

Molnár Árpád

molnar.arpad1@chello.hu

Halász László

halasz.laszlo@zmne.hu

ARANY SZOL BEVONATÚ VEGYI ÉRZÉKELŐK VIZSGÁLATA DIIZOPROPIL-FLUOROFOSZFONÁTTAL SZENNYEZETT LÉGTÉRBE

Absztrakt

A cikkben egy katonai vegyi érzékelő alkalmazhatóság szempontjából meghatározó fő paraméterek diizopropil-fluorofoszfónáttal szennyezett légtérben történő vizsgálatának eredményeit mutatjuk be. A vizsgálat során felhasznált érzékelők interdigitális elektródaira felvitt arany szolt alkil-tiollal stabilizálták. A szolban az egymástól elszigetelt arany részecskék jellemző mérete 3-4 nm volt. Az érzékelők vizsgálat előtti minősítése egy Transzmissziós elektron-mikroszkópos és Elektrokémiai impedancia spektroszkópiás vizsgálati módszeren alapuló eljárással történt. A vizsgálatok eredményeként a vizsgálati módszer továbbfejlesztésére teszünk javaslatot.

The results of examination of the main parameters determining applicability of military chemiresistors are showed in this paper. The examination was carried out in an environment contaminated with Diisopropyl fluorophosphate. The gold sol covering interdigital electrodes of chemical sensors examined was stabilized with alkyl-thiol. In sol the typical size of gold particles isolated from one another was between 3 and 4 nm. Qualification of the sensors prior to the examination was performed by the use of a procedure based on measurements with Transmission Electron Microscope and Electrochemical Impedance Spectroscopy. As a result, further development of method of examination is proposed.

Kulcsszavak: szenzor, érzékelő, arany, nanorészecske, érzékenység, szol, diizopropil-fluorofoszfónát ~ sensor, gold, nanoparticles, sensitivity, sol, diisopropyl fluorophosphate

BEVEZETÉS

Az ABV laboratóriumok intenzív fejlesztése világszerte a környezeti minták szennyező anyag tartalmának meghatározására és monitorozására szolgáló egyszerű, gyors és megbízható eljárások kidolgozására irányul.

Ebbe a kutatási-fejlesztési irányvonalba illeszthetők, a kémiai érzékelőkkel végzett kutatások, amelyek szorosan kötődnek a nanoszerkezetű anyagokkal folytatott kutatások területén jelentkező eredményekhez. A mikro- és nano-méretű (részecskeméret: 10^{-6} – 10^{-9} m) „objektumokkal” végzett kutatások során egyfelől az anyagok olyan új különleges tulajdonságait ismerik meg, amelyek csak erre a mérettartományra jellemzők, másfelől új vagy a különleges körülményekre adaptált meglévő módszerekkel és technikákkal érnek el eredményeket.

Az érzékelők világát a hordozók, az érzékelő anyagok, a működési elvek és a műszaki megvalósítások változatossága jellemzi. Természetesen igaz ez a vegyi érzékelőkre is. [1-3]

A vegyi érzékelők kialakítását tekintve a jellemzően olcsó és egyszerű hordozó típusok az egymásba fogazott fésűs úgynevezett interdigitális elektródák, amelyek a dielektrikum kapacitásának és vezetőképességének mérésére alkalmasak. [1,4-7]

Az interdigitális elektródák bevonására a közkedvelt szol-gél módszer elterjedten alkalmazott. Ez a módszer többek között alkalmas vékony rétegek, nagyon finom és különleges alakú porok, valamint rendkívül porózus aerogélek kialakítására is. [1]

Az arany széles körben használatos nemesfém a szenzorgyártásban és a mikroelektronikában, mert nemcsak jó vezetőképességgel rendelkezik, hanem alkalmas önszerveződő anyagok létrehozására is. [1,5,7,8,9]

A nanoméretű aranyrészecskék szabályozott előállítása jól ismert az irodalomban. [10-13] A vizsgált érzékelők esetében az interdigitális elektródákra felvitt érzékelő anyag alkil-tiollal stabilizált arany szol volt.

