

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

**Характеризация квантовых точек AgInS/ZnS и CdZnSeS/ZnS, покрытых
меркаптопропионовой кислотой, для детектирования ионов тяжелых
металлов**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Лубенцовой Эвелины Олеговны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

Зав. кафедрой, д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы: Возросшая антропогенная деятельность привела к выбросу многих опасных веществ, что поставило под угрозу экосистемы и окружающую среду. Ионы тяжелых металлов вносят наибольший вклад в загрязнения экосистем, поскольку они высокотоксичны, не разлагаются и имеют тенденцию к биоаккумуляции и биоусилению в результате пищевой цепи. Их присутствие в экосистемах достаточно, чтобы прямо или косвенно воздействовать на живые системы, что, в свою очередь, побудило исследователей разработать различные стратегии для обнаружения и удаления ионов тяжелых металлов.

Для обнаружения ионов тяжелых металлов использовалось множество методов, среди которых основную роль занимают электрохимические методы. Несмотря на их преимущества такие как экономичность, портативность и надежность, поиск новых материалов и методов, простых в эксплуатации и экономически эффективных, представляет собой важную задачу по определению концентрации ионов тяжелых металлов, при которой они не смогут представлять опасность для живых существ.

Методы на основе люминесценции (ЛМ) чрезвычайно чувствительны к сверхнизким концентрациям аналита, даже при обнаружении одиночных молекул. Среди различных люминесцентных материалов полупроводниковые люминесцентные нанокристаллы-квантовые точки (КТ) не только сокращают время анализа, но и повышают чувствительность анализа, связанную с их высоким отношением поверхности к объему. КТ можно настраивать по своим спектроскопическим свойствам; поэтому можно регулировать максимальную длину волны их поглощения и излучения в видимом и ближнем инфракрасном спектре, изменяя их размер во время синтеза. В настоящее время синтезированы различные типы КТ, но чаще всего в анализе используются бинарные КТ на основе халькогенидов кадмия. Однако основная претензия к ним заключается в токсичности металлов, входящих в состав. В связи с этим возрос интерес к тройным КТ I-III-VI, которые

представляют собой полупроводники с многокомпонентной структурой, состоящей из трех различных элементов: металл IV группы (Cu или Ag) IIIB (обычно In, Sn, Al или Ga), халькогениды группы VIA (S, Se или Te) и лиганд для стабилизации структуры в водной среде. Высокая фотостабильность, настраиваемая эмиссия от зеленого до ближнего ИК-диапазона и наличие активных групп на поверхности КТ облегчает их использование и делает их перспективными нанообъектами для применения в качестве химических сенсоров.

Научная новизна продемонстрирована в возможности сравнения эффективности применения двух типов бинарных и тройных КТ по тушению сигнала флуоресценции в химическом анализе.

Цель настоящего исследования заключается в получении двух типов КТ структуры ядро/оболочка на основе бинарных CdZnSeS/ZnS и тройных AgInS/ZnS и оценка их потенциального применения в качестве сенсоров для обнаружения ионов тяжелых металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- оценить изменение спектральных характеристик после гидрофилизации поверхности КТ CdZnSeS/ZnS меркаптопропионовой кислотой.
- изучить влияние нанесения оболочки цинка на ядра AgInS на спектральные характеристики КТ.
- провести фракционирование образцов КТ с целью очистки и сепарации по размеру и цвету свечения
- оценить эффект тушения флуоресценции КТ обоих типов в присутствии ионов тяжелых металлов

Структура и объем работы: Работа состоит из введения, трёх глав, четырех разделов, заключения, списка литературы, состоящего из 54 наименования. Работа изложена на 41 листе и включает 9 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы работы и сформулирована цель работы.

В первом разделе первой главы представлен обзор литературы по квантовым точкам и эффекту квантового ограничения.

Во втором разделе рассмотрены физико-химические свойства квантовых точек

В третьем и четвертом разделе описаны методы синтеза квантовых точек бинарного и тройного состава и их применение соответственно.

Вторая глава содержит подробную информацию о методах и средствах, использованных в ходе исследования.

Третья глава посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению.

Основное содержание работы

КТ обладают уникальными оптическими свойствами из-за удержания электронно-дырочных пар внутри границ нанокристаллов. Эти уникальные фотофизические свойства КТ делают их подходящими для широкого круга биомедицинских приложений, таких как доставка лекарств, генная терапия, биовизуализация, химический анализ различных молекул [1-2].

