

ALEKSANDAR B. DEKANSKI¹
VLADIMIR V. PANIĆ¹
BRANISLAV Ž. NIKOLIĆ²

¹IHTM – Centar za
elektrohemijsku, Beograd

²Tehnološko–metalurški fakultet,
Beograd

PREGLEDNI RAD

541.182.64+541.128.66.094.941+541.135

OKSIDNI ELEKTROKATALIZATORI DOBIJENI SOL–GEL POSTUPKOM – Dobijanje i karakterizacija

Postupak dobijanja RuO₂–TiO₂ elektrohemijски aktivnih oksidnih prevlaka iz solova odgovarajućih oksida kao alternativa uobičajenom načinu formiranja prevlaka termičkom razgradnjom odgovarajućih hlorida i njihova karakterizacija predmet su ovog preglednog rada. Prvi deo rada daje pregled istraživanja koja su dovela do postupka dobijanja stabilnih solova RuO₂ i TiO₂ metodom forsirane hidrolize, kao i pregled karakterizacije dobijenih solova uglavnom spektroskopskim i mikroskopskim tehnikama (difrakcija X–zraka, STM, TEM i sl.). Pored toga, prikazani su i rezultati istraživanja pojedinih parametara procesa forsirane hidrolize, kao što su dužina trajanja hidrolize i sastav disperzne sredine, na osobine dobijenih solova. Drugi deo rada posvećen je dobijanju aktivnih prevlaka sol–gel postupkom, njihovoj detaljnoj karakterizaciji spektroskopskim, mikroskopskim i elektrohemijским metodama, kao i uporednoj analizi njihovih osobina u odnosu na prevlake dobijene termičkom razgradnjom, posebno u elektrohemijскоj reakciji izdvajanja hlora. Posebna pažnja posvećena je istraživanju uticaja osobina solova–prekursora na osobine aktivnih prevlaka. Pokazano je da aktivne prevlake formirane sol–gel postupkom, bar na nivou laboratorijskih istraživanja, pokazuju određene prednosti u odnosu na prevlake formirane termičkim postupkom.

Titanske elektrode sa aktivnom prevlakom na bazi smeše oksida plemenitih metala i oksida titana danas su u širokoj primeni u elektrohemijскоj industriji, posebno u procesu hlor–alkalne elektrolize, gde su nezamenjive već više od 30 godina [1–3]. Razlog tome je njihova dobra elektrokatalitička aktivnost, mehanička i koroziona stabilnost. Pored toga, sve više se koriste i u različitim procesima taloženja metala, zaštite od korozije, organske elektrosinteze i sl. [4–6]. Poslednjih godina aktuelna su istraživanja na usavršavanju i modifikacijama oksida koji sačinjavaju aktivnu prevlaku koja bi trebalo da omogućiti njihovu primenu kao superkondenzatora [7–9].

Aktivna prevlaka se najčešće sastoji od binarnog oksida RuO₂–TiO₂, a formira se termičkom razgradnjom smeše odgovarajućih hlorida rastvorenih u pogodnom organskom rastvaraču. Brojna su istraživanja u pokušajima da se ustanove zavisnosti između fizičkih osobina smeša oksida [1, 10–12], morfologije i osobina termički formiranih prevlaka sa elektrohemijским osobinama elektroda [13–21].

Nepotpuna konverzija hlorida, nestehiometrijski sastav oksida dobijenih termičkim postupkom i potreba za što većom realnom površinom, kao i njihov uticaj na elektrokatalitičke osobine prevlaka, usloveli su istraživanja na razvoju novih postupaka sinteze oksida, odnosno formiranja aktivnih prevlaka. Sinteza odgovarajućih oksida sa dobro definisanim fizičko–hemijским osobinama sol–gel postupkom, pokazala se kao jedna od najperspektivnijih, pogotovo ako se ima u vidu da bi se time došlo i do novih saznanja o uticajima uslova formiranja prevlake na strukturne i elektrohemijске osobine elektroda.

Ovaj rad, u prvom redu daje pregled rezultata naših istraživanja na sintezi RuO₂ i TiO₂ solova, i ispitivanju uticaja parametara sinteze na osobine oksidnih solova,

kao i istraživanja na određivanju strukturnih, elektrohemijških i korozivnih osobina aktivnih prevlaka formiranih korišćenjem dobijenih oksidnih solova. Posebna pažnja je posvećena uporednoj analizi osobina aktivnih prevlaka dobijenih termičkim i sol–gel postupkom.

1. DOBIJANJE OKSIDNIH SOLOVA

Broj radova koji se bave dobijanjem solova provodnih oksida metala je poslednjih godina znatan [22–29]. Oksidni solovi se mogu dobiti na dva načina:

- hidrolizom odgovarajućih metalnih alkoksida [24–26, 28, 29] i
- forsiranom hidrolizom na temperaturi ključanja kiselih vodenih rastvora RuCl₃ i TiCl₃ [22, 23].

Jedan od prvih radova u kojem je opisana sinteza RuO₂–TiO₂ oksida hidrolizom odgovarajućih alkoksida objavljen je 1992. godine [24]. Autori su izvršili mikroskopsku analizu suvog ostatka termički tretiranog binarnog oksida i ustanovili da na morfologiju (veličinu i oblik) RuO₂ čestica utiče vrsta korišćenog prekursora. Difrakcijom X–zraka ustanovljeno je da binarni oksid nominalnog sastava 30 mol % RuO₂ i 70 mol % TiO₂ predstavlja čvrsti rastvor. Spektroskopija povratnog rasejanja po Rutherfordu (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS) i infracrvena spektroskopija na bazi Furijevih transformacija (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) pokazale su da je sadržaj hlorida kod uzorka formiranog iz hloridnog rastvora ispod 5 %, kao i da su u uzorcima prisutne značajne količine ugljenika i vodonika, u obliku CH₂ i CH₃ grupa. Autori pretpostavljaju da ove grupe potiču od nepotpune termičke razgradnje organskih liganada i rastvarača.

Komeyama i saradnici [25] su određivali sastav smeše rutenijum i titan–oksida dobijene hidrolizom alkoksida, pratili kristalnu strukturu sola kao i zavisnost raspodele veličine čestica od sastava polazne smeše uz pomoć tehnika difrakcije X–zraka (X–Ray Diffraction, XRD), odnosno skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Scanning Electron Microscopy, SEM). Sastavi oksidne smeše se dobro slaže sa nominalnim, dok veličina

Adresa autora: Aleksandar Dekanski, IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, P. fah. 473, 11001 Beograd
E–mail: dekanaki@elab.tmf.bg.ac.yu
Rad primljen: April 24, 2002.
Rad prihvaćen: Jun 4, 2002.

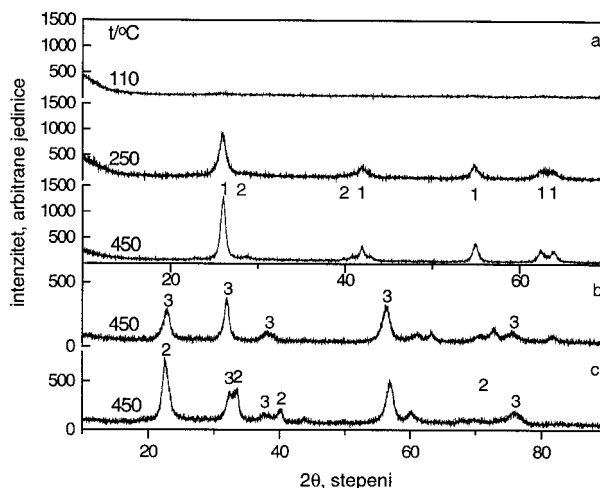
čestica raste sa povećanjem udela TiO_2 . Smeša oksida je amorfna, ali ukoliko se izvrši njen termički tretman na 450°C , kod uzoraka bogatijih sa RuO_2 ustanovljeno je prisustvo čvrstog rastvora. Čist TiO_2 je sintetisan u anataz kristalnoj strukturi. Ukoliko se polaznoj smeši doda amonijak, njegova količina obrnuto proporcionalno utiče na veličinu čestica RuO_2 sola.

Colomer i Jurado [29] su pokazali da u slučaju $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ kserogelova dobijenih hidrolizom odgovarajućih alkoksida mogu nastati dve faze: faza čvrstog rastvora RuO_2 u TiO_2 rutilne strukture i faza čistog RuO_2 . Sadržaj RuO_2 u rastvoru zavisi od temperature naknadnog termičkog tretmana kserogelova. Ovi autori zaključuju da faza čvrstog rastvora ima poluprovodničke osobine, dok faza čistog RuO_2 ima metalnu provodnost, pri čemu se poluprovodničke osobine čvrstog rastvora prelaze u metalne za saržaj RuO_2 veći od 26 mol %.

Swider i saradnici [28], koji su takođe istraživali provodnost $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ aerogelova dobijenih alkoksidnim postupkom, pokazuju da ona zavisi od odnosa reaktanata korišćenih u postupku dobijanja (voda, etanol i HNO_3). Provodljivost može da se razlikuje i za red veličine, zavisno od toga da li je uzorak izložen vlažnoj ili suvoj atmosferi, što je objašnjeno kombinovanom elektronskom i protonskom provodnošću smeše oksida. Autori zaključuju da je protonska provodnost, koja potiče od hidratizene površine RuO_2 , dominantna na površini, a elektronska u masi aerogela.

Matijević i saradnici su pokazali da veličina čestica TiO_2 sola dobijenog forsiranom hidrolizom TiCl_4 u kiselom vodenom rastvoru [22], kao i njihova raspodela po veličini zavise od vremena trajanja procesa, temperature i kiselosti rastvora. Ustanovljeno je i da dodaci, kao što su sulfatni joni, utiču na ravnomerniju raspodelu po veličini i skraćuju trajanje procesa hidrolize, bez uticaja na strukturu čestica i sam proces njihovog obrazovanja. Velika kiselost rastvora dovodi do isuviše brzog procesa da bi se dobila ujednačena raspodela veličine čestica, dok isuviše niska temperatura značajno usporava reakciju, čak i u ekstremno kiselim rastvorima. Veličina čestica je direktno proporcionalna dužini trajanja procesa, pri čemu je raspodela po veličini sve ujednačenija što proces duže traje [22]. Difrakcijom X-zraka utvrđeno je da je dobijeni TiO_2 u anataz modifikaciji.

Rukovođeni rezultatima Matijevića i saradnika [22], sintetizovali smo solove RuO_2 i TiO_2 forsiranom hidrolizom odgovarajućih hlorida iz ekstremno kisele sredine (6M HCl) na temperaturi ključanja reakcione smeše [23]. Difrakcija X-zraka dobijenih solova naknadno termički tretiranih na temperaturama od 110 , 250 i 450°C pokazuje da su oksidi, kako čisti tako i njihova smeša, amorfne strukture, ali da dobijaju kristalnu strukturu termičkim tretmanom na temperaturama višim od 250°C , Slika 1. Dok čist TiO_2 kristališe u anataz formi (rutilna forma se pojavljuje kod uzoraka tretiranih na 450°C), Slika 1a, čist RuO_2 i RuO_2 i TiO_2 u smeši kristališu u rutilnoj formi, slike 2b i 2c. Difraktogrami čistog RuO_2 i smeše RuO_2 i TiO_2 termički tretiranih na najnižoj temperaturi takođe



Slika 1. Difraktogrami za TiO_2 i RuO_2

a) TiO_2 dobijen termičkim tretmanom TiO_2 sola na naznačenim temperaturama; b) RuO_2 dobijen termičkim tretmanom RuO_2 sola na 450°C ; c) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ smeša dobijena termičkim tretmanom $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ smeše solova $\text{Ru}(40\%)\text{-Ti}(60\%)$ na 450°C ; 1 - TiO_2 anataz; 2 - TiO_2 rutil; 3 - RuO_2 rutil [23].

