

## Wpływ temperatury na elektrosorpcję wodoru w palladzie i jego stopach ze złotem i platyną.



Autor: Katarzyna Hubkowska  
Opiekun: dr Mariusz Łukaszewski  
Kierownik: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

### Wstęp

Metale szlachetne i ich stopy stanowią zainteresowanie elektrochemików już od czasów kiedy w 1858r. badania nad palladem zaczął prowadzić Graham. Od czasu odkrycia zjawiska absorpcji wodoru w Pd otrzymano wodorki wielu innych metali i stopów. Utworzony wodorek staje się swoistym „magazynem” energii. Energię tak zmagazynowaną w wodorku można wykorzystać przy użyciu ogniwa wodorkowego np. typu Ni-MH. Wykorzystanie takich źródeł energii jest korzystne nie tylko ze względów ekologicznych, ale również dlatego, że jest znacznie bezpieczniejsze i łatwiejsze technicznie niż użycie do tego celu wodoru w postaci ciekłej lub gazowej w silnikach spalinyowych, czy ogniwach paliwowych. Z tego względu od wielu lat prowadzone są eksperymenty pozwalające szerzej zbadać właściwości różnych stopów i ich wodorków.

### Cele pracy

- zbadanie wpływu temperatury i składu stopu na szybkość procesu elektrosorpcji wodoru;
- zbadanie wpływu temperatury i składu stopu na ilość absorbowanego wodoru;
- zbadanie wpływu temperatury i składu stopu na potencjał przejścia fazowego  $\alpha \leftrightarrow \beta$ ;
- wyznaczenie parametrów termodynamicznych tworzenia i rozkładu fazy  $\beta$ .

### Metodyka

Badania prowadzono w układzie trójelektrodowym:

- elektroda pracująca: LVE, otrzymywana przez elektroosadzanie cienkiej powłoki stopowej o grubości ok. 1  $\mu\text{m}$  na druczku złotym o średnicy ok. 0,5mm;
- elektroda odniesienia: elektroda siarczanowa;
- elektroda pomocnicza: siatka platynowa.

Techniki pomiarowe: chronowoltamperometria cykliczna i chronoamperometria.

Elektrosorpcję wodoru prowadzono z odfiltrowanego strumieniem argonu roztworu 0,5M kwasu siarkowego(VI);

Pomiary odbywały się w temperaturach:

- 283K, 298K, 313K- stopy Pd-Au;
- 283K, 298K, 313K, 328K- stopy Pd-Pt.

Składy objętościowe stopów wyznaczono przy wykorzystaniu Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej oraz w przypadku stopów Pd-Au dodatkowo skorzystano z zależności potencjału przejścia fazowego  $\alpha \rightarrow \beta$  od składu stopów w temperaturze 298K.

### Wyniki

Rysunki 1a i 1b ilustrują wpływ temperatury i składu stopu na chronowoltamperogramy cykliczne. Z analizy krzywych wynika, że wraz ze wzrostem zawartości Au bądź Pt następuje zmniejszenie prądów pików redukcji i utleniania, co świadczy o tym, że ilość absorbowanego wodoru się zmniejsza. Wraz ze wzrostem temperatury krzywe przesuwają się w kierunku niższych potencjałów, co informuje o tym, że utlenianie zaabsorbowanego wodoru jest łatwiejsze w wyższej temperaturze. Ponadto w wyższej temperaturze różnica potencjałów pików utleniania i redukcji wodoru jest mniejsza, co jest dowodem na większą elektrochemiczną odwracalność procesu elektrosorpcji wodoru.

Rysunki 2a i 2b przedstawiają wpływ temperatury i składu stopu na znormalizowany względem ilości utlenianego/redukowanego wodoru maksymalny czas elektrosorpcji wodoru. Zarówno w przypadku stopów Pd-Au jak i Pd-Pt wraz ze wzrostem zawartości metalu nieabsorbującego znormalizowany czas elektrosorpcji spada co, jak wynika z charakteru tych wykresów, nie jest związane ze zmniejszającą się ilością absorbowanego wodoru. Ponadto czas skraca się ze wzrostem temperatury i jest zazwyczaj dłuższy dla procesu desorpcji.

Z Rysunków 3a i 3b wynika, że wraz ze wzrostem zawartości Au lub Pt ilość absorbowanego wodoru spada i zmniejsza się wielkość histerezy. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury krzywe absorpcji ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) i desorpcji ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) przesuwają się w kierunku potencjałów niższych. Ponadto można zauważyć spadek ilości absorbowanego wodoru ze wzrostem temperatury. W tym zakresie temperatur, temperatura zdaje się mieć niewielki wpływ na wielkość histerezy.

W stopach Pd-Au ze wzrostem zawartości Au wartość potencjału przejścia fazowego rośnie (Rys. 4a), natomiast dla stopów Pd-Pt maleje (Rys. 4b). Wyraźnie widoczny jest wzrost wartości potencjałów przejść fazowych wraz ze zmniejszaniem się temperatury. Dzięki znajomości wartości potencjałów przejść fazowych możliwe było wyznaczenie zmian entalpii swobodnych tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej przy wykorzystaniu zależności:  $\Delta G = -nFE$ ; gdzie  $n$  oznacza liczbę wymienianych elektronów;  $F$  to stała Faradaya. Wraz ze wzrostem zawartości Au następuje spadek (opis uwzględnia znaki przy odpowiednich wartościach) wartości zmian entalpii swobodnej procesu tworzenia fazy wodorkowej oraz wzrost wartości entalpii swobodnej jej rozkładu. Natomiast wraz ze wzrostem zawartości Pt następuje spadek wartości zmian entalpii swobodnej rozkładu fazy wodorkowej, natomiast wzrost entalpii swobodnej jej tworzenia.

