzewania w 473 K i po ekspozycji do wodoru. Sarylova i wsp. [160] wykorzystując wygrzewanie i absorpcję wodoru oraz dodatek cynku i miedzi do stopów Pd-Ru określili odpowiednie warunki do otrzymania powłok o maksymalnej porowatości.

Cabrera i wsp. [161, 162, 163] prowadzili badania nad kinetyką desorpcji wodoru z folii stopowej Pd-Ru metodą desorpcji termicznej. Na rys. 22b znajduje się wynik przeprowadzonego przez badaczy doświadczenia. Zauważyli, że w przypadku Pd występuje jeden sygnał od desorpcji wodoru, natomiast dla Pd-Ru są dwa sygnały: 440 K i 600 K. Analiza otrzymanych krzywych pozwoliła wyznaczyć rzędowość reakcji desorpcji wodoru w obu przypadkach. Cabrera i wsp. postulują, że obecność pojedynczego piku w przypadku Pd sugeruje, że desorpcja wodoru odbywa się głównie z objętości próbki. W stanie równowagi następuje raczej absorpcja niż adsorpcja wodoru. Obecność dwóch sygnałów desorpcji termicznej z Pd-Ru sugeruje więc zarówno desorpcję wodoru zaadsorbowanego (niższe temperatury), jak i desorpcję wodoru zaabsorbowanego (wyższe temperatury). Badacze ponadto wskazują, że niewielki dodatek Ru do Pd powoduje znaczny spadek zdolności

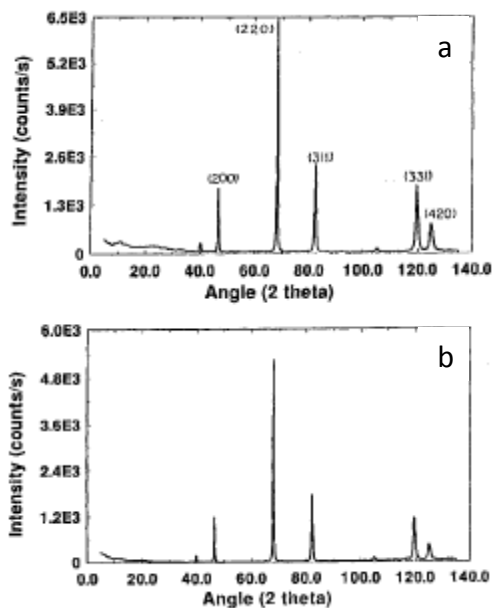
absorpcyjnych nawet o 20%. Wskazują oni jednak na lepsze właściwości mechaniczne folii Pd-Ru od Pd – większa wytrzymałość na powtarzające się cykle absorpcji i desorpcji.



Rys. 23. (a) Izotermy p – n (ciśnienie-zawartość wodoru) w układzie Pd-Ru-H [164]

(b) porównanie temperaturowej desorpcji wodoru z folii Pd i 95% Pd-Ru ; ciśnienie wodoru: 1000 L ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$); 900 K ; program temperaturowy $10 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ [162].

Cabrera i wsp. [163] zbadali także wpływ absorpcji wodoru na orientację krystalograficzną cienkich folii Pd i Pd-Ru. W obu przypadkach przed właściwym pomiarem dokonany metodą dyfrakcji rentgenowskiej dominowała płaszczyzna o orientacji (1 1 0). W przypadku czystego Pd po absorpcji wodoru zauważono znaczne zmiany w orientacji krystalograficznej. Natomiast w przypadku folii Pd-Ru absorpcja wodoru nie spowodowała znacznych zmian, co potwierdzają dyfraktogramy znajdujące się na rys. 24 a i 24 b.

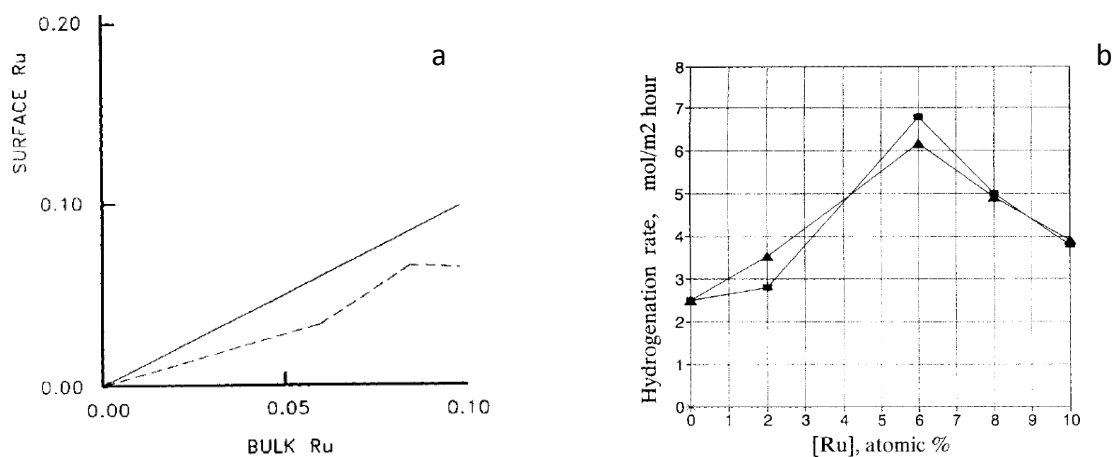


Rys. 24. Dyfraktogram proszkowy stopu PdRu (5% wag. Pd-Ru) (a) przed i (b) po absorpcji wodoru [163].

Jedynie izotermy absorpcji wodoru, jakie znalazły się w literaturze zostały zaprezentowane przez Wicke, Frölich i wsp. [164, 165, 166] w odniesieniu do interpretacji powstawania lokalnego momentu magnetycznego oraz wpływu efektu elektronowego i elastycznego na diagram fazowy układu Pd-Ru-H. Wskazują one na spadek zdolności absorpcyjnych stopów Pd-Ru wraz ze wzrostem dodatku Ru oraz zanik przejścia fazowego w stopie zawierającym ok. 10% (bądź nieco mniej) Ru.

1.4.5. Segregacja powierzchniowa w stopach Pd-Ru

Batirev i wsp. [167,168,], Løvvik i wsp. [169] oraz Bergbreiter i wsp. [170] podjęli problem analizy doświadczalnej i teoretycznej procesu segregacji powierzchniowej w stopach Pd-Ru.

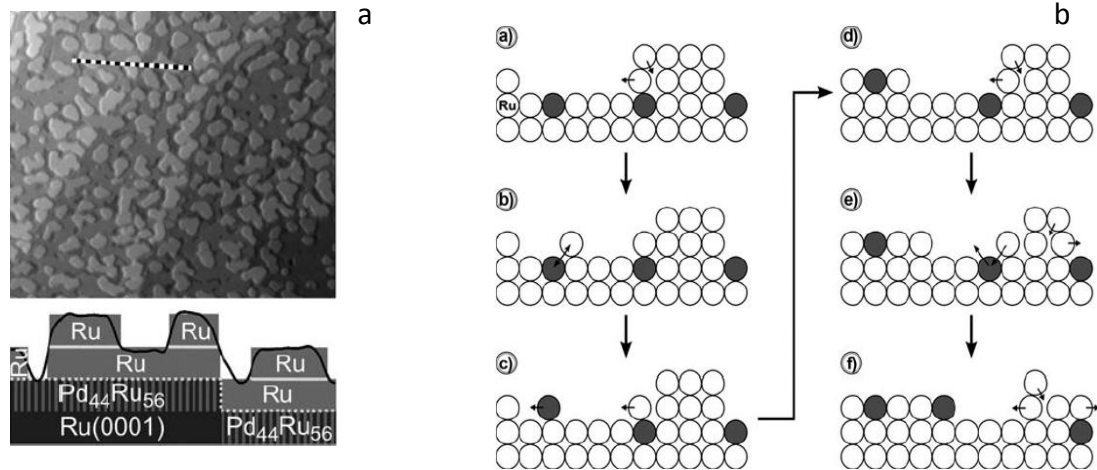


Rys. 25. Zawartość procentowa Ru w pierwszej (111) warstwie atomowej. Linia ciągła dotyczy składu w głębi; zależność stopnia uwodornienia dehydrolinalolu od składu powierzchniowego stopów Pd-Ru [167].

Batirev i wsp. [167] wskazują na wpływ struktury elektronowej warstw powierzchniowych na proces segregacji. Grupa badawcza na podstawie badań metodami XPS i AES zaproponowała model struktury elektronowej, który pozwolił na obliczenia gęstości stanów elektronowych i wielkości opisujących proces segregacji powierzchniowej w stopach. Na podstawie zastosowanego modelu stwierdzono, że w stopach Pd-Ru zachodzi segregacja powierzchniowa, co ilustruje rys. 25a. Stop jest powierzchniowo wzbogacony w Pd.

Otrzymane wyniki są zgodne z teoretycznymi przewidywaniami Miedemy, które opierają się na porównaniu napięcia powierzchniowego czystych metali. Zgodnie z doniesieniami Miedemy, metal, który posiada niższe napięcie powierzchniowe powinien segregować. Porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla Pd i Ru pozwala stwierdzić, że w związku z tym, że wartość tego parametru jest mniejsza dla Pd, jego zawartość w stopie powierzchniowym powinna być większa. Struktura elektronowa i skład powierzchniowy są szczególnie ważne ze względu na wpływ na aktywność katalityczną. Rys. 25b przedstawia wpływ składu powierzchniowego stopu Pd-Ru na stopień uwodornienia dehydrolinalolu do linalolu. Superpozycja wpływu zmniejszenia średniej liczby elektronów w

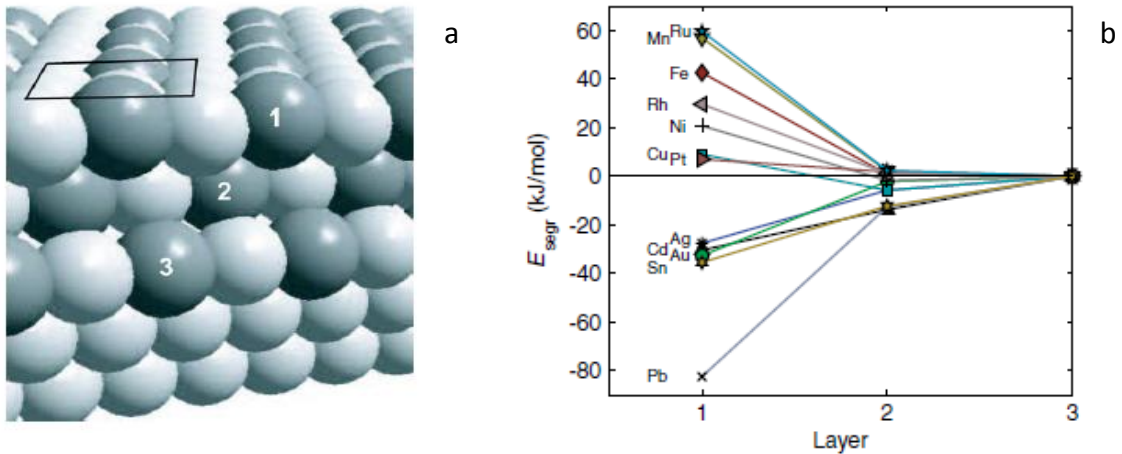
paśmie d atomów na powierzchni oraz zmniejszenie energii wiązania wodoru i przeniesienie ładunku pomiędzy katalizatorem i adsorbentem powoduje, że optymalnym składem stopu dla reakcji uwodornienia jest 5-7% wag. Ru [167].



Rys. 26. a) Zdjęcia STM (100 nm x 100 nm) po osadzeniu (napyłanie laserowe) 1,2 mL Ru na Pd_{0,44}Ru_{0,56}/Ru(0001) w temp. 500 K; wzrost Ru warstwa po warstwie na Pd_{0,44}Ru_{0,56}/Ru(0001) b) mechanizm segregacji powierzchniowej Pd w pokrytym warstwą Ru stopie powierzchniowym Pd-Ru [170].

Podobne wnioski dotyczące powierzchniowego wzbogacenia stopów Pd-Ru w Pd wyciągnął Bergbreiter i wsp. [170]. Początkowo na powierzchni Ru (0001) osadzono warstwę Pd, którą poddano wygrzewaniu, obserwując segregację i tworzenie się stopu powierzchniowego o składzie Pd₄₄Ru₅₆. Następnie na tak otrzymanej próbce osadzono warstwę Ru, którą również poddano wygrzewaniu. Rys. 26a przedstawia tworzenie się warstwy Ru na stopie PdRu zgodnie z modelem warstwa-po-warstwie, co przypisano wysokiej zawartości procentowej Ru w stopie. Mechanizm segregacji powierzchniowej stopu Pd-Ru pokrytego warstwą Ru przedstawiony jest na rys. 26. b. W odpowiedniej temperaturze wygrzewania adatomy Ru odłączają się od warstwy (a) i dyfundują przez niepokrytą część stopu powierzchniowego (b) i wymieniają się z atomami Pd (b). Mobilne atomy Pd mogą wymieniać się z innymi atomami na powierzchni lub przyłączyć się do istniejącego tarasu (c). To samo może dziać się z atomami Ru (d), w miejscach pozbawionych Pd, co skutkuje przyrastaniem warstwy. Następnie może dochodzić do wymiany między atomami Ru z wyższej warstwy z atomami Pd leżącej niżej (e) oraz dyfuzją i przyłączenia atomów Pd w obszarze warstwy powierzchniowej. Skutkiem tak zachodzącej segregacji jest odtworzenie

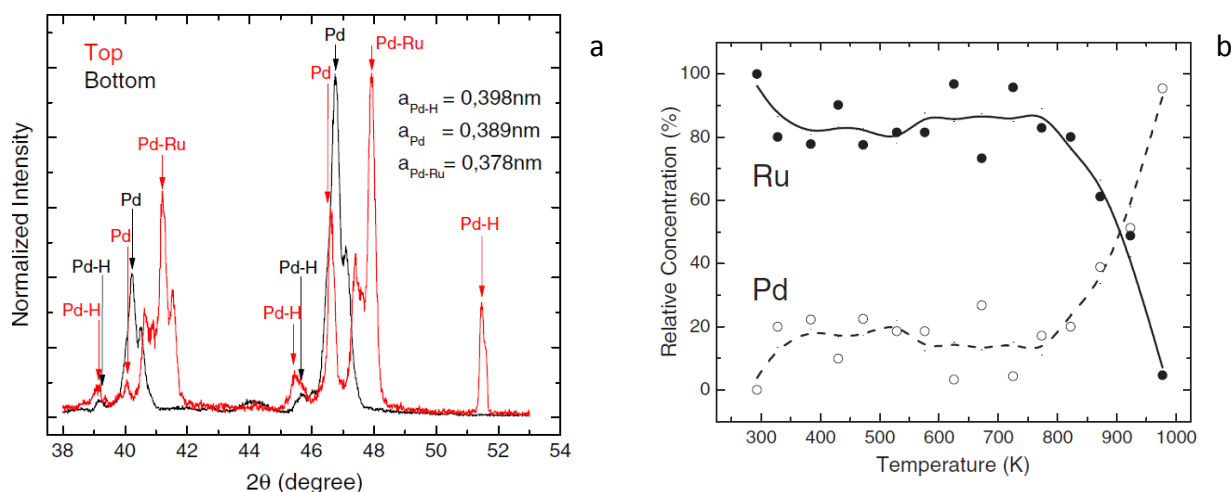
stopu powierzchniowego o składzie zbliżonym do wyjściowego (stop powierzchniowy o składzie $\text{Pd}_{44}\text{Ru}_{56}$) [170].



Rys. 27. a) Schemat pięciu warstw atomowych użytych do obliczeń energii segregacji powierzchniowej; komórka elementarna 2×2 została zaznaczona kwadratem; b) energia segregacji w przeliczeniu na komórkę elementarną w pozycjach 1,2,3; energia segregacji zdefiniowana jako całkowita energia warstwy z podstawionym metalem w odniesieniu do warstwy 3 z tym samym podstawionym metalem [169].

Løvvik i wsp. [169] w oparciu o obliczenia metodą funkcjonału gęstości przedstawili tendencję wybranych metali, w tym również Ru, do segregowania się w matrycy Pd. Rys. 27a przedstawia przyjęty do obliczeń schemat pięciu warstw atomowych, natomiast rys. 27b uzyskane wyniki energii segregacji w pozycjach 1,2, oraz 3 (zgodnie ze schematem). Dodatnia wartość energii powierzchniowej oznacza, że metal będzie dyfundował z powierzchni w głąb metalu, natomiast ujemna wartość energii powierzchniowej wskazuje, że nastąpi segregacja powierzchniowa. Løvvik i wsp. sugerują także, że ujemna wartość energii powierzchniowej koresponduje z lepszymi właściwościami mechanicznymi stopów.

Przytoczone wyniki badań eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych wskazują na tendencję stopów do segregacji z powierzchniowym wzbogaceniem w Pd.

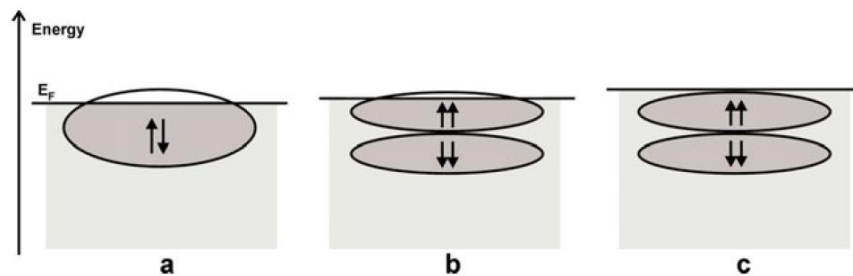


Rys. 28. Dyfraktogram proszkowy otrzymany metodą dyfrakcji niskokątowej dla obu stron folii; zależność składu powierzchniowego (AES; %at.) od temperatury otrzymanego po wygrzewaniu, skład po wygrzewaniu 5% at. Ru[171].

Ferrari i wsp. [171] inspirowani m.in. opublikowanymi wynikami, wchodzącymi w skład niniejszej rozprawy, przeprowadzili badania dotyczące blokowania absorpcji wodoru na skutek tworzenia stopu Pd-Ru, w których pojawił się również pośrednio aspekt segregacji powierzchniowej. W tym przypadku wyniki zmian składu powierzchniowego stopu Pd-Ru (po osadzeniu na folii Pd warstwy Ru) w funkcji temperatury wygrzewania pokazane są na rys. 28b. Tworzenie się stopu powierzchniowego zostało potwierdzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 27a). Dyfuzja atomów Ru w głąb Pd następuje w większej mierze dopiero przy temperaturach bliskich 900 K. Tworzy się stop powierzchniowy o grubości 1,8 μm i niewielkim powierzchniowym wzbogaceniu w Ru.

1.4.6. Właściwości elektronowe układu Pd-Ru

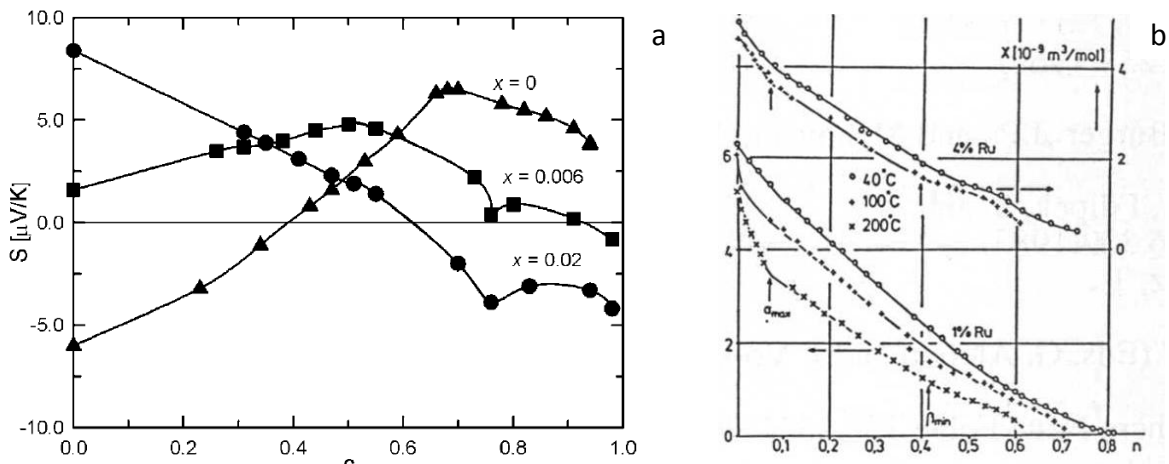
Układ Pd-Ru był źródłem zainteresowania fizyków ze względu na swoje szczególne właściwości magnetyczne, które uwidaczniały się w pomiarach siły termoelektrycznej, podatności magnetycznej oraz elektronowego ciepła właściwego w zależności od temperatury bądź stężenia wodoru w stopie. Frölich i wsp. [164]. postulują, że spadek elektronowego ciepła właściwego wraz ze wzrostem Ru w stopie oznacza, że Ru pełni funkcję donora elektronów do pasma 4d Pd. Każdy atom Ru przekazuje 1,3 elektronu. Stany wirtualne atomu Ru leżą częściowo powyżej poziomu Fermiego Pd (rys 29a).



Rys. 29. Model VBS/LMM (virtual bound state/localized magnetic moment) [172] zaproponowany przez Wicke i Frölich [164,166]

Na skutek wysokiej gęstości stanów elektronowych poziomu Fermiego Pd, stany elektronowe pasma d Ru stają się silnie hybrydyzowane ze zdelokalizowanymi stanami przewodzenia, w związku z czym następuje ich znaczne poszerzenie (stąd są określane jako wirtualne). Niewielki spadek gęstości stanów elektronowych poziomu Fermiego (na co wskazuje spadek elektronowego ciepła właściwego ze wzrostem zawartości Ru w stopie) powoduje, że w strukturze elektronowej nie następują zmiany. Znacząca zmianę można zaobserwować przy tworzeniu się fazy β zaabsorbowanego wodoru. W fazie β następuje zmniejszenie stopnia hybrydyzacji i zwężenie pasm d Ru. Zwężone stany elektronowe, zajmowane przez elektrony o spinach skierowanych „w dół” i „w górę” mają tendencję do rozszczepiania się na poziomy – jeden poziom dla każdej orientacji spinu (rys. 29b). Elektrony, które przekazywane są do pasma 4d Ru w znacznej mierze wykazują jeden kierunek spinu. W związku z tym, część elektronów, które są w nadmiarze wpływa na powstawanie lokalnego momentu magnetycznego. Tworzenie wodorku powoduje, że pasmo 4d Pd jest prawie całkowicie wypełnione. W tej sytuacji tylko pasma s-p są zdolne do

przyjęcia elektronów dodatkowo rozpuszczonego wodoru. Gęstość stanów elektronowych tych pasm jest bardzo niska i energia poziomu Fermiego rośnie bardzo szybko. Wraz ze wzrostem energii poziomów Fermiego, wyższe stany elektronowe Ru są wypełniane powoli, co powoduje zanik lokalnego momentu magnetycznego. W końcowej fazie energia poziomu Fermiego przewyższy graniczną wartość energii wyższych stanów Ru (rys. 29c) . Momenty magnetyczne zanikają, ale rozszczepienie poziomów pozostaje [172].



Rys. 30. (a) Zależność siły termoelektrycznej w układzie $\text{Pd}_{1-x}\text{Ru}_x\text{H}_c$ od stężenia wodoru w stopie; (b) zależność podatności magnetycznej od zawartości wodoru [165].

Przedstawiony powyżej model opisuje przyczyny anomalii w wartościach ciepła właściwego, podatności magnetycznej (rys.30b), siły termoelektrycznej (rys. 30a) oraz tzw. efektu Kondo w oporności elektrycznej dla pośrednich wartości stężeń wodoru w stopie oraz zanikanie wspomnianych anomalii w fazie β (powyżej $n=0,8$) [164, 165, 166, 172, 173].

1.5. Elektrochemiczna absorpcja wodoru w palladzie i jego stopach z metalami szlachetnymi.

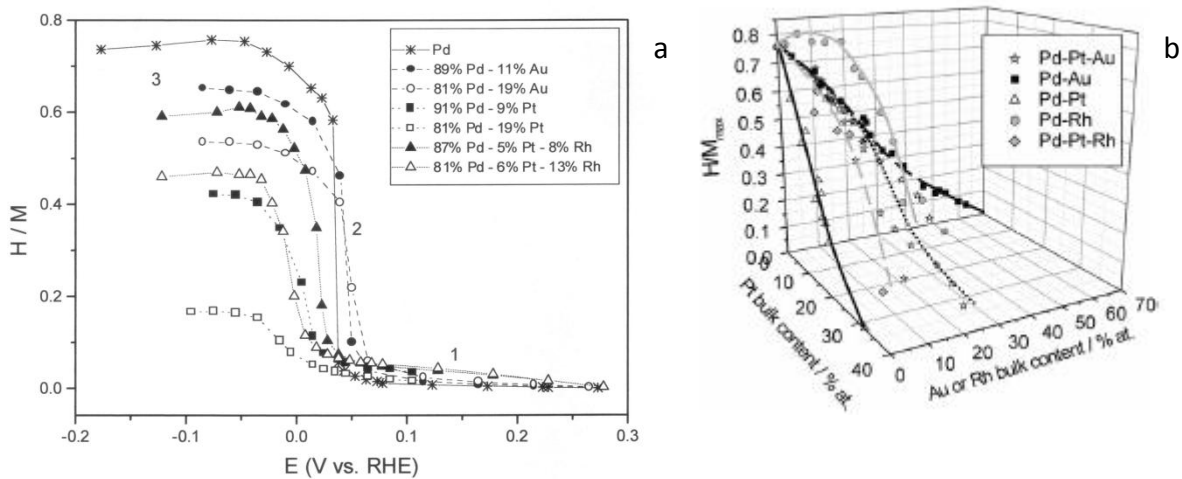
1.5.1. Wpływ składu stopu na właściwości sorpcyjne

1.5.1.1. Efekt geometryczny

Dodatek nieabsorbującego metalu szlachetnego do Pd ma wpływ na zmianę właściwości absorpcyjnych stopów względem wodoru w porównaniu z czystym Pd. Przyczynami takiego zachowania są zmiany struktury elektronowej (tzw. efekt elektronowy),

zmiany stałej sieciowej (tzw. efekt geometryczny), jak również zmiany w ściśliwości i właściwościach elastycznych na skutek procesu tworzenia stopu.

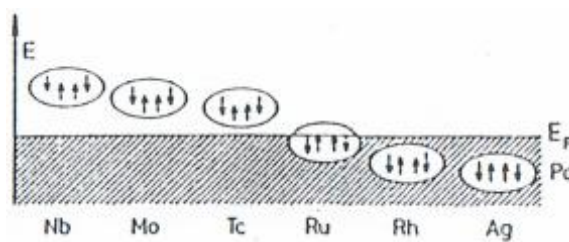
Rys. 31. wskazuje, że rodzaj metalu tworzącego stop z Pd wpływa na wartość potencjału przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ (absorpcja). W tym przypadku można zaobserwować dwa rodzaje efektów: zmniejszanie bądź zwiększanie wartości potencjału przejścia fazowego w porównaniu z czystym Pd. Dodatek złota do palladu wpływa na zwiększenie wartości potencjałów sorpcji wodoru, a co więcej, wraz ze wzrostem zawartości złota w stopie krzywe H/M vs E „przesuwają się” w kierunku wyższych wartości potencjałów. Dodatek innych metali (Rh bądź Pt) powoduje efekt odwrotny tj. wraz ze wzrostem dodatku Rh/Pt do Pd następuje zmniejszanie wartości potencjałów przejścia fazowego. Wynik tego eksperymentu znajduje wyjaśnienie głównie w tzw. efekcie geometrycznym, który opiera się na zmianie parametrów sieci krystalicznej po utworzeniu stopu. Jeśli podczas tworzenia stopu Pd z metalem szlachetnym następuje zwiększanie wymiarów stałej sieciowej, to ma to odzwierciedlenie w zwiększaniu wartości potencjałów przejść fazowych w porównaniu z czystym Pd. Wówczas praca potrzebna do zwiększenia wymiarów sieci krystalicznej podczas tworzenia fazy β jest mniejsza. Tego typu stopy nazywane są ekspansywnymi – jako przykład wśród stopów Pd z metalami szlachetnymi występują stopy Pd-Au. Jeśli podczas tworzenia stopu Pd z metalem szlachetnym następuje zmniejszanie wymiarów stałej sieciowej, to potencjały przejść fazowych pojawiają się przy niższych wartościach w porównaniu z czystym Pd. W tym przypadku zmniejszanie się potencjału sorpcji jest związane z tym, że potrzebna jest większa praca, związana ze tworzeniem wodoru. Tego typu stopy nazywane są kontrakcyjnymi. Przykładem są stopy Pd-Rh. Istnieje ważne odstępstwo od tej reguły, bowiem stopy Pd-Pt nie mogą być zaliczone do kontrakcyjnych, mimo mniejszej wartości potencjału sorpcji w porównaniu z czystym Pd. Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała, że domieszkowanie palladu platyną powoduje niewielki wzrost stałej sieciowej. W literaturze to odstępstwo interpretowane jest spadkiem ściśliwości stopu na skutek dodatku Pt do Pd i przewagą tego efektu nad efektem geometrycznym.



Rys. 31. (a) Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru od potencjału absorpcji dla stopów Pd z metalami szlachetnymi [33]; (b) Wpływ składu stopu na maksymalną ilość absorbowanego wodoru (H/M) w wybranych stopach palladu z metalami szlachetnymi [118].

1.5.1.2. Efekt elektronowy

Rys. 31 a i b wskazują również, że dodatek metalu nieabsorbującego ma wpływ na zdolność stopu do absorbowania wodoru, powodując na ogół zmniejszenie ilości zaabsorbowanego wodoru. Im większa zawartość metalu nieabsorbującego w stopie, tym mniejsza zdolność do absorbowania wodoru. W większości przypadków zależność ilości absorbowanego wodoru od zawartości metalu nieabsorbującego w objętości stopu, przyjmuje przebieg liniowy.



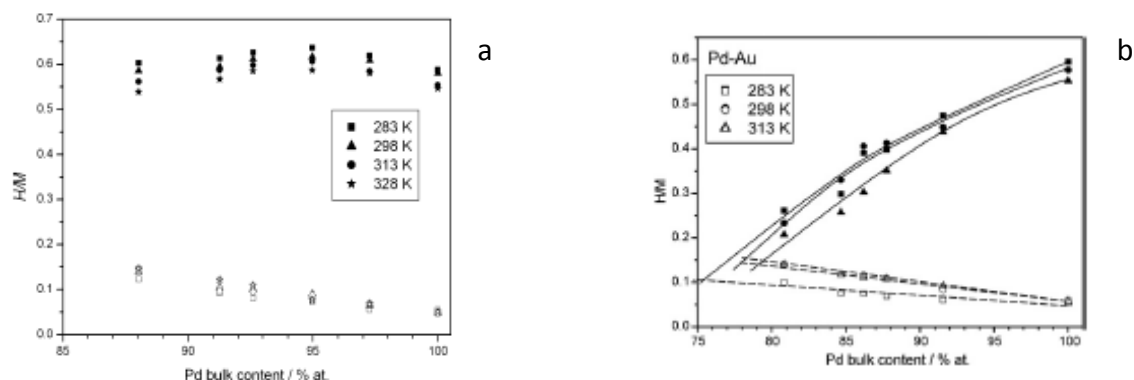
Rys. 32. Położenie VBS (virtual bond states) wybranych metali w porównaniu z poziomem Fermiego Pd [164].

W przypadku tego efektu pojawiają się także odstępstwa polegające na zwiększeniu ilości absorbowanego wodoru w porównaniu z czystym Pd w określonym zakresie składu stopów. Odstępstwa te dotyczą stopów Pd-Rh. Spadek zdolności absorpcyjnych obserwowany dla większości stopów wyjaśniany jest na podstawie zmniejszenia liczby luk w

paśmie 4d Pd dostępnych dla absorbowanego wodoru. Ograniczenie liczby dostępnych luk jest związane z zapełnianiem ich przez elektrony pochodzące od domieszek innych metali. Zgodnie z teorią proponowaną przez Wicke i wsp. [164] dodatek Rh do Pd powoduje zwiększenie liczby dostępnych luk, ponieważ pasmo VBS Rh znajduje się poniżej poziomu Fermiego czystego Pd, co skutkuje zmniejszeniem liczby przekazywanych elektronów do pasma 4d Pd (więcej o tym efekcie w podrozdziale: właściwości elektronowe układu Pd-Ru, str. 39).

1.5.2. Luka mieszalności w układach Pd-M-H

Luka mieszalności w układach absorbujących wodór może być wyznaczona poprzez wykreślenie zależności stałej sieciowej stopu z zaabsorbowanym wodorem o maksymalnym stężeniu w fazie α i minimalnym stężeniu w fazie β w funkcji składu stopu. W ten sposób powstają dwie krzywe, które ograniczają obszar współistnienia dwóch faz zaabsorbowanego wodoru [174]. Istnieje również możliwość wyznaczenia obszaru luki mieszalności w układach metal/stop-wodór w oparciu o pomiary elektrochemiczne. Punkty przegięcia na krzywych chronoamperometrycznej absorpcji i desorpcji wodoru odpowiadają początkom procesów przejść fazowych [107]. Całkowanie odpowiednich części tych krzywych pozwala na wyznaczenie luki mieszalności w stopach Pd z metalami szlachetnymi absorbujących wodór.



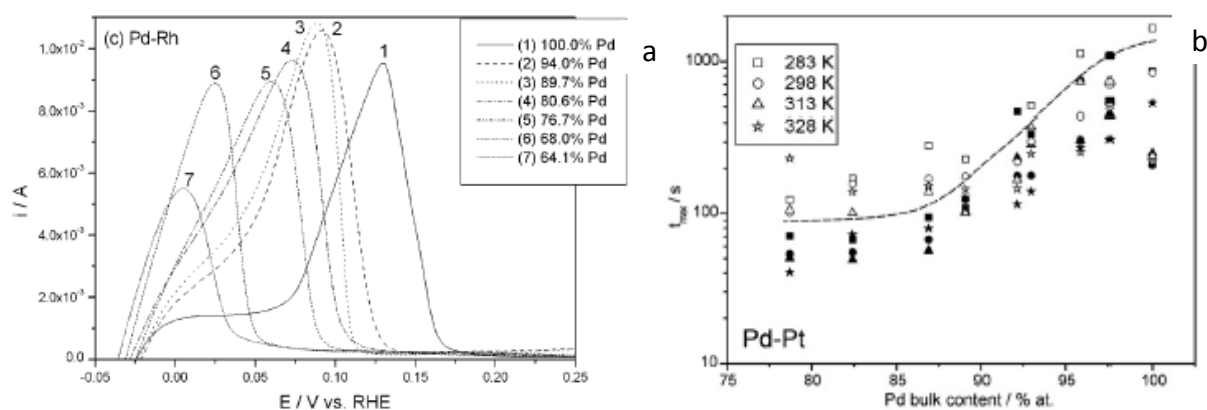
Rys. 33. Zależność ilości absorbowanego wodoru od składu stopu w stopach Pd-Rh [125] i Pd-Au [122].

Rys. 33 przedstawia wyznaczone elektrochemicznie luki mieszalności dla wybranego stopu kontrakcyjnego i ekspansywnego. W obu przypadkach widoczny jest niewielki wzrost maksymalnego stężenia wodoru w fazie α wraz ze wzrostem ilości metalu nieabsorbującego.

W przypadku stopów Pd-Au minimalne stężenie wodoru w fazie β spada gwałtownie wraz ze wzrostem zawartości Au w stopie, natomiast dla stopów Pd-Rh widoczne jest tylko niewielkie zmniejszenie zdolności absorpcyjnych przy wzroście ilości metalu domieszkującego. Tym samym w układzie Pd-Au-H wyznaczona została luka mieszalności, a skład wskazujący na zanik fazy β odpowiada zawartości Pd w zakresie 75-79 [122]. Rys. 33a wskazuje na to, że w układzie Pd-Rh w badanym zakresie składów obszar dwufazowy nie zanika. Ekstrapolacja uzyskanych krzywych pozwala na oszacowanie przybliżonego składu, w którym faza β już się nie tworzy – jest to ok. 75% Rh [125]. Wynik ten jest zgodny z doniesieniami, jakie występują w literaturze dla pomiarów stałej sieciowej – w tym przypadku faza β tworzy się jeszcze w stopie o zawartości ok. 20% Rh [174].

1.5.3. Kinetyka sorpcji wodoru

Elektrochemiczna absorpcja wodoru w palladzie i jego stopach z metalami szlachetnymi umożliwia również analizę kinetyki procesu sorpcji wodoru. Badania prowadzone m.in. przez Liu i wsp. [175], Łukaszewskiego i wsp. [35, 118], Lasię i wsp. [176] wskazują, że dodatek metalu nieabsorbującego do Pd powoduje zwiększenie szybkości sorpcji wodoru w stopach Pd z m.in. z Au, Ag, Pt, Rh.



Rys. 34. (a) Chronowoltamperometryczne krzywe utlenienia wodoru zarejestrowane w 0,5 M H_2SO_4 ; szybkość zmian potencjału $0,01Vs^{-1}$ [118] (b) Zależność maksymalnego znormalizowanego czasu sorpcji od składu stopu dla wybranych stopów [121].

Zauważono, że czas (znormalizowany względem ilości sorbowanego wodoru) potrzebny na kompletne nasycenie bądź usunięcie wodoru w/ze stopu skraca się wraz ze wzrostem zawartości metalu nieabsorbującego w stopie. Na rys. 34b znajduje się zależność

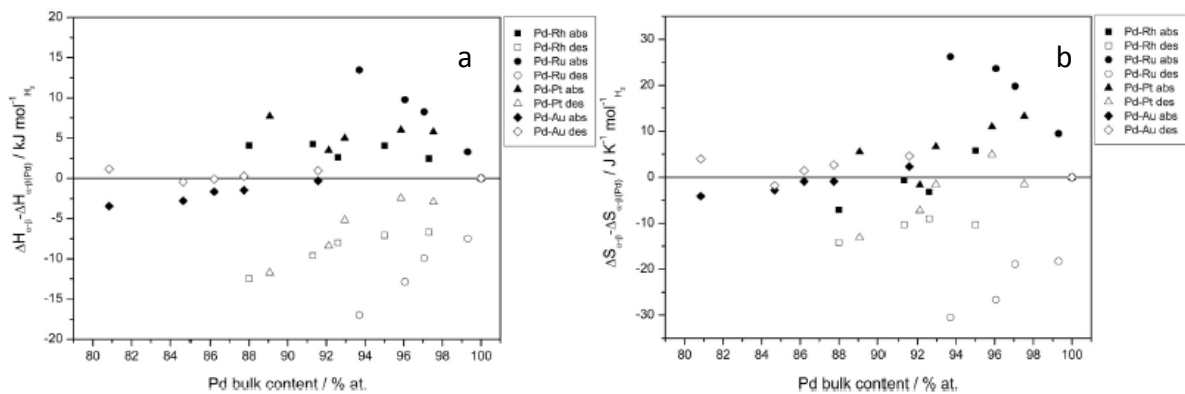
maksymalnego czasu znormalizowanego od zawartości Pd w głębi stopów Pd-Pt, która potwierdza przytoczony powyżej wniosek. Maksymalny czas sorpcji wyznaczony został z analizy krzywych chronoamperometrycznych i odpowiadał on wartościom potencjałów przejść fazowych $\alpha \leftrightarrow \beta$. W związku z tym etapem limitującym kinetykę sorpcji wodoru w Pd i jego stopach jest proces przejścia fazowego. Potwierdzeniem zwiększonej szybkości sorpcji wodoru jest również większa odwracalność elektrochemiczna procesu sorpcji, która manifestowana jest poprzez zmniejszenie różnicy potencjałów pomiędzy chronowoltamperometrycznym sygnałem utleniania i redukcji wodoru. Wskutek tworzenia stopów metali szlachetnych z Pd na krzywych chronoamperometrycznych zaobserwowano także wzrost natężenia prądów absorpcji i desorpcji. Występuje także związek pomiędzy wartością potencjału utleniania wodoru a składem stopu. Wraz ze wzrostem dodatku metalu nieabsorbującego do Pd zmniejsza się wartość potencjału utleniania wodoru, co wskazuje na ułatwienie procesu desorpcji. Najsilniejszy efekt występuje w przypadku stopów Pd-Pt [121].

Prawdopodobną przyczyną przyspieszenia kinetyki spowodowanej domieszkami są zmiany w mechanizmie absorpcji, polegające na przyspieszeniu adsorpcji wodoru na powierzchni, jak również szybsza przemiana fazowa, następująca wskutek zmniejszenia wielkości histerezy (pod wpływem dodatków metali szlachetnych do Pd). Analogiczny wpływ na kinetykę procesu sorpcji ma wzrost temperatury, który powoduje skrócenie czasu sorpcji, zwiększenie elektrochemicznej odwracalności tego procesu, zwiększenie natężeń prądów absorpcji i desorpcji oraz ułatwienie procesu usuwania wodoru zarówno z Pd, jak i z jego stopów z metalami szlachetnymi.

1.5.4. Termodynamika sorpcji wodoru

Zgodnie z opisanym wcześniej efektem geometrycznym dodatek metalu nieabsorbującego do Pd skutkuje zmianą wartości potencjału przejścia fazowego absorpcji i desorpcji. Analiza przeprowadzona w podrozdziale *Metody obliczeniowe* (str.87) pozwala stwierdzić, że istnieje zależność pomiędzy potencjałem przejścia fazowego a entalpią swobodną procesu tworzenia i rozkładu wodoru. Wyznaczenie potencjałów przejść fazowych próbek stopowych o różnym składzie pozwala więc na obliczenie entalpii swobodnej procesów sorpcji. Przeprowadzone w warunkach pomiarów elektrochemicznych eksperymenty procesu sorpcji wodoru w różnych temperaturach dają możliwość

wyznaczenia także entalpii i entropii procesów tworzenia i rozkładu wodorku. Tym sposobem przeprowadzone zostały eksperymenty pozwalające na wyznaczenie funkcji termodynamicznych procesu sorpcji w stopach Pd-Au [120], Pd-Pt [121] i Pd-Rh [177]. Obliczone wartości funkcji termodynamicznych różnią się o ok. 30-45% od tych wyznaczonych w eksperymentach, gdzie wodór absorbowany był z fazy gazowej, jednak współczynniki nachylenia otrzymanych zależności ($\Delta H_{\alpha \leftrightarrow \beta}$, $\Delta S_{\alpha \leftrightarrow \beta}$ w funkcji składu stopów) wykazują satysfakcjonującą zgodność.



Rys. 35. Wpływ składu stopu na wartość (a) entalpii rozkładu i tworzenia fazy wodorkowej i (b) entropii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej w odniesieniu do czystego Pd [177]

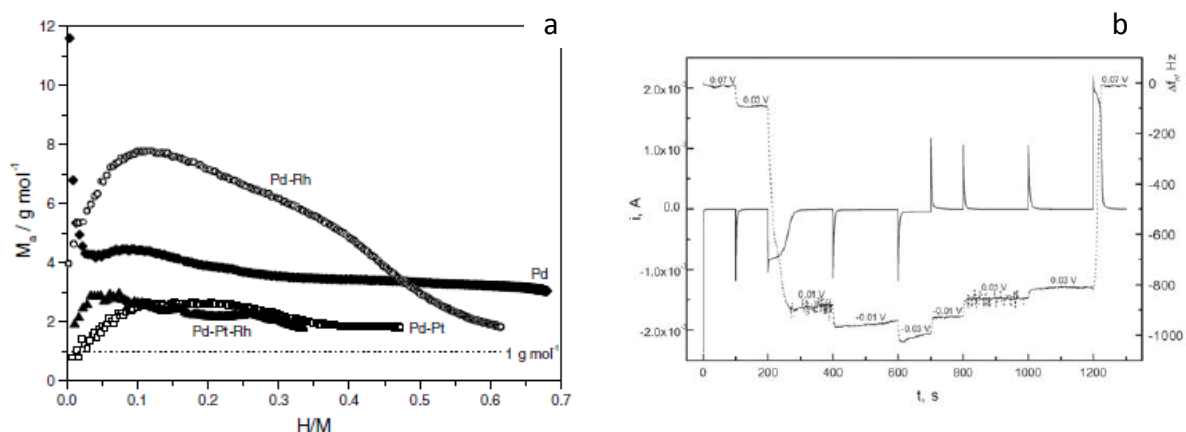
Funkcje termodynamiczne procesu sorpcji wodoru niosą ze sobą ważne informacje dotyczące właściwości termodynamicznych tworzących się w trakcie procesu sorpcji wodoru wodorków. W przypadku stopów o charakterze kontrakcyjnym, dla których wartości potencjałów przejść fazowych ze wzrostem dodatku metalu nieabsorbującego zmniejszają się, następuje zmniejszenie się bezwzględnej wartości entalpii swobodnej, co oznacza zmniejszenie stabilności tworzącego się wodorku. W przypadku tego typu stopów także najczęściej następuje spadek wartości entalpii procesu tworzenia wodorku, co oznacza, że dodatek metalu nieabsorbującego powoduje zmniejszenie egzotermiczności procesu sorpcji. Zgodnie z literaturą [178] wartość entalpii tworzenia wodorku jest szczególnie ważna, ponieważ determinuje ona możliwość wykorzystania wodorku w ogniwie wodorkowym. Wartość entalpii tworzenia wodorku powinna być niższa niż ok. $-25 \div -15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i wyższa niż $-50 \div -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$. W tym kontekście stopy metali szlachetnych, w których następuje obniżenie stabilności tworzącego się wodorku, wykazują znacznie lepsze właściwości. Obliczenie wartości entropii procesu sorpcji może wskazywać na rodzaje luk jakie może

zajmować wodór w sieci krystalicznej stopu. W przypadku stopów Pd z Au, Pt, Rh entropia pozostaje niemal bez zmian w funkcji składu stopu, co może oznaczać, że wodór może zajmować zarówno luki w sąsiedztwie atomów Pd, jak i w atomów metali domieszkujących. Występuje tu częściowa zgodność z doniesieniami Flanagan i wsp. [179], który podaje, że wodór raczej nie zajmuje luk w sąsiedztwie Au i Pt, natomiast chętnie „lokuje się” w sąsiedztwie atomów Rh.

1.5.5. Efekt naprężeń spowodowany absorpcją wodoru

Absorpcja wodoru w Pd i jego stopach powoduje zmianę stałej sieciowej, a co się z tym wiąże również tzw. korozje wodorową oraz naprężenia w sieci krystalicznej metalu. Efekt naprężeń w sieci krystalicznej metalu może być analizowany przy wykorzystaniu elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM). Gräsjo i wsp. [180], Bucur i wsp. [70] oraz Cheek i wsp. [181] zauważyli, że mierzony sygnał zmian częstotliwości drgań kryształu kwarcowego odbiega od założeń teoretycznych wprowadzonych przez Sauerbrey'a [182].

Sauerbrey postulował wprost proporcjonalną zależność między zmianą częstotliwości drgań kryształu, a zmianami masy próbki. W przypadku absorpcji wodoru na zmianę częstotliwości wpływa jednak m.in. efekt niemasowy związany z powstawaniem naprężeń w sieci krystalicznej metalu. Sprzęgnięcie mikrowagi kwarcowej z technikami elektrochemicznymi pozwala na analizę wpływu sorpcji wodoru na naprężenia w sieci krystalicznej metalu/stopu.



Rys. 36. Zależność pozornej masy molowej wodoru od ilości zaabsorbowanego wodoru (chronoamperometria; skoki potencjału: 0,37/-0,03 V [81]); krzywe chronoamperometryczne (krzywa ciągła) oraz zależność zmian częstotliwości związanej z naprężeniami od czasu pomiędzy obszarami istnienia fazy α i β [98]

Rys. 36b przedstawia wyniki eksperymentu chronoamperometrycznego, w którym wartości potencjałów zmieniane były kolejno począwszy od potencjału odpowiadającemu istnieniu tylko fazy α przez potencjał, przy którym współistnieją obie fazy, po wartość potencjału, w którym w próbce obecna jest tylko faza wodorkowa. Następnie próbkę poddawano odwrotnej sekwencji zmian potencjału. Przy potencjale o wartości 0,03 V występuje największa różnica wartości naprężeń w procesie absorpcji i desorpcji. Wskazana wartość potencjału odpowiada obszarowi histerezy na krzywej zależności H/M od E. Przeprowadzenie analogicznego eksperymentu tylko w warunkach istnienia fazy β (brak histerezy) wskazuje na brak różnicy w naprężeniach niezależnie od kierunku zachodzącego procesu [81,112].

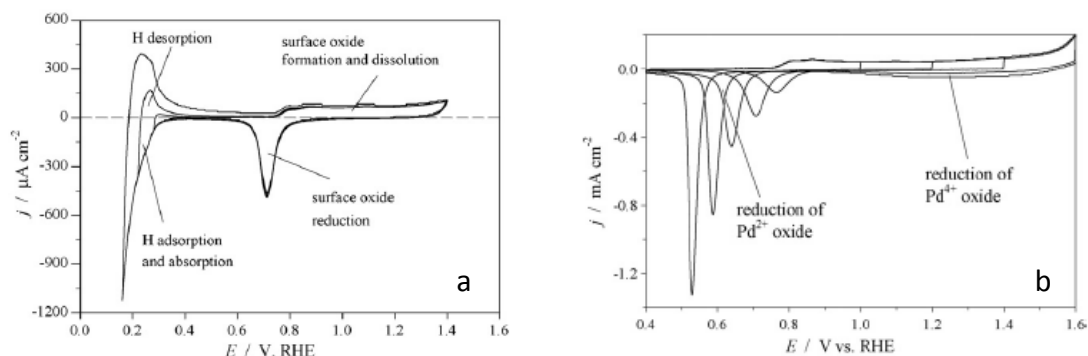
W literaturze jako parametr ilustrujący wielkość naprężeń w sieci krystalicznej metalu/stopu często pojawia się tzw. pozorna masa molowa absorbowanego wodoru – M_a . [25, 183, 184, 185].

Odchylenia wartości pozornej masy molowej od $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ wskazują na występowanie efektu naprężeń. W przypadku Pd i stopów Pd z Rh i Pt wartości M_a odbiegają od jedności niemal niezależnie od ilości wodoru zaabsorbowanego w próbce [81].

1.6. Elektrochemiczne utlenianie powierzchni Pd i jego stopów z metalami szlachetnymi.

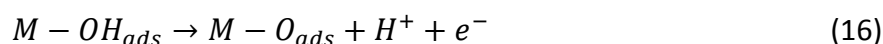
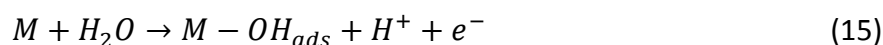
Krzywa chronowoltamperometryczna elektrody Pd (rys. 27a) oraz elektrod stopowych zarejestrowanych w całym zakresie potencjałów, pomiędzy potencjałami wydzielania wodoru i tlenu, wskazuje na zachodzenie nie tylko procesów sorpcji wodoru (w tzw. obszarze wodorowym), ale również m.in. na utlenianie powierzchni (tzw. obszar tlenkowy).

Polaryzacja elektrody palladowej bądź stopów palladu z metalami szlachetnymi w zakresie odpowiednio wysokich wartości potencjałów skutkuje adsorpcją tlenu na powierzchni elektrody, czyli tworzeniem tlenków powierzchniowych. Wraz ze wzrostem granicznych potencjałów polaryzacji, proces utlenienia powierzchni staje się coraz bardziej nieodwracalny, co można zauważyć na rys. 37b, jako wzrost różnicy pomiędzy wartościami potencjałów sygnałów utleniania i redukcji [186, 187].

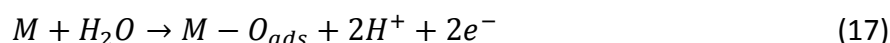


Rys. 37. (a) krzywe chronowoltamperometryczna zarejestrowane w całym zakresie potencjałów (limit niskich wartości potencjałów zmieniany od 0,4 V do 0,16 V; $0,05Vs^{-1}$)(b) Krzywe chronowoltamperometryczne obszaru tlenowego zarejestrowane w 0,5 M H_2SO_4 dla górnych potencjałów utleniania w zakresie od 1 V do 1,8 V; $0,05Vs^{-1}$ [187]

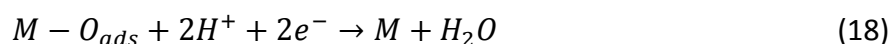
Najczęściej w literaturze proponowany jest dwuetapowy mechanizm utleniania powierzchni [186,188, 189, 190, 191].



Natomiast wyniki uzyskane metodą elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej, raczej wskazują na mechanizm jednoetapowy [192, 193, 194]:



Proces redukcji tlenków powierzchniowych można opisać równaniem:



Zgodnie z doniesieniami Woodsa [186] liczba sygnałów redukcji tlenków powierzchniowych na krzywej chronowoltamperometrycznej jest odzwierciedleniem liczby odrębnych faz powierzchniowych. W związku z tym obecność pojedynczego pików redukcji tlenków może świadczyć o homogeniczności powierzchni. Jeśli opisane zachowanie dotyczy elektrod stopowych, maksimum sygnału redukcji pojawia się zwykle pomiędzy wartościami potencjałów odpowiadającymi czystym metalom [186, 195, 196]. Badania Randa i

Woodsa [195] oraz Capona i Parsons [197] wskazały, że istnieje zależność potencjału pików redukcji tlenków powierzchniowych elektrod stopowych od potencjałów pików redukcji czystych metali i ułamków atomowych czystych metali składających się na dany stop, co może być opisane równaniem:

$$E_p = x_A E_p^A + x_B E_p^B \quad (19)$$

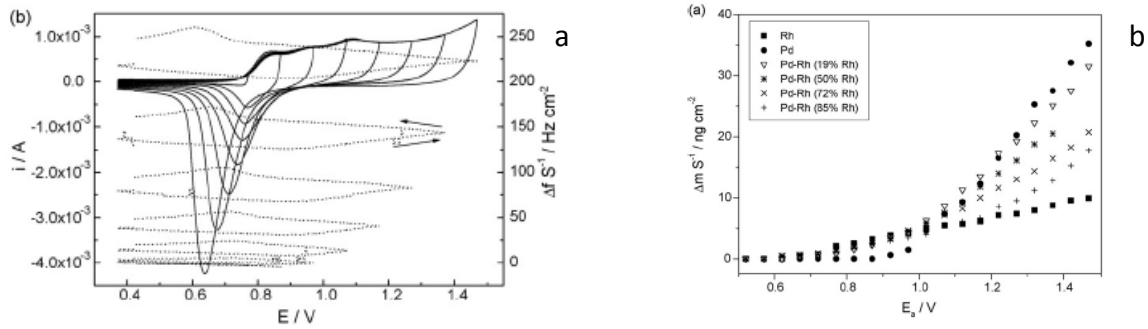
gdzie:

E_p – wartość potencjału sygnału redukcji tlenku w stopie;

x_A, x_B – ułamki atomowe metalu A i B;

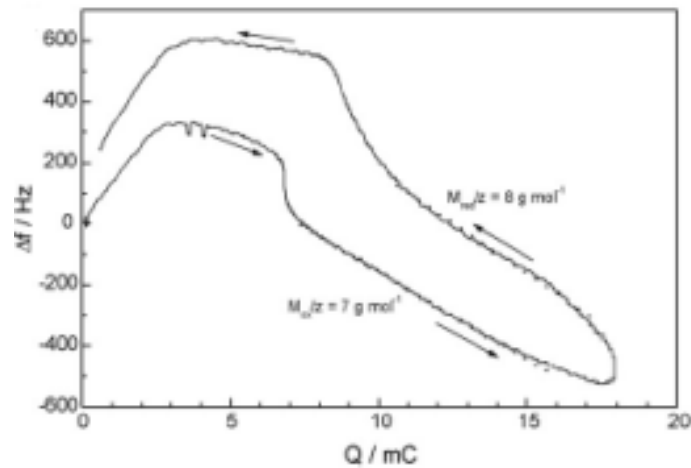
E_p^A, E_p^B – wartości potencjałów sygnałów redukcji tlenków w metalu A i metalu B.

