

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**Новые оптические материалы, получаемые методами золь-гель  
и электроформования**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Морозовой Анастасии Андреевны

Научный руководитель

зав. каф., д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ Т.Ю. Русанова

Зав.кафедрой

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ Т.Ю. Русанова

Саратов 2019

## Введение

Метод гигантского комбинационного рассеяния света основан на эффекте плазмонного резонанса, которым обладают наночастицы (НЧ) металлов (например, серебро (Ag), золото (Au), платина (Pt), медь (Cu)) [1, 2]. Принято полагать, что существует два основных механизма увеличения сечения комбинационного рассеяния адсорбированных молекул: первый - электромагнитный механизм, который заключается в том, что коллективные осцилляции электронов на поверхности металлических НЧ возбуждают сильное ближнее поле в исследуемых молекулах [3]. Второй - химический механизм, основанный на переносе заряда между исследуемой молекулой и металлической наночастицей. Общий коэффициент усиления складывается из этих двух механизмов усиления [4].

Классическими материалами для реализации ГКР являются металлические наноструктуры с размером от 1 до 100 нм. При этом, как правило, такие ГКР-активные наноструктуры деградируют со временем, поскольку поверхность металла не защищена, вследствие чего может происходить окисление металла, а также агломерация наночастиц [5]. В связи с этим на протяжении последних лет проводятся разработки гибридных материалов для ГКР, в которых наночастицы стабилизированы в матрице – это может быть оксид кремния, полистирол, углерод, полиакрилонитрил или другие диэлектрические либо полупроводниковые материалы [6]. При разработке и создании ГКР-активных подложек большое внимание ученых уделялось монометаллическим наночастицам [7].

Задача создания гибридных материалов для ГКР представляется чрезвычайно актуальной. Методы создания гибридных материалов, содержащих наночастицы в матрице, как правило, имеют много стадий: сначала синтезируются все составные компоненты по отдельности, а на последующих этапах процедуры синтеза происходит их взаимное внедрение

или объединение [8]. Получаемые гибридные наноструктуры, как правило, неоднородны по составу и морфологии, а также достаточно нестабильны и разрушаются со временем.

Так же актуальной задачей в последние годы стала разработка просветляющих золь-гель покрытий для стекол, применяющихся в солнечных батареях, приборостроении; модификация методик получения золь-гель покрытий для достижения более высокого коэффициента пропускания.

Цель работы состояла в получении просветляющих покрытий на основе золь-гель пленок и ГКР-платформ на основе золь-гель материалов и нановолокон полиакрилонитрила со встроенными наночастицами серебра.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Получение и характеристика золь-гель пленок в качестве просветляющих покрытий.
2. Получение и характеристика золь-гель материалов с наночастицами серебра (З-Г пленки, З-Г сорбенты).
3. Получение и характеристика нановолокон полиакрилонитрила с наночастицами серебра.
4. Оценка возможности применения полученных материалов в качестве ГКР-платформ для определения модельных соединений (родамин Б, родамин БЖ) и некоторых антибиотиков.

Настоящая магистерская работа включает в себя следующие главы:

1. Литературный обзор
  - 1.1. ГКР-платформы
    - 1.1.1. ГКР-спектроскопия: основные принципы и преимущества
    - 1.1.2. ГКР-платформы на основе нановолокон
    - 1.1.3. ГКР-платформы на основе золь-гель материалов
  - 1.2. Просветляющие покрытия
2. Экспериментальная часть
  - 2.1. Реагенты
  - 2.2. Аппаратура и техника измерений
3. Результаты и их обсуждение
  - 3.1. Получение и характеристика золь-гель материалов
    - 3.1.1. Золь-гель пленки
    - 3.1.2. Золь-гель сорбенты
  - 3.2. Получение и характеристика нановолокон полиакрилонитрила с наночастицами серебра
  - 3.3. ГКР-платформы на основе полученных наноматериалов со встроенными наночастицами серебра

## Основное содержание работы

### *Золь-гель пленки с поверхностно-активными веществами*

Золь-гель материалы на основе ТЭОС с модифицирующими добавками поверхностно-активных веществ получали в условиях кислотного катализа.

Смешивали:

- 3,5 мл ТЭОС
- 2,5 мл этилового спирта
- 1 мл раствора соляной кислоты с рН 1,5 (0,03 М)

Смесь выдерживали при температуре 65-70°C в течение 1 часа, далее вводили добавку ПАВ и выдерживали еще 30 минут. Затем разбавляли этиловым спиртом в соотношении 1:5. К 7 мл смеси добавляли 35 мл спирта. Общий объем составлял 42 мл. Для покрытия больших стекол объемы каждого раствора увеличиваются пропорционально до 200 мл (для покрытия стекол 10x10 см) и до 3000 мл (для покрытия стекол 30x30 см).