W przypadku stopów Pd-Au (Rys. 5a) można zaobserwować niewielki spadek wartości zmiany entalpii i entropii tworzenia oraz niewielki wzrost entalpii i entropii rozkładu fazy wodorkowej ze wzrostem zawartości Au, wyznaczone z zależności:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . W przypadku stopów Pd-Pt (Rys. 5b) można stwierdzić, że ze wzrostem zawartości Pt wartości zmian entalpii tworzenia fazy wodorkowej rosną, a rozkładu maleją, natomiast wartości zmian entropii tworzenia fazy wodorkowej maleją, a rozkładu rosną. Porównanie wyników z doniesieniami literaturowymi znajduje się w Tabelach 1a i 1b

### Dyskusja wyników

skład % Pd	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]		$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]		$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		$\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	
	b.własne/lit.	badania własne	literatura	badania własne	literatura	badania własne	literatura	
100/100	-51,2	-33,1	54,8	40,2	-138,7	-82,2	141,4	94,7
95,9/96	-45,2	-30,9	52,3	37,4	-127,7	-82,6	146,3	97,9
92,1/92	-47,7	-29,4	46,4	30,7	-140,4	-87,6	134,2	91,5
89,1/90	-43,5	-28,9	43,1	30,7	-133,2	-91,7	128,3	97,3

Tabela 1a. Porównanie otrzymanych dla stopów Pd-Pt wartości zmian entalpii i entropii tworzenia/rozkładu fazy wodorkowej z literaturą(1).

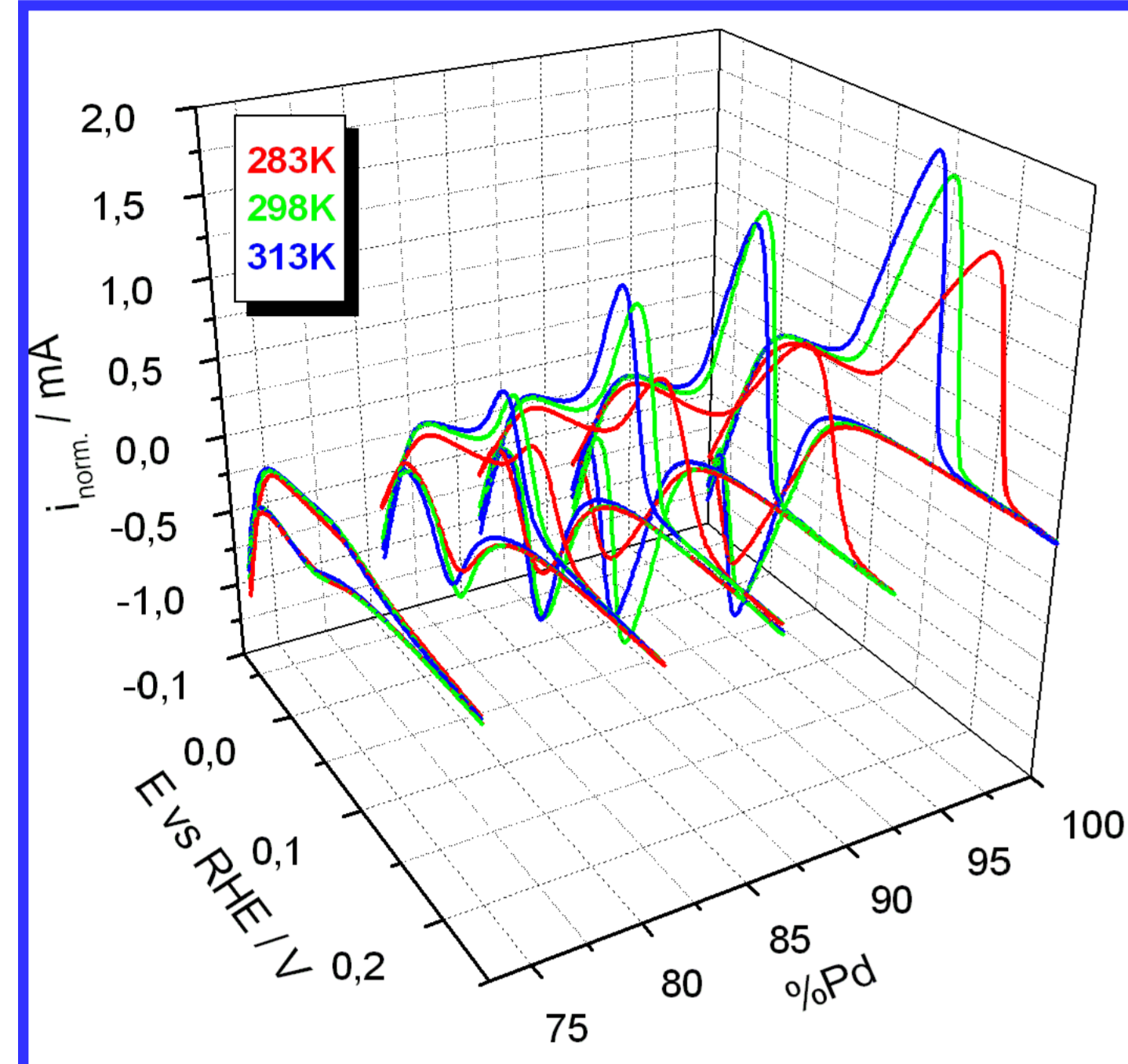
skład % Pd	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]		$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	
	b.własne/lit.	badania własne	literatura	badania własne
91,6/91,3	-51,5	-40,3	-136,4	-100,0
87,7/88,1	-52,6	-41,2	-139,9	-102,1
84,7/84,7	-54,0	-41,2	-141,5	-100,9

Tabela 1b. Porównanie otrzymanych dla stopów Pd-Au wartości zmian entalpii i entropii tworzenia/rozkładu fazy wodorkowej z literaturą(2).

