

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

*На правах рукописи*

**Гуляева Елена Витальевна**

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ CdS, ZnS И Ag<sub>2</sub>S  
В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ С ПАВ**

02.00.11 – Коллоидная химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2013**

Работа выполнена на кафедре нанотехнологии и наноматериалов  
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

**Научный руководитель:** член-корреспондент РАН  
доктор химических наук, профессор  
**Юртов Евгений Васильевич,**  
Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева,  
заведующий кафедрой нанотехнологии  
и наноматериалов

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Кизим Николай Федорович,**  
Новомосковский институт (филиал)  
Российского химико-технологического  
университета имени Д.И. Менделеева,  
заведующий кафедрой физической  
и коллоидной химии

кандидат химических наук, доцент  
**Шкинев Валерий Михайлович,**  
Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории концентрирования

**Ведущая организация:** Национальный исследовательский  
технологический университет "МИСиС"

Защита состоится «26» февраля 2013 г. в 16.00 часов на заседании диссертационно-го совета Д 212.204.11 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Российского химико-технологического университета.

Автореферат разослан «25» января 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
Д 212.204.11



Мурашова Н. М.

## **Актуальность темы**

Сульфиды металлов представляют интерес благодаря потенциальной возможности их применения как полупроводниковых элементов в оптоэлектронике, фотовольтаике и медицине. Использование наноразмерных материалов позволяет улучшить оптические свойства, повысить КПД фотоэлектрических преобразователей. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц (НЧ) изменяются в зависимости от их размера и морфологии, которые, в свою очередь, зависят от способа синтеза. Для синтеза НЧ используются такие методы, как молекулярно-лучевая эпитаксия и фотолитография, осаждение из газовой фазы, различные жидкофазные методы. Несмотря на существующее мнение, что для оптоэлектроники наиболее целесообразно использовать газофазные методы, так как они в наименьшей степени загрязняют получаемый материал, жидкофазные методы имеют ряд преимуществ, и прежде всего это возможность контролируемого получения НЧ определенного размера, формы и структуры. Поэтому большое значение имеет разработка новых или усовершенствование уже существующих методик получения НЧ.

Наиболее перспективным является синтез НЧ в жидких средах с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ). При использовании метода контролируемого осаждения молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности НЧ, замедляя их дальнейший рост. При синтезе НЧ в микроэмульсии (МЭ) можно получать НЧ определенного размера, так как капли МЭ служат матрицей (темплатом), препятствующей дальнейшему росту НЧ. При этом получаются НЧ с достаточно узким распределением по размерам.

Опубликовано большое количество работ по синтезу в МЭ НЧ различной природы. Однако, во многих случаях, полученные НЧ имели несферическую форму, что свидетельствует о разрушении МЭ в процессе синтеза. Синтезированные дисперсии НЧ были неустойчивы к седиментации.

При использовании дисперсий НЧ для нанесения покрытий, для получения полимерных композиционных материалов требуется, чтобы НЧ находились в неагрегированном состоянии. Поэтому актуальной задачей является разработка и усовершенствование методик синтеза НЧ в системах с ПАВ, определение областей существования дисперсий НЧ в жидких средах, устойчивых к агрегации и седиментации.

## **Цель и основные задачи исследования**

Целью работы является разработка методик получения дисперсий НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, устойчивых к агрегации и седиментации, при их синтезе в обратной МЭ и методом контролируемого осаждения в водной фазе; установление их коллоидно-химических и оптических характеристик.

Для достижения поставленной цели были обозначены следующие задачи:

1. установить последовательность стадий образования НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S при синтезе их в обратной МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза, установить концентрационные области существования устойчивых дисперсий НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза;
2. установить влияние условий синтеза (концентрация ПАВ, температура синтеза, соотношение прекурсоров) на размер и морфологию НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, получаемых методом контролируемого осаждения из водных растворов, при стабилизации анионогенным ПАВ - аэрозолем ОТ, неионогенным ПАВ - Tween 80 и сульфид-ионами;
3. определить концентрационные диапазоны области существования устойчивых к седиментации водных дисперсий НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, стабилизированных АОТ, Tween 80 и сульфид-ионами;
4. установить зависимости изменения оптических свойств НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза и методом контролируемого осаждения в водной фазе при использовании в качестве стабилизатора АОТ, Tween 80 и сульфид-ионов, от условий синтеза (объема водной фазы в МЭ, концентрации стабилизатора, температуры синтеза, мольного соотношения прекурсоров).
5. провести фотовольтаические исследования и показать возможность применения полимерных нанокомпозитов с синтезированными НЧ в качестве составных элементов в фотоэлектрических преобразователях.

### **Научная новизна**

Определена последовательность стадий образования НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S в каплях МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза. Установлено, что рост НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S диаметром до ~4 нм происходит при столкновении капель, содержащих прекурсоры. Если размер НЧ превышает ~4 нм, то происходит агрегация НЧ. Когда в равновесном состоянии размер НЧ, синтезированных в МЭ не превышает ~4 нм, то такая дисперсия устойчива к агрегации и последующей седиментации.

Впервые определены концентрационные диапазоны существования устойчивых к седиментации дисперсий НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза. Показано, что объем НЧ занимает ~ 86 % объема капли МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза.

Получены зависимости размера НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза и методом контролируемого осаждения в водной фазе в присутствии неионогенного ПАВ Tween 80, анионогенного ПАВ

бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) и сульфид-ионов в качестве стабилизаторов, а также устойчивости дисперсий этих НЧ от условий синтеза (концентрация стабилизатора, время и температура синтеза, соотношение прекурсоров).

