

А.Ю. Дубовик

**ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**



**Санкт-Петербург
2020**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.Ю. Дубовик
ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 12.04.03 Фотоника и оптоинформатика
в качестве учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
магистратуры

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург
2020

Дубовик А.Ю., Получение коллоидных наноматериалов и исследование их оптических свойств– СПб: Университет ИТМО, 2020. – 52 с.

Рецензент(ы):

Гулько Юрий Кузьмич, кандидат химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Тринити-колледж Дублин (Trinity College Dublin, Ирландия);

"Получение коллоидных наноматериалов и исследование их оптических свойств" относится к экспериментальному блоку в рамках курса "Химия наноструктур" и является разделом физической и коллоидной химии, позволяющим студентам освоить теоретические и практические подходы, применяемые в современных нанотехнологиях, базирующихся на свойствах дисперсных систем, получить общее представление о физических и физико-химических приборах и методах, применяемых в этой области. Дисциплина рассчитана на студентов магистратуры. Обеспечивает методическое сопровождение для выполнения экспериментального блока по дисциплине «Химия наноструктур» по 6 темам.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2020

© Дубовик А.Ю., 2020

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
Тема №1: Синтез коллоидных квантовых точек CdSe и изменение поверхностного слоя молекул стабилизатора методом замены лигандов	
Цель работы	6
Теоретические сведения	6
Порядок выполнения работы	11
Контрольные вопросы	15
Список литературы	15
Тема №2: Синтез коллоидных квантовых точек состава CdZnSe/ZnS с градиентным составом	
Цель работы	16
Теоретические сведения	16
Порядок выполнения работы	18
Контрольные вопросы	20
Список литературы	20
Тема № 3: Синтез перовскитных квантовых точек «цезий-свинец-галоген»	
Цель работы	21
Теоретические сведения	21
Порядок выполнения работы	23
Контрольные вопросы	27
Список литературы	27

Тема № 4: Синтез коллоидных магнитных наночастиц Fe₃O₄

Цель работы	29
Теоретические сведения	29
Порядок выполнения работы	30
Контрольные вопросы	31
Список литературы	31

Тема № 5: Получение водорастворимых коллоидных бескадмиевых трёхкомпонентных Ag-In-S квантовых точек

Цель работы	33
Теоретические сведения	33
Порядок выполнения работы	34
Контрольные вопросы	37
Список литературы	38

Тема №6: Синтез коллоидных золотых наностержней с использованием двухкомпонентной смеси ПАВ ЦТАБ-Олеат натрия

Цель работы	39
Теоретические сведения	39
Порядок выполнения работы	44
Контрольные вопросы	50
Список литературы	51

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие по дисциплине «Химия наноструктур» разработано с учетом специфики подготовки магистров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

Основная цель настоящего пособия: привить студентам навыки научно-исследовательской работы в области химии наноструктур и продемонстрировать широкие синтетические возможности при получении наноструктурированных материалов. Экспериментальный блок позволяет приобрести навыки получения наноматериалов с заданными физико-химическими и оптическими свойствами, научиться работать на современном спектральном оборудовании и освоить пробоподготовку образцов коллоидных наночастиц.

ТЕМА №1: «СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe И ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МОЛЕКУЛ СТАБИЛИЗАТОРА МЕТОДОМ ЗАМЕНЫ ЛИГАНДОВ»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

- Освоить основы химического синтеза полупроводниковых наноматериалов;
- Приобретение навыков изменение поверхностного слоя стабилизатора полупроводниковых наноматериалов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В настоящее время имеется достаточно большое число способов синтеза нанокристаллов. Это могут быть подходы, основанные как на “дроблении” вещества (сверху вниз), так и на “выращивании” нанокристаллов (снизу вверх). Распространенным методом является получение коллоидных квантовых точек – нанокристаллов полупроводника, покрытых «шубой» из молекул стабилизатора. Для синтеза коллоидных квантовых точек используются химические методы, основанные на росте нанокристаллов. Квантовые точки наилучшего качества получены методом роста в неполярных средах – методом, предложенным К.Б. Мюррэм в 1992 г. [1].

Метод роста коллоидных квантовых точек в неполярных средах обладает рядом несомненных преимуществ:

1. Возможность контроля процесса роста квантовых точек;
2. Хорошая пассивация поверхностных состояний квантовых точек;
3. Узкое распределение по размерам (на уровне 5-8 %);
4. Возможность последующего выделения и очистки квантовых точек (отсутствие матрицы).

В коллоидном синтезе можно выделить 3 основные стадии:

5. Зародышеобразование (нуклеация);
6. Рост зародышей;
7. Стадия созревания Освальда.

Стадия нуклеации в пересыщенном растворе. Согласно классической теории зародышеобразования, нуклеация происходит спонтанно: в некоторых нестабильных участках пересыщенного раствора молекулы или ионы растворённого вещества сами по себе способны кристаллизоваться, образуя зародыши (рисунок 1). Гомогенная нуклеация обусловлена термодинамически, поскольку пересыщенный раствор нестабилен по энергии. Скорость образования зародышей пропорциональна относительному пересыщению и может быть выражена уравнением:

$$U = k \cdot S = k \cdot \frac{(C_{\text{п}} - C_{\text{н}})}{C_{\text{н}}}$$

где k - коэффициент пропорциональности, S - степень пересыщения, $C_{\text{н}}$ - концентрация насыщенного раствора, $C_{\text{п}}$ - концентрация пересыщенного раствора.

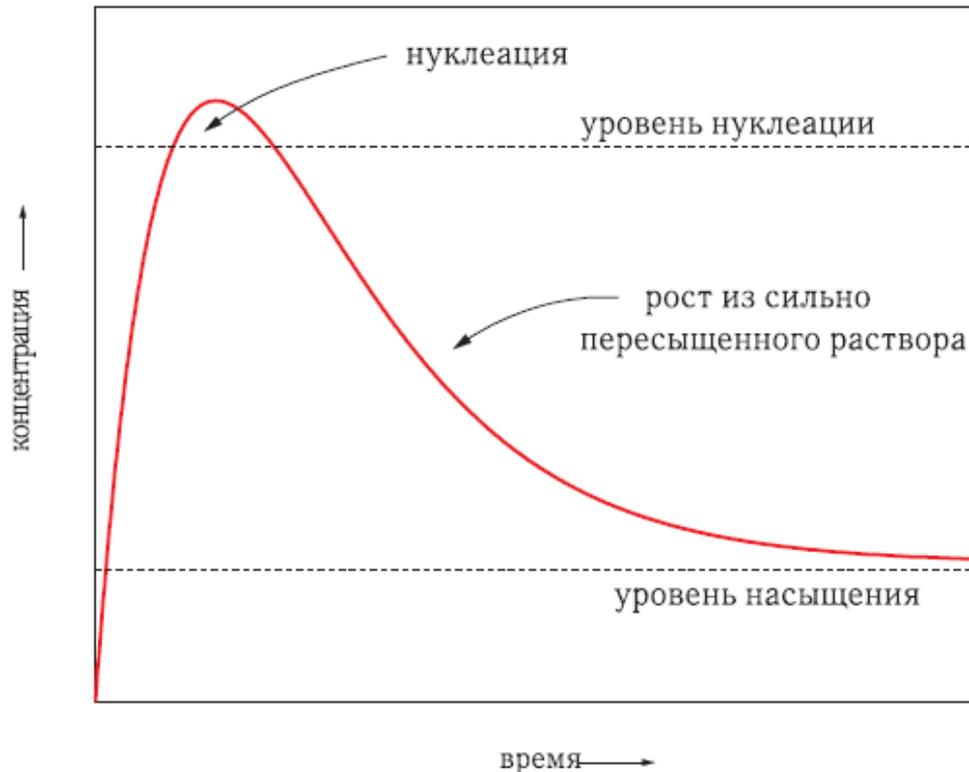


Рисунок 1.1. – Изменение концентрации конденсирующегося вещества на этапах нуклеации и роста из сильно пересыщенного раствора.

Чем больше разность $C_{\text{п}} - C_{\text{н}}$ и чем меньше $C_{\text{н}}$, тем быстрее образуются зародыши, тем больше возникает центров кристаллизации и тем ближе по размеру оказываются коллоидные частицы к некоторому среднему значению. При образовании зародышей появляется новая поверхность раздела фаз. Этот процесс увеличивает свободную энергию системы пропорционально квадрату диаметра частиц. В то же время происходит снижение энергии системы за счет химического превращения, пропорциональное диаметру кристаллитов в степени 3:

$$\Delta G = -\frac{4}{V} \pi r^3 k_B T \ln S + 4 \pi r^2 \gamma$$

где V – молекулярный объем осаждаемой фазы, r – радиус зародыша, k_B – постоянная Больцмана, γ – удельная поверхностная энергия.

Таким образом, зависимость суммарного изменения свободной энергии

системы от размера частиц имеет экстремум при критическом размере r^* (рисунок 2):

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln S}$$

Максимальная свободная энергия равна энергии активации зародышеобразования. Для данного значения S все частицы с размером больше r^* будут расти, а все частицы с размером меньше r^* будут растворяться. Как видно из приведенного уравнения, бóльшая степень пересыщения соответствует меньшему критическому размеру зародышей [3].

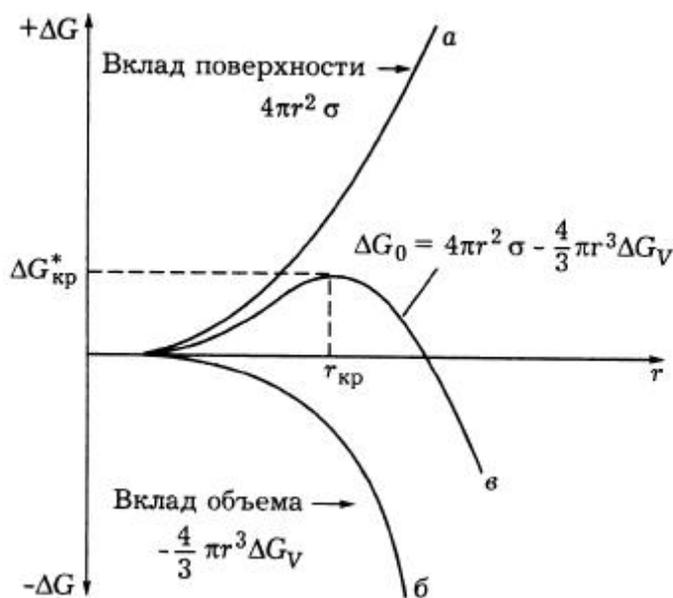


Рисунок 1.2 – Схема формирования барьера нуклеации: а) увеличение свободной энергии из-за роста межфазовой поверхности, б) снижение свободной энергии из-за фазового превращения, в) результирующее изменение ΔG .

Стадия роста зародышей. Коллоидная теория при интерпретации явлений, связанных с ростом кристаллов, исходит из связи между формой кристалла и поверхностной энергией всех его граней. Согласно диффузионной трактовке роста кристаллов, процесс образования кристаллической грани протекает с большой скоростью и зависит только от скорости диффузии. Поскольку процесс является диффузионным, основным параметром для его регулирования является температура [3].

Если предположить, что процесс роста грани является более медленным, чем процесс подвода вещества, изменение концентрации вещества имеет вид

$$\frac{d[Cd]_t}{dt} = -kA(t)[Cd]_t N(t)$$

Тогда рост нанокристаллов сферической формы может быть описан следующим выражением:

$$\frac{dr}{dt} = k \left(V_m ([Cd]_0 - [Cd]_{eq}) - \frac{N_0 4\pi r^3}{3} \right) = k(A - Br^3)$$

На рисунке 3 показана кинетика роста наночастиц CdSe (экспериментальные данные и аппроксимация выражением для роста сферических наночастиц)

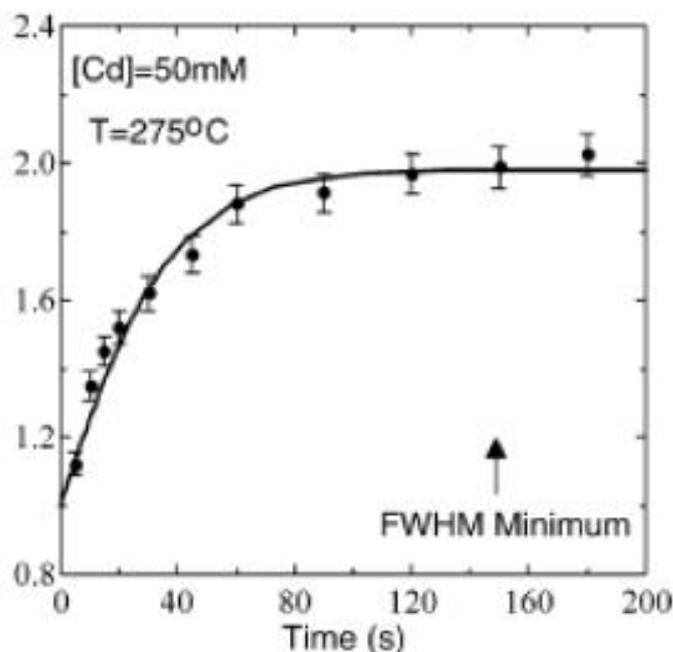


Рисунок 1.3 – Зависимость размера нанокристаллов CdSe от времени роста.

