

УДК 544.72

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА В КОМПОЗИТАХ С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ КРЕМНЕЗЁМОМ

Носач Л.В., Гребенюк А.Г., Воронин Е.Ф., Пахлов Е.М., Оранская Е.И.

*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: nosachlv@ukr.net*

Нитрат серебра получен в наноразмерном состоянии путём образования монослойного покрытия на поверхности наночастиц кремнезёма в условиях механоактивации в газовой дисперсионной среде. В полученном нанокompозите AgNO_3 находится в виде монослоя высокогидратированных ионов на поверхности частиц. После прогрева на воздухе при 550°C образцы приобретают тёмно-коричневый оттенок, а в его дифрактограмме появляются пики, характерные для металлического серебра, а в УФ-спектре - полоса поглощения с $\lambda = 389$ нм. С целью интерпретации полученных данных выполнены квантовохимические расчеты методом конфигурационного взаимодействия спектров поглощения моделей адсорбционных комплексов различного состава, включающих окисленные и восстановленные формы серебра.

Ключевые слова: нанокompозиты серебро-кремнезем, электронные спектры поглощения, квантовохимическое моделирование.

Высокодисперсный кремнезём, допированный серебром или его соединениями, может использоваться в качестве бактерицидного наполнителя [1]. В настоящей работе мы применили механоактивацию [2] для получения такого материала. Был использован наноразмерный кремнезем А-300 ($S_{\text{БЭТ}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$), состоящий из сферических частиц диаметром 9–10 нм. Путём механоактивации в шаровой мельнице во влажной атмосфере смеси нанокремнезём-нитрат серебра (8:1 масс. частей) был получен нанокompозит, в котором AgNO_3 находится в виде монослоя высокогидратированных ионов на поверхности частиц. Об этом свидетельствуют отсутствие пиков на дифрактограмме образца (рис. 1, а) и полосы поглощения поверхностных свободных силанольных групп в ИК-спектре (рис. 1, б), а также количество выделившейся воды при прогреве до 300°C (20 % мас.).

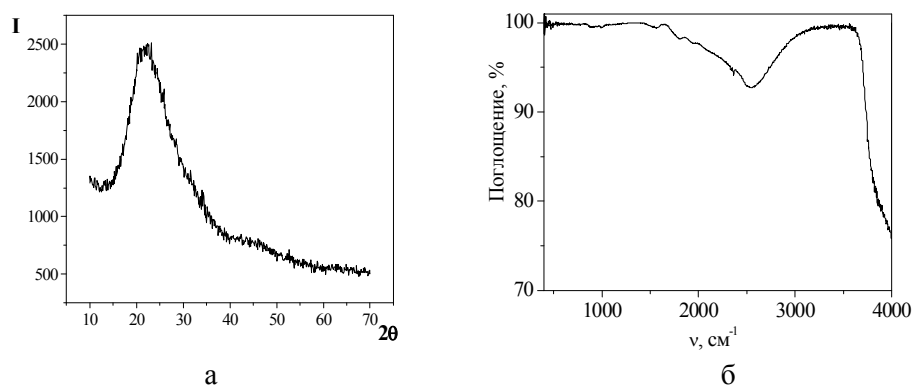


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и ИК-спектр (б) нанокompозита кремнезём–AgNO₃

УФ-спектр нанокompозита (рис. 2, а) содержит интенсивную полосу поглощения с $\lambda=212$ нм, характеризующая ионы Ag⁺.

После прогрева на воздухе при 550°С образец приобрёл тёмно-коричневый оттенок, а в его дифрактограмме появились пики, характерные для металлического серебра (JCPDS № 87–597). Рассчитанные из дифрактограмм размеры частиц из дифрактограмм составили примерно 20 нм. В УФ-спектре атомы (кластеры) восстановленного серебра проявляются в виде полосы с $\lambda=389$ нм (рис. 1, б).

