

mgr Urszula Koss

Warszawa, 3 marca 2019 r.

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Autoreferat rozprawy doktorskiej

Wpływ temperatury na elektrosorpcję wodoru w stopach palladu z rodem

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

Celem niniejszej pracy było opracowanie warunków elektroosadzania Pd i stopów Pd-Rh oraz zbadanie procesu elektrosorpcji wodoru z roztworów kwasowych w tych materiałach, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu potencjału elektrody, składu stopu oraz temperatury.

Badania obejmowały otrzymanie stopów Pd-Rh w postaci elektrod o ograniczonej objętości (LVE), czyli cienkich warstw osadzonych na podłożu przewodzącym oraz scharakteryzowanie ich metodami elektrochemicznymi: chronoamperometrią (CA) i chronowoltamperometrią cykliczną (CV) oraz technikami fizykochemicznymi: skaningową mikroskopią elektronową (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDS), spektroskopią elektronów Augera (AES), rentgenowską spektrometrią fotoelektronów (XPS), dyfrakcją rentgenowską (XRD) oraz atomową spektroskopią emisyjną (ASE). Otrzymane i przebadane zostały stopy Pd-Rh w zakresie objętościowej zawartości palladu 60–97,3% at. przy wartościach temperatury w przedziale 283–328 K.

Elektrody stopowe Pd-Rh osadzone były stałopotencjałowo metodą chronoamperometrii z kąpieli będących mieszaniną wodnych roztworów PdCl₂ i RhCl₃. Wszystkie warstwy stopowe osadzone zostały na złotym podłożu (obojętnym na elektrosorpcję wodoru), a ich grubość wynosiła ok. 1 μm. Otrzymano stopy o zawartości Pd od 97,3% do 60% w głębi. Wraz ze wzrostem stężenia jonów Rh w kąpieli oraz spadkiem wartości potencjału osadzania następował wzrost zawartości Rh w stopie.

W celu określenia morfologii powierzchni warstw palladu i stopów palladu z rodem wybrane elektrody zbadane zostały metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Badania obejmowały zarówno świeżą warstwę tuż po osadzeniu, jak i warstwę po przeprowadzeniu cyklu procesów absorpcji i desorpcji wodoru. Każda z osadzonych warstw niezależnie od zawartości Pd i Rh szczelnie pokrywała powierzchnię złota. Po elektrosorpcji wodoru na powierzchni wszystkich badanych próbek pojawiły się spękania, które powstały wskutek wnikania wodoru w głąb warstwy (absorpcja) i spowodowanych tym naprężeń. Warstwy po elektrosorpcji wciąż bardzo dobrze przylegały do powierzchni złota i nie dały się

zauważyć jakichkolwiek widocznych ubytków powłoki stopowej. Morfologia powierzchni stopów Pd-Rh znacznie się zmienia wraz ze wzrostem zawartości Rh: na powierzchni stopów Pd-Rh wyróżnić można albo krystality w postaci igieł (stopy Pd-Rh o zawartości Pd powyżej 90%), albo skupiska w kształcie grudek (stopy Pd-Rh o zawartości Pd poniżej 90%).

Wykonanie analiz składów objętościowych metodą EDS w wielu mikroobszarach oraz profil głębokościowy pozwoliły wnioskować o homogeniczności stopów Pd-Rh. Przy wykorzystaniu metod XPS oraz AES potwierdzono wzbogacenie powierzchni stopów w Pd w stosunku do składu stopu w jego objętości.

Metoda XRD posłużyła do wyznaczenia m.in. rodzaju sieci krystalicznej, stałych sieciowych kilku wybranych składów stopów przed absorpcją wodoru i po niej. Pomiar metodą XRD wykonano w atmosferze powietrza, helu i wodoru. Przesunięcie sygnałów pochodzących od osadu Pd-Rh w kierunku wyższych wartości kąta rozproszenia niż w przypadku czystego Pd oznacza, że sieć krystaliczna Pd-Rh charakteryzuje się stałą sieciową o niższej wartości niż dla Pd – powstał zatem stop kontrakcyjny. Zidentyfikowano typ sieci krystalicznej jako regularną ściennie centrowaną (fcc, ang. face centered cubic). Po wymianie gazu na hel sygnał powraca do pierwotnego położenia. Oznacza to, że pod względem strukturalnym proces absorpcji wodoru jest w pełni odwracalny.

