

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ЖАРАТЫЛЫСТАНУ ФАКУЛЬТЕТІ

ХИМИЯ КАФЕДРАСЫ



Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Құрметті кафедра

менгерушісі, белгілі ғалым, химия ғылымдарының докторы, профессор

ТӘШЕНОВ ӘУЕЗХАН КӘРШІХАНҰЛЫН

еске алуға арналған «Химия ғылымы мен химиялық білім берудің өзекті мәселелері»

атты Республикалық ғылыми конференция материалдарының жинағы

4 сәуір 2022 жыл

Нұр-Сұлтан
2022

ӘОЖ 54
КБЖ 24
Х- 45

ҰЙЫМДАСТЫРУ КОМИТЕТІ

Басқарма төрағасы – ректор Сыдықов Е.Б.

Ұйымдастыру комитетінің мүшелері: *Шәпекова Н.Л., Нұрпейісова Д.Т., Бейсембаева К.А., Джакупова Ж.Е., Жатқанбаева Ж.Қ., Сүйіндікова Ф.О., Омарова Н.М., Омарова Л.С., Шаймардан М.*

Ғылыми хатшы: *Тосмағанбетова К.С.*

**Химия ғылымы мен химиялық білім берудің өзекті мәселелері атты
Х-45 Республикалық ғылыми конференция материалдарының жинағы.** – Нұр-Сұлтан:
Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, 2022. – 342 б.

ISBN 978-601-337-645-5

Жинақта химия ғылымы, химиялық білім беру, химиялық технология, жаңа материалдарды алу және анықтау, аналитикалық химия мәселелері қарастырылған.

ISBN 978-601-337-645-5

ӘОЖ 54
КБЖ 24

© Л.Н. Гумилев атындағы
Еуразия ұлттық университеті, 2022

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА НА МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕТЕКЦИИ

А.Х. Шакаева^{1,2}, И.В. Корольков^{1,2}, Ж.К. Жатканбаева², М.В. Здоровец^{1,2}

¹Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан, i.korolkov@inp.kz

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Нур-Султан, Казахстан, aigerim_19-03@mail.ru

Түйіндеме: Бұл жұмыста силандармен полиэтиленерефталатты трек мембраналарын модификациялау әдісінің алтын нанотүтікшелердің жауын-шашынына және қалыпта суынаәсерізерттелді. Композиттерэнергодисперсиялықспектроскопиямен (ЭКК), сканерлеуші электронды микроскопиямен (СЭМ) және циклдік вольтамперометрия арқылы зерттелді. Алынған үлгілер әртүрлі электрохимиялық детекциясында әдісінде пайдалану перспективасына ие.

Ключевые слова: трековая мембрана, химическое осаждение, нанотрубки золота, полиэтиленерефталатная пленка, модификация силанами.

Введение

В исследованиях последних нескольких лет центральным направлением в материаловедении является получение новых наноструктур с улучшенными свойствами. Металлические нанотрубки, благодаря своим хорошим магнитным, оптическим, электрохимическим и каталитическим свойствам, нашли широкое применение в химии, биоинженерии, материаловедении, медицине, катализе и в других сферах. Кроме того, благодаря их полый морфологии металлические нанотрубки обеспечивают дополнительную площадь поверхности облегчают диффузию реагентов и жидкостный перенос, а также стабильность при электрохимических измерениях. Среди металлических нанотрубок широко распространенными являются нанотрубки из благородных металлов (золото, платина, палладий, серебро) [1-3], а также меди, кобальта и др.

Химическое осаждение нанотрубок золота, основанное на окислительно-восстановительных реакциях, является одним из простых и широко используемых методов синтеза наноструктур. Спектр используемых шаблонов неограничен: полимеры, кремний, стекло, углерод и ионные соединения, например, нанопористый оксид алюминия. Основоположниками данного метода считают работы под руководством *Martin* и *Kohli*[4]. В своей работе они использовали химическое осаждение золота в цилиндрические поры поликарбонатных трековых мембран. Полученные нанотрубки золота состояли из полых цилиндрических наноструктур (нанотрубок и наноканалов), с внутренним диаметром от одного до несколько нанометров и длиной несколько десятков микрон. Возможность контроля осаждения, быстрая скорость образования наноструктур, большая электрокаталитическая площадь поверхности открывают новые сферы применения металлических нанотрубок.

