

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 541.64.537.311

СЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

© 2005 г. Н.И. Каргин¹, С.Э. Хорошилова¹, А.А. Родный¹,
А.А. Хорошилов^{1,2}, А.В. Клековкин¹

Синтезированы композитные материалы на основе нано- и микрочастиц меди в матрице полистирола. Образцы получали методом химической металлизации частиц полистирола с различной степенью дисперсности и последующим горячим прессованием. Экспериментально установлено, что наклон электродной функции составил 28 мВ/дек, что близко к теоретическому значению, получаемому по уравнению Нернста для двухзарядных ионов. Предел чувствительности, характеризующий конец линейного участка электродной функции, при этом сдвигался в область 10^{-6} – 10^{-7} М, что свидетельствует о перспективности использования полученного материала в качестве ионселективного электрода на ионы Cu^{2+} .

В настоящее время известен ряд ионселективных электродов твердофазной конструкции для определения ионов меди в различных водных средах. Например, в руководстве [1] приведены данные о медь (II)-селективном электроде фирмы “Орион”, представляющем собой твердофазный электрод, электродно-активным материалом которого является смесь сульфидов меди и серебра, помещенная в корпус из эпоксидного реактопласта. Отечественные [2, 3] и зарубежные исследователи обычно используют для этих целей смесь сульфидов меди и серебра. В работе [4] предложен медь-селективный электрод с халькогенидной стеклянной мембраной. В работе [5] в качестве материала, чувствительного к ионам меди, использовали композит, полученный термическим разложением формиата меди в среде полистирола. Поиск новых материалов для ионселективных электродов по-прежнему остается актуальной задачей.

В настоящей работе был получен ионселективный электрод для определения ионов меди, при создании которого на полимер (гранулы полистирола) наносились микро- и наночастицы меди методом химической металлизации. Известно, что химическая металлизация позволяет нанести проводящие микро- и наночастицы металла на поверхность диэлектрика [6]. Она со-

стоит из следующих основных стадий: травление, сенсбилизация, активация, металлизация (меднение).

По методике, подробно изложенной в [7], был получен ряд изделий – образцы цилиндрической формы, состоящие из композитов на основе Cu/ПС с электропроводностью 10^{-3} – 10 Ом · м. Образец композита цилиндрической формы помещался в тefлоновую трубку. Для предотвращения попадания раствора на торцы и внутреннюю поверхность композита швы герметизировались резиновой прокладкой. К внутренней поверхности таблетки крепился проводник, причем для уменьшения контактного сопротивления проводник и таблетка обрабатывались индий-галлиевым сплавом. Принципиальное устройство сменного электрода представлено в работе [7].

Как было показано в работах [8, 9], использование химической металлизации позволяет сдвигать перколяционную область в электропроводящих металлополимерных композитах к малым значениям объемного содержания металлического наполнителя за счет формирования проводящих поверхностных и объемных структур.

В настоящей работе этим методом на поверхность гранул полистирола наносили микро- и наночастицы меди и затем горячим прессованием получали образцы композитов Cu/ПС с электропроводностью 10^{-3} – 10 Ом · м.

Характерная электродная функция для массивного медного электрода представлена на

¹ Северо-Кавказский государственный технический университет, г. Ставрополь.

² Южный научный центр РАН, г. Ставрополь.

