

М.О. Ковбуз, Л.М. Бойчишин, О.М. Герцик, Т.Г. Переверзева,
Р.Я. Серкіз, Б.Я. Котур

Вплив поляризації аморфних металевих електродів на формування поверхневих оксидних шарів з каталітичними властивостями

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

Комплексом мікроскопічних і електрохімічних методів досліджені параметри поверхневих захисних шарів на аморфних сплавах $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ та $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$, сформованих у лужному середовищі. Наявність Nb в аморфних сплавах зумовлює чітко розвинуті дифузійні області вторинних гідроксидно-оксидних плівок мікрофібрилярної будови. За наявності Y захисні шари ущільнюються і запобігають активній корозії поверхні електродів, що сприяє пролонгованому електрокаталізу.

Ключові слова: електрокаталіз, аморфний сплав, оксидно-гідроксидні шари.

Стаття постуила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Особливістю електрокаталітичних процесів у порівнянні з гетерогенкаталітичними є умова, що хоча б в одній стадії процесу відбувається перенос електрону через межу електроліт/електрод [1]. Цим зумовлена залежність швидкості реакції від градієнту електричного потенціалу на межі фаз, тобто від її хімічного складу і будови [2]. Отже, зв'язок між структурою електроду і його адсорбційними і каталітичними властивостями є однією з центральних проблем електролізу. Науково обґрунтоване створення електрокаталітичних електродів для сучасних технологій вимагає знання топологічних і структурних характеристик матеріалів [3, 4].

Електрохімічні властивості аморфних металевих сплавів (АМС) залежать не тільки від їх складу, але і від структурного стану поверхні. Висока корозійна стійкість аморфних сплавів є наслідком зміни електронної будови атомів при їхньому переході від кристалічного до аморфного стану. Аморфізація сплавів супроводжується підвищенням електрохімічної активності поверхні із швидким утворенням щільних плівок оксидів, що забезпечують високі антикорозійні властивості.

Попередньо було оцінено електрокаталітичну активність аморфних сплавів Fe-Nb-B, допованих РЗМ: Y, Gd, Tb, Dy [5]. Всі доповані сплави проявляють підвищену електрокаталітичну активність в реакції виділення водню, що зумовило

детальне вивчення цього процесу за участю поверхневих оксидно-гідроксидних шарів.

I. Матеріали та методи дослідження

Вихідний трикомпонентний сплав $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ легували 2 ат.% Y – $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$. Використовували вихідні компоненти високої чистоти – 99,99 %. Сплави у вигляді стрічок товщиною 20, 30 мкм одержували методом спінінгування розплаву в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Мікроскопічні дослідження проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на базі електронного мікроскопу-мікроаналізатора РЕММА – 102-02.

Основними зображеннями в електронному мікроскопі є зображення у пружновідбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах. Є два різновиди зображень BSE – топологічне (ТОПО) та композиційне (СОМПО). У режимі ТОПО простежувалась топологія поверхні, а в СОМПО – фазовий контраст, де кожна фаза зразка має яскравість свічення, пропорційну до її усередненого атомного номера [6]. За даними рентгенівського мікроаналізу одержано спектри, лінії якого характеризують наявні в зразку хімічні елементи. Порівняння інтенсивностей відповідних ліній зразка і еталона з відомим вмістом досліджуваного елемента дозволяє проводити кількісну оцінку вмісту

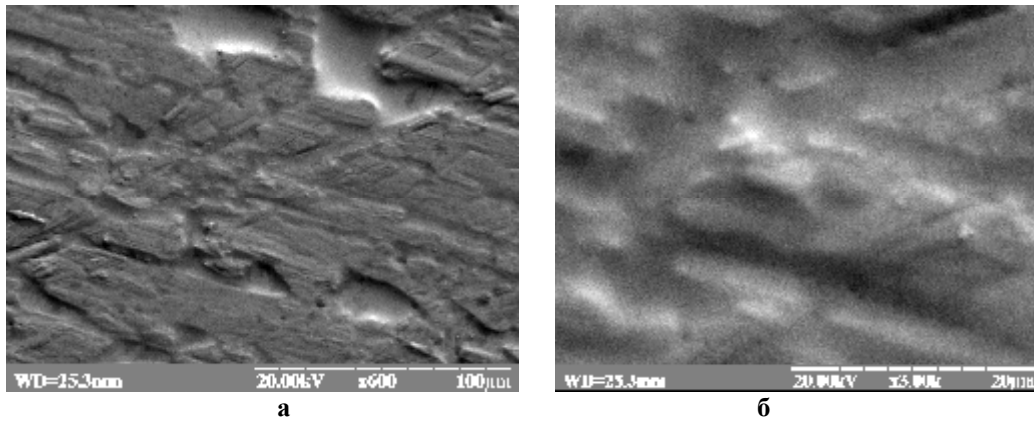


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні вихідного АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$: а - $\times 600$; б - $\times 3000$ у режимі SEI

