

# **CdSe nanopartikulen sintesia eta gainazalaren funtzionalizazioa konposite nanoegituratuen eraketarako**

**HARITZ ETXEBERRIA ALTUNA-k  
KIMIKAN DOKTORE MAILA  
lortzeko aurkeztutako txostena**



*Iñakiren  
oroimenez*



# LABURPENA

---

*Ikerketa honen ardatza bi puntutan bana daiteke. Lehenengoa CdSe nanopartikulen sintesia, eta ondoren hauen funtzionalizazioa blokezo kopolimero bati gehitzean blokeetako batean hauen dispertsio egokia lortzeko.*

*Horrela, CdSe nanopartikulen kasuan ondoren aurkezten dituen propietateetan tamainak duen garrantzia kontutan izanik, sintesi parametro ugari aztertu dira (egonkortzaile mota, pH eta Cd:Se erlazioa) nanopartikulen sintesia optimizatzeko eta nahi den tamaina eta propietateko CdSe nanopartikulak lortzeko. Honez gain, nanopartikularen gainazalean ondorengo eraldaketetarako egokia den talde funtzionala lortuaz.*

*Behin nanopartikulen sintesia optimizatuta, hauen gainazala eraldatzeko teknika ezberdinak aztertu dira, ondoren blokezo kopolimeroei gehitzean nanokonpositeetan dispertsio onak lortzeko.*

*Funtzionalizaziorako teknika ezberdinak erabili dira, hala nola, amonio gatzaren karga positiboek nanopartikulen gainazalarekin dituzten elkarrekintza elektrostatikoetatik baliatuz, edota grafting teknika ezberdinak eraibliz. Lan honetan grafting from eta grafting through teknikak erabili dira, azken honen bitartez CdSe nanopartikula eraldatuaren dispertsio egoki bat lortuz blokezo kopolimeroen poliestireno fasean.*

*Nanokonposite egokiak lorturik, hauen eta hauek osatzen dituzten nanopartikula eraldatuaren propietate elektrostatikoak aztertu dira indar elektrostatikoaren mikroskopioa (EFM) neurketa bitartez.*



# **AURKIBIDEA**

<b>1. ATALA. NANOPARTIKULA, BLOKE KOPOLIMERO ETA NANOKONPOSITEEI SARRERA</b>	<b>1</b>
<b>1.1. SARRERA</b>	<b>1</b>
<b>1.2. QUANTUM DOT EDO PUNTU KUANTIKO MOTAKO NANOPARTIKULAK</b>	<b>4</b>
1.2.1. Nanopartikulen sintesia	7
1.2.2. Aplikazioak	9
<b>1.3. NANOKONPOSITEAK</b>	<b>10</b>
<b>1.4. BLOKEZKO KOPOLIMEROAK</b>	<b>12</b>
1.4.1. Blokezko kopolimeroekin osatutako nanokonpositeak	16
<b>1.5. HELBURUAK</b>	<b>20</b>
<b>1.6. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>21</b>
<b>2. ATALA. CdSe NANOPARTIKULEN SINTESIA: SINTESI PARAMETROEN AZTERKETA PARTIKULEN TAMAINAREN KONTROLERAKO</b>	<b>29</b>
<b>2.1. SARRERA</b>	<b>29</b>
<b>2.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA</b>	<b>31</b>
2.2.1. Materialak	31

<b>2.2.2. Sintesi prozedurak</b>	<b>32</b>
<b>2.2.3. Karakterizazio teknikak</b>	<b>33</b>
<b>2.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA</b>	<b>36</b>
<b>2.3.1. Infragorri espektroskopia</b>	<b>36</b>
<b>2.3.2. Ultramore espektroskopia</b>	<b>38</b>
2.3.2.1. pH-aren efektua	40
2.3.2.2. Cd:Se erlazioaren efektua	42
2.3.2.3. Egonkortzaile motaren efektua	45
<b>2.3.3. X izpi difraktometria</b>	<b>47</b>
<b>2.3.4. Transmisio mikroskopia elektronikoa (TEM)</b>	<b>48</b>
<b>2.4. ONDORIOAK</b>	<b>49</b>
<b>2.5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>52</b>

### **3. ATALA. AMONIO GATZEN BITARTEKO CdSe**

#### **NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA ETA KONPOSITEEN**

<b>ERAKETA</b>	<b>55</b>
<b>3.1. SARRERA</b>	<b>55</b>
<b>3.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA</b>	<b>57</b>
3.2.1. Materialak	57
3.2.2. Sintesi prozedurak	58
3.2.3. Karakterizazio teknikak	60



---

<b>3.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA</b>	<b>61</b>
3.3.1. Gainazalaren eraldapenaren baieztapena FTIR bitartez	61
3.3.2. Funtzionalizaturiko CdSe nanopartikulen azterketa termograbitmetrikoa	65
3.3.3. Propietate optikoak	67
3.3.3.1. UV-vis karakterizazioa	67
3.3.3.2. Fotoluminiszentzia neurketak	68
3.3.4. Nanokonpositeen eraketa eta analisi morfologikoa	69
<b>3.4. ONDORIOAK</b>	<b>74</b>
<b>3.5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>76</b>
<b>4. ATALA. CdSe NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA PS BRUSHEKIN GRAFTING FROM TEKNIKAREN BITARTEZ. KONPOSITEEN ERAKETA</b>	<b>79</b>
4.1. SARRERA	79
4.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA	81
4.2.1. Materialak	81
4.2.2. Sintesi prozedurak	81
4.2.3. Karakterizazio teknikak	83
4.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA	84
4.3.1. Nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa	84

<b>4.3.2. Nanopartikula eraldatuen karakterizazioa</b>	<b>86</b>
4.3.2.1. UV-vis karakterizazioa	86
4.3.2.2. XRD neurketak	87
4.3.2.3. Fotoluminiszentzia neurketak	87
4.3.2.4. GPC neurketak	88
4.3.2.5. Analisi termograbitmetrikoa	89
<b>4.3.3. Nanokonpositeen eraketa eta analisi morfologikoa</b>	<b>90</b>
<b>4.4. ONDORIOAK</b>	<b>97</b>
<b>4.5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>99</b>

## **5. ATALA. CdSe NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA PS *BRUSHEKIN GRAFTING THROUGH* TEKNIKAREN BITARTEZ.**

<b>KONPOSITEEN ERAKETA</b>	<b>101</b>
<b>5.1. SARRERA</b>	<b>101</b>
<b>5.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA</b>	<b>103</b>
5.2.1. Materialak	103
5.2.2. Sintesi prozedurak	104
5.2.3. Karakterizazio teknikak	104
<b>5.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA</b>	<b>105</b>
5.3.1. Nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa	105
5.3.2. Nanopartikula eraldatuen karakterizazioa	107

---

5.3.2.1. UV-vis karakterizazioa	107
5.3.2.2. XRD neurketak	108
5.3.2.3. Fotoluminiszentzia neurketak	108
5.3.2.4. TEM bitarteko karakterizazioa	109
5.3.2.5. GPC neurketak	111
5.3.2.5. Analisi termograbitmetrikoa	112
<b>5.3.3. Nanokonpositeen eraketa eta analisi morfologikoa</b>	<b>113</b>
<b>5.4. ONDORIOAK</b>	<b>116</b>
<b>5.5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>118</b>
<b>6. ATALA. CdSe-PS NANOPARTIKULEN ETA SBS/CdSe-PS NANOKONPOSITEEN EFM BITARTEKO AZTERKETA</b>	<b>121</b>
<b>6.1. SARRERA</b>	<b>121</b>
<b>6.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA</b>	<b>124</b>
6.2.1. Materialak	124
6.2.2. Sintesi prozedurak	124
6.2.3. Karakterizazio teknikak	124
<b>6.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA</b>	<b>125</b>
<b>6.4. ONDORIOAK</b>	<b>137</b>
<b>6.5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>139</b>

<b>ONDORIO OROKORRAK</b>	<b>141</b>
<b>ETORKIZUNERAKO ILDOAK</b>	<b>145</b>
<b>ERANSKINAK</b>	<b>147</b>
<b>1. IRUDIAK</b>	<b>147</b>
<b>2. TAULAK</b>	<b>153</b>
<b>3. LABURDUREN ZERRENDA</b>	<b>154</b>
<b>4. IKURRAK</b>	<b>158</b>
<b>5. ARGITALPENEN ZERRENDA</b>	<b>159</b>
<b>6. KONGRESUEN ZERRENDA</b>	<b>160</b>

## **1. ATALA**

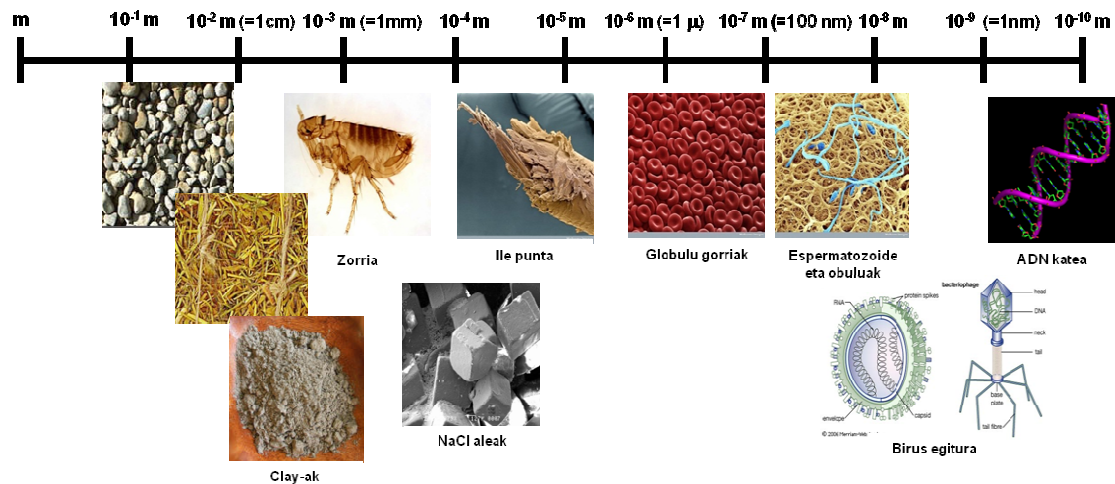
---

# **NANOPARTIKULA, BLOKE KOPOLIMERO ETA NANOKONPOSITEEI SARRERA**

### **1.1. SARRERA**

Nanoteknologiak material, aparatu eta sistema funtzionalen azterketa, diseinu, sortze, sintesi, manipulazio eta aplikazioa barne hartzen ditu materialaren nano-eskala mailako kontrolaren bidez, eta materialaren nano-eskala mailako fenomeno eta propietateen ustiapena. Nanometroa metroaren bilioigarren zatiaren hainako luzera unitatea da. Bere txikitasunaz konturatzeko hainbat konparaketa egin ditzakegu ikusiz ilearen lodiera 100.000 nm dela edota giza odoleko zelulen tamaina 2.000 eta 5.000

nm artean dagoela. 1.1. irudian eskala nanometrikoaren zenbait adibide ikus daitezke, gainontzeko eskalekin konparaturik.



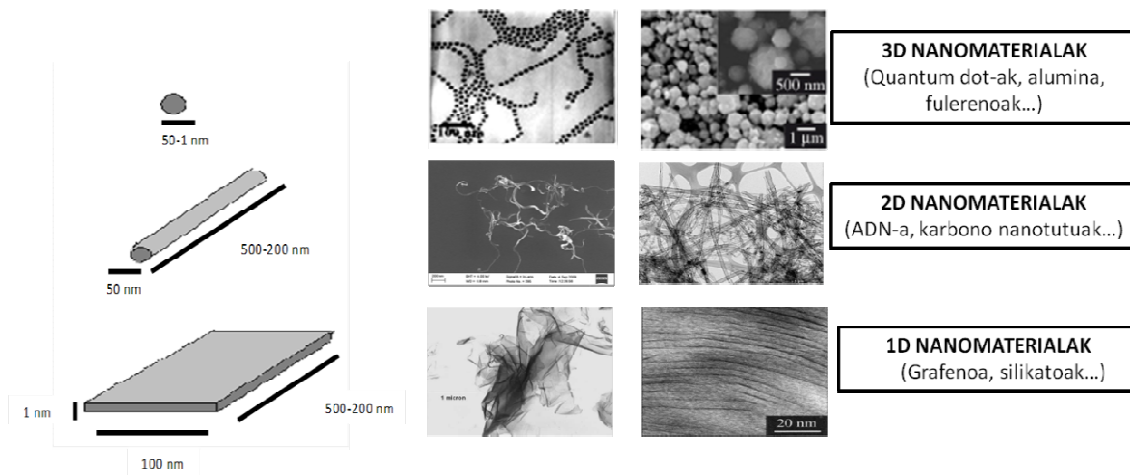
1.1. Irudia. Dimentsio nanometrikoaren zenbait adibide,  $10^{-10}$  eta 1 m bitarteko eskalan

Materiak, maila mikroskopikoan, fenomeno eta propietate guztiz berriak aurkezten ditu. Honenbestez, ikertzaileek nanoteknologian oinarritzen dira berritzaileak eta ez hain garestiak izanik, propietate paregabeak dituzten material, aparatu eta sistema berriak sortzeko. Azken hamarkadetan aurrerakuntza handiak eman dira materiaren ulermenean maila hainbat eta hainbat txikiagoan. Nano mailak fisika klasikoa eta mekanika kuantikoaren arteko muga ezartzen du. Lehen aipatua izan den bezala, maila nanometrikoan materialek dituzten propietateak *bulk* egoeran dituztenetatik ezberdinak dira. Horrela urrezko nanopartikulek tamainaren arabera kolore laranja, morea, gorria edo berdezka aurkeztu dezakete adibidez [1-3]. Karbono atomoek nanotutu eran burdinak baino 100 aldiz trakzio erresistentzia handiagoa erakusten dute eta konfigurazioaren arabera bai metaliko bai erdieroale izan daitezke [4-6].

