

УДК 544:138

## ТЕРМІЧНА АКТИВАЦІЯ АМС-ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

**О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Бойчишин, С. Головей, Б. Котур**

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

Різними фізико-хімічними методами досліджено каталітичну активність аморфних металевих сплавів  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  та  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$  у 5,0М водному розчині КОН. Оцінено вплив попередньої термообробки сплавів за температур першої стадії кристалізації ( $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  –  $T = 774$  К,  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$  –  $T = 834$  К) на їхню каталітичну активність. З'ясовано, що попередня термообробка підвищує активність АМС  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$ .

*Ключові слова:* аморфні металеві сплави, електрокаталіз, виділення водню.

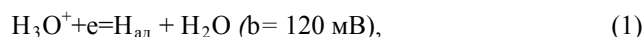
До найефективніших напрямів каталізу фізико-неорганічної хімії [1–3] належать електрохімічні технології, що надають змогу гнучко керувати вмістом компонентів, швидкістю їхнього співосадження і станом поверхні завдяки варіюванню як складу електролітів, так і режимів поляризації (статичної або імпульсної, реверсу струму чи зниження потужності тощо). Застосування електрохімічних методів не тільки сприяє реалізації переходів між окремими ланками взаємозумовленого ланцюга параметри процесу–склад і структура матеріалу–властивості–функції–використання [2], а й становить підґрунтя для їхнього моніторингу і керування перебігом перетворень. Саме завдяки цьому формують покриття різноманітного якісного та кількісного складу із заданим комплексом функціональних властивостей (синергетичних або адитивних): підвищеною міцністю, твердістю, зносо- та термостійкістю, каталітичною активністю, високим хімічним опором тощо.

Будь-яка окисно-відновна реакція завжди супроводжується перенесенням заряду через міжфазову межу електрод/електроліт, однак той факт, що швидкість більшості реакцій залежить від природи електрода, зумовлений непрямим впливом роботи виходу на швидкість перенесення електрона.

Є велика кількість експериментальних даних, що пов'язують електрокаталітичну активність речовин (ЕКА) з їхніми фізичними чи хімічними властивостями, зокрема, не тільки з їхнім хімічним складом й об'ємними електрофізичними властивостями, а й їх структурними чинниками і фізичним станом поверхні [4–7].

Серед електродних реакцій найпоширенішим прикладом електрокаталізу є реакція виділення водню, розглянута в багатьох працях, зокрема, у класичних дослідженнях О. Фрумкіна, М. Фольмера, Я. Гейровського, Т. Ердей Груза [2], та сучасних [8, 9], з погляду залежності густини струму обміну або перенапруги від деяких властивостей металів: міжатомної відстані, температури плавлення, теплоти сублімації та випаровування, роботи виходу електрона, потенціалу нульового заряду тощо.

Виділення водню на металах з малими енергіями зв'язку Me-H ( $E_{Me-H}$ ) лімітоване стадією розряду (Tl, Hg, Pb, Cd, In, Zn, Bi, Ag, Cu тощо)



на металах з високими  $E_{Me-H}$  – стадією рекомбінації (Nb, Ta, W, Mo, Os, Ru, Re)



тоді як на таких металах, як Ni, Co, Fe, зі зростанням поляризації природа лімітувальної стадії змінюється від (1) до (2). Величина  $b$  характеризує швидкість електрохімічної реакції [2].

Феромагнітні аморфні металеві сплави (АМС) на основі феруму є перспективними матеріалами, і розширювати їхнє використання можна не лише зміною елементного складу, а також модифікацією різними чинниками, такими як відпал у різних режимах.

Для дослідження в 5,0 М розчині калій гідроксиду (KOH) вибрано аморфні металеві сплави  $Fe_{82}Si_2B_{16}$  (АМС-1) та  $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$  (АМС-2), одержані методом швидкого охолодження на мідному барабані у вигляді стрічок шириною  $\approx 2$  см і товщиною близько 20 мкм, для якої розрізняли контактний та зовнішній бік. Сплави виготовлені й передані для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ.

Зразки АМС піддавали попередній 15-хвилинній термічній обробці за температур першої стадії кристалізації:  $Fe_{82}Si_2B_{16}$  –  $T = 774$  К,  $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$  –  $T = 834$  К, яку визначали окремо для кожного зразка методом диференціальної сканувальної калориметрії.

