

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДОРАСТВОРИМЫХ АРАБИНОГАЛАКТАН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

© 2021 г. М. В. Лесничая^{а,*}, А. В. Жмурова^а, А. Н. Сапожников^б

^а Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

^б Институт геохимии имени А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: mlesnichaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2021 г.

После доработки 1 июня 2021 г.

Принято к печати 4 июня 2021 г.

На основе природного полисахарида арабиногалактана, а также синтезированных с использованием элементного теллура в системе $N_2H_4 \cdot H_2O$ – KOH теллурид-анионов в качестве теллурирующего агента впервые получены водорастворимые наноконпозиты, представляющие собой арабиногалактан-стабилизированные наночастицы Bi_2Te_3 со средним размером 32–44 нм. Установлено, что фазовый состав, форма и средний размер наночастиц Bi_2Te_3 определяется условиями их синтеза. Увеличение количественного соотношения $AG/Bi^{3+}/Te^{2-}$ характеризуется снижением степени сферичности и ростом среднего размера наночастиц Bi_2Te_3 , а также переходом наноконпозита AG/Bi_2Te_3 из аморфного в аморфно-кристаллическое состояние.

Ключевые слова: арабиногалактан, наноконпозиты, наночастицы, теллурид висмута, динамическое рассеяние света

DOI: 10.31857/S0044460X21070167

Теллурид висмута (Bi_2Te_3) – широко известный и используемый в термоэлектрических приложениях (благодаря его термоэлектрической добротности, близкой к единице при комнатной температуре [1]) узкозонный кристаллический полупроводник, обладающий слоистой структурой. В настоящее время основу повышенного интереса исследователей к структурам, содержащим Bi_2Te_3 (в том числе наночастицы Bi_2Te_3), составляет перспективность их практического использования как в роли топологического изолятора в устройствах спинтроники, квантовых вычислений и оптоэлектронных устройств, так и в качестве термоэлектрика в модулях термоэлектрических охлаждающих систем и термоэлектрических генераторов [2–5]. Известно, что эффективность конверсии термоэлектриком тепловой энергии в электриче-

скую и обратно количественно определяется термоэлектрической добротностью термоэлектрического материала $ZT = S^2\sigma T/k$, где S – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность, k – теплопроводность, T – средняя между горячим и холодным торцами образца материала температура. Структурная неоднородность наноконпозитов вследствие наличия наночастиц Bi_2Te_3 снижает их теплопроводность, что при определенных значениях электропроводности, коэффициента Зеебека и температуры приводит к достаточно большим значениям термоэлектрической добротности [6].

Наиболее распространенными методами синтеза наноразмерных частиц Bi_2Te_3 на сегодняшний день являются химические методы, в основе которых лежат сольво- и гидротермальные реакции между прекурсорами теллура и висмута. При

этом для осуществления некоторых синтезов требуется создание жестких условий, в частности проведение процесса при высоких температурах, давлении или с использованием сложного и дорогостоящего аппаратного оформления (автоклав, источники СВЧ излучения или ультразвука, установка для искрового плазменного спекания) [7–9]. Кроме того, имеющиеся примеры успешного создания стабильных наночастиц Bi_2Te_3 основаны на использовании для синтеза высокотоксичных растворителей (этиленгликоль), прекурсоров (диоксид теллура), восстанавливающих (боргидрид натрия, гидразингидрат) и стабилизирующих агентов (поливинилпирролидон) [7–11]. От выбора способа получения нанокompозитов Bi_2Te_3 напрямую зависит форма, размер, состав, структура и свойства получаемых нанообъектов. Так, наночастицы Bi_2Te_3 стержнеобразной, нитеобразной или дисковой морфологии были получены в результате сольвотермического процесса, а также посредством варьирования концентрации NaOH и поливинилпирролидона [12]. Авторы обнаружили влияние типа выбранного прекурсора висмута на морфологию получаемых в результате искрового плазменного спекания наночастиц Bi_2Te_3 . Так, с использованием в качестве висмутосодержащего прекурсора $\text{Bi}(\text{OAc})_3$, получали дискообразные наночастицы диаметром 40–76 нм, тогда как применение $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приводило к созданию агрегированных наночастиц размером 13 нм [13]. Синтез наночастиц Bi_2Te_3 с применением прекурсора BiCl_3 позволил получить одновременно и маленькие наночастицы, и большие пластинки с диаметром в несколько мкм. В работе [14] авторами предложен способ синтеза наночастиц Bi_2Te_3 со средним размером 35 нм в водном растворе при 50°C с использованием прекурсоров BiCl_3 и порошкового Te в присутствии гидразингидрата в качестве координирующего агента и этиленгликоля как пассивирующего лиганда. Однако значительный избыток вводимого в реакционную среду гидразингидрата, а также использование этиленгликоля не позволяет отнести данный способ синтеза к группе экологических методик и ограничивает дальнейшее использование получаемых наноматериалов в ряде областей, связанных с биологическими объектами. При существующем многообразии методов и подходов к синтезу наночастиц