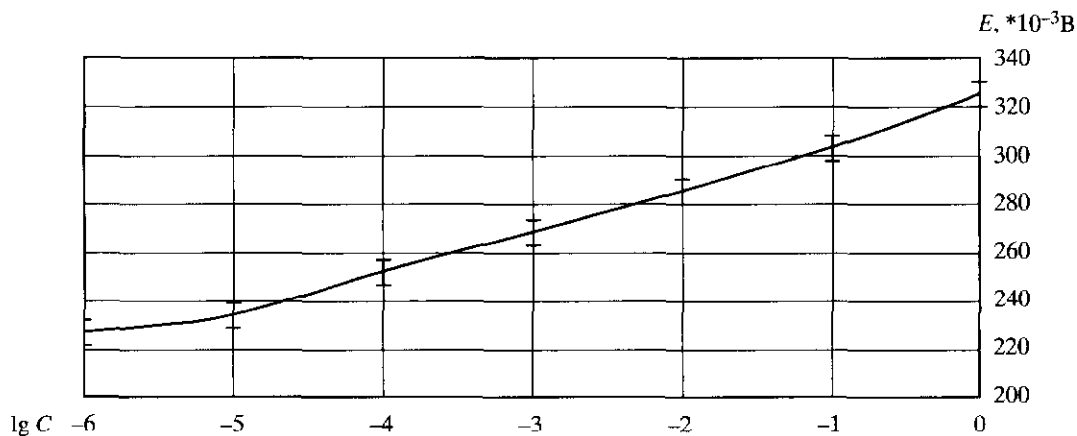


Рис. 1. Зависимость электродного потенциала (E , $\cdot 10^{-3}$ В) медного электрода от логарифма концентрации ($\lg C$) раствора CuSO_4

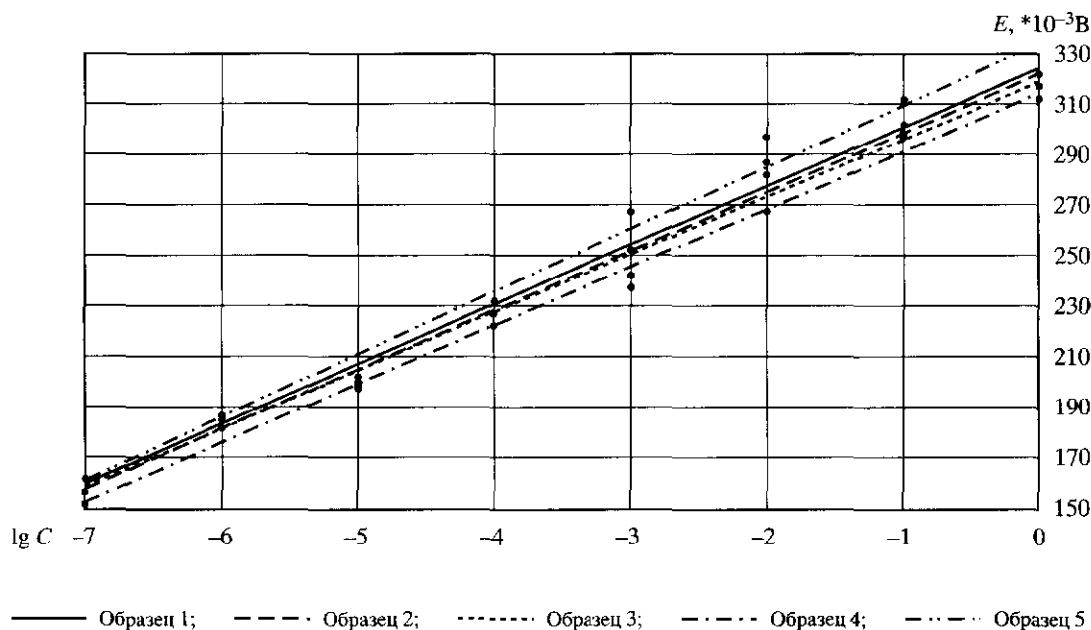


Рис. 2. Линеаризованные зависимости электродного потенциала (E , мВ) композиционных электродов от логарифма концентрации ($\lg C$)

рис. 1, а для композиционного материала на основе $\text{Cu}/\text{ПС}$ – на рис. 2. Растворы CuSO_4 с активностью от 0,1 до 10^{-7} М готовили с использованием бидистиллированной воды путем десятикратного последовательного разбавления, измерения проводились при $t = 20^\circ\text{C}$. Наклон электродной функции составил 28 ± 2 В/дек, что близко к теоретическому значению, получаемому по уравнению Нернста для двухзарядных ионов. Предел чувствительности, характеризующий конец линейного участка электродной функции, при этом сдвигался в область 10^{-6} – 10^{-7} М, что свидетельствует о перспективности использования полученного материала в

качестве ионселективного электрода на ионы Cu^{2+} .

На рис. 3 и 4 представлен обзорный снимок поверхности композита медь/полистирол, причем, светлые участки – медь, темные – полистирол. Нанесенная пленка меди при таком увеличении выглядит как сплошная. При возросшем увеличении становится ясно, что пленка имеет островковую структуру. Гистограмма распределения частиц, составляющих пленку, приведена на рис. 5 и 6.

