

Autoreferat rozprawy doktorskiej:

Wpływ temperatury i składu elektrolitu na proces elektrosorpcji wodoru w stopie typu AB₅

promotor rozprawy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

mgr Małgorzata Karwowska

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu temperatury i składu elektrolitu na proces elektrosorpcji wodoru w stopie wodorochłonny typu AB₅ o składzie LaMmNi_{4,1}Al_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,45} (LaMm – mischmetal bogaty w lantan). Badany stop jest potencjalnym materiałem do zastosowań jako anoda w ogniwie niklowo-wodorkowym (Ni-MH).

Badania prowadziłam technikami elektrochemicznymi (chronowoltamperometria cykliczna, chronoamperometria i chronopotencjometria). Pomiary wykonywałam w roztworach zasadowych (wodorotlenki litowców). Wyniki badań elektrochemicznych porównałam z wynikami uzyskanymi dla sorpcji wodoru z fazy gazowej (PCT). Przeprowadziłam również serię analiz fizykochemicznych (IPS, XRD, XPS, SEM-EDS, TGA, DSC) w celu szczegółowego scharakteryzowania badanego materiału.

Badany przeze mnie stop o składzie LaMmNi_{4,1}Al_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,45} został otrzymany na drodze mielenia wysokoenergetycznego i jest jednorodny pod względem jakościowym i ilościowym. Średnica ziaren stopu zawiera się w przedziale od 9–90 μm, a największy udział mają ziarna o średnicy około 50 μm. Na podstawie pomiarów XRD określiłam, że stop ten krystalizuje w układzie heksagonalnym w grupie P6/mmm – podobnie jak stop LaNi₅. Parametry komórek elementarnych LaNi₅ oraz badanego materiału różnią się nieznacznie. Oba stopy należą do grupy stopów MMNi₅ o strukturze krystalicznej CaCu₅. Po wykonaniu badań w temperaturach –40°C i 40°C stwierdziłam, że zmiany parametrów komórki elementarnej są w tych temperaturach nieznaczne. W temperaturze –40°C objętość komórki elementarnej spada o 2%, a w temperaturze 40°C rośnie o 0,9% względem objętości w 20°C. Dodatkowo dzięki technice kalorymetrii różnicowej zaobserwowałam, że stop jest stabilny w szerokim zakresie temperatur (do 420°C).

Na podstawie absorpcji wodoru z fazy gazowej wyznaczyłam maksymalną pojemność wodorową badanego materiału. Jeden mol stopu w temperaturze pokojowej może maksymalnie zaabsorbować 4,7 mola atomów wodoru, co odpowiada pojemności 290 mAh/g. Ze wzrostem

temperatury pojemność stopu maleje do $H/M = 4,2$ (w temperaturze 150°C). Na podstawie krzywych absorpcji wodoru wyznaczyłam parametry termodynamiczne tworzenia fazy wodorkowej w badanym materiale: $\Delta H^0 = -33,52 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$; $\Delta S^0 = -161,26 \text{ J}/(\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{K})$; $\Delta G^0 = 14,56 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$. Uzyskane wartości są zbliżone do publikowanych dla analogicznych układów. Dodatnia wartość entalpii swobodnej Gibbsa świadczy o niestabilności termodynamicznej wodorku w warunkach standardowych. Mimo to desorpcja wodoru z badanego materiału jest utrudniona ze względu na kinetykę tego procesu.

Z badań PCT oraz IPS wynika również, że sorpcja gazowego wodoru w stopie $\text{LaMmNi}_{4,1}\text{Al}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,45}$ powoduje znaczne zmiany w morfologii ziaren stopu. Pod wpływem absorpcji i desorpcji ziarna ulegają rozkruszaniu, w wyniku czego praktycznie zanika frakcja ziaren o średnicy powyżej $50 \mu\text{m}$.

Aby ocenić przydatność stopu wodorochłonnego do zastosowań w ogniwach Ni-MH, należy zbadać parametry takie jak pojemność elektrochemiczna i współczynnik dyfuzji wodoru w tym stopie. Podczas swojej pracy zaobserwowałam, że parametry te zależą od szeregu czynników, m.in. temperatury, rodzaju elektrolitu i jego stężenia, wartości prądu ładowania i rozładowania oraz procesu aktywacji materiału wodorochłonnego przed pomiarami.

Elektrody pracujące przygotowywałam w nowatorski sposób – przez wprasowanie stopu w matrycę złotą. Pozwalało to uzyskać elektrodę o ograniczonej objętości (LVE – Limited Volume Electrode). Wykazałam, że tak przygotowana elektroda zachowuje się jak zbiór mikroelektrod, co umożliwia pełniejszą analizę badanego procesu dyfuzji wodoru. Dodatkowo taka konstrukcja elektrody zapewnia jej trwałość mechaniczną bez stosowania dodatkowych substancji wiążących (np. proszek niklowy), które mogą wpływać na uzyskiwane wyniki badań materiałów wodorochłonnych. Analizując wyniki dla elektrod o różnych masach, stwierdziłam, że w elektrodzie przygotowanej przez wprasowanie proszku w złotą matrycę ziarna zachowują swoją odrębność. Pojemność elektrody oraz współczynnik dyfuzji wodoru nie zależą od masy elektrody. Proponowany przeze mnie sposób badań jest użytecznym narzędziem do badania elektrod z materiałów proszkowych.

