

Л.Г. КОЛЗУНОВА, Е.В. ЩИТОВСКАЯ,
М.А. КАРПЕНКО, И.Г. РОДЗИК

Потенциостатическое формирование композита полимер/наночастицы серебра

Показана принципиальная возможность формирования композита ПМАА пленка/AgNPs с использованием стадии электрохимической иммобилизации наночастиц серебра в режиме потенциостатического электролиза в полиметилолакриламидную матрицу. Установлено, что масса серебра зависит от потенциала и времени электровосстановления ионов серебра, состава фонового электролита. Определены оптимальные параметры введения наночастиц серебра в полимерную пленку: $E = 170$ мВ, время электролиза 10–15 мин, фоновый электролит 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л $AgNO_3$. Показано, что частицы AgNPs имеют сферическую форму со средним радиусом 6–10 нм.

Ключевые слова: электрополимеризация, электровосстановление, полиметилолакриламид, наночастицы серебра, композиты.

Potentiostatic formation of the polymer/silver nanoparticles composite. L.G. KOLZUNOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), E.V. SHCHITOVSKAYA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Far Eastern Federal University, Vladivostok), M.A. KARPENKO (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), I.G. RODZIK (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The fundamental possibility of the formation of a PMAA film / AgNPs composite using the stage of electrochemical immobilization of silver nanoparticles in the mode of potentiostatic electrolysis into a polymethylolacrylamide matrix has been shown. It was found that the silver mass depends on the potential and time of electroreduction of silver ions, the composition of the background electrolyte. The optimal parameters for introducing silver nanoparticles into the polymer film were determined: $E = 170$ mV, electrolysis time 10–15 min, background electrolyte 0.1 mol/l KNO_3 + 0.01 mol/l $AgNO_3$. It was shown that AgNPs particles had a spherical shape and their average radius was 6–10 nm.

Key words: electropolymerization, electroreduction, polymethylolacrylamide, silver nanoparticles, composites.

Введение

Гибридные материалы, представляющие собой композиты на основе полимерной матрицы с включением в ее объем наночастиц металлов, чрезвычайно актуальны для применения в химии, биологии, медицине, вычислительной технике, оптико-электронных приборах и других областях науки и техники [1, 4, 6, 7, 9, 10, 13, 15]. Их можно исполь-

*КОЛЗУНОВА Лидия Глебовна – доктор химических наук, главный научный сотрудник, КАРПЕНКО Максим Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник, РОДЗИК Ирина Генриховна – ведущий инженер-технолог (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ЩИТОВСКАЯ Елена Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). *E-mail: kolzunova@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН на 2017–2019 гг., номер гос. регистрации АААА-А17-117-03-09-100-84-4, тема 1, и при частичной финансовой поддержке по гранту по Программе фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток», проект № 18-3-031.

зывать как катализаторы, различного рода конденсаторы и суперконденсаторы большой емкости, в качестве сенсоров, селективных электродов для аналитических исследований, создания умных полимеров, реагирующих на различные изменения в среде, как материалы с биоцидными и антисептическими свойствами и т.д.

Особый интерес представляют композиты с включением в полимерную матрицу наночастиц серебра. Они востребованы в медицине в качестве обеззараживающих материалов, а также в химических, биологических, оптических производствах как катализаторы и различного рода электроды и сенсоры [2, 6, 8, 11, 12, 14, 16, 17]. Способы получения таких материалов различны. Это может быть раздельное получение частиц серебра и полимерной матрицы с последующим их объединением в композит либо полимеризация смеси мономера и Ag порошка в присутствии инициатора [8], либо синтез полимера, его последующее насыщение солью серебра и восстановление ионов серебра до металла [6]. Обычно инициирование полимеризации и восстановление серебра проводят химическими способами [3, 5, 6, 18]. Иногда для формирования композита полимер/частицы серебра применяют радиационное облучение [19]. Альтернативным, на наш взгляд, может быть практически не исследованный электрохимический способ как синтеза полимера, так и иммобилизации в него наночастиц серебра AgNPs. Цель настоящей работы – изучение возможностей электрохимического внедрения AgNPs в полимерную пленку в режиме потенциостатического электролиза.

