

Лазерная диагностика обратных микроэмульсий в процессе синтеза наночастиц

© И.В. Пластинин, Т.А. Доленко

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

e-mail: plastinin_ivan@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2023 г.

В окончательной редакции 14.07.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

В работе методами лазерной спектроскопии проведено исследование обратных микроэмульсий, в которых проводилась реакция синтеза наночастиц ZnS. Размеры синтезированных наночастиц не превышают 5 nm. В результате исследования процессов в реакционной среде обнаружено, что полоса валентных колебаний ионов HS⁻ в области 2568 см⁻¹ является идентификационным признаком синтеза наночастиц: по ее интенсивности возможно определить стадию и завершённость синтеза ZnS.

Ключевые слова: синтез наночастиц, нанореакторы, лазерная диагностика, спектроскопия комбинационного рассеяния, обратные микроэмульсии.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57019.5146-23

Активное применение наноматериалов в медицине, энергетике, экологии и других областях науки и промышленности нуждается в наночастицах разнообразных размеров и форм [1]. Именно поэтому сегодня интенсивно развиваются разнообразные методы синтеза наночастиц. Среди множества существующих методов можно выделить синтез в обратных микроэмульсиях, который позволяет получать наночастицы с узким распределением по размерам. В большинстве методов для получения наночастиц определенных форм и размеров обычно варьируют параметры реакционной среды (температуру, концентрации веществ) и параметры экспериментальной установки. О результатах можно судить только после прекращения синтеза, многостадийных процессов очистки наночастиц и характеристики наночастиц различными методами. Несмотря на развитие разнообразных методов синтеза, способов непрерывного мониторинга процессов, происходящих в реакционной среде, экспрессных методов определения параметров наночастиц практически нет. Таким образом, разработка метода дистанционного контроля размеров синтезируемых наночастиц в режиме реального времени является весьма актуальной задачей. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является дистанционным и очень информативным методом, который позволяет в режиме реального времени исследовать свойства и взаимодействия компонентов раствора [2], а также обеспечивает успешное количественное решение обратных задач лазерной спектроскопии [2,3], в частности, определение размеров обратных мицелл в микроэмульсии [3].

Синтез полупроводниковых наночастиц вызывает большой интерес исследователей в связи с их особыми

физическими свойствами и широким применением в различных областях науки и промышленности [4]. Наночастицы сульфида цинка ZnS часто используются для окисления органических веществ при очистке сточных вод благодаря их фотокаталитическим свойствам [5], являются наноразмерными „строительными“ блоками в биосенсорах [6], используются для создания электрода суперконденсатора [7], а авторы [8] продемонстрировали антибактериальную эффективность этих наночастиц.

В настоящей работе с помощью спектроскопии КР, динамического светорассеяния (ДСР) и спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой области проведено исследование процессов в мицеллярных нанореакторах с синтезируемыми в них наночастицами ZnS.

Для приготовления обратных микроэмульсий были использованы бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ, 99.6 мас%), н-гептан (99.9 мас%), сверхчистая деионизованная вода. В качестве прекурсоров наночастиц ZnS выступали ZnSO₄ · 7H₂O (99.8 мас%) и Na₂S · 9H₂O (97.7 мас%). Для приготовления микроэмульсий были получены: раствор АОТ в гептане с концентрацией 0.15 mol/kg и 2 водных раствора каждой из солей ZnSO₄ и Na₂S с концентрациями 0.2 mol/kg.

Обе микроэмульсии были приготовлены смешиванием водных растворов каждой из солей с раствором АОТ/гептан таким образом, чтобы параметр $w = [\text{вода}]/[\text{АОТ}]$ для всех полученных микроэмульсий был одинаков и равен 4.

Синтез наночастиц ZnS осуществлялся смешиванием равных объемов двух микроэмульсий, содержащих равное количество ионов Zn²⁺ и S²⁻, и последующего

