

# Badanie katodowych produktów powstałych na powierzchni niklu w bezwodnych roztworach elektrolitów

M. Bisztyga\*, U. Lelek-Borkowska, J. Banaś

AGH-University of Science and Technology, Department of Chemistry and Corrosion of Metals  
Reymonta 23, 30-359 Krakow, Poland

\*e-mail: mbisztyg@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

## Streszczenie

W artykule przedstawiono metodykę i wyniki badań, jakie otrzymano identyfikując produkty procesów elektrodowych zachodzących w bezwodnych metanolowych roztworach 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl na powierzchni elektrody niklowej. W badaniach wykorzystano spektroskopię w podczerwieni z techniką całkowitego wewnętrznego odbicia (FTIR-ATR). Ponadto przeprowadzono analizę powierzchni elektrody niklowej, po katodowej redukcji przy określonych potencjałach, za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM wraz z analizą badań EDX.

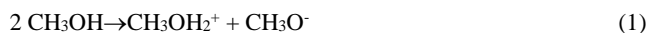
**Słowa kluczowe:** metanol, nikiel, redukcja katodowa

## 1. Wprowadzenie

Zarówno nikiel jak i tlenek niklu są materiałami powszechnie stosowanymi w wielu gałęziach przemysłu. Szczególnie istotne wydaje się być zastosowanie w produkcji katalizatorów reakcji organicznych, np. reformingu CO<sub>2</sub> do CH<sub>4</sub> [1-3]. Reakcja ta może służyć do pozyskiwania paliwa przyszłości po wyczerpaniu się zasobów kopalnych. Dotychczasowe prace nad właściwościami korozyjnymi niklu w bezwodnych alkoholowych roztworach wykazały, że w obszarze niskich nadpotencjałów, tak anodowych jak i katodowych, powierzchnia metalu pokryta jest niezidentyfikowaną bliżej warstwą będącą wynikiem reakcji niklu z cząsteczkami metanolu [4-6]. Mechanizm katodowej redukcji metanolu na powierzchni polikrystalicznej elektrody niklowej nie jest tak szeroko opisane w literaturze, jak w przypadku gałęzi anodowej [4]. Istotne jest także poznanie budowy powierzchniowych produktów towarzyszących tej reakcji w bezwodnych metanolowych roztworach elektrolitów.

Praca powstała jako kontynuacja badań katodowej redukcji niklu w bezwodnych alkoholowych roztworach elektrolitów [5]. Do identyfikacji procesów zachodzących na powierzchni elektrody niklowej wykorzystano dane elektrochemiczne traktujące o innych metalach [4].

Metanol, podobnie jak woda, należy do grupy rozpuszczalników protogennych. Ulega on autodysocjacji zgodnie z równaniem:

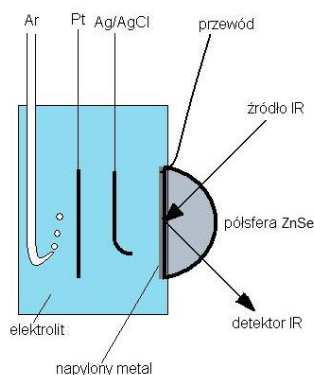


Właściwościami podobny jest do wody, dlatego zachowanie metali w środowisku metanolowym powinno być podobne, do zachowania w środowisku wodnym [6]. Grupa OCH<sub>3</sub> pełni analogiczną rolę do grupy OH. Zakłada się, że grupy metanolanowe absorbując się na powierzchni tworzą z nią kompleks (M<sub>x</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>)<sub>ad</sub>. Metoksylicacja powierzchni prowadzi do jej pasywacji w zakresie niskich nadpotencjałów [7].

Celem niniejszej pracy było poznanie morfologii warstwy powierzchniowej tworzącej się na powierzchni niklu powstałej na skutek katodowej polaryzacji.

