

УДК 54-161+544.653.22

*Оксана ГЕРЦИК, Мирослава КОВБУЗ, Тетяна ПЕРЕВЕРЗЄВА,
Софія ШУРКО, Богдан КОТУР*

ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ АМОΡФНИХ МЕТАЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

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

Розглянуто різні методи модифікації електродів. Електрохімічними методами (потенціометрією, циклічною вольтамперометрією, електрохімічною імпедансною спектроскопією) досліджено вплив модифікації термообробкою, змінним магнітним полем та олігопероксидами на електрохімічні характеристики аморфних сплавів $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, $Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_{3,0}B_{2,9}$, $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$. Показано ефективність комбінованої модифікації для підвищення корозійної тривкості поверхні сплавів.

Ключові слова: модифікація, аморфні металеві сплави, олігопероксиди.

Вступ

Модифікація електродів електрохімічних систем полягає у цільовій зміні властивостей поверхні електроду через формування на ній молекулярно-організованих шарів хімічних сполук, які можуть оборотно відновлюватися чи окислюватися при накладанні зовнішнього потенціалу. Модифікація зумовлює появу нових властивостей поверхні: електрохімічних, адсорбційних, каталітичних, оптичних та інших, що дозволяє застосовувати її з метою надання електродові:

- каталітичних властивостей у електрохімічних процесах;
- здатності акумулювати електричну енергію у вигляді продуктів окисно-відновних реакцій, які відбуваються у модифікованому шарі;
- селективності основного цільового процесу у випадку зміни початкових умов реакції (концентрації реагентів, температури, дифузії та інших);
- здатності конвертувати енергію світла у електричну енергію за рахунок фотостимульованих окисно-відновних процесів за участю компонентів модифікованого шару [1–4].

Термін «модифікований електрод» (МЕ) вперше запропонований Мюресом у 1975 р., потім з'явилися терміни «хімічно модифікований електрод» (ХМЕ) і «полімер модифікований електрод» (ПМЕ) [5, 6].

Мета роботи полягала у формуванні поверхневих оксидних шарів (ХМЕ) і полімерних плівок (ПМЕ) для підвищення каталітичної дії та антикорозійного захисту аморфних металевих сплавів, що використовуються у електрокаталізі.

Електрокаталіз із застосуванням ХМЕ використовується, в основному, для визначення аналітичних кількостей органічних та неорганічних речовин. Такі

високочутливі електроди часто застосовуються для визначення біологічно-активних сполук [7–9]. При розгляді механізму електрокаталізу виділено дві групи електродів. До першої групи входять електроди на основі міді, срібла і золота. В процесі анодної поляризації в лужних розчинах вони пасивуються внаслідок утворення відповідних оксидів. В присутності органічних деполаризаторів, в свою чергу, безпосередньо утворюються активовані комплекси за участю оксидів. Наприклад, каталітичне електроокиснення глюкози відбувається за участю оксиду міді (II), що утворилася на поверхні електроду в процесі поляризації [10]. Друга група електродів – це нікелеві, кобальтові, залізні, свинцеві. Скачки потенціалів окиснення на вольтамперограмах зумовлені оксидами металів високого ступеню окиснення. У випадку окиснення глюкози у присутності нікелевого електроду простежується підвищення піку при потенціалі 0,40 В, зумовленого переходом Ni (II) у Ni (III), а в результаті утворення глюконової кислоти регенерується Ni (II) [11].

Отже, оксиди металів відіграють роль медіаторів електронного переносу, прискорюючи окисно-відновні процеси, підвищують струми електрохімічних процесів, в результаті чого підвищується чутливість хімічно-модифікованих електродів.

Не менш цікавими є поверхневі і електрокаталітичні явища на твердих електродах, модифікованих полімерами, органічними комплексами і нанорозмірними частинками каталітично активних металів [12–16].

В електрохімічних системах використовуються електропровідні полімери, які володіють йонообмінними властивостями, але електронів не проводять. Обидва види полімерів здатні прискорювати електродні процеси, або прямим переносом електронів, або як медіатори у системі металевий електрод – полімерна плівка. Окрім цього, полімерні покриття захищають метал від корозії, а також адсорбують інтермедіати каталітичного процесу [17–18].

В структурі електропровідних полімерів існує ланцюг спряжених зв'язків між електроактивними групами, який при відповідному потенціалі проявляє особливо високу провідність. Можливості медіаторного каталізу електропровідними полімерними плівками можуть бути суттєво розширені введенням у них функціональних невалентно зв'язаних груп, або сорбованих з розчину полізарядних йонів за рахунок кулонівської взаємодії із зарядами полімерної матриці.

Електрокаталіз на модифікованих полімерами (П) металевих електродах (М) вже застосовується у процесах електроокиснення водню і простих органічних сполук, відновлення кисню, які пов'язані з проблемою паливних елементів [4]. Найчастіше застосовуються такі йонообмінні полімери як нафїон, полівінілпіридин, поліпірол [19, 20], а електропровідні – поліанілін і поліпірол [21, 22]. Особлива увага приділена системам з електрокаталітично-активними поверхнями, сформованими включенням мікрочастинок благородних металів у полімерні матриці. Однак електроди аморфних металевих сплавів є більш перспективними, оскільки в процесі електрокаталізу активні центри, що беруть участь у реакції, постійно оновлюються, а також легко регенеруються у магнітному полі [23].

Модифікацію металеві поверхні полімерами можна проводити різними способами (табл. 1), які використовують відповідно до специфіки використання електродів. Плівки йонообмінних полімерів закріплюють на металевій поверхні хімічним шляхом за рахунок адсорбційної взаємодії [24, 25]. Плівки провідних полімерів синтезують на твердій поверхні як хімічним, так і електрохімічним способами [26,

27]. У деяких випадках полімерні плівки функціональних високомолекулярних сполук закріплюються обома способами.