Електрохімічні дослідження АМС проводили за допомогою потенціостата Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R у гальванічному елементі типу АМС-електрод|водний розчин KOH|Ag/AgCl/KCl. Робочим електродом була пластинка з досліджуваного аморфного матеріалу площею  $0,15 \text{ см}^2$ , аргентумхлоридний електрод порівняння марки ЭВЛ-1М1 та допоміжний електрод-платинова пластинка.

Мікрофотографії поверхні стрічки аморфного сплаву одержували за допомогою електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 зі збільшенням у 600 разів.

На вольтамперометричних кривих (рис. 1) простежується помітна пасиваційна ділянка в межах потенціалів від  $-0,5$  до  $+0,5$  В. Однак пасивація АМС відбувається через низку електрохімічних перетворень. Хід цих перетворень залежить від елементного складу АМС-електрода. Зокрема, на вольтамперограмах АМС-1 (див. рис. 1) зафіксовано три помітні максимуми при потенціалах  $-1,1$ ,  $-0,87$  і  $-0,68$  В, причому найвищі струми є при  $-0,68$  В і становлять  $13,6 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ .

Додаткове легування аморфного сплаву 5 ат. % Мо (див. рис. 1, табл. 1) приводить до зменшення струмів корозії, які становлять  $(2,9-4,2) \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ , у цьому разі потенціал корозії зсувається в катодний бік. Негативний потенціал корозії свідчить про те, що поверхня АМС-2 окиснюється легко, у цьому випадку струми всіх максимумів окиснення є нижчими і струм максимуму при  $-0,72$  В становить  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ . Зазначимо, що добавки Мо зумовлюють розділення максимуму при  $E = -0,87$  В та  $E = -1,10$  В, причому він зростає в часі електрохімічної реакції до 640 с, а далі в разі поляризації електрода цей максимум зменшується удвічі.