## 2. Część eksperymentalna

Badania w podczerwieni metodą całkowitego wewnętrznego odbicia wykonano za pomocą spektrometru FTIR Thermo Scientific typ Nicolet 6700. Pomiary przeprowadzono w odpowietrzonym argonem bezwodnym metanolem w roztworze 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl w naczynku elektrochemicznym (rys. 1) przystosowanym do jednodobiciowej przystawki ATR typu Segull. Elektrode pracującą stanowiła napyłona na półsferyczną z selenku cynku warstwa niklu (o grubości 500 Å), elektrodę porównawczą drut srebrny pokryty chlorkiem srebra, zaś funkcję przeciwelektrody pełniła blaszka platynowa.



Rys. 1. Schemat naczynka elektrochemicznego do badania produktów powierzchniowych metodą FTIR-ATR

Promieniowanie podczerwone przechodziło przez półsferę z ZnSe, ulegało załamaniu na granicy faz nikiel/elektrolit, a następnie „biegło” do detektora. Próbkę wytrzymywano przy odpowiednich potencjałach katodowych przez 10 minut, po czym rejestrowano widmo w podczerwieni.

Badania elektrochemiczne prowadzono na próbkach niklowych o czystości 99,99. Próbkę w formie dysków ciętych z pręta przed pomiarami szlifowano na papierach ściernych o gradacji 800, 1200, 2400 i 4000, polerowano na pastach diamentowych, odtuszczano bezwodnym metanolem, a następnie suszono w strumieniu powietrza [5].

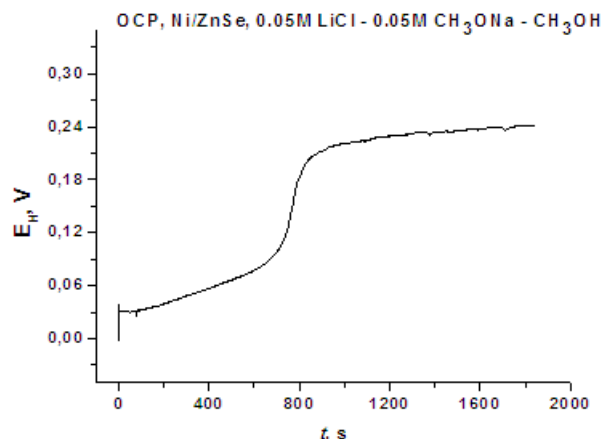
Metanole roztwory 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl sporządzano odważając odpowiednie ilości soli chlorku litu oraz rozcieńczając 1M roztwór metonalanu sodu (zawartość sodu stwierdzono wykorzystując metodę absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA)) bezwodnym alkoholem, który otrzymano metodą Lunda i Bjerruma (≤ 2% wag H<sub>2</sub>O) [8].

Po przeanalizowaniu krzywych CV wyznaczono wartości potencjałów, przy których wytrzymywano elektrody niklowe przez 30 minut. Morfologię otrzymanych produktów powierzchniowych badano przy użyciu mikroskopu optycznego Nikon typu ECLIPSE LV100 oraz skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-5500LV z analizą energii promieniowania rentgenowskiego EDX.

## 3. Wyniki badań

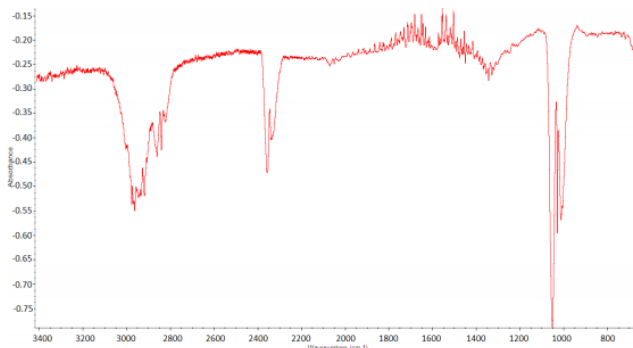
### 3.1. Pomiary spektroskopowe

Rysunek 2 ilustruje wykres zależności potencjału bezprądowego – czas, uzyskane dla warstwy niklu napyłonego na półsferyczną z ZnSe. Potencjał korozyjny ustala się po upływie około 800 s i przyjmuje wartość  $E_{kor} = 0.241$  V (względem standardowej elektrody wodorowej).



