



A-21-7  
K-8-161

P O L S K A   A K A D E M I A   N A U K  
I N S T Y T U T   C H E M I I   F I Z Y C Z N E J

Leszek Stobiński

Oznaczanie składu mieszaniny  
atomowego i cząsteczkowego wodoru metodą adsorpcyjną

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem  
Doc. dr hab. Ryszarda Dusia w Instytucie  
Chemii Fizycznej oraz Centrum Badań  
Kosmicznych Polskiej Akademii Nauk

H. N. K.

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.300/1993**



60000000000675

Warszawa 1992



B 300/93

Panu Doc. dr hab. Ryszardowi Dusłowi wyrażam serdeczne podziękowanie za kierowanie moją pracą, inspirujące dyskusje oraz wszelką pomoc okazaną mi podczas powstawania tej pracy.

Kolegom z XIII Samodzielnej Pracowni Teorii Kinetyki Chemicznej bardzo dziękuję za zainteresowanie moją pracą, cenne uwagi, krytyczną dyskusję oraz za wszelką pomoc jakiej mi udzielili.

Panom Rafałowi Bojarskiemu i Jackowi Biechońskiemu dziękuję za życzliwą pomoc polegającą na mistrzowskim wykonaniu wielu prac szklarskich niezbędnych do realizacji tej pracy.

## Spis treści

str.

1. Spis symboli stosowanych w pracy.....	4
2. Cel pracy.....	9
3. Oddziaływanie wodoru z metalami podgrupy miedziowców .....	10
3.1. Adsorpcja wodoru na złocie, srebrze i miedzi .....	12
3.1.1. Adsorpcja wodoru cząsteczkowego na złocie i srebrze .....	12
3.1.2. Adsorpcja wodoru cząsteczkowego na miedzi .....	12
3.1.3. Adsorpcja wodoru atomowego na złocie, srebrze i miedzi .....	13
3.1.4. Model adsorpcji wodoru na złocie, srebrze i miedzi wg. Pritcharda, Tompkinsa i Bonda .....	17
3.2. Rekombinacja heterogeniczna i akomodacja energii wodoru atomowego w procesie adsorpcji na powierzchni złota, srebra i miedzi .....	22
3.3. Rozpuszczalność i dyfuzja wodoru atomowego w metalach podgrupy miedziowców .....	28
3.4. Wodorki metali podgrupy miedziowców .....	30
4. Wytwarzanie i znane metody detekcji wodoru atomowego w fazie gazowej .....	31
5. Opis aparatury.....	39
5.1. Szklana aparatura do uzyskiwania ultrawysokiej próżni.....	41
5.2. Reaktor z zewnętrznym źródłem wodoru atomowego.....	42
5.3. Reaktor z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego.....	45
5.4. Przyrządy pomiarowe zastosowane w pracy.....	50
5.4.1. Spektrometr masowy typu topatron.....	50
5.4.2. Próżniomierz jonizacyjny ultrawysokiej próżni typu PU-12.....	51
5.4.3. Próżniomierz jonizacyjny niskiej próżni typu PW-21 z głowicą Schulza.....	51
5.4.4. Manometr rtęciowy McLeoda.....	52

6.	Metody eksperymentalne zastosowane w pracy.....	53
6.1.	Badanie kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstw złota.....	53
6.2.	Spektroskopia termicznie stymulowanej desorpcji wodoru z powierzchni cienkich warstw złota.....	55
7.	Wstępne przygotowanie aparatury do pracy.....	61
7.1.	Otrzymywanie czystego wodoru cząsteczkowego.....	61
7.2.	Pomiar szybkości pompowania wodoru cząsteczkowego w zależności od jego ciśnienia w zastosowanym układzie próżniowym.....	61
7.3.	Wyznaczenie współczynnika czułości głowicy spektrometru masowego dla wodoru.....	68
7.4.	Kalibracja głowicy jonizacyjnej Schulza.....	70
7.5.	Przygotowanie włókna wolframowego oraz reaktora do eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych.....	71
7.6.	Pomiar rozkładu temperatury wzdłuż włókna wolframowego w atmosferze wodoru.....	72
8.	Przygotowanie aparatury do prowadzenia eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych.....	78
8.1.	Uzyskanie ultrawysokiej próżni w układzie .....	78
8.2.	Preparatyka cienkich warstw złota.....	79
8.3.	Wytwarzanie wodoru atomowego na gorącym włóknie wolframowym.....	81
8.4.	Sposób przeprowadzania eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych.....	82
9.	Wyniki badań i dyskusja.....	85
9.1.	Adsorpcja wodoru cząsteczkowego na spieczonych i niespieczonych cienkich warstwach złota.....	85
9.2.	Zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne występujące przy niskich ekspozycjach cienkich, spieczonych warstw złota na oddziaływanie wodoru atomowego.....	89
9.3.	Zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne występujące przy wysokich ekspozycjach cienkich, spieczonych warstw złota na oddziaływanie wodoru atomowego.....	112
9.4.	Zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne występujące przy ekspozycjach szkła typu Pyrex na oddziaływanie wodoru atomowego.....	124

9.5. Zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne występujące przy ekspozycjach bardzo cienkich, wysepkowych, spieczonych warstw złota na oddziaływanie wodoru atomowego.....	133
10. Oznaczanie składu mieszaniny gazów (H + H <sub>2</sub> ) metoda adsorpcyjno - desorpcyjna.....	143
11. Porównanie całkowitej wydajności dysocjacji termicznej H <sub>2</sub> na gorącym włóknie wolframowym, obliczonej na podstawie wyrażenia Brennana - Fletchera oraz Langmuira, z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi w prezentowanej pracy.....	147
12. Model oddziaływania wodoru z cienką warstwą złota opracowany na podstawie wyników eksperymentalnych tej pracy ...	152
13. Dyskusja błędów.....	155
14. Wnioski.....	157
15. Spis cytowanej literatury.....	162
16. Prace autora opublikowane w związku z niniejszą dysertacją.....	167

## 1. Spis symboli stosowanych w pracy

$$1 \text{ Torr} = 133,32 \text{ Pa}$$

A - stała w równaniu (9.2.11)

$A_{ad}$  - powierzchnia adsorbenta

$A_w$  - powierzchnia gorącego włókna wolframowego

b - współczynnik przedeksponencjalny w równaniu (4.9)

$b^{B-F} = b$  wg. Brennana - Fletchera

$b^L = b$  wg. Langmuira

B - stała w równaniu (9.2.11)

C - współczynnik czułości głowicy topatronu

$C_H$  - stężenie wodoru atomowego w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>)

D - współczynnik dyfuzji

$D_0$  - współczynnik przedeksponencjalny w wyrażeniu na D

$\bar{E}_0$  - średnia energia padających cząsteczek (atomów) gazu

$\bar{E}_1$  - średnia energia odbitych cząsteczek (atomów) gazu

$\bar{E}_s$  - średnia energia równa wielkości  $\bar{E}_1$  dla cząsteczek (atomów) gazu o maxwellowskim rozkładzie energii charakterystycznym dla temperatury powierzchni

$E_d$  - energia aktywacji desorpcji gazu z powierzchni adsorbenta

$E_d^0 = E_d$  dla  $\theta \rightarrow 0$

$E_{dys}$  - energia aktywacji dysocjacji H<sub>2</sub> na gorącej powierzchni metalu

$E_{akt.ad.}$  - energia aktywacji adsorpcji

$E_{akt.ad.}^0$  - początkowa energia aktywacji adsorpcji dla  $\theta \rightarrow 0$

$E_{dys}^{B-F} = E_{dys}$  wg. Brennana - Fletchera

$E_{dys}^L = E_{dys}$  wg. Langmuira

$E_p$  - energia potencjalna atomu lub cząsteczki gazu

$E(H-H)$  - energia wiązania H-H

$E(M-H)$  - energia wiązania metal-atom wodoru

$G_u$  - energia swobodna Gibbsa układu

$H_{ad}$  - zaadsorbowany atom wodoru



- $H_{ab}$  - zaabsorbowany atom wodoru  
 $H_g$  - wodór atomowy w fazie gazowej  
 $(H_2)_g$  - wodór cząsteczkowy w fazie gazowej  
 $H_u$  - entalpia układu  
 $i_z$  - prąd żarzenia włókna wolframowego  
 $I$  - intensywność promieniowania  
 $I_1, I_2$  - całki w równaniu (6.2.7)  
 $I_e$  - prąd emisji elektronowej głowicy pomiarowej  
 $I_k$  - prąd jonowy kolektora głowicy pomiarowej  
 $I_{ko} = I_k$  spektrometru masowego dla ciśnienia  $(p_{H_2})_o$   
 $I_{kt} = I_k$  spektrometru masowego dla ciśnienia  $(p_{H_2})_t$   
 $I_{1\infty}, I_{2\infty}$  - całka  $I_1, I_2$  dla czasu  $t_\infty$  w równaniu (6.2.9)  
 $J_1, J_2, \dots$  - liczba zderzeń atomów H z jednostkową powierzchnią metalu w jednostce czasu  
 $J_H$  - liczba zderzeń atomów wodoru w jednostce czasu z całkowitą powierzchnią adsorbenta  
 $k$  - stała Boltzmana  
 $k_1, k_2, \dots$  - stałe szybkości reakcji  
 $K$  - stała w równaniu (6.2.15)  
 $l_o$  - średnia droga dyfundującego atomu H między dwoma położeniami najbardziej prawdopodobnymi  
 $l_w$  - odległość punktu włókna W o maksymalnej temperaturze  $T_w^{MAX}$  od zimnych końców włókna wolframowego  
 $L$  - koncentracja rozpuszczonego wodoru atomowego w objętości cienkiej warstwy złota w równaniu (9.3.2)  
 $L_o$  - stała w równaniu (9.3.3)  
 $m_H$  - masa atomu wodoru  
 $m_{TZ}$  - ilość działek na taśmie rejestratora TZ-4200, jaka jest zarejestrowana podczas napływu kalibrowanej porcji wodoru do zestawu adsorpcyjnego, występująca w równaniu (7.4.1)  
 $M$  - miejsce dostępne do adsorpcji gazu na powierzchni metalu  
 $M_H$  - masa atomowa wodoru atomowego  
 $M_{H_2}$  - masa cząsteczkowa wodoru cząsteczkowego  
 $n$  - rząd reakcji desorpcji gazu w równaniu (6.2.14)  
 $n_{ad}$  - zaadsorbowana ilość gazu (tu: wodoru)  
 $n_{ado} = n_{ad}$  na początku procesu adsorpcji, tj. dla czasu  $t_o = 0$

$n_{adt} = n_{ad}$  w czasie  $t$   
 $n_{Au}$  - liczba atomów złota w cienkiej warstwie złota  
 $n_{des}$  - zdesorbowana ilość gazu (tu: wodoru)  
 $(n_{ad})_{eq}$  - równowagowa, dla danego  $p_H$ , zaadsorbowana ilość wodoru atomowego na powierzchni adsorbenta  
 $\bar{n}_H$  - średnia wielkość wskazań miernika głowicy Schulza przypadająca na jedną działkę taśmy rejestratora, występująca w równ. (7.4.1)  
 $n_{H_2}$  - koncentracja wodoru cząsteczkowego w fazie gazowej  
 $n_{MAX}$  - maksymalna zaadsorbowana ilość gazu na powierzchni adsorbenta  
 $n_{sol}$  - rozpuszczona ilość wodoru atomowego w cienkiej warstwie złota  
 $dn/dt$  - szybkość reakcji chemicznej  
 $p$  - ciśnienie  
 $p_H$  - ciśnienie wodoru atomowego  
 $p_{H_2}$  - ciśnienie wodoru cząsteczkowego  
 $p_H^o$  - ciśnienie wodoru atomowego o temperaturze  $T_W$   
 $p_{(H+H_2)}$  - ciśnienie mieszaniny gazów (H+H<sub>2</sub>)  
 $(p_{H_2})_o$  - początkowe ciśnienie wodoru cząsteczkowego  
 $(p_{H_2})_t$  - ciśnienie wodoru cząsteczkowego w czasie  $t$   
 $PD_1, PD_2$  - pompy dyfuzyjne na rys. (5.1)  
 $Q_{ad}$  - ciepło adsorpcji  
 $Q_{ad}^o$  - początkowe ciepło adsorpcji dla  $\theta \rightarrow 0$   
 $Q_{chem}$  - ciepło chemisorpcji  
 $Q_D$  - energia aktywacji dyfuzji  
 $Q_{fiz}$  - ciepło fizysorpcji  
 $Q_{sol}$  - ciepło rozpuszczania  
 $r$  - odległość atomu lub cząsteczki gazu od powierzchni metalu  
 $r_{chem}$  - równowagowa odległość chemisorbowanego atomu lub cząsteczki gazu od powierzchni adsorbenta  
 $r_{fiz}$  - równowagowa odległość fizysorbowanego atomu lub cząsteczki gazu od powierzchni adsorbenta  
 $R$  - stała gazowa  
 $R_{ad}$  - szybkość adsorpcji  
 $R_{des}$  - szybkość desorpcji  
 $R_{kl}$  - współczynnik korelacji liniowej  
 $RE$  - reaktor na rys. (5.1)

- S - współczynnik przyłgnięcia (prawdopodobieństwo adsorpcji) cząsteczek (atomów) gazu na powierzchni adsorbenta
- $S_{H_2}$  - szybkość pompowania wodoru
- $S_0$  - początkowy współczynnik przyłgnięcia dla  $\theta \rightarrow 0$
- $S_x$  - odchylenie standardowe wielkości x
- $S_u$  - entropia układu
- SM - spektrometr masowy na rys. (5.1)
- SP - potencjał powierzchniowy
- teksp - czas ekspozycji
- $t_l$  - temperatura luminancyjna ( $^{\circ}C$ ) w równ. (7.6.1)
- $t_{lp}$  - temperatura luminancyjna poprawiona ( $^{\circ}C$ ) w równ. (7.6.1)
- $t_0$  - początek procesu adsorpcji lub desorpcji
- $t_{\infty}$  - koniec procesu adsorpcji lub desorpcji
- trzc - temperatura rzeczywista ( $^{\circ}C$ ) w równ. (7.6.1)
- T - temperatura
- $T_{Au}$  - temperatura cienkiej warstwy złota
- $T_H$  - średnia temperatura wodoru atomowego
- $T_{H_2}$  - średnia temperatura wodoru cząsteczkowego
- $T_M$  - temperatura powierzchni metalu
- $T_{Pd}$  - temperatura cienkiej warstwy palladu
- $T_{rzecz} = trzc + 273$
- $T_u$  - temperatura układu
- $T_W$  - temperatura włókna wolframowego
- $T_W^{MAX}$  - maksymalna temperatura włókna wolframowego
- TD - widmo termodesorpcji
- $v_H$  - wydajność źródła atomów H z  $1 \text{ cm}^2$  gorącej powierzchni wolframu
- $v_H^{B-F} = v_H$  wg. Brennana - Fletchera
- $v_H^L = v_H$  wg. Langmuira
- $v_H^{S-D} = v_H$  wg. Stobińskiego - Dusia
- V - objętość
- $V_{ef}$  - objętość efektywna zestawu desorpcyjnego
- $V_H$  - całkowita wydajność źródła termicznego wodoru atomowego
- $V_{H_2}$  - objętość wodoru w zestawie adsorpcyjnym
- $V_H^{B-F} = V_H$  wg. Brennana - Fletchera
- $V^L = V$  wg. Langmuira
- $V_H^{S-D} = V_H$  wg. Stobińskiego - Dusia

$W_1, W_2, \dots$  - wymrażarki na rys. (5.1)  
 $ZG_1, ZG_2$  - zbiorniki wodoru na rys. (5.1)  
 $ZP$  - wymrażarka typu "zimnego palca" na rys. (5.1)  
 $\alpha$  - stała w równaniu (9.2.12)  
 $\beta$  - współczynnik akomodacji energii  
 $\beta_H$  -  $\beta$  dla wodoru atomowego  
 $\gamma$  - prawdopodobieństwo rekombinacji wodoru atomowego wg. mechanizmu Eleya - Rideala  
 $\gamma_{ef}$  - efektywna wartość wielkości  $\gamma$   
 $\epsilon_\lambda$  - współczynnik emisyjności monochromatycznej w równ. (7.6.1)  
 $\zeta$  - stała w równaniu (9.3.1)  
 $\theta$  - pokrycie adsorbenta wg. def. (6.2.10)  
 $\theta_{eq}$  - równowagowe pokrycie cienkiej warstwy złota wodorem atomowym w temperaturze 78 K  
 $\theta_{eq}^{MAX}$  - maksymalna możliwa wartość  $\theta_{eq}$   
 $\theta_{MAX}$  - maksymalna wartość  $\theta_{eq}$  dla danego  $p_H$   
 $\theta^{TDS}$  - pokrycie adsorbenta wg. def. (6.2.12)  
 $\lambda_{oH}$  - średnia droga swobodna wodoru atomowego  
 $\lambda_{oH_2}$  - średnia droga swobodna wodoru cząsteczkowego  
 $\lambda'_{oH}$  -  $\lambda_{oH}$  obliczona dla koncentracji wodoru cząsteczkowego w mieszaninie gazów (H+H<sub>2</sub>)  
 $\mu$  - powierzchniowy moment dipolowy  
 $\nu$  - współczynnik przedeksponencjalny w równaniu (6.2.14)  
 $\nu_H$  - częstość zderzeń atomów H o ścianę naczynia  
 $\pi$  - liczba 3,14159...  
 $\tau$  - czas dyfuzji średniego przesunięcia atomu wodoru (równ. 9.3.1)  
 $\Phi$  - średnica

## 2. Cel pracy

Rozprawa ma na celu opracowanie selektywnej metody oznaczania stężenia wodoru atomowego w mieszaninie gazów ( $H + H_2$ ) w oparciu o zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne zachodzące na ciałach stałych. W tym celu należało zastosować taki adsorbent, na którego powierzchni mogłaby zajść wyłącznie adsorpcja wodoru atomowego, natomiast wobec wodoru cząsteczkowego powierzchnia ta powinna być całkowicie inerta. Na podstawie danych literaturowych można było przyjąć, że adsorbentem takim jest czysta powierzchnia złota. Należało liczyć się z koniecznością zastosowania dużych powierzchni adsorbenta, warunkujących dostateczną czułość i dokładność metody. W związku z tym w pracy zastosowano cienkie warstwy złota. W literaturze było brak wielu danych na temat zjawiska adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni złota oraz desorpcji wodoru ze złota. Nie znano, na przykład ważnego parametru kinetycznego, jakim jest prawdopodobieństwo adsorpcji wodoru atomowego na złocie, jak również zależności populacji adsorbentu od ciśnienia wodoru atomowego. Ponadto, istniały niepotwierdzone dane dotyczące energii wiązania atomów wodoru z powierzchnią złota. Nie było również wiadomo w jakim stopniu wodór atomowy rozpuszcza się w cienkich warstwach złota oraz nie znany był wpływ rozpuszczonego wodoru na adsorpcję  $H$  na  $Au$ . Wobec tego, do opracowania metody oznaczania składu mieszaniny ( $H + H_2$ ) z wykorzystaniem zjawisk adsorpcyjno - desorpcyjnych zachodzących na cienkich warstwach złota, należało zbadać:

1. kinetykę adsorpcji wodoru atomowego na cienkich warstwach złota,
2. kinetykę desorpcji wodoru z cienkich warstw złota,
3. zjawisko rozpuszczania się wodoru atomowego w objętości cienkich warstw złota,
4. wpływ rozpuszczonego wodoru atomowego w objętości cienkich warstw złota na zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne.

Na podstawie wyników tych badań możliwe było opracowanie analitycznej metody oznaczania stężenia wodoru atomowego w mieszaninie ( $H + H_2$ ), zwłaszcza w mieszaninach wodoru o niskim stężeniu  $H$ .

### 3. Oddziaływanie wodoru z metalami podgrupy miedziowców

W rozdziale tym przedstawiony jest przegląd literatury dotyczącej oddziaływania wodoru cząsteczkowego i atomowego ze złotem, srebrem i miedzią. Ograniczymy się tutaj do przypadków, kiedy temperatura metali nie przekracza 300 K oraz do sytuacji, kiedy nie występują czynniki wpływające na układ adsorbat - adsorbent jak, np. promieniowanie elektromagnetyczne, strumień cząsteczek elementarnych (elektryony, neutrony) itp.

Cząsteczki lub atomy gazów, zbliżając się do powierzchni ciała stałego na odległość rzędu  $10^{-9}$  m (10 Å), zaczynają z nią oddziaływać [1,2,3,4,5]. W wyniku tego oddziaływania może dojść do zagęszczenia gazu tuż przy powierzchni ciała stałego w odległości 2 - 3 Å. Proces ten zwany adsorpcją, uwarunkowany jest własnościami fizykochemicznymi układu gaz - ciało stałe oraz warunkami fizycznymi, w których oddziaływanie zachodzi. Do ogólnych własności fizykochemicznych układu adsorbat - adsorbent zaliczymy:

1. skład chemiczny i stan gazu określony przez energię wewnętrzną, stopień wzbudzenia lub zjonizowania,
2. skład chemiczny i stan powierzchni ciała stałego opisany przez strukturę elektronową i krystalograficzną, stopień zdefektowania, itp.

Dla warunków fizycznych oddziaływania układu adsorbat - adsorbent zaliczymy: ciśnienie, temperaturę, obecność promieniowania elektromagnetycznego, obecność cząstek elementarnych, jak elektrony, neutrony itd.

Adsorpcja gazu na powierzchni metalu zachodzi samorzutnie wówczas, kiedy w procesie tym energia swobodna Gibbsa układu gaz - ciało stałe maleje ( $\Delta G_u < 0$ ). Zgodnie z relacją Gibbsa - Helmholtza zmiana energii swobodnej wynosi:

$$\Delta G_u = \Delta H_u - T_u \cdot \Delta S_u \quad (3.1)$$

gdzie:  $\Delta H_u$  - zmiana entalpii układu,

$T_u$  - temperatura układu,

$\Delta S_u$  - zmian entropii układu.

Atomy lub cząsteczki w warstwie adsorbentu mają zwykle mniej stopni swobody niż w fazie gazowej, więc adsorpcja prowadzi do bardziej uporządkowanego układu atomów lub cząsteczek adsorbentu. W rezultacie entropia układu zazwyczaj maleje ( $\Delta S_u < 0$ ). Warunek samorzutności procesu  $\Delta G_u < 0$  oraz występujące w ogromnej większości przypadków obniżenie entropii ( $\Delta S_u < 0$ ) oznacza, na podstawie równania (3.1), że w wyniku procesu adsorpcji występuje ujemna zmiana entalpii ( $\Delta H_u < 0$ ). Adsorpcja przebiegająca samorzutnie z obniżeniem entropii układu jest więc zawsze procesem egzotermicznym. W szczególnych przypadkach może wystąpić wzrost entropii w wyniku adsorpcji ( $\Delta S_u > 0$ ). Dzieje się tak wówczas, gdy w warstwie adsorbentu pojawiają się dodatkowe stopnie swobody, np. dodatkowa możliwość rotacji lub wibracji, która nie występuje w stanie gazowym. Takie zjawiska mogą wystąpić, na przykład przy adsorpcji gazów jednoatomowych. Jeśli wzrost entropii jest dostatecznie duży, to samorzutnie przebiegająca adsorpcja może być procesem endotermicznym ( $\Delta H_u > 0$ ).

Przy oddziaływaniu wodoru atomowego z metalami, oprócz zjawiska adsorpcji, mogą wystąpić jeszcze inne równoległe przebiegające procesy, jak rekombinacja wodoru na powierzchni metalu lub dyfuzja wodoru z powierzchni do objętości adsorbentu. Omówimy te procesy w kolejnych podrozdziałach.

### 3.1. Adsorpcja wodoru na złocie, srebrze i miedzi [6]

#### 3.1.1. Adsorpcja wodoru cząsteczkowego na złocie i srebrze

Większość prac eksperymentalnych dotyczących adsorpcji wodoru na złocie, srebrze i miedzi wykonano przy użyciu adsorbenta polikrystalicznego, najczęściej cienkich warstw tych metali. O ile mi wiadomo, opublikowano do tej pory tylko jedną pracę dotyczącą adsorpcji wodoru na monokryształach złota Au (110)-(1x2) [7].

Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że wodór cząsteczkowy nie adsorbuje się na cienkich, spieczonych warstwach złota i srebra [8-14] oraz na monokryształach złota Au (110)-(1x2) [7] w zakresie temperatur 78 - 298 K. W szczególnym przypadku, jak wykazaliśmy to w naszej pracy [12], wodór cząsteczkowy może w niewielkich ilościach adsorbować się dysocjacyjnie w temperaturze 78 K na, naporowanej w tej temperaturze, niespieczonej cienkiej warstwie złota. Zjawisko to omówione jest szczegółowo w rozdziale 9.1.

#### 3.1.2. Adsorpcja wodoru cząsteczkowego na miedzi

Pritchard i Tompkins [5,10,11] twierdzą, że egzotermiczna adsorpcja wodoru cząsteczkowego na miedzi jest termodynamicznie możliwa. Obliczona energia aktywacji adsorpcji jest wysoka i wynosi ok. 21 kJ/mol H<sub>2</sub> [5,10]. Pritchard [11] obserwuje ślady tej adsorpcji w temperaturze 273 K przy  $p_{\text{H}_2} > 5 \cdot 10^{-3}$  Torra. Do tej pory dane te nie są jednak potwierdzone. Należy tu przypomnieć, że w bardzo licznych pracach dotyczących adsorpcji wodoru cząsteczkowego na metalach przejściowych obserwowano bardzo małą (lub zerową) energię aktywacji adsorpcji, równą ok. 1 kJ/mol H<sub>2</sub> [1,5].



### 3.1.3. Adsorpcja wodoru atomowego na złocie, srebrze i miedzi

Wodór atomowy adsorbuje się na złocie, srebrze i miedzi w zakresie temperatur 78 - 300 K [6]. W opublikowanych pracach wodór atomowy generowano zwykle termicznie na rozgrzanym elektrycznie drucie wolframowym lub platynowym. Adsorpcję wodoru atomowego na złocie, srebrze i miedzi badano przedstawionymi niżej metodami:

a/ pomiary wolumetryczne:

Au [10, 11, 13, 15]

Ag [10, 15, 16]

Cu [10, 11, 15, 17, 18]

b/ pomiary desorpcji termicznej:

Au [7, 12, 13, 14, 19, 20]

Cu [17]

c/ pomiary potencjału powierzchniowego metoda diody:

Au [10, 11, 15]

Ag [10, 15, 16]

Cu [10, 11, 15, 21]

d/ pomiary kinetyki adsorpcji:

Au [13, 19]

Ag [16, 22]

e/ pomiary oporności cienkiej warstwy:

Au [23]

Cu [18]

W tabeli (3.1.3.1) zestawiono niektóre wyniki badań z wyżej wymienionych prac. W tabeli podano: temperaturę adsorpcji wodoru atomowego na próbkach złota, srebra i miedzi, temperaturę całkowitej desorpcji wodoru z badanych próbek przy ciągłym odpompowywaniu układu, energię aktywacji desorpcji  $E_d$  wodoru oraz maksymalne pokrycie  $\theta_{MAX}$  badanej próbki wodorem atomowym dla danej temperatury adsorbenta.

TABELA (3.1.3.1)

Adsorbent + H	Temperatura adsorpcji (K)	Temperatura całkowitej desorpcji (K)	Energia aktywacji desorpcji $E_d$ (kJ/molH <sub>2</sub> )	$\theta_{MAX}$	Literatura
cienka warstwa złota	78	~250	$54 \pm 8$	—	[12]
	78	~195	$57 \pm 5$	~0,4	[13]
	90	~195	—	~0,2	[11]
	273	~700	79 - 83	—	[20]
(cienka niespieczona warstwa złota + wodór cząsteczkowy)	78	~250	$44 \pm 1$	$\sim 10^{-3}$	[12]
monokryształ Au (110)-(1x2)	150	~250	$51 \pm 4$	—	[7]
cienka warstwa srebra	78	~195	—	~0,57	[16]
	90	~195	—	~0,20	[10]
cienka warstwa miedzi	90-273	> 273	—	~0,4-0,5	[10,11]

Pokrycie  $\theta$  definiuje się zwykle jako stosunek ilości zaadsorbowanych atomów (cząsteczek) gazu  $n_{ad}$  na danej powierzchni adsorbenta do maksymalnej ilości miejsc  $n_{MAX}$  dostępnych do adsorpcji na tej powierzchni:

$$\theta = \frac{n_{ad}}{n_{MAX}} \quad (3.1.3.1)$$

Różne temperatury całkowitej desorpcji wodoru z próbek złota mogą wynikać stąd, że oprócz wodoru zaadsorbowanego na powierzchni, próbka może zawierać wodór rozpuszczony w objętości złota. Jak wykazaliśmy w naszej ostatniej pracy [14], wodór atomowy rozpuszcza się w cienkich warstwach złota w procesie egzotermicznym. Wodór objętościowy rozpuszczony w złocie wpływa na obniżenie energii aktywacji desorpcji  $E_d$  wodoru zaadsorbowanego na powierzchni cienkich warstw złota, co będzie szczegółowo omówione w rozdziale 9.3. W świetle tej pracy można przypuszczać, że Kisliuk i współpracownicy [19,20], podczas oddziaływania wodoru atomowego z powierzchnią złota w temperaturze 273 K, mieli do czynienia z rozpuszczaniem się wodoru atomowego w objętości złota, a nie z jego adsorpcją na powierzchni złota. Stąd może pochodzić obserwowana przez nich wysoka temperatura całkowitej desorpcji wodoru ze złota, odbiegająca od innych danych literaturowych dotyczących adsorpcji H na Au.

Niski stopień pokrycia powierzchni cienkich warstw złota wodorem atomowym szczegółowo dyskutował Pritchard [11]. Na podstawie charakteru zmian potencjału powierzchniowego (zmiana potencjału powierzchniowego jest równa zmianie pracy wyjścia elektronów ze znakiem przeciwnym) autor wnioskuje o małej ruchliwości adsorbentu wodorowego na złocie w temperaturze 90 K przy małych pokryciach  $\theta$ .

Adsorpcję wodoru atomowego na cienkich warstwach złota, srebra i miedzi [10,11,15,16,21] badano czułą metodą, jaką jest pomiar potencjału powierzchniowego metodą diody. Tabela (3.1.3.2) przedstawia zmierzone wielkości maksymalnych zmian potencjału powierzchniowego SP (V) odpowiadające maksymalnym pokryciom  $\theta_{MAX}$  dla danej temperatury adsorpcji oraz obliczone wielkości powierzchniowego momentu dipolowego  $\mu$  w oparciu o znaną zależność Helmholtza:  $SP = 4\pi\mu\theta_{MAX}$ .

TABELA (3.1.3.2)

Adsorbent	SP(V)	$\mu(D)$	Temperatura adsorpcji (K)	Literatura
cienka warstwa złota	-0,170	-0,19	90	[10, 15]
	-0,193		90	[11]
	-0,138 1)		90	[11]
cienka warstwa srebra	-0,340	-0,18	90	[15]
	-0,360		90	[10]
	-(0,290-0,345)		78	[16]
cienka warstwa miedzi	-0,325	-0,14	78	[21]
	-0,350		90	[10, 11, 15]

1) - cienka warstwa złota spieczona w temperaturze 333 K.

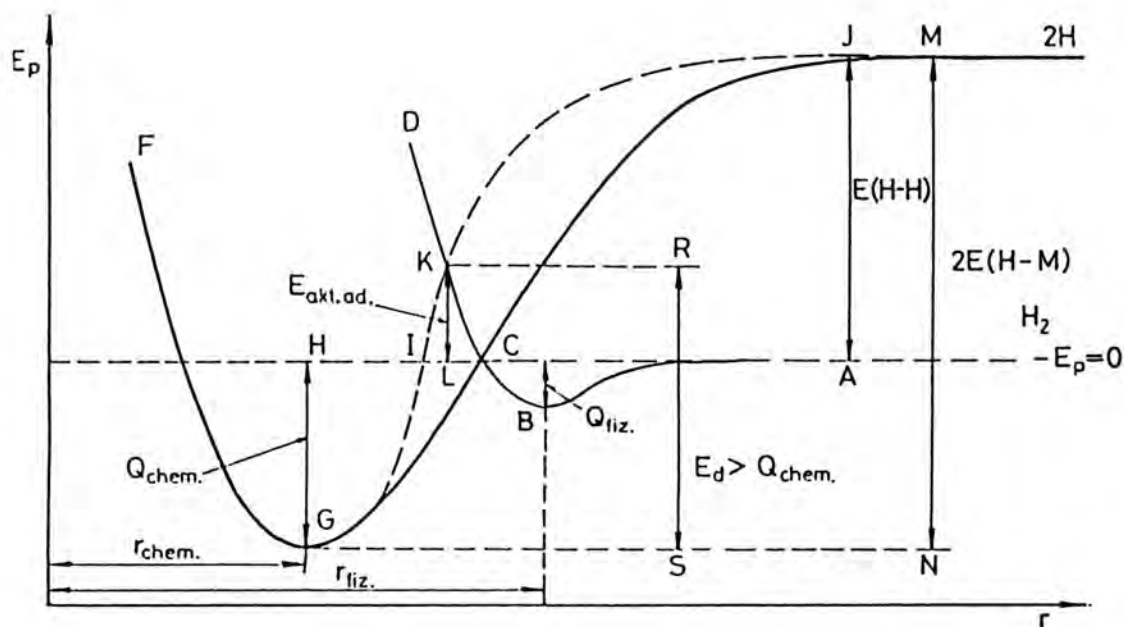
Na podstawie danych z powyższej tabeli można zauważyć, że adsorbat wodorowy spolaryzowany jest ujemnie na zewnątrz każdego badanego metalu. Oznacza to, że w wiązaniu adsorpcyjnym  $H$  - Metal gęstość elektronów jest większa w otoczeniu atomu  $H_{ad}$ . Z tabeli (3.1.3.2) wynika również, że spiekanie cienkich warstw złota w wyższych temperaturach powoduje obniżenie bezwzględnej wartości potencjału powierzchniowego. Autorzy pracy [10,11,15] tłumaczą to wzrostem upakowania powierzchni metalu związanego z zanikiem płaszczyzn wysokowskazyńskich. Tego rodzaju uporządkowanie może spowodować wzrost ruchliwości adsorbentu [24] i obniżenie maksymalnego stopnia pokrycia  $\theta_{MAX}$ , tym samym obniżenie bezwzględnej wartości potencjału powierzchniowego SP. Z tabeli (3.1.3.2) wynika również to, że najwyższe równowagowe pokrycie  $\theta_{MAX}$  wodorem atomowym udało się uzyskać dla cienkich warstw miedzi. Z pomiarów oporności wnioskowano, że wodór całkowicie nie desorbuje z tych warstw aż do temperatury 273 K [18]. W tej temperaturze oporność warstwy nie powraca całkowicie do oporności wyjściowej, jaką posiadała warstwa przed adsorpcją.

### 3.1.4. Model adsorpcji wodoru na złocie, srebrze i miedzi wg. Pritcharda, Tompkinsa i Bonda [1,5,10]

Zjawisko adsorpcji wodoru na powierzchni metalu można zilustrować za pomocą wykresów energii potencjalnej cząsteczek adsorbentu. Przedstawiają one zmianę energii potencjalnej  $E_p$  atomu lub cząsteczki wodoru w funkcji odległości  $r$  od powierzchni metalu. Poziom zerowy energii potencjalnej odpowiada energii cząsteczki  $H_2$  w nieskończonej odległości od powierzchni adsorbentu.

Zjawisko fizysorpcji występuje wówczas, kiedy cząsteczka  $H_2$ , znajdująca się w stanie B na rys. (3.1.4.1), oddziałuje z powierzchnią metalu słabymi siłami van der Waalsa. Energia wiązania adsorbentu  $Q_{f,iz}$  jest wówczas zwykle mniejsza od 20 kJ/mol  $H_2$ .

Zjawisko chemisorpcji występuje wówczas, gdy cząsteczka znajdująca się w stanie G na rys. (3.1.4.1), oddziałuje z metalem siłami chemicznymi bliskiego zasięgu. Energia wiązania zawiera się wówczas zwykle w przedziale 50 - 400 kJ/mol  $H_2$ . Wiązanie chemisorpcyjne ogranicza się najczęściej do jednej warstwy adsorbentu. Podczas chemisorpcji dysocjacyjnej cząsteczka, składająca się z wielu atomów, rozpada się podczas adsorpcji na mniejsze fragmenty, np. atomy lub grupy atomów. Metale przejściowe są szczególnie czynne w nieaktywowanej chemisorpcji dysocjacyjnej wodoru cząsteczkowego. Aktywność ta spowodowana jest obecnością niesparowanych elektronów  $d$  na powierzchni metalu i ich udziałem w tworzeniu silnych wiązań chemisorpcyjnych. W metalach takich jak złoto, srebro lub miedź występują elektrony w stanach  $sp$  i energia wiązania adsorbentu wodorowego jest tu mniejsza w porównaniu z energią wiązania  $H$  z metalami przejściowymi. W przypadku złota i srebra nie obserwuje się adsorpcji wodoru cząsteczkowego. Przyczyną tego może być: 1)  $\Delta G_u > 0$ , lub 2)  $\Delta G_u < 0$  z równoczesną tak wysoką energią aktywacji adsorpcji, że nie jest praktycznie możliwa obserwacja adsorpcji wodoru cząsteczkowego. W układzie miedź - wodór



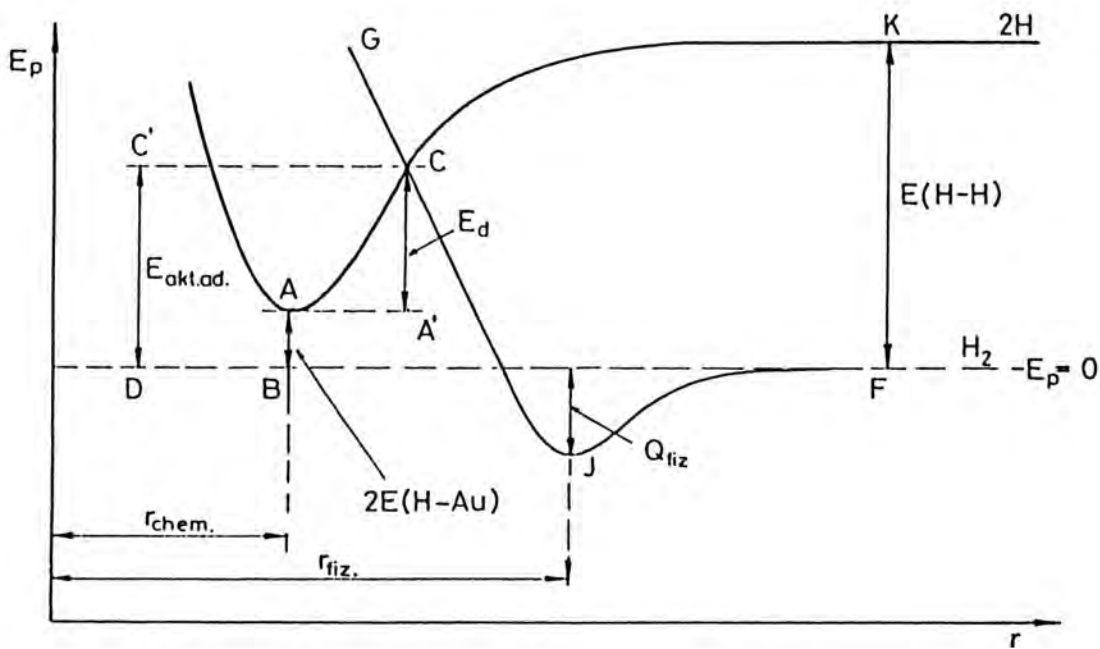
Rys. (3.1.4.1) Wykres energii potencjalnej cząsteczki i dwóch atomów wodoru jako funkcja odległości adsorbantu od powierzchni metalu w przypadku dysocjacyjnej chemisorpcji z zerową energią aktywacji adsorpcji (linia ciągła) oraz z energią aktywacji adsorpcji  $E_{akt.ad.}$  (linia przerywana).  $E_p = 0$  - zerowy poziom energii potencjalnej cząsteczki  $H_2$  odpowiada energii  $H_2$  w nieskończonej odległości od powierzchni metalu. Krzywa ABCD reprezentuje fizysorpcję charakteryzującą się ciepłem fizysorpcji  $Q_{fiz}$  i odległością równowagi  $r_{fiz}$ . Krzywa JCGF reprezentuje chemisorpcję z zerową energią aktywacji, o ciepłe chemisorpcji  $Q_{chem} > Q_{fiz}$  i odległości równowagi  $r_{chem} < r_{fiz}$ . Krzywa JKIGF opisuje chemisorpcję aktywowaną z energią aktywacji adsorpcji  $E_{akt.ad.}$ . Odcinek RS reprezentuje energię aktywacji desorpcji  $E_d$  wodoru dla procesu aktywowanej chemisorpcji dysocjacyjnej  $H_2$ . Odcinek JA reprezentuje energię wiązania H-H w cząsteczce  $H_2$ . Odcinek MN reprezentuje podwojoną energię wiązania H-M (atom wodoru - powierzchnia metalu).

cząsteczkowy, jak twierdzi Pritchard i Tompkins, może dojść do adsorpcji dysocjacyjnej  $H_2$  ( $\Delta G_u < 0$  z wysoka energia aktywacji adsorpcji) [5,10]. Mierzalna aktywowana chemisorpcja dysocjacyjna może mieć miejsce, według Pritcharda, dla  $p_{H_2} > 5 \cdot 10^{-3}$  Torra [11]. Przy tym ciśnieniu częstość zderzeń cząsteczek  $H_2$  z powierzchnią miedzi musi być dostatecznie duża, aby otrzymać znaczące pokrycie przy małym cieple adsorpcji. Proces ten przedstawia na rys. (3.1.4.1) krzywa C K I G F. Wymagana tu energia aktywacji adsorpcji, wg. Pritcharda i Tompkinsa, wynosi ok. 21 kJ/mol  $H_2$ . Obliczona przez tych autorów wartość ciepła chemisorpcji  $Q_{chem}$  wynosi ok. 34 kJ/mol  $H_2$ . Korzystając z tej wielkości oraz oszacowanej eksperymentalnie przez Pritcharda i Tompkinsa wielkości energii aktywacji desorpcji  $E_d$  wodoru, równej ok. 55 kJ/mol  $H_2$ , można było wyznaczyć energię aktywacji adsorpcji. Energia wiązania atomów wodoru z miedzią wynosi więc ok. 466 kJ/mol  $H_2$ . Na podstawie danych literaturowych łatwo można obliczyć, że energia wiązania atomów wodoru z metalami przejściowymi, np. z niklem wynosi ok. 534 kJ/mol  $H_2$ . Stosunkowo niewielki wzrost energii wiązania (ok. 13 % względem wartości 466 kJ/mol  $H_2$ ) prowadzi do bardzo różnych zachowań tych układów.

Jak już wspomniano, nie obserwuje się dysocjacyjnej adsorpcji wodoru cząsteczkowego na złocie i srebrze. Wiązanie złoto (srebro) - wodor atomowy może jednak powstać, gdy w fazie gazowej pojawiają się atomy wodoru pochodzące np. z dysocjacji termicznej  $H_2$ . Adsorpcje wodoru atomowego, pochodzącego z fazy gazowej, na powierzchni srebra reprezentuje wg. Bonda [1], podobny jak dla miedzi, wykres energii potencjalnej (krzywa C K I G F na rys. (3.1.4.1)). Opisuje on egzotermiczną adsorpcję wodoru atomowego na srebrze. Adsorpcja wodoru atomowego na złocie, wg. Pritcharda [5], jest procesem endotermicznym względem zerowego poziomu energii potencjalnej gazowego wodoru cząsteczkowego. Rys. (3.1.4.2) przedstawia model takiej adsorpcji przy pomocy krzywych energii potencjalnej cząsteczki  $H_2$  oraz dwóch atomów wodoru oddziaływujących z powierzchnią złota.

W przedstawionym modelu Tompkinsa energia aktywacji adsorpcji H<sub>2</sub> na złocie jest większa od energii aktywacji desorpcji wodoru ze złota. W związku z tym adsorpcja dysocjacyjna H<sub>2</sub> na złocie nie jest w ogóle możliwa. Model adsorpcji wodoru atomowego na złocie oraz desorpcji wodoru ze złota, opracowany na podstawie wyników doświadczalnych tej pracy, będzie przedstawiony w rozdziale 12.





Rys. (3.1.4.2) Wykres energii potencjalnej czasteczki i dwóch atomów wodoru w endotermicznym procesie adsorpcji wodoru atomowego na zlocie, wg. Pritcharda i Tompkinsa. Odcinek AB odpowiada endotermicznemu ciepłu adsorpcji dwóch atomów wodoru w stosunku do zerowego poziomu energii potencjalnej swobodnej czasteczki H<sub>2</sub>. Odcinek KF - energia dysocjacji H<sub>2</sub>, CA' - energia aktywacji desorpcji czasteczki H<sub>2</sub>, C'D - energia aktywacji dysocjacyjnej chemisorpcji H<sub>2</sub> na zlocie. Krzywa FJG opisuje fizysorpcję H<sub>2</sub> na zlocie o cieple fizysorpcji Q<sub>fiz</sub> i odległości równowagi r<sub>fiz</sub>.

### 3.2. Rekombinacja heterogeniczna i akomodacja energii wodoru atomowego w procesie adsorpcji na powierzchni złota, srebra i miedzi

Heterogeniczna reakcja rekombinacji wodoru atomowego może przebiegać według dwóch mechanizmów [1,25]:

1. reakcja rekombinacji dwóch adatomów wodoru na powierzchni metalu (mechanizm Langmuira - Hinshelwooda),

2. reakcja rekombinacji adatomu wodoru ze zderzającym się z nim atomem H z fazy gazowej (mechanizm Eleya - Rideala).

W przypadku rekombinacji wodoru wg. mechanizmu Langmuira - Hinshelwooda zachodzi reakcja :



gdzie: M - miejsce dostępne do adsorpcji gazu na powierzchni metalu  
Jest to reakcja drugiego rzędu względem adatomów wodoru.

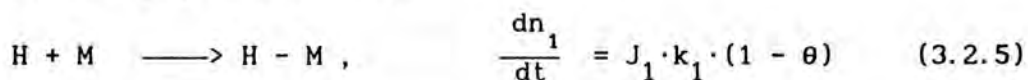
W przypadku rekombinacji wodoru wg. mechanizmu Eleya - Rideala zachodzi reakcja:



Jest to reakcja pierwszego rzędu względem adatomów wodoru.

Badania reakcji heterogenicznej rekombinacji adatomów wodoru wykazały, że jest to reakcja złożona, mogaca składać się z wielu procesów. Według Linnetta [26,27] mogą brać w niej udział następujące procesy:

1. chemisorpcja atomów wodoru:



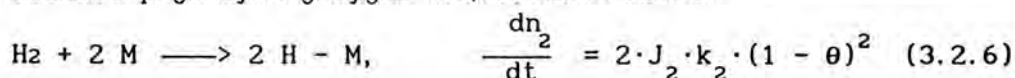
gdzie:  $\frac{dn_1}{dt}$  - szybkość reakcji chemisorpcji,

$J_1$  - liczba zderzeń atomów H z jednostkową powierzchnią metalu  
M w jednostce czasu,

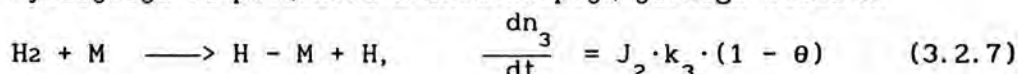
$k_1$  - stała szybkości reakcji,

$\theta$  - definicja, patrz: wyrażenie (3.1.3.1).

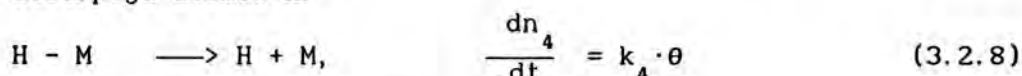
2. chemisorpcja dysocjacyjna czasteczek wodoru:



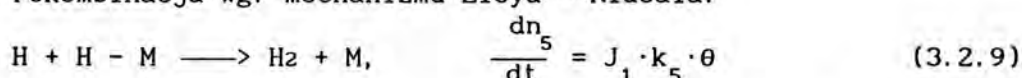
3. dysocjacja H<sub>2</sub> połączona z chemisorpcją jednego atomu H:



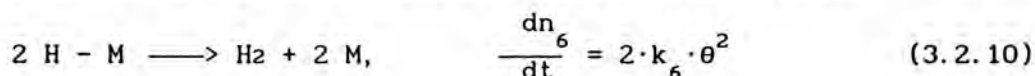
4. desorpcja atomów H:



5. rekombinacja wg. mechanizmu Eleya - Rideala:



6. rekombinacja wg. mechanizmu Langmuira - Hinshelwooda:



W przypadku oddziaływania mieszaniny gazów (H + H<sub>2</sub>) z powierzchnią, na której nie zachodzi adsorpcja dysocjacyjna wodoru czasteczkowego, np. powierzchnia złota, należy rozpatrywać jedynie procesy 1, 4, 5 i 6. W niskich temperaturach metalu (np. 78 K) i dla małych pokryć  $\theta$ , kiedy ruchliwość adsorbentu jest bardzo ograniczona i prawdopodobieństwo zajścia reakcji rekombinacji wodoru wg. mechanizmu Langmuira - Hinshelwooda jest niskie, należy rozpatrywać jedynie reakcje: (3.2.5) i (3.2.9) [13]. Dla takiego przypadku równanie opisujące efektywną szybkość adsorpcji wodoru atomowego, zachodząca na całej powierzchni adsorbentu, wyraża się w postaci:

$$\frac{dn_{ad}}{dt} = J_H \cdot S_o \cdot (1 - \theta) - J_H \cdot \gamma \cdot \theta \quad (3.2.11)$$

gdzie:

$J_H = A_{ad} \cdot J_1$  (patrz: równanie 3.2.5 i 3.2.9) - liczba zderzeń atomów wodoru w jednostce czasu z powierzchnią  $A_{ad}$  adsorbentu, na którym nie zachodzi dysocjacyjna adsorpcja H<sub>2</sub> (np. na powierzchni cienkiej, spieczonej warstwy złota),

$A_{ad}$  - całkowita, rzeczywista powierzchnia adsorbentu,

$S_o = k_1$  (patrz: równanie 3.2.5) - początkowy współczynnik przyłgnięcia atomu H na powierzchni metalu (definicja poniżej),

$\theta$  - stopień pokrycia (patrz: równanie 3.1.3.1),

$\gamma = k_5$  (patrz: równanie 3.2.9), - współczynnik rekombinacji atomów wodoru, zachodzącej wg. mechanizmu Eleya-Rideala (definicja poniżej).

Współczynniki  $S_0$  i  $\gamma$  wymagają ścisłej definicji. Definiuje się je zwykle następująco [4,5,25]:

$$S_0 = \lim_{\theta \rightarrow 0} S, \text{ gdzie } S - \text{współczynnik przyłgnięcia, jest}$$

wielkością opisującą prawdopodobieństwo adsorpcji atomów (cząsteczek) gazu na powierzchni adsorbenta w określonej temperaturze, wyrażone jako stosunek skutecznej liczby zderzeń atomów (cząsteczek) gazu z powierzchnią adsorbenta, prowadzących do adsorpcji, do całkowitej liczby zderzeń atomów (cząsteczek) gazu z powierzchnią adsorbenta,

$\gamma$  - współczynnik rekombinacji, jest to prawdopodobieństwo rekombinacji wodoru, przebiegającej wg. mechanizmu Eleya-Rideala, wyrażone stosunkiem skutecznej liczby zderzeń atomów wodoru, prowadzących do rekombinacji, do całkowitej liczby zderzeń atomów wodoru z powierzchnią adsorbenta.

Zastosowanie równania (3.2.11) jest niemożliwe bez znajomości jego parametrów:  $J_H$ ,  $S_0$ ,  $\gamma$  oraz  $\theta$ . Do wyznaczenia wielkości  $\theta$  (patrz: równanie 3.1.3.1) konieczna jest znajomość liczby zaadsorbowanych atomów wodoru  $n_{ad}$  na powierzchni adsorbenta oraz znajomość liczby miejsc dostępnych do adsorpcji na tej powierzchni. Populację adsorbentu można wyznaczyć np. wolumetrycznie [28] lub przy pomocy badania widm desorpcji termicznej (TD) [29]. Maksymalną liczbę dostępnych miejsc do adsorpcji można wyznaczyć przez określenie rzeczywistej powierzchni adsorbenta, np. metoda BET (w przypadku adsorbenta o dużej powierzchni) [28,30]. Dla monokryształów można wyznaczyć  $\theta$  określając ilość adsorbentu metoda TD oraz badając strukturę adsorbenta i adsorbentu metoda dyfrakcji powolnych elektronów LEED [31]. Dla najbardziej prawdopodobnych płaszczyzn krystalograficznych, występujących na powierzchni metalu w warstwie polikrystalicznej, można oszacować gęstość powierzchniową atomów adsorbenta w oparciu o znajomość struktury krystalograficznej poszczególnych płaszczyzn [32], a dalej określić wielkość  $\theta$  znając populację adsorbentu, np. z pomiarów TD. Przy badaniu cienkich warstw

lub polikryształów metalu występuje ważny parametr, tzw. współczynnik szorstkości, zdefiniowany jako stosunek rzeczywistej powierzchni adsorbenta do jego powierzchni geometrycznej. Współczynnik ten może być wyznaczony np. w oparciu o wolumetryczne pomiary adsorpcyjne, jeśli wiadomo, że w określonych warunkach uzyskuje się  $\theta \approx 1$  [33], lub w oparciu o metody miareczkowania wzajemnego dwóch adsorbatów, np. tlenu i wodoru na platynie lub palladzie [34].

Eksperymentalne wyznaczenie wielkości  $S_0$  dla wodoru atomowego adsorbującego się na metalu, zwłaszcza na takim, na którym może zachodzić adsorpcja dysocjacyjna  $H_2$ , jest do tej pory praktycznie nie opracowane. Prezentowana tu praca przedstawia metodę wyznaczania  $S_0$  dla wodoru atomowego w przypadkach, gdzie nie ma dysocjacyjnej adsorpcji  $H_2$  (patrz: rozdz. 9.2).

Współczynnik rekombinacji  $\gamma$  wodoru atomowego na powierzchni adsorbenta można eksperymentalnie wyznaczyć przy pomocy kilku różnych technik:

1. metoda dyfuzyjna:
  - a) metoda Smitha - Linneta [35-38],
  - b) metoda Wise'a i Wooda [39-42],
2. metoda efuzyjna [43-45],
3. metoda statyczna [46-50].

Melin i Madix [42] przedstawiają w swojej pracy, wyznaczone przez nich metoda 1b), współczynniki rekombinacji  $\gamma$  wodoru atomowego na wielu metalach, w tym na złocie, srebrze i miedzi.

Współczynnik akomodacji energii  $\beta$  wyraża zdolność czasteczek (atomów) gazu do przekazywania swojej energii powierzchni ciała stałego, z którą się zderzają. Definiujemy go następująco [5]:

$$\beta = \frac{\bar{E}_1 - \bar{E}_0}{\bar{E}_s - \bar{E}_0} \quad (3.2.13)$$

gdzie:  $\bar{E}_0$  - średnia energia padających czasteczek (atomów) gazu,  
 $\bar{E}_1$  - średnia energia odbitych czasteczek (atomów) gazu,  
 $\bar{E}_s$  - wielkość równa wartości  $\bar{E}_1$  dla czasteczek (atomów) o maxwellowskim rozkładzie energii charakterystycznym dla temperatury powierzchni.

Tabela (3.2.1) przedstawia opublikowane w literaturze współczynniki rekombinacji  $\gamma$  dla złota, srebra i miedzi.

TABELA (3.2.1)

Metal	Temperatura metalu (K)	$\gamma$	Literatura
Au	300	0.06	[51]
	448-838	0.09-0.2	[39]
	293	0.0006	[27]
	296	0.03	[42]
	300	0.03	[52]
	293-400	0.08-0.07	[19]
Ag	293	0.05	[42]
	293	0.1	[22]
Cu	293	0.09	[42]
	333	0.14	[39]
	543	0.10	[39]
	693	0.10	[39]

Dla gazu jednoatomowego (np. wodoru atomowego) całkowita energia gazu równa jest jego energii kinetycznej. Dlatego też wielkość  $\beta_H$  można wyrazić za pomocą odpowiednich temperatur:

$$\beta_H = \frac{T_1 - T_o}{T_s - T_o} \quad (3.2.14)$$

Tabela (3.2.2) przedstawia wyznaczone doświadczalnie przez Melina i Madixa [42] wielkości współczynnika akomodacji energii  $\beta$  wodoru atomowego na złocie, srebrze i miedzi.

TABELA (3.2.2)

Metal	Temperatura metalu (K)	$\beta_H$
Au	298	0,65
Ag	298	0,87
Cu	298	0,43

### 3.3. Rozpuszczalność i dyfuzja wodoru atomowego w metalach podgrupy miedziowców

McLellan przedstawia w swojej pracy wyniki badań nad rozpuszczalnością wodoru w złocie, srebrze i miedzi [53]. Lite próbki Au, Ag i Cu, w kształcie cylindra o wadze 25-140 g, ogrzewane do temperatur 900-1300 K, McLellan umieszczał w atmosferze wodoru cząsteczkowego i nasycał w ten sposób wodorem. Otrzymane przez niego wyniki wskazywały, że dla każdego z tych metali rozpuszczalność wodoru jest procesem endotermicznym. Wyznaczone przez McLellana ciepła rozpuszczania wodoru wynoszą:

Au - 27,5 kJ/mol H

Ag - 56,7 kJ/mol H

Cu - 54,8 kJ/mol H

Należy zauważyć, że warunkiem rozpuszczania się wodoru w metalu jest pojawienie się na jego powierzchni adatomów wodoru, które następnie inkorporują do objętości metalu. Wiadomo z rozdziału (3.1.1), że wodór cząsteczkowy nie adsorbuje się na złocie i srebrze, a w ograniczonych ilościach adsorbuje się na miedzi. Natomiast wodór atomowy adsorbuje się na wszystkich tych metalach, tak więc, proces rozpuszczania się wodoru w Au, Ag i Cu w doświadczeniach McLellana limitowany był szybkością dysocjacji termicznej  $H_2$  na badanych metalach, mało wydajnej w stosowanym przez McLellana zakresie temperatur [54]. Można stąd wnosić, że nawodorowywane metale zawierały małe ilości rozpuszczonego wodoru ze względu na niskie stężenie wodoru atomowego przy powierzchni tych metali. Stobiński i Duś wykazali, że podczas bezpośredniego oddziaływania wodoru atomowego (pochodzącego z dysocjacji termicznej  $H_2$  na gorącym włóknie wolframowym) na cienkiej warstwy złota, rozpuszczalność wodoru atomowego ma charakter egzotermiczny z ciepłem rozpuszczania równym 9 kJ/mol H [14].

Ishikawa i McLellan badali metodą elektrolityczną, w zakresie temperatur (280-330 K), dyfuzję wodoru atomowego w metalach: Au, Ag i Cu [68,69].



Tabela (3.3.1) przedstawia wyznaczone przez nich parametry: energię aktywacji dyfuzji  $Q_D$ , współczynnik przedeksponencjalny  $D_0$  z wyrażenia:  $D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right)$  oraz zakres temperatur w jakich prowadzono dyfuzję wodoru atomowego w badanych metalach.

