

Г.В. Крилова, А.М. Єременко, Н.П. Смірнова

Фотохімічна генерація нанорозмірних частинок срібла в мезопористих плівках SiO₂

Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, Україна, 03164.

e-mail: annaerem@voliacable.com

Мезопористі плівки диоксиду кремнію були синтезовані золь-гель методом в присутності триблоксополімеру Pluronic P123 в якості пороутворювача. При додаванні до рідкого прекурсор розчину солі AgNO₃ одержували плівки модифіковані іонами срібла, опромінення яких у спиртовому розчині органічного фотосенсибілізатора бензофенону (BP) світлом з довжиною хвилі 365 нм призводить до утворення наночастинок срібла впроваджених в кремнеземну пористу матрицю. Для вивчення структурних характеристик плівок застосовували методи пропускаючої та скануючої електронної мікроскопії (ПЕМ, СЕМ), рентгенівської та оптичної спектроскопії. Досліджено спектри збудження та люмінесценції бензофенону в адсорбованому стані, а також спектри миттєвого поглинання продуктів фотолізу в спиртовому розчині для встановлення механізму фотовідновлення.

Ключові слова: фотовідновлення іонів срібла, нанорозмірні частинки срібла, мезопористий кремнезем, бензофенон (BP), поверхневий плазмонний резонанс (ППР).

Стаття постуила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

В останні кілька років золь-гель процеси активно досліджуються в якості багатообіцяючих методів створення наноконкомпозитів благородний метал – діелектрик з унікальними нелінійно-оптичними властивостями, підвищеною електричною сприйнятливостю третього порядку $\chi^{(3)}$, підвищеним поверхнею резонансним Раманівським розсіюванням [1,2]. Крім того інкорпорування наночастинок металу в тверду неорганічну матрицю дозволяє запобігти їх неконтрольованому росту і агрегації. Оскільки Au і Ag є найбільш цікавими металами з позиції нелінійної оптики, то при виборі золь-гель системи для створення таких наноконкомпозитів слід керуватись їх реакційною здатністю з компонентами останньої. З цієї точки зору одним з найкращих є застосування функціоналізованих силанів, із молекулами яких катіони зазначених металів утворюють комплекси, що сприяє рівномірному розподілу домішки в матриці [3]. Додавання до цих систем пороутворювачів здатних до самоорганізації дозволяє одержати впорядковані пористі матриці з контрольованим розміром металічних наночастинок.

В даній роботі запропоновано простий низькотемпературний спосіб одержання наночастинок срібла впроваджених у мезопористу кремнеземну матрицю шляхом фотохімічного відновлення іонів срібла введених у SiO₂ на стадії

золь-гель синтезу. В якості відновлюючого агента використовували ізопропіловий спирт, який при опроміненні жорстким ультрафіолетовим (УФ) світлом ($\lambda \leq 254$ нм) здатен відновлювати іони перехідних металів окислюючись при цьому до ацетону [4]. Для сенсibiliзації реакції до ближнього УФ світла використовували ароматичний кетон – бензофенон, при додаванні якого фотовідновлення ефективно протікає вже при опроміненні світлом з $\lambda \approx 365$ нм [5].

I. Експеримент

Для одержання пористих плівок SiO₂ методом золь-гель синтезу готували прекурсор на основі тетраетоксисилану (ТЕОС), який спочатку піддавали прегідролізу у розчині вода–етанол зі значенням pH ≈ 2 близьким до ізоелектричної точки кремнезему, яке задавали додаючи до суміші 1M HNO₃. Потім до цього розчину додавали інший, що містив 1,12 г триблок сополімеру полі(етиленоксид) – полі(пропіленоксид) – полі(етиленоксид) – EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic P123, Aldrich) розчиненого в 9 мл етанолу. Кінцеву суміш інтенсивно перемішували протягом 3 год. Мольне співвідношення компонентів у ній складало: 1 TEOS: 0,01 P123: 0,16 HNO₃: 15 H₂O: 15 C₂H₅OH. Плівки наносили на скляну підкладку за відомою методикою

[6], прожарювали до температури 400°C зі швидкістю 1,5 град/хв і витримували при цій температурі 2 год. При синтезі Ag вмісних плівок до прекурсору додавали сіль AgNO₃ і перемішували 3 год., мольне співвідношення Ag⁺/SiO₂ складало 0,05.

