УДК 544.77.023.523

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

О. Е. Журавлев^{1,*}, Н. Ю. Рассказова¹, Е. С. Суратова¹, А. Ю. Карпенков¹

¹ Тверской государственный университет, Садовый пер. 35, Тверь, 170002 Россия *e-mail: pifchem@mail.ru

> Поступило в редакцию 30 сентября 2022 г. После доработки 30 сентября 2022 г. Принято к печати 3 ноября 2022 г.

Проведен синтез наночастиц сульфида цинка – квантовых точек – из водных растворов сульфида натрия и сульфата цинка с использованием пиридиниевых ионных жидкостей. Определены средние размеры наночастиц сульфида цинка методами УФ спектроскопии, рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии. Изучено влияние структуры и концентрации пиридиниевых ионных жидкостей с одноименным тетрафторборат-анионом на размер наночастиц сульфида цинка. Установлено влияние концентрации прекурсоров на размер образующихся наночастиц в золе.

Ключевые слова: квантовые точки, ионные жидкости, синтез, наночастицы сульфида цинка

DOI: 10.31857/S0044460X23020166, EDN: QCOGBW

В последние годы синтез полупроводниковых наноструктур привлекает большое внимание изза их превосходных оптических, электрических и магнитных свойств [1]. Наиболее ярким свойством полупроводниковых квантовых точек является сильное изменение оптических свойств в зависимости от их размера [2]. Среди полупроводников II-IV групп большое внимание привлекают GeS, SnS и ZnS в связи с их потенциальным применением в качестве фотопреобразователей, инфракрасных датчиков, фотоэлектрических и оптических системах [3-5]. Эти свойства делают исследования полупроводниковых квантовых точек привлекательными в области нанотехнологий. Сульфид цинка является широко исследуемым полупроводником с высоким показателем преломления и высоким пропусканием в видимой области спектра. На данный момент нанокристаллы ZnS, как индивидуальные частицы, так и легированные различными добавками, применяются в электронно-лучевых трубках, лазерах, в качестве люминофора в тонкопленочных электролюминесцентных устройствах, а также в качестве основного компонента в светоизлучающих диодах (LED) [6–11].

Ионные жидкости часто обсуждаются в контексте «зеленой» химии. Они представляют собой органические соли, состоящие из ионов, с температурой плавления ниже 100°С. Ионные жидкости часто содержат объемные и асимметричные анионы и катионы. Слабые межмолекулярные взаимодействия и равномерное распределение заряда приводит к низкой температуре плавления [12]. Ионные жидкости обладают высокой полярностью, низким давлением пара, высокой ионной проводимостью, низкой токсичностью и термостойкостью [13]. Исследования по использованию ионных жидкостей в качестве растворителей начались лишь недавно и их применение в синтезе неорганических материалов значительно менее изучено по сравнению с исследованиями в органическом синтезе и катализе. Особое преимущество использования ионных жидкостей в качестве среды для синтеза наночастиц по сравнению с классическими растворителями заключается в том, что можно отказаться от добавления стабилизаторов и поверхностно-активных веществ. Это вызвано тем, что молекулы ионной жидкости взаимодействуют с поверхностью наночастиц и тем самым проявляют стабилизирующее действие за счет предотвращения агрегации [14, 15].

В литературе имеются данные по синтезу квантовых точек сульфида кадмия и цинка с использованием имидазолиевых, холиниевых и пирролидиниевых ионных жидкостей [16], наночастиц Sb₂Te₃ в имидазолиевых ионных жидкостях с галоидными анионами и бис(трифторметилсульфанил) имид-анионом [17]. Авторам работы не известны систематические исследования, рассматривающие влияние структуры и концентрации ионных жидкостей на размеры наночастиц сульфида цинка.

Цель работы – синтез квантовых точек сульфида цинка с использованием пиридиниевых ионных жидкостей и установление влияния концентрации прекурсоров и структуры ионной жидкости на размеры полученных наночастиц. Для получения наночастиц сульфида цинка был выбран метод коллоидного синтеза, поскольку он обладает рядом преимуществ: возможность контролировать процесс роста наночастиц, например, с помощью варьирования температурных параметров; получать наночастицы в виде порошка; относительно невысокие температуры синтеза; позволяет синтезировать наночастицы с небольшим разбросом геометрических параметров (дисперсия среднего размера 5–10 %).