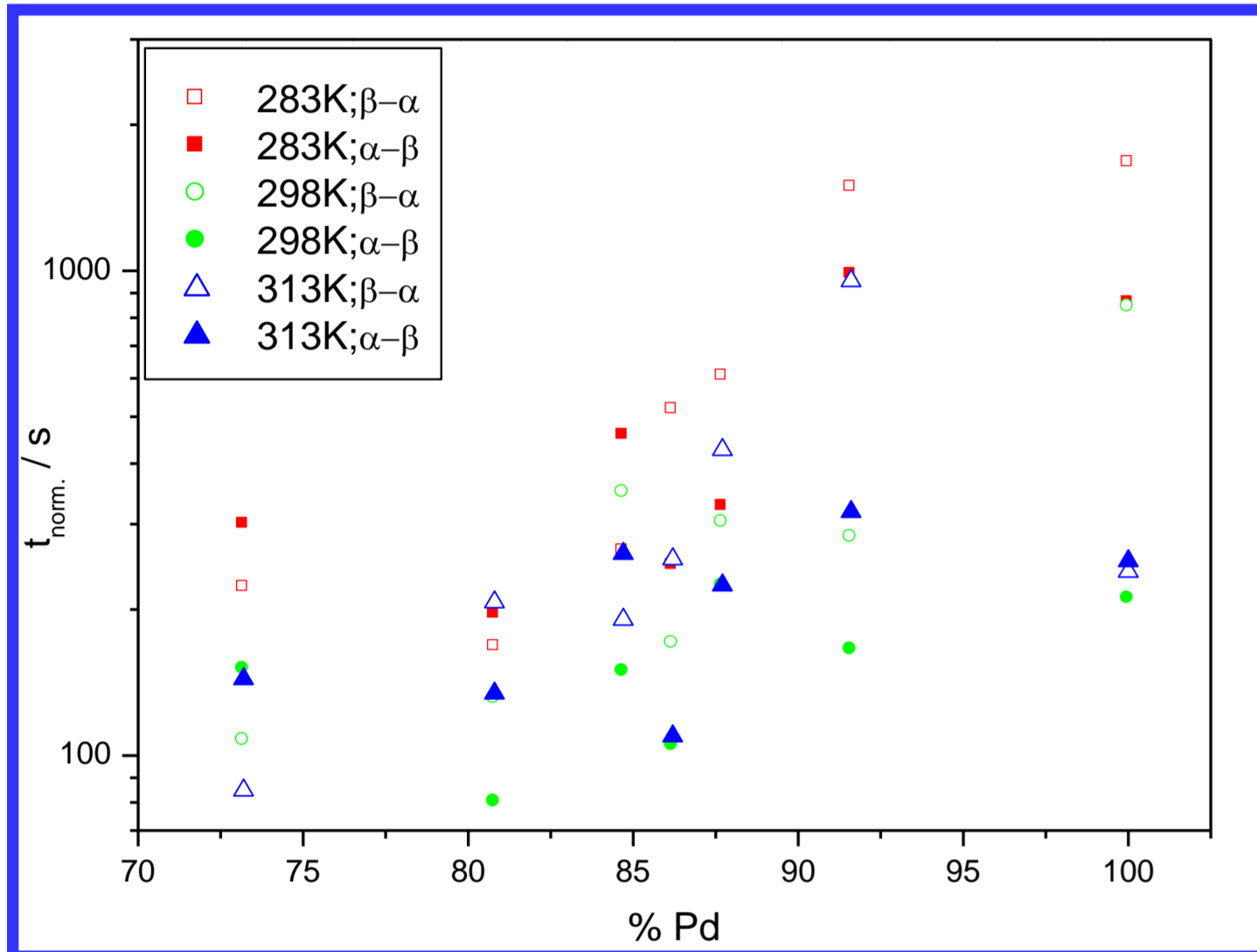
### Wnioski

#### 1.Wzrost temperatury powoduje:

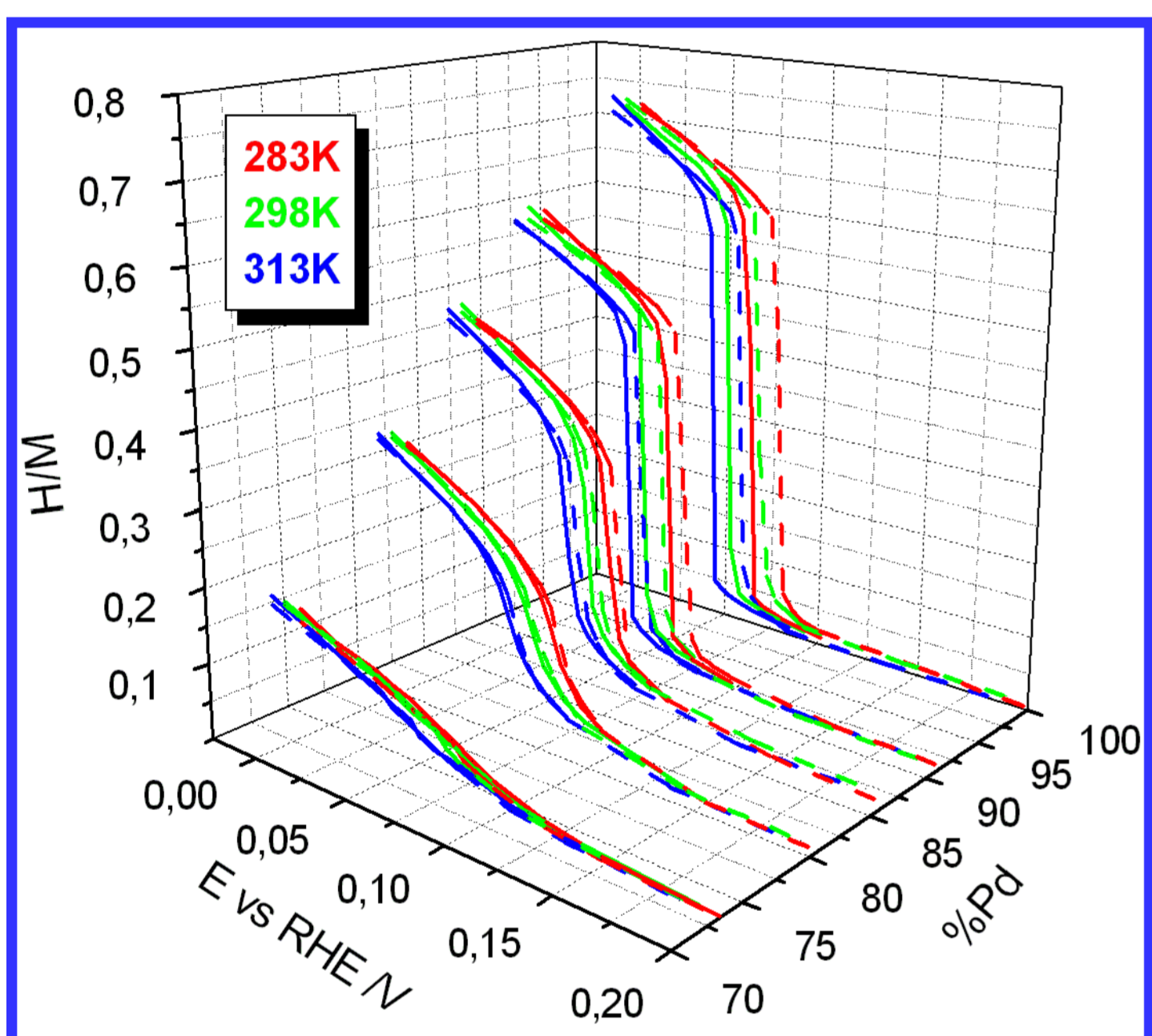
- przyspieszenie procesu elektrosorpcji wodoru;
  - zmniejszenie ilości absorbowanego wodoru;
  - obniżenie potencjału przejścia fazowego;
  - obniżenie stabilności tworzącej się fazy  $\beta$ .
- #### 2.Dodatek Au/Pt do Pd powoduje w porównaniu z Pd:
- skrócenie czasu elektrosorpcji wodoru;
  - zmniejszenie ilości absorbowanego wodoru;
  - przesunięcie potencjałów przejścia fazowego w kierunku wartości wyższych/niższych;
  - wzrost/obniżenie stabilności tworzącej się fazy  $\beta$ ;
  - zwiększenie/zmniejszenie egzotermiczności procesu tworzenia fazy  $\beta$ ;
  - obniżenie potencjału utleniania wodoru



