

Ю. К. Пірський^{1*}, О. М. Лавриненко², О. С. Крупеннікова¹, Ф. Д. Манілевич¹
ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА ПОВЕРХНІ НАНОКОМПОЗИТІВ Fe₃O₄&Au

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна

*e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

У роботі одержано нанокompозити, що склалися з магнетитових частинок, покритих золотом, та досліджено закономірності електрохімічного відновлення на них кисню з лужного розчину. Синтез нанокompозитів проведено із застосуванням методу ротаційно-корозійного диспергування. Формування частинок композитів відбувалося на поверхні сталевого диска, що обертався, при його контакті з водними розчинами H₂SO₄ на повітрі. Збільшення вихідної концентрації Au³⁺ в дисперсійному середовищі призвело спочатку до зростання кількості кластерів золота на поверхні частинок Fe₃O₄, а потім до утворення нанорозмірного композиту типу ядро–оболонка — Fe₃O₄&Au. Показано, що суцільна золота оболонка на поверхні частинок магнетиту має меншу каталітичну активність у реакції електровідновлення кисню, ніж окремі нанокластери золота. В результаті аналізу отриманих кінетичних даних зроблено висновок, що реакція електровідновлення кисню на поверхні нанокompозитів Fe₃O₄&Au є багатостадійною і включає стадію утворення пероксиду водню.

К л ю ч о в і с л о в а: електровідновлення кисню, нанорозмірні композити Fe₃O₄&Au, ротаційно-корозійне диспергування.

ВСТУП. Композити на основі суперпарамагнітних наночастинок магнетиту Fe₃O₄, вкритих благородними металами, мають унікальні плазмонні, цитотоксичні, суперпарамагнітні та каталітичні властивості, завдяки яким їх широко використовують як функціональні матеріали в біотехнології, біомедицині, хімії, фізиці, енергетиці [1–6]. Нанокompозитам, що складаються з частинок магнетиту, поверхня яких вкрита золотом у кластерному стані або у вигляді пористої чи щільної

оболонки, притаманна біологічна сумісність, яка у поєднанні з сукупністю інших властивостей відкриває широкі можливості для їхнього практичного використання в терагностиці [7], радіаційній терапії [8], при лікуванні та профілактиці онкологічних захворювань [9], візуалізації зображень магніто-резонансної томографії, сепарації біологічних об'єктів [10] тощо.

Фізико-хімічні методи синтезу оболонкових композитів на основі магнети-

ту, вкритого золотом або сріблом, розглянуто в низці оглядових робіт [11, 12], з яких слідує, що відомі методи одержання таких композитів не завжди є контрольованими та відтворюваними. Тому розвиток нових методів синтезу наночастинок магнетиту та цільової функціоналізації їхньої поверхні благородними металами залишається актуальною задачею [13]. Одним із перспективних методів формування оболонкових нанокompозитів є метод ротаційно-корозійного диспергування (РКД) у системах на основі заліза або сталей [14]. Принцип формування оболонкових структур у таких системах ґрунтується на зародженні на поверхні заліза або сталі первинних частинок шаруватих подвійних гідроксидів $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ (Green Rust), які здатні окислюватися з фазовим перетворенням на частинки магнетиту, що супроводжується відновленням на їхній поверхні благородних металів із дисперсійного середовища [15, 16].

Композити з магнетитовим ядром та оболонкою з благородних металів потенційно можуть бути перспективними каталізаторами електрохімічних процесів, зокрема процесів у паливних елементах [17]. Катодне відновлення кисню на нанокompозитах $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Ag}$ досліджено нами в роботі [18]. Метою цієї роботи є вивчення закономірностей електрохімічного відновлення кисню на поверхні нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, одержаних із застосуванням методу РКД на поверхні сталі при її контакті з розчинами HAuCl_4 на повітрі.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отримання нанокompозитів із магнетитовим ядром та віднов-

леним на його поверхні золотом проводили за допомогою методу РКД. Основними елементами застосованої для цього експериментальної установки були сталевий (Ст3) диск, закріплений на стержні, з'єднаному з електричним двигуном, та кювета з оргскла, заповнена водним розчином тетрахлорауратної кислоти (HAuCl_4), який слугував дисперсійним середовищем (рис. 1). Сталевий диск на третину від його діаметра був занурений у це середовище і обертався зі швидкістю 2 об/хв. Після проходження через дисперсійне середовище змочена ним поверхня диска вільно контактувала з повітрям. Початковий вміст Au^{3+} у дисперсійному середовищі змінювали від 0.2 до 10.0 мг/л. Сформовані при цьому на поверхні диска нанокompозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ позначали як вказано в табл. 1 і випробовували в якості каталізаторів катодного відновлення кисню з 1 М водного розчину КОН.