Az általunk vizsgált vegyi érzékelő típusoknál megfigyelték, hogy az érzékelő anyagban lévő arany nanoszemcsék méretének meghatározó hatása van a vezetőképességre. [14] Az optimális szemcseméretet az irodalomban 1 és 5 nm közé teszik. [15]

A szemcseméret meghatározására jól bevált technológia a Transzmissziós Elektron-Mikroszkópos (TEM) vizsgálat. [1,4,16]

Az elkészült laboratóriumi érzékelőket az elektrokémiai reakciók mechanizmusainak és különböző, például önszerveződő rétegek vizsgálatában sikerrel alkalmazott [17-20] Elektrokémiai Impedancia Spektroszkópiás (EIS) vizsgálatnak vetettük alá, amelynek eredményeit a felhasználhatóság szempontjából értékeltük.

Az impedancia spektroszkópia lehetővé teszi összetett folyamatok egyidejű vizsgálatát, a dielektromos tulajdonságok megváltozásának nyomon követését és az optimális mérési helyek meghatározását.

Az impedancia spektrumok ábrázolása Nyquist ($\text{Im}Z$ vs. $\text{Re}Z$) valamint Bode ($|Z|$ vs. f és θ vs. f) módban történik. Az impedancia kétféle ábrázolása közötti összefüggés:

$$\tan \theta = \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}, \text{ ill. } |Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2}$$

ahol:

Θ : A fáziseltolás szöge

f: A frekvencia

|Z|: Az impedancia magnitúdó

Re(Z): Az impedancia reális része

Im(Z): Az impedancia képzetes része

Eredményeink reprezentálása szempontjából a spektrum Bode ábrázolását részesítettük előnybe.

A toluolra telített légtérben minősített érzékelőket diizopropil-fluorofoszfonáttal szennyezett légtérben vizsgáltuk.

MÓDSZEREK

Az érzékelők

A vizsgálati célra kialakított kémiai érzékelők hordozói mindenesetben az Auter Elektronika Kft. által legyártott interdigitális elektródák voltak. A polimer alapra hagyományos nyomtatott áramkörök készítési technológiával alakították ki a néhány μm vastagságú réz elektródamintázatot. Az 1 cm^2 felületű interdigitális elektródák fogazatainak szélessége $0,5 \text{ mm}$ volt. A 13 pár fogazatú kialakítást $15 \mu\text{m}$ fogközi távolság jellemezte.

Az érzékelő anyag előállítás (Trif László MTA KK) az irodalomban is ismert, és más kutatócsoportok által már érzékelő készítésre alkalmazott kétfázisú kémiai redukciós Brust-Schiffirin módszerrel történt [16,21,22]

A szintézis lényege, hogy az AuCl_4 -t vizes oldatból tetra-oktil-ammónium-bromid tenzides fázistranszferrel toluolos oldatba viszik és NaBH_4 -al redukálják tiol jelenlétében. A nanorészecskék méretét az arany-tiol aránnyal szabályozzák. Az alkil-tiollal stabilizált arany nanorészecskéket tartalmazó szol levegőn hosszú ideig stabil marad és többnyire az egyszerű szerves vegyületekhez hasonló módon kezelhető.

A Transzmissziós elektron-mikroszkópos vizsgálatok során nagy energiájú elektronsugár halad át egy vékony mintán, többek között információt biztosítva a minta részecske eloszlásáról. [1] A TEM technológia hasznosságát jól jellemzi az 1 nm -es vagy annál jobb felbontás. A vegyi érzékelő készítéséhez előállított szolban az arany nanoszemesék méretét Morgagni 268D Transzmissziós elektron-mikroszkóppal határozták meg.

Az előállított vegyi érzékelők Elektrokémiai Impedancia Spektroszkópiás vizsgálatára az MTA KK Elektrokémiai laboratóriumában került sor. A Solartron 1286 potenciosztát és a Solartron 1250 Frekvenciaválasz analizátorból álló műszerrel 10 mérési pont/dekád felbontásban, a $0,1 \text{ Hz} - 65 \text{ kHz}$ frekvenciatartományban végezték a méréseket. A 10 mV amplitúdójú szinuszos bemeneti jelet adva az érzékelőre mérik az autointegrációval szabályozott áram válaszjelet. Az impedancia mérés vezérlése a Zplot szoftverrel, az impedancia spektrum ábrázolása és kiértékelése Zview szoftverrel történt. Az eredményeket alátámasztó diagramok az alapadatok importálását követően MS Excel szoftverrel ábrázoltuk.

