

Влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров серебра и их стабилизация в растворах, композиционных и оксидных покрытиях

© Е.К. Евстропьев¹, Н.В. Никоноров², А.С. Саратовский², Д.П. Данилович¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 10.02.2020 г.

В окончательной редакции 10.02.2020 г.

Принята к публикации 19.02.2020 г.

Исследовано влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров серебра в водных растворах, содержащих нитраты серебра, цинка, магния и поливинилпирролидон. При исследовании растворов и покрытий были использованы методы оптической и люминесцентной спектроскопии, изучение морфологии покрытий осуществлялось методом электронно-микроскопического анализа. Показано, что облучение существенно ускоряет процессы восстановления ионов серебра и образование молекулярных кластеров и наночастиц серебра, стабилизированных поливинилпирролидоном.

Ключевые слова: раствор, люминесценция, Ag молекулярные кластеры, наночастица.

DOI: 10.21883/OS.2020.06.49399.42-20

Введение

Наличие серебра в составе различных материалов (стекло [1,2], полимеров [3], покрытий [4]) оказывает существенное влияние на их структуру и спектрально-люминесцентные, фотокаталитические и бактерицидные свойства [1–4].

Фоточувствительность соединений серебра хорошо известна, и эта особенность используется для контролируемого синтеза молекулярных кластеров [5] и наночастиц [6,7] серебра. При УФ облучении в растворах происходит восстановление ионов Ag^+ с последующим образованием и ростом наночастиц серебра. Этот процесс сопровождается появлением в спектрах поглощения плазмонной полосы поглощения наночастиц серебра, увеличением ее интенсивности и постепенным сдвигом в длинноволновую область спектра [8]. Наночастицы серебра, формирующиеся при фотовосстановлении ионов Ag^+ , имеют сферическую форму, а их размер может изменяться в широких пределах (5–70 нм) [9].

Молекулярные кластеры серебра, состоящие из небольшого количества атомов и ионов, являются промежуточным продуктом при образовании наночастиц Ag из атомов и ионов серебра [2,5,10–18]. Структура и оптические свойства молекулярных кластеров серебра существенно отличаются от структуры и свойств наночастиц Ag [5]. Небольшие молекулярные кластеры Ag поглощают свет в УФ диапазоне и демонстрируют высокие люминесцентные свойства [1,2,12,14,15,19], что

может быть использовано в биомедицинских и сенсорных приложениях [2,14,17].

Молекулярные кластеры серебра способны взаимодействовать друг с другом и окружающей средой и во многих случаях необходима их стабилизация. Эти кластеры могут быть стабильны в среде инертных газов [20–22] или сохраняться после их формирования внутри матрицы стекла [1,2,23]. В ряде работ [13–15,24,25] стабилизация молекулярных кластеров серебра в растворах была достигнута путем применения различных, главным образом, сера-содержащих органических лигандов. Тем не менее проблема стабилизации молекулярных кластеров серебра является актуальной.

Небольшие добавки серебра способны существенно улучшить различные характеристики материалов. В [26,27] было показано, что материалы на основе наночастиц оксида цинка и содержащие различные структурные формы серебра (ионы, молекулярные кластеры, наночастицы) перспективны для использования в качестве фотокатализаторов и обладают высокими антибактериальными свойствами. При взаимодействии с наночастицами серебра наблюдается заметное усиление люминесцентных свойств ZnO [26], увеличивается способность материала к фотогенерации синглетного кислорода [28].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния УФ облучения на формирование молекулярных кластеров и наночастиц серебра в водных растворах, содержащих нитраты цинка и магния и поливинилпирролидон, а также в композиционных и оксидных покрытиях, полученных на основе этих растворов.

