

# Zastosowanie nanostruktur platyny, palladu i srebra we wzmacnionej powierzchniowo spektroskopii Ramana

*M. Bińczyk<sup>1)</sup>, M. Nowak<sup>2)</sup>, Ł. Marciniak<sup>2)</sup>, T. Runka<sup>1)</sup>, R. Jastrzęb<sup>2)</sup>*

Zgodnie z wiedzą literaturową w nanostrukturach platyny oraz palladu możliwe jest wzbudzenie plazmonów powierzchniowych falami z zakresu widzialnego, a zatem możliwe jest ich zastosowanie we wzmacnionej powierzchniowo spektroskopii Ramana (SERS). Ponadto oba metale wykazują bardzo dobre właściwości katalityczne, dzięki czemu potencjalnie umożliwiają wzmocnienie sygnału ramanowskiego pochodzącego od produktów reakcji dla których są katalizatorami. W pracy przedstawiono i porównano uzyskane wzmocnienie sygnału ramanowskiego pochodzącego od rodaminy 6G osadzonej na nanostrukturach platyny, palladu oraz srebra, które zostały wytworzone metodą osadzania metalu z roztworu na miedzianym podłożu.

## Wprowadzenie

Spektroskopia Ramana jest bardzo istotną techniką analityczną, która umożliwia m.in. określenie składu chemicznego, formy krystalicznej, stopnia uporządkowania, rozkładu przestrzennego naprężeń czy oddziaływań międzycząsteczkowych w badanych materiałach. Dlatego też znalazła zastosowanie w niezliczonych obszarach nauki i przemysłu, do których zaliczyć można np. badania minerałów, kompozytów, polimerów, materiałów biochemicznych, biologicznych czy badania z zakresu nanotechnologii [1]. Ograniczeniami dla tej techniki są m.in. występowanie silnego tła fluorescencyjnego pochodzącego od zanieczyszczeń obecnych w próbkach oraz mały efektywny ramanowski przekrój czynny, który jest powodem niskiego poziomu rejestrowanych sygnałów, a co za

tym idzie uniemożliwia użycie tej metody w badaniach na poziomie pojedynczych molekuł [2]. Rozwiązaniem dla tego ostatniego problemu jest np. zastosowanie wzmacnionej powierzchniowo spektroskopii Ramana (ang. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS), która dla cząsteczek zaadsorbowanych na szczególnie przygotowanym metalicznym podłożu pozwala na wzmocnienie sygnału rozpraszania Ramana o kilka, a nawet o kilkanaście rzędów wielkości [3]. Dzięki temu możliwa jest detekcja i identyfikacja związków występujących w niewielkich stężeniach, w tym biomolekuł takich jak nukleozydy, nukleotydy czy aminokwasy [4]. Efekt wzmacnionego powierzchniowo rozpraszania Ramana uzyskuje się dzięki wzbudzeniu w nanostrukturach metalu zlokalizowanych

plazmonów powierzchniowych. Ich wzbudzenie silnie wpływa na intensywność pola elektrycznego wokół cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni, a co za tym idzie na intensywność sygnału rozpraszania Ramana. Wartość wzmocnienia sygnału uzyskanego dzięki zastosowaniu SERS w głównej mierze zależy zatem od dopasowania długości fali padającej do rozmiaru, kształtu i rodzaju metalu, z którego wytworzono nanostrukturę. Do wzbudzenia efektu Ramana w molekułach wykorzystuje się światło z zakresu widzialnego oraz bliskiej podczerwieni, dlatego też najlepszymi SERS-aktywnymi materiałami są cząsteczki srebra i złota o rozmiarach mniejszych niż 100 nm, których plazmonowa częstotliwość rezonansowa mieści się w zakresie długości fal UV-VIS. Platyna i pallad to metale,

