

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Синтез гидрофильных квантовых точек AgInS/ZnS и их применение для
обнаружения ионов меди

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Сokolova Александра Александровича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

А.М.

дата, подпись

А.М. Абрамова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

Д.Г.

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2020

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие было разработано несколько спектроскопических методов анализа органических и неорганических аналитов в биологических, лекарственных, экологических и пищевых образцах, в которых применялись различные схемы обнаружения с использованием полупроводниковых люминесцентных нанокристаллов - квантовых точек (КТ) в качестве сигнальной метки. Традиционно применялись бинарные КТ на основе халькогенидов кадмия и свинца, однако несмотря на высокую чувствительность и селективность разрабатываемых методик на их основе, содержащиеся ионы металлов в составе бинарных КТ проявляют высокую токсичность для человека и вызывают загрязнение окружающей среды. В связи с чем возникла необходимость найти альтернативные материалы с аналогичными преимуществами.

В качестве альтернативного подхода разрабатываются методики по получению тройных КТ. Они представляют собой полупроводники с многокомпонентной структурой, состоящей из трех различных элементов: I (Cu или Ag), III (обычно In, Sn, Al или Ga), VI (S, Se или Te). Эти наноматериалы обладают схожими оптическими свойствами с бинарными КТ, но более низкой токсичностью. Такие преимущества открывают спрос на их применение в качестве сенсоров в химическом анализе и биомедицине.

Однако, задача получения тройных КТ с улучшенной морфологией поверхности и квантовым выходом флуоресценции (КВ ФЛ) больше 50% остается актуальной. В связи с чем разрабатываются как традиционные подходы к синтезу тройных КТ с применением высокотемпературного метода синтеза, так и другие более экологические методы синтеза непосредственно в водной среде.

Целью данной работы является получение гидрофильных КТ состава AgInS/ZnS , изучение их физико-химических свойств и рассмотрение возможности их аналитического применения в качестве химического сенсора для обнаружения ионов тяжелых металлов.

Краткая характеристика материалов исследования. Для достижения цели данной работы применяли комплекс физических методов исследования: спектрофлуориметрия, спектрофотометрия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электрофорез, измерение дзета-потенциала. Объектами исследования стали КТ AgInS/ZnS, полученные водным синтезом.

Описание структуры работы. Данная работа состоит из введения, двух разделов (обзор литературы и экспериментальная часть), заключения, техники безопасности при работе в лаборатории и списка использованных источников. В тексте работы содержатся фотографии и графические иллюстрации. Общий объем работы составляет 45 страниц, включая 18 рисунков. Всего проанализировано 43 литературных источника.

Научная значимость работы:

- Синтезированы и охарактеризованы тройные КТ структуры AgInS/ZnS
- Изучено влияние среды на интенсивность флуоресценции (ФЛ) КТ, выявлено оптимальное значение pH, при котором КТ данной структуры максимально стабильны.
- Изучено влияние добавления ионов тяжелых металлов на интенсивность ФЛ КТ и рассмотрена возможность применения данных КТ в составе химического сенсора для обнаружения тяжелых металлов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описана актуальность темы исследования, раскрыта научная новизна работы и определена цель работы.

В **первом разделе** описаны оптические свойства КТ, их преимущества перед органическими флуорофорами в химическом и иммуноанализе, показаны также преимущества тройных КТ перед бинарными, представлены основные методы синтеза тройных КТ.

Квантовые точки интересны тем, что их оптические свойства можно настраивать, изменяя их размер. Поэтому так широк спектр практических приложений, в которых могут применяться КТ — например, фотокатализ, солнечные батареи, доставка лекарств, биовизуализация, различные сенсоры, а также светоизлучающие диоды [1].

Структуры состава $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{II}B^{VI}$ называют бинарными КТ. Прежде всего, такие КТ фотостабильны. При длительном мониторинге КТ будут стабильно флуоресцировать без изменения интенсивности флуоресценции. Это полезно для биовизуализации [2] при долгосрочном наблюдении за флуоресцентной меткой.

КТ на основе селенида кадмия во многих работах уделяется большое внимание, обусловленное их высокими оптическими характеристиками, однако есть так же и трудности, связанные с их использованием:

- Токсичность исходных материалов и самих КТ. Модификация поверхности защитными оболочками из сульфида цинка значительно снижает токсичность, но не может ее устранить [3]. Из-за малого размера КТ способны проникать сквозь клеточную мембрану, оставаться в клетке и становиться источником токсичных для клетки элементов.
- Многостадийность и трудоемкость методик получения.
- Высокое перепоглощение излучения возбуждения, связанное с малым сдвигом между экситонным пиком в спектре поглощения и спектром испускания, что необходимо учитывать при исследованиях, основанных на применении КТ [4].