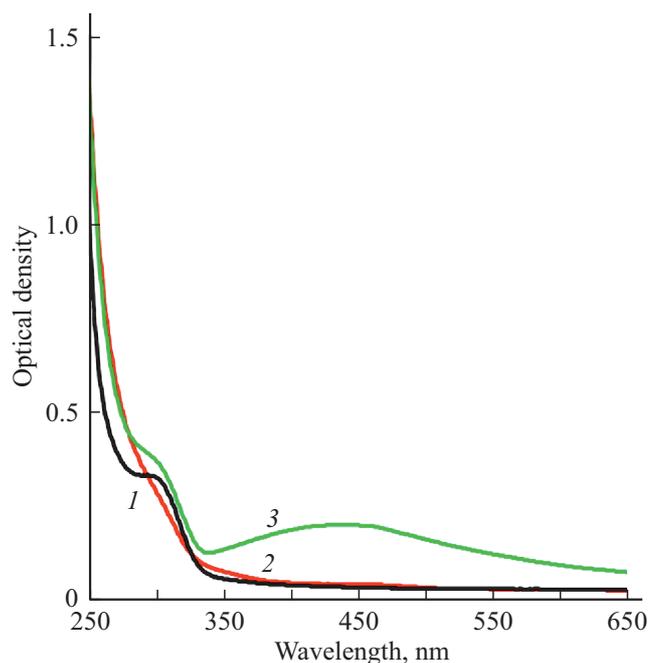


Рис. 1. Спектры поглощения раствора 2: свежеприготовленного (кривая 1), выдержанного в течение 14 дней без облучения (2) и с УФ облучением в течение 10 мин (3).

Материалы и методы

Для изготовления пленкообразующих композиций водные растворы $Zn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ и $AgNO_3$ смешивались в заданных объемах с раствором высокомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП) ($M_w = 1300000$; Sigma-Aldrich) в пропанол-2. Полученная смесь тщательно перемешивалась в течение 30 min. Химические составы растворов представлены в таблице.

Нанесение покрытий на поверхность плоских пластин из щелочносиликатного стекла осуществлялась путем их окунания в растворы с последующим извлечением. Сушка образцов осуществлялась при комнатной температуре. В результате сушки на поверхности стекол были сформированы композиционные покрытия, состоящие из ПВП матрицы, содержащей частицы нитратов металлов.

Высушенные образцы подвергались термообработке при $550^\circ C$. Используемый режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов [29].

Измерение спектров поглощения осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 в спектральном диапазоне 250–700 nm. Для исследования спектров фотолюминесценции применялся флуоресцентный спектрофотометр Perkin Elmer LS-50B. Измерения люминесцентных свойств проводились при комнатной температуре.

Ртутная лампа высокого давления ДРТ-240 (Россия) использовалась для УФ облучения материалов.

Химический состав пленкообразующих растворов

Раствор	Химический состав, wt.					
	H ₂ O	Propanol-2	PVP	Zn(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	AgNO ₃
1	53.03	37.90	1.45	7.54	0.07	0.01
2	54.27	42.61	2.26	0.65	0.06	0.15

Плотность мощности излучения составляла 0.25 W/cm^2 . Спектр излучения лампы приведен в [30].

Исследование морфологии полученных оксидных покрытий проводилось методом электронно-микроскопического анализа на приборе VEGA3 TESCAN.

Экспериментальные результаты и обсуждения

В спектрах поглощения всех изготовленных растворов до их УФ облучения наблюдается полоса с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 300\text{--}305 \text{ nm}$ (рис. 1). В свежеприготовленных растворах (рис. 1, кривая 1) поглощение в этой области спектра может связано только с поглощением света присутствующими в растворах нитрат-анионами, имеющими характерную полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$ [31].

После смешения растворов нитратов металлов с раствором ПВП и временной выдержке полученной смеси даже в отсутствие внешнего УФ облучения начинают протекать процессы восстановления ионов Ag^+ , которые приводят к формированию наночастиц серебра в растворах [32,33]. При этом промежуточными продуктами в этом фотохимическом процессе являются нейтральные атомы и различные молекулярные кластеры серебра. Формирующиеся в растворе маленькие молекулярные кластеры Ag_n ($n < 5$) имеют полосы поглощения в спектральном интервале 270–405 nm [21,22,34]. Поэтому в исследованных нами смешанных растворах поглощение света в УФ области спектра ($\lambda = 250\text{--}350 \text{ nm}$) может складываться из поглощения света нитрат-анионами NO_3^- , имеющими полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 305 \text{ nm}$ [31], и поглощения света различными молекулярными кластерами серебра Ag_n ($n < 5$) [1,21,22,34] (рис. 1, кривая 2).

