

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

Работу выполнил: Битлев Роберт
Ученик 10 класса ГБОУ лицей № 533
Наставник: Смирнов Е. А. (Профессор
университета ИТМО, кандидат химических наук)
Ментор: Павлова А. А. (Бакалавр 3 курса
университета ИТМО)

Санкт-Петербург, 2023-2024 гг.

Цели и задачи проекта

Цель проекта:

создание тонких пленок из наночастиц серебра и тестирование их как сенсорных элементов.

Предмет исследования:

проведение самосборки наночастиц серебра (AgNPs) и помещение пленок AgNPs на твердую подложку.

Объект исследования:

наночастицы серебра на твердых подложках.

Задачи:

1. Изучение научных исследований и литературы по теме проекта.
2. Синтез наночастиц серебра, изучение полученных растворов.
3. Проведение самосборки наночастиц серебра на границе раздела двух сред.
4. Перенесение полученных тонких плёнок из наночастиц серебра на твёрдую подложку
5. Изучение микроструктуры пленок с помощью атомно-силового микроскопа.
6. Тестирование твердых подложек с помощью красителей. Проверка работоспособности сенсорного элемента в рамановской спектроскопии.

Интердисциплинарность проекта

Работа над проектом не ограничивалась только областью химии, но также касалась физики и математики, навыков программирования и работы с электронными устройствами (атомно-силовой микроскоп, UV-VIS спектрофотометр).

Физика и математика:

Требовалось понимание такого физического явления как рамановское рассеяние, а также - способов усиления интенсивности его сигнала с помощью плазмонных металлов.

Проведение расчета диаметра и концентрации наночастиц серебра по спектрам поглощения с помощью UV-VIS спектроскопии и нахождение резонансной частоты для зонда атомно-силового микроскопа также основывалось на знании физических законов и математики.

Химия:

Химические методы позволяют получить наночастицы в результате реакции химического восстановления в растворе ионов металлов.

Образование на границе двух сред тонкой пленки AgNPs основывается на таких химических явлениях как образование на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей пленок и кластеров твердых частиц, которые связываются с поверхностью раздела.

Программирование:

работа с атомно-силовым микроскопом в программе Nova Spm, обработка показаний UV-VIS спектроскопии на компьютере.

Актуальность проекта

1. Тонкие пленки из наночастиц серебра, помещенные на твердые подложки, служат сенсорным материалом для рамановской спектроскопии.

2. Способ получения тонких пленок из AgNPs (самосборка пленок на границе двух несмешивающихся жидкостей) достаточно прост, доступен и экономичен:

- не требуется сложных лабораторных условий;
- можно получить пленки на поверхностях большой площади;
- не требуется большого расхода наночастиц.

3. Достоинства сенсорного материала на основе пленок из AgNPs:

- усиливает интенсивность сигнала рамановского рассеяния (серебро является плазмонным металлом, плазмоны серебра возбуждаются лазером, что приводит к усиленному движению электронов проводимости в металле и к увеличению электрических полей, окружающих металл, что резко усиливает интенсивность сигнала);
- обладает высокой реакционной способностью;
- позволяет получать однородный сигнал по всей поверхности.

4. Кроме рамановской спектроскопии сенсоры на основе пленок AgNPs на твердой подложке могут применяться в электрохимии и спектрофлуориметрии.

