

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.773.42

КОЛЛОИДНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

О.Е. Журавлев, И.А. Пресняков, Л.И. Ворончихина

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Авторами предложен метод получения золь наночастиц полупроводника сульфида цинка – «квантовых точек» в среде поверхностно-активных веществ и ионной жидкости – тетрафторбората N-децилпиридиния.

Ключевые слова: *квантовые точки, ионные жидкости, поверхностно-активные вещества.*

Квантовые точки – это полупроводниковые нанокристаллы с размером в диапазоне 2–10 нанометров, состоящие из $10^3 - 10^5$ атомов, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов Si, InP, CdSe, ZnS и т.д., покрытые монослоем стабилизатора.

Уникальные оптические свойства квантовых точек (КТ) делают их перспективным материалом для применения в самых различных областях.

Одними из наиболее перспективных областей применения квантовых точек являются биология и медицина. Так, квантовые точки, как метки или маркеры, присоединенные к биомолекулам и антителам, могут помочь проследить их движение внутри организма, а биологически связанные квантовые точки можно «настроить» на обнаружение биомолекул [1].

Пик флуоресценции нанокристаллов узок и симметричен, что позволяет надежно выделять сигнал флуоресценции нанокристаллов разных цветов (до десяти цветов в видимом диапазоне). Эти свойства, а также их высокая флоростабильность делают квантовые точки идеальными флуорофорами для многоцветного спектрального кодирования объектов — подобно штрих-коду, но с использованием многоцветности и «невидимых» кодов, флуоресцирующих в инфракрасной области [2].

Квантовые точки могут найти применения в оптоэлектрических системах, таких, как светоизлучающие диоды и плоские

светоизлучающие панели [3; 4], лазеры [5], ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей, т.е. везде, где требуются варьируемые, перестраиваемые по длине волны оптические свойства [6].

На сегодняшний день широко применяются в основном три способа получения квантовых точек:

1. метод электронно-лучевой эпитаксии;
2. мосгидридная газофазовая эпитаксия;
3. метод коллоидного синтеза.

Метод коллоидного синтеза обладает рядом преимуществ:

- возможность контролировать процесс роста наночастиц например, с помощью варьирования температурных параметров;
- возможность получать наночастицы в виде порошка;
- относительно невысокие температуры синтеза;
- метод позволяет синтезировать наночастицы с небольшим разбросом геометрических параметров (дисперсия среднего размера 5–10 %).

В настоящей работе предложен коллоидный синтез квантовых точек сульфида цинка в водном растворе поверхностно-активных веществ и в среде ионной жидкости при комнатной температуре.

Для синтеза квантовых точек нами был использован так называемый «двойной капельный метод» [7]. Суть данного метода заключается в том, что реагенты в виде растворов с высокой концентрацией вводятся в систему по каплям, при этом происходит их разбавление, за счет образования нерастворимого соединения (наночастиц) реагенты выводятся из реакционного объема, после чего добавляется новая порция реагента. В результате синтез каждой новой порции частиц происходит в одних и тех же условиях при низкой концентрации реагирующих веществ, при этом удается получить высокую концентрацию сульфида цинка в золе.

В качестве реагентов для синтеза наночастиц сульфида цинка использовали свежеприготовленные водные растворы $ZnSO_4$ и Na_2S с концентрациями 0.1 моль/л. В качестве стабилизаторов были использованы следующие поверхностно-активные вещества (ПАВ): цетилпиридиний бромид (ЦПБ), твин-80, смесь твин-80 и цетилпиридиний бромида. Концентрации ПАВ в растворе варьировались от $5 \cdot 10^{-4}$ М до $1 \cdot 10^{-3}$. Также в качестве среды для синтеза наночастиц ZnS была использована ионная жидкость.

Пороговые концентрации наночастиц сульфида цинка
в золях в присутствии различных стабилизаторов

Стабилизатор (C_m , моль/л)	C_m (ZnS), моль/л
Без стабилизатора	$6.9 \cdot 10^{-4}$
Твин-80, $5.0 \cdot 10^{-4}$	$3.27 \cdot 10^{-3}$
ЦПБ, $5.0 \cdot 10^{-4}$	$2.56 \cdot 10^{-3}$
Твин-80, $1.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$
Смесь Твин-80, $1.0 \cdot 10^{-3}$ + ЦПБ, $1.0 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$
Ионная жидкость тетрафторборат N- децилпиридиния	$1.1 \cdot 10^{-2}$