При УФ облучении нитратных растворов интенсивность полосы поглощения нитрат-анионов с $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$ должна уменьшаться вследствие фоторазложения этих анионов [31,35]. Вместе с тем из данных рис. 1 (кривая 3) видно, что экспериментально наблюдается увеличение поглощения растворов в этом спектральном диапазоне. При этом увеличение продолжительности УФ облучения приводит к росту интенсивности поглощения света.

Об образовании наночастиц серебра в растворе при УФ облучении свидетельствует появление широкой плазмонной полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ [36] и постепенный рост ее интенсивности с увеличением про-

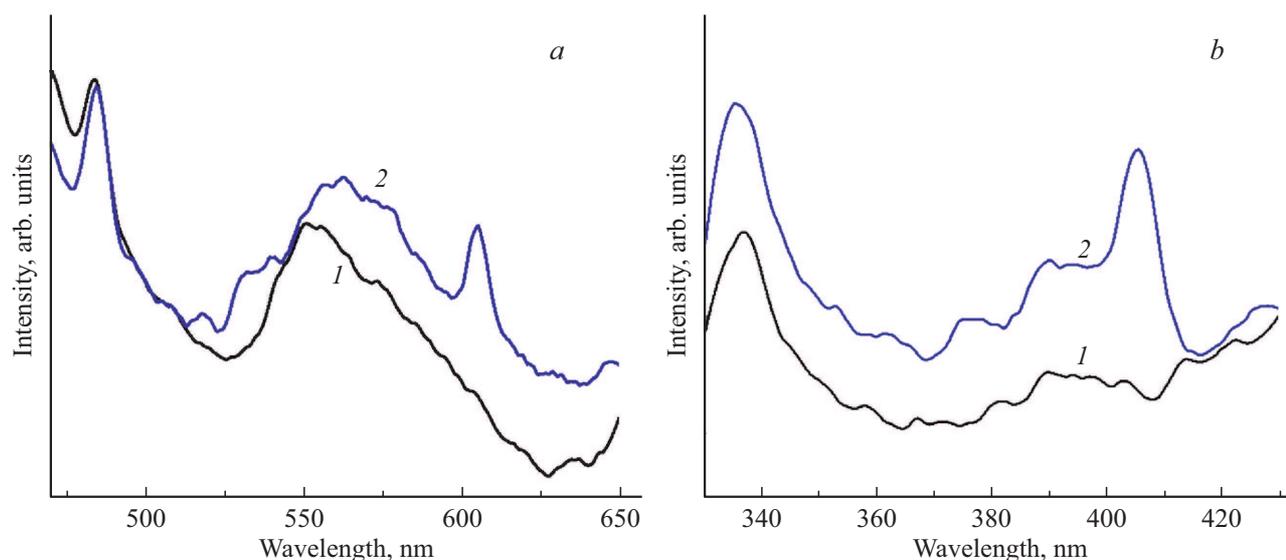


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, *a*) и возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 605 \text{ nm}$, *b*) раствора **1**, выдержанного после смешения компонентов в течение 15 min без УФ облучения (1) и при УФ облучении (2).