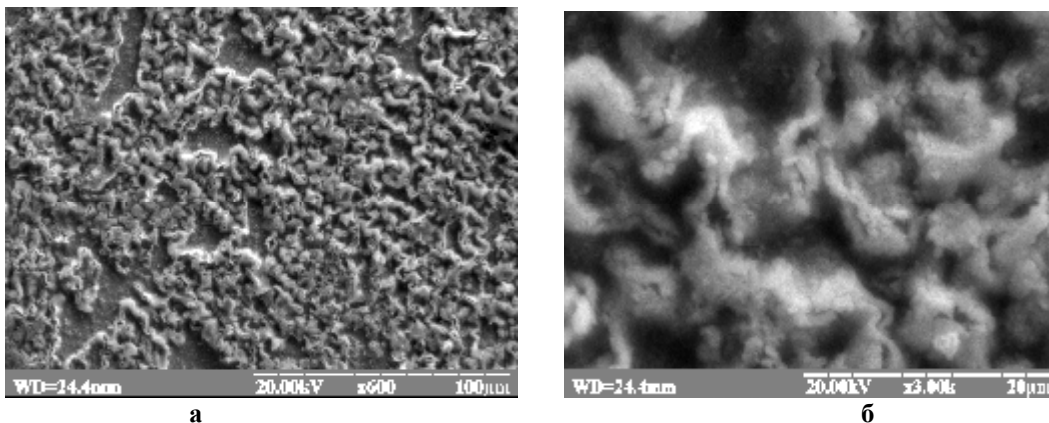


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ після багаторазової електрохімічної поляризації електроду $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ в 5,0 М водному розчині КОН: а - $\times 600$; б - $\times 3000$ у режимі SEI

компонентів зразка, інструментальна похибка визначення – 5 %.

В циклічній вольтамперометрії робочим електродом була пластинка з досліджуваного аморфного сплаву площею $0,15 \text{ cm}^2$, хлорсрібний електрод порівняння $Ag/AgCl/KCl_{нас}$ та допоміжний електрод – платинова пластинка. Дослідження проводили на приладі Jaissle Potentiostat / Galvanostat IPM PC-R.

у режимі SEI. Однак, мікрофотографії зняті в режимі COMPO цієї ж поверхні АМС дозволяють спостерігати під мікрофібрилами щільну плівку, утворену внаслідок електрохімічної реакції (рис. 3). Слід зауважити, що наявність Nb сприяє створенню чітких дифузійних мікрофібрильних областей, які відіграють роль каталітичних центрів у електрохімічних реакціях виділення водню. Вміст Nb в точці 2 (рис. 3) є вищим ніж на рівномірному

II. Результати та обговорення

Мікрорельєф і щільність захисних шарів, які самочинно формуються на поверхні усіх АМС у контакті з повітрям, досліджено методом електронної скануючої мікроскопії в режимах SEI та COMPO. З наведених на рис. 1,а, б мікрофотографій АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ видно, що поверхня вкрита захисними оксидами, які характеризуються високою адгезією і щільно прилягають до поверхні, створюючи бар'єр проникненню агресивних іонів до поверхні сплаву.

Багаторазова поляризація електроду $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ в межах від $(-1,4 \div +0,6) \text{ В}$ в 5,0 М водному розчині КОН приводить до створення на поверхні АМС вторинних пасиваційних плівок з мікрорельєфною морфологією у вигляді переплетених неперервних мікрофібрил з поперечним перерізом 2 – 4 мкм (рис. 2). На мікрофотографії (рис. 2) зафіксовано поверхню

