

УДК 541.182, 541.49:546.56+546.74

Наноккомпозиты металлического серебра с октамолибдатными аминными комплексами никеля(II) и меди(II)

А. В. Барна, Л. В. Цымбал, Я. Д. Лампека

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lampeka@adamant.net

Показано, что взаимодействие фотовосстановленных октамолибдатных аминных комплексов никеля(II) и меди(II) с нитратом серебра(I) в водных растворах приводит к образованию наноккомпозитных материалов, содержащих наночастицы металлического серебра. Установлено, что природа 3d-металла влияет на средний размер и дисперсность наночастиц серебра, которые значительно больше в композите на основе комплекса никеля. Исследованы фотолюминесцентные свойства полученных материалов.

Ключевые слова: тетрааминные комплексы, медь, никель, октамолибдаты, редокс-реакции, наночастицы, серебро.

Присущая полиоксометаллатам (ПОМ) способность претерпевать ступенчатые многоэлектронные трансформации с сохранением структурной целостности [1] открывает возможности их использования в различных областях, в частности для создания новых материалов с полезными окислительно-восстановительными, каталитическими, оптическими, магнитными и другими характеристиками [2, 3].

Одним из путей использования ПОМ является применение их водорастворимых форм в качестве восстанавливающих агентов для получения наночастиц (НЧ) благородных металлов (Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ru) [4, 5]. Такой подход позволяет получать НЧ металлов без использования энергозатратных технологий, однако его недостатком является необходимость отделения образовавшихся наночастиц металла от жидкой фазы с последующим нанесением на требуемый носитель. Учитывая это, одностадийное получение композитов, содержащих наряду с НЧ металла другой компонент, выступающий в качестве носителя и обладающий собственными полезными свойствами (в частности, ПОМ), является логичной стадией развития данного направления. Опубликованные в последнее время работы продемонстрировали плодотворность такого подхода для получения наноккомпозитных материалов с перспективными каталитическими [6], электрокаталитическими [7], фотокаталитическими [8] и электрофизическими [9] свойствами.

Ранее нами было показано, что взаимодействие водных растворов AgNO_3 или $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с кристаллическими комплексными соединениями, образованными частично восстановленными анионами ПОМ кеггинов-

ского типа $[\text{EM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ или W , $\text{E} = \text{P}^{\text{V}}$ или Si^{IV}), приводит к образованию композитов, в которых НЧ металлов локализованы на поверхности кристаллитов ПОМ, и были предложены пути управления составом и строением образующихся материалов [10—12].

Цель настоящей работы — выяснение возможности использования комплексов октамолибдата андерсеновского типа $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ для одностадийного получения наноккомпозитов $\text{Ag}@$ ПОМ и установление влияния природы иона металла катионной составляющей на размер и дисперсность образующихся НЧ металлического серебра. Изучены также фотолюминесцентные характеристики полученных наноккомпозитов, которые можно рассматривать как потенциальные объекты для создания новых люминесцентных материалов.

В качестве объектов исследования выбраны соединения, образованные катионными аминными комплексами меди(II) и никеля(II) $[\text{M}(\text{L})]^{2+}$ ($\text{L} = 1,9$ -диамино-3,7-диазанонан) и анионом октамолибдата, а именно $[\text{Ni}(\text{L})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{L})]_3[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_2$ (**2**).

Для получения комплекса **1** в 70 мл водно-этанольной смеси (2 : 3 по объему) растворяли 0,5 г (1,2 ммоль) $[\text{Ni}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$. К полученному раствору при нагревании небольшими порциями добавляли 3,0 г (2,5 ммоль) гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \times 4\text{H}_2\text{O}$. В процессе кипячения реакционной смеси на протяжении 2 ч исходная соль гептамолибдата растворялась и образовывался желтый кристаллический осадок, который отфильтровывали, промывали горячим водно-спиртовым раствором того же состава, затем ацетоном и высушивали в вакуум-эксикаторе над P_4O_{10} . Выход 2,72 г (82 % в расчете на никель). Комплекс

$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{L})_3[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_2$ (**2**) синтезирован по аналогичной методике с использованием $[\text{Cu}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ вместо $[\text{Ni}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$. Выход синего кристаллического продукта составляет 2,96 г (88 % в расчете на медь). Данные элементного анализа (С,Н,Н-анализатор «Carlo Erba») подтверждают состав синтезированных соединений. Получение частично восстановленных форм комплексов проводили путем выдерживания их при естественном освещении на протяжении 7 сут.

Для изучения состава и строения исследованных соединений были использованы диффузные спектры отражения твердых образцов (спектрофотометр «Spectord 210»), дифрактометрические измерения (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) и трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ, микроскоп ПЭМ-125К «SELM»). Фотолуминесцентные исследования выполнены на люминесцентном спектрометре LS-55 «Perkin Elmer» при возбуждении на длине волны 370 нм.