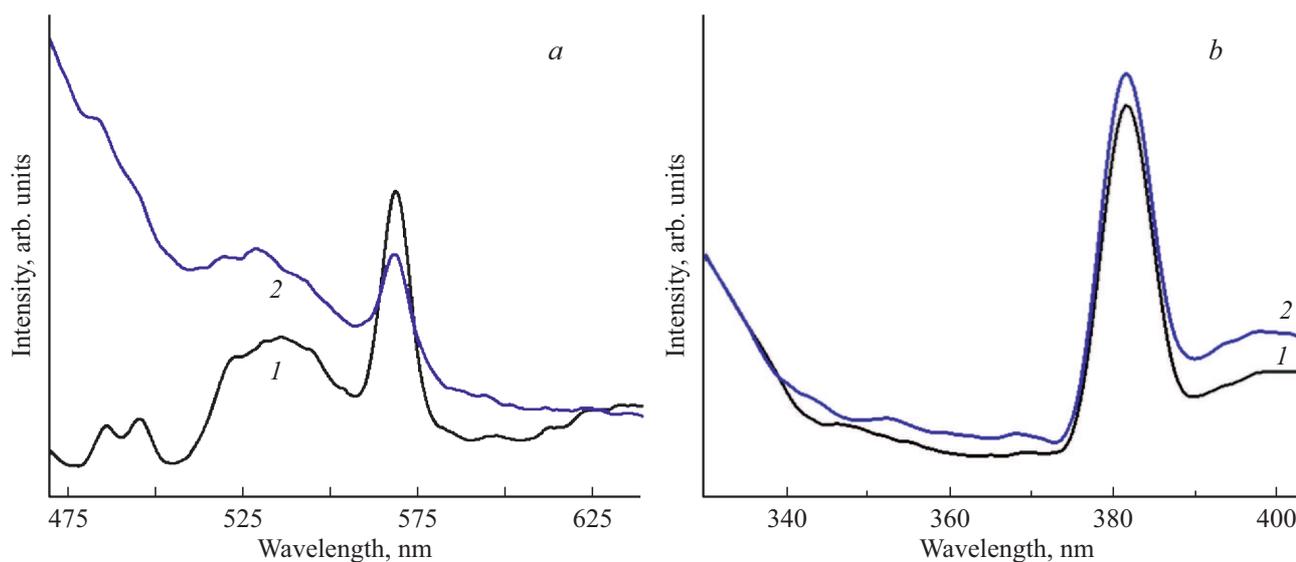


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$, *a*) и возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, *b*) композиционного покрытия, полученного из необлученного раствора **2** (кривая 1) и из раствора, экспонированного в течение 15 min УФ излучением сразу после смешения исходных компонентов (кривая 2).

должительности УФ облучения. Аналогичные изменения в спектральных свойствах Ag-содержащих растворов описаны ранее в [36–39].

Рис. 2 демонстрирует влияние УФ облучения на спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$) раствора **1**. Существенные различия наблюдаются как в спектрах эмиссии (рис. 2, *a*), так и возбуждения люминесценции (рис. 2, *b*). Фотолюминесценция раствора в спектральном диапазоне 450–650 nm связана с формированием в них маленьких молекулярных кластеров серебра [1,22,34]. Большая интенсивность полос эмиссии и возбуждения люминесценции в спектрах раствора, под-

вергнутого УФ облучению, свидетельствует о большей концентрации в нем сформировавшихся молекулярных кластеров серебра.

Влияние УФ облучения пленкообразующих растворов проявляется и в спектрах фотолюминесценции сформированных из них композиционных покрытий (рис. 3). Из рисунка видно, что в спектрах люминесценции композиционных покрытий, сформированных из предварительно облученного раствора, полосы люминесценции в спектральном диапазоне 470–550 nm имеют существенно более высокую интенсивность (рис. 3, *a*), при этом спектры возбуждения люминесценции в покрыти-

