

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРЕКУРСОРОВ И РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННОГО В СРЕДЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

© О. Е. Журавлев, Н. И. Кротова, Л. И. Ворончихина

Тверской государственный университет,
170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35
E-mail: pifchem@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 марта 2019 г.
После доработки 2 ноября 2019 г.
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Предложен метод получения наночастиц полупроводника ZnS — «квантовых точек» в среде ионной жидкости — тетрафторбората N-децилтиридиния. Определены средние размеры наночастиц методами УФ-спектроскопии, динамического светорассеяния и зондовой микроскопии. Показано, что в среде ионной жидкости достигается высокая пороговая концентрация наночастиц, увеличение концентрации прекурсоров в реакционной смеси ведет к росту среднего размера наночастиц. Ультразвуковая обработка способствует понижению полидисперсности зольей и приводит к образованию устойчивых зольей с большей концентрацией наночастиц.

Ключевые слова: квантовые точки; ионные жидкости; синтез; наночастицы сульфида цинка
DOI: 10.31857/S0044461820030044

Как наночастицы в целом, так и полупроводниковые квантовые точки (КТ), в частности, все чаще используются в самых разных областях науки и техники [1–3]. В последнее десятилетие растет внимание к применению квантовых точек в высокотехнологичной медицинской диагностике [4, 5], что увеличивает актуальность исследований их свойств и методов синтеза [6, 7]. Особыми оптическими характеристиками квантовых точек являются узко варьируемые эмиссионные линии спектра, широкие спектры возбуждения, устойчивость к фотоокислению и высокие квантовые выходы [8, 9].

В настоящее время разработаны различные методики коллоидного синтеза квантовых точек ZnS [10–13]. Основными недостатками этих методов является применение токсичных металлоорганических пре-

курсоров (например, диэтилдитиокарбамата свинца, диэтилцинка, диметилкадмия и др.) и органических реагентов (триоктилфосфин и другие производные фосфора), а также проведение синтеза при высоких температурах (200–350°C), поэтому представляет интерес разработка новых методов синтеза с использованием менее токсичных прекурсоров и в более мягких условиях. Одним из возможных направлений разработок может являться использование ионных жидкостей для формирования и стабилизации наночастиц [14–16]. Благодаря высокой поляризуемости ионные жидкости обладают хорошей растворяющей способностью и высокой степенью сольватации ионов металлов [17].

Цель работы — изучение влияния концентрации ионной жидкости, ультразвуковой обработки и кон-

центрации прекурсоров на размеры наночастиц ZnS , полученных в среде ионной жидкости — тетрафторборате *N*-децилпиридиния.

Экспериментальная часть

Для получения наночастиц ZnS использовали $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). В качестве среды для синтеза использовались растворы ионной жидкости (тетрафторбората *N*-децилпиридиния), синтезированной по методике [18], в этиловом спирте и ацетонитриле. При постоянном перемешивании одновременно по каплям вводили прекурсоры — свежеприготовленные 0.1 М растворы ZnSO_4 и Na_2S . Через 5 мин отбирали пробу золя и определяли размер наночастиц методом УФ-спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР) и сканирующей зондовой микроскопии.

ИК-спектры ионной жидкости, а также ZnS , выделенного из зольей, регистрировали на Фурье-спектрометре ALPNA. Спектры зольей ZnS в УФ-области получены на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО), толщина оптического слоя 1 см. Элементный анализ выполнялся на анализаторе Perkin Elmer CHNS/O PE 2400-II. Ультразвуковая обработка зольей выполнена в ультразвуковой ванне Techpan TYPE UM-2 (частота 25 кГц, мощность 150 Вт, время воздействия 5 мин). Данные динамического светорассеяния получены на приборе ZetaSizer Nano ZS фирмы Malvern, длина волны лазера 532 нм. Рельеф поверхности наночастиц ZnS получен на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 на подложке из слюды.

