

Tvorba oxidové nanovrstvy na povrchu částic modifikovaného vysokopecního kalu během voltametrického cyklování v alkalickém prostředí

Publikováno v „**Journal of Solid State Electrochemistry**“ 2020

<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04819-4>

Podmínky experimentu a charakteristika vysokopecního kalu louženého v 1M HCl

Zrnitost: pod 0,1 mm

Elektrolyt: 1M NaOH

Typ elektrody: modifikovaná uhlíková pastová elektroda

Metoda: cyklická voltametrie

Tabulka 1: Složení louženého vysokopecního kalu (VPKL)

Analyt	Fe _{celk}	FeO	Mg	Al	Ca	Mn	Zn
VPKL (%)	47,00	4,64	0,35	0,96	0,27	0,09	0,05

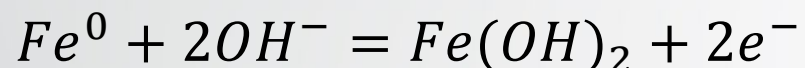
Tabulka 2: Přehled fází louženého vysokopecního kalu (VPKL)

Fáze	Amorfní fáze	Hematit	Magnetit	SiO ₂	Cristobalit
w (%)	48,76	33,01	11,47	6,17	0,59

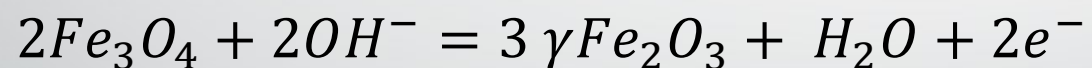
Výsledky voltametrického cyklování

- **Oxidační oblast**

Pík I: ($E \approx -1090$ mV) oxidace $Fe^0 \rightarrow Fe^{II}$



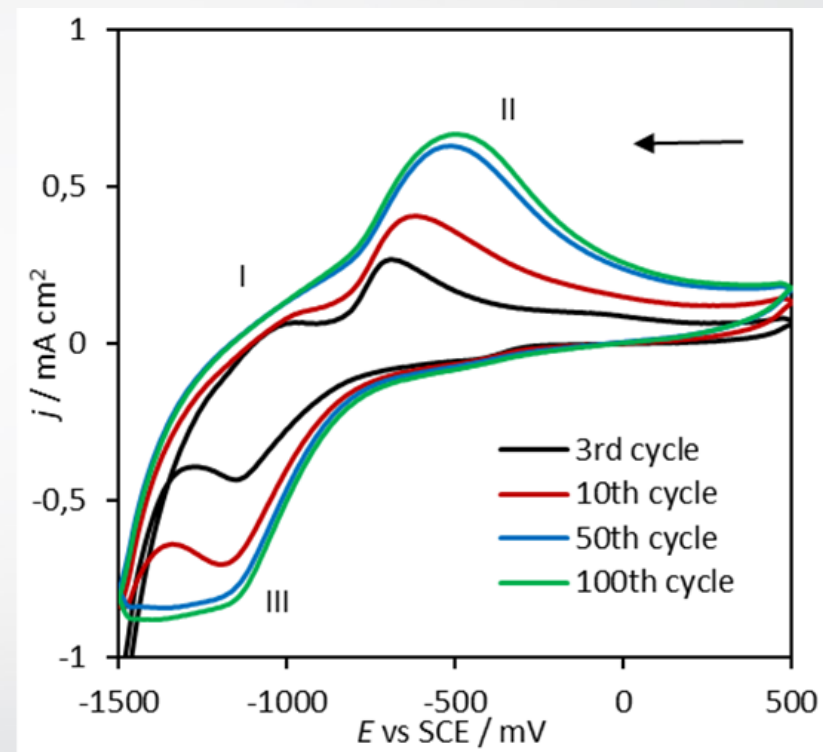
Pík II: ($E \approx -690$ až -500 mV) oxidace $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$



- **Redukční oblast**

Složený pík III: komplexní transformace $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II} \rightarrow Fe^0$