Созревание Оствальда. Когда реагенты исчерпаны из-за роста частиц, начинается процесс созревания Оствальда, при котором большие частицы продолжают расти за счёт растворения более мелких, уменьшая поверхностную энергию системы. При этом происходит дефокусировка. При уменьшении степени пересыщения критический размер зародышей растёт, и частицы меньше этого критического размера растворяются. Если реакцию быстро остановить на этой стадии, частицы будут иметь широкое распределение по размерам. На этапе созревания Оствальда невозможно получить моодисперсные частицы. Размер оставшихся после полного исчезновения пересыщения частиц может достигать микрометров, поэтому нанокристаллы с хорошим распределением по размерам можно получить лишь при взрывной нуклеации и остановке реакции быстро после ее окончания и до начала созревания Оствальда. Для взрывной нуклеации необходимо создавать высокую степень пересыщения.

Стабилизация частиц. Отдельного внимания заслуживает вопрос стабилизации золя. Нам необходимо достичь не только заданной дисперсности, но и стабилизировать раствор во времени. Этого можно добиться за счет уменьшения энергии поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что ведет к присутствию в системе, кроме дисперсионной среды и дисперсной фазы, еще одного компонента – стабилизатора дисперсной системы. Адсорбируясь на границе раздела фаз, он создает структурно-механический барьер и таким образом препятствует агрегации. Именно удачный выбор стабилизатора имеет решающее значение в коллоидном синтезе КТ. Требования к стабилизатору предъявляются довольно высокие: во-первых, он должен предотвращать агрегацию частиц дисперсной фазы; во-вторых, не препятствовать диффузионному росту КТ. В-третьих, ориентируясь на поверхности коллоидной частицы, молекулы стабилизатора должны быть крепко с ней связаны ковалентной связью с одной стороны, в то время как свободный конец молекулы должен иметь сильное сродство к растворителю, то есть к дисперсионной среде, обеспечивая тем самым достаточно высокую «растворимость» КТ. В-четвертых, молекулы стабилизатора должны пассивировать поверхность КТ, устраняя оборванные связи и локализуя внутри нее носители заряда.

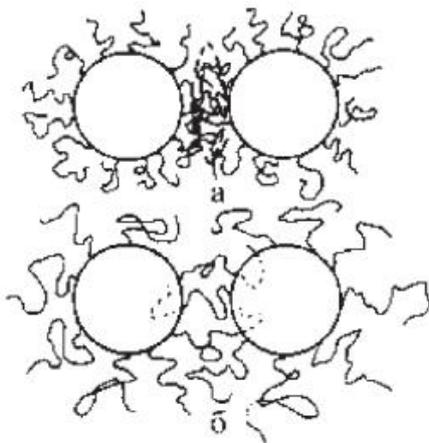


Рисунок 1.4 – Механизмы, противодействующие сближению коллоидных частиц за счёт локального увеличения концентрации (а) и за счёт механического отталкивания.

Силы, противодействующие агрегации нанокристаллов, можно проиллюстрировать следующим образом. При достаточном сближении коллоидных частиц, покрытых стабилизирующим веществом (СВ), происходит перекрытие защитных слоев сближающихся частиц, которое можно рассматривать как локальное увеличение концентрации СВ, а это, в случае высокого сродства алкильных окончаний молекул СВ к молекулам дисперсионной среды, ведет к увеличению свободной энергии системы.

Полупроводниковые наночастицы создаются на основе неорганических полупроводниковых материалов (Si, InP, CdTe, CdSe, и т.д.) с характерным размером от 2 до 10 нанометров. Полупроводниковые наночастицы объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами полупроводников. В таких нанокристаллах, вследствие малых размеров, существенны квантово-размерные эффекты. Они играют ключевую роль в оптоэлектронных свойствах материалов.

В ходе лабораторных работ необходимо синтезировать органически растворимые наночастицы с олеиновой кислотой (CdSe-OLA) и заменить поверхностные лиганды на тиогликолят натрия. Добавление этих ионных лигандов к поверхности наночастиц сделает их водорастворимыми (рис. 1.5).

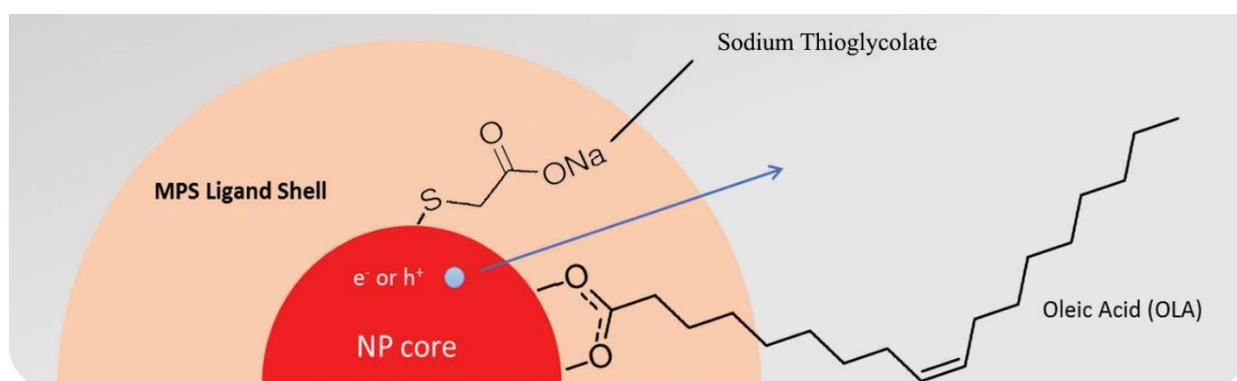


Рисунок 1.5 – Схема лигандной замены на поверхности нанокристалла.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Собрать установку для лабораторного синтеза:



Рисунок 1.6 – Схема лабораторной установки для органического синтеза полупроводниковых наночастиц.

Синтез коллоидных квантовых точек:

Синтез исходных наночастиц CdSe-ОлК. В круглодонную колбу добавляется 1,0 ммоль CdO и 3,8 ммоль олеиновой кислоты (ОлК) в 8 мл октадецена. Полученный раствор нагревается до требуемой температуры 225°C (температура задается на термоконтроллере). При достижении заданной температуры в колбу вводится заранее приготовленный раствор прекурсора селена объемом 5 мл. Для приготовления раствора прекурсора селена необходимо взять 0,152 ммоль/мл элементарного Se и 1,889 ммоль/мл триоктилфосфина в октадеcene.

После ввода прекурсора селена нужно дождаться изменения окраски раствора от оранжевого в красный (~5 минут после ввода), затем поднять колбу и дождаться остывания смеси.

Наночастицы очищают от избытка лиганда и октадецена путем осаждения при добавлении ацетона (~20мл) в центрифужной пробирке объемом 15 мл. Содержимое центрифугируют при 10000-12000 об/мин в течение 7 мин. Это приводит либо к концентрированному слою раствора наночастиц, либо к грануле наночастиц в нижней части центрифужной трубки. На этом этапе надосадочную жидкость осторожно удаляют с помощью шприца (если после центрифугирования получился концентрированный жидкий слой, снова добавить ацетон для повторного осаждения частиц). Полученный осадок растворить в небольшом количестве толуола. Затем проделать второй цикл

осаждение-растворение для удаления остаточного 1-октадецена и несвязанной олеиновой кислоты. Как только получен окончательный осадок наночастиц, его сушат, получая выход.

Замена лиганда. Синтезированные наночастицы покрыты олеиновой кислотой. Эти лиганды олеиновой кислоты должны быть заменены, поскольку олеиновая кислота является не водорастворимой и, как следствие, не дает использовать полупроводниковые наночастицы для биологии и медицины. Желаемый лиганд – тиогликолят натрия, представляет собой короткий ионный лиганд, растворимый в воде. Чтобы провести обмен лигандов из олеиновой кислоты в тиогликолят натрия, растворяют половину CdSe-ОлК в толуоле с концентрацией ~50мг/мл. Отдельно в деионизированной воде готовят равный объемный раствор 250 ммоль тиогликолята натрия. Затем два раствора объединяют и встряхивают вручную или с помощью шейкера на низких скоростях до тех пор, пока нижний слой не станет сильно окрашенным, а верхний слой станет бесцветным, указывая на то, что наночастицы переместились в водную фазу. Идеальный результат этой реакции показан на рисунке 7.



Рисунок 1.7 – Фото реакции замены лиганда: (слева) в начале реакции CdSe--ОлК в толуоле над раствором тиогликолята натрия в воде и (справа) почти завершенная реакция толуола над CdSe водном растворе тиогликолят натрия.

Однако при низких объемах может быть трудно отличить две фазы из-за эмульсий. В данном случае требуется использовать центрифугирование для того, чтобы попытаться разрушить образовавшиеся эмульсии. При центрифугировании нижний слой должен быть сильно окрашен, а верхний слой должен быть бесцветным. Частицы CdSe в тиогликолят натрия очищают от избытка лиганда тем же циклом осаждения и центрифугирования, о котором

говорилось выше. В этом случае, однако, ацетонитрил является подходящим антирастворителем, и частицы легко диспергируются в воде.

Характеризация. Используя спектрофлуориметр «Панорама», снять спектры поглощения и люминесценции полученных наночастиц до и после замены лиганда.

Важными параметрами квантовых точек, знание которых необходимо при их использовании, являются: средний размер (D), коэффициент экстинкции (ε) и их концентрация (C_M) в используемом растворе. Все эти параметры можно определить в результате измерений спектров поглощения и люминесценции образцов растворов квантовых точек.

Для определения размера квантовых точек (D) различного состава обычно используются полуэмпирические выражения для КТ на основе CdTe, CdSe и CdS, которые имеют следующий вид:

CdTe:

$$D = (9.8127 \cdot 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \cdot 10^{-3})\lambda^2 + (1.0065)\lambda - 194.84$$

CdSe:

$$D = (1.6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1.62425 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57$$

CdS:

$$D = (-6.6521 \cdot 10^{-8})\lambda^3 + (1.9557 \cdot 10^{-4})\lambda^2 - (9.2352 \cdot 10^{-2})\lambda + 13.29,$$

где D – размер частиц (в нм), λ – положение максимума длинноволновой полосы поглощения (в нм).

Используя полученные данные по размерам квантовых точек, можно вычислить молярный коэффициент экстинкции по следующим выражениям:

$$\text{CdTe: } \varepsilon = 10043 \cdot (D^{2.12})$$

$$\text{CdSe: } \varepsilon = 5857 \cdot (D^{2.65})$$

$$\text{CdS: } \varepsilon = 21536 \cdot (D^{2.3})$$

где ε – коэффициент экстинкции (в $M^{-1} \times \text{см}^{-1}$), D – размер частиц (в нм).

В свою очередь, концентрация в исследуемом растворе определяется по формуле:

$$C_M = \frac{A_{\max \text{ abs}}}{\varepsilon \times l}$$

где C_M – концентрация квантовых точек (в M , M – моль/литр = 6.3×10^{23} штук/ см^3), $A_{\max \text{ abs}}$ – величина оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения раствора квантовых точек, ε – коэффициент экстинкции (в $M^{-1} \times \text{см}^{-1}$), l – толщина слоя (в см) (в нашем случае используются кюветы с толщиной 1 см).

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения об исследуемых нанокристаллах, методах получения, особенности зародышеобразования и роста нанокристаллов).
2. Схема экспериментальной установки.
3. Зарегистрированные спектры.
4. Выводы по работе (особенности синтеза, результаты измерений, выводы о влиянии условий синтеза на результаты измерений, оценка соответствия экспериментальных данных по сравнению с литературными источниками).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что вы понимаете под эффектом квантово-размерного квантования?
2. Проанализируйте слагаемые в формуле Бруса.
3. Ознакомьтесь с преобразованиями между различными единицами энергии: Джоуля, eV, см⁻¹, длина волны (нм), и т. д.
4. Что такое флуоресценция, фосфоресценция, стоксовский сдвиг и диаграмма Яблонского?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. L. Landry, T. E. Morrell, T. K. Karagounis, C.-H. Hsia, C.-Y. Wang, J. Chem. Educ. 2014, 91, 274–279
2. C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 8706-8715.
3. V. LaMer, R. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 4847-4854.
4. M. Chursanova, V. Dzhagan, V. Yukhymchuk, O. Lytvyn, M. Valakh, I. Khodasevich, D. Lehmann, D. Zahn, C. Waurisch, S. Hickey, Nanoscale Res. Lett. 2010, 5, 403-409.
5. M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, M. A. Loi, F. Cordella, G. Hesser, M. I. Bodnarchuk, W. Heiss, Angew. Chem., Int. Ed. 2008, 47, 3029-3033.

ТЕМА №2: СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА CdZnSe/ZnS С ГРАДИЕНТНЫМ СОСТАВОМ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

- Освоить синтез квантовых точек градиентного состава CdZnSe/ZnS.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Полупроводниковые нанокристаллы обладают превосходными оптическими свойствами, что позволяет им находить применение в светоизлучающих устройствах, лазерах, биомедицине и т.д. В результате исследований были разработаны различные синтетические методы для получения высоколюминесцентных и стабильных квантовых точек. Одним из успешных методов стабилизации полупроводниковых кристаллов и сохранения их оптических свойств стал подход по модификации поверхности с использованием неорганических материалов [1]. Модификация поверхности позволила получать структуры ядро/оболочка. Выделяют несколько типов данных структур (рисунок 1).