Nanomaterialak sailkatzeko garaian, hiru sailetan bana daitezke eskala nanometrikoan dituzten dimentsioen arabera (1.2. irudia):

- **3D:** Non materialaren hiru dimentsioak maila nanometrikoan dauden. Sail honetan fulerenoak edota nanopartikulak bezalako nanomaterialeak sailka daitezke.

- **2D:** Kasu honetan materialaren bi dimentsio daude maila nanometrikoan. ADN, karbono nanotutuak edo proteina batzuk dira hauen adibide.
- **1D:** Hiru dimentsioetatik bakarra dute maila nanometrikoan. Sail hau osatzen duten materialek egitura laminarra dutenak. Hala nola, grafenoa, silikatoak eta beste mineral batzuk.

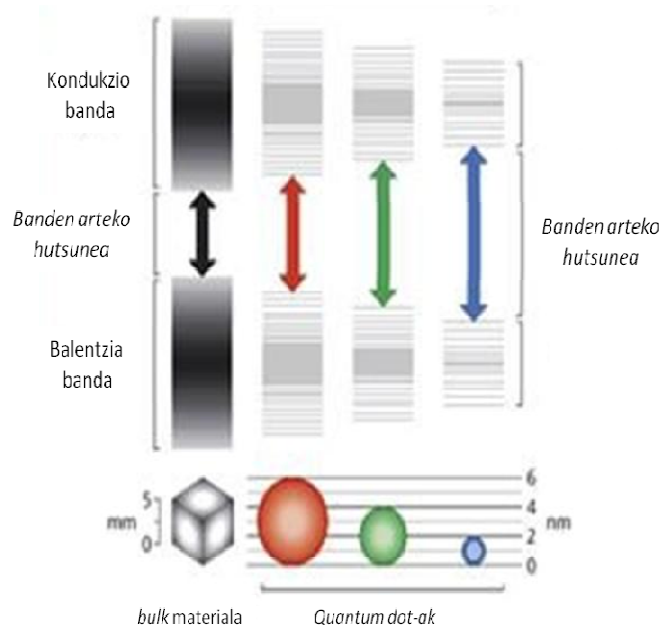


### 1.2. Irudia. Nanomaterialen sailkapena nanodimentsioen arabera

Nanomaterialiek jatorri naturala izan dezakete adibidez koloide organiko (azido fulbiko eta humikoak), magnetita, burdin oxido eta abarren kasuan. Baina iraultza nanoteknologikoa produktuen fabrikazio eta garapenaren aldetan oinarritzen da. Maila nanometrikoa edo nanotamaina lortzeko bi modu daude. Lehenengoa goitik-behera edo *top-down* bezala ezagutzen da eta nanomateriala makromaterial batetatik abiatuz lortzen da. Gaur egun gehien erabiltzen dena da eta bietatik gehien aztertua izan dena da. Bigarrenari berriz, behetik-gora edo *bottom up* deritzaio. Metodo hau elementu atomiko edo molekular funtzionaltatik abiatuz nanoegitura konplexuen eraketan oinarritzen da, txikienetik handiagora doan bidea eginez. Aukera honek oraindik garapen handirik izan ez duen arren, etorkizun handiko metodotzat kontsideratzen da, izan ere bide eta aplikazio berri asko ireki ahal ditzaken teknika bezala kontsideratua dago. Horrela izanik hurrengo urteetan garapen handia jasan dezakeen teknika bat da.

## 1.2. QUANTUM DOT EDO PUNTU KUANTIKO MOTAKO NANOPARTIKULAK

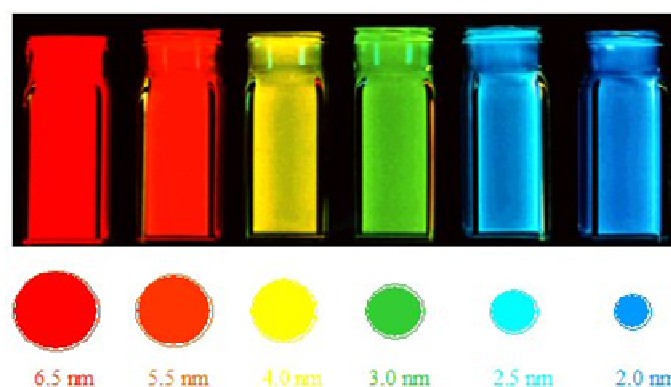
Aurrez esan bezala, maila nanometrikoan aldaketak ematen dira propietateetan eta kasu askotan propietateen aldaketa honek gainazal-bolumen erlazioa handitzearekin zerikusia duelarik. Nanopartikula edo nanokristal (nanokristal izendapena askotan erabiltzen da oso kristalinoak diren nanopartikula erdieroaleen kasuan) erdieroaleak bestalde, beraien *bulk* egoerako oinarriko propietate optiko eta elektronikoak efektu kuantiko mekaniko baten ondorioz aldatzen direnez, nanokristalen tamaina fisikoa behar bezain txikia denean dira interesgarriak. Nanopartikula hauek puntu kuantiko edo *quantum dot* (QD) bezala ezagutzen dira. Aldaketa hauen oinarria, *quantum confinement* bezala ezagutzen dena kristalen dimentsioak hain txikiak direnean, non argiaren absorzioa dela eta sortu diren karga eroaleek (zeintzuk *bulk* materiale kristalino batean libreki mugitu daitezkeen) dimentsioen mugak sentitzen dituztenean, ematen da [7].



### 1.3. Irudia. Tamaina kuantikoaren efektuaren eraginaren azalpen eskematikoa



Txikia terminoa, kasu honetan material erdieeroalearen elektro-hutsune parearen, exzitoia bezala ezagutzen dena, tamaina karakteristikoaren arabera definitua dago. Balio hau exzitoiaren Bohr erradioa bezala ezagutzen da. Lan honetan azertu den CdSe nanopartikula erdieeroaleen kasuan balioa 5.6 nm-takoa da [8]. Egoera solidoaren terminologian, jarraiak diren energia bandak kuantizatuta dauden energia mailetan hautsi egiten direla esan nahi du eta banden arteko hutsunearen handitzea ematen dela partikularen tamaina txikitzearekin. 1.3. irudiak efektu honen azalpen eskematikoa erakusten du. Tamainaren kuantizazio efektu hau erakusten duten partikulak sarritan puntu kuantiko (QD) bezala izendatzen dira. Alde batetik, elektroia eta hutsunea, beraien energia zinetikoaren handitzea dela eta, aske mugitzen dira partikulan zehar, *bulk* egoeran dauden nanokristaletan gertatzen denaren antzera. Beste alde batetik erakarpen coulombiarra jasaten dute beraien artean, egoera honi sarritan *excitonic* deitzen zaiolarik [9,10]. QD-ek tamainarekiko erakusten duten menpekotasun indartsuak, beraien luminiszentziaz abantaila ateratzeko oso material egoki bilakatzen ditu. Horrela tamaina ezberdineko CdSe nanopartikulek 450 eta 650 nm artean fotoiak emititu ditzakete, hau da, ia espektru ikuskor osoan (1.4. irudia). Propietate paregabe hauek direla eta QD-ak beste hainbat aplikazioetarako erabiltzen dira, hala nola, markatzaile biologiko bezala [11-13] edota argi igortzaile [14,15] edo aparatu fotoboltaikoak [16] bezalako aparatu optiko/elektronikoetan.









1.4. Irudia. CdSe nanopartikula sailak tamainaren arabera uhin luzera ezberdinetara igortzen duten argia

Honez gain, hain partikula txikietan, aurkitzen diren atomoetatik frakzio oso altua

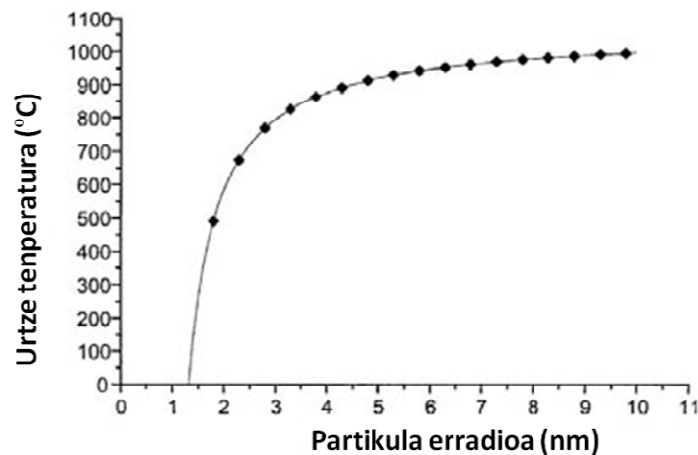
gainazalean kokatuak daude, gainazalaren azalera oso handia baita, honek propietate termodinamikoetan eragina duelarik [17].

Ikus daitekeen fenomeno interesgarri bat nanomaterialaren tamainaren arabera urte tenperaturaren aldaketa da, non nanopartikula txikiagoek *bulk* egoerako partikulek baino urte tenperatura baxuagoa duten. Joera hau bi arrazoigatik ematen dela esan genezake. Lehenik nanopartikula edo nanokristal hauen kasuan kristalaren kohesio energia atomoen arteko elkarrekintzen baturatik dator. Kristal oso txikietan, aurrez aipatu den bezala, gainazalean aurkitzen diren atomoen kopurua oso handia da eta ondorioz, atomoko kohesio indarra ez da ailegatzen *bulk* egoerako kristalaren balioetara, izan ere, atomoen arteko elkarrekintzak askoz eta gutxiago dira, gehienak gainazalarekin kontaktuan egotean. 1.5. Irudiak tamainaren txikitzearekin ematen den gainazaleko atomoen handitzea erakusten du.

Partikula tamaina						
Atomo kopuru totala	13	55	147	309	561	1415
Gainazal atomoak (%)	92	76	63	52	45	35

1.5. Irudia. Nanopartikularen tamainaren eta gainazalean kokatuak dauden atomoen portzentaiaren arteko erlazioa

Bestalde, ikuspuntu termodinamiko batetatik begiratuta, solido bat berotzen denean, urteza, solidoaren eta likidoaren potentzial kimikoa berdina diren tenperaturan ematen da. Kristalak oso txikiak diren kasuan, potentzial kimikoari gainazal energiari dagokion termino bat gehitu behar zaio. Honen ondorioz, nanokristala edo nanopartikula zenbat eta txikiagoa izan, urteza ematen den tenperatura txikiagoa izango da, gehitu behar zaion terminoaren balioa handiagotu egiten baita partikularen txikitzearekin, 1.6. irudiak erakusten duen bezala, kasu honetan urte nanopartikulentzat, gainazal bolumen erlazioaren arabera izanik, eta ikusiz 10 nm-z azpitik urte tenperatura jeitsiz doala nanopartikularen tamainarekin..



1.6. Irudia. Au nanopartikulentzat urtze puntua eta tamainaren artean dagoen erlazioa

### 1.2.1. Nanopartikulen sintesia

Tamaina nanometrikodun nanopartikulen sintesi kimikoak nahitaez soluzio bateko fase solido baten prezipitazioa dakar [18]. Nanopartikulak prestatzeko eskema orokor batean lehenik nukleazio denbora labur bat izango genuke, iada osatu diren nukleo hauen hazte geldo batez jarraitua izango dena. Esan daiteke QD hauek sintetizatzen dauden tekniketarik bi direla garrantzitsuenak. Bien arteko ezberdintasun handiena sintesian erabiltzen den disolbatzailean datza.

Lehenengo teknika bortizki irabiatua izaten ari den matrize batean, zeinek tenperatura altuan disolbatzaile koordinatzaile bat duen (150-350 °C), prekusore organometaliko baten injekzio azkarrean oinarritzen da. Normalean erabiltzen diren disolbatzaileak kate ertain edo luzeko alkilfosfatoak  $R_3P$ , alkilfosfato oxidoak  $R_3PO$  (non aurreko bietan  $R =$  Butilo edo oktilo), alkilaminak, alkilazidoak eta abar dira. Teknika honen bidez CdSe nanopartikulen sintesiari buruz ikerketa asko egin da eta azken 25 urteetan zehar bilakaera handia izan du ia sintesi akatsgabe edo perfektua lortuz [19-24]. Gaur egungo tekniken bitartez lor daitezken nanopartikulen kantitateak gramutakoak dira tamainuaren kontrol paregabearekin ( $\pm 2 \text{ \AA}$ ). Jatorrian, nanopartikulen sintesia prekusore moduan gatzak erabiltzean oinarritzen zen metodo mizelare bat erabiliz sintetizatzen ziren, tamaina kontrolatu ahal izateko [25-27]. Bide honetatik lortutako emaitzak ez ziren oso onak, lagin eskasak lortuz. Murray, Norris eta Bawendik aurrerakuntza handia ekarri zuten nanopartikulen kalitate eta tamaina kontrolean

prekusore organometalikoaren temperatura altuko pirolisia, trioktilfosfina oxidoa (TOPO) surfaktante bezala erabiliz, garatuz [28]. Lehen aipatu den bezala, sintesia oso bero dagoen disolbatzaile koordinatzaile batean prekusore organometaliko baten injekzioan datza. Nanopartikulen tamainan monodispersitate ona lortzeko giltza nukleazio eta hazte etapen ezberdintzean dago. Sintesi teknika honetan erabiltzen zen errektiboetako bat, dimetil kadmioa ( $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ), airearekiko sentibera eta oso kutsakorra zela ikusirik osasuntsuagoak edo ingurugiroarekiko ez hain kutsakorrek ziren metodologiak aztertu ziren. Peng et al.-ek ordeko sintesi bideak ikertu zituzten kalitate handiko QD-ak lortzeko aurrez erabili ziren Cd prekusoreak bezain toxikoak ez ziren eta egonkorragoak ziren prekusoreak erabiliz. II taldearen elementu iturri bezala askotan dimetilkadmioaren ordeko kadmio oxidoa ( $\text{CdO}$ ) erabili zen [29] eta  $\text{CdO}$ -rekiko alternatiba bezala kadmio azetatoa ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ) ere erabili zen [30,31].