Bi_2Te_3 наиболее перспективными представляются методы, отвечающие требованиям экологичности, применение которых к тому же не требует использования сложного оборудования и токсичных реагентов. Среди известных способов, позволяющих максимально реализовать основные принципы зеленой химии для синтеза наночастиц Bi_2Te_3 , можно отметить метод химического восстановления в водном растворе ионов TeO_3^{2-} с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя и стабилизатора наночастиц [15], а также метод сольвотермального восстановления Na_2TeO_3 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в водном растворе этиленгликоля и сахарозы [16]. Однако даже данные методы не лишены недостатков в виде применения токсичных этилендиаминтетрауксусной кислоты и этиленгликоля, соответственно. При этом области практического применения наноматериалов на основе Bi_2Te_3 обуславливают дополнительные требования к их характеристикам. Например, при разработке термоэлектрических генераторов напряжения носимой (нательной) электроники особенно важными (помимо значения термоэлектрической добротности) становятся такие характеристики материала, как гибкость, легкость, простота технологического использования (растворимость), биоразлагаемость, биосовместимость, вследствие чего разработка новых доступных и экологических способов синтеза водорастворимых нанокompозитов, содержащих наночастицы Bi_2Te_3 , является особенно актуальной задачей. В этой связи перспективным представляется использование для синтеза наночастиц Bi_2Te_3 арабиногалактана (АГ) – природного галактозосодержащего гетерополисахарида, обладающего комплексом уникальных свойств биологического (биосовместимость, биоразлагаемость, биологическая активность) и реологического (водорастворимость) характера и уже успешно зарекомендовавшего себя в качестве эффективного восстанавливающего и стабилизирующего агента для синтеза ряда органо-неорганических нанокompозитов, содержащих частицы различной природы (благородные металлы [17], оксиды [18], элементные халькогены [19] и др.). Использование арабиногалактана для синтеза нанокompозитов позволяет не только осуществлять реакцию в водной среде, но и получать материалы, объединяющие в себе все вышеперечисленные свойства как его са-

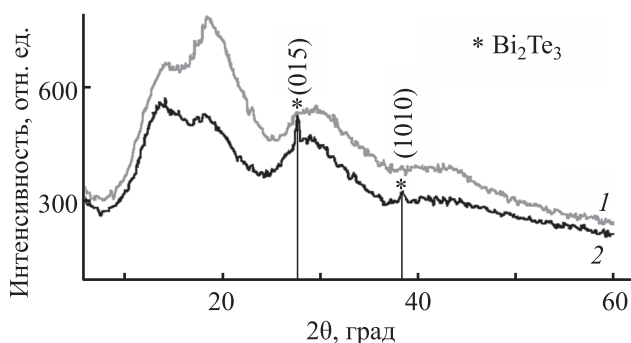
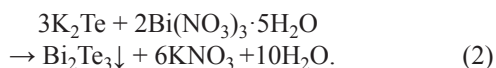
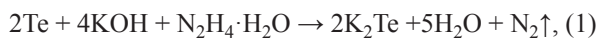


Рис. 1. Дифрактограммы исходного арабиногалактана (1) и нанокompозита АГ/ Bi_2Te_3 НЧ (10.1% Bi_2Te_3) (2).

мого, так и физико-химические свойства вводимой в его состав неорганической нанofазы [20].

В данной работе представлены результаты разработки нового эффективного способа синтеза и комплексной характеристики состава и строения полученных агрегативно-устойчивых водорастворимых Bi_2Te_3 -содержащих нанокompозитов на основе природного полисахарида арабиногалактана со структурой наноядро/оболочка.

Водорастворимые, агрегативно-устойчивые нанокompозиты, состоящие из арабиногалактан-стабилизированных наночастиц Bi_2Te_3 в количестве 3.6–10.1%, получены в результате ионообменного взаимодействия нитрата висмута с теллурид-анионами, предварительно сгенерированными нами из элементного порошкового теллура в основно-восстановительной системе $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$. В целом, данный процесс можно описать двумя уравнениями реакции, соответствующими восстановлению элементного теллура до Te^{2-} (1) и непосредственно синтезу Bi_2Te_3 (2).



При этом побочными продуктами первой реакции являются абсолютно экологичные вода и молекулярный азот, что характеризует предлагаемый нами способ синтеза Bi_2Te_3 -содержащих нанокompозитов как максимально экологичный. Образующиеся молекулы теллурида висмута коалесцируют друг с другом, проходя через все этапы зарождения и роста частиц в водной среде, и при достижении наноразмерного состояния стабилизируются присутствующими в составе реакционной среды макромолекулами арабиногалактана. Стабилизирующий потенциал арабиногалактана предположительно реализуется за счет присутствия в составе его макромолекул гидроксильных групп, взаимодействующих с нескомпенсированными ионами Bi и Te в поверхностном слое наночастицы Bi_2Te_3 , а также, вероятно, за счет его физической адсорбции на поверхности наночастиц. Полученные нанокompозиты представляют собой водорастворимые порошки светло-серого или темно-серого цвета (в зависимости от процентного содержания Bi_2Te_3 в составе образца) с выходом до 92%.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА), нанокompозиты теллурида висмута в зависимости от процентного содержания неорганической фазы в составе образца либо реттеноаморфны (в случае содержания 3.6–5.1% Bi_2Te_3), либо имеют двухфазную аморфно-кристаллическую структуру (в случае нанокompозита с 10.1% Bi_2Te_3) (рис. 1). При этом дифрактограммы характеризуются наличием двух уширенных рефлексов, соответствующих (015) и (1010) плоскостям гексагональной кристаллической решетки теллурида висмута с формулой Bi_2Te_3 , и параметрами решетки a 4.38(4), c 30.450 Å. Средний размер наночастиц Bi_2Te_3 в нанокompозите, содержащем 10.1% наночастиц Bi_2Te_3 , согласно данным порошкового РСА, варьирует в интервале 32–44 нм.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, нанокompозиты АГ/ Bi_2Te_3 НЧ формируются в виде распределенных в полисахаридной матрице арабиногалактана наночастиц, морфология которых также коррелирует с процентным содержанием Bi_2Te_3 в образце нанокompозита (рис. 2). Так, при относительно невысоком (до 3.6%) содержании наночастиц Bi_2Te_3 в составе нанокompозита форма частиц близка к сферической, при этом размеры наночастиц варьируют в интервале 24–41 нм со средней величиной 33.6 нм, тогда как увеличение процентного содержания Bi_2Te_3 в составе нанокompозита до 10.1% сопровождается значительным отклонением формы наночастиц от сферической и увеличением соотношения длина–ширина до 2:1.

