

Warszawa dn. 28.02.2019r.

Michał Soszko

Wydział Chemii UW

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

„Właściwości elektrochemiczne stopów platyny z palladem i rutenem oraz ich aktywność katalityczna w reakcji elektro-utleniania metanolu”

Promotor pracy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

Współczesny postęp cywilizacyjny wymaga nieustannego poszukiwania nowych oraz rozwijania istniejących sposobów pozyskiwania energii elektrycznej oraz jej magazynowania z zachowaniem należytej dbałości o środowisko. Ekologia w sposób szczególny przyświeca idei tzw. „elektromobilności”, której realizacja w ostatnich latach nabiera impetu. Koncepcja elektromobilności zakłada globalną zmianę sposobu zasilania środków transportu. Tradycyjne pojazdy wykorzystujące ropę naftową i produkty jej procesów przetwórczych zostaną zastąpione pojazdami o napędzie elektrycznym lub hybrydowym. Choć tempo wdrażania technologii elektrycznych jest zróżnicowane pod kątem regionu, szacuje się, że do roku 2035 wszystkie nowe samochody osobowe produkowane przez największe koncerny zostaną wyposażone w silniki elektryczne. Wydaje się zatem, że globalizacja napędów elektrycznych jest „w zasięgu ręki”. Aby jednak tak się stało należy pokonać bariery ekonomiczne, które wciąż pozostają bardzo uciążliwe. Silniki elektryczne wymagają zastosowania sprawnych i wydajnych (a przez to bardzo drogich) systemów magazynowania energii elektrycznej bądź generatorów energii elektrycznej wykorzystujących procesy chemiczne.

Spośród wielu rodzajów źródeł i magazynów energii, niskotemperaturowe ogniwa paliwowe cieszą się zainteresowaniem znacznej liczby grup naukowych. Urządzenie, którego pomysł znany jest od pierwszych prac Grove’a z lat 40 XIX w. jeszcze w 2018 oczekuje na skuteczną komercjalizację. Trudności z tym związane nie przysłaniają niewątpliwych zalet – w przeciwieństwie do tradycyjnych akumulatorów, ogniwa paliwowe mogą pracować w sposób ciągły, bez konieczności wielogodzinnego ładowania. Uniwersalność i modułowość z kolei sprawia, że przy odpowiedniej konstrukcji (np. w postaci układów hybrydowych „akumulator – ogniwo – super kondensator”) możliwości ich zastosowania są praktycznie nieograniczone.

Niniejsza praca jest efektem badań mających charakter zarówno podstawowy jak i praktyczny. Z jednej strony podjąłem próbę zrozumienia zjawisk elektrochemicznych zachodzących na powierzchni elektrod jednoskładnikowych jak i stopowych, złożonych z platyny, palladu oraz rutenu. W tym celu obok klasycznych technik elektrochemicznych *in situ*

(woltamperometria cykliczna, chronoamperometria) wykorzystałem szereg technik pomocniczych jak elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa czy spektroskopia elektronowa, rentgenowska i dyfrakcyjna (SEM, EDX, XRD, XPS). Z drugiej strony – zbadalem stop pod kątem praktycznym, jako potencjalny katalizator w niskotemperaturowych, metanolowych ogniwach paliwowych DMFC (z ang. direct methanol fuel cell) oraz wodorowo-tlenowych ogniwach paliwowych H₂-Air PEMFC (z ang. hydrogen-air proton exchange membrane fuel cell). Rozprawa doktorska wpisuje się w nurt popularyzacji alternatywnych, chemicznych źródeł energii.

W pierwszej kolejności przedstawiłem wyniki badań nad właściwościami trójskładnikowych elektrod PtPdRu osadzonych w postaci cienkiej warstwy. Podłożem dla stopów były rezonatory Au/SiO₂/Au stosowane w analizie metodą elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej. Opisałem proces elektrochemicznego współwydzielania metali z chlorkowych kąpielii o różnych stężeniach jonów metali szlachetnych - wyznaczyłem wydajność elektroosadzania dla ustalonych potencjałów elektrodepozycji oraz skorelowałem ten parametr ze składem objętościowym otrzymanych powłok. Wykazałem, że wydajność prądowa elektroosadzania powłok skorelowana jest w mniejszym stopniu z potencjałem elektrodepozycji oraz w większym stopniu ze stężeniem jonów palladu w kąpielii galwanicznej. Wydajność ta wzrasta z poziomu od 11 % do 57 % wraz ze wzrostem stężenia chlorku palladu. Natomiast obniżenie potencjału elektrodepozycji skutkuje lokalnym wzrostem wydajności oraz zwiększeniem molowego udziału rutenu w powłoce.