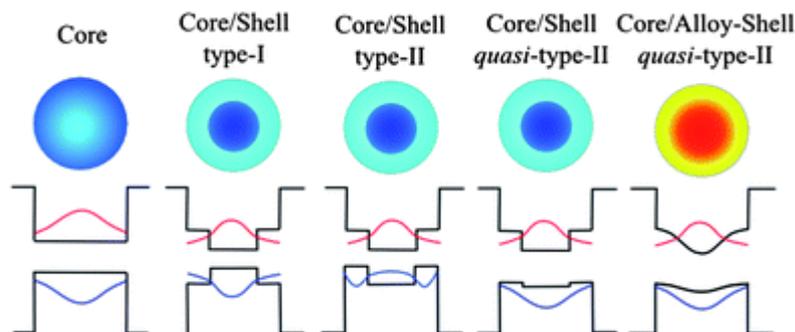


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение различных типов гетероструктур ядро/оболочка (верхний ряд) и диаграммы их энергетических зон (нижний ряд) с волновой функцией электронов (красная кривая) и дырок (синяя кривая).

Также были разработаны методы пассивации поверхности кристалла органическими материалами для получения квантовых точек с высоким квантовым выходом и узким распределением по размерам, которые были достигнуты с использованием различных поверхностно-активных веществ, содержащих различные функциональные группы, такие как триоктилфосфиноксид (ТОФО), гексадециламин (ГДА) [2] и другие.

В данной работе представлен одностадийный синтез высоколюминесцентных квантовых точек (квантовый выход около 80%), с узким FWHM (<35 нм) и с широким диапазоном длин волн излучения (500-610 нм). Полученные квантовые точки являются структурно стабильными из-за градиентного химического состава (или энергетического уровня) в радиальном направлении, который эффективно устраняет несоответствие решетки и ограничивает электроны и дырки в ядре. Более того, поскольку для этого одностадийного метода синтеза требуется не более двух поверхностно-активных веществ (олеиновая кислота и триоктилфосфин), это простой, воспроизводимый и экономичный способ получения большого количества высоколюминесцентных и стабильных структур. Из исследований выяснено, что соотношение реагирующих Se к S на ранней стадии (5 сек) ниже, чем отношение реагирующих Cd к Zn, хотя реакция начинается с одинаковым начальным соотношением концентраций (1:10, т. е. $[Cd] = 0,4$ ммоль и $[Zn] = 4,0$ ммоль, $[Se] = 0,4$ ммоль и $[S] = 4,0$ ммоль) рисунок 2а. Это связано с тем, что разница реактивности между $Cd(OA)_2$ и $Zn(OA)_2$ выше, чем между ТОФ-Se и ТОФ-S при выбранной температуре реакции (300 °С). На рисунке 2b слева показана схема градиента химического состава КТ ($Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}S_y$) в зависимости от радиуса. Ядро состоит из Cd и Se; их количество уменьшается радиально наружу, тогда как количество Zn и S увеличивается. На рисунке 2b справа показана энергетическая диаграмма в соответствии с изменением химического состава.

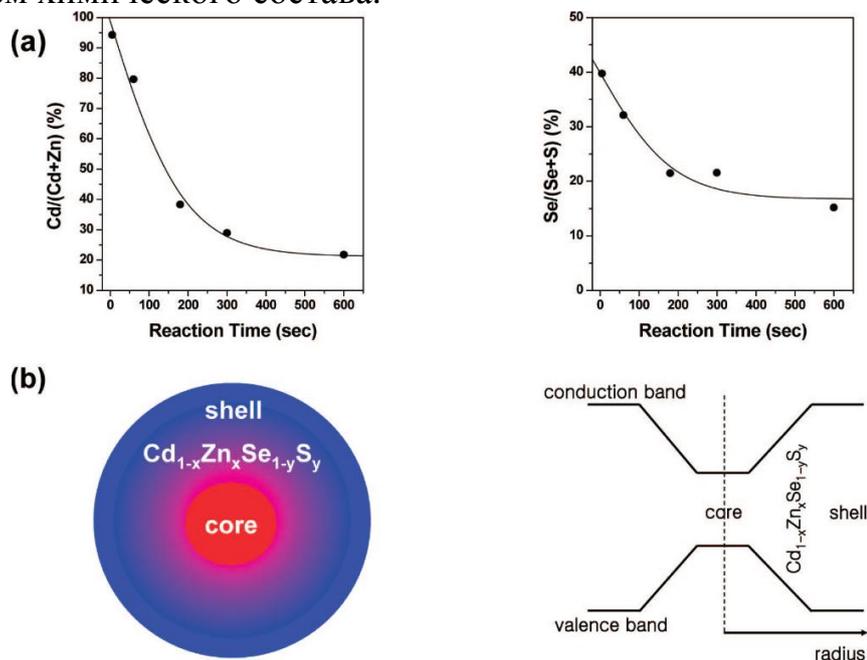


Рисунок 2.2 – (а) Соотношение составов Cd-Zn и Se-S в зависимости от времени реакции; (б) схема химического состава (или электронно энергетических уровней) квантовой точки градиентного состава [3].

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Главным фактором образования градиентного состава КТ является различная химическая реакционная способность прекурсоров: прекурсоры с большей ионностью сильнее связываются с поверхностно-активными веществами и, таким образом, имеют низкую реакционную способность. олеат Zn и S-ТОФ имеют более высокую энергию связи и, следовательно, более низкую реакционную способность по сравнению с олеатом Cd и Se-ТОФ, соответственно. Схематический механизм реакции представлен на рисунке 3.

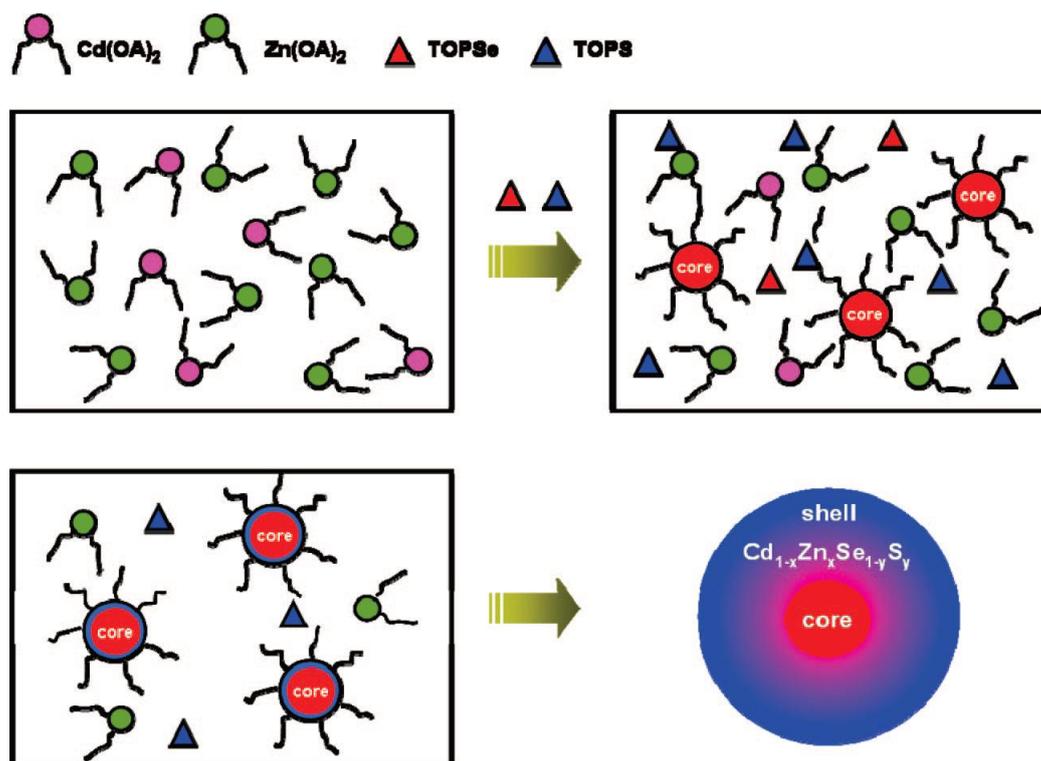


Рисунок 2.3 – Схема механизма реакции для одностадийного синтеза КТ с градиентным химическим составом [3].

Химические вещества и материалы:

Кадмия ацетат ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), цинка ацетат ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), сера (S), селен (Se), триоктилфосфин (ТОФ), олеиновая кислота, 1-октадецен (ОД).

Линия Шленка, трёхгорлая колба на 25 мл, термометр, магнитная мешалка с подогревом и термопарой, обратный холодильник, газоводная трубка с резьбой и навинчиваемая крышка с септумом.

Схема установки:



Рисунок 2.4 – Схема установки для синтеза коллоидных квантовых точек и изображение результата синтеза CdZnSe/ZnS

Синтез зеленых КТ (ФЛ $\lambda_{max} = 510$ нм) и желто-зеленых КТ (ФЛ $\lambda_{max} = 545$ нм): квантовые точки CdZnSe/ZnS были получены одностадийным методом. Для синтеза зеленых КТ (~ 510 нм) необходимо добавить в трехгорлую колбу 0,2 ммоль $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 4 ммоль $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 5 мл олеиновой кислоты. При постоянном магнитном перемешивании нагреть до 150 °С и вакуумировать в течение 30 мин. Затем заполнить колбу инертным газом, используя линию Шленка, и добавить 15 мл ОД и продолжить вакуумирование в течение 1 часа. После завершения дегазации (вакуумирования) колбу заполняют инертным газом и нагревают колбу до 300 °С для получения прозрачного раствора, состоящего из олеатов кадмия и цинка. При температуре 300 °С в реакционную колбу шприцем быстро вводится 2 мл заранее приготовленного раствора ТОФ с растворенным в нём селеном (0,1 ммоль Se) и серой (4 ммоль S). После 10 минут синтез останавливается: убирается нагрев и температура раствора полученных квантовых точек снижается до комнатной температуры (процесс снижения температуры можно ускорить погружением колбы в холодную воду, НО при температурах ниже 200 °С, чтобы не случилось растрескивания стеклянной посуды). Полученные квантовые точки очищают методом осаждения (проводить избыточным количеством ацетона в соотношении 1:3 по объему ацетон/раствор КТ и растворение в хлороформе, повторять процедуру 2-3 раза), после последнего переосаждения растворяют в минимальном объёме хлороформа. Для синтеза желто-зеленых квантовых точек (ФЛ $\lambda_{max} = 545$ нм) необходимо использовать 0,4 ммоль CdO, 0,4 ммоль Se и 3 ммоль S, в то время как все другие компоненты реакции (количество химических веществ, температурный режим и время реакции) остаются неизменными.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения об исследуемых нанокристаллах, методах получения, особенности зародышеобразования и роста нанокристаллов).
2. Схема экспериментальной установки.
3. Зарегистрированные спектры.
4. Выводы по работе (особенности синтеза, результаты измерений, выводы о влиянии условий синтеза на результаты измерений, оценка соответствия экспериментальных данных по сравнению с литературными источниками).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните преимущество градиентного состава квантовой точки от классической структуры ядро/оболочка.
2. Напишите уравнения химических реакций, проходящие во время синтеза?
3. Объясните дальнейшее участие продуктов реакций в синтезе.
4. Почему необходимо хранить полученные квантовые точки в тёмном прохладном месте и в концентрированном виде?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie, R., Kolb, U., Li, J., Basché, T., & Mews, A. (2005). Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe–Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multishell nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (20), 7480-7488.
2. Qu, L., & Peng, X. (2002). Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (9), 2049-2055.
3. Bae, W. K., Char, K., Hur, H., & Lee, S. (2008). Single-step synthesis of quantum dots with chemical composition gradients. *Chemistry of Materials*, 20 (2), 531-539.

ТЕМА № 3: СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК «ЦЕЗИЙ-СВИНЕЦ-ГАЛОГЕН»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

- Получить представление о перовскитах и галогенидах металлов в фотогальванике;
- Освоить синтез квантовых точек состава CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и изучить их оптические свойства.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Использование солнечной энергии становится актуальным во всем мире, но солнечные элементы не имеют значительного прорыва в эффективности работы. Сегодня коммерческие солнечные элементы преимущественно изготавливаются из кремния с эффективностью преобразования энергии, которая застыла в диапазоне 20% за последние 15 лет. Таким образом, научное сообщество ищет эффективные и недорогие альтернативы кремнию для фотогальванических применений.

В последнее время солнечные элементы на основе металла/металлорганических галогенпроизводных перовскитов привлекают огромное внимание исследователей [1]. Впервые представленные в 2009 году, перовскиты продемонстрировали быстрый рост эффективности по сравнению с большинством других фотогальванических технологий за относительно короткий период времени [2].

Хотя перовскитная фотогальваника является новой областью исследований, перовскиты на основе галогенидов известны на протяжении десятилетий. В 1958 году было установлено, что галоидные соединения свинца и олова щелочных металлов имеют структуру перовскита с химической формулой CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) [3]. Позднее цезий был заменен на катион метиламмония (CH_3NH_3^+) с образованием органо-неорганических гибридных перовскитов, причем соединение $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ является самым известным примером. Общая кристаллическая структура этих материалов показана на рисунке 1, кристалл состоит из взаимосвязанных октаэдров BX_6 (например, PbI_6) и катионов А-типа (ионов цезия или небольших органических катионов), занимающих большую пустоту в центре.

