LJILJANA M. VRAČAR

Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd

NAUČNI RAD

669.017.1:341.138.2:541.128

AMORFNE LEGURE KAO ELEKTROKATALIZATORI ZA ANODNU KISEONIČNU REAKCIJU

U radu je ispitivana elektrohemijska reakcija izdvajanja kiseonika, na grupi amorfnih legura na bazi Ni–Mo. Ovi materijali su od interesa kao mogući elektrokatalizatori, kako za anodnu, tako i za katodnu reakciju u ukupnom procesu elektrolize vode. Elektrokataliza se iskazuje kroz smanjenje napona na elektrolizerima, zahvaljujući korišćenju elektrodnih materijala koji imaju visoke vrednosti gustine struje izmene i (ili) niske vrednosti Tafelovih nagiba.
Rezultati relaksacije potencijala, kombinovani sa stacionarnim polarizacionim određivanjima omogućili su da se predlože neki novi aspekti elektrokatalize reakcije izdvajanja kiseonika na oksidnim filmovima.

Reakcija elektrohemijskog izdvajanja kiseonika, u vodenim rastvorima, odigrava se zavisno od pH prema jednačinama:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e \quad (1)$$

ili

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e \quad (2)$$

Na većini elektrodnih materijala ova reakcija se odigrava na visokim prenapetostima, na kojima je samo mali broj ovih materijala koroziono otporan ili je njihova otpornost povezana sa jakom pasivacijom. Termodinamička nestabilnost ograničava izbor elektrodnih materijala kao mogućih elektrokatalizatora za ovu reakciju. Pored toga, sa izdvajanjem kiseonika često paralelno teče oksidacija elektrodne površine, pa osobine oksidnih filmova češće nego osobine samoga metala, određuju aktivnost elektrode i mehanizam ove reakcije.

U radu je ispitivana grupa amorfnih legura na bazi Ni–Mo, kao mogućih elektrokatalizatora za elektrohemijsko izdvajanje kiseonika.

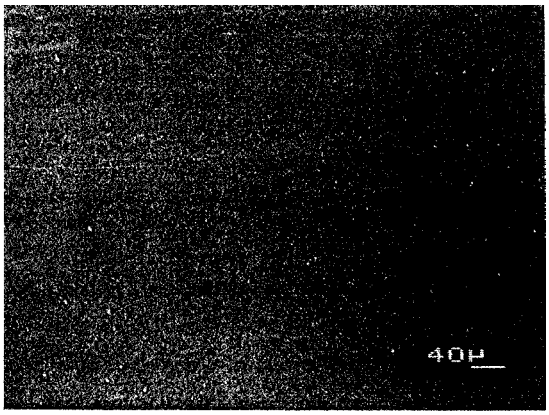
EKSPERIMENTALNI DEO

Dobijanje priprema i identifikacija amorfnih legura

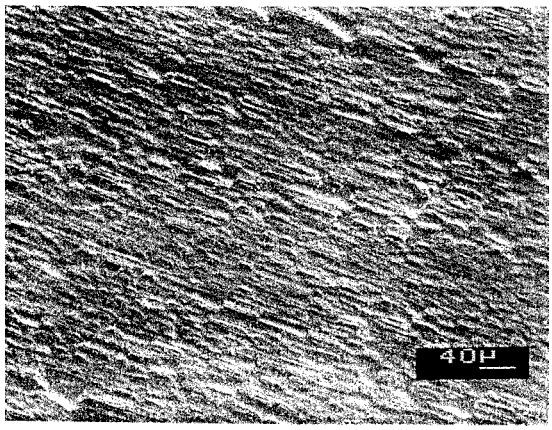
Kiseonična reakcija je ispitivana u vodenom rastvoru NaOH (0.5 mol dm^{-3}), na tri amorfne legure na bazi Ni–Mo, sastava: $Ni_{56.5}Mo_{23.5}Fe_{10}B_{10}$, $Ni_{56.5}Mo_{23.5}Cr_{10}B_{10}$ i $Ni_{66.5}Mo_{23.5}B_{10}$. Elektrodni materijal dobijen u obliku tankih uskih traka (Allied Signal Corp., Morristown NJ, USA), procesom veoma brzog hlađenja na rotirajućem disku, imao je uočljive razlike u morfologiji svojih površina: jednu sjajnu i mikroskopski glatku a drugu mutnu i mikroskopski hrapavu (slika 1).

