

УДК 54-161+544.653.22

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.118>

*Оксана ГЕРЦИК<sup>1</sup>, Мирослава КОВБУЗ<sup>1</sup>, Тетяна ГУЛА<sup>1</sup>, Наталія ПАНДЯК<sup>2</sup>*

## **ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗ З УЧАСТЮ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ**

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: o\_hertsyk@yahoo.com

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

*Досліджено вплив хімічного елементного складу ряду аморфних металевих електродних матеріалів різного елементного складу:  $Al_{87.0}Y_{3.0}Ni_{8.0}$ ,  $Fe_{80.0}Si_{6.0}B_{14.0}$ ,  $Fe_{78.5}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Si_{6.0}B_{14.0}$ ,  $Fe_{81.0}Ni_{1.0}Nb_{0.5}Mo_{0.5}Si_{3.0}B_{14.0}$ ,  $Fe_{73.1}Cu_{1.0}Nb_{3.0}Si_{15.5}B_{7.4}$  на їхню електрокаталітичну активність у реакціях розкладу пероксидних –O–O– зв'язків у неорганічному гідроген пероксиді  $H_2O_2$  та органічних олігопероксидних сполуках на основі вінілацетату, 2-трет-бутил-перокси-2-метил-5-гексен-3-їну та малеїнового ангідриду.*

*Одержано залежності швидкості електрокаталітичних процесів від концентрації фонового електроліту, швидкості сканування потенціалу, концентрації деполаризатора, тривалості попередньої самочинної (у відсутності зовнішнього потенціалу) взаємодії пероксидних сполук з елементами поверхні електродів.*

*Ключові слова: аморфні металеві сплави, електрокаталітична активність, гідроген пероксид, олігоперокси.*

Електрокаталіз досить новий науковий напрям, який виник у зв'язку з проблемами створення паливних елементів. Активні та селективні електрокаталізатори необхідні для створення високоекономічних процесів електролізу (продукування  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  та інших), для створення та удосконалення електросинтезу органічних і неорганічних сполук, розробки прецизійних технічних пристроїв [1–3].

Електрокаталіз – зміна швидкості або напрямку електрохімічного процесу, зумовлена природою електрода і, особливо, модифікацією його поверхні. Електрокаталіз виключає вміст частинок матеріалу електрода у продуктах електрохімічного процесу. Електрокаталітичні перетворення багатостадійні, які, окрім стадій перенесення заряду, обов'язково охоплюють адсорбцію на поверхні електрода початкових реагентів, інтермедіатів і, можливо, кінцевих продуктів. Якщо на кінетичні закономірності електрокаталізу не впливає адсорбція, тоді швидкість реакції не залежить від матеріалу електрода [4, 5].

Відомим електрокаталітичним процесом є окиснення органічних сполук на металах платинової групи, який головно супроводжується деструкцією вихідних молекул [6, 7], їхнім дегідуванням і хемосорбцією інтермедіатів, унаслідок чого може помітно знижуватися каталітична здатність поверхні електрода. Наприклад, окиснення насичених вуглеводнів на платиновому аноді до вуглекислого газу відбувається багатостадійно через розрив C–C і C–H зв'язків [8], хемосорбцію фрагментів вихідних молекул на поверхні електродного металу, участь у певних стадіях  $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$  або  $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ . Межа між чисто електрохімічними (перенесення заряду) і електрокаталітичними реакціями умовна. Ці процеси можуть відбуватися паралельно [9].

Головна відмінність електрокаталітичних реакцій від гетерогенно-каталітичних – залежність від електричного потенціалу електрода.

Кінетичне рівняння електрокаталітичної реакції виражає кількісний зв'язок між струмом ( $I$ ) і потенціалом ( $E$ ), об'ємною концентрацією вихідних реагуючих речовин ( $C_j$ ), поверхневими концентраціями частинок, які безпосередньо беруть участь у електрохімічній реакції ( $Q_j$ ) та інших адсорбованих частинок таких, як продукти перетворення вихідних реагентів, молекул і йонів розчинника ( $Q_m$ ):

$$I = k_f(E, C_j, Q_j, Q_m),$$

де  $k_f$  – стала величина електрохімічної реакції (площа електрода);  $E$  – потенціал, зміна якого впливає не тільки на швидкість і енергію активації процесу, а також на  $Q_j$  і  $Q_m$ , тобто заповнення поверхні компонентами реакційного середовища.

