

УДК [546.59+546.815'23]-162-022.532

© 2013 Коров'янюк О.¹, Ситник М.², Кушнір В.¹, Ярема М.²

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Інститут напівпровідників та фізики твердого тіла, університет Лінцу, Австрія

ОСОБЛИВОСТІ ІНКАПСУЛЯЦІЇ ГІДРОФОБНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ЗОЛОТА ТА ПЛЮМБУМ СУЛЬФІДУ У НАНОСФЕРИ СИЛІЦІЙ ОКСИДУ МЕТОДОМ РЕВЕРСНОЇ МІКРОЕМУЛЬСІЇ

Досліджено механізм інкапсуляції гідрофобних нанокристалів золота та плюмбум сульфід у наносфери силіцій оксиду методом реверсної мікроемульсії. Встановлено, що ефективність інкапсуляції залежить від характеру стабілізації внутрішніх наночастинок. Підтверджено, що стабілізація додекантіолом забезпечує міцні зв'язки з нанокристалом, через що активація поверхні виявляється ускладненою. Показано можливість ефективної інкапсуляції нанокристалів плюмбум сульфід у наносфери силіцій оксиду. Обґрунтовано впровадження аналогічної методики щодо інших нанокристалів у сфери силіцій оксиду за умови їх стабілізації олеїною кислотою.

Ключові слова: нанокристали золота, наночастинок плюмбум сульфід, інкапсуляція, квантові точки, наногібриди ядро-силіцій оксид.

Вступ

Дослідження сучасної нанохімії останнього десятиліття сконцентровані навколо удосконалення технологій синтезу нанокристалів з прогнозованими властивостями а також модифікації їхньої поверхні задля подальшого успішного впровадження наноматеріалів у техніці та медицині. Для досягнення цієї мети важливим завданням є інкапсуляція нанокристалів у наносфери силіцій оксиду [1-4]. Такі покриті нанокристали мають ряд переваг над відповідними неогорнутими наноматеріалами. Насамперед, покриття силіцій оксидом забезпечує захист поверхні нанокристалів від зовнішнього впливу, підвищуючи стабільність матеріалів, запобігає агрегації та фотоокисненню квантових точок (КТ) [2]. Крім того, хімія поверхні колоїдного силіцій оксиду добре вивчена, тому можливою є розчинність отриманих матеріалів як у гідрофільних, так і у гідрофобних розчинниках. З технологічної точки зору, силіцій-оксидну оболонку розглядають як ізоляторний шар відомої товщини. В результаті, наночастинок (огорнуті ядра) можуть бути, наприклад, розділені з певним інтервалом на самоорганізованій поверхні. Такі матеріали можуть бути використані для оптичних та електронних пристроїв, як складові частини фотонних кристалів, а також для фундаментальних досліджень одночастинкових структур. Огорнуті наночастинок можна також функціоналізувати, використовуючи, до прикладу, реакцію конденсації на частково гідролізованій поверхні оксиду силіцію. Ця властивість наногібридів типу ядро-силіцій

оксид, робить їх одними з найбільш перспективних для всього спектру біо-застосувань [1, 3-5]. На сучасному етапі, найбільш вживаними у біо-практиці вважаються наночастинок вкриті силіцій оксидом (<50 нм), наприклад в якості біомаркерів. [1, 3-5].

Незважаючи на перспективність, важливими проблемами численних застосувань наногібридів типу ядро-силіцій оксид залишаються керуваність розмірів (як ядра, так і оболонки), монодисперсність частинок, а також посилення контролю за якістю поверхні. Потрібно відмітити, що сфери силіцій оксиду можуть огортати як одну (золото, магнетит, квантові точки) [2-4], так і декілька наночастинок.

