NANOSZERKEZETŰ VEGYESOXID VÉKONYRÉTEG- ALAPÚ MÉRETTARTÓ ANÓDOK JELLEMZŐI ÉS GYAKORLATI ALKALMAZÁSAIK

NANOSTRUCTURED MIXED OXIDE THIN FILM BASED DIMENSIONALLY STABLE ANODES. CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS

Bitay Enikő¹, Holczer Emil², Kormos Fiammetta², Manciu Dorin³, Veress Erzsébet⁴

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Marosvásárhelyi Műszaki és Humán Tudományok Kar, 540485 Romania, Marosvásárhely/Târgu-Mureș, OP 9, CP 4, Tel. +40-751-016063
ebitay@ms.sapientia.ro

²DEKRA Certification SRL, 131 Brâncuși, RO-400458 Cluj/Kolozsvár, Tel/Fax +40 264443598
dekra@dekracert.ro

³Babes-Bolyai University, Faculty of Environmental Sciences and Engineering, 30 Fântânele, RO-400294 Cluj/Kolozsvár, Tel.+40 264307030, Fax +40 264307032, dimro21@gmail.com

⁴Erdélyi Múzeum-Egyesület, 400750 Romania, Cluj/Kolozsvár, OP 1 CP 191, Tel. +40-743-119275
veresserzsebet@gmail.com

Abstract

Structural characteristics, functional parameters and electrochemical behaviour were studied of differently prepared sol-gel deposited $\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3$ and respectively $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2$ coatings on Ti plates ($\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ – ATO/Ti and $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2/\text{Ti}$ – IrTO/Ti). The obtained electrodes showed enhanced electrocatalytic activity and increased electrical conductivity, their compositional and structural properties assuring good mechanical, thermal and chemical stability. The DSA® mounted in properly designed PVC holders were successfully tested as working electrodes for waste water treatment.

Keywords: DSA®, thin layers, $\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2/\text{Ti}$, waste water treatment

Összefoglalás

A mérettartó anódokkal kapcsolatos kutatások és a DSA® típusú elektródok alkalmazásainak rövid áttekintése után a dolgozat a szerzők által kifejlesztett, szol-gél eljárással készült $\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ (ATO/Ti) és $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2/\text{Ti}$ (IrTO/Ti) elektrokatalizátor rendszerek szerkezeti és elektrokémiai jellemzését ismerteti. A rendszerek jelentős elektrokatalitikus aktivitása, jó mechanikai, termikus és kémiai stabilitása következtében a felhasználásukkal készült DSA®-elektródok jó eredménnyel alkalmazhatók ipari és kommunális szennyvizek elektrokémiai kezelésére.

Kulcsszavak: DSA®, vékonyrétegek, $\text{SnO}_2\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $\text{IrO}_2\cdot\text{SnO}_2/\text{Ti}$, szennyvízkezelés

1. Rövid áttekintés

Az 1960-as években előtérbe kerülő *mérettartó anódok* (DSA®, Dimensionally Stable Anodes) [1,2] *elektrokatalizátor rendszerek*: fém (a gyakorlatban általában Ti) hordozóra felvitt egy vagy több komponensű átmenetifém-oxid felületmódosító vékonyréteggel *aktivált elektródok*.

Elektrokatalízis esetén (az elektród-folyamatok specifikus felgyorsítása során) a reakciómechanizmusban előfordul töltés-átlépéssel végbemenő részlepés, vagy a katalitikus folyamatban töltésátlépés révén keletkező részecske (species) is részt vesz.

Az aktivált elektród néhány μm vastagságú katalitikus bevonata összességében módosítja az elektródokon lejátszódó rendkívül összetett folyamatok (diffúziós tömegtranszfer, elektrontranszfer, az elektrontranszfer megelőző vagy azt követő kémiai reakció és/vagy egyéb felületi reakciók: adszorpció, deszorpció, depozíció) sebességét.

Az első, Ir_xTi_{1-x}O₂ és Ru_xTi_{1-x}O₂ összetételű vegyesoxid réteggel bevont Ti-elektrodokat H. B. Beer szabadalmaztatta [3], a DSA® elektródokkal foglalkozó első alapvető közlemény a RuO₂·TiO₂ rendszert vizsgálta [4]. Az első jelentős DSA®-alkalmazás a klór-alkáli iparban addig általánosan használt grafitanódok kicserélése [5]. A klór-alkáli technológiák fő terméke a Cl₂, a vegyipar egyik legfontosabb alapanyaga, mellékterméke az alternatív üzemanyagként egyre nagyobb jelentőségű nagy tisztaságú H₂. Az új típusú elektródok bevezetése lényegesen csökkentette a technológiák alapját képező elektrokémiai folyamatok fajlagos költségeit. Az elektrokatalizátor film minimalizálja a túlfeszültséget és növeli a mellék- és parazita reakciókkal szembeni szelektivitást, jelentősen megnövelve az energiahatékonyságot: a Cl₂-fejlesztéssel versenyző oxigénfejlődésnek a klór-alkáli elektrolízis során való visszaszorítása önmagában 30-35%

energiamegtakarítást eredményez [5,7]. A bevonat által a korrozív közegekkel szemben biztosított védelem ugyanakkor biztosítja az elektródok hosszabb élettartamát, csökkentve a karbantartási költségeket. A klór-alkáli cellákban átmenetifém-oxid elektródokon végbemenő elektród-folyamatok [8]:

S a felületi katalitikusan aktív helyeket jelöli, (2a) és (2b) a sebességhatározó rész-folyamat klórtermelés esetén, illetve oxigéntermelésre.

