

Т.А. МИРНАЯ, докт. хим. наук, *Г.Я. КОЛБАСОВ*, докт. хим. наук,
Г.Г. ЯРЕМЧУК, канд. хим. наук,
Ю.С. КРАСНОВ, канд. физ.-мат. наук,
В.Н. АСАУЛА, аспирант, *С.С. ФОМАНЮК*, аспирант,
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, г. Киев

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ КАПРИЛАТА КАЛИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ CdSe ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

В роботі наведені результати дослідження процесу утворення наночасток CdSe методами темплатного синтезу в ліотропному рідкокристалічному «нанореакторі» на основі каприлату калію і води а також електросинтезу з водних електролітів на основі сполук кадмію і селену.

The paper presents results of investigation of the process of formation of CdSe nanoparticles by template synthesis in a lyotropic liquid-crystalline “nanoreactor” (aqueous solution of potassium caprylate) and electrosynthesis in aqueous electrolytes based on cadmium and selenium compounds.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по синтезу и изучению свойств разных классов наночастиц и наноструктурированных композитов. Интерес к изучению полупроводниковых наночастиц халькогенидов металлов обусловлен резко выраженным отличием их оптических свойств от свойств объемного материала, т.е. зависимостью их спектров поглощения и люминесценции от размеров. Нанокристаллы CdSe и композитные наногетероструктуры на основе селенида кадмия широко изучены как потенциальные среды для оптических и оптоэлектронных приборов, солнечных батарей, флуоресцентных меток в биофизических процессах [1].

Существует ряд методов для получения наночастиц селенида кадмия. К ним относятся электрохимическое осаждение из растворов, молекулярная лучевая эпитаксия, фотохимические, звукохимические, микроволновые, сольвотермические и другие способы [1 – 3]. Перспективным направлением получения наноразмерных материалов является использование структурированных сред-матриц. К ним относятся цеолиты, молекулярные сита, мицеллы/микроэмульсии, гели, полимеры, стекла и жидкие кристаллы. Эти матрицы можно рассматривать как нанореакторы, которые ограничивают размер

нанокристаллитов. Получение наночастиц CdSe в жидкокристаллических матрицах дает возможность управлять их формой и размером через контроль характерных размеров и симметрии матрицы [3].

Жидкокристаллические матрицы весьма перспективны для синтеза наноразмерных материалов, так как жидкокристаллическое состояние объединяет упорядоченность и подвижность на молекулярном уровне. Состоящие из анизотропных молекул, жидкие кристаллы откликаются на внешние поля и взаимодействуют с наночастицами, таким образом влияя на их структуру и свойства. С другой стороны, нанокластеры, оптически подобные сфероидным частицам, могут влиять на ориентационное упорядочение анизотропного материала. Так как пропускание и поглощение таких систем можно регулировать, прикладывая электрическое поле или контролируя поверхностные взаимодействия между нанокластерами полупроводника или металла и ЖК, такие допированные наночастицами жидкокристаллические композиты могут формировать базу для новых электрооптических материалов [3].

Целью настоящей работы было создание нанокомпозитной оптической среды на основе ионного жидкого кристалла каприлата калия с наночастицами CdSe, полученными различными методами: непосредственным темплатным синтезом в матрице жидкого кристалла и электрохимическим синтезом в водном растворе с последующим внесением наночастиц CdSe в жидкокристаллическую матрицу. Нанокомпозиты, полученные разными методами, были изучены методами электронной спектроскопии и флуоресценции, на основании чего сделаны выводы о размерах наночастиц CdSe в этих нанокомпозитах.

Синтез наночастиц CdSe проводили методом темплатного синтеза в лиотропном жидкокристаллическом «нанореакторе» на основе каприлата калия и воды при весовом соотношении компонентов 1 : 1.

