

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ ИМ. Г.Н. ФЛЕРОВА

На правах рукописи



**Криставчук Ольга Вячеславовна**

**Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра**

1.4.15 – Химия твердого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители: д.х.н. П. Ю. Апель

к.х.н. А. Н. Нечаев

Москва – 2022 г.

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы .....	10
1.1 Трековые мембраны.....	10
1.1.1 Влияние процесса изготовления на химические свойства поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата и поликарбоната.....	12
1.1.2 Модификация трековых мембран, как способ расширения областей их применения ...	16
1.2 Наночастицы серебра.....	18
1.2.1 Способы получения наночастиц серебра .....	19
1.2.2 Синтез и стабилизация химически чистых наночастиц серебра .....	25
1.2.3 Оптические свойства наночастиц серебра.....	28
1.3 Субстраты с эффектом ГКР света и их применение .....	30
1.4 Заключение .....	33
Глава 2. Экспериментальная часть.....	35
2.1 Реагенты и материалы .....	35
2.2 Экспериментальные методики.....	38
2.2.1 Получение коллоидного раствора серебра.....	38
2.2.2 Подготовка и модификация поверхности трековых мембран.....	40
2.2.3 Адсорбция наночастиц серебра на поверхность трековых мембран .....	41
2.2.4 Магнетронное напыление $TiO_2$ на поверхность трековых мембран .....	41
2.2.5 Методы определения структурных параметров и состава коллоидного раствора серебра .....	42
2.2.5.1 Спектрофотометрия.....	42
2.2.5.2 Динамическое рассеяние света.....	42
2.2.5.3 Малоугловое рентгеновское рассеяние .....	43
2.2.5.4 Просвечивающая электронная микроскопия.....	43
2.2.5.5 Электроспрейная масс-спектрометрия.....	43
2.2.5.6 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой .....	44
2.2.6 Методы исследования поверхности трековых мембран .....	44

2.2.6.1	<i>Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия</i> .....	44
2.2.6.2	<i>Исследование электроповерхностных свойств трековых мембран</i> .....	44
2.2.6.3	<i>Растровая электронная микроскопия</i> .....	45
2.2.6.4	<i>Спектрофотометрия</i> .....	45
2.2.6.5	<i>Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света</i> .....	46
2.2.6.6	<i>Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием</i> .....	46
Глава 3.	<b>Исследование коллоидного раствора серебра</b> .....	47
3.1	Стабильность коллоидного раствора серебра. Оптические методы исследования.....	48
3.2	Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей .....	52
3.3	Просвечивающая электронная микроскопия и микродифракция .....	54
3.4	Электроспрейная масс-спектрометрия .....	61
3.5	Распределение серебра между твердой фазой и дисперсной средой.....	64
3.6	Форма распределения частиц по размерам .....	65
3.7	Выводы к главе 3 .....	66
Глава 4.	<b>Адсорбция наночастиц серебра на трековые мембраны в динамических условиях</b> 70	
4.1	Модификация поверхности трековых мембран полиэтиленмином .....	72
4.2	Формирование полиэлектролитного комплекса на поверхности трековых мембран на основе ПЭИ.....	73
4.3	Адсорбция наночастиц серебра на поверхность трековых мембран, модифицированных с помощью ПЭИ .....	77
4.3.1	Данные растровой электронной микроскопии и оптической спектроскопии .....	77
4.3.2	Обоснование условий фильтрования суспензии .....	82
4.3.3	Распределение наночастиц по размерам и их агрегация на поверхности .....	85
4.3.4	Анализ поверхностного слоя композитной мембраны .....	87
4.4	Выводы к главе 4.....	91
Глава 5.	<b>Оптические свойства трековых мембран с адсорбированными наночастицами серебра</b> .....	93
5.1	<i>Спектроскопия оптического поглощения</i> .....	93
5.2	<i>Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света</i> .....	94
5.3	<i>Выводы к главе 5</i> .....	101

Глава 6. Модификация поверхности трековых мембран со слоем $\text{TiO}_2$ 3-аминопропил-3-этоксисиланом и 3-меркаптопропил-3-метоксисиланом .....	102
Выводы.....	106
Список сокращений .....	108
Благодарности.....	109
Список использованной литературы.....	110
Приложение . Исследование трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра в качестве сенсора с функцией предочистки и эффектом ГКР света .....	127

## Введение

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 (ЛЯР) 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, ионным составе дисперсионной среды.

2. Методика модификации полиэтиленмином, 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. Публикации с участием автора отмечены литерой А.

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.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Трековые мембраны

Трековые мембраны используют в аналитических исследованиях, водоподготовке для получения особо чистой воды, биотехнологии, для очистки и концентрирования биополимеров, культивирования клеток, для промышленной и лабораторной фильтрации, в научных, медицинских и экологических исследованиях. ТМ – это полупрозрачный, тонкий полимерный материал с гладкой поверхностью. Например, ТМ применяют при анализе качества воды и атмосферы, анализе крови, микробиологических тестах, анализах с применением оптической и электронной микроскопии, цитологических исследованиях, фракционировании фрагментов ДНК, пробоподготовке для хроматографического анализа и во многих других исследованиях [6].

Первые трековые мембраны получали бомбардировкой диэлектриков осколками ядерного деления (природный уран, калифорний-252) и последующим химическим травлением диэлектриков. Современный способ изготовления трековых мембран, основанный на использовании пучков ускоренных тяжелых ионов, был впервые разработан под руководством Г.Н. Флерова в Лаборатории ядерных реакций в Дубне [7]. Пучки ускоренных ионов не радиоактивны и обладают высокой энергией, что, во-первых, делает технологию получения более безопасной, а во-вторых, позволяет варьировать толщину мембраны [6]. Впоследствии была разработана технология получения мембран с асимметричными порами [8], показаны их высокая производительность и формирование тонкого селективного слоя при изготовлении из поликарбоната и полиэтилентерефталата [9], обнаружены «диодоподобные» свойства у заполненных электролитом нанопор [10], разработаны методики, позволяющие управлять размером и формой пор в широких пределах, описан механизм формирования таких пор [11].

Среди используемых для изготовления ТМ полимеров наиболее распространены и изучены поликарбонат (ПК) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Трековые мембраны из этих полимеров выпускают в промышленном масштабе. В лабораторном масштабе для получения ТМ исследуют и другие полимеры, такие как поливинилиденфторид (ПВДФ), полипропилен (ПП), полиимид (ПИ), полиэтиленнафталат (ПЭНФ) [12].

Изделия из сложных полиэфиров обладают высокой прочностью, химической стойкостью, стабильностью механических свойств в широком диапазоне температур [12]. К преимуществам ТМ, выделяющим их среди других типов мембран, можно отнести высокую однородность пор по размерам, правильную геометрию пор, а также высокую селективность. Помимо этого, есть возможность регулирования формы поры, формирования несквозных отверстий (колодцев) или

перекрестных пор для специальных применений. К ограничениям ТМ относится их относительно низкая пористость (15-20%). На рисунке 1.1 представлены фотографии сколов трековых мембран разной толщины с разными диаметрами пор, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Эти фотографии демонстрируют некоторые возможности технологии изготовления ТМ, в том числе варьирование диаметров пор, пористости, направлений каналов пор.

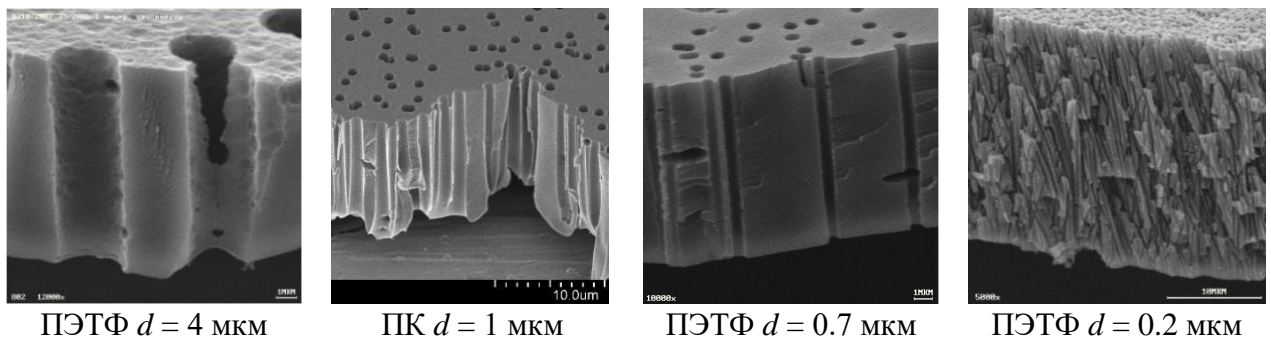


Рисунок 1.1 – Фотографии сколов трековых мембран из разных материалов с разными параметрами ( $d$  – диаметр пор), полученные с помощью РЭМ.

Трековые мембраны широко используют как модельные системы в процессах ультра-, микрофльтрации, сепарации и концентрирования различных сред. Модификация поверхности ТМ значительно расширяет области их применения [13].

Течение жидкости через поры в большинстве случаев описывается формулой Пуазейля [14]:

$$v = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l_m}, \quad (1)$$

где  $v$  – объемная скорость течения сквозь одну пору,  $r$  – радиус поры,  $\Delta p$  – перепад давления,  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости,  $l_m$  – толщина мембраны [15]. Формула Пуазейля широко используется на практике при работе с трековыми мембранами. Зная плотность пор в мембране и измерив объемный расход жидкости, например воды, рассчитывают эффективный радиус пор. Решают и обратную задачу: зная структурные параметры мембраны, рассчитывают ожидаемую производительность мембраны в баромембранном процессе. ТМ обладают практически идеальной поровой структурой для исследований процессов течения газов [16], описываемых формулой Кнудсена [17]:

$$J_{Kn} = \frac{d}{3RTl_m} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (2)$$

где  $J_{Kn}$  – проницаемость в режиме Кнудсена,  $d$  – средний диаметр пор,  $l_m$  – толщина мембраны,  $M$  – молекулярная масса протекающего газа. Формула применима при условии, что число Кнудсена (отношение длины свободного пробега молекулы газа к диаметру пор) больше единицы. При невыполнении этого условия свободномолекулярный режим течения переходит в вязкостный. При числах Кнудсена  $< 0.3$  выполняется формула Пуазейля.

Гладкая поверхность, строгая геометрия и узкий разброс по размерам пор трековых мембран делает их удобными матрицами в темплетейном (шаблонном) синтезе для получения наноструктур, таких как нановолокна, наноострия, полые нанотрубки [18]–[22]. Получаемые таким образом серебряные наноструктуры проявляют нелинейные оптические свойства – гигантское комбинационное рассеяние света [19]–[22].

Структура повторяющихся звеньев ПЭТФ и ПК, а также процесс изготовления ТМ, определяют важные для настоящего исследования свойства мембран, а именно состав и свойства концевых групп на поверхности, заряд поверхности при контакте с водными растворами, адсорбционные характеристики. Поэтому они будут рассмотрены далее.

### 1.1.1 Влияние процесса изготовления на химические свойства поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата и поликарбоната

Полиэтилентерефталатные пленки (исходное сырье для изготовления трековых мембран) получают формованием из расплава с последующей двуслойной вытяжкой, термофиксацией и кристаллизацией. Они имеют аморфно-кристаллическую структуру со степенью кристалличности около 40-45 %. Полиэтилентерефталат является продуктом поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля (рис. 1.2). Поликарбонатные пленки получают методом полива из раствора с последующим высушиванием и двухслойной вытяжкой с термофиксацией. Пленки практически аморфны. Поликарбонат – это сложный полиэфир угольной кислоты и о-дифенилпропана (бисфенол А) (рис.1.3) [13].

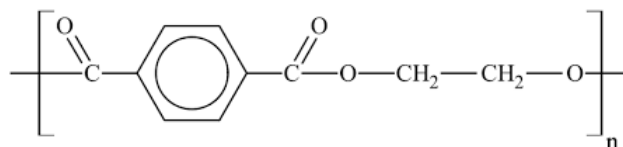


Рисунок 1.2 – Структурная формула полиэтилентерефталата.

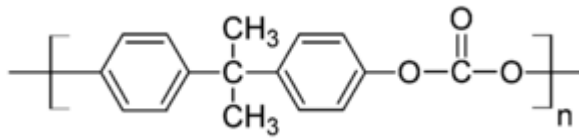


Рисунок 1.3 – Структурная формула поликарбоната.

Получение трековых мембран включает в себя 3 стадии – (1) облучение ускоренными тяжелыми ионами, (2) экспозиция ультрафиолетовым (УФ) излучением, (3) травление. Общая схема реализации процесса производства ТМ в ЛЯР ОИЯИ представлена на рисунке 1.4. На первой стадии при прохождении полимерной пленки высокоэнергетические многозарядные ионы оставляют зоны деструкции вдоль траекторий бомбардирующих частиц – латентные (скрытые) треки. При облучении тяжелыми ионами в ПЭТФ происходит преимущественный разрыв связи O–C между остатками терефталевой кислоты и этиленгликоля и образование карбоксильных групп в латентных треках (рис. 1.5). Диаметр сердцевины трека, где полимер претерпевает глубокую трансформацию в результате деструкции, составляет несколько нанометров. Сердцевина окружена оболочкой, где наряду с деструкцией происходит сшивка макромолекул с образованием мостиков между ароматическими кольцами и частичная аморфизация полимера [23]. Радиационно-химические процессы, происходящие в треке тяжелого иона, весьма сложны и до сих пор до конца не изучены. Реакция, показанная на рисунке 1.5, — это лишь один из многих радиолитических процессов, происходящих в ПЭТФ при облучении тяжелыми ионами. Параллельно идут процессы с выделением летучих продуктов (CO, CO<sub>2</sub> и др.).

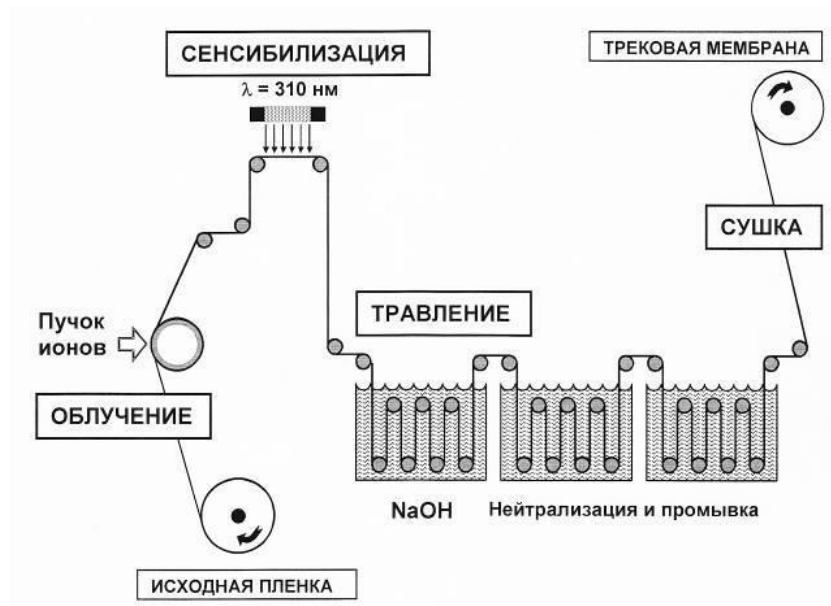


Рисунок 1.4 – Общая схема процесса производства трековых мембран в ЛЯР им. Г.Н. Флерова ОИЯИ [6].

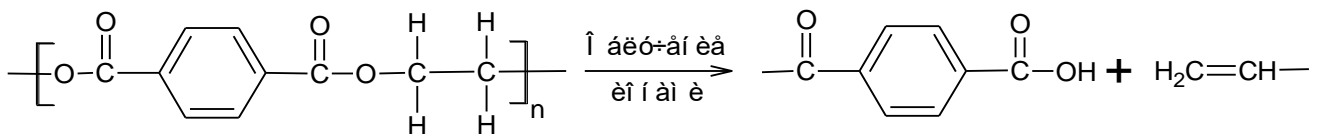


Рисунок 1.5 – Облучение полиэтилентерефталата ускоренными тяжелыми ионами. Один из каналов радиационно-химической деструкции в треках тяжелых ионов в ПЭТФ.

Часть продуктов радиолита в треках характеризуются интенсивным оптическим поглощением в УФ области спектра. Этими продуктами являются полисопряженные системы, а также некоторые другие ароматические структуры. Их оптические и фотохимические свойства используют на второй стадии производства ТМ – фотосенсибилизации. Воздействие УФ-излучением (285-400 нм) приводит к фотоокислению продуктов радиолита и ускоряет последующее химическое травление треков. Побочным результатом воздействия коротковолновой части спектра УФ-излучения является фотоокисление тонкого поверхностного слоя полимера. На третьей стадии – химическом травлении – происходит избирательное удаление деструктурированных областей в полимере. Из треков формируются сквозные каналы – поры, количество, размер и форма которых зависят от параметров облучения (плотность пучка ионов) и травления (температура, длительность). При длительном травлении получают поры, диаметр которых намного превышает диаметр первичного трека. Выбор травителя зависит от природы

полимера, например, для ПЭТФ и ПК используют щелочные растворы. При травлении ПЭТФ образуются соль терефталевой кислоты и этиленгликоль, которые переходят в раствор, а на поверхности – концевые карбоксильные и гидроксильные группы (рис. 1.6). При травлении ПК продуктами являются дифенилолпропан и карбонат-ион, в треках и на поверхности также наблюдается рост карбоксильных групп, определяющих заряд мембраны (рис. 1.7) [14].

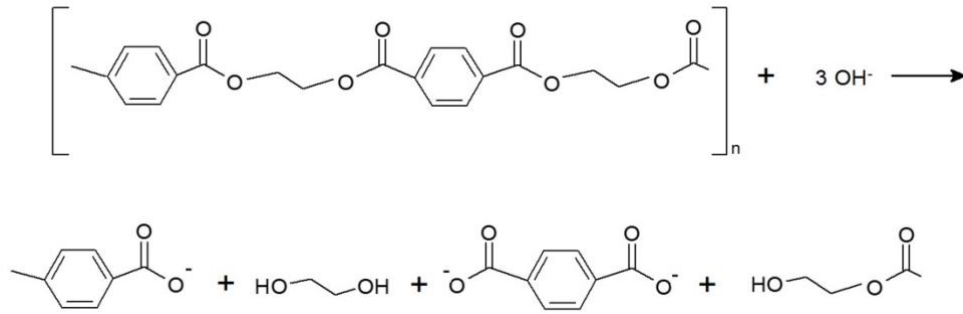


Рисунок 1.6 – Реакция щелочного гидролиза полиэтилентерефталата.

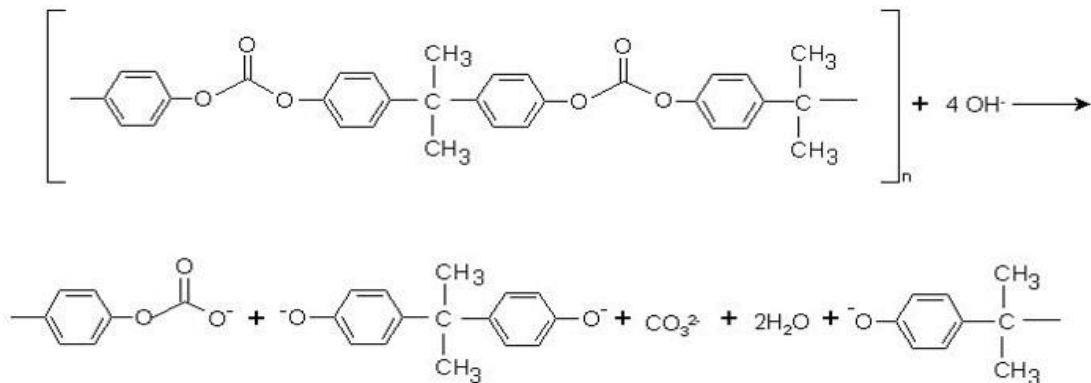


Рисунок 1.7 – Реакция щелочного гидролиза поликарбоната.

Для получения ТМ с асимметричными порами (разные диаметры входного и выходного отверстия) пленку подвергают воздействию УФ излучения с одной стороны. Далее пленку подвергают травлению в щелочном растворе в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ), что приводит к формированию в ней сквозных каналов с меняющимся по длине сечением [10]. Со стороны УФ-обработки каналы имеют широкие отверстия, в то время как на противоположном конце каналов образуются узкие устья. Размер и форма устья определяется балансом нескольких процессов: диффузии щелочи в пору, диффузии ПАВ и сорбции его на стенках поры, роста поперечного размера пора за счет щелочного гидролиза, защитного эффекта

сорбционного слоя ПАВ. Ключевым моментом является большая скорость диффузии в пору гидроксил-ионов по сравнению с молекулами ПАВ. Схема процесса представлена на рисунке 1.8.

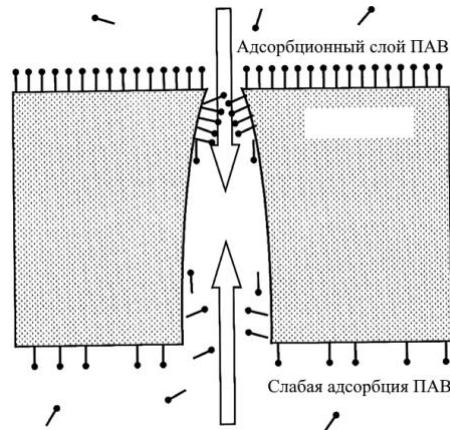


Рисунок 1.8 – Схема процесса травления трека щелочным раствором, содержащим ПАВ. Нижняя сторона пленки подвергнута фотоокислению, что снижает адсорбцию ПАВ. Стрелками обозначен диффузионный поток щелочи.

### 1.1.2 Модификация трековых мембран, как способ расширения областей их применения

Химическая и физическая модификация трековых мембран применяется с точки зрения решения двух задач: улучшение имеющихся свойств и расширение областей применения.

Мембраны, полученные на основе химически и термически стойких полимеров, таких как ПЭТФ и ПК, несмотря на полезные технологические характеристики, обладают относительно гидрофобной поверхностью (угол смачивания ПЭТФ ТМ зависит от многих факторов и находится в диапазоне  $\sim 60\text{--}75^\circ$  [24], [25], ПК ТМ  $\sim 75\text{--}90^\circ$  [26]). Сочетание гидрофобных участков цепи и карбоксильных групп, определяющих отрицательный заряд поверхности ТМ, обуславливает высокую адсорбцию дифильных ионогенных веществ на поверхности ТМ [13].

Для увеличения производительности и снижения адсорбции поверхность мембраны модифицируют различными физическими и химическими методами. Как правило, это плазмохимическая обработка тонкого поверхностного слоя и химическая прививка тонких полимерных слоев [27]. В литературе описаны различные варианты химической модификации, которые чаще всего направлены на изменение гидрофобно-гидрофильного баланса поверхности, например, гидрофилизация [28], гидрофобизация [27]. Для прочного закрепления тонких полимерных слоев применяют бифункциональные соединения, как линкер между поверхностью



ТМ и полимером. Полиэтиленимин позволяет закрепить на поверхности водорастворимые полимеры, такие как полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, гепарин, что снижает адсорбционное загрязнение мембраны белковыми соединениями [9].

Из физических методов широко применяется обработка поверхности полимерной пленки холодной плазмой [29] и ионно-лучевая модификация [30], что приводит к значительной гидрофилизации поверхности. При этом гидрофильность сохраняется в течение длительного времени. Преимуществом этого метода является малая глубина проникновения активных частиц плазмы в объем поверхностного слоя материала. Основная масса полимера при этом не изменяется, что важно с точки зрения сохранения механических и физико-химических свойств модифицируемых материалов [31].

Нанесение тонких пленок металлов и их оксидов методами вакуумного напыления существенно расширяет традиционные методы применения трековых мембран [28]. Так, например, перспективным направлением является создание гибридных методов очистки (*advanced oxidation processes*), основанных на комбинации мембранных технологий и фотокаталитического окисления. Подобные фотокаталитические реакторы, например, на основе диоксида титана имеют перспективы использования в процессах для полного удаления органики из воды без использования химических соединений [32]. Нанесение диоксида титана в виде тонкой пленки на ТМ придает поверхности ряд уникальных свойств: малая степень загрязнения (*low-fouling*), самоочищение (*self-cleaning*) и супергидрофильность. Супергидрофильная поверхность менее подвержена адсорбции органических соединений, что также важно для увеличения срока службы фильтрующего элемента [33], [34].

Особый интерес исследователей также представляет создание композитных материалов с уникальными оптическими свойствами, позволяющими применять их в электронике, аналитике, сенсорных устройствах, биомедицине. Например, внедрение люминесцентных полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS в стенки пор трековых мембран позволяет использовать их в качестве проточного сенсора и фотокаталитического реактора [35].

Формирование мономолекулярных слоев оксидов металлов на поверхности ТМ и на стенках пор методом послойного атомного осаждения позволяет регулировать химические и физические свойства поверхности канала (например, гидрофильно-гидрофобный баланс) и представляет интерес для изучения переноса воды и ионов в ограниченном пространстве, нанофлюидики, каталитических и сенсорных применений [36]. Оксидный слой можно ковалентно связать со многими модификаторами, например водорастворимыми силанами.

Комбинация ТМ с наночастицами, обладающими плазмонным резонансом, обеспечивает формирование нового оптического свойства поверхности – эффекта гигантского комбинационного рассеяния. Гладкая поверхность мембраны позволяет сформировать ансамбль НЧ, удовлетворяющий условиям формирования эффекта ГКР света. Ранее было показано создание пористых субстратов с эффектом ГКР света с высоким КУ на основе, например, фильтровальной бумаги [37]–[39] для метода «*drop and dry*», а также композитных трековых мембран с наночастицами серебра для концентрирования на поверхности молекул аналита и проведения анализа [40], [41].

Формирование наноструктурированного слоя, обладающего эффектом ГКР света, возможно физическими и химическими методами, при этом наиболее простым и распространенным способом является синтез коллоидных наночастиц и их закрепление на поверхности [42]. Для адсорбции коллоидных наночастиц серебра на поверхности трековых мембран необходимо учитывать состав ПАВ, стабилизирующих НЧ и придающих им определенный заряд, и природу поверхностных групп ТМ, также обладающих электрическим зарядом. Как правило, в качестве химического мостика, связывающего серебро и полимерную поверхность, используют аминогруппы, способные образовывать комплекс с серебром [40], [43], [44].

Выбор способа синтеза наночастиц и линкера между НЧ и ТМ являются важными задачами для получения нового композитного материала, проявляющего эффект ГКР света, в основе которого находится трековая мембрана.

## 1.2 Наночастицы серебра

Наночастицы серебра получили широкое распространение во многих областях науки, промышленности и техники благодаря уникальным свойствам, большому выбору способов получения, возможности регулирования физических и химических свойств. НЧ применяют в медицине (бактерицидные препараты, адресная доставка лекарств, иммунодиагностика), каталитической химии, промышленности (машиностроение, энергетика), электроника (полупроводники, сенсорные экраны), фотонике, охране окружающей среды (очистка воды и воздуха). Свойства наночастиц серебра и некоторых других плазмонных металлов активно изучают и для использования их в аналитической химии – в оптических и сенсорных устройствах. В спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, основанной на явлении поверхностного плазмонного резонанса, наночастицы серебра являются ключевым элементом. Интерес к наночастицам серебра подтверждается экспоненциальным ростом

количества публикаций с конца прошлого века, в том числе обзоров, посвященных синтезу [4], [5], [45], [46], оптическим свойствам [5], [47], поверхностной модификации [48]–[50] и применению [51].

Серебряные наночастицы обладают рядом исключительных свойств, обусловленных особенностями металла и размером, сопоставимым с длиной волны света. Активно исследуют оптические (основанные на эффекте поверхностного плазмонного резонанса), каталитические [52], [53], фотокаталитические [54], [55] и антибактериальные свойства. Для преодоления недостатков, присущих серебряным НЧ, таких как быстрое окисление и агрегация, используют различные защитные оболочки и стабилизирующие молекулярные слои; интерес также представляет синтез коллоидов с контролируемым распределением частиц по размерам и их заданной формой.

Бактерицидные свойства серебра обусловлены разрушительным взаимодействием, как ионов, так и наночастиц с белковыми объектами клетки [4]. Это явление настолько актуально в современном мире в условиях растущей резистентности болезнетворных бактерий к антибиотикам, что, как правило, авторы большинства работ, посвященных синтезу НЧ, его изучают [56]–[58]. Препараты, содержащие наночастицы серебра, обладают высокой антибактериальной активностью благодаря большой площади поверхности и способностью проникать сквозь клеточные мембраны, воздействуя на внутриклеточные процессы изнутри [4]. Эффективность бактерицидного действия наночастиц наиболее высока в диапазоне диаметров 1–10 нм [4], при этом она зависит от природы используемого стабилизатора [59]. Минимальная концентрация НЧ, необходимая для полного подавления роста микроорганизмов, невелика и составляет несколько миллиграммов на литр [60], [61]. Исследуются способы комбинирования наносеребра с антибиотиками для синергетического усиления свойств обоих. Например, в [62] описано получение биосовместимой антибактериальной и антикоагуляционной пленки на основе аминированного полиэтилентерефталата, содержащего серебряные кластеры. Такие пленки могут быть использованы в поверхностном модифицировании различных медицинских устройств.

### **1.2.1 Способы получения наночастиц серебра**

Существует много методов получения наночастиц серебра. Если разделить их на два типа по принципу «снизу вверх» (химическое восстановление) и «сверху вниз» (диспергирование металла), то, безусловно, количество работ, в которых исследуют восстановление металла, будет значительно превалировать. Преимуществом данных методов является возможность строгого

контролирования размеров, формы и концентрации получаемых наночастиц. Наиболее распространенные химические методы описаны далее.

**Цитратный метод**, который иногда называют методом Туркевича (хотя он изначально применялся для получения золотых наночастиц [63]) или методом Ли-Мейзел, по имени авторов, модифицировавших метод Туркевича для синтеза серебряных наночастиц [64]. Это распространенный и простой способ синтеза НЧ, который позволяет получать частицы с широким распределением по размерам (60 – 200 нм) [65]. В основе лежит процесс восстановления серебра из  $\text{AgNO}_3$  с помощью цитрата натрия. Цитрат-ионы играют роль как восстановителя, так и стабилизатора, поэтому процесс образования (механизм роста) наночастиц зависит от их концентрации. При низких и высоких концентрациях цитрата натрия ( $5 \cdot 10^{-5}$  и  $1.5 \cdot 10^{-3}$  М соответственно) образующиеся атомные кластеры при достижении критического размера (50–100 атомов или 1–1.5 нм) начинают коагулировать, давая широкое распределение по размерам (рис. 1.9) [66]. При средних значениях концентрации дальнейший рост происходит за счет восстановления ионов серебра на поверхности кластеров. Т.е. после формирования зародыша его дальнейший рост осуществляется постепенно, что обуславливает узкое распределение по размерам и лучшую стабильность суспензии [4]. Дальнейшее увеличение концентрации цитрат-ионов негативно сказывается на стабильности коллоидного раствора [66]. Форма наночастиц также зависит от концентрации: при средних значениях частицы формируются в виде сфер, при маленьких и больших частицы часто имеют вытянутую форму, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) свидетельствует о наличии дефектов решетки (дислокации, двойники). Несмотря на возможность регулирования условий синтеза, практически невозможно обеспечить воспроизводство параметров получаемых наночастиц, т.к. даже скорость смешения реагентов может оказывать влияние [65].

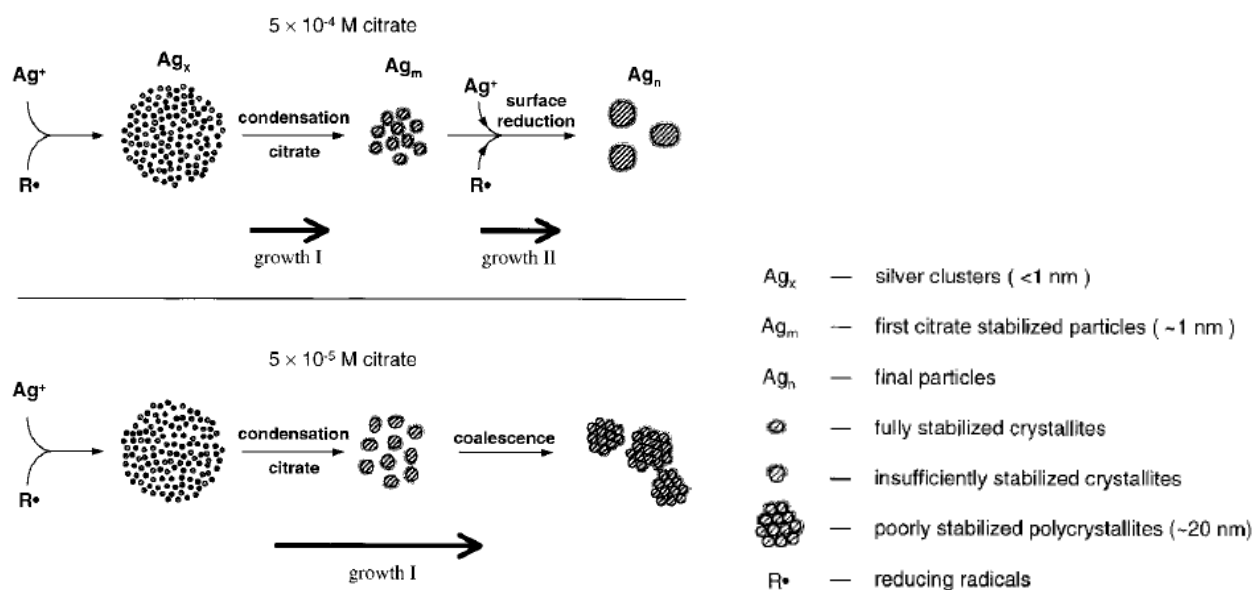


Рисунок 1.9 – Механизм роста наночастиц серебра по цитратному методу в зависимости от концентрации цитрат-ионов [66].

Модификацией этого метода является **цитрат-сульфатный метод** [65], [67], согласно которому можно получить коллоидный раствор с оптическими характеристиками, превосходящими цитратный метод. В этом методе роль восстановителя играет сульфат железа (II), а стабилизатора – цитрат натрия (метод *Carey Lea*). Сферические наночастицы синтезируют с высокой воспроизводимостью [65]. Отличительной особенностью метода является необходимость применений нескольких циклов осаждения и редиспергирования наночастиц. Размер наночастиц может варьироваться в диапазоне 20-180 нм в зависимости от условий синтеза (соотношение реагентов, скорость перемешивания), а наблюдаемая полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) более узкая по сравнению с цитратным методом [67].

Другой распространенный способ получения НЧ – **боргидридный метод**, в котором восстановление  $AgNO_3$  происходит с помощью  $NaBH_4$  (метод *Creighton* [68]). Особенностью получаемых частиц является узкое распределение по размерам (1 – 10 нм) наряду с простотой синтеза. Образование наночастиц происходит за счет слипания формирующихся атомных кластеров, без вкладов ионов серебра в их рост путем восстановления [4].

**Полиольный синтез** [69], [70] – это восстановление и стабилизация серебра этиленгликолем. Недостатком полиольного синтеза является необходимость использования полимеров в качестве стабилизатора, что может быть мешающим фактором для некоторых приложений. Тем не менее ряд процедур позволяет очистить наночастицы от остатков

этиленгликоля и поливинилпирролидона (ПВП) путем центрифугирования, промывки в ацетоне и воде с последующим диспергированием в воде [70].

Одностадийный процесс синтеза и стабилизации положительно заряженных наночастиц серебра также возможен с помощью разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) [53], [71]–[76]. Его молекула имеет в своем составе первичные, вторичные и третичные аминогруппы, способные к комплексообразованию с ионами серебра [71]. Наночастицы, стабилизированные ПЭИ, заряжены положительно [73].

В литературе можно найти большое разнообразие менее распространенных восстановителей, например, сахараиды [56], лимонный экстракт [77], экстракт листьев *Morinda tinctoria* [55]. Также часто описывают биосинтез, в котором процесс восстановления происходит благодаря жизнедеятельности бактерий, грибов, дрожжей [4]. Крупные наночастицы серебра ( $319 \pm 128$  нм) получают с помощью реакции серебряного зеркала [78]. Для восстановления серебра и формирования наночастиц применяют также газообразный водород, например, при пропускании потока газа через пористую кремнеземную пленку, пропитанную аммиачным комплексом серебра [79] или насыщая водный раствор оксида серебра (I) [80].

Различные виды излучений способны восстанавливать ионы серебра в жидких и твердых средах. Например, в [76] исследуют фотовосстановление, ввиду того, что нитрат серебра может вступать в фотолитические реакции, приводящие к появлению зародышей серебра. Также нитрат влияет на процесс нуклеации, т.к. является источником гидратированных электронов под воздействием света посредством процессов переноса заряда в растворитель [81]. Облучение электронами низкой энергии стекол, содержащих ионы серебра [82]; электронами высокой энергии раствора изопропанола с  $\text{Ag}^+$  [83] (в данном процессе роль восстановителя играют гидратированные электроны и органические радикалы) формируют НЧ в твердой или жидкой матрице. Наночастицы получают также при воздействии  $\gamma$ -излучения [66], лазерного излучения [84], микроволнового излучения [85], гелиево-водородной плазмы с импульсным разрядом [86], дугового разряда в растворе нитрата серебра [59]. Благодаря синтезу «снизу-вверх» можно добиться меньших размеров с низкой полидисперсностью, в отличие от обратной технологии, в которой могут образовываться крупные частицы при плавлении серебряных электродов.

Варьирование параметров синтеза позволяет изменять форму НЧ. Например, для получения частиц анизотропной формы применяют ПВП благодаря разному сродству лигандов к открытым граням кристаллов [5]. ПВП предпочтительнее сорбируется и сильнее взаимодействует с гранями {100}, чем {111} [69].

Вопросы стабилизации коллоидных растворов серебра обсуждаются в большинстве работ, посвященных их получению путем восстановления металла. Стабильность наночастиц зависит

от многих факторов, таких как природа стабилизатора, состав, рН и ионная сила среды [87], метода синтеза, поверхностного заряда и концентрации НЧ [88]. Вещества-стабилизаторы предотвращают агрегацию наночастиц посредством механизма электростатического и/или стерического отталкивания. Электростатическая стабилизация основана на взаимном отталкивании заряженных ионных сфер. Стерическая стабилизация достигается за счет адсорбции незаряженного полимера на поверхности наночастиц, препятствующего агрегации частиц посредством стерического отталкивания. Некоторые стабилизаторы обладают совместным действием, например, крахмал – это огромная молекула с гидроксильными группами [89]. Наиболее часто применяемые – это цитрат или боргидрид натрия, ПВП [87], полиэтиленмин [71]–[73], также применяют: глюконовую кислоту [58], поливиниловый спирт [90], 3-аминопропил-3-этоксисилан [81]. Механизмы и функциональные группы, участвующие в стабилизации наночастиц серебра, различаются по действию и влияют на размер частиц, их заряд и антибактериальные свойства. Получение стабильных растворов наночастиц серебра с повышением концентрации реагентов ограничено сжатием двойного электрического слоя (ДЭС) и уменьшением их дзета-потенциала [87], [91].

