

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Криставчук Ольга Вячеславовна

Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра

1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022 г.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна.

Научные **Апель Павел Юрьевич**

руководители: доктор химических наук, начальник Центра прикладной физики
Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного
института ядерных исследований

Нечаев Александр Николаевич

кандидат химических наук, заместитель начальника Центра
прикладной физики по научной работе Лаборатории ядерных
реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных
исследований

Официальные **Разумовская Ирина Васильевна**

оппоненты: доктор химических наук, профессор Московского педагогического
государственного университета

Петухов Дмитрий Игоревич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Ведущая Федеральное государственное бюджетное образовательное
организация: учреждение высшего образования «Воронежский государственный
университет»

Защита диссертации состоится «7» апреля 2022 г. в 13 часов на заседании
диссертационного совета 01.4.015.94 по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д.
31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский
просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>.

Автореферат разослан «4» марта 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

М.А. Рюмин



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Создание композиционных наноструктурированных материалов является одним из важнейших приложений современной химии твердого тела. Имобилизацию наночастиц (НЧ) на поверхности или в объеме мембран часто применяют для придания им новых функциональных свойств [1-3]. Наночастицы, в том числе благородных металлов, получили широкое распространение во многих областях науки, медицины и техники благодаря уникальным физико-химическим и оптическим свойствам, а также большому выбору способов их получения [4-5]. Так в настоящее время синтезируют и изучают наночастицы серебра и золота для сенсоров, основанных на эффекте гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света.

Спектроскопия ГКР света является высокочувствительным экспрессным методом анализа. Ее применяют для обнаружения неорганических и органических молекул, вирусных и бактериальных частиц в объектах окружающей среды. В основе метода лежит явление плазмонного резонанса, при котором происходит усиление сигнала комбинационного рассеяния (КР) света, что обеспечивается наночастицами в растворе или наноструктурами металлов, консолидированными на подложках. Для формирования нанорельефа на подложке применяют различные физические и химические методы, однако к числу наиболее простых и эффективных методов относится адсорбция коллоидных наночастиц.

Перспективным подходом, появившимся относительно недавно, представляется комбинация пористой мембраны и оптически активного слоя. Созданный таким образом новый композитный материал может одновременно выполнять две функции - селективное мембранное разделение и концентрирование загрязняющего компонента на поверхности и его детектирование посредством усиления сигнала комбинационного рассеяния света.

Трековые мембраны (ТМ) представляют собой наукоемкий продукт, получаемый методами ионно-трековой технологии. Они нашли применение в биотехнологических процессах, медицине, аналитической химии и экологических исследованиях. Благодаря высокой однородности структуры ТМ являются удобной моделью при разработке подходов к модификации поверхности пористых тел для получения новых функциональных материалов. Гладкость поверхности ТМ обеспечивает способность к формированию ансамбля наночастиц плазмонных металлов, отвечающих условиям

возникновения эффекта ГКР света на поверхности. Таким образом, трековые мембраны могут стать платформой для получения сенсоров для экспрессного мониторинга объектов окружающей среды.

Перспективность сформулированных задач, имеющих практическую направленность, определяет актуальность данной работы. Представленная диссертация является частью исследований, проводимых в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова в рамках Проблемно-тематического плана Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) по теме «Радиационно-физические, радиохимические и нанотехнологические исследования на пучках ускоренных тяжелых ионов».

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы состоит в разработке методов создания композитных материалов на основе полиэфирных трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра и изучение их поверхностных и оптических свойств. Для достижения этой цели, отвечающей формуле «состав-структура-свойство», решались следующие задачи:

1. Получение методом импульсного электроискрового разряда и исследование агрегативно устойчивых коллоидных растворов серебра без использования поверхностно-активных соединений.

2. Разработка методов модификации трековых мембран, обеспечивающих иммобилизацию наночастиц серебра на их поверхности.

3. Исследование влияния заряда и аффинности поверхностных функциональных групп трековых мембран, в том числе модифицированных, на процесс адсорбции наночастиц серебра. Установление морфологии ансамбля наночастиц на поверхности мембран.

4. Анализ оптических свойств мембран с адсорбированными наночастицами серебра и исследование возможности их применения в качестве химического сенсора на примере тестового соединения, устойчивого к лазерному излучению вблизи полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра.

Научная новизна работы

1. Проведено исследование коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом импульсного электроискрового разряда в воде, включающее анализ как

дисперсной фазы, так и дисперсионной среды. Наряду с традиционными, использованы методы, ранее не применявшиеся для данной системы, а именно малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и электроспрейная масс-спектрометрия.

2. Исследованы закономерности модификации трековых мембран, обеспечивающей изменение знака электрического заряда поверхности и аффинность к наночастицам серебра. Показано, что для этой цели можно эффективно использовать адсорбцию полиэтиленimina, а также модификацию кремнийорганическими соединениями с меркапто- и аминогруппами с созданием промежуточного слоя из диоксида титана.

3. Исследованы закономерности осаждения наночастиц при фильтрации коллоидного раствора серебра через трековые мембраны из двух разных полимеров и с разными диаметрами пор. Найдены условия, обеспечивающие преимущественную иммобилизацию наночастиц на внешней поверхности модифицированных ТМ.

4. Исследованы оптические свойства композитов, состоящих из трековой мембраны, слоя наночастиц серебра и соединительного слоя (линкера). Продемонстрирован эффект гигантского комбинационного рассеяния на созданных композитах и получены оценки коэффициентов усиления по тестовому веществу.

Положения, выносимые на защиту

1. Данные о химическом и фазовом составе, а также структурно-морфологических свойствах коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом импульсного электроискрового разряда в воде, в том числе сведения о размерах и геометрической форме наночастиц, их дисперсии по размерам, кристаллической форме, ионном составе дисперсионной среды.

2. Методика модификации полиэтиленимином, обеспечивающая адсорбцию наночастиц серебра на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата и поликарбоната.

3. Методика иммобилизации наночастиц серебра на поверхность модифицированных мембран, обеспечивающая создание композитного пористого материала. Результаты исследования морфологии поверхности трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра. Экспериментальное подтверждение эффекта гигантского комбинационного рассеяния света на созданном композитном материале с высоким коэффициентом усиления.

4. Методика иммобилизации наночастиц серебра на трековых мембранах из полиэтилентерефталата с использованием промежуточного слоя из диоксида титана и кремнийорганических соединений, содержащих $-NH_2$ и $-SH$ группы. Результаты сравнения сенсорных свойств оптически активных композитов с промежуточным слоем TiO_2 и без него.

5. Экспериментальное подтверждение свойств разработанного композита как бифункционального сенсора.

Практическая значимость работы

Предложен подход к созданию композиционных трековых мембран, которые благодаря эффекту плазмонного резонанса могут служить платформой для создания сенсоров, работающих на принципе гигантского комбинационного рассеяния света. Данные сенсоры могут выполнять одновременно две функции – сепарация (например, предочистка аналитической пробы) и оптическое детектирование целевого компонента.

Методология получения разработанных композитных материалов включает в себя легко масштабируемые процессы, а именно производство трековых мембран и синтез наночастиц серебра электроискровым методом. Практическая реализация результатов диссертационной работы может быть осуществлена в рамках рулонной технологии изготовления трековых мембран.

Личный вклад соискателя

Диссертантом разработаны подходы к модификации мембран, проведена экспериментальная работа по получению и исследованию коллоидного раствора серебра, иммобилизации наночастиц на поверхность трековых мембран с последующим исследованием образцов, обработкой и обобщением полученных результатов и литературных данных, сформулированы положения и выводы, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены на 20-й и 26-й научных конференциях *студентов, молодых специалистов и аспирантов Университета «Дубна»* (Дубна, 2013 и 2019); XII, XIII и XIV Всероссийских научных конференциях (с международным участием) *МЕМБРАНЫ-2013* (Владимир, 2013), *МЕМБРАНЫ-2016* (Нижний Новгород, 2016), *МЕМБРАНЫ-2019* (Сочи, 2019); *International African Symposium on Exotic Nuclei* (Кейптаун, ЮАР, 2013); Международных конференциях

«Ионный транспорт в органических и неорганических мембранах» (Туапсе, 2014; Сочи, 2017); *The 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress & Exhibition - INTERM 2014* (Олудениз, Турция, 2014); *18th International Conference on Radiation Effects in Insulators* (Джайпур, Индия, 2015); *4th South Africa – JINR Symposium «Few to Many Body Systems: Models and Methods and Application»* (Дубна, 2015); Первая научно-практическая конференция государственного университета “Дубна” “*Природа, общество, человек*” (Дубна, 2015); Международная конференция «*БИОМЕМБРАНЫ 2016: механизмы старения и возрастных заболеваний*» (Долгопрудный, 2016); *24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials* (Сан-Себастьян, Испания, 2017); *Advanced Nanomaterials-2019* (Авейро, Португалия, 2019); Всероссийская конференции с международным участием «*Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем*» (Дубна, 2021).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 работ, из них 5 статей в журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий, 11 тезисов в сборниках докладов научных конференций.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка и 7 таблиц. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 187 ссылок.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела (отрасль наук – химические), в пунктах: 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерностей «состав-структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов; 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава содержит литературный обзор о трековых мембранах на основе полиэфиров, способах их изготовления и методах модификации. Рассмотрены основные методы синтеза коллоидных наночастиц серебра и использование их оптического свойства – способности нелинейно взаимодействовать с падающим электромагнитным излучением, что активно применяется в высокочувствительном анализе методом спектроскопии ГКР света. В выводах к главе обоснован выбор исследуемых объектов, сформулированы подходы к иммобилизации наночастиц серебра на трековых мембранах из полиэфиров и поставлены задачи для их реализации, включая методы модификации поверхности ТМ диоксидом титана.