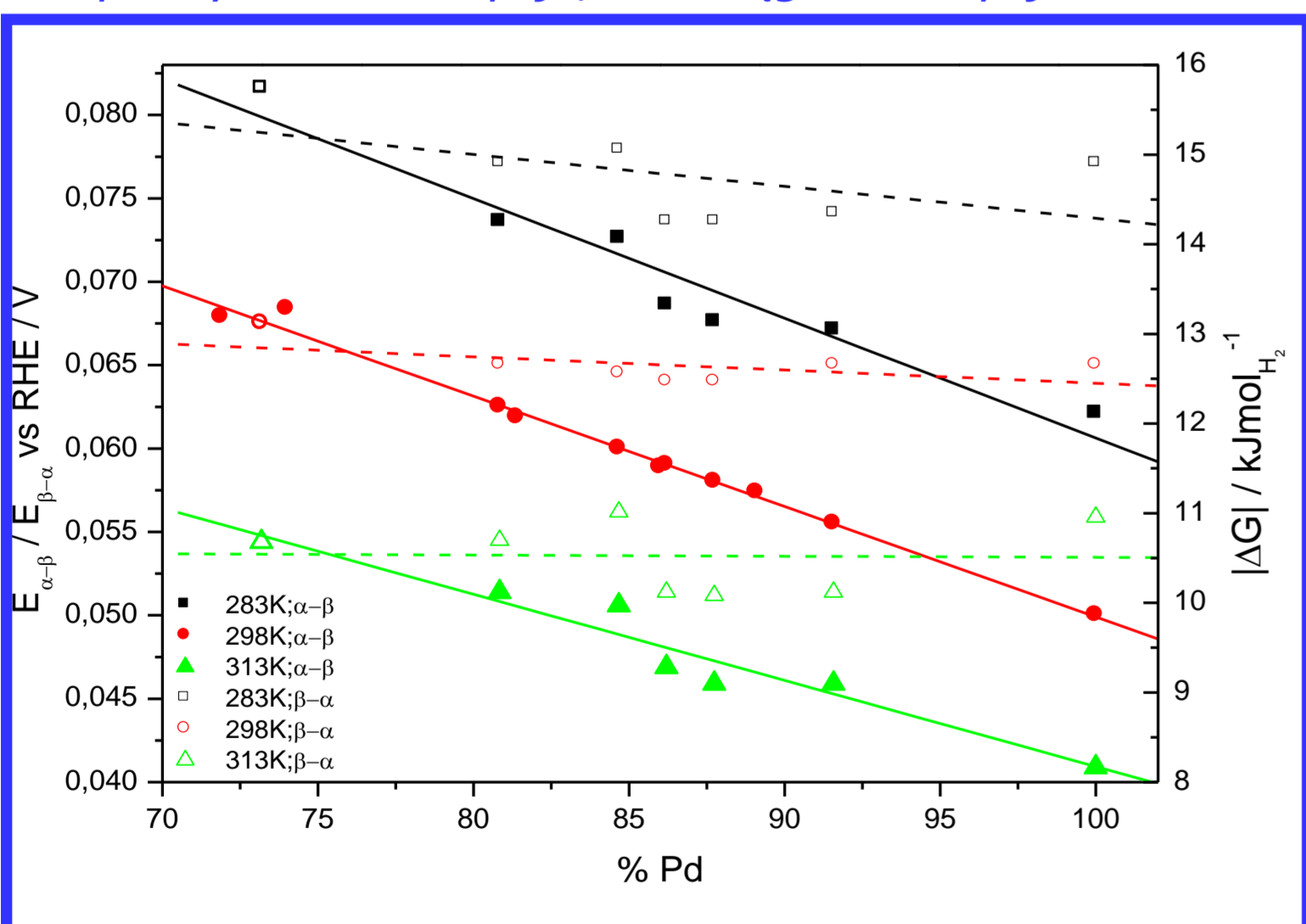
Rysunek 1a. Chronowoltamperometryczne krzywe zarejestrowane w obszarze wodorowym dla wybranych stopów Pd-Au.