Длина сформированных наночастиц в таком случае варьирует в интервале 44–116 нм со сред-

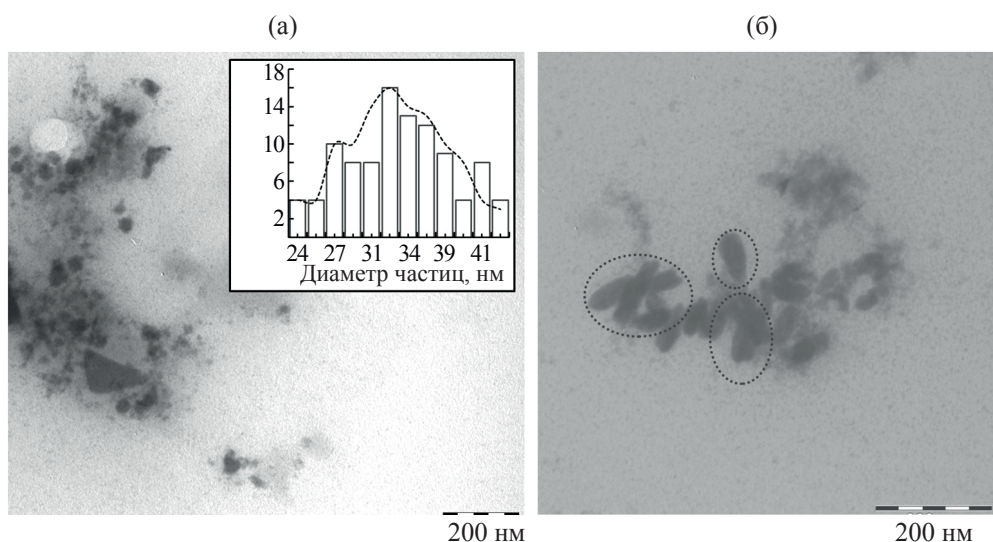


Рис. 2. Микрофотографии и диаграмма дисперсного распределения наночастиц (вставка) Bi_2Te_3 в нанокompозите АГ/ Bi_2Te_3 НЧ (3.6% Bi_2Te_3) (а) и микрофотография нанокompозита АГ/ Bi_2Te_3 НЧ (10.1% Bi_2Te_3) (б).

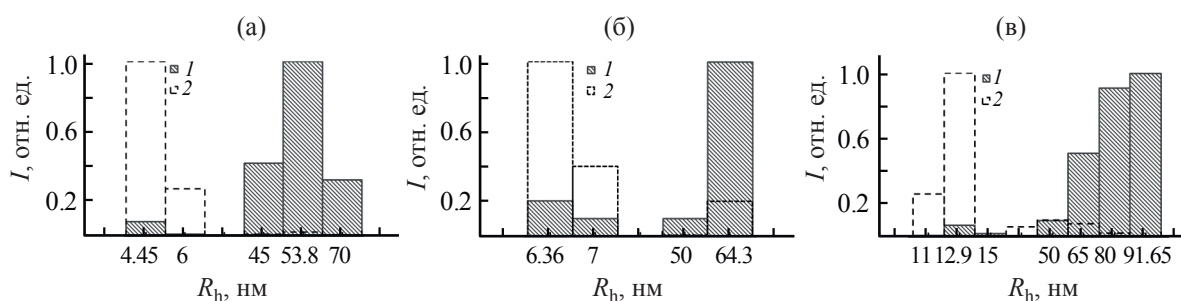


Рис. 3. Распределение гидродинамических радиусов по интенсивности рассеяния и числу частиц в образцах нанокompозитов, содержащих 3.6 (а), 5.1 (б) и 10.1% (в) наночастиц Bi_2Te_3 .

ним значением 71 нм, тогда как ширина частиц составляет 19–40 нм со средним значением 31.5 нм. Полученные данные предположительно могут указывать на анизотропные условия роста наночастиц в случае избытка ионов Bi^{3+} и Te^{2-} по отношению к арабиногалактану в реакционной среде.