w których również możliwe jest wzbudzenie plazmonów powierzchniowych falami z zakresu UV-VIS [3] oraz które dodatkowo wykazują bardzo dobre właściwości katalityczne [5]. Można zatem założyć, że zastosowanie platyny oraz palladu jako materiału podłożowego w SERS potencjalnie pozwoli nie tylko na wzmocnienie sygnału ramanowskiego, ale również na obserwację produktów reakcji dla których są one katalizatorami [6]. To sprawia, że materiały te są niezwykle interesujące. W literaturze szeroko opisywane są różnego rodzaju srebrne i złote koloidy lub SERS-aktywne podłoża, zaś o preparatyce podłoży z nanostrukturami platyny czy palladu mówi stosunkowo niewiele doniesień z ostatniego 10-lecia. Zazwyczaj podłoża te wykonane są różnymi metodami, przy zachowaniu



różnych parametrów stąd nie możliwym jest ocenienie różnicy we wzmocnieniach generowanych przez platynę czy pallad względem srebra (częstotliwość rezonansowa tych trzech pierwiastków jest w podobnym zakresie spektralnym). Dlatego też w niniejszej pracy przedstawiono wyniki zastosowania dla potrzeb SERS nanostruktur platyny, palladu i srebra wytworzonych tą samą metodą – metodą osadzania metalu z roztworu.

### Część eksperymentalna

Nanostruktury srebra, platyny oraz palladu zostały wytworzone na miedzianym podłożu metodą osadzania z roztworu. Ponieważ rozmiar struktur otrzymywanych tą metodą zależy od czasu osadzania  $t$ , dla każdego z metali przygotowano zestaw próbek, w którym  $t = \{110 \text{ s}, 140 \text{ s}, 170 \text{ s}\}$ .

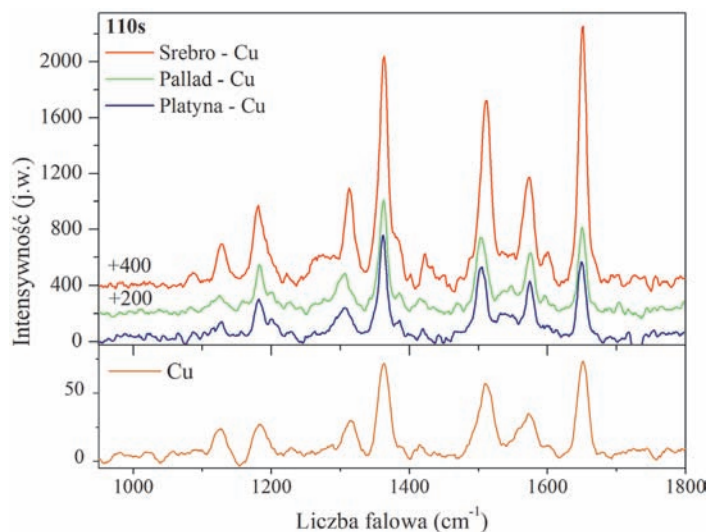
Przed procesem osadzania wytrawiono 10 miedzianych blaszek o wymiarach  $10 \times 40 \times 0,2 \text{ mm}$ . W pierwszej kolejności każdą z blaszek zanurzano na 10 s w mieszaninie  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ , w stosunku objętościowym 1:2:4, a następnie wypłukano w dużej ilości wody demineralizowanej. Po czym, na 60 s zanurzono w roztworze  $\text{HCl}$  i po raz kolejny wypłukano w wodzie demineralizowanej. W ten sposób oczyszczone blaszki wysuszone w temp.  $50^\circ\text{C}$ . W następnym kroku osadzano wybrany metal na miedzianym podłożu zanurzając blaszki na 110 s, 140 s lub 170 s odpowiednio w roztworach  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$  oraz  $\text{AgNO}_3$ . Następnie każdą blaszkę wy-

płukano w wodzie demineralizowanej i wysuszone w temp.  $50^\circ\text{C}$ . W ten sposób otrzymano po 3 blaszki z nanostrukturami palladu, platyny i srebra o różnych rozmiarach (podłoża typu metal-Cu) oraz jedną czystą blaszkę (podłożo Cu), która posłużyła jako odnośnik dla badań wzmocnionego powierzchniowo rozpraszania Ramana. Ostatnim etapem było zanurzenie każdej z 10 blaszek na 30 min w roztworze rodaminy 6G ( $\text{R6G}$ ) o stężeniu  $10^{-6} \text{ M}$ .