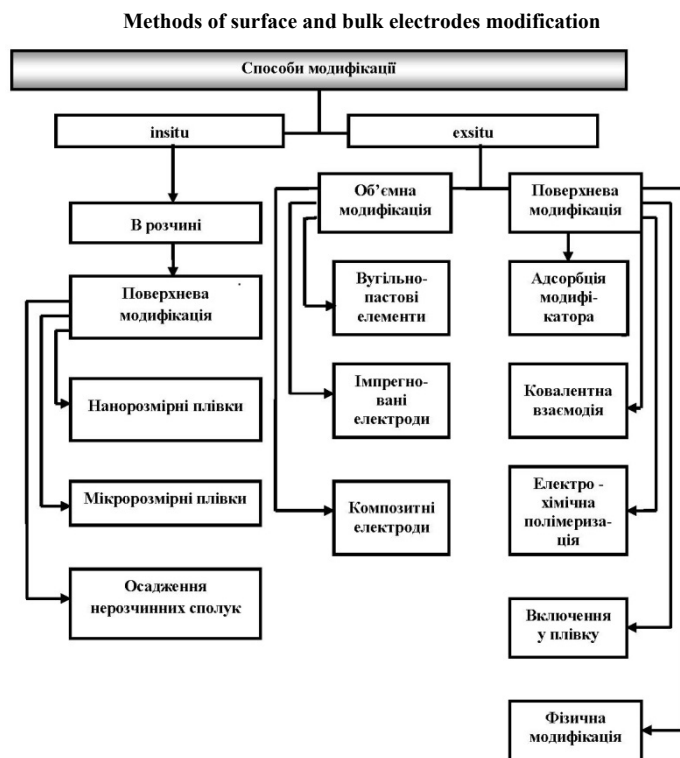
Найбільш відомими каталізаторами процесів, що відбуваються з розривом між-атомних зв'язків (наприклад, окиснення водню, органічних сполук) є метали платинової групи. Застосовуючи аморфні металеві сплави (АМС) як електродний матеріал, можна з успіхом замінити дорогі метали платинової групи АМС – електродами [28], не знижуючи електрокаталітичного ефекту.

Зручними для формування активного електродного матеріалу є електрохімічне включення у полімерні матриці металічних частинок. Для цього необхідно регулювати потенціал, струм і тривалість процесу. Змінюючи умови електроосадження (розчин фону, концентрації компонентів, режими електрохімічного процесу) можна отримувати плівки з різною морфологією, з різним вмістом і розподілом активних частинок. Процес осадження частинок можна проводити двостадійно [29]. Якщо під час першої стадії частинки металу осідають у порах поверхні підкладки, то вторинне осадження металу сприяє одноріднішому покриттю ними полімерної плівки у випадку електропровідної плівки (рис. 1).

Таблиця 1

Способи поверхневої та об'ємної модифікації електродів

Table 1



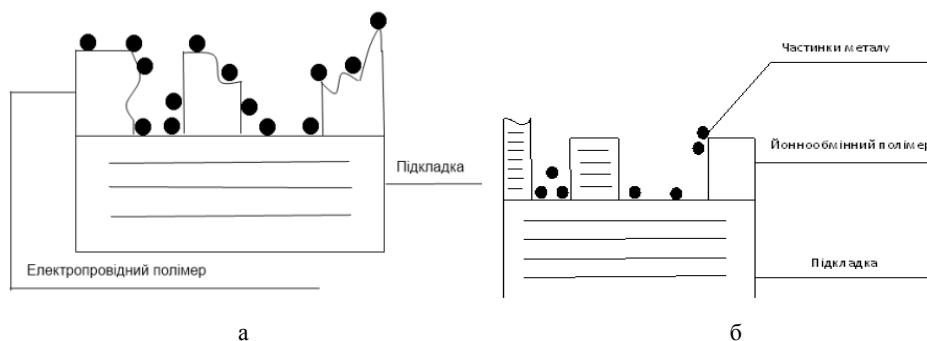


Рис. 1. Схема нагромадження частинок металу на поверхні іонообмінної (а) та електропровідної (б) полімерної плівки на скловуглецевій підкладці.

Fig. 1. Scheme of accumulation metal particles on the surface of the ion exchange (a) and conductive (b) polymer film on a glass-carbon substrate.

Якщо на іонообмінній підкладці частинки металу входять у пори плівки і зберігають контакт між собою, то на електропровідній плівці частинки металу адсорбуються на всій поверхні індивідуально. Цікавим є те, що форма, у якій нагромаджується платина у плівці, залежить від потенціалу початку циклічної вольтамперометрії. Так, у діапазоні (0,1–0,7) В концентруються на плівці переважно Pt^{2+} або Pt^{4+} частинки, а у інтервалі (0–0,7) В – частинки металічної Pt, що впливає на активність поверхні.

Отже, такі невеликі зміни електрохімічного процесу приводять до помітних відхилень експериментальних результатів, що зумовлено рядом причин:

- використання різних методик отримання шарів: підкладка полімерна плівка – метал-катализатор;
- велика різниця між масою полімеру і металу – катализатора;
- різні умови одержання поляризаційних кривих;
- точність визначення критерію стаціонарності.

Складність одержання відтворюваних результатів, у цьому випадку, відповідає при використанні аморфних сплавів, як електропровідної підкладки і, одночасно, джерела металевих активних частинок.

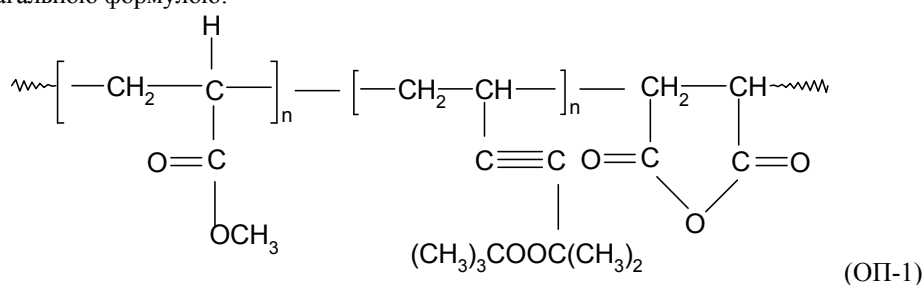
Застосування аморфних металевих сплавів на основі Fe в медицині, як різного роду імплантантів так і у вигляді керованих носіїв медпрепаратів, вимагає їх ізоляції від безпосереднього контакту із навколишнім середовищем полімерними шарами: по-перше, для збереження їхньої поверхні від зовнішніх шкідливих реакційних впливів, по-друге, від можливого впливу металевих елементів сплаву на інші металеві або біосистеми, а, по-третє, для подальшого закріплення на відповідних шарах біоактивних речовин з пролонгованим їх вивільненням в людському організмі. З врахуванням цих положень, проведена модифікація ряду сплавів Fe–(Me)–Si–B олігомерними шарами та опробування тривкості покриттів термообробкою (ТО) і дією змінного магнітного поля (ЗМП).

