

Warszawa, dn. 08.02.2018

mgr Katarzyna Drązkiewicz  
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej:

***Wpływ srebra i miedzi na elektrosorpcję wodoru w stopach z palladem.***

Promotor rozprawy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było otrzymanie i zbadanie elektrochemicznych właściwości dwuskładnikowych stopów palladu i miedziowców (Pd–Ag, Pd–Cu) bogatych w Pd, w postaci elektrod o ograniczonej objętości (LVE), tj. cienkich powłok osadzonych na podłożu przewodzącym. W trakcie prac szczególną uwagę położono na zbadanie powierzchni otrzymanych elektrod metodami elektrochemicznymi oraz mikroskopii i spektroskopii powierzchni oraz wpływu procesu absorpcji wodoru na stan powierzchni stopów. Praca obejmowała również badanie kinetyki procesów elektrochemicznej absorpcji i desorpcji wodoru, a w szczególności określenie etapu limitującego szybkość całego procesu. Zbadano również wpływ potencjału i składu elektrody stopowej na ilość absorbowanego wodoru, zjawisko histerezy sorpcji wodoru a także wpływ zmian szybkości polaryzacji elektrody na ilość desorbowanego chronowoltamperometrycznie wodoru.

Stopy Pd–Ag oraz Pd–Cu są ważne zarówno jako układy modelowe metal–wodór jak i również w kontekście ich zastosowania w układach do oczyszczania wodoru oraz jako jedne ze składników anod do ogniw wodorkowych.

Elektrochemiczne współosadzanie palladu ze srebrem i miedzią, przy stałym potencjale z wodnych kąpielii zawierających sole odpowiednich metali, umożliwia przygotowanie powłok stopowych o rozwiniętej powierzchni, szczelnie pokrywających złote podłoże.

Otrzymane stopy scharakteryzowane zostały kilkoma technikami fizykochemicznymi: skaningową mikroskopią elektronową (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDS), spektroskopią elektronów Augera (AES), dyfrakcją rentgenowską (XRD) oraz metodami elektrochemicznymi: wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE), chronoamperometrią (CA) i chronowoltamperometrią cykliczną (CV).

Krzywe chronowoltamperometryczne stopów Pd–Ag zarejestrowane w roztworze 0,1 M NaOH wykazują oddzielne sygnały prądowe charakterystyczne dla elektrod wykonanych z pojedynczych metali tj. palladu i srebra. Świadczy to o heterogeniczności powierzchni stopów Pd–Ag, co odróżnia badane stopy od większości innych dwuskładnikowych układów palladu z metalami szlachetnymi, których powierzchnia ma właściwości stopu homogenicznego. Obecność dwóch objętościowych faz (bogatej w Pd oraz bogatej w Ag) w stopach Pd–Ag została potwierdzona metodą XRD. Sygnały prądowe pochodzące od srebra zawierają także wkład od anodowego rozpuszczania srebra oraz osadzania zawartych w roztworze jonów  $\text{Ag}^+$ .

Krzywe chronowoltamperometryczne stopów Pd–Cu zarejestrowane w roztworze 0,1 M NaOH wykazują sygnały prądowe charakterystyczne dla obydwu metali, jednak potencjał sygnału redukcji tlenków powierzchniowych jest niższy w stosunku do czystego palladu, co sugeruje tworzenie stopu homogenicznego na powierzchni.

Wytworzenie stopu ekspansywnego Pd–Ag przyspiesza kinetykę sorpcji wodoru w zakresie potencjałów współlistnienia faz  $\alpha$  i  $\beta$ . Podczas przejścia fazowego występują w sieci krystalicznej stopu największe naprężenia wynikające z dużych różnic pomiędzy stałymi sieciowymi dla faz  $\alpha$  i  $\beta$ . Dla stopu Pd–Ag, którego stała sieciowa jest większa niż stała czystego palladu, efekty związane z jej zmianami wynikającymi z absorpcji wodoru i spowodowane tym zmiany naprężenia w sieci stopu są mniejsze niż dla Pd oraz stopów Pd–Cu charakteryzujących się mniejszą stałą sieciową niż Pd (stop kontrakcyjny).

Ilość wodoru zaabsorbowanego w stopach Pd–Ag i Pd–Cu rośnie wraz ze zmniejszaniem się potencjału absorpcji, jednak dla stopów ekspansywnych Pd–Ag potencjały przejścia fazowego  $\alpha \leftrightarrow \beta$  są wyższe niż dla czystego palladu, natomiast dla stopów kontrakcyjnych Pd–Cu potencjały te są niższe. Prawidłowość ta, obserwowana jest zarówno w roztworach kwasowych (0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) jak i zasadowych (0,1M NaOH), jest zgodna z danymi literaturowymi dla stopów Pd–Ag i Pd–Cu otrzymywanych przez objętościowe stapianie oraz nasycanych wodorem fazy gazowej, gdzie wyższe ciśnienie wodoru odpowiada niższemu potencjałowi elektrody w badaniach elektrochemicznych.