Синтез квантовых точек проводили «двойным капельным методом» [19]. Суть данного метода заключается в том, что реагенты в виде растворов высокой концентрации вводятся в систему по каплям, реагенты выводятся из реакционного объема в виде образовавшегося нерастворимого соединения (наночастиц), после чего добавляется новая порция реагента. Таким образом, образование каждой новой порции частиц происходит в одних и тех же условиях при низкой концентрации реагирующих веществ, при этом удается получить высокую концентрацию ZnS в золе. Данный метод является простым в исполнении, менее энергозатратен и более экспрессен по сравнению с существующими методиками коллоидного синтеза наночастиц полупроводников.

Для оценки среднего размера наночастиц полупроводника по величине сдвига края фундаментального поглощения [9] были получены спектры поглощения в УФ-области зольей ZnS . Во время синтеза нано-

частиц после очередного добавления прекурсоров (0.1 М растворы ZnSO_4 и Na_2S) из реакционной среды отбирали аликвоту золя и записывали спектр поглощения в области 200–420 нм (рис. 1). Графически находили длину волны максимума поглощения и рассчитывали значение энергии E_i , которая использовалась для расчета радиуса R наночастиц в золе:

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

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 $9.1 \cdot 10^{-31}$ кг.

Расчет размеров наночастиц полупроводников по формуле (1) возможен только в том случае, если размер частиц не более 35 нм, что соответствует максимуму поглощения в УФ-спектре 340 нм.

Обсуждение результатов

Наличие в структуре ионной жидкости целого комплекса межмолекулярных взаимодействий (электростатические взаимодействия, водородное связывание, стекинг-взаимодействия и ван-дер-ваальсовы силы) в совокупности приводит к формированию особой (доменной) структуры ионных жидкостей. Алкильные заместители катиона в структуре ионной жидкости формируют неполярные домены, а полярные анионы и ядра катионов — полярные области. За счет этого формируется особая молекулярная структура ионных жидкостей, что сказывается, в частности, на механизме формирования и устойчивости наночастиц, получаемых в ионных жидкостях. Ионная жидкость выступает одновременно и в качестве растворителя для прекурсоров, и как модификатор образующихся квантовых точек. За счет сильных кулоновских взаимодействий и хемосорбции органического катиона на дефектах кристаллической решетки образуется устойчивая связь ионной жидкости с поверхностью наночастиц, что способствует поддержанию флуоресценции и защищает наночастицы от фотоокисления.

Наличие нескольких полос поглощения в спектре зольей ZnS (рис. 1, спектр 1) свидетельствует о полидисперсности системы. Увеличение концентрации реагентов и соответственно концентрации частиц ZnS в золе приводит к смещению полос поглощения в

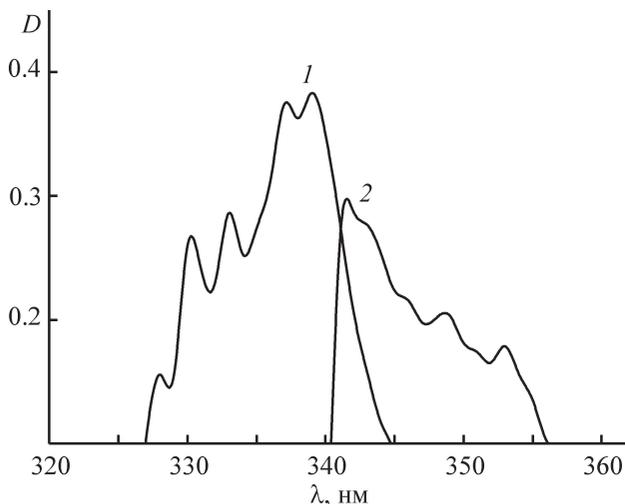


Рис. 1. Спектры УФ-поглощения золей ZnS в 20 мас%-ном спиртовом растворе тетрафторбората N-децилпиридиния.

c_M (ZnS) (ммоль·л⁻¹): 1 — 0.84, 2 — 3.31.

длинноволновую область УФ-спектра, что свидетельствует о росте среднего размера наночастиц. При концентрации исходных реагентов в реакционной смеси $0.84 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ образуются частицы со средним размером 7 нм, при увеличении концентрации реагентов до $3.31 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ средний размер частиц составляет >35 нм.

