PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLE THIN FILMS FOR SENSING APPLICATIONS

Mr. Stephan Thierry Dubas

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Materials Science

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2007

การเตรียมฟิล์มบางของอนุภาคนาโนซิลเวอร์สำหรับการประยุกต์ทางการรับรู้

นายสเตฟราน เทียรี ดูเบส

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550

Thesis Title	PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLE THIN FILMS FOR SENSING APPLICATIONS
By	Mr. Stephan Thierry Dubas
Field of Study	Materials Science
Thesis Advisor	Associate Professor Vimolvan Pimpan, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

S. Hannongbua ..... Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

S. Chuayjuljit ..... Chairman

(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

Vimolvan Pimpan ..... Thesis Advisor

(Associate Professor Vimolvan Pimpan, Ph.D.)

..... External Member

(Associate Professor Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

Srikulkit ..... Member

(Associate Professor Kawee Srikulkit, Ph.D.)

Pranut Potiyaraj ..... Member

(Associate Professor Pranut Potiyaraj, Ph.D.)

นายสเตฟราน เทียรี ดูเบส:การเตรียมฟิล์มบางของอนุภาคนาโนซิลเวอร์สำหรับการประยุกต์ทางการรับรู้. (PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLE THIN FILMS FOR SENSING APPLICATIONS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์ 131 หน้า.

อนุภาคนาโนซิลเวอร์สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยารีดักชันของซิลเวอร์ไนเตรตด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ในภาวะที่มีพอลิอิเล็กโทรไลต์ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารจับอนุภาคชนิดของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ได้แก่ เกลือโซเดียมของพอลิเมทาคริแอสิด เกลือโซเดียมของพอลิอะคริลิกแอสิด เกลือโซเดียมของพอลิ 4-สไตรีนซัลโฟนิกแอสิด โซเดียมแอลจีเนต และกรดฮิวมิก โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นตั้งแต่ 0.1, 0.5, 1, 5 และ 10 มิลลิโมลาร์ สารละลายที่ได้ทั้งหมดแสดงแถบพลาสมอน ที่เข้ม ณ ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิดอนุภาคนาโนซิลเวอร์ การเตรียมฟิล์มบางจากอนุภาคนาโนซิลเวอร์นี้ทำได้โดยใช้เทคนิคเลเยอร์บายเลเยอร์ ทั้งนี้ เวลาในการจุ่ม การเจือจาง และแรงไอออนิกของสารละลายต่างส่งผลต่อการเติบโตของฟิล์ม ผลของการวัดรอยบุ๋มระดับนาโนแสดงให้เห็นว่าความแข็งของฟิล์มลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารจับอนุภาคที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนซิลเวอร์มีค่าต่ำ

การทดสอบสมบัติการรับรู้ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ทำในรูปแบบของสารละลาย และฟิล์มบาง โดยพบว่า เฉพาะฟิล์มที่เตรียมในภาวะที่ความเข้มข้นของสารจับอนุภาคเป็น 0.1 มิลลิโมลาร์เท่านั้นที่สามารถใช้สำหรับการรับรู้ต่อสารอินทรีย์ นอกจากนี้ ยังพบว่า ณ ความเข้มข้นนี้ สารละลายของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่จับด้วยโซเดียมแอลจีเนตมีความไวต่อสารอินทรีย์สูงสุด และฟิล์มของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ชนิดนี้ แสดงการเปลี่ยนของสีจากเหลืองในน้ำเป็นแดงในเมทานอลหรือเอทานอล โดยการรับรู้ที่ดีที่สุดเกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนของแอลจีเนตต่อซิลเวอร์ไนเตรตเป็น 0.1:1 ในกรณีของการรับรู้ต่อสารฆ่าวัชพืช พบว่า สีของสารละลายอนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่จับด้วยกรดฮิวมิกเปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองเป็นส้มแดง และม่วง เมื่อความเข้มข้นของสารฆ่าวัชพืช เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การปรับความไวต่อการรับรู้ของฟิล์มยังสามารถทำได้โดยการดัดแปรผิวของฟิล์มด้วยพอลิเมอร์ที่เป็นพอลิแคตไอออนิก

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2550

487 38551 23 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEY WORD: SILVER / NANOPARTICLES / LAYER-BY-LAYER / SENSORS / FILMS

Mr. STEPHAN THIERRY DUBAS : PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLE THIN FILMS FOR SENSING APPLICATIONS. THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROFESSOR VIMOLVAN PIMPAN, Ph.D., 131 pp.