В настоящее время научный интерес сфокусирован на полупроводниковых КТ структуры I-III-VI (I = Cu, Ag; III = In, Al, Ga; VI = S, Te, Se), так как они не содержат ионы токсичных металлов (Cd, Hg, Pb), обладают хорошей фотостабильностью и имеют настраиваемое излучение из видимой области спектра в ближнюю ИК область из-за характерной нестехеометричности состава [5].

Такие квантовые структуры обладают следующими характеристиками:

- **Высокая фотостабильность.**
- Благодаря **широкому спектру поглощения** разные по размеру КТ могут быть одновременно возбуждены одним источником света для наблюдения эмиссии от КТ разного цвета.
- **Широкий пик излучения** люминесценции (100-150 нм), с одной стороны, затрудняет отдельную обработку сигналов от смеси КТ, с другой позволяет использовать более широкий круг детекторов.
- **Значительное время жизни люминесценции** (сотни наносекунд) по сравнению с бинарными КТ (десятки наносекунд).
- Спектры флуоресценции тройных КТ имеют **значительный Стоксов сдвиг (0,5-0,6 эВ)**, который снижает эффекты самопоглощения в светоизлучающих и биовизуализирующих приложениях [6].
- **Отсутствие ионов тяжелых металлов (Cd, Hg, Pb)** в составе снижает риски негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека [7]. Низкая токсичность тройных КТ по сравнению с КТ на основе свинца и кадмия делает тройные КТ перспективными для применения в биовизуализации [8, 9].
- **Настраиваемая эмиссия в красной и ближней ИК области спектра** достигается изменением соотношения реагентов при синтезе КТ за счет нестехеометрии их состава [10].

Таким образом, зависимость свойств от состава и структуры КТ предполагает поиск и разработку воспроизводимых способов их получения

с заданными характеристиками в соответствии с их дальнейшим применением.

Существует множество способов синтеза КТ разного состава и структуры: высокотемпературный, водный, гидротермальный, сольвотермический и другие.

КТ привлекли внимание при разработке методов анализа для многих аналитов в образцах пищевых продуктов, окружающей среды и фармацевтических препаратов. Хотя химические сенсоры на основе бинарных КТ структуры ядро-оболочка (CdTe/CdS и CdSe/CdS) позволяют получать более качественные аналитические сигналы, преимущество тройных КТ состоит в их малой токсичности при адекватных аналитических параметрах.

Тройные КТ нашли применение в области биомедицины, они использовались для визуализации *in vivo* и *in vitro*, обнаружения и лечения раковых клеток. Флуоресцентные биосенсоры на основе КТ используются для эффективной диагностики заболеваний на клеточном уровне, широко используются для обнаружения биомолекул, таких как сахара, ДНК, РНК, биомаркеры рака [11, 12].

Во **втором разделе** приведена информация об используемых реагентах, материалах, оборудовании и методике синтеза тройных КТ состава AgInS/ZnS . Приведена информация о характеризации полученных КТ физическими методами, а также исследование влияния среды на интенсивность ФЛ КТ и добавления некоторых двухвалентных ионов металлов на спектральные характеристики КТ.

Синтез КТ осуществляли в водной среде в два основных этапа:

Первый этап заключался в получении ядер AgInS . В трехгорлую колбу наливали 9,6 мл воды и при перемешивании добавляли прекурсоры серебра и индия. Далее прибавляли 100 мкл Na_2S резким впрыском и включали нагрев. Выдерживали в течение 30 минут при температуре 98 °С.

Второй этап синтеза заключался в нанесении оболочки из более широкозонного полупроводника — сульфида цинка с целью пассивации поверхностных дефектов и улучшения квантового выхода флуоресценции.

К коллоидному раствору ядер AgInS при перемешивании добавляли раствор ацетата цинка, выдерживали в течение 30 минут при температуре 98 °С.

Для осуществления фракционирования к 10 мл КТ добавляли 2,5 мл изопропилового спирта (ИПС), чтобы инициировать агрегацию КТ и центрифугировали в течение 5 минут при 4500 об/мин. Осадок отделяли и обозначали как фракцию № 1. Затем вносили меньшую порцию ИПСа (0.5 мл), что снова приводило к образованию мутного раствора, который также центрифугировали при 4500 об/мин в течение 5 минут, и осадок собирали. Процедуру повторяли до тех пор, пока надосадочная жидкость не стала прозрачной. Полученные 9 фракций КТ с широким диапазоном свечения растворяли в 1 мл воды и хранили в темноте при комнатной температуре.