A mérettartó anódok legfontosabb alkalmazása máig a klór-alkáli iparban van [9,10]. A terület iránti érdeklődés azonban azóta sem csökkent, a kapcsolódó tudományos közlemények száma évről évre exponenciálisan nő. A DSA® típusú elektródok ugyanis jól használhatóak más, némelykor extrém körülmények között üzemelő elektrokémiai technológiákban is [11]. Az utóbbi években számos új eljárást kidolgoztak. Az új technológiák legtöbbje környezetvédelmi jellegű, a kommunális és ipari szennyvizek szervesanyag tartalmának elektrokémiai lebontására („kiégetésére”), az ivóvíz, tengervíz (természetes vizek) csírámentesítésére, a denitrifikációra, a CO₂ és NO_x elektrokémiai és fotoelektrokémiai redukálására, egyes ipari szennyvizek és az elektronikai hulladékok nehézfém, színesfém, nemesfém tartalmának (Zn, Cu, Co, Ag, Au) kinyerésére irányul [12-28]. Újabban az alternatív energiaforrásként használható protoncsere membrános (PEMFC, DMFC) és mikrobiális (MFC) üzemanyagcellák, hidrogénfejlesztő cellák és hidrogéncellák kutatása is egyre nagyobb hangsúlyt kap [29-33].

Az elektrokatalizátor rendszerek (DSA® anódok) számos előnnyel bírnak [19]. Sok-

oldaliak: egyaránt használhatók direkt és indirekt oxidációs/redukciós folyamatokban, fázisszeperációval járó eljárásokban, széles koncentráció-tartományban alkalmazsak mikrolitertől több millió literig terjedő anyagmennyiség feldolgozására, szelektívek, biocidok. *Energiahatékonyság:* a hasonló eredményre vezető egyéb folyamatoknál (égetés, termikus bontás) alacsonyabb hőmérsékletet igényelnek, a potenciál könnyen kontrollálható, az üzemeltetési paraméterek megfelelő tervezésével az energia-vesztés könnyen minimalizálható. *Automatizáltságuk* könnyű: az automatizált folyamatvezérlést megkönnyíti, hogy az elektrokémiai folyamatokat meghatározó elektromos paraméterek esetében (j , E) az adatgyűjtés egyszerű. *Környezetbarátok:* az elektron tiszta és hatékony reagens, reaktivitása az elektrokatalizátor megfelelő megválasztásával könnyen szabályozható, lehetővé téve a nemkívánt melléktermékek keletkezésének elkerülését. Végül (de nem utolsósorban) *költséghatékonyságuk:* a szükséges berendezések általában egyszerűek, működtetésük egyszerű és olcsó, könnyen optimalizálható(ak).

Hátrányuk ugyanakkor, hogy a katalizátor/elektrolit határfelületen végbemenő reakció sebességét korlátozza a tömegtranszport, a katalizátorbevonat kémiai stabilitása pedig agresszív reakcióközegben nem mindig megfelelő, ezért a reakció során inaktívvá válhat. A deaktiválódás oka a felületi aktív centrumok blokkolódása (elmérgeződés), illetve a katalizátor oxidréteg eróziója az elektrolízis során rajta történő folyamatos gázfejlődés következtében [20,21]. A DSA® típusú elektródok élettartamát elsősorban a katalitikus aktivitás csökkenése vagy elvesztése határozza meg.

Jelenleg a DSA® rendszerekkel kapcsolatos, elsősorban anyagtudományi jellegű kutatások az alkalmazott elektrokatalízis kutatás trendjéhez illeszkednek. Az elsődleges célok a klór-alkáli cellák további fejlesztése, új PEM (protoncsere membrános)

cellák kifejlesztése, illetve a környezetvédelmi alkalmazások területének szélesítése. A kutatások irányát az aktuális felhasználás által támasztott követelmények adják: az elektrokatalitikus aktivitás szelektivitásának növelése a kívánt reakció irányában, az elektródstabilitás növelése (mind a klórfejesztő, mind az oxigénfejesztő anódok munkakörülményeit erősen korrozív elektrolit, nagy áramsűrűség, magas hőmérséklet jellemzi), a mérgező komponensek helyettesítése kevésbé (vagy egyáltalán nem) mérgező anyagokkal, az optimális technológiai paraméterek (jó elektromos vezetés, nagy fajlagos felület stb.) biztosítása, a drága kiindulóanyagok olcsóbbakra cserélése. E követelményeknek az átmenetifém vegyesoxid nanokompozit bevonatos elektródok szinte maradéktalanul megfelelnek: jó elektrokatalizátorok, jó vezetők vagy félvezetők, korrózióállóak, kopásállóak.