Существующий традиционно применяемый подход по получению КТ включает реакцию прекурсоров при очень высокой температуре в присутствии стабилизаторов [3-4]. Этот метод синтеза связан с монодисперсными КТ, однако происходит в неполярных органических растворителях, обеспечивая гидрофобную природу поверхности КТ. Между тем для эффективного биоприменения КТ необходима вододиспергируемость, биосовместимость и наличие активных центров для последующего функционального сопряжения. Поэтому функционализация их поверхности обязательна для обеспечения растворимости в водных растворах. Необходимо использовать стратегии для преобразования гидрофобной фазы в гидрофильную. Для этого есть три стратегии: обмен лигандами, силанизация и инкапсуляция [5-7].

Такие стадии имеют как преимущества, так и недостатки, однако в литературе описаны методы синтеза коллоидных КТ в водных растворах с использованием различных полимерных связующих, обратных мицелл или стабилизаторов, таких как карбоновые кислоты или амины. В большинстве случаев используются различные тиолзамещенные соединения, например, меркаптоуксусная кислота, меркаптопропионовая кислота (МПК), дигидролипоевая кислота, цистеин, 2-меркаптоэтанол, 1-тиоглицерол и др. Синтезированные бинарные КТ в водных растворах обычно характеризуются широким распределением по размерам и очень низкой эффективностью люминесценции свежеприготовленных КТ.

Тем не менее существуют работы по синтезу тройных КТ в водных растворах, которые показывают оптико-электронные свойства и коллоидную

стабильность, сопоставимые с бинарными КТ из-за отличающихся механизмов образования люминесцентных центров в структуре нанокристалла и влияния природы поверхностного лиганда [8].

В связи с чем химия поверхности КТ является важным фактором, который необходимо учитывать при разработке анализа. Структура ядра КТ состоит из (а) внутренних атомов, которые сохраняют геометрию нанокристалла, (б) неорганической поверхности или внешних атомов с морфологией, отличной от центральных атомов, и (в) лиганда, который стабилизирует наночастицу. В то время как внутренние атомы определяют спектроскопические свойства КТ, внешние атомы могут нарушать их из-за большого количества атомов, находящихся на поверхности [9]. Во время синтеза КТ имеют дефекты на поверхности, которые влияют на электронно-дырочную рекомбинацию и приводят к снижению фотостабильности и квантового выхода люминесценции [10]. Хотя ловушки на поверхности КТ значительно влияют на люминесценцию КТ, некоторые стратегии анализа используют эту характеристику для обнаружения аналитов.

По этой причине, КТ могут эффективно обнаруживать ионы металлов, таких как Hg, Pb, Cu, поскольку КТ являются отличными донорами, участвующими в тушении люминесценции.

Характеризация КТ состава $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ и $\text{CdZnSeS}/\text{ZnS}$

С использованием различных синтетических подходов были получены два типа гидрофильных КТ структуры ядро/оболочка. Классический высокотемпературный металлоорганический синтез был использован для получения КТ состава $\text{CdZnSeS}/\text{ZnS}$. Необходимую для перехода в водную среду, стадию гидрофилизации поверхности по карбоксильным группам, осуществляли путем замены исходных лигандов. Известно, что для стабилизации наночастиц необходимо уменьшить свободную энергию поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Для этого в дисперсионную среду вводят дополнительный компонент – стабилизатор, который должен препятствовать росту крупных частиц, а также покрывать их поверхность, тем самым локализовать носители заряда внутри КТ. Тип стабилизатора сильно влияет на размер КТ. Чем сильнее он связан с поверхностью КТ, тем медленнее происходит рост кристалла. Поскольку МПК содержит тиоловую группу, она была использована в качестве стабилизатора для фиксации лиганда на поверхности КТ. Кроме того, МПК имеет ионизируемые карбоксильные группы на другой стороне молекулы, что обеспечивает гидрофильность получаемых КТ. В качестве альтернативного подхода синтеза были получены некадмиевые КТ состава AgInS/ZnS непосредственно в водной среде без дополнительной стадии гидрофилизации поверхности. В качестве стабилизатора поверхности и источника карбоксильных групп также использовали МПК.