Материалы и методы исследования

Полимерные пленки формировали методом электрополимеризации при потенциале $E = -1,16$ В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода из водного раствора, содержащего акриламид (3 моль/л), формальдегид (3 моль/л), N,N'-метиленабис-акриламид (0,05 моль/л), хлорид цинка (0,2 моль/л). Время электролиза 5 мин.

Синтез пленок и композитов на их основе, а также электрохимические исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата IPC-Pro «Cronas» (Россия). Рабочим электродом (катод) служил стержень из нержавеющей стали (НС) AISI 304 диаметром 2,5 мм; вспомогательный электрод (анод) – платиновая пластина размером $1,9 \times 4,8$ см. Электрод сравнения хлоридсеребряный ЭВЛ-1М1. Рабочие электроды предварительно шлифовали, обезжировали пастой из мелкодисперсного оксида магния, тщательно промывали деионизированной водой. Электролиз проводили в стеклянных ячейках объемом 10 см³ без разделения катодного и анодного пространства, без дегазации раствора.

Подслой металлического цинка, выделяющегося между катодом и полиметилоакриламидной (ПМАА) пленкой в процессе электрополимеризации, удаляли в растворе HCl (0,1 моль/л), после чего пленки промывали деионизированной водой.

Композиты на основе полиметилоакриламидных пленок получали введением наночастиц серебра в матрицу полимера в две стадии. Первоначально электрод с отмытой ПМАА пленкой погружали в раствор AgNO₃ (0,01 моль/л) на 48 ч. Подготовленные образцы помещали в стеклянную ячейку объемом 10 см³, заполненную раствором AgNO₃ (0,01 моль/л) + KNO₃ (0,1 моль/л). Восстановление серебра проводили в потенциостатическом режиме.

Рентгенофазовый анализ выполняли на пленках в режиме ночной съемки на дифрактометре Advance D-8 (Bruker-AXS, Германия).

Для оценки распределения частиц серебра в композите и определения их размера использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на дифрактометре HECUSS-3 (Micro-Pix, Австрия).

Определение количества серебра в ПМАА пленке и на поверхности катода (НС) проводили методом атомно-абсорбционного анализа на приборе SOLAARM-series (Thermo, США). Серебро, осажденное на НС и восстановленное в ПМАА, отдельно растворяли в горячей концентрированной (65 %) азотной кислоте.

Результаты и обсуждение

Предварительные исследования были направлены на определение оптимального рабочего значения потенциала восстановления соли AgNO_3 до металлического серебра в полимерной матрице. Выбор потенциала восстановления серебра проводили путем снятия катодных поляризационных зависимостей в растворе KNO_3 (0,1 моль/л) или в этом же растворе с добавкой AgNO_3 (0,01 моль/л) (рис. 1).

Как следует из рис. 1, пленка ПМАА электрохимически устойчива в фоновом электролите 0,1 моль/л KNO_3 (рис. 1, кривая 1), поскольку при поляризации от 750 до 400 мВ плотность тока практически не меняется, следовательно, не протекает никаких побочных редокс-процессов. Дальнейшие исследования показали, что в растворе фона KNO_3 с добавкой AgNO_3 , как на НС (рис. 1, кривая 2), так и на катоде, модифицированном пленкой ПМАА (рис. 1, кривая 3), в интервале потенциалов от 420–380 до –50 мВ наблюдается подъем плотности тока, соответствующий электровосстановлению серебра, с максимумом при $E = +270$ мВ. Область максимума соответствует наибольшей скорости восстановления ионов серебра до металла. Полученные результаты показали, что электрохимическое восстановление AgNO_3 до AgNPs можно проводить в оптимальном диапазоне потенциалов максимума без деградации полимерной матрицы.

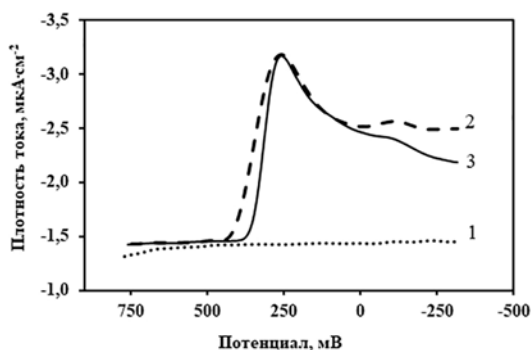


Рис. 1. Поляризационные зависимости для НС/ПМАА в растворе KNO_3 (0,1 моль/л) (1) и для НС (2) и НС/ПМАА (3) в растворе KNO_3 (0,1 моль/л) с добавкой AgNO_3 (0,01 моль/л)

Внедрение электровосстановленных частиц серебра в полимерную пленку подтверждено с помощью рентгенофазового анализа. Как следует из рис. 2, в пленке ПМАА кроме металлических частиц серебра присутствует оксид серебра. Это может быть связано с тем, что в процессе электролиза часть восстановленного серебра успевает перейти в оксидную форму, поскольку формирование композита проводится в негерметичной ячейке без дегазации раствора.

