भारतीय वैज्ञानिक एवं औद्योगिक अनुसंधान पत्रिका
वर्ष 34 अंक (1) जून 2026 पृ. 106-109
DOI : 10.56042/bvaap.v34i1.31477

पृष्ठ-संवर्धित रमन स्पेक्ट्रोस्कोपी हेतु विद्युतरासायनिक त्रिविमीय मुद्रित धातु नैनोकण

नेत्रपाल सिंह[1,2], मनोज गोस्वामी[1,2], एन सतीश[1,2] एवं सुरेंद्र कुमार[1,2]

[1]वैज्ञानिक एवं नवीकृत अनुसंधान अकादमी (एसीएसआईआर), गाज़ियाबाद- 201002 उत्तर प्रदेश (भारत)
[2] सीएसआईआर-प्रगत पदार्थ तथा प्रक्रम अनुसंधान संस्थान (एम्प्री), भोपाल- 462026 मध्य प्रदेश (भारत)
[ई-मेलः surenderjanagal@gmail.com एवं surender.ampri@csir.res.in]

सारांशः विद्युत रासायनिक त्रिविमीय मुद्रण (ई३डीपी) या विद्युतरासायनिक योजक विनिर्माण (ईसीईएम), त्रिआयामी मुद्रण प्रक्रियाओं का एक नया रूप है। इस प्रक्रिया में धात्विक संरचनाओं के निर्माण हेतु धात्विक आयनों का उनके विलयनों से एक समुचित विभवान्तर का प्रयोग कर एक सुचालित सतह पर वैद्युत रासायनिक न्यूनीकरण किया जाता है। उपरोक्त धात्विक कणों को परत-परत रूप में जमा करके वांछित त्रिआयामी आकार प्राप्त किए जा सकते हैं। इस तकनीक का संभावित प्रयोग त्रिआयामी माइक्रो और नैनो-धातुरसायनिक संरचनाओं को बनाने में किया जा सकता है। इस अध्ययन में, इस प्रक्रिया को पहली बार धात्विक नैनो-कणों के एक-चरण संश्लेषण के लिए एक नई तकनीक के रूप में उपयोग किया गया है, जिनका प्रयोग पृष्ठ-संवर्धित रमन स्पेक्ट्रोस्कोपी (एसईआरएस) हेतु किया गया है। एसईआरएस एक ऐसी प्रक्रिया है जिसमें रमन प्रक्रिया का उपयोग करके विश्लेष्य पदार्थ का अध्ययन किया जाता है। इसमें, संवेदक अणु को एक विशेष धातु की परत पर जमा किया जाता है, जिससे रमन संवेदनशीलता में वृद्धि होती है और विश्लेष्य अणु की खोज की जा सकती है। यहाँ पर रजत नैनो कणों का प्रयोग विभिन्न दवाओं के अन्वेषण हेतु किया गया है। इन कणों के माध्यम से प्रारंभिक रमन संकेतों को 10^7 के क्रम में संवर्धित किया जा सका है। नैनो स्तर पर एक नियंत्रित तरीके से मुद्रण करने की क्षमता इस प्रकिया के बारे में यह सुझाव देती है कि एसईआरएस परतों को इतने सटीक एवं सुलभ तरीके से बनाए जाने की क्षमता है जो इस प्रकिया में है वह किसी अन्य विधि कदाचित ही हो।

मुख्य शब्दः विद्युत रासायनिक त्रिविमीय मुद्रण, पृष्ठ-संवर्धित रमन स्पेक्ट्रोस्कोपी

Electrochemically three dimensional printed metal nanoparticles for surface-enhanced raman spectroscopy

Netrapal Singh[1,2], Manoj Goswami [1,2], N Sathish [1,2] & Surender Kumar [1,2]

[1]Academy of Scientific and Innovative Research (AcSIR), Ghaziabad-201002 Uttar Pradesh (India)
[2] CSIR-Advanced Materials and Processes Research Institute (AMPRI), Bhopal-462026 Madhya Pradesh (India)
[Email: surenderjanagal@gmail.com & surender.ampri@csir.res.in]