В качестве ионных жидкостей, для синтеза наночастиц сульфида цинка были выбраны тетрафторбораты 1-алкилпиридиния с длиной алкильной цепи 10 и 12 атомов углерода. Органический катион в пиридиниевых ионных жидкостях содержит ароматическое ядро, которое может участвовать в стекинг-взаимодействиях. Алифатические длинноцепочечные заместители могут участвовать в ван-дер-ваальсовых взаимодействиях. Протоны кольца пиридина в положении 2 и 4 обладают повышенной кислотностью и склонны к образованию водородных связей. За счет комплекса межмолекулярных взаимодействий формируется особая молекулярная структура ионных жидкостей, что оказывает влияние, в частности, на процессы формирования и устойчивость наночастиц, получаемых в ионных жидкостях.

Для оценки среднего размера наночастиц полупроводника по величине сдвига края фундаментального поглощения спектральным методом [18] были получены спектры поглощения в УФ области золей сульфида цинка. Для этого во время синтеза наночастиц после очередного добавления прекурсоров (0.1 М. растворы ZnSO₄ и Na₂S) из реакционной среды отбирали аликвоту золя и записывали спектр поглощения в области 200–380 нм. Графически находили длину волны максимума поглощения и рассчитывали значение энергии E_i , которое использовали для расчета размера наночастиц в золе по формуле (1) с использованием эффективной модели Бруса [19, 20].

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

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); m_e^* и m_h^* – эффективные массы электрона в зоне проводимости и дырок в валентной зоне (m_e^* 0.34, m_h^* 0.5), m_0 – масса покоя электрона, равная 9.1×10⁻³¹ кг. Расчет размеров наночастиц полупроводников по формуле (1) возможен только в том случае, если размер частиц составляет не более 35 нм, что соответствует максимуму поглощения в УФ спектре 340 нм.

Наличие в УФ спектрах золей сульфида цинка единственной полосы поглощения для каждой концентрации наночастиц (рис. 1а) указывает на низкую полидисперсность золей, полученных в среде 1-децилпиридинийтетрафторбората. Увеличение концентрации реагентов и. соответственно концентрации частиц ZnS в золе, приводит к смещению полос поглощения в коротковолновую область УФ спектра, что свидетельствует об уменьшении размеров наночастиц. Такой эффект может быть вызван тем, что очередная порция прекурсоров в системе не расходуется на доращивание уже существующих частиц в золе, а приводит к появлению новых. Напротив, наличие нескольких полос поглощения в спектре золей сульфида цинка, полученного в среде 1-додецилпиридинийтетрафторбората, свидетельствует о полидисперс-



Рис. 1. Спектры УФ поглощения золей сульфида цинка в 10%-ных растворах тетрафторборатов 1-децилпиридиния (а) и 1-додецилпиридиния (б) в ацетонитриле при c_{M} (ZnS), ммоль/л: 1 - 0.7, 2 - 1.3, 3 - 2.5, 4 - 3.7, 5 - 4.8.



Рис. 2. Зависимость размера наночастиц ZnS в золях от концентрации ионной жидкости: 1-децилпиридинийтетрафторбората (а) и 1-додецилпиридинийтерафторбората (б).

ности системы (рис. 1б). При концентрации исходных реагентов в реакционной смеси 0.7 ммоль/л образуются частицы со средним размером 3.2 нм, при увеличении концентрации реагентов до 3.7 ммоль/л средний размер частиц составляет 5.1 нм.

Данные по размерам наночастиц в золях, полученные методом УФ спектроскопии, представлены на рис. 2. В растворах 1-децилприидиний тетрафторбората (рис. 2а) преимущественно наблюдается образование наночастиц с размерами 2.7– 3.7 нм. Размер наночастиц практически не зави-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 93 № 2 2023

сит от концентрации ионной жидкости в растворе. Напротив, в растворах 1-додецилпиридинийтетрафторбората (рис. 2б) наблюдается образование наночастиц больших размеров (4–8 нм), уже при малых концентрациях прекурсоров в золе. При увеличении концентрации продолжается процесс роста наночастиц вплоть до 20–22 нм. В отсутствии ионной жидкости в золе не удалось зафиксировать образование наночастиц сульфида цинка методом УФ-спектроскопии, что указывает на размер частиц более 35 нм.



Рис. 3. ИК спектры сульфида цинка, выделенного из чистого растворителя (*1*), 10%-ного раствора 1-децилпиридинийтетрафторбората (*2*) и 10%-ного раствора 1-додецилпиридинийтетрафторбората (*3*).