Proces tworzenia tlenków powierzchniowych jest również związany z elektrochemicznym roztwarzaniem metalu na skutek przyłożenia dostatecznie wysokich wartości potencjałów [81,195,198]. Wielkość tego efektu zależy od rodzaju metalu, szybkości zmian potencjału, wartości przyłożonego potencjału, temperatury oraz rodzaju i stężenia roztworu. Pd i Rh okazały się być mniej odporne na elektrochemiczne roztwarzanie niż Au i Pt [186]. Badanie procesów elektrochemicznego utlenienia powierzchni przy wykorzystaniu elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej dostarcza wielu cennych informacji [80, 199, 200], zwłaszcza, że zmiana częstotliwości drgań kryształu podczas tego procesu zdominowana jest niemal jedynie przez efekt masowy. Badania przeprowadzone przez Juodkazisa i wsp. [199,200] dotyczące roztwarzania elektrochemicznego elektrody Rh i Pd w 0,5 M H₂SO₄ wskazały, że polaryzacja elektrody w obszarze tlenkowym skutkuje spadkiem masy elektrody z każdym kolejnym cyklem. Ponadto spadek masy elektrody Pd następował również podczas dłuższego utrzymywania elektrody przy stałym potencjale (z obszaru tlenkowego). Juodkazis i wsp. [200] zauważyli także, że polaryzacja elektrody Pd w obszarze podwójnej warstwy elektrycznej skutkowałą zwiększeniem masy elektrody, co zostało wyjaśnione jako ponowne osadzanie się uprzednio roztworzonego materiału elektrody. Problem elektrochemicznego roztwarzania elektrody Pd podjęty został także przez Grdenia i wsp. [80]. Badacze wskazali, że ilość roztworzonego metalu liniowo wzrasta wraz ze wzrostem potencjału elektrody.



Rys. 38. (a) Krzywe chronowoltamperometryczne oraz odpowiedź elektrochemiczna mikrowagi kwarcowej zarejestrowane dla elektrody Pd w 0,5 M H_2SO_4 dla różnych wartości potencjałów utleniania; $0,1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) Zależność zmiany masy (na jednostkę powierzchni rzeczywistej) od wartości potencjału utleniania dla wybranych metali szlachetnych i ich stopów [83].

Zależność stopnia roztwarzania elektrochemicznego elektrody od wartości potencjału utlenienia widoczna jest również na krzywych rejestrowanych przez elektrochemiczną mikrowagę kwarcową (Δf od E ; rys. 38a). W trakcie polaryzacji do odpowiednio niskich wartości potencjałów, różnica pomiędzy zmianą częstotliwości drgań pomiędzy kolejnymi cyklami utlenienia i redukcji nie jest widoczna. Wraz ze wzrostem wartości potencjałów utlenienia następuje coraz większy wzrost zmian częstotliwości drgań kryształu oraz coraz większa różnica pomiędzy wartościami częstotliwości odczytywanymi dla maksymalnych wartości potencjałów utleniania [82]. Wynik opisanych przemian ilustrowany jest w literaturze jako krzywa zależności zmian masy elektrody (znormalizowanej względem powierzchni rzeczywistej) względem maksymalnej wartości potencjału utleniania. Wraz ze wzrostem wartości potencjału utleniania dla wszystkich typów elektrod zaobserwowano monotoniczny spadek masy elektrody (wzrost efektu roztwarzania) [80, 81, 82, 83, 98, 187, 186, 195].



Rys. 39. Zależność zmian częstotliwości od wartości ładunku uzyskane w eksperymencie chronowoltamperometrycznym ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$) dla elektrody Pd-Pt-Rh [83].

Wyznaczenie zależności zmian częstotliwości od ładunku pozwala na analizę charakteru procesów, jakie zachodzą podczas utlenienia powierzchni. Zgodnie z równaniem Sauerbrey'a zachodzi następująca zależność pomiędzy zmianą częstotliwości a zmianą masy:

$$m = \Delta f \cdot C \quad (20)$$

gdzie:

C – stała kalibracyjna;

Zgodnie z I i II prawem Faraday'a zmianę masy próbki (m) można opisać równaniem:

$$m = \frac{\Delta Q \cdot M_{mol}}{z \cdot F} \quad (21)$$

gdzie:

M_{mol} – masa molowa metalu;

z – liczba wymienianych w procesie elektronów;

F – stała Faraday'a

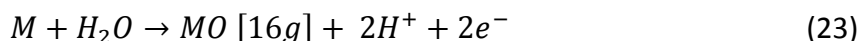
w zawiązku z tym, w odniesieniu do zależności Δf od Q , powyższe równanie może przyjąć postać:

$$\frac{M_{mol}}{z} = F \cdot C \cdot a \quad (22)$$

gdzie:

a – współczynnik nachylenia zależności Δf od Q .

W przypadku elektrody Pd-Pt-Rh (rys. 39) Łukaszewski i wsp. [83] (zgodnie z obliczonymi wartościami $M_{mol} \cdot z^{-1}$, które są bliskie wartości $8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) postulują zachodzenie następującej reakcji w obszarze tlenkowym:



Niewielkie odchylenia od uzyskanej wartości mogą być spowodowane adsorpcją i readsorpcją jonów pochodzących z dysocjacji elektrolitu, roztwarzaniem i ponownym osadzaniem materiału elektrody oraz zmianami w oddziaływaniach metalu z roztworem spowodowanych adsorpcją tlenu [83].

1.6.1. Wpływ utleniania powierzchni na sorpcję wodoru

Polaryzacja elektrody w obszarze tworzenia i redukcji tlenków powierzchniowych, a tym samym rozpuszczanie materiału elektrody może wpływać na zdolność stopów Pd do absorbowania wodoru. Eksperyment przeprowadzony przez Guerina i Attarda [201] przy wykorzystaniu stopu Pd-Pt pokazał, że po dłuższej polaryzacji elektrody w całym zakresie potencjałów w obszarze wodorowym pojawiają się dodatkowe sygnały. Pochodziły one od fazy czystego Pd, która powstała w trakcie elektrochemicznego roztwarzania i ponownego osadzenia materiału elektrody. Podobne wnioski zostały wysunięte przez Łukaszewskiego i wsp. [107] w odniesieniu do wpływu elektrochemicznego roztwarzania na sorpcję wodoru w elektrodzie Pd-Pt-Rh. W tym przypadku po eksperymencie elektrochemicznego roztwarzania również pojawiły się dodatkowe sygnały, które ze względu na zależność od potencjału sorpcji wodoru i elektrochemiczną nieodwracalność przypisano procesowi absorpcji i desorpcji wodoru. Analiza krzywych ilości zaabsorbowanego wodoru (H/M) od potencjału sorpcji, pozwoliła potwierdzić segregację faz w tym układzie. Bowiemy na opisanych krzywych

pojawiły się dwa przejścia fazowe, sugerujące obecność dwóch faz, w których zachodziła absorpcja wodoru [202].

1.6.2. Wpływ sorpcji wodoru na właściwości fazy powierzchniowej

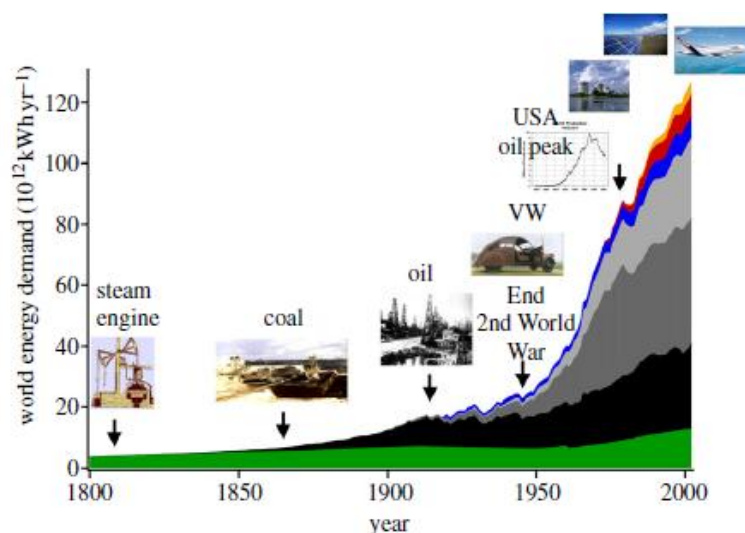
Proces segregacji powierzchniowej, który wpływa w znacznym stopniu na właściwości elektrokatalityczne materiałów, może być modyfikowany na skutek oddziaływania powierzchni z zaadsorbowanym na nim wodorem. Segregacja powierzchniowa na skutek oddziaływania z wodorem została zauważona w przypadku stopów Pd-Ag [114]. Osadzone elektrochemicznie stopy Pd-Ag wykazywały wzbogacenie powierzchniowe w Ag, podczas gdy po procedurze elektrochemicznej absorpcji wodoru następowała zmiana składu powierzchniowego, polegająca na zwiększeniu zawartości Pd. Podobny eksperyment przeprowadzono ze stopami Pd-Cu, jednak w tym przypadku segregacja nie występowała [119].

Wpływ sorpcji wodoru na proces utlenienia powierzchni został zbadany w stopach Pd z Au, Pt i Rh [113]. We wszystkich przytoczonych rodzajach stopów uprzednia absorpcja wodoru powodowała ułatwienie procesu utlenienia powierzchni oraz utrudnienie redukcji powstałych tlenków. Efekt obniżania potencjału redukcji tlenków powierzchniowych tłumaczony był przez Randa i Woodsa [81,186] wzbogacaniem powierzchni w Pd. Jednakże w tym przypadku przytoczona wcześniej interpretacja nie może być uznana za słuszną, ze względu na występowanie identycznego efektu w czystym Pd. Sorpcja wodoru wpływa również na zwiększenie odporności stopów na elektrochemiczne roztwarzanie. Jako przyczynę zmian właściwości powierzchni po sorpcji wodoru Łukaszewski i wsp. [113] podają reorganizację atomów na powierzchni, skutkującą stanem o niższej energii.

1.8. Magazynowanie wodoru

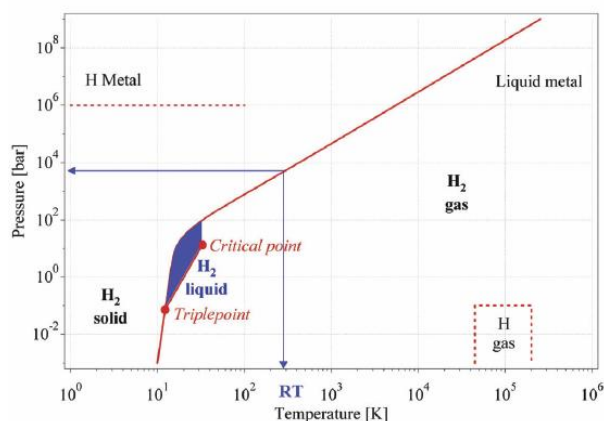
Ciągły wzrost zapotrzebowania na energię (rys. 40) oraz zmniejszające się zasoby paliw kopalnych, powodują że niezwykle ważny staje się problem związany z poszukiwaniem alternatywnych źródeł energii. Wśród proponowanych rozwiązań rozważane są m.in. baterie słoneczne, energia wiatrowa, biomasa oraz energia jądrowa. Jako atrakcyjne źródło energii rozważany jest też wodór, ponieważ jego energia chemiczna wynosi $142 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, podczas gdy dla węglowodorów wynosi tylko $47 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ponadto wodór jest powszechnym

pierwiastkiem w środowisku – stanowi ok. 16% atomowych w skorupie ziemskiej. Skorzystanie z wodoru jako nośnika energii wiąże się z rozwiązaniem problemów, dotyczących jego pozyskiwania, magazynowania, transportu i pozyskania z niego energii.



Rys. 40. Światowe zapotrzebowanie na energię od ok. 1800 r. oznaczenie rysunku: pomarańczowy – źródła odnawialne, czerwony – energetyka jądrowa, niebieski – elektrownie wodne, szary – gaz ziemny, ciemny szary – ropa naftowa, czarny – węgiel, zielony – biomasa [203].

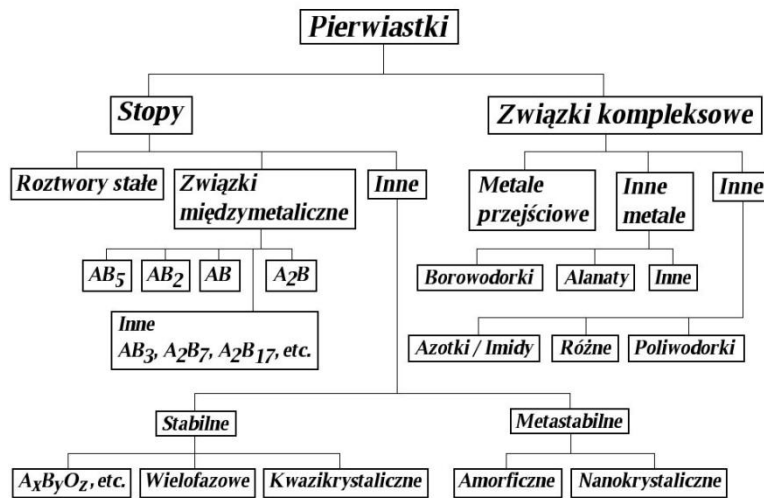
Zgodnie z diagramem fazowym (rys. 41) w niskiej temperaturze i przy niskim ciśnieniu wodór występuje w postaci stałej. Jego gęstość w temp. -262°C wynosi $70,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, natomiast w temp. 0°C i ciśnieniu 1 bar $0,089886 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ jest w stanie gazowym. Wodór jest w stanie ciekłym w niewielkim obszarze pomiędzy punktem potrójnym a krytycznym (rys. 41). Wówczas osiąga gęstość $70,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ w temp. -253°C . W temp. pośredniej zachowanie molekuł wodoru można opisać równaniem Van der Waalsa, które tłumaczy bardzo niską temperaturę krytyczną wodoru, silnymi oddziaływaniami odpychającymi.



Rys. 41. Diagram fazowy wodoru [204].

Wodór przechowywany jest najczęściej w postaci gazowej, w specjalnie do tego celu przystosowanych cylindrach, gdzie jego ciśnienie zazwyczaj nie przekracza 20 MPa (w pojemnikach kompozytowych może być to nawet do 80 MPa). Do budowy zbiorników wykorzystywane są materiały o wysokiej odporności na rozciąganie i niskiej korozji wodorowej (np. stal nierdzewna, miedź, glin). Istotnymi wadami tego sposobu magazynowania jest niska gęstość gazowego wodoru i wysokie jego ciśnienie. Wodór ciekły jest przechowywany w zbiornikach kriogenicznych w temperaturze 21,2 K. Jest on przechowywany w zbiornikach otwartych, z tego względu na to, że ciśnienie w zbiorniku zamkniętym (w temp. pokojowej) może wzrosnąć nawet do 10⁴ bara. Ten sposób przechowywania wiąże się ze stratami wodoru na skutek parowania. Najmniejsze straty wynoszą ok. 0,4%/dzień (dla zbiornika o objętości 50 m³) [204]. Z powyższych względów oraz w związku z niebezpieczeństwem wybuchu gazowego lub ciekłego wodoru, zainteresowanie budzą inne sposoby magazynowania wodoru, zwłaszcza w postaci związków chemicznych.

Wiązanie wodoru może zachodzić na zasadzie chemisorpcji, czyli molekuly wodoru po zetknięciu się z powierzchnią takiego materiału (metale, stopy, związki międzymetaliczne) dysocjują bądź fizysorpcji, czyli adsorpcji molekuł wodoru na powierzchni lub też w dużych lukach struktury (węgiel w różnych odmianach alotropowych, zeolity, klatraty i struktury metalo-organiczne (MOF)). Dokładny podział związków znajduje się na rys. 42.



Rys. 42. Podział materiałów zdolnych do wiązania wodoru [205, 206].

Idealny tego typu materiał wykorzystywany jako pojemnik wodoru, powinien spełniać następujące kryteria: (a) wysoka zdolność do magazynowania wodoru: minimum 6,5% wagowych wodoru w materiale, 65 g·L⁻¹ wodoru uzyskiwanego z materiału; (b) temperatura desorpcji: 60-120°C (c) odwracalność sorpcji, niska temperatura desorpcji i niskie ciśnienie absorpcji (d) niskie koszty (e) nietoksyczny, niewybuchowy, niereaktywny [207].

1.8.1 Wodorki międzywęzłowe

Wodorki międzywęzłowe powstają poprzez reakcję wodoru z metalem. Wodór wnika w sieć krystaliczną metalu i dyfunduje pomiędzy pozycjami międzywęzłowymi, zajmowanymi przez atomy metalu. Większość metali absorbuje wodór w określonych warunkach ciśnienia i temperatury. Większość dwuskładnikowych wodorków metalicznych jest zbyt stabilna (wartość zmian entalpii tworzenia wodorku jest zbyt niska) lub za mało stabilna (wartość zmian entalpii tworzenia wodorku jest zbyt wysoka) aby mogła być zastosowana komercyjnie. W związku z tym wykorzystywane w praktyce stopy bardzo często składają się z wielu różnych metali, tworzących wodorek o właściwościach pośrednich [208].

Wodorki powstają poprzez połączenie wodoru z metalem przez wiązanie jonowe, kowalencyjne bądź metaliczne w zależności od położenia metalu w układzie okresowym pierwiastków (rys. 43).

Związki międzymetaliczne

Badania nad związkami międzymetalicznymi rozpoczęły się od charakterystyki układów dwuskładnikowych o określonej stechiometrii A_xB_y . Składnikiem A w tych układach jest metal przejściowy (III-V grupa), który jest zdolny do tworzenia stabilnych wodorków. Składnik B (VI-VII grupa) może pełnić złożoną funkcję taką jak: kataliza procesu sorpcji, zmniejszanie lub zwiększanie ciśnienia równowagowego wodoru, zmiana stabilności układu.

Najszerzej przebadane zostały stopy wieloskładnikowe o wzorze ogólnym AB_5 . Składnikiem A są metale z grupy III, a B nikiel i inne pierwiastki z grupy VIII. Reprezentantem tej grupy jest związek międzymetaliczny $LaNi_5$ (przy ciśnieniu powyżej 2,5 atm. tworzy wodorek – $LaNi_5H_6$). Stwierdzono, że La może być w tym stopie zastąpiony przez: Nd, Gd, Y, Eu, Th, Mn, Pd, Pr, Zr, a Ni może być zastąpiony przez: Pt, Co, Cu. W zależności od rodzaju metalu stosowanego do podstawienia, zarówno zdolności absorpcyjne jak i ciśnienie równowagowe, ulegają zmianom. W przypadku układów typu AB/A_2B w roli składnika A występuje pierwiastek z grupy IV lub metale ziem rzadkich, natomiast jako składnik B metale z grupy VIII. Przykładami tego typu związków są: $TiFe$, $ZrNi$, Zr_2Ni , $ZrCo$, $EuPd$. W układach typu AB_2 w roli składnika A występują pierwiastki z grupy III i IV oraz metale ziem rzadkich. Jako składnik B są stosowane pierwiastki z grup II, IV, VI, VII i VIII. Przykładami tego typu układów są: ZrV_2 , $TiMn_2$, $ZrMn_2$, $TiZr_2$, $ZrNi_2$, $ZrFe_2$. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie stopów AB_2 do zastosowań komercyjnych jest łatwiejsze niż stopów AB_5 . Stopy wieloskładnikowe mają bardzo szerokie zastosowanie w układach elektrochemicznych, m.in. jako: materiał magazynujący wodór w ogniwach paliwowych, materiał elektrod wodorowych typu dyfuzyjnego w ogniwach paliwowych, materiał elektrod ujemnych w ogniwach alkalicznych (np. Ni-MH) [178, 208, 210].

Roztwory stałe stopów

Roztwory stałe stopów powstają poprzez rozpuszczenie jednego bądź wielu metali w innym metalu. W przeciwieństwie do związków międzymetalicznych nie posiadają określonej stechiometrii. Tego typu stopy tworzone są na bazie Pd, Ti, V. Przykładem może być stop $Ti_{43,5}V_{49,0}Fe_{7,5}$ w którym zawartość masowa wodoru sięga 4%. Bardzo szeroko są również badane stopy Ti-V-Mn, Ti-V-Cr, Ti-V-Cr-Mn [208].

Modyfikowane wodorki dwuskładnikowe

Wśród wodorków dwuskładnikowych najwięcej uwagi poświęcono MgH_2 . Inne równie znane wodorki dwuskładnikowe to: AlH_3 oraz PdH_x . Jednak wykorzystanie Pd w praktyce jest niemożliwe m.in. ze względu na niską pojemność masową wodoru, jak i wysoką cenę. AlH_3 jest szczególnie ciekawy, ponieważ wykazuje wysoką (10%) pojemność masową wodoru. MgH_2 również wykazuje wysoką pojemność masową wodoru (7,5%), jednak kinetyka tworzenia i rozkładu wodorku jest za wolna aby mógł być wykorzystany komercyjnie. Rozwiązanie tego problemu znaleziono częściowo w procedurze mechanicznego mielenia z dodatkami katalizatora.

Amorficzne i nanostrukturalne stopy

Właściwości absorpcyjne materiałów mogą ulegać zmianom na skutek zmiany struktury i sposobu otrzymywania stopu. Stopy mogą być otrzymywane bądź przetwarzane na skutek mechanicznego mielenia. Może to doprowadzić do wytworzenia materiału amorficznego. Mechaniczne mielenie powoduje m.in. zmniejszanie wielkości ziaren, powstawanie faz metastabilnych, zwiększanie defektów oraz wzrost powierzchni rzeczywistej. Wiele z wymienionych zmian powoduje ułatwienie dyfuzji wodoru w sieci krystalicznej metalu. Amorficzne stopy mogą być tworzone także poprzez gwałtowne hartowanie stopionego metalu, odparowanie temperaturowe, rozpylanie lub elektroosadzanie. W przeciwieństwie do związków międzymetalicznych, w przypadku stopów amorficznych na izotermach sorpcji nie występuje plateau. Korzyścią wynikającą z tego faktu może być dłuższa wytrzymałość materiału w powtarzających się cyklach absorpcji i desorpcji. Absorpcja wodoru w stopach krystalicznych również może prowadzić do amorfizacji.

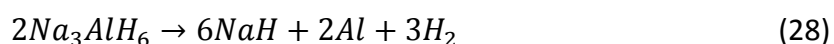
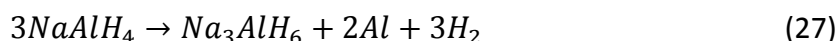
Inną grupą tego typu materiałów są kwazikryształy. Wykazują one uporządkowanie dalekiego zasięgu bez symetrii translacyjnej (nie są zbudowane z komórek elementarnych, które powtarzają się periodycznie w przestrzeni). Kwazikryształ oparty na $Ti - Ti_{61}Zr_{22}Ni_{17}$ wykazuje pojemność masową na poziomie 2,8%. W niektórych kwazikryształach zauważono segregację faz na skutek absorpcji wodoru, co jest zjawiskiem niekorzystnym.

1.8.2. Wodorki kompleksowe

W przypadku wodorków kompleksowych między atomem wodoru a metalem występuje wiązanie jonowe lub kowalencyjne. Wodór jest uwalniany poprzez rozkład wodorku kompleksowego, w wyniku czego oprócz wodoru powstaje inny związek kompleksowy. Częsteczki wspomnianych wodorków zawierają atomy metali alkalicznych, ziem rzadkich i aniony: $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{NH}_2]^-$, $[\text{BH}_4]^-$.

Alanaty

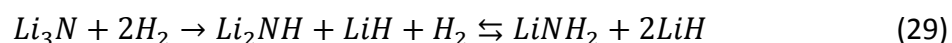
Najbardziej znanym z tej grupy wodorków jest NaAlH_4 . W trakcie rozkładu wodoru zachodzą następujące reakcje:



Rezultatem dwustopniowej reakcji są dwie wartości ciśnienia plateau, które w temp. 483 K wynoszą 15,4 oraz 2.1 MPa. Niestabilność wodorku, nieodwracalność reakcji oraz powolna kinetyka desorpcji sprawiają, że układ ten nie może być wykorzystany na większą skalę. Rozwiązaniem może być domieszkowanie alanatu takimi związkami jak np. ScCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , TiCl_3 . Inne alanaty, które są rozważane w kontekście pojemników wodoru: LiAlH_4 , KAlH_4 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ o pojemnościach masowych wodoru od 7 do ok. 11%. Badania prowadzone są również nad mieszanymi związkami np. $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$, $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$ [208].

Azotki, amidy, imidy

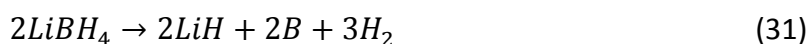
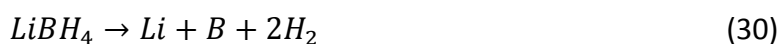
Reprezentantem tej grupy jest Li-N-H. Może tworzyć imid Li_2NH , amid LiNH_2 oraz Li_4NH . Reakcja uwodorniania azotku przebiega w następujący sposób:



Uzyskanie wodoru z imidu wymaga warunków wysokiej próżni i wysokich temperatur, natomiast reakcja rozkładu amidu jest bardziej odwracalna. Pojemność masowa wodoru w amidzie wynosi ok. 6,5%. Inne tego typu analizowane materiały to: $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, RbNH_2 , LiCaNH , LiAlNH .

Borowodorki

Borowodorki wykazują największą masową pojemność wodorową wśród wszystkich wodorków kompleksowych. LiBH_4 zawiera 18,5% masowego wodoru. Wodór można uzyskać z tego wodorku w wyniku jednej z poniższych reakcji:



Temperatura rozkładu LiBH_4 jest jednak zbyt wysoka do wykorzystania wodorku w praktyce. LiBH_4 uwalnia 3 z 4 atomów wodoru również podczas stapiania w temp. 553 K. Mimo, że odwodornienie LiBH_4 jest procesem odwracalnym, jego ponowne uwodornienie wymaga zastosowania wysokich temperatur i ciśnień. Innymi borowodorkami o wysokiej masowej pojemności wodoru są np.: NaBH_4 , KBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [208].

Wodorki kompleksowe metali przejściowych

Mg_2FeH_6 , Mg_2NiH_4 , Mg_2CoH_5 są przykładami wodorków kompleksowych metali przejściowych. Niektóre z nich wykazują bardzo obiecujące wartości parametrów H/M (4,5 dla BaReH_9) i wodorowa pojemność objętościową ($150\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dla Mg_2FeH_6). W tej grupie materiałów najwięcej uwagi poświęcono Mg_2NiH_4 w związku z wysoką masową pojemnością wodorową, wynoszącą 3,6% [208].

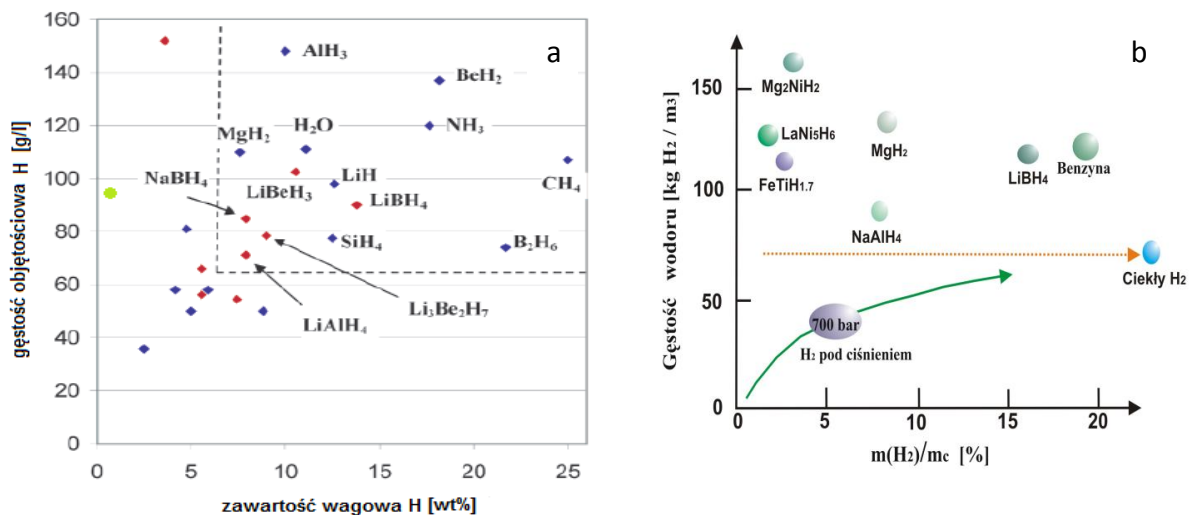
1.8.3. Inne materiały

Zdolne do magazynowania wodoru mogą być również materiały porowate. W tym przypadku cząsteczki wodoru lokują się w lukach wewnątrz struktury i mikroporach. Są to nie tylko materiały węglowe takie jak: nanorurki, fullereny, nanowłókna, i węgiel aktywowany, ale również zeolity, klatraty i struktury metaloorganiczne (MOF). Nanomateriały węglowe wykazują lepsze zdolności do absorbowania wodoru w niskich temperaturach. W temperaturze ciekłego azotu w węglu aktywowanym jest ok. 6% atomowych wodoru (6 razy więcej niż w temperaturze pokojowej). Zeolity zbudowane są z kompleksów tetraedrów $[\text{SiO}_2]$ oraz $[\text{AlO}_4]$, w których występują duże wnęki umożliwiające wnikanie wodoru. Klatraty są tworzone przez cząsteczki wody powiązane wiązaniami wodorowymi.

Taka budowa ułatwia wnikanie wodoru. MOF to metaloorganiczne szkielety o mikroporowatej strukturze, których jony lub atomy metali połączone są przez związki organiczne. Podobnie jak w przypadku klatratów wewnątrz związków metaloorganicznych występuje pusta przestrzeń (nawet do 90% całej objętości), do której mogą wnikać molekuly wodoru.

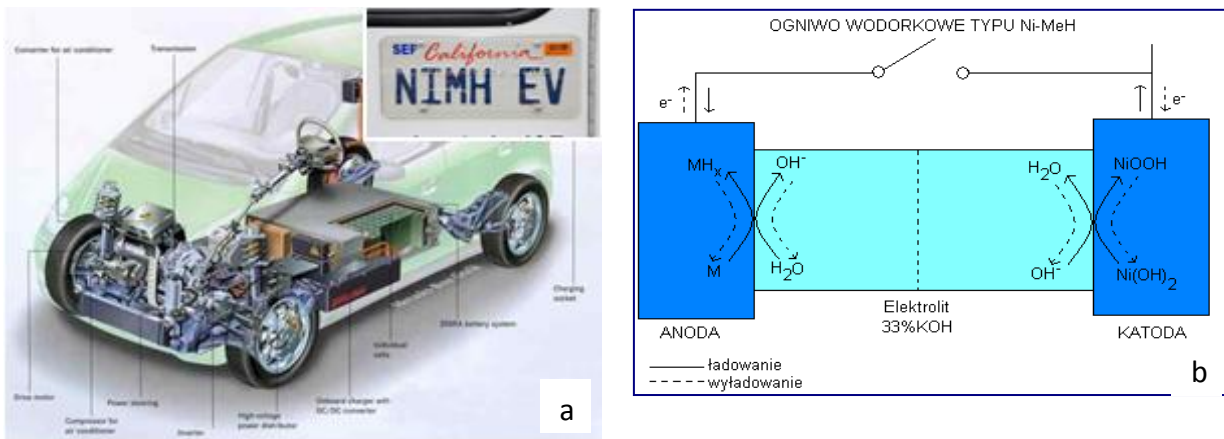
1.8.4. Wybrane zastosowania wodorków.

Układy zdolne do absorbowania wodoru mają bardzo szerokie zastosowania m.in. w syntezie wielu połączeń lub stopów metali przejściowych, jako katalizatory w reakcjach uwodornienia, membrany służące do oddzielania wodoru od innych gazów na drodze dyfuzji a także do rozdzielania izotopów wodoru, źródło wodoru o wysokiej czystości (poprzez termiczny rozkład wodorków), spowalnicze neutronów w energetyce jądrowej. Układ metal-wodór może także stanowić anodę w wodorowo-tlenowym ogniwie paliwowym, zastępując wodór w postaci ciekłej lub gazowej [20]. Charakterystyka właściwości wodorków metali głównie związana jest z ich potencjalnym wykorzystaniem jako pojemniki wodoru.



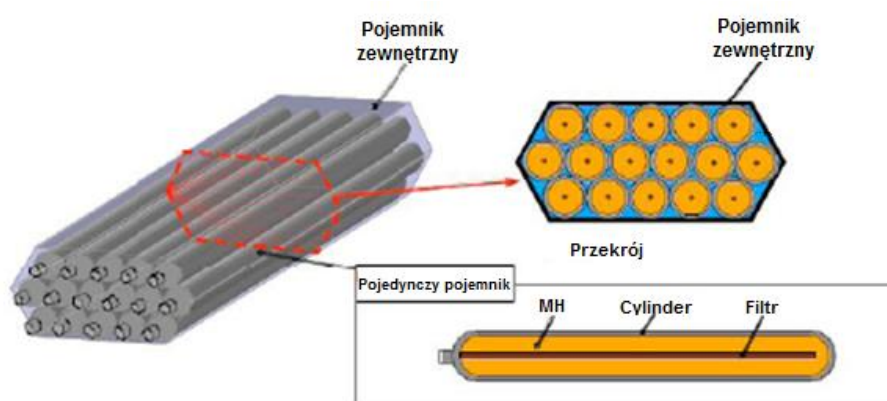
Rys. 44. (a) Zależność gęstości objętościowej wodoru od gęstości masowej w wybranych układach stosowanych jako źródło wodoru; linia przerywana odznacza układy spełniające kryteria zastosowania komercyjnego; zielony punkt odnosi się do stopu Pd-Ru o największej zdolności absorpcyjnej [207]; (b) Relacja gęstości objętościowej i gęstości masowej wodoru w wybranych wodorkach [205].

Wodorki spełniające kryteria przydatności jako materiały do „przechowywania” wodoru zajmują odpowiednie obszary na krzywej zależności gęstości objętościowej od zawartości masowej wodoru (rys. 44a) bądź krzywej zależności gęstości wagowej od stosunku atomowego wodoru do metalu. Na obu opisanych krzywych zostały przedstawione wodorki metali i dla porównania inne związki chemiczne. Na rys. 44b widać, że wodorki magnezu i alanyty mogą absorbować duże ilości wodoru na jednostkę objętości, ale są stosunkowo ciężkie i ilość wodoru przypadająca na jednostkę masy jest w nich niewielka. Dlatego poszukuje się materiałów do magazynowania wodoru na bazie lekkich metali takich jak magnez czy aluminium. Z zależności wynika, że najkorzystniejsze właściwości wykazuje benzyna [205]. Analogiczne wnioski nasuwają się z rys. 44a. Linią przerywana zakreślony został tu obszar, zgodnie z którym spełnione jest podstawowe kryterium (kryterium (a) – rozdział magazynowanie wodoru) dotyczące wykorzystania podanych układów w praktyce. Zgodnie z tym muszą one wykazywać odpowiednio wysoką gęstość objętościową i zawartość wagową wodoru. Jako zielony punkt został naniesiony na tą zależność stop Pd-Ru, o zawartości ok. 99% Pd, wykazujący najlepsze zdolności absorpcyjne. Pozycja tego punktu na wykresie pokazuje, że stop wykazuje zadowalającą gęstość objętościową wodoru przy minimalnym procencie masowym.



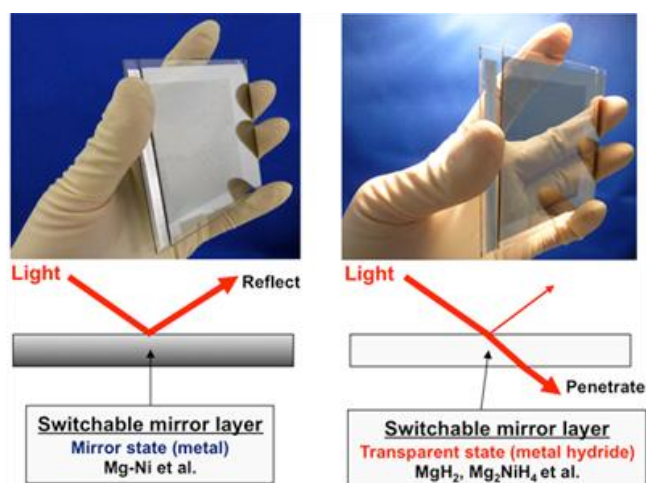
Rys. 45. (a) Samochód elektryczny [211]; rejestracja samochodu z ogniwem Ni-MH [212] (b) Schemat działania ogniwa wodorkowego [na podstawie 213].

Innym powszechnym zastosowaniem wodorków metali jest ich wykorzystanie w ogniwie wodorkowym. Na rys. 44b znajduje się schemat działania takiego ogniwa. Wodorek metalu/stopu podczas rozładowania ogniwa działa jako anoda, katodą jest natomiast hydroksytlenek niklu. Elektrolitem w tych układach jest zwykle roztwór stężonej zasady. Początki tego typu układów sięgają lat 60 XX w. Anodą w tych układach był wodorek stopu LaNi_5 . Wyższość ogniw wodorkowych nad innymi (np. Ni-Cd) polega na prawie dwa razy większej pojemności właściwej. Obecnie komercyjnie wykorzystywany jest stop typu AB_5 o składzie $\text{La}_{0,64}\text{Ce}_{0,36}\text{Nd}_{0,4}\text{Ni}_{0,95}\text{Cr}_{0,19}\text{Mn}_{0,41}\text{Co}_{0,15}$ [209].



Rys. 46. Wielocylindrowy hybrydowy zbiornik na wodór [214].

Wodorki metali są również coraz częściej stosowane w hybrydowych zbiornikach na wodór. Schemat budowy takiego zbiornika przedstawiony został na rys. 46. Wewnątrz wysokociśnieniowego zbiornika znajduje się wkład ze stopów zdolnych do pochłaniania wodoru. W porównaniu ze zwykłym zbiornikiem wysokociśnieniowym, zbiornik hybrydowy wykazuje szereg zalet. Jego objętość oraz straty w porównaniu ze zbiornikiem wysokociśnieniowym są mniejsze, krótszy jest też czas napełniania. W przeciwieństwie do zbiornika wysokociśnieniowego nie trzeba czekać na ustalenie się równowagi termodynamicznej. W porównaniu ze zbiornikiem opartym jedynie na wodorkach metali w przypadku zbiornika hybrydowego, czas napełniania jest krótszy, wydajność jest większa a ciężar zbiornika mniejszy. Prototypowy zbiornik hybrydowy firmy Toyota oparty na stopie Ti-Cr-Mn posiada następujące parametry: ciężar zbiornika: 420 kg, zajmowana objętość: 180 L, maksymalna ilość magazynowanego wodoru: 7,3 kg, co pozwala na przejechanie ok. 600 km [215].



Rys. 47. Przełączanie stanów w tzw. „switchable mirror”, czyli przełączalnym lustrze pomiędzy stanem lustra (po lewej) i stanem przepuszczającym światło [216]

Innym ciekawym zastosowaniem wodorków metali jest ich wykorzystanie w przełączalnych lustrach (*ang. switchable mirrors*). Działanie takiego układu przedstawione jest schematycznie na rys. 47. Układ składa się z kilku warstw w kolejności z: przezroczystego podłoża, przezroczystej elektrody, warstwy metalu/stopu zdolnego do tworzenia wodorku, warstwy katalizatora, elektrolitu, warstwy tlenku (w niej znajdują się jony wodorowe), przezroczystej elektrody i przezroczystego podłoża. Układ działa pod wpływem przyłożonego do elektrod napięcia. W zależności od kierunku polaryzacji, jony wodorowe oddziałują z warstwą metalu, tworząc wodorek lub następuje desorpcja wodoru. W pierwszym przypadku, gdy w warstwie obecna jest faza wodorkowa układ jest przepuszczalny dla światła. W przypadku braku fazy wodorkowej działa jak lustro, odbijając światło. Poziom przepuszczalności warstwy może być regulowany poprzez niecałkowite uwodornienie metalu (odpowiednia wartość przyłożonego potencjału). Układy działające w opisany sposób znajdują zastosowanie, np. w szybach: samolotów, budynków biurowych, sklepów, samochodów, pociągów oraz częściach sprzętów elektronicznych.

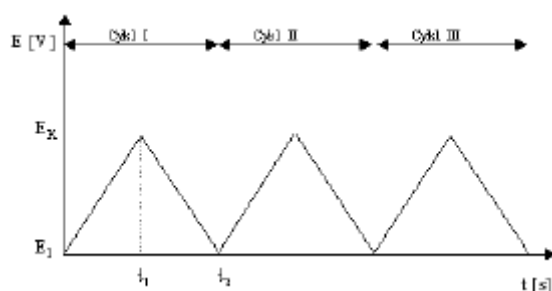
METODY POMIAROWE

2. Metody pomiarowe.

2.1. Metody elektrochemiczne.

2.1.1. Chronowoltamperometria (*ang. Cyclic Voltammetry – CV*)

Chronowoltamperometria cykliczna jest jedną z najczęściej stosowanych metod elektroanalizy chemicznej. Dzięki niej możliwe jest szybkie uzyskanie informacji o procesach redoks i związanych z nimi reakcjach chemicznych, kinetyce reakcji przeniesienia elektronu, jak również o procesach adsorpcji. Metoda polega na liniowej zmianie wartości przykładanego do elektrody potencjału (rys. 48) w czasie ($E_1 \rightarrow E_x$), przy czym kierunek procesu może ulec zmianie ($E_x \rightarrow E_1$). Eksperyment odbywa się w niemieszanym roztworze z wykorzystaniem elektrody stacjonarnej. W trakcie zmian przykładanego potencjału w układzie mierzony jest prąd, który jest wynikiem zachodzącej pod wpływem potencjału reakcji elektrodowej.



Rys. 48. Przebieg zmian potencjału w czasie w chronowoltamperometrii cyklicznej (voltamperogram cykliczny)

Rys. 49a przedstawia reakcję odwracalnej pary redoks w czasie pojedynczego cyklu potencjałowego. W przypadku reakcji odwracalnej w warunkach dyfuzji liniowej w półnieskończonym obszarze w tem. 298 K prąd piku opisany może być równaniem Randlesa-Ševčika:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c^0 D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \quad (32)$$

gdzie:

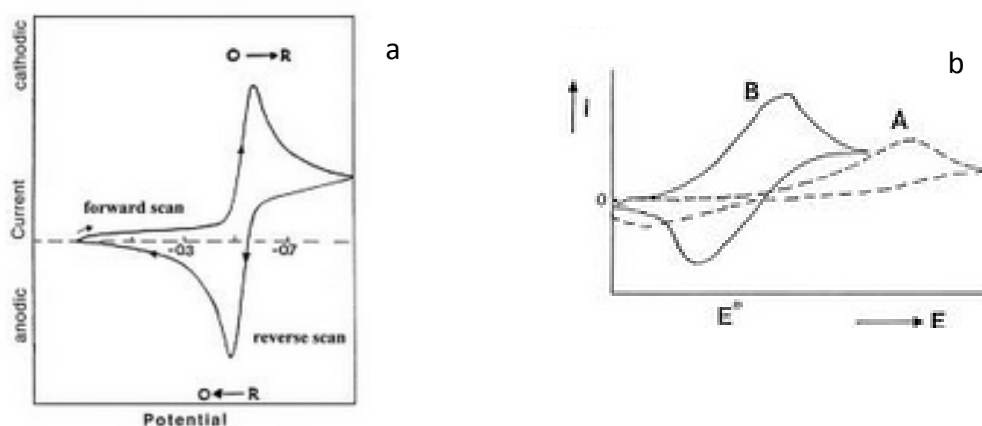
n – liczba elektronów;

c^0 – stężenie w głębi roztworu [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$];

A – powierzchnia elektrody [cm²];

D – współczynnik dyfuzji jonu [cm²·s⁻¹];

v – szybkość polaryzacji [V·s⁻¹].



Rys. 49. (a) Krzywa chronowoltamperometryczna odwracalnego procesu elektrodowego; (b) krzywa quasi odwracalnego – B i nieodwracalnego – A procesu elektrodowego [217]

Na podstawie różnicy potencjałów piku anodowego i katodowego oraz stosunku prądu piku anodowego i katodowego można określić, czy badany proces jest odwracalny, quasi-odwracalny, czy nieodwracalny.

W przypadku procesów odwracalnych spełnione są następujące zależności:

$$a) \Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} [mV]; \quad (33)$$

$$b) \frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1; \quad (34)$$

$$c) i_p \sim v^{1/2}; \quad (35)$$

$$d) E_p \text{ nie zależy od } v; \quad (36)$$

gdzie:

E_p – potencjał piku;

E_{pa} – potencjał piku anodowego;

E_{pc} – potencjał piku katodowego;

i_{pa} – prąd pikowy anodowy;

i_{pc} – prąd pikowy katodowy.

W przypadku procesów nieodwracalnych (powolna reakcja elektrodowa) zmienia się kształt krzywej chronowoltamperometrycznej (rys. 49 b – A). Sygnały utleniania i redukcji są znacznie mniejsze w porównaniu z procesem odwracalnym, następuje również znaczna separacja sygnałów. W procesie nieodwracalnym wartość potencjału pikowego zmienia się wraz ze zmianą szybkości przemiatań zgodnie z zależnością:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0,78 - \ln \frac{k_0}{D^{1/2}} \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (37)$$

gdzie;

E^0 – potencjał standardowy pary redoks;

α – współczynnik przejścia;

n_a – liczba elektronów biorąca udział w procesie przeniesienia ładunku;

k_0 – standardowa stała szybkości procesu elektrodowego.

E_p oraz potencjał odczytany w połowie pików będą różniły się o parametr $48/\alpha n$, w związku z czym spadek wartości αn będzie skutkował większą separacją pików.

Wartość prądu pikowego w procesie nieodwracalnym może być opisana zależnością:

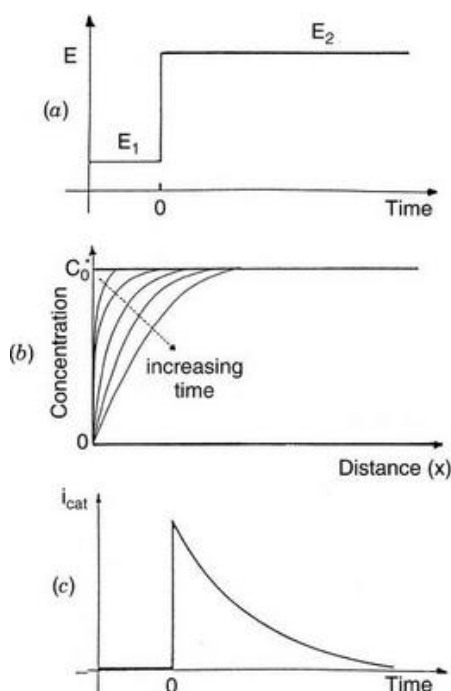
$$i_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (38)$$

Podobnie do procesu odwracalnego wartość natężenia prądu pikowego jest wprost proporcjonalna do stężenia depolaryzatora w głębi, jednak jego wysokość zależy od wartości współczynnika przejścia.

W przypadku procesu quasi-odwracalnego (rys. 49b – B) kształt chronowoltamperogramu jest funkcją $\frac{k_0}{\sqrt{\pi a D}}$, gdzie $a = \frac{n F v}{RT}$. Przy dużych wartościach parametru $\frac{k_0}{\sqrt{\pi a D}}$ kształt chronowoltamperogramu jest zbliżony do kształtu charakterystycznego dla procesu odwracalnego, a w przypadku niskich wartości – do nieodwracalnego [217, 218, 219].

2.1.2. Chronoamperometria (ang. Chronoamperometry – CA)

Chronoamperometria jest jedną z najczęściej stosowanych metod elektroanalizy chemicznej. Pomiary chronoamperometryczne polegają na przyłożeniu stałej wartości potencjału do elektrody oraz pomiarze zmian natężenia płynącego prądu w czasie (rys. 50c). W zależności od potrzeb wynikających z zaprojektowanego eksperymentu wartość potencjału może być skokowo zmieniana w czasie (rys. 50a).



Rys. 50. (a) Zmiana potencjału elektrody pracującej w czasie (b) zmiany stężenia depolaryzatora w zależności od odległości od elektrody (c) zależność chronoamperometryczna przedstawiająca zmianę prądu w czasie [217].

W warunkach pracy elektrody stacjonarnej w niemieszanym roztworze transport masy zachodzi jedynie poprzez dyfuzję. Mierzona zależność prądu od czasu odzwierciedla gradient stężenia depolaryzatora w pobliżu elektrody. Ciągła reakcja elektrodowa powoduje rozrost warstwy podwójnej na skutek zubożenia obszaru przyelektrodowego w depolaryzator. To powoduje zmniejszenie nachylenia profili stężeniowych wraz ze wzrostem czasu procesu elektrodowego (rys. 50b). W związku z tym następuje spadek natężenia prądu w czasie.

W przypadku dyfuzji liniowej depolaryzatora z semi-nieskończonego obszaru do płaskiej elektrody, zmianę granicznego prądu (i_g) w czasie (t) (gdy wartość potencjału jest

wystarczająco ujemna by zachodził proces redukcji lub wystarczająco dodatnia by zachodził proces utleniania) opisuje równanie Cottrella (dla reakcji odwracalnej):

$$i_g = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c^0}{(\pi \cdot t)^{\frac{1}{2}}} \quad (39)$$

gdzie:

t – czas trwania eksperymentu [s];

F – stała Faradaya

c^0 – stężenie w głębi roztworu [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]

A – powierzchnia elektrody [cm^2]

D – współczynnik dyfuzji jonu [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

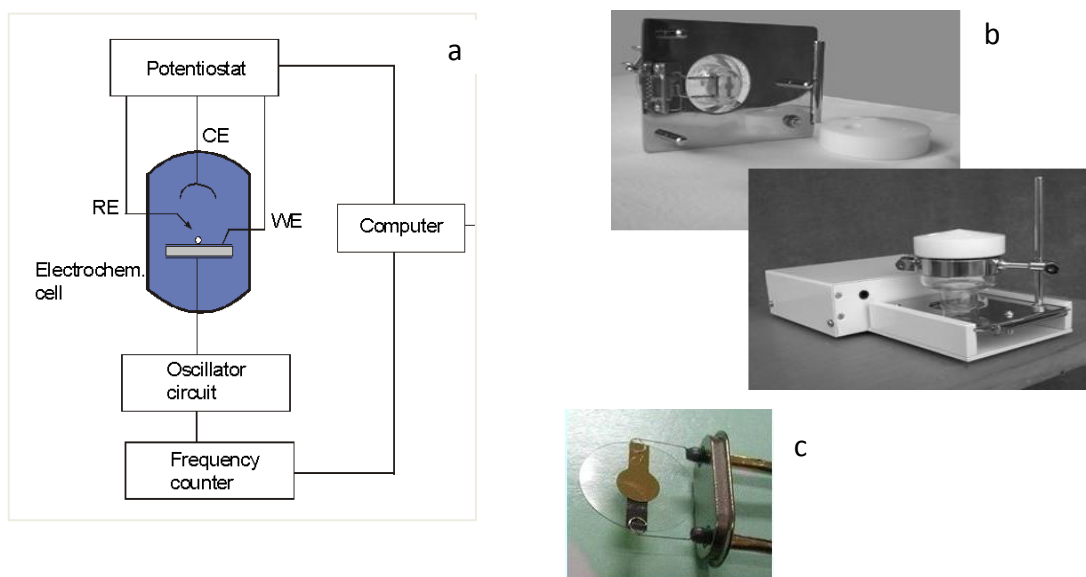
Odchylenia od równania Cottrella występują przy odpowiednio długim pomiarze (pow. 100 s) oraz w przypadku używania mikroelektrod (znaczący stosunek obwodu do powierzchni elektrody).

Chronoamperometria jest często stosowana do wyznaczania współczynnika dyfuzji, wyznaczania powierzchni aktywnej elektrod, badania mechanizmów reakcji lub poprzez całkowanie krzywej i od t wyznaczania ładunku procesu elektrodowego [217].

2.1.3. Elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa

(Electrochemical quartz crystal microbalance – EQCM)

Działanie elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej polega na odwrotnym efekcie piezoelektrycznym, czyli na mechanicznym odkształceniu kryształu kwarcowego pod wpływem działania pola elektrycznego. Na rys. 51a przedstawiono schemat układu pomiarowego – mikrowaga kwarcowa sprzężona z potencjostatem, natomiast na rys. 51b naczynko elektrochemiczne z przyklejonym do dna kryształem kwarcowym. Na rys. 51c znajduje się wykorzystywany w pomiarach kryształ kwarcowy z napyłonym na jego powierzchni chropowatym złotem.



Rys. 51. (a) Schemat elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej [220]; (b) Naczynko elektrochemiczne z przyklejonym kryształem kwarcowym [221]; (c) Kryształ kwarcowy z napylnym, chropowacym złotem [222].

Rezonator kwarcowy zachowuje się jak mikrowaga tylko w określonych warunkach – wówczas zmiana masy elektrody może być bezpośrednio związana ze zmianą częstotliwości drgań kryształu, co opisuje równanie Sauerbrey'a [182]:

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_q\rho_q}} \Delta m \quad (40)$$

gdzie:

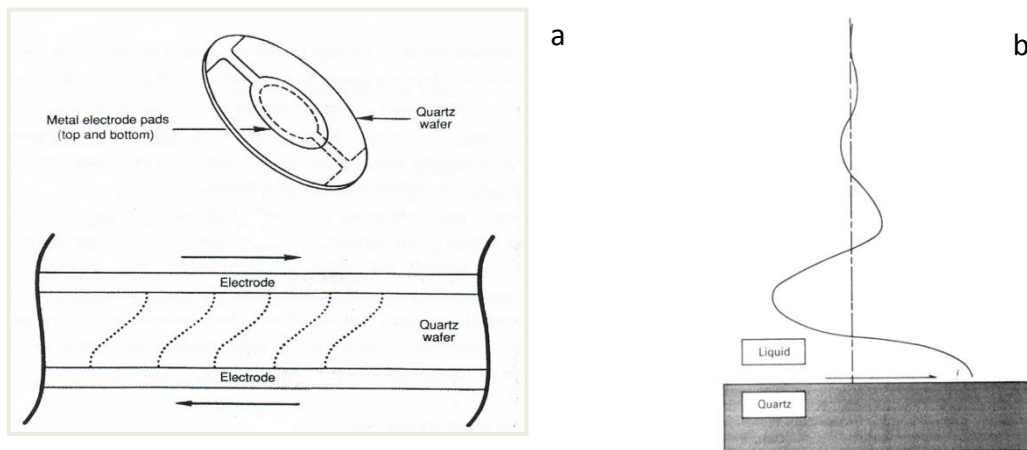
f_0 – częstotliwość rezonansowej;

Δm – zmiana masy powodująca zmianę częstotliwości f_0 ;

μ_q – moduł sprężystości poprzecznej kwarcu: $2,59 \cdot 10^{11} \text{ gcm}^{-3}$

ρ_q – gęstość kwarcu: $2,59 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

A – pole przekroju poprzecznego rezonatora.



Rys.52. (a) Schematyczne przedstawienie rezonatora kwarcowego podczas oscylacji [223]; (b) schematyczne przedstawienie fali tłumionej [224].