ABSTRACT

Electrochemical three-dimensional printing (E3DP) or electrochemical additive manufacturing (ECEM) is a new form of three-dimensional printing process. In this process, metal structures are formed by electrochemical reduction of metal ions from their solutions onto a conducting surface using a suitable potential difference. The desired three-dimensional shapes can be achieved by depositing the above metallic particles in a layer-by-layer manner. This technique has potential applications in creating three-dimensional micro- and nano-metallochemical structures. In this study, this process has been used for the first time as a new technique for the one-step synthesis of metallic nanoparticles, which have been used for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). SERS is a process that uses the Raman process to study an analyte. In this method, the sensing molecule is deposited on a special metal layer, which increases Raman sensitivity and allows for the detection of the analyte. Silver nanoparticles have been used to investigate various drugs. These particles have been shown to enhance the original Raman signal by an order of

10^7. The ability to print at the nanoscale in a controlled manner suggests that this process has the potential to create SERS layers with a precision and ease that no other method can.

Keywords: Electrochemical three-dimensional printing, electrochemical additive manufacturing,

परिचय

ई3डीपी उन प्रक्रियाओं में से एक है, जिसके द्वारा धातु सामग्री की नैनो या माइक्रोन स्तर पर प्रिंटिंग होती है। इस प्रक्रिया में, स्थानीयकृत विद्युतरासायनिक धातु निक्षेपण के सिद्धांत को एक योगात्मक विनिर्माण प्रक्रिया के साथ मिलाया जाता है ताकि धातु कणों को कमरे के तापमान पर सीधे कंप्यूटराइज्ड डिज़ाइन फाइल से उत्पादित किया जा सके।[1,2] यह प्रक्रिया पारंपरिक इलेक्ट्रोप्लेटिंग प्रक्रियाओं पर कई लाभ प्रदान करती है। एक बाहरी रूप से लागू वोल्टेज बायस विलयन में आयनों को सब्सट्रेट पर माइग्रेट करने, आयनों के न्यूनीकरण करने और सब्सट्रेट पर एक ठोस निक्षेपण बनाने का कारण बनता है।[3] पूरी प्रक्रिया कमरे के तापमान पर होती है, जिससे पारंपरिक प्रक्रियाओं में देखी जाने वाली तापीय दोषों से बचा जा सकता है।

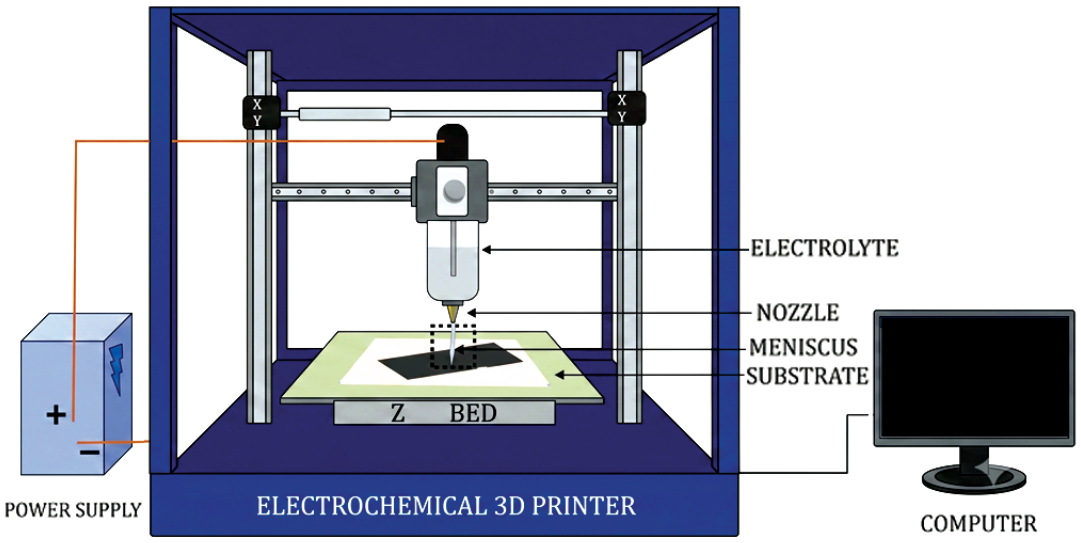
ई3डीपी में परमाणु-स्तरीय गुणवत्ता उत्पन्न करने की क्षमता है और साथ ही यह नैनोप्रौद्योगिकी के लिए अविश्वसनीय स्वतंत्रता प्रदान करता है।[4] ई3डीपी में हाल की प्रगति और इस क्षेत्र में चल रहे अनुसंधान के कारण यह प्रक्रिया कई अनुप्रयोगों के लिए महत्वपूर्ण बन गई है।[5] इन्हीं अनुप्रयोगों में से एक है एससीआरएस उपसतहों का निर्माण।