A bevonatképzés leggyakrabban szolgél eljárással történik, de a konkrét alkalmazásnak megfelelően történhet elektrokémiai úton vagy egyéb eljárással is (CVD, PVD). A rendszer elektrokatalitikus aktivitása, technológiai paraméterei és élettartama a vegyesoxid bevonat kémiai összetételétől és szerkezetétől (elektromos faktor), illetve a felületi morfológia által meghatározott geometriai faktortól függ. A felületi morfológia, szerkezet és összetétel a bevonó réteg előállítási körülményeinek megváltoztatásával, valamint a vegyesoxid (kisebb mértékű) további adalékolásával módosítható. A „hagyományos” DSA® rendszerek esetében a hordozó elektród anyaga tipikusan Ti, az elektrokatalitikusan aktív bevonat pedig TiO₂- vagy/és ZrO₂-, SnO₂-, Ta₂O₅-stabilizált RuO₂ és/vagy IrO₂, az utóbbi időben azonban a Ta-hordozón Ta₂O₅-stabilizálóval készült elektródok szennyvíztisztításra, ózon előállítására alkalmasabbnak bizonyultak az eddig leginkább használt IrO₂/TiO₂/Ti, RuO₂/TiO₂/Ti rendszereknél.

2. DSA® kutatás-fejlesztés a kolozsvári „Raluca Ripan” Kémiai Intézetben (ICRR Cluj)

Az SnO₂ és az IrO₂ az ipari katalitikus anódok gyakran használt anyaga. A különböző módon előállított, jó elektrokatalizátor, hőálló, savakkal, klórral, oxigénnel szemben korrozióálló, mérettartó anódként jól használható, Sb₂O₃·SnO₂ és IrO₂·SnO₂ filmbevonatos titán hordozó-elektrodokkal (ATO/Ti, illetve IrTO/Ti rendszerekkel) máig sokat foglalkoznak [34–39]. Az elmúlt években a kolozsvári „Raluca Ripan” Kémiai Kutatóintézet Elektrokémiai Osztályának kutatói *Nanoszerkezetű vegyesoxid vékonyrétegek* című projektjük keretében ATO/Ti és IrTO/Ti rendszereket is vizsgáltak. A kutatás célja saját készítésű, környezet-tisztításra alkalmazható, optimális elektrokémiai és műszaki paraméterekkel és minél hosszabb élettartammal rendelkező DSA® rendszerek kifejlesztése. A dolgozat az alábbiakban az előzetes mérési eredmények alapján kiválasztott ATO/Ti és IrTO/Ti DSA® rendszerekre vonatkozó néhány eredményt mutat be.

2.1. A vizsgált DSA® rendszerek előállítása és jellemzése

Az elektrokatalitikus vékonyréteget hordozó módosított felületű elektrodok esetében elvárás, hogy a felületmódosító film amellet, hogy tulajdonságai révén biztosítja a megfelelő működési paramétereket és stabilitást, minél vékonyabb lehessen. A felületmódosító vékonyrétegek mechanikai és kémiai stabilitása, valamint a hordozó anyagához való tapadása nagymértékben függ a morfológiától és a szerkezeti jellemzőktől: a kristályszerkezettől, krisztallit-alaktól, szemcseméret-megoszlástól, szövetszerkezettől (egyenletesség, érdesség, kristályosság fok). Előzetes mérési eredményeink szerint [40] az IrTO/Ti rendszerhez hasonló ATO/Ti rendszer előállításához

általunk használt eljárások közül (CVD – kémiai gőzleválasztás, PVD – fizikai gőzleválasztás, SG – szol-gél) mind a vegyesoxid film előbb említett jellemzőinek, mind a leválasztott réteg vastagsága és tapadása szempontjából, mind gazdasági (költség-) megfontolásból az SG módszer volt a legmegfelelőbb.

2.1.1. Az ATO/Ti és IrTO/Ti rendszerek és a DSA®-elektrodok előállítása

Szol-gél eljárással 1 cm² alapterületű (d=0,3 mm) korong alakú, síkpárhuzamos Ti-lemezek egyik oldalát 0,74SnO₂·0,26Sb₂O₃ összetételű (ATO), illetve 0,9SnO₂·0,1IrO₂ összetételű (IrTO) vékonyréteg bevonattal fedtük (ATO szol prekursor: 0,9 M SbCl₃ és 2,5 M SnCl₂, oldószer: vizes i-PrOH; IrTO szol prekursor: 0,1 M H₂IrCl₆ és 0,9 M SnCl₄, oldószer: vizes PrOH – i-PrOH keverék). A megfelelően előkezelt Ti-hordozóra 0,1 M HCl közegben készített homogén szolt ecseteltünk 1, 2, illetve 3 rétegben (szárítás levegőn, 60°C-on), majd az IrTO-bevonatot 300, 350, illetve 400°C-on, az ATO-bevonatot 300, 350, 400, 450, illetve 500°C-on ráégettük. A prekursor savas alkoholízisét követő kondenzációs-polymerizációs folyamatban nanostrukturált mikro- és/vagy nanokristályos szerkezetű SnO₂·Sb₂O₃, illetve IrO₂·SnO₂ keletkezett, az alábbi részfolyamatoknak megfelelően (M – Sn, Ir; ROH – PrOH, i-PrOH): [41]

