

## Органическая химия

УДК 544.773.422  
DOI 10.26456/vtchem2024.3.6

### Влияние строения N-алкилпиридиниевых ионных жидкостей на размеры квантовых точек сульфида цинка, полученных с использованием тиомочевины и ацетата цинка

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

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь*

В работе были получены квантовые точки сульфида цинка путем взаимодействия тиомочевины и ацетата цинка с использованием N-алкилпиридиниевых ионных жидкостей. Комплексом взаимодополняющих физических методов установлены размеры полученных квантовых точек ZnS. Изучено влияние структуры ионных жидкостей на размеры наночастиц сульфида цинка.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, квантовые точки, сульфид цинка.

Полупроводники в отличие от металлов имеют запрещенную зону, но ее значения ниже, чем у диэлектриков. Величина ширины запрещенной зоны сильно влияет на электрические и оптические свойства полупроводника, что в свою очередь сказывается на их применении, например: в установках для фотоэлектролиза, солнечных батареях, ПЗС-матрицах [1].

Квантовые точки (КТ) – наночастицы полупроводников. Их изучение является востребованным, поскольку при переходе к размерам частиц менее 100 нм электронные, оптические, люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства различных соединений претерпевают значительные изменения. Это позволяет получать материалы с заданными свойствами и даже расширить область применения полупроводников [2].

Халькогениды подгруппы цинка уже давно известны своей фоточувствительностью и многие из них применяются как кристаллофосфоры. Их изучение перспективно благодаря интересным электрофизическим и оптическим свойствам. Соединения типа  $A^{II}B^{VI}$  кристаллизуются в основном в структурах сфалерита и вюрцита. Эти структуры очень близки между собой и характеризуются одинаковыми координационными числами, как в первой, так и во второй координационных сферах [3].

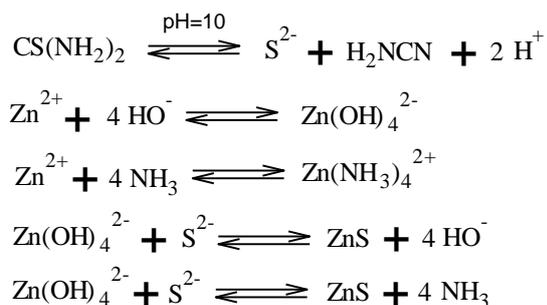
© Журавлев О.Е., Арефьев А.А.,  
Ворончихина Л.И., 2024

Ионные жидкости (ИЖ), имеющие алкильный радикал длиной  $C_8$  и более, обладают поверхностно-активными свойствами. Они способны адсорбироваться на поверхностях наночастиц и препятствовать их агрегации. Помимо создания стерических затруднений, ИЖ придают коллоидной системе агрегационную устойчивость за счет электростатического отталкивания частиц. Кроме того, для ИЖ обладающих поверхностной активностью, в сравнении с классическими поверхностно-активными веществами, могут быть достигнуты большие концентрации в растворе, что оказывает существенное влияние на коллоидно-химические свойства золей. Известно, что при синтезе наночастиц на их размер оказывает влияние природа как катиона, так и аниона ИЖ, а также её концентрация [4-6]. Ранее нами была изучена возможность получать КТ сульфида цинка «двойным капельным методом» с использованием N-децилпиридиний тетрафторбората [7].

Целью данной работы было изучение влияния строения N-алкилпиридиниевых ионных жидкостей на размеры квантовых точек сульфида цинка, полученного взаимодействием тиомочевины и ацетата цинка.

### Экспериментальная часть

Синтез КТ сульфида цинка проводили путем взаимодействия тиомочевины и ацетата цинка. В плоскодонных колбах на 50 мл готовили два раствора. В первой колбе растворяли  $2,3 \cdot 10^{-4}$  моль ( $0,0171$  г) тиомочевины в 9 мл водно-спиртовом растворе (1:1 по объему). В данной смеси растворяли указанное в таблице 2 количество ИЖ, которое было близко к их пределу растворимости. Во второй колбе растворяли  $7,5 \cdot 10^{-5}$  моль ( $1,64 \cdot 10^{-2}$  г) ацетата цинка в 9 мл водно-спиртовом растворе (1:1 по объему) и приливали к раствору тиомочевины. С помощью аммиака доводили pH реакционной смеси до 10 и перемешивали в течение часа. Процесс образования наночастиц сульфида цинка имеет вид [8]:



Спектры золей сульфида цинка в УФ-области получены на спектрофотометре СФ-56 (Ломо), толщина оптического слоя 1 см. Гидродинамический радиус наночастиц в золях был получен методом динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе “Zetasizer NanoZS”, “Malvern” с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения

осуществлялись при 25°C в кюветах из полистирола в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Рельеф поверхности нанокристаллического сульфида цинка, выделенного из золей, получен на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver Next на подложке из стекла. Микрофотографии сульфида цинка получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6490 LV, снабженном рентгеноспектральным анализатором с полупроводниковым детектором (подложка – двухсторонний токопроводящий скотч). ИК-спектры записывали на Фурье ИК-спектрометре ALPHA. Для записи ИК-спектров сульфид цинка был выделен из золя и 3 раза промыт водой, затем высушен в вакууме в течение 24 ч. Спектры ZnS записаны в таблетках KBr.

