



# ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В АНАЛИЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Иванова Наталья Владимировна<sup>1</sup>,*

*Лобанов А.А.<sup>1</sup>, Иванов Н.Н.<sup>2</sup>, Захаров Ю.А.<sup>2</sup>, Пугачев  
В.М.<sup>1</sup>, Колмыков Р.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Кемеровский государственный университет

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН  
*sayganta@mail.ru*

## Объекты исследования

**Наноструктурированные  
системы**

**Cd-Ni(Cu), Fe-Co(Ni),  
Pt-Co(Fe) и  
Co(Ni)/Au, Fe-Pt/Au, Ni/Ag  
различной  
пространственной  
организации**

Электролитические  
наносплавы

Наноструктурированные  
порошки

Наночастицы  
«ядро-оболочка»

# Методика эксперимента

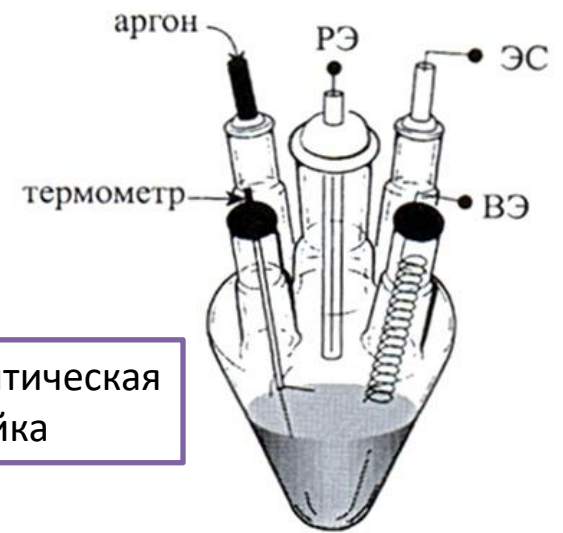


**Оборудование для электрохимических измерений:**

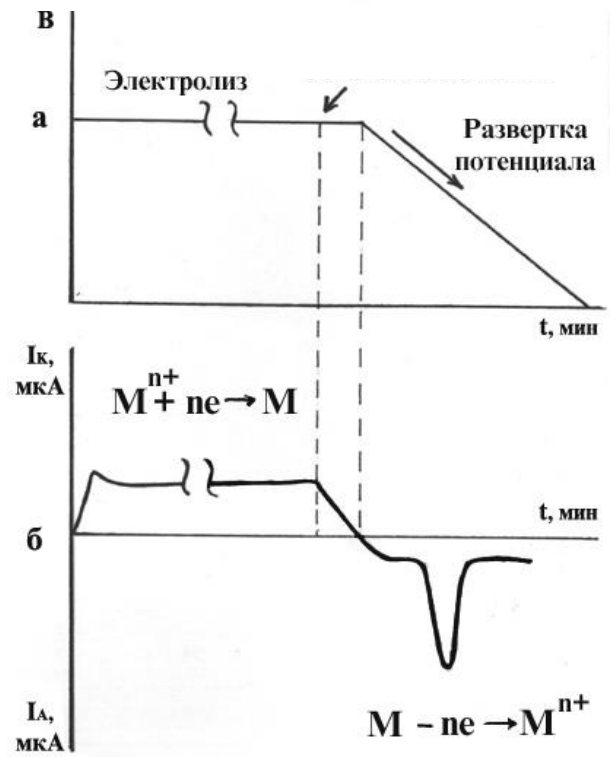
Потенциостаты/гальваностаты

Parstat 4000, Versastat 3.