Согласно литературным данным [9] для снижения трещинообразования в пленках и повышения их пропускания вводят добавки ПАВ. Нами с этой целью апробированы цетилпиридиния хлорид (ЦПХ) как представитель катионных ПАВ (кПАВ) и Бридж-35 как представитель неионогенных ПАВ (нПАВ).

Полученную смесь выдерживали сутки перед нанесением на стёкла. Плёнки наносили методом погружения с помощью оригинальной установки, разработанной в Саратовском Институте стекла (ОАО «СИС»), при этом варьировали скорость погружения стекла в реакционную З-Г смесь.

При таком способе нанесения покрытие получается равномерное, можно покрывать стекла любого размера (методика опробована на стеклах 5x5 см, 10x10 см и 30x30 см). При центрифугировании З-Г покрытие

получается неравномерным, и такой способ применим только для небольших образцов (не больше 5x5 см).

Через 30 минут после нанесения З-Г пленок на стекла часть из них подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 450°C в течение 40 минут.

Варьировали природу добавки и её концентрацию, скорость вытягивания подложки и способ высушивания пленки на стекле. Максимальный коэффициент пропускания 94,7 получен для покрытия с добавкой ЦПХ 1,5 % и скоростью вытягивания 193 мм/мин с термообработкой.

На рис. 1 показаны спектры пропускания стекла с З-Г покрытием с термообработкой и без неё.

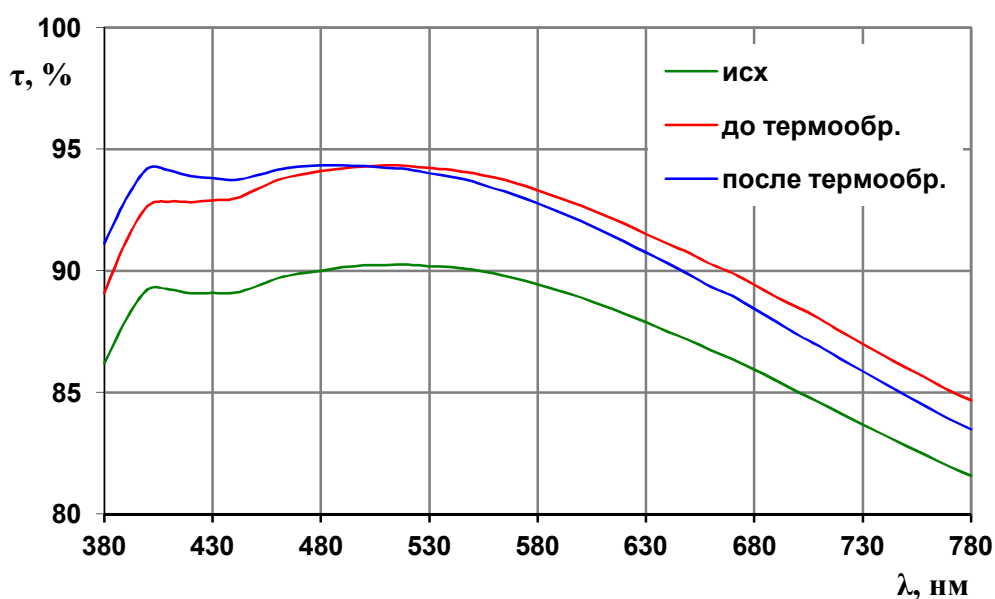


Рисунок 11 - Спектры пропускания стекла с золь-гель покрытием

с добавкой ЦПХ (0,5%) до и после термообработки

## Получение и характеристика нановолокон полиакрилонитрила с наночастицами серебра

Оптимальным способом внедрения НЧ Ag в волокно является внедрение НЧ Ag в процессе их образования на поверхность готовых нановолокон ПАН [10].

Окраска образцов зависит от размера НЧ Ag, т.к. размер наночастиц (или степень их агрегации) влияет на положение полосы плазмонного поглощения.

Далее изучали способность синтезированных материалов на основе нановолокон полиакрилонитрила, содержащих НЧ серебра, усиливать сигнал спектров комбинационного рассеяния.

В качестве модельного вещества использовали родамин Б, который широко применяется для первоначальной оценки эффективности ГКР-платформ. Оценивали влияние содержания НЧ Ag в полученных материалах. Интенсивности данных пиков для образцов 1-8 представлены на рисунке 2.