Как следует из данных элементного анализа, в состав обоих комплексов входит анион октамолибдата $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, образующийся из $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, как наблюдалось ранее и для других соединений [13, 14].

Электронные спектры диффузного отражения полученных соединений (рис. 1) подтверждают наличие в их составе аминных комплексных катионов. В частности, отсутствие в спектре **1** полосы поглощения в области около 450 нм, типичной для $d-d$ -переходов низкоспинового хромофора NiN_4 , и наличие поглощения в ближней ИК-области, характерного для высокоспинового *транс*- NiN_4O_2 полиэдра, свидетельствуют о 6-координированном состоянии иона металла. В то же время поглощение в области 550–700 нм, наблюдающееся в спектре **2**, хорошо согласуется с тетрагональным строением 4-координированного хромофора CuN_4 .

Композитные продукты окислительно-восстановительных реакций синтезированы при перемешивании на магнитной мешалке суспензий частично восстановленных комплексов **1** или **2** ($1,4 \cdot 10^{-4}$ моль) в 10 мл водного раствора AgNO_3 ($3,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л) при комнатной температуре на протяжении 4 ч. Мольное соотношение $\text{Ag(I)}/\text{ПОМ}$ в смеси составляло 25/1. Отфильтрованные осадки промывали несколькими порциями горячей воды до полного удаления адсорбированного нитрата серебра и высушивали в вакуум-эксикаторе. Полученные спектроскопические и дифрактометрические данные свидетельствуют, что комплексы **1** и **2** в результате реакции с AgNO_3 претерпевают определенные структурные изменения (см. ниже), поэтому в дальнейшем изложении композиты на их основе будут обозначаться как $\text{Ag}@1'$ и $\text{Ag}@2'$ соответственно.

Уменьшение содержания углерода и водорода в композитах, установленное на основании результатов

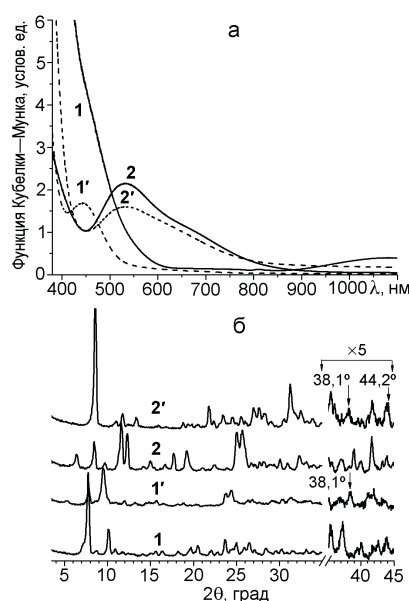


Рис. 1. Спектры диффузного отражения (а) и дифрактограммы порошков (б) комплексов **1** (**1**) и **2** (**2**) и их композитов с НЧ серебра (**1'** и **2'** соответственно).

элементного анализа, позволяет оценить относительное количество образовавшегося металлического серебра на формульную единицу восстановителя, которое приблизительно в 5 раз выше в случае $\text{Ag}@2'$ по сравнению с $\text{Ag}@1'$. Такое отличие по крайней мере частично связано со стехиометрическим фактором, поскольку формульная единица **2** включает два аниона октамолибдата, в отличие от **1**, который содержит только один такой анион. Кроме того, нельзя исключать также и влияние возможных различий в редокс-потенциалах комплексов **1** и **2** на эффективность их фотохимического восстановления.

О небольших изменениях химического строения комплексов после редокс-превращений свидетельствуют данные спектроскопии диффузного отражения (рис. 1, а). В частности, хромофор иона меди(II) в композите $\text{Ag}@2'$ остается неизменным по сравнению с комплексом **2**. В то же время появление максимума при 450 нм вместе с исчезновением полосы поглощения в ближней ИК-области в спектре $\text{Ag}@1'$ свидетельствует о переходе иона никеля(II) из высокоспинового в низкоспиновое состояние.

Из анализа дифрактограмм исходных комплексов и продуктов их взаимодействия с AgNO_3 следует, что протекание редокс-процессов сопровождается также изменениями кристаллического строения восстановителей, но не приводит к их переходу в рентгеноаморфное состояние (рис. 1, б). Изменения в дифрактограммах $\text{Ag}@2'$ по сравнению с **2** являются более существенными, чем для композита на основе **1**, что может быть связано с различным количеством серебра, образующегося в данных редокс-процессах.

