

УДК 621.315.56; 661.669; 539.216.1:546.682; 546.86

Евгений Зелковский, Дарья Владимировна Радюк  
(БГУИР, г. Минск, Беларусь)

## **ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРАФЕН-СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЛЕГИРОВАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ**

**АННОТАЦИЯ.** Разработан ультразвуковой метод для формирования платформы на основе из частично восстановленного кислородсодержащего графена и его модифицированной структуры, легированной атомами серебра в форме наночастиц, с целью их применения в качестве носителей органических веществ. Графен-серебряные наночастицы были синтезированы в водной фазе при воздействии акустической кавитации с вибрационной частотой 20 кГц. Проведены исследования морфологии и элементного состава полученных графен-серебряных наночастиц. Установлено, что синтезированные наночастицы имеют слоистую кислородсодержащую графеновую структуру со сферическими наночастицами серебра (средний диаметр  $\sim 9,0$  нм, концентрацией серебра  $\sim 3,6$  мас.%) с С/О атомным отношением  $\sim 2,1$  и количеством примесей  $< 0,2$  %, что особенно ценно для их применения в наномедицине и наноэлектронике.

**Введение.** Серебро является одним из наиболее важных материалов в плазмонике для образования, детектирования и манипулирования сигналов на оптических частотах вдоль границ раздела фаз металл-диэлектрик. Наночастицы серебра имеют высокую электро- и теплопроводность, что связано с их электронной активностью. Интерес к наночастицам серебра обусловлен взаимосвязью свойств поверхностного плазмона с диэлектрической функцией, которые можно определить длиной волны возбуждающего излучения, варьируя морфологию.<sup>[1]</sup> С использованием коллоидного серебра разрабатываются эффективные устройства и материалы с уникальными биосенсорной, фотонной, противомикробной и противораковой активностью для применения как в наномедицине, так и в наноэлектронике.<sup>[2]</sup>

В качестве платформы для легирования атомами серебра был выбран частично восстановленный кислородсодержащий графен, обладающий большой удельной поверхностью и биосовместимостью благодаря наличию дефектов в структуре с гидроксильными, эпоксидными и карбоциклическими группами.<sup>[3]</sup> Такая структура

позволяет разработать графен-серебряный материал с помощью окислительно-восстановительных реакций с ионами серебра в процессе акустической кавитации.

Мы разработали метод контролируемого формирования графен-серебряных наночастиц в водной фазе посредством сонохимических окислительно-восстановительных реакций вследствие взаимодействия с газовыми пузырями в акустическом поле.

**Методы и материалы.** Частично восстановленный кислородсодержащий графен синтезировали улучшенным методом Хаммера<sup>[4]</sup> с применением ультразвука (20 кГц, 18 Вт/см<sup>2</sup>) в течение 30 мин. Формирование легированной структуры полученного кислородсодержащего графена получили в процессе акустической кавитации путем сонохимических окислительно-восстановительных реакций с ионами серебра ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{AgNO}_3$ ) и аммония роданистого (1 моль/л  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) в водном растворе 5 мг/мл полиэтиленгликоля в диметилформамиде семенным методом роста коллоидов.<sup>[5]</sup>

**Результаты и их обсуждение.** Сформированные графен-серебряные наночастицы охарактеризовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) в сравнении с исходным частично восстановленным кислородсодержащим графеном (рис. 2).

Из полученных методом растровой электронной микроскопии снимков видно, что наноматериал исходного кислородсодержащего графена имеет форму тонких послойных листов (рис. 1а), а графен-серебряные наночастицы представляют собой чешуйчатую структуру со сферическими наночастицами со средним размером  $\sim 9$  нм как показано стрелками на рис. 1б.

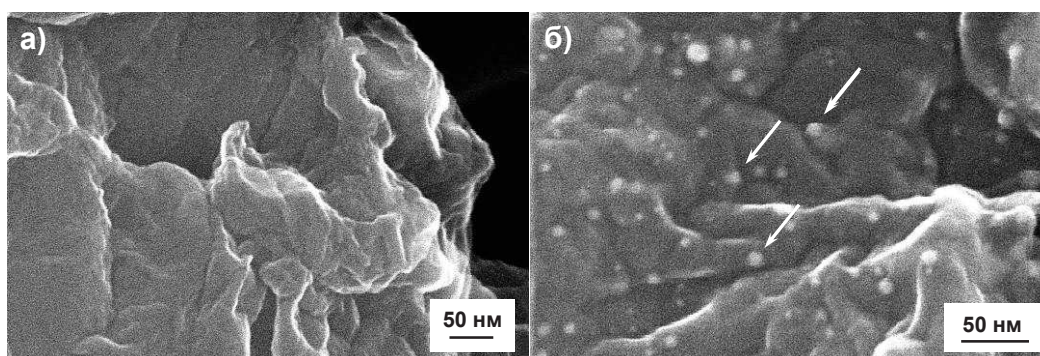


Рис 1. РЭМ снимки сформированных наноматериалов: частично восстановленный кислородсодержащий графен (а), графеновые наночастицы легированные серебром под действием ультразвука (20 кГц) (б).