hőbomlás

Az elektrokémiai jellemzők illetve az alkalmazási lehetőségek vizsgálatához. a bevonatolt titánlemezeket PVC elektrodtestbe rögzítettük (**1. ábra**).

1. ábra. Saját DSA® konstrukciók. 1. elektródtest, 2. szigetelő rögzítés, 3. kivezető kábel, 4. Ti-hordozó, 5. IrTO-réteg.

2.1.2. Az ATO/Ti és IrTO/Ti rendszerek jellemzése

Mivel a hasonló bevonatok szerkezetében megfigyelhető, általában nem sztöchiometrikus vegyesoxidok kialakulása függ a szol és gél előállítási körülményeitől, illetve az égetési hőmérséklet-idő diagramtól, és nagymértékben befolyásolja a végtermék elektród ellenállását és katalitikus aktivitását, az előállítási körülmények függvényében vizsgáltuk az ATO- és IrTO-filmek pontos összetételét, szerkezetét, elektrokémiai tulajdonságait, korrózióállóságát [41-44].

A vékonyrétegek *felületi topográfiáját* Nanoscope Dimension 3100 AFM mikroszkóppal, *morfológiáját* ZEISS EVO 40 XVP SEM mikroszkóppal, *szerkezetét* Philips PW 3710 röntgendiffraktométerrel vizsgáltuk ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$, $2\theta = 10-70^\circ$).

A korrózióállóság (kémiai ellenállás) jellemzésére a felületi (négyzetes) ellenállás és az elektrokémiai potenciál időbeni változását mértük 25°C -on, két-két, eltérő rétegvastagságú, 300 , 350 és 400°C -on kalcinált IrTO/Ti, illetve 300 , 350 , 400 , 450 és 500°C -on ráégetett ATO/Ti elektródon.

Az R felületi ellenállást négytűs (Van der Pauw) módszerrel határoztuk meg (Keithley 192 DMM). Az E_{korr} potenciál meghatározása VoltaLab 40 (Radiometer) elektrokémiai mérőrendszerrel, standard háromelektrodos elektrolizáló cellában történt (ATO/Ti, illetve IrTO/Ti munkaelektrod, telítet kalomel [SCE] referenciaelektrod, Pt lap segédelektrod).

SEM-EDS adatok szerint az ATO és IrTO filmek összetétele megfelelt a kiinduló anyagok (prekursorok) arányának.

Az ATO/Ti és IrTO/Ti rendszerekről készült röntgendiffraktogramok alapján (2. és 3. ábra) a vegyesoxid filmek szerkezete részlegesen rendezetlen, mikrokristályos, a kristallitok orientációja véletlenszerű. A filmek mindkét rendszer esetében jellemzően megtartják a kassziterit (valamennyire torzult) tetragonális rutilszerkezetét. A rács-torzulás oka a Sb-, illetve Ir-kationoknak az Sn-kation helyére való részleges beépülése.

2. ábra. ATO/Ti rendszer diffraktogramja (három ATO-réteg, égetés 500°C -on) [35].

Az ATO/Ti rendszer diffraktogramja lényegében megfelel a kassziteritnek. A viszonylag nagy mennyiségben jelen levő Sb_2O_3 -adalék ellenére a polikristályos oxidréteg megtartotta a rutilszerkezetet (a Sb_2O_3 -mennyiség a 2. ábrán szereplő mintában $15 \text{ mol\%}$, saját mintáinkban $7,75 \text{ mol\%}$), azonban egyrészt a Sb-atomok beépülése által okozott rácsorzulások miatt, másrészt a tetragonális SnO_2 jellemző diffrakciós vonalaival átfedésben levő, az amorf szemcsehatárokon kiváló ortorombos

Sb_2O_3 kristallitok diffrakciós vonalainak megjelenése miatt a kassziteritvonalak kiszélesedtek („amorf dombok”), a vegyesoxid réteg részleges szerkezeti rendezetlenségére utalva [35].

Az IrTO/Ti rendszer diffraktogramján (3. ábra) a 25° és 35° között jelentkező két amorf domb alapján a vegyesoxid mátrix részlegesen amorf, nanokristályos SnO_2 és IrO_2 doménekkel. A 350°C alatt égetett minták esetében a kassziterit (SnO_2) mellett a hidratált IrO_2 dominál, a 400°C -on égetett filmekben azonban már csupán tetragonális-rutil-szerkezetű IrO_2 van jelen.