Исследование водных растворов полученных нанокompозитов методом динамического рассеяния света позволило установить, что данные коллоиды в распределении частиц по интенсивности их рассеяния характеризуются наличием двух фракций (рис. 3). Так, для образца нанокompозита, содержащего 3.6% наночастиц Bi_2Te_3 , среднее

значение гидродинамического радиуса (R_h) частиц первой фракции соответствует величине 4.45 нм, а второй – 53.8 нм (рис. 3а). Предположительно, первая фракция частиц с R_h 4.45–6.0 нм, близкая по значению к радиусу частиц исходного арабиногалактана (2.8–3.5 нм), соответствует индивидуальным макромолекулам арабиногалактана, присутствующим в растворе, тогда как вторая фракция частиц с R_h 53.8 нм, вероятнее всего, принадлежит сформировавшимся в матрице арабиногалактана наночастицам Bi_2Te_3 . При переходе от распределения частиц по интенсивности рассеяния к распределению по числу рассеивающих

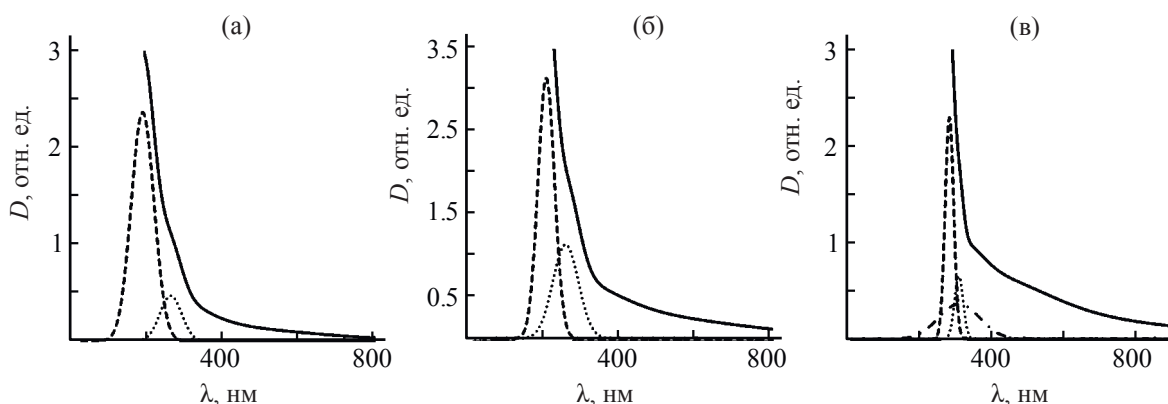


Рис. 4. Аппроксимация (сплошная линия) гауссианами (пунктирная линия) спектров поглощения в УФ и видимом диапазоне 0.2%-ных водных растворов нанокompозитов с содержанием Bi_2Te_3 3.6% (а), 5.1 (б), 10.1% (в).

частиц, вследствие небольшого количества частиц второй фракции от всех рассеивающих частиц в растворе, происходит существенное изменение соотношения первой и второй фракций со значительным преобладанием доли рассеяния от мелких частиц, вероятнее всего, соответствующих макромолекулам арабиногалактана, и незначительным количеством частиц с R_h 45–70 нм.

Увеличение содержания теллурида висмута в составе нанокompозита до 10.1% сопровождается увеличением среднего значения R_h всех двух фракций до 6.36 и 64.3 нм, тогда как дополнительное введение в матрицу арабиногалактана наночастиц Bi_2Te_3 до общего количества 10.1% сопровождалось еще большим увеличением значений R_h частиц в анализируемых растворах до 12.9 и 91.6 нм для первой и второй фракции частиц соответственно. Наблюдаемое увеличение значения R_h первой фракции, вероятно, может быть обусловлено частичной агрегацией макромолекул арабиногалактана в процессе синтеза нанокompозитов, тогда как рост значений R_h второй фракции обусловлен увеличением размеров наночастиц теллурида висмута в условиях увеличения соотношения ионов Bi^{3+} и Te^{2-} /АГ. Существенное расхождение величин R_h в распределении по интенсивности рассеяния и по числу рассеивающих частиц, вероятно, обусловлено отклонением от сферической формы наночастиц Bi_2Te_3 в образцах нанокompозитов с высоким (10.1%) содержанием теллурида висмута.

Следует отметить, что полученный методом динамического рассеяния света диапазон значений R_h частиц второй фракции (45–92 нм) для всех нанокompозитов характеризует размер находящихся в растворе частиц Bi_2Te_3 , окруженных гидратированной оболочкой макромолекул арабиногалактана. При этом данные значения значительно превышают величину размеров наночастиц Bi_2Te_3 , определенных методом ПЭМ (24–41 нм), позволяющим визуализировать и оценить размеры исключительно неорганической составляющей полученных наноматериалов, без оценки стабилизирующего слоя на поверхности наночастицы. Принимая во внимание разницу между полученным нами методом динамического рассеяния света диапазоном значений $2R_h$ частиц второй фракции и физическим размером частиц, определенным из данных ПЭМ, толщина гидратированной арабиногалактановой оболочки на поверхности наночастиц теллурида висмута варьирует в интервале 49–160 нм.