**Электрохимические методы:** инверсионная и циклическая вольтамперометрия; хроноамперометрия.

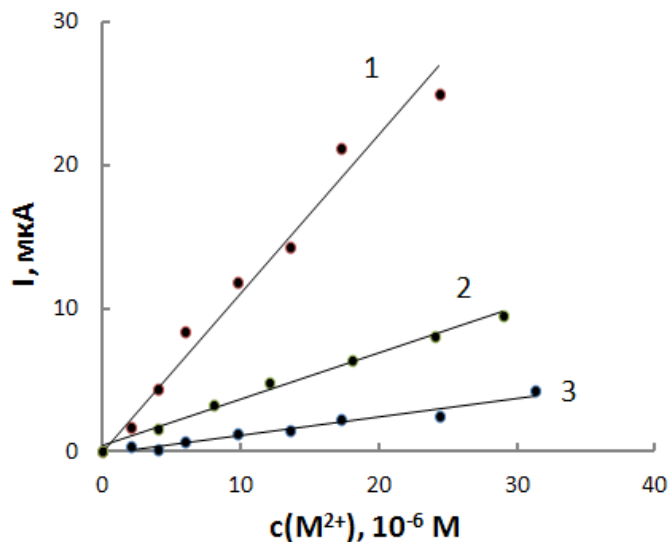


Электролитическая ячейка



Схематичное изображение основных стадий метода инверсионной вольтамперометрии

# Выбор условий вольтамперометрического эксперимента



## Металлы

Ni, Cd,  
Cu, Co,  
Fe, Pt,  
Au, Ag

## Электролиты

HCl

KCl

$H_2SO_4$

$K_2SO_4$

$NH_4Cl + NH_4OH$

$NaOH + H_2Tartr$

0,1 M

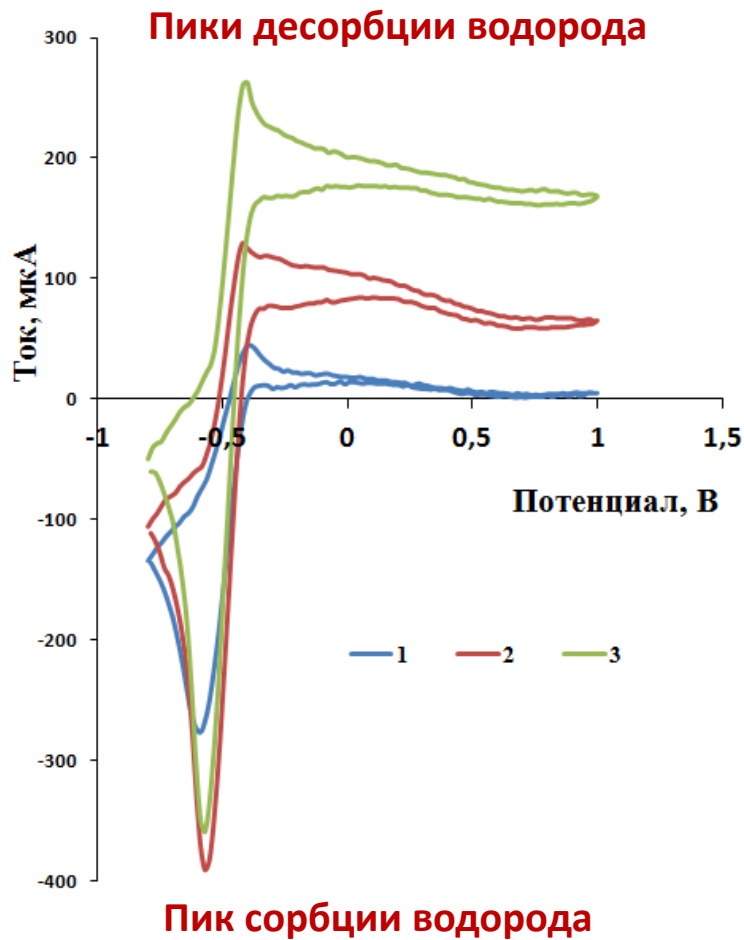
Рис.1. Зависимости токов пиков окисления металлов:

$Cd^{2+}$ (1),  $Co^{2+}$  (2),  $Ni^{2+}$  (3), фоновый электролит- аммиачный буферный раствор, СУЭ. Режим инверсионной вольтамперометрии.



