

УДК 544.643

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗОЛЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА ЯКОБИ-ДАНИЭЛЯ

Е.Ю. Ван¹, А.Е. Градов², Е.А. Ильина³

¹кандидат технических наук, доцент Институт живых систем, ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», г. Калининград, Россия, e-mail: elenavan2007@yandex.ru

²студент Института живых систем, ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», г. Калининград, Россия, e-mail: gradov270@mail.ru

³студент Института живых систем, ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», г. Калининград, Россия, e-mail: eliz.ilyina2014@yandex.ru

Аннотация. Проведено комплексное исследование золь наночастиц серебра, измерены ЭДС гальванического элемента в зависимости от объёмной доли золь наночастиц серебра в растворах электролитов методом прямой потенциометрии. Данные, полученные из зависимостей ЭДС гальванического элемента от объёмной доли золь наночастиц серебра в катодном и анодном пространствах электролита, подтверждают предположение о перезарядке мицеллы и поляризации катода.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, потенциометрия, гальванический элемент.

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF COLLOIDAL SOLUTION OF SILVER NANOPARTICLES ON THE EMF OF THE JACOBI-DANIEL ELECTRICAL ELEMENT

E. Y. Van¹, A. E. Gradov², E. A. Ilyina³

¹Ph.D., associate Professor Institute of living systems, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia, e-mail: elenavan2007@yandex.ru

²student of the Institute of living systems, Federal State Autonomous educational institution «Baltic Federal University of Immanuel Kant», Kaliningrad, Russia, e-mail: gradov270@mail.ru

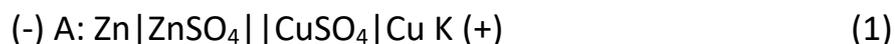
³student of the Institute of living systems, Federal State Autonomous educational institution «Baltic Federal University of Immanuel Kant», Kaliningrad, Russia, e-mail: eliz.ilyina2014@yandex.ru

Abstract. A comprehensive study of the colloidal solution of silver nanoparticles was carried out, and the EMF of a galvanic cell was measured depending on the volume fraction of it in electrolyte solutions by direct potentiometry. Data obtained from the dependence of the EMF of a galvanic cell on the volume fraction of the colloidal solution of silver nanoparticles in the cathode and anode spaces of the electrolyte confirm the assumption of micelle recharge and cathode polarization.

Keywords: nanoparticles, silver, potentiometry, galvanic element.

Введение. В современном мире бурное развитие претерпевает такое направление в химии и материаловедении, как наноматериалы. Вещества, находящиеся в высокодисперсном состоянии, обладают специфическими свойствами, в отличие от макро-состояния. Например, наночастицы металлов проявляют повышенную электропроводность, селективность, бактерицидность, теплопроводность и т.д. Данное явление – результат повышенной активности поверхностных атомов, а так же наличие в их структуре квантовых эффектов [1]. Приведенные выше свойства дисперсных систем делают их более практичными для решения задач во многих областях науки: электричества, аналитической химии, медицины и др. [2]. К примеру, создание новых топливных элементов; доставка лекарств внутрь организма, минуя его защитную систему; разработка новых методов анализа, основанных на применении биосенсоров, модификация электродов в электроанализе, диагностика онкологических заболеваний [3-6].

Для постановки эксперимента был выбран гальванический элемент Якоби-Даниэля, который состоит из меди и потенциалопределяющих ионов меди Cu^{2+} ; цинка и потенциалопределяющих ионов цинка Zn^{2+} , так как он наиболее простой в изучении и в проведении исследования. Формула гальванического элемента Якоби-Даниэля:



Электродные процессы, происходящие на катоде и на аноде соответственно, выражаются следующими полуреакциями:



Суммарная химическая реакция выглядит следующим образом:



Цель работы. Нами была поставлена цель - изучение механизма работы гальванического элемента Якоби-Даниэля по изменению ЭДС системы, модифицированной золам наночастиц серебра. Для достижения поставленной цели, были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез наночастиц серебра, путем восстановления нитрата серебра высокомолекулярными соединениями.
2. Построение зависимостей объёмной доли наночастиц серебра в растворе электролита от ЭДС гальванического элемента.

3. Изучение механизмов влияния наночастиц серебра на работу модифицированного гальванического элемента Якоби-Даниэля.

Актуальность темы обосновывается потребностью различных сфер в выгодных источниках энергии и коллоидных растворов в частности. Золи способны улучшать качественные и количественные показатели химических реакций [7].

