На правах рукописи

Ясная Мария Анатольевна

НАНОЧАСТИЦЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОГРАНУЛ ПОЛИСТИРОЛА. СИНТЕЗ. СТРОЕНИЕ. СВОЙСТВА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»

Москва – 2008

003449406

Диссертация выполнена на кафедре «Нанотехнологии и технологии материалов электронной техники» химико-технологического факультета Северо-Кавказского государственного технического университета, г. Ставрополь и на базе лаборатории «Химии наноматериалов» Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Губин Сергей Павлович

Официальные оппоненты:

Доктор хим. наук, проф. Шпигун Лилия Константиновна

Доктор хим.наук, проф. Пономаренко Анатолий Тихонович

Ведущая организация: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ)

Защита состоится «29» октября 2008 г. в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова.

Автореферат разослан «29» сентября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук (Н. Б. Генералова)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

На настоящий момент наночастицы, как разнообразные по составу, строению и свойствам строительные блоки для создания наноматериалов и наноустройств, вызывают значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения их практического применения.

Создание функциональных наноматериалов и наноустройств наиболее перспективно из наночастиц, полученных химическими «растворными» методами Эти методы позволяют получать наночастицы с бесконечным разнообразием состава, строения, форм и размеров. Наночастицы благородных металлов, в первую очередь, интересны в связи с их способностью эффективно взаимодействовать с квантами света из-за возникающего на их поверхности плазмонного резонанса. Благодаря этому свойству наночастицы благородных металлов перспективны как строительные блоки будущих фотонных и плазмонных приборов.

Наночастицы метастабильны в силу их большой удельной поверхности и связанной с ней избыточной поверхностной энергией. Поэтому получение наночастиц нельзя отделять от их дальнейшей стабилизации. Чаще всего наночастицы стабилизируют в объеме инертных жидких или твердых сред. В последнее время наметилась тенденция стабилизации наночастиц на поверхности микрообъектов сферической формы (микрогранул). Этот метод позволяет формировать наноматериалы, свойства которых остаются неизменными длительное время, и формировать наноструктуры различной формы распространенными методами. Наночастицы, иммобилизованные на поверхности микрогранул теряют свою подвижность и способность к агломерированию, но остаются химически активными и сохраняют основные физические характеристики. Из микрогранул с наночастицами на поверхности можно создавать дисперсные системы и формировать на их основе компактные материалы и наноустройства. Основные недостатки метода стабилизации на

поверхности микрогранул: гидрофобные свойства поверхности твердого носителя, необходимость дополнительных стадий подготовки поверхности перед нанесением наночастиц и влияние поверхности носителя на физические и химические свойства наночастиц.

В настоящей работе основное внимание уделено синтезу наночастиц благородных металлов методом химического восстановления из растворов соответствующих комплексных соединений и их иммобилизации на поверхности микрогранул полистирола, определению строения и свойств наночастиц. В работе обоснована принципиальная возможность использования компактного материала на основе микрогранул полистирола с наночастицами серебра в качестве чувствительного элемента для полностью твердотельного потенциометрического датчика на ионы серебра в водных растворах.

Цель работы: заключалась в разработке метода иммобилизации наночастиц золота и серебра на поверхности микрогранул полистирола и исследовании влияния условий синтеза на фазовый состав, форму и размеры наночастиц и материалов на их основе, пригодных для потенциометрических датчиков.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Получение наночастиц благородных металлов (Ag, Au) методом химического восстановления из водных растворов их комплексных соединений.

2. Фиксация наночастиц на не активированной поверхности микрогранул полистирола.

3. Исследование морфологии, строения и фазового состава металлосодержащих наночастиц на поверхности микрогранул полистирола.

4. Изучение оптических свойств наночастиц и влияние на них полимерной матрицы

5. Изучение возможности применения материала на основе наночастиц серебра на поверхности микрогранул полистирола в качестве чувствительного

элемента для полностью твердотельных потенциометрических датчиков на ионы серебра в водных растворах.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих **положений, которые выносятся на защиту:**

1. Предложен и реализован метод фиксирования наночастиц благородных металлов на не активированной поверхности микрогранул полистирола.

2. Изучено влияние условий синтеза, порядка введения компонентов на фазовый состав, размеры и форму наночастиц.

3. Показано, что компактный материал на основе микрогранул полистирола с наночастицами на поверхности обладает сенсорными свойствами, проявляет высокую чувствительность к присутствию ионов серебра в водных растворах.

Практическая значимость:

1. Разработан и оптимизирован метод иммобилизации наночастиц золота и серебра на поверхности микрогранул полистирола в водных дисперсиях.

2. Установлены корреляции между параметрами процесса синтеза наночастиц и фазовым составом, размером, структурой и характером распределения наночастиц на поверхности микрогранул полистирола.

3. Компактный материал на основе микрогранул полистирола с наночастицами серебра на поверхности является перспективным материалом для создания потенциометрических сенсорных устройств.

