

О.М. Шевчук, Є.Ю. Нікітішин, Л.В. Долинська, Р.О. Монцібович, В.С. Токарев
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК CdSe У ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ

© Шевчук О.М., Нікітішин Є.Ю., Долинська Л.В., Монцібович Р.О., Токарев В.С., 2013

Запропоновано метод одержання наночастинок CdSe, які не містять домішок, і, на їх основі, стабільних гідро- та органозолів. Показано, що, змінюючи природу та концентрацію поверхнево-активних функціональних олігопероксидів, можна контролювати розмір частинок напівпровідника і, відповідно, оптичні характеристики золів, які можуть бути використані для формування нанокompозитних матеріалів – елементів фотовольтаїчних приладів.

Ключові слова: олігопероксид, наночастинки напівпровідників, гідрозолі, органозолі, УФ-спектроскопія.

In this paper the method of obtaining CdSe nanoparticles that don't contain any impurities as well as hydro- and organosols on their basis is proposed. It is shown that changing the nature and concentration of surface-active functional oligoperoxides one can control the size of semiconductor particles and thereafter the optical properties of sols that can be used for the formation of nanocomposite materials – the elements of photovoltaic devices.

Key words: oligoperoxide, semiconductor nanoparticles, hydrosols, organosols, UV-spectroscopy

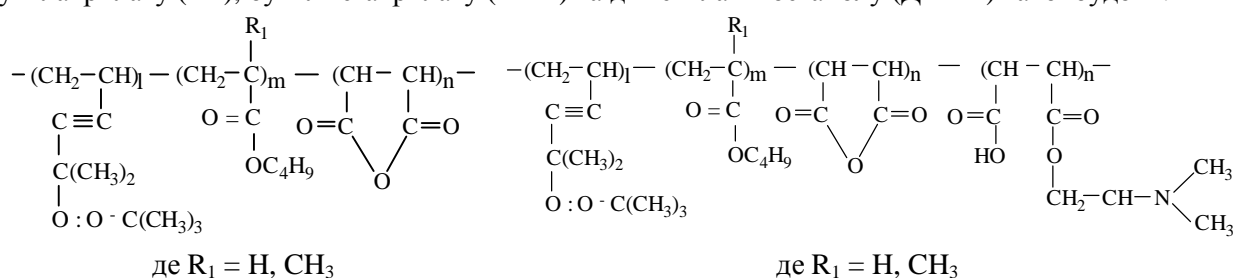
Постановка проблеми. Пошук і розробка методів використання альтернативних джерел енергії є одним з основних завдань, що стоїть перед науковцями різних галузей. Одним з невичерпних джерел є сонячна енергія, тому роботи зі створення пристроїв, здатних перетворювати її в електричну енергію фотоелектричних елементів, останні декілька десятиліть розвиваються дуже інтенсивно. На сьогодні існує доволі багато типів фотоелементів: кремнієві, на основі органічних барвників, плівок халькогенідів металів. Основна проблема, яка виникає у разі створення фотоелементів – це пошук матеріалів, які б забезпечили зниження вартості виробництва за достатньо високої ефективності перетворення енергії. Наприклад, полімерні сонячні батареї легкі, доступні, недорогі у виробництві, гнучкі, однак їх енергетичний вихід досягає лише 5–7 %, що в 4 рази менше, ніж для кремнієвих батарей. Одним з методів підвищення ефективності фотовольтаїчних комірок є введення до їх складу сенсibilізаторів, наприклад наночастинок (НЧ) на основі напівпровідників (CdS, CdSe, CdTe) [1]. Можливість одержання НЧ у вигляді золів робить їх привабливими з технологічного погляду, оскільки дає змогу вбудовувати їх в матриці різної природи. Тому дослідження процесів формування наночастинок халькогенідів металів та їх властивостей є сьогодні актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Нині існує низка ефективних методів синтезу напівпровідникових нанокристалів [2]. Серед них велике значення мають рідкофазні, які за відносної простоти виконання дають змогу отримувати НЧ з різними розмірними характеристиками і необхідними спектральними властивостями [3, 4]. Найперспективнішими є метод синтезу в міцелах та колоїдний високотемпературний синтез. Так, у роботі [5] запропоновано високотемпературний метод одержання НЧ халькогенідів кадмію з високим ступенем однорідності кристалічної структури, що полягає у введенні розчину комплексу селену з триоктилфосфіном

(TOP-Se) в розчин диметил кадмію (CdMe₂) в триоктилфосфіноксиді (ТОРО) за температури 300 °С. Низькотемпературний синтез НЧ CdSe в розчині зворотних міцел натрієвої солі ди-2-етилгексилового естеру сульфобурштинової кислоти і п-гептану описано в роботі [4]. Нами синтезовано ряд поверхнево-активних гетерофункціональних олігопероксидів, які утворюють у водних та органічних розчинах міцелоподібні структури, що можуть слугувати центрами зародкоутворення під час синтезу мінеральних колоїдних частинок, та, сорбуючись на новоутвореній поверхні, обмежувати їх ріст [6].