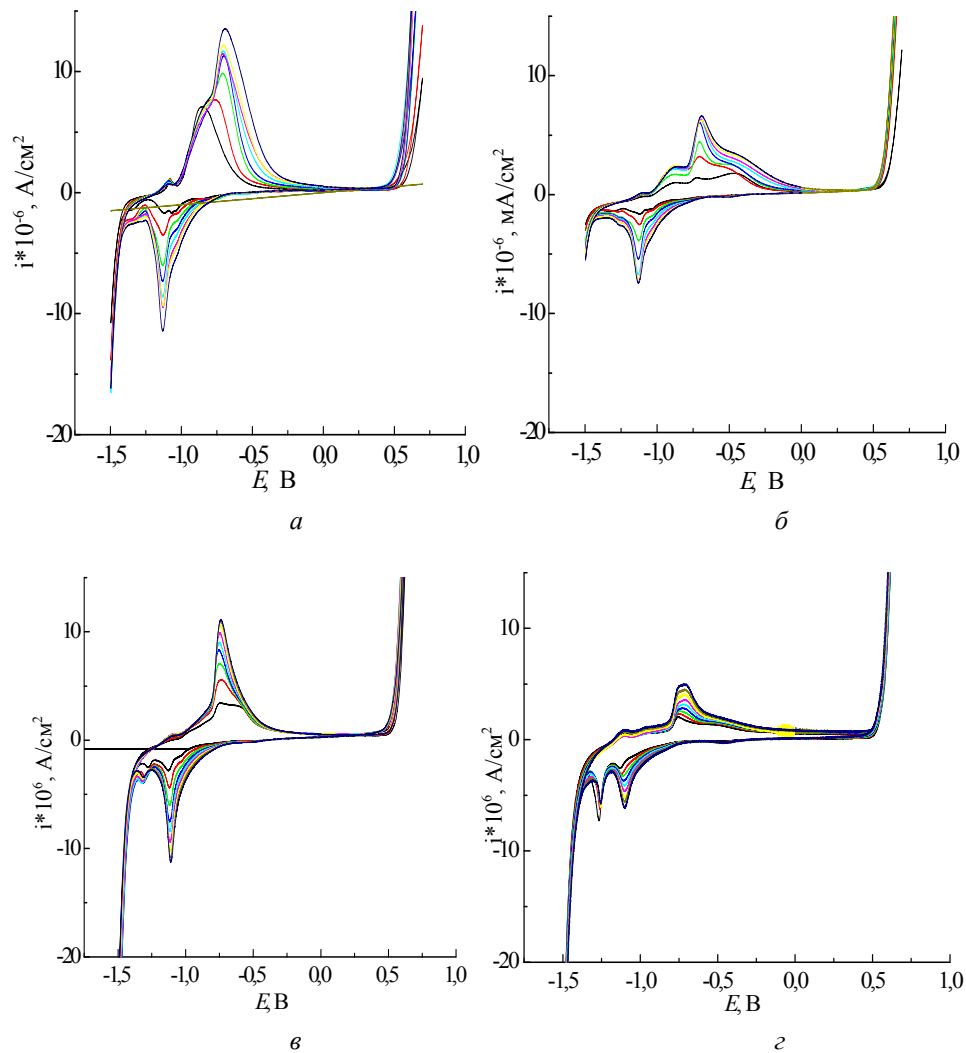


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми AMC  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  (а, в) та  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$  (б, з) у 5,0 М водному розчині КОН: а, б – вихідні; в, з – відпалені 15 хв за температур першої стадії кристалізації 774 та 834 К, відповідно

Електрохімічне виділення водню відбувається на AMC зразках за потенціалу приблизно -1,45 В, тому детально вивчали катодну гілку циклічних вольтамперограм (див. рис. 1). Електрохімічну активність сплавів оцінено за струмами та потенціалами корозії, а також за коефіцієнтом рівняння Тафеля  $b$  та струмом обміну гілок вольтамперних кривих, які фіксували від 0,7 до -1,5 В у катодний бік (див. табл. 1).

Аналіз значень коефіцієнта кутового нахилу в ділянці виділення водню ( $b_{\text{H}_2}$ ) довів, що інтенсивніше виділення відбувається на AMC-2, крім того, інтенсивність зростає з тривалістю поляризації.

Таблиця 1

Вплив тривалості поляризації АМС електродів у 5,0 М водному розчині КОН на електрохімічні параметри розчинення

Номер циклу	$i_{кор} \cdot 10^6$ А/см <sup>2</sup>	$E_{кор}$ , В	$b \cdot 10^3$ , В	$\alpha$	$j_o \cdot 10^6$ , А/см <sup>2</sup>	$b_{H_2} \cdot 10^3$ , В	$j_{H_2} \cdot 10^6$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha_{H_2}$
Fe <sub>82</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>16</sub>								
1	3,5	-0,27	4,9	0,012	0,28	7,3	0,02	0,007
5	6,5	-0,28	6,4	0,009	0,30	7,0	0,03	0,008
9	5,0	-0,30	9,1	0,006	0,36	7,0	0,04	0,008
Fe <sub>75</sub> Mo <sub>5</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>14</sub>								
1	2,9	-0,40	13,2	0,004	0,30	7,7	0,04	0,007
5	3,1	-0,38	16,3	0,004	0,38	8,1	0,06	0,007
9	4,2	-0,40	13,4	0,004	0,43	9,8	0,08	0,006

У разі нагрівання до певної температури аморфні металеві сплави переходять у стійкіший кристалічний стан, втрачаючи свої характерні властивості [8]. Тому виникає необхідність заздалегідь передбачати температурно-часову стабільність сплавів на основі феруму в аморфному стані.

Оцінка впливу поляризації електродів у 5,0 М водному розчині КОН після їхньої попередньої температурної обробки за температур нано кристалізації (див. рис. 1) засвідчила, що відпал АМС-1 приводить до зсуву потенціалів корозії в катодний бік, а це означає руйнування поверхневого шару в агресивному середовищі. Однак під час циклічного сканування потенціалу поверхня, очевидно, більше не руйнується, оскільки потенціал стає більш додатним (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив тривалості поляризації попередньо відпалених протягом 15 хв електродів у 5,0 М водному розчині КОН на електрохімічні параметри розчинення