Высокая электрокаталитическая активность сенсоров на основе золота привлекает все большее количество ученых, которые ищут новые методы их получения и модифицирования. Так авторами [5] был получен сенсор методом магнетронного напыления проводящего слоя золота на ПВДФ ТМ для обнаружения ионов ртути. Недостатком данного метода является быстрая деградация проводящего слоя с последующей нестабильностью результатов. Сенсоры, полученные, методом химического осаждения могут решить вышеописанные недостатки. В данной работе, ПЭТФ ТМ были модифицированы силанами содержащие амино- и меркапто-группы и изучено их влияние на химическое осаждение золота.

Экспериментальная часть

1. Материалы и оборудование. Меркаптопропилтриметоксисилан (95%), аминопропилтриэтоксисилан (99%), хлорид олова, фторуксусная кислота (99%), нитрат серебра, сульфит натрия, аммиак водный (35%), формалин (концентрация формальдегида 40%), перекись водорода (30%), этанол (98%). Деионизированная вода (18,2 МΩ) для приготовления растворов и промывки образцов. Для изучения морфологии поверхности образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-7500F. Изучение элементного состава образцов провели с помощью энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) на приборе Hitachi TM 3030.

2. Подготовка трековых мембран. В исследовании использовались полиэтилентерефталатные ионно-трековые мембраны (ПЭТФ ТМ) с плотностью пор $1,12 \cdot 10^8$, полученные облучением ПЭТФ-пленок с толщиной 12 мкм ионами криптона на ускорителе ДЦ-60. Затем образцы облучали под УФ-лампой в течение 30 минут и после химического травления при температуре 85 °С в 2.2 М растворе едкого натрия получили мембраны с диаметром пор 250 нм. Далее ПЭТФ ТМ окисляли в 0,3М растворе H_2O_2 при pH=3 в течение 90 минут (с каждой стороны) под воздействием УФ-облучения, образцы дважды промыли в деионизированной воде, сушили на воздухе [6].

3. Модификация трековых мембран. Модификация поверхности трековых мембран была проведена с использованием 20 мМ меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС) или аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) в этаноле в течение 24 часов. После образцы промыли в этаноле и в деионизированной воде, высушили.

4. Синтез нанотрубок золота. Синтез нанотрубок золота внутри каналов ПЭТФ ТМ осуществлен химическим осаждением по методике *Martinetal* [4]. Первая стадия процесса осаждения золота: сенсбилизация. ПЭТФ ТМ погружали в водный раствор 0.026 М $SnCl_2$ и 0.07 М CF_3COOH на 45 минут с последующим промыванием в течение 5 минут в теплой проточной и дважды в деионизированной воде. На второй стадии – активации – мембрану погружали в раствор аммиачного нитрата серебра (0.059 М $AgNO_3$, 0.230 М NH_4OH) на 5 минут. После активации мембрану промыли в теплой проточной и деионизированной воде. На заключительном этапе ПЭТФ ТМ погрузили в раствор осаждения золота, состоящий из 0.127 М Na_2SO_3 , 0.625 М формальдегида, 0.025 М $NaHCO_3$ и раствора $Na_3[Au(SO_3)_2]$ (соотношение 1:10). Осаждение золота проводили при температуре 4-8 °С, pH=10 в течение 15 часов, с дополнительным добавлением 0.03 М раствора формалина осаждение проводили еще в течение 9 часов. После осаждения образцы промыли в этаноле, затем в деионизированной воде в течение 10-15 минут.

5. Определение реальной площади поверхности. Электрохимическое определение было произведено при комнатной температуре с помощью потенциостата EmStat3+. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (0.1М KCl), в качестве вспомогательного платиновый электрод. Реальную площадь поверхности ПЭТФ ТМ с нанотрубками золота (Au-ПЭТФ ТМ) определяли методом циклической вольтамперометрии в 0.1М серной кислоте. Диапазон измерения -0.3 до 1.8 В, скорость развертки 100 мВ/сек. Расчет реальной площади поверхности вели по формуле (1).

$$S = \frac{S_{ie}}{Q_0^S \cdot \vartheta} 100\% \quad (1)$$

где, S_{ie} – площадь под катодным пиком; Q_0^S – заряд, соответствующий монослойной адсорбции кислорода на единице поверхности; ϑ – скорость развертки потенциала.