В него при комнатной температуре добавляли слабокислый раствор селеномочевины (х.ч., Aldrich) и хлорида кадмия (х.ч.), интенсивно перемешивали и оставляли до полного завершения реакции. Приготовление и хранение образцов проводили в темноте, так как на свету водные растворы селеномочевины неустойчивы и быстро краснеют вследствие выделения селена. В момент приготовления образцы были прозрачными. В течение недели окраска постепенно изменялась от светло-оранжевой до светло-коричневой. При дальнейшем хранении (месяц и больше) окраска образцов не изменялась. Таким способом были получены нанокомпозиты CdSe –лиотропный жидкий

кристалл с различным концентрационным содержанием наночастиц селенида кадмия (0.01, 0.02, 0.04 мол. %). Об образовании наноконпозиции жидкого кристалла с наночастицами CdSe судили по спектрам оптического поглощения и флуоресценции.

Наночастицы CdSe, в виде коллоидных растворов, плёнок и порошков, были получены также непрерывным и импульсным электролизом, из кислых водных электролитов, содержащих 0,1 моль/л H_2SeO_3 , 1 моль/л H_2SO_4 и $CdSO_4$, с концентрацией от 0,75 до 0,15 моль/л и аммиачного водного электролита состава 0,1 моль/л H_2SeO_3 , 0,1 моль/л $Cd(CH_3COO)_2$ и 3 моль/л NH_4OH . В этой части работы исследовалось влияние состава электролита, концентрации ионов кадмия, длительности и скважности катодных импульсов тока на оптические свойства полученных наночастиц CdSe. Используя методику описанную в [5] по спектрам поглощения и люминесценции коллоидных растворов наночастиц CdSe; определялся их размер. С полученных коллоидных растворов готовились жидкокристаллические композиции в которых как компонент матрицы для наночастиц CdSe использовался каприлат калия.

Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250 - 800 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Использовали кварцевые кюветы с толщиной 40 мкм. Спектры флуоресценции регистрировали в диапазоне 300 – 700 нм используя спектрофотометр Perkin Elmer LS 55. Источником света являлась ксеноновая (Xe) дуговая лампа.

Методы электронной и фотоэмиссионной спектроскопии позволяют оценить размеры наночастиц CdSe, используя положения максимума экситонного поглощения и испускания [4, 5].

На рис. 1 приведены спектры поглощения (а) и флуоресценции(б) для образцов наноконпозиции лиотропного жидкого кристалла с селенидом кадмия, отобранных через различные промежутки времени после начала синтеза.

Кривая 1 свидетельствует о том, что в течение суток образование наночастиц CdSe в лиотропной жидкокристаллической среде не происходит.

Спектры поглощения, снятые через четверо суток и неделю, соответственно, характеризуются наличием двух пиков с положениями максимумов при 372 и 390 нм, которые характерны для наночастиц CdSe с размером 1 нм и меньше (кривые 2, 3) [4]. С течением времени положение максимумов этих пиков не изменяется, а интенсивность возрастает, что свидетельствует о постоянстве размеров наночастиц и об увеличении их количества.

