



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Cathodic corrosion

Hersbach, T.J.P.

Citation

Hersbach, T. J. P. (2018, December 19). *Cathodic corrosion*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/68033>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/68033>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/68033> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Hersbach, T.J.P.

Title: Cathodic corrosion

Issue Date: 2018-12-19

Samenvatting

Elektrochemie is het chemische vakgebied dat zich richt op de inherente relatie tussen chemie en elektriciteit. Zodanig is elektrochemie de drijvende kracht achter de opslag en omzetting van energie in batterijen, supercondensatoren en brandstofcellen. Elektrochemie is bovendien ook het veld dat bij zal dragen aan het oplossen van existentiële uitdagingen van de 21^e eeuw, zoals het vinden van CO₂-neutrale manieren om de ammonia te produceren die indirect de halve wereldbevolking voedt.

Elektrochemie maakt gebruik van elektriciteit en is dus sterk afhankelijk van elektrisch geleidende materialen. In elektrochemie worden daarom vaak metalen gebruikt, die over het algemeen goed elektrisch geleidend zijn. Deze afhankelijkheid van metalen is de reden dat de elektrochemische eigenschappen van metalen gedurende de afgelopen twee eeuwen uitvoerig bestudeerd zijn. Veel elektrochemische studies van metalen hebben zich vervolgens gericht op corrosie.

Corrosie vindt plaats wanneer een metaal elektronen verliest aan zijn omgeving (oxideert) en wordt omgezet naar verbindingen als metaaloxides. Het bekendste voorbeeld hiervan is roest, dat catastrofale gevolgen kan hebben als bijvoorbeeld bruggen of oliepijpleidingen erdoor worden aangetast. Zulke gevolgen kunnen worden voorkomen door het gebruik van kathodische bescherming.

Kathodische bescherming omvat het verlagen van de elektrochemische potentiaal van een metaal om oxidatie te voorkomen. Dit kan op twee manieren worden gedaan. De eerste manier beschermt een 'nobel' metaal zoals koper door een 'minder nobel' opofferingsmetaal als zink in contact te brengen. De tweede manier beschermt een metaal door een elektrische spanning aan te brengen: het metaal wordt bevestigd aan de negatieve zijde van een spanningsbron en wordt daardoor beschermd tegen corrosie. Op basis van deze tweede beschermingsmethode zou men aan kunnen nemen dat elke voldoende negatieve spanning tegen corrosie beschermt. Dit is echter niet noodzakelijk het geval: een te negatieve spanning kan leiden tot *kathodische corrosie*.

Kathodische corrosie is het centrale onderwerp van dit proefschrift. Hoewel kathodische corrosie al rond het jaar 1900 werd waargenomen door de Duitse chemicus Fritz Haber, is er relatief weinig bekend over dit fenomeen. Een cruciale stap in het begrip van kathodische corrosie is het werk van Yanson *et al.* in 2011. Dit werk sloot expliciet voorgaande hypothesen over het mechanisme van kathodische corrosie uit en formuleerde in plaats daarvan een nieuwe hypothese.

Samenvatting

Deze hypothese zal worden toegelicht voor platina, in contact met sterk geconcentreerd natronloog. In een dergelijk systeem corrodeert platina bij negatieve (kathodische) spanningen. Bij deze spanningen ontwikkelt zich een grote hoeveelheid waterstof op metalen als platina. Dit zorgt ervoor dat de oplossing in nabijheid van het platina geen tot weinig 'vrij' water bevat: al het aanwezige water wordt direct omgezet in waterstofgas of is gebonden in de solvatieschil van de aanwezige natrium- en hydroxide-ionen.

In de afwezigheid van vrij water kan platina worden omgezet in een negatief geladen ion (anion). Dit anion lost op in het natronloog en laat een geëtt platina-oppervlak achter. De exacte samenstelling van het anion is vooralsnog onbekend, maar het ion wordt hoogstwaarschijnlijk gestabiliseerd door positief geladen ionen (kationen) zoals natrium-ionen in de oplossing; kathodische corrosie vindt alleen plaats in aanwezigheid van dergelijke kationen.

Nadat het kation-gestabiliseerde anion oplost, verplaatst het zich door de oplossing. Het anion komt snel in aanraking met 'vrij' water en oxideert daardoor tot metallisch platina. Dit platina slaat vervolgens neer op het originele geëtste platina-oppervlak of clustert met andere vrije platina-atomen tot nanodeeltjes.

Momenteel is bovenstaande hypothese het enige gepubliceerde mechanisme dat consistent is met alle gepubliceerde data op het gebied van kathodische corrosie. De hypothese roept echter ook vragen op. Wat is de samenstelling van het mysterieuze gevormde anion? Waarom bevat het geëtste metaaloppervlak vaak geometrische patronen? Hoe gedragen verschillende metalen en hun legeringen zich tijdens kathodische corrosie? En kan kathodische corrosie worden gebruikt voor andere doelen dan de productie van nanodeeltjes?

Dit proefschrift heeft als doel om bovenstaande vragen te beantwoorden. Het richt zich daarom op goed gedefinieerde systemen, waardoor de meeste hoofdstukken geen 'gewone' anodische corrosie bevatten om de gevolgen van kathodische corrosie te versnellen. Daarnaast wordt in de meeste hoofdstukken gebruik gemaakt van referentie-elektrodes om een duidelijk aftelpunt van de elektrochemische potentiaal mogelijk te maken. Dit heeft tot gevolg dat de waargenomen kathodische corrosie relatief subtiel is en niet leidt tot de vorming van praktische hoeveelheden nanodeeltjes. Het proefschrift richt zich daardoor vooral op oppervlakken die geëtt worden door kathodische corrosie. Het proefschrift kan daarnaast worden ingedeeld in vier 'fundamentele' hoofdstukken (Hoofdstuk 2–5) en twee 'toegepaste' hoofdstukken (Hoofdstuk 6–7).