Az érzékelőket párhuzamos RC körrel modelleztük. Az ellenállást és a kapacitást egy adott frekvencián az impedancia értékek valós és képzetes részéből a következő összefüggések alapján számoltuk:

$$R = \frac{\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2}{\operatorname{Re}(Z)},$$

valamint:

$$C = \frac{-\operatorname{Im}(Z)}{\omega \cdot (\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2)}$$

ahol:

C: A kapacitás

R: Az ellenállás

$\omega = 2\pi f$

Vizsgálatok szennyezett légtérben

A diizopropil-fluorofoszfónáttal (DFP) szennyezett légtér koncentrációjának beállítása egy dinamikus koncentráció beállító készülékkel történt. A szennyezett légtérből vett minták DFP tartalmát egy Varian 3800 Gázkromatográfból (GC) és 1200 MS/MS kombinált tömegspektrométerből (MS) kialakított GC-MS berendezéssel mértük. A DFP-vel szennyezett légtérben végzett vizsgálatokra HM FLÜ Technológiai Igazgatóságának Vegyi laboratóriumában került sor az MTA KK Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztálya által biztosított mérőberendezéssel.

A mérőberendezés a Zplot szoftvervezérlésű Solartron 1286 potenciosztát és a 1250 frekvenciaválasz analizátor elemekből került kialakításra. A kételektródos elrendezésben 10 mV amplitúdójú szinuszos potenciáljelet adva az érzékelőre, mértük az áram válaszjelet. A mérési elrendezést az 1. ábrán mutatjuk be.

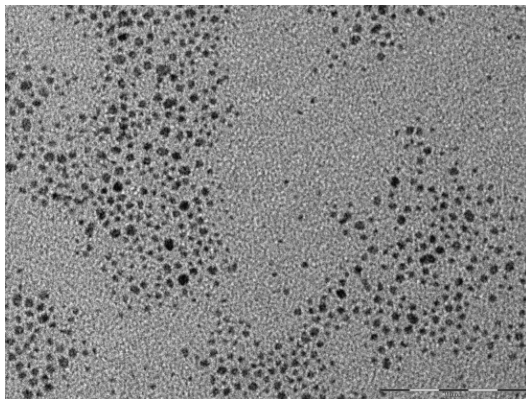


1. ábra. Az alkalmazott mérési elrendezés (Molnár Árpád)

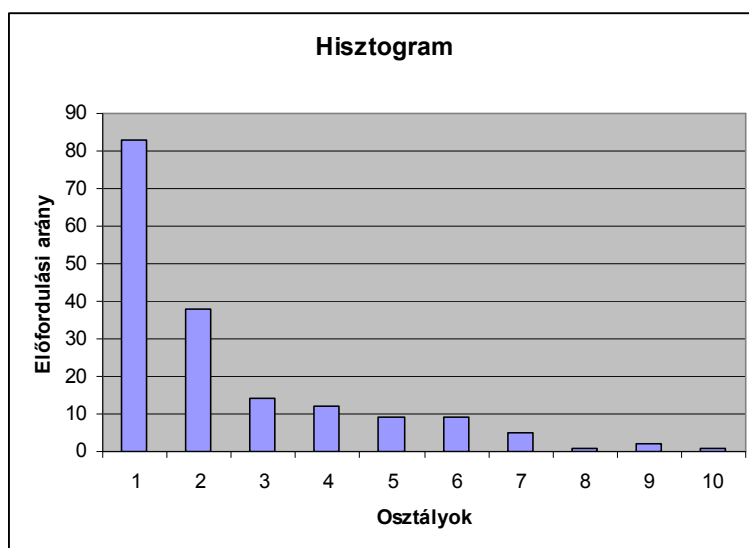
EREDMÉNYEK

Az érzékelők

Az elkészített arany nanoszolokban a részecskeméret meghatározást a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alapján végezték (2. ábra). A kiértékelő szoftver felületintervallumokba tartozó részecskéket számlál meg, majd ábrázolja a felületi intervallum-előfordulási arány függvényét.



