

## **Влияние концентрации цитрата натрия на SERS-активность наночастиц серебра, полученных методом Туркевича**

*А. А. Борисюк, А. В. Бондаренко*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
г. Минск, Республика Беларусь

Установлена зависимость SERS-активности наночастиц серебра от концентрации цитрата натрия в растворе при их формировании методом Туркевича. Определены оптимальные условия изготовления наночастиц серебра для достижения их максимальной SERS-активности при детектировании родамина R6G, а также описаны особенности изменения размеров наночастиц и их поглощающей способности.

**Ключевые слова:** синтез наночастиц, цитратный метод (метод Туркевича), рамановская спектроскопия, родамин R6G.

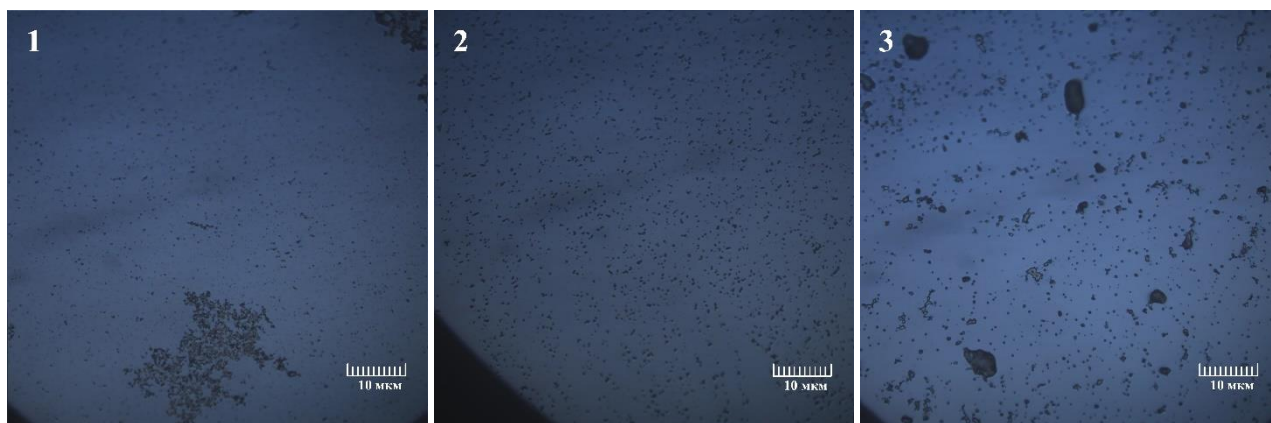
### **Введение**

Среди различных химических подходов для получения наночастиц металлов одним из широко используемых является цитратный метод (или метод Туркевича), который позволяет получать наноструктуры с размерами, принадлежащими диапазону от 60 до 200 нм [1]. Основными преимуществами данного метода являются его простота, а также наличие в растворе одного реагента (цитрат-анионов), который одновременно выступает в качестве восстановителя и стабилизатора. Сформированные таким методом наночастицы серебра могут, например, использоваться в спектроскопии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния света (SERS – от англ. surface-enhanced Raman scattering) для детектирования различного рода молекул в малой концентрации [2, 3].

В настоящей работе исследование SERS-активности полученных наночастиц серебра производилось путем регистрации рамановских спектров молекул родамина R6G (аналита), адсорбированных на их поверхности из раствора с концентрацией  $10^{-5}$  М. Наночастицы серебра, выдержанные в растворе аналита, помещались на кремниевую подложку и высушивались, после чего производилось исследование образца. Для сравнения также были получены спектры родамина на наночастицах серебра без цитратной оболочки. Анализ производился с помощью лазерного 3D-сканирующего рамановского конфокального микроскопа со спектрофотометром Confotec NR500 (SOL Instruments).

Синтез наночастиц производился при температуре порядка 100 °С в течение 15 минут путем добавления нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) и цитрата натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) в кипящую воду. При этом концентрация цитрата натрия варьировалась от 0,1 до 50 мМ. Для образцов с концентрациями цитрата, равными 0,5, 5 и 50 мМ, были получены спектры пропускания и поглощения. Данные спектры были получены с помощью спектрофотометра MC 122 (SOL Instruments) в диапазоне длин волн от 300 до 1100 нм. На рис. 1 и 2 представлены фотографии образцов из наночастиц серебра, полученных при различных концентрациях цитрата натрия.