Согласно представленным спектрам ФЛ КТ видно, что максимум ФЛ для КТ $\text{CdZnSeS}/\text{ZnS}$ составляет 550 нм, что означает свечение в зеленой области спектра (рисунок 1а). Для ядер AgInS , покрытых цинковой оболочкой наблюдается смещение максимума полосы ФЛ в коротковолновую область спектра на 16 нм ($\lambda_{\text{ФЛ}} = 616 \text{ нм} \rightarrow 600 \text{ нм}$) с увеличением интенсивности ФЛ на 58%. Эффект усиления ФЛ после нанесения оболочки ZnS можно интерпретировать как результат усиления электронно-дырочного взаимодействия в ядре КТ за счет более широкозонного внешнего слоя ZnS ,

так и возможный результат образования дополнительных центров излучательной рекомбинации (рисунок 1б).

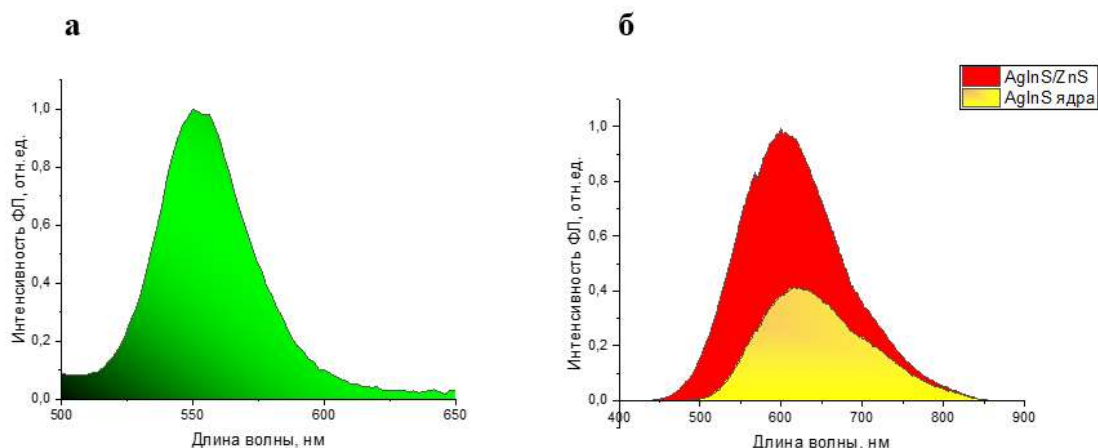


Рисунок 1 - (а) Спектры ФЛ КТ CdZnSeS/ZnS, стабилизированных мекаптопропионной кислотой; (б) Спектры ФЛ ядер AgInS (Ag:In:S=1:5:5), стабилизированных мекаптопропионной кислотой и КТ AgInS/ZnS (Ag:In:S=1:5:5, Zn:Ag=5);

Для получения коллоидных образцов с отчетливо различающимися спектральными свойствами по размеру была получена серия образцов с оптимально подобранным мольным соотношением Ag:In:S=1:5:5 с применением этапа селективной преципитации и последовательным центрифугированием. Селективное фракционирование по размерам позволило получить одиннадцать фракций КТ состава AgInS/ZnS, модифицированных МПК с размерами от $\sim 7 (\pm 0,9)$ до $\sim 3,0 (\pm 0,5)$ нм согласно полученным данным с применением метода динамического светорассеяния. Фракционированные по размеру КТ излучали в широкой области спектра, аналогичным полосам исходного коллоида КТ, но положение максимума полосы ФЛ и ее интенсивность зависели от номера фракции, демонстрировавших максимумы ФЛ при ~ 640 нм для фракции № 1 и ~ 540 нм для фракции №11 с уменьшением интенсивности ФЛ примерно в 6 раз (рисунок 2 а,в). Визуально цвет излучения ФЛ менялся с оранжево-красного на зеленый в серии КТ выбранного размера (рисунок 2 б).