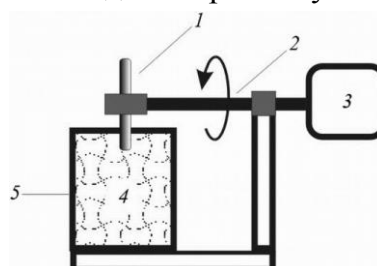


Рис. 1. Схема установки для ротаційно-корозійного диспергування: 1 – сталевий диск, 2 – стержень, 3 – двигун з редуктором, 4 – водний розчин HAuCl_4 , 5 – кювета із оргскла.

Рентгенофазовий аналіз зразків одержаних нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ здійснювали на комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-УМ1 із двома щілинами Солера та фільтрованим випромінюванням кобальтового анода CoK_α .

Таблиця 1

Позначення нанокмполітів Fe₃O₄&Au, сформованих на поверхні сталевого диска, що обертається і проходить через розчин H₂AuCl₄, при різних концентраціях Au³⁺

Позначення каталізаторів	Сформовані нанокмполіти	c(Au ³⁺), мг/л
I	{Fe ₃ O ₄ &Au (0.2)}	0.2
II	{Fe ₃ O ₄ &Au (1.0)}	1.0
III	{Fe ₃ O ₄ &Au (5.0)}	5.0
IV	{Fe ₃ O ₄ &Au (7.0)}	7.0
V	{Fe ₃ O ₄ &Au(10.0)}	10.0

Для детектування рентгенівського випромінювання використовували сцинтиляційний лічильник БДС-6. Сканування проводили зі швидкістю 1 °/хв, граничний кут Вульфа –Брегга становив 80–90°.

СЕМ зображення структур, що утворювались на поверхні сталевого диска після його контакту з розчином H₂AuCl₄, було отримано за допомогою електронного скануючого мікроскопа Tescan Mira 3 LMU (Лабораторія електронної мікроскопії ТОВ «НаноМедТех», Київ).

Для дослідження каталітичної активності отриманих нанокмполітів Fe₃O₄&Au і визначення кінетичних характеристик електровідновлення кисню з лужного розчину одержали стаціонарні поляризаційні криві цього процесу на плаваючому газодифузійному електроді (ПГЕ) [19], поверхнево модифікованому досліджуваними нанокмполітами, в 1 М розчині КОН в атмосфері кисню при температурі 20 °С. Вимірювання провели в трьохелектродній електрохімічній комірі, в якій катодна та анодна камери були розділені скляним

фільтром. ПГЕ мав форму таблетки діаметром 10 мм і товщиною 2 мм. Виготовили його із сажі П-803, гідрофобізованої 30 %-ю добавкою політетрафторетилену, шляхом пресування під тиском 2.45 МПа. При цьому в таблетку було впресовано нікелевий дріт як струмовідвід. Одержана таблетка мала масу 200 мг і удавану щільність 0.95 г/см³.

На поверхню таблетки наносили не більше 1 мг/см² досліджуваних нанодисперсних композитів Fe₃O₄&Au і повторювали пресування під тиском 4.9 МПа. Така кількість електрокаталізатора забезпечувала рівнодоступність кисню до поверхні його зерен і кінетичний режим протікання електродної реакції [20]. На електропровідній пористій основі частинки каталізатора утримувалися за рахунок сил адгезії. Кількість нанесеного на ПГЕ досліджуваного каталізатора визначали як збільшення її маси після напрусування частинок каталізатора.

Стаціонарні поляризаційні криві електровідновлення кисню на приготованому ПГЕ знімали в потенціостатичному режимі за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 з кроком зміни потенціалу 10 мВ. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно хлоридсрібного електрода порівняння. Для реєстрації струму застосували цифровий мультиметр з USB-інтерфейсом АХІОМЕТ АХ - 18В.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2) при синтезі частинок Fe₃O₄&Au окрім складових композиту — магнетиту (файл JCPDS № 19-0629) і золота (файл JCPDS № 02-1095) у реакційній системі проходило утворення фаз оксигідроксидів заліза – гетиту (файл JCPDS № 17-536) та лепідокрокіту (файл