Исходя из анализа оптических и СЭМ-изображений (рис. 2), полученных для данных концентраций цитрата, было выяснено, что распределение по размерам имеет 3 основных моды: первая, преобладающая во всех случаях – с диаметром 65 нм, а также 2 другие, которые для каждого случая отличаются. Для 0,5 мМ – диаметры 80 и 120 нм, для 5 мМ – диаметры 120 и 170 нм, а для 50 мМ – 220 и 380 нм, что свидетельствует об коалесценции наночастиц.



1 – при 0,5 мМ, 2 – при 5 мМ, 3 – при 50 мМ

Рис. 1. Изображения образцов из наночастиц серебра, полученных при использовании различных концентраций цитрата натрия

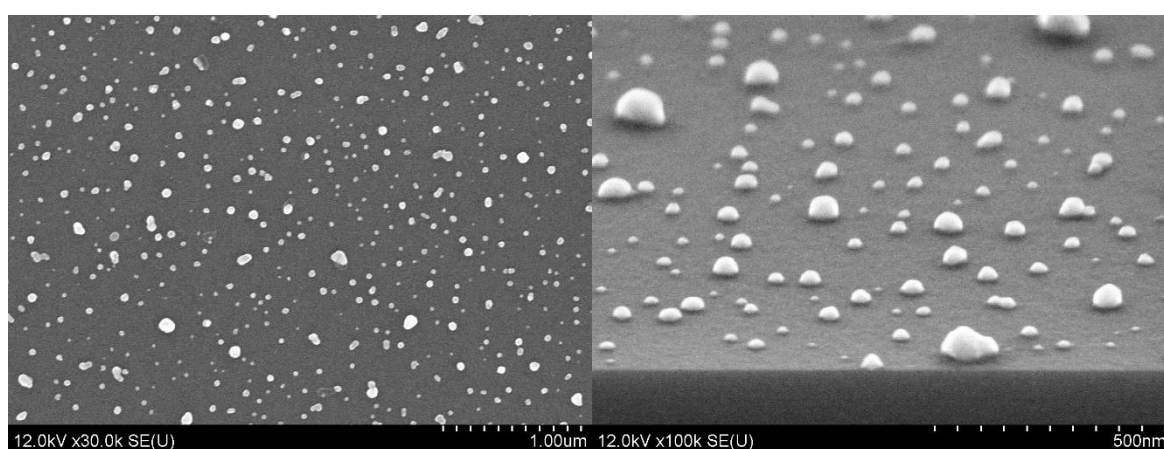
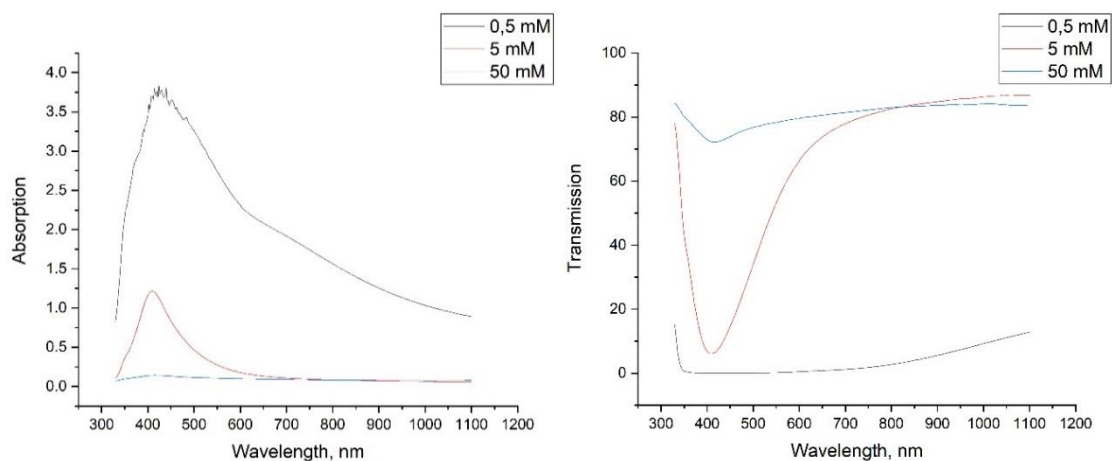


Рис. 2. СЭМ-изображения наночастиц серебра при концентрации цитрата натрия равной 5 мМ

На рис. 3 изображены спектры поглощения и пропускания образцов из наночастиц серебра, полученных при указанных концентрациях цитрата натрия. Видно, что повышение концентрации цитрата приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы поглощения наночастиц серебра, а при 50 мМ оно практически полностью отсутствует, что может быть связано с образованием *core-shell* структуры, где в качестве оболочки служат цитрат-анионы [4].