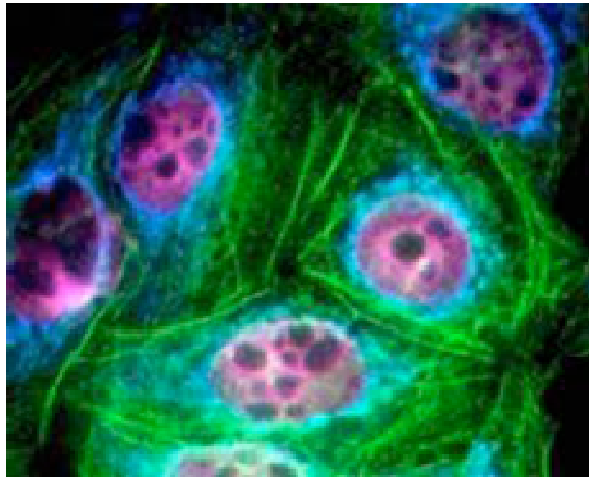
II-VI taldeko QD-ak sintetizatzeko bigarren teknikan berriz metal ioiak ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  eta abar) hauspearazten dira ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  edo beste zenbait gatz erabiliaz) sintesi erreakzioa ur ingurunean egiten delarik. Disolbatzailean suspentsioan mantentzeko eta partikulen aglomerazioa ekiditeko egonkortzaile mota ezberdinak erabiltzen dira, hala nola sodio polifosfatoa [7] edo tiol taldeak dituzten molekulak (azido tioglikolikoa adibidez).  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdHgTe}$ ,  $\text{HgTe}$  edo  $\text{ZnSe}$  bezelako II-VI taldeko nanokristal erdieroaleen ur ingurunean sintesi zuzena egonkortzaile moduan kate motzeko tiol ezberdinak erabiliaz alternatiba erabilgarria da, sarritan erabiliak izan diren irakite altuko disolbatzaile organikoaren tekniken aurrean [32-40]. Tiolen erabilerak nanopartikulen sintesiko zinetika kontrolatzeko aukera ematen du eta nanopartikulei disolbagarritasuna, egonkortasuna eta gainazalari funtzionalitatea ematen die. Metalaren eta VI taldeko prekusorearen arteko hauspeatze erreakzioa ur ingurunean ematen da kate motzeko tiol molekulen presentzian. Haserako hurratsean sortu diren metal-tiolato konplexuetatik abiatuz nanopartikula kristalinoen eratzea beropean edo mikrouhin tratamendupean ematen da. Lortzen den nukleo inorganikoa (kasu honetan  $\text{CdSe}$  izango dena) tiol molekulez osatutako babeski organiko batez inguratua dago, zeinek lehen aipatu den bezala, nanopartikulei egonkortasun koloidala eta funtzionalitate kimikoa ematen dien, tiol taldeko sufre taldeak gainazaleko metal atomoak pasibatzen dituelarik [41]. Molekula organiko hauek literaturan ligando,

egonkortzaile edota *capping agent* bezala ezagutzen dira. Egonkortzaile bezala erabiltzen den tiola mota askotakoa izan daiteke horrela gainazalean talde funtzional ezberdinak lortuz. Horrela erabili diren tiol mota ezberdinen artean azido tioglikolikoa (ThGA), azido 3-merkaptopropionikoa (MPA), merkaptoetanola (ME) eta tioglizerol-a (TG) [34], L-zisteina [42], 2-merkaptoetil amina (MA) [43-45], glutationa (GSH) [46-48], tiopronina [49], dimetilaminoetanotiola (DMAET) [43,50], azido dihidrolipoikoa (DHLA) [51], azido merkaptosuzinikoa [52], azido 2-merkaptopropionikoa [53] eta bereziki prestatuak izan diren hainbat egonkortzaile (tioletan oinarritutako polietilenglikol anfifilikoa [54] edo D- eta L-metilesterzisteina hidrokloritua [55]) ditugu. Egonkortzailearen hautaketa zuzena nanopartikulen gainazalean nahi dugun funtzionalitate kimikoa lortzeko ezinbestekoa da, horrela -COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH eta abar bezalako talde funtzionalak lortuz. Talde funtzional hauek ezinbestekoak dira ondoren etor daitezken gainazaleko erreakzioetarako, elkarretaratze elektrostatiakoak edo beste molekula edo biomolekulen gainazalarekin sortzen diren lotura kobalenteak emanez. Adibidez, aminoazidoen erabilera etorkizunerako teknika erakargarri bezala aurreikusten da nanopartikulen biokonpatibilizaziorako.

### 1.2.2. Aplikazioak

Ikusi denez, tiol talde ezberdinak erabiliz, nanopartikulen sintesian egonkortzaile moduan talde funtzional oso ezberdinak lortu daitezke nanopartikularen gainazalean, horrela aplikazio mota askotan erabiliak izan daitezkelarik. Nanopartikula hauen propietate garrantzitsuenak propietate optiko eta erdieroaleak izanik, argia, energia eta karga garraio eta transferentzia ezberdinekin lotuak dauden aplikazioetan erabiltzen dira. Horrela, energiarekin eta kargarekin lotutako aplikazioetan eguzki zelula fotoboltaiko ezberdinen konposizioan erabiliak izan dira [56-58]. Irudikaketa biologikoan asko erabiliak izan dira [59-61]. Tamaina ezberdineko nanopartikulen erabilerak zelula bizietan kolore ugaritako irudikaketa ahalbideratzen du, 1.7. irudian azaltzen den bezala, exzitazio uhin luzera bakarrarekin. QD-ak ikerketa ezberdinetan sentore bezala ere erabili dira, ioi ezberdinen trazak aurkitzeko edo birus ezberdinen detekziorako [62-64]. II-VI nanopartikula erdieroale hauek argi igortzaile bezala ere

erabiliak izan dira diodo argi igortzaile edo *light emitting diodes* (LED) bezala ezagutzen diren gailuetan [65-67]. Nahiz eta emaitzak arrakastatsuak izan diren, oraindik ez da lortu III-V erdieroaleen edo LED organikoen efizientziarik [68].



1.7. Irudia. QD-ekin markatutako zelula baten fluoreszentsia irudia

### 1.3. NANOKONPOSITEAK

Azken hamarkadetan karga mineralak, metalak edo fibrak bezalako material konbentzionalak polimeroei gehituak izan dira konpositeak eratzeko, hauen propietate fisiko-kimiko eta bereziki mekanikoak hobetzeko. Horrela, ikerketa ugari daude mika, talkoa, beira edota oxido metalikoak (titanio, aluminio edo magnesiozkoak) bezalako konposatuen gehitzea aztertzen dutenak, aurrez aipatutako propietateen hobekuntza bilatzen dutelarik. Polimeroari gehitzen zaion karga edo errefortzuaren tamaina maila mikrometrikotan aurkitzen denean, lortzen den konpositeak mikrokonposite izena hartzen du. Beraz, maila nanometrikotan ematen bada kargaren dispertsioa nanokonposite izena hartuko du. Horrela, material nanokonposite bat, fase jarrai bat eta bere dimentsioetako bat gutxienez maila nanometrikotan duen fase dispertso baten artean osatzen duten materiala bezala defini daiteke.

Nanokonpositeak maila nanometrikotan fase ezberdinen gainazal arteko elkarrekintzak kontrolatzeko motibazioen ondorio dira [69-72]. Ideia prekusore organiko eta inorganikoak batera egituratzea da, maila molekularrean fase arteko gainazalen

egitura eta morfologia kontrolatzeko [73,74]. Diseinatutako egiturak, berau osatzen duten konposatuek bakarka izan ezin ditzaketen propietateak izan ditzake. Nanokonposite organiko-inorganiko hauen abantailatz baliatzeko bakarkako domeinuen tamaina, topologia eta egituratze espaziala oso ondo kontrolatu behar dira. Honez gain, beraien aplikazio teknologikoen ahalmen guztia probestu ahal izateko, oso garrantzitsua da prozesabilitate ona izan dezaten [75-88]. Azken propietate hau lortzeko bidean polimeroen erabilera asko aztertu da, polimero nanokonpositeak lortuz.

Polimeroetan oinarritutako nanokonpositeei buruz ezagutzen diren lehen ikerketak, 19. mende haserakoak dira, arabiar goma eta urrearen koprezipitazioan oinarrituak. Itsas animalien oskoletan dauden mineral geruzen artean, aminoazidoak tartekatzeak izango zuen ondorioari buruzko jakin minak bultzaturik Toyota-ko polimeroen ikerketa eta garapen laborategiko ikertzaileek 1987-an lehen nylon 6-buztin edo *clay* nanokonposite exfoliatua argitaratu zuten, zeinek mikrometro mailako kargak zituen materialarekin alderatuz gero propietate mekaniko eta termiko hobetuak erakusten zituen, gardentasun optikoa mantenduz [89,90]. Ordudanik propietate mekaniko (moduluak, gogortasuna), optiko (errefrakzio indizea, luminiszentzia, propietate ez linealak), termiko, elektriko eta abarren hobetzea, polimeroetan oinarritutako nanokonpositeen ikerketan ohiko arlo bilakatu da.

Konposatu polimerikoaren eta QD bezalako nanomaterial inorganikoaren arteko elkarrekintzen naturaren arabera, nanokonposite polimerikoak bi modutara sailka daitezke: Lehenengoan, material inorganikoa (nanopartikulak, koloideak, polioxometalak) matrize polimerikoan barneratua dago [91]. Bigarrengoan berriz, polimero organikoa da molde edo eredu inorganiko batean konfinatua dagoena [92]. Lehen kasuan polimeroaren prozesabilitate ona eta dentsitate baxua eta konposatu inorganikoen iraute mekaniko altua eta ondo definitutako propietate optoelektronikoak bilatzen dira. Nanopartikula erdieroaleek dituzten propietate erakargarriak azkar garatzen ari den teknologia optoelektronikoarekin elkartu daitezke [93]. Puntu kuantikoen propietate optikoak, lehen aipatu den bezala, *quantum confinement* efektuaren arabera dira, beraien igortze kolorea kontrola daitekelarik, ez bakarrik materialaren aukeraketaz, baita sintesi prozedura berean

tamaina ezberdinekin ere. Bibliografian ikus daiteken bezala, erregio ultramoretik infragorri hurbileraino doazen espektroak lortu dira [94,95].

Morfologiaren kontrolak duen garrantzia ikusirik, nanokonpositeek dituzten abantaila guztiak guztiz probesteko, matrize bezala egitura gidari edo molde bezala joka dezaketen materialen erabilera asko handitzen ari da. Material horien artean blokezko kopolimeroak aurkitzen dira.

## 1.4. BLOKEZKO KOPOLIMEROAK

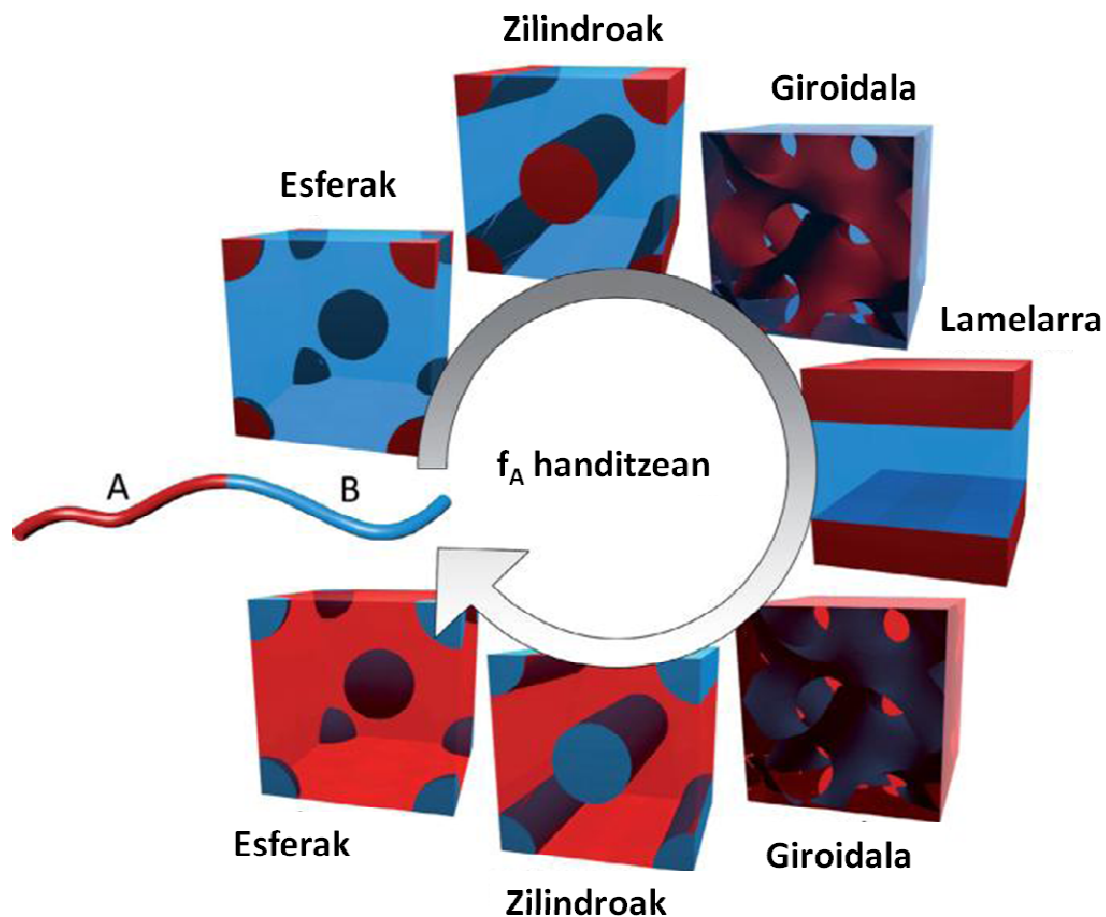
Blokezko kopolimeroak autoegituratzeko (*self assembling*) duten gaitasunagatik oso interesgarriak dira nanoegituratzeak lortzeko, [96-104]. Oso erabiliak dira nahastezinak diren homopolimeroak beraien artean konpatibilizatzeko ere [105-108].