TABELA (3.3.1)

Metal	$Q_D$ (kJ/mol H)	$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	Zakres temperatur (K)
Au	29,63	$4,67 \cdot 10^{-8}$	280 - 331
Ag	77,10	$8,40 \cdot 10^1$	300 - 326
Cu	58,73	$5,58 \cdot 10^{-4}$	299 - 299

W klasycznej teorii dyfuzji wielkość  $D_0$  dla dyfuzji międzywęzłowej opisana jest równaniem:  $D = l_0^2 \cdot \nu$ , gdzie  $l_0$  jest średnią drogą jaką przebywa atom dyfundujący między dwoma położeniami najbardziej prawdopodobnymi ( $l_0 \approx$  stała sieci), natomiast  $\nu$  jest częstością przeskoków H oszacowaną jako częstość drgań sieci, równą ok.  $10^{13}$  (s<sup>-1</sup>) [57]. Należałoby więc oczekiwać, że  $D_0$  jest rzędu  $10^{-7}$  (m<sup>2</sup>/s), jak to wyznaczono metodą elektrolityczną dla złota oraz wieloma innymi technikami, badając dyfuzję wodoru w metalach i ich stopach. Wysoka wartość  $D_0$  dla srebra i miedzi oznacza skomplikowany mechanizm dyfuzji i jest, być może, wielkością związaną z samą metodą pomiaru.

### 3.4. Wodorki metali podgrupy miedziowców

Dotychczas znana mi jest jedna praca donosząca o możliwości syntezy wodorku złota [58]. Autorzy tej pracy poddawali próbkę złota działaniu wodoru cząsteczkowego pod wysokim ciśnieniem 50 kbar (~ 50 000 atm) w temperaturze 673 K. W wyniku tego otrzymali substancję koloru jasnoszarego, bardzo kruchą, ulegającą w temperaturze pokojowej rozkładowi w czasie kilku tygodni. Badania rentgenowskie wykazały zmiany w strukturze próbki złota.

O ile autorowi tej pracy wiadomo, brak jest w literaturze informacji na temat możliwości syntezy wodorku srebra.

Wodorek miedzi  $\text{CuH}$  można otrzymać w postaci brazowego osadu w wyniku reakcji siarczanu miedzi (II) z kwasem podfosforowym [59]. Związek ten zawiera zawsze miedź i tlenek miedzi. Utlenia się powoli pod wpływem działania powietrza w temperaturze pokojowej. Podczas ogrzewania odszczepia wodór. W temperaturze 383 K reakcja ta przebiega wybuchowo. Wodorek miedzi ma taką samą sieć krystaliczną jak miedź metaliczna, lecz odległość Cu - Cu jest większa (3,06 Å zamiast 2,70 Å) O ile autorowi tej pracy wiadomo, brak jest doniesień o syntezie wodorku miedzi podczas bezpośredniego oddziaływania wodoru na miedź metaliczną.

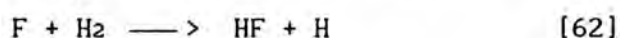
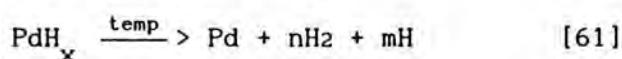
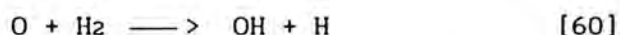
#### 4. Wytwarzanie i znane metody detekcji wodoru atomowego w fazie gazowej [6]

Wodór atomowy można otrzymać w wyniku procesów fizycznych lub chemicznych.

Metody fizyczne polegają na dostarczeniu cząsteczce H<sub>2</sub> odpowiednio dużej energii, aby umożliwić jej dysocjację na atomy. Metody fizyczne możemy podzielić na:

1. dysocjacja H<sub>2</sub> wywołana zderzeniami z wysokoenergetycznymi cząsteczkami, jak np. jony, elektrony lub neutrony,
2. dysocjacja H<sub>2</sub> wywołana oddziaływaniem H<sub>2</sub> z polem elektromagnetycznym o częstotliwości radiowej lub mikrofalowej,
3. dysocjacja H<sub>2</sub> metodami fotochemicznymi,
4. dysocjacja termiczna cząsteczki H<sub>2</sub> w wyniku jej oddziaływania z gorącymi ciałami stałymi. Uznaje się ją zwykle jako metodę fizyczną, choć w łańcuchu elementarnych zdarzeń występuje reakcja chemisorpcji.

Metody chemiczne, rzadko stosowane w technice laboratoryjnej, polegają na otrzymywaniu wodoru atomowego jako produktu różnych reakcji, np:



Do otrzymania dużych ilości wodoru atomowego, zwłaszcza w układach przepływowych, stosuje się zwykle metody fizyczne. Omówimy pokrótce te metody.

ad. 1. Źródło z wyładowaniami elektrodowymi polega na wytwarzaniu atomów H w wyładowaniach elektrycznych w atmosferze wodoru cząsteczkowego. Dysocjacja H<sub>2</sub> zachodzi na skutek zderzeń z elektronami, powstającymi w procesie zderzeń jonizujących w wyładowaniach. Przeglądowy artykuł na temat tego źródła opracował Shaw [63]. Wood [64] po raz pierwszy zastosował tego rodzaju źródło H.

Pozwala ono na otrzymywanie wodoru atomowego o stężeniu kilkunastu, kilkudziesięciu procent w atmosferze wodoru o ciśnieniu 0,5 - 5 Torra. Wada tego źródła jest możliwość wydobywania się wielu zanieczyszczeń z elektrod podczas wyładowań oraz to, że wymagane jest dość wysokie ciśnienie H<sub>2</sub>.

ad. 2. Wytwarzanie wodoru atomowego w źródłach z zastosowaniem pola elektromagnetycznego o częstotliwości radiowej (dla  $p_{\text{H}_2} \sim 10^{-2}$  Torra) lub mikrofalowej (dla  $p_{\text{H}_2} > 0.12$  Torra) polega na wywołaniu rezonansowej absorpcji energii promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki H<sub>2</sub> bez kontaktu z elektrodami [65]. Czynnikiem jonizującym jest w przypadku wyładowań radiowych pole elektromagnetyczne, skupione przez cewkę, przez którą przepływa prąd o częstotliwości 1-20 MHz. Zwykle w celu skoncentrowania wyładowań w rurze kwarcowej umieszcza się między nią a cewką uziemiony ekran [65]. W przypadku wyładowań mikrofalowych źródłem energii jest magnetron o częstotliwości 2500-3000 MHz. Wyładowania są tu bardzo silnie skolimowane, mogące doprowadzić prawie do całkowitej dysocjacji H<sub>2</sub>. Możliwa jest dysocjacja wodoru pod ciśnieniem sięgającym do 760 Torra [66].

Bardzo często w celu podwyższenia wydajności źródła H wprowadza się celowo śladowe ilości domieszek, jak np. parę wodną, kwas fosforowy [67,68,69]. Niskotemperaturowa plazma zawiera duże ilości wzbudzonych i zjonizowanych cząsteczek [69,70]. Cząsteczki te są bardzo reaktywne i mogą wchodzić w reakcje z materiałem aparatury, np. ścianką rury kwarcowej, co staje się źródłem dodatkowych zanieczyszczeń. Ogólnie można powiedzieć, że źródła te nie są czystymi źródłami wodoru atomowego, lecz są bardzo wydajne.

ad. 3. Metody fotochemiczne polegają na przekazaniu energii wzbudzonych cząsteczek, np. par rtęci, cząsteczkom H<sub>2</sub> celem ich zdysocjowania. Jest oczywiste, że źródło to nie jest czyste.

ad. 4. Dysocjacja termiczna wodoru cząsteczkowego na gorących (tzn. powyżej temperatury ok. 1000 K) powierzchniach ciała stałego (głównie metali), zauważona po raz pierwszy na wolframie przez Langmuira [71], pozwala na otrzymywanie dość niskich (poniżej 10 %) stężeń strumienia H. Są to najczystsze i najbardziej stabilne źródła wodoru atomowego [72]. Strumień wodoru atomowego, wytworzony na powierzchni gorącego metalu, jest praktycznie pozbawiony termicznie wzbudzonych cząsteczek H<sub>2</sub> [25,73]. Ehrlich [74] opracował teoretyczne podstawy procesu termodysocjacji gazu. Ze względu na zastosowanie

termicznego źródła wodoru atomowego w przedstawionej pracy, będzie ono szerzej omówione w dalszej części tego rozdziału.

Metody oznaczania stężenia wodoru atomowego w fazie gazowej ogólnie można podzielić na [6]:

1. metoda szczelin Wredego
2. metody kalorymetryczne
3. reakcje chemiczne
4. elektronowy rezonans paramagnetyczny (ERP)
5. spektroskopia masowa

ad. 1. Metoda szczelin Wredego [75-77] polega na śledzeniu różnicy ciśnień przed i za katalizatorem rekombinacji, umieszczonym w bańce szklanej na drodze strumienia gazów ( $H + H_2$ ). Gaz przepływa przez otwór w bańce, którego średnica musi być o tyle mniejsza od długości drogi swobodnej, aby przepływ był wyłącznie molekularny. W wyniku rekombinacji do bańki wpływa jedynie wodór cząsteczkowy. Po obydwu stronach katalizatora powstaje różnica ciśnień, która należy dokładnie wyznaczyć. Sporządzenie bilansu masowego pozwala na określenie procentowej zawartości wodoru  $H$  w mieszaninie gazów ( $H + H_2$ ). Metoda pozwala wyznaczyć bezwzględne stężenie atomów  $H$  w gazie ( $H + H_2$ ) o ciśnieniu  $0,1 - 1$  Torra z dokładnością odpowiednio  $\pm 0,1$  i  $0,03$  % [75-77]. Wada tej metody jest zbyt niska czułość dla oznaczania niskich stężeń  $H$  (np.  $10^{-9} - 10^{-5}$  Torra  $H$ ) w mieszaninie gazów ( $H + H_2$ ).

ad. 2. Metody kalorymetryczne polegają na wykorzystaniu silnie egzotermicznego zjawiska rekombinacji wodoru atomowego. Po raz pierwszy wykorzystał je Bonhoeffer [79].

Stosowane są dwie odmiany tej metody:

- a) sondy katalityczne [65,77]
- b) kalorymetry izotermiczne [1]

Sonda katalityczna jest to termopara, której spoinę, pokrytą metalem o wysokiej zdolności rekombinacji atomów  $H$ , wystawia się na działanie atomów  $H$ . Miara względnego stężenia atomów  $H$  w fazie gazowej jest przyrost temperatury spoiny spowodowany reakcją rekombinacji. Przyjmuje się, że przyrost temperatury spoiny jest proporcjonalny do stężenia atomów  $H$  [75,80]. W metodzie kalorymetru izotermicznego

wykorzystuje się wzrost temperatury drutu katalizującego reakcje rekombinacji. Druć ten utrzymywany jest w stałej temperaturze, nieco wyższej od temperatury otoczenia, dzięki kontrolowanemu przepływowi prądu elektrycznego. W atmosferze atomów H zmniejsza się ilość energii elektrycznej niezbędnej do zachowania tej samej temperatury drutu, ze względu na zachodzącą na nim reakcję egzotermiczną. Przyjmuje się, że różnica energii jest wprost proporcjonalna do stężenia atomów H [1,39,41].

ad. 3. Reakcje chemiczne stosowane do oznaczania stężenia atomów wodoru charakteryzują się tym, że:

a) muszą przebiegać według prostego i znanego mechanizmu,

b) muszą zachodzić szybciej od innych procesów usuwających atomy H z fazy gazowej (np. od procesu homogenicznej rekombinacji wodoru atomowego),

c) powinny pozwalać na jednoznaczny pomiar szybkości reakcji użytej do detekcji stężenia wodoru atomowego.

Zwykle wykorzystuje się reakcje, gdzie zachodzi zjawisko luminescencji. Stężenie wodoru atomowego można wyznaczyć za pomocą tlenku azotu [81,82]. Intensywność promieniowania w czerwonym obszarze widma spełnia zależność:  $I = I_0 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{H}]$ . Zachodzące reakcje [83,84,85], to:



ad. 4. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (ERP) umożliwia badanie własności paramagnetycznych atomów o niesparowanych elektronach, więc ERP można wykorzystać do wyznaczania ich stężenia. Metoda wymaga starannej kalibracji (kalibrację z użyciem tlenu cząsteczkowego zaproponowali Strandberg i Krongelb [86]). Metoda jest bardzo czuła, wykrywa powyżej  $10^{12}$  atomów w  $1 \text{ cm}^3$ , wymaga jednak stosowania kosztownej aparatury [87,88].

ad. 5. Spektrometria masowa pozwala na selektywne określenie małych ilości wodoru atomowego (do ok.  $10^{11}$  atomów H w  $1 \text{ cm}^3$ ) w mieszaninie (H + H<sub>2</sub>). Do pomiarów ilościowych wymagana jest bardzo staranna i czasochłonna kalibracja, gdyż gorące włókno wolframowe głowicy spektrometru masowego jest dodatkowym źródłem wodoru atomowego.

Do badań kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na cienkich warstwach złota zastosowano w prezentowanej pracy czyste, termiczne źródło wodoru atomowego, jakim jest gorące włókno wolframowe w atmosferze wodoru cząsteczkowego. Zaletą zastosowania wolframu jest:

1. wysoka temperatura topnienia wolframu (3643 K),
2. wysoka temperatura parowania wolframu (przyjmuje się, że jest to temperatura ok. 2600 - 2800 K).

Cechy te pozwalają na uzyskanie czystej powierzchni wolframu przez wyżarzenie go w warunkach ultrawysokiej próżni ( $\sim 10^{-10}$  Torra) do temperatury ok. 2500 K. Wadą stosowania włókna wolframowego jest łatwość utleniania się wolframu w temperaturze powyżej 400 K w atmosferze powietrza, zwłaszcza w obecności pary wodnej. Wstępna redukcja włókna wolframowego w wodorze, w temperaturze ok. 1600 K, usuwa skutecznie tlenki wolframu.

Rozważmy sytuację, podczas której na gorącej powierzchni wolframu w temperaturze  $T_W$  następuje dysocjacja termiczna  $H_2$  [25]. Strumień cząsteczek  $H_2$  o temperaturze  $T_{H_2} < T_W$  uderza o gorącą powierzchnię wolframu, po czym strumień atomów H i cząsteczek  $H_2$  opuszcza powierzchnię wolframu. W warunkach równowagi izotermicznej układ składa się z:

I. fazy gazowej będącej mieszaniną cząsteczek  $H_2$  i atomów H, pozostających ze sobą w równowadze:



II. warstwy przypowierzchniowej wolframu, która zawiera zarówno zaadsorbowane atomy H jak i cząsteczki  $H_2$ . Mogą zachodzić na niej niżej wymienione procesy:

1. chemisorpcja dysocjacyjna

a) bezpośrednia na metalu



b) pośrednia przez stan prekursorowy



2. rekombinacja powierzchniowa adatomów H zgodnie z mechanizmem Langmuira - Hinshelwooda



3. adsorpcja atomów H



4. desorpcja atomów H



gdzie:  $(H_2)_g$  i  $H_g$  - cząsteczka  $H_2$  i atom H w stanie gazowym,

M - powierzchnia metalu

Niektórzy badacze [89] uznają odmienny mechanizm dysocjacji termicznej  $H_2$ :



prowadzący do równoczesnego usuwania powstającego atomu H i cząsteczek  $H_2$  z fazy gazowej. Brennan i Flechter [54] przeprowadzili na podstawie wyników eksperymentalnych szczegółową analizę kinetyki reakcji (4.2) - (4.8). Wykazali oni, że reakcja (4.8) jest mało prawdopodobna, a termiczna dysocjacja  $H_2$  przebiega według równań: (4.2) - (4.7). Smith i Fite [90] wykazali również, stosując technikę wiązek molekularnych, że reakcja (4.8) jest mało znacząca.

Do wyznaczenia bezwzględnej wydajności źródła H należy dysponować metodą pozwalającą określić bezwzględną ilość wyprodukowanych atomów H, w jednostce czasu, w funkcji ciśnienia  $H_2$  oraz temperatury włókna wolframowego  $T_w$ . Metody te możemy podzielić na:

1. metodę wyznaczania strat ciepła
2. metody opierające się na pułapkowaniu atomów H
3. metodę spektroskopii masowej.

ad.1. Langmuir [71] pierwszy przedstawił w 1912 r. ogólną teorię strat ciepła gorącego drutu wolframowego w atmosferze wodoru. Uwzględniając straty ciepła przez promieniowanie i konwekcję, można było wyznaczyć dodatkowe straty ciepła spowodowane dysocjacją  $H_2$  na gorącym włóknie [91-95], a stąd można było wyznaczyć wydajność termodysocjacji  $H_2$ . Wydajność  $v_H^L$ , wyznaczona przez Langmuira, jest 2 - 3 krotnie większa od wydajności  $v_H^{B-F}$ , wyznaczonej przez Brennana, Fletchera i Hickmotta [96,97].

ad.2. Techniki polegające na pułapkowaniu wytworzonych atomów H zakładają absolutną skuteczność wychwytu atomów wodoru. Langmuir [98,99] i Hickmott [97,100] wykorzystali powierzchnię szkła chłodzoną ciekłym azotem jako pułapkę H, natomiast Brennan i Flechter [25,54,96] wykorzystali tlenek molibdenu jako skuteczniejszą pułapkę wodoru



atomowego. Kisliuk i Trietiakov [101] używali do tego celu cienka warstwę srebra chłodzona ciekłym azotem. Z precyzyjnie mierzonego spadku ciśnienia wodoru  $H_2$  można było wyznaczyć wydajność  $v_H$  termicznego źródła H. W zakresie temperatur 1000 - 1400 K i dla ciśnienia  $H_2$  wyższego od  $10^{-6}$  Torra można było wyznaczyć zależność [25,96]:

$$v_H = b \cdot \sqrt{p_{H_2}} \cdot \exp \left( - \frac{E_{dys}}{R \cdot T_M} \right) \quad (4.9)$$

gdzie:

$$v_H \left[ \frac{\text{atomy H}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] - \text{wydajność źródła H wyznaczona na } 1 \text{ cm}^2$$

powierzchni dysocjującego, gorącego metalu,

$$b \left[ \frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Torr}^{1/2}} \right] - \text{współczynnik przedeksponencjalny,}$$

$E_{dys}$  [kJ/mol  $H_2$ ] - energia aktywacji dysocjacji  $H_2$  na goracej powierzchni metalu,

$p_{H_2}$  [Torr] - ciśnienie dysocjującego wodoru,

$T_M$  [K] - temperatura gorącego włókna metalu,

Z równania (4.9) wynika, że atomizacja wodoru jest reakcją połówkowego rzędu względem ciśnienia wodoru cząsteczkowego. Tabela (4.1) przedstawia wielkości  $b$  oraz  $E_{dys}$  dla wodoru uzyskane przez różnych badaczy [25]:

TABELA (4.1)

Układ wódór - metal	$E_{dys}$ [kJ/mol $H_2$ ]	$\frac{10^{-25} \cdot b}{\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1/2}}$	Literatura
$H_2$ - W	217	1,5	[96]
	218	0,57	[97]
	211	2,8	[94,99]
$H_2$ - Au	212	0,23	[54]
$H_2$ - Pt	214	1,3	[54]

Kisiluk i Trietiakov [101] stwierdzili, przeciwnie jak Brennan i Fletcher, że atomizacja wodoru na złocie zachodzi według reakcji pierwszego rzędu, tj.  $v_H \sim p_{H_2}$ , w zakresie temperatur: 950 - 1250 K i przedziale ciśnień  $p_{H_2}: 10^{-3} - 10^{-5}$  Torra. Zdaniem Brennana wynik ten jest nieprawdziwy [25], ponieważ Kisliuk i Trietiakov interpretowali swoje wyniki eksperymentalne tak jak Brennan i Flechter przy opisie atomizacji  $H_2$  na włóknie węglowym, a więc na materiale niemetalicznym.

ad.3. Technika spektrometrii masowej [90] jest w przypadku analizy jakościowej mieszaniny ( $H + H_2$ ) bardzo użyteczną metodą. Natomiast do wykonania ilościowej analizy mieszaniny ( $H + H_2$ ) niezbędna jest szczególnie staranna kalibracja, gdyż atomizacja  $H_2$  zachodzi samoistnie na gorącej katodzie głowicy spektrometru. Systematyczne błędy mogą więc doprowadzić do błędnej interpretacji wyników doświadczalnych [25, 102].

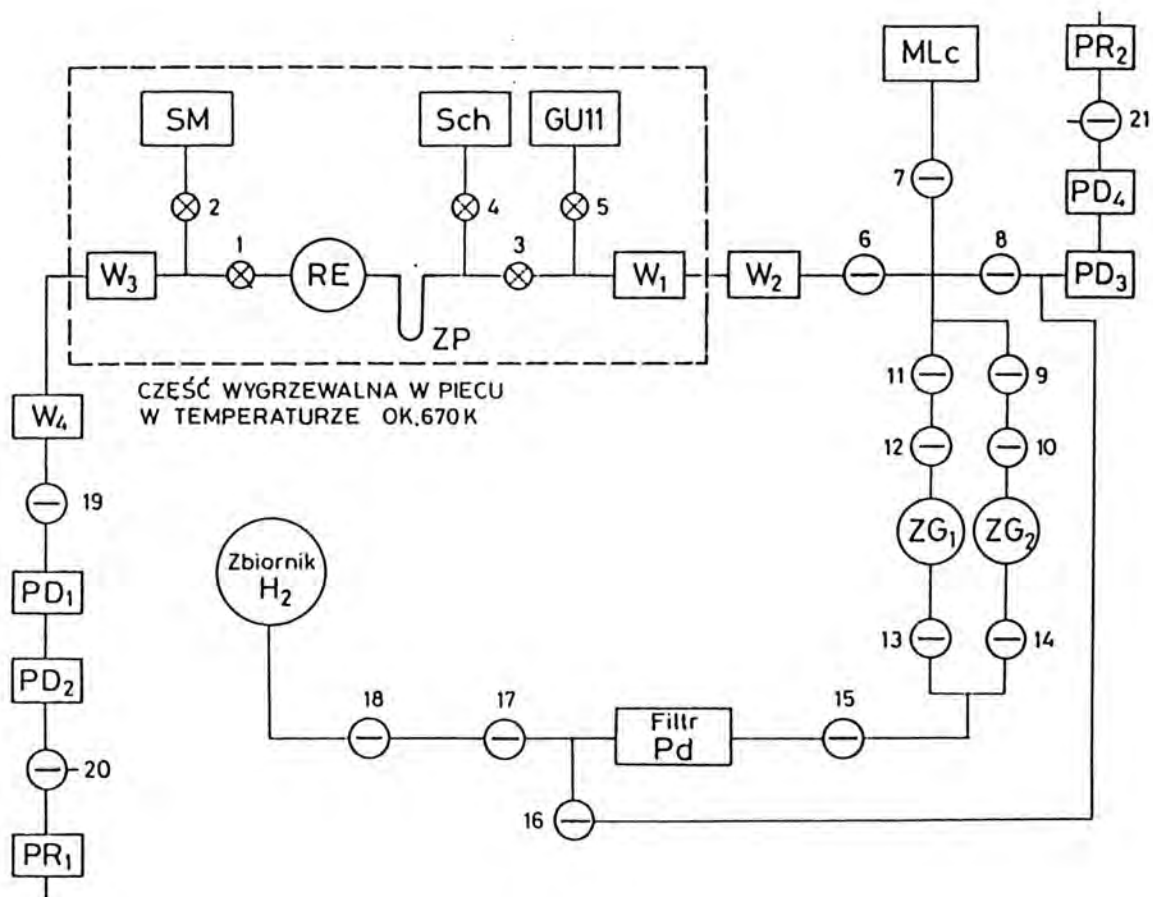
## 5. Opis aparatury [103,104]

Przez eksperyment adsorpcyjny rozumie się tutaj eksperyment polegający na adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota w temperaturze 78 K. Cienka warstwa złota napylona jest na wewnętrzną ściankę szklanego reaktora RE (patrz: rys.5.1), który wchodzi w skład zestawu adsorpcyjnego.

Zestaw adsorpcyjny jest to część układu próżniowego (patrz: rys.5.1) składająca się z elementów: reaktora RE, wymrażarki ZP typu "zimnego palca", głowicy jonizacyjnej Schulza, głowicy jonizacyjnej Groszkowskiego, wymrażarek  $W_1$  i  $W_2$ , manometru McLeoda oraz zbiornika  $ZG_1$  i rurki szklanej między kranami 11 i 12 o wykalibrowanych objętościach. Zestaw adsorpcyjny jest odcięty zaworem 1 od pomp dyfuzyjnych  $PD_1$  i  $PD_2$ , a kranami 8, 9 i 13 od pomp dyfuzyjnych  $PD_3$  i  $PD_4$ . Zawory 2, 3, 4 i 5 są w tym czasie otwarte.

Przez eksperyment desorpcyjny rozumie się tutaj eksperyment polegający na desorpcji wodoru z powierzchni cienkiej warstwy złota. Desorbujący wodór stale jest odpompowywany z zestawu desorpcyjnego pompami dyfuzyjnymi.

Zestaw desorpcyjny jest to część układu próżniowego (patrz: rys.5.1) składająca się z elementów: reaktora RE, wymrażarki ZP typu "zimnego palca", spektrometru masowego SM, głowicy jonizacyjnej Schulza, głowicy jonizacyjnej Groszkowskiego i wymrażarek:  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  i  $W_4$ . Zestaw jest odcięty od linii dozującej wodór kranami 9 i 13, a od linii pomp dyfuzyjnych  $PD_3$  i  $PD_4$  kranem 8. Desorbujący wodór jest stale odpompowywany pompami dyfuzyjnymi  $PD_1$  i  $PD_2$ . W tym czasie otwarte są krany: 6, 7, 11, 12, 19 oraz zawory: 1, 2, 3, 4 i 5.



Rys. (5.1) Schemat ultrawysokopróżniowej aparatury szklanej. RE - reaktor, SM - spektrometr masowy, Sch - głowica jonizacyjna Schulza współpracująca z miernikiem PW-21, GU11 - głowica jonizacyjna Groszkowskiego współpracująca z miernikiem PU - 12, MLC - rtęciowy manometr McLeoda, W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> - wymrażarki, PD<sub>1</sub>, PD<sub>2</sub>, PD<sub>3</sub>, PD<sub>4</sub> - pompy dyfuzyjne, ZG<sub>1</sub>, ZG<sub>2</sub> - zbiorniki o kalibrowanej objętości, - szklane krany smarowane Apiezonem, - szlifowane bezsmarowe zawory szklane, ZP - wymrażarka typu "zimnego palca", Zbiornik H<sub>2</sub> - zbiornik wodoru o czystości spektroskopowej, Filtr Pd - filtr z blachy palladowej do dodatkowego oczyszczania wodoru.

### 5.1. Szklana aparatura do uzyskiwania ultrawysokiej próżni

Eksperymenty adsorpcyjno - desorpcyjne prowadzono w szklanej (szkło typu Pyrex) aparaturze ultrawysokopróżniowej (wykonanej całkowicie w IChF PAN), zdolnej rutynowo osiągać próżnię  $1 - 3 \cdot 10^{-10}$  Torra. Schemat aparatury przedstawiony jest na rys. (5.1). Elementami aparatury są:

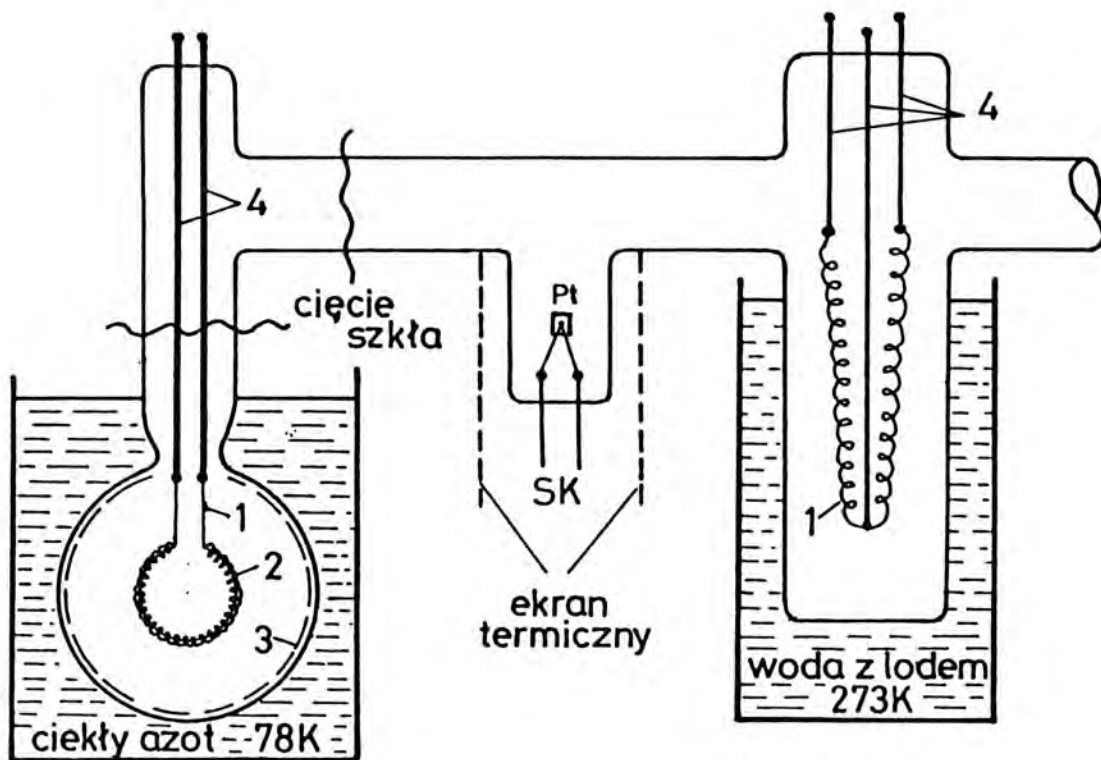
- 1) kulisty reaktor szklany wyposażony w jedno włókno wolframowe służące jako odparowalnik złota oraz drugie włókno wolframowe użyte jako generator wodoru atomowego,
- 2) jonizacyjna głowica Groszkowskiego, typu GU-11, pozwalająca na pomiar ciśnienia gazów w zakresie  $1 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-4}$  Torra,
- 3) jonizacyjna głowica Schulza pozwalająca na pomiar ciśnienia gazów w zakresie  $1 \cdot 10^{-5} - 1$  Torra,
- 4) manometr rtęciowy McLeoda pozwalający na bezwzględny pomiar ciśnienia gazów w zakresie  $1 \cdot 10^{-5} - 2,5$  Torra,
- 5) spektrometr masowy typu topatron pozwalający na pomiar ciśnienia cząstkowego wodoru w zakresie  $2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-4}$  Torra,
- 6) zestaw dyfuzyjnych pomp rtęciowych z wymrażarkami chłodzonymi ciekłym azotem do temperatury 78 K. Wymrażarki umieszczone są szeregowo po dwie w każdej linii pompowej pomiędzy reaktorem RE a pompami dyfuzyjnymi. Zestaw składa się z dwóch niezależnych linii pompowych, z których każda zawiera ustawione szeregowo dwie pompy dyfuzyjne: 1-stopniową pompę dwustronnego chłodzenia strumienia par rtęci o wydajności ok. 100 l/s oraz 3-stopniową pompę o wydajności ok. 40 l/s,
- 7) układ oczyszczania i dozowania wodoru. Wodór oczyszcza się poprzez dyfuzję przez filtr, wykonany z blachy palladowej, ogrzewany do temperatury 700 - 800 K. Wodór może być wprowadzony do aparatury przy użyciu zestawu kranów (smarowanych Apiezonem N) 9, 10 i 11, 12 oraz dwóch zbiorników ZG<sub>1</sub> i ZG<sub>2</sub> (patrz: rys.5.1). Objętości rur szklanych między tymi kranami oraz objętości zbiorników ZG<sub>1</sub> i ZG<sub>2</sub> są starannie wyznaczone (kalibracja wagowa przy użyciu rtęci i wody destylowanej),
- 8) zestaw bezsmarowych zaworów kulistych poruszanych magnetycznie z

zewnątrz aparatury. Zawory są szczelne dla wodoru przy różnicy ciśnień po obydwu stronach zaworu  $10^{-10}$  i  $10^{-2}$  Torra,

9) piec umożliwiający wielogodzinne wygrzewanie do temp. ok. 670 K części aparatury, oznaczonej na rys. (5.1) linia przerywana.

## 5.2. Reaktor z zewnętrznym źródłem wodoru atomowego

Reaktor z zewnętrznym źródłem wodoru atomowego (patrz: rys.5.2.1) składa się z bańki szklanej oraz ramienia bocznego. W bańce znajduje się grzejnik wolframowy z nawiniętym nań cienkim drutem złotym. Grzejnik jest uformowany w pętlę i zamocowany na prądowych przepustach wolframowych. Wykonany jest z drutu wolframowego (nie torowanego) o średnicy  $\phi = 3,5 \cdot 10^{-4}$  m, prod. The Tungsten Manufacturing Co Ltd, Fishersgate Works Brighton. Na wolframową pętlę nawinięty jest drut złoty o średnicy  $\phi = 1,0 \cdot 10^{-4}$  m, o długości 0,13 m, masie 0,020 g, prod. Johnson-Matthey, grade I. Jest on źródłem do naparowania cienkiej warstwy złota na wewnętrzną ściankę bańki szklanej. W ramieniu bocznym (patrz: rys.5.2.1), chłodzonym w wodzie z lodem, umiejscowiony jest generator wodoru atomowego. Wykonany jest on z drutu wolframowego, nie torowanego, prod. The Tungsten Manufacturing Co Ltd, Fishersgate Works Brighton i zawieszony jest na wolframowych przepustach prądowych. Podczas wytwarzania wodoru atomowego na drodze dysocjacji termicznej  $H_2$ , drut wolframowy ogrzewano do temperatur 1800 - 2200 K. Ramię boczne pełniło rolę pułapki substancji lotnych w wysokiej temperaturze, np. tlenków wolframu. Mogły one powstać na powierzchni drutu wolframowego (generatora H) w wyniku oddziaływania powietrza w czasie montażu reaktora do układu próżniowego. Zastosowanie ramienia bocznego uniemożliwiało więc przedostawanie się różnych lotnych zanieczyszczeń do reaktora RE na powierzchnię cienkiej warstwy złota. Cienka warstwa złota zanieczyszczona tlenkami wolframu mogłaby zmienić całkowicie swoje właściwości adsorpcyjne w czasie oddziaływania z wodorem atomowym. Wodór atomowy redukuje tlenki wolframu do wolframu metalicznego, który adsorbuje dysocjacyjnie wodór cząsteczkowy [1,5], co uniemożliwiłoby dalsze badanie własności adsorpcyjnych złota wobec wodoru atomowego.



Rys. (5.2.1) Reaktor z zewnętrznym źródłem wodoru atomowego.  
 1 - włókno wolframowe używane jako odparowalnik drutu złotego,  
 2 - drut złoty, 3 - cienka warstwa złota, 4 - pręty wolframowe, SK -  
 sonda katalityczna (termopara żelazo-constantan zakończona folia  
 platynowa), linia falista - miejsce cięcia i lutowania rur szklanych,  
 linia przerywana - ekran termiczny chroniący termoparę przed  
 promieniowaniem cieplnym pochodzącym z żarzających się włókien  
 wolframowych.

Reaktor z zewnętrznym źródłem wodoru atomowego posiada poważną wadę polegającą na tym, że jedynie niewielka ilość wodoru atomowego, wytworzona w ramieniu bocznym, przedostaje się przez kanał łączący, drogą dyfuzji w mieszaninie gazów ( $H + H_2$ ), do właściwego reaktora. Znaczna część wodoru atomowego asocjuje do  $H_2$  przez nie kontrolowaną rekombinację na szklanych ściankach kanału łączącego ramie boczne z reaktorem (patrz: rys.5.2.1). Do badań kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na cienkich warstwach złota układ ten był całkowicie nieprzydatny. Wykorzystano go tutaj jedynie do jakościowego badania procesu desorpcji zaadsorbowanego wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota. Do uzyskania niewielkich pokryć powierzchni złota wodorem atomowym trzeba było zastosować wysokie temperatury żarzenia włókna wolframowego (1800 - 2200 K) i dostatecznie długie czasy ekspozycji (ok. 1 godz.). Ponadto, należało precyzyjnie dobrać ciśnienie wodoru cząsteczkowego tak, aby zminimalizować opór dyfuzyjny przy transporcie wodoru atomowego, nie zmieniając zbytnio wydajności dysocjacji  $H_2$ . W celu ustalenia optymalnych warunków pracy reaktora zastosowano sondę katalityczną wodoru atomowego (o powierzchni ok.  $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ ), umiejscowioną na drodze dyfuzji wodoru atomowego w kanale szklanym przed reaktorem [25,42], (patrz: rys.5.2.1). Jako sondę zastosowano cienką folię platynową przytwierdzoną do termopary żelazo - constantan. Zmieniając ciśnienie wodoru cząsteczkowego przy ustalonej temperaturze generatora wodoru atomowego stwierdzono, że maksymalna temperatura termopary, związana z rekombinacją wodoru atomowego na folii platynowej, wskazuje na optymalne warunki pracy reaktora przy ciśnieniu  $H_2$  równym  $1 - 3 \cdot 10^{-2}$  Torra. Obserwacja ta dotyczyła całego zakresu stosowanych temperatur żarzenia włókna wolframowego (1300 - 1800 K). Wyłączenie żarzenia włókna generującego wódór atomowy powodowało natychmiastowy zanik wskazań termopary, włączenie żarzenia wznawiało jej wskazania. W czasie tych eksperymentów starannie ekranowano termoparę przed termicznym wpływem żarzącego się, w ramieniu bocznym, włókna wolframowego. Wskazania sondy katalitycznej cechowała duża niestabilność w czasie oraz mała jej czułość. W związku z tym ten układ detekcji H nie mógł być użyty jako czuły detektor wodoru atomowego w mieszaninie gazów ( $H+H_2$ ), w szczególności dla niskich stężeń wodoru atomowego ( $<0,01\%$ ).

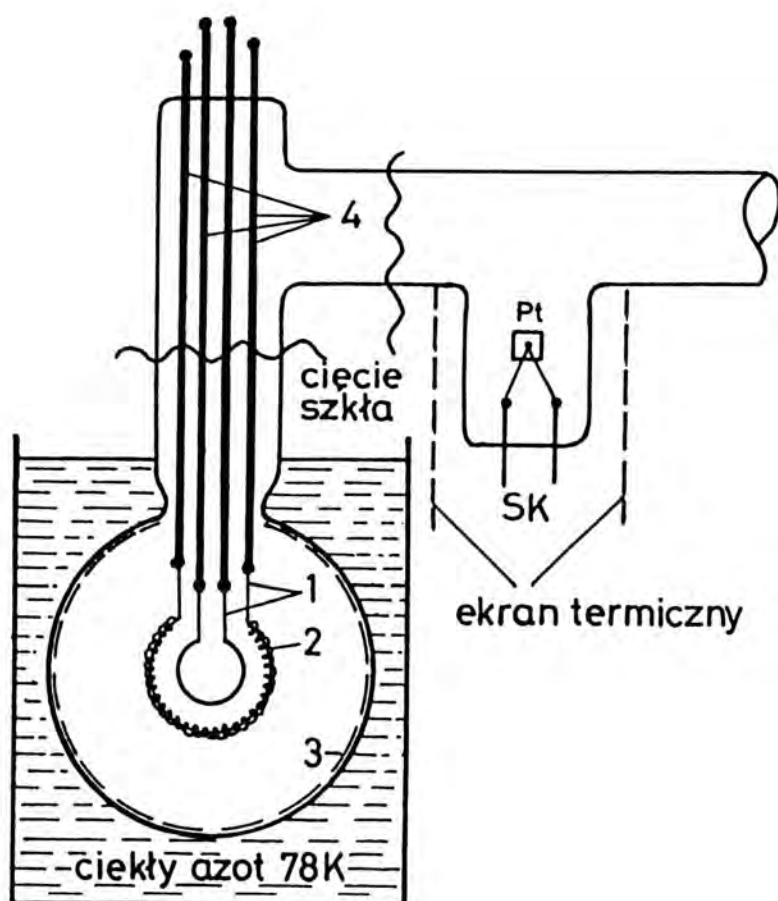


### 5.3. Reaktor z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego

Do badania kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na złocie należało skonstruować taki reaktor, w którym każdy wytworzony na gorącym włóknie wolframowym atom H musiałby ulec zderzeniu z adsorbentem, tj. cienką warstwą złota. Tego rodzaju wymóg spełnia kulisty reaktor z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego (patrz: rys.5.3.1). Składa się on z bańki szklanej z czterema prądowymi przepustami wolframowymi, do których przymocowane są:

a) wolframowy grzejnik (drut W, nie torowany, o średnicy  $\phi = 3,5 \cdot 10^{-4}$  m, prod. The Tungsten Manufacturing Co Ltd Fishergate Works, Brighton), uformowany w pętlę z nawiniętym nań cienkim złotym drutem (o średnicy  $\phi = 1,0 \cdot 10^{-4}$  m, długości 0.13 m i masie 0,020 g, prod. Johnson-Matthey, grade I), będącym źródłem do naporowania cienkiej warstwy złota,

b) generator wodoru (drut W o średnicy  $\phi = 3,5 \cdot 10^{-4}$  m, prod. jak wyżej), uformowany w kształcie pętli (patrz: rys.5.3.1). W reaktorze z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego gorący drut wolframowy, użyty jako generator H, umieszczony jest bezpośrednio naprzeciw cienkiej warstwy złota. Drut ten, przed naporowaniem cienkiej warstwy złota, poddawany jest długotrwałej (ok. 3 - 5 godz.) redukcji wodorem w wysokiej temperaturze (ok. 2200 K) tak, by znajdujące się na włóknie tlenki wolframu mogły ulec całkowitej redukcji. Dla temperatur włókna wolframowego (1000 - 1300 K), stosowanych przy generacji H, nie obserwuje się mierzalnego parowania wolframu. Jako początkową temperaturę mierzalnego parowania wolframu przyjmuje się w literaturze temperaturę 2600 - 2800 K [104]. Należało pomimo to stwierdzić eksperymentalnie, czy powierzchnia cienkiej warstwy złota nie ulega w tak skonstruowanym reaktorze zanieczyszczeniu śladami wolframu. Wykonano analizę składu powierzchni oraz warstwy podpowierzchniowej cienkiej warstwy złota, naporowanej w reaktorze z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego, poddanej długiej (ok. 5 godz.) ekspozycji na oddziaływanie wodoru atomowego, generowanego na odpowiednio przygotowanym, jak opisano powyżej, włóknie wolframowym. Do analizy

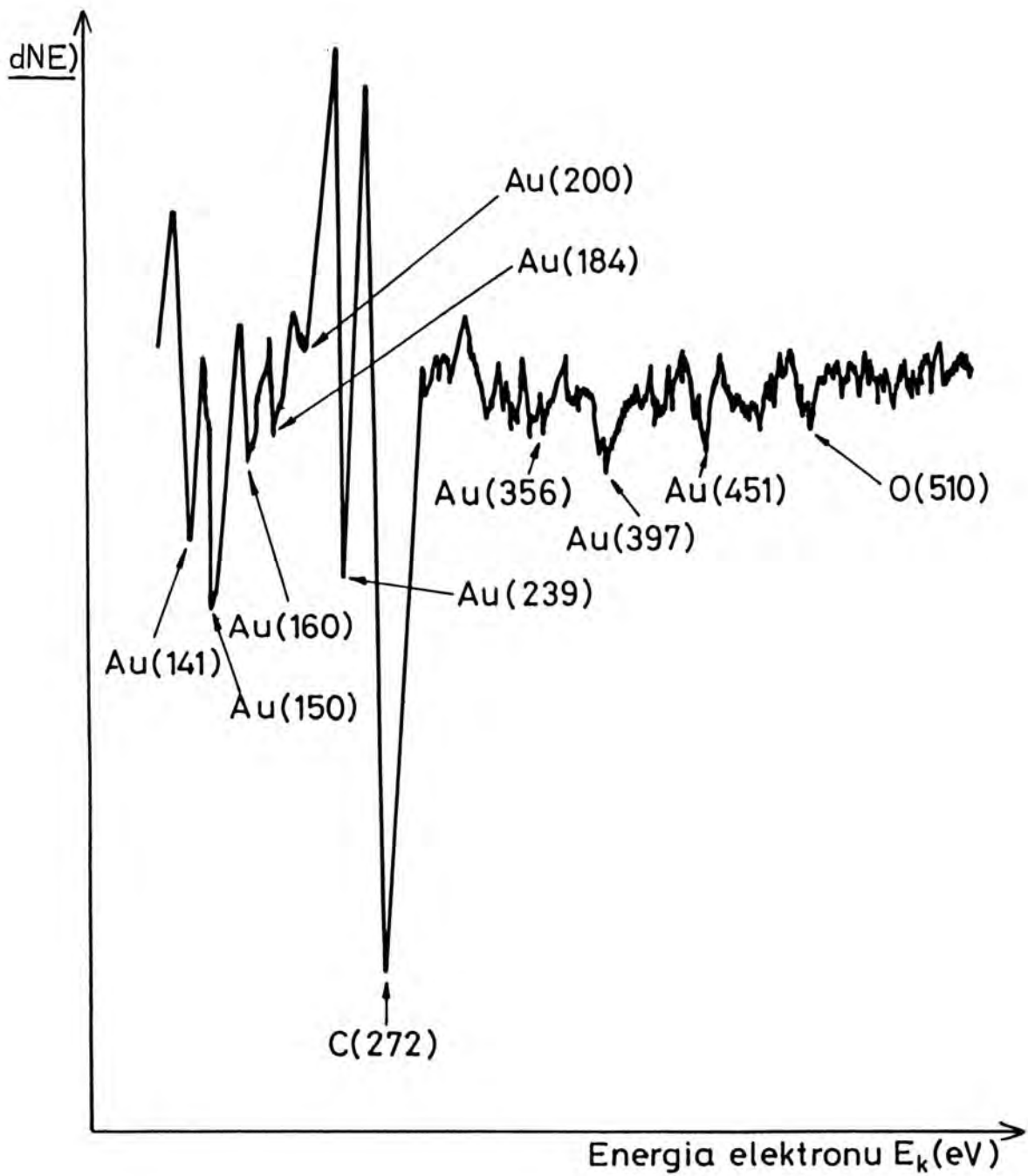


Rys. (5.3.1) Reaktor z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego.

1 - włókna wolframowe, 2 - drut złota, 3 - cienka warstwa złota, 4 - pręty wolframowe, SK - sonda katalityczna, linie przerywane - ekran termiczny, linie faliste - miejsce cięcia i lutowania rur szklanych.

próbek złota zastosowano metodę spektroskopii elektronów Augera. Analizę wykonano w oddzielnej metalowej aparaturze ultrawysokopróżniowej (analizę wykonała dr B. Lesiak-Orłowska w V Zakładzie IChF PAN, dzięki uprzejmości prof. W. Palczewskiej i prof. A. Jabłońskiego). Widmo AES (patrz: rys.5.3.2) nie wykazuje obecności żadnych innych metali na powierzchni i w warstwie podpowierzchniowej cienkiej warstwy złota. Ponadto, spieczone cienkie warstwy złota, poddane długotrwałym ekspozycjom na oddziaływanie wodoru atomowego (ok. 5 godz.), były całkowicie inertne wobec wodoru cząsteczkowego. Gdyby na powierzchni złota znajdowałyby się ślady wolframu, należałoby oczekiwać dysocjacyjnej adsorpcji niewielkich ilości wodoru cząsteczkowego, wykrywalnych podczas desorpcji termicznej wodoru z powierzchni złota przy użyciu spektrometru masowego. Należy zatem uznać, że przy zastosowanej obróbce wstępnej generatora wodoru atomowego cienka warstwa złota, w reaktorze z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego, nie ulega zanieczyszczeniu tlenkami wolframu. W związku z tym, wszystkie eksperymenty adsorpcyjno - desorpcyjne, opisane w tej pracy, wykonano przy użyciu reaktora z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego. Zastosowanie tego reaktora pozwoliło na zbadanie kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota. Ze względu na stosowane podczas adsorpcji H na Au niskie ciśnienie wodoru atomowego w reaktorze ( $p_H \cong 10^{-9} - 10^{-6}$  Torra przy  $p_{H_2} \cong 2 \cdot 10^{-3}$  Torra, patrz: rozdz.9.2), homogeniczną rekombinację wodoru atomowego, podczas badania kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na złocie, można było pominąć. Do poprawnego wykonania obliczeń bilansu wodoru należało ponadto stwierdzić, czy z reaktora nie wydobywa się w zauważalnych ilościach wodór atomowy poprzez dyfuzję przez kanał wlotowy (patrz:rys.5.3.1). W tym celu, w osobnym eksperymencie umieszczono w kanale wlotowym, powyżej reaktora, sondę katalityczną ekranowaną od termicznego wpływu rozgrzanego włókna W, opisana w rozdz. (5.2). Nie stwierdzono żadnego wzrostu temperatury termopary związanego z dyfuzją wodoru atomowego poza reaktor przy ekspozycji trwającej ok. 3 godz.

Należało też stwierdzić, czy w trakcie eksperymentów adsorpcyjnych (patrz: rys.5.3.1) wodór atomowy nie przedostaje się z pracującej głowicy Schulza do reaktora RE (żarzaca się katoda głowicy Schulza jest niewątpliwie źródłem wodoru atomowego). Test wykonano w następujący sposób: reaktor RE z cienką, spieczoną warstwą złota w



Rys. (5.3.2) Widmo Augera powierzchni cienkiej warstwy złota.

temperaturze 78 K, pozostawiono w atmosferze wodoru cząsteczkowego na czas ok. 2 godzin. Stale pracująca głowica Schulza (patrz: rys.5.1 i 5.3.1) była połączona z reaktorem RE rurą szklaną o średnicy ok.  $2,5 \cdot 10^{-2}$  m i długości ok. 0,8 m. Po dwóch godzinach testu odpompowano wodór do ciśnienia  $p_{\text{H}_2} < 1 \cdot 10^{-7}$  Torra. Następnie, przy ciągle pracującym spektrometrze masowym, ogrzano reaktor aż do ok. 400 K. Nie zarejestrowano śladu desorbującego wodoru z reaktora RE. W związku z tym można było stwierdzić, że podczas eksperymentów adsorpcyjnych jedynym źródłem wodoru atomowego w reaktorze z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego było włókno wolframowe umieszczone wewnątrz reaktora RE i zastosowane jako generator H.

Dokładne wyznaczenie ilości zaadsorbowanego wodoru na powierzchni cienkiej warstwy złota, na podstawie wskazań głowicy Schulza, mogło być utrudnione ze względu na możliwość rozpuszczania się wodoru w gorącym (1000 - 1300 K) włóknie wolframowym, generującym wodór atomowy. Podczas adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota mierzono, przy pomocy głowicy Schulza, spadek ciśnienia wodoru cząsteczkowego w zestawie adsorpcyjnym. Wielkość tego spadku przyjmowano za ilość zaadsorbowanego wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota. Wstępne przygotowanie włókna wolframowego, będącego źródłem H, zapobiegło stałemu pompowaniu wodoru z zestawu adsorpcyjnego. Polegało ono na tym, że na początku każdego cyklu eksperymentów adsorpcyjnych, po napyleniu i spieczeniu cienkiej warstwy złota, włókno wolframowe, będące generatorem wodoru atomowego, odgazowane poprzednio w warunkach UHV, rozgrzewano po raz pierwszy przez ok. 10 min. do temperatury ok. 1500 K w atmosferze wodoru ( $p_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  Torra). Po wyłączeniu żarzenia włókna i po jego ochłodzeniu, wodór odpompowywano z równoczesnym wygrzaniem reaktora do temperatury ok. 400 K tak, aby całkowicie zdesorbować rozpuszczony w tym czasie wodór w cienkiej warstwie złota ( patrz: rozdz.9.3). Podczas tego procesu ciśnienie desorbującego wodoru kontrolowano spektrometrem masowym aż do wartości  $p_{\text{H}_2} < 1 \cdot 10^{-7}$  Torra. Tak przygotowane włókno wolframowe, wysyczone wstępnie wodorem, nie pompowało już zauważalnych ilości wodoru podczas dalszych, kolejnych eksperymentów adsorpcyjnych.

Pełny opis reaktora z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego należy uzupełnić informacją o tym, że czas rozgrzewania się włókna wolframowego, będącego generatorem H, od momentu włączenia prądu

żarzenia (podawanego z zasilacza prądu stałego) do uzyskania maksymalnej temperatury pracy włókna, wynosił: poniżej 10 s dla włókna o temperaturze ok. 1300 K i poniżej 60 s dla włókna o temperaturze ok. 1000 K. Czas rozgrzewania się włókna W był więc krótki w porównaniu z czasem adsorpcji, wynoszącym zwykle 600 i 1200 sekund.

#### 5.4. Przyrządy pomiarowe zastosowane w pracy

##### 5.4.1. Spektrometr masowy typu topatron

Spektrometr masowy typu topatron (prod. Leybold Co) zastosowano w układzie próżniowym (patrz: rys. 5.1) jako miernik ciśnienia parcjalnego wodoru cząsteczkowego. Topatron jest to rodzaj rezonansowego akceleratora liniowego jonów wysokiej częstotliwości [103,104]. Użyto go tutaj do pomiaru ciśnienia cząsteczkowego  $p_{H_2}$  w czasie desorpcji wodoru z powierzchni cienkiej warstwy złota. Zakres pomiarowy ciśnienia wodoru wynosi:  $2 \cdot 10^{-8}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  Torra. Ciśnienie cząsteczkowe  $p_{H_2}$  wyznaczamy z wyrażenia [103,104]:

$$p_{H_2} = C \cdot \frac{I_k}{I_e} \quad (5.4.1.1)$$

gdzie: C - współczynnik czułości głowicy topatronu dla wodoru,

$I_k$  - mierzony prąd jonowy kolektora, utworzony przez zjonizowane cząsteczki wodoru, powstające na skutek bombardowania cząsteczek  $H_2$  elektronami,

$I_e$  - prąd emisji elektronowej głowicy topatronu, równy 10 mA.

Spektrometr masowy mierzy prąd kolektora  $I_k$  głowicy pomiarowej (miernik prądu wyskalowany jest w amperach) zawsze przy tym samym prądzie emisji elektronowej  $I_e = 10$  mA. Wartość współczynnika czułości C głowicy spektrometru masowego dla wodoru jest w tej pracy wyznaczona eksperymentalnie (patrz: rozdz. 7.3.) i wynosi:  $C = 3,6 \cdot 10^4$  [Torr/A].

Szklaną głowicę spektrometru masowego przygotowywano do pracy w trakcie kilkugodzinnego odgazowywania jej drogą bombardowania elektronowego przy prądzie emisji elektronowej z katody  $I_e = 20$  mA.

#### 5.4.2. Próżniomierz jonizacyjny ultrawysokiej próżni typu PU-12

Próżniomierz jonizacyjny ultrawysokiej próżni typu PU-12 (prod. ZOPAP, Warszawa) zastosowano w aparaturze do pomiaru ciśnienia gazów resztkowych na poziomie  $1 - 3 \cdot 10^{-10}$  Torra. W szklanej aparaturze, z wymrażarkami chłodzonymi ciekłym azotem, gazami resztkowymi są: głównie  $N_2$  oraz w mniejszych ilościach  $CO$ ,  $O_2$  i  $Ar$  [100]. Zakres pomiarowy ciśnień próżniomierza PU-12 wynosi  $1 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-4}$  Torra. Szklaną głowicę jonizacyjną, GU-11, typu Bayarda - Alperta, z cienkim kolektorem i modulacją (prod. ZOPAP, W-wa, konstrukcja głowicy opracowana przez prof. J. Groszkowskiego), przygotowano do pracy w układzie próżniowym przez wielogodzinne odgazowywanie jej drogą bombardowania metalowych elementów elektronami. Podczas odgazowywania głowicy stosowano prądy emisji elektronowej  $I_e = 10, 30$  i  $60$  mA. Pomiar ciśnienia odbywał się przy zastosowaniu prądów emisji elektronowej  $I_e = 0.04, 0.4$  i  $4$  mA [103,104] w zależności od warunków pracy miernika PU-12.

#### 5.4.3. Próżniomierz jonizacyjny niskiej próżni typu PW-21 z głowicą Schulza

Próżniomierz jonizacyjny niskiej próżni, typu PW-21, zaopatrzony w szklaną głowicę pomiarową Schulza (prod. ZOPAP, Warszawa) zastosowano do ciągłych pomiarów ciśnienia fazy gazowej (wodoru) w czasie badania kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstw złota. Zakres pomiarowy próżniomierza wynosi  $1 \cdot 10^{-5} - 1$  Torr [103,104]. Do odgazowywania głowicy, trwającej kilka godzin, stosowano prąd emisji elektronowej  $I_e = 2$  mA. Podczas pomiaru ciśnienia wodoru stosowano prąd emisji elektronowej  $I_e = 0,1$  mA. Ciśnienie  $p_{H_2}$  mierzono zawsze na jednym podzakresie próżniomierza:  $\times 10^{-3}$  Torra. Związane było to z ustalonym, wyjściowym ciśnieniem wodoru czasteczkowego ( $p_{H_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  Torra) w zestawie adsorpcyjnym. Wskazania układu pomiarowego

próżniomierza PW-21 wykalibrowano na ciśnienie wodoru cząsteczkowego, które mierzono w aparaturze monometrem McLeoda. Kalibrację przeprowadzono bardzo starannie, wprowadzając do reaktora (patrz: rys.5.1), odseparowanego od pomp dyfuzyjnych, kalibrowane porcje H<sub>2</sub> (patrz: rozdz.7.4).

#### 5.4.4. Manometr rtęciowy McLeoda

Manometr McLeoda jest kompresyjnym próżniomierzem rtęciowym, pozwalającym na bezwzględny pomiar ciśnienia gazów w zakresie  $1 \cdot 10^{-5}$  - 2,5 Torra. Opis konstrukcji tego manometru można znaleźć w wielu pracach, np. prof. J. Groszkowskiego [103,104]. Manometr ten używano do pomiaru początkowego ciśnienia wodoru przed każdym eksperymentem adsorpcyjnym. Wykorzystano go również do kalibracji głowicy jonizacyjnej Schulza, wyznaczenia stałej czułości C głowicy spektrometru masowego oraz do wyznaczenia objętości efektywnej  $V_{ef}$  zestawu desorpcyjnego.



## 6. Metody eksperymentalne zastosowane w pracy

### 6.1. Badanie kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstw złota

W rozdziale 3 stwierdzono, że wodór cząsteczkowy nie adsorbuje się na powierzchni cienkich, spieczonych warstw złota w temperaturze  $\geq 78$  K. Równanie (3.2.11) opisuje kinetykę adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkich, spieczonych warstw złota w temperaturze 78 K dla niskich pokryć  $\theta$ , gdy rekombinacja wodoru atomowego zachodzi jedynie według mechanizmu Eleya - Rideala. Podczas eksperymentów adsorpcyjnych w reaktorze z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego, wodór atomowy nie wydobywał się w zauważalnych ilościach na zewnątrz reaktora przez kanał łączący reaktor z pozostałą częścią zestawu adsorpcyjnego (patrz: rozdz.5.3). W czasie kolejnych eksperymentów adsorpcyjnych rozpuszczalność wodoru w rozżarzonego włóknie wolframowym, będącym źródłem H, można było prawie całkowicie wyeliminować, nasycając dostatecznie długo włókno W wodorem przed pierwszym eksperymentem adsorpcyjnym (patrz: rozdz.5.3). Można więc było stwierdzić, że całkowita zmiana ciśnienia wodoru cząsteczkowego  $dp_{H_2}/dt$ , mierzona podczas eksperymentów adsorpcyjnych przy użyciu głowicy Schulza, w odseparowanym od pomp dyfuzyjnych zestawie adsorpcyjnym, była spowodowana jedynie adsorpcją wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota w temperaturze 78 K:

$$\frac{dp_{H_2}}{dt} = - \frac{2 k \cdot T_{H_2}}{V_{H_2}} \cdot \frac{dn_{ad} (at.H)}{dt} \quad (6.1.1)$$

gdzie:  $dn_{ad}/dt$  - szybkość adsorpcji H na Au (patrz: równ. 3.2.11),

$k$  - stała Boltzmannna,

$T_{H_2}$  - średnia temperatura wodoru cząsteczkowego,

$V_{H_2}$  - objętość zestawu adsorpcyjnego.