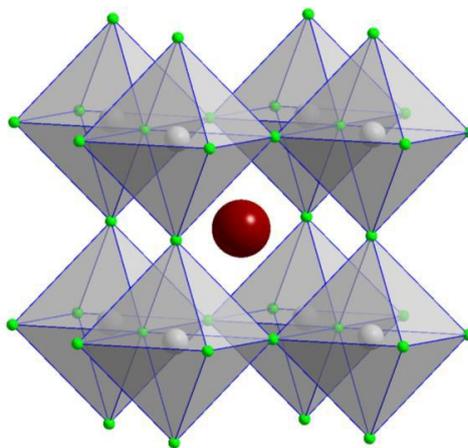


Рисунок 3.1 – Кристаллическая структура кубических галоидных соединений перовскитов металлов с общей химической формулой $A^{2+}B^{4+}X^{2-}_3$. Органические или неорганические катионы занимают позицию А (красная сфера), тогда как катионы металлов и галогениды занимают соответственно позиции В (серые сферы) и Х (зеленые сферы).

В последнее время все неорганические перовскиты состава $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br$ или I) были синтезированы в виде квантовых точек (КТ) или наночастиц с настраиваемыми оптическими свойствами [4]. Как показано на рисунке 2, перовскитные КТ демонстрируют фотолюминесценцию в видимом диапазоне спектра, зависимую от размера и состава частиц, что позволяет расширить возможности применения перовскитных материалов от фотогальваники к светоизлучающим устройствам.

Одним из наиболее известных и используемых свойств КТ является их яркая фотолюминесценция, процесс переизлучения поглощенных фотонов в виде света. Когда энергия фотона больше, чем ширина запрещенной зоны, он может поглощаться, в результате получается электронно-дырочная пара. Рекомбинация пары может привести к высвобождению энергии в виде света определенной длины волны (связанного с размером запрещенной зоны), как показано на рисунке 3b. Этот процесс называется флуоресценцией. Зазор между зонами и, следовательно, цвет излучаемого света зависят от размера и химического состава КТ (рис. 3.3a и 3.3b). Чем меньше частица, тем больше ширина запрещенной зоны и, как результат, тем больше энергия излучаемого света.

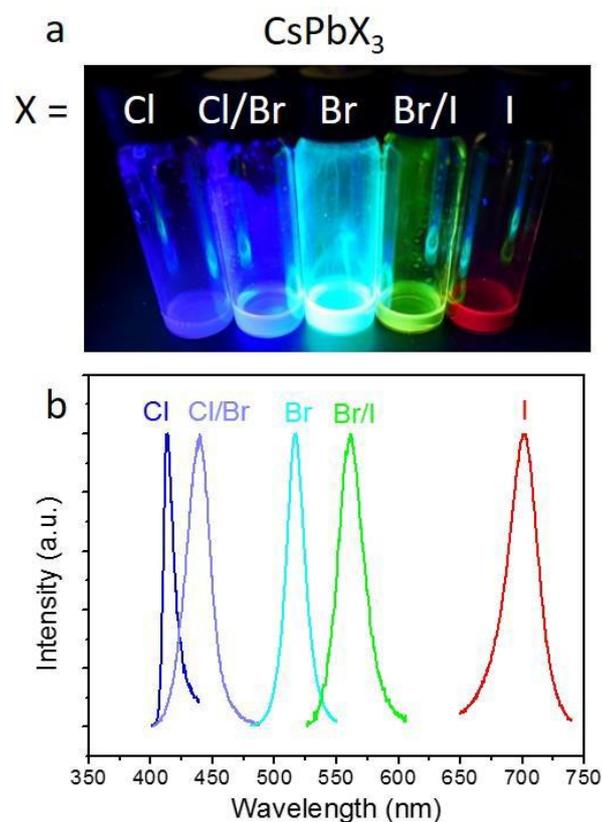


Рисунок 3.2 – Коллоидные перовскитные наночастицы состава CsPbX_3 ($X = \text{Cl}$, Cl/Br , Br , Br/I , I) охватывающие всю видимую спектральную область. (a) Коллоидные растворы наночастиц CsPbX_3 под УФ-лампой ($\lambda = 365$ нм). (b) Спектры фотолюминесценции (PL) наночастиц CsPbX_3 [3].

Большинство примеров КТ, которые вы можете найти в литературе, включают нанокристаллы халькогенида металла, такие как CdSe QD. Сравнительно, КТ перовскитов свинца галогенида цезия (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}$, Br , I) являются довольно новыми, введенными только в 2015 году [4]. В этом лабораторном эксперименте вы синтезируете пять различных QDs CsPbX_3 ($X = \text{Cl}$, Cl/Br , Br , Br/I , I) для изучения их композиционно-зависимых оптических свойств, а также для проверки того, как длина волны излучения изменяется с размером наночастиц для одного из синтезированных образцов.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Синтез олеата цезия:

В двухгорлую колбу добавьте 0,203 г карбоната цезия (Cs_2CO_3), 10 мл октадецена (ODE) и 1,0 мл олеиновой кислоты (ОА). При постоянном магнитном перемешивании смесь нагревают до 150 °С в атмосфере аргона до полного растворения Cs_2CO_3 . Держите раствор олеата цезия в атмосфере аргона при температуре выше 100 °С (обычно 120-130 °С), чтобы избежать осаждения.

Синтез квантовых точек CsPbX₃:

В трехгорлую колбу добавьте 15 мл ODE, 3 мл олеиламина (ОлАм), 1,5 мл ОА и 0,54 ммоль PbX₂ при постоянном магнитном перемешивании. В случае использования смесей Cl/Br или Br/I смешивайте прекурсоры при молярном соотношении 50:50 для синтеза смешанных перовскитов состава CsPb(Cl/Br)₃ и CsPb(Br/I)₃. В случае PbCl₂ добавьте 1 мл триоктилфосфина к раствору. Прикрепите термометр и линию Шленка, дегазируйте смесь при 100 °С в течение 10 минут и размешайте до полного растворения PbX₂. Для растворения PbCl₂ могут потребоваться более высокие температуры 150°С. Доведите температуру смеси до 170 °С и быстро влейте 0,55 мл олеата цезия в раствор PbX₂ с помощью стеклянного шприца через септум в газовой трубке. Через 5 секунд дайте остыть колбе с помощью ледяной бани. Центрифугируйте полученный раствор, отделяйте надосадочную жидкость, осадок растворяйте в 8 мл гексана. Сохраните надосадочную жидкость для дальнейшего исследования.

Полученный раствор КТ центрифугируется при 7500 об/мин в течение 5 минут и полученную надосадочную жидкость и осадок разделяют; осажденные КТ повторно растворяются в избытке гексана. В случае CsPbCl₃ и CsPbBr₃ для облегчения осаждения можно добавить 10 мл ацетона. CsPbI₃ является неустойчивым при добавлении ацетона и центрифугируется без каких-либо дополнительных растворителей.

Если позволяет время, синтезируйте полный диапазон КТ: CsPbCl₃, CsPb(Cl/Br)₃, CsPbBr₃, CsPb(Br/I)₃, CsPbI₃.

Характеризация синтезированных КТ:

Для измерения спектров поглощения и люминесценции растворов КТ будет использоваться спектрофлуориметр ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА.

Принцип действия прибора основан на измерении интенсивностей световых потоков от исследуемого объекта, возникающих под воздействием возбуждающего оптического излучения выделенного спектрального диапазона и регистрируемых оптическими приемниками прибора.

Оптическая схема прибора, показанная на рисунке 1, обеспечивает прохождение световых потоков от источника света через монохроматоры к кювете с анализируемой пробой и далее на соответствующие фотоприемники.

Схема может быть разбита на четыре канала: осветительный (возбуждение люминесценции) “I”, опорный “II”, канал пропускания (фотометрический) “III” и флуориметрический (регистрация люминесценции) “IV”.

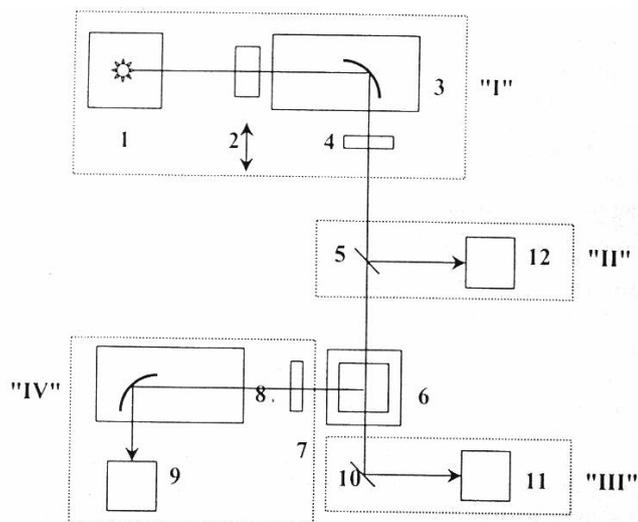


Рисунок 3.3 – Оптическая схема спектрофлюориметрического анализатора «ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА»

Прибор имеет два основных режима измерений: флюориметрический (измерение спектров люминесценции) и фотометрический (измерение спектров поглощения).

Во флюориметрическом режиме работы анализатора после монохроматора возбуждения (3) свет выделенного спектрального диапазона проходит через светоделительную пластинку (5) и попадает в кюветное отделение, где располагается кварцевая кювета с пробой (6).

Излучение люминесцирующих компонентов пробы попадает во флюориметрический канал, где монохроматором регистрации (8) выделяется нужная спектральная область.

Отфильтрованный монохроматором регистрации световой поток регистрируется фотоприемником (9) – фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). С ФЭУ на вход измерительного блока поступает электрический импульс.

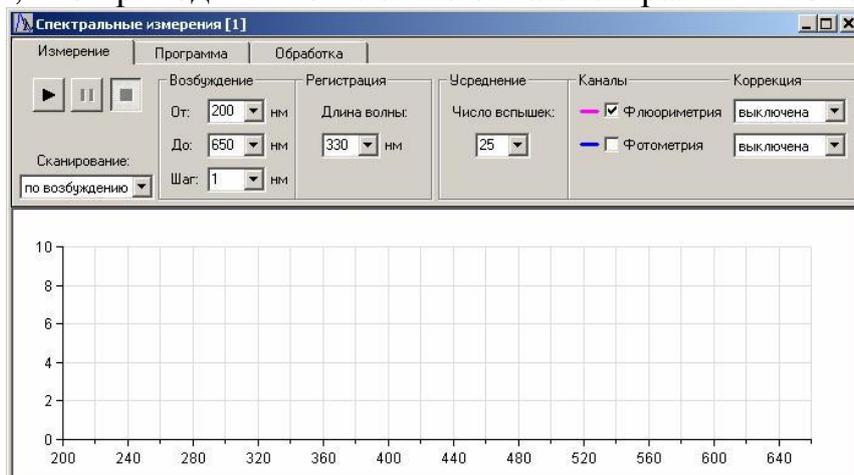
В фотометрическом режиме работы анализатора излучение, вышедшее из осветительного монохроматора (3), проходит через светоделительную пластину (5), кварцевую кювету с пробой (6) и, отражаясь от светоделительной пластины (10), попадает на приемник излучения (11) фотометрического канала.

В обоих режимах после осветительного монохроматора (3) часть света отражается от светоделительной пластины (5) и попадает на приемник излучения (12) опорного канала.

Электрический сигнал этого приемника зависит только от интенсивности падающего света и поэтому может служить для коррекции нестабильности сигналов флюориметрического и фотометрического приемников, которая обусловлена энергетической нестабильностью работы лампы от импульса к импульсу.

Для проведения спектральных измерений необходимо выбрать пункт

Спектральные в меню *Измерения* или нажать на кнопку  линейки инструментов, что приводит к появлению окна спектральных измерений:



В меню выбрать пункт «Измерения» -> «Спектральные»

Проверить правильность установки параметров, которые остаются неизменными при всех измерениях:

«Задержка» – 0.90 мкс

«Длительность» – 4.50 мкс

«Усреднение» – 5 – Это рекомендуемое значение. Повышение значение этого параметра уменьшает шумы (увеличивает точность измерений), но увеличивает длительность измерений.

Измерение спектров поглощения:

Для получения спектральной кривой поглощения необходимо получить спектр сигнала пропускания растворителя $I_0(\lambda)$ и спектр образца $I(\lambda)$ (Образца CdSe/ZnS квантовых точек).

1. Установить кювету с растворителем в кюветное отделение так, чтобы он полностью перекрывал измерительный пучок света.
2. Установить следующие параметры: «Сканирование» – “по возбуждению”
 «Возбуждение» – здесь необходимо установить диапазон измерения в нм и шаг (обычно – 1 нм).
 «Флуориметрия» – убрать галочку
 «Фотометрия» – поставить галочку.
 «Коррекция» – “по опорному”.
3. Приступить к измерениям, нажав кнопку запуска .
4. Полученный спектр пропускания сохранить, как указано ниже в примечании.