4. Получен патент Российской Федерации на композиционный материал серебро-полистирол (Ag-ПС) для электрохимического анализа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXXIV, XXXVI, XXXVII научно-технических конференциях по результатам работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов СевКавГТУ (Ставрополь, 2005, 2007, 2008); V межрегиональной научной конференции «Студенческая наука – экономике России» (Ставрополь, 2005); V, VI, VII, VIII международных

научных конференциях «Химия твердого тела и современные проблемы микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2005, 2006, 2007, 2008), I, III ежегодных научных конференциях студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону, 2005, 2007); Международной школе-конференции «Физико-химические основы нанотехнологии» (Кисловодск, 2005); 11-ом Всероссийском слете студентов, аспирантов и молодых ученых – лауреатов конкурса Министерства образования и науки РФ и Государственного фонда содействия развития малых форм предприятий «Ползуновские гранты» (Владимир, 2006); Межрегиональной научной конференции «Вузовская наука Северо-Кавказскому региону» (Ставрополь, 2006); Всероссийской школе-конференции «Современные проблемы в микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2006).

Работа поддержана 11-ым Всероссийским конкурсом студентов, аспирантов и молодых ученых Министерства образования и науки РФ и Государственного фонда содействия развития малых форм предприятий «Ползуновские гранты»

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 16 печатных работах, в том числе в 3-х статьях, получен 1 патент РФ.

Вклад автора в разработку проблемы. В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период с 2004 по 2008 г. Работа выполнена в Северо-Кавказском государственном техническом университете на кафедре «Нанотехнологии и технологии материалов электронной техники» химико-технологического факультета совместно с лабораторией «Химии наноматериалов» Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Работа проведена при поддержке программы Министерства образования и науки РФ и Государственного фонда содействия развития малых форм предприятий «Ползуновские гранты». Автор непосредственно участвовал в синтезе наноструктур, обработке результатов эксперимента. Первичные результаты исследования образцов методом просвечивающей

электронной микроскопии получены к.х.н., с.н.с лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН Юрковым Г. Ю.

Объем и структура работы: диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных литературных источников, приложений. Работа выполнена на 125 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков и 5 таблиц. Библиографический список состоит из 150 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе приводится обзор литературных данных, касающихся методов синтеза и стабилизации наночастиц благородных металлов. Дана общая классификация твердых носителей (микрогранул), методов активации их поверхности. Представлены результаты исследования свойств наночастиц благородных металлов, стабилизированных на поверхности микрогранул, некоторые области их практического применения. Обоснована постановка задач настоящей работы. Описаны ионоселективные электроды для определения серебра в водных растворах

Вторая глава содержит описание используемых основных и вспомогательных веществ и материалов, подробности экспериментальных методик синтеза микрогранул полистирола, наночастиц серебра и золота и методов исследования.

Приведено подробное описание методов получения наночастиц золота и серебра на поверхности микрогранул полистирола методом химического восстановления из растворов их комплексных соединений.

Размеры наночастиц золота (НЧ Au) и серебра (НЧ Ag), характер их распределения на поверхности микрогранул и дисперсных порошков полистирола определяли методами просвечивающей (TEM) и сканирующей (SEM) электронной микроскопии.

Фазовый состав металлосодержащих частиц на поверхности микрогранул полистирола определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Приведена методика получения компактного композиционного материала на основе микрогранул полистирола с наночастицами серебра на поверхности. В качестве основного метода исследования электрохимических свойств композитов применяли метод прямой потенциометрии.

В третьей главе представлены полученные экспериментальные результаты по синтезу и изучению свойств наночастиц благородных металлов на поверхности микрогранул полистирола.

В настоящей работе в качестве твердого носителя использовали микрогранулы полистирола диаметром 600 – 700 нм, полученные по стандартной методике безэмульгаторной эмульсионной полимеризацией стирола в присутствии персульфата калия в качестве инициатора реакции, а также промышленный порошок полистирола марки ПСЭ-1.

Синтезированные суспензии полистирола, очищенные от водорастворимых примесей и остатков стирола, разбавляли до рабочей концентрации и хранили в холодном, защищенном от света месте. Электропроводность водных суспензий полистирола измеряли с помощью платиновых электродов и моста переменного тока высокой точности. При увеличении концентрации полистирола в суспензии с 0,05 до 1% (масс.), удельная электропроводность суспензии увеличивается с $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ до $25 \cdot 10^{-5}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ соответственно. Электрофорез водных суспензий полистирола позволил установить, что микрогранулы полистирола движутся к положительно заряженному электроду, т.е. поверхность микрогранулы имеет отрицательный заряд. Анализ литературных данных показал, что продукты превращения персульфата калия, который является инициатором реакции полимеризации стирола, в не больших количествах вступают во взаимодействие с продуктами полимеризации, образуя на поверхности полистирола сульфогруппы, наличие которых и определяет электростатический фактор устойчивости полистирольных суспензий. Индикаторный метод

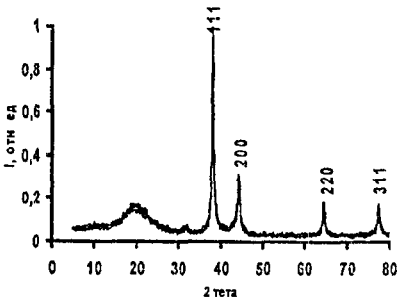
позволил установить, что активные центры на поверхности полистирола имеют кислотную природу, что в дальнейшем было подтверждено методом ИК-спектроскопии по наличию в спектрах линий, соответствующих валентным колебаниям групп углерод-сера и сера-кислород в сульфогруппах.