Іншим важливим аспектом інкапсуляції є вплив зв'язку лігандів, що забезпечують стабілізуючу дію внутрішньої сфери. Так в роботі [2] показано можливість інкапсуляції гідрофобних нанокристалів халькогенідів перехідних металів, а саме кадмій телуриду та кадмій селеніду, стабілізованих олеїламінами або тіолами. Автори виявили, що тіолові ліганди забезпечують сильні зв'язки, що ускладнює інкапсуляцію відповідних КТ у сфери силіцій оксиду. Результати інших робіт [6,7] вказують на можливість окремого синтезу ядер та оболонок з наступним зв'язуванням їх через пошук відповідних лігандів. Проте, такий пошук є складним завданням і не завжди забезпечує необхідну ефективність зв'язування. Наразі силанізація методом реверсної мікроемульсії [8] вважається кращим з відомих методів отримання відповідних наногібридів типу ядро-силіцій оксид.

Автори [6] обговорюють 2 гіпотетичні механізми фазового трансферу: без заміни лігандів та навпаки. Проте, нарощування плівок силіцій оксиду на поверхні квантових точок згідно з методом заміни лігандів пояснено головним чином через утворення прошарку з води. Механізм активації поверхні нанокристалів шляхом заміни лігандів наразі не розкрито.

В роботі [5] розглянуто можливості активації поверхні нанокристалів, стабілізованих тіолами. Авторі висловлюють думку, що (3-меркаптопропіл)триметоксисилан є кращим реагентом для активації поверхні наночастинок золота, ніж (3-амінопропіл)триметоксисилан внаслідок міцніших зв'язків – SH груп на поверхні наночастинок золота. Для випадку інкапсуляції кадмій селеніду встановлено, що сильна взаємодія зв'язування між КТ CdSe і $-NH_2$ лігандами забезпечує самоорганізацію та формування оболонки силіцій оксиду на поверхні гібридних надструктур золото/силіцій оксид/CdSe.

Таким чином, опубліковані чисельні дослідження процесів інкапсуляції нанокристалів металів, квантових точок та магнітних наночастинок свідчать про переваги методу реверсної мікроемulsії для здійснення цього процесу. Проте, питання активації поверхні, заміни лігандів, повноти й ефективності впровадження нанокристалів у сфери силіцій оксиду, а також можливість керування кількістю огорнутих частинок в одній оболонці силіцій оксиду та їх симетрією всередині сфери SiO_2 залишаються маловивченими. Тому, основним завданням роботи було (1) здійснити інкапсуляцію нанокристалів золота і пльобум сульфід у сфери силіцій оксиду методом реверсної мікроемulsії; (2) дослідити вплив зміни основних концентрацій реагентів на розміри, морфологію, стабільність і якість отриманих зовнішніх наносфер силіцій оксиду; (3) вивчити вплив стабілізуючої дії лігандів на можливості та механізм інкапсуляції нанокристалів у сфери силіцій оксиду; (4) опрацювати можливі способи активації поверхні нанокристалів стабілізованих тіолами для подальшої інкапсуляції. На основі отриманих результатів можна зробити висновок щодо ефективності опрацьованої методики для інкапсуляції досліджених нанокристалів, оцінити можливість отримання таким методом гібридних структур типу ядро-оболонка.

Експериментальна частина

В роботі використано реактиви високої чистоти: ацетон ("х.ч."), хлороформ ("х.ч."), аміак (25 % водний р-н.), тетраетил ортосилікат (TEOS 99%), толуен (безводний, 99.8%), метанол (безводний, 99.8%), циклогексан (99%) полі(5)оксиетилен-4-нонілфенілефір (NP-5), олеїнова кислота (90%), додециламін (DDA, 98%), октадециламін (ODA, 97%), пропантіол (PT, 99%), додекантіол (DDT, 98%), октадекантіол (ODO, 99%), меркаптопропіонова кислота (MPA 99%), бутанол (безводний, 99.8%), октадецен (ODE, 90%) етанол (99.8%), (3-меркаптопропіл)триметоксисилан (3MPTMS 99%).

