

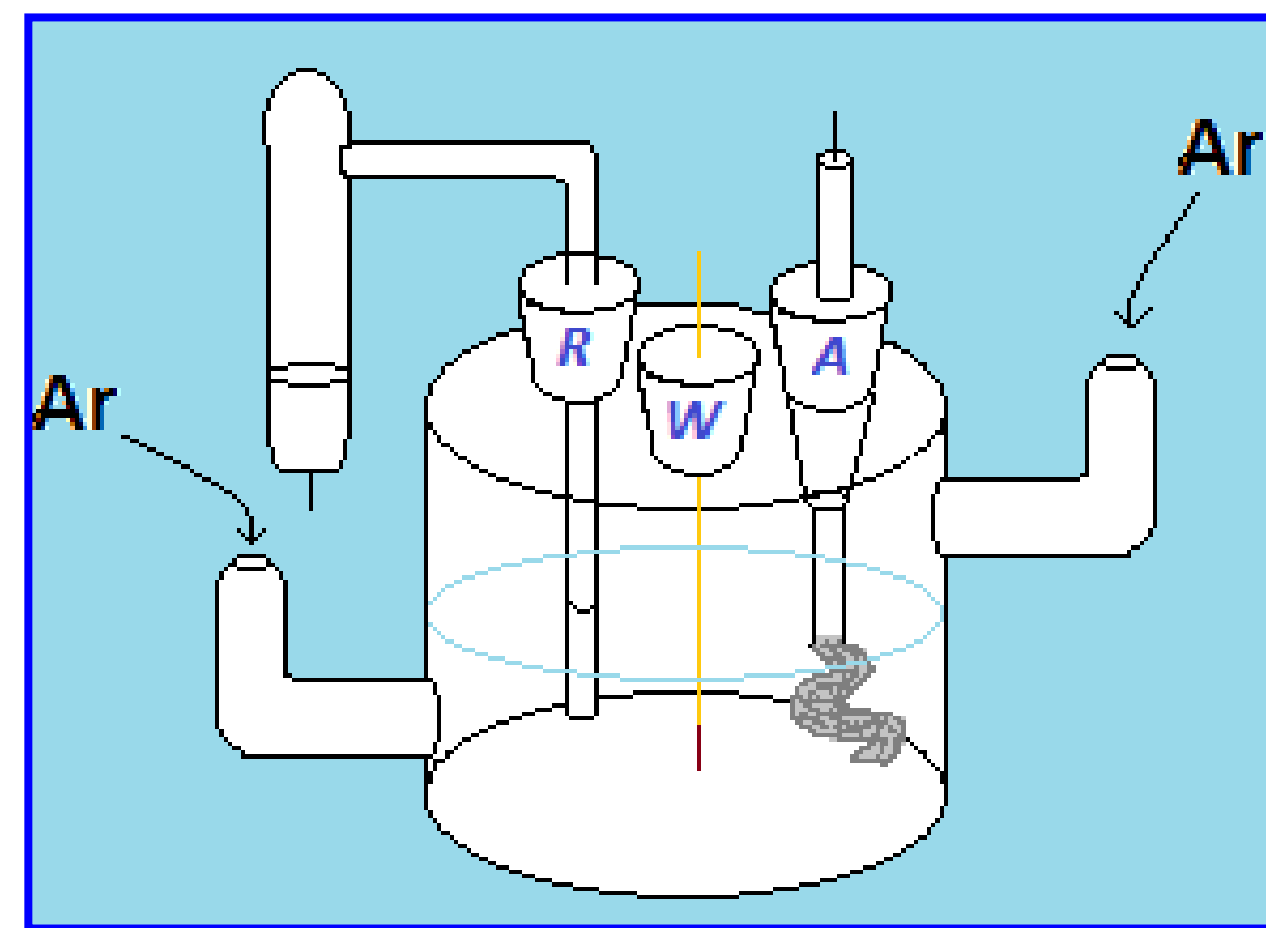


# Wybrane właściwości stopów palladu z rutenem – elektrochemiczna absorpcja wodoru