Równanie Sauerbrea jest spełnione tylko w przypadku równomiernego rozkładu masy, niewielkiej grubości warstwy i stałości pozostałych wielkości wpływających na pracę rezonatora. W idealnych warunkach na zmianę częstotliwości drgań rezonatora wpływa jedynie efekt masowy. Jednak w wielu przypadkach wpływ ma wiele różnych efektów omówionych poniżej.

Gdy rezonator pracuje w kontakcie z roztworem, jego ruchy poprzeczne generują laminarny przepływ cieczy w płaszczyźnie równoległej do rezonatora. Odpowiada to istnieniu fali gasnącej, która rozchodzi się od rezonatora w głąb cieczy (rys. 52b). Węzeł tej fali znajduje się w środku kryształu, a strzałki na obu jego powierzchniach (rys. 52a). Zmianę częstotliwości drgań rezonatora spowodowaną obecnością roztworu można opisać zależnością:

$$\Delta f = - \frac{f_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi \mu_q \rho_q}} \sqrt{\rho \eta} \quad (41)$$

gdzie:

η – lepkość roztworu.

Na częstotliwość drgań rezonatora mogą mieć wpływ również naprężenia w materiale rezonatora lub warstwy z nim związanej, zgodnie z zależnością:

$$\Delta f = K \frac{f_0}{t_q} \Delta S \quad (42)$$

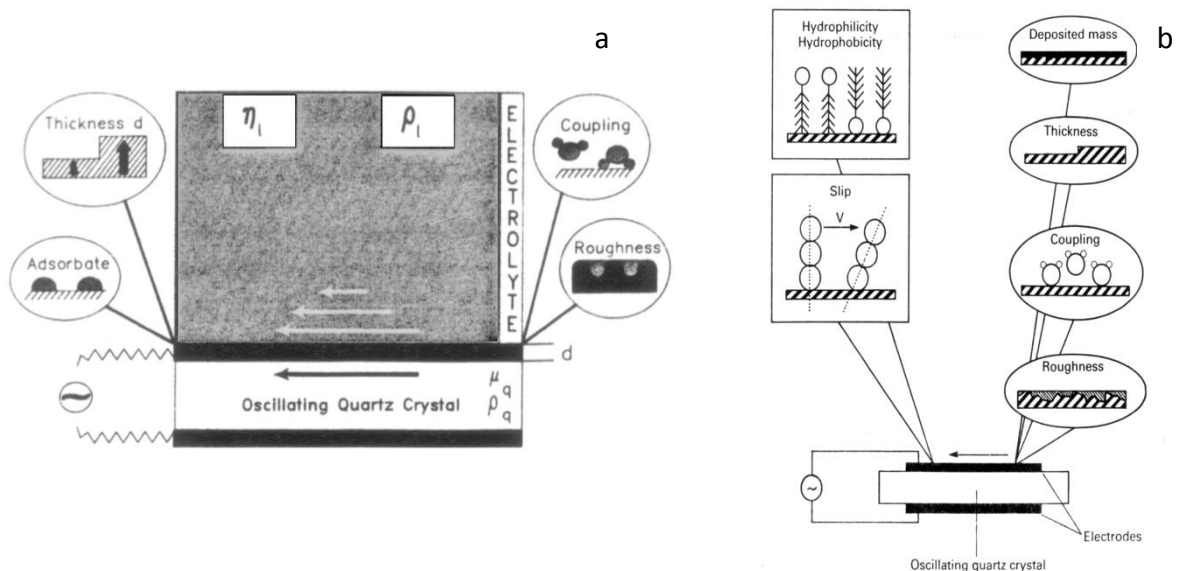
gdzie:

K – stała zależna od typu rezonatora; dla kryształów AT wynosi $2,75 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{N}^{-1}$

t_q – grubość warstwy;

ΔS – średnia wartość siły (związanej z naprężeniami) działającej na jednostkę długości.

W przypadku kryształu typu AT naprężenia powodują obniżenie częstotliwości rezonansowej.



Rys.53. Schematyczna ilustracja wybranych efektów wpływających na częstotliwość drgań rezonatora kwarcowego: (a)[225] (b) [224].

W trakcie pracy rezonatora może się zdarzyć, że chwilowa prędkość warstwy przylegającej do rezonatora różni się od prędkości drgań rezonatora, wówczas występuje tzw. efekt poślizgu. Jego wielkość zależy m.in. od rodzaju i siły oddziaływań ciec-ciecz, ciec-ciało stałe, różnicy w gęstości obu ośrodków, rozmiarów cząstek i szorstkości powierzchni. Efekt ten jest niewielki gdy oddziaływanie cieczy z podłożem jest silniejsze niż w cieczy. Słabe oddziaływania pomiędzy cieczą i podłożem wraz z dużą różnicą rozmiarów cząstek są przyczyną znacznego wpływu efektu poślizgu na częstotliwość drgań.

Na oddziaływania na granicy faz elektroda-roztwór ma wpływ także szorstkość powierzchni. Znaczna szorstkość powierzchni może spowodować przepływ nielaminarny

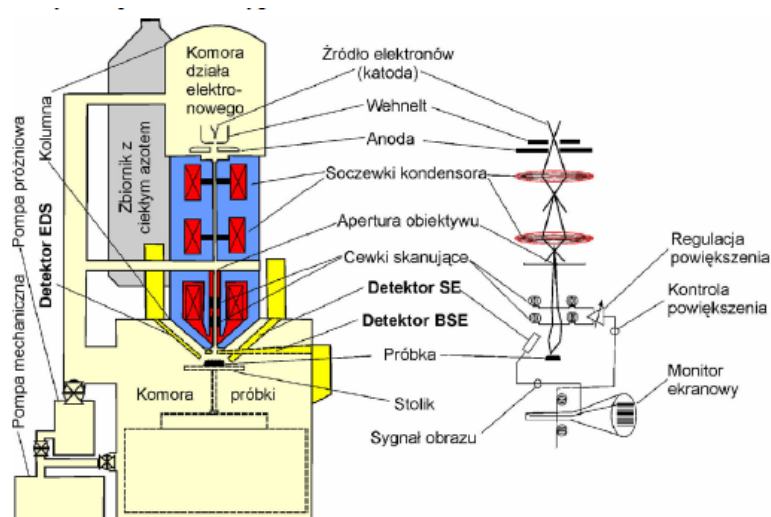
cieczy oraz/lub pułapkowanie roztworu w porach elektrody, co ma szczególne znaczenie w zmianie lepkości i gęstości cieczy pułapowanej w zagłębieniach. W przypadku szorstkich powierzchni może dochodzić również do zwiększenia wpływu specyficznej adsorpcji. Poza opisanymi czynnikami wpływ na częstotliwość drgań kryształu może mieć także tzw. efekt lepko-sprężysty (zmiana lepkości, gęstości i właściwości elastycznych warstwy przylegającej), zmiana temperatury i ciśnienia hydrostatycznego cieczy oraz nierównomierny rozkład masy. Część z wymienionych efektów może być wyeliminowana poprzez odpowiednie dobranie warunków pomiaru.

2.2. Metody nieelektrochemiczne

2.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa/Mikroanaliza rentgenowska

(Scanning Electron Microscopy – SEM / Energy Dispersive Spectroscopy – EDS)

W 1935 r. niemiecki fizyk Knoll jako pierwszy otrzymał obraz topografii próbki techniką SEM. Działanie SEM polega na skanowaniu powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów, tworzoną przez układ soczewek i odchylaną przez cewki. Odchylenie wiązki tworzącej obraz jest zsynchronizowane z odchyleniem próbki skanującej próbkę. Sygnał z powierzchni próbki dochodzi do detektora, którego istotną częścią jest scyntylator i fotopowielacz. Scyntylator umożliwia przekształcanie energii elektronów wtórnych w impulsy świetlne wzmacniane przez fotopowielacz. Mikroskop elektronowy składa się m.in. z działka elektronowego (źródło elektronów), kolumny (przyspieszanie i ogniskowanie wiązki), komory próbki, zestawu detektorów oraz systemu przetwarzania sygnałów na obraz (rys. 54).

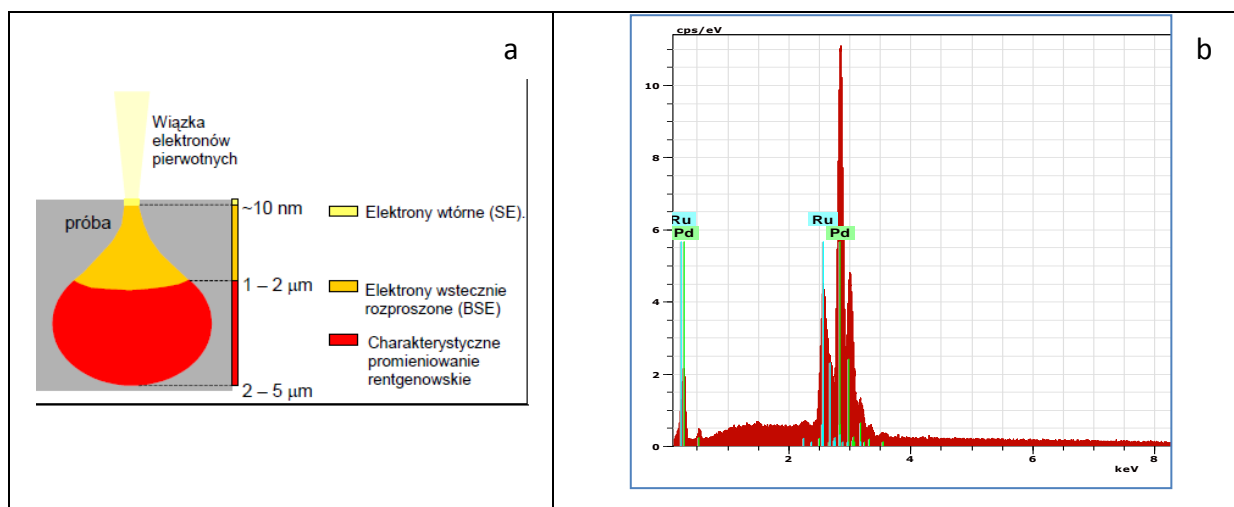


Rys. 54. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [226].

Obraz SEM jest obrazem wirtualnym, powstałym na bazie sygnałów emitowanych przez próbkę. W każdym momencie wiązka elektronów pada na jeden punkt w obszarze skanowania – przemieszczanie się wiązki z punktu do punktu powoduje generowanie obrazu z całego obszaru skanowania. W mikroskopii skaningowej możliwe jest uzyskanie powiększenia nawet do 100 000 razy. Uzyskiwane powiększenie jest to stosunek wymiarów liniowych obszaru skanowania oglądanego na ekranie do wymiarów liniowych analizowanego obszaru próbki. Metoda ta pozwala na badanie obiektów przewodzących, bądź pokrywanych cienką warstwą metalu (najczęściej złota). Pomiary metod SEM prowadzone są w warunkach wysokiej próżni aby zagwarantować oddziaływanie wiązki elektronów jedynie z badaną próbką.

Elektrony padając na materiał, oddziałując z atomami materiału badanego powodują emisję (rys. 55): elektronów odbitych, wtórnych, Augera, promieniowania rentgenowskiego i fluorescencyjnego. Elektrony wtórne (SE – secondary electrons) są wyrzucane z powłok wewnętrznych na skutek zderzeń niesprężystych z elektronami wiązki. Dzięki niskiej energii elektrony mogą wydostać się tylko z cienkiej warstwy, dzięki czemu powstają obrazy o wysokiej rozdzielczości wskazujące na topografię próbki (partie wypukłe są jasne, a ciemne wklęsłe). Elektrony wstecznie rozproszone (BSE – backscattered electrons) to elektrony odbite na skutek zderzeń sprężystych z jądrami atomów. Są to elektrony o wysokiej energii.

Ten rodzaj emisji umożliwia odwzorowanie obszarów, które zawierają jądra pierwiastków o wysokiej liczbie atomowej (na obrazie miejsca jaśniejsze)[227].



Rys. 55. (a) Schemat wielkości obszarów, z których pochodzą różne rodzaje sygnałów emitowanych przez próbkę [226]; (b) przykładowe spektrum EDS stopu Pd-Ru (26% at. Ru)

Technika EDS wykorzystuje pomiar promieniowania rentgenowskiego. Powstaje ono na skutek oddziaływania próbki z wiązką elektronów, które wybijają elektrony z wewnętrznych powłok (np. K, L, M). Następnie elektron z powłoki wyższej zajmuje miejsce po elektronie wybitym, a nadmiar energii jest emitowany w postaci charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (0,7-110 Å). Fotony promieniowania rentgenowskiego zamieniane są na ładunek w detektorze półprzewodnikowym, następnie na impuls napięciowy aby w końcu być przetworzonym w sygnał cyfrowy. Sygnały cyfrowe są selekcjonowane pod względem energii w analizatorze wielokanałowym (każdy pojedynczy sygnał jest dodawany do kanału o odpowiedniej energii). Dzięki temu powstaje spektrum EDS, gdzie wyświetlane są piki jako zależność liczby zliczeń (suma impulsów) od energii. Tym samym opisywana metoda pozwala zarówno na analizę jakościową (położenie piku na skali energii), ale i ilościową (liczba impulsów jest proporcjonalna do stężenia pierwiastka) próbki. Podczas skanowania powierzchni próbki wiązką elektronów możliwe jest wyznaczenie mapy – rozkładu stężenia pierwiastków w skanowanym obszarze. Zbiory „plamek” na mapie odpowiadają impulsom promieniowania rentgenowskiego – im więcej plamek tym większe stężenie analizowanego pierwiastka. Metoda nie jest czuła na niewielkie różnice stężeń [227, 228].

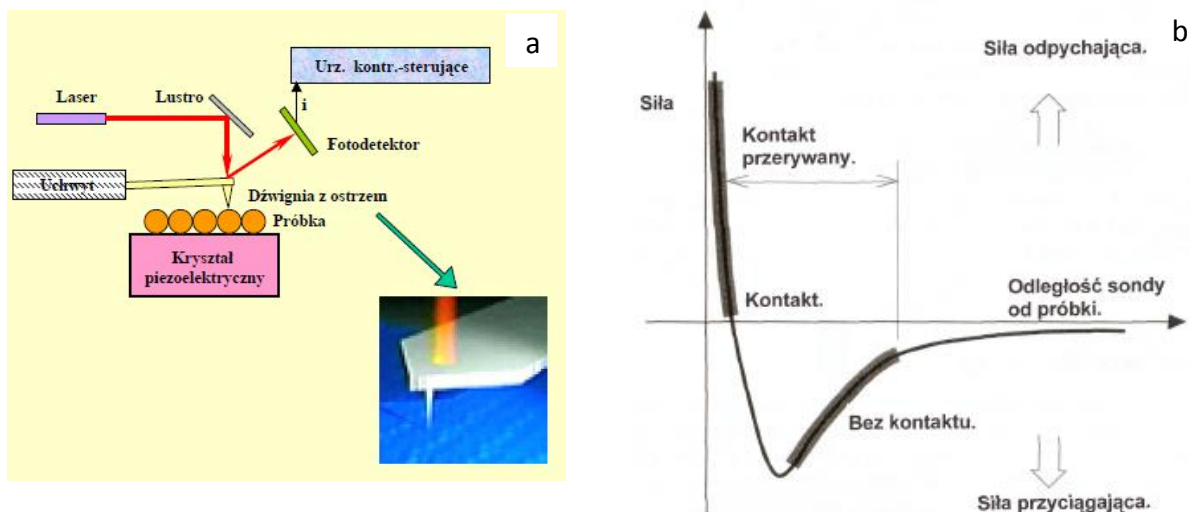
Pomiary metodami SEM I EDS zostały wykonane w Wydziałowym Laboratorium Pomiarowym (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego) z pomocą mgr K. Malinowskiej.

Do pomiarów SEM i EDS użyty został elektronowy mikroskop skaningowy Merlin (Zeiss) wraz z mikroanalizatorem rentgenowskim Quantax 400 (Bruker). Energia wiązki elektronów wynosiła 15 keV; czas zbierania widma ok. 120 s. Do oszacowania ilościowego składu chemicznego posłużono się oprogramowaniem Bruker. Do kalibracji energii wykorzystany został sygnał promieniowania rentgenowskiego czystej miedzi.

Niektóre z analiz wykonywane zostały również w Mazowieckim Centrum Analizy Powierzchni (Instytut chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk) przez dr M. Pisarka. W tym przypadku wykorzystano elektronowy mikroskop skaningowy Nova NanoSEM 450 firmy FEI, który opcjonalnie wyposażony jest w spektrometr EDX – firmy EDAX (EDAX Apex/Genesis XM 2 z detektorem Apollo XL SDD). Do obserwacji morfologii powierzchni zastosowano detektor TLD-SE, pracujący w trybie wysokopróżniowym: (ok. 10^{-6} mbar). Do analizy składu chemicznego techniką EDS zastosowano następujące parametry: energia wzbudzenia: 10 kV, czas zbierania widma ok. 100 s. Do oszacowania ilościowego składu chemicznego posłużono się oprogramowaniem Genesis, które zintegrowane jest z mikroskopem elektronowym.

2.2.2 Mikroskopia sił atomowych

Mikroskop AFM bada powierzchnię próbki zaostrzoną sondą, która umieszczona jest na odpowiedniej dźwigni. Sonda jest długości kilki μm , a średnica ostrza nie większa niż 10 nm. Siła jaka występuje pomiędzy igłą sondy a powierzchnią próbki, powoduje skręcanie lub ugięcie dźwigni. Czuły detektor mierzy wychylenie dźwigni, podczas gdy sonda przemieszcza się nad powierzchnią próbki. Wychylenie dźwigni jest rejestrowane techniką optyczną – wiązka lasera odbija się od grzbietu dźwigni i pada na fotodetektor (rys. 56a). AFM może być stosowany do badania zarówno izolatorów jak i półprzewodników czy przewodników.



Rys. 56. (a) Schemat blokowy mikroskopu AFM [229] (b) Zależność siły oddziaływania od odległości między atomami [230].

Do zmiany położenia dźwigni przyczyniają się oddziaływania kilku rodzajów, przy czym decydujące są tu siły van der Waals'a. Zależność tych sił od odległości od powierzchni badanej próbki ilustruje rys. 56b. Zależnie od odległości między próbką a sondą można wyróżnić trzy tryby pracy: kontaktowym, bezkontaktowym i przerywanego kontaktu. Podczas pracy w trybie kontaktowym, igła sondy znajduje się w delikatnym kontakcie z próbką. Kiedy skaner przemieszcza sondę wzdłuż powierzchni próbki, siły kontaktowe powodują wychylenie dźwigni proporcjonalnie do zmian topografii próbki. Tryb bezkontaktowy jest jedną z kilku technik, w których dźwignia mikroskopu wibruje blisko powierzchni próbki. Odstęp pomiędzy ostrzem sondy a powierzchnią badanego materiału zmienia się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Tryb bezkontaktowy pozwala badać topografię próbki z minimalnym kontaktem, lub w ogóle bez kontaktu pomiędzy sondą a materiałem. Całkowita siła, jaka działa między sondą a próbką jest rzędu pN. Tak mała wartość siły jest zaletą przy badaniu delikatnych i elastycznych materiałów. Inną zaletą jest to, że badany materiał nie jest zanieczyszczany przez kontakt z igłą sondy. Kolejna metoda bezkontaktowa polega na wprowadzaniu dźwigni w drgania bliskie jej częstości rezonansowej. Następnie kiedy sonda zbliża się do powierzchni badanego materiału, system mierzy zmiany w częstotliwości rezonansowej lub amplitudę drgań dźwigni. W trybie bezkontaktowym mikroskop nie jest narażony na efekty związane z degradacją ostrza sondy

lub powierzchni próbki. Tryb przerywanego kontaktu (tapping mode) polega na tym, że dźwignia, znajdująca się znacznie bliżej powierzchni niż w trybie bezkontaktowym, jest wprawiana w drgania. W tej metodzie amplituda drgań zmienia się w odpowiedzi na zmiany odległości próbka – sonda. Obraz topograficzny badanej powierzchni jest otrzymywany przez monitorowanie tych zmian. Zaletą trybu przerywanego kontaktu jest eliminacja sił działających wzdłuż linii skanowania np. tarcie, czy siły lepkości pomiędzy sondą a powierzchnią. Tryb ten jest dużo wydajniejszy od trybu kontaktowego, gdy badana powierzchnia jest duża, bądź bardzo zróżnicowana [229,230].

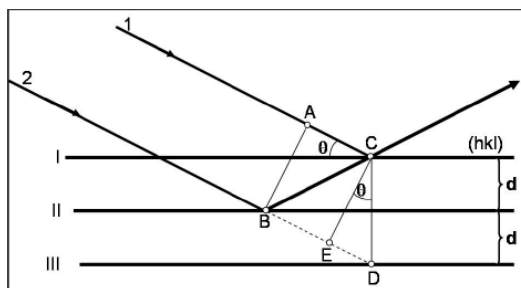
Pomiary metodą AFM zostały wykonane w Wydziałowym Laboratorium Pomiarowym (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego) przez mgr B. Maranowskiego. Uzyskanie zdjęć 3D próbek o wybranym składzie posłużyło wzbogaceniu informacji o topografii powierzchni stopów Pd-Ru o wysokim współczynniku szorstkości. Do badań użyto mikroskopu Nanoscope VIII (Bruker). Pomiary prowadzone były w trybie kontaktowym, przy użyciu trójkątnej dźwigni o stałej siłowej $12 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$; szybkość skanowania wynosiła 1 Hz.

2.2.3. Dyfrakcja rentgenowska

Promieniowanie rentgenowskie jest to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali rzędu 10^{-10}m . W lampach rentgenowskich powstaje na skutek bombardowania metalu wysokoenergetycznymi elektronami. W wyniku zderzenia elektronów z elektronem wewnętrznej powłoki, na miejsce wybitego elektronu przechodzi elektron z powłoki o wyższej energii. Nadmiar energii emitowany jest w postaci promieniowania rentgenowskiego.

W. Roentgen odkrył promieniowanie X w 1895 r. Później M. von Laue zauważył, że długość fali promieniowania X jest porównywalna z odległościami międzyatomowymi w kryształach, a tym samym może ulegać dyfrakcji na kryształach. W przypadku oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią można wyróżnić: emisję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, efekt Comptona oraz powstawanie spójnego promieniowania rozproszonego. W oddziaływaniu z krystalicznymi ciałami stałymi interferencja spójnego promieniowania rozproszonego na atomach może prowadzić do selektywnego jego wzmocnienia, które następuje tylko w wybranych kierunkach. Poza wiązkami biegnącymi w kierunku pierwotnym można zaobserwować też wiązki ugięte. Kąt

między wiązką pierwotną a ugiętą zależy od rozmiarów i kształtu komórki elementarnej. Intensywność wiązki ugiętej zależy od liczby, rodzaju i rozmieszczenia atomów. W swojej teorii Bragg i Wulf przyjęli kierunki wzmocnionych promieni rentgenowskich jako kierunki selektywnego interferencyjnego odbicia od określonych płaszczyzn sieciowych (hkl – rys. 57 – I,II,III)



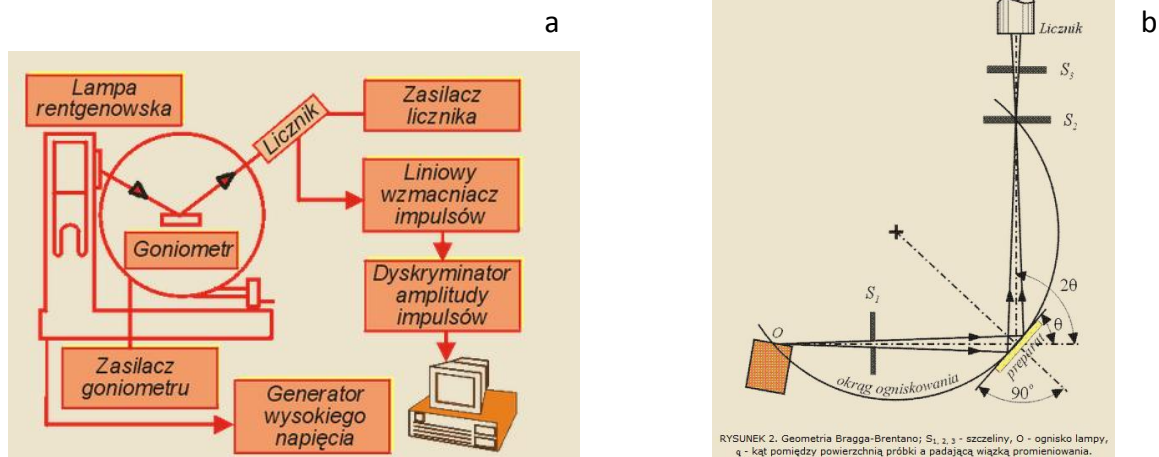
Rys. 57. Odbicie monochromatycznej wiązki promieni równoległych od płaszczyzn (I, II, III)[231].

Z założeń teorii Bragga-Wulfa wynika, że gdy promieniowanie o długości fali λ pada na równoległe płaszczyzny sieciowe (hkl) oddalone od siebie o odległość międzypłaszczyznową d pod kątem θ , to promienie 1,2,.. n zostają odbite od płaszczyzn. Różnica dróg pomiędzy promieniami odbitymi wynosi:

$$\Delta = BE - BD = 2d \sin \theta \quad (43)$$

W odniesieniu do odbicia interferencyjnego różnica dróg jest równa całkowitej długości fali lub jej wielokrotności:

$$\Delta = 2d \sin \theta = n \lambda \quad (44)$$



Rys. 58. (a) Schemat blokowy dyfraktometru; (b) schematyczne przedstawienie geometrii Bragg-Brentano [232].

Przy znajomości długości fali i kąta odbłyску (θ) możliwe jest wyznaczenie odległości między płaszczyznowej. Analiza XRD daje możliwość określania m.in. stałej sieciowej komórki elementarnej, typu sieci krystalicznej oraz wielkości krystalitów [231, 233, 234].

Pomiary XRD zostały wykonane w Laboratorium Rentgenowskiej Dyfraktometrii Proszkowej i Spektrometrii (Zakład Katalizy na Metalach (V)) Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk przez grupę badawczą dr hab. Zbigniewa Kaszkura. Pomiary przeprowadzono w klasycznej ogniskującej geometrii Bragg-Brentano (rys. 58b) z wykorzystaniem dyfraktometru D5000 (Bruker AXS). Blaszki preparatów delikatnie sprasowano do uzyskania płaskiej warstwy i zamocowano w kamerze środowiskowej konstrukcji IChF. W pomiarach zastosowano lampę rentgenowską Cu a w układzie optycznym o rozbieżności 1° oraz filtr Ni (1:20). W układzie wiązki pierwotnej zastosowano szczeliny Sollera o rozbieżności pionowej 5° . W układzie detekcji zastosowano detektor paskowy LynxEye (Bruker AXS) zbudowany z matrycy złożonej z 191 pasków – diod pomiarowych. W ciągłym pomiarze wszystkimi paskami detektor ten pozwalał na poprawę rozdzielczości i statystyki pomiarowej równoważną przedłużeniu pomiaru kilkadziesiąt razy. Pomiar taki eliminuje również całkowicie wkład rozprożeń od linii emisyjnej K β miedzi. Promień goniometru wynosił $R=225$ mm. Lampę Cu obciążono prądem 40 mA i napięciem 40 kV o stabilności 0.01% / 8 godz. Dyfraktogramy były analizowane przy pomocy „fitowania” refleksów pomiarowych do par funkcji Pearson VII imitujących rozpraszanie pary

linii emisyjnych $K\alpha$ miedzi (1 i 2) o stosunku natężeń 2:1. Wyniki „fitowania” odpowiadają więc długości fali linii $K\alpha_1$ równej 1.54056 Å.

2.2.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS/ESCA)

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów opiera się na efekcie fotoelektrycznym, który został odkryty w 1887 r. przez Hertza. Jednak dopiero w latach 50 XX w. Siegbahnowi udało się po raz pierwszy wyznaczyć energie elektryczną fotoelektronu.

Kiedy promieniowanie X (którego źródłem jest Al $K\alpha$ lub Mg $K\alpha$) o określonej energii $h\nu$ oddziałuje z atomem, elektron może być wybity – zachodzi efekt fotoelektryczny (rys. 59b). Energia fotonu jest tak duża, że następuje wybitcie elektronu z wewnętrznej powłoki. Energia wiązania (E_b) elektronu w atomie może być wyznaczona w oparciu o zależność:

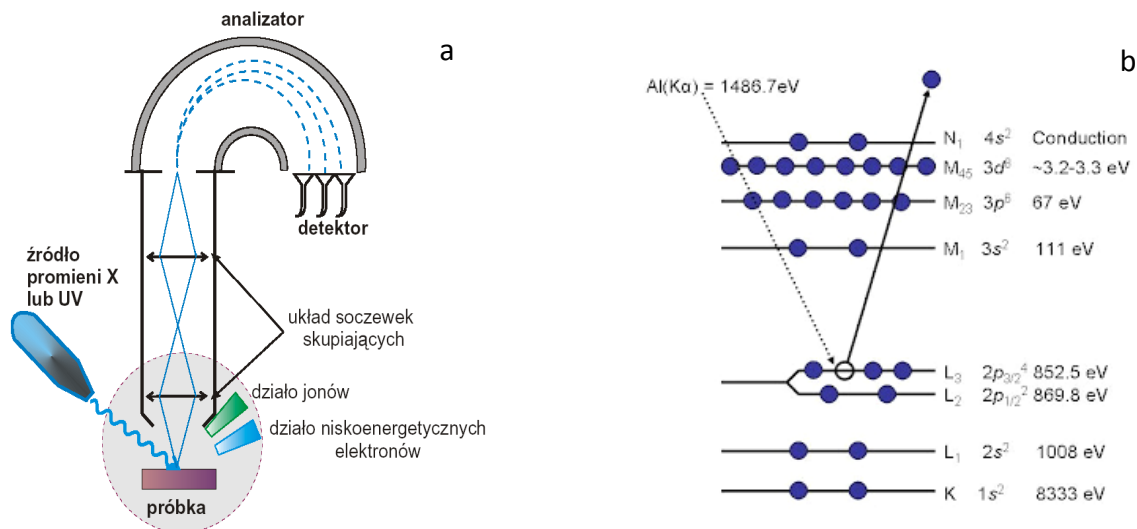
$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp} \quad (45)$$

gdzie:

E_k – energia kinetyczna elektronu;

Φ_{sp} – praca wyjścia elektronu (zwykle 4-5 eV)

Wartości energii wiązania są wrażliwe także na otoczenie chemiczne atomu, z którego wybijany jest fotoelektron. Elektrony atomów, które są w otoczeniu grup przyciągających elektrony, wykazują większe energie wiązania (tzw. przesunięcie chemiczne). W związku z tym energia wiązania rośnie wraz ze wzrostem stopnia utlenienia. XPS służy głównie do uzyskania informacji związanych z analizą stanu chemicznego pierwiastków (wiązań chemicznych i wartościowości), określeniem ilościowego składu chemicznego oraz rozmieszczeniem pierwiastków w próbce. Ze względu na swoje zastosowanie metoda XPS jest często nazywana spektroskopią elektronów do analizy chemicznej – ESCA. Dzięki tej nieniszczącej metodzie możliwe jest badanie materiałów przewodzących i nieprzewodzących. Umożliwia ona wykrywanie wszystkich pierwiastków poza wodorem i helem oraz analizę ich stanu chemicznego. Czułość detekcji pierwiastków wynosi od 0.01% do 0.5%.



Rys. 59. (a) Schemat spektrometru XPS [235]; (b) Ilustracja efektu fotoelektrycznego na podstawie Ni 2p_{3/2}[236].

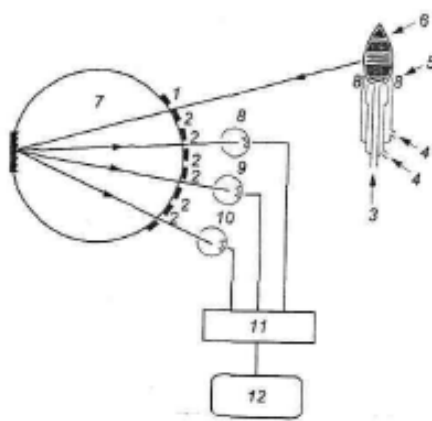
Dzięki metodzie XPS możliwe jest uzyskanie informacji z warstwy powierzchniowej o głębokości od 0.5 nm do 7.5 nm, ponieważ „ucieczka” elektronów z warstw położonych głębiej jest niemożliwa. Poprzez np. wytrawianie kolejnych warstw możliwa jest analiza składu chemicznego w funkcji głębokości (profile koncentracji). W oparciu o XPS otrzymywane są także mapy rozmieszczenia pierwiastków z rozdzielczością do 10 μm (mniejsza dla promieniowania synchrotronowego) [231].

Analizy XPS wykonywane były w Mazowieckim Centrum Analizy Powierzchni (Instytut chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk) przez dr hab. M. Pisarka. Analizę składu chemicznego metodą XPS wykonano przy użyciu spektrometru PHI 5000 VersaProbe. Do analizy XPS jako źródło wzbudzenia wykorzystano monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie o energii $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ (Al_{Kα}) (moc 25W, energia wiązki 15 kV, kąt padania wiązki 45°, rozmiar wiązki 100 × 100 μm). Widma przeglądowe jak i wysokorozdzielcze (w wąskim zakresie energii wiązań) XPS rejestrowane były z energią dopasowania 117,4 eV (z krokiem 0,4 eV) i 23,5 eV (z krokiem 0,1 eV). Ciśnienie w komorze analitycznej podczas trwania eksperymentu wynosiło (ok. 10⁻⁹ mbar). Obszar analizy 250 × 250 μm. Funkcja Shirley’ a odcięcia tła była użyta do wyznaczenia intensywności poszczególnych sygnałów XPS. Zarejestrowane widma w wąskim zakresie energii wiązań dopasowywane były przy użyciu asymetrycznej funkcji Gaussa/Lorentza. Zmierzone energie wiązań dla poszczególnych pierwiastków korygowane były w stosunku do pików węgla C1s = 285.0 eV jako standard

wewnętrzny używany podczas procedury określania stanu chemicznego. Do analizy danych wykorzystano oprogramowanie CasaXPS.

2.2.5. Atomowa spektrometria emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą.

Emisyjna spektrometria atomowa została zapoczątkowana w 1859 r. przez Kirchhoffa i Bunsena pracami o fotometrii płomieniowej. Metoda opiera się na interpretacji widm emisyjnych wysyłanych przez wzbudzone atomy.



Rys. 60. Schemat układu pomiarowego ICP-AES [237]

Źródłem wzbudzenia w metodzie ICP-AES jest plazma argonowa, wytworzona w palniku plazmowym. Temperatura plazmy wynosi od 6000 do 10 000 K. Analizowana próbka w postaci roztworu (mogą być analizowane też gazy i ciała stałe) jest pobierana przez układ nebulizatora. Utworzony aerozol jest transportowany przez rurę palnika i rdzeń plazmy. Próbka jest przenoszona przez argon z szybkością ok. $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Próbka w gorącej plazmie rozpada się na atomy, które ulegają wzbudzeniu i emitują energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego, które jest charakterystyczna dla danego pierwiastka. Rys. 60. przedstawia schemat spektrometru z polichromatorem. Promieniowanie przechodzi przez szczelinę, pada na siatkę dyfrakcyjną, gdzie następuje rozszczepienie. Następnie kierowane jest na fotopowielacze. Spektrometr z polichromatorem umożliwia analizę wielopierwiastkową i oznaczenie w czasie krótszym niż 1 min. Granica wykrywalności osiągnięta tą metodą jest w zakresie 0,1-10 ppb. W porównaniu z innymi metodami

spektrometrii atomowej można zaobserwować tu mniejsze interferencje związane z matrycą.

Pomiary metodą atomowej spektroskopii emisyjnej z indukcyjnie sprzężoną plazmą zostały przeprowadzone w Laboratorium Analitycznym Mennica Metale Szlachetne S.A. Posłużyły one wyznaczeniu dokładnego składu objętościowego (% at.) stopów Pd-Ru.

METODY OBLICZENIOWE

3. Metody obliczeniowe.

Wyznaczanie funkcji termodynamicznych sorpcji wodoru.

Zgodnie z doniesieniami Flanagana i Lewisa [8] podczas absorpcji wodoru w Pd z fazy gazowej dochodzi do następującej sumarycznej reakcji:



Wartość potencjału tak pracującego układu (elektroda pracująca Pd; elektroda odniesienia Pt) może być opisana zależnością:

$$\Delta E = E_{PdH} - E_{H_2/H^+}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2}} \right] = E_{PdH}(vs RHE) \quad (47)$$

Wartość ciśnienia związana jest z wartością potencjału zależnością:

$$\Delta p = e \frac{-nF\Delta E}{RT} \quad (48)$$

Wartość zmian entalpii swobodnej układu można obliczyć w oparciu o zależność:

$$\Delta G = nRT \ln \Delta p \quad (49)$$

n – liczba elektronów wymienianych w procesie;

F – stała Faraday'a'

Δp – ciśnienie plateau;

W związku z tym, w odniesieniu do powyższej zależności, wartość potencjału elektrody może być przeliczony na wartość zmiany entalpii swobodnej zgodnie z zależnością:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (50)$$

gdzie, ΔE może być wartością potencjału plateau na krzywej H/M vs E (E vs RHE).

W oparciu o zależność zmian entalpii swobodnej w funkcji temperatury:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (51)$$

możliwe jest wyznaczenie entalpii i entropii sorpcji wodoru metodami elektrochemicznymi.

Obliczanie maksymalnego, znormalizowanego czasu sorpcji.

W procesie desorpcji:

$$t_{norm} = \frac{t_{max}}{\left(\frac{H}{M}\right)_{-0,01} - \left(\frac{H}{M}\right)_{Edes}} \quad (52)$$

W procesie absorpcji:

$$t_{norm} = \frac{t_{max}}{\left(\frac{H}{M}\right)_{Eabs}} \quad (53)$$

gdzie:

t_{norm} – znormalizowany czas sorpcji;

t_{max} – maksymalny czas sorpcji (odczytany z krzywych CA), odpowiada przejściu fazowemu $\alpha \leftrightarrow \beta$;

$H/M_{-0,01}$ – stosunek wodoru do metalu obliczony dla potencjału desorpcji -0,01 V;

H/M_{Edes} – stosunek wodoru do metalu obliczony dla potencjału desorpcji, przy którym otrzymano maksymalną wartość czasu desorpcji;

H/M_{Eabs} – stosunek wodoru do metalu obliczony dla potencjału desorpcji, przy którym otrzymano maksymalną wartość czasu absorpcji.

Wyznaczanie parametrów pracy superkondensatora elektrochemicznego

Ładunek związany z utlenianiem zaabsorbowanego wodoru ($Q^{utl.}$), wyznaczony z krzywych chronowoltamperometrycznych, może zostać przeliczony na wartość pseudopojemności właściwej (C), zgodnie z zależnością:

$$C = \frac{Q^{utl.}}{\Delta E \cdot m} \quad (54)$$

gdzie:

ΔE – zakres potencjałów, w którym zaabsorbowany wodór jest usuwany z elektrody (szerokość pików utleniania wodoru w eksperymencie chronowoltamperometrycznym);

m – masa materiału elektrodowego.

Energia właściwa wynosi:

$$E = \frac{Q^{utl} \cdot \Delta E}{m} \quad (55)$$

Średnia moc może być wyznaczona z danych chronoamperometrycznych jako:

$$P_{\text{sr}} = \frac{\left(\frac{Q^{utl}}{t}\right) \cdot (E_{\text{abs}} - E_{\text{des}})}{m} \quad (56)$$

gdzie:

Q^{utl} – całkowity ładunek desorpcji wodoru;

t – czas potrzebnym na desorpcję;

$E_{\text{ads}}, E_{\text{des}}$ – wartość potencjału absorpcji i desorpcji.

natomiast maksymalna moc chwilowa jako:

$$P_{\text{max}} = \frac{i_{\text{max}} \cdot (E_{\text{abs}} - E_{\text{des}})}{m} \quad (57)$$

gdzie:

i_{max} – maksymalny prąd zarejestrowany podczas chronoamperometrycznej desorpcji wodoru.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Część doświadczalna.

4.1. Metodyka badań. Odczynniki i aparatura.

Badania właściwości elektrochemicznych stopów palladu z rutenem prowadzone były w układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodą pracującą była elektroda stopowa LVE osadzona na podłożu złotym, elektrodę odniesienia stanowiła elektroda siarczanowo-rtęciowa ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), a elektrodę pomocniczą siatka platynowa.

Techniki wykorzystane podczas badań elektrochemicznych to: chronowoltamperometria cykliczna, chronoamperometria (potencjostat CH Instrument model 604) i elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa (AUTOLAB sprzężony z mikrowagą UELKO M 105).

Podłoże złote przed osadzaniem powłok poddawane było wstępnemu oczyszczeniu: odtłuszczeniu acetonem, a następnie pozostawiane w stężonym kwasie azotowym (V) na kilka godzin. Po tej procedurze drut złoty (blacha lub kryształ złoty) polaryzowane były w zakresie potencjałów, odpowiadających tworzeniu i redukcji tlenków powierzchniowych ($0,09 \div 1,9 \text{ V vs. RHE}$) celem usunięcia pozostałych zanieczyszczeń.

Elektrody LVE otrzymywane były metodą potencjostatyczną poprzez elektrochemiczne współosadzanie metali z kąpeli zawierających jony Ru(III) i Pd(II) o różnym stężeniu. Do przygotowywania kąpeli wykorzystywałam 0,3 M, wodny roztwór RuCl_3 oraz 0,11 M roztwór PdCl_2 w 1 M HCl. Współczynniki szorstkości badanych elektrod wynosiły od 6 do 260. Podawane w dalszej części pracy składy stopów Pd-Ru dotyczą zawartości pierwiastków w całej objętości stopu (jeśli nie wskazano inaczej); wyrażone są w procentach atomowych (% at.).

Powłoki Pd-Ru przed poddaniem procesowi właściwej sorpcji wodoru poddane zostały procedurze przygotowania poprzez naprzemienną absorpcję i desorpcję wodoru metodami chronoamperometrii (skok potencjału $-0,11 \text{ V} / 0,4 \text{ V}$) i chronowoltamperometrii cyklicznej ($-0,11 \div 0,40 \text{ V}$) celem uzyskania niezmiennego przebiegu krzywych aby uniknąć tzw. efektu starzenia.

Eksperymenty prowadzone były w 0,5 M roztworze kwasu siarkowego(VI) w zakresie temperatur: 283-328 K (termostat Lauda RE 630, Niemcy) w atmosferze gazu obojętnego – argonu. Przed wykonaniem pomiarów roztwór odtleniany był argonem przez ok. 20 min., podczas gdy w trakcie pomiaru strumień argonu kierowany był ponad roztwór.

Wszystkie przytaczane w niniejszej rozprawie wartości potencjałów (jeśli nie wskazano inaczej) przeliczone zostały na wartości względem RHE (*ang. Reversible Hydrogen Electrode*) – elektrody wodorowej w roztworze badanym.

Metodyka dotycząca analiz fizykochemicznych została omówiona w rozdziale *Metody pomiarowe* przy każdej z opisywanych metod.

odczynnik/materiał	wzór sumaryczny	pochozenie	przeznaczenie
kwas siarkowy(VI) 98% cz.d.a.	H ₂ SO ₄	Polskie Odczynniki chemiczne	do sporządzania roztworu elektrolitu
kwas azotowy (V) 65% cz.d.a.	HNO ₃	Polskie Odczynniki Chemiczne	wytrawianie powierzchni złota przed osadzaniem powłok; do sporządzania wody królewskiej – roztwarzanie stopów do pomiarów ASE
kwas chlorowodorowy 35-38% cz.d.a.	HCl	Polskie Odczynniki Chemiczne	elektrolit; woda królewska – roztwarzanie stopów do pomiarów ASE
chlorek palladu(II), stały	PdCl ₂	Polskie Odczynniki Chemiczne	składnik kąpieli do osadzania
chlorek rutenu(III) hydrat, stały	RuCl ₃ ·xH ₂ O	Sigma Aldrich	składnik kąpieli do osadzania
aceton	(CH ₃) ₂ CO	Polskie Odczynniki Chemiczne	odtłuszczanie powierzchni złota przed wytrawianiem
druk złoty	Au	Mennica Państwowa	podłoże do osadzania stopów
kryształy kwarcowe z napylnym chropowacym złotem	10 MHz AT-cut Au	International Crystal Manufacturing	osadzanie powłok stopów w pomiarach EQCM.
blacha złota grubość 0,2 mm	Au	Mennica Państwowa	podłoże do osadzania powłok do pomiarów XRD
argon 99,999%	Ar	PRAXAIR	odtlenianie roztworów

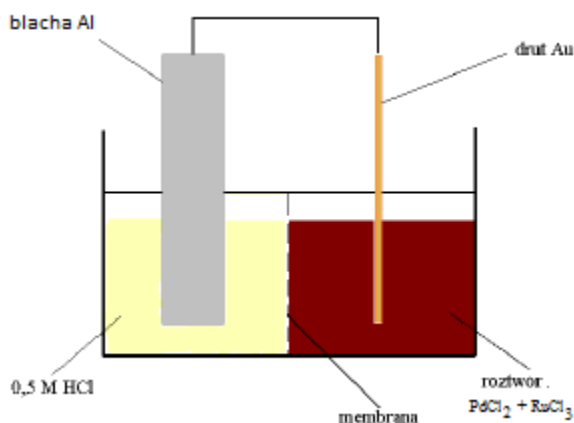
Tab.8. Odczynniki i materiały wykorzystywane podczas eksperymentów.

4.2. Wyniki własne

4.2.1. Otrzymywanie stopów palladu z rutenem

4.2.1.1. Wybór metody osadzania

Celem dobrania odpowiedniej metody osadzania elektrochemicznego stopów Pd-Ru sprawdzone zostały dwie metody tzw. metoda kontaktowa oraz współosadzanie metali przy stałej wartości potencjału. Metoda kontaktowa opiera się na wykorzystaniu przedstawionego na rys. 61 układu do osadzania. W takim ogniwie katodę stanowi drut złoty a anodę blacha glinowa. Blacha glinowa znajdowała się w 0,5 M roztworze kwasu chlorowodorowego, a drut złoty w kąpeli galwanicznej. Metoda została wykorzystana wcześniej do osadzania powłok Pt-Rh-Ru [238,239].

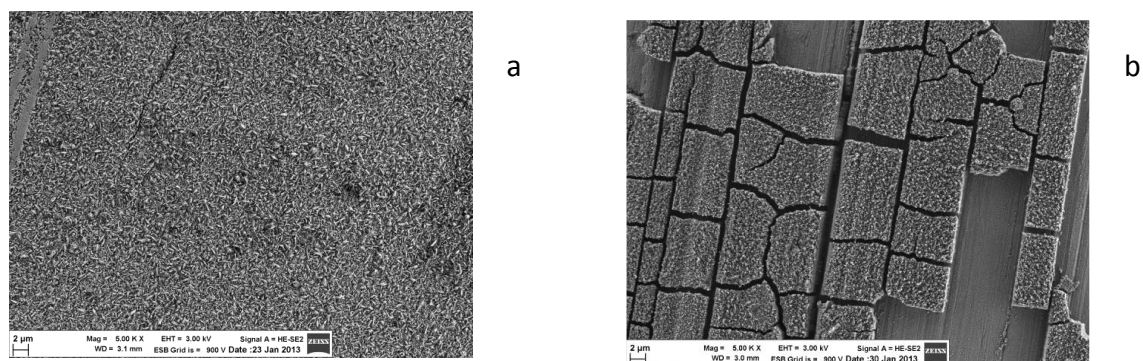


Rys.61. Układ do osadzania metodą kontaktową [na podstawie 239]

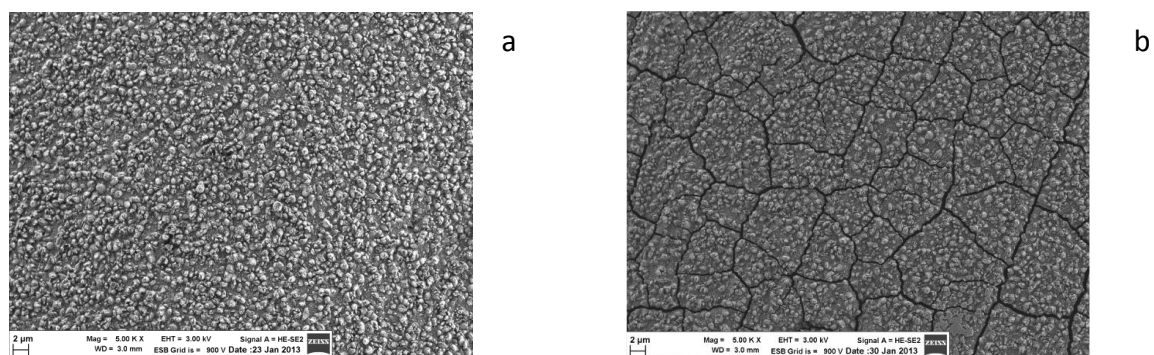
Poniżej znajdują się zdjęcia SEM świeżych próbek o podobnych składach objętościowych, otrzymanych obiema metodami oraz zdjęcia SEM po procesie absorpcji elektrochemicznej, przeprowadzonej w tych samych warunkach. Zarówno metoda kontaktowa jak i metoda współosadzania pozwalają na otrzymanie zwartych, pozbawionych pęknięć powłok. Jednak po procesie elektrochemicznej absorpcji wodoru okazało się, że stopy otrzymane metodą kontaktową nie oddziałują odpowiednio mocno z powierzchnią złota, na której są osadzone i na zdjęciu SEM po absorpcji wodoru rys. 62b widoczne są liczne przestrzenie odsłaniające podłoże. Wyniki tych eksperymentów wstępnych przesądziły

o tym, że metodą wykorzystywaną w dalszej części pracy do otrzymywania stopów Pd-Ru jest metoda współosadzania elektrochemicznego przy stałej wartości potencjału redukcji.

W odniesieniu do założeń niniejszej pracy, metoda kontaktowa ma jeszcze jedną, ważną wadę – przy wykorzystaniu prostego układu do osadzania zaproponowanego w pracy Uklejewskiej [239], nie ma możliwości pomiaru natężeń prądów, które płyną w układzie podczas osadzania, a tym samym obliczenia teoretycznego ładunku osadzania warstwy. W takim układzie może również zdarzyć się przenikanie jonów glinu z roztwarzającej się blachy glinowej do roztworu kąpieli stosowanej do osadzania, co skutkowałooby zanieczyszczeniem roztworu i powstającego stopu



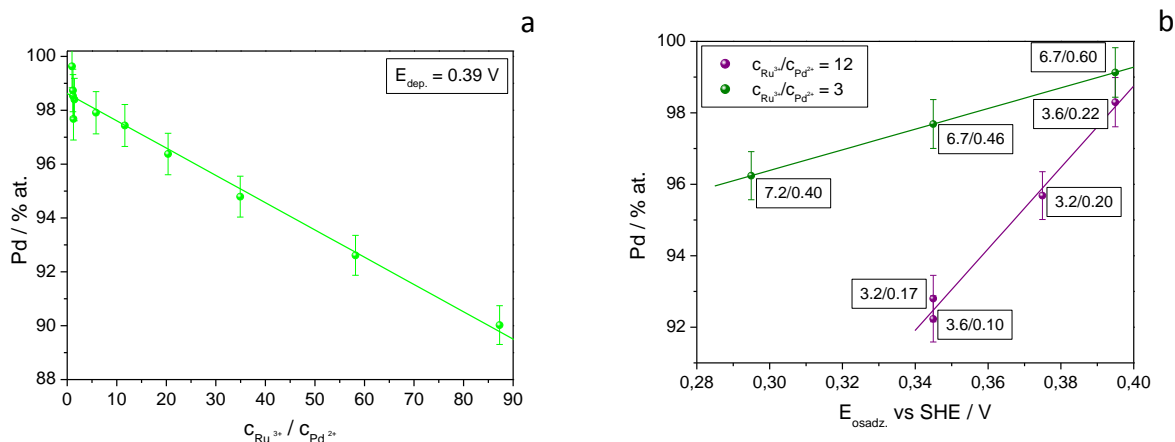
Rys.62. Zdjęcia SEM elektrody Pd-Ru osadzonej metodą kontaktową przed (a) i po absorpcji wodoru (b); skład ok. 97 % Pd (EDX);



Rys. 63. Zdjęcie SEM elektrody Pd-Ru osadzonej metodą elektroosadzania przed (a) i po absorpcji wodoru (b); skład ok. 95% Pd (EDX);

4.2.1.2. Opracowanie warunków osadzania

Otrzymanie próbek Pd-Ru o różnych składach było możliwe przy wykorzystaniu szeregu kąpeli o różnym stężeniu jonów Pd(II) oraz Ru(III). Ponadto wpływ na zawartości poszczególnych metali w stopach ma również wartość potencjału redukcji, przy którym warstwy były osadzane. Rys. 64a przedstawia zależność zawartości Pd w próbkach od stosunku stężeń jonów Ru(III) do Pd(II) w kąpeli. Zatem wzrost stężenia jonów Ru(III) skutkuje wzrostem zawartości Ru w osadzonej warstwie, a opisana zależność przyjmuje przebieg liniowy. Przebieg zależności wskazuje również na to, że przy wykorzystanej w eksperymencie wartości potencjału osadzania równiej ok. 0,39 V otrzymanie stopu o zawartości 10% Ru jest możliwe dopiero gdy w kąpeli obecnych jest prawie 90 razy więcej jonów Ru(III) niż Pd (II). W związku z tym ważne w otrzymywaniu próbek, zwłaszcza o większej niż 10% zawartości objętościowej Ru było wykorzystanie drugiego parametru, który wpływa na skład stopu – potencjału osadzania.



Rys.64. (a) Wpływ składu kąpeli ($C_{Ru^{3+}}/C_{Pd^{2+}}$) na zawartość objętościową Pd w stopach Pd-Ru (b) Wpływ potencjału osadzania na zawartość objętościową Pd w stopach Pd-Ru.

Rys. 64b przedstawia zależność zawartości objętościowej Pd w próbkach Pd-Ru od potencjału osadzania dla dwóch kąpeli o różnym stosunku stężeń Ru(III)/Pd(II). W tym przypadku wraz ze zmniejszaniem wartości potencjału redukcji zawartość Pd w stopie maleje. Jest to związane z wartościami standardowych potencjałów redukcji Pd^{2+}/Pd i Ru^{3+}/Ru , przy czym standardowy potencjał redukcji Pd^{2+}/Pd jest wyższy niż Ru^{3+}/Ru .

Wykorzystanie zarówno zmian stężenia odpowiednich jonów w kąpeli, jak i odpowiedniej wartości potencjału osadzania pozwala na otrzymanie stopów Pd-Ru w szerokim zakresie składów (48-99% Pd).

Wartość potencjału osadzania w przypadku każdej z próbek była tak dobrana aby uniknąć jednoczesnej absorpcji bądź wydzielania wodoru w trakcie procesu elektrowydepcji. Absorpcja i wydzielanie wodoru mogłyby wpłynąć niekorzystnie na strukturę osadzanych warstw, jak i zawyżyć ładunek redukcji odczytywany po osadzeniu każdej warstwy.

Odczytanie ładunku osadzania pochodzącego z całkowania krzywych chronoamperometrycznych, jak również otrzymane dzięki analizie instrumentalnej metodą atomowej spektroskopii emisyjnej liczby moli Pd i Ru, pozwoliły na obliczenie wydajności osadzania stopów Pd-Ru.