На первом этапе выполнения эксперимента для каждого металла выбирались условия формирования воспроизводимого сигнала в анодной и катодной стадии.

Подложка для электроосаждения и нанесения наночастиц – стеклоуглерод СУ 2000



**Особенности электрохимического отклика платины – отсутствие собственных пиков окисления**

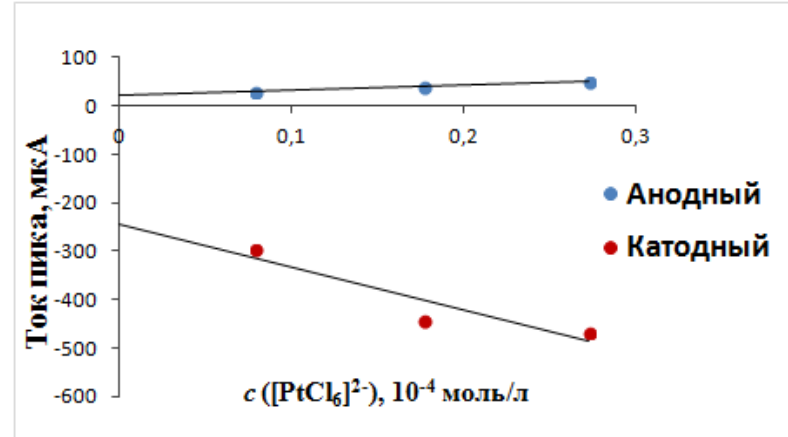


Рис. 3. Зависимость токов пиков десорбции и сорбции водорода от концентрации ионов хлороплатината.

Рис. 2. Вольтамперные кривые для электролитической платины,  $c[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $10^{-4}$  моль/л: **1** - 0,08; **2** - 0,3; **3** - 0,3 +  $c(\text{Fe}^{3+})=0,52 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Кривые 2 и 3 смещены по оси  $u$ .  
 Электролит 0,05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,05 М  $\text{KCl}$ , pH=2

Количество металлической платины в образце определяется по величинам токов пиков сорбции/десорбции.

# Твердофазный вольтамперметрический анализ наноструктурированных систем

Разработаны методики фазового вольтамперметрического анализа НС систем различной пространственной организации – порошки, пленки и частицы «ядро-оболочка», включающие стадии подготовки и закрепления наночастиц образца на поверхности электрода.

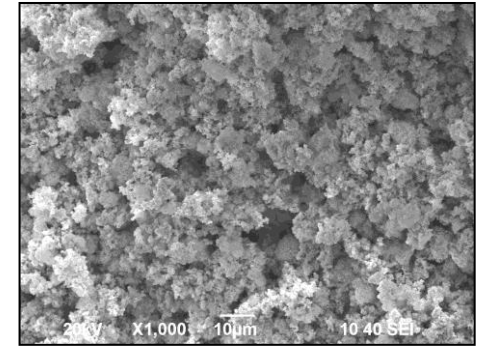


Рис.5. СЭМ изображение наноструктурированного (НС) порошка Ni-Cd, полученного методом химического восстановления.