PbS КТ синтезовано методом «микрої» хімії, модифікованим щодо роботи [9]. Пльобум олеат і біс(триметилсиліл)сульфід були використані в якості джерел елементів Pb і S. Нанористали золота, стабілізовані додекантіолом отримано за методикою [10], для активації поверхні використано (3-меркаптопропіл)триметоксисилан. Інкапсуляцію нанокристалів у сфери силіцій оксиду здійснено в атмосфері азоту із використанням гловбоксу при кімнатній температурі за методикою [2]. Для цього попередньо синтезовані нанокристали золота, або пльобум сульфід диспергували в циклогексані (0,5 нмоль Au в 0,5 мл циклогексану) і вводили в робочий розчин, що містив 1,3 мл NP-5 в 10 мл циклогексану при перемішуванні. Після перемішування отриманої суміші (15 хв.) вводили 80 мкл TEOS і знову перемішували (15 хв), після чого додавали 150 мкл концентрованого аміаку, перемішували 1 хвилину і залишали в темноті на 1 тиждень. З метою активації поверхні наночастинок золота до робочого розчину окремої серії зразків $Au@SiO_2$ одночасно із введенням TEOS додавали 3MPTMS. Для дослідження впливу 3MPTMS на активізацію поверхні частинок стабілізованих DDT об'єм введенного 3MPTMS варіювали в межах 2-10 мкл. Через тиждень отримані розчини кілька разів промивали етанолом з додатковою ультразвуковою обробкою. Покривання отриманих гібридних частинок ODO здійснювали у гловбоксі (атмосфера N_2) при нагріванні до $100^\circ C$ та додатково витримували при $170^\circ C$ протягом 3 год. для забезпечення ковалентних зв'язків з сферами силіцій оксиду. Після цього отримані зразки промивали і редиспергували у хлороформі. Для дослідження впливу зміни концентрації

Об'ємні співвідношення реагентів в реакційній суміші

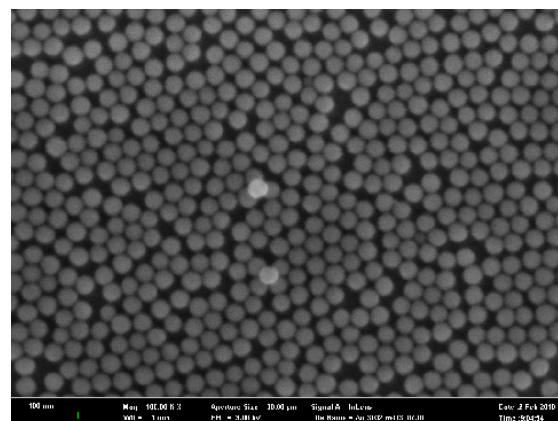
Шифр зразка	m_{Au} , мг	$V(NP-5)$, мл	$V(C_6H_{12})$, мл	$V(TEOS)$, мкл	$V(NH_3)$, мл	$t_{витримки}$, дні	Зовнішній діаметр, нм
Au@SiO ₂ _1/1	0.76	1.3	10	80	150	7	41,9
Au@SiO ₂ _1/2	0.38	1,3	10	80	150	7	38
Au@SiO ₂ _1/3	1.52	1.3	10	80	150	7	39,4
Au@SiO ₂ _1/4	0.76	1,3	10	160	150	7	44,6
Au@SiO ₂ _1/5	0.76	1.3	10	40	300	4	36,8
Au@SiO ₂ _1/6	0.76	1.3	10	80	300	4	40,7
Au@SiO ₂ _1/7	0.38	1,3	10	80	300	7	40,2
Au@SiO ₂ _1/8	1.52	2.6	10	80	150	7	-
Au@SiO ₂ _1/9	0.76	1,3	10	40	150	7	47,6
Au@SiO ₂ _2/0	0.76	1.3	10	20	15	7	41,9
Au@SiO ₂ _2/1	0.76	1,3	10	10	30	7	38
Au@SiO ₂ _2/2	0.76	1.3	10	20	30	7	39,4
Au@SiO ₂ _2/3	0.76	1,3	10	320	150	7	44,6
Au@SiO ₂ _2/4	0.76	1,3	10	640	150	7	38
Au@SiO ₂ _2/5	0.76	1.3	10	20	150	3	39,4
Au@SiO ₂ _2/6	0.76	1,3	10	10	300	3	44,6