Для модифікації вибрані стрічки аморфних металевих сплавів на основі Fe:

$Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ (АМС-1); $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (АМС-2); $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ (АМС-3); $Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_{3,0}B_{2,9}$ (АМС-4), одержані методом швидкого гартування (10^6 K/c) розплаву на обертовому мідному барабані у вигляді стрічки

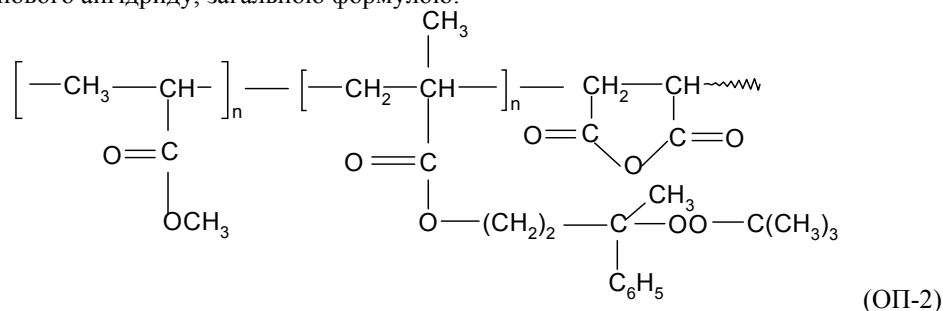
шириною ≈ 20 мм і товщиною біля 35 мкм. Внаслідок технологічних особливостей одержання аморфних сплавів у вигляді стрічок розрізняють контактну (к) та зовнішню (з) поверхню, які відрізняються фізико-хімічними властивостями. Сплави виготовлені і передані для дослідження з Інституту металофізики НАН України, м. Київ.

Досліджені нанорозмірні плівкові покриття, що формувалися з розчинів олігомерів за рахунок їх високої адсорбційної здатності. Первинними плівкоутворюючими речовинами було вибрано нові перспективні щодо застосування у біологічних процесах гетерофункціональні олігомери на основі вінілацетату (ВА), 2-трет-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-їну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА), тобто ВА:ВЕП:МА=1:1:1 загальною формулою:



$$T_{\text{кип.}} = 48 \square 50^\circ\text{C}, M_n = 1800, O_{\text{акт.}} = 4,9 \%$$

та на основі вінілацетату 3-трет-бутилпероксі-3-фенілбутилметакрилату та малеїнового ангідриду, загальною формулою:



$$T_{\text{кип.}} = 46 \square 48^\circ\text{C}, M_n = 1040, O_{\text{акт.}} = 3,8 \%$$

Для плівкоутворюючих розчинів використовували олігопероксиди з середньою молекулярною масою $M_n = 2000$, які синтезовані співробітниками кафедри органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка».

Олігомерні покриття на АМС-електродах формували шляхом витримання зразків протягом 10 або (10+10) хв у 1% водно-аміачному розчині.

Мікроскопічні дослідження поверхні проводили на скануючому (растровому) електронному мікроскопі JSM-6480 фірми JEOL, в якому зображення досліджуваного об'єкту формується при скануванні його поверхні точно сфокусованим (5–10 нм) пучком електронів.

Для оцінки змочування ($\cos \theta$) поверхні АМС розчинами олігопероксидів, краплю наносили на поверхню піпеткою і на її збільшеному зображенні. Вимірювали висоту і довжину основи краплі:

$$\cos \Theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2},$$

де d – довжина основи краплі, h – висота краплі.

Вимірювання поверхневого натягу (σ_{p-r}) водно-аміачних розчинів гетерофункційних олігомерів здійснювали методом максимального тиску в бульбашці. Роботу адгезії (W_a) водно-аміачних розчинів олігопероксидів до поверхні аморфних металевих сплавів на основі Fe, обчислювали, за формулою:

$$W_a = \sigma_{p-r} (1 + \cos\theta).$$

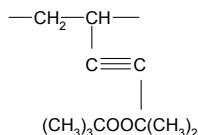
Оцінювали тривкість поверхні АМС в агресивних середовищах 0,5 М водних розчинів NaCl, NaOH, HCl за зміною величини потенціалу електроду протягом 20 хв у відсутності зовнішньої напруги за двоелектродною схемою та методом циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу поверхні металу в межах (-1,5÷1,0) В за трьохелектродною схемою на потенціостаті Jaisssle Potentiostat-Halvanostat IPM 88 РС-R: робочий електрод (пластинка АМС ($s = 0,15 \text{ см}^2$)) – хлорсрібний електрод порівняння ($E_{Ag^+/Ag} = 0,222\text{В}$) – допоміжний електрод (платинова пластинка).

Дослідження методом електрохімічної імпедансної спектроскопії проводили з використанням приладу Autolab®/PGSTAT-20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем Eco Chemie B.V. the Netherlands з подальшою обробкою відповідними комп'ютерними програмами ZView та GamrySoftware. Для розрахунку складових імпедансу використовували схему, складену з двох резисторів та конденсатора ($R_1(Q_{dl}R_2)$), де R_1 – опір електроліту, R_2 – опір переносу заряду та Q_{dl} – елемент сталої фази, що характеризує ємність подвійного шару.

У зв'язку з оптимізацією створення на поверхні АМС щільних олігопероксидних плівок з високим ступенем адгезії, які є частково захисними від зовнішніх впливів, але, в основному, використовуються для прищеплення різних мономерів і створення полімерних покриттів, досліджено змочування водно-аміачними розчинами ОП-1 та ОП-2 різної концентрації поверхонь аморфних сплавів. При всіх концентраціях олігомерів для різних сплавів краще змочується контактний бік стрічки, який зберігає вищий ступінь аморфності (табл. 2).

Сплав $Fe_{59}Ni_{26}Cr_{6,6}Mo_{0,9}W_{1,6}V_{0,3}Si_{1,5}B_{2,9}$ характеризується в більшості випадків найвищою спорідненістю до олігомерних молекул. Досить висока адгезія спостерігається також у випадку сплаву $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$. Можна стверджувати, що додаток молібдену сприяє закріпленню олігомерних молекул. Як відомо [30], Mo і Cr утворюють поверхневі оксиди, які краще адсорбують органічні молекули. На основі результатів, отриманих з дослідження змочування водно-аміачними розчинами ОП-1 та ОП-2, розрахована робота адгезії, яка є прямою характеристикою прилипання захисних шарів до поверхні (рис. 2).

Ланки молекул ОП-1 і ОП-2 відрізняються лише середньою пероксидною групою. Дві крайні – вінілацетат та малеїновий ангідрид, однакові. В пероксидній групі ОП-1 метильний радикал



замінено на $-C_6H_5$ у ОП-2 і це зумовлює його вищу поверхневу активність у порівнянні з ОП-1. Введення фенільного радикала у ОП-2 сприяє підвищенню його адсорбційної здатності на межі повітря/розчин як у початковій, так і рівноважній фазі процесу формування поверхневих шарів у порівнянні з ОП-1. Проте ОП-1 володіє багатьма іншими необхідними характеристиками (хороша розчинність у воді, легший спосіб одержання і т.п), тому подальші дослідження проводились саме з цим олігопероксидом.