Таким образом, химическая металлизация позволяет получать композиты на основе матрицы полистирола с достаточно низким содержа-

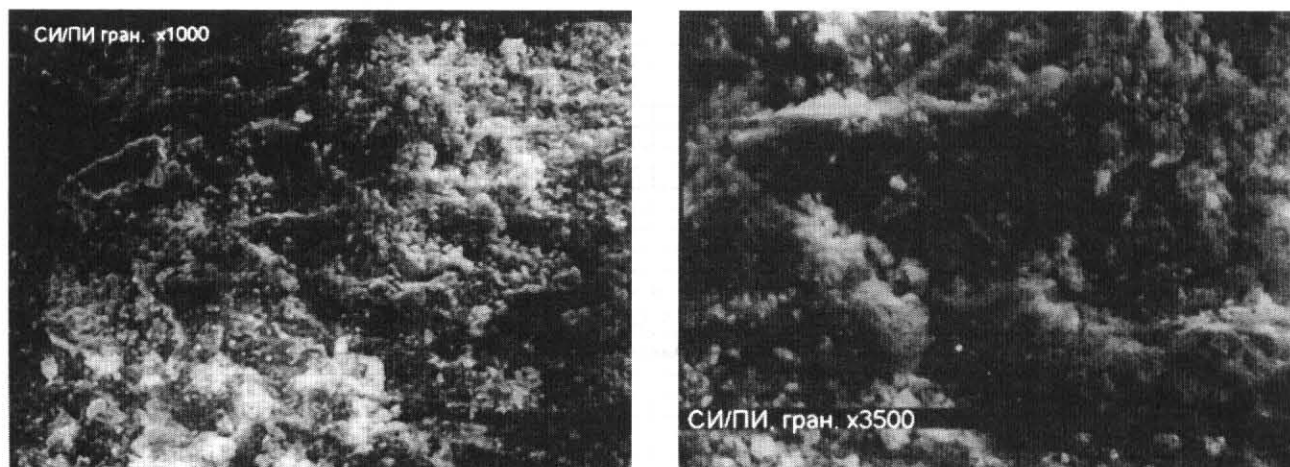


Рис. 3. Микрофотография (увеличение в $\times 1000$ -слева и $\times 3500$ -справа крат) части развитой поверхности ионселективного электрода на основе химически медненных гранул полистирола

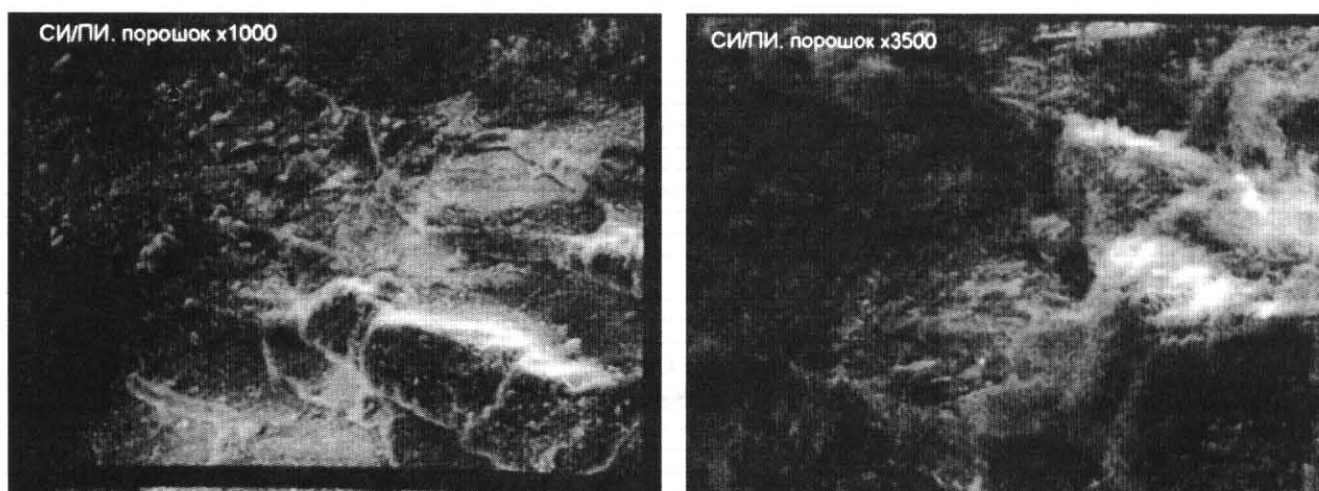


Рис. 4. Микрофотография (увеличение в $\times 1000$ -слева и $\times 3500$ -справа крат) части развитой поверхности ионселективного электрода на основе химически медненного порошка полистирола

нием металлических частиц (менее одного объемного процента), размер которых (около 750 нм) обеспечивает эффективное взаимодействие поверхностных атомов меди с макромолекулами полистирола.

