

Формирование молекулярных кластеров серебра полимерно-солевым методом в пористых стеклах

© А.С. Саратовский^{1,2,3}, М.А. Гирсова¹, И.Н. Анфимова¹, Т.В. Антропова¹

¹ Институт химии силикатов РАН,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

³ АО НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
192171 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

В окончательной редакции 31.10.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Разработана методика формирования молекулярных кластеров серебра в силикатных нанопористых стеклах. Синтезированы композиционные материалы, содержащие молекулярные кластеры серебра, наночастицы серебра и оксид цинка. Синтез проведен путем пропитки пористых стекол в водных растворах нитратов серебра и цинка, стабилизированных высокомолекулярным поливинилпирролидоном, с последующей термообработкой образцов для разложения нитратов металлов и полимера. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства композитов.

Ключевые слова: пористое стекло, оксид цинка, молекулярные кластеры серебра, наночастицы серебра, спектрально-люминесцентные свойства.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54543.4042-22

Введение

Известно, что пористые стекла обладают развитой пористой структурой [1], что позволяет использовать их в качестве матриц для создания на их основе различных функциональных композитов [2–7]. Молекулярные кластеры серебра, состоящие из небольшого количества атомов и ионов, являются промежуточным продуктом при образовании наночастиц Ag из атомов и ионов серебра [8–10]. Структура и оптические свойства молекулярных кластеров серебра существенно отличаются от структуры и свойств наночастиц Ag [11]. Молекулярные кластеры небольших размеров поглощают свет в УФ диапазоне и проявляют высокие люминесцентные свойства [6,11], что позволяет их использовать в различных сенсорных приложениях. Поскольку молекулярные кластеры серебра взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой, актуальной становится задача по их стабилизации [12]. Одним из возможных вариантов решения этой задачи может стать формирование молекулярных кластеров серебра внутри нанопористых стекол, играющих роль матрицы, с использованием полимерно-солевого метода.

Целью настоящей работы являлся полимерно-солевой синтез нанокомпозитов на основе пористых стекол, содержащих наночастицы ZnO-Ag, и исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

Материалы и методы

В качестве основы для композита использовалось пористое стекло типа МАП [13], характеризующееся общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор $73 \text{ m}^2/\text{g}$ и имеющее средний размер пор 25 nm .

Для синтеза нанопорошков ZnO-Ag, использованных для модификации пористого стекла, применялся полимерно-солевой метод, аналогичный способу, описанному ранее в [14] и использованному нами в [7] для создания композитов „пористое стекло (порошок) — ZnO-Ag“ и исследования их адсорбционной и фотокаталитической активности. В качестве исходных материалов для синтеза применялся водный раствор, содержащий $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 и высокомолекулярный ($M_w = 1300000$) поливинилпирролидон (ПВП). Пористое стекло (образцы в виде пластин толщиной 1 mm) пропитывали этим раствором в течение 48 h при 20°C . После извлечения из раствора образцы подвергали двухстадийной термообработке в электрической печи. Был произведен нагрев образца до 200°C , после чего образец выдерживался при этой температуре 2 h , затем температура была увеличена с 200 до 550°C с выходом на данную температуру в течение 3 h и последующей выдержкой в течение 2 h . Такой режим термообработки позволяет избежать разрушения образца и обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов.

Регистрация спектров поглощения осуществлялась на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 в спектраль-

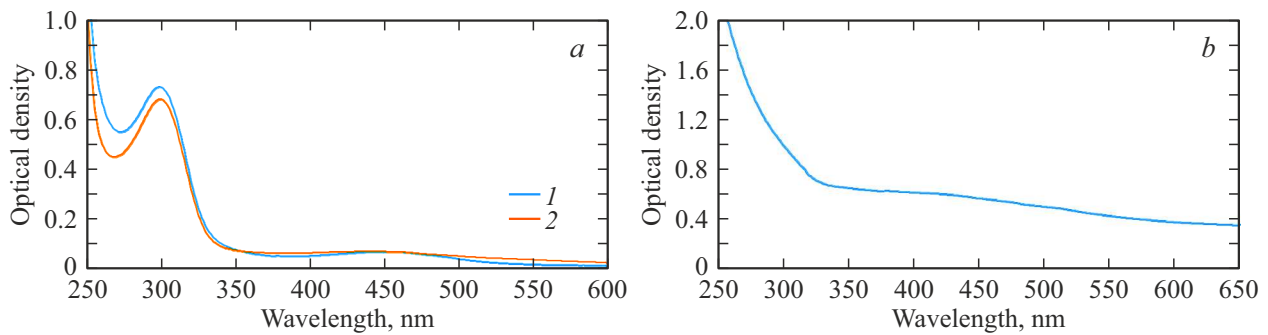


Рис. 1. (а) Спектры поглощения свежеприготовленного раствора (1) и раствора после 2 дней пропитки (2), (б) спектр поглощения пористого стекла после пропитки и термообработки.