Rys. 2. Zmiana potencjału bezprądowego w czasie dla warstwy niklu napyłonej na półsferyczną z ZnSe w 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl – CH<sub>3</sub>OH

Widmo FTIR-ATR powierzchni niklu na selenku cynku otrzymane przy potencjale -0.2 V względem potencjału bezprądowego w bezwodnym metanolem w roztworze 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl przedstawia rysunek 3. Widmo to jest różnicą sygnałów zarejestrowanych przy zadanej polaryzacji  $\Delta E = E_{kor} - 200$  mV i tła, które stanowiło widmo zarejestrowane przy potencjale bezprądowym. Widma uzyskane przy innych potencjałach mają podobny charakter, różnią się jedynie intensywnością. Interpretację poszczególnych pasm zestawiono w Tabeli 1.



Rys. 3. Widmo FTIR-ATR powierzchni Ni w 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl – CH<sub>3</sub>OH otrzymane przy potencjale -200 mV względem potencjału bezprądowego

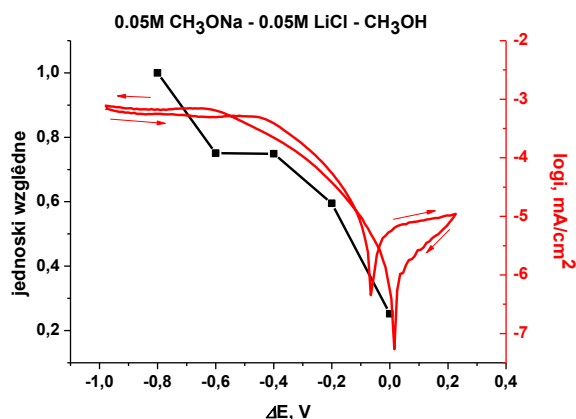
Tabela 1. Interpretacja pasm widma powierzchni Ni

Liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]	Rodzaj drgań	Charakterystyczne dla grupy/związku chem.	Literatura
2819 - 3005	C-H asymetryczne rozciągające	CH <sub>3</sub> , O-CH <sub>3</sub>	[9,10]
1329 - 1450	C-H zginające	O-CH <sub>3</sub>	[9,10]
1055	C-O rozciągające	alkohole I rz.	[9,10]
1006 - 1029	C-H deformacyjne	O-CH <sub>3</sub> , (Ni-OCH <sub>3</sub> )	[11]
665 - 680	C-H wahadłowe	CH <sub>3</sub>	[9,10]

Rysunek 4 prezentuje zestawienie zmian intensywności sygnału w widmie FTIR-ATR pochodzącego od Ni-OCH<sub>3</sub> w zależności od przyłożonego nadpotencjału katodowego  $\Delta E$ .

Wzrost intensywności pasma Ni-OCH<sub>3</sub> koreluje ze wzrostem wartości prądu katodowego na krzywej polaryzacyjnej.

Pasma skierowane są w dół, co może świadczyć o mniejszej grubości warstwy przy badanym potencjale na powierzchni Ni/ZnSe, w porównaniu do potencjału korozyjnego.



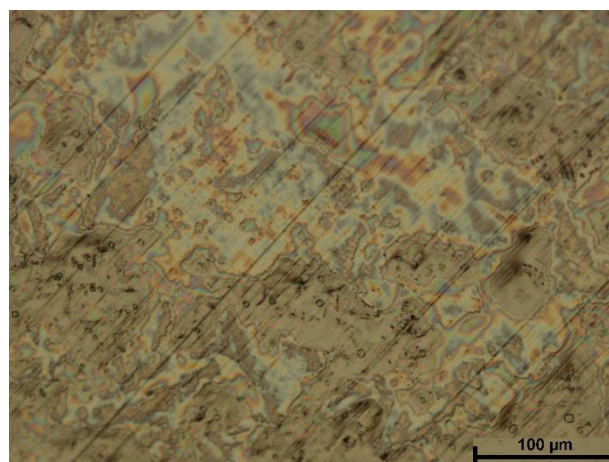
Rys. 4. Wpływ polaryzacji katodowej na intensywność sygnału w widmie FTIR-ATR pochodzącego od Ni-OCH<sub>3</sub>