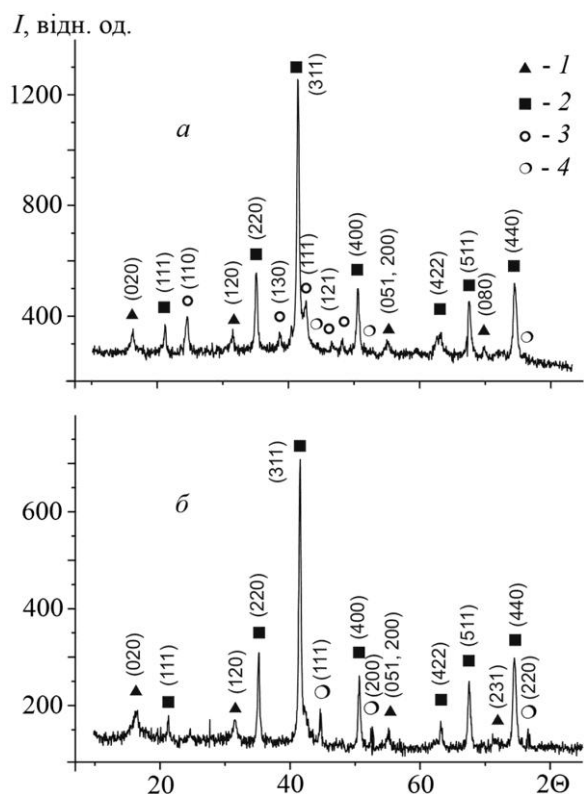


Рис. 2. Дифрактограми продуктів РКД, отриманих на поверхні сталевого диска при його контакті з розчинами HAuCl_4 за початкової концентрації Au^{3+} , мг/л: *a* – 1, *б* – 10, де складові композиту: 1 – лепідокрокіт, 2 – магнетит, 3 – гетит, 4 – золото.

JCPDS № 08-0098). Видалення останніх проводили із застосування магнітної сепарації, яка дає змогу відокремити частинки нанокompозиту від продуктів окислення заліза — гетиту і лепідокрокіту. З рис. 2 слідує, що при підвищенні початкової концентрації золота інтенсивність рефлексів магнетиту на дифрактограмах зменшується, а золота — збільшується. Розмір частинок магнетитового ядра складав ~ 25 нм.

На рис. 3 наведено мікрофотографії продуктів РКД, утворених на поверхні

сталі при її контакті з розчином HAuCl_4 двох концентрацій. На рис. 3*a* видно сферичні частинки нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ на поверхні первинних шаруватих подвійних гідроксидів $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$. На рис. 3*б* окрім частинок нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ видно пластинки оксигідроксидів заліза.

Аналіз поляризаційних кривих електровідновлення кисню на нанокompозитах

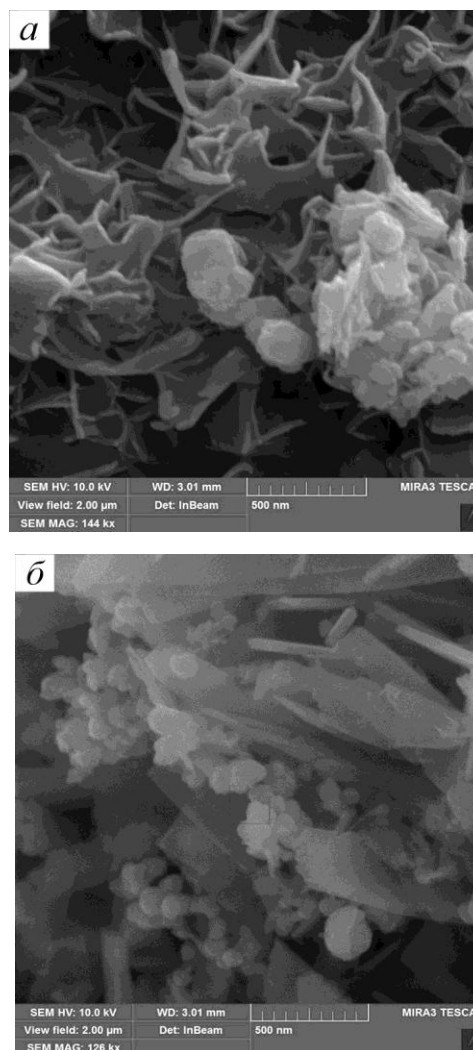


Рис. 3. SEM мікрофотографії продуктів РКД, отриманих на поверхні сталевого диска при його контакті з розчинами HAuCl_4 за початкової концентрації Au^{3+} , мг/л: *a* – 1, *б* – 10.

$Fe_3O_4\&Au$ в розчині 1 М КОН, виміряних за допомогою ПГЕ і представлених у напівлогарифмічних координатах (рис. 4.), показав, що каталітична активність таких каталізаторів залежить від кількості золота на їхній поверхні. З рис. 4 видно, що найбільше в позитивну сторону (на 120 мВ) від поляризаційної кривої, одержаної на немодифікованому ПГЕ (сажа Р-803 + 30 % ПТФЕ), зміщена поляризаційна крива, одержана на ПГЕ, поверхнево модифікованому композитом $\{Fe_3O_4\&Au (1.0)\}$, тоді як найменше зміщена крива, одержана на ПГЕ з композитом $\{Fe_3O_4\&Au (10.0)\}$. Слід також зазначити, що на кривих, приведених на рис. 4, можна виділити по дві прямолінійні ділянки з різним нахилом, що, вочевидь, зумовлено зміною механізму електродного процесу.