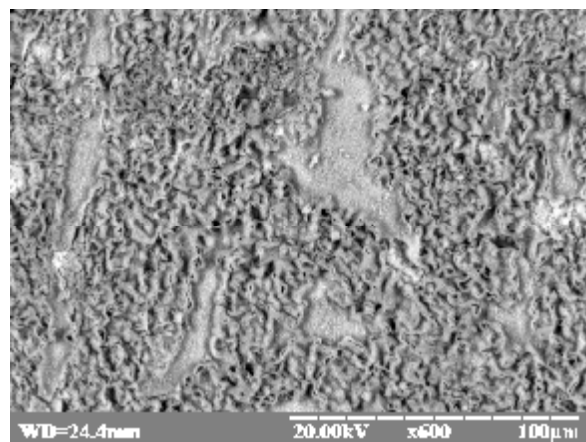
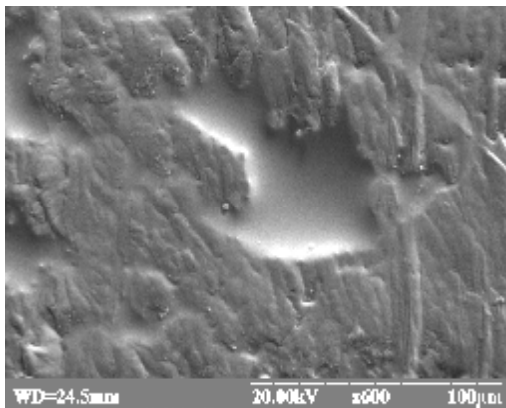


Рис. 3. Мікрофотографія поверхні АМС $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ після багаторазової поляризації зразка в 5,0 М водному розчині КОН $\times 600$ у режимі COMPO.

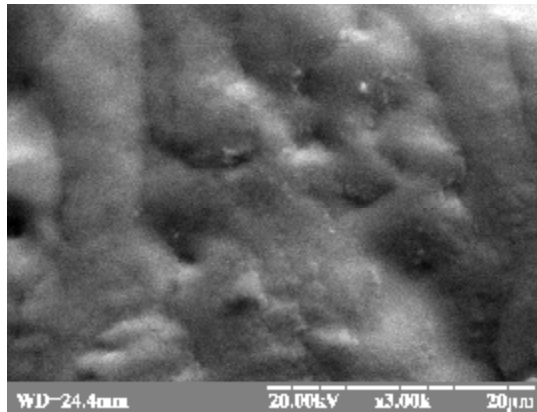
Таблиця 1

Елементний склад зразків АМС–електродів до та після електрохімічної поляризації в 5 М водному розчині КОН

Елемент	АМС					
	Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄			Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂		
	до	після		до	після	
		Точка 1	Точка 2		Точка 1	Точка 2
Fe	79,35	50,10	68,03	70,69	39,40	51,51
Nb	3,41	1,81	2,43	3,19	1,23	2,24
Y	-	-	-	1,78	0,90	1,34
B	13,24	48,09	29,54	26,12	59,34	46,25
K	-	6,76	2,37	-	15,06	6,70

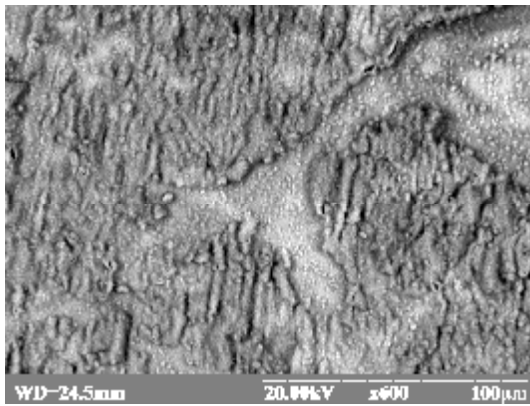


а

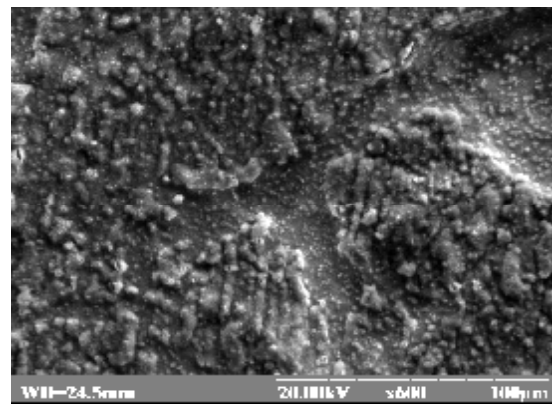


б

Рис. 4. Мікрофотографії поверхні вихідного зразка АМС Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂: а - ×600; б - ×3000 у режимі SEI



а



б

Рис. 5. Мікрофотографії поверхні зразка АМС Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂ після електрохімічної реакції в 5 М водному розчині КОН: а - СОМРО; б – SEI; ×600

окисненій поверхні (точка 1, рис. 3, табл. 1).