Widma Ramana rodaminy 6G osadzonej na przygotowanych podłożach typu metal-Cu oraz podłożu Cu zostały zarejestrowane przy użyciu mikroskopu ramanowskiego. W badaniach wykorzystano jonowy laser argonowy pracujący na długości fali  $514,5 \text{ nm}$ . W czasie pomiarów każdorazowo zachowywano następujące parametry: moc wiązki  $< 2 \mu\text{W}$ , czas ekspozycji detektora CCD 10 s, obiektyw o długiej ogniskowej, powiększeniu  $50\times$  i aperturze numerycznej  $0,5$ .

### Wyniki

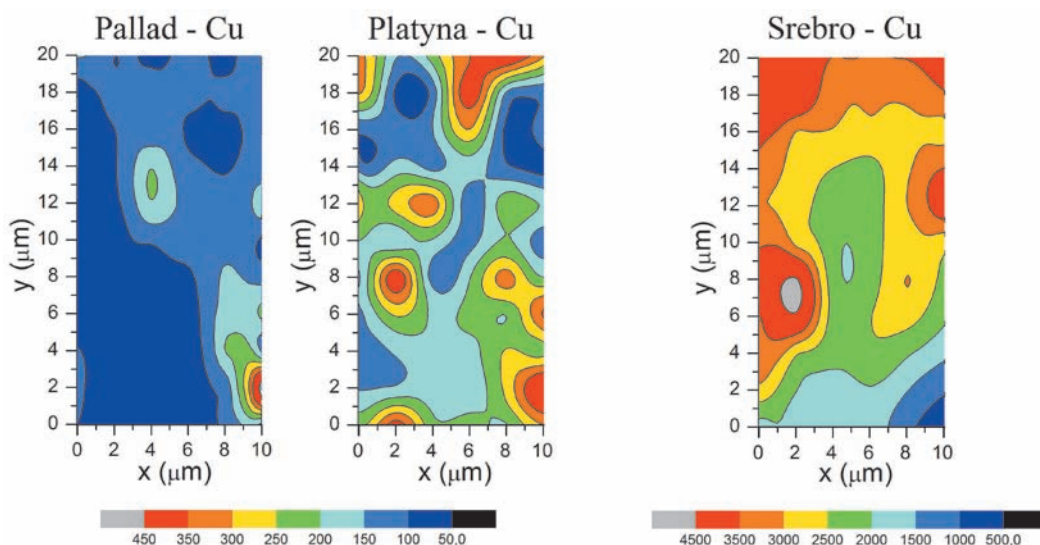
Nanostruktury, które są otrzymywane na drodze osadzania metalu z roztworu na miedzianym podłożu nie mają jednakowych rozmiarów na całej powierzchni stąd zarejestrowane w różnych miejscach wzmocnione powierzchniowo widma Ramana różnią się między sobą intensywnością pasm, ale nie różnią się stosunkiem ich intensywności. W związku z powyższym w czasie eksperymentu na wybranych obszarach każdej próbki wykonano szereg map



Rys. 1. Widma Ramana R6G zaadsorbowanej na czystej blaszce (Cu) oraz blaszkach zanurzonych na 110s w roztworach:  $\text{AgNO}_3$  (Srebro-Cu),  $\text{PdCl}_2$  (Pallad-Cu) oraz  $\text{PtCl}_4$  (Platyna-Cu)

ramanowskich (widma rejestrowano co  $2 \mu\text{m}$  w kierunku  $x$  i  $y$  na danej powierzchni). Na rysunku 1 przedstawiono wybrane widma Ramana rodaminy 6G zaadsorbowanej na powierzchni czystej blaszki (Cu) i blaszek zanurzonych na 110 s w roztworach  $\text{PtCl}_4$  (Platyna-Cu),  $\text{PdCl}_2$  (Pallad-Cu) oraz  $\text{AgNO}_3$  (Srebro-Cu). Z prezentowanych widm usunięto tło fluorescencyjne. Dla lepszej prezentacji danych w widmach uzyskanych dzięki zastosowaniu nanostruktur palladu i srebra dodano do intensywności odpowiednio po 200 i 400 jednostek. We wszystkich widmach zarejestrowano szereg pasm charakterystycznych dla R6G, w tym 4 silne pasma w położeniach około  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1573 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1510 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $1362 \text{ cm}^{-1}$ . Pasma zlokalizowane w  $1650 \text{ cm}^{-1}$  jest przypisane drganiom pierścienia ksantenu, który stanowi ważny element w strukturze rodaminy. Na rysunku 2 przedstawio-