Pre upotrebe elektrode su pripremane aktiviranjem u koncentrovanom vrućem rastvoru NaOH (1.0 mol dm^{-3}).

Adresa autora: Lj.M. Vračar, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd
Rad primljen: Novembar 10, 1999
Rad prihvaćen: Februar 6, 2000



a)



b)

Slika 1. Morfološki izgled sjajne (a) i mat (b) strane Ni–Mo–Cr–B amorfne legure
Figure 1. Differences in the morphology of (a) the shiny and (b) dull sides of a Ni–Mo–Cr–B amorphous alloy

Sastav legura proveravan je Auger–ovom elektronskom spektroskopijom i dubokim profiliranjem, u dve serije eksperimenata: jedna na neaktiviranom elektodnom materijalu, očišćenom acetonom a druga na uzorcima prethodno aktiviranim u koncentrovanom vrućem NaOH.

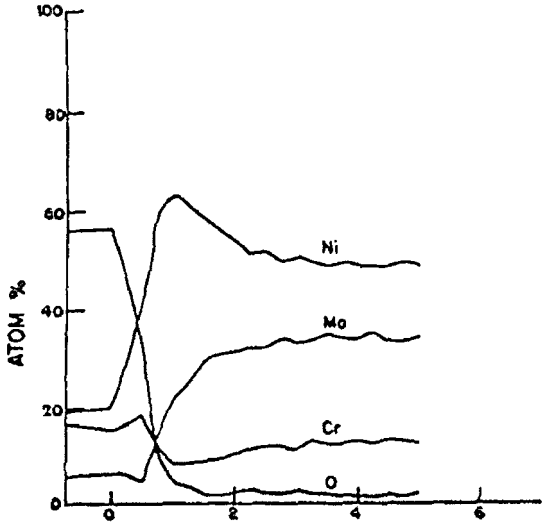
Rezultati Auger–analize pokazani su na slici 2 a i b, za ispitivanu Ni–Mo–Cr–B leguru, neaktiviranu i aktiviranu, respektivno.

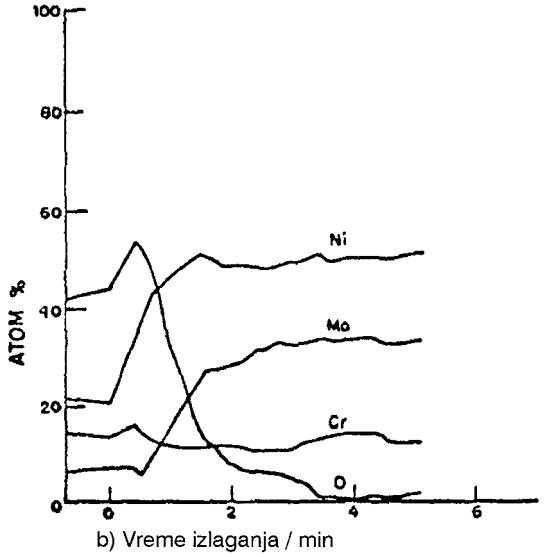
Ova analiza pokazuje da se površinski sastav legure bitno razlikuje od sastava u masi, kao i da je kiseonik značajna komponenta na površini. Sadržaj kiseonika postaje zanemarljiv ispod dubine koja odgovara približno 1min vremena izlaganja, kod neaktivirane a 2 min kod aktivirane elektrode.

Metode merenja

Izvršene su dve grupe određivanja:

1. stacionarna potenciostatska voltametrija, sa ciljem da se na *E*–log *j* zavisnostima karakterišu vrednosti Tafelovog nagiba, koeficijenta prelaza i gustine struje izmene za reakciju izdvajanja kiseonika, i





Slika 2. Auger površinski sastavi i profili po dubini za Ni–Mo–Cr–B amorfnu leguru: neaktiviranu (a) i aktiviranu (b)
Figure 2. Auger surface compositions and depth profiles for an (a) unleached and (b) leached Ni–Mo–Cr–B amorphous alloy

2. određivanja promene potencijala sa vremenom, pri otvorenom kolu struje, nakon prethodne polarizacije elektrode na konstantnom potencijalu, sa ciljem da se odrede vrednosti adsorpcionih kapacitivnosti u zavisnosti od potencijala. Kolo struje je prekidano specijalnim živinim prekidačem, a promena potencijala praćena tokom pet vremenskih dekada.

