

Создание тонких пленок из наночастиц серебра и их применение как основы для современных сенсоров

Работу выполнил: Битлев Р.Р.

Санкт-Петербург

2024 г.

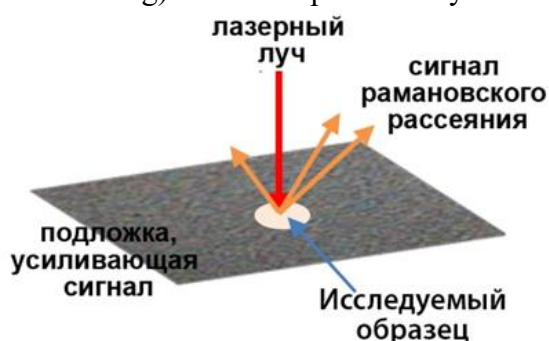
Цель проекта: создание тонких пленок из наночастиц серебра и тестирование их как сенсорных элементов. Пленки образуются путем самосборки на границе раздела двух жидкостей разной плотности и помещаются на твердую подложку. После этого они послужат основой для создания сенсорных элементов.

Задачи, которые необходимо решить для достижения цели проекта:

1. Изучение научных исследований, связанных с темой проекта (рамановская спектроскопия, синтез наночастиц (AgNPs), получение твердых подложек для спектрометрии) и литературы по теме проекта.
2. Проведение синтеза наночастиц серебра и изучение полученных растворов.
3. Проведение самосборки наночастиц серебра на границе раздела фаз и изучение её особенностей.
4. Перенесение полученных тонких плёнок из наночастиц серебра на твёрдую подложку
5. Изучение микроструктуры пленок с наночастицами серебра с помощью атомно-силового микроскопа.
6. Тестирование твердых подложек с помощью красителей. Проверка работоспособности сенсорного элемента при проведении рамановской спектроскопии.

Актуальность проекта. Сенсорные материалы, созданные с помощью помещенных на твердую подложку пленок из наночастиц серебра, являются высокоэффективными и сравнительно недорогими в производстве. Синтез наночастиц достаточно просто проводится и позволяет получить большую площадь поверхности. Расход наночастиц, необходимый для производства сенсоров, небольшой. Также наночастицы серебра обладают высокой реакционной способностью. Пленки из наночастиц серебра обладают однородностью сигнала на всей поверхности сенсорного элемента.

С помощью описываемых сенсорных материалов могут быть созданы сенсоры, которые способны усиливать интенсивность сигнала рамановского рассеяния и используются в таком современном методе анализа вещества как рамановская спектроскопия. SERS (surface enhanced Raman scattering) или поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия - метод комбинационного рассеяния, при котором производится одновременно количественный и качественный анализ вещества. Это эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения вещества. При



проведении рамановской спектроскопии исследуемый образец освещается лазерным лучом с определенной длиной волны лазера, которая не поглощается образцом.

Рамановская спектроскопия обладает большим количеством достоинств. Этот метод позволяет проводить неразрушающий и неконтактный анализ вещества. Например, позволяет определить вещество, находящееся в прозрачной емкости и без вскрытия упаковки. Как правило, действие лазера при проведении рамановской спектроскопии безвредно для образца. С помощью рамановской спектроскопии можно проводить анализ и жидкостей, и порошков, и твердых образцов, при этом не требуется сложной пробоподготовки. Такие качества данного метода позволяют широко применять его в медицине. Например, при химическом анализе лекарств, при диагностике злокачественных и доброкачественных опухолей, при мониторинге рака с использованием легкодоступных биологических жидкостей, для неинвазивного исследования биологических тканей.

Подобные спектрометры находят применение и в других сферах, где необходимо провести анализ вещества дистанционно (например, в химической промышленности, при обнаружении взрывчатых веществ с безопасного расстояния с помощью лазерных лучей), также - для исследования произведений искусства и для анализа продуктов коррозии на поверхности артефактов. Например, при установлении подлинности картин этим методом можно идентифицировать отдельные пигменты. Также применяется при исследовании статуй, керамики, драгоценных камней, для исследования химического состава исторических документов, в криминалистике - при анализе улик.