В пределах погрешности прибора измерения (5 мВ) каждую из кривых, представляющих электродные функции полученных образцов, можно линейаризовать, для того чтобы получить представление о чувствительности всех образцов к ионам меди в растворе. В итоге мы получим кривые, которые имеют практически равные углы наклона. Этот факт следует из того, что все опытные образцы были получены в разных экспериментах, но при одинаковых услови-

ях и составах исходных компонентов. Таким образом, величина наклона электродной функции для двухвалентного катиона Cu^{2+} приблизительно равна $22,6 \cdot 10^{-3}$ В.

По экспериментальным данным можно сказать, что предел чувствительности электродной функции $\text{Cu}/\text{ПС}$ сдвинут и ионы Cu^{2+} легко улавливаются даже при концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л за счет образования поверхностного комплекса $\text{Cu}/\text{ПС}$.

Если рассмотреть наклоны кривых зависимостей электродного потенциала (E , $\cdot 10^{-3}$ В) медного электрода (рис. 1) и композиционного (рис. 2) от логарифма концентрации ($\lg C$) раствора CuSO_4 , то можно утверждать, что компо-

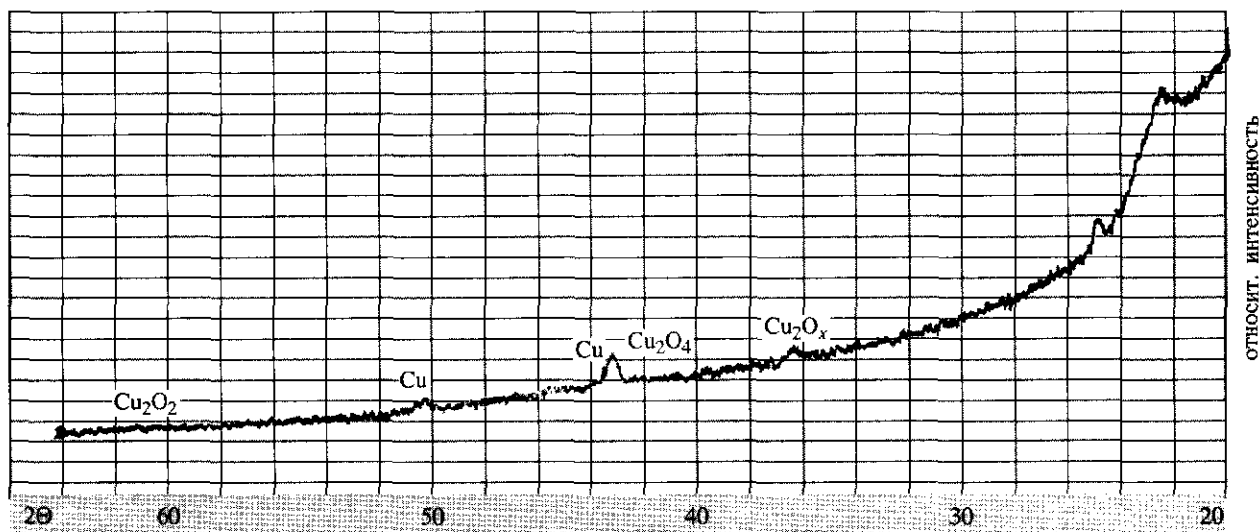


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ металлизированных гранул полистирола