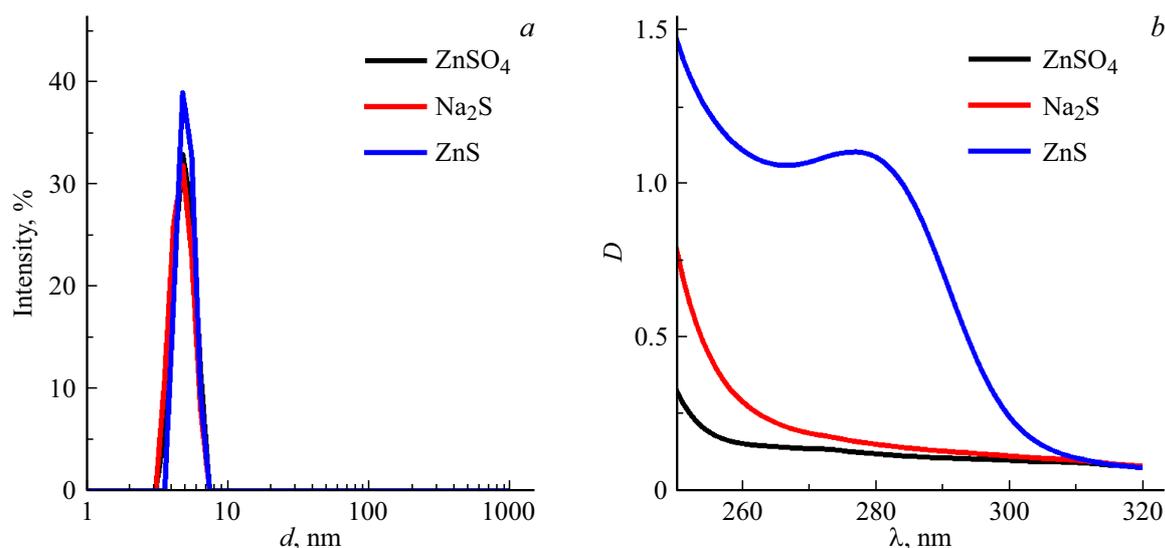


Рис. 1. Распределения интенсивности рассеяния от гидродинамических диаметров d обратных мицелл (*a*) и зависимость оптической плотности D от длины волны λ (*b*) для трех микроэмульсий, содержащих ZnSO₄, Na₂S и наночастицы ZnS соответственно.

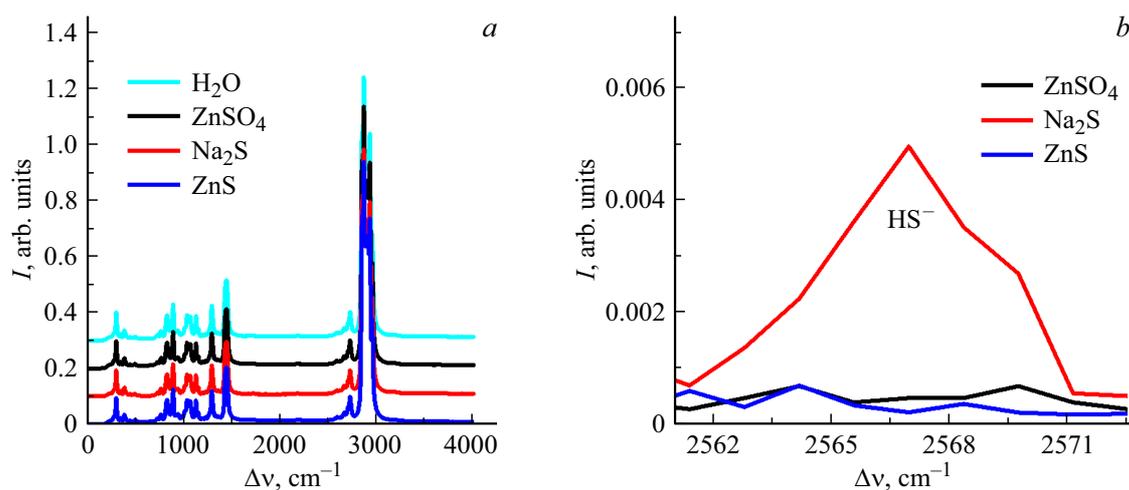


Рис. 2. Спектры КР исследованных микроэмульсий (*a*) (для наглядности каждый спектр сдвинут вверх на 0.1 по интенсивности относительно нижнего). Разностные спектры микроэмульсий, содержащих ZnSO₄, Na₂S и ZnS (*b*).

перемешивания полученной реакционной среды в течение 5 min.

Для получения спектров КР микроэмульсий использовался лазерный КР-спектрометр. Возбуждение сигнала КР осуществлялось твердотельным лазером с диодной накачкой ($Q_{\text{возб.}} = 532 \text{ nm}$, мощность 800 mW). Была использована 90° геометрия эксперимента.

Система регистрации спектров состояла из монохроматора Acton 2500i и CCD-камеры Jobin Yvon (модель Sincerity). Для подавления упругого рассеяния на длине волны возбуждения (532 nm) использовался фильтр RapidEdge RPE540LP (Omega Optical). Практическое разрешение в области валентной полосы воды составляло 1.5 cm^{-1} . Время регистрации спектра КР составляло 20 s. Определение размеров синтезированных

наночастиц и обратных мицелл осуществлялось на приборе Malvern ZetaSizer Nano ZS ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). Для получения спектров поглощения в ультрафиолетовой области (250–320 nm) микроэмульсий использовался спектрофотометр Shimadzu U-1800.

Методом ДСР были определены гидродинамические размеры обратных мицелл трех микроэмульсий, содержащих водные растворы ZnSO₄, Na₂S и синтезированные наночастицы ZnS соответственно: получены распределения интенсивности рассеяния в зависимости от размеров частиц в микроэмульсиях (рис. 1, *a*). Как следует из данных ДСР (рис. 1, *a*), обратные мицеллы во всех трех микроэмульсиях имеют одинаковые размеры $5.0 \pm 0.8 \text{ nm}$. Результаты ДСР показывают, что наночастицы, которые

могли образоваться при синтезе, не превышают размеры мицелл (рис. 1, *a*).