Таблиця 2

Змочування ($\cos \theta$) контактної (к) та зовнішньої (з) поверхонь АМС водно-аміачними розчинами олігопероксидів різної концентрації

Table 2

Wetting ($\cos \theta$) of contact (c) and external (e) surfaces of the AMA by aqueous-ammonia oligoperoxide solutions with different concentration

Сплав	Поверхня	Концентрація олігопероксиду С, мМ					
		2,50		1,25		0,50	
		ОП-1	ОП-2	ОП-1	ОП-2	ОП-1	ОП-2
		Змочування, $\cos \theta$					
$Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$	к	0,55	0,52	0,48	0,58	0,56	0,43
	з	0,68	0,64	0,65	0,58	0,63	0,74
$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$	к	0,71	0,63	0,54	0,47	0,49	0,33
	з	0,75	0,65	0,67	0,73	0,61	0,44
$Fe_{59}Ni_{26}Cr_{6,6}Mo_{0,9}W_{1,6}V_{0,3}Si_{1,5}B_{2,9}$	к	0,86	0,77	0,77	0,72	0,72	0,71
	з	0,59	0,66	0,71	0,40	0,69	0,35

Результати дослідження методом ЕІС електрохімічних параметрів корозії зразків АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ і $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ після 10-и хвилинного формування полімерного покриття (табл. 3) підтверджують, що у випадку першого сплаву зовнішня поверхня стрічки володіє вищою спорідненістю до полімеру, оскільки опір R_2 для зовнішньої поверхні на межі полімер-метал вищий від контактної.

Подібна залежність спостерігається і у випадку сплаву $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$. Кількісна характеристика R_2 в цілому вища у АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ у порівнянні із $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, для якого при відносно невисоких значеннях R_2 висока ємність ПЕШ (Q_{dl}), а також шероховатість покриття (R_f). Це свідчить про пористість утворених поверхневих шарів. Це також підтверджує той факт, що наявність Cu і Nb в сплаві дає основу для створення щільних захисних шарів.

Модифікація поверхні аморфних сплавів нанесенням олігомерних покриттів передбачає отримання стійких щільних захисних шарів, тому важливе значення має підготовка поверхні підкладки і, безсумнівно, їх закріплення [31]. Для виявлення можливості міцнішого закріплення захисного шару здійснювали попередню термообробку АМС-електродів при 373 та 473 К (1 год), після чого витримували їх

у розчині плівкоутворювача (ТО+ОП). У другому випадку спочатку наносили на зразок олігомер, після чого зразки відпалювали (ОП+ТО) при 373 та 473 К протягом 1 години.

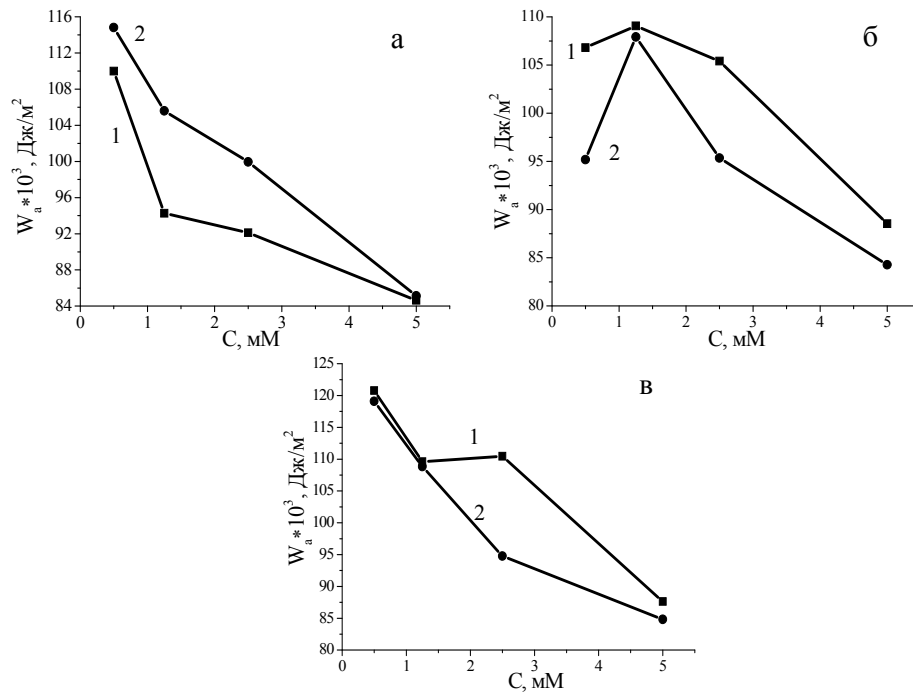


Рис. 2. Залежність роботи адгезії розчину ОП-1 від концентрації на поверхні АМС $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (а); $\text{Fe}_{75,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_{3,0}\text{Si}_{2,0}\text{B}_{16,0}$ (б); $\text{Fe}_{59,0}\text{Ni}_{26,0}\text{Cr}_{6,6}\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{1,6}\text{V}_{0,3}\text{Si}_{1,5}\text{B}_{2,9}$ (в).

Fig. 2. The dependence of the adhesion OP-1 solution upon concentration on AMA surface of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (a); $\text{Fe}_{75,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Mo}_{3,0}\text{Si}_{2,0}\text{B}_{16,0}$ (b); $\text{Fe}_{59,0}\text{Ni}_{26,0}\text{Cr}_{6,6}\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{1,6}\text{V}_{0,3}\text{Si}_{1,5}\text{B}_{2,9}$ (c).

Результати потенціометричних досліджень (рис. 3) свідчать про те, що хімічний опір зовнішньої поверхні стрічки $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$ дещо вищий від контактної. У випадку $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, в основному, спостерігається обернена залежність, що пов'язано із структурною відмінністю сплаву при 3% вмісті Nb.

Очевидно, наявність Cu та Nb підвищує активність поверхні, сприяючи утворенню щільного захисного оксидного шару, про що свідчать значення потенціалу, які, в основному, на (0,2–0,3) В додатніші у порівнянні із АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$.

Витримування модифікованих різними способами зразків сплавів у 0,5 М водному розчині NaCl приводить до руйнування захисних оксидних і олігомерних покриттів. Попередня термообробка поверхні як до нанесення олігомеру, так і відпал зразка з плівкою зумовлюють закріплення захисного покриття. Поверхня попередньо відпалених зразків характеризується вищою спорідненістю до олігопероксиду у зв'язку з переходом поверхневих гідроксидів Fe в оксиди, на яких інтенсивніше адсорбуються макромолекули.