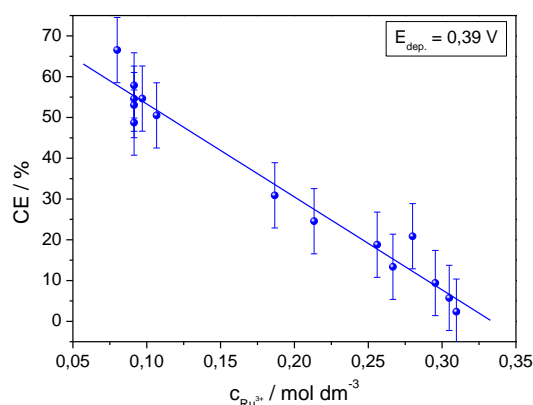
$$CE = \frac{n_{AES} \cdot 100\%}{n_F} \quad (58)$$

gdzie:

CE – wydajność osadzania;

n_{AES} – suma liczby moli Pd i Ru otrzymana metodą atomowej spektroskopii emisyjnej;

n_F – liczba moli obliczona z ładunku osadzania na podstawie prawa Faraday'a

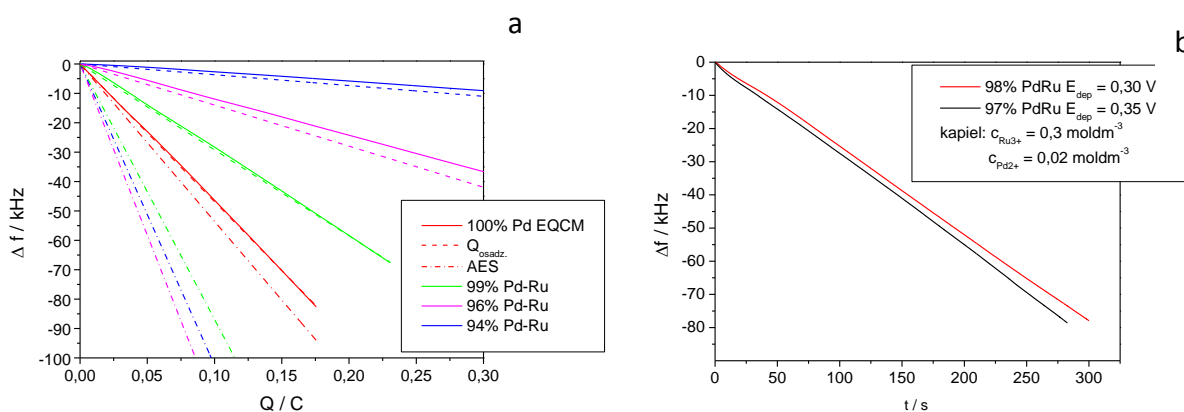


Rys. 65. Wpływ stężenia rutenu w kąpeli galwanicznej na wydajność osadzania stopów Pd-Ru.

Przebieg zależności przedstawionej na rys. 65 wskazuje na to, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Ru(III) w kąpeli wydajność osadzania liniowo spada. W związku z tym aby otrzymać warstwy Pd-Ru o zakładanej grubości ok. 1 μm (próbki osadzane na drucie złotym) zostało przeprowadzonych wiele eksperymentów wstępnych, których celem było określenie wydajności osadzania powłok (o różnym składzie) przy różnych warunkach (skład kąpeli, potencjał osadzania) osadzania. W oparciu o obliczone wydajności osadzania, dla każdej z próbek, szacowany był odpowiednio wydłużony czas osadzania, który pozwalał na otrzymanie elektrod o zakładanej grubości.

4.2.1.3. Eksperyment a teoria – przyczyny różnic

W przypadku osadzania czystego Pd, eksperymentalna wydajność jest bardzo zbliżona do teoretycznej i wynosi 90-100% [116]. Jednak osadzanie różnego rodzaju dwuskładnikowych stopów Pd z metalami szlachetnymi pokazuje, że dodatek metalu domieszkującego wpływa na obniżenie tej wydajności, zwykle jednak pozostaje ona niemal na stałym poziomie niezależnie od składu osadzanych stopów [240]. Wykorzystanie elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej pozwoliło na głębszą analizę procesu osadzania, a zwłaszcza dużych różnic pomiędzy teoretyczną i eksperymentalną wydajnością osadzania.



Rys. 66. (a) Zależność zmian częstotliwości od wartości ładunku, jaki przepłynął przez roztwór w trakcie osadzania wybranych stopów Pd-Ru; linia ciągła – dane eksperymentalne; linia przerywana – częstotliwość otrzymana na podstawie prawa Faraday’a; linia przerywano-kropkowana – częstotliwość otrzymana na podstawie danych z AES (b) Zmiany częstotliwości w czasie podczas osadzania stopów Pd-Ru metodą chronoamperometrii z kąpeli, zawierającej $c_{Ru^{3+}}/c_{Pd^{2+}}=15$ przy potencjałach osadzania $E_{osadz.}=0,30$ V oraz $E_{osadz.}=0,35$ V.

Rys. 66a przedstawia zależności eksperymentalną i zależności teoretyczne zmian częstotliwości od wartości ładunku osadzania dla kilku wybranych próbek Pd-Ru. Współczynniki nachylenia widocznych na rysunku zależności opisane są równaniem:

$$\alpha = \frac{\Delta f}{Q} = -\frac{M_{mol}}{z \cdot F \cdot C} \quad (59)$$

gdzie:

Δf – zmiana częstotliwości drgań kryształu kwarcowego;

Q – ładunek osadzania;

M_{mol} – masa molowa metalu/stopu;

z – liczba wymienianych w procesie redukcji elektronów;

C – stała kalibracyjna, obliczona na podstawie ładunku osadzania (krzywa przerywana) lub danych AES (krzywa przerywano-kropkowana) poprzez podzielenie masy obliczonej z ładunku osadzania bądź masy obliczonej na podstawie danych AES przez wartość maksymalnej zmiany częstotliwości eksperymentalnej.

Krzywe opisujące teoretyczne zależności zostały wykreślone na podstawie powyższego równania. Porównanie trzech otrzymanych krzywych dla Pd pozwala stwierdzić, że jest duża zgodność w przebiegu owych krzywych – zależność otrzymana z AES tylko w niewielkim stopniu odbiega od eksperymentalnej (wydajność osadzania ok. 90%). W przypadku próbek stopowych przebiegi krzywych eksperymentalnych i teoretycznych nie wykazują tak dużej zgodności. Wraz ze wzrostem zawartości Ru w kąpeli do osadzania, a tym samym w otrzymywanych stopie, występuje większa rozbieżność w przebiegu krzywych, a w szczególności pomiędzy krzywą eksperymentalną a krzywą teoretyczną otrzymaną przy wykorzystaniu danych z AES. Dla każdej z próbek Pd-Ru współczynniki nachylenia krzywych teoretycznych są znacznie większe niż krzywych eksperymentalnych. W przypadku osadzania próbek Pd-Ru, w przeciwieństwie do Pd-Rh [81] mikrowaga kwarcowa nie zachowuje się jak „prawdziwa mikro-waga”. W związku z tym, w przypadku stopów Pd-Ru jedyną właściwą metodą do oceny masy osadzonej warstwy jest technika AES. Nasuwają się więc pytania, co w procesie osadzania stopów Pd-Ru powoduje zawyżenie wartości odczytywanych w

pomiarach EQCM częstotliwości i na jaki proces redukcji (oprócz osadzania warstwy) wykorzystywany jest ładunek redukcji.

Z podobnym problemem zawyżonych wartości odczytywanych częstotliwości podczas procesu osadzania zetknął się również Bund i wsp. osadzając warstwy Cu [241]. Badacze w swojej pracy sugerują, że przyczyną zawyżonych wartości częstotliwości odczytywanych w trakcie eksperymentu jest wzrost masy spowodowany pułapkowaniem kąpeli do osadzania we wgłębieniach powierzchniowych tak charakterystycznych dla próbek o dużym współczynniku szorstkości.

Natomiast odchylenia prądowej wydajności osadzania od wartości 100% można wyjaśnić w oparciu o analogię do osadzania Pt z kąpeli chlorkowych. Knutson i wsp. sugerują, że redukcja kompleksów chlorkowych metali do metali zachodzi poprzez dwustopniową reakcję [242]. Możliwe, że niektóre indywidua pośrednie, które tworzą się w pierwszym etapie redukcji dyfundują od powierzchni elektrody i nie mogą być zredukowane w drugim etapie. W rezultacie na elektrodzie zostaje osadzona warstwa o mniejszej masie niż to wynika z wartości ładunku odczytanego poprzez całkowanie chronoamperometrycznej krzywej osadzania.

Analiza zależności zmian częstotliwości w czasie (rys. 66b), zarejestrowanych podczas osadzania dwóch próbek z kąpeli o tym samym składzie, przy wykorzystaniu dwóch różnych wartości potencjałów osadzania, pozwala zauważyć, że przebiegi otrzymanych krzywych oraz składy stopów (97%, 98% Pd) różnią się nieznacznie. W związku z tym można stwierdzić, że w przypadku osadzania stopów Pd-Ru w kąpeli galwanicznych większy wpływ na skład stopu ma skład kąpeli niż wartość potencjału osadzania. W tym przypadku ważnym jest, że wartości potencjałów nie mogą być dowolnie obniżane ze względu na procesy sorpcji i wydzielania wodoru, które mogą zaburzać proces nukleacji. W odniesieniu do rys. 66b optymalne warunki osadzania warstw wiążą się zarówno z wykorzystaniem wpływu składu kąpeli, jak i potencjału osadzania na skład objętościowy próbek Pd-Ru.

Podsumowanie

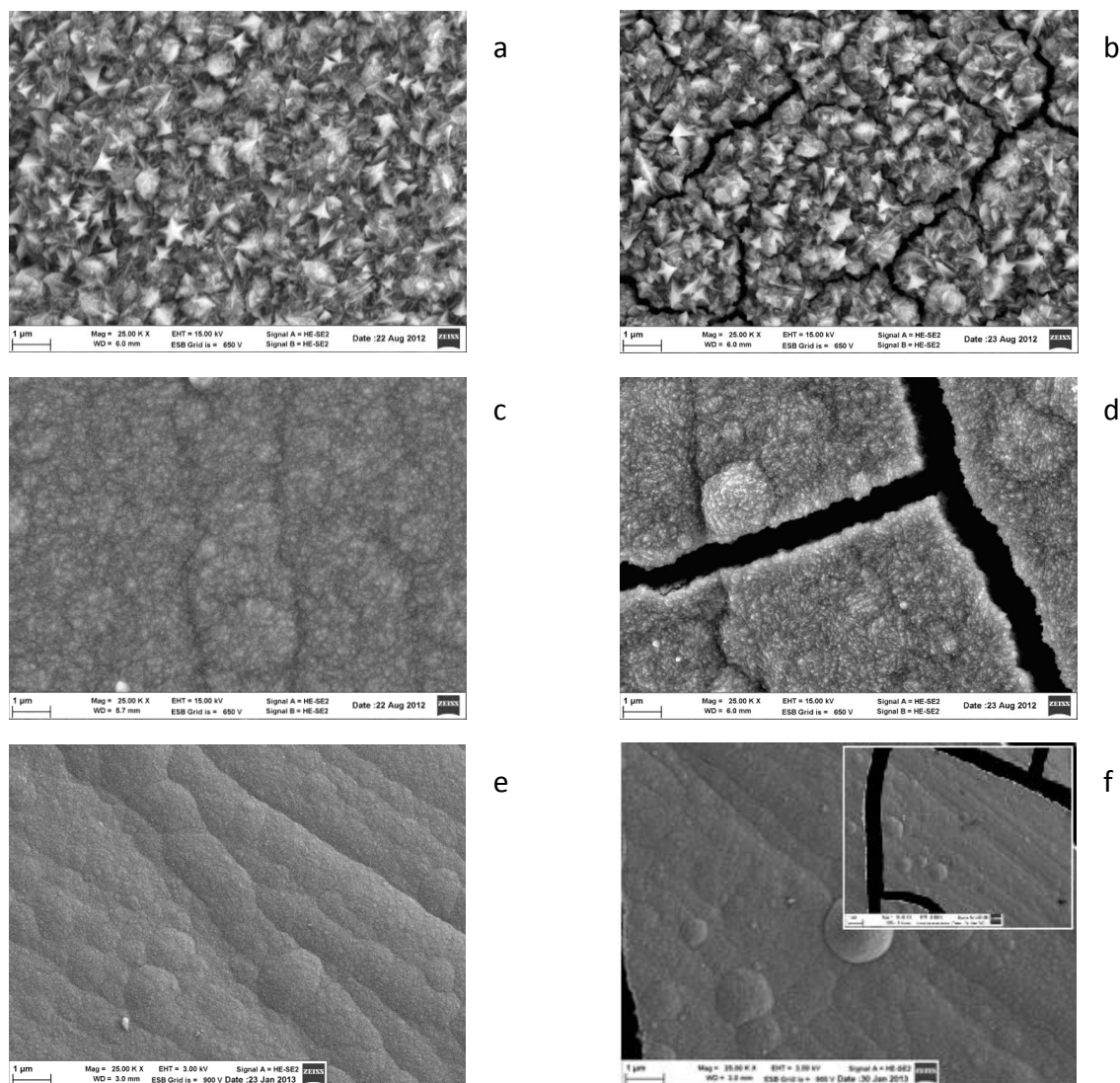
Stopy palladu z rutenem otrzymane zostały metodą elektrochemicznego współosadzania z kąpeli zawierającej jony Ru^{3+} (ok. 0,3 M roztwór RuCl_3) i jony Pd^{2+} (0,1 M roztwór PdCl_2 w 1 M HCl). Otrzymanie próbek w szerokim zakresie składów możliwe było dzięki wykorzystaniu szeregu kąpeli zawierających różne stężenia odpowiednich jonów – zgodnie z oczekiwaniami wraz ze wzrostem stężenia Ru^{3+} w kąpeli rośnie zawartość Ru w stopie. Wzrost zawartości Ru w stopie następował także wraz ze zmniejszaniem wartości potencjału osadzania (zakres wykorzystanych wartości potencjałów: 0,29-0,44 V). Została także zastosowana metoda kontaktowa osadzania stopów przy wykorzystaniu reakcji roztwarzania płytki glinowej w roztworze kwasu chlorowodorowego (elektroda izolowana), którą połączono z elektrodą złotą, stanowiącą podłoże dla osadzanego stopu. Metoda ta dawała możliwość otrzymania warstwy stopowej całkowicie pokrywającej podłoże, jednak po wielokrotnej absorpcji wodoru na powierzchni próbki widoczne były liczne puste przestrzenie, świadczące o odrywaniu się stopu od podłoża, co spowodowało, że opisana metoda nie spełniała wymagań stawianych właściwościom fizykochemicznym stopów Pd-Ru. Metoda elektrochemicznego współosadzania pozwoliła natomiast na otrzymanie warstw stopowych dobrze przylegających do podłoża, które nie ulegały zniszczeniu nawet po procedurze wielokrotnej absorpcji wodoru.

4.2.2. Właściwości fizykochemiczne stopów palladu z rutenem

4.2.2.1. Morfologia powierzchni

W celu określenia morfologii powierzchni elektrod Pd-Ru wykorzystano metody skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopię sił atomowych (AFM). Poniższe rysunki przedstawiają zdjęcia SEM otrzymane dla świeżych próbek, bezpośrednio po osadzeniu, jak i dla próbek, które zostały poddane eksperymentowi elektrochemicznej absorpcji wodoru. Analiza zdjęć powierzchni elektrod otrzymanych bezpośrednio po ich osadzeniu pozwala stwierdzić, że wszystkie warstwy niezależnie od zawartości objętościowej Pd i Ru bardzo dobrze pokrywają powierzchnię złota, nie można zauważyć żadnych pęknięć ani odpadania warstw stopowych. Po elektrochemicznej absorpcji wodoru pojawiają się spękania, które tworzą się na skutek wnikania wodoru w głąb warstwy stopowej i spowodowanych tym naprężeń. Jednak nawet po tym eksperymencie warstwa jest bardzo dobrze związana z powierzchnią złota i nie można zauważyć na niej żadnych ubytków. Jest to szczególnie ważne w kontekście przeliczania prądowej wydajności osadzania opartej o ładunek osadzania i masę uzyskaną z AES.

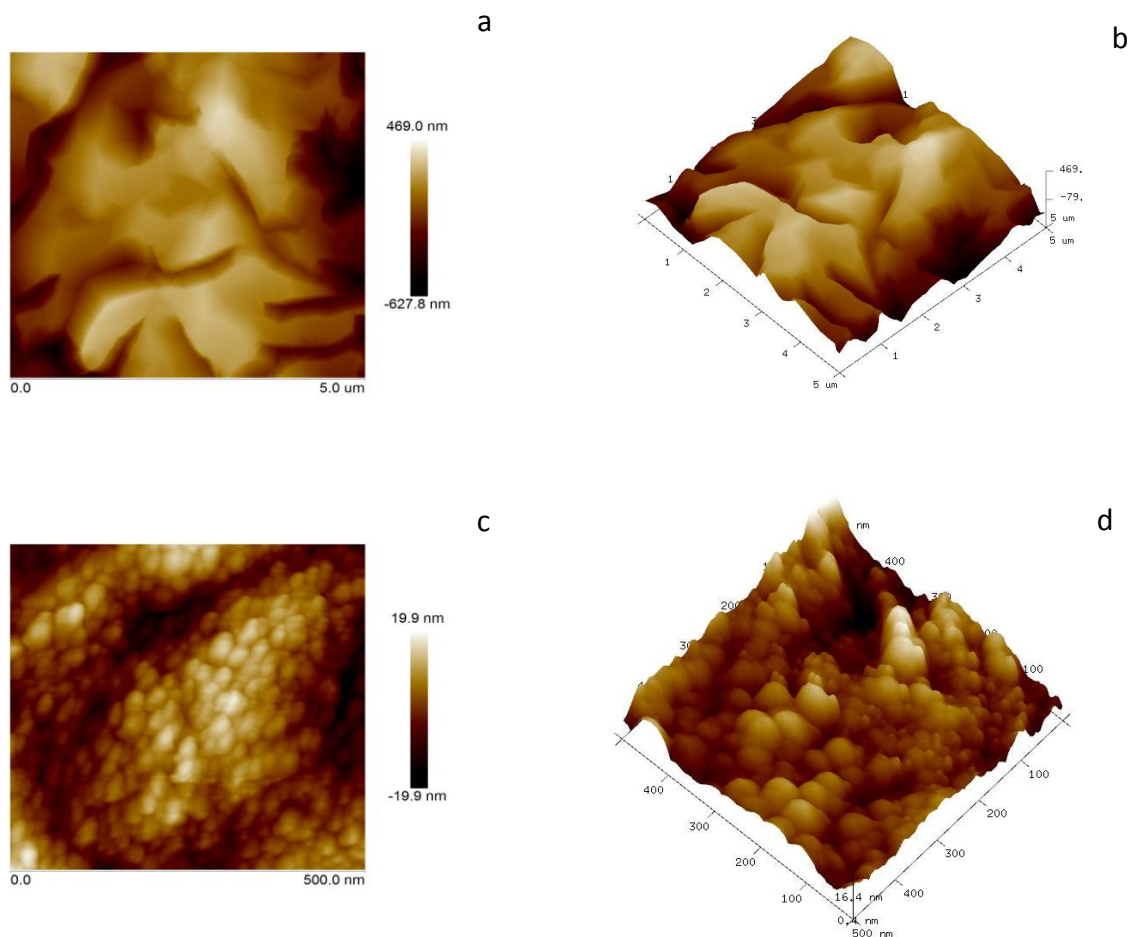
Morfologia powierzchni stopów znacznie zmienia się wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopie. W przypadku czystej elektrody Pd na powierzchni widoczne są krystalicity o strukturze „gwiazdkowatej”, natomiast niewielki dodatek Ru (już ok. 1%) powoduje, że przyjmują one kształty zbliżone do blaszek. Wraz ze zwiększaniem się dodatku Ru zanika charakterystyczna struktura powierzchniowa i warstwa przyjmuje morfologię zbliżoną do bezpostaciowej, w której wyróżnić można większe, „grudkowate” skupiska. W przypadku stopu zawierającego 68% Pd pokazane zostało dodatkowo również zdjęcie SEM w mniejszym powiększeniu (ok. 10 tys. razy) niż dla pozostałych próbek. Stopy o podanych składach absorbują wodór tylko w fazie α , co oznacza, że wnika go do próbki mniej niż w pozostałych przypadkach – tym samym aby zauważyć spękania powierzchni, wynikłe na skutek absorpcji wodoru, należy wziąć pod uwagę nieco większy obszar.



Rys. 67. Zdjęcia SEM powierzchni wybranych stopów Pd-Ru (a) 100% Pd przed absorpcją (b) 100% Pd po absorpcji (c) 97% Pd przed absorpcją (d) 97% Pd po absorpcji (e) 68% Pd przed absorpcją (f) 68% Pd po absorpcji;

Morfologia powierzchni wybranych stopów została zbadana także metodą AFM. Poniżej znajdują się zdjęcia AFM w dwóch i trzech wymiarach dla czystego złota i stopu Pd-Ru o zawartości ok. 90% Pd. W tym przypadku wykorzystany został kryształ kwarcowy z napylnym na niego wytrawianym złotem. Powierzchnia czystego złota wykazuje strukturę tarasową, z tarasami o szerokości ok. 2 μm . Na powierzchni stopu, zawierającego 90% Pd, widoczne są krystality o średnicy ok. 40 nm skupione w większe, „grudkowate” struktury o średnicy ok. 800 nm. Porównanie zdjęć AFM czystego złota i stopu potwierdza, że osadzona warstwa w całości pokrywa powierzchnię złota. Ponadto zdjęcie 3D 90% obj. Pd-Ru pozwala na nawiązanie do hipotezy Bunda [241] (pułapkowanie kąpieli w „szorstkiej” strukturze

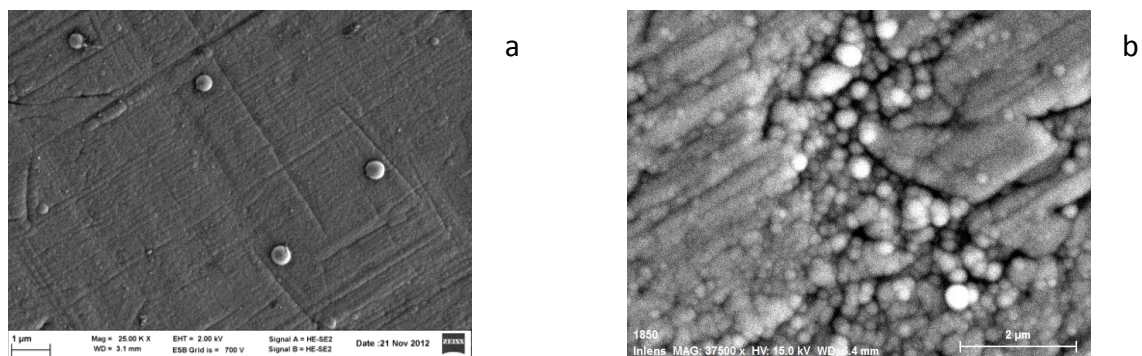
powierzchniowej stopu), gdyż pokazuje ona znaczną szorstkość powierzchni stopu oraz liczne wgłębienia, w które podczas osadzania może wnikać kąpiel.



Rys. 68. Zdjęcia AFM powierzchni czystego złota (kryształ kwarcowy) (a, b) oraz stopu Pd-Ru o zawartości ok. 90% Pd w obj. (c, d); a,c – zdjęcia 2D; b,d – zdjęcia 3D.

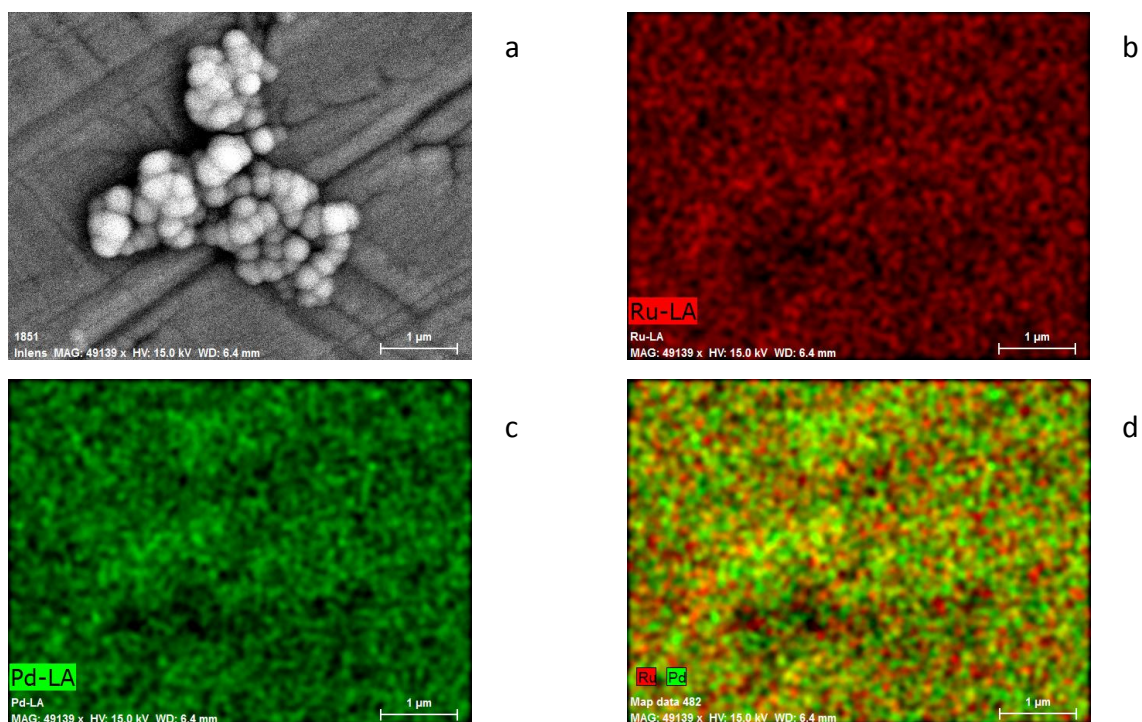
4.2.2.2. Homogeniczność stopu w ujęciu fizykochemicznym

Analiza morfologii stopów o różnych składach, osadzanych w różnych warunkach pozwoliła zauważyć, że w przypadku próbek o większej zawartości objętościowej Ru na powierzchni pojawiają się charakterystyczne obłe struktury często skupione w większe gromady. Poniżej znajdują się zdjęcia SEM stopu zawierającego ok. 64% Pd (rys 69a, 69b), na którego powierzchni zauważono charakterystyczne struktury (rys. 69b).



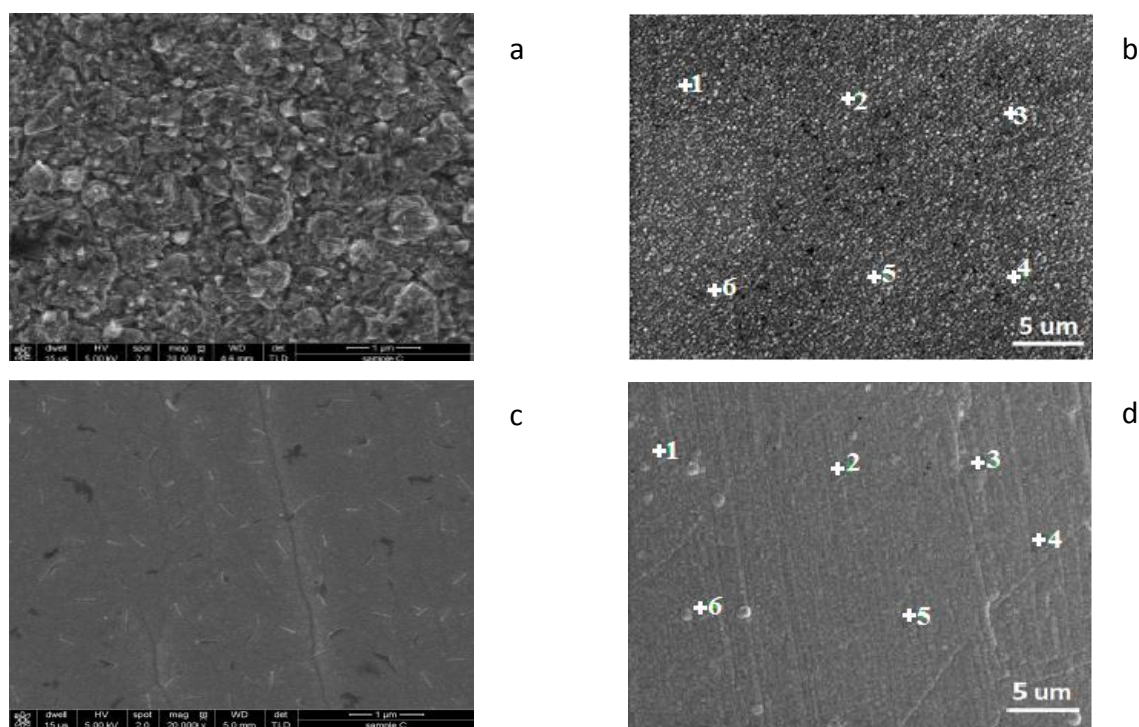
Rys. 69. Zdjęcia SEM stopu Pd-Ru o zawartości 64% obj. Pd

Wykorzystanie metody mapowania EDX pozwoliło na analizę składu opisywanych struktur. Analiza przedstawionych poniżej map rozkładu Pd i Ru wskazuje na to, że w składzie grudkowatych struktur przeważa nieznacznie Pd, natomiast na pozostałym obszarze rozkład pierwiastków jest równomierny. Należy podkreślić, że w przypadku osadzania elektrochemicznego Pd-Ru z kąpeli chlorkowych otrzymywane próbki są wzbogacone powierzchniowo w Ru w związku z tym w omawianym przypadku zawartość procentowa Ru na powierzchni jest większa niż pokazują to wyniki mikroanalizy rentgenowskiej.



Rys. 70. (a) Zdjęcie SEM wybranego obszaru na powierzchni stopu Pd-Ru o zawartości 64% Pd; mapy EDX rozkładu pierwiastków (b) Ru (c) Pd (d) Pd i Ru.

Homogeniczność stopów Pd-Ru w objętości została zbadana m.in. przy wykorzystaniu analizy EDX składu stopów w kilku wybranych punktach. Zdjęcia SEM przedstawiają stopy o zawartościach 96% Pd (rys. 71a) oraz 84% Pd (rys. 71b). W przypadku każdej z próbek analizie EDX poddano 6 punktów, zaznaczonych na zdjęciach 71b i 71d. Wyniki zebrano w tab. 9.



Rys. 71. Zdjęcia SEM stopów Pd-Ru o składzie (a,b) 96% Pd (c,d) 84% Pd; na zdjęciach b,d zaznaczono punkty poddane analizie EDX.

	96% Pd		84% Pd	
punkt	Pd / % at.	Ru / % at.	Pd / % at.	Ru / % at.
1	96,38	3,62	84,03	15,97
2	94,93	5,07	83,66	16,34
3	96,02	3,98	83,95	16,05
4	95,62	4,38	83,44	16,56
5	95,35	4,65	83,92	16,08
6	96,05	3,95	84,15	15,85
średnia	95,72	4,28	83,86	16,14

Tab.9. Wyniki analizy EDX sześciu wybranych punktów zaznaczonych na zdjęciach SEM – rys. 71b i rys. 71d.

Biorąc pod uwagę rezultaty eksperymentu (zbliżone wartości składów objętościowych w sześciu analizowanych punktach) jednoznacznie można stwierdzić, że otrzymywane metodą elektrochemicznego osadzania stopy Pd-Ru wykazują homogeniczność w całej objętości. W prezentowanym ujęciu homogeniczność jest rzędu rozmiarów punktu pomiarowego, czyli ok. 0,6 nm.

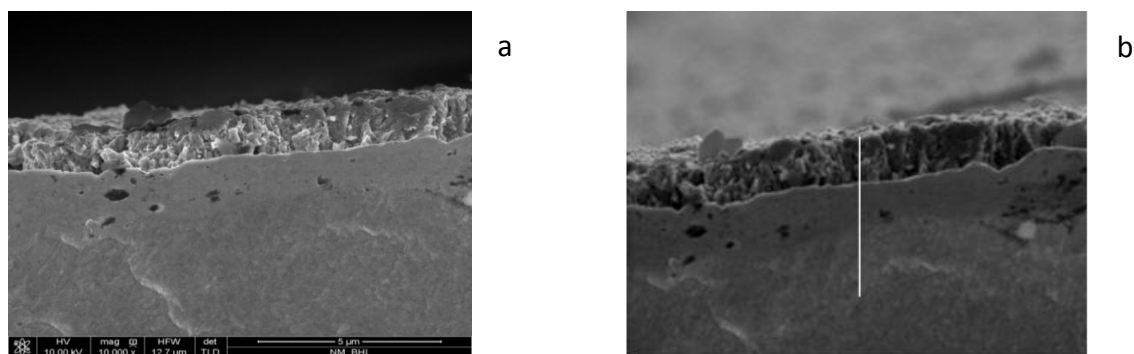
Skład objętościowy próbek Pd-Ru był wyznaczany nie tylko za pomocą metody EDX, ale również przy wykorzystaniu metody AES. Poniższa tabela pokazuje porównanie składów objętościowych wybranych elektrod Pd-Ru, wyznaczonych obiema metodami.

Pd AES / % at.	Pd EDX / % at.
99,07	97,4
96,92	92,6
97,45	94,3
95,79	92,8
98,53	96,21
92,61	88,48
90,41	87,18
81,07	75,97

Tab.10. Porównanie składów objętościowych, otrzymanych metodami AES i EDX, próbek Pd-Ru o wybranych składach.

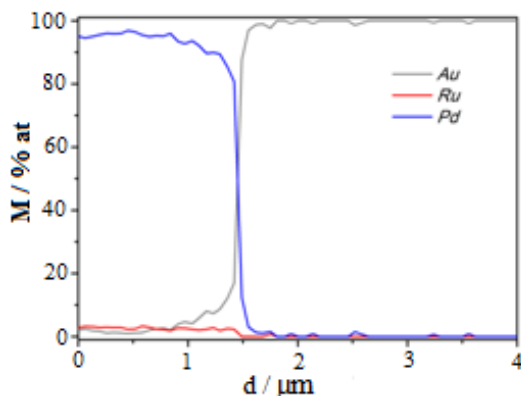
Wykonanie analiz składów objętościowych metodą EDX nawet dla wielu różnych próbek, w wielu punktach pomiarowych, nie daje pełnego obrazu homogeniczności próbki. Bowiern możliwa jest sytuacja, w której składy objętościowe wyznaczone, w różnych

punktach będą zbliżone, natomiast będzie różnił się skład pierwiastkowy kolejnych osadzanych warstw. Eksperyment polegający na wykonaniu profilu głębokościowego składu osadzonych warstw pozwolił na zweryfikowanie założonej hipotezy. Zdjęcia SEM (rys.72) przedstawiają profil poprzeczny próbki o zawartości 96% Pd (EDX). Na zdjęciach wyraźnie widoczna jest granica pomiędzy osadzoną warstwą a podłożem złotym.



Rys. 72. (a, b) Zdjęcia SEM przekroju poprzecznego próbki o zawartości 96% Pd; (b) profil głębokościowy wyznaczony był wzdłuż białego odcinka

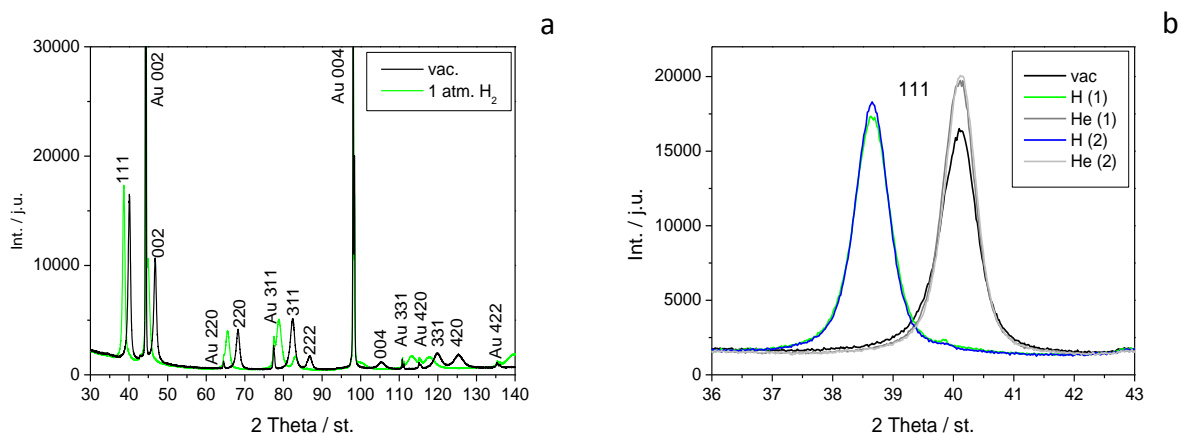
Profil głębokościowy składu próbki wykonywany był wzdłuż zaznaczonego na rys. 73b odcinka (5μm). Na otrzymanym wykresie widać, w jaki sposób zmienia się zawartość procentowa metali (Pd, Ru, Au) w próbce w miarę oddalania się od powierzchni stopu. Z analizy wykresu wynika, że zawartości Pd i Ru oscylują wokół stałych wartości, co oznacza, że osadzone próbki Pd-Ru są homogeniczne również w kolejnych osadzanych warstwach (są homogeniczne w całej objętości). Profile głębokościowe wskazują także na przybliżoną grubość otrzymywanych próbek, w tym przypadku jest to ok. 1,5 μm (grubość stopu zbliżona do szacowanej z ładunku osadzania i wydajności)



Rys.73. Profil głębokościowy –zawartości Pd, Ru, Au w funkcji odległości od powierzchni próbki ($d=0$).

4.2.2.3. Analiza strukturalna warstw Pd-Ru

Elektrody Pd-Ru o wybranych składach poddane zostały rentgenowskiej analizie strukturalnej (XRD) celem m.in. określenia struktury krystalicznej, stałej sieciowej oraz weryfikacji hipotezy dotyczącej tworzenia się stopu Pd z Ru. Poniżej znajduje się dyfraktogram otrzymany dla próbki o składzie ok. 97% Pd (skład z AES) w próżni i po ekspozycji na wodór. Na dyfraktogramie widoczne są refleksy pochodzące od podłoża złotego (Au 002, Au 220, Au 331, Au 004, Au 420, Au 422) oraz osadzonej warstwy Pd-Ru (111, 002, 220, 311, 222, 004, 331, 420). Sygnały pochodzące od osadu Pd-Ru przesunięte są w kierunku wyższych wartości kąta rozproszenia niż w przypadku czystego Pd, co oznacza, że sieć krystaliczna Pd-Ru charakteryzuje się stałą sieciową o niższej wartości. Na dyfraktogramie nie są widoczne żadne sygnały, które można by przypisać czystemu Pd bądź Ru, co wskazuje na to że tworzy się nowa, pojedyncza faza stopowa o strukturze fcc i stałej sieciowej $a_{(97\%Pd-Ru)} = 3,872 \text{ \AA}$ ($a_{(Pd)} = 3,89 \text{ \AA}$).



Rys. 74. (a) Dyfraktogram otrzymany dla stopu Pd-Ru o zawartości 97% Pd (b) ewolucja refleksu 111 w próżni (vac), po pierwszej H(1) i drugiej H(2) ekspozycji do wodoru, po pierwszej He(1) i drugiej He(2) ekspozycji do helu;

Wyniki otrzymane metodą XRD potwierdzają, że elektrochemiczne osadzanie Pd-Ru z kąpeli chlorkowych daje możliwość otrzymania roztworu stałego Ru w Pd z atomami podstawionymi (*ang. substitutional solid solution*). Badaniom XRD poddano również próbki Pd-Ru o innych składach objętościowych, otrzymane przy wykorzystaniu różnych warunków osadzania, co przełożyło się m.in. na następujące rozmiary krystalitów: ok. 15 nm ($E_{\text{osadz}}=0,33$ V, $c_{\text{Ru}}/c_{\text{Pd}} = 35$, pomocnicza elektroda Pt), ok. 30 nm (próbka opisana szczegółowo – rys. 74, $E_{\text{osadz}} = 0,38$ V, $c_{\text{Ru}}/c_{\text{Pd}} = 35$, pomocnicze elektroda Pd), ok. 10 nm ($E_{\text{osadz}} = 0,23$ V, czysty roztwór RuCl_3 0,32 M, pomocnicza elektroda Pd).

Kędzierzawski i wsp. [144] opisali wyniki analiz XRD próbek Pd-Ru otrzymanych poprzez chemiczną redukcję jonów Pd(II) i Ru(III) redukowanych tetraboranem sodu oraz próbek Pd-Ru otrzymanych przy wykorzystaniu młyna kulowego o wysokiej energii. W przypadku redukcji chemicznej badacze otrzymali układ dwufazowy, natomiast przygotowanie próbek w młynie kulowym pozwoliło na otrzymanie homogenicznych stopów Pd-Ru. W niniejszej pracy udało się otrzymać układ jednofazowy również metodą elektrochemicznej redukcji.

Analiza XRD wykonana została także w warunkach ekspozycji na wodór, następnie w atmosferze helu i ponownie w atmosferze wodoru i helu. Wyniki tego eksperymentu dla wybranego refleksu 111 przedstawiono na rys. 74b. W atmosferze wodoru zmienia się położenie sygnału 111 – przesuwają się one w kierunku niższych wartości kąta rozproszenia, co oznacza, że stała sieciowa zwiększa się w porównaniu z wymiarem stałej sieciowej w próżni

(bądź w atmosferze powietrza). Wzrost stałej sieciowej spowodowany jest absorpcją wodoru. W przypadku opisywanego stopu o zawartości ok. 97% Pd tworzy się faza β , czyli wodorek, na skutek czego następuje ekspansja sieci ($a_H=4,018 \text{ \AA}$). Po tym eksperymencie próbka badana była w atmosferze helu, co na dyfraktogramie odzwierciedlone jest poprzez powrót refleksu w poprzednie położenie, przed ekspozycją do wodoru. W kolejnym etapie, gdy stop znowu znajduje się w atmosferze wodoru, maksimum sygnału 111 znajduje się dokładnie w tym samym położeniu, w którym znajdowało się przy pierwszej ekspozycji na wodór. Po wykonaniu ostatniego eksperymentu w atmosferze helu położenie sygnału znajduje się przy tym samym kącie rozproszenia, co przed eksperymentem. Wykonany eksperyment stanowi potwierdzenie odwracalności i powtarzalności procesu absorpcji wodoru w stopach Pd-Ru w ujęciu strukturalnym.

Podsumowanie

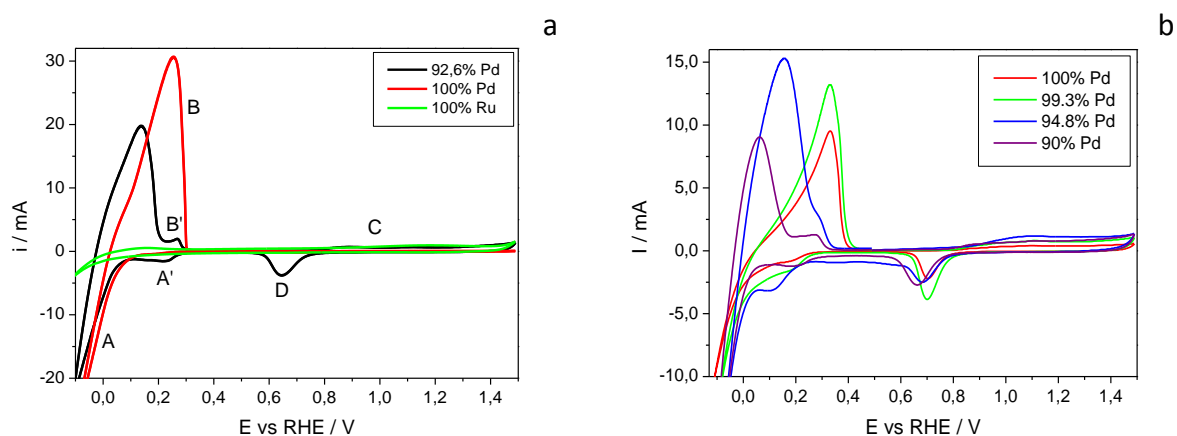
Metody SEM i AFM posłużyły scharakteryzowaniu morfologii powierzchni otrzymanych stopów. Wykonane zdjęcia potwierdzają, że otrzymane stopy całkowicie pokrywają powierzchnię podłoża, jak również żadne pękanie, ani łuszczenie świeżo osadzonego stopu nie jest widoczne. Wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopie wielkości i kształty krystalitów ulegają zmianie. W przypadku czystego Pd na powierzchni próbki widoczne są krystality „gwiazdkowate”, dla próbek zawierających kilka procent Ru krystality przyjmują „blaszkowate” kształty, natomiast dla próbek o zawartości od ok. 10% Ru w głębi krystality są „grudkowate”. Zdjęcia z mikroskopu AFM ponadto pozwalają stwierdzić, że na powierzchni próbki zawierającej ok. 10% Ru widoczne są ok. 800 nm większe skupiska krystalitów o rozmiarach ok. 40 nm. Wykonane zdjęcia wykonane po procedurze wielokrotnej absorpcji wodoru wskazują na liczne spękania na powierzchni, które są spowodowane wnikaniem wodoru do wnętrza stopu.

Metoda XRD pozwoliła potwierdzić, że w wyniku elektroosadzania tworzą się jednorodne stopy Pd-Ru o strukturze fcc i stałej sieciowej nieco mniejszej od stałej sieciowej czystego Pd (stopy kontrakcyjne). W przypadku osadzania stopów z tej samej kąpieli bardziej drobnokrystaliczna struktura może być otrzymana przy wykorzystaniu potencjału osadzania o niższej wartości. Pomiar XRD zostały wykonane również dla próbek poddanych procedurze absorpcji i desorpcji wodoru. Absorpcja wodoru spowodowała wzrost stałej

sieciowej stopu (dla stopu zawierającego 3% Ru z $a=3,872 \text{ \AA}$ do $a=4,018 \text{ \AA}$). Natomiast po desorpcji stopu stała sieciowa wraca do wartości sprzed absorpcji, co świadczy o odwracalności procesu sorpcji wodoru w badanych stopach.

4.2.3. Właściwości elektrochemiczne stopów palladu z rutenem

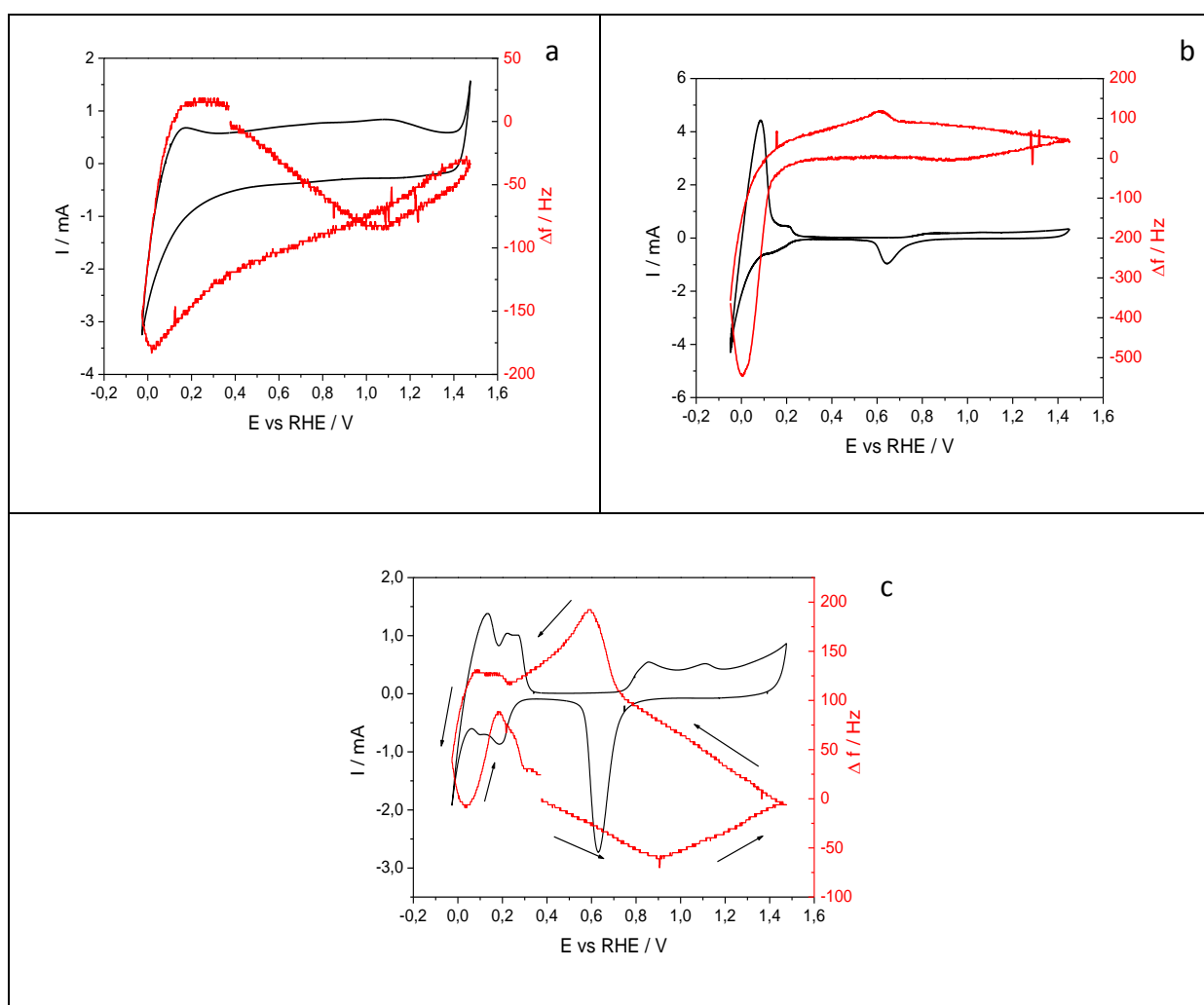
4.2.3.1. Ogólna charakterystyka elektrochemiczna cienkich warstw Pd, Ru i stopów Pd-Ru.



Rys. 75. Chronowoltamperogramy cykliczne (a) elektrody Pd, Ru i stopu Pd-Ru o zawartości ok. 93% Pd, zarejestrowane w obszarze wodorowo-tlenkowym ($-0,1 \div 1,5 \text{ V}$); szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (b) oraz stopów Pd-Ru o różnym składzie objętościowym.

Rys. 75a przedstawia krzywe chronowoltamperometryczne elektrod Pd, Ru i Pd-Ru o zawartości 93% Pd w pełnym zakresie potencjałów. Przebieg krzywej dla stopu Pd-Ru jest znaczenie zbliżony do przebiegu krzywej dla Pd, co wiąże się z dużą zawartością Pd w stopie. Sygnały, które położone są w zakresie wartości potencjałów od $-0,1 \text{ V}$ do $0,3 \text{ V}$ określane są mianem tzw. obszaru wodorowego, gdzie następuje absorpcja i/bądź adsorpcja (A, A') i desorpcja wodoru (B, B'). Sygnały położone w zakresie wartości potencjałów od $0,5 \text{ V}$ do $1,5 \text{ V}$ są przypisywane do obszaru tlenkowego (rys. 77), gdzie następuje utlenianie powierzchni (C) i redukcja tlenków powierzchniowych (D). W przypadku Pd i stopów Pd-Ru ma miejsce zarówno absorpcja jak i adsorpcja wodoru, o czym mogą także sugerować doniesienia literaturowe, dotyczące innych stopów Pd z metalami szlachetnymi [30,33, 91, 97, 243]. W odniesieniu do cytowanej literatury sygnał (B) można przypisać w większości desorpcji wodoru zaabsorbowanego w fazie β (wodorek), natomiast sygnał (B') desorpcji

wodoru zaabsorbowanego w fazie α i wodoru zaadsorbowanego. Przebieg krzywej chronowoltamperometrycznej Ru odbiega od przebiegu pozostałych krzywych w obszarze wodorowym. Jest to związane faktem, że w przypadku Ru zachodzi jedynie adsorpcja wodoru. Obszar tlenkowy Ru jest szeroki, bez wyraźnego sygnału redukcji tlenków oraz nakłada się z sygnałami od adsorpcji i desorpcji wodoru. Taki przebieg krzywej chronowoltamperometrycznej jest charakterystyczny dla polikrystalicznego Ru. Mimo to, analiza opisanych sygnałów jest znacznie łatwiejsza w przypadku cienkich warstw osadzanych elektrochemicznie niż litego metalu [135].



Rys.76. (a) Krzywe chronowoltamperometryczne (linia czarna) ora zależność zmian częstotliwości od potencjału (linia czerwona) dla (a) Ru (b) Pd (c) stopu Pd-Ru o zawartości 94% Pd (AES).

Krzywa chronowoltamperometryczna metali szlachetnych zarejestrowana w określonych warunkach stanowi swoisty „odcisk palca” metalu, dzięki któremu można bardzo łatwo rozpoznać jaki metal poddany został analizie [186]. Na rys 76 a, b i c oprócz

krzywych chronowoltamperometrycznych czystego Ru, Pd oraz stopu Pd-Ru znajdują się zależności zmian częstotliwości od potencjału zarejestrowane przy pomocy elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM). Analiza sygnałów zmian częstotliwości pozwala stwierdzić, że nie są one tak charakterystyczne dla badanych próbek, jak krzywe chronowoltamperometryczne, ponieważ na wartość zmian częstotliwości bardzo często wpływ ma wiele różnych czynników, m.in.: (a) w obszarze wodorowym – zmiany masy na skutek sorpcji wodoru (b) w obszarze tlenkowym – zmiany masy, wynikające z rozpuszczania stopu i ponownego osadzania metali (c) zmiany masy związane ze specyficzną adsorpcją anionów pochodzących z dysocjacji elektrolitu i cząsteczek wody (d) naprężenia spowodowane sorpcją wodoru (e) zmiany szorstkości elektrody.

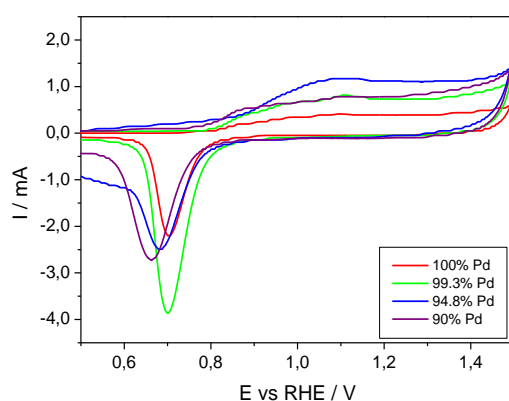
W każdym z przypadków na rys. 76 pomiar rozpoczyna się od wartości potencjału ok. 0,4 V, i jest zmieniany w kierunku dodatnim. Początkowo wartość potencjału jest w obszarze ładowania podwójnej warstwy, więc zmiany częstotliwości nie mogą być związane z efektem masowym. Ewentualne zmiany częstotliwości elektrody mogą w tym przypadku wynikać z desorpcji zaadsorbowanych na powierzchni elektrody jonów wodorosiarczanowych. Następnie spadek częstotliwości związany jest z utlenianiem powierzchni, na skutek czego powstają tlenki powierzchniowe. Po zmianie kierunku polaryzacji zachodzi proces odwrotny, czyli redukcja tlenków, która skutkuje ponownym wzrostem częstotliwości drgań elektrody. Następnie w obszarze wodorowym następuje absorpcja wodoru i częstotliwość drgań spada, by ponownie wzrosnąć po zmianie kierunku polaryzacji. W rzeczywistości, jak wspomniano wcześniej, dla różnych rodzajów elektrod proces ten może być bardziej złożony.