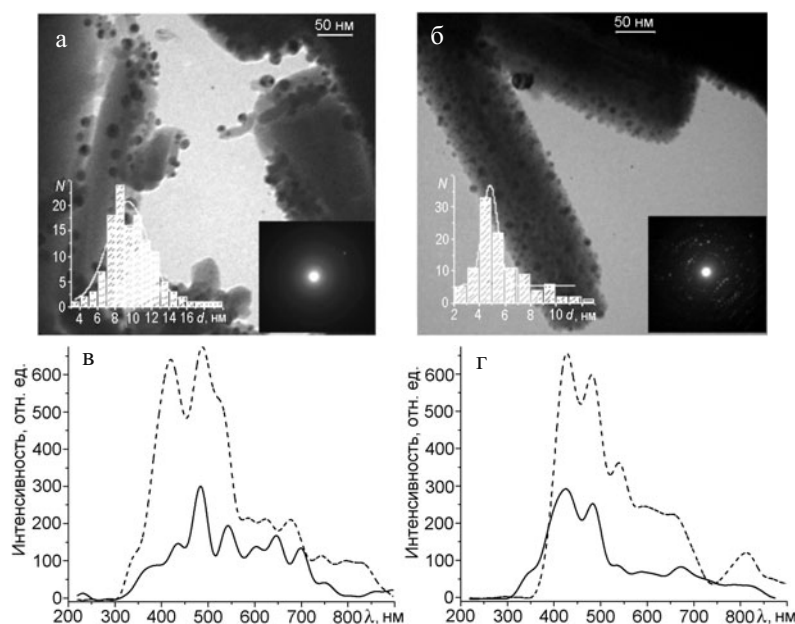


Рис. 2. Изображения ТЭМ композитов Ag@1' (а) и Ag@2' (б) с гистограммами распределения НЧ серебра по размерам (вставки) и спектры люминесценции комплексов 1 (в) и 2 (г) (сплошная линия) и соответствующих композитов Ag@ПОМ (штриховая линия).

Свидетельством присутствия восстановленного металла в композитах является появление на их дифрактограммах рефлексов при углах 2θ около $38,1^\circ$ и $44,2^\circ$, отвечающих отражениям от плоскостей (111) и (200) кубической модификации металлического серебра [15]. Последний рефлекс слабо выражен и наблюдается только в Ag@2', что обусловлено как невысоким содержанием серебра в композитах, так и малой интенсивностью данного рефлекса по сравнению с основным пиком при 38° .

Подтверждением образования НЧ металлического серебра в полученных композитах являются данные ТЭМ (рис. 2). Видно, что в обоих случаях НЧ металла локализованы на поверхности кристаллитов восстановителя. При этом отсутствие рефлексов на электронограмме Ag@1' и их наличие для Ag@2' согласуется с различным содержанием металла в этих композитах. В обоих случаях на изображениях ТЭМ отсутствуют НЧ серебра в межкристаллитном пространстве, что свидетельствует о хорошей адгезии последних к поверхности кристаллитов.

Оценка размеров НЧ серебра, сделанная на основе данных ТЭМ, свидетельствует, что их распределение в обоих случаях удовлетворительно описывается гауссовой функцией (рис. 2, а и б). При этом средний размер НЧ в композите Ag@1' ($9,4 \pm 4,5$ нм) примерно в два раза больше, чем в Ag@2' ($4,8 \pm 1,2$ нм), для которого, кроме того, характерна значительно меньшая их дисперсность. Сравнивая полученные результаты с таковыми для реакций с участием ПОМ кеггиновского типа [10, 11], можно констатировать, что использование октамолибдатных комплексов не

приводит к принципиальным изменениям в размерах и дисперсности частиц металла, однако среди всех охарактеризованных продуктов композит Ag@2' характеризуется наличием НЧ серебра наименьшего размера с самой низкой дисперсностью.

Комплексы 1 и 2 проявляют фотолюминесцентные свойства (рис. 2, в и г). Как и в случае других соединений ПОМ [16, 17], для спектров люминесценции изученных октамолибдатов характерно наличие ряда полос в видимой области спектра. Учитывая несколько отличающийся вид спектров 1 и 2, можно предположить, что определенное влияние на энергию переходов оказывает природа катиона, который может продуцировать дополнительные энергетические подуровни в запрещенной зоне, что приводит к уширению полос излучения и появлению дополнительных плеч на пиках фотолюминесценции [16]. Присутствие НЧ серебра в композитах Ag@1' и Ag@2' приводит к появлению двух основных полос люминесценции (420 и 489 нм для Ag@1' и 427 и 482 нм для Ag@2') несколько большей интенсивности (рис. 2), при этом общий вид спектров композитов становится более похожим. Такая особенность свидетельствует о важной роли НЧ металла в электронных процессах, приводящих к фотовозбуждению и фотоизлучению, как это отмечалось ранее для композитов, содержащих НЧ платины [17]. Можно ожидать, что варьирование размеров нанокластеров благородных металлов в композитах на основе ПОМ позволит целенаправленно управлять их люминесцентными характеристиками, что открывает возможности для создания новых люминесцентных материалов.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены новые соединения, содержащие аминные комплексные катионы никеля(II) и меди(II) и октамолібдатный анион. Разработан подход к одностадийному получению наноккомпозитных материалов, содержащих НЧ металічного срібла, основанный на гетерофазном редокс-взаимодействии водных растворов AgNO_3 с фотовосстановленными комплексами данного типа. Показано, что средний размер и дисперсия НЧ металла зависит от химической природы иона, входящего в катионную составляющую. Установлено, что полученные материалы проявляют фотолуминесцентные свойства, зависящие как от природы катиона, так и наличия в них наночастиц металла.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НАН Украины в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий».