Повторить пп. 1-4, заменив кювету с растворителем на кювету с образцом, для получения спектра пропускания образца CdSe/ZnS квантовых точек.

Измерение спектров люминесценции:

1. Установить образец в кюветное отделение.

2. Установить следующие необходимые параметры: «Сканирование» – “по регистрации” «Возбуждение» – здесь необходимо установить значение длины волны в нм, в котором планируется возбуждать образец (430 нм). «Регистрация» - здесь необходимо установить диапазон длин волн измерения (не менее 210нм и не более 810нм).

«Флюориметрия» – поставить галочку. «Коррекция» – “выключена”.

«Фотометрия» – убрать галочку

«Чувствительность ФЭУ» – максимально возможная, при которой прибор не будет выдавать ошибку о перегрузке люминесцентного канала. Эта чувствительность выбирается пробным путем, начиная от значения «высокая».

3. Приступить к измерениям, нажав кнопку запуска .

4. Полученный спектр сохранить как указано в примечании.

После каждого измерения рекомендуется сохранять данные текущего измерения в формате *.mdf (внутренний формат программы прибора) (файл -> сохранить как), а также в формате *.dat (файл -> экспортировать в ... -> ASCII) для дальнейшей обработки данных.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения об исследуемых нанокристаллах, методах получения, особенности зародышеобразования и роста нанокристаллов).
2. Схема экспериментальной установки.
3. Зарегистрированные спектры.
4. Выводы по работе (особенности синтеза, результаты измерений, выводы о влиянии условий синтеза на результаты измерений, оценка соответствия экспериментальных данных по сравнению с литературными источниками).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какими уникальными свойствами обладают перовскитные КТ по сравнению с объёмными материалами?
2. Каковы изменения в свойствах в легированных квантовых точках по сравнению с нелегированными КТ?
3. Какова роль олеиновой кислоты и олеиламина в синтезе?
4. Какой метод синтеза вы использовали во время эксперимента для получения наночастиц?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perovskite fever. Nat. Mater. 2014, 13 (9), 837.10.1038/nmat4079.
2. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (17), 6050–6051.
3. M. Shekhirev, J. Goza, J. D. Teeter, A. Lipatov, and A. Sinitskii, Synthesis of

- Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots, *J. Chem. Educ.* 2017, 94, 1150–1156.
4. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* 2015, 15 (6), 3692–3696.

ТЕМА № 4: СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4

ЦЕЛИ РАБОТЫ:

Освоить синтез магнитных наночастиц оксида железа (III).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В последние годы магнитные наночастицы (МНЧ) оксида железа активно исследуются благодаря физическим и химическим свойствам материала. Благодаря своей биосовместимости, нетоксичности и отсутствию иммуногенности МНЧ имеют широкий спектр технологических применений: (i) клеточная терапия и исследования для разделения и очистки клеточных популяций, (ii) восстановление тканей; (iii) доставка лекарств, (iv) магнитно-резонансная томография (МРТ), (v) гипертермия, (vi) магнитофекция [1-4]. В клинических применениях желательнее использовать МНЧ с размерами от 10 до 200 нм, поскольку МНЧ размером более 200 нм может фильтроваться человеческой селезенкой, а МНЧ с размером менее 10 нм может быть удален путем почечного клиренса [5].

Магнитные нанокристаллы оксида железа имеют структуру шпинели, образованы плотной упаковкой анионов (O^{2-}) и катионов (Fe^{2+} , $3+$), которые расположены в тетраэдрических и октаэдрических кристаллографических узлах с антипараллельным расположением магнитных моментов для каждой подрешетки. В наноразмерном масштабе ферритовая шпинельная структура обладает суперпарамагнитным поведением при комнатной температуре (а не ферромагнитным, как объемная структура), что означает, что ее максимальная намагниченность происходит при внешнем магнитном поле низкой интенсивности, не становясь постоянным магнитом.

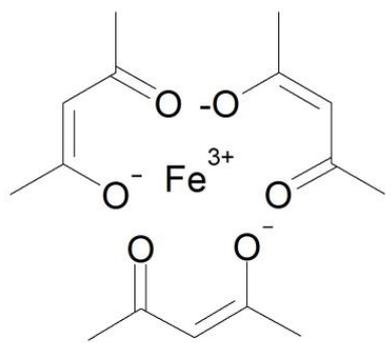
С целью контроля состава и конечных свойств желаемых наноструктур были изучены несколько процедур химического синтеза с использованием отдельных неорганических или металлоорганических прекурсоров.

Использование недорогих неорганических солей в качестве прекурсоров металлов ограничено числом полярных растворителей, в которых данные прекурсоры могут быть растворены. [6]. Использование металлоорганических молекул приводит к повышению стоимости реактивов по сравнению с неорганическими прекурсорами, но позволяет осуществлять контроль роста и формы наночастиц [7-8]. Это связано с тем, что синтез проходит в органической среде, что позволяет использовать большее количество лигандов и/или стабилизаторов, которые будут контролировать рост и конечную морфологию наночастиц.

В лабораторной работе представлен метод синтеза с использованием многоатомного спирта. В качестве источника железа используется

трис(ацетилацетонат) железа (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) и полярная органическая реакционная среда (триэтиленгликоль, ТРЭГ) (Рисунок 1), которая действует одновременно как растворитель и лиганд-стабилизатор.

а



б

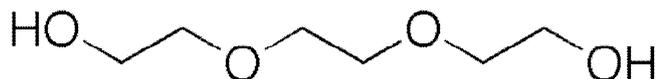


Рисунок 4.1 – Молекулярная структура (а) Трис(ацетилацетонат) железа (III), (б) Триэтиленгликоль

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Синтез магнитных наночастиц:

Для синтеза МНЧ Fe_3O_4 необходима трехгорлая колба объемом 50 мл добавить 0,5 ммоль трис(ацетилацетонато) железа (III) и 12 мл триэтиленгликоля. При 90 °С в течение 40-50 минут провести дегазацию смеси. Затем в инертной атмосфере аргона поднять температуру до 270-275 °С и далее сохранять температурный режим в течение двух часов.

Удаление излишков стабилизатора магнитных наночастиц состава Fe_3O_4 : к 250 мкл стокового раствора Fe_3O_4 , покрытого ТРЭГ, добавляется до 2 мл тетрагидрофурана (ТГФ). Полученная смесь встряхивается в течение 5 минут, затем центрифугируется в течение 3 минут при 12500 об/мин. Образовавшийся осадок перерастворяется в воде.

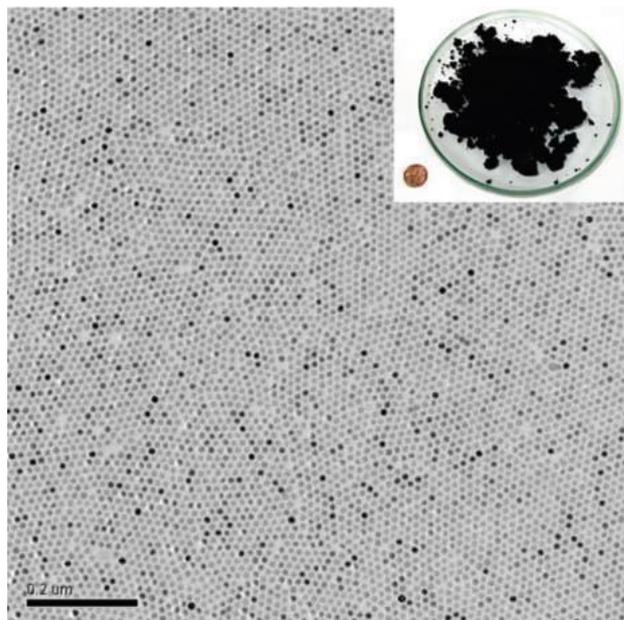


Рисунок 4.2 – ТЕМ изображение 12-нм магнитных наночастиц Fe_3O_4 , однородных по размеру. На вставке - фотография чашки Петри с 40 г монодисперсных магнитных нанокристаллов [9].

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения об исследуемых нанокристаллах, методах получения, особенности зародышеобразования и роста нанокристаллов).
2. Схема экспериментальной установки.
3. Зарегистрированные спектры.
4. Выводы по работе (особенности синтеза, результаты измерений, выводы о влиянии условий синтеза на результаты измерений, оценка соответствия экспериментальных данных по сравнению с литературными источниками).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите области применения магнитных наночастиц.
2. Опишите кристаллическую структуру магнитных наночастиц Fe_3O_4 .
3. Опишите синтез магнитных наночастиц для лабораторной работы.
4. Опишите возможные химические процессы между реагентами во время синтеза. Почему используется только ТРЭГ в качестве реакционной среды, почему и как он стабилизирует полученные магнитные нанокристаллы?
5. Что может являться источником кислорода для нанокристаллов Fe_3O_4 , если реакция происходит в инертной атмосфере?
6. Особенности Fe_3O_4 как суперпарамагнетика, отличие от Fe_2O_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin, M. M., Kim, D. K., El Haj, A. J., & Dobson, J. (2008). Development of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONS) for translation to clinical

- applications. *IEEE transactions on Nanobioscience*, 7 (4), 298-305.
2. Teja, A. S., & Koh, P. Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 55 (1-2), 22-45.
 3. Kim, J., Piao, Y., & Hyeon, T. (2009). Multifunctional nanostructured materials for multimodal imaging, and simultaneous imaging and therapy. *Chemical Society Reviews*, 38 (2), 372-390.
 4. Shubayev, V. I., Pisanic II, T. R., & Jin, S. (2009). Magnetic nanoparticles for theragnostics. *Advanced drug delivery reviews*, 61(6), 467-477.
 5. Mamani, J. B., Gamarra, L. F., & Brito, G. E. D. S. (2014). Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles with perspectives in biomedical applications. *Materials Research*, 17 (3), 542-549.
 6. Zhao, D. L., Wang, X. X., Zeng, X. W., Xia, Q. S., & Tang, J. T. (2009). Preparation and inductive heating property of Fe₃O₄-chitosan composite nanoparticles in an AC magnetic field for localized hyperthermia. *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (1-2), 739-743.
 7. Kassis, I., Vaknin-Dembinsky, A., Bulte, J., & Karussis, D. (2010). Effects of supermagnetic iron oxide labeling on the major functional properties of human mesenchymal stem cells from multiple sclerosis patients. *International journal of stem cells*, 3 (2), 144.
 8. Kim, H. S., Oh, S. Y., Joo, H. J., Son, K. R., Song, I. C., & Moon, W. K. (2010). The effects of clinically used MRI contrast agents on the biological properties of human mesenchymal stem cells. *NMR in Biomedicine*, 23 (5), 514-522.
 9. Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., ... & Hyeon, T. (2004). Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature materials*, 3 (12), 891.

ТЕМА № 5: ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОЛЛОИДНЫХ БЕСКАДМИЕВЫХ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА Ag-In-S

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

- Освоить синтез коллоидных наночастиц в водной среде;
- Освоить метод фракционирования полученных наночастиц по размерам.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Квантовые точки (КТ) трёхкомпонентных халькогенидов металлов, в частности CuInS_2 (CIS) и AgInS_2 (AIS), могут быть ценными альтернативами бинарным кадмиевым и свинцовым КТ для применений в светоизлучающих и световых системах, таких как светодиоды, биодиагностические инструменты и солнечные элементы. CIS и AIS КТ имеют высокие коэффициенты поглощения в видимом спектральном диапазоне, а также высокие квантовые выходы фотолюминесценции (КВ ФЛ), достигающие ~60% после пассивирования поверхности дополнительной оболочками, такими как ZnS .

Трёхкомпонентные КТ на основе индия-халькогенида обладают особенностями, которые не могут наблюдаться для бинарных нанокристаллов халькогенидов кадмия и свинца, в частности, чувствительностью структуры КТ к изменениям состава, нестехиометрии и катионному легированию. Сохранение кристаллической структуры в широком диапазоне составов КТ позволяет точно регулировать ширину запрещенной зоны и оптические свойства трёхкомпонентных КТ путем изменения отношения меди (серебра) к индию. Например, максимум фотолюминесценции может быть настроен между видимым и ближним инфракрасным спектральным диапазоном.

Состав трёхкомпонентных КТ можно просто контролировать условиями синтеза, большинство исследований обычно фокусируются на их зависимых от состава оптических и/или фотовольтаических свойствах. Трёхкомпонентные КТ обычно синтезируются в органических растворах при высоких температурах, где скорости зарождения и роста первичных ядер (зародышей) можно проще контролировать. Однако многие потенциальные применения трёхкомпонентных КТ требуют, чтобы КТ растворялись в полярных растворителях, особенно в воде. Перенос КТ в водные растворы из органических растворов осуществляют путем обмена первичных гидрофобных лигандов на более короткие бифункциональные молекулы, такие как тиогликолевая (меркаптоуксусная) или меркаптопропионовая кислоты, которые могут пассивировать поверхность КТ и в то же время сделать их растворимыми в полярных средах. В качестве альтернативы предлагается получить трёхкомпонентные КТ в водном растворе прямым синтезом, что оказалось успешно при правильном подборе условий.

