

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ РОЗЧИНУ АРГЕНТУМУ ПОЛІАКРИЛАТУ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

І. П. МЕРЦАЛО, А. С. МАЗУР, О. І. КУНТИЙ, Г. І. ЗОЗУЛЯ

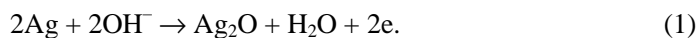
Національний університет "Львівська політехніка"

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено анодне розчинення срібла в розчині натрію поліакрилату (NaPA). Вивчено вплив концентрації NaPA, температури та рН розчину на електрохімічні характеристики срібла за його поляризації у розчині. Показано, що за $E = 0,3...1$ V струми розчинення срібла суттєво зростають зі збільшенням концентрації поліакрилату. Встановлено дифузійний характер анодних струмів за температур 20...50°C. З'ясовано, що за катодної поляризації ($E = 0,15$ V) відбувається відновлення йонів аргентуму з утворенням наночастинок (7...10 nm). Запропоновано використовувати анодне розчинення срібла для одержання розчинів поліакрилатних комплексів аргентуму – прекурсорів синтезу стабілізованих наночастинок срібла.

Ключові слова: срібло, натрію поліакрилат, анодне розчинення, циклічна вольтамперометрія.

Вступ. Електроліз – один із перспективних методів синтезу колоїдних розчинів наночастинок срібла (AgNPs) завдяки широким можливостям впливу на формування їх геометрії [1–6]. Окрім того, він дає змогу мінімізувати склад електроліту – лише поверхнево-активна речовина (ПАР) та сполука відновлюваного металу. Відповідно отримані розчини стабілізованих наночастинок не містять токсичних домішок, що дає підстави відносити електрохімічний синтез до “зелених технологій”.

Щоб забезпечити постійну та водночас низьку концентрацію йонів аргентуму, що є однією з головних умов одержання наночастинок заданих форми і розмірів, електроліз здійснюють з розчинними анодами [3–9]. Використання останніх також не потребує додаткового введення в електроліт сполук Ag(I). Водні розчини для синтезу AgNPs практично завжди містять ПАР, молекули яких є стабілізаторами наночастинок. Оскільки електрохімічний синтез здійснюють за $pH > 7$, можлива пасивація анода внаслідок електрохімічної реакції [10]:



Ймовірно саме тому деякі автори [3, 5] синтезують AgNPs за змінної поляризації.

За присутності в електроліті ПАР, молекули чи йони яких містять електродонорні атоми, можливий перебіг хімічної реакції розчинення Ag(I) оксиду з утворенням розчинних комплексів. Наприклад, полімерна O-донорна молекула полівінілпіролідону (ПВП) утворює комплекс Ag_m^{m+} -ПВП [1]. За високих електродонорних властивостей молекул чи йонів ПАР проявляється їх конкурентність з гідроксид-йонами до адсорбції на анодній поверхні та здатність утворювати тривкі розчинні комплекси з йонами аргентуму. Відповідно високою є ймовірність активного стану анодного розчинення срібла. Проте такі дані в літературі

практично відсутні, що стримує цілеспрямоване використання електролізу для одержання колоїдних розчинів наночастинок цього металу. Адже керований електрохімічний синтез AgNPs залежить від електрохімічної поведінки срібла у розчинах відповідних ПАР. Актуальним є системне дослідження анодного розчинення срібла у розчинах органічних речовин, які є ефективними стабілізаторами наночастинок.

Мета дослідження – вивчити анодне розчинення срібла у розчинах натрію поліакрилату для одержання аргентуму поліакрилату – прекурсора синтезу стабілізованих наночастинок срібла.

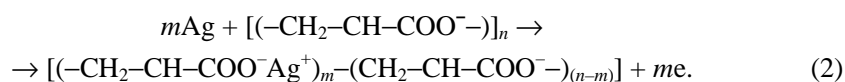
Поліакрилат $[-CH_2-CH(COO^-)]_n$ є нетоксичним полімерним стабілізатором, який часто використовують у хімічному синтезі AgNPs [11, 12] та який утворює комплекс з йонами аргентуму [13]. Тому важливо дослідити вплив NaPA на анодне розчинення срібла для керованого електрохімічного синтезу стабілізованих наночастинок цього металу.