Характеристичные спектры люминесценции синтезированных КТ приведены на рисунке 1.

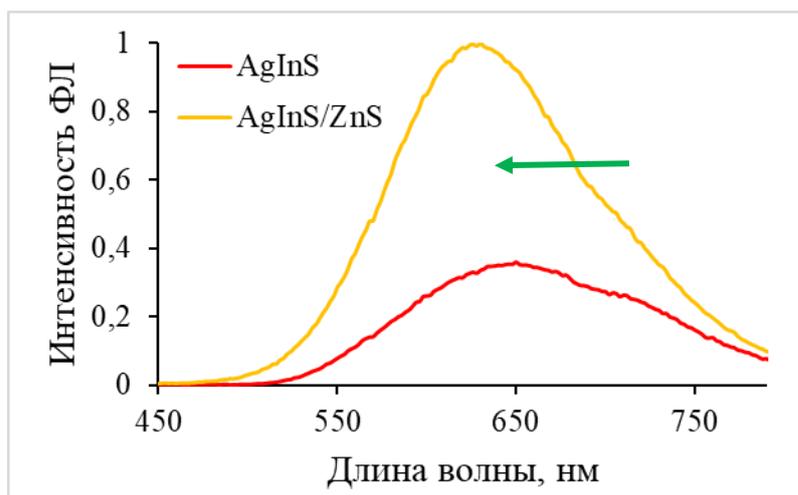


Рисунок 1. Нормированные спектры люминесценции ядер AgInS и КТ AIS/ZnS ($\lambda_{\text{возб.}} = 360$ нм)

Как видно из представленных данных, нанесение оболочки сульфида цинка привело к увеличению интенсивности ФЛ на 65 % и смещению максимума полосы ФЛ в коротковолновую область на 20 нм ($\lambda_{\text{ФЛ}} = 630$ нм) по

сравнению с ядрами AgInS ($\lambda_{\text{ФЛ}}=650$ нм). Такой эффект можно объяснить встраиванием ионов цинка в кристаллическую решетку ядер AgInS, из-за чего изменяется ширина запрещенной зоны, а соответственно размер частиц и их эмиссия.

Для оценки морфологии и размера полученных КТ был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). ПЭМ-изображения AgInS/ZnS демонстрируют не совсем хорошую четкость, скорее всего, из-за интерференция органических лигандов и оболочек сульфида цинка, но позволяют различать отдельные КТ AgInS до $\sim 2,12$ нм.

После синтеза КТ проводилось их фракционирование для того, чтобы добиться селективного распределения по размеру. Принцип разделения основан на том, что КТ разного размера при добавлении осадителя коагулируют с разной скоростью: более крупные частицы осаждаются первыми, далее более мелкие, что позволяет получать КТ с различным цветом эмиссии (рисунок 2).



Рисунок 2. Фракции КТ под УФ-излучением ($\lambda_{\text{возб.}}=365$ нм).

Зарегистрировали спектры флуоресценции фракций КТ (рисунок 3). Наблюдали смещение пика флуоресценции в коротковолновую область с увеличением номера фракции. Это связано с уменьшением размера частиц и увеличением запрещенной зоны полупроводника. Интенсивность ФЛ второй фракции КТ максимальна, при этом интенсивность ФЛ пропорционально снижается с уменьшением размера КТ, что может указывать на недостаточно полное покрытие оболочкой КТ меньших размеров.