Из данных таблицы можно заключить, что в отсутствие стабилизатора наблюдалась наименьшая устойчивость зольей, которая составляла $6.9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Повышение устойчивости зольей в присутствии ПАВ, вероятнее, обусловлено адсорбцией молекул ПАВ на поверхности наночастиц, что препятствует их агрегированию и, как следствие, разрушению золя. Максимальная пороговая концентрация наночастиц сульфида цинка ($1.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в золе достигается при использовании в качестве среды для синтеза ионной жидкости – тетрафторбората N-децилпиридиния. Предположительно такой эффект вызван наличием в молекулярной структуре ионных жидкостей неких упорядоченных структур (домены, цепочки и др.). При введении прекурсоров ($ZnSO_4$ и Na_2S) в ионную жидкость взаимодействие между ионами Zn^{2+} и S^{2-} происходит преимущественно в полярных областях (доменах) молекулярной структуры ионной жидкости, которая имеет наномасштабные размеры. Протекание реакции в таких областях (доменах) приводит к тому, что рост наночастиц образующегося ZnS ограничен размерами этих доменов. Кроме того, в этих условиях сильно затруднено взаимодействие наночастиц друг с другом, и, как следствие, для ионной жидкости наблюдается наибольшая устойчивость зольей.

Для оценки среднего размера наночастиц полупроводника по величине сдвига края фундаментального поглощения [8] спектральным методом были записаны спектры поглощения в УФ-области зольей сульфида цинка. Для этого во время синтеза наночастиц после очередного добавления прекурсоров ($ZnSO_4$ и Na_2S) в реакционную среду, отбиралась проба золя и записывался спектр поглощения в

области 200–450 нм (рис.1а). Затем УФ-спектры были построены в координатах $D^2E^2=f(E)$ (рис. 1б). Строилась касательная и определялась точка пересечения касательной с осью x. Полученное значение энергии (E_i) использовалось для расчета радиуса R по формуле

$$\Delta E = E_i - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2},$$

где ΔE – зависимость между шириной запрещенной зоны наночастицы (E_i) и шириной запрещенной зоны массивного кристалла (в случае ZnS $E_g= 3,65$ эВ); \hbar – приведенное значение постоянной Планка ($\hbar=h/2\pi$ эВ*с); μ – приведенная масса экситона (для ZnS $\mu=0,176 m_e$), m_e - масса электрона, равная $9,1*10^{-31}$ кг.

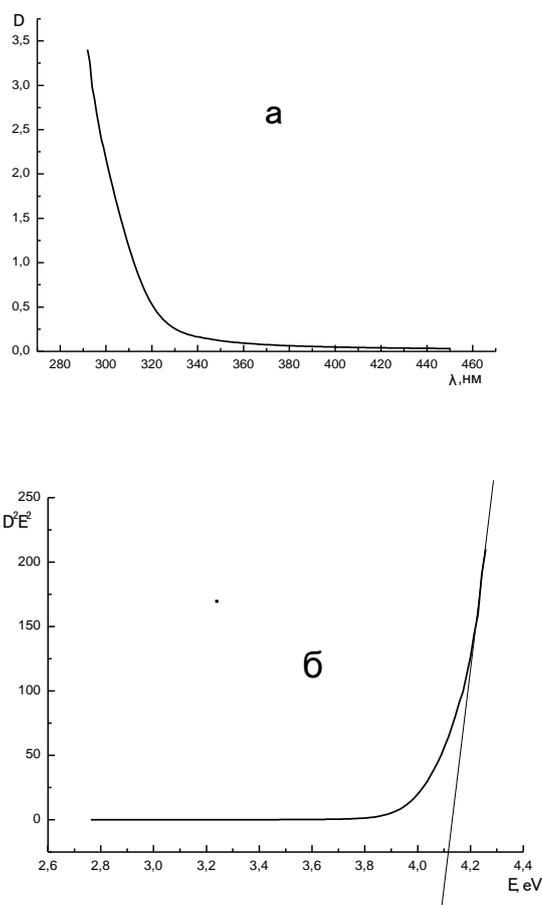


Рис. 1. УФ-спектр золя ZnS в среде N-цетилпиридиний бромида ($C_m=1,2*10^{-3}$)

На рис. 2 представлена зависимость размеров наночастиц от концентрации сульфида цинка в золе без стабилизатора, в присутствии ПАВ, а также при синтезе наночастиц в среде ионной жидкости.