Absorpcja wodoru w stopach Pd-Rh prowadzona była metodami elektrochemicznymi: chronoamperometrią (CA) oraz chronowoltamperometrią cykliczną (CV). Maksimum zdolności absorpcyjnej odpowiada obszarowi zawartości Pd w stopie ok. 92,5%. Maksymalna wartość stosunku H/M dla tego składu stopu Pd-Rh wynosiła ok. 0,83, co oznacza zwiększenie pojemności absorpcyjnej w stosunku do czystego Pd o ok. 13%. Należy też podkreślić, że wszystkie stopy Pd-Rh zawierające powyżej ok. 85% Pd w głębi posiadały zwiększoną maksymalną zdolność absorpcyjną wodoru w porównaniu do Pd. Dopiero stopy wyraźnie uboższe w Pd absorbują mniej wodoru, zaś przy zawartości objętościowej ok. 60% Pd ich zdolność absorpcyjna w badanych przez mnie warunkach eksperymentalnych zanika. Wraz ze wzrostem zawartości Rh w stopie izoterma absorpcji wodoru przesuwa się w kierunku niższych wartości potencjałów. Jest to spowodowane kontrakcją sieci krystalicznej stopów Pd-Rh, przyczyniającą się do zwiększenia nakładu energetycznego potrzebnego do późniejszej ekspansji komórki elementarnej podczas tworzenia się fazy β wodoru zaabsorbowanego (efekt geometryczny). Otrzymano liniową zależność potencjału przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ od objętościowej zawartości składników elektrody stopowej. Korelacja ta została zaproponowana i z powodzeniem zastosowana jako podstawa nowej, nieinwazyjnej metody wyznaczania in situ składu bogatych w Pd stopów dwuskładnikowych pochłaniających wodór w warunkach elektrochemicznych. Przeprowadzone eksperymenty chronoamperometryczne pozwoliły opisać kinetykę elektrosorpcji wodoru na podstawie wartości czasu potrzebnego do osiągnięcia pełnego nasycenia elektrody wodorem oraz utlenienia zaabsorbowanego wodoru w zależności od przyłożonego potencjału dla stopów Pd-Rh o różnym składzie. Dla potencjałów odpowiadających przejściom fazowym pomiędzy fazami α i β obserwuje się maksima w wartości czasu potrzebnego na całkowitą absorpcję i desorpcję wodoru. Oznacza to, że przy potencjałach odpowiadających współistnieniu obu

faz zaabsorbowanego wodoru najwolniejszym etapem w całym procesie jest przejście fazowe $\alpha \rightarrow \beta/\beta \rightarrow \alpha$, toteż kontroluje ono całkowitą szybkość procesów absorpcji/desorpcji. Na podstawie analizy krzywych CA możliwe było wyznaczenie granicznych zawartości wodoru zaabsorbowanego w obu fazach (maksymalne stężenie wodoru w fazie α i minimalne stężenie w fazie β). Luka mieszalności w układzie Pd-Rh-H zanikała przy zawartości Rh ok. 25%. Podobnie jak dla innych stopów Pd z metalami szlachetnymi (Au, Pt, Ru) histereza (różnica potencjałów przejścia fazowego $\beta \rightarrow \alpha$ i $\alpha \rightarrow \beta$) zmniejsza się w obecności drugiego metalu i maleje ze wzrostem jego zawartości objętościowej w stopie. Dla badanych przez mnie stopów Pd-Rh w temperaturze pokojowej histereza maleje od wartości ok. 16 mV dla czystego Pd do ok. 4 mV dla stopu zawierającego 12% Rh w głębi. Podsumowując, dodatek Rh do Pd powoduje przyspieszenie procesu desorpcji wodoru, zmianę pojemności absorpcyjnej w zależności od składu stopu, szybszą przemianę fazową oraz zmniejszenie wielkości histerezy.

Eksperymenty elektrochemiczne prowadzone były w zakresie temperatur 283–328 K. Maksymalna zdolność absorpcyjna stopów Pd-Rh zmniejsza się w przybliżeniu liniowo wraz ze wzrostem temperatury w badanym zakresie. Tłumaczyć to należy egzotermicznością procesu absorpcji wodoru w tych układach. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta maksymalna wartość natężenia prądu (krzywe CA i CV) oraz odwracalność elektrochemiczna procesu sorpcji wodoru (krzywe CV). Czas potrzebny na utlenienie zaabsorbowanego wodoru staje się krótszy przy wyższych temperaturach. Wzrost temperatury powoduje również obniżenie potencjałów przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$ oraz zmniejszenie wielkości histerezy.

Przeprowadzenie eksperymentów w różnych wartościach temperatury pozwoliło na obliczenie wartości funkcji termodynamicznych procesu sorpcji wodoru. Widoczny jest spadek wartości bezwzględnych entalpii swobodnej wraz ze wzrostem temperatury, tj. następuje zwiększanie entalpii swobodnej absorpcji wodoru wraz ze wzrostem temperatury oraz zmniejszanie entalpii swobodnej desorpcji wodoru wraz ze wzrostem temperatury. Tendencja ta wskazuje na zmniejszanie się termodynamicznej trwałości fazy β w wyższej temperaturze dla elektrod Pd-Rh o danym składzie objętościowym. Jednocześnie dla ustalonej temperatury trwałość termodynamiczna wodoru maleje ze wzrostem objętościowej zawartości Rh w stopie. W przypadku tendencji zmian entalpii ze składem stopów w głębi otrzymane wyniki są spójne z literaturą i pokazują, że wraz ze spadkiem objętościowej zawartości Pd entalpia tworzenia fazy β staje się coraz mniej ujemna, a jej rozkładu – coraz mniej dodatnia. Proces absorpcji wodoru w fazie β jest zatem coraz mniej egzotermiczny w miarę wzrostu zawartości Rh w stopie, co jest charakterystyczne dla stopów kontrakcyjnych. Dodatek Rh do Pd ma niewielki wpływ na wartości entropii tworzenia wodoru, co wskazuje na możliwość zajmowania przez atomy wodoru wszystkich typów luk międzywęzłowych, zarówno w sąsiedztwie Pd, jak i Rh.

Otrzymane wyniki opublikowane zostały w siedmiu oryginalnych publikacjach w czasopiśmie naukowych. Artykuły, których jestem autorką, cytowane są od momentu publikacji do dzisiaj, co świadczy o ważności oraz aktualności podjętej tematyki.