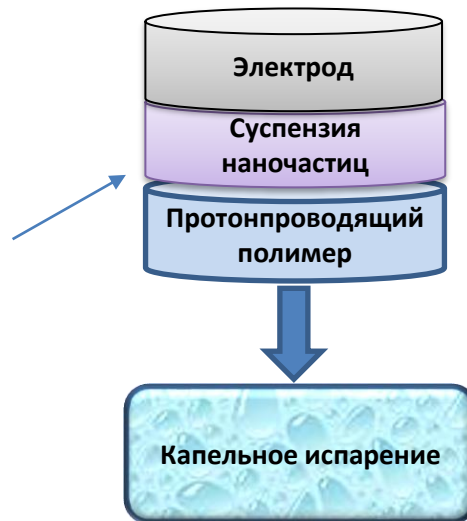
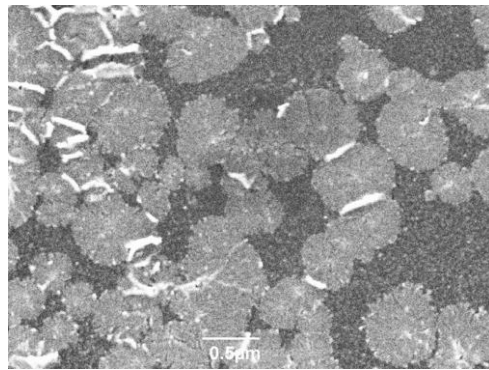
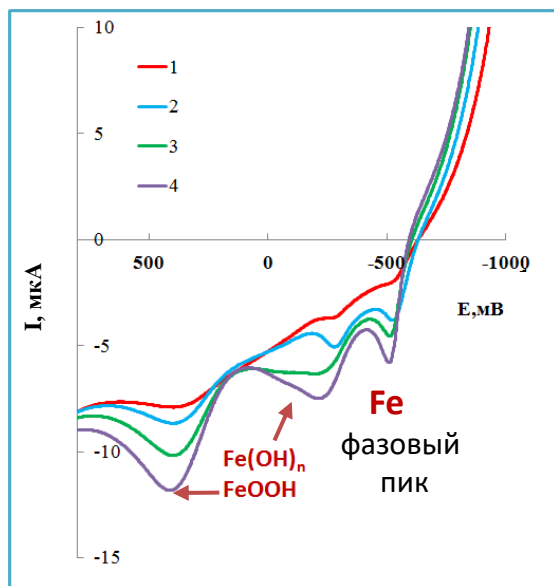


Рис.6. Ячейка для ВА-измерений, стеклоуглеродные индикаторный и вспомогательный электроды, хлоридсеребряный электрод сравнения.

Рис. 4. СЭМ изображение НС сплава Fe-Pt электролитически осажденного на поверхность стеклоуглерода из хлоридного электролита.

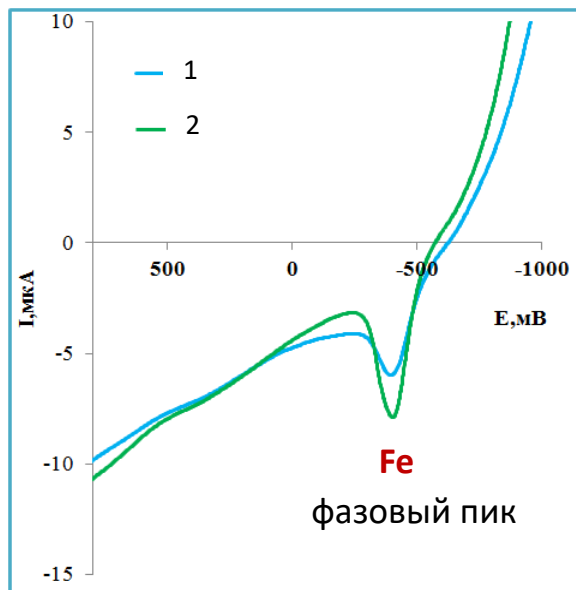
# Обнаружение оксидно-гидроксидных фаз в биметаллических наносистемах