Таблиця 3

Результати ЕІС аморфних металевих сплавів на основі Fe, попередньо покритих плівкою олігопероксиду (ОП-1), у 0,5 М водному розчині NaCl

Table 3

The results of EIS of Fe-based amorphous metallic alloys pre-coated with oligoperoxide film (OP-1) in 0.5 M aqueous NaCl

АМС	Тривалість формування плівки, хв	Поверхня	R_2 , Ом	$Q_{dl} \cdot 10^4$, Ф·см ⁻²	α	R_f
Fe _{78,5} Ni _{1,0} Mo _{0,5} Si _{6,0} B _{14,0}	Вихідний	к	2370	10,12	0,77	50,6
		з	5950	7,82	0,83	39,1
	10	к	870	18,28	0,75	91,4
		з	3220	4,52	0,77	22,6
	10+10	к	430	38,38	0,76	191,9
		з	5500	10,21	0,70	51,2
Fe _{73,1} Cu _{1,0} Nb _{3,0} Si _{15,5} B _{7,4}	Вихідний	к	3180	0,54	0,80	2,72
		з	6640	0,15	0,84	0,75
	10	к	1920	0,53	0,80	2,63
		з	9230	0,25	0,82	1,23
	10+10	к	4420	0,59	0,81	2,94
		з	2880	0,28	0,81	1,41

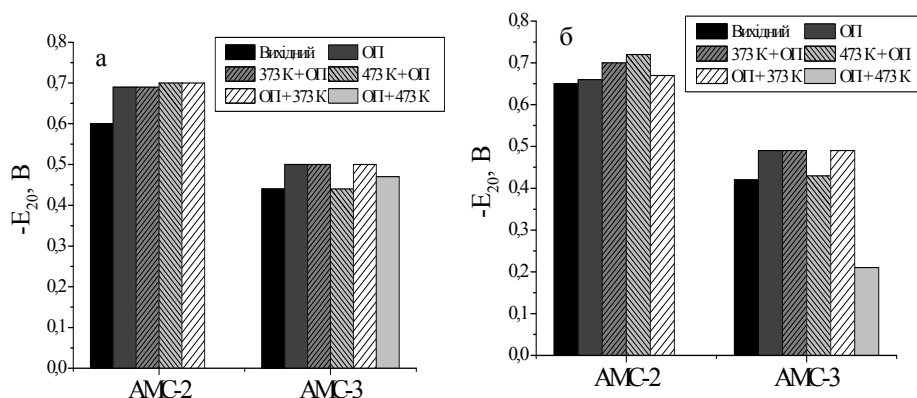


Рис. 3. Гістограма значень потенціалу (20 хв контакту з агресивним середовищем) контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь вихідних та нагрітих (1 год) і вкритих плівкою ОП зразків АМС на основі Fe у 0,5 М розчині NaCl.

Fig. 3. The graph of the potential values (20 minutes in contact with an aggressive medium) of the contact (a) and external (b) surfaces of the initial and annealed (1 hour) and OP-coated samples of Fe-based AMA in 0.5 M NaCl solution.

Наступна після нанесення олігомеру термообробка зразків приводить до повної дисоціації пероксидних зв'язків в адсорбованих олігопероксидах і, очевидно, часткового зшивання полімеру, що помітно знижує його відшарування внаслідок

довготривалого витримування в агресивному середовищі. Після термообробки такі шари не розчиняються у метанолі та диметилформаміді, які є добрими розчинниками для вихідних ОП [32].

Аналіз результатів ЕІС зразків АМС із різними способами закріплення полімерних шарів термічною обробкою (табл. 4, рис. 4) показує, що шерхавість полімерних шарів на поверхні сплаву значно зростає, якщо спочатку нанести плівку, а тоді нагріти зразок. Це, очевидно, пов'язано із можливим розтріскуванням плівки або змінами її морфології, спричиненими зшиванням полімеру. Проте такі шари далі залишаються доволі стійкими і виконують захисну роль для аморфного сплаву. Величини опорів R_2 у випадку такої послідовності комбінованого впливу є нижчими, ніж у разі відпалу і наступного нанесення полімеру.

У 0,5 М розчині NaCl величини R_2 , Q_{dl} та R_f свідчать, що у формуванні захисних шарів беруть участь безпосередньо іони Cl^- , які, гідратуючись, відтягують на себе молекули води і, тим самим, знижують ємність подвійного електричного шару.

Таблиця 4

Результати вимірювань хімічної активності АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ методом ЕІС (термообробка 1 година, тривалість формування олігомерного шару 10 хвилин) у 0,5 М водному розчині NaCl

Table 4

Results of chemical activity measurements of the AMA $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}B_{6,0}Si_{14,0}$ by the EIS method (1 hour heat treatment, 10 minutes of formation an oligomeric layer) in 0.5 M aqueous NaCl solution

Обробка	Поверхня	R_1 , Ом	E , В	R_2 , Ом	$Q_{dl} \cdot 10^4$, Ф·см ⁻²	α	R_f
373 К + ОП	к	51,54	-0,68	916	7,40	0,59	3,70
	з	52,31	-0,61	476	6,64	0,67	3,32
473 К + ОП	к	60,38	-0,70	1803	7,96	0,70	3,98
	з	53,54	-0,64	756	3,65	0,72	1,83
ОП + 373 К	к	56,30	-0,69	1849	13,6	0,63	6,82
	з	59,34	-0,61	396	28,5	0,82	14,3
ОП + 473 К	к	58,24	-0,63	766	16,5	0,91	8,23
	з	56,05	-0,57	271	24,6	0,73	12,3

Олігомерне покриття створювали на поверхні зразків АМС також шляхом витримування 10 та 30 хв у 1%-ому водно-аміачному розчині гетеро-функціонального олігопероксиду ОП-1. Висушували в атмосфері повітря за кімнатної температури. Також проводили витримування АМС-електродів у ЗМП на 1 та 3 години, після чого витримували їх у розчині плівкоутворювача (ЗМП+ОП). У другому випадку спочатку наносили на зразок олігомер, після чого зразки вносили у змінне магнітне поле (ОП+ЗМП), експозиція така ж, що і в першому випадку. З'ясовано (рис. 5), що важливим є не лише елементний склад зразків, а й послідовність операцій, тобто початкове витримування АМС у ЗМП та подальше нанесення плівки ОП і навпаки. Під час контакту зразків АМС з агресивним середовищем,

підданих спочатку дії ЗМП і після цього нанесенню плівки ОП, простежується зсув значень потенціалів у анодний бік (рис. 5).