no zmiany intensywności tego pasma na przykładowych obszarach  $10 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ . Z prezentowanych map wynika, że choć najintensywniejsze widma zarejestrowane dla nanostruktur palladu mają podobne natężenia do widm uzyskanych dla platyny to jednak na powierzchni palladu zlokalizowanie nanostruktur o rozmiarze dającym taki sygnał jest dużo trudniejsze niż w przypadku platyny. Podłożo Srebro-Cu jest bogate w nanostruktury, które pozwalają na rejestrację widm o intensywności pasma  $1650 \text{ cm}^{-1}$  większej niż 2500 jednostek (należy zwrócić uwagę, że wartości na skali dla tej mapy ramanowskiej są 10-razy większe). Intensywność pasma  $1650 \text{ cm}^{-1}$  zarejestrowanego gdy cząsteczki R6G były zaadsorbowane na czystej blaszce wynosiła ok. 60 jednostek. Dzięki pokryciu blaszki nanostrukturami platyny i palladu osadzonymi przez 110 s możliwe jest uzyskanie sygnału



Rys. 2. Mapy zmiany intensywności pasma  $1650\text{cm}^{-1}$  na podłożach Pallad-Cu, Platyna-Cu, Srebro-Cu otrzymanych w wyniku osadzania metalu w czasie 110 s

o 10-krotnie większej intensywności, zaś dzięki zastosowaniu nanostruktur srebra nawet 70 razy większej. Na rysunkach 3, 4 i 5 przedstawiono widma Ramana rodaminy 6G zarejestrowane dla czasów osadzania 110 s, 140 s i 170 s na miedzianej blaszce odpowiednio nanostruktur platyny (Platyna-Cu), palladu (Pallad-Cu) i srebra

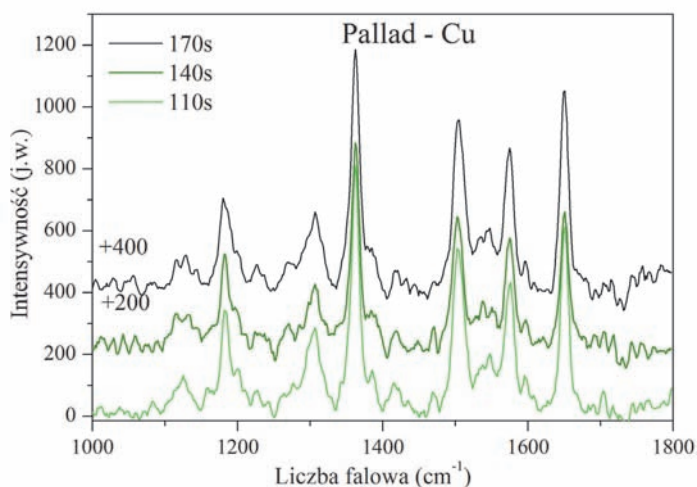
(Srebro-Cu). Z prezentowanych widm zostało usunięte tło fluorescencyjne. Również w tym przypadku dla poprawy czytelności wykresów dodano 200 jednostek do intensywności widm zarejestrowanych dla próbek zanurzonych przez 140 s w roztworach  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$ , 2000 jednostek – w  $\text{AgNO}_3$ , oraz o 400 jednostek do intensywności widm

zarejestrowanych dla próbek zanurzonych przez 170 s w roztworach  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$  i o 4000 – w  $\text{AgNO}_3$ . Widma Ramana R6G zarejestrowane dla nanostruktur platyny i palladu zostały wzmocnione w stosunku do widma zarejestrowanego dla czystej blaszki o rząd wielkości. W przypadku platyny zwiększenie czasu zanurzenia