Введення до складу 2 % Y замість Fe сплаву гомогенізують поверхневі оксидні шари (рис. 4), які самочинно формуються на поверхні АМС у процесі їх отримання. Внаслідок електрохімічної реакції відбувається формування нещільних перерваних вторинних оксидно-гідроксидних шарів, у яких вміст Fe, Nb, Y (рис. 5, табл. 1, точка 1) є меншим, ніж у щільно прилягаючій пасиваційній плівці. Збільшення у 3000 разів у точці 2 (рис. 6) дає можливість зафіксувати розвинену глобулярну структуру

пасиваційного шару.

Отже, добавки Nb в аморфному сплаві Fe₈₄Nb₂B₁₄ сприяють утворенню чітко розвинених дифузійних областей вторинних плівок мікрофібрилярної будови. Легування АМС 2 ат. % Y гомогенізує самочинно утворені оксидно-гідроксидні шари на вихідних зразках. Унаслідок поляризації в межах (-1,4 ÷ +0,6) В на АМС – електроді Fe₈₂Nb₂B₁₄Y₂ створюються високорозвинені шари з дендритною структурою [7].

За даними циклічних вольтамперограм (рис. 7)

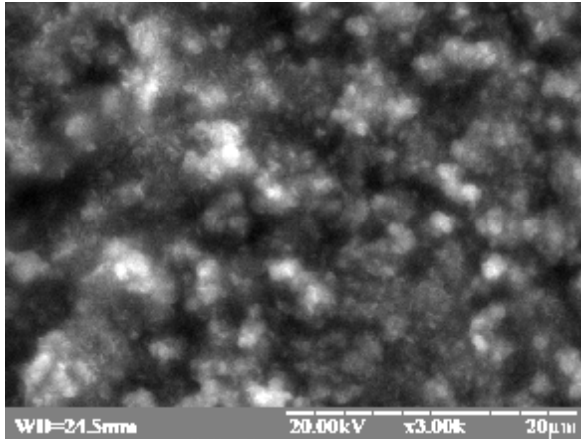
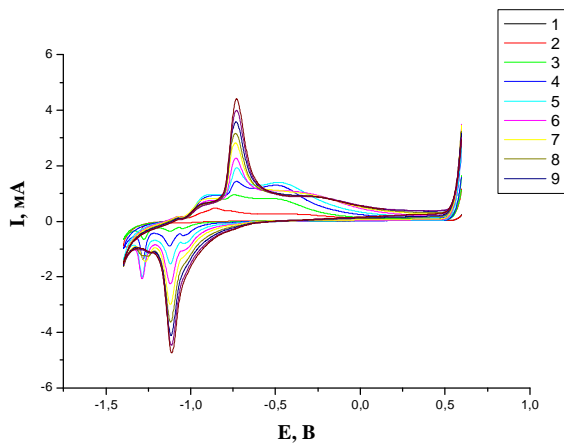
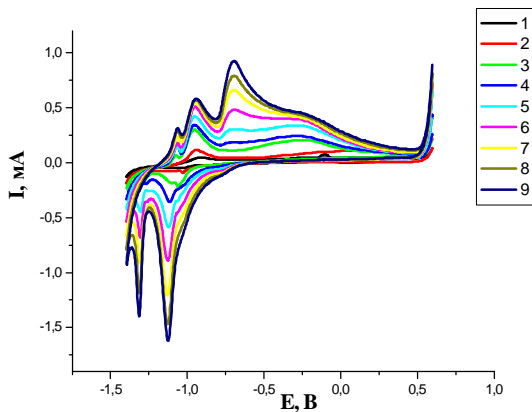


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні вихідного АМС $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ після електрохімічної реакції в 5 М водному розчині КОН $\times 3000$ у режимі SEI.



а



б

Рис. 7. Циклічні вольтамперограми аморфного сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (а) і $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (б) у 5,0 М водному розчині КОН.