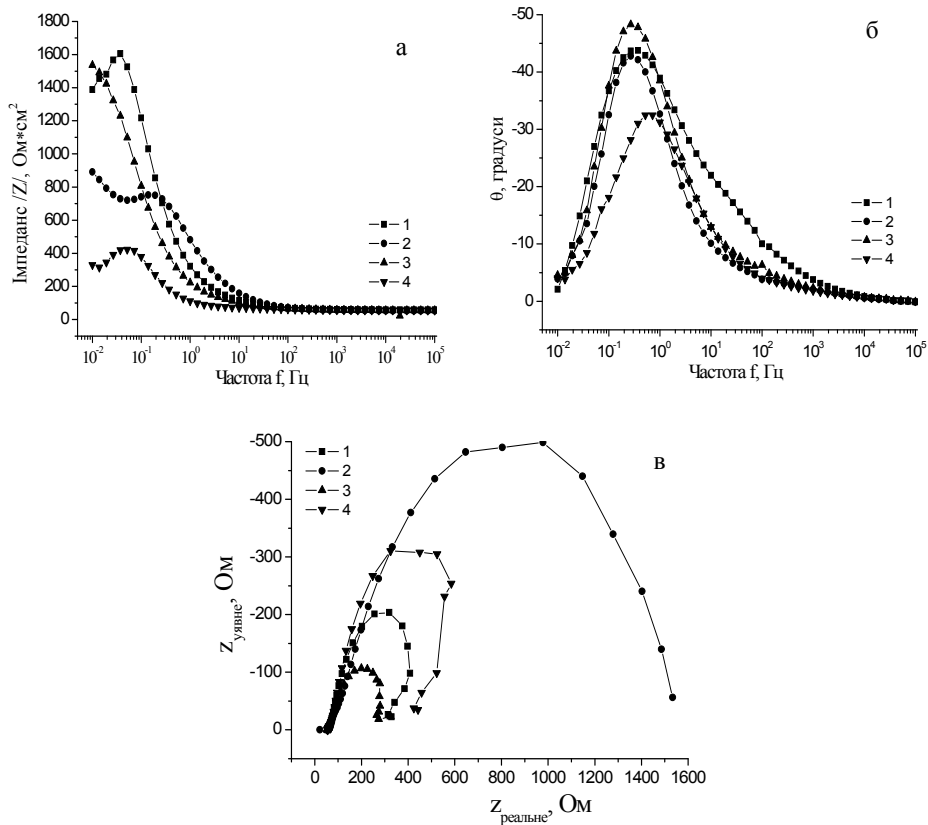


Рис. 4. Залежність модуля імпедансу (а) і фазового кута (б) від частоти струму та криві Найквіста (в) для контактної (1, 3) та зовнішньої (2, 4) поверхонь АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ після 1-о годинної термообробки при 373 К (1, 2) та 473 К (3, 4) та попереднього вкривання плівкою ОП у 0,5 М водному розчині NaCl.

Fig. 4. The dependence of the impedance module (a) and phase angle (b) upon the current frequency and the Nyquist curves (c) for the contact (1, 3) and external (2, 4) surfaces of the AMA $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ after 1 hour heat treatment at 373 K (1, 2) and 473 K (3, 4) and the previous OP coating in a 0,5 M aqueous solution of NaCl.

Дія ЗМП та нанесення плівки ОП на АМС $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ стабілізує його поверхню. Значення потенціалів зсуваються в анодний бік, що свідчить про підвищення стійкості до розчинення (рис. 5). Збільшення часу експозиції у ЗМП до 3 год за різних послідовностей комбінованої обробки призводить до зсуву значень в той же бік. Для АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ додатніші значення потенціалів спостерігаються лише у випадку попереднього покриття поверхні плівкою оліго-

пероксиду із подальшим одногодинним витримуванням у змінному магнітному полі.

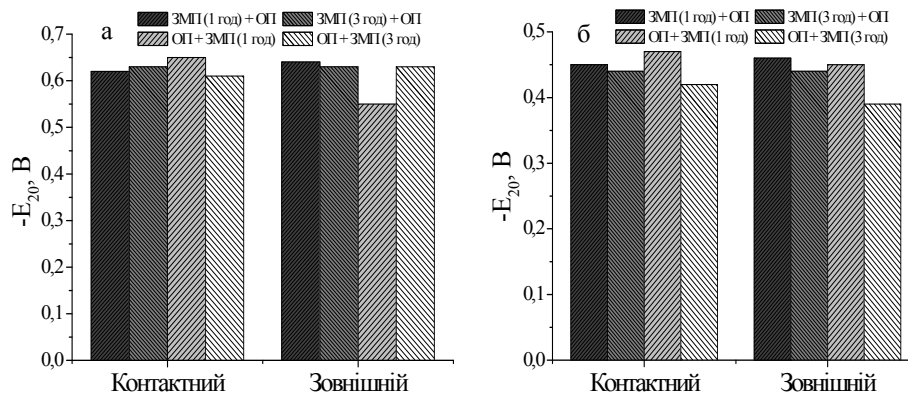


Рис. 5. Гістограма значень потенціалу поверхонь АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (а) та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ (б) у 0,5 М водному розчині NaCl: вихідних та попередньо витриманих в змінному магнітному полі різний час і з нанесеними полімерними шарами.

Fig. 5. Histogram of the potential values of the AMA $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ (a) and $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ (b) in 0,5 M NaCl aqueous solution: initial and pre-settled in the alternating magnetic field during different time and with polymer layers coating.

Вольтамперометрично оцінено стійкість до розчинення зразків аморфних сплавів, витриманих у ЗМП та вкритих плівкою ОП, в процесі циклічного сканування потенціалу в інтервалі від $-1,2$ до $0,2$ В. На циклічних вольтамперограмах (рис. 6) АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ у 0,5 М водному розчині NaCl простежуються дві характерні ділянки, які відповідають стадійному переходу $Fe^0 \rightarrow Fe^{3+}$. Стадія переходу Fe^0 до Fe^{2+} супроводжується різким зростанням струму вольтамперометричних кривих, що спостерігали для всіх зразків за потенціалу $E = -0,6$ В. Відповідні до цього потенціалу значення струмів зображені у вигляді кривих залежності потенціалу від номера циклу сканування на рис. 7. Під час контакту сплаву з агресивним середовищем та циклічним скануванням потенціалу поверхня сплаву, очевидно, руйнується, про що свідчить збільшення струмів, особливо на ділянці, що відповідає другій стадії окиснення до Fe^{3+} . Значення потенціалів корозії зсуваються в катодний бік.