Номер циклу	$i_{кор} \cdot 10^6$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{кор}$ , В	$b_{кат} \cdot 10^3$ , В	$\alpha_{кат}$	$j_{o,кат} \cdot 10^6$ , А/см <sup>2</sup>	$b_{H_2} \cdot 10^3$ , В	$j_{H_2} \cdot 10^6$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha_{H_2}$
Fe <sub>82</sub> Si <sub>2</sub> B <sub>16</sub> (T = 772 K)								
1	9,8	-0,41	11,8	0,005	0,32	8,1	0,04	0,007
5	9,3	-0,35	19,2	0,003	0,40	6,5	0,05	0,009
9	8,4	-0,37	16,2	0,004	0,41	7,1	0,05	0,008
Fe <sub>75</sub> Mo <sub>5</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>14</sub> (T = 834 K)								
1	4,76	-0,54	15,5	0,004	0,21	8,7	0,08	0,007
5	5,36	-0,45	12,5	0,005	0,25	8,8	0,08	0,007
9	6,25	-0,46	12,6	0,005	0,24	8,7	0,09	0,007

Зразки АМС-2, який додатково легований 5 ат. % Мо, виявились чутливішими до попередньої термообробки, про що свідчить більший зсув потенціалу та ще й в анодну ділянку.

Аналіз результатів дослідження із застосуванням електронної мікроскопії АМС Fe<sub>82</sub>Si<sub>2</sub>B<sub>16</sub> та Fe<sub>75</sub>Mo<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>14</sub> (рис. 2) узгоджуються з результатами оцінки їхньої антикорозійної та каталітичної здатності електрохімічними методами.

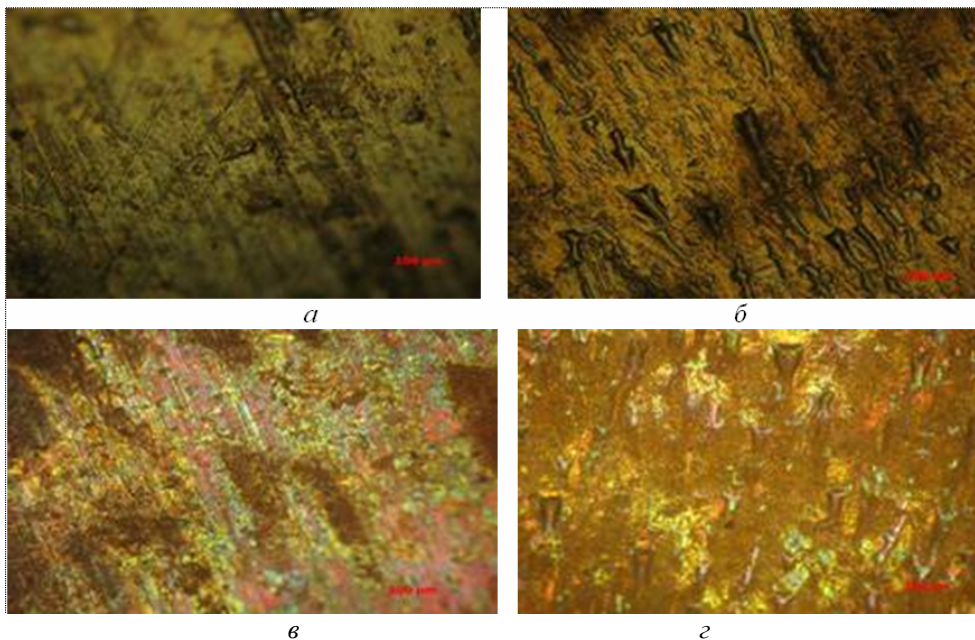


Рис. 2. Мікрофотографії (збільшення у 600 разів) АМС  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  (а, в) та  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$  (б, г) до (а, б) та після (в, г) контакту із 5,0 М водним розчином КОН

Часткова заміна Fe на Mo в аморфних металевих сплавах сприяє формуванню щільних захисних оксидних плівок. І, очевидно, підвищена відновна активність у концентрованих лужних розчинах сприяє також виділенню водню, що підтверджено високими струмами в цій ділянці.

Інтенсивніше виділення водню відбувається на АМС  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$  порівняно з  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$ , що характеризують вищі значення струмів обміну на відповідних ділянках потенціалів. З'ясовано, що попередня термічна 15-хвилинна обробка зразків АМС за відповідних температур нанокристалізації ( $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$  – 774 К,  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$  – 834 К) підвищує їхню електрохімічну активність у реакціях виділення водню, яке фіксували при  $E = -1,4 \dots -1,5$  В.

Величини струмів обміну, обчислені з вольтамперних кривих, свідчать про зростання швидкості виділення водню на відпалених зразках. Більше впливає попередня термообробка на активність АМС  $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{Si}_6\text{B}_{14}$ .