0,1 М NaOH + H<sub>2</sub>Tartr, pH 3



присутствуют

0,5 М NaCl



отсутствуют

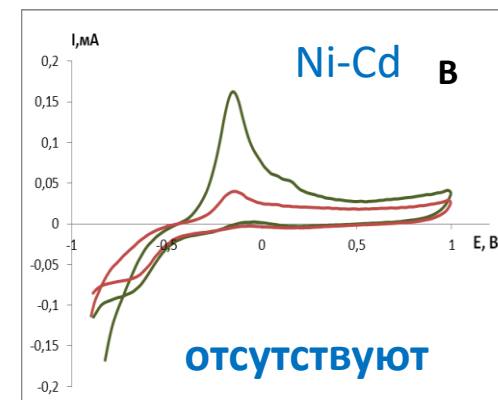
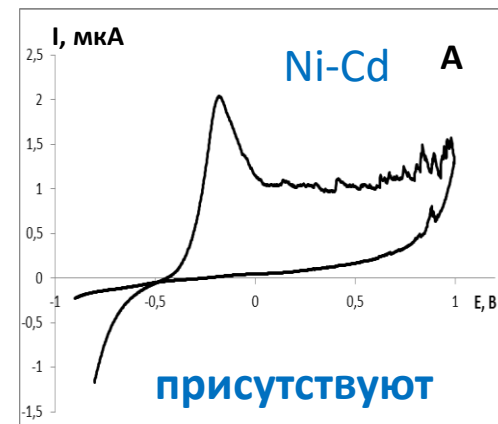


Рис.7. Вольтамперные кривые окисления электролитических наносистем на основе железа, полученные в различных электролитах,  $c(\text{Fe}^{3+}), 10^{-4}$ , моль/л: 1 – 2 ; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 16. А и В – электрохимический отклик НС порошков Ni-Cd, загрязненных и свободных от оксидно-гидроксидных фаз, соответственно.

Существование **оксидно-гидроксидных соединений** в системах Ni-Cd, Fe-Co(Ni), Fe(Co)-Pt устанавливается, исходя из наличия серии пиков в области положительных потенциалов (0,2 - 0,6 В относительно Ag, AgCl/0,1 М KCl).

## Электрохимический отклик бинарных систем, содержащих твердые растворы и интерметаллические соединения

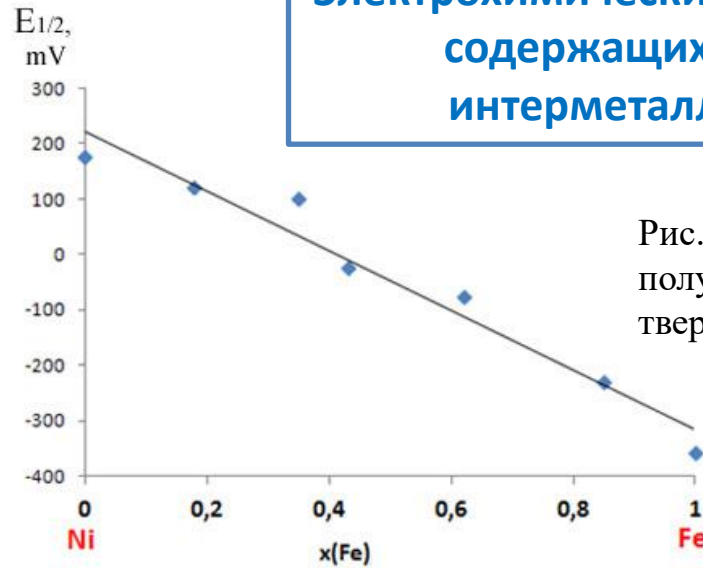
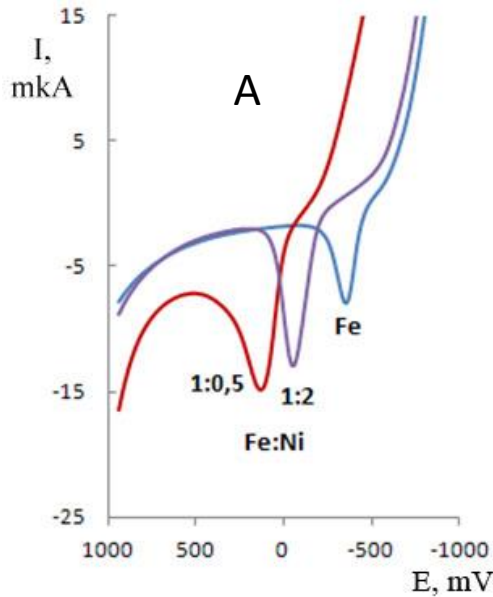
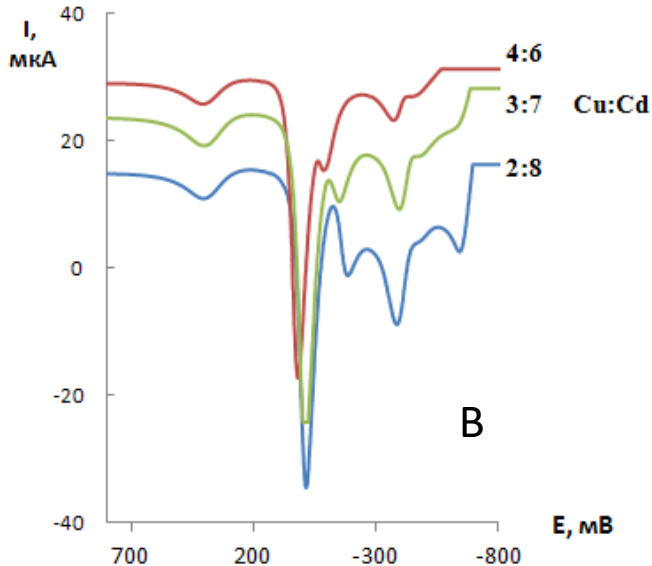
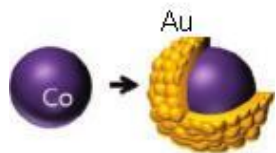


