

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ  
ПОТЕНЦИАЛ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОДИДОМ СЕРЕБРА© 2021 г. А. С. Кузнецова<sup>1, 2, \*</sup>, Л. Э. Ермакова<sup>1</sup>, М. А. Гирсова<sup>2</sup>, Т. В. Антропова<sup>2</sup><sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*<sup>2</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия**\*e-mail: a\_kuznetsova95@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 19.02.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Проведено исследование структурных (объемная пористость, удельная поверхность, средний радиус пор) и электрокинетических характеристик силикатных и легированных иодидом серебра микропористых стекол, а также полученных из них кварцоподобных нанокompозитов. Проанализировано изменение структуры и поверхностных параметров стеклообразных материалов при введении иодида серебра в поровое пространство и высокотемпературной обработке исходного и легированного материала.

**Ключевые слова:** силикатное пористое стекло, нанокompозит, кварцоподобное, иодид серебра, электрокинетический потенциал

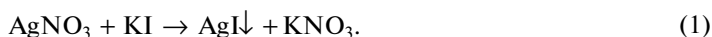
DOI: 10.31857/S0132665121040144

Интерес к наноструктурированным стеклообразным материалам, как пористым, так и монолитным, легированным металлами и соединениями металлов, определяется как высокой практической значимостью новых метаматериалов, так и необходимостью развития фундаментальных представлений о структуре границы раздела фаз наноматериала с мозаичной поверхностью—раствор электролита. Пропитка высококремнеземных пористых матриц солями различных металлов с последующей дополнительной обработкой (температурной, лазерной и др.) является в настоящее время наиболее распространенным методом получения как пористых нанокompозитов, так и кварцоподобных наноструктурированных материалов. Фоточувствительные стекла, легированные серебром, являются перспективными материалами для фотоники, лазерной техники, оптического приборостроения, солнечной энергетики [1–3]. Обработка фотохромных кварцоподобных, легированных галогенидами серебра, ультрафиолетовым лазерным облучением приводит к выделению квазиметаллических наночастиц серебра [4–6], что обеспечивает высокую разрешающую способность этих стекол и позволяет использовать их для фиксации и хранения изображения, регистрации объемных фазовых голограмм. Возрастающий интерес к стеклам, легированным серебром в наноразмерном состоянии, обусловлен возможностью их применения в нанобиотехнологиях, сенсорике, фотонике [1, 7, 8] благодаря возникновению явления плазмонного резонанса при поглощении света наночастицами, заключенными в диэлектрическую матрицу. При контакте с биообъектами плазмонные эффекты значительно расширя-

ют возможности обнаружения, идентификации и диагностики биологических объектов [9]. Пористое кварцоеидное стекло, импрегнированное галогенидом серебра, также может рассматриваться в качестве перспективного материала для создания плазмонных волноводов – функциональных элементов интегрально-оптических схем, которые могут быть пригодны для фокусирования, коллимирования и разветвления пучков лазерного излучения, для согласования световодов в волоконно-оптических линиях связи и телекоммуникациях и т.п. [10, 11].

Функциональные характеристики материалов, в процессе использования контактирующих с растворами электролитов, зависят от процессов, происходящих на границе раздела фаз. Исследования структурных и электрокинетических параметров, характеризующих состояние поверхности синтезируемых материалов в жидкой среде, необходимы для разработки методов направленного синтеза пористых стекол (ПС), легированных соединениями серебра, и кварцоеидных материалов на их основе.

В качестве объектов исследования были выбраны так называемые микропористые (МИП) стекла (по классификации, предложенной С.П. Ждановым для ПС, полученных в результате выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных (НБС) стекол в растворах кислот [12], независимо от размеров пор). Образцы МИП ПС (в виде полированных дисков и пластин толщиной ~1 мм) были изготовлены из двухфазного стекла 8В-НТ состава (по синтезу, мол. %):  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$  путем выщелачивания в водных 3 М растворах азотной или соляной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой и высушиванием при 120°C. Полученные МИП стекла использовали и для получения кварцоеидного стекла (КС-8В-НТ) путем термообработки образцов при  $875 \pm 5^\circ\text{C}$ , и для получения нанокомпозитов. Легированные пористые образцы 8В-НТ МИП-Ag получали по методике [13]. Образцы 8В-НТ МИП пропитывали в течение суток в водном 0.6 М растворе  $\text{AgNO}_3$  (при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$ ), а затем в течение 35–60 мин водным 0.6 М раствором  $\text{KI}$  ( $T = 50^\circ\text{C}$ ). Реакция, происходящая в поровом пространстве стекла:



После каждой пропитки образцы высушивали при 120°C. Для получения кварцоеидного нанокомпозита, содержащего серебро (КС-Ag), пористый образец нагревали и спекали при  $T = 875 \pm 5^\circ\text{C}$ , в ходе чего происходило разложение солей ( $\text{AgI}$  при  $T > 560^\circ\text{C}$ ,  $\text{AgNO}_3$  при  $T > 300^\circ\text{C}$ ) с образованием металлического серебра.