3. ábra. IrTO/Ti rendszer diffraktogramja (3 réteg, égetés 400°C -on) [36].

A 38° -nál jelentkező diffrakciós vonal a SnO_2 mellett a vegyesoxid film és a hordozó Ti között kialakult köztes TiO_2 -rétegnek tulajdonítható. A tiszta SnO_2 - és IrO_2 -kristallitok preferált orientációja az irodalmi adatoknak megfelelően (110) és (200) [36].

Az AFM és SEM vizsgálatok szerint mind az ATO-, mind az IrTO-film réteg-szerkezete egyenletes eloszlású.

Az ATO filmeket (4. ábra) gömb alakú, $d = 80\text{--}120\text{ nm}$ átmérőjű szemcsék alkotják (az átlagos szemcseméret 105 nm).

4. ábra. ATO réteg felületvizsgálata. (a) AFM; (b) SEM (3 réteg, égetés: 500°C) [40].

Az IrTO-filmek repedezett felületűek (5. ábra). A repedezettség (a katalizátorréteg porozitása, azaz az aktív felület) az IrO_2 koncentrációval párhuzamosan nő, ezzel párhuzamosan azonban a réteg tapadása és mechanikai ellenállása csökken. Méréseink szerint a $10\text{ mol}\%$ -nál nagyobb mennyiségű IrO_2 -t tartalmazó IrTO-filmek műszaki paraméterei már nem megfelelőek.

Korrózióval szemben a háromszoros rétegvastagságú, 500°C -on, illetve 400°C -on kalcinált ATO/Ti- és IrTO/Ti-elektrodok bizonyultak a legstabilabbnak.

5. ábra. IrTO/Ti-elektrod aktív felületének SEM képe (3 réteg, 400 °C). [39]

Tömény sóoldatban (1M NaCl) és erősen lúgos közegben (1M NaOH) az IrTO/Ti-elektrodok stabilitása megfelelő (25-30 nap), és gyakorlati szempontból kielégítő (mintegy 15 nap) a legagresszívebbnek bizonyuló 1M HClO₄-oldatban is (1. táblázat).

1. táblázat. IrTO/Ti rendszer korrózióállósága vizes közegekben [41]

Napok	Korrozív közeg					
	HClO ₄ 1M		NaOH 1M		NaCl 1M	
	R _s Ω/□	E _{kor} mV	R _s Ω/□	E _{kor} mV	R _s Ω/□	E _{kor} mV
1	38	86	47	380	42	230
3	38	86	48	380	42	230
7	39	85	50	377	42	227
10	39	84	50	378	42	228
15	40	83	51	377	44	226
20	47	74	52	377	44	227
30	56	69	54	375	45	227
40	70	58	58	362	54	210
50	82	32	60	350	67	193
60	120	18	76	320	80	176

Tervezett későbbi felhasználásukra való tekintettel az ATO/Ti-elektrodok kémiai stabilitását 1M H₂SO₄-, 1M NaOH- és 1M H₂O₂-oldatban teszteltük. Bár az elektrod-stabilitás ez esetben is kielégítőnek mondható (legalább 15 nap), az IrTO/Ti rendszerknél gyengébb (2. táblázat).

2. táblázat. ATO/Ti rendszer korrózióállósága vizes közegekben [43]

Napok	Korrozív közeg					
	H ₂ SO ₄ 1M		NaOH 1M		H ₂ O ₂ 1M	
	R _s Ω/□	E _{kor} mV	R _s Ω/□	E _{kor} mV	R _s Ω/□	E _{kor} mV
1	30	120	37	370	35	298
3	30	120	37	370	33	295
7	30	120	37	370	34	294
15	31	122	35	370	34	287
30	32	125	33	367	31	277

2.1.3. ATO/Ti és IrTO/Ti DSA®-elektrodok alkalmazása szerves vízszennyezők elektrokémiai lebontására

Az utóbbi években egyre nagyobb teret nyert a természetes vizek és szennyvizek más úton nehezen eltávolítható szerves szennyezőinek (olajok, fenolszármazékok, festékanyagok, gyógyszerhatóanyagok stb.) elektrokémiai úton, anódos oxidációval való lebontása. Felmerült ugyanakkor az igény az erre a célra használt, általában nemesfém (platina, arany) elektrodoknak olcsóbb, ugyanakkor jó elektrokatalitikus tulajdonságokkal és megfelelően hosszú élettartammal rendelkező (korrózióálló, kopásálló, elmergeződéssel szemben ellenálló) új típusú elektrodokkal való helyettesítésére. Mivel a DSA®-elektrodok erre a célra teljes mértékben megfelelőnek mutatkoztak, megvizsgáltuk az optimális fizikai és műszaki paraméterekkel rendelkező saját konstrukciójú, 0,74Sb₂O₃·0,26SnO₂, illetve 0,1IrO₂·0,9SnO₂ vékonyréteggel módosított felületű titán DSA®-elektrodok (ATO/Ti és IrTO/Ti) viselkedését és hatékonyságát néhány közismert szerves anyag vizes oldatában, erre való alkalmasságuk megállapítása érdekében.