Całkując równanie (6.1.1) otrzymamy wyrażenie na zaadsorbowaną ilość

$n_{ad}$  wodoru atomowego w czasie  $t$  na powierzchni cienkiej warstwy złota:

$$n_{ad} \text{ (at. H)} = \left[ (p_{H_2})_o - (p_{H_2})_t \right] \cdot \frac{V_{H_2}}{2kT_{H_2}} \quad (6.1.2)$$

gdzie:  $(p_{H_2})_o$  - początkowe ciśnienie wodoru czasteczkowego w zestawie adsorpcyjnym,

$(p_{H_2})_t$  - ciśnienie wodoru czasteczkowego w czasie  $t$ .

Z równania (6.1.1) i (6.1.2) można obliczyć wielkość  $dn_{ad}/dt$  dla danej wartości  $n_{ad}$ . Na podstawie równania (3.1.3.1), (3.2.11), (6.1.1), (6.1.2) oraz znajomości wartości  $n_{MAX}$  (patrz: równ. 3.1.3.1), można wyznaczyć parametry równania liniowego (3.2.11):  $J_H \cdot S_o$  oraz  $J_H \cdot \gamma$ . Dla stałych parametrów  $J_H \cdot S_o$  i  $J_H \cdot \gamma$ , ustalonych dla danych warunków eksperymentalnych, można obliczyć zaadsorbowaną ilość  $n_{ad}$  wodoru atomowego w funkcji czasu ekspozycji  $t_{eksp}$ , całkując równanie (3.2.11):

$$n_{ad} = n_{MAX} \left[ \frac{1 - \exp \left\{ \frac{J_H}{n_{MAX}} (S_o + \gamma) t_{eksp} \right\}}{1 + \frac{\gamma}{S_o}} \right] \quad (6.1.3)$$

Średnia droga swobodna  $\lambda_{oH}$  wodoru atomowego w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>), gdzie  $p_{H_2} \gg p_H$ , można wyznaczyć na podstawie wyrażenia [103, 104]:

$$\lambda_{oH} = \frac{4 \sqrt{2}}{\left( 1 + \frac{\lambda_{oH_2}}{\lambda'_{oH}} \right)^2 \cdot \sqrt{1 + \frac{M_H}{M_{H_2}}}} \cdot \lambda_{oH_2} \quad (6.1.4)$$

gdzie:

$\lambda_{oH_2}$  - średnia droga swobodna H<sub>2</sub> obliczona dla koncentracji  $n_{H_2}$  wodoru czasteczkowego  $n_{H_2}$ ,

$\lambda'_{oH}$  - średnia droga swobodna H obliczona również dla koncentracji wodoru czasteczkowego  $n_{H_2}$

$M_H$  i  $M_{H_2}$  - masy czasteczkowe gazów H i H<sub>2</sub>

Średnia droga swobodna  $\lambda_{\text{oH}_2}$  wodoru cząsteczkowego w temperaturze 78 K, o ciśnieniu  $p_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  Torra, wynosi ok. 1,2 cm. Wielkość  $\lambda'_{\text{oH}}$  dla  $T_{\text{H}} = 78$  K i  $p_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{-3}$  Torra wynosi ok. 32,6 cm. Podstawiając wielkości  $\lambda_{\text{oH}_2}$  i  $\lambda_{\text{oH}}$  do wyrażenia (6.1.4), otrzymujemy:

$$\lambda_{\text{oH}} \cong 5,3 \text{ cm} \quad (6.1.5)$$

Porównując średnicę reaktora (ok. 7 cm) z obliczoną średnią drogą swobodną wodoru atomowego w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>), można stwierdzić, że wodór atomowy zderza się przede wszystkim ze ściankami reaktora zanim nie ulegnie adsorpcji lub rekombinacji na powierzchni złota.

## 6.2. Spektroskopia termicznie stymulowanej desorpcji wodoru z powierzchni cienkich warstw złota

Po zakończonej adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota w temperaturze 78 K, desorbowano wodór z powierzchni złota. Ciśnienie cząstkowe desorbującego wodoru  $p_{\text{H}_2}$ , w pompowanym w sposób ciągły zestawie desorpcyjnym, mierzono w funkcji czasu przy użyciu spektrometru masowego. Szybkość zmian ciśnienia  $\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt}$  w fazie gazowej można opisać równaniem:

$$\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = R_{\text{des}} - R_{\text{ad}} - \frac{S_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{V_{\text{ef}}} \quad (6.2.1)$$

gdzie:  $R_{\text{des}}$  - szybkość zmian ciśnienia wodoru w fazie gazowej w zestawie desorpcyjnym spowodowana desorpcją wodoru z powierzchni złota,

$R_{\text{ad}}$  - szybkość zmian ciśnienia wodoru w zestawie desorpcyjnym spowodowana readsorpcją desorbującego wodoru na powierzchni złota,

$\frac{S_{H_2} \cdot p_{H_2}}{V_{ef}}$  - szybkość zmian ciśnienia wodoru cząsteczkowego w zestawie desorpcyjnym, o pojemności  $V_{ef}$ , spowodowana stałym odpompowywaniem desorbującego wodoru o ciśnieniu  $p_{H_2}$  z szybkością  $S_{H_2}$ .

Ze względu na brak readsorpcji desorbującego wodoru cząsteczkowego na powierzchni złota można stwierdzić, że

$$R_{ad} = 0 \quad (6.2.2)$$

Przy tym warunku szybkość desorpcji wodoru  $R_{des}$ , wyrażona w cząsteczkach  $H_2$  na sekundę, wynosi:

$$R_{des} \left[ \frac{\text{cząsteczki } H_2}{s} \right] = \frac{S_{H_2} \cdot p_{H_2}}{k \cdot T_{H_2}} + \frac{V_{ef}}{k \cdot T_{H_2}} \cdot \frac{dp_{H_2}}{dt} \quad (6.2.3)$$

gdzie:  $S_{H_2}$ ,  $p_{H_2}$ ,  $V_{ef}$  - jak w równaniu (6.2.1),

$k$  - stała Boltzmanna,

$T_{H_2}$  - temperatura desorbujących cząsteczek  $H_2$  przyjęta tu jako temperatura cienkiej warstwy złota  $T_{Au}$  ( $T_{H_2} = T_{Au}$ ).

Szybkość desorpcji  $R_{des}$  wodoru z powierzchni złota, czyli ilość cząsteczek  $H_2$  pojawiająca się w fazie gazowej w ciągu 1 sekundy jest dwa razy mniejsza od ilości adatomów  $H$  ubywających w ciągu 1 sekundy z powierzchni cienkiej warstwy złota, czyli:

$$R_{des} = \frac{dn_{H_2(gaz)}}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dn_{ad}}{dt} \quad (6.2.4)$$

gdzie:  $n_{H_2(gaz)}$  - ilość cząsteczek  $H_2$  w fazie gazowej zestawu desorpcyjnego

$n_{ad}$  - ilość adatomów wodoru na całej powierzchni cienkiej warstwy złota.

Po podstawieniu (6.2.4) do (6.2.3) otrzymujemy:

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{dn_{ad}}{dt} = \frac{S_{H_2} \cdot p_{H_2}}{k \cdot T_{H_2}} + \frac{V_{ef}}{k \cdot T_{H_2}} \cdot \frac{dp_{H_2}}{dt} \quad (6.2.5)$$

Całkując równanie (6.2.5) otrzymujemy:

$$- \int_{n_{ad_0}}^{n_{adt}} dn_{ad} = \frac{2}{k} \int_{t_0}^t \frac{S_{H_2} \cdot p_{H_2}}{T_{H_2}} dt + \frac{2 V_{ef}}{k} \int_{t_0}^t \frac{1}{T_{H_2}} \cdot \frac{dp_{H_2}}{dt} dt \quad (6.2.6)$$

gdzie:  $n_{ad_0}$  - całkowita ilość adatomów wodoru na powierzchni cienkiej warstwy złota na początku procesu desorpcji w czasie  $t_0 = 0$

$n_{adt}$  - ilość adatomów wodoru na powierzchni cienkiej warstwy złota w czasie  $t$  podczas procesu desorpcji

Oznaczając całki przez:

$$\int_{t_0}^t \frac{S_{H_2} \cdot p_{H_2}}{T_{H_2}} dt = I_1 \quad \text{oraz} \quad \int_{t_0}^t \frac{1}{T_{H_2}} \cdot \frac{dp_{H_2}}{dt} dt = I_2 \quad (6.2.7)$$

otrzymujemy:

$$n_{ad_0} - n_{adt} = \frac{2}{k} I_1 + \frac{2 V_{ef}}{k} I_2 \quad (6.2.8)$$

gdzie:  $n_{ad_0} - n_{adt} =$  zdesorbowana ilość atomów wodoru z powierzchni złota po czasie  $t$ .

Po skończonym procesie desorpcji wodoru ze złota, w czasie oznaczonym tu jako  $t_{\infty}$ , nie ma już adsorbatu wodorowego na powierzchni złota, to znaczy  $n_{ad}(t_{\infty}) = 0$ . Oznaczmy całki  $I_1$  i  $I_2$  dla czasu  $t_{\infty}$  jako  $I_{1\infty}$  i  $I_{2\infty}$ . Wobec tego zaadsorbowana ilość  $n_{ad_0}$  wodoru atomowego na początku procesu desorpcji, czyli całkowita ilość zdesorbowanego wodoru  $n_{des}$ , wyrażona w atomach H, wynosi:

$$n_{des} (\text{at. H}) = n_{ad_0} = \frac{2}{k} I_{1\infty} + \frac{2 V_{ef}}{k} I_{2\infty} \quad (6.2.9)$$

Pokrycie  $\theta$  powierzchni cienkiej warstwy złota wodorem atomowym, jak już powiedziano w rozdz. (3.1.3), definiujemy jako stosunek zaadsorbowanej ilości wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota  $n_{ad}$  do maksymalnej ilości wodoru atomowego  $n_{MAX}$ , jaka może się zaadsorbować na powierzchni tej cienkiej warstwy złota. Za  $n_{MAX}$

przyjmuje się zwykle ilość miejsc dostępnych do adsorpcji atomów wodoru na powierzchni metalu. Miejscami tymi są pozycje pomiędzy dwoma lub trzema atomami powierzchniowymi. Ilość tych pozycji jest rzędu  $10^{19}/m^2$  powierzchni i zależy od rozkładu udziałów płaszczyzn krystalograficznych na powierzchni metalu [32]. Należy też uwzględnić współczynnik szorstkości powierzchni, gdyż rzeczywista powierzchnia jest równa powierzchni geometrycznej pomnożonej przez jej współczynnik szorstkości.

Zgodnie z definicją  $\theta$ :

$$\theta \equiv \frac{n_{ad}}{n_{MAX}} \quad (6.2.10)$$

Do analizy widma termodesorpcyjnego wygodnie jest wprowadzić inne pojęcie pokrycia  $\theta^{TDS}$  powierzchni cienkiej warstwy złota wodorem atomowym, zdefiniowane jako:

$$\theta^{TDS} \equiv \frac{n_{ad}}{n_{ado}} \quad (6.2.11)$$

Znaczenie  $n_{ad}$  i  $n_{ado}$  omówione jest przy równaniu (6.2.6). Dla każdego widma TD dla  $t = 0$  mamy:  $n_{ad} = n_{ado}$  oraz  $\theta^{TDS} = 1$ . Uwzględniając (6.2.10) i (6.2.11) znajdujemy związek pomiędzy  $\theta$  i  $\theta^{TDS}$ :

$$\theta = \theta^{TDS} \cdot \frac{n_{ado}}{n_{MAX}} \quad (6.2.12)$$

Wielkość  $n_{ado}$  i  $\theta^{TDS}$  możemy wyznaczyć w oparciu o analizę widma TD. Uwzględniając (6.2.8) i (6.2.9), otrzymujemy:

$$\theta^{TDS} = \frac{n_{ado} - \frac{2}{k} I_1 - \frac{2V_{ef}}{k} I_2}{\frac{2}{k} I_{1\infty} - \frac{2V_{ef}}{k} I_{2\infty}} \quad (6.2.13)$$

Znając  $\theta^{TDS}$  i  $n_{ado}$  z widma TD oraz podstawiając  $n_{MAX}$  w oparciu o dane literaturowe, możemy wyznaczyć  $\theta$ . Literaturowa wielkość  $n_{MAX}$  dla stosowanych tu cienkich warstw złota może być zweryfikowana w oparciu o uzyskane tutaj dane eksperymentalne (patrz: rozdz. 9.2).

Kinetykę desorpcji wodoru atomowego z powierzchni cienkich warstw złota opisuje równanie [5]:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \theta^n \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T_{Au}}\right) \quad (6.2.14)$$

gdzie:  $\theta$  - wielkość definiowana równaniem (6.2.10),  
 $n$  - rząd reakcji desorpcji wodoru,  
 $\nu$  - czynnik przedeksponencjalny,  
 $E_d$  - energia aktywacji desorpcji,  
 $T_{Au}$  - temperatura cienkiej warstwy złota,  
 $R$  - stała gazowa.

Wyrażając  $\theta$  przez  $\theta^{TDS}$  (patrz: równanie (6.2.12)), otrzymujemy:

$$-\frac{d\theta^{TDS}}{dt} = \left(\theta^{TDS}\right)^n \cdot K \cdot \left(\exp - \frac{E_d}{R \cdot T_{Au}}\right) \quad (6.2.15)$$

$$\text{gdzie: } K = \nu \cdot \left(\frac{n_{ado}}{n_{MAX}}\right)^{n-1} \quad (6.2.16)$$

Analizując równanie (6.2.14) w układzie współrzędnych:  $\ln\left(-\frac{1}{\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt}\right)$  od  $\frac{1}{T_{Au}}$ , liniowa zależność otrzymujemy dla desorpcji przebiegającej według równania kinetycznego desorpcji pierwszego rzędu. Natomiast w układzie współrzędnych:  $\ln\left(-\frac{1}{\theta^2} \cdot \frac{d\theta}{dt}\right)$  od  $\frac{1}{T_{Au}}$ , liniową zależność otrzymujemy dla desorpcji przebiegającej według równania kinetycznego desorpcji drugiego rzędu. W odpowiednim układzie współrzędnych znajdujemy więc parametry równania kinetycznego desorpcji wodoru z powierzchni złota:  $n$ ,  $\nu$  oraz  $E_d$ .

Wielkości  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_{1\omega}$ ,  $I_{2\omega}$ ,  $n_{ado}$ ,  $n_{ad}$ ,  $\theta$ ,  $\theta^{TDS}$  oraz parametry równania kinetycznego desorpcji ( $n$ ,  $\nu$ ,  $E_d$ ), wyznaczono na podstawie obliczeń, przeprowadzonych na komputerze typu IBM PC przy użyciu programu komputerowego "TDMS 1991", napisanego przez dr Z. Kaszkura i mgr B. Mierzwę, za co jestem Im bardzo wdzięczny. Odpowiadające sobie wartości ciśnień  $p_{H_2}$  i temperatur  $T_{Au}$ , dla każdego z widm desorpcji wodoru z powierzchni złota, wprowadzono do bazy danych pamięci komputera przy użyciu czytnika typu digitizer firmy CalComp,

udostępnionego dzięki uprzejmości dr W. Baranowskiego z Instytutu Geodezji i Kartografii w Warszawie, za co jestem Mu bardzo wdzięczny. Wprowadzenie wartości funkcji  $p_{H_2} = f_1(t)$  oraz  $T_{Au} = f_2(t)$  (zarejestrowanych początkowo na taśmie papierowej rejestratora typu TZ-4200) przy użyciu digitizera zapewniało maksymalną dokładność obliczeń. Zamiast wpisywania poszczególnych wartości funkcji (np. ok. 20-30 danych), analizowano całą krzywą (ok. 200 danych z każdej funkcji). W tej pracy przeanalizowano około 600 widm TD. Bez zastosowania czytnika typu digitizer oraz komputera opracowyującego wprowadzone dane, wykonanie tej pracy byłoby mało prawdopodobne.

Wartości całek  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_{1\infty}$ ,  $I_{2\infty}$  obliczano następująco: na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych wartości funkcji  $p_{H_2} = f_1(t)$ ,  $T_{Au} = f_2(t)$  oraz  $S_{H_2} = f_3(p_{H_2}(t))$ , (patrz rozdział 7.2), wyznaczono zależność:  $\frac{S_{H_2} \cdot p_{H_2}}{T_{H_2}} = f_4(t)$ , potrzebna do obliczenia całki  $I_1$

i  $I_{1\infty}$  oraz  $\frac{1}{T_{H_2}} \cdot \frac{dp_{H_2}}{dt} = f_5(t)$  potrzebna do obliczenia całki  $I_2$  i  $I_{2\infty}$ . Następnie po obliczeniu wielkości  $\theta^{TDS}$  oraz  $\theta$  wyznaczono zależność:  $\frac{d\theta}{dt} = f_7(t)$  oraz  $\ln \left( - \frac{1}{\theta^n} \cdot \frac{d\theta}{dt} \right) = f_8 \left( \frac{1}{T_{Au}} \right)$ , potrzebna do obliczenia parametrów równania kinetycznego desorpcji (patrz: równ. (6.2.14)). Należy tu zaznaczyć, że w równaniu (6.2.8) i (6.2.9) zasadniczą rolę odgrywały całki  $I_1$  oraz  $I_{1\infty}$ . Wartości całek  $I_2$  oraz  $I_{2\infty}$  były zwykle o 2 - 3 rzędy mniejsze od wartości całek  $I_1$  i  $I_{1\infty}$ . Wpływ na wartość liczbowa  $n_{ado} - n_{adt}$  w wyrażeniu (6.2.8) oraz  $n_{ado}$  w wyrażeniu (6.2.9) miały więc całki  $I_1$  i  $I_{1\infty}$ .



## 7. Wstępne przygotowanie aparatury do pracy

### 7.1. Otrzymywanie czystego wodoru cząsteczkowego

We wszystkich eksperymentach adsorpcyjno - desorpcyjnych stosowano spektralnie czysty wodór produkcji VEB, Technische Gas Werke Berlin. Suma zanieczyszczeń wahała się na poziomie  $10^{-3}$  %. Tuż przed użyciem wodór dodatkowo oczyszczono poprzez dyfuzję przez filtr wykonany z blachy palladowej, ogrzewanej przeponowo do temperatury ok. 750 - 850 K.

### 7.2. Pomiar szybkości pompowania wodoru cząsteczkowego w zależności od jego ciśnienia w zastosowanym układzie próżniowym

Szybkość pompowania pomp dyfuzyjnych zależy od rodzaju i ciśnienia gazu znajdującego się w pompowanym układzie [103,104]. W pomiarach dynamicznych wielkość ta musi być wyznaczona dla całego zakresu stosowanych ciśnień pompowanego gazu. Przez szybkość pompowania  $S_{H_2}$  zestawu desorpcyjnego rozumiemy szybkość pompowania zespołu pomp dyfuzyjnych PD<sub>1</sub> i PD<sub>2</sub>, współpracujących z pompą rotacyjną PR<sub>1</sub>, przy pracującej (pompującej) głowicy spektrometru masowego SM. Podczas wyznaczania szybkości pompowania  $S_{H_2}$  zestawu desorpcyjnego (patrz: rys.5.1) krany 8, 9 i 13 są zamknięte, a zawory 1, 2, 3, 4, 5 są otwarte. W tym czasie wymrażarki W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> i ZP zanurzone są w ciekłym azocie, natomiast reaktor RE nie jest chłodzony (jest to sytuacja analogiczna do tej jaka ma miejsce podczas procesu desorpcji wodoru ze złota). Do wyznaczenia zdesorbowanej ilości wodoru z powierzchni złota w czasie stymulowanej termicznie desorpcji, znajomość szybkości pompowania układu  $S_{H_2}$  jest niezbędna, gdyż występuje ona w równaniu bilansowym (6.2.1). Wielkość  $S_{H_2}$  wyznaczono na podstawie wyrażenia opisującego szybkość pompowania zestawu

desorpcyjnego przy zachowaniu stałej objętości tego zestawu  $V_{ef}$  [103]. Przez objętość efektywną  $V_{ef}$  rozumiemy tu objętość zestawu desorpcyjnego z wymrażarkami zanurzonymi w ciekłym azocie. Można stwierdzić, że szybkość zmian ciśnienia  $dp_{H_2}/dt$  w pompującym zestawie desorpcyjnym jest wprost proporcjonalna do ciśnienia wodoru  $p_{H_2}$ , szybkości pompowania  $S_{H_2}$  wodoru i odwrotnie proporcjonalna do objętości efektywnej  $V_{ef}$  zestawu desorpcyjnego:

$$\frac{dp_{H_2}}{dt} = - \frac{S_{H_2}}{V_{ef}} \cdot p_{H_2} \quad (7.2.1)$$

Efektywna objętość zestawu desprpcyjnego  $V_{ef}$  może być wyznaczona w oparciu o prawo Boyla - Mariotta:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_{ef} \quad (7.2.2)$$

gdzie:  $p_1$  - ciśnienie wodoru (pomiar manometrem McLeoda) w zbiorniku ZG<sub>1</sub> (patrz: rys. 5.1) o kalibrowanej objętości  $V_1$ ,  
 $p_2$  - ciśnienie wodoru (pomiar manometrem McLeoda) po rozprężeniu wodoru ze zbiornika ZG<sub>1</sub> do objętości zestawu desorpcyjnego.

W skład objętości zestawu desorpcyjnego (patrz: rozdz. 5.1) wchodzi: wymrażarki W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> i wymrażarka ZP typu "zimny palec" (zanurzone w ciekłym azocie) oraz pracująca głowica spektrometru masowego. Przy wyznaczaniu objętości efektywnej  $V_{ef}$  nie uwzględnia się różnic temperatur w różnych częściach zestawu desorpcyjnego. Wyznaczona średnia wartość efektywnej objętości wynosi:

$$V_{ef} = 6,4 \pm 0,2 \text{ l} \quad (7.2.3)$$

Przy wyznaczaniu zależności  $S_{H_2} = f(p_{H_2})$  zakres mierzony przez spektrometr ciśnienia  $p_{H_2}$  podzielono na 6 podzakresów, zgodnie z podzakresami miernika spektrometru. Odpowiadały one poszczególnym podzakresom pomiarowym prądu jonowego kolektora  $I_k$  głowicy spektrometru:

$$I_{k1} = 10 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-10} \text{ A}$$

$$I_{k2} = 3 \cdot 10^{-10} - 10 \cdot 10^{-11} \text{ A}$$

$$I_{k3} = 10 \cdot 10^{-11} - 3 \cdot 10^{-11} \text{ A}$$

$$I_{k4} = 3 \cdot 10^{-11} - 10 \cdot 10^{-12} \text{ A}$$

$$I_{k5} = 10 \cdot 10^{-12} - 3 \cdot 10^{-12} \text{ A}$$

$$I_{k6} = 3 \cdot 10^{-12} - 10 \cdot 10^{-13} \text{ A}$$

Dla każdego z tych podzakresów ciśnień H<sub>2</sub> założono niezmiennosc S<sub>H<sub>2</sub></sub> od P<sub>H<sub>2</sub></sub> podczas pompowania zestawu desorpcyjnego. Założenie to jest spełnione w wąskich granicach ciśnień P<sub>H<sub>2</sub></sub> odpowiadających danym podzakresom, co będzie później pokazane. Do wyznaczenia wartości S<sub>H<sub>2</sub></sub> dla poszczególnych podzakresów ciśnień H<sub>2</sub> scałkowano równanie (7.2.1) i otrzymano:

$$\ln \frac{\left( P_{H_2} \right)_o}{\left( P_{H_2} \right)_t} = \frac{S_{H_2}}{V_{ef}} \cdot t \quad (7.2.4)$$

gdzie:  $\left( P_{H_2} \right)_o$  - maksymalne, dla danego podzakresu, początkowe ciśnienie H<sub>2</sub> podczas pompowania zestawu desorpcyjnego,  
 $\left( P_{H_2} \right)_t$  - ciśnienie H<sub>2</sub> w chwili t.

Z równania (5.4.1.1) i (7.2.4) otrzymujemy:

$$\ln \frac{\left( P_{H_2} \right)_o}{\left( P_{H_2} \right)_t} = \ln \left( \frac{I_{ko}}{I_{kt}} \right) = \frac{S_{H_2}}{V_{ef}} \cdot t \quad (7.2.5)$$

gdzie: I<sub>ko</sub> - prąd jonowy kolektora głowicy spektrometru masowego, odpowiadający mierzonemu ciśnieniu  $\left( P_{H_2} \right)_o$   
I<sub>kt</sub> - prąd jonowy kolektora, odpowiadający ciśnieniu  $\left( P_{H_2} \right)_t$

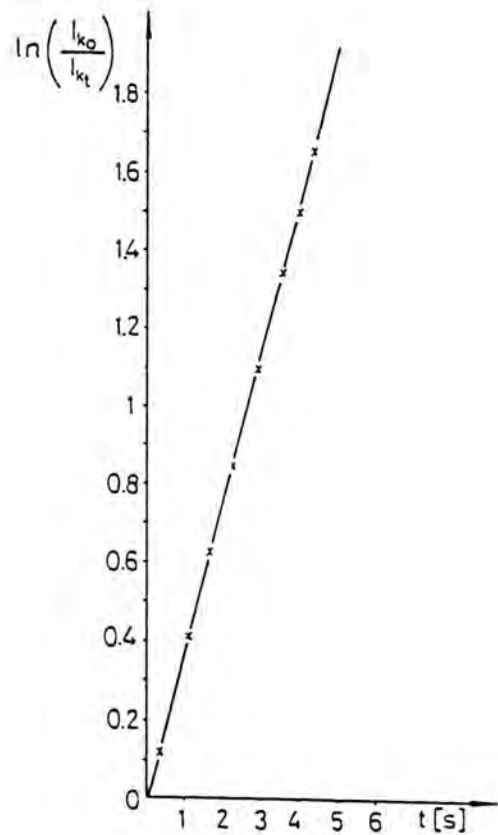
Wielkości  $\frac{I_{ko}}{I_{kt}}$  wyznaczano dla poszczególnych podzakresów następująco:

do zestawu desorpcyjnego, stale pompowanego, wprowadzono przez otwarcie kranu 12 (patrz: rys. 5.1) porcję wodoru ze zbiornika ZG1 (tym samym wykalibrowana objętość zbiornika ZG1 weszła w skład objętości zestawu desorpcyjnego). Porcję wodoru dobierano tak, aby wartości mierzonych prądów jonowych kolektora  $I_k$  były bliskie wartościom maksymalnym w ramach poszczególnych podzakresów  $I_k$ . Maksymalna wartość  $I_k$  odpowiadała tu  $I_{k_0}$ . Wartość prądu jonowego odczytana po czasie  $t$  odpowiadała wielkości  $I_{kt}$ . Wielkości  $I_k$  rejestrowane były przy użyciu rejestratora typu TZ-4200 na najszybszym przesuwie taśmy, tj. 5 mm/s. Wyznaczone zależności (7.2.5), dla poszczególnych podzakresów ciśnień  $H_2$ , przedstawia rys. (7.2.1 A-F). Po podstawieniu wartości  $V_{ef} = 6,4$  l do wyznaczonych wartości  $S_{H_2}/V_{ef}$  z rysunków (7.2.1 A-F), obliczamy wielkości  $S_{H_2}$  dla poszczególnych zakresów ciśnień  $H_2$ . Tabela (7.2.1) przedstawia wyznaczone wielkości. Jak można zauważyć na rys. (7.2.1 A-F), uzyskane zależności cechują się dobrą liniowością. Uzasadnia to słuszność wcześniej przyjętego założenia o stałości  $S_{H_2}$  dla wąskich zakresów ciśnień wodoru cząsteczkowego  $p_{H_2}$ .

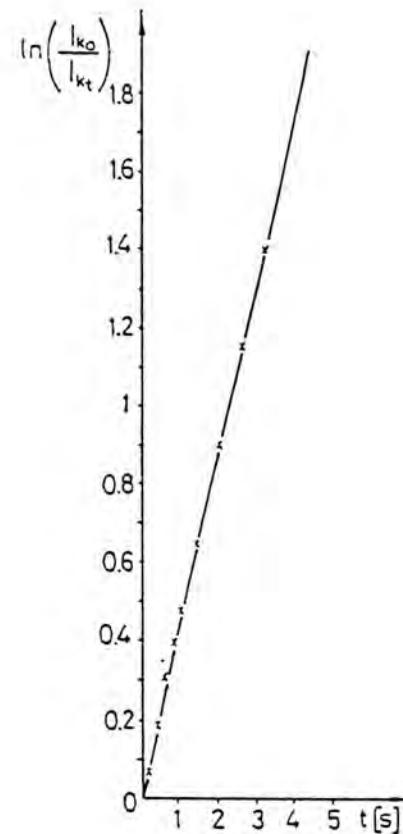
TABELA (7.2.1)

$S_{H_2}$ (1/s)	$\frac{S_{H_2} \text{ (1/s)}}{V_{ef} \text{ (l)}}$	Podzakres spektrometru masowego (A)	$(p_{H_2})_0$ [Torr]
$1,9 \pm 0,1$	0,29	$3 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$2,9 \pm 0,1$	0,46	$10 \cdot 10^{-12}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
$3,1 \pm 0,1$	0,47	$3 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$3,1 \pm 0,1$	0,48	$10 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
$2,8 \pm 0,1$	0,44	$3 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$2,4 \pm 0,1$	0,38	$10 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$

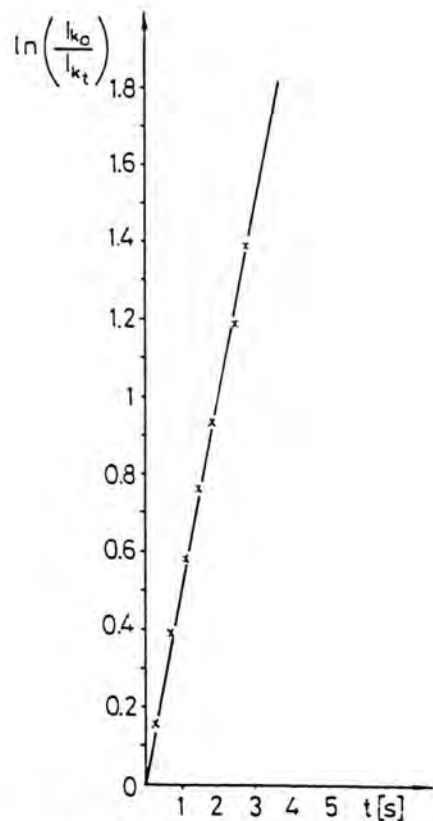
gdzie:  $(p_{H_2})_0$  - maksymalne ciśnienie wodoru odpowiadające poszczególnym podzakresom spektrometru masowego.



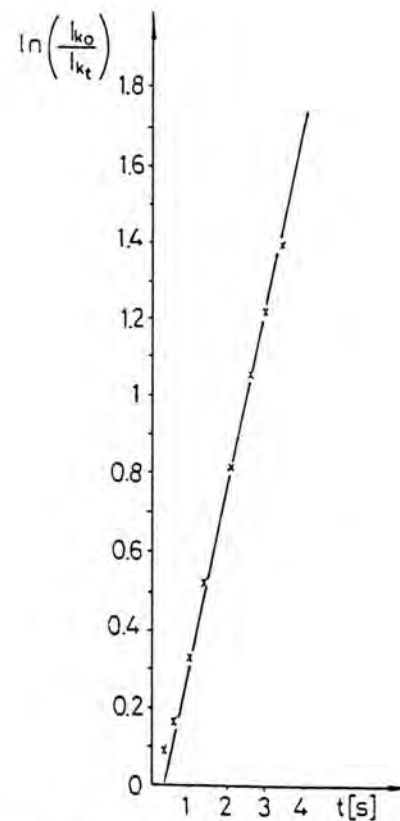
Rys. (7.2.1 A) Wyznaczenie szybkości pompowania wodoru przez zestaw desorpcyjny dla podzakresu spektrometru masowego  $10 \cdot 10^{-10}$  A (objaśnienia w tekście).



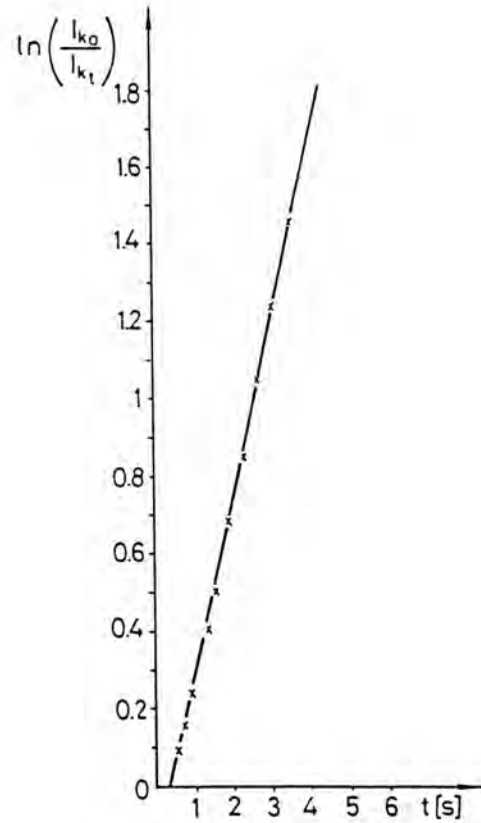
Rys. (7.2.1 B) Wyznaczenie szybkości pompowania wodoru przez zestaw desorpcyjny dla podzakresu spektrometru masowego  $3 \cdot 10^{-10}$  A (objaśnienia w tekście).



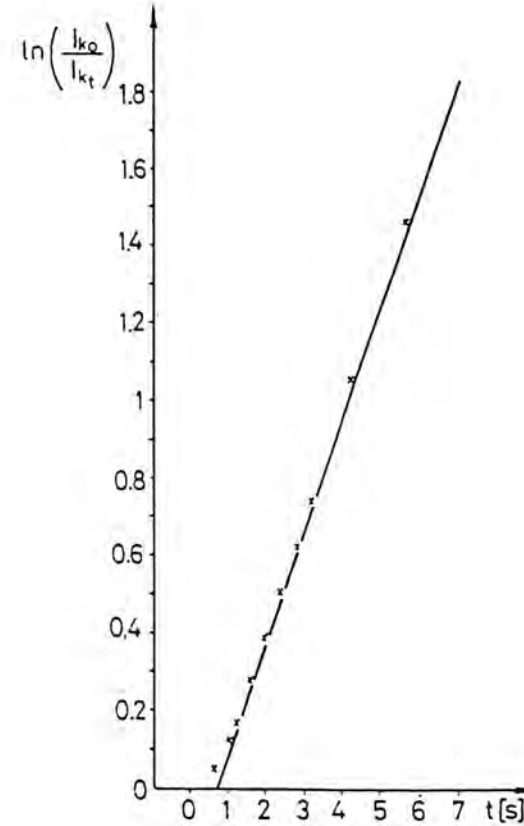
Rys. (7.2.1 C) Wyznaczenie szybkości pompowania wodoru przez zestaw desorpcyjny dla podzakresu spektrometru masowego  $10 \cdot 10^{-11}$  A (objaśnienia w tekście).



Rys. (7.2.1 D) Wyznaczenie szybkości pompowania wodoru przez zestaw desorpcyjny dla podzakresu spektrometru masowego  $3 \cdot 10^{-11}$  A (objaśnienia w tekście).



Rys. (7.2.1 E) Wyznaczenie szybkości pompowania wodoru przez zestaw desorpcyjny dla podzakresu spektrometru masowego  $10 \cdot 10^{-12}$  A (objaśnienia w tekście).



Rys. (7.2.1 F) Wyznaczenie szybkości pompowania wodoru przez zestaw desorpcyjny dla podzakresu spektrometru masowego  $3 \cdot 10^{-12}$  A (objaśnienia w tekście).

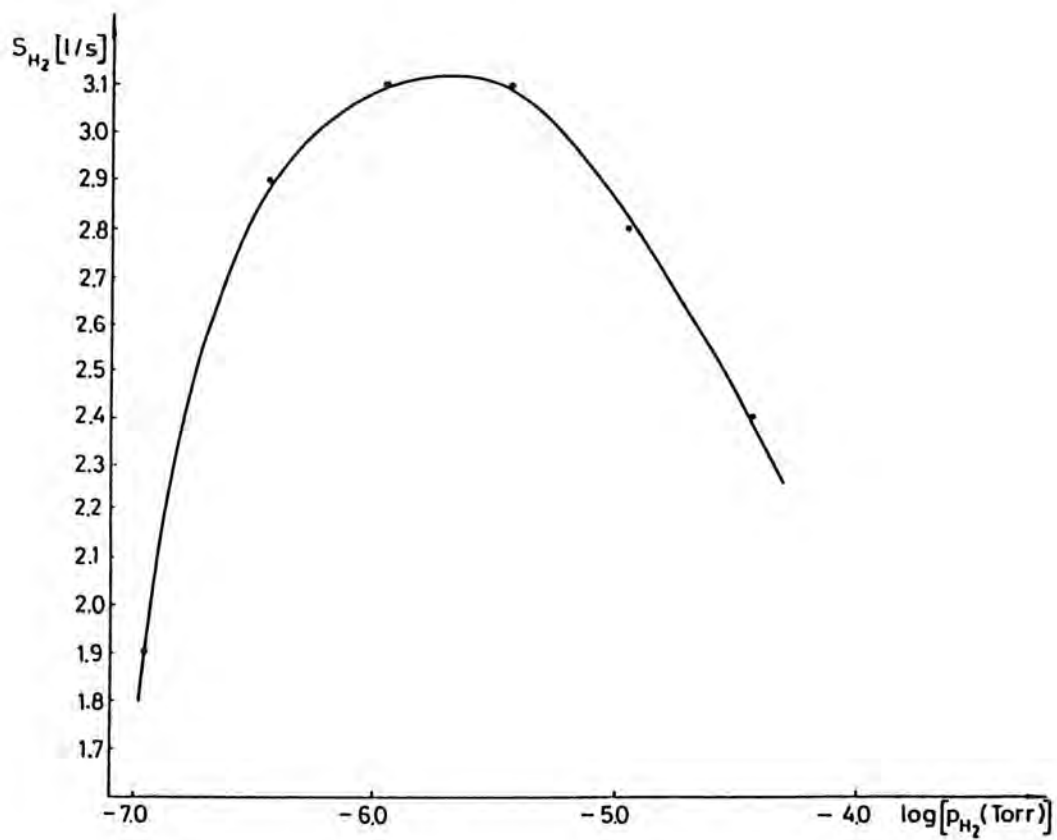
Rysunek (7.2.2) przedstawia zależność szybkości pompowania układu  $S_{H_2}$  w funkcji  $(p_{H_2})_0$ . Na jego podstawie można wyznaczyć funkcje  $S_{H_2} = f(p_{H_2})$  dla całego zakresu ciśnień  $p_{H_2}$  w układzie desorpcyjnym.

### 7.3. Wyznaczanie współczynnika czułości głowicy spektrometru masowego dla wodoru

Współczynnik czułości  $C$  głowicy spektrometru masowego, zdefiniowany równaniem (5.4.1.1), jest wielkością charakterystyczną dla danej głowicy, jej warunków pracy oraz analizowanego gazu (tu: wodoru). Współczynnik  $C$  wyznaczono na podstawie kilku eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych, przeprowadzonych przy użyciu cienkich warstw palladu. Cienkie warstwy palladu są aktywnymi adsorbentami wodoru, a parametry termodynamiczne adsorpcji dysocjacyjnej dla układu  $H_2 - Pd$  są znane [105]. Kalibrowane porcje wodoru o ciśnieniu  $10^{-2} - 10^{-3}$  Torra, wprowadzane ze zbiorników ZG1 i ZG2 do reaktora RE, w całości adsorbowano na cienkiej warstwie palladu o temperaturze 273 K. Cienką warstwę palladu otrzymywano przez naparowanie palladu w warunkach UHV na wewnętrzną ściankę reaktora RE. W temperaturze 273 K nie powstawał wodorek palladu, ponieważ ciśnienie równowagowe wodoru nad wodorkiem palladu, np. dla  $PdH_{0,7}$ , wynosi w tej temperaturze ok. 4 Torry. Następnie zdesorbowano całkowicie wodór z powierzchni palladu podczas stymulowanej termicznie desorpcji  $H_2$ , przy stale pompującym zestawie desorpcyjnym wraz z pracującą głowicą spektrometru masowego. Prąd jonowy kolektora  $I_k$  głowicy spektrometru masowego rejestrowano w sposób ciągły w funkcji czasu  $t$ . Równoległe do pomiaru  $I_k$  mierzono wzrost temperatury cienkiej warstwy palladu  $T_{Pd}$ . Wyznaczono dwie funkcje  $I_k = f_1(t)$  oraz  $T_{Pd} = f_2(t)$ . Na podstawie znajomości tych funkcji oraz korzystając z równań (5.4.1.1) i (6.2.9), rozwiązano równanie bilansowe z jedną niewiadomą  $C$ , będącą współczynnikiem czułości głowicy spektrometru masowego. Wyznaczona wartość  $C$  wynosi:

$$C = 3,6 \pm 0,4 \cdot 10^4 \left[ \frac{\text{Torr}}{\text{A}} \right] \quad (7.3.1)$$





Rys. (7.2.2) Szybkość pompowania wodoru przez zestaw desorpcyjny jako funkcja ciśnienia wodoru.

#### 7.4. Kalibracja głowicy jonizacyjnej Schulza

Kalibrację wskazań układu pomiarowego PW-21 głowicy jonizacyjnej Schulza przeprowadzono w sposób następujący: elektroniczny układ PW-21 podłączono do rejestratora (x-t), typu TZ-4200 (prod. Laboratorni Pristoje, Praha, CSRS), na zakresie czułości rejestratora 50 mV. Na tym zakresie można było uzyskać największe, stabilne wzmocnienie sygnału z wyjścia miernika PW-21, podczas pomiaru ciśnienia H<sub>2</sub> przy użyciu głowicy Schulza. Ciśnienie p<sub>H<sub>2</sub></sub> mierzono używając stale jednego podzakresu miernika PW-21: (x 10<sup>-3</sup> Torra). Z zestawu adsorpcyjnego wyłączano kalibrowaną objętość zbiornika ZG<sub>1</sub> przez zamknięcie kranu 11 (patrz: rys. 5.1). Pozostała część zestawu adsorpcyjnego wypełniano wodorem o ciśnieniu 1,7 - 2,0 · 10<sup>-3</sup> Torra, które mierzono dokładnie manometrem McLeoda. Następnie do zbiornika ZG<sub>1</sub> nabierano porcję wodoru o ciśnieniu ok. 2 - 5 · 10<sup>-2</sup> Torra i również dokładnie mierzono je manometrem McLeoda. Kalibrowaną porcję wodoru ze zbiornika ZG<sub>1</sub> wprowadzano do zestawu adsorpcyjnego przez otwarcie kranu 11. Rejestrowano zmianę prądu kolektora głowicy Schulza, spowodowaną wprowadzeniem znanej ilości wodoru. Po wprowadzeniu jednej kalibrowanej porcji wodoru ze zbiornika ZG<sub>1</sub> ciśnienie wodoru w zestawie adsorpcyjnym podnosiło się od kilku do kilkunastu procent. Tego rodzaju kalibrację prowadzono zawsze na początku i na końcu każdego eksperymentu adsorpcyjnego. Wskazania miernika PW - 21 zapisywano na taśmie rejestratora TZ - 4200, o szerokości 25 cm, podzielonej na 100 działek. Wyznaczona średnia wielkość  $\bar{n}_H$  wskazań miernika głowicy Schulza wyniosła:

$$\bar{n}_H = 1,93 \cdot 10^{22} \cdot \frac{V_{H_2}(1) \cdot p_{H_2}(\text{Torr})}{T_{H_2}(\text{K}) \cdot m_{TZ}} =$$
$$= 4,36 \pm 0,38 \cdot 10^{15} \text{ atomów H/działka rejestratora TZ-4200} \quad (7.4.1.)$$

gdzie: V<sub>H<sub>2</sub></sub> - objętość wodoru w zbiorniku ZG<sub>1</sub> lub ZG<sub>2</sub> (patrz: rys.5.1)  
p<sub>H<sub>2</sub></sub> - ciśnienie wodoru w zbiorniku ZG<sub>1</sub> lub ZG<sub>2</sub>,  
T<sub>H<sub>2</sub></sub> - średnia temperatura wodoru,

$m_{TZ}$  - ilość działek na taśmie rejestratora TZ-4200, jaka jest zarejestrowana podczas napływu kalibrowanej porcji wodoru ze zbiornika ZG<sub>1</sub> lub ZG<sub>2</sub> do zestawu adsorpcyjnego.

Dokładność odczytu zapisu na taśmie rejestratora wyniosła ok. 1/3 działki.

Podczas ciągłej pracy głowicy jonizacyjnej Schulza, mierzącej ciśnienie wodoru cząstkowego  $p_{H_2}$  w zestawie adsorpcyjnym (z pracującym lub nie pracującym źródłem atomów H), stwierdzono stały, liniowy w czasie, spadek mierzonego ciśnienia  $p_{H_2}$ . Spadek ten utrzymywał się podczas każdego eksperymentu adsorpcyjnego na tym samym poziomie i wynosił ok. czterech działek na taśmie rejestratora TZ-4200 w czasie 10 minut ciągłej rejestracji ciśnienia  $p_{H_2}$ . Uwzględniając (7.4.1), spadek ten wynosił:

$$\text{ok. } 2,91 \cdot 10^{13} \text{ atomów H/s} \quad (7.4.2)$$

Uwzględniano go zawsze przy rejestracji ciśnienia  $p_{H_2}$  w zestawie adsorpcyjnym podczas eksperymentów adsorpcyjnych. Trudno było wyjaśnić bezpośrednią przyczynę stałego w czasie ubytku wodoru z zestawu adsorpcyjnego. Przypuszczalnie mógł to być stały, nieznaczny wyciek wodoru z zestawu adsorpcyjnego przez szlifowany zawór kulowy 1. Inna przyczyną mogła być stała w czasie absorpcja wodoru atomowego, wytwarzanego na gorącej katodzie głowicy Schulza, wewnątrz szklanego balonu głowicy Schulza.

#### **7.5. Przygotowanie włókna wolframowego oraz reaktora do eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych**

Wolframowe włókna, nie torowane, o średnicy ok.  $3,5 \cdot 10^{-4}$  m i długości 0,13 - 0,15 m, zastosowane w obydwu typach reaktorów (patrz: rozdz. 5.2 i 5.3), poddano wstępnej obróbce celem oczyszczenia ich powierzchni. Obróbka polegała na elektrolitycznym polerowaniu drutów wolframowych w roztworze KOH o stężeniu 10 - 20 %. Jedną elektrodą w procesie polerowania było włókno wolframowe, a drugą gruby pręt wolframowy. Przez roztwór KOH przepuszczano prąd zmienny przez ok. 30 s, przykładając do elektrod napięcie ok. 20-30 V. Po zakończonym

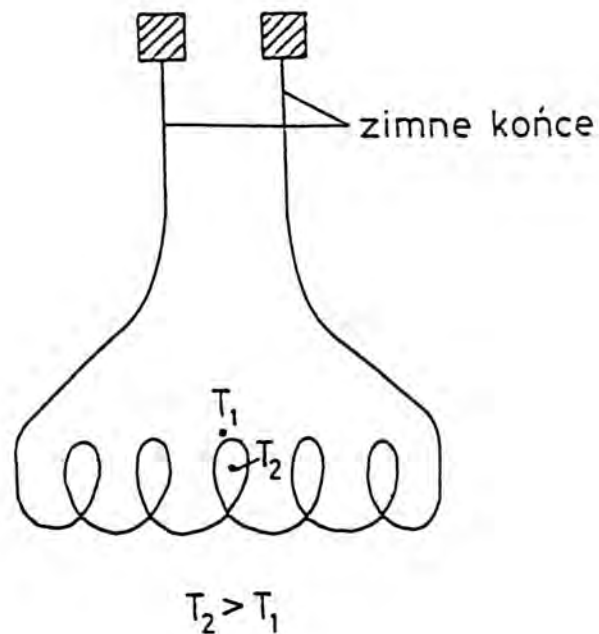
polerowaniu włókna, płukano je starannie w wodzie destylowanej, a następnie w metanolu (cz.d.a.) i suszono w strumieniu ciepłego powietrza. Na wolframowe włókno, będące odparowalnikiem złota, nawijano gęsto złoty drut, a następnie płukano je w metanolu (cz.d.a.) i suszono w strumieniu ciepłego powietrza. Tak przygotowane włókno wolframowe montowano do reaktora, a następnie reaktor przylutowywano do aparatury. Po odpompowaniu reaktora do ciśnienia ok.  $10^{-7}$  Torra, wprowadzano do aparatury wodór o ciśnieniu ok. 1 Torra. Włókno wolframowe, będące termicznym źródłem wodoru atomowego, poddano wstępnej obróbce cieplnej. Drut wolframowy żarzone w atmosferze wodoru w temperaturze ok. 2000 K przez ok. 20 godz., aż do zaniku zmian oporności włókna. W tym czasie zachodził proces rekryształizacji włókna wolframowego [106]. Drut po wygrzaniu charakteryzował się wysokim połyskiem metalicznym. W ten sposób przygotowane włókno, zawsze to samo, wykorzystywano we wszystkich eksperymentach adsorpcyjnych. Zapewniało ono wysoką stabilność pracy źródła H oraz dobrą powtarzalność wydajności źródła we wszystkich eksperymentach adsorpcyjnych.

Reaktor szklany (bańka szklana ze szkła typu Pyrex), o średnicy ok.  $7 \cdot 10^{-2}$  m, przed każdym przylutowaniem do układu próżniowego, przemywano wodą królewską przez ok. 30 s w celu rozpuszczenia, wykorzystanej już w poprzednim eksperymencie, cienkiej warstwy złota. Następnie reaktor płukano starannie wodą destylowaną oraz metanolem (cz.d.a.) i suszono w strumieniu ciepłego powietrza. W dwóch miejscach, zaznaczonych falistą linią na rys. 5.2.1 i 5.3.1, reaktor wielokrotnie spawano do układu próżniowego, a po zakończonym eksperymencie - odcinano. Po ponownym przylutowaniu reaktora do układu, aparaturę odpompowywano do ciśnienia ok.  $10^{-7}$  Torra przy wszystkich wymrażarkach zanurzonych w ciekłym azocie. Następnie w atmosferze wodoru (ok.  $10^{-1}$  Torra) redukowano oba włókna wolframowe przez ok. 30 min. Włókno, będące źródłem wodoru atomowego, rozżarzano wolno do temperatury 1500 - 1800 K, a włókno z nawiniętym drutem złotym grzano tylko do temperatury ok. 900 K tak, aby zapobiec odparowaniu złotego drutu.

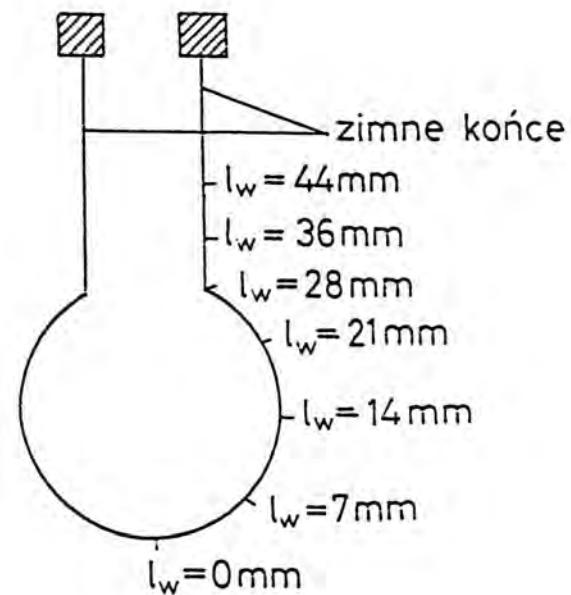
## 7.6. Pomiar rozkładu temperatury wzdłuż włókna wolframowego w atmosferze wodoru.

Do podania pełnej charakterystyki termicznego źródła wodoru atomowego [25], należało określić rozkład temperatury wzdłuż całego włókna wolframowego, będącego generatorem H. Temperaturę włókna wolframowego, zamkniętego w bańce szklanej, zmierzono przy użyciu mikropirometru optycznego [107]. Ten rodzaj pomiaru, dzięki zastosowaniu układu optycznego (luneta z wymienną soczewką, powiększająca ok. 60 razy) pozwalał wyznaczyć temperaturę włókna, o powierzchni ok.  $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ , przez porównanie jego barwy z barwą wzorca. Do pomiaru temperatury użyto mikropirometru optycznego, produkcji Pyro-Werk GmbH, Hannover, uwzględniając przy wyznaczaniu temperatury absorpcję promieniowania przez ściankę reaktora i soczewkę lunety. Zbadano rozkład temperatury wzdłuż włókna wolframowego dla dwóch rodzajów generatora wodoru atomowego. Pierwszym zbadanym generatorem była spirala o średnicy ok.  $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  i długości ok.  $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ . Drugim zbadanym generatorem H była pętla o średnicy  $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  z drutu wolframowego (patrz: rys. 7.6.1 A i B). Okazało się, że rozkład temperatury w obszarze spirali wolframowej (patrz: rys. 7.6.1 A) był bardzo nierównomierny. Wnętrze spirali posiadało wyższą temperaturę o ok. 30 - 50 K niż powierzchnia zewnętrzna spirali. Ten rodzaj generatora nie nadawał się do zastosowania jako dobrze opisane temperaturowo źródło wodoru atomowego. Pętla z drutu wolframowego (patrz: rys. 7.6.1 B) wykazywała prostszy rozkład temperatur. Stwierdzono, że najwyższa temperatura włókna  $T_W^{\text{MAX}}$  zlokalizowana jest w punkcie najdalej odległym od zimnych końców włókna, tj. przepustów wolframowych. Posuwając się z pomiarem temperatury od punktu o temperaturze  $T_W^{\text{MAX}}$  do zimnych końców (patrz: rys. 5.3.1) stwierdzono, że temperatura włókna obniża się równomiernie po obydwu stronach pętli.

Do wyznaczenia rzeczywistej temperatury trzeci (°C) rozgrzanego włókna należy określić przy użyciu mikropirometru optycznego tzw. temperaturę luminancyjną  $t_l$ . Następnie należy uwzględnić dwie poprawki na absorpcję promieniowania przez szkło soczewki lunety oraz ściankę



Rys. (7.6.1 A) Spirala wykonana z drutu wolframowego jako źródło wodoru atomowego. Charakteryzuje się różną temperaturą wewnątrz i na zewnątrz poszczególnych elementów spirali.



Rys. (7.6.1 B) Pętla wykonana z drutu wolframowego jako źródło wodoru atomowego. Charakteryzuje się jednakowym rozkładem temperatury po obydwu stronach pętli.  $l_w$  - odległość punktu o najwyższej temperaturze  $T_W^{MAX}$  od zimnych końców włókna.

reaktora (poprawka na szkło podana jest przez producenta w instrukcji obsługi mikropirometru). Temperaturę rzeczywistą włókna wyznacza się na podstawie wyrażenia:

$$t_{\text{rzecz}} (^{\circ}\text{C}) = \frac{1}{\frac{1}{t_{1p}} + \frac{\log \varepsilon_{\lambda}}{9500}} \quad (7.6.1)$$

gdzie:  $t_{1p} = t_1$  + dwie poprawki na szkło,

$t_1$  - temperatura luminancyjna wyznaczana, przy użyciu mikropirometru optycznego, przez porównanie barwy włókna W z barwą wzorca,

$\varepsilon_{\lambda}$  - współczynnik emisyjności monochromatycznej (wielkość stabelaryzowana, podana przez producenta w instrukcji obsługi mikropirometru).

Poprawka na absorpcję promieniowania przez szkło, w zależności od zakresu mierzonej temperatury, wynosi:

1000 °C	+ 7°C
1500 °C	+ 13°C
2000 °C	+ 22°C
2500 °C	+ 32°C
3000 °C	+ 45°C

Tabela (7.6.1) przedstawia dane, na podstawie których obliczono temperaturę rzeczywistą trzecz dla różnych prądów żarzenia włókna woframowego. Dokładność wyznaczenia temperatury rzeczywistej przy pomocy mikropirometru optycznego, zgodnie z danymi producenta wynosi dla mierzonego tu zakresu temperatur  $\pm 5$  K.

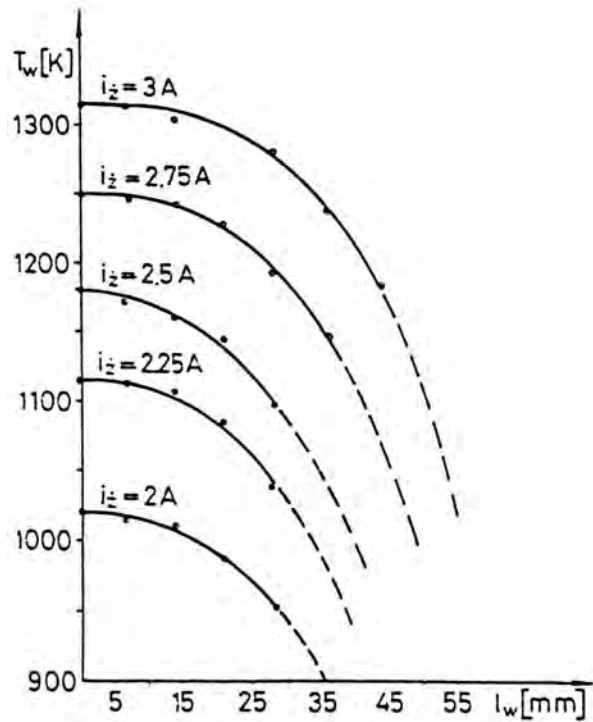
Rys. (7.6.2 A i B) pokazuje zależność temperatury  $T_W^{\text{MAX}}$  (K) włókna woframowego w zależności od stosowanego prądu żarzenia  $i_z$  (A) włókna. Przedstawione krzywe pozwalają z dużą dokładnością wyznaczyć inne wartości  $T_W^{\text{MAX}}$  dla różnych  $i_z$ .

TABELA (7.6.1)

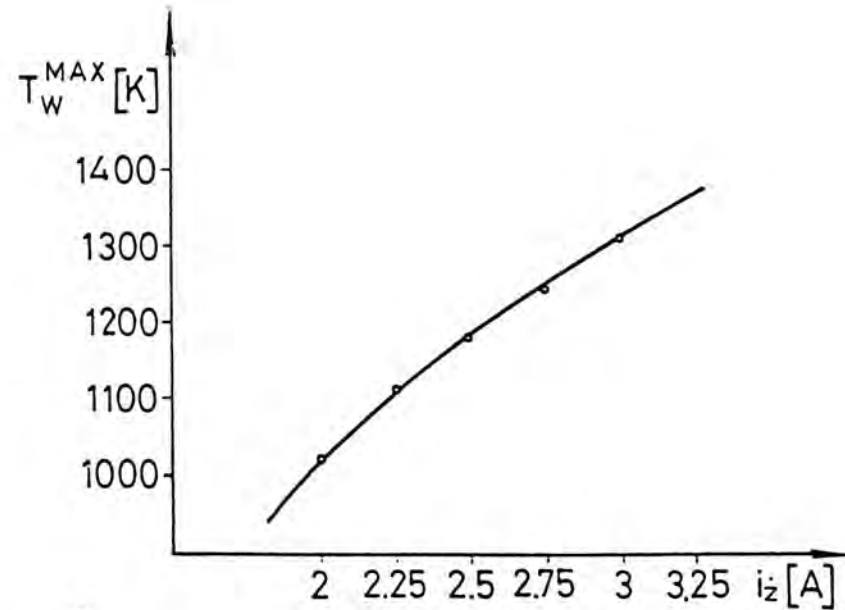
$i_z$ (A)	$t_l$ (°C)	$t_{lp}$ (°C)	$\epsilon_\lambda$	poprawka na szkło (°C)	$l_w$ (mm)	trzeźcz (°C)	Trzeźcz (K)
2,0	717	727	0,456	+10	44	747	1020
	712	722	0,456	+10	37	741	1014
	707	717	0,456	+10	30	736	1010
	685	695	0,456	+10	23	714	987
2,5	870	882	0,452	+12	44	909	1182
	860	872	0,452	+12	37	900	1173
	850	862	0,453	+12	30	890	1163
	835	847	0,453	+12	23	874	1147
	790	802	0,454	+12	16	826	1099
3,0	990	1004	0,449	+14	44	1042	1315
	990	1004	0,449	+14	37	1042	1315
	980	994	0,449	+14	30	1031	1304
	960	974	0,450	+14	16	1010	1283
	920	934	0,451	+14	8	967	1240
	870	884	0,452	+14	0	913	1186
3,5	1082	1097	0,448	+15	44	1143	1416
	1080	1095	0,448	+15	37	1141	1414
	1078	1092	0,448	+14	30	1138	1411
	1068	1082	0,448	+14	23	1127	1400
	1058	1072	0,448	+14	16	1116	1389
	1030	1044	0,448	+14	8	1086	1359
	980	994	0,448	+14	0	1032	1305
4,0	1170	1186	0,446	+16	44	1240	1513
	1165	1181	0,446	+16	30	1235	1508
	1140	1156	0,446	+16	16	1207	1480
	1125	1141	0,447	+16	10	1191	1464
	1110	1126	0,447	+16	5	1175	1448
	1070	1086	0,047	+16	0	1131	1404

gdzie:  $l_w$  - odległość punktu włókna W o maksymalnej temperaturze  $T_w^{\text{MAX}}$   
do zimnych końców włókna wolframowego (patrz: rys.7.6.1)





Rys. (7.6.2 A) Rozkład temperatury gorącego włókna wolframowego jako funkcja odległości od punktu o najwyższej temperaturze  $T_W^{\text{MAX}}$  dla różnych prądów żarzenia włókna. Linie przerywane - dane ekstrapolowane.