Для изучения влияния ультразвуковой обработки золей ZnS на размер образующихся наночастиц ZnS была проведена ультразвуковая обработка зо-

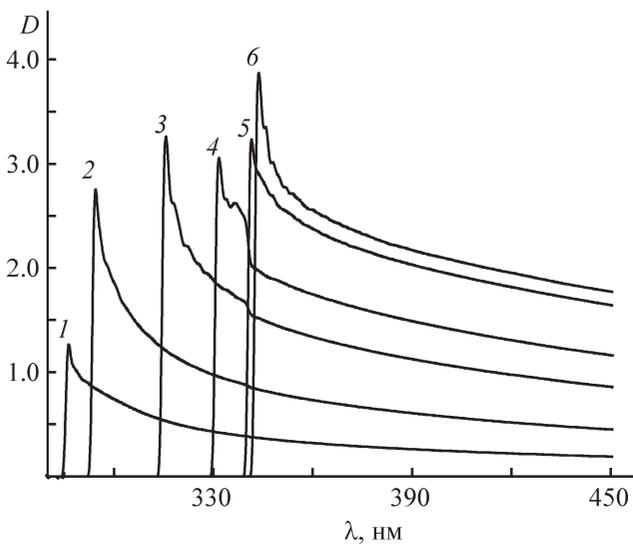


Рис. 2. Спектры УФ-поглощения золей ZnS в 20 мас%-ном спиртовом растворе тетрафторбората N-децилпиридиния после ультразвуковой обработки. c_M (ZnS) (ммоль·л⁻¹): 1 — 0.84, 2 — 3.31, 3 — 7.33, 4 — 12.83, 5 — 19.74, 6 — 27.98.

Влияние концентрации реагентов и ультразвуковой обработки на размер наночастиц в золе

c_M (ZnSO ₄) = c_M (Na ₂ S), ммоль·л ⁻¹	λ_{\max} , нм	d , нм
Без ультразвукового воздействия		
0.84	328	7.2
	330	7.9
	333	9.4
	337	13.8
	339	20.8
3.31	>340	>35
После воздействия ультразвуком		
0.84	286	3.3
3.31	294	3.6
7.33	316	5.1
12.83	332	8.8
19.74	339	20.8
27.98	340	34.4

лей после прибавления очередной порции реагентов в реакционную смесь. Как и в случае отсутствия ультразвуковой обработки (рис. 1), при увеличении концентрации наночастиц в золе происходит смещение полос поглощения УФ-спектра в длинноволновую область (рис. 2), что свидетельствует о росте среднего размера наночастиц. В спектре растворов с различной концентрацией наночастиц ZnS наблюдается одна полоса поглощения, что свидетельствует о низкой полидисперсности золей. В отсутствие ультразвукового воздействия при концентрации прекурсоров $0.84 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ наблюдается образование

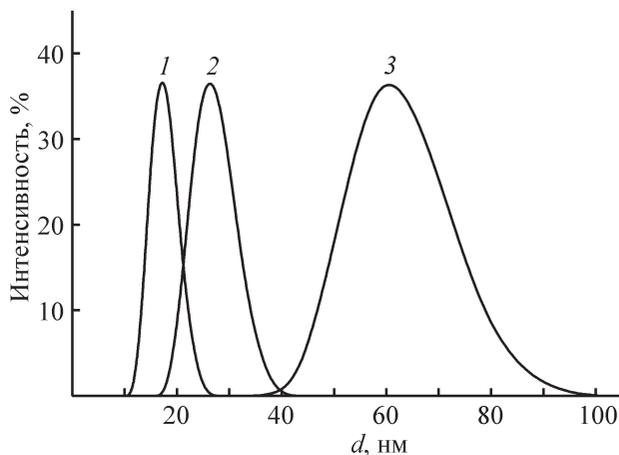


Рис. 3. Распределение по размерам наночастиц ZnS в 20 мас%-ном спиртовом растворе ионной жидкости после воздействия ультразвука. c_M (ZnS) (ммоль·л⁻¹): 1 — 12.83, 2 — 19.74, 3 — 27.98.

полидисперсной системы, на что указывают несколько полос поглощения в УФ-спектре (см. таблицу). Интенсивность полос в случае ультразвуковой обработки выше, чем в ее отсутствие, что свидетельствует о большей концентрации наночастиц в золе. Таким образом, при получении наночастиц ZnS в среде ионной жидкости целесообразно использование ультразвуковой обработки.