Во **второй главе** описаны используемые реагенты и материалы, экспериментальные методики и методы исследований структурных и физико-химических свойств наночастиц серебра, а также исходных и модифицированных мембран.

Коллоидный раствор серебра получали методом импульсного электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в дистиллированную воду. Серебряные НЧ образуются при испарении и последующей конденсации материала электродов в объеме жидкости. Для исследования структурных параметров и состава коллоидного раствора серебра применяли следующие методы: спектроскопию оптического поглощения, динамическое рассеяние света, малоугловое рентгеновское рассеяние, просвечивающую и растровую электронную микроскопию, электроспрейную масс-спектрометрию, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой.

Для модификации мембран с последующей адсорбцией наночастиц серебра использовали сшивающий агент – разветвленный ПЭИ, способный устойчиво сорбироваться на поверхности ТМ, изменяя знак ее заряда и адсорбировать НЧ Ag за счет кулоновского притяжения отрицательно заряженных частиц к положительно заряженной поверхности. Для сравнения возможности иммобилизации серебра посредством amino- и тиогрупп использовали водные растворы 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС). Для этого поверхность трековых мембран

предварительно покрывали тонким слоем TiO_2 . Слой диоксида титана наносили методом магнетронного напыления.

Основным методом, используемым для адсорбции наночастиц, являлась однократная или многократная фильтрация одного и того же объема коллоидного раствора серебра через мембраны. Контроль осаждения из раствора проводили с помощью спектроскопии оптического поглощения. Стабильность осажденного слоя наночастиц (отсутствие десорбции) подтверждали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) поверхности ТМ, спектроскопии оптического поглощения воды, в которой хранили ТМ, и спектроскопии ГКР света.

Для исследования поверхности трековых мембран до и после модификации применяли рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, измерения потенциала протекания, растровую электронную микроскопию, спектрофотометрию, спектроскопию гигантского комбинационного рассеяния света и инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье.

В **третьей главе** представлены данные о химическом составе и структурно-морфологических свойствах коллоидного раствора серебра, синтезированного методом импульсного электроискрового разряда. Данный метод позволяет получить «химически чистые» наночастицы серебра, стабилизируемые за счет образования двойного электрического слоя (ДЭС) вокруг них. Стабильность определяется суммой сил притяжения Ван-дер-Ваальса и электростатических сил отталкивания ионных сфер. Показателем, характеризующим взаимодействие НЧ за счет электростатической силы отталкивания, является величина поверхностного потенциала – дзета-потенциал (ζ), который по нашим данным находится в диапазоне от -25 до -30 мВ, что соответствует умеренно стабильным суспензиям [6].

Наблюдаемая полоса плазмонного резонанса (ППР) коллоидного раствора узкая и симметричная, ее максимум находится при 400 нм (рисунок 1 кривая 1). Измерения размеров частиц на длительном временном интервале показали, что стабильность наночастиц сохраняется в течение длительного времени (до года), однако наблюдаются незначительная агрегация частиц, не приводящая к полной дестабилизации дисперсии, и рост их размеров. В спектре поглощения при этом происходит сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область. Для раствора со сроком хранения 10 месяцев максимум ППР сдвигается до 405 нм, что свидетельствует об увеличении размера наночастиц (рисунок 1

кривая 2). Также повышается общая мутность раствора, что обнаруживается по росту рассеяния во всем диапазоне длин волн.

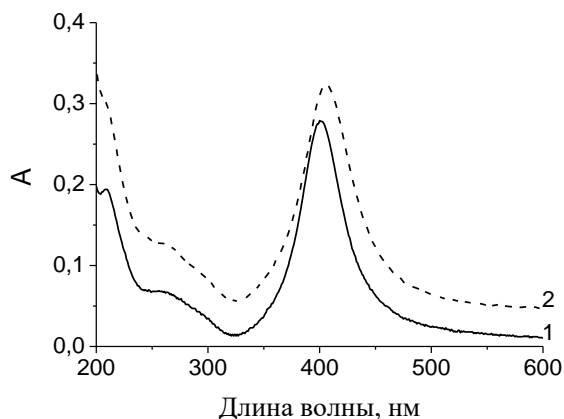


Рисунок 1 – Спектры поглощения коллоидного раствора серебра: 1 – раствор после синтеза, 2 – раствор спустя 10 месяцев хранения.

Методом динамического рассеяния света (ДРС) были определены размеры наночастиц в растворе (рисунок 2). Согласно ДРС, средний диаметр наночастиц d_{cp} составил 10 нм со среднеквадратичным разбросом ± 3 нм.

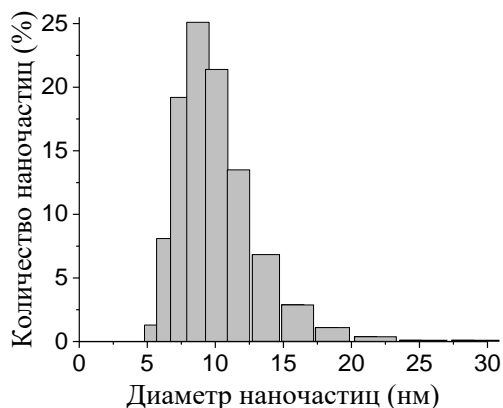


Рисунок 2 – Гистограмма распределения наночастиц по диаметрам.

С помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей определили значения радиусов гирации частиц – инвариантов, получаемых из кривых малоуглового рассеяния. В рамках приближения вытянутых частиц получены размеры исследуемых наночастиц серебра. Из графика $\ln(I \cdot Q)$ от Q^2 вычислен радиус гирации 8.7 ± 0.1 нм, что соответствует диаметру частиц 17.3 ± 0.2 нм и длине частиц 60.9 ± 1.2 нм. Дальнейшая обработка кривых интенсивности рассеяния рентгеновского излучения на исследованных образцах путем аппроксимации экспериментальных кривых теоретическими функциями произведена с использованием программ *Fitter* и *SasView*. Результаты обработки показали, что наибольшую правдоподобность по критерию χ -квадрат и величине невязок имеет модель цепочек четырех шаров с учетом полидисперсности диаметров шаров по логнормальному распределению. Модель отдельных шарообразных частиц хуже

аппроксимирует экспериментальные кривые, что свидетельствует о по крайней мере частичной агломерации частиц в растворе (показано на рисунке 3). Среднее значение диаметра частиц составило 16.2 нм, что, с учетом разброса, находится в разумном согласии с приведенными выше параметрами вытянутых частиц, вычисленными на основании инвариантов.

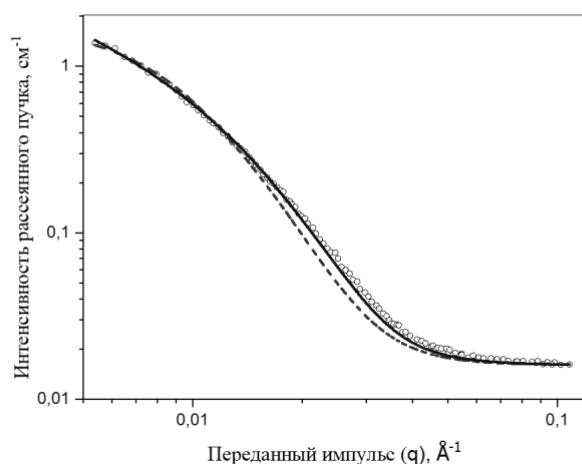


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от переданного импульса для образца коллоидного раствора серебряных наночастиц. Точками представлены данные эксперимента, сплошной линией – аппроксимация при помощи модели цепочки шаров, пунктирной линией – аппроксимация при помощи модели одиночных шаров.