У деяких випадках із зміною  $E$  змінюється природа реагуючих частинок на поверхні електрода, що, ймовірно, може зумовлювати зміну механізму, тобто пряму реакції.

В електрокаталізі процесів у водних середовищах особливу роль відіграє адсорбція розчинника. Специфічність його полягає у тому, що адсорбовані частинки розчинника у випадку води можуть бути молекули  $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$  і  $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ ,  $\text{H}_{\text{адс}}$ .

Не менш важливим чинником для процесу електрокаталізу є адсорбція йонів фонового електроліту, які можуть хімічно взаємодіяти з вихідними реагентами та їхніми інтермедіатами, що синтезуються під час різних стадій електролізу.

Особливо цікавим є дослідження електрохімічного відновлення гідроген пероксиду на поверхнях аморфних металевих сплавів різного елементного складу та ступеня структурування, а заразом і оцінка стану поверхні гетерофазного каталізатора під час тривалого контакту з реакційним середовищем.

Пероксидні сполуки підлягають окисно-відновним перетворенням з явним перенесенням електронів. Обмін електронами часто приводить до утворення або розриву ковалентних зв'язків. Отож, електрохімічне відновлення пероксидів на електродах різної природи може ускладнюватись додатковою їхньою взаємодією з матеріалом електрода.

Особливо цікавою з теоретичного та практичного погляду є активація, наприклад,  $\text{H}_2\text{O}_2$  аква-йонами і комплексами заліза. Така взаємодія відбувається в багатьох біологічних, екологічних і промислових окисно-відновних процесах. Ідеальний екологічний окисник – гідроген пероксид, відновлюючись у присутності сполук заліза, генерує дуже реакційноздатні супероксидні та гідроксильні радикали. Швидке перетворення цих частинок під час біологічних або хімічних процесів, складність їхньої ідентифікації, специфічна або неспецифічна дія, вплив різних параметрів (температури, природи розчинника, рН, особливостей окисника, кон-

центрації компонентів та інше) створюють значні труднощі у вивченні механізмів каталітичних процесів з їхньою участю. У цьому випадку доцільно застосовувати електрохімічні методи [10].

Швидкість і механізм електрохімічних процесів, безумовно, залежить від природи електрода. Різниця швидкостей електродних процесів пояснюється адсорбційними характеристиками електроактивних вихідних частинок або проміжних продуктів, а також можливою їх взаємодією з матеріалом електрода.

Для вивчення процесів, які відбуваються внаслідок електрохімічних реакцій пероксидів на поверхні стрічкових електродів з аморфних металевих сплавів, використовували метод вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною часовою розгорткою заданого потенціалу ( $V_{розг.} = 20$  мВ/с), який дає змогу реєструвати не тільки утворення та нагромадження продуктів електрохімічних процесів, але також і контролювати їхні послідовні перетворення, тобто реєструвати утворення та перетворення інтермедіатів. Результати досліджень описували відповідними поляризаційними кривими, тобто залежністю густини струму ( $i$ ) від потенціалу ( $E$ ) поверхні електрода, і слугували основою для вивчення особливостей електрохімічних процесів на поверхнях електродів різної природи. На основі вольтамперограм визначали такі параметри:  $E_{1/2}$  – потенціал півхвилі, який характеризує спорідненість часточки до електрона;  $i$  – густина струму, що пропорційна кількості електрохімічно активної речовини відповідно до заданого  $E_{1/2}$ ;  $b$  – коефіцієнт Тафеля, який характеризує нахил початкової ділянки на анодній чи катодній гілці поляризаційної кривої, що описується математичним рівнянням прямої лінії.