Рис. 9. Зависимость потенциала полупика от содержания компонентов твердого раствора.

Рис.8. Вольтамперные кривые окисления электролитических осадков Fe-Ni (А) и Cu-Cd (В) в сульфатный электролит. Соотношения концентраций ионов металлов в электролите для каждой кривой представлены на графиках.



Образование фаз твердых растворов в системах Fe-Co, Fe-Ni, Co-Pt обуславливает плавное изменение потенциала пика окисления при обогащении системы одним из компонентов, формирование интерметаллических соединений, в системах Ni-Cd и Cu-Cd приводит к возникновению дополнительных пиков на вольтамперных кривых, каждый пик соответствует окислению фазы ИМС.



# Электрохимический отклик наносистем «ядро-оболочка» Fe-Pt/Au, Co/Au, Ni/Au

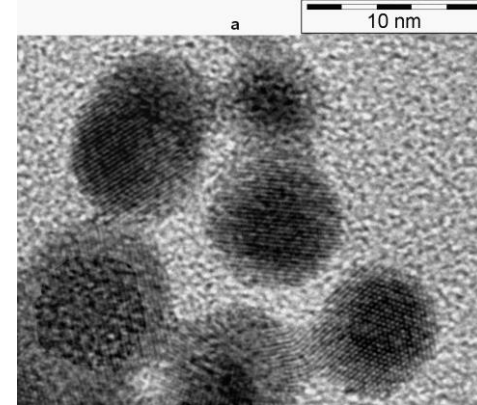


Рис.10. ПЭМ изображение частиц ядро-оболочка Ni/Au.\*

При исследовании наночастиц «ядро-оболочка» Ni/Ag, Ni(Co)/Au и Fe-Pt/Au метод позволяет получить уникальную информацию о наличии повреждений и пор в оболочке, проследить временную стабильность наночастиц и установить их пригодность к использованию в качестве биосовместимых лекарственных средств. Разработаны методики анализа наночастиц, сочетающие различные варианты методов ЦВА и ИВ.