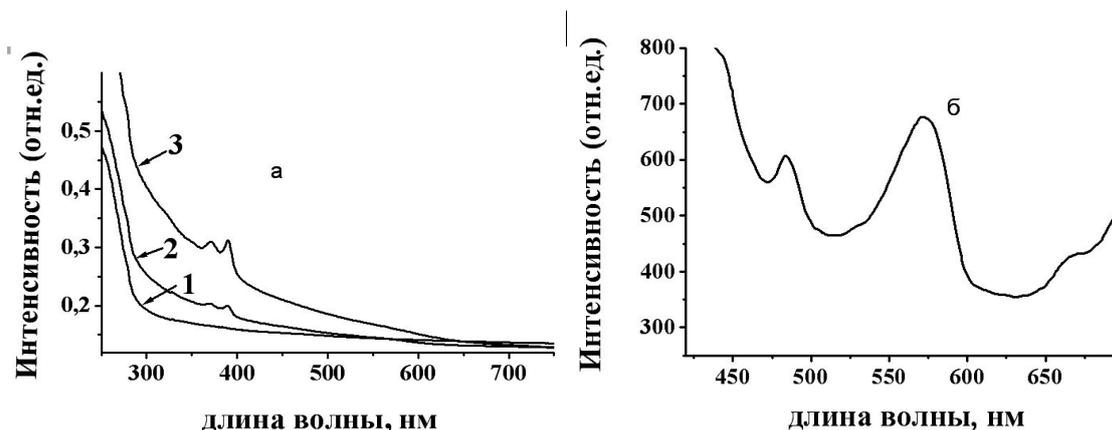


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции наночастиц CdSe (0,01 мол. %) в лиотропной жидкокристаллической матрице $C_7H_{15}COOK - H_2O$ (1 : 1):
 а) спектры поглощения, полученных через различные промежутки времени :
 1 – через сутки; 2 – 4 суток; 3 – неделю;
 б) спектры флуоресценции, $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм.

Согласно [4] острые пики экситонного поглощения в этой области (410 нм и меньше) позволяют утверждать о формировании нанокластеров $(CdSe)_{33}$ и $(CdSe)_{34}$. Пик экситонной фотолюминесценции с максимумом при 483 нм и широкий пик примесной (междуузельной) фотолюминесценции представлены рис. 1б.

Положение максимума экситонной эмиссии дает возможность оценить размер получаемых наночастиц в 1 нм и меньше [5], что согласуется с данными, полученными методом электронной спектроскопии.

Импульсный электролиз кислых водных электролитов проводили при температуре 90 °С, плотности тока 285 мА/см², длительности импульсов 1,5 сек и пауз от 1,5 сек до 21 сек, с использованием катодов из титана и слоя SnO₂, нанесенного на стекло.

Анализ рентгенограмм, полученных этим методом плёнок и порошков, показал, что кроме наночастиц CdSe, в них имеются также наночастицы аморфного селена, содержание которых зависело от концентрации Cd^{2+} в исходном электролите.

Удаление селена проводилось выдерживанием этих плёнок и порошков в концентрированном растворе NaOH при 100 °С, с последующей промывкой в дистиллированной воде.

Согласно спектрам поглощения и рентгенограммам плёнок и порошков, полученных после удаления селена, увеличение при электролизе длительности пауз до 20 сек и уменьшение концентрации ионов Cd^{2+} до 0,15 моль/л способствует образованию более мелкодисперсных частиц CdSe, размер ко-

торых, определённый из полуширины рефлеков на дифрактограммах по формуле Шерера, уменьшался от 20 до 5 – 7 нм.

Порошки с наименьшими размерами наночастиц CdSe были помещены в раствор каприлата калия в ацетоне и доведены до коллоидного раствора на ультразвуковом диспергаторе UD-11. После испарения из него ацетона была получена жидкокристаллическая лиотропная композиция с высоким (более 6 мол. %) содержанием наночастиц CdSe.

Исследования влияния состава электролита на оптические свойства и размер полученных наночастиц CdSe при электролизе в непрерывном режиме, из кислого электролита с 0,1 моль/л H_2SeO_3 , при температуре 90 °С, плотности тока 270 мА/см², и времени 25 минут, показали, что в таких условиях можно получить наночастицы размером ~1,2 нм. В полученном коллоидном растворе, как это показано на рис. 2, максимум полосы оптического поглощения этих наночастиц CdSe приходится на ~410 нм, а максимум люминесценции – на 450 нм.

