

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

А.Я. Шаляпина, аспирантка, **Э. М. Хохлов, старший научный сотрудник,

*Л.А. Полякова, старший научный сотрудник, А.Ю. Соловьева, студент

кафедры Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

** Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

e-mail: anastasya-g@list.ru

Разработан метод получения наноразмерного оксида цинка в качестве оболочки магнетита. Проведен сравнительный анализ размеров, формы, состава и спектральных характеристик наночастиц ZnO в исходной дисперсии и на поверхности Fe₃O₄.

A chemical-technological process of preparing nano-sized zinc oxide as a shell of magnetite was developed. A comparative analysis of the size, shape, composition and spectral characteristics of ZnO nanoparticles in the initial dispersion and on the surface of Fe₃O₄ was carried out.

Ключевые слова: наночастицы, оксид цинка, core/shell наночастицы, магнетит, люминесценция, мультифункциональные наночастицы.

Key words: nanoparticles, zinc oxide, core/shell nanoparticles, magnetite, luminescence, multifunctional nanoparticles.

В последнее время внимание исследователей привлекают мультифункциональные наночастицы, которые могут объединять в себе различные свойства, например, магнитные и полупроводниковые. Это способствует значительному расширению областей применения таких материалов.

Оксид цинка является дешевым полупроводником. Наноразмерный оксид цинка обладает оптоэлектронными свойствами: наблюдается сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область, увеличение ширины запрещенной зоны и интенсивная люминесценция в УФ – области [1]. При этом он является химически и термически устойчивым материалом, к тому же биоразлагаемым и биосовместимым, благодаря чему применяется в биосенсорах и биологических системах [2]. Разрабатываются методы доставки лекарственных средств на основе оксида цинка. Предполагается [3, 4], что магнитные композиты на основе оксида цинка позволят доставлять лекарства в нужную точку человеческого тела.

В настоящей работе описано получение core/shell наночастиц, где в качестве ядра выступает магнетит Fe₃O₄, а оболочкой является оксид цинка ZnO.

Экспериментальная часть

Синтез core/shell проводили путем гидролиза солей без использования поверхностно-активных веществ и дополнительных стабилизирующих добавок в 2 этапа. Первоначально готовили дисперсию наночастиц магнетита Fe₃O₄, затем покрывали их оболочкой из оксида цинка. Магнитные наночастицы синтезировали химическим соосаждением FeCl₃ (2 ммоль) и FeCl₂ (1 ммоль) в щелочной среде [5]. Хлориды железа растворяли в дистиллированной воде и затем к раствору по каплям добавляли водный

раствор NaOH (8 мл, 1 М). После перемешивания смеси в течение 30 мин выпадал осадок черного цвета, который центрифугировали при скорости 6000 об/мин в течение 4 мин и несколько раз промывали дистиллированной водой. С целью создания на магнетите оболочки из оксида цинка наночастицы Fe₃O₄ вновь диспергировали в изопропанол, и к полученному раствору добавляли 50 мл раствора ацетата цинка (0.16 М Zn(OAc)₂) в изопропанол [6]. Полученный раствор при перемешивании нагревали до температуры 60 – 65°C в течение 3 – 5 мин, затем добавляли 150 мл раствора KOH в изопропанол (16 мМ) и продолжали перемешивать в течение 2 ч, наблюдая изменение цвета реакционной смеси от черного до оранжевого. Полученный осадок центрифугировали (6000 об/мин) в течение 7 мин и многократно промывали его изопропиловым спиртом.

Для характеристики полученных наночастиц использовали комплекс структурных и спектральных методов: рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) [7, 8] и спектры люминесценции [1] дисперсий оксида цинка и Fe₃O₄/ZnO.

Размеры металлосодержащих наночастиц определяли путем расчета изображений микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе (фирмы JEOL 2000FX, при ускоряющем напряжении 150 кВ).

Фазовый состав определяли с помощью рентгенографического метода [9–11] на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α – излучение, λ = 1.54056 Å, графитовый монохроматор). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS. Для расчета среднего размера частиц профиль линии описывали функцией Лоренца. В качестве стандарта для расчета аппаратного уширения использовали NaCl.

Уширение линии рассчитывали по формуле:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (1)$$

где B – экспериментально найденная ширина, b – ширина линии стандарта.

Средний размер частиц (D) рассчитывали по уравнению Дебая-Шеррера [9–11]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны, β – уширение линии, θ – дифракционный угол.

Измерение спектров люминесценции осуществляли с помощью спектрометра OCEAN OPTICS S2000 (USA) с областью регистрации 200–1100 нм и разрешением ≈ 1 нм.