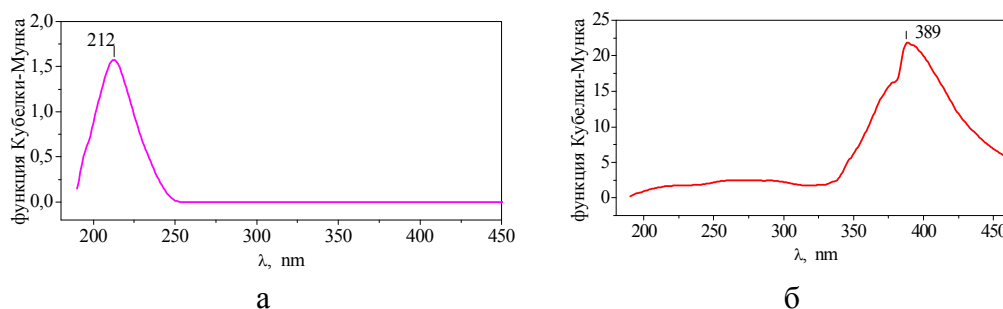


Рис. 2. УФ-спектры нанокompозита: а) исходного, б) после прогрева при 550°С

Для интерпретации электронных спектров поглощения были выполнены квантовохимические расчеты кластеров серебра методом конфигурационного взаимодействия (процедура CIS в программе GAMESS для MS Windows (версия 7.1G, созданная А.А.Грановским, МГУ, Россия) [3]. Типичные результаты расчетов приведены на рис. 3.

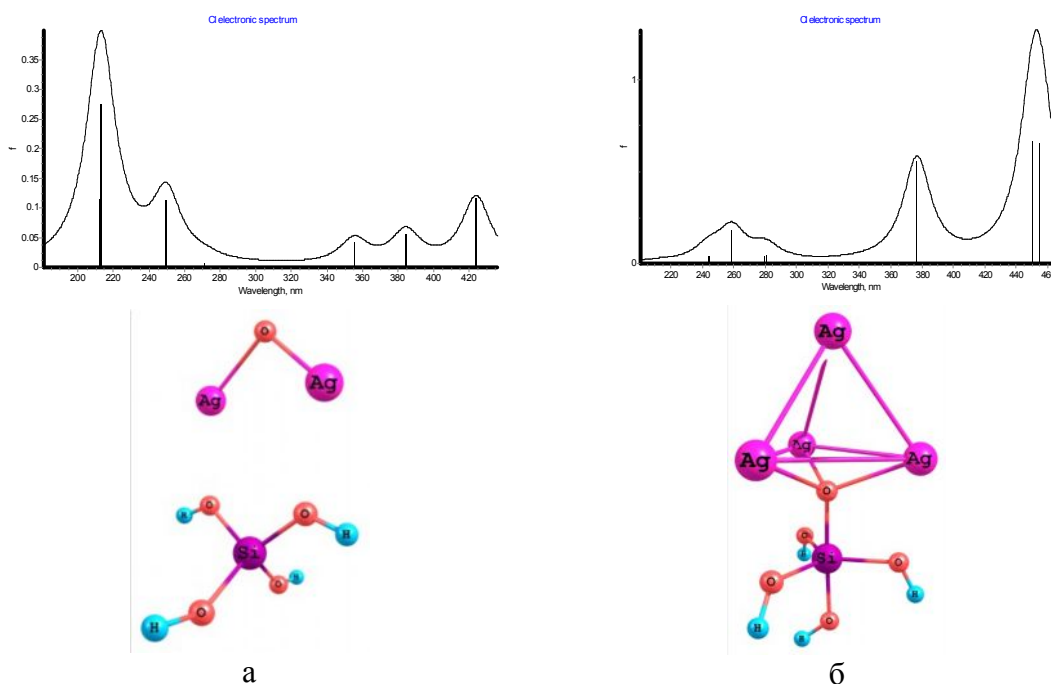


Рис. 3. Теоретически рассчитанные УФ-спектры моделей кластеров серебра на поверхности кремнезема в окисленной (а) и восстановленной (б) формах