Литература

1. Papaconstantinou E. // Chem. Soc. Rev. — 1989. — **18**, N 1. — P. 1—31.
2. Polyoxometallate chemistry: From topology via self-assembling to applications / Eds. M. T. Pope, A. Müller. — Kluwer : Dordrecht, The Netherlands, 2001.
3. Polyoxometallate chemistry for nanocomposite design / Eds. M. T. Pope, T. Yamase. — Kluwer : Dordrecht, The Netherlands, 2002.
4. Troupis A., Gkika E., Hiskia A., Papaconstantinou E. // Comp. Rend. Chim. — 2006. — **9**, N 5/6. — P. 851—857.
5. Keita B., Liu T., Nadjio L. // J. Mater. Chem. — 2009. — **19**, N 1. — P. 19—33.
6. Du D.-Y., Qin J.-S., Wang C.-G. et al. // Ibid. — 2012. — **22**, N 39. — P. 21040—21044.
7. Liu R., Li S., Yu X. et al. // Ibid. — 2011. — **21**, N 38. — P. 14917—14924.
8. Hakouk K., Deniard P., Lajaunie L. et al. // Inorg. Chem. — 2013. — **52**, N 11. — P. 6440—6449.
9. Shen Y., Peng J., Zhang H. et al. // J. Mater. Chem. — 2011. — **21**, N 19. — P. 6995—6998.
10. Барна А. В., Лампека Я. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 1. — С. 12—17. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 1. — P. 14—20 (Engl. Transl.)].
11. Барна А. В., Лампека Я. Д. // Там же. — 2012. — **48**, № 4. — С. 224—229. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 4. — P. 240—245 (Engl. Transl.)].
12. Барна А. В., Лампека Я. Д. // Там же. — 2013. — **49**, № 5. — С. 323—327. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 5. — P. 340—345 (Engl. Transl.)].
13. Lan Y.-Q., Li S.-L., Wang X.-L. et al. // Inorg. Chem. — 2008. — **47**, N 2. — P. 529—534.
14. Lan Y.-Q., Li S.-L., Wang X.-L. et al. // Ibid, N 18. — P. 8179—8187.
15. Janardhanan R., Karuppaiah M., Hebalkar N., Rao T. N. // Polyhedron. — 2009. — **28**, N 12. — P. 2522—2530.
16. Cui K., Li F., Xu L. et al. // CrystEngComm. — 2013. — **15**, N 23. — P. 4721—4729.
17. Zhang H., Huang C., Tao R. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 8. — P. 3354—3359.

Поступила в редакцию 3 февраля 2015 г.

Наноккомпозити металічного срібла з октамолібдатними амінними комплексами нікелю(II) і міді(II)

А. В. Барна, Л. В. Цимбал, Я. Д. Лампека

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lampeka@adamant.net

Показано, що взаємодія фотовідновлених октамолібдатних амінних комплексів нікелю(II) і міді(II) з нітратом срібла(I) у водних розчинах приводить до утворення наноккомпозитних матеріалів, що містять наночастинки металічного срібла. Встановлено, що природа 3d-металу впливає на середній розмір і дисперсність наночастинок срібла, які значно більші в композиті на основі комплексу нікелю. Досліджено фотолумінесцентні властивості одержаних матеріалів.

Ключові слова: тетраамінні комплекси, мідь, нікель, октамолібдати, редокс-реакції, наночастинки, срібло.

Nanocomposites of Metallic Silver with Octamolybdate Amine Nickel(II) and Copper(II) Complexes

A. V. Barna, L. V. Tsybal, Ya. D. Lampeka

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lampeka@adamant.net

The interaction of photoreduced octamolybdate amine nickel(II) and copper(II) complexes with silver(I) nitrate in aqueous solution was shown to result in the formation of silver-containing nanocomposite materials. It is shown that the nature of the 3d metal influences the average size and the dispersion of silver nanoparticles which are essentially larger in the composite formed by the nickel complex. The photoluminescent properties of materials obtained are also investigated.

Key words: tetraamine complexes, copper, nickel, octamolybdates, redox reactions, nanoparticles, silver.