Na zależności czasu absorpcji (desorpcji) wodoru względem potencjału dla obydwu układów Pd–Ag i Pd–Cu widoczne jest maksimum w przedziale potencjałów odpowiadającym obszarowi współlistnienia faz  $\alpha$  i  $\beta$ . Takie zachowanie, które obserwowane jest także dla Pd i innych jego stopów, sugeruje, iż etapem limitującym proces absorpcji wodoru w warunkach współlistnienia faz  $\alpha$  i  $\beta$  jest przejście fazowe  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .

Maksymalna ilość wodoru zaabsorbowanego w stopach Pd–Ag i Pd–Cu maleje wraz ze wzrostem zawartości Ag lub Cu w objętości stopu, jakkolwiek zmiany te są mniejsze dla układu Pd–Ag niż Pd–Cu. Tendencje te są wynikiem niekorzystnego efektu elektronowego – zmniejszenia liczby luk w pasmie d po utworzeniu stopów Pd z Ag i Cu. W przypadku układu Pd–Cu – mogą być również skutkiem niekorzystnego efektu geometrycznego (kontrakcja sieci krystalicznej w stosunku do Pd).

Zarówno dla stopów Pd–Ag jak i Pd–Cu nasyconych elektrochemicznie wodorem stwierdzono – podobnie jak dla Pd – występowanie zjawiska histerezy, tj. niepokrywanie się krzywych procesu absorpcji i desorpcji wodoru w obszarze przejścia fazowego  $\alpha \rightarrow \beta$ , które znajduje się przy niższych potencjałach niż przejście fazowe  $\beta \rightarrow \alpha$  w procesie desorpcji. Jest to zachowanie analogiczne do różnicy ciśnienia równowagowego wodoru potrzebnego do utworzenia i rozkładu fazy wodorkowej, obserwowanego podczas nasywania Pd i jego stopów gazowym wodorem. Z uwagi na ogólnoświatową tendencję do zastosowania wodoru, jako alternatywnego nośnika energii w niedalekiej przyszłości, zarówno zmniejszenie wielkości histerezy, jak i przyspieszenie procesów absorpcji/desorpcji wodoru w stopach Pd jest szczególnie istotne w perspektywie wykorzystania tego typu układów jako materiałów elektrodowych lub magazynujących wodór.

Ilość wodoru desorbowanego chronowoltamperometrycznie zależy od szybkości zmian polaryzacji. Może to być wytłumaczone istnieniem podwójnego mechanizmu desorpcji wodoru – z udziałem przeniesienia ładunku oraz rekombinacji bez przeniesienia ładunku. W stopach Pd–Ag obserwuje się segregację powierzchniową – wzbogacenie w srebro na powierzchni, które wynika z różnicy energii powierzchniowej atomów Pd i Ag.

Trawienie jonowe podczas analizy Augerowskiej umożliwiło obserwacje składu próbki w głębi. Na próbce świeżej obserwuje się znaczne wzbogacenie powierzchni i kilku warstw przypowierzchniowych w srebro w stosunku do warstw głębszych. Porównanie profili składu pierwiastkowego otrzymanych dla trawienia próbki świeżo osadzonej i po nasycaeniu wodorem sugeruje, że absorpcja i adsorpcja wodoru powoduje odwrócenie pierwotnej tendencji – w tym drugim przypadku skład stopu jest bardziej jednorodny w obrębie warstwy przypowierzchniowej i nie obserwuje się tak wyraźnego wzbogacenia w srebro pierwszych warstw atomowych jak dla próbki świeżej. Stopy Pd–Cu nie wykazują segregacji powierzchniowej, są jednorodne zarówno pod względem morfologii jak i składu powierzchniowego. Podczas trawienia jonowego nie obserwuje się istotnych zmian składu stopu.

Niezależnie od zmian wartości stałej sieciowej współczynniki dyfuzji wodoru w fazie  $\alpha$  dla Pd–Ag i Pd–Cu stopów bogatych w Pd są niższe niż dla czystego palladu i maleją ze wzrostem objętościowej zawartości tych metali w stopie.

Wyniki niniejszej pracy doktorskiej opublikowane zostały w trzech artykułach w następujących czasopismach: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Przemysł Chemiczny*, *Solid State Ionics*.