Спектры поглощения водных растворов нанокompозитов АГ/ Bi_2Te_3 НЧ (3.6–10.1% Bi_2Te_3) не содержат каких-либо оформленных максимумов, и характеризуются плавной кривой, убывающей в видимой области (рис. 4). Деконволюция спектров поглощения на гауссианы позволила выделить ряд полос, связанных с наличием в структуре исследуемых нанокompозитов как наночастиц Bi_2Te_3 (255–274 нм), так и арабиногалактана (189–205 и 300 нм). Согласно данным работы [14], для

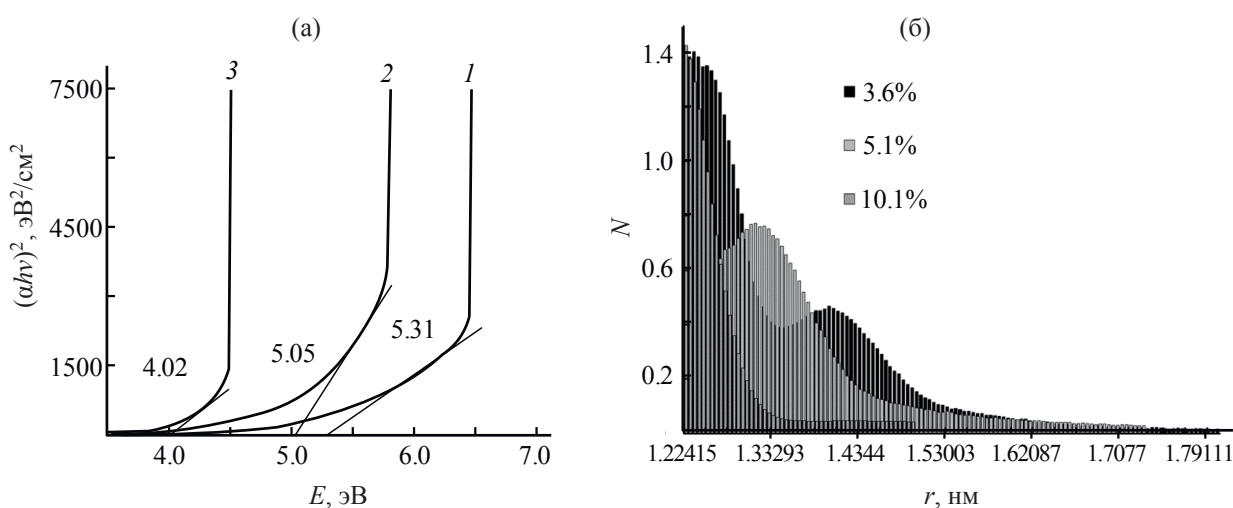


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в координатах Таус (а) и рассчитанное распределение наночастиц по размерам (б) для нанокompозитов АГ/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{НЧ}$ с содержанием Bi_2Te_3 3.6 (1), 5.1 (2), 10.1% (3).

наночастиц Bi_2Te_3 максимум поглощения приходится на 265 нм. Авторы [12] связывают полосу поглощения при 278–284 нм в спектрах с наличием наночастиц Bi_2Te_3 . Как отмечалось ранее [21], спектр поглощения порошкового арабиногалактана характеризуется наличием двух максимумов: 225 и 282 нм (разрешенный переход $n \rightarrow \sigma^*$ и запрещенный переход $n \rightarrow \pi^*$ концевых альдегидных групп арабиногалактана соответственно). Следует отметить, что увеличение содержания Bi_2Te_3 в составе нанокompозита сопровождается ростом фонового поглощения в области 400–800 нм, вероятно, вследствие формирования крупных частиц, а также «красным» сдвигом края фундаментального поглощения, что может указывать на увеличение размера частиц и находится в хорошем соответствии с данными рентгенодифракционного анализа и ПЭМ.

Оптическую ширину запрещенной зоны арабиногалактан-стабилизированных наночастиц Bi_2Te_3 E_g определяли экстраполяцией (до пересечения с осью абсцисс) линейных участков спектров поглощения, представленных в координатах Таус (рис. 5а) в соответствии с формулой (3) [22].

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^\gamma. \quad (3)$$

Здесь α – коэффициент поглощения, hv – энергия фотона, A – не зависящая от энергии постоянная,

E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, γ – число, характеризующее переходный процесс, $\gamma = 1/2$ для прямых разрешенных переходов [14].

Значения оптической ширины запрещенной зоны E_g синтезированных нами нанокompозитов АГ/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{НЧ}$ (4.02–5.31 эВ) значительно больше E_g^{bulk} (рис. 5а). Подобное увеличение значения E_g при переходе материала из объемного (bulk) состояния в наноразмерное («синий» сдвиг E_g) уже наблюдалось, например, авторами работы [12] и, вероятно, обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта – эффекта квантового удержания [23]. Известно, что данный эффект наблюдается, если выполняется условие $r < r_B$, где r – радиус наночастицы, r_B – радиус Бора экситона [23]. Поскольку для Bi_2Te_3 r_B 102 нм [24], данное условие с учетом значений r , определенных методами РСА, ПЭМ, динамического рассеяния света выполняется и можно, принимая во внимание приближенную к сферической форму наночастиц (в большей степени в случае невысокого содержания теллурида висмута в составе нанокompозита), оценить средний размер сформированных наночастиц Bi_2Te_3 по уравнению (4).