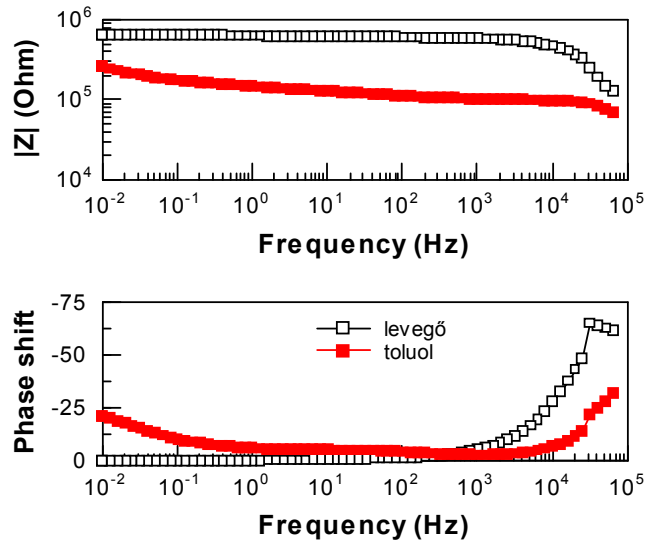
2. ábra. TEM felvétel a szolról 50 nm-es skálával (Német Péter MTA KK)



3. ábra. A részecske felület előfordulási arány (Német Péter MTA KK)

A TEM felvétel alapján a meghatározott átlagos részecskeátmérő 3-4 nm (3. ábra) volt.

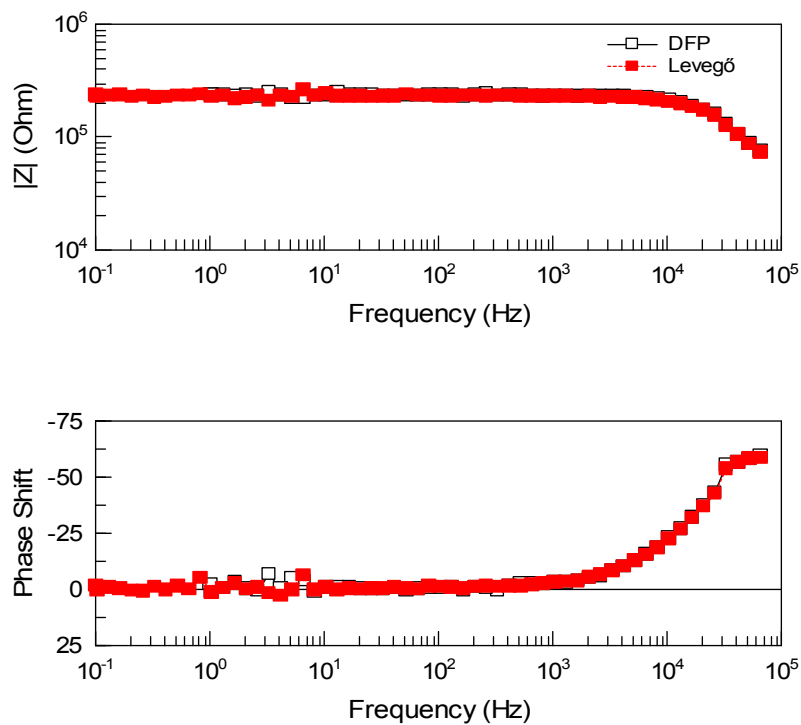
Elektrokémiai impedancia spektroszkópiás vizsgálat eredményeként jól látható a levegőn és a toluolra telített légtérben mért impedancia különbsége, ami 1 és 1 kHz között meghaladja 6×10^5 Ohm-ot.



