

**بازدهی جریان پالسی در فرایند پوشش دهی نانوذرات طلا از محلول دی‌سیانورات پتاسیم\***پریسا وحدت‌خواه<sup>(۱)</sup>سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد<sup>(۲)</sup>**چکیده**

مقایسه‌ی اثر دو نوع زیرلایه و افزودنی نشان داد که هنگام پوشش دهی پالسی نانوذرات طلا، استفاده از اکسید ایندیم-قلع (به‌جای مس) و سیس‌تین (به‌جای یدید پتاسیم) سبب بهبود مورفولوژی، افزایش تعداد نانویلولورها و بازدهی جریان الکتریکی و خواص فتوکاتالیزری می‌شود. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میانی نشان داد که با افزایش فرکانس پالسی از ۵۰ به ۱۴۲/۸ هرتز و استفاده از یدید پتاسیم، نانوخوشه‌های طلا روی سطح مس ظاهر می‌شوند و ضخامت پوشش و بازدهی جریان افزایش می‌یابند، ولی با کاهش چگالی جریان از ۱۰ به ۲/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، ضخامت پوشش و بازدهی جریان کاهش می‌یابند.

**واژه‌های کلیدی** نانوذرات طلا، رسوب دهی الکتریکی پالسی، سیس‌تین، یدید پتاسیم، مس، اکسید ایندیم-قلع.

**Pulse Current Efficiency in Coating Process of Gold Nanoparticles from Potassium Dicyanoaurate Solution**

P. Vahdatkhalah

S.K. Sadrnezhad

**Abstract**

Comparison of the effects of two substrates and additives on pulse current electrodeposition of Au nanoparticles showed that using indium-tin oxide instead of Cu and cysteine instead of potassium iodide can improve morphology, current efficiency, photocatalytic effect and increase the number of nanocrystals. The examinations using the field-emission scanning-electron-microscope (FE-SEM) showed that Au nanoclusters appear on the Cu surface when pulse frequency increases from 50 to 142.8 Hz and potassium iodide additive is added, whereas both the coating thickness and the current efficiency increased with the frequency of the pulse current. As current density decreased, the deposition thickness and the cathodic current efficiency decreased from 10 to 2.5 mA/cm<sup>2</sup>.

**Key Word** Gold nanoparticles, Pulse electrodeposition, Cysteine, Potassium iodide, Cu, Indium-Tin oxide.

\* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۴/۲۹ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

(۲) نویسنده‌ی مسئول، استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

## مقدمه

نانوذرات طلا به دلیل خواص منحصر به فرد از قبیل هدایت الکتریکی، زیست سازگاری، رفتار نوری و الکترونیکی تنظیم پذیر، فعالیت کاتالیزری، مقاومت به سایش و پایداری، مورد توجه محققین قرار گرفته اند [1-3]. بیشترین کاربرد نانوذرات طلا، در حسگرهای الکترونیکی، بیوحسگرها و الکترودهای مورد استفاده در سیستم‌های کاتالیزوری است. در صورتی که نانوذرات طلا روی مواد هادی نشانده شوند، خواص الکتروکاتالیزری یگانه‌ای برگرفته از خصوصیات نانوذرات فلزی و نیز، زیرلایه‌ی هادی به دست می‌آورند؛ به طوری که می‌توانند در ساخت حسگرهای الکترونیکی، بیوحسگرها و الکترودهای کاتالیزوری به کار روند [1,4-8]. مثال قابل توجه، پوشش نانوذرات طلا بر اکسید ایندیم-قلع (AuNPs-ITO) است که به دلیل شفافیت نوری و هدایت الکتریکی خوب اکسید ایندیم-قلع همراه با پایداری شیمیایی بالا، به طور خاص به سینتیک انتقال ناهمگن الکترون کمک کرده و کاربردهای الکتروشیمیایی و الکتروکاتالیزوری وسیعی را فراهم کرده است [1,2,5]. چند نمونه از کاربردهای این ماده عبارتند از اندازه‌گیری الکتروشیمیایی بیومولکول‌ها مانند اسید اوریک، شناسایی نوری غیرخطی و آشکارسازی طیف‌نگاری مانند طیف‌نگاری رزنانس پلاسمای سطحی [5].

شیوه‌های مختلفی برای رسوب‌دهی نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم-قلع وجود دارند. راه کار کلی، خودمونتاژی بر اساس مولکول‌های پیونددهنده (Binder) است، ولی در این روش، هدایت و فعالیت کاتالیزری نانوذرات تحت تأثیر مولکول‌های پیونددهنده قرار می‌گیرند [8]. برای غلبه بر این مشکل، تاکنون بیش‌تر از روش رشد دانه‌ای (Seed-mediated growth) بیش‌تر از سایر روش‌ها بهره گرفته شده است. [5,8]، اما این روش تا حدی پیچیده و زمان‌بر است. از روش‌های نشاندهنده با فرکانس رادیویی (Radio-Sputtering frequency) [1]، و لیتوگرافی نانوکروی

(Nanospherical lithography) [9]، نیز برای اتصال نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم-قلع استفاده می‌شود. اخیراً هم رسوب‌دهی الکتروشیمیایی که روشی نسبتاً ساده، سریع، دارای انتخاب‌پذیری بالا و مقرون به صرفه است، به عنوان روشی مطلوب برای سنتز نانوذرات، به کار گرفته شده است [2,8,10].