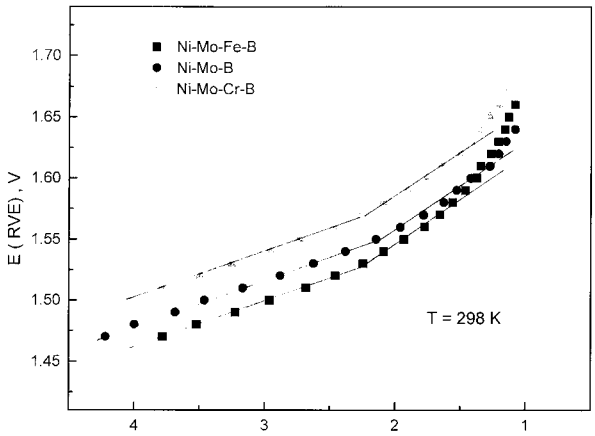
REZULTATI I DISKUSIJA

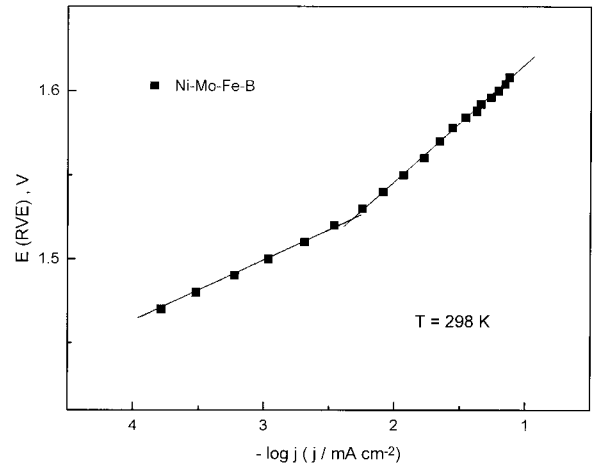
Rezultati stacionarnih određivanja (slika 3a) pokazuju da E – log *j* zavisnosti, za sve ispitivane amorfne elektrode, karakterišu tri jasno izražene oblasti:

$5\ 10^{-3} > j > 1\ 10^{-4}$ A cm^{-2} linearna oblast, gde je vrednost Tafelovog nagiba bliska 2.3 2RT /3F,

$5\ 10^{-2} > j > 5\ 10^{-3}$ A cm^{-2} linearna oblast, gde je vrednost Tafelovog nagiba bliska 2.3 RT /F i

$j > 5\ 10^{-2}$ A cm^{-2} nelinearna oblast, gde postoji značajan doprinos omske otpornosti rastvora. Nakon korekcije merenih potencijala u ovoj oblast, za vrednost omskog pada potencijala, linearni deo sa vrednošću Tafelovog nagiba bliskom 2.3 RT/F produžava se i na ovu oblast (slika 3b).





Slika 3 a) Tafelove zavisnosti za tri amorfne legure
b) Tafelova zavisnost, korigovana za omski pad potencijala, za Ni– Mo–Fe–B leguru
Figure 3 a) Tafel relations for three amorphous alloys
b) Tafel relation, jr corrected for a Ni–Mo–Fe–B amorphous alloy

Tabela 1. Vrednosti kinetičkih parametara za reakciju izdvajanja kiseonika na različitim amorfnim legurama, na T = 298 K