Методи досліджень. Вивчали електрохімічні процеси на сріблі у водних розчинах натрію поліакрилату з концентрацією $[-CH_2-CH(COONa)]_n$ 1, 5, 10, 20 g/l за pH = 8...10 і $T = 20...50^\circ C$. Досліджували циклічною вольтамперометрією (ЦВА). Поляризували срібний електрод у межах потенціалів $E = -1...+1$ V, а також у межах $E = -0,3...+0,3$ та $E = -0,5...+0,5$ V за швидкостей розгортки потенціалу 5...50 mV/s.

Вольтамперні криві одержували за допомогою потенціостата ПІ-50-1, програматора ПР-8 і термостатованої триелектродної електрохімічної комірки об'ємом 50 ml. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою аналогоцифрового перетворювача та комп'ютера. Робочий електрод при знятті поляризаційних кривих – торець срібного циліндра (Ag 99,99 mass%) \varnothing 5 mm з ізольованою боковою поверхнею. Робочу поверхню електрода перед кожним експериментом протравлювали у 20% розчині нітратної кислоти, полірували папером, промивали етанолом і дистильованою водою. Як допоміжний електрод використовували платину, як порівняльний – хлоридсрібний (Ag/AgCl) електрод з містком Лугіна.

Зразки для досліджень трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) готували сушінням 0,05 μ l золя срібла на вуглецевій сітці за кімнатної температури. ТЕМ-зображення зразків реєстрували за допомогою JEM-1230 (JEOL, Токіо, Японія) з напругою прискорення 80 kV. Діаметри отриманих AgNP визначали порівнянням розмірів частинки зі шкалами, поданими на зображенні.

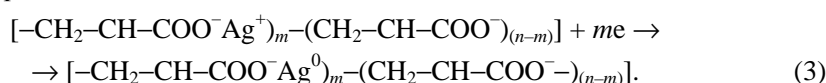
Результати досліджень та їх обговорення. Характер кривих (рис. 1а), одержаних за анодної поляризації срібла у розчинах натрію поліакрилату, відповідає (за аналогією з розчиненням у розчинах, наприклад, перхлоратної кислоти [14]) активному анодному розчиненню срібла і утворенню тривких розчинних комплексів йонів аргентуму з йонами поліакрилату за реакцією



Форми анодних кривих срібла, одержаних у розчині NaPA вмісту 5 g/l і більшого, відрізняються від кривої за меншого вмісту ПАР (рис. 1а, крива 1), що вказує на істотний вплив концентрації на анодне розчинення металу. За більших концентрацій натрію поліакрилату (рис. 1а, криві 1, 2) зростання швидкості розчинення срібла є пропорційне збільшенню концентрації ПАР. Так, за концентрації NaPA 1, 5, 10, 20 g/l та $E = 1$ V густини анодних струмів відповідно дорівнюють 3,72, 11,73 і 23,45, 46,32 mA/cm². Таке зростання густини анодного струму (див. таблицю) пов'язане зі забезпеченням необхідної кількості як натрію поліакрилату, так і йонів аргентуму для формування розчинних комплексів, відтак

швидким їх відведенням від поверхні електрода, що призводить до збільшення швидкості анодного розчинення металу. При цьому дуже малі густини струмів ($i = 0,12 \dots 0,025 \text{ mA/cm}^2$) і рівнозначне їх зростання за поляризації Ag у розчинах NaPA за $E < 0,4 \text{ V}$ (рис. 1а), зумовлені відсутністю таких умов за практично сумірної перенапруги початку анодного розчинення металу за всіх досліджуваних концентрацій ПАР.