Размеры наночастиц в 20 мас%-ном спиртовом растворе ионной жидкости, определенные методом ДСР, составляют от 15 до 65 нм (рис. 3), однако эти результаты оказались завышены по сравнению с результатами, полученными из данных УФ-спектроскопии. Наблюдаемое расхождение размеров наночастиц ZnS может быть вызвано тем, что методом УФ-спектроскопии определяется размер непосредственно кристаллического ядра наночастиц полупроводника по величине сдвига края (максимума) фундаментального поглощения, в то время как методом ДСР определяется гидродинамический размер частиц [12, 18, 20].

Стабилизирующее действие ионной жидкости на золи ZnS может быть вызвано 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 ионов Zn^{2+} и S^{2-} происходит преимущественно в полярных областях (доменах) молекулярной структуры ионной жидкости. Протекание реакции в таких областях приводит к тому, что рост наночастиц образующегося ZnS ограничен размерами этих доменов, что значительно затрудняет взаимодействие наночастиц друг с другом, и как следствие наблюдается низкая дисперсия размеров наночастиц.

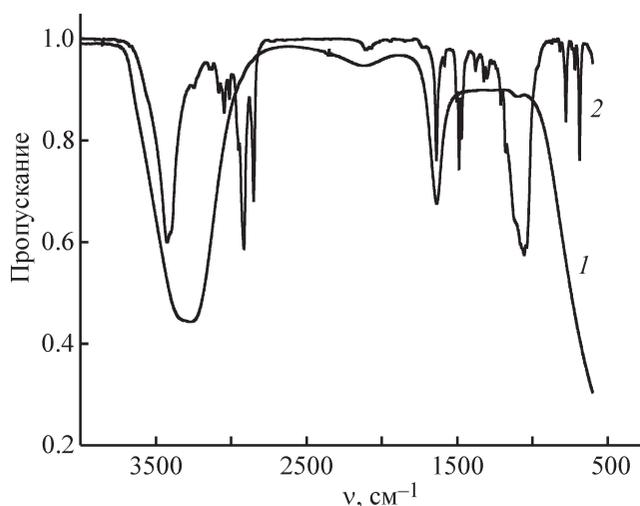


Рис. 4. ИК-спектры ZnS, выделенного из водного раствора (1) и из ионной жидкости (2).

Также стабилизирующее действие на золи может оказывать адсорбция молекул ионной жидкости на поверхности наночастиц. Адсорбированные молекулы ионной жидкости на поверхности наночастиц ZnS препятствуют сближению и агрегированию частиц. В пользу этой гипотезы свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (рис. 4).

В спектре ZnS, полученного из водного раствора, присутствуют только полосы поглощения, соответствующие связям в молекуле воды $\nu_{O-H} \approx 3350$, $\delta_{O-H} 1640 \text{ см}^{-1}$ (адсорбированная влага). В ИК-спектрах ZnS, выделенного из ионной жидкости, наблюдаются характеристические полосы органического катиона ионной жидкости ($C-H_{ap}$) 3055, ($C-H_{алиф}$) 2980, 2839, ($C-C_{ap}$) 1485, 1477 см^{-1} , а также интенсивная широкая полоса тетрафторборат-аниона 1059 см^{-1} .

Для установления влияния концентрации ионной жидкости на размер наночастиц был проведен синтез наночастиц ZnS в 10 и 30 мас%-ных растворах ионной жидкости в этиловом спирте в условиях ультразвуковой обработки. Из полученных данных (рис. 5) следует, что в 10 и 30 мас%-ных растворах ионной жидкости в сравнении с 20 мас%-ным раствором при увеличении концентрации прекурсоров происходит более значительный рост размеров наночастиц ZnS. Предположительно, такой результат может быть обусловлен тем, что при концентрации ионной жидкости в золе $< 20 \text{ мас}\%$ адсорбция молекул ионной жидкости на поверхности наночастиц ZnS происходит преимущественно в виде одиночных молекул. Образуется мономолекулярный адсорбционный слой. При увеличении концентрации ионной жидкости до 20 мас%

