**Матвєєвська Неоніла Анатоліівна. Гетеронаночастинки типу "ядро-оболонка" на основі ядер SiO2 з оболонкою з нанокристалів Au, Pt та напівпровідників CdS, PbS : Дис... канд. наук: 05.02.01 – 2008**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Матвєєвська Н.А. Гетеронаночастинки типу «ядро-оболонка» на основі ядер SiO2 з оболонкою з нанокристалів Au, Pt та напівпровідників CdS, PbS.** – Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01. – матеріалознавство. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2008.  Дисертація присвячена розробці методів формування наночастинок типу «ядро – оболонка» на основі ядер з монодисперсних наночастинок SiО2 і зовнішньою оболонкою з нанокристалів Au, Pt, PbS, CdS, вивченню впливу діаметру ядра і ступеню його заповнення нанокристалами зовнішньої оболонки на функціональні властивості гетеронаночастинок.  Методом темплатного синтезу одержані гетеронаночастинки SiО2/ Au з різною структурою зовнішньої оболонки (від ансамблів ізольованих нанокристалів Au діаметром 1-5 нм на поверхні сфер діаметром 40 нм і 1-7 нм для діаметру SiO2 120 нм і 350 нм зі ступенем заповнення поверхні SiO2 30-70 % до суцільної оболонки товщиною до 10 нм). Показано, що попереднє утворення центрів нуклеації на модифікованій поверхні SiO2 дозволяє управляти розміром нанокристалів Au і ступенем заповнення поверхні ядра.  Встановлено і оптимізовано параметри процесу формування оболонок зі стабілізованих нанокристалів Pt і напівпровідників PbS, CdS на поверхні SiO2, які дозволяють контролювати ступінь заповнення поверхні SiO2.  Методами просвічуваючої електронної мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії і рентгенівської дифрактометрії досліджені структура, морфологія, склад гетеронаночастинок SiO2/Au, SiO2/Pt, SiO2/CdS та SiO2/PbS. Вивчені спектри оптичного поглинання синтезованих гетеронаноструктур. | |
| |  | | --- | | У дисертаційній роботі встановлено і оптимізовано параметри процесу формування методом темплатного синтезу оболонок з ізольованих нанокристалів металів Au, Pt та напівпровідників PbS, CdS на поверхні сферичних частинок SiO2 (нанотемплат), що дозволяє управляти розмірами нанокристалів і варіювати ступінь заповнення поверхні нанотемплати, і вивчено властивості отриманих гетеронаноструктур. Отримано наступні наукові і практичні результати:  1. Оптимізовано умови отримання монодисперсних сферичної форми наночастинок діоксиду кремнію з контрольованим діаметром (40-500 нм) і малою (< 10 %) дисперсією за розміром. Показано, що ведення процесу гідролізу тетраетілортосилікату (ТЕОС) при температурі синтезу 22,0 ± 0,1 С і співвідношенні молярних концентрацій Н2О/ТЕОС в діапазоні 10 45 забезпечує контрольований розмір отриманих наночастинок SiO2, їх сферичність та монодисперсність, а також хорошу відтворюваність по розмірах. Показано, що модифікація поверхні SiO2 біфункціональними молекулами 3-аминопропілтриетоксісилану забезпечує перезарядку поверхні колоїдних частинок SiO2 і адсорбцію на їх поверхні ізольованих НК металів та напівпровідників.  2. Досліджено основні стадії росту НК Au на сферичних нанотемплатах зі SiO2. Показано, що попереднє утворення центрів нуклеації на модифікованій поверхні нанотемплат дозволяє контрольовано управляти розміром і ступенем заповнення поверхні нанотемплати НК Au. Встановлено, що на поверхні SiO2 формується оболонка з НК Au з гранецентрованою кубічною кристалічною решіткою, яка відповідає об'ємній фазі, з періодом 4,07 .  3. Встановлено наявність розмірного ефекту в спектрах поглинання гетеронаночастинок SiO2/Au. Показано, що положення максимуму в спектрах поглинання (поверхневий плазмонний резонанс) визначається співвідношенням товщини внутрішнього діелектричного (SiO2) і зовнішнього провідного (Au) шарів. При збільшенні відношення діаметр ядра/товщина оболонки в інтервалі 4-40 максимум поглинання зсувається від 530 нм до 750 нм для діаметру ядра 40 нм.  4. Вперше отримано ізольовані гетеронаночастинки SiO2/Pt з діаметром діелектричних ядер від 40 до 350 нм і різною структурою зовнішньої оболонки (від ансамблів ізольованих НК розміром 2-7 нм із ступенем заповнення ними поверхні SiO2 30-70 % до суцільної оболонки з товщиною до 7 нм). Встановлено, що формування полімерної оболонки нанокристалів Pt з макромолекул полівінілпіролідону з молекулярною масою 100000 г/моль і вище забезпечує регульоване закріплення і запобігання взаємодії нанокристалів Pt на поверхні SiO2. Експериментально встановлено, що в даних умовах на поверхні нанотемплат з SiO2 формується оболонка з моношару ізольованих НК Pt, товщина якої визначається діаметром НК.  5. Дослідження каталітичної активності гетеронаночастинок SiО2/ Au в реакції розкладання пероксиду водню та елементного складу гетеронаночастинок SiО2/Pt методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показало, що найбільше заповнення поверхні SiО2 НК Au і Pt спостерігається для гетеронаночастинок діаметром SiО2 40 нм. На наночастинках SiO2 діаметром 40 нм, що мають найбільшу кривизну поверхні серед досліджуваних зразків нанотемплат (40-350 нм), при функціоналізації їх поверхні формується більша кількість активних центрів, на яких і адсорбуються НК Au, Pt.  6. Встановлено, що стабілізація нанокристалів PbS і CdS макромолекулами поліакрилової кислоти з молекулярною масою 100000 г/моль забезпечує закріплення та запобігання взаємодії нанокристалів на поверхні SiO2. Експериментально встановлені концентрації розчинів напівпровідників с[CdS] = = 310–2 г/дм3 и с[PbS] = 510–3 г/дм3, що забезпечує рівномірний розподіл і регульований ступінь заповнення (20-80 %) поверхні SiO2 нанокристалами напівпровідників.  7. Встановлено наявність квантових розмірних ефектів в спектрах поглинання розчинів гетеронаночастинок SiO2/PbS. Показано, що при ступені заповнення нанотемплати від 30 до 80 % у спектрах поглинання спостерігається максимум, який відповідає енергії квантування оптичного екситону 5,4 еВ, при цьому розмір ядра не впливає на його положення. Щільність заповнення нанотемплати вище 80 % приводить до агломерації нанокристалів і зникнення розмірних ефектів | |