Мета. Цю роботу зосереджено на дослідженні процесів формування наночастинок селеніду кадмію за наявності поверхнево-активних гетерофункціональних олігопероксидів та їх колоїдно-хімічних і оптичних властивостей в середовищах різної полярності.

Експериментальна частина. Як поверхнево-активні гетерофункціональні олігопероксиди (ФОП) використовувались реакційноздатні пероксидвмісні кополімери на основі пероксидного мономеру 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ), малеїнового ангідриду (МА), бутилакрилату (БА), бутилметакрилату (БМА) та диметиламіноетанолу (ДМАЕ) такої будови:



Синтез функціональних поверхнево-активних кополімерів здійснювали радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті (сумарна концентрація мономерів 3 моль/л) за 333 К за наявності пероксиду лаурилу як ініціатора (концентрація ініціатора – 2·10⁻² моль/л) [7]. Модифікацію пероксидвмісного кополімеру аміном проводили методом полімераналогічних перетворень за рахунок взаємодії гідроксильних груп аміноспирту із ланками малеїнового ангідриду кополімеру. Синтез здійснювали в етилацетаті у разі мольного співвідношення [амін] : [МА] = 1 : 2. Загальна концентрація розчину – 10 %. Температура синтезу – 60 °С. Час синтезу – 5 год. Склад та деякі характеристики синтезованих кополімерів наведено в табл. 1.

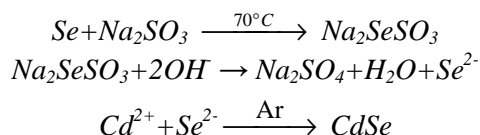
Таблиця 1

Умови кополімеризації, склад і характеристики пероксидвмісних кополімерів

№	Склад мономерної суміші, мол. частки					Склад полімеру, % мол.					Конверсія, %		V _{пол.} ·10 ⁴ , моль/л·с	Хар. в'язк. дл/г
	ПМ	БА	БМА	МА	ДМАЕ	ПМ	БА	БМА	МА	МА-ДМАЕ	Дил.	С.З.		
I	1			1		50,5			49,5		86,4	73,9	3,6	0,092
II	2	4		4		19,4	35,3		45,3		83,4	83,8	1,8	0,163
III	3		3	4		24,2		29,8	46,0		75,6	75,2	2,0	0,092
IV/27	2	4		4	2	19,4	35,3		22,7	22,6	–	–	–	0,011
V/26	3		3	4	2	24,2		29,8	27,9	18,1	–	–	–	0,012

Вміст ланок пероксидного мономеру розраховували за результатами аналізу продуктів термічного розпаду на газоріднинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [8]. Вміст ланок малеїнового ангідриду визначали зворотним потенціометричним титруванням. Вміст ланок аміну розраховували за елементним аналізом (С, Н, N).

Наночастинки CdSe одержували золь-гель методом з водного розчину ацетату кадмію в декілька стадій за схемою [4]:



Синтез НЧ здійснювали за наявності функціональних поверхнево-активних олігопероксидів, міцелоподібні структури яких забезпечують контроль за розміром нанокристалів, обмежуючи їх ріст. Концентрація НЧ в одержаному гідрозолі – 0,3 %. Співвідношення [CdSe]:[ФОП]=1:2 ÷ 2:1 (мас.).

Рентгено-структурний аналіз зразків отриманих металічних колоїдів проводили за допомогою дифрактометра DRON-30 (CoK α -випромінювання). Розмір кристалітів визначали за допомогою рівняння Шерера за шириною дифракційного максимуму:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta},$$

де k – константа приладу (k=1), λ – довжина хвилі опромінювання ($\lambda=1,7902$ А), β – фізична ширина дифракційного максимуму; θ – кут дифракції.

УФ-спектри гідрозолів наночастинок CdSe знімалися на спектрофотометрі Specord-M40 у плоско-паралельній кюветі (d=10мм). Кювету порівняння заповнювали лужним розчином ФОП.