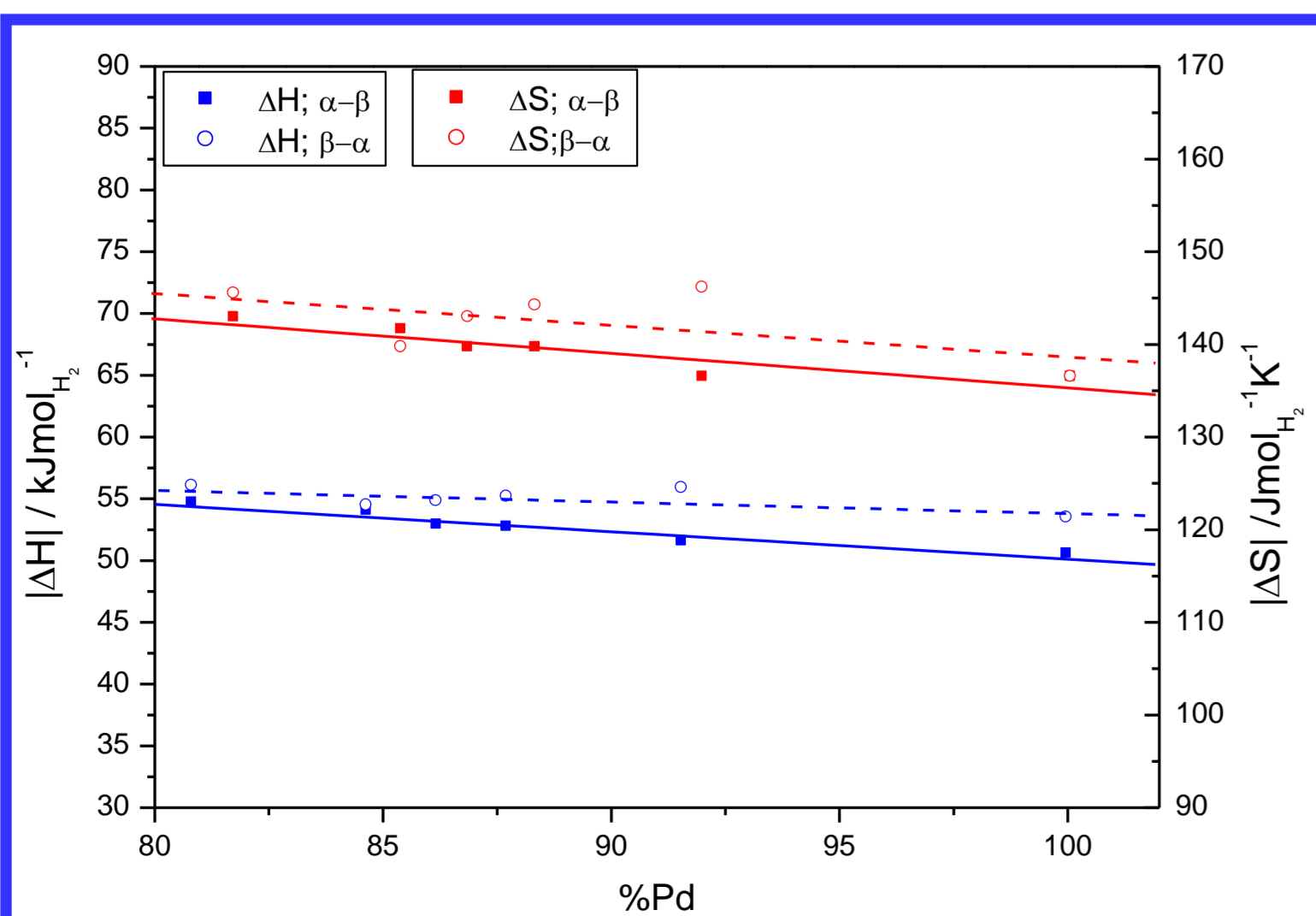
Rysunek 2a. Zależność znormalizowanego czasu elektrosorpcji wodoru od temperatury i składu stopów Pd-Au.



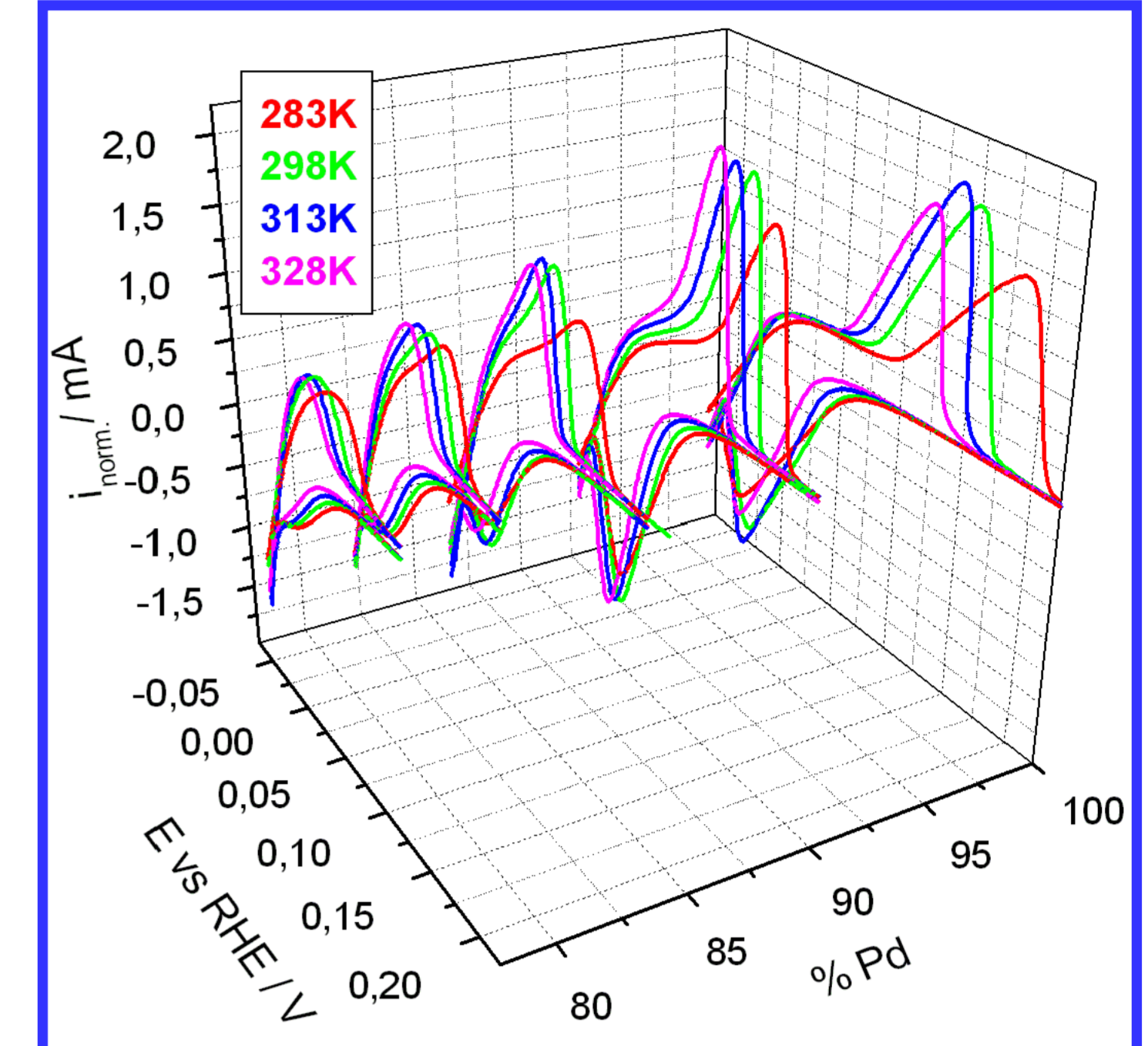
Rysunek 3a. Krzywe zależności ilości zaabsorbowanego wodoru w stosunku do ilości metalu względem potencjału absorpcji i desorpcji oraz składu stopów Pd-Au; linia przerywana-desorpcja, linia ciągła-absorpcja.