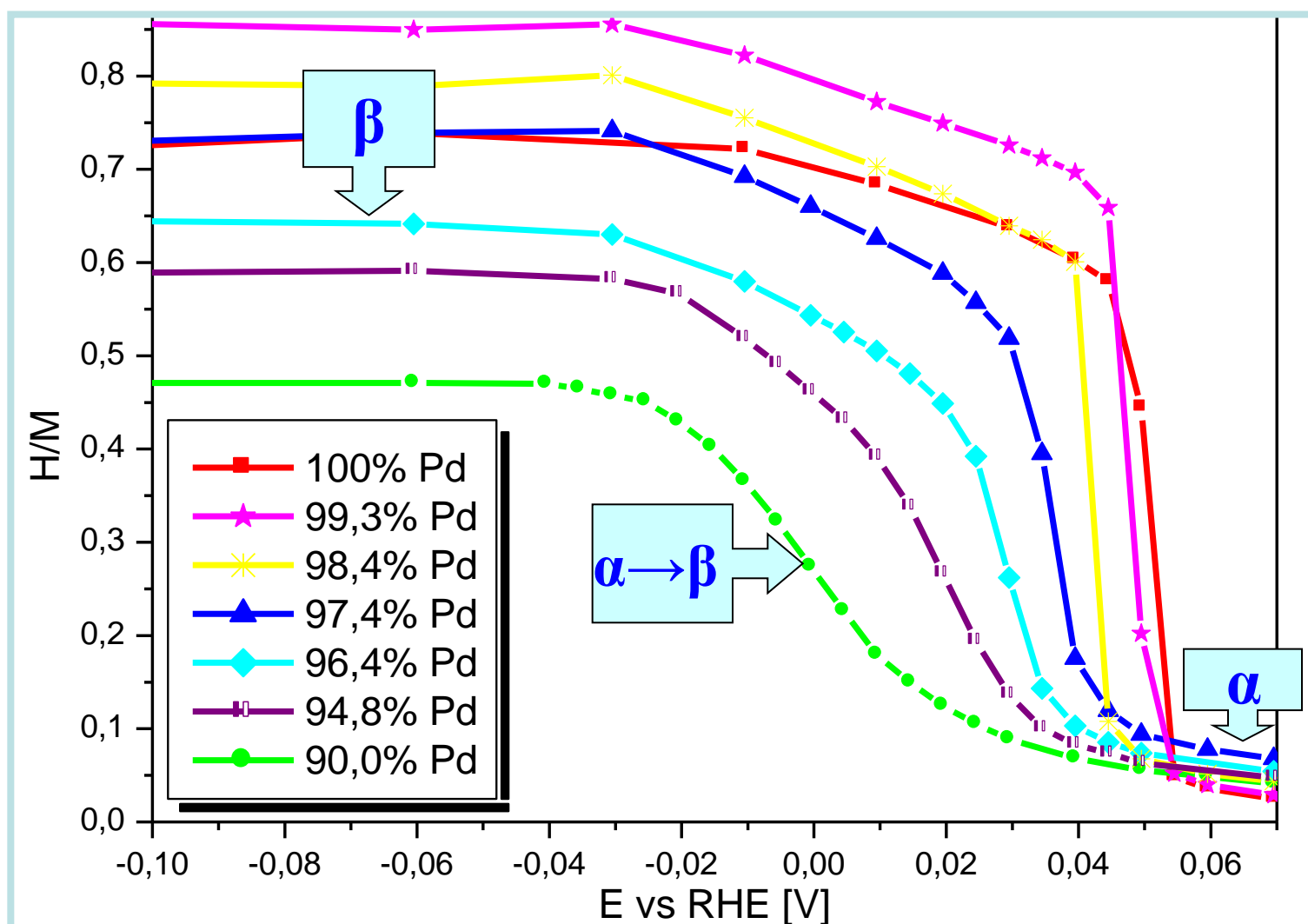
Katarzyna Hubkowska-Kosińska, Urszula Koss, Mariusz Łukaszewski, Andrzej Czerwiński