Результати і обговорення. Бачимо (рис. 1, табл. 2), що цей метод забезпечує формування наночастинок CdSe без домішок з розміром 5–10 нм.

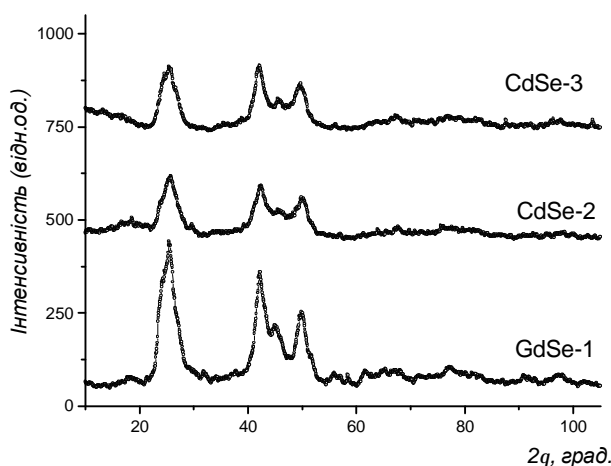


Рис. 1. Рентгенограми зразків наночастинок CdSe

Дані рентгено-структурного аналізу свідчать, що розмір наночастинок CdSe залежить від природи модифікатора. Так, найменший розмір НЧ спостерігається у разі використання аніоноактивного олігопероксидного ФОП I, вищої поверхневої активності, ніж неіонногенний синтанол (табл. 2).

Таблиця 2

Результати рентгеноструктурного аналізу НЧ CdSe, одержані за наявності ФОП різної природи (рН розчину – 12,5)

№	Природа ФОП	$V_{(102)}, ^\circ$	$2\theta, ^\circ$	$\beta_{\text{ет}}, ^\circ$	D, nm
1	Синтанол*	1.757	42.25	0.298	6.5±0.5
2	I	2.616	42.30	0.298	4.1±0.3
3	–	1.998	42.15	0.298	5.6±0.4

* Синтанол – неіонногенна ПАВ загальної формули R-O(CH $_2$ CH $_2$ O) $_n$ H, де R = C $_{10}$ -C $_{18}$, n=8-10.

Під час синтезу отримують стабільні гідрозолі НЧ CdSe, УФ-спектри яких дають змогу оцінити ширину забороненої зони та розмір частинок за максимумом поглинання [9]. Бачимо, що дані УФ-спектроскопії добре узгоджуються з результатами рентгено-структурного аналізу (рис. 2, табл. 3), причому, розмір наночастинок CdSe визначається, насамперед, природою та концентрацією ФОП. Так, із збільшенням концентрації ФОП їх розмір зменшується. Очевидно, що структури, які утворюються макромолекулами поверхнево-активних ФОП в розчині, слугують мікрореакторами, в яких формуються наночастинок, відіграючи одночасно роль певного роду “екзошаблону”, що обмежує ріст цих частинок. Зі збільшенням концентрації ФОП зростає кількість таких центрів зародкоутворення. Як наслідок, за постійної концентрації прекурсору – ацетату кадмію – розмір НЧ зменшується.

Таблиця 3

Умови синтезу та характеристики синтезованих НЧ CdSe

	Природа ФОП	[CdSe]:[ФОП]	λ , нм	E_g , eV	Дч, нм
1	II	2:1	579,0	2,14	3,98
2	“_”	1:1	577,5	2,15	3,95
3	“_”	1:2	551,3	2,25	3,44
4	IV	1:1	580,7	2,14	4,02
5*	“_”	“_”	560,6	2,21	3,61
6	V	1:1	559,8	2,21	3,60
7**	“_”	“_”	559,0	2,22	3,58
8***	“_”	“_”	567,8	2,19	3,75

* Зразок № 4 після проведення діалізу.

** Зразок № 6 відмитий і переведений у хлороформ.

*** Спектр зразка № 6, знятий через 2 міс.

Одержані гідрозолі характеризуються високою стабільністю – протягом двох місяців їх оптичні характеристики практично не змінюються (табл. 3, зразки № 6, 8).

Проведено діаліз одержаних гідрозолів за видалення продуктів реакції. Бачимо, що в результаті максимум поглинання дещо зміщується для менших довжин хвиль (табл. 3, зразки № 4, 5), що має свідчити про зменшення середньочисельного розміру НЧ. Це може пояснюватись як дезагрегацією наночастинок CdSe в результаті зменшення іонної сили розчину, так і зміною енергетичних характеристик їх поверхневих шарів внаслідок зниження кількості адсорбованих низькомолекулярних продуктів реакції на поверхні НЧ.