Rys. (7.6.2 B) Maksymalna temperatura  $T_W^{\text{MAX}}$  gorącego włókna wolframowego jako funkcja prądu żarzenia włókna wolframowego  $i_z$ .

## 8. Przygotowanie aparatury do prowadzenia eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych

### 8.1. Uzyskanie ultrawysokiej próżni w układzie

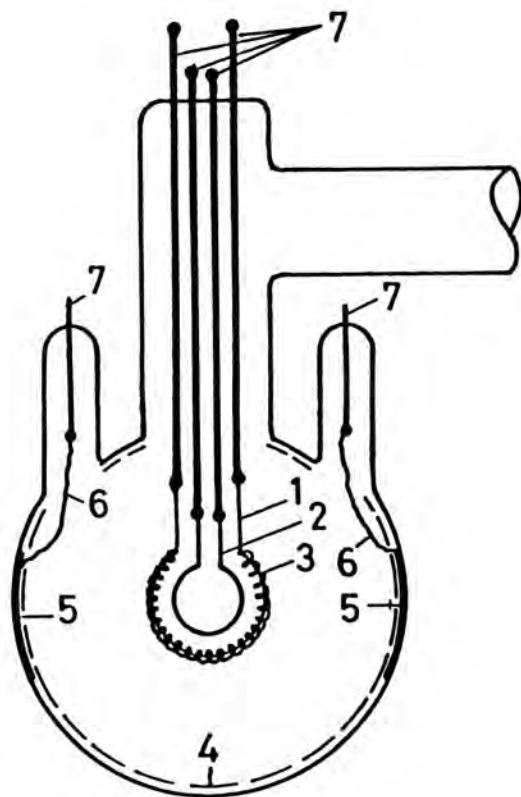
Po wstępnej redukcji drutów wolframowych w wodorze (patrz: rozdz. 7.5), rozpoczynano długotrwały proces (ok. 20 - 25 godz.) uzyskiwania ultrawysokiej próżni w szklanym układzie próżniowym ( $1-3 \cdot 10^{-10}$  Torra). Uzyskanie takiego ciśnienia w aparaturze było konieczne, aby otrzymać czyste powierzchnie cienkich warstw złota w procesie ich naparowywania. W tym celu konieczne było długie wygrzewanie aparatury w temperaturze ok. 650 K przy ciągłym jej pompowaniu w celu zdesorbowania gazów (głównie pary wodnej) zaadsorbowanych na szkłe.

Część aparatury, oznaczona na rys. 5.1 linią przerywaną, poddawano długotrwałemu (ok. 12 godz.) wygrzaniu w rozkładanym piecu, utrzymującym temperaturę ok.  $650 \pm 10$  K. W czasie wygrzewania aparatury szklanej pracowały wszystkie pompy dyfuzyjne. Wymrażarki znajdujące się poza piecem oraz rury szklane, łączące poszczególne elementy aparatury, były również wygrzewane w temperaturze ok. 570 K, przez ok. 6 godz., przy użyciu małych piecyków i taśm grzejnych. Po tym czasie wymrażarki studzono do temperatury pokojowej i zanurzano je w ciekłym azocie. Po ok. 12 godz. wygrzewania układu próżniowego piec wyłączano i studzono do temperatury ok. 350 K. Następnie zdejmowano piec z aparatury i chłodzono dalej szklany układ do temperatury pokojowej. Po ochłodzeniu go, wymrażarki, znajdujące się w wygrzewalnej części aparatury szklanej, zanurzano w ciekłym azocie. Na tym etapie ciśnienie w aparaturze wynosiło zwykle ok.  $1 \cdot 10^{-8}$  Torra. Teraz rozpoczynano proces odgazowywania włókien wolframowych, trwający ok. 5 - 6 godz. Włókno wolframowe, służące jako generator wodoru atomowego, żarzone do temperatury 1800 - 2000 K, a włókno wolframowe z nawiniętym nań złotym drutem żarzone do temperatury 1000 - 1100 K tak, aby nie odpylić zauważalnych ilości złotego drutu. Jonizacyjne głowice pomiarowe: GU-11, Schulza oraz głowicę spektrometru masowego

odgazowywano również przez grzanie elementów metalowych droga bombardowania elektronowego, zgodnie z instrukcją ich obsługi [103,104]. Po odgazowaniu, głowice pomiarowe włączano na pomiar ciśnienia, stabilizując ich pracę przez ok. 2 - 3 godz. Po takim przygotowaniu aparatury uzyskiwano zwykle ciśnienie  $1-3 \cdot 10^{-10}$  Torra.

## 8.2. Preparatyka cienkich warstw złota

Po uzyskaniu w szklanym układzie próżniowym ciśnienia gazów resztkowych (głównie  $N_2$ , a także  $CO$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ) na poziomie  $1-3 \cdot 10^{-10}$  Torra, rozpoczynano odparowywanie złota z drutu złotego, nawiniętego na grzejnik wolframowy. Grzejnik grzano oporowo do temperatury ok. 1350 - 1400 K. Temperatura ta przekraczała temperaturę topnienia złota (1335,4 K). Takie postępowanie nie groziło zanieczyszczeniem cienkiej warstwy złota wolframem, gdyż rozpuszczalność złota w wolframie jest niemierzalna [108]. Poprawność preparatyki cienkich warstw złota potwierdziła również analiza składu powierzchni złota wykonana metodą AES (patrz: rozdz. 5.3.). Szybkość naporowywania złota wynosiła ok.  $1 \cdot 10^{-3}$  g / min. Odparowywano zwykle cały drut złoty o masie 0,020 g na wewnętrzną powierzchnię (ok.  $1,5 \cdot 10^{-2}$  m<sup>2</sup>) szklanej ścianki reaktora, chłodzoną ciekłym azotem o temperaturze 78 K. Następnie cienkie warstwy złota spiekano w temperaturze ok. 420 K przez ok. 30 min. Znajac masę naporowanej cienkiej warstwy złota oszacowano, że średnia, geometryczna grubość warstwy złota wynosiła ok. 70 nm. Uzyskane w ten sposób cienkie warstwy złota były nieprzeźroczyste, koloru złotego. W osobnym eksperymencie zmierzono opór elektryczny cienkich warstw złota. Rys. (8.2.1) przedstawia specjalnie w tym celu skonstruowany reaktor pozwalający mierzyć opór elektryczny cienkiej warstwy złota pomiędzy dwoma, wtopionymi w szkło, blaszkami platynowymi, odległymi od siebie o ok. 0,1 m. Platynowe blaszki, o powierzchni ok.  $3 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup> każda, pokrywały się cienką warstwą złota podczas napyłania złota z wolframowego grzejnika. Zmierzony opór elektryczny cienkiej warstwy złota wynosił ok.  $1 \pm 0,1 \Omega$ . Świadczyło to o ciągłej strukturze badanych cienkich warstw złota.



Rys. (8.2.1) Reaktor (wykonany ze szkła typu Pyrex) zastosowany do pomiaru oporności naporowanych cienkich warstw metali. 1 - włókno wolframowe będące odparowalnikiem złotego drutu, 2 - włókno wolframowe będące źródłem wodoru atomowego, 3 - drut złoty do naporowania cienkiej warstwy złota, 4 - cienka warstwa złota, 5 - folia platynowa wtopiona w wewnętrzną ściankę reaktora, 6 - druciki platynowe łączące folię platynową (5) z prętami (przepustami) wolframowymi (7).

W kilku eksperymentach badano wpływ grubości cienkich warstw złota na zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne wodoru. W tym celu naparowano bardzo cienkie warstwy złota. Były one przezroczyste, różowego koloru. Całkowita ich masa, ok.  $3 \cdot 10^{-4}$  g, wyznaczano na podstawie ilościowej analizy chemicznej, wykonanej metoda spektrofotometrii płomieniowej (ilościowa analizę chemiczną złota wykonała dr E. Bulska na Wydziale Chemii Analitycznej Uniwersytetu Warszawskiego). Zmierzono opór elektryczny bardzo cienkich, różowych warstw złota przy użyciu femptoamperomierza oraz wyżej opisanego reaktora do pomiaru oporności cienkich warstw. Zmierzony opór wynosił ok.  $1 - 2 \cdot 10^{10}$   $\Omega$ . Wskazywało to na nieciągłą, wysepkową strukturę bardzo cienkich warstw złota [109].

Należy zaznaczyć, że podczas całego procesu napyłania i spiekania cienkich warstw złota, ciśnienie w układzie próżniowym utrzymywało się na poziomie  $3 - 4 \cdot 10^{-10}$  Torra. Spieczone cienkie warstwy złota odznaczały się dobrą powtarzalnością swych właściwości adsorpcyjnych we wszystkich eksperymentach adsorpcyjnych. Dominującymi płaszczyznami krystalograficznymi sterowanymi powierzchni cienkich warstw złota, naparowanych na szkło typu Pyrex w warunkach opisanych powyżej, są płaszczyzny (111) [110] oraz (100) [11].

### 8.3. Wytwarzanie wodoru atomowego na gorącym włóknie wolframowym

Podczas termodyscjacji wodoru cząsteczkowego na gorącym włóknie wolframowym, wyjściowym ciśnieniem  $H_2$  było zawsze ciśnienie  $(2,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$  Torra, mierzone przy pomocy manometru McLeoda. Prąd żarzenia  $i_z$  włókna wolframowego mieścił się w zakresie 2,0 - 3,0 A. W poszczególnych eksperymentach adsorpcyjnych ustalano stałą wartość prądu żarzenia  $i_z$  (z dokładnością  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  A) przy użyciu wysokiej klasy zasilacza prądu stałego (typ 537 - S, prod. Unitra Cemi, Zumpe, Szczytno). Prąd żarzenia  $i_z$  mierzono określając spadek napięcia prądu żarzenia na manganinowym oporze wzorcowym, mało wrażliwym na zmiany temperatury drutu oporowego, umieszczonym szeregowo w obwodzie zasilania włókna wolframowego (manganinowy opór wzorcowy, typ RN-22, max. 10 A,  $0,01 \Omega \pm 0,03 \%$ , prod. INCO, Gliwice). Spadek napięcia

mierzone z dokładnością do czterech cyfr znaczących, używając do tego celu woltomierza cyfrowego Digital Multimeter, typ V 545, produkcji Meratronik, Warszawa.

W trakcie eksperymentów adsorpcyjnych stosowano kilka różnych prądów żarzenia włókna wolframowego:  $i_z = 2.000 \text{ A}$ ,  $2.250 \text{ A}$ ,  $2.500 \text{ A}$ ,  $2.750 \text{ A}$  i  $3.000 \text{ A}$ . Prądom tym odpowiadały ściśle określone temperatury włókna wolframowego (patrz rozdz. 7.6):  $T_W^{\text{MAX}} = 1020 \text{ K}$ ,  $1115 \text{ K}$ ,  $1182 \text{ K}$ ,  $1250 \text{ K}$  i  $1315 \text{ K}$ .

#### 8.4. Sposób przeprowadzania eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych

Eksperymenty adsorpcyjno - desorpcyjne rozpoczynano po uzyskaniu ultrawysokiej próżni w aparaturze (patrz: rozdz. 8.1.). Gdy ciśnienie zostało obniżone do  $1-3 \cdot 10^{-10}$  Torra, naporowywano cienką warstwę złota na wewnętrzną ściankę reaktora (patrz: rozdz. 8.2), utrzymując reaktor w ciekłym azocie (temp.  $78 \text{ K}$ ). Naporowana cienką warstwę złota splekano w temperaturze ok.  $420 \text{ K}$  przez ok.  $30 \text{ min}$ . Po spleczeniu cienkiej warstwy złota reaktor ponownie zanurzono w ciekłym azocie. Do zestawu adsorpcyjnego wprowadzano znana porcję wodoru ze zbiornika ZG1 lub ZG2 i rejestrowano wskazania głowicy Schulza, kalibrując ją w ten sposób. Ciśnienie  $p_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  Torra w zestawie adsorpcyjnym, podczas trwania eksperymentu adsorpcyjnego, mierzono w sposób ciągły przy użyciu głowicy Schulza. Po włączeniu żarzenia włókna wolframowego liczono czas trwania eksperymentu adsorpcyjnego. Wynosił on zwykle  $600$  lub  $1200 \text{ s}$ . Po tym czasie wyłączano żarzenie włókna wolframowego generującego wodór atomowy. W tym momencie eksperyment adsorpcyjny był zakończony. Wodór z zestawu adsorpcyjnego odpompowywano pompami PD1 i PD2 przez otwarcie zaworu 1 przy zamkniętym zaworze 2. Po ok.  $10 \text{ s}$  wyłączano żarzenie głowicy Schulza. Przez cały czas trwania eksperymentu adsorpcyjnego, spektrometr masowy był odseparowany od zestawu adsorpcyjnego zaworem 1 i był stale pompowany pompami PD1 i PD2. Utrzymywany był on w stanie ciągłej gotowości do pracy. Zapewniało to dobrą stabilizację pracy głowicy i układu elektronicznego spektrometru masowego. Po krótkim czasie ( $10 - 30 \text{ s}$ )

pompowania zestawu desorpcyjnego uzyskiwano wystarczająco niskie ciśnienie wodoru (poniżej  $1 \cdot 10^{-7}$  Torra), aby móc otworzyć zawór 2, łącząc głowicę spektrometru masowego z zestawem adsorpcyjnym. Następnie usuwano naczynie Dewara z ciekłym azotem, w którym zanurzony był reaktor. Ściany reaktora powoli i równomiernie ogrzewały się w atmosferze powietrza ze średnią prędkością ok. 5 K/s. Ze wzrostem temperatury adsorbenta następowała stymulowana termicznie desorpcja adsorbentu wodorowego. Temperaturę ściany reaktora rejestrowały w sposób ciągły w trzech punktach miniaturowe termopary chromel - constantan. Były one przytwierdzone do zewnętrznej ściany kulistego reaktora: u góry, po środku i u dołu bańki. Wskazania termopar nie różniły się względem siebie więcej niż o 2 K. Przyjęto, że temperatura zewnętrznej ścianki reaktora mało różni się od temperatury cienkiej warstwy złota. Podczas procesu desorpcji rejestrowano równocześnie, w sposób ciągły, ciśnienie desorbującego wodoru  $p_{H_2}$  (pomiar spektrometrem masowym) oraz temperaturę cienkiej warstwy złota  $T_{Au}$ , jako funkcje czasu desorpcji. Pierwszy etap desorpcji kończono w temperaturze pokojowej. Przy zastosowaniu niskich ekspozycji cienkich warstw złota na oddziaływanie wodoru atomowego, kiedy nie obserwowano rozpuszczalności wodoru atomowego w objętości cienkich warstw złota, desorpcja wodoru kończyła się, jak to wynikało z analizy widm TD, w temperaturze poniżej 250 K. Ogrzewanie reaktora do wyższych temperatur nie prowadziło do dalszej desorpcji wodoru. Przy wysokich ekspozycjach cienkich warstw złota na oddziaływanie wodoru atomowego (patrz: rozdz. 9.3), wodór atomowy penetrował do objętości cienkich warstw złota. W tym przypadku desorpcja wodoru nie kończyła się w temperaturze pokojowej. Desorpcję należało prowadzić nadal do wyższych temperatur. W tym celu nakładano na reaktor piecyk (grzany oporowo) i w ciągu 5 - 10 min. ogrzewano reaktor do ok. 420 K, stale rejestrując ciśnienie  $p_{H_2}$  i temperaturę  $T_{Au}$ . Po skończonej desorpcji wodoru ze złota reaktor chłodzono do temperatury pokojowej, a następnie zanurzano go w kąpieli ciekłego azotu i zamykano zawór 1 (patrz: rys. 5.1). Nabierano ponownie do reaktora wodór i rozpoczynano następny eksperyment adsorpcyjny. Cienką warstwę złota wykorzystywano zwykle kilka, kilkanaście razy do eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych. Należy zaznaczyć, że przy zastosowaniu tej samej cienkiej warstwy złota, gdy eksperymenty adsorpcyjno - desorpcyjne prowadzone były w identycznych

warunkach, zmierzone ilości zaadsorbowanego i zdesorbowanego wodoru oraz kształt widm TD były powtarzalne w ramach błędu pomiaru. Warunkiem dobrej powtarzalności wyników eksperymentalnych była całkowita desorpcja wodoru z powierzchni i objętości warstwy złota oraz zachowana przez cały czas prowadzenia eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych, czysta powierzchnia cienkiej warstwy złota, nie zanieczyszczona śladami innych metali (patrz: rozdz. 5.3). Po zakończonych eksperymentach adsorpcyjno-desorpcyjnych powtarzano zwykle kalibrację głowicy jonizacyjnej Schulza w sposób opisany powyżej.



## 9. Wyniki badań i dyskusja

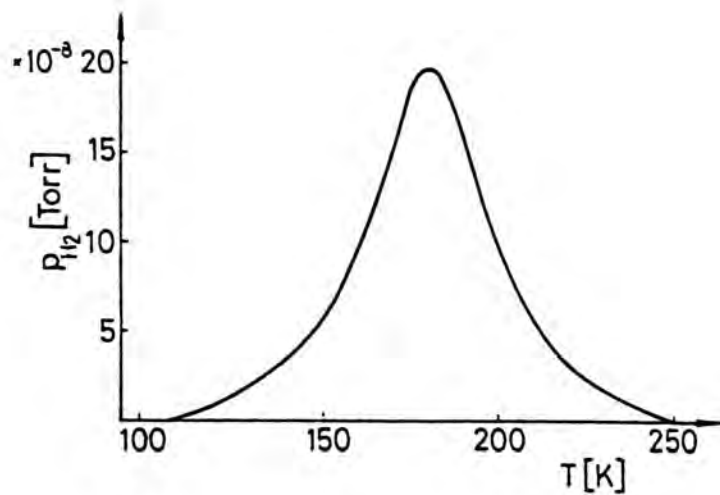
### 9.1. Adsorpcja wodoru cząsteczkowego na spieczonych i niespieczonych cienkich warstwach złota

Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że wodór cząsteczkowy nie adsorbuje się na powierzchni monokryształu złota Au (110)-(1x2) [7], ani też na czystych powierzchniach spieczonych, cienkich warstw złota w temperaturze  $\geq 78$  K [1, 5, 10, 11, 12, 13, 14].

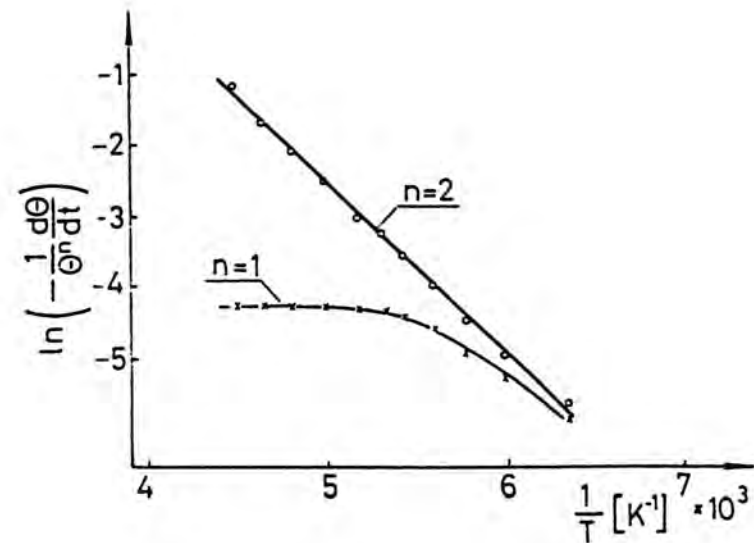
W prezentowanej pracy przeprowadzono kilkanaście prób adsorpcji wodoru cząsteczkowego na spieczonych, cienkich warstwach złota w temperaturze 78 K. Zgodnie z danymi literaturowymi nie obserwowano żadnej adsorpcji H<sub>2</sub>. Brak adsorpcji H<sub>2</sub> może być potraktowany jako test określający czystość powierzchni spieczonej, cienkiej warstwy złota na obecność zanieczyszczeń mogących dysocjować H<sub>2</sub> (np. wolframu). Wykonywano go zawsze w tej pracy celem sprawdzenia czystości powierzchni złota po kilku, kilkunastu eksperymentach adsorpcyjno - desorpcyjnych. Wynik był zawsze negatywny.

W literaturze brak było informacji o oddziaływaniu wodoru cząsteczkowego z powierzchnią niespieczonych, cienkich warstw złota, naparowanych na podłoże w temperaturze 78 K. Na takiej powierzchni należy spodziewać się dużej ilości różnego rodzaju defektów, jak wakanse, granice różnych płaszczyzn krystalograficznych, stopnie, naroża, ostrza itp [111, 112]. Wiadomo, że defekty powierzchniowe metali mają bardzo silny wpływ na adsorpcję różnych gazów [113, 116].

W tej pracy zbadano oddziaływanie wodoru cząsteczkowego z powierzchnią niespieczonych, cienkich warstw złota w temperaturze 78 K. Okazało się, że niewielka ilość wodoru cząsteczkowego adsorbuje się dysocjacyjnie. Populacja adsorbatu jest mała i wynosi poniżej 0,001 monowarstwy. Widmo desorpcji wodoru, zaadsorbowanego dysocjacyjnie, przedstawione na rys. (9.1.1), podobne jest do widma desorpcji wodoru dla małych pokryć  $\theta$  (patrz: rozdz. 9.2). W wyniku desorpcji termicznej, niespieczona, cienka warstwa złota ulegała



Widmo termodesorpcji wodoru z niespieczonej cienkiej warstwy złota po adsorpcji dysocjacyjnej  $H_2$  w temperaturze 78 K.



Test na desorpcję wodoru z niespieczonej cienkiej warstwy złota wg. równania kinetycznego pierwszego rzędu ( $n = 1$ ) oraz drugiego rzędu ( $n = 2$ ).

spieczeniu. Ponowna próba adsorpcji H<sub>2</sub> na spieczonej cienkiej warstwie złota nie prowadziła do żadnej adsorpcji wodoru. Analiza składu powierzchni oraz warstwy podpowierzchniowej cienkiej warstwy złota, wykonana metodą spektroskopii elektronów Augera (patrz: rozdz. 5.3), nie wykazała obecności żadnych innych metali (patrz: widmo AES, rys.5.3.2). Niespieczone, cienkie warstwy złota wykazywały zawsze w temperaturze 78 K zdolność dysocjacyjnej adsorpcji H<sub>2</sub>, niezależnie od tego, czy była to bardzo cienka, przezroczysta warstwa, czy też warstwa gruba, nieprzezroczysta. Należy przyjąć, że czynnikiem prowadzącym do dysocjacyjnej adsorpcji H<sub>2</sub> były defekty występujące na powierzchni niespieczonej warstwy złota [12]. Przypuszczamy, że zasadniczą rolę w procesie dysocjacyjnej adsorpcji H<sub>2</sub> na niespieczonej, cienkiej warstwie złota odgrywają atomy lub grupy atomów (clustery) złota zlokalizowane ponad powierzchnią płaszczyzn krystalograficznych. Są to adatomy lub adclustery złota zaadsorbowane na powierzchni zimnego (78 K) podłoża, którym może być szkło typu Pyrex, lub cienka warstwa złota. Dowodzi tego wynik eksperymentu polegający na zbadaniu adsorpcji wodoru H<sub>2</sub> na spieczonej cienkiej warstwie złota (a więc inertnej wobec H<sub>2</sub>), na którą przed adsorpcją H<sub>2</sub> napyłano ponownie, w temperaturze 78 K, śladowe ilości złota. Taka warstwa wykazywała ponowną zdolność dysocjacyjnej adsorpcji H<sub>2</sub>. Centra aktywne na powierzchni niespieczonej cienkiej warstwy złota, zdolne dysocjacyjnie adsorbować H<sub>2</sub>, niewątpliwie charakteryzują się dużym lokalnym zaburzeniem gęstości elektronowej metalu. Ulegają one dezaktywacji podczas dysocjacyjnej adsorpcji H<sub>2</sub> w temperaturze 78 K. Adsorbują się bowiem na nich atomy H. Na podstawie naszych wyników eksperymentalnych nie możemy wyjaśnić, czy miejsca aktywne na powierzchni niespieczonych warstw złota dezaktywują się już podczas samego procesu adsorpcji dysocjacyjnej H<sub>2</sub> w temperaturze 78 K, czy też dopiero później, podczas procesu desorpcji termicznej wodoru, kiedy niewątpliwie następuje spieczenie tych warstw w wyższych temperaturach. Eksperymentalnie możemy oszacować gęstość powierzchniową adatomów czy adclusterów złota aktywnych w procesie adsorpcji H<sub>2</sub>. Wyznaczając ilość zdesorbowanego wodoru z widma TD stwierdzamy, że średnia gęstość miejsc aktywnych, przy założeniu, że jedno aktywne miejsce przypada na jeden atom H, na niespieczonej cienkiej warstwie złota jest rzędu  $10^{16} / \text{m}^2$  powierzchni geometrycznej

tej warstwy. Gęstość ta jest tego samego rzędu dla niespieczonych, bardzo cienkich, wysepkowych, przezroczystych warstw złota, jak też dla grubych (ok. 100 nm), spieczonych warstw złota z dopylonym w śladowych ilościach złotem w temperaturze 78 K. Analiza widma TD wodoru z niespieczonych, cienkich warstw złota (patrz: rys. 9.1.1) wskazuje na to, że proces desorpcji wodoru przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym desorpcji drugiego rzędu [12]. Obliczona energia aktywacji desorpcji wynosi  $E_d = 44 \pm 1$  kJ/mol H<sub>2</sub>, a więc jest nieco mniejsza niż dla przypadku desorpcji wodoru zaadsorbowanego podczas oddziaływania cienkich, spieczonych warstw złota na wodór atomowy ( $E_d = 57$  kJ/mol H<sub>2</sub>) [12,13].

Wyniki pracy przedstawione w tym rozdziale można podsumować następująco:

1) W temperaturze 78 K na spieczonych, cienkich warstwach złota wodór cząsteczkowy nie adsorbuje się. Brak adsorpcji wodoru cząsteczkowego można wykorzystać jako test czystości powierzchni złota na obecność zanieczyszczeń adsorbujących dysocjacyjnie H<sub>2</sub>.

2) W temperaturze 78 K na niespieczonych, cienkich warstwach złota, naparowanych w tej temperaturze, adsorbuje się wodór cząsteczkowy w ilościach rzędu  $10^{16}$  cząsteczek H<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> powierzchni geometrycznej tej warstwy. Aktywne dysocjacyjne centra, występujące na powierzchni niespieczonych, cienkich warstw złota ulegają trwałej dezaktywacji podczas ich spiekania do temperatury pokojowej.

3) Analiza widma TD wodoru z niespieczonych, cienkich warstw złota wskazuje na to, że desorpcja wodoru jest procesem asocjacyjnym (opisanym równaniem kinetycznym 2-go rzędu) z energią aktywacji desorpcji  $E_d = 44 \pm 1$  kJ/mol H<sub>2</sub>.

## 9.2. Zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne występujące przy niskich ekspozycjach cienkich, spieczonych warstw złota na oddziaływanie wodoru atomowego

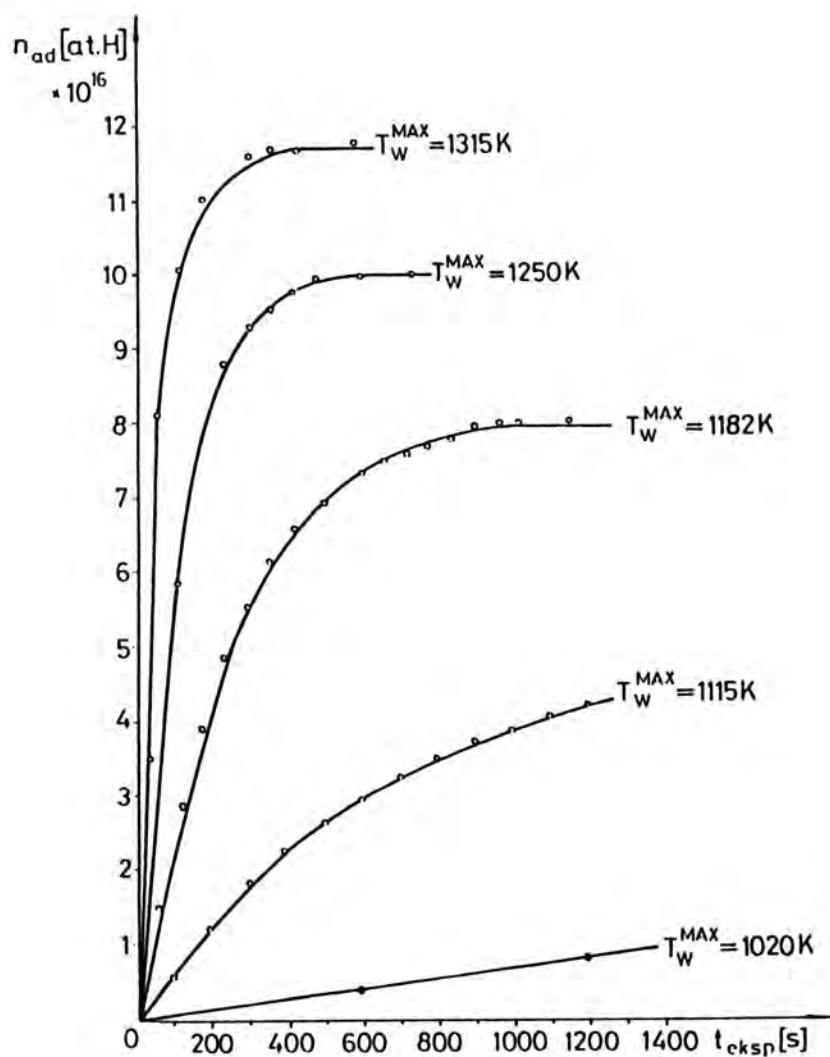
Przez termin "niskie ekspozycje" rozumie się tutaj ekspozycje prowadzące do pokryć  $\theta \leq 0,4$ . Nie obserwuje się wówczas rozpuszczalności wodoru atomowego w objętości cienkich warstw złota (patrz: rozdz. 9.3), a kinetykę adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota opisuje równanie (3.2.11):

$$\frac{dn_{ad}}{dt} = J_H \cdot S_o \cdot (1-\theta) - J_H \cdot \gamma \cdot \theta \quad (3.2.11)$$

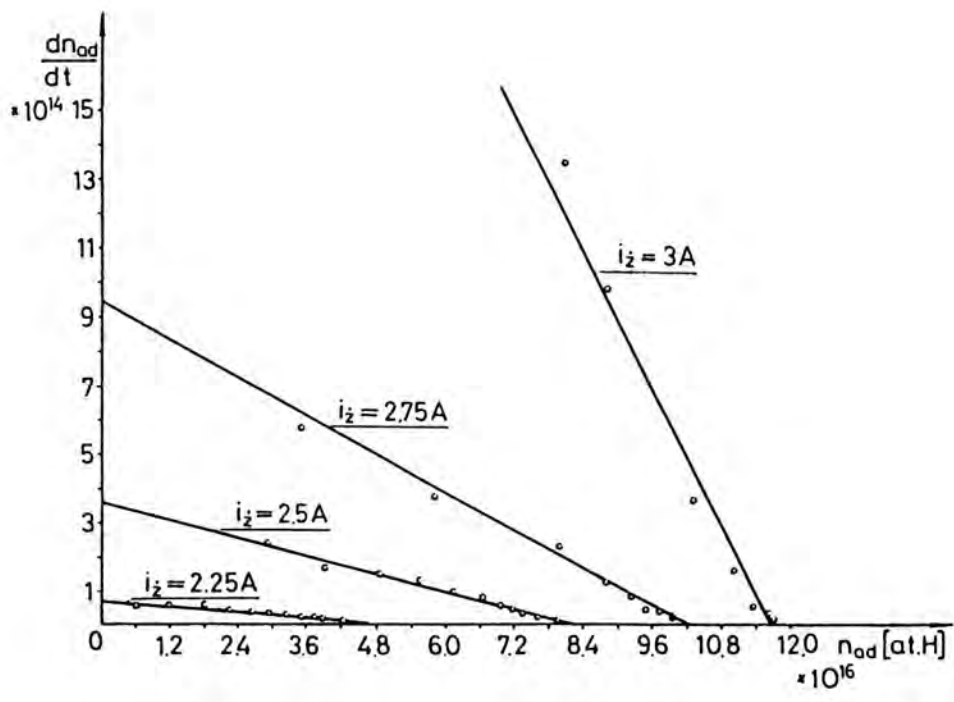
Rysunek (9.2.1) przedstawia ilości  $n_{ad}$  zaadsorbowanego wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota w temperaturze 78 K, wyznaczone eksperymentalnie w funkcji czasu adsorpcji (ekspozycji)  $t_{eksp}$ . Wartości  $n_{ad}$  wyznaczono na podstawie precyzyjnych pomiarów ciśnienia wodoru cząsteczkowego  $p_{H_2}$ , przy użyciu głowicy Schulza (patrz: rozdz. 6.1), dla różnych wydajności (temperatur) źródła H w zestawie adsorpcyjnym. Przekształcając równanie (3.2.11) i podstawiając za  $\theta = \frac{n_{ad}}{n_{MAX}}$  (patrz: równanie 3.1.3.1), otrzymujemy:

$$\frac{dn_{ad}}{dt} = J_H \cdot S_o - \frac{J_H}{n_{MAX}} (S_o + \gamma) n_{ad} \quad (9.2.1)$$

Rys. (9.2.2) przedstawia zależności uzyskane w układzie współrzędnych:  $\frac{dn_{ad}}{dt}$  od  $n_{ad}$ , na podstawie danych eksperymentalnych odczytanych z rys. (9.2.1). Uzyskanie na rys. (9.2.2) prostoliniowych zależności dla różnych wydajności źródła H dowodzi słuszności przyjętego tutaj modelu kinetyki efektywnej adsorpcji wodoru atomowego na spieczonej, cienkiej warstwie złota, w temperaturze 78 K, dla pokryć  $\theta < 0,4$ . Wynika z tego, że zarówno adsorpcja jak i rekombinacja są procesami pierwszego rzędu względem populacji adsorbentu. Na podstawie analizy rys. (9.2.2), dla każdej prostej można



Rys. (9.2.1) Zaadsorbowane ilości wodoru atomowego na powierzchni cienkiej, spieczonej warstwy złota w temperaturze 78 K jako funkcja czasu ekspozycji dla różnych temperatur włókna wolframowego będącego źródłem wodoru atomowego, - dane z pomiarów głowicą Schulza, - wielkości pomiarowe leżące poza zakresem czułości głowicy Schulza (dane z pomiarów spektrometrem masowym).



Rys. (9.2.2) Szybkości adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej, spieczonej warstwy złota w temperaturze 78 K jako funkcja ilości adsorbatu wodorowego dla różnych temperatur (wydaźności) źródła H. Wielkości  $\frac{dn_{ad}}{dt}$  wyznaczono na podstawie danych z rys. (9.2.1).

wyznaczyć parametry prostej:  $J_H \cdot S_o$  oraz  $\frac{J_H}{n_{MAX}} (S_o + \gamma)$ .

Po każdej adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota (patrz: rozdz. 8.4), prowadzono desorpcję wodoru. Rys. (9.2.3) przedstawia widma termodesorpcji (TD) wodoru ze złota, uzyskane dla różnych wydajności źródła H podczas adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota. Z widm TD wynika, że proces desorpcji kończył się w temperaturze około 200 K. Dalsze ogrzewanie reaktora aż do temperatury 400 K nie prowadziło do dalszej desorpcji wodoru rejestrowanej przez spektrometr masowy. Wszystkie widma TD kończą się stromo od strony wysokich temperatur. Nie przedstawiają one charakterystycznego pasma dyfuzyjnego świadczącego o dyfuzji H z objętości do powierzchni cienkiej warstwy złota.

Na podstawie analizy funkcji:  $p_{H_2} = f_1(t)$  i  $T_{Au} = f_2(t)$ , rejestrowanych podczas desorpcji, można było wyznaczyć całkowitą zdesorbowaną ilość wodoru  $n_{des}$  z powierzchni złota (patrz: rozdz. 6.2). Tabela (9.2.1) przedstawia dane charakteryzujące źródło H, czas ekspozycji  $t_{eksp}$ , wartości  $n_{ad}$  wyznaczone z rys. (9.2.1) oraz  $n_{des}$  obliczone na podstawie równania (6.2.9).

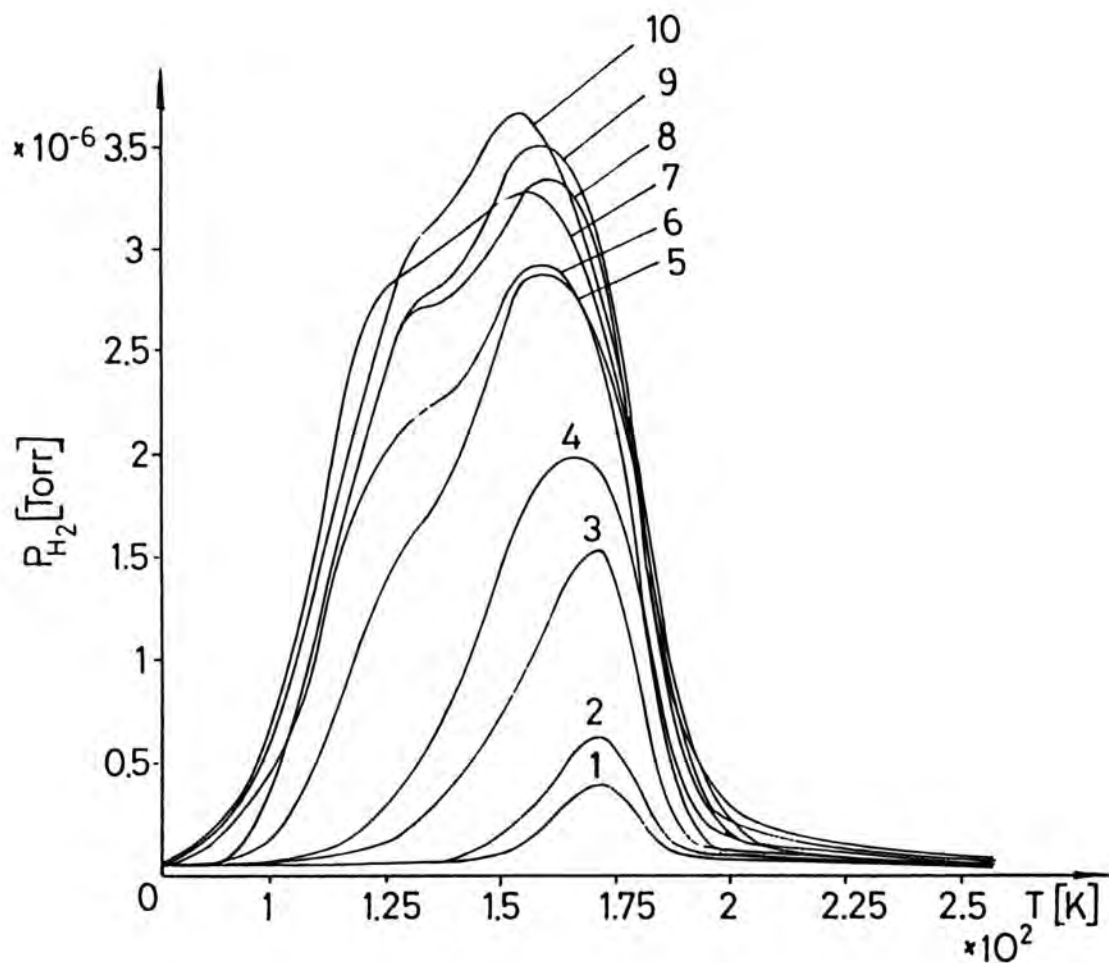
Jak można zauważyć, zmierzona przy użyciu głowicy Schulza, zaadsorbowana ilość wodoru atomowego  $n_{ad}$  na powierzchni złota, równa się, z dokładnością  $\pm 5\%$ , zdesorbowanej z powierzchni złota ilości wodoru  $n_{des}$  (zmierzonej przy użyciu spektrometru masowego), wyrażonej w atomach H, czyli  $n_{ad} \cong n_{des}$ . Jest to dowód poprawności stosowanej metody analizy widm TD. Przebieg funkcji  $n_{ad} = f(t_{eksp})$ , dla  $T_w^{MAX} = 1020$  K, można więc było wyznaczyć na rys. (9.2.1) na podstawie zdesorbowanej ilości  $n_{des}$ . Warto tu zwrócić uwagę na to, że zdesorbowana ilość wodoru, uzyskana dla  $T_w^{MAX} = 1020$  K oraz  $t_{eksp} = 1200$  s jest dwukrotnie większa od zdesorbowanej ilości wodoru uzyskanej dla  $T_w^{MAX} = 1020$  K i czasu adsorpcji dwukrotnie krótszego, tj. dla  $t_{eksp} = 600$  s. Oznaczałoby to, że dla bardzo niskich pokryć  $\theta$  (tu  $\theta \approx 0.01$ ) równanie (3.2.11) upraszcza się do postaci:

$$\frac{dn_{ad}}{dt} \cong J_H \cdot S_o \quad (9.2.2)$$

Całkując to równanie, otrzymujemy:

$$n_{ad} = J_H \cdot S_o \cdot t_{eksp} \quad (9.2.3)$$





Rys. (9.2.3) Widma termodesorpcji (TDS) wodoru z cienkich, spieczonych warstw zlota.

- 1 - TDS dla  $i_z = 2,00$  A,  $t_{eksp} = 600$  s
- 2 - TDS dla  $i_z = 2,00$  A,  $t_{eksp} = 1200$  s
- 3 - TDS dla  $i_z = 2,25$  A,  $t_{eksp} = 600$  s
- 4 - TDS dla  $i_z = 2,25$  A,  $t_{eksp} = 1200$  s
- 5 - TDS dla  $i_z = 2,50$  A,  $t_{eksp} = 600$  s
- 6 - TDS dla  $i_z = 2,50$  A,  $t_{eksp} = 1200$  s
- 7 - TDS dla  $i_z = 2,75$  A,  $t_{eksp} = 600$  s
- 8 - TDS dla  $i_z = 2,75$  A,  $t_{eksp} = 1200$  s
- 9 - TDS dla  $i_z = 3,00$  A,  $t_{eksp} = 600$  s
- 10 - TDS dla  $i_z = 3,00$  A,  $t_{eksp} = 1200$  s.

TABELA (9.2.1)

Numer eksperymentu	$i_z$ (A)	$T_W^{MAX}$ (A)	$t_{eksp}$ (s)	$n_{ad}$ (at.H)	$n_{des}$ (at.H)	$\frac{n_{ad}}{n_{des}}$
593	2,00	1020	600	— <sup>1)</sup>	$4.3 \cdot 10^{15}$	-
591	2,00	1020	1200	— <sup>1)</sup>	$8.7 \cdot 10^{15}$	-
597	2,25	1115	600	$2.9 \cdot 10^{16}$	$2.7 \cdot 10^{16}$	1,07
595	2,25	1115	1200	$4.4 \cdot 10^{16}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	1,05
587	2,50	1182	600	$7.4 \cdot 10^{16}$	$7.8 \cdot 10^{16}$	0,95
589	2,50	1182	1200	$8.0 \cdot 10^{16}$	$8.5 \cdot 10^{16}$	0,94
603	2,75	1250	600	$10.0 \cdot 10^{16}$	$9.7 \cdot 10^{16}$	1,03
601	2,75	1250	1200	$10.5 \cdot 10^{16}$	$10.0 \cdot 10^{16}$	1,05
578	3,00	1315	600	$11.5 \cdot 10^{16}$	$10.8 \cdot 10^{16}$	1,06
581	3,00	1315	1200	$11.8 \cdot 10^{16}$	$11.1 \cdot 10^{16}$	1,06

gdzie:

$i_z$  (A) - prąd żarzenia włókna wolframowego, będącego źródłem H,

$T_W^{MAX}$  (K) - maksymalna temperatura włókna wolframowego,

$t_{eksp}$  (s) - czas ekspozycji cienkiej warstwy złota na oddziaływanie wodoru atomowego,

1) - brak danych wynikający z tego, że mierzone wielkości  $n_{ad}$  leżą poza zakresem pomiarowym głowicy Schulza.

Fizycznie oznacza to, że przy tak niskich pokryciach ( $\theta \approx 0.01$ ) adatomy H jeszcze ze sobą nie oddziaływują oraz to, że na powierzchni cienkiej warstwy złota nie występuje tu jeszcze rekombinacja wodoru atomowego ( $J_H \cdot \gamma \cdot \theta \approx 0$ ). Wniosek ten jest potwierdzony przez symetryczny kształt widma desorpcji, otrzymanego dla bardzo małego pokrycia (widmo nr 1 na rys. (9.2.3)). Zgodnie z teorią TDS, widmo to powinno charakteryzować się symetrią, tak jak widmo TD dla klasycznego procesu desorpcji opisanego równaniem kinetycznym drugiego rzędu [29]. Analizując widmo TD w układzie współrzędnych:  $\ln [-(1/\theta^2)(d\theta/dt)]$  od  $[1/T]$  stwierdzamy liniową zależność. Potwierdza to wniosek o desorpcji wodoru ze złota zgodnie z równaniem kinetycznym drugiego rzędu.

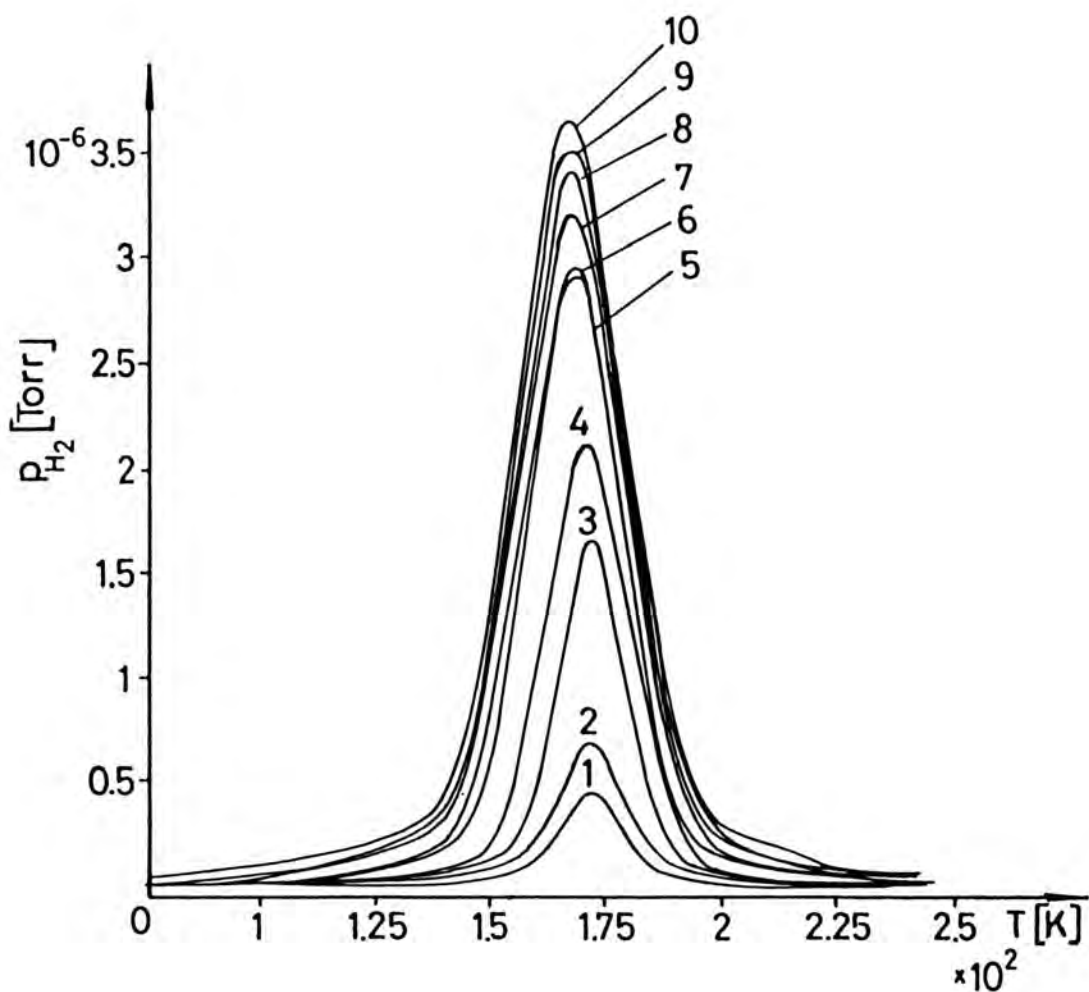
Wyznaczona energia aktywacji desorpcji wynosi:  $E_d = 57 \pm 5$  kJ/mol H<sub>2</sub>. Jest to wielkość zbliżona do  $E_d = 51 \pm 4$  kJ/mol H<sub>2</sub>, wyznaczonej przez Saulta i innych [7] podczas badań nad adsorpcją wodoru atomowego na monokryształe Au(110)-(1x2) w temperaturze 150 K. Podobną wielkość  $E_d = 53,7 \pm 7,9$  kJ/mol H<sub>2</sub> wyznaczyliśmy w naszej wstępnej pracy [12], dotyczącej badań nad adsorpcją wodoru atomowego na cienkich warstwach złota w temperaturze 78 K, przeprowadzonych w reaktorze z zewnętrznym źródłem wodoru atomowego (patrz: rozdz. 5.2). Analiza widm TD z rys.(9.2.3), (widma 2-10), które odpowiadają wyższym pokryciom ( $\theta > 0.01$ ) wykazała, że nie otrzymujemy już funkcji liniowych układzie współrzędnych:  $\ln [-(1/\theta^2)(d\theta/dt)]$  od  $[1/T]$ . Zależności liniowej nie otrzymujemy również w układzie:  $\ln [-(1/\theta)(d\theta/dt)]$  od  $[1/T]$ , która wskazywałaby na desorpcję zgodnie z równaniem kinetycznym desorpcji pierwszego rzędu. Jak można zauważyć na rys. (9.2.3), wraz ze wzrostem pokrycia  $\theta$ , widma te coraz bardziej deformują się, odchylając się od pełnej symetrii. Deformacja ta ma miejsce od strony niskich temperatur. Natomiast od strony wyższych temperatur widma nie zmieniają swego charakteru. Można się więc spodziewać, że deformacja związana jest z pojawieniem się słabo związanej formy adsorbentu, która podczas desorpcji szybko znika z powierzchni złota. W rozdz.(3.1.4) powiedziano, że energia wiązania pomiędzy atomami wodoru w cząsteczce H<sub>2</sub> niewiele różni się od energii wiązania dwóch adatomów H<sub>ad</sub> z powierzchnią złota:

$$E(H - H) \approx 2 E(H_{ad} - Au) \quad (9.2.4)$$

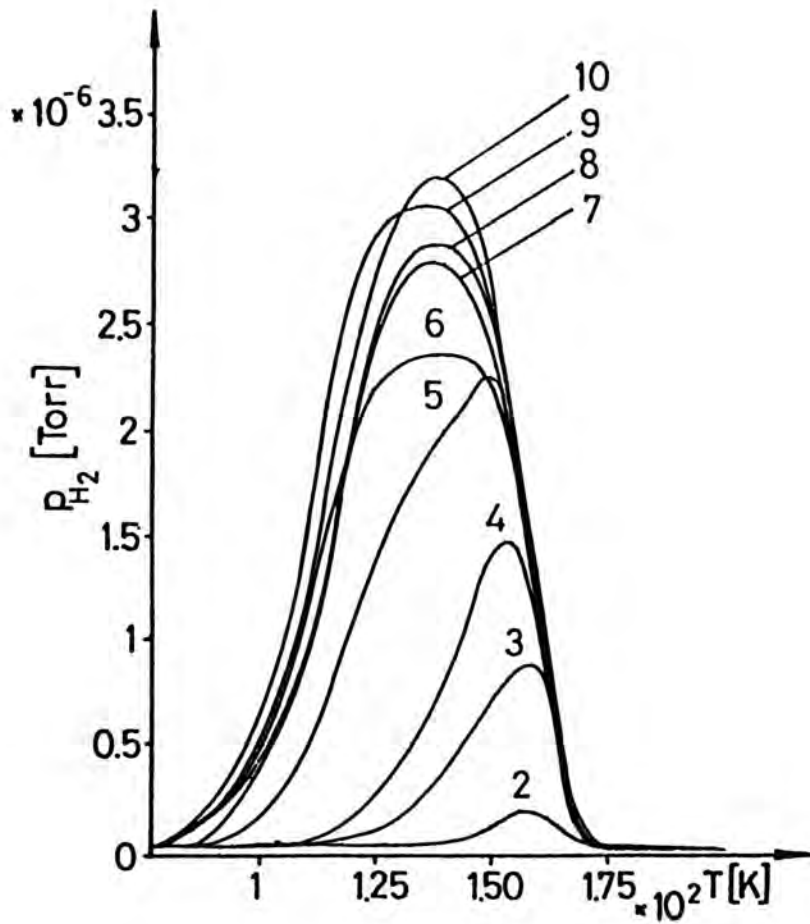
więc na powierzchni złota mogą powstawać nietrwałe dimery H<sub>ad</sub> - - H<sub>ad</sub> o różnych wzajemnych odległościach adatomów wodoru. Im bardziej odległość między adatomami H<sub>ad</sub> w dimerze jest zbliżona do odległości H - H w cząsteczce H<sub>2</sub>, tym słabsze jest wiązanie H<sub>ad</sub> ze złotem i większe prawdopodobieństwo desorpcji takiego dimeru jako H<sub>2</sub> z powierzchni złota. Tak więc, przy coraz wyższych pokryciach  $\theta$  możemy utworzyć na powierzchni złota całe spektrum różnorodnych form dimerów H<sub>ad</sub> - - H<sub>ad</sub>, aż do utworzenia desorbującej natychmiast cząsteczki (H<sub>2</sub>)<sub>ad</sub>. Ponadto należy pamiętać, że desorpcja stymulowana termicznie jest procesem nieizotermicznym. Ze wzrostem temperatury rośnie w odmienny sposób ruchliwość oddziaływujących i nieoddziaływujących ze sobą adatomów prowadząc do rekombinacji zgodnie z mechanizmem Langmuira - Hinshelwooda. W związku z tym, obserwujemy na rys.(9.2.3),

wraz ze wzrostem pokrycia, coraz szersze widmo termodesorpcji. Dalsza analiza widm TD polegała na próbie wyizolowania i opisanego monoatomowego depozytu obecne go we wszystkich widmach o różnych pokryciach  $\theta$ . Przyjęto, że wysokotemperaturowa gałąź każdego widma, przedstawionego na rys. (9.2.3), odpowiada części symetrycznej widma TD. Symetryczne widmo TD reprezentowałoby silnie związany monoatomowy depozyt  $H_{ad}$  - Au, otrzymany przy wcześniejszej desorpcji słabo związanych form dimerów  $H_{ad}^- - H_{ad}$ . Widmo symetryczne spodziewane jest dla prostej asocjacyjnej desorpcji [29]. Konstrukcję symetrycznego widma wykonano metodą prób i błędów, prowadząc symulacje komputerowe przy użyciu programu komputerowego TDMS (patrz: rozdz. 6.2). Symulacja polegała na tworzeniu zwierciadlanego odbicia wysokotemperaturowego ramienia widma TD w różnych miejscach położenia płaszczyzny zwierciadlanej, w pobliżu maksimum widma TD. Utworzone w ten sposób widma analizowano pod względem najlepszej liniowości w układzie współrzędnych:  $\ln [-(1/\theta^2)(d\theta/dt)]$  od  $[1/T]$ . Wynik analizy przedstawiony jest na rys. (9.2.4). Rys. (9.2.5) przedstawia widma uzyskane po odjęciu poszczególnych widm z rys. (9.2.4) od odpowiednich widm TD z rys. (9.2.3). Opisany wyżej sposób analizy zakłada, że energia aktywacji desorpcji  $E_d$  nie zależy od pokrycia  $\theta$ . Wobec tego dla każdego z uzyskanych po symetryzacji widm powinniśmy uzyskać tę samą wartość  $E_d$ . Tak obliczone wartości  $E_d$  w funkcji całkowitej populacji adsorbentu wodorowego na początku procesu desorpcji ( $n_{ad}(t=0)$ ) dla każdego z widm pokazane są na rys. (9.2.6). Jak widać obliczone wartości  $E_d$  zależą liniowo od  $n_{ad}(t=0)$ , czyli również zależą od pokrycia  $\theta$ . Analizując widma TD w wyżej opisany sposób wyznaczyliśmy pozorną energię aktywacji desorpcji  $E_{dpoz}$ , która w przybliżeniu można uznać za średnią wielkość pomiędzy  $E_d^0$  ( $E_d^0 \cong E_d$  dla  $\theta \cong 0$ ) oraz  $E_d(\theta)$ , gdzie  $E_d(\theta)$  oznacza rzeczywistą energię aktywacji desorpcji wodoru przy pokryciu  $\theta$ . Przyjmując w pierwszym przybliżeniu że:  $E_d(\theta) = E_d^0(1-\theta)$ , znajdujemy:  $E_{dpoz} = (2E_d^0 - E_d^0 \cdot \theta)/2$ . Jeżeli założenie powyższe jest słuszne, to zależność  $E_{dpoz}$  od  $\theta$  powinna być liniowa. Jak widać na rys. (9.2.6) rzeczywiście obserwujemy taką zależność. Można więc powiedzieć, że:

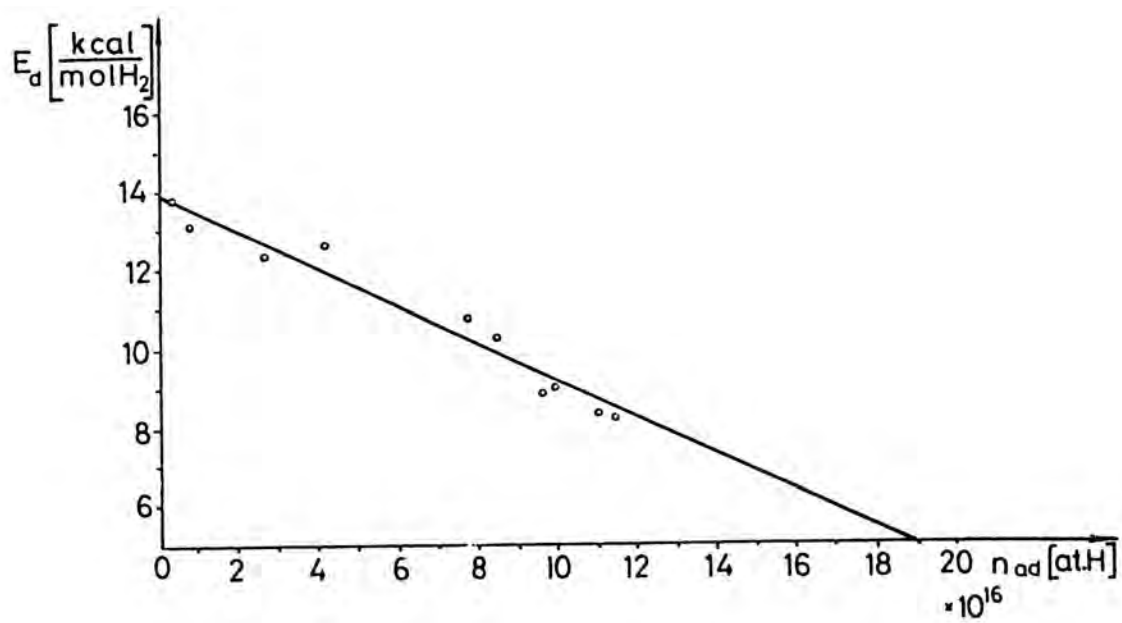
$$E_d = E_d^0 (1-\theta) = E_d^0 - \frac{E_d^0}{n_{MAX}} \cdot n_{ad} \quad (9.2.5)$$



Rys. (9.2.4) Symetryzowane widma termodesorpcji wodoru z cienkich, spieczonych warstw złota reprezentujące silnie związany monoatomowy depozyt  $H_{ad} - Au$  otrzymany przy wcześniejszej desorpcji słabo związanych form dimerów  $H_{ad} - H_{ad}$ . Numeracje poszczególnych widm TD odpowiadają widmom TD z rys. (9.2.3).