Досліджені вольтамперні характеристики каталітичних окисно-відновних реакцій гідроген пероксиду на електродах з аморфних металевих сплавів (АМС)  $Al_{87,0}Y_{5,0}Ni_{8,0}$ ,  $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ ,  $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ ,  $Fe_{81,0}Ni_{1,0}Nb_{0,5}Mo_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$ ,  $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$  на фоні 0,1 М водного розчину  $NH_4NO_3$  (див. рис., табл. 1).

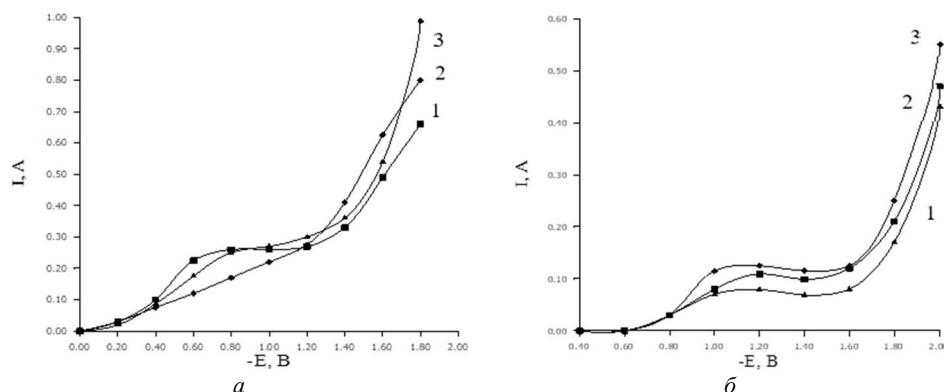
Таблиця 1

Електрохімічні параметри відновлення  $H_2O_2$  на електродах різної природи на фоні 0,1 М водного розчину  $NH_4NO_3$  ( $V_{розг.} = 20$  мВ/с)

Table 1

Parameters of electrochemical reduction of  $H_2O_2$  on different electrodes in 0.1 M aqueous solution of  $NH_4NO_3$  ( $V_{dep.} = 20$  mV/s)

Матеріал електрода	$C_{H_2O_2} \cdot 10^4, M$	$E_{1/2}, V$	$i, A/cm^2$	$b, V$
$Al_{87,0}Y_{5,0}Ni_{8,0}$	1,0	-1,20	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,67
	3,0	-1,20	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,71
$Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$	1,0	-1,09	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,55
	3,0	-1,08	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,53
$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$	1,0	-1,14	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,27
	3,0	-1,16	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,36
$Fe_{81,0}Ni_{1,0}Nb_{0,5}Mo_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$	1,0	-1,17	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,21
	3,0	-1,18	$5,5 \cdot 10^{-2}$	0,27
$Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$	1,0	-1,00	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,37
	3,0	-1,02	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,43



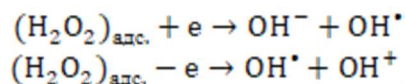
**Рис.** Вольтамперограми відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-4}$  М) на  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$  (а) та  $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$  (б) електродах на фоні 0,1 М водного розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при різних швидкостях сканування потенціалу: 1 – 5 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 50 мВ/с.

**Fig.** Voltammograms of reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-4}$  М) on  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$  (a) and  $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$  (b) electrodes in 0.1 М aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  at different potential scanning rates: 1 – 5 mV/s; 2 – 20 mV/s; 3 – 50 mV/s.

У випадку  $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$  – електрода прискорення швидкості сканування потенціалу стимулює відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а наявність  $\text{Cu}$  у  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$  прискорює окисну реакцію  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Процес відновлення пероксидної групи характеризується основною одноступінчастою хвилею з відповідними значення  $E_{1/2}$  при швидкості сканування потенціалу 20 мВ/с, відповідно (див. рис.). Стрімкість вольтамперограм, що засвідчує оборотність і швидкість процесів відновлення пероксиду на легованих АМС на основі заліза, вища, порівняно з нелегованим, а також алюмінієвим. Значення струмів відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  є вищі на аморфних металевих сплавах Fe–Si–B. Найлегше електрокаталітичне відновлення гідроген пероксиду відбувається на поверхні  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$  – електрода, найвище значення струмів відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  є на  $\text{Fe}_{81,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Nb}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{3,0}\text{B}_{14,0}$  електродах. Досліджувані аморфні сплави містять елементи, які можуть каталізувати процеси окиснення та відновлення гідроген пероксиду, що в обох випадках приводить до розриву –O–O– зв'язку.