Научная новизна исследования состоит в том, что в работе впервые изучен механизм работы гальванического элемента, модифицированный золем наночастиц серебра в электролите.

Изучение коагуляции золя электролитами активно изучается в настоящее время. В одном из источников [8] приводится подробный анализ по приготовлению и изучению золя наночастиц йодида серебра с следующей формулой: $\{wAgI \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+\}^{x-} \cdot xK^+$.

Уравнение реакции получения золя наночастиц:



В ходе эксперимента, к получившемуся коллоидному раствору йодида серебра добавляли раствор электролита, который содержал ионы цинка Zn^{2+} . В результате ионного обмена в адсорбционном слое ионы Zn^{2+} оказались в избытке, и они не только полностью скомпенсировали отрицательный заряд потенциалопределяющих ионов (изоэлектрическое состояние), но и, придали коллоидной частице положительный заряд в двойном электрическом слое (рис. 1).

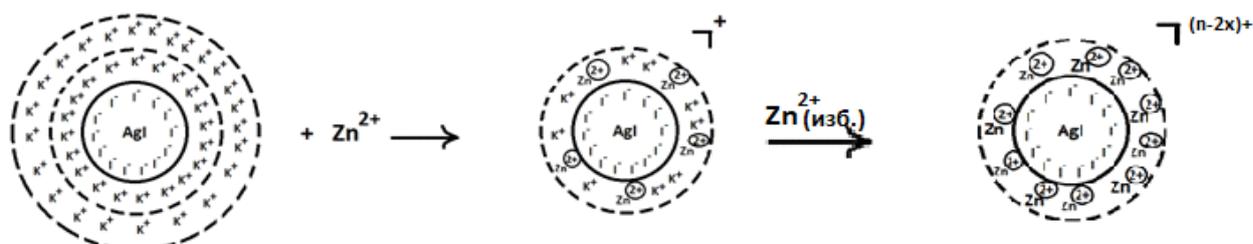


Рисунок 1 – Ионный обмен между ионами двойного электрического слоя

В ходе анализа источников информации было выявлено, что золь наночастиц серебра подходит для изучения работы модифицированного гальванического элемента Якоби-Даниэля по ряду свойств. Во-первых, серебро является наилучшим проводником электрического тока среди металлов. Во-вторых, золь наночастиц серебра прост в получении.

Материал и результаты исследований. Для получения наночастиц серебра с размером 10—20 нм используются конденсационные методы. Они

основаны на восстановлении ионов металлов из водных растворов соответствующих солей в присутствии высокомолекулярных соединений и поверхностно – активных веществ (ПАВ) как стабилизаторов. Образующиеся в итоге продукты синтеза в большей степени зависят от выбора восстановителя и условий проведения реакции. Авторы одной из статей [9] констатируют тот факт, что при получении золя наночастиц серебра с помощью тетрагидробората натрия, электропроводность исходного раствора нитрата серебра резко уменьшалась. Но при использовании в качестве восстановителя раствор искусственного пектина, электропроводность исходного раствора практически не изменялась. Таким образом, было решено использовать раствор искусственного пектина в качестве восстановителя.

В ходе анализа других научных работ [9-13], был выбран конденсационный метод синтеза наночастиц серебра, путем восстановления из нитрата серебра раствором искусственного пектина [10].

Были проведены измерения оптических свойств получившегося золя на спектрофотометре и на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Максимум светопоглощения соответствует при длине волны 410 нм., средний радиус частиц составлял 18 нм. Формула мицеллы, полученной восстановлением раствором искусственного пектина, представлена на рисунке 2.

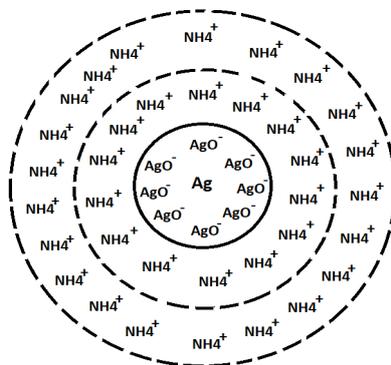


Рисунок 2 – Формула мицеллы, полученной восстановлением ионов серебра раствором пектина

Эксперимент по изучению механизма изменения ЭДС гальванического элемента от содержания наночастиц серебра в электролите проводили через 24 часа после приготовления с целью привести золь в упорядоченное состояние. Измерение ЭДС гальванического элемента проводили методом прямой потенциометрии [14].