Пористая структура МИП стекол различного состава была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Scanning Electron Microscope Zeiss Merlin). Для МИП образцов также были определены величины объемной пористости  $W$  (весовым методом [12], весы Mettler Toledo Al 204, погрешность метода  $\pm 1-2\%$ ), и величины удельной поверхности  $S_0$  пор (по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией, погрешность определения величин  $S_0$  не превышала  $1-1.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Найденные структурные характеристики были использованы для расчета средних радиусов пор  $r_{S_0}$ :

$$r_{S_0} = \frac{2W}{(1-W)\rho_S S_0}, \quad (2)$$

где  $\rho_S$  – плотность кремнеземного скелета.

Измерения электрофоретических подвижностей частиц ( $U_e$ ) были проведены на частицах пористых и монолитных материалов, полученных путем растирания образцов в агатовой ступке. Измерения проводили методом доплеровского электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS Malvern при температуре 20°C в универсальной капиллярной U-образной поликарбонатной кювете (DTS1060) с интегрированными позолоченными электродами. Исследование электрокинетических характеристик прово-

**Таблица 1.** Структурные характеристики пористых стеклообразных материалов

Обозначение материала	Параметры порового пространства		
	пористость $W$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	удельная поверхность пор $S_0$ , м <sup>2</sup> /г	средний радиус пор $r_{S_0}$ , нм
8В-НТ МИП [16]	0.236	219	1.3
8В-НТ МИП-Ag	0.245	145	2.0

дили на фоне растворов  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией  $10^{-2}$  М в диапазоне рН от 1 до 7.5. Выбор электролита связан с тем, что нитрат натрия является индифферентным как для кремнеземной поверхности, так и для иодида серебра.

Величины электрокинетических потенциалов были рассчитаны по уравнению Смолуховского:

$$\xi^S = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} U_e, \quad (3)$$

где  $\eta$  – вязкость,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$  – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно.

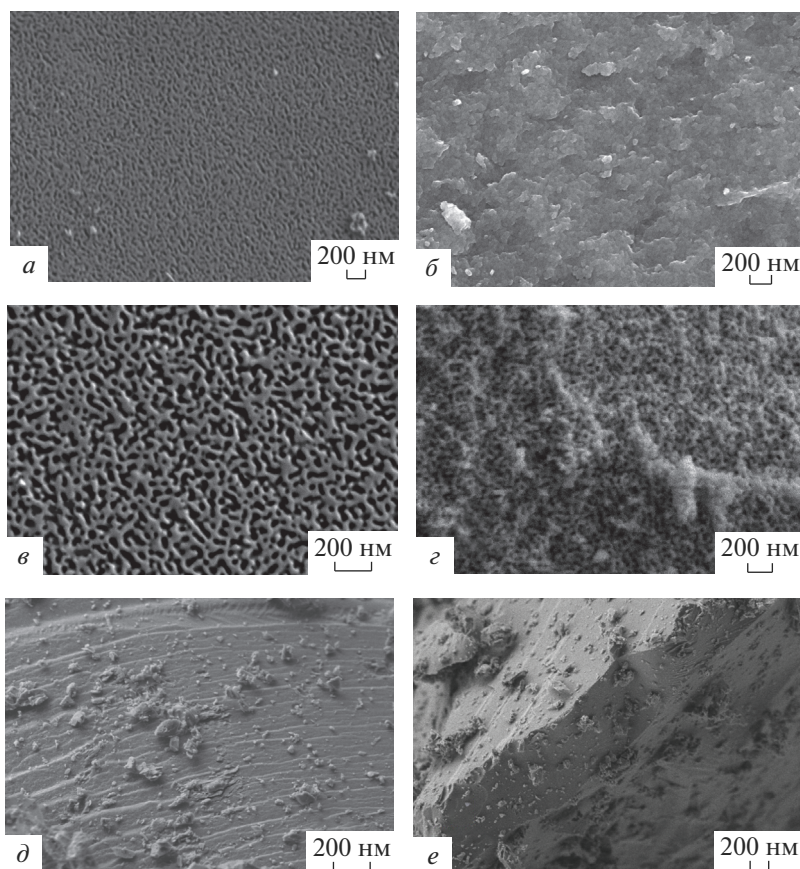
Отметим, что для исследованных МИП влияние собственной проводимости частиц и электроосмоса в порах на их электрофоретическую подвижность незначительно [14, 15], поэтому величины электрокинетических потенциалов пористых и монокристаллических материалов должны, в первую очередь, зависеть от химии поверхности и структуры поверхностного слоя.