На поверхні сплаву з переважним вмістом заліза і низьким ступенем кристалічності гідроген пероксид може відновлюватись і окиснюватись за схемою:



Невелике зростання або навіть зменшення висоти хвилі відновлення (табл. 1) на поверхні АМС внаслідок збільшення вихідної концентрації пероксиду можна пояснити швидким розчиненням поверхні сплаву на основі заліза й утворенням пасивної захисної плівки. Зі збільшенням концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  від  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М до  $3,0 \cdot 10^{-4}$  М швидкість катодного процесу і стрімкість вольтамперограми зростають, що підтверджує частковий вклад у загальну реакцію вільнорадикальних стадій.

Аналіз циклічних вольтамперограм виявив, що зміна висоти основної хвилі пероксиду в часі за циклічної зміни поляризуючої напруги на електродах різної природи є різною (табл. 2).

Таблиця 2

**Часова зміна електрохімічних параметрів відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) на фоні  $0,1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$  ( $V_{\text{розг.}} = 20 \text{ мВ/с}$ )**

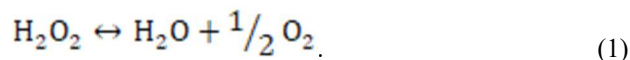
Table 2

**Change of electrochemical parameters of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduction vs time ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) in  $0.1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$  ( $V_{\text{dep.}} = 20 \text{ mV/s}$ )**

Електрод	Час, с	$E_{1/2}$ , В	$i$ , $\text{A/cm}^2$	$b$ , В
$\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$	20	-1,18	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,67
	220	-1,20	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,64
	440	-1,19	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,65
$\text{Fe}_{80,0}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$	20	-1,09	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,55
	220	-1,08	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,57
	440	-1,10	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,52
$\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$	20	-1,14	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,27
	220	-1,16	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,30
	440	-1,15	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,33

У присутності  $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$  електрода висота хвилі відновлення пероксиду залежно від тривалості реакції розкладу на порядок нижча від електрокаталітичного струму у присутності залізних електродів і зменшується під час тривалості процесу, а у випадку АМС Fe–Me–Si–B – дещо збільшується. Очевидно, відбувається активне відновлення не тільки самого пероксиду, а й продуктів взаємодії його з іонами феруму.

Застосування пероксидних сполук, зокрема, гідроген пероксиду в багатьох технологічних процесах, медицині та інших сферах ґрунтується на їхніх окиснювальних властивостях. Найхарактерніший для  $\text{H}_2\text{O}_2$  екзотермічний розпад у кислому середовищі відбувається за схемою:



Рідше (тільки під дією деяких сильних окисників) пероксид виявляє властивості відновника:



На перебіг каталітичної реакції розкладу пероксиду впливає, зокрема, стан поверхні каталізатора та рН середовища. Відомо також, що АМС з частково нанокристалічною структурою характеризується підвищеною каталітичною активністю [1, 2].

Хімічна природа електрода суттєво впливає на електрохімічне відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На поверхнях аморфних сплавів Fe–Me–Si–B перетворення відбувається досить активно, але значення  $b$  у випадку різної концентрації пероксиду (табл. 1) та тривалості сканування потенціалу свідчить про вищу каталітичну активність  $\text{Al}_{87,0}\text{Y}_{5,0}\text{Ni}_{8,0}$ .

Оцінка каталітичної здатності ряду аморфних різнолегованих металевих сплавів на основі Fe в процесі розкладу гідроген пероксиду при накладанні ( $k_1$ ) та у відсут-

ності зовнішнього потенціалу ( $k_2$ ) виявили (табл. 3), що при накладанні зовнішнього потенціалу процес відбувається на усіх електродах значно швидше, про що свідчать вищі на 2–3 порядки значення константи швидкості. Найактивнішим каталізатором у цих умовах виявився сплав  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ , який містить добавки Cu. Мідь є каталізатором багатьох хімічних процесів. Крім того, накладання потенціалу, очевидно, додатково активізує поверхню сплаву.