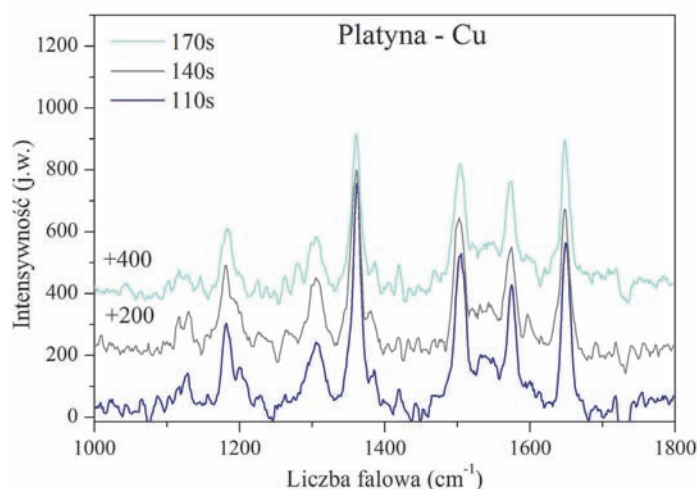
od 110 s do 170 s spowodowało nieznaczne zmniejszenie intensywności rejestrowanych sygnałów (rysunek 2), zaś w przypadku palladu odwrotnie – im dłuższy był czas procesu osadzania nanostruktur tym większa była intensywność sygnału (rysunek 3). Jednakże, w obu przypadkach zmiana intensywności jest niewielka. Na rysunku 4 przedstawiono wyniki wzmocnienia sygnału uzyskane dzięki zastosowaniu nanostruktur srebra. Jak widać, zanurzenie blaszki na 110 s w roztworze  $\text{AgNO}_3$  daje porównywalne wzmocnienie sygnału jak w przypadku zanurzenia w roztworach  $\text{PtCl}_4$  i  $\text{PdCl}_2$ . Natomiast wydłużenie czasu osadzania srebra do 140 s i 170 s pozwala na rejestrację pasma  $1650\text{cm}^{-1}$  z intensywnością odpowiednio ok. 30 000 j.w. i 80 000 j.w.

**Wnioski**

Zastosowanie nanostruktur platyny i palladu pozwoliło na wzmocnienie sygnału ramanowskiego pochodzącego od

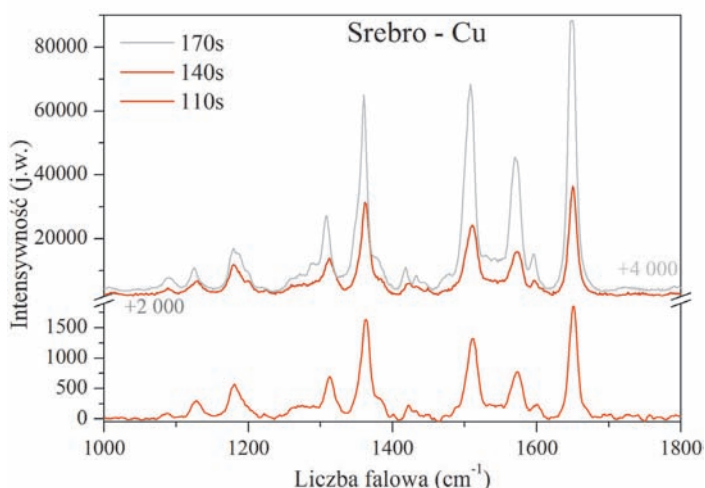


Rys. 3. Widma Ramana R6G zaadsorbowanej na blaszkach zanurzonych w roztworze  $\text{PdCl}_2$  (Pallad-Cu) odpowiednio na 110 s, 140 s i 170 s



Rys. 4. Widma Ramana R6G zaadsorbowanej na blaszkach zanurzonych w roztworze  $\text{PtCl}_4$  (Platyna-Cu) odpowiednio na 110 s, 140 s i 170 s





Rys. 5. Widma Ramana R6G zaadsorbowanej na blaszkach zanurzonych w roztworze  $\text{AgNO}_3$  (Srebro-Cu) odpowiednio na 110 s, 140 s i 170 s

związku referencyjnego, którym była rodamina 6G o rząd wielkości względem widma zarejestrowanego na czystej miedzianej blaszce. Natomiast wykorzystanie nanostruktur srebra zagwarantowało wzmocnienie sygnału aż o trzy rzędy wielkości. Dłuższy czas osadzania w przypadku platyny zmniejsza, zaś w przypadku palladu i srebra zwiększa intensywność rejestrowanych sygnałów.