реагентів на процес формування наносфер силіцій оксиду варіювали об'ємні співвідношення окремих реагентів (NP-5, TEOS, ЗМPTMS чи аміаку) під час інкапсуляції. Для серії зразків Au@SiO₂_1/1-1/5 об'єм введеного TEOS змінювали від 20 до 160 мкл. Для іншої серії Au@SiO₂_1/6-1/7, Au@SiO₂_2/6 об'єм аміаку збільшили вдвічі. Крім того варіювали час витримки розчинів перед промивкою від чотирьох днів до тижня. Узагальнені видозміни умов синтезу наногібридів ядро-силіцій оксид наведено в таблиці 1.

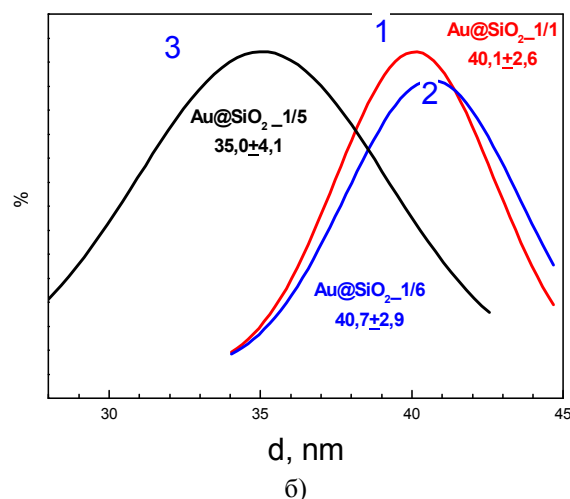
Для попередньої оцінки зміни властивостей нанокристалів золота в процесі інкапсуляції здійснювали контроль оптичних спектрів поглинання досліджуваних розчинів. Середні розміри отриманих сфер силіцій оксиду визначено на основі експериментальних даних скануючої електронної мікроскопії (SEM) отриманих зразків. Остаточні результати інкапсуляції наночастинок металів, або квантових точок плюмбум сульфідів ідентифікували методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ).

Результати та їх обговорення

Отримані розчини гібридів наночастинок золота та плюмбум сульфідів огорнені сферами SiO₂ виявилися здебільшого стабільними. Полідисперсність зовнішніх наносфер не перевищувала 5 нм. На рис. 1 наведено типовий SEM знімок наносфер силіцій оксиду та узагальнені відомості розкиду за розмірами отриманих наносфер для 3-х різних зразків.



а)



б)

Рис. 1. SEM зображення наносфер для зразка Au@SiO₂_1/3 (а); розподіл за розмірами наносфер для зразків 1- Au@SiO₂_1/1; 2- Au@SiO₂_1/6; 3- Au@SiO₂_1/5 (б).

Як видно з рис. 1, та таблиці 1, найменші розміри наносфер відповідають мінімальному вмісту TEOS (40 мкл) при одночасному збільшенні об'єму аміаку вдвічі (300 мкл). Проте, для збереження кращої монодисперсності частинок важливо витримувати отримані розчини перед промивкою тиждень. Двократне збільшення об'єму NP-5 призвело до надмірного диспергування частинок, внаслідок чого осадження сфер Au@SiO_2 не спостерігалася.

