

УДК 544.654.2:546.59

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА
У ДИМЕТИЛФОРМАМІДНИХ РОЗЧИНАХ $\text{H[AuCl}_4\text{]}$** *О. І. КУНТИЙ¹, Л. В. СУСЬ¹, С. А. КОРНІЙ², Є. В. ОХРЕМЧУК¹*¹ *Національний університет "Львівська політехніка";*² *Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Досліджено електрохімічне осадження наночастинок золота у диметилформамідних розчинах 0,002...0,008 М $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ + 0,05 М Bu_4NClO_4 на поверхню склографіту, титану та ІТО-скла (Indium Tin Oxide glass). Показано, що електровідновлення металу починається за $E = -0,1$ В і до значення катодного потенціалу $-1,2$ В формуються дискретні частинки розміром від десятків до сотень нанометрів. Встановлено, що головними чинниками впливу на морфологію осаду є значення катодних потенціалів, тривалість електроосадження і концентрація іонів золота у розчині.

Ключові слова: *золото, наночастинки, електроосадження, склографіт, диметилформамід.*

Одержанню нанорозмірних частинок золота і їх вивченню приділяють увагу вчені багатьох областей науки [1–9]. Це зумовлено їх широким застосуванням у сенсорах [1–4, 6], каталізі [7–9], медичних технологіях [1, 3], електроніці [1]. Також в останні десятиліття інтенсивно досліджують осадження наночастинок і наноструктурних плівок на підкладку: ІТО-скло (Indium Tin Oxide glass) [2, 4, 6, 8], склографіт [5], титан-поліанілін [7], графіт [9]. Електрохімічне одержання наночастинок золота добре вивчене у водних розчинах. Однак рН-фактор та, відповідно, необхідність буферних додатків, виділення водню за підвищених катодних потенціалів, нестійкість окремих компонентів електроліту обмежує можливості водного середовища. Тому в останні роки спостерігається інтерес до електрохімії металів у неводних розчинах [10–12]. Органічні апротонні розчинники, зокрема диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамід (DMF), пропіленкарбонат (PK), ацетонітрил (AN) вирізняються високими електродонорними властивостями та електрохімічною стійкістю, індіферентністю до більшості металів, включаючи їх нанорозмірні частинки. Це зумовлює такі особливості: утворення стійких сольватів з іонами металів, що сприяє катодній поляризації; адсорбція молекул розчинника на металевій поверхні, що впливає на формування геометрії частинок; електрохімічне осадження металів за підвищених значень електродних потенціалів без побічних процесів. Названі характеристики середовища органічних апротонних розчинників є сприятливими для електроосадження наночастинок і наноструктурних осадів металів, що показано на прикладі паладію [10], золота [11], срібла [12]. Мета роботи – дослідити можливості катодного відновлення та закономірності формування фіксованих частинок золота електроосадженням у диметилформамідних розчинах $\text{H[AuCl}_4\text{]}$.

Методика експериментальних досліджень. Електрохімічні дослідження і електроліз здійснювали у стандартному триелектродному термостатованому скляному електролізері об'ємом 50 cm^3 за температури 25...55°C. Золото осаджували із диметилформамідних розчинів (0,002... 0,008) М $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ + 0,05 М Bu_4NClO_4

на поверхню склографіту, ІТО-скла і титану. Робочі електроди – склографіт і титан – циліндри \varnothing 5 і 10 mm відповідно, із ізольованою фторопластовою стрічкою боковою поверхнею та ІТО-скло (Aldrich) з опором 70...100 Ω/sq і робочою поверхнею 10×10 mm. Анод – золота пластина. Перед кожним експериментом склографітові й титанові електроди зачищали дрібнозернистим наждачним папером, після чого промивали диметилформамідом. ІТО-скло лише промивали диметилформамідом. Електроосадження досліджували за потенціалів $-0,1...-1,4$ V із застосуванням потенціостата ІРС-Pro. Потенціали наведені відносно хлоридсрібного електрода порівняння.