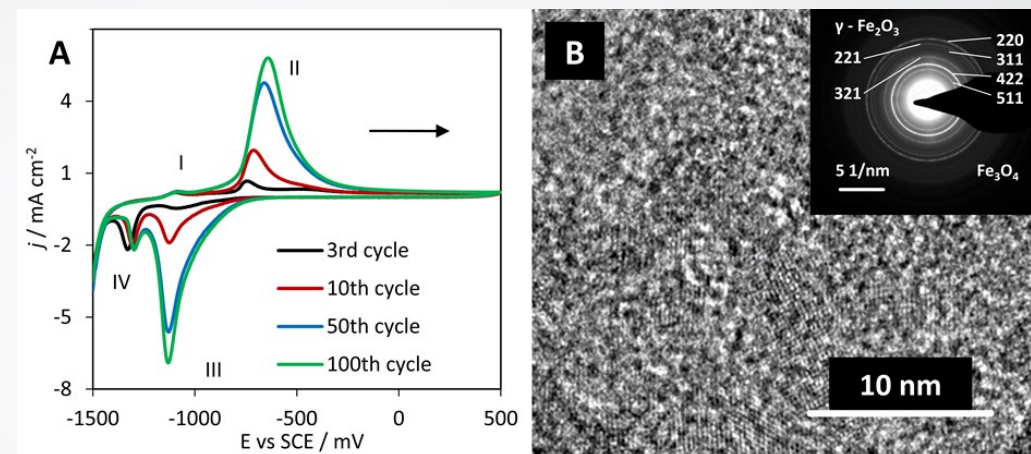
- Pozorováno **výrazné zpomalení** nárůstu oxidové vrstvy po 50. cyklu.



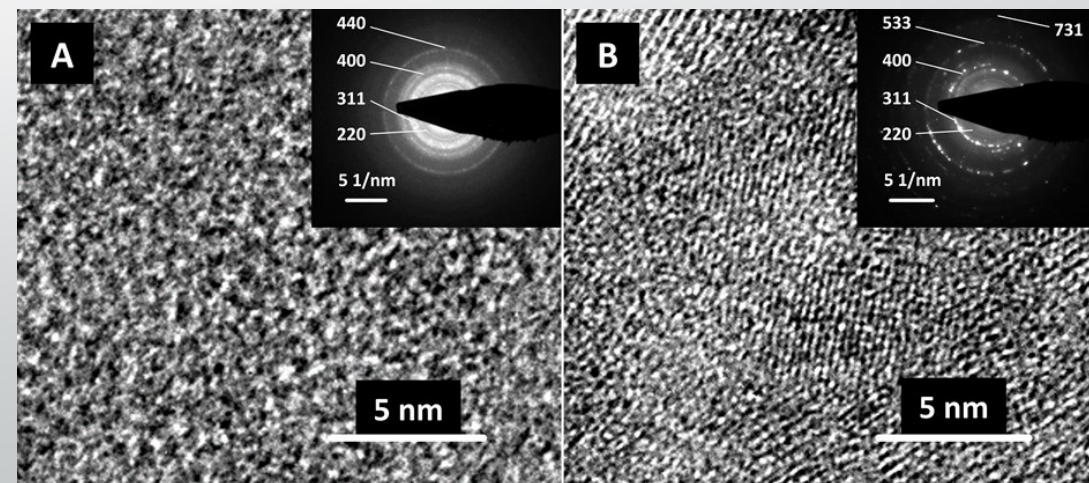
Obr. 1 Srovnání CV vzorku VPKL

Modelová soustava-Fe/alkalické médium

- Pozorován stejný jev → výrazné zpomalení nárůstu oxidové vrstvy po 50. cyklu (**Obr 2A**).
- Povrchová oxidová vrstva má viditelné krystalové roviny (**Obr. 2B**). Hlavním oxidačním produktem je **nano-strukturovaný magnetit**.
- Jako další oxidační produkt byl identifikován **maghemit** ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
- **Difraktogram po 10. cyklu:** kontinuální růst nanomagnetitové vrstvy během první fáze cyklování (**Obr. 3A**).
- **Difraktogram po 50. cyklu:** výrazná nehomogenita velikosti krystalitů → tvorba amorfních fází (**Obr. 3B**).
- **Závěr:** elektrochemické procesy jsou omezeny na porézní oxidovou vrstvu vytvořenou během cyklování.



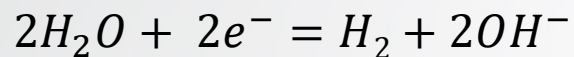
Obr. 2 Srovnání voltamogramů týkajících se železné elektrody (A), TEM analýza oxidačního produktu (B)