Blokezko kopolimeroetan bi kate polimeriko edo gehiago elkarren artean kobalenteki lotuak daude [109]. Orokorrean polimeroak homopolimero eta kopolimerotan bana daitezke. Homopolimeroak monomero bakarraz osaturiko makromolekulak dira, kopolimeroak monomero mota bat baino gehiagoz osaturiko makromolekulak direlarik. Kopolimeroak zorizkoak, txandakazkoak edo blokezkoak izan daitezke monomero ezberdinen kokapenaren arabera.

Azken hamarkadan aurrerapen ugari izan da blokezko kopolimeroen arloan, batez ere sintesi metodo berriei dagokienez. Gaur egun blokezko kopolimeroen sintesian erabiltzen diren teknika nagusiak polimerizazio anionikoa eta erradikalario kontrolatua dira. Hauxe gain polimerizazio kationikoa ere aurkitzen da, nagusiki polimerizazio anionikoz polimeriza ezin daitezken monomeroekin erabiltzen delarik [110,111]. Polimerizazio anionikoa blokezko kopolimeroak sintetizatzeko teknika zaharrenetarikoa da oraindik ere maila industrialean asko erabiltzen delarik [112-115]. Blokezko kopolimero baten lehen polimerizazio anionikoa 1956-an egin zen [116]. Zalantzarik gabe, blokezko kopolimeroen sintesian izan den lorpen handiena polimerizazio erradikalario bizia izan da [117-120]. Blokezko kopolimeroen sintesian egon diren aurrerapen hauek bi monomero ezberdin baino gehiago dituzten blokezko kopolimero ezberdinen lorpena ekarri dute (ABC, ABCBA, eta abar) arkitektura mota



konplexuekin. Horrela, kopolimero linealetatik abiatuz, izar edo H itxurako kopolimeroak lor daitezke.



1.8. Irudia. AB eta ABA blokezko kopolimeroak osa ditzaketen egitura ordenatuak

Aplikazio berriak ekarri dituen beste aurrerapen garrantzitsu bat, blokezko kopolimeroaren fase portaeraren ulermena izan da. Aurrez esan bezala, blokezko kopolimeroek eskala nanometrikoan autoegituratzeko ahalmena dute, mota askotako egitura ordenatuak emanez bai masan eta bai film finetan. Propietate hau, kopolimeroa osatzen duten kateen arteko bateraezintasun termodinamikoaren ondorio da, zeinek fase bereizketa ekartzen duen, bi homopolimero nahastezinen kasuan gertatuko litzatekeen bezala. Hala ere, kopolimeroan kateak lotura kobalenteen bitartez lotuak daudenez, fase banaketa hau ez da ematen eskala makroskopikoan, nanometrikoan baizik. Horrela diblokezko edo triblokezko (AB, ABA) kopolimeroaren

egitura kimikoa eta konposaketa molekularra bezalako faktoreen arabera periodikoki ordenatutako faseetan bana daitezke. Egitura ordenatu hauek gorputzean zentratutako kubikoa (esferak, S), hexagonala (zilindroak, H), bikontinua (giroidala, G) eta lamelarra (L) [121-136] dira. 1.8. irudiak egitura ordenatu hauek azaltzen ditu.

Kopolimeroen faseen portaera berezi hau ulertzeko sistema baten faseen banaketa Gibbs-en energia libreak gidatzen duela kontuan izan behar da, zein termino entalpiko eta entropikoaren funtzio den, (1) ekuazioak erakusten duen bezala.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Blokeko kopolimero moten kasurik simpleenean,  $(A-B)_n$ , berauen fase portaera kontrola daitezken hiru parametroengandik dago gidatua: polimerizazio maila N, n-ren eta blokeetariko baten frakzio bolumetrikoren, f, arabera dauden murrizketak kopolimeroaren arkitekturagatik eta segmentu arteko elkarrekintza parametroa (Flory-Huggins)  $\chi_{AB}$  (edo  $\chi$ ) [124]. N eta f polimerizazio estekiometria bidez ezarri daitezke. N entropiarekin erlazionatua dago. Elkarrekintza parametroa berriz, blokeko kopolimeroen autoegituraketarako ezinbesteko parametroa da. Parametro honek A eta B unitate monomerikoen arteko jokaeran monomeroko behar den energia askea deskribatzen du eta ondorengo ekuazioaz emana dator (2)

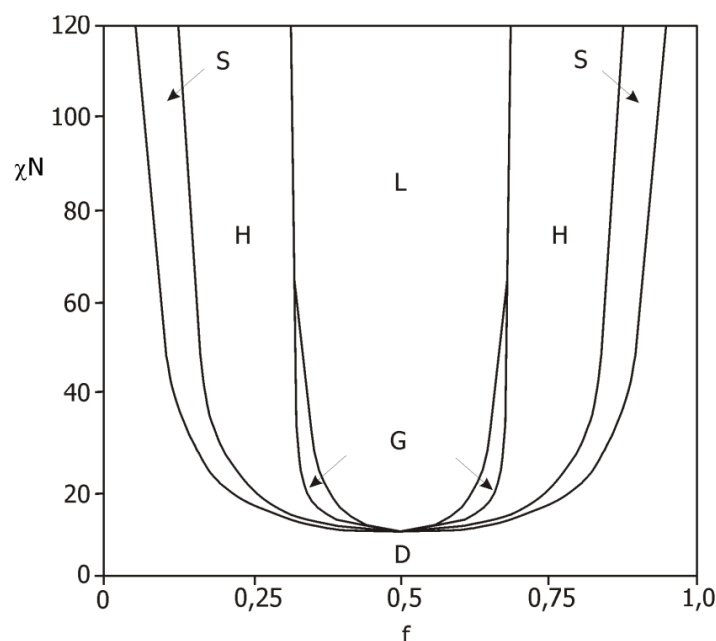
$$\chi_{AB} = (Z/k_B T)[w_{AB} - (w_{AA} + w_{BB})/2] \quad (2)$$

non Z koordinazio indizea den,  $k_B$  Boltzman-en konstantea, T temperatura eta  $w_{AB}$  A eta B monomeroen arteko elkarrekintza energia den (beraz, aukeratutako A-B monomero parearen arabera mugatua). Nahaste entropia ( $T\Delta S$ ) eta entalpiaren ( $\Delta H$ ) arteko erlazioa  $\chi$ -rekiko proportzionala da konposizio bakoitzarentzat.  $\chi_{AB}$ -ren balore positiboek, kasu askotan betetzen dena, A eta B monomeroen arteko errepulzioa adierazten dute, zeinek kopolimeroaren blokeen segregaziora ekartzen duen. Balore

negatiboek aldiz, hauen nahasketa ematen dute.

$\chi N$ -ren balioen arabera, hiru segregazio erregio diferentzia daitezke [124]: segregazio muga ahula,  $\chi N \leq 10$  denean; bitarteko segregazio muga  $10 < \chi N \leq 50$  denean eta azkenik segregazio muga sendoa non  $\chi N \gg 50$  den. Azken honetan, termodinamikoki orekan dagoen nanoegituraren morfologia, bi blokeetatik gutxien dagoenaren frakzio bolumetrikokoaren arabera soilik den bitartean, segregazio ahularen kasuan  $\chi N$ -ren balioaren arabera ere bada.

Blokezko kopolimeroen fase portaera ikerketa teoriko eta experimental ugari izan da [130,132,137]. Helfand et al.-ek garatutako mean field theory edo self-consistent theory-a (SCFT) 1980-an Leibler-ek proposatu zuen diblokezko kopolimeroen fase mikrobanaketa aztertzeko [130]. Bestalde, Matsen eta Bates-ek, 1996-an, teoria honekin diblokezko kopolimero simetrikoentzat fase diagrama bat proposatu zuten (1.9. irudia) [123].



1.9. Irudia. Matsen eta Bates-ek kalkulaturako diblokezko kopolimero simetriko motako kopolimeroentzako fase diagrama SCFT hurbilketaren arabera

Blokezko kopolimeroen egitura hauek eraldatze termikoak jasan ditzakete egitura ordenatu batetik beste batera (orden-orden trantsizioa, OOT) edota ordenaturako

egitura batetatik egitura desordenatu batera (orden-desorden trantsizioa, ODT). Gehienetan gertatzen diren orden-orden trantsizioak H---S [138-146], L---H [147-149], H---G [150,151] eta L---G [152-155] dira.

#### **1.4.1. Blokezko kopolimeroekin osatutako nanokonpositeak**

Ikusi den bezala blokezko kopolimeroak ezin dira makrofaseetan banandu homopolimeroen nahaste bat bezala, egitura ordenatu ezberdinak lortuz. Egitura hauek matrize bezala joka dezakete geometria eta afinitate kimiko egokia duten nanokarga ezberdinentzat. Egitura hauen bidez gidatutako material nanokonpositeek aukera berriak irekitzen dituzte, hala nola:

- Material konpositearen propietate fisikoen nabarmentze maximoa lortzea
- Nanokargen maila luzeko (*long range*) egituratzearen ondorioz ahalbideratzen dituen aplikazioak
- Egitura ordenatua duen matrizearen eta nanokargen propietate fisikoetan oinarritutako aplikazioak

Blokezko kopolimeroa osatzen duten blokeen konposizio kimikoaren eta masa molekularren arabera, bat, bi edo hiru dimentsiotako mikroegitura periodikoak osa ditzakete. Blokezko kopolimeroek izan ditzaketen konposizio ezberdin ugariak (eta ondorioz egitura ezberdinak) ikusirik, oso garrantzitsua da polimeroaren eta nanokargaren aukeraketa egokia. Bi sintesi mota erabili dira batez ere blokezko kopolimeroekin material nanokonpositeak lortzeko, aurrez aipatu diren 3D nanopartikulen kasuan. Lehenengoan nanopartikulak *in situ* sintetizatzen dira blokezko kopolimero matrize egituratuan zeini nanopartikulen sintesirako prekusoreak gehitu zaizkion. Lehen ikerketak fosfinaz funtzionalizatutako blokezko kopolimeroekin urre eta zilar nanopartikulekin egin ziren [156,157]. Prozedura bera CdSe bezalako nanopartikula erdieroaleekin ere erabilia izan da. Normalean talde polarrak dituzten blokezko kopolimero anfilikoak erabiltzen dira. Lehenik kopolimeroa egituratu egiten da eta ondoren gatz disoluzio batean murgildu. Afinitate kimikoa dela eta gatz kopolimeroaren bloke hidrofilikuari itsasten zaio. Ondoren gatz hauen erredukzioaz

nanopartikulak blokezko kopolimeroaren bloke batean barreiatzea lortzen da [158-161]. Nahiz eta polimero domeinuan partikulen erakuntzaren mekanismoa oraindik aztertua izaten ari den, azken ikerketek erreakzio-difusioaz kontrolatutako nukleazio eta hazte prozesuak iradokitzen dituzte. Hauek *cluster* txikien formazioaz hasten dira, nukleazio puntu bezala jokatzeko dutelarik. Nanopartikulen haztea prekursorearen barreiatze-homogeinitatea, nukleazio eta hazte prozesuen eta partikulen gainazalaren inguruko polimeroaren bidezko egonkortzearen arabera da [162,163]. Partikula tamainaren eta nanopartikulen gainazal kimikoa eta egituraren kontrol eskasa dira teknika honen desabantaila nagusiak, batez ere nanopartikularen tamaina eta geometriaren arabera propietateak lortu nahi direnean [164].

Bigarrenean berriz nanopartikulak ez dira sintetizatzen blokezko kopolimeroaren presentzian, horrela beraien gainazala nahi ahala funtzionalizatzen delarik, kopolimeroan aurrez aukeraturiko blokean barreiatu ahal izateko. Teknika honen estrategia nahi den tamaina, itxura eta arkitekturako nanopartikulak sintetizatzea da, beraien gainazal kimikoa kontrolatuz eta horrela blokezko kopolimeroaren bloke batekiko duen afinitatea hobetuz. Afinitate hau dela eta nanopartikulak kopolimeroa egituratzen den unean aukeratutako blokean barreiatuko dira. Blokezko kopolimero batean nanopartikulen afinitate selektiboa oligomero bat edo polimero bat gainazalean itsatsiz lortzen da normalean, zeinek kopolimeroan aukeratutako blokearekin elkarrekingo duen. Nukleo edo *core* bezala jokatu duen nanopartikularen propietate kimikoen eta inguratzaile edo *corona* bezala jokatu duen molekula motaren arabera nanopartikulen gainazalean agente konpatibilizatzaileak itsasteko grafting bidez (*grafting to*, *grafting from* edo *grafting through*) edo mizeletan oinarritutako nanoerreaktore eskemak erabiltzen dira [165-167]. Metodo honen lehen aipamena 1996-an izan zen, Hamdoun et al.-en taldean, zeintzuk 3.5 nm-tako diametroan burdin oxido nanopartikulak sintetizatu zituzten, ondoren gainazalari poliestireno kateak lotuz [168]. Aurrez aipatu den bezala, nanopartikula eroaleen kasuan lortu nahi diren zenbait propietate tamaina eta egituraren arabera direnez, teknika honen bitartez kontrola handiagoa da, horrela zenbait taldek blokezko kopolimeroetan nanopartikulen barreiatzean emaitza onak lortu dituztelarik [169-171]. Nanokargaren barreiatze on bat izan eta desiratutako

propieateak lortzeko, nanokonposite mota hauek eratzerako orduan zenbait kontsiderazio eduki behar dira kontuan.

