

## Korozioni aspekti nano-katalizatora na bazi plemenitih metala

### 1. UVOD

U poslednjih deset godina došlo je do snažnog razvoja različitih tipova gorivnih spregova kao što su : spregovi sa čvrstim polimernim elektrolitima, visoko-temperaturni gorivni spregovi, spregovi sa čvrstim elektrolitima na bazi oksida metala, fosforni gorivni spregovi itd. Ovaj razvoj je pre svega ostvaren primenom nano-katalizatora. U navedenim gorivnim spregovima koriste se katalizatori na bazi plemenitih metala, pre svega platina i njene legure, gde srednja veličina čestica varira u opsegu od 2 – 5 nm, čime se ostvaruje izuzetno velika specifična površina katalizatora u opsegu od 20 do 120 m<sup>2</sup>/g a time i visoka radna gustina struje, po geometrijskoj površini electrode (~ 1 A / cm<sup>2</sup>).

Razvoj nanostruktuiranih katalizatora je ubrzao i razvoj super kondenzatora kod kojih je visoka specifična kapacitivnost ostvarena preko pseudo-kapacitivnosti koja je posledica odigravanja reverzibilnih površinskih redoks-reakcija. Tako na primer, super kondenzatori na bazi nano-čestica oksida rutenijuma, RuO<sub>x</sub>, poseduju specifičnu kapacitivnost od 720 F/g.

Masovna primena nano-katalizatora, ne samo u oblasti elektrohemije već i u drugim oblastima, kao što su: sinteza različitih jedinjenja koje se odigravaju kao heterogene hemijske reakcije, adsorpcija i apsorpcija (tretman otpadnih voda, prečišćavanje voda za piće) otvorila je pitanje njihove korozione stabilnosti, u uslovima eksploatacije.

Ispitivanje kinetike korozije plemenitih metala je veoma komplikovano a posledica je izuzetno male brzine korozije koja se kreće u granicama od 10<sup>-11</sup> do 10<sup>-7</sup> A cm<sup>-2</sup>. Kod ispitivanja korozije ple-

menitih metala se najčešće primenjuje metoda sa radioaktivnim izotopima., a brzina korozije se prati preko porasta radioaktivnosti elektrolita. Ova metoda nije često praktična jer zahteva komplikovanu aparaturu, a često nije moguće dobiti pogodan radioaktivni izotop metala koji ima pogodno vreme poluraspada.

U radu je demonstrirana mogućnost primene veoma osetljive spektrofotometrijske metode određivanja brzine anodnog rastvaranja oksida rutenijuma, RuO<sub>2</sub> u kiselim sulfatnim elektrolitima. Ova reakcija je ispitivana u uslovima odigravanja reakcije izdvajanja kiseonika kao osnovne reakcije.

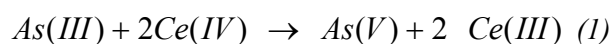
Oksidi rutenijuma se danas koriste kod bifunkcionalni katalizatora sa Pt u gorivnim spregovima za oksidaciju metanola i vodonika koji sadrži tragove CO, i kao aktivni material u super kondenzatorima. Svakako, najznačajnija njegova primena je kao katalizatora kod dimenziono- stabilnih elektroda koje se koriste kao anodni material u industrijskoj proizvodnji hlora, hlorata i drugih oksihloro jedinjenja.

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Ti/RuO<sub>2</sub> elektrode su dobijene termičkom razgradnjom rastvora 0.1 mol dm<sup>-3</sup> RuCl<sub>3</sub> (Merck) u izopropanolu na 350<sup>0</sup>C. XRD merenja su pokazala da se ovim postupkom formira RuO<sub>2</sub> prevlaka sa srednjom veličinom čestica od 8 nm.

Kinetika anodnog rastvaranja RuO<sub>2</sub> je praćena u potenciostatskim uslovima na različitim potencijalima u 0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitu, tokom odigravanja osnovne reakcije izdvajanja kiseonika.

Brzina rastvaranja aktivne prevlake je praćena preko porasta koncentracije rastvornih produkata rastvaranja RuO<sub>2</sub>, primenom spektrofotometrijske metode predložene od strane Surasati-ja i Sandell-a (1). Oni su pokazali da se može odrediti koncentracija od ~10<sup>-11</sup> mol Ru / dm<sup>3</sup> preko katalize reakcije:



Adresa autora: N. V. Krstajić, Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, T. Trišović, Lj. Gajić-Krstajić, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Knez Mihailova 35

Brzina navedene katalizovane reakcije se prati merenjem koncentracije cerium (IV) tokom vremena. Bilo je pokazano da brzina ceri-arsenit reakcije katalizovane rutenijumom u kiselim sulfatnim rastvorima se može prikazati jednačinom:

$$\frac{d[Ce(IV)]}{dt} = \frac{4.0 \cdot 10^{10} [Ru] \cdot [Ce(IV)]^{2.5}}{1 + 2.1 \cdot 10^3 [Ce(IV)]^{1.5}} \quad (2)$$