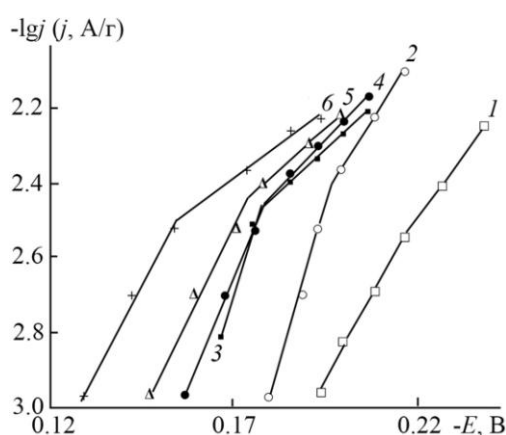


Рис. 4. Потенціостатичні поляризаційні криві відновлення кисню з 1 М розчину КОН на наступних ПГЕ: 1 – сажа Р-803 + 30 % ПТФЕ (основа ПГЕ); 2 – основа + V; 3 – основа + ШІ; 4 – основа + ІV; 5 – основа + І; 6 – основа + ІІ.

ржана на ПГЕ, поверхнево модифікованому композитом $\{Fe_3O_4\&Au (1.0)\}$, тоді як найменше зміщена крива, одержана на ПГЕ з композитом $\{Fe_3O_4\&Au (10.0)\}$. Слід також зазначити, що на кривих, приведених на рис. 4, можна виділити по дві прямолінійні ділянки з різним нахилом, що, вочевидь, зумовлено зміною механізму електродного процесу.

На рис. 5 приведені залежності потенціалів електровідновлення кисню на ПГЕ, поверхнево модифікованому нанокмполитами $Fe_3O_4\&Au$, від початкової концентрації Au^{3+} в розчині $HAuCl_4$, в якому їх було отримано, при логарифмі густини струму, $\lg j$ (А/г): 1 – 2.6; 2 – 2.4; 3 – 2.2.

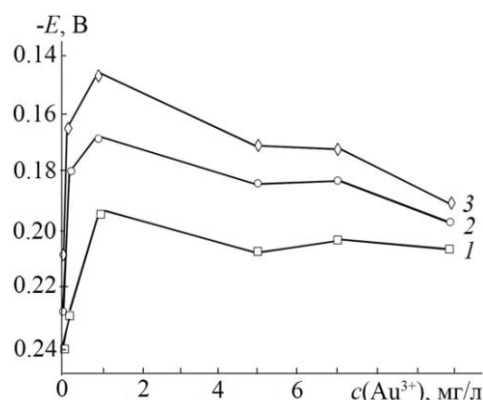


Рис. 5. Залежності потенціалів відновлення кисню на ПГЕ, поверхнево модифікованому нанокмполитами $Fe_3O_4\&Au$, від початкової концентрації Au^{3+} в розчині $HAuCl_4$, в якому їх було отримано, при логарифмі густини струму, $\lg j$ (А/г): 1 – 2.6; 2 – 2.4; 3 – 2.2.

були отримані за кількох значень логарифма густини струму. Видно, що на всіх залежностях є максимум при $c(Au^{3+}) = 1.0$ мг/л, який відповідає найбільшому зміщенню потенціалу газодифузійного електрода в позитивну сторону.

Вочевидь, збільшення концентрації Au^{3+} в розчині $HAuCl_4$ при формуванні нанокмполитів до 1.0 мг/л приводить до збільшення кількості нанокластерів золота на поверхні Fe_3O_4 і підвищення каталітичної активності одержаних нанокмполитів в реакції електровідновлення кисню. Однак при подальшому зростанні $c(Au^{3+})$ понад 1.0 мг/л утворюються наноструктури ядро-оболонка — $Fe_3O_4\&Au$ спочатку з пористою, а потім щільною золотою оболонкою на поверхні магнетиту, що й зумовлює зниження катадітичної активності таких нанокмполитів.

В результаті оброблення поляризаційних кривих, наведених на рис. 4, було розраховано кінетичні параметри електровідновлення кисню на ПГЕ, поверхне-

во модифікованому дослідженими нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, в 1 М розчині КОН (табл. 2). З таблиці видно, що найбільше значення струму обміну ($8.51 \cdot 10^{-3}$ А/г) було зафіксовано при відновленні кисню на електроді з нанокompозитом $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au} (1.0)\}$, а найменше — на електроді, модифікованому композитом $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au} (10.0)\}$. Збільшення вмісту золота в дисперсійному середовищі при синтезі нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ до 1.0 мг/л привело до зростання струму обміну реакції відновлення кисню на електродах з отриманими композитами, тоді як при подальшому підвищенні концентрації Au^{3+} до 10 мг/л струм обміну на електродах з цими композитами знижувався. Відновлення кисню на ПГЕ з нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, отриманими за малих концентрацій золота в дисперсійному середовищі, протікає, вочевидь, безпосередньо на активних місцях, які являють собою дефекти (катионні вакансії [21]) у Fe_3O_4 .