Для возбуждения люминесценции дисперсии наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ в изопропанол, использовали светодиоды УФ диапазона UVTOP275PW-TO39 и UVTOP310PW-TO39, производства НПК «ПЛАНАР», работавшие в режиме непрерывного излучения с длинами волн 275 нм и 310 нм и выходной мощностью ≈ 0.4 мВт.

Результаты и их обсуждение

В работе получены и исследованы экспериментальные образцы двух видов: жидкофазная дисперсия наночастиц ZnO в изопропиловом спирте и дисперсия core/shell наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$. Комплексная характеристика образцов включала в себя сравнительный анализ размеров наночастиц, их формы, состава и спектральных характеристик.

На рис. 1 а представлены микрофотографии ПЭМ наночастиц оксида цинка и core/shell наночастиц. На изображениях видно, что наночастицы исследуемой дисперсии ZnO образуют близкую к сферической форму, а также обладают узким распределением по размерам.

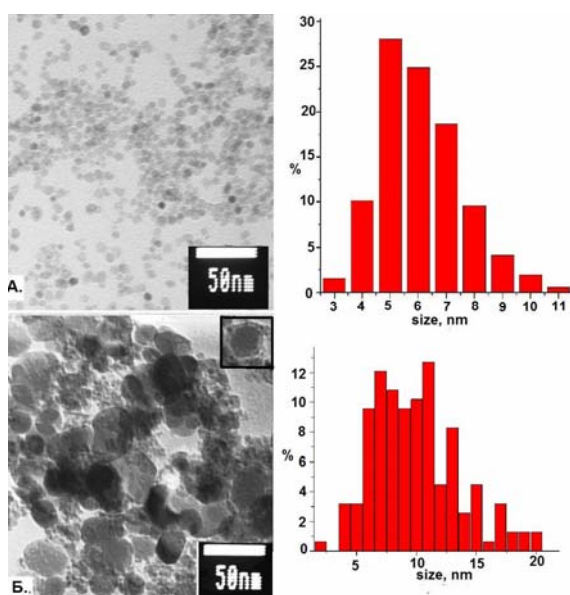


Рис. 1. Микрофотографии и распределение наночастиц по размерам: а – дисперсия наночастиц ZnO ; б, в – core/shell наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Рис. 1 б показывает светлопольное электронно-микроскопическое изображение полученного образца $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$. На изображении наблюдаются наночастицы с широким распределением по размерам.

Средний размер наночастиц ZnO исходной дисперсии составил, по данным ПЭМ, $\approx 5 - 7$ нм, core/shell наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO} \approx 18 - 20$ нм.

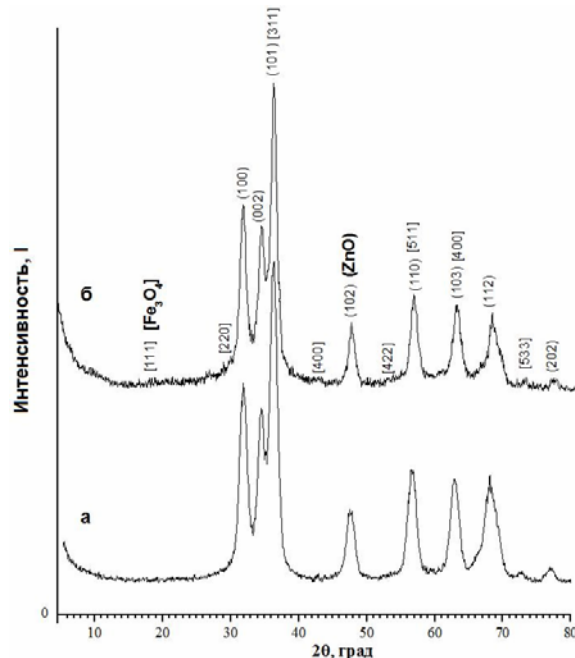


Рис. 2. Рентгенограммы: а – наночастицы ZnO , выделенные из дисперсии; б – core/shell наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Анализ рентгенограммы ZnO (рис. 2 а), показал, что все рефлексы соответствуют рефлексам оксида цинка с гексагональной решеткой (JCPDS 36-1451). Исследование фазового состава core/shell наночастиц с помощью РФА (рис. 2 б) показал наличие двух фаз: магнетита (JCPDS 19-0629, параметры решетки: кубическая, $a = 8.396$) и оксида цинка (JCPDS 26 – 1136 с параметрами решетки: гексагональная, $a = 3.249$, $b = 5.205$). Как видно из рисунка, рефлексы на дифрактограммах заметно уширены, что свидетельствует о малом размере исследуемых частиц. Средний размер наночастиц, оцениваемый по области когерентного рассеивания, составил ≈ 6 нм для наночастиц ZnO и 19 – 20 нм для core/shell наночастиц.