Показано, что в случае синтеза методом контролируемого осаждения в водной фазе НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S при стабилизации неионогенным ПАВ Tween 80 образуются более мелкие НЧ (8–9 нм), чем при стабилизации АОТ. Различия в размерах НЧ, стабилизированных Tween 80 и АОТ, объясняются различием скоростей адсорбции этих ПАВ на поверхности НЧ.

### **Практическая значимость работы**

Разработаны способы синтеза устойчивых к седиментации НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, стабилизированных Tween 80 и АОТ с узким распределением по размерам.

Показана возможность использования полимерных нанокомпозитов, содержащих НЧ CdS и Ag<sub>2</sub>S, стабилизированные АОТ, в составе фотопреобразователей. Наблюдаемое увеличение КПД составляло 5,6% и 21,7% соответственно по сравнению с КПД фотопреобразователя, не содержащего данные НЧ.

На основе проведенных исследований по заказу Департамента образования г. Москва составлены методики лабораторных работ для передвижного класса "Нанотехнологии и наноматериалы - Нанотрак" для школьников 9–11 классов: «Синтез квантовых точек Ag<sub>2</sub>S в микроэмульсии» и «Получение микроэмульсии».

### **Достоверность результатов и выводов**

Достоверность обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (метод динамического светорассеяния, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, зондовая микроскопия, оптическая спектроскопия, электрофорез, рентгенофазовый анализ), воспроизводимостью результатов экспериментов.

Интерпретация результатов исследований основана на современных представлениях о физико-химических свойствах поверхности НЧ. Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, работающих в области синтеза НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме, посвященном 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Повышение ресурсо- и энергоэффективности: наука, технология, образование» (Москва, 2009), на III–VI Международном конгрессе молодых ученых по химии и хи-

мической технологии «УСChT–МКХТ» (Москва, 2009–2012), на II Международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологии (Москва, 2009), на XII Межвузовской учебно-методической конференции «Актуальные проблемы химико-технологического образования» (Москва, 2010), на I Всероссийской конференции «Процессы самоорганизации в высыхающих каплях многокомпонентных жидкостей: эксперименты, теории, приложения» (Астрахань, 2010), на III Международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологии (Москва, 2010), на I–III Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2010–2012), на 14-й Научной молодежной школе «Физика и технология микро- и наносистем» (Санкт-Петербург, 2011), на конференции «Химическая технология-12» (Москва, 2012).

### **Публикации**

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 17 научных работ, в том числе 2 статьи в отечественных журналах из списка ВАК РФ и 15 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

### **Личный вклад автора**

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

Общее направление и тематика диссертационной работы выбрана автором во многом под влиянием научных идей и благодаря поддержке д.х.н. Королевой М.Ю.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 210 страницах, содержит 114 рисунков и 17 таблиц, введение, три главы, выводы и список используемых источников (180 наименований).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** даются общие представления о современных методах синтеза НЧ CdS, ZnS, Ag<sub>2</sub>S и других полупроводниковых НЧ в жидких средах. Показаны преимущества синтеза НЧ в МЭ и методом контролируемого осаждения с использованием ПАВ в качестве стабилизаторов. Особое внимание уделяется вопросам, связанным с

управлением размером и морфологией синтезируемых НЧ. Приводятся сведения об их оптических свойствах и потенциальных областях применения.

Во **второй главе** приводится описание методик синтеза НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, используемых в работе. Описаны методы исследования синтезированных НЧ и использованные для этих целей приборы.

**Третья глава** посвящена обсуждению результатов исследований - влиянию условий синтеза на размер, морфологию, коллоидно-химические и оптические свойства НЧ CdS, ZnS, Ag<sub>2</sub>S, полученных в жидких системах с ПАВ.

### Синтез наночастиц CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S в микроэмульсии

При матричном синтезе НЧ в обратной МЭ их размер лимитируется размером водных капель, что позволяет получать НЧ контролируемого размера. Капли МЭ в данном случае служат нанореакторами, в которых происходит образование НЧ. На скорость синтеза НЧ в МЭ влияют концентрации реагирующих веществ и эффективность столкновения капель в МЭ.

Для изучения скорости образования НЧ в МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза были проанализированы спектры поглощения в УФ и видимой области в зависимости от времени синтеза. На спектрах поглощения МЭ с НЧ CdS и ZnS значения длин волн, соответствующих экситонным пикам, резко увеличивались в начальные моменты времени, а затем продолжали возрастать с меньшей скоростью. Это свидетельствует о том, что в МЭ достаточно быстро формировались НЧ, и их размер НЧ продолжал увеличиваться в течение ~0,7 сут.

Диаметр капель МЭ может составлять от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров. Соответственно, чем больше размер капель МЭ, тем крупнее получаются НЧ. Как видно из рис. 1, при увеличении  $W_0$  ( $W_0 = [H_2O]/[AOT]$ , где  $[H_2O]$  и  $[AOT]$  – мольные доли водной фазы и АОТ), т. е. при увеличении содержания водной фазы размер капель МЭ увеличивался, а затем оставался практически постоянным.