### ***Tamaina kontsiderazioak***

Ikusi den bezala, nanokargaren eta polimeroaren artean normalean ematen diren elkarrekintza ezegokiak direla eta, nanokargen gainazalak eraldatua izan behar du. Gainazalari itsasten zaion ligandoak emango diren elkarrekintzetan eragin kritikoa du. Ligando berri honen presentzia dela eta nanokargaren tamaina handitu egiten da. Nahiz eta ligando berri honen natura deformakorra eta biguina izan, *core*-a osatzen duen nanokarga inorganikoa ez bezala, tamaina handitzea kontutan izan behar da. Izan ere blokeko kopolimeroaren bloke ezberdinek osatzen dituzten mikrodomeinuen dimentsioek nanokargaren tamaina adinakoak izan behar dute gutxienez tamainari dagozkien eragozpen energetikoak ekiditeko.

Honez gain nanokargen gainazalean eraldatzaile bezala polimero kateak erabiltzen direnean hauen masa molekularrak eta *grafting* dentsitateak ere eragina dute. Gainazaleko polimero kate edo *brush* hauek matrize bezala jokatzen duen polimeroaz bustiak izango diren edo ez, faktore kritikoa da dispertsio on bat lortzeko [172]. Bustitze honetan kopolimeroeko blokearen masa molekularrak ere eragina du. Horrela, kopolimeroaren masa molekular altu eta txikientzat (nanokargen gainazalean dauden polimero kateenarekiko konparatuz), dispertsio uniformeak eta agregatuak lortu dira, hurrenez hurren [173,174]. Blokeko kopolimeroen kasuan gainera, dispertsatzerako orduan kontutan izan behar da dispertsatzen den blokeaz gain, nanokargarekin elkarrekintza ezegokiak dituen beste bloke bat dagoela.

### ***Geometria kontsiderazioak***

Nanokargen gainazala funtzionalizatzean kopolimeroeko bloke batekiko afinitatea hobetzearekin batera, beste blokearekiko alderantzizko efektua lortzen da. Hau dela eta komenigarria da nanokargaren eta afinitaterik ez duen blokearen arteko ukipen azalera ahalik eta txikiena izatea. Horretarako nanokarga funtzionalizatua bloke afinak libre uzten duen espazio edo bolumenean egoki kokatzeak asko laguntzen du. Bloke kopolimeroan kokatzerako garaian nanokargaren geometriak garrantzi handia du

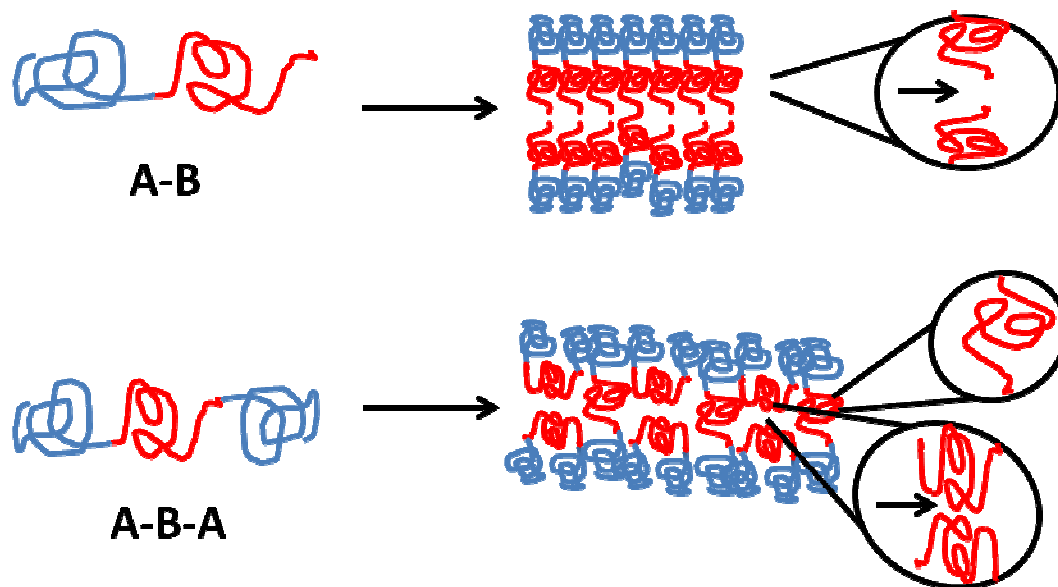
beraz. 1.10 irudian agertzen den bezala, nanokarga motaren arabera blokezko kopolimeroen egituratze ezberdinekin lortu ahal izango da barreiatze egokia. Ikus daiteken bezala nanopartikulen kasuan blokezko kopolimeroen egituratze mota guztiekin lan egin daiteke, nanokonpositeak eratzeko geometria errazena delarik.

		Blokezko Kopolimeroen Morfologia			
Egitura mota	Iluna: A blokea	L(1D)	DG(3D)	C(2D)	S(3D)
	Ablokearen bolumen frakzioa	50-37 %	37-33 %	33-21 %	<21 %
Nanokarga		+	+	+	+
		+	-	+	-
		+	+	-	-
		+	-	-	-

1.10. Irudia. Blokezko kopolimeroen egitura ezberdinen eta nanokarga ezberdinen arteko konbinazio ezberdinak

Blokezko kopolimeroaren geometriak ere badu zerikusirik. Kasurik simpleenean, diblokezko (A-B) edo triblokezko (A-B-A) kopolimero linealetan ere, 1.11. irudian ikus daiteke kopolimeroa osatzen duten kateen topologiak eragina duela. Hau nanokargak beraien artean kokatzeko kate amaierak erraztasun handiagoa dutelako da. Horrela, diblokezko kopolimero batean kateak egituratzen direnean bi blokeek kate amaiera kopuru bera dute, nahiz eta beraien distribuzioa egituratzearen arabera izan. Triblokezko kopolimeroen kasuan aldiz, erdian kokatuta dagoen B kopolimeroak ez du

kate amaierarik, izan ere B kate guztiak bi A bloke artean baitaude kokatuak. Hau dela eta, horrelako kopolimero batean, B polimeroaren domeinuetan kokatu nahi den nanokarga batek ez du kate amaierarik aurkituko eta kateak osatzen dituen kiribilduen artean kokatu beharko da, honek zailtasun handiagoa duelarik.



1.11. Irudia. Diblokezko eta triblokezko kopolimeroek nanokarga kokatu ahal izateko azaltzen duten diferentzia nagusia

## 1.5. HELBURUAK

Lan honen helburu nagusiak bi izan dira:

1- CdSe nanopartikulen sintesiaren kontrola. Sintesi parametro ezberdinak erabiliaz nanopartikularen tamaina eta hauen gainazalean lortzen den talde funtzionalaren natura kontrolatzea, horrela nahi diren propietateak lortuz

2- CdSe nanopartikulen gainazalaren eraldaketa aurrez hautatutako blokezko kopolimero baten bloke batekiko afinitatea hobetuz, horrela bloke horretan dispersio egoki bat lortuz, nanokonposite egokiak eratzeke



## 1.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Sivanesan, P. Kannan, S.A. John, *Electrochim. Acta* (2007) **52**, 8118
- [2] S. Guo, E. Wang, *Anal. Chim. Acta* (2007) **598**, 181
- [3] G. Singaravelu, J.S. Arockiamary, V. Ganesh Kumar, K. Govindaraju, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* (2007) **57**, 97
- [4] Q. Ni, C. Zhang, Y. Fu, G. Dai, T. Kimura, *Compos. Struct.* (2007) **81**, 176
- [5] D. Luo, W. Wang, Y. Takao, *Compos. Sci. Technol.* (2007) **67**, 2947
- [6] J. Ryoo, P. Hajela, J. Suhr, N. Koratkar, *Adv. Eng. Soft.* (2007) **38**, 531
- [7] H. Weller, *Angew. Chem. Inter. Ed.* (1993) **32**, 41
- [8] M. Nirmal, L. Brus, *Acc. Chem. Res.* (1999) **32**, 407
- [9] G.D. Scholes, G. Rumbles, *Nature Mater.* (2006) **5**, 683
- [10] G.D. Scholes, *Acs Nano* (2008) **2**, 523
- [11] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Science* (1998) **281**, 2013
- [12] W.C.W. Chan, S.M. Nie, *Science* (1998) **281**, 2016
- [13] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir, S. Weiss, *Science* (2005) **307**, 538
- [14] S. Coe, W.K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature* (2002) **420**, 800
- [15] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S.H. Kan, U. Banin, *Science* (2002) **295**, 1506
- [16] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, *Science* (2002) **295**, 2425
- [17] A.P. Alivisatos, *Endeavour* (1997) **21**, 56
- [18] C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* (2005) **105**, 1025
- [19] D.J. Norris, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B.* (1996) **53**, 16338
- [20] M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rotheberg, P.J. Carroll, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* (1990) **65**, 1623
- [21] M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, M.G. Bawendi, A.L. Efros, M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* (1995) **13**, 3728
- [22] A. Franceschetti, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* (1997) **78**, 915
- [23] N.A. Hill, B. Whaley, *J. Chem. Phys.* (1994) **100**, 2831
- [24] J.E.B. Katari, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* (1994) **98**, 4109
- [25] D. Duonghong, J. Ramsden, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **104**, 2977

- [26] A. Henglein, *J. Phys. Chem.* (1982) **86**, 2291
- [27] R. Rossetti, S. Nakahara, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* (1983) **79**, 1086
- [28] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* (1993) **115**, 8706
- [29] Z.A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) **123**, 183
- [30] L. Qu, Z.A. Peng, X. Peng, *Nano Lett.* (2001) **1**, 333
- [31] I. Mekis, D.V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B.* (2003) **107**, 7454
- [32] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H.J. Weller, *Phys. Chem.* (1994) **98**, 7665
- [33] A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H.J. Weller, *J. Phys. Chem. B* (1999) **103**, 3065
- [34] A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, H. Weller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* (1996) **100**, 1772
- [35] M.T. Harrison, S.V. Kershaw, M.G. Burt, A. Eychmüller, H. Weller, A.L. Rogach, *Mater. Sci. Eng. B* (2000) **B69-70**, 355
- [36] A. Rogach, S. Kershaw, M. Burt, M. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *Adv. Mater.* (1999) **11**, 552
- [37] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* (2004) **108**, 5905
- [38] X. Peng, M.C. Schlamp, A.V. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* (1997) **119**, 7019
- [39] P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano Lett.* (2002) **2**, 781
- [40] D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* (2001) **1**, 207
- [41] J. Rockenberger, L. Troger, A.L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Chem. Phys.* (1998) **108**, 7807
- [42] N.N. Mamedova, N.A. Kotov, A.L. Rogach, J. Studer, *Nano Lett.* (2001) **1**, 281
- [43] N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* (2002) **106**, 7177
- [44] K. Hoppe, E. Geidel, H. Weller, A. Eychmüller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2002) **4**, 1704
- [45] W.H. Yang, W.W. Li, H.J. Dou, K. Sun, *Mater. Lett.* (2008) **62**, 2564
- [46] H. Qian, C. Dong, J. Weng, J. Ren, *Small* (2006) **2**, 747

- [47] Y. Zheng, S. Gao, J. Y. Ying, *Adv. Mater.* (2007) **19**, 376
- [48] V. Lesnyak, A. Dubavik, A. Plotnikov, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Chem. Commun.* (2010) **46**, 886
- [49] Y.F. Liu, J.S. Yu, *J. Colloid Inter. Sci.* (2009) **333**, 690
- [50] Z. Tang, Z. Zhang, Y. Wang, S.C. Glotzer, N. A. Kotov, *Science* (2006) **314**, 274
- [51] Z. Fang, L. Liu, L. Xu, X. Yin, X. Zhong, *Nanotechnology* (2008) **19**, 235603
- [52] C. Wang, Q. Ma, X. Su, *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2008) **8**, 4408
- [53] H.Y. Acar, R. Kas, E. Yurtsever, C. Ozen, I. Lieberwirth, *J. Phys. Chem. C* (2009) **113**, 10005
- [54] A. Dubavik, V. Lesnyak, W. Thiessen, N. Gaponik, T. Wolff, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. C* (2009) **113**, 4748
- [55] T. Nakashima, Y. Kobayashi, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* (2009) **131**, 10342
- [56] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* (1991) **353**, 737
- [57] P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* (2008) **112**, 18737
- [58] I. Mora-Sero, J. Bisquert, T. Dittrich, A. Belaidi, A.S. Sussha, A.L. Rogach, *J. Phys. Chem. C* (2007) **111**, 14889
- [59] J.K. Jaiswal, H. Mattoussi, J.M. Mauro, S.M. Simon, *Nat. Biotechnol.* (2003) **21**, 47
- [60] E.R. Goldman, A.R. Clapp, G.P. Anderson, H.T. Uyeda, J.M. Mauro, I.L. Medintz, H. Mattoussi, *Anal. Chem.* (2004) **76**, 684
- [61] X. Wu, H. Lui, J. Lui, K.N. Haley, J.A. Treadway, J.P. Larson, G. Ge, F. Peale, M.P. Bruchez, *Nat. Biotechnol.* (2003) **21**, 41
- [62] A.S. Sussha, A.M. Javier, W.J. Parak, A.L. Rogach, *Colloids Surf. A* (2006) **281**, 40
- [63] P. Wu, Y. Li, X.P. Yan, *Anal. Chem.* (2009) **81**, 6252
- [64] Z. Deng, Y. Zhang, J. Yue, F. Tang, Q. Wei, *J. Phys. Chem. B* (2007) **111**, 12024
- [65] D.S. Koktysh, N. Gaponik, M. Reufer, J. Crewett, U. Scherf, A. Eychmüller, J.M. Lupton, A.L. Rogach, J. Feldmann, *ChemPhysChem.* (2004) **5**, 1435
- [66] C. Bertoni, D. Gallardo, S. Dunn, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Appl. Phys. Lett.* (2007) **90**, 34107
- [67] D.E. Gallardo, C. Bertoni, S. Dunn, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* (2007) **19**, 3364
- [68] A.L. Rogach, N. Gaponik, J.M. Lupton, C. Bertoni, D.E. Gallardo, S. Dunn, N. Li