Ізотерми адсорбції гексану на пористих плівках SiO₂ були записані на вакуумній адсорбційній установці. Площу питомої поверхні (S_{ВЕТ}) визначали використовуючи данні по адсорбції у інтервалі відносних тисків від 0,04 до 0,2. Розподіл пор за розмірами обраховували за десорбційною гілкою за рівнянням Кельвіна. Спектри дифракції рентгенівських променів (ДРП) були одержані на дифрактометрі ДРОН – 3М (Cu K_α випромінювання).

Для одержання зображення плівки за допомогою електронного мікроскопу JEM 100 СХП (з напругою прискорення 100 кВ) в режимі пропускання їх знімали зі скляного субстрату за допомогою скальпеля, потім готували їх суспензію в етанолі, краплину цієї суспензії висушували на графітизованій мідній ґратці.

Фотовідновлення Ag⁺ іонів проводили занурюючи плівку у 1,4*10⁻³ М деаерований розчин бензофенону в ізопропанолі. Опромінення здійснювали у кварцовому реакторі при продуванні аргоном. В якості джерела УФ світла використовували лампу ПРК-1000 з основною довжиною хвилі 365 нм. Для вирізання цієї хвилі зі спектру лампи користувались фільтром UV 7-60. Спектри пропускання плівок SiO₂-Ag знімали на спектрометрі Lambda UV-Vis. СЕМ знімки були зроблені на скануючому електронному мікроскопі LEL 1530. Спектри люмінесценції вакуумованих порошоків мезопористого кремнезему (силікагелю) з адсорбованими молекулами бензофенону вимірювали на спектрометрі СДЛ-2 ЛОМО.

Спектри миттєвого поглинання продуктів фотолізу бензофенону в ізопропанольному розчині досліджували з допомогою Ті-Сапфір лазерної системи Clark MXR CPA1000, яка накачувалась з допомогою лазера Nd:Ванадат зі здвоєною частотою накачки (Coherent Verdi). При цьому створювався лазерний імпульс тривалістю 100 фемтосекунд з енергією 1 мДж на 800 нм. Частота повторень 1 кГц. 4% основного випромінення використовували для генерації видимого світла (Continuum) у 1см сапфіровій платі. Лазерне випромінення, яке залишилось було подвоєне за частотою для отримання світла з довжиною хвилі 400 нм (світло збудження). Це світло модулювалось оптичним стробоскопом HMS 221 з частотою 500 Гц. Зондуєчий пучок ділився на сигнальний і референтний. Після проходження через монохроматор (Acton Research) ці два пучка детектувались двома фотодіодами (Thorlab). Збуджуючий пучок фокусувався на 100 мікрометрах зразка, що знаходився у 2 мм кюветі при мікропрокачці аргону для перемішування зразка за кімнатної температури.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Використання в золь-гель синтезі таких пороутворювачів, як неіонний триблок сополімер Pluronic P123 і призводить до формування впорядкованої гексагональної структури пор в кремнеземних плівках після прожарювання [7]. Варіювання умов синтезу дозволяє контролювати розмір пор. На рис. 1 представлені результати вимірювання адсорбції парів гексану, спектри дифракції рентгенівських променів (ДРП) на плівці SiO₂ синтезованій за описаною методикою і ПЕМ знімок цієї плівки. Обрахована за рівнянням Кельвіна площа питомої поверхні плівки становить S_{ВЕТ} = 658 м²/г. З рис. 1б видно, що вона має біпористу структуру з середнім радіусом менших пор 3,3 нм і більших пор – 5,7 нм. За максимумом в спектрі малокутової ДРП згідно формули Брега можна обрахувати відстань між площинами у пористій структурі (d):

$$d = \lambda / 2 \sin \Theta \quad (1)$$

де $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ – довжина хвилі Cu K_α випромінювання, Θ – кут дифракції. Якщо ґратка є впорядкованою гексагональною, то параметр ґратки а розраховують за формулою

$$a = d_{100} \times (2 / \sqrt{3}) \quad (2)$$

де d₁₀₀ – це відстань між площинами, обрахована за першим максимумом у спектрі ДРП. Обраховане за цими рівняннями значення а для досліджуваної плівки становило 18,6. З цього можна зробити висновок, що стінки між порами у зразкові є доволі товстими, порядку 7 - 10 нм. Це підтверджує ПЕМ знімок представлений на рис. 1 г. Зі знімку видно, що пориста структура слабо впорядкована (має лише ближній порядок). Це може бути причиною наявності лише одного максимуму на спектрі ДРП.