Загальний час електролізу відповідав кількості електрики, виходячи з осадження умовної плівки золота товщиною 10; 30 і 50 nm. Одержані катодні осадки, не знімаючи з підкладки, послідовно промивали у диметилформаміді, ізопропанолі та сушили під потоком теплого повітря. Для дослідження поверхні зразків використовували сканувальний електронний мікроскоп ZEISS EVO-40XVP. Зображення поверхні одержували з допомогою реєстрації вторинних електронів (SE) шляхом сканування електронним пучком поверхні. Збудження вторинного випромінювання здійснювали пучком електронів з енергією 15...20 keV. Для обробки зображень застосовували пакет програмного забезпечення SMARTSEM.

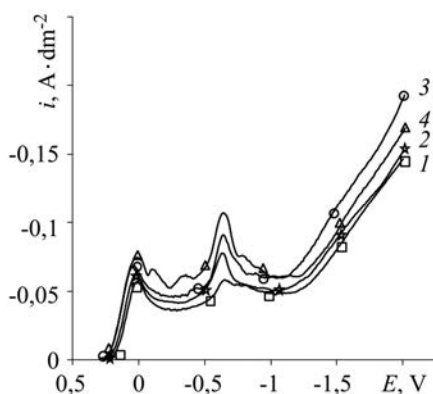


Рис. 1. Поляризаційні криві у диметилформамідних розчинах 0,004 M $\text{HAuCl}_4 + 0,05$ M Bu_4NClO_4 з використанням склографіту за температур 25 (1), 35 (2), 45 (3) і 55°C (4).

Fig. 1. Polarization curves in dimethylformamide solutions of 0.004 M $\text{HAuCl}_4 + 0.05$ M Bu_4NClO_4 on glassy carbon cathode at 25 (1), 35 (2), 45 (3) and 55°C (4).

електролізу дискретні частинки відносно рівномірно розподіляються на поверхні підкладки (рис. 2). Водночас їх геометрія суттєво залежить від значення потенціалу. Так, для $E = -0,2...-0,8$ V спостерігають утворення квіткоподібних кластерів із середнім розміром 300 nm, які складаються із “шипів” розмірами 40...80 nm (рис. 2a, b). Це характерно для осадження золота за невисоких значень катодних потенціалів з розчинів, які містять іони $[\text{AuCl}_4]^-$ [11]. Із підвищенням катодних потенціалів ($-0,9...-1,2$ V) спостерігають тенденцію до формування сфероїдів з широким діапазоном розмірів (рис. 2c): 70...800 nm. Це вказує на те, що впродовж електролізу одночасно з утворенням зародків відбувається їх ріст. Слід зазначити, що природа підкладки мало впливає на геометрію частинок золота і їх

Результати та їх обговорення. Органічні апротонні розчинники DMF і DMSO мало відрізняються між собою значеннями електродонорності – 26,6 і 28,9 відповідно. Тому можна вважати, що електрохімічне відновлення золота з іона $[\text{AuCl}_4]^-$ у диметилформамідних розчинах протікає у дві стадії, так само, як у диметилсульфоксидних [11]. Виходячи з одержаних результатів, на поляризаційних кривих (рис. 1) умовно можна виділити два діапазони катодних потенціалів: до $-0,1$ V, де іон $[\text{AuCl}_4]^-$ відновлюється до $[\text{AuCl}_2]^-$ та вище $-0,1$ V, де протікає відновлення іонів $[\text{AuCl}_4]^-$ і $[\text{AuCl}_2]^-$ до металевого золота. При цьому характер кривих практично не залежить від температури. Незначний приріст значень струмів з підвищенням температури (менше 20% на кожні 10°) вказує на переважно дифузійний характер цього чинника.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень осаду показують, що у широкому діапазоні катодних потенціалів

розподіл на поверхні, що показано на прикладі ІТО-скла і титану. Подальше збільшення катодного потенціалу ($-1,3 \dots -1,4$ V) призводить до росту осаду, який містить об'ємні конгломерати з високорозвиненою поверхнею (рис. 2d). Це зумовлено досягненням граничного значення струму, за якого починає формуватися дисперсний осад.