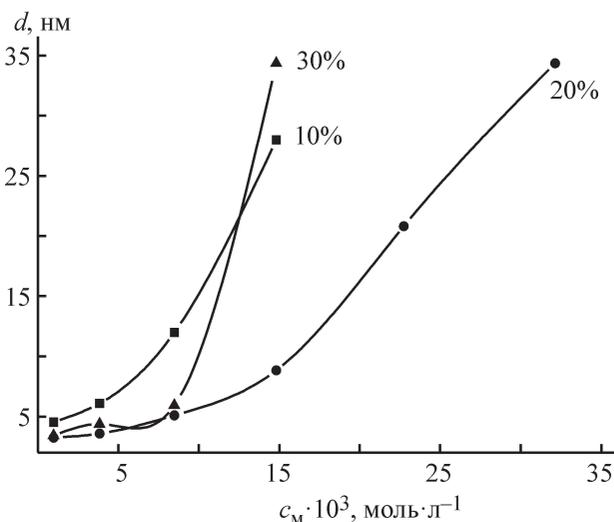


Рис. 5. Зависимость размеров наночастиц от концентрации ионной жидкости в растворе этилового спирта после ультразвукового воздействия в течение 5 мин.

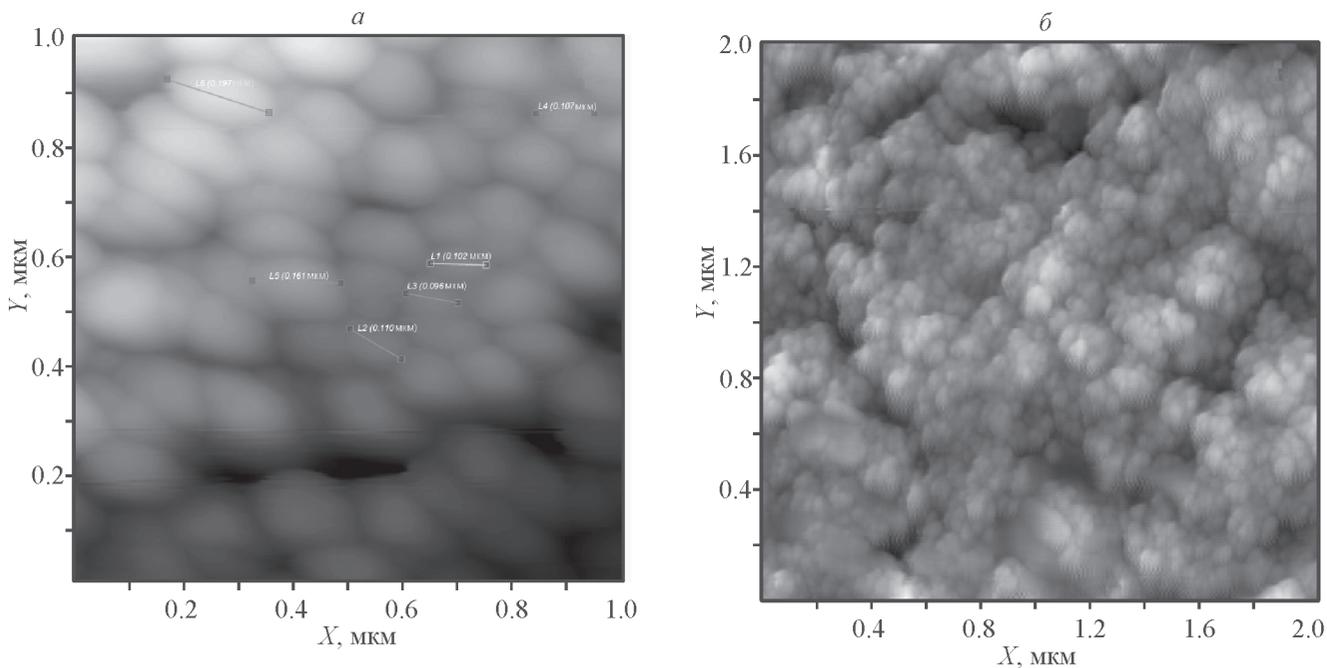


Рис. 6. Поверхность наночастиц ZnS на подложке из слюды, полученного с использованием ультразвуковой обработки и выделенного из растворов 30 мас%-ного ацетонитрила (а), 20 мас%-ного этилового спирта (б).