Наночастицы серебра и золота на поверхности микрогранул полистирола получали методом химического восстановления из растворов их комплексных соединений ($[Ag(NH_3)_2]OH$, $HAuCl_4$). В таких соединениях на атомах металла сосредоточен избыточный положительный заряд. Первоначально микрогранулы полистирола, имеющие отрицательный заряд поверхности за счет сил электростатического притяжения, должны образовывать вокруг себя сферу из ионов противоположного знака. Упрочнение связи в дальнейшем должно идти за счет взаимодействия валентных d-электронов золота и серебра с π-электронами ароматических колец полистирола. Первые центры кристаллизации образуются за счет восстановления катионов металла, адсорбированных на поверхности микрогранул полистирола. Изменением порядка введения компонентов и температуры синтеза можно оптимизировать и увеличить эффективность процесса за счет предварительной адсорбции катионов металла на поверхности микрогранулы. Первоначальное введение в суспензию полистирола раствора восстановителя блокирует доступ прекурсора металла к поверхности микрогранулы и приводит к восстановлению металла в объеме раствора и лишь в незначительной степени на поверхности микрогранулы. При первоначальном введении в суспензию полистирола раствора прекурсора и последующем капельном введении восстановителя, 94 – 96 % (по массе) металла восстанавливалось на поверхности микрогранулы и закреплялось в виде наночастиц.

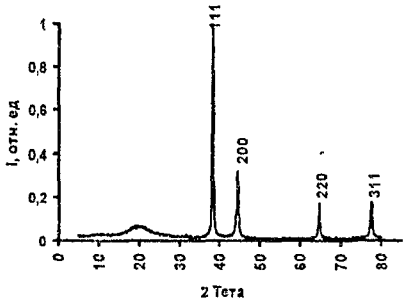
В работе исследовалось влияние типа восстановителя, исходной концентрации прекурсора, температуры синтеза на фазовый состав, структуру и характер распределения наночастиц на поверхности микрогранул полистирола.

Фазовый состав образцов серебро-полистирол (Ag-ПС) и золото-полистирол (Au-ПС) исследовали методом рентгенофазового анализа,

рентгенограммы образцов приведены на рисунке 1а и 1б. Метод позволил установить, что независимо от порядка введения компонентов, типа восстановителя, исходного количества прекурсора металла, температуры синтеза на поверхности микрогранул полистирола находятся наночастицы серебра и золота в виде хорошо сформированных нанокристаллитов, тип решетки кубическая гранецентрированная.



а

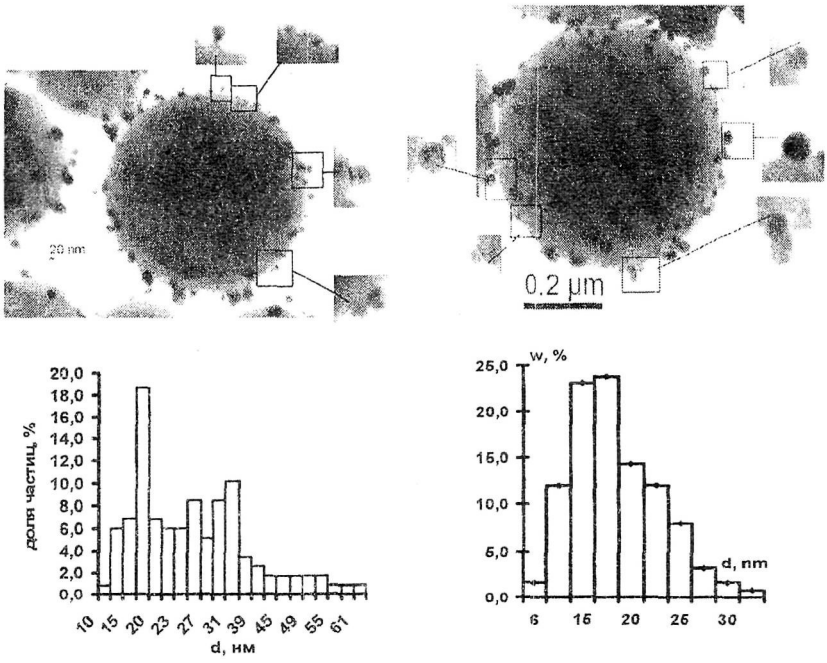


б

Рис. 1. Дифрактограммы образцов Ag-ПС (а) и Au-ПС (б)

Микрофотографии (ТЕМ) наночастиц серебра на поверхности микрогранулы полистирола, полученные с использованием различных восстановителей, показаны на рисунке 2.

Анализ микрофотографий показывает, что использование в качестве восстановителя борогидрида натрия позволяет получать наночастицы серебра с более узким распределением по размерам (рисунок 2б), средний размер частиц не зависит от типа восстановителя при равных исходных концентрациях прекурсора (рисунок 2а, 2б). Частицы равномерно распределены по поверхности микрогранулы и имеют сфероидальную форму.



а б

Рис. 2. Микрофотографии (ТЕМ) НЧ Ag на поверхности микрогранул полистирола с гистограммами распределения НЧ по размерам при различных восстановителях: а) C_{Ag}=0,005 М, восстановитель формальдегид, t = 25^0 С; б) C_{Ag}=0,005 М, восстановитель борогидрид натрия, t = 25^0 С

Увеличение исходной концентрации прекурсора приводит к увеличению среднего размера частиц и разброса по размерам. На рисунке 3а представлена микрофотография (ТЕМ) наночастиц серебра на поверхности микрогранул полистирола при концентрациях прекурсора 0,01М.

