

mgr Katarzyna Hubkowska-Kosińska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii

Autoreferat rozprawy doktorskiej:

Elektrochemiczne właściwości stopów palladu z rutenem.

promotor rozprawy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

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

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

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

elektrochemiczna metoda osadzania stopów pozwala z powodzeniem otrzymać cienkie warstwy stopowe w szerokim zakresie składów (48-99% Pd).

Stopy Pd-Ru scharakteryzowane zostały kilkoma technikami fizykochemicznymi: skaningową mikroskopią elektronową (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDS), mikroskopią sił atomowych (AFM), rentgenowską spektroskopią fotoelektronów (XPS) i dyfrakcją rentgenowską (XRD) oraz metodami elektrochemicznymi: chronoamperometrią (CA) i chronowoltamperometrią cykliczną (CV), a także elektrochemiczną mikrowagą kwarcową (EQCM).

Metoda elektrochemicznego współosadzania stopów Pd-Ru z kąpeli zawierających, jony Ru(III) i Pd(II) pozwoliła mi na otrzymanie zwartych, dobrze przylegających do podłoża powłok, w których proces wielokrotnej elektrochemicznej sorpcji wodoru nie powodował pogorszenia jakości osadu. Wraz ze wzrostem stężenia Ru(III) w kąpeli wydajność osadzania powłok zmniejszała się, ze względu na wieloetapowy proces redukcji jonów Ru(III). Analizy przeprowadzone metodą EQCM wskazały na proces pułapkowania kąpeli w powierzchniowych porach stopu, co skutkowało zawyżonymi wartościami częstotliwości odczytywanymi podczas osadzania.

Niewielki wzrost zawartości Ru w stopach powodował znaczną zmianę morfologii osadów, począwszy od krystalitów o strukturze „gwiazdkowatej” (Pd), poprzez struktury „grudkowate” (kilka procent Ru), po morfologię bezpostaciową dla stopów o zawartości pow. 10% Ru. Sorpcja wodoru w stopie powodowała liczne spękania powierzchni, pomimo których powłoki pozostawały dobrze związane z podłożem. Metody elektrochemiczne i fizykochemiczne potwierdziły homogeniczność stopów w objętości i na powierzchni. Dane XRD pozwoliły mi na stwierdzenie, że podczas osadzania stopów z kąpeli galwanicznej tworzy się roztwór stały Ru w Pd o mniejszej od Pd stałej sieciowej (stopy kontrakcyjne). Analizy XRD przed i po absorpcji wodoru wskazały na odwracalność („strukturalną”) procesu sorpcji.

Elektrochemiczne współosadzanie skutkowało otrzymaniem powłok o powierzchniowym wzbogaceniu w Ru, co potwierdziły analizy elektrochemiczne oraz XPS, dzięki której wyznaczyłam skład powierzchniowy. Z otrzymanych wyników wykreśliłam zależność składu powierzchniowego (wyznaczonego z XPS) od wartości potencjału redukcji tlenków powierzchniowych. Otrzymana liniowa zależność może posłużyć do szacowania składu powierzchniowego stopów Pd-Ru jedynie z danych chronowoltamperometrycznych.

Na podstawie danych chronowoltamperometrycznych wyznaczyłam maksymalną zdolność absorpcyjną (H/M) stopów Pd-Ru, która wynosi ok. 0,88 (dla stopu Pd-Ru, zawierającego ok. 99,3% Pd). Otrzymany wynik oznacza zwiększenie pojemności absorpcyjnej w stosunku do czystego Pd o ok. 20%.

Na podstawie danych chronoamperometrycznych wyznaczyłam przebieg krzywych, ograniczających obszar mieszalności (luka mieszalności) w układzie Pd-Ru-H. Dzięki otrzymanym zależnościom zmian maksymalnej rozpuszczalności wodoru w fazie alfa i minimalnej rozpuszczalności wodoru w fazie beta w funkcji składu stopu wyznaczyłam zawartość Ru w stopach Pd-Ru, przy której nie tworzy się już faza β zaabsorbowanego wodoru: 7-8% Ru. Wyznaczyłam parametry termodynamiczne zachodzących procesów w badanych układach.

Przy wykorzystaniu EQCM wyznaczyłam wielkość naprężeń (również pozornej masy molowej), jakie towarzyszą procesowi absorpcji wodoru w stopach Pd-Ru oraz zmiany masy elektrod Pd-Ru, poddawanych procesowi elektrochemicznego roztwarzania przed i po absorpcji wodoru. Elektrody poddawane już pojedynczemu cyklowi absorpcji wodoru wykazały zwiększoną „odporność” na elektrochemiczne roztwarzanie. Wielkość naprężeń w sieci krystalicznej stopów spowodowana sorpcją wodoru, zmniejsza się wraz ze wzrostem dodatku Ru, co jest spowodowane zmniejszaniem zdolności sorpcyjnych stopów. Rozkład naprężeń w stopach zależy od ilości zaabsorbowanego wodoru i kierunku zachodzącego procesu (absorpcja/desorpcja wodoru). Eksperyment chronoamperometryczny potwierdził związek efektu histerezy z naprężeniami w stopach Pd-Ru (taka sama wielkość naprężeń w procesie absorpcji i desorpcji przy braku histerezy). Przebieg krzywych EQCM wskazał na znacznie większą niż w Pd adsorpcję anionów elektrolitu (siarczanowe/wodorosiarczanowe) na powierzchni stopów Pd-Ru.

Na podstawie danych elektrochemicznych (wartości potencjałów przejść fazowych) uzyskanych z analizy procesów sorpcji wodoru w elektrodach Pd-Ru w różnych temperaturach, obliczyłam parametry termodynamiczne (entalpia swobodna, entalpia, entropia) procesu sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru o wybranych składach. Wraz ze wzrostem zawartości Ru w stopie następuje (już przy niewielkich dodatkach Ru) znacznie zmniejszenie stabilności tworzącego się wodorku. Dodatek Ru do Pd powoduje, że proces absorpcji wodoru ze wzrostem zawartości Ru jest mniej egzotermiczny. Wzrost wartości entropii sorpcji wodoru ze wzrostem zawartości Ru świadczy o tym, że atomy Ru preferują luki w otoczeniu atomów Pd. Znaczne zmiany wartości entalpii i entropii sorpcji następują dla składów powyżej 2% Ru. Dla stopów, zawierających mniej niż 94% Pd entalpia i entropia są niemal niezależne od składu.

Pomiary EQCM umożliwiają również wyciągnięcie wniosków nie tylko dotyczących procesu absorpcji wodoru, ale również utleniania powierzchni. Możliwe jest wnioskowanie o stechiometrii powstających w czasie utleniania powierzchni tlenków. Odchylenia pozornej masy molowej od wartości $8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (w obszarze tlenkowym, w cyklu katodowym), świadczą o wpływie adsorpcji anionów oraz ponownego osadzania roztworzonego stopu na przebiegu zależności zmian częstotliwości od ładunku.

Dodatek Ru do Pd (do 5%) wpływa także na poprawienie parametrów pracy stopów (pojemność właściwa, energia właściwa, średnia i maksymalna moc właściwa), jako układów o potencjalnym zastosowaniu w superkondensatorach elektrochemicznych.

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

Wyniki rozprawy zostały opublikowane w sześciu oryginalnych publikacjach, w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, m.in. w: *Electrochemistry Communications*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Electrochimica Acta*.