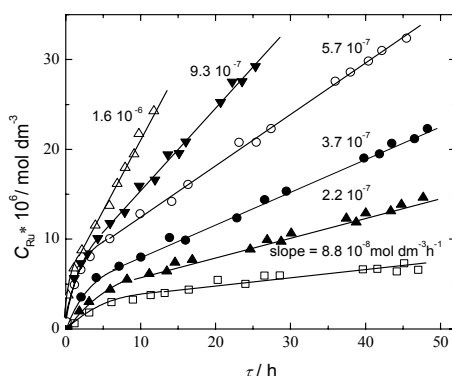
Brzina je prvog reda u odnosu na rutenijum i kompleksna je funkcija koncentracije Ce(IV) jona. Prethodno je konstruisan kalibracioni dijagram koji predstavlja linearnu zavisnost recipročne vrednosti reakcionog vremena i od koncentracije rutenijuma u rastvoru:

$$C_{Ru} = 3.5 \cdot 10^{-6} \cdot (1/\tau - 2.3 \cdot 10^{-4}) \quad (3)$$

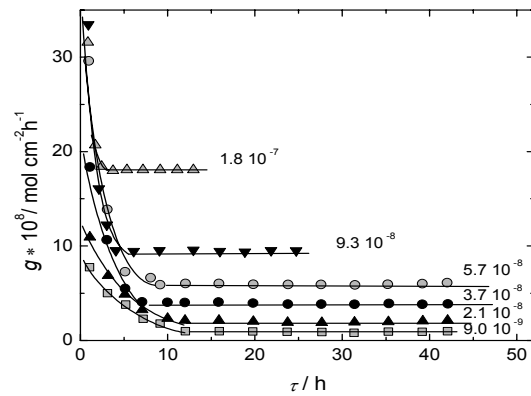
(reakciono vreme,  $\tau$ , je vreme potrebno da izreaguje 2/3 početne koncentracije Ce(IV)).

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

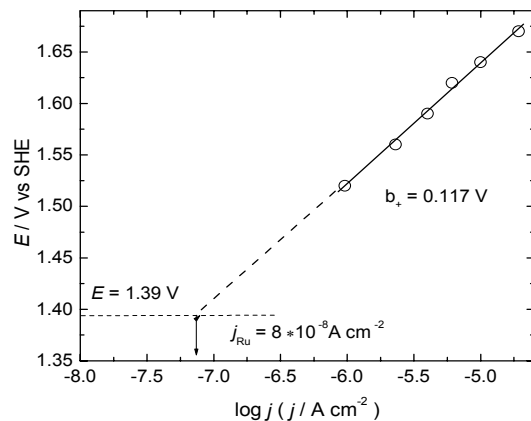
Kinetika anodnog rastvaranja  $RuO_2$  je ispitivana u potenciostatskim uslovima. Integralne krive, koje prikazuju porast koncentracije Ru u rastvoru sa vremenom su prikazane na slici 1. Krive na slici 2. su diferencijalne krive koje prikazuju brzine korozije,  $g$ , u  $mol\ cm^{-2}\ h^{-1}$ , koje predstavljaju nagibe pravih sa slike 1. Može se uočiti da je početno rastvaranje relativno veliko i da sa vremenom eksponencijalno opada težeći ka stacionarnoj vrednosti, čija vrednost je funkcija potencijala. Polarizaciona kriva za anodno rastvaranje  $RuO_2$ , prikazana je na slici 3 i dobijena je na osnovu podataka sa slike 2. Tafelov nagib za anodno rastvaranje je 120 mV i praktično je jednak Tafelovom nagibu osnovne reakcije izdvajanja kiseonika.



Slika 1 - Porast koncentracije Ru sa vremenom  $\square$  -1.52 V;  $\blacktriangle$  - 1.56 V;  $\bullet$  - 1.59 V;  $\circ$  1.62 V;  $\blacktriangledown$  - 1.64 V;  $\Delta$ - 1.67 V. u  $0.5\ mol\ dm^{-3}\ H_2SO_4$

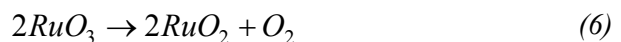
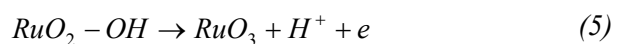
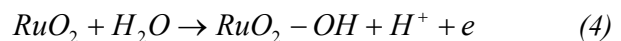


Slika 2 - Brzina rastvaranja  $RuO_2$  na različitim potencijalima (kao na slici 1) (3)



Slika 3 - Potenciostatska polarizaciona kriva za rastvaranje  $RuO_2$  u  $0.5\ mol\ dm^{-3}\ H_2SO_4$ .

Dobijeni rezultati pokazuju da je gustina struje rastvaranja  $RuO_2$  direktno proporcionalna gustini struje izdvajanja kiseonika, što ukazuje da navedene reakcije imaju zajednički elementarni stupanj. Na osnovu dobijenih rezultata predložen je sledeći mehanizam za anodno rastvaranje  $RuO_2$ :



### LITERATURA

- [1] C.Surasiti and E.B.Sandell, *Anal.Chim.Acta*, 22 (1960) 261.