Циклічною вольтамперометрією з'ясовано, що за катодної поляризації срібла у розчинах натрію поліакрилату та практично однакового потенціалу ($E = 0,15 \text{ V}$), незалежно від концентрації ПАР, відбувається відновлення (рис. 1b, пік струму) сформованих за анодного розчинення срібла (2) поліакрилатних комплексів аргентуму за реакцією



Притім утворюються адатоми, які локалізовані на О-донорних фрагментах полімерного ланцюга. У подальшому з них формуються стабілізовані поліакрилат-аніоном нанокластери та наночастинки срібла, як і за використання ПВП як ПАР [1].

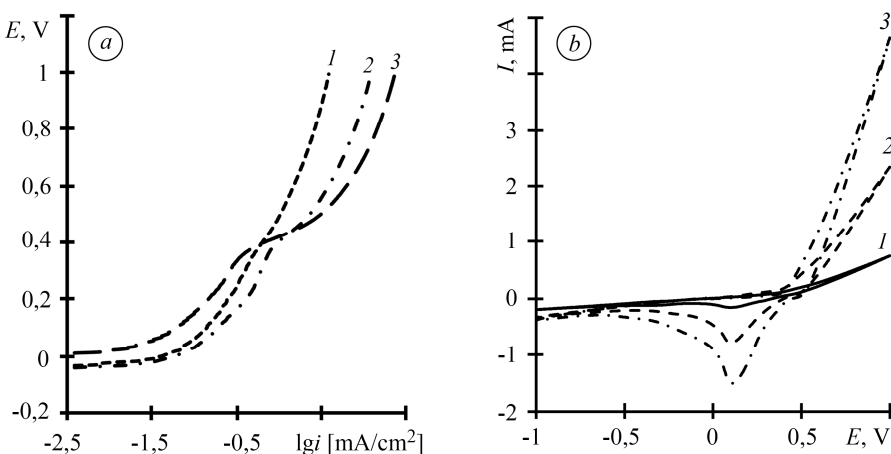


Рис. 1. Анодні (а) та циклічні (b) поляризаційні криві срібла у розчині NaPA за концентрації 1 (1), 5 (2) і 10 г/л (3): $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH } 9$, $\nu = 20 \text{ mV/s}$.

Fig. 1. Anodic (a) and cyclic (b) polarization curves of silver in the NaPA solution at concentrations 1 (1), 5 (2) and 10 g/l (3): $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH } 9$, $\nu = 20 \text{ mV/s}$.

Електрохімічні характеристики срібла за його анодної поляризації у розчині NaPA залежно від концентрації ($T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH } 9$; $\nu = 20 \text{ mV/s}$)

$C_{\text{NaPA}}, \text{ g/l}$	$E, \text{ V}$	$I, \text{ mA}$
1	0,25...0,38 0,38...1	0,0049...0,011 0,11...0,73
5	0,24...0,39 0,39...1	0,0033... 0,017 0,2...2,3
10	0,22...0,39 0,39...1	0,0034...0,021 0,021...4,6

Максимум катодного струму перебігу реакції (3) ($\sim 0,15 \text{ V}$) зростає зі збільшенням концентрації NaPA (рис. 1b), що вказує на прискорювальну здатність цієї ПАР як для анодного розчинення срібла, а отже, утворення розчинів комплексів

аргентуму з натрію поліакрилатом (прекурсора), так і для катодного відновлення сформованих комплексів до AgNPs. За вмісту NaPA 1, 5 і 10 g/l максимумами катодних струмів I_c дорівнюють 0,2; 0,8 та 1,5 mA, відповідно.

На основі циклічних вольтамперограм, одержаних за поляризації срібла у розчині NaPA за інших двох меж потенціалів ($E = -0,3 \dots 0,3$ V та $E = -0,5 \dots 0,5$ V), підтверджено визначене значення потенціалу початку активного анодного розчинення Ag у розчинах натрію поліакрилату. Форми поданих двох циклічних кривих різні (рис. 2).

На катодній гілці циклічної кривої, одержаної за $E = -0,3 \dots 0,3$ V, практично відсутній пік струмів відновлення комплексів аргентуму, що вказує на відсутність умов для іонізації срібла і утворення розчину стабільних розчинних комплексів – прекурсора для наночастинок срібла. Розширення меж потенціалів циклічної поляризації срібла у розчині NaPA до $E = -0,5 \dots 0,5$ V сприяє різкому зростанню анодних, за $E \geq 0,35$ V, та катодних, з утворенням максимуму відновлення за $E \leq 0,27$ V, струмів. Це свідчить про початок активного розчинення срібла за $E \geq 0,35 \dots 0,4$ V та формування поліакрилатних комплексів (2) за анодної поляризації, а також їх відновлення (3) за катодної.