Показателем, характеризующим взаимодействие НЧ за счет электростатической силы отталкивания, является величина поверхностного потенциала – дзета-потенциала ( $\zeta$ ). Коллоидные растворы с  $\zeta$ -потенциалом, находящимся в диапазоне  $\pm 0$ -10 мВ классифицируются как крайне нестабильные,  $\pm 10$ -20 мВ – относительно стабильные,  $\pm 20$ -30 мВ – умеренно стабильные,  $> |\pm 30|$  мВ – высокостабильные [91], [92]. Измерение  $\zeta$ -потенциала НЧ отражает электрический потенциал  $\Psi$  на расстоянии  $d_c$  от поверхности (плоскость сдвига). Это расстояние является функцией концентрации  $n_0$  и валентности электролита  $z$  и оценивается с использованием обратной длины Дебая ( $k^{-1}$ ) [87] по формуле [93]:

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2 z^2 e^2 n_0}}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкости,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $z$  – валентность иона,  $e$  – заряд электрона,  $n_0$  – концентрация электролита. Изменение параметров ДЭС позволяет контролировать стабильность наночастиц, а также формировать фрактальные структуры [91].

Методы восстановления серебра подразумевают использование некоторого количества реагентов, прореагировавшие и непрореагировавшие остатки которых трудно полностью отделить от коллоидного раствора и поверхности наночастиц. С этой точки зрения физические методы получения наночастиц являются более «чистыми» способами, позволяющими минимизировать (или полностью отказаться) от стабилизирующих веществ. Так, с помощью

различных техник вакуумного напыления возможно формирование 2D структур на твердых подложках [4], [54], [94], применяют также и нанолитографию [95]. Метод ионной имплантации позволяет получить металлические наночастицы в приповерхностном слое диэлектрика на заданной глубине до нескольких микрон [96].

Более распространенным и простым методом получения НЧ в жидкости является лазерная абляция [97]–[103]. В качестве исходной среды возможно использование различных диэлектрических жидкостей, в том числе деионизованная (ДИ) вода [97], [100], водный раствор ПАВ [98], ацетон [100], [102], этанол [100] и другие. Размер НЧ регулируется параметрами лазера, ионной силой и диэлектрической проницаемостью раствора, составом и концентрацией ПАВ. Механизм образования НЧ в процессе лазерной абляции сложен и пока что обсуждается в литературе. Известно, что он включает в себя ряд процессов, в том числе быстрое поглощение лазерного импульса и релаксацию возбужденных электронов путем электрон-фононного взаимодействия, рассеяние энергии, абляцию мишени, образование кавитационных пузырьков [99]. Рост частиц также определяется медленно протекающей диффузией (адсорбция лигандов, коалесценция частиц, агломерация и созревание), а также оказывают влияние вторичные процессы, такие как поглощение лазерного луча частицами, сформированными предыдущими импульсами [99]. Систематический обзор современного состояния лазерного синтеза наночастиц металлов и сплавов с «чистой» поверхностью в качестве эталонных материалов для нанотоксикологических исследований представлен в [104].

Механизм динамического образования НЧ при лазерной абляции в растворе, содержащем ПАВ, включает три стадии [98], [100]: 1) формирование «серебряного шлейфа», состоящего из атомов, кластеров и ионов, 2) быстрый рост зародышей частиц при столкновениях шлейфов, а также при конденсации расплавленной капли, 3) медленный рост НЧ, обусловленный диффузией атомов серебра, останавливающийся, когда вся поверхность частицы будет покрыта ПАВ. Увеличение концентрации ПАВ приводит к утолщению слоя на поверхности серебра, что приводит к повышению стабильности раствора [98].

Наряду с лазерной абляцией исследуется возможность получения наночастиц металлов путем диспергирования материала электродов в жидкую диэлектрическую среду при протекании электрического разряда между ними. Варьирование параметров разряда (частота импульсов, напряжение, ток, емкость конденсатора, расстояние между электродами), реакционной среды, позволяет получать НЧ разного размера, состава и дисперсности. Дуговой разряд создает непрерывную плазму между электродами, при этом энергии импульсов достаточно, чтобы разрушить большинство тугоплавких проводящих металлов. В литературе описано получение



различных металлических частиц, оксидов и карбидов, фуллеренов в разных диэлектрических жидкостях [105] и композитных частиц [106], [107].

У всех описанных методов есть свои преимущества и недостатки, поэтому выбор синтеза наночастиц должен определяться их применением. Так, маленькие (<10 нм) частицы эффективны в катализе благодаря высокому отношению площади поверхности к объему, в то время как большие (50–100 нм) используются в оптических приложениях, т.к. имеют значительный вклад рассеивающей компоненты в плазмонном резонансе [5]. Такие параметры, как дисперсность, концентрация, кристалличность, стабильность, состав дисперсионной среды и стабилизатора, могут быть подходящими или непригодными для конкретного применения. Оптимальный метод синтеза должен решать все вышеперечисленные проблемы и дополнительно давать частицы без посторонних химических веществ, которые потенциально могут изменить оптические свойства частицы и химический состав поверхности [5]. Коллоидные растворы наночастиц с химически чистой поверхностью в большинстве случаев стабильны непродолжительное время и используются закрепленными на подложке для оптических применений.

### **1.2.2 Синтез и стабилизация химически чистых наночастиц серебра**

Для некоторых приложений, таких как ультраследовый химический анализ, основанный на методе ГКР света, а также медицинских применений, ключевым моментом является использование наночастиц с химически чистой поверхностью. Молекулы непрореагировавшего восстановителя, а также анионы, оставшиеся после восстановления серебра, могут давать вклад в спектры ГКР света наряду с молекулами стабилизатора, зафиксированного на поверхности наночастиц. Наночастицы, стабилизированные борат- и цитрат-ионами, а также полимерами, могут быть токсичными для живых организмов, особенно при нагревании или воздействии УФ-света из-за образующихся продуктов разложения. С точки зрения получения «химически чистой» поверхности НЧ, свободной от стабилизирующих веществ и остатков ионов после процессов восстановления, перспективными являются метод абляционного и электроискрового диспергирования в диэлектрических средах.

Методом лазерной абляции получают частицы металлов и сплавов, обладающих умеренной стабильностью в коллоидном растворе [97], [101], [103]. Размеры НЧ зависят от диэлектрической проницаемости и поляризуемости молекул среды. Так, в [100] показаны различия в размере и стабильности НЧ, полученных в средах с одинаковой диэлектрической проницаемостью, но с разной поляризуемостью (ДИ вода, ацетон, этанол). Обнаружено, что рост дипольного момента растворителя приводит к уменьшению размеров НЧ – 22 нм и быстрой агрегации в этаноле; в ДИ

воде размер составил 13 нм и частицы медленно седиментировали в течение 2 недель; в ацетоне обнаружен наименьший размер – 5 нм и высокая стабильность. Этанол – низкополярный растворитель, поэтому в нем наблюдалась быстрая агрегация (в течение 2 дней), связанная с диполь-дипольными взаимодействиями и малой толщиной ДЭС. Несмотря на достоинства НЧ, получаемых лазерной абляцией, объем получаемых коллоидных растворов ограничен техникой эксперимента и составляет порядка нескольких миллилитров [108]. Электроискровое диспергирование, основанное на протекании электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в диэлектрическую жидкость, позволяет широко варьировать объем получаемого раствора вплоть до организации проточной конструкции установки для синтеза [109].

Интенсивные электрические разряды влияют не только на электроды, вызывая их эрозию, но и на жидкость, в которую они погружены. Температура между электродами достигает 6000-12000 °С [110], что заставляет испаряться серебро и конденсироваться в объеме жидкости. Серебро плавится и испаряется в зоне дуги, жидкость также быстро испаряется. Образующиеся пары металла могут увеличивать объем и создавать силу инерции вокруг жидкости [111]. Жидкий пар высокого давления быстро удаляет серебро из зоны дуги. Скорость вращения электродов, расстояние между ними, их размер и форма, давление, ток, тип источника питания, напряжение, температура, а также состав жидкости влияют на концентрацию, форму, размер и стабильность НЧ [112]. По стабильности получаемых коллоидов также на первом месте находится ацетон (диаметр НЧ составляет 45 нм), далее ДИ вода (25 нм), этанол (31 нм) и метанол (38 нм) [112]. Применение вращающегося электрода и его скорость, а также отношение размера анода к катоду, сказываются на распределении температуры плазмы, что напрямую влияет на выход синтеза [112]. Скорость вращения сводит к минимуму влияние температуры на параметры получаемых НЧ, рост величины тока прямо пропорционально оказывает влияние на размер и стабильность НЧ [113]. Размеры получаемых наночастиц, как правило, находятся в диапазоне 5÷50 нм, концентрация порядка нескольких миллиграммов в литре [109], [114].

Большое количество энергии, вносимой протекающим электрическим разрядом между электродами, приводит не только к плавлению электродов, но и к ионизации и диссоциации молекул среды, а также взаимодействию образующихся ионов и НЧ серебра с этими высокореактивными частицами. Высокая температура, электронные столкновения и взаимодействия с УФ излучением, образующимся в плазме, приводят к ионизации, возбуждению, диссоциации, присоединению электронов и др. [115], [116]. Образуются высокореактивные водородные, кислородные и гидроксильные радикалы, а также долгоживущие молекулы  $H_2O_2$ ,

$H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  и УФ излучение. Важный вклад в ионный состав коллоидного раствора наночастиц серебра вносит воздух, растворенный в воде [86].

Механизмы роста и стабилизации наночастиц, полученных восстановлением, во многом изучены и описаны, в отличие от наночастиц, полученных при протекании электрических разрядов в воде. Механизм роста НЧ в процессе протекания электрического разряда в воде чаще всего описывают в 3 этапа: нуклеация, рост кластеров и конденсация [111], [112].

Коллоидный раствор «химически чистых» наночастиц стабилизируется за счет образования ДЭС из ионов, присутствующих в жидкости и образующихся в процессе синтеза. Баланс сил притяжения Ван-дер-Ваальса и электростатических сил отталкивания ионных сфер вокруг частиц определяет стабильность раствора [87], [92]. Величина электрического заряда и толщина ДЭС напрямую связаны с рН и ионной силой среды. При возрастании ионной силы раствора происходит дестабилизация наночастиц [66], [88], [117]. Синтез в ДИ воде приводит к довольно быстрому осаждению наночастиц из суспензии (2-3 недели) [100], [110], [112], [113], вследствие отсутствия достаточного количества ионов в реакционной среде. Для продления срока стабилизации коллоидного раствора возможно введение стабилизирующих веществ [113], [118].

Состав ДЭС важен для понимания причин стабилизации и способа управления этим явлением, что, однако, редко обсуждается в литературе. В литературе было найдено две модели, описывающие наночастицы серебра, синтезированные электроискровым методом. В одной из них предполагается, что стабилизация наночастиц происходит благодаря растворенному углекислому газу [114]. В работе представлена модель отрицательно заряженной мицеллы серебра, в которой потенциалопределяющим является слой карбонат-ионов. В следующей работе этого коллектива [119] это предположение подтверждают обнаружением  $Ag_2CO_3$  в осадке НЧ методом рентгеновской дифракции. Этим же коллективом авторов установлено, что в процессе синтеза наряду с наночастицами образуется серебро в ионной форме  $Ag^+$  [120]. Согласно другой модели, стабилизация наночастиц серебра осуществляется за счет оболочки из гидроксид-ионов [86].

Электроискровой метод получения суспензии наночастиц серебра относительно прост, не требует использования дорогих реагентов и не вносит посторонних компонентов (например, ПАВ) в систему. Несмотря на практическую востребованность метода, понимание процесса синтеза, стабилизации и свойств получаемой суспензии остается неполным. Помимо технических параметров установки (расстояние между электродами, их форма, напряжение, ток, тип источника питания), на форму наночастиц, распределение по размерам, концентрацию, стабильность будут влиять свойства реакционной среды (ее химический состав, растворенные газы, температура). Целью настоящей работы является расширение и углубление имеющихся

знаний о структурно-морфологических параметрах и составе коллоидного раствора серебра, получаемого методом электроискрового разряда в дистиллированной воде, от которых зависит эффективность наночастиц, например, в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Известно, что умеренная агрегация в растворе является необходимым параметром для приложений, где используется эффект коллективного плазмонного резонанса [121].

### 1.2.3 Оптические свойства наночастиц серебра

Характерным свойством серебряных наночастиц является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным (ЭМ) излучением. В спектре поглощения это проявляется в виде интенсивной и широкой полосы в видимой области – полосы поверхностного плазмонного резонанса. Серебро обладает самым высоким коэффициентом экстинкции в максимуме полосы ППР, не только среди металлов, но и среди всех других известных материалов, поглощающих в этой области спектра [4]. Положение максимума ППР, форма спектра, появление дополнительных пиков и плеч зависит от геометрических параметров наночастиц, их количества и дисперсности, а также от среды, в которой они диспергированы.

Возникновение ППР обусловлено взаимодействием падающего света с электронами проводимости серебра. Электрическое поле падающего ЭМ излучения смещает электроны частицы из равновесия и создает восстанавливающую силу, приводящую к осцилляторному движению электронов с характерной частотой (рис. 1.10) [5]. В то же время осциллирующие электроны вызывают поляризацию в противоположном направлении в окружающей среде. Эта поляризация уменьшает восстанавливающую силу для электронов приводя к сдвигу ППР в более низкую частоту [5]. Регулируя диэлектрическую проницаемость окружающей среды можно сдвигать в нужную область длину волны максимума ППР (уменьшение приводит к коротковолновому сдвигу и наоборот) [4], [5]. Положение полосы поглощения в спектре и ее интенсивность тоже существенно зависят от формы частиц и их размеров и также, наряду с диэлектрической функцией окружающей среды, определяют частоту и силу резонанса [122]. Зависимость длины волны ППР наночастиц от различных параметров может быть объяснена теорией Ми, согласно которой экстинкция металлической сферы  $E_s$ , т.е. сумма поглощения и рэлеевского рассеяния может быть представлена уравнением [90]:

$$E_s = \frac{24\pi^2 N_A r^3 \varepsilon^{3/2}}{2.3\lambda} \left[ \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon)^2 + \varepsilon_i^2} \right], \quad (4)$$

где  $N_A$  – поверхностная плотность наночастиц,  $r_q$  – радиус металлической наносферы,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, окружающей наносферу,  $\lambda$  – длина волны поглощающего излучения,  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_r$  – мнимая и реальная часть диэлектрической проницаемости наночастицы.

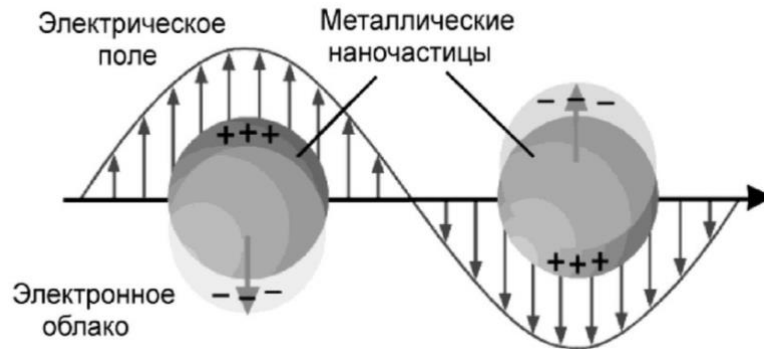


Рисунок 1.10 – Механизм формирования поверхностного плазмонного резонанса.

Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя, колеблющегося с частотой возбуждающего ЭМ поля [4]. Возбуждение плазмонного резонанса для малых частиц приводит преимущественно к поглощению света, в то время как для частиц, по размеру сопоставимых с длиной волны света, основным вкладом является рассеяние [122]. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний электронов проводимости вблизи поверхности частицы, то наблюдается резонансное поглощение и рассеяние света, называемое ППР. Колеблющийся диполь, образовавшийся вблизи поверхности частицы при смещении электронов проводимости, обычно называют поверхностным плазмоном. Частота колебаний поверхностного плазмона  $\omega$  определяется значениями диэлектрической проницаемости частицы и матрицы. Для сферической частицы коэффициент поглощения света равен:

$$\alpha(\omega) = f \varepsilon^{3/2} \frac{\omega}{c} 9 \left( -\text{Im} \left\{ \frac{1}{2\varepsilon + \varepsilon_q} \right\} \right), \quad (5)$$

где  $f$  – отношение объема металла к объему коллоидного раствора,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, окружающей наночастицу,  $\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_i$  – сумма мнимой и реальной части диэлектрической проницаемости наночастицы. Для частиц несферической формы или частиц, находящихся в неоднородном окружении, например закрепленных на подложке, различные ориентации частицы неравноценны по отношению к падающей световой волне [4].

Электромагнитные поля вблизи наноструктур существенно отличаются от полей в свободном пространстве и в объемных материалах. Локализованные поля существуют в

ограниченных частях пространства, однако интенсивности таких полей могут быть значительны, что может приводить к возникновению нелинейно-оптических явлений. В случае если исследуемые нанообъекты обладают размерами менее 10 нм, могут играть роль квантовые эффекты, приводящие к неприменимости понятия диэлектрической проницаемости.

Из трех металлов (Ag, Au, Cu), обладающих плазмонным резонансом в видимом спектре, серебро демонстрирует наибольшую эффективность возбуждения плазмонов [5]. Такая эффективность взаимодействия связана с высокой плотностью электронов проводимости, их длиной волны (менее длины свободного пробега) и уникальной частотной зависимостью действительной и мнимой частей диэлектрической функции [122].

Сечение экстинкции (поглощение + рассеяние) для наночастиц серебра больше их геометрического сечения [5]. Частица взаимодействует не только с падающим на нее светом, но и с проходящим в непосредственной близости. Эффективность экстинкции рассчитывается как отношение сечения экстинкции к геометрическому сечению. Для серебра это значение находится в диапазоне от 3 до 10 в зависимости от размера наночастиц. Экспериментально показано, что коэффициент усиления КР света сохраняется практически неизменным вплоть до расстояния 30 нм [123]. Сечение поглощения линейно возрастает с геометрическим поперечным сечением в спектральной области, в которой рассеяние неважно, потому что механизм поглощения из-за электрон-фононного взаимодействия одинаков, независимо от размера частиц. По этой причине поглощение плазмона можно рассматривать как свойство не ППП, а самого металла. Напротив, сечение рассеяния увеличивается линейно с объемом частицы, а не с ее геометрическим поперечным сечением. Это соотношение указывает на то, что рассеяние зависит от общего числа электронов проводимости, участвующих в колебании, и, таким образом, является свойством резонанса [122].

### 1.3 Субстраты с эффектом ГКР света и их применение

В результате взаимодействия наночастиц серебра со светом образуются противоположно заряженные области пространства (см. рис. 1.10). Вблизи этих областей напряженность электрического поля во много раз превышает напряженность поля световой волны, падающей на частицу [4]. Молекулы вещества, находящиеся в непосредственной близости от поверхности наночастицы, будут испытывать взаимное действие поля падающей волны и колеблющегося плазмона. Тем самым увеличивается вероятность взаимодействия света с этими молекулами, приводящее к фотолюминесценции, поглощению или рассеянию света, а также фотохимическим реакциям.

Этот эффект используется в поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния света, по-другому называемой гигантским комбинационным рассеянием света (в англоязычной литературе – *surface enhanced Raman scattering, SERS*). Это очень чувствительный метод анализа, в пределе достигающий возможности детектирования одиночных молекул [124], [125]. Коэффициент усиления (КУ) сигнала КР света зависит от кривизны поверхности и расстояния, на котором находятся молекулы вещества от нее (колебания групп больших молекул могут усиливаться неодинаково в зависимости от ориентации к усиливающей поверхности) [4]. Средний КУ составляет примерно  $10^6$ , высокий КУ вплоть до  $10^{10}$  может быть получен в местах соединений и на вершинах наночастиц, благодаря сочетанию локализованного плазмонного резонанса и повышенной напряженности ЭМ поля [126], [127]. Острые геометрические фигуры (например, треугольник) показывают высокий КУ из-за накопления заряда на их вершинах (эффект громоотвода) [90]. Помимо дальнедействующих ЭМ сил в эффект усиления сигнала вносит свой вклад химический эффект, заключающийся в переносе заряда между молекулой и металлом [126]. После активации локализованного ППР, свет поглощается или рассеивается НЧ и происходит усиление в поле, окружающем частицу. Частота, с которой резонирует плазмон, зависит от геометрии частиц и диэлектрической проницаемости среды. Полосы в спектрах ГКР света могут быть смещены по сравнению со спектрами комбинационного рассеяния того же вещества или усилены с разным коэффициентом. Это связано с двумя фактами – при адсорбции и хемосорбции меняется геометрия молекулы (1), происходит перенос электронов между адсорбатом и серебром (2) [4]. При этом облегчается переход между основным и возбужденным состояниями молекул адсорбата, что приводит к увеличению интенсивности соответствующей полосы.

Субстраты с эффектом ГКР света используются в качестве молекулярных или биологических сенсоров. Спектроскопия ГКР света является чрезвычайно чувствительным, неразрушающим методом, позволяющим проводить анализ в полевых условиях. Наночастицы в качестве сенсора, работающего на принципах ГКР света, используют как в виде коллоидного раствора, так и закрепленными на подложку-носитель [90], [127].

Одним из важных применений подобных субстратов является обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ [97], [102], [103]. К развивающимся применениям относится также биодетекция – улавливание отдельных молекул в живых клетках [49], [128], [129]. Определение содержания различных ионов находится на уровне  $10^{-8} \div 10^{-9}$  М [72], [76], в том числе и при использовании «химически чистые» НЧ, полученных методом лазерной абляции и осажденных на поверхность [97].

Выбор типа подложки для усиления сигнала КР света зависит от применения, т.к. они показывают различные свойства; например, металлические наноструктурированные пленки на твердой подложке более стабильны, в то время как для структурированных коллоидных растворов металлов коэффициент усиления, как правило, выше. Общей чертой для систем, проявляющих эффект ГКР света, является то, что морфология подложек имеет сильное влияние на их оптические свойства. В случае коллоидных растворов наночастиц, их относительно плохая стабильность и зависимость морфологии скоплений наночастиц от природы и концентрации аналита частично компенсируется преимуществом в коэффициенте усиления, типичным для таких растворов. Получение высокого, стабильного и воспроизводимого коэффициента усиления, а также устойчивых подложек, крайне важно для формирования спектроскопии ГКР света как стандартного метода анализа.

В большинстве случаев архитектура сенсора с эффектом ГКР света предполагает создание металлических наноструктур с заданной морфологией (химическими или физическими методами) на сплошной [54], [130]–[133] или пористой подложке [37]–[41]. Также перспективным методом является формирование наноструктурированного субстрата, по геометрическим параметрам отвечающего условиям существования ГКР света, на который осаждают слой серебра [134]. Металлические наночастицы являются самым изучаемым типом субстратов [127].

Анализ проводят после нанесения и высушивания капли исследуемого раствора. Такая процедура предполагает предварительное концентрирование пробы, а если речь идет о контроле качества воды, то требуется значительное предварительное концентрирование. Пористые подложки представляют особый интерес, поскольку они имеют дополнительное преимущество в виде возможности предварительного концентрирования. Поры могут играть роль концентратора, оттягивающего жидкость внутрь сенсора и оставляющего анализируемое вещество на поверхности [37], [38] или, например, в случае мембран из металлов и их оксидов, варьируя размер пор, можно задавать необходимую степень шероховатости поверхности [135]–[137]. К идее использования фильтров в качестве субстратов с эффектом ГКР света обращались ранее с разных точек зрения [37]–[41]. Исследования охватывают диапазон проницаемых субстратов от фильтровальной бумаги до мембран на алюминиевой основе с наночастицами серебра. Подготовка субстрата основывалась либо на фильтрации коллоидного раствора серебра через полимерные мембраны, либо на химическом восстановлении серебра непосредственно на поверхности фильтра. Одним из широко применяемых методов формирования наноструктур является электростатическое взаимодействие наночастиц с поверхностью [127]. Для этого или субстрат или наночастицы модифицируют соответствующим образом. Поскольку методы,



основанные на фильтрации, предполагают удержание частиц серебра в мембранах, можно ожидать значительного снижения фильтрующей способности таких мембран. Увеличение в способности обнаружения было продемонстрировано путем многократной фильтрации небольшого количества раствора аналита через мембрану с целью накопления молекул аналита на поверхности [40].

#### 1.4 Заключение

Анализ имеющихся публикаций показал, что создание композиционных материалов, объединяющих в себе функции составляющих их объектов, является актуальной задачей современной химии твердого тела. Значительное внимание исследователей привлекают наночастицы металлов, в особенности, обладающие уникальными оптическими свойствами. Среди исследуемых металлов серебро обладает наилучшим сечением взаимодействия с падающим излучением и самым высоким коэффициентом экстинкции, поэтому применяется чаще всего для создания сенсоров, основанных на спектроскопии комбинационного рассеяния света. Классическая методика сверхчувствительного анализа, основанная на спектроскопии ГКР света, предполагает значительное концентрирование пробы и нанесение капли на сплошную подложку с наноструктурированным слоем серебра. Для расширения возможностей данного метода некоторыми исследователями предлагается формирование наноструктурированного слоя серебра на поверхности пористого субстрата для предварительного концентрирования аналита на поверхности, используя процессы фильтрации.

Среди большого числа существующих методов синтеза наночастиц серебра перспективным и относительно мало исследованным является электроискровой способ, позволяющий получать «химически чистые» НЧ. Отсутствие вводимых стабилизаторов является необходимым критерием для некоторых применений, в том числе для создания сенсоров, основанных на оптических свойствах наночастиц. Однако на данный момент в литературе отсутствуют данные, позволяющие судить о точном составе двойного электрического слоя, стабилизирующего получаемые коллоидные растворы.

Для создания пористой подложки с наночастицами серебра, обладающей эффектом ГКР света, необходима гладкая поверхность, которой среди всего многообразия мембранных материалов, обладают трековые мембраны. Помимо этого, они позволяют строго регулировать пористость и геометрические параметры поровой структуры.

Модификация трековых мембран наночастицами серебра – это перспективный метод, позволяющий получить бифункциональный субстрат, с возможностью предочистки пробы и

детектирования методом спектроскопии ГКР света. Для воспроизводимого изготовления подобных субстратов, с точки зрения формирования оптически активного слоя наночастиц, требуется знание их параметров в коллоидном состоянии: распределение по размерам, поверхностный заряд, наличие агломератов, ионный состав раствора и др. Необходимо также разработать способы устойчивой и контролируемой иммобилизации НЧ из раствора на поверхности полиэфирной мембраны. Эффективным способом является использование бифункциональных молекул, способных химически или электростатически связаться с полимером и с серебром одновременно. Применение наиболее распространенных сшивающих агентов, таких как полиэтиленимин, 3-аминопропилтриэтоксисилан и 3-меркаптопропилтриметоксисилан, основано на склонности серебра образовывать комплексы с amino- и тиогруппами. ПЭИ может служить оптимальным модификатором, позволяющим иммобилизовать наночастицы серебра на поверхности полиэфирной мембраны. Для закрепления водорастворимых силанов АПТЭС и МПТМС поверхность мембраны можно предварительно модифицировать тонким оксидным слоем, например,  $\text{TiO}_2$ . Применение подложки из диоксида титана позволит сравнить эффективность комплексообразования серебра с aminoгруппами АПТЭС и тиогруппами МПТМС. Однако, обладая на порядок большей диэлектрической проницаемостью по сравнению с ПЭТФ и ПК,  $\text{TiO}_2$  может оказать влияние на оптическую активность наночастиц серебра.

Таким образом, для создания композиционных трековых мембран с «химически чистыми» наночастицами серебра, необходимо провести исследования структурных свойств и ионного состава коллоидных растворов, получаемых методом электроискрового разряда, а также способов иммобилизации наночастиц серебра на поверхности ТМ.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Реагенты и материалы

В работе были использованы трековые мембраны из полиэтилентерефталата и поликарбоната, полученные в ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна). Способ изготовления описан в разделе 1.1.1. Для облучения использовали ионы  $Kr^{+8}$ , энергия ионов 240-250 МэВ, угол облучения составлял  $90 \pm 30^\circ$ . В таблице 2.1 представлены основные структурные характеристики используемых мембран. На рисунках 2.1-2.2 показаны фотографии поверхности с обеих сторон используемых в работе мембран, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). На фотографиях ТМ из ПК одна сторона гладкая (сторона А), а другая (Б) шероховатая. Это обусловлено технологией изготовления полимерных пленок из поликарбоната – поливом раствора на полированную подложку с последующей сушкой.

Таблица 2.1 – Характеристики используемых трековых мембран.

Маркировка образца	Материал	Название пленки и производитель	Номинальный диаметр пор, мкм	Газопроницаемость*, л/ч/см <sup>2</sup>	Водопроницаемость*, мл/мин/см <sup>2</sup>	Плотность пор**, см <sup>2</sup>	Толщина, мкм
ПК-03	Поликарбонат	Pokalon N 38 EM, Lonza	0.3	45	15	$1 \cdot 10^8$	11
ПК-3	Поликарбонат	Pokalon N 38 EM, Lonza	3	900	1700	$3.1 \cdot 10^6$	9
ПЭТФ-03	Полиэтилентерефталат	Hostaphan RNK, Mitsubishi Polyester Film	0.3	40	20	$2.7 \cdot 10^8$	19
ПЭТФ-71	Полиэтилентерефталат	Hostaphan RNK, Mitsubishi Polyester Film	7.1	1700	4000	$1.3 \cdot 10^5$	17

\* Номинальные значения газопроницаемости и водопроницаемости при перепаде давления 0.1 и 1 бар, соответственно.

\*\* Допуск  $\pm 10\%$ .

Мембраны ПК-03 и ПК-3 были произведены в соответствии с требованиями, которые предъявляются к трековым мембранам, используемым для культивирования клеток [138].

Целевым назначением мембраны ПЭТФ-03 была фильтрация питьевой воды, а мембрана ПЭТФ-71 была изготовлена для использования в устройствах ранней диагностики рака [139]. Форма пор в мембранах ПК-03, ПК-3 и ПЭТФ-71 – цилиндрическая. Поры в мембране ПЭТФ-03 имеют форму вытянутых песочных часов, при этом наименьшее сечение поры определяет номинальный диаметр – 0.3 мкм, на поверхности это значение может быть больше на 0.1-0.2 мкм.

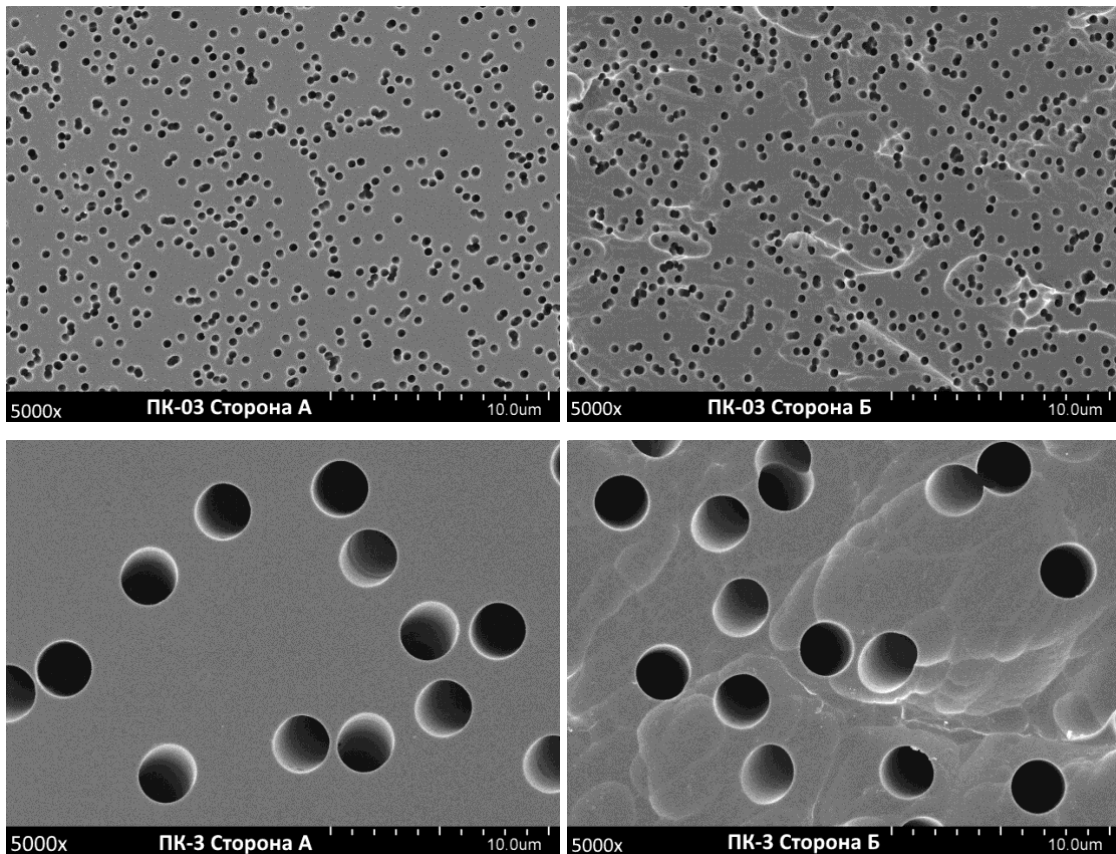


Рисунок 2.1 – Фотографии используемых трековых мембран из поликарбоната с обеих сторон, полученные с помощью РЭМ.



образцов использовали ДИ воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см (Milli-Q Advantage A10, Millipore).

Для исследования эффекта ГКР света на композитных ТМ использовали раствор в этаноле тестового вещества 4-аминотиофенола (4-АТФ, Sigma Aldrich, 97%) (структурная формула приведена на рис. 2.4).

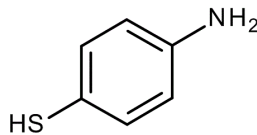
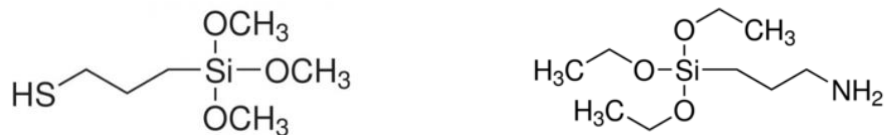


Рисунок 2.4 – Структурная формула 4-аминотиофенола.

Для модификации поверхности трековых мембран со слоем  $\text{TiO}_2$  применяли водные растворы 3-аминопропил-3-этоксисилана (АПТЭС, Sigma Aldrich, 99%) и 3-меркаптопропил-3-метоксисилана (МПТМС, Sigma Aldrich, 95%). Структурные формулы используемых соединений приведены на рисунке 2.5. Для контроля pH в раствор АПТЭС и МПТМС добавляли HCl (PanReac, pharma grade) до значений 7-8.



3-меркаптопропил-3-метоксисилан

3-аминопропил-3-этоксисилилан

Рисунок 2.5 – Структурные формулы МПТМС и АПТЭС.

## 2.2 Экспериментальные методики

### 2.2.1 Получение коллоидного раствора серебра

Коллоидный раствор серебра получали методом импульсного электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в дистиллированную воду. Метод описан в работах [140], [141]. Установка для получения коллоидного раствора серебра создана в ЛЯР ОИЯИ в соответствии с рекомендациями, изложенными в [140], [141]. Принцип действия установки для генерации разрядов в жидкой среде поясняет рисунок 2.6. Высоковольтный блок

питания (не показан на рис. 2.6) обеспечивает требуемый для работы реактора диапазон напряжений  $4 \div 10$  кВ (напряжение на электродах  $4 - 6$  кВ). Разрядный конденсатор  $C$  (емкость  $2.2 - 6$  пФ) заряжается до установленного на высоковольтном коммутаторе  $P$  амплитудного значения напряжения. При достижении заданного на высоковольтном коммутаторе  $P$  пробивного напряжения, через электродную систему, помещенную в рабочую жидкость, проходит искровой разряд, вызывая их эрозию. Величина  $\tau = R_1 C$  определяет скорость нарастания напряжения на конденсаторе и, тем самым, частоту следования разрядов. Один из электродов вращается с постоянной скоростью около  $10$  об/с. Вода подается насосом в полость между электродами и выходит через зазор ( $60-100$  мкм) между ними. Скорость подачи воды регулируется в пределах от  $0.2$  до  $1$  л/мин, обычно использовали скорость  $0.5$  л/мин. Получаемые коллоидные растворы хранили в закрытых полиэтилентерефталатных бутылках объемом  $5$  л в защищенном от света месте. Удельная электропроводность дистиллированной воды составляет  $13$  мкСм/см,  $pH=6.9$ , удельная электропроводность суспензии составляет  $17$  мкСм/см,  $pH=7$  (при температуре  $22$  °С).

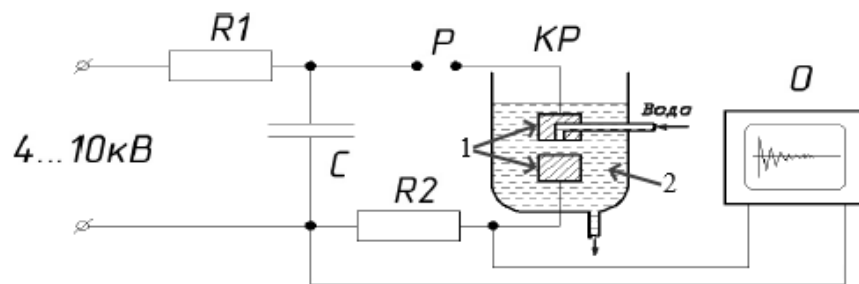


Рисунок 2.6 – Схема установки для получения коллоидного раствора серебра в воде:  $C$  – высоковольтный конденсатор  $15$  кВ,  $P$  – разрядник воздушный (высоковольтный коммутатор),  $O$  – осциллограф,  $КР$  – камера разрядная,  $1$  – серебряные электроды,  $2$  – коллоидный раствор серебра.

Общий вид установки, созданной в ЛЯР ОИЯИ, показан на рисунке 2.7.

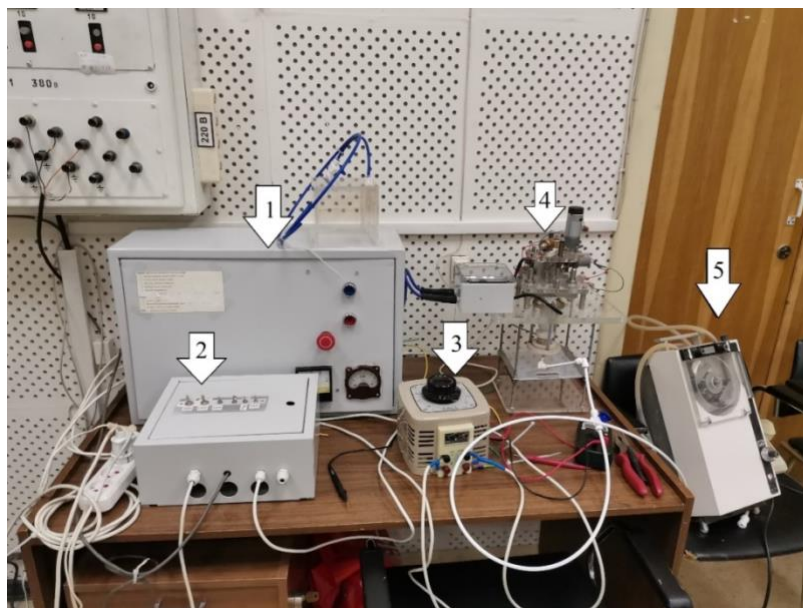


Рисунок 2.7 – Фотография установки для получения коллоидного раствора серебра: 1 – высоковольтный блок питания, 2 – блок ручного управления, 3 – лабораторный автотрансформатор для регулировки подаваемого на блок 1 электрического напряжения, 4 – реактор, 5 – насос.