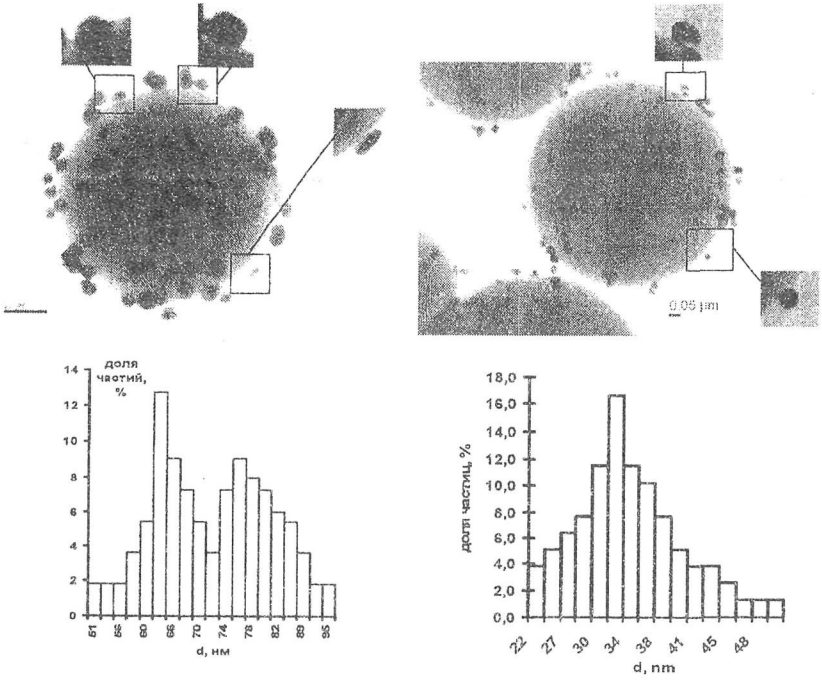


Рис. 3. Микрофотографии (ТЕМ) НЧ Ag на поверхности микрогранул полистирола с гистограммами распределения НЧ по размерам при различных восстановителях: а) C_{Ag}=0,01 М, восстановитель формальдегид, t = 25^{0}С; б) C_{Ag}=0,005 М, восстановитель формальдегид, t = 65^{0}С

Из рисунка 3а видно, что при исходной концентрации прекурсора серебра равной 0,01М большая часть наночастиц имеет полиэдрическую форму с хорошо видимыми гранями и углами.

В работе исследовалось влияние температуры синтеза на размеры и характер распределения наночастиц по размерам. При нагревании свыше 80^{0}С суспензии полистирола теряли свою стабильность и коагулировали до введения прекурсора и восстановителя. На рисунке 3б представлена микрофотография

(ТЕМ) образца наночастиц серебра на поверхности микрогранул полистирола, полученная при температуре 65^{0}С. Увеличение температуры приводило, в незначительной степени, к увеличению среднего размера наночастиц серебра, к неравномерному распределению их на поверхности и резкому уменьшению степени покрытия поверхности. Так как важную роль в процессе играет предварительная адсорбция катионов металла на поверхности микрогранул полистирола, то вследствие повышения температуры процесса, усиления броуновского движения, количество частиц, осевших на поверхность, значительно меньше, что и наблюдается на рисунке 3б.

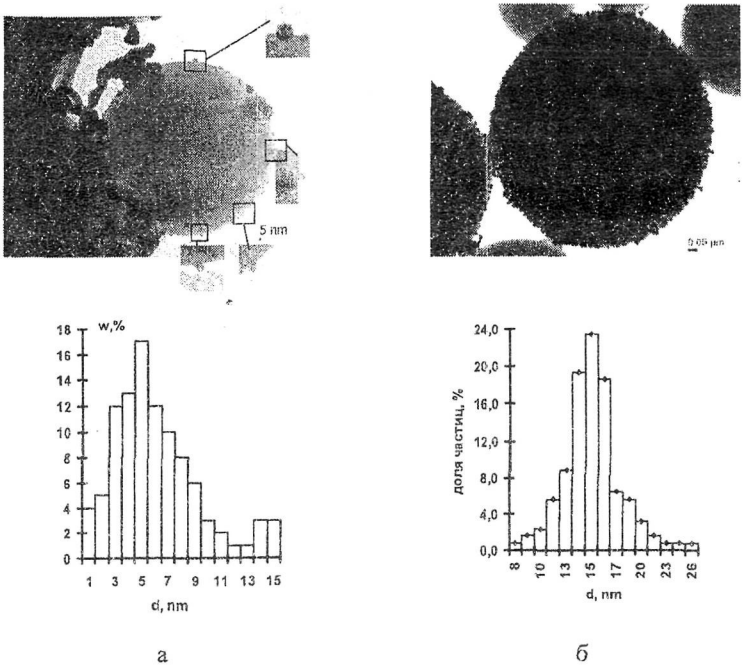


Рис. 4. Микрофотографии (ТЕМ) НЧ Au на поверхности микрогранул полистирола с гистограммами распределения НЧ по размерам: а) C_{Au}=0,002 М, восстановитель борогидрид натрия, t = 25^{0}С; б) C_{Au}=0,005 М, восстановитель борогидрид натрия, t = 25^{0}С

Наночастицы золота получали восстановлением золотохлористоводородной кислоты борогидридом натрия. На рисунке 4 представлены микрофотографии (ТЕМ) наночастиц золота при различных исходных концентрациях прекурсора.