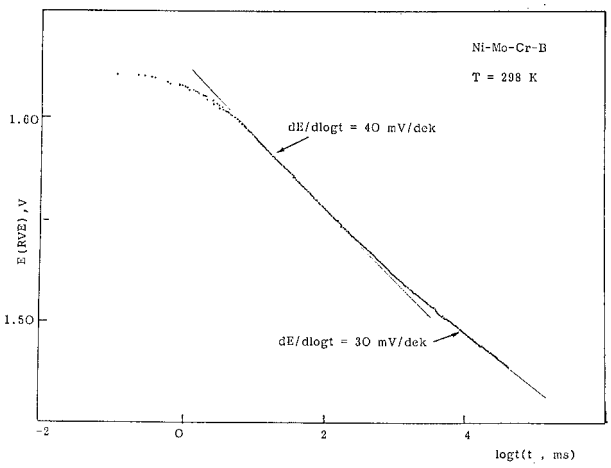
	dE / d log j, mV dek^{-1}		α		j_0, A cm^{-2}	
	viši nagib	niži nagib	viši nagib	niži nagib	viši nagib	niži nagib
Ni–Mo–B	60	40	0.98	1.49	5.0 10^{-8}	1.9 10^{-11}
Ni–Mo–Cr–B	65	40	0.92	1.49	3.9 10^{-9}	3.5 10^{-11}
Ni–Mo–Fe–B	65	40	0.92	1.49	9.1 10^{-8}	2.8 10^{-11}

Vrednosti Tafelovog nagiba, koeficijenta prelaza i gustine struje izmene, za obe linearne oblasti i za sve tri amorfne legure, na T = 298 K, prikazane su u tabeli 1.

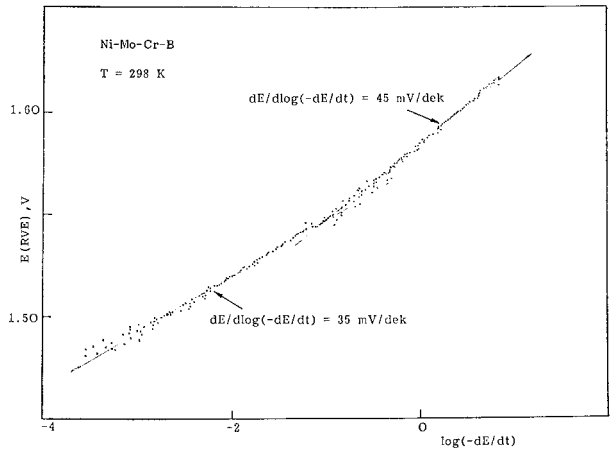
Značajne razlike u vrednosti koeficijenta prelaza za dve linearne oblasti, za sve tri amorfne legure, ukazuje na promenu mehanizma reakcije izdvajanja kiseonika sa potencijalom.

Razelektrisanja OH ili O čestica, koje su intermedijari u reakciji izdvajanja kiseonika, odigravaju se na oksidnom filmu formiranom pre ili u toku ove reakcije, pa se ove čestice ne mogu tretirati kao jednostavno hemisorbovane čestice na površini elektrode. U idealnom sličaju pad potencijala elektrode pri otvorenom kolu je posledica pražnjenja kapacitivnosti dvojnog sloja. Međutim, ukoliko kapacitivnost elektrode ima drugo poreklo i njegova vrednost će imati drugi red veličine, što je indikacija složenosti mehanizma reakcije na elektrodi [1,2].

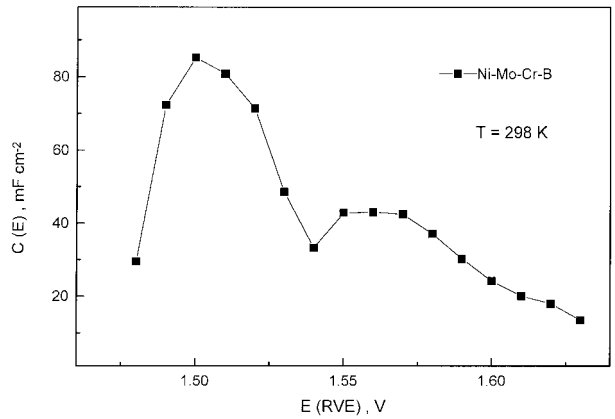
U cilju određivanja vrednosti pseudokapacitivnosti i njene zavisnosti od potencijala [3, 4] izvršena su merenja promene potencijala elektrode sa vremenom, pri otvorenom kolu struje, nakon prethodne polarizacije elektrode na anodnom potencijalu E = 1.65 V(RVE). Rezultati ovih određivanja za leguru Ni–Mo–Cr–B prikazani su u obliku zavisnosti E – log t i E – log(–dE/dt), na slikama 4 i 5 respektivno. Vrednost pseudokapacitivnosti u funkciji od potencijala (slika 6), izračunavana je kombinovanjem podataka sa slika 4 i 5 i stacionarnih E – log j određivanja, u skladu sa jednačinom [3, 4] :