Для всех исследованных микроэмульсий были получены спектры поглощения в ультрафиолетовой области в диапазоне от 250 до 320 nm (рис. 1, *b*). Как видно из рис. 1, *b*, микроэмульсии, в которых были синтезированы наночастицы сульфида цинка, в области 280 nm имеют полосу поглощения, отсутствующую у исходных растворов солей (т.е. у ионов Zn^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , S^{2-} , на которые диссоциируют соли в воде, нет поглощения в этой области). Так как в результате синтеза наночастиц ZnS в водном растворе остаются только ионы SO_4^{2-} и Na^+ , то появление полосы поглощения в области 280 nm свидетельствует об образовании наночастиц ZnS.

Были получены спектры КР четырех микроэмульсий АОТ с обратными мицеллами, содержащими в своих ядрах воду, водный раствор $ZnSO_4$ (0.2 mol/kg), водный раствор Na_2S (0.2 mol/kg) и водную суспензию синтезированных наночастиц ZnS соответственно (рис. 2, *a*). В спектре КР микроэмульсий самые интенсивные полосы обусловлены колебаниями групп гептана и АОТ: валентные колебания СН в области 2800–3050 cm^{-1} , деформационные колебания групп CH_2 и CH_3 в области 1100–1500 cm^{-1} (рис. 2, *a*). Валентная полоса воды в области 3000–3700 cm^{-1} , деформационная полоса воды в области 1640 cm^{-1} , валентная полоса групп SO_4^{2-} в области с максимумом 980 cm^{-1} на фоне линий гептана и АОТ в представленном масштабе на рис. 2, *a* не видны. Для анализа состояния компонентов реакционной среды, находящейся в ядрах обратных мицелл, были получены разностные спектры: из спектров микроэмульсий с растворами солей и наночастицами ZnS вычитался спектр микроэмульсии с водой в ядре мицелл (рис. 2, *b*).

Как видно из рис. 2, *b*, в разностном спектре микроэмульсии, содержащей соль Na_2S , присутствует полоса с максимумом $2567.5 \pm 1.5 cm^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям ионов HS^- , образующихся в водном растворе в результате гидролиза Na_2S [9]. В микроэмульсиях, где произошел синтез наночастиц ZnS, полоса валентных колебаний ионов HS^- отсутствует (рис. 2, *b*). Отсутствует эта полоса и в микроэмульсиях с $ZnSO_4$ (рис. 2, *b*). Такое поведение полосы HS^- , вероятно, связано с уменьшением в реакционной среде свободных ионов S^{2-} в результате объединения этих ионов с ионами Zn^{2+} по мере образования и роста нанокристаллов ZnS. Таким образом, по интенсивности валентной полосы HS^- можно судить о промежуточной стадии и завершенности процесса синтеза наночастиц.

В настоящей работе с помощью спектроскопии КР, спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой области и динамического светорассеяния проведено исследование микроэмульсий, в которых осуществлялась реакция синтеза наночастиц ZnS. Полученные результаты позволяют разработать бесконтактный и экспрессный метод диагностики реакционной среды в процессе синтеза в них наночастиц.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00138, <https://rscf.ru/project/22-12-00138/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Dordevic, F. Arcudi, M. Cacioppo, M. Prato. *Nat. Nanotechnol.*, **17**, 112 (2022). DOI: 10.1038/s41565-021-01051-7
- [2] I.V. Platinin, S.A. Burikov, T.A. Dolenko. *J. Molecular Liquids*, **317**, 113958 (2020). DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113958
- [3] I.V. Platinin, S.A. Burikov, T.A. Dolenko. *J. Molecular Liquids*, **325**, 115153 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115153
- [4] A.M. Smith, S.M. Nie. *Acc. Chem. Res.*, **43**, 190 (2010). DOI: 10.1021/ar9001069
- [5] J. Bedia, V.M. Ramos, M.P. Garzon, A.G. Aviles, J.J. Rodriguez, C. Belver. *Catalysts*, **9**(1), 52 (2019). DOI: 10.3390/catal9010052
- [6] M.F. Frasco, N. Chaniotakis. *Sensors*, **9**, 7266 (2009). DOI: 10.3390/s90907266
- [7] T.F. Yia, Y. Lia, Y.M. Lib, S. Luoa, Y.G. Liua. *Solid State Ionics*, **343**, 115074 (2019). DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115074
- [8] S. Kumar, A. Jain, S. Panwar, I. Sharma, H.C. Jeon, T.W. Kang, R.K. Choubey. *J. Appl. Ceramic Technol.*, **16**, 531 (2019). DOI: 10.1111/ijac.13145
- [9] B. Meyer, K. Ward, K. Koshlap, L. Peter. *Inorg. Chem.*, **22**, 2345 (1983). DOI: 10.1021/ic00158a027