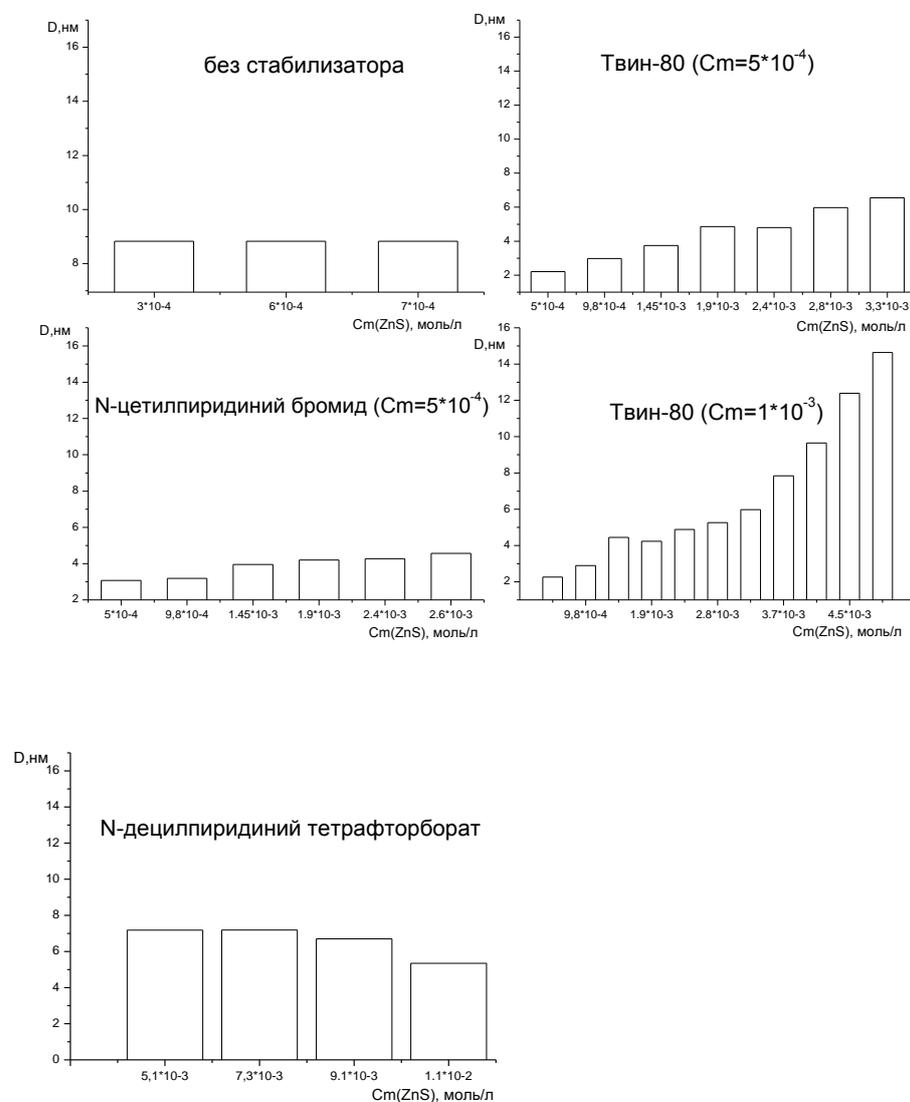


Рис. 2. Зависимость размеров наночастиц сульфида цинка в золях от концентрации ZnS

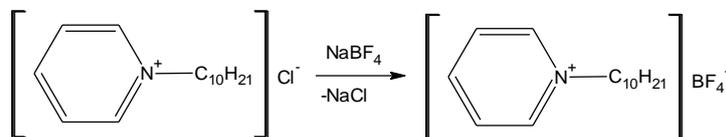
Как видно из рисунка 2, величина среднего размера наночастиц возрастает с ростом концентрации ZnS в золе. Поэтому, можно говорить

о доращивании наночастиц при прибавлении очередных порций реагентов, осаждении на них дополнительного сульфида цинка как на зародышах. С другой стороны, рост размера относительно невелик, т.е., вероятнее всего, одновременно происходит образование и рост новых частиц. Наибольший разброс размеров наночастиц ZnS (2–15 нм) наблюдается при использовании в качестве стабилизатора твин-80 ($C_m=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). В случае использования ионной жидкости в качестве среды для синтеза наночастиц наблюдается образование частиц с низкой степенью полидисперсности (5–7 нм). Как уже отмечалось ранее, пороговая концентрация частиц в среде ионной жидкости максимальна. Таким образом, использование ионной жидкости в качестве среды для синтеза наночастиц сульфида цинка приводит к низкой полидисперсности частиц и к наибольшей устойчивости золя в сравнении с изученными поверхностно-активными веществами.