4. ábra. A vegyi érzékelő tiszta levegőn és toluolra telített levegőn mért EIS spektrumának Bode ábrázolása (Felhősi Ilona MTA KK)

Vizsgálatok szennyezett légtérben

A mérőeszközzel mért egyik jellemző EIS spektrumot az 5. ábrán mutatjuk be.



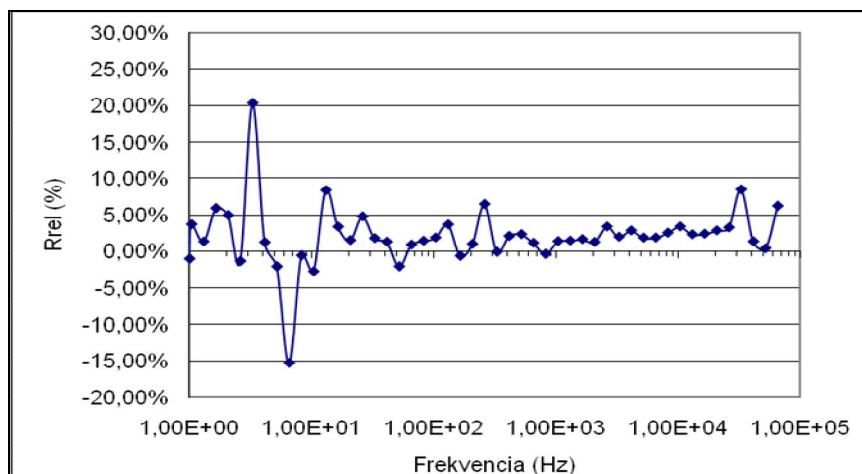
5. ábra. A vegyi érzékelő tiszta levegőn és DFP vel szennyezett levegőn mért EIS spektrumának Bode ábrázolása (Felhősi Ilona MTA KK)

Az 5. ábrán az ábrázolásban nem látható a levegőn és DFP-vel szennyezett légtérben mért magnitúdók különbsége ezért célszerű bevezetni az R_{rel} relatív ellenállás fogalmát, amivel jellemezhető az érzékenység. [1,6]

$$R_{rel} = \frac{R_a - R}{R}$$

Ahol: R_a : Az analizált anyag ellenállása
 R : A levegőn mért ellenállás

Az alkil-tiollal stabilizált arany nanorészecskékkel bevont vegyi érzékelő esetében a relatív ellenállás változást a frekvencia függvényében a 6. ábrán mutatjuk be



6. ábra. A vegyi érzékelőn mért relatív ellenállás változása a frekvencia függvényében (Molnár Árpád)

A 6. ábra jól látható, hogy a zaj miatt 1 KHz-nél vagy a felett érdemes a vegyi érzékelő koncentráció-relatív ellenállás változás függését felvenni.

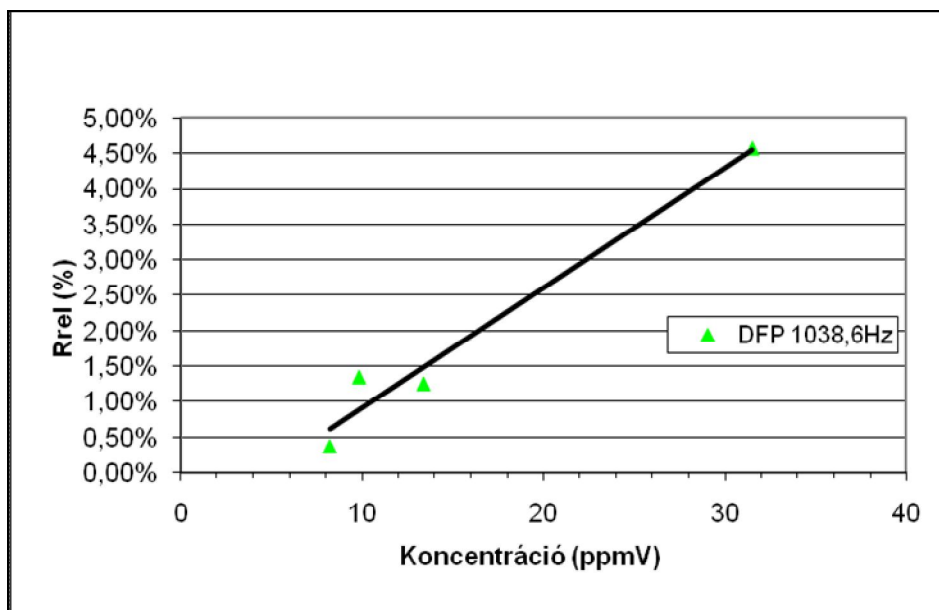
A vizsgálat során mért DFP koncentrációkat az 1 táblázatban adjuk meg.