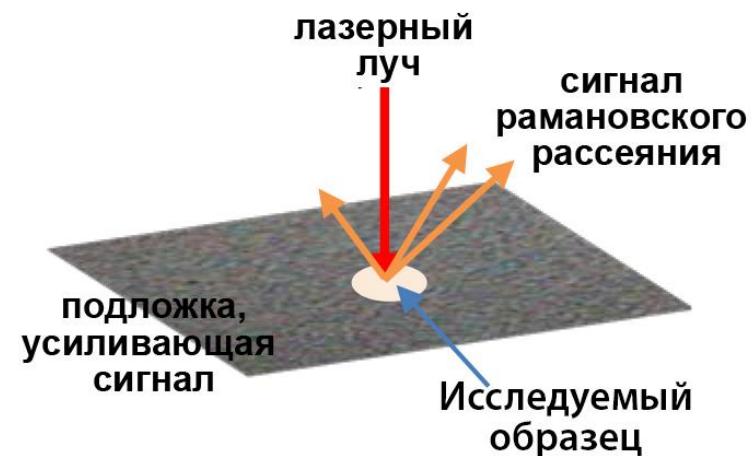


Схема рамановской спектроскопии с использованием подложки, усиливающей сигнал

Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия – современный неразрушающий и неконтактный метод количественного и качественного анализа вещества.

Для применения данного метода необходим сенсорный материал, который усиливает интенсивность сигнала рамановского рассеяния (SERS (surface enhanced Raman scattering) или поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия).

Одним из таких сенсорных материалов являются пленки из наночастиц серебра на твердой подложке.

Сферы применения рамановской спектроскопии:

Медицина - диагностика опухолей, мониторинг рака, неинвазивное исследование биологических тканей и жидкостей

Химия - анализ веществ (в том числе опасных, взрывчатых), лекарств

История – исследование, атрибуция предметов искусства и артефактов

Криминалистика - исследование улик



Портативный спектрометр для анализа веществ на основе рамановской спектроскопии

Материалы и оборудование



Реактив - гидроксилламин
гидрохлорида

Реактивы:

AgNO_3 (нитрат серебра),
 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (раствор гидроксилламин
гидрохлорида, восстановитель, кислая среда),
 NaOH (гидроксид натрия, создает нейтральную
среду),
Деионизированная вода (с удельным
сопротивлением не менее $18.2 \text{ МОм}\cdot\text{см.}$),
 TTF (Тетратиофульвален ($\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2$)₂),
 C_6H_{14} (Гексан)

Оборудование для синтеза наночастиц серебра:

Штативы, лапки,
Термостойкие круглодонные колбы,
Химическая посуда,
Нагревательные лабораторные плитки, Магнитная мешалка и якорёк,
Пипетдозатор,
Силанизированный стакан.



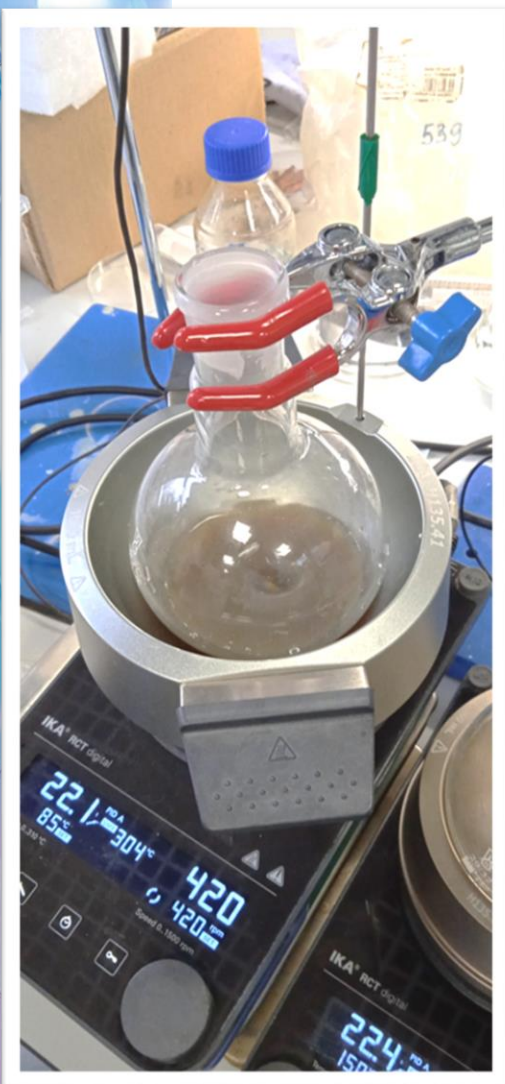
Атомно-силовой микроскоп

Оборудование для изучения наночастиц:

Спектрофотометр для UV-VIS
спектроскопии,
Оптический микроскоп,
Атомно-силовой микроскоп

Ход работы

I. Получение коллоидов наночастиц серебра по методу Леопольда-Лендла



Установка для синтеза AgNPs.
Магнитная мешалка

1. Собрали установку для синтеза наночастиц серебра (AgNPs)



2. При непрерывном помешивании внесли в колбу реактивы для получения AgNPs

Способ 1

к 90 мл AgNO_3 (1.11×10^{-3} М) добавляли
30 мл раствора $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1.5×10^{-2} М)
с 30 мл NaOH (3×10^{-2} М)

Способ 2

к 60 мл раствора $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1.67×10^{-3} М)
с 60 мл NaOH (3.33×10^{-3} М)
добавляли 10 мл раствора AgNO_3 (1×10^{-2} М)



3. Полученный коллоидный раствор AgNPs перелили в емкости для хранения



Емкость с полученными AgNPs

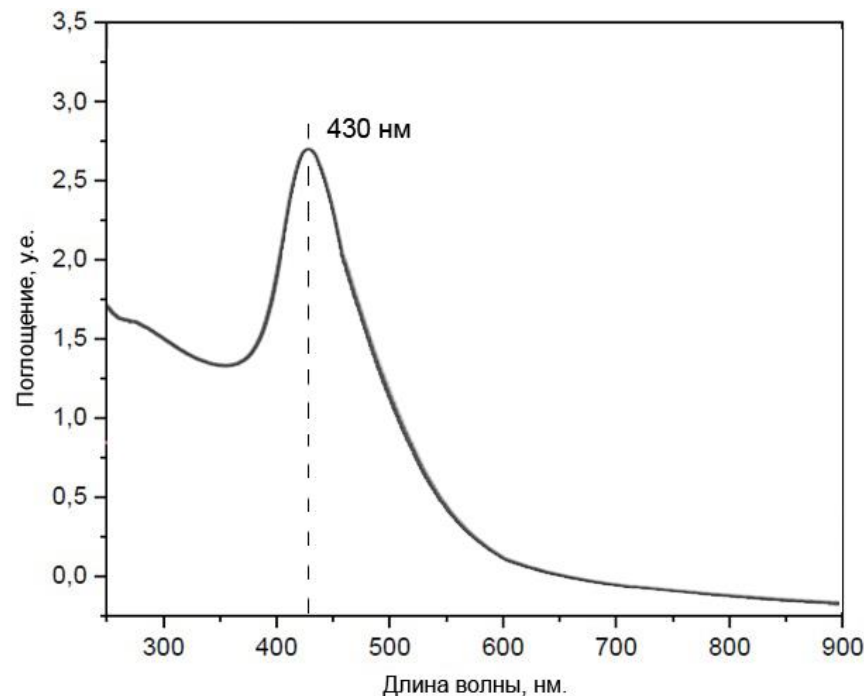
В получаемых золях серебра окончательная кислотность среды нейтральная, $\text{pH}=7$. Реакция восстановления протекала моментально, в течение нескольких секунд. Коллоиды серебра проявляли SERS-активность сразу после их синтеза

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

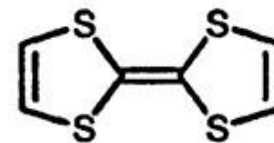
1. С помощью UV-VIS спектроскопии измерили спектр поглощения синтезированных AgNPs, узнали положение пика поглощения при длине волны 430 нм. На основе полученных данных в программе Wolfram Mathematica рассчитали по алгоритму средний диаметр AgNPs ($d \approx 79$ нм).



2. Рассчитали необходимое количество наночастиц серебра для заполнения плотноупакованным слоем площади поверхности одной капли Тетратиафульвалена (TTF) ≈ 7.6 см².