### 2.2.2 Подготовка и модификация поверхности трековых мембран

Очистка мембран. Для очистки ТМ погружали в 95% этанол на 10 минут, далее промывали трехкратно в ДИ воде и высушивали на воздухе.

Модификация ТМ с помощью ПЭИ. Две мембраны в форме дисков диаметром 45 мм закрепляли в держателе и погружали его на дно стакана, заполненного раствором ПЭИ на 2 часа. Мембраны находились на расстоянии друг от друга и стенок стакана, в растворе располагались вертикально, таким образом, осуществлялся полный контакт поверхности с раствором. После модификации держатель с мембранами трехкратно промывали в ДИ воде, ТМ высушивали и использовали сразу или после хранения.

Модификация ТМ-TiO<sub>2</sub> с помощью АПТЭС и МПТМС. Две мембраны, закрепленные в держателе, помещали в стакан, заполненный 2% водным раствором (АПТЭС или МПТМС). рН растворов находился в диапазоне 7-8 (доводили с помощью 0.1 М раствора HCl). Стакан размещали в термостате при температуре 60 °С на 2 часа. Далее образцы промывали трехкратно в ДИ воде, высушивали и использовали сразу.



### 2.2.3 Адсорбция наночастиц серебра на поверхность трековых мембран

После модификации поверхности ТМ полиэтиленмином проводили адсорбцию наночастиц серебра. Для этого было опробовано 3 подхода – в режиме статической адсорбции (погружение мембраны в раствор серебра на длительное время), в режиме управляемой конвекции (с помощью вращающегося диска с закрепленной на нем мембраной в растворе Ag) и в условиях динамической адсорбции (фильтрация раствора Ag через мембрану). В первом подходе требовалось длительное время для иммобилизации НЧ (12-48 часов), иногда происходила дестабилизация наночастиц (осаждение), связанная, вероятно, с неконтролируемым остаточным загрязнением и зарядом на стенках стакана, а также взаимодействием раствора с компонентами воздуха. Во втором подходе мы не наблюдали закрепленных НЧ на мембране.

В связи с недостатками первых двух способов, адсорбцию наночастиц осуществляли путем фильтрации коллоидного раствора серебра через модифицированную мембрану. Для этого использовали ячейку с рабочим объемом 50 мл. Отфильтрованную суспензию снова заливали в ячейку, закливая процесс до максимально возможного осаждения наночастиц из объема. Известно, что скорость протекания суспензии через мембрану с диаметром пор существенно превышающим размер наночастиц влияет на эффективность их удерживания [142]. Базируясь на простой модели процесса (см. раздел 4.3.2) и на экспериментальных данных, мы выбрали перепад давления для осуществления фильтрации на мембранах с диаметром пор 0.3 мкм ~0.03-0.04 МПа. Это обеспечивало достаточную эффективность сбора частиц на мембране и приемлемую длительность процедуры.

Контроль осаждения из раствора проводили с помощью спектроскопии оптического поглощения. Мембраны с адсорбированными наночастицами серебра хранили в ДИ воде для защиты от загрязнений компонентами воздуха. Десорбцию НЧ с поверхности мембран не наблюдали, что подтверждали с помощью РЭМ, спектроскопии оптического поглощения и спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

### 2.2.4 Магнетронное напыление $TiO_2$ на поверхность трековых мембран

Нанесение слоя  $TiO_2$  выполняли магнетронным распылением титана в газовой фазе аргона и кислорода (в соотношении 4:1 частей соответственно). В таблице 2.2 представлены основные параметры, используемые при напылении. Толщина пленки нанесенного  $TiO_2$  составляла 40-50 нм.

Таблица 2.2 – Основные параметры установки, при напылении слоя  $\text{TiO}_2$  на поверхность трековых мембран.

Параметры нанесения $\text{TiO}_2$	Запуск системы	Работа системы
Напряжение	650 В	385 В
Мощность	135 Вт	125 Вт
Ток	0.5 А	0.325 А
Время	0 мин	45 мин
Частота	21 кГц	21 кГц
Расстояние от мишени до субстрата	50 мм	50 мм
Температура подложки	17° С	30° С
Давление $\text{O}_2$	0	10 мм рт.ст.
Давление $\text{Ar}$	40 мм рт.ст.	40 мм рт.ст.
Скорость напыления	-	1.2 нм/мин

## 2.2.5 Методы определения структурных параметров и состава коллоидного раствора серебра

### 2.2.5.1 Спектрофотометрия

Спектры поглощения коллоидного раствора в ультрафиолетовой и видимой областях получали с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 600 (Thermo Scientific) при ширине щели 2 нм, шаге сканирования 1 нм и скорости сканирования 240 нм/мин. Для записи спектров примерно 1 мл раствора помещали в стандартную 10-миллиметровую кварцевую кювету.

### 2.2.5.2 Динамическое рассеяние света

Размер и дзета-потенциал наночастиц серебра *in situ* измеряли на приборе Zetasizer Nano ZSP (Malvern), работающем на принципах динамического рассеяния света (ДРС). Источником излучения служил He-Ne лазер с длиной волны 633 нм (10 мВт), угол детекции составлял 175°. Для измерения размеров использовали стандартную 10 мм кювету (объем пробы 1 мл), для

измерения дзета-потенциала использовали U-образную кювету со встроенными золотыми электродами (объем пробы 0.7 мл).

### *2.2.5.3 Малоугловое рентгеновское рассеяние*

Оценку структурных параметров наночастиц серебра непосредственно в растворе – их размеров, формы, агломерации – проводили методом малоуглового рассеяния рентгеновских (МУРР) лучей на рентгеновской станции Rigaku X-Ray HighFlux HomeLab с вращающимся анодом [143]. Шкалу по переданному импульсу калибровали с использованием бегената серебра [144].

### *2.2.5.4 Просвечивающая электронная микроскопия*

Геометрические параметры (размер, форму), кристаллическую структуру НЧ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. ПЭМ выполняли на приборе JEOL JEM2100 с катодом из гексаборида лантана ( $\text{LaB}_6$ ). В качестве несущей подложки использовали стандартные медные сетки для ПЭМ с тонкой пленкой из аморфного  $\text{SiO}_2$  или аморфного углерода (SPI supplies). Для осаждения наночастиц применяли два подхода. В первом помещали сетку в суспензию на 3 дня, во втором последовательно наносили на сетку и высушивали две капли раствора (по 8 мкл) на сетку.

### *2.2.5.5 Электроспрейная масс-спектрометрия*

Качественный состав катионов и анионов коллоидного раствора серебра анализировали с помощью масс-спектрометра Exactive (ThermoFisher Scientific Bremen), с самодельным ионным источником для ионизации, стимулированной распылением коллоидного раствора наночастиц потоком азота с околосвуковой скоростью [145]. Используемый масс-спектрометр Exactive обладает высокой точностью определения отношения массы иона к его заряду ( $m/z$ ); масс-спектры регистрировались в режиме с разрешением 10000 FWHM, позволяющим получить хорошо разрешенную изотопную картину исследуемых катионов и анионов, и определить значение  $m/z$  моноизотопных пиков с точностью 0.002 Да. Самодельный ионный источник [145] состоит из двух коаксиальных капилляров. По внутреннему кварцевому капилляру подается исследуемый коллоидный раствор, а в тонкий зазор между внутренним капилляром и внешним металлическим капилляром подается азот под давлением 7-10 бар. Наночастицы при

прохождении интерфейса масс-спектрометра задерживались и не достигали масс-анализатора. В случае прохождения единичных заряженных частиц их пики терялись в пиках химического шума случайных одиночных ионов.

#### ***2.2.5.6 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой***

Общее количество серебра в ионной и кристаллической фазе определяли атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) на приборе ICPE-9000 (Shimadzu). Объем вводимой пробы составляет около 2 мл, стандартная погрешность для раствора серебра с концентрацией выше 0.5 мг/л составляет 13%.

### **2.2.6 Методы исследования поверхности трековых мембран**

#### ***2.2.6.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия***

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) проводили на спектрометре K-Alpha (Thermo Fisher Scientific). Источник монохроматического рентгеновского излучения Al K $\alpha$  (1486.6 эВ) был сфокусирован до размера пятна 400 мкм. Обзорные спектры записывали с шагом 0.5 эВ, региональные – 0.05 эВ, энергия пропускания анализатора электронов составляла 100 эВ и 20 эВ при съемке обзорного и регионального спектров, соответственно. Съемка производилась с компенсацией заряда поверхности образца. Спектры получали в 5 разных точках, значения усредняли. При помощи РФЭС определяли состав тонкого (<10 нм) поверхностного слоя мембран, подвергнутых различным модифицирующим воздействиям (нанесение ПЭИ, АПТЭС, наночастиц и др.).

#### ***2.2.6.2 Исследование электроповерхностных свойств трековых мембран***

Для оценки знака заряда поверхности мембраны измеряли электрокинетический потенциал протекания. Образцы ТМ диаметром 25 мм помещали в ячейку с хлорсеребряными электродами. Измеряли зависимость разности потенциалов  $\Delta E$  от давления (формируемого столбом жидкости), при пропускании 0.01М раствора KCl через мембраны с диаметром пор 0.3 мкм (ПК-03 и ПЭТФ-03) и 0.001М через мембраны с большими диаметрами пор (ПК-3 и ПЭТФ-71), рН растворов находился в диапазоне 5.5-6.0. Величину  $\Delta E$  определяли цифровым вольтметром В7-78/1 с чувствительностью 1 мкВ.

С помощью тангенса угла наклона зависимости  $\Delta E$  от  $\Delta P$  (потенциал течения) рассчитывался  $\xi$ -потенциал по формуле Смолуховского [146]:

$$\xi = \frac{K \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta p}, \quad (6)$$

где  $K$  – удельная электропроводность раствора КСl,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\eta = 0.0008902$  (при 25 °С) – вязкость раствора,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ,  $\varepsilon = 80$  (при 25 °С) – диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  – диэлектрическая постоянная,  $\text{Ф/м}$ ,  $\Delta E$  – потенциал течения, В,  $\Delta P$  – перепад давления, Па [147].

По формуле Гуи-Чепмена была рассчитана плотность поверхностного заряда  $\sigma_z$ :

$$\sigma_z = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0RTc} \cdot \text{sh} \left( \frac{zF\xi}{2RT} \right), \quad (7)$$

где  $R = 8.314$  – газовая постоянная,  $\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $T$  – абсолютная температура, К,  $c$  – концентрация раствора,  $\text{моль/м}^3$ ,  $z$  – заряд противоиона,  $F = 96485.33$  – число Фарадея,  $\text{Кл/моль}$ .

### ***2.2.6.3 Растровая электронная микроскопия***

Растровую электронную микроскопию осуществляли на микроскопе высокого разрешения HITACHI SU 8020 с холодным полевым катодом. Для улучшения разрешения и контраста изображений на образцы напыляли тонкий проводящий слой золота (или золото-палладиевого сплава). В некоторых случаях изображения были получены без нанесения электропроводящего слоя. Паспортное разрешение микроскопа составляет 1.0 нм и 1.3 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ и 1 кВ, соответственно.

### ***2.2.6.4 Спектрофотометрия***

Спектры поглощения трековых мембран с адсорбированными наночастицами серебра в ультрафиолетовой и видимой областях получали с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 600 (Thermo Scientific) при ширине щели 2 нм, шаге сканирования 1 нм и скорости сканирования 240 нм/мин. Для записи спектров мембрану прикрепляли на держатель для стандартных кювет, как правило, за счет статического притяжения.

### 2.2.6.5 Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света

Спектроскопию гигантского комбинационного рассеяния света проводили на спектрометре «Инспектр» МиксСплиттер. Длина волны возбуждающего лазера 532 нм, диаметр пятна от сфокусированного пучка 4 мкм. В качестве тестового вещества использовали 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  и  $10^{-6}$  М. Для измерения наносили 1 каплю объемом 5 мкл на мембрану и давали полностью высохнуть. Абсолютный коэффициент усиления  $K_2$  рассчитывали из сравнительного эксперимента, в котором был вычислен относительный коэффициент усиления по отношению между интенсивностями рамановских линий 4-АТФ на коммерчески производимых подложках *ИнСпектр* (с известным коэффициентом усиления  $K_1 = 7 \cdot 10^6$ ) и на полученных мембранах с иммобилизованными наночастицами серебра в соответствии с методикой, описанной в [148]. Для этого проводили по 10 измерений 4-АТФ при одинаковых режимах работы лазера (плотность мощности излучения, время экспозиции) на подложке *ИнСпектр* и трековой мембране, усредняли значение интенсивности полосы при относительном волновом числе (рамановский сдвиг)  $\Delta K = 1140 \text{ см}^{-1}$ , нормировали и вычисляли  $K_2$  по формуле:

$$K_2 = K_1 \cdot N, \quad (8)$$

где  $N$  – коэффициент, показывающий во сколько раз, отличаются значения полученных интенсивностей КР.

### 2.2.6.6 Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

Инфракрасную (ИК) спектроскопию с Фурье-преобразованием проводили на спектрометре Nicolet 6700 фирмы Thermo Scientific с помощью приставки *Smart iTR* в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). При записи спектров использовали разрешение  $1 \text{ см}^{-1}$ .

### Глава 3. Исследование коллоидного раствора серебра

Электроискровой метод синтеза в воде позволяет получать «химически чистые» наночастицы, свободные от стабилизирующих веществ, что может быть важно для некоторых применений, например, в медицине и для спектроскопии ГКР света.

Стабилизация НЧ происходит за счет образования двойного электрического слоя вокруг них. Стабильность определяется суммой сил притяжения Ван-дер-Ваальса и электростатических сил отталкивания ионных сфер [92]. Показателем, характеризующим взаимодействие НЧ за счет электростатической силы отталкивания, является величина поверхностного потенциала – дзета-потенциала ( $\zeta$ ), который по нашим данным находится в диапазоне от  $-25$  до  $-30$  мВ, что соответствует умеренно стабильным суспензиям [6].

Состав ДЭС в суспензии, полученной в дистиллированной воде, важен для понимания причин стабилизации и способа управления этим явлением, что, однако, редко обсуждается в литературе. Нами было найдено две модели, описывающие наночастицы серебра, синтезированные электроискровым методом. В одной из них предполагается, что стабилизация наночастиц на срок несколько месяцев происходит благодаря растворенному углекислому газу [114]. В работе представлена модель отрицательно заряженной мицеллы серебра, в которой потенциалопределяющим является слой карбонат-ионов. В следующей работе этого коллектива [119] это предположение подтверждают обнаружением  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  методом рентгеновской дифракции от осадка НЧ. Надо отметить, что согласно схеме синтеза, приведенной в статье, процесс проходил в открытой емкости, в отличие от вышеупомянутой работы [113]. Этим же коллективом авторов установлено, что в процессе синтеза наряду с наночастицами образуется серебро в ионной форме  $\text{Ag}^+$  [120]. По другой модели, стабилизация наночастиц серебра осуществляется за счет оболочки из гидроксид-ионов [86]. В данной работе наблюдают стабилизацию при росте рН (при рН=8  $\zeta$ -потенциал составлял  $-41$  мВ, и – суспензия сохраняла свои свойства месяцы).

Учитывая все вышесказанное, можно заключить, что идея использовать в качестве реакционной среды дистиллированную воду была достаточно обоснованной [140]. Синтез в такой среде позволяет получить более стабильную суспензию (более 3 месяцев) благодаря тому, что она содержит достаточное для формирования ДЭС количество ионов. Электроискровой метод получения суспензии наночастиц серебра в дистиллированной относительно прост, не требует использования дорогих реагентов и не вносит посторонних компонентов (например, ПАВ) в систему. Несмотря на практическую востребованность метода, понимание процесса синтеза, стабилизации и свойств получаемой суспензии остается неполным.

Целью данной главы стало расширение и углубление имеющихся знаний о структурно-морфологических параметрах и составе коллоидного раствора серебра, полученного методом электроискрового разряда в дистиллированной воде, от которых зависит эффективность наночастиц, например, в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Известно, что умеренная агрегация в растворе является необходимым параметром для приложений, где используется эффект коллективного плазмонного резонанса [121]. Для решения поставленных задач в работе был применен комплекс методов, описанных в разделе 2.2.5.

### **3.1 Стабильность коллоидного раствора серебра. Оптические методы исследования**

Коллоидный раствор серебра, полученный электроискровым методом в дистиллированной воде, не требует введения стабилизирующих веществ. Для определения срока, в течение которого раствор сохраняет свои свойства, использовали оптические методы исследования, позволяющие изучать характеристики наночастиц *in situ*. Спектроскопия поглощения в УФ и видимой областях и динамическое рассеяние света – экспрессные методы, позволяющие оценить размер НЧ и их агрегацию в растворе. Немаловажным параметром является дзета-потенциал, напрямую характеризующий ДЭС, формируемый вокруг НЧ.

Цвет получаемого раствора бледно-желтый, наблюдаемая полоса ППР узкая и симметричная (рисунок 3.1 кривая 1). Стабильность коллоида сохраняется в течение длительного времени – более года при хранении в месте, защищенном от света. Процесс старения раствора выражается в изменении его цвета от бледно-желтого к желтому. В спектре поглощения при этом происходит небольшой сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует об увеличении размера наночастиц (рисунок 3.1 кривая 2). Также немного повышается общая мутность раствора, что обнаруживается по росту рассеяния во всем диапазоне длин волн. Согласно [149] по положению максимума ППР можно определить размер и концентрацию сферических наночастиц серебра, стабилизированных цитрат-ионами. Для частиц, стабилизированных иными ионами необходима соответствующая калибровка. Однако ориентировочные расчеты по предложенной методике могут быть выполнены для нашей системы. Так, для раствора сразу после синтеза максимум ППР находится при 400 нм, что соответствует диаметру НЧ 20 нм. Для раствора со сроком хранения 10 месяцев положение максимума ППР сместилось к 405 нм, что соответствует диаметру частиц 30 нм [149].



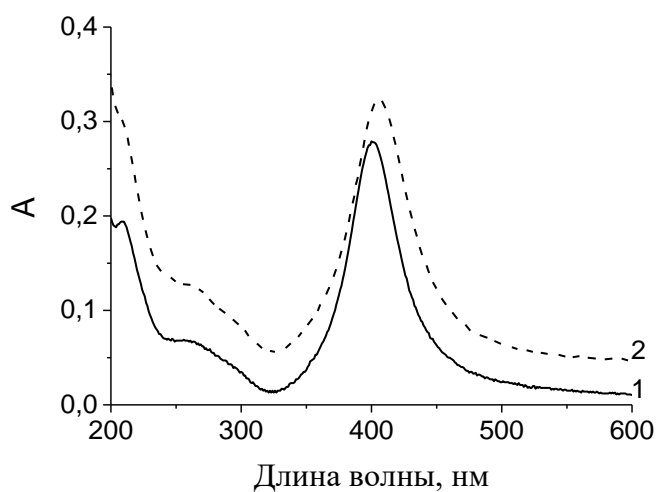


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения коллоидного раствора серебра: 1 – раствор после синтеза (ППР 400 нм), 2 – раствор спустя 10 месяцев хранения (ППР 405 нм).

Состав исходной реакционной среды является определяющим фактором в свойствах получаемого раствора, в том числе состав ДЭС и, как следствие, влияет на срок стабилизации наночастиц.

Методом динамического рассеяния света были определены размеры наночастиц в растворе (рисунок 3.2). Согласно ДРС, средний диаметр наночастиц составил  $d_{cp}$  10 нм со среднеквадратичным разбросом  $\pm 3$  нм. Среднеквадратичный разброс  $S$  диаметров частиц вычисляли по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_0^n p_i (d_{cp} - d_i)^2}{100}, \quad (9)$$

где  $p_i$  – процент частиц с диаметром  $d_i$ ,  $n$  – число фракций частиц.

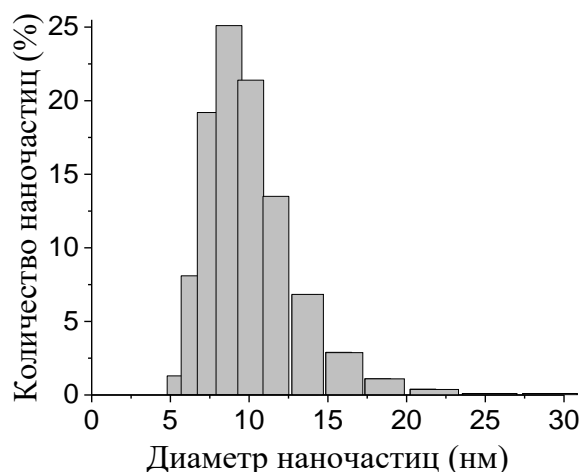


Рисунок 3.2 – Гистограмма распределения наночастиц по диаметрам.

Наряду с определением размера наночастиц, было определено значение  $\zeta$ -потенциала, составляющее в среднем  $-25$  мВ (рисунок 3.3). Это значение несущественно меняется в зависимости от возраста суспензии (на несколько единиц мВ). От величины этого параметра зависит стабильность коллоидного раствора, т.к. он определяет силу кулоновского отталкивания, предотвращающую слипание частиц. Вероятно, такое невысокое по абсолютной величине значение  $\zeta$ -потенциала является объяснением постепенной деградации раствора, а также цепочечной агломерации, обнаруженной МУРР (что будет показано далее). В работе [114], где наночастицы серебра получали дуговым разрядом в деионизованной воде,  $\zeta$ -потенциал составил  $-45$  мВ, а в работе [150] при восстановлении серебра с помощью оксалат-ионов с последующим разложением их до карбонат-ионов достигнуто значение  $-68.3$  мВ. При внесении карбоната серебра (в количестве, соответствующем его растворимости) в наш раствор наблюдали изменение  $\zeta$ -потенциала наночастиц серебра с  $-25$  мВ на  $-35$  мВ, что способствовало стабилизации суспензии, а также подтверждает дефицит стабилизирующих ионов в исходной системе.

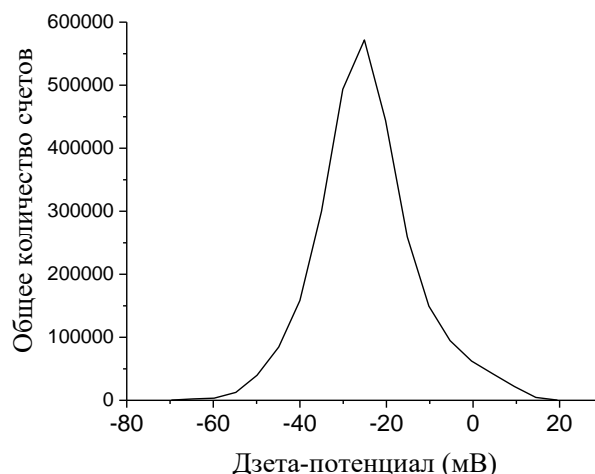


Рисунок 3.3 – Дзета-потенциал наночастиц серебра в коллоидном растворе.

На основании полученных данных размеров наночастиц для «свежего» и «старого» растворов, а также значения  $\zeta$ -потенциала, можно сделать вывод, что коллоидный раствор, полученный электроискровым методом, является стабильным в течение длительного срока хранения (в нашем случае максимальный срок хранения составил 4 года) в защищенном от света месте. Стабильность раствора определяется  $\zeta$ -потенциалом ДЭС, однако его состав неизвестен. Для исследования этого вопроса будет применен метод электроспрейной масс-спектрометрии (см. раздел 3.4).

Средний диаметр НЧ, найденный с помощью спектрофотометрии и ДРС, составляет 20 и 10 нм соответственно. Оба метода основаны на регистрации света после взаимодействия с наночастицами, свободно и хаотично двигающимися в растворе. Однако известно, что метод ДРС лучше всего подходит для исследования монодисперсных частиц, в то время как для полидисперсных и агрегированных частиц интерпретация экспериментальных данных значительно усложняется. Также на получаемые данные будут оказывать влияние коэффициент рассеяния и форма частиц [151]. В случае сильно рассеивающих несферических частиц с диаметром более 30-40 нм появляется ложный пик в области размеров около 5-10 нм [151]. Поэтому для экспрессной оценки формы и размеров НЧ серебра в коллоидных растворах, полученных электроискровым методом, больше подходит метод спектрофотометрии, что подтверждено сравнением с результатами исследования наночастиц методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии (см. раздел 3.3 и 4.3).

### 3.2 Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

В дополнение к проведенным исследованиям был применен метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей – как еще один метод исследования наночастиц в растворе, основанный на их взаимодействии с электромагнитным излучением [152]. Его преимуществами являются возможность изучения наночастиц *in situ* без предварительной подготовки образца и получение структурной информации. Этот метод позволяет оценить форму частиц и степень их агрегации, определить их структурные параметры, такие как длина, толщина, радиус и т.п. [153], в отличие от примененных методов спектрофотометрии и ДРС.

Коллоидный раствор серебра (возраст 5 месяцев) проанализировали методом МУРР. С помощью программы *Primus* пакета *ATSAS* [154] 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  $q^2$  (рисунок 3.4) вычислен радиус гирации ( $R_c$ )  $8.7 \pm 0.1$  нм, что соответствует поперечному размеру частиц  $17.3 \pm 0.2$  нм. Используя приближение Гинье ( $\ln(I)$  от  $q^2$ ) получили радиус гирации ( $R_g = 19.6 \pm 0.3$  нм) и, применяя формулу [153]:

$$L_{\text{ч}} = \{12 \cdot (R_g^2 - R_c^2)\}^{1/2}, \quad (10)$$

нашли длину вытянутых частиц  $60.9 \pm 1.2$  нм. Дальнейшая обработка кривых интенсивности рассеяния рентгеновского излучения на исследованных образцах путем аппроксимации экспериментальных кривых теоретическими функциями произведена с использованием программ *Fitter* [155] и *SasView* [156]. Результаты обработки показывают, что наибольшую правдоподобность по критерию  $\chi$ -квадрат и величине невязок имеет модель цепочек четырех шаров с учетом полидисперсности диаметров шаров по логнормальному распределению. Логнормальное распределение – часто встречающееся распределение при случайном дроблении вещества на частицы, например, при образовании сухих порошков, диспергировании твердой фазы в жидкости, выпадении града и т.д. [157].

Модель отдельных шарообразных частиц оказалась неприменима для аппроксимации экспериментальных кривых, что свидетельствует об агрегации частиц в растворе (показано на рисунке 3.5А). Это справедливо, по крайней мере, для суспензий того возраста, при котором они были исследованы (5 месяцев). Среднее значение диаметра шара в цепочке составило 16.2 нм, что, с учетом разброса, находится в разумном согласии с приведенными выше параметрами для вытянутых частиц, вычисленных на основании инвариантов. Экспериментальная кривая

малоуглового рассеяния и аппроксимирующая кривая модели цепочки шаров представлены на рисунке 3.5А.

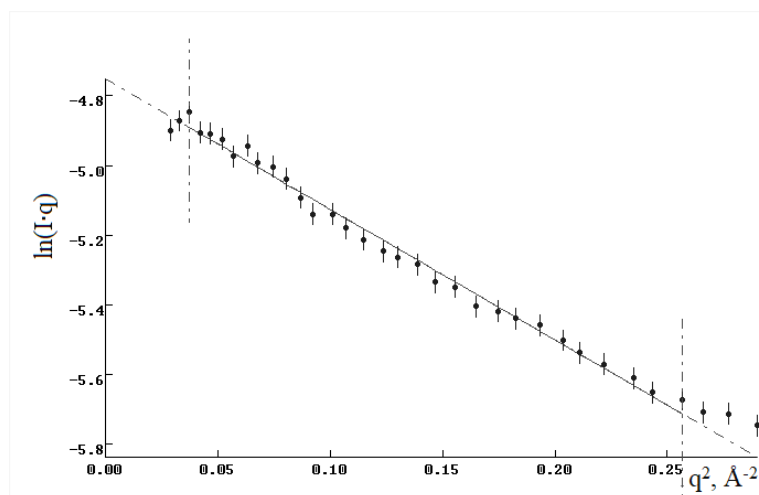


Рисунок 3.4 – Зависимость натурального логарифма произведения интенсивности рассеянного рентгеновского излучения  $I$  и переданного импульса  $q$  от квадрата переданного импульса  $q^2$ .

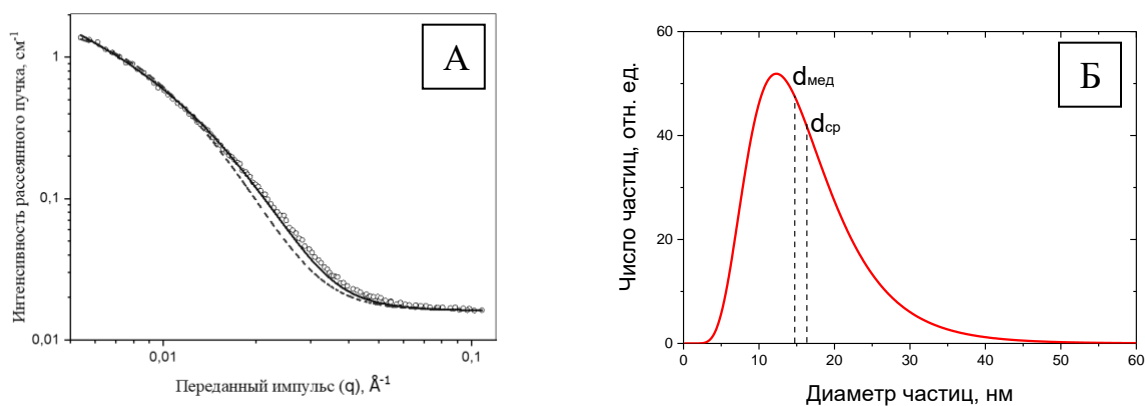


Рисунок 3.5 – (А) - Зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от переданного импульса для образца коллоидного раствора серебряных наночастиц. Точками представлены данные эксперимента, сплошной линией – аппроксимация при помощи модели цепочки шаров, пунктирной линией – аппроксимация при помощи модели одиночных шаров. (Б) – Логнормальное распределение размеров наночастиц, использованное для аппроксимации.

Логнормальное распределение размеров частиц, полученное при подгонке кривых рассеяния, показано на рисунке 3.5Б. Вследствие асимметрии распределения, медианное значение диаметра частицы ( $d_{мед} = 14.8$  нм) и среднее значение ( $d_{cp} = 16.2$  нм) существенно смещены относительно положения максимума (12 нм). Параметр формы, определяющий ширину и асимметрию распределения, найден равным  $\sigma = 0.43$ . В отличие от нормального распределения, где стандартное отклонение характеризуется аддитивной величиной, ширину логнормального распределения характеризуют при помощи мультипликативного стандартного отклонения  $\sigma^* = e^\sigma$  [157]. Границы интервала, внутри которого находится 68.3% значений диаметров частиц, находятся путем деления и умножения медианного значения  $d_{мед}$  на  $\sigma^*$  и составляют 8 и 23 нм. В упрощенном виде этот результат можно записать как интервал  $\pm 7$  нм относительно среднего значения диаметра.

На основании полученных с помощью МУРР данных можно предположить, что в растворе наряду с индивидуальными частицами присутствуют агломераты малой кратности в небольшом количестве. Это предположение согласуется с данными растровой электронной микроскопии, полученными для НЧ, иммобилизованных на поверхность полимерной трековой мембраны (см. раздел 4.3). Существенная доля частиц находится на поверхности в виде агломератов, в том числе цепочечных. Также это предположение не противоречит данным спектроскопии поглощения, т.к. агломераты малой кратности, присутствующие в небольшом количестве, не вносят заметный вклад в спектр согласно наблюдениям, сделанным в [121].

Полученные сведения о способе агломерации частиц в растворе необходимы для понимания возможности формирования структур, проявляющих эффект ГКР света, из него на поверхности 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. Таким образом, небольшой (по абсолютной величине) дзета-потенциал наночастиц, полученных электроискровым разрядом, приводящий к их умеренной агломерации в цепочки, позволяет применять данный коллоидный раствор для спектроскопии ГКР света.

### 3.3 Просвечивающая электронная микроскопия и микродифракция

Для визуализации геометрических параметров наночастиц серебра и проверки данных, полученных с помощью описанных выше методик, была применена просвечивающая электронная микроскопия как прямой метод оценки размеров. Для оценки структурных характеристик отдельных частиц и изучения кристаллической решетки были применены разные

способы пробоподготовки. В качестве несущих подложек для исследования в ПЭМ высушенных зольей использовали два типа тонких пленок: аморфного SiO<sub>2</sub> или аморфного углерода, помещенные на стандартные сетки для ПЭМ. 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 (8 мкл) капель раствора. Первый подход применяли для того, чтобы по возможности увеличить толщину осадка на подложке и, тем самым, попытаться получить более четкую дифракционную картину из него. В самом деле, в этом случае на углеродных, несущих углеродную пленку, обнаруживались крупные скопления частиц, в которых было трудно визуализировать отдельные наночастицы (рисунок 3.6а). Однако значительная толщина скоплений и большое число хаотично ориентированных наночастиц в них оказались удобными для определения материала частиц с помощью дифракции электронов. На рисунке 3.6б показана дифракционная картина (электронограмма, ЭГ) от наночастиц, полученная для суспензии в возрасте 4.5 месяца. Данная ЭГ представляет собой совокупность многоочечных колец и является типичной для нано-зернистого поликристалла или нанопорошка. Последовательность радиусов колец или обратных межплоскостных расстояний (таблица 3.1, левый столбец) соответствует гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре и почти совпадает с данными рентгеновской дифракции, как для обычного порошка серебра (табл. 3.1, правый столбец), так и для нанопорошков, получаемых методом электроискрового разряда [110], [111]. Довольно большой разброс (до 0.5%) значений радиусов для отдельных точек в кольцах типичен для нанопорошка. Сверхнапряжения в наночастицах из-за Лапласовского давления возможно оказывают влияние, завышая примерно на 2% значения по сравнению с рентгеновскими данными.

Таблица 3.1 – Измерение дифракции от наночастиц серебра [158].

Средние обратные межплоскостные расстояния $\langle 1/d \rangle$ для наночастиц по данным ПЭМ (1/нм)	Стандартное отклонение (1/нм)	$hkl$	Рентгеновская дифракция обычного порошка серебра (простр. группа Fm3m), $1/d$ (1/нм)
4.33	0.07	1 1 1	4.239
5.04	0.02	0 0 2	4.895
7.06	0.05	0 2 2	6.922

8.31	0.02	1 1 3	8.117
8.73	0.12	2 2 2	8.478
10.02	0.06	0 0 4	9.790

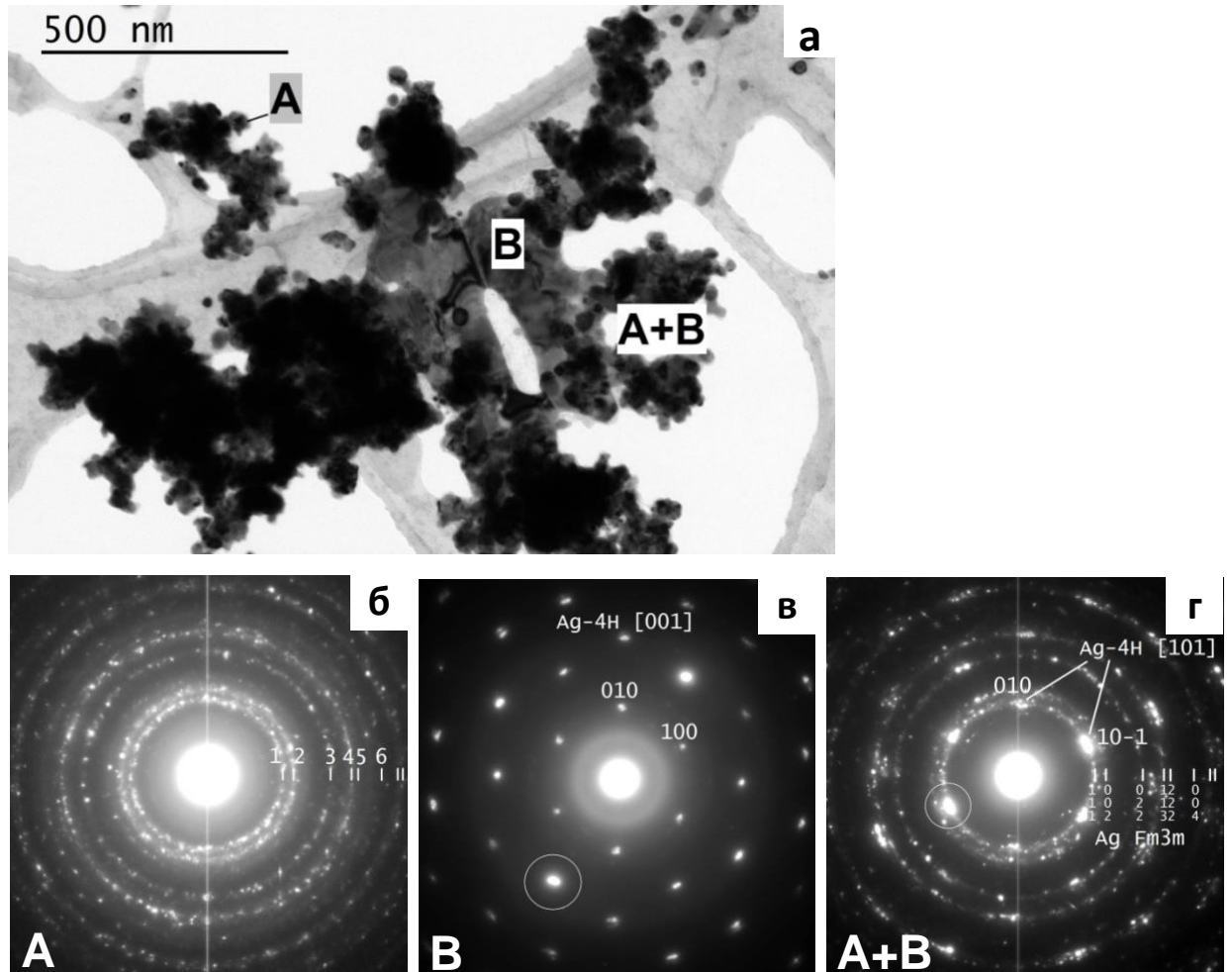


Рисунок 3.6 – (а) – ПЭМ изображение скопления частиц осажденного серебра на углеродной подложке, образовавшегося в результате погружения сетки в коллоидный раствор на 3 суток; (б–г) – картины дифракции электронов: из конгломерата наночастиц А, пластинки в центре скопления В и участка пластинки, покрытого наночастицами А+В.

Погружение сеток с подложками из аморфного  $\text{SiO}_2$  ( $\text{a-SiO}_2$ ) на время в коллоидный раствор также приводило к осаждению на них больших скоплений наночастиц. Меньшую плотность наночастиц в скоплениях удавалось получить путем последовательного нанесения и высушивания на сетках с пленками  $\text{a-SiO}_2$  отдельных капель коллоидного раствора (рисунок 3.7). Таким образом, было определено, что в образцах растворов преобладают сферические частицы серебра со средним диаметром 17 нм и среднеквадратичным разбросом  $\pm 5.0$  нм, на основании



анализа 237 наночастиц, представленных на рисунке 2.8, была построена гистограмма (рисунок 3.8). Полученная величина согласуется с размером, полученным методом МУРР. Среднеквадратичный разброс  $S$  диаметров частиц вычисляли по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_0^n N_i (d_{cp} - d_i)^2}{\sum_0^n N_i}, \quad (11)$$

где  $N_i$  – число частиц с диаметром  $d_i$ ,  $n$  – число фракций частиц.