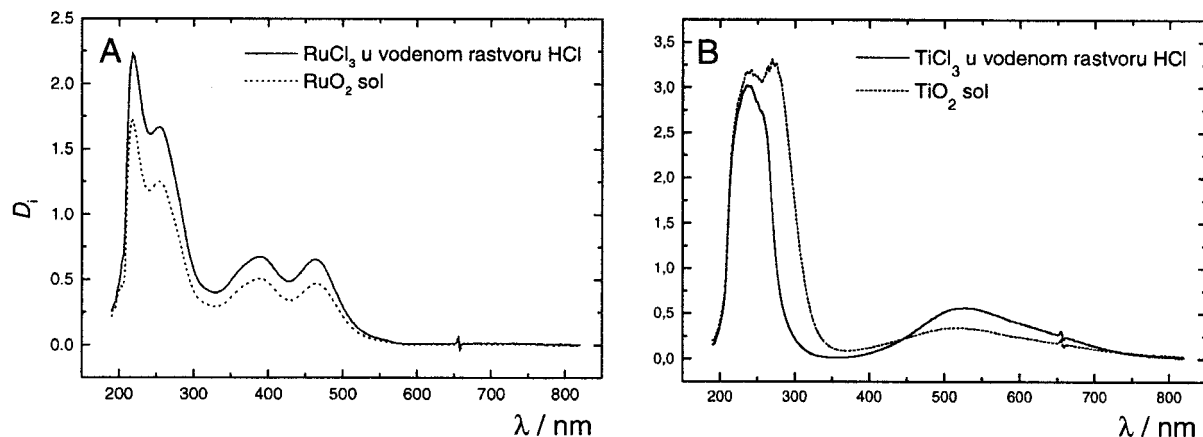
Figure 1. XRD patterns of the sol-gel obtained TiO_2 and RuO_2 a) The solid phase of TiO_2 sol thermally treated at the temperatures indicated in the graphs; b) The solid phase of the RuO_2 sol treated at 450°C ; c) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ obtained from the $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ sol mixture, $\text{Ru}(40\%)\text{-Ti}(60\%)$, treated at 450°C ; 1 - TiO_2 anatase; 2 - TiO_2 rutil; 3 - RuO_2 rutil [23].

ukazuju na amorfnu strukturu kao i difraktogrami TiO_2 (Slika 1a, 110°C) pa ovde nisu prikazani.

Usporedna spektroskopska analiza (u oblasti talasnih dužina od 190 do 830 nm) dobijenih solova i odgovarajućih polaznih rastvora za njihovo dobijanje (iste koncentracije računato na oksid) pokazuje da su apsorpcioni spektri RuO_2 sola formiranog nakon 46 časova forsirane hidrolize i odgovarajućeg prekursora identični po obliku, Slika 2a [30]. Oba sadrže četiri apsorpciona maksimuma pri istim talasnim dužinama, ali slabijeg intenziteta kada je u pitanju sol. Smanjenje intenziteta je posledica smanjenja koncentracije atomskih grupa, koje daju elektronske prelaze, zbog konverzije materijala u oksidnu fazu, koja ne apsorbuje elektromagnetno zračenje u ispitivanoj oblasti talasnih dužina.

Apsorpcioni spektri TiO_2 sola i odgovarajućeg prekursora, Slika 2b, sadrže po tri apsorpciona maksimuma, dva intenzivna u UV oblasti (na oko 250 i 270 nm) i jedan širok i daleko manjeg intenziteta u vidljivoj oblasti (na oko 520 nm). Dva maksimuma u UV oblasti su intenzivnija za sol nego za polazni rastvor, pri čemu dolazi i do promene u njihovom relativnom intenzitetu. Maksimum u vidljivoj oblasti je intenzivniji za polazni rastvor nego za sol. Ovakve složene i nejednake promene su posledica, sa jedne strane kvalitativnih i kvantitativnih promena u rastvoru usled formiranja sola, a sa druge procesa oksidacije polazne supstance [30].

Utvrđeno je i da kristalna struktura TiO_2 sola, kao ni osobine od njega formirane aktivne prevlake, ne zavise od oksidacionog stanja titana u hloridnom prekursoru za dobijanje sola [23].



Slika 2. Apsorpcijski spektri A – RuO_2 i B – TiO_2 solova odgovarajućih polaznih rastvora za njegovo formiranje [30].

Figure 2. UV-VIS absorption spectra of A – RuO_2 and B – TiO_2 sols and the spectra of the corresponding starting solutions for the sol preparation [30].

2. FORMIRANJE AKTIVNE PREVLAKE

U literaturi je opisan veliki broj postupaka aktiviranja titanske podloge provodnim oksidima. Zajedničko im je da se satoje iz dva stupnja: priprema površine i formiranje prevlake.

Priprema površine podrazumeva njeno čišćenje, odmaščivanje i nagrizanje, na različite načine [1, 2, 17], u cilju uklanjanja površinskog sloja TiO_2 koji se formira stajanjem na vazduhu, i obezbeđivanja dobre adhezije prevlake za podlogu. Formiranje prevlake se može vršiti termičkim, hemijskim, galvanskim ili sol-gel postupkom. Danas se za praktične potrebe najčešće koristi termički postupak, koji je zbog toga i dobio epitet "standardni". Tokom termičkog postupka odgovarajući prekursori (najčešće hloridi rastvoreni u organskom rastvaraču) se prevode u okside, na temperaturama između 300 i 550°C [1, 2, 17].

Sol-gel postupak kao prekursore koristi na različite načine dobijene solove odgovarajućih oksida, koji se potapanjem ili premazivanjem nanose na pripremljenu podlogu. Disperzna sredina se zatim odparava na oko

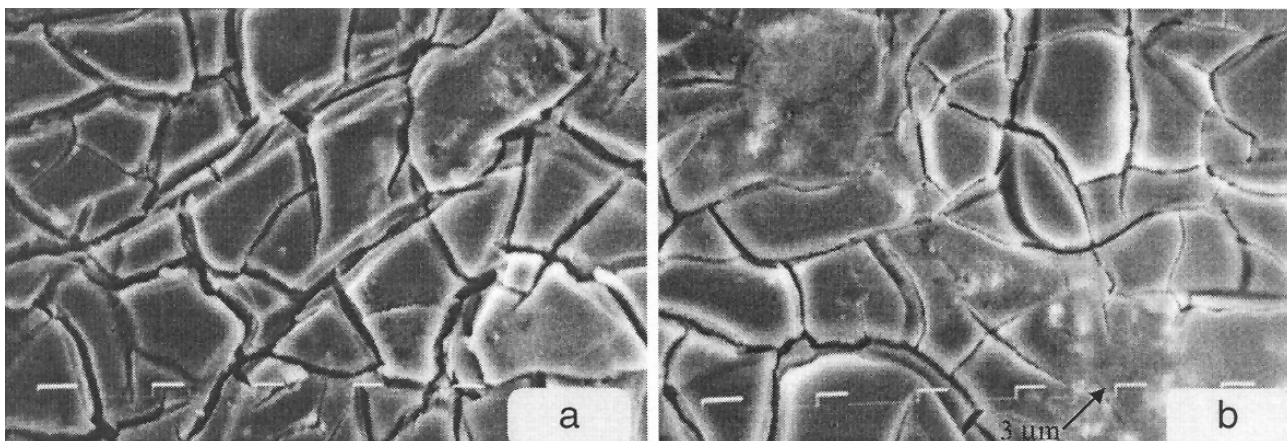
70°C, pri čemu se od smeše solova formira gel, a zatim se prevlaka formira na temperaturama od oko 450°C [23, 24, 31]. Prevlake su formirane sol-gel postupkom, pri čemu su one nanošene u više slojeva, koji su termički tretirani na 300–380°C, uz završni termički tretman na 450°C [23].

3. OSOBINE AKTIVNIH PREVLAKA DOBIJENIH SOL-GEL POSTUPKOM

Osnovni cilj razvoja sol-gel postupka izrade aktiviranih titanskih elektroda je unapređenje i poboljšanje njihovih elektrokatalitičkih i korozivnih osobina. Zbog toga većina ovde prezentovanih rezultata sadrži i poređenje ispitivanih osobina sol-gel postupkom dobijenih elektroda sa onima dobijenim termičkim postupkom.

3.1. Morfologija i sastav

Morfologija aktivne prevlake zavisi od uslova pod kojima je formirana. U opštem slučaju, na mikroskopskom nivou ona se sastoji od ostrva razdvojenih pukotinama. Na Slici 3 data je SEM fotografija koja prikazuje



Slika 3. SEM mikrofotografije $\text{RuO}_2(40\%) - \text{TiO}_2(60\%)$ prevlaka dobijenih: a – sol-gel postupkom i b – termičkim postupkom [23].

Figure 3. SEM images of the $\text{RuO}_2(40\%) - \text{TiO}_2(60\%)$ coatings obtained by a – the sol-gel procedure and b – thermal decomposition [23].

izgled površine prevlaka dobijenih termičkim i sol-gel postupkom, istog sastava, formiranih pod jednakim uslovima (temperatura formiranja i količina nanetog oksida) [23]. Struktura površine je slična; sastoji se od ostrva veličine oko 60 μm , koja su razdvojena pukotinama širine 1–2 μm , mada sol-gel prevlaka ima veći broj pukotina. To bi moglo da bude posledica prirode rastvarača, odnosno disperzne sredine. Naime, poznato je da su prevlake dobijene iz alkoholnog rastvora (termička) manje ispucale od prevlaka dobijenih iz vodenih rastvora (sol-gel) [32]. Izgled prevlake dobijene sol-gel postupkom ukazuje na mogućnost postojanja slojevite strukture [23].

Guglielmi i saradnici [24] su utvrdili da na morfologiju i sastav prevlaka formiranih sol-gel postupkom ne utiču ni priroda podloge na kojoj je prevlaka formirana, ni debljina formiranog sloja, kao i da morfologija prevlake ne zavisi od temperature termičkog tretmana solova. Razlike u morfologiji prevlake uočene su kada su korišćeni različiti prekursori za dobijanje RuO_2 sola metodom hidrolize alkoksida [24].

Isti autori, ali i Komeyama i saradnici [18], utvrđuju da je prevlaka dobijena sol-gel postupkom u površinskim slojevima bogatija sa TiO_2 , što je i ranije utvrđeno za prevlake dobijene termičkim putem [17, 33].

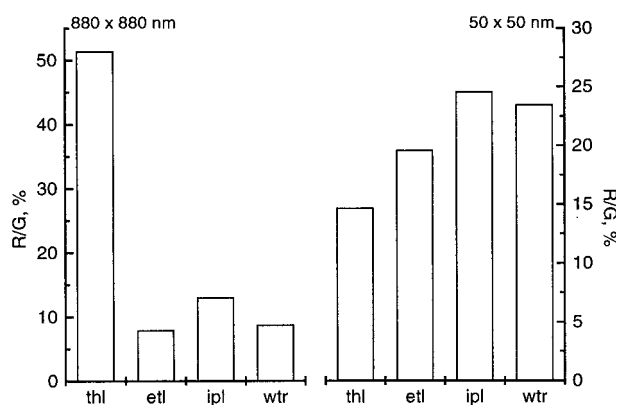
Morfologija površina prevlaka dobijenih sol-gel i standardnim termičkim postupkom izučavana je i STM tehnikom [34]. Pri tome, ispitan je i uticaj dodatka alkohola u disperznoj fazi sola na morfologiju prevlaka. Alkoholi su dodavani u cilju ravnomernije raspodele smeše solova i formiranog gela na titanskoj podlozi pri formiranju prevlake, a pri tome je ustanovljeno da dodatak alkohola prouzrokuje i destabilizaciju smeše solova [30, 34]. Pored tri prevlake formirane sol-gel postupkom (sa dodatkom etanola – *etl*, 2-propanola – *ipl* i bez dodatka alkohola – *wtr*), analizirana je i prevlaka formirana termičkim (*thl*) postupkom. Veličine posmatrane površine iznosile su 880 nm x 880 nm, odnosno 50 nm x 50 nm [30, 34].