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, khubkowska@chem.uw.edu.pl

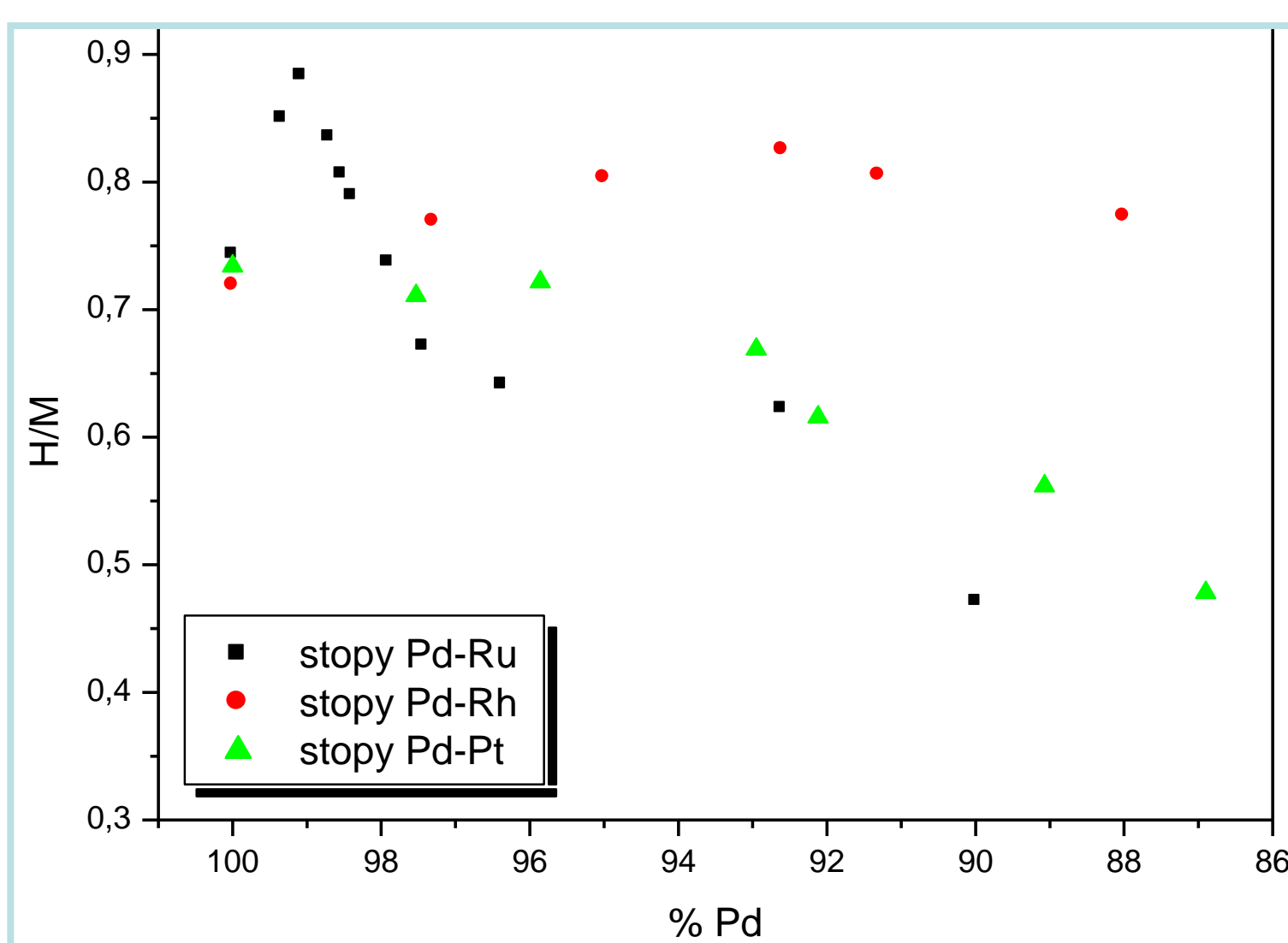
Metale szlachetne i ich stopy stanowią przedmiot zainteresowania elektrochemików od czasów kiedy w 1858 roku badania nad Pd zaczął prowadzić Graham. Dzieje się tak dlatego, że wykazują znaczną zdolność do absorpcji wodoru, poprzez co mogą być wykorzystywane np. w układach do produkcji energii elektrycznej. W tym obszarze istnieje jednak niewiele doniesień literaturowych na temat stopów palladu z rutenem.