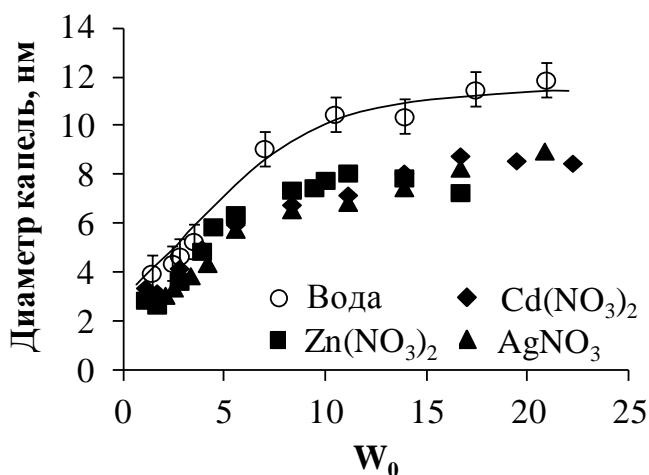


Рис. 1. Зависимости диаметра капель МЭ, содержащих 0,05 М водный раствор нитрата металла или бидистиллированную воду, от  $W_0$ . Концентрация АОТ — 0,2 М

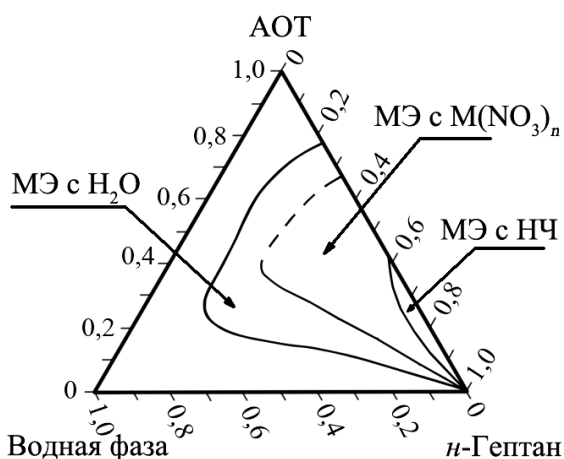


Рис. 2. Области существования МЭ в системах АОТ/*n*-гептан/вода, АОТ/*n*-гептан/водные растворы нитратов Cd, Zn и Ag, а также АОТ/*n*-гептан/дисперсия НЧ

существования МЭ с дистиллированной водой и растворами нитратов Cd, Zn и Ag во внутренней фазе, а также концентрационные диапазоны существования устойчивых к седиментации дисперсий НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в МЭ (рис. 2). Критерием устойчивости было отсутствие осадка в образцах через 1 месяц после синтеза НЧ.

Так как в МЭ с дистиллированной водой образуются более крупные капли, то при одинаковом количестве ПАВ в системе могут быть получены МЭ с большим содержанием дистиллированной воды, чем раствора нитрата металла. Поэтому область существования МЭ с дистиллированной водой больше, чем с водным раствор Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или AgNO<sub>3</sub>. Размер капель в МЭ с водным раствором нитрата металла слабо зависел от типа катиона, и на фазовой диаграмме области существования МЭ с растворами данных солей практически совпадали. Область существования устойчивых дисперсий НЧ, синтезированных в МЭ, была значительно меньше, чем исходных МЭ до синтеза НЧ.

С помощью электронной микроскопии были получены микрофотографии НЧ, синтезированных при  $W_0 = 5,6$  и  $W_0 = 10,3$  (рис. 3), которые соответствуют седиментационно устойчивой и неустойчивой дисперсии НЧ, синтезированных в МЭ.

При низкой концентрации водной фазы ( $W_0 = 5,6$ ) происходило образование сферических НЧ диаметром  $4 \pm 2$  нм.

В МЭ с дистиллированной водой капли были более крупные, чем в МЭ с водным раствором соли. При этом размер капель, содержащих нитрат металла, практически не зависел от типа катиона.

Если образуются НЧ достаточно малого размера, то они могут удерживаться в каплях МЭ, так как адсорбционный слой ПАВ обладает определенной прочностью и эластичностью. При увеличении размера НЧ сверх определенного предела в системе протекает седиментация НЧ. Были определены области суще-



Дисперсия таких НЧ была устойчивой к седиментации. Увеличение  $W_0$  до 10,3 приводило к образованию нитевидных агрегатов НЧ CdS, которые были седиментационно неустойчивыми.

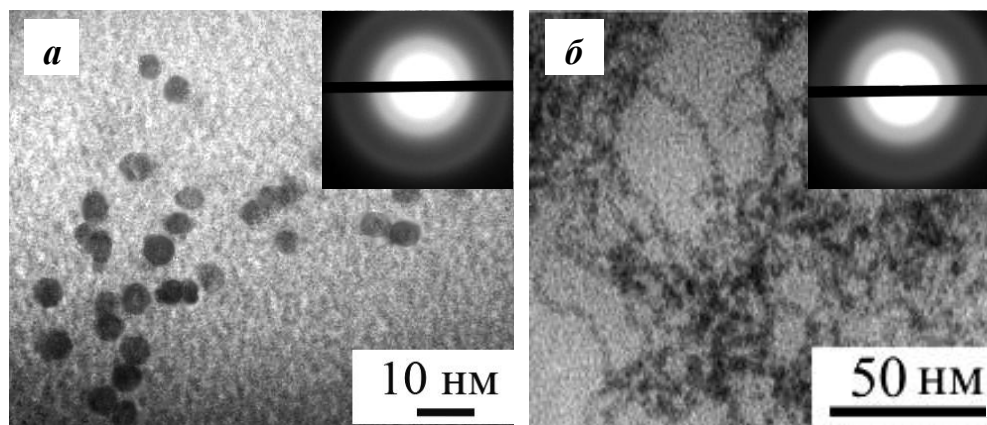


Рис. 3. Микрофотографии НЧ CdS, синтезированных в МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза при  $W_0 = 5,6$  (а) и  $W_0 = 10,3$  (б). Начальная концентрация  $Cd(NO_3)_2$  — 0,05 М. Вставка — электронная дифракция НЧ CdS

Размер капель МЭ, содержащих НЧ CdS, при  $W_0 = 5,6$  по данным динамического светорассеяния составлял  $7,0 \pm 1,0$  нм. НЧ занимали ~ 86 % объема капли МЭ. В области существования седиментационно устойчивых дисперсий дальнейшего укрупнения частиц не происходило.