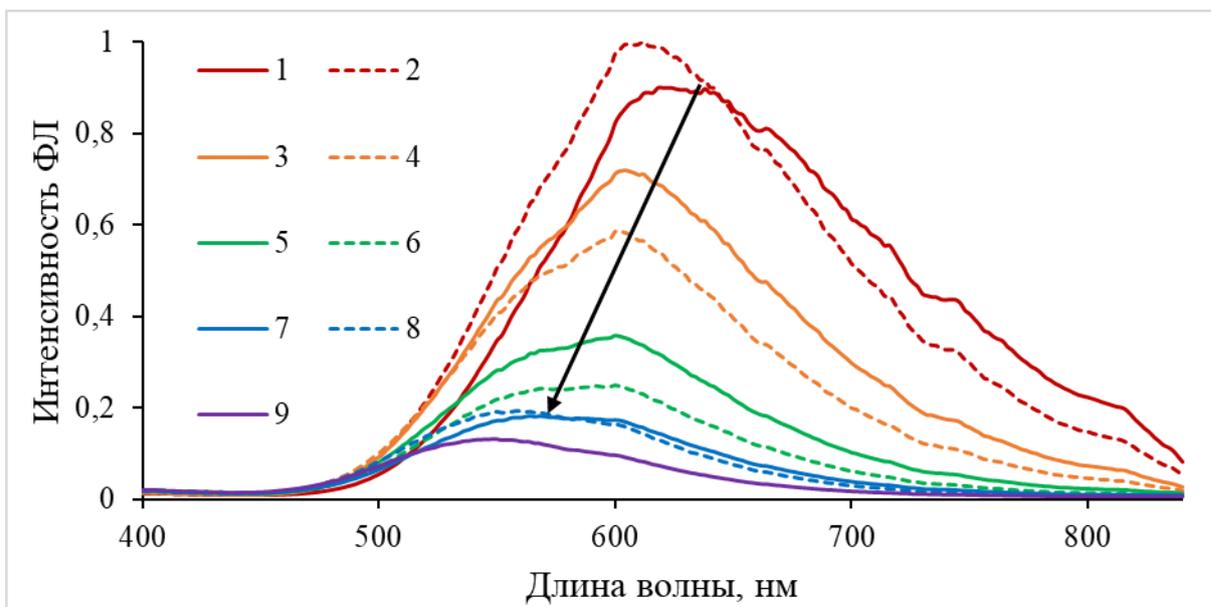


Рисунок 3. Спектры люминесценции фракций КТ ($\lambda_{\text{возб.}}=360$ нм).

Результаты проведения электрофореза показали, что КТ разных фракций имеют практически одинаковую электрофоретическую подвижность. Движение КТ от линии старта к аноду обусловлено наличием отрицательно заряженных карбоксильных групп на поверхности.

С целью количественной оценки эффективности ФЛ был измерен относительный квантовый выход ФЛ для каждой фракции КТ. Квантовый выход ФЛ увеличивается с номером фракции, максимальный КВ (68%) у девятой фракции. Такие значения КВ ФЛ по литературным источникам так же являются высокими для КТ данной структуры, синтезированных в воде.

Время жизни ФЛ уменьшается от первой до девятой фракции с 470 нс до 373 нс, что связано с увеличивающейся запрещенной зоной нанокристалла полупроводника.

Для того, чтобы исследовать влияние добавления различных двухвалентных ионов металлов на интенсивность флуоресценции КТ, необходимо знать, при каких значениях водородного показателя среды интенсивность флуоресценции КТ максимальна и стабильна во времени. Поэтому было исследовано влияние среды на интенсивность флуоресценции КТ разных фракций (рисунок 4).