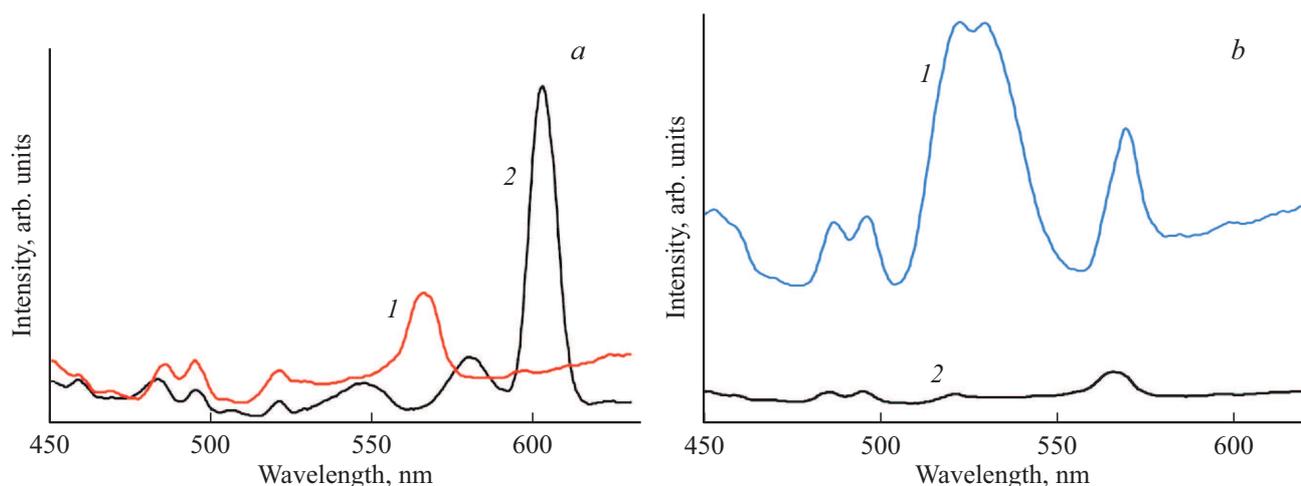


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции: *a*) оксидного покрытия, изготовленного из раствора **2**, подвергнутого предварительному УФ облучению в течение 30 min: $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm (кривая 1), $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm (кривая 2) и *b*) композиционного покрытия, полученного из необлученного раствора **2** (кривая 1) и из раствора, экспонированного в течение 30 min УФ излучением сразу после смешения исходных компонентов (кривая 2).

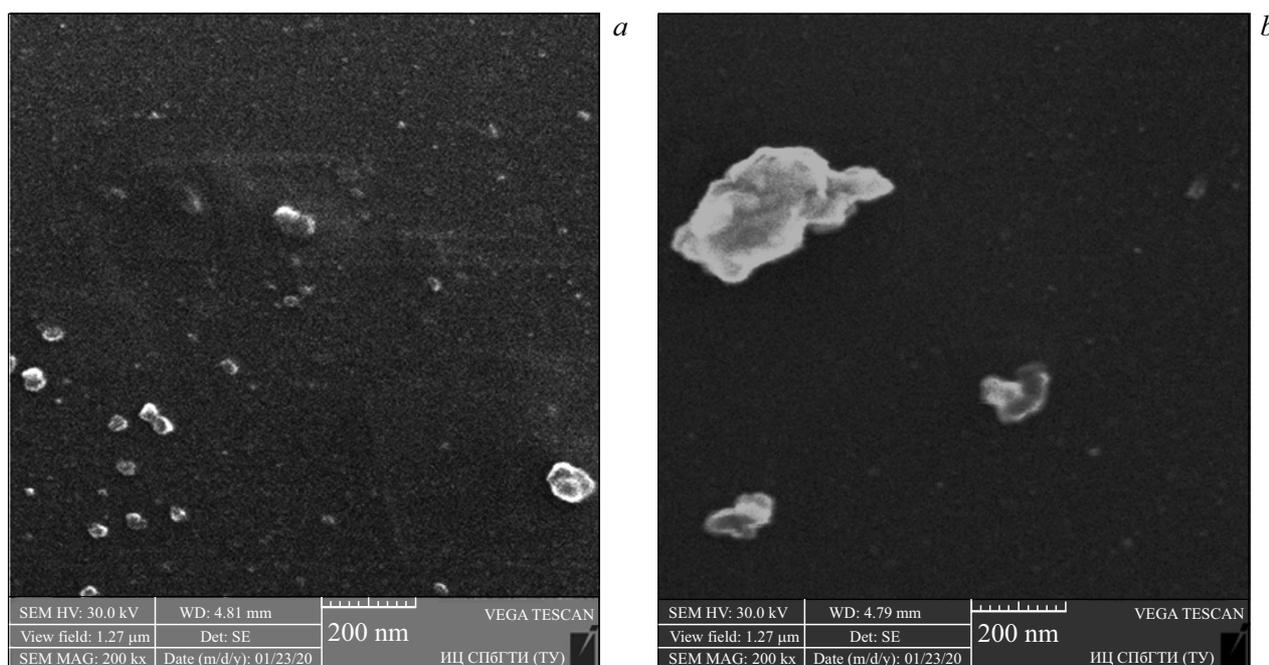


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки поверхности оксидных покрытий, сформированных из пленкообразующего раствора **2**: исходного (*a*) и подвергнутого предварительному УФ облучению в течение 30 min (*b*).

ях в спектральном диапазоне 330–400 nm аналогичны (рис. 3, *b*).

