

УДК 544:138

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВНОСТІ АМОРФНОГО СПЛАВУ $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Л. Бойчишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

Вольтамперометричним методом оцінено електрохімічну активність аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ у водному розчині КОН у реакціях виділення водню. З'ясовано, що в разі анодної поляризації АМС-електрода в лужному середовищі відбувається пасивація поверхні за потенціалів від -0,5 до +0,5 В. Катодна поляризація АМС приводить до електрокаталітичного виділення водню за потенціалів від -1,0 до -1,05 В.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, водень, електрокаталіз, потенціал корозії, струм корозії.

Відомо [1-4], що сплави на основі заліза зазнають пасивування в лужних середовищах при рН 10 - 14. У цьому разі першими утворюються оксиди Fe_2O_3 та Fe_3O_4 . Однак, найліпші ізолюючі властивості мають гідроксиди $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$, які утворюють щільний протекторний шар безпосередньо на ювенільній поверхні аморфних металевих сплавів (АМС). У ході формування щільних оксидно-гідроксидних шарів важливу роль відіграють легуючі добавки, такі як Мо, Ni, W, V, Cr, а також Si та B, які мають добру корозійну відпирність під час роботи в агресивному середовищі, а також високу каталітичну активність у багатьох електрохімічних процесах, зокрема в реакціях електровідновлення водню. У процесах електрохімічного виділення водню важливе місце посідають сплави з аморфною структурою. Наша мета – вольтамперометричне дослідження електрохімічної активності АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14}$ в реакціях виділення водню у водному розчині КОН.

Електрохімічні дослідження АМС-електродів $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14}$, виконували в 5 М водному розчині КОН, використовуючи трьохелектродну систему, у якій робочий електрод – пластинка з випробувального аморфного матеріалу площею 1 см², електрод порівняння – каломелевий ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{нас}}$), допоміжний – платиновий площею 5,4 см². За допомогою системи Autolab контролювали визначення стаціонарного значення потенціалу поверхні за розімкненого зовнішнього електричного кола в термостатованій комірці при $293 \pm 0,5$ К. Вольтамперометричні дослідження виконували в потенціодинамічному режимі. Вольтаперні (ВА) криві знімали від стаціонарного значення потенціалу поверхні в 5 М КОН зі швидкістю розгортки потенціалу 20 мВ/с у діапазоні від -1,3 до +0,6 В.

Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву до та після електрокаталітичної реакції одержували за допомогою електронного мікроскопа JEM 3010.

Відомо [5], що в сильнолужних середовищах кристалічне залізо зазнає пасивування та існує в окисно-гідроксидній формі. Додавання до заліза кремнію погіршує корозійні характеристики цих сплавів унаслідок створення термодинамічно нерівноважної дифектної структури [6]. Однак використання Si як аморфізуючого додатка під час синтезу АМС дає змогу уникнути виникнення вільного об'єму завдяки різниці радіусів атомів, тобто досягнути щільного упакування атомів у аморфній структурі. Отже, завдяки малодфектній структурі на поверхні АМС формуються щільні поверхневі шари, які поліпшують антикорозійні властивості цих матеріалів.

Нижче наведено результати електрохімічних досліджень АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ в 5 М розчині КОН. На рис. 1, а зображено вольтамперні криві $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, зняті при розгортці потенціалу в анодний бік від -1,3 до +0,6 В у 5 М розчині КОН. Як бачимо, зі збільшенням тривалості електрохімічної реакції, тобто в наступних циклах, ідентифікують максимуми за потенціалів -0,95; -0,78; -0,55 В. Окрім того, необхідно звернути увагу на нелінійний ступінчастий приріст струму в околі потенціалу -1,1 В, що пов'язано з оборотним окисненням продукту катодної реакції. У випадку анодного окиснення вихідного зразка цієї ступінчастості нема (див. рис 1, а, крива 1), а на катодній гілці цього ж зразка фіксують піки відновлення. За потенціалів, які визначені експериментально з вольтамперограм, відбуваються відповідні електрохімічні реакції, що приводять до формування щільних окисно-гідроксидних пасиваційних плівок Fe і Si, унаслідок чого й проходить помітна пасивація поверхні в широкому інтервалі потенціалів – від -0,1 до +0,4 В (див. рис. 1,а).