При однократном столкновении двух капель МЭ с концентрациями прекурсоров 0,05 М ( $W_0 = 5,6$ ), возможно образование НЧ CdS диаметром 0,48 нм. Эта величина меньше размера НЧ, определенного с помощью ПЭМ.

Была проведена оценка энергии взаимодействия НЧ сульфида кадмия различного размера (рис. 4). При сближении капель МЭ в неполярной среде происходит экранирование потенциального барьера. При столкновении капель МЭ с НЧ диаметром более ~ 4 нм НЧ оказываются на меньшем расстоянии, чем положение потенциального барьера. Поэтому они притягиваются друг к другу, и происходит их агрегация.

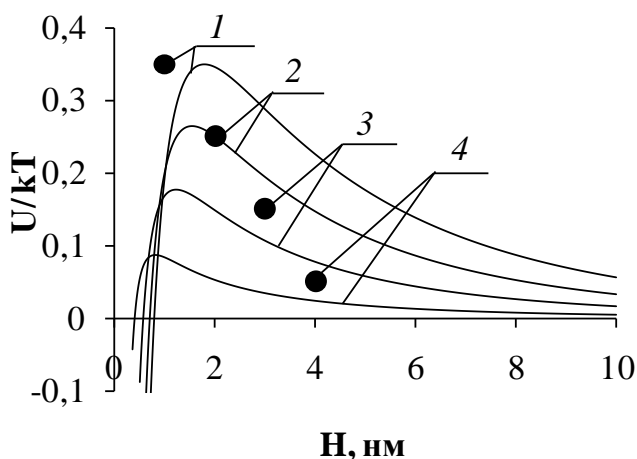


Рис. 4. Потенциальные кривые взаимодействия НЧ CdS в каплях МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза. Диаметр НЧ: 1 — 4 нм, 2 — 3 нм, 3 — 2 нм, 4 — 1 нм. Точками обозначено положение НЧ при коалесценции капель МЭ

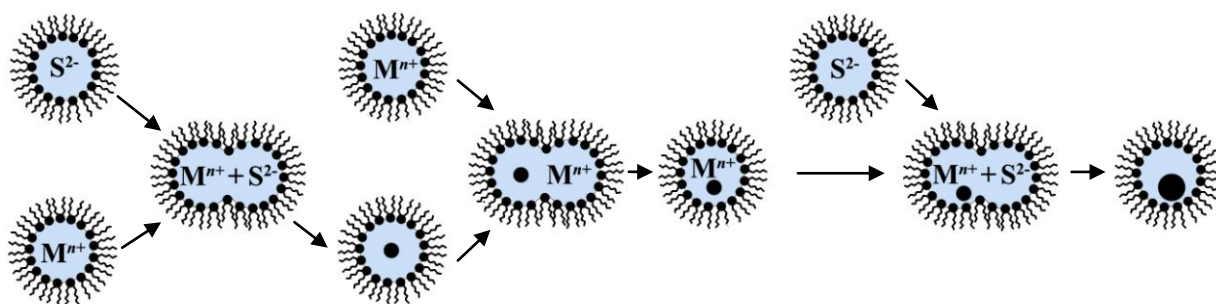


Рис. 5. Схема предполагаемого механизма синтеза НЧ сульфидов металлов в каплях МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза

При последующих столкновениях размер НЧ увеличивается, и система становится неустойчивой к седиментации. Частицы диаметром менее  $\sim 4$  нм не агрегируют, так как они при столкновении двух капель МЭ находятся за потенциальным барьером.

Так как при однократном столкновении двух капель МЭ с исходными реагентами образуются НЧ диаметром 0,48 нм, то они при коалесценции капель МЭ отталкиваются друг от друга. Увеличение их размеров может происходить только из-за последовательного слияния капли МЭ с НЧ и капель с прекурсорами (рис. 5). Когда не останется капля с непрореагировавшими прекурсорами, и при условии, что размер НЧ будет менее  $\sim 4$  нм, дисперсия НЧ, синтезированных в МЭ, устойчива к седиментации.

#### Синтез наночастиц CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S в водной среде методом контролируемого осаждения с использованием стабилизаторов

При синтезе сульфидов металлов методом осаждения в водной среде образуются крупные частицы, размером несколько микрометров. Одним из способов замедления роста частиц является синтез в присутствии в реакционной среде ПАВ. При синтезе НЧ молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности, замедляя их дальнейший рост. Кроме того, наличие адсорбционного слоя ПАВ препятствует агрегации НЧ и последующей седиментации.

В качестве ПАВ были выбраны АОТ — анионогенное ПАВ, при адсорбции которого на поверхности НЧ создаются высокие заряды, и Tween 80 — неионогенное ПАВ, обеспечивающее стерическую стабилизацию НЧ.

Изучение скорости образования НЧ методом контролируемого осаждения в присутствии данных ПАВ показало, что размер НЧ резко возрастал в течение 15–20 мин, а затем оставался практически неизменным.

