

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР СРІБЛА З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ У ПРИСУТНОСТІ НАТРІЮ ПОЛІАКРИЛАТУ

© Топчак Р. В., Кунтий О. І., 2014

Досліджено одержання наноструктур срібла електрохімічним осадженням із водних розчинів (1–10) mM  $\text{AgNO}_3$ , + 50 mM (NaPA) на графітову підкладку. Вивчено вплив концентрації іонів Аргентуму та значень катодного потенціалу, в діапазоні  $E = -0,2 \dots -1,0$  В, на ступінь заповнення поверхні та геометрію частинок срібла.

**Ключові слова:** срібло, наночастинки, графіт, натрію поліакрилат, електрохімічне осадження, REM.

The silver nanostructures obtaining was investigated by electrochemical deposition from aqueous solutions (1–10) mM  $\text{AgNO}_3$  + 50 mM NaPA) onto graphite substrate. The influence of the concentration of silver ions and cathode potential values in the range  $E = -0,2 - -1,0$  V on surface filling degree and geometry of silver particles was (had been) studied.

**Key words:** silver, nanoparticles, graphite, sodium polyacrylates, electrochemical deposition, REM.

**Постановка проблеми:** Наночастинки срібла (Ag) мають відмінні електро-, теплопровідні, оптичні, каталітичні та антибактеріальні властивості порівняно з їх об'ємними зразками, за рахунок високої питомої поверхні площ.

Одним із методів їх отримання є електрохімічне осадження з водних (неводних) розчинів срібла, за стаціонарних (нестационарних) режимів електролізу. Керування параметрами електролізу дає змогу впливати на розмір та форму осаджених наноструктур срібла.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій:** Методи синтезу нанорозмірних частинок срібла широко вивчають протягом останнього десятиліття завдяки незвичайних їх фізичних, фізико-хімічних та бактерицидних властивостей [1]. Наноструктури цього металу одержують за допомогою фізичних та хімічних методів. Хімічні методи об'єднують такі основні групи: сонохімічний синтез, фотохімічне, біохімічне, хімічне та електрохімічне відновлення солей аргентуму [2]. Методи хімічного отримання наноструктур металів передбачають використання носія його іонів та відновника [3]. Недоліками отримання наночастинок срібла хімічними методами є складність контрольованого формування частинок та забруднення їх побічними продуктами реакції. Тому перспективними є електрохімічні способи отримання наноструктур, які дають змогу мінімізувати перебіг побічних реакцій, контрольованість процесу осадження частинок за їх формою та розміром [4].

В останнє десятиліття особливу увагу приділяють дослідженню впливу полімерних стабілізаторів (полівінілпіролідон, полівінілалкоголь, натрію поліакрилат) та природи підкладки (графіт, склографіт, ІТО-скло) на геометрію частинок та розподіл їх по поверхні субстрату [1, 4]. При тому полімери використовують переважно для одержання "розчинів" стабілізованих нанорозмірних частинок. Пропонована робота присвячена вивченню закономірностей електрохімічного одержання нанорозмірних частинок срібла, фіксованих на графітову підкладку з розчинів, у присутності натрію поліакрилату (NaPA).

**Метою роботи** є вивчення можливості електрохімічного осадження наноструктур срібла у присутності натрію поліакрилату на графітову підкладку, встановлення оптимальних параметрів перебігу процесу.

**Експериментальна частина.** Електрохімічні дослідження та електроліз проводили в скляній термостатованій трьохелектродній комірці, об'ємом електроліту  $50 \text{ см}^3$  за  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  та pH розчину 8,4–8,7. Срібло осаджували на графітову підкладку з водних розчинів (1–10) mM  $\text{AgNO}_3$  + 0,05 M NaPA. Робочу поверхню графітових електродів для вимірювань готували поліруванням наждачним папером з нульовим розміром зерна, після чого промивали дистильованою водою та ізопропанолом. Неробочу частину ізолювали тефлоновою стрічкою. Робоча площа осадження циліндричного графітового електроду становила  $0,002826 \text{ дм}^2$ . Анодом слугувала платина. Електроосадження проводили з використанням IPC-Pro потенціостату у діапазоні потенціалів  $-0,2$  –  $-1,0 \text{ В}$ . Потенціали вимірювалися відносно А g/AgCl електрода порівняння. Тривалість електролізу відповідало значенню теоретично розрахованої кількості електрики, за якої утворився осаджений компактний шар срібла товщиною 50 нм. Після осадження поверхню зразків промивали у дистильованій воді та сушили у потоці теплого повітря. Вивчення поверхні зразків проводили на растровому електронному мікроскопі ПЕМ-125К. Зображення поверхні були отримані шляхом реєстрації вторинних електронів (МП) під час сканування електронного пучка по поверхні. Збудження вторинних електронів проводилося при опроміненні зразка пучком електронів з енергією 20 кеВ. Зображення виводилися за допомогою цифрової програми SEO-SCAN.