एससीआरएस एक तकनीक है जो धातु नैनोकणों की सतह पर अवशोषित अणुओं से रमन बिखरने वाले फोटॉनों का पता लगाकर विश्लेष्य पदार्थ की संरचना का अध्ययन करती है।[6] इस मामले में, धातु नैनोकणों द्वारा स्थानीयकृत सतह प्लाज्मों (एलएसपी) प्रेरित किए जाते हैं। एलएसपीआर के साथ उपसतह की सतह पर अवशोषित अणुओं से जुड़े रमन संकेतों को बहुत अधिक (10^4 के क्रम भी बहुत अधिक तक) बढ़ाया जा सकता है, जिससे संवेदनशीलता बढ़ती है। एससीआरएस की अच्छी संवेदनशीलता होती है और यह महत्वपूर्ण है क्योंकि इसे अत्यंत कम सांद्रता पर भी अध्ययन किया जा सकता है।[7,8]

यहाँ, सिल्वर उपसतह को ई3डीपी विधि का उपयोग करके प्रिंट किया गया है और एस्पिरिन डिटेक्शन के लिए एससीआरएस सक्रिय उपसतह के रूप में परीक्षण किया गया है। ई3डीपी प्रक्रिया की विस्तृत चर्चा प्रायोगिक अनुभाग में पाई जा सकती है। प्रस्तावित ई3डीपी विधि को अभी तक एससीआरएस सेंसर के अनुप्रयोग के लिए परीक्षण नहीं किया गया है। प्राप्त एससीआरएस संवर्द्धन कारक इस बात की पुष्टि करता है कि निकट भविष्य में नैनोप्रौद्योगिकी में इसका बहुत संभावित उपयोग है।

क्रियाविधि

यहाँ, यहाँ, रजत नैनोसंरचनाओं का उत्पादन एक ही चरण में पूरा किया गया जैसा कि चित्र 1 में दिखाया गया है। आवश्यक ज्यामितीय संरचना को CAD मॉडलिंग सॉफ्टवेयर का उपयोग करके उत्पादित किया गया और ITO उपसतह पर माउंट किया गया। $AgNO_3$ (इलेक्ट्रोलाइट) का एक जलीय घोल एक सिरिंज-नोजल असेंबली में भरा गया, जिसे प्रिंटर के प्रिंट हेड (MCube 3D ElectroDip) से जोड़ा गया था। प्लेटिनम (Pt) तार, जिसे 0.005 मोल $AgNO_3$ जलीय इलेक्ट्रोलाइट में डुबोया गया था, एनोड के रूप में कार्य करता है।



चित्र 1 — ई3डीपी प्रक्रिया द्वारा रजत नैनोकणों के निर्माण का योजना चित्र

ITO प्लेट कैथोड के रूप में कार्य करती है। एक कंप्यूटर-नियंत्रित प्रणाली के साथ, एनोड xy दिशा में चल सकता है। जब नोजल ITO के पर्याप्त करीब होता है और उपयुक्त वोल्टेज आपूर्ति की जाती है, तो नोजल और ITO प्लेट के बीच एक महीन मेनिस्कस बनता है। इस मेनिस्कस का उपयोग करते हुए, जो प्रिंट हेड के साथ एक दी गई दिशा में चलता है, इलेक्ट्रोलाइट घोल में रजत आयनों को न्यूनीकरण अभिक्रिया ($Ag^{+} + e^{-} = Ag$) के माध्यम से आवश्यक रजत नैनो संरचनाओं (3DPAg-As) का निर्माण किया जाता है।

परिणाम एवं विवेचना

• अभिलक्षणन

चित्र 2 में ITO पर तैयार किए गए 3DPAg-As उपसतह का X- किरण विवर्तन (XRD) स्पेक्ट्रा दर्शाया गया है। 3DPAg-As XRD स्पेक्ट्रा में Ag के सभी प्रमुख XRD शिखर दिखाई देते हैं, जिसमें किसी भी अशुद्धियों का संकेत नहीं है, जो इसकी क्रिस्टलोग्राफिक फेज शुद्धता की पुष्टि करता है।