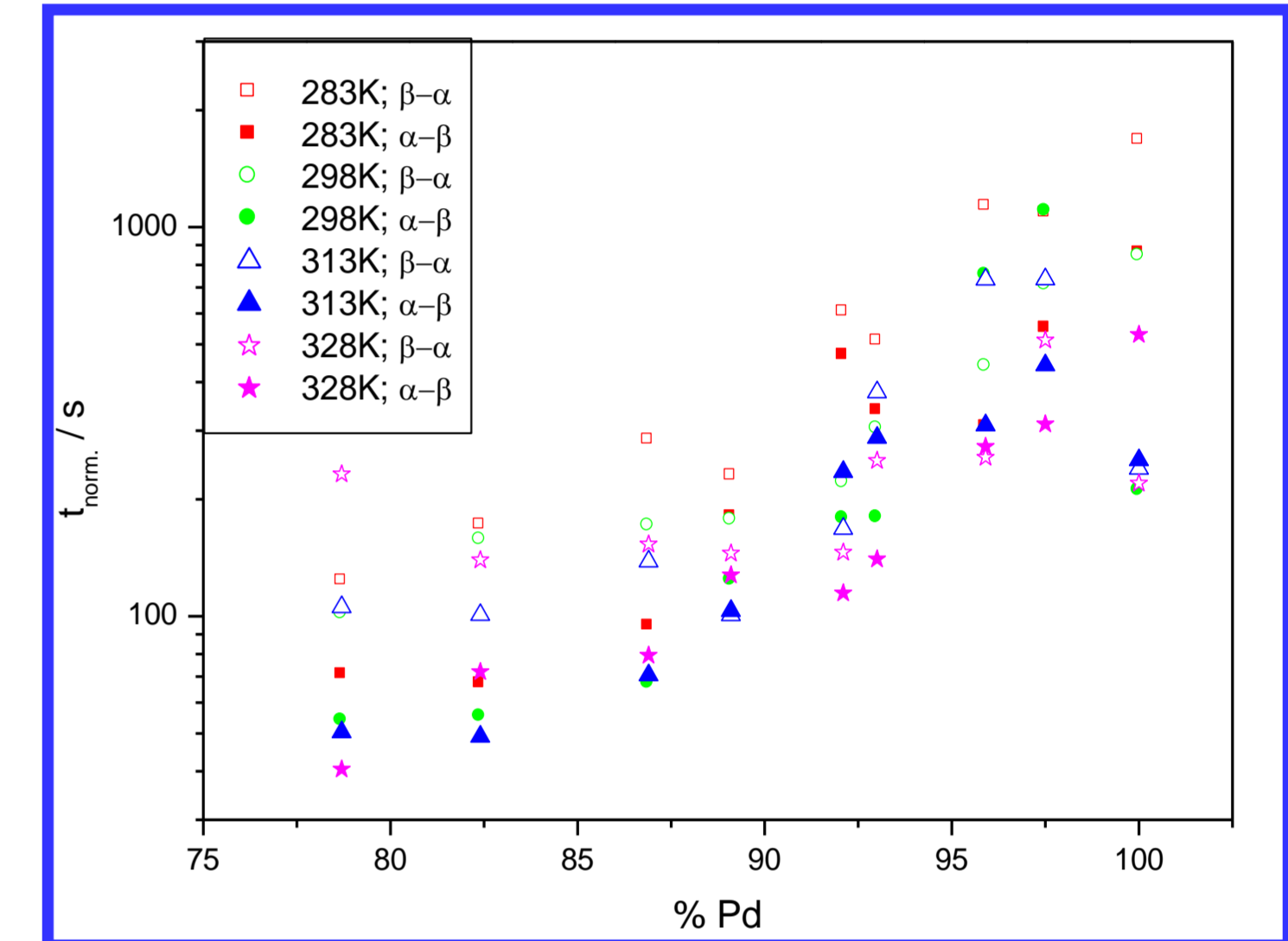
Rysunek 4a. Zależność potencjału przejścia fazowego absorpcji i desorpcji oraz bezwzględnej wartości zmiany entalpii swobodnej tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej względem składu stopów Pd-Au; linia przerywana-desorpcja, linia ciągła-absorpcja.