**Результати досліджень.** Електроосадження нанорозмірних частинок срібла проводили у присутності Na PA за концентрації  $50 \text{ ммоль}\cdot\text{дм}^{-3}$ . Такий вміст Na PA забезпечує катодну поляризацію, що сприяє формуванню переважно сфероподібних частинок на поверхні графіту. При тому молекули полімеру не фіксуються на підкладці, що забезпечує чистоту осаду.

Концентрація іонів металу є одним із основних параметрів впливу на процес формування геометрії наночастинок та їх дискретності [5]. На основі результатів експериментів встановлено, що за присутності у розчині Na PA дискретні нанорозмірні частинки срібла електрохімічно осаджуються на поверхні графіту за вмісту іонів аргентуму 1–10 mM. При тому із зростанням вмісту іонів аргентуму у розчині спостерігаються такі закономірності:

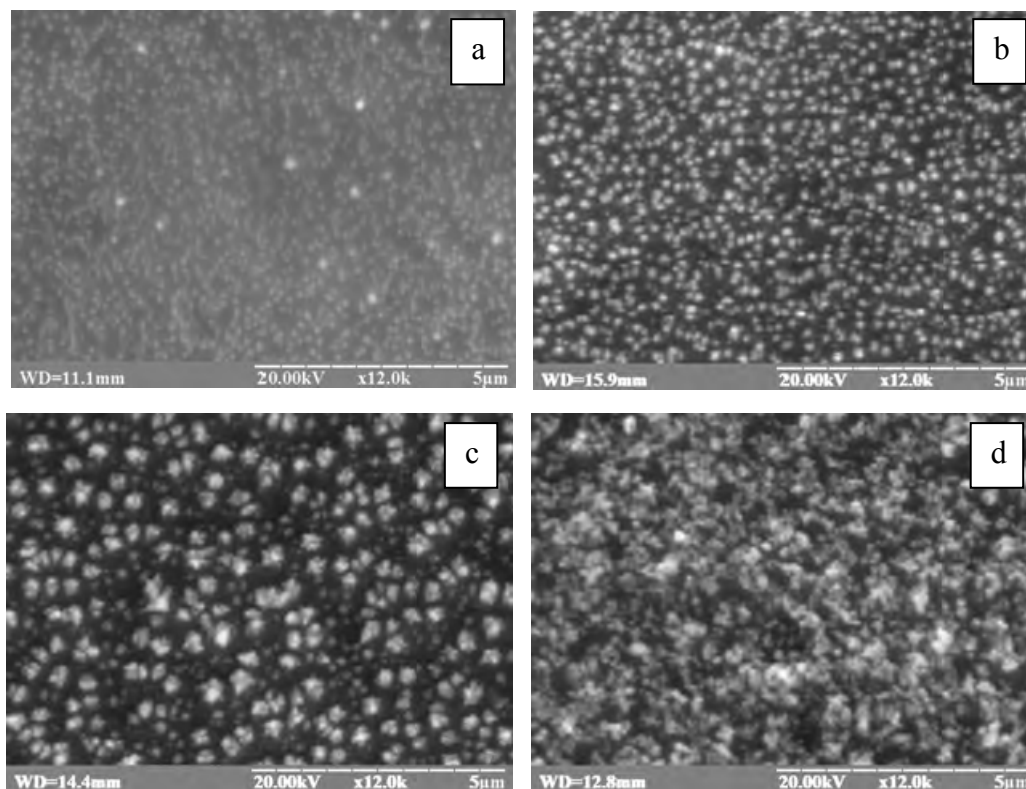
- 1) збільшуються розміри частинок;
- 2) посилюється ступінь заповнення поверхні підкладки та нерівномірність розподілу частинок по поверхні;
- 3) розширяється діапазон розмірів частинок та їх дискретність.

Так, із підвищення концентрації аргентуму нітрату від 1 до 10 mM середній їх розмір зростає від 50 до 400 nm. Порівнюючи розподіл частинок срібла на поверхні, отриманих з розчинів, 1 і 10 mM  $\text{AgNO}_3$ , видно, що відносна рівномірність є вищою у першому випадку (рис.1). Водночас ступінь заповнення переважає за електроосадження у розчині з 10 mM  $\text{AgNO}_3$ . Діапазон розмірів частинок такий: 50 – 100 nm (a, b) і 100 – 300 nm (b, c) відповідно у 1–2 і 5–10 mM  $\text{AgNO}_3$ . Зазначені закономірності пояснюються особливостями дифузії іонів аргентуму до поверхні катода. Чим вища концентрація іонів металу в електроліті, тим менша концентраційна катодна поляризація. Відповідно полегшується зародкоутворення та ріст частинок. Агломерація частинок при вищих концентраціях спричинена тим, що міграція іонів металу до вільної поверхні відсутня, оскільки вона вкрита частинками металу, який відновився у початковий момент електролізу. Початковий відновлюваний метал виконує функцію підкладки (субстрату), на якому відбувається процес відновлення іонів з розчину, що супроводжується укрупненням осаджувальних частинок [5].