в растворе возможно образование сложных надмолекулярных систем (ансамблей из большого числа молекул ионной жидкости), которые также могут адсорбироваться на поверхности наночастиц, создавая тем самым значительный барьер для сближения и роста частиц в золе. Однако при переходе к более высоким (30 мас%) концентрациям ионной жидкости в золе такие надмолекулярные системы, адсорбированные на наночастицах и связанные с их поверхностью посредством нековалентных взаимодействий, частично десорбируются. Это приводит к сближению наночастиц и как следствие к их агрегации.

В результате синтеза наночастиц в растворах ацетонитрила образуются наночастицы большого размера, которые невозможно было зафиксировать методом УФ-спектроскопии (90–200 нм). Полученные в спиртовом растворе ионной жидкости частицы имеют значительно меньшие размеры — 20–80 нм (рис. 6). По-видимому, такой эффект можно объяснить тем, что защитный слой на поверхности наночастиц может разрушаться не только за счет механических воздействий, но и при термоактивированной десорбции молекул с поверхности в дисперсионную среду. Согласно представлениям о процессах адсорбции, вероятность перехода адсорбированных молекул в раствор тем выше, чем выше их абсолютное значение энергии в сольватной оболочке, состоящей из частиц дисперсионной среды. Другими словами, чем лучше растворяются молекулы ионной жидкости в

дисперсионной среде, тем активнее они десорбируются. При высокой поляризуемости молекул дисперсионной среды (в случае ацетонитрила) и наличии у них дипольного момента возможна конкуренция между ними и молекулами ионной жидкости при адсорбции на поверхности наночастиц. Диэлектрические проницаемости (ϵ) этилового спирта и ацетонитрила равны соответственно 25.2 и 37.4.* При возрастании диэлектрической проницаемости дисперсионной среды по отношению к диэлектрической проницаемости стабилизатора (в данном случае ионной жидкости) процессы десорбции молекул ионной жидкости с поверхности наночастиц усиливаются. В результате адсорбционный слой вокруг частиц становится более рыхлым и менее прочным, и как следствие понижается значение стерического фактора стабилизации коллоидной структуры золя [21].

Выводы

Проведение синтеза наночастиц ZnS в 20 мас%-ном растворе ионной жидкости при малых концентрациях реагентов приводит к образованию наночастиц со средним размером 7 нм, при увеличении концентрации образуются наночастицы с размерами

* Справочник химика. В 6 Т. / Под ред. В. П. Никольского. Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. Л.: Химия, 1966. С. 950, 956.

более 34 нм. Системы обладают высокой полидисперсностью. Использование ацетонитрила в качестве растворителя для данной ионной жидкости приводит к образованию наночастиц со средними размерами свыше 34 нм как в присутствии ультразвуковой обработки, так и без нее. Оптимальными условиями синтеза наночастиц являются использование спиртового раствора ионной жидкости концентрацией 20 мас% в совокупности с ультразвуковой обработкой.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00890.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Журавлев Олег Евгеньевич, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6187-4287>

Ворончихина Людмила Ивановна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