Rys. (9.2.5) Widma TD uzyskane przez odjęcie poszczególnych widm TD z rys. (9.2.4) od odpowiednich widm TD z rys. (9.2.3). Reprezentują one desorpcje słabo związanych form  $H_{ad} - - H_{ad}$ .



Rys. (9.2.6) Energia aktywacji desorpcji monoatomowego depozytu  $H_{ad}$  - Au z cienkiej, spieczonej warstwy złota w zależności od całkowitej populacji adsorbantu wodorowego.

gdzie:  $E_d^0 = 57 \pm 5$  kJ/mol H<sub>2</sub> (wielkość wzięta dla  
 widma<sup>1</sup> z rys. 9.2.3, gdzie  $\theta \cong 0,01$ ).

Na podstawie rysunku (9.2.6) obliczono  $n_{MAX}$ :

$$n_{MAX} = (3 \pm 0.3) \cdot 10^{17} \text{ (atomów H)} \quad (9.2.6)$$

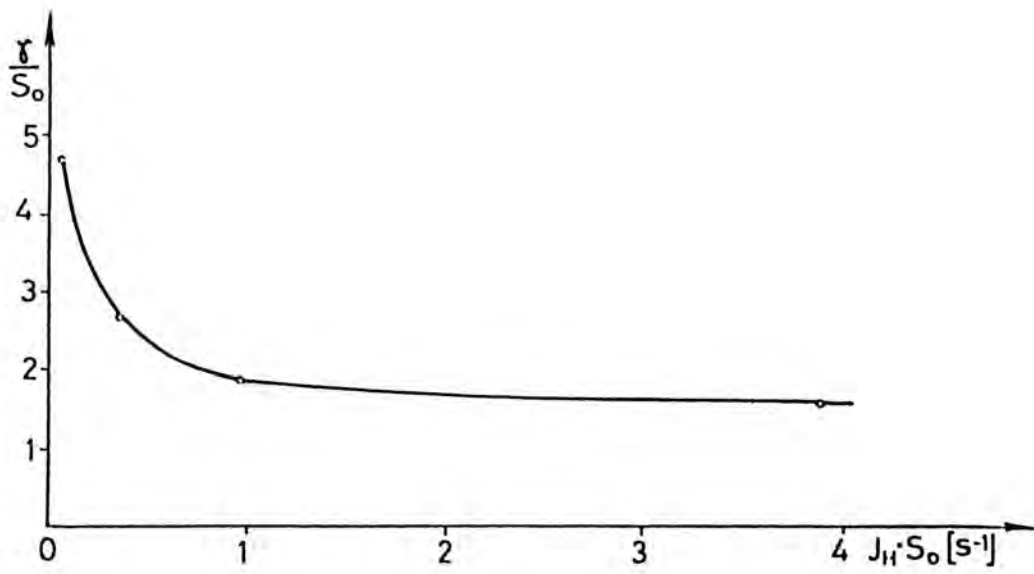
Odpowiada to całkowitej, maksymalnej ilości dostępnych miejsc do adsorpcji wodoru atomowego na spieczonej powierzchni cienkiej warstwy złota. Jeśli przyrównać tę ilość miejsc dostępnych do adsorpcji H do ilości atomów Au znajdujących się na powierzchni cienkiej warstwy złota, to można wówczas wyznaczyć współczynnik szorstkości (patrz: rozdz. 3.2) cienkiej warstwy złota. Na podstawie pracy Brennana, Haywarda i Trapnella [32] można obliczyć, że dla najbardziej prawdopodobnej na cienkiej warstwie złota płaszczyzny krystalograficznej (111) oraz (100), średnia gęstość powierzchniowa atomów Au wynosi ok.  $1,30 \cdot 10^{19}$  at.Au/m<sup>2</sup> [11]. Uwzględniając to, że powierzchnia geometryczna cienkiej warstwy złota w reaktorze wynosi ok.  $1,5 \cdot 10^{-2}$  m<sup>2</sup>, wyznaczony współczynnik szorstkości wynosi ok. 1,6, co jest w dobrej zgodności ze stwierdzeniami Geigera i innych [110]. Rzeczywista powierzchnia badanej tu cienkiej warstwy złota wynosi więc ok.  $2,4 \cdot 10^{-2}$  m<sup>2</sup>. Geiger i inni [110] badali cienkie warstwy złota, preparowane niemal identycznie jak nasze, metodami analizy strukturalnej: dyfrakcji promieniowania X, analizy tekstury, mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji elektronów wysoko i nisko energetycznych. Stwierdzili oni, że preparowane cienkie warstwy złota, na podłożu szkła typu Pyrex, wykazują wysoką gładkość powierzchni złota, co oznacza, że współczynnik szorstkości zbliża się do jedności. Na podstawie wyznaczonej eksperymentalnie wielkości  $n_{MAX}$  można wyznaczyć wartości  $\theta$  odpowiadające poszczególnym  $n_{ad}$ , co pozwala na wyznaczenie wielkości  $J_H \cdot \gamma$  z równania (9.2.1). Mnożąc poszczególne wielkości  $\frac{J_H}{n_{MAX}} \cdot (S_0 + \gamma)$  przez  $n_{MAX}$ , a następnie odejmując od nich odpowiednie wartości  $J_H \cdot S_0$  (wyznaczone wprost z rys. (9.2.2)), obliczymy dla wszystkich prostych z rys. (9.2.2) parametry  $J_H \cdot \gamma$ . Stąd wyznaczamy stosunki  $\gamma/S_0$  dla poszczególnych wartości  $J_H \cdot S_0$  i  $J_H \cdot \gamma$ . Do obliczenia wartości  $S_0$  z wyznaczonych wielkości  $\gamma/S_0$  (patrz: tabela (9.2.2)), należy wybrać z danych literaturowych taką wielkość  $\gamma$ , która byłaby, w sensie fizycznym,



najbliższym odpowiednikiem naszego przypadku rekombinacji wodoru atomowego na powierzchni złota przy bardzo niskich pokryciach  $\theta$ . Bardzo niska populacja adsorbatu wodorowego niewątpliwie ma miejsce w temperaturach wyższych od 200 K przy odpowiednio wysokim ciśnieniu wodoru atomowego. Wielkość  $\gamma = 0,03 \pm 0,02$ , podana przez Melina i in. [42] oraz przez Schofielda [52] dla złota w temperaturze 298 K, (patrz: tabela (3.2.1)), wydaje się być najbardziej odpowiednia dla naszego przypadku najmniejszego, równowagowego pokrycia wodorem atomowym powierzchni cienkiej warstwy złota w temperaturze 78 K, czyli dla wartości  $\gamma/S_0 = 4,7$ . Zaczyna być tutaj zauważalny wpływ rekombinacji na efektywną szybkość adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni złota. Innych wielkości  $\gamma$  z tabeli (3.2.1) nie bierzemy pod uwagę, ponieważ warunki eksperymentalne w jakich były wyznaczone nie odpowiadają naszym warunkom eksperymentalnym (nieodpowiednie warunki próżniowe, połączenia gumowe w aparaturze, obecność pary wodnej w fazie gazowej). Podstawiając wartość  $\gamma = 0,03 \pm 0,02$  do wyrażenia  $\gamma/S_0 = 4,7$ , otrzymujemy:

$$S_0 = (6,4 \pm 4,2) \cdot 10^{-3} \approx (6 \pm 4) \cdot 10^{-3} \quad (9.2.7)$$

O ile mi wiadomo, jest to po raz pierwszy oszacowana eksperymentalnie i przedstawiona w literaturze [13] początkowa wartość współczynnika przyłgnięcia wodoru atomowego na złocie. Uwzględniając inne wartości  $\gamma/S_0$ , wyznaczone dla coraz większych pokryć  $\theta$ , można stwierdzić (podstawiając  $S_0 = 6 \cdot 10^{-3}$  do kolejnych  $\gamma/S_0$  z tabeli (9.2.2)), że efektywna wartość współczynnika prawdopodobieństwa rekombinacji  $\gamma_{ef}$  wodoru atomowego na złocie maleje ze wzrostem pokrycia równowagowego  $\theta_{eq}$ . Fizycznie oznacza to, że powstające przy wyższych pokryciach dimery  $H_{ad} - - H_{ad}$ , o coraz mniejszych odległościach pomiędzy adatomami wodoru na powierzchni złota, są coraz mniej podatne na rekombinację według mechanizmu Eleya-Rideala. Wraz ze wzrostem pokrycia  $\theta$  rośnie energia aktywacji potrzebna do rozbicia dimeru  $H_{ad} - - H_{ad}$  i zrekombinowania adatomu wodoru z wodorem H z fazy gazowej, stąd efektywne prawdopodobieństwo rekombinacji  $\gamma_{ef}$  maleje. Rys. (9.2.7) przedstawia zależność  $\gamma/S_0$  od  $J_H \cdot S_0$ . Widzimy, że  $\gamma/S_0$  maleje w miarę wzrostu  $J_H \cdot S_0$ . Zależność ta jest zgodna z powyższym rozumowaniem. Większe  $J_H \cdot S_0$ , tym samym  $J_H$ , odpowiada większej ilości dimerów  $H_{ad} - - H_{ad}$  zaadsorbowanych na powierzchni Au.



Rys. (9.2.7) Stosunek  $\gamma/S_0$  jako funkcja iloczynu  $J_{II} \cdot S_0$  (objaśnienia w tekście).

Na podstawie wyników naszych eksperymentów możemy wyznaczyć również ciśnienie wodoru atomowego  $p_H$  w oparciu o teorię kinetyczną gazów. Wyrażenie określające częstość zderzeń  $\nu_H$  atomów wodoru ze ścianą naczynia ma postać [103,104]:

$$\nu_H [\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,51 \cdot 10^{22} \frac{p_H [\text{Torr}]}{\left( T_H [\text{K}] \cdot M_H [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] \right)^{1/2}} \quad (9.2.8)$$

gdzie:  $\nu_H = \frac{J_H [\text{at} \cdot \text{H} \cdot \text{s}^{-1}]}{P_{\text{Au}} [\text{cm}^{-2}]}$  (9.2.9)

$P_{\text{Au}}$  - rzeczywista powierzchnia cienkiej warstwy złota,

$T_H$  - średnia temperatura wodoru atomowego,

$M_H$  - masa atomowa wodoru atomowego.

Jeżeli potrafimy określić doświadczalnie częstość zderzeń  $\nu_H$ , to wyznaczymy dla wodoru atomowego jego ciśnienie  $p_H$  dla temperatury  $T_H$ . Wartość  $J_H$  (tj. całkowita liczba zderzeń atomów wodoru z powierzchnią złota w ciągu jednej sekundy) obliczymy podstawiając  $S_o$  (patrz: równ. 9.2.7) do wielkości  $J_H \cdot S_o$ , wyznaczonych dla poszczególnych  $i_z$  (patrz: tabela 9.2.2). W czasie, kiedy atomy wodoru po dysocjacji  $\text{H}_2$  opuszczają gorące włókno wolframowe o temperaturze  $T_W$ , średnia temperatura atomów wodoru równa się w przybliżeniu  $T_W$ . Ciśnienie wodoru atomowego, wyznaczone dla tej temperatury, oznaczymy tu przez  $p_H^o$ . Wiadomo, że współczynnik akomodacji energii  $\beta_H$  (patrz: rozdz. 3.2, tabela (3.2.2)) dla złota wynosi ok. 0,65 [42], można więc oczekiwać, że wodór atomowy ulega szybkiej termalizacji i ochładza się do temperatury bliskiej temperaturze otoczenia, tj. 78 K. Przyjmujemy zatem, że po krótkim czasie  $T_H \approx T_{\text{Au}} = 78 \text{ K}$  i tę wartość temperatury  $T_H$  przyjęto do obliczenia ciśnienia wodoru atomowego  $p_H$ .

Tabela (9.2.2) zestawia wyznaczone parametry równania kinetycznego (3.2.11) procesu adsorpcji H na Au wraz z wielkościami fizycznymi, wyznaczonymi poprzednio przy charakteryzacji źródła H.

Rys. (9.2.8) przedstawia zależność równowagowego pokrycia  $\theta_{\text{eq}}$  (dla poszczególnych  $i_z$ ) w funkcji  $J_H \cdot S_o$  (patrz: tabela 9.2.2). Jak widać, równowagowe pokrycie  $\theta_{\text{eq}}$  zbliża się wraz ze wzrostem  $J_H \cdot S_o$  do wielkości granicznej, wynoszącej ok. 0,4. Wielkość tę przyjmujemy jako maksymalne równowagowe pokrycie  $\theta_{\text{eq}}^{\text{MAX}}$  cienkiej warstwy złota wodorem atomowym w temperaturze 78 K. Pritchard [11] badał adsorpcję wodoru atomowego na cienkich warstwach złota, mierząc zmiany potencjału powierzchniowego metodą diody (patrz: rozdz. 3.1.3). Wykazał on w

TABELA (9.2.2)

$i_z$ (A)	$T_W^{\text{MAX}}$ (K)	$J_H \cdot S_o$ (1/s)	$J_H \cdot \gamma$ (1/s)	$\frac{\gamma}{S_o}$	$J_H$ (1/s)	$p_H^0$ (Torr) ( $T_H = T_W^{\text{MAX}}$ )	$p_H$ (Torr) ( $T_H = 78\text{K}$ )	$\theta_{\text{eq}}$	$\gamma_{\text{ef}}$
2,00	1020	* $7.1 \cdot 10^{12}$	-	-	$1.1 \cdot 10^{15}$	$4.3 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	-	-
2,25	1115	$7.8 \cdot 10^{13}$	$3.7 \cdot 10^{14}$	4.7	$1.2 \cdot 10^{16}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	0.17	0.03
2,50	1182	$3.7 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	2.7	$5.8 \cdot 10^{16}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$6.1 \cdot 10^{-8}$	0.27	~0.02
2,75	1250	$9.5 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{15}$	1.9	$1.5 \cdot 10^{17}$	$6.3 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	0.34	~0.01
3,00	1315	~ $3.9 \cdot 10^{15}$	~ $6.1 \cdot 10^{15}$	~1.6	$6.2 \cdot 10^{17}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$	0.39	~0.01

gdzie:

$i_z$  (A) - prąd żarzenia włókna wolframowego, będącego generatorem H,

$T_W^{\text{MAX}}$  (K) - maksymalna temperatura włókna wolframowego,

$J_H \cdot S_o$  (1/s),  $J_H \cdot \gamma$  (1/s) - parametry wyznaczone na podstawie rys. (9.2.2) i wyrażenia (9.2.6),

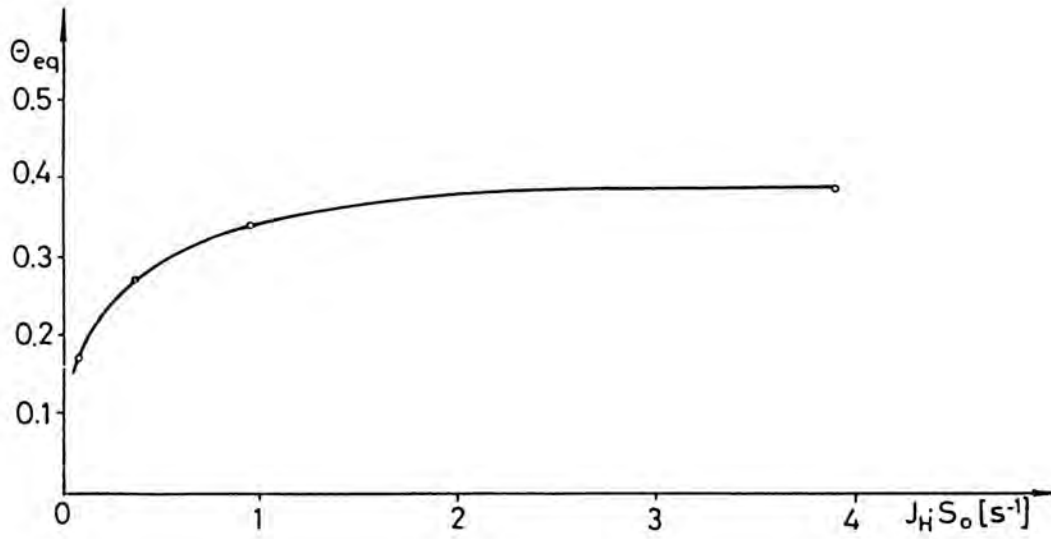
$J_H$  (1/s) - całkowita ilość zderzeń atomów H z powierzchnią złota, wyznaczona z  $J_H \cdot S_o$  po podstawieniu wartości  $S_o$ ,

$p_H^0$  (Torr) - początkowe ciśnienie wodoru atomowego w reaktorze obliczone dla  $T_H = T_W^{\text{MAX}}$ ,

$p_H$  (Torr) - ciśnienie wodoru atomowego w reaktorze po termalizacji atomów H, obliczone dla  $T_H = 78$  K,

$\theta_{\text{eq}}$  - równowagowe pokrycie cienkiej warstwy złota wodorem atomowym ( $T_{\text{Au}} = 78$  K), wyznaczone na podstawie rys. (9.2.1),

\* - wielkość wyznaczona na podstawie równania (9.2.2) dla  $\theta \approx 0.01$ , kiedy nie obserwuje się jeszcze rekombinacji H na Au.



Rys. (9.2.8) Pokrycie równowagowe  $\theta_{eq}$  jako funkcja iloczynu  $J_H \cdot S_o$ . Pokrycie równowagowe równe ok. 0,4 jest maksymalnym możliwym pokryciem cienkiej warstwy złota wodorem atomowym w temperaturze 78 K.

swojej pracy, że dla temperatury złota, równej 90 K, uzyskał mierzalne zmiany potencjału powierzchniowego dla maksymalnego pokrycia 0,2 powierzchni cienkiej warstwy złota wodorem atomowym. Z porównania wyników Pritcharda i naszych wynikałoby, że adsorpcja wodoru na złocie jest procesem egzotermicznym. Zatem byłby to proces podobny do adsorpcji wodoru na miedzi (patrz: rozdz. 3.1.3, 3.1.4.) i nie byłby to, jak sugerował Tompkins [5], proces endotermiczny.

Przy bardzo wysokich gęstościach strumienia wodoru atomowego, dla  $p_H > 10^{-6}$  Torra, obserwowano dalszą konsumpcję wodoru atomowego. Ta dodatkowa ilość skonsumowanego wodoru ujawniała się w widmie desorpcji jako pasmo dyfuzyjne, co będzie szczegółowo dyskutowane w rozdziale 9.3.

Podczas adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota, po uzyskaniu równowagowego pokrycia  $\theta_{eq}$  (patrz: rys. 9.2.1), efektywna szybkość adsorpcji równała się zeru. Na podstawie równania (3.2.11) dla tego stanu równowagi otrzymujemy:

$$\frac{\gamma}{S_o} = \frac{1 - \theta_{eq}}{\theta_{eq}} \quad (9.2.10)$$

Rys. (9.2.9) przedstawia zależność  $\gamma/S_o$  w funkcji  $\theta_{eq}$  (dane wzięte z tabeli 9.2.2). Przedstawiony wykres, typu hiperboli, ograniczony jest fizycznym sensem minimalnej i maksymalnej wartości  $\theta_{eq}$ . Wielkość minimalna dotyczy przypadku, kiedy równanie (3.2.11) jest spełnione ze względu na obserwowany, rozpoczynający się udział rekombinacji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota, zachodzącej w naszych warunkach wg. mechanizmu Eleya-Rideala. Wielkość maksymalna dotyczy przypadku, kiedy  $\theta_{eq}^{MAX} \approx 0,4$ , o czym była już mowa powyżej.

Dane  $\theta_{eq}$  i  $p_H$  (patrz: tabela 9.2.2) można powiązać ze sobą poszukując izotermy. Liniowa zmiana energii aktywacji desorpcji  $E_d$  wodoru ze złota wraz z pokryciem  $\theta$  (patrz: rys. (9.2.6)) mogłaby sugerować, że mamy do czynienia z izotermą typu Tiomkina [1,4,5] o postaci:

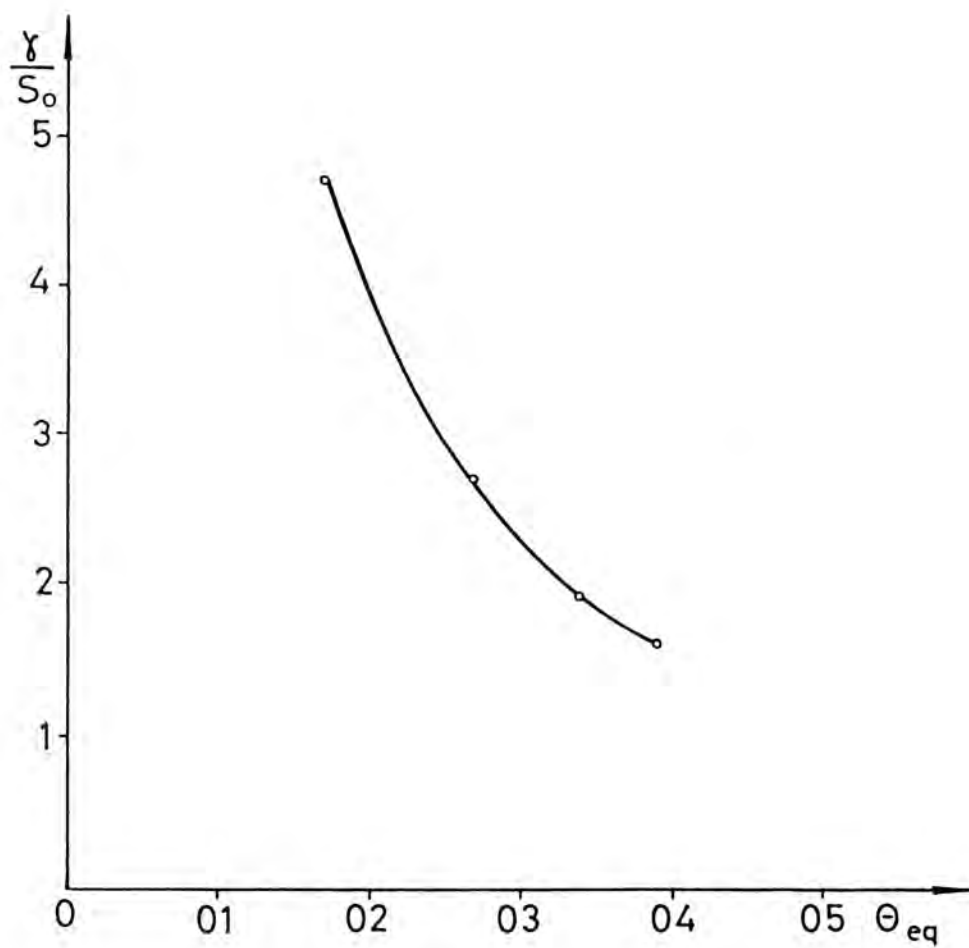
$$\theta_{eq} = A \cdot \ln p_H + B \quad (9.2.11)$$

gdzie: A i B - stałe.

Dla pokryć  $0,2 < \theta < 0,8$  izoterma ta jest spełniona wówczas, gdy ciepło adsorpcji maleje liniowo ze wzrostem pokrycia, czyli:

$$Q_{ad} = Q_{ad}^o (1 - \alpha \cdot \theta) \quad (9.2.12)$$

gdzie:  $Q_{ad}^o$  - początkowe ciepło adsorpcji dla  $\theta \approx 0$ ,  
 $\alpha$  - stała.



Rys. (9.2.9) Stosunek  $\gamma/S_0$  jako funkcja równowagowego pokrycia  $\theta_{eq}$ . Zależność  $\gamma/S_0$  ograniczona jest sensem fizycznym minimalnej (0,17) i maksymalnej (0,39) wartości  $\theta_{eq}$ .

Stałe A i B we wzorze (9.2.11) przyjmują wówczas postać [1,4,5]:

$$A = \frac{R \cdot T_H}{Q_{ad}^0 \cdot \alpha}, \quad B = \frac{R \cdot T_H}{Q_{ad}^0 \cdot \alpha} \ln \left[ \frac{S_0}{\nu \cdot (2\pi m_H k T_H)^{1/2}} \right] + \frac{1}{\alpha} \quad (9.2.13)$$

gdzie: R - stała gazowa,

$T_H$  - średnia temperatura wodoru atomowego,

$m_H$  - masa atomu wodoru,

$\nu$  - współczynnik przedeksponencjalny w równ. (6.2.14),

k - stała Boltzmana.

Przedstawiając wielkości  $\theta_{eq}$  w funkcji  $\ln p_H$  uzyskujemy prostoliniową zależność przedstawioną na rys.(9.2.10).

Izoterma adsorpcji dla naszego procesu mogłaby przybrać postać izotermy Tiomkina gdyby założyć, że najwolniejszym etapem rekombinacji H na Au jest desorpcja adcząsteczki  $(H_2)_{ad}$ . Wówczas w stanie równowagi szybkość adsorpcji równa się szybkości desorpcji. Wydaje się, że założenie to jest prawdopodobne. Zmiana nachylenia prostej w układzie współrzędnych  $\theta_{eq}$  od  $\ln p_H$  (patrz: rys. 9.2.10) proporcjonalna do zmiany temperatury adsorpcji (patrz: równ. 9.2.13) jest kryterium stosowalności izotermy Tiomkina [2,3,4,5]. Wykonaliśmy badania adsorpcji H na Au w temperaturach: 78 K, 88 K i 128 K. Wyzaczyliśmy stosunki nachyleń prostych: 0,58 : 0,83 : 1. Teoretycznie stosunki te powinny wynosić: 78 : 88 : 128 = 0,61 : 0,69 : 1. Zgodność jest, jak widać, zadowalająca. Mamy więc powód do przypuszczenia, że powyższe założenie było prawdziwe i nasza eksperymentalnie otrzymana izoterma (9.2.14) ma charakter izotermy Tiomkina. Wyrażenie (9.2.11) wyznaczone na podstawie rys.(9.2.10) przyjmuje postać:

$$\theta_{eq} = 0,0625 \ln (p_H [\text{Torr}]) + 1,30 \quad (9.2.14)$$

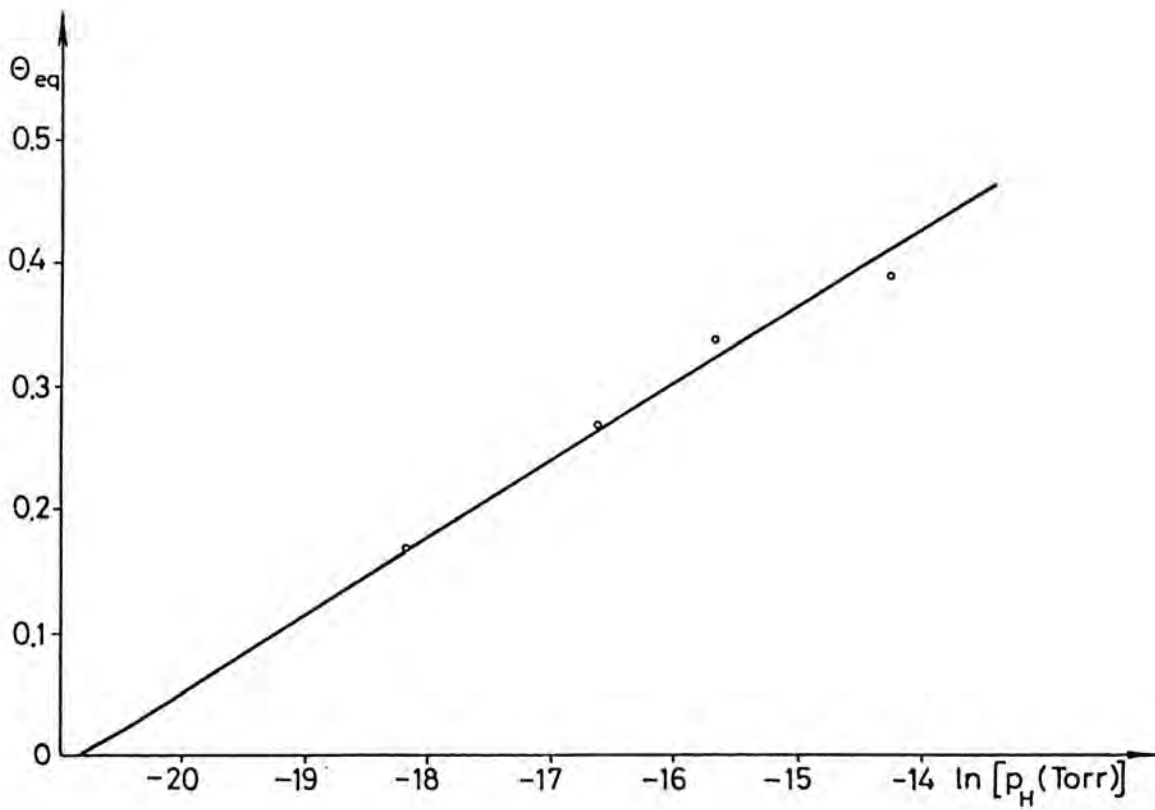
W oparciu o wyrażenia: 9.2.11, 9.2.13 i 9.2.14 oraz przyjmując, że  $\alpha = 1$  (w analogii do równ. 9.2.5), wyznaczamy początkowe ciepło adsorpcji  $Q_{ad}^0$  dla pokrycia  $\theta \approx 0$ :

$$Q_{ad}^0 = 21 \text{ kJ/mol H}_2 \quad (9.2.15)$$

Mamy więc potwierdzenie, że proces adsorpcji wodoru atomowego na złocie jest procesem egzotermicznym, podobnie jak proces adsorpcji wodoru na miedzi [5,10,11]. Porównując ciepło adsorpcji  $Q_{ad}^0$  z energią aktywacji desorpcji  $E_d^0$  możemy wyznaczyć energię aktywacji adsorpcji wodoru cząsteczkowego na złocie. Wynosi ona:

$$E_{akt.ad}^0 = E_d^0 - Q_{ad}^0 = 36 \text{ kJ/mol H}_2 \quad (9.2.16)$$





Rys. (9.2.10) Równowagowe pokrycie  $\theta_{eq}$  jako funkcja logarytmu ciśnienia wodoru atomowego  $p_H$  ( $\ln p_H$ ). Zależność ta wskazuje na izoterme Tiomkina.

Wynika stąd, że cząsteczki H<sub>2</sub> powinny mieć temperaturę ok. 3000 K, aby adsorpcja H<sub>2</sub> była możliwa na złocie. W tej temperaturze cząsteczka H<sub>2</sub> ulega już dysocjacji. W związku z tym proces ten jest więc fizycznie nie do zrealizowania.

Warto porównać wyznaczone początkowe ciepło adsorpcji wodoru atomowego na złocie (21 kJ/mol H<sub>2</sub>) z ciepłem adsorpcji wodoru atomowego na miedzi (34 kJ/mol H<sub>2</sub>) [5]. Należałoby oczekiwać, że ze względu na podobne własności struktury elektronowej adsorbenta w obu przypadkach, adsorpcja wodoru atomowego powinna mieć podobny charakter. Model adsorpcji wodoru atomowego na złocie w procesie endotermicznym, co sugeruje Tompkins [5] (patrz: rozdz.3.1.4), należy uznać za nieprawdziwy.

Na zakończenie tego rozdziału krótko przedstawię eksperymenty, które umożliwiły opis kinetyki adsorpcji wodoru atomowego na cienkiej warstwie złota w temperaturze 78 K :

1. Pomiar zmian ciśnienia wodoru w zamkniętym zestawie adsorpcyjnym umożliwił wyznaczenie, w funkcji czasu, skonsumowanej ilości wodoru atomowego przez cienką warstwę złota, w temperaturze 78 K, dla różnych gęstości strumienia wodoru atomowego.

2. Analiza widm desorpcji wodoru z cienkich warstw złota wykazała, że dla pokryć  $\theta < 0,4$  nie występuje, dająca się zauważyć, rozpuszczalność wodoru atomowego w objętości cienkich warstw złota. Ponadto, zdesorbowana ilość wodoru była równa ilości skonsumowanej z dokładnością  $\pm 5 \%$ . W związku z tym, skonsumowana ilość wodoru atomowego przez cienką warstwę złota była ilością zaadsorbowanego  $n_{ad}$  wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota. Wyznaczona wielkość  $n_{ad}$ , w funkcji czasu ekspozycji (adsorpcji)  $t$ , umożliwiła podanie funkcji  $n_{ad} = f_1(t)$ , przedstawionej na rys. (9.2.1), dla różnych wartości gęstości strumienia wodoru atomowego.

3. Analiza danych, wynikających z rys.(9.2.1), w układzie współrzędnych  $dn_{ad}/dt$  od  $n_{ad}$  (patrz: rys.9.2.2), na podstawie równania (3.2.11) opisującego adsorpcję i rekombinację wodoru atomowego wg. mechanizmu Eleya - Rideala, potwierdza słuszność przyjętego modelu kinetyki adsorpcji i rekombinacji wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstw złota w temperaturze 78 K.

Podsumowanie rozdziału:

1) wodór atomowy, w przeciwieństwie do wodoru cząsteczkowego, adsorbuje się na powierzchni cienkich warstw złota w temperaturze 78 K,

2) przy bardzo niskich pokryciach  $\theta \approx 0.01$ , tworzy się pojedynczy stan adsorbentu wodorowego na powierzchni cienkiej warstwy złota, scharakteryzowany energią aktywacji desorpcji:

$$E_d^0 = 57 \pm 5 \text{ kJ/mol H}_2$$

3) wraz ze wzrostem pokrycia, powyżej  $\theta \approx 0.01$ , pojawiają się w coraz większych ilościach na powierzchni złota słabo zaadsorbowane formy adsorbentu wodorowego, najprawdopodobniej dimery typu  $H_{ad} - - H_{ad}$ ,

4) adsorpcja wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstw złota przebiega z początkowym prawdopodobieństwem adsorpcji  $S_0 \approx 6 \cdot 10^{-3}$ ,

5) dla pokryć  $\theta > 0.08$  adsorpcja wodoru atomowego na powierzchni złota zaczyna przebiegać równocześnie z rozpoczynającą się rekombinacją wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota wg. mechanizmu Eleya - Rideala,

6) dla pokryć  $\theta \approx 0,4$  uzyskujemy maksymalne, równowagowe pokrycie  $\theta_{eq}^{MAX}$  cienkiej warstwy złota wodorem atomowym w temperaturze 78 K,

7) zależność równowagowego pokrycia  $\theta_{eq}$  można przedstawić w funkcji ciśnienia  $p_H$  w postaci zależności półlogarytmicznej odpowiadającej izotermie Tiomkina,

8) naparowane cienkie warstwy złota na szklane podłoże, po spleczeniu do temperatury ok. 420 K przez ok. 30 min., charakteryzują się wysoką stabilnością i powtarzalnością własności adsorpcyjno - desorpcyjnych względem wodoru atomowego oraz gładkością powierzchni scharakteryzowaną współczynnikiem szorstkości zbliżonym do Jedności,

9) efektywną adsorpcję wodoru atomowego ma powierzchnię cienkich warstw złota, w temperaturze 78 K, dla pokryć  $\theta < 0,4$ , można opisać prostym modelem przedstawiającym proces adsorpcji i rekombinacji wodoru atomowego na powierzchni złota przebiegający zgodnie z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu.

10) desorpcja wodoru z powierzchni cienkich warstw złota opisana jest procesem drugiego rzędu z liniowo malejącą energią aktywacji desorpcji monoatomowego depozytu wraz ze wzrostem pokrycia,

11) wraz ze wzrostem pokrycia cienkiej warstwy złota wodorem atomowym do wartości  $\theta \approx 0,4$ , współczynnik efektywnej rekombinacji  $\gamma$  maleje, a wielkość  $\gamma/S_0$  zbliża się do Jedności.

### 9.3. Zjawiska adsorpcyjno-desorpcyjne występujące przy wysokich ekspozycjach cienkich, spieczonych warstw złota na oddziaływanie wodoru atomowego

W rozdziale tym przedstawione są eksperymenty, podczas których cienkie warstwy złota poddawano ekspozycjom na oddziaływanie wodoru atomowego o ciśnieniu  $p_H > 10^{-6}$  Torra (patrz: tabela 9.2.2). W wyniku tych ekspozycji, w widmie TD, w temperaturze  $T_{Au} > 200$  K, pojawia się charakterystyczne pasmo dyfuzyjne świadczące o obecności rozpuszczonego wodoru atomowego w objętości cienkich warstw złota [14]. W związku z tym nasuwa się kilka pytań:

1. Czy wodór atomowy rozpuszcza się w cienkiej warstwie złota w temperaturze 78 K ?

2. Czy wodór atomowy rozpuszcza się w objętości cienkiej warstwy złota w temperaturze  $T_{Au} > 200$  K, a więc w temperaturze kiedy nie obserwuje się adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni złota ?

3. Czy jest to proces egzotermiczny czy endotermiczny ?

4. Jakie jest ciepło rozpuszczania wodoru atomowego w cienkich warstwach złota ?

5. Jaki wpływ ma rozpuszczony wodór atomowy w objętości cienkiej warstwy złota na desorpcję wodoru z powierzchni cienkiej warstwy złota ?

6. Czy powstaje wodorek złota podczas wysokiej ekspozycji cienkiej warstwy złota na oddziaływanie wodoru atomowego w naszych warunkach eksperymentalnych ?

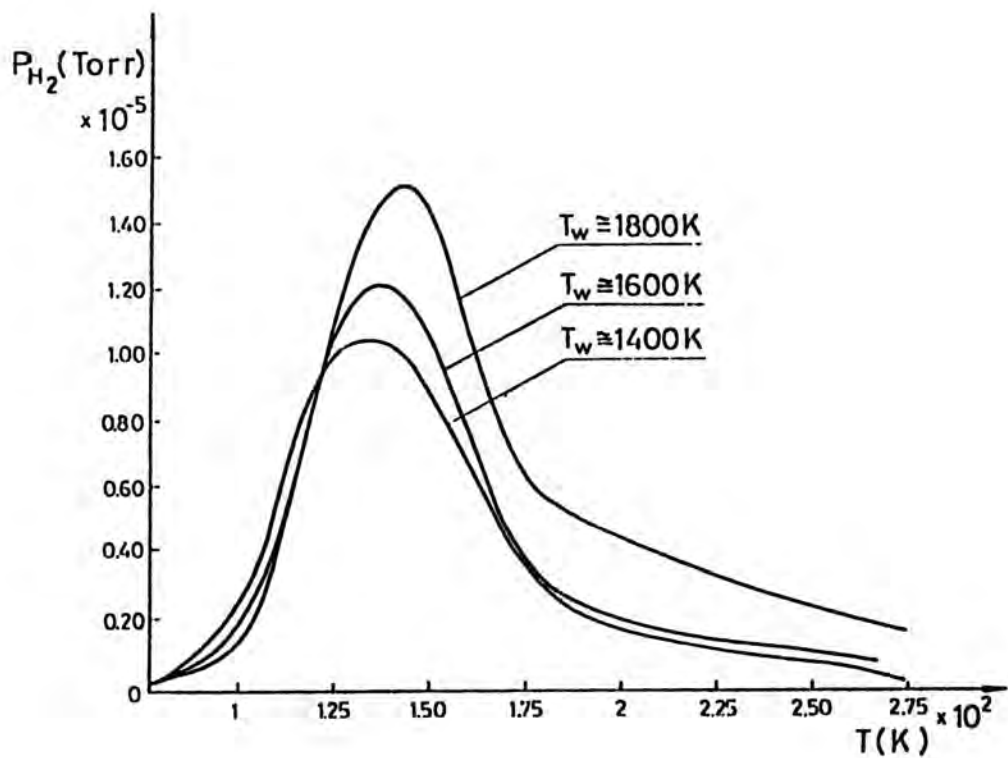
W celu uzyskania odpowiedzi na powyższe pytania, przeprowadzono kilkanaście eksperymentów adsorpcyjnych przy użyciu reaktora z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego (patrz: rozdz. 5.3). Nieprzeźroczyste, cienkie warstwy złota, o średniej grubości ok. 70 nm, preparowano w warunkach UHV identycznie jak we wszystkich poprzednich eksperymentach. Były to warstwy mocno spieczone o gładkiej powierzchni o współczynniku szorstkości bliskim jedności [110], (patrz: rozdz. 9.2).

Cienka warstwę złota, utrzymywana w temperaturze 78 K, eksponowano kilkakrotnie, za każdym razem po ok. 30 min., na oddziaływanie wodoru atomowego. Dla każdej ekspozycji dobierano różne temperatury włókna wolframowego  $T_W$  mieszczące się przedziale: 1400 - 1800 K, czemu odpowiadały ciśnienia wodoru atomowego  $p_H$  rzędu  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  Torra [25]. Po skończonych ekspozycjach wyłączano żarzenie generatora atomów H i szybko, w czasie ok. 10 s, odpompowywano wodór cząsteczkowy przez otwarcie zaworu 1 (patrz: rys. 5.1). Następnie ogrzewano reaktor desorbując wodór z cienkiej warstwy złota. Reaktor należało ogrzewać aż do temperatury ok. 400 K, aby całkowicie zdesorbować wodór ze złota. Rys. (9.3.1). przedstawia widma desorpcji wodoru uzyskane w rezultacie opisanych wyżej ekspozycji. Analiza tych widm nie daje możliwości określenia rzędu reakcji desorpcji wodoru oraz obliczenia energii aktywacji desorpcji  $E_d$  na podstawie równania (6.2.15). W przeciwieństwie do widm TD z rys. (9.2.3) maksima tych widm, w miarę wzrostu ekspozycji, przesuwają się w stronę wyższych temperatur. Pojawia się tu charakterystyczne pasmo dyfuzji świadczące o dyfuzji rozpuszczonego wodoru atomowego do powierzchni warstwy w czasie procesu desorpcji wodoru ze złota. W zależności od:

- a) szybkości wzrostu temperatury reaktora podczas desorpcji wodoru,
- b) szybkości odpompowywania desorbującego wodoru,
- c) ilości rozpuszczonego wodoru w objętości cienkiej warstwy złota,

można otrzymać różnego rodzaju kształty pasma dyfuzji nie przedstawiające wysokotemperaturowego stanu adsorbatu H na powierzchni cienkiej warstwy złota.

Wraz ze wzrostem populacji adsorbatu wodorowego na powierzchni cienkiej warstwy złota w temp. 78 K, dla  $\theta < 0.4$ , jak stwierdzono już w rozdz. 9.2, pojawiają się coraz większe ilości różnorodnych, słabo zaadsorbowanych powierzchniowych dimerów  $H_{ad} - - H_{ad}$  [13]. Powodują one poszerzenie widma TD (patrz: rys. 9.2.3) od strony niskich temperatur. Natomiast widma TD, zaprezentowane na rys. (9.3.1), mogą przedstawiać, oprócz powierzchniowych dimerów  $H_{ad} - - H_{ad}$ , dimery typu  $H_{ad} - - H_{ab}$  utworzone z adatomów  $H_{ad}$  oraz zaabsorbowanych (rozpuszczonych) atomów wodoru  $H_{ab}$  w warstwie podpowierzchniowej



Rys. (9.3.1) Widma termodesorpcji wodoru rozpuszczonego w objętości cienkiej warstwy złota, otrzymane dla różnych wydajności źródła H podczas nawodorowywania cienkiej warstwy złota w temperaturze 78 K.

cienkiej warstwy złota [14]. Superpozycja desorpcji różnych form słabo zaadsorbowanych dimerów  $H_{ad}^- - H_{ad}$  i  $H_{ad}^- - H_{ab}$  oraz rosnąca, wraz ze wzrostem temperatury cienkiej warstwy złota, szybkość dyfuzji rozpuszczonego wodoru do powierzchni warstwy, powodują utworzenie szerokiego widma termodesorpcji z pasmem dyfuzyjnym od strony wysokich temperatur. Dzieje się tak dlatego, że powyżej temperatury 200 K, kiedy już nie istnieje adsorbat wodoru atomowego na złocie [13], decydującym czynnikiem w procesie dalszej desorpcji jest rosnąca, wraz ze wzrostem temperatury, szybkość dyfuzji rozpuszczonego wodoru w objętości cienkiej warstwy złota do powierzchni warstwy (patrz: rys.9.3.1). Wzrost szybkości dyfuzji wraz ze wzrostem temperatury złota powoduje przesuwanie się maksimum widm termodesorpcji w stronę wyższych temperatur przy wyższych stężeniach wodoru  $H_{ab}$ , przeciwnie niż na rys. (9.2.3), kiedy występuje tylko wodór  $H_{ad}$  zaadsorbowany na powierzchni złota. Na przedstawionych na rysunku (9.3.1) widmach TD można zauważyć, że w zakresie temperatur 78 - 100 K występuje bardziej intensywna desorpcja słabo zaadsorbowanych form dimerów  $H_{ad}^- - H_{ad}$  i  $H_{ad}^- - H_{ab}$  w porównaniu z desorpcją wodoru występującego jedynie w postaci adsorbatu (porównaj z rys.9.2.3). Tego należy oczekiwać, gdyż oprócz dimerów  $H_{ad}^- - H_{ad}$  mamy w widmach TD (rys. 9.3.1) słabo związane dimery  $H_{ad}^- - H_{ab}$ . Razem ich liczba jest większa w porównaniu z liczbą dimerów powierzchniowych  $H_{ad}^- - H_{ad}$ , uwidocznionych w widmach TD na rys. (9.2.3).

Uwzględniając wartość współczynnika dyfuzji  $D$  wodoru atomowego dla złota (patrz: tabela 3.3.1), wyznaczonego w zakresie temperatur 280 - 330 K przez Jshikawę i McLellana [55,56], można oszacować czas dyfuzji średniego przesunięcia atomu wodoru  $\tau$  przez warstwę złota o grubości  $x = 70$  nm dla różnych temperatur  $T_{Au}$ , w oparciu o równanie Einstelna :

$$\bar{x}^2 = \zeta \cdot D \cdot \tau \quad (9.3.1)$$

gdzie:  $\zeta$  - współczynnik proporcjonalności, zależny od geometrii próbki (równy 1 - 4).

Zakładając, że w temp. 78 K zależność współczynnika dyfuzji wodoru od temperatury jest taka sama jak w przedziale temperatur 280 - 330 K oraz to, że  $\zeta = 1$ , szacujemy czasy  $\tau$ , które przedstawione są w tabeli (9.3.1).

TABELA (9.3.1)

$T_{Au}(K)$	$\tau(s)$
78	$\sim 1 \cdot 10^{13}$
273	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$
370	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$

Z tabeli (9.3.1) widać, że w temperaturze 78 K praktycznie nie powinna przebiegać dyfuzja wodoru atomowego z powierzchni do objętości cienkiej warstwy złota. Pomimo to obserwuje się w tej temperaturze rozpuszczanie wodoru atomowego w cienkiej warstwie złota (patrz: rys. 9.3.1). W prezentowanej pracy wykonano zbyt mało eksperymentów, aby wyjaśnić to zjawisko. Nie było to celem tej pracy. Nie można jednak odrzucić przypuszczenia, że występuje tu efekt tunelowy, zarówno podczas przenikania wodoru z powierzchni do objętości, jak i podczas dyfuzji wodoru w objętości [117].

Dla udzielenia odpowiedzi na drugie pytanie, wykonano kilka eksperymentów, podczas których eksponowano cienką warstwę złota, utrzymywaną w temperaturze 256, 283, 344 i 374 K na wodór atomowy o stałym ciśnieniu ( $T_W = 2050$  K,  $p_H \cong 10^{-4}$  Torra,  $p_{H_2} \cong 2 \cdot 10^{-3}$  Torra [25]). Temperaturę cienkiej warstwy złota tak dobrano, aby była wyższa od 200 K, kiedy nie obserwuje się już adsorpcji H na Au (patrz: rozdz. 9.2). Ekspozycje prowadzono w czasie ok. 300 s. Jest to wystarczająco długi czas, jak można zauważyć na podstawie tabeli (9.3.1), aby osłgnąć stan nasycenia cienkiej warstwy złota wodorem atomowym. Po skończonej ekspozycji szybko (w czasie ok. 10 s) odpompowywano wodór do ciśnienia  $p_{H_2} < 1 \cdot 10^{-7}$  Torra. Następnie ogrzewano cienką warstwę złota do temperatury ok. 400 K celem całkowitego zdesorbowania wodoru z objętości złota. Rejestrując w czasie ciśnienie desorbującego wodoru  $p_{H_2} = f_1(t)$  oraz temperaturę cienkiej warstwy złota  $T_{Au} = f_2(t)$ , wyznaczono zdesorbowaną ilość wodoru na podstawie równania (6.2.9). Dla określenia rozpuszczalności wodoru atomowego w objętości cienkiej



warstwy złota, zdefiniowano koncentrację rozpuszczonego wodoru atomowego  $L$  w stanie równowagowego nasycenia, jako stosunek rozpuszczonej ilości atomów wodoru  $n_{sol}$  w objętości cienkiej warstwy złota do całkowitej ilości atomów złota  $n_{Au}$ , zawartych w cienkiej warstwie złota o masie 0,020 g, czyli:

$$L \equiv \frac{n_{sol} \text{ [atomy H]}}{n_{Au} \text{ [atomy Au]}} \quad (9.3.2)$$

W tabeli (9.3.2) przedstawiono uzyskane wyniki eksperymentalne dla  $n_{Au} = 6,06 \cdot 10^{19}$  atomów Au.

TABELA (9.3.2)

$T_{Au}$ [K]	$n_{sol}$ [atomy H]
256	$3,3 \cdot 10^{17}$
283	$2,4 \cdot 10^{17}$
344	$1,3 \cdot 10^{17}$
374	$0,9 \cdot 10^{17}$

Z powyższej tabeli wynika, że rozpuszczona ilość atomów wodoru zwiększa się wraz z obniżeniem temperatury cienkiej warstwy złota. Świadczy to o egzotermicznym procesie rozpuszczania się wodoru atomowego w cienkiej warstwie złota, w zakresie temperatur 250 - 380 K [14]. Można oczekiwać, że zależność rozpuszczalności od temperatury będzie opisana znany równaniem:

$$L = L_0 \cdot \exp \left( - \frac{Q_{sol}}{R \cdot T_{Au}} \right) \quad (9.3.3)$$

gdzie:  $Q_{sol}$  - ciepło rozpuszczania wodoru atomowego w cienkiej warstwie złota,

$L_0$  - stała przedeksponencjalna, niezależna od temperatury  $T_{Au}$ .

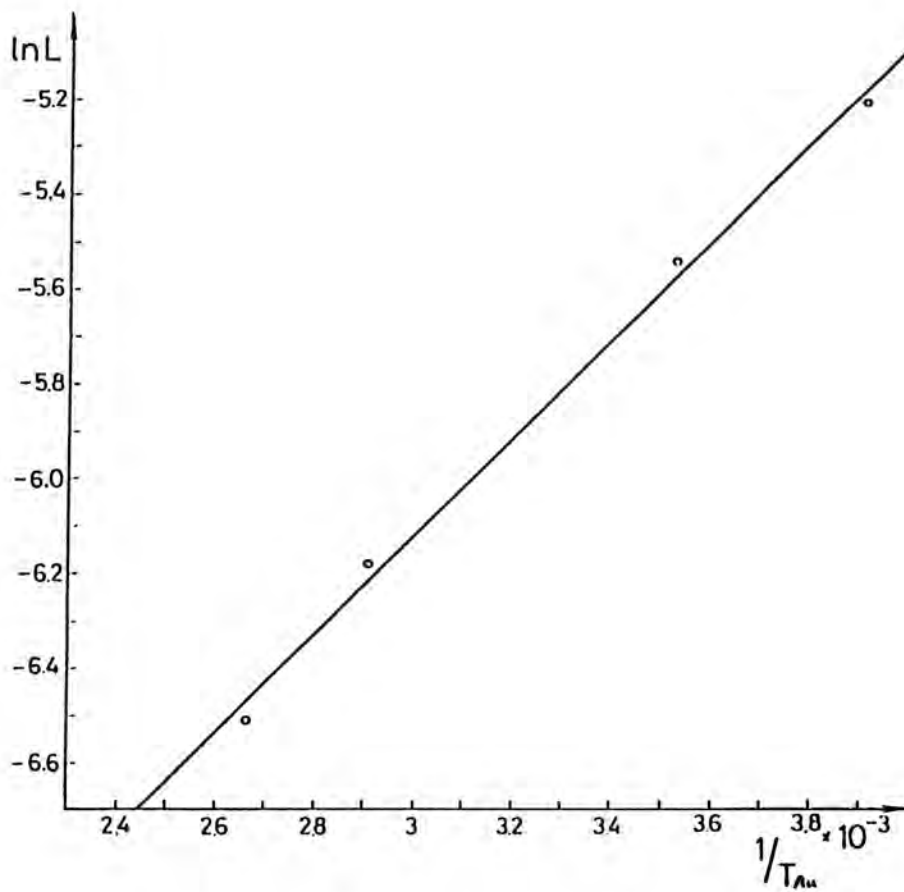
Słuszność tego przypuszczenia potwierdza rys. (9.3.2), na którym przedstawiono liniową zależność  $\ln L$  od  $1/T_{Au}$ . Wyznaczona stąd wielkość ciepła rozpuszczania wodoru atomowego w objętości cienkiej warstwy złota wynosi:

$$Q_{sol} = 9 \pm 1 \text{ kJ/mol H} \quad (18 \pm 2 \text{ kJ/mol H}_2) \quad (9.3.4)$$

Wynik ten jest w sprzeczności z wynikiem pracy McLellana [53], który wyznaczył endotermiczne ciepło rozpuszczania (27,5 kJ/mol H) wodoru w litej próbce złota podczas oddziaływania wodoru cząsteczkowego z tą próbką, ogrzana powyżej temperatury 1000 K. Należy zwrócić uwagę na to, że wodór rozpuszcza się w metalu wówczas, gdy występuje w stanie atomowym na powierzchni tego metalu. Można to osiągnąć, np. podczas dysocjacyjnej adsorpcji  $H_2$  na powierzchni metalu, jak w przypadku metali przejściowych. Natomiast na powierzchni złota, jak wiadomo, wodór cząsteczkowy nie adsorbuje się [7,10,11,12,13]. W tym przypadku należy dostarczyć wodór atomowy z zewnątrz tak, jak to wykonane jest w tej pracy, względnie doprowadzić do dysocjacji termicznej  $H_2$  [54] na gorącej powierzchni badanej próbki złota tak, jak to wykonał McLellan. W tym drugim przypadku czynnikiem limitującym rozpuszczalność H w Au jest wydajność dysocjacji termicznej  $H_2$  na złocie. Im wyższa jest temperatura złota, tym bardziej wydajna jest dysocjacja  $H_2$ , a im wyższa jest koncentracja powierzchniowa wodoru atomowego na złocie, tym większa jest, zgodnie z prawem Henry'ego, rozpuszczalność gazu w metalu. Stąd, naszym zdaniem [14], powstał mylny wniosek McLellana, dotyczący endotermicznego ciepła rozpuszczania wodoru atomowego w objętości złota. Należy podkreślić, że w naszej pracy uzyskana koncentracja  $L$  rozpuszczonego wodoru atomowego w objętości cienkiej warstwy złota jest ok. 3 rzędy wielkości większa od tej, jaką podaje w swojej pracy McLellan. Wynikałoby z tego, że badana przez McLellana próbka złota była daleka od stanu równowagowego nasycenia wodorem atomowym.

Powyższe wnioski dają odpowiedź na drugie, trzecie i czwarte pytanie postawione na początku tego rozdziału.

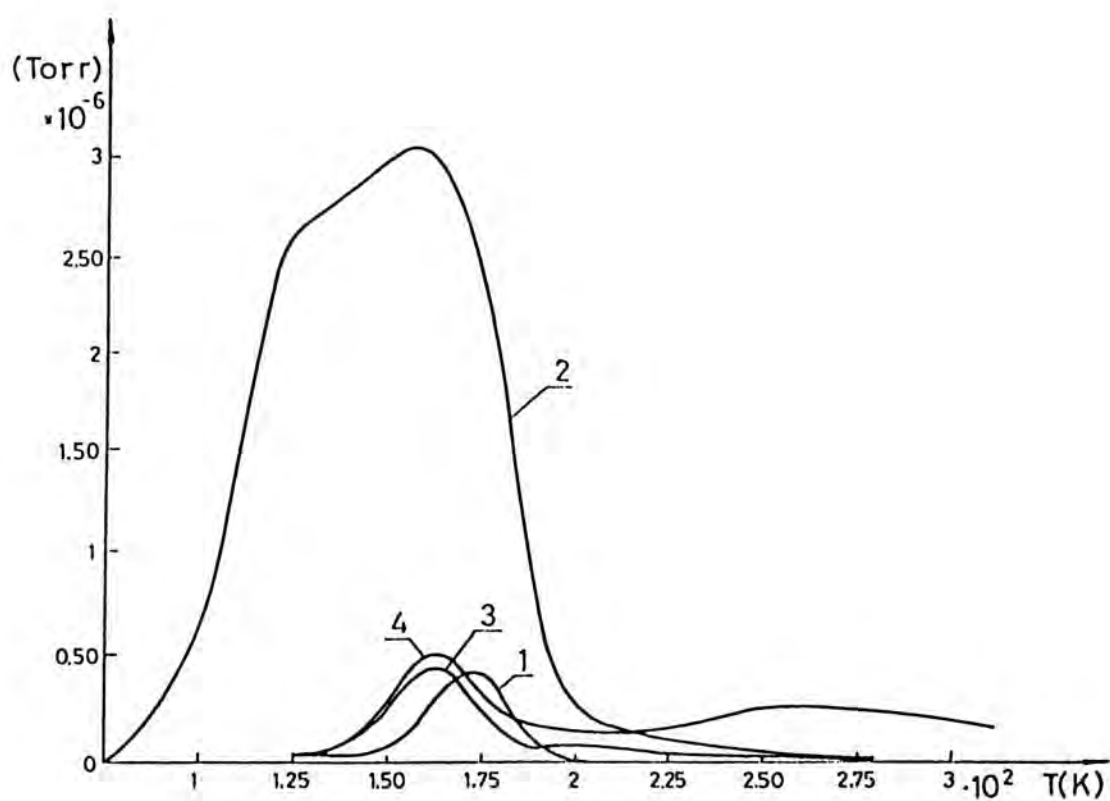
Do zbadania wpływu rozpuszczonego wodoru atomowego w objętości cienkiej warstwy złota na widmo TD, wykonano kilka eksperymentów adsorpcyjnych. Cienką warstwę złota, utrzymywaną w temperaturze ok.