При содержании ПАВ менее 2 мМ происходило образование крупных частиц размером от 100 нм до 1–2 мкм, что свидетельствует о недостаточном количестве

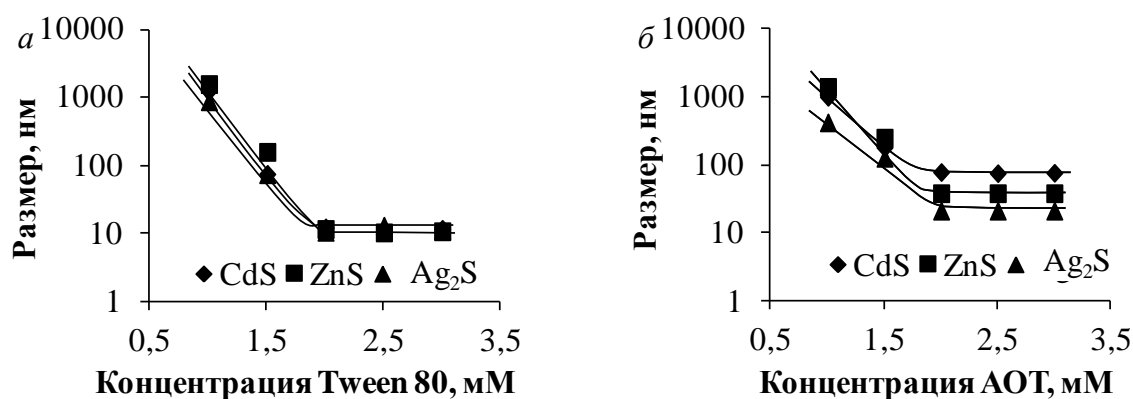


Рис. 6. Зависимости среднего размера НЧ от концентрации Tween 80 (а) и АОТ (б). Стехиометрическое соотношение прекурсоров, мольное соотношение  $S^{2-} : M^{n+}$  составляло 1 : 1 для CdS, ZnS и 1 : 2 — для Ag<sub>2</sub>S. Время синтеза — 30 мин

ПАВ (рис. 6). С увеличением количества ПАВ в реакционной среде размер НЧ резко уменьшался.

На рис. 7 в качестве примера показаны распределения по размерам НЧ, синтезированных в присутствии АОТ и Tween 80 с концентрацией 2 мМ.

При концентрации АОТ 2 мМ средний размер НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S составлял ~60 нм, ~40 нм и ~14 нм, соответственно. На распределениях НЧ по размерам наблюдался второй пик, соответствующий, вероятно, крупным частицам или агрегатам НЧ.

В системах с концентрацией Tween 80 более 2 мМ происходил синтез очень мелких НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S диаметром 8–9 нм.

Как показали исследования, различия в размерах НЧ, стабилизированных АОТ и Tween 80, были связаны с разной скоростью адсорбции этих ПАВ на поверхности НЧ.

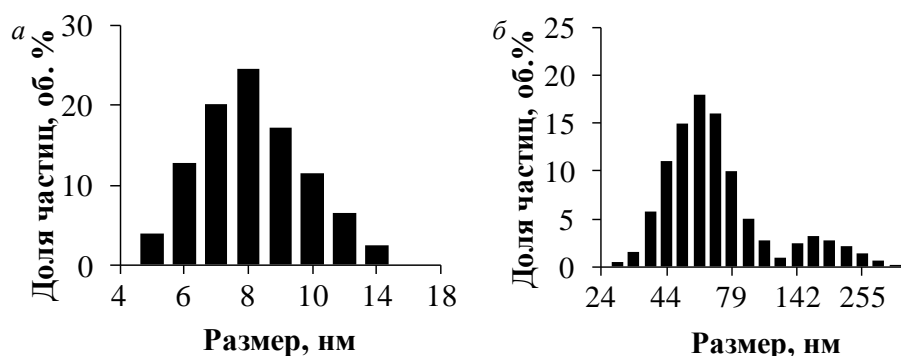


Рис. 7. Распределения по размерам НЧ CdS, синтезированных при концентрации Tween 80 (а) и АОТ (б) 2 мМ

В системах, содержащих Tween 80, поверхностное натяжение резко снижалось в начальные моменты времени, соответственно размер НЧ резко возрастал (рис. 8).

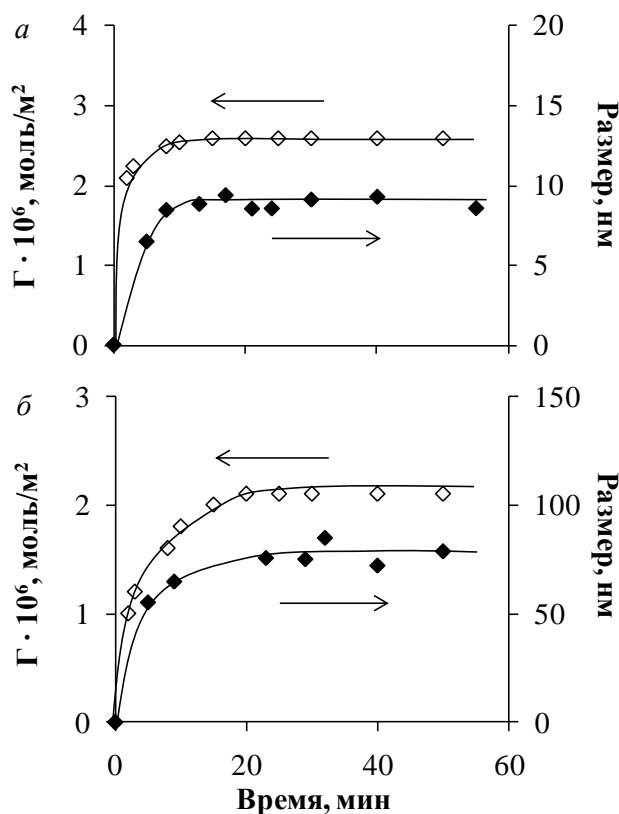


Рис. 8. Зависимости скорости роста НЧ, стабилизированных Tween 80 (а) и АОТ (б), и поверхностного натяжения (и адсорбции ПАВ) на границе раздела 20 или 10 мкМ водный раствор ПАВ/воздух

Сульфид-ионы совместно с молекулами ПАВ могут адсорбироваться на поверхности образующихся НЧ, оказывая влияние на устойчивость дисперсий к агрегации. При мольном соотношении  $S^{2-} : M^{n+} > 1,5$ , размер частиц, стабилизированных Tween 80, резко увеличивался с ростом концентрации сульфид-ионов (рис. 9, а), что обусловлено щелочным гидролизом Tween 80 при высоких концентрациях  $S^{2-}$ . Продукты гидролиза обладают меньшей способностью стабилизировать образующиеся НЧ, что приводило к снижению устойчивости к агрегации. В результате происходило формирование более крупных частиц.