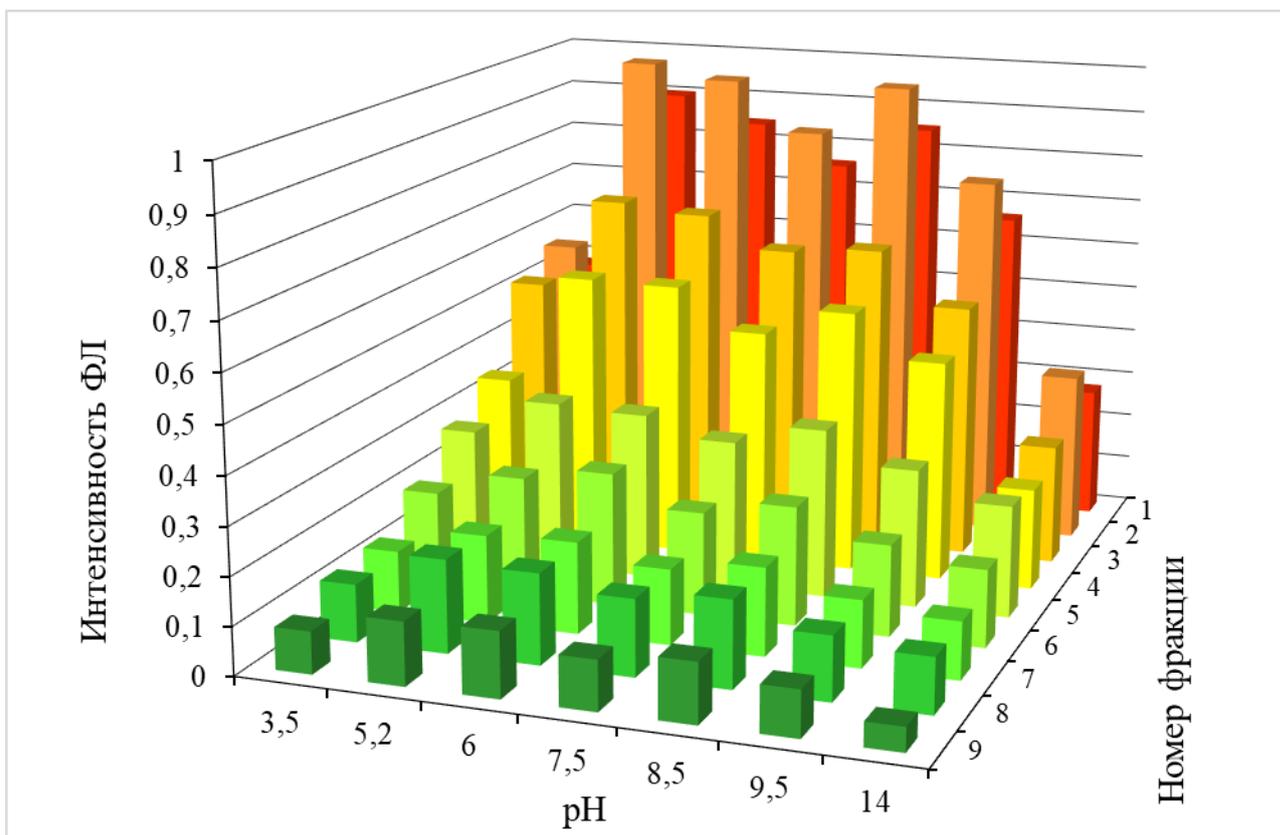


Рисунок 4. Диаграмма интенсивности флуоресценции фракций КТ при различных рН среды.

Из приведенной диаграммы видно, что максимальной интенсивностью ФЛ обладает вторая фракция, поэтому для дальнейших исследований использовали ее. Для 1, 2, 3, 4, 5, 8 фракций максимум интенсивности ФЛ достигается при рН=5,2, то есть в бидистиллированной воде. Для 6, 7, 9 фракций максимум ФЛ достигается при рН=6,0 (в буфере MES). Интенсивность ФЛ минимальна в крайних значениях рН (3,5 кислая среда, 14 щелочная среда).

Изучение зависимости интенсивности ФЛ второй фракции от времени при разных значениях рН показало, что в воде (при рН=5,2) интенсивность ФЛ максимальна и стабильна во времени, ФЛ при рН=14 стабильно низкая. В остальных средах интенсивность ФЛ снижается с течением времени.

Измерение дзета-потенциала второй КТ при разных значениях рН показало, что в щелочной среде (рН более 8,5), а также в воде (рН=5,2) дзета-потенциал имеет большие по модулю значения, значит, КТ наиболее коллоидно устойчивы в этих средах, наименее устойчивы КТ в кислых

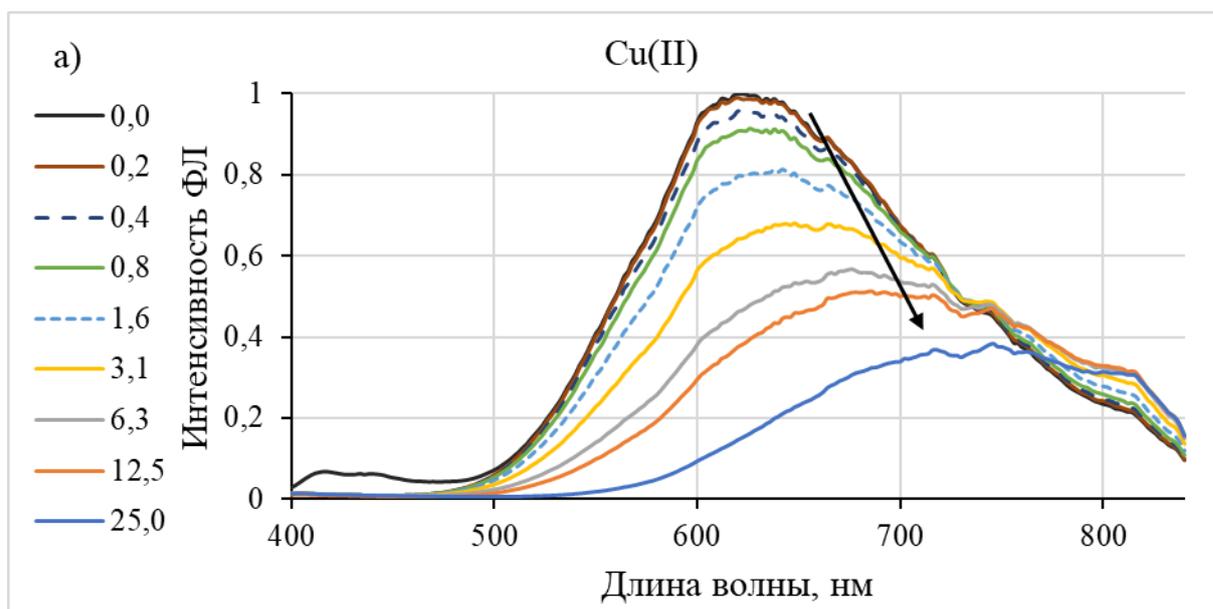
средах, а также при $pH=7,5$ из-за того, что в этих средах дзета-потенциал ниже.