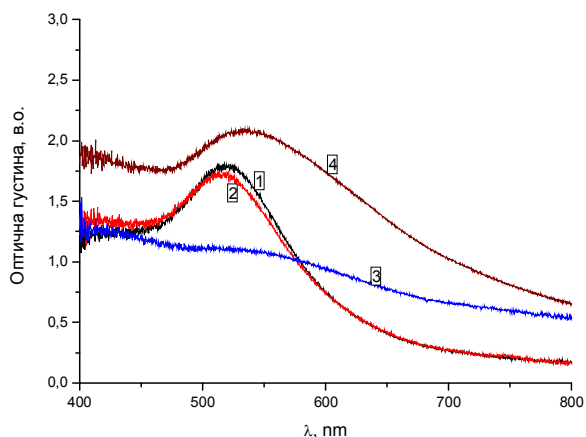


Рис. 2. Еволюція спектрів поглинання нанокристалів Au@SiO_2 протягом здійснення інкапсуляції: 1 – нанокристали Au до інкапсуляції, 2 – Au@SiO_2 після інкапсуляції перед промивкою, 3 – після промивки перед покриванням ODO, 4 – фінальний розчин.

Дослідження спектрів поглинання розчинів наночастинок золота на різних етапах огортання сферами SiO_2 представлено на рис. 2. Як видно з рис. 2, максимум поглинання на спектрах внаслідок наступних стадій інкапсуляції практично не зміщується, що свідчить про збереження розмірних характеристик наночастинок золота. Зменшення інтенсивності максимуму на спектрах поглинання може бути пов'язане із явищем екранування наночастинок оболонкою SiO_2 , а також із втратами нанокристалів золота із робочого розчину протягом процесу очищення. Контроль за розмірами відповідних сфер PbS@SiO_2 та дослідження еволюції відповідних спектрів поглинання показали аналогічні тенденції.

Результати ПЕМ дослідження фінальних розчинів показали, що ефективність інкапсуляції наночастинок золота виявилася надзвичайно низькою ($\leq 1\%$). Активізація поверхні шляхом введення 3MPTMS ($V=5\text{-}20$ мкл) одночасно із введенням TEOS в процесі

інкапсуляції перешкоджала формуванню наносфер силіцій оксиду на поверхні нанокристалів золота.

В той же час, інкапсуляція квантових точок плюмбум сульфідом виявилася ефективною. Рис. 3 ілюструє ПЕМ зображення гібридних наносфер PbS@SiO_2 в різному масштабі.

Середня ефективність інкапсуляції для PbS складала більше 40%. Причому, огортання квантових точок здійснюється поодиначо, тобто всередині сфери візуалізується по одній наночастинці. Середні розміри наносфер PbS@SiO_2 склали 40 ± 5 нм.

Причина такої відмінності в результатах інкапсуляції різних гідрофобних нанокристалів полягає у відмінності механізму обміну лігандами для досліджуваних матеріалів внаслідок різної стабілізації. Нанокристали PbS, стабілізовані олеїною кислотою, значно легше піддаються процесу обміну лігандів, ніж нанокристали золота стабілізовані додекантіолом. Тіюли утворюють міцні зв'язки з центральними нанокристалами, внаслідок чого процес заміни лігандів може відбуватися тільки локально, або частково. Аналогічні проблеми обміну лігандами спостережено для інкапсуляції квантових точок CdTe в роботі [2]. Проте, активізація поверхні, запропонована в [5] як найбільш ефективна для лігандів додекантіолу не виправдала себе.

Висновки

Результати проведених синтезів та досліджень морфології отриманих гібридних наноструктур показали, що силанізація методом реверсної мікроемульсії є ефективною для нанокристалів отриманих так званим мокрим методом. Тобто, для нанокристалів, стабілізованих карбоновими кислотами активізація поверхні та наступна інкапсуляція забезпечує впровадження нанокристалів ядер у сфери силіцій оксиду з утворенням структур типу ядро-оболонка. Натомість, стабілізація тіюлами забезпечує сильні зв'язки, внаслідок чого інкапсуляція не виявляється ефективною. Спроби активізації поверхні й можливої заміни лігандів ускладнюються можливим руйнуванням наночастинок. Для більш детальної оцінки можливостей процесу інкапсуляції нанокристалів необхідні системні дослідження, пошук та розробка ефективних методів активізації поверхні частинок залежно від умов попередньої стабілізації.