- Pira, M. Paderi, P. Repetto, S.G. Romanov, C. O'Dwyer, C.M. Sotomayor Torres, A. Eychmüller, *Angew. Chem., Int. Ed.* (2008) **47**, 6538
- [69] A.C. Balazs, T. Emrick, T.P. Russell, *Science* (2006) **314**, 1107
- [70] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* (2005) **15**, 3559
- [71] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.P. Boilot, *Adv. Mater.* (2003) **15**, 1969
- [72] E. Lancelle-Beltran, P. Prene, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, C. Sanchez, *Adv. Mater.* (2006) **18**, 2579
- [73] G.A. Ozin, *Adv. Mater.* (1992) **4**, 612
- [74] M.J. MacLachlan, I. Manners, G.A. Ozin, *Adv. Mater.* (2000) **12**, 675
- [75] S.C. Chang, J. Bharathan, Y. Yang, R. Helgeson, F. Wudl, M.B. Ramey, J.R. Reynolds, *Appl. Phys. Lett.* (1998) **73**, 2561
- [76] H. Siringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, *Science* (2000) **290**, 2123
- [77] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Siringhaus, R.H. Friend, *Thin Solid Films* (2003) **279**, 438
- [78] Y. Xia, R.H. Friend, *Macromolecules* (2005) **38**, 6466
- [79] J.F. Dijkstra, P.C. Duineveld, M.J.J. Hack, A. Pierik, J. Rensen, J.E. Rubingh, I. Schram, M.M. Vernhout, *J. Mater. Chem.* (2007) **17**, 511
- [80] B.J. de Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, *Adv. Mater.* (2004) **16**, 203
- [81] S.C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, J. Kido, *Adv. Mater.* (1999) **11**, 734
- [82] E. Holder, B.M.W. Langeveld, U.S. Schubert, *Adv. Mater.* (2005) **17**, 1109
- [83] E. Tekin, H. Wijlaars, E. Holder, D.A.M. Egbe, U.S. Schubert, *J. Mater. Chem.* (2006) **16**, 4294
- [84] E. Tekin, E. Holder, D. Kozodaev, U.S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* (2007) **17**, 277
- [85] V. Marin, E. Holder, M.M. Wienk, E. Tekin, D. Kozodaev, U.S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* (2005) **26**, 319
- [86] E. Tekin, E. Holder, V. Marin, B.J. de Gans, U.S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* (2005) **26**, 293
- [87] V. Marin, E. Holder, R. Hoogenboom, E. Tekin, U.S. Schubert, *Dalton Trans.* (2006) 1636

- [88] E. Tekin, P.J. Smith, S. Hoepfener, A.M.J. van den Berg, A.S. Susha, A.L. Rogach, J. Feldmann, U.S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* (2007) **17**, 23
- [89] A. Okada, M. Kawasumi, T. Kuruuchi, O. Kanigaito, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* (1987) **28**, 447
- [90] M. Kawasumi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* (2004) **42**, 819
- [91] R. Gangopadhyay, A. De, *Chem. Mater.* (2000) **12**, 2064
- [92] C.O. Oriakhi, *J. Chem. Educ.* (2000) **77**, 1138
- [93] S.R. Forrest, *Nature* (2004) **428**, 911
- [94] A.L. Rogach, D.V. Talapin, H. Weller, *In Colloids and Colloid Assemblies*, ed. F. Caruso, Wiley-VCH, Weinheim (2004) 52
- [95] A.L. Rogach, A. Eychmüller, S.G. Hickey, S.V. Kershaw, *Small* (2007) **3**, 536
- [96] M.A. Hillmyer, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, A.J. Ryan, J.P.A. Fairclough, *Science* (1996) **271**, 976
- [97] R.J. Spontak, P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* (1999) **4**, 140
- [98] P. Alexandridis, R.J. Spontak, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* (1999) **4**, 130
- [99] G.H. Fredrickson, F.S. Bates, *Ann. Rev. Mater. Sci.* (1996) **26**, 501
- [100] D.R. Paul, C.B. Bucknall, *"Polymer Blends", Vol. 1: Formulation*, J. Wiley and Sons, New York (2000)
- [101] Q. Zhang, O.K.C. Tsui, B. Du, F. Zhang, T. Tang, T. He, *Macromolecules* (2000) **33**, 9561
- [102] H. Kosonen, J. Ruokolainen, M. Torkkeli, R. Serimaa, P. Nyholm, O. Ikkala, *Macromol. Chem. Phys.* (2002) **203**, 388
- [103] G.J. Fleer, S.M.A. Cohen, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *"Polymers at Interfaces"*, Chapman and Hall, London (1993)
- [104] I.W. Hamley, *"Introduction to Soft Matter"*, J. Wiley and Sons, New York (2000)
- [105] S.B. Chun, C.D. Han, *Macromolecules* (1999) **32**, 4030
- [106] E. Girard-Reydet, H. Sautereau, J.P. Pascault, *Polymer* (1999) **40**, 1677
- [107] M. Ochi, K. Takemiya, O. Kiyohara, T. Nakanishi, *Polymer* (2000) **41**, 195
- [108] C. Auschara, R. Stadler, *Macromolecules* (1993) **26**, 6364
- [109] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G.A. Floudas. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications* Eds. VCH-Wiley: Weinheim (2002)

- [110] J. Lu, H. Liang, A. Li, Q. Cheng, *Eur. Polym. J.* (2004) **40**, 397
- [111] M.H. Acar, A. Gulkanat, S. Seyren, G. Hizal, *Polymer* (2000) **41**, 6709
- [112] P. Vlček, E. Čadová, J. Kříž, P. Látalová, M. Janata, L. Toman, B. Masař, *Polymer* (2005) **46**, 4991
- [113] J. Ahn, Y. Shin, S. Kim, J. Lee, *Polymer* (2003) **44**, 3847
- [114] F.J. Hua, Y.L. Yang, *Polymer* (2001) **42**, 1361
- [115] G. Hild, J. Lamps, *Polymer* (1998) **39**, 2637
- [116] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* (1956) **78**, 2656
- [117] S. Motala-Timol, D. Jhurry, *Eur. Polym. J.* (2007) **43**, 3042
- [118] X. Yu, G. Zhang, T. Shi, Y. Han, L. An, *Polymer* (2007) **48**, 249
- [119] X. Xin, Y. Wang, W. Liu, *Eur. Polym. J.* (2005) **41**, 1539
- [120] M. Nuopponen, J. Ojala, H. Tenhu, *Polymer* (2004) **45**, 3643
- [121] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Chem.* (1990) **41**, 525
- [122] T.P. Lodge, *Macrom. Chem. Phys.* (2003) **204**, 265
- [123] M.W. Matsen, F.S. Bates, *Macromolecules* (1996) **29**, 1091
- [124] I.W. Hamley, *Developments in Block Copolymer Science and Technology*. Wiley, Chichester (2004)
- [125] V. Abetz, T. Goldacker, *Macromol. Rapid Commun.* (2000) **21**, 16
- [126] M. Muthukumar, C.K. Ober, E.L. Thomas, *Science* (1997) **277**, 1225
- [127] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block copolymers in Nanoscience*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006)
- [128] M.A. Modi, R. Krishnamoorti, M.F. Tse, H.C. Wang, *Macromolecules* (1999) **32**, 4088
- [129] A.K. Khandpur, F.S. Bates, I.W. Hamley, A.J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* (1995) **28**, 8796
- [130] L. Leibler, *Macromolecules* (1980) **13**, 1602
- [131] F.S. Bates, *Macromolecules* (1984) **17**, 2607
- [132] G.H. Fredrickson, F.S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* (1996) **26**, 501
- [133] C.D. Han, D.M. Baek, J.K. Kim, *Macromolecules* (1989) **22**, 383
- [134] C.D. Han, D.M. Baek, J.K. Kim, *Macromolecules* (1990) **23**, 561
- [135] C.D. Han, D.M. Baek, J.K. Kim, T. Ogawa, T. Hashimoto, *Macromolecules* (1995) **28**, 5043

- [136] I.W. Hamley, K.A. Koppi, J.H. Rosedale, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* (1993) **26**, 5959
- [137] F.S. Bates, *Science* (1991) **251**, 898
- [138] S. Sakurai, H. Kawada, T. Hashimoto, L.J. Fetters, *Macromolecules* (1993) **26**, 5796
- [139] K.A. Koppi, M. Tirrell, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *J. Rheol.* (1994) **38**, 999
- [140] S. Sakurai, T. Hashimoto, L.J. Fetters, *Macromolecules* (1996) **29**, 740
- [141] J.K. Kim, H.H. Lee, M. Ree, K.B. Lee, Y. Park, *Macromol. Chem. Phys.* (1998) **199**, 641
- [142] C.Y. Ryu, T.P. Lodge, *Macromolecules* (1999) **32**, 7190
- [143] R. Krishnamoorthy, A.S. Silva, M.A. Modi, B. Hammouda, *Macromolecules* (2000) **33**, 3803
- [144] H.H. Lee, W.Y. Jeong, J.K. Kim, K.J. Ihn, J.A. Kornfield, Z.G. Wang, S. Qi, *Macromolecules* (2002) **35**, 785
- [145] S. Sakurai, H. Umeda, K. Taie, S. Nomura, *J. Chem. Phys.* (1996) **105**, 8902
- [146] D.A. Hajduk, S.M. Gruner, P. Rangarajan, R.A. Register, L.J. Fetters, C. Honeker, R.J. Abalak, E.L. Thomas, *Macromolecules* (1994) **27**, 490
- [147] S. Sakurai, T. Momii, K. Taie, M. Shibayama, S. Nomura, T. Hashimoto, *Macromolecules* (1993) **26**, 485
- [148] C.Y. Wang, T.P. Lodge, *Macromol. Rapid Commun.* (2002) **23**, 49
- [149] C.Y. Wang, T.P. Lodge, *Macromolecules* (2002) **35**, 6997
- [150] D.A. Hajduk, H. Takenouchi, M.A. Hillmyer, F.S. Bates, M.E. Vigild, K. Almdal, *Macromolecules* (1997) **30**, 3788
- [151] D.A. Hajduk, R.M. Ho, M.A. Hillmyer, F.S. Bates, K. Almdal, *J. Chem. Phys. B* (1998) **102**, 1356
- [152] S. Sakurai, H. Umeda, C. Furukama, H. Irie, S. Nomura, H.H. Lee, J.K. Kim, *J. Chem. Phys.* (1998) **108**, 4333
- [153] I.W. Hamley, J.P.A. Fairclough, A.J. Ryan, A.M. Mai, C. Booth, *Phys. Chem.* (1999) **1**, 2097
- [154] A. Keller, E. Pedemonte, *Nature* (1970) **225**, 538
- [155] C. Park, J. Yoon, E.L. Thomas, *Polymer* (2003) **44**, 6725

- [156] Y.N.C. Chan, R.R. Schrock, R.E. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) **114**, 7295
- [157] Y.N.C. Chan, R.R. Schrock, R.E. Cohen, *Chem. Mater.* (1992) **4**, 24
- [158] C.C. Cummins, R.R. Schrock, R.E. Cohen, *Chem. Mater.* (1992) **4**, 27
- [159] B.H. Sohn, B.H. Seo, *Chem. Mater.* (2001) **13**, 1752
- [160] R. Saito, S. Okamura, K. Ishizu, *Polymer* (1992) **33**, 1099
- [161] S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R.E. Cohen, E.L. Thomas, M.F. Rubner, *Langmuir* (2000) **16**, 1354
- [162] R.S. Kane, R.E. Cohen, R. Silbey, *Langmuir* (1999) **15**, 39
- [163] S. King, K. Hyunh, R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem. B* (2003) **107**, 12097
- [164] M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* (2001) **34**, 257
- [165] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, S.G.J. Mochrie, L.B. Lurio, A. Ruhm, R.B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) **123**, 10411
- [166] S. Nuss, H. Bottcher, H. Wurm, M.L. Hallensleben, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2001) **40**, 4016
- [167] J.P. Spatz, A. Roescher, M. Moller, *Adv. Mater.* (1996) **8**, 337
- [168] B. Hamdoun, D. Ausserre, S. Joly, Y. Gallot, V. Cabuil, C. Clinard, *J. Phys. II* (1996) **6**, 493
- [169] M.R. Bockstaller, E.L. Thomas, *J. Phys. Chem. B* (2003) **107**, 10017
- [170] C.C. Weng, K.H. Wei, *Chem. Mater.* (2003) **15**, 2936
- [171] U.S. Jeng, Y.S. Sun, H.Y. Lee, C.H. Hsu, K.S. Liang, S.W. Yeh, K.H. Wei, *Macromolecules* (2004) **37**, 4617
- [172] C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, R.J. Composto, *Polymer* (2008) **49**, 3568
- [173] G. Lindenblatt, W. Scharl, T. Pakula, M. Schmidt, *Macromolecules* (2000) **33**, 9340
- [174] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, K. Laaziri, R.B. Lennox, *Langmuir* (2005) **21**, 6063