$$E_g = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (4)$$

Здесь E_g – оптическая ширина запрещенной зоны наноразмерного Bi_2Te_3 , E_g^{bulk} 0.15 эВ – оптическая

ширина запрещенной зоны bulk-Bi₂Te₃, ϵ – диэлектрическая проницаемость bulk-Bi₂Te₃, m_e – эффективная масса электрона в Bi₂Te₃, $m_h = m_h^* m_0 = 0.105 m_0$ – эффективная масса дырки в Bi₂Te₃, $m_e = m_e^* m_0 = 0.0821 m_0$ – эффективная масса электрона в Bi₂Te₃, m_0 – масса электрона, \hbar – приведенная постоянная Планка, r – радиус наночастицы, ϵ_0 – электрическая постоянная, e – заряд электрона [24, 25].

С использованием уравнения (4) нами определено распределение наночастиц по размерам (рис. 5б) по методике [26].

$$N(r) = -\frac{1}{V} \left[\frac{dD}{dr} \right] = -\frac{1}{4\pi r^3} \left[\frac{dD}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dr} \right]_{\lambda = \frac{hc}{E_g(r)}}. \quad (5)$$

Здесь $N(r)$ – распределение наночастиц по размерам, D – оптическая плотность из измеренного спектра поглощения, r – радиус наночастицы, V – объем сферической наночастицы, λ – длина волны, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны наноразмерного Bi₂Te₃, h – постоянная Планка, c – скорость света.

Проведенные вычисления показали, что величина среднего размера ($2r$) наночастиц Bi₂Te₃ варьировала в интервале 2.5–2.9 нм в зависимости от количества Bi₂Te₃ в нанокompозите. Однако, учитывая факт отсутствия частиц данного размерного диапазона на микрофотографиях ПЭМ (что может быть связано с относительно слабой контрастностью наночастиц Bi₂Te₃ [14] и, вероятно, недостаточным разрешением оборудования), а также усиливающуюся тенденцию к анизотропии роста частиц при увеличении процентного содержания Bi₂Te₃ в составе нанокompозита, можно предположить, что с использованием данной методики расчета размера частиц могут быть идентифицированы и охарактеризованы исключительно сферические частицы небольшого размера, с наиболее выраженным квантово-размерным эффектом. При этом частицы, размер которых превышает данное пороговое значение, либо форма которых отклоняется от сферической, можно охарактеризовать исключительно с привлечением более классических методов – ПЭМ, РСА.

Установлено, что для нанокompозита АГ/Bi₂Te₃НЧ, содержащего 3.6% теллурида висмута,

характерно наличие частиц преимущественно размерного диапазона 2.4–3.8 нм со средним значением 3.0 нм, тогда как увеличение содержания Bi₂Te₃ до 5.1 и 10.1% сопровождается незначительным увеличением среднего размера частиц до 3.2 нм с сужением полидисперсности до 2.6–3.6 и 2.8–3.6 нм соответственно. Полученные данным расчетным методом значения среднего размера наночастиц и их полидисперсности значительно отличаются от данных ПЭМ и динамического рассеяния света. Однако, учитывая установленный выше факт увеличения среднего размера частиц при увеличении процентного содержания Bi₂Te₃ в составе нанокompозита с выраженной тенденцией к анизотропии их роста, можно предположить, что доля фракции мелких частиц размером 2–4 нм (не идентифицируемых РДА, ПЭМ и динамического рассеяния света, однако выявленных нами посредством теоретического расчета из экспериментальных спектров поглощения) уменьшается вследствие их укрупнения и роста в условиях повышенных концентраций прекурсоров Te²⁻ и Vi³⁺.

Таким образом, экологичным и доступным методом нами впервые синтезированы и охарактеризованы агрегативно-устойчивые водорастворимые арабиногалактан-стабилизированные наночастицы Bi₂Te₃. С привлечением комплекса взаимодополняющих методов охарактеризован состав, форма, размер полученных наночастиц и их полидисперсность. Обнаружено, что помимо идентифицируемых методами ПЭМ, РСА и динамического рассеяния света частиц размером 20–50 нм нанокompозиты, согласно расчетным данным, также могут содержать фракцию мелких частиц со средним размером 2.4–3.8 нм. Подобное сочетание различных подходов и методов к идентификации размерных характеристик наночастиц позволяет в полном объеме оценить и спрогнозировать потенциальные возможности их применения вследствие жесткой зависимости физико-химических, биологических свойств (в том числе токсичность) наночастиц от их морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали арабиногалактан лиственницы Сибирской (*Larix Sibirica*), выделенный водной экстракцией из растительного сырья. Очистку выделенного арабиногалактана от фе-

нольных примесей осуществляли фильтрованием его водного раствора через полиамидный сорбент. Коммерческие реактивы (Реахим) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KOH , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ использовали без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, оснащенный зеркалом Геббеля, с Cu -излучением в режиме locked Coupled, с экспозицией 1 с для фазового анализа и 3 с для расчета параметра ячейки и размера области когерентного рассеивания. Спектры поглощения 0.2%-ных водных растворов Bi_2Te_3 -содержащих нанокompозитов на основе арабиногалактана регистрировали относительно дистиллированной воды в кварцевой кювете 1 см в интервале длин волн 190–1000 нм на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе Leo 906 E. Для микроскопического исследования навеску анализируемого образца массой 2–3 мг растворяли в H_2O . Разбавление производили до оптической плотности конечного раствора 0.1. Далее каплю полученного раствора нанокompозита помещали на формваровую пленку-подложку с последующим высушиванием на воздухе и микроскопическим исследованием. Для измерения размера частиц использовали программу IPWin45. Размерное распределение наночастиц определяли статистической обработкой не менее 7 микрофотографий разных полей анализируемой подложки для получения данных о размере 900–1000 частиц.

Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM 3000 с X-ray детектором SDD XFlash 430-4 и на CHNS-анализаторе Flash 2000 Thermo Scientific.

Гидродинамические радиусы (R_h) наночастиц Bi_2Te_3 и макромолекул исходного арабиногалактана определяли методом динамического рассеяния света на корреляционном спектрометре Photocor Compact-Z (источник света – термостабилизированный полупроводниковый лазер мощностью 20 мВт с длиной волны λ 638 нм) под углом 90° . Растворы для анализа готовили разбавлением 5 мг образца в 10 мл дистиллированной воды, предварительно отфильтрованной через шприце-

вой фильтр, после чего полученный разбавленный раствор еще раз очищали фильтрованием через шприцевой фильтр (0.22 мкм). Время каждого измерения составляло не менее 200 с. Измерение производили в трехкратной повторности. Время измерения составляло не менее 200 с. Измерение производили в трехкратной повторности. Анализ автокорреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals.

Синтез теллурид-анионов из порошкового элементарного теллура. К 0.160 г KOH добавляли 1 мл $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при постоянном перемешивании доводили температуру реакционной среды до 70°C . После этого, продув реакционную смесь аргоном, добавляли 0.180 г порошкового элементарного теллура и выдерживали данную смесь в течение 30 мин при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона до полного растворения теллура. Полученная смесь имела бордово-красное окрашивание и содержала ионы Te^{2-} .

Синтез Bi_2Te_3 -содержащих нанокompозитов (общая методика). Для получения нанокompозитов к 1.8%-ному водному раствору арабиногалактана добавляли 15–60 мг $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и выдерживали полученную смесь при постоянном перемешивании при 35°C в течение 15 мин. После этого добавляли 35–140 мкл реакционной смеси, содержащей ионы Te^{2-} и перемешивали полученную смесь в течение 20 мин при 35°C , после чего смесь высаживали этиловым спиртом. Осадок отфильтровывали, промывали и сушили. Выход нанокompозитов составил 78–92%. Содержание теллурида висмута в образцах 3.6–10.1%. **Арабиногалактан.** Найдено, %: Н 6.1, С 41.5, О 52.4. **АГ/ Bi_2Te_3 НЧ (3.6%).** Найдено, %: Н 7.2, С 40.9, О 48.1, зола 3.6. **АГ/ Bi_2Te_3 НЧ (5.1%).** Найдено, %: Н 5.6, С 39.7, О 49.6, зола 5.1. **АГ/ Bi_2Te_3 НЧ (10.1%).** Найдено, %: Н 6.9, С 39.0, О 44.0, зола 10.1.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лесничая Марина Владимировна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8385-3935>

Жмурова Анна Валерьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1804-1735>

БЛАГОДАРНОСТЬ

В экспериментах использовали материалы и оборудование Байкальского аналитического цен-

