

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ГРАФИТОВОМ
ЭЛЕКТРОДЕ**

М.С. Петрушин, И.С. Хисамутдинов, Д.О. Перевезенцева

Научный руководитель: доцент Д.О. Перевезенцева

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 97bkmz@mail.ru

**THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES AT THE GRAPHITE
ELECTRODE**

M.S. Petrushin, I.S. Hisamutdinov, D.O. Perevezentseva

Scientific Supervisor: Assist.prof, *Ph.D.* D.O. Perevezentseva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: : 97bkmz@mail.ru

Abstract. *It is shown that silver nanoparticles prepared with a molar ratio $[AgNO_3]: [Na_3C_6H_5O_7] = 1:1$ in the absence of high molecular weight stabilizer have maximum electrochemical activity due to incomplete reduction of silver ions. This fact is confirmed by the UV spectroscopic data. Silver nanoparticles produced in excess reductant $[AgNO_3]: [Na_3C_6H_5O_7] = 1:5$, are non-electrochemical active, which correlates with the UV spectroscopic data. The increase of the activity of the silver nanoparticles is observed by increasing the range of potential change. This effect may be caused by the formation of hydrogen peroxide having an activation ability. It is found the optimum conditions in which silver nanoparticles are most electrochemical activity.*

В последнее время возрос интерес исследователей к наночастицам коллоидного серебра (НЧ Ag), обусловленный их каталитической активностью, антибактериальными свойствами и возможностью использования в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров, достоинствами которых являются высокая чувствительность, селективность и низкая стоимость [1]. В тоже время системные исследования электрохимического поведения НЧ Ag на индикаторных электродах, их состояния в растворе не проводилось. Механизм их формирования до конца не выяснен. Целью этой работы является исследование особенностей электрохимического окисления и восстановления НЧ Ag на поверхности графитового электрода (ГЭ).

Золи серебра готовят методом химического восстановления $AgNO_3$ цитратом натрия, играющего одновременно роль восстановителя и стабилизатора при разном мольном соотношении реагентов $AgNO_3: Na_3C_6H_5O_7 = 1:1, 1:3, 1:5$. Полученную реакцию смесь нагревают и кипятят до появления характерной окраски (табл.1).

Для определения характеристик НЧ Ag использовали методы растровой электронной микроскопии (JSM-5500), спектрофотометрии (2800 UV/VIS Spectrophotometer), циклической вольтамперометрии (ТА-2, Томск) с трехэлектродной ячейкой. В качестве рабочего электрода использовали ГЭ, в качестве вспомогательного и электрода сравнения хлорид-серебряные электроды при комнатной температуре.

Очистку поверхности ГЭ проводили сначала механически, затем электрохимически. Поверхность ГЭ модифицировали НЧ Ag из золя серебра при следующих потенциале и времени накопления $E_{\text{нак}} = -0.8$ В, $t_{\text{нак}} = 300$ с. Вольтамперометрические измерения проводили в следующих условиях: область изменения потенциалов $E = -1.0 - +0.5$ В; $-1.0 - +1.0$ В; $-1.0 - +1.5$ В, фоновые электролиты 0.1 М NaOH, 0.1 М фосфатный буфер (рН 6.86), 0.1 М NaNO₃. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Таблица 1

Условия получения золь серебра

№	Мольное соотношение AgNO ₃ :Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Время кипячения, мин	Окраска
1	1:1	20	желтая
2	1:3	20	Светло-желтая
3	1:5	40	желтая
4	1:1	40	коричневая
5	1:3	40	коричневая

Известно, что физико-химические свойства золь серебра определяются размерами частиц серебра, их формой, а, следовательно, зависят от мольного соотношения реагентов [Ag] и [Na₃C₆H₅O₆] при их получении.

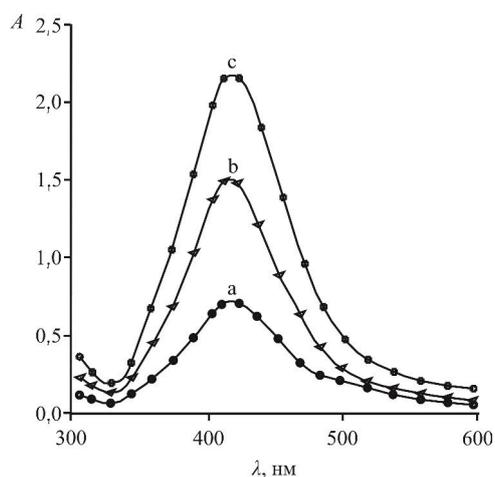


Рис.1 Оптические спектры НЧ Ag, полученные при мольном соотношении AgNO₃: Na₃C₆H₅O₇ = 1:1 -a, 1:3 -b, 1:5 -c

