

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИНАРНЫХ ОСАДКОВ С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nak@tpu.ru

В последние годы в электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Как правило указывается, что модификаторы повышают чувствительность определения элемента. Очень редко исследуется роль модификатора. Он может просто увеличивать общую поверхность электрода, может оказывать влияние на скорость переноса электрона, может адсорбировать определяемую примесь, способствуя образованию адсорбционных пиков. Очень часто образование бинарного осадка (модификатор+определяемый элемент) приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ. Электроокисление компонентов из этих структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях в методе инверсионной вольтамперометрии. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало, потому что оценить состав наноразмерных фазовых структур известными рентгеноструктурными методами не представляется возможным.

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления компонентов бинарного электролитического осадка с поверхности графитового электрода, а также разработать методику изучения фазового состава наноразмерных бинарных осадков с использованием различных электрохимических методов.

Исследование процессов электроосаждения и электроокисления осадков металлов на поверхность композитных электродов проводилось с использованием вольтамперметрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Для определения размеров наночастиц на поверхности графитового электрода использовался метод растровой электронной микроскопии. Исследование процессов электроокисления бинарных осадков проводилось методом инверсионной вольтамперометрии и кулонометрии. Методом инверсионной и адсорбционной вольтамперометрии, а также хроноамперометрии оценивалась площадь поверхности

модифицированного электрода.

В результате исследований разработана методика оценки фазовой структуры осадка, наблюдаемого на вольтамперной кривой его электроокисления. Установлено, что характер вольтамперной кривой при электроокислении бинарного электрохимического осадка зависит от фазовой структуры осадка, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно. При селективном электроокислении компонента из бинарного осадка смещение потенциала пика электроокисления электроотрицательного компонента зависит от мольной доли компонента в сплаве и может быть описано уравнением:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_{Me} - \frac{(1 - X_{Me})^2}{zF} \epsilon_{cm},$$

где  $\Delta E_{na}$  – потенциал анодного пика с поверхности графитового электрода в чистой фазе,  $E_{na}$  – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из бинарного электролитического осадка;  $\epsilon_{cm}$  – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или интерметаллического соединения;  $X_{Me}$  – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $z$  – количество электронов. Теплота смешения при образовании электрохимического сплава рассчитывалась с помощью корреляционного уравнения Полинга.

Проведены исследования по электроокислению бинарных электролитических осадков: Fe-As, Au-As, Pd-Au, Pt-Hg, Pt-Bi, Pt-In, Rh-Bi, Rh-Hg, Rh-Pb и др.

В системе Fe-As образование на поверхности электрода твердых растворов или ИМС не влияет на потенциал пика электроокисления мышьяка. В системе Pd-Au наблюдаются вольтамперные кривые селективного электроокисления палладия из твердого раствора с золотом. Электролитические осадки платина – металл и родий-металл представляют собой фазовые структуры с интерметаллическими соединениями. Полученные данные использованы для оценки качества изготавливаемых электродов для

вольтамперометрических измерений, для теоретического обоснования выбора модификатора и для определения ряда элементов на модифицированных металлами ГЭ, которые не имеют соб-

ственных пиков электроокисления.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).