

ситету. Сер. хімічна. – 2011. – Вип. 52 – С. 148–158. 8. Солоха, І. В. Синтез цеоліту типу NaA з каоліну та кількісна оцінка його виходу [Текст] / І. В. Солоха, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук, О. В. Кобрин // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 726. – 2011 р. – с. 323–328. 9. Солоха І. В. Технологічні аспекти отримання керамічних адсорбентів на основі синтетичних цеолітів [Текст] / І. В. Солоха, Я. І. Вахула, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Том 4/8 (64). – С. 48–55. 10. ГОСТ 4192-82. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотосодержащих веществ. 11. Mumpton F. A. *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry* [Текст] / F. A. Mumpton // PNAS. – 1999. – Vol. 96(7). – P. 3463–3470.

УДК 621.35/546.59

Л. В. Сусь

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА У DMF РОЗЧИНАХ

© Сусь Л. В., 2014

Досліджено одержання наноструктурного золота у диметилформаїдних розчинах  $\text{H[AuCl}_4]$ . Вивчена морфологія золота, осадженого за хроноамперометрією та імпульсним режимом осадження на поверхні склографіту. Встановлено, що із збільшенням значення катодного потенціалу за постійної кількості пропущеної електрики, зростає кількість частинок золота та спостерігається тенденція до агломерації за стаціонарного електролізу. Імпульсний режим електроосадження дає змогу одержувати наночастинки золота з порівняно однаковою геометрією та рівномірним розподілом по поверхні.

**Ключові слова:** наночастинки золота, імпульсне електроосадження, DMF.

The obtaining of nanostructured gold in dimethylformamide solutions of  $\text{HAuCl}_4$  has been investigated. The morphology of gold deposited by chronoamperometry and pulse mode of deposition on the glassy carbon surface was studied. It is established that the quantity of gold particles increases with the growth of cathodic potential values at constant electrical mass. There is a tendency for agglomeration at the stationary electrolysis. An electrodeposition pulse mode allows to obtain gold nanoparticles with relatively the same geometry and a uniform distribution over the surface.

**Key words:** gold nanoparticles, electrodeposition pulse mode, DMF.

**Вступ.** Сьогодні практично всі галузі діяльності людини, зокрема індустрія, хімія, енергетика, електроніка, біологія, медицина, так чи інакше пов'язані з нанорозмірними матеріалами, зокрема нанозолотом, розробленими на основі нанотехнологій. За допомогою фізичних та хімічних методів, одержують такі наноструктурні матеріали золота: наночастинки, нанотрубки та нанонитки, наноплівки тощо. Це зумовлено багатообіцяючими перспективами застосування нанозолота у мікроелектроніці, оптиці та фотоніці, для потреб каталізу, хемо- та біосенсорики, медичних та екологічних технологій.

**Постановка задачі та огляд джерел літератури.** На сучасному етапі учені світу мають завдання розробити високопродуктивні, економічно вигідні та екологічно безпечні технології отримання наноматеріалів на основі золота. Одним із найпоширеніших методів є електроосадження, як швидкий, простий і зручний метод одержання наноструктурного золота [1].

Наночастинки та наноплівки золота проявляють особливі фізичні, хімічні, фармакологічні електронні, оптичні, теплові та каталітичні властивості, які й визначають їх застосування як компонентів біосенсорів [2–4], каталізаторів [2–3] тощо. Ці наноматеріали відкривають можливості надточного виявлення біомаркерів хвороб та хімічних речовин, що сприяє ранній діагностиці та підвищує ефективність лікування. До того ж, зважаючи на хімічну стійкість цього металу у багатьох середовищах, нанорозмірні матеріали на основі золота все більше привертають увагу вчених і технологів.

Методи електроосадження здійснюють для синтезу різних нанорозмірних матеріалів. Для проведення процесу електроосадження використовують потенціостатичні, гальваностатичні методи, в інтервалі різних потенціальних діапазонів, часу тривалості і густини струму. Електрохімічна поведінка осадження наночастинок на різних підкладках досліджується хроноамперометрією, імпульсними та циклічними режимами осадження [5–8].