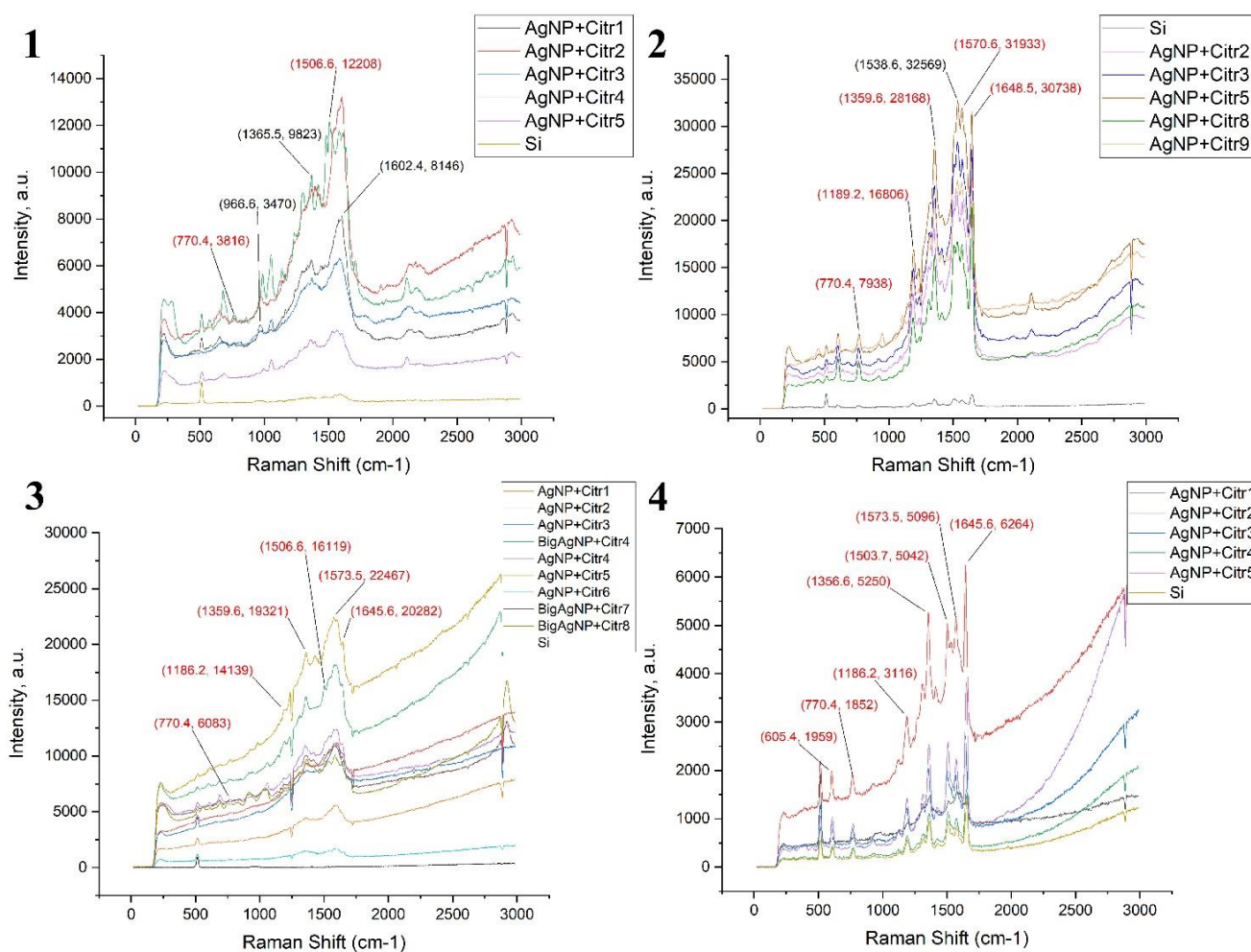


Слева – спектр поглощения, справа – спектр пропускания

Рис. 3. Спектры поглощения и пропускания наночастиц серебра, полученных при различных концентрациях цитрата натрия (черный – для 0,5 мМ, красный – для 5 мМ, синий – для 50 мМ)

После этого были зарегистрированы рамановские спектры аналита родамина R6G для установления влияния концентрации цитрата натрия на SERS-активность наночастиц серебра. Спектры родамина в зависимости от концентраций цитрата приведены на рис. 4 (основные полосы родамина R6G выделены красным цветом).