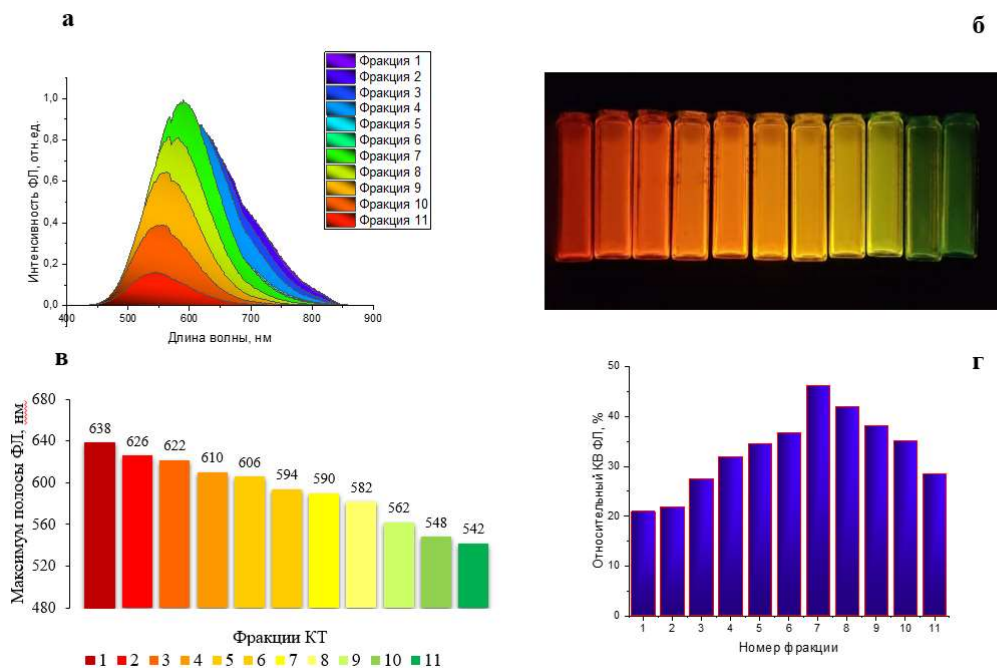


Рисунок 2 - (а) Спектры ФЛ фракций КТ, стабилизированных меркаптопропионовой кислотой AgInS/ZnS ($\text{Ag:In:S}=1:5:5$, $\text{Zn:Ag}=5$); (б) Изображение фракций КТ под УФ-лампой, $\lambda_{\text{возб.}}=365$ нм; (в) Диаграмма зависимости максимума полосы ФЛ от номера фракции; (г) Диаграмма зависимости относительного квантового выхода ФЛ от номера фракции

На рисунке 2г показано, что КВ ФЛ возрастал от $\sim 21\%$ для фракции №1 до максимального значения 46% для фракции №7, а затем уменьшался до 28% для фракции № 11 ($\lambda_{\text{ФЛ}}=542$ нм) для КТ состава AgInS/ZnS . Такая куполообразная зависимость между размером фракций КТ AgInS/ZnS и КВ ФЛ связана с уравниванием вкладов излучательной рекомбинации (из-за уменьшения размера КТ) и вероятностью безызлучательной рекомбинации (из-за увеличения структурного беспорядка и плотности дефектов в более мелких по размеру КТ), приводящее к оптимальному промежуточному размеру КТ, при которых значение КВ ФЛ оптимально. Для нефракционированного образца КТ AgInS/ZnS КВ ФЛ составил 30% . Для КТ состава CdZnSeS/ZnS после гидрофилизации поверхности меркаптопропионовой кислотой КВ ФЛ составил 70% .

Оценка потенциального применения КТ $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ и $\text{CdZnSeS}/\text{ZnS}$ для детектирования ионов тяжелых металлов

С целью оценки возможного эффекта тушения ФЛ КТ анализом (ионами тяжелых металлов) и изучения аналитического потенциала системы, основанной на тушении ФЛ, были проанализированы спектры ФЛ КТ в присутствии различных концентраций ионов меди, свинца и хрома. Данные соединения были выбраны в качестве основных аналитов, так как мониторинг их концентраций в реальных объектах и разработка новых датчиков детектирования является актуальной задачей в настоящее время.

Для оценки эффекта тушения ФЛ были использованы образцы фракции №7 КТ AgInS/ZnS , покрытых МПК, и КТ $\text{CdZnSeS}/\text{ZnS}$, покрытых МПК.