Плівки у які впроваджували іони срібла шляхом співосадження були синтезовані за подібною методикою і володіли аналогічною структурою. Після термообробки при 400°C одержували безбарвні прозорі плівки зі спектром пропускання зображеним на рис. 2 (крива 1), тобто цієї температури недостатньо для термічного розкладу нітрату срібла і формування частинок Ag⁰ (t_{розкладу} AgNO₃ = 444°C). Потім плівки опромінювали світлом з довжиною хвилі 365 нм у середовищі ізопропанольного розчину бензофенону (BP) протягом 15-ти хвилин. При цьому спостерігали поступове пожовтіння плівки, її кінцевий спектр зображено на рис. 2 (крива 2). Появу у спектрі чіткої смуги з максимумом при 408 нм приписують поглинанню нанорозмірних частинок срібла (1–100 нм) [8,9]. Смуга поглинання виникає внаслідок колективного резонансного коливання електронного газу на поверхні наночастинок під дією електромагнітного поля світлової хвилі, через що дістали назву смуг поверхневого плазмонного резонансу (ППР). При подальшому збільшенні часу опромінення змін у спектрі плівки не спостерігалось. Для порівняння на рис. 1 наведено спектр плівки

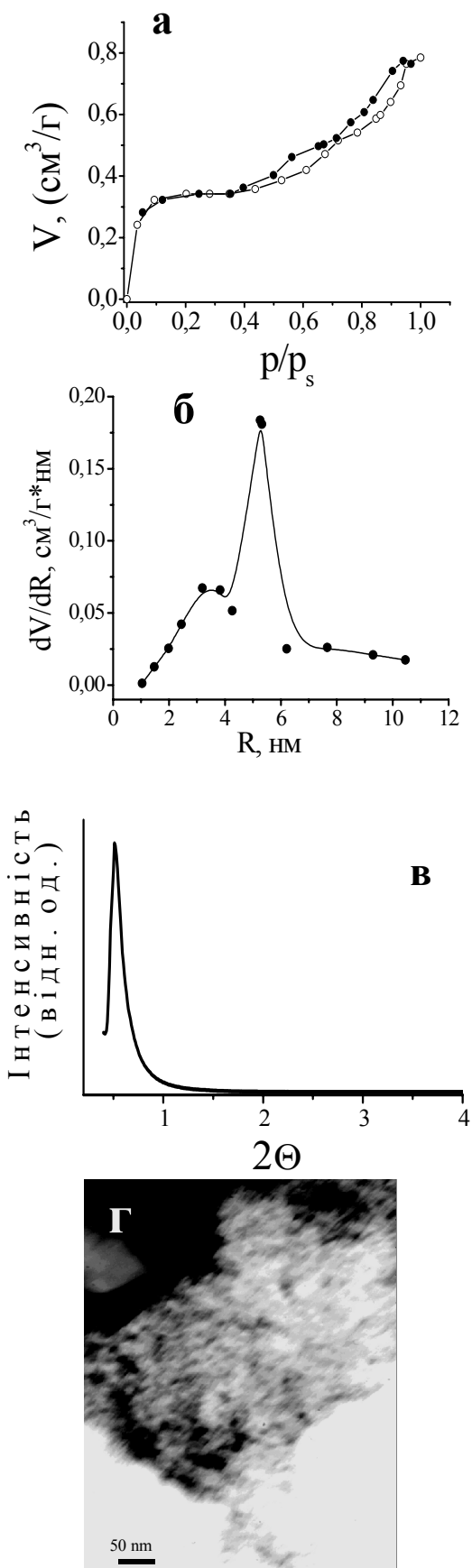


Рис. 1. а) Ізотерма адсорбції парів гексану на плівці SiO_2 синтезованої з використанням пороутворювача P123. б) Розподіл пор за розмірами. в) Спектр малокутової дифракції рентгенівських променів на плівці SiO_2 - P123. г) ПЕМ знімок плівки SiO_2 .