## **2. ATALA**

---

# **CdSe NANOPARTIKULEN SINTESIA: SINTESI PARAMETROEN AZTERKETA PARTIKULEN TAMAINAREN KONTROLERAKO**

### **2.1. SARRERA**

Nanopartikula erdieroaleak ikerketa sakonen objektu izan dira, beraien tamainarekiko menpekotasuna duten propietate elektroniko eta optikoengatik eta izan ditzaketen aplikazioengatik. Hala nola, markadore biologiko moduan, mikroelektronikan edo komunikazio optikoen esparruan erabiltzen dira [1-6]. Lehen aipatu dugun bezala, bi

dira propietateen tamainarekiko menpekotasunaren arrazoi nagusiak. Alde batetik nanopartikulak osatzen dituzten atomo kopuruaren frakzio oso altu bat gainazalean kokatuak izatea. Atomo hauek duten energia askearekiko ekarpena ezberdina da, partikularen propietate termodinamikoengan eragina duelarik. Bigarren arrazoa berriz, tamaina kuantikoaren efektuek eragiten dituzten aldaketak dira [7]. Lehen aipatu den bezala, CdSe nanopartikulen sintesia disolbatzaile polarrak erabiliz prekusore organikoetan oinarritzen diren tekniketan oso ikertua izan da [8-14]. Ur ingurunean kate motzeko tiol taldeen erabilpenean oinarritzen diren tekniken bidez berriz, CdSe sistema ez da horren aztertua izan. Hala ere, badago lana literaturan antzeko beste nanopartikula batzuekin, batez ere CdTe motakoak [15-17]. Teknika hau lehenengoarekin alderatuz askoz sinpleagoa eta burutzeko errazagoa denez, errepikakortasun altuko teknika denez eta partikulen gainazalean funtzionalitate kopuru oso zabala lortzea ahalbidetzen duenez, sistema hau izan da lan honetan aukeratu eta aztertu dena. Honez gain, ingurugiroarekiko toxikotasun gutxiago sortzen duen teknika da eta gainera ekonomikoagoa. Ur ingurunean sintesian, nanopartikularen tamainarengan eta honenbestez bere propietate optiko eta elektronikoengan eragina duten faktoreak ugariak dira. Horrela, egonkortzaile egokia aukeratzeaz gain, erreakzio ingurunean pH-a, Cd:Se erlazioa, erreakzio denbora eta abar bezalako sintesi parametroen bidez nanopartikularen tamaina kontrolatu daiteke. Oraintsuko literaturari begirada azkar bat botaz, sintesi parametro hauen optimizazioan lan ugari egiten ari dela ikus daiteke. Honen adibide dira CdTe nanopartikulen osagaien erlazioaren optimizazioa joratu duten lanak fotoluminiszentzi irabazi kuantiko handiagoak lortuz [18-21], ThGA-z egonkortutako  $Cd_xHg_{1-x}Te$ -ren sintesiaren optimizazioa [22] edota HgTe, CdTe eta CdSe nanopartikulen sintesian parametroen optimizazioa lortzeko egin diren ikerketak [23-25].

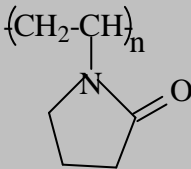
Ikerketa honetan CdSe nanopartikulen ur ingurunean sintesi sistemaren zenbait parametro aztertu dira, nanopartikularen tamainaren bilakaeran duten eragina ikusteko. Ikertu diren sintesi parametroak, egonkortzaile mota, erreakzio ingurunearen pH-a eta Cd eta Se iturri bezala erabiltzen diren oinarritzko gatzaren arteko erlazioa izan dira. Erabili diren egonkortzaileak bi tiol talde eta polimero bat izan dira. Tiol taldeak

azido tioglikolkoa eta 2-merkptoetanola izan dira, polibinilpirrolidona aukeratu delarik polimero egonkortzaile bezala. Metalaren eta tiolaren arteko lotura emateko pH basikoa izan behar denez, aztertu diren pH-ak 7, 9 eta 11 dira. Cd eta Se arteko 1:5, 1:2, 1:1, 2:1 eta 5:1 erlazioak aztertu dira.

## 2.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

### 2.2.1. Materialak

Kadmio sulfato hidratatua ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), selenio metal hautsa (Se) eta sodio sulfitoa ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) Panreac-ek hornituak izan dira. 2-Merkptoetanola (ME) eta azido tioglikolkoa (ThGA) egonkortzaileak, kadmio kloritoa ( $\text{CdCl}_2$ ), polibinilpirrolidona (PVP) eta metanola Aldrich-etik lortuak izan dira. Material guztiak erosi bezala purifikazio gehiagorik gabe erabiliak izan dira. Erabili diren egonkortzaileen egitura kimikoak 2.1. taulan azaltzen dira.

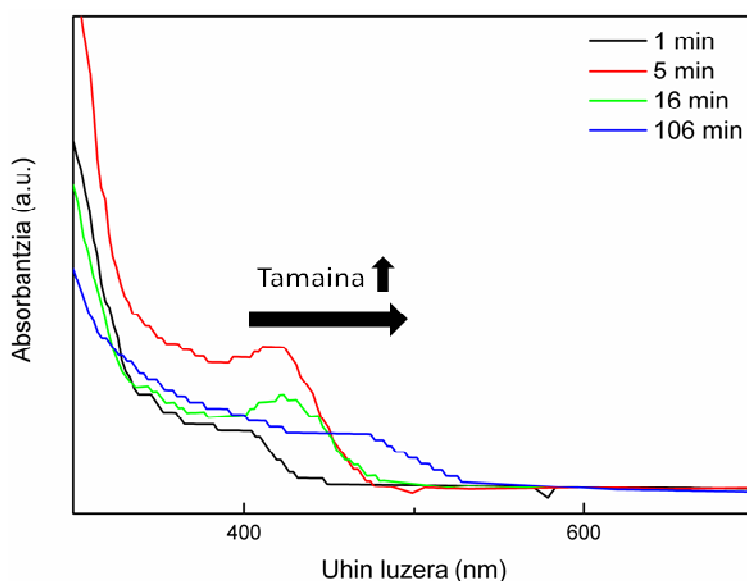
EGONKORTZAILEA	EGITURA KIMIKOA
Azido tioglikolkoa (ThGA)	$\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$
2-Merkptoetanola (ME)	$\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
Polibinilpirrolidona (PVP)	 $\left(\text{CH}_2\text{-CH}\right)_n$

2.1. Taula. Erabili diren egonkortzaile ezberdinen egitura kimikoa

## 2.2.2. Sintesi prozedurak

- **ThGA eta ME-az egonkortutako CdSe nanopartikulak**

Lehenik eta behin  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ -ren soluzio akuoso bat prestatzen da, Se iturri izan dadin. Hau prestatzeko Se metal hautsa  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  soluzio batean disolbatzen da, nitrogeno atmosferan  $90\text{ }^\circ\text{C}$ -tan 24 orduz. Honez gain,  $0.04\text{ M}$  den  $\text{CdSO}_4$  soluzio bat prestatu da  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  gatzaren  $0.51327\text{ g}$  ur desionizatutan disolbatuz. Merkpto konposatuaz egonkortutako nanopartikulak sintetizatzeko,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ -tan dagoen aurrez prestatutako  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  eta tiol egonkortzaile soluzio akuosoari, zeinen pH-a balio egokietara doitu den,  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  soluzioa gehitzen zaio, nitrogenoz aseturiko ingurunean [26].  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  gatza gehitzen den unean kolore hori argixkadun koloide gardenak eraten dira. Lehen aipatu bezela sintesi parametro ezberdinak erabili dira. Nanopartikulen sintesi erreakzioak ordu bat irauten du sintesi parametro ezberdinekin egin diren sintesi guztietan. Erreakzio denboran zehar ematen den CdSe nanopartikulen hazkuntza UV-vis neurketa bidez jarraitu da, nanopartikularen tamaina denboran zehar nola handitzen den jarraituz. 2.1. irudian ikus daitekeen bezala, absortzio banda balio handiagoetara desplazatzen da, honek nanopartikularen tamaina handitzen doala adierazten duelarik.



2.1. Irudia. Erreakzio denbora ezberdinetan lorturiko CdSe nanopartikulen absortzio espektroak

- **PVP-z egonkortutako nanopartikulak**

Kasu honetan 0.04 M den  $\text{CdCl}_2$  soluzioa prestatzen da metanoletan. Soluzio honi PVP kantitate ezberdinak gehitzen zaizkio eta bortizki irabiatzen da. Lehen erabili den  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  soluzio bera  $\text{CdCl}_2$  soluzioari gehitzen zaio.  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  gatza gehitzean hasieran horixka den hauspeakin bat eratzen da, denboran zehar kolore gorria hartzen duelarik. Nanopartikulak errota-baporean lehortzen dira eta uretan edo metanoletan birdispertsatu daitezke.

- **pH-aren doiketa**

$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  eta egonkortzaileak osatutako soluzioaren pH-a balio egokietara doitzeko 1 M den NaOH soluzio bat tantaz tanta gehitzen zaio. pH-aren eragina aztertzeko burutu diren sintesietan erabiltzen den Cd:Se erlazioa konstante mantentzen da 2:1 balioan, bibliografian gehien erabiltzen den balioa dela ikusi delako.

- **Cd:Se erlazioa**

Sintesi parametroaren azterketan Cd:Se erlazioa aldatzen den bitartean, Cd-aren eta egonkortzailearen arteko erlazioa konstante mantendu da (1:2 tiol egonkortzaileen kasuan eta 1:1.25 PVP-ren kasuan). Se kontzentrazioa konstante mantendu da kasu guztietan, Cd-aren kontzentrazioa aldatu delarik. Aurrez aipatu bezala, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1 eta 5:1 Cd:Se erlazioak aztertu dira. Sintesi guzti hauetan erreakzioaren pH-a 9 baliora doitu da.

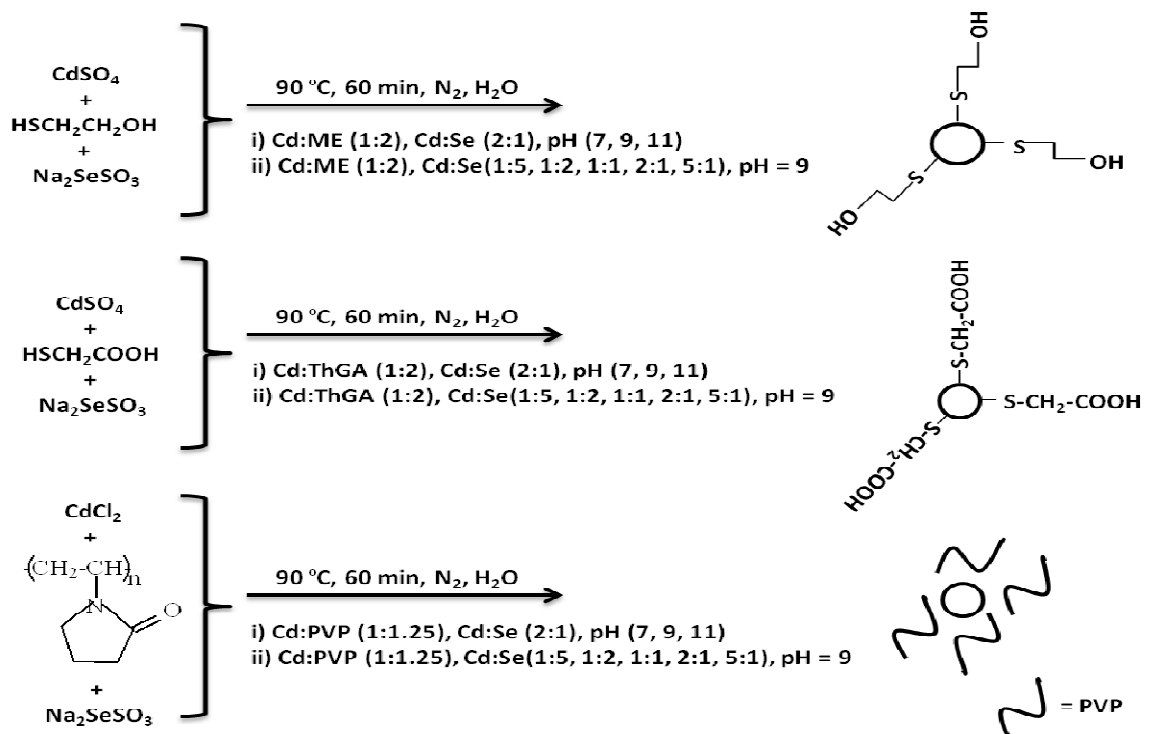
CdSe nanopartikulen sintesian aztertu diren parametro ezberdinak 2.2. irudiko eskeman azaltzen dira.

### **2.2.3. Karakterizazio teknikak**

#### Fourier-en transformatuaren infragorri espektroskopia (FTIR)

Infragorri espektroskopiaren neurketak Nicolet Nexus 670 Spectrometer-arekin egin dira. Gailu honek 50 eta  $15800\text{ cm}^{-1}$  uhin zenbaki bitartean lan egiteko ahalmena du. Hiru tarte bereizten dira: Urruneko infragorria ( $10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), erdiko infragorria (400-

4000  $\text{cm}^{-1}$ ) eta hurbileko infragorria (4000 eta 10000  $\text{cm}^{-1}$ ). Tarte bat edo bestean lan egiteko gailuaren detektorea, izpi zatitzailea eta argi iturria aldatu beharra dago. Kasu honetan neurketak 400 eta 4000  $\text{cm}^{-1}$  artean egin dira. Espektratu guztiak 2  $\text{cm}^{-1}$ -eko bereizmenarekin egin dira, 32 ekorketa erabiliaz. Neurketak egiteko, nanopartikulak potasio bromuroarekin nahastu eta presioa erabiliz laginak lortzen dira. Neurketak egin aurretik lagin hauek hutsunepean lehortzen dira izan dezaketenez hezetasuna eta ura lehortzeko.