При повышении концентрации сульфид-ионов в реакционной среде средний размер НЧ CdS и Ag<sub>2</sub>S, стабилизированных АОТ, снижался (рис. 9, б). Диаметр НЧ ZnS незначительно возрастал при увеличении соотношения  $S^{2-} : M^{n+}$  до 2,0. При более высоких концентрациях сульфид-ионов наблюдался резкий рост размеров частиц ZnS.

В присутствии АОТ поверхностное натяжение уменьшалось более медленно, с меньшей скоростью увеличивался размер НЧ.

Равновесные значения поверхностного натяжения в системах с АОТ выше, чем в присутствии Tween 80. Это связано с формированием адсорбционного слоя АОТ с более низкой плотностью упаковки углеводородных цепей, соответственно и размер НЧ, стабилизированных АОТ выше.

При повышении температуры синтеза до 65–70 °С размер НЧ, стабилизированных АОТ и Tween 80, возрастал, но при этом системы оставались устойчивыми к седиментации. При более высоких температурах наблюдалось резкое увеличение размера частиц.

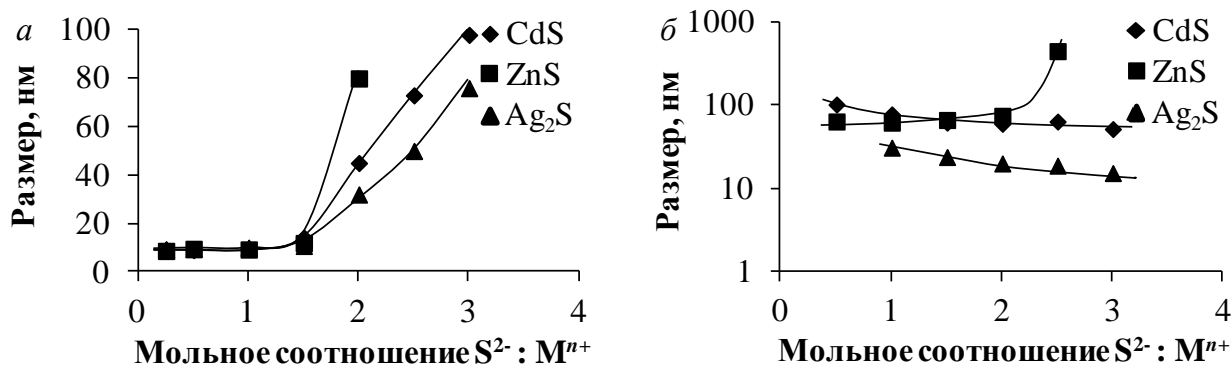


Рис. 9. Зависимости среднего размера частиц от мольного соотношения  $S^{2-} : M^{n+}$  при стабилизации 2 мМ Tween 80 (а) и АОТ (б)

В водных дисперсиях АОТ стабилизация осуществляется за счет электростатического отталкивания НЧ.

Величины  $\zeta$ -потенциала НЧ CdS и Ag<sub>2</sub>S увеличивались с ростом концентрации сульфид-ионов (рис. 10). Причем наибольший рост заряда наблюдался для НЧ Ag<sub>2</sub>S. Соответственно размер НЧ Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в данном диапазоне концентраций прекурсоров, был меньше, чем НЧ CdS.

Заряд НЧ ZnS, стабилизированных АОТ, возрастал при увеличении мольного соотношения  $S^{2-} : Zn^{2+}$  до 1,0, а затем происходило резкое снижение  $\zeta$ -потенциала. Устойчивость к агрегации таких НЧ уменьшалась, что приводило к увеличению размера синтезируемых частиц ZnS при избытке Na<sub>2</sub>S в реакционной смеси.

С целью уменьшения размера синтезируемых НЧ были проведены исследования влияния на размер НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S смесей Tween 80–АОТ, Tween 80–ГМТА (гексаметилентетрамин) и АОТ–ГМТА. Общая концентрация смеси ПАВ составляла 2 мМ. Показано, что при увеличении мольного соотношения ГМТА : Tween 80 и ГМТА : АОТ до 3 : 1 размер НЧ резко увеличивается до нескольких микрометров. При использовании смеси Tween 80–АОТ до соотношения АОТ : Tween 80 = 3 : 1 можно получать НЧ размером 5–14 нм.

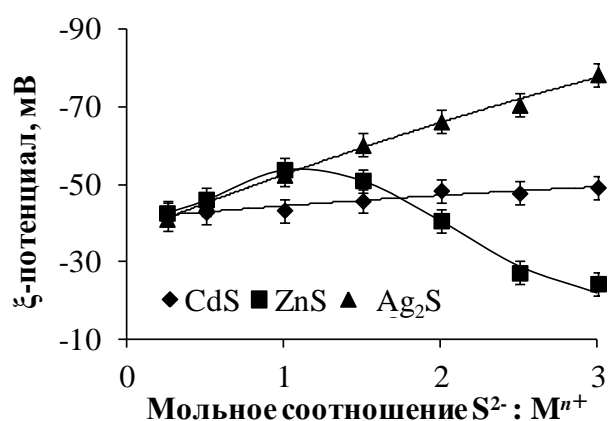


Рис. 10. Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц, стабилизированных АОТ, от мольного соотношения  $S^{2-} : M^{n+}$

Был проведен синтез НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, стабилизированных сульфид-ионами. Определены концентрационные диапазоны существования устойчивых дисперсий.