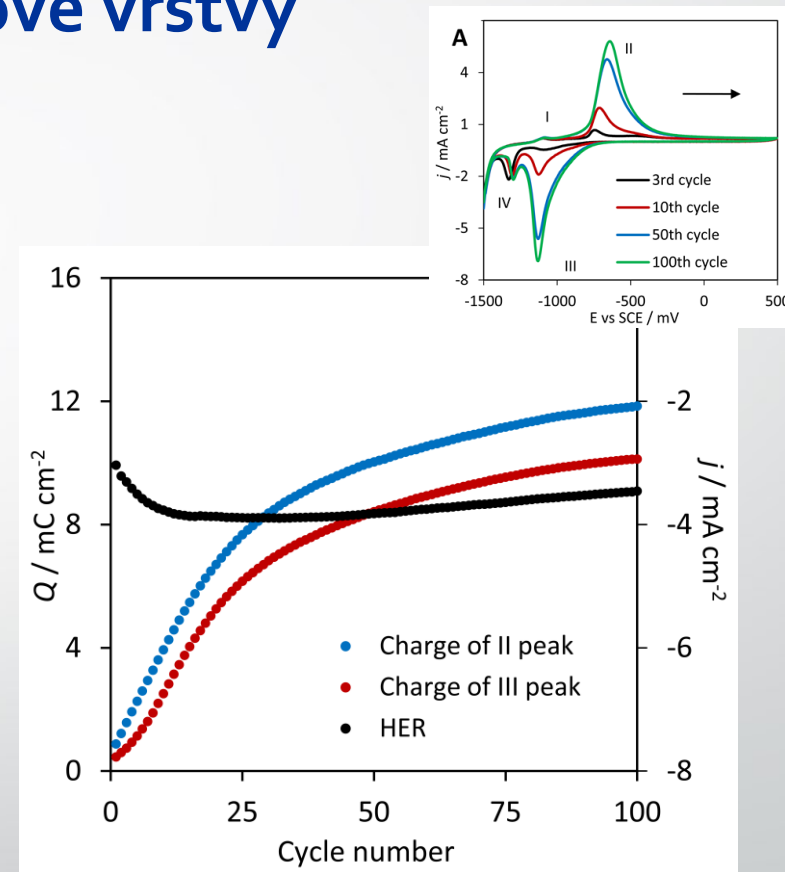
Obr. 3 TEM obraz Fe elektrody po 10. (A) a 50. (B) cyklu

Vliv vodíku na tvorbu oxidové vrstvy

- Při potenciálech blízkých hodnotě $E = -1500 \text{ mV}$ dochází k vývinu **vodíku**.



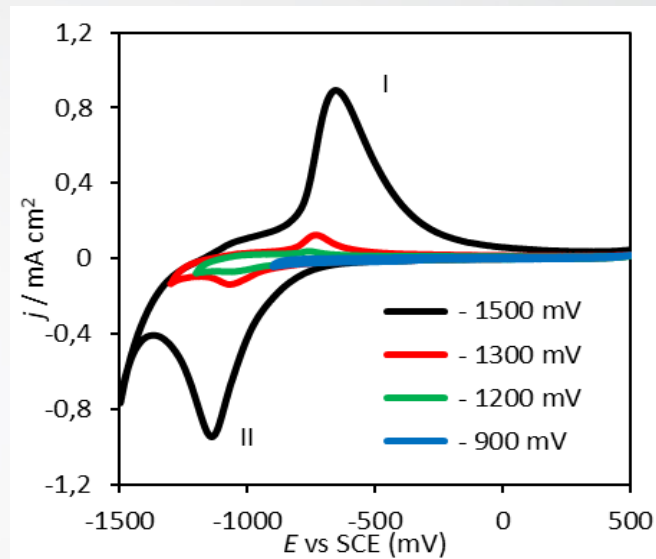
- Vodík **může reagovat** s oxidy vytvořené porézní povrchové vrstvy.
- **Náboje píků II a III** během cyklování jsou **úměrné hmotnosti** vytvořeného **magnetitu** a jeho následné redukci při zpětném scanu (**Obr. 4**).
- **Křivka HER** ukazuje změnu velikosti aktuální proudové odezvy při potenciálu $E = -1500 \text{ mV}$ po reverzním skenování.
- **Závěr:** Do asi 20. cyklu dochází k akumulaci korozních produktů, poté se ustavuje rovnováha.



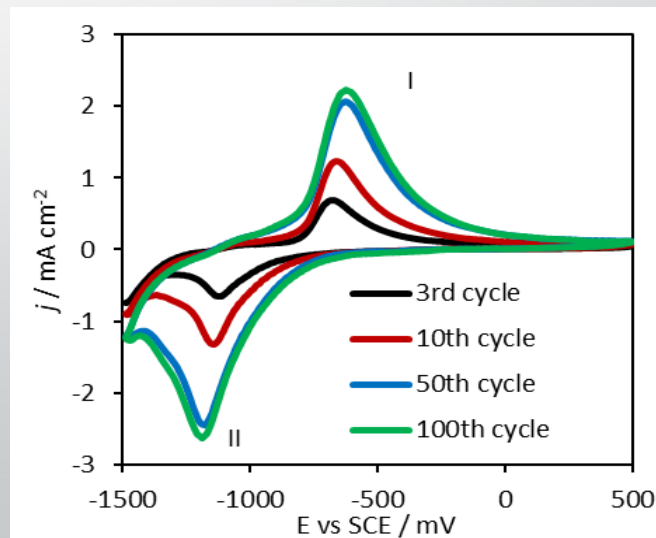
Obr. 4 Porovnání průběhu nábojů, které odpovídají plochám píků II a III během cyklování a křivka HER

Modelová soustava - nanomagnetit

- Pozorován **významný rozdíl** v katodických a anodických proudech píků v cyklu ukončeném při potenciálu vývoje vodíku ve srovnání s cykly ukončenými před ním.
- Až do potenciálu **$E = -1200 \text{ mV}$** (Obr. 5) jsou elektrochemické procesy téměř zanedbatelné.
- Průběhy cyklických voltamogramů (Obr. 6) vykazují **identický trend** jako v případě pevné Fe-elektrody.