можна простежити, що під час сканування потенціалу на $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ -електроді каталітична хвиля водню до шостого циклу активно зростає, а наступне навантаження на електрод потенціалу знижує його активність. Легування аморфного сплаву

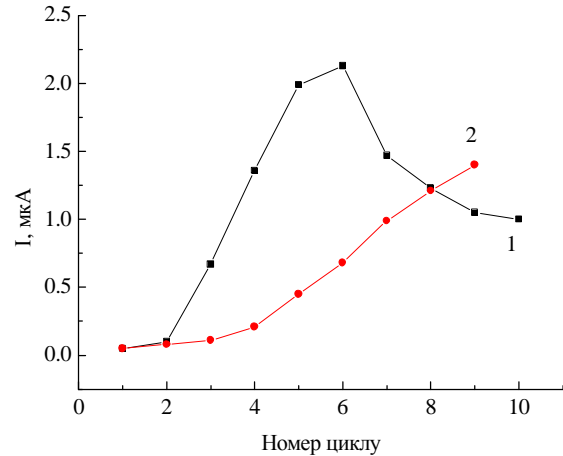


Рис. 8. Вплив повторного циклічного сканування потенціалу (номер циклу) у межах $(-1,5 \div +0,5)$ В на величину електро-каталітичного струму виділення водню на електродах $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ (1) та $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ (2) у 5,0 М водному розчині КОН.

ітрієм підвищує тривалість використання електроду для електрокаталітичного виділення водню (рис. 8).

Висновки

1. На поверхні легованого Y аморфного сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ у 5,0 М водному розчині КОН формуються щільніші гідроксидно-оксидні шари з високорозвиненою дендритною структурою у порівнянні з вихідним сплавом $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$.
2. Наявність Nb в аморфних сплавах зумовлює чітко розвинуті дифузійні області вторинних гідроксидно-оксидних плівок мікрофібрилярної будови.
3. У 5,0 М водному розчині КОН електрод $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ виявляє тривалішу каталітичну активність у порівнянні з нелегованим $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$.
4. Легований Y сплав $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$ з нанесеними оксидно-гідроксидними шарами може використовуватись як активний електрод для електрокаталітичного виділення водню.

Ковбуз М.О. - кандидат хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Бойчишин Л.М. - кандидат хімічних наук, доцент, викладач кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Герцик О.М. - кандидат хімічних наук, доцент, викладач кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Переверзева Т.Г. - аспірант кафедри фізичної та колоїдної хімії хімічного факультету;

Серкіз Р.Я. - інженер лабораторії електронної мікроскопії та мікроаналізу;

Котур Б.Я. - доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи.

- [1] Б.И. Подловченко, В.Н. Андреев, Успехи химии, 71(10), 950 (2002).
- [2] V.E. Diuk, V.G. Gerasyova, T.N. Bezuglaya, V.K. Yatsimirskii, Theor. Exper. Chem. 44(4), 252 (2008).
- [3] В.С. Багоцкий, Проблемы электрокатализа (Наука, Москва, 1980).
- [4] В.С. Кублановский, Вопросы химии и химической технологии 4(2), 292 (2011).
- [5] L. Boichyshyn, M. Kovbuz, O. Hertsyk, T. Pereverzeva, B. Kotur, XIX International seminar on physics and chemistry of solids and advanced materials (Czestochowa, Poland, 2013), p. 129.
- [6] О.Я. Тузяк, В.Ю. Курляк, Основы электронной та зондовой микроскопии (Видавництво ЛНУ ім. Івана Франка, Львів, 2012).
- [7] A. Chrobak, V. Nosenko, G. Haneczek, L. Boichyshyn, M. Karolus, B. Kotur, J. Non-Cryst. Sol. 357, 4 (2011).

M.A. Kovbuz, L.M. Boichyshyn, O.M. Hertsyk, T.G. Pereverzeva, R.Ya. Serkiz,
B.Ya. Kotur

Influence of Polarization of Amorphous Metallic Electrodes on Forming Surface Oxide Layers with Catalytic Properties

Ivan Franko Lviv National University, Kyryla and Mefodiya Str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine, o_hertsyk@yahoo.com

Parameters of surface protective layers formed on the amorphous alloys $Fe_{84}Nb_2B_{14}$ and $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ in alkaline environment have been investigated by microscopic and electrochemical methods. The presence of Nb in amorphous alloys determines appearing of clearly developed diffusive areas of secondary hydroxide-oxide tapes with microfibrillar structure. At presence of Y protective layers become more compact and prevent active corrosion of electrodes surface, that assists the prolonged electro-catalysis.

Keywords: electrocatalysis, amorphous alloy, oxide-hydroxide layers.