Выбранная по размеру серия различных полупроводниковых КТ может быть получена путем их избирательного осаждения из исходных полидисперсных («свежеприготовленных») коллоидов. Осаждение индуцируется измеренным добавлением «плохого» растворителя или осадителя, который свободно смешивается с коллоидным раствором, но снижает стабильность КТ, приводя к агрегированию. Агрегирование включает в себя наибольшие КТ в имеющемся растворе, которые подвергаются флокуляции и осаждаются, в то время как меньшие КТ остаются в коллоидном растворе. КТ осаждаются, повторно могут быть диспергированы (перерастворены) в воде. Вся процедура повторяется до тех пор, пока надосадочный раствор не перестанет люминесцировать по ультрафиолетовой лампой.

В лабораторной работе рассматривается синтез ядер AIS и AIS/ZnS КТ типа «ядро-оболочка», стабилизированных в воде с помощью меркаптоуксусной кислоты (МУК). КТ изготовлены простым и воспроизводимым методом с возможностью масштабирования. В работе показывается возможность селективного фракционирования стабилизированных с помощью МУК коллоидов Ag-In-S КТ для получения серии КТ с различающейся по длине волны люминесценцией.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Химические вещества:

Хлорид индия (III) (тв. крист. InCl_3), нитрат серебра (тв. крист. AgNO_3), дигидрат ацетата цинка (II) (тв. крист. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$ тв. крист., NH_4OH (водный 5.0М раствор), меркаптоуксусная кислота (жидкость, МУК) (HSCH_2COOH), 2-пропанол ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$). Все растворы готовятся с использованием дистиллированной воды качества Milli-Q в качестве растворителя.

Синтез AIS и AIS/ZnS КТ:

В синтезе к 96 мл воды при магнитном перемешивании и н.у. добавляется: 1,0 мл водного 0.1М раствора AgNO_3 и 2 мл водного 1.0М раствора МУК и 0,2 мл водного 5.0М NH_4OH . Полученная мутная светло-жёлтая суспензия становится прозрачной после добавления 0,45 мл водного 5.0М раствора NH_4OH и бесцветной - после добавления 0,7 мл водного 1.0М раствора InCl_3 , содержащегося в 0.2М HNO_3 . Затем при перемешивании добавляется 1,0 мл водного 1.0М раствора Na_2S . pH раствора должен быть 8-9. Полученный раствор нагревается на водяной бане при 90-95 °С в течение 30 мин.

КТ AIS покрываются оболочкой сульфида цинка (ZnS) через стадию разложения комплекса Zn^{II} -МУК. Для этого при интенсивном перемешивании добавляется 1,0 мл водного 1.0М раствора МУК к 1,0 мл водного раствора 1.0М $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 0.01М HNO_3 , и раствор дополнительно нагревается в течение 30 минут, чтобы получить оболочку. Ротационное испарение и селективное осаждение по размерам как AIS, так и AIS/ZnS КТ проводится при одинаковых

условиях.

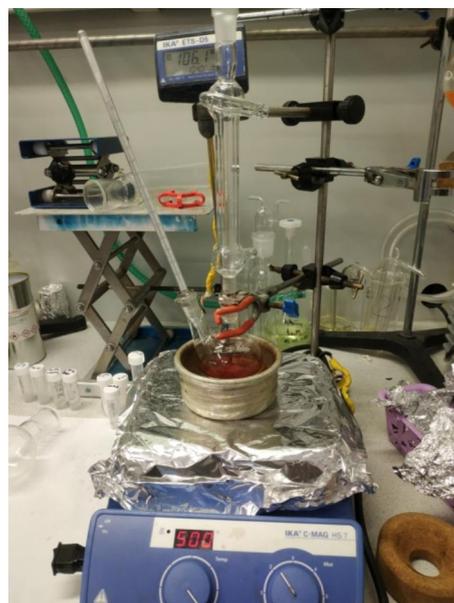


Рисунок 5.1 – (слева) стеклянная посуда и необходимые реактивы для синтеза, (справа) установка для синтеза КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$.

Приготовленный коллоид AIS/ZnS КТ был сконцентрирован в 10-15 раз на роторном испарителе при температуре около $40\text{ }^\circ\text{C}$. Полученный коллоид AIS КТ обозначается как «свежеприготовленный коллоидный раствор».

В процедуре отбора по размеру (фракционирование) к 10 мл «свежеприготовленного коллоидного раствора» КТ AIS или AIS/ZnS добавляется 2,5 мл 2-пропанола с последующим центрифугированием при 4500 об/мин в течение 5 мин. Осадок отделяется и обозначается как фракция №1. Затем добавляется свежая порция 2-пропанола (0,5 мл) к надосадочной жидкости, что снова приводит к образованию мутного раствора, который опять центрифугируется при 4500 об/мин в течение 5 мин. Эта процедура повторяется несколько раз с добавлением каждый новый раз по 0,5 мл 2-пропанола, что приводит к получению осадков, которые перерастворяются в 100-200 мкл дистиллированной воды и обозначаются как фракции #2-#7. Последующие фракции осадка КТ можно получать аналогичной процедурой с использованием 1,0 мл 2-пропанола. Для измерений поглощения и фотолюминесценции, растворы AIS/ZnS КТ разбавлялись в 100-500 раз (в зависимости от количества фракций) очищенной дистиллированной водой.

Полученные растворы измеряются с использованием спектрофотометра и спектрофлуориметра в 10 мм кювете.

Характеризация синтезированных КТ:

Для измерения спектров поглощения и люминесценции растворов КТ будет использоваться спектрофлуориметр ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА.

Принцип действия прибора основан на измерении интенсивностей световых потоков от исследуемого объекта, возникающих под воздействием возбуждающего оптического излучения выделенного спектрального диапазона и регистрируемых оптическими приемниками прибора.

Оптическая схема прибора, показанная на рисунке 5.2, обеспечивает прохождение световых потоков от источника света через монохроматоры к кювете с анализируемой пробой и далее на соответствующие фотоприемники.

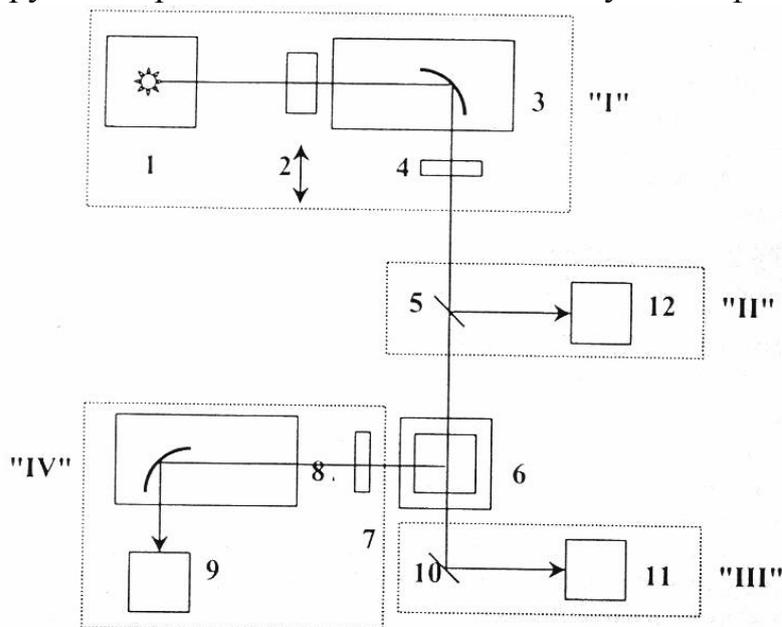


Рисунок 5.2 – Оптическая схема спектрофлуориметрического анализатора «ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА»

Схема может быть разбита на четыре канала: осветительный (возбуждение люминесценции) “I”, опорный “II”, канал пропускания (фотометрический) “III” и флуориметрический (регистрация люминесценции) “IV”.

Прибор имеет два основных режима измерений: флуориметрический (измерение спектров люминесценции) и фотометрический (измерение спектров поглощения).

Во флуориметрическом режиме работы анализатора после монохроматора возбуждения (3) свет выделенного спектрального диапазона проходит через светоделительную пластинку (5) и попадает в кюветное отделение, где располагается кварцевая кювета с пробой (6).

Излучение люминесцирующих компонентов пробы попадает во флуориметрический канал, где монохроматором регистрации (8) выделяется нужная спектральная область.

Отфильтрованный монохроматором регистрации световой поток регистрируется фотоприемником (9) – фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). С ФЭУ на вход измерительного блока поступает электрический импульс.

В фотометрическом режиме работы анализатора излучение, вышедшее из осветительного монохроматора (3), проходит через светоделительную пластину (5), кварцевую кювету с пробой (6) и, отражаясь от светоделительной пластины (10), попадает на приемник излучения (11) фотометрического канала.

В обоих режимах после осветительного монохроматора (3) часть света отражается от светоделительной пластины (5) и попадает на приемник излучения (12) опорного канала.

Электрический сигнал этого приемника зависит только от интенсивности падающего света и поэтому может служить для коррекции нестабильности сигналов флюориметрического и фотометрического приемников, которая обусловлена энергетической нестабильностью работы лампы от импульса к импульсу.



Рисунок 5.3 – Схема установки для синтеза (вверху) наночастиц AIS/ZnS и полученные фракции коллоидных растворов люминесцентных квантовых точек под УФ-лампой (внизу).

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения об исследуемых нанокристаллах, методах получения, особенности зародышеобразования и роста нанокристаллов).
2. Схема экспериментальной установки.
3. Зарегистрированные спектры.
4. Выводы по работе (особенности синтеза, результаты измерений, выводы о влиянии условий синтеза на результаты измерений, оценка соответствия экспериментальных данных по сравнению с литературными источниками).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое трехкомпонентные квантовые точки? Элементы каких групп

образуют данные структуры?

2. Как влияет процесс легирования поверхности ядер слоем сульфида цинка?
3. Какой максимальный квантовый выход возможен для КТ, получаемых с помощью водного синтеза?
4. Каковы размеры получаемых нанокристаллов?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 9032–9042.
- 2 Synthesis, photophysical properties and surface chemistry of chalcopyrite-type semiconductor nanocrystals *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 11665-11709.

ТЕМА №6: СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ПАВ ЦТАБ-НАТРИЯ ОЛЕАТ

ЦЕЛИ РАБОТЫ:

- Освоить синтез коллоидных золотых наностержней (англ. "gold nanorods- Au NRs), используя двухкомпонентную смесь ПАВ (повехностноактивное вещество) ЦТАБ - натрия олеат;
- Измерить характеристики (спектры поглощения) синтезированных коллоидных золотых наностержней и провести сравнительный анализ с полученными в данной работе образцами [1].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Наностержни - это одномерные наноструктуры, для которых самое большое отношение длины к диаметру одного объекта составляет порядка 10, но стандартное соотношение сторон колеблется в пределах от 3 до 5 (можно получить и другие соотношения, которые характерны для других структур, такие как нановискеры, нанонити). При этом диаметр находится в интервале от 1 до 100 нм, а наибольший из размеров наностержня, который считается его длиной, совсем необязательно должен укладываться в нанодиапазон. Ниже представлено наглядное сравнение различных видов нанообъектов.

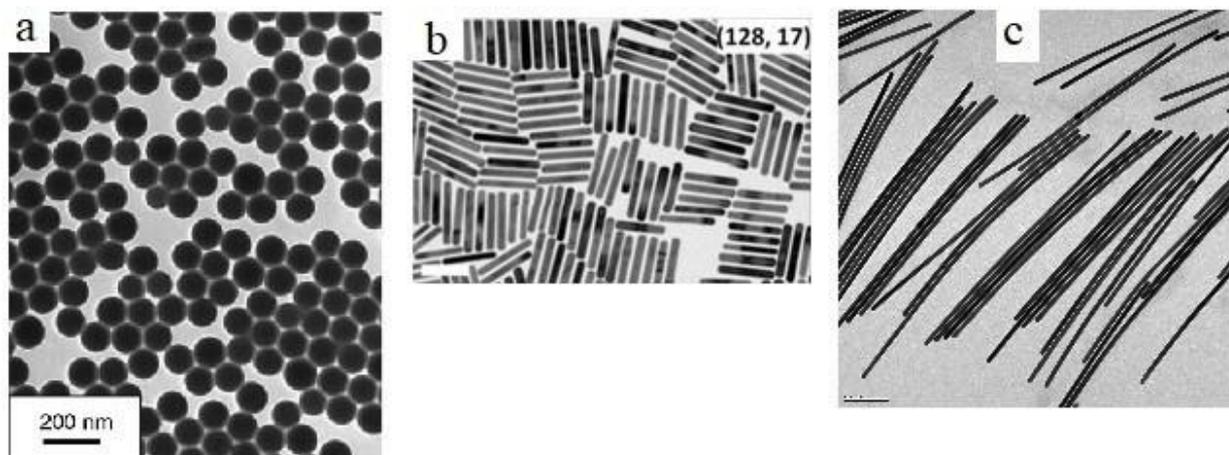


Рисунок 6.1 – Сравнение отношения размеров различных нанообъектов. Слева направо: а) сферические золотые наночастицы (1:1), б) золотые наностержни (7.5:1), с) золотые нанотрубки ($\approx 1600:1$). Масштаб: (а, с) 200 нм, (б) 100 нм.