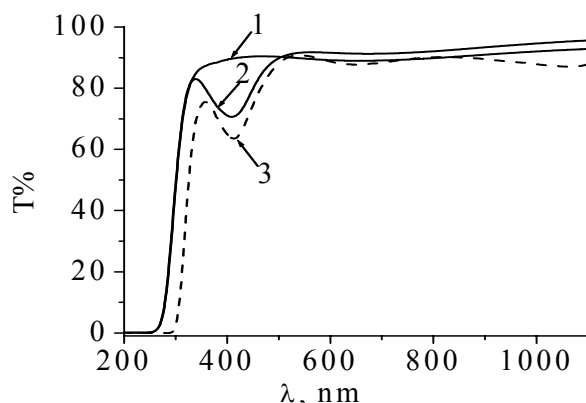


Рис. 2. Спектри пропускання плівок SiO_2 -Ag до (1) і після 15 хв опромінення (2) в $1.4 \cdot 10^{-3}$ М розчині ВР в ізопропанолі. (3) – Спектр плівки SiO_2 -Ag після 6-ти годин прокалювання при 500°C .

після тривалого (протягом 6-ти годин) прожарювання при 500°C (крива 3). Припускаючи, що в цьому випадку усі іони срібла відновлені, можемо зробити висновок, що при фотосенсибілізованому відновленні рівновага встановлюється при меншому виході реакції. Імовірно на кінцевому етапі процесу виникають просторові ускладнення і зменшується доступ відновлюючого агента до іонів Ag^+ всередині пор кремнеземної матриці. Смуга ППР фотогенерованих наночастинок Ag є дещо ширшою за смугу термогенерованих, що, швидше за все, пояснюється більш нерівномірним розподілом за розмірами у першому випадку. Це можна пояснити збільшенням рухливості іонів срібла при наявності розчинника в порах плівки під час опромінення.

На рис. 3 а представлено спектр ДРП плівки SiO_2 -Ag де видно чіткі рефлекси характерні для кубічної гранецентрованої ґратки срібла. За шириною рефлексів в спектрі згідно з рівнянням Шерера (3) обрахували середній розмір наночастинок, який склав 7 нм.

$$D_{hkl} = \frac{0,94 \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (3),$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, B_{hkl} – ширина смуги на напіввисоті, D_{hkl} – діаметр кристалічної частинки.

Знімок цієї плівки зроблений на скануючому електронному мікроскопі представлено на рис.3б. За даними СЕМ досліджень встановлено розподіл наночастинок за розміром – рис. 3 в з якого видно, що радіус коливається в межах 2 - 7 нм, що узгоджується із значенням розрахованим за спектром ДРП. Розподіл має бімодальний характер, так само, як і розподіл пор за розмірами у кремнеземній плівці. Із цих даних стає очевидним, що максимальний розмір наночастинок Ag задається розміром пор силікатної матриці.

Для встановлення механізму фотосенсибілізованого відновлення іонів срібла в присутності бензофенону реєструвалися спектри люмінесценції і миттєвого поглинання цієї молекули (рис. 4). Для наближення до умов експерименту

реєстрували спектри люмінесценції ВР

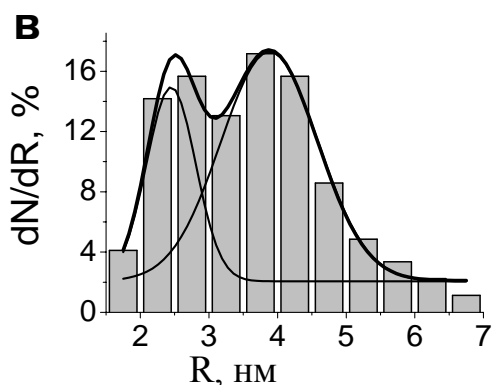
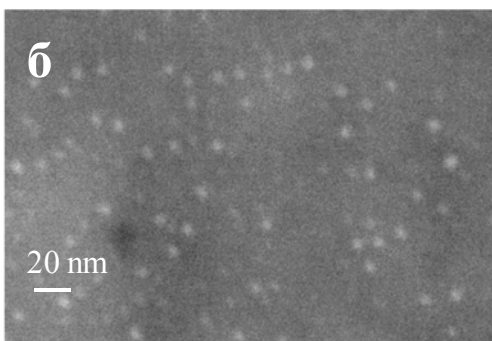
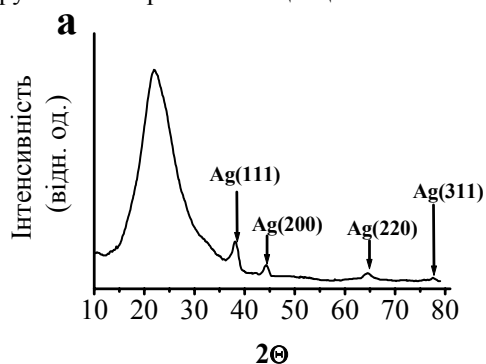


Рис.3. а) Спектр дифракції рентгенівських променів плівок SiO₂-Ag після 15-ти хвилин опромінення. б) СЕМ зображення плівки SiO₂-Ag після 15-ти хвилин опромінення. в) Розподіл фотогенерованих наночастинок Ag за розмірами.