Певна частина утворених поліакрилатних комплексів під час розчинення виноситься з прианодного шару, й відповідно баланс між реакціями (2) і (3) не завжди дотримується, а залежить від умов поляризації. Зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу спостерігаємо тенденцію до зростання піків струмів катодної гілки циклічної вольтамперограми (рис. 3, $E = -1 \dots 1$ V). Так, за $v = 5, 20$ і 50 mV/s максимумами катодних струмів відновлення дорівнюють 0,6; 0,8 та 1 mA, відповідно. Таким чином, збільшення швидкості розгортки потенціалу сприяє локалізації поліакрилатних комплексів аргентуму в приелектродному шарі й, відповідно, відновленню більшої їх частки на катоді.

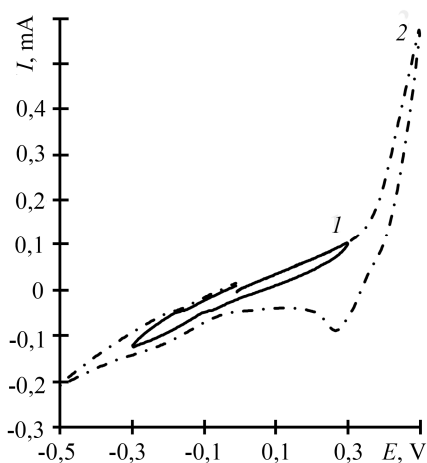


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Циклічні поляризаційні криві срібла у розчині NaPA за діапазону розгортки потенціалу $-0,3 \dots 0,3$ V (1) та $-1 \dots 1$ V (2): $v = 20$ mV/s, $C_{\text{NaPA}} = 5$ g/l, pH 9, $T = 20^\circ\text{C}$.

Fig. 2. Cyclic polarization curves of silver in the NaPA solution for potential sweep range $-0,3 \dots 0,3$ V (1) and $-1 \dots 1$ V (2): $v = 20$ mV/s, $C_{\text{NaPA}} = 5$ g/l, pH 9, $T = 20^\circ\text{C}$.

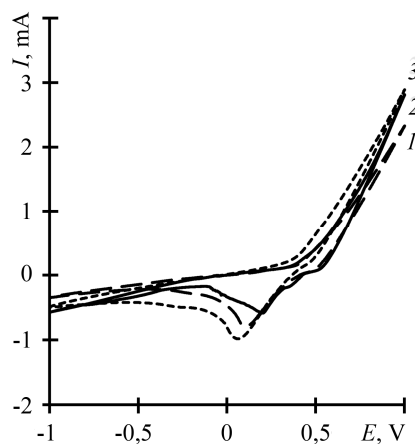


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Циклічні поляризаційні криві срібла у розчині NaPA за швидкості розгортки потенціалу 5 (1), 20 (2) і 50 mV/s (3): $C_{\text{NaPA}} = 5$ g/l, pH 9, $T = 20^\circ\text{C}$.

Fig. 3. Cyclic polarization curves of silver in the NaPA solution at a potential sweep range 5 (1), 20 (2) and 50 mV/s (3): $C_{\text{NaPA}} = 5$ g/l, pH 9, $T = 20^\circ\text{C}$.

Аналіз залежності $i_m - \sqrt{v}$, одержаної із катодних гілок циклічних кривих, показав її лінійність, а розраховане значення критерію Семерано ($X_v = 0,6$) вказує на те, що катодне відновлення поліакрилатних комплексів аргентуму контролюється дифузійною складовою процесу.