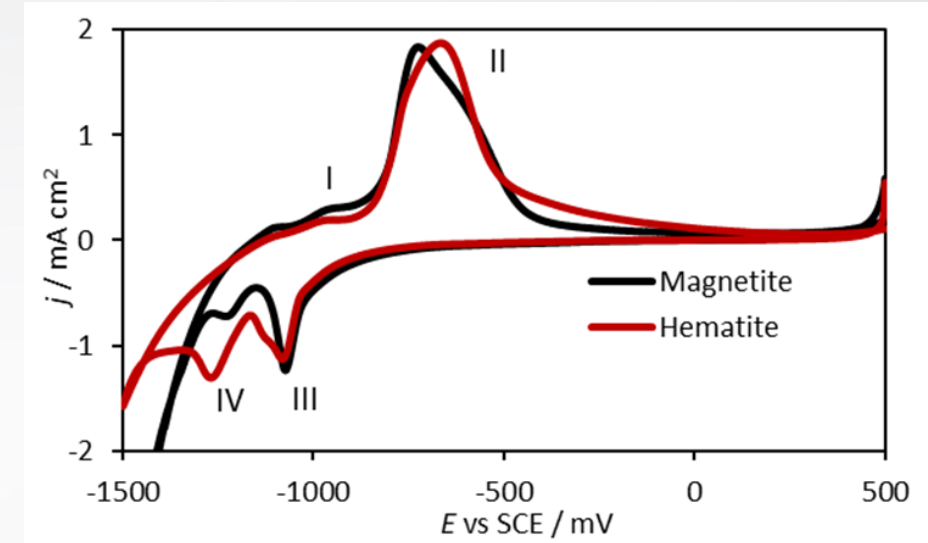
Obr. 5 porovnání pátých cyklů při různých úrovních minim katodového potenciálu



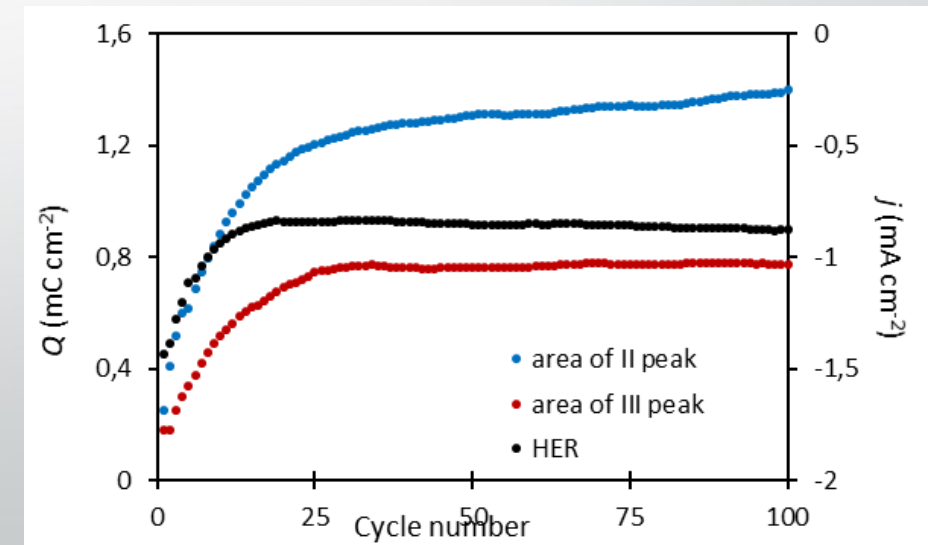
Obr. 6 Srovnání cyklických voltamogramů do 100 cyklů.

Závěry:

- Cyklováním se na povrchu kalu tvoří nanostrukturovaná **magnetitová** vrstva.
- Opakovaným cyklováním dochází k transformaci **hematitu** na **magnetit** (Obr. 7).
- Na tvorbě oxidové vrstvy se v první fázi cyklování podílí **vodík**.
- Z průběh **HER** křivky lze určit, kdy tloušťka oxidové vrstvy dosáhne svého **maxima** (Obr. 8).



Obr. 7 Srovnání 50. cyklů pro magnetit a hematit



Obr. 8 Porovnání průběhu nábojů, které odpovídají plochám píků II a III během cyklování a křivka HER pro VPKL



Děkuji za pozornost