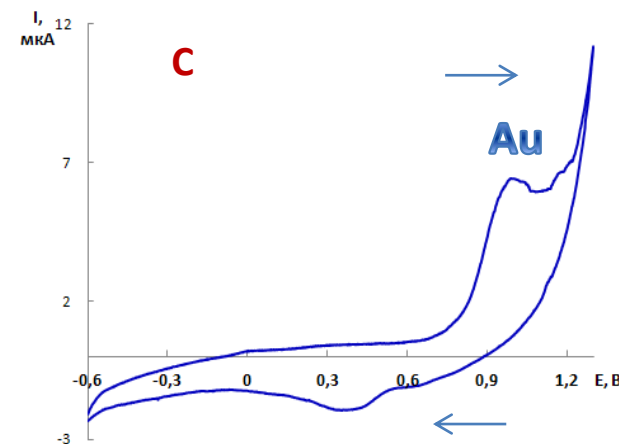
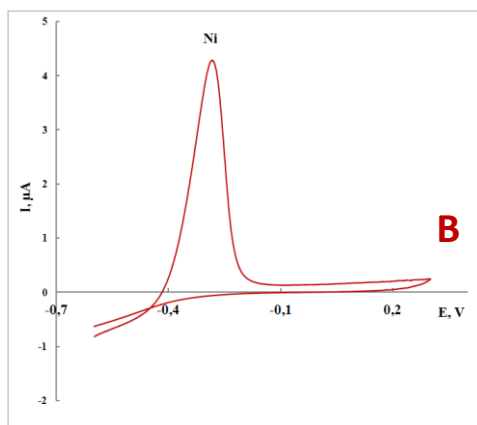
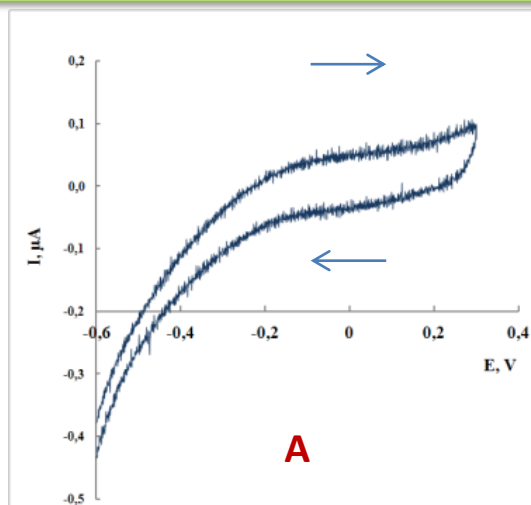


Рис. 11. Циклические вольтамперные кривые для наночастиц Ni/Au, нанесенных на поверхность стеклогледера. А,С - без восстановления; В - с восстановлением, хлоридный электролит

Отсутствие пиков окисления материала ядра (**Ni** либо **Co**), рис.11 А и С, свидетельствует о **целостности** золотой оболочки



# Наночастицы «ядро-оболочка» Fe-Pt/Au и НС порошки Fe-Pt

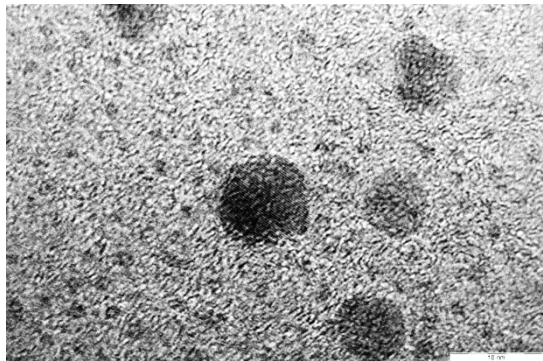


Рис.12. ПЭМ изображение наночастиц Fe-Pt/Au.