Вплив температури на анодне розчинення срібла неоднозначний. Так, її підвищення від 20 до 30°C спричиняє зростання анодного струму розчинення срібла майже удвічі без зміни характеру ЦВА. Зазначену закономірність спостерігаємо в широкому діапазоні концентрацій NaPA (1...10 g/l). Зростання від 30 до 40°C призводить до збільшення анодних струмів на 5...20 %, вказуючи на дифузійний чинник гальмування анодного процесу. Ефективна енергія активації (A_{eff}) реакції анодного розчинення срібла, визначена у межах температур 20...50°C з нахилу прямих, які одержані з анодних поляризаційних кривих срібла у розчинах з різною концентрацією NaPA, в координатах $\lg i - 1/T$ (рис. 4) і з формули

$$A_{\text{eff}} = -2,3R \cdot \text{tg} \alpha, \quad (4)$$

дорівнює 18,9...27,3 kJ/mol для 1, 5 і 10 g/l за $E = 1$ V. Це вказує на дифузійний характер струмів активного анодного розчинення срібла.

Циклічні поляризаційні криві срібла у розчинах NaPA практично ідентичні за рН 8...11. Це свідчить про вищу адсорбційну здатність йонів поліакрилату на анодній поверхні порівняно з гідроксид-йонами. Тому вміст у розчині йонів поліакрилату під час анодної поляризації електрода запобігає реакції (1), тобто пасивації, і стабілізує швидкість розчинення срібла, забезпечуючи контрольовану концентрацію йонів аргентуму, що сприяє сталому утворенню поліакрилатних комплексів – прекурсора для синтезу AgNPs. Стабільність анодного розчинення срібла у розчині натрію поліакрилату підтверджує відтворюваність анодної гілки циклічних кривих (рис. 5), одержаних за його циклічної поляризації упродовж 20 cycles.

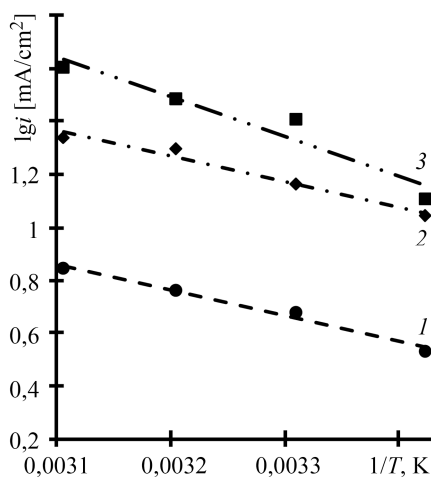


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Залежність логарифма густини струму від зворотної температури за $C_{\text{NaPA}} = 1$ (1), 5 (2) та 10 g/l (3): $E = 1$ V, рН 9, $v = 20$ mV/s.

Fig. 4. Dependence of the current density logarithm on the return temperature at $C_{\text{NaPA}} = 1$ (1), 5 (2) та 10 g/l (3): $E = 1$ V, рН 9, $v = 20$ mV/s.

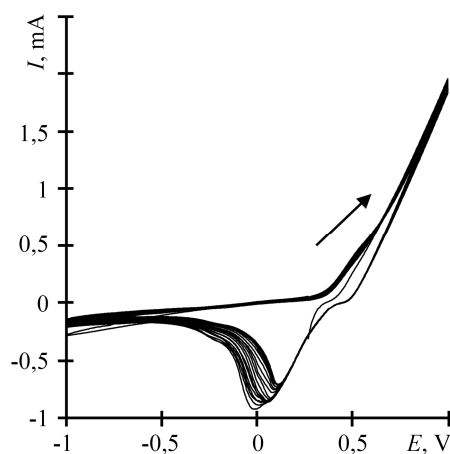


Рис. 5. Fig. 5.

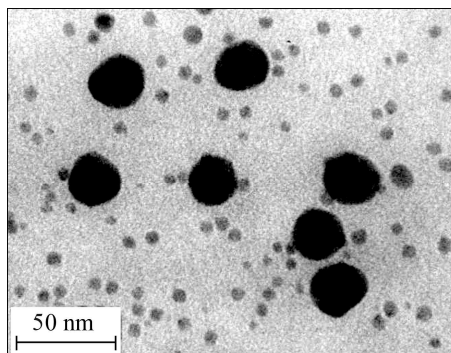
Рис. 5. Циклічні поляризаційні криві (20 cycles) срібла у розчині NaPA за швидкості розгортки потенціалу 50 mV/s: $C_{\text{NaPA}} = 5$ g/l, рН 9, $T = 20^\circ\text{C}$.