Het eerste fundamentele hoofdstuk is Hoofdstuk 2. Dit hoofdstuk zet het experi-

mentele protocol uiteen dat de basis vormt voor de vier opvolgende hoofdstukken. Met behulp van dit protocol wordt in Hoofdstuk 2 de kathodische corrosie van platina in 10 molair natriumhydroxide bestudeerd. In dit systeem corrodeert platina bij milde spanningen en vormt het geometrische driehoekige en quasi-rechthoekige etsputten in het oppervlak. Deze etsputten komen overeen met de vorming van oppervlak met een (100)-oriëntatie. Deze (100)-voorkeur voor de kathodische corrosie van platina wordt voorondersteld te worden veroorzaakt door de adsorptie van natrium-ionen tijdens corrosie.

De voorgaande observaties voor platina worden in Hoofdstuk 3 verkend voor rodium en goud. Hoewel rodium dezelfde aanzetspanning en etsvoorkeur heeft als platina, corrodeert goud bij enigszins negatievere potentialen en wordt bij dit metaal (111)-oppervlak gevormd. Deze verschillen tussen platina en rodium enerzijds en goud anderzijds worden tentatief verklaard door natrium-adsorptie tijdens corrosie. Deze verklaring wordt ondersteund door dichtheidsfunctionaaltheorie-berekeningen van de adsorptie van natrium.

De rol van kationen zoals natrium wordt expliciet bestudeerd in Hoofdstuk 4. In dit hoofdstuk wordt daarom de corrosie van platina, rodium en goud bestudeerd in oplossingen van lithiumhydroxide, natriumhydroxide en kaliumhydroxide. Deze experimenten tonen aan dat kationen inderdaad een sterke invloed hebben op kathodische corrosie. Deze conclusie wordt ook in dit hoofdstuk ondersteund met dichtheidsfunctionaaltheorie. Aanvullende theoretische berekeningen suggereren daarnaast een vergelijkbare rol voor geadsorbeerd waterstof. Op basis van het belang van zowel kationen als waterstof wordt er in Hoofdstuk 4 gesuggereerd dat het gevormde anion tijdens kathodische corrosie een ternair metaalhydride is.

Vervolgens wordt in Hoofdstuk 5 de mogelijkheid van zulke metaalhydrides bestudeerd door middel van Röntgenabsorptiespectroscopie. Deze metingen leggen een kleine verandering in de chemische toestand van platina bloot. Verdere kwantitatieve data-analyse en gesimuleerde absorptiespectra geven aan dat Na_2PtH_6 een waarschijnlijke chemische verbinding is die tijdens kathodische corrosie wordt gevormd.

Na deze fundamentele inzichten volgt in Hoofdstuk 6 een voorbeeld van toepassingen van kathodische corrosie. In dit hoofdstuk worden de inzichten uit Hoofdstuk 2 en 4 gebruikt om een platina-eenkristal met een (111)-oriëntatie te optimaliseren voor de omzetting van zuurstof naar water.

Ten slotte biedt Hoofdstuk 7 inzicht in de kathodische corrosie van platina, rodium en hun legeringen. Dit inzicht wordt verkregen door kathodische en anodische corrosie

Samenvatting

te combineren voor het maken van nanodeeltjes. Hierdoor wordt inzicht verkregen in het relatieve belang van deze corrosie-mechanismen voor de vorming van nanodeeltjes. De structuur en samenstelling van de gevormde nanodeeltjes worden vervolgens in kaart gebracht door middel van Röntgenabsorptie, Röntgendiffractie en elektronenmicroscopie. Deze analyse geeft aan dat de elementaire samenstelling van gevormde deeltjes enigszins gesegregeerd is.

Hoofdstuk 2 tot en met 7 leiden gezamenlijk tot een completer begrip van kathodische corrosie. De hoofdstukken brengen het corrosie-gedrag van platina, rodium en goud in detail in kaart en leiden vervolgens tot concrete aanwijzingen voor het bestaan van Na_2PtH_6 tijdens kathodische corrosie. Deze aanwijzingen zouden, indien bevestigd, de eerste gerapporteerde waarneming zijn van ternaire metaalhydrides in waterige oplossingen.

Het proefschrift biedt niet alleen fundamenteel inzicht, maar vergemakkelijkt bovendien de toepassing van kathodische corrosie: Hoofdstuk 4 geeft richtlijnen voor het vormgeven van metaaloppervlakken door middel van kathodische corrosie. De toepassing van vormgegeven metaaloppervlakken voor katalyse wordt vervolgens geïllustreerd in Hoofdstuk 6. Ten slotte biedt Hoofdstuk 7 aanbevelingen voor de synthese van nanodeeltjes door middel van kathodische corrosie.

Dit proefschrift is daarom een significante stap in zowel het begrip als de toepassing van kathodische corrosie. Mijn hoop is dat deze stap een bijdrage heeft geleverd aan de ontwikkeling van kathodische corrosie als hulpmiddel voor het oplossen van de elektrochemische uitdagingen van de 21^e eeuw.