Ponadto cechą charakterystyczną krzywych częstotliwości zarejestrowanych dla stopów Pd-Ru jest to, że podczas pojedynczego cyklu, który rozpoczyna się przy potencjale o wartości ok. 0,4 V, nie następuje powrót do tej samej wartości częstotliwości. Przyczyną tego zjawiska mogą być naprężenia, które powstają na skutek sorpcji wodoru w stopie i różny ich rozkład w kolejnych cyklach sorpcji wodoru.

4.2.3.2. Charakterystyka elektrochemiczna obszaru tlenkowego w stopach Pd-Ru

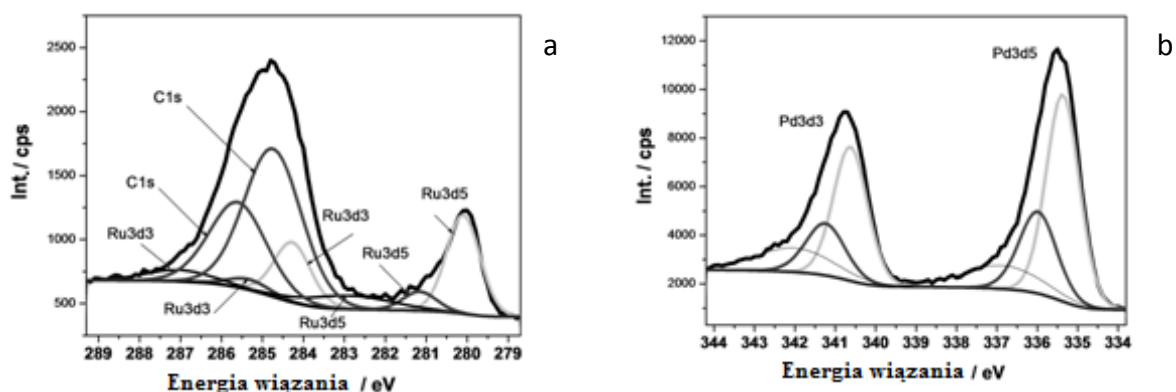
Rys. 77 przedstawia krzywą chronowoltamperometryczną obszaru tlenkowego dla Pd i stopów Pd-Ru o różnym składzie objętościowym. Poprzez analogię do innych stopów Pd z

metalami szlachetnymi [97, 107, 116, 195, 243] można stwierdzić, że sygnały anodowe zarejestrowane powyżej ok. 0,4 V odpowiadają procesowi tworzenia tlenków powierzchniowych, natomiast sygnały katodowe widoczne w zakresie potencjałów ok. 0,5÷0,8 V są spowodowane redukcją powstałych tlenków. Charakterystyczną cechą otrzymanych krzywych stopowych jest zmiana wartości potencjału redukcji tlenku powierzchniowego w zależności od zawartości Pd w próbce. Wraz ze spadkiem zawartości Pd w stopach potencjał redukcji tlenków powierzchniowych przyjmuje coraz niższą wartość. Rand i Woods stwierdzili, że zmiana położenia sygnału redukcji tlenków w porównaniu z Pd wskazuje na to, że na powierzchni tworzy się stop Pd z Ru [195]. Kierunek zmian wartości potencjałów redukcji tlenków powierzchniowych w stopach Pd-Ru związany jest z faktem, że w Ru utlenianie powierzchni zaczyna się przy niższych wartościach potencjałów niż w Pd, co można zaobserwować na rys. 75a, gdzie dla Ru sygnał utleniania powierzchni pojawia się przy wartości potencjału ok. 0,4 V, natomiast dla Pd przy wartości 0,9 V. Chronowoltamperogramy elektrod o różnych składach objętościowych różnią się także maksymalnymi wartościami natężeń prądów sygnałów redukcji tlenków powierzchniowych, co wskazuje na to, że poszczególne stopy różnią się szorstkością powierzchni. Obecność pojedynczego sygnału redukcji tlenków powierzchniowych, stanowi potwierdzenie homogeniczności fazy powierzchniowej próbek Pd-Ru [91]. Na chronowoltamperogramach nie są widoczne sygnały od czystego złota (podłoża).



Rys. 77. Krzywe chronowoltamperometryczne obszaru tlenkowego zarejestrowane dla stopów Pd-Ru o różnym składzie objętościowym; szybkość zmian potencjału: $0,1V \cdot s^{-1}$.

Skład powierzchniowy próbek Pd-Ru został zanalizowany w oparciu o technikę rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. W przypadku analizowanych próbek technika XPS daje możliwość uzyskania informacji z głębokości ok. 10 nm, co stanowi ok. 26 warstw atomowych, przy czym technika spektroskopii elektronów Augera pozwala na uzyskanie informacji z kilku warstw atomowych (ASE). W przypadku próbek Pd-Ru ASE nie mogła być wykorzystana ze względu na nakładanie się sygnałów od Pd, Ru i C (obecny jako stałe śladowe zanieczyszczenie). Natomiast w technice XPS istnieje możliwość dokonania rozdzielania (dekonwolucji) sygnałów, co pozwala na określenie w przybliżeniu składu powierzchniowego próbek. Przykład otrzymanych sygnałów Ru3d i Pd3d XPS oraz ich dekonwolucja przedstawione są poniżej dla próbki zawierającej ok. 96% Pd w objętości i ok. 90% Pd na powierzchni (ASE), co wynikało z pomiarów XPS. Technika XPS pozwala też na określenie stanu chemicznego, w jakim znajdują się atomy Pd i Ru. W przypadku każdej z analizowanych próbek Pd występował na powierzchni w postaci metalicznej, jak również tlenku PdO, natomiast Ru również w postaci metalicznej, a także tlenków RuO₂ i RuO₃. Na powierzchni obecne były także śladowe ilości PdCl₂ i PdCl₃ pochodzące z kąpieli do osadzania.



Rys. 78. Dekonwolucja sygnałów XPS (a) Ru3d i (b) Pd3d pochodzących od próbki Pd-Ru zawierającej 96% Pd w objętości (AES), 90% Pd na powierzchni (XPS).

Rand i Woods w swojej pracy [195] zauważyli zależność pomiędzy wartością potencjału piku redukcji tlenku powierzchniowego stopu a składem stopu i potencjałami redukcji tlenków powierzchniowych czystych metali, zgodnie z zależnością:

$$E_{stop} = x_1 \cdot E_1 + x_2 \cdot E_2 \quad (60)$$

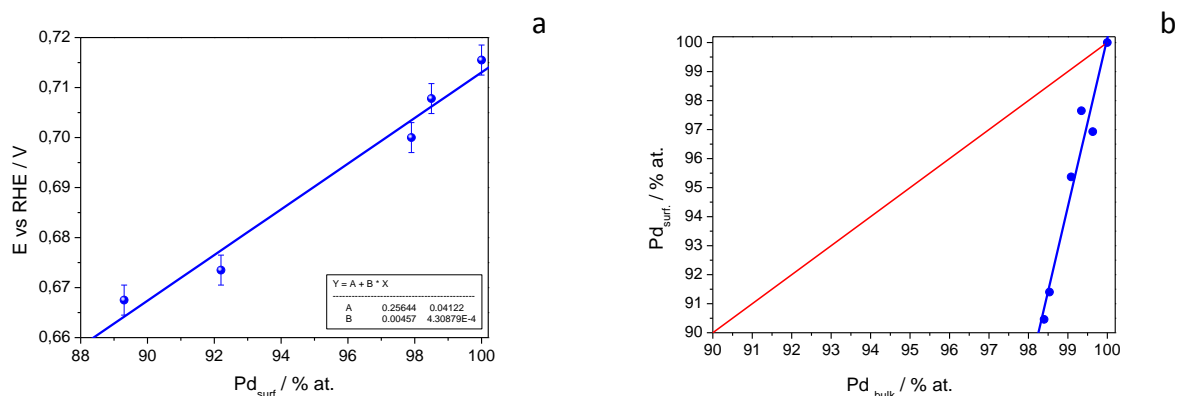
gdzie:

E_{stop} – wartość potencjału redukcji tlenku powierzchniowego stopu;

x_1, x_2 – ułamek molowy metalu 1, 2 na powierzchni;

E_1, E_2 – wartość potencjału redukcji tlenu powierzchniowego metalu 1, metalu 2.

Równanie zaproponowane przez Randa i Woodsa zostało wykorzystane do obliczania składu powierzchniowego próbek Pt-Rh, Pd-Au, Pd-Rh i Pd-Pt [124] na podstawie odczytanej z krzywych chronowoltamperometrycznych wartości potencjału pików redukcji tlenków stopowych oraz wartości potencjałów redukcji czystych metali w danym stopie. W przypadku stopów Pd-Ru nie ma możliwości wykorzystania tej metody bezpośrednio, ponieważ Ru nie posiada dobrze zarysowanego sygnału redukcji tlenków powierzchniowych. Mimo to, można spodziewać się, że istnieje zależność pomiędzy wartością pików redukcji tlenu powierzchniowego stopu a składem powierzchniowym stopu otrzymanym w oparciu o pomiary XPS. Jak wynika z rys. 79a przedstawionego poniżej, również w przypadku stopów Pd-Ru, można zauważyć korelację pomiędzy wartością potencjału pików redukcji tlenu powierzchniowego a składem powierzchniowym stopu. Opisana zależność, w zakresie składów 89-100% Pd, ma charakter liniowy. W oparciu o wykreśloną zależność możliwe jest szacowanie składu powierzchniowego próbek jedynie po odczytaniu wartości potencjału pików redukcji tlenków. Wykreślenie zależności znajdującej się na rys. 79b pozwala zauważyć, że stopy Pd-Ru są powierzchniowo wzbogacone w Ru.



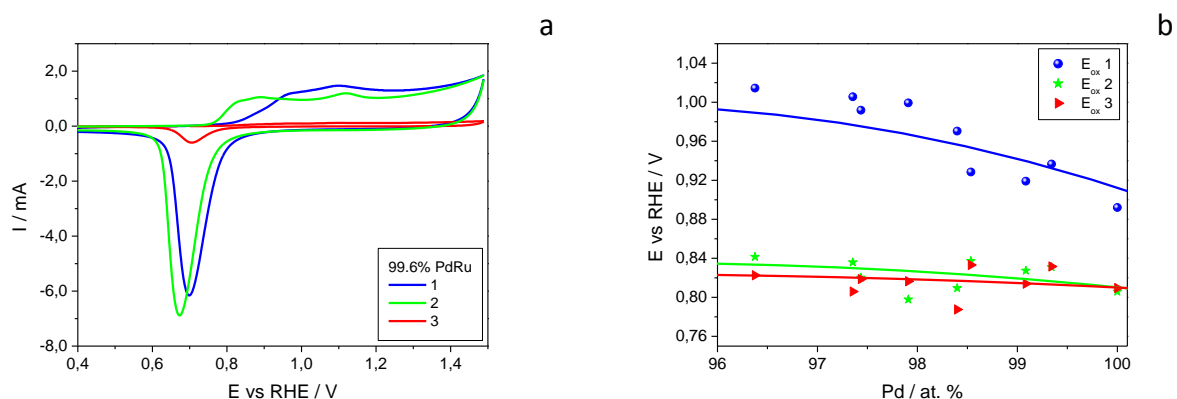
Rys. 79. (a) Zależność potencjału redukcji tlenu powierzchniowego od zawartości Pd na powierzchni
(b) Relacja pomiędzy zawartością Pd na powierzchni a zawartością Pd w objętości stopów Pd-Ru.

Występowanie różnic pomiędzy składem powierzchniowym a składem objętościowym jest charakterystyczne także dla innych stopów Pd z metalami szlachetnymi. W przypadku stopów Pd-Au zauważono niewielkie powierzchniowe wzbogacenie w Pd [97],

natomiast w przypadku stopów Pd-Rh bardzo znaczne wzbogacenie powierzchniowe w Rh. Wzbogacenie powierzchniowe stopów dwuskładnikowych, w którychś ze składników, jest często spotykane i może wynikać zarówno ze sposobu otrzymywania i obróbki próbek, jak również z tendencji układu do osiągnięcia stanu korzystnego energetycznie. Stan powierzchni próbki może zależeć również od środowiska prowadzenia eksperymentu – może być inny w próżni i w roztworze elektrolitu. Gdy eksperymenty prowadzone są w roztworze wodnym elektrolitu, OH oraz/lub O zaadsorbowane na powierzchni elektrody powodują, że atomy Ru, które mają większe powinowactwo do tlenu gromadzą się na powierzchni elektrody, co powoduje segregację atomów w całej objętości próbki, a tym samym powierzchniowe wzbogacenie w Ru. W przypadku próbek osadzanych elektrochemicznie z roztworów kąpieli rozbieżność pomiędzy składem powierzchniowym a objętościowym może wynikać z ciągłych zmian stężenia jonów metali w trakcie procesu osadzania. Zgodnie z literaturą stopy Pd-Ru, będące w równowadze termodynamicznej powinny wykazywać powierzchniowe wzbogacenie w Pd [167, 169, 170]. W przypadku stopów Pd-Ru opisywanych w niniejszej pracy termodynamiczna równowaga może nie być osiągnięta, stąd różnice w doniesieniach literaturowych i danych eksperymentalnych. Ponadto homogeniczność stopu w objętości świadczy o braku równowagi termodynamicznej, w innym wypadku nastąpiłaby segregacja metali w stopie.

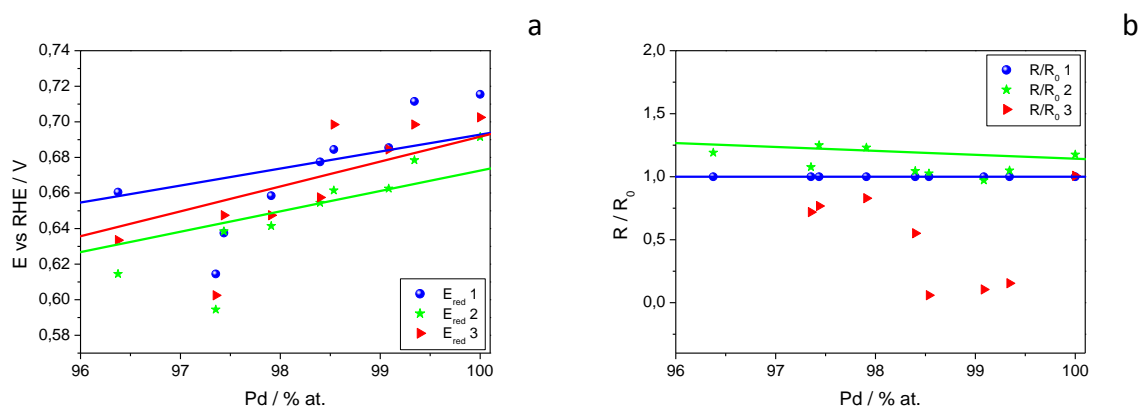
4.2.3.3. Wpływ absorpcji wodoru na stan fazy powierzchniowej

Eksperyment polegający na porównaniu krzywych chronowoltamperometrycznych obszaru tlenkowego bezpośrednio po osadzeniu warstwy oraz po jednokrotnej i wielokrotnej sorpcji wodoru (rys. 80a) wykazał, że absorpcja wodoru wpływa na stan fazy powierzchniowej elektrod Pd-Ru. Zmianie ulegają maksymalne natężenia prądów sygnałów anodowego i katodowego, ale również wartości potencjałów utleniania powierzchni i redukcji tlenków powierzchniowych. Rys. 80b pokazuje wpływ absorpcji wodoru na wartość potencjału utleniania powierzchni, wyznaczonego z krzywych chronowoltamperometrycznych. Wyraźnie widać, że zarówno pojedyncza, jak i wielokrotna absorpcja wodoru, powodują obniżenie wartości potencjału utleniania powierzchni, co oznacza, że już pojedyncza absorpcja wodoru wpływa na ułatwienie procesu utleniania powierzchni.



Rys. 80. (a) krzywe chronowoltamperometryczne obszaru tlenkowego dla stopu zawierającego 99,6 % Pd, (b) zależność potencjału utleniania powierzchni od składu objętościowego próbek Pd-Ru; przed absorpcją (1) po pierwszej absorpcji (2) po wielokrotnej absorpcji (3)

Wartości potencjałów redukcji tlenków powierzchniowych także ulegają zmianie (rys. 81a), jednak skład stopu nie wpływa na nie w tak dużym stopniu, jak wartości potencjałów utleniania. W większości przypadków można zauważyć obniżenie wartości potencjału redukcji po absorpcji wodoru, jednak w tym przypadku większe zmiany można zaobserwować po jednokrotnej absorpcji wodoru. Takie zachowanie oznacza, że absorpcja wodoru w elektrodach Pd-Ru wpływa na utrudnienie procesu redukcji tlenków powierzchniowych. Nie sposób nie zauważyć, że absorpcja wodoru wpływa także na zmianę szorstkości powierzchni (rys. 81b), co wynika już bezpośrednio z analizy krzywych chronowoltamperometrycznych, tak jak to miało miejsce w przypadku próbek o różnym składzie objętościowym. Po jednokrotnej absorpcji wodoru współczynnik szorstkości nieznacznie rośnie, natomiast po wielokrotnej absorpcji wodoru można zaobserwować spadek jego wartości, zwłaszcza dla próbek o zawartości powyżej 98% Pd.



Rys. 81. (a) Zależność potencjału redukcji tlenków powierzchniowych od składu objętościowego próbek Pd-Ru (b) zależność względnego współczynnika szorstkości od składu objętościowego próbek Pd-Ru; przed absorpcją (1) po pierwszej absorpcji (2) po wielokrotnej absorpcji (3).

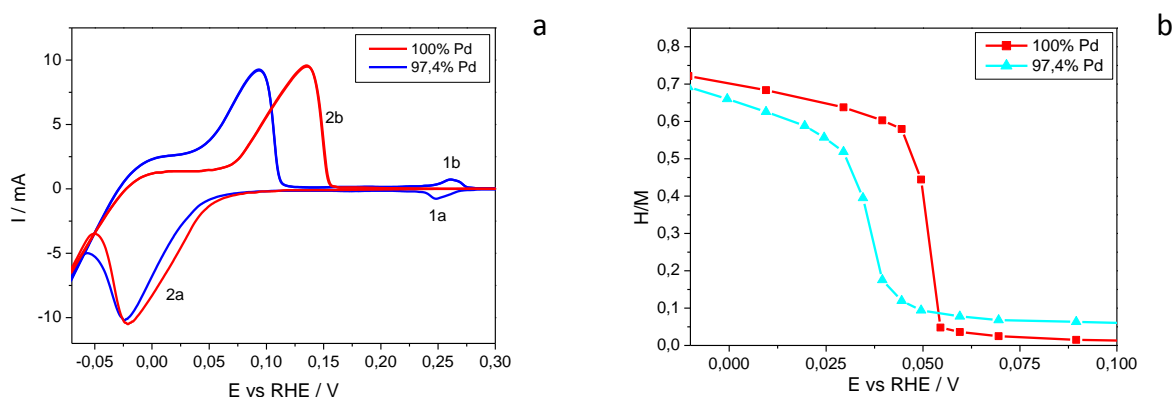
Wyniki tego eksperymentu wskazują, że właściwości elektrochemiczne fazy powierzchniowej stopów Pd-Ru zmieniają się pod wpływem absorpcji wodoru. Efekty zaobserwowane dla stopów Pd-Ru są podobne do tych w stopach Pd-Au [113, 101] i Pd-Pt-Au [101, 244]. Zmian właściwości, jakie tutaj występują, nie można wytłumaczyć w oparciu o wpływ dodatku Ru do stopów, ponieważ dotyczą one także czystego Pd. Absorpcja wodoru powoduje wzrost stałej sieciowej oraz naprężenia w sieci krystalicznej (opisane w rozdziale 1.5.5.), co skutkuje tym, że po absorpcji wodoru pojawiają się liczne spękania powierzchni. Tym samym wzrasta liczba krawędzi, na których może następować proces utleniania powierzchni. Współczynnik szorstkości ulega zmniejszeniu po wielokrotnej absorpcji, gdyż w spękania odslaniają się liczne przestrzenie podłoża (Au). W przypadku stopów Pd-Ru ma również miejsce segregacja objętościowa atomów Pd i Ru oraz, na co wskazuje kierunek zmian wartości potencjałów redukcji i utleniania powierzchni, niewielkie wzbogacenie powierzchniowe w Ru.

4.2.3.4. Elektrochemiczna absorpcja wodoru w elektrodach Pd-Ru

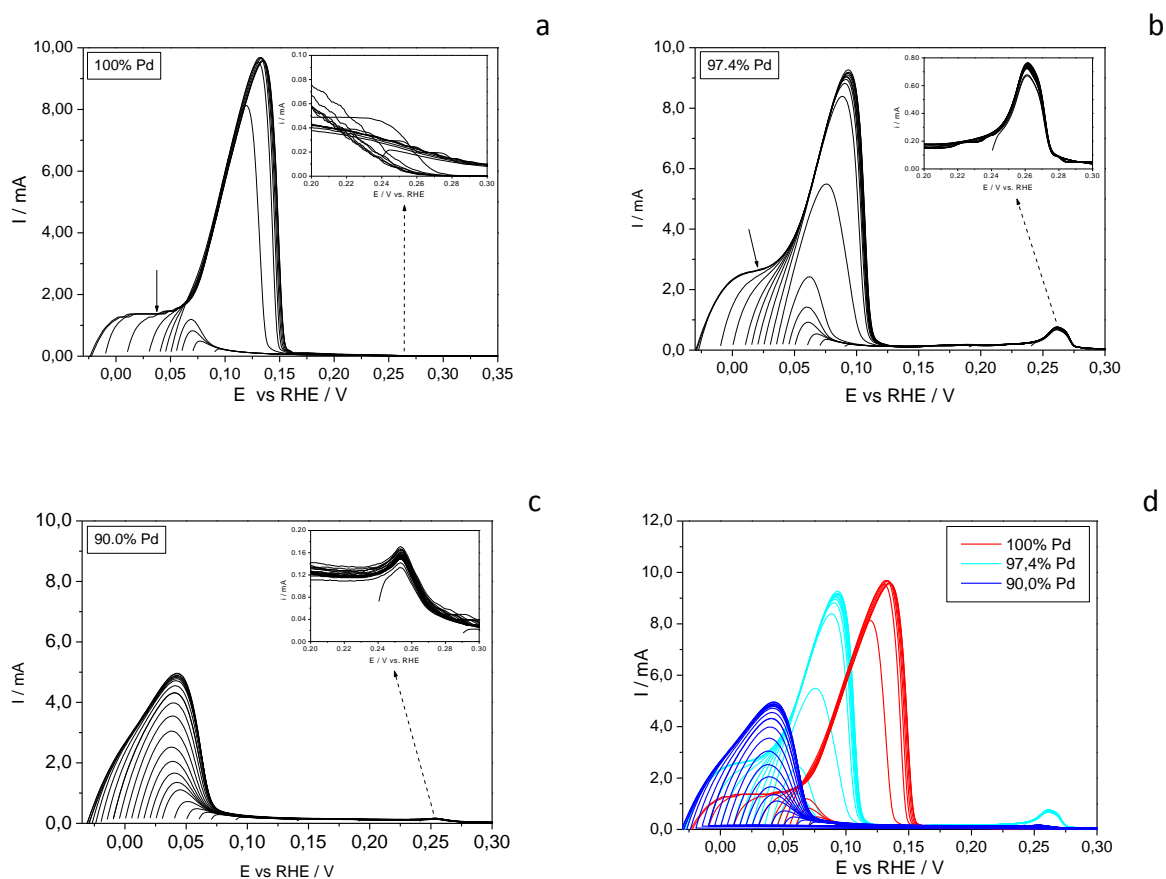
Elektrody Pd-Ru o różnej zawartości objętościowej Ru poddane zostały procedurze elektrochemicznej absorpcji wodoru przy wykorzystaniu metod chronowoltamperometrii cyklicznej i chronoamperometrii.

4.2.3.4.1. Źródło sygnałów chronowoltamperometrycznych sorpcji wodoru

Rys. 82 przedstawia krzywe chronowoltamperometryczne elektrod Pd i Pd-Ru o zawartości 97,4% Pd w objętości, zarejestrowane w obszarze, w którym następuje sorpcja wodoru w zakresie potencjałów $-0,15 \div 0,3$ V. W przypadku obu próbek można zaobserwować dwa rodzaje sygnałów: pierwszy położony poniżej 0,15 V i drugi powyżej 0,23 V. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, odnoszącymi się do innych stopów Pd [33, 125, 243, 245] opisane sygnały można przypisać odpowiednio: głównie do absorpcji (2a)/desorpcji wodoru (2b) do/z fazy β (tylko dla próbek bogatych w Pd) oraz głównie do adsorpcji (1a)/desorpcji wodoru (1b). W obu wymienionych przypadkach wkład w ładunek opisanych sygnałów ma również wodór zaabsorbowany w fazie α , co wynika z porównania rys. 82a z rys. 82b. (adsorpcja wodoru ma udział w obu sygnałach). Rys 82b przedstawia charakterystyczną dla materiałów zdolnych do absorpcji wodoru krzywą zależności ilości zaabsorbowanego wodoru w stosunku do ilości metali (w tym przypadku suma liczby moli Pd i Ru) względem potencjału absorpcji dla Pd i stopu Pd-Ru o zawartości 97,4% Pd. Na krzywej wyróżnić można trzy charakterystyczne obszary: plateau odpowiadające wodorowi zaabsorbowanemu w fazie α (roztwór stały wodoru w stopie) i wodorowi zaadsorbowanemu, gwałtowny skok wartości H/M odpowiadający przejściu fazowemu $\alpha \rightarrow \beta$ oraz drugie plateau, któremu przypisać można obecność fazy β (wodorek stopu). Kształt krzywej przedstawionej na rys. 82b jest charakterystyczny dla próbek bogatych w Pd.



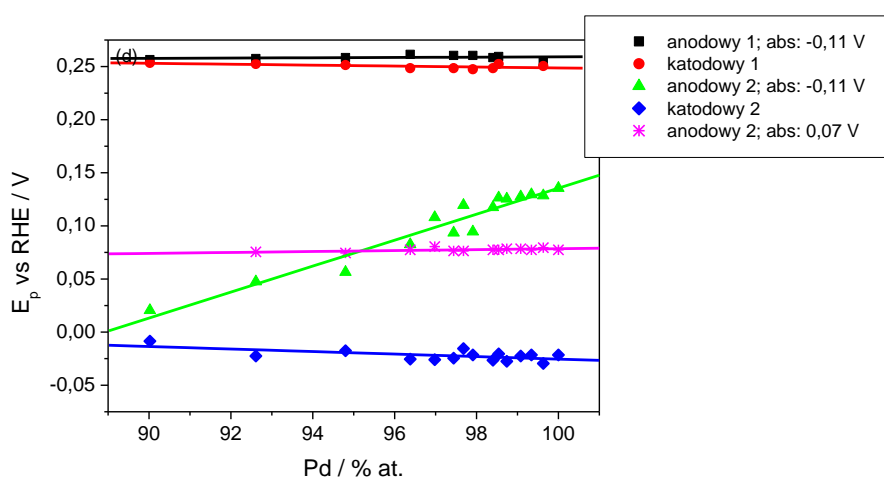
Rys.82. (a) Krzywa chronowoltamperometryczna elektrody Pd i Pd-Ru 97,4% Pd zarejestrowana w zakresie potencjałów $-0,15 \div 0,3$ (b) Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru (H/M) od potencjału absorpcji dla elektrody Pd i 97,4% Pd-Ru uzyskana metodą chronowoltamperometrii cyklicznej; szybkość zmian potencjału: $0,01V \cdot s^{-1}$



Rys.83. Anodowe krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane po absorpcji wodoru przy potencjałach o różnej wartości dla elektrod: (a) Pd, (b) 97,4% Pd (c) 90% Pd (d) Pd, 97,4% Pd, 90% Pd; szybkość zmian potencjału: $0,01\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$; 298 K.

Rys. 83 przedstawia anodowe krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w obszarze wodorowym dla różnych potencjałów absorpcji w Pd i wybranych stopach Pd-Ru. Podobnie jak na rys. 82 można wyróżnić tutaj dwa sygnały utleniania wodoru: dobrze zdefiniowany sygnał przy niższych wartościach potencjałów i niewielki sygnał przy wyższych wartościach potencjałów. Wysokość oraz położenie sygnału (2) zależy od potencjału absorpcji i składu stopu. Maksymalna wartość natężenia prądu oraz ładunek utleniania wodoru dla Pd i 97,4% Pd wzrastają gwałtownie wraz ze zmniejszającą się wartością potencjału absorpcji w wąskim zakresie potencjałów. W przypadku stopu 90% Pd-Ru można zaobserwować tylko niewielki wzrost sygnału utleniania wodoru wraz ze zmniejszaniem wartości potencjału absorpcji wodoru. Uzyskany w tym przypadku maksymalny ładunek utleniania wodoru też jest mniejszy niż w stopach bogatych w Pd. Otrzymane krzywe chronowoltamperometryczne różnią się między sobą także kształtem. W przypadku

elektrody Pd, kiedy wodór jest utleniany po absorpcji przy niskich wartościach potencjałów, prąd utleniania w zakresie potencjałów $-0,025-0,05$ V początkowo osiąga dobrze zdefiniowane plateau (zaznaczone strzałką na rys. 83 a i b), a później dopiero zarysowuje się właściwa część sygnału utleniania wodoru. Wraz ze wzrastaniem zawartości Ru w próbkach obszar opisanego plateau zmniejsza się i dla próbki zawierającej 90% Pd nie można już go wyróżnić. Kolejna różnica dotyczy zmiany wartości potencjału utleniania wodoru wraz z obniżaniem wartości potencjału absorpcji. Dla elektrody Pd i 97,4% Pd oraz innych bogatych w Pd, położenie sygnału utleniania wodoru silnie zależy od potencjału absorpcji – wraz ze zmniejszaniem wartości potencjału absorpcji wartość potencjału desorpcji (odczytanych dla maksymalnych wartości natężeń prądu) rośnie, rośnie również maksymalna wartość uzyskiwanych natężeń prądu. Opisaną zależność nie można zauważyć dla próbek o większych zawartościach Ru. Sygnał (1) w przeciwieństwie do sygnału (2) nie wykazuje zależności od wartości potencjału absorpcji. W przypadku czystego Pd znacznie nakłada się z sygnałem (2) i jest niemal niewidoczny, natomiast pojawia się dla wszystkich próbek Pd-Ru. Za wielkość tego sygnału odpowiadają właściwości powierzchni elektrody – im większy współczynnik szorstkości tym lepiej wykształcony sygnał (1). Porównanie sygnałów utleniania wodoru dla Pd i próbek o różnych składach, pozwala stwierdzić, że dodatek Ru do Pd powoduje przesunięcie głównego sygnału utleniania wodoru w kierunku niższych wartości potencjałów (rys 83d).

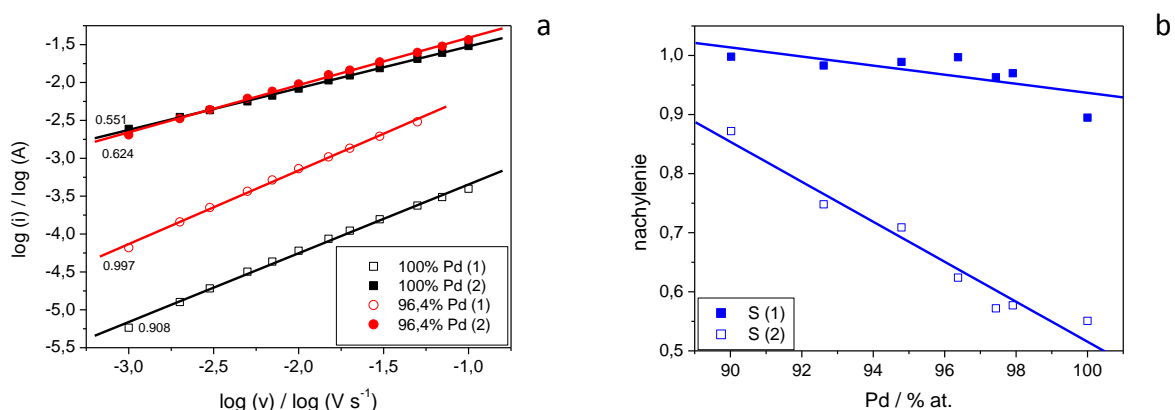


Rys. 84. Wpływ składu stopu na wartość potencjału absorpcji i desorpcji wodoru w temperaturze 298 K (kwadrat – anodowy 1 absorpcja $-0,11$ V, otwarty kwadrat – katodowy 1; kółko – anodowy 2 - $0,11$ V, kółko otwarte – katodowy 2, gwiazdka – anodowy 2, sorpcja $0,07$ V).

Odczytanie wartości potencjałów utleniania i redukcji wodoru dla sygnału (1) i (2) dla próbek o różnych składach, przy wartościach potencjału absorpcji $-0,11$ V i $0,07$ V, pozwala na wykreślenie zależności przedstawionej na rys 84. Wyraźny jest wpływ składu stopu na wartość potencjału utleniania wodoru (sygnał (2)) zaabsorbowanego przy potencjale $-0,11$ V. W tym przypadku wraz ze wzrostem zawartości Ru potencjał utleniania wodoru przesuwają się w kierunku niższych wartości. Oznacza to, że dodatek Ru do Pd wpływa na ułatwienie procesu utleniania wodoru. Podobne zachowanie opisane jest szeroko w literaturze dla innych stopów Pd [33, 97, 118, 122, 243, 245, 246].

Opisanej zależności można przypisać przebieg liniowy. Natomiast dla sygnału (2) katodowego nie ma zależności pomiędzy wartością potencjału utleniania wodoru a składem stopu. Taki sam wniosek nasuwa się w przypadku obu (anodowego i katodowego) sygnałów (1). Przyczyną zaobserwowanych zależności jest źródło pochodzenia obserwowanych sygnałów, opisane na początku tego podrozdziału. Sygnał (1) nie wykazuje zależności ani od składu próbki ani od potencjału sorpcji wodoru, ponieważ pochodzi głównie od wodoru zaadsorbowanego na powierzchni, z czym związana jest także duża odwracalność elektrochemiczna procesu adsorpcji, co manifestuje się bardzo zbliżonymi wartościami potencjału adsorpcji i desorpcji. Sygnał (2) wykazuje większą nieodwracalność elektrochemiczną, jak również dużą zależność zarówno od potencjału absorpcji wodoru, jak i składu próbki, co jest związane z faktem, że pochodzi on głównie od wodoru zaabsorbowanego w fazie β , w objętości próbki. W przypadku czystego Pd wodór zaabsorbowany istnieje w dwóch fazach: w fazie ubogiej w wodór, którą jest faza α , będąca roztworem stałym wodoru w Pd i w fazie bogatej w wodór, fazie β , będącą wodorkiem Pd. W temperaturze pokojowej maksymalna ilość wodoru zaabsorbowanego w fazie α odpowiada wartości H/M równej ok. $0,03-0,05$, podczas gdy minimalna ilość zaabsorbowanego wodoru w fazie β odpowiada wartości H/M równej ok. $0,60$. W przypadku próbek odpowiednio bogatych w Pd dwie fazy zaabsorbowanego wodoru obecne są w próbce, ale podczas domieszkiwania Pd innymi metalami obszar dwufazowy zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości innego metalu szlachetnego, co powoduje, że jedyną fazą obecną w próbce po absorpcji wodoru będzie faza α . Nawiązując do chronowoltamperometrycznego modelu absorpcji wodoru w cienkowarstwowych próbkach przedstawionego przez Zhanga i wsp. [44], charakterystyczny kształt sygnałów anodowych desorpcji wodoru, a dokładnie

obecność plateau może być przypisane procesowi przejścia fazowego $\beta \rightarrow \alpha$, które jest najwolniejszym etapem w całym procesie usuwania wodoru z elektrody. W związku z tym, zmiana kształtu sygnału desorpcji wodoru może być związana ze zmniejszaniem się luki mieszalności w układzie Pd-Ru-H, co prowadzi do mniejszych różnic w rozpuszczalności wodoru w obu fazach i przyspieszenia procesu przejścia fazowego w stopach Pd-Ru wraz ze wzrostem zawartości Ru. Plateau nie pojawia się dla elektrody 90% Pd-Ru, co wskazuje na to, że w tym stopie nie dochodzi do przejścia fazowego i jedyną obecną w próbce fazą zaabsorbowanego wodoru jest faza α .



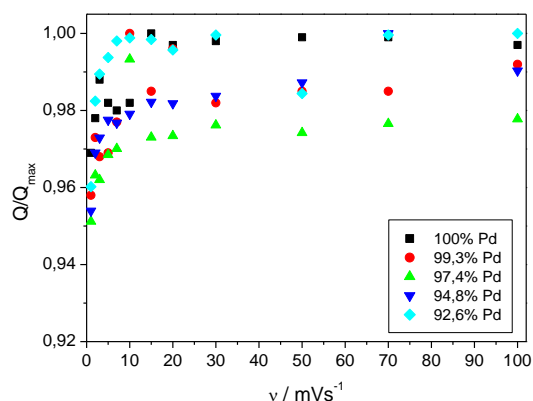
Rys. 85. (a) Wpływ szybkości zmian potencjału na wartość natężenia prądów anodowych zarejestrowanych podczas chronowoltamperometrycznego utleniania wodoru zaabsorbowanego w Pd i stopie 96,4% Pd-Ru dla sygnału (1) i (2) (b) Wpływ składu stopu na współczynnik nachylenia zależności $\log(i)$ od $\log(v)$ dla sygnału (1) i (2).

Rys 85a przedstawia wpływ szybkości zmian potencjału na wartość natężenia prądów anodowych w eksperymencie chronowoltamperometrycznym. Wykreślenie podwójnej zależności logarytmicznej pozwala uzyskać liniowe przebiegi o różnych nachyleniach dla sygnału (1) i (2). W przypadku sygnału (1) dla wszystkich próbek, o różnej zawartości objętościowej Pd nachylenia są bliskie 1, natomiast dla sygnału (2) wahają się od 0,9 do 0,5 w zależności od składu próbki, przy czym wraz ze zmniejszaniem się ilości Pd w próbce współczynnik nachylenia rośnie. Guerin i Attard w swojej pracy poświęconej nanocząstkom Pd-Pt [201] przeprowadzili analogiczny eksperyment, w którym wartość nachylenia bliską 1 przypisali sygnałom pochodzącym od procesów powierzchniowych, natomiast nachylenia w zakresie 0,63-0,9 sygnałom pochodzącym od procesów, które zachodzą z udziałem dyfuzji. Jednakże aby proces mógł być przypisany jedynie kontroli dyfuzyjnej wartość nachylenia

powinna wynosić 0,5 (warunki kontroli dyfuzyjnej z obszaru półnieskończonego). Dla cienkich warstw (limitowany obszar dyfuzji) wykładnik ten dąży do jedności. Natomiast dla przejścia fazowego jako etapu limitującego szybkość reakcji wykładnik wg modelu Zhanga ma wartość pośrednią między 0,5 a 1. Odchylenia od tej wartości (wzrost w kierunku 1) mogą świadczyć o tym, że zachodzi proces o mieszanym podłożu – jest to dyfuzja wodoru z głębi jak i desorpcja wodoru zaadsorbowanego. Wartości współczynnika nachylenia rosną wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w stopach, ponieważ spadek zawartości Pd wpływa na zmniejszanie zdolności absorpcyjnych, a tym samym na zmniejszanie się udziału procesu objętościowego w sygnale (2).

Zhang i wsp. [44] postulują, że za odpowiedź chronowoltamperometryczną elektrody Pd podczas absorpcji/desorpcji wodoru odpowiada szybkość przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta / \beta \rightarrow \alpha$, która wpływa na wielkość natężeń prądów absorpcji/desorpcji. W opisanym modelu na prądy anodowe i katodowe sygnału (2) wpływają: gęstość prądu wymiany reakcji Volmera (a), stopień pokrycia powierzchni wodorem zaadsorbowanym (b), maksymalna liczba luk w objętości próbki dostępnych do absorpcji wodoru (c), różnica w granicznych wartościach stężenia wodoru w fazie α i β (d), grubość warstwy (e), współczynnik szorstkości (f), szybkość zmian potencjału (g) oraz temperatura (h). Na podstawie zaproponowanego przez Zhanga i wsp. równania możliwe jest wymodelowanie teoretycznej zależności natężenia prądu od szybkości zmian potencjału w eksperymencie chronowoltamperometrycznym dla elektrod o określonym składzie, grubości, szorstkości i w określonej temperaturze pomiaru. W przypadku elektrod Pd-Ru teoretyczne współczynniki nachylenia zależności $\log(i)$ od $\log(v)$ dla sygnału (2) (obliczone na podstawie równania Zhanga i wsp. [44]) mieszczą się w granicach od 0,5-0,65. Odchylenia otrzymanych wartości eksperymentalnych od wartości teoretycznych spowodowane są tym, że sygnał (2) ma swoje źródło w mieszanym procesie objętościowo-powierzchniowym. Jest to również związane z mechanizmem absorpcji wodoru, która następuje po etapie przejściowym, jakim jest adsorpcja wodoru na powierzchni elektrody, dyfuzja wodoru w głąb elektrody oraz proces przejścia fazowego. Przeprowadzenie analogicznego eksperymentu dla potencjałów absorpcji wodoru, które odpowiadają wartościom przed przejściem fazowym, pozwala uzyskać wartości współczynnika nachylenia wyższe niż te otrzymywane w fazie β , przekraczające 0,9 przy potencjale absorpcji odpowiadającym położeniu sygnału (1). To oznacza, że przy

potencjałach wyższych niż odpowiadające przejściu fazowemu przeważają procesy powierzchniowe (również absorpcja w czystej fazie α , w warunkach limitowanego obszaru dyfuzji), o czym świadczą uzyskiwane wartości współczynników nachylenia.

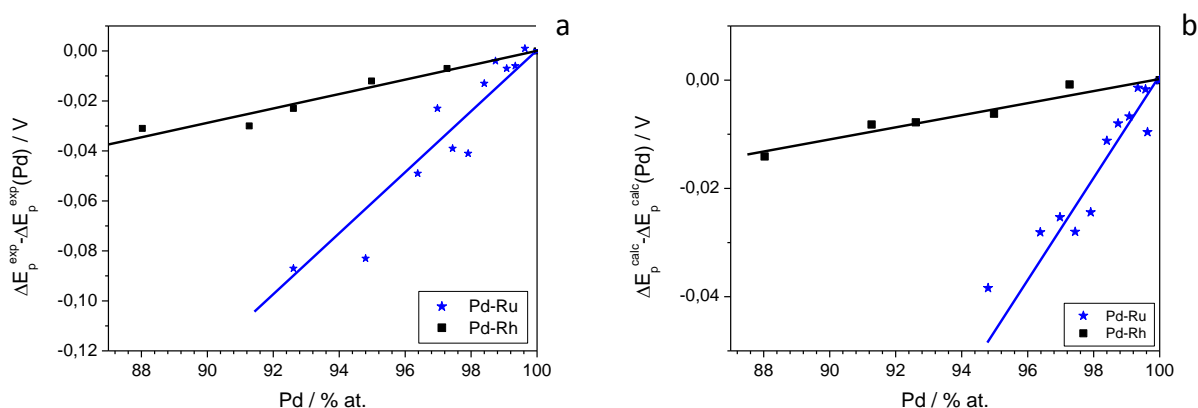


Rys. 86. Wpływ szybkości polaryzacji na ładunek utleniania wodoru w wybranych stopach Pd-Ru; potencjał absorpcji: 9,5 mV.

Eksperymenty przeprowadzone przez Czerwińskiego i wsp. [25, 28, 29, 31], dotyczące wpływu szybkości zmian potencjału na ładunek utleniania wodoru pozwoliły na uzyskanie informacji o mechanizmie desorpcji wodoru, który może zachodzić dwiema drogami [32]. Podobny eksperyment został przeprowadzony dla stopów Pd-Ru. W tym przypadku również zauważono zmniejszenie ładunku utleniania wodoru przy najmniejszych szybkościach polaryzacji. Ten efekt jest spowodowany usuwaniem wodoru na drodze nieelektrochemicznej, poprzez rekombinację zaabsorbowanych na elektrodzie atomów wodoru. Przy czym należy zauważyć, że dodatek Ru, przy najniższych wartościach szybkości polaryzacji powoduje obniżenie wartości zmierzonego ładunku utleniania. To może oznaczać, że obecność atomów Ru na powierzchni elektrody sprzyja procesowi rekombinacji atomów wodoru. W obszarze największych szybkości zmian potencjału dla elektrod Pd i bogatych w Pd można zaobserwować również spadek wartości odczytanego ładunku, co oznacza, że występują tu ograniczenia związane z odpowiednio szybką dyfuzją wodoru do powierzchni elektrody. Za analizy zależności wynika również (podobnie jak to stwierdzono w przypadku czystego Pd), że optymalną szybkością polaryzacji do badań absorpcji jest ok. $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

W modelu Zhanga i wsp. różnice pomiędzy potencjałami absorpcji i desorpcji są funkcją parametrów a-h (opisanych powyżej) i dodatkowo zależą od wielkości histerezy procesu sorpcji. Dla ustalonej temperatury parametry a-d i wielkość histerezy zależą od

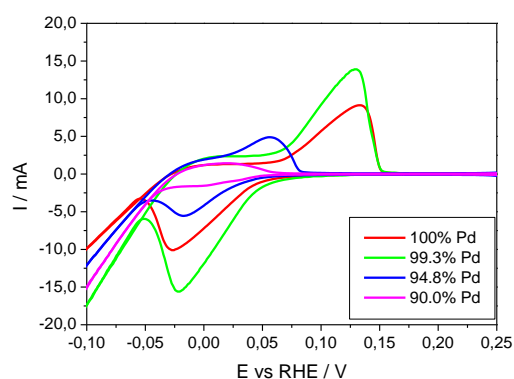
składu objętościowego elektrod. W związku z tym w oparciu o model możliwe jest zbadanie wpływu składu elektrod na natężenia prądów sorpcji w eksperymencie CV. Gęstości prądów wymiany w przypadku czystego Pd (0,5 M H₂SO₄, 298 K) można przyjąć na poziomie ok. 1 mA·cm⁻², a w przypadku Ru ok. 0,06 mA·cm⁻² [247]. W przypadku bogatych w Pd stopów Pd-Ru przeważający wpływ ma wartość dla czystego Pd. Porównując różne rodzaje stopów Pd z metalami szlachetnymi największy wpływ na modelowaną zależność będzie miała różna wielkość luki mieszalności oraz różne zmiany wielkości histerezy wraz z dodatkiem metalu domieszującego.



Rys. 87. Wpływ składu stopu na różnice w wartościach potencjałów utleniania i redukcji wodoru w elektrodach Pd i Pd-Ru dla sygnału (2), normalizacja względem Pd (a) eksperyment (b) wg Zhanga i wsp., równania 4-6, 9, 10; dane dla Pd-Rh przedstawione dla porównanie, zaczerpnięte z [248].

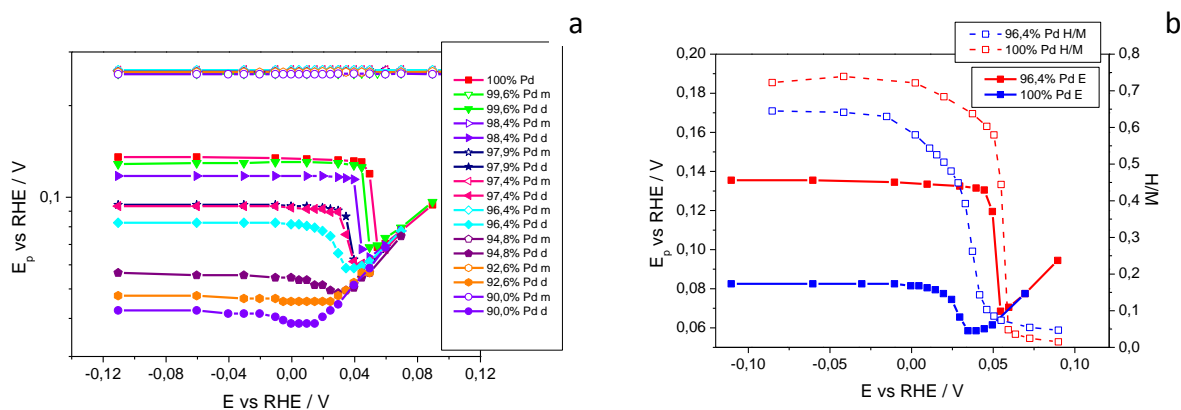
Rys. 87a przedstawia zależność różnicy potencjałów sygnałów utleniania i redukcji wodoru w sygnale (2) od składu stopu dla wartości eksperymentalnych i obliczonych wg modelu Zhanga i wsp. Aby mógł zostać zbadany jedynie efekt grubości, współczynnik szorstkości przyjęty został jako 50, natomiast grubość elektrod 1 μm; szybkość przemiataania: 0,01V·s⁻¹, temperatura: 298 K. Wartości stopnia pokrycia elektrody wodorem zostały przyjęte jako takie same, jak w modelu Zhanga i wsp. W związku z przyjętymi na potrzeby obliczeń uproszczeniami można przyjąć, że występuje bardzo dobra jakościowa zgodność wyników eksperymentalnych z teoretycznymi, w obu przypadkach różnica wartości potencjałów sygnałów utleniania i redukcji spada liniowo wraz ze spadkiem zawartości Pd w próbce. Podobne zależności można zaobserwować również dla innych stopów Pd z metalami szlachetnymi. Oznacza to, że dodatek Ru i innych metali szlachetnych do Pd wpływa na

poprawę elektrochemicznej odwracalności procesu, co wiąże się także z tym, że ze wzrostem zawartości Ru przewagę nad zachodzącym procesem uzyskuje proces desorpcji wodoru zaadsorbowanego. Na większą (niż w Pd) odwracalność elektrochemiczną wpływa fakt, że wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopach zmniejsza się luka mieszalności w układzie Pd-Ru-H i zmniejsza się wielkość histerezy. W przypadku stopów Pd-Ru w porównaniu z innymi stopami dwuskładnikowymi istnieje najsilniejsza zależność różnicy potencjałów sygnałów utleniania i redukcji wodoru od składu stopu.



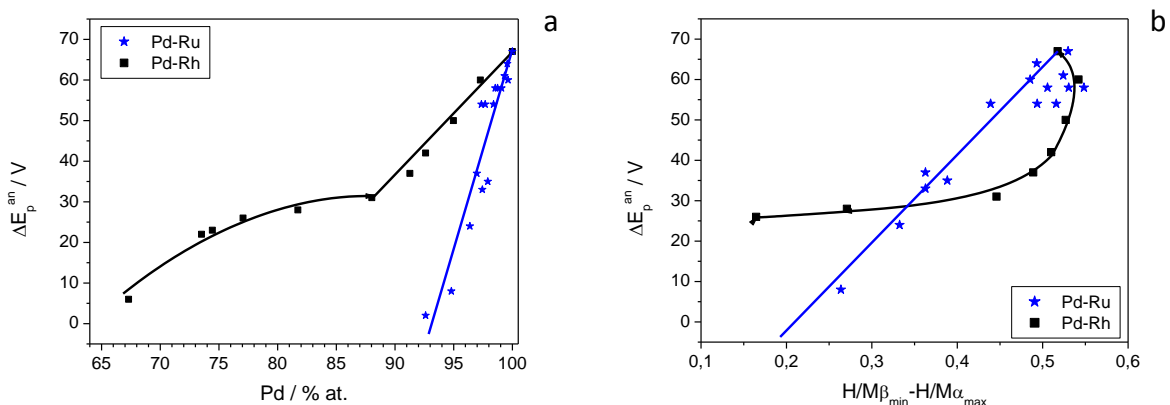
Rys. 88. Krzywe chronowoltamperometryczne Pd i elektrod Pd-Ru o różnym składzie zarejestrowane w obszarze wodorowym.

W przypadku stopów Pd-Ru można zaobserwować tylko niewielką zmianę wartości potencjału redukcji wodoru wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w stopie. Zmiany te następują w kierunku niższych wartości potencjałów, co może sugerować coraz niższą termodynamiczną stabilność fazy β – faza β zaczyna tworzyć się przy niższych wartościach potencjałów. Efekt ten jest jednak niewielki i może być kompensowany przez przyspieszoną kinetykę procesu absorpcji wodoru, a wzrost tego efektu następuje wraz ze wzrostem dodatku Ru do stopu.



Rys. 89. (a) Wpływ wartości potencjału absorpcji na wartość potencjału utleniania wodoru dla sygnału (1) i (2) w elektrodach Pd-Ru, tem. 298 K (b) porównanie zależności wpływu wartości potencjału absorpcji na wartość potencjału utleniania wodoru dla sygnału (2) w elektrodach Pd-Ru z krzywymi H/M od E.

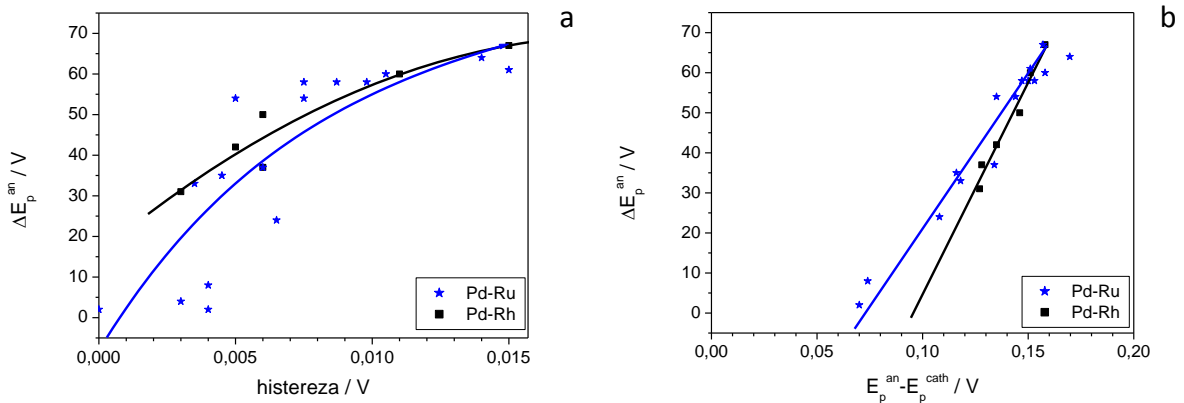
Na rys. 89a wykreślona została zależność wartości potencjału utleniania wodoru (sygnał (1) i (2)) od potencjału absorpcji dla elektrod Pd i Pd-Ru o różnym składzie. W przypadku wyższych wartości potencjałów absorpcji widoczny jest spadek wartości potencjału utleniania wodoru z sygnału (2) wraz ze spadkiem wartości potencjału absorpcji. Porównanie opisywanych zależności z przebiegiem zależności H/M vs E pozwala stwierdzić, że jest to zachowanie charakterystyczne dla wodoru zaabsorbowanego w fazie α , niezależnie od składu stopu. W obszarze przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ następuje silny skok wartości E_p w wąskim zakresie potencjałów absorpcji, a następnie w obszarze istnienia fazy β (w przypadku stopów bogatych w Pd) nie obserwuje się dalszej zależności E_p od potencjału absorpcji, na krzywej widoczne jest wyraźne plateau. W przypadku elektrody PdRu o zawartości 94,8% Pd i pozostałych o większej zawartości Ru nie można zaobserwować w przebiegu zależności gwałtownych skoków wartości E_p , gdyż nie zachodzi przejście fazowe, a jedyna faza zaabsorbowanego wodoru jest faza α . Wartość potencjału utleniania wodoru w przypadku sygnału (1) pozostaje niezależna zarówno od potencjału absorpcji jak i składu stopu.