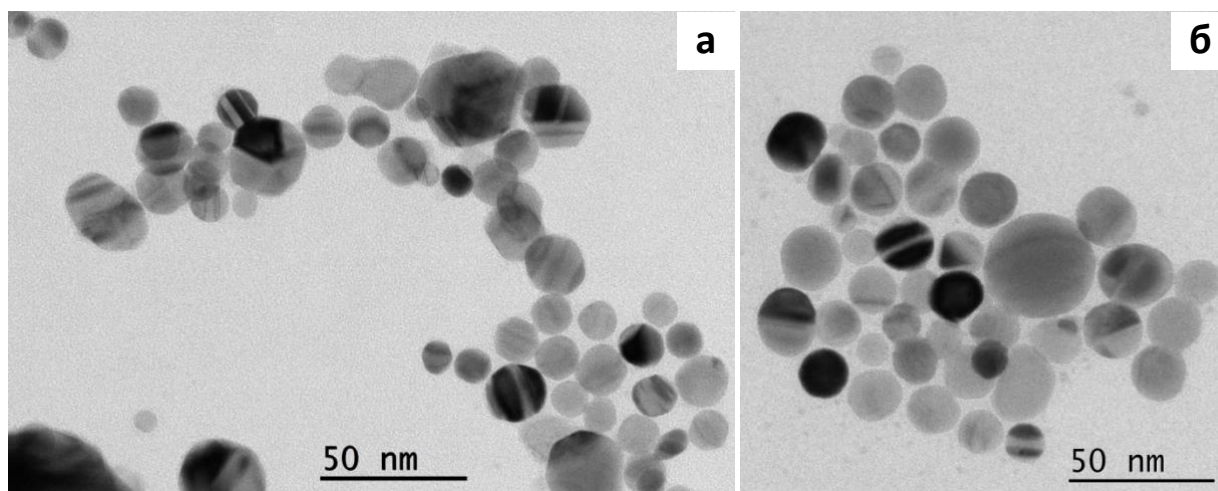


Рисунок 3.7 – ПЭМ изображения отдельных скоплений наночастиц коллоидного серебра, осажденных на пленках  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в результате: (а) – погружения сетки в раствор на неделю и (б) – последовательного высушивания 2 капель (по 8 мкл) раствора на сетке. В обоих случаях коллоидный раствор был одним и тем же, возраст около 4.5 месяца.

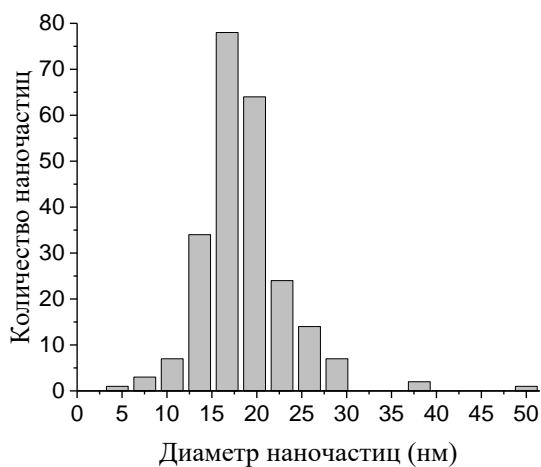


Рисунок 3.8 – Гистограмма распределения наночастиц серебра по размерам, построенная на основании анализа 237 частиц.

Возраст коллоидного раствора или время нахождения сетки с подложкой в контакте с раствором не оказали заметного влияния ни на морфологию, ни на размеры наночастиц коллоидного серебра в осадках. В частности, не было замечено каких-либо существенных различий между коллоидными частицами в растворах, приготовленных за 4 дня или за 4.5 месяца до анализа.

Необходимо отметить, однако, что при описанных способах осаждения золей для ПЭМ исследований наночастицы коллоидного серебра являлись не единственными образованиями на подложках. Напротив, сферические наночастицы Ag составляли только часть осадка, наряду с другими, морфологически отличными от них образованиями. Так, на всех подложках, погружавшихся в раствор, обнаруживалось присутствие большого количества крупных монокристаллических фрагментов пластинчатой формы, размером от долей микрона до единиц микрон, лежащих параллельно плоскости подложки. Одну такую пластинку можно видеть на рис. 3.6а (она обозначена буквой В), в окружении конгломератов из наночастиц (А), в центре всего скопления. Электронограмма из любой части пластинки (рис. 3.6в) изображает единственную обратную решетку, свидетельствующую о том, что вся пластинка является монокристаллом. Части пластинки, покрытые конгломератами из серебряных наночастиц (участок А+В на рис. 3.6а), дают ЭГ, которые включают, как монокристаллическую обратную решетку пластинки, так и наложенные на нее кольца, состоящие из рефлексов от нанопорошка серебра (рис. 3.6г).

На рисунке 3.9 показаны различные морфологические типы пластинок, образующиеся на ПЭМ объектах в зависимости от условий приготовления суспензий и времени взаимодействия подложек с раствором. Из свежеприготовленной суспензии на подложках из  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> формируются тонкие островковые пленки с ветвистой конфигурацией (рис. 3.9а-б), являющиеся, между тем, единичными монокристаллами (рис. 3.9в). Однако, из состаренной суспензии, возрастом 4.5 месяца, на подложках при тех же условиях осаждения возникают большие пластинчатые ограниченные кристаллы (рис. 3.9г-д). Островковые монокристаллические пленки образуются также и из высыхающей капли суспензии на сетке при условии, если процесс сушки затягивается на несколько часов (например, при сушке в небольшом замкнутом объеме, рис. 3.9е-з). Во всех случаях дифракционные картины из пластинок (рисунки 3.6в, 3.9в, вставки в рис. 3.9 г и д, рис. 3.9з), независимо от их морфологии, представляют собой одну и ту же плоскость (001) обратной решетки серебра с гексагональной плотноупакованной структурой (ГПУ) типа Ag-4Н (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ). Это означает, что серебряные пластинки первоначально в растворе не присутствовали, но они выросли на плоских подложках из содержащего серебро

раствора в процессе пробоподготовки. На это указывает идентичный габитус всех лежащих на плоскости пластинок, совпадающий с плоскостью (001) гексагональной структуры, нормаль к которой обычно является направлением роста для гексагональных кристаллов. Исследование механизма роста серебряных пластинок на сетке не являлось целью данной работы, тем не менее, можно предположить, что он обусловлен восстановлением ионов серебра. Так, схожее явление наблюдали авторы [159], когда на медной сетке очень быстро (в течение нескольких минут) выросли серебряные дендриты из 0.1М раствора нитрата серебра (при комнатной температуре).

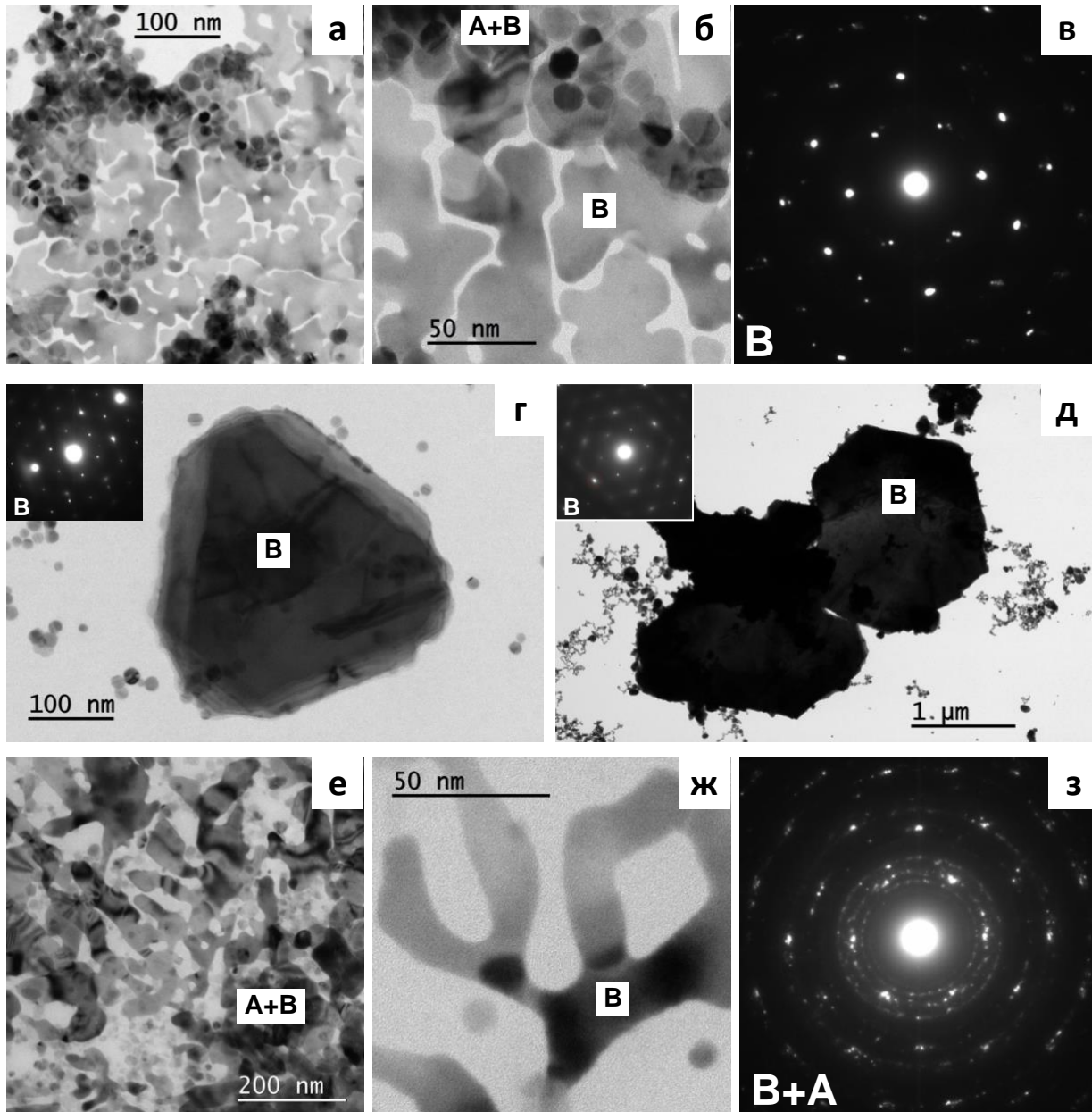


Рисунок 3.9 – Изображения морфологических типов пластинок серебра (В) на ПЭМ объектах, получаемых при различных условиях. (а–д) – объекты (подложка  $\alpha\text{-SiO}_2$ ) получены погружением в раствор суспензии (на неделю): (а–в) – свежая суспензия; (г и д) – состаренная суспензия. (е–з) – объект (углеродная подложка) получен высушиванием 3 капель состаренной суспензии на сетке в пластиковом контейнере в течение дня.

Как показали исследования дифракционных картин из осадков на подложках, полученных всеми способами, в них, помимо серебра, присутствует также вещество неизвестного состава (обозначенное X). Предположительно, ему соответствуют видимые на ПЭМ снимках подложек с золями из высушенных маленьких капель суспензии, мелкие круглые наночастицы с более

светлым, чем у частиц серебра контрастом (рисунок 3.10). Согласно данным электронной дифракции наночастицы этого вида с большой долей вероятности имеют состав  $\text{AgCl}$ . На это указывают первые наиболее интенсивные отражения для  $n\text{-X}$ : 3.18; 3.68; 5.19; ... ( $\pm 0.01$ )  $1/\text{нм}$ , которые с хорошей точностью совпадают с отражениями 111, 002 и 022 от порошка  $\text{AgCl}$ .

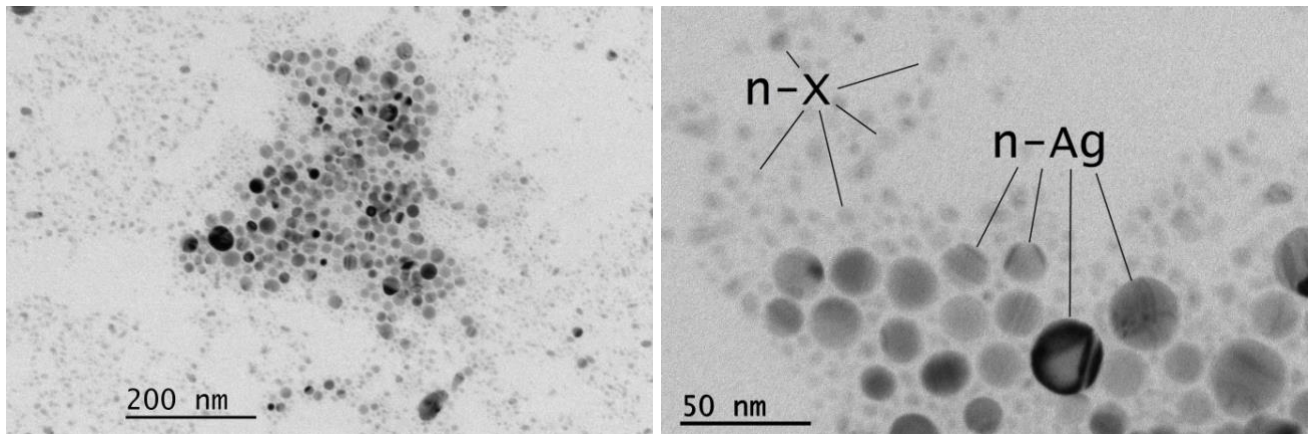


Рисунок 3.10 – ПЭМ изображения коллоидных наночастиц серебра ( $n\text{-Ag}$ ) на подложке из  $\text{SiO}_2$  в окружении коллоидных наночастиц неизвестного вещества  $X$  ( $n\text{-X}$ ). Частицы золя высажены на подложку методом высушивания капель суспензии.

В качестве основного заключения по результатам анализа наночастиц методом ПЭМ являются их структурные характеристики и кристаллическая структура. Помимо наночастиц обнаружено присутствие пластинок, которые могли вырасти в процессе пробоподготовки, и частиц состава  $\text{AgCl}$ .

### 3.4 Электроспрейная масс-спектрометрия

Для анализа ионного состава дисперсионной среды коллоидного раствора серебра, полученного электроискровым методом, впервые был применен метод электроспрейной масс-спектрометрии с ионизацией раствора мелкодисперсным распылением, позволивший обнаружить, что серебро находится в разнообразных катионных и анионных формах. Отталкиваясь от получаемых данных, можно предположить состав ДЭС наночастицы. В литературе встречается несколько моделей, например, модель мицеллы серебра, окруженной карбонат-ионами [114], а также модель, основанная на гидроксид-ионах [86].

Среди анионов было обнаружено преобладающее количество динитроаргентата  $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$  (рисунок 3.11), пики с  $m/z$  198.89 и 200.88. Также наблюдается некоторое количество нитратных

( $\text{NO}_3^-$ ) и гидросульфатных ( $\text{HSO}_4^-$ ) анионов, пики с  $m/z$  61.99 и 96.96 соответственно (где  $m$  – масса иона,  $z$  – заряд). Гидрокарбонатные анионы  $\text{HCO}_3^-$  ( $m/z = 60.96$ ) 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 (рисунок 3.12), где преобладающим анионом является  $\text{HCO}_3^-$  ( $m/z = 60.96$ ). Азотсодержащие анионы образуются в плазмохимических реакциях с участием растворенных компонентов воздуха. Этот процесс сопровождается ростом удельной электропроводности дисперсионной среды. Возраст исследуемого коллоидного раствора составлял 5 месяцев.

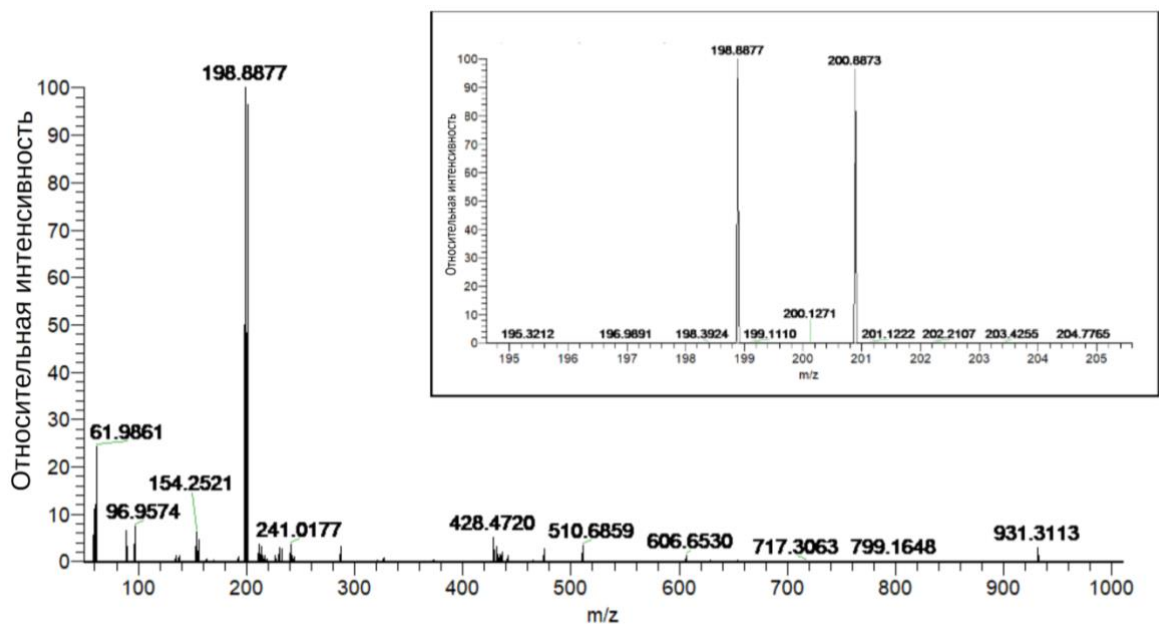


Рисунок 3.11 – Обзорный масс-спектр коллоидного раствора наночастиц серебра в отрицательных ионах, в правом углу – изотопная картина динитроаргентат-аниона.

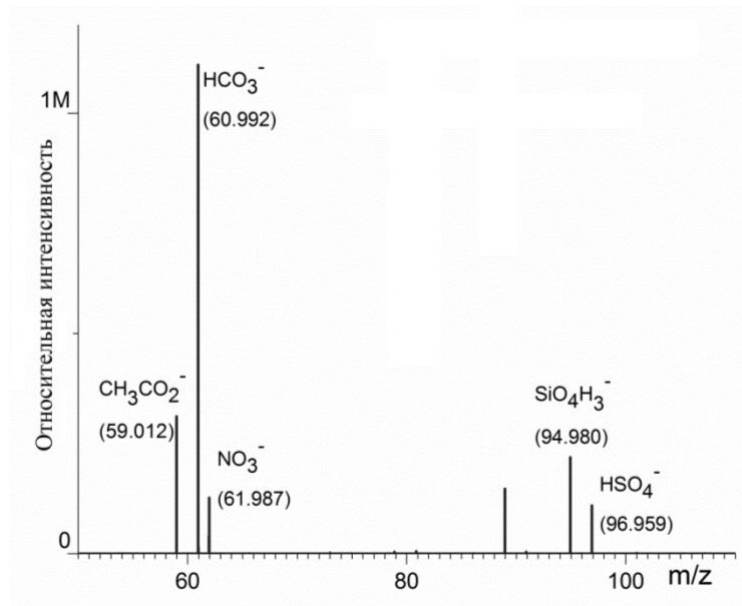


Рисунок 3.12 – Масс-спектр анионов исходной дистиллированной воды.

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 3.13). 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  $m/z = 385$ , соответствующие протонированным молекулам дибутилфталата, их фрагменту (протонированный фталевый ангидрид), кластеру дибутилфталата с катионом натрия и кластеру дибутилфталата с катионом серебра. Дибутилфталат является распространенным загрязнением воды, поскольку служит пластификатором и вымывается из любых пластиковых сосудов (в т.ч. из ПЭТФ бутылки, в которой хранилась суспензия) [160]. Азотсодержащие ионы, по всей видимости, связаны с плазмохимическими реакциями воды и компонентов воздуха, растворенных в воде, инициированными электроискровым разрядом [161]. Реакции короткоживущих промежуточных продуктов в плазме определяют такой разнообразный ионный состав суспензии. Появление аммиак-содержащих ионных комплексов может быть обусловлено каталитическим синтезом аммиака на поверхности серебряных электродов при протекании электрического разряда [162]. Наблюдение аммиак-содержащих комплексов частое явление в электроспрейной масс-спектрометрии [163].

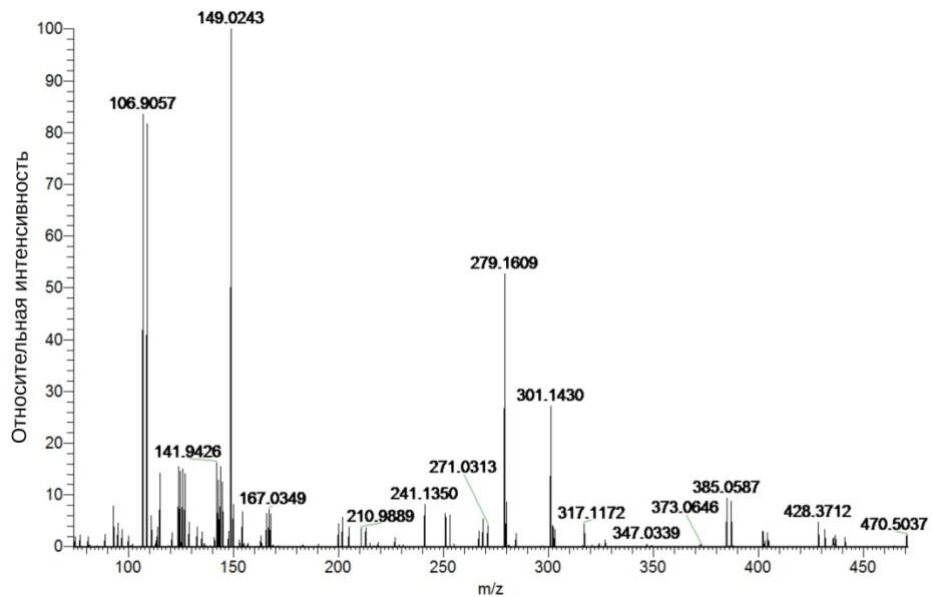


Рисунок 3.13 – Масс-спектр коллоидного раствора серебра в положительных ионах.

Впервые применен метод электроспрейной масс-спектрометрии для анализа коллоидного раствора серебра, полученного электроискровым методом, позволивший обнаружить, что серебро находится в разнообразных катионных и анионных формах. Формирование большого количества ионов обусловлено высокоэнергетическими электрохимическими процессами при протекании электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в воду. Гидрокарбонатные анионы присутствуют в растворе в небольшом количестве по сравнению с исходной дистиллированной водой, на основании чего можно предположить, что значительная их часть находится в составе ДЭС.

### 3.5 Распределение серебра между твердой фазой и дисперсной средой

Для определения общей концентрации серебра в коллоидном растворе был использован метод АЭС ИСП. Установлено, что суммарное содержание серебра в ионной форме и металлической фазе составляет примерно 7 мг/л (данные получены для суспензии возрастом 8 месяцев).

Важным вопросом остается количественная оценка распределения серебра между твердой фазой (наночастицы) и дисперсионной средой. Электроспрейная масс-спектрометрия продемонстрировала, что доля серебросодержащих ионов среди всех однозарядных ионов (положительных и отрицательных) весьма значительна. Просвечивающая электронная



микроскопия показала, что при упаривании суспензии образуется заметное количество вещества, не являющегося коллоидным серебром. Исходя из этого, можно предполагать, что увеличение удельной электропроводности среды во время синтеза на  $\Delta k = 5$  мкСм/см в значительной мере обусловлено серебросодержащими ионами. Полагая, что половина прироста электропроводности приходится на серебросодержащие ионы, и беря для их средней эквивалентной электропроводности типичное значение  $\lambda = 55$  Ом<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup> см<sup>2</sup> [147], рассчитаем концентрацию  $c_{Ag}$  серебра в растворе  $c_{Ag} = \Delta k / 2 \lambda \approx 4.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, что примерно соответствует массовому содержанию 5 мг/л. Далее, пользуясь приведенными в [149] коэффициентами молярного поглощения, получаем содержание серебра в частицах ~1 и ~2 мг/л для суспензий, спектры которых приведены на рисунке 3.1. Таким образом, суммарное содержание серебра (6-7 мг/л) близко к величине, найденной методом АЭС ИСП. Авторы [149] подчеркивают, что для частиц, стабилизированных иными, чем цитратные, ионами, должна быть проведена соответствующая калибровка. Поэтому полученную оценку следует рассматривать как приближенную. Тем не менее, можно сделать вывод, что существенная доля серебра в исследуемой суспензии находится в дисперсионной среде. Эта доля служит источником для роста НЧ во времени, а также источником для роста кристаллов серебра с ГПУ структурой. Количество же серебра в наночастицах существенно ниже, чем сообщалось ранее для суспензий данной природы [140].

### 3.6 Форма распределения частиц по размерам

Рассматривая гистограммы распределений наночастиц серебра по размерам, полученных методами ДРС и ПЭМ, а также функцию, наилучшим способом описывающую результаты МУРР, легко заметить, что распределение во всех случаях асимметрично. Степень асимметрии различна, что может быть связано с особенностями метода (например, некоторой сепарацией фракций при пробоподготовке и малой статистикой в случае ПЭМ). Тем не менее, общая тенденция не подлежит сомнению. В случае МУРР распределение диаметров  $d$  частиц по размерам предполагалось логнормальным:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma d \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(d/d_{\text{мед}})}{2\sigma^2}\right) \quad (12)$$

при значениях параметров  $d_{\text{мед}} = 14.8$  нм и  $\sigma = 0.43$  (см. раздел 3.2). Анализ гистограмм, представленных на рисунках 3.2 и 3.8, показал, что они лучше описываются логнормальной функцией, нежели распределением Гаусса. При этом параметр формы  $\sigma$  найден равным 0.19 и

0.23 для данных ПЭМ и ДРС, соответственно. Логнормальное распределение, характеризующееся небольшими значениями величины  $\sigma$ , весьма распространено в природе и характеризует многие процессы и системы [157]. В том числе, это процессы формирования частиц путем дробления, а также дробления/коалесценции [164]. Таким образом, выявленная нами особенность функции распределения размеров полученных электроискровым методом НЧ Ag, является, по-видимому, отражением фундаментальной закономерности и косвенно указывает на механизм формирования частиц.

Подчеркнем, что полидисперсность частиц не оказала значительного влияния на интересующие нас оптические свойства: коллоидные растворы демонстрировали ярко выраженный плазмонный резонанс. Это стало возможным именно потому, что параметр формы распределения  $\sigma$  не превышает 0.5. При больших значениях этого параметра, порядка нескольких единиц, распределение было бы настолько широким, что лишь небольшая часть частиц имела бы размеры достаточно малые для обеспечения эффекта ГКР.

### 3.7 Выводы к главе 3

В главе 3 проведено исследование структурно-морфологических свойств коллоидного раствора серебра, полученного методом электроискрового разряда в дистиллированной воде. Наночастицы серебра образуются в результате распыления металла с поверхности серебряных электродов, между которыми создается импульсный высоковольтный электрический разряд. Стабилизация раствора обеспечивается образованием слоя анионов вокруг наночастиц. Проведен анализ коллоидного раствора, в том числе структурные характеристики изучены методами спектрофотометрии, динамического рассеяния света, малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Качественно ионный состав определяли с помощью электроспрейной масс-спектрометрии; концентрацию серебра оценивали, используя атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой.

Согласно данным, полученным с помощью спектрофотометрии, ДРС и измерений дзета-потенциала, коллоидный раствор серебра обладает хорошими показателями стабильности и характеризуется отсутствием седиментации, незначительным ростом размеров наночастиц в течение года и значением  $\zeta$ -потенциала, свойственным умеренно стабильной суспензии (-25 мВ).

На основании данных, полученных с помощью метода МУРР, РЭМ наночастиц, осажденных на поверхности, и абсорбционной спектроскопии, можно предположить структурно-морфологические характеристики исследованного раствора. Так, по всей вероятности, в растворе наряду с индивидуальными частицами присутствуют агломераты малой кратности в небольшом

количестве – цепочки. Средний размер шара в цепочке 16 нм.

Основными результатами анализа наночастиц методом ПЭМ являются заключение о среднем значении диаметра (17 нм) и среднеквадратичном разбросе ( $\pm 5.0$  нм), вывод об их преимущественно сферической форме, и о типе кристаллической решетки (ГЦК). Наряду с НЧ серебра присутствуют более мелкие сферические наночастицы другого вещества, которое с большой вероятностью идентифицировано как хлорид серебра.

Информация о распределении наночастиц по размерам была получена разными методами, которые основаны на разных принципах и различаются формой представления результатов. Так, в случае ПЭМ и ДРС это гистограммы, в случае МУРР – аналитическая функция, в случае оптической спектрофотометрии – среднее значение диаметра частиц. Тем не менее, можно провести сравнение всех 4-х подходов, если для каждого метода привести присущие ему качественные и количественные характеристики. Они сведены в таблице 3.2. Три метода – спектрофотометрия, МУРР и ПЭМ – дают близкие результаты оценки среднего диаметра частиц. Отклоняющимся от остальных является размер, полученный методом ДРС. Данный метод лучше всего подходит для исследования монодисперсных частиц, в то время как для полидисперсных и агрегированных интерпретация экспериментальных данных значительно усложняется. Возможно, занижение значений происходит ввиду присутствия большого количества частиц состава  $\text{AgCl}$  с размером в несколько нанометров. Следует также подчеркнуть, что оценки ширины распределения размеров наночастиц, полученные разными методами, непротиворечивы, что позволяет считать общую картину вполне достоверной.

Таблица 3.2 – Результаты определения размеров наночастиц, полученные разными методами.

Метод	Спектрофотометрия	ДРС	МУРР	ПЭМ
Средний диаметр, нм	20*	10	16	17
Форма распределения по размерам	неизвестна	асимметричная	логнормальная	почти симметричная с плечом в области больших диаметров
Характеристика ширины распределения	неизвестна	среднеквадратичный разброс – $\pm 7$ нм от среднего значения	полидисперсность – $8 \div 23$ ** нм	среднеквадратичный разброс – $\pm 5$ нм от среднего значения

\*Судя по качеству корреляции между данными оптической спектрофотометрии и данными электронной микроскопии приведенными в [149], доверительный интервал для среднего диаметра наночастиц, найденного таким методом, составляет несколько нанометров.

\*\*Границы интервала, внутри которого находится 68.3% значений диаметров частиц, находятся путем деления и умножения медианного значения  $d_{\text{мед}}$  на  $\sigma^*$ .

Впервые применен метод электроспрейной масс-спектрометрии для анализа коллоидного раствора серебра, полученного электроискровым методом, позволивший обнаружить, что серебро находится в разнообразных катионных и анионных формах. Формирование большого количества ионов обусловлено высокоэнергетическими электрохимическими процессами при протекании электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в воду. Гидрокарбонатные анионы присутствуют в растворе в небольшом количестве по сравнению с исходной дистиллированной водой, на основании чего можно предположить, что значительная их часть находится в составе ДЭС.

Методом АЭС ИСП установлено, что суммарное содержание серебра в ионной форме и металлической фазе невелико и в зависимости от параметров эксперимента может меняться. В исследуемом в данной главе растворе концентрация составила  $\sim 7$  мг/л. Произведена оценка распределения содержания серебра между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Полученные сведения о способе агломерации частиц в растворе необходимы для понимания возможности формирования структур, проявляющих эффект ГКР света, 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. Таким образом, небольшой (по абсолютной величине) дзета-потенциал наночастиц, полученных электроискровым разрядом, приводящий к их умеренной агрегации в цепочки, позволяет применять данный коллоидный раствор для спектроскопии ГКР света.

## Глава 4. Адсорбция наночастиц серебра на трековые мембраны в динамических условиях

Использование ТМ в качестве фильтрующей основы сенсора с эффектом ГКР света имеет ряд преимуществ, свойственных этому типу мембран. ТМ обладают варьируемым диаметром пор (от 10 нм до ~10 мкм), широким диапазоном плотности пор ( $10^5 - 10^9$ ), строго калиброванной структурой пор и гладкой поверхностью, на которой может быть сформирован оптически активный ансамбль наночастиц. Малая толщина ТМ позволяет исключить большие сорбционные потери анализа в объеме мембраны.

Для исследования возможности адсорбции наночастиц серебра из полученного электроискровым методом коллоидного раствора на трековые мембраны, представленные в таблице 2.1, использовали методику, описанную в разделе 2.2.3. Контроль осаждения наночастиц проводили, измеряя спектр поглощения коллоидного раствора до и после фильтрации через мембрану. Обнаружено, что наночастицы не адсорбируются на поверхность трековых мембран ПК-3, ПЭТФ-03, ПЭТФ-71 и незначительно адсорбируются на ПК-03 (потеря интенсивности поглощения полосы ППР 6.3%) (рисунок 4.1). Спектры коллоидного раствора после фильтрации через трековые мембраны ПЭТФ-03 и ПЭТФ-71 идентичны, поэтому на рисунке 4.1 представлен только один из них – для ПЭТФ-03.

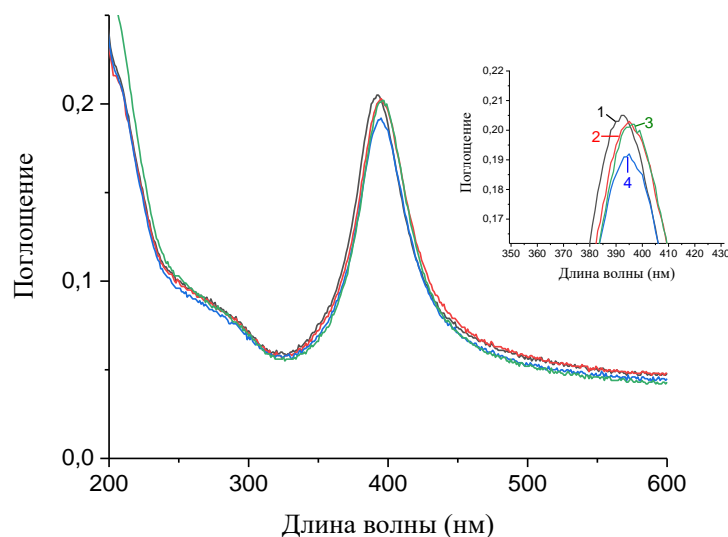


Рисунок 4.1 – Спектры поглощения коллоидного раствора серебра: 1 – исходный, 2 – после пропускания через ПК-3, 3 – после пропускания через ПЭТФ-03, 4 – после пропускания через ПК-03.

Также трековые мембраны были исследованы с помощью спектроскопии поглощения в УФ и видимой области и спектроскопии комбинационного рассеяния света. На спектрах поглощения в оптической области не обнаружена полоса плазмонного резонанса. На рисунке 4.2 показаны спектры комбинационного рассеяния для ПК-03 и ПЭТФ-71 (черные линии) и спектры тестового вещества 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М (красная и синяя линии), осажденного на мембране. Спектры мембран представляют собой спектры соответствующих полимеров с характерными для них положениями полос и не зависят от диаметра пор и других характеристик ТМ. На спектрах с 4-АТФ не появляется новых линий, кривые идентичны соответствующим спектрам полимеров, т.е. эффект ГКР света не наблюдается.

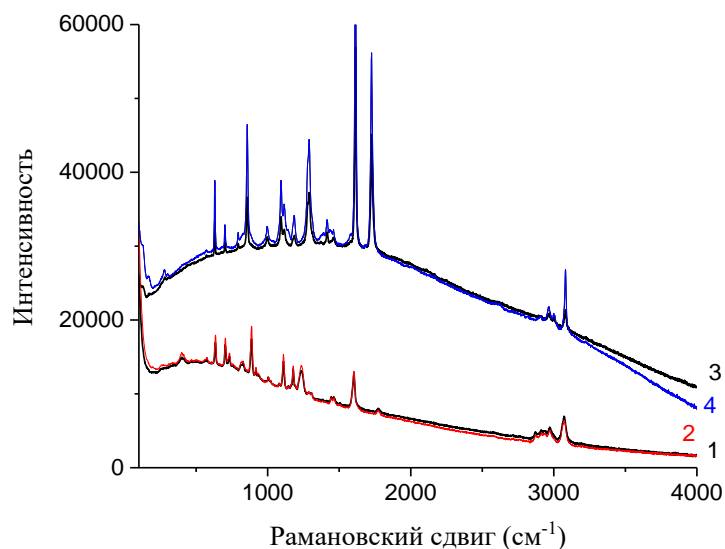


Рисунок 4.2 – Спектры комбинационного рассеяния света трековых мембран: 1 – ПК-03, 2 – ПК-03 + 4-АТФ, 3 – ПЭТФ-71, 4 – ПЭТФ-71 + 4-АТФ.

По результатам проведенных экспериментов можно сказать, что адсорбция отрицательно заряженных наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на отрицательно заряженной поверхности трековых мембран незначительна и не приводит к формированию структур, проявляющих эффект ГКР света. С целью повышения адсорбционной активности ТМ по отношению к НЧ Ag в работе предложен подход, основанный на изменении знака заряда поверхности ТМ при значении рН близким к нейтральным.

#### 4.1 Модификация поверхности трековых мембран полиэтиленимином

В процессе изготовления ТМ на поверхности ПЭТФ и ПК образуются карбоксильные группы, диссоциирующие и придающие поверхности отрицательный заряд при  $\text{pH} > 4$ . Для изменения свойств поверхности использовали разветвленный полиэтиленимин, заряженный положительно в нейтральной области  $\text{pH}$ . Схематически результат иммобилизации НЧ на поверхность ПЭТФ ТМ, модифицированную ПЭИ, представлен на рисунке 4.3. Учитывая имеющиеся сведения о взаимодействии заряженных наночастиц с поверхностью, естественно предположить, что электростатическое взаимодействие ответственно за направленный транспорт наночастиц серебра из прилегающего тонкого слоя суспензии к поверхности ПЭТФ. После того, как состоялся непосредственный контакт между частицей и полимером, в действие вступают ван-дер-ваальсовы силы, которые прочно удерживают частицу – независимо от знака заряда ее поверхности [165]. Также возможно, что в формирование связи принимает участие и координационная составляющая.