Таким образом, работа над созданием, изучением и усовершенствованием эффективных и доступных сенсорных материалов для рамановской спектроскопии, таких как пленки из наночастиц серебра, является крайне необходимой и актуальной. Для рамановской спектроскопии требуется большое количество сенсорных элементов, способных усиливать интенсивность сигнала рамановского рассеяния. Кроме рамановской спектроскопии данные сенсорные элементы могут применяться в электрохимии, в спектрофлуориметрии.

Интердисциплинарность проекта. При работе над проектом затрагивалась не только область химической науки, но и область физики и математики (проведение расчета диаметра и концентрации наночастиц серебра по спектрам поглощения, нахождение резонансной частоты для зонда атомно-силового микроскопа). Также необходимы были навыки программирования и работы с электронным оборудованием (работа с атомно-силовым микроскопом в программе Nova Spm, обработка показаний UV-VIS спектроскопии).

Методика, оборудование, ход работы

Этап 1. Получение SERS-активных коллоидов наночастиц серебра по методу Леопольда-Лендла¹.

Оборудование: штативы и лапки, термостойкие круглодонные колбы, нагревательные лабораторные плитки, магнитная мешалка и якорёк.

Реактивы для получения наночастиц серебра (AgNPs): AgNO_3 (нитрат серебра), $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (раствор гидроксилламин гидрохлорида, восстановитель, кислая среда) и NaOH (гидроксид натрия, создает нейтральную среду). Для приготовления всех водных растворов использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением не менее $18.2 \text{ МОм}\cdot\text{см}$.

Способ 1. В колбе при непрерывном интенсивном перемешивании к 90 мл $1.11 \times 10^{-3} \text{ М}$ нитрата серебра быстро добавляли 30 мл раствора гидроксилламин гидрохлорида ($1.5 \times 10^{-2} \text{ М}$) с 30 мл гидроксида натрия ($3 \times 10^{-2} \text{ М}$).

Способ 2. При непрерывном интенсивном перемешивании к 60 мл раствора гидроксилламин гидрохлорида ($1.67 \times 10^{-3} \text{ М}$) с 60 мл гидроксида натрия ($3.33 \times 10^{-3} \text{ М}$) добавляли 10 мл раствора $1 \times 10^{-2} \text{ М}$ нитрата серебра.

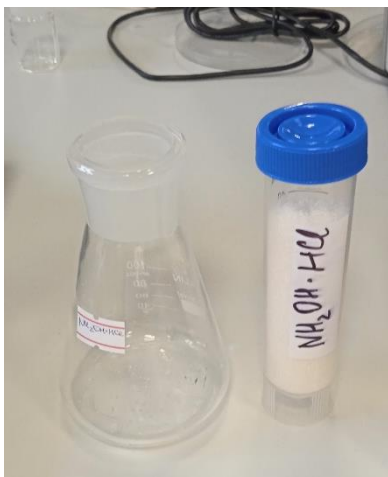


Для очистки колбы от Ag^+ и от AgNPs использовали HNO_3 (конц.). Затем промывали деионизированной водой.

В получаемых золях серебра окончательная кислотность среды нейтральная, $\text{pH}=7$. Реакция восстановления протекала моментально, в течение нескольких секунд. Коллоиды серебра проявляли SERS-активность сразу после их синтеза.

Установка для синтеза AgNPs.

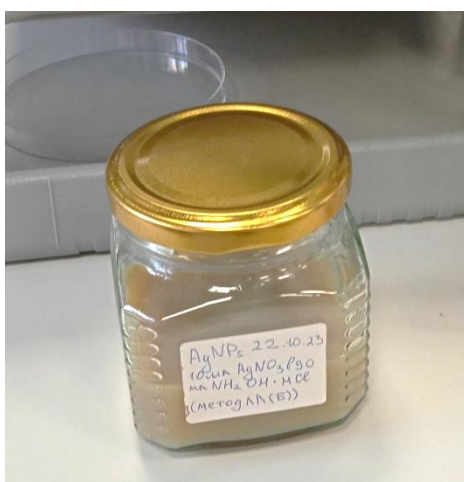
¹ N. Leopold, B. Lendl. A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 5723-5727.