Анализ микрофотографий показывает, что частицы золота на поверхности микрогранул, как и в случае наночастиц серебра, имеют сфероидальную форму, равномерно распределены по поверхности. Увеличение исходной концентрации прекурсора золота влияет на средний размер наночастиц и позволяет добиться почти полного равномерного покрытия поверхности микрогранулы наночастицами. В отличие от серебра, у которого среднее количество частиц на поверхности остается неизменным и рост частиц происходит с увеличением собственного объема, для золота более характерно увеличение не только размера, но и количества частиц на поверхности.

Оптические свойства наночастиц благородных металлов обуславливаются плазмонными колебаниями электронов на их поверхности. При этом спектры поглощения наночастиц характеризуются интенсивной широкой полосой, которая отсутствует у массивных металлов. Эта полоса связана с коллективным возбуждением электронов проводимости светом – поверхностными плазмонами. Уникальность наночастиц благородных металлов (Au, Ag) заключается в том, что эта полоса находится в области видимого света, и тем самым обуславливает уникальную цветовую гамму для разбавленных коллоидных золей благородных металлов.

Сравнение спектров поглощения водных золей серебра со спектрами поглощения водных дисперсий Ag-ПС и сравнение водных золей золота со спектрами водных дисперсий Au-ПС дает возможность выявить влияние фиксации наночастиц на поверхности полистирола на положение и ширину линии плазмонного резонанса наночастиц, иммобилизованных на поверхности. На рисунке 5 представлены спектры поглощения дисперсий микрогранул полистирола, имеющих на поверхности наночастицы серебра при различных исходных концентрациях прекурсора.

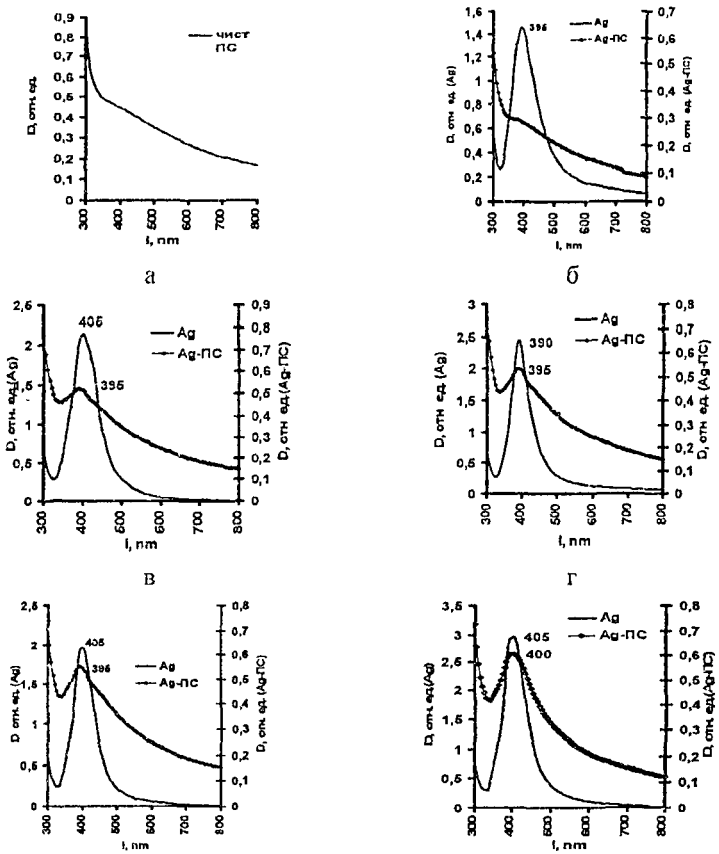
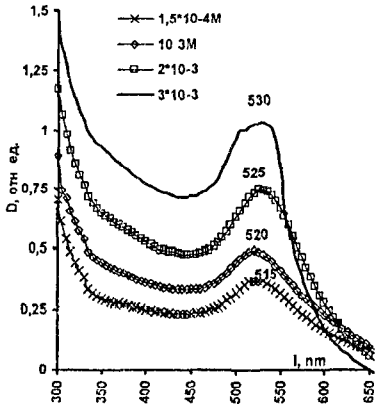


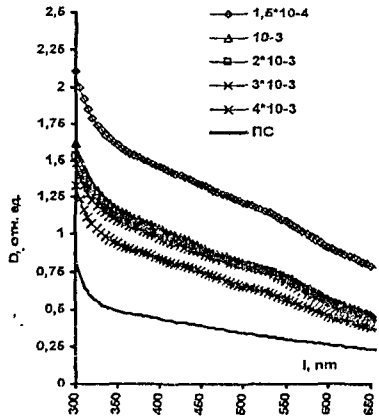
Рис. 5. Оптические спектры поглощения: а) золь ПС; б) дисперсия Ag-ПС (C_{Ag}=2,5·10^{-4} М); в) дисперсия Ag-ПС (C_{Ag}=5·10^{-4} М); г) дисперсия Ag-ПС (C_{Ag}=7,5·10^{-4} М); д) дисперсия Ag-ПС (C_{Ag}=1·10^{-3} М); е) дисперсия Ag-ПС (C_{Ag}=1,25·10^{-3} М)

Положение максимума в спектрах поглощения водных золей серебра находится в диапазоне длин волн от 390 до 405 нм. Положение максимума, обусловленного плазмонным резонансом, в водных дисперсиях Ag-ПС, как видно из рисунка 5, не изменилось. С увеличением концентрации прекурсора, вводимого при синтезе наночастиц серебра на поверхности микрогранул

полистирола, увеличивается размер наночастиц и интенсивность пика, вследствие увеличения плазмонного поглощения за счет поверхности.