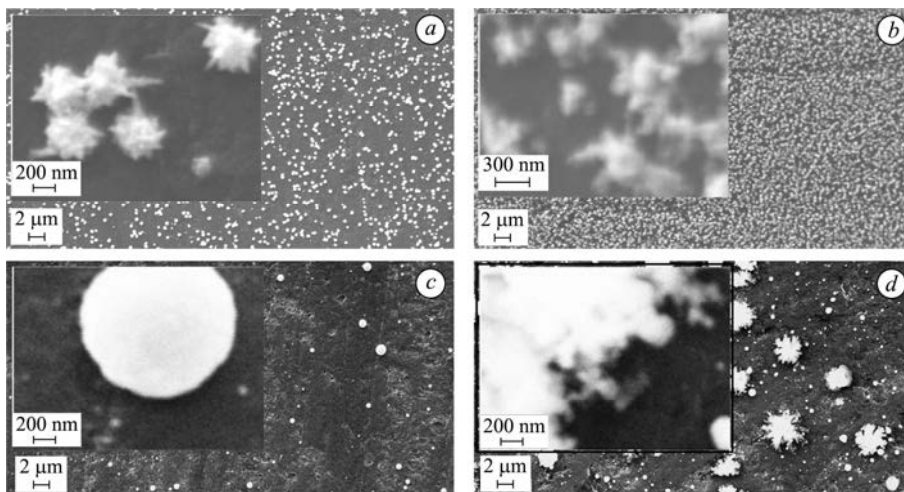


Рис. 2. Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) поверхні склографіту з частинками золота, осадженими в $0,004$ M $\text{HAuCl}_4 + 0,05$ M Bu_4NClO_4 з DMF за $E = -0,4$ (a), $-0,65$ (b), $-1,2$ (c), $-1,4$ V (d); $t = 35^\circ\text{C}$.

Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) of the surface of glassy carbon with particles of gold, deposited in 0.004 M $\text{HAuCl}_4 + 0,05$ M Bu_4NClO_4 from dymethylformamide (DMF) at $E = -0.4$ (a), -0.65 (b), -1.2 (c), -1.4 V (d); $t = 35^\circ\text{C}$.

Зі зростанням тривалості осадження спостерігали збільшення загальної кількості частинок та їх розмірів (рис. 3). Це підтверджує вищесказане припущення про одночасне проходження двох процесів на поверхні катода – зародкоутворення та їх ріст.

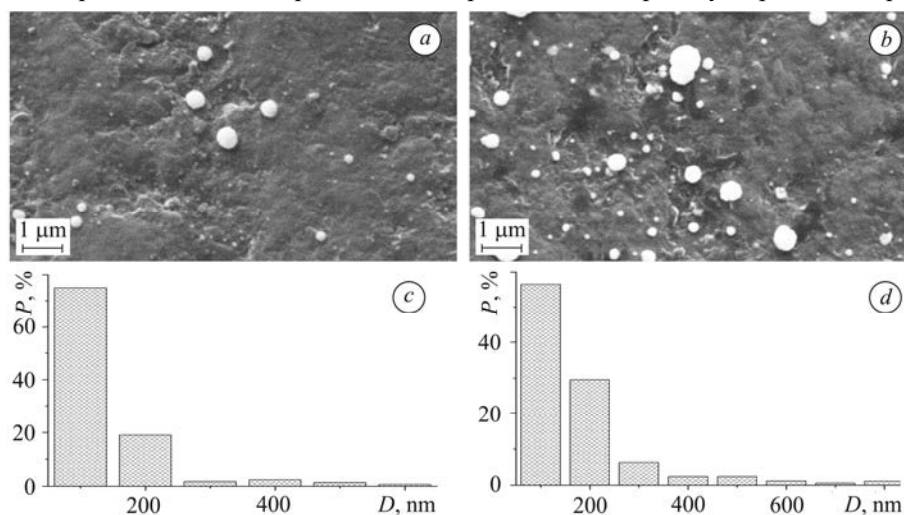


Рис. 3. СЕМ поверхні склографіту (a, b) і розподіл частинок золота за розмірами (c, d). Умови електроосадження: $0,004$ M $\text{HAuCl}_4 + 0,05$ M Bu_4NClO_4 у DMF; $E = -1,2$ V; $\tau = 20$ (a, c), 70 s (b, d); $t = 35^\circ\text{C}$.