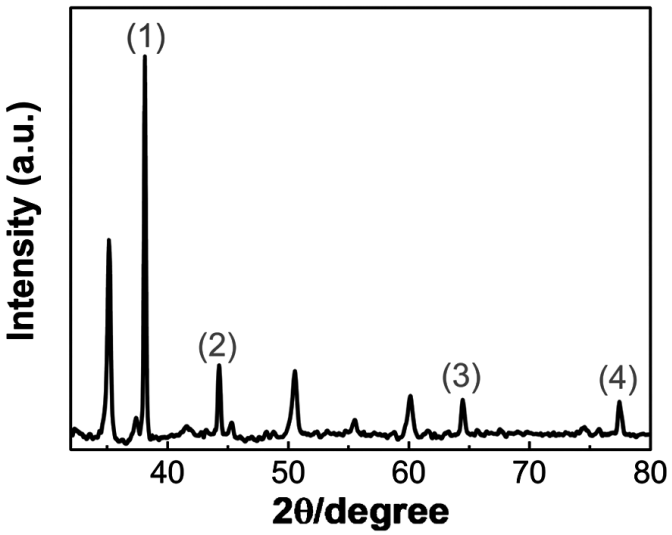
3DPAg-As उपसतह की प्लास्मोनिक प्रकृति का अध्ययन UV-Vis मापनों का उपयोग करके किया गया (चित्र 3)।

चित्र 3 की फील्ड-इमिशन स्कैनिंग इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी (FESEM) छवि में समूहीकृत नैनो-क्रिस्टलीय संरचना का निर्माण दिखाया गया है। यह एससीआरएस हॉट-स्पॉट क्षेत्रों को भी दर्शाता है। कणों का एकत्रीकरण और 'हॉट स्पॉट्स' की उपस्थिति इन नैनोकणों को एससीआरएस अनुप्रयोगों के लिए उपयुक्त बनाती है।

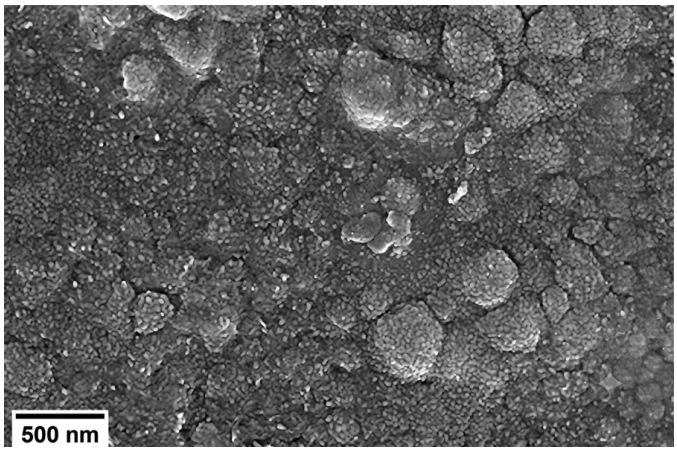
• एससीआरएस अध्ययन

चित्र 4 में एक ITO उपसतह पर 0.1 M ASA की रमन स्पेक्ट्रम (0.1 M ASA@ITO) के साथ, एक 3DPAg-As उपसतह पर 10^{-6} M ASA की संबंधित SERS स्पेक्ट्रम (10^{-6} M ASA@3DPAg-As) को दिखाया गया है। ITO पर ASA ने बहुत कम तीव्रता के साथ मॉलीक्यूलर अधिक्रियाएँ प्रकट की। हालांकि, ASA को 3DPAg-As उपसतह पर ड्रॉप-कास्ट करने पर, रमन सिग्नल को काफी बढ़ाया गया। रमन सिग्नल में इस वृद्धि का मुख्य कारण 3DPAg-As उपसतह में चांदी के नैनोकणों के LSPR और इन नैनोकणों के चारों ओर मजबूत विद्युत क्षेत्रों का उत्पन्न होना है।