а



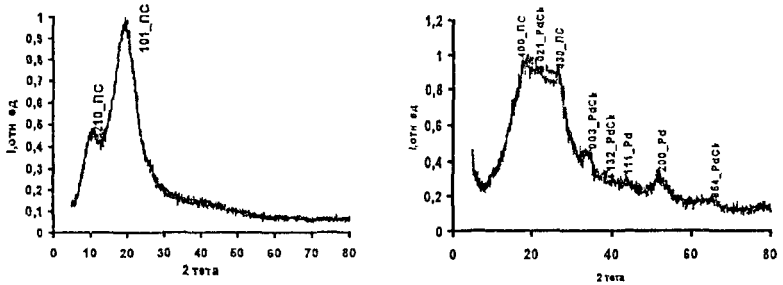
б

Рис. 6. Оптические спектры поглощения дисперсий наночастиц золота (а) и дисперсий микрогранул полистирола, имеющих на поверхности наночастицы золота (б)

На рисунке 6 представлены оптические спектры поглощения водных золей наночастиц золота и водных дисперсий Au-ПС. Для наночастиц серебра, по сравнению с наночастицами золота, характерна более узкая линия спектра плазмонного резонанса, что связано с простотой зоны проводимости у серебра. Поэтому для наночастиц серебра более интенсивно выражено влияние поверхности носителя в спектрах поглощения. В спектрах поглощения водных дисперсий Au-ПС, как видно из рисунка 6 б, наблюдается изменение угла наклона прямолинейной части зависимости оптической плотности от длины волны падающего света, и при более высоких концентрациях наличие перегиба в области длин волн 500 – 550 нм, соответствующего плазмонным колебаниям наночастиц золота.

В четвертой главе обоснована принципиальная возможность использования композиционного материала серебро-полистирол в качестве чувствительного элемента полностью твердотельного потенциометрического датчика для определения ионов серебра в водных растворах

В работе подробно описана методика получения композиционного материала на основе микрогранул полистирола с наночастицами серебра на поверхности В качестве твердого носителя использовали промышленный порошок полистирола марки ПСЭ-1 со средним размером частиц 3 мкм. Поверхность полистирола обладала гидрофобными свойствами, поэтому перед нанесением серебра ее подвергали предварительной подготовке по методу прямой активации соединениями каталитически активных металлов.



а б

Рис. 7. Дифрактограммы образцов полистирола после стадии сенсибилизирования (а) и после стадии активирования (б)

Фазовый состав образцов после стадии сенсибилизирования и активирования определяли с помощью метода рентгенографического анализа На рентгенограмме образца после обработки поверхности полистирола солянокислыми растворами хлорида олова (рисунок 7а) пики, соответствующие олову и его соединениям, отсутствуют. После обработки поверхности соединениями палладия, как видно из рентгенограммы (рисунок 7б), на поверхности микрогранул полистирола присутствуют как металлический

палладий, так и хлорид палладия. Наночастицы серебра на активированной поверхности полистирола, получали методом химического восстановления из растворов.

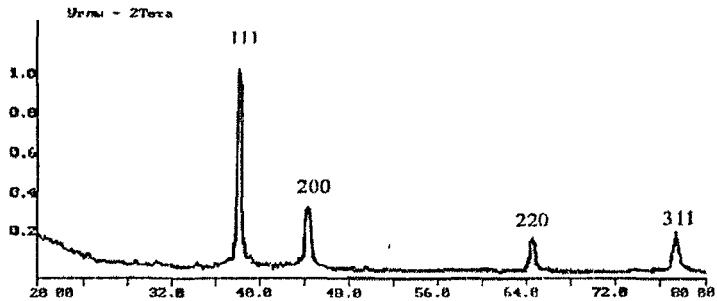


Рис. 8. Дифрактограмма образца композиционного материала Ag-ПС$_{техн}$

На рисунке 8 представлена рентгенограмма образца серебро-полистирол, по наличию четких интенсивных пиков 111, 200, 220, 311 можно говорить, что на поверхности полистирола находятся наночастицы серебра в виде хорошо сформированных нанокристаллитов, тип решетки кубическая гранецентрированная. Пики, соответствующие соединениям палладия, на рентгенограмме отсутствуют.

На рисунке 9 представлены микрофотографии (SEM) наночастиц серебра на поверхности микрогранул полистирола с различным увеличением и гистограмма распределения наночастиц по размерам. Наночастицы серебра равномерно покрывают поверхность носителя, имеют сфероидальную форму, средний размер частиц 6 нм.

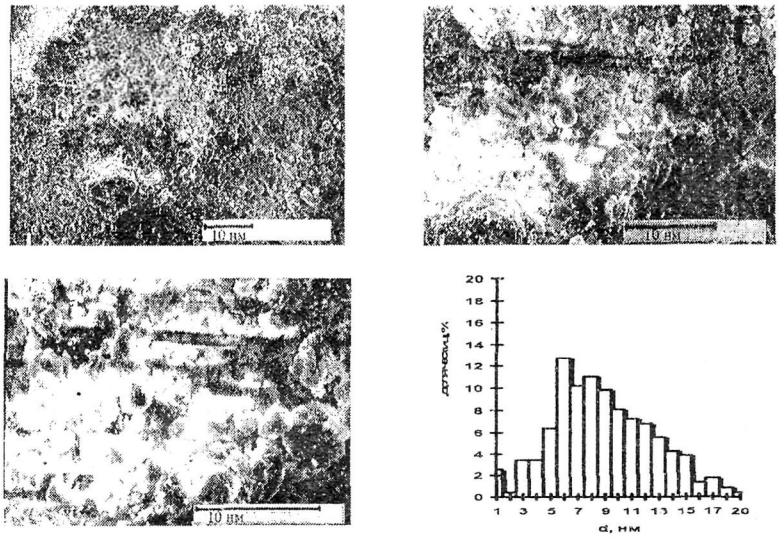


Рис. 9. Микрофотографии (SEM) наночастиц серебра на поверхности промышленного полистирола и гистограмма распределения по размерам