برای رسوب‌دهی الکتروشیمیایی نانوذرات طلا بر اکسید ایندیم-قلع، قبلاً از ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic voltammetry) [2,8,11]، پتانسیل پیمایشی (Potential-sweeping) و پلسه پتانسیل (Potential-step) [7] استفاده شده است. در آب‌کاری طلا، جریان پالسی نسبت به جریان مستقیم، رسوب‌های براق‌تر و صاف‌تری نتیجه می‌دهد. ریز شدن دانه‌ها، کم شدن گاز، کاهش تخلخل، افزایش چسبندگی، کاهش مقاومت الکتریکی، یکنواخت شدن ضخامت و سختی، بهبود مقاومت به سایش، تسریع آب‌کاری و افزایش بازدهی جریان کاتدی در اثر آب‌کاری با جریان پالسی مشاهده شده است [12,13]. در آب‌کاری با جریان مستقیم، تنها عامل متغیّر، چگالی جریان است؛ اما در آب‌کاری پالسی، زمان روشن شدن، زمان خاموش شدن و چگالی جریان پیک، سه متغیّر مستقل قابل کنترل هستند [13].

نتایج تحقیقات قبلی نشان داده است که استفاده از افزودنی و نوع آن تأثیر به‌سزایی بر مورفولوژی سطحی نانوذرات رسوب داده شده بر سطح پلاتین دارد. استفاده از افزودنی سیس‌تئین، سبب تشکیل کمپلکسی با یون‌های طلا می‌شود و ذرات طلا را بر سطح پلاتین به‌طور مجزا رسوب می‌دهد [14]. به این ترتیب، تعداد نانوذرات طلای رسوب داده شده افزایش می‌یابد و ذرات دندریتی شکل، تیغه‌ای و ناهموار حاصل می‌شوند [15]. وجود سیس‌تئین یا یون‌های یدید در محلول رسوب‌دهی الکتریکی، باعث تغییر قابل ملاحظه‌ی اندازه و جهت‌گیری نانوذرات طلا روی زیرلایه‌ی کربن شیشه‌ای می‌شود [16]. با حضور ۱۰۰ میکرومولار سیس‌تئین و یون یدید، نانوذرات طلا

استفاده شد. الکتروود مسی ابتدا و قبل از هر مرحله‌ی آزمون، با سنباده‌ی ۳۰۰۰ سنباده زده شد و سپس، با استفاده از ذرات پودر آلومینا به قطر ۰/۳ و ۰/۰۵ میکرومتر تا رسیدن به سطح آینه‌ای پولیش شد. پس از آن، با اسید کلریدریک ۵ درصد به مدت ۲۰ ثانیه اسیدشویی شد و در نهایت، با آب مقطر و آستون شستشو و خشک شد. الکتروود اکسید ایندیم-قلع نیز به ترتیب در محلول‌های آب صابون، آب مقطر و آستون به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فوق صوت قرار گرفت. در جدول (۲)، شرایط اعمالی و تغییرات بازدهی جریان در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا آورده شده است. شرایط اولیه در این پژوهش (نمونه‌ی یک)، بر اساس شرایط بهینه‌ی به دست آمده در تحقیق قبلی [۱۳]، انتخاب شد و با بررسی متغیرهای مختلف در جدول (۲)، رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا روی زیرلایه‌های مختلف انجام شد.

جدول ۲ شرایط اعمالی در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

نانوذرات طلا (زمان کل آب‌کاری: ۱ دقیقه، چرخه‌ی کاری: ۳۰

درصد، غلظت طلا: ۰/۵ mM)

| نمونه | چگالی جریان<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | فرکانس<br>(Hz) | افزودنی | زیرلایه |
|-------|--------------------------------------|----------------|---------|---------|
| ۱     | ۱۰                                   | ۵۰             | سیستین  | مس      |
| ۲     | ۱۰                                   | ۱۰۰            | سیستین  | مس      |
| ۳     | ۱۰                                   | ۱۴۲/۸          | سیستین  | مس      |
| ۴     | ۵                                    | ۵۰             | سیستین  | مس      |
| ۵     | ۲/۵                                  | ۵۰             | سیستین  | مس      |
| ۶     | ۱۰                                   | ۵۰             | KI      | مس      |
| ۷     | ۱۰                                   | ۵۰             | سیستین  | ITO     |

برای تعیین بازدهی جریان کاتدی، از نسبت ضخامت تجربی به ضخامت تئوری استفاده شد. ضخامت‌های تئوری و تجربی با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شوند [17]:

$$T = \frac{w \times 10000}{d \times A} \quad (1)$$

در این رابطه،  $w$  وزن ماده‌ی آب‌کاری شده (گرم)،  $d$  چگالی (گرم بر سانتی‌متر مکعب)،  $A$  مساحت

به ترتیب در محدوده اندازه‌ی ۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر در صفحه‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) و در محدوده اندازه‌ی ۱۰ تا ۴۰ نانومتر در صفحه‌ی (۱۱۱) روی کربن شیشه‌ای توسط محققین قبلی تشکیل شده‌اند [16].

در تحقیق حاضر، تأثیر زیرلایه‌های اکسید ایندیم-قلع و مس و دو نوع افزودنی سیستین و یدید پتاسیم بر مرفولوژی سطحی و بازدهی جریان کاتدی در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا از محلول دی‌سیانورات پتاسیم به‌طور کمی و در مقایسه با هم بررسی می‌شوند. اثر متغیرهای رسوب‌دهی مانند فرکانس پالس و چگالی جریان کاتدی بر مرفولوژی سطحی رسوب و بازدهی جریان الکتریکی با هم مقایسه و مقادیر بهینه معرفی می‌شوند. درک اثر این متغیرها می‌تواند تلاش برای بهبود خواص غیرخطی نوری و انتقال بار در پوشش نانوذرات طلا بر سطح زیرلایه‌ی اکسید ایندیم-قلع و مس را تسهیل کند و تعداد محصولات به دست آمده برای کاربردهای گوناگون با استفاده از پوشش طلا با ابعاد نانو را افزایش دهد.