Следует отметить, что при концентрациях цитрата натрия меньших 0,5 мМ родамин трудно различим либо вообще не виден, тогда как при отсутствии цитрат-анионов родамин легко считывается, однако интенсивность значительно падает. Данное поведение может быть обусловлено локальным нагревом в области вокруг частицы, покрытой цитрат-анионами, что приводило к росту интенсивности за счёт роста температуры [5], а также горению органических соединений, в т.ч. цитрат-анионов, о чем свидетельствует наличие интенсивных полос на 1540 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  (так называемые G-band полосы аморфного углерода [6]).



1 – при 0,5 мМ, 2 – при 5 мМ, 3 – при 50 мМ, 4 – без цитрата

Рис. 4. Рамановские спектры молекул R6G ( $10^{-5}$  М), адсорбированных на наночастицах серебра, изготовленных методом Туркевича при использовании различных концентраций цитрата натрия

Было установлено, что при повышении концентрации цитрата натрия до 5 мМ происходит увеличение интенсивности основных пиков родамина, после чего наблюдается ее спад и одновременно начинает расти фон фотолюминесценции в близком ИК-диапазоне, которая связана с увеличением концентрации цитрат-анионов. В сравнении с образцом без цитрата его интенсивность основной полосы (1648  $\text{cm}^{-1}$ ) родамина для большинства наночастиц находится в диапазоне 2,5–5 тысяч отн.ед., тогда как при наличии цитрата натрия

интенсивность варьируется в диапазоне 10–30 тысяч отн.ед. При этом максимум достигается при концентрациях порядка 1–5 мМ.

Также было выяснено, что концентрация цитрата натрия влияет и на механизм роста наночастиц, о чем свидетельствуют полученные СЭМ-изображения: рост наночастиц до размеров порядка 100 нм происходит по механизму поверхностного восстановления, тогда как рост более крупных частиц происходит за счет коалесценции, что может быть связано с недостатком цитрат-анионов для стабилизации поверхности крупных частиц [7].

#### Список источников

- [1] Крутиков, Ю. А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю. А. Крутиков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. — 2008. — Том 77. — С. 242–270.
- [2] Zeiri, L., Rechav, K., Porat, Z., & Zeiri, Y. Silver Nanoparticles Deposited on Porous Silicon as a Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Substrate / L. Zeiri, K. Rechav, Z. Porat, Y. Zeiri // Applied Spectroscopy. — 2012. — Vol. 66(3). — P. 294–299. — DOI:10.1366/14-07729
- [3] Li, W., Guo, Y., & Zhang, P. SERS-Active Silver Nanoparticles Prepared by a Simple and Green Method / W. Li, Y. Guo, P. Zhang // The Journal of Physical Chemistry C. — 2010. — Vol. 114(14). — P. 6413–6417. — DOI:10.1021/jp100526v
- [4] Qu, D., Liu, F., Yu, J., Xie, W., Xu, Q., Li, X., & Huang, Y. Plasmonic core-shell gold nanoparticle enhanced optical absorption in photovoltaic devices / D. Qu, F. Liu, J. Yu, W. Xie, Q. Xu, X. Li, Y. Huang // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98(11). — DOI:10.1063/1.3559225
- [5] Zobeiri, H., Xu, S., Yue, Y., Zhang, Q., Xie, Y., & Wang, X. Effect of temperature on Raman intensity of nm-thick WS<sub>2</sub>: Combined effects of resonance Raman, optical properties, and interface optical interference / H. Zobeiri, S. Xu, Y. Yue, Q. Zhang, Y. Xie, X. Wang // Nanoscale. — 2020. — Vol. 12(10). — P. 6064–6078. — DOI:10.1039/C9NR10186A
- [6] Dychalska, A., Popielarski, P., Franków, W., Fabisiak, K., Paprocki, K., & Szybowicz, M. Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy / A. Dychalska, P. Popielarski, W. Franków, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Szybowicz // Materials Science. — 2015. — Vol. 33(4). — P. 799–805. — DOI:10.1515/MSP-2015-0067
- [7] Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution / N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine // Chemical Reviews. — 2014. — Vol. 114(15). — P. 7610–7630. — DOI: 10.1021/cr400544s

### Effect of Sodium Citrate Concentration on SERS Activity of Silver Nanoparticles Produced by Turkevich Method

*A. A. Borysiuk, A.V. Bondarenko*

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

#### Annotation

Effect of sodium citrate concentration on detecting ability of silver nanoparticles was studied by Raman spectroscopy. Optimal parameters for achieving the maximum intensity of detection of rhodamine R6G analyte are obtained, and features of changes in size of nanoparticles and their absorbing ability are described.

**Keywords:** nanoparticle synthesis, citrate method, Raman spectroscopy, rhodamine R6G.