### Обсуждение результатов

С уменьшением размера кристалла КТ наблюдается смещение экситонной полосы поглощения в коротковолновую область. Из спектра поглощения по энергии ширины запрещенной зоны наноразмерного кристалла можно вычислить его размер. Уравнение первой полосы поглощения экситона:

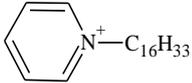
$$\Delta E = E_i - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right),$$

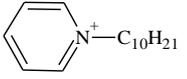
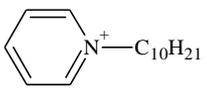
где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны макрокристалла,  $E_i$  – ширина запрещенной зоны нанокристалла,  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка,  $R$  – радиус частицы,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне,  $m_0$  – масса покоя электрона, при этом  $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг,  $m_e = 0,34$ ,  $m_h = 0,5$  [4].

Были записаны УФ-спектры золей сульфида цинка содержащие ионные жидкости (рис. 1) и найдены ширина запрещенной зоны и размеры КТ для каждой из систем (табл. 1).

Таблица 1

Размеры КТ ZnS, полученные методом УФ-спектроскопии в присутствии ионных жидкостей

№ п/п	Ионная жидкость	$\lambda_{\max}$ , нм	E, эВ	d, нм
1	 [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	274	4,54	2,9

№ п/п	Ионная жидкость	$\lambda_{\max}$ , нм	E, эВ	d, нм
2	 [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	282	4,41	3,1
3	 [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	275	4,52	2,9

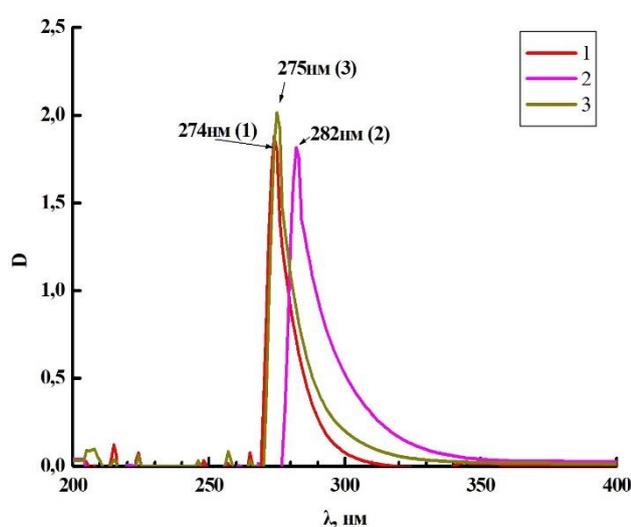
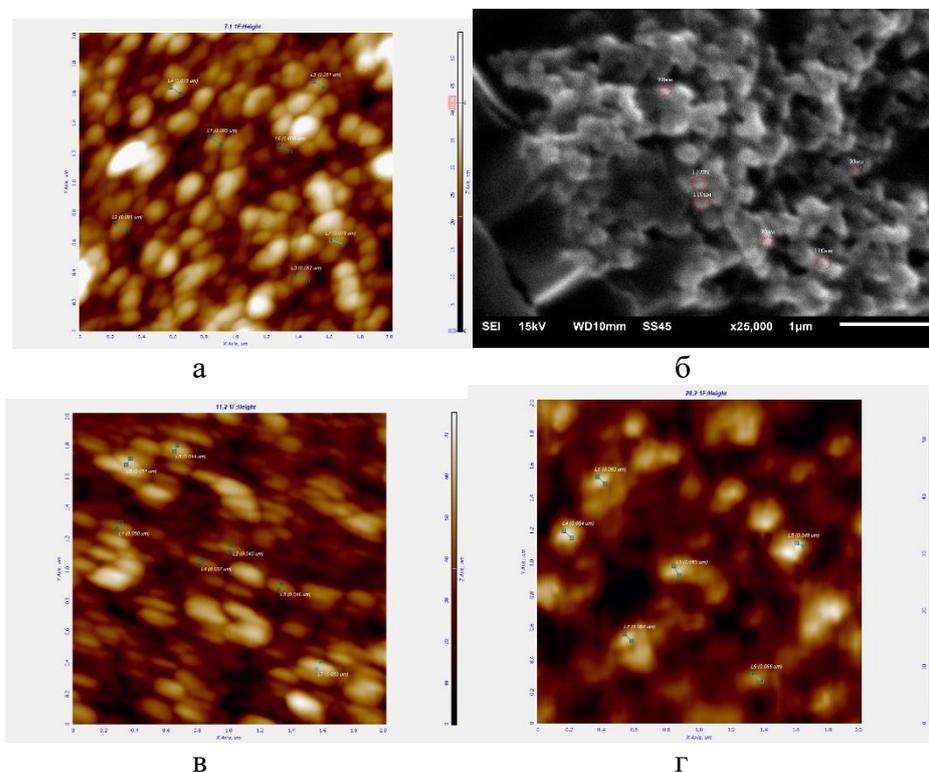