### مواد و روش انجام آزمایش

برای انجام عملیات آب‌کاری، از محلول نشان داده شده در جدول (۱) استفاده شد. غلظت طلا و افزودنی‌ها در محلول، به ترتیب ۰/۵ و ۰/۰۵ میلی‌مولار بود.

جدول ۱ شرایط محلول در رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

نانوذرات طلا

| نام ترکیب                                    | غلظت<br>(گرم بر لیتر) | pH<br>(تنبیت شده با KOH) |
|--|-----------------------|--------------------------|
| KAu(CN) <sub>2</sub>                         | ۰/۱۰                  | ≈۸/۵                     |
| K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | ۱/۵۰                  |                          |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> | ۰/۵۰                  |                          |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | ۰/۱۰                  |                          |

در این تحقیق، از الکترودهای اکسید ایندیم-قلع و مس برای رسوب‌دهی الکتریکی پالسی نانوذرات طلا

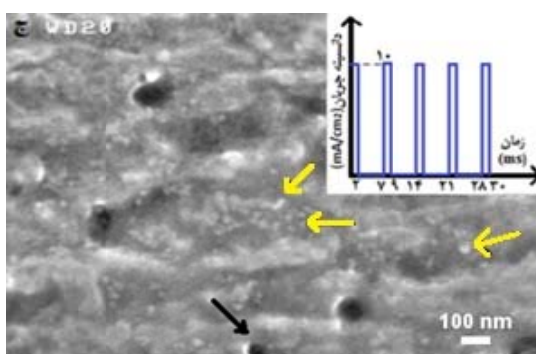
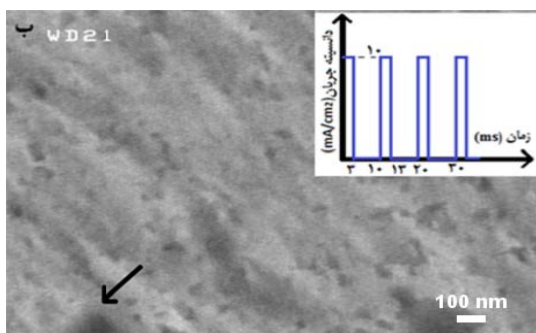
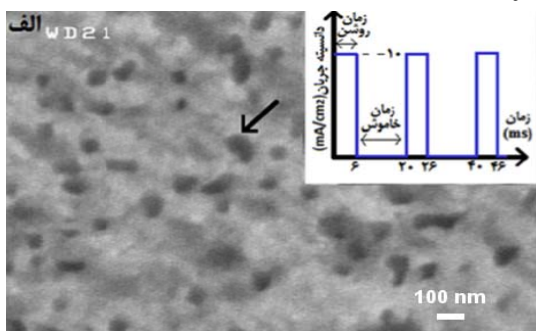
می‌یابد، بر بازدهی جریان کاتدی بیش از ۲۰۰ درصد افزوده می‌شود. اثر فرکانس بر ریزساختار پوشش‌های طلای رسوب داده شده، در شکل (۱) نشان داده شده است.

جدول ۳ درصد افزایش بازدهی جریان الکترودها نسبت به

نمونه اول

| نمونه                                   | ۲   | ۳     | ۴     | ۵     | ۶   |
|---|-----|-------|-------|-------|-----|
| $\frac{(CE_n - CE_1)}{CE_1} \times 100$ | ۱۰۰ | ۲۱۶/۷ | -۱۶/۷ | -۳۳/۳ | ۱۵۰ |

$CE_n$ : بازدهی جریان در نمونه  $n$ -ام و  $CE_1$ : بازدهی جریان در نمونه اول.



شکل ۱ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکترودها نانوذرات طلا روی مس در فرکانس (الف) ۵۰، (ب) ۱۰۰ و (پ) ۱۴۲/۸ هرتز. حفره‌ها و خوشه‌ها به ترتیب با پیکان‌های مشکی و زرد رنگ نشان داده شده‌اند.

(سانتی متر مربع) و ضخامت ماده‌ی رسوب داده شده است. برای به دست آوردن وزن تئوری ماده‌ی رسوب

$$W = \frac{I_{av} \times t \times \text{atomic weight}}{96500 \times \text{valency}} \quad (2)$$

در رابطه‌ی (۲)،  $I_{av}$  جریان میانگین (جریان پیک×چرخه‌ی کاری) و  $t$  زمان واقعی (کل رسوب دهی) بر حسب ثانیه است. وزن تجربی ماده‌ی آب کاری شده روی الکترودها نیز با به دست آوردن تفاوت وزن الکترودها قبل و بعد از آب کاری به دست می‌آید. مطابق با تعریف بازدهی جریان، ضخامت با بازدهی نسبت مستقیم دارد. در این تحقیق، با توجه به زمان رسوب دهی و چرخه‌ی کاری مساوی در تمام آزمون‌ها، وزن نانوذرات طلای رسوب داده شده (تئوری) در تمام نمونه‌ها برابر بود. به همین دلیل، برای بررسی بهتر بازدهی جریان کاتدی الکترودها، وزن نانوذرات طلای رسوب داده شده (تجربی) با یکدیگر مقایسه شد و الکترودهای شماره ۱ به عنوان شرایط اولیه، مبنای مقایسه‌ی نمونه‌ها در نظر گرفته شد.

برای تعیین مقدار طلا در محلول سیانیدی طلا، از دستگاه طیف‌نگار جذب اتمی (AAS) مدل جی بی سی آوانتا پی ام (GBC Avanta PM) ساخت کشور استرالیا و برای بررسی تعیین مرفولوژی ریزساختار پوشش‌های ایجاد شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل هیتاچی اس ۴۱۶۰ (Hitachi S4160) ساخت کشور ژاپن استفاده شد. برای تحلیل تصویرهای گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، از نرم افزار کلمکس (Clemex) استفاده شد.