Такое влияние ионных жидкостей на устойчивость золей сульфида цинка может быть вызвано адсорбцией их молекул на поверхности наночастиц, поскольку в структуре изученных ионных жидкостей присутствует длинноцепочечный углеводородный фрагмент. Адсорбированные молекулы ионных жидкостей на поверхности наночастиц сульфида цинка препятствуют сближению и агрегированию частиц, а также могут оказывать влияние на доращивание наночастиц в золе. В пользу этой гипотезы указывают данные ИК спектроскопии (рис. 3) сульфида цинка, полученного в растворах ионных жидкостей и воде.

В спектре сульфида цинка, полученного в воде, присутствуют только полосы поглощения, соответствующие связям в молекуле воды $v_{O-H} \approx 3350$, δ_{O-H} 1640 см⁻¹. (адсорбированная влага). Напротив, в ИК спектрах сульфида цинка, полученного в растворах ионных жидкостей, наблюдаются характеристические полосы органического катиона ионной жидкости 3100–3000 (С–H_{Ar}), 3000– 2850 (С–H_{Alk}), 1500–1450 см⁻¹ (С–С_{Ar}), а также полоса поглощения тетрафторборат-аниона при 1100–1000 см⁻¹.

Для оценки фазового состава и среднего размера частиц сульфида цинка, проведены исследования нанопорошков методом рентгеновской дифракции. Все синтезированные образцы ZnS имели



Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов ZnS, полученного в 10- и 20%-ных растворах 1-децилпиридинийтетрафторбората (1, 2) или 1-додецилпиридинийтетрафторбората (3, 4).

кубическую решетку типа ВЗ (пространственная группа 216) с периодом решетки *а* 0.5322– 0.5326 нм, что хорошо согласуется с результатами работы [21]. Рентгенограммы ZnS представлены на рис. 4. *Пунктирными* линиями обозначены положения рефлексов, соответствующих фазе ZnS (структурный тип сF8/3). На вставке показан пик (111) с наивысшей интенсивностью, на котором обозначены параметры θ и β, которые использовались для определения размера кристаллитов.

Все экспериментальные спектры характеризуются очень широкими дифракционными отражениями. Размер кристаллитов *D* в нанопорошках сульфида цинка определялся с использованием уравнения Шеррера [22–24] по уширению дифракционных отражений (2).

$$D = \frac{\psi\lambda}{\beta\cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)},\tag{2}$$

где ψ – коэффициент Шеррера (0.9 для сферических частиц), β – интегральная ширина дифракционного пика – полная ширина на полувысоте (FWHM) пиков соответствующих отражений при геометрии 20.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Ионная жидкость	Концентрация, %	Фаза, пространственная группа	Период решетки, нм	<i>D</i> , нм
1-Децилпиридиния тетрафторборат	10	ZnS, 216	0.5322	2.08
	20	ZnS, 216	0.5326	2.01
1-Додецилпиридиния тетрафторборат	10	ZnS, 216	0.5325	2.05
	20	ZnS, 216	0.5322	2.06

Таблица 1. Условия получения и характеристики сульфида цинка

Найденные таким способом средние размеры наночастиц лежат в очень узком интервале от 2.01 до 2.06 нм (табл. 1), и почти не зависят от структуры и концентрации использованных ионных жидкостей.

По данным атомно-силовой микроскопии (рис. 5), сульфид цинка, полученный в 10%-ном растворе N-децилпиридинийтетрафторбората, имеет нанокристаллическую структуру с видимым размером наночастиц от 20 до 80 нм. Результаты атомно-силовой микроскопии в совокупности с данными когерентного рассеяния (данные рентгеновской дифракции) свидетельствуют о сильной агломерации нанопорошков сульфида



Рис. 5. АСМ-Изображение наноструктуры ZnS, полученного в 10%-ном растворе N-децилпиридинийтетрафторбората.

цинка. По-видимому, причиной агломерации является гидрофобность поверхности синтезированных наночастиц ZnS.

Сопоставляя размеры наночастиц, полученные разными методами, можно заключить, что метод УФ спектроскопии дает завышенные результаты по сравнению с методом рентгеновской дифракции, что может быть обусловлено агрегацией наночастиц в золе. Средний размер наночастиц слабо зависит от концентрации исследуемых ионных жидкостей в растворе. Значительный рост размеров наночастиц сульфида цинка наблюдается лишь в среде 1-додецилпиридинийтетрафторбората при концентрациях наночастиц выше 3.5 ммоль/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на Фурье-спектрометре ALPHA. Сульфид цинка перед записью ИК спектров отделяли из золя центрифугированием и 3 раза промывали водой, затем сушили в вакууме в течение 24 ч. Спектры золей сульфида цинка в УФ области получали на спектрофотометре СФ-56 (Ломо), толщина оптического слоя – 1 см. Элементный анализ проводили на анализаторе PerkinElmer CHNS/O PE 2400-II. Рельеф поверхности нанокристаллического сульфида цинка, выделенного из золей, получали на атомно-силовом микроскопе Solver Next на подложке из стекла. Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-7.0. Используемый дифрактометр модифицирован системой быстрой регистрации на основе линейного стрипового позиционно-чувствительного детектора Mythen 1K (Dectris Ltd., Швейцария). Данная система увеличивает быстродействие прибора на два порядка при сохранении углового разрешения.