Na osnovu STM slika površine 880 x 880 nm najravnomernija mikroskopska raspodela materijala može se pripisati *wtr* prevlaci, dok je raspodela najneravnomernija u slučaju *thl* prevlake. Razlike u mikro-hrapavosti između posmatranih prevlaka očiglednije su kada se posmatraju relativne razlike između realne i geometrijske površine – R/G , Slika 4. Ova vrednost za *thl* prevlaku je oko pet puta veća nego za tri prevlake dobijene sol-gel postupkom, što ukazuje na bolju mikro-raspodelu čestica u sol-gel dobijenim prevlakama, koja je uslovljena pogodnijim oblikom sol-gel oksidnih čestica za gušće pakovanje. Dodatak etanola i 2-propanola u smešu solova ne utiče značajno na mikro-raspodelu čestica u prevlakama dobijenih sol-gel postupkom, mada je razlika površina za *ipl* prevlaku oko 5 % veća od preostale dve [30].

Slična analiza izvršena je i radi utvrđivanja dimenzije i oblika formiranih oksidnih čestica i zrna na površini istih uzoraka, snimanjem STM slika pri većoj rezoluciji,

sa površine 50 nm x 50 nm [34]. Na tim slikama uočavaju se fine i fizički jasno razdvojene neravnine nano-dimenzija na površinama prevlaka dobijenih sol-gel postupkom, kojih nema na površini prevlake dobijene termičkim postupkom. Ovo zapažanje ukazuje da se sol-gel prevlake sastoje od sitnijih zrna, koja bi trebalo da obezbede i veću realnu površinu na nano-nivou. Kod prevlaka dobijenih dodatkom 2-propanola uočava se da su nano-neravnine oštrije, što govori o uticaju 2-propanola na oblik dobijenih čestica, a posledično i na veličinu realne površine.

Najmanju realnu površinu na nano-nivou ima *thl* prevlaka, a najveću *ipl* prevlaka, čija se realna površina neznatno razlikuje od realne površine *wtr* prevlake, Slika 4. Nešto manju realnu površinu od ove dve ima *etl* prevlaka, mada STM slika njene površine ne ukazuje na izmenjeni oblik zrna.



Slika 4. Prosečne razlike između realne i geometrijske površine ispitanih prevlaka, dobijene analizom STM slika (prevlake formirane sol-gel postupkom: *wtr* – bez dodatka alkohola, *etl* – sa dodatkom etanola i *ipl* – sa dodatkom 2-propanola u disperznu fazu; *thl* – prevlaka formirana termičkim postupkom) [34].

Figure 4. The averaged differences between the real and apparent surface area for the obtained coatings as introduced by STM data (coatings obtained by the application of the sols: *wtr* – without alcohol addition, *etl* – with ethanol and *ipl* – with iso-propanol added to the dispersing phase; *thl* – coating obtained by thermal decomposition) [34].

Može se zaključiti da se prevlake formirane sol-gel postupkom sastoje od sitnijih zrna u odnosu na one formirane termičkim postupkom, kao i da dodatak etanola i 2-propanola izaziva ukрупnjavanje oksidnih čestica. Dodatkom 2-propanola dolazi i do formiranja oksidnih čestica drugačijeg oblika od onih koje sačinjavaju prevlake formirane bez dodatka alkohola i sa dodatkom etanola. Ovi efekti izazivaju različite veličine realnih površina prevlake na mikro- i nano-nivou [34].

Pri razmatranju uticaja dodatka alkohola na osobine čvrste faze oksidnih disperzija, pa prema tome i na osobine prevlaka dobijenih sol-gel postupkom, treba imati u vidu da vrednosti relativne permitivnosti disperzne sredine voda-alkohol opadaju sa povećanjem broja

C atoma u molekulu alkohola [35]. Time se smanjuje naelektrisanje čestica, što olakšava njihovu koagulaciju, odnosno ukрупnjavanje.

3.2. Elektrohemijski aktivna površina – EAP oksidnih prevlaka

Ispitivani su uticaji dužine forsirane hidrolize pri dobijanju RuO₂ i TiO₂ (vreme starenja – t_{fh}) solova, kao i dodatka alkohola u disperznu fazu na osnovne elektrohemijske osobine prevlaka. Analizom promene u anodnoj količini naelektrisanja (dobijenoj integracijom cikličnih voltamograma) u funkciji brzine promene potencijala, moguće je izvršiti detaljnu analizu elektrohemijski aktivne površine. Naime, iz literature [36] je poznato da zbog porozne strukture ovakvih prevlaka i ograničene brzine difuzije vodoničnih jona ka unutrašnjim aktivnim mestima ona bivaju progresivno isključena iz procesa razmene naelektrisanja sa povećanjem brzine promene potencijala. Drugim rečima, pri beskonačno velikim brzinama promene potencijala razmena naelektrisanja se odigrava samo na aktivnim mestima na samoj površini, tj. onoj koja je direktno izložena elektrolitu.

Matematički se ovo može izraziti kroz dve fenomenološke relacije [36]:

$$q = q_s + kv^{-0.5} \quad (1)$$

$$1/q = 1/q_t + k'v^{+0.5} \quad (2)$$

pri čemu je

$$q_t = q_s + q_u \quad (3)$$

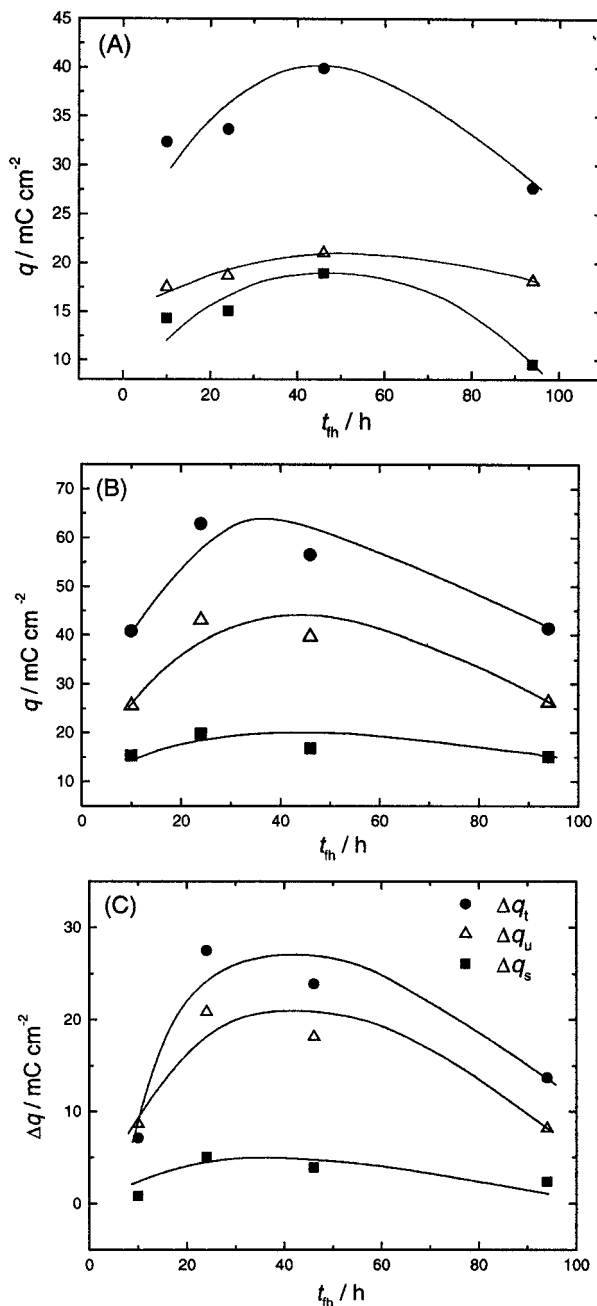
gde su: q – voltometrijska količina naelektrisanja; v – brzina promene potencijala; q_s – spoljašnja količina naelektrisanja, odnosno količina naelektrisanja koja se razmeni na samoj površini prevlake; q_t – ukupno razmenjena količina naelektrisanja; q_u – unutrašnja količina naelektrisanja, odnosno količina naelektrisanja koja se razmeni u porama i pukotinama prevlake, a k i k' – konstante proporcionalnosti.

Elektrohemijski aktivne površine koje odgovaraju ovim količinama naelektrisanja se analogno nazivaju spoljašnja, ukupna i unutrašnja. Voltometrijska količina naelektrisanja teži spoljašnjoj kada $v \rightarrow u$, a ukupnoj kada $v \rightarrow 0$.

3.2.1. Uticaj dužine trajanja forsirane hidrolize

Zavisnosti karakterističnih količina naelektrisanja (ukupne, spoljašnje i unutrašnje) prevlaka od čistog RuO₂ kao i od smeše RuO₂+TiO₂, u funkciji vremena starenja (t_{fh}) RuO₂ sola (za konstantno t_{fh} TiO₂ sola od 30 časova) prikazane su na Slici 5 [30, 37]. Na istoj slici prikazana je i zavisnost razlika ovih veličina za ove dve vrste prevlaka (čist RuO₂ i RuO₂+TiO₂ smeša).

Vrednosti q_u i q_s se manje međusobno razlikuju za elektrode sa prevlakama od čistog RuO₂ (slika 5a) nego za one sačinjene od smeše RuO₂+TiO₂ (Slika 5b). Kod prvih je ukupna količina naelektrisanja približno podjednako raspoređena na unutrašnju i spoljašnju površinu,



Slika 5. Zavisnost ukupne (●), unutrašnje (Δ) i spoljašnje (■) količine naelektrisanja za elektrode sa A – RuO₂ i B – RuO₂ + TiO₂ prevlakama i C – razlike karakterističnih količina naelektrisanja za ove elektrode, npr. $\Delta q_t = q_t(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) - q_t(\text{RuO}_2)$, od vremena starenja (t_{fh}) RuO₂ sola [37].

Figure 5. The dependence of the total (●), inner (Δ) and outer (■) charge density of electrodes with A – RuO₂ and B – RuO₂ + TiO₂ coatings and C – their differences, for example: $\Delta q_t = q_t(\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) - q_t(\text{RuO}_2)$, on the ageing time (t_{fh}) of the RuO₂ sol [37].

dok je kod drugih pretežan uticaj unutrašnje površine, pa su vrednosti za q_u dvostruko veće u odnosu na vrednosti za elektrode sa čistim RuO₂ u prevlaci. Vrednosti za q_s se ne razlikuju bitnije za dve vrste prevlaka. Jasnija slika pomenutih razlika u količinama naelektrisanja stiće

se pregledom Slike 5c, na kojoj su prikazane razlike karakterističnih količina naelektrisanja između dve vrste prevlaka u funkciji vremena satarenja RuO₂ sola. Razlike u q_s vrednostima ne prelaze 5 mC cm⁻², dok razlike u q_t i q_u vrednostima iznose preko 25 odnosno 20 mC cm⁻² za prevlake koje se sastoje od najsitnijih čestica RuO₂ [37].

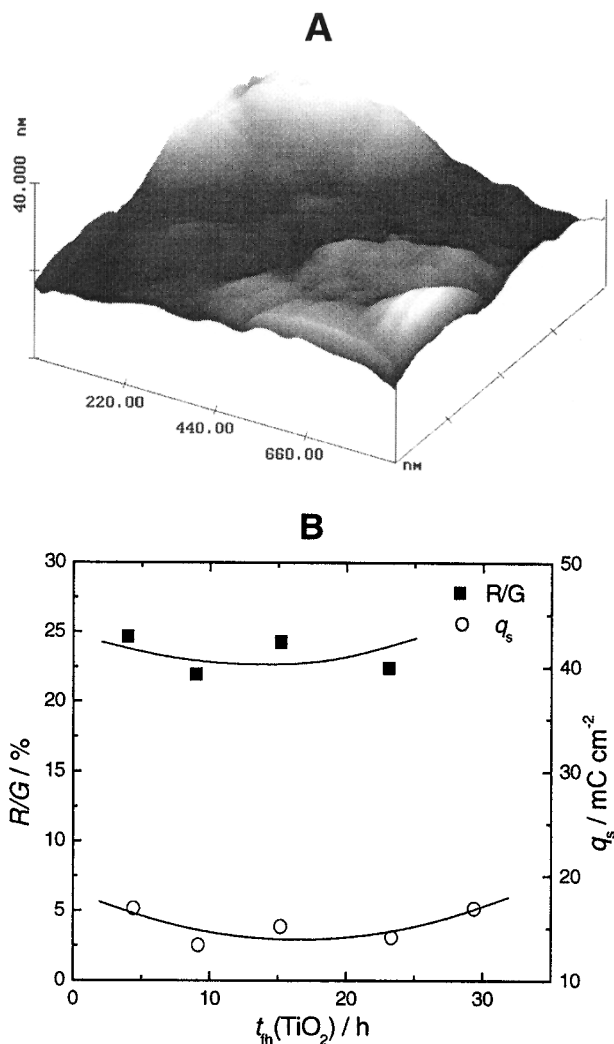
Rezultati ukazuju da je inicijalni period potreban za početak stvaranja čestica RuO₂ sola oko 40 časova, te da zrna u prevlakama formiranim iz RuO₂ solova za koje je $t_{th} < 40$ h ustvari potiču od termičke razgradnje RuCl₃, koja su krupnija od onih koja čine čvrstu fazu sola [38]. Produžavanjem starenja nakon 40 časova dolazi do ukрупnjavanja čestica, odnosno rasta formiranih nukleusa.