### نتایج و بحث

اثر فرکانس بر بازدهی جریان کاتدی و مرفولوژی سطحی الکترودها. در جدول (۳)، درصد افزایش بازدهی جریان کاتدی در الکترودها نسبت به نمونه اول آورده شده است. مطابق با نتایج داده شده در جدول (۳)، وقتی فرکانس از ۱۰۰ به ۱۴۲/۸ هرتز افزایش

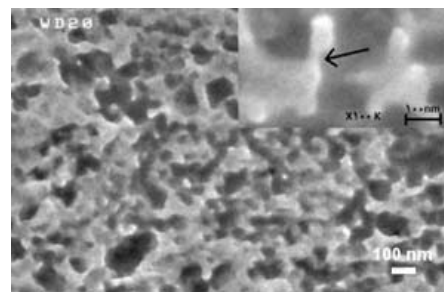
تئوری جوانه‌زنی، است که سازوکارهای جوانه‌زنی و رشد در کل زمان رسوب‌دهی، در الکترودها در حال وقوع است. رقابت بین این دو سازوکار، تعیین‌کننده‌ی اندازه، شکل، چگالی، توزیع و فاصله‌ی بین ذرات در نمونه‌ها می‌باشد [15]. با توجه به تئوری جوانه‌زنی، با افزایش فرکانس، ذرات ریز می‌شوند، ولی با توجه به مساحت مقطع پوشش روی الکتروود و چگالی ذرات رسوب کرده، زمانی که چگالی ذرات از حد بهینه بیشتر شود، به هم پیوستگی و افزایش اندازه‌ی ذرات مشاهده خواهد شد. در الکترودهای AuNPs-Cu نیز به دلیل بیشتر چگالی ذرات از حد بهینه با افزایش فرکانس، اندازه‌ی ذرات افزایش یافته است (شکل ۱).

تعداد زیادی از خوشه‌های کوچک نانوذرات طلای تشکیل شده روی سطح که به طور اتفاقی توزیع شده‌اند، در شکل (۱-ج) مشاهده می‌شود. خوشه، مجموعه‌ای از اتم‌ها یا مولکول‌های متصل به هم و یک جسم فیزیکی واسطه بین اتم‌ها یا مولکول‌های انفرادی و ماده‌ی متراکم است. خوشه‌ها به دلیل اندازه‌ی محدودی که دارند، خواص الکترونیکی، نوری، مغناطیسی و کاتالیزری ویژه‌ای دارند [19]. پس از ایجاد جوانه‌ها، خوشه‌های کوچکی ایجاد می‌شوند. با رشد این خوشه‌ها، ساختارهای بلوری متفاوتی می‌توانند به وجود آیند که منجر به تولید نانوبلورهای با شکل‌های متفاوت می‌شوند. بنابراین، با استفاده از خوشه‌ها، مشاهده‌ی تغییر خواص اساسی ماده با شکل‌گیری ساختارهای بلوری متفاوت از جوانه‌ها میسر است [20]. برخی از خوشه‌های دارای شکل مشخصه، با پیکان در شکل (۱-ج) نشان داده شده‌اند. چون خوشه‌ها به خوبی از هم جدا نشده‌اند، اندازه‌ی میانگین خوشه قابل اندازه‌گیری نیست.

با توجه به ضخامت پوشش در اطراف حفره‌ها که در شکل (۱) با پیکان مشخص شده است، افزایش ضخامت پوشش در این مناطق به خوبی قابل مشاهده است. این تأثیر با افزایش بازدهی جریان کاتدی داده شده در جدول (۳) منطبق است. نتایج

تصویرهای (۱-الف)، (۱-ب) و (۱-ج)، به ترتیب مربوط به نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ هستند. منطقی روشن، مرفولوژی سطوح مربوط به پوشش نانوذرات طلا روی مس و مناطق تیره، تخلخل پوشش را نشان می‌دهد. مرفولوژی سطح رسوب به پتانسیل اعمالی، زمان رسوب‌دهی، ترکیب محلول و آماده‌سازی زیرلایه بستگی دارد [18]. فرکانس پالس بر غلظت یون‌های فلزی موجود در لایه‌ی نفوذ و اضافه‌ولتاژ سطحی تأثیر می‌گذارد. افزایش نوسان تناوبی مربوط به لایه‌ی نفوذ پالسی، با افزایش فرکانس پالس همراه است. با توجه به رابطه‌های (۱) و (۲) وزن و ضخامت تئوری ماده‌ی آب‌کاری شده و بازدهی نباید با فرکانس تغییر کنند؛ ولی وزن و ضخامت تجربی و بازدهی عملاً با فرکانس تغییر کنند، ولی با تغییر فرکانس، وزن تجربی ماده‌ی آب‌کاری شده، ضخامت تجربی و بازده تغییر می‌کنند که دلیل آن، افزایش غلظت یون‌های فلزی در لایه‌ی نفوذ است. با افزایش فرکانس تا حدود ۳ برابر (از ۵۰ به ۱۴۲/۸ هرتز)، وزن تجربی نانوذرات پوشش داده شده نیز تا حدود ۳ برابر افزایش می‌یابد.

با توجه به تئوری جوانه‌زنی، انتظار می‌رود با افزایش فرکانس پالس و افزایش سرعت جوانه‌زنی، رسوبات دانه‌ریز به دست آیند [12]؛ ولی با توجه به مرفولوژی سطوح نشان داده شده در شکل (۱)، افزایش فرکانس سبب افزایش ضخامت، چگالی و به هم پیوستگی ذرات می‌شود. در شکل (۲)، به هم پیوستگی ذرات و بزرگ شدن قطر آنها که با پیکان مشخص شده‌اند، به خوبی دیده می‌شود.