Аналіз результатів вольтамперометричного дослідження зразків АМС $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$, на поверхні яких формували олігопероксидний шар і попередньо витримували у магнітному полі або в разі зворотного порядку модифікації, засвідчив, що найвищу стійкість до розчинення має поверхня сплаву після нанесення плівки ОП і подальшої одногодинної дії ЗМП. За такої ж послідовності комбінованої обробки тригодинна експозиція у ЗМП не є ефективною.

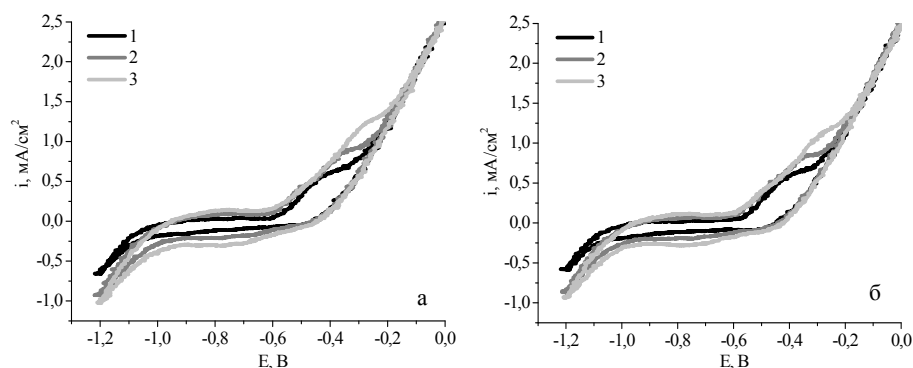


Рис. 6. Вольтамперограми контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС-електроду $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$ у 0,5 М водному розчині NaCl , зразки якого витримано 10 хв у розчині ОП, а потім 1 год у ЗМП (1-, 5-, 10-й цикли).

Fig. 6. Voltamperograms of the contact (a) and external (b) surfaces of the AMA electrode $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$ in a 0.5 M NaCl aqueous solution, samples were settled for 10 minutes in the solution of OP and then 1 hour in the alternating magnetic field (1-, 5-, 10-th cycles).

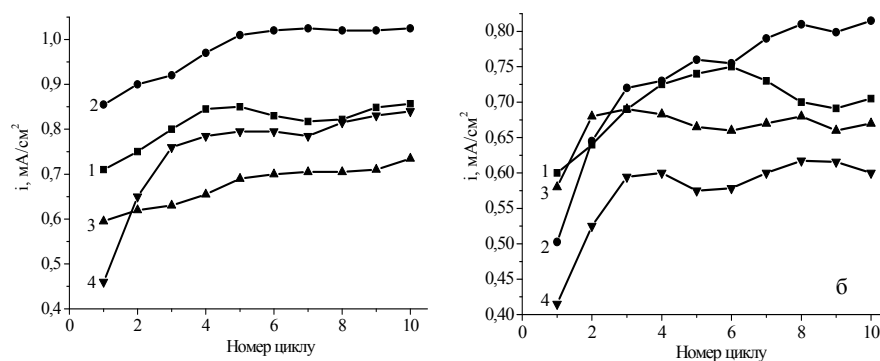


Рис. 7. Значення струмів, визначені з вольтамперограм за потенціалу $E = -0,6$ В у 0,5 М водному розчині NaCl контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь АМС-електроду $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$ витриманого: 1 – 1 год ЗМП + 10 хв ОП; 2 – 3 год ЗМП + 10 хв ОП; 3 – 10 хв ОП + 1 год ЗМП; 4 – 10 хв ОП + 3 год ЗМП.

Fig. 7. The current values determined from voltamperograms at the potential $E = -0.6$ V in 0.5 M NaCl aqueous solution of the contact (a) and external (b) surfaces of the AMA electrode $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{14,0}$ settled: 1 – 1 hour alternating magnetic field + 10 min OP; 2 – 3 hours alternating magnetic field + 10 min OP; 3 – 10 min OP + 1 hour alternating magnetic field; 4 – 10 min OP + 3 hours alternating magnetic field.

ЛІТЕРАТУРА

1. Подловченко Б. И., Андреев В. Н. Электродокатализ на модифицированных полимерах электродах // Усп. химии. 2002. Т. 71, № 10. С. 950–966.

2. *Lyons M. E. G.* Electroactive Polymer-Electrochemistry. Part 2. Methods and Applications. New York: Plenum Press, 1996. 332 pp.
3. *Trueba M., Trasatti S.P., Trasatti S.* Electrocatalytic activity for hydrogen evolution of polypyrrole films modified with noble metal particles // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 98, № 1. P. 165–171.
4. *Tsirlina G. A., Grafov B. M., Petrii O. A.* Workshop on electrochemistry of electroactive polymer films // *Rus. J. Electrochem.* 2001. V. 37, № 6. P. 763–764.
5. *Maksimov Y., Khaldoun M., Podlovchenko B.* Electrochemical-behavior of poly(phenylenamine) films on platinum and glassy-carbon electrodes // *Soviet electrochem.* 1990. V. 26, № 3. P. 296–301.
6. *Murray R.W.* Techniques of Chemistry: Molecular Design of Electrode Surfaces. New York Wiley, 1992. 448 pp.
7. *Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н.* Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии, медицине. Москва: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. 416 с.
8. *Tymoczko J., Calle-Vallejo F., Schuhmann W., Bandarenka A.S.* Making the hydrogen evolution reaction in polymer electrolyte membrane electrolyzers even faster // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 1–6.
9. *Малев В.В., Кондратьев В.В., Тимонов А.М.* Полимер-модифицированные электроды. Санкт-Петербург: Нестор-История, 2012. 346 с.
10. *Raof J.-B., Hosseini S.R., Mousavi-Sani S.Z.* Improved hydrogen evolution on glassy carbon electrode modified with novel Pt/cetyltrimethylammonium bromide nanoscale aggregates // *Chinese J. Catal.* 2015. V. 36, Is. 2. P. 216–220.
11. *Bednarska L., Kotur B., Kovbuz M., Budniok A., Łagiewka E.* The structure, morphology and electrochemical impedance study of the passivation layers on the surface of the Co–Fe–Si–B–M amorphous metallic alloys // *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. V. 79. P. 1–5.
12. *Liang H.-W., Bruller S., Dong R., Zhang J., Feng X., Mullen K.* Molecular metal-N_x centres in porous carbon for electrocatalytic hydrogen evolution // *Nat. Commun.* 2015. V. 7. P. 1–8.
13. *Ковбуз М., Герцик О., Беднарська Л., Котур Б.* Формування олігомерних покриттів на поверхні кобальтових аморфних сплавів // *Праці НТШ. Хемія і біохімія.* 2008. Т. XXI. С. 139–149.
14. *Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Mitina N.E., Khimyak, Y.Z. Bednarska, L.M.* Formation of protective coating on amorphous metallic surfaces by controlled adsorption of functional oligoperoxides from aqueous solutions // *Polish J. Chem.* 2008. V. 82, Iss. 1–2. P. 93–100.
15. *Герцик О.М., Ковбуз М.О., Беднарська Л.М., Заїченко О.С., Міміна Н.Є.* Електрохімічна імпедансна спектроскопія олігомерних пероксидних шарів на аморфних металевих сплавах // *Наук. вісник Чернів. ун-ту. Хімія.* 2009. Вип. 401. С. 17–19.
16. *Vishwanath R.S., Kandaiah S.* Electrochemical growth of triazine based metal ion containing polymers on nanostructured nickel electrodeposits and their hydrogen evolution activities in acidic condition // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2016. V. 41, Is. 21. P. 8829–8838.
17. *Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П.* Электросинтез полимеров на поверхности металлов. М.: Химия, 1991. 224 с.
18. *Тарасевича М.Р., Хрущевой Е.М.* Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.
19. *Itaya K., Akahoshi H., Toshima S.* Polymer-modified electrodes II. Spectroelectrochemical properties of ligand (Bathophenanthroline disulfonic acid) bound to polyelectrolytes on electrodes and the use of the modified electrodes for an electrochromic display device // *J. Electrochem. Soc.* 1982. V. 129, Is. 4. P. 762–767.
20. *Riquelme M.A., Lucero M.A., Villagran M., Arevalo M.C., Hernandez-Creus A., Velez J.H., Aguirre M.J., Arce R., Ramirez G.* Glassy carbon modified electrode: polymer and supramolecular