Як показали результати досліджень, оптимальними для одержання нанорозмірних частинок срібла з рівномірним їх розподілом на поверхні є концентрація іонів аргентуму 1–5 mM. За менших концентрацій спостерігається формування колоїдного осаду, за вищих – надто широкий діапазон частинок за розмірами та велика частка частинок понад 200 nm. Такі закономірності також помітили автори роботи [5], вони проводили осадження наноструктур срібла без органічних стабілізаторів.

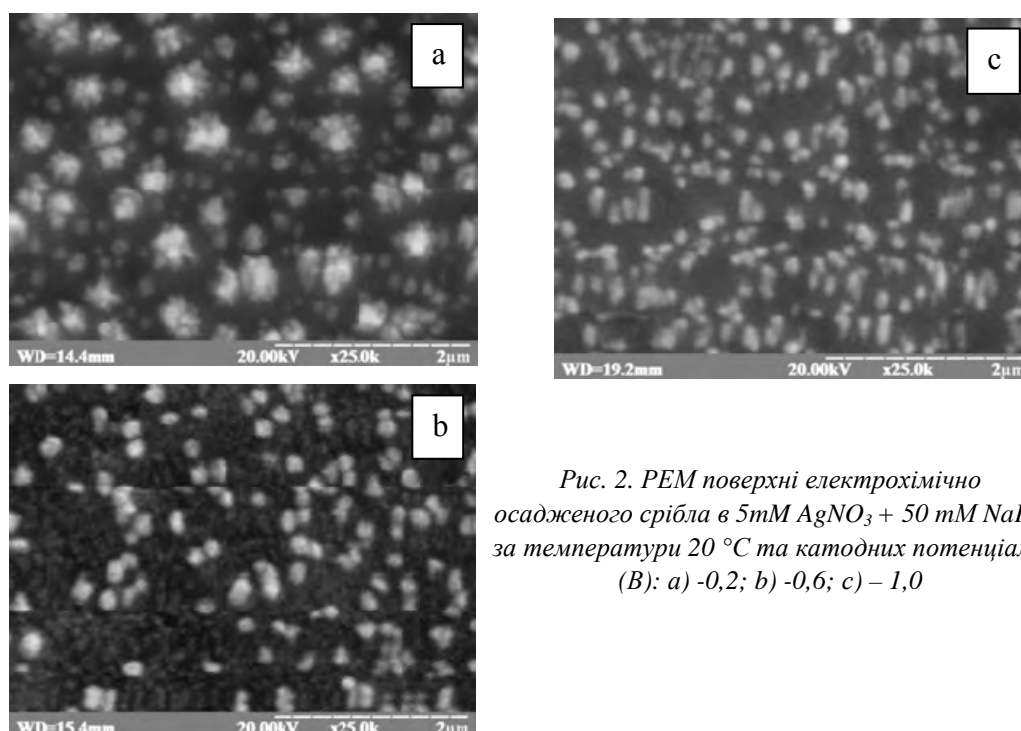
Другим ефективним фактором впливу за електрохімічного осадження наноструктур металів є значення електродного потенціалу. У діапазоні катодних потенціалів  $-0,2\dots-1,0 \text{ В}$  помічена така тенденція у разі формування частинок срібла:

- 1) послаблюється схильність до агломерації;
- 2) зменшуються розміри частинок;
- 3) зменшується різниця частинок за розмірами.



*Рис. 1. PEM поверхні електрохімічно осадженого срібла в  $n$  mM  $\text{AgNO}_3$  + 50 mM  $\text{NaPA}$  за температури  $20^\circ\text{C}$  де  $n$ : а) 1; б) 2; с) 5; д) 10*

Так, якщо за  $E = -0.2\text{ V}$  осад характеризується квіткоподібними агломератами розмірами 300–400 nm, то за  $E = -0.6\text{ В}$  – це дискретні нанорозмірні частинки – 50–100 nm (рис. 2). Збільшення катодного потенціалу до  $-1\text{ В}$  сприяє утворенню частинок 100 нанометрового діапазону, і частка їх однорідності за розміром зростає. При тому у широкому діапазоні катодних потенціалів високою є рівномірність заповнення частинками поверхні.