W dalszej kolejności opisałem wyniki analiz mikroskopowych oraz rentgenograficznych, na podstawie których oceniłem strukturę powierzchni, morfologię i szczelność powstałych powłok jak również ich strukturę krystalograficzną (rozmiar i skład krystalitów). Badania rentgenograficzne zostały wykonane w Laboratorium Rentgenowskiej Dyfraktometrii Proszkowej i Spektrometrii, IChF, PAN, natomiast zdjęcia SEM/TEM oraz analiza EDX wykonane zostały w Wydziałowym Laboratorium Pomiarowym (Wydział Chemii UW). Badania wykazały, że w każdym zbadanym przypadku powłoki były szczelne jednak różniły się w zauważalnym stopniu morfologią, o której decydowały warunki osadzania - skład kąpielii oraz potencjał współwydzielania. Różnicom morfologii towarzyszyła różnica w budowie komórki elementarnej sieci krystalicznej stopów, przy czym w przypadku układów znacząco bogatszych w pallad i platynę widma XRD stopów można przypisać sieci krystalograficznej typu *fcc*. Wraz ze wzrostem ilości rutenu w powłoce wzrastał stopień jej niehomogeniczności, znaczącą frakcję w stopie stanowiły struktury pośrednie między sieciami typu *fcc* oraz *hcp*.

Po charakterystyce strukturalnej badanych układów mogłem przedstawić wyniki eksperymentów elektrochemicznych w środowisku kwaśnym (0,5M roztwór H₂SO₄) w klasycznym, trójelektrodowym układzie pomiarowym. Skoncentrowałem się na woltamperometrycznych profilach elektrod PtPdRu/Au o różnych proporcjach molowych platyny, rutenu oraz palladu i przeprowadziłem dyskusję nad relacją pomiędzy składem przypowierzchniowych warstw stopu a składem w pełnej ich objętości, określonym spektroskopowymi metodami *ex situ*. Dobór właściwych warunków eksperymentalnych (zakres potencjałowy oraz prędkość polaryzacji) pozwolił uzgodnić wyniki badań

elektrochemicznych oraz spektroskopowych w kontekście powierzchniowej zawartości rutenu w badanych powłokach, wykazując przy tym nieznaczny niedobór atomów rutenu na powierzchni względem pełnej objętości stopów. Zastosowanie elektrochemicznej mikrowągi kwarcowej pozwoliło mi przeprowadzić dyskusję nad procesami zachodzącymi w trakcie elektrochemicznego utleniania powierzchni badanych stopów PtPdRu. Stosując technikę EQCM wskazałem, że dla powłok o udziale platyny powyżej 36 % at. poszczególne etapy utleniania prowadzą do uformowania powierzchniowych struktur typu Me_2O (przy niższych wartościach potencjału polaryzacji) oraz $\text{MeO}_2 / \text{MeO}(\text{OH})_2$ (dla wyższych wartości potencjału polaryzacji). Zmniejszona zawartość platyny w stopach (a tym samym proporcjonalnie większy udział Pd oraz Ru) w znacznym stopniu komplikowała możliwy przebieg utleniania powierzchni sugerując uformowanie indywiduów tlenowych typu MeO_4 (dla układów bogatych w ruten) czy $\text{MeO}_2(\text{OH})$ (w przypadku układów wzbogaconych w pallad). Elektrochemiczne utlenianie powierzchni skutkuje również pewną utratą masy powłok PtPdRu. Odporność na cykliczną polaryzację (a więc stabilność średniej masy elektrody w funkcji ilości cykli woltamperometrycznych) przewyższała odpowiadające jej wartości dla czystych składników – palladu i rutenu, jednak pozostawała niższa niż dla czystej platyny. Utrata masy na skutek elektro-rozpuszczania powierzchni zależała w głównej mierze od potencjału oraz zawartości rutenu w powłoce, przy czym istotne było, że z każdym cyklem ubywało maksymalnie od 8 do 19 % powierzchniowych atomów stopu. Procesowi temu towarzyszyła również zmiana składu powierzchni stopów. Głównym pierwiastkiem usuwanym z powierzchni w trakcie elektro-rozpuszczania był najmniej szlachetny składnik - ruten. Całkowita utrata masy stopów przypadająca na cykl wynosiła od 10 do 24 ng cm^{-2} (gdzie dla czystej elektrody platynowej wartość ta wynosiła ok. 3 ng cm^{-2}).