Результаты и обсуждение. В работе нами были подобраны оптимальные условия химического осаждения золота на ПЭТФ ТМ. Исходя из литературных данных, известно, что, кинетика процесса зависит от изменения концентрации золота, pH и температуры осаждения [3]. Изменение данных параметров приводит к контролю толщины покрытия, адгезионных свойств.

С целью увеличения стабильности сенсора и равномерного осаждения золота была проведена модификация поверхности мембран меркаптопропилтриметоксисиланом (Au -

ПЭТФ ТМ МПТМС) или аминопропилтриэтоксисиланом (Au - ПЭТФ ТМ АПТЭС). Модификация проходит за счет образования ковалентных связей с поверхностью мембраны в результате гидролиза силанов (Si-O) и их реакцией с гидроксильными и карбоксильными группами на поверхности ПЭТФ ТМ. Для подтверждения модификации поверхности мембраны МПТМС, был проведен ЭДС анализ (рисунок 1). Количество серы исходя из полученных данных составило 1.9 ± 0.1 и кремния 0.7 ± 0.1 .

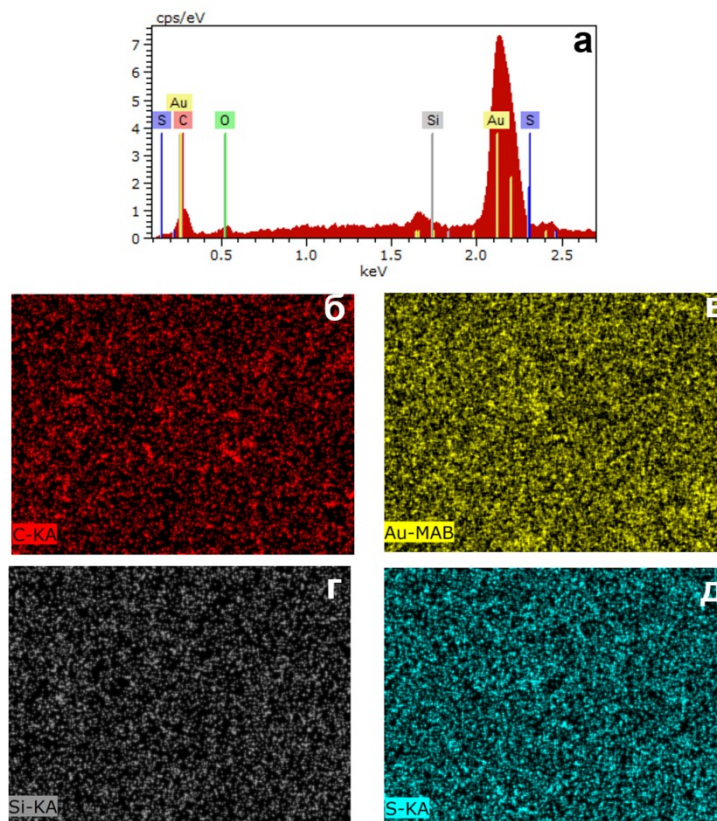


Рисунок 1. Результаты ЭДСанализа, модифицированного МПТМС Au –ПЭТФ ТМ: а – ЭДС спектр; б- распределение углерода; в – распределение золота; г – распределение серы; д – распределение кремния

На рисунке 2 представлены СЭМ снимки образцов, на которых видна различная морфология поверхности Au –ПЭТФ ТМ в зависимости от способа модификации ПЭТФ ТМ. Так, химическое осаждение золота привело к значительному уменьшению диаметра пор Au –ПЭТФ ТМ по сравнению с непокрытыми золотом мембраны (250 нм) (Au –ПЭТФ ТМ МПТМС - 156 ± 9 нм, пор Au –ПЭТФ ТМ АПТЭС - 177 ± 4 нм, когда для ПЭТФ ТМ диаметр пор составил 161 ± 5 нм). Также на изображениях наблюдается уменьшение размера наночастиц золота на поверхности ПЭТФ ТМ в зависимости от условий модификации (для ПЭТФ ТМ 41 ± 0.52 нм, модифицированные МПТМС - 26 ± 0.3 нм и модифицированные АПТЭС - 28 ± 0.6 нм). Таким образом, модификация ПЭТФ ТМ МПТМС приводит к получению гранул с наименьшим размером, что показывает большую шероховатость поверхности, следовательно, большую электрохимическую и каталитическую площадь взаимодействия.