Silver nanoparticles were prepared by the reduction of silver nitrate with sodium borohydride in the presence of a polyelectrolyte acting as a capping agent. Different polyelectrolytes were used including poly(methacrylic acid, sodium salt), poly(acrylic acid, sodium salt), poly(4-styrene sulfonic acid-*co*-maleic acid, sodium salt), sodium alginate and humic acid. Their concentrations were varied from 0.1, 0.5, 1, 5 and 10 mM. All prepared solutions exhibited a strong plasmon band at the wavelength of 400 nm confirming the formation of silver nanoparticles. Layer-by-layer technique was used to deposit silver nanoparticles into thin films. The growth of these films was affected by the dipping time, the dilution and the ionic strength of the solution. Nanoindentation measurements revealed that the film hardness decreased when lower concentrations of capping agents were used in the preparation of the silver nanoparticles.

Sensing properties of silver nanoparticles were then investigated in the forms of solution and thin film. It was found that only nanoparticles prepared in the presence of 0.1 mM of capping agents could be used for organic compound sensing. It was also observed that at this concentration, alginate-capped silver nanoparticle solution had the highest sensitivity to organic compounds while its thin film displayed a strong color shift from yellow in water to red in methanol and ethanol. The best detection was achieved when the ratio of alginate:silver nitrate was 0.1:1. In the case of herbicide sensing, it was found that the color of humic acid-capped silver nanoparticle solution changed from yellow to orange red and purple with increasing herbicide concentration. Furthermore, an improvement of the sensing sensitivity of the film could be done by the modification of film surface with a layer of polycationic polymer.

Department Materials Science Student's signature S Dubas

Field of study Materials Science Advisor's signature Vimolvan Pimpan

Academic year 2007

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to first express my gratitude to my advisor Assoc. Prof. Dr. Vimolvan Pimpan, who followed me during my PhD study. She has been of great help and great support during all the steps of the pHD and I am very thankful to her. I would like to thanks also Associate Professor Werasak Udomkichdecha , Professor Hannongbua and Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit who supported me during my doctorate curriculum and who allowed my special status. I also would like to thanks the rest of my committee member Associate Professor Kawee Srikulkit and Associate Professor Pranut Potiyaraj for their kind support.

Although I was detached from the PhD student group in the material science department, I want to thanks all the PhD students from the polymer division of the materials science department for their help with special thanks to Mr. Pirat for his extensive coaching on textile technology during my qualifying exam. I also want to thanks my colleague at the metallurgy and materials science research institute for their support and motivation especially to Dr. Siriphan.

I also would like to thanks my mum and my family in France for their support. My last thanks will go to my wife and my son for their love, support and for being my inspiration. Thank you for supporting me, supporting me and supporting me.

TABLE OF CONTENT

CHAPTER Page

CHAPTER Page

CHAPTER Page

LIST OF FIGURES

FIGURE Page

FIGURE Page

FIGURE Page

FIGURE Page

FIGURE Page

FIGURE Page

LIST OF TABLES

TABLE Page

LIST OF ABBREVIATIONS

PE	:	Polyelectrolyte
PEM	:	Polyelectrolyte multilayer layers
LbL	:	Layer-by- layer
PDADMAC	:	Poly(diallyldimethylammonium chloride)
CoPSS	:	Poly(styrene sulfonate-co-maleic acid, sodium salt)
Alginate	:	Sodium alginate
PMA	:	Poly(methacrylic acid sodium salt)
PAA	:	Poly(acrylic acid, sodium salt)
HA	:	Humic acid
PSS	:	Poly(styrene sulfonate, sodium salt)
PNO4VPI	:	Poly (N-octyl-4-vinyl pyridinium iodide)
SPEEK	:	Sulfonated poly(ether-ether ketone)
mM	:	milli Molar
V	:	Volts
μm	:	Micrometer
nm	:	nanometer
TEM	:	Transmission electron microscope
AFM	:	Atomic force microscope
LSPR	:	Localized surface plasmon resonance
UV-Vis	:	Ultra violet-visible