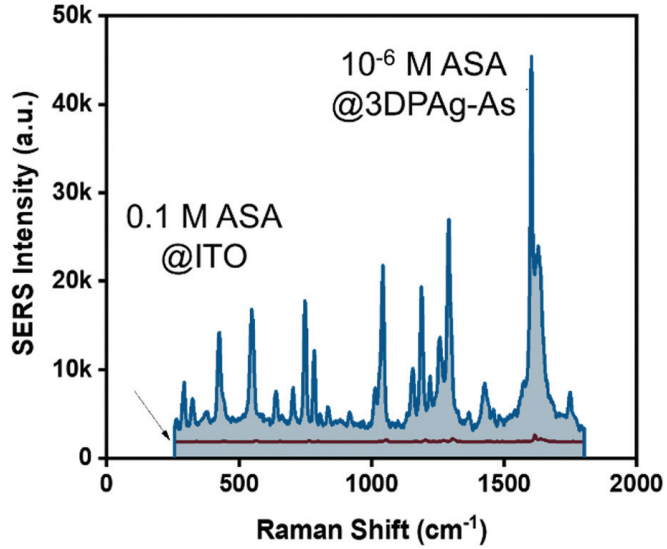
1500 सेमी$^{-1}$ से कम स्पेक्ट्रल क्षेत्र में कई रमन बैंड्स देखे गए। विशेष रूप से, एस्टर समूह पहले 1015 सेमी$^{-1}$ पर एक विस्तारण मोड के रूप में प्रकट हुआ, जिसके साथ 1046 सेमी-1 पर फेनिल समूह की कमजोर रिंग श्वास दिखाई दी। इसके बाद, CH मोड को निम्न



चित्र 2 — 3DPAg-As उपसतह का X- किरण विवर्तन स्पेक्ट्रा



चित्र 3 — रजत नैनोकणों की FESEM छवि।



चित्र 4 — 0.1 M ASA@ITO का रमन और 10-6 M ASA@3DPAg-As उपसतह के संबंधित एससीआरएस मापण।

स्पेक्ट्रल क्षेत्र में देखा जा सकता था, जो 1145 और 1192 सेमी$^{-1}$ पर प्रकट हुआ, जिसके बाद 1296 सेमी$^{-1}$ पर कार्बोक्सिल समूह के विस्तारण मोड दिखाई दिया। फेनिल समूह में कार्बन अणुओं का विस्तारण मोड 1606 सेमी$^{-1}$ पर पाया गया, साथ ही 1622 सेमी$^{-1}$ पर कार्बोक्सिल समूह के CO विस्तारण कंपन भी मिला।

जैसे ही एस्पिरिन की आक्षेपण सांद्रता कम होती है, उसके पीक आणविक कम्पन की मजबूती भी कम होती है। इसका कारण यह है कि कम संख्या में अणुओं और कम आणविक कम्पन होती हैं, जिससे 10^{-8} M से कम एस्पिरिन की आक्षेपण सांद्रता पर उसकी कम्पन को पता लगाना मुश्किल होता है। प्रस्तावित एससीआरएस-सक्रिय रजत नैनोकण उपसतह का पाया गया कि वह 10^{-9} M (अत्यंत कमजोर सिग्नल) पर भी एस्पिरिन के अणुओं को पहचान सकता है। इस तरह, ई३डीपी द्वारा बनाई गई रजत नैनोकण उपसतह 10^{-8} M के लगभग एस्पिरिन की आक्षेपण सांद्रता को पता करने के लिए संवेदनशील है।

• वृद्धि कारक (EFs) गणना

3DPAg-As उपसतहों के लिए ASA के साथ औसत एससीआरएस EFs को समीकरण (1) का उपयोग करके निर्धारित किया गया।

$$EF = (I_{SERS}/ I_{NR})x(C_{NR}/C_{SERS}) \quad (1)$$

यहाँ, I_{SERS} और INR संबंधित रूप से एससीआरएस और सामान्य रमन में देखी गई समेकित प्रतिष्ठितियाँ हैं। जबकि C_{SERS} और C_{NR} एससीआरएस और रामन स्कैटरिंग के लिए उपयोग की गई ASA विलय की सांद्रताओं को प्रदर्शित करती हैं।

एससीआरएस और सामान्य रमन मापणों के लिए ASA की सांद्रतायें क्रमशः 10^{-6} और 0.1 M ली गयी हैं। 1606 cm^{-1} पर ASA बैंड का उपयोग EF गणना को दिखाने के लिए किया गया है। विस्तृत EF गणना निम्नलिखित हैः

हमारे पास, I_{SERS} = 48,866, I_{NR} = 786, C_{NR} = 0.1 M, और $C_{SERS} = 10^{-6}$ M हैं