Согласно полученным калибровочным кривым видно, что в присутствии ионов меди наблюдается линейная зависимость изменения интенсивности ФЛ в диапазоне концентрации ионов меди от 0,065 мкМ до 16 мкМ, с коэффициентом корреляции = 1 для фракции КТ AgInS/ZnS $\lambda_{\text{ФЛ}}=578$ нм (рисунок 3б). При этом максимум полосы ФЛ смещается в длинноволновую область относительно контрольного образца, не содержащего добавку ионов меди на 58 нм ($\lambda_{\text{ФЛ}}=638$ нм) и 14 нм ($\lambda_{\text{ФЛ}}=592$ нм) в области больших концентраций ионов меди (16 мкМ и 8 мкМ соответственно) (рисунок 3а). Данный эффект согласуется с литературными данными и может объясняться, частичным замещением ионов меди и созданием дополнительных вакансий в кристаллической структуре нанокристалла КТ и, следовательно, смещением максимума полосы излучения. Важно отметить, что в отсутствии селективности, смещение максимума полосы ФЛ может быть использовано как один из факторов разработки сенсора с хорошей чувствительностью.

Для КТ $\text{CdZnSeS}/\text{ZnS}$ также наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ в присутствии ионов меди (диапазон концентраций 0,065 мкМ-16 мкМ), но с меньшей чувствительностью к тушению ФЛ, (коэффициент корреляции $R=0.94$) (рисунок 3г). При этом изменение положения максимума полосы ФЛ

КТ CdZnSeS/ZnS в присутствии ионов меди не наблюдалось, что может свидетельствовать о другом механизме воздействия и структуры самих КТ на основе кадмия, полученных высокотемпературным органическим синтезом (рисунок 3в).