Рис. 1. УФ-спектр золей КТ ZnS (нумерация по табл. 1)

Из таблицы 1 можно сделать вывод, что строение ИЖ не оказывало значительного влияния на размеры полученных КТ ZnS.

Метод динамического светорассеяния позволяет установить гидродинамический радиус частиц в золе. Гидродинамический радиус включает в себя помимо размера частицы еще и адсорбционный слой. Наименьший размер частиц был получен при использовании ИЖ 3 (здесь и далее нумерация по табл. 1), вероятно, поскольку она имеет наименьшую длину алкильного радикала. Размеры частиц, полученные при использовании ИЖ 1 той же концентрации, имеют большую величину, что может быть вызвано большей длиной алкильного радикала катиона, чем у N-децилпиридиниевых ИЖ.

Так как для записи изображений поверхности наночастиц методами АСМ и РЭМ выделенный из золя ZnS трехкратно промывался водой, то ИЖ с наименьшей адсорбционной способностью будут подвергаться десорбции с поверхности наночастиц, а частицы – агрегировать; с другой стороны, ИЖ с большой адсорбционной способностью будут оставаться на поверхности частиц и препятствовать их агрегации, однако тем самым, увеличивая их размер. Наименьший размер КТ был получен при использовании ИЖ 1. Это можно связать с его наибольшей стабилизирующей способностью. ИЖ 2 при том же анионе имеет менее длинный радикал в катионе, из-за чего имеет меньшую стабилизирующую способность из-за стерического фактора и большую растворимость в воде, следовательно, в меньшем количестве остается на поверхности КТ, что приводит к большим размерам частиц, полученным микроскопическими методами. Наибольший размер частиц КТ был получен при использовании ИЖ 3, что можно связать с отличной от других ИЖ природой аниона. На рис. 2 приведены изображения АСМ и РЭМ для КТ ZnS, полученных с использованием ионных жидкостей.



Р и с . 2. Изображения АСМ (а) и РЭМ (б) КТ ZnS, синтезированных с использованием ИЖ 3; АСМ ZnS, синтезированных с использованием ИЖ 1 (в) и ИЖ 2 (г) (нумерация по табл. 1)

Размеры частиц, полученные различными методами, приведены в таблице 2.

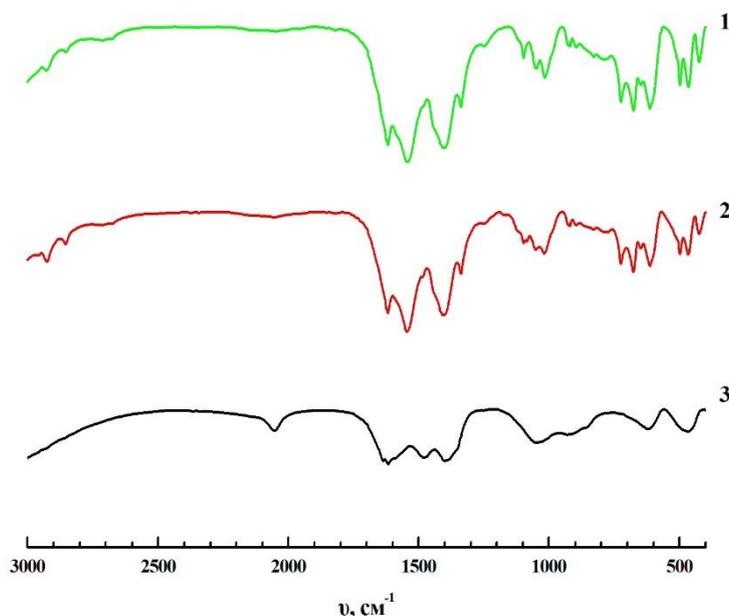
Таблица 2

Данные о размерах наночастиц ZnS, полученные различными методами анализа

№ п/п	Ионная жидкость	C, моль/л	d, нм (УФ)	d, нм (ДСР)	d, нм (РЭМ)	d, нм (АСМ)
1	[PyC <sub>16</sub> ] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	2,9	142,0	-	46
2	[PyC <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3·10 <sup>-2</sup>	3,1	164,0	-	62
3	[PyC <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	2,9	98,7	100	83