Для визуализации геометрических параметров наночастиц серебра и проверки данных, полученных с помощью описанных выше методик, была применена просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). На основе данных электронной дифракции исследовалась кристаллическая структура НЧ Ag. Осаждение наночастиц из коллоидного раствора на подложки производили двумя разными способами: 1) погружением сеток в раствор на длительное время с последующим их извлечением и высушиванием и 2) нанесением на сетку и высушиванием маленьких капель раствора. Первый подход применяли для того, чтобы увеличить толщину осадка на подложке и получить более четкую дифракционную картину из него. Последовательность радиусов колец или обратных межплоскостных расстояний на электронограмме, полученной в первом подходе, соответствует гранецентрированной кубической структуре и почти совпадает с литературными данными рентгеновской дифракции, как для обычного порошка серебра, так и для нанопорошков.

При последовательном нанесении и высушивании на сетках с пленками α -SiO₂ отдельных капель коллоидного раствора получали преимущественно монослой наночастиц, благодаря чему они хорошо визуализировались в ПЭМ (рисунок 4). Было определено, что в образцах растворов преобладают сферические частицы серебра со

средним диаметром около 17 нм среднеквадратичным разбросом ± 5.0 нм. Полученная величина согласуется с размером, полученным методом спектрофотометрии.

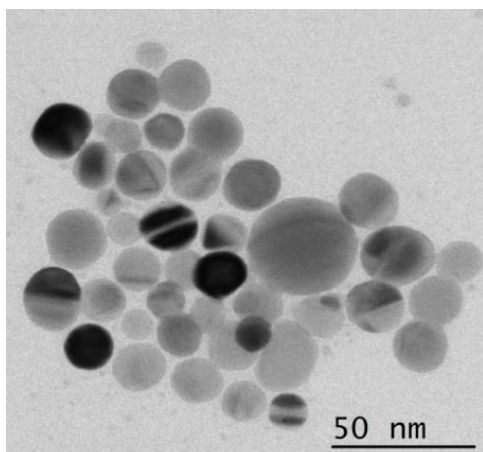


Рисунок 4 – ПЭМ изображения отдельных скоплений наночастиц коллоидного серебра, осажденных на пленках α - SiO_2 в результате последовательного высушивания 2 капель (по 8 мкл) раствора на сетке.

Для анализа ионного состава дисперсионной среды коллоидного раствора серебра впервые был применен метод электроспрейной масс-спектрометрии с ионизацией раствора мелкодисперсным распылением. Установлено, что серебро находится в разнообразных катионных и анионных формах. Среди анионов было обнаружено преобладающее количество динитроаргентата $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$ (рисунок 5), пики с m/z (где m – масса иона, z – заряд) 198.89 и 200.89. Также наблюдается некоторое количество нитратных (NO_3^-) и гидросульфатных (HSO_4^-) анионов, пики с m/z 61.99 и 96.96 соответственно. Гидрокарбонатные анионы HCO_3^- ($m/z = 60.96$) присутствуют в небольшом количестве, на основании чего можно предположить, что значительная их часть находится в составе ДЭС. Это предположение подтверждается масс-спектром исходной дистиллированной воды, где преобладающим анионом является HCO_3^- ($m/z = 60.96$). Азотсодержащие анионы образуются в плазмохимических реакциях с участием растворенных компонентов воздуха. Этот процесс сопровождается ростом удельной электропроводности дисперсионной среды.

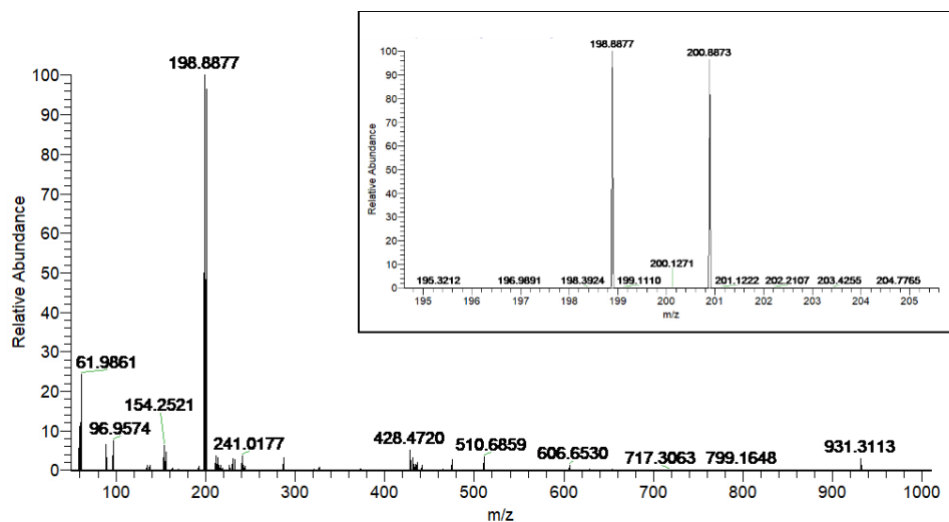


Рисунок 5 - Обзорный масс-спектр коллоидного раствора наночастиц серебра в отрицательных ионах, в правом углу – изотопная картина динитроаргентат-аниона.

Разнообразие видов катионов в растворе гораздо шире, по сравнению с анионами. В масс-спектрах присутствуют катионы серебра (изотопы с $m/z = 106.91$ и 108.91) и комплексные ионы состава $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ (124.87) и $\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})^+$ (141.94) (рисунок 6). Все серебро-содержащие ионы дают двойные пики со схожей интенсивностью, так как серебро имеет два стабильных изотопа примерно равной распространенности. Также, в масс-спектрах положительных ионов видны интенсивные линии с $m/z = 149.02$, $m/z = 279.16$ и $m/z = 301.14$, а также сдвоенный пик около $m/z = 385$, которые идентифицированы как технологические добавки, выделяющиеся из пластиковой посуды.

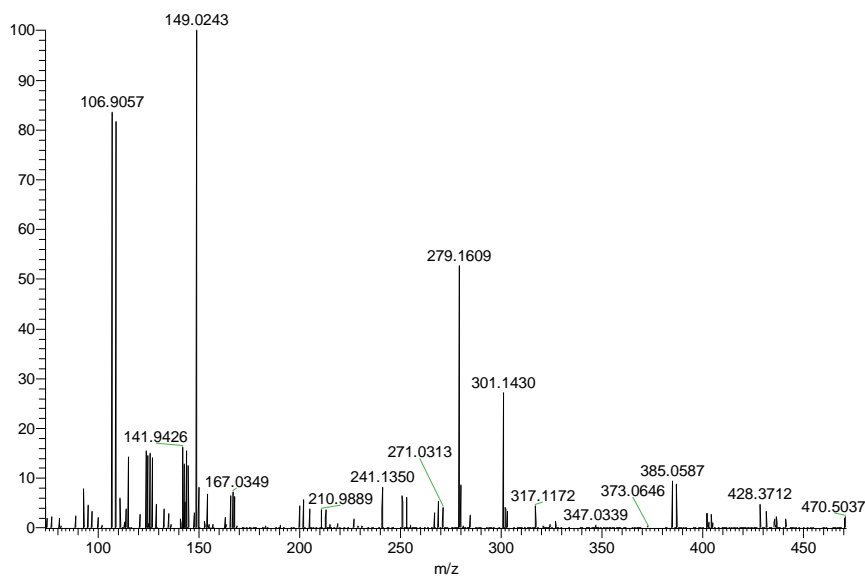


Рисунок 6 - Масс-спектр коллоидного раствора серебра в положительных ионах.

Полученные сведения о размере и способе агломерации частиц в растворе необходимы для понимания возможности формирования наноструктур, обладающих эффектом ГКР света, из него на поверхности, например, трековых мембран. Невысокий потенциальный барьер позволяет наночастицам соединяться в небольшие агломераты, на которых коэффициент усиления электромагнитного поля будет больше на несколько порядков по сравнению с индивидуальными частицами.

Четвертая глава посвящена адсорбции наночастиц серебра на полиэфирные трековые мембраны, в том числе предложен подход к модификации поверхности полимера.