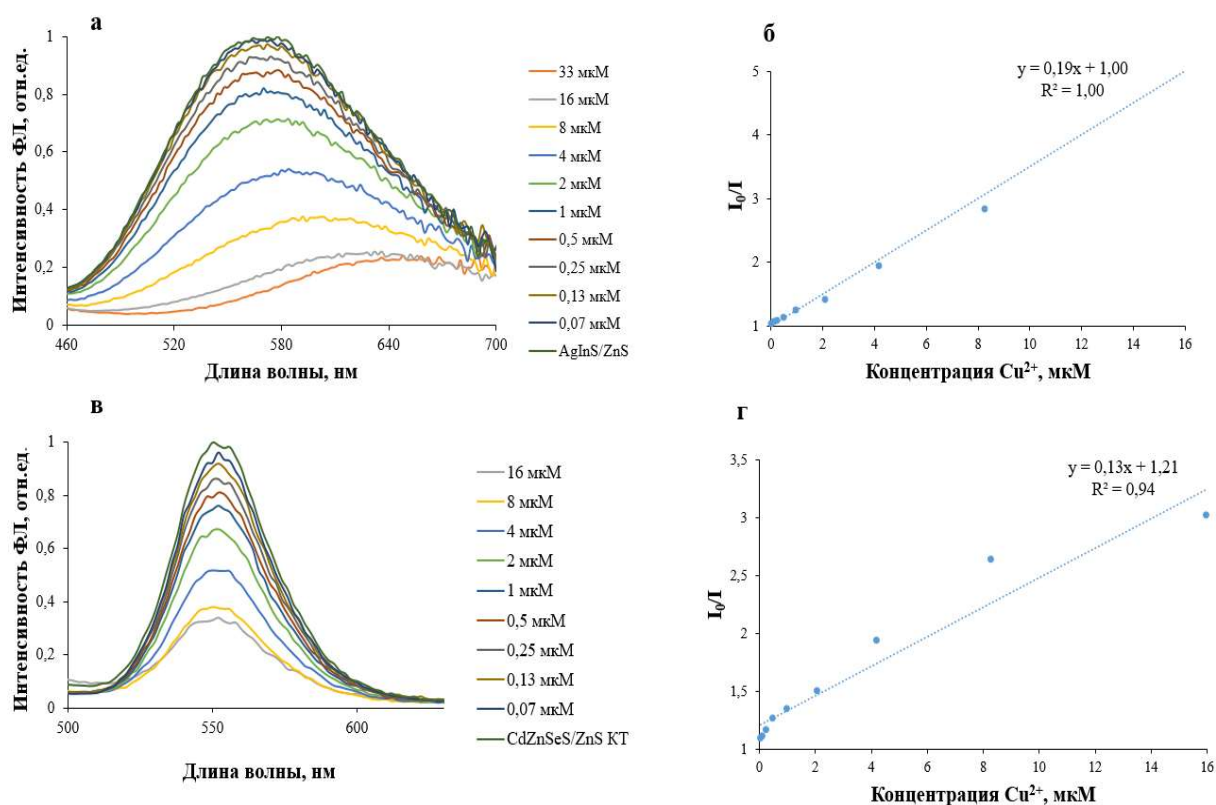


Рисунок 3 - (а) Спектры ФЛ фракции №7 КТ AgInS/ZnS, покрытых МПК в присутствии ионов меди ($C=0,065$ мкМ-16 мкМ), (б) График Штерна-Фольмера для КТ AgInS/ZnS в присутствии ионов Cu^{2+} (в) Спектры ФЛ КТ CdZnSeS/ZnS, покрытых МПК в присутствии ионов меди ($C=0,065$ мкМ-16 мкМ); (г) График Штерна-Фольмера для КТ CdZnSeS/ZnS в присутствии ионов Cu^{2+}

При сравнении результатов, полученных при добавлении ионов свинца была установлена линейная зависимость уменьшения интенсивности ФЛ с увеличением концентрации примеси ионов свинца. Для фракции КТ AgInS/ZnS наблюдалась большая чувствительность по сравнению с КТ CdZnSeS/ZnS (рисунок 4 б, г). Изменение в положении максимума полосы ФЛ не наблюдалось.

