

УДК 535.343.2

ВЛИЯНИЕ УФ ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ

Саратовский А.С. (Университет ИТМО), Евстропьев С.К. (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет))

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Никоноров Н.В. (Университет ИТМО)

Аннотация

В работе 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 УФ облучение существенно (на 25÷30 %) ускоряет процессы восстановления ионов серебра с образованием молекулярных кластеров и наночастиц серебра, стабилизированных поливинилпирролидоном.

Введение

Наличие серебра в составе различных материалов оказывает существенное влияние на их структуру, спектрально-люминесцентные, фотокаталитические и бактерицидные свойства.

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.

Основная часть

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) в пропанол-2. Полученная смесь тщательно перемешивалась в течение 30 минут.

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 $550^\circ C$. Использованный режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов.

В спектрах поглощения всех изготовленных растворов до их УФ облучения наблюдается полоса с максимумом $\lambda_{max} = 300 \div 305$ нм. В свежеприготовленных растворах поглощение в этой области спектра может связано только с поглощением света присутствующими в растворах нитрат-анионами, имеющими характерную полосу поглощения с $\lambda_{max} = 305$ нм.

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. 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 $270 \div 405$ нм. Поэтому в исследованных нами смешанных растворах поглощение света в УФ области спектра ($\lambda = 250-350$ нм) может складываться из поглощения света нитрат-анионами NO_3^- , имеющими полосу поглощения с

$\lambda_{\text{max.}} \sim 305$ нм и поглощения света различными молекулярными кластерами серебра Ag_n ($n < 5$).

При УФ облучении нитратных растворов интенсивность полосы поглощения нитрат-анионов с $\lambda_{\text{max.}} = 305$ нм должна уменьшаться вследствие фоторазложения этих анионов. 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 $\lambda_{\text{max.}} = 420$ нм и постепенный рост ее интенсивности с увеличением продолжительности УФ облучения это подтверждается в литературных источниках.

Влияние УФ облучения пленкообразующих растворов проявляется и в спектрах фотолюминесценции сформированных из них композиционных покрытий. В спектрах люминесценции композиционных покрытий, сформированных из предварительно облученного раствора, полосы люминесценции в спектральном диапазоне 470-550 нм имеют существенно более высокую интенсивность. При этом спектры возбуждения люминесценции в покрытиях в спектральном диапазоне 330-400 нм аналогичны.

При термообработке образцов с композиционными покрытиями на поверхности стекол формируется тонкое Ag-содержащее оксидное покрытие. Форма спектров, 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.

Было проведено сравнение электронно-микроскопических снимков поверхности оксидных покрытий, сформированных из исходного пленкообразующего раствора и раствора, подвергнутого предварительному УФ облучению. На фотографии покрытия, полученного из предварительно облученного раствора, присутствуют также довольно крупные агрегаты, имеющие размер до 150-200 нм. Можно сделать вывод о том, что предварительное УФ облучение пленкообразующего раствора приводит к формированию оксидных покрытий, содержащих более крупные неоднородности в виде агрегатов наночастиц.

Выводы

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.