В оптических спектрах золь серебра (кривые a, b, c, рис. 1), полученных в разных условиях, наблюдаются характерные для НЧ Ag полосы поглощения с $\lambda = 416$ нм, что соответствует плазмонной полосе поглощения НЧ Ag [2]. Интенсивность поглощения в спектре золя серебра уменьшается в ряду: [Ag]:[Na₃C₆H₅O₇] = 1:5 > 1:3 > 1:1. Это повышение интенсивности спектра связано с повышением

концентрации цитрата натрия, как следствие увеличением эффективности процесса восстановления и увеличения количества восстановленных ионов в НЧ Ag указанного размера.

Показано, что НЧ Ag, полученные при мольном соотношении реагентов $[AgNO_3] : [Na_3C_6H_5O_7] = 1:5$, практически не проявляет электрохимической активности на фоне 0,1 М NaOH (рис.2, кривая с), а активность НЧ Ag уменьшается в ряду при мольном соотношении $[Ag] : [Na_3C_6H_5O_7] : 1:1 > 1:3 > 1:5$. Это связано с тем, что избыток цитрата натрия приводит к полному восстановлению ионов серебра из золя (1:5). Показано, что НЧ Ag, полученные при мольном соотношении $[AgNO_3] : [Na_3C_6H_5O_7] = 1:1$ электрохимически активны во всех исследуемых фоновых электролитах. Наиболее электрохимически активны в 0,1 М NaOH.

При увеличении диапазона развертки потенциала от $-1,0 - +0,5$ В $-1,0 - 1,5$ В наблюдается увеличение электрохимической активности всех исследуемых НЧ Ag, что возможно связано с образованием H_2O_2 , обладающих активирующей способностью.

Таким образом, исследованы физико-химические свойства НЧ Ag. Показано, что в избытке цитрата натрия по отношению к серебру $[AgNO_3] : [Na_3C_6H_5O_7] = 1:5$ образуется большее количество НЧ Ag, о чем свидетельствует увеличение интенсивности спектра поглощения и уменьшение электрохимической активности этих частиц. При равном мольном соотношении реагентов $[Ag] : [Na_3C_6H_5O_7] = 1:1$ интенсивность спектра поглощения меньше, следовательно, НЧ Ag образовалось меньше, и они обладает наибольшей электрохимической активностью, что связано с неполным восстановлением ионов серебра. Выбраны оптимальные условия, в которых НЧ Ag, полученные при мольном соотношении $[AgNO_3] : [Na_3C_6H_5O_7] = 1:1$, проявляют наибольшую электрохимическую активность 0,1 М NaOH, $t_{нак} = 300$ с, диапазон изменения потенциала от $-1,0$ до $+1,5$ В.

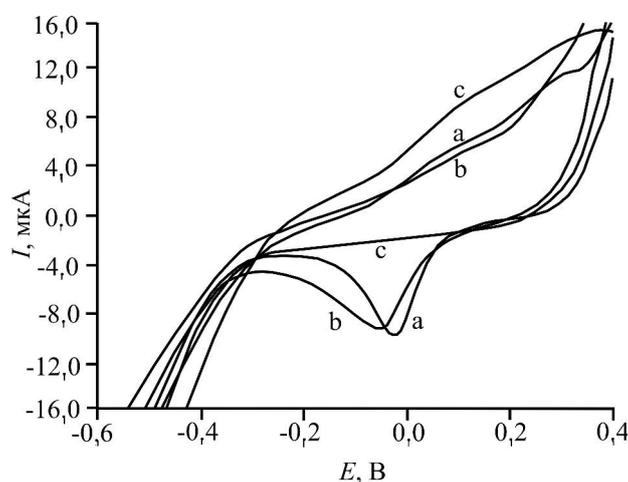


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы НЧ Ag, полученные при $[AgNO_3] : [Na_3C_6H_5O_7] = 1:1 - a, 1:3 - b, 1:5 - c$. Условия: 0,1 М NaOH, $w = 100$ мВ/с, $t_{нак} = 300$ с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лесичкин Г.В. Наночастицы в электроанализе и биологии. // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62. – № 9. – С. 903–915.
2. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А. и др. Формирование поверхностного слоя наночастиц серебра в водных и водно-органических средах. // Колл. Жур. – 2008. – Т.70. – С. 78–84.