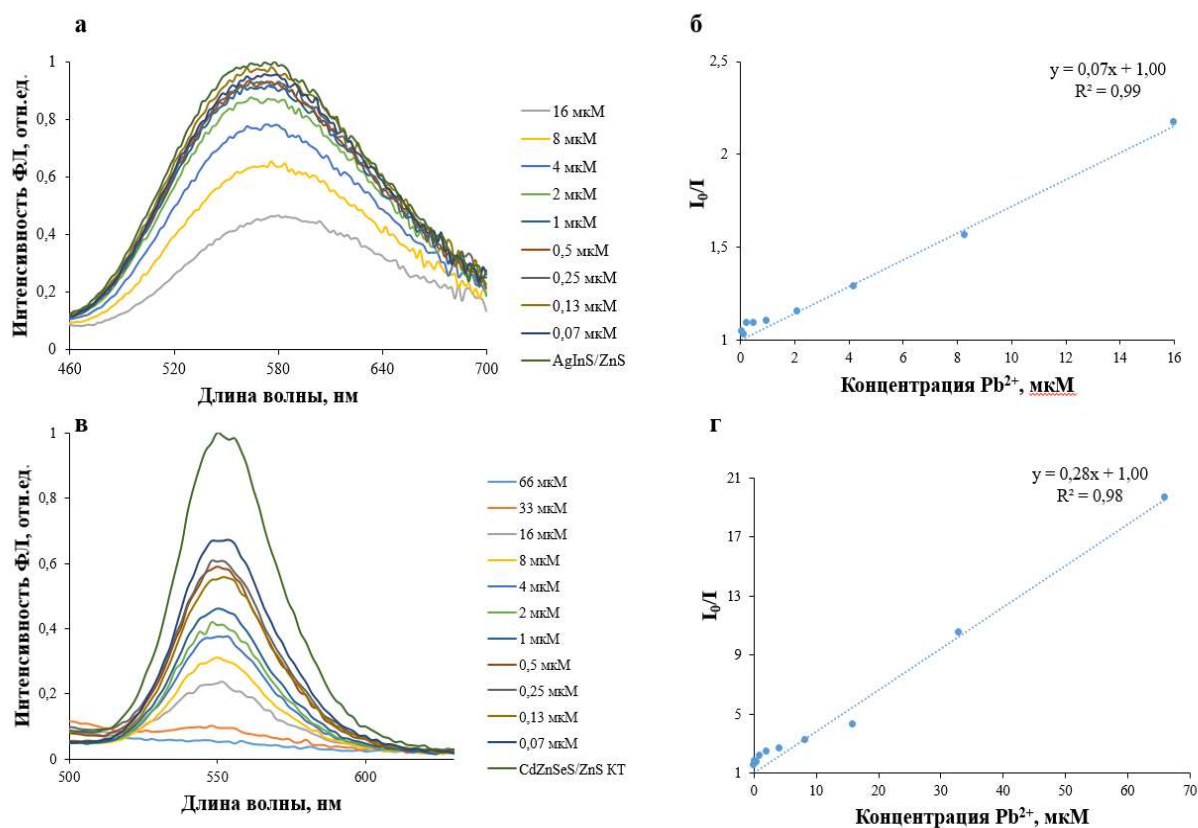


Рисунок 4 - (а) Спектры ФЛ фракции №7 КТ AgInS/ZnS, покрытых МПК в присутствии ионов свинца ($C=0,065$ мкМ-16 мкМ), (б) График Штерна-Фольмера для КТ AgInS/ZnS в присутствии ионов Pb^{2+} (в) Спектры ФЛ КТ CdZnSeS/ZnS, покрытых МПК в присутствии ионов свинца ($C=0,065$ мкМ-16 мкМ); (г) График Штерна-Фольмера для КТ CdZnSeS/ZnS в присутствии ионов Pb^{2+}

Однако, в присутствии ионов хрома, КТ CdZnSeS/ZnS показали лучшую чувствительность. Концентрации свинца равной 16 мкМ было достаточно, чтобы снизить интенсивность ФЛ на 67 % относительно контроля (рисунок 5в). В отличие от КТ AgInS/ZnS, у которых снижение сигнала ФЛ наблюдалось в более широком диапазоне концентраций тушителя ($c=66$ мкМ). Даже при более высоких концентрациях тушителя интенсивность ФЛ уменьшилась на 23% относительно контроля, что ниже по сравнению с КТ на основе кадмия (рисунок 5а).