При термообработке образцов с этими композиционными покрытиями на поверхности стекол формируется тонкое Ag-содержащее оксидное покрытие. На рис. 4, *a* приведены спектры фотолюминесценции образца с оксидным покрытием, полученным из предварительно облученного раствора. Видно, что форма спектров, а также положение и интенсивность полос люминесценции зависят от длины волны возбуждающего излучения. Наличие

наблюдаемых многочисленных полос люминесценции, а также зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждающего излучения свидетельствуют о присутствии различных молекулярных кластеров серебра в структуре полученных оксидных покрытий.

Влияние предварительной обработки растворов на люминесцентные свойства полученных оксидных покрытий иллюстрируется рис. 4, *b*. Видно, что интенсивность люминесценции покрытий, сформированных из пленкообразующих растворов, прошедших предварительную

УФ обработку, значительно ниже, чем у покрытий, полученных из растворов без предварительного УФ облучения.

На рис. 5 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности оксидных покрытий, сформированных из исходного пленкообразующего раствора (рис. 5, *a*) и раствора, подвергнутого предварительному УФ облучению (рис. 5, *b*). На обоих рисунках видны неоднородности, имеющие размер 15–30 nm. На фотографии покрытия, полученного из предварительно облученного раствора, присутствуют также довольно крупные агрегаты, имеющие размер до 150–200 nm. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что предварительное УФ облучение пленкообразующего раствора приводит к формированию оксидных покрытий, содержащих более крупные неоднородности.

Заключение

Сформированные полимерно-солевым методом на поверхности стекол композиционные и оксидные покрытия, содержащие различные структурные формы серебра, характеризуются высокой однородностью, прозрачностью в видимой области спектра и люминесцентными свойствами. УФ облучение значительно ускоряет процессы эволюции различных структурных форм серебра в водных растворах, композиционных органических и оксидных покрытиях, существенно изменяя спектрально-люминесцентные свойства материалов.