Колба и реактив - гидроксилламин гидрохлорида



Для хранения переливаем раствор с наночастицами серебра (AgNPs) в ёмкости.



Ёмкость с полученным AgNPs.

Этап 2. UV-VIS спектроскопия синтезированных AgNPs. Расчет количества AgNPs для проведения самосборки наночастиц.

Реактивы: TTF (Тетратиафульвален), C_6H_{14} (Гексан), раствор наночастиц серебра (AgNPs), деионизированная вода.

Оборудование: химическая посуда, пипетдозатор.

Нужно было рассчитать необходимое количество наночастиц серебра для заполнения площади поверхности одной капли TTF ($\approx 7.6 \text{ см}^2$) плотноупакованным слоем. TTF обладает особыми электрическими свойствами. После адсорбции акцептирует электроны и AgNPs притягиваются к нему (Кулоновское взаимодействие).

Формула для расчета количества наночастиц в предположении гексагональной упаковки:

$$V = \frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{S}{c \langle d \rangle^2}$$

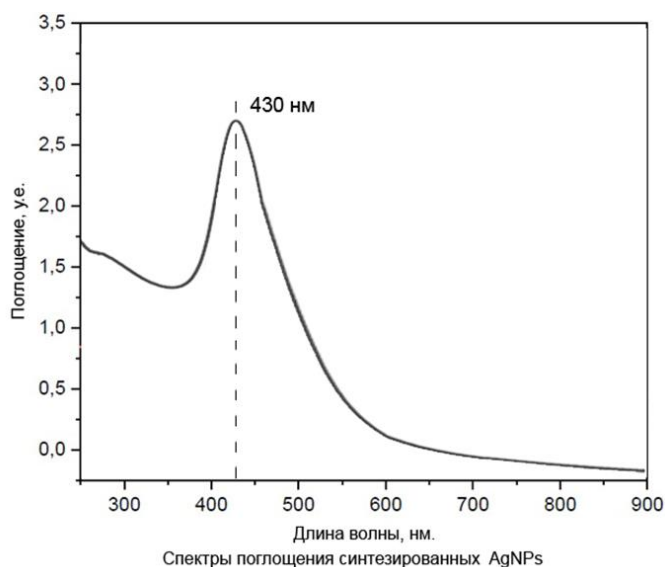
V – искомый объём раствора (мкл)

c – концентрация наночастиц (1/мкл)

$\langle d \rangle$ – средний диаметр наночастиц (нм)

S – площадь поверхности, которую нужно заполнить (мм²)

Использовали метод расчёта концентрации и среднего диаметра наночастиц серебра по спектрам поглощения². С помощью UV-VIS спектроскопии (ультрафиолетово-видимая спектроскопия) измерили спектр поглощения синтезированных AgNPs, узнали положение пика поглощения при длине волны 430 нм. На основе полученных данных в программе Wolfram Mathematica рассчитали по алгоритму средний диаметр AgNPs ($d \approx 79$ нм).



Было рассчитано, что на площадь 3400 мм² нужно 9546 мкл раствора наночастиц диаметром 79×10^{-6} мм концентрацией 6.59×10^7 1/мкл. Таким образом, для одной капли ТТФ с площадью поверхности ≈ 7.6 см² необходимо 2133 мкл раствора наночастиц.



Добавление AgNPs разного объема к ТТФ

Этап 3. Проведение самосборки AgNPs. Получение слоя наночастиц серебра на границе раздела двух сред (вода – гексан).

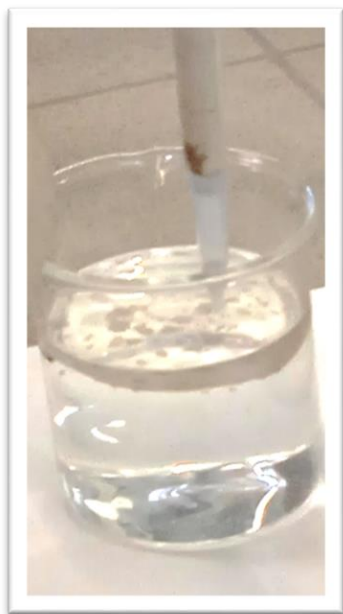
В пробирке к 1 мл 1 мМ раствора ТТФ добавили рассчитанное количество AgNPs, тщательно встряхивали до образования одной крупной капли и обесцвечивания раствора. Произошла самосборка AgNPs. Произошло образование целого слоя (монослоя) только в тех случаях, когда объем добавленного раствора AgNPs был больше расчетного 2223 мкл.

² Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nano particles from UV-Vis Spectra. Anal. Chem. 2007, 79 (11), 4215–4221.

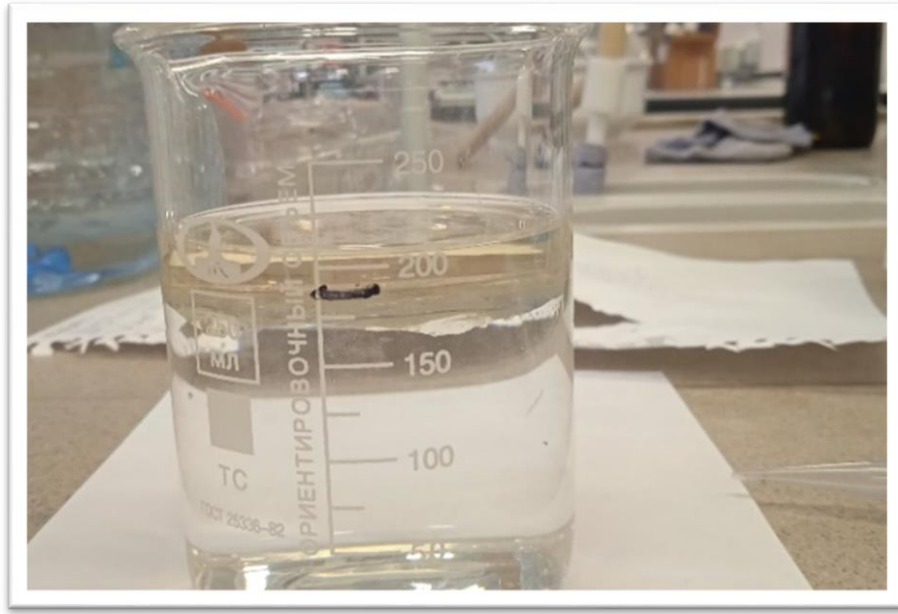


В силанизированный стакан³ с деионизированной водой добавили гексан, образовалась граница раздела двух сред. К границе раздела сред подносили кончик пипетдозатора и капали раствор AgNPs с TTF. Получили слой наночастиц серебра на границе раздела.

Полученный образец после самосборки



Добавление гексана к воде.
Образование границы раздела 2 сред



Образование слоя частиц НСП на границе
двух сред

³ Стекло, из которого изготовлена силанизированная посуда, покрывается специальными соединениями – силанами (например, дихлордиметилсилан), за счет которых поверхность становится максимально инертной и гидрофобной.

Этап 4. Перенос получившихся пленок из наночастиц серебра на подложки.

Реактивы: наночастицы серебра на границе раздела фаз воды и гексана в силанизированном стакане.

Оборудование: силанизированный стакан, пинцет, чашка Петри.

После получения слоя наночастиц серебра на границе воды и гексана необходимо было перенести получившуюся пленку на подложки. Использовали метод аквапринт: пинцетом брали подложки, окунали их на уровень границы раздела фаз, где образовалась пленка AgNPs.

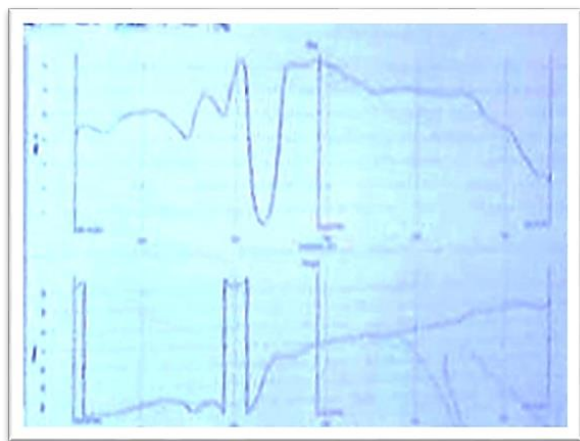


После этого покрытые слоем AgNPs подложки выкладывали в чашку Петри или на стекло.