Экспериментальная часть

ИК-спектры ионной жидкости снимали на Фурье-спектрометре ALPNA в тонкой пленке. Образец помещался между стеклами из KBr. Спектры зольей сульфида цинка в УФ-области записывали на спектрофотометре СФ-56 (Ломо), толщина оптического слоя 1 см. Элементный анализ выполнялся на анализаторе Perkin Elmer CHNS/O PE 2400-II.

Синтез тетрафторбората N-децилпиридиния



В плоскодонной колбе объемом 100 мл растворяют при нагревании в минимальном количестве воды 0.02 моль (5.1г) децилпиридиний хлорида. Затем по каплям при перемешивании добавляют эквимолярное количество тетрафторбората натрия (NaBF_4). В результате реакции образуются 2 фазы: верхняя – водный раствор NaCl , нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяют на делительной воронке. Ионную жидкость высушивают в вакууме в течение 24 час. Полученный тетрафторборат N-децилпиридиния после осушки представляет собой прозрачные кристаллы, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т.д.). В работе полученная ионная жидкость использовалась без дополнительной очистки. Состав и структура подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопией.

Выход 93%. Элементный анализ $C_{15}H_{26}NBF_4$, %: найдено С 58.6 Н 8.5 N 4.7 %, вычислено С 58.6 Н 8.9 N 4.6%.

ИК (KBr) ν , cm^{-1} : (C-H_{ар}) 3045, (C-H_{алиф}) 2978, 2843, (C-C_{ар}) 1490, 1473, $\delta_{C-Налиф}$ 721, 684.

Синтез наночастиц сульфида цинка без стабилизатора и в присутствии ПАВ.

В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную механической мешалкой, помещают 20 мл дистиллированной воды. При постоянном перемешивании по каплям одновременно добавляют растворы сульфата цинка и сульфида натрия в реакционную смесь. В случае использования ПАВ в качестве стабилизаторов предварительно готовят раствор ПАВ, затем 20 мл раствора отбирают в колбу для проведения синтеза. В качестве стабилизаторов были использованы следующие поверхностно-активные вещества: цетилпиридиний бромид, твин-80, смесь твин-80 и цетилпиридиний бромида. Концентрации ПАВ в растворе варьировались от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Синтез наночастиц сульфида цинка в среде ионной жидкости

В пробирку помещают 1.5 г свежеприготовленной ионной жидкости, которую растворяют в смеси состоящей из 1.5 мл ацетона и 1мл этилацетата. Затем в данную смесь по каплям при перемешивании одновременно приливают свежеприготовленные 0.1М растворы сульфата цинка и сульфида натрия. После каждого прибавления прекурсоров определяют размер наночастиц в золе методом УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук (грант № 14.Z56.15.4358-МК), а также при софинансировании Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 4.1325.2014/К).

Список литературы

1. Ремпель А.А. // Вестн. Уральского отделения РАН. 2010. 2(32), С. 45–51.
2. Han M., Gao X., Su J.Z., Nie S. // 2001. Nat. Biotechnol. V. 19. P. 631–635
3. <http://optics.org/news/3/6/9>

4. <http://www.techweekurope.co.uk/news/quantum-dots-pave-way-for-flexible-displays-49352>
5. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J.A., Leatherdale C.A., Eisler H.-J., Bawendi M.G. // Science. 2000. V. 290. P. 314 – 317.
6. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства и применение: метод. Материалы. М.: МГУ, 2007.
7. Щерба Т.Н. Наночастицы сульфида цинка: синтез, модифицирование поверхности, оптические свойства: дис. канд. хим. наук. М.: МГУ, 2011. 142 с.
8. Li Z., Wang J., Xu X., Ye X. // Materials Letters. 2008. V. 62. P. 3862–3864.

COLLOIDAL SYNTHESIS OF ZINC SULFIDE NANOPARTICLES IN THE PRESENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES AND AN IONIC LIQUID

O.E. Zhuravlev, I.A. Presnyakov, L.I. Voronchihina

Tver State University

The authors propose a method of synthesis a semiconductor nanoparticles salt of zinc sulfide – «quantum dots» with surface active substances and ionic liquids - tetrafluoroborate N-decylpyridinium.

Keywords: quantum dots, ionic liquids, surface active substances.

об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: pifchem@mail.ru

ПРЕСНЯКОВ Илья Андреевич – студент 2 курса магистратуры, кафедра органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: katerina2410@mail.ru