Електрохімія золота найбільше вивчена у водних середовищах [6–8], однак в останні роки зростає інтерес до органічних апротонних розчинників [9]. Це зумовлено низкою переваг неводного середовища [10–11].

**Метою роботи** є дослідження можливості та закономірності формування наночастинок золота у диметилформамідних розчинах  $\text{H[AuCl}_4\text{]}$  хроноамперометрією та імпульсним режимом електроосадження. Вона є продовженням дослідження електрохімії благородних металів у середовищі органічних апротонних розчинників [12–14].

**Експериментальна частина.** Електрохімічні дослідження та електроліз здійснювали у  $0.004 \text{ M H[AuCl}_4\text{]}$  у DMF розчині за  $35^\circ\text{C}$ . Як фоновий додаток використовували  $0.05 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ . Органічний апротонний розчинник використовували марки “х.ч.”. Електродні процеси досліджували на потенціостаті IP C-Pro зі стандартною термостатованою трьохелектродною коміркою об’ємом  $50 \text{ cm}^3$ . Анодом слугувала золота пластинка. Потенціали наведені відносно хлорид-срібного електрода порівняння. Робочим електродом для дослідження катодних процесів слугував торець склографіту діаметром 5мм, бокова поверхня якого була ізольована тефлоновою стрічкою. Перед початком експериментів зразки зачищали дрібним шліфувальним папером № 0 та знежирювали ацетоном. Після електролізу зразки промивали у DMF та ізопропанолі, сушили на повітрі за  $40^\circ\text{C}$ .

Поляризаційні криві знімали зі швидкістю розгортки  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Катодний процес здійснювали у межах від стаціонарного потенціалу до  $-1.5 \text{ V}$ . Імпульси потенціалу задавали з тривалістю імпульсу ( $\tau_{\text{on}}$ ) 6 та паузи ( $\tau_{\text{off}}$ ) 300 мс. Електроліз виконували протягом часу, за якого маса осадженого золота еквівалентна теоретично розрахованій товщині покриття 30 нм.

Поверхню осадженого золота досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss EVO 40XVP. Зображення поверхні зразків були отримані за допомогою реєстрації вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронним пучком з енергією 15–20 кВ.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Процес електрохімічного відновлення золота з іона  $[\text{AuCl}_4]^-$  має дві стадії, що відбуваються за кінетично контрольованого режиму [9].

На стилізованій поляризаційній кривій (рис. 1) можна умовно виділити два діапазони катодних потенціалів: 1) до  $-0.1 \text{ V}$ , де утворюється проміжний комплекс  $[\text{AuCl}_2]^-$ ; 2) понад  $-0.1 \text{ V}$ , де відбуваються одночасно процеси відновлення  $[\text{AuCl}_4]^-$  до  $[\text{AuCl}_2]^-$  та утворенням металевого золота.