### Оптические свойства НЧ

Условия синтеза, и, следовательно, размер НЧ влияют на их оптические свойства. В табл. 1 приведен сравнительный анализ (основных оптических характеристик) НЧ разного размера, синтезированных в МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза и методом контролируемого осаждения в водной фазе.

Спектры люминесценции дисперсий НЧ, синтезированных в МЭ, были сняты: CdS — при возбуждении светом с длиной волны 350 нм, НЧ ZnS — 260 нм. Спектры люминесценции дисперсий НЧ, синтезированных методом контролируе-

Таблица 1

Оптические свойства НЧ, синтезированных в МЭ и методом КОВФ\*

| НЧ  | Способ синтеза          | Диаметр НЧ, нм | $\lambda_1$ , нм | $\lambda_2$ , нм | $l$ , нм |
|-----|-------------------------|----------------|------------------|------------------|----------|
| CdS | Синтез в МЭ             | 4,1 ± 1,2      | 327              | 474              | 140      |
|     |                         | 6,8 ± 1,0      | 378              | 523              | 145      |
| ZnS | Синтез в МЭ             | 3,8 ± 1,0      | 270              | 316              | 82       |
|     |                         | 6,6 ± 1,1      | 290              | 395              | 110      |
| CdS | КОВФ (Tween 80)         | 8 ± 2,0        | 437              | 554              | 98       |
|     |                         | 40 ± 20,4      | 440              | 564              | 85       |
| ZnS |                         | 8 ± 1,5        | 278              | 315              | 72       |
|     |                         | 80 ± 23        | 282              | 322              | 82       |
| CdS | КОВФ (АОТ)              | 60 ± 23,5      | 442              | 556              | 61       |
|     |                         | 80 ± 17,5      | 440              | 558              | 70       |
| ZnS |                         | 60 ± 15,5      | 284              | 390              | 110      |
|     |                         | 80 ± 35,0      | 287              | 402              | 108      |
| CdS | КОВФ (S <sup>2-</sup> ) | 40 ± 5,5       | 435              | —                | —        |
|     |                         | 60 ± 3,0       | 440              | —                | —        |
| ZnS |                         | 40 ± 9,5       | 295              | —                | —        |
|     |                         | 60 ± 9,5       | 300              | —                | —        |

\* КОВФ — контролируемое осаждение в водной фазе

$\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $l$  — положения экситонного пика и максимума люминесценции, ширина пика люминесценции на полувысоте, соответственно

мого осаждения в водной фазе, были сняты: CdS — при возбуждении светом с длиной волны 440 нм, НЧ ZnS — 280 нм.

При увеличении значения  $W_0$  увеличивался объем водной полости капле МЭ, что приводило к образованию НЧ большего размера. Положение экситонного пика на спектрах поглощения МЭ с НЧ CdS и ZnS смещалось в длинноволновую область при увеличении объема водной фазы, а также при увеличении мольного соотношения прекурсоров.

Спектр излучения НЧ CdS в первом случае был близок к спектру белого света, во втором случае излучение имело зеленый оттенок. Спектры фотолюминесценции НЧ ZnS соответствовали голубому свету. При увеличении соотношения  $S^{2-} : M^{n+}$  максимум люминесценции смещался в сторону больших длин волн.

При увеличении размеров НЧ CdS и ZnS, синтезированных методом контролируемого осаждения и стабилизированных ПАВ и сульфид-ионами, также как и в случае НЧ, синтезированных в МЭ, положение экситонного пика на спектрах поглощения, а также максимум люминесценции смещались в сторону больших длин волн.

### **Фотовольтаические исследования нанокмполитов, содержащих синтезированные НЧ**

Были проведены исследования влияния НЧ CdS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в МЭ и методом контролируемого осаждения в водной фазе, на КПД фотовольтаического элемента, схема которого приведена на рис. 11.

На основании полученных вольт-амперных кривых фотовольтаического элемента было установлено, что использование полимерных нанокмполитов, содержащих НЧ CdS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в МЭ и методом контролируемого осаждения при стабилизации Tween 80, КПД фотовольтаического элемента уменьшался. Использование НЧ CdS и Ag<sub>2</sub>S, стабилизированных АОТ, — повышало КПД на 5,6% и 21,7% соответственно.



Рис. 11. Схема фотовольтаического элемента

### **Выводы**

1. Определены концентрационные диапазоны существования устойчивых к агрегации и седиментации дисперсий НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в МЭ. Показано, что область существования МЭ с синтезированными НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S значительно меньше, чем МЭ без НЧ. Показано, что объем НЧ, синтезированных в МЭ, занимает ~ 86 % объема капли МЭ АОТ/*n*-гептан/водная фаза.