Rys. 90. (a) Wpływ składu stopu na różnicę wartości potencjałów piku utleniania wodoru w sygnale (2) przed przejściem fazowym i w fazie β oraz (b) Zależność pomiędzy różnicą wartości potencjałów utleniania wodoru w sygnale (2) przed przejściem fazowym i w fazie β od różnicy wartości H/M w granicach obszaru dwufazowego.

Rys. 90a przedstawia wpływ składu stopu na różnicę wartości potencjałów utleniania wodoru w sygnale (2) przed przejściem fazowym i w fazie β . Wraz ze spadkiem zawartości Pd w stopie liniowo maleje różnica wartości potencjałów utleniania wodoru w fazie α i β od składu stopu, przyjmując wartości od ok. 60 mV do zaledwie kilku mV. Ta zależność związana jest z faktem, że wraz ze spadkiem zawartości Pd w stopie zmniejsza się luka mieszalności. Obszar dwufazowy zanika dla składów, dla których różnica pomiędzy potencjałami utleniania w fazie α i β jest bliska 0 mV. Na rys. 90a sytuacja ta odpowiada składowi ok. 93-94% Pd-Ru, co oznacza, że jest to graniczny skład, przy którym nie tworzy się już faza β . Oszacowana w ten sposób wartość jest bliska wielkości otrzymanej w eksperymencie chronoamperometrycznym.

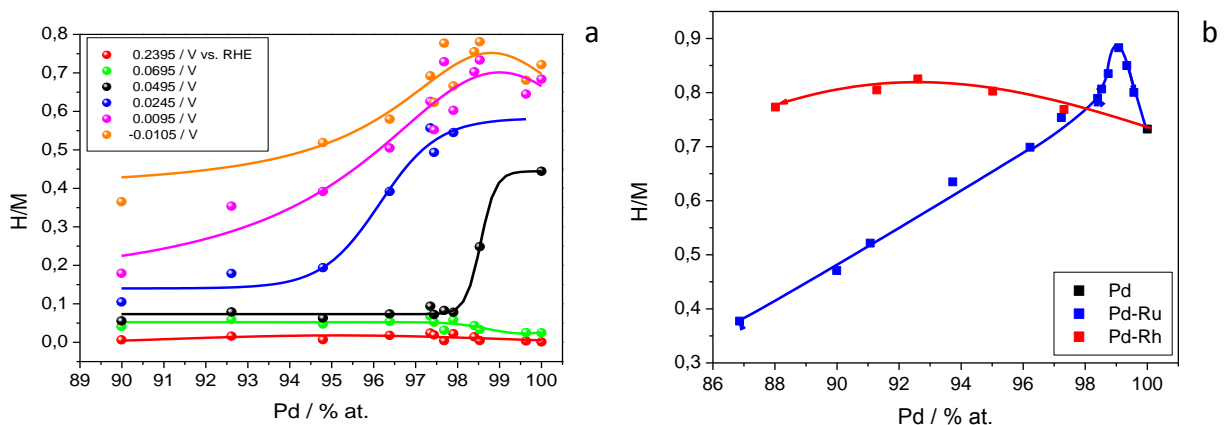
Analiza rys. 90b, 91a i 91b pozwala zauważyć także korelację pomiędzy różnicą wartości potencjałów utleniania wodoru w fazie α i β a ilością wodoru rozpuszczoną w stopie w granicach obszaru międzyfazowego (α_{max} i β_{min}), wielkością histerezy oraz różnicą wartości potencjałów sygnałów redukcji i utleniania wodoru.



Rys. 91. (a) Wpływ histerezy na różnicę wartości potencjałów utleniania wodoru w sygnale (2) przed przejściem fazowym i w fazie β oraz (b) Zależność pomiędzy różnicą wartości potencjałów utleniania wodoru w sygnale (2) przed przejściem fazowym i w fazie β od różnicy wartości potencjałów sygnału anodowego i katodowego; dane dla Pd-Rh na podstawie [248].

4.2.3.4.2. Pojemność absorpcyjna stopów Pd-Ru względem wodoru.

Rys. 93a przedstawia zależność pojemności absorpcyjnej stopów Pd-Ru wyrażonej jako stosunek atomowy wodoru do sumarycznej ilości metali w stopie od składu objętościowego stopu dla różnych potencjałów absorpcji. W przypadku wyższych wartości potencjałów, które odpowiadają istnieniu fazy α zaabsorbowanego wodoru można stwierdzić, że H/M niemal nie zależy od składu stopu. W przypadku potencjałów o wartościach pośrednich (0,025÷0,05 V) czysty Pd absorbuje najwięcej wodoru, przy czym dla próbek o składach 100-95% Pd (98% Pd dla potencjału 0,05 V) H/M gwałtownie spada.



Rys. 92. (a) Wpływ składu stopu na ilość wodoru zaabsorbowanego przy różnych wartościach potencjałów (b) wpływ składu stopu na maksymalną zdolność absorpcyjną stopów Pd-Ru i Pd-Rh[263]

Najbardziej interesująca zależność występuje przy niskich potencjałach absorpcji, gdzie dla stopów bogatych w Pd tworzy się już faza β . Przy odpowiednio niskich wartościach potencjałów absorpcji ilość absorbowanego wodoru osiąga maksymalną wartość, co następuje dla próbek o składzie ok. 99% Pd-Ru. Celem określenia składu, który wykazuje maksymalne zdolności absorpcyjne względem wodoru zostało zbadanych wiele elektrod Pd-Ru w zakresie składów 97,5-99,5% Pd, dla których zdolności absorpcyjne kształtują się od $H/M=0,67$ do $H/M=0,88$. Stopy Pd-Ru wykazują zwiększone w porównaniu z Pd zdolności absorpcyjne tylko w wąskim zakresie składów, a rozpuszczalność wodoru w fazie β gwałtownie spada dla próbek zawierających 98-95% Pd, po czym można zaobserwować tylko niewielki spadek zdolności absorpcyjnych wraz ze spadkiem zawartości Pd w próbce.

W odniesieniu do przeprowadzonego eksperymentu warto podkreślić, że wodór zaadsorbowany ma pomijalny wpływ na obliczaną wartość H/M . Analizowane próbki miały średnią grubość ok. $0,9 \mu\text{m}$, w związku z tym liczba warstw atomowych odpowiadających tej grubości wynosi ok. 4500. Współczynnik szorstkości elektrod Pd-Ru kształtuje się w zakresie 6-260, co jest równoznaczne z maksymalnie 260 dodatkowymi warstwami „powierzchniowymi” dostępnymi dla wodoru zaadsorbowanego. W związku z tym, jeśli H/M obliczony tylko dla wodoru zaabsorbowanego wynosi ok. 0,8, a pokrycie powierzchni wodorem zaadsorbowanym jest rzędu monowarstwy, to H/M odpowiadający obu formom wodoru nie jest wyższy niż 0,81. W przypadku wyższych wartości potencjałów ilość wodoru zaabsorbowanego jest mniejsza, ale również pokrycie powierzchni wodorem zaadsorbowanym jest poniżej monowarstwy, dlatego można stwierdzić, że na zależność H/M nie wpływa wodór zaadsorbowany. Znaczący wpływ wodoru zaadsorbowanego mógłby się pojawić w przypadku bardzo cienkich elektrod o dużym współczynniku szorstkości.

Rys. 92b nawiązuje do wyników przedstawionych na rys. 92a, zebrane zostały tutaj dane dotyczące maksymalnej pojemności absorpcyjnej wielu elektrod Pd-Ru. Maksymalna zdolność absorpcyjna próbek wynosi ok. 0,88 (dla Pd H/M wynosi ok. 0,74) dla elektrody o zawartości ok. 1% Ru. Na uwagę zasługuje fakt, że nawet niewielka zmiana składu stopu skutkuje wyraźną zmianą pojemności absorpcyjnej, w związku z tym zbadanie tego układu wymagało przygotowania wielu elektrod w wąskim zakresie składów. Podobne właściwości, związane ze zwiększoną w porównaniu z Pd zdolnością do absorbowania wodoru, wykazują stopy Pd-Rh. Porównując przebieg zależności H/M od E dla stopów Pd-Ru i Pd-Rh można

stwierdzić, że stopy Pd-Rh zachowują swoją zdolność do absorbowania większej ilości wodoru niż Pd w szerszym zakresie składów niż ma to miejsce w przypadku stopów Pd-Rh. Jednocześnie jednak maksymalna wartość H/M wynosi w ich przypadku 0,83 dla elektrody zawierającej ok. 7% Rh. Podsumowując, stopy Pd-Ru zdolne są do zaabsorbowania maksymalnie o ok. 20% więcej wodoru niż czysty Pd, natomiast stopy Pd-Rh o 13% więcej niż Pd.

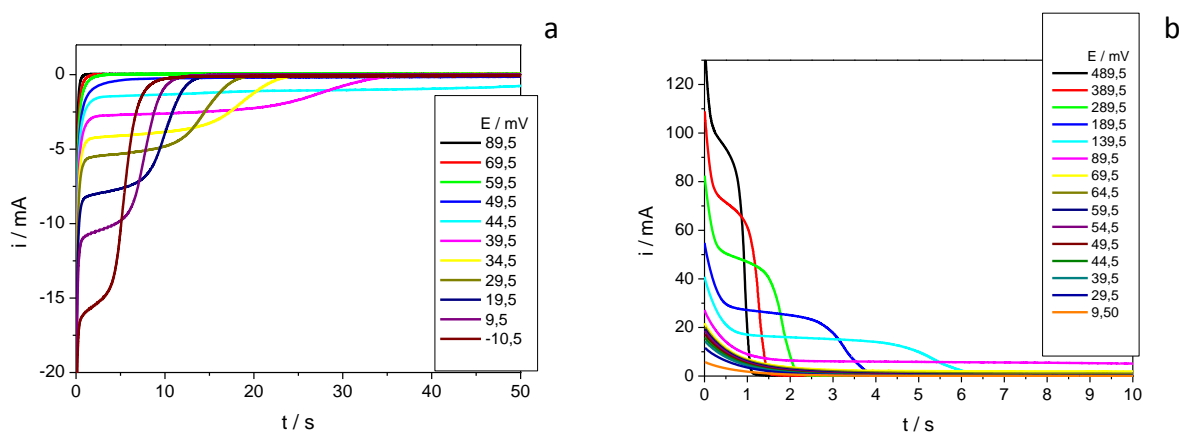
Zwiększona zdolność absorpcyjna w przypadku obu rodzajów stopów może być wyjaśniona na podstawie analizy zmiany struktury elektronowej atomów Pd na skutek oddziaływania z atomami Ru/Rh i wodoru. Wicke i wsp. [164,165, 166] zaproponowali model, który pozwala częściowo na wyjaśnienie tego zjawiska. Poziom wirtualnego stanu energii Ru jest zbliżony do poziomu energii Fermiego czystego Pd, a w przypadku stopów Pd-Ru (w których wodór nie jest zaabsorbowany) atomy Ru są osadzone w sieci krystalicznej Pd z energią poziomu Fermiego powyżej Pd. W tej sytuacji następuje hybrydyzacja i poszerzenie orbitali 4d Ru, ale bez rozszczepienia stanów. Po absorpcji wodoru w próbce, stany 4d Ru zwężają się i rozszczepiają na dwa oddzielne poziomy – jeden położony poniżej poziomu Fermiego czystego Pd, a drugi częściowo nad nim [166]. Wraz ze zwiększaniem się ilości zaabsorbowanego wodoru następuje silny wzrost energii poziomów Fermiego Ru, a elektrony Ru poziomu 4 d wyższego poziomu energetycznego stopniowo osiągają obszar pasma. W końcu poziom Fermiego wzrasta ponad górną granicę tych stanów, które mogą być wypełnione dodatkowymi elektronami atomów wodoru (rys.29) [166].

4.2.3.4.3 Charakterystyka chronoamperometryczna procesu absorpcji wodoru

Charakterystyka chronoamperometryczna procesu sorpcji wodoru w elektrodach Pd-Ru pozwoliła na uzyskanie szeregu dodatkowych informacji dotyczących właściwości elektrosorpcyjnych tych stopów.

Na rys. 93a i 93b znajdują się krzywe chronoamperometryczne procesu absorpcji (a) i desorpcji (b) dla reprezentatywnego stopu Pd-Ru, otrzymane bezpośrednio w warunkach eksperymentu. Poprzez całkowanie otrzymanych krzywych możliwe było wyznaczenie ładunków redukcji i utleniania wodoru dla potencjałów sorpcji o różnych wartościach. Analizując przebieg krzywych możliwe jest opisanie wpływu wartości potencjału sorpcji

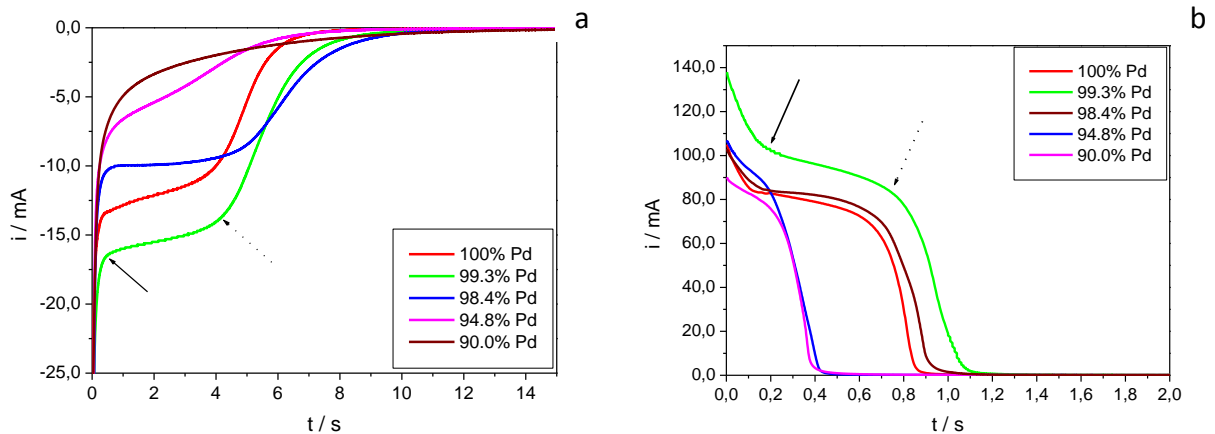
zarówno na kształt krzywych, jak również na maksymalną wartość natężenia prądów oraz czas potrzebny na nasycenie (lub usunięcie) elektrody wodorem (wodoru z elektrody).



Rys. 93. Krzywe chronoamperometryczne (a) procesu absorpcji wodoru (b) procesu desorpcji wodoru dla stopu Pd-Ru o składzie 99,3% Ru, zarejestrowane przy różnych wartościach potencjałów sorpcji.

Na rys. 94a i 94b widoczne są krzywe chronoamperometryczne absorpcji i desorpcji wodoru dla próbek o różnych składach. Analiza kształtu krzywych, maksymalnej wartości natężenia uzyskiwanych prądów oraz czasu potrzebnego na całkowite nasycenie elektrody wodorem bądź całkowite usunięcie wodoru z elektrody, pozwala stwierdzić że na opisane parametry znaczący wpływ ma zawartość Ru w próbce. Największe maksymalne natężenie prądu uzyskane zostało w przypadku stopu o zawartości ok. 99% Pd. Elektroda o tym składzie potrzebuje też najwięcej czasu na desorpcję i absorpcję wodoru. Najniższe wartości prądów oraz najkrótsze czasy sorpcji wodoru wykazują stopy o znacznej zawartości Ru np. ok. 5% Ru oraz 10% Ru. Wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopie zmienia się również kształt krzywych sorpcji. W przypadku próbek bogatych w Pd (ok. 99% Pd, ok. 98% Pd) zarówno na krzywej absorpcji, jak i na krzywej desorpcji wyróżnić można dwa punkty przegięcia (zaznaczone strzałkami). Pojawienie się pierwszego z nich oznacza początek procesu przejścia fazowego, w zależności od rodzaju krzywej jest to – dla krzywej absorpcji przejście fazowe $\alpha \rightarrow \beta$, dla krzywej desorpcji przejście fazowe $\beta \rightarrow \alpha$. Po pierwszym punkcie przegięcia widoczny jest obszar zbliżony do plateau, gdzie następuje niewielka zmiana natężenia prądu przy dłuższym czasie pomiaru, co można przypisać dalszemu zachodzeniu procesu przejścia fazowego. Dopiero w momencie, gdy na krzywej zarysowuje się kolejny punkt przegięcia można stwierdzić, że proces przejścia fazowego kończy się i jedna faza obecna jest w stopie.

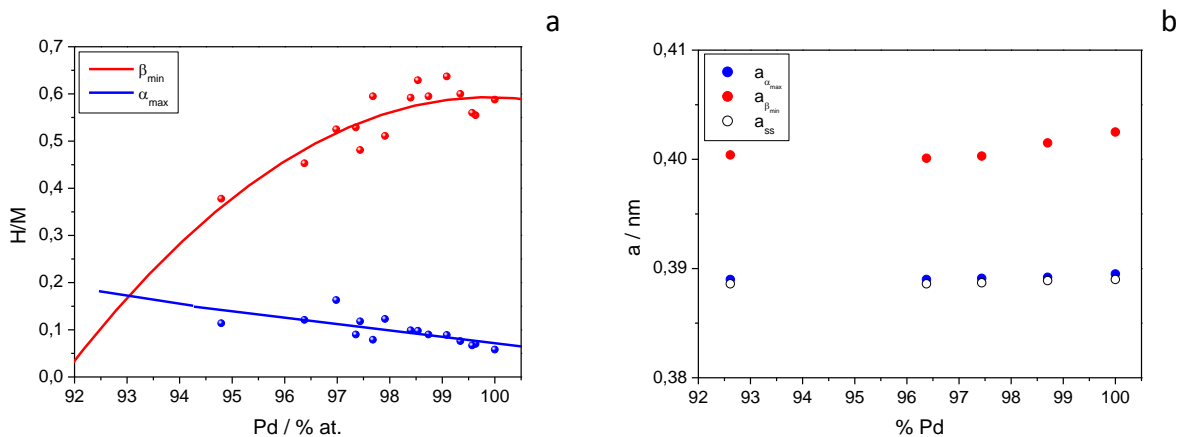
Całkowanie krzywej absorpcji od $t=0$ do t odpowiadającego pierwszemu punktowi przegięcia odpowiada maksymalnemu stężeniu wodoru w fazie α . W przypadku całkowania krzywej desorpcji od $t=0$ do t odpowiadającego pierwszemu punktowi przegięcia, można otrzymać wartość odpowiadającą różnicy pomiędzy maksymalnym stężeniem wodoru w stopie a minimalnym jego stężeniem w fazie β .



Rys. 94. Krzywe chronoamperometryczne (a) procesu absorpcji wodoru (b) procesu desorpcji wodoru dla próbek Pd-Ru o wybranych składach.

4.2.3.4.4. Luka mieszalności w układzie Pd-Ru-H

Otrzymane w wyniku opisanych powyżej obliczeń wartości H/M mogą posłużyć wykreśleniu zależności H/M od składu stopu dla maksymalnego stężenia wodoru w fazie α i minimalnego stężenia wodoru w fazie β (rys. 95a).



Rys.95 (a) Luka mieszalności w układzie Pd-Ru-H (b) na podstawie [174]

Analiza otrzymanej zależności (rys. 95a) pozwala stwierdzić, że w układzie Pd-Ru-H maksymalne stężenie wodoru w fazie α rośnie nieznacznie wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w stopach, natomiast minimalne stężenie wodoru w fazie β gwałtownie spada wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd. Obie otrzymane krzywe ograniczają obszar dwufazowy współistnienia fazy α i β zaabsorbowanego wodoru w układzie Pd-Ru-H. W przypadku otrzymanej zależności odczytane zostały jedynie wartości eksperymentalne minimalnego stężenia wodoru w fazie β i maksymalnego stężenia wodoru w fazie α dla próbek o zawartości powyżej ok. 95% Pd. Jest to związane z faktem, że wraz ze wzrostem zawartości Ru punkty przegięcia na krzywych chronoamperometrycznych stają się coraz słabiej zarysowane, co może wprowadzać błędy w obliczanych wartościach. W związku z tym krzywe ograniczające obszar dwufazowy w elektrodach Pd-Ru wymagały ekstrapolacji do składów dla składów poniżej 95% Pd. W związku z tym, że otrzymane krzywe ograniczają obszar współistnienia obu faz zaabsorbowanego wodoru, to punkt przecięcia obu krzywych określa skład stopu, dla którego następuje zrównanie maksymalnej ilości wodoru rozpuszczonej w próbce w fazie α i minimalnej ilości wodoru w fazie β . W przypadku stopów Pd-Ru jest to skład ok. 93% Pd, co oznacza, że dla stopów zawierających mniejsze ilości Pd tylko faza α jest obecna w próbce.

Luka mieszalności w układach metal/stop-wodór może być również wyznaczona w oparciu o dane krystalograficzne. Wymaga to pomiaru stałej sieciowej stopów o różnym składzie, przy określonym stężeniu wodoru w próbce, czyli przy maksymalnym stężeniu wodoru w fazie α i minimalnym stężeniu wodoru w fazie β . Rys. 95b przedstawia zależność stałej sieciowej stopów Pd-Ru w stopach nie zawierających wodoru i w stopach, gdzie wodór występuje w opisanych wyżej stężeniach. Dane zaczerpnięte zostały z pracy Sakamoto i wsp.[174].

Porównanie danych otrzymanych na podstawie eksperymentu chronoamperometrycznego oraz literaturowych danych krystalograficznych pozwala stwierdzić, że w przypadku danych otrzymanych przez Sakamoto i wsp.[174] zanik luki mieszalności nie następuje w zakresie analizowanych składów. Powstałą rozbieżność można przypisać różnicy w metodzie otrzymywania próbek. W przypadku niniejszej pracy jest to współosadzanie przy stałym potencjale z kąpeli zawierających odpowiednie stężenia metali, natomiast w pracy Sakamoto i wsp. próbki otrzymywane były poprzez stapianie łukowe. Ten

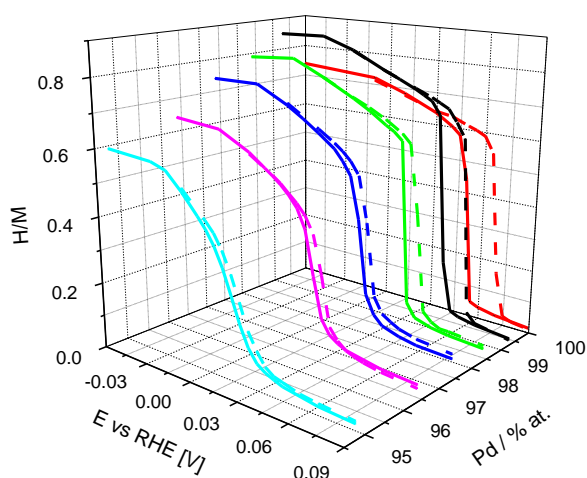
sposób otrzymywania mógł spowodować ich niehomogeniczność w całej objętości, co mogło skutkować wieloma fazami o różnej zawartości Pd, a tym samym brakiem zaniku luki mieszalności (mimo wysokiej średniej zawartości Ru, w próbce znajdują się fazy bogate w Pd, które ciągle absorbują wodór w fazie β).

W porównaniu z innymi stopami Pd z metalami szlachetnymi, luka mieszalności w układzie Pd-Ru-H zanika najszybciej – przy najwyższej zawartości Pd w próbkach. W przypadku ekspansywnych stopów Pd-Au, zanika dla stopów zawierających ok. 75-80% Pd [120] dla stopów Pd-Rh przy zawartości Pd ok. 75% [125], a dla stopów Pd-Pt ok. 82-87% Pd [121]. Ten efekt ma związek ze zmniejszeniem się temperatury krytycznej w układach Pd-M-H w porównaniu z czystym Pd [15]. Zanik luki mieszalności w układzie Pd-Ru-H przy składzie ok. 93% Pd potwierdza, że już niewielki dodatek Ru do Pd znacznie zmienia strukturę elektronową stopów Pd-Ru. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w wynikach otrzymanych przez Wicke [164,166] i Szafrąńskiego [172].

4.2.3.4.5. Wpływ wartości potencjału i składu próbki na ilość absorbowanego wodoru.

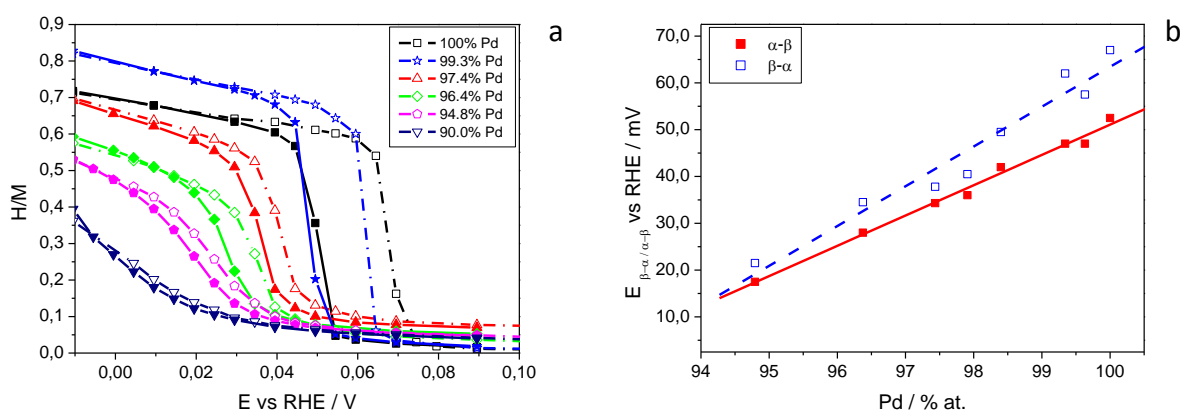
Efekt histerezy

Obliczone w oparciu o krzywe chronoamperometryczne procesu absorpcji (rys. 93a) i desorpcji (rys. 93b) ładunki redukcji i utleniania wodoru przy różnych wartościach potencjałów sorpcji mogą posłużyć wyznaczeniu zależności ilości zaabsorbowanego wodoru w stosunku do ilości metali (H/M) względem potencjału sorpcji dla próbek Pd-Ru o różnych składach (rys.96 i rys. 97a).



Rys.96. Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru od potencjału dla próbek Pd-Ru o różnym składzie.

Dwa rodzaje otrzymanych krzywych nakładają się na siebie w obszarach istnienia czystej fazy α i czystej fazy β (dwa plateau pomiędzy obszarem przejścia fazowego), natomiast odbiegają od siebie w obszarze dwufazowym – krzywa absorpcji jest „przesunięta” w kierunku niższych wartości potencjałów niż krzywa desorpcji. Taki przebieg krzywych powoduje, że wartości przejść fazowych $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$ różnią się, a ta różnica to efekt histerezy. Na kształt i przebieg obu krzywych wpływa również skład objętościowy stopów. Wraz ze spadkiem zawartości Pd w stopie krzywe sorpcji „przesuwają się” w kierunku niższych wartości potencjałów. To zjawisko jest związane z tzw. efektem geometrycznym. Dodatek Ru do Pd zmienia wymiary sieci krystalicznej w stopach Pd-Ru. Niewielki dodatek Ru do Pd powoduje, że atomy Ru zajmują dostępne luki i dopasowują się do struktury krystalicznej czystego Pd (fcc), tworząc roztwór stały Ru w Pd. W przypadku stopów Pd-Ru, podobnie jak w Pd-Rh [245] stała sieciowa zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości metalu domieszkującego, stąd stopy tego typu określa się jako kontrakcyjne.

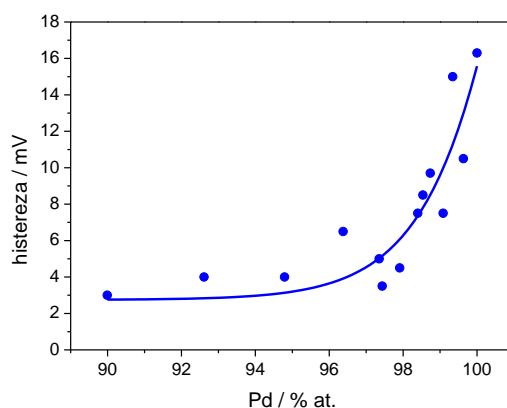


Rys.97 (a) Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru od potencjału dla próbek Pd-Ru o różnym składzie (b) Zależność potencjału przejścia fazowego absorpcji i desorpcji od składu stopu.

Zależność potencjałów przejść fazowych $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$ od składu stopów Pd-Ru znajduje się na rys. 97b Potencjały przejść fazowych $\alpha \leftrightarrow \beta$ wykazują liniową zależność od składu stopu, jednak w przypadku przejścia fazowego $\beta \rightarrow \alpha$ widoczna jest mniejsza zgodność. W związku z tym zależność potencjału przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ od składu stopu może być z powodzeniem wykorzystana jako nieniszcząca metoda szacowania składu objętościowego próbki jedynie po wyznaczeniu potencjału przejścia fazowego. Współczynnik nachylenia zależności potencjału przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ od składu stopu w przypadku stopów Pd-Ru

jest znacznie większy niż dla stopów Pd-Rh i Pd-Pt. Porównanie krzywych absorpcji i desorpcji (rys. 96 i rys. 97a) pozwala również stwierdzić, że wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w stopach zmienia się ilość absorbowanego wodoru. Wśród przedstawionych elektrod najwięcej wodoru absorbuje stop zawierający ok. 99,3% Pd, co stanowi wartość o ok. 20% większą niż w przypadku Pd. Przedstawione dane są w pełni zgodne z tym, co zostało pokazane na rys. 92a, gdzie dla najniższych wartości potencjałów, stopy zawierające od 0,5% do 2% Ru absorbują więcej wodoru niż Pd.

Otrzymane wyniki, dotyczące luki mieszalności w układzie Pd-Ru-H, ilości absorbowanego wodoru, jak i charakter opisanej zależności przejścia fazowego absorpcji od składu stopu, ponownie potwierdzają wrażliwość właściwości elektrosorpcyjnych układu Pd-Ru nawet na niewielką zmianę składu.



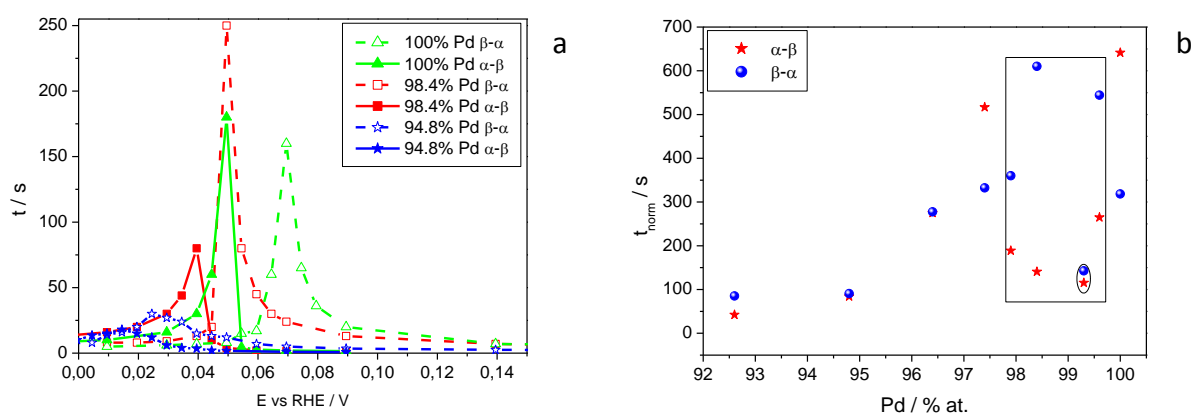
Rys. 98. Wpływ składu stopu na wielkość histerezy w stopach Pd-Ru; 298 K.

Zależność wielkości histerezy od składu stopu (rys.99) wskazuje, że wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w próbkach wielkość histerezy przejścia fazowego $\alpha \leftrightarrow \beta$ zmniejsza się. Aspekt dodatku Ru do Pd, a tym samym zmniejszenie wielkości histerezy jest zjawiskiem korzystnym z punktu widzenia praktycznego zastosowania badanego układu w elektrochemicznych źródłach energii, ponieważ im mniejsza różnica pomiędzy potencjałami przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$, tym mniejsze straty energii w układzie pomiędzy kolejnymi cyklami absorpcji (ładowania) i desorpcji (rozładowania) [178].

4.2.3.4.6. Kinetyka absorpcji wodoru

Rys. 99 przedstawia zależność czasu, który jest potrzebny na nasycenie elektrody wodorem, bądź usunięcie wodoru z elektrody, od potencjału sorpcji dla elektrod o różnych

składach. W przypadku każdej z elektrod wraz ze zmniejszaniem się wartości potencjału sorpcji na początku następuje gwałtowny wzrost długości czasu sorpcji, następnie czas ten osiąga maksimum, po którym następuje gwałtowny jego spadek. Porównanie rys. 99 z rys. 97 pozwala stwierdzić, że czas sorpcji osiąga maksymalną wartość dla potencjałów odpowiadających obszarowi przejścia fazowego $\alpha \leftrightarrow \beta$. W związku z tym za kinetykę procesu elektrochemicznej sorpcji w elektrodach Pd-Ru odpowiada wolny proces przejścia fazowego $\alpha \leftrightarrow \beta$. Proces przeniesienia ładunku i dyfuzja wodoru mają tutaj mniejsze znaczenie. Podobne zachowanie można również zauważyć dla innych stopów Pd z metalami szlachetnymi [35, 97, 243, 245, 246]. Odczytanie maksymalnego czasu sorpcji dla próbek Pd-Ru o różnym składzie pozwoliło na opracowanie zależności maksymalnego czasu sorpcji od składu stopu. Maksymalny czas sorpcji został w tym przypadku znormalizowany (wg równań z podrozdziału *Metody obliczeniowe*, str. 88) względem ilości wodoru zaabsorbowanego bądź pozostającego w próbce po desorpcji aby uniknąć ewentualnego wpływu ilości wodoru na czas sorpcji.



Rys.99. (a) Zależność czasu, który jest potrzebny na nasycenie elektrody wodorem, bądź usunięcie wodoru z elektrody, od potencjału sorpcji dla elektrod o różnych składach (b) Zależność maksymalnego czasu sorpcji od składu stopu.

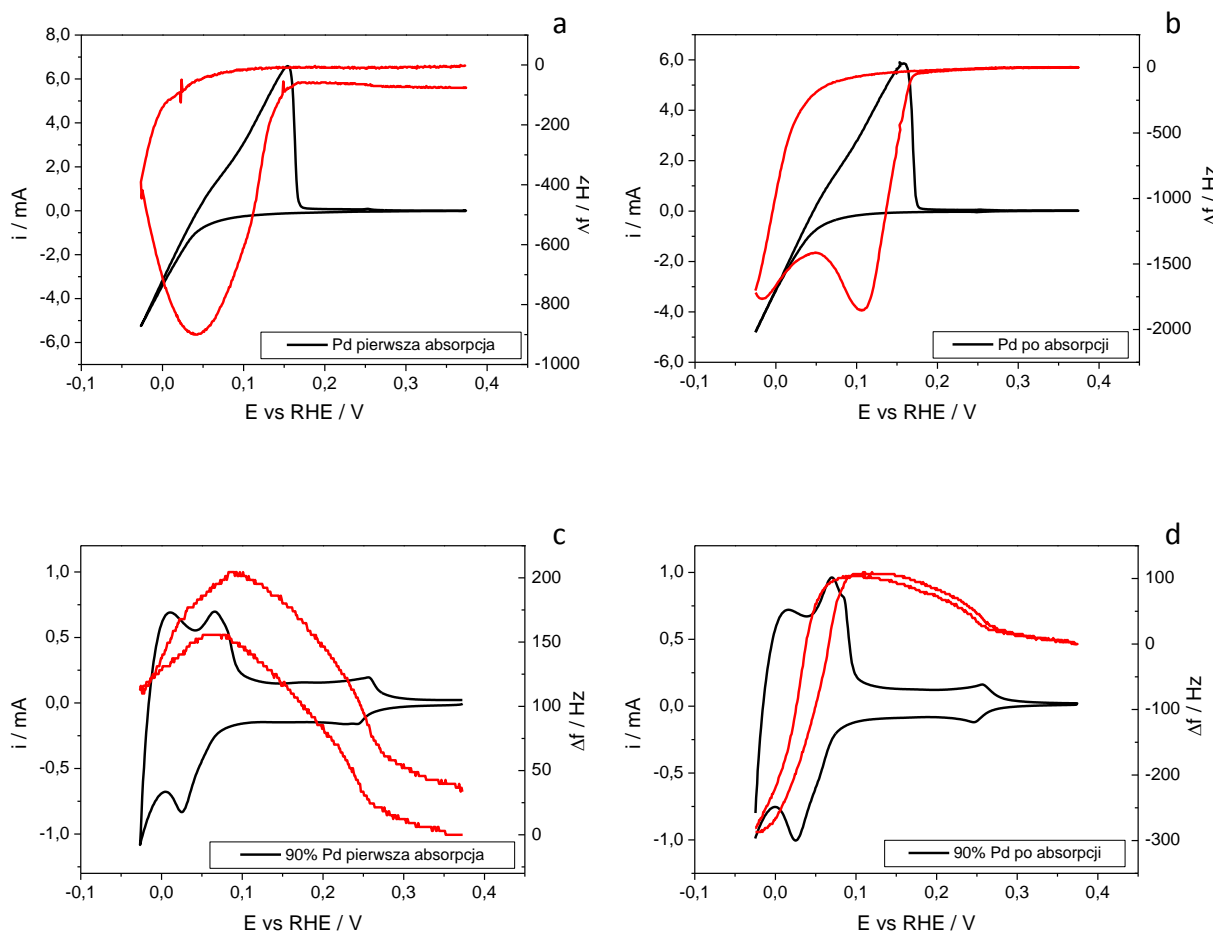
Analizując cały zakres przedstawionych składów można stwierdzić, że zarówno czas absorpcji jak i desorpcji spada wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w próbkach. W tą regułę nie wpisuje się jednak oznaczony prostokątem na rys. 99 obszar dla próbek o zawartości 97,9-99,6% Pd. Wyniki te wskazują, że dodatek Ru w ilości większej niż 2,1% wpływa na przyspieszenie kinetyki procesu sorpcji w stopach Pd-Ru. Jednakże, w przypadku

stopów o zawartości Ru większej niż 2,1% nie można określić jednoznacznego wpływu składu stopu na maksymalny czas sorpcji. Dla stopu zawierającego 99,6% Pd czas absorpcji znacznie spada, natomiast czas desorpcji niejako wpisuje się w ogólną tendencję zmian, którą można zauważyć dla pozostałych stopów. W przypadku stopu zawierającego 99,3% Pd, który wykazuje maksymalną pojemność absorpcyjną, zarówno czas absorpcji, jak i desorpcji są najkrótsze w zaznaczonym obszarze i odpowiadają czasom sorpcji próbki zawierającej 94,8% Pd. W przypadku pozostałych próbek z zaznaczonego obszaru można stwierdzić, że czas absorpcji nieznacznie rośnie ze zmniejszaniem się zawartości Pd w próbkach, natomiast czas desorpcji gwałtownie spada. Elektrody odbiegające od ogólnej tendencji wykazują zdolność do absorbowania większej ilości wodoru niż Pd, a stop o najkrótszym czasie absorpcji i desorpcji wykazuje maksymalną pojemność absorpcyjną. W związku z tym opisaną rozbieżność można przypisać specyficznym właściwościom elektronowym stopów Pd-Ru [164, 165, 166, 249] w zakresie składów 97,9-99,6% Pd. Podsumowując, absorpcja wodoru w próbkach Pd-Ru z zaznaczonego obszaru jest przyspieszona w porównaniu z Pd, natomiast desorpcja (z wyjątkiem 99,3% Pd-Ru) jest utrudniona.

4.2.3.4.7. Analiza procesu sorpcji wodoru w elektrodach Pd-Ru przy wykorzystaniu EQCM.

Efekt starzenia

Rys. 100 przedstawia krzywe chronowoltamperometryczne obszaru wodorowego oraz jednocześnie zarejestrowaną odpowiedź mikrowagi kwarcowej. Przeprowadzony eksperyment dotyczył świeżo osadzonych próbek Pd i stopu PdRu o zawartości 90% Pd oraz tych samych próbek po wielokrotnej elektrochemicznej sorpcji wodoru. W tym przypadku bardzo wiele informacji o przebiegu procesu sorpcji niesie ze sobą technika EQCM. Absorpcja wodoru w próbkach powoduje obniżenie częstotliwości drgań kryształu kwarcowego, na którym osadzona jest warstwa. Wzrost wartości przykładanego potencjału powoduje utlenianie wodoru, a tym samym wzrost częstotliwości drgań kryształu. Jak wspomniano w części teoretycznej, zmiana częstotliwości drgań nie pochodzi jedynie od zmian masy, ale jej wzrost może być również spowodowany przez naprężenia w sieci krystalicznej powstające na skutek absorpcji wodoru.

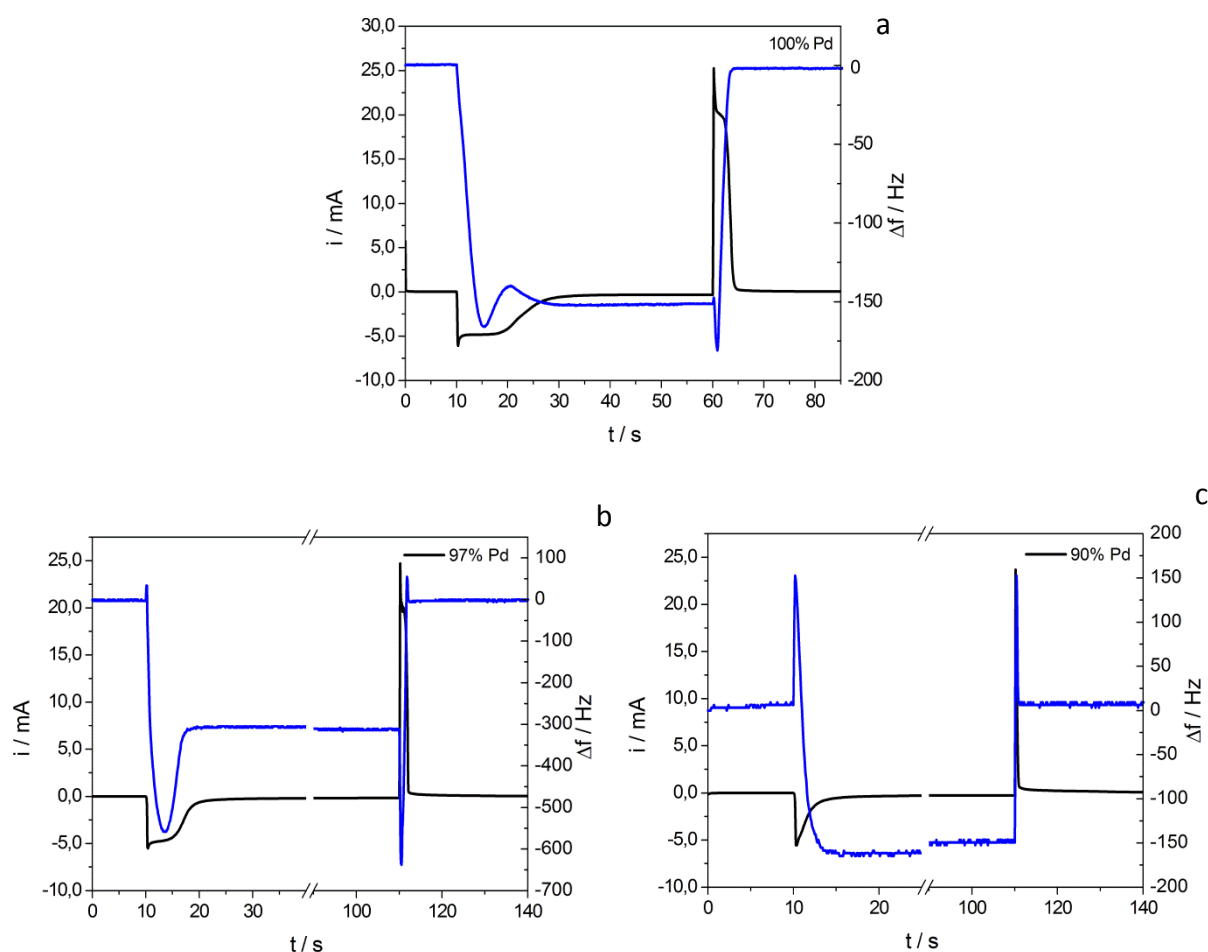


Rys.100. Chronowoltamperogramy cykliczne (krzywa czarna) i zmiany częstotliwości drgań kryształu (krzywa czerwona) elektrod Pd i PdRu (90% Pd w obj.); pierwsza sorpcja (a, c); po wielokrotnej absorpcji (b, d); szybkość zmian potencjału $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Porównanie krzywych zmian częstotliwości pozwala stwierdzić, że różną się one kształtem zarówno przed, jak i po absorpcji wodoru, jak również inny kształt mają krzywe Pd i stopu. Wspólną cechą jest zmiana ich przebiegu po wielokrotnej absorpcji wodoru. W obu przypadkach przy jednokrotnej absorpcji „pętla zmian częstotliwości jest otwarta”, co oznacza, że rozkład naprężeń w próbce przed i po jednokrotnej absorpcji ulega zmianie. W przypadku wielokrotnej absorpcji wartość zmian częstotliwości powraca do tego samego poziomu. W tym zakresie potencjałów wykluczony jest efekt rozpuszczania stopu. Eksperyment ten potwierdza, jak ważne jest wstępne przygotowanie elektrody (naprzemienna absorpcja i desorpcja wodoru) przed dokonaniem właściwego pomiaru. Ponadto warto wspomnieć, że po wielokrotnej sorpcji zmienia się przebieg krzywych w

obszarze absorpcji i desorpcji wodoru. W przypadku Pd na krzywej zmian częstotliwości widoczne są charakterystyczne minima, które nie występują na krzywej stopu 90% PdRu. To oznacza, że są one związane z naprężeniami jakie występują w próbce podczas przejść fazowych $\alpha \leftrightarrow \beta$, które nie występują w stopie PdRu o wskazanym składzie.

Próbki PdRu o różnym składzie poddane zostały eksperymentowi sorpcji wodoru metodą chronoamperometrii. Początkowo przy odpowiednio wysokiej wartości potencjału, przy której nie zachodzi absorpcja wodoru (0,37 V) we wszystkich przypadkach częstotliwość utrzymuje się na stałym poziomie. Następnie obniżenie potencjału do wartości -0,03 V powoduje gwałtowny spadek wartości zmian częstotliwości, spowodowany absorpcją wodoru. Przebieg krzywych w kilku pierwszych sekundach po przyłożeniu potencjału o wartości -0,03 V różni się dla wszystkich próbek pokazanych na rys. 101. W przypadku czystego Pd występuje niewielkie minimum, następnie wzrost częstotliwości i znów spadek, po którym utrzymuje się ona na stałym poziomie do następnej zmiany wartości potencjału. W próbce o składzie 97% Pd częstotliwość znacznie spada na początku, a po ok. 5 s następuje jej gwałtowny wzrost i wyrównanie do poziomu niższego niż to miało miejsce w przypadku Pd. W próbce o zawartości ok. 90% Pd minimum nie występuje, natomiast od razu po zmianie wartości potencjału do -0,03 V następuje gwałtowny skok wartości zmian częstotliwości. Takie zachowanie może być związane z faktem, że przy wartości potencjału 0,37 V aniony wodorosiarczanowe pochodzące z dysocjacji kwasu siarkowego (VI) są zaadsorbowane na powierzchni elektrody. Gwałtowna zmiana potencjału w kierunku wartości ujemnych powoduje, że zanim dojedzie do absorpcji wodoru w elektrodzie, aniony zaadsorbowane muszą zdesorbować się z jej powierzchni.



Rys. 101. Krzywe chronoamperometryczne (krzywa czarna) i zmiany częstotliwości drgań kryształu (krzywa niebieska) elektrod: (a) Pd, (b) 97% PdRu i (c) 90% PdRu; skok potencjału pomiędzy 0,37 V / 0,03 V.

Taka sytuacja występuje w każdej elektrodzie, ale największy efekt można zauważyć w stopach o znacznej zawartości Ru, ze względu na to, że charakteryzują się one często znacznie większą szorstkością powierzchni niż te bogate w Pd. Kolejny ciekawy efekt widoczny jest zaraz po zmianie wartości potencjału z -0,03 V do 0,37 V. W przypadku Pd i stopu 97% PdRu pojawia się drugie minimum, po którym następuje gwałtowny wzrost częstotliwości drgań do wartości początkowej. W związku z tym, że minima nie występują w próbce 90% PdRu, można stwierdzić że ich występowanie w Pd i bogatych w Pd stopach jest związane z tym, że we wskazanych próbkach dochodzi do przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$. Tym samym pierwsze minimum jest związane z występowaniem przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$, a drugie z $\beta \rightarrow \alpha$. W związku z tym można stwierdzić, że procesowi przejścia fazowego towarzyszą znaczne naprężenia w sieci krystalicznej, a efekt ten jest wyraźnie większy w

stopach Pd-Ru niż w Pd. Szczególnie interesującym jest fakt, że w przebiegu analogicznej krzywej zarejestrowanej dla świeżej próbki Pd efektu występowania minimów nie można zauważyć, pojawia się on dopiero po wielokrotnej sorpcji wodoru. Natomiast w przypadku stopów Pd-Ru, jak również w stopach Pd-Rh [81] widoczny jest już na krzywej zarejestrowanej dla świeżej próbki.

W kolejnych cyklach chronoamperometrycznej absorpcji i desorpcji efekt się pogłębia, a coraz większe naprężenia często prowadzą do przzerwania drgań kryształu, a tym samym zakończenia eksperymentu. Wskazana różnica w występowaniu minimów, jak również wcześniej opisany eksperyment chronowoltamperometryczny, wskazują na różny rozkład naprężeń w świeżym Pd i stopach Pd-Ru. Występowanie znacznych naprężeń już przy pierwszej absorpcji może wynikać z tego, że stopy Pd-Ru są stopami kontrakcyjnymi, czyli ich stała sieciowa jest mniejsza od stałej Pd, a tym samym większa (w porównaniu z Pd) praca musi być wykonana aby nastąpiło zwiększenie wymiarów sieci na skutek absorpcji wodoru.

Naprężenia w układzie Pd-Ru-H

Rys. 102 przedstawia zależność zmian częstotliwości drgań od ilości wodoru zaabsorbowanego, wyrażone jako stosunek atomowy wodoru do metalu/stopu. Linie ciągłe przedstawiają wyniki eksperymentu chronoamperometrycznego – wódór absorbowany był przy potencjale -0,03 V, a desorpcja następowała przy potencjale 0,37 V. Linie przerywane przedstawiają krzywe teoretyczne obliczone na podstawie równania Sauerbrey'a, na podstawie założenia, że zmiana częstotliwości drgań kryształu związana jest jedynie ze zmianą masy spowodowaną absorpcją wodoru. Zmiana masy została obliczona przy wykorzystaniu wartości ładunku absorpcji/desorpcji wodoru na podstawie prawa Faraday'a. W związku z tym równanie Sauerbrey'a, mające tu zastosowanie przyjmuje postać:

$$\Delta f_{mass} = -\frac{Q \cdot M}{F \cdot C} \quad (61)$$

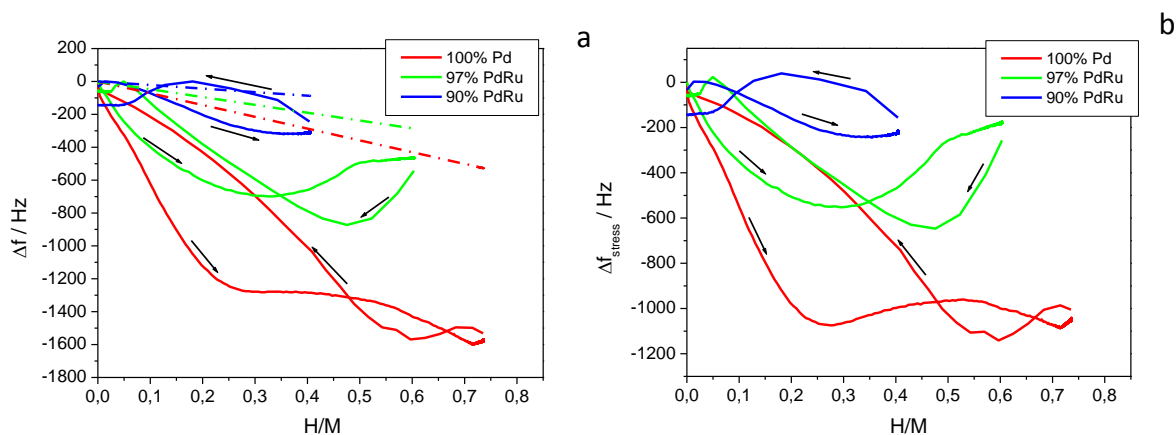
gdzie:

Q – ładunek absorpcji/desorpcji wodoru;

M – masa molowa wodoru;

F – stała Faraday’a

C – stała kalibracyjna wyznaczona eksperymentalnie: $1,2 \text{ ng}\cdot\text{Hz}^{-1}$;



Rys.102. (a) Zależność zmian częstotliwości drgań od ilości wodoru zaabsorbowanego; linie ciągłe – dane eksperymentalne (absorpcja: $-0,03 \text{ V}$, desorpcja: $0,37 \text{ V}$) krzywe przerywane – wyznaczone na podstawie równania Sauerbrey’a, (b) Zależność częstotliwości pochodzącej od naprężeń od ilości wodoru zaabsorbowanego.

Na tej podstawie istnieje możliwość wyznaczenia zmian częstotliwości pochodzących od naprężeń w sieci krystalicznej metalu spowodowanych absorpcją wodoru. Poprzez odjęcie całkowitej zmiany częstotliwości (otrzymanej bezpośrednio z danych eksperymentalnych) od częstotliwości obliczonej na podstawie równania Sauerbrey’a można otrzymać wkład od częstotliwości pochodzącej od naprężeń. Rys. 102b przedstawia zależność zmian częstotliwości pochodzącej od naprężeń od ilości wodoru zaabsorbowanej w elektrodzie. Analiza przedstawionej zależności pozwala stwierdzić, że dla $H/M > 0,1$ w przebiegu zależności dla każdej z elektrod można wyróżnić trzy obszary. W przypadku czystego Pd następuje gwałtowny spadek częstotliwości wraz ze wzrostem ilości zaabsorbowanego wodoru, do wartości ok. $H/M=0,2$, czyli odpowiadającej istnieniu fazy α oraz współistnieniu fazy α i β . W zakresie wartości H/M od $0,2$ do ok. $0,55$ następuje niewielki wzrost częstotliwości, a następnie kolejny spadek. Trzy obszary przypisać można także krzywej desorpcji: początkowo niewielki wzrost częstotliwości, następnie niewielki spadek w zakresie H/M od ok. $0,68$ do ok. $0,6$, i jako trzeci liniowy gwałtowny wzrost częstotliwości ze spadkiem wartości H/M . Przebieg krzywej odpowiadającej elektrodzie o

zawartości 97% Pd jest podobny do tej dla czystego Pd, różnice głównie dotyczą nachyleń opisywanych części krzywej. Sytuacja jest zupełnie inna w przypadku próbki 90% PdRu – na krzywej absorpcji i desorpcji można wyróżnić jeden obszar, najbardziej zbliżony do opisywanego obszaru pierwszego dla Pd i 97% PdRu. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [95] żadnej z części opisanych krzywych nie można jednoznacznie przypisać konkretnej formie zaabsorbowanego wodoru. Wraz ze wzrostem dodatku Ru do Pd zmienia się także maksymalna wartość naprężeń w stopach. W czystym Pd osiąga ona wartość 1200 Hz, wraz z dodatkiem Ru spada, osiągając ok. 800 Hz w 97% PdRu i ok. 300 Hz w 90% PdRu. Wartość częstotliwości związanej z naprężeniami otrzymanej dla czystego Pd jest bardzo zbliżona do wartości literaturowej [81]. Ponadto należy zwrócić uwagę na to, że krzywe absorpcji i desorpcji dla tej samej próbki nie pokrywają się, co wskazuje na to, że rozkład naprężeń w Pd i jego stopach z Ru jest inny w zależności od kierunku zachodzenia przemian fazowych.