Метод химического восстановления из растворов позволяет получать частицы серебра наноразмеров, как на поверхности микросфер полистирола, так и на поверхности промышленного полистирола, поверхность которого подвергли предварительной активации соединениями каталитически активного металла. Предварительная активация поверхности не оказывает влияние на фазовый состав образцов, но позволяет получать наночастицы серебра меньшего размера и с более узким распределением по размерам благодаря наличию на поверхности полистирола частиц палладия, являющихся центрами кристаллизации и способствующих восстановлению серебра на поверхности носителя, а не в объеме раствора.

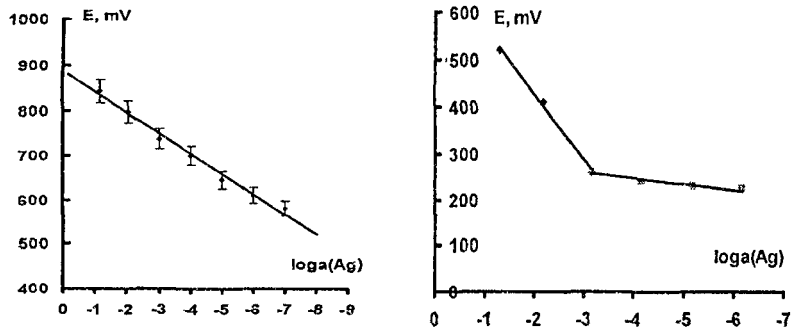
Компактный композиционный материал на основе микрогранул полистирола с наночастицами серебра на поверхности получали методом горячего прессования. Для потенциометрических измерений были отобраны образцы с критическим содержанием серебра 18% (масс.). Основные

результаты потенциометрических измерений композиционных электродов серебро-полистирол представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики электродов серебро-полистирол

Электродактивный элемент	Содержание серебра в композиционном материале, φ_{Ag}, % (масс.)	Чувствительность, η, мВ/дек	интервал линейности, моль/дм^3	Коэффициент селективности, pKa_{Cu}	
				метод смешанных растворов	метод отдельных растворов
Ag-ПС	18	45±1	10^{-1} – 10^{-7}	$4{,}7\cdot10^{-2}$	$10^{-10{,}5}$

Графики электродных функций для композитов серебро-полистирол представлены на рисунке 11.



а б

Рис.11. Зависимость электродного потенциала композиционного электрода Ag-ПС от концентрации ионов серебра в растворе (а) и определение коэффициента селективности по методу смешанных растворов при постоянной концентрации мешающих ионов Cu^{+2} (б)

У стандартных ионоселективных электродов, имеющих в качестве чувствительного элемента металлическую проволоку, помещенную с раствор соли металла, предел обнаружения обусловлен собственной растворимостью металла и составляет 10^{-4} – 10^{-5} моль/дм^3. В стандартном ионоселективном электроде для определения ионов серебра в растворе чувствительный элемент – мембрана из монокристаллического или спрессованного поликристаллического сульфида серебра. Чувствительность электрода 10^{-7} моль/дм^3 достигается за счет малой растворимости Ag_2S (ПР = 10^{-60} моль/дм^3). Чувствительность

предложенного композиционного электрода Ag-ПС 10^{-7} моль/дм^3 не уступает чувствительности стандартного электрода, но металлоемкость композиционного материала значительно ниже, электрод полностью твердотельный, конструкция разборная, предусматривающая возможность замены чувствительного элемента. Значение коэффициента селективности, определенное по методу смешанных растворов, составляет $4{,}7*10^{-2}$ и говорит об удовлетворительной чувствительности композиционного электрода к ионам серебра в присутствии мешающих ионов меди.

Выводы:

1. Показано, что метод химического восстановления в растворах позволяет получать на поверхности микрогранул полистирола частицы благородных металлов наноразмеров, в виде хорошо сформированных нанокристаллитов.

2. Разработан метод фиксации наночастиц на микрогранулах полистирола без предварительной активации поверхности полимера.

3. Показано, что фазовый состав НЧ БМ не зависит от порядка введения компонентов при восстановлении, типа восстановителя, исходного количества прекурсора, температуры синтеза.

4. Показано, что изменяя порядок введения компонентов, тип восстановителя, исходную концентрацию прекурсора металла, температуру синтеза можно влиять на форму, размер и характер распределения НЧ на поверхности микрогранул полистирола.

5. Водные золи наночастиц благородных металлов, стабилизированных на поверхности микросфер полистирола, сохраняют свои уникальные оптические свойства (сохраняют положение максимума, определяемого плазмонным резонансом, в спектрах поглощения).

6. Показано, что при компактировании полистирола с НЧ Ag можно получить композиционный материал, который может использоваться как чувствительный элемент полностью твердотельного потенциометрического сенсора для определения ионов серебра в водных средах.