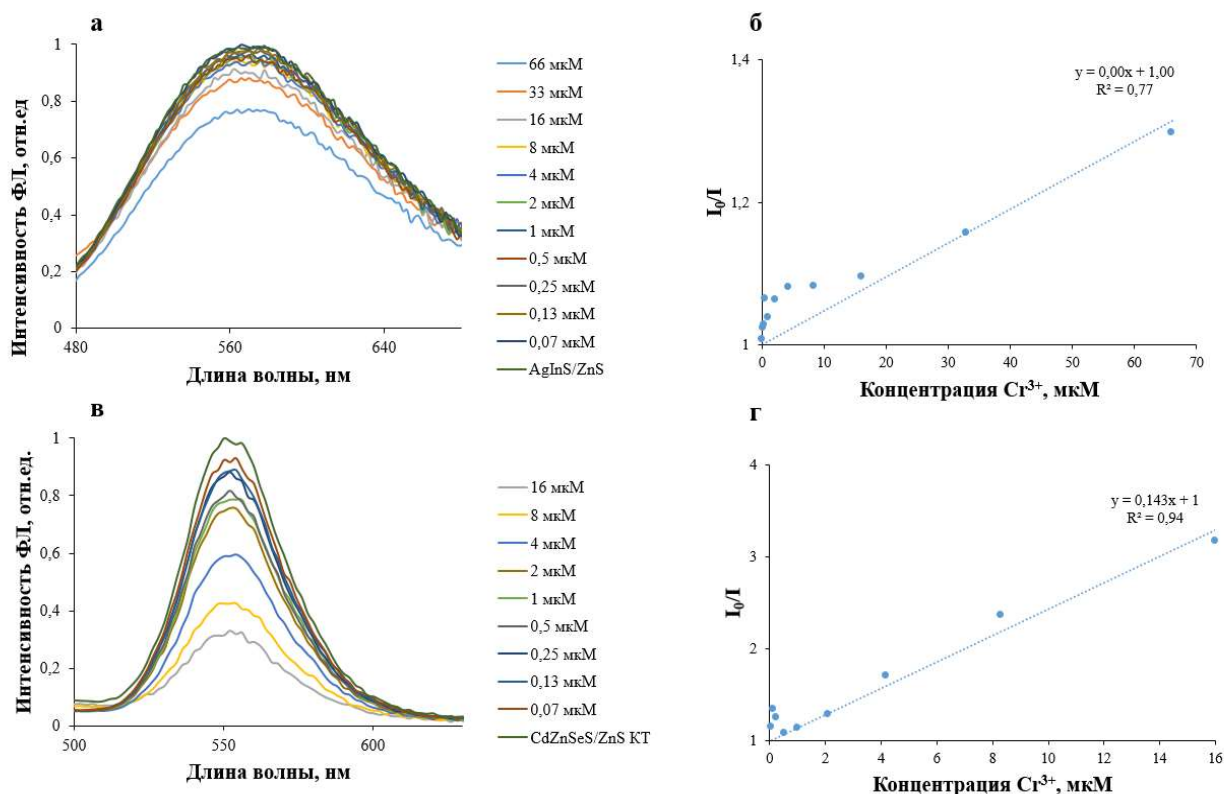


Рисунок 5 - (а) Спектры ФЛ фракции №7 КТ AgInS/ZnS, покрытых МПК в присутствии ионов хрома ($C=0,065$ мкМ-16 мкМ), (б) График Штерна-Фольмера для КТ AgInS/ZnS в присутствии ионов Cr^{3+} (в) Спектры ФЛ КТ CdZnSeS/ZnS, покрытых МПК в присутствии ионов хрома ($C=0,065$ мкМ-16 мкМ); (г) График Штерна-Фольмера для КТ CdZnSeS/ZnS в присутствии ионов Cr^{3+}

Можно предположить, что КТ AgInS/ZnS имеют больший потенциал для детектирования ионов меди и свинца с большей чувствительностью. Недостаточная селективность может быть устранена с использованием различных подходов оценивания (по интенсивности сигнала ФЛ в присутствии ионов свинца и по изменению положения максимума полосы ФЛ в присутствии ионов меди). КТ на основе CdZnSeS/ZnS могут с лучшей эффективностью быть использованы для детектирования ионов хрома.

Таким образом, проверка эффективности тушения ФЛ двух типов КТ структуры ядро/оболочка, покрытых МПК, показала возможность их потенциального применения в качестве сенсоров для детектирования ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Однако, стоит отметить, что данная работа также показывает необходимость дальнейших исследований для более ясного понимания механизмов, происходящих на поверхности КТ и в их структуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом высокотемпературного металлоорганического синтеза получены КТ структуры ядро/оболочка состава CdZnSeS/ZnS , покрытые МПК с КВ ФЛ 70%.
2. Методом водного синтеза получены КТ структуры ядро/оболочка состава AgInS/ZnS , покрытые МПК с КВ ФЛ 30%.
3. Осуществлено селективное разделение КТ AgInS/ZnS по размеру и цвету свечения методом последовательной преципитации и центрифугирования. Получены 11 фракций КТ с максимумом излучения от ~ 640 нм для фракции № 1 и ~ 540 нм для фракции № 11 с максимальным КВ ФЛ 47%.
4. Оценена возможность эффекта тушения ФЛ КТ аналитом (ионами тяжелых металлов).

Показано, что КТ AgInS/ZnS проявляют большую чувствительность в диапазоне концентраций тушителей свинца и меди от 0,065 мкМ до 16 мкМ. В то время как КТ CdZnSeS/ZnS демонстрируют лучшую эффективность тушения сигнала ФЛ при добавлении ионов хрома в аналогичном диапазоне концентраций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Reshma, V. G. Quantum dots: Applications and safety consequences //Journal of Luminescence. – 2019. – Т. 205. – С.287-298.
2. Brichkin, S. B. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications //Russian Chemical Reviews. – 2016. – Т. 85, №. 12. – С. 1297.
3. Murray, C. B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites //Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Т. 115, №. 19. – С. 8706-8715.
4. Alivisatos, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Т. 100, №. 31. – С. 13226-13239.
5. Tagit, O. Quantum dot encapsulation in virus-like particles with tuneable structural properties and low toxicity //RSC advances. – 2017. – Т. 7, №. 60. – С. 38110-38118.
6. Karakoti, A. S. Surface functionalization of quantum dots for biological applications //Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Т. 215. – С.28-45.
7. Di Stasio, F. Single-Mode Lasing from Colloidal Water-Soluble CdSe/CdS Quantum Dot-in-Rods //Small. – 2015. – Т. 11, №. 11. – С. 1328-1334.
8. Jain, S. I-III-VI core/shell QDs: Synthesis, characterizations and applications //Journal of Luminescence. – 2020. – Т. 219. – С. 116912
9. Kilina, S. V. Surface chemistry of semiconducting quantum dots: theoretical perspectives //Accounts of Chemical Research. – 2016. – Т. 49, №. 10. – С. 2127-2135.
10. Giansante, C. Surface traps in colloidal quantum dots: a combined experimental and theoretical perspective //The journal of physical chemistry letters. – 2017. – Т. 8, №. 20. – С. 5209-5215.