Согласно описанным выше наблюдениям в качестве оптимальной среды для дальнейших исследований была выбрана вода ($pH=5.2$) и фракция № 2.

С целью потенциальной возможности применения полученных $AgInS/ZnS$ КТ в качестве химического сенсора для обнаружения различных ионов тяжелых металлов была проведена оценка влияния ионов двухвалентных металлов на спектральные характеристики КТ (рисунок 17).

Медь и свинец были выбраны в качестве основных аналитов, так как согласно литературным источникам их высокие концентрации способны пагубно влиять на здоровье человека [35].

Для исследования зависимостей брали нитраты меди, свинца, цинка и кадмия в диапазоне концентраций от 0 до 25 мкмоль/л.



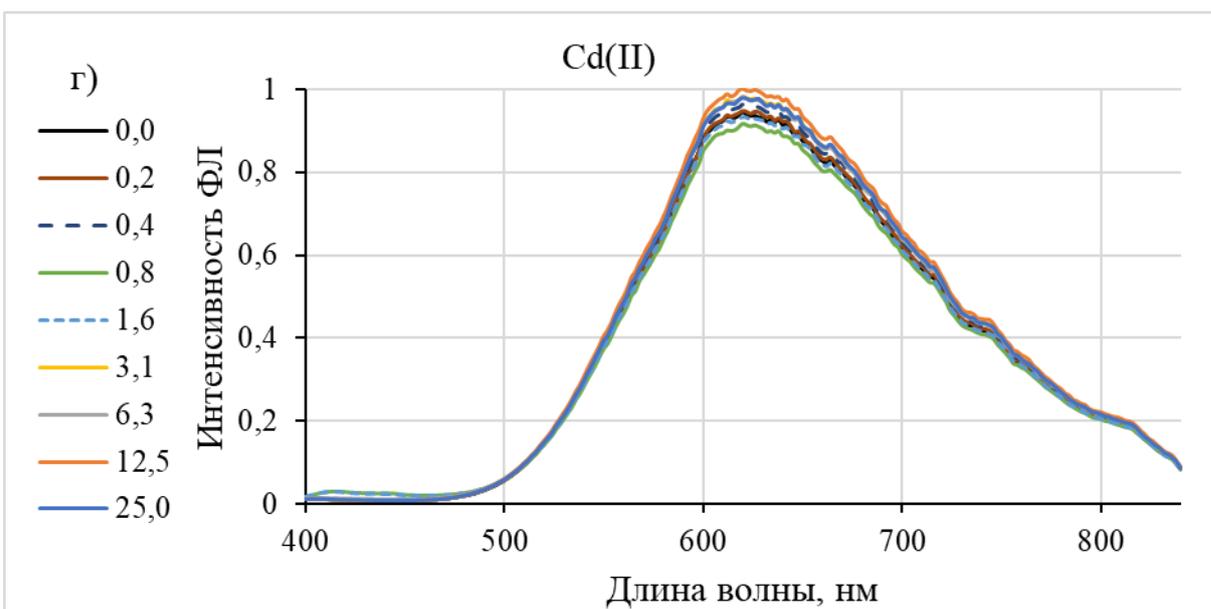
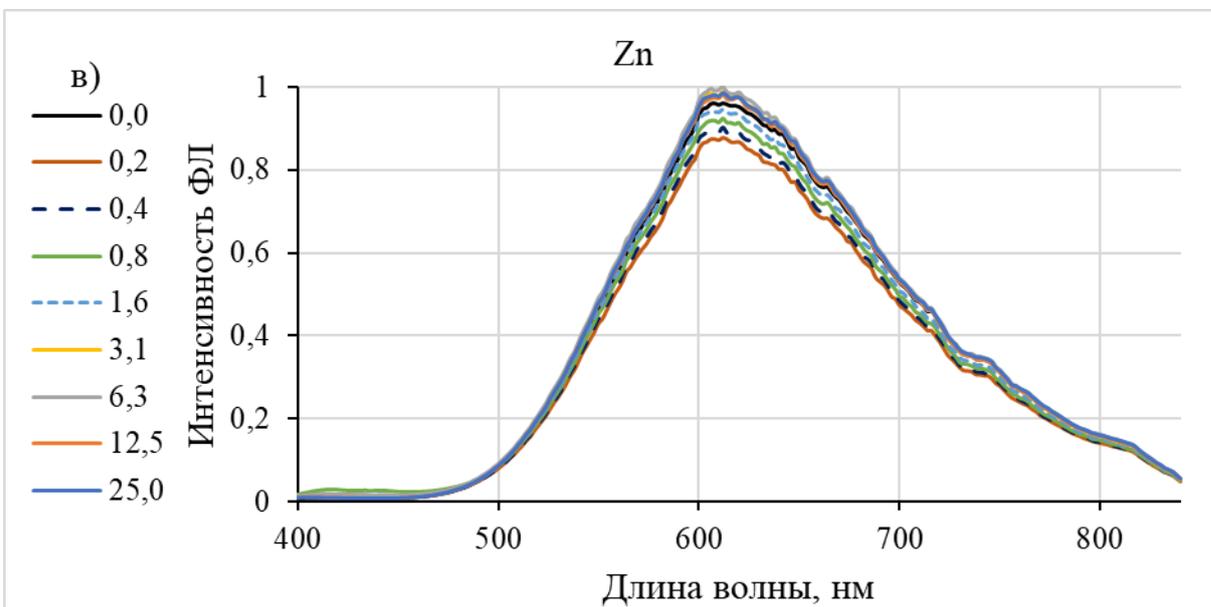
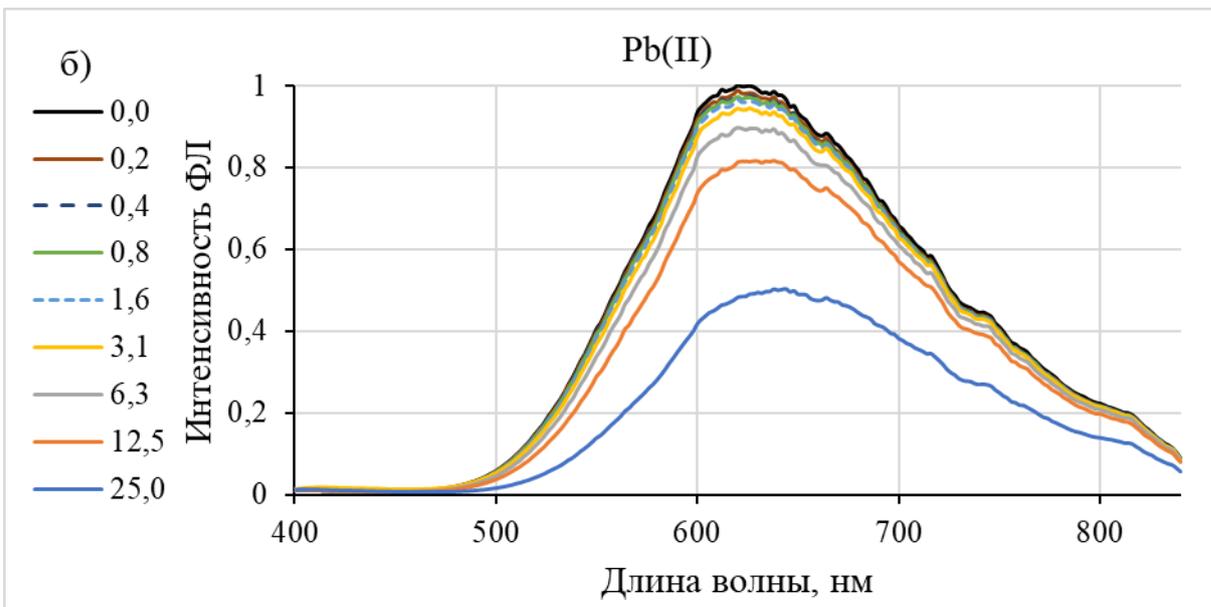


Рисунок 5. Спектры ФЛ второй фракции КТ в воде при добавлении ионов двухвалентных металлов в диапазоне концентраций 0–25 мкМ.