Rys. 1 Schemat układu pomiarowego



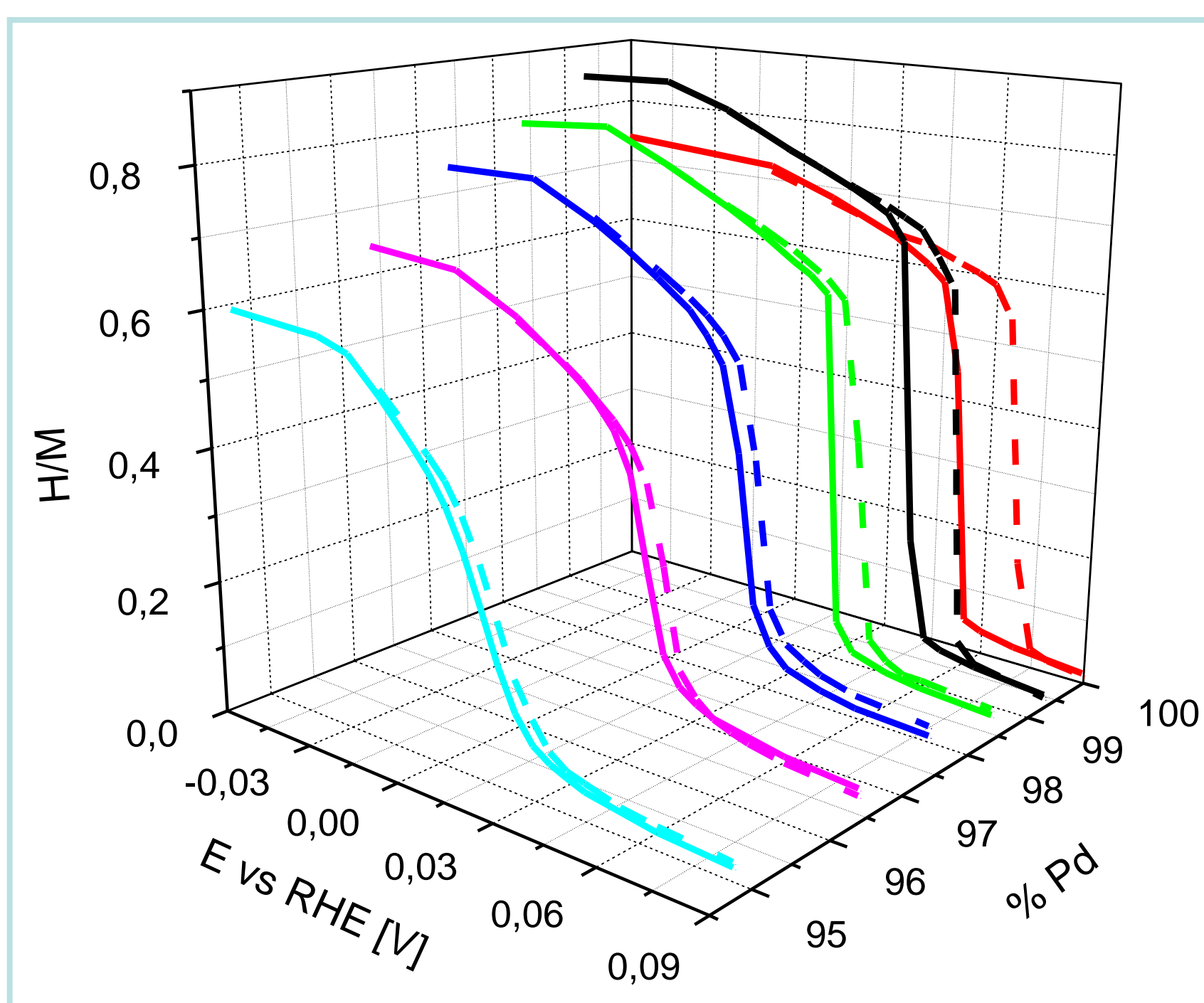
Rys. 2 Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru w stosunku do ilości metali względem wartości potencjału absorpcji



