

09,12

Исследование галлуазитных нанотрубок с осажденными наночастицами серебра методами оптической спектроскопии

© К.А. Гончар^{1,2}, А.В. Кондакова¹, Subhra Jana³, В.Ю. Тимошенко^{1,4}, А.Н. Васильев^{1,2,5}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³ Department of Chemical, Biological & Macro-Molecular Sciences, S. N. Bose National Centre for Basic Sciences, Block-JD, Sector-III, Salt Lake, Kolkata-700098, India

⁴ Томский государственный университет, Томск, Россия

⁵ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: k.a.gonchar@gmail.com

(Поступила в Редакцию 12 августа 2015 г.)

Методами спектроскопии оптического отражения/пропускания и комбинационного рассеяния света исследованы наноконпозиты в виде галлуазитных нанотрубок, покрытых наночастицами серебра со средними диаметрами 5 и 9 nm. Установлено, что серебро приводит к значительному росту поглощения света наноконпозитами в области от 300 до 700 nm с максимумом вблизи 400 nm, который более выражен для образцов с размерами наночастиц 9 nm и объясняется проявлением плазмонных эффектов. Наблюдается также рост оптического поглощения в более длинноволновой области спектра, что связано, по-видимому, с появлением локализованных электронных состояний в алюмосиликатной матрице галлуазита после осаждения наночастиц. В спектрах комбинационного рассеяния света наноконпозитов обнаружены интенсивные пики рассеяния на локальных фононах, интенсивность которых максимальна для образцов с размерами наночастиц серебра 9 nm, что может быть связано с плазмонным усилением эффективности процессов рассеяния света. Полученные результаты указывают на возможность использования наноконпозитов на основе галлуазитных нанотрубок в фотонике и биомедицине.

К.А. Гончар благодарит Российский научный фонд (проект № 15-12-20021), А.Н. Васильев выражает благодарность Министерству образования и науки РФ (программа НИТУ „МИСиС“, проект № K2-2014-036).

1. Введение

Галлуазит является глинистым минералом подкласса слоистых силикатов. Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) — доминирующая форма естественного галлуазита. Галлуазит по составу близок к каолиниту и имеет химическую формулу $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ [1,2]. Сворачивание в трубчатую структуру происходит из-за несоответствия в периодах тетраэдрического слоя SiO_2 и смежного слоя Al_2O_3 с октаэдрической структурой [3,4]. В результате образуется слоистая трубчатая структура ГНТ. На внешней поверхности нанотрубок располагаются Al—OH группы, в то время как на внутренней поверхности располагаются Si—O—Si группы, при этом появляются положительные и отрицательные заряды на внешней и внутренней поверхности соответственно [5,6]. Поверхность тем самым является потенциальной областью для осаждения наночастиц [7–10]. На данный момент существует несколько работ, в которых описаны свойства ГНТ, покрытых различными наночастицами, и их возможное применение для предотвращения коррозии, повышения термостойкости, доставки лекарств и т.д. [1,5,11–13].

Осаждение частиц металлов, таких как золото и серебро, на ГНТ представляет интерес из-за возможности возникновения поверхностного плазмонного резонанса, который может быть, в частности, использован в гигантском комбинационном рассеянии (ГКР) [14]. ГКР является мощным инструментом зондирования в биохимических приложениях для обнаружения следов малых количеств органических веществ в силу своей чувствительности и возможности работать в режиме реального времени [15]. Во многих работах показано, что усиление сигнала при ГКР возникает из-за увеличения напряженности электромагнитного поля в так называемых „горячих точках“, которые располагаются в пространстве между металлическими наночастицами.

В [16] исследовалось влияние размеров и формы золотых наночастиц на поверхности ГНТ на плазмонные свойства структур, а в [17] было обнаружено ГКР в галлуазитах, покрытых золотыми наночастицами. Однако подобные исследования ГНТ, покрытых серебряными наночастицами, еще не проводились.

В настоящей работе изучены оптические свойства галлуазита, покрытого наночастицами серебра, с целью обнаружения плазмонных свойств.

Параметры используемых образцов ГНТ

Образец	Диаметр серебряных наночастиц, nm
A	—
B	5
C	9

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Исследовались образцы галлуазита, полученного из природного сырья по стандартной методике [1,18], а также образцы модифицированных ГНТ, покрытых серебряными наночастицами с диаметрами 5 и 9 nm (изготовленных по методике, аналогичной изложенной в работе [18]). В таблице представлены параметры и обозначения используемых образцов.