Wzrost bądź spadek częstotliwości w obszarze niskich wartości H/M (od 0 do ok. 0,1) nie jest związany z powstawaniem naprężeń w sieci krystalicznej stopów. Odstępstwo od wartości teoretycznej przewidzianej równaniem Sauerbrey'a jest spowodowane adsorpcją/desorpcją jonów siarczanowych/wodorosiarczanowych na/z powierzchni elektrody. Przed przyłożeniem do elektrody potencjału absorpcji wodoru (-0,026 V), elektroda polaryzowana była do potencjału o wartości 0,374 V, przy którym na powierzchni elektrody adsorbują się jony siarczanowe i wodorosiarczanowe [187]. Kiedy do elektrody przykładany jest potencjał sorpcji wodoru, pierwszy proces jaki następuje jest związany z desorpcją jonów zaadsorbowanych. W związku z tym następuje gwałtowny wzrost wartości zmian częstotliwości natychmiast po zmianie wartości potencjału do -0,026 V. Po desorpcji jonów zaadsorbowanych na powierzchni elektrody następuje proces absorpcji wodoru w głębi stopu, co jest zjawiskiem wolniejszym niż desorpcja jonów. Następnie po przyłożeniu potencjału o wartości 0,374 V następuje początkowo desorpcja wodoru zaabsorbowanego, z czym związany jest wzrost częstotliwości. Spadek częstotliwości przy tej wartości potencjału jest związany z ponowną adsorpcją jonów siarczanowych i wodorosiarczanowych. Opisane zjawisko spadku/wzrost częstotliwości w obszarze niskich wartości H/M nie występuje w przypadku czystego Pd. Wskazuje to na fakt, że stopień pokrycia Pd zaadsorbowanymi jonami jest znacznie mniejszy niż w przypadku stopów Pd-Ru. Ponadto w porównaniu z badanymi elektrodami Pd-Ru, elektroda Pd charakteryzowała się większą grubością, co

mogło spowodować mniejszy wpływ procesów powierzchniowych na całkowitą zmianę częstotliwości.

Wielkość naprężeń może być wyrażana również poprzez parametr określany jako „pozorna masa molowa”, zgodnie z zależnością:

$$M_a = -\frac{\Delta f \cdot C \cdot F}{Q} \quad (62)$$

gdzie:

M_a – pozorna masa molowa zaadsorbowanego wodoru;

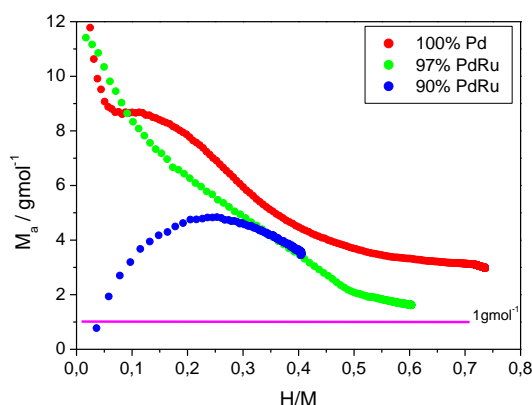
Δf – całkowita zmiana częstotliwości

Q – ładunek absorpcji/desorpcji wodoru

F – stała Faraday’a

C – stała kalibracyjna wyznaczona eksperymentalnie – wartość $1,2 \text{ ng} \cdot \text{Hz}^{-1}$.

Odchylenia „pozornej masy molowej” od rzeczywistej masy molowej zaabsorbowanego wodoru ($1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) mogą być traktowane jako potwierdzenie występowania naprężeń w sieci krystalicznej stopu, występujących podczas elektrochemicznej absorpcji wodoru. W przypadku Pd i stopu 97% Pd odchylenia „pozornej masy molowej” od $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ osiągają największą wartość dla $H/M < 0,1$ oraz M_a spada ze wzrostem wartości H/M . W stopie 97% Pd-Ru najniższa wartość H/M jest bliska $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (dla $H/M=0,6$). W czystym Pd minimalna wartość M_a wynosi $3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. W przypadku 90% Pd-Ru wartość M_a jest bliska jedności, gdy H/M osiąga wartość ok. 0,05. Dla większych wartości parametrów H/M M_a osiąga maksimum przy wartości ok. $5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, a następnie widoczny jest spadek M_a wraz ze wzrostem wartości H/M . Dla maksymalnej wartości $H/M=0,4$, M_a osiąga wartość ok. $4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Zmiany „pozornej masy molowej” w zależności od ilości zaabsorbowanego wodoru wskazują na wpływ różnych faz zaabsorbowanego wodoru na wielkość naprężeń w sieci krystalicznej stopów. Z rys. 103 wynika, że w obszarze istnienia wodoru zaabsorbowanego w fazie α (Pd i 97% Pd-Ru) odchylenia „pozornej masy molowej” od rzeczywistej masy molowej są większe niż w przypadku obszaru odpowiadającemu wodorowi zaabsorbowanemu w fazie β .



Rys.103. Zależność pozornej masy molowej zaabsorbowanego wodoru (M_a) od ilości zaabsorbowanego wodoru (H/M); dane z eksperymentu chronoamperometrycznego; skok potencjału od 0,374 V do -0,026 V

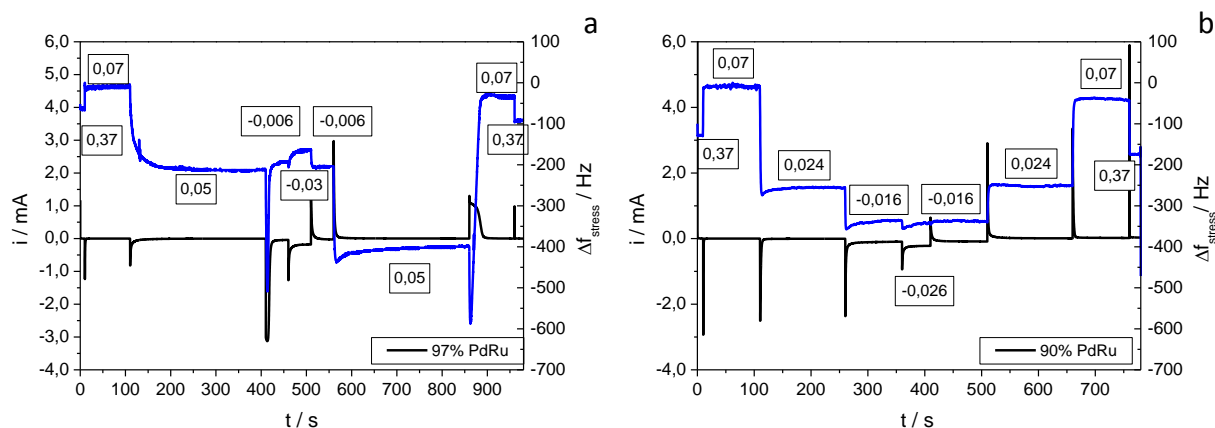
Gdy wodór jest zaabsorbowany w fazie α ładunek redukcji wodoru jest względnie niewielki, a tym samym nawet niewielkie zmiany w całkowitej częstotliwości powodują znaczące zmiany w wartościach „pozornej masy molowej”. Zupełnie odmienne właściwości wykazuje próbka o zawartości 90% Pd-Ru. Spośród analizowanych próbek, stop o zawartości 90% Pd charakteryzuje się najmniejszymi naprężeniami w sieci krystalicznej, głównie dlatego że w próbce znajduje się jedynie wodór zaabsorbowany w fazie α .

Naprężenia a zjawisko histerezy w układzie Pd-Ru-H

Rys 104a i rys. 104b przedstawiają krzywe chronoamperometryczne i zmiany częstotliwości pochodzącej od naprężeń, zarejestrowane podczas wielostopniowego eksperymentu dla próbek 97% Pd-Ru oraz 90% Pd-Ru. Wartości potencjałów przykładowe do elektrody wybrane zostały na podstawie analizy wykresów zależność H/M od potencjału sorpcji wodoru, odpowiednio: (1) wartość potencjału przy którym wodór nie jest adsorbowany w próbce (2) wodór zaabsorbowany w fazie α i β (3) wodór zaabsorbowany w fazie β (w przypadku próbek bogatych w Pd). Pomiary przeprowadzono począwszy od potencjału, przy którym nie jest obecny zarówno wodór zaadsorbowany, jak i zaadsorbowany, tj ok. 0,37 V (przy wskazanym potencjale na elektrodzie następuje adsorpcja jonów siarczanowych/wodorosiarczanowych, co opisano w poprzednim paragrafie). W związku z tym, jako potencjał startowy wybrany został potencjał o wartości

0,07 V, przy którym nie występują naprężenia spowodowane absorpcją wodoru. Z rys.104a wynika, że przyłożenie potencjału o wartości 0,05 V skutkuje gwałtownym obniżeniem częstotliwości, po czym następuje plateau, które świadczy o tym, że w próbce (przy potencjale 0,05 V) rozpuszczona została maksymalna ilość wodoru. Zmiana potencjału do wartości 0,006 V powoduje gwałtowny spadek częstotliwości, a następnie wzrost i wyrównanie na poziomie zbliżonym do uzyskanej przy potencjale o wartości 0,05 V. Niewielki wzrost częstotliwości występuje także przy potencjale -0,03 V. To oznacza, że mniejsze naprężenia powstają w sieci krystalicznej stopu w fazie β w porównaniu z obszarem międzyfazowym. Druga część eksperymentu polegała na zarejestrowaniu krzywej CA oraz krzywej częstotliwości po przyłożeniu potencjałów o podanych wartościach w przeciwnym kierunku, co skutkowało desorpcją wodoru z próbki. Z analizy rys. 104a wynika, że wartość zmian częstotliwości pochodzącej od naprężeń, zarejestrowanej dla potencjału o wartości 0,05 V znacznie się różni podczas absorpcji i desorpcji wodoru. Wskazana wartość potencjału odpowiada obszarowi histerezy pomiędzy przejściem fazowym $\alpha \rightarrow \beta$ (absorpcja) a $\beta \rightarrow \alpha$ (desorpcja) w próbce 97% Pd-Ru. Różnica pomiędzy wielkością naprężeń w sieci krystalicznej opisywanej próbki w procesie absorpcji i desorpcji wynosi ok. 200 Hz.

Analogiczny eksperyment został przeprowadzony dla próbki 90% Pd-Ru, w której zjawisko histerezy nie występuje. Na rys. 104b. Można zauważyć, że dla potencjału o wartości 0,024 V, dla którego następuje znaczny wzrost ilości zaabsorbowanego wodoru (analiza krzywych H/M) wielkość częstotliwości związanej z naprężeniami jest taka sama. Przedstawione wyniki potwierdzają, że naprężenia w sieci krystalicznej stopów, towarzyszące procesowi absorpcji wodoru, mają znaczący wpływ na występowanie zjawiska histerezy w stopach Pd-Ru.



Rys. 104. Krzywe chronoamperometryczne i krzywe zmian częstotliwości pochodzących od naprężeń dla próbki 97% Pd-Ru oraz 90% Pd-Ru; krzywa czarna – krzywa chronoamperometryczna; krzywa niebieska – krzywa zmian częstotliwości.

Podsumowanie

Sorpcja wodoru w stopach Pd-Ru prowadzona była metodami elektrochemicznymi takimi jak: chronoamperometria (CA) i chronowoltamperometria cykliczna (CV) z 0,5 M roztworu kwasu siarkowego(VI) w 298 K. Krzywe CV otrzymane w całym zakresie potencjałów (tj. $-0,1-1,5$ V) dla stopów Pd-Ru wykazują pośredni przebieg w porównaniu z krzywymi otrzymanymi dla czystych metali (Pd, Ru). W szczególności, w przypadku badanych stopów, ze względu na dużą zawartość Pd przebieg ten jest bardzo zbliżony do krzywej CV czystego Pd. Zarówno dla Pd jak i Pd-Ru bogatego w Pd (do ok. 7% Pd) można wyróżnić kilka obszarów charakterystycznych na krzywej CV: redukcja wodoru – absorpcja i adsorpcja, utlenienie wodoru zaabsorbowanego i wodoru zaadsorbowanego, utlenianie powierzchni i redukcja tlenków powierzchniowych.

Dzięki technice XPS możliwe było określenie składu powierzchniowego badanych próbek. W przypadku elektroosadzania stopów z kąpeli galwanicznej często zdarza się, że skład powierzchniowy znacznie różni się od składu objętościowego próbek – tak również jest w przypadku stopów Pd-Ru. Zarówno analiza krzywych chronowoltamperometrycznych utleniania powierzchni jak i analiza wyników XPS pozwoliły potwierdzić znaczne wzbogacenie powierzchniowe próbek w Ru. Metoda Spektroskopii Elektronów Augera, która pozwala na uzyskanie wyników z mniejszej liczby warstw powierzchniowych, nie mogła być

wykorzystania w przypadku stopów Pd-Ru ze względu na nakładanie się sygnałów pochodzących od Pd i Ru.

Dzięki otrzymanym wynikom składów powierzchniowych (XPS) reprezentatywnych próbek możliwe było skorelowanie składu powierzchniowego próbek z potencjałami redukcji tlenków powierzchniowych, odczytanymi z krzywych chronowoltamperometrycznych obszaru „tlenkowego” (ok. 0,3÷1,5 V). Wyznaczona została zależność liniowa pomiędzy składem powierzchniowym z XPS a potencjałem redukcji tlenku, co daje możliwość szacowania składu powierzchniowego świeżym próbkom, bez konieczności poddawania ich analizom XPS.

Absorpcja wodoru zmienia stan fazy powierzchniowej badanych stopów. Zarówno po jednokrotnej, jak i po wielokrotnej absorpcji wodoru następuje zmniejszenie wartości potencjału utlenienia powierzchni, co świadczy o tym, że utlenianie powierzchni stopów poddanych procedurze absorpcji wodoru jest łatwiejsze niż w przypadku próbek przed absorpcją. Absorpcja wodoru wpływa również na wartość potencjału redukcji tlenków powierzchniowych i wartość współczynnika szorstkości powierzchni. Po absorpcji wodoru potencjał redukcji ulega zmniejszeniu, co oznacza że redukcja powstałych tlenków powierzchniowych staje się trudniejsza. Zmianom ulega również współczynnik szorstkości – jednokrotna absorpcja powoduje niewielki wzrost szorstkości powierzchni, natomiast po wielokrotnej absorpcji następuje znaczny jej spadek, (zwłaszcza dla stopów o zawartości Pd większej niż 98,5% Pd).

Analiza wpływu składu stopu na wartość potencjału utleniania wodoru pozwala stwierdzić, że wartość potencjału utleniania wodoru z głównego sygnału (występuje przy niższych wartościach potencjałów, w dalszej części tekstu oznaczony jako (1)) zależy od składu próbki, natomiast potencjał utleniania wodoru z sygnału, pojawiającego się przy wyższych wartościach potencjałów (dalej oznaczony jako (2)), nie zależy od składu objętościowego próbki. Ponadto (2) wykazuje dużą odwracalność elektrochemiczną. Nawet niewielki dodatek Ru do czystego Pd powoduje przede wszystkim przesunięcie potencjałów utleniania wodoru w kierunku niższych wartości, co świadczy o tym, że wodór w stopach Pd-Ru jest utleniany łatwiej niż w czystym Pd. Analiza współczynników nachylenia zależności logarytmu z maksymalnego natężenia sygnałów utleniania wodoru od logarytmu z szybkości zmian wartości potencjału dla próbek o różnych składach objętościowych pozwala zauważyć,

że wartości te dla (1) zmieniają się od 0,5 do 0,9, natomiast dla (2) oscylują na poziomie ok. 1 niezależnie od składu. Powyższe wyniki wskazują na to, że pochodzenie (1) można przypisać głównie procesowi pochodzącemu z objętości tzn. desorpcji wodoru zaabsorbowanego (faza β – wodorek i faza α – roztwór stały wodoru w stopie), natomiast istnienie (2) można przypisać głównie procesowi powierzchniowemu, czyli desorpcji wodoru zaadsorbowanego.

Na ilość wodoru zaabsorbowanego w stopie, wyrażaną jako stosunek atomowy wodoru do metalu: H/M, wpływa zarówno skład stopu, jak i wartość potencjału absorpcji wodoru. Przy wysokich wartościach potencjałów absorpcji (do ok. 0,05 V), gdzie wodór w stopie występuje tylko w fazie α , skład próbki nie ma wpływu na ilość absorbowanego wodoru. W przypadku potencjałów pośrednich (0,05-0,025 V) maksymalna wartość H/M wynosi ok. 0,4 V dla czystego Pd i spada gwałtownie osiągając wartość 0,05 dla 98% Pd-Ru. Przy potencjałach absorpcji poniżej 0,025 V zaczyna tworzyć się już faza β zaabsorbowanego wodoru. Maksymalna wartość H/M otrzymana dla stopów Pd-Ru wynosi H/M=0,88 dla próbki zawierającej ok. 1% Ru. Stopy Pd-Ru podobnie jak stopy Pd-Rh wykazują zwiększone w porównaniu z czystym Pd zdolności do pochłaniania wodoru. Takie zdolności wykazują stopy Pd-Ru tylko w określonym zakresie składów (poniżej 3% Ru w próbce). Szczególną uwagę przyciąga też fakt, że poza zakresem zwiększonej absorpcji następuje gwałtowny spadek zdolności absorpcyjnych.

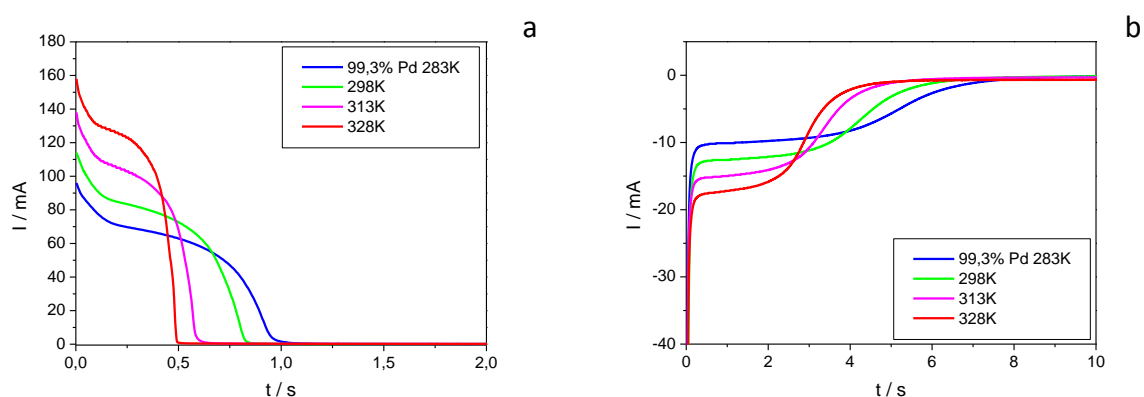
Krzywe zależności ilości zaabsorbowanego wodoru od potencjału w procesie absorpcji i desorpcji wodoru dla próbek stopowych o różnych składach pozwalają na scharakteryzowanie zachodzącego procesu sorpcji. Przede wszystkim wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopach następuje „przesuwanie się” krzywych w kierunku niższych wartości potencjałów (co potwierdzają wyniki uzyskane dzięki XRD), co oznacza, że stopy Pd-Ru należą do stopów kontrakcyjnych. Ponadto zbliżony do „esowatego” kształt każdej z krzywych niesie informacje o rodzaju fazy w jakiej występuje wodór w próbce. Plateau przy wyższych wartościach potencjałów odpowiada wodorowi w fazie α i wodorowi zaadsorbowanemu. Gwałtowny skok wartości H/M odpowiada przejściu fazowemu $\alpha \rightarrow \beta$, natomiast drugie plateau przy niższej wartości potencjałów to wodór w fazie β . Wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopie zarówno wartości potencjałów absorpcji ($\alpha \rightarrow \beta$) jak i desorpcji wodoru ($\beta \rightarrow \alpha$) zmniejszają się. Zależność liniowa potencjału absorpcji od składu stopu może posłużyć jako nieniszcząca metoda szacowania składu objętościowego próbek.

Efekt histerezy, czyli różnicy między potencjałem przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$, również ulega zmniejszeniu. Jest to zjawisko korzystne energetycznie. Dla próbki zawierającej ok. 93% Pd histereza już nie występuje. W przypadku stopów zawierających więcej niż 7-8% Ru w objętości faza β już się nie tworzy. Podana wartość graniczna, przy której zanika luka mieszalności i faza β już się nie tworzy została otrzymana dzięki obliczeniom opartym o całkowanie odpowiednich części krzywych CA procesu absorpcji i desorpcji, odpowiadających maksymalnej zawartości wodoru w fazie α i minimalnej zawartości wodoru w fazie β .

Dzięki wykorzystaniu techniki EQCM możliwe było oszacowanie wielkości naprężeń (zmiana częstotliwości) jakie towarzyszą procesowi absorpcji wodoru w stopach Pd-Ru o różnych składach. Wraz ze wzrostem zawartości wodoru w stopach wzrastała wielkość naprężeń w ich sieci krystalicznej, przy czym maksymalna wartość częstotliwości odpowiadającej istnieniu naprężeń zmniejszała się ze wzrostem zawartości Ru w stopie. Przebiegi krzywych odpowiadających procesowi absorpcji i desorpcji w stopach nie pokrywały się, co świadczyło o różnym rozkładzie naprężeń w stopach w zależności od rodzaju zachodzącego procesu.

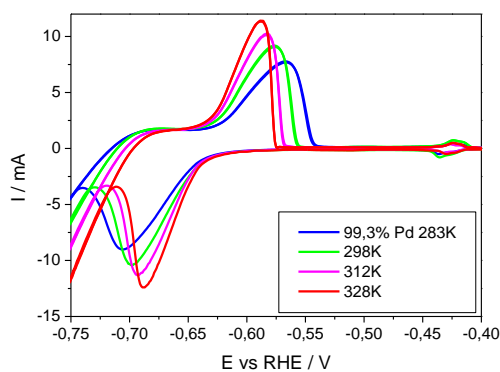
4.2.3.4.8. Wpływ temperatury na proces elektrosorpcji wodoru

Rys. 105 przedstawia wpływ temperatury na krzywe chronoamperometryczne procesu absorpcji i desorpcji w wybranym stopie Pd-Ru, zawierającym 99,3 % Pd. Wraz ze wzrostem temperatury następuje zwiększenie maksymalnej wartości natężenia prądu oraz skrócenie czasu sorpcji. W odniesieniu do analizy krzywych chronoamperometrycznych w temp. 298 K można stwierdzić, że wzrost temperatury podobnie jak dodatek Ru wpływa na polepszenie kinetyki procesu sorpcji wodoru.

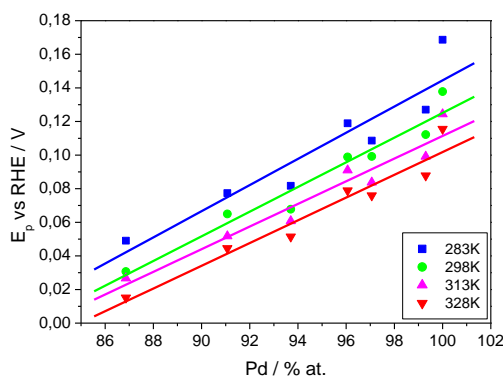


Rys.105. krzywe chronoamperometryczne procesu (a) desorpcji – przy potencjale $-0,5$ V i (b) absorpcji – przy potencjale $-0,1$ V, wodoru w stopie Pd-Ru o zawartości 99,3% Pd.

Temperatura procesu ma wpływ również na krzywe chronowoltamperometryczne (rys. 106). Wraz ze wzrostem temperatury sygnał utlenienia wodoru przesuwa się w kierunku niższych wartości potencjałów, zmienia się także jego kształt – jest bardziej „ostry” i lepiej wykształcony. Temperatura wpływa jedynie nieznacznie na położenie sygnału redukcji wodoru. W związku z tym wraz ze wzrostem temperatury sygnały redukcji i utlenienia wodoru znajdują się coraz bliżej, co z elektrochemicznego punktu widzenia oznacza większą odwracalność elektrochemiczną procesu elektrosorpcji wodoru w wyższych temperaturach.

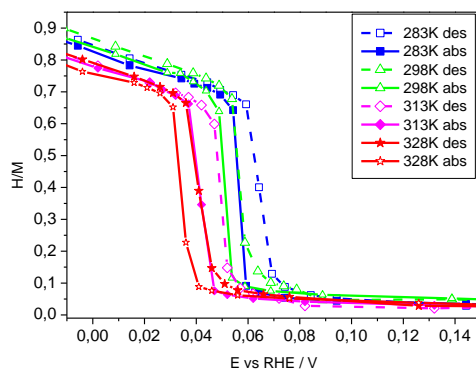


Rys. 106. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w zakresie $-0,75$ ÷ $-0,4$ V (obszar wodorowy) dla próbki zawierającej 99,3% Pd w temperaturach: 283, 298, 313, 328K.



Rys. 107. Wpływ składu stopu i temperatury (w zakresie 283-328K) na wartość potencjału utlenienia wodoru.

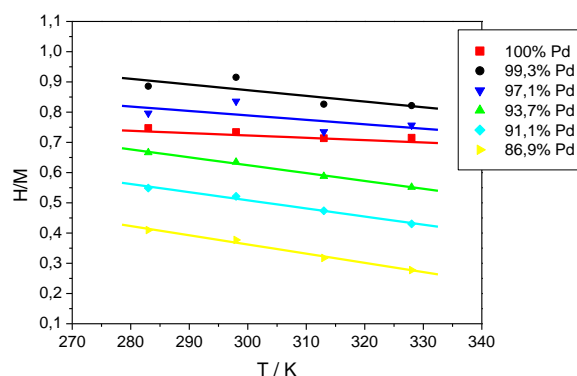
Z krzywych chronowoltamperometrycznych możliwe jest odczytanie wartości potencjałów utleniania wodoru, co daje możliwość wykreślenia ich zależności od składu stopu w różnych temperaturach desorpcji. W zakresie przedstawionych składów (87-100% Pd) spadek wartości potencjałów utleniania następuje o ponad 100 mV. Podobną zależność można zaobserwować dla innych stopów Pd np. Pd-Rh, Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Pt, Pd-Pt-Au [111, 121, 246, 244, 250].



Rys. 108. Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru (stosunek atomowy wodoru do metalu) od wartości potencjału sorpcji dla procesu absorpcji (abs) i desorpcji (des) w próbce zawierającej 99,3% Pd.

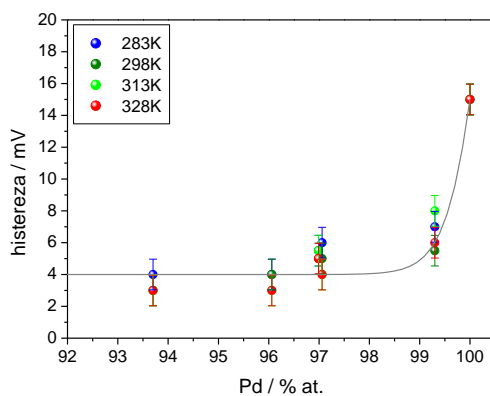
Temperatura ma także wpływ na ilość absorbowanego wodoru wyrażoną jako współczynnik H/M. Zarówno na krzywych H/M od E dla różnych temperatur (rys) jak i H/M od temperatury (rys) widoczny jest spadek współczynnika H/M wraz ze wzrostem

temperatury procesu sorpcji. W przypadku zależności ilości absorbowanego wodoru od temperatury jest to liniowy spadek. Podobne zachowanie wykazuje czysty Pd [15, 251] jego stopy [244, 245, 252, 253, 254]. Zmniejszenie ilości absorbowanego wodoru wraz ze wzrostem temperatury wynika z efektu cieplnego reakcji absorpcji wodoru w Pd i jego stopach. Absorpcja wodoru jest procesem egzotermicznym, w związku z tym wraz ze wzrostem temperatury następuje niewielki spadek ilości absorbowanego wodoru na skutek przesunięcia równowagi reakcji w kierunku desorpcji [15]. Na rys. 108. widoczne jest również zmniejszenie wartości potencjałów przejścia fazowego $\alpha \leftrightarrow \beta$ wraz ze wzrostem temperatury. Analogicznie podczas absorpcji wodoru z fazy gazowej wzrost temperatury powoduje wzrost ciśnienia absorpcji wodoru [14].



Rys. 109. Wpływ temperatury na ilość absorbowanego wodoru (H/M – stosunek atomowy wodoru do metalu) w Pd i stopach Pd-Ru o różnym składzie.

Przytoczone powyżej przykłady wskazują na to, że temperatura w znacznym stopniu modyfikuje proces elektrosorpcji w stopach Pd-Ru.

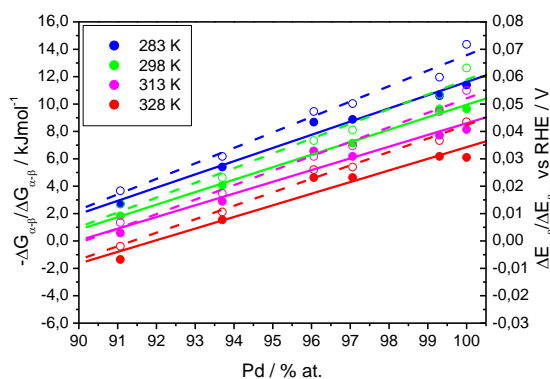


Rys. 110. Wpływ składu stopu i temperatury (w zakresie 283-328K) na wielkość histerezy sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru.

Rys.110 przedstawia zależność wielkości histerezy od składu stopu w różnych temperaturach. Na wykresie widoczna jest ogólna tendencja charakterystyczna dla wszystkich stopów Pd, gdzie można zaobserwować spadek wielkości histerezy wraz ze wzrostem zawartości metalu domieszkującego, od ok. 15 mV dla czystego Pd do ok. 3-4 mV dla stopu Pd-Ru zawierającego ok. 93,7% Pd. W przypadku omawianych stopów temperatura (w badanym, wąskim przedziale wartości temperatur) nie ma wpływu na wielkość histerezy. Podobny wniosek został wysunięty dla innych stopów Pd z metalami szlachetnymi [120,121,255].

Parametry termodynamiczne procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru.

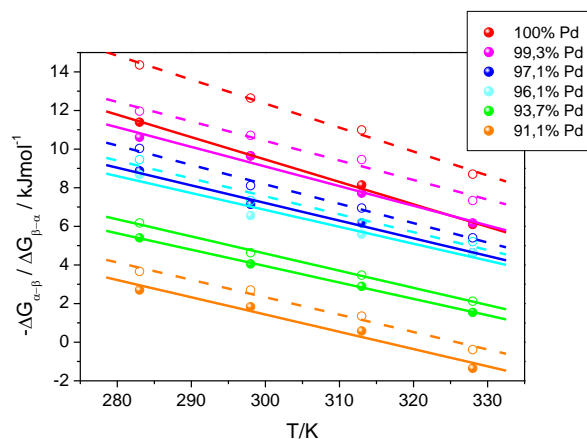
Dzięki analizie krzywych H/M od E otrzymanych dla próbek o różnym składzie w różnych temperaturach możliwe jest wykreślenie zależności potencjału przejścia fazowego $\alpha \leftrightarrow \beta$ od składu stopu dla różnych temperatur. Wartość potencjału przejścia fazowego, liczba wymienianych w procesie sorpcji wodoru elektronów oraz temperatura procesu mogą posłużyć do wyznaczenia wartości zmian entalpii swobodnej procesu absorpcji i desorpcji wodoru (sposób obliczania został podany w części – *Metody obliczeniowe*, str. 87).



Rys. 111. Zależność potencjału przejścia fazowego $\alpha \leftrightarrow \beta$ oraz zmiany entalpii swobodnej procesu tworzenia ($\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$) i rozkładu fazy wodorkowej ($\Delta G_{\beta \rightarrow \alpha}$) w stopach Pd-Ru w zakresie temperatur 283-313K.

Jak wynika z przedstawionej zależności wartości zmian entalpii swobodnej absorpcji ($\alpha \rightarrow \beta$) rosną wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w próbkach, natomiast wartości zmian entalpii swobodnej desorpcji ($\beta \rightarrow \alpha$) maleją wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w

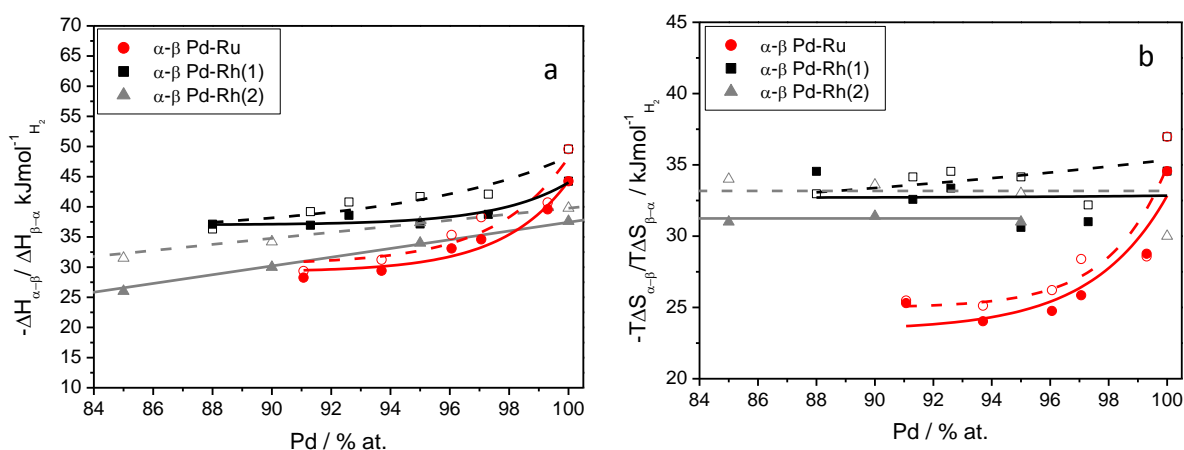
stopach. Wzrost entalpii swobodnej procesu absorpcji wodoru wraz ze zmniejszeniem się zawartości Pd w elektrodach świadczy o tym, że tworzące się w procesie wodorki są tym mniej stabilne termodynamicznie im większa zawartość Ru w stopach. Taką samą tendencję można zaobserwować w przypadku układu Pd-Rh [179].



Rys. 112. Wpływ temperatury na zmianę entalpii swobodnej procesu tworzenia ($\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$) i rozkładu ($\Delta G_{\beta \rightarrow \alpha}$) fazy wodorkowej stopów Pd-Ru.

Warunki termiczne procesu sorpcji również wpływają na wartości zmian entalpii procesu absorpcji i desorpcji wodoru w/ze stopów Pd-Ru. Wykreślenie zależności zmian entalpii swobodnej przemian fazowych $\alpha \leftrightarrow \beta$ od temperatury pozwala stwierdzić, że wielkość zmian entalpii swobodnej absorpcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury, natomiast wielkość zmian entalpii swobodnej desorpcji maleje ze wzrostem temperatury. Oznacza to, że wzrost temperatury powoduje obniżenie stabilności termodynamicznej tworzących się po absorpcji wodoru wodorków.

Zależność temperaturowa zmian entalpii swobodnej procesów tworzenia i rozkładu fazy β pozwala na wyznaczenie wielkości zmian entalpii (rys. 113a) i zmian entropii (rys. 113b) procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru oraz ich zależność od składu stopu.

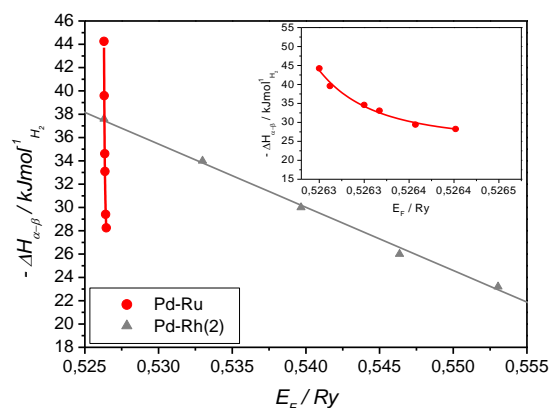


Rys.113. (a) Wpływ składu stopu na entalpię i (b) entropię procesu sorpcji w stopach Pd-Ru, Pd-Rh (1) [256] oraz Pd-Rh(2) [179].

$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ rośnie wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w stopach, co oznacza że wraz ze wzrostem dodatku Ru procesu tworzenia fazy wodorkowej jest mniej egzotermiczny. Natomiast wartości $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ maleją wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd w stopach. W literaturze nie są dostępne żadne dane wielkości termodynamicznych procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru zarówno z roztworów elektrolitów jak i z fazy gazowej. W związku z tym dane eksperymentalne porównane zostały z danymi otrzymanymi dla stopów Pd-Rh LVE [256], które otrzymywane i badane były w analogiczny sposób do badanych stopów Pd-Ru oraz z danymi otrzymanymi przez Flanagana i Luo [179]. Próbkę otrzymane przez Flanagana i wsp. otrzymywane były poprzez stapianie metali w łuku elektrycznym, a proces sorpcji wodoru przeprowadzany był z fazy gazowej. Parametry termodynamiczne procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru mogą być porównane z wartościami otrzymanymi dla stopów Pd-Rh ze względu na zbliżoną strukturę elektronową tych stopów.

Z porównania wartości entalpii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej wynika, że bezwzględne wartości entalpii sorpcji w stopach Pd-Ru silniej zależą od składu stopu niż ma to miejsce w obu rodzajach stopów Pd-Rh. Niewielki dodatek Ru do Pd powoduje gwałtowne zmniejszenie wartości $|\Delta H|$. Znaczący wpływ na wartości entalpii sorpcji mają niewielkie dodatki Ru (do ok. 2% Ru). W przypadku stopów zawierających większe ilości Ru $|\Delta H|$, a zwłaszcza $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$, staje się niemal niezależna od składu stopu. Obserwowane, dla bogatych Pd stopów Pd-Ru, zmiany wynikają z faktu, że zarówno $|\Delta H|$ jak i $|\Delta S|$ sorpcji wodoru w Pd (porównując dane eksperymentalne i literaturowe) różnią się znacznie (o ok. 10-15 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Różnice w wartościach parametrów termodynamicznych otrzymanych dla stopów Pd-Ru i Pd-Rh wynikają z oczywistej różnicy w metalu domieszkującym (wyniki własne – Pd-Ru vs Pd-Rh LVE i Pd-Rh Flanagana), różnicy w sposobie przeprowadzania sorpcji wodoru (Pd-Ru i Pd-Rh LVE – elektrosorpcja, Pd-Rh Flanagana – sorpcja z fazy gazowej) oraz sposobu przygotowania próbek stopowych (Pd-Ru, Pd-Rh LVE – współosadzanie elektrochemiczne z kąpeli, Pd-Rh Flanagana – stapianie w łuku elektrycznym).



Rys.114. Zależność entalpii procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru i Pd-Rh [na podstawie 179] od energii poziomów Fermiego.

Rys. 114 wskazuje, że występuje zależność pomiędzy zmianą entalpii procesu absorpcji wodoru w stopach Pd-Ru a energią poziomów Fermiego owych stopów. Zgodnie z pracą Hara i wsp. [257] energie poziomów Fermiego dla stopów Pd o różnym składzie mogą być obliczone w oparciu o równanie:

$$E_F(Pd_{1-x}M_x) = (1 - x)E_F(Pd) + xE_F(M) \quad (63)$$

gdzie:

x – liczba moli Ru lub Rh;

$E_F(Pd_{1-x}M_x)$ – energie poziomów Fermiego Pd-Ru lub Pd-Rh

$E_F(Pd)$ – energie poziomów Fermiego Pd [258]

$E_F(M)$ – energie poziomów Fermiego Ru [259], Rh [260]

Rys. 114 wskazuje na to, że wartości ciepła absorpcji wodoru w stopach Pd-Ru i Pd-Rh zmniejszają się, w przybliżeniu liniowo, wraz ze wzrostem wartości energii poziomów Fermiego. Takie zachowanie oznacza, że proces domieszkowania palladu rutenem lub rodem wpływa na zmianę położenia poziomów Fermiego, co wpływa bezpośrednio na efekt energetyczny absorpcji wodoru w tych stopach. W przypadku stopów Pd-Ru wartości zmian entalpii tworzenia wodorków silniej zależą od wartości energii poziomów Fermiego niż ma to miejsce w stopach Pd-Rh. Przyczyną obserwowanych rozbieżności jest efekt geometryczny związany z domieszkowaniem Pd przez Rh lub Ru i różnice w wartościach energii poziomów Fermiego czystych metali (wartości E_F dla Pd i Ru są zbliżone; dla Pd i Rh różnią się o ok. 1,82 eV). Zależność $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ od E_F potwierdza opisany wcześniej znaczny wpływ niewielkich dodatków Ru do Pd na znaczną zmianę właściwości sorpcyjnych tych stopów, jako że wartości ΔH obliczane są na podstawie wartości potencjałów przejść fazowych $\alpha \leftrightarrow \beta$.

Domieszkowanie palladu rutenem wpływa także na wartości zmian entropii procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru. Wraz ze zmniejszaniem się zawartości Pd bezwzględne wartości entropii procesu sorpcji zmniejszają się. Wynika z tego, że dodatek Ru powoduje wzrost entropii procesu tworzenia fazy wodorkowej. Zmiany wartości entropii w stopach Pd z metalami szlachetnymi są przypisywane obsadzeniu przez atomy wodoru określonych luk w strukturze krystalicznej stopów. Wzrost wartości $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ ze wzrostem zawartości Ru w stopie może świadczyć o tym, że atomy wodoru w strukturze krystalicznej stopów Pd-Ru preferują luki położone blisko atomów Pd. Natomiast w przypadku stopów Pd-Rh nie jest widoczna żadna zależność pomiędzy wartościami zmian entropii sorpcji wodoru a składem stopu, co oznacza że atomy wodoru mogą lokować się zarówno w sąsiedztwie atomów Pd jak i Rh [261]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi raczej zajmują luki wokół atomów Rh [13].

Podsumowanie

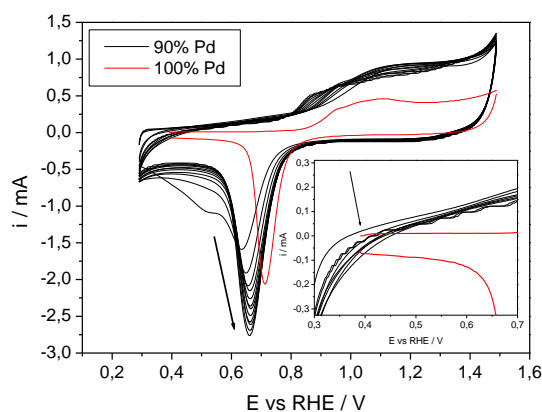
Dzięki znajomości wartości potencjałów przejść fazowych ($E_{\alpha \leftrightarrow \beta}$) możliwe było wyznaczenie zmian entalpii swobodnych tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej, przy wykorzystaniu zależności: $\Delta G = -n \cdot F \cdot E$; gdzie n oznacza liczbę wymienianych elektronów; F to stała Faraday'a. Wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopach następuje spadek entalpii swobodnej rozkładu fazy wodorkowej, natomiast wzrost entalpii swobodnej jej tworzenia, a co za tym idzie: termodynamiczna stabilność fazy wodorkowej zmniejsza się wraz ze

wzrostem zawartości Ru. W oparciu o zależność entalpii swobodnej od temperatury ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) możliwe było wyznaczenie zmian entalpii i entropii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej. Wraz ze wzrostem zawartości Ru następuje spadek bezwzględnej wartości entalpii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej oraz spadek bezwzględnej wartości entropii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej. Obserwowane zmiany wartości entalpii sugerują, że proces tworzenia fazy wodorkowej w stopach Pd-Ru jest mniej egzotermiczny niż w przypadku czystego Pd. W literaturze nie są dostępne dane wielkości funkcji termodynamicznych procesu tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej w stopach Pd-Ru. W zakresie badanych temperatur w przypadku stopów Pd-Ru, temperatura nie ma wpływu na wielkość histerezy. Ponadto wzrost temperatury powoduje, że w porównaniu z czystym Pd zmniejsza się maksymalna rozpuszczalność wodoru w fazie β , entalpia swobodna tworzenia fazy wodorkowej rośnie, następuje przyspieszenie kinetyki procesu sorpcji oraz zwiększa się elektrochemiczna odwracalność procesu sorpcji wodoru. Wzrost wartości zmian entropii absorpcji ze wzrostem zawartości Ru w stopie może świadczyć o tym, że atomy wodoru w strukturze krystalicznej stopów Pd-Ru preferują luki położone przy atomach Pd.

4.2.3.5. Elektrochemiczne roztwarzanie stopu Pd-Ru

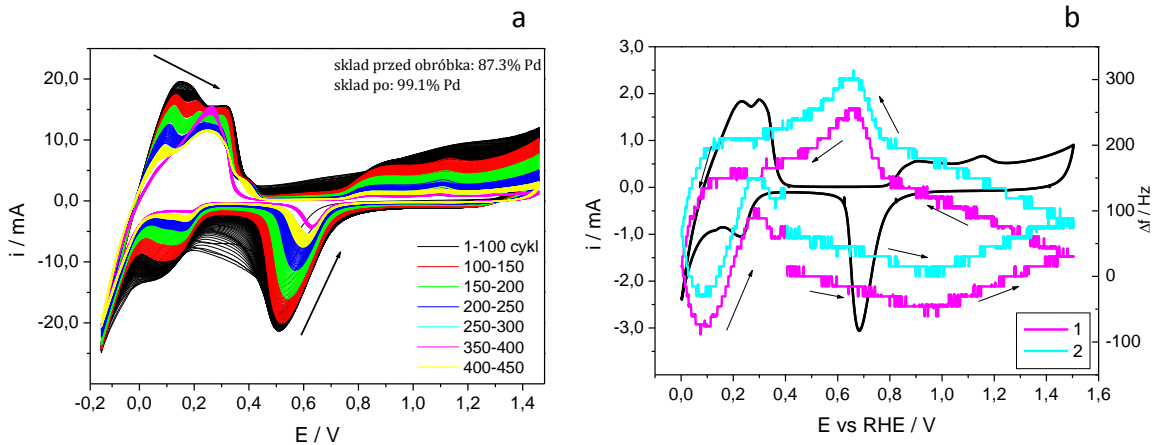
Podobnie jak ma to miejsce w przypadku innych stopów Pd z metalami szlachetnymi, polaryzacja elektrod Pd-Ru w obszarze tlenkowym (zakres potencjałów: 0,3-1,5 V) powoduje elektrochemiczne roztwarzanie elektrod. Szereg różnych parametrów ma wpływ na wielkość tego efektu, jest to m.in. wartość potencjału utleniania, skład próbki, rodzaj elektrolitu, oraz wpływ uprzedniej obróbki materiału. W niniejszym rozdziale zbadany został wpływ składu stopu, wartości potencjału utleniania, sorpcji wodoru na wielkość efektu roztwarzania elektrochemicznego jak również dokonano analizy procesów zachodzących na elektrodzie w obszarze tlenkowym.

Na rys. 115 znajdują się kolejne krzywe chronowoltamperometryczne elektrody Pd-Ru o wybranym składzie (90% Pd w obj.) zarejestrowane w zakresie potencjałów 0,3÷1,5V. Cykliczna polaryzacja w tym zakresie potencjałów wpływa na zmianę kształtu krzywej oraz położenie sygnałów pochodzących od utlenienia powierzchni i redukcji tlenków powierzchniowych. W miarę wzrostu liczby cykli wartość potencjału utleniania powierzchni i redukcji tlenków zwiększa się.



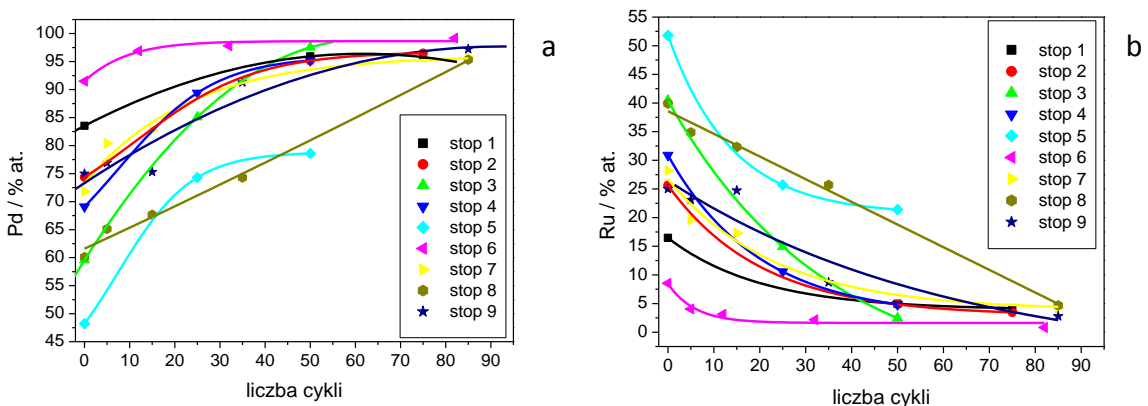
Rys.115. Krzywa chronowoltamperometryczna elektrody Pd-Ru (90% Pd; $E_{\text{dep}} = 0.37 \text{ V}$, $C_{\text{Ru}^{3+}/\text{cPd}^{2+}} = 12$) zarejestrowana w obszarze tlenkowym w zakresie potencjałów $0,3 \div 1,5 \text{ V}$; szybkość zmian potencjału: $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; powiększenie ilustruje obszar w pobliżu potencjału o wartości $0,4 \text{ V}$.

Dla porównania na rys. 115 została przedstawiona krzywa chronowoltamperometryczna czystego Pd. W tym przypadku widać, że polaryzacja elektrody w obszarze tlenkowym powoduje ewolucję sygnałów w kierunku krzywej zbliżonej do czystego Pd. Otrzymany wynik może wskazywać, że elektrochemiczne roztwarzanie powoduje wzbogacenie próbki w Pd. Oprócz zmian wartości potencjałów utlenienia na krzywej stopu Pd-Ru widoczne są zmiany wielkości sygnału redukcji tlenków powierzchniowych – wraz ze wzrostem liczby cykli następuje zwiększanie się pola powierzchni pod sygnałem, co oznacza wzrost powierzchni rzeczywistej poddawanej obróbce elektrody. Proces elektrochemicznego roztwarzania został dokładniej zbadany przy wykorzystaniu chronowoltamperometrii cyklicznej w całym zakresie potencjałów ($-0,15 \div 1,5 \text{ V}$) oraz elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej dla elektrod Pd-Ru o różnych składach objętościowych. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane dla stopu Pd-Ru o składzie początkowym ok. 87% Pd zostały przedstawione na rys. 116a. Wnioski, jakie można wyciągnąć w tym przypadku w dużej mierze są zgodne z eksperymentem przeprowadzonym tylko w obszarze tlenkowym dla mniejszej liczby cykli. Wprowadzenie polaryzacji w obszarze wodorowym pozwala jednocześnie na wyciągnięcie wniosków dotyczących kształtu, wielkości i położenia sygnałów pochodzących z fazy objętościowej (absorpcja/desorpcja wodoru).



Rys.116. (a) Krzywa chronowoltamperometryczna elektrody Pd-Ru poddanej elektrochemicznej obróbce w zakresie potencjałów $-0,15 \div 1,5$ V (b) krzywa chronowoltamperometryczna (czarny) oraz krzywe zmian częstotliwości (różowa, niebieska) w funkcji potencjału zarejestrowane w całym zakresie ($0 \div 1,5$ V); szybkość zmian potencjału: $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

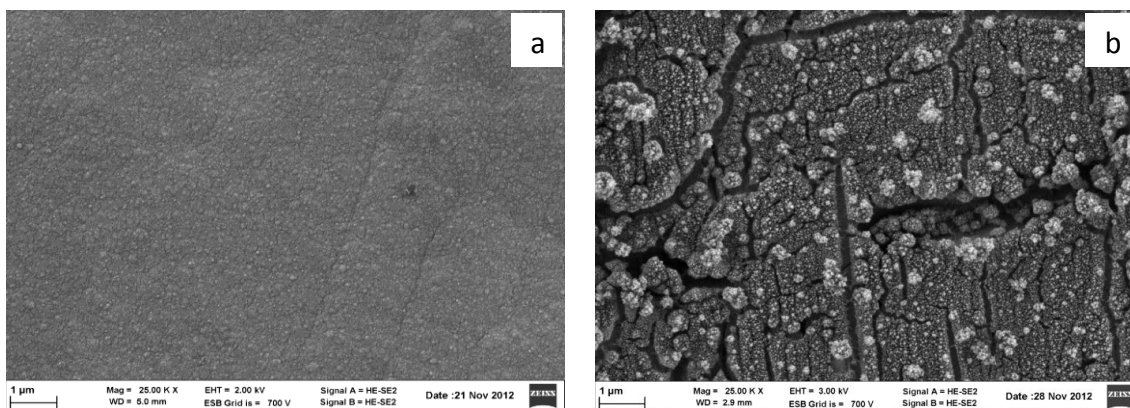
W tym przypadku początkowy kształt krzywej chronowoltamperometrycznej, czyli obecność pojedynczego sygnału zarówno od desorpcji, jak i pojedynczego sygnału redukcji tlenków, może świadczyć odpowiednio o homogeniczności fazy objętościowej, jak i powierzchniowej. W fazie początkowej eksperymentu (liczba cykli do ok. 100) następuje zwiększanie się powierzchni pod sygnałem redukcji tlenu, natomiast w kolejnych cyklach następuje zmniejszanie się powierzchni sygnału, co wskazuje na to, że zwiększenie powierzchni rzeczywistej występuje jedynie w początkowej fazie roztwarzania. Później na skutek zmniejszania ilości materiału aktywnego elektrochemicznie, który z każdym kolejnym cyklem dyfunduje od powierzchni elektrody, powierzchnia rzeczywista również się zmniejsza.



Rys. 117. Zależność zawartości objętościowej (a) Pd (b) Ru od liczby cykli w eksperymencie rozpuszczania elektrochemicznego prowadzonego w całym zakresie potencjałów ($-0,15 \div 1,5$ V).