Razlike u količinama naelektrisanja sugerišu da prisustvo TiO₂ u prevlakama znatno uvećava EAP, i to njene unutrašnje komponente. Pri tome najizraženiji razvoj EAP usled prisustva TiO₂ ustanovljen je za prevlaku formiranu iz RuO₂ sola sa najvećim udelom sitnih čestica ($t_{th} \approx 40$ h), kako zbog veličine RuO₂ čestica, tako i zbog najregularnije implantacije RuO₂ čestica u sol-gel formiranu TiO₂ matricu. Takođe ne treba isključiti formiranje čvrstog oksidnog rastvora, koje je verovatnije što su veće čestice. Oksidni rastvor je elektrohemijski aktivniji od smeše oksida [30].

Uticao veličine čestica TiO₂ na morfologiju i EAP prevlaka ispitan je na četiri uzorka formirana korišćenjem smeše solova (RuO₂ sola dobijenog nakon 46 časova forsirane hidrolize kao jedne komponente smeše, i po jednog od četiri TiO₂ sola, dobijena nakon 4, 9, 15, odnosno 23 časa forsirane hidrolize, kao druge komponente) [39]. Na svakom od uzoraka snimljene su STM fotografije pri veličinama posmatrane površine od 880 x 880, 250 x 250 i 50 x 50 nm², na pet različitim mestima na površini. Na osnovu dobijenih STM slika, izračunate su R/G vrednosti za svako od posmatranih mesta, a zatim je izračunata njihova srednja vrednost za svaki od uzoraka. Na slikama 6a, 7a i 8a prikazani su tipični izgledi površina prevlaka formiranih korišćenjem TiO₂ sola dobijenog nakon 23 časa forsirane hidrolize, pri navedenim veličinama skenirane površine, dok su na slikama 6b, 7b i 8b, prikazane zavisnosti R/G vrednosti, odnosno odgovarajućih količina naelektrisanja od dužine trajanja forsirane hidrolize TiO₂ solova [40].

Pokazano je da veličina, oblik i kristaliničnost TiO₂ i RuO₂ čestica sola zavisi od dužine forsirane hidrolize, što je potvrđeno i slikama čestica solova dobijenih transmissionim elektronskim mikroskopom – TEM [40]. Što je vreme hidrolize duže, čestice su veće. Kao rezultat toga i realna površina prevlaka na nano-nivou raste sa dužinom trajanja forsirane hidrolize TiO₂ sola, jer se velike čestice TiO₂ okružene mnogo manjim česticama RuO₂. Posledica je da su promene u EAP sličnih tendencija kao i promene realne površine prevlaka. Može se reći da TiO₂ ima pozitivan uticaj na razvijanje površine prevlaka.

Promena veličine oksidnih čestica, kako RuO₂ tako i TiO₂, značajno utiče na EAP prevlaka, i to pretežno na

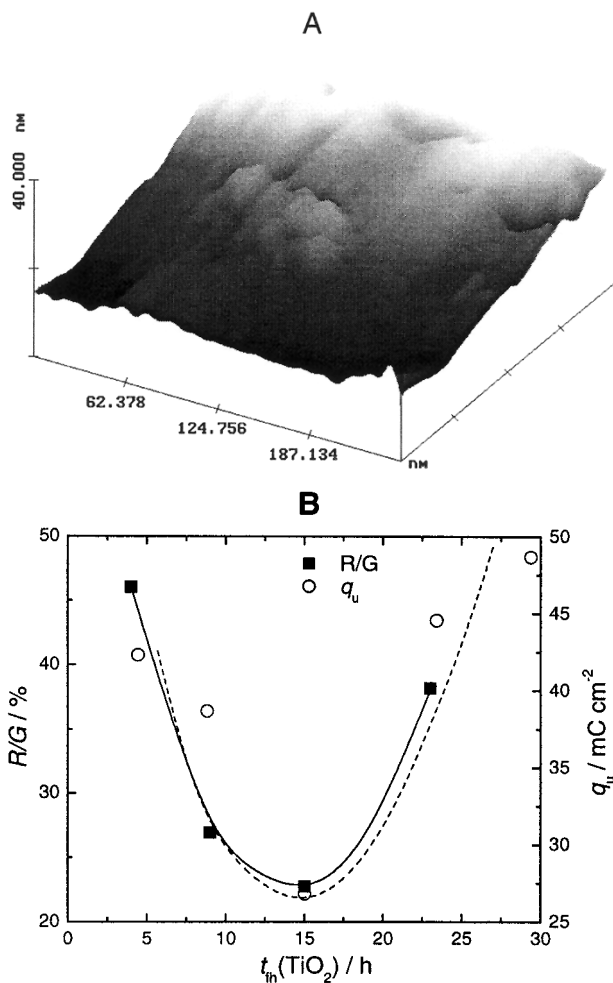


Slika 6. A – Tipična STM slika RuO₂-TiO₂ prevlake dobijena pri veličini posmatrane površine od 880 x 880 nm², B – Zavisnosti srednje relativne razlike između realne i geometrijske površine (R/G) izračunate sa odgovarajućih STM slika i spojašnje količine naelektrisanja (q_s), izračunate iz odgovarajućih CV [31] od dužine trajanja procesa forsirane hidrolize TiO₂ sola [40].

Figure 6. A – A typical STM image of the RuO₂-TiO₂ coating recorded at 880 x 880 nm² scan size, and B – The dependencies of the averaged difference between the real and apparent surface area (R/G), obtained from STM images, and the outer charge density (q_s), obtained from CV measurements [31], on the ageing time of the TiO₂ sol [40].

njen unutrašnji deo. Kako je veličina pora i pukotina ključni parametar koji određuje elektrokatalitičku aktivnost i stabilnost poroznih anoda, korisno je pratiti promene relativne razlike između q_u i q_s sa veličinom čestica. Ova razlika govori koliko je neka prevlaka elektrohemijski aktivnija u unutrašnjim, za elektrolit "skrivenim", delovima nego na samoj površini. Ova relativna razlika nazvana je elektrohemijska poroznost [31] i definisana je kao:

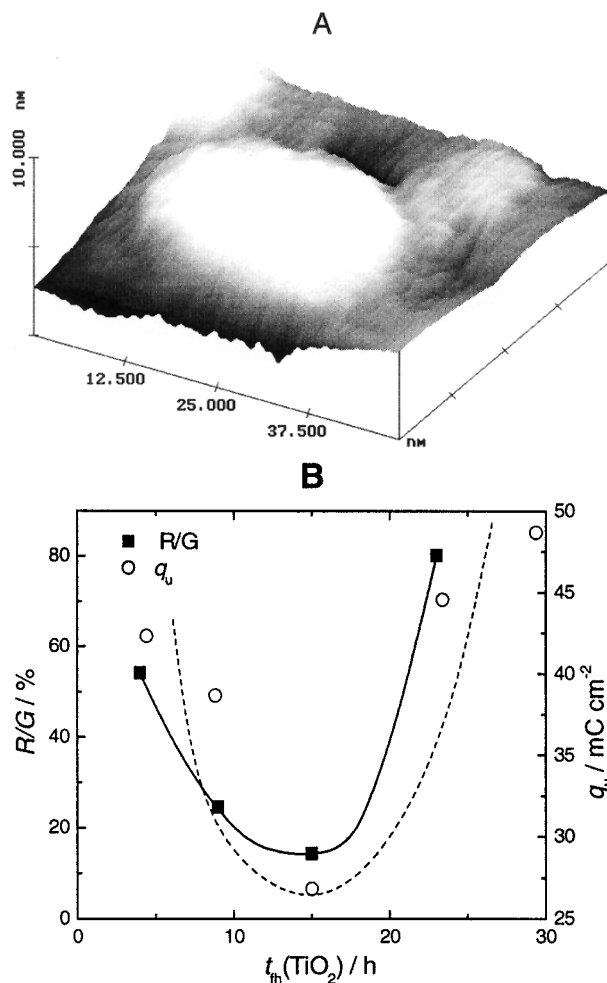
$$\varepsilon_H = \frac{q_u - q_s}{q_u} \quad (4)$$



Slika 7. A – Tipična STM slika $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ prevlake dobijena pri veličini posmatrane površine od $250 \times 250 \text{ nm}^2$, B – Zavisnosti srednje relativne razlike između realne i geometrijske površine (R/G) izračunate sa odgovarajućih STM slika i unutrašnje količine naelektrisanja (q_u), izračunate iz odgovarajućih CV [31] od dužine trajanja procesa forsirane hidrolize TiO_2 sola [40].

Figure 7. A – A typical STM image of the $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ coating obtained at $250 \times 250 \text{ nm}^2$ scan size, and B – The dependencies of the averaged difference between the real and apparent surface area (R/G), obtained from STM images, and the inner charge density (q_u), obtained from CV measurements [31], on the ageing time of the TiO_2 sol [40].

Pokazano je da elektrohemijaska poroznost bitno zavisi od veličine TiO_2 čestica, dok je uticaj veličine RuO_2 čestica manje izražen [31]. Veće vrednosti elektrohemijaska poroznosti prevlaka sa krupnim TiO_2 česticama sugerišu da elektrolit lakše dospeva u kontakt sa aktivnim mestima skrivenim u unutrašnjosti prevlake. U slučaju uticaja veličine RuO_2 čestica dešava se upravo obrnuto – krupnije RuO_2 čestice dovode do smanjenja elektrohemijaska poroznosti, ali u manjoj meri nego što je krupnije TiO_2 čestice povećavaju. Na osnovu toga moglo bi se reći da veličina TiO_2 čestica utiče i na fizičku poroznost, dok veličina RuO_2 čestica ne utiče [31]. Efekat smanjenja elektrohemijaska poroznosti sa rastom



Slika 8. A – Tipična STM slika $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ prevlake dobijena pri veličini posmatrane površine od $50 \times 50 \text{ nm}^2$, B – Zavisnosti srednje relativne razlike između realne i geometrijske površine (R/G) izračunate sa odgovarajućih STM slika i unutrašnje količina naelektrisanja (q_u), izračunate iz odgovarajućih CV [31] od dužine trajanja procesa forsirane hidrolize TiO_2 sola [40].

Figure 8. A – A typical STM image of the $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ coating obtained at $50 \times 50 \text{ nm}^2$ scan size, and B – The dependencies of the averaged difference between the real and apparent surface area (R/G), obtained from STM images, and the inner charge density (q_u), obtained from CV measurements [31], on the ageing time of the TiO_2 sol [40].

RuO_2 čestica je posledica smanjenja površine za kontakt sa elektrolitom.