При изучении механизмов влияния содержания золя наночастиц серебра в гальваническом элементе Якоби-Даниэля были выявлены следующие зависимости (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость ЭДС гальванического элемента от объёмной доли золя наночастиц

V (золя наночастиц), %	E(к)	E(а)	E(к+а)
0,0	1,083	1,083	1,085
5,0	0,677	1,081	1,084
10,0	1,085	1,085	1,084
25,0	1,082	1,086	1,083
50,0	1,080	1,088	1,085
75,0	1,060	1,091	1,084
99,0	1,007	1,191	1,085

Примечание. V (золя наночастиц) – объёмная доля золя наночастиц серебра, E(к) – ЭДС гальванического элемента с добавлением золя наночастиц в раствор сульфата меди, E(а) – ЭДС гальванического элемента с добавлением золя наночастиц в раствор сульфата цинка, E(к+а) – ЭДС гальванического элемента с добавлением золя наночастиц в раствор сульфата меди и сульфата цинка одновременно.

Графически числовые значения из таблицы 1 представлены на рисунке 3.

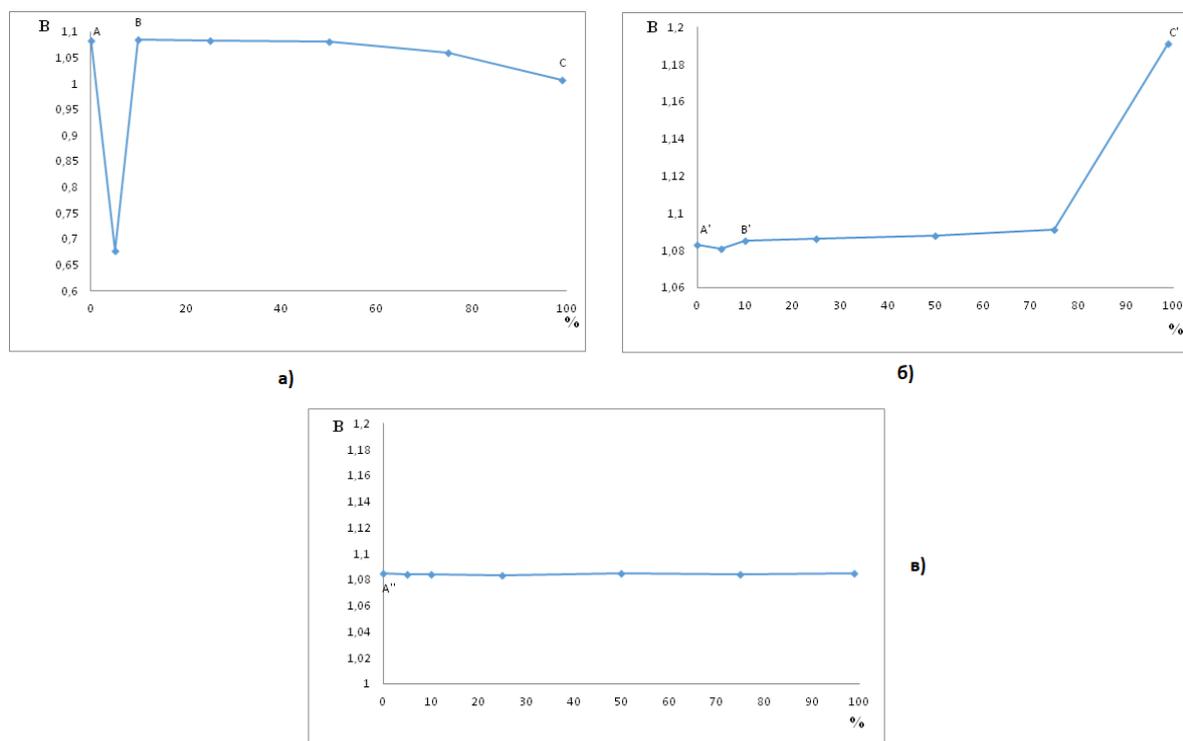


Рисунок 3 – Зависимости ЭДС от объёмной доли золя наночастиц серебра в катодном (а), в анодном (б) и в смешанных (катод + анод) пространствах (в)

В пояснении к рисунку, на графике 3(а) представлена динамика изменения ЭДС гальванического элемента при увеличении объёмной доли золя наночастиц серебра в растворе электролита на катоде:

Точка А – ЭДС гальванического элемента без золя наночастиц серебра.

Кривая АВ - скачок ЭДС гальванического элемента при увеличении объёмной доли золя наночастиц серебра.