Основное содержание изложено в следующих публикациях:

1. Ясная, М. А., Корнилов, Д Ю., Сытников, Е. В., Синельников, Б. М., Каргин, Н. И., Хорошилова, С. Э. Нанометаллополимеры как материалы для ионоселективных датчиков // Неорганические материалы – 2008. – Т. 44. № 3. – С. 282 – 290.

2. Хорошилова, С. Э., Ясная, М. А., Михалев, А. А Исследование особенностей синтеза наночастиц серебра на поверхности микросфер полистирола // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета – 2007. – № 3 (12). – С. 14 – 19.

3. Хорошилова, С. Э., Ясная, М. А. Изучение возможности использования композиционных материалов на основе наночастиц серебра в матрице полистирола для создания ионоселективных электродных материалов // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. – 2007. – № 1 (10). – С. 22 – 27.

4. Ясная, М. А. Композиционный материал на основе серебра в полимерной матрице для электрохимического анализа // Материалы 11-го Всероссийского слета студентов, аспирантов и молодых ученых – лауреатов конкурса Министерства образования и науки РФ и Государственного фонда содействия развитию малых форм предприятий в технической сфере «Ползуновские гранты». – Барнаул : Изд-во АлтГТУ. – 2006. – С. 191 – 197.

5. Ясная, М. А. Перспективные методы получения металл/полимерных композитов // Материалы XXXIV научно-технической конференции по результатам работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов СевКавГТУ за 2004 г. – Ставрополь : СевКавГТУ. – 2005. – С. 38.

6. Ясная, М. А., Хорошилов, А. А. Получение металл/полимерных композитов с равномерным распределением ингредиентов // Материалы V межрегиональной научной конференции «Студенческая наука – экономике России». Т.1, Ч. 1. – Ставрополь : СевКавГТУ. — 2005. – С. 52.

7. Ясная, М. А., Хорошилов, А. А., Семенов, Н. Ф. Композит серебро/полистирол для создания датчиков на ионы серебра // Каталог научно-технических разработок и услуг. – Ставрополь · СевКавГТУ. — 2005. – С. 64 – 65.

8. Ясная, М. А., Хорошилов, А А. Композиционный материал Ag/ПС, чувствительный к ионам Ag+ в водных растворах // Материалы V МНК «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Ставрополь: СевКавГТУ – 2005. – С. 273 – 274.

9. Ясная, М. А., Семенов, Н Ф. Оценка эффективности подготовки поверхности полистирола перед химической металлизацией // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. VI Международная конференция. – Ставрополь : СевКавГТУ. – 2006 – С. 173 – 175.

10. Ясная, М. А. Нанометаллполимер Ag-ПС как твердотельный потенциометрический сенсор // Третья ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН: тезисы докладов. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН. – 2007. – С. 112 – 113.

11. Ясная, М. А., Хорошилова, С. Э. Определение коэффициента селективности твердотельного потенциометрического сенсора на основе нанометаллполимера Ag-ПС // Материалы XXXVI научно-технической конференции по итогам работы профессорско-преподавательского состава СевКавГТУ за 2006 г. Т. 1. Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. – Ставрополь : СевКавГТУ. – 2007. – С. 24 – 26.

12. Ясная, М. А., Хорошилова, С. Э., Сытников, Е. В. Нанесение наночастиц серебра на поверхность микросфер полистирола без предварительной активации поверхности полимера // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии / VII Международная конференция. – Ставрополь : СевКавГТУ. – 2007. – С. 241 – 243.

13. Ясная, М. А., Воронков, Г. П., Хорошилова, С. Э. Оптические свойства наночастиц серебра в водных растворах // Материалы XXXVII научно-технической конференции по итогам работы профессорско-преподавательского

состава СевКавГТУ за 2007 год. Том первый. Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. – Ставрополь: СевКавГТУ. – 2008 – С. 37 – 38.

14. Ясная, М. А., Воронков, Г П, Хорошилова, С. Э. Оптические свойства наночастиц серебра стабилизированных на микрогранулах полистирола // Материалы XXXVII научно-технической конференции по итогам работы профессорско-преподавательского состава СевКавГТУ за 2007 год Том первый Естественные и точные науки. Технические и прикладные науки. – Ставрополь: СевКавГТУ.–2008.–С.38–39.

15. Ясная, М. А., Воронков, Г. П., Хорошилова, С. Э. Оптические свойства наночастиц золота стабилизированных на микрогранулах полистирола // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии / VII Международная конференция. – Ставрополь : СевКавГТУ. – 2008 – С. 427 – 428.

16. Ясная, М. А., Воронков, Г. П., Хорошилова, С. Э. Оптические свойства наночастиц золота в водных растворах // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии / VII Международная конференция. – Ставрополь : СевКавГТУ. – 2008 – С. 428 – 429.

17. Решение о выдаче патента на изобретение от 05.06.2008. Композиционный материал серебро-полистирол для электрохимического анализа / Синельников, Б. М., Каргин, Н. И., Хорошилова, С. Э., Ясная, М. А., Корнилов, Д. Ю., Сытников, Е. В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет». – № 2007112252/28.

Отпечатано в авторской редакции

Подписано в печать 25 09 2008 г
Формат 60x84 1/16 Усл печ л. 1,5 Уч - изд. – 1,0
Бумага офсетная Печать офсетная Заказ № 502 Тираж 100 экз
ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет»
355029, г Ставрополь, пр. Кулакова, 2

Издательство Северо-Кавказского государственного
технического университета
Отпечатано в типографии СевКавГТУ