Rys. 3 Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru w stosunku do ilości metali względem składu stopu; potencjał absorpcji wynosi - 60,5 mV

Zmniejszenie wartości potencjału przejścia fazowego  $\alpha \rightarrow \beta$  ze wzrostem zawartości Ru (Rys. 2, 4 i 6) wskazuje na to, że tworząca się faza  $\beta$  jest tym mniej stabilna im więcej Ru w stopie. Zależność ta pozwala na szacowanie składu stopu jedynie przy znajomości wartości potencjału przejścia fazowego. Na Rys. 6 (tak jak na Rys. 2) znajdują się krzywe absorpcji, ale również desorpcji, dzięki czemu można zauważyć istnienie zjawiska histerezy, czyli różnicy między potencjałami przejścia fazowego  $\alpha \rightarrow \beta$  i  $\beta \rightarrow \alpha$ . Wielkość histerezy maleje ze wzrostem zawartości Ru w stopie, co ze względów energetycznych jest zjawiskiem korzystnym.

Prądy utleniania wodoru, zaabsorbowanego przy różnych potencjałach, zarejestrowane dla Pd i stopów Pd-Ru o różnych składach (Rys. 5) pokazują, jak wartość potencjału elektrosorpcji wodoru wpływa na kształt i wysokość piku utleniania wodoru. Potencjał utleniania wodoru wraz ze wzrostem dodatku Ru przesuwa się w kierunku niższych wartości, co świadczy o tym, że im stop bogatszy w Ru, tym utlenianie wodoru jest łatwiejsze. W stopach zawierających Ru wyraźny jest pik odpowiadający desorpcji wodoru zaabsorbowanego.



Rys. 6 Krzywe zależności ilości zaabsorbowanego wodoru w stosunku do ilości metali względem potencjału absorpcji i desorpcji oraz składu stopów Pd-Ru; linia przerywana – desorpcja, linia ciągła – absorpcja.