Rys. (9.3.2) Egzotermiczny charakter rozpuszczalności wodoru atomowego w objętości cienkiej warstwy złota.

300 K, eksponowano w czasie ok. 600 s na oddziaływanie wodoru atomowego o ciśnieniu rzędu  $10^{-9}$  Torra ( $T_W = 1020$  K,  $p_H = 4 \cdot 10^{-9}$  Torra,  $p_{H_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  Torra). Następnie nawodorowaną już cienką warstwę złota oziębano do temperatury 78 K i eksponowano nadal na oddziaływanie wodoru atomowego, nie zmieniając początkowego ciśnienia  $p_H$ , przez czas ok. 600 s, to jest taki sam, jak przy badaniu adsorpcji H na cienkich warstwach złota dla małych pokryć  $\theta \approx 0.01$  (patrz: rozdz. 9.2). W wyniku tego eksperymentu uzyskano widmo 3, które jest przedstawione na rys. (9.3.3). Widma 1 i 2 przeniesione są z rys. (9.2.3) dla porównania ich z widmem 3. Po usunięciu pasma dyfuzyjnego z widma 3, wykonano analizę tego widma. Można było zauważyć, że widmo to jest prawie symetryczne i jest przesunięte wyraźnie w stronę niższych temperatur. W związku z tym obliczona na podstawie równania (6.2.15) energia aktywacji desorpcji jest mniejsza niż dla widma 1 i wynosi  $40 \pm 5$  kJ/mol H<sub>2</sub>. Zdesorbowana ilość wodoru, obliczona na podstawie równania (6.2.9), jest ok. 10 % większa od zdesorbowanej ilości obliczonej dla widma 1. Dłuższy czas (ok.  $5 \cdot 10^3$  s) wstępnego nawodorowywania cienkiej warstwy złota w tych samych warunkach jak dla widma 3, prowadzi do uzyskania widma desorpcyjnego 4. Jego maksimum jest położone podobnie jak dla widma 3 z tym, że pasmo dyfuzyjne jest tu bardziej rozbudowane. Stanowi ono w tym przypadku ok. 50 % całej zdesorbowanej ilości wodoru. Wydaje się, że przesunięcie maksimum widm 3 i 4 w stronę niższych temperatur, tym samym obniżenie energii aktywacji desorpcji wodoru z powierzchni wstępnie nawodorowanych cienkich warstw złota, spowodowane jest możliwością powstania nowej formy dimerów wodorowych typu  $H_{ad} - - H_{ab}$ . Mogą się one utworzyć, obok dimerów typu  $H_{ad} - - H_{ad}$ , z adatomu wodoru  $H_{ad}$  oraz z zaabsorbowanego atomu wodoru  $H_{ab}$  w warstwie podpowierzchniowej. W czasie desorpcji wodoru można spodziewać się segregacji atomów wodoru  $H_{ab}$ , rozpuszczonych w warstwie podpowierzchniowej, na co wskazuje powiększona powierzchnia pod obwiednią widma 3 i 4 w porównaniu z widmem 1 z rys. (9.3.3).

V.E. Antonow i inni [58] stwierdzili możliwość utworzenia wodorku złota podczas oddziaływania złota z wodorem cząsteczkowym w warunkach wysokiego ciśnienia (50 Kbar  $\approx$  50 000 atm). W celu sprawdzenia czy w naszych warunkach eksperymentalnych powstaje wodorek złota, wykonano



Rys. (9.3.3) Widma termodesorpcji (TDS) wodoru z powierzchni cienkiej warstwy złota.

- 1 - TDS przeniesione z rys. (9.2.3), (widmo nr.1),
- 2 - TDS przeniesione z rys. (9.2.3), (widmo nr.7),
- 3 - TDS wodoru ze słabo nawodorowanej cienkiej warstwy złota,
- 4 - TDS wodoru z mocno nawodorowanej cienkiej warstwy złota.

następujący eksperyment. Na szklana płaska płytkę (szkło typu Pyrex), o powierzchni ok.  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  i grubości ok.  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ , umieszczona wewnątrz reaktora szklanego z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego (patrz: rys. 5.3.1), naparowano cienką warstwę złota o tej samej grubości co w poprzednich eksperymentach (ok. 70 nm) i spiekano ją podobnie, tzn. w temperaturze 420 K przez ok. 30 min. Następnie próbkę ogrzano do temperatury ok. 300 K i poddano intensywnej ekspozycji (ok. 3 godz.) na oddziaływanie wodoru atomowego o ciśnieniu  $p_{\text{H}} \approx 10^{-4}$  Torra ( $T_{\text{w}} = 2100 \text{ K}$ ). Potem próbkę ochłodzono do temperatury 78 K i nadal eksponowano ją przez ok. 3 godz. na oddziaływanie wodoru atomowego o ciśnieniu  $p_{\text{H}} \approx 10^{-4}$  Torra. Po tym czasie próbkę przeniesiono do aparatury rentgenowskiej, nie ogrzewając jej podczas przenoszenia i podczas wykonywania analizy rentgenowskiej powyżej temperatury 100 K. Płytkę umieszczono na "zimnym palcu" stale chłodzonym ciekłym azotem. Promieniowanie rentgenowskie padało prostopadle do płaskiej płytki. Następnie płytkę ogrzewano do temperatury ok. 400 K przez ok. 1 godz. i ponownie poddano ją identycznej analizie rentgenowskiej. Porównano otrzymane dwa obrazy dyfrakcyjne promieniowania rentgenowskiego. Nie różniły się one niczym szczególnym, co mogłoby wskazywać na powstanie nowego związku chemicznego, tj. poszukiwanego wodoru złota.

Na zakończenie tego rozdziału można następująco przedstawić uzyskane wyniki i wnioski:

1) Wodór atomowy rozpuszcza się w objętości cienkich warstw złota w temperaturze 78 K, gdy  $p_{\text{H}} > 10^{-6}$  Torra. Prawdopodobny jest w tej temperaturze tunelowy mechanizm rozpuszczania się wodoru atomowego w objętości próbki złota.

2) Wodór atomowy rozpuszcza się egzotermicznie w objętości cienkich warstwa złota, w przedziale temperatur 250 - 380 K, z ciepłem rozpuszczania  $9 \pm 1 \text{ kJ/mol H}$ .

3) Desorpcja wodoru z mocno nawodorowanych cienkich warstw złota charakteryzuje się szerokim maksimum w widmie TD, z mocno rozbudowaną wysokotemperaturową gałęzią, ciągnącą się aż do temperatur 300 - 400 K. Szerokie maksimum, w miarę wzrostu stopnia nawodorowania próbki złota, przesuwa się coraz bardziej w stronę wyższych temperatur, przeciwnie niż dla widm TD, reprezentujących jedynie desorpcję powierzchniowego depozytu wodorowego.

4) Podczas nawodorowywania próbki złota prawdopodobne jest tworzenie się obok powierzchniowych dimerów  $H_{ad} - H_{ad}$  dimerów typu  $H_{ad} - H_{ab}$ , mogących powstawać pomiędzy adatomami  $H_{ad}$  i atomami  $H_{ab}$  rozpuszczonymi w warstwie podpowierzchniowej złota. Dimery tego typu mogą prowadzić do ekstrakcji wodoru objętościowego.

5) Adsorpcja w temperaturze 78 K małej ilości wodoru atomowego ( $\theta \approx 0.01$ ) na nawodorowanej w niewielkim stopniu próbce złota, powoduje przesunięcie maksimum widma TD w kierunku niższych temperatur. Otrzymane w ten sposób widma TD, w zakresie temperatur 78 - 200 K, zachowują swą symetryczność i charakteryzują się zmniejszoną energią aktywacji desorpcji, mieszcząca się w przedziale 40 - 50 kJ/mol  $H_2$ , w zależności od ilości rozpuszczonego wodoru w objętości próbki złota. Powyżej temperatury 200 K pojawia się niewielkie pasmo dyfuzyjne świadczące o rozpuszczonym wodrze w próbce złota.

6) Nie stwierdzono powstawania wodorku złota podczas intensywnych ekspozycji cienkiej warstwy złota na oddziaływanie wodoru atomowego, generowanego termicznie na gorącym włóknie wolframowym.

#### 9.4. Zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne występujące przy ekspozycjach szkła typu Pyrex na oddziaływanie wodoru atomowego

Dla lepszego zrozumienia zjawisk i procesów zachodzących podczas oddziaływania wodoru atomowego na cienkie warstwy złota, naparowane na podłoże ze szkła typu Pyrex (patrz: rozdz. 9.2 i 9.3), należało określić wpływ podłoża na obserwowane zjawiska i procesy. W związku z tym wykonano kilkanaście eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych przy użyciu reaktora z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego bez naparowanej cienkiej warstwy złota (patrz: rozdz. 5.3). W tych eksperymentach powierzchnia szkła typu Pyrex pełniła rolę adsorbenta. Orientacyjny skład twardego, borokrzemianowego szkła typu Pyrex podaje tabela (9.4.1) [104]:

TABELA (9.4.1)

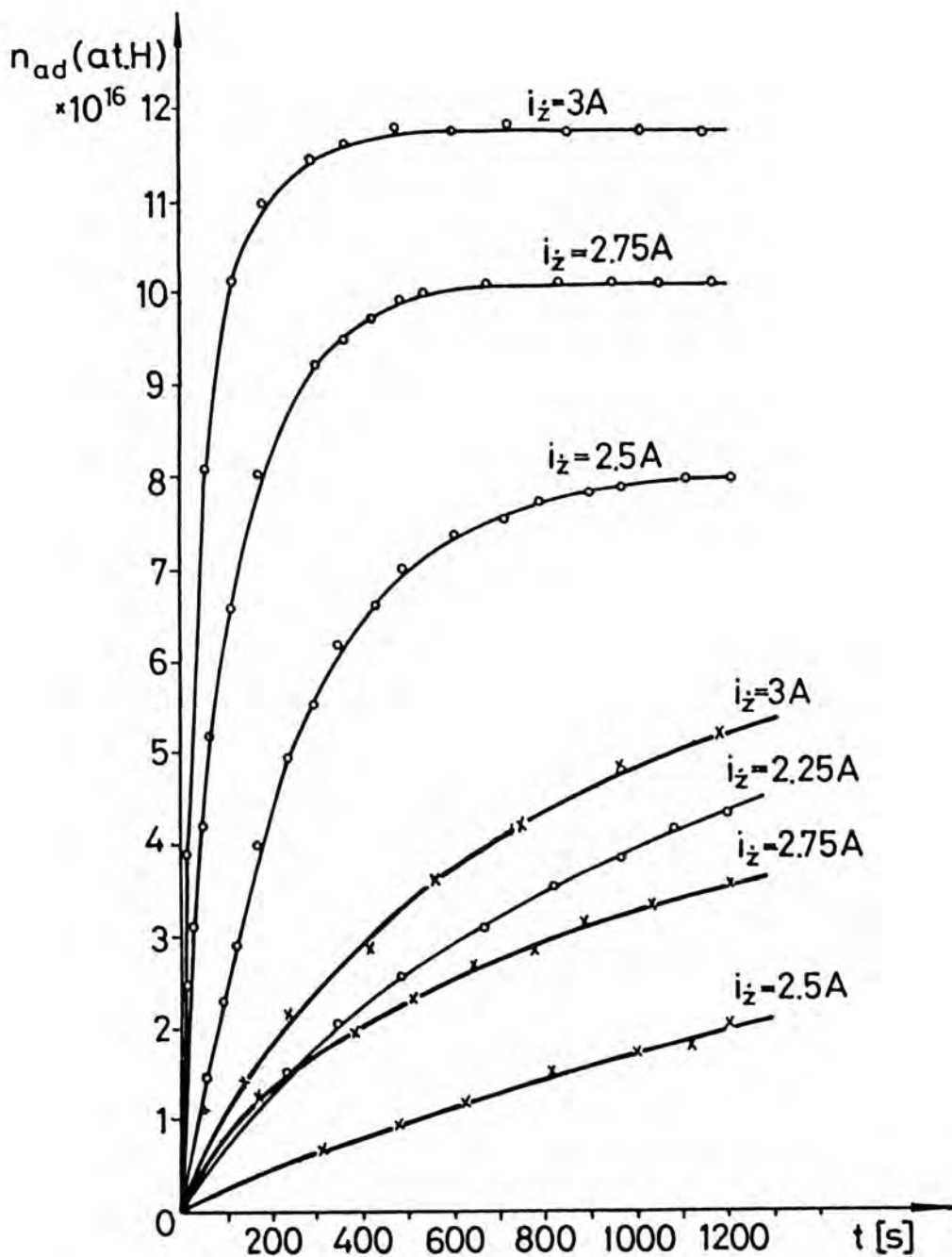
Składniki szkła typu Pyrex	% zawartość
SiO <sub>2</sub>	72.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
PbO	6.11
CaO	0.06
MgO	0.09
Na <sub>2</sub> O	4.23
K <sub>2</sub> O	1.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ślady
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
MnO <sub>2</sub>	0.01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.07



Szkło typu Pyrex badano intensywnie w latach 1950 - 1970, głównie pod kątem jego możliwości rekombinacji wodoru atomowego. Współczynnik rekombinacji wodoru atomowego, wyznaczony różnymi metodami dla szkła typu Pyrex, zawiera się w przedziale  $10^{-5}$  -  $10^{-2}$  dla zakresu temperatur 78 - 1125 K [25,100,118]. Sheen [118] podaje, że w temperaturze 78 K przebiega adsorpcja wodoru atomowego na szkle z równoczesną rekombinacją wodoru, zachodząca głównie w wyniku zderzeń atomów H z fazy gazowej z adatomami  $H_{ad}$  (mechanizm Eleya - Rideala). Rekombinacja wodoru, zachodząca w temperaturze 78 K między dwoma adatomami  $H_{ad}$  wg. mechanizmu Langmuira-Hinshelwooda, jest zdaniem Sheena, całkiem do pominięcia. Jest to możliwe dla niskich pokryć  $\theta$ , ponieważ w temperaturze 78 K ruchliwość adsorbentu  $H_{ad}$  na powierzchni szkła jest niska [118]. W temperaturze 273 K adsorpcja wodoru atomowego na szkle, zdaniem Sheena, ma miejsce jedynie w obecności atomów wodoru w fazie gazowej. Obserwuje się wówczas rekombinację wodoru atomowego zachodzącą według obu wyżej wspomnianych mechanizmów.

Podczas adsorpcji wodoru atomowego na szkle typu Pyrex zastosowano reaktor z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego. Metodyka prowadzenia wszystkich eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych była tu taka sama jak w przypadku adsorpcji wodoru atomowego na cienkich warstwach złota (patrz: rozdz. 6.1, 6.2, 8.4, 9.2 i 9.3). W kilku eksperymentach adsorpcyjno - desorpcyjnych stwierdzono, zgodnie z danymi literaturowymi [25,100,118], że wodór cząsteczkowy nie adsorbuje się na czystej powierzchni szkła typu Pyrex w zakresie temperatur 78 - 400 K. Wodór cząsteczkowy jest zatem całkowicie inertnym gazem w mieszaninie gazów ( $H + H_2$ ) wobec szkła typu Pyrex.

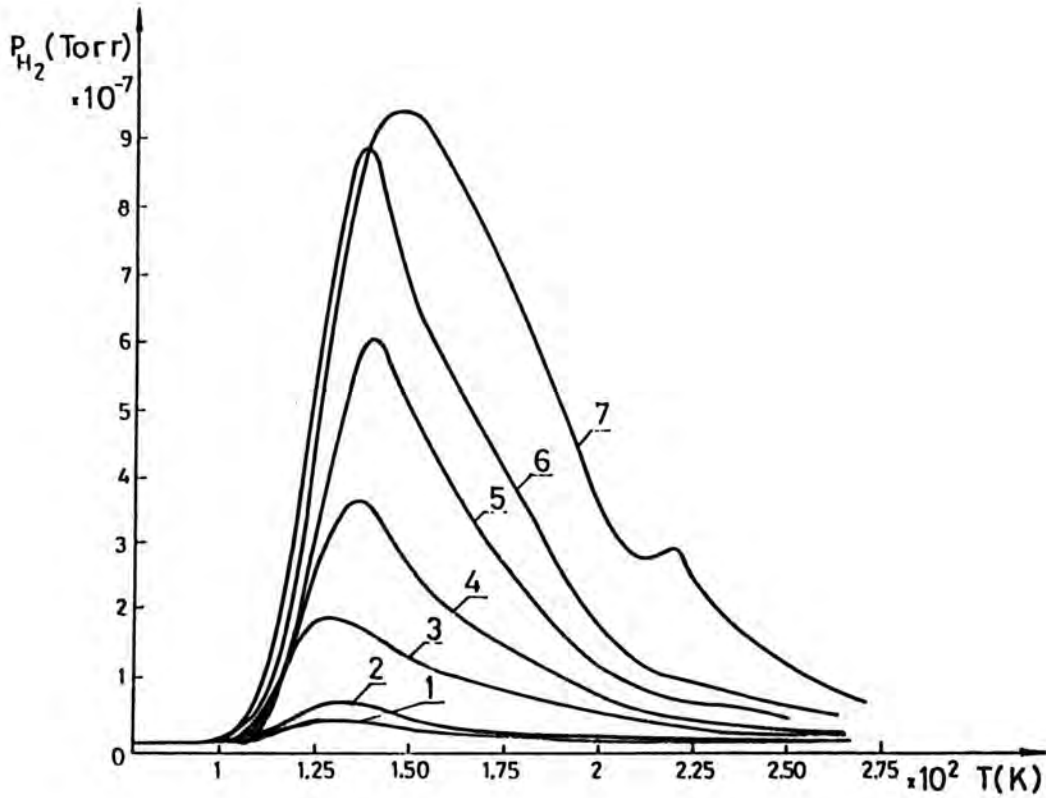
Wodór atomowy adsorbowano na szkle, utrzymywanym w temperaturze 78 K, stosując te same wydajności źródła H i czasy ekspozycji, jak we wszystkich poprzednich eksperymentach adsorpcyjnych z cienkimi warstwami złota. Rys. (9.4.1) przedstawia skonsumowane ilości wodoru atomowego przez szkło typu Pyrex w funkcji czasu ekspozycji (dane oznaczone krzyżykami). Dla porównania przedstawiono też na rys. (9.4.1) zaadsorbowane ilości wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstw złota (dane, oznaczone kółeczkami, przeniesione z rys. 9.2.1). Porównując ilości wodoru atomowego skonsumowanego przez szkło typu



Rys. (9.4.1) Skonsumowane ilości wodoru atomowego przez szkło typu Pyrex w temperaturze 78 K jako funkcja czasu ekspozycji dla różnych wydajności źródła H (dane oznaczone krzyżykami), w porównaniu z zaadsorbowaną ilością wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota również w temperaturze 78 K (dane oznaczone kółeczkami).

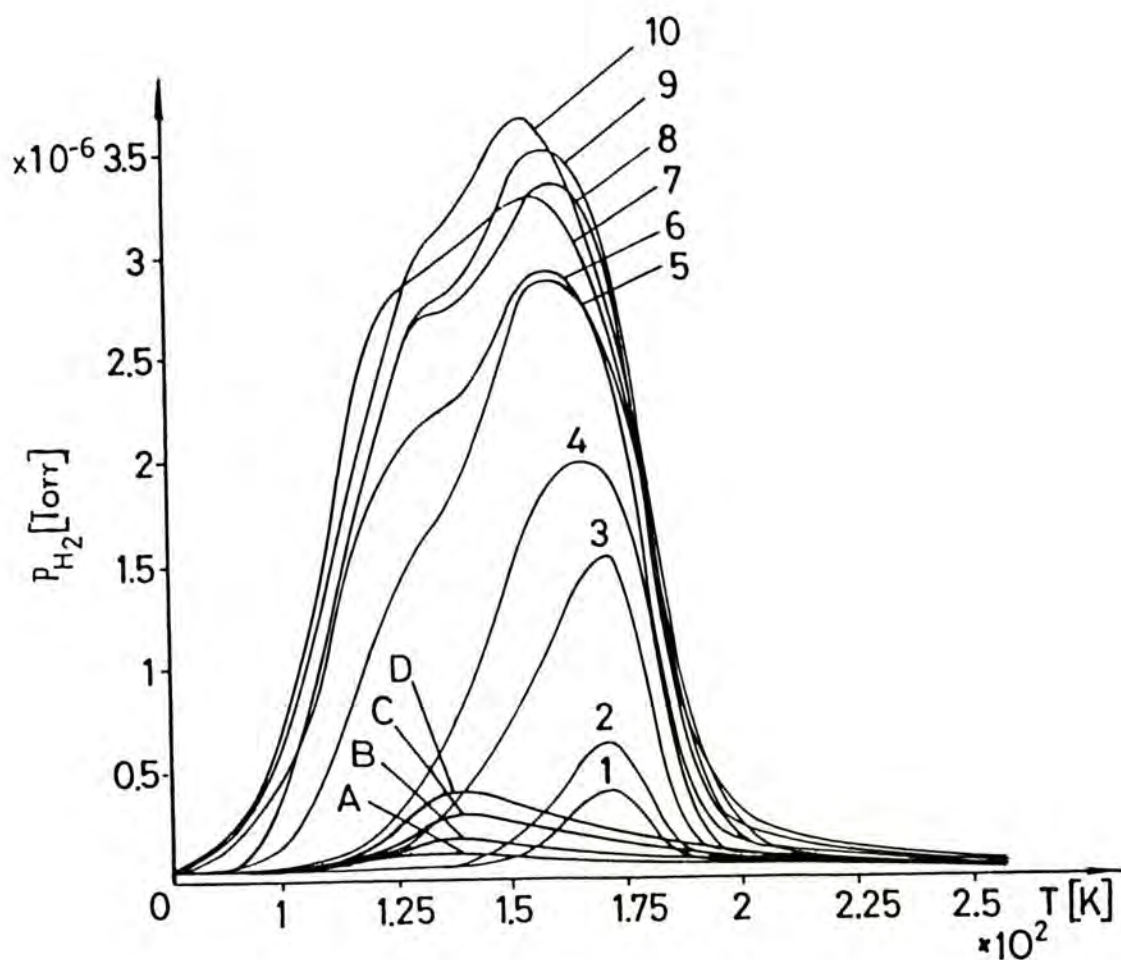
Pyrex, w temperaturze 78 K, z ilościami zaadsorbowanego wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstwach złota w tej samej temperaturze, można zauważyć, że dla jednakowych ekspozycji, tj. dla tych samych wydajności źródła H i czasów ekspozycji, początkowa szybkość adsorpcji wodoru atomowego na cienkich warstwach złota jest ok. dziesięć razy większa od początkowej szybkości konsumpcji wodoru atomowego przez szkło. Po zakończonej ekspozycji szkła na wodór atomowy desorbowano wodór ze szkła, ogrzewając reaktor do temperatury pokojowej. Rys. (9.4.2) przedstawia widma TD wodoru ze szkła typu Pyrex. Maksima tych widm przesunięte są w stronę wyższych temperatur w miarę wzrostu ekspozycji. Pojawia się w widmie TD charakterystyczne pasmo dyfuzyjne, które staje się coraz wyraźniejsze w miarę wzrostu ilości skonsumowanego wodoru atomowego. Przedstawione tutaj widma nie można analizować na podstawie równania (6.2.15). Przedstawiają one złożony obraz desorpcji wodoru ze szkła, rozpoczynającej się w zakresie temperatur 100 - 120 K. Jest prawdopodobne, że desorbujący wodór do temperatury ok. 130 K stanowi depozyt powierzchniowy  $H_{ad}$ . Jest go stosunkowo mało w porównaniu z całą skonsumowaną ilością wodoru atomowego. Tuż za maksimum widma rozciąga się rozległe pasmo dyfuzyjne świadczące o tym, że procesem najwolniejszym jest tu dyfuzja rozpuszczonego w objętości szkła wodoru  $H_{ab}$  do powierzchni szkła. Przesunięcie maksimum widma w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem pokrycia szkła jest prawdopodobnie spowodowane tą samą przyczyną jak dla cienkich warstw Au poddawanych wysokim ekspozycjom na oddziaływanie wodoru atomowego (patrz: rozdz. 9.3 rys. 9.3.1). Rosnąca wraz z podwyższeniem temperatury szkła szybkość dyfuzji rozpuszczonego wodoru  $H_{ab}$  do powierzchni szkła powoduje wzrost szybkości tworzenia i desorpcji dimerów typu  $H_{ad}^- - H_{ad}$  oraz  $H_{ad}^- - H_{ab}$ . Dla każdego widma TD, przy takiej samej szybkości grzania szkła oraz szybkości odpompowywania desorbującego wodoru, decydującym czynnikiem o kształcie widma TD i o położeniu jego maksimum jest koncentracja wodoru atomowego w objętości szkła. Podczas grzania szkła, im więcej jest zaabsorbowanego wodoru w szkłe, tym dłużej trwa dyfuzja gazu do powierzchni i tym bardziej maksimum widma TD przesuwają się w stronę wyższych temperatur.

Rys. (9.4.3) przedstawia zestawione widma desorpcji wodoru ze szkła typu Pyrex, z rys. (9.4.2), z widmami desorpcji wodoru z



Rys. (9.4.2) Widma termodesorpcji (TDS) wodoru ze szkła typu Pyrex.

- 1 - TDS dla  $i_z = 2,00 \text{ A}$ ,  $t_{\text{eksp}} = 600 \text{ s}$ ,
- 2 - TDS dla  $i_z = 2,00 \text{ A}$ ,  $t_{\text{eksp}} = 1200 \text{ s}$
- 3 - TDS dla  $i_z = 2,50 \text{ A}$ ,  $t_{\text{eksp}} = 600 \text{ s}$
- 4 - TDS dla  $i_z = 2,50 \text{ A}$ ,  $t_{\text{eksp}} = 1200 \text{ s}$
- 5 - TDS dla  $i_z = 3,00 \text{ A}$ ,  $t_{\text{eksp}} = 600 \text{ s}$
- 6 - TDS dla  $i_z = 3,00 \text{ A}$ ,  $t_{\text{eksp}} = 1200 \text{ s}$
- 7 - TDS dla  $i_z = 4,00 \text{ A}$  ( $T_{\text{W}}^{\text{MAX}} = 1513 \text{ K}$ ),  $t_{\text{eksp}} = 600 \text{ s}$ .



Rys. (9.4.3) Widma (nr.1 - 10) termodesorpcji wodoru (TDS) z powierzchni cienkiej warstwy złota przeniesione z rys.(9.2.3) oraz widma termodesorpcji wodoru ze szkła typu Pyrex (A -D) przeniesione z rys. (9.4.2). Numeracja widm (1 - 10) odpowiada numeracji widm (1 - 10) z rys. (9.2.3), numeracja widm (A - D) odpowiada następującej numeracji widm z rys. (9.4.2):

- A - TDS nr.3 na rys. (9.4.2),
- B - TDS nr.4 na rys. (9.4.2),
- C - TDS nr.5 na rys. (9.4.2),
- D - TDS nr.6 na rys. (9.4.2),

cienkich warstw złota, z rys. (9.2.3). Należy tu wyjaśnić, że poszczególne widma TD uzyskano dla takich samych ekspozycji badanych próbek na oddziaływanie wodoru atomowego. Można zauważyć, że ilości zdesorbowanego do temperatury pokojowej wodoru ze szkła typu Pyrex, w poszczególnych widmach TD, stanowią ok. 2 - 5 % ilości wodoru zdesorbowanego z cienkich warstw złota dla tych samych ekspozycji. Podczas analizy widm desorpcji wodoru z cienkich warstw złota, o grubości ok. 70 nm, przypuszczalny udział desorpcji wodoru ze szkła typu Pyrex byłby całkowicie do pominięcia, tym bardziej, że szkło pokryte było szczelnie złotem, a więc nie oddziaływało bezpośrednio z wodorem atomowym.

Tabela (9.4.2) przedstawia skonsumowaną ilość wodoru atomowego przez szkło typu Pyrex, w temperaturze 78 K (pomiar przy użyciu głowicy Schulza) oraz zdesorbowana ilość wodoru do temperatury pokojowej (pomiar przy użyciu spektrometru masowego).

TABELA (9.4.2)

$T_W^{MAX}$ (K)	$t_{eksp}$ (s)	Konsumpcja (at.H)	Desorpcja (at.H)	$J_H$ (1/s)	$p_H$ (Torr)
1020	600	— 1)	$1.8 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{15}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$
1020	1200	— 1)	$3.4 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{15}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$
1182	600	$1,3 \cdot 10^{16}$	$1.6 \cdot 10^{15}$	$5.8 \cdot 10^{16}$	$6.1 \cdot 10^{-8}$
1182	1200	$1.8 \cdot 10^{16}$	$2.8 \cdot 10^{15}$	$5.8 \cdot 10^{16}$	$6.1 \cdot 10^{-8}$
1250	600	$2,6 \cdot 10^{16}$	— 2)	$1.5 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$
1250	1200	$3,8 \cdot 10^{16}$	— 2)	$1.5 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$
1315	600	$3,7 \cdot 10^{16}$	$5.2 \cdot 10^{15}$	$6.2 \cdot 10^{17}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$
1315	1200	$5,7 \cdot 10^{16}$	$8.9 \cdot 10^{15}$	$6.2 \cdot 10^{17}$	$6.5 \cdot 10^{-7}$

gdzie:  $T_W^{MAX}$ ,  $t_{eksp}$ ,  $J_H$ ,  $p_H$  - dane wzięte z tabeli (9.2.1) i (9.2.2),

1) - brak pomiaru ze względu na wielkość pomiarową leżąca poza zakresem czułości głowicy Schulza,

2) - brak pomiaru,

Zdesorbowany wodór do temperatury pokojowej stanowi ok. 10 - 15 % całkowitej skonsumowanej ilości wodoru w temperaturze 78 K. Reszta wodoru pozostaje w objętości szkła. Podczas dalszego ogrzewania reaktora do wyższych temperatur (ok. 500 - 600 K) wodór nadal desorbował ze szkła. Nie ustalono, czy skonsumowany wodór atomowy podczas adsorpcji w temperaturze 78 K w całości desorbuje ze szkła. Nie było to celem tej pracy. Można z pewnością powiedzieć, że reaktor szklany, poddany oddziaływaniu wodoru atomowego, należało ogrzewać przez kilkanaście minut w temperaturze ok 600 K, stale go pompując, aby spektrometr masowy nie rejestrował śladu desorbującego wodoru. Sheen [118] podaje, że odzyskiwał w ten sposób ok. 95 % skonsumowanego wodoru. Nie jest wykluczone, że wodór atomowy może reagować ze składnikami szkła [100], jak również może dyfundować przez szkło na zewnątrz reaktora.

Z analizy widm TD wynika, że ze względu na małe stężenie wodorowego depozytu  $H_{ad}$  na powierzchni szkła typu Pyrex (patrz: rys.9.4.2), pomimo znacznej ilości skonsumowanego wodoru atomowego przez szkło, wodór atomowy rekombinuje na powierzchni szkła głównie wg. mechanizmu Eleya - Rideala. Na powierzchni szkła, w temp. 78 K, występuje zbyt niska koncentracja powierzchniowa  $H_{ad}$ , mogąca doprowadzić do rekombinacji między dwoma adatomami  $H_{ad}$  wg. mechanizmu Langmuira - Hinshelwooda. Ze względu na obserwowaną wysoką tendencję wodoru atomowego do absorpcji w objętości szkła, można wnioskować, że ciepło rozpuszczania wodoru atomowego w szkłe musi być większe od ciepła adsorpcji H na powierzchni szkła.

Na zakończenie tego rozdziału podsumujemy uzyskane wyniki i wnioski:

- 1) wodór atomowy, w przeciwieństwie do wodoru cząsteczkowego, adsorbuje się w temperaturze 78 K na powierzchni szkła typu Pyrex,
- 2) zaadsorbowany wodór w temperaturze 78 K na powierzchni szkła typu Pyrex z łatwością dyfunduje do warstwy podpowierzchniowej i objętości szkła,
- 3) ogrzewanie szkła do temperatury pokojowej powoduje desorpcję jedynie ok. 10 - 15 % skonsumowanego w temperaturze 78 K wodoru atomowego,

4) kilkunastominutowe ogrzewanie szkła typu Pyrex w temperaturze ok. 600 K powoduje zanik desorpcji wodoru z objętości szkła,

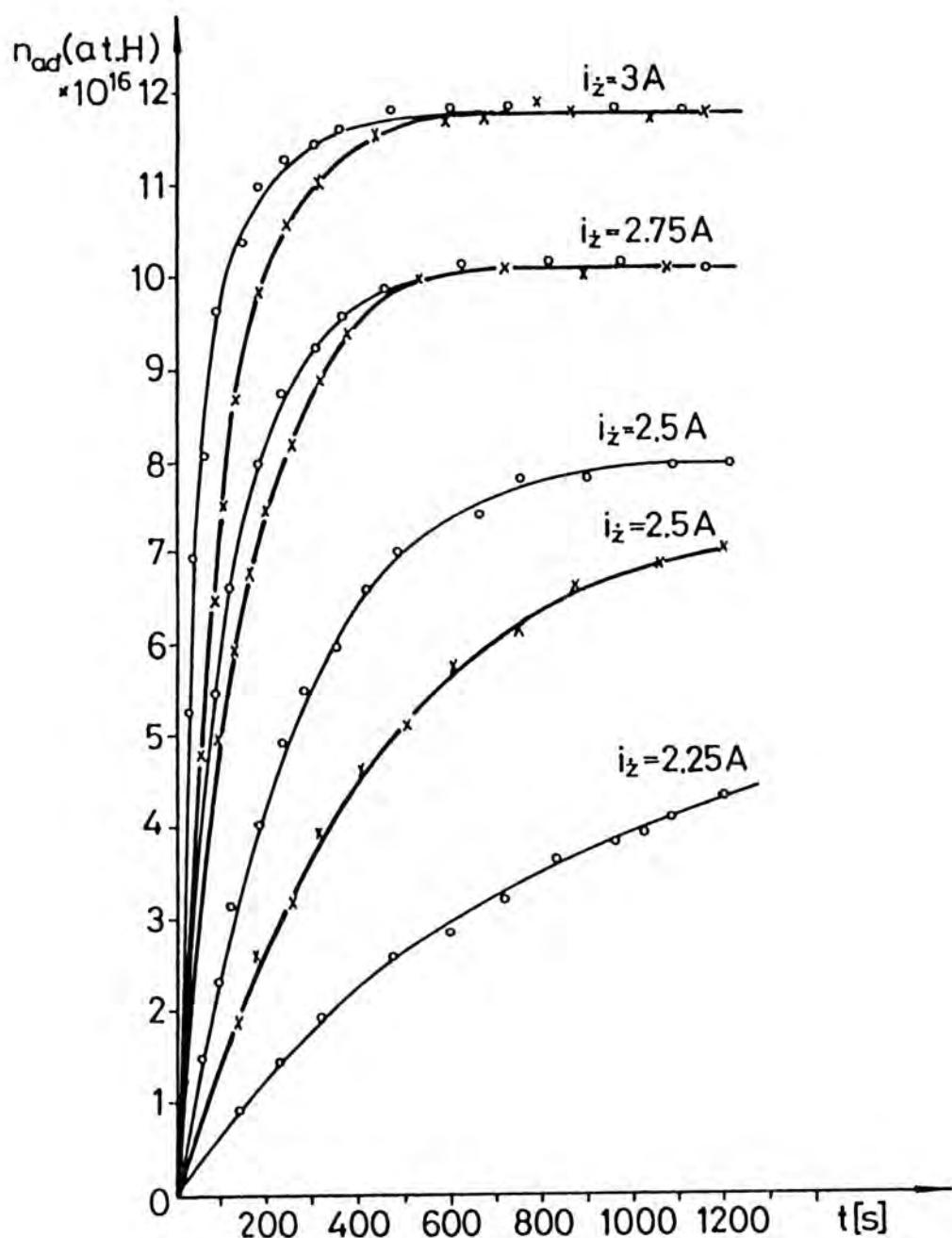
5) rekombinacja wodoru atomowego na powierzchni szkła, w temperaturze 78 K, przebiega głównie wg. mechanizmu Eleya - Rideala.



### 9.5 Zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne występujące przy ekspozycjach bardzo cienkich, wysepkowych, spieczonych warstw złota na oddziaływanie wodoru atomowego

Splecione, cienkie warstwy złota, o grubości ok. 70 nm, jak powiedziano w rozdz. 9.2, tworzą ciągłą, silnie stekstrowaną warstwę. Celem określenia wpływu grubości warstwy złota na adsorpcję i desorpcję wodoru, wykonano kilka eksperymentów adsorpcyjno - desorpcyjnych z zastosowaniem bardzo cienkich, nieciągłych, wysepkowych warstw złota. Badanie adsorpcji i desorpcji wodoru na wysepkowych warstwach złota przeprowadzono w identyczny sposób jak w przypadku cienkich warstw złota, opisanych w rozdziale 9.2. Stosowano takie same ekspozycje, które nie prowadziły w przypadku cienkich warstw złota do obserwowalnej rozpuszczalności wodoru atomowego w objętości tych warstw. Nieciągła warstwa złota, o całkowitej masie ok.  $3 \cdot 10^{-4}$  g, (patrz: rozdz. 8.2) naparowywano na wewnętrzną ściankę reaktora w temperaturze 78 K. Następnie spiekano ją w temperaturze ok. 420 K przez ok. 30 min. Uzyskana warstwa, koloru różowego, całkowicie przezroczysta, charakteryzowała się opornością ok.  $(1 - 2) \cdot 10^{14}$   $\Omega$ . Oporność warstwy mierzono przy użyciu reaktora przedstawionego na rys. (8.2.1) (patrz: rozdz. 8.2). Uzyskany wynik wskazuje na nieciągłą, wysepkową strukturę bardzo cienkich warstw złota.

Adsorpcję wodoru atomowego na wysepkowych warstwach złota badano identycznie jak w przypadku cienkich warstw złota, przy zastosowaniu głowicy Schulza. Zaadsorbowana ilość wodoru H (dane oznaczone krzyżykami) przedstawiono na rys. (9.5.1) w funkcji czasu w porównaniu z ilościami wodoru H zaadsorbowanego na cienkich warstwach złota (dane oznaczone kółeczkami, przeniesione są z rys. 9.2.1). Znamienną cechą jest to, że zaadsorbowane ilości wodoru atomowego na obu różnej grubości warstwach złota, po ustaleniu się równowagi między adsorbatem a fazą gazową, są prawie równe. Oznacza to, że ilości miejsc dostępnych do adsorpcji wodoru atomowego są w przybliżeniu równe dla obu warstw. Jednakże dla grubszych warstw złota ( $\sim 70$  nm) adsorpcja



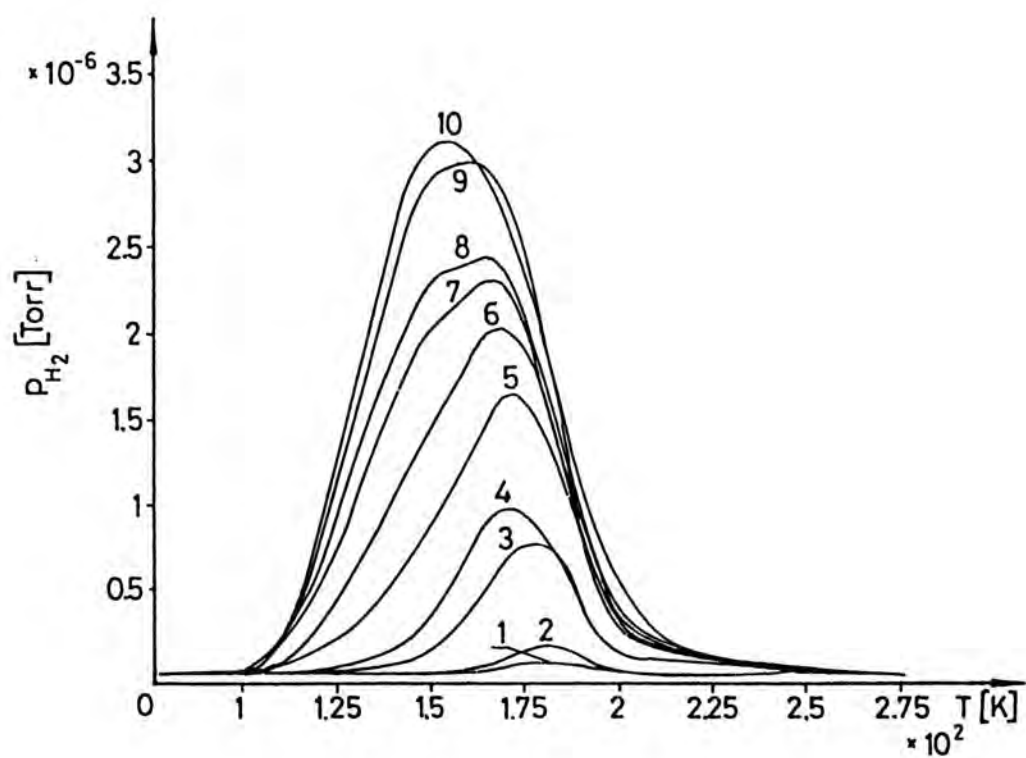
Rys. (9.5.1) Zaadsorbowane ilości wodoru atomowego na bardzo cienkiej, wysepkowej, spieczonej warstwie złota w temperaturze 78 K (dane oznaczone krzyżykami) jako funkcja czasu ekspozycji dla różnych wydajności (temperatury) źródła H w porównaniu z zaadsorbowanymi ilościami wodoru atomowego na cienkiej, ciągłej, spieczonej warstwie złota, również w temperaturze 78 K (dane oznaczone kółeczkami, wzięte z rys.9.2.1).

przebiega nieco szybciej. Różnej grubości warstwy złota mogą różnić się parametrami  $S_0$  i  $\gamma$  (patrz: rozdz. 9.2).

Po każdym procesie adsorpcji wodoru atomowego na wysepkowej warstwie złota, w temperaturze 78 K, prowadzono desorpcję wodoru, ogrzewając nleciąglą warstwę złota do temperatury pokojowej. Podczas desorpcji rejestrowano, w funkcji czasu, ciśnienie  $p_{H_2} = f_1(t)$  (przy użyciu spektrometru masowego) oraz temperaturę bardzo cienkiej warstwy  $T_{Au} = f_2(t)$ , (patrz: rozdz. 8.4). Na podstawie tych zależności wyznaczono funkcję  $p_{H_2} = f_3(T_{Au})$ , odpowiadającą każdemu przebiegowi desorpcji. Rys. (9.5.2) przedstawia uzyskane widma TD. W oparciu o równanie (6.2.9), patrz: rozdz. 6.2, wyznaczono zdesorbowane ilości wodoru. Tabela (9.5.1) przedstawia dla porównania warunki ekspozycji cienkiej (tzw. złotej) i bardzo cienkiej (tzw. różowej) warstwy złota na wodor atomowy o ciśnieniu  $p_H$  (patrz: rozdz. 9.2), zaadsorbowane ilości  $n_{ad}$  wodoru atomowego (patrz: rys. 9.5.1) oraz zdesorbowane  $n_{des}$  ilości wodoru.

Dla cienkich warstw złota (patrz: rozdz. 9.2 lub tabela 9.5.1) zdesorbowane ilości wodoru równają się w przybliżeniu ilościom zaadsorbowanego wodoru. Natomiast dla bardzo cienkich, wysepkowych warstw złota, koloru różowego, zdesorbowane ilości wodoru są mniejsze, średnio o ok. 30 % dla najniższych ekspozycji i średnio o ok. 25 % dla najwyższych ekspozycji, w porównaniu z ilościami zaadsorbowanego wodoru. Ogrzewanie bardzo cienkich warstw złota, do temperatury ok. 350 - 400 K, powodowało dalszą desorpcję niewielkich ilości wodoru, widocznych jako mały sygnał w widmie TD. Stanowiło to kilka procent zdesorbowanej ilości wodoru do temperatury pokojowej. Należy tu przypomnieć (patrz: rozdz. 9.2), że dla cienkiej warstwy złota nie obserwowano desorpcji wodoru powyżej temperatury 250 K. Przyczyny niecałkowitej desorpcji wodoru, do temperatury pokojowej, z bardzo cienkich warstw złota nie są jasne. Najogólniej można tylko mówić o silnym pułapkowaniu wodoru atomowego na bardzo cienkich, wysepkowych warstwach złota. Wysepki złota na podłożu izolatora (szkło typu Pyrex) mają niewątpliwie szczególny rozkład gęstości ładunku elektrycznego, a więc gęstości elektronów powierzchniowych, odmiennej od litych, ciągłych warstw złota.

Widma TD z rys. (9.5.2), uzyskane dla wysepkowych warstw złota, przypominają swoim charakterem widma TD z rys. (9.2.3), uzyskane dla



Rys. (9.5.2) Widma termodesorpcji (TDS) wodoru z bardzo cienkich, wysepkowych, spieczonych warstw złota. Numeracja widm odpowiada numeracji widm z rys.(9.2.3).

TABELA (9.5.1)

Numer eksperymentu	Badana warstwa	$i_z (\text{Å})$	$T_W^{\text{MAX}} (\text{K})$	$p_{\text{H}} (\text{Torr})$ ( $T_{\text{H}} = 78 \text{ K}$ )	$t_{\text{eksp}} (\text{s})$	$n_{\text{ad}} (\text{at.H})$	$n_{\text{des}} (\text{at.H})$
593	zl	2,00	1020	$1,1 \cdot 10^{-9}$	600	— 1)	$4,3 \cdot 10^{15}$
560	róż	2,00	1020	$1,1 \cdot 10^{-9}$	600	— 1)	$9,4 \cdot 10^{14}$
591	zl	2,00	1020	$1,1 \cdot 10^{-9}$	1200	— 1)	$8,7 \cdot 10^{15}$
562	róż	2,00	1020	$1,1 \cdot 10^{-9}$	1200	— 1)	$2,1 \cdot 10^{15}$
597	zl	2,25	1115	$1,3 \cdot 10^{-8}$	600	$2,9 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{16}$
558	róż	2,25	1115	$1,3 \cdot 10^{-8}$	600	— 1)	$1,5 \cdot 10^{16}$
595	zl	2,25	1115	$1,3 \cdot 10^{-8}$	1200	$4,4 \cdot 10^{16}$	$4,2 \cdot 10^{16}$
556	róż	2,25	1115	$1,3 \cdot 10^{-8}$	1200	— 1)	$2,0 \cdot 10^{16}$
587	zl	2,50	1182	$6,1 \cdot 10^{-8}$	600	$7,4 \cdot 10^{16}$	$7,8 \cdot 10^{16}$
554	róż	2,50	1182	$6,1 \cdot 10^{-8}$	600	$5,6 \cdot 10^{16}$	$3,9 \cdot 10^{16}$
589	zl	2,50	1182	$6,1 \cdot 10^{-8}$	1200	$8,0 \cdot 10^{16}$	$8,5 \cdot 10^{16}$
552	róż	2,50	1182	$6,1 \cdot 10^{-8}$	1200	$7,0 \cdot 10^{16}$	$5,3 \cdot 10^{16}$
603	zl	2,75	1250	$1,6 \cdot 10^{-7}$	600	$1,0 \cdot 10^{17}$	$9,7 \cdot 10^{16}$
550	róż	2,75	1250	$1,6 \cdot 10^{-7}$	600	$1,0 \cdot 10^{17}$	$6,5 \cdot 10^{16}$
601	zl	2,75	1250	$1,6 \cdot 10^{-7}$	1200	$1,0 \cdot 10^{17}$	$1,0 \cdot 10^{17}$
548	róż	2,75	1250	$1,6 \cdot 10^{-7}$	1200	$1,1 \cdot 10^{17}$	$7,3 \cdot 10^{16}$
578	zl	3,00	1315	$6,5 \cdot 10^{-7}$	600	$1,1 \cdot 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^{17}$
546	róż	3,00	1315	$6,5 \cdot 10^{-7}$	600	$1,1 \cdot 10^{17}$	$8,3 \cdot 10^{16}$
581	zl	3,00	1315	$6,5 \cdot 10^{-7}$	1200	$1,2 \cdot 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^{17}$
544	róż	3,00	1315	$6,5 \cdot 10^{-7}$	1200	$1,2 \cdot 10^{17}$	$8,8 \cdot 10^{17}$

gdzie: zl - ciągła, nieprzezroczysta warstwa złota (patrz: rozdz. 9.2),

róż - przezroczysta, koloru różowego, wysepkowa warstwa złota,

$i_z$ ,  $t_{\text{eksp}}$ ,  $T_W^{\text{MAX}}$ ,  $p_{\text{H}}$  - dane wzięte z tabeli (9.2.1),

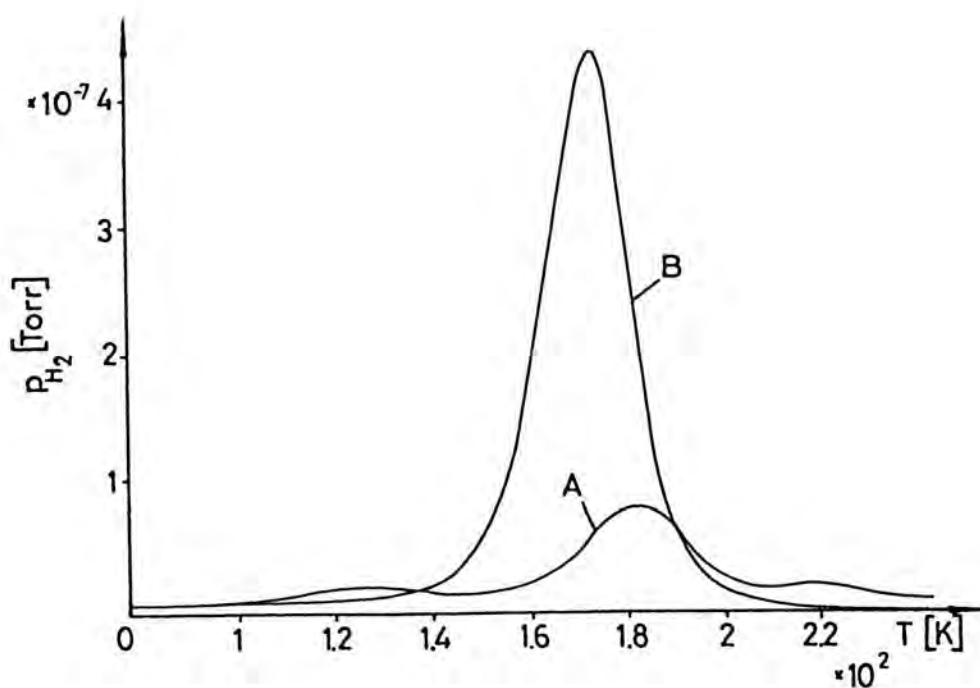
$n_{\text{ad}}$  - zaadsorbowana ilość wodoru atomowego,

$n_{\text{des}}$  - zdesorbowana ilość wodoru,

1) - brak pomiaru zaadsorbowanej ilości wodoru atomowego ze względu na wielkość leżąca poniżej czułości pomiarowej głowicy Schulza.

ciągłych, cienkich warstw złota. Wysokotemperaturowe ramię wszystkich widm TD z rys. (9.5.2), charakteryzuje się ostrym spadkiem w obszarze temperatury ok. 200 K. Natomiast niskotemperaturowa gałąź rozbudowuje się w miarę wzrostu pokrycia nieciągłej warstwy złota. Ta modyfikacja widm TD może być interpretowana podobnie jak modyfikacja widm TD dla cienkiej, ciągłej warstwy złota, o grubości ok. 70 nm (patrz: rozdz. 9.2). Wzrost populacji adsorbentu wodorowego zwiększa oddziaływanie pomiędzy adatomami  $H_{ad}$ , w wyniku czego mogą tworzyć się niestabilne kompleksy (dimery) powierzchniowe  $H_{ad} - - H_{ad}$ . Wraz ze wzrostem pokrycia, wiązanie adsorbentu wodorowego z powierzchnią bardzo cienkich warstw złota słabnie, aż do utworzenia natychmiast desorbującej cząsteczki  $(H_2)_{ad}$ .

Rys. (9.5.3 A) przedstawia widmo desorpcji wodoru z bardzo cienkiej warstwy złota, uzyskane dla najniższej ekspozycji warstwy na oddziaływanie wodoru atomowego (tzn.  $T_W^{MAX} = 1020$  K,  $t_{eksp} = 600$  s, eksperyment nr. 560, patrz: tabela 9.5.1). Widmo to składa się z trzech pików. Do analizy może być wykorzystany w sposób pewny największy pik leżący w przedziale temperatur 160 - 200 K. Rys. (9.5.3 B) przedstawia widmo desorpcji wodoru z cienkiej warstwy złota (eksperyment nr. 593, patrz: tabela 9.5.1), otrzymane dla tej samej ekspozycji jak widmo TD, przedstawione na rys. (9.5.3 A). Składa się ono tylko z jednego pików leżącego w przedziale temperatur 150 - 200 K. Analiza największego pików widma TD z rys. (9.5.3 A), przeprowadzona w oparciu o równanie (6.2.15), wskazuje na to, że desorpcja wodoru przebiega zgodnie z kinetyką reakcji drugiego rzędu tak, jak należało się tego spodziewać. Wyznaczona energia aktywacji desorpcji wynosi  $53 \pm 5$  kJ/mol  $H_2$ . Jest to wielkość nieco mniejsza od energii aktywacji desorpcji wodoru  $E_d = 57 \pm 5$  kJ/mol  $H_2$  z cienkich warstw złota, wyznaczonej na podstawie analizy widma TD z rys. (9.5.3 B). Niskotemperaturowy pik widma TD z rys. (9.5.3 A), może być związany z desorpcją depozytu wodorowego z podłoża szklanego nie w pełni pokrytego złotem. Zakres temperatur, w którym znajduje się ten pik, pokrywa się z obszarem maksimum widma TD z rys. (9.4.2). Natomiast wysokotemperaturowy pik widma TD z rys. (9.5.3 A), prawdopodobnie jest związany z pułapkowaniem wodoru w obrębie wysepek złota na szklanym podłożu.



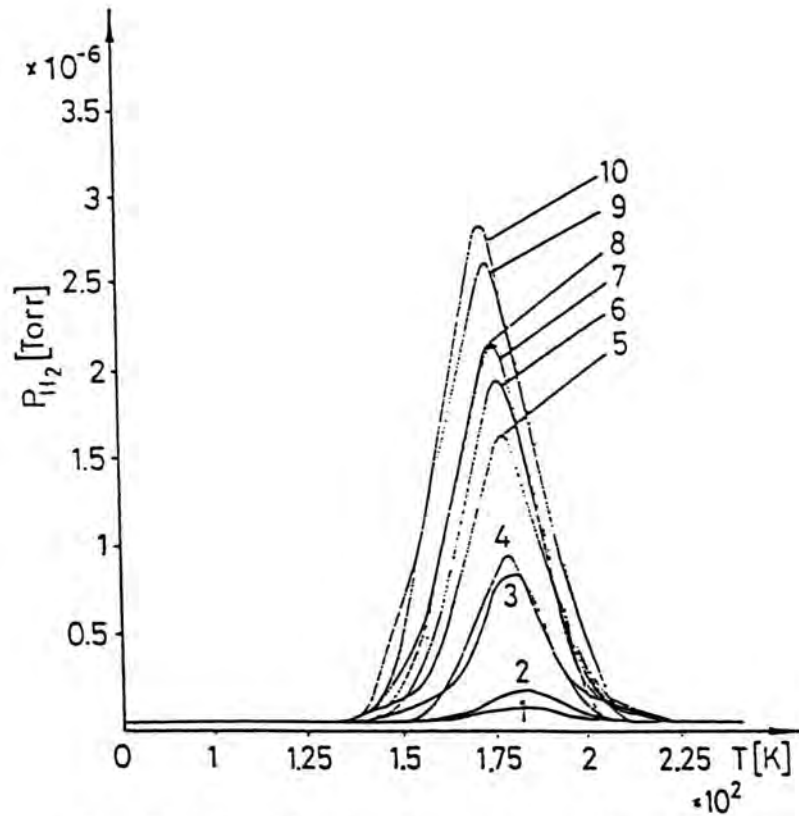
Rys. (9.5.3) A - widmo termodesorpcji wodoru z bardzo cienkiej, wysepkowej, spieczonej warstwy złota uzyskane dla najniższej ekspozycji na wodór atomowy ( $T_W^{\text{MAX}} = 1020 \text{ K}$ ,  $t_{\text{eksp}} = 600 \text{ s}$ ). B - symetryczne widmo termodesorpcji wodoru z cienkiej, ciągłej, spieczonej warstwy złota dla najniższej ekspozycji na wodór atomowy, jak dla widma A.

Rys. (9.5.4.A i B) przedstawia próbe analizy widm TD z rys. (9.5.2). Analiza przeprowadzona jest według procedury opisanej w rozdz. 9.2, mającej na celu wydzielenie monoatomowego depozytu  $H_{ad}$  z kompletnego widma TD z rys. (9.5.2). Analiza symetrycznych widm z rys. (9.5.4 A), wykonana w oparciu o równanie (6.2.15), pozwala wyznaczyć wartości energii aktywacji desorpcji  $E_d$  w zależności od całkowitej zaadsorbowanej ilości  $n_{ad}$  wodoru atomowego na bardzo cienkiej warstwie złota, wyznaczonej na podstawie rys. (9.5.1). Wyznaczona wartość energii aktywacji  $E_d$  maleje wraz ze wzrostem pokrycia, zgodnie z równaniem (9.2.5), podobnie jak dla cienkich warstw złota. Zależność ta (oznaczona krzyżykami) przedstawiona jest na rys. (9.5.5), (kółeczka opisują zależność  $E_d$  od  $n_{ad}$  dla cienkich warstw złota). Wyznaczona stąd wielkość  $n_{MAX}$ , równa ok.  $3 \cdot 10^{17}$  miejsc dostępnych do adsorpcji H, jest taka sama jak dla ciągłej, cienkiej warstwy złota. Wynikać stąd może wniosek, że dostępna dla wodoru atomowego powierzchnia obu warstw jest podobna i niezależna od grubości warstwy. Potwierdza to rys. (9.5.1), z którego wynika jednakowa, równowagowa ilość zaadsorbowanego wodoru atomowego na warstwach różnej grubości.

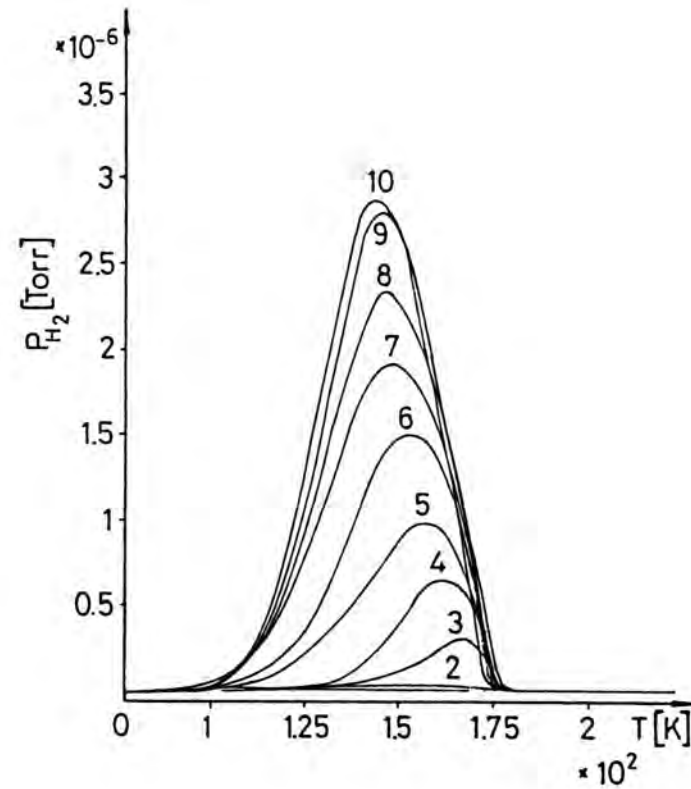
Na zakończenie tego rozdziału można podsumować uzyskane wyniki i wnioski następująco:

1. wysepkowa, nieciągła, bardzo cienka warstwa złota charakteryzuje się podobną ilością miejsc dostępnych do adsorpcji wodoru atomowego jak cienka, ciągła warstwa złota o grubości ok. 70 nm,
2. energia aktywacji desorpcji wodoru z bardzo cienkich warstw złota, wyznaczona dla największego pików widma TD, wskazuje na desorpcję wodoru głównie z powierzchni złota,
3. wpływ szklanego podłoża w procesie desorpcji wodoru z warstw nieciągłych jest znikomy i przejawia się najprawdopodobniej niskotemperaturowym, małym pikiem łączącym w pobliżu temperatury 120 K,
4. w widmie TD, w przedziale wysokich temperatur, uwidacznia się silne pułapkowanie adsorbatu wodorowego przez bardzo cienkie warstwy złota. W wyniku tego desorpcja wodoru, do temperatury pokojowej, wynosi ok. 70 - 75% ilości zaadsorbowanego wodoru atomowego.