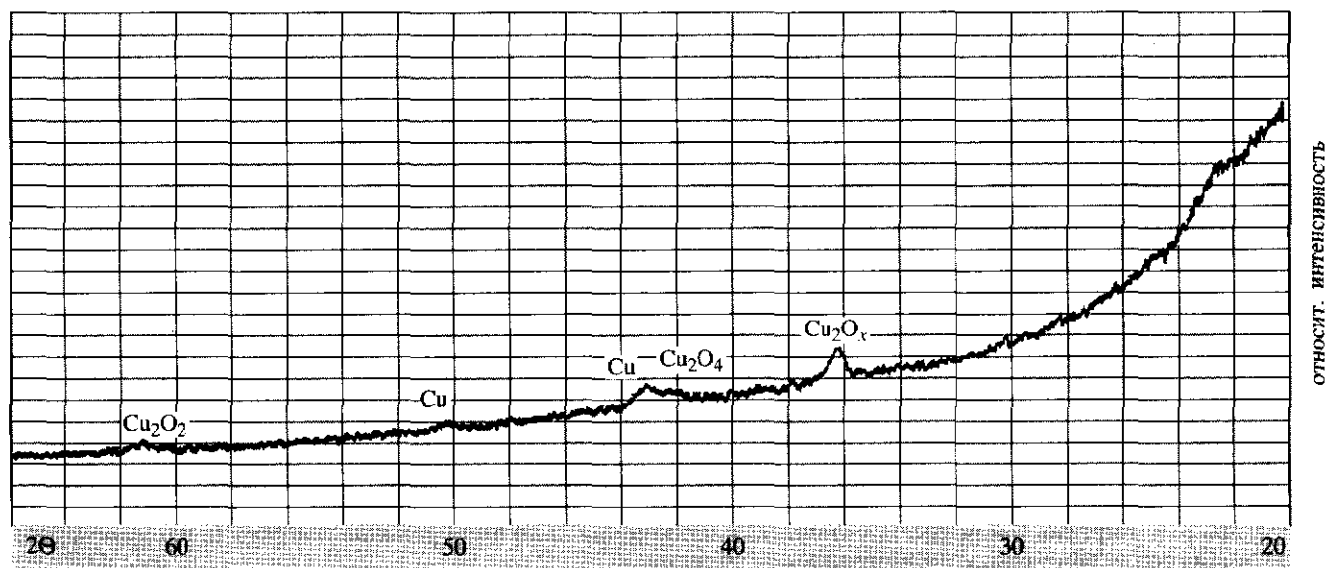


Рис. 6. Рентгенофазовый анализ металлизированного порошка полистирола

зиционный электрод, полученный путем химического восстановления меди на гранулах полистирола, обладает большей чувствительностью к ионам меди в растворе, чем массивный медный электрод (особенно в области низкой концентрации ионов меди).

Композит на основе химически медненных полимеров является перспективным электродным материалом для создания ионселективных электродов и биосенсоров для определения ионов Cu^{2+} в растворах, содержащих сульфат меди.

Во многих случаях при использовании ионселективных электродов (ИСЭ) удается сэконо-

мить время, поскольку исключаются такие трудоемкие операции, как фильтрование, дистилляция или экстракция. С точки зрения аппаратного оформления можно обойтись без дорогостоящих интеграторов, преобразователей и т.д. После соответствующей калибровки с высокоомного вольтметра можно непосредственно снимать значения концентрации.

Измерение э.д.с. при помощи ИСЭ не требует большой затраты энергии для электрометрических усилителей. Преимуществом использования ИСЭ является также и то, что легко осуществляется миниатюризация измерительных электро-

дов и усилителей, что позволяет проводить измерения в полевых условиях. Учитывая это, такие электроды можно использовать в качестве датчиков при анализе объектов, связанных с охраной окружающей среды. При анализах на открытой местности (например, при исследовании почвы, воздуха и растений) относительная точность составляет 1–7%, что в большинстве случаев бывает достаточно. ИСЭ могут быть полезны при отборе проб в качестве анализаторов, что вообще-то не так легко осуществить другими техническими средствами.

Все выше сказанное позволяет дать положительный ответ на вопрос по поводу возможности применения композиционных медных электродов в качестве чувствительных датчиков для экологического мониторинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочное руководство по применению ионселективных электродов / Под ред. О.М. Петрухина // М.: Мир, 1986. С. 97–100.
2. Власов Ю.Г., Кочерегин С.Б., Ермоленко Ю.Е. Ионселективные электроды на медь (II) на основе