#### Literatura

- [1] S. Schluecker, Surface Enhanced Raman Spectroscopy, analytical, biophysical and life science applications, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA 2011
- [2] Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008
- [3] E. le Rue, P. Etchegoin, Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects, Elsevier 2009

[4] A.J. Hobro, S. Jabeen, B.Z. Chowdhry, E.W. Blanch, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 7314-7323

[5] M. Kurnatowska, Struktura, stabilność i aktywność katalityczna nanorozmiarowych mieszanek tlenków  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}$  (M – metal przejściowy) – rozprawa doktorska, Wrocław 2013

[6] C. S. Stanley, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 19080

Praca naukowa była finansowana ze środków na naukę w roku 2016 jako projekt badawczy nr 06/65/DSMK/0002

\* M. Bińczyk<sup>1)</sup>, M. Nowak<sup>2)</sup>, Ł. Marciniak<sup>2)</sup>, T. Runka<sup>1)</sup>, R. Jastrzęb<sup>2)</sup> – <sup>1)</sup>Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Poznań, <sup>2)</sup>Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Poznań

## Progeny™ ResQ™ 4C Przenośny spektrometr Ramana



#### Zalety Progeny ResQ 4C

Najnowsza technologia 4CTM automatycznie identyfikuje potencjalne zagrożenie

Laser o długość fali 1064 nm – eliminuje efekt fluorescencji w stosunku do lasera 785 nm

Chłodzenie detektora InGaAs – eliminuje szumy i przyspiesza pomiar

Czytelna prezentacja wyników – nazwa związku, wzór, numer CAS, piktogram, zagrożenie (NFPA 704)

Możliwość dodania własnych bibliotek oraz widm

Analiza cieczy, proszków, tabletek, substancji barwnych, mieszanin

Praca bez przygotowania próbek – pomiar próbek barwnych przez opakowania przezroczyste, barwne, szklane i plastikowe

Czas pracy baterii > 6 godzin

Znak CE

Odporność na kurz, wodę (IP 67, IP 68)

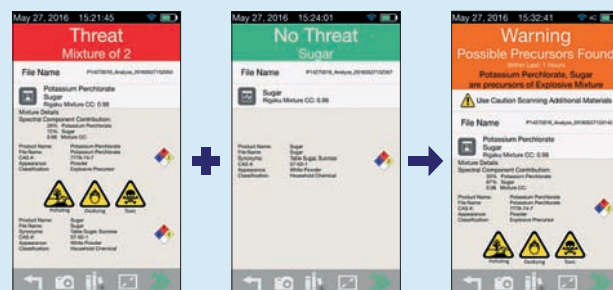
Ergonomiczny kształt i niewielka waga

Aparat pracuje samodzielnie oraz z możliwością obsługi przez zewnętrzny komputer (WiFi, USB, Bluetooth)

Oprogramowanie w języku polskim

### SUBSTANCJE I PREKURSORY DLA MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH, TOKSYCZNYCH, CHEMICZNYCH ŚRODKÓW BOJOWYCH NARKOTYKI, DOPALACZE I WIELE INNYCH

Najnowsza technologia Progeny™ ResQ™ 4C automatycznie monitoruje poszczególne wyniki analizy substancji chemicznych, a następnie na podstawie zamieszczonych w aparacie algorytmów wyszukiwania i wiedzy eksperckiej ustala, czy występuje potencjalne zagrożenie. Spektrometr Progeny ResQ automatycznie ostrzega użytkownika, że kombinacje zidentyfikowanych substancji chemicznych są niebezpieczne. Biblioteka 4CTM aparatu zawiera ponad 13 000 substancji i ich ilość stale się poszerza.



**TH TUSNOVICS INSTRUMENTS**  
ul. Bociana 4a/49a 31-231 Kraków tel.: 12 633 13 54 fax.: 12 633 76 46  
www.tusnovics.pl e-mail: office@tusnovics.pl