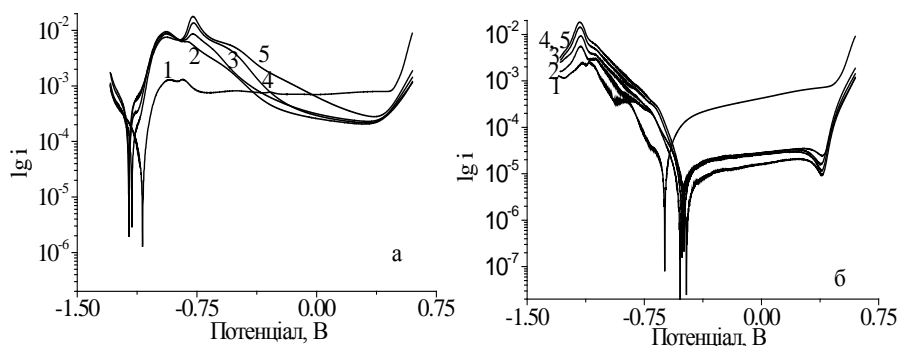


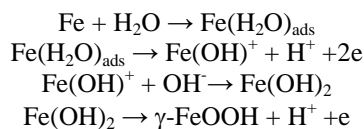
Рис. 1. Анодні (а) і катодні (б) вольтамперні криві АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ в 5М КОН, зняті з різною тривалістю поляризації електрода, с: 1 - 11, 2 - 22, 3 - 33, 4 - 44, 5 - 55

Однак, зазначимо, що окиснена поверхня АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ є термодинамічно стійкою до корозії, і це відображається на потенціалах корозії та потенціалах окиснення й відновлення [7, 8]. Як бачимо з результатів, наведених у таблиці, поверхня досліджуваного АМС легко окиснюється, тому фіксують досить від'ємні потенціали корозії в межах від -1,1 до -1,18 В та низькі значення струмів корозії (див. таблицю). З результатів, наведених у таблиці, видно, що багаторазове сканування потенціалу в катодний бік приводить до зміни електрохімічних параметрів електрода. Зокрема, густина струмів корозії знижується з $99,8 \cdot 10^{-7}$ до $6,37 \cdot 10^{-7}$ А/см², потенціал корозії набуває додатніх значень, які становлять $-0,49 \pm 0,05$ В.

Вплив тривалості поляризації електрода АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ у 5 М водному розчині КОН на електрохімічні параметри розчинення

Час реакції, с	$I_{\text{кор}} 10^4,$ А/см ²	$E_{\text{кор}} \pm 0,05,$ В	$R_p,$ Ом/см ²	$j_o,$ А/см ²	$I_{\text{кор}} 10^7,$ А/см ²	$E_{\text{кор}} \pm 0,05,$ В	$R_p,$ Ом/см ²	$j_o,$ А/см ²
	Окиснення				Відновлення			
11	0,02	-1,10	385	0,07	99,8	-0,62	$1,43 \cdot 10^{+3}$	0,12
22	0,16	-1,16	139	0,06	3,31	-0,48	$2,24 \cdot 10^{+3}$	0,29
33	0,58	-1,18	96	0,05	5,64	-0,51	$8,44 \cdot 10^{+4}$	0,23
44	3,43	-1,18	67	0,05	2,39	-0,51	$6,77 \cdot 10^{+4}$	0,26
55	1,97	-1,18	68	0,06	6,37	-0,49	$8,5 \cdot 10^{+3}$	0,27

Поляризація електрода в межах від +0,6 до -1,3 В приводить до ущільнення пасиваційних шарів, чому відповідають низькі струми пасивної ділянки в інтервалі потенціалів від +0,3 до -0,4 В. Високе значення опору поляризації є наслідком корозійної стійкості АМС в лужному середовищі. Автори праці [9] припускають, що внаслідок електрохімічного окиснення в 3 % розчині NaCl на поверхні дисиліцидів молібдену, вольфраму і титану утворюються оксидні наноплівки (515 нм), які складаються зі склоподібної матриці SiO₂ і вкраплених кристалітів оксидів відповідних металів. Подібна ситуація виникає під час поляризації АМС у лужних розчинах. Сформовані на поверхні плівки, є двошаровими (рис. 2, б), зокрема, нижній шар, утворений зі склоподібної плівки є щільним та пасивуючим [8, 9], а верхній пористим, добре проникним з розвинутою поверхнею. Зображення двошарової поверхні АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ після електрохімічної реакції у 5М водному розчині КОН можна простежити на мікрофотографії рис. 2, б. Як бачимо, що поверхня металу безпосередньо покрита склоподібною плівкою (шар 1). Її хімічний склад визначається потенціалом, за якого Si вступає в електродну реакцію неповного ступеневого окиснення Si-H → Si-OH → Si-O-Si [10]. Очевидно, один із цих інтермедіатів окиснюється при -1,1 В (див. рис. 1, а). На цій склоподібній поверхні формується другий каталітично активний шар, переважно з оксидів та гідрооксидів заліза (шар 2), процес утворення яких описують реакції