2.1.3.1 A DSA®-elektrodokon végbemenő elektrokémiai folyamat reakció-mechanizmusa

A szerves anyagok DSA® típusú elektrodokon vizes oldatban végbemenő elektrokémiai lebontásának lépései: [22]

– az oxidkerámia felület MO_x aktív helyeire víz adszorpciója által $\text{M}_x(\bullet\text{OH})_{\text{ads}}$ és MO_x+1 keletkezik (az anódfelületen kétféle állapotú aktív oxigén jelenik meg: fiziszorbeált $\bullet\text{OH}$ és kemiszorbeált MO_x+1):

– oxidálható szerves anyag *hiányában* mindkétféle aktív oxigén dioxidigént termel:

– oxidálható szerves anyagok *jelenlétében* a fiziszorbeált $\bullet\text{OH}$ gyökök elsősorban ezek teljes égetésében, a kemiszorbeált MO_{x+1} spécieszek pedig a szelektív elektrokémiai oxidációban vesznek részt:

Az oxidáció és az oxigénfejlődés sebességét a $(\bullet\text{OH})$ gyökök keletkezése határozza meg.

Katalitikusan aktív oxid elektrodokon az elektrokémiai konverciónak megfelelő (10) részreakció kedvezményezett a (9) égéssel szemben.

2.1.3.2 A saját konstrukciójú ATO/Ti és IrTO/Ti DSA®-elektrodok viselkedése vizes elektrolitokban

Az egyes reakciórendszerekben az elektrodfelületen végbemenő *elektrod-folyamatok* vizsgálatára *ciklikus voltammetriás* (CV) méréseket végeztünk (SCANGEN modullal ellátott Autolab PGSTAT20, BAS típusú háromelektrods cella Pt lap kontraelektroddal és ESC vo-

natkozási elektroddal, pásztázó sebesség: 100 mV/s, potenciáltartomány: $0.1 \div 1.1 \text{ V}_{\text{SCE}}$). A CV mérések adataiból meghatározható az elektrokémiai folyamatban kicserélt elektronok száma, a katalizátorfelületen levő aktív centrumok sűrűsége. A voltammetriás csúcstöltés nagysága függ a felület porozitásától és az aktív centrumok lehetséges felületi dúsulásától, segítségével következtetni lehet az elektrod elektrokatalitikus aktivitására az adott reakciórendszerben.

A vizes 0.1M HClO_4 elektrolitoldatban felvett voltammogramok alapján (6. ábra) ideálisnak tekinthető körülmények között az ATO/Ti rendszer kvázireverzibilisnek, az IrTO/Ti rendszer reverzibilisnek mondható.

6. ábra. Ciklikus voltammogramok. a. ATO/Ti; b. IrTO/Ti (elektrolit: 0.1M HClO_4).

A katalizátorfelület stabilitása jó (7. és 8. ábra). Az első CV ciklus során fellépő „aktiválódás” után többször megismételt ciklizálások során a voltammetriás görbe többé nem mozdul el.

7. ábra. ATO/Ti DSA®, CV (0.5M H_2SO_4) [45].

8. ábra. IrTO/Ti DSA®-rendszer, CV (elektrolit: 0.5M H₂SO₄).

Az optimális jellemzőkkel rendelkező, saját konstrukciójú ATO/Ti DSA®-elektrodok gyakorlati alkalmazásának lehetőségét egyelőre csak néhány, a szakirodalomban gyakran alkalmazott modellrendszerben vizsgáltuk. Az elektrokatalitikus oxidáció sikerességét és hatékonyságát a modellként használt szerves szennyezők vizes oldatában végzett ciklikus voltametriás kísérletek alapján ítéltük meg, megvizsgálva egyes kísérleti paraméterek (pH, ciklizálás száma, az oldott szennyező koncentrációja) befolyását az elektrooxidáció folyamatára (9–11. ábra).

9. ábra. Fenol anódos oxidációja ATO/Ti-elektrodon. A pH hatása (első ciklus, ciklizálási sebesség: 100mV/s) [40].

10. ábra. Metilnarancs (metiloranths) anódos oxidációja ATO/Ti-elektrodon. A ciklizálási idő hatása (első ciklus, ciklizálási sebesség: 100mV/s, pH=11) [40].

11. ábra. Variaminkék anódos oxidációja ATO/Ti-elektrodon. Az oldott szerves szennyező koncentrációjának hatása (alap-elektrolit: KCl, három ciklus, ciklizálási sebesség: 100mV/s) [40].

A 9–11. ábrán bemutatott eredmények alapján kitűnik, hogy a reális körülményekhez közeli feltételek mellett vizsgált ATO/Ti elektrodokon végbemenő elektrokémiai folyamatok (egyébként várható módon) nagymértékben függenek a reakcióközeg pH-jától, a voltametriás ciklusok számától, az elektrooxidáció pedig (legalábbis a variaminkék esetében) széles koncentrációtartományban sikeresen végbemegy. Ez utóbbi esetben a voltammogramok alapján a CV módszer akár mennyiségi meghatározásra is alkalmas lehet.