- сульфидов меди и серебра // Журн. аналитич. химии. 1976. Т. 31. № 6. С. 290–293.
3. Медьселективный электрод ХС-Cu-01. Паспорт и инструкция по эксплуатации. СПб. Фирма "Аналитические системы". Сб. ПГУ. 1997. С. 4.
4. Быкова Л.Н., Фальковская А.А. Медьселективный электрод в анализе растворов, содержащих красители // Журн. аналитич. химии. 2001. Т. 56. № 3. С. 317–319.
5. Хорошилов А.А., Булгакова К.Н., Володин Ю.Ю. Композиционный материал медь-полистирол в качестве чувствительного элемента сенсорных датчиков // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1836–1839.
6. Шалкаускас М., Ваикялис А. Химическая металлизация пластмасс // СПб.: "Химия", 1977. 168 с.
7. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Хорошилов А.А., Родный А.А. Технология получения датчиков на полимерной основе для определения ионов меди // Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования. 2003. Т. 2. 43 с.
8. Синельников Б.М., Каргин Н.И., Хорошилов А.А. // Сборник трудов XVII Менделеевского съезда. 2003. Т. 3. С. 441–442.
9. Патент № 2142625 РФ. Композиционный электрод для датчиков в экологическом мониторинге / Овчинников А.А. и др. 1999. Бюлл. № 34.

SENSOR MATERIAL ON THE BASE OF COMPOSIT, INCLUDING MICRO- AND NANOPARTICULARS COPPER IN POLYMER MATRIX

N.I. Kargin, S.E. Khoroshilova, A.A. Rodniy, A.A. Khoroshilov, A.V. Klekovkin

In work have been synthesized composites materials on a basis nano- and micro particles of copper in a matrix of polystyrene. Samples received honey of chemical metallization of particles of polystyrene with a various degree of dispersiveness and the subsequent hot pressing. It is experimentally established, that the inclination of electrode function has made 28 mV/decade that is close to the theoretical value received on equation Nernst for two charges of ions. The limit of sensitivity describing the end of a linear site of electrode function, thus was shifted in area 10^{-6} – 10^{-7} M that testifies to perspectives of use of the received material in quality ion of a selective an electrode on ions Cu^{2+} .

REFERENCES

1. Petrukhin O.M. (Ed.). 1986. *Spravochnoe rukovodstvo po primeneniyu iono-selektivnykh elektrodov*. [Guidelines on the Application of ion-selective electrodes]. Moscow, Mir Publ.: 97–100. (In Russian).
2. Vlasov Yu.G., Kocheregin S.B., Ermolenko Yu.E. 1976. Ionoselektivnye elektrody na med' (II) na osnove sul'fidov medi i serebra. [Ion-selective electrodes for copper (II) based on sulphides of copper and silver]. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 31(6): 290–293. (In Russian).
3. *Med'selektivnyy elektrod KhS-Cu-01. Pasport i instruktsiya po ekspluatatsii*. [Copper selective electrode HC-Cu-01]. 1997. St. Petersburg, Firm “Analiticheskie sistemy” [“Analytical Systems”]: 4. (In Russian).
4. Bykova L.N., Fal'kovskaya A.A. 2001. Med'selektivnyy elektrod v analize rastvorov, sodержashchikh krasiteli. [Copper selective electrode analyzing solutions containing dyes]. *Zhurn. analiticheskoy khimii*. 56(3): 317–319. (In Russian).
5. Khoroshilov A.A., Bulgakova K.N., Volodin Yu.Yu. 2000. Kompozitsionnyy material med'-polistirov v kachestve chuvstvitel'nogo elementa sensornykh datchikov. [A composite copper polystyrene as a sensing element sensors]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 73(11): 1836–1839. (In Russian).
6. Shalkauskas M., Vashkylis A. 1977. *Khimicheskaya metallizatsiya plastmass*. [Chemical metallization of plastics]. St. Petersburg, “Khimiya” Publ.: 68 p. (In Russian).
7. Sinel'nikov B.M., Kargin N.I., Khoroshilov A.A., Rodnyy A.A. 2003. Tekhnologiya polucheniya datchikov na polimernoy osnove dlya opredeleniya ionov medi. [Technology for producing the polymer-based sensors for determining copper ion]. In: *Trudy mezhdunarodnogo foruma po problemam nauki, tekhniki i obrazovaniya*. [Proceedings of the International Forum on science, technology and education]. Vol. 2. Moscow: 43. (In Russian).
8. Sinel'nikov B.M., Kargin N.I., Khoroshilov A.A. 2003. In: *Sbornik trudov XVII Mendelevskogo s'ezda*. [Proceedings of the XVII Mendeleev Congress]. Vol. 3. P. 441–442. (In Russian).
9. Ovchinnikov A.A. et al. 1999. *Kompozitsionnyy elektrod dlya datchikov v ekologicheskoy monitoringe*. [A composite electrode for the sensors in environmental monitoring]. Patent RF No 2142625. Bull. No 34. (In Russian).