3.2.2. Uticaj dodatka alkohola u smešu solova

Uticaj dodavanja alkohola u disperznu sredinu smeše solova na EAP formiranih prevlaka preliminarno je ispitan poređenjem karakterističnih količina naelektrisanja za prevlake dobijene iz solova sa dodatkom etanola – *etl*, 2-propanola – *ipl* i bez dodatka alkohola – *wtr*, kao i sa prevlakama formiranim termičkim postupkom – *thl* [34] (opisane u delu 3.1) – Tabela 1. Treba napomenuti da je pri ovim ispitivanjima RuO_2 sol dobijen iz vodenog rastvora manje kiseline [30].

Tabela 1. Karakteristične količine naelektrisanja dobijenih prevlaka

Table 1. The characteristic charge densities of the obtained coatings

Elektroda	$q_s/mC\text{ cm}^{-2}$	$q_t/mC\text{ cm}^{-2}$	$q_u/mC\text{ cm}^{-2}$
wtr	11.76	30.38	18.62
thl	2.86	6.43	3.57
etl	4.39	11.74	7.35
ipl	3.37	18.33	14.96

Prevlake dobijene sol-gel postupkom, imaju izrazito veću EAP u poređenju sa onima dobijenim termičkim postupkom. Međutim, dodatak alkohola izaziva brzo ukрупnjavanje čestica i utiče na smanjenje EAP, pri čemu je uticaj najizraženiji u slučaju dodatka 2-propanola [30, 34].

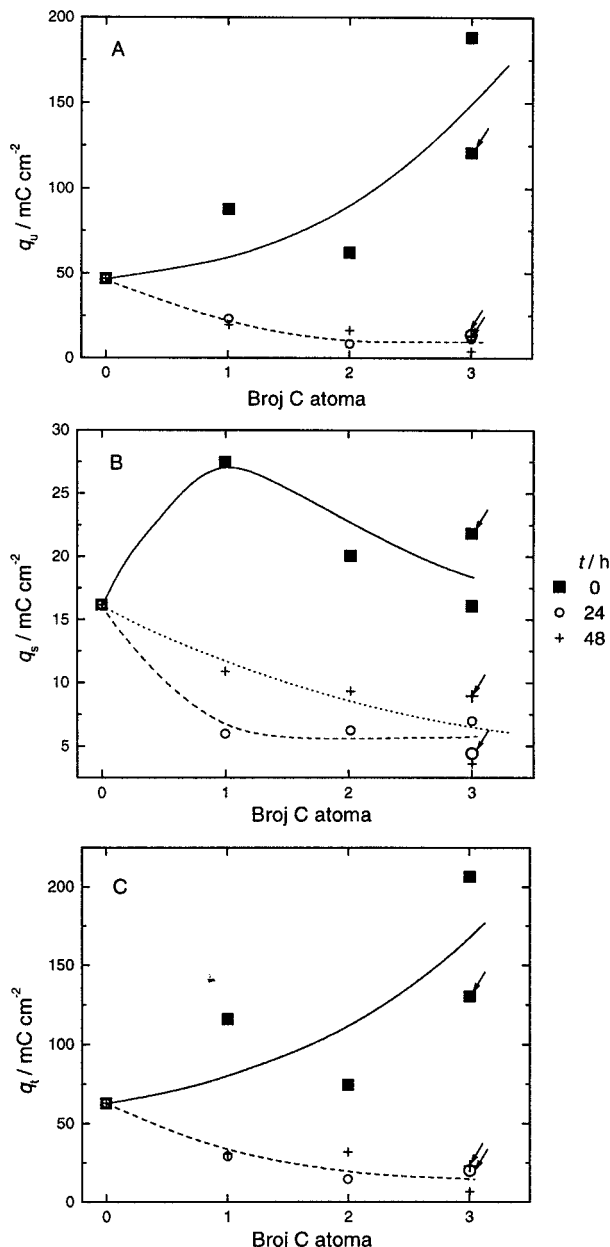
Detaljnija ispitivanja uticaja broja C atoma u dodatku alkoholu, kao i uticaja starenja smeše na EAP, izvršena su na prevlakama formiranim uz dodatak metanola – mtl, etanola – etl, propanola – ppl i 2-propanola – ipl, kao i bez dodatka alkohola – wtr, Slika 9.

Starenje smeše solova i alkohola utiče na vrednost EAP, pa je tako kod prevlaka formiranih od sveže pripremljenih smeša ustanovljeno značajno povećanje EAP u odnosu na one formirane iz smeša bez dodatka alkohola. Ovo povećanje je proporcionalno broju C atoma, a može se pripisati povećanju sadržaja zaostalih ugljovodoničnih grupa u prevlaci [30, 34]. Ovaj uticaj je izraženiji na unutrašnju EAP. Starije smeša daju prevlake čije su vrednosti EAP manje od prevlaka formiranih sa svežim smešama, ali i od prevlaka formiranih od smeša bez dodatka alkohola. Razlog je ukрупnjavanje čestica sa starenjem, što sa jedne strane dovodi do smanjenja realne površine prevlaka, a sa druge strane obezbeđuje veću poroznost, pa se olakšava razgradnja zaostalih ugljovodoničnih grupa tokom termičkog tretmana [30, 34]. Proces ukрупnjavanja čestica starenjem se okončava posle 24 časa, osim u slučaju dodatka propanola, u kojem se proces ukрупnjavanja nastavlja i u vremenu od 24 do 48 časova starenja [30].

4.OSOBINE AKTIVNIH PREVLAKA DOBIJENIH SOL-GEL POSTUPKOM U REAKCIJI IZDVAJANJA HLORA

4.1. Elektrokatalitička aktivnost

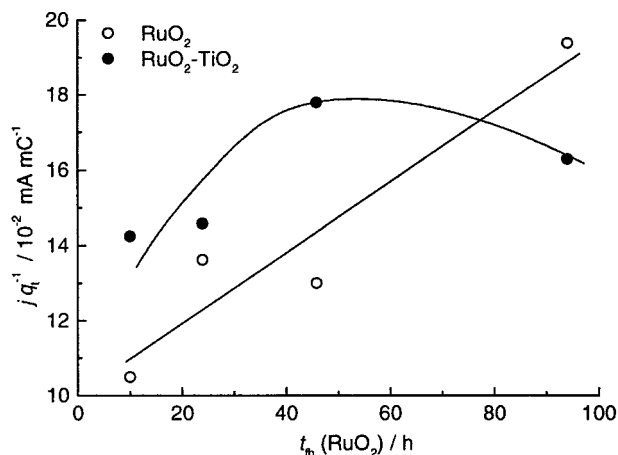
Elektrokatalitička aktivnost prevlaka ispitivana je određivanjem vrednosti Tafelovih nagiba i određivanjem promena u gustini struje pri određenom potencijalu, u zavisnosti od uslova dobijanja anode. Da bi se dobila prava slika o elektrokatalitičkoj aktivnosti, koja je uslovljena prirodom aktivnog mesta – njegovog elektronskog stanja, Tafelove zavisnosti su prikazivane sa normalizovanim vrednostima gustine struje (tj. prividna gustina

Slika 9. Promene karakterističnih količina naelektrisanja, A – q_u , B – q_s i C – q_t , u funkciji od broja C atoma u molekulu dodatog alkohola i starosti smeše solova i alkohola. Strelicom su naznačeni podaci za 2-propanol [34].Figure 9. The characteristic charge densities A – q_u , B – q_s and C – q_t as functions of the type of added alcohol and the ageing of the sol mixtures. The arrow indicates the data for 2-propanol [34].

struje deljenjena je ukupnom specifičnom količinom naelektrisanja – q_t) [41, 42].

4.1.1. Uticaj dužine trajanja procesa forsirane hidrolize

Zavisnosti normalizovane gustine struje pri potencijalu od 1.10 V prema ZKE (očitanje sa normalizovanih Tafelovih zavisnosti prevlaka od čistog RuO_2 i smeše RuO_2 i TiO_2 u koncentrovanim rastvorima NaCl) od duži-

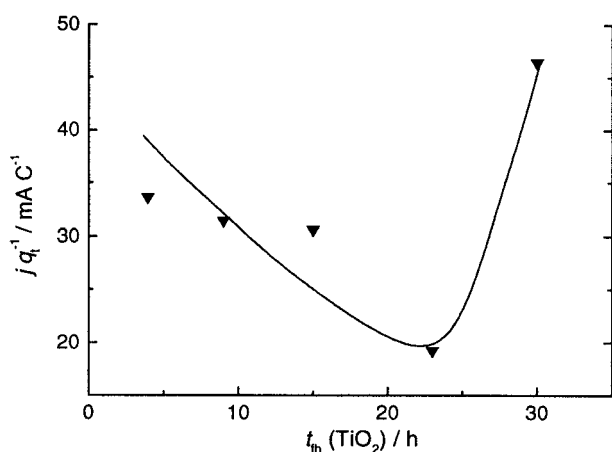


Slika 10. Uticaj dužine trajanja procesa forsirane hidrolize pri dobijanju RuO_2 sola na elektrokatalitičku aktivnost RuO_2 i $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ prevlaka za reakciju izdvajanja hlora [31].

Figure 10. The influence of the ageing time of the RuO_2 sols on the electrocatalytic activity of the RuO_2 and $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ coatings in the chlorine evolution reaction [31].

ne trajanja forsirane hidrolize (t_{th}) RuO_2 sola prikazane su na Slici 10. Na Slici 11 je prikazana na istovetan način dobijena zavisnost normalizovane gustine struje pri potencijalu od 1.10 V prema ZKE od t_{th} TiO_2 sola.

Elektrokatalitička aktivnost u reakciji izdvajanja hlora se ne menja značajno sa promenom veličine RuO_2 čestica, mada je najveća za prevlake sa najsitnijim česticama. S druge strane, veće TiO_2 čestice povećavaju aktivnost prevlaka, verovatno zbog olakšanog formiranja čvrstog rastvora, koji je aktivniji u reakciji izdvajanja hlora od smeše oksida [31, 38]. Kada se prevlaka sastoji od sitnijih TiO_2 čestica, površina kontakta je mala, i ne dolazi do formiranja čvrstog rastvora.



Slika 11. Uticaj dužine trajanja procesa forsirane hidrolize pri dobijanju TiO_2 sola na elektrokatalitičku aktivnost $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ prevlaka za reakciju izdvajanja hlora [31].

Figure 11. The influence of the ageing time of the TiO_2 sols on the electrocatalytic activity of the $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ coatings in the chlorine evolution reaction [31].

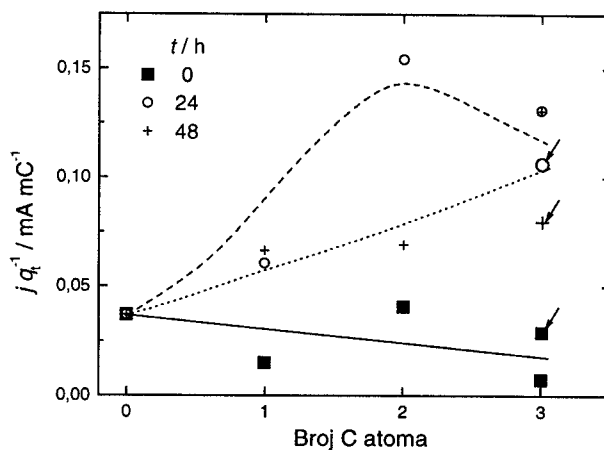
4.1.2. Uticaj dodatka alkohola u disperznu fazu sola

Analizom normalizovanih Tafelovih zavisnosti prevlaka formiranih iz solova za dodatkom različitih alkohola (metanol, etanol, propanol i 2-propanol) i onog bez dodatka alkohola, kao i uticaja broja C atoma u alkoholima, odnosno vremena starenja solova na normalizovanu gustinu struje pri potencijalu od 1.10 V prema ZKE (Slika 12) zaključeno je da dodatak alkohola u disperznu fazu solova dovodi do povećanja aktivnosti, ukoliko se koriste solovi sa vremenom starenja od najmanje 24 časa [43, 44]. Ukoliko se koriste sveže pripremljeni solovi, aktivnost je višestruko manja, čak i od aktivnosti prevlake formirane iz sola bez dodatka alkohola. Analizom mogućih razloga ove manje aktivnosti, zaključeno je da ona potiče od nepovoljnog uticaja zaostalih ugljovodoničnih grupa u prevlaci. Sa starenjem i ukрупnjavanjem čestica, formirane prevlake imaju veće pore, što omogućava smanjenje količine zaostalih ugljovodoničnih grupa u prevlaci, i porast aktivnosti za reakciju izdvajanja hlora [30, 43]. Treba istaći i činjenicu da nakon dužeg starenja solova, preko 24 časa, usled izraženog efekta ukрупnjavanja RuO_2 čestica, prevlake dobijene iz solova sa dodatkom etanola imaju izrazito manju aktivnost [43].