Slika 4. E – log t zavisnost za Ni–Mo–Cr–B amorfnu leguru
Figure 4. Plot of E–log t for a Ni–Mo–Cr–B amorphous alloy



Slika 5. E – log (–dE/dt) zavisnost za Ni–Mo–Cr–B amorfnu leguru
Figure 5. Plot of E–log (–dE/dt) for a Ni–Mo–Cr–b amorphous alloy



Slika 6. Zavisnost kapacitivnosti elektrode od potencijala za Ni–Mo–Cr–B amorfnu leguru
Figure 6. Interfacial capacitance as a function of potential for a Ni–Mo–Cr–B amorphous alloy

$$C(E) = C_{dl} + C_f = \frac{j(E)}{(-dE/dt)} \quad (3)$$

gde su:

C_{dl}, kapacitivnost dvojnog sloja

C_f, pseudokapacitivnost koja je posledica postojanja adsorpcije intermedijara u reakciji izdvajanja kiseonika, na oksidom pokrivenoj elektrodnoj površini

j(E), eksperimentalno određena gustina struje kao funkcija potencijala

Kako pikovi na C(E) – E zavisnostima nisu povezani sa "UPD" procesima [5, 6] to pik na negativnijem potencijalu (E ~ 1.50 V), koji karakteriše visoka vrednost pseudokapacitivnosti (~ 90 mF cm^{-2}), može poticati od stvaranja oksidnih filmova, dok drugi pik sa blago izraženim maksimumom (C ~ 45 mF cm^{-2}), na E ~ 1.56 V, može da se pripiše adsorpciji intermedijara u faradejskom procesu, koji predstavlja izdvajanje kiseonika na oksidnom filmu.

Rezultati ove grupe određivanja ukazuju na složenu kinetiku reakcije izdvajanja kiseonika, u čijem mehanizmu dolazi do promene sporog stupnja sa potencijalom.

Mada su predloženi mnogi mehanizmi za ovu reakciju u alkalnim rastvorima [7, 8], najčešće prihvaćen je sledeći koji predstavljaju stupnjevi:

$$OH^-_{ads} = OH_{ads} + e \quad (4)$$

$$OH^- + OH_{ads} = O_{ads} + H_2O + e \quad (5)$$

$$O_{ads} + O_{ads} = O_2 \quad (6)$$

od kojih je jedan spori stupanj.

U slučaju izdvajanja kiseonika na izučavanim amorfnim legurama prenos prvog elektrona ne može biti spor stupanj, jer bi vrednost koeficijenta prelaza u tom slučaju trebalo da bude $\alpha \sim 0.5$. Sa druge strane, ako je spor stupanj rekombinacija adsorbovanog vodonika, pod Lengmirovim uslovima adsorpcije, tada bi koeficijent prelaza trebalo da ima vrednost 4, što takođe nije utvrđeno eksperimentalno. Razmatrajući dobijene vrednosti pseudokapacitivnosti i njenu zavisnost od potencijala može se pretpostaviti da površinski oksidi, stvoreni na amorfnim elektrodama, učestvuju u reakciji izdvajanja kiseonika.