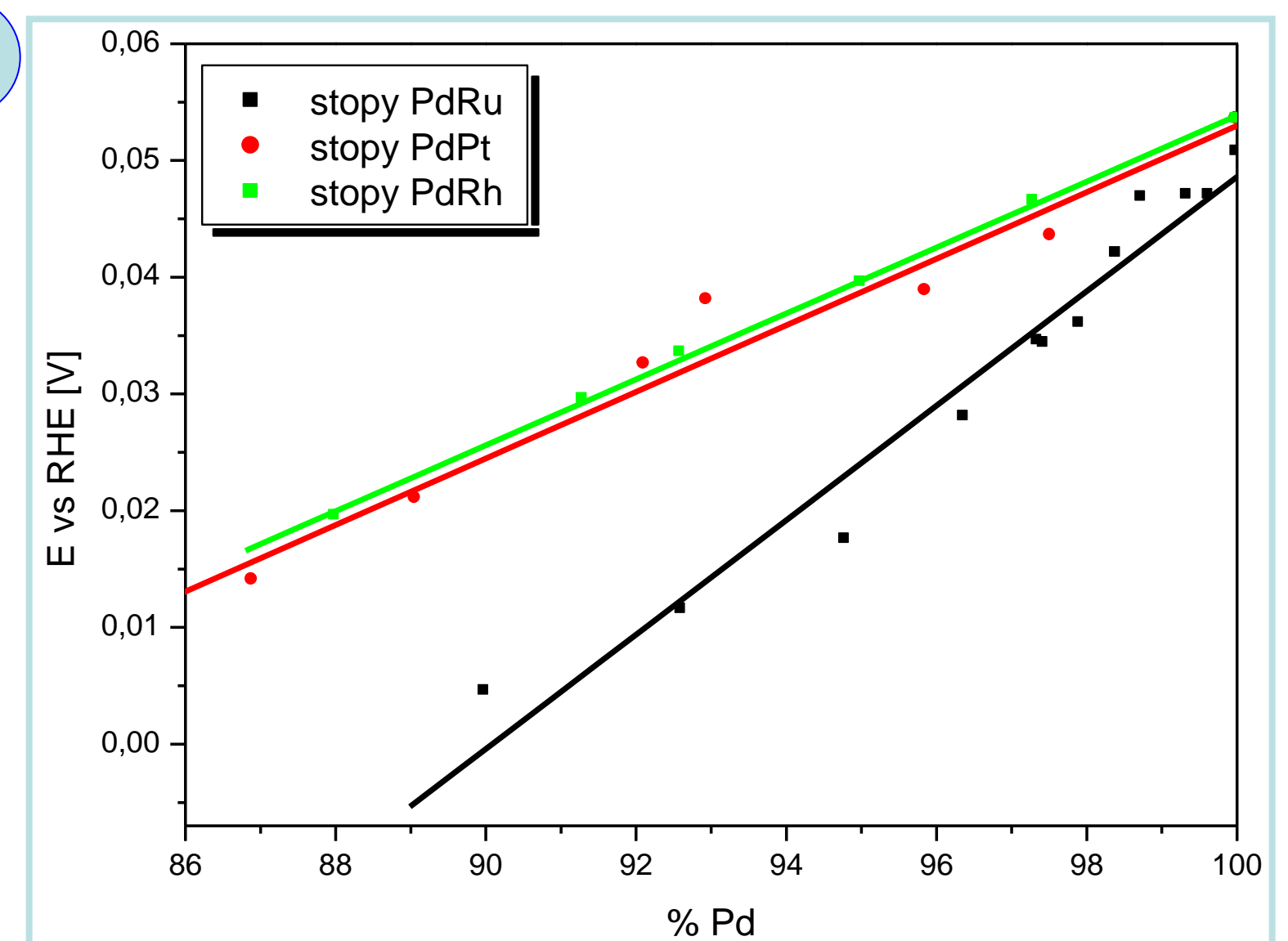
Badania prowadzone są w układzie trójelektrodowym (Rys 1):

- elektroda pracująca: LVE, otrzymywana przez elektroosadzanie, z kąpielii zawierających wodne roztwory PdCl<sub>2</sub> i RuCl<sub>3</sub>, cienkiej powłoki stopowej o grubości ok. 1  $\mu$ m na drucie złotym o średnicy ok. 0,5mm;
- elektroda odniesienia: elektroda siarczanowa;
- elektroda pomocnicza: siatka platynowa.