Для подтверждения структуры core/shell и наличия оболочки из оксида цинка были проведены исследования методом фотолюминесценции (ФЛ).

Из литературных данных [12] известно, что наночастицы ZnO имеют два характерных пика люминесценции: первый – в области ближнего ультрафиолета и второй – в видимой области спектра. Пик в УФ области обусловлен излучательной рекомбинацией электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны (экситонная эмиссия). Люминесценция в видимой области

спектра обусловлена рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок через ловушки – глубоко лежащие в запрещенной зоне уровни, обусловленные дефектами кристаллической решетки. Для наночастиц ZnO механизм неэкситонной рекомбинации является характерным ввиду большого количества поверхностных дефектов, обусловленных вакансиями кислорода на поверхности наночастиц ZnO.

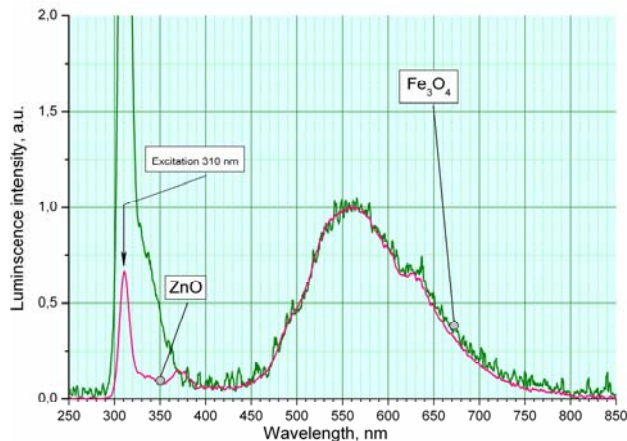


Рис. 3. Спектры люминесценции ZnO и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Как видно из рисунка 3, спектры в значительной мере повторяют друг друга. В отношении положения максимума (560 нм) и ширины пика по полувысоте спектры практически идентичны. В core/shell наночастицах наноразмерного пика (375 нм) не наблюдается, т.к. это не отдельная наночастица оксида цинка, а

поверхностный слой на оксиде железа. Следовательно, наличие оксида цинка на поверхности магнетита доказывает широкий, зеленый пик $\approx 560 \pm 50$ нм, соответствующий рекомбинационному свечению, обусловленному поверхностными дефектами нанокристаллов. Пик при 310 нм соответствует рассеянному излучению УФ – диода.

Заключение

Железосодержащие наночастицы могут быть основой магнитных наноматериалов, которые имеют перспективу использования в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, магнитных сенсоров и т.д. Наночастицы оптически активного материала ZnO, обладая высокой яркостью с узким спектром испускания, высокой фотостабильностью, имеют перспективу применения в оптоэлектронике, фотокатализе в качестве биологических меток и сенсоров и создания различных лекарственных форм. Объединение магнитных и спектральных свойств в одной наночастице позволит расширить область применения материалов на их основе.

Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН (зав. лаб., профессор, д.х.н. Губин С.П), при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант 08-03-00681) и программы Фундаментальных исследований президиума РАН 21П6 и ОХ 2.4.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шапоров А.С. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность нанодисперсных порошков ZnO // Сб. тез. докл. XIII Междунар. научной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, 12-15 апреля 2006. – М., 2006. Т. 4. С. 478.
2. Zhou J., Xu N.S., Wang Z.L. Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: A study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2432–2435.
3. Chiu W., Khiew P., Cloke M., Isa D., Lim H., Tan T., Huang N., Radiman S., Abd-Shukor R., Hamid M., Chia C. Heterogeneous Seeded Growth: Synthesis and Characterization of Bifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ Core/Shell Nanocrystals // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 8212–8218.
4. Sounderya N., Zhang Y. Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications // Recent Patents on Biomedical Engineering. 2008. V. 1. P. 34–42.
5. Tang J., Myers M., Bosnick K.A., Brus L.E. Magnetite Fe_3O_4 nanocrystals: Spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics // J. Phys. Chem. B. 2003. № 107. P. 7501–7506.
6. Sun D., Wong M., Sun L., Li Y., Miyatake N., Sue H. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 43. P. 237–243.
7. Синдо Д., Ойкова Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера, 2006. 265 с.
8. Запорожец М.А. Комплексное исследование морфологии и строения металлосодержащих наночастиц: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008. С. 91.
9. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. 160 с.
10. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А., Расторгуев Л. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. 632 с.
11. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: получение и измерение рентгенограмм. Справочное руководство. – М.: Наука, 1976. 863 с.
12. Wang Z.G., Zu X.T., Zhu S., Wan L.M. Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles // Physica. E. 2006. V. 35. P. 199–202.