Для исследования возможности адсорбции наночастиц серебра на трековые мембраны использовали динамический режим – фильтрацию коллоидного раствора через ТМ. Контроль осаждения наночастиц проводили, измеряя спектр поглощения коллоидного раствора до и после фильтрации через мембрану. По результатам проведенных экспериментов можно сказать, что адсорбция отрицательно заряженных наночастиц серебра на отрицательно заряженной поверхности трековых мембран незначительна и не приводит к формированию оптически активных наноструктур. С целью повышения адсорбционной активности ТМ по отношению к НЧ Ag предложен подход, основанный на изменении знака заряда поверхности ТМ с отрицательного на положительный при значении рН, близким к нейтральным.

В процессе изготовления ТМ на поверхности ПЭТФ и ПК образуются карбоксильные группы, диссоциирующие в слабокислой, нейтральной и щелочной среде и придающие поверхности отрицательный заряд. Для изменения свойств поверхности использовали разветвленный полиэтиленмин (ПЭИ), заряженный положительно в нейтральной области рН. Показано, что модификация поверхности мембраны с помощью ПЭИ формирует полиэлектролитный комплекс, обеспечивающий электростатическое притяжение отрицательно заряженных НЧ Ag к поверхности. Схематически результат иммобилизации НЧ на поверхность ПЭТФ ТМ, модифицированную ПЭИ, представлен на рисунке 7.

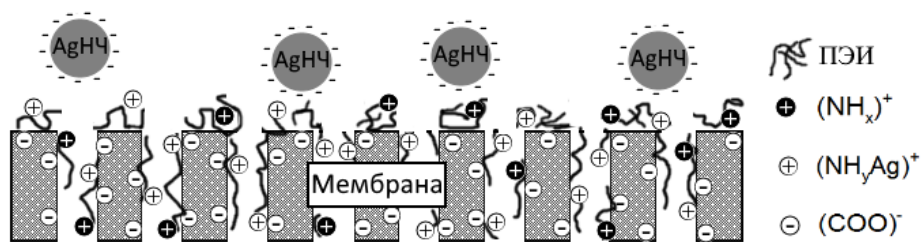


Рисунок 7 – Схематическое представление результата иммобилизации наночастиц серебра на поверхность ТМ, модифицированной ПЭИ. Группа $(NH_x)^+$ - протонированная аминогруппа ПЭИ, индекс x может принимать значения от 1 до 3, в зависимости от степени замещения. $(NH_yAg)^+$ – комплекс ПЭИ-Ag, индекс y может принимать значения от 0 до 2 (по той же причине). $(COO)^-$ – диссоциированная карбоксильная группа ПЭТФ.

Для того чтобы определить концентрацию раствора ПЭИ, обеспечивающую максимальную перезарядку поверхности, исследовали ТМ, модифицированные растворами с молекулярной массой 1200 (ПЭИ-1) и 60000 (ПЭИ-2) и концентрациями в диапазоне 0.01 – 1 масс.%. Использовали два подхода – измерение электрокинетического потенциала протекания и оценку методом РФЭС содержания принадлежащих аминогруппам атомов азота на поверхности. На рисунках 8-11 представлены зависимости потенциала течения от перепада давления, показывающие изменения знака заряда после модификации. Для образцов ПК-3, ПЭТФ-03, ПЭТФ-71 обнаружено, что максимальная положительная величина обеспечивается ПЭИ-2 при концентрации 0.01%, для образца ПК-03 – ПЭИ-1 0.1%.

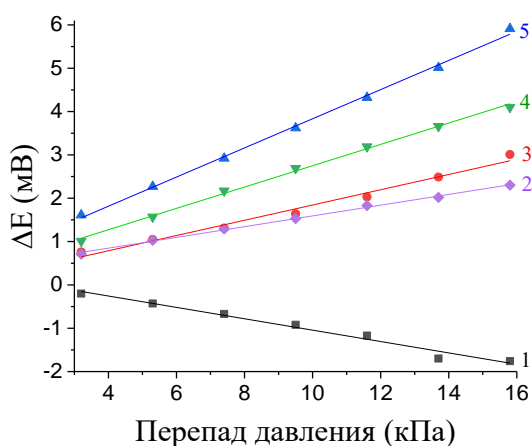


Рисунок 8 – Потенциал течения ΔE как функция перепада давления для ПК-03: 1 – исходная ТМ, 2 – 0.1% ПЭИ-2, 3 – 0.01% ПЭИ-1, 4 – 0.01% ПЭИ-2, 5 – 0.1% ПЭИ-1.

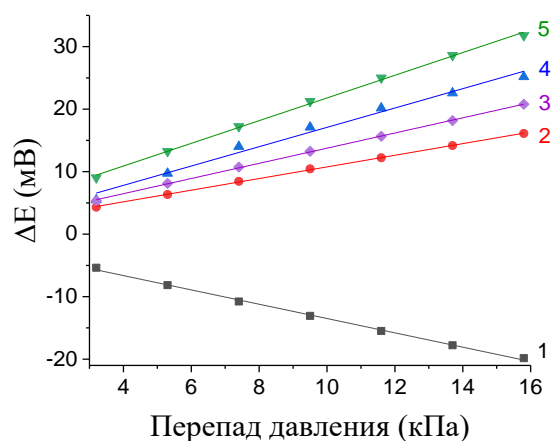


Рисунок 9 – Потенциал течения ΔE как функция перепада давления для ПК-3: 1 – исходная ТМ, 2 – 0.01% ПЭИ-1, 3 – 0.1% ПЭИ-2, 4 – 0.1% ПЭИ-1, 5 – 0.01% ПЭИ-2.

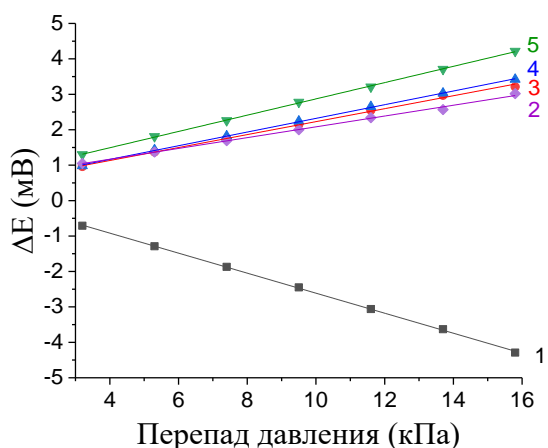


Рисунок 10 – Потенциал течения ΔE как функция перепада давления для ПЭТФ-03: 1 – исходная ТМ, 2 – 0.1% ПЭИ-2, 3 – 0.01% ПЭИ-1, 4 – 0.1% ПЭИ-1, 5 – 0.01% ПЭИ-2.

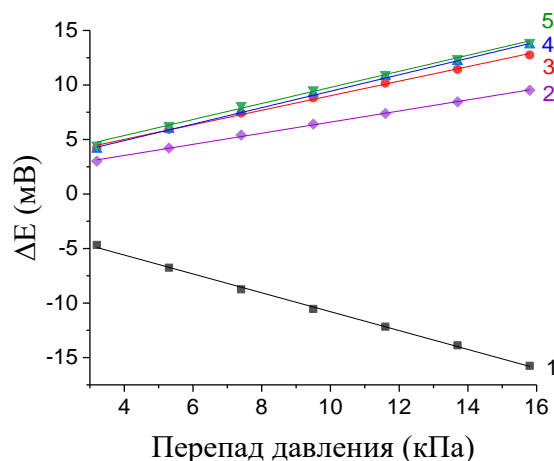


Рисунок 11 – Потенциал течения ΔE как функция перепада давления для ПЭТФ-71: 1 – исходная ТМ, 2 - 0.1% ПЭИ-2, 3 - 0.01% ПЭИ-1, 4 – 0.1% ПЭИ-1, 5 – 0.01% ПЭИ-2.

Так как величина положительного заряда поверхности будет влиять на эффективность кулоновского взаимодействия с наночастицами серебра, в дальнейшем использовали ПЭИ-2 в концентрации 0.01%.

Адсорбцию наночастиц серебра на поверхность положительно заряженных мембран проводили в динамическом режиме, описанном в Главе 2. Результаты РЭМ поверхности и сколов образцов мембран показали разницу для ТМ с маленькими и большими диаметрами пор, а также отличия в сорбции НЧ на ПК и ПЭТФ. На рисунке 12 представлены микрофотографии для четырех исследуемых мембран. Обнаружено, что адсорбция НЧ на поверхности поликарбоната происходит эффективнее, чем на поверхности ПЭТФ (это особенно заметно при сравнении верхней и нижней фотографий рисунка 12). В процессе иммобилизации все НЧ из 50 мл осаждались за один цикл фильтрации через ПК-03 и ~70% НЧ за 10 циклов через ПК-3. Для ПЭТФ-03 также потребовался только один цикл фильтрации, а образец ПЭТФ-71 практически не адсорбировал НЧ. Осаждение наночастиц из раствора анализировали спектрофотометрически по уменьшению интенсивности полосы ППР.