Látható ugyanakkor, hogy a vizsgált elektrodok ATO oxidkerámia rétegének

elektrokatalitikus tulajdonságait az egyes elektrokémiai rendszerek (az alkalmazott körülmények között legalábbis) nem befolyásolták.

3. Következtetések

Dolgozatunkban röviden áttekintettük a mérettartó anódokkal kapcsolatos kutatások és a DSA® típusú elektródok alkalmazásainak pillanatnyi helyzetét, és bemutattunk két saját fejlesztésű DSA® típusú elektródot. Az ATO/Ti és IrTO/Ti típusú rendszerek szol-gél eljárással készült SnO₂·Sb₂O₃/Ti (ATO/Ti), illetve IrO₂·SnO₂/Ti (IrTO/Ti) elektrokatalizátor tulajdonságú kerámia vékonyréteggel fedett Ti-lemezből állnak. A rendszerek jelentős elektrokatalitikus aktivitással, jó mechanikai, termikus és kémiai stabilitással rendelkeznek. E tulajdonságaik alapján megvizsgáltuk esetleges alkalmasságukat ipari és kommunális szennyvizek elektrokémiai kezelésére.

Bár a dolgozatban a gyakorlati felhasználást tekintve csupán előzetes eredményekről adunk számot, a bemutatott voltammogramok alapján (9–11. ábra) a konkrét munkakörülményekre megfelelően beállított paraméterek mellett a saját megvalósítású ATO/Ti-elektrodok (és hozzájuk hasonlóan az IrTO/Ti-elektrodok is) sikeresen alkalmazhatók a szennyvízkezelésben való felhasználásra.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Trasatti, S.: *Electrocatalysis: understanding the success of DSA®*. *Electrochimica Acta*, 45 (15), 2000. 2377–2385.
- [2] Duby, P.: *The-history of progress in dimensionally stable anodes*. *JOM (The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society)*, 45 (3), 1993. 41–43.
- [3] Beer, H.B.: *Improvements in or relating to electrodes for electrolysis*. *British Patent* 1,147,442, 1965.
- [4] Trasatti, S., Buzzanca, G.: *Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material*. *Solid state structure and electrochemical behaviour*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 29 (2), 1971. A1-A5.
- [5] De Nora, V., von Burgsdorff, J.W.K.: *Der Beitrag der dimensionsstabilen Anoden (DSA) zur Chlor-Technologie*. *Chemie Ingenieur Technik*, 47, 1975. 125–128.
- [6] Kirov, Y., Bursell M.: *Low energy consumption in chlor-alkali cells using oxygen reduction electrodes*. *International Journal of Electro-chemical Science*, 3, 2008. 444–451.
- [7] Karlsson R.K.B., Cornell A.: *Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes: a comprehensive review*. *Chemical Reviews*, 116 (5), 2016. 2982–3028.
- [8] Trasatti, S.: *Physical electrochemistry of ceramic oxides*. *Electrochimica Acta*, 36 (2), 1991. 225–241.
- [9] Jörissen, J.: *Chlorine and Caustic Technology, Overview and Traditional Processes*. In *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Elsevier, 2014. 194–200.
- [10] Bebelis S. és mások: *Highlights during the development of electrochemical engineering*. *Chemical Engineering Research and Design*, 9 (10), 2013. 1998–2020.
- [11] Cardarelli, F. és mások: *Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (3), 1998. 245–250.
- [12] Hine, F.: *Science and Technology for the Development of Electrochemical Industry*. *Electrochemical Society Transactions*, 16 (13), 2008. 69–80.
- [13] Rajeshwar, K.I. és mások: *Electrochemistry and the environment*, *Journal of applied electrochemistry*, 24 (11), 1994, 1077–1091.
- [14] Trasatti, S.: *Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis*. *International journal of hydrogen energy*, 20 (10), 1995. 835–844.
- [15] Savall, A.: *Electrochemical treatment of industrial organic effluents*. *Chimia, International Journal for Chemistry*, 49 (1-2), 1995. 23–27.