Финансирование работы

Работа была частично (Евстропьев С.К.) поддержана грантом Российского научного фонда № 19-19-00596.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. // *Opt. Mater.* 2014. V. 36. N 4. P. 753.
- [2] Agafonova D.S., Kolobkova E.V., Ignatiev A.I., Nikonov N.V., Shakhverdov T.A., Shirshnev P.S., Sidorov A.I., Vasiliev V.N. *Opt. Engineering.* 2015. V. 54. N 11. P. 117107.
- [3] Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Нерасимова В.И., Зосимов В.В., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н. // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика.* 2008. Т. 3. № 1. С. 50.
- [4] Евстропьев С.К., Никонов Н.В., Киселев В.М., Саратовский А.С., Колобкова Е.В. // *Опт. и спектр.* 2019. Т. 127. В. 2. С. 292; Евстропьев С.К., Никонов Н.В., Киселев В.М., Саратовский А.С., Колобкова Е.В. // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 127. N 2. P. 314.
- [5] Ozin G.A., Huber H. // *Inorg. Chem.* 1978. V. 17. N 1. P. 155.
- [6] Zaarour M., El Roz M., Dong B., Retoux R., Aad R., Cardin J., Dufour C., Gourbilleau F., Gison J.-P., Mintova S. // *Langmuir.* 2014. V. 30. N 921. P. 6250. doi:10.1021/la5006743. Hal-01138057
- [7] Kshirsagar P., Sangaru S.S., Malvindi M.A., Martiradonna L., Gingolani R., Pompa P.P. // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects.* 2011. V. 392. N 1. P. 264.
- [8] Silvert P.-Y., Herrera-Urbina R., Duvauchelle N., Vijayakrishnan V., Tekaija-Elhsissen K.J. // *Mater. Chem.* 1996. V. 6. P. 573.
- [9] Huang Tao, Xu Xiao-Hong Nancy // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 9867.
- [10] Petit C., Lixon P., Pileni M.-P. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 12974.
- [11] Pelton M., Tang Yun, Bakr O.M., Stellacci F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 29. P. 11856.
- [12] Ramsay H.S., Silverman M.M., Simon D., Oleschuk R.D., Stamplecoskie K.G. // *Nanoscale.* 2019. V. 11 P. 20522. doi 10.1039/C9NR07626c
- [13] Cathcart N., Mistry P., Makra C., Pietrobon B., Coombs N., Jelokhani-Niaraki M., Kitaev V. // *Langmuir.* 2009. V. 25 (10). P. 5840.
- [14] Guéve X.L., Spies C., Schneider-Daum N., Jung G., Schenelder M. // *Nano Research.* 2014. V. 5. N 6. P. 379.
- [15] Yang T., Dai S., Tan H., Zong Y., Liu Y., Chen J., Zhang K., Wu P., Zhang S., Xu J., Tian Y. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123 (30). P. 18638.
- [16] Jia Xiaofang, Li Jing, Wang Erkang. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 9565.
- [17] Luo Zhentao, Zheng Kaiyuan, Xie Jianping. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 5134.
- [18] Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoultre S., Conus F., Rodrigues V., Félix C. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. 194108. doi 10.1063/1.3013557
- [19] Fageria P., Gangopadhyay S., Pande S. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 24962. doi 10.1039/c4ra03158j
- [20] Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. // *Int. J. Modern Phys.* 1992. V. 6 (23–24). P. 3767–3771.
- [21] Lecoultre S., Rydlo A., Buttet J., Félix C., Gilb S., Harbich W. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 184504. doi 10.1063/1.3589357
- [22] Harbich W., Fedrigo S., Meyer F. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 8535. doi 10.1063/1.459291
- [23] Nedyalkov N., Dikovska A., Koleva M., Stankova N., Nikov R., Borisova E., Genova Ts., Aleksandrov L., Iordanova R., Terakawa M. // *Opt. Mater.* 2020. V. 100. P. 109618. doi 10.1016/j.optmat.2019.109618
- [24] Sahu D.K., Sarkar P., Singha D., Sahu K. // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 39405–39409.
- [25] Van der Linden M., Barendregt A., Van Bunningen J., Chin P.T.K., Thies-Weesie D., De Groot F.M.F., Meijerink A. // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 19901.
- [26] Cheng Z., Zhao S., Han L. // *Nanoscale.* 2018. V. 10. P. 6892.
- [27] Guidelli E.J., Baffa O., Clarke D.R. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 14004.
- [28] Багров И.В., Киселев В.М., Евстропьев С.К., Саратовский А.С., Демидов В.В., Матросова А.В. // *Опт. и спектр.* 2020. Т. 128. В. 2. С. 218. doi 10.21883/OS.2020.02.48963.281-19

- [29] *Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Kolobkova E.V., Evstropiyev K.S., Nikonorov N.V., Khrebtov A.I., Dukelskii K.V., Kotlyar K.P., Oreshkina K.V., Nashekin A.V.* // Opt. Mater. 2018. V. 82. P. 81.
- [30] *Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenkov I.S.* // Chem. Engineering and Processing: Process Intensification. 2018. V. 134. P. 45. doi 10.1016/j.ccep.2018.10.020
- [31] *Mack J., Bolton J.R.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1999. V. 128. P. 1.
- [32] *Wang Hongshui, Qiao Xueliang, Chen Jianguo, Wang Xiaojian, Ding Shiyuan.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 449.
- [33] *Kan Caixia, Cai Weiping, Li Cuncheng, Zhang Lide.* // J. Mater. Res. 2005. V. 20. N 7. P. 320.
- [34] *Столярчук М.В., Сидоров А.И.* // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. В. 3. С. 291. *Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 3. P. 305.
- [35] *Sharpless C.M., Linden K.G.* // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. N 14. P. 2949.
- [36] *Schasfoort R.B.M., Tudos A.J.* Handbook of Surface Plasmon Resonance, RSC Publishing, 2008.
- [37] *Silvert P.-Y., Herrera-Urbina R., Tekaiia-Elhsissen K.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. N 2. P. 293–299.
- [38] *Huang Tao, Xu Xiao-Hong Nancy.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 9867.
- [39] *Истомина О.В., Евстропьев С.К., Колобкова Е.В., Трофимов А.О.* // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. В. 6. С. 742. *Istomina O.V., Evstropiev S.K., Kolobkova E.V., Trofimov A.O.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. N 6. P. 774.