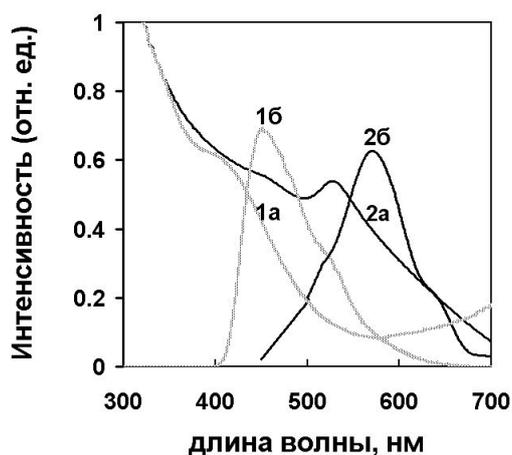


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (1а – 2а) и фотолюминесценции (1б – 2б) наночастиц CdSe, полученных электрохимическим синтезом в кислом (1а, б) и аммиачном (2а, б) электролитах при одинаковых условиях электролиза.

В аммиачном электролите при тех же параметрах электролиза были получены более крупные (размером ~3 нм) наночастицы CdSe, с максимумом полосы поглощения 530 нм и широким пиком фотолюминесценции в области 570 нм (рис. 2).

Проведение электролиза в непрерывном режиме с кислым или аммиачным электролитом за время, большее, чем 30 мин, сопровождалось постепенной коагуляцией образованных наночастиц CdSe, с образованием из них бо-

лее крупных частиц. При этом наблюдалось увеличение интенсивности поглощения коллоидного раствора в видимой области спектра и смещение максимума полосы экситонного поглощения наночастиц в область 600 нм.

Для предотвращения коагуляции образованных наночастиц CdSe исходный аммиачный раствор смешивали с насыщенным водным раствором капроната калия.

Суммарное количество полученных наночастиц CdSe определялось гравиметрически, путём взвешивания упаренного и промытого от солей осадка, с учётом веса частиц, размер которых соответствует положению максимума полосы экситонного поглощения в оптическом спектре. Наибольшая концентрация наночастиц CdSe размером ~ 3 нм (~ 0,03 моль/л), была получена нами из аммиачного электролита с добавлением капроната калия, в непрерывном режиме электролиза в течение 25 мин при токе 270 мА/см² и температуре электролита 90 °С.

Выводы. Таким образом, в настоящей работе показано, что применяя различные методы синтеза жидкокристаллического нанокompозитного материала можно управлять его оптическими свойствами (положения полос поглощения и фотолуминесценции и их интенсивность). Так, при темплатном синтезе в жидкокристаллическом нанореакторе получены нанокompозиты, содержащие нанокристаллы CdSe размером 1 нм, которые равномерно распределены по объёму матрицы и имеют узкое распределение (менее 5 %) по размерам. При электрохимическом синтезе, в зависимости от условий проведения и времени электролиза, можно получать наночастицы от 1,2 до 5 нм.

Исследование выполнено при поддержке УНТЦ, проект № 4914.

Список литературы: 1. *Trindade Tito.* Nanocrystalline Semiconductor: Synthesis, Properties and Perspectives / *Tito Trindade, O'Brien Paul, Pickett Nigel L* // Chem. Mater.– 2001. –V. 13, № 11. – P. 3843 – 3858. 2. *Raevskaya A.E.* Preparation of colloidal CdSe and CdS/CdSe nanoparticles from sodium selenosulfate in aqueous polymers solutions / *A.E. Raevskaya, A L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy* // J. Colloid and Interface Science – 2006. – V. 302. – P. 133 – 141. 3. *Torsten Hegmann.* Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications / *Hegmann Torsten, Hao Qi, Vanessa M. Marx* // J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials. – 2007. – V. 17, № 3. – P. 483 – 508. 4. *Kasuya A.* Ultra-stable nanoclusters (CdSe)₃₃ and (CdSe)₃₄ / [*A.Kasuya, R.Sivamohan, Yu. A. Barnakov et al.*] // Proc. First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO2005 (Budapest, September 10-12, 2005). – P. 11 – 14. 5. *Bacherikov Yu.Yu.* CdSe nanoparticles grown with different chelates / [Yu.Yu. Bacherikov, M.O. Davydenko, A.M. Dmytruk et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics&Optoelectronics. – 2006. – V. 9, № 2. – P. 75 – 79.