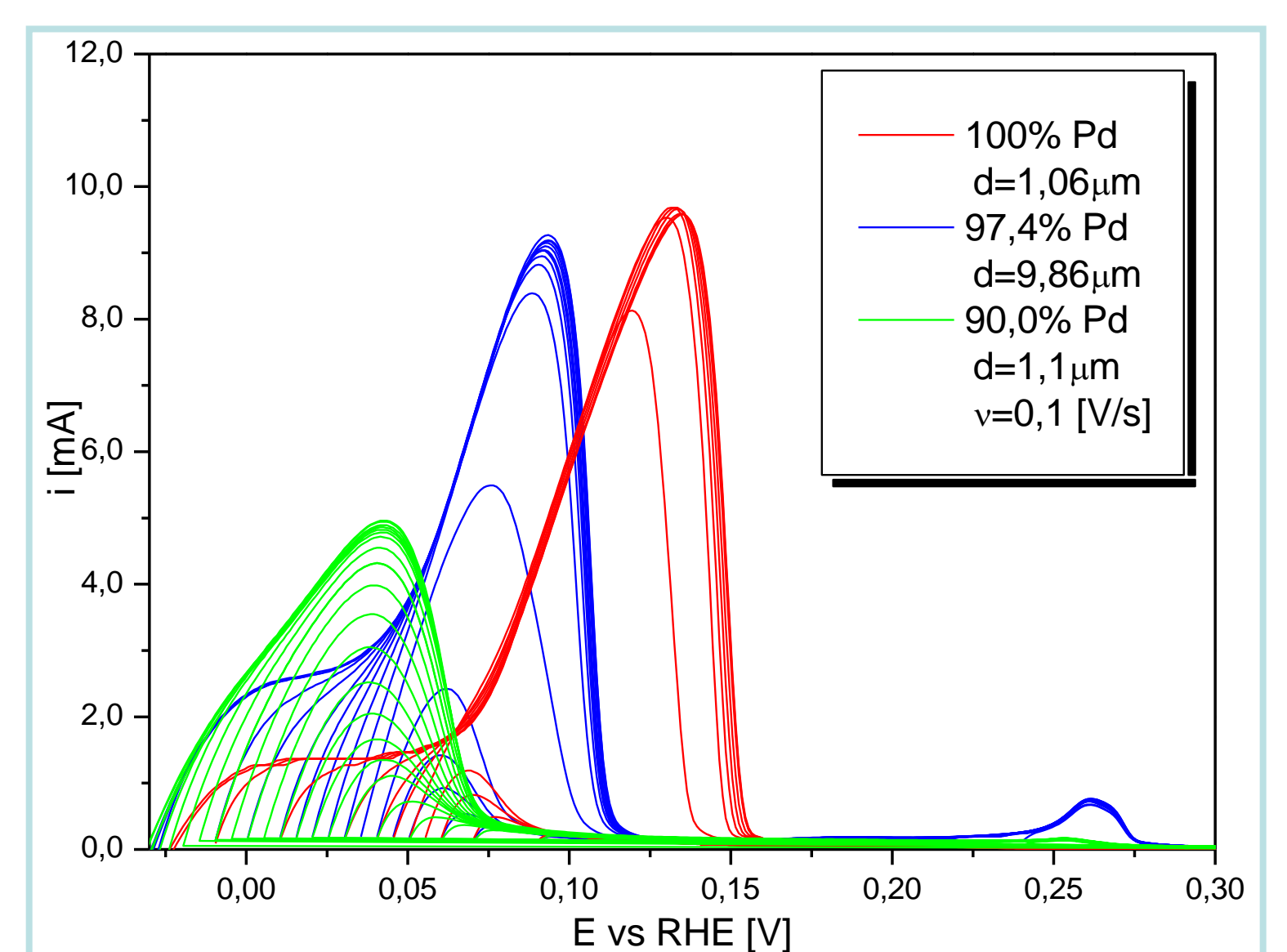
Techniki pomiarowe: chrowoltamperometria cykliczna i chronoamperometria.

Składy objętościowe stopów wyznaczono przy wykorzystaniu Atomowej Spektroskopii Emisyjnej. Rezultaty otrzymane dla stopów palladu z rutenem porównano na Rys. 2, 3 i 4 ze stopami palladu z platyną i palladu z rodem.

Stopy Pd-Ru zawierające od 98% do 99,5% Pd absorbują więcej wodoru niż czysty Pd, na co wskazuje wartość stosunku atomowego wodoru do metalu: H/M (Rys. 2, 3 i 6), która dla tych stopów wynosi powyżej 0,80. Natomiast dla czystego Pd jest to 0,74. Zdolność absorpcyjna stopów zawierających mniej niż 97% Pd spada gwałtownie do wartości 0,50 dla stopów zawierających 90,0% Pd. Analiza krzywych zależności ilości absorbowanego wodoru w stosunku do ilości metali względem potencjału (Rys. 2) pozwoliła oszacować potencjał przejścia fazowego alfa-beta, a tym samym wyznaczyć zależność tego parametru od składu stopu (Rys.4).



Rys. 4 Zależność wartości potencjałów przejść fazowych  $\alpha \rightarrow \beta$  od składu stopu



Rys. 5 Prądy utleniania wodoru zaabsorbowanego przy różnych potencjałach.

## Dodatek Ru do Pd wpływa na:

- kinetykę elektrosorpcji wodoru;
- zmianę ilości absorbowanego wodoru;
- zmniejszenie wielkości histerezy;
- przesunięcie potencjałów przejścia fazowego w kierunku niższych wartości (stopy kontrakcyjne)  $\rightarrow$  spadek stabilności fazy  $\beta$ .
- ułatwienie procesu utleniania wodoru.