

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВЫХОД ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА

Кабарухин В.К.¹

Научный руководитель – д. физ.-мат. н., профессор Орлова А.О.¹

¹Университет ИТМО

svkaba3@yandex.ru

Введение

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) является чрезвычайно чувствительным, неразрушающим методом анализа химических соединений и биологических объектов в низких концентрациях. Данный метод позволяет проводить качественный и количественный анализ отдельных молекул в живых клетках [1], в том числе в полевых условиях.

Сигнал ГКРС может быть усилен в присутствии наночастиц (НЧ) плазмонных металлов. Основными характеристиками НЧ металлов, которые влияют на усиление сигнала, являются материал, размер и оболочка-стабилизатор, также значительный вклад в усиление сигнала вносит форма НЧ [1]. Среди различных форм серебряных наноструктур особенно выделяются треугольные нанопластины серебра (ТНЧС) благодаря возможности настройки оптических свойств в широком диапазоне. Ещё одной критической особенностью ТНЧС является наличие острых углов. Следствием данной особенности является локализация заряда на углах ТНЧС, так называемый эффект громоотвода. Для практических применений обычно используются ансамбли НЧ или слои НЧ на подложках. Наличие примесей частиц других форм в ансамблях НЧ может изменить их свойства в худшую сторону, поэтому получение ТНЧС без примесей является необходимым условием для использования их особенностей в различных приложениях с максимальной эффективностью.

На данный момент в одну стадию с минимальным количеством примесей получают преимущественно крупные ТНЧС с длиной ребра более 100 нм, в то время как для применения в ГКРС наиболее предпочтительны небольшие НЧС размером около 50 нм [2]. Это справедливо как для сферических НЧС [3], так и для ТНЧС [4].

Основная часть

Треугольные наночастицы серебра (ТНЧС) были синтезированы путём восстановления ионов серебра (AgNO_3 ХЧ, Ленреактив) борогидридом натрия (99%, Sigma Aldrich) в водном растворе в присутствии пероксида водорода (3% раствор, Renewal), цитрата натрия ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99%, Sigma Aldrich) и поливинилпирролидона (ИМП, Mw 40000, Sisko). За основу была взята методика из работы [5]. Всего в данной работе было синтезировано 30 образцов при различных концентрациях прекурсоров и внешних условиях. Полученные растворы наночастиц очищали при помощи центрифугирования в течение 10 минут при 15294 g. Спектры оптической плотности коллоидных растворов НЧС регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне 190 - 1000 нм. Морфология НЧС, оценка их размеров и процентного содержания ТНЧС в ансамбле НЧ исследовались методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Zeiss Merlin. Наночастицы серебра, нанесенные на медную сетку с углеродной пленкой, визуализировали при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе зонда 360 пА. Рабочее расстояние составляло 2.8–3.2 мм. Для получения изображений использовали детекторы яркого (Bright Field) и темного (Dark Field) поля. Распределение наночастиц по форме определяли по микрофотографиям, для каждого образца было проанализировано более 400 наночастиц.

Было установлено, что в процессе синтеза формируются как ТНЧС, так и сферические НЧ, а также НЧ промежуточной и других форм. В результате анализа микрофотографий каждого образца было установлено, что оптимальной температурой синтеза является 55 °С. Дальнейшее повышение температуры снижает выход ТНЧС, поскольку в этом случае цитрат натрия выполняет роль не только стабилизатора, но и восстановителя. Любое изменение значения рН реакционной смеси от исходного значения путём добавления щёлочи или сильной кислоты значительно снижает выход ТНЧС. Повышение концентрации цитрата натрия увеличивает выход ТНЧС, в то время как изменение концентрации ПВП влияет только на размер ТНЧС. Длина ребра ТНЧС в образце с одинарной концентрацией ПВП составила 36 ± 8 нм, толщина – 10 ± 1 нм. Длина ребра ТНЧС в образце с двойной концентрацией ПВП составила 27 ± 6 нм, толщина – 10 ± 1 нм. Наибольший выход ТНЧС составил 72% на двух образцах, синтезированных при различной концентрации ПВП. Максимумы оптической плотности растворов ТНЧС с выходом 72% составили 620 нм при одинарной концентрации ПВП и 545 нм при удвоенной концентрации ПВП соответственно. Таким образом положение максимума оптической плотности зависит не от выхода ТНЧС, а от соотношения сторон, что согласуется с результатами в работе [6].

Выводы

В работе было синтезировано 30 образцов растворов НЧ серебра при различных условиях. В результате анализа микрофотографий полученных образцов было установлено, что оптимальными условиями для формирования небольших ТНЧС является температура 55 °С, а также высокое соотношение концентраций нитрата серебра, цитрата натрия и борогидрида натрия. При соблюдении этих условий был достигнут выход ТНЧС в 72%. В результате анализа спектров оптической плотности полученных коллоидных растворов было установлено, что на положение плазмонного поверхностного резонанса влияет только соотношение длины ребра к толщине ТНЧС.

Литература

1. Niemeyer C.M. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: Biotechnology meets materials science // *Angewandte Chemie. International Edition*. 2001. Vol. 40. P. 4128–4158. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011119\)40:22<4128::AID-ANIE4128>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4128::AID-ANIE4128>3.0.CO;2-S)
2. Zhou T., Zhang Zh. Centrifugation-Induced Stable Colloidal Silver Nanoparticle Aggregates for Reproducible Surface-Enhanced Raman Scattering Detection // *Biosensors*. 2025. Vol. 15. P. – 298. <https://doi.org/10.3390/bios15050298>
3. Liu H. et. al. Fabricating a Three-Dimensional Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate Using Hydrogel-Loaded Freeze-Induced Silver Nanoparticle Aggregates for the Highly Sensitive Detection of Organic Pollutants in Seawater // *Sensors*. 2025. Vol. 25. P. 2575. <https://doi.org/10.3390/s25082575>
4. Chen Yu. et. al. Triangular Silver Nanoplates/Graphene Oxide Nanohybrids on Flexible Substrates for Detection of Bacteria via Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2023. Vol. 6. no. 14 P. 13604–13615. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c02258>
5. Furtleov A. et al. Sorption of Triangular Silver Nanoplates on Polyurethane Foam // *Russ J Phys Chem*. 2018. Vol. 92. P. – 357–360. <https://doi.org/10.1134/S0036024418020061>.
6. Kelly J. et al. Triangular Silver Nanoparticles: Their Preparation, Functionalisation and Properties. // *Acta Phys. Pol. A*. 2012 Vol. 122. no. 2 P. 337-345. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.122.337>.