Функции распределения частиц серебра по радиусам, полученные методом МУРР, приведены на рис. 3. Вид

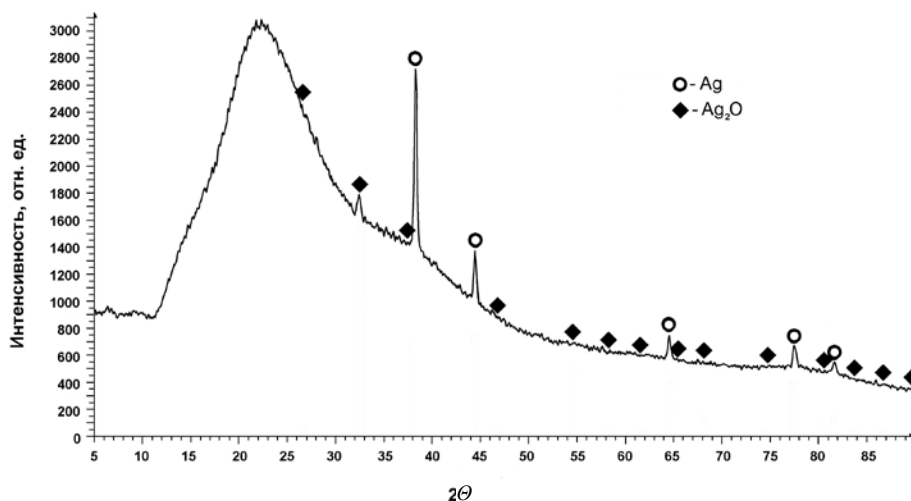


Рис. 2. РФА-спектр композитной пленки ПМАА/Ag

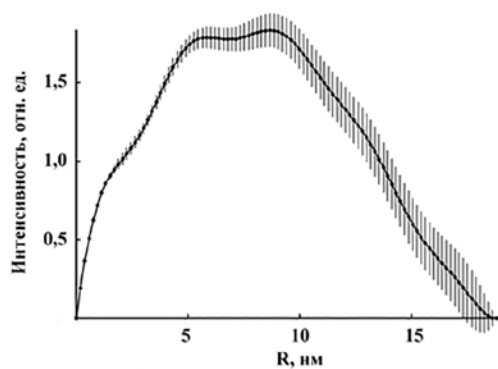


Рис. 3. Распределение частиц серебра по размерам (метод малоуглового рентгеновского рассеяния) ПМАА/Ag

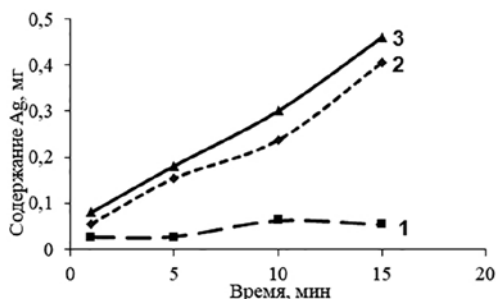


Рис. 4. Зависимость количества восстановленного серебра от времени поляризации в растворе 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л AgNO_3 для ПМАА (1), НС (2), суммарное количество серебра (3)

спектра указывает на то, что частицы имеют сферическую форму и состоят из более мелких частиц. При этом средний радиус частиц AgNPs составляет 6–10 нм.

Исследования показали, что выделение металлического серебра происходит одновременно как на катоде НС, так и в полимерной матрице, причем масса Ag на поверхности НС примерно на порядок больше, чем иммобилизованного в пленку ПМАА (рис. 4).