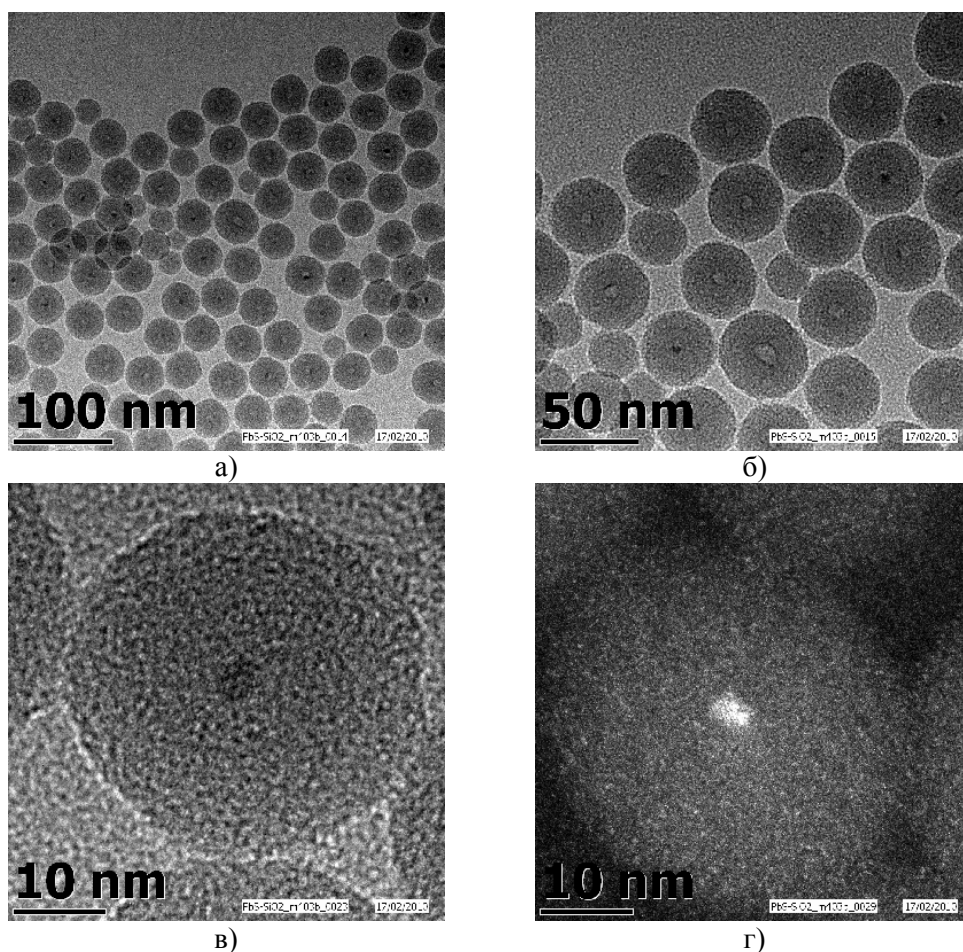


Рис 3. ТЕМ зображення гібридних наносфер PbS@SiO_2 із використанням різного масштабу (а, б, в); ПЕМ знімок в режимі темного поля, що використано для підвищення дифракційного контрасту (г).

Автори висловлюють глибоку подяку професору Інституту напівпровідників та фізики твердого тіла Університету Лінцу (Австрія) Вольфгангу Гайсу за надану можливість для проведення синтезів та здійснення експериментальних досліджень отриманих матеріалів.