Fig. 5. Cyclic polarization curves (20 cycles) of silver in the NaPA solution at a potential sweep range 50 mV/s: $C_{\text{NaPA}} = 5$ g/l, рН 9, $T = 20^\circ\text{C}$.

ТЕМ аналізом підтверджено, що методом ЦВА у розчинах NaPA за використання срібних анодів можливе одержання стабілізованих AgNPs (рис. 6). Притім основна їх частка за розміром є менша, ніж 8...10 нм, що свідчить про доцільність використання анодного розчинення срібла в розчині натрію поліакрилату для електрохімічного синтезу прекурсора і стабілізованих наночастинок срібла.

Рис. 6. ТЕМ-зображення AgNPs, отримані електрохімічно в розчинах NaPA.

Fig. 6. Transmission electron microscopy images of AgNPs obtained electrochemically in the NaPA solutions.



ВИСНОВКИ

Срібло у розчині натрію поліакрилату анодно розчиняється з утворенням комплексу з полімерним аніоном – $[-CH_2-CH-COO^-Ag^+]_m-(CH_2-CH-COO^-)_{(n-m)}$. Причому активне розчинення починається за потенціалу $E \geq 0,35...0,4$ V. Зі збільшенням концентрації NaPA від 1 до 10 г анодні струми розчинення зростають у 8 разів. Енергія активації анодного розчинення срібла за $E = 1$ V у широкому діапазоні концентрацій NaPA становить 12,1...18,9 kJ/mol, що свідчить про переважаючий дифузійний характер перебігу анодного процесу. За катодної поляризації поліакрилатний комплекс срібла відновлюється з утворенням адатомів, адсорбованих на O-донорних атомах полімерного аніона – $[-CH_2-CH-COO^-Ag^0]_m-(CH_2-CH-COO^-)_{(n-m)}$. Останні агломеруються в наночастинки розміром 5...10 нм, стабілізовані цією ПАА.

РЕЗЮМЕ. Методом циклическої вольтамперометрії досліджено анодне розчинення срібла в розчині натрію поліакрилату (NaPA). Вивчено вплив концентрації NaPA, температури та pH розчину на електрохімічні характеристики срібла при його поляризації в розчині. Показано, що при $E = 0,3...1$ V токи розчинення срібла суттєво зростають з підвищенням концентрації поліакрилату. Встановлено дифузійний характер анодних токів при температурах 20...50°C. Вияснено, що при катодній поляризації ($E = 0,15$ V) відбувається відновлення іонів срібла з утворенням наночастинок (7...10 нм). Пропонується використовувати анодне розчинення срібла для отримання розчинів поліакрилатних комплексів срібла – прекурсорів синтезу стабілізованих наночастинок срібла.

Ключевые слова: срібло, натрію поліакрилат, анодне розчинення, циклическа вольтамперометрія.

SUMMARY. Anodic dissolution of silver in sodium polyacrylate (NaPA) solution is investigated by cyclic voltammetry. The effect of NaPA concentration, temperature and pH of the solution on the electrochemical characteristics of silver by its polarization in solution is studied. It is shown that at $E = 0.3...1$ V, the dissolution currents of silver increase significantly with increasing polyacrylate concentration. The diffusive character of anode currents at temperatures of 20...50°C is established. It is found that cathodic polarization ($E = 0.15$ V) results in the recovery of silver ions with nanoparticle formation (7...10 nm). It is proposed to use anodic dissolution of silver to obtain solutions of polyacrylate complexes of silver – precursors for the synthesis of stabilized silver nanoparticles.

Keywords: silver, sodium polyacrylate, anode dissolution, cyclic voltamperometry.

Робота виконана за фінансування ДБ/Анод. Державний реєстраційний номер 0118U000268.