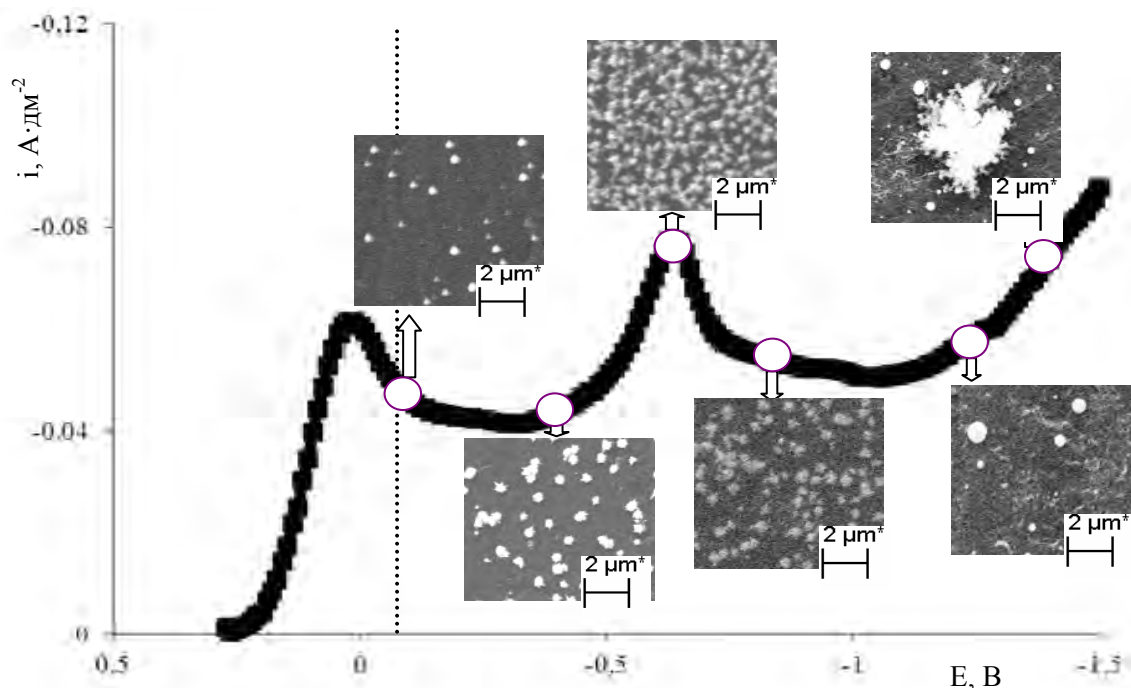
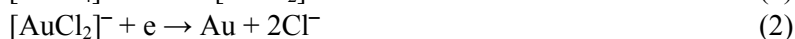


Рис. 1. Стилзована крива морфології золота, нанесеного на склографіт із 0.004 М  $\text{HAuCl}_4$  + 0.05 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  у розчинах DMF за 35 °С залежно від катодного потенціалу

Золоті частинки в інтервалі потенціалів - 0.1– -1.2 В формуються у вигляді дискретних частинок та їх агломератів з розмірами від десятків до сотень нанометрів. За катодних потенціалів понад -1.4 В характерно утворення осаду з дисперсних утворень мікронних розмірів, що зумовлено істотними дифузійними обмеженнями.

Процес електрохімічного відновлення золота можна представити так, як у [9]:



Найбільше заповнення поверхні спостерігаємо за потенціалу -0.65 В. Як відомо з літератури [9] саме цей потенціал відповідає реакції (2). Із подальшим збільшенням катодного потенціалу геометрія частинок стає сферичною та зменшується їх кількість по поверхні. Також спостерігаємо ріст агломератів.

За імпульсного режиму, порівняно із стаціонарним, можна відмітити рівномірніший розподіл частинок золота по поверхні склографіту (рис. 2). При тому їх геометрія залежить як від значення катодного потенціалу, так і від густини струму. Так, за низьких значень останніх формуються частинки золота їжакоподібної форми. З подальшим їх підвищенням спостерігається тенденція до формування сфероподібних частинок, розмір яких поступово зменшується, а кількість збільшується. Оскільки електроосадження протягом імпульсу відбувається за дифузійного контролю, то із збільшенням значення густини струму процес зародкоутворення переважатиме над ростом утворених частинок. Так, низькі густини струму дають змогу утворюватись зародкам на енергетично сприятливих ділянках підкладки та розростатися. За високих значень  $i$  зароджуються все нові наночастинки золота, при тому їх ріст сильно сповільнений, що дає змогу контролювати розмір та форму кристалів.