В обоих случаях количество серебра возрастает с увеличением времени поляризации. Причем для НС эта зависимость практически прямо пропорциональна продолжительности электролиза (рис. 4, кривая 2), тогда как для композита прирост массы серебра в объеме полимера со временем незначительный (рис. 4, кривая 1). Полученные данные позволили заключить, что оптимальное время иммобилизации электровосстановленного серебра в пленку ПМАА составляет 10–15 мин.

Установлено, что количество электровосстановленного серебра как в пленке, так и на поверхности катода зависит от условий его восстановления, в частности от состава фона (рис. 5, 6) и потенциала электролиза (рис. 7, 8).

Как видно из рис. 5 и 6, и для НС, и для пленки ПМАА, предварительно насыщенной раствором AgNO_3 , масса электровосстановленного серебра, полученная при использовании фонового электролита, содержащего 0,1 моль/л нитрата калия с добавлением 0,01 моль/л нитрата серебра, значительно выше (рис. 5, кривая 2, рис. 6, кривая 2) по сравнению с процессом восстановления серебра в растворе нитрата калия (рис. 5, кривая 1 и рис. 6, кривая 1).

Установлено, что количество серебра, внедренного в пленку ПМАА, и общая масса электровосстановленного серебра зависят от потенциала электролиза (рис. 7, 8).

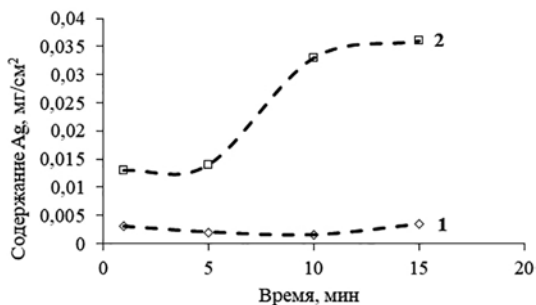


Рис. 5. Зависимость количества восстановленного серебра в пленке ПМАА от времени поляризации в 0,1 моль/л KNO_3 (1) и 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л AgNO_3 (2)

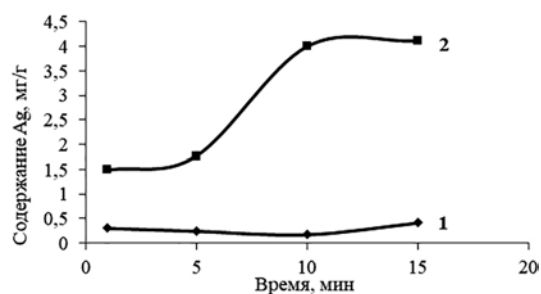


Рис. 6. Зависимость количества восстановленного серебра на НС от времени поляризации в 0,1 моль/л KNO_3 (1); 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л AgNO_3 (2)

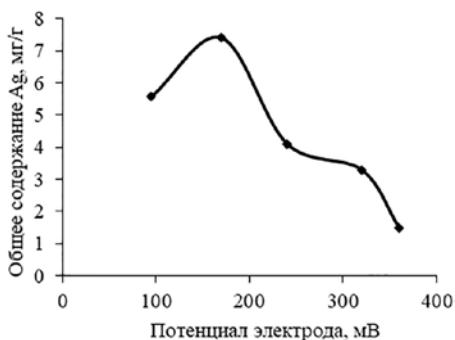


Рис. 7. Зависимость массы серебра, иммобилизованного в пленку ПМАА, от потенциала электролиза. Фоновый раствор 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л AgNO_3 . Время электролиза 15 мин

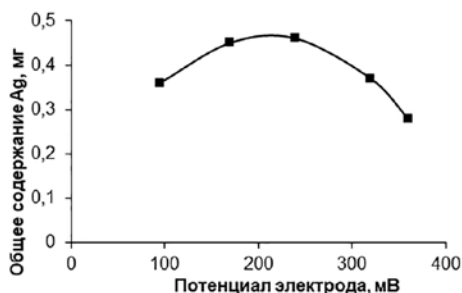


Рис. 8. Зависимость общей массы серебра на НС и в пленке ПМАА от потенциала электролиза. Фоновый раствор 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л AgNO_3 . Время электролиза 15 мин

Указанная зависимость имеет экстремальный характер. При этом потенциал, при котором масса серебра в полимерной пленке максимальная, составляет 170 мВ (рис. 7), в то время как наибольшее общее количество электровосстановленного серебра выделяется в интервале 170–240 мВ (рис. 8).