*Рис. 2. PEM поверхні електрохімічно осадженого срібла в 5mM  $\text{AgNO}_3$  + 50 mM  $\text{NaPA}$  за температури  $20^\circ\text{C}$  та катодних потенціалів (В): а)  $-0,2$ ; б)  $-0,6$ ; с)  $-1,0$*

Зазначена закономірність зумовлена таким. Зростання катодного потенціалу спричиняє збільшення значень катодних струмів (рис. 3). За потенціостатичного режиму електроосадження це призводить до дифузійної поляризації [6]. Як видно із поляризаційних кривих, істотне зростання струмів спостерігається за катодних потенціалів вище -0.8 В. Це можна пояснити формуванням осаду з розвинутою поверхнею, тобто фактичним збільшенням площі катода [7, 8]. Особливо це відчутно із зростанням концентрації іонів аргентуму у розчині.

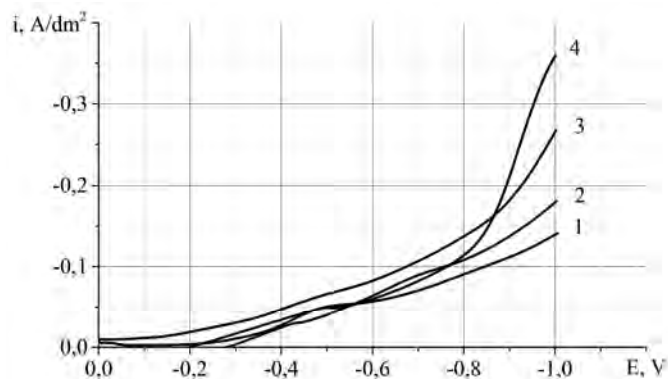


Рис. 3. Катодні поляризаційні криві срібла у розчиннах:  $n$  mM  $\text{AgNO}_3$  + 50 mM NaPA, де  $n$ : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10

**Висновки.** 1. Натрію поліакрилат спричиняє катодну поляризацію срібла, що сприяє формуванню нанорозмірних частинок цього металу.

2. Оптимальними для осадження рівномірно розподілених на поверхні підкладки дискретних частинок срібла є: склад електроліту (1–2 mM)  $\text{AgNO}_3$  + 50 mM NaPA; потенціали -0.4–0.6 В.

3. Підвищення катодного потенціалу осадження, від -0.2В до -1,0В супроводжується трансформацією осаджених частинок, від агломератів квіткоподібної форми до сферодних.

1. N. Sunghyun. Importance of poly(ethylene glycol) conformation for the synthesis of silver nanoparticles in aqueous solution / N. Sunghyun, D. V. Parikh, B. D. Condon, Q. Zhao, M. Yoshioka // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – № 9. – P. 3755 – 3764.
2. N. Lkeagvajava. Antimicrobial activity of colloidal silver nanoparticles prepared by sol-gel method / N. Lkeagvajava, I. Yasa, E. Çelik, M. Koizhaiganova, Ö. Sari // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2011. – № 1. – P. 149 – 154.
3. M. Singh. Correlating SAXS analysis with LSPR behavior: poly(vinyl alcohol)-stabilized Ag nanoparticles / M. Singh, I. Sinha, A. K. Singh, R. K. Mandal // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – № 9. – P. 4387–4394.
4. G. Liu. Fabrication of Self-Standing Silver Nanoplate Arrays by Seed-Decorated Electrochemical Route and Their Structure-Induced Properties / G. Liu, G. Duan, L. Jia, J. Wang, H. Wang, W. Cai, and Y. Li // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – № 3. – P. 1065 – 1072.
5. X. Qin. Synthesis of dendritic silver nanostructures and their application in hydrogen peroxide electroreduction / X. Qin, H. Wang, X. Wang, Z. Miao, Y. Fang, Q. Chen, X. Shao // *Electrochimica Acta*. – 2011. – № 9. – P. 3170–3174.
6. L. Zhengwei. Modeling of galvanostatic pulse and pulsed reverse electroplating of gold / L. Zhengwei, A. C. West // *Electrochimica Acta*. – 2011. – № 9. – P. 3328–3333.
7. L. Guangqiang. Fabrication of Self-Standing Silver Nanoplate Arrays by Seed-Decorated Electrochemical Route and Their Structure-Induced Properties / L. Guangqiang, D. Guotao, J. Lichao, W. Jingjing, W. Hongzhi, c. Weiping, L. Yue // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – № 3. – P. 1 – 7.
8. B. Liu. Electrodeposition of Dendritic Silver Nanostructures and Their Application as Hydrogen Peroxide Sensor / B. Liu, M. Wang // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – № 8. – P. 8572 – 8578.