Za pomocą technik elektrochemicznych (CA i CP) wyznaczyłam współczynniki dyfuzji wodoru w badanym stopie wodorochłonnym. Wykazałam, że współczynnik dyfuzji wodoru (D_{H}) maleje nieliniowo ze wzrostem stopnia nasycenia elektrody wodorem (SOC) i zależy od składu elektrolitu. W temperaturze pokojowej najwyższe wartości D_{H} przyjmuje dla wodoru absorbowanego z roztworu KOH. Współczynniki dyfuzji w temperaturze pokojowej rosną w elektrolitach w kierunku $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$, a później maleją w kierunku $\text{KOH} > \text{CsOH} > \text{RbOH}$. Wpływ jonów litowców na proces dyfuzji biegnący w ziarnie stopu można tłumaczyć silnym oddziaływaniem jonów litowców

z zaabsorbowanym wodorem. Prawdopodobne jest również wnikanie litowców do warstwy powierzchniowej elektrody, co modyfikowałoby znacznie właściwości stopu. Analiza XPS częściowo potwierdziła ten postulat. Wykazałam też, że wartości współczynnika dyfuzji wodoru rosną ze wzrostem temperatury, co świadczy o tym, że proces dyfuzji wodoru jest aktywowany termicznie. Silny wpływ jonów litowców przejawia się w zmianach energii aktywacji procesu dyfuzji wodoru. Zgodnie z uzyskanymi przeze mnie wynikami wartość energii aktywacji zależy od SOC, co jest wynikiem obsadzania różnych luk międzywęzłowych w kolejnych stadiach nasycenia elektrody wodorem. Dla SOC = 1 wyznaczone energie aktywacji zawierają się w przedziale 20–60 kJ/mol. Zmiany energii aktywacji zależą też od rodzaju zastosowanego elektrolitu.

Analogicznie do współczynnika dyfuzji wodoru zmienia się pojemność stopu w zależności od składu elektrolitu. W temperaturze pokojowej najwyższą pojemność uzyskałam podczas badań w roztworze KOH, a później kolejno coraz mniejszą w roztworach NaOH > LiOH > RbOH > CsOH. Wartość pojemności wyznaczona w roztworze 6M KOH w temperaturze pokojowej (280 mAh/g) jest bliska wartości maksymalnej uzyskanej podczas sorpcji wodoru z fazy gazowej (289 mAh/g). To oznacza, że zastosowane procedury elektrochemiczne pozwalają na pełne wysycenie materiału wodorem z roztworu 6M KOH. Wykazałam również, że elektroda pracująca w roztworze wodorotlenku sodu wykazuje największą odporność na wielokrotne cykle ładowania i rozładowania oraz na prądy rozładowania o dużej gęstości. Niezależnie od zastosowanego elektrolitu pojemność elektrody maleje z obniżaniem temperatury. Zmiany pojemności w zależności od składu elektrolitu tłumaczę wpływem elektrolitu na powierzchnię stopu (korozja materiału elektrody). Wykazałam, że zmiany na powierzchni ziaren są najmniejsze w roztworze wodorotlenku potasu, a najsilniejsze – w roztworze wodorotlenku rubidu. Jako produkty korozji po pracy elektrody we wszystkich elektrolitach zidentyfikowałam wodorotlenki niklu, kobaltu i lantanowców. Dodatkowo zauważyłam, że po pomiarach prowadzonych w roztworze RbOH powierzchnia elektrody jest wzbogacona w metaliczny nikiel oraz związki RbLaO_2 i Rb_2CeO_3 . Na podstawie uzyskanych danych stwierdziłam, że produkty korozji obecne na powierzchni ziaren stopu są barierą dla procesu elektrosorpcji i powodują spadek pojemności oraz spowolnienie dyfuzji wodoru.

Przeprowadziłam badania elektrochemiczne również w roztworach mieszanych – jako roztwór bazowy zastosowałam 4M KOH, a dodatkiem był każdorazowo wodorotlenek innego litowca (łączne stężenie jonów OH^- wynosiło 6 mol/dm^3). Zaobserwowałam, że dodatek jonów litu poprawia właściwości elektrody w wysokich temperaturach, natomiast dodatek jonów sodu poprawia jej odporność na pracę w niskich temperaturach.

Uzyskane informacje sugerują, że właściwości elektrody wykonanej ze stopu wodorochłonnego $\text{LaMmNi}_{4,1}\text{Al}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,45}$ zależą w dużym stopniu od składu elektrolitu, w którym prowadzone są procesy elektrochemiczne. Przeprowadzone przeze mnie badania są istotne ze względu na możliwość opracowania nowych elektrolitów do zastosowań w ogniwach niklowo-wodorkowych.