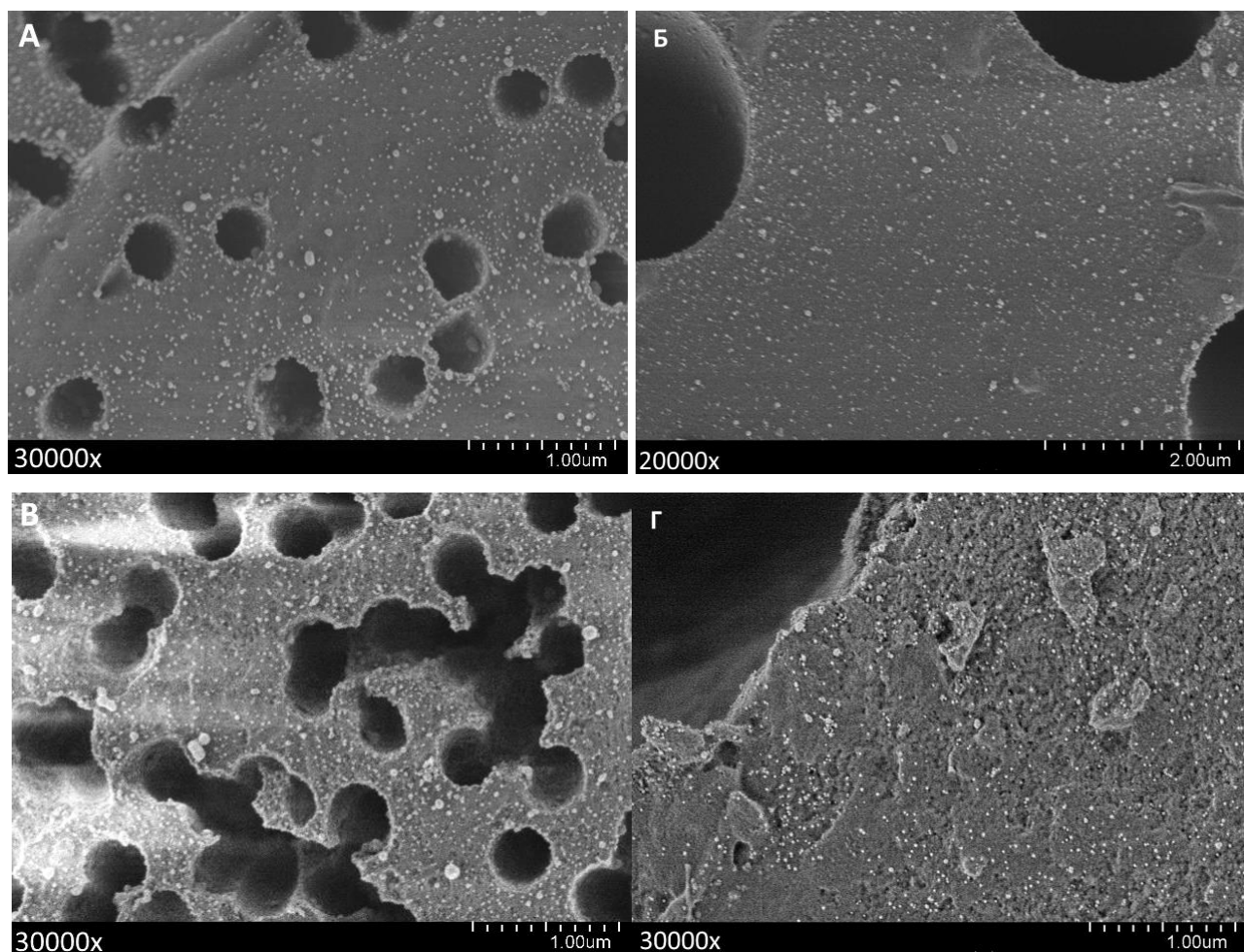


Рисунок 12 – Микрофотографии: ПК-03 (А), ПК-3 (Б), ПЭТФ-03 (В) и ПЭТФ-71 (Г).

Каналы пор диаметром 0.3 мкм (ПК-03-Аг и ПЭТФ-03-Аг) оказались полностью свободными от наночастиц (рисунки 13-14 левые столбцы), за исключением небольшого участка на входе. На микрофотографии на рисунке 12 (левая верхняя картинка) можно увидеть, что частицы с большой вероятностью сорбируются на краях отверстий или в порах на очень малом расстоянии от поверхности. При рассмотрении поперечного сечения мембран с большим диаметром пор (ПК-3-Аг и ПЭТФ-71-Аг) наночастицы можно обнаружить вдоль всего канала поры (рисунки 13-14 Б и Г). Отчасти поэтому на поверхности этих мембран находится гораздо меньше НЧ, чем на ТМ с меньшими диаметрами пор (рисунок 12). Причина преимущественной адсорбции наночастиц вокруг отверстий кроется в конфигурации электрического поля на входе в каналы пор и направлении конвективного потока, несущего наночастицы в пору.

Используя соотношение, выведенное из рассмотрения конвективного и диффузионного механизмов транспорта наночастиц при фильтрации:

$$\Delta P \leq \frac{64 D \eta l_m}{r^3},$$

где r – радиус поры, l_m – толщина мембраны, $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ коэффициент диффузии для частиц диаметром 20 нм, η – коэффициент динамической вязкости, выбирали перепад давления для фильтрации суспензии через ТМ с порами субмикронных размеров (т.е. когда выполняется условие $r \ll l_m$). В этот диапазон попадает большинство трековых мембран, представляющих практический интерес с точки зрения их сепарационных свойств. Для мембраны ПЭТФ-03 мы имеем $\Delta P \leq 0.075 \text{ МПа}$. С учетом этого, мы проводили фильтрацию суспензии при перепадах 0.03-0.04 МПа, что обеспечивало достаточно быструю и эффективную процедуру сбора наночастиц на ТМ.

Для мембран ПЭТФ-71 и ПК-3 ситуация совершенно иная, поскольку радиус поры на порядок больше, и скорость конвективного переноса в несколько раз выше. В случае мембраны ПЭТФ-71 длина и диаметр пор сравнимы по величине. Это приводит к тому, что вероятность захвата наночастицы фронтальной поверхностью и стенками пор за один цикл фильтрации существенно меньше единицы даже при весьма малых перепадах давления. По этой причине для этих мембран мы применили метод многократной фильтрации.

После фильтрации коллоидного раствора серебра через ТМ их локальная поверхностная плотность $n_{\text{ч}}$ составляет $\sim 100\text{-}400 \text{ част/мкм}^{-2}$ (в зависимости от диаметра пор, см. рисунок 12а).

На основании анализа серии микрофотографий мембран с иммобилизованными наночастицами серебра, полученными как с напыленным тонким слоем золота, так и без него (подобных рисунку 12), построены гистограммы распределения наночастиц серебра по диаметрам для обоих случаев (рисунок 15). Напыление тонкого проводящего слоя позволяет получать более контрастные изображения, благодаря чему становится возможным точнее определять границу наночастицы даже в агломерате. Так, средний диаметр НЧ в образцах с напылением и без напыления золотом найден равным 22.4 (среднеквадратичный разброс ± 6.6) и 21.7 (среднеквадратичный разброс ± 6.9) нм соответственно.