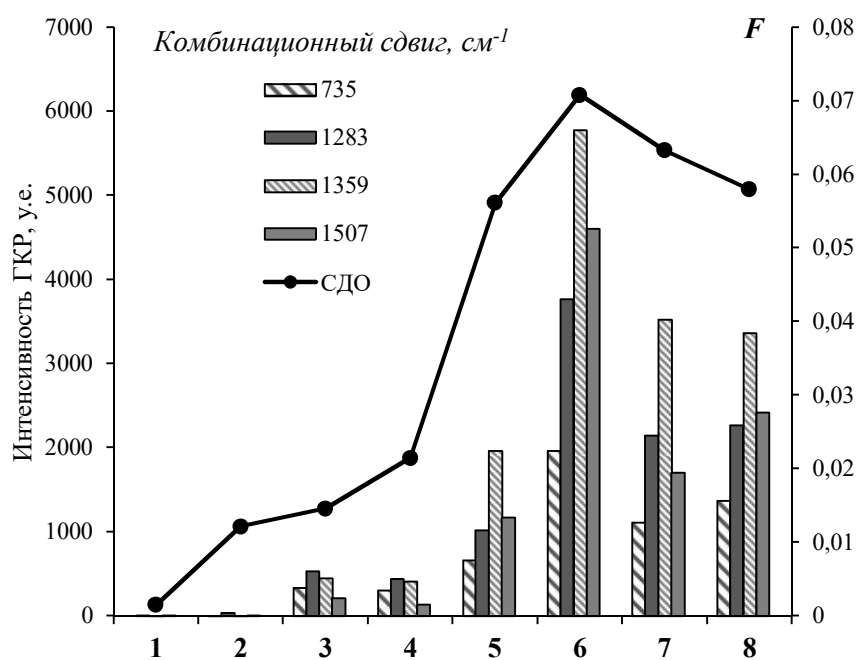


Рисунок 2 - Интенсивности пиков спектра ГКР и спектров диффузного отражения (в пересчете на функцию Кубелки-Мунка *F*) родамина Б (*C*=100 мкМ) для образцов НВ с различным содержанием НЧ серебра

Пределы обнаружения родамина Б, рассчитанные по градуировочным зависимостям (рис. 3) интенсивностей пиков ГРК-спектра при 737, 1507 и 1528  $\text{см}^{-1}$ , составили 0.065 мкМ, 3.14 мкМ и 5.56 мкМ соответственно.

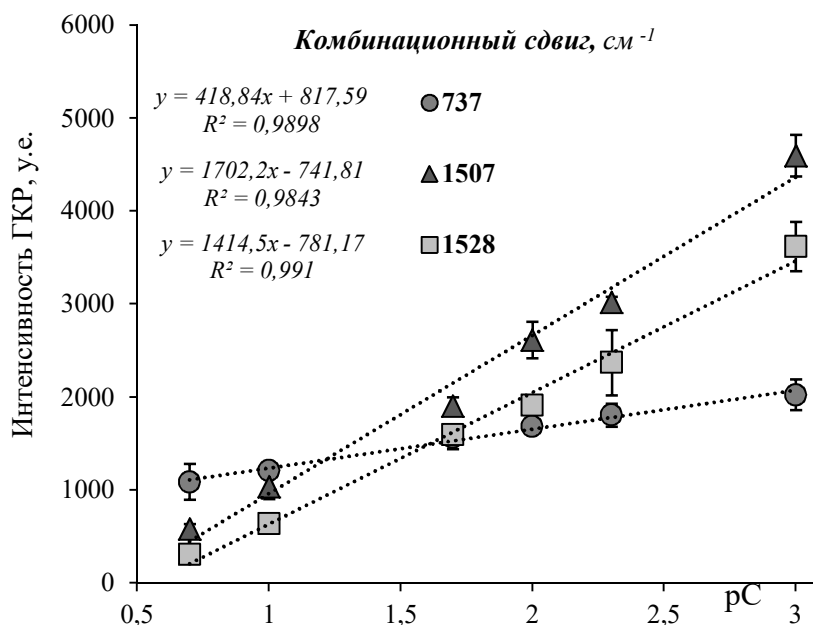


Рисунок 3 - Градуировочные зависимости определения родина Б, полученные с использованием ГРК-платформы на основе нановолокон полиакрилонитрила со встроенными НЧ Ag (образец №6)

Так же проводили регистрацию ГРК-спектров антибиотиков на полученных НВ на образце № 6. После регистрации спектров возникла проблема их расшифровки, так как пики подложки и аналита накладывались друг на друга (рис. 4).