Kolejnym etapem badań była synteza nanocząstek PtPdRu na powierzchni węglowej oraz zbadanie ich właściwości pod kątem utleniania metanolu oraz wodoru w ogniwie paliwowym. Badany materiał przygotowałem wykorzystując metodę chemicznej impregnacji nośnika węglowego – sadzy węglowej Vulcan XC72R drobinami metalicznymi zawierającymi pierwiastki Pt, Pd oraz Ru. Przed opisem wyników eksperymentów elektrochemicznych przeprowadziłem dyskusję nad strukturą i morfologią syntezowanych materiałów. Pomiar elektrochemiczne prowadziłem w klasycznym układzie trójelektrodowym, w którym elektrodą pracującą był badany materiał naniesiony w postaci tuszu i odparowany na powierzchni dysku węglowego GCE. Eksperymenty woltamperometryczne w środowisku kwaśnym z dodatkiem metanolu pozwoliły oszacować oraz porównać aktywność katalityczną w utlenianiu metanolu dla stopów o różnych proporcjach molowych Pt, Pd, Ru z katalizatorami komercyjnymi Pt / C oraz Pt-Ru/C firmy ETEK. Największą uwagę poświęciłem analizie profili woltamperometrycznych pod kątem wyznaczenia charakterystycznych parametrów utleniania metanolu takich jak potencjał początku fali utleniania metanolu E_{onset} , potencjał maksimum utleniania metanolu E_{max} , gęstość prądowa utleniania metanolu przy potencjale E_{onset} , E_{max} oraz $E = 0,66 \text{ V vs SHE}$. W następnej kolejności przedstawiłem eksperymenty prowadzące do wykreślenia, opisanie oraz porównania krzywych polaryzacyjnych ogniwa H_2 -powietrze oraz bezpośrednich metanolowych ogniwach paliwowych. Ogniwa skonstruowane były w oparciu o materiały komercyjne (anoda Pt-Ru/C) oraz zsyntezowane w laboratorium nanostopy PtPdRu/C.

Na podstawie wyników rentgenografii strukturalnej badane materiały PtPdRu / C można uznać (podobnie jak stopy PtPdRu/Au) za nanostopy metali o względnie wysokiej jednorodności. Wzrost zawartości Ru w nanostopie prowadzi do nieznacznego spadku jego homogeniczności, objawiającego się rozwarstwieniem pomiędzy rdzeniem a powierzchnią krystalitów.

W rozprawie przedstawiłem argumenty wskazujące na to, że zbadane nanostopy 50 % wag. PtPdRu / C posiadały właściwości katalityczne w utlenianiu metanolu zbliżone do komercyjnych układów 50 % wag. PtRu (1:1) / C (E TEK). Zmierzone wartości gęstości prądowych utleniania metanolu w ogniwie były porównywalne, a niekiedy wyższe, od wyników podawanych przez autorów badających inne dwu oraz trójskładnikowe układy katalityczne. Wyniki eksperymentów przeprowadzonych w trójelektrodowym naczyniu pomiarowym oraz w ogniwie paliwowym z membraną polimerową (DMFC) były spójne. Pozwoliły uszeregować przebadane układy pod kątem aktywności utleniania metanolu odniesionej do powierzchni katalitycznej oraz do masy platyny w elektrodzie:

50 % wag. (1:1) Pt:Ru (E TEK) > 50 % wag. (34:38:28) Pt:Pt:Ru ≥ 50 % wag. (39:16:45) Pt:Pt:Ru > 50 % wag. (16:35:49) Pt:Pt:Ru

Natomiast szereg aktywności mierzonej jako maksymalna gęstość mocy, odniesionej do całkowitej masy platyny w elektrodzie był następujący:

50 % wag. (34:38:28) Pt:Pt:Ru > 50 % wag. (1:1) Pt:Ru (E TEK) > 50 % wag. (39:16:45) Pt:Pt:Ru > 50 % wag. (16:35:49) Pt:Pt:Ru

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że parametry pracy niskotemperaturowego ogniwa wodorowo-powietrznego są mniej wrażliwe na zmianę składu trójskładnikowej anody PtPdRu / C. Są też znacznie lepsze od parametrów pracy ogniw DMFC. Ważne jest, że za osiągnięci ogniw H₂-powietrze PEMFC w dużej mierze odpowiada (obok aktywnych materiałów anodowych i katodowych) optymalizacja warunków transportowych w obrębie warstw GDL (z ang. gas diffusion layer). Z kolei w przypadku ogniw metanolowych aktywność katalityczna anody stanowi istotny element rzutujący na sprawność ogniwa. Nieoptymalna konstrukcja pól przepływowych, oraz nieoptymalizowane warunki ciśnieniowe prowadzą do gromadzenia się produktów reakcji elektrodowych w przestrzeni dyfuzyjnej przez co dochodzi do nadmiernego nawilżenia elektrod i spadku mocy ogniwa. W skrajnym przypadku tzw. powódź ogniwa całkowicie uniemożliwia jego pracę.

Wyniki badań zaprezentowane w mojej rozprawie doktorskiej zostały do tej pory opublikowane w trzech czasopismach o zasięgu międzynarodowym (International Journal of Electrochemical Science, Journal of Electroanalytical Chemistry, Materials) oraz były przedmiotem 3 wystąpień konferencyjnych i 8 plakatów.

Praca doktorska została wykonana w ramach projektu pt. „Zastosowanie elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej do badania właściwości fizykochemicznych trójskładnikowych powłok platynowo - palladowo – rutenowych” finansowanego przez **Narodowe Centrum Nauki (UMO-2011/03/N/ST4/00727)** oraz projektu pt. „Wpływ dodatku palladu na aktywność katalityczną utleniania metanolu w stopach Pt:Ru”, finansowanego przez

Instytut Chemii Przemysłowej ze środków statutowych na działalność w ramach strategicznych kierunków rozwoju IChP, realizowanych w Instytucie Chemii Przemysłowej.