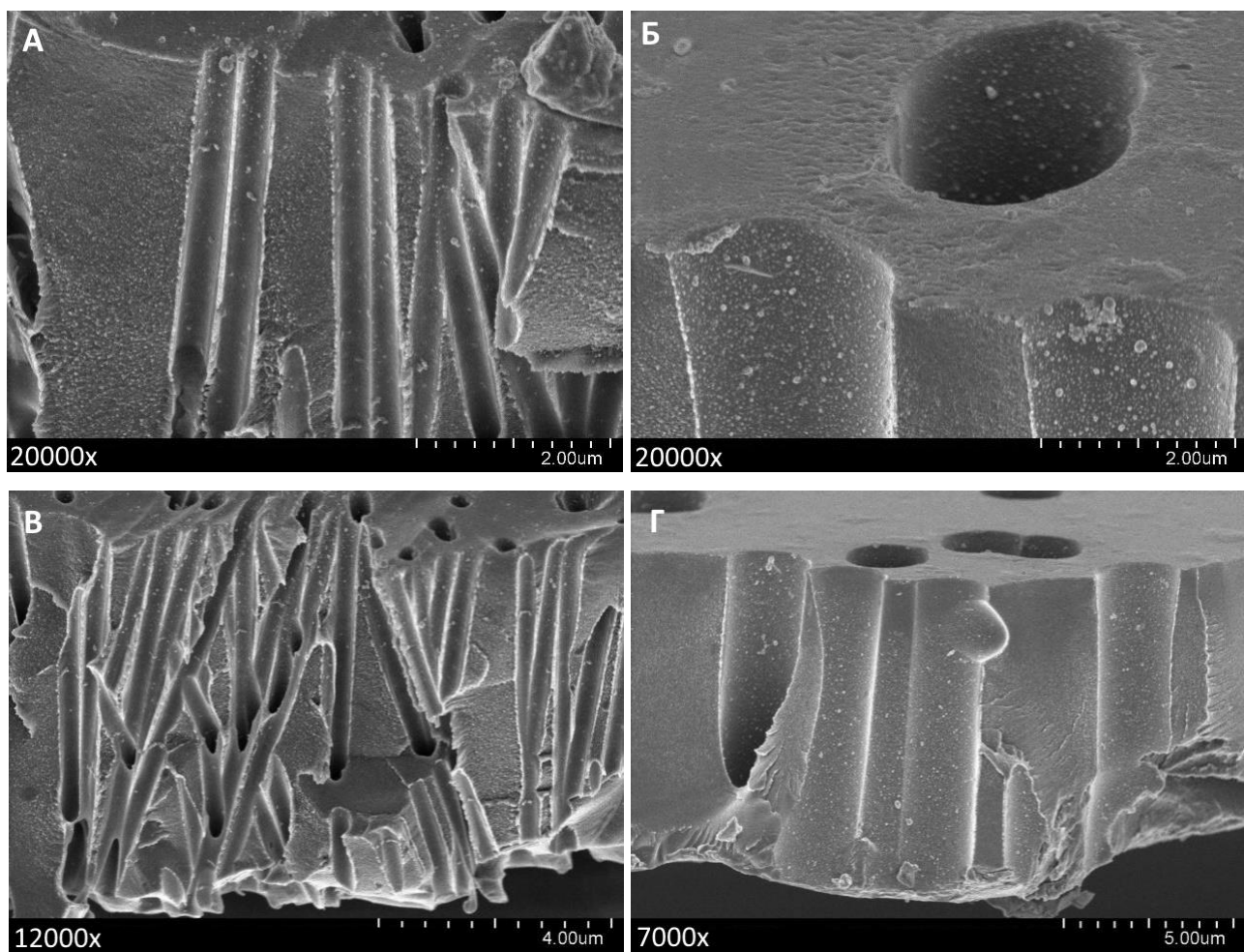


Рисунок 13 – Микрофотографии сколов трековых мембран с наночастицами серебра: ПК-03 (А и В), ПК-3 (Б и Г). Фотографии А и Б – сверху сторона мембраны, на которую подавали раствор, В и Г - поперечное сечение мембран.

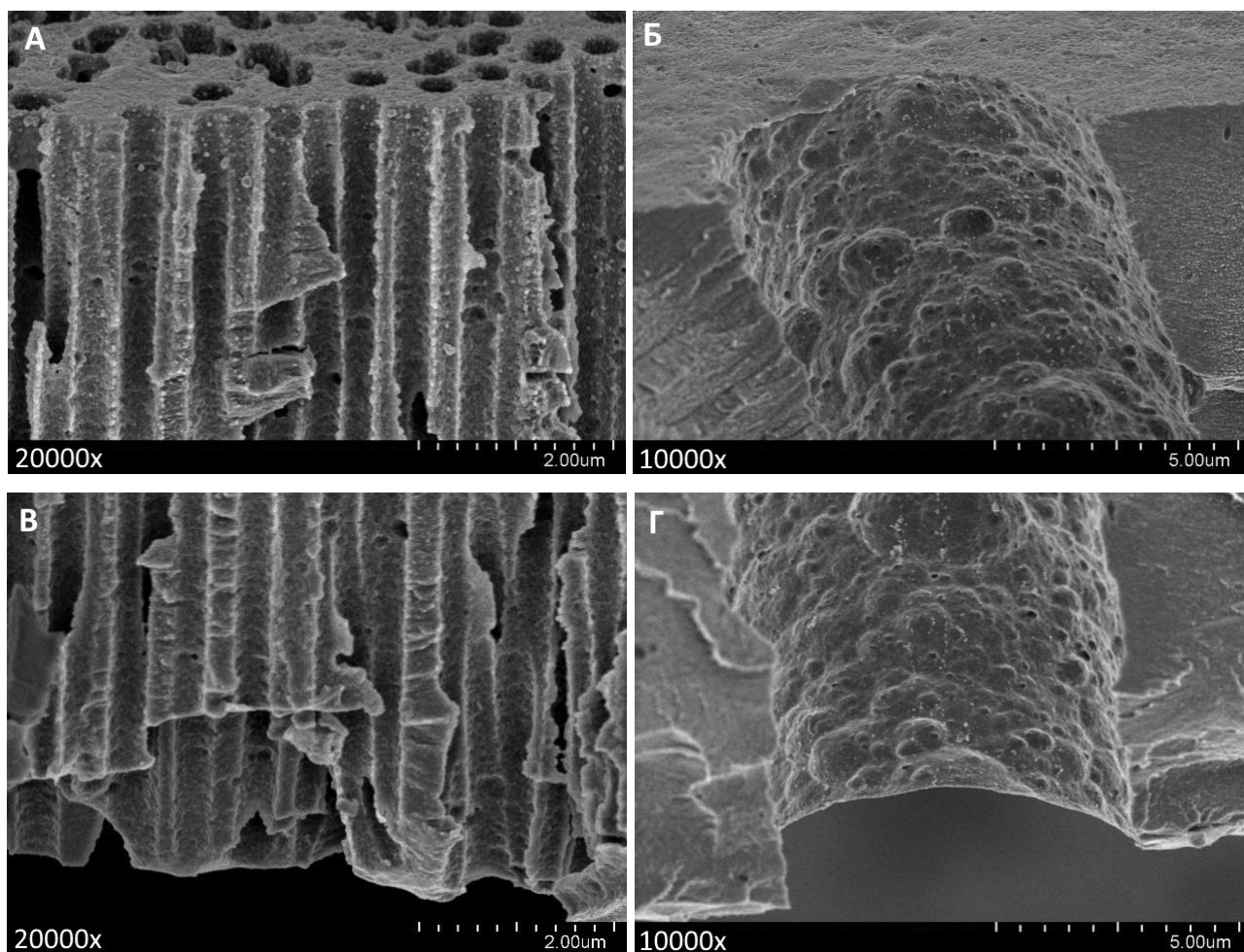


Рисунок 14 – Микрофотографии сколов трековых мембран с наночастицами серебра: ПЭТФ-03 (А и В), ПЭТФ-71 (Б и Г). Фотографии А и Б – сверху сторона мембраны, на которую подавали раствор, В и Г – снизу обратная сторона мембраны.

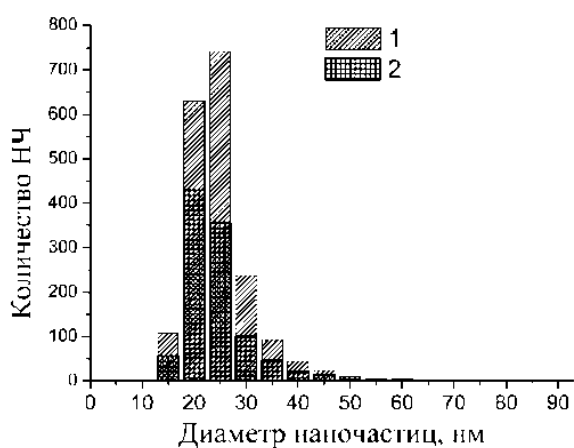


Рисунок 15 – Гистограммы распределения числа НЧ Ag по диаметрам: 1 – для образцов, покрытых тонким слоем золота, построена на основании анализа 1907 наночастиц, 2 - для образцов, не покрытых золотом, построена на основании анализа 1308 наночастиц.

Таким образом, модификация трековых мембран с помощью ПЭИ позволяет формировать на их поверхности ансамбли наночастиц серебра, полученных электроискровым методом.

Глава 5 посвящена изучению оптических свойств модифицированных трековых мембран с адсорбированными наночастицами серебра. Методом спектрофотометрии исследовали оптические свойства ТМ на примере образцов ПК-3-Ag и ПЭТФ-03-Ag. На спектрах обнаружены полосы плазмонного резонанса при 401 и 395 нм соответственно (рисунки 16-17), что может свидетельствовать о наличии эффекта ГКР света.