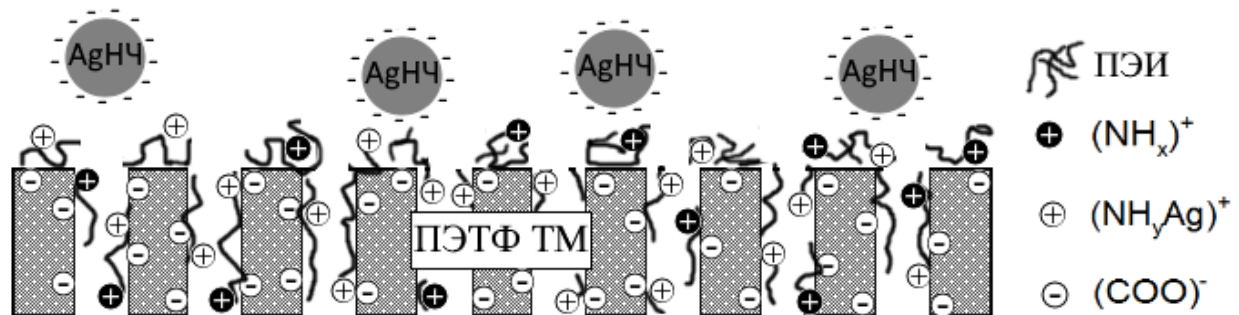


Рисунок 4.3 – Схематическое представление результата иммобилизации наночастиц серебра на поверхность ТМ, модифицированной ПЭИ. Группа  $(\text{NH}_x)^+$  - протонированная аминогруппа ПЭИ, индекс  $x$  может принимать значения от 1 до 3, в зависимости от степени замещения.  $(\text{NH}_y\text{Ag})^+$  – комплекс ПЭИ-Ag, индекс  $y$  может принимать значения от 0 до 2 (по той же причине).  $(\text{COO})^-$  – диссоциированная карбоксильная группа ПЭТФ.

Ионы серебра, присутствующие в суспензии в концентрации до  $\sim 10^{-4}$  моль/л (см. раздел 3.5) [114], также могут связываться аминогруппами полиэтиленимина [166]. Соотношение между протонированными аминогруппами и комплексами ионов серебра с аминогруппами на поверхности мембраны в контакте с суспензией зависит от соотношения концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{Ag}^+$  в дисперсионной среде. При  $\text{pH} = 5.5$  концентрация протонов составляет около  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л.



Следовательно, согласно данным [166], ионы серебра могут конкурировать с протонами. Оба вида положительно заряженных центров должны способствовать сорбции наночастиц.

#### 4.2 Формирование полиэлектролитного комплекса на поверхности трековых мембран на основе ПЭИ

Для того чтобы определить концентрацию раствора ПЭИ для модификации поверхности трековых мембран, 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.%, путем измерения электрокинетического потенциала протекания и оценки содержания азота на поверхности методом РФЭС.

На рисунке 4.4 представлены зависимости потенциала течения от перепада давления исходных немодифицированных мембран. Разница в наклонах полученных зависимостей обусловлена различием в структурных параметрах мембран и использованных растворов КСl двух концентраций (0.01 и 0.001 М). Все четыре мембраны обнаруживают отрицательный знак заряда поверхности.

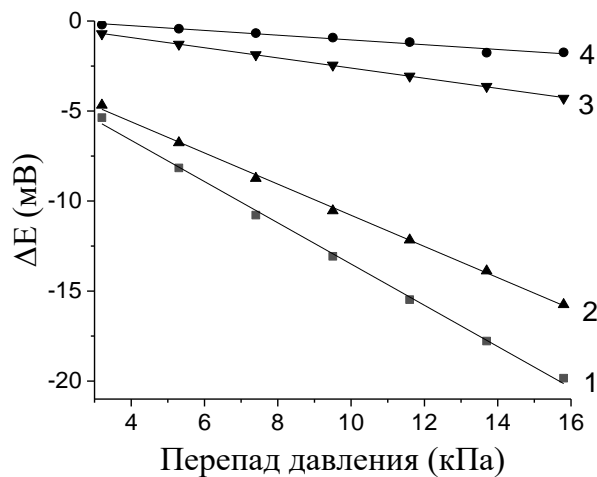


Рисунок 4.4 – Потенциал течения  $\Delta E$  как функция  $\Delta P$  для всех исходных ТМ: 1 – ПК-3, 2 – ПЭТФ-71, 3 – ПЭТФ-03, 4 – ПК-03. Кривые 1 и 2 получены с помощью 0.001 М КСl, кривые 3 и 4 – 0.01М КСl.

На рисунках 4.5-4.8 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%. Величина заряда поверхности будет

влиять на эффективность притяжения и связывания отрицательно заряженных наночастиц серебра с поверхностью модифицированной ТМ. Для мембран с диаметрами пор 7.1 и 3 мкм полученные зависимости несут лишь качественное отображение изменения знака заряда, в отличие от мембран с диаметром 0.3 мкм. Это связано с тем, что истинное давление на мембране с большими диаметрами пор меньше приложенного путем перепада высоты столба раствора, в связи с потерями на сопротивление течению электролита через подложку, шланг и соединительные детали. Поэтому расчеты дзета-потенциала и плотности заряда для этих мембран не производили.

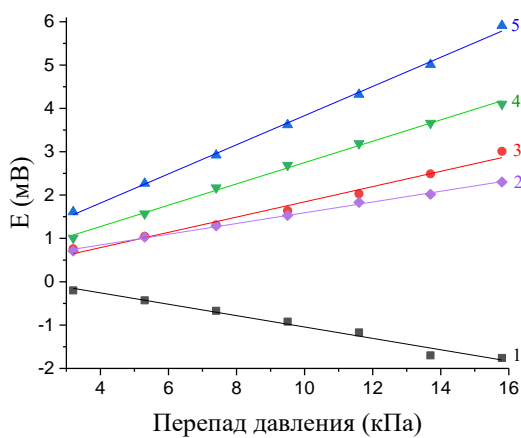


Рисунок 4.5 – Потенциал течения  $\Delta E$  как функция  $\Delta P$  для ПК-03: 1 – исходная ТМ, 2 – 0.1% ПЭИ-2, 3 – 0.01% ПЭИ-1, 4 – 0.01% ПЭИ-2, 5 – 0.1% ПЭИ-1.

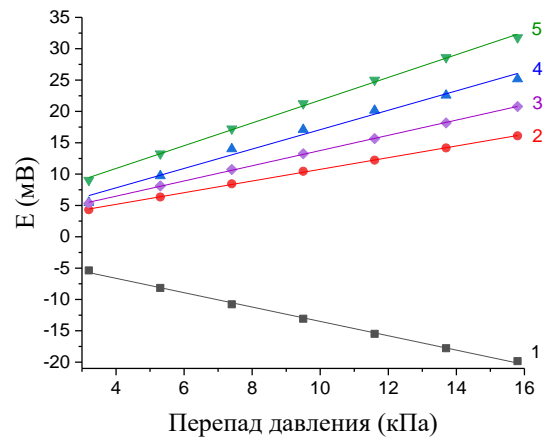


Рисунок 4.6 – Потенциал течения  $\Delta E$  как функция  $\Delta P$  для ПК-3: 1 – исходная ТМ, 2 – 0.01% ПЭИ-1, 3 – 0.1% ПЭИ-2, 4 – 0.1% ПЭИ-1, 5 – 0.01% ПЭИ-2.

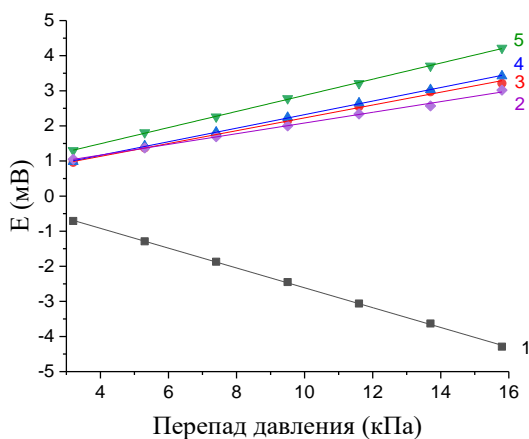


Рисунок 4.7 – Потенциал течения  $\Delta E$  как функция  $\Delta P$  для ПЭТФ-03: 1 – исходная ТМ, 2 – 0.1% ПЭИ-2, 3 – 0.01% ПЭИ-1, 4 – 0.1% ПЭИ-1, 5 – 0.01% ПЭИ-2.

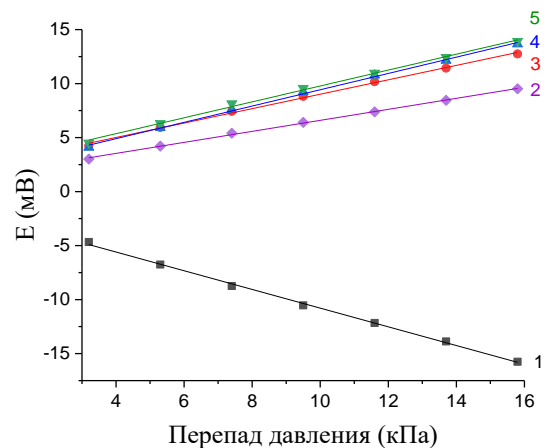


Рисунок 4.8 – Потенциал течения  $\Delta E$  как функция  $\Delta P$  для ПЭТФ-71: 1 – исходная ТМ, 2 – 0.1% ПЭИ-2, 3 – 0.01% ПЭИ-1, 4 – 0.1% ПЭИ-1, 5 – 0.01% ПЭИ-2.

На основании полученных зависимостей по формулам Смолуховского и Гуи-Чепмена (раздел 2.2.6.2) рассчитали значения  $\zeta$ -потенциала и плотности заряда поверхности  $\sigma$  мембран с диаметрами пор 0.3 мкм (таблица 4.1). Полученные значения  $\zeta$ -потенциала для поликарбоната согласуются с литературными данными, например, в [167]  $\zeta$ -потенциал составил -25 мВ для ПК с диаметром пор 1 мкм при протекании 0.001М раствора KCl (pH=6), в [168]  $\zeta$  = -10 ÷ -13 мВ для ПК с диаметром пор 0.2 мкм (0.001М KCl, при pH в диапазоне 6 ÷ 7), в [169]  $\zeta$  = -15 мВ для ПК с диаметром пор 0.2 мкм (0.01М KCl, pH=6). Для ПЭТФ ТМ также есть согласие с литературными данными, так в [170]  $\zeta$ -потенциал составил -36 мВ (диаметр более 140 нм, 0.01М KCl), в [15] -15 и -12 мВ для ПЭТФ с диаметром пор 0.5 мкм (0.001М и 0.01М KCl соответственно). Значения найденной плотности поверхностного заряда для немодифицированных мембран также находятся в согласии с известными данными о ПЭТФ ТМ [171] и ПК ТМ [172].

Таблица 4.1 – Значения  $\zeta$ -потенциала и плотности заряда поверхности ТМ, модифицированных ПЭИ.

		Исходная ТМ	0.01% ПЭИ-1	0.1% ПЭИ-1	0.01% ПЭИ-2	0.1% ПЭИ-2
ПК-03*	$\zeta$ , мВ	-23	31	60	44	22
	$\sigma_z$ , Кл/м <sup>2</sup>	0.0056	0.0077	0.017	0.012	0.0053
ПЭТФ-03**	$\zeta$ , мВ	-50	33	34	41	27
	$\sigma_z$ , Кл/м <sup>2</sup>	0.014	0.0081	0.0086	0.011	0.0066

\*Погрешности определения  $\zeta$  и  $\sigma$  находятся в диапазоне 2 ÷ 7%.

\*\*Погрешности определения  $\zeta$  и  $\sigma$  находятся в диапазоне 1 ÷ 3%.

Трековые мембраны, модифицированные ПЭИ, были исследованы с помощью РФЭС. На рисунке 4.9 представлены обзорные спектры трековых мембран из ПЭТФ, ПК и ПЭТФ, модифицированных ПЭИ. В результате модификации на поверхности ТМ обнаруживается азот. Пики кислорода (541 эВ) и углерода (291 эВ) в основном относятся к материалу мембраны – ПЭТФ и ПК, но также и к ПЭИ. Пик азота при 399 эВ относится к аминогруппам, входящим в ПЭИ. В таблице 4.2 приведены атомные проценты азота после модификации образцов ТМ ПЭИ-1 и ПЭИ-2 в концентрации 0.05%.

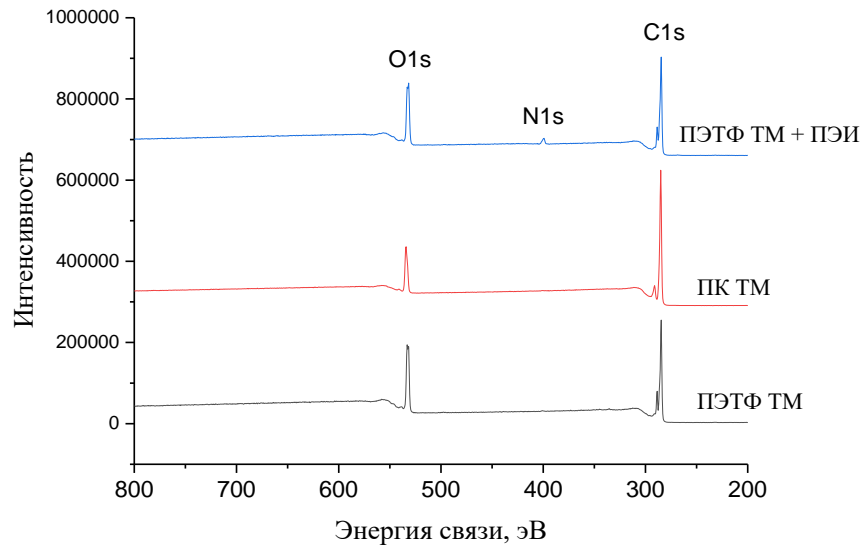


Рисунок 4.9 – Спектры РФЭС ПЭТФ ТМ, ПК ТМ, ПЭТФ ТМ + ПЭИ.

Таблица 4.2 – Атомные проценты азота в поверхностном слое ТМ в зависимости от молекулярной массы 0.05% раствора ПЭИ.

	ПЭИ-1	ПЭИ-2
<b>ПК-3</b>	3.85 ± 0.22	5.07 ± 0.32
<b>ПК-03</b>	3.67 ± 0.54	5.28 ± 0.17
<b>ПЭТФ-71</b>	3.28 ± 0.11	4.01 ± 0.20
<b>ПЭТФ-03</b>	3.28 ± 0.28	2.69 ± 0.12

Величина положительного заряда поверхности влияет на эффективность кулоновского взаимодействия с наночастицами серебра. Основываясь на результатах измерений  $\zeta$ -потенциала, в дальнейшем для модификации поверхности мембран с целью последующей адсорбции наночастиц серебра использовали ПЭИ-2 в концентрации 0.01%.

Для оценки толщины слоя ПЭИ, образующегося при модификации поверхности ТМ, были проведены опыты с трековой мембраной, имеющей предельно малые поры (средний размер ~ 11 нм), Травление было остановлено в момент, когда входные отверстия пор стали едва доступны наблюдению при помощи РЭМ. Мембрана была обработана 0.01% раствором ПЭИ-2, промыта ДИ водой и высушена. После напыления проводящего слоя сплава PtPd толщиной около 5 нм модифицированная мембрана и контрольный образец были исследованы при увеличениях от 100 000 до 500 000х. Типичные изображения приведены на рисунке 4.10. Сорбция ПЭИ не

привела ни к закупориванию пор, ни даже к видимому изменению размеров входных отверстий. Морфология поверхности, характерная для аморфно-кристаллического ПЭТФ, также не изменилась. Поскольку факт наличия на поверхности сорбированного ПЭИ доказан методами РФЭС и потенциала протекания и не подлежит сомнению, следует заключить, что ПЭИ образует очень тонкий (по-видимому, мономолекулярный) слой толщиной не более нескольких нанометров. Из этого следует, что данный метод модификации можно применять для изменения заряда поверхности трековых мембран во всем диапазоне размеров пор, включая самые малые, сохраняя их структурные характеристики практически неизменными.

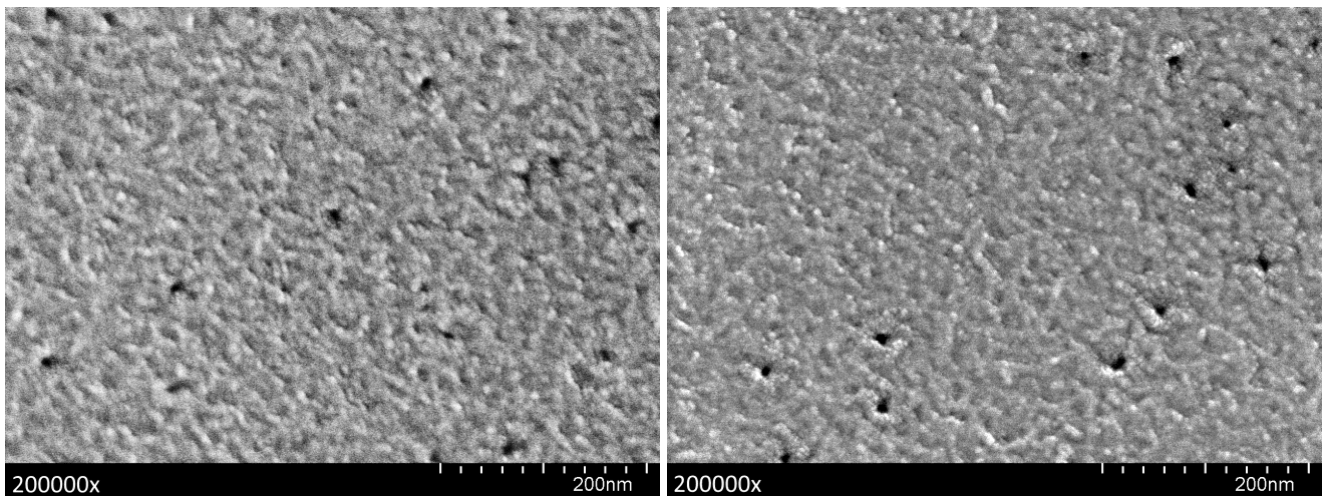


Рисунок 4.10 – Фотографии поверхности мембраны со средним размером пор 11 нм до обработки ПЭИ (слева) и после обработки ПЭИ (справа), полученные с помощью РЭМ.

### **4.3 Адсорбция наночастиц серебра на поверхность трековых мембран, модифицированных с помощью ПЭИ**

#### **4.3.1 Данные растровой электронной микроскопии и оптической спектроскопии**

Адсорбцию наночастиц серебра на поверхность положительно заряженных мембран проводили в динамическом режиме, описанном в разделе 2.2.3. Результаты РЭМ поверхности и сколов образцов мембран показали принципиальную разницу для ТМ с маленькими и большими диаметрами пор, а также отличия в сорбции НЧ на ПК и ПЭТФ. На рисунке 4.11 приведены фотографии, полученные с помощью РЭМ, для исследуемых мембран. Обнаружено, что адсорбция НЧ на поверхности ПК ТМ происходит эффективнее, чем на поверхности ПЭТФ ТМ (это особенно заметно при сравнении верхних и нижних фотографий в одном столбце рисунка

4.11). 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 для образца ПЭТФ-71 – 10 циклов до насыщения. Эффективность адсорбции НЧ, рассчитанная по относительному изменению поглощения в полосе ППР (рисунки 4.12-4.13), на ТМ с порами 0.3 мкм составила ~95%, на ТМ с большими порами – ~40-60%. Плотность наночастиц на фронтальной поверхности ПК-3 и ПЭТФ-71 по приблизительным подсчетам составила  $\sim 6 \cdot 10^9$  и  $\sim 9 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>, соответственно. На мембранах ПК-03 и ПЭТФ-03 плотность составила  $\sim 1.5 \cdot 10^{10}$  и  $\sim 2.4 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, соответственно.

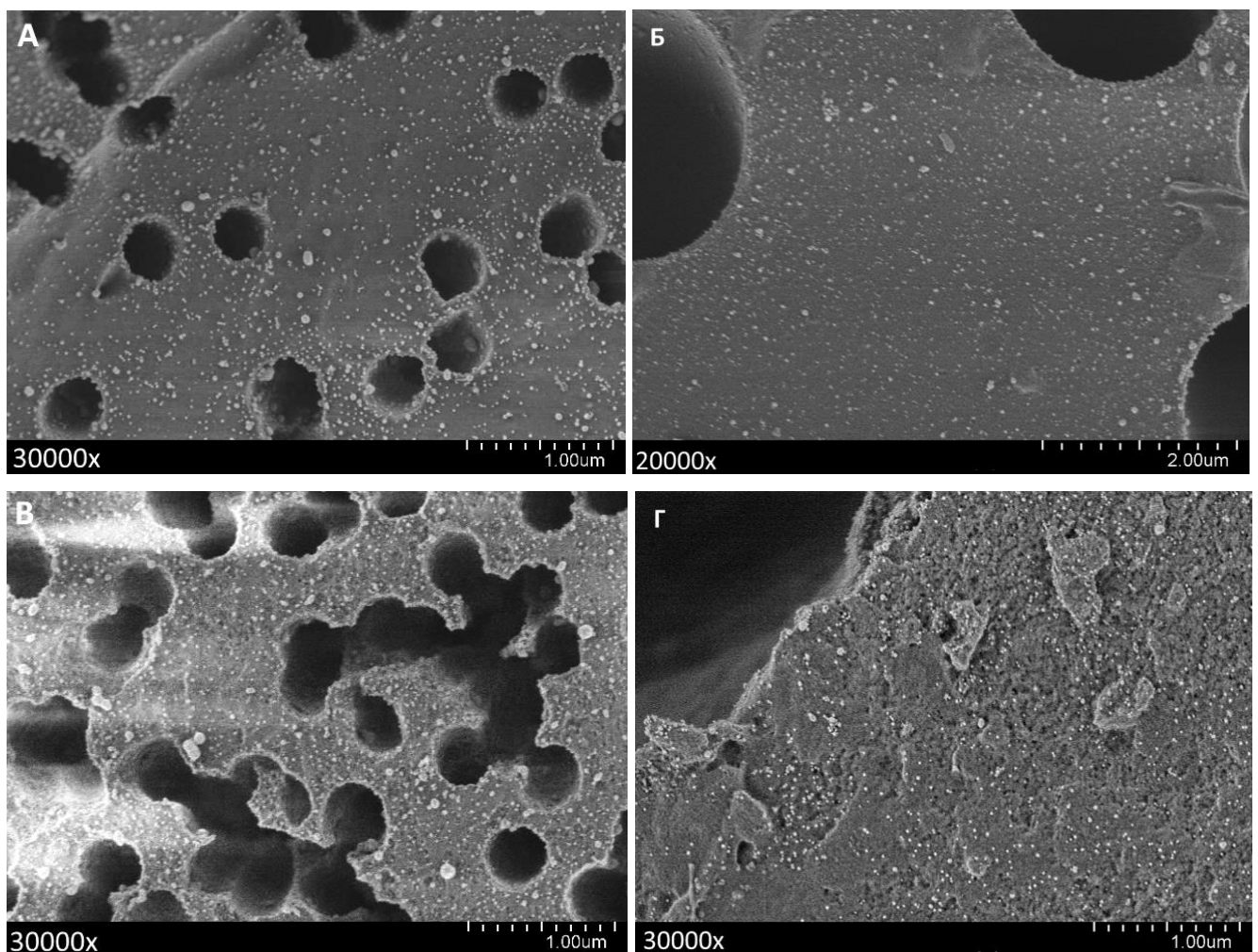


Рисунок 4.11 – Фотографии, полученные с помощью РЭМ, для ПК-03 (А), ПК-3 (Б), ПЭТФ-03 (В) и ПЭТФ-71 (Г).

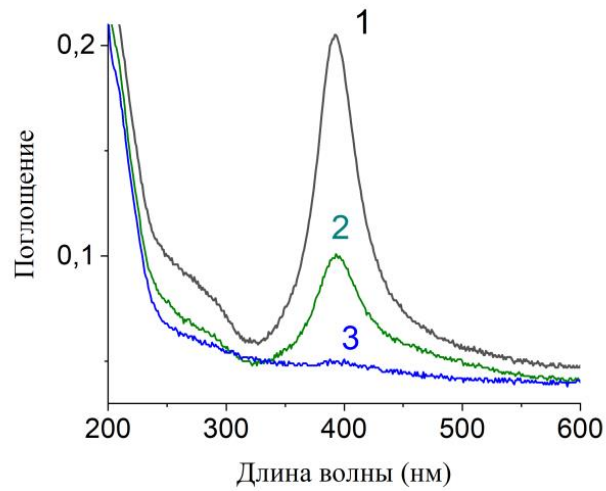


Рисунок 4.12 – Спектры оптического поглощения в области плазмонного резонанса НЧ Ag: 1 – исходный коллоидный раствор, 2 – коллоидный раствор после 10 циклов фильтрации через ПК-3-ПЭИ, 3 – коллоидный раствор после 1 цикла фильтрации через ПК-03-ПЭИ.

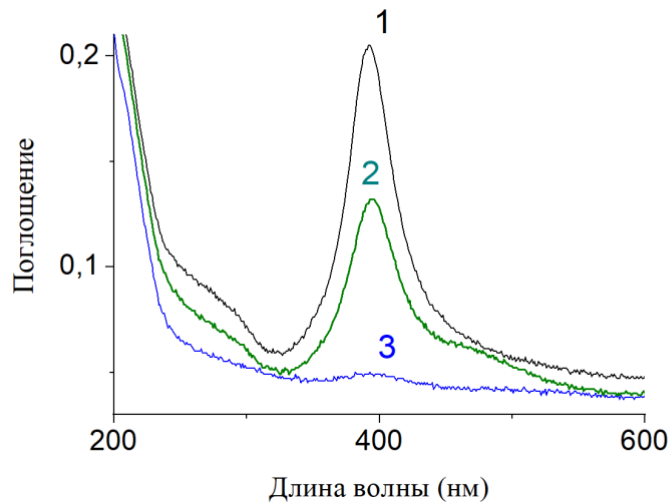


Рисунок 4.13 – Спектры оптического поглощения в области плазмонного резонанса НЧ Ag: 1 – коллоидный раствор, 2 – коллоидный раствор после 10 цикла фильтрации через ПЭТФ-71-ПЭИ, 3 – коллоидный раствор после 1 цикла фильтрации через ПЭТФ-03.

С помощью РЭМ были исследованы сколы мембран. Обнаружено, что каналы пор диаметром 0,3 мкм (ПК-03 и ПЭТФ-03) оказались практически полностью свободными от наночастиц (рисунки 4.14-4.15 левые столбцы), за исключением небольшого участка на входе. На выходе частицы не обнаруживаются. Этот факт согласуется с результатами измерения

потенциала течения: иммобилизация НЧ Ag не приводит к достоверным изменениям зависимости  $\Delta E(\Delta P)$  (рисунок 4.16). Можно предположить, что причина преимущественной адсорбции наночастиц вокруг отверстий кроется в конфигурации электрического поля на входе в каналы пор и направлении конвективного потока, несущего наночастицы в пору.

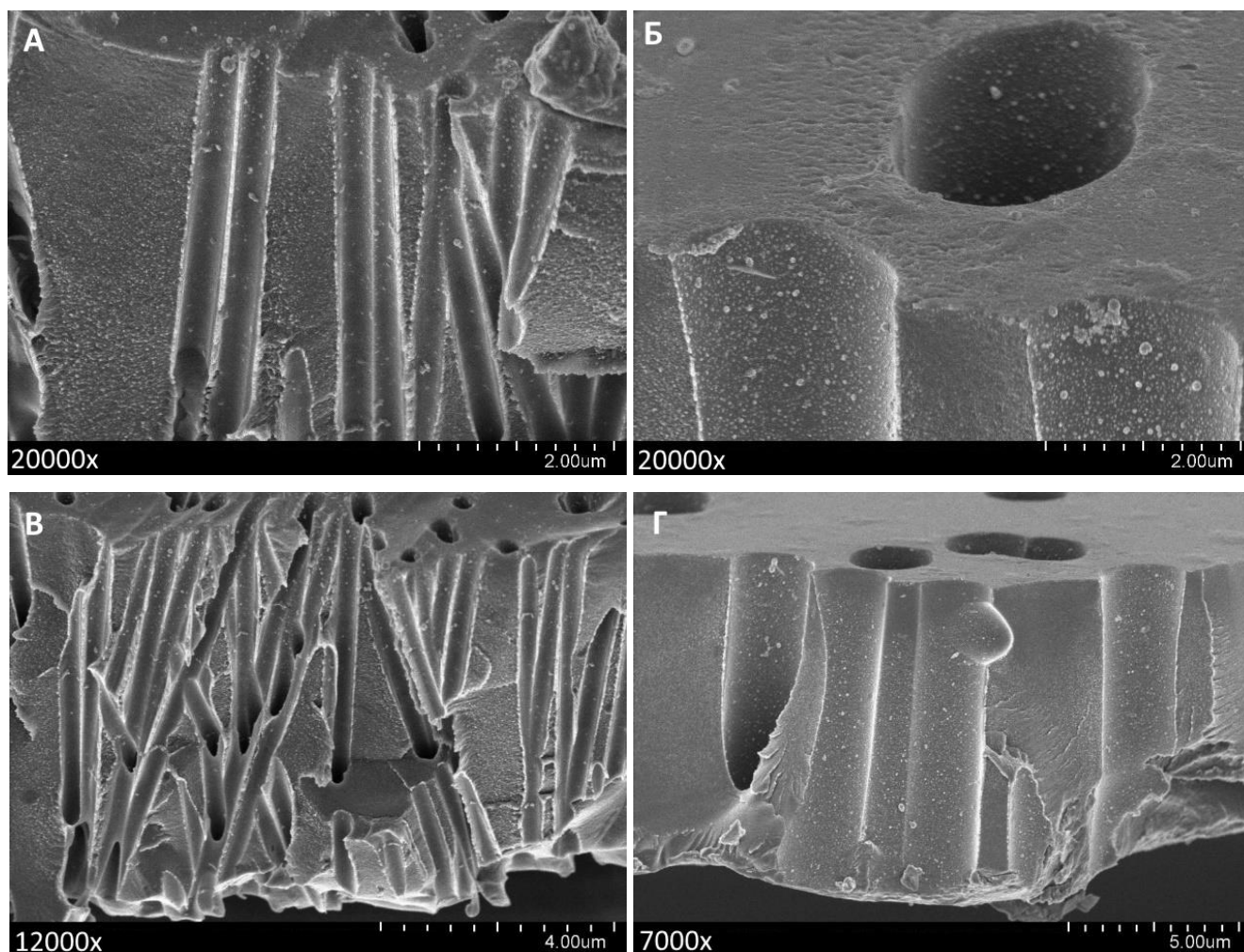


Рисунок 4.14 – Микрофотографии сколов трековых мембран с наночастицами серебра: ПК-03 (А и В), ПК-3 (Б и Г). Фотографии А и Б – сверху сторона мембраны, на которую подавали раствор, В и Г – поперечное сечение мембран.



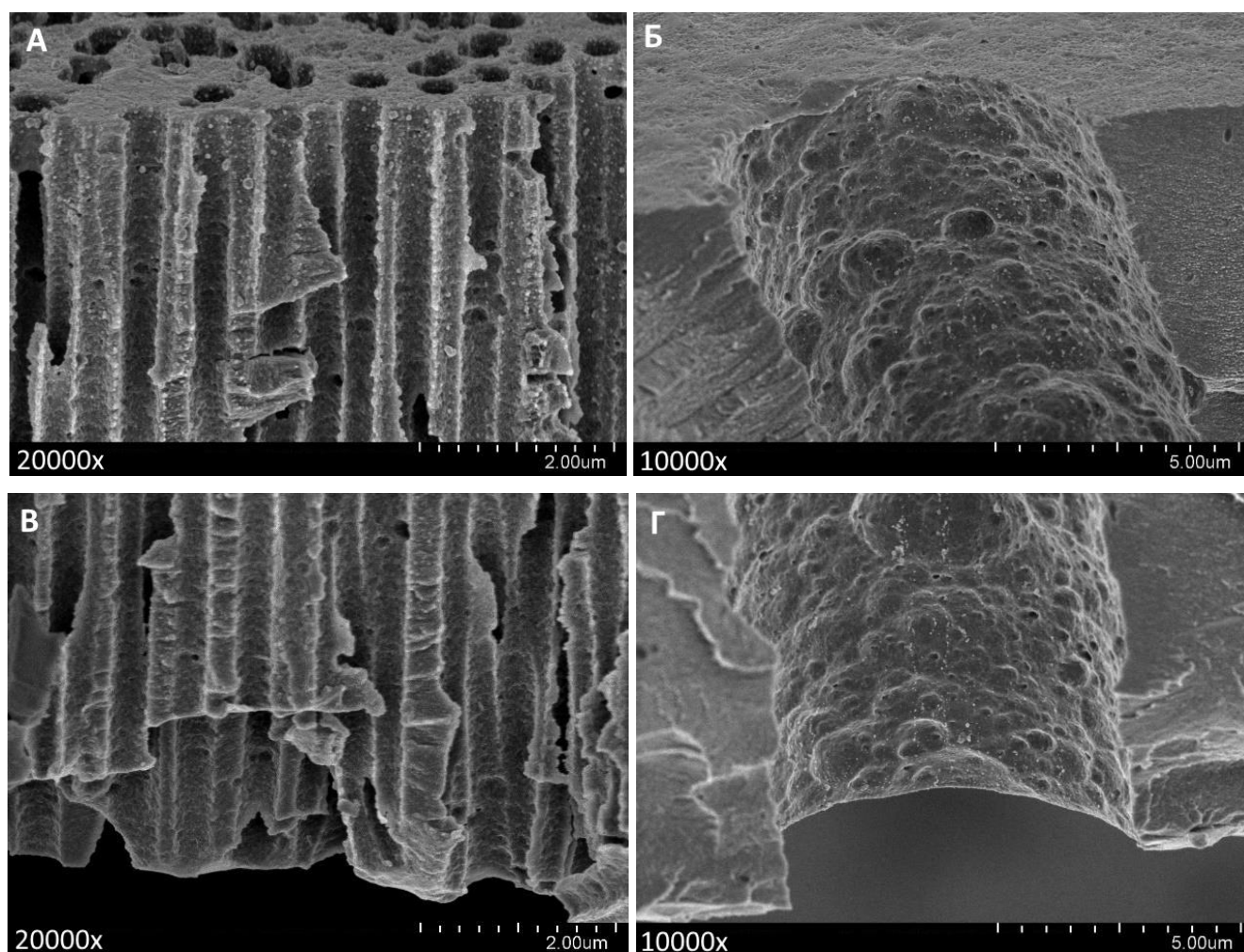


Рисунок 4.15 – Микрофотографии сколов трековых мембран с наночастицами серебра: ПЭТФ-03 (А и В), ПЭТФ-71 (Б и Г). Фотографии А и Б – сверху сторона мембраны, на которую подавали раствор, В и Г – снизу обратная сторона мембраны.

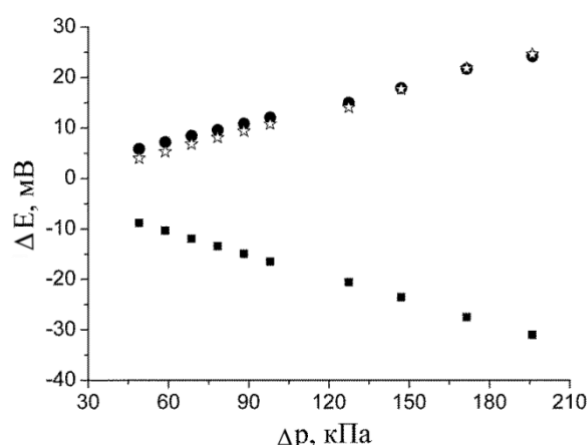


Рисунок 4.16 – Потенциал течения  $\Delta E$  как функция перепада давления  $\Delta P$ : квадратами обозначены значения для исходной ПЭТФ-03, кругами – ПЭТФ-03-ПЭИ, звездами – ПЭТФ03-ПЭИ-Ag.

При низкой ионной силе раствора (порядка  $10^{-4}$  М) толщина двойного электрического слоя сравнима или даже больше радиуса пор  $0.3$  мкм (см. формулу 3). В этом случае внутри поры практически отсутствует градиент электрического потенциала [173]. При несколько большем радиусе поры, как показывает моделирование в [173], наибольшая напряженность поля формируется на краях отверстия. Это приводит к тому, что частицы попадают в потенциальную яму на входе в пору, где и локализуются. Микрофотография на рисунке 4.11А подтверждает факт, что частицы с большой вероятностью сорбируются на краях отверстий или в порах на очень малом расстоянии от поверхности. При рассмотрении сколов мембран с большим диаметром пор (ПК-3 и ПЭТФ-71) наночастицы можно обнаружить вдоль всего канала поры (рисунки 4.14-4.15 правые столбцы). Отчасти поэтому на поверхности этих мембран находится гораздо меньше НЧ, чем на ТМ с меньшими диаметрами пор (рисунок 4.11).

### 4.3.2 Обоснование условий фильтрования суспензии

Помимо диффузии и миграции в приповерхностном электрическом поле, при динамическом методе иммобилизации наночастиц на ТМ присутствует еще один важный фактор – конвективный перенос. Рассмотрим его влияние на распределение НЧ по поверхности мембраны. При фильтрации коллоидного раствора серебра через мембрану ПЭТФ-03 площадью  $12.5$  см<sup>2</sup> объемная скорость течения при перепаде давления  $0.05$  МПа составляет  $v = 2$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. При указанных в таблице 2.1 структурных параметрах мембраны (толщина, плотность пор) диаметр

пор по формуле Пуазейля составляет 0.32 мкм, а общая площадь пор в образце  $S_{\text{пор}} = 2.7 \text{ см}^2$ . Средняя по сечению поры линейная скорость  $v_{\text{пор}}$  течения суспензии находится как

$$v_{\text{пор}} = v / S_{\text{пор}} \quad (13)$$

и составляет  $\sim 0.7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Увлекаемые потоком наночастицы движутся вдоль поры с этой средней скоростью. Одновременно с этим, наночастицы совершают хаотичные перемещения, характеризующееся коэффициентом диффузии  $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  (для частиц диаметром 20 нм [174]). Пользуясь уравнением Эйнштейна-Смолуховского [175]

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 4 D \tau, \quad (14)$$

можно рассчитать время  $\tau$ , которое необходимо частице, чтобы переместиться в плоскости поперечного сечения поры от ее центра к стенке, где частица будет захвачена локальным электрическим полем и сядет на поверхность (рис. 4.17А). При этом мы предполагаем, что каждое столкновение частицы со стенкой приводит к ее иммобилизации, то есть коэффициент прилипания равен единице [142]. Благодаря электростатическому взаимодействию это предположение вполне обосновано. Беря в качестве величины  $\Delta x^2$  радиус поры 0.16 мкм, находим, что время диффузии наночастицы до стенки поры составит  $\tau = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ . За это время столб жидкости в поре пройдет расстояние  $v_{\text{пор}} \cdot \tau$ , равное  $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ , то есть  $\sim 2 \text{ мкм}$ . Ненулевой размер частицы и электрическое взаимодействие со стенкой могут дополнительно уменьшить эту величину. Таким образом, в случае мембран ПЭТФ-03 и ПК-03 вошедшие в пору частицы должны с высокой вероятностью осесть на стенках на расстоянии  $\leq 2 \text{ мкм}$  от поверхности, что мы и видим на изображениях с РЭМ (рис. 4.17Б).