Таблиця 3

Константи перетворення  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутності АМС каталізаторів

Table 3

Constants of the conversion of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of AMA catalysts

Каталізатор	$k_1, \text{c}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{c}$	$k_2, \text{c}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{c}$
$\text{Fe}_{80,0}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	891	$4,0 \cdot 10^{-6}$	173188
$\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	608	$1,4 \cdot 10^{-6}$	494135
$\text{Fe}_{81,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Nb}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{3,0}\text{B}_{14,0}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	563	$1,0 \cdot 10^{-6}$	68811
$\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	400	$8,1 \cdot 10^{-6}$	85599

Струм електрохімічного відновлення пероксиду у присутності АМС-електрода, що попередньо тривалий час перебував у контакті з каталізатором у відсутності зовнішнього потенціалу, нижчий порівняно з ідентичним новим електродом. На новому електроді вищі значення струмів свідчать про те, що одночасно з відновленням пероксиду відбувається блокування частинки активної поверхні електродів. Варто зазначити, що в електричному полі та у відсутності його, сплави, які містять Nb, виявляють вищу каталітичну активність. Очевидно, це пов'язано з нанокристалічним станом, який забезпечується наявністю ніобію [11].

Електрокаталіз дисоціації  $-\text{O}-\text{O}-$  зв'язку олігомерних пероксидів в аміачних розчинах досліджували методом циклічної вольтамперометрії на прикладі олігопероксидів на основі: вінілацетату (ВА), 3-трет-бутилпероксі-3-фенілбутилметилметакрилату (ТБПФМ) і малеїнового ангідриду (МА) (ОП-1) та ВА-трет-бутилпероксі-3-метилбутил-метакрилату (ТБПММ)-МА (ОП-2) з різним співвідношенням ВА і МА з використанням платиного та АМС електродів (табл. 4) [8]. Значення ефективних констант швидкості катодних ( $k_k$ ) і анодних ( $k_a$ ) процесів свідчать про досить високу спорідненість олігопероксидів до поверхні АМС, що ініціює розклад  $-\text{O}-\text{O}-$  груп у поверхневих адсорбційних шарах. Практично, каталітична активність аморфної металевої поверхні багатокomпонентного сплаву не нижче еталонного каталізатора – платини.

В електрокаталітичних процесах важливу роль відіграє змочування поверхні електрода компонентами реакційного середовища. У всіх досліджуваних концентраціях олігомерів для різних сплавів простежується різна величина змочування контактної поверхні стрічки АМС, яка зберігає вищий ступінь аморфності та зовнішньої (табл. 5). У технології виробництва стрічкових АМС розрізняють контактну поверхню стрічки, що безпосередньо прилягає до охолоджуючого елемента, та протилежну – зовнішню.

Таблиця 4

Константи швидкості електрохімічного відновлення ( $k_{\text{к}}$ ) і окиснення ( $k_{\text{а}}$ ) олігопероксидів та Р (%) – вихід вільних радикалів на Pt та АМС-електродах

Table 4

The rate constants of electrochemical reduction ( $k_{\text{к}}$ ) and oxidation ( $k_{\text{а}}$ ) of oligoperoxides and P (%) - yield of free radicals on Pt and AMA electrodes

Олігопероксид	k	Pt		Fe <sub>80</sub> Si <sub>6</sub> B <sub>14</sub>		Fe <sub>78,5</sub> Ni <sub>1,0</sub> Mo <sub>0,5</sub> Si <sub>6,0</sub> B <sub>14,0</sub>	
		k·10 <sup>2</sup> , с <sup>-1</sup>	P	k·10 <sup>2</sup> , с <sup>-1</sup>	P	k·10 <sup>2</sup> , с <sup>-1</sup>	P
ОП-1	k <sub>к</sub>	6,61	4,5	1,60	12,0	6,36	15,6
40:20:40	k <sub>а</sub>	6,31		1,44		6,37	
ОП-1	k <sub>к</sub>	7,33	10,9	2,06	14,2	6,87	19,2
45:10:45	k <sub>а</sub>	8,23		1,90		7,10	
ОП-2	k <sub>к</sub>	6,68	4,5	2,13	9,61	7,91	16,1
40:20:40	k <sub>а</sub>	7,00		2,21		7,90	
ОП-2	k <sub>к</sub>	7,39	11,9	1,98	8,70	8,56	17,8
45:10:45	k <sub>а</sub>	8,40		1,02		7,98	