Поверхня такої структури адсорбує молекули реактанту, унаслідок чого відбувається електрокаталітична реакція утворення водню. Поверхня АМС має розвинутий рельєф (див. рис. 2), а відповідно, велику кількість адсорбційних центрів, на яких відбувається відновлення водню. Підтвердженням інтенсивного перебігу реакцій виділення водню на АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ у лужному середовищі є зростання електрокаталітичних максимумів на катодних гілках вольтамперних кривих (див. рис. 1, б) за потенціалів -1,05 та -1,15 В і високе значення струмів обміну, яке зростає від 0,12 до 0,29 А/см² зі збільшенням тривалості електрохімічної реакції.

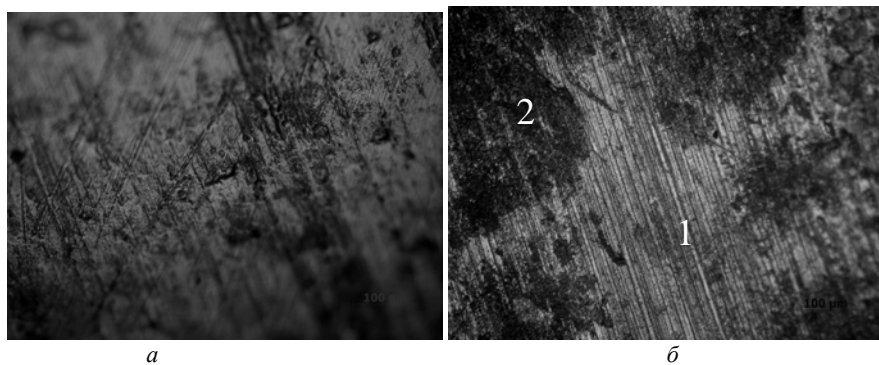


Рис. 2. Мікрофотографії АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ до (а) та після (б) електрохімічної реакції у 5 М водному розчині КОН

У лужному середовищі на АМС-електроді відбувається реакція Вольмера, яку описує рівняння $M + H_2O + e^- = MH_{адс} + OH^-$ (реакція Вольмера). Подальше виділення водню відбувається за двома можливими механізмами: 1) за реакцією Гейровського, яка полягає в електрохімічній десорбції водню: $MH_{адс} + H_2O + e^- = M + H_2\uparrow + OH^-$, 2) за реакцією Тафеля, яка належить до хімічної рекомбінації: $2MH_{адс} = 2M + H_2\uparrow$, де M – адсорбційний центр на металевій поверхні, $MH_{адс}$ – адсорбований водень на поверхні електрода [11, 12].

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії [13, 14] з'ясовано, що десорбція відновленого водню на АМС-електроді відбувається за потенціалів від -1,0 до -1,05 В (рис. 3, 2, 3). Криві 2, 3 мають 45-градусний нахил, що свідчить про дифузійну складову Варбурга, зумовлену виходом катіонів металу внаслідок прямого контакту звільненої від молекулярного водню поверхні АМС.

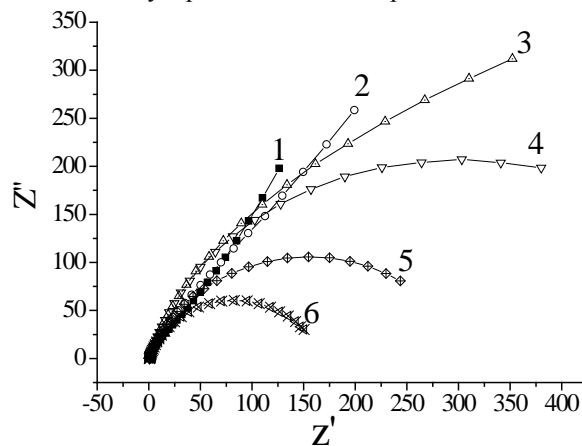


Рис. 3. Криві Найквіста АМС Fe₈₀Si₆B₁₄ у 5 М водному розчині КОН, зняті за потенціалів, В: 1 – -0,95; 2 – -1,0; 3 – -1,05; 4 – -1,1; 5 – -1,15; 6 – -1,2.