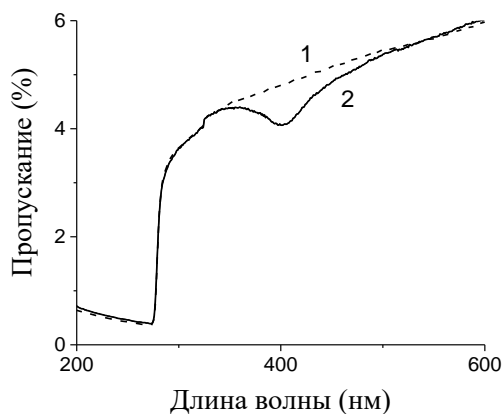


Рисунок 16 – Спектры пропускания ПК ТМ: 1 – ПК-03, 2 – ПК-03-Ag.

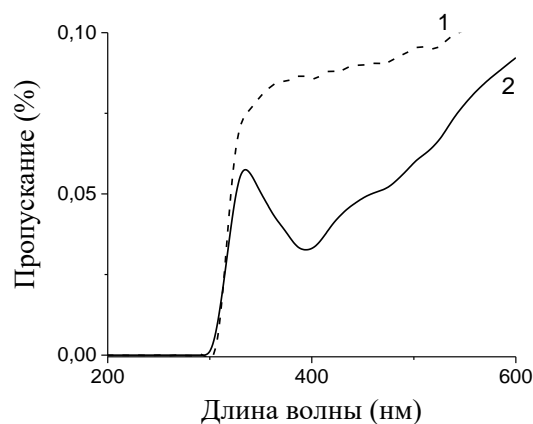


Рисунок 17 – Спектры пропускания ПЭТФ ТМ: 1 – ПЭТФ-03, 2 – ПЭТФ-03-Ag.

Спектроскопию ГКР света проводили вблизи полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра и резонансного фотовозбуждения тестового вещества 4-аминотиофенола (4-АТФ). Для этого использовали лазерное излучение с длиной волны 532 нм. Типичные спектры ГКР света 4-АТФ показаны на рисунке 21 на примере образца ПЭТФ-03-Ag. В таблице 2 представлены результаты расчета коэффициента усиления для трековых мембран с адсорбированными наночастицами серебра при нанесении 5 мкл АТФ в концентрациях 10^{-4} и 10^{-6} М. Абсолютный коэффициент усиления рассчитывали из сравнительного эксперимента, в котором был вычислен относительный коэффициент усиления из соотношения интенсивностей рамановских линий АТФ на подложках производства *ИнСпектр* (с известным коэффициентом усиления, равным $7 \cdot 10^6$) и на полученных в результате иммобилизации серебра ГКР-активных ТМ.

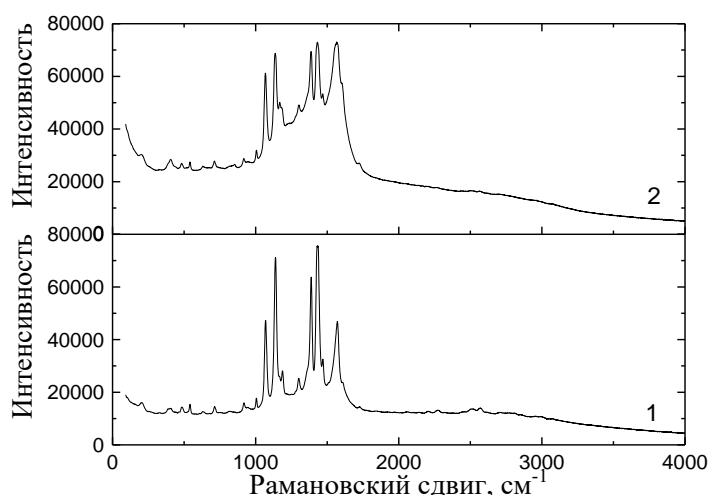


Рисунок 18 – Спектры ГКР света 4-АТФ на поверхности ПЭТФ-03-Аg: 1 – 4-АТФ в концентрации 10^{-4} М, 2 – 4-АТФ в концентрации 10^{-6} М.

Таблица 1 – Коэффициенты усиления для ТМ с иммобилизованными НЧ Аg.

Образец	Коэффициент усиления	Плотность наночастиц на поверхности, см^{-2}
ПК-03-Аg	$2 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7$	$\sim 1.5 \cdot 10^{10}$
ПК-3-Аg	$5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$	$\sim 6 \cdot 10^9$
ПЭТФ-03-Аg	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^8$	$\sim 2.4 \cdot 10^{10}$
ПЭТФ-71-Аg	$2 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$	$\sim 9 \cdot 10^9$

Таким образом, показано, что адсорбированные наночастицы образуют ансамбли, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к сенсорам, которые проявляют эффект ГКР при взаимодействии со светом. Получаемые коэффициенты усиления близки к таковым для коммерчески производимых подложек *ИнСпектр* ($7 \cdot 10^6$), а иногда и превышают их. Следует отметить, что формирование ансамблей происходит на поверхности неоднородно, что обнаруживается методом РЭМ, а также разбросом получаемых интенсивностей спектров ГКР света. Тем не менее, прослеживается корреляция получаемых значений КУ с поверхностной плотностью наночастиц, адсорбированных на разных образцах мембран.

В Приложении «Исследование трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра в качестве сенсора с функцией предочистки и эффектом ГКР света» продемонстрирована способность полученных трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра обеспечивать экспрессную предочистку пробы от полидисперсных загрязнений и ее последующий анализ. Показано, что трековые мембраны эффективно задерживают твердые загрязняющие частицы и пропускают

молекулы аналита, которые детектируются с помощью спектроскопии ГКР света на стороне с иммобилизованными наночастицами.

В главе 6 представлены результаты разработки и исследования свойств четырехслойной структуры, включающей трековую мембрану, двойной связующий слой и слой наночастиц серебра. Осуществлена адсорбция наночастиц серебра на поверхности композитных трековых мембран, модифицированных водорастворимыми силанами 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (МПТМС). Композитные ТМ представляют собой пористую подложку из ПЭТФ с диаметром пор 0.3 мкм и тонким (40 нм) слоем TiO_2 , нанесенным методом реактивного магнетронного напыления с одной стороны. Использование водорастворимых силанов позволяет модифицировать поверхность TiO_2 наночастицами серебра за счет преимущественно ковалентного связывания с группой $-\text{SH}$ и преимущественно координационного связывания с группой $-\text{NH}_2$. Эти функциональные группы обладают высокой аффинностью к серебру, поэтому обеспечивают прочное закрепление наночастиц на поверхности. На рисунке 19 показано схематическое представление результата иммобилизации наночастиц серебра на поверхности ТМ- TiO_2 , модифицированной АПТЭС в водном растворе при нейтральном рН. Схема модификации с помощью МПТМС будет аналогична.

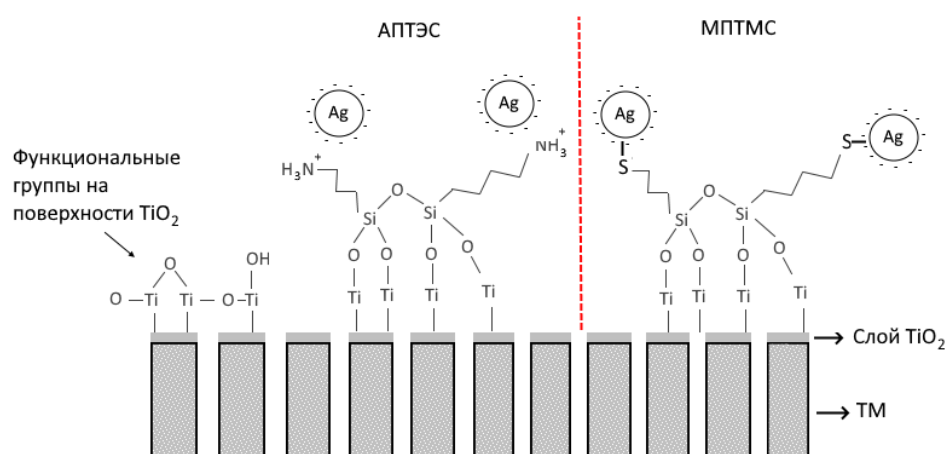


Рисунок 19 – Схематическое представление результата иммобилизации наночастиц серебра на поверхность ТМ- TiO_2 , модифицированной АПТЭС и МПТМС (не в масштабе).

Модификацию ТМ- TiO_2 проводили при 60°C в течение 2 часов в 2% растворах АПТЭС и МПТМС при рН близком к нейтральному (рН=8). Далее через модифицированные мембраны фильтровали раствор наночастиц. Отфильтрованную суспензию исследовали спектрофотометрически, а мембраны – методами РЭМ и спектроскопии ГКР света.