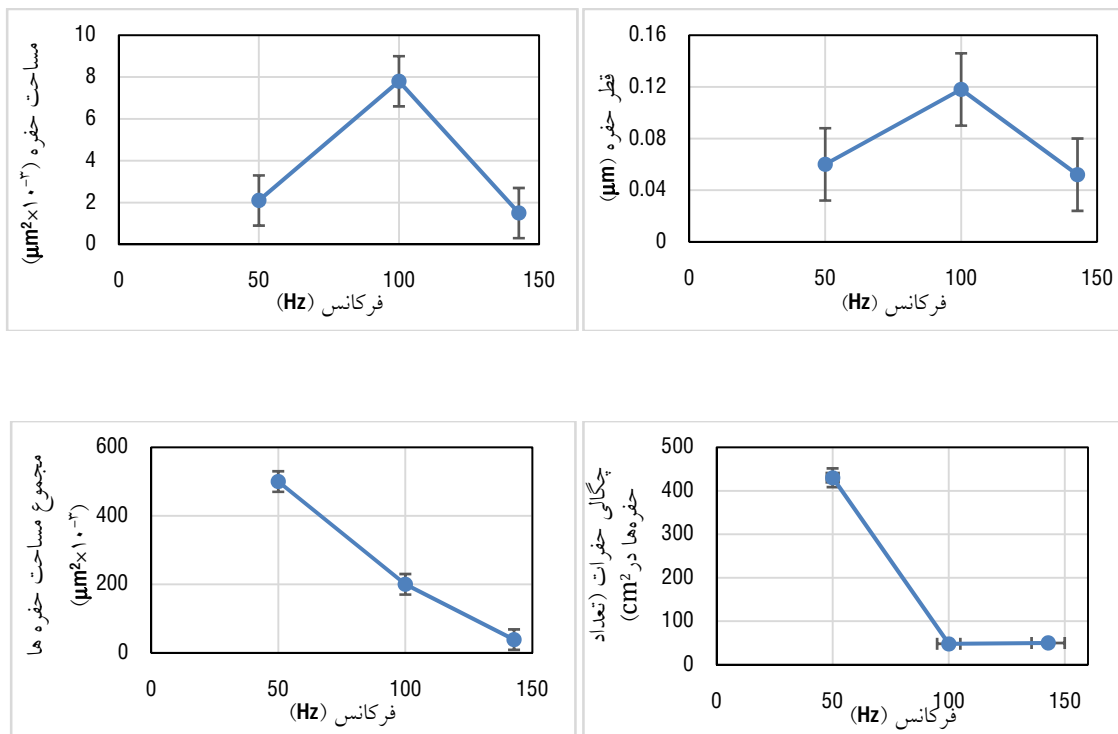
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکتروود نانوذرات طلا روی مس ساخته شده در فرکانس ۱۴۲/۸ هرتز دلیل وجود تناقض در مشاهدات عینی به نتایج

است، ولی از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز میزان ثابتی داشته است. در واقع در فرکانس ۱۴۲/۸ هرتز، هم میزان کل تخلخل کاهش یافته است و هم قطر و مساحت حفره‌ها کوچک شده‌اند. این موضوع، نشان‌دهنده‌ی کیفیت سطحی بالای به‌دست‌آمده در این فرکانس است.

با افزایش فرکانس، به‌هم‌پیوستگی ذرات و توزیع باز قطر ذرات رخ می‌دهد. این اثر با افزایش فرکانس از ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز، منجر به کاهش مساحت کل حفره‌های سطحی و افزایش اندازه و مساحت حفره‌ها مطابق شکل (۱) می‌شود. اما با افزایش فرکانس از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز، چگالی ذرات تولید شده به حدی زیاد است که افزون بر کاهش مساحت کل حفره‌های سطحی، مساحت و اندازه‌ی آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. مشاهدات عینی نشان می‌دهند که فرکانس ۱۵۰ هرتز، فرکانس مناسبی برای رسوب‌دهی نانوذرات طلا روی مس است.

حاصل از بررسی تأثیر فرکانس بر اندازه‌ی ذرات طلای پوشش داده شده، با مشاهدات به‌دست‌آمده در مرجع [3] مطابقت دارد. تأثیر افزایش فرکانس بر اندازه و مساحت حفره‌های سطحی برای الکتروود نانوذرات طلا روی مس، با استفاده از نرم‌افزار تحلیل تصویری کلمکس تعیین شد و نتایج حاصل در شکل (۳) آورده شده است.

مقایسه‌ی قطر، مساحت و چگالی حفره‌های موجود در نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس تا حدود ۱۵۰ هرتز، مساحت حفره‌ها در مجموع کاهش می‌یابد (شکل ۳). کمینه، بیشینه و میانگین قطر و مساحت حفره‌ها از فرکانس ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز افزایش و سپس، از ۱۰۰ تا ۱۴۲/۸ هرتز کاهش می‌یابد. چگالی حفره‌های سطحی نیز با افزایش فرکانس از ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز کاهش چشم‌گیری داشته



شکل ۳ تأثیر افزایش فرکانس بر قطر، مساحت و چگالی حفره‌های سطحی الکتروود نانوذرات طلا روی مس