Uzimajući u obzir sve eksperimentalno dobijene kinetičke parametre i vrednosti pseudokapacitivnosti čini se da kao mogući mehanizam treba razmotriti mehanizam koji je predložio Krasilshchikov za ovu reakciju na elektrodi od Ni, u alkalnom rastvoru [9]. Učestvovanje površinskih oksida u mehanizmu posmatrane reakcije predviđeno je na sledeći način:

$$OH^- = OH + e \quad (7)$$

$$OH + OH^- = O^- + H_2O \quad (8)$$

O – oksidiše niži oksid metala (M_2O_2 ili M_2O_3), npr.

$$M_2O_2 + O^- = M_2O_3 + e \quad (9)$$

$$M_2O_3 + O^- = M_2O_4 + e \quad (10)$$

a zatim slede stupnjevi:

$$M_2O_3 = M_2O_2 + O \quad (11)$$

$$M_2O_4 = M_2O_3 + O \quad (12)$$

$$O + O = O_2 \quad (13)$$

Ovakva reakciona šema za izdvajanje kiseonika na amorfnim legurama u skladu je sa eksperimentalno dobijenim Tafelovim nagibima, gde stupanj (9) daje vrednost nagiba od 2.3 2RT /3F, a stupanj (8) nagib 2.3 RT /F. Istovremeno, učestvovanje površinskih oksida u mehanizmu saglasno je sa redom veličine eksperimentalno utvrđenih vrednosti pseudokapacitivnosti i njegove zavisnosti od potencijala.

U predloženom mehanizmu pretpostavljeno je da je elektrodna površina u toku odigravanja reakcije uniformna. Ukoliko nije, isti parametri bi mogli biti objašnjavani pretpostavljajući različite reakcione stupnjeve na različitim površinama, ili uključujući alternativne reakcije u mehanizam reakcije izdvajanja kiseonika.

ZAKLJUČAK

1. Grupa ispitivanih amorfnih legura na bazi Ni–Mo predstavlja atraktivan elektrodni materijal sa aspekta njegovog korišćenja kao moguće anode u procesu elektrolize vode (nizak Tafelov nagib na E 1.5 V).

2. Kiseonik se elektrohemijski izdvaja značajnom brzinom tek nakon što dođe do stvaranja oksida visokih oksidacionih stanja, na površini amorfnih legura.

3. Predložen je mehanizam odigravanja reakcije izdvajanja kiseonika na amorfnim legurama, saglasan eksperimentalno utvrđenim kinetičkim parametrima.

LITERATURA

[1] B.V. Tilak, B.E. Conway, Electrochem. Acta, **21** (1976) 745.

[2] B.E. Conway, L. Bai, D.F. Tessier, J. Electroanal. Chem., **161** (1984) 39.

[3] Lj. Vračar, B.E. Conway, J. Electroanal. Chem., **277** (1990) 253.

[4] B.V. Tilak, C. Rader, B.E. Conway, Electrochem. Acta, **22** (1977) 1167.

[5] J.L. Weininger, M.W. Breiter, J. Electrochem. Soc., **110** (1963) 484.

[6] J.W. Schultze, K.J. Vetter, Electrochim. Acta, **18** (1973) 889.

[7] A.J. Appleby, C.J. Van Drunen, J. Electroanal.Chem., **60** (1975) 101.

[8] V.I. Birss, A. Damjanović, J. Electrochem. Soc., **130** (1983) 1694.

[9] A.I. Krasilshchikov, Zh. Fiz. Khim., **37** (1963) 531.

SUMMARY

AMORPHOUS ALLOYS AS ELECTROCATALYSTS FOR ANODIC OXYGEN REACTION

(Scientific paper)

Ljiljana Vračar, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The kinetics of the O_2 evolution reaction at oxidized surfaces of a series of Ni–Mo based glassy–metal electrodes were investigated by means of steady–state polarization and potential–relaxation experiments at 298 K.
Glassy metal alloys are of intrinsic interest as electrocatalyst materials owing to their amorphous structure and the variety of their compositions with metalloids, that can be investigated.
Glassy metal alloys, of defined bulk compositions, were characterized by Auger electron spectroscopy and deep–profiling. Generally, it was found that the surface and bulk compositions differ appreciably and that oxygen is an important component in /on the surface, but becomes insufficient beyond depths corresponding to ca. 1 min sputtering time.
Analysis of the potential–decay transients shows that two regions of pseudocapacitance associated with potential–dependence coverage are involved: one arising from the bulk oxide and another from the surface region of the oxide film where O_2 evolution takes place.
These results coupled with steady–state curves enable some new aspects of electrocatalysis to be suggested.

Key words (ključne reči): Glassy metal alloys • Oxygen evolution • Adsorption pseudocapacitance •