Таблиця 5

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

Table 5

Wetting parameters (cos θ) of the contact (k) and outer (c) surfaces of AMA with aqueous-ammonia solutions of oligoperoxides with different concentrations

АМС	Поверхня	Концентрація олігопероксиду, мМ					
		2,5		1,25		0,5	
		ОП-1	ОП-2	ОП-1	ОП-2	ОП-1	ОП-2
Al <sub>87,0</sub> Y <sub>5,0</sub> Ni <sub>8,0</sub>	к	0,62	0,55	0,59	0,52	0,57	0,49
	з	0,54	0,48	0,53	0,46	0,54	0,44
Fe <sub>80,0</sub> Si <sub>6,0</sub> B <sub>14,0</sub>	к	0,55	0,52	0,48	0,58	0,56	0,43
	з	0,68	0,64	0,65	0,58	0,63	0,54
Fe <sub>78,5</sub> Ni <sub>1,0</sub> Mo <sub>0,5</sub> Si <sub>6,0</sub> B <sub>14,0</sub>	к	0,71	0,63	0,64	0,57	0,59	0,53
	з	0,75	0,65	0,67	0,63	0,61	0,64

Найвища адгезія з аміачних розчинів олігопероксидів простежується у випадку сплаву Fe<sub>78,5</sub>Ni<sub>1,0</sub>Mo<sub>0,5</sub>Si<sub>6,0</sub>B<sub>14,0</sub>. Очевидно, додаток молібдену сприяє закріпленню олігомерних молекул. Мо і Сr утворюють поверхневі оксиди, які добре адсорбують органічні молекули. У цьому випадку адсорбція олігомерних молекул сприяє розтягуванню –О–О– зв'язків і їхній дисоціації.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O.* Thermal modification of amorphous metal alloys: nanostructuring and properties. – Mississauga, Ontario: Library and Archives Canada Cataloguing in Publication, Nova Printing Inc., 2019. 138 p.
2. *Seruga M., Hasenay D.* Electrochemical and surface properties of aluminium in citric acid solutions. *J. Appl. Electroch.* 2001. Vol. 31. P. 961–967. (<https://doi.org/10.1023/A:1017556323508>).
3. *Sheng W., Zhouand Z., Ciao M. et al.* Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. P. 1–6. (<https://doi.org/10.1038/ncomms6848>).
4. *Durst J., Siebel H., Simon C. et al.* New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 2255–2260. (<https://doi.org/10.1039/c4ee00440j>).
5. *Schalenbach M., Zeradhanin A.R., Kassian O. et al.* A perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. Vol. 13. P. 1173–1226. (<https://doi.org/10.20964/2018.02.26>).
6. *Kovbuz M.A., Hertsyk O.M., Boichyshyn L.M.* Catalytically active electrodes in the redox processes of oligomeric peroxides. *Russ. J. Electrochem.* 2011. Vol. 47(10). P. 1194–1198. (<https://doi.org/10.1134/S1023193511100089>).
7. *Boichyshyn L., Danyliak M.-O., Kotur B.* Surface structure and catalytic activity of amorphous metallic alloys Fe–Nb–B–RE (RE =Y, Gd, Tb, Dy) in alkaline solution. *Adsorpt. Sci. and Techn.* 2017. Vol. 35(7–8). P. 623–629. (<https://doi.org/10.1177/0263617417703757>).
8. *Lu X., Xue H., Gong H. et al.* 2D Layered Double Hydroxide Nanosheets and Their Derivatives Toward Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Nano-Micro Lett.* 2020. Vol. 12. P. 86–92. (<https://doi.org/10.1007/s40820-020-00421-5>).
9. *Danyliak M.-O., Boichyshyn L. M., Pandiak N. L.* Hydrogen evolution reaction on the oxidized surfaces of the Fe-based amorphous alloys. *Acta Phys. Pol. A.* 2018. Vol. 133(4). P. 1103–1107. (<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1103>).
10. *Hertsyk O. M., Pereverzeva T. H., Boichyshyn L. M. et al.* Influence of heat treatment and oligomeric coatings on the corrosion resistance of amorphous alloys based on aluminium. *Mat. Sci.* 2019. Vol. 54(4). P. 526–534. (<https://doi.org/10.1007/s11003-019-00213-2>).
11. *Mariano N., Souza C., May J., Kuri S.* Influence of Nb content on the corrosion resistance and saturation magnetic density of FeCuNbSiB alloys. *Mat. Sci. and Eng.* 2003. Vol. 354(1–2). P. 1–5. ([https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00032-1)).