Наностержни обладают всеми свойствами объемного материала, вместе с тем, анизотропная форма, а также возможность получать упорядоченные, одинаково ориентированные массивы наностержней с контролируемой длиной, формой и диаметром сечения, а также плотностью расположения на подложках

определенного типа создает дополнительные преимущества для конструирования устройств на их основе. Малое число атомов в наностержнях и геометрическая анизотропия приводит к появлению разных «уточнённых» наноструктур. Хотя в разных источниках для каждого из этих нанообъектов указываются различные соотношения размеров, зачастую перекрывающие диапазон значений друг друга, таким образом, корректнее вместо «наностержень» или «нанонить» и т. п. использовать термин «одномерная наноструктура» или «нитевидный нанокристалл» и указывать отношение длины к ширине (диаметру) (рисунок 6.1).

Наностержни широко применяются в биологических и биомедицинских целях, в том числе для биоизображения и терапии, химического зондирования, в фотонных и оптоэлектронных устройствах и т.п.

Диаметр золотых наностержней может быть важным фактором, влияющим на сферу применения, например, для тонких золотых наночастиц (диаметром менее 15 нм) поглощение преобладает над экстинкцией (ослабление пучка света при его распространении в веществе), что делает их подходящими для фототермических применений. Напротив, для более толстых золотых наностержней (диаметром более 30 нм) рассеяние преобладает над экстинкцией, и благодаря этому их можно использовать для исследования плазмонной связи [2], а также прикладных задач, связанных с рассеянием, таких как биомаркировка [3] и усиление оптических сигналов [2], включая металл-усиленную флуоресценцию (MEF) и поверхностно-усиленную рамановскую спектроскопию (SERS). При этом несомненным плюсом использования наностержней для биомаркировки является то, что при облучении лазером золотые наностержни светятся в 60 раз сильнее, чем флуоресцентные красители, используемые в стандартных методах визуализации.

Определяющей особенностью металлических наночастиц в целом является наличие резонанса локализованных на поверхности плазмонов. Это явление – результат взаимодействия между падающим светом и поверхностными электронами металлических наночастиц. Оно, в свою очередь, вызывает резонансное возбуждение коллективных колебаний свободных электронов, ограниченных наностержнем, приводит к созданию локализованных поверхностных плазмонных резонансов и сильному усилению электрического поля вблизи поверхности наночастицы.

И опираясь на это явление, рассмотрим одно из самых интересных свойств золотых наностержней, которое заключается в том, что их локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР), который может быть возбужден падающим светом, поляризованным вдоль продольной оси, сильно зависит от соотношения сторон (длина/диаметр) наностержней. Поэтому, варьируя данное соотношение, появляется возможность контролируемой настройки плазмонного

резонанса от красной (около 600 нм) до ближней ИК области. Кроме того, поперечные сечения рассеяния и поглощения при заданной длине волны LSPR в значительной степени определяется габаритами золотых наностержней.

Методы синтеза металлических коллоидов можно условно разделить на две большие группы в зависимости от способа получения. Это группа дисперсионных методов, основанных на диспергировании металлов, и конденсационных, где наночастицы восстановленного металла образуются из ионов соответствующих солей. В свою очередь, конденсационные методы можно классифицировать в зависимости от характера восстановителя (химический, фото-, радиохимический), наличия зародышей, поверхностно-активных веществ, порядка смешения реагентов и т.д. Основным принцип конденсационных методов, а именно создание высокой степени пересыщения атомарного металла, был хорошо известен уже с середины XIX века.

Чтобы целенаправленно получить несферические коллоидные металлические наночастицы, необходимо создать искусственно анизотропные условия роста. Для создания таких условий существуют методы синтеза золь металлов в пористых материалах (жестких матрицах), таких как оксиды кремния или алюминия. Восстановление золота из хлораурата в этих методах осуществляется электрохимическим или сонохимическим способом в присутствии детергентов.

Другим вариантом получения наностержней является восстановление на так называемых мягких матрицах, представляющих собой мицеллярный раствор ПАВ. Известно, что в определенных условиях водные растворы ионных ПАВ способны образовывать мицеллы различного вида (сферические, цилиндрические и пластинчатые). Чаще всего в качестве ПАВ, применяемого в методах мягких матриц, используется широко распространенный в биохимии и микробиологии ионный детергент цетилтриметиламмоний- бромид (ЦТАБ - англ. "СТАВ").

Процедура получения золотых наностержней, по всей видимости, не может быть одношаговой и протекает по механизму роста, опосредованного зародышами ("seed-mediated"). В качестве зародышей используют ультрадисперсные золи золота (средний размер около 3 нм), полученные восстановлением золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) борогидридом натрия в присутствии цитрата натрия либо ЦТАБ. Подобные золи устойчивы в жидкой фазе благодаря броуновскому движению молекул раствора и слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. Следующий этап заключается в объединении ростового раствора и суспензии частиц- зародышей.

Таким образом, можно синтезировать золотые наностержни, используя в качестве ростового раствора только один ПАВ - цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ - англ. "СТАВ"), но параметры,

которые и делают столь ценным данные коллоиды, становится сложнее контролировать при росте наночастиц, а также при этом накладываются ограничения на возможность получения длины волны LSPR от 650 нм до 1150 нм при одностадийном процессе выращивания, так как LSPR напрямую определяется габаритными размерами наностержней. Поэтому в данной лабораторной работе коллоидные золотые наностержни будут синтезироваться так называемым методом "seeded-growth" с использованием бинарной смеси ПАВ (ЦТАБ-NaOL).

Монодисперсные Au наностержни с незначительной формой примеси (менее 0,5 процента от общего количества наночастиц) могут быть получены при значительно более низких концентрации ЦТАБ (0,047 М) в растворе для роста NR по сравнению со стандартными протоколами (0,1 М). А также высокая концентрация ЦТАБ может способствовать образованию наностержней путем адсорбции (блокированный ПАВ зародыш начинает расти за счет включения новых атомов в решетку нанокристалла, которые становятся защищенными мономерами ПАВ поступающими из раствора), и избирательно блокировать рост кристаллов по определенным направлениям, что также может быть причиной ограниченного диапазона размеров наностержней, достижимых с использованием хорошо известных методов (0,1 М ЦТАБ). Таким образом, чтобы улучшить характеристики синтезируемых наночастиц концентрация ЦТАБ составит 0,047 М.

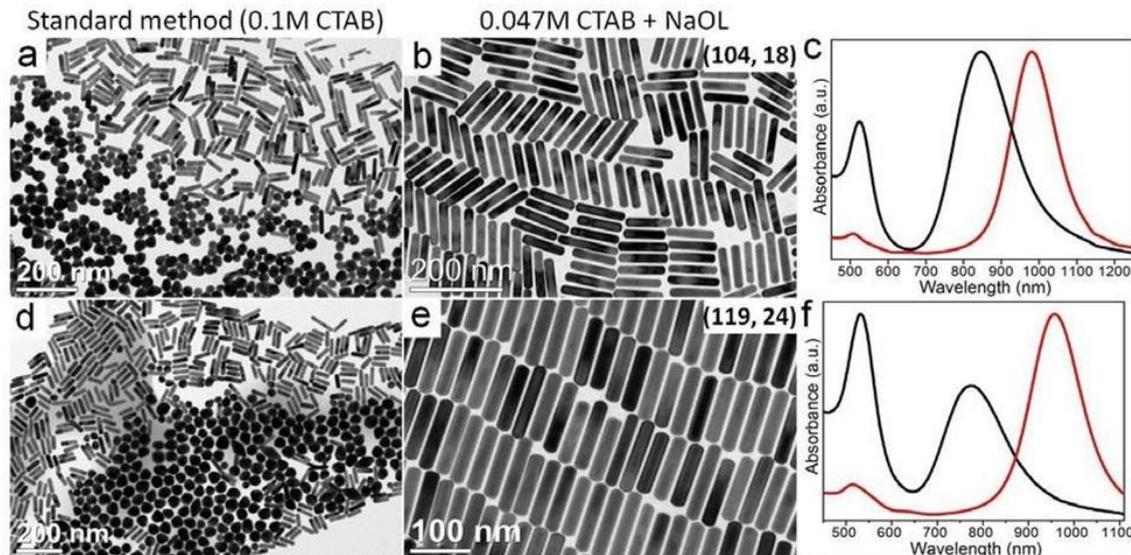


Рисунок 6.2 – Сравнение коллоидных золотых наностержней, синтезированных с использованием 0,1 М ЦТАБ (a, d) и 0,047 М ЦТАБ-NaOL (b, e). c, f — Нормализованные спектры поглощения наностержней показаны в соответствующих строках, синтезированных с использованием 0,1 М ЦТАБ (черные кривые) и 0,047 М ЦТАБ-NaOL (красные кривые) [1].

А также для примеров, представленных на рисунке 6.2, количество

аскорбиновой кислоты (АА) отличается ориентировочно в 3.6 раза, так как того требует протокол синтеза и олеат натрия (NaOL) в смеси ПАВ составляет 1.234 г. Остальные химические реактивы для синтеза с 0,1 М ЦТАБ и 0,047 М ЦТАБ-NaOL идентичны для каждого пункта.

Натрия олеат (NaOL) используется для получения ростового раствора, потому что NaOL - натриевая соль длинноцепочечной ненасыщенной жирной кислоты, которая является анионным поверхностно-активным веществом, растворимым в воде. Двойная связь в молекулах NaOL позволяет им медленно разрушать комплекс прекурсоров золота в отсутствие аскорбиновой кислоты, что позволяет увеличить выход золота.

Однородные золотые наностержни могут синтезироваться только в ростовой кислой среде с использованием системы ЦТАБ-NaOL ($\text{pH} < 1,7$). Так как NaOL является солью с щелочным основанием, нам необходимо повысить кислотность среды путем добавления соляной кислоты (HCl).

Соотношение сторон Наностержней можно непрерывно регулировать от 3,8 до 7,6, изменяя количество AgNO_3 и раствора зародышей, а также pH ростового раствора (см. табл. 2). Хотя концентрация реактивов и параметры реакции влияют на размеры наностержней комплексно и взаимосвязанно, но можно выделить ряд общих закономерностей:

1. Понижение pH ростового раствора обычно приводит к увеличению соотношения сторон наностержней. Одновременное увеличение длины и уменьшение диаметра (ширины) наностержней может происходить в более кислых ростовых растворах. Кроме того, большее изменение часто наблюдается в диаметре наностержней при промежуточных значениях pH, а также в длине наностержня в очень кислых ростовых растворах (pH около 1,0).
2. Уменьшение количества частиц-зародышей часто приводит к увеличению как длины, так и диаметра Au наностержней (рисунок 6.3).

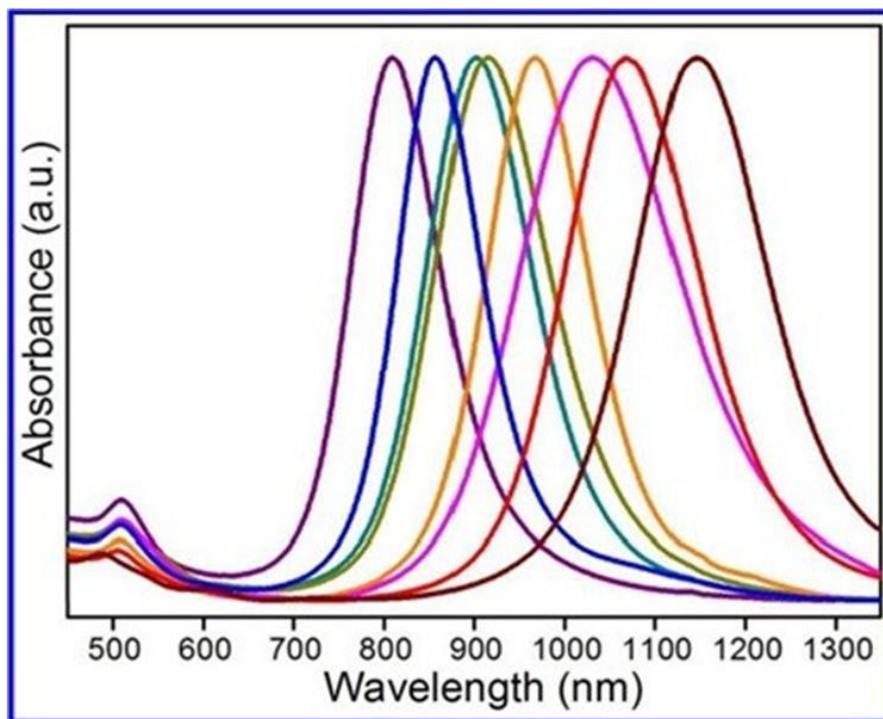


Рисунок 6.3 – Нормализованные спектры поглощения золотых наностержней с увеличением соотношения длина/диаметр (слева направо), длина волны поверхностного резонанса увеличивается [1].

На рисунке 6.3 представлены спектры поглощения Au наностержней. Длина волны ЛППР имеет сдвиг в длинноволновую область от 790 нм до 1150 нм, а отношение габаритных размеров Au наностержней увеличивается соответственно. Примечательно, что резкий ансамбль ЛППР присутствует в каждом распределении (например, синяя кривая: $fwhm = 110$ нм или 0,185 эВ для ЛППР при 857 нм; оранжевая кривая: $fwhm = 130$ нм или 0,173 эВ для ЛППР при 967 нм; красная кривая: $fwhm = 170$ нм или 0,186 эВ для ЛППР при 1068 нм), что также подтверждает узкое распределение по габаритным размерам наностержней, т. е. однородность.