Treba napomenuti da ni jedan od variranih parametara nije uticao na vrednost Tafelovog nagiba koji iznosi 40 mV dec^{-1} , što je poznata vrednost za reakciju izdvajanja hlora na oksidnim elektrokatalizatorima [30, 34, 38, 39, 43, 44].

4.2. Koroziona stabilnost

Stabilnost aktivnih prevlaka formiranih sol-gel postupkom je ispitivana ubrzanim testom korozione stabilnosti – UTS (praćenje vremenske zavisnosti potencijala



Slika 12. Uticaj vrste dodatog alkohola i starosti formiranih smeša solova i alkohola na elektrokatalitičku aktivnost dobijenih anoda za reakciju izdvajanja hlora. Strelicom su nazančeni podaci za 2-propanol [43].

Figure 12. The influence of the type of added alcohol and ageing of the sol mixtures on the electrocatalytic activity of the obtained anodes in the chlorine evolution reaction. The arrows indicate the data for 2-propanol [43].

anode pri ekstremnim uslovima eksploatacije – niska koncentracija soli – 0.5 M NaCl, velika kiselost rastvora – pH 2, niska temperatura – 30°C i visoka gustina struje – 2 A cm⁻²) [20, 30].

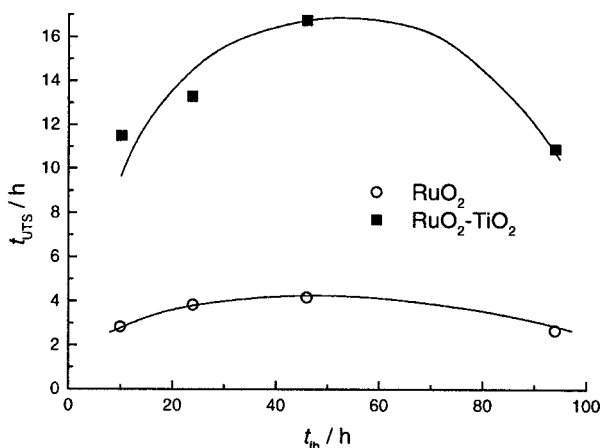
Stabilnost prevlaka formiranih sol-gel postupkom je generalno veća od onih formiranih termičkim putem, osim u slučajevima kada su u disperznu sredinu solova dodavani alkoholi [34]. Sitnija zrna i posledično veća realna površina prevlaka dobijenih sol-gel postupkom u odnosu na termičke prevlake čine da brzina rastvaranja Ru vrsta, kao ključnog uzroka gubitka elektrokatalitičke aktivnosti, bude manja u slučaju sol-gel prevlaka. Pored toga, zbog ravnomernije raspodele oksidnih čestica po veličini ravnomernija je i raspodela aktivnih mesta kroz masu prevlake dobijene sol-gel postupkom u odnosu na onu dobijenu termičkim postupkom, što dovodi do ravnomernijeg odigravanja procesa rastvaranja Ru vrsta i izostanka lokalne razgradnje prevlake.

Ispitan je uticaj svih onih parametara koji su uticali na elektrokatalitičku aktivnost prevlaka, odnosno, ubrzanom testu stabilnosti su podvrgnute anode sa istim onim prevlakama na kojima je ispitivana i aktivnost u reakciji izdvajanja hlora.

4.2.1. Uticaj dužine trajanja procesa forsirane hidrolize

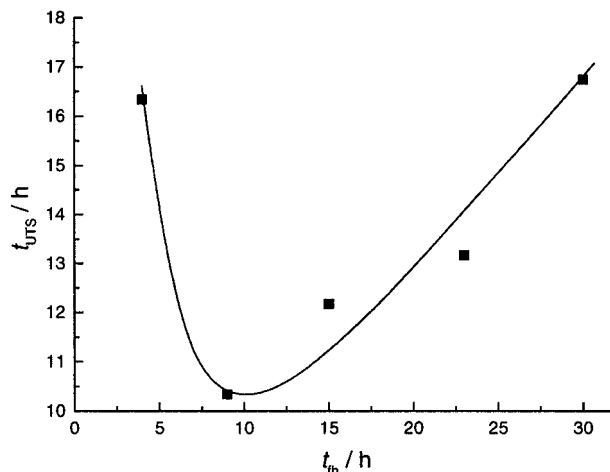
Sa slika 13 i 14, na kojima su prikazane zavisnosti veka trajanja RuO₂-TiO₂ prevlaka od dužine trajanja procesa forsirane hidrolize pri dobijanju RuO₂, odnosno TiO₂ sola, lako se može zaključiti da najveću stabilnost imaju prevlake formirane od solova koji imaju najveći udeo najsitnijih čestica RuO₂, odnosno da se stabilnost povećava sa povećanjem udela krupnih čestica TiO₂ [31, 37, 38].

Kada je u pitanju uticaj veličine RuO₂ čestica aktivnost je najveća za najsitnije čestice što je posledica veli-



Slika 13. Vek trajanja RuO₂ i RuO₂-TiO₂ prevlaka dobijen ubrzanom testom stabilnosti u zavisnosti od dužine trajanja procesa forsirane hidrolize pri dobijanju RuO₂ sola [37].

Figure 13. The dependencies of the lifetimes of the RuO₂ and RuO₂-TiO₂ coating, as obtained by the accelerated stability test, on the ageing time of the RuO₂ sols [37].



Slika 14. Vek trajanja RuO₂-TiO₂ prevlaka dobijen ubrzanom testom stabilnosti u zavisnosti od dužine trajanja procesa forsirane hidrolize pri dobijanju TiO₂ sola [31].

Figure 14. The dependencies of the lifetimes of the RuO₂-TiO₂ coating, as obtained by the accelerated stability test, on the ageing time of the TiO₂ sols [31].

ke realne površine, zato što se brzina rastvaranja Ru aktivnih vrsta smanjuje sa porastom realne površine prevlake. Drugi mogući uzrok gubitka aktivnosti je rast neprovodnog TiO₂ sloja na međufazi prevlaka/podloga [33], ali se on odigrava približno istom brzinom, bez obzira na veličinu RuO₂ čestica. Brzina ovog procesa je funkcija pre svega poroznosti prevlake – povećanjem dimenzija pora i pukotina proces rasta TiO₂ na međufazi se ubrzava. S obzirom na to da je ustanovljeno da se elektrohemijaska, time i fizička, poroznost ne menja bitnije sa veličinom RuO₂ čestica, brzina rasta TiO₂ je približno ista bez obzira na veličinu RuO₂ čestica [31, 37].

Pošto rast međufaznog TiO₂ nije dominantan uzrok gubitka aktivnosti, uticaj veličine TiO₂ se presudano manifestuje narušavanjem stabilnosti zbog razlike u brzini rastvaranja Ru aktivnih vrsta. Brzina ovog procesa izgleda da je manja ukoliko je aktivna komponenta u čvrstom rastvoru sa TiO₂. Pošto je udeo čvrstog rastvora u prevlaci veći ukoliko je veća površina kontakta između RuO₂ i TiO₂, prevlake će biti stabilnije što su čestice TiO₂ krupnije. S druge strane stabilnost prevlaka sa uvećanjem TiO₂ čestica ne može beskonačno da raste, pošto će pri određenoj veličini čestica veličina nastalih pora omogućiti brži prodor izdvojenog kiseonika ka podlozi, a time će se ubrzati rast TiO₂ u međusloju [30, 31].

Poređenjem stabilnosti RuO₂ i RuO₂-TiO₂ prevlaka pri istom t_{th} postaje evidentna uloga TiO₂ kao komponente koja povećava stabilnost anode, što je poznato i u slučaju anoda dobijenih termičkom razgradnjom. Pri tome, efekat povećanja stabilnosti dodatkom TiO₂ ne zavisi od veličine RuO₂ čestica [30, 31].

4.2.2. Uticaj dodatka alkohola u disperznu fazu sola

Dodatak alkohola u disperznu sredinu smeše solova formirane iz RuO₂ sola dobijenog u vodi i TiO₂ sola

dobijenog u rastvoru HCl kao disperznoj sredini, dovodi do smanjenja stabilnosti anode dobijene sol-gel postupkom. U odnosu na *wtr* prevlaku, čija je veličina zrna takva da sa jedne strane obezbeđuje dovoljno veliku realnu površinu, a sa druge, ne dozvoljava brz prodor kiseonika ka podlozi (gubitku aktivnosti dominantno doprinosi rastvaranje Ru aktivnih vrsta), kod *ipl* prevlake, zbog značajno krupnijih oksidnih zrna to nije slučaj. Njen vek trajanja je dominantno određen rastom neprovođenog TiO₂ u međufazi. Poredive brzine oba procesa gubitka aktivnosti ostvarene su u slučaju *etl* prevlake (slično kao kod *thl* prevlake), gde je proces rastvaranja Ru vrsta brži nego kod *wtr* prevlaka zbog krupnijih zrna prevlaka.

Uticaj pomenuta dva faktora gubitka aktivnosti na vek trajanja prevlaka sumiran je u Tabeli 2 (znak √ upućuje na značaj određenog procesa, a broj znakova ukazuje na brzinu procesa).

Tabela 2. Dominacija pojedinih procesa u mehanizmu gubitka elektrokatalitičke aktivnosti prevlaka

Table 2. The relative domination of the processes in the mechanism of the loss of electrocatalytic activity for the obtained coatings

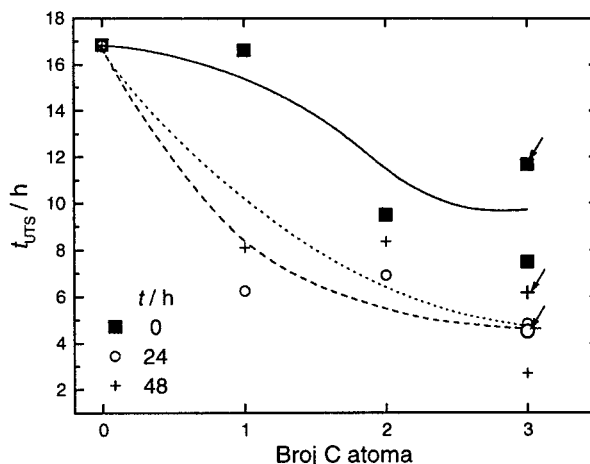
Elektroda	Rastvaranje aktivnih Ru vrsta	Rast neprovođenog TiO ₂ sloja na međufazi
<i>wtr</i>	√	zanemarljiva
<i>thl</i>	√√	√
<i>etl</i>	√√	√
<i>ipl</i>	√√	√√√√

Stabilnost opada i sa povećanjem broja C atoma u alkololima dodatim u disperznu sredinu sola, Slika 15. To smanjenje stabilnosti je sve veće što su smeše starije. Kod svežih smeša razlog smanjenja stabilnosti je prisustvo ugljovodoničnih grupa u prevlaci koje su aktivnije za reakciju izdvajanja kiseonika, čime je ubrzan proces rastvaranje aktivnih Ru vrsta. Kod starijih smeša, dodatni faktor je smanjenje realne površine prevlaka, usled ukрупnjavanja oksidnih čestica sola, što za posledicu ima veću realnu gustinu struje, odnosno brže rastvaranje aktivnih vrsta [43, 44].

4.2.3. Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Karakterizacijom oksidnih prevlaka dobijenih sol-gel postupkom metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije – SEI pre i posle UTS pokušano je da se dođe do dodatnih podataka o razlozima gubitka njihove aktivnosti, kao i da se potvrde neki od zaključaka koji su proistekli iz ranijih istraživanja.