1. táblázat. DFP szennyezettségi adatok

Koncentráció		Rrel
ng/ml	ppmV	1038,6 Hz
60,1	8,2	0,4%
71,9	9,9	1,3%
97,5	13,4	1,3%
230,2	31,5	4,6%

A DFP koncentráció és a 1038,6 Hz-en mért impedanciákból számolt relatív ellenállásokat a következő diagramon mutatjuk be. (7. ábra) A diagram adatait lineáris regresszió módszerével közelítettük.

Az egyenes egyenlete: $R_{rel} = 0,00169 \times K + 0,00779$
 ahol a K : A DFP koncentráció ppmV-ben megadva
 A korreláció értéke: $r^2 = 0,98389$



7. ábra. A vegyi érzékelő koncentráció relatív ellenállás karakterisztikája (Molnár Árpád)

AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A vizsgált alkil-tiollal stabilizált arany szolokkal bevont vegyi érzékelő típusoknál megfigyelték, hogy az érzékelő anyagban lévő arany nanoszemcsék méretének meghatározó hatása van a vezetőképességre. [14] Az optimális szemcseméretet az irodalom szerint 1 és 5nm között van. [15]

A TEM vizsgálatok eredményeként az átlagos részecskeátmérő 3 - 4 nm volt, ami alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált szol alkalmazható az interdigitális elektródákon. Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérés eredmény jó egyezése a korábbi mérések eredményeivel igazolja, hogy a vegyi érzékelők elkészítése nyomán az érzékelő anyag felvitele során a megfelelő borítottságot, [16, 22] úgy alakították ki, hogy az arany nanorészecskék a művelet közben nem aggregálódtak.

A vegyi érzékelő koncentráció relatív ellenállás karakterisztikáját vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a lineáris regressióval illetett egyenest interpolálva 4 ppmV DFP koncentrációt érhetünk. Ez a koncentráció egy nagyságrenddel haladja meg az irodalomban található adatokat. [23]

Figyelembe véve a mérés technológia fejlődését,[7] egy célműszerrel kedvezően befolyásolható a vegyi érzékelő érzékenysége.

KÖVETKEZTETÉSEK

Egy vegyi érzékelő gyártás kritikus lépéseinek ellenőrzéséhez és kézben tartásához, jól kihasználhatók a TEM és az EIS lehetőségei. A vizsgálatok megbízható információt biztosítanak az elkészült szolok arany nanoszemcse méret eloszlásáról és minősítik a szol felvitelét.

A relatív ellenállás vizsgálatával, amely szoros kapcsolatban áll az érzékelő érzékenységevel, felvehető a koncentráció relatív ellenállás karakterisztika, amely az az adott vegyi érzékelőt minősíti a mért gázra.

Figyelembe véve a méréstechnológia fejlődését, javasoljuk egy célműszer fejlesztését, amely várhatóan javíthatja a mérés érzékenységét.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetüket fejezik ki Dr. Felhősi Ilonának, Trif Lászlónak, Molnár-Vörös Nikoletta és Dr. Németh Péter, az MTA Kémiai Kutatóközpont műszereinek használatáért, az eredmények értékelésében nyújtott tanácsokért, valamint az NKTH-nak a METANANO projekt támogatásáért.