Исходя из анализа EDX спектров наночастиц до и после легирования атомами серебра можно сделать вывод о химическом составе синтезированных наноматериалов: атомное C/O отношение снижается от 2,3 до 2,1 и концентрация атомов азота уменьшается в 2,7 раза за счет аггломерации атомов серебра (таблица 1). Как видно, интеркалирование графеновой структуры атомами серы не влияет на процесс формирования серебряных наночастиц.

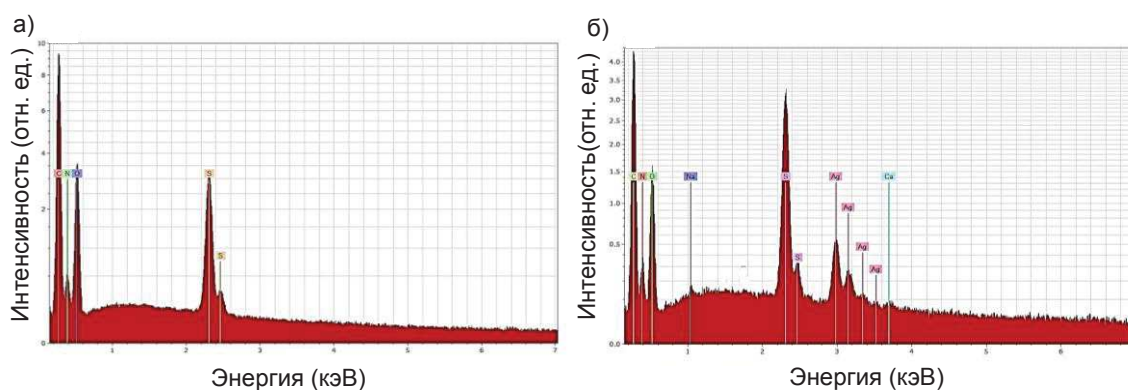


Рис 2. Спектры энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии сформированных наноматериалов (при высоком напряжении 15.1 кВ): частично восстановленный кислородсодержащий графен (а), графен-серебряные наночастицы (б).

Установлено, что концентрация примесей (мас.%) в графен-серебряных наночастицах составила менее 1%: Ca (0,20 %), Na (0,10 %) и Mg (0,05 %), что свидетельствует о чистоте полученного наноматериала и его потенциальной применимости в наномедицине и наноэлектронике.

Таблица 1 – Экспериментальные данные энергодисперсионного рентгеновского анализа сформированных графеновых наночастиц

Содержание элементов в частично восстановленном кислородсодержащем графене, мас.%				
C	O	N	S	
60,53 ± 5,80	26,00 ± 3,50	9,83 ± 1,40	3,64 ± 0,30	
Содержание элементов в графеновых наночастицах, легированных серебром, мас.%				
C	O	Ag	N	S
60,14 ± 4,20	28,90 ± 2,80	3,64 ± 0,70	3,63 ± 0,50	3,35 ± 0,20

**Выводы.** Разработан метод формирования графен-серебряных наночастиц, совмещающий семенной рост коллоидов и сонохимические окислительно-восстановительные реакции, и детально изучили их электрофизические свойства с помощью методов РЭМ и EDX спектроскопии. В итоге, определили, что синтезированные наночастицы представляют собой чешуйчатую структуру кислородсодержащего графена со сферическими наночастицами серебра со средним размером ~ 9 нм. Воспроизводимость, простота операции и эффективность нового метода – его основные преимущества в области нанотехнологии по сравнению со многими другими техническими процессами. Чистота синтезированного графен-серебряного наноматериала позволяет его широкое потенциальное применение в наноэлектронике и наномедицине.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. He, Y. First-principles study and model of dielectric functions of silver nanoparticles / Y. He, T. Zeng // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – 114. – С. 18023–18030.
2. Sharma, R.K. Silver nanomaterials: synthesis and (electro/photo) catalytic applications / R.K. Sharma, S. Yadav, S. Dutta, H.B. Kale, I.R. Warkad, R. Zbořil, R.S. Varma, M.B. Gawande // *Chem. Soc. Rev.* – 2021. – 50. – С. 11293–11380.
3. Dong, L. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets / L. Dong, J. Yang, M. Chhowalla, K.P. Loh // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – 46. – С. 7306–7316.
4. Marcano, D.C. Improved synthesis of graphene oxide / D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour // *ACS Nano* – 2010. – 4. – С. 4806–4814.
5. Zhang, Q. Seed-mediated synthesis of Ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30-200 nm and comparison of their optical properties / Q. Zhang, W. Li, C. Moran, J. Zeng, J. Chen, L.-P. Wen, Y. Xia // *J Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132. – С. 11372–11378.