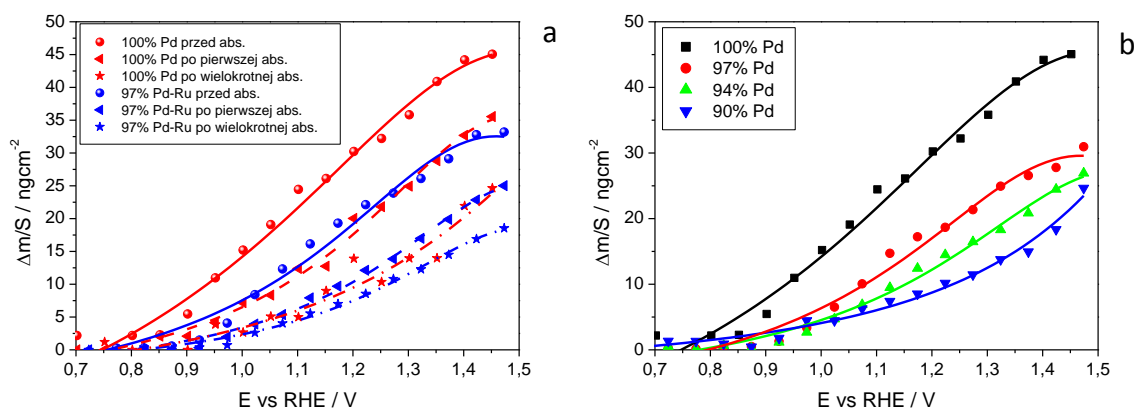
Rys. 117a i b przedstawiają dane uzyskane z analizy EDX próbek Pd-Ru poddanych procesowi obróbki elektrochemicznej opisanemu powyżej. Z analizy zależności wynika, że już pierwsze cykle polaryzacji elektrody powodują znaczne zmiany w składzie objętościowym próbek. Eksperyment ten potwierdza hipotezę, przedstawioną z analizy ewolucji krzywych chronowoltamperometrycznych obszaru tlenkowego, że cykliczna polaryzacja elektrod Pd-Ru w obszarze tlenkowym powoduje wzbogacenie stopu w Pd. Zaobserwowane wzbogacenie w Pd wynika z łatwiejszego elektrochemicznego utleniania Ru w stopach Pd-Ru. Z tego wniosku mogłoby wynikać, że w związku z wzbogaceniem stopu w Pd, z każdym kolejnym cyklem, sygnał pochodzący od desorpcji wodoru powinien wzrastać (zwiększenie zdolności do absorbowania wodoru). Jednak należy zwrócić uwagę na to, że w tym eksperymencie następuje zmniejszanie materiału elektrodowego, również roztwarzaniu ulega Pd, co wpływa na obniżenie prądów pochodzących od procesu desorpcji.

Na rys. 118 a i b znajdują się zdjęcia SEM stopu, dla którego krzywą elektrochemiczną przedstawiono na rys. 116a. Po procedurze obróbki elektrochemicznej w całym zakresie potencjałów na powierzchni stopu widoczne są zarówno spękania, powstałe na skutek sorpcji wodoru, ale również „gąbczaste” struktury, które pochodzą od ponownego osadzania rozpuszczonych metali. Ponowne osadzanie rozpuszczonych metali zostało potwierdzone eksperymentami wykonanymi przy użyciu EQCM. Jak wynika z rys. 116b. rozpuszczanie elektrochemiczne znalazło potwierdzenie w kierunku zmian częstotliwości drgań kryształu – w kolejnych cyklach zarejestrowanych w obszarze tlenkowym następuje wzrost częstotliwości drgań, co oznacza że, masa elektrody spada. W niektórych przypadkach zaobserwowano jednak odwrotną tendencję, sugerującą ponowne osadzanie rozpuszczonego materiału.



Rys.118. Zdjęcia SEM (a) świeżo osadzonego stopu Pd-Ru o zawartości ok. 87% Pd (EDX) (b) po procedurze obróbki elektrochemicznej (ok. 450 cykli), skład po obróbce: ok.99% Pd (EDX)

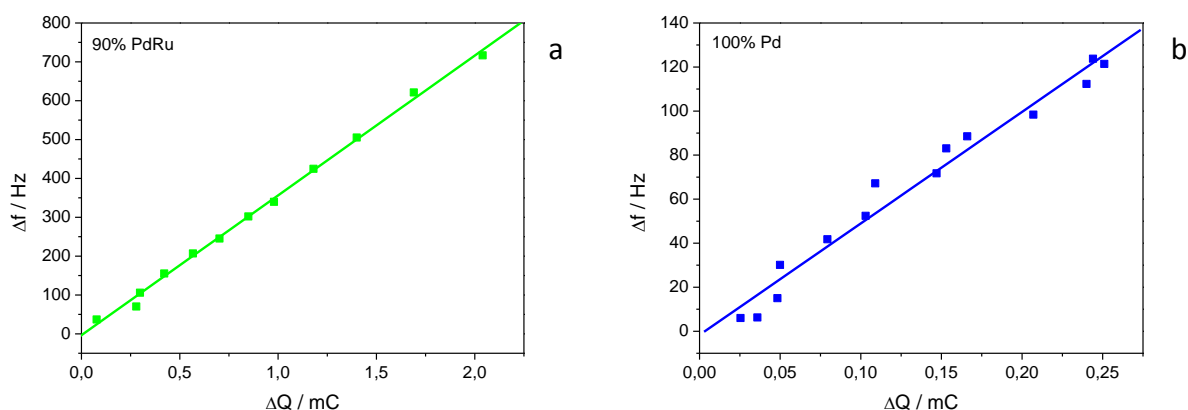
Polaryzacja elektrod Pd-Ru tylko w obszarze tlenkowym ($0,3 \div 1,5$ V) do różnych górnych potencjałów utlenienia przeprowadzona z wykorzystaniem EQCM, pozwoliła na analizę odporności stopów na elektrochemiczne roztwarzanie. Na rys. 119 a i b znajdują się zależności ilości roztworzonego materiału elektrody (znormalizowane względem powierzchni rzeczywistej) w funkcji maksymalnego potencjału utleniania. Oprócz oczywistego wpływu wzrostu wartości potencjału utlenienia na wzrost ilości roztworzonego metalu, z krzywych wynika, że dodatek Ru wpływa na zmniejszenie ilości roztwarzanego metalu. Tym samym można stwierdzić, że w stopach Pd-Ru wraz ze wzrostem zawartości Ru następuje zwiększenie „odporności” stopów na elektrochemiczne roztwarzanie. Podobny wpływ zaobserwowano w przypadku dodatków innych metali szlachetnych do Pd [81]. Opisanym sposobem sprawdzony został także wpływ procesu absorpcji wodoru na elektrochemiczne roztwarzanie.



Rys.119. (a) Wpływ potencjału utlenienia, składu stopu oraz absorpcji wodoru na ilość roztworzonego materiału (b) Wpływ potencjału utlenienia i składu stopu na ilość roztworzonego materiału dla Pd i wybranych stopów Pd-Ru.

Zarówno w przypadku Pd, jak i stopów Pd-Ru już pojedyncza absorpcja wodoru powoduje zmniejszenie stopnia elektrochemicznego roztwarzania elektrod. Wielokrotna absorpcja wodoru powoduje pogłębienie tego efektu. Wyjaśnieniem zaobserwowanego zjawiska może być zmiana stanu fazy powierzchniowej na skutek absorpcji wodoru. W przypadku świeżo osadzonych próbek energia fazy powierzchniowej jest znacznie wyższa, co powoduje mniejszą odporność na elektrochemiczne roztwarzanie. Sorpcja wodoru w stopach powoduje reorganizację atomów na powierzchni, co skutkuje uzyskaniem stanu o niższej energii [113].

Metoda EQCM pozwala także na analizę stopnia utlenienia jonów, które powstają podczas elektrochemicznego utleniania elektrod Pd-Ru. Na podstawie analizy zależności zmian częstotliwości w dwóch kolejnych cyklach polaryzacji w obszarze tlenkowym oraz różnicy wartości ładunków procesu utlenienia i redukcji możliwe jest wykreślenie zależności znajdujących się na rys. 120 a i b.



Rys.120. Zmiana częstotliwości pomiędzy kolejnymi cyklami polaryzacji w obszarze tlenkowym ($0,2Vs^{-1}$) w funkcji różnicy całkowitych ładunków procesu utlenienia i redukcji (a) dla stopu o zawartości 90% Pd (b) dla Pd.

W oparciu o równanie Sauerbrey'a ładunek jonu można obliczyć z zależności [83]:

$$z = \left(\frac{M}{CF}\right) \left(\frac{\Delta f}{\Delta Q}\right)^{-1} \quad (64)$$

$$z = \left(\frac{M}{CF}\right) a^{-1} \quad (65)$$

gdzie:

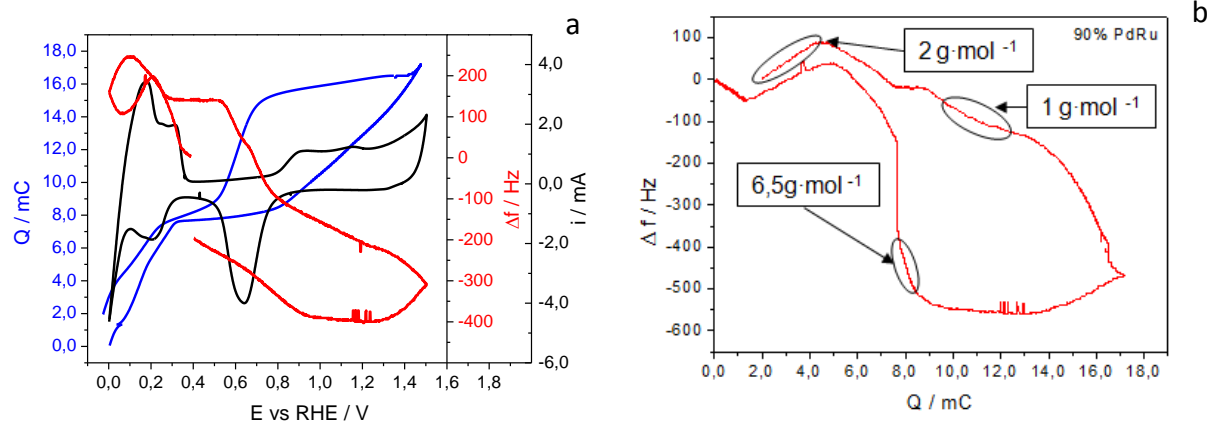
M – masa molowa metalu;

C – stała kalibracyjna (wyznaczona eksperymentalnie)

F – stała Faraday'a

a – nachylenie zależności Δf od ΔQ

Otrzymana wartość z w przypadku czystego Pd wynosi 1,86, natomiast dla stopu zawierającego 10% Ru $z=2,56$. Wynik otrzymany dla stopu, pomiędzy wartością 2, którą można przypisać powstawaniu jonów Pd^{2+} , a wartością 3, która wskazywałaby na powstawanie jonów Ru^{3+} , potwierdza dominującą rolę Ru w procesie roztwarzania elektrochemicznego stopów Pd-Ru.

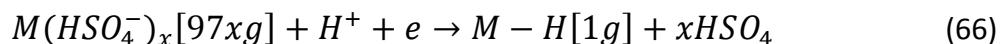


Rys.121. Zależność natężenia prądu (oś y – czarny) ładunku (oś y – niebieski) oraz zmian częstotliwości (oś y – czerwony) od potencjału dla stopu Pd-Ru (ok. 90% Pd); (b) Zależność zmian częstotliwości od ładunku wyznaczona na podstawie rys a.

Pomiary EQCM umożliwiają również wyciągnięcie wniosków o stechiometrii powstających w czasie utleniania powierzchni tlenków. Z nachylenia zależności zmian częstotliwości od ładunku możliwe jest wyznaczenie wartości pozornej masy molowej, podobnie jak miało to miejsce w przypadku analizy procesu sorpcji wodoru. Na rys. 121b znajduje się charakterystyczna „pętla” tego rodzaju dla próbki o zawartości 90% Pd wyznaczona w oparciu o dane pochodzące z rys. 121 a. Pozorna masa molowa $6,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ wskazuje na tworzenie się tlenku MO w reakcji 2-elektronowej. Odchylenie otrzymanej wartości od wartości teoretycznej $8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, która wskazywałaby na taki mechanizm reakcji, może pochodzić od efektu rozpuszczania metalu i częściowej desorpcji jonów. Wartość $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ w cyklu redukcji jest zaniżona poprzez nakładanie się przeciwstawnych efektów: spadku masy o $8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ spowodowanej redukcją tlenku MO oraz częściowym, ponownym osadzeniem się rozpuszczonego wcześniej metalu, co prowadzi do wzrostu masy. Dodatkowy wpływ również ma readsorpcja jonów.

Z zaprezentowanej zależności Δf od ΔQ możliwe jest również wnioskowanie o procesach zachodzących w obszarze wodorowym. W cyklu katodowym za sygnałem redukcji można zaobserwować obszar składający się z trzech części: krótki poziomy odcinek, następnie wzrost częstotliwości, a następnie jej spadek, który odpowiada wzrostowi masy molowej o $2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. W pierwszym obszarze wódór ulega adsorpcji na powierzchni, co daje teoretycznie wzrost masy molowej o $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Równocześnie w tym obszarze desorpcji

ulegają aniony (głównie wodorosiarczanowe), co powoduje spadek masy elektrody. Wielkość tego efektu zależy od stopnia pokrycia elektrody anionami. Reakcję jaka zachodzi, w tym obszarze można opisać równaniem:



tak więc pozorna zmiana masy molowej wynosi:

$$\frac{M}{z} = \frac{(1-97x)}{1} \quad (67)$$

gdzie x – początkowy stopień pokrycia powierzchni anionami.

Stopień pokrycia anionami elektrod z metali szlachetnych wynosi ok. 0,04-0,09 [194]. W związku z tym dla wartości x=0,04 (stopy bogate w Pd) zmiana pozornej masy molowej wynosiłaby ok. 2,9 g·mol⁻¹, co z dobrą dokładnością odpowiada obszarowi drugiemu. Ewentualne odchylenia w tym obszarze mogą być spowodowane początkiem procesu absorpcji wodoru, co powoduje że pozorna masa molowa wodoru wynosi 2 g·mol⁻¹. Analiza zależności zmian częstotliwości od ładunku pozwala na szczegółową analizę procesów, zachodzących w obszarze wodorowym i tlenkowym. Na zmiany częstotliwości wpływają odpowiednio nie tylko sorpcja wodoru oraz powstawanie i redukcja tlenków powierzchniowych, ale również ponowne osadzanie roztworzonego stopu, jak i adsorpcja/desorpcja anionów siarczanowych/wodorosiarczanowych.

Podsumowanie

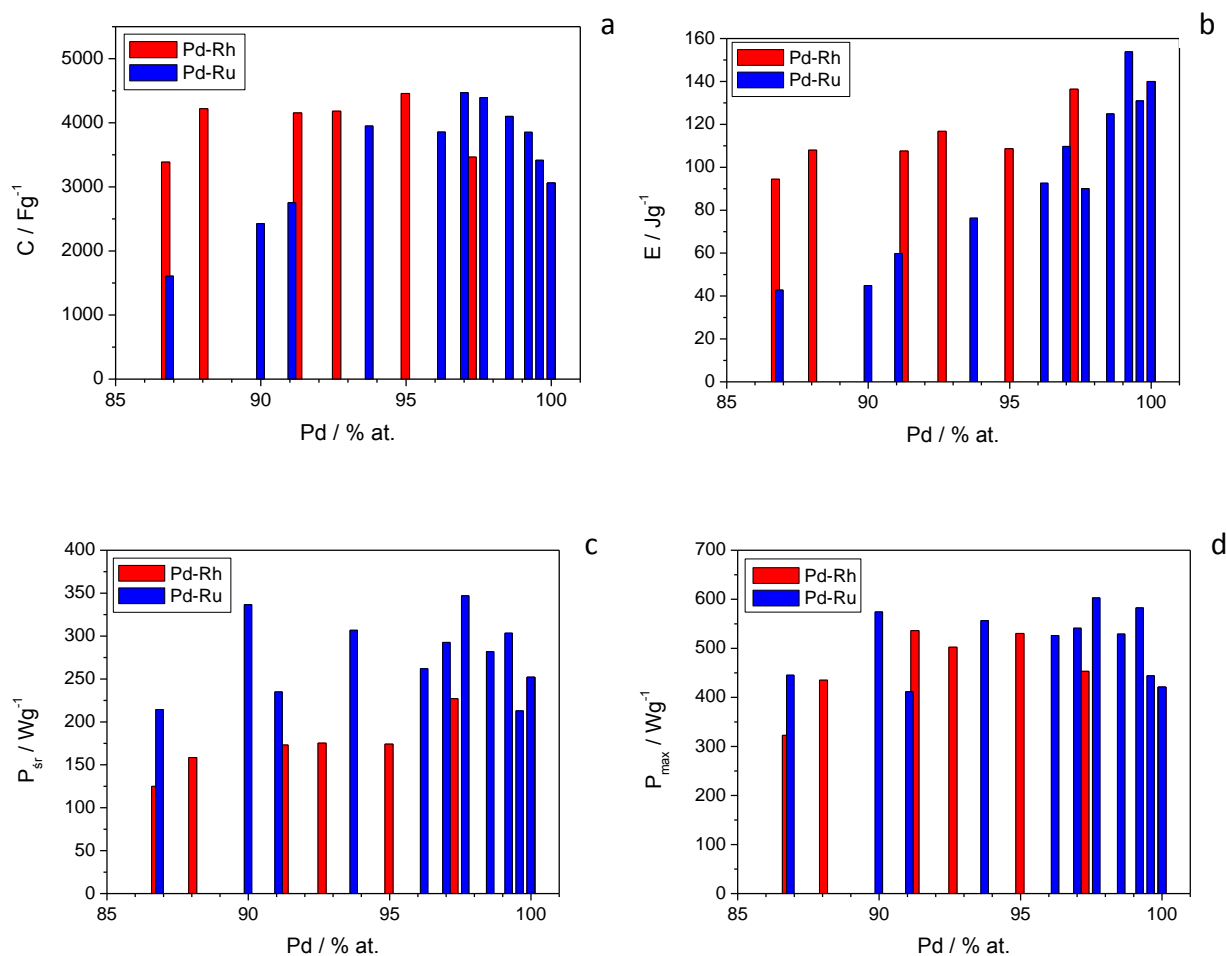
Poddanie stopów działaniu odpowiednio wysokich wartości potencjałów (0,3÷1,5 V) skutkuje utlenieniem powierzchni – tworzą się tlenki powierzchniowe, które po zmianie kierunku polaryzacji ulegają redukcji. Wielokrotna polaryzacja elektrody w obszarze tworzenia i redukcji tlenków powierzchniowych powoduje elektrochemiczne roztwarzanie elektrody (szybciej roztwarza się Ru, następuje wzbogacenie stopu w Pd). Proces ten został zanalizowany przy wykorzystaniu EQCM. Zarówno dodatek Ru do Pd, jak i nawet pojedyncza absorpcja wodoru w stopie wpływają na zmniejszenie podatności elektrody na elektrochemiczne roztwarzanie .

4.2.3.6. Pd-Ru jako superkondensatory elektrochemiczne.

Z uwagi na znaczne natężenia prądu towarzyszące absorpcji i desorpcji wodoru z Pd i jego stopów oraz dobrą praktyczną odwracalność tych procesów układy te wydają się obiecujące jako elektrody do superkondensatora. Pierwsze pozytywne próby wykorzystania tych układów opisane zostały we wcześniejszych pracach [89, 262]. Ze względu na to, że wodór może być wprowadzany do wnętrza Pd lub jego stopu i z niego usuwany w procesach przeniesienia ładunku, układy te można potraktować jako rodzaj kondensatora.

Zestawienie wartości parametrów pracy elektrod Pd-Ru jako potencjalnych materiałów do superkondensatora, osadzonych na drucie złotym nasycone wodorem pokazane jest na rys. 122.

Parametry te zostały odniesione do samej masy metalu/stopu absorbującego wodór, bez podłoża Au. Widoczny jest wzrost pseudopojemności właściwej dla bogatych w Pd stopów Pd-Ru w porównaniu z czystym Pd. Taki stan rzeczy jest konsekwencją nie tylko zwiększonych zdolności absorpcyjnych, ale także zmniejszeniem szerokości piku utleniania absorbowanego wodoru w eksperymencie chronowoltamperometrycznym, wskutek czego wodór jest usuwany z elektrody stopowej w węższym zakresie potencjałów niż z czystego Pd. Z tego samego powodu energia właściwa dla stopów jest w większości nieco mniejsza niż dla Pd. Średnia moc właściwa dla bogatych w Pd stopów Pd-Rh jest nieco mniejsza niż dla czystego Pd, zaś w przypadku stopów Pd-Ru wartość ta jest wyższa. Natomiast wartości maksymalnej mocy właściwej są w przypadku stopów bogatych w Pd wyższe niż dla Pd, co wynika z polepszonych parametrów kinetycznych procesu absorpcji/desorpcji wodoru. Przedstawione wyniki otrzymane dla stopów Pd-Ru osadzonych na drucie złotym sugerują, że zarówno wartość pseudopojemności jak i energii właściwej będą większe niż czystego Pd dla stopów zawierających nie więcej niż 5% Ru.



Rys. 122. Wpływ składu objętościowego stopów Pd-Rh i Pd-Ru osadzonych na złocie na wartości parametrów pracy superkondensatora elektrochemicznego w roztworze 0,5 M H₂SO₄: (a) pseudopojemność właściwą, (b) energię właściwą (c) średnia moc właściwą (d) maksymalną moc właściwą; potencjał absorpcji (-0,05 V) i desorpcji (0,45 V); dane dla stopów Pd-Rh [263].

Dla Pd i stopów Pd-Rh [89, 262, 264] osadzonych na lekkim podłożu przewodzącym w postaci usieciowanego węgla szklanego (RVC) maksymalne wartości pseudopojemności właściwej w odniesieniu do sumarycznej masy warstwy stopu i podłoża przekraczają 500 F·g⁻¹, a zatem są porównywalne z odpowiednimi wartościami dla superkondensatorów, w których wykorzystuje się różne reakcje redoks, np. zawierających elektrody z polimerów lub RuO₂ i są większe niż dla typowych kondensatorów z elektryczną warstwą podwójną. Obliczone wartości mocy właściwej mieszczą się w granicach 0,5-6 W·g⁻¹, tj. są tego samego rzędu wielkości, co wartości literaturowe dla superkondensatorów. Należy podkreślić, że ze względu na małe ilości osadzonych metali koszt materiału elektrodowego jest rzędu 1 zł·cm⁻².

5. Wpływ otrzymanych wyników na rozwój dyscypliny

Tematyka zrealizowanej pracy w znacznym stopniu wpisuje się w trend badań nakierowanych na poszukiwanie nowych, ekonomicznych źródeł energii. Ze względu na swoją ułatwioną zdolność do desorpcji zaabsorbowanego wodoru stopy, Pd-Ru mogą być rozważane jako dodatki w bateriach wodorkowych – jako element wspomagający kinetykę absorpcji wodoru. W związku ze zwiększoną dostępnością tlenu na powierzchni stopów Pd-Ru mogą one być rozważane również jako katalizatory utleniania paliw organicznych w ogniwach paliwowych. Stopy Pd-Ru znajdują ponadto swoje zastosowanie w membranach do oczyszczania wodoru z mieszaniny gazów, jak również jako katalizatory reakcji uwodorniania w syntezie organicznej. Wyniki realizacji niniejszego projektu umożliwią badaczom zajmującym się wymienionymi dziedzinami dostęp do niezbędnych informacji dotyczących podstawowych właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych elektroosadzanych stopów Pd-Ru, a tym samym pozwalają na uniknięcie błędów eksperymentalnych wynikających z ich braku. W literaturze pojawiły się już pierwsze prace badaczy, którzy skorzystali z opublikowanych wyników projektu. Uluc i wsp. (*Electroanal. Chem.* 734 (2014) 53-60) opierając się m.in. na opublikowanych wynikach realizacji niniejszego projektu wykorzystali metodę chronowoltamperometrii cyklicznej do scharakteryzowania procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Mo-Cu i Pd-Au, które mogą być zastosowane m. in. jako membrany do oczyszczania wodoru. Artykuły opublikowane w trakcie realizacji projektu posłużyły również za inspirację do artykułu opublikowanego przez P. Ferrari i wsp. (*Thin Solid Films* 550 (2014) 732-737), dotyczącego wyjaśnienia przyczyny zwiększonych zdolności absorpcyjnych stopów Pd-Ru o niewielkiej zawartości Ru w objętości. W związku z tym wyniki niniejszego projektu będą pomocne nie tylko elektrochemikom zajmującym się podstawowymi właściwościami stopów Pd z metalami szlachetnymi, ale również wszystkim tym, w których obszarze zainteresowania znajdują się m.in. membrany do oczyszczania wodoru, katalizatory utleniania paliw organicznych, jak również katalizatory wszelkich reakcji uwodorniania w syntezie organicznej.

6. Podsumowanie i wnioski.

Proces absorpcji wodoru w stopach Pd-Ru nie był dotychczas szczegółowo omawiany w literaturze, zarówno w odniesieniu do sorpcji z fazy gazowej, jak i sorpcji elektrochemicznej. Analizy przeprowadzone metodami chronowoltamperometrii, chronoamperometrii oraz elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej w roztworze kwasu siarkowego(VI) pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących procesu elektrochemicznej sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru. Właściwości fizykochemiczne stopów Pd-Ru, takie jak m. in. morfologia powierzchni, struktura krystaliczna oraz rozmiar krystalitów zostały zanalizowane metodami skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych, dyfrakcji rentgenowskiej. Skład powierzchniowy stopów wyznaczono metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Atomowa spektroskopia emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą oraz mikroanaliza rentgenowska posłużyły do wyznaczenia składów objętościowych stopów Pd-Ru.

1. Metoda elektrochemicznego współosadzania stopów Pd-Ru z kąpeli zawierających, jony Ru(III) i Pd(II) pozwoliła na otrzymanie zwartych, dobrze przylegających do podłoża powłok, w których proces wielokrotnej elektrochemicznej sorpcji wodoru nie powodował odpadania osadu. Wraz ze wzrostem stężenia Ru(III) w kąpeli wydajność osadzania powłok zmniejszała się, ze względu na wieloetapowy proces redukcji jonów Ru(III). Analizy przeprowadzone metodą EQCM wskazały na proces pułapkowania kąpeli w powierzchniowych porach stopu, co skutkowało zawyżonymi wartościami częstotliwości odczytywanych podczas osadzania.
2. Niewielki wzrost zawartości Ru w stopach powodował znaczną zmianę morfologii osadów, począwszy od krystalitów o strukturze „gwiazdkowatej” (Pd), poprzez struktury „grudkowate” (kilka procent Ru), po morfologię bezpostaciową dla stopów o zawartości pow. 10% Ru. Sorpcja wodoru powoduje liczne spękania powierzchni. Metody elektrochemiczne i fizykochemiczne potwierdziły homogeniczność stopów w objętości i na powierzchni. Dane XRD wskazały na tworzenie się roztworu stałego Ru w Pd o mniejszej od Pd stałej sieciowej (stopy kontrakcyjne). Analizy XRD przed i po absorpcji wodoru wskazały na odwracalność (strukturalną) procesu sorpcji.
3. Elektrochemiczne współosadzanie skutkuje otrzymaniem powłok o powierzchniowym wzbogaceniu w Ru, co potwierdziły analizy elektrochemiczne (wartość potencjału

redukcji tlenu powierzchniowego niższa niż w czystym Pd) oraz metoda XPS, dzięki której wyznaczono skład powierzchniowy. Opracowano zależność składu powierzchniowego (wyznaczonego z XPS) od wartości potencjału redukcji tlenków powierzchniowych (na podstawie równania zaproponowanego przez Randa i Woodsa). Otrzymana liniowa zależność może posłużyć do szacowania składu powierzchniowego jedynie z danych chronowoltamperometrycznych.

4. Wyznaczona z danych elektrochemicznych, maksymalna zdolność absorpcyjna (H/M) stopów Pd-Ru wynosi ok. 0,88 (dla stopu Pd-Ru, zawierającego ok. 99,3% Pd), co oznacza zwiększenie pojemności absorpcyjnej w stosunku do czystego Pd o ok. 20%;
5. Chronoamperometria pozwoliła na wyznaczenie przebiegu krzywych, ograniczających obszar mieszalności (luka mieszalności) w układzie Pd-Ru-H. Maksymalna zawartość Ru w stopach Pd-Ru, przy której nie tworzy się już faza β zaabsorbowanego wodoru wynosi 7-8% Ru.
6. Naprężenia („pozorna masa molowa”), jakie towarzyszą procesowi absorpcji wodoru w stopach Pd-Ru oraz odporności stopów (przed i po absorpcji wodoru) na elektrochemiczne rozpuszczanie zostały wyznaczone przy wykorzystaniu EQCM. Jednokrotna absorpcja wodoru w stopach Pd-Ru powoduje zwiększoną ich odporność na elektrochemiczne roztwarzanie. Wielkość naprężeń w sieci krystalicznej stopów spowodowana sorpcją wodoru, zmniejsza się wraz ze wzrostem dodatku Ru, co jest spowodowane zmniejszaniem zdolności sorpcyjnych stopów. Rozkład naprężeń w stopach zależy od ilości zaabsorbowanego wodoru i kierunku zachodzącego procesu (absorpcja/desorpcja). Eksperyment chronoamperometryczny potwierdza związek efektu histerezy z naprężeniami w stopach Pd-Ru (taka sama wielkość naprężeń w procesie absorpcji i desorpcji przy braku histerezy). Przebieg krzywych EQCM potwierdza znacznie większą niż w Pd adsorpcję anionów elektrolitu (siarczanowe/wodorosiarczanowe) na powierzchni stopów Pd-Ru.
7. Na podstawie danych elektrochemicznych (wartości potencjałów przejść fazowych) uzyskanych z analizy procesów sorpcji w różnych temperaturach, zostały obliczone funkcje termodynamiczne (entalpia swobodna, entalpia, entropia) procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru o wybranych składach. Wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopie następuje (już przy niewielkich dodatkach Ru) znacznie zmniejszenie

stabilności tworzącego się wodorku. Dodatek Ru do Pd powoduje, że proces absorpcji wodoru ze wzrostem zawartości Ru jest mniej egzotermiczny. Wzrost wartości entropii sorpcji wodoru ze wzrostem zawartości Ru świadczy o tym, że atomy Ru preferują luki w otoczeniu atomów Pd. Znaczne zmiany wartości entalpii i entropii sorpcji następują dla składów powyżej 2% Ru. Dla stopów, zawierających mniej niż 94% Pd entalpia i entropia są niemal niezależne od składu.

8. Pomiary EQCM umożliwiają również wyciągnięcie wniosków dotyczących zarówno procesów absorpcji wodoru jak i utleniania powierzchni. Możliwe jest wnioskowanie o stechiometrii powstających w czasie utleniania powierzchni tlenków. Odchylenia pozornej masy molowej od wartości $8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (w obszarze tlenkowym, w cyklu katodowym), świadczą o wpływie adsorpcji anionów oraz ponownego osadzania roztworzonego stopu na przebieg zależności zmian częstotliwości od ładunku.
9. Dodatek Ru do Pd (do 5%) wpływa na poprawienie parametrów pracy stopów (pojemność właściwa, energia właściwa, średnia i maksymalna moc właściwa), jako układów o potencjalnym zastosowaniu w superkondensatorach elektrochemicznych.

6. Literatura

- [1] <http://www.springermaterials.com/docs/static/elementsystems.html>
- [2] <http://www.smart-elements.com/?linkid=dd&arg=show&element=Pd>
- [3] M. J. N. Pourbaix, J. Van Muylder, N. de Zoubov, *Platinum Metals Rev.*, 3 (1959) 100-106
- [4] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer-Verlag, New York 2010
- [5] F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L Gaus, *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa 2002.
- [6] T. Graham, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 156 (1866) 399.
- [7] T.B. Flanagan, F.A. Lewis, *Trans Faraday. Soc* , 55 (1959) 1400-1408.
- [8] T.B. Flanagan, F.A. Lewis, *Trans Faraday. Soc* , 55 (1959) 1409-1420.
- [9] F. A. Lewis, *Plat. Met. Rev.* 4 (1960) 132-137
- [10] F. A. Lewis, *Plat. Met. Rev.* 5 (1961) 21-25
- [11] F. A. Lewis, *Plat. Met. Rev.* 26 (1982) 20-26
- [12] F. A. Lewis, *Plat. Met. Rev.* 26 (1982) 70-78
- [13] F. A. Lewis, *Plat. Met. Rev.* 26 (1982) 121-128
- [14] F.A. Lewis, *Platinum Metals Review* 38 (1994) 112-118
- [15] F.A. Lewis, *The palladium/hydrogen system*, Academic Press, New York 1967
- [16] B. Baranowski, *Wiad. Chem.* 46 (1992) 21-32
- [17] T.B. Flanagan, J. D. Clewley, *J. Less-Common Met.*, 83 (1982) 127-141
- [18] D. Wang, T. B. Flanagan, T. Kuji, *Phys. Chem. Chem. Phys* ,4 (2002) 4244-4254
- [19] A. K. M. Fazle Kibria, Y. Sakamoto, *Mat. Sci. Eng. B*, 49 (1997) 227-232
- [20] M. Łukaszewski , M. Grdeń A. Czerwiński , *Przem. Chem.*, 86 (2007) 137–142
- [21] B. G. Pound w: J. O’M Bockris, B. E. Conway, R. E. White (red.) *Modern aspects of electrochemistry*, tom 25, Plenum Press, New York 1993
- [22] A. Czerwiński, R. Marassi, *J. Electroanal. Chem.*, 322 (1992) 373–381
- [23] R. V. Bucur, C. Mecea, E. Indrea , *J. Less-Common Met.*, 49 (1976) 147–158
- [24] S. Szpak, P.A. Mosier-Boss, S.R. Scharber , J. J. Smith, *J. Electroanal. Chem.* 337 (1992) 147–163
- [25] A. Czerwiński, G. Maruszczak, M. Żelazowska, *Pol. J. Chem.*, 67 (1993) 2037–2046
- [26] A. Czerwiński , *J. Electroanal. Chem.* , 379 (1994) 487–494
- [27] G. Maruszczak, A. Czerwiński , *Anal. Lett.* 28 (1995) 547–2560
- [28] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, J. Czapla, *J. Electroanal. Chem.*, 471 (1999) 190–1951
- [29] A. Czerwiński ,I. Kiersztyn, M. Grdeń , *J. Electroanal. Chem.*, 492 (2000) 128–136
- [30] M. Łukaszewsk, K. Kuśmierczyk, J. Kotowski J, H. Siwek , A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 69–76.

- [31] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, *J. Solid State Electrochem.*, 7 (2003) 321–326
- [32] A. Czerwiński, M. Grdeń, M. Łukaszewski, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 411–415
- [33] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. New Mater. Elect. Syst.*, 9 (2006) 409–417
- [34] A. Żurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7812–7816
- [35] M. Łukaszewski, K. Klimek, A. Żurowski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Solid State Ionics*, 190 (2011) 18–24
- [36] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1925–A1936
- [37] C. Gabrielli, P. P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electroanal. Chem.*, 532 (2002) 121–131
- [38] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 6593 (2006) 159–166
- [39] L. Birry, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3356–3364
- [40] M. H. Martin, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5292–5299
- [41] H. Duncan, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6195–6205
- [42] H. Duncan, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6845–6850
- [43] H. Duncan, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 621 (2008) 62–68
- [44] W.S. Zhang, X.W. Zhang, X. G. Zhao, *J. Electroanal. Chem.*, (1998) 107–112
- [45] J. W. Lee, S.I. Pyun, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1777–1805
- [46] A. Maeland, T. B. Flanagan, *J. Phys. Chem*, 68 (1964) 1419–1426
- [47] Y. Sakamoto, Y. Haraguchi, M. Ura, F. L. Chen, B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 98 (1994) 964–969
- [48] A. Lasia, D. Grégoire, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3393–3399
- [49] T. P. Perng, J. K. Wu, *Mater. Lett.*, 57 (2003) 3437–3438
- [50] L.O. Valøen, A. Lasia, J. O. Jensen, R. Tunold, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2871–2884
- [51] S. Szpak, P. A. Mosier-Boss, C. J. Gabriel, J. J. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 365 (1994) 275–281
- [52] M. W. Breiter, *Z. Phys. Chem. N. F.* 112 (1978) 183–193
- [53] R. V. Bucur, *Surf. Sci.* 62 (1977) 519–535
- [54] R. V. Bucur, F. Bota, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 521–528
- [55] R. V. Bucur, I. Covaci, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 1213–1218
- [56] B. E. Conway, J. Wojtowicz, *J. Electroanal. Chem.* 326 (1992) 277–297
- [57] B. E. Conway, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, 357 (1993) 47–66
- [58] B. E. Conway, L. Bai, *J. Electroanal. Chem.*, 198 (1986) 149–175
- [59] H. Okuyama, H. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, *Surf. Sci.* 401 (1998) 344–354
- [60] I. A. Bagotskaya, *Zhurn. Fiz. Khimii*, 36 (1962) 2667–2673
- [61] M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 109 (1979) 253–260
- [62] G. Jerkiewicz, *Prog. Surf. Sci.*, 53 (1998) 137–186

- [63] G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1240
- [64] R. Jurczakowski, B. Łosiewicz, A. Lasia, *ECS Trans.*, 17 (2007) 11-19
- [65] Y. A. Artemenko, M. V. Goltsova, V. I. Zaitsev, *Int. J. Hydrogen Energy*, (1997)343–345
- [66] M. V. Goltsova, Y. A. Artemenko, V. I. Zaitsev, *J. Alloy Comp.*, 293–295 (1999) 379–384
- [67] P. Millet, M. Srour, R. Faure, R. Diamond, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 478–482
- [68] D. V. Sokolski, *Hydrogenation in solutions*, Alma-Ata, 1962
- [69] R. V. Bucur, L. Stoicovici, *J. Electroanal. Chem.*, 25 (1970) 342–343
- [70] R. V. Bucur, T. B. Flanagan, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 88 (1974) 225–241
- [71] R. V. Bucur, V. Mecea, *Surf. Techn.*, 11 (1980) 305–322
- [72] J-P Chevillot, J. Farcy, C. Hinnen, A. Rousseau, *J. Electroanal. Chem.*, 64 (1975) 39–62
- [73] J. Horkans, *J. Electroanal. Chem.*, 106 (1980) 245–249
- [74] M. Nicolas, L. Dumoulin, J. P. Burger, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) 3125–3130
- [75] M. Nicolas, H. Raffy, L. Dumoulin, J. P. Burger, *J. Less-Common Met.*, 130 (1987) 61–67
- [76] K. Gossner, E. Mizera, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 359–366
- [77] L. A. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2689–2694
- [78] J. M. Rosamilia, J. A. Abys, B. Miller, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 1203–1208
- [79] A. Czerwiński, J. Frydrych, I. Kiersztyn, *Anal. Lett.*, 29 (1996) 2549–2561
- [80] M. Grdeń, J. Kotowski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 3 (1999) 348–351
- [81] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 589 (2006) 38–45
- [82] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Pol. J. Chem.* 81 (2007) 847–864
- [83] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Alloy Comp.* 473 (2009) 220–226
- [84] A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 431–436
- [85] A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 487–494
- [86] A. Czerwiński, G. Maruszczak, M. Żelazowska, M. Łańcucka, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 207–211
- [87] A. Czerwiński, M. Czauderna, G. Maruszczak, I. Kiersztyn, R. Marassi, S. Zamponi, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 81–86
- [88] A. Czerwiński, *Pol. J. Chem.*, 69 (1995) 699–706
- [89] M. Łukaszewski, A. Żurowski, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 185 (2008) 1598–1604
- [90] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.* 606 (2007) 117–133
- [91] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 339
- [92] H. Siwek, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 3752–3765
- [93] M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) 1279–1292

- [94] M. Grdeń, K. Kuśmierczyk, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 7 (2002) 43–48
- [95] M. Grdeń, K. Klimek, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2221–2229
- [96] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 638 (2010) 123–130
- [97] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1589
- [98] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.* 86 (2007) 846–853
- [99] M. Grdeń, A. Czerwiński, J. Golimowski, E. Bulska, B. Krasnodębska-Ostręga, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999) 30–37
- [100] M. Grdeń, A. Paruszevska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 502 (2001) 91–99
- [101] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2435–2445
- [102] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2004) 523–530
- [103] M. Łukaszewski, M. Grdeń, M. Czerwiński, *Anal. Lett.*, 37 (2004) 967–978
- [104] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3161–3316
- [105] H. Siwek, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Pol. J. Chem.*, 78 (2004) 1121–1134
- [106] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, M. Grdeń, H. Siwek, *Przem. Chem.*, 83 (2004) 180–185
- [107] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 573 (2004) 87–98
- [108] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 9 (2005) 1–10
- [109] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 4728–4735
- [110] A. Czerwiński, *Przem. Chem.* 85 (2006) 1186–1189
- [111] M. Łukaszewski, A. Żurowski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 671–676
- [112] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 86 (2007) 1231–1236
- [113] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 409–503
- [114] M. Łukaszewski, K. Klimek, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.* 637 (2009) 13–20
- [115] M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 13 (2009) 813–827
- [116] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3680–3689
- [117] M. Łukaszewski, A. Żurowski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 89 (2010) 704–708
- [118] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 14567–14572
- [119] K. Drążkiewicz, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 89 (2010) 1053–1058
- [120] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 235–242
- [121] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2344–2350
- [122] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.* 651 (2011) 131–142

- [123] M. Soszko, M. Łukaszewski, M. Mianowska, K. Drążkiewicz, H. Siwek, A. Czerwiński (2011) *Przem. Chem.*, 90 (2011) 1195–1200
- [124] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Przem. Chem.* 90 (2011) 1201–1206
- [125] U. Koss, M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011), 2477-2487
- [126] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 15 (2011) 2489-2522
- [127] <http://www.chemicool.com/elements/ruthenium.html>
- [128] Y. Sugawara, A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B897-B902
- [129] M. Vuković, D. Čukman, *J. electroanal. Chem.* 474 (1999) 167-173
- [130] A. Salomonsson, R. M. Petoal, K. Uvdal, Ch. Aulin, P.O. Käll, L. Ojamäe, M. Strand, M. Sanati, A. L. Spetz, *J. Nanoparticle Research*, 8 (2006) 899-910.
- [131] J. Zhang, D. Jiang, B. Chen, J. Zhu, L. Jiang, H. Fang, *J. Electrochem Soc.* 148 (2001) A1362.
- [132] L. D. Burke, Ć. N. S. Naser, Ć. R. Sharna, *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2008) 377–384
- [133] M.B. Vukmirovic, R.L. Sabatini, R.R. Adzic, *Surface Science*, 572 (2004) 269-276
- [134] F. Durap, M. Zahmakıran, S. Özkar, *Int J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7223-7230
- [135] N.S. Marinkovic, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer 2008
- [136] Y. A. Podvyazkin, G. P. Grechushkina, *Zh. Fiz. Khim.*, 44 (1970) 2529
- [137] V. S. Entina, O. a. Petrii, I. V. Shelepin, *Elektrokhim*, 2 (1966) 457
- [138] V. V. Chernyi, V. S. Zukova, Y. B. Vasillev, V. M. Gryaznov, N. . Gorina, V. S. Bagotskii, *Elektrokhim*, 8 (1972) 1341
- [139] B. Łosiewicz, M. Martin, C. Leboutin, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 649 (2010) 198-205
- [140] S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj, S.R. Dharwadkar Bhabha, *J. Phase Equilibria*, 14 (1993) 638-642
- [141] A. A. Rudnitskii, R.S. Polyakova,, *Russ. J. Inorganic Chem.*, 4 (1959) 631-636
- [142] B. Staliński, J. Terpiłowski, *Wodór i wodorki*, WNT, Warszawa 1987, 81.
- [143] L. Sun, D. Cao, G. Wang, *J. Appl Electrochem*, 2008, 38, 1415–1419.
- [144] P. Kędzierzawski, A. Mikołajczuk, A. Borodziński, B. Mierzwa, L. Stobiński, *ECS Trans.* 28 (2010) 23.
- [145] R. Awasthi, R.N. Singh, *Carbon*, 51 (2013) 282-289
- [146] J. Bagchi, S. K. Bhattacharya, *Trans. Met. Chem.*, 33 (2008) 113–120
- [147] C. K. Ryu, M. W. Ryoo, I. S. Ryu, S. K. Kang, *Catalysis Today*, 47 (1999) 141-147
- [148] N. Furuya, T. Yamazaki, M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.*, 431 (1997) 39-41

- [149] V. M. Gryaznov, A. P. Maganyuk, A. N. Karavanov, V. A. Naumov, *Russian Chem. Bull.*, 4 (1984) 926-928
- [150] V.M. Gryaznov, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, *Catalysis Today*, 67 (2001) 185–188
- [151] V. M. Gryaznov, *Plat. Met. Rev.*, 36 (1992) 70-79
- [152] E. V. Khrapova, V. M. Gryaznov, V. I. Kaluga, N. R. Roshan, V. I. Shimulis, V. V. Kornilov, *Russian Chem. Bull.*, 11 (1973) 2431-2436
- [153] T.S. Ustinova, V. S. Smirnov, V. M. Gryaznov, G. V. Antoshin, E. S. Shpiro, F. A. Onwodi, V. I. Shimulis, K. M. Minachev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 9 (1978) 227-232
- [154] V. G. Dobrokhotov, E. A. Shalvashvili, L. F. Pavlova, V. M. Gryaznov, *Russian Chem. Bull.*, 7 (1983) 1478-1482
- [155] V. G. Dobrokhotov, L. F. Pavlova, V. M. Gryaznov, *Russian Chem. Bull.*, 5 (1983) 989-994
- [156] V. G. Dobrokhotov, A. Reies Romero, L. F. Pavlova, V. M. Gryaznov, *Russian Chem. Bull.*, 12 (1984) 2663-2667
- [157] M. M. Ermilova, N. V. Orekhova, E. V. Skakunova, V. M. Gryaznov, *Russian Chem. Bull.*, 4 (1988) 750-755
- [158] A. P. Mishchenko, M. E. Sarylova, I. A. Litvinov, L. I. Bezruk, V. M. Gryaznov, *Russian Chem. Bull.*, 3 (1985) 524-528
- [159] O. K. Krasilnikova and V. M. Gryaznov, *Russian Chem. Bull.*, 5 (1988) 984-986
- [160] M. E. Sarylova, A. P. Mishchenko, V. M. Gryaznov, I. A. Litvinov, *Russian Chem. Bull.*, 6 (1991) 1308-1312
- [161] A. L. Cabrera, E. Morales, J. N. Armor, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 779-785
- [162] A. L. Cabrera, E. Morales, L.J. Hasen, I.K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 1216-1218
- [163] A.L. Cabrera, E. Morales-Leal, J. Hasen, I. K. Schuller, *Catalysis Lett.*, 30 (1995) 11-23
- [164] E. Wicke, K. Frölich, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 163 (1989) 35-40
- [165] K. Frölich, H.G. Severin, R. Hempelmann, E. Wicke, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 119 (1980) 33.
- [166] E. Wicke, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980) 185-198
- [167] I.G. Batirev, A.N. Karavanov, J.A. Leiro, M. Heinonen, J. Juhanaja, *Surf. Interface Anal.*, 23 (1995) 50-54
- [168] I. G. Batirev, A. N. Karavanov, J. A. Leiro, *Surf. Sci.* 289 (1993) 357-362
- [169] O. M. Løvvik, *Surf. Sci.* 583 (2005) 100-106
- [170] A. Bergbreiter, H.E. Hoster, R.J. Behm, *Chem. Phys. Chem.*, 12 (2011) 1148
- [171] P. Ferrari, D.E. Diaz-Droguett, S. Rojas, A.L. Cabrera, *Thin Solid Films*, 550 (2014) 732-737
- [172] A.W. Szafranski, *J. Phys. Condens. Matter.*, 15 (2003) 3583-3592

- [173] S. M. Filipek, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 163 (1989) 627-632
- [174] Y. Sakamoto, K. Baba, T.B. Flanagan, *Z. Phys, Chem. N. F.* 158 (1988) 223.
- [175] S. Y. Liu, Y. H. Kao, Y. O. Su, T. P. Perng, *J. Alloy Comp.*, 293–295 (1999) 468–471
- [176] A. Lasia, R. Jurczakowski, B. Łosiewicz, *ECS Trans.*, 2 (2007) 11–19
- [177] U. Koss, M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 756 (2015) 124-130
- [178] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwiński, J. Skowroński, M. Kopczyk, M. Bełtowska- Brzezińska, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 229.
- [179] T.B. Flanagan, S. Luo, *J. Phase Equilib. Diffus.* 28 (2007) 49–57
- [180] Grasjo, M. Seo, *J. Electroanal. Chem.* 296 (1990) 233-239
- [181] G.T Check, W.E O’Grady 277 (1990) 341-346
- [182] G. C. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155 (1959) 206-222
- [183] C. Gabrielli, P.P.Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2199-2207
- [184] M. Grdeń, J. Kotowski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 4 (2000) 273-278
- [185] N. Yamamoto, T. Ohsaka, T. Terashima, N. Oyama, *J. Electroanal Chem* 296 (1990) 463
- [186] R. Woods, *Chemisorption at electrodes*, [w:] A. J. Bard (red.), *Electroanalytical Chemistry*, tom 9, Marcel Dekker, New York 1976.
- [187] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7583-7598
- [188] V.S. Bagotzky, M.R. Tarasevich, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 1-17.
- [189] G. Jerkiewicz, *Surface oxidation of noble metal electrodes*, [w:] A. Więckowski (red.), *Interfacial electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1999
- [190] B.E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, 49 (1995) 331-452
- [191] L.D. Burke, *Oxide growth and oxygen evolution on noble metals*, [w:] S. Trasatti (red.), *Electrodes of conductive metallic oxides*, Elsevier, New York 1980
- [192] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y. S. Park, *Electrochim. Acta*, 49 (2009) 1451-1459
- [193] M. Tian, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, 581 (2005) 176-189
- [194] M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4560-4565
- [195] D.A.J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 35 (1972) 209-218
- [196] D.A.J. Rand, R. Woods, *Surf. Sci.*, 41 (1974) 611-614
- [197] A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 65 (1975) 285-305
- [198] A.E. Bolzán, A.C. Chialvo, A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.*, 179 (1984) 71-82

- [199] K. Juodkazis, G. Stalnionis, B. Šebeka, V. Sukienė, I. Savickaja, *Russ. J. Electrochem.*, 2002 (38) 1157-1162
- [200] K. Juodkazis, J. Juodkazyte, G. Šebeka, G. Stalnionis, A. Lukinskas, *Russ. J. Electrochem.*, 39 (2003) 954-959
- [201] S. Guerin, G. S. Attard, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 544–548
- [202] H. Noh, J. D. Clewley, T.B. Flanagan, *J. Alloys Comp.* 240 (1996) 235-248
- [203] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368 (2010) 3329-3343
- [204] A. Züttel, *Materials Today*, 6 (2003) 24-33
- [205] H. Figiel, A. Żywczak, *Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych*, 2 (2007) 28-35
- [206] G. Sandrock, *J. Alloys Comp.*, 293–295 (1999) 877–888
- [207] W. Grochala, P. Edwards, *Chem. Rev.* 2004, 104 (2004) 1283-1315
- [208] D. P. Broom, *Hydrogen Storage Materials*, Springer, London 2011
- [209] A. Czerwiński, Z. Rogulski, J. Dłubak, A. Gumkowska, M. Karwowska, *Przem. Chem.* 88 (2009) 642-648
- [210] G. Wójcik, M. Koczyk, H. Drulit, M. Beltowska-Brzezińska, *Wiadom. Chem.*, 49 (1995) 285-299.
- [211] http://www.kids.esdb.bg/smart_inventions.html
- [212] http://green-stock-media.photoshelter.com/image/I0000Av64hDUgq_c
- [213] A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, WKŁ, Warszawa 2005, 129
- [214] A. Takasaki, *Jurnal Mekanikal*, 30 (2010) 17 – 23
- [215] M. Doppler, Praca magisterska: *Rozwój i przyszłość napędu hybrydowo-wodorowego dla samochodów*, Kraków 2005
- [216] http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2012/20120409/20120409.html
- [217] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, 2001
- [218] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, New York 2001
- [219] Z. Galus, *Fundamentals of electrochemical analysis*, Ellis Horwood/PWN, New York/Warsaw, 1994
- [220] http://www.phaenomen-farbe.de/pf_812_anwendung-Fallbeispiele-CoilCoatings-BASF.htm
- [221] http://www.meeck.pl/eqcm/en_m106.html
- [222] <http://www.ecvv.com/product/3064102.html>
- [223] A M. R. Deakin, D. A. Butry, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 1147A-1154A

- [224] M. Thompson, A. L. Kipling, W. C. Duncan-Hewitt, L. V. Rajaković, B. A. Čavić-Vlasak, *Analyst* 116 (1991) 881.
- [225] R. Schumacher, *Angew. Chem. Int. Eng.*, 29 (1990) 329-343
- [226] <http://www.kgmip.wnoz.us.edu.pl/wp-content/uploads/2015/04/Podstawy-mikroskopii-skaningowej.pdf>
- [227] A. Barbacki (red.) *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007
- [228] J. Ryczkowski (red.), *Adsorbenty i katalizatory, Wybrane technologie a środowisko*, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2012.
- [229] M. Szklarczyk, *Fizykochemia Nowych Materiałów*, wykład, Warszawa 2009
- [230] R. Howland, L. Benatar (tł. pol. M. Woźniak, J. A. Kozubowski) *STM/AFM mikroskopy ze skanującą sondą*, Park Scientific Instruments, Warszawa 2002.
- [231] A. Rafalska-Łasocha, m. Grzesiak, M. Oszejca, W. Łasocha, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego*, 19 (2011) 25-36
- [232] <http://www2.if.uj.edu.pl/ZFCS/dron.htm>
- [233] P. W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, PWN 2003
- [234] Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska, *Podstawy Krystalografii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2003.
- [235] www2.chemia.uj.edu.pl/kotarba/prezentacje/UHV/wyk5.ppt
- [236] <http://www.xpsfitting.com/search/label/XPS%20Description>
- [237] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN 2003
- [238] Opis patentowy nr PL 207254 B1: A. Czerwiński, H. Siwek, M. Uklejewska, *Sposób osadzania na przewodzącym podłożu dwu- i trójskładnikowych metali*.
- [239] M. Uklejewska, *Praca magisterska*, Warszawa 2007
- [240] K. Hubkowska, *Praca magisterska*, Warszawa 2010
- [241] A. Bund, O. Schneider, V. Dehnke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 3552–3554.
- [242] T.L. Knutson, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B1095-B1099
- [243] M. Grdeń, A. Piaścik, Z. Koczorowski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 35
- [244] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1150-1159
- [245] A. Żurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3112-3117
- [246] M. Łukaszewski, K. Klimek, A. Żurowski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Solid State Ionics*, 190 (2011) 18-24
- [247] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 163–184

- [248] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński, *Materials*, 6 (2013) 4817-4835
- [249] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.* 20 (2012) 175-11
- [250] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 123-130
- [251] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 321-326
- [252] H. Noh, T.B. Flanagan, T. Sonoda, Y. Sakamoto, *J. Alloys Compd.*, 228 (1995) 164-171
- [253] T. Yasumatsu, J. L. Wan, M. Matsuyama, K. Watanabe, *J. Alloys Compd.*, 293-295 (1999) 900-907
- [254] A.W. Carson, T.B. Flanagan, F.A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 363-370
- [255] U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 107 (2013) 269-275
- [256] U. Koss, *Praca doktorska* (w przygotowaniu).
- [257] M. Hara, L.Wan, M. Matsuyama, K.Watanabe, *J. Alloys Compd.* 428 (2007) 252-255.
- [258] W. Joss, R. Griessen, E. Fawcett: Pd. K.-H. Hellwege, J. L. Olsen (red.). SpringerMaterials — The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>). DOI: 10.1007/10201674_34.
- [259] W. Joss, R. Griessen, E. Fawcett: Ru. K.-H. Hellwege, J. L. Olsen, (red.). SpringerMaterials — The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>). DOI: 10.1007/10201674_39.
- [260] W. Joss, R. Griessen, E. Fawcett: Rh. K.-H. Hellwege, J. L. Olsen (red.). SpringerMaterials — The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>) DOI: 10.1007/10201674_38.
- [261] J.D. Clewley, J.F. Lynch, T.B. Flanagan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 173 (1977) 494-504.
- [262] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, A. Żurowski, H. Siwek, S. Obrębowski, *J. New Mater. Elect. Syst.* 2006 (9) 419
- [263] U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 94 (2015) 291-295
- [264] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, A. Żurowski, patent PL 204948 (2010)