Кутові тафелеві коефіцієнти прямолінійних ділянок поляризаційних кривих відновлення кисню на ПГЕ, модифікова-

ному нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, отриманими при вмісті Au^{3+} в дисперсійному середовищі до 5.0 мг/л, знаходяться в наступних діапазонах: $b_1 = 0.048 - 0.060$ В, $b_2 = 0.119 - 0.131$ В, а при відновленні кисню на електродах з композитами, отриманими при $c(\text{Au}^{3+})$ від 7.0 до 10.0 мг/л, $b_1 = 0.042 - 0.061$ В, $b_2 = 0.079 - 0.105$ В.

На підставі розрахованих значень кутових тафелевих коефіцієнтів можна зробити висновок, що відновлення кисню на ПГЕ, поверхнево модифікованому нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, є багатостадійним процесом і включає стадію утворення пероксиду водню, як при відновленні кисню на шпінелях [22]. В області невисоких густин струму, за яких виявлено перші прямолінійні ділянки на кривих $\lg j - E$, відновлення кисню, вочевидь, протікає за механізмом, який включає лімітуючу двохелектронну стадію утворення адсорбованих іонів HO_2^- (адс):



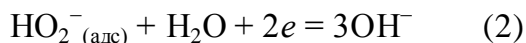
Далі відбувається швидке електрохімічне

Т а б л и ц я 2

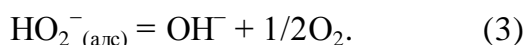
Кінетичні параметри відновлення кисню на газодифузійному електроді, поверхнево модифікованому нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$

Електрод	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$\partial E / \partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/г}$
		b_1	b_2	
сажа Р-803 + 30 % ПТФЕ (основа ПГЕ)	-0.105	0.060	0.094	$1.89 \cdot 10^{-5}$
основа + I	-0.117	0.060	0.119	$2.91 \cdot 10^{-4}$
основа + II	-0.123	0.059	0.131	$8.51 \cdot 10^{-3}$
основа + III	-0.147	0.048	0.121	$4.26 \cdot 10^{-4}$
основа + IV	-0.138	0.061	0.105	$3.81 \cdot 10^{-4}$
основа + V	-0.153	0.042	0.079	$1.48 \cdot 10^{-4}$

відновлення HO₂⁻_(адс) за реакцією:



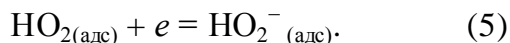
або диспропорціонування за хімічною реакцією:



При зростанні густин струму до значень, які відповідають другим прямолінійним ділянкам на кривих $I_{\text{г}} - E$, механізм відновлення кисню змінюється і швидкість електродного процесу визначається швидкістю одноелектродної стадії, про що свідчать отримані значення кутового тафелевого коефіцієнта b_2 :



Після швидкого приєднання другого електрона до інтермедіатів HO₂_(адс) утворюються адсорбовані іони HO₂⁻_(адс) за реакцією:



Подальші перетворення іони HO₂⁻_(адс) можуть відбуватися за реакціями (2) або (3).

ВИСНОВКИ. Таким чином, застосування методу ротаційно-корозійного диспергування дозволяє отримувати нанокмпозити на основі магнетиту, вкритого окремими кластерами золота або пористою чи щільною золотою оболонкою. Нанокмпозити Fe₃O₄&Au, в яких золото на поверхні частинок магнетиту знаходиться у вигляді кластерів, ефективно прискорюють електровідновлення кисню з лужного розчину. Утворення щільної золотої оболонки на поверхні наночастинок магнетиту призводить до значного зниження каталітичної активності таких композитів у цій реакції. Оптимальна концент-

рація золота в дисперсійному середовищі, за якої утворюються найбільш активні нанокмпозити Fe₃O₄&Au, становить 1.0 мг/л.

Кінетичні параметри електровідновлення кисню на плаваючому газодифузійному електроді, поверхнево модифікованому нанокмпозитами Fe₃O₄&Au, в 1 М розчині КОН свідчать, що цей процес на такому електроді відбувається стадійно і включає утворення пероксиду водню як проміжного продукту. Багатостадійний механізм електровідновлення кисню змінюється при зростанні густини струму. В області низьких густин струму швидкість електродного процесу визначається швидкістю двоелектронної реакції утворення адсорбованих іонів HO₂⁻_(адс), а після переходу в область високих густин струму лімітуючою стає одноелектронна реакція утворення інтермедіатів HO₂_(адс).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe₃O₄&Au

Ю. К. Пирский^{1*}, Е. Н. Лавриненко², О.С. Крупеникова¹, Ф. Д. Манилевич¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина, *e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua*

В работе получены нанокмпозиты, которые состояли из магнетитовых частиц, покрытых золотом, и исследованы закономерности электрохимического восстановления на

них кислорода из щелочного раствора. Синтез нанокмозитов проведен с применением метода ротационно-коррозионного диспергирования. Формирование частиц композитов происходило на поверхности стального вращающегося диска при его контакте с водными растворами HAuCl_4 на воздухе. Увеличение исходной концентрации Au^{3+} в дисперсионной среде привело сначала к росту количества кластеров золота на поверхности частиц Fe_3O_4 , а затем к образованию наноразмерного композита типа ядро-оболочка — $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$. Показано, что сплошная золотая оболочка на поверхности частиц магнетита имеет меньшую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода, чем отдельные нанокластеры золота. В результате анализа полученных кинетических данных сделан вывод, что реакция электровосстановления кислорода на поверхности нанокмозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ является многостадийной и включает стадию образования пероксида водорода.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электровосстановление кислорода, наноразмерные композиты $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, ротационно-коррозионное диспергирование.