Высокое энергетическое разрешение детектора, подавляющее вторичный рентгенфлуоресцентный фон, позволяет получать значительное улучшение отношения сигнал/шум, т. е. более высокую контрастность спектра и, как следствие, более низкий предел обнаружения фазы в образце. В качестве источника рентгеновского излучения использовали рентгеновскую трубку с CuK_{α} -излучением ($\lambda 0.1540598$ нм). Параметры элементарной ячей-ки определяли по отражениям в области углов 20 15–105°. Диагностику состава проводили методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров. Количественный анализ включал в себя полнопрофильную обработку рентгеновских картин от неориентированного препарата.

Для получения наночастиц сульфида цинка использовали ZnSO₄·7H₂O (ЧДА) и Na₂S·9H₂O (ЧДА) в виде растворов с концентрацией 0.1 моль/л. В качестве среды для синтеза использовали 10- и 20%-ные растворы ионных жидкостей – тетрафторборатов 1-алкилпиридиния в ацетонитриле.

Синтез квантовых точек проводили «двойным капельным методом» [25]. Суть данного метода заключается в том, что прекурсоры в виде растворов вводятся в систему одновременно по каплям при интенсивном перемешивании. Из реакционного объема они выводятся в виде образовавшегося нерастворимого соединения (наночастиц сульфида цинка), после чего добавляется новая порция прекурсоров. Таким образом, образование каждой новой порции частиц происходит в одних и тех же условиях при низкой концентрации реагирующих веществ, и при этом удается получить высокую концентрацию сульфида цинка в золе.

Синтез тетрафторборатов 1-алкиллпиридиния. В минимальном количестве воды растворяли 0.02 моля хлорида 1-алкилпиридиния, затем по каплям при перемешивании добавляли эквимолярное количество тетрафторбората натрия. В результате реакции образуются 2 фазы: верхняя – водный раствор NaCl, нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяли на делительной воронке. Промывали небольшим количеством воды и сушили в вакууме в течение 24 ч. Полученные ионные жидкости представляли собой прозрачные кристаллы, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т. д.). В работе полученные ионные жидкости использовали без дополнительной очистки.

1-Децилпиридинийтетрафторборат. Выход 93%. ИК спектр, v, см⁻¹: 3049 (С-Н_{Ar}), 2956, 2854 (С-Н_{Alk}), 1488, 1463 (С-С_{Ar}), 1451, 1378 [δ(С-H_{Alk})], 1070, 1037 (ВF₄). Найдено, %: С 58.6; H 8.5; N 4.7. С₁₅Н₂₆ВF₄N. Вычислено, %: С 58.6; H 8.9; N 4.6.

1-Додецилпиридинийтетрафторборат (2). Выход 88%. ИК спектр, v, см⁻¹: 3047, 3012 (С– H_{Ar}), 2914, 2850 (С– H_{Alk}), 1487, 1472 (С– C_{Ar}), 1435, 1367 [δ (С– H_{Alk})], 1072, 1035 (ВF₄). Найдено, %: С 61.1; H 9.4; N 4.1. С₁₇ H_{30} ВF₄N. Вычислено, %: С 61.0; H 9.0; N 4.2.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Журавлев Олег Евгеньевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-6187-4287

Карпенков Алексей Юрьевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-8174-0964

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Е.М. Семеновой (Тверской государственный университет) за результаты атомно-силовой микроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ning J., Men K., Xiao G., Wang L., Dai Q., Zou B., Liu B., Zou G. // Nanoscale. 2010. Vol. 2 P. 1699. doi 10.1039/C0NR00052C
- Alivisatos A.P. // Science. 1996. Vol. 271. P. 933. doi 10.1126/science.271.5251.933
- Kindyak V.V., Koren N.N., Moiseenko V.V., Gremenok V.F. // Thin Solid Films. 1992. Vol. 207. P. 220. doi 10.1016/0040-6090(92)90127-W
- Reddy N.K., Devika M., Gopal E. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. Vol. 40. P. 359. doi 10.1039/ C7RA00041C
- Li S., Zheng J., Hu Z., Zuo S., Wu Z., Yan P., Pan F. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 72857. doi 10.1039/ C5RA14097H
- Ummartyotin S., Infahsaeng Y. // Ren. Sus. Engery Rev. 2016. Vol. 55. P. 17. doi 10.1016/j.rser.2015.10.120