Кривая ВС – уменьшение ЭДС гальванического элемента при увеличении объёмной доли золя наночастиц серебра.

На графике 3(б) изображена динамика изменения ЭДС гальванического элемента при увеличении объёмной доли золя наночастиц серебра в растворе электролита на аноде:

Точка А' – ЭДС гальванического элемента без золя наночастиц серебра.

Кривая А'В' - скачок ЭДС гальванического элемента при увеличении объёмной доли золя наночастиц серебра.

Кривая В'С' – увеличение ЭДС гальванического элемента при увеличении объёмной доли золя наночастиц серебра.

На графике 3(в) изображена динамика изменения ЭДС гальванического элемента при увеличении объёмной доли золя наночастиц серебра в растворе электролита на катоде и на аноде.

Точка А'' – ЭДС гальванического элемента без золя наночастиц серебра.

При добавлении золя вплоть до 5 % коагуляции золя не происходило, по причине быстрого добавления электролита [6]. Видимая коагуляция золя происходила, начиная с объёмной доли 25 %. Приведенные выше наблюдения были характерны для всех трех систем.

В электролите, содержащем золь наночастиц серебра на катоде (рис. 3(а)), изменения в значении ЭДС гальванического элемента происходят по причине перезарядки золя наночастиц серебра, и отталкиванием между положительно заряженной частицей и положительно заряженным электродом. В итоге, ионы меди Cu^{2+} не только полностью скомпенсируют отрицательный заряд потенциалопределяющих ионов AgO^- , но и окажутся в избытке, придавая коллоидной частице положительный заряд (рис. 4).

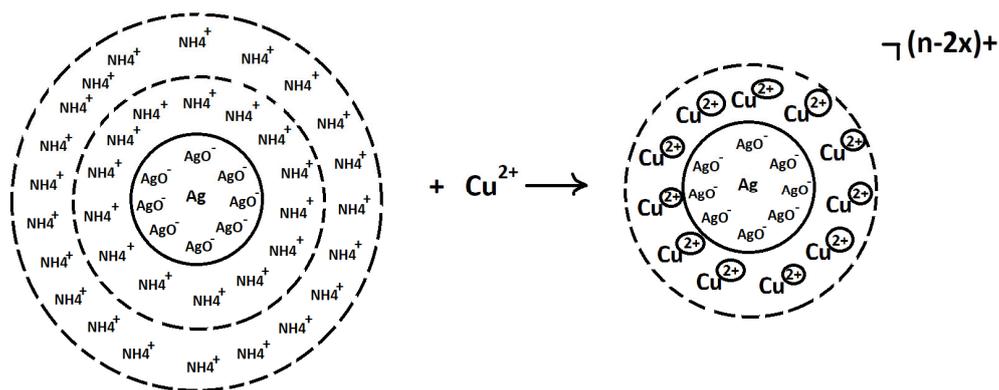


Рисунок 4 – Ионный обмен между ионами двойного электрического слоя мицеллы в растворе катодного электролита

Начиная с объёмной доли золя 25 % (происходит видимая коагуляция золя), наблюдается уменьшение ЭДС гальванического элемента, а на катоде потенциал уменьшается в соответствии со следующей формулой:

$$E = \varepsilon_k - \varepsilon_a, \quad (6)$$

где:

ε_k – потенциал на катоде (восстановление меди);

ε_a – потенциал на аноде (растворение цинка).

Скачок на графике (кривая AC) обусловлен действием наночастиц серебра. Следовательно, можно предположить, что золь наночастиц серебра выступает в качестве поляризатора катода, и может быть применен в качестве агента по замедлению скорости электрохимической коррозии изделий из металлов. Ход кривой CD обусловлен уменьшением ЭДС гальванического элемента.

В электролите, содержащем золь наночастиц серебра на аноде (рис. 3(б)), изменения в значении ЭДС гальванического элемента происходят по причине перезарядки золя наночастиц серебра и притяжения между положительно заряженными частицами и отрицательно заряженным электродом. В итоге, ионы цинка Zn^{2+} не только полностью скомпенсируют отрицательный заряд потенциалопределяющих ионов AgO^- , но и окажутся в избытке, придавая коллоидной частице положительный заряд (рис. 5).