Py – кольцо пиридина

Метод ИК-спектроскопии использовался для подтверждения наличия адсорбированных на поверхности наночастиц ИЖ. По данным рис. 3 можно заключить, что КТ, полученные с использованием тетрафторборатных ИЖ, сохраняли адсорбционный слой на поверхности после трехкратного промывания водой, о чем свидетельствуют полосы поглощения, характерные для связей  $\nu(\text{C-H})$  (2975-2845  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\nu_{\text{Ar}}(\text{C-C}, \text{C-N}^+)$  (1625-1440  $\text{cm}^{-1}$ ). Отсутствие данных полос поглощения в случае использования N-децилпиридиний гексафторфосфата указывает на то, что он практически отсутствует на поверхности КТ ZnS.



Р и с . 3 . ИК-спектры наночастиц ZnS (нумерация по табл. 1)

В данной работе были получены квантовые точки сульфида цинка путем взаимодействия тиомочевины и ацетата цинка. Методом УФ-

спектроскопии получены данные по ширине запрещенной зоны КТ, значения которых лежат в интервале 4,41 – 4,54 эВ, а размеры частиц – от 2,9 до 3,1 нм. Полученные нами данные по размерам частиц методами динамического светорассеяния, растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии имели большие значения и превышали 45 нм. Методом ИК-спектроскопии установлено, что N-децилпиридиний гексафторфосфат обладает меньшей адсорбционной способностью по отношению к квантовым точкам сульфида цинка в сравнении с тетрафторборатными ионными жидкостями. Показано, что строение изученных ионных жидкостей для синтеза квантовых точек сульфида цинка не оказывало значительного влияния на размеры синтезированных наночастиц.

### Список литературы

1. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимические преобразования солнечной энергии / Ю.В. Плесков // М.: Химия. – 1990. – 176 с.
2. Ремпель А.А. Квантовые точки для техники и медицины / А.А. Ремпель // Вестник Уральского отделения РАН. – 2010. – №2. – С. 45-51
3. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников / Я.А. Угай // М.: Высшая школа. – 1975. – 302 с.
4. Arora K. Facile and Greener One Pot Synthesis of Zinc Quantum Dots Employing Zinc based Ionic Liquids and their Photocatalytic Activity / K. Arora, P. Shikha, T.S. Kang // New Journal of Chemistry. – 2017. – №41(15). – P. 7407-7416
5. Blinov A.V. [et al.] Synthesis of Selenium Nanoparticles Stabilized by Quaternary Ammonium Compounds / A.V. Blinov [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2022. – №3. – P. 1-6
6. Biswas K. Use of Ionic Liquids in the Synthesis of Nanocrystals and Nanorods of Semiconducting Metal Chalcogenides / K. Biswas, C.N.R. Rao // Chemistry: A European Journal. – 2007. – №13. – P. 6123-6129
7. Журавлев О.Е. Синтез наночастиц сульфида цинка в среде ионной жидкости – N-децилпиридиний тетрафторбората/ О.Е. Журавлев, И.А. Пресняков, Л.И. Ворончихина // Журнал прикладной химии – 2015. – Т. 88. № 6. – С. 848-854.
8. Кравцова А.Н. [и др.] Влияние температуры на структуру и характеристики квантовых точек на основе ZnS / А.Н. Кравцова [и др.] // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. №7. – С. 1435-1441.

*Об авторах:*

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35). e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

АРЕФЬЕВ Александр Алексеевич – аспирант 1 года обучения кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35). e-mail: superzuckermann2000@gmail.com

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер-к, 35). e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

**Effect of the structure of N-alkylpyridinium ionic liquids on the size of zinc sulfide quantum dots obtained using thiourea and zinc acetate**

**O.E. Zhuravlev, A.A. Arefev, L.I. Voronchikhina**

*Tver State University, Tver*

In this work, zinc sulfide quantum dots were obtained by the interaction of thiourea and zinc acetate using N-alkylpyridinium ionic liquids. The sizes and widths of the forbidden zones of the obtained quantum dots are determined by a complex of complementary physical methods. The influence of the structure of ionic liquids on the size of zinc sulfide nanoparticles has been studied.

**Keywords:** *ionic liquids, quantum dots, zinc sulfide.*

Дата поступления в редакцию: 04.09.2024.

Дата принятия в печать: 10.09.2024.