Кроме того, незначительное количество формообразующих примесей (например, сфер) образуется во время образования наностержней, о чем свидетельствует очень слабое поглощение на длине волны около 525 нм в спектрах поглощения.

Когда диаметр золота наностержней больше критического значения, которое составляет порядка 50 нм, дальнейшее увеличение диаметра наностержня приводит к постепенному смещению в длинноволновую область поперечного плазмонного резонанса и сопутствующему уменьшению отношения интенсивностей между продольным и поперечным плазмонными резонансами.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Химические вещества и материалы:

- Двухкомпонентная смесь ПАВ: катионный ПАВ гексадецилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ - англ. ЦТАБ) - > 98.0% и натрия олеат (соль натрия и олеиновой кислоты с формулой NaOL или полной: $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ - > 97.0%;
- Золотохлористоводородная кислота – тетрахлоаурат (III) водорода ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$);
- Боргидрид натрия (NaBH_4) - 99%;
- Нитрат серебра (AgNO_3) - >99%;
- Соляная кислота (HCl) - 37%
- L-аскорбиновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ или AA) - $\geq 99, 5\%$
- Деионизованная вода (H_2O)

Расчет навесок

В таблицах 1 и 2 приводятся масса и объём, которые необходимы для синтеза, но очевидно, отмерить, взвесить и перенести, например, 0.227 мг представляется проблематичным, и велика возможность погрешности. Поэтому некоторые навески берутся в большом количестве, то есть необходимо пересчитать массу для получения исходных растворов большого объёма, но той же концентрации, для дальнейшего синтеза по формуле:

Масса вещества:

$$C V M = m,$$

где m - масса; C – концентрация; V - объём; M – молярная масса.

Таблица 1: Химические реактивы для затравочного раствора (раствор зародышей)

Тип параметров наностержней	0.01 М NaBH_4 (мг) (мл)	0.5 mM HAuCl_4 (мл)	0.2 М ЦТАБ (мг) (мл)
a f h	0.227 0.6	5	364.45 5

Таблица 2: Химические реактивы для ростового раствора

Тип стержней	ЦТАБ (г)	NaOL (г)	4 mM AgNO ₃ (г) (мл)	1mM HAuCl ₄ (мл)	HCl (мл)	AA (г) (мл)	Seed (мл)
a			0.0122 18		1.5		0.4
f	7	1.234	0.0163 24	250	3.0	0.014 1.25	0.4
h			0.0163 24		3.6		0.8

Получение затравочного раствора (раствора зародышей – seed solution)

Затравочный раствор для роста наностержней золота готовится следующим образом: 5 мл 0,5 mM HAuCl₄ смешивается с 5 мл 0,2 M раствора ЦТАБ в скнтилляционном флаконе объёмом 20 мл. 0,6 мл свежеприготовленного раствора 0,01 M NaBH₄ разбавляется до 1 мл деионизованной водой и затем вводится в раствор Au (III)-ЦТАБ при интенсивном перемешивании (1200 об/мин) в течение 2 минут. При этом цвет раствора меняется с желтого на коричневато-желтый.

Затравочный раствор выдерживается при комнатной температуре в течение 30 мин перед использованием.

Охлажденный льдом NaBH₄ (водный раствор) не является стабильным, важно использовать свежий NaBH₄ (водный раствор) в течение 2 минут после его приготовления.



Рисунок 6.4 – Фотография ростового раствора.

Получение ростового раствора

Для приготовления ростового раствора 7,0 г (0,037 М в конечном ростовом растворе) ЦТАБ и NaOL добавляются в 250 мл теплой воды (50°C) в коническую колбу (Эрленмейера) на 1 л (таблица 2). Раствор оставляют охлаждаться до 30°C и добавляют 4 мМ раствора AgNO₃. Смесь выдерживается при 30 °С в течение 15 мин, после чего добавляется 250 мл 1 мМ раствора H₂AuCl₄. Раствор становится бесцветным после 90 минут перемешивания (700 об/мин), и затем вводится определенный объем HCl для регулирования pH. Ещё через 15 минут медленного перемешивания при 400 об/мин добавляется 1,25 мл 0,064 М AA, и раствор перемешивается в течение 30 секунд. Наконец, небольшое количество раствора зародышей вводится в ростовой раствор. Полученная смесь перемешивается в течение 30 секунд и оставляется в покое при 30 °С на 12 ч для роста наностержней.

При этом раствор сначала обесцвечивается (рисунок 6.5), что свидетельствует о восстановлении Au³⁺ до Au⁺ ионов (не Au). После внесения зародышей раствор постепенно приобретает синюю, фиолетовую или красно-бурую окраску в зависимости от осевого отношения образующихся наночастиц.



Рисунок 6.5 – Фотография бесцветной реакционной смеси через 90 минут после добавления H₂AuCl₄. Молекулы NaOL восстанавливают Au³⁺ до Au⁺ (AA ещё не добавляли в ростовой раствор).

Конечные продукты выделяются центрифугированием при 7000 об/мин в течение 30 минут с последующим удалением надосадочной жидкости.



Рисунок 6.6 – Фотография смеси через 120 мин после введения раствора зародышей. Отсутствие красноватого оттенка в ростовом растворе свидетельствует об очень низкой концентрации примесей сферической формы.

Измерение спектров поглощения

Для синтезированных золотых наностержней необходимо получить их спектры поглощения для дальнейшего их анализа. Измерения проводятся на спектрофлуориметре ФЛЮОР-02-ПАНОРАМА.

Принцип действия прибора основан на измерении интенсивностей световых потоков от исследуемого объекта, возникающих под воздействием возбуждающего оптического излучения выделенного спектрального диапазона и регистрируемых оптическими приемниками прибора. Оптическая схема прибора, показанная на рисунке 6.7, обеспечивает прохождение световых потоков от источника света через монохроматоры к кювете с анализируемой пробой и далее на соответствующие фотоприемники. Схема может быть разбита на четыре канала: осветительный (возбуждение люминесценции) “I”, опорный “II”, канал пропускания (фотометрический) “III” и флуориметрический (регистрация люминесценции) “IV”.

Прибор имеет два основных режима измерений: флуориметрический (измерение спектров люминесценции) и фотометрический (измерение спектров поглощения).

В фотометрическом режиме работы анализатора излучение, вышедшее из осветительного монохроматора (3), проходит через светоделительную пластину (5), кварцевую кювету с пробой (6) и, отражаясь от светоделительной пластины (10), попадает на приемник излучения (11) фотометрического канала. В обоих режимах после осветительного монохроматора (3) часть света отражается от светоделительной пластины и попадает на приемник излучения (12) опорного канала. Электрический сигнал этого приемника зависит только от интенсивности падающего света и поэтому может служить для коррекции

нестабильности сигналов флуориметрического и фотометрического приемников, которая обусловлена энергетической нестабильностью работы лампы от импульса к импульсу.

Характеризация синтезированных наностержней:

Для измерения спектров поглощения и люминесценции растворов КТ будет использоваться спектрофлуориметр ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА.

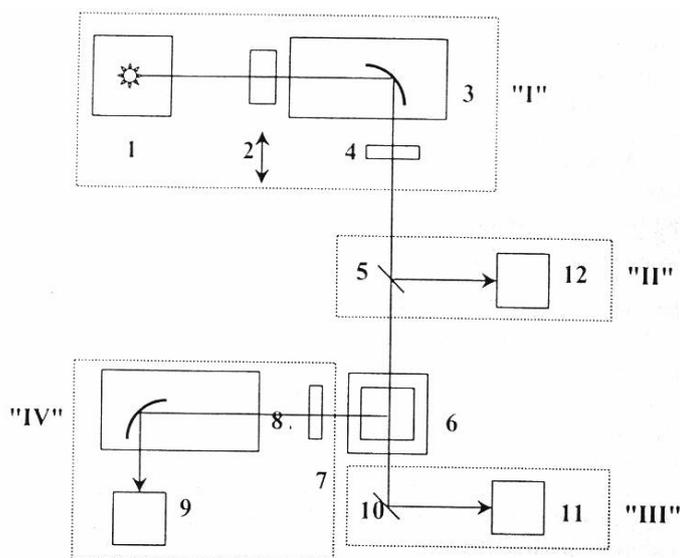
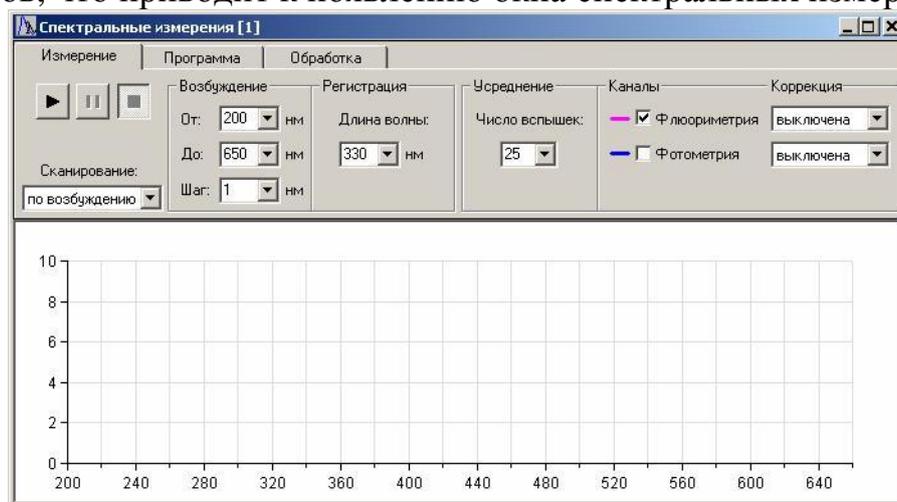


Рисунок 6.7 – Оптическая схема спектрофлуориметрического анализатора «ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА»

Для проведения спектральных измерений необходимо выбрать пункт *Спектральные* в меню *Измерения* или нажать на кнопку  линейки инструментов, что приводит к появлению окна спектральных измерений:



В меню выбрать пункт «Измерения» -> «Спектральные»

Проверить правильность установки параметров, которые остаются

неизменными при всех измерениях:

«Задержка» – 0.90 мкс

«Длительность» – 4.50 мкс

«Усреднение» – 5 – Это рекомендуемое значение. Повышение значение этого параметра уменьшает шумы (увеличивает точность измерений), но увеличивает длительность измерений.

«Флюориметрия»– убрать галочку

«Фотометрия» – поставить галочку.

«Коррекция» – “по опорному”.

1. Приступить к измерениям, нажав кнопку запуска

2. Полученный спектр пропускания сохранить

3. Чтобы учесть спектр поглощения растворителя (вода) в спектре образца, необходимо вычесть $\log(I_0(\lambda))$ графика растворителя из \log графика образца ($I(\lambda)$).

Таким образом, получаем спектр поглощения золотых наностержней.

В соответствии с полученным ранее спектром поглощения можно определить длину волны ЛППР (пик поглощения) и сделать вывод о габаритных размерах, сферических примесях и т. п. синтезированных наностержней. Ниже приведена таблица ожидаемых параметров для сравнения:

Таблица 3: Параметры синтезируемых наностержней

Номер графика	Средняя длина (нм)	Средний диаметр (нм)	Длина волны LSPR (нм)	Цвет графика спектра поглощения
a	88.1 ± 3.9	23.4 ± 1.0	800	Фиолетовый
f	111.1 ± 6.0	20.8 ± 0.8	980	Оранжевый
h	101.5 ± 5.5	15.5 ± 0.7	1080	Красный

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Теоретическая часть (краткие сведения об исследуемых нанокристаллах, методах получения, особенности зародышеобразования и роста нанокристаллов).

2. Схема экспериментальной установки.

3. Зарегистрированные спектры.

4. Выводы по работе (особенности синтеза, результаты измерений, выводы о влиянии условий синтеза на результаты измерений, оценка соответствия экспериментальных данных по сравнению с литературными источниками).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы преимущества мягких матриц перед твёрдыми для синтеза золей металлов?
2. Какие условия надо создать для синтеза наиболее однородных Au наностержней?
3. Напишите химическую реакцию восстановления золота при синтезе металлических коллоидов.
4. Зачем использовать нитрат серебра при условии, что необходимость в добавлении аскорбиновой кислоты при синтезе остаётся?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xingchen Ye, Chen Zheng, Jun Chen, Yuzhi Gao, and Christopher B. Murray, Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded-Growth of Gold Nanorods, *Nano Lett.* 2013, 13, 2, 765–771.
2. Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W.-S.; Link, S.; Nordlander, P., Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures, *Chem. Rev.* 2011, 111, 6, 3913–3961.
3. Rostro-Kohanloo, B. C.; Bickford, L. R.; Payne, C. M.; Day, E. S.; Anderson, L. J. E.; Zhong, M.; Lee, S.; Mayer, K. M.; Zal, T.; Adam, L.; Dinney, C. P. N.; Drezek, R. A.; West, J. L.; Hafner, J. H., The stabilization and targeting of surfactant-synthesized gold nanorods, *Nanotechnology* 2009, 20, 434005.

Дубовик Алексей Юрьевич

**Получение коллоидных наноматериалов и
исследование их оптических свойств**

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверский пр., 49