OXYGEN REDUCTION ON THE SURFACE OF $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ NANOCOMPOSITES

Yu. K. Pirskyi^{1*}, O.M. Lavrynenko², O.S. Krupennikova¹, F. D. Manilevich¹

¹ V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² I. M. Frantsevich Institute of Material Science Problems, NAS of Ukraine, 3 Krzhizhanovskiy Str., Kyiv, 03142, Ukraine

*e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

Functional materials based on ferromag-

netics and noble metals are attractive due to their unique optical, catalytic and magnetic properties. Nowadays these materials find their application in various fields of science and technology: medicine, biotechnology, chemistry, physics and energy sector. The aim of the present work is to study the electrochemical characteristics of the oxygen reduction on the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ nanocomposites

The formation of the composite particles took place on the surface of a rotating steel disk which was in contact with HAuCl_4 aqueous solution and air. Initial gold concentration was varied from 0.2 to 10.0 mg/l. Oxygen reduction was studied on a floating gas diffusion electrode (pressed carbon black P803 + 30 % PTFE) with surface, modified by prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ nanocomposites, in 1 M KOH solution at 20 °C. Electrochemical measurements were carried out using a PI-50-1.1 potentiostat.

Tafel slopes of the stationary polarization curves $\partial E/\partial \lg j$ of oxygen reduction on the electrode modified by composites formed at $c(\text{Au}^{3+})$ from 0.2 to 5.0 mg/l lay in the ranges: $b_1 = 0.048 - 0.060$ V, $b_2 = 0.119 - 0.131$ V. When nanocomposites were obtained at $c(\text{Au}^{3+})$ from 7.0 to 10 mg/l these values were: $b_1 = 0.042 - 0.061$ V, $b_2 = 0.079 - 0.105$ V. It was concluded that oxygen reduction mechanism is multistep and includes formation of the hydrogen peroxide as intermediate. Obtained b_1 and b_2 values indicate that electrode process mechanism changes when current density grows.

The largest exchange current ($8.51 \cdot 10^{-3}$ A/g) was achieved when electrode was modified by composite formed at $c(\text{Au}^{3+}) = 1.0$ mg/l, whereas when the composite formed at $c(\text{Au}^{3+}) = 10.0$ mg/l was used, the j_0 value was smallest. Perhaps, the increase in the initial Au^{3+} concentration during nanocomposite formation led to an increase in the number of separate gold

clusters on the surface of Fe_3O_4 nanoparticles and to raise of composite catalytic activity. But when $c(Au^{3+})$ exceeded 1.0 mg/l the core-shell Fe_3O_4 &Au composites with compact gold shell were formed. Such core-shell composites had lower catalytic activity in the oxygen reduction than composites with separate gold clusters on the surface of Fe_3O_4 particles.