За імпульсного режиму електроосадження у період імпульсу ( $\tau_{\text{он}}$ ) спочатку відбувається утворення зародків, після чого їх ріст. Протягом паузи ( $\tau_{\text{оф}}$ ) проходить дифузія іонів  $[\text{AuCl}_4]^-$  до прикатодного шару і частково ріст зародків. Останнє зумовлено “згасаючим” струмом розрядження поляризаційної ємності прикатодного шару [15]. Отже, за рахунок зміни значення катодного потенціалу та густини струму можна регулювати швидкість зародкоутворення та ріст зародків. Порівняно, із стаціонарним режимом осадження, де одночасно з утворенням зародків відбувається

їх ріст, оскільки присутні частинки золота різних розмірів, імпульсний режим електролізу дає можливість контролювати геометрію частинок, а також забезпечувати їх рівномірний розподіл по поверхні підкладки.

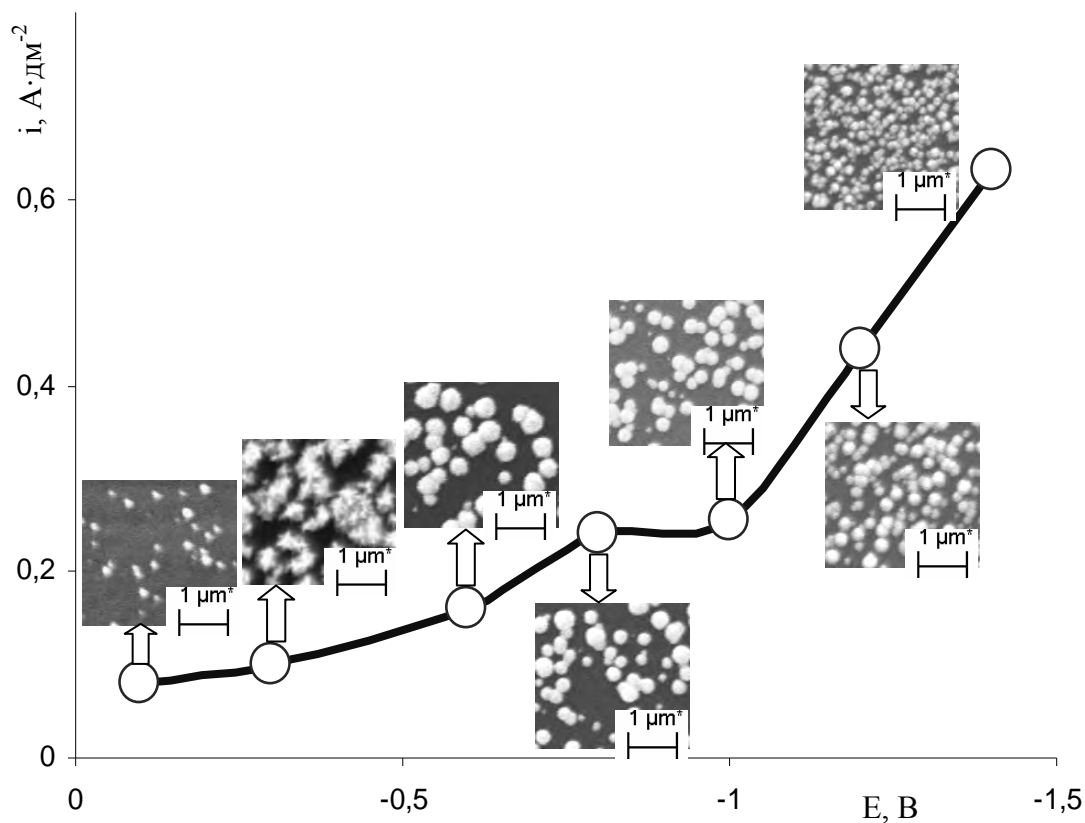


Рис. 2. Стілізована крива морфології золота, нанесеного на склографіт із  $0.004M H[AuCl_4] + 0.05M Bu_4NClO_4$  у розчинах DMF за  $35^\circ C$  залежно від катодного потенціалу за імпульсного режиму

**Висновки.** 1. Головними факторами впливу на розмір частинок золота є значення катодного потенціалу та густини струму.

2. За стаціонарного електролізу формуються частинки розміром від десятків до сотень нанометрів, так за  $E = -0.1 \text{--} -1.5$  В розмір частинок становить 100–800 нм.