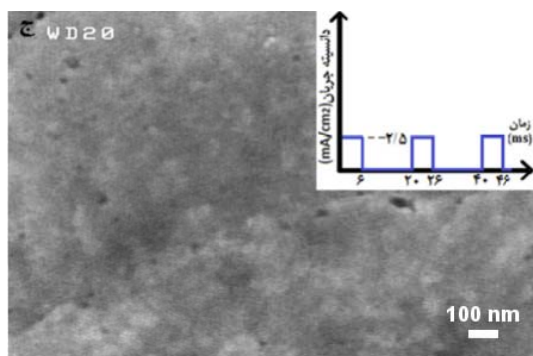
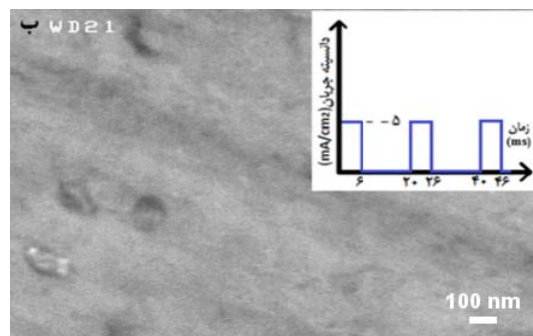
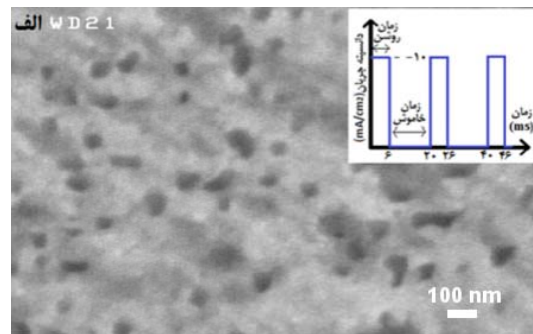
هم‌زمان با میزان تخلخل، کاهش می‌یابند. این نتیجه با رابطه‌ی (۲) هم‌خوانی دارد. با فرض یکسان بودن سطح الکترودهای پوشش داده شده، کاهش چگالی جریان را می‌توان مستقیماً به کاهش جریان پیک و وابسته کرد. طبق این رابطه، با کاهش جریان پیک، وزن ماده‌ی رسوب کرده، ضخامت پوشش نانوذرات طلا و در نتیجه، بازده جریان کاتدی کاهش خواهد یافت. ضخامت لایه‌ی نفوذی پالسی، افزون بر فرکانس، به چگالی جریان نیز مرتبط است. در نتایج تحقیقات قبلی نیز مشاهده شده است که چگالی جوانه‌زنی به‌طور نمایی با ولتاژ اضافی افزایش می‌یابد. رابطه‌ی بین چگالی جریان (i) و ولتاژ اضافی ( $\eta$ ) با معادله‌ی تافل بیان می‌شود (رابطه‌ی (۳)). در این رابطه، a و b ثابت‌های تافل می‌باشند. وابستگی نمایی به دلیل توزیع انرژی فعال‌سازی، با مکان‌های جوانه‌زنی مرتبط است [4].

$$\eta = a + b \times \log i \quad (3)$$

با کاهش چگالی جریان، مکان‌های جوانه‌زنی برای نانوذرات طلا کاهش می‌یابند، ولی هم‌زمان با آن، رشد ذرات افزایش خواهد یافت. مطابق شکل (۴)، ذرات به‌گونه‌ای رشد کرده اند که سطح الکتروده را پوشانده‌اند و باعث کاهش تخلخل سطحی شده‌اند.

**اثر افزودنی بر بازدهی جریان کاتدی و مورفولوژی سطحی الکتروده.** شکل (۵-الف) و (۵-ب)، به ترتیب مربوط به نمونه‌های ۱ و ۶ هستند. در نمونه‌ی ۱، افزودنی سیس‌تین و در نمونه‌ی ۶، افزودنی یدید پتاسیم استفاده شده است. در شکل (۵) مشاهده می‌شود که با افزودن یدید پتاسیم، تخلخل کاهش پیدا کرده است و تعداد زیادی از نانوحوشه‌ها در سطح تشکیل شده‌اند. برخی از این خوشه‌ها در شکل (۵-ب) با پیکان مشخص شده‌اند. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۳)، بازدهی جریان کاتدی و در نتیجه،

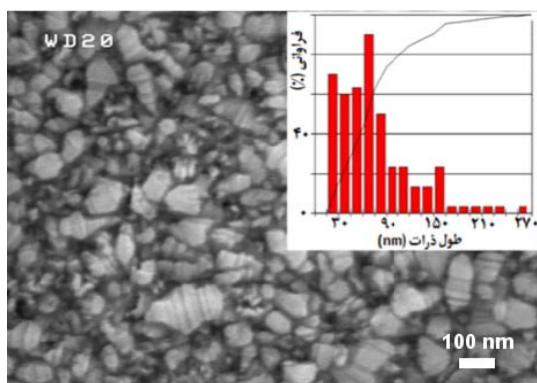
**اثر چگالی جریان بر بازدهی جریان کاتدی و مورفولوژی سطحی الکتروده.** در شکل (۴)، اثر چگالی جریان بر مورفولوژی پوشش قابل مشاهده است. تفاوت قابل توجه در شکل‌های (۴-ب) و (۴-ج) نسبت به (۴-الف)، کاهش تخلخل همراه با کاهش چگالی جریان و تشکیل لایه‌ی هموار است.



شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکتروده نانوذرات طلا روی مس در چگالی جریان (الف) ۱۰، (ب) ۵ و (ج)  $2/5 \text{ mA/cm}^2$

همان‌گونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، با کاهش چگالی جریان، ضخامت و بازدهی کاتدی

مُرفولوژی پوشش، فرایند الکتروشیمیایی است، ولی زمانی که ضخامت رسوب کاهش می‌یابد، زیرلایه نقش بسیار مهمی در این زمینه ایفا می‌کند [22]. از آنجا که ضخامت تئوری در تمام نمونه‌ها به‌جز نمونه‌ی شماره‌ی ۵، برابر با ۰/۲ میکرومتر و برای نمونه‌ی ۵، برابر با ۰/۰۵ میکرومتر است، زیرلایه در مُرفولوژی پوشش مورد مطالعه در این تحقیق نقش اساسی دارد.