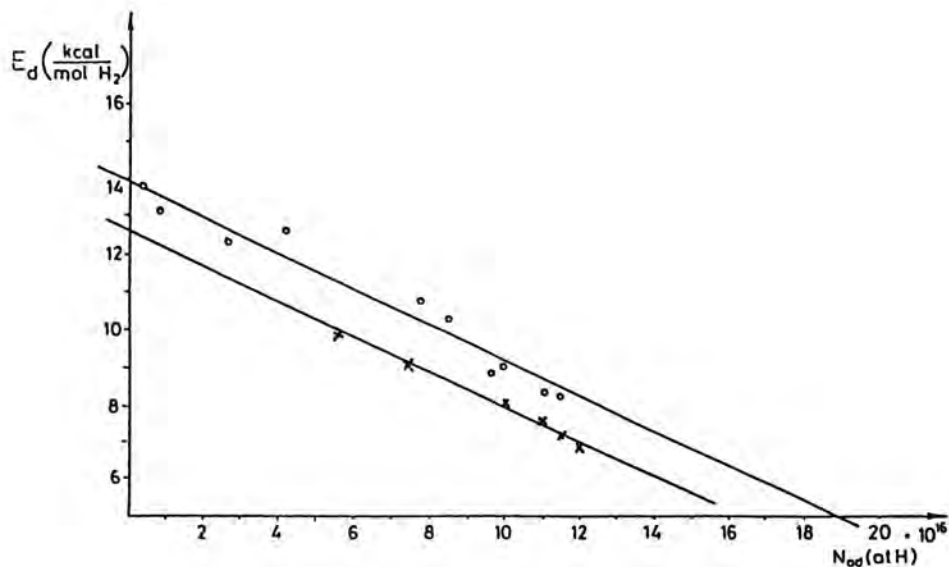




Rys. (9.5.4 A) Symetryzowane widma termodesorpcji wodoru z bardzo cienkich, wysepkowych warstw złota, reprezentujące silnie związane monoatomowy depozyt  $H_{ad} - Au$ , otrzymany przy wcześniejszej desorpcji słabo związanych form dimerów  $H_{ad} - - H_{ad}$ . Numeracja widm odpowiada numeracji widm z rys. (9.2.3).



Rys. (9.5.4 B) Widma TD uzyskane przez odjęcie poszczególnych widm z rys. (9.5.4 A) od odpowiednich widm z rys. (9.5.2). Przedstawione widma reprezentują desorpcje słabo związanych form  $H_{ad} - - H_{ad}$ .



Rys. (9.5.5) Energia aktywacji desorpcji monoatomowego depozytu  $H_{ad}$  - Au z bardzo cienkiej, wysepkowej warstwy złota w zależności od całkowitej populacji adsorbatu wodorowego (dane oznaczone krzyżykami) w porównaniu z rys. (9.2.6), (dane oznaczone kółeczkami).

## 10. Oznaczanie składu mieszaniny gazów (H + H<sub>2</sub>) metoda adsorpcyjno - desorpcyjna

Na podstawie wyników eksperymentalnych przedstawionych w prezentowanej pracy można zaproponować sposób wyznaczenia stężenia wodoru atomowego w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>), przy użyciu selektywnego detektora H jakim jest czysta powierzchnia spieczonej warstwy złota, utrzymywanej w temperaturze 78 K. Metoda szczególnie dobrze nadaje się do oznaczania małych stężeń wodoru atomowego ( $\frac{p_H}{p_{H_2}} < 1 \cdot 10^{-2}$  dla  $p_H < 1 \cdot 10^{-5}$  Torra). Wodór atomowy może być produkowany w fazie gazowej w różny sposób, np. drogą termicznej dysocjacji wodoru cząsteczkowego na gorących ciałach stałych, jak też drogą zderzeń H<sub>2</sub> z wysokoenergetycznymi atomami (np. atomami gazów szlachetnych), a także podczas reakcji chemicznych generujących wodór atomowy do fazy gazowej (patrz: rozdz. 4).

Detekcja wodoru atomowego może być przeprowadzona z użyciem cienkiej warstwy złota napylonej na wewnętrzną ściankę reaktora, odseparowanego od pomp (patrz: rozdz. 5.3), do którego wprowadzono pewną ilość wodoru cząsteczkowego i zainicjowano reakcję tworzenia wodoru atomowego, przy zachowaniu warunku  $p_{H_2} \gg p_H$ . Zmiany ciśnienia fazy gazowej, wyznaczone precyzyjnie przy użyciu, np. głowicy jonizacyjnej Schulza (patrz: rozdz. 5.3 i 7.4), określają bezpośrednio ilość zaadsorbowanego wodoru atomowego  $n_{ad}$ . Po ustaleniu się równowagi między ciśnieniem wodoru atomowego w fazie gazowej a pokryciem cienkiej warstwy złota, obserwujemy ustabilizowanie się ciśnienia wodoru w zamkniętym zestawie, tzn.  $\frac{dp_{H_2}}{dt} \approx 0$ . Wówczas możemy wyznaczyć równowagowe pokrycie  $\theta_{eq}$  z zaadsorbowanej, równowagowej, ilości ( $n_{ad})_{eq}$  wodoru atomowego oraz wielkości maksymalnego pokrycia  $n_{MAX}$  wodorem atomowym preparowanych standardowo, cienkich warstw złota (patrz: rozdz. 8.2 i 9.2). Powinno się tu przestrzegać warunku  $\theta_{eq} < 0.4$ , dla którego nie zauważa się jeszcze rozpuszczalności H w Au podczas adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota (patrz: rozdz. 9.3).

Dla upewnienia się, czy wyznaczona wielkość  $(n_{ad})_{eq}$  jest rzeczywiście zaadsorbowana ilością wodoru atomowego na powierzchni złota, należy zdesorbować zaadsorbowany wodór i wyznaczyć na podstawie równania (6.2.9) zdesorbowaną ilość wodoru  $n_{des}$ . Wielkości  $n_{ad}$  i  $n_{des}$  powinny być sobie równe w zakresie błędu pomiaru (patrz: rozdz. 9.2).

Ciśnienie wodoru atomowego  $p_H$  odpowiadające wyznaczonej wielkości  $\theta_{eq}$  wyznaczamy na podstawie izotermy typu  $\theta_{eq} = A \ln p_H + B$  (prawdopodobnie izotermy Tlomkina przedstawionej na rys. 9.2.8).

Stężenie wodoru atomowego  $C_H$  (o ciśnieniu  $p_H$ ) w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>), możemy przedstawić jako stosunek ciśnienia  $p_H$  i  $p_{H_2}$ , tzn:

$$C_H = \frac{p_H}{p_{H_2}} \quad (10.1)$$

Jeśli  $p_{H_2} \gg p_H$ , to równanie (10.1) można przedstawić w postaci:

$$C_H \approx \frac{p_H}{p_{(H+H_2)}} \quad (10.2)$$

Należy zwrócić uwagę na to, że w proponowanym układzie detekcji wodoru atomowego musimy ograniczyć się do ustalonych, niezmiennych w czasie, ciśnień wodoru atomowego  $p_H$ .

Pomiar ciśnienia  $p_{(H+H_2)}$  nie przedstawia większych trudności, np. pomiar ciśnienia przy użyciu manometru rtęciowego McLeoda.

Należy podkreślić, że opisana wyżej detekcja wodoru atomowego w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>) przy użyciu, np. głowicy Schulza, może być przeprowadzona tylko w reaktorze odseparowanym od pomp, w którym zachodzi adsorpcja wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota w temperaturze 78 K.

W praktyce często spotykamy reaktory przepływowe, gdzie ustalony strumień (H + H<sub>2</sub>) zderza się ze ścianką naczynia, po czym ulega częściowo adsorpcji, częściowo rozproszeniu i odpompowaniu. W takim przypadku możliwe jest określone eksponowanie cienkiej warstwy złota, utrzymywanej w temperaturze 78 K, na oddziaływanie mieszaniny gazów (H + H<sub>2</sub>). Po wybranym przypadkowo czasie ekspozycji  $t_1$ , należy całkowicie zdesorbować zaadsorbowany wodór atomowy z powierzchni złota, wyznaczając widmo desorpcji wodoru przy pomocy wykalibrowanego na wodór spektrometru masowego. Z analizy widma TD obliczamy zdesorbowaną ilość wodoru  $(n_{des})_1$ . Następnie należy cienką warstwę złota poddać ponownej ekspozycji na oddziaływanie tego samego strumienia gazów (H + H<sub>2</sub>) w czasie  $t_2$ , dłuższym od  $t_1$  ( $t_2 > t_1$ ). Dalej, po raz drugi, należy

zdesorbować zaadsorbowany wodór, wyznaczając  $(n_{\text{des}})_2$ . Porównując  $(n_{\text{des}})_1$  i  $(n_{\text{des}})_2$  możemy rozpatrzeć kilka przypadków:

$$1. \quad (n_{\text{des}})_1 \approx (n_{\text{des}})_2 \quad (10.3)$$

Oznacza to, że już w czasie  $t_1$ , osiągnęliśmy stan równowagowego pokrycia. Stąd możemy wyznaczyć  $\theta_{\text{eq}}$ , a następnie, na podstawie izotermy Tiomkina, określamy  $p_{\text{H}}$ . Na podstawie wzoru (10.2) wyznaczamy stężenie  $C_{\text{H}}$ .

$$2. \quad \frac{(n_{\text{des}})_1}{t_1} \approx \frac{(n_{\text{des}})_2}{t_2} \quad (10.4)$$

Oznacza to, że zaadsorbowana ilość wodoru atomowego jest wprost proporcjonalna do czasu ekspozycji. Wówczas równanie (3.2.11) przekształca się w równanie (9.2.2). Na podstawie wyznaczonej wcześniej wielkości  $S_0 \cong 6 \cdot 10^{-3}$  (patrz: równ. 9.2.7) obliczamy z równania (9.2.3) wielkość  $J_{\text{H}}$ , a stąd na podstawie równania (9.2.8), (9.2.9) oraz (10.2) obliczamy  $p_{\text{H}}$  i  $C_{\text{H}}$ .

$$3. \quad \frac{(n_{\text{des}})_1}{t_1} > \frac{(n_{\text{des}})_2}{t_2} \quad (10.5)$$

Oznacza to, że do opisu kinetyki adsorpcji H na Au należy stosować równanie (3.2.11), uwzględniające zjawisko rekombinacji wodoru zachodzące wg. mechanizmu Eleya - Rideala. Dla takiego przypadku do wyznaczenia  $C_{\text{H}}$  można wybrać jedną z dwóch metod postępowania:

a. w kolejnej adsorpcji H na Au należy wydłużyć czas ekspozycji do uzyskania równowagowego pokrycia  $\theta_{\text{eq}}$ . Jeśli następny, dłuższy, czas ekspozycji nie zwiększa ilości  $n_{\text{ad}}$ , wówczas sytuacja sprowadza się do przypadku 1.

b. należy wyznaczyć funkcję  $\frac{dn_{\text{ad}}}{dt} = f(\theta)$ , (patrz: równ. 3.2.11), dla wąskiego zakresu  $n_{\text{ad}}$ . Wielkości  $n_{\text{ad}}$  wyznaczamy przez kolejne desorpcje wodoru, zaadsorbowanego podczas coraz dłuższych ekspozycji powierzchni złota na wodór atomowy. Otrzymamy w ten sposób fragment krzywej, przedstawionej na rys. (9.2.1). Na podstawie równania (3.2.11), podstawiając  $S_0 = 6 \cdot 10^{-3}$  i dobierając właściwą wielkość parametru  $\gamma$  z tabeli (9.2.2), wyznaczamy  $J_{\text{H}}$ , a następnie  $p_{\text{H}}$  i  $C_{\text{H}}$ .

Podsumowując ten rozdział można stwierdzić, że:

1. Analiza ilościowa wodoru atomowego w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>) jest możliwa do przeprowadzenia w oparciu o zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne wodoru na cienkich warstwach złota.

2. Ilościowa analiza wodoru atomowego w mieszaninie gazów ( $H + H_2$ ) można wykonać zarówno w układzie statycznym (nie przepływowym), jak i w układzie dynamicznym (przepływowym).

11. Porównanie całkowitej wydajności dysocjacji termicznej H<sub>2</sub> na gorącym włóknie wolframowym, obliczonej na podstawie wyrażenia Brennana - Fletchera oraz Langmuira, z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi w prezentowanej pracy

W oparciu o pełny rozkład temperatury wzdłuż gorącego włókna wolframowego dla poszczególnych prądów żarzenia  $i_z$  (temperaturę włókna  $T_W$  zmierzono z dokładnością  $\pm 5$  K dla odcinków 1 - 2 mm długości co 5 - 6 mm, patrz: rys.7.6.1), można było wyznaczyć całkowitą wydajność  $V_H$ , stosowanego w tej pracy, termicznego źródła wodoru atomowego. Dla warunków eksperymentalnych, w jakich prowadzono dysocjację termiczną H<sub>2</sub>, tj. dla zakresu temperatur włókna wolframowego  $T_W = 1000 - 1300$  K oraz ciśnienia  $p_{H_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  Torra, całkowitą wydajność  $V_H$  (at.H/s) wyznaczono na podstawie wyrażenia [25]:

$$V_H \text{ (at.H/s)} = v_H \text{ (at.H/cm}_W^2 \cdot \text{s)} \cdot A_W \text{ (cm}_W^2) \quad (11.1)$$

gdzie:  $A_W$  - aktywna, geometryczna powierzchnia gorącego włókna wolframowego dysocjującego wodór czasteczkowy  
oraz

$$v_H \text{ (at.H/cm}_W^2 \cdot \text{s)} = b \cdot \sqrt{p_{H_2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{dys}}{R \cdot T_W}\right) \quad (4.9)$$

gdzie: (patrz: tabela 4.1)

$$E_{dys}^{B-F} = 217 \text{ kJ/mol H}_2 \text{ wg. Brennana - Fletchera,}$$

$$E_{dys}^L = 211 \text{ kJ/mol H}_2 \text{ wg. Langmuira,}$$

$$b^{B-F} = 1,5 \cdot 10^{25} \text{ (cm}_W^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1/2}) \text{ wg. Brennana - Fletchera,}$$

$$b^L = 2,8 \cdot 10^{25} \text{ (cm}_W^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1/2}) \text{ wg. Langmuira}$$

Wielkość  $V_H$  obliczono dla parametrów  $E_{dys}$  i  $b$  wg. Brennana - Fletchera oraz Langmuira, dzieląc na rys. (7.6.1) włókno W na około 100 odcinków jednomilimetrowej długości. Stosując liniową interpolację można było przypisać poszczególnym odcinkom stałą temperaturę  $T_W$  (z dokładnością ok.  $\pm 5$  K). Ostatnie odcinki, o najniższej

temperaturze dla danego  $i_z$ , wnosily swój wkład do wartości  $V_H$  poniżej 1 % całkowitej wartości  $V_H$ . Wyznaczona w ten sposób całkowita wydajność źródła H wg. Brennana - Fletchera ( $V_H^{B-F}$ ) oraz Langmuira ( $V_H^L$ ) przedstawia tabela (11.1).

Podczas prowadzenia eksperymentów adsorpcyjnych, po czasie kilkudziesięciu sekund od chwili włączenia żarzenia włókna, ustalała się temperatura  $T_w$ . Od tego momentu ustalała się również całkowita wydajność dysocjacji termicznej  $H_2$ , przy zachowaniu warunku:  $p_{H_2} \cong \text{const}$ . Zmianę gęstości wodoru atomowego  $dn_H/dt$  w fazie gazowej, w reaktorze z wewnętrznym źródłem wodoru atomowego, można było opisać równaniem:

$$\frac{dn_H}{dt} = V_H - J_H \cdot S_o \cdot (1-\theta) - J_H \cdot \gamma \cdot \theta \quad (11.2)$$

gdzie:  $V_H$  - całkowita wydajność dysocjacji  $H_2$  (patrz: równ.11.1),  
 $J_H \cdot S_o \cdot (1-\theta)$  oraz  $J_H \cdot \gamma \cdot \theta$  - ujemne źródła wodoru atomowego

(jest to odpowiednio szybkość adsorpcji i rekombinacji H)

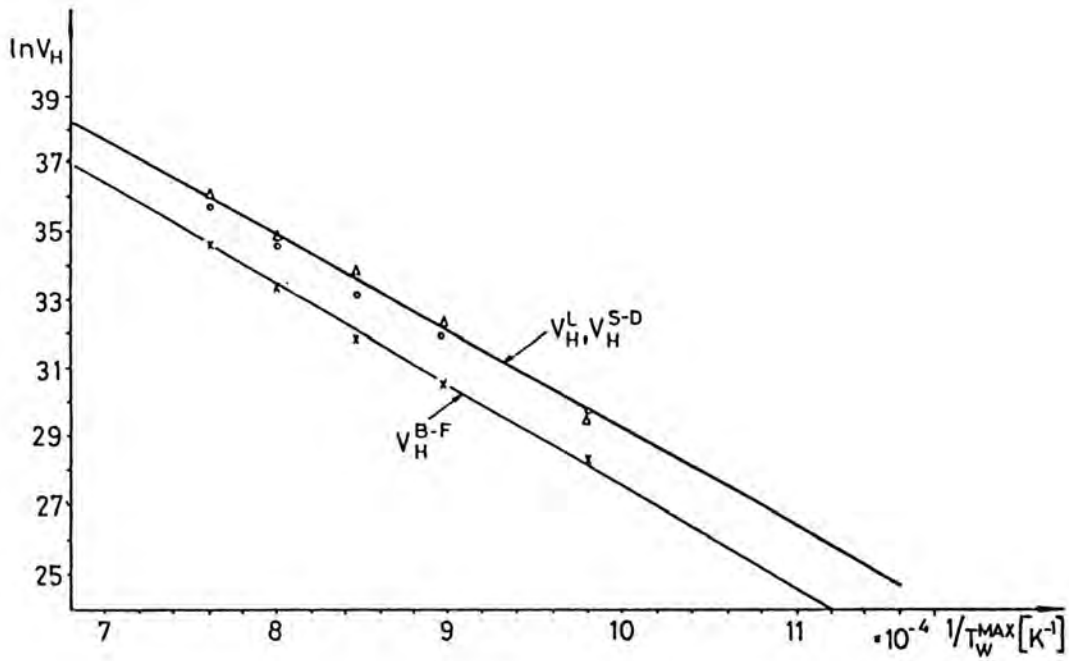
Liniowa zależność funkcji  $dn_{ad}/dt = f(n_{ad})$ , (patrz: równ.3.2.11 oraz rys.9.2.2), wskazuje na ustalone wartości  $J_H \cdot S_o$  i  $J_H \cdot \gamma$  podczas ekspozycji, kiedy ustabilizowała się już temperatura  $T_w$ . W związku z tym gęstość wodoru atomowego w fazie gazowej reaktora musi być też już ustalona, tzn.  $dn_H/dt \cong 0$ . Dla takiego warunku, z równania (11.2), otrzymujemy:

$$V_H(1/s) = J_H \cdot S_o \cdot (1-\theta) + J_H \cdot \gamma \cdot \theta \quad (11.3)$$

Podstawiając do powyższego wyrażenia wartości:  $J_H \cdot S_o$ ,  $J_H \cdot \gamma$  oraz  $\theta$  jako równowagowe pokrycia  $\theta_{eq}$  dla danych  $i_z$  z tabeli (9.2.2), możemy wyznaczyć całkowitą wydajność  $V_H^{S-D}$  dysocjacji  $H_2$  na gorącym włóknie wolframowym. Tabela (11.1) zestawia obliczone wartości:  $V_H^{B-F}$ ,  $V_H^L$  i  $V_H^{S-D}$ .

Rys.(11.1) przedstawia obliczone wartości  $V_H$  jako  $\ln V_H$  w funkcji  $1/T_w^{MAX}$  ( $T_w^{MAX}$  - patrz: tabela 9.2.2). Jak wynika z rys.(11.1) i tabeli (11.1), wielkości  $V_H^{S-D}$  pokrywają się z wartościami  $V_H^L$  obliczonymi przez Langmuira. Oznaczałoby to, że Brennan i Fletcher [96], podczas opracowywania swoich wyników eksperymentalnych, popełnili nieścisłość polegająca na pominięciu rekombinacji wodoru atomowego na powierzchni





Rys. (11.1) Wyznaczona całkowita wydajność  $V_H$  źródła H w zależności od maksymalnej temperatury  $T_W^{\text{MAX}}$  atomizującego włókna wolfrامowego. Krzyżyki -  $V_H$  wg. Brennana - Fletchera ( $V_H^{B-F}$ ), kółeczka -  $V_H$  wg. Langmuira ( $V_H^L$ ), trójkaciki -  $V_H$  wg. Stobińskiego - Dusia ( $V_H^{S-D}$ ).

TABELA (11.1)

$i_z$ (A)	$\theta_{eq}$	$v_H^{B-F}$ (1/s)	$v_H^L$ (1/s)	$v_H^{S-D}$ (1/s)	$\frac{v_H^{B-F}}{v_H^{S-D}}$	$\frac{v_H^L}{v_H^{S-D}}$
2.00	—	$2.2 \cdot 10^{12}$	$8.7 \cdot 10^{12}$	$7.1 \cdot 10^{12}$	0.3	1.2
2.25	0.17	$2.0 \cdot 10^{13}$	$7.7 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{14}$	0.2	0.7
2.50	0.27	$7.3 \cdot 10^{13}$	$2.6 \cdot 10^{14}$	$5.4 \cdot 10^{14}$	0.1	0.5
2.75	0.34	$3.2 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{15}$	0.3	0.9
3.00	0.39	$1.1 \cdot 10^{15}$	$3.6 \cdot 10^{15}$	$4.7 \cdot 10^{15}$	0.2	0.8

gdzie:  $i_z$ ,  $\theta_{eq}$  - dane wzięte z tabeli (9.2.3)

zimnej pułapki MnO<sub>3</sub>. Pominięcie tego zjawiska powoduje zaniżenie wyznaczonej przez Brennana i Fletchera całkowitej wydajności  $v_H^{B-F}$ . Natomiast Langmuir [25,91-94] obliczył swoje parametry  $E_{dys}^L$  i  $b^L$  (patrz: równ.4.9) w oparciu o analizę dodatkowych strat ciepła włókna wolframowego atomizującego wodór cząsteczkowy. Problem adsorpcji czy rekombinacji wodoru atomowego w przypadku obliczeń Langmuira w ogóle nie istniał. W prezentowanych w tej pracy eksperymentach, podczas adsorpcji wodoru atomowego na zimnej pułapce, jaką była powierzchnia złota, uwzględniliśmy obok adsorpcji atomów wodoru proces ich rekombinacji, zachodzącej wg. mechanizmu Eleya - Rideala, otrzymując wyniki podobne do opublikowanych przez Langmuira.

Podsumowując ten rozdział można stwierdzić, że:

1) wydajność dysocjacji termicznej H<sub>2</sub> na gorącym włóknie wolframowym, dla  $T_w = 1000 - 1300$  K oraz  $p = 2 \cdot 10^{-3}$  Torra, wyznaczona jest wyrażeniem Langmuira:

$$v_H(\text{at. H/cm}_w^2 \cdot \text{s}) = 2,8 \cdot 10^{25} \cdot \sqrt{p_{H_2}(\text{Torr})} \cdot \exp\left(-\frac{E_{dys}}{R \cdot T_w}\right) \quad (11.4)$$

gdzie:  $E_{dys} = 211$  kJ/mol H<sub>2</sub>,

2) podczas wyznaczania zaadsorbowanej ilości wodoru atomowego na powierzchni jakiegokolwiek zimnej pułapki, konieczne jest uwzględnienie

zachodzącej na niej rekombinacji wodoru atomowego wg. mechanizmu Eleya - Rideala. Nie uwzględnienie tego procesu prowadzi do zaniżenia wyznaczonej wydajności źródła wodoru atomowego,

3) zaproponowaliśmy prosty sposób wyznaczania całkowitej wydajności dysocjacji  $H_2$  na gorącej powierzchni ciała stałego w oparciu o równanie wyrażające sumę szybkości adsorpcji i rekombinacji H, przebiegającej wg. mechanizmu Eleya - Rideala, na powierzchni zimnej pułapki.

## 12. Model oddziaływania wodoru z cienką warstwą złota opracowany na podstawie wyników eksperymentalnych tej pracy

Układ wodoru atomowy - złoto można opisać przy pomocy parametrów :  $S_o$ ,  $\gamma$ ,  $J_H$ ,  $E_d$ ,  $Q_{ad}$  oraz  $Q_{sol}$  (patrz: rozdz. 9.2 i 9.3). Zestawimy razem wyznaczone wielkości  $E_d$ ,  $Q_{ad}$  oraz  $Q_{sol}$ :

1) energia aktywacji desorpcji wodoru:

$$E_d = E_d^o \cdot (1-\theta), \text{ gdzie } E_d^o = 57 \text{ kJ/mol H}_2 \quad (12.1)$$

2) egzotermiczne ciepło adsorpcji wodoru atomowego:

$$Q_{ad} = Q_{ad}^o \cdot (1-\theta), \text{ gdzie } Q_{ad}^o = 21 \text{ kJ/mol H}_2 \quad (12.2)$$

3) ciepło rozpuszczania wodoru atomowego w objętości cienkiej warstwy złota:

$$Q_{sol} = 18 \text{ kJ/mol H}_2 \quad (12.3)$$

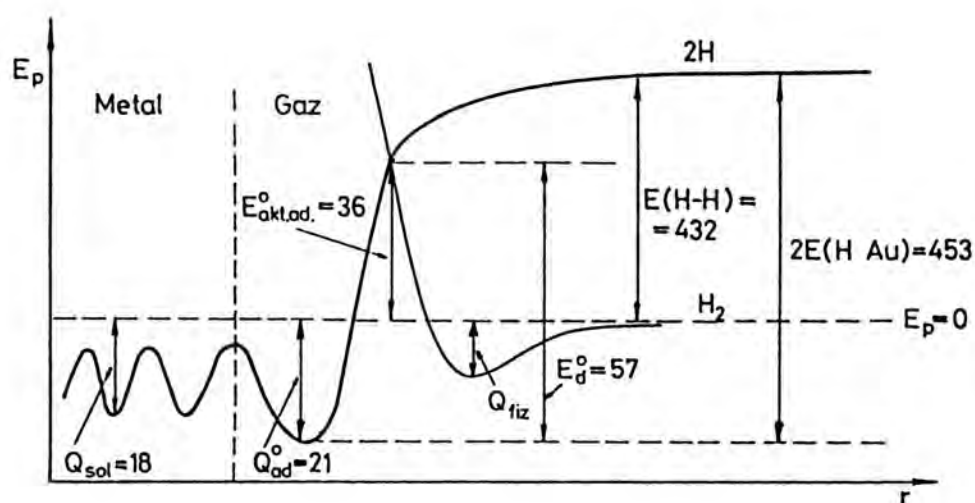
Wyznaczona na podstawie wartości  $E_d^o$  oraz  $Q_{ad}^o$  początkowa energia aktywacji adsorpcji  $E_{akt.ad}^o$  wodoru cząsteczkowego wynosi:

$$E_{akt.ad}^o = E_d^o - Q_{ad}^o = 36 \text{ kJ/mol H}_2 \quad (12.4)$$

Wynika z tego, że wodoru cząsteczkowy mógłby dysocjacyjnie adsorbować się na złocie, gdyby cząsteczki  $H_2$  osiągnęłyby temperaturę ok. 3000 K.

W przeciwieństwie do postulowanego przez Pritcharda i Tompkinsa modelu endotermicznej adsorpcji wodoru na złocie (patrz: rozdz. 3.1.4), możemy zaproponować, na podstawie naszych danych eksperymentalnych, model egzotermicznej adsorpcji wodoru na złocie z wysoką energią aktywacji adsorpcji  $H_2$ , równą 36 kJ/mol  $H_2$ . Rys.(12.1) przedstawia zaproponowany przez nas model.

Bezpośrednim potwierdzeniem wydedukowanego przez nas modelu opisującego egzotermiczny charakter adsorpcji wodoru atomowego na złocie jest wynik eksperymentu w czasie którego prowadzi się adsorpcję wodoru atomowego na powierzchni złota w kilku temperaturach Au. W temperaturze wyższej, przy tym samym ciśnieniu  $p_H$ , powinno adsorbować się mniej wodoru atomowego. Takie eksperymenty przeprowadzono jako test modelu. Wyniki eksperymentalne potwierdzają



(jednostki energii wyrażone w kJ/mol  $H_2$ )

Rys. (12.1) Model adsorpcji wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota (78 K) opracowany na podstawie wyników eksperymentalnych prezentowanej pracy.  $E_p = 0$  - zerowy poziom energii potencjalnej czasteczki  $H_2$  odpowiada energii  $H_2$  w nieskończonej odległości od powierzchni złota,  $r$  - odległość atomu H lub czasteczki  $H_2$  od powierzchni złota,  $Q_{fiz}$  - ciepło fizysorpcji  $H_2$  na powierzchni złota,  $Q_{ad}^o$  - ciepło chemisorpcji H na Au dla  $\theta \rightarrow 0$ ,  $E_{akt.ad.}^o$  - energia aktywacji adsorpcji  $H_2$  na Au dla  $\theta \rightarrow 0$ ,  $E_d^o$  - energia aktywacji desorpcji wodoru z powierzchni złota dla  $\theta \rightarrow 0$ ,  $Q_{sol}$  - ciepło rozpuszczania H w Au,  $E(H-H)$  - energia wiązania mola wodoru czasteczkowego,  $E(H-Au)$  - energia wiązania mola adatomów H z powierzchnia złota w temperaturze 78 K.

naszą hipotezę. Stosunki zaadsorbowanych ilości wodoru atomowego w temperaturze 78 K, 88 K i 128 K dla  $p_H \cong 6 \cdot 10^{-7}$  Torra wynoszą: 1 : 0,83 : 0,58.

Energia wiązania dwóch moli adatomów wodoru z powierzchnią złota, jak wynika z przedstawionego przez nas modelu, wynosi 453 kJ. Jest to wielkość nieco mniejsza od energii wiązania dwóch moli adatomów wodoru z powierzchnią miedzi (466 kJ, patrz: rozdz.3.1.4). Natomiast energia aktywacji adsorpcji wodoru na powierzchni złota jest wyższa niż dla miedzi i wynosi 36 kJ/mol H<sub>2</sub> (dla miedzi - 21 kJ/mol H<sub>2</sub>, patrz: rozdz.3.1.4). Istnienie wysokiej energii aktywacji adsorpcji wodoru jest, jak widać, cechą charakterystyczną dla miedziowców. Niewiele mniejsze ciepło rozpuszczania  $Q_{sol}$  w porównaniu z ciepłem adsorpcji  $Q_{ad}$ , jak wynika z rys.(12.1), oznacza, że zaadsorbowany wodór atomowy z łatwością może rozpuszczać się w objętości warstwy złota, co potwierdza analiza widm desorpcji wodoru z nawodorowanych cienkich warstw złota (patrz: rozdz.9.3).

### 13. Dyskusja błędów

Podczas kalibracji wskazań głowicy jonizacyjnej Schulza (patrz: rozdz. 7.4), wyznaczonej w oparciu o równanie (7.4.1):

$$\bar{n}_H = 1,93 \cdot 10^{22} \cdot \frac{V_{H_2(1)} \cdot p_{H_2} \text{ (Torr)}}{T_{H_2} \text{ (K)} \cdot m_{TZ}} \quad (7.4.1)$$

dokładności wyznaczania poszczególnych parametrów tego równania wynoszą:

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_{H_2} &= \pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{ dla } V_{H_2} = 520,55 \text{ cm}^3 \\ \Delta p_{H_2} &= \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ Torra dla } p_{H_2} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ Torra} \\ \Delta T_{H_2} &= \pm 1 \text{ K dla } T_{H_2} = 298 \text{ K} \\ \Delta m_{TZ} &= \pm 0,3 \text{ działki taśmy rejestratora} \\ &\quad \text{dla } m_{TZ} = 50,0 \text{ działek taśmy} \end{aligned} \right\} \quad (13.1)$$

Błąd względny  $\pm \Delta \bar{n}_H / \bar{n}_H$  wyznaczono w oparciu o metodę pochodnej logarytmicznej:

$$\begin{aligned} \pm \Delta \bar{n}_H / \bar{n}_H &= \pm \left( \Delta V_{H_2} / V_{H_2} + \Delta p_{H_2} / p_{H_2} + \Delta T_{H_2} / T_{H_2} + \Delta m_{TZ} / m_{TZ} \right) = \\ &= \pm (1,9 \cdot 10^{-5} + 5,0 \cdot 10^{-2} + 3,3 \cdot 10^{-3} + 1,1 \cdot 10^{-2}) = \\ &= \pm 6,4 \cdot 10^{-2} \quad (\pm 6,4 \%) \end{aligned} \quad (13.2)$$

Można zauważyć, że zasadniczy wpływ na wartość  $\Delta \bar{n}_H / \bar{n}_H$  ma wielkość  $\Delta p_{H_2} / p_{H_2}$ .

W prezentowanej pracy często obliczano współczynniki równania regresji liniowej:

$$y = ax + b \quad (13.3)$$

gdzie: x, y są to zmienne losowe, wyznaczone w N niezależnych pomiarach.

Współczynniki regresji liniowej a i b, ich odchylenia standardowe  $S_a$ ,  $S_b$  oraz współczynniki korelacji liniowej  $R_{kl}$  [119,120] wyznaczone przy użyciu programu komputerowego ASYSTANT, udostępnionego mi dzięki uprzejmości dr hab. Z. Karpińskiego, za co jestem Mu bardzo wdzięczny. Tabela (13.1) przedstawia obliczone wielkości  $S_a$  dla  $J_H \cdot \gamma$ ,  $S_b$  dla  $J_H \cdot S_o$  (patrz: rys. 9.2.2 oraz równ. 3.2.11, 9.2.1) oraz  $R_{kl}$  dla wykresów liniowych z rys. (9.2.2).

TABELA (13.1)

$i_z$ (A)	$J_H \cdot S_o$ (1/s)	$S_b$ (1/ s)	$J_H \cdot \gamma$ (1/s)	$S_a$ (1/s)	$R_{kl}$
2,25	$7,8 \cdot 10^{13}$	$\pm 3,2 \cdot 10^{12}$	$3,7 \cdot 10^{14}$	$\pm 7,5 \cdot 10^{13}$	0,974
2,50	$3,7 \cdot 10^{14}$	$\pm 9,5 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{15}$	$\pm 1,7 \cdot 10^{14}$	0,990
2,75	$9,5 \cdot 10^{14}$	$\pm 2,5 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{15}$	$\pm 4,7 \cdot 10^{14}$	0,998
3,00	$3,9 \cdot 10^{15}$	$\pm 2,7 \cdot 10^{14}$	$6,1 \cdot 10^{15}$	$\pm 2,1 \cdot 10^{15}$	0,989

gdzie:  $i_z$ ,  $J_H \cdot S_o$ ,  $J_H \cdot \gamma$  - wielkości wzięte z tabeli (9.2.2).



## 14. Wnioski

Poniżej zestawimy wnioski zebrane z poszczególnych rozdziałów:

### Rozdział 9.1

1) W temperaturze 78 K na spieczonych, cienkich warstwach złota wodór cząsteczkowy nie adsorbuje się. Brak adsorpcji wodoru cząsteczkowego można wykorzystać jako test czystości powierzchni złota na obecność zanieczyszczeń adsorbujących dysocjacyjnie H<sub>2</sub>.

2) W temperaturze 78 K na niespieczonych, cienkich warstwach złota, naparowanych w tej temperaturze, wodór cząsteczkowy adsorbuje się w niewielkich ilościach, rzędu 10<sup>16</sup> cząsteczek H<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> powierzchni geometrycznej niespieczonej warstwy. Aktywne dysocjacyjne centra, występujące na powierzchni niespieczonych, cienkich warstw złota, ulegają trwałej dezaktywacji podczas ich spiekania do temperatury pokojowej.

3) Analiza widma TD wodoru z niespieczonych, cienkich warstw złota wskazuje na to, że desorpcja wodoru jest procesem asocjacyjnym (opisanym równaniem kinetycznym 2-go rzędu) z energią aktywacji desorpcji  $E_d = 44 \pm 1$  kJ/mol H<sub>2</sub>.

### Rozdział 9.2

1) Wodór atomowy, w przeciwieństwie do wodoru cząsteczkowego, adsorbuje się na powierzchni cienkich warstw złota w temperaturze 78 K

2) Dla bardzo niskich pokryć  $\theta \approx 0.01$  tworzy się pojedynczy stan adsorbatu wodorowego na powierzchni cienkiej warstwy złota, scharakteryzowany energią aktywacji desorpcji:

$$E_d^0 = 57 \pm 5 \text{ kJ/mol H}_2$$

3) Wraz ze wzrostem pokrycia, powyżej  $\theta \approx 0.01$ , pojawiają się w coraz większych ilościach na powierzchni złota słabo zaadsorbowane formy adsorbatu wodorowego, najprawdopodobniej dimery typu  $H_{ad} - H_{ad}$ .

4) Adsorpcja wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstw złota przebiega z początkowym prawdopodobieństwem adsorpcji  $S_0 \approx 6 \cdot 10^{-3}$ .

5) Dla pokryć  $\theta > 0.08$  adsorpcja wodoru atomowego na powierzchni złota zaczyna przebiegać równocześnie z rozpoczynającą się rekombinacją wodoru atomowego na powierzchni cienkiej warstwy złota, wg. mechanizmu Eleya - Rideala.

6) Dla pokryć  $\theta \approx 0.4$ , w temperaturze 78 K, uzyskujemy maksymalne, równowagowe pokrycie  $\theta_{eq}$  cienkiej warstwy złota wodorem atomowym.

7) Zależność równowagowego pokrycia  $\theta_{eq}$  można przedstawić w funkcji ciśnienia  $p_H$  w postaci izotermy Tlompina:  $\theta_{eq} = A \ln p_H + B$ ,

8) Naparowane cienkie warstwy złota na szklane podłoże, po spieczeniu do temperatury ok. 420 K przez ok. 30 min., charakteryzują się wysoką stabilnością i powtarzalnością własności adsorpcyjno - desorpcyjnych względem wodoru atomowego oraz gładkością powierzchni o współczynniku szorstkości zbliżonym do jedności.

9) Efektywną adsorpcję wodoru atomowego na powierzchni cienkich warstw złota, w temperaturze 78 K, dla pokryć  $\theta < 0,4$ , można opisać prostym modelem przedstawiającym proces adsorpcji i rekombinacji wodoru atomowego na powierzchni złota przebiegający zgodnie z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu.

10) Desorpcja wodoru z powierzchni cienkich warstw złota opisana jest procesem drugiego rzędu z liniowo malejącą energią aktywacji desorpcji monoatomowego depozytu wraz ze wzrostem pokrycia.

11) Wraz ze wzrostem pokrycia cienkiej warstwy złota wodorem atomowym do wartości  $\theta \approx 0,4$ , współczynnik efektywnej rekombinacji  $\gamma$  maleje, a wielkość  $\gamma/S_0$  zbliża się do jedności.

### Rozdział 9.3

1) Wodór atomowy rozpuszcza się w objętości cienkich warstw złota w temperaturze 78 K, gdy  $p_H > 10^{-6}$  Torra. Prawdopodobny jest w tej temperaturze tunelowy mechanizm rozpuszczania się wodoru atomowego w objętości próbki złota.

2) Wodór atomowy rozpuszcza się egzotermicznie w objętości cienkich warstwa złota, w przedziale temperatur 250 - 380 K, z ciepłem rozpuszczania  $9 \pm 1$  kJ/mol H.

3) Desorpcja wodoru z mocno nawodorowanych cienkich warstw złota charakteryzuje się szerokim maksimum w widmie TD, z mocno rozbudowaną

charakteryzuje się szerokim maksimum w widmie TD, z mocno rozbudowana wysokotemperaturowa gałęź, ciągnąca się aż do temperatur 300 - 400 K. Szerokie maksimum, w miarę wzrostu stopnia nawodorowania próbki złota, przesuwa się coraz bardziej w stronę wyższych temperatur, przeciwnie niż dla widm TD, reprezentujących jedynie desorpcje powierzchniowego depozytu wodorowego.

4) Podczas nawodorowywania próbki złota prawdopodobne jest tworzenie się, obok powierzchniowych dimerów  $H_{ad} - H_{ad}$ , dimerów typu  $H_{ad} - H_{ab}$ , mogących powstawać pomiędzy adatomami  $H_{ad}$  i atomami  $H_{ab}$ , rozpuszczonymi w warstwie podpowierzchniowej złota. Dimery tego typu mogą prowadzić do ekstrakcji wodoru objętościowego  $H_{ab}$ .

5) Adsorpcja, w temperaturze 78 K, małej ilości wodoru atomowego (dla  $\theta \approx 0.01$ ) na nawodorowanej w niewielkim stopniu próbce złota, powoduje przesunięcie maksimum widma TD w kierunku niższych temperatur. Otrzymane w ten sposób widma TD, w zakresie temperatur 78 - 200 K, zachowują swą symetryczność i charakteryzują się zmniejszoną energią aktywacji desorpcji, mieszczącą się w przedziale 40 - 50 kJ/mol  $H_2$ , w zależności od ilości rozpuszczonego wodoru w objętości próbki złota. Powyżej temperatury 200 K pojawia się niewielkie pasmo dyfuzyjne świadczące o rozpuszczonym wodorze w próbce złota.

6) Nie stwierdzono powstawania wodorku złota podczas intensywnej ekspozycji cienkiej warstwy złota na oddziaływanie wodoru atomowego, generowanego termicznie na gorącym włóknie wolframowym.

#### Rozdział 9.4

1) Wodór atomowy, w przeciwieństwie do wodoru cząsteczkowego, adsorbuje się w temperaturze 78 K na powierzchni szkła typu Pyrex.

2) Zaadsorbowany wodór, w temperaturze 78 K, na powierzchni szkła typu Pyrex z łatwością dyfunduje do warstwy podpowierzchniowej i objętości szkła.

3) Ogrzewanie szkła do temperatury pokojowej powoduje desorpcję jedynie ok. 10 - 15 % skonsumowanego, w temperaturze 78 K, wodoru atomowego.

4) Kilkunastominutowe ogrzewanie szkła typu Pyrex w temperaturze ok. 600 K powoduje zanik desorpcji wodoru z objętości szkła.

5) Rekombinacja wodoru atomowego na powierzchni szkła, w temperaturze 78 K, przebiega głównie wg. mechanizmu Eleya - Rideala.

## Rozdział 9.5

1. Wysepkowa, nieciągła, bardzo cienka warstwa złota charakteryzuje się podobną ilością miejsc dostępnych do adsorpcji wodoru atomowego jak cienka, ciągła warstwa złota o grubości ok. 70 nm.

2. Energia aktywacji desorpcji wodoru z bardzo cienkich warstw złota, wyznaczona dla największego piku widma TD, wskazuje na desorpcję wodoru głównie z powierzchni złota.

3. Wpływ szklanego podłoża w procesie desorpcji wodoru z warstw nieciągłych jest znikomy i przejawia się najprawdopodobniej niskotemperaturowym, małym pikiem leżącym w pobliżu temperatury 120 K.

4. W widmie TD, w przedziale wysokich temperatur, uwidacznia się silne pułapkowanie adsorbentu wodorowego przez bardzo cienkie warstwy złota. W wyniku tego desorpcja wodoru, do temperatury pokojowej, wynosi ok. 70 - 75% ilości zaadsorbowanego wodoru atomowego.

## Rozdział 10

1. Analiza ilościowa wodoru atomowego w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>) jest możliwa do przeprowadzenia w oparciu o zjawiska adsorpcyjno - desorpcyjne wodoru na cienkich warstwach złota.

2. Ilościową analizę wodoru atomowego w mieszaninie gazów (H + H<sub>2</sub>) można wykonać zarówno w układzie statycznym (nie przepływowym), jak i w układzie dynamicznym (przepływowym).

## Rozdział 11

1) Wydajność dysocjacji termicznej H<sub>2</sub> na gorącym włóknie wolframowym, dla T<sub>w</sub> = 1000 - 1300 K oraz p = 2 · 10<sup>-3</sup> Torr, wyznaczona jest poprawnie wyrażeniem Langmuira:

$$v_H (\text{at. H/cm}_w^2 \cdot \text{s}) = 2,8 \cdot 10^{25} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2} (\text{Torr})} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{dys}}}{R \cdot T_w}\right) \quad (11.4)$$

gdzie: E<sub>dys</sub> = 211 kJ/mol H<sub>2</sub>.

2) Podczas wyznaczania zaadsorbowanej ilości wodoru atomowego na powierzchni jakiegokolwiek zimnej pułapki konieczne jest uwzględnienie zachodzącej na niej rekombinacji wodoru atomowego wg. mechanizmu Eleya - Rideala. Nie uwzględnienie tego procesu prowadzi do zaniżenia wyznaczonej wydajności źródła wodoru atomowego.

3) Zaproponowaliśmy prosty sposób wyznaczania całkowitej wydajności dysocjacji  $H_2$  na gorącej powierzchni ciała stałego w oparciu o równanie wyrażające sumę szybkości adsorpcji i rekombinacji  $H$ , przebiegającej wg. mechanizmu Eleya - Rideala, na powierzchni zimnej pułapki.

## Rozdział 12

1) Adsorpcja wodoru na złocie jest procesem egzotermicznym (w przeciwieństwie do modelu Pritcharda i Tompkinsa, przedstawiającego endotermiczny proces adsorpcji wodoru) z bardzo wysoką energią aktywacji adsorpcji, równą ok. 36 kJ/mol  $H_2$ . Odpowiadająca tej energii temperatura (ok. 3000 K) jest już temperatura dysocjacji  $H_2$ , w związku z tym proces adsorpcji  $H_2$  na powierzchni złota jest fizycznie nie do przeprowadzenia.

2) Wysoka energia aktywacji adsorpcji wodoru na powierzchni miedzi i złota jest cechą charakterystyczną dla miedziowców.

## 15. Spis cytowanej literatury

1. G.C. Bond, "Catalysis by Metals" (Academic Press, London, 1962)
2. D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, "Chemisorption" (Butterworths, London, 1964)
3. G.A. Somorjai, "Principles of Surface Chemistry" (Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1972)
4. G. Wedler, "Chemisorption: An Experimental Approach" (Butterworths, London-Toronto, 1976)
5. F.C. Tompkins, "Chemisorpcja gazów na metalach" (PWN, 1985)
6. W. Lisowski, Wiadomości Chemiczne 40 (1986) 333
7. A.G. Sault, R.J. Madix, C.T. Campbell, Surface Sci. 169 (1986) 347
8. B.M.W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. (London) A 218 (1953) 566
9. D.O. Hayward, "Chemisorption and Reactions on Metallic Films" (Ed. J.R. Anderson, Academic Press, ch.4, 1971)
10. J. Pritchard, F.C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 540
11. J. Pritchard, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 437
12. W. Lisowski, L. Stobiński, R. Duś, Surface Sci. 188 (1987) L735
13. L. Stobiński, R. Duś, Surface Sci. 269/270 (1992) 383
14. L. Stobiński, R. Duś, Appl. Surface Sci. (1992) - w druku
15. R. Culver, J. Pritchard, F.C. Tompkins, Proc. Sec. Intern. Congr. Surface Activity II (1957) 243
16. A.G. Knapp, M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 68 (1972) 2139
17. O.J. Leypunsky, Acta Physicochim. URSS 5 (1936) 271
18. V. Ponec, Z. Knor, S. Černý, J. Catalysis 4 (1965) 485
19. M.U. Kisliuk, I.I. Tretiakov, Kinet. Katal. 15 (1974) 710
20. M.U. Kisliuk, R.K. Nartikoiev, I.I. Tretiakov, Kinet. Katal. 23 (1982) 1191
21. F. Bloyaert, L.D'or, J. Mignolet, J. Chim. Phys. 54 (1957) 53
22. M.U. Kisliuk, I.I. Tretiakov, Kinet. Katal. 14 (1973) 1497
23. K.P. Rodbell, P.J. Ficalora, J. Appl. Phys. 65 (1989) 3107
24. R. Gomer, "Field Emission and Field Ionization" (Harvard University Press, ch.4, 1961)

25. D. Brennan, *Chemical Kinetics* 21 (1984) 151
26. W.A. Hardy, J.W. Linnett, *Symp. Combust. 11th, Berkeley, 1966.*  
The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (1967)
27. P.G. Dickens, J.W. Linnett, W. Palczewska, *J. Catal.* 4 (1965) 140
28. "Experimental Methods in Catalytic Research" (Ed. R.B. Anderson,  
Academic Press, New York 1968)
29. P.A. Redhead, *Vacuum* 12 (1962) 203
30. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*  
60 (1938) 309
31. J.C. Campuzano, R. Duś, R. Greenler, *Surface Sci.* 102 (1981) 172
32. D. Brennan, D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc. (London)*  
A 256 (1960) 81
33. E. Nowicka, W. Lisowski, R. Duś, *Surface Sci.* 151 (1984) L166
34. R. Duś, W. Lisowski, *Surface Sci.* 59 (1976) 141
35. W.V. Smith, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 110
36. J.C. Greaves, J.W. Linnet, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1338
37. J.W. Linnett, D.G.H. Marsden, *Proc. Roy. Soc. A* 234 (1956) 489, 504
38. P.G. Dickens, D. Schofield, J. Wailsh, *Trans. Faraday Soc.*  
56 (1960) 225
39. B.J. Wood, H. Wise, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1976
40. B.J. Wood, H. Wise, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1049
41. G.A. Melin, R.J. Madix, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 198
42. G.A. Melin, R.J. Madix, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 2711
43. S. Sato, K. Nakada, S. Shida, *J. Chem. Soc. Japan* 76 (1955) 1308, 131
44. K. Nakada, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32 (1959) 809, 1072
45. J.W. May, J.W. Linnett, *J. Catal.* 7 (1967) 324
46. M.U. Kisliuk, I.I. Tretiakov, W.O. Krylov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*  
204 (1972) 1154
47. M.U. Kisliuk, I.I. Tretiakov, *Kinet. Katal.* 14 (1973) 259
48. M.U. Kisliuk, I.I. Tretiakov, *Kinet. Katal.* 14 (1973) 648
49. M.U. Kisliuk, I.I. Tretiakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 208 (1973) 1134
50. E.B. Gordon, A.N. Ponomariev, L.B. Talroze, *Kinet. Katal.* 7 (1966) 577
51. B.J. Wood, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2186
52. D. Schofield, *Thesis (Oxford, 1960)*
53. R.B. McLellan, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 1137
54. D. Brennan, P.C. Fletcher, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1662
55. T. Ishikawa, R.B. McLellan, *J. Phys. Solids* 46 (1985) 1393

56. T. Ishikawa, R.B. McLellan, *Acta metall.* 33 (1985) 1979
57. W. Seith, "Diffusion in Metallen" (Springer - Verlag, Berlin, 1955)
58. V.E. Antonov, T.E. Antonova, I.T. Belash, A.E. Gorodetskii, E.G. Ponyatovskii, *Dokl. Nauk SSSR* 266 (1982) 376
59. P.J. Durrant, B. Durrant, "Zarys współczesnej chemii nieorganicznej" (PWN, 1965)
60. J.S. Sazanova, N.P. Keier, *Kinet. Katal.* 6 (1965) 390
61. W. Lisowski, E. Nowicka, Z. Wolfram, R. Duś, *Appl. Surface Sci.* 31 (1988) 157
62. J. Warmatz, H. Gg. Wagner, C. Zetzsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 564
63. "Formation and Trapping of Free Radicals", Ed. A.M. Bass, H.P. Broida (Academic Press, New York, 1960) p.47
64. R.W. Wood, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 97 (1920) 455
65. K.R. Jennings, *Quart. Rev.* 15 (1961) 237
66. F.C. Fehsenfeld, K.M. Evenson, H.P. Broida, *Rev. Sci. Instr.* 36 (1965) 294
67. M.A.A. Clyne, W.S. Nip, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 73 (1977) 161
68. D.N. Mitchel, D.J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1042
69. "Reactive Intermediates in the Gas Phase", Ed. D.W. Setser (Academic Press, 1979) p.8
70. D.H. Stedman, D. Steffenson, H. Niki, *Chem. Phys. Lett.* 7 (1970) 173
71. I. Langmuir, *Phys. Rev.* 34 (1912) 401
72. D.W. Trainor, D.O. Ham, F. Kaufman, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4599
73. J.H. Birely, J.V.V. Kasper, F. Hai, L.A. Darnton, *Chem. Phys. Lett.* 31 (1975) 220
74. G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1111
75. J.C. Greaves, J.W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1338
76. E. Werde, *Z. Physik* 54 (1929) 53
77. F. Kaufman, *Prog. React. Kinet.* 1 (1961) 1
78. W. Groth, P. Warneck, *Z. Physik. Chem.* 10 (1957) 323
79. K.F. Bonhoeffer, *Z. Physik. Chem.* 113 (1924) 199
80. W.V. Smith, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 110
81. M.A.A. Clyne, A.B. Thrush, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1305
82. M.A.A. Clyne, A.B. Thrush, *Disc. Faraday Soc.* 33 (1962) 139
83. P.P. Bemand, M.A.A. Clyne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 73 (1977) 394



84. H.G. Wagner, U. Welzbacher, R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80 (1976) 1023
85. M.A.A. Clyne, P.B. Monkhouse, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 73 (1977) 298
86. S. Krongelb, M.W.P. Strandberg, J. Chem. Phys. 31 (1959) 1196
87. C.J. Ultee, J. Appl. Phys. 37 (1966) 1744
88. K.M. Evenson, D.S. Burch, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1715
89. K.J. Laidler, Catalysis, Vol. 1 (Reinhold, New York, 1954) p.75
90. J.N. Smith Jr., W.L. Fite, J. Chem. Phys. 37 (1962) 898
91. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 34 (1912) 860
92. I. Langmuir, M.J. Mackay, J. Am. Chem. Soc. 36 (1914) 1708
93. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 1145
94. I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. 29 (1926) 153
95. M. Farber, A.J. Darnell, J. Chem. Phys. 21 (1953) 172
96. D. Brennan, P.C. Fletcher, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 250 (1959) 389
97. T.W. Hickmott, J. Chem. Phys. 32 (1960) 810
98. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 34 (1912) 1310
99. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 37 (1915) 417
100. T.W. Hickmott, J. Appl. Phys. 31 (1960) 128
101. M.U. Kisliuk, I.I. Tretiakov, Kinet. Katal. 17 (1976) 1515
102. G.E. Moore, F.C. Unterwald, J. Chem. Phys. 40 (1964) 2639
103. J. Groszkowski, "Technika wysokiej próżni" (PWN, 1978)
104. S. Dushman, "Scientific Foundations of Vacuum Technique" (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1965)
105. F.A. Lewis, "The Palladium Hydrogen System" (Academic Press, London - New York, 1967)
106. M. Knoll, "Materials and Process of Electron Devices" (Springer - Verlag, Berlin, 1959)
107. L. Michalski, K. Eckersdorf, "Pomiary temperatury" (WNT, Warszawa, 1986)
108. "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases" (Sec. Ed. P. Villars and L.D. Calvert, Vol. 1. ASM International 1991, Materials Park, OH 44073)
109. "Cienkié warstwy metaliczne" pod red. W. Romanowskiego (PWN, Warszawa, Wrocław, 1974)

110. Von H. Geiger, K. Häupl, P.W. Wissmann, E. Wittmann,  
Vakuum - Technik 34 (1985) 135
111. J.M. Gimzewski, A. Hubert, J.G. Bednorz, B. Reihl, Phys. Rev.  
Letters 55 (1985) 951
112. A. Taleb-Ibrahimi, C.A. Sebenne, F. Proix, J. Vacuum Sci.  
Technol. A 4 (1986) 2331
113. R. Duś, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70 (1974) 877
114. R. Duś, F.C. Tompkins, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I,  
71 (1975) 930
115. P. Dumas, R.G. Tobin, P.L. Richards, Surface Sci. 171 (1986) 555
116. P. Dumas, R.G. Tobin, P.L. Richards, Surface Sci. 171 (1986) 579
117. E. Nowicka, Z. Wolfram, R. Duś, Surface Sci. 247 (1991) 248
118. D.B. Sheen, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 75 (1979) 2439
119. J.B. Czermiński, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski,  
"Metody statystyczne dla chemików" (PWN, Warszawa 1986)
120. "Teoria pomiarów" pod red. H. Szydlowskiego (PWN, 1981)

**16. Prace autora opublikowane w związku z niniejszą dysertacją**

SURFACE SCIENCE LETTERS

**ON THE INFLUENCE OF THE WAY OF THIN GOLD FILMS  
PREPARATION ON THE CHARACTER OF HYDROGEN ADSORPTION**

W. LISOWSKI

*Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52,  
01-224 Warszawa, Poland*

L. STOBINIŃSKI

*Space Research Centre, Polish Academy of Sciences, ul. Orłowa 21, 01-237 Warszawa, Poland*

and

R. DUŚ

*Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52,  
01-224 Warszawa, Poland*

Received 6 May 1987; accepted for publication 19 June 1987

Thermal desorption (TD) and surface potential (SP) measurements were applied in studying the adsorption process of molecular and atomized hydrogen on evaporated thin gold films. It has been found that  $H_2$  is adsorbed dissociatively on thin gold films deposited at 78 K and not sintered, while the  $H_2$  adsorption on the same films but sintered at  $T \geq 320$  K was not detected. The course of atomized hydrogen adsorption on sintered and unsintered Au films is also reported.

It is well known that clean surfaces of thin metal films prepared by evaporation at low temperatures often have atypical structures and exhibit remarkable gas adsorption properties. The structural and electronic properties of these films depend strongly on the temperature of the film deposition or sintering [1,2].

These properties were reflected in the adsorption behaviour of  $H_2$  on Ni [3] and Pt [4], and recently of CO on Ag [5], Au and Cu films [6]. In a study of gold films [6], it has been found that for temperatures of film deposition  $T_D < 290$  K, the films contained chemically active sites at which CO chemisorbed. Films deposited at higher temperatures did not support chemisorption. The same phenomenon was observed on silver films [5] deposited at temperatures below 150 K.

0039-6028/87/\$03.50 © Elsevier Science Publishers B.V.  
(North-Holland Physics Publishing Division)

In the light of these results it was interesting to investigate the adsorption behaviour of molecular and thermally atomized hydrogen on gold films evaporated at 78 K and annealed at various temperatures. We expected that observations of thermal desorption spectra (TDS) together with measurements of surface potential changes would give us a better understanding of this problem.

Thermal desorption (TD) experiments were carried out in a glass UHV system equipped with a Topatron mass spectrometer (Leybold Co). Gold thin films were deposited on Pyrex glass supports maintained at 78 K from an Au wire (Johnson Matthey, grade 1) coiled on a tungsten heater, at pressures lower than  $5 \times 10^{-10}$  Torr (1 Torr = 133.3 Pa). After the evaporation the film was sintered at temperatures in the range 78–450 K. The thickness of the Au film was  $\sim 600 \text{ \AA}$  and its geometrical surface area was  $\sim 150 \text{ cm}^2$ .