1. Коровин Н.В. О связи электрокаталитической активности металлов в реакции выделения водорода с их свойствами // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 12. С. 1629–1634.
2. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988.
3. Козин Л. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. К.: Наук. думка, 2006.

4. Беднарська Л.М., Ковбуз М.О., Герцик О.М. та ін. Термодинамічна оцінка процесів корозії аморфних металевих сплавів в середовищах з різною кислотністю // Фіз.- хім. мех. матер. Спец. вип. 2000. № 1. С. 159–163.
5. Беднарская Л.М., Ковбуз М.А., Герцик О.М. Антиккоррозионная устойчивость аморфных сплавов в OH-содержащих водных растворах // Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки. Тез. докл. Всерос. конф. 2010. С. 308.
6. Бойчишин Л. Вольтамперометричне дослідження електрохімічної активності аморфного сплаву  $Fe_{80}Si_6Si_{14}$  в лужному розчині // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Ч. 2. С. 366–371.
7. Сытников П.В., Юсенко К.В., Корнев С.В. и др. Биметаллические Co-Pt катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 292–297.
8. Lysov V.I., Tsaregradskaya T.L., Turkov O.V. et al. Determination of temperature and temporal interval of stability of structure and properties of multicomponent amorphous alloys // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. 2012. Vol. 25(64). N 1. P. 184–192.
9. Huilong Yang, Yufu Sun, Jingjie Shen et al. Microstructure and Properties of Fe-Based Coating on Column Surface Formed by High Frequency Induction Cladding // J. of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2012. Vol. 2. P. 40–43.

## THERMAL ACTIVATION OF AMA-ELECTRODES FOR HYDROGEN EVOLUTION

O. Hertsyk, M. Kovbuz, L. Bojchyshyn, S. Golovej, B. Kotur

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str. 6, UA-79005, Lviv, Ukraine,  
e-mail: [o\\_hertsyk@yahoo.com](mailto:o_hertsyk@yahoo.com)*

The catalytic activity of amorphous metallic alloys (AMA)  $Fe_{82}Si_2B_{16}$  and  $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$  in 0,5 M aqueous solution of KOH was estimated by different physicochemical methods. Electrochemical investigation of AMA in 0,5 M aqueous solution of KOH, which was carried out by potentiostat Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R, showed that electrochemical hydrogen generation took place on amorphous alloys  $Fe_{82}Si_2B_{16}$  and  $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$  at potential -1,45 V, that's why activity of alloys was estimated by corrosion currents and potentials and also by coefficient (b) of Taffel equation and exchange currents of voltaperometric curves, which were fixed from 0,7 to -1,5 V in cathodic side.

Analysis of values of slope angle coefficient in range of hydrogen generation ( $b_{H_2}$ ) showed that intense generation took place on AMA  $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$ , in addition intense increasing with polarization duration. The influence of preliminary thermal treatment of the alloys on their catalytic activity was examined. Samples of AMA heated 15 minutes at the temperature of the first stage of crystallization:  $Fe_{82}Si_2B_{16}-T=774$  K,  $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}-T=834$  K, which were determined apart for each sample by differential scanning calorimetry method. It was determined that preliminary heat treatment increasing catalytic activity of  $Fe_{75}Mo_5Si_6B_{14}$  amorphous metallic alloy.

*Key words:* amorphous metallic alloys, electrocatalysis, hydrogen evolution.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ АМС-ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ  
ВОДОРОДА****О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Бойчишин, С. Головей, Б. Котур**

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

Различными физико-химическими методами исследовано каталитическую активность аморфных сплавов  $Fe_{82}Si_2V_{16}$  и  $Fe_{75}Mo_5Si_6V_{14}$  в 5,0М водном растворе КОН. Оценено влияние предварительной термообработки сплавов при температурах первой стадии кристаллизации ( $Fe_{82}Si_2V_{16}$  –  $T = 774$  К,  $Fe_{75}Mo_5Si_6V_{14}$  –  $T = 834$  К) на их каталитическую активность. Установлено, что предварительная термообработка повышает активность АМС  $Fe_{75}Mo_5Si_6V_{14}$ .

*Ключевые слова:* аморфные металлические сплавы, электрокатализ, выделение водорода.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013  
Прийнята до друку 19.12.2013