Спектры поглощения синтезированных AgNPs



тетратиафульвален

TTF обладает особыми электрическими свойствами. После адсорбции акцептирует электроны и AgNPs притягиваются к нему (Кулоновское взаимодействие)

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

V – искомый объем раствора (мкл)
 c – концентрация наночастиц (1/мкл)
 $\langle d \rangle$ – средний диаметр наночастиц (мм)
 S – площадь поверхности, которую нужно заполнить (мм²)

Формула для расчета количества наночастиц в предположении гексагональной упаковки

Результаты расчетов:

на площадь 3400 мм² нужно
9546 мкл раствора AgNPs
диаметром 79×10^{-6} мм
концентрацией 6.59×10^7 1/мкл

для одной капли TTF
с площадью поверхности ≈ 7.6 см²
нужно 2133 мкл раствора AgNPs

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



Полученный образец после самосборки

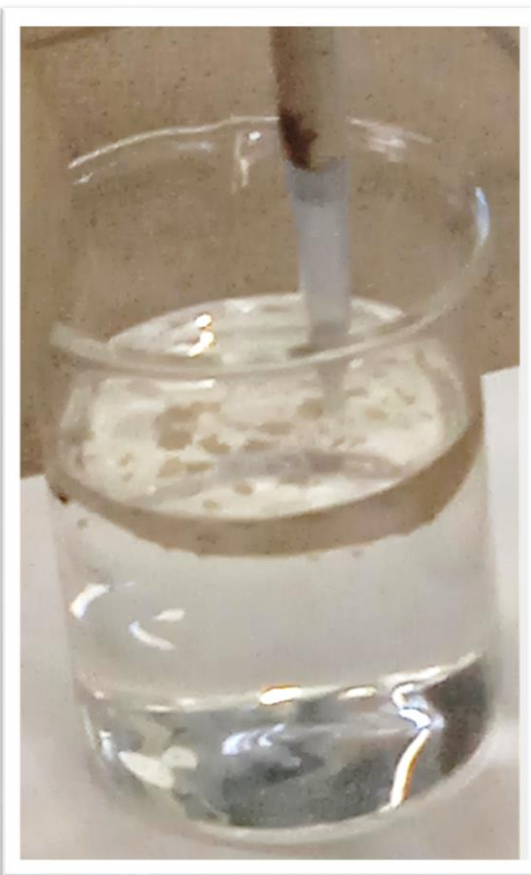
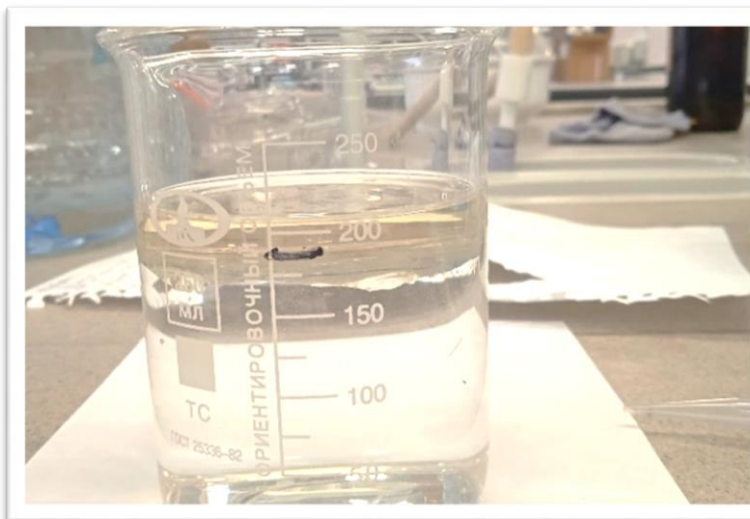
1. В пробирке к 1 мл 1 мМ раствора TTF добавили рассчитанное количество AgNPs, тщательно встряхивали до образования одной крупной капли и обесцвечивания раствора. Произошла самосборка AgNPs



2. В силанизированный стакан с деионизированной водой добавили гексан, образовалась граница раздела двух сред.