К e y w o r d s: electroreduction of oxygen, nanosized Fe_3O_4 &Au composites, rotational-corrosion dispersion.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Salihov S.V., Ivanenkov Y. A., Krechetov S. P. et al.* Recent advances in the synthesis of Fe_3O_4 @Au core/shell nanoparticles // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* – 2015. – **394**. – P. 173–178.
2. *Banerjee S., Kumar N.P., Srinivas A., Roy Sh.* Coreshell Fe_3O_4 @Au nanocomposite as dual-functional optical probe and potential removal system for arsenic (III) from water // *J. Hazardous Materials.* – 2019. – **375**. – P. 216–223.
3. *Kleinauskas A., Kim Jong-Ki, Choi Gi-Hwan et al.* Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles for Cancer Theranostics // *Rev. Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. – **1**, No 4. – P. 27–283.
4. *Torres-Lugo M, Rinaldi C.* Thermal potentiation of chemotherapy by magnetic nanoparticles // *Nanomedicine (Lond).* – 2013. – No 10. – P. 1689–1707.
5. *Li Y., Liu J., Zhong Y., Zhang J. et al.* Biocompatibility of Fe // *Int. J. Nanomedicine.* – 2011. – **6**. – P. 2805–2819.
6. *Ángeles-Pascual A., Piñón-Hernández J. R., Estevez-González M. et al.* Structure, magnetic and cytotoxic behaviour of solvothermally grown Fe_3O_4 @Au core-shell nanoparticles // *Materials Characterization.* – 2018. – **142**. – P. 237–244.
7. *Efremova M.V., Nalenc Yu.A., Myrovali E, et al.* Size-selected Fe_3O_4 -Au hybrid nanoparticles for improved magnetism-based theranostics // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2018. – **9**. – P. 2684–2699.
8. *Klein S., Hubner J., Menter Ch, et al.* A Facile One-Pot Synthesis of Water-Soluble, Patchy Fe_3O_4 -Au Nanoparticles for Application in Radiation Therapy // *Appl. Sci.* – 2019. – **9**, No 1. – Art. No 15.
9. *Félix L. L., Sanz B., Sebastián V, et al.* Gold-decorated magnetic nanoparticles design for hyperthermia applications and as a potential platform for their surface-functionalization // *Scientific reports.* – 2019. – **9**. – Art. No 4185.
10. *Landgraf L., Ernst P., Schick I. et al.* Antioxidative effects and harmlessness of asymmetric Au@ Fe_3O_4 Janus particles on human blood cells // *Biomaterials.* – 2014. – **35**, No 25. – P. 6986–6997.
11. *Лавриненко Е. Н., Долинский Г. А.* Наноразмерные композиты core & shell (оксид железа — благородный металл): получение, структура, свойства, перспективы медико-биологического применения // *Наноструктурное материаловедение.* – 2011. – № 3. – С. 3–34.
12. *Jahangirian H., Lemraski E.Gh., Webster T.J. et al.* A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine // *Int. J. Nanomedicine.* – 2017. – **12**. – P. 2957–2978.
13. *Chauhan R., Basu T.* Functionalised Au Coated Iron Oxide Nanocomposites Based Reusable Immunosensor for AFB1 Detection // *J. Nanomaterials.* – 2015. – **2015**. – Art. ID 607268.
14. *Lavrynenko O. M., Pavlenko O. Yu., Shchukin Yu. S.* Homogenisation of iron oxide

- dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route // Proceedings of ICANM 2017: International conference & exhibition on advanced and nanomaterials, August 7–9, Toronto, Ontario, Canada. – P. 121–132.
15. Лавриненко О. М., Вембер В. В., Щукін Ю. С. Створення оболонкових нанокompatивитів на основі Fe(II)–Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів // Вісн. НТТУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». Сер.: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2019. – 1(18). – С. 86–92.
 16. Lavrynenko O. M., Dudchenko N.O., Shchukin Yu. S., Brik O. B. Magnetic properties of nanoparticles formed on the steel surface contacting with aurumbearing water solutions // Proceedings of the IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties. – 2018. – 7, No 1. – 01SPN17.
 17. Wang L., Park H-Y., Lim S. et. al. Core@shell nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles // J. Materials Chemistry. – 2008. – 18, No 23. – P. 2629–2635.
 18. Dolynskiy G. A., Lavrynenko O.M., Krupennikova O. S., Pirskey Yu. K. Electrochemical concern for biological activity displayed by coreshell type nanocomposites of FeFe₂O₄ & Ag⁰ family // J. Pharmaceutical and Applied Chemistry. – 2017. – 3, No 3. – P. 207–213.
 19. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах. // Электрохимия. – 1979. – 15, № 4. – С. 527–532.
 20. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). – М.: Наука, 1971.
 21. Трунов А. М., Преснов В.А., Уминский М.В. и др. Электровосстановление кислорода на полупроводниковых катализаторах. Изучение физических и электрохимических свойств сложных окислов никеля и кобальта // Электрохимия. – 1975. – 11, № 4. – С. 552–559.
 22. Ефремов Б. Н., Тарасевич М. Р. Электрокатализа на шпинелях. // В кн. Электрокатализ и электрокаталитические процессы: Сб. научн. тр. – Киев: Наук. думка, 1986.

REFERENCES

1. Salihov S. V., Ivanenkov Y. A., Krechetov S.P., Veselov M. S., Sviridenkova N. V., Savchenko A. G., Klyachko N. L., Golovin Yu. I., Chufarova N. V., Beloglazkina E. K., Majouga A. G. Recent advances in the synthesis of Fe₃O₄@Au core/shell nanoparticles. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. **394**: 173.
2. Banerjee S., Kumar N.P., Srinivas A., Roy Sh. Core-shell Fe₃O₄@Au nanocomposite as dual-functional optical probe and potential removal system for arsenic(III) from water. *J. Hazardous Materials*. 2019. **375**: 216.
3. Kleinauskas A., Kim J.-K., Choi G.-H., Kim H.-T., Røe K., Juzenas P. Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles for Cancer Theranostics. *Rev. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. **1**: 271.
4. Torres-Lugo M, Rinaldi C. Thermal potentiation of chemotherapy by magnetic nanoparticles. *Nanomedicine (Lond)*. 2013. (10): 1689.
5. Li Y., Liu J., Zhong Y., Zhang J., Wang Z., Wang L., An Y., Lin M., Gao Z., Zhang D. Biocompatibility of Fe. *Int. J. Nanomedicine*. 2011. **6**: 2805.