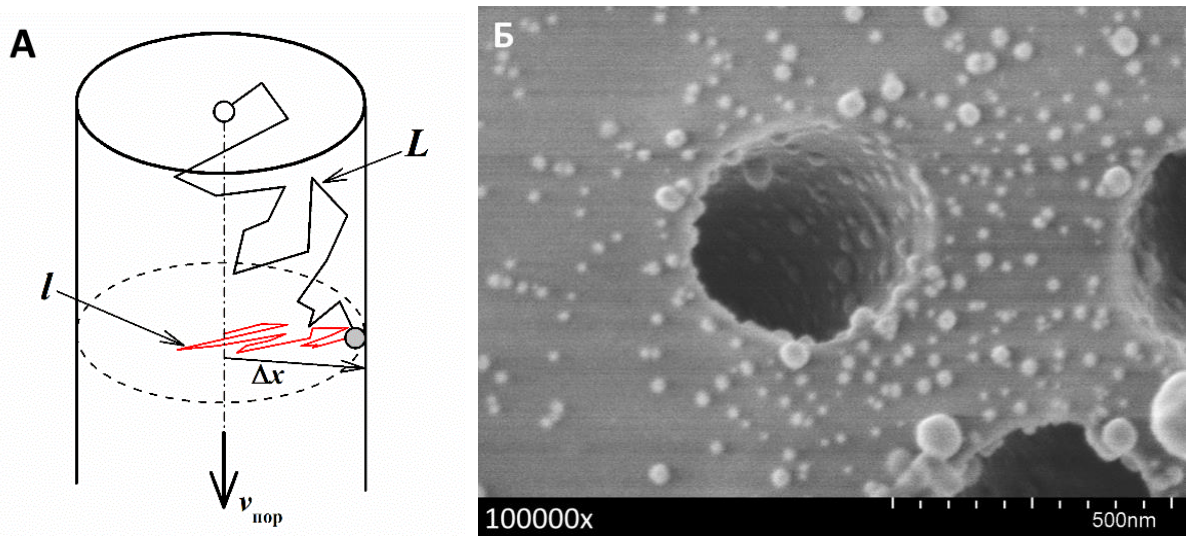


Рисунок 4.17 – А – схема движения наночастицы в поре мембран ПК-03 и ПЭТФ-03. Суспензия движется со средней скоростью  $v_{\text{пор}}$ .  $L$  – траектория частицы, обусловленная конвективным переносом и броуновским движением.  $l$  – проекция траектории на поперечное сечение поры.  $\Delta x$  – радиальное смещение частицы за время  $\tau$  (см. текст). Б – Микрофотография образца ПК-03, показывающая наночастицы, осевшие на входе в пору.

Для мембран, у которых радиус пор существенно меньше толщины и, соответственно, справедлива формула Пуазейля, можно в грубом приближении вывести критерий, обеспечивающий сбор наночастиц без проникновения вглубь пор. Средняя скорость течения сквозь пору находится как

$$v_{\text{пор}} = \frac{r^2 \Delta P}{8 \eta l_m} \quad (15)$$

где  $r$  – радиус поры,  $l_m$  – толщина мембраны,  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости. Зададим расстояние, на котором наночастицы должны осесть на стенках, равным двум радиусам,  $2r$ . Время прохождения  $\tau_{2r}$  суспензией этого расстояния равно:

$$\tau_{2r} = \frac{2r}{v_{\text{пор}}} = \frac{16 \eta l_m}{r \Delta P} \quad (16)$$

Из условия, что это время должно быть не менее времени диффузии наночастицы в радиальном направлении на расстояние  $r$ , находим

$$\frac{16 \eta l_m}{r \Delta P} \geq \frac{r^2}{4 D}, \quad (17)$$

и тогда

$$\Delta P \leq \frac{64 D \eta l_m}{r^3}. \quad (18)$$

Используя это соотношение, можно выбирать 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  $\Delta P \leq 0.075$  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.

#### 4.3.3 Распределение наночастиц по размерам и их агрегация на поверхности

На основании анализа серии фотографий, полученных с помощью РЭМ, мембран с иммобилизованными наночастицами серебра, полученными как с напыленным тонким слоем золота, так и без него (подобных рисунку 4.11), построили гистограмму распределения наночастиц серебра по диаметрам для обоих случаев (рисунок 4.18). Напыление тонкого проводящего слоя позволяет получать более контрастные изображения, благодаря чему становится возможным точнее определять границу наночастицы даже в агломерате. Однако реальные размеры объектов при этом становятся лишь немного больше. Так, средний диаметр НЧ в образцах с напылением и без напыления золотом найден равным 22.4 (среднеквадратичный разброс  $\pm 6.6$ ) и 21.7 (среднеквадратичный разброс  $\pm 6.9$ ) нм соответственно.

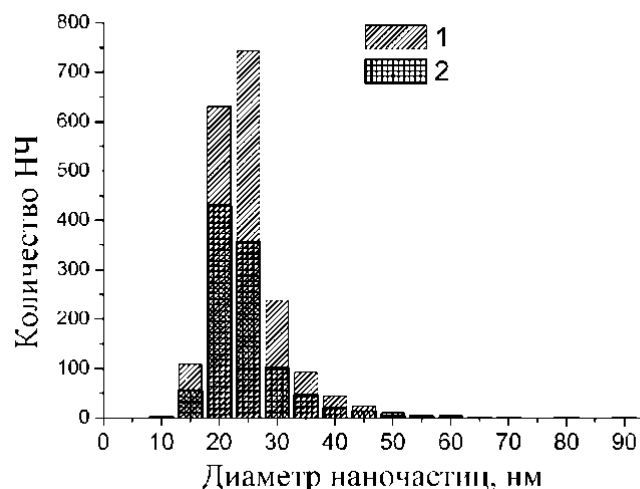


Рисунок 4.18 – Гистограмма распределения НЧ Ag по диаметрам: 1 – для образцов, покрытых тонким слоем золота, построена на основании анализа 1907 наночастиц, 2 - для образцов, не покрытых золотом, построена на основании анализа 1308 наночастиц.

Исследование с помощью РЭМ показало, что НЧ относительно равномерно располагаются на поверхности ТМ. Чаще всего встречаются одиночные частицы (около 11% от общего количества НЧ), также распространены двойные (8%) и тройные (7%) агломераты (рисунок 4.19). Верхний график на рисунке 4.19 дает информацию о распространенности образований с различной степенью агломерации, в то время как нижний дает распределение числа наночастиц по агломератам разных размеров. Скопления частиц в количестве от 4 до 7 штук составляют примерно 3-4% от общего количества и 1.5 – 2.5% приходится на агломераты составом от 8 до 13 НЧ. Агломераты большего размера содержат всего около 48% частиц и встречаются преимущественно единично, что возможно свидетельствует о слипании агломератов меньших размеров на поверхности мембраны. Наблюдение образцов ТМ под острыми углами к поверхности показывает, что мелкие агрегаты являются «плоскими», в то время как крупные являются трехмерными образованиями, в связи с чем степени агрегации более 10-15, определяемые из микрофотографий, могут быть занижены. Присутствие агрегатов предпочтительнее отдельных наночастиц ввиду того, что более эффективное усиление сигнала КР света происходит в узких зазорах между НЧ. При этом расстояние, на котором находятся частицы, играет определяющую роль в усилении электромагнитного поля.

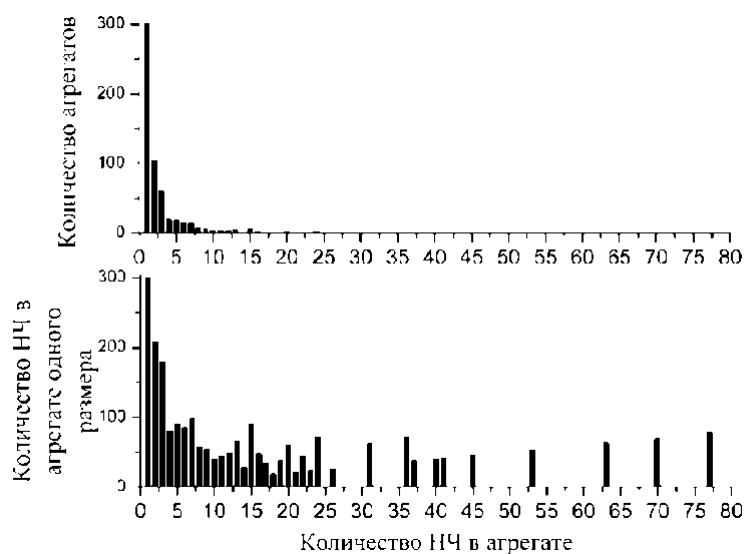


Рисунок 4.19 – Гистограммы распределения агрегатов по количеству наночастиц, содержащихся в них (сверху) и числа НЧ, входящих в образования с различной степенью агрегации (снизу).

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

#### 4.3.4 Анализ поверхностного слоя композитной мембраны

На рисунке 4.20 представлен типичный обзорный РФЭ спектр мембраны, модифицированной ПЭИ, с иммобилизованными НЧ Ag. Пики, соответствующие серебру находятся при 367 и 373 эВ.

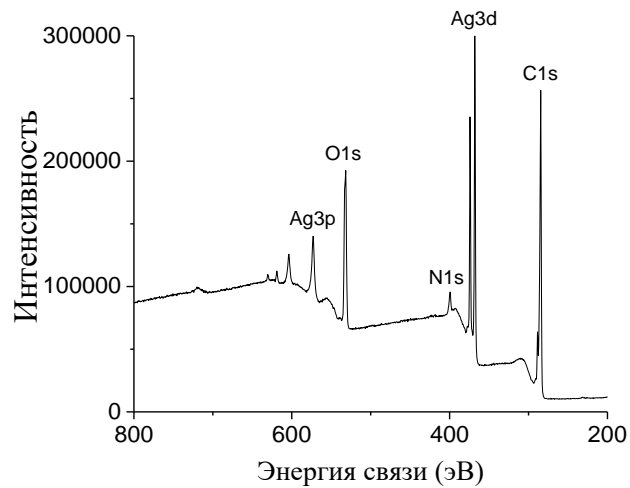


Рисунок 4.20 – Обзорный спектр, полученный методом РФЭС, для ПЭТФ-03-ПЭИ-Ag.

Композитные трековые мембраны исследовали с помощью ИК спектроскопии с помощью приставки однократного НПВО. Спектры трековых мембраны содержат только линии, характерные для ПЭТФ и ПК. Модификация поверхности полиэтиленимином, иммобилизация НЧ серебра, а также нанесение капли 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М, не приводит к изменениям на спектрах. На рисунке 4.21, на примере образца ПК-3, представлены спектры исходной мембраны и композитной мембраны с ПЭИ-Ag-4-АТФ. В области возможного появления колебаний связи N-H ( $1550 - 1600 \text{ см}^{-1}$ ) новых полос не наблюдается. В обоих случаях кривые представляют собой спектр, типичный для ПК. Вероятно, количество вещества на поверхности мембран недостаточно для детектирования данным методом.

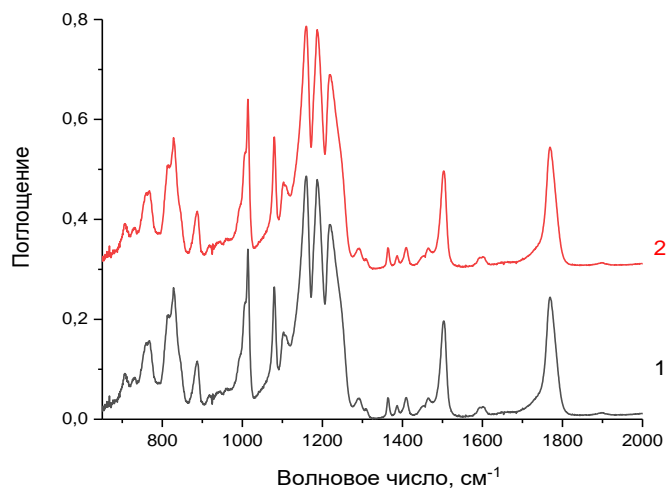


Рисунок 4.21 – ИК спектры поверхностного слоя мембран: 1 – ПК-3, 2 – ПК-3-ПЭИ-Ag-4-АТФ.



Как было сказано в разделе 4.1, ионы серебра, присутствующие в коллоидном растворе, могут образовывать комплекс с аминогруппами ПЭИ, конкурируя при этом с протонами [166]. Поэтому трековая мембрана с иммобилизованными наночастицами серебра при последующем контакте с водными средами может быть нежелательным источником  $\text{Ag}^+$ . Для проверки захвата ионов серебра поверхностью мембраны, модифицированной ПЭИ, мы пропускали через нее раствор нитрата серебра с концентрацией 5 мг/л. По снижению интенсивности поглощения полосы  $\text{Ag}^+$  и обнаружению серебра методом РФЭС подтвердили факт удерживания ионов модифицированной мембраной.

Для исследования возможности удаления серебра в ионной форме с поверхности ТМ с иммобилизованными наночастицами серебра образцы мембран площадью  $5.7 \text{ см}^2$  погружали в 3М раствор  $\text{HCl}$  объемом 10 мл на 60 минут при постоянном качании с частотой  $70 \text{ мин}^{-1}$ . Для проверки перехода серебра в раствор измеряли спектры поглощения соляной кислоты до и после контакта с мембраной, а также спектры самих мембран. На рисунках 4.22 и 4.23 представлены спектры поглощения растворов  $\text{HCl}$  и трековых мембран с наночастицами серебра соответственно. На спектрах кислоты после контакта с ТМ обнаружен рост поглощения в области длины волны 218 нм на 0.17 и 0.25 единиц для ПК и ПЭТФ соответственно (рис. 4.22). Данная длина волны соответствует серебру в ионной форме [176]. Рост поглощения в области ППР металлического серебра ( $\lambda=400 \text{ нм}$ ) незначителен и составляет  $\sim 0.03$  для обеих мембран, что подтверждается и малыми изменениями в спектрах ТМ- $\text{Ag}$  до и после контакта с  $\text{HCl}$  (рис. 4.23). Методом РФЭС определили среднее содержание серебра на поверхности мембраны после пропускания через нее нитрата серебра ( $\sim 0.8 \text{ ат. \%}$ ) и после взаимодействия с соляной кислотой ( $\sim 0.1 \text{ ат. \%}$ ).

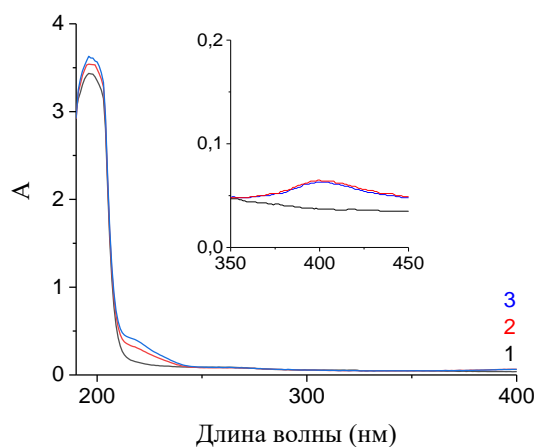


Рисунок 4.22 – Спектры поглощения растворов 3М HCl до (кривая 1) и после контакта с ПК ТМ (кривая 2), ПЭТФ ТМ (кривая 3) с иммобилизованными наночастицами серебра. Вставка в верхнем правом углу показывает область ППР в увеличенном масштабе.

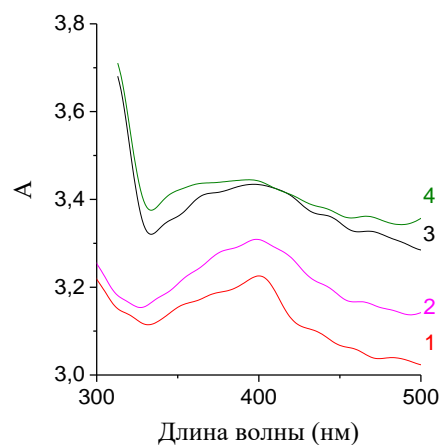


Рисунок 4.23 – Спектры поглощения трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра до и после контакта с раствором 3М HCl: 1 и 2 – ПК ТМ, 3 и 4 – ПЭТФ ТМ, соответственно.

Также образцы мембран с наночастицами серебра были проанализированы методом РЭМ до и после взаимодействия с HCl, что показано на рисунках 4.24-4.25. Как можно заметить, общее количество наночастиц и для ПЭТФ, и для ПК незначительно уменьшилось, что согласуется со спектрами поглощения этих мембран.

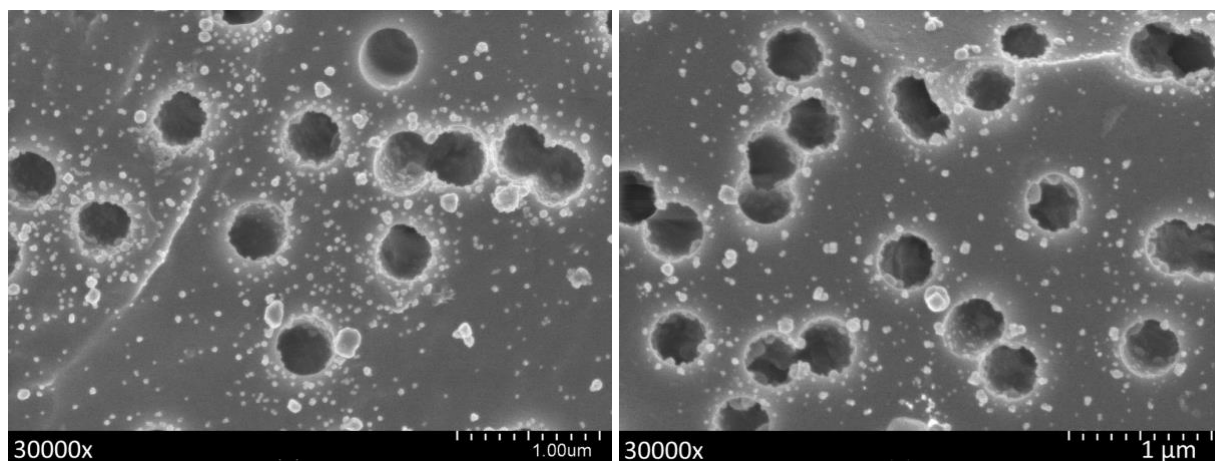


Рисунок 4.24 – Микрофотографии поверхности ПК-03 с иммобилизованными НЧ Ag: слева до взаимодействия с HCl, справа – после взаимодействия.

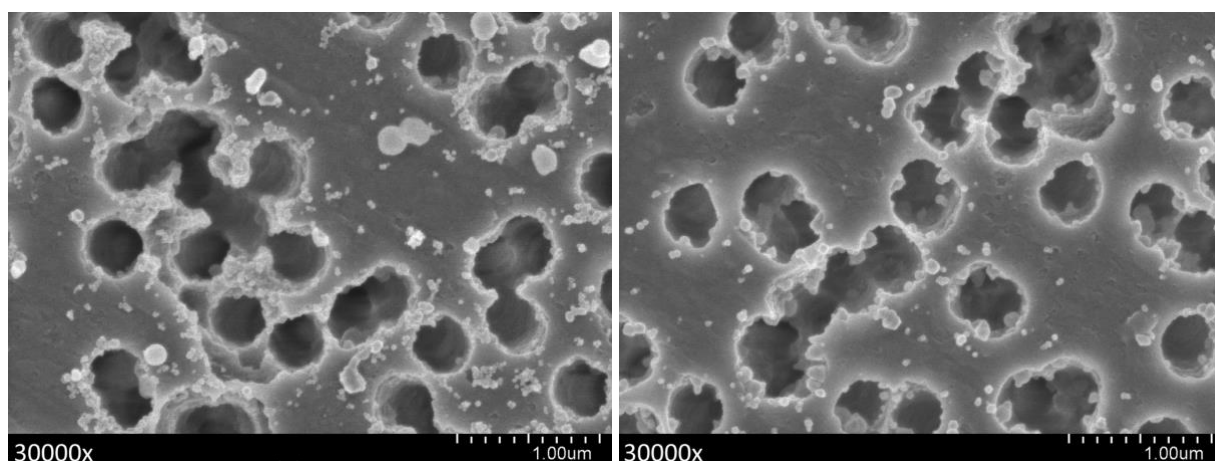


Рисунок 4.25 – Микрофотографии поверхности ПЭТФ-03 с иммобилизованными НЧ Ag: слева до взаимодействия с HCl, справа – после взаимодействия.

Таким образом, показано, что серебро в ионной форме можно удалить с поверхности путем кратковременного воздействия соляной кислоты, сохранив при этом иммобилизованные на поверхности наночастицы.

#### 4.4 Выводы к главе 4

Проведена модификация поверхности трековых мембран из поликарбоната и полиэтилентерефталата с разными диаметрами пор с помощью полиэтиленimina. Эффективность модификации исследована путем измерения электрокинетического потенциала

протекания и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что модификация с помощью ПЭИ приводит к перезарядке поверхности ТМ (рН 0.01% раствора ПЭИ составляет 9.2). Оптимальной концентрацией ПЭИ с молекулярной массой 60000 является 0.01%, ПЭИ с молекулярной массой 1200 – 0.1%. Без модификации значимой адсорбции НЧ не наблюдается.

Полиэлектролитный комплекс на основе ПЭИ имеет в своем составе аминогруппы, позволившие провести адсорбцию наночастиц серебра из коллоидного раствора на поверхность ТМ из ПК и ПЭТФ с разными диаметрами. Показано, что НЧ практически не сорбируются в глубине пор диаметром 0.3 мкм, что обусловлено конфигурацией электрического поля на входе в пору и соотношением скоростей диффузии НЧ и конвективного потока в поре. Для динамического способа иммобилизации сформулированы условия, обеспечивающие сбор наночастиц на фронтальной поверхности мембраны. Проанализировано распределение наночастиц и их агрегатов по поверхности ТМ с помощью растровой электронной микроскопии. Средний диаметр НЧ и среднеквадратичный разброс составили 21.7 и  $\pm 6.9$  нм, соответственно, что находится в удовлетворительном согласии с результатами, полученными в главе 3. Небольшой рост размеров наночастиц на поверхности возможен при длительном контакте с поверхностью модифицированной мембраны, который получается при многократном пропускании одного и того же объема суспензии. Также известно, что размеры объектов, близкие к разрешающей способности растрового микроскопа, могут завышаться на несколько процентов по сравнению с истинными [177].

## Глава 5. Оптические свойства трековых мембран с адсорбированными наночастицами серебра

Функционализация поверхности полимерных трековых мембран с помощью наночастиц серебра может придать им уникальное оптическое свойство – эффект гигантского комбинационного рассеяния света. С одной стороны, спектроскопию ГКР света можно применять для оценки эффективности иммобилизации НЧ на поверхность (ввиду того, что эффект максимален в зазорах НЧ и на их вершинах), с другой стороны, полученные мембраны можно использовать в качестве сенсора для исследований методом спектроскопии ГКР света.

### 5.1 Спектроскопия оптического поглощения

Трековая мембрана пропускает небольшое количество оптического излучения в диапазоне длин волн 200–600 нм, что зависит от величины пористости и обусловлено рассеянием света на развитой границе раздела полимер–воздух. У мембраны с меньшим диаметром пор и большей плотностью пор площадь границы раздела больше, чем у крупнопористых мембран. Композитные мембраны были проанализированы методом спектрофотометрии на примере образцов ПК-3-Ag и ПЭТФ-03-Ag. На спектрах обнаружены полосы плазмонного резонанса при 401 и 395 нм соответственно (рисунки 5.1-5.2), что может свидетельствовать о наличии эффекта ГКР света.

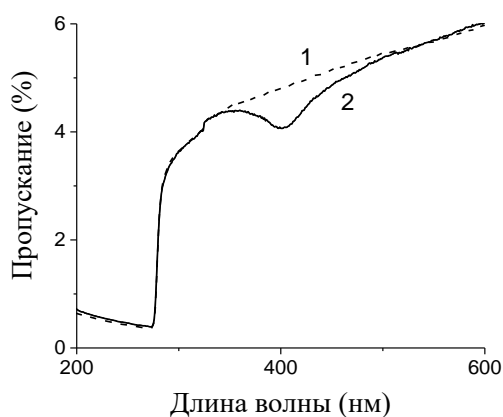


Рисунок 5.1 – Спектры пропускания ПК ТМ:  
1 – ПК-3, 2 – ПК-3-Ag.

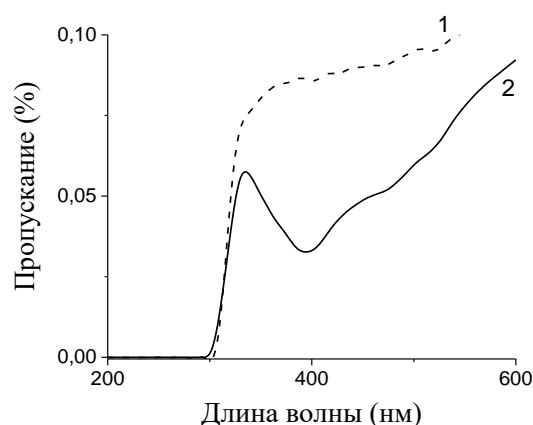


Рисунок 5.2 – Спектры пропускания ПЭТФ ТМ: 1 – ПЭТФ-03, 2 – ПЭТФ-03-Ag.

## 5.2 Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света

Спектроскопию ГКР света проводили вблизи полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра и резонансного фотовозбуждения тестового вещества 4-аминотиофенола (4-АТФ) в концентрациях  $10^{-4}$  и  $10^{-6}$  М. Для этого использовали лазерное излучение с длиной волны 532 нм. На рисунках 5.3 (кривая 1) и 5.4 (кривая 3) представлены спектры комбинационного рассеяния света трековых мембран, отображающие полосы полимеров (ПК и ПЭТФ соответственно). Далее на чистую, не модифицированную, поверхность ТМ наносили каплю 4-АТФ и записывали спектры (кривая 2 рис. 5.3 и 5.4), где снова видны исключительно полосы соответствующих полимеров, однако наблюдается рост вклада люминесценции (появление широкой полосы в области длин волн от 100 до 2000  $\text{см}^{-1}$ ). Кривые 3 на рис. 5.3 и 1 на рис. 5.4 соответствуют ТМ с иммобилизованными НЧ серебра. На этих спектрах полностью исчезают пики, соответствующие материалу мембран и появляется интенсивный двойной пик (1367 и 1577  $\text{см}^{-1}$ ), который, вероятно, свидетельствует об образовании связи Ag-C. Похожие пики наблюдали, например, в [178] (1393 и 1570  $\text{см}^{-1}$ ), при магнетронном напылении серебра в аргон-ацетиленовой плазме (вставка в правом верхнем углу рисунка 5.3). В [179] с помощью спектроскопии ГКР света исследовали волокна полипропилена, модифицированного наночастицами серебра и обнаружили помимо формирования двойного пика в области  $\sim 1400$  и 1570  $\text{см}^{-1}$ , также пик в области 235  $\text{см}^{-1}$ , который соответствует связи Ag-O (рисунок 5.5). На кривой 3 рис. 5.3 также обнаруживается пик в этой области (230  $\text{см}^{-1}$ ). Образование связи металл-полимер при термическом напылении на поверхность ПЭТФ исследовали с помощью РФЭС в [180], [181]. В [180] сообщается о появлении связи Cu-O-C, в [181] показано формирование связи серебра и золота с поверхностью ПЭТФ.

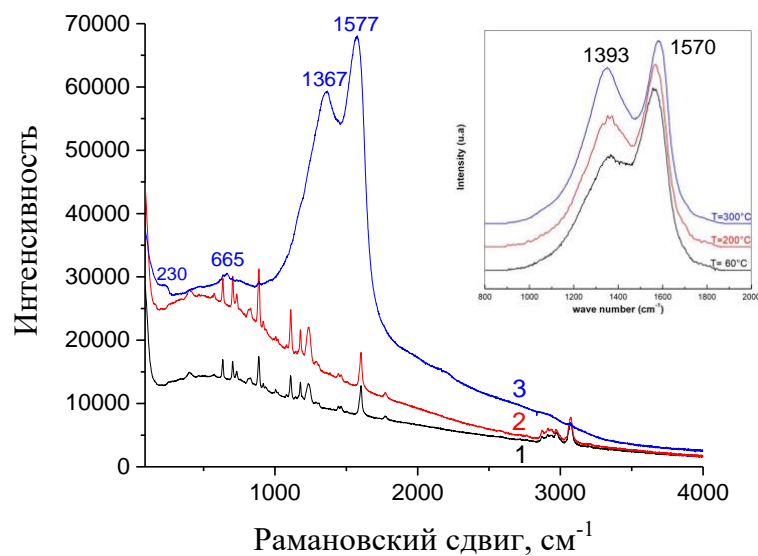


Рисунок 5.3 – Спектры комбинационного рассеяния света ПК-3: 1 – исходная ТМ, 2 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М на ПК-3, 3 – ПК-3-Ag. Вставка в правом верхнем углу – спектр КРС для тонких пленок Ag-C, нанесенных с помощью магнетронного распыления при разных температурах (взято из [178]).

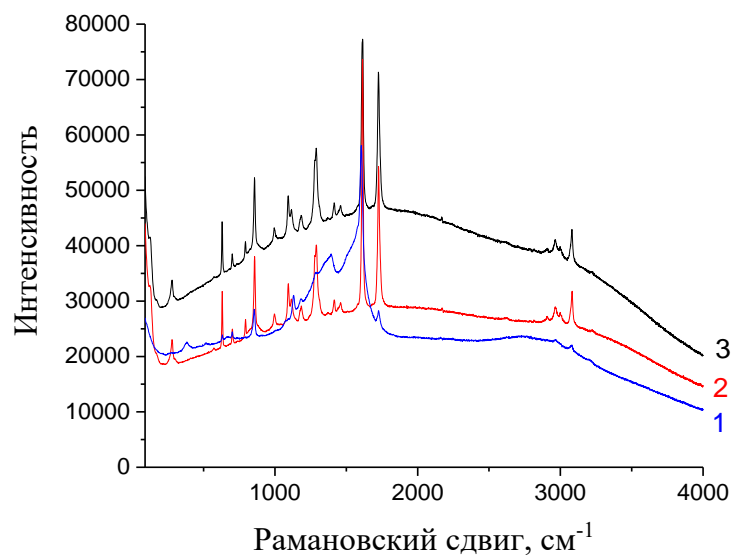


Рисунок 5.4 – Спектры комбинационного рассеяния света ПЭТФ-03: 1 – ПЭТФ-03-Ag, 2 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М на ПЭТФ-03, 3 – исходная ТМ.

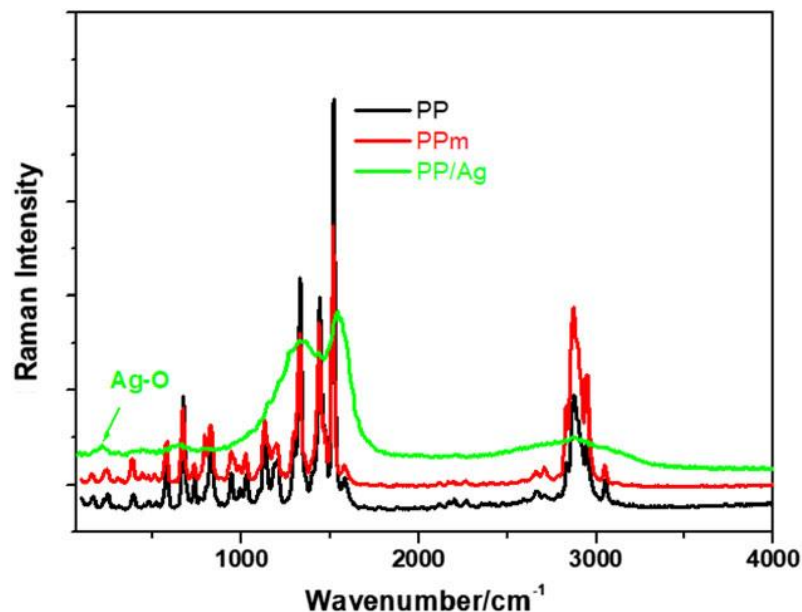


Рисунок 5.5 – Спектры ГКР света полипропилена (черная линия), полипропилена, модифицированного гидрофильными группами (красная линия), полипропилена с НЧ Ag (красная линия). Рисунок из работы [179].

Спектры ГКР света 4-АТФ на поверхности всех образцов мембран с иммобилизованными НЧ серебра представлены на рисунках 5.6-5.9. Для получения спектров наносили 1 каплю 4-АТФ в объеме 5 мкл, высушивали и производили измерение. Для всех исследованных образцов мембран наблюдали полное исчезновение пиков, относящихся к полимеру, и появление интенсивных пиков 4-АТФ. Вещество 4-АТФ хорошо исследовано, его спектр ГКР света показан на рисунке 5.10 (взято из работы [182]). Наименьший коэффициент усиления показала ПЭТФ-71, что коррелирует с наименьшим количеством НЧ, иммобилизованных на поверхности. Остальные образцы показали высокий КУ (таблица 5.1). Стоит отметить тот факт, что НЧ серебра распределены не равномерно по поверхности, поэтому эффект усиления сигнала варьируется от участка к участку на поверхности образца ТМ. На рисунках представлены типичные спектры для каждого образца ТМ.



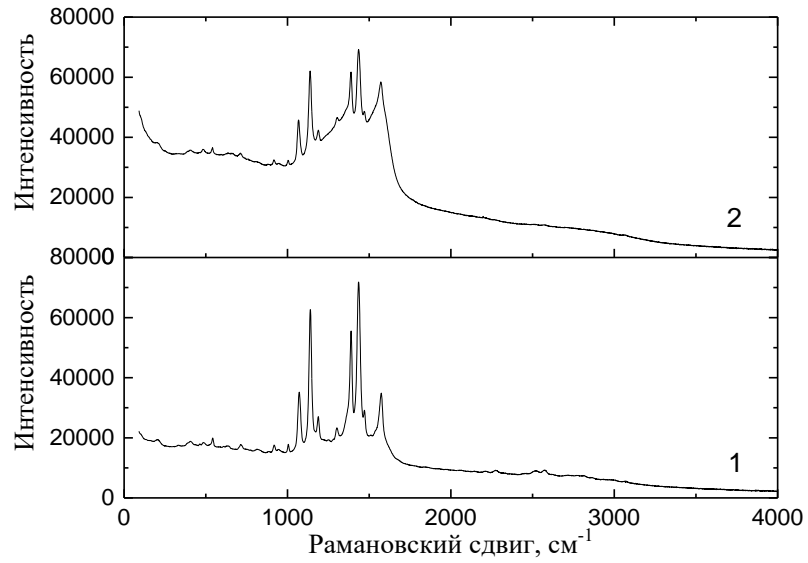


Рисунок 5.6 – Спектры ГКР света 4-АТФ на поверхности ПК-3-Аg: 1 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М, 4 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-6}$  М.

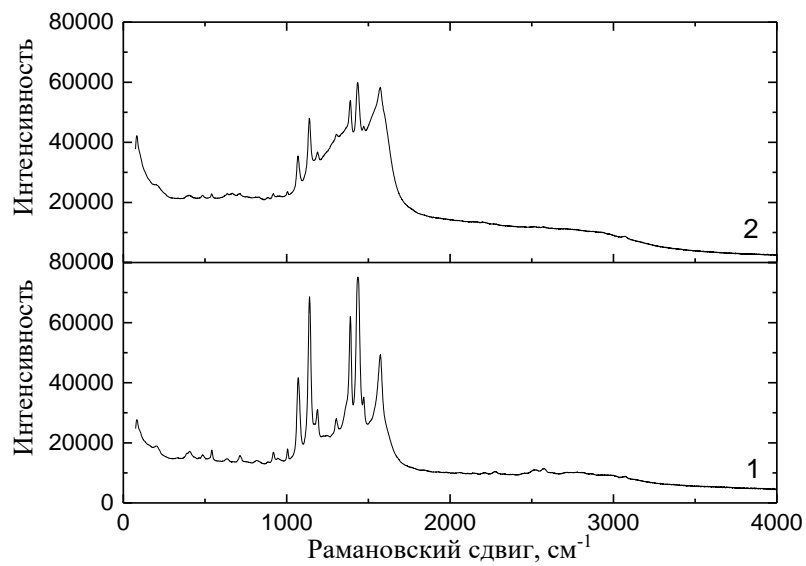


Рисунок 5.7 – Спектры ГКР света 4-АТФ на поверхности ПК-03-Аg: 1 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М, 2 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-6}$  М.

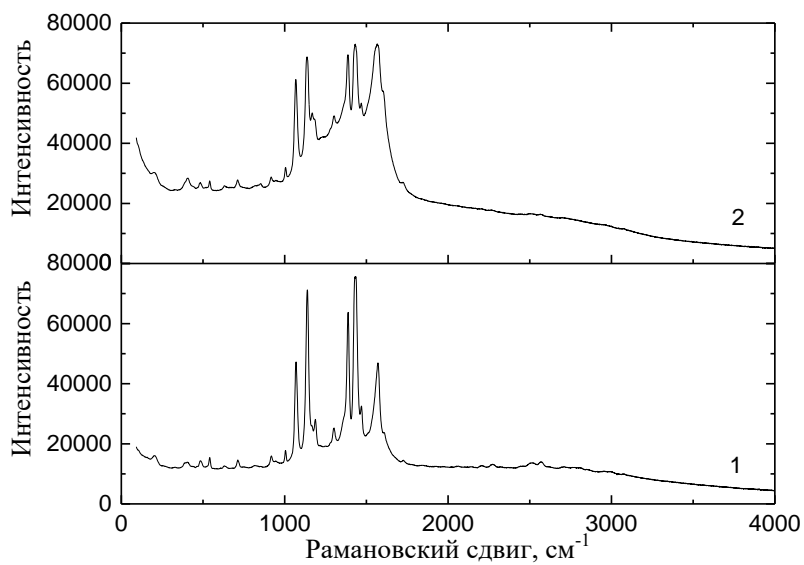


Рисунок 5.8 – Спектры ГКР света 4-АТФ на поверхности ПЭТФ-03-Ag: 1 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М, 2 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-6}$  М.

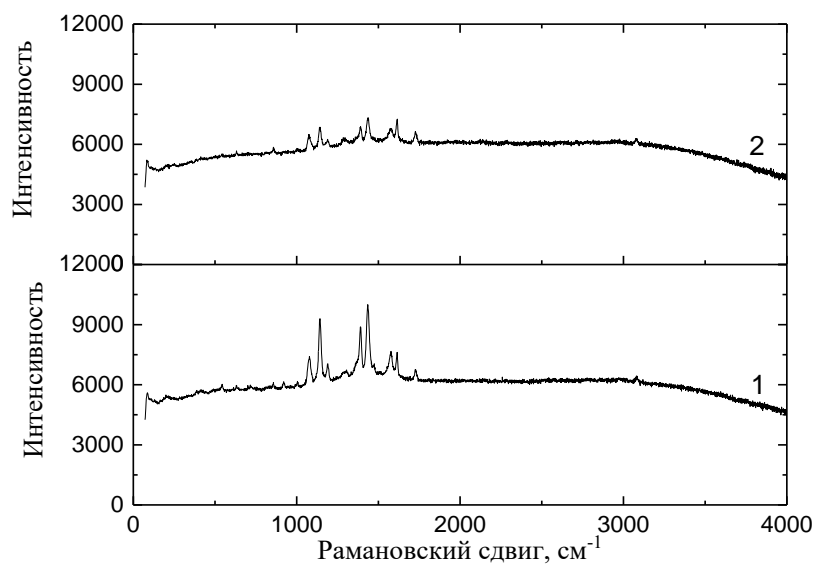


Рисунок 5.9 – Спектры ГКР света 4-АТФ на поверхности ПЭТФ-71: 1 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М, 2 – 4-АТФ в концентрации  $10^{-6}$  М.