### 3.2. Potencjostatyczna redukcja niklu

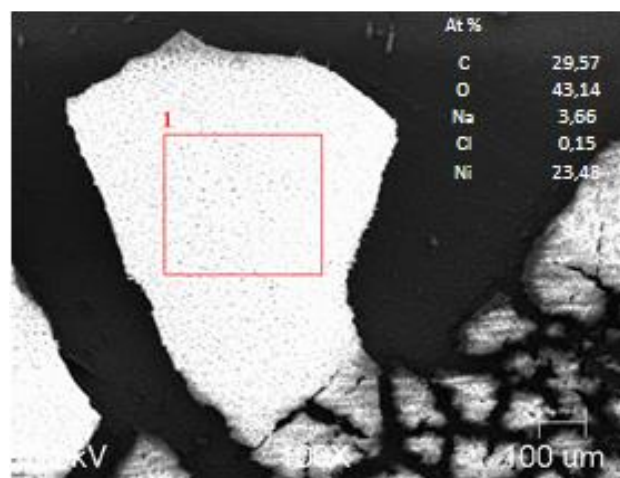
W celu analizy produktów powierzchniowych powstałych na dyskowej elektrodzie niklowej po wytrzymywaniu w roztworze 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl – CH<sub>3</sub>OH, przy potencjałach -0.4 V, -0.6 V, gęstość prądu ustalona w tym czasie wynosiła -1.4 – -1.8 mA/cm<sup>2</sup>. Zdjęcia powierzchni wykonane przy pomocy mikroskopu optycznego, przedstawiono na rysunkach 5, 7 i 9, natomiast rysunki 6, 8 oraz 10 ilustrują obraz otrzymany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wraz z analizą powierzchni EDX.

Analiza ADX wykazała iż w obrębie poszczególnych fragmentów warstwy powierzchniowej mamy stosunkowo dobrą jednorodność. Duże wzbogacenie produktu powierzchniowego w węgiel, oraz przybliżoną zawartość tlenu, pozwala przypuszczać, że warstwa ta nie jest typową warstwą tlenkową, jaka występuje

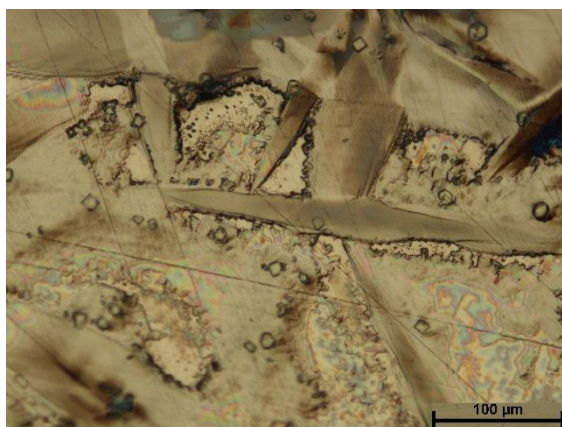
w roztworach wodnych, a warstwą alkoksyłową. Pseudopasywna warstewka powstająca na powierzchni badanej elektrody niklowej, jest najprawdopodobniej związkiem Ni(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, który blokuje powierzchnię.