Fig. 3. SEM of the surface of glassy carbon with particles of gold (a, b) and the size distribution of last (c, d). Conditions of electrodeposition: 0.004 M $\text{HAuCl}_4 + 0.05$ M Bu_4NClO_4 in DMF; $E = -1.2$ V; $\tau = 20$ (a, c), 70 s (b, d); $t = 35^\circ\text{C}$.

З підвищенням концентрації $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ спостерігали тенденцію до збільшення розміру частинок золота (рис. 4). Так, за $E = -1,2 \text{ V}$ у розчині $0,002 \text{ M}$ $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ на поверхні склографіту переважно формуються частинки розміром до 100 nm (рис. 4a), тоді як у $0,008 \text{ M}$ – у діапазоні $100 \dots 200 \text{ nm}$ (рис. 2b). При цьому спостерігали також збільшення розкиду розмірів частинок.

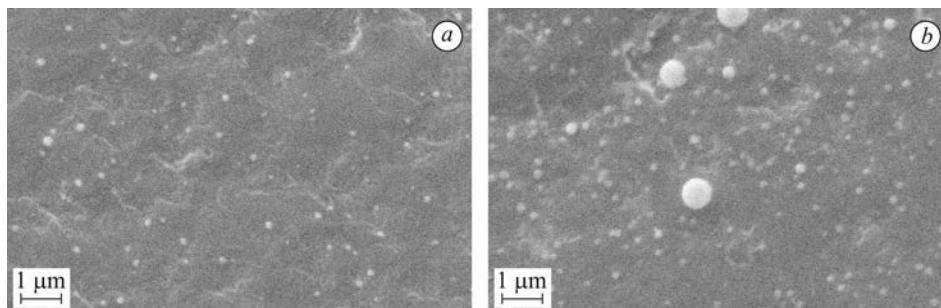


Рис. 4. СЕМ поверхні склографіту з частинками золота, осадженими в $0,002$ (a), $0,008 \text{ M}$ (b) $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 0,05 \text{ M}$ Bu_4NClO_4 з DMF за $E = -1,2 \text{ V}$ і $t = 35^\circ\text{C}$.

Fig. 4. SEM of the surface of glassy carbon with particles of gold, deposited in 0.002 (a), 0.008 M (b) $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 0.05 \text{ M}$ Bu_4NClO_4 from DMF at $E = -1.2 \text{ V}$; $t = 35^\circ\text{C}$.

Отже, формування геометрії дискретних частинок золота на поверхні підкладки у диметилформамідних розчинах тетрахлоауратної кислоти суттєво залежить від значення катодного потенціалу, тривалості електроосадження і концентрації $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

ВИСНОВКИ

У розчинах ($0,002 \dots 0,008$) M $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 0,05 \text{ M}$ Bu_4NClO_4 з DMF у діапазоні потенціалів $-0,1 \dots -1,2 \text{ V}$ на поверхні склографіту, титану та ІТО-скла формуються дискретні частинки золота розміром від десятків до сотень нанометрів. Головними чинниками впливу на розмір частинок золота є значення катодного потенціалу, концентрація $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ і тривалість електроосадження.

Відновлення золота із диметилформамідних розчинів $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ починається за потенціалу $-0,1 \text{ V}$, проте кількісне його осадження спостерігали за $-0,2 \text{ V}$. Залежно від значення катодного потенціалу формуються такі типи частинок золота: $-0,2 \dots -0,8 \text{ V}$ – квіткоподібні кластери ($\sim 300 \text{ nm}$), які складаються з частинок розміром $40 \dots 80 \text{ nm}$; $-0,9 \dots -1,2 \text{ V}$ – сфероїди з широким діапазоном розмірів ($70 \dots 600 \text{ nm}$); $-1,3 \dots -1,4 \text{ V}$ – конгломерати з високорозвиненою поверхнею (дисперсні частинки розміром у декілька мікрон).