Структурные свойства ГНТ были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Спектры полного отражения и пропускания света в диапазоне 200–1300 nm были измерены на спектрофотометре фирмы Perkin Elmer Lambda 950, оборудованном интегрирующей сферой. Комбинационное (рамановское) рассеяние света было измерено с помощью микрорамановского спектрометра Horiba HR 800 при возбуждении непрерывным излучением HeNe-лазера на длине волны 633 nm (мощность излучения 10 mW, диаметр пятна 12 μm), а также микрорамановского спектрометра Renishaw InVia при возбуждении непрерывным излучением Ar-лазера на длине волны 514 nm (мощность излучения 25 mW, диаметр пятна 10 μm). Все измерения проводились при комнатной температуре на воздухе.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование методом электронной микроскопии показало, что приготовленные образцы галлуазита представляют собой трубки цилиндрической формы, состоящие из многослойных стенок с полостью (рис. 1). Длина трубок варьируется от 1 до 1.5 μm . Наружный диаметр трубок составляет 50–100 nm, а размер полости — около 15–20 nm. Наблюдаемые дефекты на поверхности ГНТ могут быть связаны с механическими повреждениями или кристаллическими дефектами [19]. На поверхности нанотрубок видны наночастицы серебра, диаметр которых составляет 5 и 9 nm для различных образцов, а расстояние между ними не превышает 100 nm.

Были изучены спектры полного отражения (R) и пропускания (T) с помощью интегрирующей сферы (рис. 2, *a, b*) и установлено, что при модификации ГНТ и осаждении на них серебряных наночастиц (образцы B и C) происходит изменение спектров по сравнению с исходными ГНТ (образец A). Так, в спектрах полного

отражения для образцов B и C наблюдалось уменьшение значения коэффициента полного отражения по сравнению с образцом A (рис. 2, *a*). При этом на фоне общего уменьшения значения коэффициента полного отражения для образца C по сравнению с образцом A наблюдался выраженный провал на длине волны 400 nm. Такое же резкое уменьшение на длине волны 400 nm было замечено и для коэффициента пропускания образца C (по сравнению с образцом A), однако при увеличении длины волны происходило увеличение значения коэффициента пропускания света за счет уменьшения доли отраженного излучения (рис. 2, *b*). Что же касается образца B , то в нем наблюдалось значительное уменьшение значений коэффициентов полного отражения и пропускания по сравнению с образцом A .

На основе значений коэффициентов полного отражения и пропускания были построены спектры поглощения (Abs) с использованием простой формулы $Abs = 1 - R - T$ (рис. 2, *c*). Видно, что модифицированные ГНТ с серебряными наночастицами (образцы B и C) сильнее поглощают, нежели исходные ГНТ (образец A). При этом образец C имеет ярко выраженный пик поглощения на длине волны 400 nm, который является следствием плазмонного резонанса в серебряных наночастицах [20]. У образца B данный пик поглощения значительно более уширен в длинноволновую область спектра. Такое уширение можно объяснить возникновением коллективных мод, которые могут появляться, когда серебряные наночастицы не соприкасаются, но близко расположены друг к другу [21]. Величина уширения зависит от расстояния между наночастицами и тем больше, чем ближе они находятся друг к другу [22,23]. Помимо этого уширение пика поглощения может быть связано с меньшим диаметром серебряных наночастиц

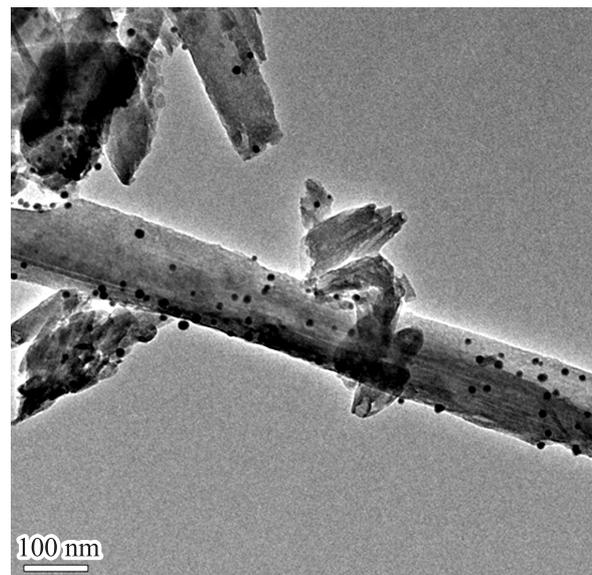


Рис. 1. Типичное изображение ГНТ, покрытых наночастицами серебра, в просвечивающем электронном микроскопе.