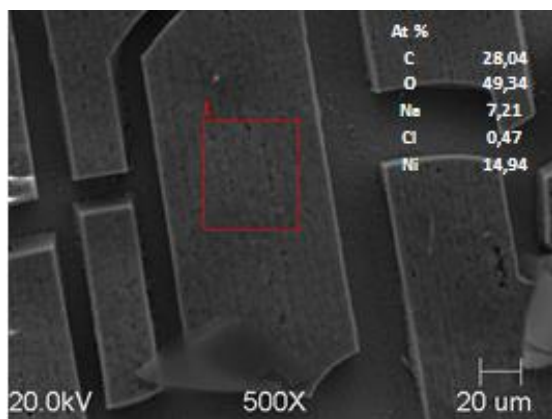
Rys. 5. Zdjęcie powierzchni niklu po półgodzinnej ekspozycji w 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl – CH<sub>3</sub>OH przy potencjale -0.4 V



Rys. 6. Obraz SEM wraz z analizą EDX produktu powierzchniowego po 30 min. ekspozycji w 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl – CH<sub>3</sub>OH przy potencjale -0.4 V



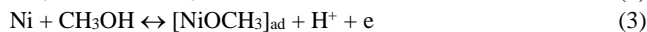
Rys. 7. Zdjęcie powierzchni niklu po półgodzinnej ekspozycji w 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl – CH<sub>3</sub>OH przy potencjale -0.6 V



Rys. 8. Obraz SEM wraz z analizą EDX produktu powierzchniowego po 30 min. ekspozycji w 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl – CH<sub>3</sub>OH przy potencjale -0.6 V

## 4. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że powierzchnia niklu w bezwodnych roztworach metanolowych pokrywa się warstwą metylanową. Warstewka ta jest analogiem warstewki Ni(OH)<sub>2</sub> tworzącej się w roztworach wodnych. Tworzenie się tej warstwy jest wynikiem równoległych reakcji anodowego utleniania i katodowej redukcji metanolu zgodnie z reakcjami [5]:



W alkalicznym środowisku zawierającym aniony CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> proces ten przebiega szczególnie intensywnie prowadząc do pasywacji powierzchni. Tworząca się warstewka jest warstewką trójwymiarową ulegającą degradacji (pękaniu) po wyjęciu z elektrolitu.

## Podziękowania

Praca finansowana w ramach prac statutowych. Umowa nr 11.11.170.318.

## Literatura

- [1] Hu, Y.H., Ruckenstein, E., *Catalysis Letters* (1997) vol. 43, 1-2, 71-77
- [2] Wang, Y., Zhu, J., Yang, X., Lu, L., Wang, X., *Termochimica Acta* (2005) vol. 437, 1-2, 106-109
- [3] Ruckenstein, E., Hu, Y.H., *App. Catalysis A: General* (1999) vol. 183, 1, 85-92
- [4] Stypuła, B., Banaś, J., Starowicz, M., Krawiec, H., Bernasik, A., Janas, A., *Journal of Applied Electrochemistry* (2006) vol. 36, 1407-1414
- [5] Bisztyga, M., Lelek-Borkowska, U., Banaś, J., *Arch. Foundry Eng.* (2013) vol. 13, 3/2013, 5-10,
- [6] Banaś, J., Stypuła, B., Banaś, K., Światowska-Mrowiecka, J., Starowicz, M., Lelek-Borkowska, U., *Journal of Solid State Electrochemistry* (2009) vol. 13, 11, 1669-1679
- [7] Lelek-Borkowska, U., Banaś, J., *Ochrona przed korozją* (2011) 3/2011, 91-93
- [8] Vogel, A.I., (1984) *Preparatyka organiczna*, Warszawa, WNT
- [9] Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (1991) San Diego CA, Academic Press
- [10] NIST Standard Reference Database 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [11] Kakos, A., Winter, G., *Australian Journal of Chemistry* (1968) 21, 793

# The Study of Cathode Products Generated on the Surface of the Nickel Electrode in Anhydrous Solutions of Electrolyte

The paper presents the identifying of morphology and composition of surface products occurring on nickel electrode during cathodic polarization in the anhydrous CH<sub>3</sub>OH – 0.05M CH<sub>3</sub>ONa – 0.05M LiCl. SEM, EDX and *in situ* infrared spectroscopy (FTIR-ATR) were used for analysis of surface layer. The investigations showed that nickel electrode undergoes “pseudopassivation” in cathodic range in course of formation of nickel methoxide film. The mechanism of passivation process has been proposed.