Nakon elektrohemijske karakterizacije (ciklična voltametrija i polarizaciona merenja, tj. određivanja Tafelovih zavisnosti, u 0,5 M NaCl, pH 2 odnosno 1,0 M HClO₄), RuO₂-TiO₂ prevlaka je podvrgnuta SEI merenji-



Slika 15. Zavisnost veka trajanja RuO₂-TiO₂ prevlaka dobijenog ubrzanom testom stabilnosti od vrste dodatog alkohola i starosti smeše solova i odgovarajućeg alkohola. Strelicom su naznačene vrednosti za 2-propanol [43].

Figure 15. The dependence of the lifetime of the RuO₂-TiO₂ coatings on the type of added alcohol and ageing time of the sol mixtures. The arrow indicates the 2-propanol data [43].

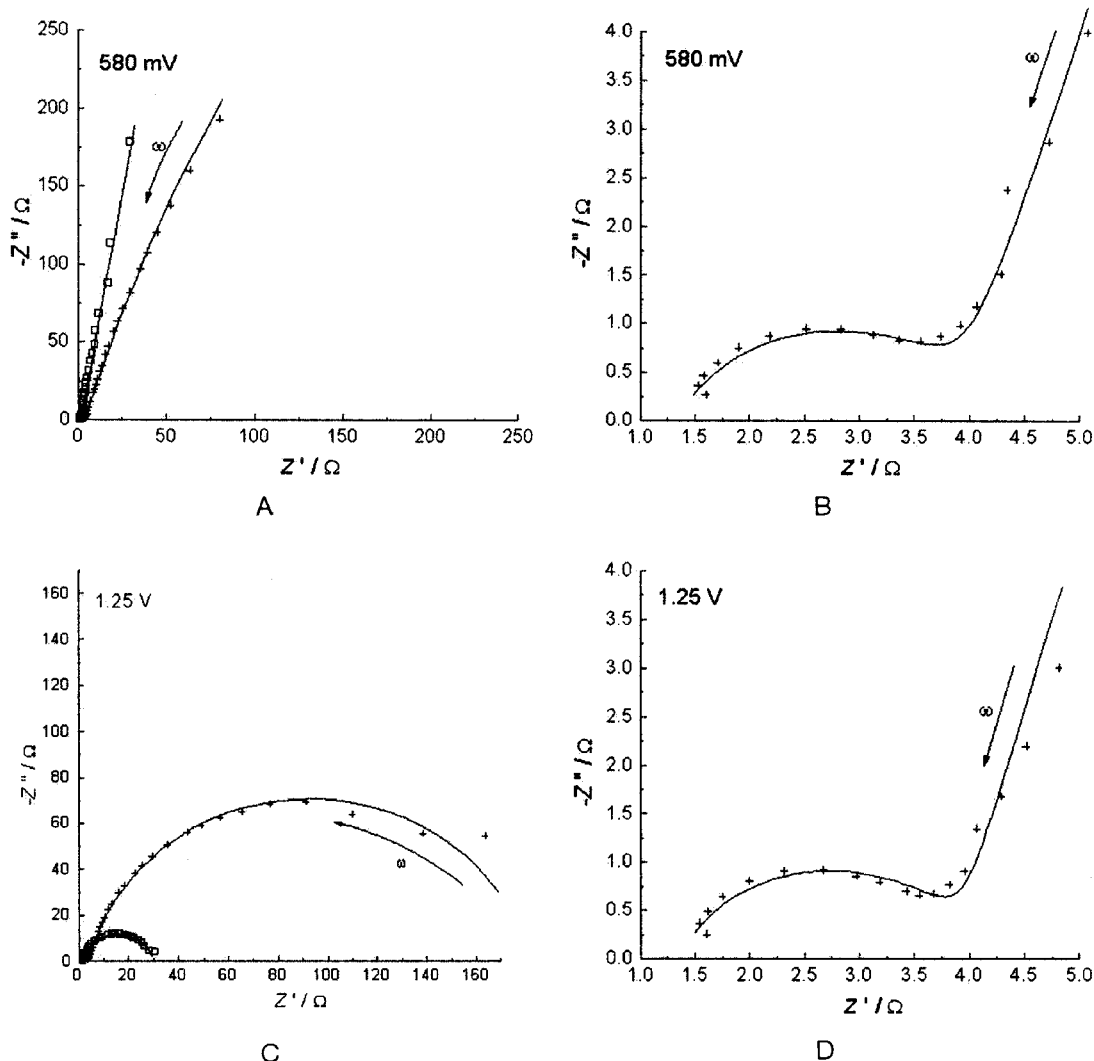
ma u oba elektrolita. Merenja su vršena promenom frekvencije oscilacije vrednosti elektrodnog potencijala amplitude ±5 mV od 50 mHz do 100 kHz, i to u oblastima potencijala elektrohemijske stabilnosti elektrolita i na potencijalima iz Tafelove oblasti reakcije izdvajanja hlora, odnosno kiseonika, Slike 16 i 17 [45]. Nakon toga prevlake su podvrgnute ubrzanom testu stabilnosti [46], i ponovo SEI merenjima na istovetan način.

SEI podaci su obrađeni pomoću *Boukamp Equivalent circuit* računarskog programa, a kvalitet obrade eksperimentalnih podataka prikazan je na slikama 16 i 17 punom linijom. Prikazi ekvivalentnih kola i njihovih parametara dati su u Tabeli 3 [47].

Prema teoriji poroznih elektroda [48], struja koja protiče kroz poroznu prevlaku deli se na dve komponente, onu koja se prenosi razmenom naelektrisanja kroz granicu faza prevlaka/elektrolit, sa otpornošću R_pn i onu koja teče migracijom jona kroz pore i pukotine, otpornosti R_p, prema masi prevlake gde dolazi do razmene naelektrisanja. Predloženi modeli, odnosno odgovarajuća ekvivalentna kola pretpostavljaju paralelnu vezu R_p i R_pn, pa kako R_p nije registrovan pre UTS, može se zaključiti da celokupna struja prolazi kroz deo kola koji sa drži R_pn [45, 46].

Tokom UTS vrednost R_pn raste kao posledica rastvaranja aktivnih čestica, obogađujući površinu neprovođenim TiO₂. Kada R_p postane istog reda veličine kao i R_pn ili manja (Tabela 3), odgovarajući deo struje se provodi migracijom jona kroz pore do unutrašnjih aktivnih mesta gde dolazi do razmene naelektrisanja. Ekvivalentni kolo sa R_p i R_pn i/ili C_{ds} u rednoj vezi, u najboljem je slaganju sa eksperimentalnim podacima dobijenim nakon UTS.

Na osnovu SEI merenja može se zaključiti da je, što je ranije već konstatovano na osnovu rezultata dobi-



Slika 16. Spektri elektrohemijske impedancije sol-gel RuO_2-TiO_2 prevlaka u kompleksnoj ravni u 1.0 M $HClO_4$ pre (\square) i posle (+) UTS. A, C – spektri u celoj oblasti frekvencija; B, D – deo spektara u oblasti visokih frekvencija (0.5–100 kHz). Spektri ekvivalentnih kola prikazani su punom linijom [45].

Figure 16. Electrochemical impedance spectra in the complex plane of the sol-gel obtained RuO_2-TiO_2 coatings in 1.0 M $HClO_4$ before (\square) and after (+) the accelerated stability test at the potentials given in the graphs. A, C – the spectra in the whole frequency range; B, D – the high-frequency part of the spectra (0.5–100 kHz). The fitting data are presented by solid lines [45].

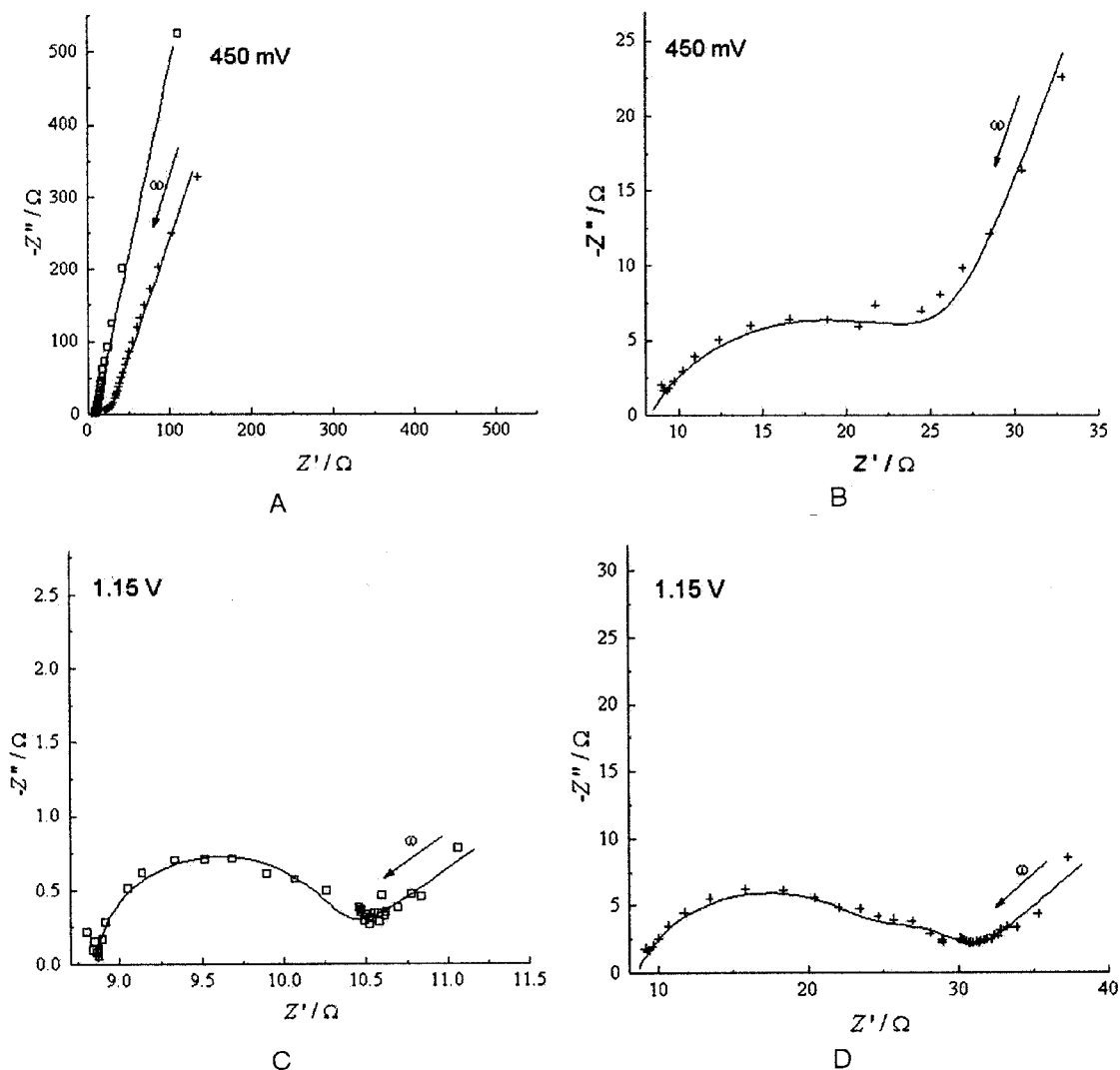
Tabela 3. Parametri i elementi ekvivalentnih kola korišćenih za fitovanje eksperimentalnih podataka na datom potencijalu E
Table 3. The values of the equivalent circuit elements used for the experimental data fitting

	Pre UTS		Posle UTS	
1.0 M $HClO_4$				
E/V	0.580	1.25	0.580	1.25
Ekvivalentno kolo	$R_\Omega(Q_{dl})$	$R_\Omega(R_{ct}Q_{dl})$	$R_\Omega(R_pQ_p)(R_{ct}Q_{dl})$	$R_\Omega(Q_p)(R_p(Q_{dl}R_{ct}))$
R_Ω/Ω	1.37	1.38	1.39	1.35
R_p/Ω	–	–	2.4	2.7
$Q_p/10^{-5} F$	–	–	17	14.7
n_p	–	–	0.7	4
R_{ct}/Ω	–	28.5	2254	178
$Q_{dl}/10^{-3} F$	5.8	6.3	2.5	2.8
n_{dl}	0.90	0.88	0.80	0.86

0.7

	Pre UTS		Posle UTS	
0.5 M NaCl, pH 2				
E/V	0.450	1.15	0.450	1.15
Ekvivalentno kolo	$R_\Omega(Q_{dl})$	$R_\Omega(C_{dl}(R_{ct}(Q_w)))$	$R_\Omega(R_pQ_p)(Q_{dl})$	$R_\Omega(Q_p(R_p(Q_{dl}(R_{ct}(Q_w))))))$
R_Ω/Ω	9.1	8.9	8.3	8.5
R_p/Ω	–	–	17.6	17.3
$Q_p/10^{-5} F$	–	–	17	9.2
n_p	5	–	0.72	0.76
R_{ct}/Ω	–	1.38	–	4.6
$Q_{dl}/10^{-3} F$	5.4	2.67	2.1	2.33
n_{dl}	0.88	1.0	0.81	0.88

Oznake korišćene u tabeli su: R – otpornost; Q i n – element sa konstantnim faznim uglom i eksponent u elementu sa konstantnim faznim uglom, a korišćeni indeksi se odnose na: p – pora, ct – prenos naelektrisanja, dl – dvojni sloj.