адсорбованого на поверхні порошоків мезопористого кремнезему – силікагелю, оскільки кількості ВР, яка адсорбується на тонкій плівці SiO₂ недостатньо для чутливості спектроскопічного визначення приладу. Основна смуга поглинання (збудження) бензофенону знаходиться на 355 нм, що відповідає забороненому ππ* переходу в карбонільній групі, при якому молекула переходить у перший синглетний збуджений стан S₁. Зворотній випромінювальний перехід S₁ → S₀ не є характерним для ароматичних кетонів, тому флуоресценція у цих сполук дуже незначна (φ_{фл} = 10⁻⁶; τ_{фл} = 10⁻¹¹) [10]. Натомість відбувається майже повна інтерконверсія в бірадикальний високо реакційний триплетний стан, здатний відривати атом водню від аліфатичних спиртів. Триплетний стан ВР характеризується інтенсивною фосфоресценцією з часом життя порядку τ_{фос} = 10⁻⁶ сек. і виходом φ_{фос} = 10⁻³ (рис. 4 а).

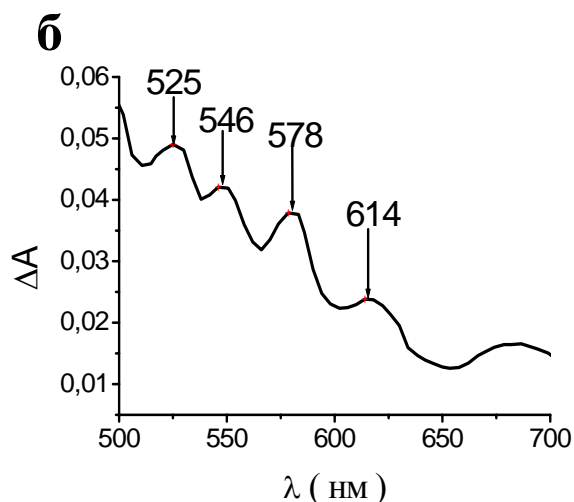
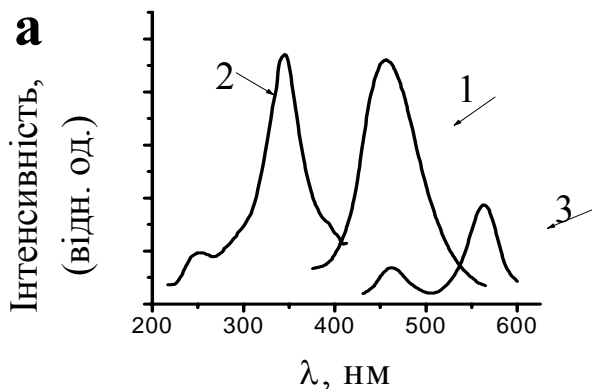


Рис.4. а) Спектри люмінесценції й збудження бензофенону (1) спектр фосфоресценції ВР адсорбованого на силікагелі (Γ = 2*10⁻⁴ моль/г) при λ_{зб} = 340 нм; (2) спектр збудження фосфоресценції ВР адсорбованого на силікагелі (Γ = 2*10⁻⁴ моль/г) при λ_{фос} = 460 нм; (3) спектр люмінесценції ВР адсорбованого на силікагелі з ізопропанольного розчину (Γ=6,9*10⁻⁵ моль/г) при λ_{зб} = 350 нм. б) Спектр миттєвого поглинання 0,1 М розчину ВР в ізопропанолі в присутності Ludox після опромінення лазерним імпульсом з λ = 266 нм. Час затримки – 1 пікосекунда.