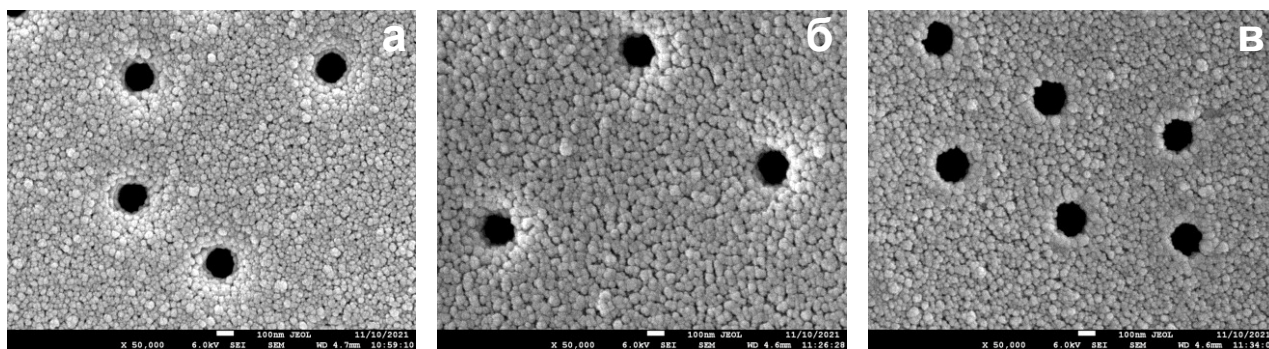


Рисунок 2. СЭМ изображения немодифицированной (а) и модифицированной МПТМС (б), АПТЭС (в) поверхности ПЭТФ ТМ

Для подтверждения образования нанотрубок золота внутри пор трековой мембраны, ПЭТФ ТМ была растравлена в 8 М растворе щелочи, с выделением нанотрубок золота. На рисунке 3 представлены СЭМ изображения, на которых видна морфология поверхности нанотрубок золота наружный диаметр которых соответствует диаметру пор исходной трековой мембраны (249 нм), толщина мембраны составляет 12 мм. Длина полученных золотых нанотрубок соответствует половине толщины трековой мембраны.

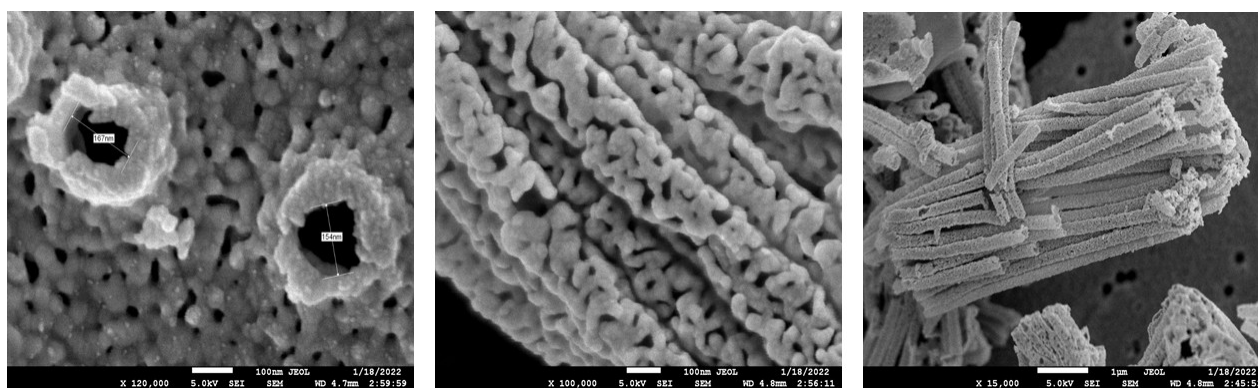


Рисунок 3. СЭМ изображения нанотрубок золота модифицированных МПТМС при разном увеличении

При определении реальной электроактивной площади поверхности с помощью циклической вольтамперометрии наблюдали, что катодный пик образца Au –ПЭТФ ТМ МПТМС выше, чем у немодифицированного и Au –ПЭТФ ТМ АПТЭС (рисунки 5а). Реальная площадь поверхности образца Au –ПЭТФ ТМ МПТМС составила $0.91 \pm 0.25 \text{ см}^2$, для образца Au –ПЭТФ ТМ АПТЭС $0.48 \pm 0.02 \text{ см}^2$, в то время как реальная площадь для немодифицированного образца составила $0.64 \pm 0.12 \text{ см}^2$. Модификация МПТМС приводит к увеличению электроактивной площади, благодаря образованию полых цилиндрических наноструктур.