3. Пипетдозатором капали раствор с TTF. Получили слой наночастиц серебра на границе раздела.



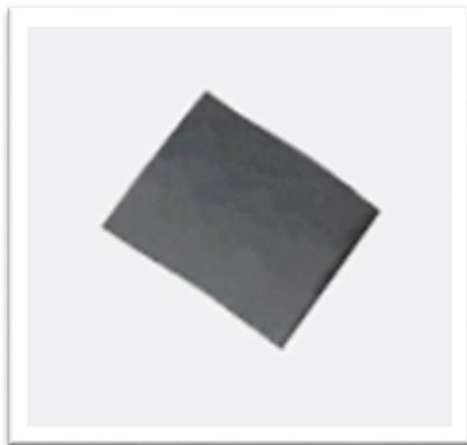
Получение слоя AgNPs на границе раздела двух сред

IV. Перенос получившихся пленок из наночастиц серебра на подложки

1. Использовали метод **аквапринт**:
пинцетом брали подложки, окунали их на
уровень границы раздела фаз, где
образовалась пленка AgNPs.



2. Покрытые слоем AgNPs подложки
выкладывали в чашку Петри или на
стекло.



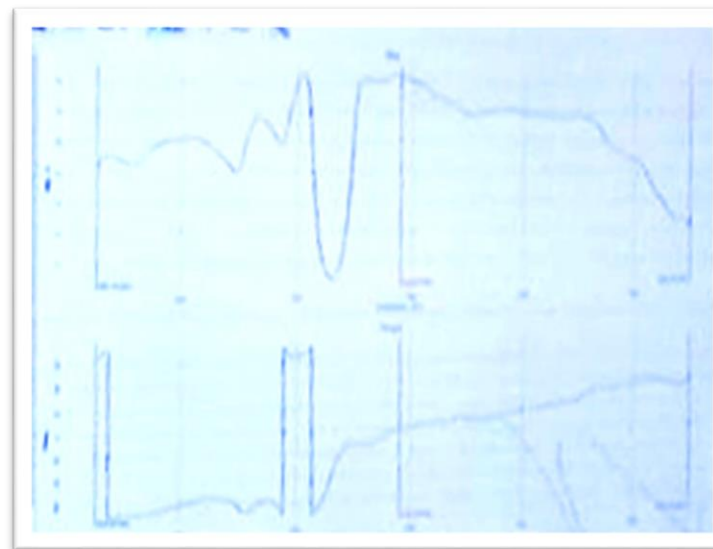
Перенесенные на твердую подложку пленки
AgNPs, размер образцов около 0,8x0,9 см.

V. Получение изображения и изучение микроструктуры поверхности пленок с AgNPs

1. Находили и устанавливали резонансную частоту для зонда атомно-силового микроскопа.