Збудження фосфоресценції здійснюється в основному хвилею 340 нм і зовсім незначно при λ_{зб}=250 нм. Таким чином опромінюючи розчин ВР хвилею 365 нм ми переводимо молекулу в триплетний стан. Коли адсорбцію ВР на силікагелі проводили не з гексану а з ізопропанолу, то у спектрі люмінесценції з'являлась нова смуга з максимумом при 570 нм, при чому смуга фосфоресценції при 460 нм значно зменшувалась за інтенсивністю. Згідно з [11] поява нової смуги відповідає флуоресценції кетильного радикалу бензофенона, який формується при відриві атома водню молекулою ВР у триплетному стані від ізопропілового спирту, останній при цьому також переходить у радикальну форму. Кетильні радикали є сильними відновлюючими агентами, електрохімічний потенціал у радикалу (CH₃)₂C•OH становить -1,39 В і

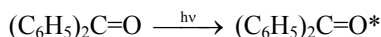
у кетильного радикалу ВР – $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ – -1,1 В, однак цього недостатньо для відновлення першого іону Ag^+ до атомарного стану оскільки:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}_0}^0 = -1,8 \text{ В} [12].$$

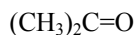
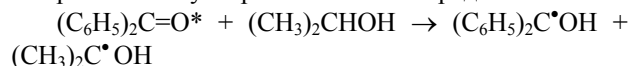
Для виявлення інтермедіатів реакції, здатних до відновлення досліджували спектри миттєвого поглинання продуктів реакції фотолізу ВР в ізопропанольному розчині в присутності колоїдного кремнезему. Спектр представлений на рис.46 підтверджує формування синглетного короткоживучого стану ВР (смуга з максимумом 578 нм, що відповідає $S_1 - S_n$ переходу), який в результаті внутрішньої інтерконверсії переходить у довго живучий триплетний стан (смуга поглинання 525 нм: $T_1 - T_n$ перехід) [13]. Кетильні радикали ВР відповідають за смугу з центром при 546 нм, що виникає в наслідок збудження основного дублетного стану – $D_0 \rightarrow D_1$ [14]. Смуга в області 610-620 нм, згідно [15] відповідає поглинанню аніон-радикалів ВР. Вони мають значно більш негативний електрохімічний потенціал порівняно з кетильними радикалами, а саме – 1,81 В для $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{O}^-$ і -2,1 В для аніон-радикалу ізопропанолу – $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{O}^-$ [16]. Тобто саме ці генеровані УФ випромінненнями частинки здатні відновлювати іони срібла.

Керуючись нашими експериментальними результатами, і спираючись на дані з літературних джерел [4,5,12] можна запропонувати наступний механізм фотосенсибілізованого відновлення срібних іонів:

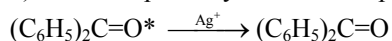
1) Утворення триплетного стану ВР під дією кванта світла



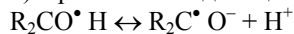
2) Відрив атома водню від молекули ізопропанолу й утворення кетильних радикалів



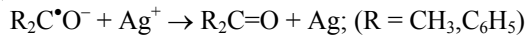
3) Гасіння триплету ВР іонами срібла



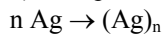
4) Протолітична дисоціація кетильних радикалів



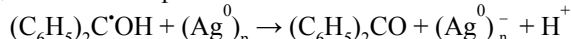
5) Відновлення іонів срібла кетильними аніон-радикалами



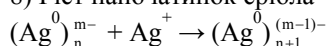
6) Утворення наночастинок срібла



7) Пептизація наночастинок Ag кетильним радикалом бензофенона



8) Ріст наночастинок срібла



Висновки

В даній роботі пропонується простий низькотемпературний фотохімічний метод одержання плівок $\text{SiO}_2/\text{Ag}_{\text{np}}$ в присутності ВР як сенсibilізатора. Утворення наночастинок Ag рівномірно розподілених в тонких силікатних плівках досягли шляхом введення іонів Ag^+ в матрицю SiO_2 під час золь-гель синтезу та подальшого фотовідновлення.

Спектри люмінесценції й миттєвого поглинання ВР доводять, що при опроміненні світлом з довжиною хвилі 365 нм ця молекула переходить у збуджений триплетний стан, в якому здатна ініціювати утворення кетильних радикалів і аніон-радикалів, активних у відновленні іонів срібла. Запропоновано механізм сенсibilізованого фотовідновлення іонів срібла в мезопористій матриці SiO_2 плівок.