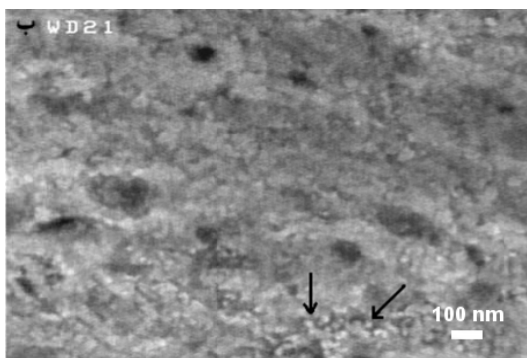
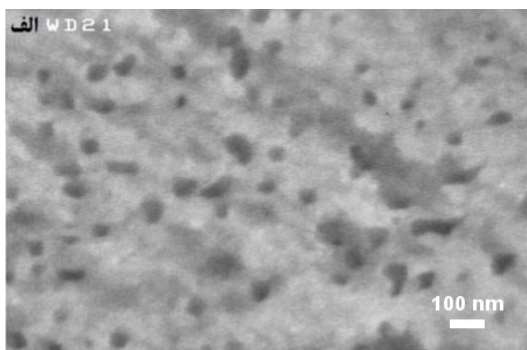


شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به الکتروُد AuNPs-ITO پس از فرایند پوشش دهی

مقاومت ویژه‌ی مس برابر با ۱۶/۸ نانو اهم.متر و مقاومت زیر لایه (Sheet) اکسید ایندیم- قلع برابر با ۱۵ اهم بر سانتی متر مربع است. این اعداد نشان‌دهنده‌ی این هستند که اکسید ایندیم- قلع نسبت به مس، از مقاومت الکتریکی بیش‌تری برخوردار است. گزارش‌ها در مراجع علمی حکایت از رابطه‌ی عکس بین مقاومت زیرلایه با اندازه‌ی ذرات طلا دارد [23,24].

همان‌طور که در تصویر به‌دست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکتروُد نانو ذرات طلا روی الکتروُد اکسید ایندیم- قلع مشاهده می‌شود (شکل ۶)، سطح پوشش مشتمل بر دو فاز است؛ یکی با دانه‌های کوچک و توزیع سطحی غیریکنواخت و دیگری، دارای دانه‌های بزرگ که بر روی بلورهای رشد کرده در فاز اول، شکل می‌گیرند. هیستوگرام اندازه‌ی نانو ذرات طلا روی اکسید ایندیم- قلع، در شکل (۶) آمده است. با توجه به این

ضخامت رسوب در حضور افزودنی یدید پتاسیم بیش‌تر از سیس‌تئین است. بنابراین، افزودنی یدید پتاسیم بیش‌تر از سیس‌تئین با یون‌های طلا تشکیل کمپلکس می‌دهد و در نتیجه، افزایش چگالی جوانه‌زنی موجب کاهش تخلخل و تشکیل نانوحوشه‌ها بر سطح الکتروُد می‌شود.



شکل ۵ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از الکتروُد نانو ذرات طلا روی مس در حضور افزودنی سیس‌تئین (الف) و یدید پتاسیم (ب)

اثر زیرلایه بر مُرفولوژی سطحی الکتروُد - همان‌گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، با تغییر زیرلایه از مس به اکسید ایندیم- قلع، بلورهای فراوانی با اندازه دانه‌های متنوع با گذشت زمان، رشد می‌کنند. سیستیک جوانه‌زنی و رشد بلورها در مراحل آغازین رسوب‌گذاری که بستگی به ترکیب محلول، پی‌اچ، دما و ماهیت زیرلایه دارد، بر خواص فیزیکی و مُرفولوژی رسوب تأثیر دارد [21]. هنگامی که ضخامت رسوب به ۱ میکرومتر یا بیش‌تر می‌رسد، عامل اصلی در



۲- با افزایش فرکانس و افزودن یدید پتاسیم، ضخامت پوشش و بازدهی جریان کاتدی افزایش یافتند و نانوخوشه‌های طلا روی سطح مس مشاهده شدند.

۳- با کاهش چگالی جریان، ضخامت و بازدهی الکتریکی کاهش پیدا کرد.

۴- با تغییر زیرلایه از مس به اکسید ایندیم-قلع، مرفولوژی سطح بهبود یافت. این بهبود، با افزایش چگالی جوانه‌زنی و تنوع تعداد، اندازه و شکل بلورهای رشد کرده با گذشت زمان همراه بود که منجر به تولید نانوذرات طلا با میانگین اندازه‌ی ذرات ۷۵ نانومتر شد.

### تشکر و قدردانی

به‌این وسیله، از همکاری ارزنده‌ی آقایان روزبه سیاوش مؤخر و محسن صالحی دولابی برای انجام این پژوهش و حمایت معاون پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف، قدردانی می‌شود.

هیستوگرام، کمینه، بیشینه و میانگین اندازه‌ی نانوذرات طلا به ترتیب ۲۰، ۳۰۰ و ۷۵ نانومتر است.

در شکل (۶)، سطح صاف و بلورین نانوذرات طلا مشاهده می‌شود که با سازوکار رشد جانبی غیریکنواخت ایجاد شده‌اند. رشد این سطوح صاف در مقیاس اتمی به وسیله‌ی حرکت پلّه‌ها روی سطوح صورت می‌گیرد. در واقع، فصل مشترک نفوذی از تعداد زیادی پلّه‌ی سطحی (تولید تعدادی پلّه از صفحه‌های فشرده) که شامل ناپیوستگی (jog) هستند، تشکیل می‌شود. چنین سطحی، ضریب جایابی (Accommodation factor) بسیار بالایی دارد و رشد آن به آسانی انجام می‌شود. با پیوستن یا ترک اتم‌ها در ناپیوستگی‌های موجود در این پلّه‌ها، حرکت این پلّه‌ها روی سطح بلور امکان‌پذیر می‌شود [25].