Измерение рН суспензий проводили с помощью рН-метра Mettler Toledo Seven Multi S47-K (погрешность измерений не превышала 0.1 ед. рН). Растворы готовили с использованием химических реактивов марки “ос. ч.” или “х. ч.” с использованием деионизованной воды (установка для получения очищенной воды УВОИ-“М-Ф”, удельная электропроводность  $\kappa_V \leq 1.5 \times 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>).

Результаты исследования структурных параметров исходных и легированных МИП образцов приведены на рис. 1а–г и табл. 1. Видно, что характер СЭМ изображений как фронтальных – рис. 1а, в, так и скола пластинок – рис. 1б, г, после легирования иодистым серебром не претерпевает особых изменений и для обоих образцов наблюдается характерная для МИП стекол структура как поверхностного слоя стекла, так и объемной фазы. СЭМ изображения кварцоида КС-Ag (рис. 1д, е) свидетельствуют о полном схлопывании поровых каналов в процессе спекания, т.е. о получении монокристаллического стеклообразного материала.

Результаты, полученные методом СЭМ для пористых материалов, согласуются с данными прямыми измерениями. Из представленных в таблице результатов видно, что объемная пористость легированного иодистым серебром образца становится немного выше, чем у исходного стекла. Эти изменения лежат в пределах погрешности метода. Характер изменения объемной пористости после легирования соответствует действительности, и это подтверждается результатами определения удельной поверхности пор. Значительное уменьшение значения  $S_0$  и, соответственно, рост среднего радиуса пор для образца 8В-НТ МИП-Ag, по-видимому, связаны с тем, что нахождение МИП стекла в концентрированном растворе электролита привело к частичному вымыванию вторичного кремнезема из порового пространства стекла 8В-НТ МИП.

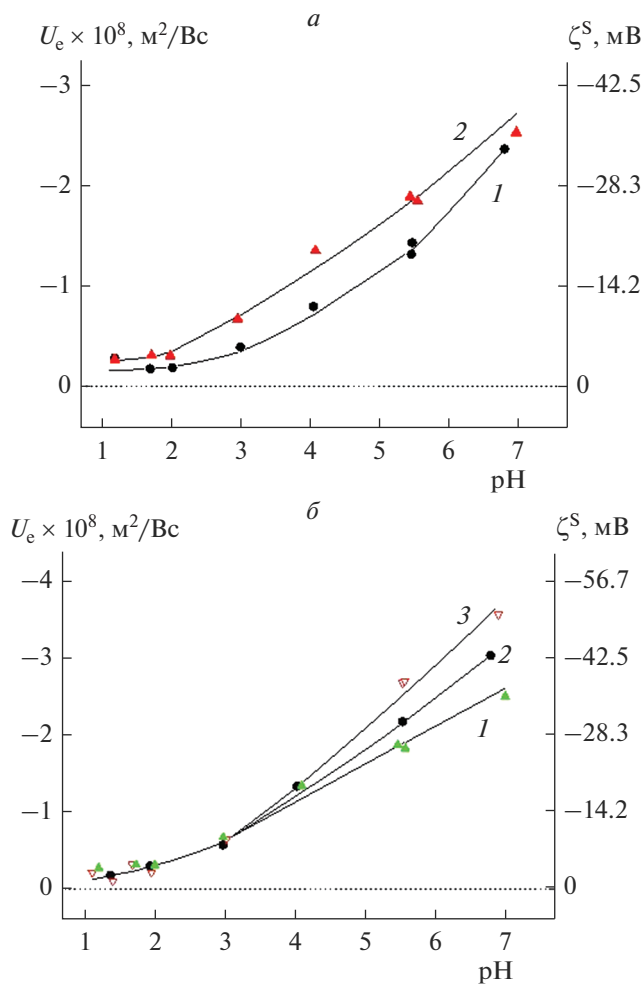
На рис. 2 приведены результаты измерения электрофоретической подвижности частиц и расчета электрокинетических потенциалов для исследованных стеклообразных материалов. На фоне индифферентного электролита в исследованной области рН величины электрокинетических потенциалов отрицательны для всех исследованных си-



**Рис. 1.** СЭМ изображения исследованных образцов 8В-НТ МИП (*a, б*), 8В-НТ МИП-Аг (*в, г*) и КС-Аг (*д, е*): поверхность (*a, в, д*), скол (*б, г, е*).