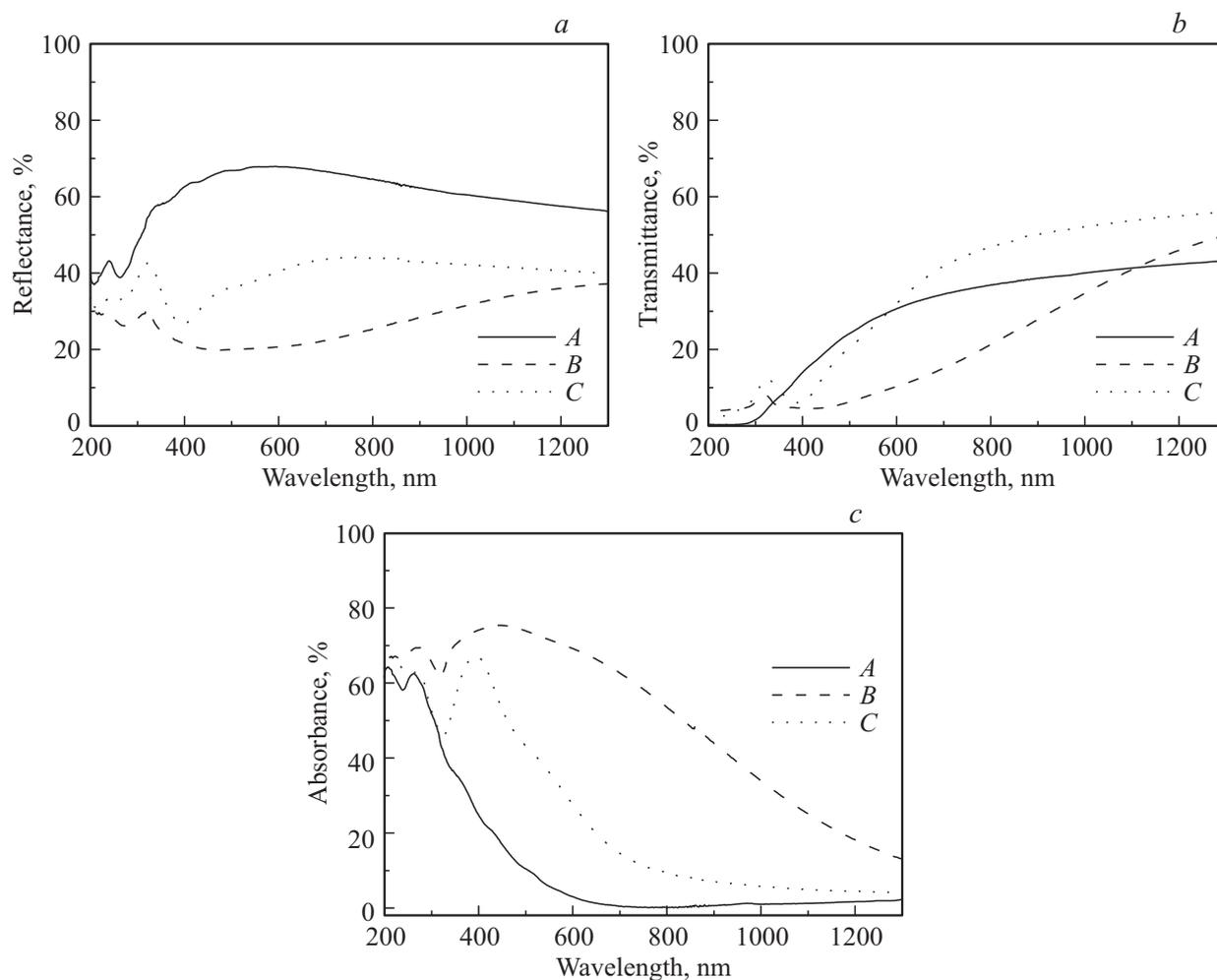


Рис. 2. Спектры полного отражения (a), пропускания (b) и поглощения (c) различных образцов ГНТ.