### نتیجه‌گیری

۱- با افزایش فرکانس تا ۱۴۲/۸ هرتز، کاهش چگالی جریان تا ۲/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و استفاده از افزودنی یدید پتاسیم، تخلخل کاهش یافت.

### مراجع

- Ballarin, B., Cassani, M. C., Maccato, C. and Gasparotto, A., "RF-sputtering preparation of gold-nanoparticle-modified ITO electrodes for electrocatalytic applications," *Nanotechnology*, Vol. 22, p. 275711, (2011).
- 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 sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, Vol. 22, pp. 567-70, (2006).
- Sarvestani, R. K. and Williams, J. D., "Frequency-Dependent Control of Grain Size in Electroplating Gold for Nanoscale Applications," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 13, pp. D37-D39, (2010).
- Olson, T. S., Atanassov, P. and Brevnov, D. A., "Electrodeposition of Gold Particles on Aluminum Substrates Containing Copper," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 1243-1250, (2004).
- Oyama, M., "Wet Chemical Preparations and Electrochemical Applications of Metal Nanoparticle-

- Attached Indium Tin Oxide Electrodes," Review of Polarography, Vol. 53, pp. 3-18, (2007).
6. Mei Gao, D., Sun, Y. Y., Zhao, Q., Bo Hu, J. and Long Li, Q., "Determination of hemoglobin at a novel NH<sub>2</sub>/ITO ion implantation modified electrode," *Microchimica Acta*, Vol. 160, pp. 241-246, (2008).
  7. Tang, Y.-Y. and Chen, P.-Y., "Gold Nanoparticle-electrodeposited Electrodes Used for p-Nitrophenol Detection in Acidic Media: Effect of Electrodeposition Parameters on Particle Density, Size Distribution, and Electrode Performance," *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol. 58, pp. 723-731, (2011).
  8. Wang, L., Mao, W., Ni, D., Di, J., Wu, Y. and Tu, Y., "Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium/tin oxide film coated glass and its application for electrochemical biosensor," *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, pp. 673-676, (2008).
  9. Sun, F., Cai, W., Li, Y., Duan, G., Nichols, W., Liang, C., Koshizaki, N., Fang, Q. and Boyd, I., "Laser morphological manipulation of gold nanoparticles periodically arranged on solid supports," *Applied Physics B*, Vol. 81, pp. 765-768, (2005).
  10. Ustarroz, J., Gupta, U., Hubin, A., Bals, S. and Terryn, H., "Electrodeposition of Ag nanoparticles onto carbon coated TEM grids: A direct approach to study early stages of nucleation," *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, pp. 1706-1709, (2010).
  11. Choi, Y.-B., Kim, H., Han, G., Kim, H.-H. and Kim, S., "Voltammetric detection of trimethylamine using immobilized trimethylamine dehydrogenase on an electrodeposited gold nanoparticle electrode," *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, Vol. 16, pp. 631-637, (2011).
  12. QI-XIA, Y., "The effects of duty cycle and frequency on the crystal size of pulse-plated gold," *Plating and surface finishing*, Vol. 76, pp. 52-53, (1989).
۱۳. سیاوش موخر، ر.، "آبکاری پالسی طلای خالص و آلیاژی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۸۹).
14. Dolati, A., Imanieh, I., Salehi, F. and Farahani, M., "The effect of cysteine on electrodeposition of gold nanoparticle," *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 176, pp. 1307-1312, (2011).
  15. Sakai, N., Fujiwara, Y., Arai, M., Yu, K., and Tatsuma, T., "Electrodeposition of gold nanoparticles on ITO: Control of morphology and plasmon resonance-based absorption and scattering," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 628, pp. 7-15, (2009).
  16. El-Deab, M. S., Sotomura, T. and Ohsaka, T., "Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au (100)-like gold nanoparticles," *Electrochemistry Communications*, Vol. 7, pp. 29-34, (2005).
  17. Shanthi, C., Barathan, S., Jaiswal, R. and Arunachalam, R. "Study of surface morphology in DC and pulse plating of silver alloy," *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, Vol. 16, p. 128, (2009).
-

- 
18. Li, Y. and Lasia, A., "Study of gold deposition on copper by electrochemical and microscopic techniques," *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 27, pp. 643-650, (1997).
  19. Kashtanov, P., Hippler, R., Smirnov, B. and Bhattacharyya, S., "Thermal fragmentation of nano-size clusters on surfaces," *EPL (Europhysics Letters)*, Vol. 90, p. 16001, (2010).
  20. Binns, C., "Materials produced by assembling gas-phase nanoclusters," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 8, pp. 203-209, (2004).
  21. Li, Y., Chrzanowski, W. and Lasia, A., "Nucleation and crystal growth in gold electrodeposition from acid solution Part I: Soft gold," *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 26, pp. 843-852, (1996).
  22. Paunovic, M., Schlesinger, M. and Snyder, D. D., "Fundamental Considerations," in *Modern Electroplating*, ed: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-32, (2010).
  23. Bu, L., Wang, W. and Wang, H., "Effect of the substrate on the electrodeposition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  thin films," *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, pp. 1808-1813, (2008).
  24. Bouraiou, A., Aida, M., Tomasella, E. and Attaf, N., "ITO substrate resistivity effect on the properties of  $\text{CuInSe}_2$  deposited using two-electrode system," *Journal of materials science*, Vol. 44, pp. 1241-1244, (2009).
  25. Abbaschian, R. and Reed-Hill, R. E., "Physical Metallurgy Principles", 3<sup>rd</sup> ed., pp. 441, Tehran: Nopardazan Publisher, (2002).
-