ВЫВОДЫ

Для окисленной формы серебра экспериментальный и рассчитанный УФ-спектры неплохо согласуются. Спектр восстановленного серебра в полученном нанокompозите более сложный. Он содержит полосы ~ 375 и $389-395$ нм, а также плечо в длинноволновой области. Рассчитанный спектр для представленного кластера содержит полосу 260 нм (окисленный Ag во фрагменте Ag–O–Si), 375 и 428 нм (металлическое серебро). Смещение и уширение последней полосы поглощения можно, по-видимому, объяснить тем, что полученный нанокompозит Ag-кремнезём содержит кластеры различного состава, включающие окисленные и восстановленные формы серебра.

Работа выполнена в рамках проекта 6.22.7.21 Государственной целевой научно-технической программы "Нанотехнологии и наноматериалы"

Список литературы

1. Chen G.S. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of silver-doped silica nanocomposite particles / G.S. Chen, C.N. Chen, T.T. Tseng et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – V. 11, No 1. – P. 90–97.
2. Воронин Е.Ф. Стабилизация высокодисперсного состояния CuSO_4 путём образования монослоя на поверхности наночастиц кремнезёма в условиях механоактивации / Е.Ф. Воронин, Л.В. Носач, Е.И. Оранская, Н.В. Борисенко, И.С. Чекман // Доп. НАН України. – 2010. – № 10. – С. 109–113.

3. Schmidt M.W. General atomic and molecular electronic-structure system: A review / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, No 11. – P.1347–1363.

Носач Л.В. Будова та електронні спектри наноструктур срібла в композитах з високодисперсним кремнеземом / Л.В. Носач, А.Г. Гребенюк, Е.Ф. Воронин, Е.М. Пахлов, Е.И. Оранская // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 159-162.

Нітрат срібла одержано в нанорозмірному стані шляхом утворення моношарового покриття на поверхні наночастинок кремнезему в умовах механоактивації в газовому дисперсійному середовищі. В одержаному нанокompозиті AgNO_3 міститься у вигляді моношару високогідратованих іонів на поверхні частинок. Після прожарювання на повітрі при 550°C зразки набувають темно-коричневого відтінку, а в їх дифрактограмах з'являються піки, характерні для металічного срібла, а в УФ-спектрі – смуга поглинання з $\lambda=389$ нм. С метою інтерпретації одержаних даних, виконано квантовохімічні розрахунки методом конфігураційної взаємодії спектрів поглинання моделей адсорбційних комплексів різного складу, які містять окиснені та відновлені форми срібла.

Ключові слова: нанокompозити срібло-кремнезем, електронні спектри поглинання, квантовохімічне моделювання.

Nosach L.V. Structure and electronic spectra of silver nanostructures in composites with high disperse silica / L.V. Nosach, A.G. Grebenyuk, E.F. Voronin, E.M. Pakhlov, E.I. Oranskaya // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 159-162.

Silver nitrate has been obtained in a nanosize state via formation of a monolayer cover on silica nanoparticle surfaces under mechanoactivation in gaseous disperse medium. In the nanocomposite obtained, AgNO_3 is present as a monolayer of high hydrated ions on particles. When heated in air at 550°C , the samples turn dark-brownish, and peaks appears in their diffractograms characteristic of metal silver along with an absorption band at $\lambda = 389$ nm in the UV spectrum. In order to justify the data obtained, quantum chemical calculations have been carried out by means of configuration interaction method on the absorption spectra of model adsorption complexes with various composition containing both oxidized and reduced silver species.

Keywords: silver-silica nanocomposites, electronic absorption spectra, and quantum chemical simulation.

Поступила в редакцію 15.09.2011 г.