Кротова Наталья Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2143-6327>

Список литературы

- [1] Grainger D. W., Castner D. J. Nanobiomaterials and nanoanalysis: Opportunities for improving the science to benefit biomedical technologies // *Adv. Mater.* 2008. V. 20 P. 867–877. <https://doi.org/10.1002/adma.200701760>
- [2] Baer D. R., Gilmore I. Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities // *J. Vacuum Sci. & Technol. A.* 2013. V. 31. N 5. P. 50820. <https://doi.org/10.1116/1.4818423>
- [3] Baer D. R., Gaspar D. J., Nachimuthu P., Techane S. D., Castner D. G. Application of surface chemical analysis tools for characterization of nanoparticles // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V. 396. P. 983–1002. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3360-1>
- [4] Alivisatos P. The use of nanocrystals in biological detection // *Nat. Biotechnol.* 2004. V. 22. P. 47–52. <https://doi.org/10.1038/nbt927>
- [5] Michalet X., Pinaud F. F., Bentolila L. A., Tsay J. M., Doose S., Li J. J., Sundaresan G., Wu A. M., Gambhir S. S., Weiss S. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics // *Science.* 2005. V. 307. P. 538–544. <https://doi.org/10.1126/science.1104274>
- [6] Zorn G., Dave S. R., Gao X., Castner D. G. Method for determining the elemental composition and distribution in semiconductor Core-Shell Quantum Dots // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. P. 866–873. <https://doi.org/10.1021/Ac102516n>
- [7] Morris-Cohen A. J., Malicki M., Peterson M. D., Slavin J. W. J., Weiss E. A. Chemical, structural, and quantitative analysis of the ligand shells of colloidal quantum dots // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. N 8. P. 1155–1165. <https://doi.org/10.1021/cm302108j>
- [8] Smith A. M., Nie S. M. Chemical analysis and cellular imaging with quantum dots // *Analyst.* 2004. V. 129. P. 672–677. <https://doi.org/10.1039/b404498n>
- [9] Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. N 6. P. 435–446. <https://doi.org/10.1038/nmat1390>
- [10] Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
- [11] Joo J., Na H. B., Yu T., Yu J. H., Kim Y. W., Wu F., Zhang J. Z., Hyeon T. Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 11100–11105. <https://doi.org/10.1021/ja0357902>
- [12] Wang G. Z., Geng B. Y., Huang X. M., Wang Y. W., Li G. H., Zhang L. D. A convenient ultrasonic irradiation technique for in situ synthesis of zinc sulfide nanocrystallites at room temperature // *Appl. Phys. A.* 2003. V. 77. P. 933–936. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-2033-0>
- [13] Wang L. P., Hong G. Y. New preparation of zinc sulfide nanoparticles by solid-state method at low temperature // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. P. 695–701. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00261-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00261-0)
- [14] Dash P., Scott R. W. J. One-pot synthesis of supported-nanoparticle materials in ionic liquid solvents // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 7–9. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.031>
- [15] Dupont J., Fonseca G. S., Umpierre A. P., Fichtner P. F. P., Teixeira S. R. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic Liquids: Recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. N 16. P. 4228–4229. <https://doi.org/10.1021/ja025818u>
- [16] Richter K., Campbell P. S., Baecker T., Schimitzek A., Yaprak D., Mudring A. V. Ionic liquids for the synthesis of metal nanoparticles // *Phys. Status Solidi B.* 2013. V. 250. P. 1152–1164. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248547>
- [17] Yin S., Luo Z., Xia J., Li H. Microwave-assisted synthesis of Fe₃O₄ nanorods and nanowires in an ionic liquid // *J. Phys. Chem. Solids.* 2010. V. 71. P. 1785–1788. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.09.016>

- [18] Журавлев О. Е., Пресняков И. А., Ворончихина Л. И. Синтез наночастиц сульфида цинка в среде ионной жидкости — N-децилпиридиний тетрафторбората // ЖПХ. 2015. Т.88. № 6. С. 848–854 [Zhuravlev O. E., Presnyakov I. A., Voronchikhina L. I. Synthesis of zinc sulfide nanoparticles in an ionic liquid, N-decylpyridinium tetrafluoroborate // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 6. P. 914–920. <https://doi.org/10.1134/S1070427215060038>].
- [19] Жиленко М. П., Лупандина К. В., Эрлих Г. В., Лисичкин Г. В. Получение и модифицирование цистеином наноразмерных частиц сульфидов меди и цинка // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 7. С. 1277–1281 [Zhilenko M. P., Lupandina K. V., Ehrlich H. V., Lisichkin G. V. Preparation of copper and zinc sulfide nanoparticles and their modification with cysteine // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. N 7. P. 1307–1311. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0239-4>].
- [20] Manukumar K. N., Nagaraju G., Kishore Brij, Madhu C., Munichandraiah N. Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of SnS nanoparticles: Electrode materials for lithium batteries, photoluminescence and photocatalytic activities // J. Energy Chem. 2018. V. 27. N 3. P. 806–812. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.05.010>
- [21] Болотов А. Н., Новиков В. В., Новикова О. О. О зависимости коллоидной устойчивости магнитных жидкостей от диэлектрической проницаемости стабилизатора и дисперсионной среды // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. № 4. С. 75–81. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017604.5506>
-