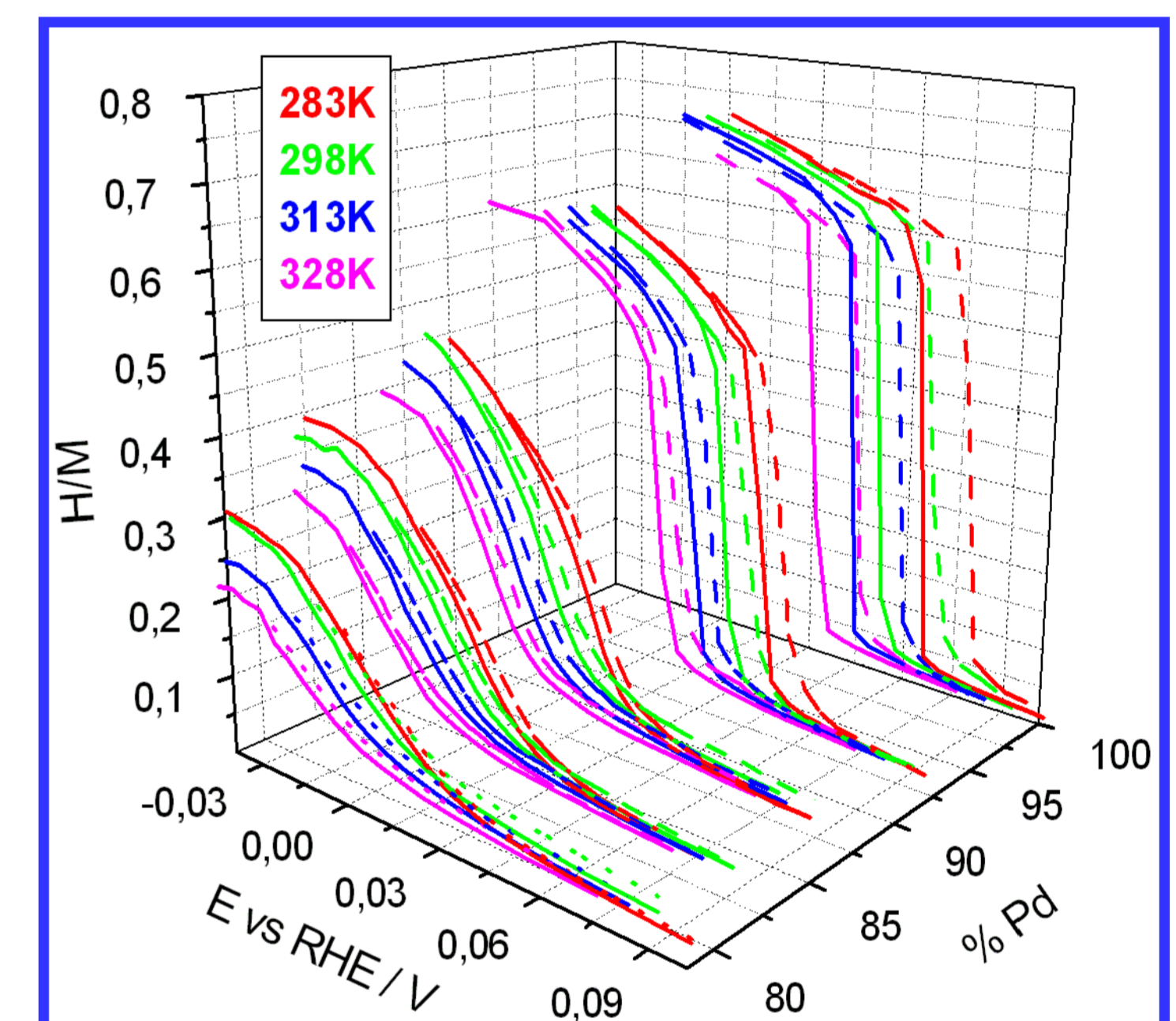
Rysunek 5a. Zależność bezwzględnej wartości zmiany entalpii tworzenia/rozkładu fazy wodorkowej oraz bezwzględnej wartości zmiany entropii tworzenia/rozkładu fazy wodorkowej względem składu stopów Pd-Au; linia przerywana-desorpcja, linia ciągła-absorpcja.



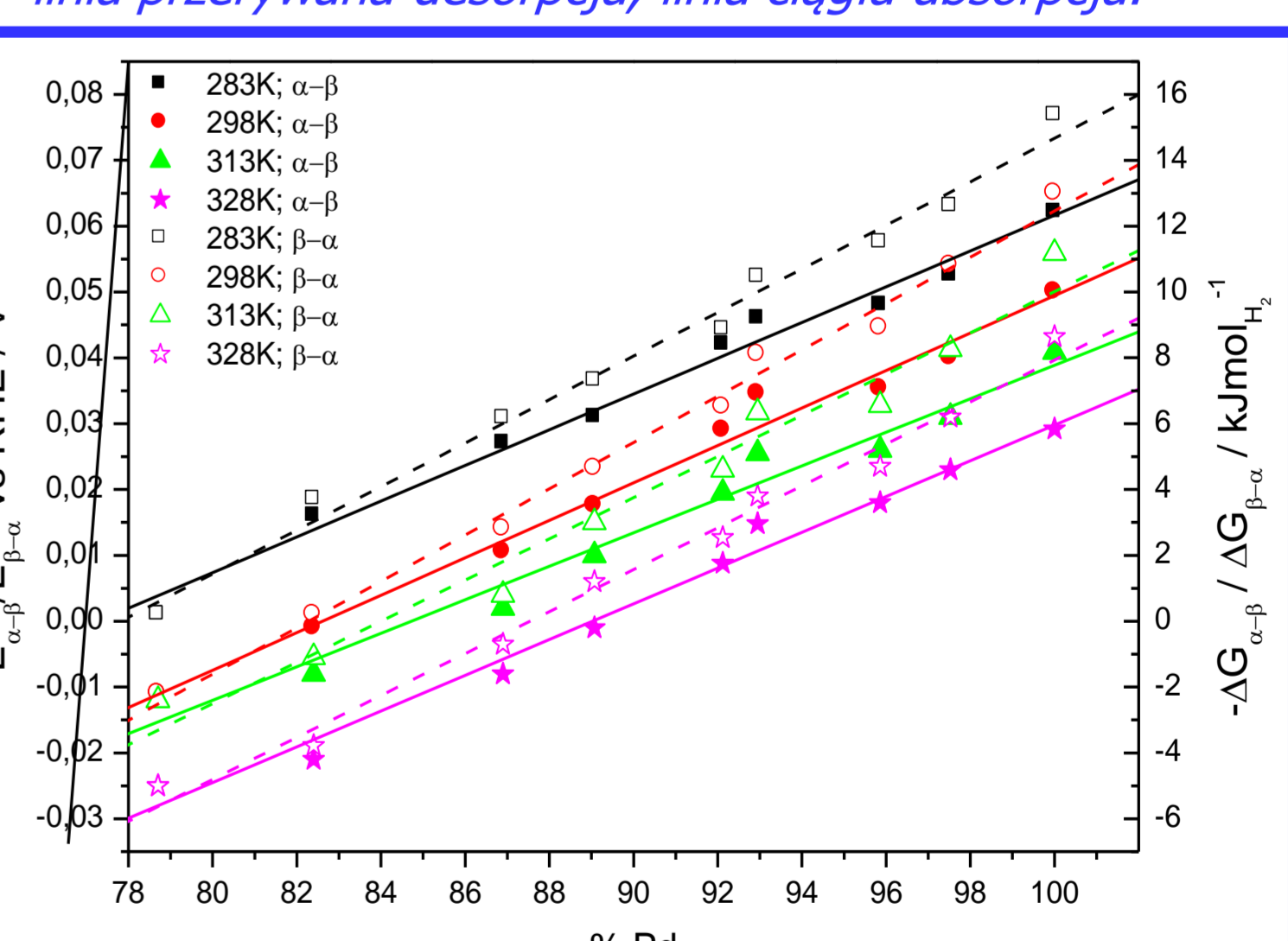
Rysunek 1b. Chronowoltamperometryczne krzywe zarejestrowane w obszarze wodorowym dla wybranych stopów Pd-Pt.