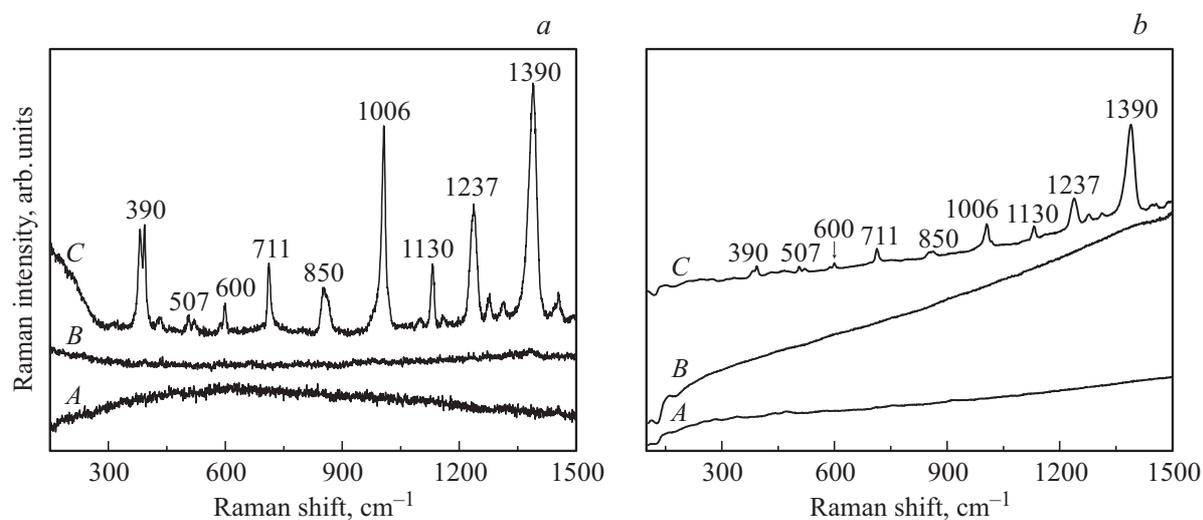


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света различных образцов ГНТ при возбуждении лазерами с длиной волны 633 (a) и 514 nm (b). Спектры разнесены по вертикали для удобства представления.

(5 nm) по сравнению с образцом *C*, в результате чего более вероятно формирование их агрегатов, а также более сильное окисление. Для таких образцов рост поглощения в диапазоне от 400 до 700–750 nm может быть связан как с отдельными наночастицами серебра в оксидном окружении, так и с их агрегатами на поверхности ГНТ. Кроме того, поглощение света в более длинноволновой части спектра может быть связано с оптическими переходами между уровнями локальных электронных состояний на поверхности ГНТ вследствие присутствия оксида серебра.

На рис. 3, *a* и *b* представлены спектры комбинационного рассеяния света при возбуждении лазерами на длине волны 633 и 514 nm соответственно. Для удобства представления спектры разнесены по вертикали. При возбуждении на длине волны 633 nm видно, что в исходных ГНТ образца *A* наблюдается фотолуминесцентный фон с максимумом на 660 nm, однако при модификации ГНТ и осаждения на них серебряных наночастиц (образцы *B* и *C*) фотолуминесцентный фон ослабевает (рис. 3, *a*). В образце *C* были обнаружены ярко выраженные пики комбинационного рассеяния света. Данные пики относятся собственно к галлузиту [24,25], а также к NH_2 -группам, которые присутствуют в ГНТ в результате их модификации и взаимодействуют с наночастицами серебра [26,27]. В образце *B* таких эффектов обнаружено не было, так как из-за малого диаметра серебряные наночастицы, по-видимому, покрыты оксидным слоем. При возбуждении на длине волны 514 nm также наблюдается фотолуминесцентный фон в образце *A*, который усиливается для образцов *B* и *C* (рис. 3, *b*). Кроме того, в образце *C* наблюдаются те же самые пики комбинационного рассеяния света, что и при возбуждении лазером на длине волны 633 nm. Данный факт свидетельствует о возможности усиления комбинационного рассеяния света в образцах ГНТ, покрытых наночастицами серебра, за счет плазмонных свойств серебра. Отсутствие подобных эффектов в образце *B* объясняется малым диаметром наночастиц, в результате чего возрастает роль естественного окисления серебра, приводящего к уменьшению доли металлической фазы.

4. Заключение

В работе изучены оптические свойства ГНТ, покрытых наночастицами серебра. Были измерены спектры полного отражения и пропускания с использованием интегрирующей сферы, после чего были построены спектры поглощения и установлено, что для галлузитов с наночастицами серебра диаметром 9 nm наблюдается плазмонный пик на длине волны 400 nm. Также для данных образцов в спектрах комбинационного рассеяния света обнаружены интенсивные линии, связанные с локальными колебательными группами на поверхности нанотрубок, что указывает на возможность плазмонного усиления процессов рассеяния наночастицами серебра

в таких структурах. В образце ГНТ, покрытых наночастицами серебра меньшего размера (5 nm), подобных эффектов обнаружено не было, что связано, по-видимому, с окислением серебра.