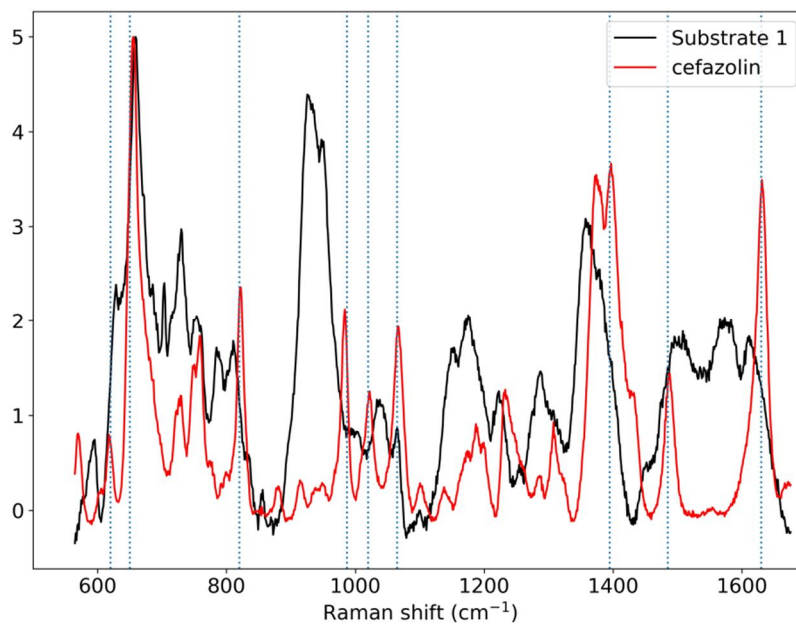


Рисунок 4 – ГР-спектры НВ со встроенными НЧ Ag образец № 6 (черным цветом) и порошка цефазолина (красным цветом)

## Заключение

1. Собраны и проанализированы литературные данные по ГКР-платформам на основе нановолокон и золь-гель материалов и по просветляющим покрытиям на основе золь-гель покрытий.
2. Получены золь-гель пленки, обладающие просветляющими и упрочняющими свойствами, изучены их физико-химические свойства (коэффициент пропускания, микротвердость, толщина пленки, удельная площадь поверхности, удельный объем пор, средний радиус пор).
3. Получены золь-гель сорбенты на основе оксида кремния со встроенными наночастицами серебра, показана его сорбционная способность.
4. Получены и описаны нановолокна полиакрилонитрила с иммобилизованными наночастицами серебра.
5. Проведена оценка возможности применения полученных материалов в качестве ГКР-платформ для определения модельных соединений (родамин Б, родамин 6Ж) и некоторых антибиотиков.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Стецюра, И. Ю. Различные типы платформ для гигантского комбинационного рассеяния и их применение / И. Ю. Стецюра, Д. А. Горин // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер.: Физика. 2013. Т. 13, вып. 2. С. 84.
2. Z. Y. Jiang, X. X. Jiang, S. Su, X. P. Wei, S. T. Lee et al. Silicon-based reproducible and active surface-enhanced Raman scattering substrates for sensitive, specific, and multiplex DNA detection // Appl. Phys. Lett. 2012. № 100. P. 203104.
3. Lianming Tong, Tao Zhua, Zhongfan Liu. Approaching the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering: from self-assembled arrays to individual gold nanoparticles // Chem. Soc. Rev. 2011. № 40. P. 1296.
4. Seth M. Controlling the non-resonant chemical mechanism of SERS using a molecular photoswitch / Morton M., Ewusi-Annan E., Jensen L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. № 11. P. 7424.
5. Encarnación Caballero-Díaz, Christian Pfeiffer, Lena Kastl, Pilar Rivera-Gil, Bartolome Simonet, Miguel Valcárcel, Javier Jiménez-Lamana, Francisco Laborda, Wolfgang J. Parak. The Toxicity of Silver Nanoparticles Depends on Their Uptake by Cells and Thus on Their Surface Chemistry // Particle & Particle Systems Characterization. 2013. № 30. P. 1079.
6. Sara Fateixa, Ana Violeta Giraõ, Helena I. S. Nogueira and Tito Trindade. Polymer based silver nanocomposites as versatile solid film and aqueous emulsion SERS substrates // J. Mater. Chem. 2011. № 21. P. 15629.
7. Gloria M. Herrera, Amira C. Padilla and Samuel P. Hernandez-Rivera. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation // Nanomaterials. 2013. № 3. P. 158.
8. Simon J. Henley, Paul C. P. Watts, Natacha Mureau, S. Ravi P. Silva. Laser-induced decoration of carbon nanotubes with metal nanoparticles // J. Applied Physics. 2008. № 93. P. 875.

9. Abdullaev A.M., Abdullaev M.A-V., Paytayev Kh.A. High-Quality and High Mobility Concrete with Complex Nanostructured Additives // *Advances in Engineering Research*. 2018. Vol.177. P. 228-231.
10. Комова Н.С. дис. Материалы на основе наночастиц металлов и нановолокон: получение и некоторые применения в оптических и тест-методах анализа, канд.хим.наук. Саратов. гос. университет, Саратов, 2018.