Spectroscopically pure hydrogen, additionally purified by diffusion through a palladium thimble, was used. During the adsorption the pressure was measured by means of a McLeod manometer to avoid atomization of the hydrogen by the hot filament of the ionization gauge. At this time the gauge was switched off and isolated from the rest of the system by means of a greaseless spherical valve.

The atomization of hydrogen was performed on an electrically heated tungsten wire mounted in a separate, water-cooled cell, and connected to the adsorption one. Molecular hydrogen was introduced into both cells up to  $\sim (1.3\text{--}1.1) \times 10^{-2}$  Torr, and then heating of the tungsten wire was started. The atomization conditions were comparable to the ones reported by Anderson et al. [7]. The cell was maintained at 78 K. After  $\sim 30$  min a maximal coverage of hydrogen on the Au film was reached.

When the adsorption process was finished, the apparatus was evacuated at constant temperature to a background equilibrium pressure. In the case of molecular hydrogen adsorption on unsintered Au film, this pressure was  $\sim 5 \times 10^{-8}$  Torr, having the cell at 78 K.

During the TD measurements the temperature was measured by means of three separate chromel–constantan thermocouples kept in touch with the outer wall of the cell. The temperature was measured at three points on the cell wall.

The hydrogen pressure  $p_{\text{H}_2}$  and the temperature  $T$  were measured simultaneously as a function of time  $t$ . Knowing the course of the functions  $p_{\text{H}_2} = f_1(t)$  and  $T = f_2(t)$ , a definite amount of hydrogen could be ascribed to each energy state of the adsorbate [8]. By solving the kinetic equation of desorption we have determined the order of the desorption reaction ( $n$ ), and the activation energy of desorption ( $E_d$ ).

The measurements of surface potential changes were carried out by the modified, rapidly recording static capacitor method [9] which was described previously [3,10]. The overall response time of the electronic circuit was less

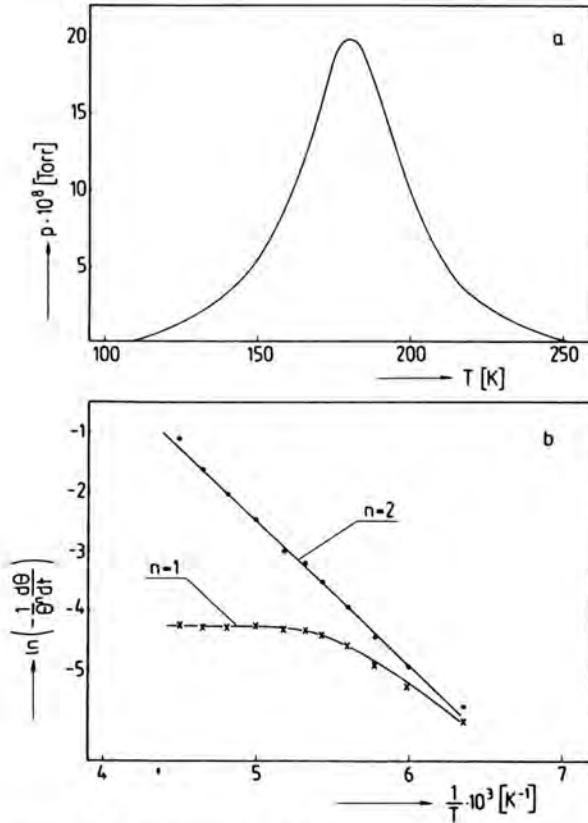


Fig. 1. (a) TD spectrum of hydrogen from an unsintered gold film after molecular hydrogen adsorption. Adsorption temperature was 78 K and the final equilibrium hydrogen pressure was  $2 \times 10^{-1}$  Torr. (b) Test of the kinetic equation of desorption for first ( $n = 1$ ) and second-order ( $n = 2$ ) desorption.

than 0.1 s, while the accuracy of the measurements was  $\pm 1$  mV. This method has been applied only to the study of molecular hydrogen adsorption because of danger of atomic hydrogen adsorption on the reference electrode. The evaporation conditions of the gold films were the same as in the TD experiments.

Fig. 1 shows the thermal desorption spectrum of hydrogen from an unsintered gold film. The adsorption of molecular hydrogen was carried out at 78 K and the final equilibrium pressure was  $2 \times 10^{-1}$  Torr. The molecular hydrogen exposure of the Au film was started  $\sim 10$  min after the film evaporation.

One can see that a significant single desorption peak was registered as a result of controlled heating of the film. The hydrogen population evaluated from the TD spectra was  $\sim 50$  times less compared with the one obtained after thermally atomized hydrogen adsorption.

Examining the kinetic equation for hydrogen desorption we obtained a straight line in the coordinate system  $\ln [-(1/\theta^2) d\theta/dt]$  versus  $1/T$  (fig. 1b), and this indicates second-order desorption.

The second-order desorption process suggest a dissociative character of molecular hydrogen adsorption on unsintered gold films. The estimated activation energy of desorption ( $43.7 \pm 0.8$  kJ/mol) seems to be reasonable. This value is comparable to a recently published result concerning adsorption of atomized hydrogen on Au(110)( $1 \times 2$ ) [11].

We did not notice any detectable hydrogen adsorption on gold films sintered at  $T \geq 320$  K. A similar observation was reported by Dumas et al. [6] for CO adsorption on low temperature evaporated gold films. The Au films deposited at temperatures higher than 290 K did not support CO chemisorption.

We tried to investigate the course of molecular hydrogen adsorption on gold films using the surface potential measurements carried out by means of the static condenser method. The film preparation and hydrogen adsorption conditions were the same as in the Td experiments. The change of the surface potential caused by molecular hydrogen adsorption on the unsintered gold film was  $\sim 2$  mV.

Using the simple Helmholtz relation:

$$SP = 4\pi\mu\theta n_s,$$

where SP is the surface potential caused by hydrogen adsorption,  $\mu$  the dipole moment of hydrogen adatoms perpendicular to the surface,  $n_s$  the maximum density of the adsorbate on the surface, and  $\theta$  the coverage, we can estimate the SP change caused by the adsorption of a number of hydrogen atoms from the TD spectra. Taking  $\mu$  from Pritchard's work [12]  $\mu = 0.19$  D,  $n_s = 1.15 \times 10^{15}$  cm $^{-2}$  [13] and  $\theta \approx 0.004$  (by comparison with the hydrogen population after atomized hydrogen adsorption on Au film and ref. [12])  $SP \approx 3$  mV is obtained. Because, the accuracy of the SP measurements is  $\pm 1$  mV, the static condenser method is not so sensitive for hydrogen adsorption investigation on gold films as the TD method.

Atomized hydrogen in contradistinction to molecular hydrogen, is well adsorbed on sintered gold films. This is shown in fig. 2 where two, well separated TD peaks marked I and II can be distinguished. The population evaluated from peak II is  $\sim 30$  times higher compared with the population from peak I.

Examination of the kinetic equation for hydrogen desorption allows us to define the order of desorption and the activation energy of desorption for both peaks.

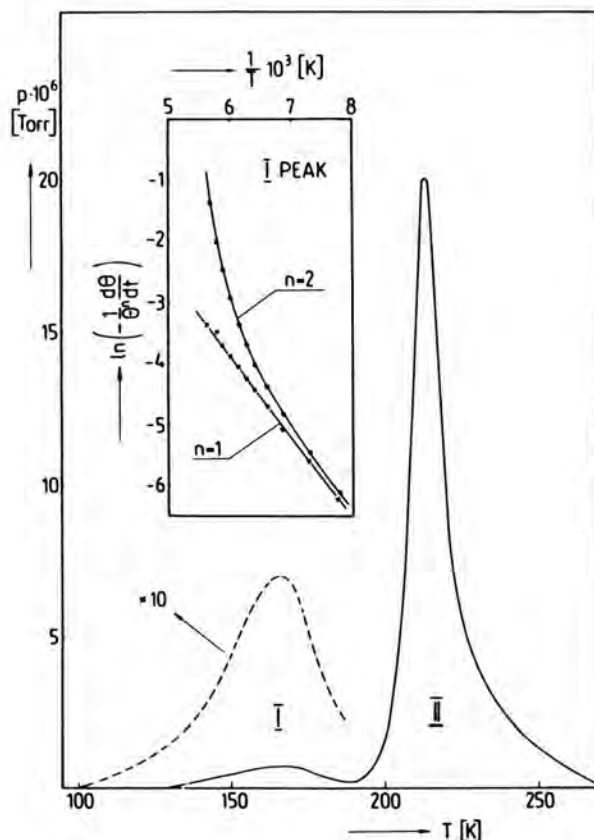


Fig. 2. TID spectrum of hydrogen from a gold film sintered at 350 K after thermally atomized hydrogen adsorption. The hydrogen pressure during atomization was  $1.2 \times 10^{-2}$  Torr, the adsorption temperature was 78 K and the time of atomized hydrogen exposure to the gold film was 30 min. The test of the kinetic equation of desorption of peak I for first ( $n=1$ ) and second-order ( $n=2$ ) desorption is presented in the insert.

Peak II is well described by second-order desorption. The activation energy of desorption ( $53.7 \pm 7.9$  kJ/mol) agrees well with the one reported by Sault et al. [11] for Au(110)( $1 \times 2$ ) ( $51 \pm 4$  kJ/mol). The hydrogen desorption temperature of peak II (213 K) agrees well with that of Pritchard and Tompkins [14], who saw complete desorption of hydrogen after annealing the Au films at 195 K, and with recently published work of Sault et al. [11], who adsorbed hydrogen atoms at 150 K on Au(110)( $1 \times 2$ ).

The kinetic analysis of peak I indicates first-order desorption (see fig. 2). The very small value for the activation energy of desorption ( $11.2 \pm 0.8$  kJ/mol) suggests rather physisorption of hydrogen in this state.



The physisorbed state of hydrogen was not detected after molecular hydrogen adsorption on Au sintered films. Therefore as we suppose, the creation of the atomic hydrogen state (peak II) could give the possibility for the appearance of the physisorbed state (peak I) as a result of the induced heterogeneity. The mobility of the hydrogen adatoms on gold films can give the possibility for the presence of molecular adspecies at high atomic hydrogen population.

As far as we know, the adsorption of molecular hydrogen on gold films is reported for the first time. Up to now, it was believed that molecular hydrogen could not adsorb on gold [15,16]. This is, however, only valid for sintered Au films.

It should be emphasized that the observed molecular hydrogen adsorption takes place only on unsintered gold films, evaporated at 78 K, and was not detected on the same films sintered at  $T \geq 320$  K. The sintering of the gold film undoubtedly caused a pronounced increase in the size of the grains and consequently a decrease in the specific surface area, which was accompanied by preferential growth of tightly packed crystallographic planes. It seems to be reasonable to conclude that these specific adsorption sites (like kinks, needles etc.) can play an important role in molecular hydrogen adsorption on gold films. The nature of these sites has not been determined. However the influence of such surface imperfections on the local electronic structure has been reported [17].

A theoretical analysis of the electronic forces at different gold surfaces was carefully described by Heine and Marks [18]. According to them, the flow of the mobile sp electrons can lead to expansive or contractive stresses, strongly dependent upon the local geometry and also sensitive to the electron donor/acceptors. These stresses may result in small surface relaxations or more major surface structure changes. This type of argumentation was useful to explain for instance (111) monolayer overgrowth on (100) gold surfaces [19] or Au(110) surface decomposition into (111) type microfacets [20].

The following conclusions can be drawn:

(1) Molecular hydrogen is adsorbed dissociatively on thin gold films deposited at 78 K and not sintered, when the pressure exceeded  $10^{-2}$  Torr. The activation energy of desorption  $E_d$  was  $43.7 \pm 0.8$  kJ/mol and the hydrogen population evaluated from the TD spectra was  $\sim 50$  times less compared with the one obtained after thermally atomized hydrogen adsorption. The adsorption of molecular hydrogen on gold films sintered at temperatures higher than 320 K was not detected.

(2) Thermally atomized hydrogen is adsorbed on sintered as well as on unsintered gold films at 78 K forming two states: the atomic one characterized by  $E_d \approx 53.7 \pm 7.9$  kJ/mol and the molecular one with  $E_d \approx 11.2 \pm 0.8$  kJ/mol appearing as a result of the induced heterogeneity.

The authors have pleasure in acknowledging the master glasswork done by Mr. R. Bojarski during construction of the UHV apparatus.

## References

- [1] J.M. Gimzewski, A. Hubert, J.G. Bednorz and B. Reihl, *Phys. Rev. Letters* 55 (1985) 951.
- [2] A. Taleb-Ibrahimi, C.A. Sébenne and F. Proix, *J. Vacuum Sci. Technol.* A4 (1986) 2331.
- [3] R. Duś, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 70 (1974) 877.
- [4] R. Duś and F.C. Tompkins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71 (1975) 930.
- [5] P. Dumas, R.G. Tobin and P.L. Richards, *Surface Sci.* 171 (1986) 555.
- [6] P. Dumas, R.G. Tobin and P.L. Richards, *Surface Sci.* 171 (1986) 579.
- [7] J.R. Anderson, I.M. Ritchie and M.W. Roberts, *Nature* 227 (1970) 704.
- [8] M. Smutek, S. Černý and F. Buzek, *Advan. Catalysis* 24 (1975) 343.
- [9] T. Delchar, A. Eberhagen and F.C. Tompkins, *J. Sci. Instr.* 40 (1963) 105.
- [10] R. Duś, *J. Catalysis* 42 (1976) 334.
- [11] A.G. Sault, R.J. Madix and C.T. Campbell, *Surface Sci.* 169 (1986) 347.
- [12] J. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 437.
- [13] D. Brennon, D.O. Hayward and B.M.W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc. (London)* A256 (1960) 81.
- [14] J. Pritchard and F.C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 540.
- [15] B.M.W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc. (London)* A218 (1953) 566.
- [16] D.O. Hayward, in: *Chemisorption and Reactions on Metallic Films*, Ed. J.R. Anderson (Academic Press, New York, 1971) ch. 4.
- [17] T. Toya, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido University* 8 (1960) 209.
- [18] V. Heine and L.D. Marks, *Surface Sci.* 165 (1986) 65.
- [19] M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel, I. Bartos and G.A. Somorjai, *Surface Sci.* 103 (1981) 189, 218.
- [20] L.D. Marks and D.J. Smith, *Surface Sci.* 143 (1984) 495.

## Atomic hydrogen adsorption on thin gold films

L. Stobiński

*Space Research Centre, Polish Academy of Sciences, 01-237 Warszawa, Orłona 21, Poland*

and

R. Duś

*Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warszawa, Kasprzaka 44 / 52, Poland*

Received 28 August 1991; accepted for publication 22 October 1991

Hydrogen adsorbate forms arising on thin gold films upon interaction with atomic hydrogen at 78 K have been studied by means of TDMS (thermal desorption mass spectrometry) and by determination of the adsorption rate. At low coverage ( $\theta \approx 0.01$ ) hydrogen adspecies characterized by an activation energy of desorption  $E_d = 57$  kJ/mol have been found. At higher coverages a weakly adsorbed hydrogen species is formed ( $E_d = 54$ – $33$  kJ/mol). Examination of the adsorption kinetics indicates that this process is accompanied by recombination via the Eley–Rideal mechanism. Initial sticking probability for atomic hydrogen on the thin gold film surface at 78 K has been estimated to be  $\sim 6 \times 10^{-3}$ .

### 1. Introduction

It is well known that molecular hydrogen does not adsorb on gold at  $T \geq 78$  K [1–4], thus for adsorption studies atomic hydrogen has to be applied. We have used a clean, low yield source of H (max. 0.1% H in H + H<sub>2</sub> mixture) [5] – by means of dissociation of molecular hydrogen on a hot tungsten filament. This method has been applied many times [6–8]. Pritchard [2] determined the dependence of surface potential of sintered thin gold film on an amount of hydrogen adsorbed at 90 K. Sault et al. [3] noticed that adsorption of hydrogen on the surface of a single crystal Au(110)-(1 × 2) occurs only in the presence of a hot mass spectrometer filament. In our previous work [4] we showed that dissociative adsorption of molecular hydrogen occurs on the unsintered thin gold film surface at 78 K. Sintering of the thin gold film at 273 K precluded dissociative adsorption of molecular hydrogen. The aim of this work was: (i) to study hydrogen adsorbate forms arising at hydrogen interacting

with thin gold films depending on coverage (ii) to determine the rate of their formation (iii) to find the relationship between atomic hydrogen pressure in H + H<sub>2</sub> mixture and population of the adsorbate on thin gold film surface at 78 K. In this paper we have limited our interest to low pressures of atomic hydrogen  $p_H$  and short exposition times of thin gold surfaces to avoid dissolution of hydrogen in the bulk [9,10]. Atomic hydrogen adsorption can be accompanied by recombination. Hydrogen recombination on solid surfaces was widely investigated in sixties and seventies [11–14].

### 2. Experimental

#### 2.1. Apparatus, generation of atomic hydrogen and thin gold films deposition

The experiments were carried out using a Pyrex glass UHV system capable to reach routinely  $\sim 1$ –

$3 \times 10^{-10}$  Torr. The apparatus (fig. 1) was equipped with a mass spectrometer and a Schulz gauge working within the pressure limit  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  Torr. The gauge was carefully calibrated at hydrogen atmosphere against a McLeod manometer. The error at reading pressure changes was  $\pm 0.6\%$ . The cell was equipped with two tungsten filaments. The first one was applied as a heater for gold evaporation (fine gold wire of mass 0.02 g, Johnson Matthey grade I, was wound around this heater), the second filament was used as a generator for atomic hydrogen. This filament was aged by heating to  $\sim 2000$  K for  $\sim 20$  h under hydrogen atmosphere at pressure  $\sim 1$  Torr, until the changes of the filament's resistance were negligible. Then in the blind experiment the measurements of the temperature  $T_w$  distribution (accuracy  $\pm 5$  K) along the filament placed in a hydrogen pressure of  $2 \times 10^{-3}$  Torr were carried out by means of optical micropirometer (Pyro-Werk, GmbH Hannover), taking also into account light absorbed in the Pyrex glass. Temperature  $T_w$  distribution was determined at several

values of heating current stabilized with accuracy  $\pm 5 \times 10^{-3}$  A. Thin gold films were deposited on the inner wall of the spherical cell ( $\Phi = 7 \times 10^{-2}$  m) maintained at 78 K. The rate of the deposition was  $\sim 1 \times 10^{-3}$  g Au/min. Completely untransparent thin gold films of golden colour were obtained. The average thickness of the thin film was 70 nm at a geometrical area  $\sim 1.5 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>. The films were sintered at 420 K for  $\sim 30$  min.

Spectroscopically pure hydrogen purified additionally by diffusion through a palladium thimble was used. At all experiments hydrogen was introduced into the cell disconnected from pumps. The initial pressure was always  $2 \pm 0.05 \times 10^{-3}$  Torr H<sub>2</sub>. The temperature of the cell during TDMS experiments was measured by means of a chromel–constantan thermocouple kept in touch with the outer wall. Thin gold films used in the experiments were tested in a separate, steel UHV system equipped with an AES spectrometer. No traces of other metals which could adsorb molecular hydrogen were detected.

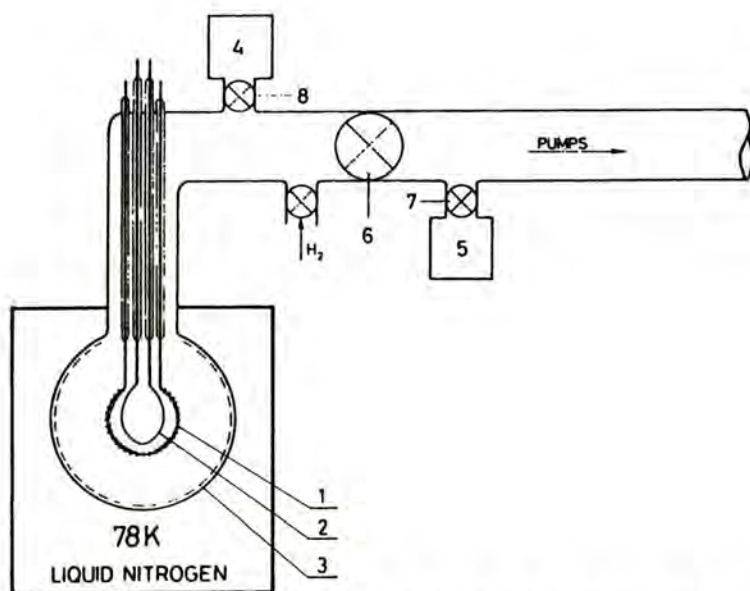


Fig. 1. The scheme of the apparatus. (1) Tungsten heater with fine gold wire wound around. (2) Tungsten filament used as a generator for atomic hydrogen production. (3) Thin gold film deposited on the inner wall of the spherical cell immersed in a liquid nitrogen bath. (4) Schulz gauge. (5) Mass spectrometer. (6)–(8) Greaseless valves.

## 2.2. Adsorption-desorption experiments

The rate of atomic hydrogen adsorption on thin gold film surface maintained at 78 K was determined by measuring the decrease of hydrogen pressure in the cell separated from pumps by means of the Schulz gauge. The experiments were carried out within tungsten filament temperature interval 1020–1315 K at exposure of 600 or 1200 s. After the adsorption experiments the heating of the tungsten filament was turned off, and the cell was quickly evacuated to  $\sim 10^{-9}$  Torr. Increasing the temperature of the cell at constant evacuation caused thermal desorption of hydrogen. During the desorption experiments the partial hydrogen pressure  $p_{H_2}$  and temperature of the wall of the cell  $T_{Au}$  were continuously measured. Thus we have the relations:  $p_{H_2} = f_1(t)$  and  $T_{Au} = f_2(t)$ . Using these relations the parameters of the equation for desorption can be calculated. This method offers the possibility to compare the amount of hydrogen adsorbed on thin gold films surfaces determined by adsorption and desorption experiments. The agreement was  $\pm 5\%$ .

In this work we define the coverage of a thin gold film surface as:  $\theta = N_{ad}/N_{MAX}$ , where  $N_{ad}$  is atomic hydrogen population detected at 78 K,  $N_{MAX}$  is the maximal population of hydrogen calculated on the basis of fig. 5.

## Results and discussion

Atomic hydrogen adsorption on thin gold films at 78 K as a function of interaction time and gas

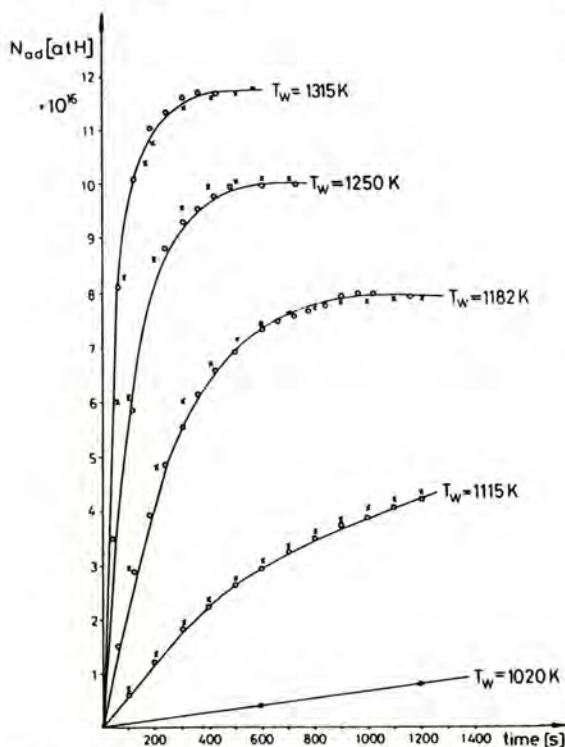


Fig. 2. Atomic hydrogen uptake on a thin gold film at 78 K as a function of exposure

phase density corresponding to  $T_w$  (see table 1) is presented in fig. 2 (circles), while the desorption spectra are shown in fig. 3. It can be seen in fig. 3 that only at lowest applied density of atomic hydrogen in the gas phase ( $T_w = 1020$  K) and short exposition 600 s (the spectrum 1) the desorption spectrum is symmetrical. Examination of this spectrum showed that in the coordinate system  $\ln[-(1/\theta^2)(d\theta/dt)]$  versus  $[1/T]$  a straight

Table 1  
parameters describing kinetics of atomic H adsorption on thin gold films

(K)	$J_H S_0$ (1/s)	$J_H \gamma$ (1/s)	$\gamma/S_0$	$J_H$ (1/s)	$P_H$ (Torr) <sup>b)</sup>	$\theta_{eq}$ <sup>c)</sup>
1020	$7.1 \times 10^{12}$ a)	–	–	$1.1 \times 10^{15}$	$4.3 \times 10^{-9}$	–
1115	$7.8 \times 10^{13}$	$3.7 \times 10^{14}$	4.7	$1.2 \times 10^{16}$	$4.9 \times 10^{-8}$	0.17
1182	$3.7 \times 10^{14}$	$1.0 \times 10^{15}$	2.7	$5.8 \times 10^{16}$	$2.4 \times 10^{-7}$	0.27
1250	$9.5 \times 10^{14}$	$1.8 \times 10^{15}$	1.9	$1.5 \times 10^{17}$	$6.3 \times 10^{-7}$	0.34
1315	$\sim 3.9 \times 10^{15}$	$\sim 6.1 \times 10^{15}$	$\sim 1.6$	$6.2 \times 10^{17}$	$2.7 \times 10^{-6}$	0.39

a)  $J_H S_0$  – calculated on the basis of fig. 2 (eq. (2)) at very low coverage when recombination is negligible.

b)  $P_H$  – is calculated on the basis of the atomic hydrogen collision frequency with gold surface.

c)  $\theta_{eq}$  – atomic hydrogen equilibrium coverage on thin gold films corresponding to  $p_H$ .

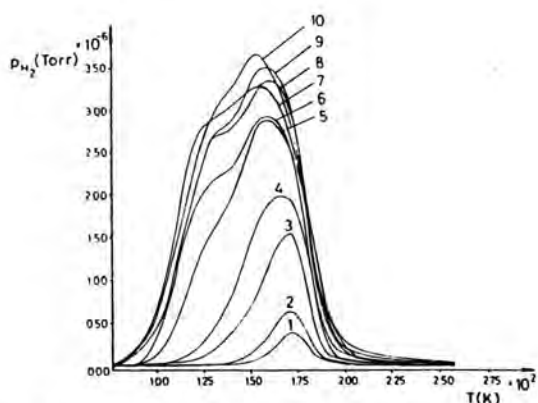


Fig. 3. TDMS spectra for hydrogen adsorbed on thin gold films at 78 K for various expositors: (1)  $T_w = 1020$  K,  $t = 600$  s; (2)  $T_w = 1020$  K,  $t = 1200$  s; (3)  $T_w = 1115$  K,  $t = 600$  s; (4)  $T_w = 1115$  K,  $t = 1200$  s; (5)  $T_w = 1182$  K,  $t = 600$  s; (6)  $T_w = 1182$  K,  $t = 1200$  s; (7)  $T_w = 1250$  K,  $t = 600$  s; (8)  $T_w = 1250$  K,  $t = 1200$  s; (9)  $T_w = 1315$  K,  $t = 600$  s; (10)  $T_w = 1315$  K,  $t = 1200$  s.

line is obtained as should be expected for associative desorption. Calculated energy activation of desorption is  $E_d = 57 \pm 5$  kJ/mol  $H_2$ , in agreement with previous results [3,4]. Increasing time of interaction (spectrum 2 in fig. 3) or atomic hydrogen density in the gas phase (spectra 3–10 in fig. 3) the symmetry of the desorption peak is altered. Clearly with increase of coverage more weakly adsorbed hydrogen adspecies are formed on the thin gold film surface. One should in fact expect formation of hydrogen dimers and this is

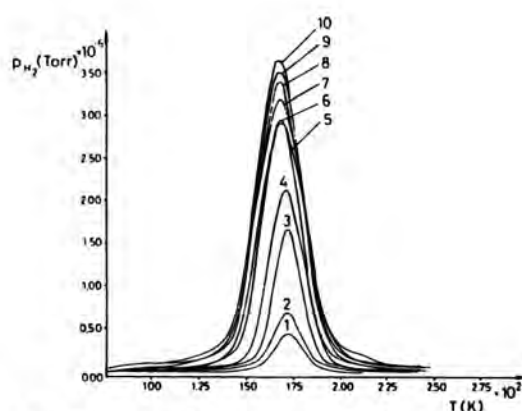


Fig. 4. TDMS spectra for strongly adsorbed hydrogen species on a thin gold film. The spectra are obtain as the result of extraction of the weakly bound adspecies deposit from the experimentally determined graphs presented in fig. 3.

associated with weakening of the H–Au bond. It can be expected that due to low binding energy of hydrogen with the gold surface and high mobility of hydrogen deposit, dimers of different H–H distances can be formed. Thus we can have almost a continuity of various hydrogen adspecies on the surface at higher coverage. As a result broad peaks are observed in TDMS spectra (fig. 3). In this work we are not trying to analyse the complete spectrum of hydrogen on thin gold films at high population, but rather attempt to select and describe strongly adsorbed monatomic species present at various coverages. We assume that the

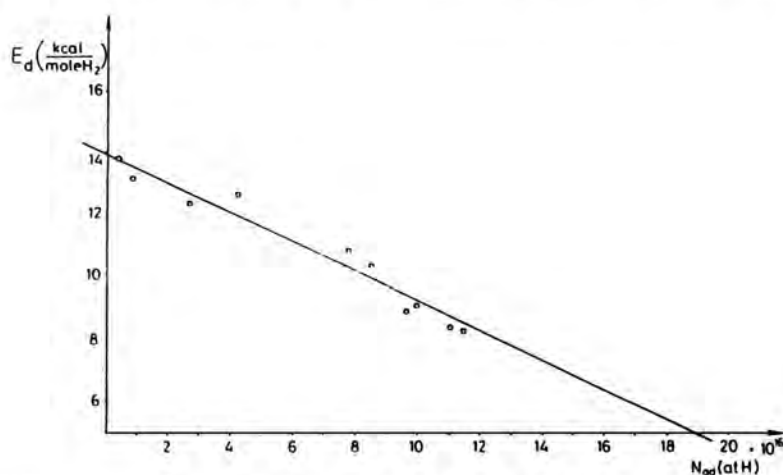


Fig. 5. Activation energy for desorption of strongly bound hydrogen adspecies as a function of population.

high temperature branch of every spectrum in fig. 3 corresponds to a part of the symmetrical desorption spectrum of monoatomic deposit obtained due to previous desorption of the weakly adsorbed dimers. A symmetrical spectrum should be expected for simple associative desorption [15]. The construction of the whole symmetrical spectrum was carried out finding best linearity in the coordinate system  $[-(1/\theta^2)(d\theta/dt)]$  versus  $[1/T]$ . The result of this analysis is shown in fig. 4. Examination of these spectra, considering  $p_{H_2} = f_1(t)$  and  $T_{Au} = f_2(t)$ , suggests that activation energy of desorption of monoatomic deposit decreases linearly with increase of population (fig. 5). We have:

$$E_d = E_d^0(1 - \theta) = E_d^0 - \frac{E_d^0}{N_{MAX}} N_{ad} \quad (1)$$

where  $E_d^0$  is taken as  $57 \pm 5$  kJ/mol  $H_2$  and  $N_{ad}$  is the calculated on the basis of the complete TDMS spectra in fig. 3. Calculation gives  $N_{MAX} = 3 \pm 0.3 \times 10^{17}$  H atoms.

We have found that the experimental results for the adsorption rate fit a first order kinetic equation when recombination accompanying adsorption is taken into account:

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = J_{H_1} S_0 (1 - \theta) - J_{H_1} \gamma \theta, \quad (2)$$

where  $J_{H_1}$  – is the total atomic hydrogen stream impinging the thin gold surface per second,  $S_0$  – is the initial sticking probability for H on the thin gold film surface at 78 K,  $\gamma$  – is the probability for recombination via the Eley–Rideal mechanism (that means: recombination of a H atom from the gas phase with a H adatom on thin gold film surface),  $\theta$  – is the hydrogen coverage on the thin gold film.

In fig. 2 crosses represent results of the calculation. On the basis of eq. (2) the values of  $J_{H_1} S_0$ ,  $J_{H_1} \gamma$  and  $\gamma/S_0$  can be calculated for every density of atomic hydrogen in the gas phase corresponding a given temperature of the tungsten filament  $T_w$ . This is listed in table 1. In this table are presented parameters describing kinetics of atomic hydrogen adsorption on thin gold films. On the basis of eq. (2) it would be possible to estimate the initial sticking probability  $S_0$  for

atomic hydrogen adsorption on a thin gold film if the recombination probability  $\gamma$  is known. The coefficient  $\gamma$  has been determined by Melin and Madix [12] as 0.03 for atomic hydrogen recombination on gold wires at 293 K. It should be expected that at 293 K hydrogen coverage on a gold wire surface was very low even at a high density of atomic hydrogen in the gas phase [12]. That corresponds to our low population obtained at  $T_w = 1115$  K. For that reason to estimate  $S_0$  we chose among various  $\gamma/S_0$  values listed in the table 1  $\gamma/S_0 = 4.7$  getting an initial sticking probability for atomic hydrogen adsorption on thin gold film surface at 78 K of  $6 \times 10^{-3}$ .

It can be noticed that the values of  $\gamma/S_0$  (table 1) are decreasing with increase of coverage. This corresponds to the decreasing of the recombination probability via the Eley–Rideal mechanism at hydrogen atoms interaction with hydrogen dimers present on the thin gold film surface. Recombination probability via the Langmuir–Hinshelwood mechanism is low at 78 K as can be proved by examining the experimental data shown in fig. 2.

#### 4. Conclusions

- (1) Atomic hydrogen does adsorb on thin gold film surface at 78 K.
- (2) At low coverage  $\theta \cong 0.01$  one form of the deposit exists characterized by activation energy of adsorption  $E_d = 57 \pm 5$  kJ/mol  $H_2$ .
- (3) With increase of coverage weakly adsorbed hydrogen adspecies, probably dimers, arise.
- (4) Atomic hydrogen adsorption on thin gold film at 78 K occurs with sticking probability  $S_0 \cong 6 \times 10^{-3}$ . At coverage  $\theta > 0.08$  adsorption is accompanied by recombination via Eley–Rideal mechanism.

#### References

- [1] F.C. Tompkins, *Chemisorption of Gases on Metals* (Academic Press, London, 1978).
- [2] J. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 437.
- [3] A.G. Sault and R.J. Madix, *Surf. Sci.* 169 (1986) 347.

- [4] W. Lisowski, L. Stobiński and R. Duś, *Surf. Sci.* 188 (1987) L735.
- [5] D.W. Setser, *Reactive Intermediates in the Gas Phase* (Academic Press, New York, 1979).
- [6] D. Brennan and P.C. Fletcher, *Proc. Soc. London A* 250 (1959) 389.
- [7] J.R. Anderson, *Nature* 227 (1970) 704.
- [8] D. Brennan, *Chemical Kinetics*, Vol. 21 (Elsevier, Amsterdam 1984).
- [9] T. Ishikawa and R.B. McLellan, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 1393.
- [10] L. Stobiński and R. Duś, to be published
- [11] D.B. Sheen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 75 (1979) 2439.
- [12] G.A. Melin and R.J. Madix, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 2711.
- [13] B.J. Wood and H. Wise, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1976.
- [14] P.G. Dickens, J.W. Linnet and W. Palczewska, *J. Catal.* 4 (1965) 140.
- [15] P.A. Redhead, *Vacuum* 12 (1962) 203.



→ 000

## Atomic hydrogen solubility in thin gold films and its influence on hydrogen thermal desorption spectra from the surface

L. Stobiński

*Space Research Centre, Polish Academy of Sciences, Barłycka 18A, 00-716 Warszawa, Poland*

and

R. Duś

*Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland*

Received 20 December 1991; accepted for publication 10 May 1992

Atomic hydrogen solubility in thin gold films within the temperature interval 250–380 K has been studied, and the exothermic heat of the solution (9 kJ/mol H) has been determined. The influence of predissolved hydrogen concentration on TD spectra from the surface has been shown.

### 1. Introduction

It is well known that molecular hydrogen does not adsorb and does not dissociate on the surface of gold single crystals, and on sintered thin gold films within the temperature range 78–400 K [1–4]. To reach hydrogen solubility in a metal, hydrogen atoms must be present at the surface due to dissociative adsorption or thermal dissociation. Generation of atomic hydrogen by any of the other known methods can also be applied [5–7,12]. Thermal dissociation of molecular hydrogen on the surface of gold is unmeasurable below 400 K, but is clearly observed above 1000 K [6,8]. It can be expected that interaction of molecular hydrogen with a gold surface at temperature below 400 K does not lead to solubility of this gas in the metal. On the other hand, hydrogen solubility in gold has been observed at H<sub>2</sub> interaction with Au above 1000 K [9].

Atomic hydrogen present in the gas phase does adsorb on a gold surface at low temperatures [1–4] and its penetration into the bulk can

then be expected [10–12]. However, there is little data concerning this problem in the literature. The question arises whether solubility of atomic hydrogen in the bulk of gold is an exothermic or an endothermic process, and what its enthalpy is? It is also interesting whether hydrogen atoms placed in the subsurface layer H<sub>sub</sub> can interact with hydrogen adatoms on the surface H<sub>ad</sub> forming dimers H<sub>ad</sub>–H<sub>sub</sub> and as a result influence the TD spectrum. Previously we suggested [4] that hydrogen dimers H<sub>ad</sub>–H<sub>ad</sub> can be formed in the adsorbate layer on the surface. These dimers lead to modification of the TD spectrum [4].

In this work we discuss the problems mentioned above.

### 2. Experimental and the method of calculation

A Pyrex glass UHV system (fig. 1) capable of routinely reaching  $(1-3) \times 10^{-10}$  Torr has been applied. The apparatus was equipped with a mass spectrometer, a Schulz ionization gauge working

within the pressure interval  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  Torr and a cell allowing one to deposit in situ thin gold films under UHV conditions and to generate atomic hydrogen. The spherical cell ( $\varnothing = 7 \times 10^{-2}$  m, fig. 1) with two tungsten filaments ( $\varnothing_w = 2.5 \times 10^{-4}$  m) was applied. One of the filaments was used as a heater for gold wire ( $\varnothing_{Au} = 1 \times 10^{-4}$  m, Johnson-Matthey, grade 1) evaporation, the second one was applied as an atomic hydrogen generator. Temperature distribution along this second filament as a function of heating current was carefully determined by means of an optical microprometer with accuracy  $\pm 5$  K. Thus the efficiency of hydrogen atomization can be controlled [4,7]. Thin gold film (0.020 g Au) was deposited on the inner wall of the cell maintained at 78 K. The rate of the gold deposition was  $\sim 1 \times 10^{-3}$  g Au/min. Untransparent thin film of golden colour (average geometrical area was  $\sim 1.5 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup> and average thickness was  $\sim 70$  nm) was obtained. The film was sintered at 420 K under UHV conditions during  $\sim 30$  min. Spectroscopically pure hydrogen purified additionally by diffusion through a palladium thimble was used. In the course of the experiments with atomic hydro-

gen generation, the cell was disconnected from the diffusion pumps by means of a glass greaseless valve. The temperature of the thin gold film was determined using three chromel–constantan thermocouples kept in touch with the outer wall of the cell (at the top, in the middle and at the bottom) similarly as described earlier [3]. The difference in temperature reading was maximum 2 K. The purity of the thin gold film surface was occasionally examined in a separate UHV apparatus equipped with a CMA Auger spectrometer. It was found that thin gold film surfaces were free of any metallic impurities which could dissociatively adsorb molecular hydrogen. The structure of some thin gold films was also analysed by means of the X-ray method. The reflexes (111) were dominating, showing textured structure. This observation agrees well with the result reported by von Geiger et al. [13]. The resistance of the thin gold films was also occasionally measured. The value of the resistance typical of continuous thin gold films was recorded ( $< 1 \Omega$  between points separated by a distance of  $1 \times 10^{-1}$  m).

It has been shown [4] that at exposure of thin gold films to (H + H<sub>2</sub>) atmosphere of low con-

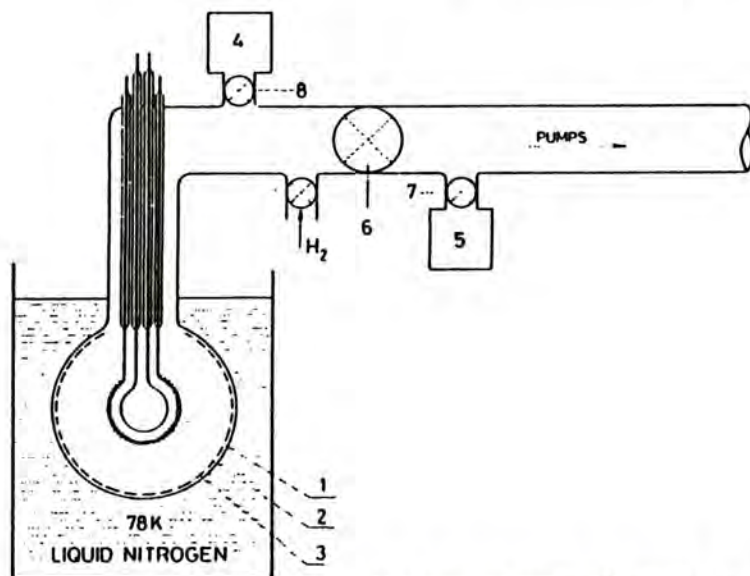


Fig. 1. Scheme of the apparatus: (1) tungsten heater with fine gold wire wound around; (2) tungsten filament used as a generator for atomic hydrogen production; (3) thin gold film deposited on the inner wall of the spherical cell immersed in a liquid nitrogen bath; (4) Schulz ionization gauge; (5) mass spectrometer; (6–8) greaseless valves.

centration of atomic hydrogen ( $p_{\text{H}}$  of the order of  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  Torr), adsorption on the surface occurs without significant solubility in the bulk. The solubility is usually observed as a high temperature diffusion tail in the TD spectrum. No diffusion tail was registered under the above conditions. It could be expected [10–12] that increasing coverage obtained due to high exposure would lead to penetration of hydrogen adatoms into the bulk of the thin gold film. To study this phenomenon we carried out experiments exposing thin gold films to ( $\text{H} + \text{H}_2$ ) gas phase of high atomic hydrogen concentration ( $T_{\text{w}} = 1400$ – $2100$  K and corresponding  $p_{\text{H}} \approx 10^{-6}$ – $10^{-4}$  Torr [7]).

To characterize the process of hydrogen solubility in the bulk of gold it is important to determine the concentration of dissolved atomic hydrogen  $L = [\text{at.H}/\text{at.Au}]$  (the ratio of the amount of hydrogen atoms consumed to the total amount of gold atoms in the thin Au film on the surface and in the bulk) and to estimate the heat of solution. Carrying on the exposure at several different temperatures of gold (in this work 256–374 K) at constant atomic hydrogen concentration in the gas phase (in this work concentration corre-

sponding to  $T_{\text{w}} = 2050$  K was  $p_{\text{H}} \approx 10^{-4}$  Torr [7]), the heat of atomic hydrogen solubility in thin gold film can be estimated, when the equilibrium concentration of H in Au is reached. Under our experimental conditions, the required exposure time was  $\sim 300$  s. When the exposure was finished, heating of the tungsten filament was turned off, and the cell was quickly ( $\sim 10$  s) evacuated to  $p_{\text{H}_2} < 1 \times 10^{-7}$  Torr. Increasing the temperature of gold by means of the appropriate bath application desorption of hydrogen was carried on at constant pumping out of the cell. The temperature of the thin gold film  $T_{\text{Au}}$  and the desorbing hydrogen pressure  $p_{\text{H}_2}$  were measured continuously. Thus the functions  $T_{\text{Au}} = f_1(t)$  and  $p_{\text{H}_2} = f_2(t)$  were determined. On the basis of these relations the amount of the hydrogen desorbed  $N_{\text{des}}$  can be calculated according to the known equation:

$$N_{\text{des}} = \frac{1}{k} \int_0^t \frac{S_{\text{H}_2}(t) p_{\text{H}_2}(t)}{T_{\text{g}}(t)} dt + \frac{V_{\text{des}}}{k} \int_0^t \frac{1}{T_{\text{g}}(t)} \frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} dt, \quad (1)$$

where  $S_{\text{H}_2}(t)$  is the effective pumping speed for hydrogen (dependent on  $p_{\text{H}_2}$ ),  $V_{\text{des}}$  the effective volume of the cell and tubulation,  $T_{\text{g}}$  the temperature of the gas phase taken equal to  $T_{\text{Au}}$ , and  $k$  the Boltzmann constant.

When only one symmetrical peak was observed in the TD spectrum (desorption at low coverage), the activation energy of desorption  $E_{\text{d}}$  was determined using the equation:

$$-dN_{\text{ad}}/dt = N_{\text{ad}}^n C \exp(-E_{\text{d}}/RT_{\text{Au}}), \quad (2)$$

where  $N_{\text{ad}}$  is the amount of hydrogen atoms adsorbed on the thin gold film surface determined according to eq. (1) when solubility can be neglected (low exposure),  $n$  is the order of the desorption kinetic equation, and  $C$  is a constant independent of temperature.

The heat of atomic hydrogen solution  $Q_{\text{sol}}$  in thin gold film can be described as:

$$Q_{\text{sol}} = -RT_{\text{Au}} \ln(L/L_0), \quad (3)$$

where  $L_0$  is a constant independent of temperature.

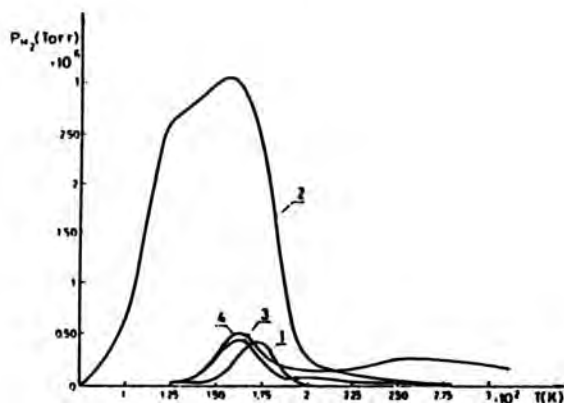


Fig. 2. TD spectra for hydrogen desorption from thin gold films (adsorption temperature 78 K): spectrum 1 – short exposure corresponding to  $\theta \approx 0.01$ ; spectrum 2 – long exposure corresponding to  $\theta \approx 0.4$ ; spectrum 3 – short exposure (as for spectrum 1) at 78 K on thin gold film with a small amount of hydrogen predissolved in the bulk at 300 K; spectrum 4 – short exposure (as for spectrum 1) at 78 K on thin gold film with a larger amount of hydrogen predissolved in the bulk at 300 K.

To determine the influence of hydrogen dissolved in thin gold films on TD spectra the exposure of gold to ( $H + H_2$ ) atmosphere was carried out with thin films maintained at  $\sim 300$  K. Under this condition hydrogen coverage on the gold surface, estimated as the product of adsorption rate [4] and lifetime of the adsorbate [4], is of the order of  $\leq 10^{-5}$ . Various concentrations of dissolved hydrogen could be obtained changing  $T_w$  and the time of exposure. To examine TD spectra from the surface of thin gold films with hydrogen dissolved in the bulk, the cell was cooled down to 78 K, and next atomic hydrogen adsorption was carried out under the same conditions as those applied during the examination of H adsorption on a clean thin gold film surface ( $T_w = 1020$  K,  $p_{H_2} = 2 \times 10^{-3}$  Torr, corresponding  $p_{H} = 4 \times 10^{-9}$  Torr,  $t_{\text{exposure}} = 600$  s [4,7]), see spectra 1, 3 and 4 in fig. 2.

### 3. Results and discussion

It has been shown [4] that at low coverage of atomic hydrogen on a clean thin gold film surface at 78 K ( $\theta \leq 0.01$ ) there exists one symmetrical peak corresponding to the second order of the kinetic equation for desorption ( $n = 2$  in eq. (2)) with the maximum located at  $T_{\text{max}} \approx 173$  K in the TD spectrum (fig. 2, spectrum 1). The calculated activation energy for desorption was  $57 \pm 5$  kJ/mol  $H_2$ . Increasing coverage leads to the arising of a second peak placed at a lower temperature (fig. 2, spectrum 2). The population of the adsorbate associated with this second desorption state increases with the increase of coverage. We suppose that this new desorption state corresponds to the arising of  $H_{\text{ad}}-H_{\text{ad}}$  dimers of various distance between hydrogen adatoms. The binding energy between the dimers and the gold surface should depend on the  $H_{\text{ad}}-H_{\text{ad}}$  distance. When this distance is close to that of the  $H_2$  molecule, hydrogen isothermal desorption should be expected. Thus we have a variety of hydrogen addimers on the gold surface, and that corresponds to a broad low-temperature peak in the TD spectrum at  $\theta = 0.4$  [4] (fig. 2, spectrum 2). However, the high-temperature branch of the TD

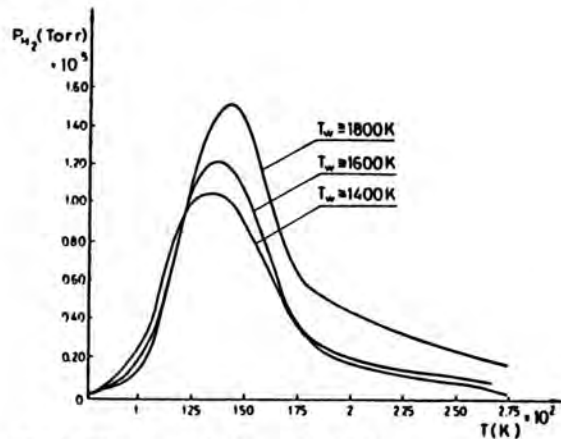


Fig. 3. TD spectra obtained after high exposure of thin gold films to ( $H + H_2$ ) mixture of high concentration of atomic hydrogen ( $p_{H} = 10^{-6} - 10^{-5}$  Torr,  $T_{Au} = 78$  K). Note the large amount of hydrogen desorbed in comparison with fig. 2 and the diffusion tail increasing with the increase of atomic hydrogen density in ( $H + H_2$ ) mixture.

spectra is sharp and strictly defined. The desorption is finished below 200 K, and further heating up to  $\sim 400$  K does not lead to any hydrogen desorption signal. This suggests that here the TD spectrum is associated only with a surface process, without any measurable presence of the gas dissolved in the bulk of gold. Thus  $N_{\text{des}}$  in eq. (1) is equal to the amount of hydrogen adsorbed. Long exposure of thin gold films maintained at 78 K to ( $H + H_2$ ) atmosphere of high concentration of atomic hydrogen ( $T_w = 1400 - 1800$  K,  $p_{H} \approx 10^{-6} - 10^{-5}$  Torr [4,7]) leads to different TD spectra (fig. 3). We have here broad peaks which, as we suppose, arise from superposition of the desorption of various weakly adsorbed  $H_{\text{ad}}-H_{\text{ad}}$  dimers formed on the surface and the  $H_{\text{ad}}-H_{\text{ab}}$  dimers formed between surface and subsurface hydrogen. Both types of dimers are expected to lower the binding energy between the adsorbate and gold. The concentration of the dimers is high. As a result, the TD signal at low temperatures (78 to 100 K) is much more pronounced than that observed when only  $H_{\text{ad}}-H_{\text{ad}}$  dimers are present on the surface. This can be clearly seen by a comparison of figs. 2 and 3. With the increase of temperature during the thermal des-

orption experiments the surface concentration of weakly adsorbed  $\text{H}_{\text{ad}}-\text{H}_{\text{ad}}$  addimers quickly decreases. Thus further desorption occurs via  $\text{H}_{\text{ad}}-\text{H}_{\text{ad}}$  dimer formation. The concentration of these dimers is determined by the rate of diffusion of hydrogen species from the bulk to the surface. The diffusion rate increases with the increase of temperature. The overlapping of the diffusion and desorption processes leads to a shift of the maximum desorption peak to higher temperatures, as shown in fig. 3. Above 200 K the rate of diffusion is a strongly dominating factor in the whole process of desorption. This is observed as a characteristic diffusion tail in the TD spectra (fig. 3). It should be noted that the amount of hydrogen desorbed from the bulk (fig. 3) is much larger than that desorbed from the deposit placed on the surface (fig. 2). Depending on the concentration of hydrogen in the bulk, the pumping speed and the rate of temperature increase, the diffusion tail can form an artificial peak in the TD spectrum which does not correspond to any desorption state.

When exposure of thin Au film to  $(\text{H} + \text{H}_2)$  atmosphere of constant  $p_{\text{H}}$  is carrying on long enough at constant temperature of the film, equilibrium concentration of dissolved hydrogen in the bulk of gold can be reached. If the exposure occurs at a temperature of gold higher than 200 K, the influence of adsorption is negligible. It is shown in fig. 4 that the equilibrium concentration of hydrogen increases with the decrease of temperature of gold. This clearly indicates exothermic absorption. The process is well described by eq. (3). This observation is in contradiction to results obtained by McLellan [9]. However, in McLellan's work gold was interacting with molecular hydrogen. Since  $\text{H}_2$  does not adsorb on a gold surface, then to get any solubility it was necessary to reach a thermal dissociation. The efficiency of thermal dissociation obviously increases with the increase of temperature of the gold sample [8]. Thus the process of  $\text{H}_2$  thermal dissociation limits the solubility of hydrogen in gold. It should be emphasized that in our experiments we obtained hydrogen concentration in the bulk of thin gold films three orders of magnitude higher than that reported by McLellan. Clearly,

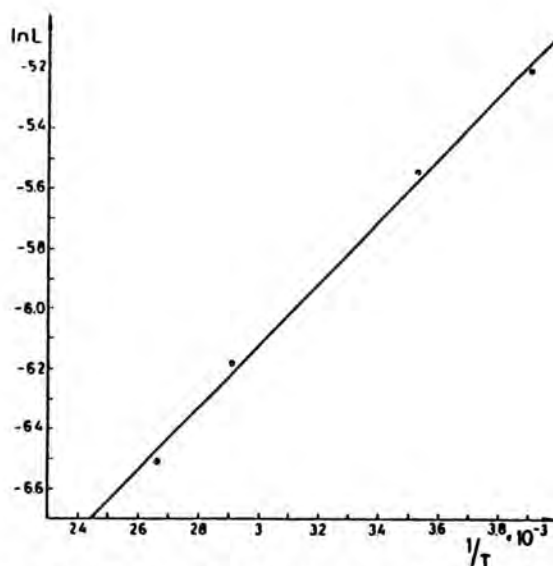


Fig. 4. Dependence of hydrogen solubility in thin gold film on the reciprocal temperature of the sample.

the concentration of atomic hydrogen in our experiments was much higher. On the basis of fig. 4 the heat of absorption of atomic hydrogen in thin gold films can be calculated as being equal to  $9 \pm 1$  kJ/mol H.

The influence of hydrogen dissolved in thin gold film on TD spectra is shown in fig. 2 (spectra 3 and 4). When thin gold film was at first exposed to  $(\text{H} + \text{H}_2)$  atmosphere of low concentration of atomic hydrogen ( $T_{\text{w}} = 1020$  K,  $p_{\text{H}} = 4 \times 10^{-9}$  Torr,  $t_{\text{exposure}} \approx 600$  s) at  $\sim 300$  K, and next after cooling down to 78 K was treated with  $(\text{H} + \text{H}_2)$  mixture under the above-mentioned conditions (which are the same as those applied for spectrum 1 in fig. 2), the TD spectrum number 3 was obtained. A single symmetrical peak was registered with the maximum shifted to a lower temperature in comparison with spectrum 1 in fig. 2, and the calculated activation energy of desorption was  $\sim 40$  kJ/mol  $\text{H}_2$ . A small diffusion tail at the high temperature part of the spectrum is observed. The amount of desorbed hydrogen exceeds by  $\sim 10\%$  that of spectrum number 1. Higher exposure at  $\sim 300$  K ( $T_{\text{w}} = 1020$  K,  $p_{\text{H}} \approx 4 \times 10^{-9}$  Torr,  $t_{\text{exposure}} \approx 5000$  s) corresponding to a larger amount of hydrogen dissolved in the bulk

of gold, leads to a more significant modification of the TD spectrum (spectrum number 4) obtained after adsorption at 78 K under the same conditions as for spectra number 1 and 3. The maximum of the peak is also shifted to a lower temperature and a more significant diffusion tail which now contains ~50% of the total amount of consumed hydrogen is observed. We suppose that the shift of the spectrum to a lower temperature is associated with the increase of concentration of weakly bound hydrogen species on the thin gold film surface. This can be reached due to interaction of hydrogen adatoms  $H_{ad}$  with hydrogen atoms from the subsurface layer  $H_{sb}$  and  $H_{ad}-H_{sb}$  dimer formation. Segregation of hydrogen in the subsurface layer should be expected since the heat of adsorption exceeds the heat of solution in the H-Au system. In this case the amount of hydrogen desorbed exceeds strongly the amount of atomic hydrogen which can be generated on the hot tungsten filament [7] during adsorption of atomic hydrogen on thin gold film surface at 78 K following saturation of the bulk at 300 K. This is obvious proof of the presence of dissolved hydrogen in the bulk of thin gold film.

Antonov et al. [14] reported that gold hydride can be obtained in the interaction of gold with  $H_2$  molecules under very high pressure (50 kbar). It was interesting to check by means of the X-ray analysis whether gold hydride can be produced during long exposure of thin gold film to (H +  $H_2$ ) mixture of high density of atomic hydrogen. During the exposure ( $T_w \approx 2100$  K,  $p_{H_2} \approx 10^{-4}$  Torr [7]) the thin gold film was maintained at 300 K (~3 h) and next cooled down to 78 K and further exposed to (H +  $H_2$ ) mixture for ~3 h. To avoid possible hydride decomposition the X-ray analysis was carried out at ~100 K. No traces of gold hydride were detected under our experimental conditions [15].

#### 4. Conclusions

(1) Atomic hydrogen dissolves in gold within the temperature interval 250–380 K in an

exothermic process with the heat of solution  $9 \pm 1$  kJ/mol H.

(2) The heat of atomic hydrogen adsorption on the thin gold film surface exceeds the heat of solution in the bulk. For that reason segregation of atomic hydrogen at the surface and in the subsurface layer occurs.

(3) Hydrogen dissolved in the bulk of gold influences the TD spectrum from the surface. Modification of the spectrum is observed at the low temperature part of the TD spectrum, as we suppose due to the arising of weakly adsorbed  $H_{ad}-H_{sb}$  dimers, and at the high temperature part of the spectrum due to the presence of a characteristic "diffusion tail" corresponding to diffusion from the bulk.

#### Acknowledgements

The authors have pleasure in acknowledging the master glasswork done by Mr. R. Bojarski during the construction of the UHV apparatus.

#### References

- [1] J. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 437.
- [2] A.G. Sault, R.J. Madix and C.T. Campbell, *Surf. Sci.* 169 (1986) 347.
- [3] W. Lisowski, L. Stobiński and R. Duś, *Surf. Sci.* 188 (1987) L735.
- [4] L. Stobiński and R. Duś, *Surf. Sci.* 269/270 (1992) 383.
- [5] D.W. Setser, *Reactive Intermediates in the Gas Phase* (Academic Press, New York, 1979).
- [6] D. Brennan, *Chem. Kinet.* 21 (1984) 151.
- [7] D. Brennan and P.C. Fletcher, *Proc. R. Soc. London A* 250 (1959) 389.
- [8] D. Brennan and P.C. Fletcher, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 166.
- [9] R.B. McLellan, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 1137.
- [10] B.J. Wood and H. Wise, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1976.
- [11] Z. Knor, personal communication.
- [12] T. Ishikawa and R.B. McLellan, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 1393.
- [13] H. von Geiger, K. Haupl, P. Wissmann and E. Wittmann, *Vak.-Tech.* 34 (1985) 135.
- [14] V.E. Antonov, T.E. Antonova, I.T. Belash, A.E. Gorodetskii and E.G. Ponyatovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 266 (2) (1982) 376.
- [15] S. Majchrzak, unpublished data.



B 300/93

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.300/1993



6000000000675