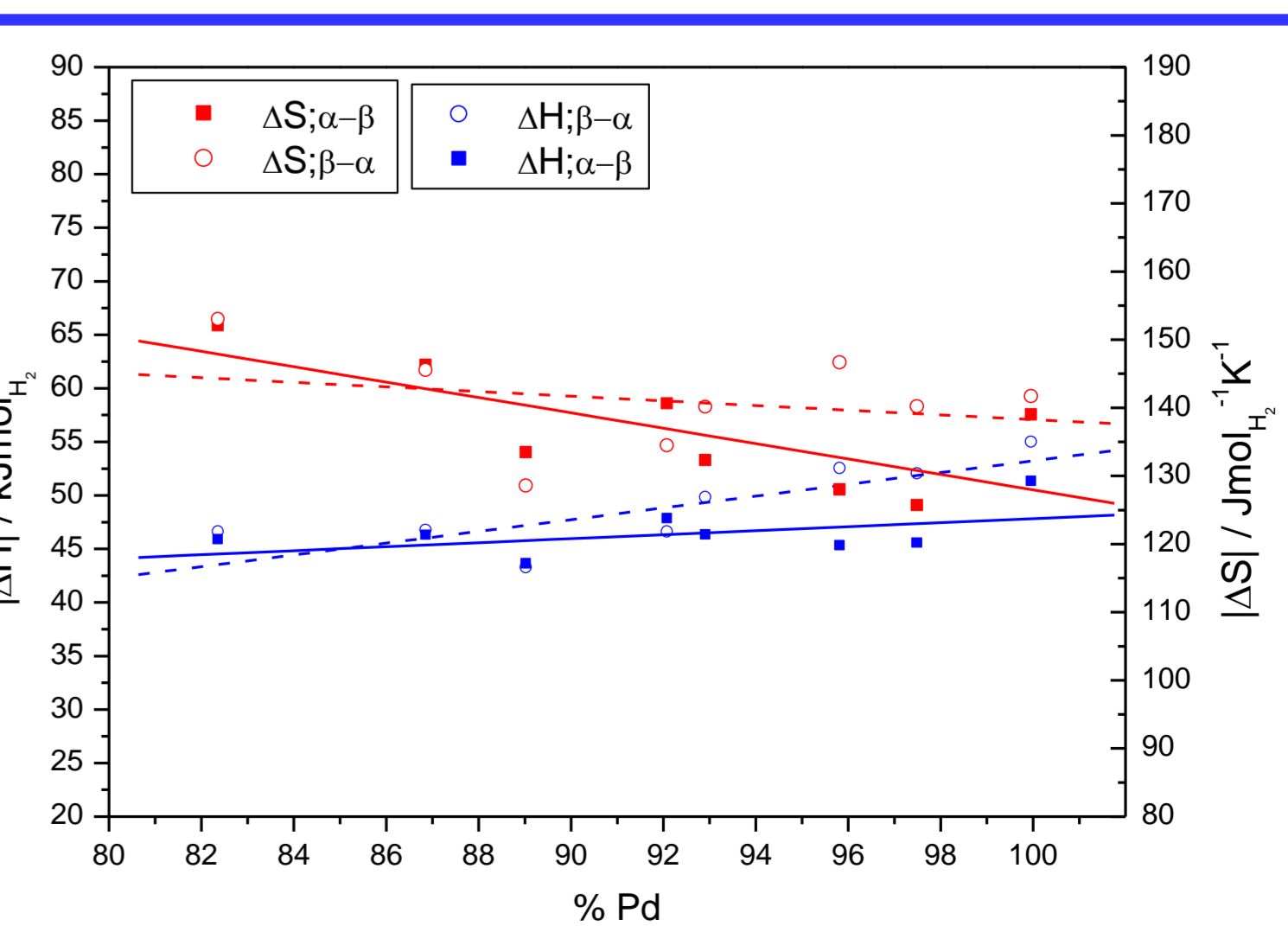
Rysunek 2b. Zależność znormalizowanego czasu elektrosorpcji wodoru od temperatury i składu stopów Pd-Pt.



Rysunek 3b. Krzywe zależności ilości zaabsorbowanego wodoru w stosunku do ilości metalu względem potencjału absorpcji i desorpcji oraz składu stopów Pd-Pt; linia przerywana-desorpcja, linia ciągła-absorpcja.



Rysunek 4b. Zależność potencjału przejścia fazowego absorpcji i desorpcji oraz wartości zmiany entalpii swobodnej tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej względem składu stopów Pd-Pt; linia przerywana-desorpcja, linia ciągła-absorpcja.



Rysunek 5b. Zależność bezwzględnej wartości zmiany entalpii tworzenia/rozkładu fazy wodorkowej oraz bezwzględnej wartości zmiany entropii tworzenia/rozkładu fazy wodorkowej względem składu stopów Pd-Pt; linia przerywana-desorpcja, linia ciągła-absorpcja.