3. Використання імпульсного режиму осадження дає змогу одержувати відносно рівномірний розподіл по поверхні з розмірами частинок 400–75 нм за  $E = -0.1 \dots -1.5$  В.

1. Mohanty U. S. *Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals* / U. S. Mohanty // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2011. – V.41, № 3. – P.257–270. 2. Guo Sh. *Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles* / Sh. Guo, E. Wang // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V.598, № 2. – P. 181–192. 3. Fu Ch. *Electrodeposition of gold nanoparticles from ionic liquid microemulsion* / Ch. Fu, H. Zhou, D. Xie, Lu Sun, Yi. Yin, J. Chen, Ya. Kuang // *Colloid and Polymer Science*. – 2010. – V.288, № 10–11 – P. 1097–1103. 4. Mirmoghtadaie L. *Highly Selective, Sensitive and Fast Determination of Folic Acid in Food Samples Using New Electrodeposited Gold Nanoparticles by Differential Pulse Voltammetry* / L. Mirmoghtadaie, A. A. Ensafi, M. Kadivar, M. Shahedi, M. R. Ganjali // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013– V.8, № 3.– P. 3755–3767. 5. Kaminska I. *Electrodeposition of gold nanoparticles at a solid/ionic liquid/aqueous electrolyte three-phase junction* / I. Kaminska,

J. Niedziolka-Jonsson, A. Roguska, M. Opallo // *Electrochemistry Communications*. – 2010.– V.12, № 12. – P. 1742–1745. 6. Gamero M. Deposition of nanostructured gold on n-doped silicon substrate by different electrochemical methods / M. Gamero, C. Alonso // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2010.– V.40, № 1. – P.175–190. 7. Komsysiyska L. Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO<sub>4</sub> solution containing [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> / L. Komsysiyska, G. Staikov // *Electrochimica Acta*. – 2008.– V.54, № 2. – P.168–172. 8. Hezard T. Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon using cyclic voltammetry: Application to Hg(II) trace analysis / T. Hezard, K. Fajerweg, D. Evrard, V. Collière, Ph. Behra, P. Gros // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2012.– V.664, № 1. – P.46–52. 9. Monzon M.A. L. Gold electrodeposition in organic media / M.A. L. Monzon, F. Byrne, J.M. D. Coey // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011.– V.657, № 1–2. – P. 54–60. 10. Кунтий О. І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів / О. І. Кунтий // Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2008. – 356 с. 11. Kosuke Izutsu *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions* / I Kosuke // (Matsumoto, Japan). Wiley-VCH: Weinheim., 2002. – 360 p. 12. Kuntiyi O. I. Electrochemical depositions of palladium on indium tin oxide-coated glass and their possible application in organic electronics technology / O. I. Kuntiyi, P. Y. Stakhira, V. V. Cherpak, O. I. Bilan', Ye.V. Okhremchuk, L. Yu. Voznyak, N. V. Kostiv, B. Ya. Kulyk, Z. Yu. Hotra // *Micro & Nano Letters*. – 2011. – V.6, № 8. – P. 592–595. 13. Kuntiyi O. Silver particles growth by pulse electrolysis in acetonitrile solutions / O. Kuntiyi, Ye. Okhremchuk, O. Bilan', J. Napke, I. Saldan // *Central European Journal of Chemistry*. – 2013. – V.11, № 4. – P. 514–518. 14. Похмурский В. И. Формирование наноразмерных частиц палладия импульсным током в диметилформамидном растворе / В. И. Похмурский, О. И. Кунтий, С. А. Корний, О. И. Билань, Е. В. Охремчук // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. – 2011. – V.47, № 1. – С. 56–59. 15. Костин Н. А. Импульсный электролиз сплавов / Н. А. Костин, В. С. Кублановский. – К.: Наукова думка, 1996. – 207 с.