З підвищенням у розчині концентрації $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ спостерігали тенденцію до збільшення розміру частинок золота та розкиду їх розмірів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое осаждение наночастиц золота в диметилформамидных растворах $0,002 \dots 0,008 \text{ M}$ $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 0,05 \text{ M}$ Bu_4NClO_4 на поверхность стеклографита, титана и ИТО-стекла (Indium Tin Oxide glass). Показано, что электровосстановление металла начинается при $E = -0,1 \text{ V}$ и до значения катодного потенциала $-1,2 \text{ V}$ формируются дискретные частицы размером от десятков до сотен нанометров. Установлено, что главными факторами влияния на морфологию осадка являются значения катодных потенциалов, длительность электроосаждения и концентрация ионов золота в растворе.

SUMMARY. Investigation of Electrochemical deposition of gold nanoparticles in solutions of $0.002 \dots 0.008 \text{ M}$ $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 0.05 \text{ M}$ Bu_4NClO_4 in dymethylformamide on the surface of glassy carbon, titanium and ITO-glass (Indium Tin Oxide glass) is investigated. It is shown that electric reduction of the metal begins at $E = -0.1 \text{ V}$ and at the cathode potential up to -1.2 V

discrete particles, ranging in size from tens to hundreds of nanometers, are formed. The results show that the main factors influencing the morphology of sediment are the values of the cathode potential, duration of electrodeposition and concentration of H[AuCl₄] in the solution.

1. *Daniel M. C. and Astruc D.* Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology // *Chemical Reviews*. – 2004. – **104**, № 1. – P. 293–346.
2. *Dai X. and Compton R. G.* Direct Electrodeposition of Gold Nanoparticles onto Indium Tin Oxide Film Coated Glass: Application to the Detection of Arsenic(III) // *Analytical Science*. – 2006. – **22**, № 4. – P. 567–570.
3. *Guo S. and Wang E.* Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – **598**, № 2. – P. 181–192.
4. *Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium/tin oxide film coated glass and its application for electrochemical biosensor / Wang Liping, Mao Wei, Ni Dandan, Di Junwei, Wu Ying, Tu Yifeng // Electrochem. Communications*. – 2008. – **10**, № 5. – P. 673–676.
5. *Komsiyyska L. and Staikov G.* Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO₄ solution containing [AuCl₄]⁻ // *Electrochimica Acta*. – 2008. – **54**, № 2. – P. 168–172.
6. *Electrodeposition of large size gold nanoparticles on indium tin oxide glass and application as refractive index sensor / Yu. Wang, J. Deng, J. Di, Yi. Tu // Electrochemistry Communications*. – 2009. – **11**, № 5. – P. 1034–1037.
7. *Hosseini M., Momeni M. M., and Faraji M.* Electrochemical fabrication of polyaniline films containing gold nanoparticles deposited on titanium electrode for electro-oxidation of ascorbic acid // *J. of Materials Science*. – 2010. – **45**, № 9. – P. 2365–2371.
8. *Effect of aging on the electrocatalytic activity of gold nanoparticles / Hyun Ju Kang, Srikanta Patra, Jagotamoy Das, Abdul Aziz, Jinkyung Jo, Haesik Yang // Electrochem. Communications*. – 2010. – **12**, № 9. – P. 1245–1248.
9. *Etesami M. and Mohamed N.* Catalytic Application of Gold Nanoparticles Electrodeposited by Fast Scan Cyclic Voltammetry to Glycerol Electrooxidation in Alkaline Electrolyte // *Int. J. Electrochemical Science*. – 2011. – **6**, № 10. – P. 4676–4689.
10. *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. – **6**, № 8. – P. 592–595.
11. *Monzon M. A. L., Byrne F., and Coey J. M. D.* Gold electrodeposition in organic media // *J. Electroanalytical Chemistry*. – 2011. – **657**, № 1–2. – P. 54–60.
12. *Silver particles growth by pulse electrolysis in acetonitrile solutions / O. Kuntiyi, Ye. Okhremchuk, O. Bilan', Ju. Hapke, I. Saldan // Central European J. of Chemistry*. – 2013. – **11**, № 4. – P. 514–518.

Одержано 19.01.2015