सभी मानों को समीकरण (1) में डालने सेः

$$EF = 2\text{-}02\times10^{7}.$$

परिणाम

हमने शुद्ध रजत के नैनोपार्टिकल उपसतहों को बनाने के लिए ई३डीपी प्रक्रिया का प्रदर्शन किया। इन उपसतहों का परीक्षण एस्पिरिन के पता लगाने के लिए एससीआरएस उपसतहों के रूप में किया गया। उपसतहों को 3.0 V पर निक्षेपित किया गया और फिर विभिन्न तकनीकों का उपयोग करके उनका चरित्रण किया गया। FE-SEM अध्ययन ने ITO पर समान रूप से वितरित रजत के कणों की उपस्थिति की पुष्टि की। इसके अतिरिक्त, ई३डीपी-प्रिंटेड रजत ने पानी में 10^{-6} से 10^{-9} M सांद्रता पर एस्पिरिन के पता लगाने के लिए एससीआरएस उपसतहों के रूप में उत्कृष्ट गुण दिखाए, जिसमें वृद्धि कारक 10^{7} और 10^{-8} की न्यूनतम जाँच सीमा थी। इस विधि का उपयोग करके अभिलक्षित आकार के एससीआरएस उपसतहों को प्रिंट किया जा सकता है, जो नैनोप्रौद्योगिकी के लिए अविश्वसनीय स्वतंत्रता प्रदान करता है।

आभार

नेत्रपाल सिंह सीएसआईआर, नई दिल्ली, भारत को नेट-एसआरएफ (फाइल नंबर 31/041 (0080)/2019-EMR-I) के लिए धन्यवाद देना चाहते हैं। लेखक निदेशक एम्प्री भोपाल को प्रयोगों हेतु आवश्यक सुविधाएँ प्रदान कराने के लिए धन्यवाद ज्ञापित करते हैं।

संदर्भ

1. जे. हेंगस्टेलर एवं अन्य, इलेक्ट्रोकेमिकल थ्री-डायमेंशनल प्रिंटिंग को नैनोस्केल पर लाने के लिए, नैनो लेट. 21 (2021) 9093-9101।
2. जे. हेंगस्टेलर एवं अन्य, इलेक्ट्रोकेमिकल 3डी माइक्रो और नैनो प्रिंटिंगः वर्तमान स्थिति और भविष्य की दृष्टि, इलेक्ट्रोकेम. साई. एडव. e2100123 (2021) 1.14।
3. एच. सिद्दीकी एवं अन्य, उभरती हुई इलेक्ट्रोकेमिकल एडिटिव मैन्युफैक्चरिंग तकनीक उन्नत सामग्रियों के लिएः संरचनाएं और अनुप्रयोग, मैटर. टुडे 70 (2023) 161-192।
4. एक्स. चेन एवं अन्य, एक कम लागत वाला डेस्कटॉप इलेक्ट्रोकेमिकल मेटल 3डी प्रिंटर, एडव. मैटर. टेक्नोल. 2 (2017) 1700148।
5. एन. सिंह एवं अन्य, एडिटिव मैन्युफैक्चरिंग (AM) तकनीकों में हालिया प्रगतिः एक भविष्य-दृष्टि समीक्षा, मेट. मैटर. इंट. 29 (2023) 2119-2136।
6. एस. जैतपाल एवं अन्य, जीनोटॉक्सिक आइसोथियाजोलिनोन के स्तर को मापने के लिए उपयोग की गई 3डी प्रिंटेड SERS-सक्रिय थिन-फिल्म उपसतह, एसीएस ओमेगा 7 (2022) 2850-2860।
7. जे. गुओ एवं अन्य, लैब से फील्ड तकः ऑन-साइट विश्लेषण के लिए सतह-संवर्धित रामन स्कैटरिंग-आधारित सेंसिंग रणनीतियाँ, ट्रैक ट्रेंड्स एनाल. केम. 146 (2022) 116488।
8. जी. दिकमेन, प्लास्मोनिक सिल्वर नैनोक्यूब का उपयोग करते हुए अमॉक्सिसिलिन का अल्ट्रासेंसिटिव डिटेक्शन, SERS सक्रिय उपसतह के रूप में, स्पेक्ट्रोचिम. एक्टा ए 278 (2022) 121308।