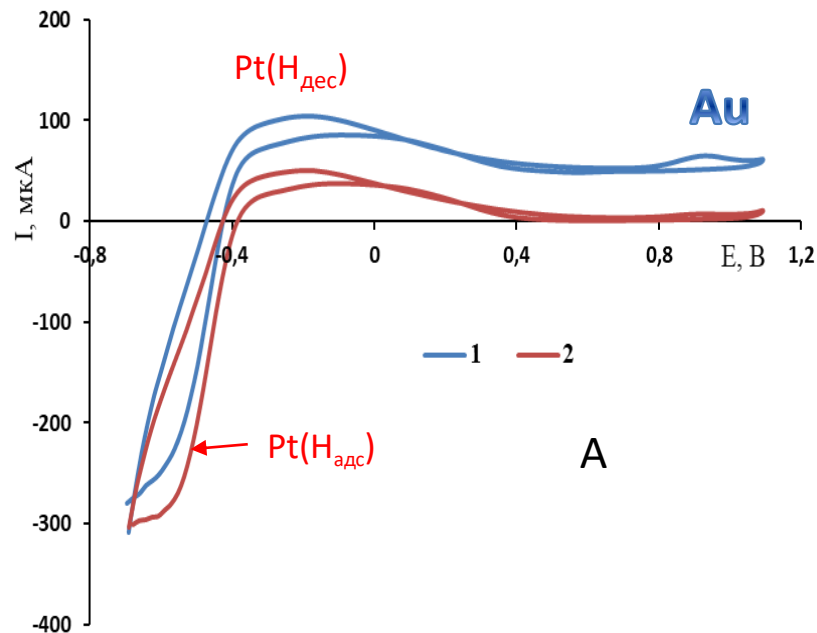
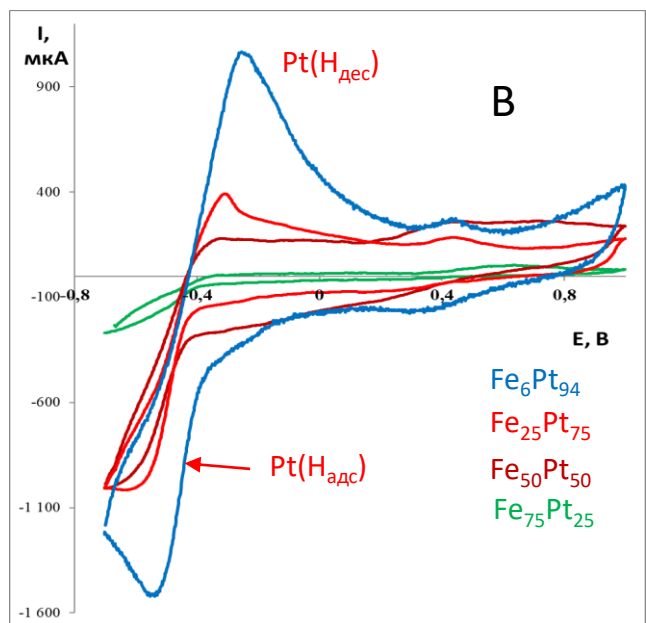


Рис. 13. Вольтамперные кривые окисления наночастиц ядро-оболочка Fe-Pt/Au (А) и НС порошков Fe-Pt (В), нанесенных на поверхность СУ электрода, сульфат-хлоридный электролит. 1 и 2 – последовательные развертки потенциала.



Пики и сорбции десорбции водорода (рис.13А) свидетельствуют о доступности металлической платины и, следовательно, о несостоятельности золотой оболочки в системе Fe-Pt/Au.

Для НС систем Fe-Pt различного состава (рис.13В), получены данные о присутствии в системе фаз твердых растворов на основе платины и окисно-гидроксидных включений, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.



## Заключение

1. Разработаны методики фазового и элементного вольтамперометрического анализа нанопорошков, суспензий наночастиц, в том числе, методики оценки целостности оболочки из благородного металла для наночастиц «ядро-оболочка». Предлагаемые методики характеризуются уникальной чувствительностью и способны зарегистрировать электрохимический отклик единичных нанообъектов.
2. Исследован электрохимический отклик биметаллических пленок, нанопорошков **Cd-Ni(Cu), Fe-Co(Ni), Pt-Co(Fe)** и наночастиц «ядро-оболочка» **Co(Ni)/Au, Fe-Pt/Au, Ni/Ag**.
3. Элементный вольтамперометрический анализ включает стадию предварительного растворения образца, для этого предложены способы пробоподготовки НС объектов и методики последовательного, в случае систем Fe-Pt, Fe-Co(Ni), и одновременного, для систем Ni-Cd, Ni/Ag, Ni(Co)/Au, Co-Pt, вольтамперометрического определения.