- [1] F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta, G. De, M. Montecchi. Structural and Optical Properties of Silver-Doped Zirconia and Mixed Zirconia-Silica Matrices Obtained by Sol-Gel Processing // *Chem. Mater.*, **11**, pp. 814-821 (1999).
- [2] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti, F. Vallee. Resonant Raman Scattering by Breathing Modes of Metal Nanoparticles // *J. Chem. Phys.*, **115**, pp. 3444-3447 (2001).
- [3] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2 Thin Films // *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, pp. 2385-2393 (2000).
- [4] Y. Yonezawa, T. Sato, M. Ohno, H. Hada. Photochemical Formation of Colloidal Metals // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, pp. 1559-1567 (1987).
- [5] N. Kometani, H. Doi, K. Asami, Y. Yonezawa. Laser flash photolysis study of the photochemical formation of colloidal Ag nanoparticles in the presence of benzophenone // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **101**, pp. 5142-5147 (2002).
- [6] V. Eremenko, N. Smirnova, L. Spanhel, O. Rusina, L. Linnik, B. Eremenko, K. Rechthaler. Photophysical properties of organic fluorescent probes on nanosized $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ systems prepared by sol-gel method // *J. Molec. Struct.*, **553**, pp. 1-7 (2000).
- [7] T. Yamada, K. Asai, A. Endo, H.S. Zhou, I. Honma. Size Control of Oriented Hexagonal Mesoporous Silicate Thin Film Prepared by Triblock Copolymer Templates // *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, pp. 2167-2169 (2000).

- [8] A. Henglein. Physicochemical Properties of Small Metal Particles in Solution: "Microelectrode" Reactions, Chemisorption, Composite Metal Particles, and Atom-to-Metal Transition // *J. Phys. Chem.*, **97**, pp. 5457-5471 (1993).
- [9] C. Bohren, D.R. Huffmann, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, 674 p., (1969).
- [10] N. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. CA, The Benjamin-Cummings Publishing Co., 727 p. (1978).
- [11] P. Yankov, Z. Nickolov, V. Zhelyaskov. Fluorescence of Benzophenone Ketyl Radical: Solvent Effects // *J. Photochem. Photobiol.*, **47**, pp. 155-165 (1988).
- [12] A. Henglein. Photochemical Preparation and Interaction with O₂, CCl₄, and Some Metal Ions // *Chem. Mater.*, **10**, pp. 444-450 (1998).
- [13] H. Miyasaka, T. Nagata, M. Kiri, N. Mataga. Femtosecond-picosecond laser photolysis study of reduction process of benzophenone with N-methyldiphenylamine in acetonitrile solution // *J. Phys. Chem.*, **96**, pp. 8060-8065 (1992).
- [14] V. Nagarajan, R.W. Fessenden. Flash Photolysis of Transient Radicals. Benzophenone Ketyl Radical // *Chem. Phys. Lett.*, **112**, pp. 207-211 (1984).
- [15] J.L. Marignier, B. Hickel. Pulsed radiolysis measurements of solvation rate of benzophenone anion in liquid alcohol: effect of temperature // *J. Phys. Chem.*, **88**, pp. 5375-5379 (1984).
- [16] H.A. Schwarz, R.W. Dodson. Reduction Potentials of CO₂⁻ and the Alcohol Radicals // *J. Phys. Chem.*, **93**, pp. 409-414 (1989).

G. Krylova, A. Eremenko, N. Smirnova

Photochemical Generation of Nanosized Silver Particles in Mesoporous SiO₂ Films

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences, General Naumov str., 17,
Kyiv, Ukraine 03164, e-mail: annaerem@voliacable.com*

Mesoporous silica films were synthesised by sol-gel method in the presence of triblock copolymer Pluronic P123 as a template agent. Films modified with silver ions were obtained by the addition of AgNO₃ salt to the liquid precursor. Irradiation of these films with 365 nm light, in the isopropyl alcohol solution of organic photosensitizer benzophenone (BP) leads to the formation of silver nanoparticles introduced into the porous silica matrix. For studies of the films structure the transmission electron microscopy (TEM) and X-rays diffraction and optical spectroscopy measurements were applied. Excitation and luminescence spectra of BP in adsorbed state and transient absorption spectra of photolysis products in isopropyl alcohol solution were investigated for photoreduction mechanism definition.

Key words: silver ion photoreduction, nanosized silver particles, mesoporous silica, benzophenone (BP), surface plasmon resonance (SPR).