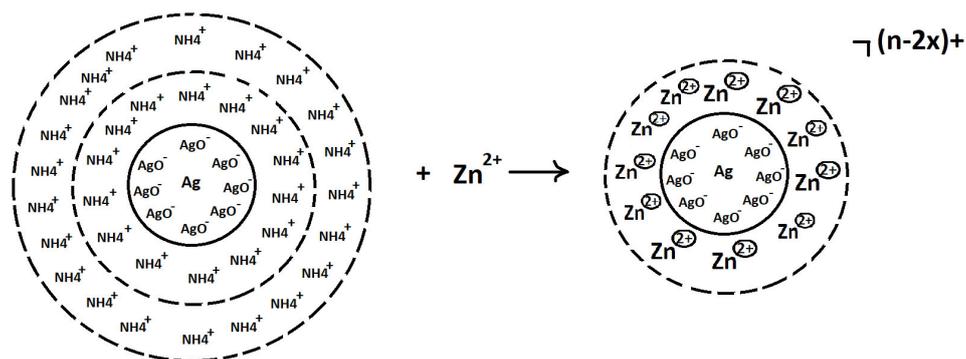


Рисунок 5 – Ионный обмен между ионами двойного электрического слоя мицеллы в растворе анодного электролита

Начиная с объёмной доли золя 25% (происходит видимая коагуляция золя), наблюдается увеличение ЭДС гальванического элемента, и потенциал на аноде уменьшался в соответствии с формулой (6). Скачок на графике (кривая АС) обусловлен действием золя наночастиц серебра, который выступает в качестве поляризатора анода. Как видно из графиков 3(а) и 3(б), поляризация на катоде и на аноде отличается. Это подтверждает тот факт, что скорость электрохимической коррозии в большей степени уменьшается из-за поляризации катода [15]. Ход кривой CD обусловлен действием золя наночастиц серебра.

В электролите, содержащем золь наночастиц серебра на катоде и на аноде (рис. 3(в)), заметных изменений в ЭДС не наблюдалось, что подтверждает нашу гипотезу о том, что наличие золя наночастиц в обоих электродных пространствах практически не влияет на значение ЭДС. График практически полностью подчиняется формуле ЭДС гальванического элемента, так как мы не учитывали влияние диффузионного потенциала.

Вывод. Таким образом, ЭДС гальванического элемента зависит от концентрации наночастиц серебра в растворе электролита. Было проведено сравнение полученных в эксперименте значений ЭДС гальванического элемента с теоретическими значениями ЭДС при разбавлении электролита. Увеличение ЭДС гальванического элемента Якоби-Даниэля было зафиксировано при увеличении концентрации золя наночастиц в растворе сульфата цинка. Предположительно, дальнейшее увеличение объёмной доли золя наночастиц серебра приведет к дальнейшему росту ЭДС гальванического элемента. При увеличении концентрации золя наночастиц серебра в сульфате меди было зафиксировано уменьшение ЭДС гальванического элемента.

Результаты исследования имеют большие перспективы в изучении ингибирования электрохимической коррозии изделий из металлов и в научно-исследовательских проектных институтах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловов Р. Д., Ершов Б. Г. Получение наночастиц палладия заданного размера в водных растворах // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76. – №. 5. – С. 645-645.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – №. 10. – С. 915-933.
3. Murray R.W. Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores // Chem. Reviews. – 2008. – V. 108. – №7. – P. 2688–2720.
4. Дыкман Л.А., Богатырев В.А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 2. – С. 199–213.
5. Welch C.M., Compton R.G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – V. 384. – P. 601–619.
6. Сидельников В. С. Получение наночастиц серебра для использования их в электрохимическом анализе. – 2017.
7. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. и др. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов М.: Высш. шк., 2003. с. 560
8. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия М.: Издательство «Юрайт», 2013. 444 с.
9. Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Коновчук Т.В., Миронец Е.В. Влияние дисперсного состава зольей серебра и золота на их электрохимическую активность // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2010. – Т. 317. – №. 3.
10. Шарова С. Р., Солозобов И. А., Никифорова Т. Е. Исследование способности водного экстракта и гидролизата корней одуванчика лекарственного восстанавливать нитрат серебра с образованием наночастиц серебра // Современные научные исследования и инновации. – 2016. – №. 9. – С. 13-17.
11. Коляда Л. Г. и др. Синтез и исследования наночастиц серебра // Альманах современной науки и образования. – 2013. – №. 10. – С. 79-82.
12. Хохлова Т. Д. и др. Адсорбционные и газохроматографические свойства силхромов, модифицированных серебром // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2011. – Т. 52. – №. 2.
13. Вегера А. В., Зимон А. Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2006. – Т. 309. – №. 5.
14. Нечипоренко А.П. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. – 34 с.
15. Киреев В.А. Курс физической химии М.: Издательство «Химия», 1975, 776 с.