стем. Изоэлектрическая точка ( $\zeta^S = 0$ ) лежит в области  $\text{pH} < 1$ , что характерно для силикатных пористых стекол. Легирование микропористого стекла серебром приводит к увеличению абсолютных величин подвижностей частиц и электрокинетических потенциалов при  $\text{pH} = \text{const}$  (рис. 2*a*), что свидетельствует об изменении электроповерхностных характеристик частиц в процессе легирования.

Сопоставление электрокинетических характеристик пористого композита и кварцоидов показывает (рис. 2*б*), что величины электрокинетических потенциалов для всех исследованных образцов в кислой области  $\text{pH}$  ( $\text{pH} \leq 3$ ) практически совпадают. При смещении в нейтральную область  $\text{pH}$  значения  $|\zeta^S|$  для обоих кварцоидов становятся больше, чем для легированного микропористого образца, причем соотношение величин электрокинетических потенциалов для исходного материала КС-8В-НТ и композитного кварцоида КС-Аг остается таким же, как и для нанопористых материалов. Увеличение значений  $|\zeta^S|$  при переходе от пористого стекла к кварцоиду (при одном и том же химическом составе) может быть связано с изменением структуры двойного электрического слоя при высокотемпературной обработке, которая вызывает приближение границы скольжения к поверхности за счет спекания вторичного кремнезема, находившегося в поровом пространстве.



**Рис. 2.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц стеклообразных материалов от pH на фоне  $10^{-2}$  М раствора  $\text{NaNO}_3$ : 1 – 8В-НТ МИП, 2 – МИП-Аг (а), 1 – МИП-Аг, 2 – КС-8В-НТ, 3 – КС-Аг (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00544а). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии”, “Криогенный отдел”.

Часть работы, касающаяся синтеза исследованных материалов, выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы благодарят за помощь сотрудников лаборатории физической химии стекла ИХС РАН И.Н. Анфимову и Л.Н. Куриленко.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А. Синтез и оптические свойства гибридных “плазмон-экситонных” наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1215–1219.
2. Bellec M., Royon A., Bousquet B., Bourhis K., Treguer M., Cardinal T., Richardson M., Canioni L. Beat the Diffraction Limit in 3D Direct Laser Writing in Photosensitive Glass // Optics Express. 2009. V. 17. № 12. P. 10304–10318.
3. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // J. Luminescence. 2018. V. 193. P. 29–33.
4. Востоков А.В., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Нащекин А.В., Соколов Р.В., Усов О.А., Цехомский В.А. Влияние электронного облучения на формирование нанокластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 17. С. 58–63.
5. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and Spectral Properties of the Photochromic Quartz-Like Glasses Activated By Silver Halides // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
6. Girsova M.A., Golovina G.F., Drozdova I.A., Polyakova I.G., Antropova T.V. Infrared Studies and Spectral Properties of Photochromic High Silica Glasses // Optica Applicata. 2014. V. 44. № 2. P. 337–344.
7. Roh S., Chung T., Lee B. Overview of the Characteristics of Micro- and Nano Structured Surface Plasmon Resonance Sensors // Sensors. 2011. V. 11. № 2. P. 1565–1588.
8. Inacio P.L., Barreto B.J., Horowitz F., Correia R.R.B., Pereira M.B. Silver Migration at the Surface of Ion-Exchange Waveguides: a Plasmonic Template // Optical Materials Express. 2013. V. 3. № 3. P. 390–399.
9. Сотников Д.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса // Успехи биологической химии. 2015. Т. 55. С. 391–420.
10. Berini P. Bulk and Surface Sensitivities of Surface Plasmon Waveguides // New J. Physics. 2008. V. 10. P. 105010.
11. Pannipitiya A., Rukhlenko I.D., Premaratne M., Hattori H.T., Agrawa G.P. Improved Transmission Model for Metal-Dielectric-Metal Plasmonic Waveguides with Stub Structure // Optics Express. 2010. V. 18. № 6. P. 6191–6204.
12. Жданов С.П. Пористые стекла и их структура. // Wiss.Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Naturwiss. Reihe. 1987. Bd 36. H 5/6. S. 817–830.
13. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н. Влияние режима термообработки на элементный состав и спектральные свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, легированных AgI и ионами  $\text{Er}^{3+}$  // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 574–584.
14. Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Структурные и электроповерхностные свойства железосодержащих пористых стекол в растворах NaCl. II. Поверхностный заряд и электрокинетический потенциал пористых стекол // Коллоидный журн. 2019. Т. 81. № 3. С. 306–316.
15. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Жуков А.Н. Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах  $\text{KNO}_3$ . 2. Электроповерхностные характеристики частиц пористого стекла // Коллоидный журн. 2015. Т. 77. № 3. С. 302–310.
16. Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н. Структурные характеристики и электропроводность пористых стекол различного состава в растворах хлоридов натрия, лантана и железа(III). // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 3. С. 310–323.