2. Показано, что рост НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S диаметром до ~4 нм происходит при столкновении капель, содержащих прекурсоры; агрегация НЧ не происходит. Когда размер НЧ превышает ~4 нм, то протекает их агрегация. Если в равновесном состоянии размер НЧ, синтезированных в МЭ не превышает ~4 нм, то такая дисперсия устойчива к агрегации и последующей седиментации.
3. Установлено, что интенсивность люминесценции МЭ, содержащих НЧ CdS и ZnS, возрастает при увеличении мольного соотношения прекурсоров до  $S^{2-} : M^{n+} = 1 : 1,5$ , а затем уменьшается. При этом положение максимума интенсивности излучения смещается в сторону больших длин волн на 43 нм для НЧ CdS и на 15 нм для НЧ ZnS при увеличении мольного соотношения  $S^{2-} : M^{n+}$  до 3 : 1.
4. Разработан метод получения НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S требуемого размера в диапазоне от 9 до 100 нм, стабилизированных Tween 80 и АОТ при варьировании условий синтеза (мольное соотношение прекурсоров, температура синтеза, концентрация стабилизатора). Установлено, что увеличение размера НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S при синтезе методом контролируемого осаждения в водной фазе при использовании Tween 80 и АОТ в качестве стабилизаторов коррелирует со скоростью адсорбции этих ПАВ на межфазной поверхности. При стабилизации НЧ Tween 80 образуются более мелкие НЧ, чем при стабилизации АОТ, так как скорость адсорбции Tween 80 больше, чем АОТ.
5. Показано, что при использовании смеси ПАВ Tween 80–АОТ размер НЧ CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S уменьшается по сравнению с НЧ, стабилизированными одним из данных ПАВ. Размер НЧ составляет 5–14 нм при увеличении мольного соотношения АОТ : Tween 80 до 3 : 1.
6. Установлено, что интенсивность люминесценции дисперсий наночастиц CdS и ZnS, стабилизированных Tween 80, при увеличении концентрации сульфид-ионов уменьшается. Интенсивность люминесценции дисперсий НЧ CdS и ZnS, стабилизированных АОТ, при увеличении концентрации сульфид-ионов увеличивается. Положения максимумов интенсивности при увеличении концентрации сульфид-ионов смещается в сторону больших длин волн.
7. Показана возможность использования НЧ CdS и Ag<sub>2</sub>S, стабилизированных АОТ, в качестве составных элементов в полимерных фотоэлектрических преобразователях. Увеличение КПД при использовании нанокомпозитов таких НЧ составило 5,6% и 21,7% соответственно.



**Основное содержание работы изложено в следующих статьях:**

1. Королева М.Ю. , Гуляева Е.В., Юртов Е.В. Устойчивость и оптические свойства дисперсий наночастиц CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в микроэмульсии // Ж. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 3. С. 369–375.
2. Юртов Е.В., Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Мурадова А.Г., Астахов М.В. Лабораторные работы химического профиля для специализированного автомобиля "НаноТрак" // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 3. С. 186–191.

**...в тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях:**

3. Гуляева Е.В., Симаков С.И., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез НЧ сульфида серебра в водных средах // Сб. тез. докл. II Междунар. конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Rusnanotech'09. Москва, 2009. С. 601–602.
4. Гуляева Е.В., Фэн Л.Ц., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Устойчивость к седиментации НЧ CdS, синтезированных в микроэмульсии // Сб. научн. трудов «Успехи в химии химической технологии». Москва, 2009. Т. XXIII. № 9 (102). С. 68–70.
5. Симаков С.И., Гуляева Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез наночастиц сульфида серебра, стабилизированных ПАВ // Сб. научн. трудов "Успехи в химии химической технологии". Москва, 2009. Т. XXIII. № 8 (101). С. 88–93.
6. Юртов Е.В., Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Мурадова А.Г. Разработка лабораторных работ по химии для оснащения специализированного автомобиля «НаноТрак» для работы со школьниками // Труды Междунар. симп., посвященного 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Повышение ресурсо- и энергоэффективности: наука, технология, образование», Москва. 2009. Т. 1. С. 29–31.
7. Gulyaeva E.V., Subcheva E.N., Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. Self - assembly of silver sulfide nanoparticles synthesized in microemulsion // Сб. матер. I Междунар. конф. «Процессы самоорганизации в высыхающих каплях многокомпонентных жидкостей: эксперименты, теории, приложения», Астрахань. 2010. С. 46–48.
8. Гуляева Е.В., Юртов Е.В. Тематическое направление РХТУ им. Д.И. Менделеева в IV Интернет-олимпиаде школьников «Нанотехнологии – прорыв в будущее!» // Матер. XII Межвуз. учебно-метод. конф. «Актуальные проблемы химико-технологического образования». Москва, 2010. С. 34–36.

9. Сурикова И.В., Яхьяева Д.Р., Гуляева Е.В., Королева М.Ю. Синтез нанокompозита  $ZnS@Ag_2S$  в обратной микроэмульсии // Сб. научн. трудов «Успехи в химии химической технологии». Москва, 2010. Т. XXIV. № 7 (112). С. 110–112.
10. Е.В. Гуляева, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов. Влияние условий синтеза на оптические свойства НЧ CdS // Сб. тез. докл. III Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Rusnanotech'10. Москва, 2010.
11. Сурикова И.В., Яхьяева Д.Р., Гуляева Е.В., Королева М.Ю. Синтез нанокompозита  $ZnS@Ag_2S$  в обратной микроэмульсии // Сб. тр. I Всерос. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2010. С. 110-112.
12. Гуляева Е.В., Королева М.Ю. Влияние соотношения прекурсоров на синтез НЧ CdS и ZnS // Сб. тр. II Всерос. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2011. С. 31–34.
13. Е.В. Гуляева, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов. Влияние композиций ПАВ на синтез наночастиц CdS // Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии". Москва, 2011. Т. XXV. № 8. С. 14–16.
14. Гуляева Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Влияние соотношения прекурсоров на синтез НЧ CdS, стабилизированных ПАВ // Сб. тез. докл. 14-й Науч. молодежной школы «Физика и технология микро- и наносистем». С.-Петербург, 2011. С. 52.
15. Гуляева Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез наноструктур  $Au@CdS$  в водной среде // Сб. науч. трудов междунар. конф. «Химическая технология». Москва, 2012. Т. 2. С. 33–35.
16. Гуляева Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Влияние соотношения прекурсоров на оптические свойства наночастиц CdS и ZnS, синтезированные в микроэмульсии // Сб. матер. III Всерос. молодёж. конф. с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2012. С.185–187.
17. Гуляева Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез наночастиц сульфидов металлов, стабилизированных ПАВ // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». Москва, 2012. Т. XXVI. № 7 (136). С. 74–76.