Из диаграмм а) и б) рисунка 5 видно, что происходит тушение флуоресценции КТ ионами меди(II) и свинца(II). Видно, что характер тушения ФЛ различен для ионов меди и свинца: при увеличении концентрации ионов меди пик ФЛ смещается в коротковолновую область, а при добавлении большего количества ионов свинца пик стационарен. Цинк и кадмий (диаграммы в) и г)) не оказывают существенного влияния на интенсивность ФЛ КТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Проведен анализ литературных источников, в которых сообщается о методах синтеза и свойствах КТ разного состава и структуры, их аналитическом применении.
- Синтезированы гидрофильные КТ структуры ядро-оболочка состава AgInS/ZnS, проведено фракционирование синтезированных КТ с целью их очистки и селективного распределения по размеру. Получены 9 фракций КТ с испусканием в диапазоне от 548 нм до 620 нм и квантовым выходом ФЛ от 22 до 68 %.
- Оценено влияние рН среды на спектральные характеристики КТ с течением времени: максимальная и стабильная интенсивность флуоресценции достигается в воде (рН=5.2).
- При добавлении ионов двухвалентных меди и свинца к КТ наблюдается явление тушения флуоресценции в диапазоне концентраций до 25 мкМ, тогда как добавление ионов кадмия и цинка практически не оказывает влияние на интенсивность флуоресценции КТ.
- Возможно применение КТ данной структуры в аналитическом определении ионов тяжелых металлов, но для этого требуются дальнейшие исследования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Jain S. и др. I-III-VI core/shell QDs: Synthesis, characterizations and applications // *J. Lumin.* 2020. Т. 219. С. 116912.
2. Jaiswal J. K. и др. Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates // *Nat. Biotechnol.* 2003. Т. 21. № 1. С. 47–51.
3. Beloglazova N. V. и др. Fluorescently labelled multiplex lateral flow immunoassay based on cadmium-free quantum dots // *Methods.* 2017. Т. 116. С. 141–148.
4. Абрамова А. М. и др. Люминесцентные Полупроводниковые Квантовые Точки В Химическом Анализе // *Журнал Аналитической Химии.* 2021. Т. 76. № 3. С. 195–207.
5. Kokorina A. A., Ponomaryova T. S., Goryacheva I. Y. Photoluminescence-based immunochemical methods for determination of C-reactive protein and procalcitonin // *Talanta.* 2021. Т. 224. № September 2020. С. 121837.
6. Jalalah M., Al-Assiri M. S., Park J. G. One-Pot Gram-Scale, Eco-Friendly, and Cost-Effective Synthesis of CuGaS₂/ZnS Nanocrystals as Efficient UV-Harvesting Down-Converter for Photovoltaics // *Adv. Energy Mater.* 2018. Т. 8. № 20. С. 1–10.
7. Regulacio M. D. и др. Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂-ZnS quantum dots and their biological applications // *Nanoscale.* 2013. Т. 5. № 6. С. 2322–2327.
8. Yang W., Gong X., Chang J. Development of novel cadmium-free AgInS₂ semiconductor nanoparticles // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. Т. 16. № 3. С. 2172–2183.
9. Shinchu H. и др. Cadmium-free sugar-chain-immobilized fluorescent nanoparticles containing low-toxicity ZnS-AgInS₂ cores for probing lectin and cells // *Bioconjug. Chem.* 2014. Т. 25. № 2. С. 286–295.
10. Dai M. и др. Tunable photoluminescence from the visible to near-infrared wavelength region of non-stoichiometric AgInS₂ nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2012. Т. 22. № 25. С. 12851–12858.

11. Bilan R. et al. Quantum dot surface chemistry and functionalization for cell targeting and imaging //Bioconjugate chemistry. – 2015. – T. 26. – №. 4. – C. 609-624.
12. Altintas Z., Davis F., Scheller F. W. Applications of quantum dots in biosensors and diagnostics //Biosens Nanotechnol Appl Health Care Diagn. – 2017. – T. 3. – C. 185-199.