- [16] Comninellis, C.: *Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment*, in *Environmental Oriented Electrochemistry*; series *Studies in Environmental Science*. 59, Sequeira, C.A.C., ed.; Elsevier, 1994. 77–102.
- [17] Sillanpää, M. és mások: *NOM removal by electrochemical methods*. Chapt. 4. In *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*. Butterworth-Heinemann, 2014. 81–112.
- [18] Scibioh, M.A. és mások: *Electrochemistry for a cleaner environment*. Research Signpost, Kerala, India, 2003. 85 pp.
- [19] Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S.: *Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes*. *Chemical Society Reviews*, 35 (12), 2006. 1324–1340.
- [20] Hoseinieh, S.M., Ashrafizadeh, F.: *Influence of electrolyte composition on deactivation mechanism of a $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.25}\text{Ir}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ electrode*. *Ionics*, 19 (1), 2013. 113–125.
- [21] Vallet, C.E. és mások: *A study of the failure mechanism of chlorine anodes*. Research Report No. CONF-950518-17, Oak Ridge National Laboratory, 1995. 31 pp.
- [22] Klamklang, S. és mások: *Electrochemical incineration of organic pollutants for wastewater treatment: Past, present and prospect*. Chapt. 15. In *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention, Environmental and Analytical Update*. InTech Open, 2012. 365–382.
- [23] Kraft, A.: *Electrochemical water disinfection: a short review. Electrodes using platinum group metal oxides*. *Platinum Metals Revue*, 52 (3), 2008. 177–185.
- [24] Saleem, M., és mások: *On site electrochemical production of sodium hypochlorite disinfectant for a power plant utilizing seawater*. *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (5), 2012. 3929–3938.
- [25] Oturan, M.A., Aaron, J.J.: *Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (23), 2014. 2577–2641.
- [26] Martinez-Huitle, C.A. és mások: *Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review*. *Chemical reviews*, 115 (24), 2015. 13362–13407.
- [27] Kim K.W. és mások: *A continuous denitration process using chemical and electrolytic systems accompanying the precipitation of metal ions*. *Journal of nuclear science and technology*, 41 (4), 2004. 473–480.
- [28] V. Valdovinos, V. és mások: *Treatment methods for radioactive wastes and its electrochemical applications*. Chapt. 14 in *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*. Hernandez-Soriano, M.C., ed., InTech Open, 2014. 397–426.
- [29] Bagotsky, V.S.: *Fuel cells: problems and solutions*. ECS series, vol. 56. John Wiley & Sons, 2012.
- [30] Bessarabov, D, Wang, H., Li, H., Zhao, N., eds., *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. CRC Press, 2016.
- [31] Carmo, M. és mások: *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (12), 2013. 4901–4934.
- [32] Frese, K.W., és mások: *Electrochemical oxidation of methane for fuel cells*. *Annual Report 1990*, Interfacial Sciences, Inc., Santa Clara, CA. 1, 1991.
- [33] Lamy, C. és mások: *Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol, in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode*. *Journal of Power Sources*, 245, 2014. 927–936.
- [34] Ortiz, P.I. és mások: *Composite materials for electrocatalysis: $\text{Ti}/(\text{SnO}_2 + \text{IrO}_2)$ surface and electrocatalytic properties studied by impedance and Cl_2 evolution*. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7 (2), 2004. 153–159.
- [35] Goebbert, C. és mások: *Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions*. *Thin Solid Films*, 351 (1), 1999. 79–84.

- [36] Battaglin, G. és mások: *Characterization of IrO₂-SnO₂ Films Prepared by Physical Vapor Deposition at Ambient Temperature*. Electro-catalysis, 4 (4), 2013. 358–366.
- [37] Pathiraja, G.C. és mások: *Comparison study of dimensionally stable anodes for degradation of chlorpyrifos in water*. Current Science, 107 (2), 2014. 219–226.
- [38] Pathiraja, G.Ch. és mások: *Oxygen evolution reaction of Ti/IrO₂-SnO₂ electrode: a study by cyclic voltammetry, Tafel lines, EIS and SEM*. Bulletin of Materials Science, 39 (3), 2016. 803–809.
- [39] Santos, I.D., és mások: *Preparation and Characterization of Ti/SnO₂-Sb Electrode by Pechini's Method for Phenol Oxidation*. Materials Research, 14 (3), 2011. 408–416.
- [40] Kormos, F. és mások: *The stability of SnO₂: Sb (ATO) nanostructured protecting films on glass*. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 1, 2006. 107–114.
- [41] Jitaru, M. és mások: *Investigation on nanostructured metal oxide composite material with electrocatalytical properties*. In *Proceedings of CAS 2005*, IEEE, Vol. 1, 2005. 69–72.
- [42] Manciuła, D. és mások: *SnO₂ alapú nanokompozitok elektrokémiai alkalmazásai*. In *Műszaki tudományos füzetek 2014*, Bitay E. szerk., Erdélyi Múzeum-Egyesület, 2014. 281–284.
- [43] Manciuła, D. és mások: *IrO₂-SnO₂ Nanokompozit vékonyrétegek elektrokémiai viselkedésének vizsgálata*. In *Műszaki tudományos közlemények 3, 2015*, Bitay E., szerk., Erdélyi Múzeum-Egyesület, 2015. 207–210.
- [44] Sajo, I. és mások: *Dimensional Stable Anode Based on Nanostructured Metal Oxide Composite Material for Waste Water Treatment*. Revista de Chimie, 62 (2), 2011. 250–253..
- [45] Vicent, F. és mások: *Characterization and stability of doped SnO₂ anodes*. Journal of Applied Electrochemistry 28 (6), 1998. 607–612.