Список літератури

1. Jaeyun Kim. Magnetic Fluorescent Delivery Vehicle Using Uniform Mesoporous Silica Spheres Embedded with Monodisperse Magnetic and Semiconductor Nanocrystals / Jaeyun Kim, Ji Eun Lee, Jinwoo Lee, Jung Ho Yu, Byoung Chan Kim, Kwangjin An, Yosun Hwang, Chae-Ho Shin, Je-Geun Park, Jungbae Kim, Taeghwan Hyeon // *J. AM. CHEM. SOC.* – 2006. – Vol. 128. – P. 688-689.
2. R. Koole. On the Incorporation Mechanism of Hydrophobic Quantum Dots in Silica Spheres by a Reverse Microemulsion Method / Rolf Koole, Matti M. van Schooneveld, Jan Hilhorst, Celso de Mello Donega, Dannis C. 't Hart, Alfons van Blaaderen, Daniel Vanmaekelbergh, Andries Meijerink // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 2503–2512.
3. S. Shen. Targeting mesoporous silica-encapsulated gold nanorods for chemophotothermal therapy with near-infrared radiation / Shun Shen, Hongyan Tang, Xiaotong Zhang, Jinfeng Ren, Zhiqing Pang, Dangge Wang, Huile Gao, Yong Qian, Xinguo Jiang, Wuli Yang // *Biomaterials.* – 2013. – Vol. 34, Issue 12. – P. 3150–3158.
4. Peiwei Yi. Magnetic resonance imaging of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -labeled human mesenchymal stem cells in mice at 11.7 T / Peiwei Yi, Guangcun Chen, Hailu Zhang, Fei Tian, Bo Tan, Jianwu Dai, Qiangbin Wang, Zongwu Deng // *Biomaterials.* – 2013. – Vol. 34, Issue 12. – P. 3010-3019.
5. N. Liu. Hybrid Gold/Silica/Nanocrystal-Quantum-Dot Superstructures: Synthesis and Analysis of Semiconductor-Metal Interactions / Nanguo Liu, Bradley S. Prall, and Victor I. Klimov // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. Vol. 128. – P. 15362-15363.

6. M. Darbandi. Single Quantum Dots in Silica Spheres by Microemulsion Synthesis / Masih Darbandi, Ralf Thomann, and Thomas Nann // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 5720-5725.
7. S. T. Selvan. Synthesis of Silica-Coated Semiconductor and Magnetic Quantum Dots and Their Use in the Imaging of Live Cells / S. Tamil Selvan, Pranab K. Patra, Chung Yen Ang, and Jackie Y. Ying// *Angewandte Chemie International Edition.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2448-2452.
8. M. Darbandi. Silica Encapsulation of Hydrophobically Ligated PbSe Nanocrystals / Masih Darbandi, Weigang Lu, Jiye Fang, Thomas Nann // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – P. 4371-4375.
9. M.A.Hines, G.D.Schles. Colloidal PbS Nanocrystals with Size Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution // *J. Adv. Mater.* – 2003. – Vol. 15, № 21. – P. 1844-1849.
10. B.L.V. Prasad. Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length / B.L.V. Prasad, Savka I. Stoeva, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18. – P. 7515-20.

Summary

Korovyanko O., Sytnyk M., Kushnir V., Yarema M.

PECULIARITIES OF THE SILICA ENCAPSULATION FOR HYDROPHOBIC GOLD AND LEAD (II) SULFIDE NANOCRYSTALS BY REVERSE MICROEMULSION METHOD

We report the investigation towards the mechanism of silica encapsulation for hydrophobic gold and lead (II) sulfide nanocrystals by reverse microemulsion method. We found that the efficacy of encapsulation is dependent on the ligand type of core nanoparticle. In particular, if strongly-binding dodecanethiol covers the core nanocrystal, the encapsulation of the latter is hindered. However, we show an effective encapsulation for lead (II) sulfide nanocrystals in silicon oxide nanospheres, which is possible due to the oleic acid ligand shell around original PbS nanocrystals.

Keywords: gold nanocrystals, lead (II) sulfide, encapsulation, quantum dots, silica shell, core-shell nanocomposites.