Отже, на підставі електрохімічних досліджень (вольтамперометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія) можна зробити висновок, що аморфний сплав Fe₈₀Si₆B₁₄ поряд з високою корозійною стійкістю в 5 М водному розчині КОН має електрохімічну активність у реакціях виділення водню.

1. Сухотин А.Н. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л. : Химия, 1989.
2. Калужена С.А., Муратова Н.А. Пассивация железа в слабощелочном растворе при различных температурах и гидродинамических условиях // Вестник ВГУ. Сер. химия. 2004. № 1. С. 50–54.
3. Rosalbino F., Macciò D., Saccone A. et al. Fe–Mo–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. N 3. P. 1965–1973.
4. Esquire C.A.C., Santos D.M.F., Brito P.S.D. Electrocatalytic activity of simple and modified Fe–P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media // Energy. 2011. Vol. 36. N 2. P. 847–853.
5. Afshari V., Dehghanian C. Effects of grain size on the electrochemical corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Fe coatings in alkaline solution // Corr. Sci. 2009. Vol. 51. N 8. P. 1844–1849.
6. Беднарська Л.М., Герцик О.М., Ковбуз М.О. Динаміка зміни струмів та потенціалів корозії на структурованих поверхнях аморфних електродів Fe–Me–Si–B у водному розчині натрій хлориду // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2005. Т. 40, № 5. С. 79–84.
7. Беднарська Л.М., Ковбуз М.О., Горбачевська Х.Р., Герцик О.М. Термодинамічна оцінка процесів корозії аморфних металевих сплавів в середовищах з різною кислотністю // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. 2000. № 1. С.159–163.
8. Чиркин А.Д., Лавренко В.А., Панасюк А.Д., Талаш В.Н. Образование оксидных нанослоев на поверхности дисилицида вольфрама при анодном окислении // Порошковая металлургия. 2006. № 11/12. С. 94–99.
9. Nguyen Q.D. Electrochemistry in anisotropic etching of silicon in alkaline solutions: A kinematic wave analysis Ph. D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands. 2007. P. 180.
10. Čekerevac M., Simičić M., Nikolić Bujanović L., Popović N. The influence of silicate and sulphate anions on the anodic corrosion and the transpassivity of iron and silicon-rich steel in concentrated KOH solution // Corr. Sci. 2012. Vol. 64. P. 204–212.
11. Serebrennikova I., Paramasivam I., Roy P., et al. Steel corrosion in alkaline batteries // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. N 22. P. 5216–5222.
12. Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., Angelini E. Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R[Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. P. 6696–6703.
13. Sánchez-Moreno M., Takenouti H., García-Jareño J.J. et al. A theoretical approach of impedance spectroscopy during the passivation of steel in alkaline media // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. N 28. P. 7222–7226.
14. Jukic A., Piljac J., Metikoš-Hukovic M. Electrocatalytic behavior of the Co₃₃Zr₆₇ metallic glass for hydrogen evolution // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 166. P. 293–302.

**VOLTAMMETRY INVESTIGATIONS OF THE ELECTROCHEMICAL
ACTIVITY OF THE Fe₈₀Si₆B₁₄ AMORPHOUS ALLOYS
IN ALKALINE SOLUTION**

L. Boichyshyn

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

Electrochemical activity of the Fe₈₀Si₆B₁₄ amorphous alloys in aqua solution KOH in the hydrogen evolution reactions was estimated by the voltammetry method. Indicated, that the anodic polarisation of the AMA-electrode in alkaline solution occur the passivation of the surface at -0,5 – +0,5 V. The cathodes polarisation AMA lead to electro catalytic hydrogen reduction at -1,0 – -1,05 V.

Key words: amorphous metallic alloys, hydrogen, electro catalysis, corrosion potential, corrosion current.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АМОРФНОГО СПЛАВА
Fe₈₀Si₆B₁₄ в ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ**

Л. Бойчишин

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: lboichyshyn@yahoo.com*

Вольтамперометрическим методом оценено электрохимическую активность аморфного сплава Fe₈₀Si₆B₁₄ в водном растворе KOH в реакциях выделения водорода. Показано, что при анодной поляризации АМС-электрода в щелочной среде происходит пассивация поверхности при потенциалах от -0,5 до +0,5 В. Катодная поляризация АМС приводит к электрокаталитическому выделению водорода при потенциалах від -1,0 до -1,05 В.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, водород, электрокатализ, потенциал коррозии, ток коррозии.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012
Прийнята до друку 26.12.2012