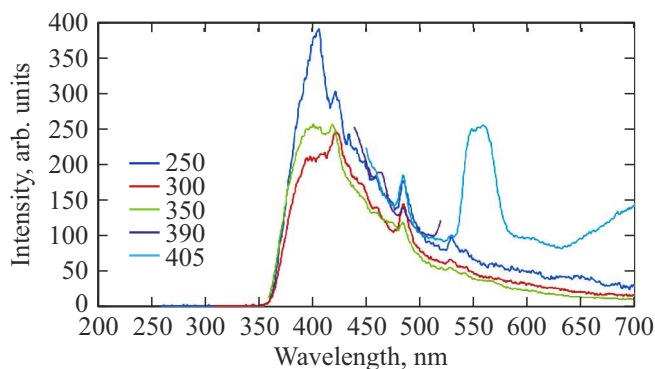


Рис. 2. Спектры люминесценции синтезированного композита на основе пористого стекла после термообработки (см. текст).

ном диапазоне 200–800 nm. Для исследования спектров фотолюминесценции применялся флуоресцентный спектрофотометр Perkin Elmer LS-50B.

Результаты и обсуждение

На спектрах поглощения (рис. 1, а) наблюдается полоса с $\lambda_{\max} = 300\text{--}305\text{ nm}$. В свежеприготовленном растворе (рис. 1, а, кривая 1) поглощение в этой области спектра может быть связано только с поглощением света присутствующими в растворах нитрат-анионами, имеющими характерную полосу поглощения с $\lambda_{\max} = 305\text{ nm}$ [14].

После смешения растворов нитратов металлов с раствором ПВП и при временной выдержке полученной смеси даже в отсутствие внешнего УФ облучения начинают протекать процессы восстановления ионов Ag^+ , что приводит к формированию наночастиц серебра в растворах [15–17]. 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 [18]. Поэтому в исследованных нами смешанных растворах поглощение

света в УФ области спектра ($\lambda = 250\text{--}350\text{ nm}$) (рис. 1, а, кривая 2) может складываться из поглощения света нитрат-анионами NO_3^- , имеющими полосу поглощения с $\lambda_{\max} \sim 305\text{ nm}$, и поглощения света различными молекулярными кластерами серебра Ag_n ($n < 5$) [19,20].

На рис. 1, б представлен спектр поглощения пористого стекла, пропитанного раствором нитратов металлов и ПВП.

В области 450–500 nm проявляется полоса, характерная для плазмонного поглощения наночастиц Ag [21,22]. Появление этой полосы в спектрах поглощения свидетельствует о формировании наночастиц серебра в полученном образце.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции с длинами волн возбуждения 250, 300, 350, 390 и 405 nm. На спектрах наблюдается несколько полос люминесценции в диапазоне от 370 до 500 nm и полоса люминесценции с максимумом 555 nm. Наличие различных полос люминесценции на спектре объясняется формированием различных форм серебра [19]. Полоса люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 250\text{ nm}$ с максимумом на $\lambda = 400\text{ nm}$ связана в основном с ионами Ag^+ . Также люминесценция в этой области при увеличении длины волны возбуждения до 300 nm может быть отнесена к тем же ионам и люминесценции атомарного серебра (Ag^0). Полосы люминесценции с максимумами 480 nm могут быть отнесены к молекулярным кластерам серебра Ag_2^+ и Ag_3^{2+} , что соотносится с результатами, представленными в [19]. Стабилизации молекулярных кластеров способствует формирование нанокристаллов ZnO [14] и наличие пористой матрицы.

Заключение

Полимерно-солевой метод позволяет сформировать в матрице из нанопористого стекла и сохранить после термообработки молекулярные кластеры серебра Ag_n ($n < 5$). Фотолюминесценция этих кластеров наблюдается в видимом диапазоне спектра при возбуждении УФ (250–405 nm). Водорастворимый органический полимер — поливинилпирролидон — играет роль низ-

котемпературного стабилизирующего агента в растворах. При высоких температурах стабилизация небольших люминесцирующих молекулярных кластеров Ag_n достигается за счет их пространственного разделения с использованием пористой матрицы, а также формирующихся оксидных нанокристаллов ZnO в качестве нанобарьерных слоев.