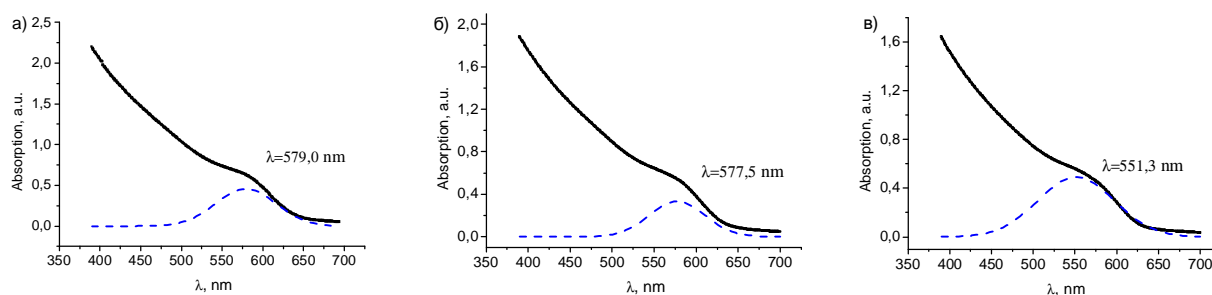


Рис. 2. УФ-спектри гідрозолів наночастинок CdSe, одержаних за співвідношень [CdSe]:[ФОП II] = 2:1 (а); 1:1 (б), 1:2 (в)

Оскільки подані наночастинок можуть бути використані для формування наповнених полімер-неорганічних нанокompatитних матеріалів для створення фотовольтаїчних приладів, було цікаво отримати і дослідити золі НЧ CdSe в органічному розчиннику, оскільки вводити частинки напівпровідника в полімерну матрицю набагато зручніше у вигляді органозолі. Для цього синтезовані наночастинок осаджено центрифугуванням, відмито в метанолі та редисперговано в

хлороформі. Бачимо, що оптичні характеристики одержаних органозолів CdSe практично не відрізняються від властивостей гідрозолів (табл. 3, зразки № 6, 7), що свідчить про відсутність агрегації НЧ під час процесу. Тобто такі органозолі можуть бути використані для формування нанокompозитних матеріалів – елементів фотовольтаїчних приладів.

Висновки. Отже, результати досліджень свідчать, що запропонований метод дає змогу отримувати наночастинки CdSe, які не містять домішок, і, на їх основі, стабільні в часі гідро- та органозолі. Змінюючи природу та концентрацію поверхнево-активних функціональних олігопероксидів, можна контролювати розмір частинок напівпровідника і, відповідно, оптичні характеристики золів, які можуть бути використані для формування нанокompозитних матеріалів – елементів фотовольтаїчних приладів.

1. Lee H.J., Yum J.H., Leventis H.C., Zakeeruddin S.M.. CdSe quantum dot-sensitized solar cells exceeding efficiency 1 % at full-sun intensity // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – 112. – P. 11600–11608.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология. – М.: КомКнига, 2005. – 589 с.
3. Николенко Д.Ю., Разумов В.Ф., Бричкин С.Б.. Модифицированный метод синтеза нанотетраподов CdSe путем эпитаксиального роста на зародышах // *Хим. высоких энергий.* – 2010. – 44. – № 4. – С. 360–364.
4. Гак В.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Спектрально-люминесцентные свойства наночастиц селенида кадмия, синтезированных в обратных мицеллах АОТ // *Хим. высоких энергий.* – 2010. – Т. 44. – № 6. – С. 560–565.
5. Murray C.B., Norris D.J. & Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – 115. – P. 8706–8715.
6. Чобіт М.Р., Шевчук О.М., Токарев В.С. Пероксидація гідроксиапатиту // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2011. – 700. – С. 343–346.
7. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // *Высокомолекуляр. соед.* – 1983. – Т (А) 25. – № 5. – С. 997–1004.
8. Васильев В.П., Глусь Л.С., Губарь С.П. Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП // *Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение.* – 1985. – № 191. – С. 24–26.
9. Soloviev V.N., Eichhofer A., Fenske D., and Banin U., Size dependent optical spectroscopy of a homologous series of CdSe cluster-molecules // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – 123. – P. 2354–2364.