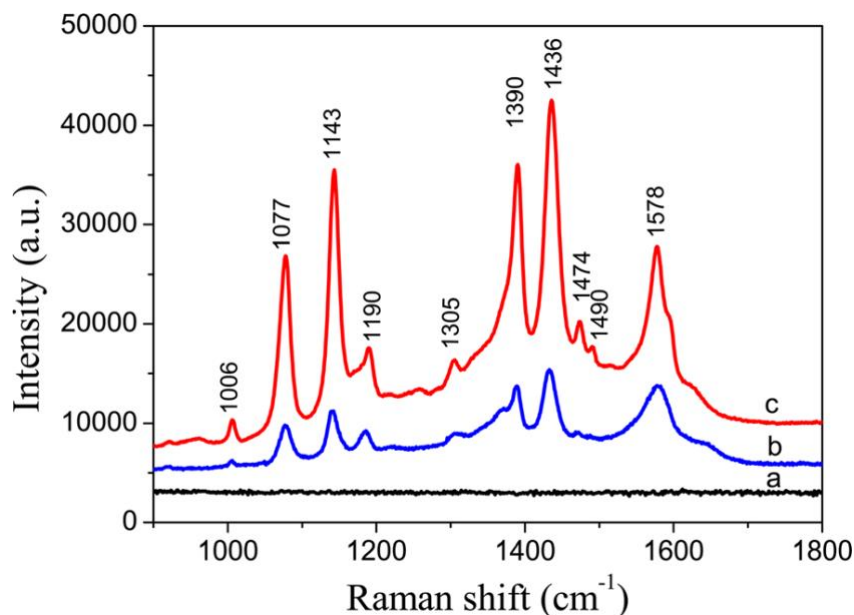


Рисунок 5.10 – Спектр ГРП света 4-АТФ на разных подложках (рисунок из [182]).

После фильтрации коллоидного раствора серебра через ТМ с диаметром пор 0.3 мкм, когда наночастицы практически полностью задерживаются на фронтальной стороне мембраны, их локальная поверхностная плотность  $n_{\text{ч}}$  составляет 100-400 част/мкм<sup>2</sup> (выше в окрестности входных отверстий пор и ниже вдали них, см. рис. 4.11а). Принимая средний диаметр частицы равным 20 нм, легко найти, что доля закрытой частицами поверхности составляет 3-12%. Среднее расстояние  $\langle a \rangle$  между центрами соседних частиц в предположении об их случайном распределении по поверхности находится из соотношения  $\langle a \rangle = \frac{1}{2\sqrt{n_{\text{ч}}}}$  [183] и составляет 25-50 нм. Соответственно, среднее расстояние между поверхностями частиц составляет 5-30 нм. Такая конфигурация и морфология наночастиц обеспечивают сильный плазмонный резонанс, который приводит к сильному поглощению лазерного излучения, фокусировке ЭМ поля вблизи границы раздела ПЭТФ/металл, в результате чего сигнал КР от ПЭТФ исчезает.

Исходя из средней поверхностной плотности частиц на мембране (около 200 част/мкм<sup>2</sup>), легко найти их концентрацию в коллоидном растворе. Площадь мембраны 12.5 см<sup>2</sup> собрала НЧ Ag из 50 мл коллоидного раствора. Тогда общее количество частиц в данной порции раствора составит  $2.5 \cdot 10^{11}$ , а их объемная концентрация составит  $5 \cdot 10^{12}$  частиц/л. При среднем размере частиц 20 нм и плотности металлического серебра 10.49 г/см<sup>3</sup> средняя масса одной частицы составляет  $1.98 \cdot 10^{-16}$  г, откуда легко получить оценку массового содержания наночастиц серебра в исходном коллоидном растворе – 1.0 мг/л. Эта величина находится в согласии с оценкой, полученной при анализе коллоидного раствора другими методами (см. раздел 3.5).

В таблице 2.4 представлены результаты расчета коэффициента усиления для трековых мембран с адсорбированными наночастицами серебра при нанесении 5 мкл 4-АТФ в концентрациях  $10^{-4}$  и  $10^{-6}$  М. Абсолютный КУ рассчитывали из сравнительного эксперимента, в котором был вычислен относительный коэффициент усиления по отношению интенсивностей рамановских линий 4-АТФ на подложках производства *ИнСпектр* (с известным коэффициентом усиления, равным  $7 \cdot 10^6$ ) и на полученных в результате иммобилизации серебра на ТМ. В связи с неравномерностью интенсивности сигнала в разных частях образца представлен диапазон получаемых значений. Также стоит отметить корреляцию между полученными значениями коэффициентов усиления и примерными оценками плотности наночастиц на поверхности мембран. Точная оценка поверхностной плотности частиц затруднена набором достаточной статистики, а также неоднородностью распределения из-за преимущественной агломерации на краях пор, что особенно влияет на плотность НЧ на поверхности мембран с маленькими диаметрами пор и высокой плотностью пор. Установление строгой корреляции также осложнено тем фактом, что в случае пор большого диаметра (3 и 7.1 мкм) частицы на стенках пор, по-видимому, также могут вносить вклад в измеряемый сигнал, но не учитываются в оценке поверхностной плотности НЧ.

Таблица 5.1 – Результаты расчета коэффициента усиления для ТМ с иммобилизованными НЧ Ag.

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

Таким образом, показано, что адсорбированные наночастицы образуют ансамбли, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к сенсорам, работающим на основе спектроскопии ГКР света. Получаемые коэффициенты усиления близки, а иногда превышают, значения для коммерчески производимых подложек с эффектом ГКР света *ИнСпектр* ( $7 \cdot 10^6$ ). Однако формирование ансамблей происходит на поверхности неоднородно, что обнаруживается методом РЭМ, а также разбросом получаемых интенсивностей спектров ГКР света. Следует отметить, что метод ГКР света может быть использован в качестве дополнительного способа исследования формирования наноструктур металлов, обладающих плазмонным резонансом, на поверхности ТМ.

### 5.3 Выводы к главе 5

Показана принципиальная возможность создания композита из наночастиц серебра, полученных методом искрового электрического разряда, и трековых мембран. Разработана методика, позволяющая воспроизводимо размещать на поверхности трековой мембраны необходимое количество наночастиц. Полученные мембраны с иммобилизованными наночастицами серебра проявляют эффект плазмонного резонанса и эффект гигантского комбинационного рассеяния. Такие мембраны могут быть использованы в качестве сенсора, выполняющего две функции: селективное разделение и эффект усиления сигнала комбинационного рассеяния света.

Показано, что для достижения эффекта ГКР света не требуется плотное заполнение поверхности трековой мембраны наночастицами. Десять процентов площади, занятой наночастицами, обеспечивают эффективную работу композита ТМ-Ag НЧ в качестве сенсора.

Обнаружено, что формирование ансамблей происходит на поверхности неоднородно, в связи с чем интенсивность сигнала различна (1-2 порядка значения коэффициента усиления). Тем не менее, рассчитанные коэффициенты усиления по отношению к тестовому соединению 4-АТФ близки, а иногда превышают, значения для коммерчески производимых подложек с эффектом ГКР света *ИнСпектр* ( $7 \cdot 10^6$ ).

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.

## Глава 6. Модификация поверхности трековых мембран со слоем $\text{TiO}_2$ 3-аминопропил-3-этоксисиланом и 3-меркаптопропил-3-метоксисиланом

Подход к модификации трековых мембран бифункциональным агентом с последующей адсорбцией наночастиц серебра был применен для композитных ТМ с оксидным слоем. Распространенными модификаторами оксидных поверхностей являются водорастворимые силаны, поэтому их применение перспективно и апробировано на полимерных мембранах.

Композитные ТМ представляют собой ПЭТФ с диаметром пор 0.3 мкм с тонким (40 нм) слоем  $\text{TiO}_2$ , нанесенным методом реактивного магнетронного напыления с одной стороны. Подробное исследование полученного слоя представлено в ряде работ [184А-187А]. Использование водорастворимых силанов позволяет модифицировать поверхность  $\text{TiO}_2$  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 6.1 показано схематическое представление результата иммобилизации наночастиц серебра на поверхности ТМ- $\text{TiO}_2$ , модифицированной АПТЭС и МПТМС соответственно в водном растворе при нейтральном рН.

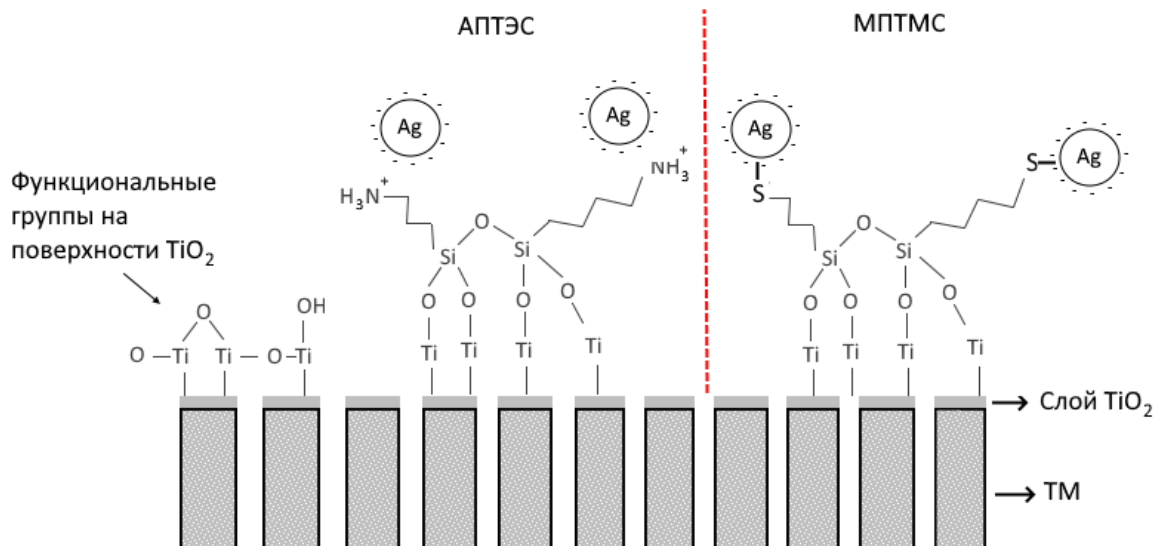


Рисунок 6.1 – Схематическое представление результата иммобилизации наночастиц серебра на поверхность ТМ- $\text{TiO}_2$ , модифицированной АПТЭС и МПТМС (не в масштабе).

Модификацию ТМ- $\text{TiO}_2$  проводили при  $60^\circ \text{C}$  в течение 2 часов в 2% растворах АПТЭС и МПТМС при рН близком к нейтральному ( $\text{pH}=8$ ). 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  $\text{TiO}_2$ , модифицированной с помощью меркаптогрупп (МПТМС), осуществляется эффективнее, чем на поверхности, модифицированной аминогруппами (АПТЭС). На рисунке 6.2 показаны спектры поглощения для исходной суспензии и суспензии, прошедшей фильтрацию через модифицированные ТМ- $\text{TiO}_2$ . Эффективность адсорбции составила 69% для АПТЭС (50 мл), 81% для МПТМС (50 мл), 83% для МПТМС (500 мл). Суммарно образец ТМ- $\text{TiO}_2$ -МПТМС адсорбировал на поверхности на порядок больше наночастиц, по сравнению с ТМ- $\text{TiO}_2$ -АПТЭС.

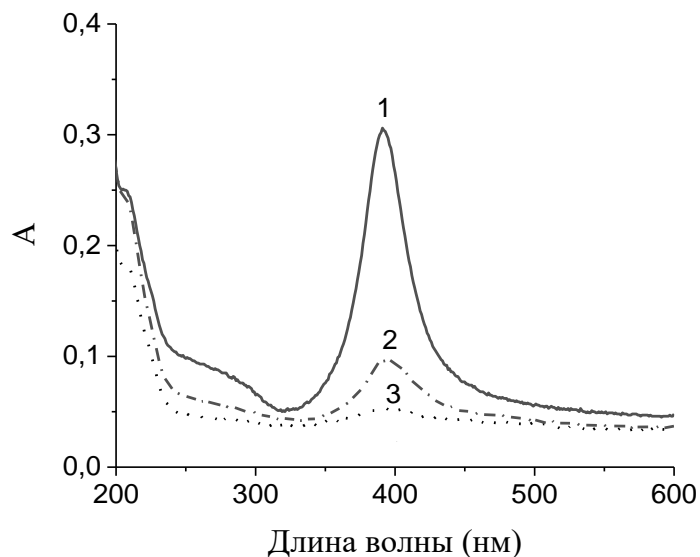


Рисунок 6.2 – Спектры поглощения суспензии наночастиц серебра: 1 – исходная суспензия, 2 – суспензия после осаждения НЧ из 50 мл на образец ТМ- $\text{TiO}_2$ -АПТЭС, 3 – суспензия после осаждения НЧ из 500 мл на образец ТМ- $\text{TiO}_2$ -МПТМС.

Композитные мембраны были проанализированы с помощью РЭМ (рисунок 6.3). На рис. 6.3А представлена поверхность ТМ с нанесенным слоем  $\text{TiO}_2$ . Магнетронное напыление оксидного слоя имеет «сетчатую» структуру получаемого покрытия. На рис. 6.3Б и 6.3В представлены изображения образцов ТМ- $\text{TiO}_2$  с иммобилизованными наночастицами Ag после модификации 2% растворами АПТЭС и МПТМС соответственно.

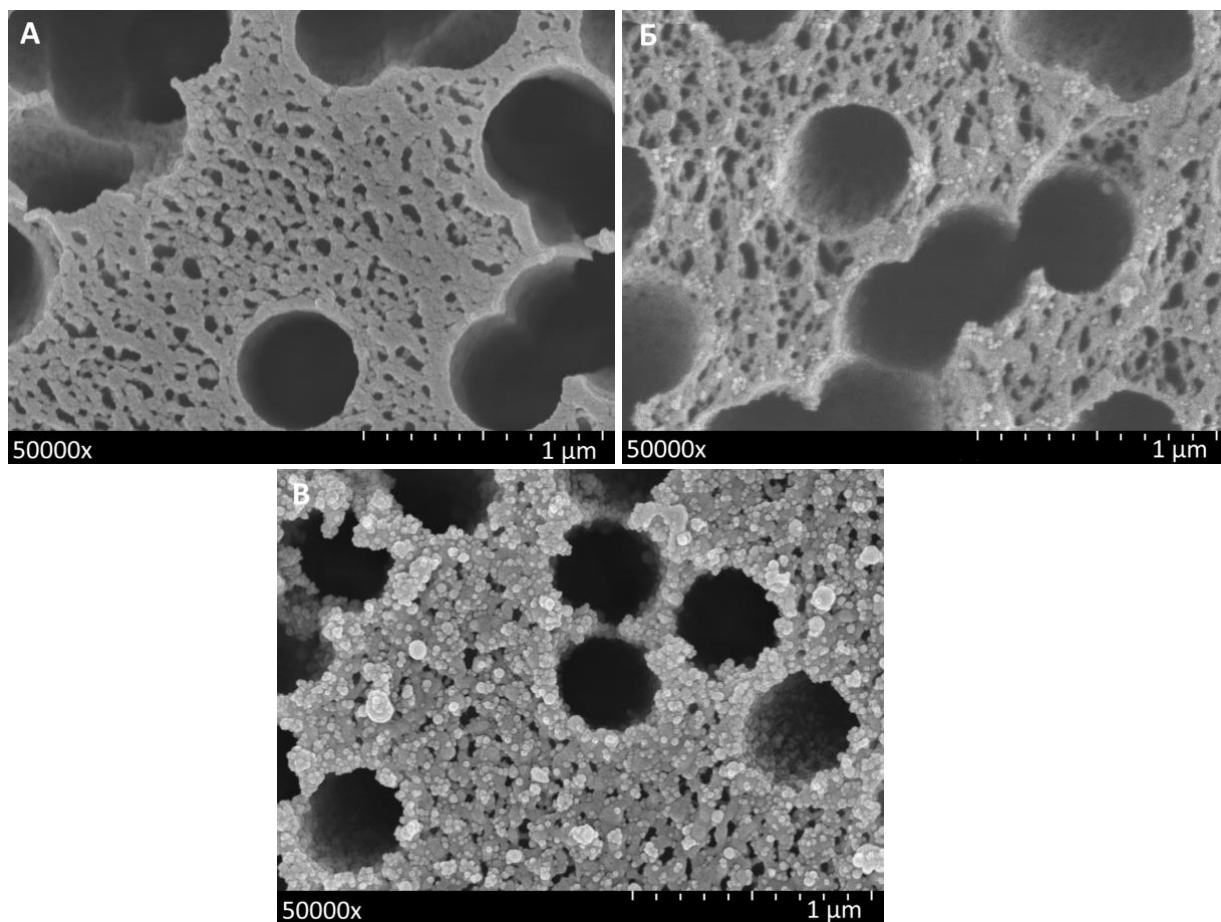


Рисунок 6.3 – Результаты растровой электронной микроскопии ТМ: А – ТМ- $\text{TiO}_2$ , Б – ТМ- $\text{TiO}_2$ -АПТЭС + НЧ Ag, В – ТМ- $\text{TiO}_2$ -МПТМС + НЧ Ag.

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 6.4 представлены полученные спектры). Обнаружено, что, несмотря на большее количество наночастиц серебра на поверхности ТМ- $\text{TiO}_2$ -МПТМС, диапазоны коэффициентов усиления сопоставимы с ТМ- $\text{TiO}_2$ -АПТЭС ( $2 \cdot 10^5 \div 6 \cdot 10^5$  и  $1 \cdot 10^5 \div 5 \cdot 10^5$  соответственно) для концентрации 4-АТФ  $10^{-4}$  М. Эффект ГКР света для образца ТМ- $\text{TiO}_2$ -МПТМС наблюдается при более низкой концентрации 4-АТФ ( $10^{-6}$  М), в отличие от образца ТМ- $\text{TiO}_2$ -АПТЭС. Коэффициент усиления составляет  $\sim 2 \cdot 10^5$ , в отличие от ТМ- $\text{TiO}_2$ -АПТЭС + НЧ Ag.



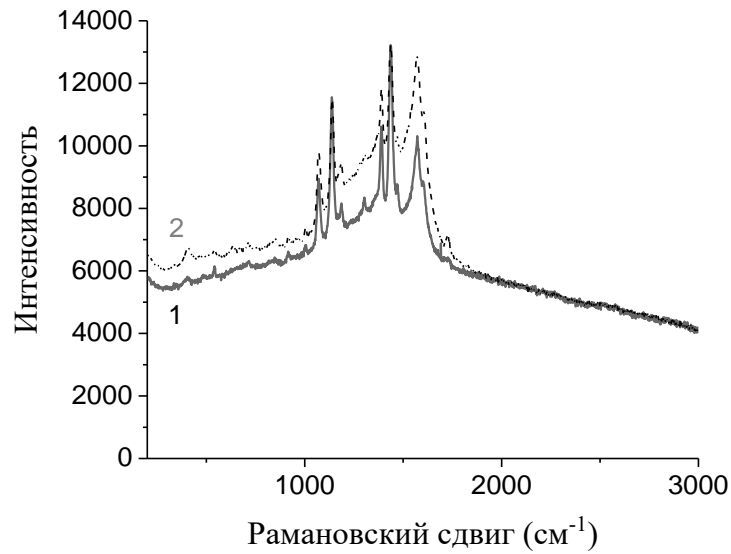


Рисунок 6.4 – Спектры ГКР света 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М на поверхности: 1 – ТМ- $\text{TiO}_2$ -МПТМС + НЧ Ag, 2 – ТМ- $\text{TiO}_2$ -АПТЭС + НЧ Ag.

Таким образом, продемонстрировано наличие плазмонного резонанса у композитов с промежуточным тонким слоем  $\text{TiO}_2$ . Обнаружено также, что адсорбция НЧ Ag, приводящая к эффекту ГКР света, осуществляется только на стороне с оксидным слоем.

Меньший коэффициент усиления, полученный на композитных ТМ по сравнению с ТМ-ПЭИ-Ag может быть обусловлен влиянием диэлектрической проницаемости подложки ( $\epsilon$ ), которая для  $\text{TiO}_2$  составляет 90, а для ПЭТФ и ПК около 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 агломераты 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.

**Список сокращений**

4-АТФ	4-аминотиофенол
АПТЭС	3-аминопропил-3-этоксисилан
АЭС ИСП	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
ГКР	Гигантское комбинационное рассеяние
ДИ вода	Деионизованная вода
ДРС	Динамическое рассеяние света
ДЭС	Двойной электрический слой
ИК	Инфракрасный
КР	комбинационное рассеяние
КУ	Коэффициент усиления
ЛЯР	Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова
МПТМС	3-меркаптопропил-3-метоксисилан
МУРР	Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей
НПВО	Нарушенное полное внутреннее отражение
НЧ	Наночастица
ОИЯИ	Объединенный институт ядерных исследований
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
ПК	Поликарбонат
ППР	Поверхностный плазмонный резонанс
ПЭИ	Полиэтиленимин
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ПЭТФ	Полиэтилентерефталат
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	Растровая электронная микроскопия
ТМ	Трековая мембрана
УФ	Ультрафиолетовый
ЭГ	Электронограмма

## Благодарности

Автор выражает благодарность коллегам из Лаборатории ядерных реакций им Г.Н. Флерова за помощь на различных этапах выполнения экспериментальной части работы - О.Л. Ореловичу, Н.Е. Лизунову, к.ф.-м.н. В.А. Алтынову, к.ф.-м.н. А.С. Сохацкому, к.т.н. И.Н. Фадейкиной. А также коллегам из других Лабораторий ОИЯИ и организаций: к.ф.-м.н. А.И. Куклину (Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка), В.В. Скою (Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка), В.В. Трофимову (Лаборатория информационных технологий им. М.Г. Мещерякова), Е.С. Поповой (Государственный университет «Дубна»), к.ф.-м.н. В.И. Козловскому (Филиал института энергетических проблем химической физики РАН, Черноголовка), к.ф.-м.н. В.И. Кукушкину (Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка). Также автор выражает сердечную признательность сотрудникам кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна» за подготовку меня как специалиста, в особенности своему первому научному руководителю, преподавателю общей и неорганической химии, к.х.н. Н.А. Полотнянко.

Автор выражает глубокую признательность научным руководителям д.х.н. П.Ю. Апелю и к.х.н. А.Н. Нечаеву за неоценимый вклад в мое разностороннее развитие и постоянную поддержку и веру, которые в конечном счете привели к осуществлению мечты стать кандидатом наук. Автор благодарит ученого секретаря ЛЯР д.ф.-м.н. А.В. Карпова за сказанные в нужное время нужные слова; д.х.н. Д.А. Чареева за ценные комментарии относительно оформления автореферата; а также мужа за неизменную поддержку.

**Список использованной 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. Ярославцев, А. Б. Мембраны и мембранные технологии / А. Б. Ярославцев. — Москва: Научный мир, 2013. — 612 с.
7. Кузнецов, В. И. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран / В. И. Кузнецов, Г. Н. Флеров, П. Ю. Апель, А. Ю. Дидык // *Атомная энергия*. — 1989. — Т. 67. — № 4. — С. 274–279.
8. Патент RU 2 220 762 C1, МПК B01D 67/00, 69/00, C 08 J 5/22. Способ получения асимметричной трековой мембраны : № 2002125557/12 : заявл. 24.09.2002 : опубл. 10.01.2004 / Апель П. Ю., Вутсадакис В., Дмитриев С. Н., Оганесян Ю. Ц. ; заявитель Объединенный институт ядерных исследований. — 10 с.
9. Нечаев, А. Н. Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны / А. Н. Нечаев, П. Ю. Апель, А. Н. Черкасов [и др.] // *Серия. Критические технологии. Мембраны*. — 2003. — Т. 20. — № 4. — С. 18–22.
10. Апель, П. Ю. Асимметричные трековые мембраны: взаимосвязь между геометрией нанопор и ионной проводимостью / П. Ю. Апель, И. В. Блонская, Н. В. Левкович, О. Л. Орелович // *Мембраны и Мембранные технологии*. — 2011. — Т. 1. — № 2. — С. 111–125.
11. Апель, П. Ю. Асимметричные нанопоры в трековых мембранах: получение, эффекты формы и электрического заряда на стенках пор, перспективные применения / Апель П. Ю., Блонская И. В., Лизунов Н. Е. [и др.] // *Электрохимия*. — 2017. — Т. 53. — № 1. — С. 66–79.

12. Акименко, С. Н. Свойства трековых мембран на основе полиэтиленнафталата / С. Н. Акименко, Т. И. Мамонова, О. Л. Орелович // Серия. Критические технологии. Мембраны. — 2002. — Т. 15. — С. 21–28.
13. Виленский, А. И. Формирование пор трековых мембран в полимерах, облученных высокоэнергетическими частицами : дис. ... д-ра хим. наук : 05.17.06 / Виленский Александр Исаакович. — М., 2005. — 258 с.
14. Apel, P. Y. Track-etching / P. Y. Apel // Encyclopedia of Membrane Science and Technology / V. V. T. Eric, M. V. Hoek. — New York: Wiley, 2013. — P. 2390.
15. Ермакова, Л. Е. Фильтрационные и электрокинетические характеристики трековых мембран / Л. Е. Ермакова, М. П. Сидорова, М. Е. Безрукова // Коллоидный журнал. — 1998. — Т. 60. — № 6. — С. 763–770.
16. Petukhov, D. I. Gas permeation through nanoporous membranes in the transitional flow region / D. I. Petukhov, A. A. Eliseev // Nanotechnology. — 2016. — Vol. 27. — № 8. — 085707.
17. Podgolin, S. K. Mass flow and momentum flux in nanoporous membranes in the transitional flow region / S. K. Podgolin, D. I. Petukhov, T. Loimer, A. A. Eliseev // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2021. — Vol. 23. — № 32. — P. 17134–17141.
18. Сергеев, А. В. Трековые мембраны как элемент темплейтного синтеза наноструктур. I. Модифицированные трековые мембраны / А. В. Сергеев, А. Н. Нечаев, Н. В. Первов [и др.] // Серия. Критические технологии. Мембраны. — 2004. — Т. 21. — № 1. — С. 19–28.
19. Kozhina, E. P. Ag-nanowire bundles with gap hot spots synthesized in track-etched membranes as effective sers-substrates / E. P. Kozhina, S. A. Bedin, N. L. Nechaeva [et al.] // Appl. Sci. — 2021. — Vol. 11. — № 4. — P. 1–13.
20. Олейников, В. А. Трековые мембраны в темплейтном синтезе ГКР-активных наноструктур / В. А. Олейников, Н. В. Первов, Б. В. Мчедlishvili // Серия. Критические технологии. Мембраны. — 2004. — Т. 24. — № 4. — С. 17–28.
21. Ковалец, Н. П. Агломерация ансамблей серебряных нанопроволок, полученных методом шаблонного синтеза / Н. П. Ковалец, Е. П. Кожина, И. М. Долуденко [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2021. — Т. 85. — № 8. — С. 1097–1101.
22. Разумовская, И. В. Агломерация нанопроволок на подложке для гигантского комбинационного рассеяния / И. В. Разумовская, Н. П. Ковалец, С. А. Бедин, Ю. В. Григорьев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2021. — Т. 159. — № 5. — С. 924–929.
23. Митрофанова, Н. В. Поверхностные свойства трековых мембран, модифицированных водорастворимыми полимерами : автореф. дис. ... канд. хим. Наук : 05.17.18 / Митрофанова Надежда Витальевна. — М., 2003. — 20 с.

24. Korolkov, I. V. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization / I. V. Korolkov, Y. G. Gorin, A. B. Yeszhanov [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* — 2018. — Vol. 205. — P. 55–63.
25. Korolkov, I. V. Protein fouling of modified microporous PET track-etched membranes / I. V. Korolkov, A. A. Mashentseva, O. Güven [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* — 2018. — Vol. 151. — P. 141–148.
26. Apel, P. Y. Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the ‘paradoxical’ pore shape / P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev [et al.] // *J. Memb. Sci.* — 2006. — Vol. 282. — № 1–2. — P. 393–400.
27. Жданов, Г. С. Основные подходы к модифицированию трековых мембран из полиэтилентерефталата / Г. С. Жданов, Н. К. Китаева, Е. А. Баннова, Л. В. Миняйло // *Серия. Критические технологии. Мембраны.* — 2004. — Т. 2. — № 22. — С. 3–8.
28. Вакулук, П. В. Влияние модифицирования трековых мембран олигомерными бианкерными соединениями на их разделительные характеристики / П. В. Вакулук, А. Ф. Бурбан, М. Т. Брык, Б. В. Мчедлишвили // *Серия. Критические технологии. Мембраны.* — 2003. — № 17. — С. 9–15.
29. Акишев, Ю. С. Экспериментальные и теоретические исследования воздействия неравновесной низкотемпературной плазмы атмосферного давления на поверхность полимерных пленок / Ю. С. Акишев, М. Е. Грушин, Н. А. Дятко [и др.] // *V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: сборник трудов.* — Иваново: Ивановский гос. хим-технол. ун-т, 2008. — С. 360–363.
30. Пронин, В. А. Ионно-лучевой метод модификации поверхности трековых мембран / В. А. Пронин, В. Н. Горнов, А. В. Липин [и др.] // *Журнал технической физики.* — 2001. — Т. 71. — № 11. — С. 96–100.
31. Кравец, Л. И. Исследование поверхностных и электрохимических свойств полипропиленовой трековой мембраны, модифицированной в плазме неполимеризующихся газов / Л. И. Кравец, А. Б. Гильман, М. Ю. Яблоков [и др.] // *Препринт ОИЯИ Р18-2012-59.* — 2012. — 23 с.
32. Molinari, R. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification / R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello // *J. Memb. Sci.* — 2002. — Vol. 206. — № 1–2. — P. 399–415.
33. Fan, L. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes / L. Fan, J. L. Harris, F. A. Roddick, N. A. Booker // *Water Res.* — 2001. — Vol. 35. — № 18. — P. 4455–4463.



34. Hamid, N. Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO<sub>2</sub>) ultrafiltration membranes for humic acid removal / N. Hamid, A. F. Ismail, T. Matsuura [et al.] // *Desalination*. — 2011. — Vol. 273. — № 1. — P. 85–92.
35. Orlova, A. O. Track membranes with embedded semiconductor nanocrystals: Structural and optical examinations / A. O. Orlova, Y. Gromova, A. V. Savelyeva [et al.] // *Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 22. — № 45. — 455201.
36. Ruff, P. Nanoscale Structuring in Confined Geometries using Atomic Layer Deposition: Conformal Coating and Nanocavity Formation / P. Ruff, M. Carrillo-Solano, N. Ulrich [et al.] // *Zeitschrift fur Phys. Chemie*. — 2018. — Vol. 232. — № 7–8. — P. 1147–1171.
37. Laserna, J. J. Surface-enhanced Raman spectrometry on a silver-coated filter paper substrate / J. J. Laserna, A. D. Campiglia, J. D. Winefordner // *Anal. Chim. Acta*. — 1988. — Vol. 208. — P. 21–30.
38. Muniz-Miranda, M. Surface studies by SERS and SEM techniques on filters coated with colloidal silver / M. Muniz-Miranda, N. Neto, G. Sbrana // *J. of Molecular Structure*. — 1997. — Vol. 410–411. — P. 205–208.
39. Lin, C. C. High efficiency SERS detection of clinical microorganism by AgNPs-decorated filter membrane and pattern recognition techniques / C. C. Lin, C. Y. Lin, C. J. Kao, C. H. Hung // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2017. — Vol. 241. — P. 513–521.
40. Taurozzi, J. S. Silver nanoparticle arrays on track etch membrane support as flow-through optical sensors for water quality control / J. S. Taurozzi, V. V. Tarabara // *Environ. Eng. Sci*. — 2007. — Vol. 24. — № 1. — P. 122–137.
41. Wigginton, K. R. Gold-coated polycarbonate membrane filter for pathogen concentration and SERS-based detection / K. R. Wigginton, P. J. Vikesland // *Analyst*. — 2010. — Vol. 135. — P. 1320–1326.
42. Тепанов, А. А. Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Тепанов Александр Александрович. — М., 2015. — 141 с.
43. Hamerli, P. Plasma aminofunctionalisation of polymeric membrane surfaces for tissue engineering applications: dis. ... PhD / Peter Hamerli. — 2004. — 104 pp.
44. Patent US 9,505,027 B2. Method of immobilization of silver nanoparticles on solid substrates: № USOO9505027B2: filed 23.07.2012: pub. 07.03.2013 / R. Zboril, J. Soukupova; assignee Univerzita Palackehov Olomouci. — 11 pp.
45. Khodashenas, B. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes / B. Khodashenas, H. R. Ghorbani // *Arabian Journal of Chemistry*. — 2015. — Vol. 7. — № 8. — 16 pp.

46. Оленин, А. Ю. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах / А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // *Успехи химии*. — 2011. — Т. 80. — № 7. — С. 635–662.
47. Kreibig, U. Optical absorption of small metallic particles / U. Kreibig, L. Genzel // *Surf. Sci.* — 1985. — Vol. 156. — P. 678–700.
48. Kango, S. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review / S. Kango, S. Kalia, A. Celli [et al.] // *Progress in Polymer Science*. — 2013. — Vol. 38. — № 8. — 1232–1261.
49. Niemeyer, C. M. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: Biotechnology meets materials science / C. M. Niemeyer // *Angewandte Chemie. International Edition*. — 2001. — Vol. 40. — P. 4128–4158.
50. Оленин, А. Ю. Получение и применение химически модифицированных наночастиц благородных металлов (обзор) / А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // *Журнал прикладной химии*. — 2018. — Т. 91. — № 9. — С. 1219–1240.
51. Терентьева, Е. А. Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии / Е. А. Терентьева, В. В. Апяри, Е. В. Кочук, [и др.] // *Журнал Аналитической Химии*. — 2017. — Т. 72. — № 11. — С. 978–999.
52. Treshchalov, A. Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen / A. Treshchalov, H. Erikson, L. Puust [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* — 2017. — Vol. 491. — P. 358–366.
53. Shin, K. S. Poly(ethylenimine)-stabilized hollow gold-silver bimetallic nanoparticles: Fabrication and catalytic application / K. S. Shin, J. H. Kim, I. H. Kim, K. Kim // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2012. — Vol. 33. — № 3. — P. 906–910.
54. Fang, Y. Improvement of photocatalytic activity of silver nanoparticles by radio frequency oxygen plasma irradiation / Y. Fang, B. Zhang, L. Hong [et al.] // *Nanotechnology*. — 2015. — Vol. 26. — 295204 (8 pp.).
55. Vanaja, M. Degradation of methylene blue using biologically synthesized silver nanoparticles / M. Vanaja, K. Paulkumar, M. Baburaja [et al.] // *Bioinorg. Chem. Appl.* — 2014. — Vol. 2014. — 742346 (8 pp.).
56. Panáček, A. Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity / A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. — 2006. — Vol. 110. — № 33. — P. 16248–16253.
57. Kim, J. S. Antimicrobial effects of silver nanoparticles / J. S. Kim, E. Kuk, K. Nam Yu [et al.] // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biol. and Med.* — 2007. — Vol. 3. — № 1. — P.95–101.

58. Janardhanan, R. Synthesis and surface chemistry of nano silver particles / R. Janardhanan, M. Karuppaiah, N. Hebalkar, T. N. Rao // *Polyhedron*. — 2009. — Vol. 28. — № 12. — P. 2522–2530.
59. Ashkarran, A. A. A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid / A. A. Ashkarran // *Curr. Appl. Phys.* — 2010. — Vol. 10. — № 6. — P. 1442–1447.
60. Lok, C. N. Silver nanoparticles: Partial oxidation and antibacterial activities / C. N. Lok, C. Ho, R. Chen [et al.] // *J. Biol. Inorg. Chem.* — 2007. — Vol. 12. — № 4. — P. 527–534.
61. Selvaraj, M. Highly potential antifungal activity of quantum-sized silver nanoparticles against *Candida albicans* / M. Selvaraj, P. Pandurangan, N. Ramasami [et al.] // *Appl. Biochem. Biotechnol.* — 2014. — Vol. 173. — № 1. — P. 55–66.
62. Fu, J. Construction of antibacterial multilayer films containing nanosilver via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan-silver ions complex / J. Fu, A. Ji, D. Fan, J. Shen // *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. — 2006. — Vol. 79. — № 3. — P. 665–674.
63. Turkevich, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold / J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier // *Discussions of the Faraday Society*. — 1951. — Vol. 11. — P. 55–75.
64. Lee, P. C. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols / P. C. Lee, D. Meisel // *J. Phys. Chem.* — 1982. — Vol. 86. — № 17. — P. 3391–3395.
65. Дементьева, О. В. Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатными методами / О. В. Дементьева, А. В. Мальковский, М. А. Филиппенко, В. М. Рудой // *Коллоидный журнал*. — 2008. — Т. 70. — № 5. — С. 607–619.
66. Henglein, A. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate / A. Henglein, M. Giersig // *J. Phys. Chem. B*. — 1999. — Vol. 103. — № 44. — P. 9533–9539.
67. Kim, K. Y. Preparation of silver colloid and enhancement of dispersion stability in organic solvent / K. Y. Kim, Y. T. Choi, D. J. Seo, S. Bin Park // *Mater. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 88. — № 2–3. — P. 377–382.
68. Creighton, J. A. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength / J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* — 1979. — Vol. 75. — P. 790–798.
69. Li, W. Dimers of silver nanospheres: Facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced raman scattering / W. Li, P. H. C. Camargo, X. Lu, Y. Xia // *Nano Lett.* — 2009. — Vol. 9. — № 1. — P. 485–490.

70. Wiley, B. Polyol synthesis of silver nanoparticles: Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons / B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia // *Nano Lett.* — 2004. — Vol. 4. — № 9. — P. 1733–1739.
71. Kim, K. Poly(ethylenimine)-stabilized silver nanoparticles assembled into 2-dimensional arrays at water-toluene interface / K. Kim, H. B. Lee, J. W. Lee, K. S. Shin // *J. Colloid Interface Sci.* — 2010. — Vol. 345. — № 1. — P. 103–108.
72. Kim, K. Polyethylenimine-capped Ag nanoparticle film as a platform for detecting charged dye molecules by surface-enhanced raman scattering and metal-enhanced fluorescence / K. Kim, J. W. Lee, K. S. Shin // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2012. — Vol. 4. — № 10. — P. 5498–5504.
73. Liu, Z. Synthesis of polyethylenimine (PEI) functionalized silver nanoparticles by a hydrothermal method and their antibacterial activity study / Z. Liu, Y. Wang, Y. Zu [et al.] // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2014. — Vol. 42. — P. 31–37.
74. Shin, K. S. One-step fabrication of poly(ethylenimine)-stabilized silver nanoparticles from insoluble silver chloride salt / K. S. Shin, J. H. Kim // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2011. — Vol. 32. — № 7. — P. 2469–2472.
75. Signori, A. M. Formation of catalytic silver nanoparticles supported on branched polyethyleneimine derivatives / A. M. Signori, K. De O. Santos, R. Eising [et al.] // *Langmuir.* — 2010. — Vol. 26. — № 22. — P. 17772–17779.
76. Tan, S. Synthesis of positively charged silver nanoparticles via photoreduction of AgNO<sub>3</sub> in branched polyethyleneimine/HEPES solutions / S. Tan, M. Erol, A. Attygalle [et al.] // *Langmuir.* — 2007. — Vol. 23. — № 19. — P. 9836–9843.
77. Prathna, T. C. Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size / T. C. Prathna, N. Chandrasekaran, A. M. Raichur, A. Mukherjee // *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* — 2011. — Vol. 82. — № 1. — P. 152–159.
78. Panneerselvam, R. A rapid and simple chemical method for the preparation of Ag colloids for surface-enhanced Raman spectroscopy using the Ag mirror reaction / R. Panneerselvam, L. Xiao, K. B. Waites [et al.] // *Vib. Spectrosc.* — 2018. — Vol. 98. — P. 1–7.
79. Plyuto, Y. Ag nanoparticles synthesised in template-structured mesoporous silica films on a glass substrate / Y. Plyuto, J. M. Berquier, C. Jacquioda, C. Ricolleau // *Chem. Commun.* — 1999. — Vol. 17. — P. 1653–1654.
81. Evanoff, D. D. Size-controlled synthesis of nanoparticles. 1. ‘silver-only’ aqueous suspensions via hydrogen reduction / D. D. Evanoff, G. Chumanov // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — Vol. 108. — № 37. — P. 13948–13956.

