

Die elektrochemischen Eigenschaften von Scandiummonoxid*

Von

J. Vondrák**, V. Brožek und V. Dufek***

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. März 1971)

Electrochemical Properties of Scandium Monoxide

Electrochemical properties of sintered ScO both in the acid and alkaline medium were investigated. Scandium monoxide dissolved in H_2SO_4 is oxidized to Scandium(III) sulphate, while in alkaline solution (NaOH) ScO is stable up to the region of oxygen evolution. The reaction course was explained by the *Tafel* equation.

An gesinterten Proben von ScO wurden die elektrochemischen Eigenschaften im sauren und alkalischen Milieu festgestellt. In Gegenwart von H_2SO_4 wird ScO zu Scandium(III)-sulfat oxidiert, in Gegenwart von NaOH ist ScO beständig bis zum Gebiet der Entwicklung von Sauerstoff. Der Verlauf dieser Reaktionen wurde mittels einer *Tafel*-Gleichung ausgedrückt.

Zur Feststellung des elektrochemischen Verhaltens von Scandiummonoxid wurde gesintertes pulverförmiges Scandiummonoxid, welches durch Reduktion von Scandiums sesquioxid entstand¹, in einer Graphitform mit einer einfachen Vorrichtung zur Widerstandserhitzung 5 Min. mit einem Druck von $1,5 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ bei $1900 \pm 40^\circ \text{C}$ heißgepreßt. Die Temperatur wurde pyrometrisch gemessen, wobei ein Loch in der Graphithülse, das sich bis auf 1 cm der Oberfläche der Probe näherte, als Meßstelle diente. In dieser Weise gewonnene Proben enthielten laut einer chemischen Analyse 73,20% Sc, 0,50% C und 26,30% O (als Rest); sie wurden zur Herstellung von prismenartigen, mit Zuleitungsdraht versehenen Elektroden benutzt. Nach dem Eingießen in Methacrylat wurden die Elektroden zur Messung der elektrochemischen Eigenschaften von Scandiummonoxid in 1N-Schwefelsäure und 1N-Natriumhydroxid benutzt.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Institut der anorganischen Chemie der Tschechoslovakischen Akademie der Wissenschaften Prag.

*** Institut für anorganische Chemie der Chemisch-Technologischen Hochschule Prag.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential, das gegen eine Wasserstoffelektrode in derselben Lösung gemessen wurde. Der Verlauf der Stromdichte wurde in Abhängigkeit vom Potential, das linear mit einer Geschwindigkeit von $27 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ anstieg, verfolgt. Aus Abb. 1 kann man schließen, daß in $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ Scandiummonoxid zu

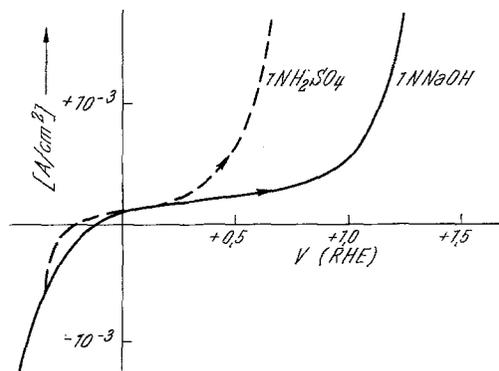


Abb. 1. Die voltametrischen Kurven der ScO-Elektrode bei linearem Anstieg des Potentials ($V = 27 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$)

Scandium(III)-sulfat oxidiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch eine gewöhnliche *Tafel*-Gleichung

$$E = 1,355 + 0,235 \log i \quad (V, \text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$$

ausgedrückt werden, wobei i die Stromdichte (bei der Messung von ScO) ist.

In 1N-NaOH -Lösung wird Scandiummonoxid im größeren Umfang erst im Gebiet der Entwicklung von Sauerstoff oxidiert. Bei niedrigeren Potentialen ($E < 1,1 \text{ V RHE}$) ist ScO verhältnismäßig beständig und kann bei Untersuchungen an verschiedenen Redox-Systemen als inerte Elektrode dienen. Über eine ausführliche Untersuchung dieser Reaktionen berichten wir an anderer Stelle².

Die Entwicklung von Wasserstoff verläuft ebenfalls nach der *Tafel*-Gleichung

$$\eta = a + b \log i,$$

worin η die Überspannung des Wasserstoffs ist. Die Konstante $b = 186 \text{ mV}$ ist für beide Lösungen gleich. Aus den Konstanten a wurden die Austausch-Stromdichten

$$i_0 = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ für } 1\text{N-H}_2\text{SO}_4$$

und

$$i_0 = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ für } 1\text{N-NaOH}$$

berechnet.

Die unerwartet hohen Werte der Konstante b zeigen an, daß die heißgepreßten ScO-Elektroden porös waren. Ein Vergleich der in Xylol festgestellten spezifischen Dichte der Proben ($h = 4,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) mit der theoret. Dichte von ScO ($h = 4,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), die aus der Gitterkonstante ($a_{\text{ScO}} = 4,48 \text{ \AA}$) berechnet wurde, bestätigt das Vorhandensein einer gewissen Porosität, die auch metallographisch nachgewiesen wurde.

Zur Erniedrigung der Porosität konnten aber weder die Temperatur und der Druck erhöht, noch die Zeit verlängert werden. Die Graphithülse erlaubt es nicht, höhere Drücke bei der gewählten Art des Heißpressens zu wählen; bei längerer Zeit wurden höhere Gehalte an Kohlenstoff in den Proben beobachtet und bei höherer Temperatur beginnt schon die Carbidbildung, wobei das entstandene Carbid nicht luftbeständig ist³.

In 1N-NaOH wurde die Kapazität der Elektrode durch Modulation des Potentials von 400 mV mit einer niedrigen Wechselspannung gemessen. Der erhaltene Wert von $6 \cdot 10^{-3} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ zeigt wieder eine merkliche Porosität des ScO an. Unter der Annahme einer Kapazität von $2 \cdot 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pro Einheit der spezifischen Oberfläche ergibt sich die spezifische Oberfläche mit annähernd $3 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$. Die Elektroden-Prozesse verlaufen daher auch an der inneren Oberfläche der Poren, so daß die Austausch-Stromdichte für die Entwicklung von Wasserstoff, bezogen auf 1 cm^2 der eigentlichen Oberfläche, von der Größenordnung $10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist.

Aus diesen Erwägungen und auf Grund der gemessenen Werte kann man schließen, daß die elektrochemische Aktivität von Scandiummonoxid mit der Aktivität von Metall mit höherer Wasserstoff-Überspannung, wie Cu, Ag, Pb oder Sn, vergleichbar ist.

Abschließend danken die Autoren dem Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie der Chemisch-Technologischen Hochschule Prag, Prof. B. Hájek, für die Unterstützung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ.

Literatur

- ¹ V. Dufek, V. Brožek und F. Petrů, Mh. Chem. **98**, 2424 (1967).
- ² J. Vondrák und J. Balej, zur Veröffentlichung vorbereitet.
- ³ F. Petrů, V. Brožek und B. Hájek, Rév. Chim. Minér. **7**, 515 (1970).