Irodalomjegyzék

- [1] K. Kalantar-zadeh, B. Fry: Nanotechnology-Enabled Sensors. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2008.
- [2] M.K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth, S.C. Negi, S.R. Vadera, and N. Kumar: Nanotechnology Applications for Chemical and Biological Sensors. Defence Science Journal, Vol. 58, No. 5, September 2008, pp. 636-649.
- [3] V.K. Khanna: Nanoparticle-based Sensors. Defence Science Journal, Vol. 58, No. 5, September 2008, pp. 608-616.
- [4] H. Ahn, A. Chandekar, B. Kang, C. Sung, J.E. Whitten: Comparison of Solubility and Vapor Sensing Properties of Methyl- and Thiophene-Terminated Alkanethiol-Protected Gold Nanoparticle Films. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 42 (2005) 1477–1487.
- [5] L. Wang, N.N. Kariuki, M. Schadt, D. Mott 1, J. Luo, C. Zhong, X. Shi, C. Zhang, W. Hao, S Lu, N. Kim, J. Wang: Sensing Arrays Constructed from Nanoparticle Thin Films and Interdigitated Microelectrodes. Sensors, 6 (2006) 667-679.
- [6] P. Pang, J. Guo, S. Wu, Q. Cai: Humidity effect on the dithiol-linked gold nanoparticles interfaced chemiresistor sensor for VOCs analysis. Sensors and Actuators B 114 (2006) 799–803.
- [7] D. Rairigh, A. Mason, M. P. Rowe, E. T. Zellers: Baseline Resistance Cancellation Circuit for High Resolution Thiolate-Monolayer-Protected Gold Nanoparticle Vapor Sensor Arrays. Circuits and Systems, (2008) 2002-2005.
- [8] R.W. French, E.V. Milsom, A.V. Moskalenko, S.N. Gordeev, F. Marken: Assembly, conductivity, and chemical reactivity of sub-monolayer gold nanoparticle junction arrays. Sensors and Actuators B 129 (2008) 947–952.

- [9] J. Rivera-Gandí, C.R. Cabrera: Self-assembled monolayers of 6-mercapto-1-hexanol and mercapto-n-hexyl-poly(dT)18-fluorescein on polycrystalline gold surfaces: An electrochemical impedance spectroscopy study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 605 (2007) 145–150.
- [10] M. Brust, C.J. Kiely, Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 202 (2002) 175–186.
- [11] V.H. Perez-Luna, K. Aslan, P. Betala: Colloidal Gold, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, American Scientific Publishers, 2004 pp. 27–49.
- [12] Y. Tan, Y. Li, D. Zhu: Noble Metal Nanoparticles, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, American Scientific Publishers, 2004 pp. 9–40.
- [13] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346.
- [14] R.R. Smardzewski, N.L. Jarvis, A.W. Snow, H. Wohltjen: “Metal-Insulator-Metal Ensemble (MIME) Chemical Detectors”, *Nanotech2004 Nanotechnology Conference & Trade Show, Proceedings Vol. 3*, pp. 163- 4, Boston, 7-11 March 2004.
- [15] M.G. Ancona, A.W. Snow, E.E. Foos, W. Kruppa, R. Bass: Scaling Properties of Gold Nanocluster Chemiresistor Sensors. *IEEE Sensors Journal*, vol. 6, No. 6, (2006).
- [16] N.Molnár Vörös, R. Patakfalvi, I. Dékány: Alkylthiol-functionalized gold nanoparticles for sensing organic vapours: The connection between the adsorption isotherm and the sensor resistance. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 329 (2008) 205–210.
- [17] D.D. Macdonald: Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1376–1388.
- [18] P. L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi: Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta*. Vol. 41. Nos. 1/8. pp. 1073. 1082, 1996.
- [19] J.M. McIntyre, H.Q. Pham: Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations. *Progress in Organic Coatings* 27 (1996) 201-207.
- [20] I. Felhősi, E. Kálmán, P. Póczik: Corrosion Protection by Self-Assembly. *Russ. J. Electrochem.*, 38 (2002) 230-237
- [21] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman: Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 801-802.

- [22] A.W. Snow, H. Wohltjen: Colloidal Metal-Insulator-Metal Ensemble Chemiresistor
Sensor Anal. Chem. 1998, 70, 2856-2859
- [23] Halász, L.; Grósz, Z.: ABV védelem; Egyetemi jegyzet, ZMNE, Budapest, 2001