Обнаружено, что адсорбция наночастиц на поверхности TiO_2 , модифицированной с помощью меркаптогрупп МПТМС, осуществляется эффективнее, чем на поверхности, модифицированной аминогруппами АПТЭС. Эффективность адсорбции составила 69% для АПТЭС (50 мл), 81% для МПТМС (50 мл), 83 % для МПТМС (500 мл). Суммарно образец ТМ- TiO_2 -МПТМС адсорбировал на поверхности на порядок больше наночастиц, по сравнению с ТМ- TiO_2 -АПТЭС.

Полученные мембраны со слоем диоксида титана и адсорбированными НЧ Ag были исследованы на наличие эффекта ГКР света по отношению к 4-АТФ в концентрациях 10^{-4} и 10^{-6} М (на рисунке 20 представлены полученные спектры). Обнаружено, что, несмотря на большее количество наночастиц серебра на поверхности ТМ- TiO_2 -МПТМС, диапазоны коэффициентов усиления сопоставимы с ТМ- TiO_2 -АПТЭС ($2 \cdot 10^5 \div 6 \cdot 10^5$ и $1 \cdot 10^5 \div 5 \cdot 10^5$ соответственно) для концентрации АТФ 10^{-4} М. Однако образец ТМ- TiO_2 -МПТМС + НЧ Ag обладает ГКР-активностью по отношению к более низкой концентрации АТФ (10^{-6} М). Коэффициент усиления составляет $\sim 2 \cdot 10^5$, в отличие от ТМ- TiO_2 -АПТЭС + НЧ Ag.

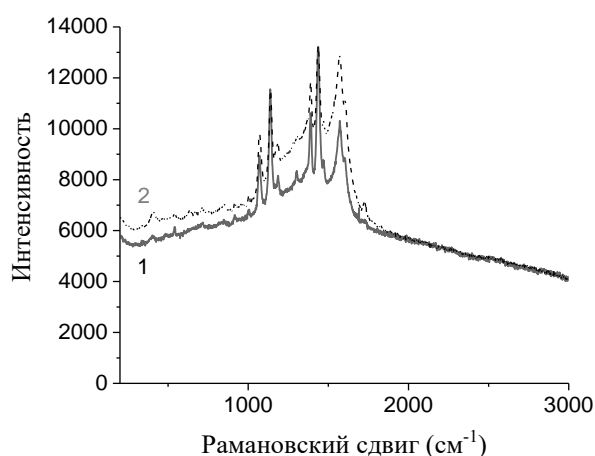


Рисунок 20 – Спектры ГКР света 4-АТФ в концентрации 10^{-4} М на поверхности: 1 – ТМ- TiO_2 -МПТМС + НЧ Ag, 2 – ТМ- TiO_2 -АПТЭС + НЧ Ag.

Таким образом, показано, что наночастицы серебра в составе композитов ТМ- TiO_2 -МПТМС + НЧ Ag и ТМ- TiO_2 -АПТЭС + НЧ Ag сохраняют свои оптические свойства, и при их взаимодействии с электромагнитным излучением наблюдается плазмонный резонанс. Обнаружено также, что адсорбция НЧ Ag, приводящая к эффекту ГКР света, осуществляется только на стороне с оксидным слоем.

Меньший коэффициент усиления, полученный на четырехслойных композитных ТМ по сравнению с ТМ-ПЭИ-Ag может быть обусловлен влиянием диэлектрической проницаемости подложки (ϵ), которая для TiO_2 составляет 90, в то время как для ПЭТФ и

ПК $\varepsilon \approx 3$. Известно, что чем больше диэлектрическая проницаемость среды, тем больше компенсация заряда и тем меньше поле, создаваемое частицей.

Выводы

1. Осуществлена разработка и проведены исследования нового гетерофазного материала с заданными функциональными свойствами на основе пористой матрицы, представляющей собой трековую мембрану, и наночастиц серебра, синтезированных методом импульсного электроискрового разряда в воде.

2. Получены данные о химическом и фазовом составе, а также структурно-морфологических свойствах коллоидного раствора наночастиц серебра. Впервые применен метод электроспрейной масс-спектрометрии для анализа коллоидного раствора серебра, позволивший обнаружить, что серебро находится в разнообразных катионных и анионных формах. Показано, что наряду с индивидуальными наночастицами, в растворе в небольшом количестве находятся агрегаты малой кратности. Наночастицы заряжены отрицательно, дзета-потенциал находится в диапазоне от -25 до -30 мВ.

3. Разработан метод и найдены режимы модификации трековых мембран из полиэтилентерефталата и поликарбоната наночастицами серебра с использованием комплексообразующего агента – разветвленного полиэтиленimina. Установлено, что после модификации происходит изменение заряда поверхности мембран. Разработана методика, позволяющая воспроизводимо размещать на поверхности трековой мембраны необходимое количество наночастиц.

4. Исследованы оптические свойства мембран с адсорбированными наночастицами серебра (ТМ-ПЭИ-НЧАg). Показано, что взаимодействие электромагнитного излучения с композитом ТМ-ПЭИ-НЧАg сопровождается эффектом плазмонного резонанса, позволяющего применять его в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света. Коэффициенты усиления КР света по отношению к тестовому соединению 4-аминотиофенолу находятся в диапазоне от $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^8$.

5. Разработаны композитные трековые мембраны с поверхностью, модифицированной тонким слоем TiO_2 , полученным реактивным магнетронным напылением. Предложен подход к иммобилизации наночастиц серебра на поверхности ТМ- TiO_2 с использованием водорастворимых кремнийорганических соединений с меркапто- и аминогруппами. Показано, что первые более эффективны в адсорбции

наночастиц. Полученные композитные материалы также могут быть использованы в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

6. Композитные материалы на основе трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра демонстрируют высокую чувствительность к тестовому соединению. В дальнейшем они могут быть использованы в качестве платформы при создании высокочувствительных сенсоров, выполняющих две функции: селективное мембранное разделение и детектирование за счет эффекта ГКР света.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. **Артошина (Криставчук), О.В.** Структурные и физико-химические свойства тонких пленок диоксида титана, полученных методом реактивного магнетронного напыления, на поверхности трековых мембран / О.В. Артошина, А. Россоу, В.К. Семина [и др.] // Мембраны и Мембранные технологии. — 2015. — Т. 5. — № 4. — С. 243-253.

2. **Артошина (Криставчук), О.В.** Структура и фазовый состав тонких пленок TiO_2 , нанесенных на металлизированные трековые мембраны из полиэтилентерефталата методом реактивного магнетронного напыления / О.В. Артошина, Ф.О. Милович, А. Россоу [и др.] // Неорганические материалы. — 2016. — Т. 52. — № 9. — С. 1010-1020.

3. **Криставчук, О.В.** Иммобилизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран / О.В. Криставчук, И.В. Никифоров, В.И. Кукушкин [и др.] // Коллоидный журнал. — 2017. — Т. 79. — № 5. — С. 596-605.

4. Rossouw, A. Modification of polyethylene terephthalate track etched membranes by planar magnetron sputtered Ti/ TiO_2 thin films / A. Rossouw, **O. Kristavchuk**, A. Olejniczak [et al.] // Thin Solid Films. — 2021. — V. 725. — 138641 (9 pp).

5. **Криставчук, О.В.** Структурные характеристики и ионный состав коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом электроискрового разряда в воде / О.В. Криставчук, А.С. Сохацкий, В.И. Козловский [и др.] // Коллоидный журнал. — 2021. — Т. 83. — № 4. — С. 423-435.

Список цитируемой литературы

1. Kim, J. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment / J. Kim, B. Van Der Bruggen // *Environmental Pollution*. — 2010. — Vol. 158. — № 7. — P. 2335–2349.
2. Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes / M. Ulbricht // *Polymer*. — 2006. — Vol. 47. — № 7. — P. 2217–2262.
3. Ярославцев, А. Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А. Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Н. С. Шаглаева, Л. А. Фролова, Е. В. Герасимова, Е. А. Сангинов // *Успехи химии*. — 2012. — Т. 81. — № 3. — P. 191–220.
4. Крутяков, Ю. А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // *Успехи химии*. — 2008. — Т. 77. — № 3. — С. 242–269.
5. Evanoff, D. D. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays / D. D. Evanoff, G. Chumanov // *ChemPhysChem*. — 2005. — Vol. 6. — № 7. — P. 1221–1231.
6. Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? / S. Bhattacharjee // *Journal of Controlled Release*. — 2016. — Vol. 235. — P. 337–351.