1. *Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly(N-vinylpyrrolidone)* / B. Yin, H. Ma, S. Wang, S. Chen // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – **107**. – P. 8898–8904.
2. *Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles by a Novel Electrochemical Method* / H. Ma, B. Yin, S. Wang, Y. J., W. Pan, S. Huang, S. Chen, F. Meng // *Chem. phys. chem.* – 2004. – **23**. – P. 68–75.
3. *Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles* / R. A. Khaydarov, R. R. Khaydarov, O. Gapurova, Y. Estrin, T. Scheper // *J. Nanopart. Res.* – 2009. – **11**. – P. 1193–1200.
4. *Preparation of silver nanoparticles in the presence of chitosan by electrochemical method* / F. M. Reicha, A. Sarhan, M. I. Abdel-Hamid, I. M. El-Sherbiny // *Carb. Polymers.* – 2012. – **89**. – P. 236–244.
5. *Electrochemical synthesis of silver nanoparticles and their potential use as antimicrobial agent: a case study on escherichia coli* / L. Blandón, M. V. Vázquez, D. M. Benjumea, Gelmy Ciro // *Portugal. Electrochim. Acta.* – 2012. – **30**. – P. 135–144.
6. *Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in aqueous electrolytes* / N. Dobre, A. Petică, M. Buda, L. Anicăi, T. Vişan // *U.P.B. Sci. Bull.: Ser. B.* – 2014. – **76**. – P. 127–136.
7. *Green synthesis of colloidal silver nanoparticles through electrochemical method and their antibacterial activity* / D. T. Thuc, T. Q. Huy, L. H. Hoang, B. C. Tien, P. V. Chung, N. T. Thuy, A.-T. Le // *Mater. Lett.* – 2016. – **181**. – P. 173–177.
8. *Antibacterial activity of electrochemically synthesized colloidal silver nanoparticles against hospital-acquired infections* / D. T. Thuc, T. Q. Huy, L. H. Hoang, T. H. Hoang, A.-T. Le, D. D. Anh // *J. Electronic Mater.* – 2017. – **46**. – P. 3433–3439.
9. *Cytotoxicity and antiviral activity of electrochemical – synthesized silver nanoparticles against poliovirus* / T. Q. Huy, N. T. Thanh, N. T. Thuy, P. V. Chung, P. N. Hung, A.-T. Le, N. T. H. Hanh // *J. Virolog. Methods.* – 2017. – **241**. – P. 52–57.
10. *Electrochemical behaviour of a silver electrode in NaOH solutions* / S. S. Abd El Rehim, H. H. Hassan, M. A. M. Ibrahim, M. A. Amin. // *Monatsh. Chem.* – 1998. – **129**. – P. 1103–1117.
11. *Aqueous phase synthesis of silver iodide nanoparticles from a polyacrylic acid-silver complex* / O. A. Krotikova, A. S. Ozerin, P. S. Radchenko, S. S. Abramchuk, I. A. Novakov // *Colloid Polymer Sci.* – 2017. – **295**. – P. 99–105.
12. *Synthesis of polyacrylic acid modified silver nanoparticles and their antimicrobial activities* / Z. Ni, Z. Wang, L. Sun, B. Li, Y. Zhao // *Mater. Sci. Engineer. C.* – 2014. – **41**. – P. 249–254.
13. *Polyacrylates in the presence of an extraordinary monovalent cation-solution behavior and metal nanoparticle formation* / A. Urbanski, M. Hansch, C. G. Lopez, R. Schweins, Y. Hertle, T. Hellweg, F. Polzer, K. Huber // *J. Chem. Phys.* – 2018. – **149**. – P. 163318.
14. *Анодне розчинення срібла в ультразвуковому полі* / В. Т. Яворський, О. І. Кунтий, С. І. Козак, В. М. Срібний // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 1999. – **35**, № 6. – С. 117–119.
(*Anodic dissolution of silver in ultrasonic field* / V. T. Yavors'kyi, O. I. Kuntiy, S. I. Kozak, V. M. Sribnyi // *Materials Science.* – 1999. – **35**, № 6. – P. 893–895.)

Одержано 21.12.2018