Выводы

Таким образом, показана принципиальная возможность формирования композита ПМАА пленка/ AgNPs с использованием стадии электрохимической иммобилизации наночастиц серебра в полимерную матрицу в режиме потенциостатического электролиза. Установлена зависимость массы серебра от потенциала и времени электровосстановления ионов серебра, состава фонового электролита. Определены оптимальные параметры введения наночастиц серебра в полимерную пленку: $E = 170$ мВ, время электролиза 10–15 мин, фоновый электролит 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л AgNO_3 .

Показано, что частицы AgNPs имеют сферическую форму со средним радиусом 6–10 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: Азбука-2000, 2006. 156 с.
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 3. С. 242–269.
3. Кукуев В.И., Попова И.А., Подопригора А.В. Структура наночастиц серебра на поверхности полимера // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, № 2. С. 160–164.
4. Обрезков Н.П., Иванов В.Д., Малев В.В. Электрохимические свойства родий- и золотосодержащих пленок полианилина // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 529–537.
5. Саломатина Е.В., Шарова А.Ю., Смирнова Л.А. Получение, структура и фотокаталитические свойства органо-неорганического нанокompозита, содержащего полититаноксид и наночастицы серебра // Бюл. Южно-Уральского гос. ун-та. Серия: Химия. 2016. Т. 8. № 4. Р. 18–30.
6. Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г., Буркова Ю.Л. Включение частиц серебра в электросинтезированную полиакриламидную матрицу // Вестн. ДВО РАН. 2016. № 6. С. 63–69.
7. Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г., Куравый В.Г., Слободюк А.Б. Электрохимическое формирование и свойства полиметилоакриламидной пленки с включением частиц платины // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 1235–1246.
8. Adelkhani H., Didehban Kh., Hayasi M. Performance evaluation of polyacrylamide/silver composite as electrode material in electrochemical capacitor // Curr. Appl. Phys. 2013. Vol. 13. P. 522–525.
9. Blanco I., Bottino F.A., Cicala G., Latteri A., Recca A. A kinetic study of the thermal and thermal oxidative degradations of new bridged POSS/PS nanocomposites // Polym. Degrad. Stab. 2013. Vol. 98. P. 2564–2570.

10. Blanco I. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs) in medicine // meddocs publishers of creative commons attribution 4.0 international license // *J. Nanomed.* 2018. Vol. 1(1): 1002. P. 1–3.
11. Bogle K.A., Dhole S.D., Bhoraskar V.N. Silver nanoparticles: Synthesis and size control by electron irradiation // *Nanotechnol.* 2006. Vol. 17. P. 3204–3208.
12. Guzman M., Dille J., Godet S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria // *Nanomed. Nanotech. Biol. Med.* 2012. Vol. 8. P. 37–45.
13. Han J., Wang M., Hua Y., Zhou Ch., Guo R. Conducting polymer-noble metal nanoparticle hybrids: Synthesis mechanism application // *Prog. Polym. Sci.* 2017. Vol. 70. P. 52–91.
14. Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Kim J.-H., Park S.J., Lee H.J., Kim H., Park Y.K., Park Y.H., Hwang C.Y., Kim Y.K., Lee Y.S., Jeong D.H., Cho M.H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles // *Nanomed. Nanotech. Biol. Med.* 2007. Vol. 3. P. 95–101.
15. Kolzunova L. Antibacterial effect and biodegradation of electrosynthesized polymethylacrylamide films // *Polym. Eng. Sci.* 2017. Vol. 57. P. 716–721.
16. Mahouche-Chergui S., Guerrouache M., Carbonnier B., Chehimi M.M. Polymer-immobilized nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* 2013. Vol. 439. P. 43–68.
17. Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Guibert G., Mikhailov S., Gedanken A. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity // *Nanotechnol.* 2008. Vol. 19. P. 245705–245706.
18. Prusty K., Swain S.K. Nano silver decorated polyacrylamide/dextran nanohydrogels hybrid composites for drug delivery applications // *Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 85. P. 130–141.
19. Yin Y., Xu X., Ge X., Zhan Zh. Preparation and characterization of polyacrylamide-silver nanocomposites // *Radiat. Phys. Chem.* 1998. Vol. 53. P. 567–570.