Полученные результаты по формированию образцов ГНТ с осажденными наночастицами серебра и исследованию их оптических свойств указывают на возможность использования таких наноконструкций в фотонике для усиления сигналов комбинационного рассеяния света вследствие плазмонных эффектов, что можно применять для спектроскопического анализа содержания различных веществ. Кроме того, такие наноконструкции могут быть использованы в биомедицине для антибактериальной обработки поверхностей различных предметов и жидких сред. При этом можно ожидать как антибактериального влияния непосредственно ионов серебра, диффундирующих от иммобилизованных наночастиц, так и фотокаталитического эффекта вследствие возбуждения плазмонных мод и связанного с этим усиления локальных электрических полей вблизи наночастиц серебра. Наблюдаемое расширение длинноволновой границы плазмонного резонанса в галлузитных наноконструкциях позволяет использовать для этих целей не только ультрафиолетовое излучение, но и свет более длинноволнового диапазона, что делает их применение особенно актуальным.

Авторы благодарят Ю.М. Львова за полезное обсуждение результатов, а также А.А. Елисеева за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Y. Lvov, E. Abdullayev. *Progress Polymer Sciences*. **38**, 1690 (2013).
- [2] Y. Joo, Y. Jeon, S.U. Lee, J.H. Sim, J. Ryu, S. Lee, H. Lee, D. Sohn. *J. Phys. Chem. C* **116**, 18 230 (2012).
- [3] T.F. Bates, F.A. Hildebrand, A. Swineford. *Am. Miner.* **35**, 463 (1950).
- [4] B. Singh. *Clays Clay Miner.* **44**, 191 (1996).
- [5] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, Y. Lvov. *ACS Nano* **6**, 7216 (2012).
- [6] G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto. *J. Phys. Chem. C* **116**, 21 932 (2012).
- [7] L. Wang, J.L. Chen, L. Ge, Z.H. Zhu, V. Rudolph. *Energy Fuels* **25**, 3408 (2011).
- [8] M.X. Liu, B.C. Guo, M.L. Du, F. Chen, D.M. Jia. *Polymer* **50**, 3022 (2009).
- [9] Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. *Успехи химии*. **73**, 974 (2004).
- [10] И.В. Колесник, А.А. Елисеев, А.В. Гаршев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков. *Изв. АН. Сер. хим.* **53**, 2391 (2004).
- [11] E. Abdullayev, K. Sakakibara, K. Okamoto, W. Wei, K. Ariga, Y. Lvov. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4040 (2011).
- [12] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya. *Appl. Clay Sci.* **112–113**, 75 (2015).
- [13] D. Rawtani, Y.K. Agrawal. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **30**, 282 (2012).
- [14] И.Р. Набиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов. *УФН* **154**, 459 (1988).

- [15] Y.Y. Jiang, X.J. Wu, Q. Li, J.J. Li, D.S. Xu. *Nanotechnology* **22**, 385601 (2011).
- [16] M. Zieba, J.L. Hueso, M. Arruebo, G. Martinezab, J. Santamaria. *New J. Chem.* **38**, 2037 (2014).
- [17] H. Zhu, M.L. Du, M.L. Zou, C.S. Xua, Y.Q. Fu. *Dalton Trans.* **41**, 10465 (2012).
- [18] S. Jana, S. Das. *RSC Adv.* **4**, 34435 (2014).
- [19] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert. *J. Phys. Chem. C* **112**, 15742 (2008).
- [20] C. Diaz-Egea, R. Abargues, J.P. Martínez-Pastor, W. Sigle, P.A. van Aken, S.I. Molina. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 310 (2015).
- [21] N.J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, P. Nordlander. *Chem. Rev.* **111**, 3913 (2011).
- [22] C.-Y. Tsai, J.-W. Lin, C.-Y. Wu, P.-T. Lin, T.-W. Lu, P.-T. Lee. *Nano Lett.* **12**, 1648 (2012).
- [23] H.G. Duan, A.I. Fernández-Domínguez, M. Bosman, S.A. Maier, J.K.W. Yang. *Nano Lett.* **12**, 1683 (2012).
- [24] R.L. Frost. *Clays Clay Miner.* **43**, 191 (1995).
- [25] R.L. Frost, H.E. Shurvell. *Clays Clay Miner.* **45**, 68 (1997).
- [26] M.R. Lopez-Ramirez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J.L. Castro. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 390 (2004).
- [27] L.-B. Zhao, R. Huang, M.-X. Bai, D.-Y. Wu, Z.-Q. Tian. *J. Phys. Chem. C* **115**, 4174 (2011).