- assembly of Co(II)-[tetra(o-aminophenyl)porphyrin] new material for electrocatalytic assays // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. V. 7, Is. 10. P. 9738–9747.
21. *Ying T., Ming L., Xiaohui Z., Liping H., Zongyu L., Baonei A.* Inhibition of hydrogen evolution reaction on polypyrrole-modified electrode in acid media // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161, Is. 3. P. E23–E27.
 22. *Maouche N., Nessark B.* Cyclic Voltammetry and impedance spectroscopy behavior studies of polyterthiophene modified Electrode // *Int. J. Electrochem.* 2011. P. 1–5.
 23. Патент України на корисну модель № 82842. *Бойчишин Л.М., Герцик О.М., Ковбуз М.О., Котур Б.Я., Переверзева Т.Г.* Спосіб підвищення електрокаталітичної активності аморфних сплавів на основі Fe. ЛНУ імені Івана Франка; опубл. 12.08.2013, Бюл. №15. 6 с.
 24. *Ковбуз М., Заїченко О., Мітіна Н., Герцик О.* Конформаційні зміни та реакційна здатність гетеро функціональних олігопероксидів // *Праці НТШ. Хемія і біохемія.* 2005. Т. XV. С. 87–92.
 25. *Ковбуз М., Герцик О., Бойчишин Л., Котур Б.* Колоїдно-хімічні властивості гетерофункційних олігомерних пероксидів на поверхні аморфних металевих сплавів на основі заліза // *Праці НТШ. Хемія і біохемія.* 2010. Т. XXV. С. 142–152.
 26. *Yatsyshyn M.M., Voichyshyn L.M., Demchyna I.I., Hnizdiukh Yu.A.* Morphology of polyaniline's films electrochemically deposited on the surface of Al-based amorphous metal alloys. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press, 2017. P. 61–91.
 27. *Hnizdiukh Yu.A., Yatsyshyn M.M., Reshethyak O.V.* Surface modification of polymeric materials by polyaniline and application of polyaniline/polymeric composites. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press, 2017. P. 423–473.
 28. *Kovbuz M.A., Pereverzeva T.G., Voichyshyn L.M., Kotur B.Ya.* An effect of low temperature processing on stability of physical and chemical properties of amorphous alloy Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86, № 6. P. 802–806.
 29. *Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Гладышева Т.Д., Колядко Е.А.* Электрокаталитическая активность систем платина-полианилин и палладий-полианилин, полученных при циклировании электродного потенциала // *Электрохимия.* 2000. Т.36, №7. С.825–829.
 30. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. 743 с.
 31. *Hertsyk O., Kovbuz M., Yezerska O., Bednarska L., Khimyak Ya.* Optimization of the preparation of oligoperoxide films on an amorphous metallic surface Fe-(Me)-Si-B // *Chem. Met. Alloys.* 2009. № 2. P. 94–101.
 32. *Герцик О.М., Ковбуз М.О., Коструба А.М., Беднарська Л.М.* Поліфункціональні полімерні плівки на металевих поверхнях // *Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості: тези доповідей, Київ, Україна, 12–14 жовтня 2004.* К.: НАН України. С. 302.

SUMMARY

**Oksana HERTSYK, Myroslava KOVBUZ, Tetiana PEREVERZIEVA,
Sofia SHURKO, Bogdan KOTUR**

SURFACE MODIFICATION OF THE AMORPHOUS METALLIC ELECTRODES

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: o_hertsyk@yahoo.com*

Different methods of the amorphous electrodes modification were analyzed. It was investigated by electrochemical methods (potentiometry, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy) the

effect of modification by heat treatment, alternating magnetic field and oligoperoxides on the electrochemical characteristics of the amorphous alloys $\text{Fe}_{80,0}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$, $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$, $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, $\text{Fe}_{59,0}\text{Ni}_{26,0}\text{Cr}_{6,6}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{1,6}\text{W}_{0,3}\text{Si}_{3,0}\text{B}_{2,9}$. It was shown the efficiency of the combined modification for increasing the corrosion resistance of the amorphous alloys surface.

The $\text{Fe}_{59,0}\text{Ni}_{26,0}\text{Cr}_{6,6}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{1,6}\text{W}_{0,3}\text{Si}_{3,0}\text{B}_{2,9}$ alloy is mostly characterized by the highest affinity for oligomeric molecules. Sufficiently high adhesion is also observed in the case of $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ alloy. It can be argued that the application of molybdenum facilitates the fixation of oligomeric molecules.

The analysis of the voltamperometric study results of the $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ samples, on the surface of which the oligoperoxide layer was formed and pre-maintained in a magnetic field or in the case of reverse modification, showed that the highest resistance to dissolution has the surface of the alloy after application of the oligoperoxide film and the subsequent one-hour action of the alternating magnetic field. In the same sequence of combined treatment, the three-hour exposure in the alternating magnetic field is not effective.

Keywords: modification, amorphous metallic alloys, oligoperoxides.

Стаття надійшла 17.06.2017.
Після доопрацювання 10.08.2017.
Прийнята до друку 20.08.2017.