тра коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Центра коллективного пользования Лимнологического института СО РАН и Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии СО РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках выполнения проектов госзадания Иркутского института химии СО РАН (№ АААА-А19-119022690046-4, ААА-А-А16-116112510011-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Min G., Rowe D.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. N 6. P. 860. doi 10.1063/1.1306652
2. Hubbard W.A., Mecklenburg M., Lodico J.J., Chen Y., Ling X.Y., Patil R., Kessel W.A., Flatt G.J.K., Chan H.L., Vareskic B., Bal G., Zutter B., Regan B.C. // *ACS Nano*. 2020. Vol. 14. N 9. P. 11510. doi 10.1021/acsnano.0c03958
3. Zhang D., Wang Y., Yang Y. // *Small*. 2019. Vol. 15. N 32. P. 1805241. doi 10.1002/smll.201805241
4. *Advanced topological insulators* / Ed. H. Luo. Beverly: Scrivener Publishing, 2019. P. 45.
5. Mamur H., Bhuiyan M.R.A., Korkmaz F., Nil M. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018. Vol. 82. P. 4159. doi 10.1016/j.rser.2017.10.112
6. He M., Qiu F., Lin Z. // *Energ. Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. N 6. P. 1352. doi 10.1039/c3ee24193a
7. Fu J., Song S., Zhang X., Cao F., Zhou L., Li X., Zhang H. // *Crystengcomm*. 2012. Vol. 14. N 6. P. 2159. doi 10.1039/c2ce06348d
8. Chatterjee K., Mitra M., Kargupta K., Ganguly S., Banerjee D. // *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24. N 21. P. 215703. doi 10.1088/0957-4484/24/21/215703
9. Pradhan S., Das R., Bhar R., Bandyopadhyay R. // *J. Nanopart. Res.* 2017. Vol. 19. N 2. P. 69. doi 10.1007/s11051-017-3745-6
10. Tang M., Zhang J.-Y., Bi S., Hou Z.-L., Shao X.-H., Zhan K.-T., Cao M.-S. // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2019. Vol. 11. N 36. P. 33285. doi 10.1021/acsmi.9b13775
11. Ji X., Zhang B., Tritt T.M., Kolis J.W., Kumbhar A. // *J. Electron. Mater.* 2007. Vol. 36. N 7. P. 721. doi 10.1007/s11664-007-0156-y
12. Rashad M.M., El-Dissouky A., Soliman H.M., Elseman A.M., Refaat H.M., Ebrahim A. // *Mater. Res. Innov.* 2018. Vol. 22. N 6. P. 315. doi 10.1080/14328917.2017.1320838
13. Pelz U., Kaspar K., Schmidt S., Dold M., Jagle M., Pfaadt A., Hillebrecht H. // *J. Electron. Mater.* 2012. Vol. 41. N 6. P. 1851. doi 10.1007/s11664-012-2099-1
14. Srivastava P., Singh K. // *J. Exp. Nanosci.* 2013. Vol. 9. N 10. P. 1064. doi 10.1080/17458080.2012.762122
15. Yokoyama S., Sato K., Muramatsu M., Yamasuge T., Itoh T., Motomiya K., Takahashi H., Tohji K. // *Adv. Powder Technol.* 2015. Vol. 26. N 3. P. 789. doi 10.1016/j.apt.2015.02.002
16. Liu Y., Wang Q., Pan J., Sun Y., Zhang L., Song S. // *Chem.-Eur. J.* 2018. Vol. 24. N 39. P. 9765. doi 10.1002/chem.201801611
17. Александрова Г.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.Г. // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. Вып. 10. С. 1712; Александрова Г.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 10. P. 2369. doi 10.1134/S1070363217100188
18. Petrova M.V., Kiryutin A.S., Savelov A.A., Lukzen N.N., Yurkovskaya A.V., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I., Vieth H.M., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G., Trofimov B.A. // *Appl. Magn. Res.* 2011. Vol. 41. N 2–4. P. 525. doi 10.1007/s00723-011-0241-5
19. Лесничая М.В., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Граскова И.А., Газизова А.В., Перфильева А.И., Ножкина О.А., Сухов Б.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. Т. 68. № 12. С. 2245; Lesnichaya M.V., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Graskova I.A., Gazizova A.V., Perfilyeva A.I., Nozhkina O.A., Sukhov B.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. N 12. P. 2245. doi 10.1007/s11172-019-2694-x
20. Дубровина В.И., Медведева С.А., Витязева С.А., Колесникова О.Б., Александрова Г.П., Гуцол Л.О., Грищенко Л.А., Четверякова Т.Д. Структура и иммуномодулирующее действие арабиногалактана лиственницы сибирской и его металлопроизводных. Иркутск: Аспринт, 2007. С. 140.
21. Жмурова А.В., Зеленков Л.Е., Илларионов А.И., Шендрик Р.Ю., Сапожников А.Н., Клименков И.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. // *География и природные ресурсы*. 2016. Вып. 56. С. 169.
22. Dongol M., El-Nahass M.M., El-Denglawey A., Elhady A.F., Abuelwafa A.A. // *Cur. Appl. Phys.* 2010. Vol. 12. N 4. P. 1178. doi 10.1016/j.cap.2012.02.051
23. Singh J., Verma V., Kumar R., Sharma S., Kumar R. // *Mater. Res. Express*. 2019. Vol. 6. N 8. P. 085039. doi 10.1088/2053-1591/ab195c
24. Bejenari I., Kantser V., Balandin A.A. // *Phys. Rev. (B)*. 2010. Vol. 81. N 7. P. 075316. doi 10.1103/physrevB.81.075316
25. Brus L. // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. N 12. P. 2555.
26. Pesika N.S., Stebe K.J., Searson P.C. // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15. N 15. P. 1289. doi 10.1002/adma.200305104

Synthesis and Characterization of Water-Soluble Arabinogalactane-Stabilized Bismuth Telluride Nanoparticles

M. V. Lesnichaya ^{a,*}, A. V. Zhmurova^a, and A. N. Sapozhnikov^b

^aA.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

^bA.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: mlesnichaya@mail.ru

Received April 23, 2021; revised June 1, 2021; accepted June 4, 2021

Water-soluble nanocomposites consisting of arabinogalactane-stabilized Bi₂Te₃ nanoparticles with an average size of 32–44 nm were synthesized from telluride-anions as a tellurizing agent obtained in the N₂H₄·H₂O–KOH system and natural polysaccharide arabinogalactane as stabilizing ligand. It was found that the phase composition, shape and average size of Bi₂Te₃ nanoparticles are determined by the conditions of their synthesis. An increase in the quantitative ratio of AG/Bi³⁺/Te²⁻ is characterized by a decrease in the degree of sphericity and an increase in the average size of Bi₂Te₃ nanoparticles, as well as the transition of the nanocomposite AG/Bi₂Te₃NPs from the amorphous to the amorphous-crystalline state.

Keywords: arabinogalactan, nanocomposites, nanoparticles, bismuth telluride, dynamic light scattering