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 93 № 2 2023

- Soltani N., Saion E., Hussein M.Z., Erfani M., Rezaee K., Bahmanrokh, G. J. // Inorg. Organomet. Polym. 2012. Vol. 22. P. 830. doi 10.1007/s10904-011-9645-9
- Zhao Y., Hong, J.-M., Zhu J.-J. // J. Cryst. Growth. 2004. Vol. 270. P. 438. doi 10.1016/j.jcrysgro.2004.06.036
- Ni Y., Yin G., Hong, J., Xu Z. // Mat. Res. Bull. 2004.
 Vol. 39. P. 1967. doi 10.1016/j.materresbull.2004.01.011
- Borah J.P., Barman J., Sarma K.C. // Chalcogenide Lett. 2008. Vol. 5. P. 201.
- Gayou V.L., Salazar-Hernández V.L., Delgado M.R., Zavala, G., Santiago P., Oliva A.I. // J. Nano Res. 2010. Vol. 9. P. 125. doi 10.4028/www.scientific.net/ JNanoR.9.125
- Welton T. // Green Chem. 2011. Vol. 13. P. 225. doi 10.1039/C0GC90047H
- Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. P. 3508. doi 10.1021/cr1003248
- Alammar T., Shekhah O., Wohlgemuth, J., Mudring, A.-V. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 18252. doi 10.1039/C2JM32849F
- Alammar T., Smetana V., Pei H., Hamm I., Wark M., Mudring, A.-V. // Adv. Sus. Sys. 2021. Vol. 5 doi 10.1002/adsu.202000180
- Leua M., Campbella P., Mudring A-V. // Green Chem. Let. Rev. 2021. Vol. 14. P. 128. doi 10.1080/17518253.2021.1875057
- 17. Schaumann J., Loor M., Ünal D., Mudring A., Heimann S., Hagemann U., Schulz S., Maculewicze F.,

Schierning G. // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 656. doi 10.1039/c6dt04323b

- Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattoussi H. // Nat. Mater. 2005. Vol. 4. N 6. P. 435. doi 10.1038/ nmat1390
- Tang H., Xu G., Weng L., Pan L., Wang L. // Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 1489. doi 10.1016/j. actamat.2003.11.030
- Yao W.T., Yu S.H., Wu Q.S. // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 623. doi 10.1002/adfm.200600239
- Chen Y., Zhang X., Jia C., Su Y., Li Q. // J. Phys. Chem. C 2009. Vol. 113. N 6. P. 2263. doi 10.1021/jp8091122
- 22. *West A.R.* Solid State Chemistry and its Applications. New York: John Wiley and Sons, 2014. 592 p.
- Peddis D., Orrù F., Ardu A., Cannas C., Musinu A., Piccaluga G. // Chem. Mater. 2012. Vol. 24. N 6. P. 1062. doi 10.1021/cm203280y
- 24. Muscas G., Singh G., Glomm W.R., Mathieu R., Kumar P.A., Concas G., Agostinelli E., Peddis D. // Chem. Mater. 2015. Vol. 27. N 6. P. 1982. doi 10.1021/ cm5038815
- Жиленко М.П., Лупандина К.В., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 7. С. 1277; Zhilenko M.P., Lupandina K.V., Ehrlich H.V., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. N 7. P. 1307. doi 10.1007/s11172-010-0239-4

Synthesis of Zinc Sulfide Nanoparticles Using Pyridinium Ionic Liquids

O. E. Zhuravlev^{a,*}, N. Yu. Rasskazova^a, E. S. Suratova^a, and A. Yu. Karpenkov^a

^a Tver State University, Tver, 170002 Russia *e-mail: pifchem@mail.ru

Received September 30, 2022; revised September 30, 2022; accepted November 3, 2022

Zinc sulfide nanoparticles (quantum dots) were synthesized from aqueous solutions of sodium sulfide and zinc sulfate using pyridinium ionic liquids. The average sizes of zinc sulfide nanoparticles were determined by UV spectroscopy, X-ray diffraction, probe and scanning electron microscopy. The influence of the structure and concentration of pyridinium ionic liquids with the tetrafluoroborate anion of the same name on the size of zinc sulfide nanoparticles has been studied. The effect of the precursor concentration on the size of the nanoparticles formed in the ash was established.

Keywords: quantum dots, ionic liquids, synthesis, zinc sulfide nanoparticles