Подложки с нанесенной плёнкой AgNPs в чашке Петри. Размер образцов около 0,8x0,9 см.

Этап 5. Работа с атомно-силовым микроскопом для получения изображения и изучения микроструктуры поверхности пленок с AgNPs.

Для работы с атомно-силовым микроскопом использовали программу Nova Sptm. Настраивали его так, чтобы характеристики DFL = 0,1 LF = 0,1, Laser было достаточно



Поиск резонансной частоты колебаний кантилевера.

большим (26-32). Находили и устанавливали резонансную частоту для использовавшегося зонда атомно-силового микроскопа (319 кГц). При работе в полуконтактном режиме получали изображение поверхности пленки. Снимали участок пленки размером 1x1 мкм. Меняя скорость и качество, удавалось получить различные изображения. Обнаруженные дефекты не превышали 200-300 нм.



Полученные изображения поверхностей пленок AgNPs.

Этап 6. Тестирование твердых подложек с AgNPs в рамановской спектроскопии с помощью красителей. Проверка работоспособности сенсорного элемента.

На данный момент этап тестирования подложек с пленками из наночастиц серебра с помощью красителей не завершен.

Результаты работы. В ходе работы над проектом были выполнены следующие задачи:

1. Изучены научные исследования и литература по теме проекта.
2. Успешно проведен синтез наночастиц серебра. Были определены средние диаметры AgNPs и их концентрация по размерам с помощью UV-Vis (ультрафиолетово–видимая спектроскопии). Средний размер частиц составил $d \approx 79$ нм. На основе полученных

данных были проведены расчеты для определения количества AgNPs, необходимого для заполнения определенной площади поверхности.

3. Проведена самосборка AgNPs и получены пленки на границе раздела сред.

4. Пленки были перенесены на твердые подложки и изучены с помощью атомно-силового микроскопа. Обнаруженные дефекты не превышали 200-300 нм.

Выводы. На данном этапе работы над проектом можно сделать следующие выводы: получение тонких пленок из наночастиц серебра с помощью самосборки частиц на границе двух сред действительно является эффективным и доступным способом, не требующих сложных лабораторных условий и позволяющим получить пленки с большой площадью поверхности. Тонкие пленки из наночастиц серебра помещенные на твердую подложку в перспективе могут успешно использоваться в качестве сенсоров при проведении рамановской спектроскопии, так как наночастицы серебра имеют высокую реакционность и хорошо усиливают сигнал рамановского рассеяния.

Следующий этап работы - тестирование пленок из AgNPs на твердых подложках в качестве сенсорных элементов для рамановской спектроскопии, - находится на данный момент на стадии реализации.

Список литературы

1. Новикова В.А., Варжель С.В., Рассеяние света и его применение в волоконной оптике – СПб: Университет ИТМО, 2019.
2. Поджарая К. С. Анализ методов получения наноразмерных частиц серебра // Успехи в химии и химической технологии. 2012. №7 (136). Стр. 85-87.
3. Беккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009.
4. Нанотехнологии. Азбука для всех. Под ред. Третьякова Ю.Д., М.: 2008.
5. Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nano particles from UV-Vis Spectra. Anal. Chem. 2007, 79 (11), 4215–4221.
6. Smirnov, E.; Scanlon, M. D.; Momotenko, D.; Vrubel, H.; Méndez, M. a; Brevet, P.-F.; Girault, H. H. Gold Metal Liquid-Like Droplets. ACS Nano 2014, 8 (9), 9471–9481.
7. N. Leopold, B. Lendl. A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 5723-5727.

Работа выполнена в научно-образовательном центре Инфохимии (НОЦ Инфохимии) Федерального Государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Наставник: Смирнов Е. А. (Профессор национального исследовательского университета ИТМО, кандидат химических наук)

Ментор: Павлова А. А. (Бакалавр 3 курса университета ИТМО)