81. Pastoriza-Santos, I. Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N,N-Dimethylformamide / I. Pastoriza-Santos, M. Liz-Marzán // *Langmuir*. — 1999. — Vol. 15. — № 4. — P. 948–951.
82. Брунов, В. С. Формирование тонких пленок и наночастиц серебра в серебросодержащих стеклах и на их поверхности при электронном облучении / В. С. Брунов, О. А. Подсвиров, А. И. Сидоров, Д. В. Чураев // *Журнал технической физики*. — 2014. — Т. 84. — № 8. — С. 112–117.
83. Ershov, B. G. Silver atoms and clusters in aqueous solution: Absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag<sup>+</sup> ions / B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, A. Fojtik // *J. Phys. Chem.* — 1993. — Vol. 97. — № 18. — P. 4598–4594.
84. Abid, J. P. Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation / J. P. Abid, A. W. Wark, P. F. Brevet, H. H. Girault // *Chem. Commun.* — 2002. — Vol. 7. — P. 792–793.
85. He, R. Formation of silver dendrites under microwave irradiation / R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 369. — № 3–4. — P. 454–458.
86. Treshchalov, A. He/H<sub>2</sub> pulsed-discharge plasma as a tool for synthesis of surfactant-free colloidal silver nanoparticles in water / A. Treshchalov, S. Tsarenko, T. Avarmaa [et al.] // *Plasma Med.* — 2016. — Vol. 6. — № 1. P. 85–100.
87. El Badawy, A. M. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions / A. M. El Badawy, T. P. Luxton, R. G. Silva [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 44. — № 4. — P. 1260–1266.
88. Piccapietra, F. Colloidal stability of carbonate-coated silver nanoparticles in synthetic and natural freshwater / F. Piccapietra, L. Sigg, R. Behra // *Environ. Sci. Technol.* — 2012. — Vol. 46. — № 2. — С. 818–825.
89. Botasini, S. Silver nanoparticle aggregation not triggered by an ionic strength mechanism / S. Botasini, E. Méndez // *J. Nanoparticle Res.* — 2013. — Vol. 15. — 1526 (7 pp).
90. Charles, D. A sensitivity study of the localised surface plasmon resonance of high-definition structured silver nanoparticles in solution / D. Charles, P. Fournet, S. Cunningham [et al.] // *Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties VI : SPIE proceedings*. — 2008. — Vol. 7032. — 70322G (12 pp).
91. Чиганова, Г. А. Получение дисперсных систем с фрактальными агрегатами наночастиц серебра / Г. А. Чиганова // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. — 2008. — Т. 1. — С. 155–161.
92. 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.

93. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — М.: Изд-во МГУ, 1982. — 352 с.
94. Malynych, S. Z. Vacuum deposition of silver island films on chemically modified surfaces / S. Z. Malynych, G. Chumanov // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, Film.* — 2003. — Vol. 21. — № 3. — P. 723–727.
95. Haynes, C. L. Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics / C. L. Haynes, R. P. Van Duyne // *J. Phys. Chem. B.* — 2001. — Vol. 105. — № 24. — P. 5599–5611.
96. Степанов, А. Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации (Обзор) / А. Л. Степанов // *Журнал технической физики.* — 2004. — Т. 74. — № 2. — С. 1–12.
97. Herrera, G. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation / G. Herrera, A. Padilla, S. Hernandez-Rivera // *Nanomaterials.* — 2013. — Vol. 3. — № 1. — P. 158–172.
98. Mafuné, F. Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation / F. Mafuné, J. Y. Kohno, Y. Takeda [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104. — № 35. — P. 8333–8337.
99. Wagener, P. Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid / P. Wagener, S. Ibrahimkuty, A. Menzel [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 15. — P. 3068–3074.
100. Tilaki, R. M. Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media / R. M. Tilaki, A. Irajizad, S. M. Mahdavi // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* — 2006. — Vol. 84. — P. 215–219.
101. Cataliotti, R. S. Silver nanoparticles behave as hydrophobic solutes towards the liquid water structure in the interaction shell. A Raman study in the O-H stretching region / R. S. Cataliotti, F. Aliotta, R. Ponterio // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 11. — № 47. — P. 11258–11263.
102. Byram, C. 2,4-dinitrotoluene detected using portable Raman spectrometer and femtosecond laser fabricated Au–Ag nanoparticles and nanostructures / C. Byram, V. R. Soma // *Nano-Structures and Nano-Objects.* — 2017. — Vol. 12. — P. 121–129.
103. Podagatlapalli, G. K. Trace-Level Detection of Secondary Explosives Using Hybrid Silver-Gold Nanoparticles and Nanostructures Achieved with Femtosecond Laser Ablation / G. K. Podagatlapalli, S. Hamad, S. V. Rao // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — Vol. 119. — № 29. — P. 16972–16983.

104. Rehbock, C. Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand-free reference materials for nano-toxicological assays / C. Rehbock, J. Jakobi, L. Gamrad [et al.] // *Beilstein J. Nanotechnol.* — 2014. — Vol. 5. — P. 1523–1541.
105. Sulaimankulova, S. New preparation method of nanocrystalline materials by impulse plasma in liquid / S. Sulaimankulova, E. Omurzak, J. Jasnakov [et al.] // *J. Clust. Sci.* — 2009. — Vol. 20. — № 1. — P. 37–49.
106. Rebollo-plata, B. Growth of metal micro and/or nanoparticles utilizing arc-discharge immersed in liquid / B. Rebollo-plata, M. P. Sampedro // *Rev. Mex. Física.* — 2014. — Vol. 60. — № 3. — P. 227–232.
107. Rahaghi, S. H. H. Optical properties of Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized by DC arc discharge in liquid / S. H. H. Rahaghi, R. Poursalehi, R. Miresmaeili // *Procedia Mater. Sci.* — 2015. — Vol. 11. — P. 738–742.
108. Бозон-Вердюра, Ф. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях / Ф. Бозон-Вердюра, Р. Брайнер, В. В. Воронов [и др.] // *Квантовая электроника.* — 2003. — Vol. 33. — № 8. — P. 714–720.
109. Остроухов, Н. Н. Электроразрядная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов с частицами нанометрового размера / Н. Н. Остроухов, А. Ю. Тянгинский, В. В. Слепцов, М. В. Церулев // *Физика и химия обработки материалов.* — 2013. — Т. 1. — С. 77–82.
110. Rashed, H. H. Silver Nanoparticles Prepared by Electrical Arc Discharge Method in DIW / H. H. Rashed // *J. Engineering Technol.* — 2016. — Vol. 34. — № 2. — P. 295–301.
111. Lo, C. H. Preparation of silver nanofluid by the submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS) / C. H. Lo, T. T. Tsung, H. M. Lin // *J. Alloys Compd.* — 2007. — Vol. 434–435. — P. 659–662.
112. El-Khatib, A. M. Synthesize of Silver Nanoparticles by Arc Discharge Method Using Two Different Rotational Electrode Shapes / A. M. El-Khatib, M. S. Badawi, Z. F. Ghatass [et al.] // *J. Clust. Sci.* — 2018. — Vol. 29. — P. 1169–1175.
113. Ashkarran, A. A. Stability, size and optical properties of colloidal silver nanoparticles prepared by electrical arc discharge in water / A. A. Ashkarran, A. Iraj Zad, M. M. Ahadian, M. R. Hormozi Nezhad // *EPJ Appl. Phys.* — 2009. — Vol. 48. — № 1. — 10601 (7 pp).
114. Chen, L. C. Study of Ag and Au nanoparticles synthesized by Arc discharge in deionized water / L. C. Chen, D. C. Tien, N. Van Thai, S. Ashraf // *J. Nanomater.* — 2010. — Vol. 2010. — 634757 (9 pp).

115. Locke, B. R. Analysis and review of chemical reactions and transport processes in pulsed electrical discharge plasma formed directly in liquid water / B. R. Locke, S. M. Thagard // *Plasma Chem. Plasma Process.* — 2012. — Vol. 32. — № 5. — P. 875–917.
116. Anpilov, A. M. Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide / A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, Y. B. Bark [et al.] // *J. Phys. D. Appl. Phys.* — 2001. — Vol. 34. — № 6. — P. 993–999.
117. Apyari, V. V. Towards highly selective detection using metal nanoparticles: A case of silver triangular nanoplates and chlorine / V. V. Apyari [et al.] // *Talanta.* — 2018. — Vol. 176. — P. 406–411.
118. Tseng, K. H. Continuous synthesis of colloidal silver nanoparticles by electrochemical discharge in aqueous solutions / K. H. Tseng, Y. C. Chen, J. J. Shyue // *J. Nanoparticle Res.* — 2011. — Vol. 13. — № 5. — P. 1865–1872.
119. Tseng, K. H. Silver carbonate and stability in colloidal silver: A by-product of the electric spark discharge method / K. H. Tseng, C. Y. Liao, D. C. Tien // *J. Alloys Compd.* — 2010. — Vol. 493. — № 1–2. — P. 438–440.
120. Tien, D. C. Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method / D. C. Tien, K. H. Tseng, C. Y. Liao [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2008. — Vol. 463. — № 1–2. — P. 408–411.
121. Meyer, M. Self-limiting aggregation leads to long-lived metastable clusters in colloidal solutions / M. Meyer, E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — Vol. 110. — № 12. — P. 6040–6047.
122. Evanoff, D. D. Size-controlled synthesis of nanoparticles. 2. Measurement of extinction, scattering, and absorption cross sections / D. D. Evanoff, G. Chumanov // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — Vol. 108. — № 37. — P. 13957–13962.
12. Кукушкин, В. И. К вопросу о дальнодействии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния / В. И. Кукушкин, А. Б. Ваньков, И. В. Кукушкин // *Письма в ЖЭТФ.* — 2013. — Т. 98. — № 2. — С. 72–77.
124. Kneipp, K. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (SERS) / K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Vol. 78. — № 9. — P. 1667–1670.
125. Nie, S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering / S. Nie, S. R. Emory // *Science.* — 1997. — Vol. 275. — № 5303. — P. 1102–1106.
126. Hu, X. Surface-enhanced raman scattering of 4-aminothiophenol self-assembled monolayers in sandwich structure with nanoparticle shape dependence: Off-surface plasmon resonance condition / X. Hu, T. Wang, L. Wang, S. Dong // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — Vol. 111. — № 19. — P. 6962–6969.



127. Fan, M. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry / M. Fan, G. F. S. Andrade, A. G. Brolo // *Anal. Chim. Acta*. — 2011. — Vol. 693. — № 1–2ю — P. 7–25.
128. Rosi, N. L. Nanostructures in biodiagnostics / N. L. Rosi, C. A. Mirkin // *Chem. Rev.* — 2005. — Vol. 105. — № 4. — P. 1547–1562.
129. Alivisatos, P. The use of nanocrystals in biological detection / P. Alivisatos // *Nat. Biotechnol.* — 2004. — Vol. 22. — № 1. — P. 47–52.
130. Moon, J. M. Uniform gold nanorod arrays from polyethylenimine-coated alumina templates / J. M. Moon, A. Wei // *J. Phys. Chem. B*. — 2005. — Vol. 109. — №. 49. — P. 23336–23341.
131. Wang, H. Nanosphere arrays with controlled sub-10-nm gaps as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates / H. Wang, C. S. Levin, N. J. Halas // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — Vol. 127. — № 43. — P. 14992–14993.
132. Chen, J. Surface-enhanced Raman scattering of rhodamine 6G on nanowire arrays decorated with gold nanoparticles / J. Chen, T. Mårtensson, K. A. Dick [et al.] // *Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 19. — № 27. — 275712 (5 pp).
133. Aybeke, E. N. Homogeneous large-scale crystalline nanoparticle-covered substrate with high SERS performance / E. N. Aybeke, Y. Lacroute, C. Elie-Caille [et al.] // *Nanotechnology*. — 2015. — Vol. 26. — № 24. — P. 245302.
134. Belich, N. A. Immobilization of nanostructured metal silver at the surface of anodic titanium dioxide for the creation of composites with the surface plasmon resonance / N. A. Belich, A. V. Grigor'eva, D. I. Petukhov [et al.] // *Nanotechnologies Russ.* — 2015. — Vol. 10. — № 5–6. — P. 345–352.
135. Choi, D. Self-organized hexagonal-nanopore SERS array / D. Choi, Y. Choi, S. Hong [et al.] // *Small*. — 2010. — Vol. 6. — № 16. — P. 1741–1744.
136. Qian, L. H. Surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: Smaller pore sizes stronger enhancements / L. H. Qian, X. Q. Yan, T. Fujita [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 90. — № 15. — 153120 (4 pp).
137. Zhang, L. An investigation of the surface-enhanced Raman scattering effect from new substrates of several kinds of nanowire arrays / L. Zhang, P. Zhang, Y. Fang // *J. Colloid Interface Sci.* — 2007. — Vol. 311. — № 2. — P. 502–506.
138. Dewez, J.-L. Surface study of polycarbonate membranes used as a substratum for animal cell culture / J.-L. Dewez, A. Deren, P. G. Rouxhet [et al.] // *Surf. Interface Anal.* — 1991. — Vol. 17. — № 7. — P. 499–502.

139. Hanot, H. Industrial applications of ion track technology / H. Hanot, E. Ferain // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* — 2009. — Vol. 267. — № 6. — P. 1019–1022.
140. Электроразрядная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов с частицами нанометрового размера / Н. Н. Остроухов, А. Ю. Тянгинский, В. В. Слепцов, М. В. Церулев // *Физика и химия обработки материалов.* — 2013. — № 1. — С. 77–82.
141. Кукушкин, Д. Ю. Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.27.06 / Кукушкин Дмитрий Юрьевич. — М., 2019. — 28 с.
142. Lee, H. Effects of filter structure, flow velocity, particle concentration and fouling on the retention efficiency of ultrafiltration for sub-20 nm gold nanoparticles / H. Lee, D. Segets, S. Süß [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* — 2020. — Vol. 241. — 116689 (28 pp).
143. Low resolution structural studies of apoferritin via SANS and SAXS: The effect of concentration / T. N. Murugova, A. Vlasov, O. Ivankov [et al.] // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* — 2015. — Vol. 17. — № 9–10. — P. 1397–1402.
144. Nyam-Osor, M. Silver behenate and silver stearate powders for calibration of SAS instruments / M. Nyam-Osor, D. Soloviov, Y. S. Kovalev [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2012. — Vol. 351. — 012024 (10 pp).
145. Martyanov, T. P. Tautomeric chromoionophores derived from 1-aryloxyanthraquinones and 4'-aminobenzo-15-crown-5 ether: Sandwich complex formation enhanced by interchromophoric interactions / T. P. Martyanov, L. S. Klimenko, V. I. Kozlovskiy, E. N. Ushakov // *Tetrahedron.* — 2017. — Vol. 73. — № 6. — P. 681–691.
146. Саббатовский, К. Г. Электроповерхностные и структурные свойства трековых мембран на основе полиэтилентерефталата / К. Г. Саббатовский, А. И. Виленский, В. Д. Соболев [et al.] // *Коллоидный журнал.* — 2012. — Т. 74. — № 3. — С. 353–358.
147. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 488 с.
148. Кукушкин, В. И. Комбинированный диэлектрический и плазмонный резонанс для гигантского усиления рамановского рассеяния света / В. И. Кукушкин, Я. В. Гришина, С. В. Егоров [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* — 2016. — Т. 103. — № 7–8. — С. 572–577.
149. Paramelle, D. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra / D. Paramelle, A. Sadovoy, S. Gorelik [et al.] // *Analyst.* — 2014. — Vol. 139. — P. 4855–4861.

150. Абхалимов, Е. В. Водный раствор коллоидного серебра, стабилизированный карбонат-ионами / Е. В. Абхалимов, В. А. Ершов, Б. Г. Ершов // Коллоидный журнал. — 2017. — Т. 79. — № 6. — С. 700–704.
151. Хлебцов, Б. Н. Об измерении размера золотых наночастиц методом динамического светорассеяния / Б. Н. Хлебцов, Н. Г. Хлебцов // Коллоидный журнал. — 2011. — Т. 73, — № 1. — С. 105–114.
152. Свергун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. — 280 с.
153. Zabelskii, D. V. Ambiguities and completeness of SAS data analysis: Investigations of apoferritin by SAXS/SANS EID and SEC-SAXS methods / D. V. Zabelskii, A. V. Vlasov, Y. L. Ryzhykau [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — Vol. 994. — 012017 (12 pp).
154. Franke, D. ATSAS 2.8: A comprehensive data analysis suite for small-angle scattering from macromolecular solutions / D. Franke, M. V. Petoukhov, P. V. Konarev [et al.] // J. Appl. Crystallogr. — 2017. — Vol. 50. — P. 1212–1225.
155. Soloviev, A. G. FITTER. The package for fitting a chosen theoretical multi-parameter function through a set of data points. Application to experimental data of the YuMO spectrometer / A. G. Soloviev, T. N. Murugova, A. H. Islamov, A. I. Kuklin // Journal of Physics: Conference Series. — 2012. — Vol. 351. — 012027 (16 pp).
156. Doucet, M. SasView version 4.1.2 / M. Doucet, J. H. Cho, G. Alina [et al.] // Zenodo. — 2017. <https://doi.org/10.5281/zenodo.825675>
157. Limpert, E. Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues / E. Limpert, W. Stahel, M. Abbt // Bioscience. — 2001. — Vol. 51. — № 5. — P. 341–352.
158. Wyckoff, R. W. G. Crystal Structures - Volume 1 / R. W. G. Wyckoff. New York: Interscience Publishers, 1963. — 467 p.
159. Nadagouda, M. N. Silver trees: Chemistry on a TEM grid / M. N. Nadagouda, R. S. Varma // Aust. J. Chem. — 2009. — Vol. 62. — № 3. — P. 260–264.
160. Miles, D. C. Polymer technology / D. C. Miles, J. H. Briston. — 3rd Edition. — New York: Chemical Publishing Co., 1996. — 728 p.
161. Malik, M. A. Water purification by electrical discharges / M. A. Malik, A. Ghaffar, S. A. Malik // Plasma Sources Sci. Technol. — 2001. — Vol. 10. — P. 82–91.
162. Yin, K. S. Plasma chemical synthesis. I. Effect of electrode material on the synthesis of ammonia / K. S. Yin, M. Venugopalan // Plasma Chem. Plasma Process. — 1983. — Vol. 3. — P. 343–350.
163. Cech, N. B. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals / N. B. Cech, C. G. Enke // Mass Spectrom. Rev. — 2001. — Vol. 20. — № 6. — P. 362–387.

164. Straub, W. Numerical Investigation of Collision-Induced Breakup of Raindrops. Part II: Parameterizations of Coalescence Efficiencies and Fragment Size Distributions / W. Straub, K. D. Beheng, A. Seifert [et al.] // *J. Atmos. Sci.* — 2010. — Vol. 67. — № 3. — P. 576–588.
165. Liang, Y. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment / Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, V. Starov // *Advances in Colloid and Interface Science.* — 2007. — Vol. 134–135. — P. 151–166.
166. Радченко, Ф. Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах / Ф. Радченко, А. Озерин, О. Кротикова, Е. Колесниченко // *Известия Волгоградского государственного технического университета.* — 2014. — Т. 12. — № 7. — С. 134–137.
167. Keesom, W. H. A zeta-potential model for ionic surfactant adsorption on an ionogenic hydrophobic surface / W. H. Keesom, R. L. Zelenka, C. J. Radke // *J. Colloid Interface Sci.* — 1988. — Vol. 125. — № 2. — P. 575–585.
168. Kim, K. J. Chemical and electrical characterization of virgin and protein-fouled polycarbonate track-etched membranes by FTIR and streaming-potential measurements / K. J. Kim, A. G. Fane, M. Nyström, A. Pihlajamaki // *J. Memb. Sci.* — 1997. — Vol. 134. — № 2. — P. 199–208.
169. Lettmann, C. Permeation and tangential flow streaming potential measurements for electrokinetic characterization of track-etched microfiltration membranes / C. Lettmann, D. Möckel, E. Staude // *J. Memb. Sci.* — 1999. — Vol. 159. — № 1–2. — P. 243–251.
170. Déjardin, P. Streaming potential in cylindrical pores of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes: Variation of apparent  $\zeta$  potential with pore radius / P. Déjardin, E. N. Vasina, V. V. Berezkin [et al.] // *Langmuir.* — 2005. — Vol. 21. — № 10. — P. 4680–4685.
171. Yaroshchuk, A. Electrochemical and other transport properties of nanoporous track-etched membranes studied by the g current switch-off technique / A. Yaroshchuk, O. Zhukova, M. Ulbricht, V. Ribitsch // *Langmuir.* — 2005. — Vol. 21. — № 15. — P. 6872–6882.
172. Molina, C. Streaming potential and surface charge density of microporous membranes with pore diameter in the range of thickness / C. Molina, L. Victoria, A. Arenas, J. A. Ibáñez // *J. Memb. Sci.* — 1999. — Vol. 163. — № 2. — P. 239–255.
173. Létant, S. E. Pore conductivity control at the hundred-nanometer scale: An experimental and theoretical study / S. E. Létant, C. M. Schaldach, M. R. Johnson [et al.] // *Small.* — 2006. — Vol. 2. — № 12. — P. 1504–1510.
174. Сухов, В. М. Наночастицы металлов на поверхности полимеров. 3. Кинетика адсорбции частиц гидрозолей золота на полистироле и поли(2-винилпиридине) / В. М. Сухов, О. В. Дементьева, М. Е. Карцева [и др.] // *Коллоидный журнал.* — 2004. — Т. 66. — № 4. — С. 539.

175. Грибова, Е. З. Физический подход к анализу диффузии частиц / Е. З. Грибова, А. И. Саичев. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2012. — 231 с.
176. Ershov, B. G. Reduction of Ag<sup>+</sup> on Polyacrylate Chains in Aqueous Solution / B. G. Ershov, A. Henglein // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — Vol. 102. — № 52. — P. 10663–10666.
177. Cazaux, J. Errors in nanometrology by SEM / J. Cazaux // *Nanotechnology.* — 2004. — Vol. 15. — № 9. — P. 1195–1199.
178. Calderon, N. Z. Influence of substrate temperature on the properties of Ag-C films produced by DC Magnetron Sputtering / N. Z. Calderon, J. L. Ampuero, A. La Rosa-Toro, B. R. Pujada // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2018. — Vol. 1143. — № 1. — 012027 (6 pp).
179. Dhafer, C. E. B. Surface-enhanced Raman scattering study of PP/Ag nanocomposite developed to prevent postsurgery infection / C. E. B. Dhafer, M. Dhahri, A. Mezni, L. S. Smiri // *J. Raman Spectrosc.* — 2018. — Vol. 49. — № 9. — P. 1445–1451.
180. Chtaib, M. Photoemission study of the copper/poly(ethylene terephthalate) interface / M. Chtaib, J. Ghijsen, J. J. Pireaux [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44. — № 19. — 10815–10825.
181. Lippert, T. H. Surface analysis of excimer-laser-treated polyethylene-terephthalate by surface-enhanced raman scattering and X-ray photoelectron spectroscopy / T. H. Lippert, F. Zimmermann, A. Wokaun // *Appl. Spectrosc.* — 1993. — Vol. 47. — № 11. — P. 1931–1942.
182. Zhu, S. Surface enhanced Raman scattering of 4-aminothiophenol sandwiched between Ag nanocubes and smooth Pt substrate: The effect of the thickness of Pt film / S. Zhu, C. Fan, J. Wang [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2014. — Vol. 116. — № 4. — 044312 (7 pp).
183. Clark, P. J. Distance to Nearest Neighbor as a Measure of Spatial Relationships in Populations / P. J. Clark, F. C. Evans // *Ecology.* — 1954. — Vol. 35. — № 4. — P. 445–453.
- 184A. Rossouw, A. Stable Ion Beam Analysis (RBS and PIXE) Study of Photocatalytic Track-Etched Membranes / A. Rossouw, **O.V. Artoshina (Kristavchuk)**, A.N. Nechaev [et al.] // *First International African Symposium on Exotic Nuclei : proceedings.* — 2015. — P. 591-596.
- 185A. 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.
- 186A. Артошина (Криставчук), О.В. Структура и фазовый состав тонких пленок TiO<sub>2</sub>, 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.

187A. Rossouw, A. Modification of polyethylene terephthalate track etched membranes by planar magnetron sputtered Ti/TiO<sub>2</sub> thin films / A. Rossouw, **O. Kristavchuk**, A. Olejniczak [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2021. — V. 725. — 138641 (9 pp).

## Приложение

### Исследование трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра в качестве сенсора с функцией предочистки и эффектом ГКР света

Для качественной проверки функции предочистки у полученных трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра провели эксперименты, которые (в первом приближении) моделируют выделение аналита из модельной загрязненной пробы и его детектирование. Модельную загрязненную пробу наносили на трековые мембраны с иммобилизованными наночастицами серебра двумя способами. В первом случае - со стороны наночастицами, то есть таким образом, как наносится проба на обычный непористый субстрат, проявляющий эффект ГКР света. Во втором случае пробу наносили на обратную сторону мембраны, так что дисперсная фаза задерживалась мембраной, а жидкая фаза за счет капиллярных сил проникала через поры мембраны и соприкасалась с наночастицами на обратной стороне. После высушивания пробы измерения проводили методом ГКР света со стороны НЧ. Схема эксперимента, иллюстрирующая оба варианта, представлена на рисунке П.1.

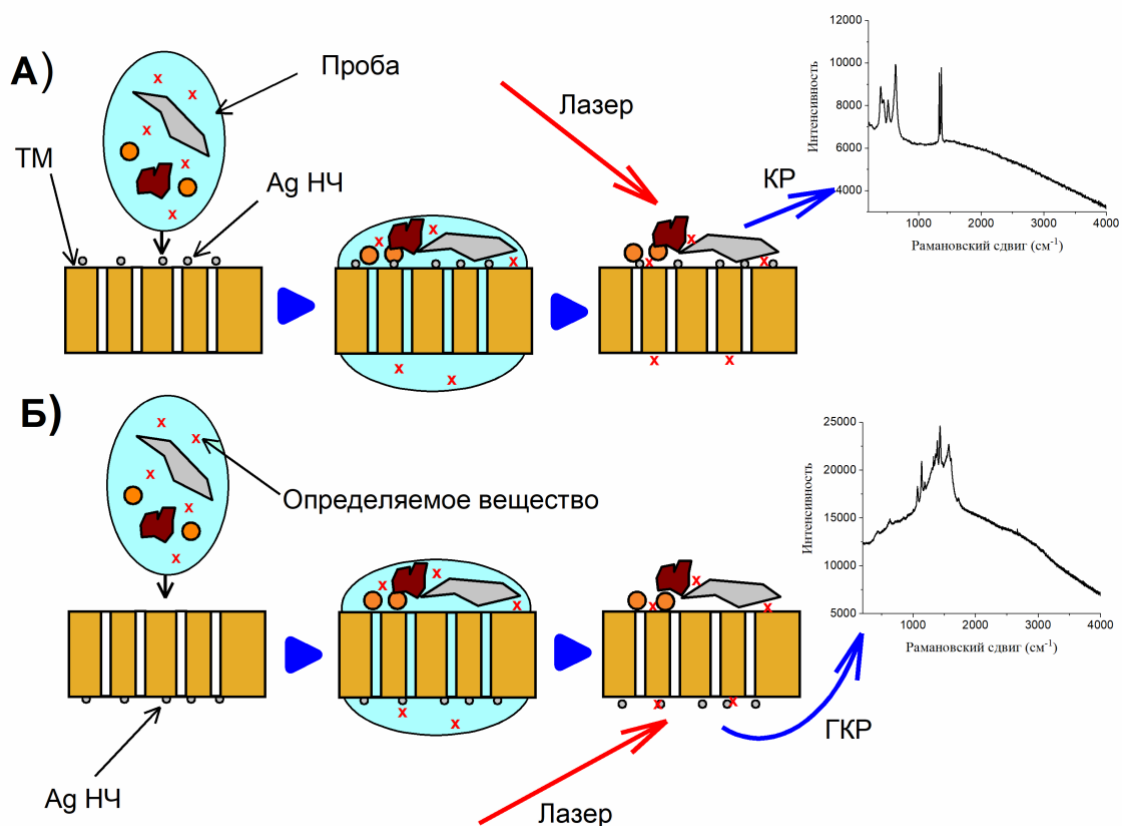


Рисунок П.1 – Схема эксперимента по качественной проверке функции предочистки анализируемой пробы трековой мембраной с иммобилизованными наночастицами серебра.

В качестве загрязняющих веществ использовали твердые частицы разного размера (от 50 нм до 5 мкм), формы и состава (диоксид титана, оксид алюминия, алмазный порошок), общим содержанием в суспензии 200 г/л. Фотографии, иллюстрирующие морфологию и размеры тестовых частиц, приведены на рисунке П.2. В качестве основы, куда вносили порошки, брали раствор тестового соединения 4-АТФ в концентрации  $10^{-4}$  М в этаноле. В качестве мембран использовали изготовленные нами образцы ТМ с иммобилизованными наночастицами серебра на основе ПЭТФ03, ПЭТФ71, ПК03 и ПК3. Типичный вид слоя частиц, задержанных мембраной при нанесении на нее загрязняющей пробы, представлен электронной фотографией на рисунке П.3.

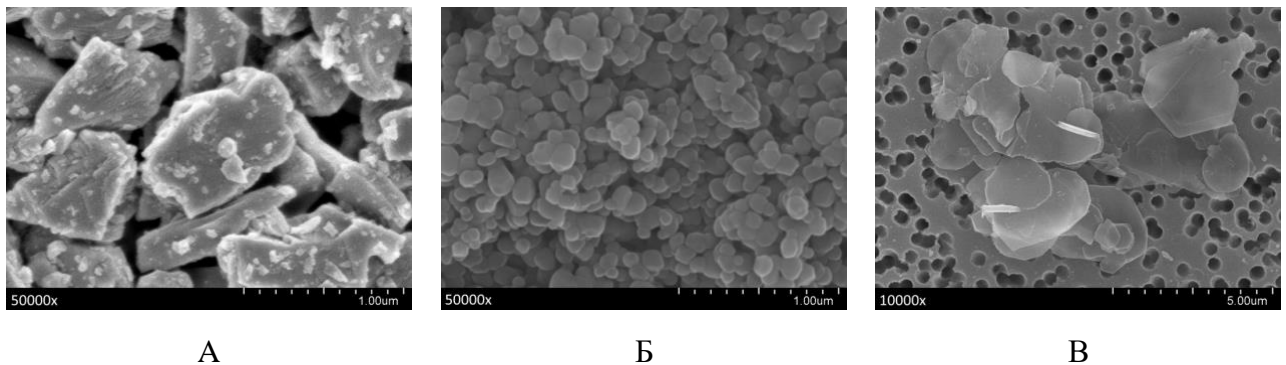


Рисунок П.2 – Фотографии, полученные с помощью РЭМ, частиц порошков, на основе которых были составлены модельная загрязняющая проба, на поверхности ТМ с НЧ Ag: А – частицы алмаза с номинальным размером 1 мкм; Б – частицы  $\text{TiO}_2$  с номинальным размером 0.2 мкм; В – частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с номинальным размером 5 мкм.

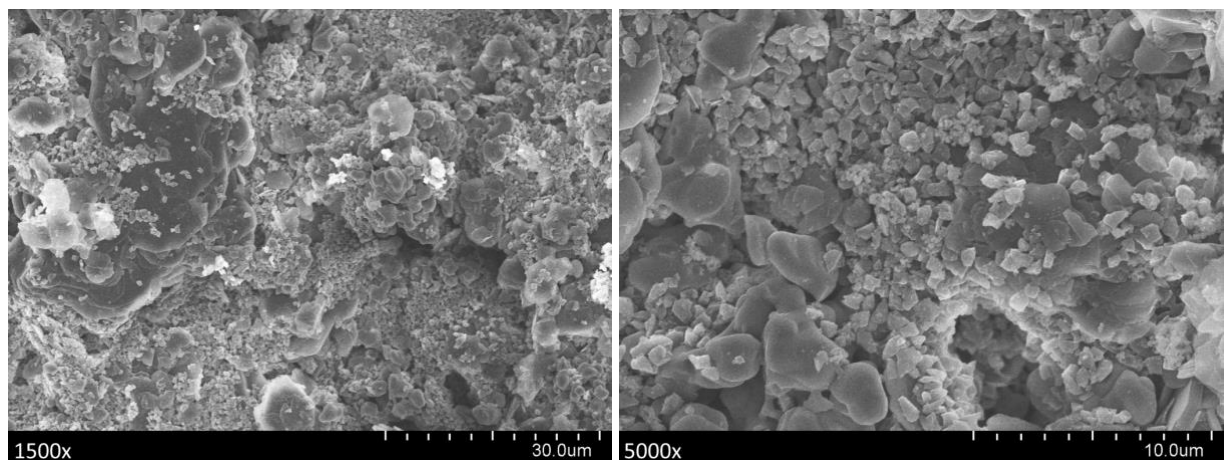


Рисунок П.3 – Фотографии, полученные с помощью РЭМ, модельной загрязняющей смеси частиц порошков (алмаз,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), осажденной на поверхность ТМ с НЧ Ag.



Для всех образцов мембран спектры комбинационного рассеяния света со стороны нанесения пробы сходны между собой и состоят из линий, соответствующих смеси анатаза (394, 514, 634  $\text{см}^{-1}$ ), рутила (240, 443, 610  $\text{см}^{-1}$ ), корунда (377, 415, 642  $\text{см}^{-1}$ ) и алмаза (1332  $\text{см}^{-1}$ ) (рис. П.4 слева) вследствие того, что толщина получаемого слоя после высыхания капли составляет микроны, и эффект ГКР света серебряных наночастиц полностью «выключен» из работы. На рисунке П.4 справа представлены спектры ГКР света от вещества 4-АТФ со стороны наночастиц. Наилучшую эффективность детектирования аналита показали образцы с маленькими порами (0.3 мкм) – они ожидаемо удержали большее количество загрязняющих веществ на обратной стороне мембраны. Количественное сравнение эффективности усиления сигнала не проводили, т.к. в данной постановке эксперимента часть молекул 4-АТФ могла сорбироваться на развитой поверхности вносимых порошков.

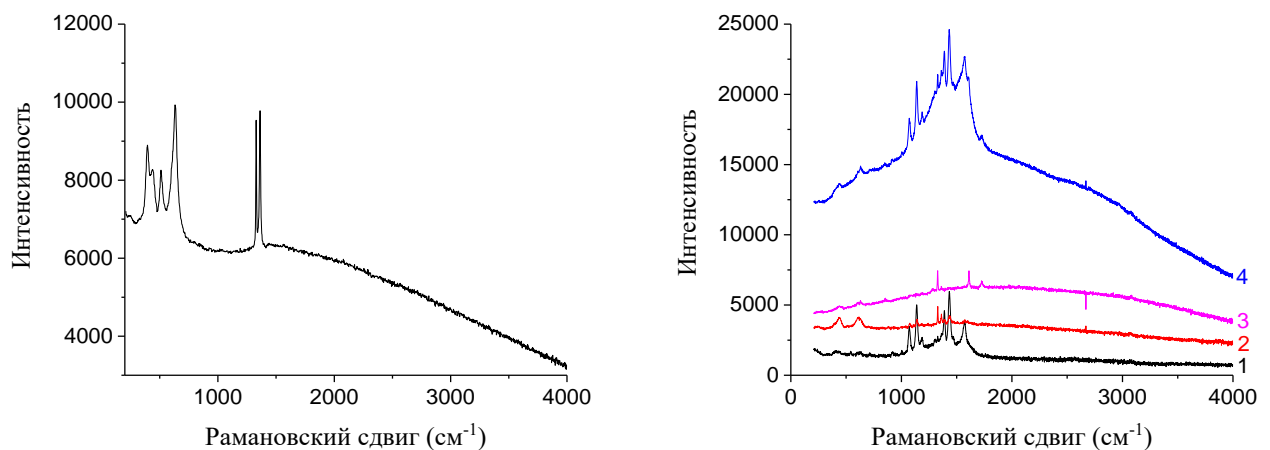


Рисунок П.4 – Слева – спектр комбинационного рассеяния света со стороны загрязняющей смеси. Справа – спектры ГКР света со стороны наночастиц серебра: 1 – ПК03, 2 – ПК3, 3 – ПЭТФ71, 4 – ПЭТФ03.

Проверку удерживания частиц мембранами при нанесении на них модельной суспензии проводили методом РЭМ. На рисунке П.5 представлены изображения стороны мембран с наночастицами серебра. ТМ с маленькими порами удержали большее количество загрязняющих частиц (поэтому их меньше на фотографиях) по сравнению с порами 3 и 7.1 мкм. Через последние на сторону с наночастицами серебра проникло существенное количество частиц дисперсной фазы модельной пробы, с преобладанием наиболее мелкодисперсных (< 1 мкм).

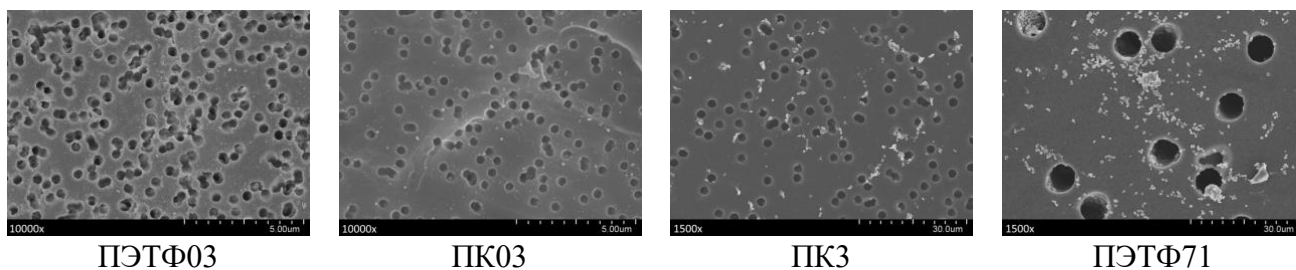


Рисунок П.5 – Фотографии, полученные с помощью РЭМ, для трековых мембран со стороны слоя наночастиц серебра. Анализируемая смесь наносилась на противоположную сторону.

Таким образом, показано, что трековые мембраны эффективно задерживают твердые загрязняющие частицы и пропускают молекулы аналита – 4-АТФ, которые можно детектировать методом ГКР света на стороне с иммобилизованными наночастицами серебра. Тем самым подтверждена способность разработанного композита выполнять две функции – сепарацию (предочистку) и детектирование. Используя трековые мембраны с разными диаметрами пор, можно регулировать сепарационные свойства композита.