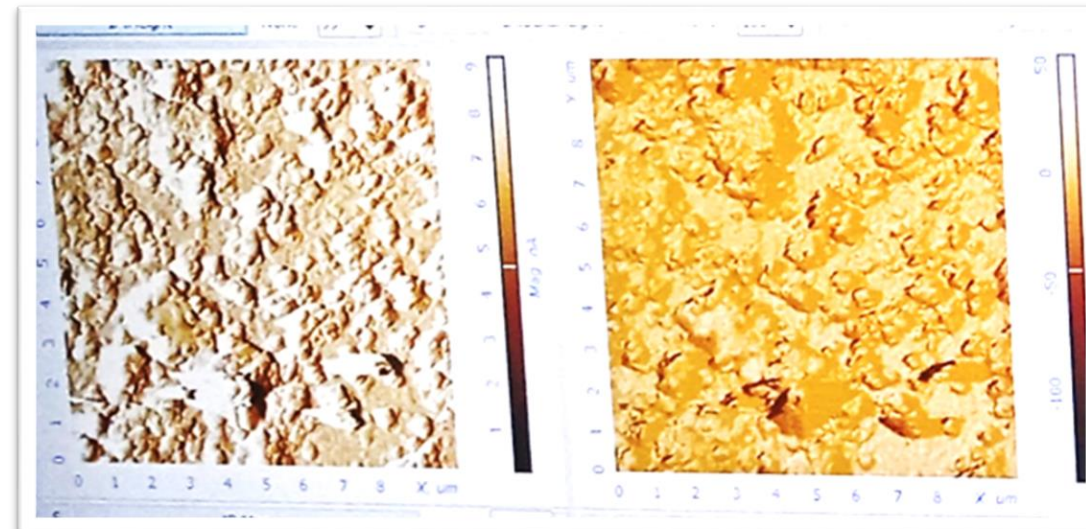
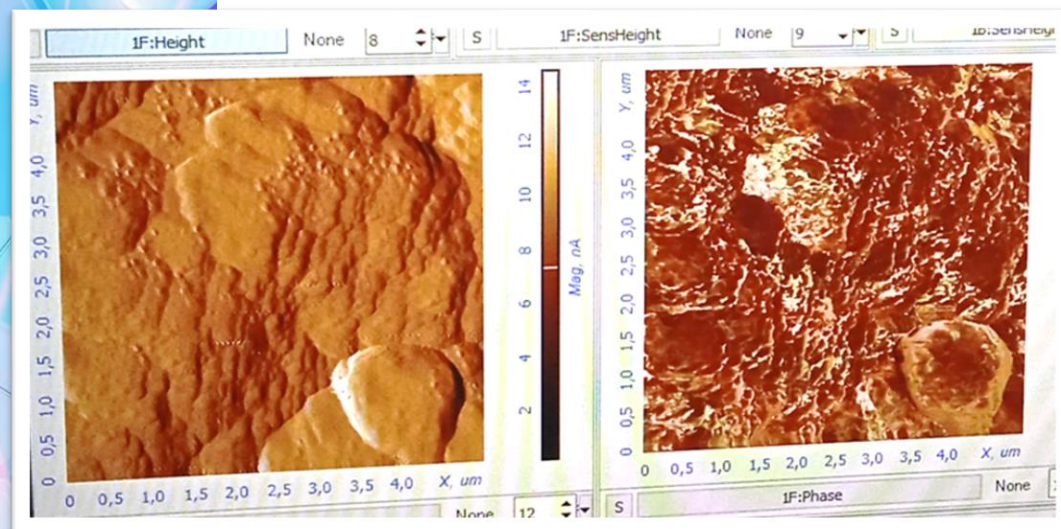


2. Работу проводили в полуконтактном режиме, снимали участки пленок размером 1x1 мкм. Обнаруженные дефекты на пленках AgNPs не превышали 200-300 нм.



Настройки:
DFL = 0,1
LF = 0,1
Laser = 30,5
Резонансная частота
для зонда атомно-силового
микроскопа - 319 кГц

Поиск резонансной
частоты колебаний
кантилевера.



Полученные изображения поверхностей пленок AgNPs.

VI. Тестирование твердых подложек с AgNPs. Проверка работоспособности сенсорного элемента

Этап тестирования пленок из AgNPs на твердых подложках в качестве сенсорных элементов для рамановской спектроскопии на данный момент не завершен и находится на стадии реализации.

ВЫВОДЫ

1. Был проведен синтез наночастиц серебра (AgNPs).
2. Были определены средние диаметры AgNPs и их концентрация с помощью UV-Vis (ультрафиолетово–видимая спектроскопии). На основе полученных данных были проведены расчеты для определения количества AgNPs, необходимого для заполнения определенной площади поверхности.
3. Была проведена самосборка AgNPs и получены пленки на границе раздела сред.
4. Пленки были перенесены на твердые подложки и изучены с помощью атомно-силового микроскопа.

Получение тонких пленок из наночастиц серебра с помощью самосборки частиц на границе двух сред является эффективным и доступным способом.

Тонкие пленки из AgNPs, помещенные на твердую подложку могут успешно использоваться в качестве сенсоров при проведении рамановской спектроскопии.

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.; Vrabel, 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.