Slika 17. Spektri elektrohemijske impedancije sol-gel $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ prevlaka u kompleksnoj ravni u 0.5 M NaCl, pH 2 pre (□) i posle (+) UTS. A, C, D – spektri u celoj oblasti frekvencija; B – deo spektra A u oblasti visokih frekvencija (0.5–100 kHz). Spektri ekvivalentnih kola prikazani su punom linijom – [45].

Figure 17. Electrochemical impedance spectra in the complex plane of the sol-gel obtained $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ coatings in 0.5 M NaCl, pH 2 before (□) and after (+) the accelerated stability test at the potentials given in the graphs. A, C, D – the spectra in the whole frequency range; B – the high-frequency part of the spectra A (0.5–100 kHz). The fitting data are presented by solid lines [45].

jenih cikličnom voltametrijom i polarizacionim merenjima, glavni razlog gubitka elektrokatalitičke aktivnosti anodno rastvaranje elektrohemijski aktivnih Ru čestica, a koje se u najvećoj meri odigrava na površini prevlake [45].

5. ZAKLJUČAK

Forsiranom hidrolizom kiselih vodenih rastvora trovalentnih hlorida rutenijuma i titana formiraju se stabilni solovi rutenijum(IV)– i titan(IV)–oksida. Veličina oksidnih čestica sola zavisi od dužine trajanja procesa forsirane hidrolize, pri čemu je ustanovljeno da vreme indukcije – minimalna dužina trajanja procesa neophodna da bi došlo do formiranja čvrste faze pod datim uslovima, za RuO_2 sol iznosi oko 40 h, a za TiO_2 sol oko 15 h.

Aktivne oksidne prevlake sastava $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, mogu se uspešno dobiti polazeći od solova odgovarajućih

oksida, dobijenih forsiranom hidrolizom njihovih hlorida. Osobine ovih prevlaka su jednake ili bolje od odgovarajućih prevlaka formiranih termičkom oksidacijom odgovarajućih hlorida. Osobine zavise od dužine trajanja procesa forsirane hidrolize, odnosno veličine čestica odgovarajućih solova, kao i od sastava disperzne sredine. Dodatak alkohola u disperziju sredinu takođe utiče na osobine dobijenih aktivnih prevlaka, pri čemu te osobine zavise od vrste dodatog alkohola i od starosti smeše solova i alkohola.

Dodatak alkohola u disperznu sredinu smeše solova olakšava njeno nanošenje na titansku osnovu, povećava (odnosno u nekim slučajevima ne menja značajno) elektrokatalitičku aktivnost prevlaka u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika, ali značajno smanjuje korozionu stabilnost dobijenih elektroda u tim reakcijama.

Sumiranjem rezultata može se zaključiti da se sol-gel postupkom može dobiti RuO₂-TiO₂ aktivna prevlaka sa optimalnim osobinama, sa stanovišta potencijalne primene u realnim sistemima, ukoliko se koristi RuO₂ sol dobijen forsiranom hidrolizom u trajanju od oko 40 časova i TiO₂ sol čije dobijanje forsiranom hidrolizom traje najmanje 30 časova.

Rezultati prezentovani u ovom radu proistekli su iz istraživanja u okviru Projekta br. 1230, finansiranog od strane Ministarstva za nauku, tehnologije i razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Trasatti and W.O. Grady in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, H. Gerischer and C.W. Tobias Eds., Wiley, New York, 1981, Vol. 12, p. 177.
- [2] S. Trasatti in: *Interfacial electrochemistry: theory, experiment and applications*, A. Wieckowski Eds., Marcel Dekker, New York 1999, Ch 43.
- [3] S. Ardizzone, S. Trasatti, *Adv. Colloid Interface Sci.* **64** (1996) 173.
- [4] E. O'Sullivan, J. White, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2576.
- [5] S.-M. Lin, T.-C. Wen, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 73.
- [6] C.L.P.S. Zanta, A.R. De Andrade, J.F.C. Boodts, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3333
- [7] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Plenum, New York, 1999, Ch 11.
- [8] J. Zheng, P. Cygan, T. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2699.
- [9] T. Jow, J. Zheng, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 49.
- [10] Yu.E. Roginskaya, I.D. Belova, B.Sh. Galyamov, Yu.M. Popkov, D.S. Zakharin, *Elektrokhimiya* **23** (1987) 1215.
- [11] Yu.E. Roginskaya, O.V. Morozova, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 817.
- [12] L.A. Faria, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **340** (1992) 145.
- [13] W.A. Gerrard, B.C.H. Steele, *J. Appl. El. Chem.* **8** (1978) 417.
- [14] A. De Battisti, G. Lodi, M. Cappadonia, G. Battaglin, R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2596.
- [15] M.R. Kozlowski, P.S. Tyler, W.H. Smyri and R.T. Atanasoski, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 442.
- [16] Lj. Atanasoska, R. Atanasoski, F. Polak and W.O. Grady, *Surf. Sci.* **230** (1990) 95.
- [17] V.M. Jovanović, A. Dekanski, P. Despotov, B.Ž. Nikolić, R.T. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.* **339** (1992) 147.
- [18] K. Komeyama, K. Tsukada, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 966.
- [19] M. Ito, Y. Murakami, H. Kaji, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 32.
- [20] A. Dekanski, V.M. Jovanović, P. Despotov, B. Nikolić, R. Atanasoski, *J. Serb. Chem. Soc.* **56** (1991) 167.
- [21] V.M. Jovanović, A. Dekanski, P. Despotov, B.Ž. Nikolić, R.T. Atanasoski, *ibid* **55** (1990) 537.
- [22] E. Matijević, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interfca Sci.*, **61** (1977) 302.
- [23] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *Colloids Surfaces A*, **157** (1999) 269.
- [24] M. Guglielmi, P. Colombo, V. Rigoto, G. Battaglin, A. Boscolo-Boscoletto, A. De Battisti, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 1655.
- [25] K. Komeyama, S. Shohji, S. Onoue, K. Hishimura, K. Zahirkozawa, Y. Takasu, *ibid* **140** (1993) 1034.
- [26] Y. Takasu, S. Onoue, K. Komeyama, Y. Murakami, K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1993.
- [27] J. Málek, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **60** (2000) 699.
- [28] K.E. Swider, C.I. Merzbacher, P.L. Hagans, D.R. Rolinson, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1248.
- [29] M.T. Colomer, J.R. Jurado, *ibid* **12** (2000) 923
- [30] V. Panić, *Magistarska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2000.*
- [31] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *Electrochim. Acta* **46** (2000) 415.
- [32] M. Spasojević, *Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1982.*
- [33] A. Dekanski, *Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1994.*
- [34] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, and B. Nikolić, *J. Serb. Chem. Soc.* **65** (2000) 649
- [35] *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th edition, Robert Weast ed., CRC Press, Cleveland, 1976.
- [36] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 263.
- [37] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski and B. Nikolić, *Materials Science Forum*, **352** (2000) 117
- [38] V. Panić, S. Milonjić, A. Dekanski, P. Despotov, R. Atanasoski and B. Nikolić, *50th ISE Meeting, Extended Abstracts No 237, 5-10. September 1999, Pavia, Italy.*
- [39] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, *51th ISE Meeting, Extended Abstracts No 888, 3-8. September 2000, Warsaw, Poland*
- [40] V. Panić, A. Dekanski, G. Wang, M. Fedoroff, S. Milonjić i B. Nikolić, *J. Colloid Interface. Sci.*, u štampi.
- [41] F.I. Mattos-Costa, P. De Lima-Neto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1515.
- [42] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 225.
- [43] D. Mitrović, V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, and B. Nikolić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **66** (2001) 847.
- [44] D. Mitrović, V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, B. Nikolić, *2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on Chemical Sciences for Sustainable Development, Extended Abstracts PO441, 6-9 June, 2000, Halkidiki, Greece.*
- [45] V. Panić, V.B. Mišković-Stanković, B. Nikolić and A. Dekanski, *EUROCORR 2001 - The European Corrosion Congress, Riva del Garda, CD-ROM, Proceedings No. 888, September 30 - October 4, 2001, Italy*
- [46] V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, V. Mišković-Stanković i B. Nikolić *15. jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Izvodi radova, str. 47-48, Palić, 11-13. jun 2001.*
- [47] V.B. Mišković-Stanković: *Organske zaštitne prevlake, Sa vez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije (SIT-ZAMS), Beograd (2001), glava 34.*
- [48] Yu. Chizmadzev, Yu. Chirkov in: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* E. Yeager, J. Bockris, B. Conway, S. Sarangapani Eds., Plenum press, New York (1983), Vol. 6, Ch. 5.

SUMMARY

OXIDE ELECTROCATALYTIC COATINGS OBTAINED BY THE SOL-GEL PROCEDURE. PREPARATION AND CHARACTERIZATION

(Review paper)

Aleksandar B. Dekanski¹, Vladimir V. Panić¹, Branislav Ž. Nikolić²

¹CTM – Department of Electrochemistry, Beograd,

²Faculty of Technology and Metallurgy, Beograd, Yugoslavia

The influence of different parameters (forced hydrolysis duration in the preparation of sols, alcohol addition in the sol mixture for application, as well as sol/alcohol mixture ageing time) on the morphology and electrochemical properties of RuO₂-TiO₂ coatings obtained by the sol-gel procedure is presented. The oxide sols were characterized by spectroscopic and microscopic methods (X-ray diffraction, TEM, etc). The morphology of the obtained coatings was examined by scanning tunneling microscopy, while the electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry, polarization measurements, electrochemical impedance spectroscopy and the accelerated stability test.

The greatest real surface area was obtained for coatings with the smallest RuO₂ particles and largest TiO₂ particles. Alcohol addition caused enlargement of the oxide grains and, consequently, a decrease in the real surface area. The same effects of oxide grain size were registered on electrochemically active surface area. The electrocatalytic activity of the obtained anodes for the chlorine evolution reaction increased with growth of the TiO₂ particles, but depended on the RuO₂ particle size to a small degree. The corrosion stability of the anode coatings consisting of the smallest RuO₂ particles and largest TiO₂ particles was the greatest in the electrolysis of a sodium-chloride solution.

Key words: RuO₂ sol • TiO₂ sol • SEM • TEM • EIS • Forced hydrolysis • Active oxide coatings • Electrocatalysis • Corrosion stability • Electrochemically active surface • Electrochemical porosity •

Ključne reči: RuO₂ sol • TiO₂ sol • SEM • TEM • EIS • Forsirana hidroliza • Aktivne oksidne prevlake • Elektrokataliza • Koroziona stabilnost • Elektrohemijski aktivna površina • Elektrohemijska poroznost •