Благодарности

Авторы благодарят С.К. Евстропьева за участие в обсуждении результатов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.A. Kreisberg, T.V. Antropova. *Microporous and Mesoporous Materials*, **190** (1), 128–138 (2014). DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.02.002
- [2] T. Antropova, M. Girsova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, N. Vedishcheva. *J. Non-Crystalline Solids*, **401**, 139–141 (2014). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.033
- [3] R. Reisfeld, B. Jasinska, V. Levchenko, M. Gorgol, T. Saraidarov, I. Popov, T. Antropova, E. Rysiakiewicz-Pasek. *J. Luminescence*, **169**, 440–444 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.022
- [4] T.V. Antropova, M.A. Girsova, I.N. Anfimova, I.A. Drozdova. *J. Luminescence*, **193**, 29–33 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.005
- [5] M.A. Girsova, S.V. Firstov, T. V. Antropova. *Glass Physics and Chemistry*, **45** (2), 98–103 (2019). DOI: 10.1134/S1087659619020068
- [6] O.A. Pshenko, M.Yu. Arsentiev, L.N. Kurylenko, T.V. Antropova. *Glass Physics and Chemistry*, **47** (5), 446–450 (2021). DOI: 10.1134/S1087659621050126
- [7] A.S. Saratovskii, D.V. Bulyga, S.K. Evstropiev, T.V. Antropova. *Glass Physics and Chemistry*, **48** (1), 10–17 (2022). DOI: 10.1134/S1087659622010126
- [8] O.B. Андреева, А.И. Сидоров, Д.И. Стаселько, Т.А. Хрущева. *ФТТ*, **54** (6), 1215–1219 (2012). [O.V. Andreeva, A.I. Sidorov, D.I. Stasel'ko, T.A. Khrushcheva. *Phys. Solid State*, **54** (6), 1293–1297 (2012). DOI: 10.1134/S1063783412060029].
- [9] D.S. Agafonova, E.V. Kolobkova, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, P.S. Shirshnev, A.I. Sidorov, V.N. Vasiliev. *Opt. Engineering*, **54** (11), 117107 (2015). DOI: 10.1117/1.OE.54.11.117107
- [10] А.О. Рыбалтовский, А.А. Аксенов, В.И. Нерасимова, В.В. Зосимов, В.К. Попов, А.Б. Соловьева, П.С. Тимашев, В.Н. Баграташвили. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*, **3** (1), 50 (2008).
- [11] V.D. Dubrovin, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, T.A. Shakhverdov, D.S. Agafonova. *Opt. Mater.*, **36** (4), 753 (2014).
- [12] Е.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, А.С. Саратовский, Д.П. Данилович. *Опт. и спектр.*, **128** (6), 701–706 (2020). DOI: 10.21883/OS.2023.01.54543.4042-22 [S.K. Evstrop'ev, N.V. Nikonorov, A.S. Saratovskii, D.P. Danilovich. *Optics and Spectroscopy*, **128** (6), 707–712 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20060053].
- [13] A.S. Kuznetsova, L.E. Ermakova, I.N. Anfimova, T.V. Antropova. *Glass Physics and Chemistry*, **46** (4), 290–297 (2020). DOI: 10.1134/S1087659620030086
- [14] S.K. Evstropiev, N.V. Nikonorov, A.S. Saratovskii. *Research on Chemical Intermediates*, **46**, 4033–4046 (2020). DOI: 10.1007/s11164-020-04189-6
- [15] J. Mack, J.R. Bolton. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **128**, 1 (1999). DOI: 10.1016/S1010-6030(99)00155-0
- [16] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding. *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 449 (2005). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.05.005
- [17] C. Kan, W. Cai, C. Li, L. Zhang. *J. Mater. Res.*, **20** (7), P. 320 (2005). DOI: 10.1557/jmr.2005.0039
- [18] М.В. Столярчук, А.И. Сидоров. *Опт. и спектр.*, **125** (3), 291 (2018). [M.V. Stolyarchuk, A.I. Sidorov. *Opt. Spectr.*, **125** (3), 305 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18090229].
- [19] А.И. Сидоров. *Молекулярные кластеры металлов и полупроводников: синтез, свойства, применение* (Университет ИТМО, СПб., 2018), 97 с.
- [20] W. Harbich, S. Fedrigo, F. Meyer. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8535 (1990). DOI: 10.1063/1.459291
- [21] C. Belver, M. Hinojosa, J. Bedia, M. Tobajas, M.A. Alvarez, V. Rodriguez-Gonzalez, J.J. Rodriguez. *Materials*, **10**, 960 (2017). DOI: 10.3390/ma10080960
- [22] П.А. Образцов, А.В. Нашекин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, А.В. Панфилова, П.Н. Брунков. *ФТТ*, **55** (6), 1180 (2013). [P.A. Obratsov, A.V. Nashchekin, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, A.V. Panfilova, P.N. Brunkov. *Physics of the Solid State*, **55** (6), 1272 (2013) DOI: 10.1134/S1063783413060267].