## SUMMARY

**Oksana HERTSYK<sup>1</sup>, Myroslava KOVBUZ<sup>1</sup>, Tetiana HULA<sup>1</sup>, Nataliia PANDIAK<sup>2</sup>**

**ELECTROCATALYSIS INVOLVING AMORPHOUS METAL ELECTRODES**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv  
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: o\_hertsyk@yahoo.com*

<sup>2</sup>*Ukrainian National Forestry University,  
Gen. Chuprynka Str. 103, 79057 Lviv, Ukraine*

The effect of chemical composition of amorphous metal electrodes with different elemental composition (i.e. Al<sub>87,0</sub>Y<sub>5,0</sub>Ni<sub>8,0</sub>, Fe<sub>80,0</sub>Si<sub>6,0</sub>B<sub>14,0</sub>, Fe<sub>78,5</sub>Ni<sub>1,0</sub>Mo<sub>0,5</sub>Si<sub>6,0</sub>B<sub>14,0</sub>, Fe<sub>81,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Nb<sub>0,5</sub>Mo<sub>0,5</sub>Si<sub>3,0</sub>B<sub>14,0</sub>, Fe<sub>73,1</sub>Cu<sub>1,0</sub>Nb<sub>3,0</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7,4</sub>)

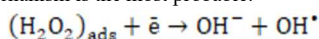


on their electrocatalytic activity in the reactions of the decomposition of peroxide –O–O– bonds in hydrogen peroxide  $H_2O_2$  and organic oligoperoxide compounds based on vinyl acetate, 2-tert-butyl peroxy-2-methyl-5-hexen-3-yne and maleic anhydride was studied.

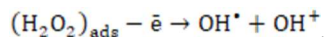
The electrochemical reduction of  $H_2O_2$  and organic oligoperoxide on AMA-electrodes by cyclic voltammetry is investigated.

The dependencies of the rate of electrocatalytic processes on the concentration of supporting electrolyte, the rate of scanning of potential, the concentration of depolarizer and the duration of the initial spontaneous (in the absence of external potential) interaction of the peroxides compounds with the electrode surface were investigated.

The rate constants of the decomposition of –O–O– bonds in peroxides of different structure were determined. In the case of the electrocatalytic AMA electrode  $Al_{87,0}Y_{5,0}Ni_{8,0}$ , the process of dissociation of –O–O– bonding by the reductive mechanism is the most probable:



In the case of AMA electrodes based on Fe (especially  $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ ) the decomposition of –O–O– bonds follows preferential oxidation mechanism:



Due to their high absorption ability, oligoperoxide molecules can undergo conformational changes on the surface of the electrode. This affects the stability of the peroxide bond significantly. The functional groups of oligoperoxides show affinity to localized electrons on the electrode surface. This leads to the elongation of the –O–O– bond and facilitates the fragmentation of the oligomers.

The amorphous alloys  $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$  and  $Fe_{81,0}Ni_{1,0}Nb_{0,5}Mo_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$  have a higher catalytical activity in decomposition of  $H_2O_2$ .

*Keywords:* amorphous metallic alloy, hydrogen peroxide, oligoperoxide, electrocatalytic activity.

Стаття надійшла: 06.02.2020.  
Після доопрацювання: 21.02.2020.  
Прийнята до друку: 25.02.2020.