6. Ángeles-Pascual A., Piñón-Hernández J. R., Estevez-González M., Pal U., Velumani S., Pérez R., Esparza R. Structure, magnetic and cytotoxic behaviour of solvothermally grown Fe_3O_4 @Au core-shell nanoparticles. *Materials Characterization*. 2018. **142**: 237.
7. Efremova M.V., Nalenc Yu.A., Myrovali E., Garanina A.S., Grebennikov I.S., Gifer P.K., Abakumov M.A., Spasova M., Angelakeris M., Savchenko A.G., Farle M., Klyachko N.L., Majouga A.G., Wiedwald U. Size-selected Fe_3O_4 -Au hybrid nanoparticles for improved magnetism-based theranostics. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. **9**: 2684.
8. Klein S., Hübner J., Menter Ch., Distel L.V. R., Neuhuber W., Kryschi C. A Facile One-Pot Synthesis of Water-Soluble, Patchy Fe_3O_4 -Au Nanoparticles for Application in Radiation Therapy. *Appl. Sci.* 2019. **9**: Art. No 15.
9. Félix L.L., Sanz B., Sebastián V., Torres T.E., Sousa M.H., Coaquira J.A.H., Ibarra M.R., Goya G.F. Gold-decorated magnetic nanoparticles design for hyperthermia applications and as a potential platform for their surface-functionalization. *Scientific reports*. 2019. **9**: Art. No 4185.
10. Landgraf L., Ernst P., Schick I., Köhler O., Oehring H., Tremel W., Hilger I. Anti-oxidative effects and harmlessness of asymmetric Au@ Fe_3O_4 Janus particles on human blood cells. *Biomaterials*. 2014. **35**: 6986.
11. Lavrinenko O.M., Dolinskyi G.A. Nanosized composites core & shell (iron oxide — a noble metal): production, structure, properties, prospects of medical and biological applications. *Nanostructured materials science*. 2011. **3**: 3. [in Russian].
12. Jahangirian H., Lemraski E. G., Webster T. J., Rafiee-Moghaddam R., Abdollahi Ya. A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine. *Int. J. Nanomedicine*. 2017. **12**: 2957.
13. Chauhan R., Basu T. Functionalised Au Coated Iron Oxide Nanocomposites Based Reusable Immunosensor for AFB1 Detection. *J. Nanomaterials*. 2015. **2015**: Art. ID 607268.
14. Lavrynenko O. M., Pavlenko O.Yu., Shchukin Yu. S. Homogenisation of iron oxide dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route. *Proceedings of ICANM 2017: International conference & exhibition on advanced and nanomaterials, August 7–9, Toronto, Ontario, Canada*: 121.
15. Lavrynenko O. M., Vember V.V., Shchukin Yu. S. Formation of core&shall type nanocomposites based on the Fe(II)–Fe(III) layered double hydroxides. *Bulletin of NTTU "KPI them. Igor Sikorsky»*. Series: *Chemical Engineering, Ecology and Resource saving*, 2019, **1**(18): 86.
16. Lavrynenko O. M., Dudchenko N. O., Shchukin Yu. S., Brik O. B. Magnetic properties of nanoparticles formed on the steel surface contacting with aurum-bearing water solutions. *Proceedings of the IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties*, 2018, **7**: 01SPN17.
17. Wang L., Park H.-Y., Lim S.I-Im, Schadt M.J., Mott D., Luo Ji., Wang X., Zhong Ch.-Ji. Core@shall nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles. *J. Materials Chemistry*. 2008. **18**: 2629.
18. Dolynskyi G. A., Lavrynenko O. M., Krupenikova O. S., Pirskey Yu. K. Electro-chemical concern for biological activity displayed by core-shell type nanocomposites of $FeFe_2O_4$ &Ag⁰ family. // *J. Pharmaceutical and Applied Chemistry*. – 2017. – **3**: 207.
19. Shteinberg G. V., Kukushkina I. A., Bagoetskii V. S., Tarasevich M. R. Kinetics of

- oxygen reduction at disperse carbon materials // *Soviet Electrochem.* – 1979. – **15**: 527. [in Russian].
20. Chizmadzhev Y.A., Markin V.S., Tarasevich M.R., Chirkov Yu.G. Macrokinetics processes in porous media (Fuel cells). (M.: Nauka, 1971). [in Russian].
21. Trunov A. M., Presnov V. A., Uminsky M.V., Rakityanskaya O. F., Bakutina T. S., Kotceruba A. I. Electroreduction of oxygen on semiconductor catalysts. Studying the physical and electrochemical properties of complex oxides of nickel and cobalt // *Soviet Electrochem.* – 1975. – **11**: 552. [in Russian].
22. Efremov B.N., Tarasevich M.R. Electrocatalysis on spinels. In: *Electrocatalysis and electrocatalytic processes. Collection of scientific papers.* – Kyiv: Naukova Dumka, 1986. [in Russian].

Надійшла 09.06.2020