Для исследования стабильности проводили непрерывные измерения в растворе NaOH (рисунки 4б и 4в). Стабильность сенсора, модифицированного МПТМС, составила 200 циклов с полной потерей активности и деградации осажденного слоя, тогда как для немодифицированного сенсора стабильность составила 150 циклов. Модификация поверхности ПЭТФ ТМ приводит к более плотному осажденному слою с мелкими гранулами золота, увеличивая стабильность сенсоров.

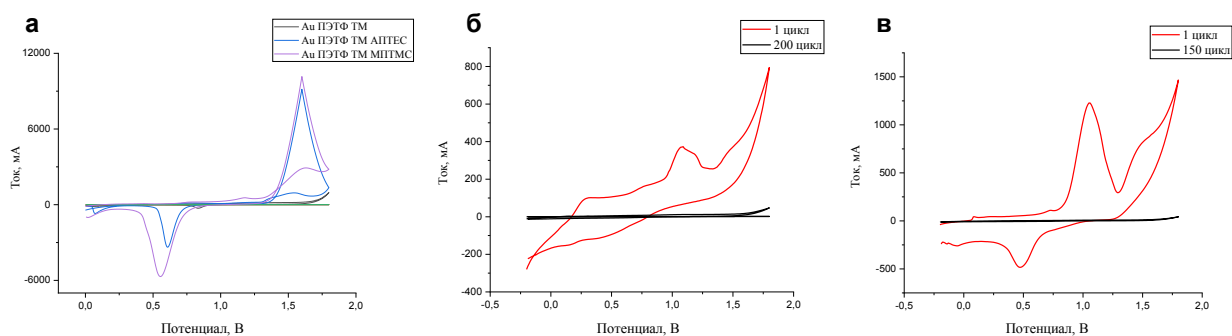


Рисунок 5. а) Циклические вольтамперограммы полученные для не модифицированного и модифицированных образцов Au –ПЭТФ ТМ; б)Циклическая вольтамперограмма Au - ПЭТФ ТМ МПТМС и в) Au - ПЭТФ ТМ

Заключение

В данной работе, ПЭТФ ТМ были модифицированы силанами содержащие amino- и меркапто-группы. Успешное проведение модификации было доказано результатами ЭДС анализа. Влияние используемых силанов на химическое осаждение золота было показано на СЭМ изображениях, где наблюдали уменьшение размера гранул, что показывает большую шероховатость поверхности, следовательно, увеличение электрохимической площади поверхности и стабильности сенсора. Модификация поверхности сенсоров помогает расширить область потенциальной возможности их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством энергетики Республики Казахстан (BR09158958).

Список литературы

1. Muench F., Kaserer S., Kunz U. Electroless synthesis of platinum and platinum – ruthenium nanotubes and their application in methanol oxidation// J. Mater. Chem, 2011. -№21. –P. 6286-6291.
2. Muench F., Hussein L., Stohn T. Templated synthesis of pure bimetallic gold/platinum nanotubes using complementary seeding and plating reactions// Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2016. -№508. – P. 197-204.
3. Velleman L., Shapter J., Losic D. Gold nanotube membranes// Encyclopedia of membrane science and technology, 2013. – P. 1-27.
4. Martin C.R. Nanomaterials: a membrane – based synthetic approach // Science. 1994. – Vol. 266. – P. 1961-1966.
5. Bessbousse H., Zran N., Godin B. Poly(4-vinyl pyridine) radiografted PVDF track etched membranes as sensors for monitoring trace mercury in water// Radiat. Phys. Chem., 2015. – Vol. 118 –P. 48-54.
6. Korolkov I.V., Mashentseva A.A. Гьвен О. The effect of oxidizing agent/systems on the properties of track-etched PET membranes//Polym. Degrad. Stab., 2014. –Vol. 107. – P.150-157.