## 2.2. Irudia. CdSe nanopartikulen sintesian aztertu diren parametro ezberdinak

### Espektroskopia ultramore ikuskorra (UV-vis)

Espektroskopia ultramore-ikuskorraren oinarria erradiazio ultramorearen absortzioan datza, zein molekula batentzat ikuskorra den. Honek elektroien baten aldaketa dakarki basala den egoera batetatik kitzikatua den batetara, soberan dagoen energia bero moduan askatuaz. Uhin luzeera ( $\lambda$ ) 190 eta 800 nm artekoa da. Argi ikuskorra edo ultramorearen balentzia elektroien baten absortzioa da, hauek energia handiagoratu egoera kitzikatu batera pasatzen direlarik. Erradiazio ultramore sorta batek analito

absorbatzaile bat duen disoluzio bat zeharkatzen duenean, erradiazio sortaren intentsitate intzidentea ( $I_0$ )  $I$  arte arintzen da,  $I$  analittoa zeharkatzen duen intentsitatea izanik. Lagina zeharkatzea lortu duen erradiazioaren frakzioa transmitantzia ( $T$ ) bezala ezagutua da,  $T = I/I_0$  izanik. Praktikoagoa delako, transmitantziaren ordeztan absorbantzia ( $A$ ) erabiltzen da,  $A = -\log T$  delarik.

UV-vis azterketak Jasco V-630 espektrofotometro baten bitartez egin dira 300 eta 700 nm-tako uhin luzeera artean. Laginaren prestaketarako nanopartikula ezberdinen hautsak disolbatzailean dispersatu dira eta disolbatzaile hutsa erreferentzia bezala erabili da.

### X izpien difrakzioa (XRD)

Kasu honetan egoera kristalinoan dauden solidoen X izpien difrakzioaz ari gara. X izpiek atomoak inguratzen ari diren elektroiekin elkarrekiten dute, hauek bere uhin luzeraren magnitude orden berekoak baitira. Elkarrekintza hauen ondoren lortzen den X izpi sortak atomoen posizio eta motari buruzko informazioa jasotzen du. Atomoen kokalekua periodikoki errepikatzen den kristaletan, atomoek elastikoki dispersatuak izan diren X izpiak *interferentzia eraikitzailea* bezala ezagutzen den fenomeno batengatik anplifikatuak dira, horrela difrakzio patroia bat lortuz. Difraktatuak izan diren X izpiak detektoreak jasotzen ditu, beraien posizio eta intentsitatea matematikoki aztertua izan daitekelarik eskala atomikoan materialaren molekulen errepresentazioa lortzeko. Alemanian erabili zuten lehen aldiz P. Debye eta P. Scherrer-ek (1916) X izpien difrakzioa hauts kristalinoak aztertzeko.

Kasu honetan X izpi difrakzio patroiak Philips X-pert difraktometro automatiko bat erabiliz lortu dira 40 kV eta 40 mA-tan lan eginez, theta-theta konfigurazioan, bigarren mailako monokromadore batekin. Erabili den uhin luzeera ( $\lambda$ ) 1.5418 Å-etakoa izan da. Laginak silikonazko lamina batetan ezartzen dira, zein euskarri batetan kokatzen den. Datuak  $2\theta$ -ren 10 eta 70°-tako balioen artean hartzen dira, giro tenperaturan. Zabalkuntza instrumentala kentzeko, LaB<sub>6</sub> estandar bat erabili da. LaB<sub>6</sub> estandarren neurketa baldintza berdinetan egin da, lorturiko datuak Rietveld metodoarekin doitu direlarik, FULLPROF programaren bitartez. LaB<sub>6</sub>-rentzat lorturiko erresoluzio funtzioa, bere 25.6°-tako (0.0630) kontribuzioa kalkulatzeko erabili da, balio hau lorturiko CdSe

fasearen (111) erreflexioaren FWHM (Full width at half maximum) balioari kendu zaiolarik. FWHM erreflexioko pikoaren maximoaren balioaren erdia duen puntuan duen zabalera da [27,28].

### Transmisio mikroskopia elektronikoa (TEM)

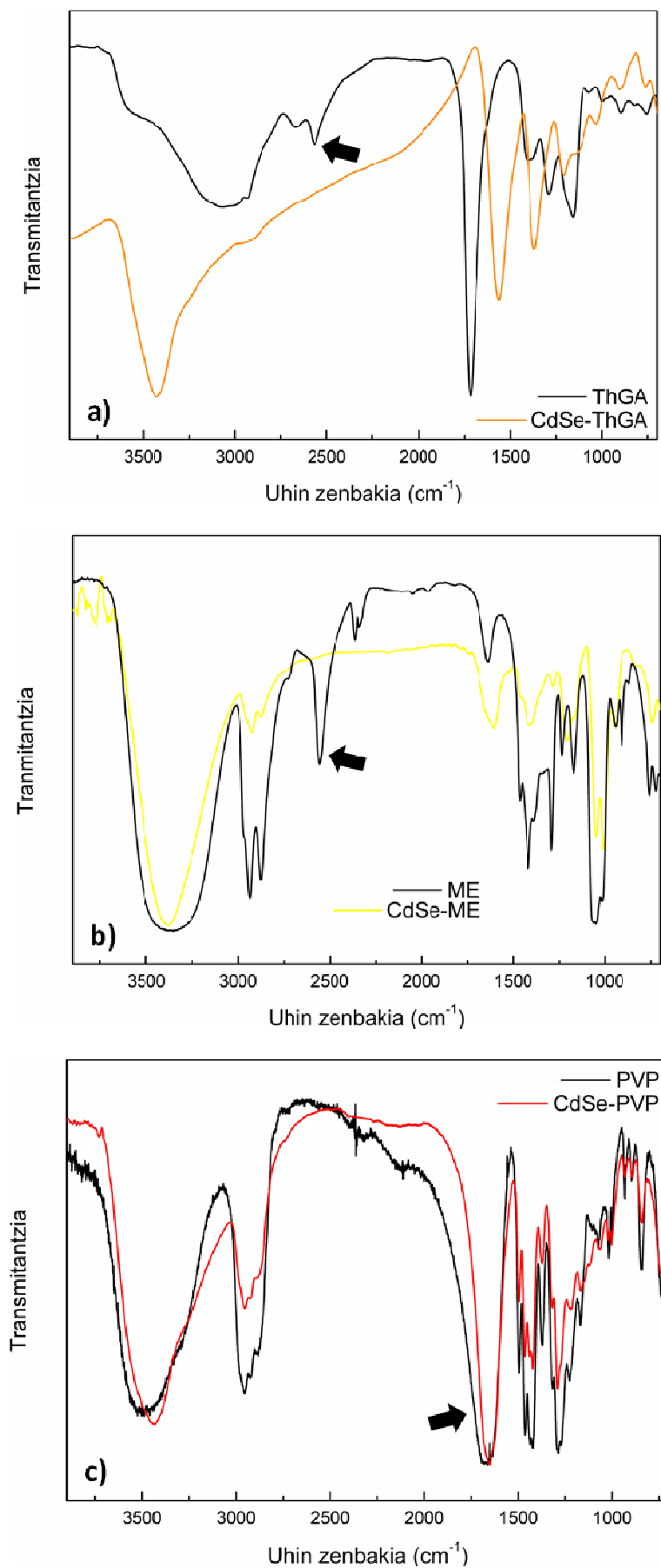
Eskala nanometrikoan dauden sistemen morfologia aztertzeko tresna ahalsua da. Elektroik sorta bat erabiltzen du, potentzial batez azeleratua, objektua edo lagina ikusi ahal izateko. Elektroiak erabiltzen dira iturri bezala, mikroskopia optikoaren amplifikazio potentzia argi ikuskorraren uhin luzerarengatik mugatua baitago. Mikroskopia honen ezaugarriak laginaren lodiera ultrafina eta irudia lagina zeharkatzen duten elektroien bidez lortzen dela dira. Nanopartikulen tamaina zehazteko erabili da batez ere. Nanopartikula soluzioaren tanta bat *Formvard* filme bat duen kobrezko euskarri batean jartzen da, lehortzen utziz. Neurketak Tecnai G2 20 twin (FEI) mikroskopiaan egin dira, zeinek 200 keV-tako azelerazio boltaiarekin lan egiten duen.

## **2.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA**

### **2.3.1. Infragorri espektroskopia**

Sintesi parametro ezberdinek partikularen tamainarengan duten eragina aztertzen hasi baino lehen, erabili diren egonkortzaile ezberdinak CdSe nanopartikulen gainazalean daudela baieztatu da. Horretarako Fourier-en transformatuaren infragorri espektroskopia erabili da. 2.3. irudian ikus daitezke erabili diren hiru egonkortzaile ezberdinentzako lortu diren infragorri espektroak eta egonkortzaile horiekin egonkortuta dauden nanopartikulekin lortu direnak. Bi tiol molekulen kasuan (2.3a. eta 2.3b. irudiak)  $2500\text{ cm}^{-1}$  inguruan agertzen den absortzio banda bat ikus daiteke (gezia seinalatua dagoena). Absortzio banda hau S-H tentsio bibrazioari dagokio. Absortzio banda hau behin tiol egonkortzailea nanopartikularen gainazalean lotua dagoenean desagertu egiten da. Bandaren desagertze honek merkpto taldeko H atomoa Cd atomoaz ordezkaturia izan dela adierazten du, tiol egonkortzailearen partikulen gainazaleko absortzioa baieztatuz [29].





2.3. Irudia. ThGA eta CdSe-ThGA (a), ME eta CdSe-ME (b) eta PVP eta CdSe-PVP-ren (c) FTIR espektroak

ThGA molekularekin egonkortuak izan diren nanopartikulen kasuan (2.3a irudia), tiol molekularen karbonilo taldeak  $1750\text{ cm}^{-1}$ -tara duen absortzio banda ikusten da. Partikulen gainazalean lotua dagoen tiol molekulak aldiz  $\text{COO}^-$ -en tentsio bibrazio simetrikoa ( $1570\text{ cm}^{-1}$ ) eta asimetrikoa ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) erakusten ditu. Absortzio banda hauek partikularen gainazalean dagoen kadmio tiolato konplexuaren erakusgarri dira [30].

Merkaptoetanolarekin egonkortuak izan diren nanopartikulen kasuan berriz (2.3b irudia), hidroxilo taldearen tentsio bibrazio eta  $\text{CH}_2$  taldearen flexio bibrazioen absortzio bandak ikus daitezke  $3400\text{ cm}^{-1}$  eta  $1419\text{ cm}^{-1}$  posizioetan, hurrenez hurren. Honez gain, C-O tentsio bibrazioen absortzio bandak identifikatuak izan dira  $1042$  eta  $1007\text{ cm}^{-1}$  uhin zenbakitan. Merkaptoetanol purua eta nanopartikulen gainazalean lotua dagoen merkaptoetanolaren espektroak alderatuz absortzio banda gehienak posizio aldaketa txiki bat dutela ikus daiteke. Banden posizio aldaketa hau lotura ordenaren txikitzearen eragin bezala interpretatua izan da literaturan, merkaptoetanolaren absortzio kimikoa dela eta [29].

Azkenik, PVP egonkortzaile bezala erabili den nanopartikulen kasuan (2.3c irudia)  $1682\text{ cm}^{-1}$ -ean dagoen absortzio banda karboniloaren (C=O) tentsio bibrazioari dagokio eta  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  tartean aurkitzen diren absortzio bandak berriz, C-H edo C-N banden bibrazioei. Nanopartikulen gainazalaren eta PVP polimero egonkortzailearen arteko elkarrekintzak baieztatzeko karboniloaren tentsio bibrazioen absortzio bandari begiratu behar zaio. Ikus daiteke absortzio banda honen zabalera aldatu egiten dela PVP-ak nanopartikulekin elkarrekiten duenean,  $\text{Cd}^{2+}$ -arekin hain zuzen. Zabaleraren aldaketaren arrazoia PVP polimeroaren gainazalean CdSe nanopartikulen presentzia da, honek laktamen auto-asoziazioa ekiditen baitu [31].

### 2.3.2. Ultramore espektroskopia

UV-vis absortzio espektroskopia nanopartikulen tamainaren bilakaera jarraitu ahal izateko erabili da, sintesi parametro ezberdinek duten eragina aztertuz. Sarrerako atalean ikusi dugun bezala, partikularen tamaina aldatzean dituen propietate optikoak

ere aldatu egiten dira, tamaina kuantikoaren efektuak direla eta. Propietate aldaketa hauen artean absortzio bandaren posizio aldaketa dago. Horrela, partikularen tamaina zenbat eta txikiagoa izan absortzioa are uhin luzera txikiagoetara emango da.

<b>LAGINA</b>	<b>ABSORBANTZIA MAXIMOA (nm)</b>	<b>PARTIKULA TAMAINA (nm) UV-VIS</b>	<b>PARTIKULA TAMAINA (nm) XRD</b>	<b>PARTIKULA TAMAINA (nm) TEM</b>
<b>ThGA pH=7</b>	391	1.47	1.3	2-4 ±0.7
<b>ThGA pH=9</b>	451	1.96	1.9	2-4 ±0.7
<b>ThGA pH=11</b>	459	2.01	1.9	2-4 ±0.7
<b>ThGA Cd:Se 5:1</b>	366	1.24	1.1	2-3 ±0.7
<b>ME pH=7</b>	399	1.54	1.4	2-4 ±0.7
<b>ME pH=9</b>	365	1.23	1.2	2-4 ±0.7
<b>ME pH=11</b>	384	1.41	1.4	2-4 ±0.7
<b>ME Cd:Se 1:1</b>	400	1.55	1.5	2-4 ±0.7
<b>ME Cd:Se 5:1</b>	298	0.74		
<b>PVP Cd:Se 5:1</b>	543	2.91	2.7	4-6 ±0.7

2.2. Taula. UV-vis, XRD eta TEM neurketa bitartez lorturiko CdSe nanopartikulen batazbesteko diametroa

Absortzio espektroetatik nanopartikulen tamaina lortzeko ondorengo ekuazioa erabili da (1) [32]:

$$D = (1.6122 \times 10^{-9}) \lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6}) \lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3}) \lambda^2 - (0.4277) \lambda + (41.57) \quad (1)$$

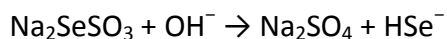
non D CdSe nanopartikularen batazbesteko diametroa den eta  $\lambda$  berriz absortzio banda eman deneko uhin luzera.

Lortu diren absortzio bandetan neurketa guztiak egiteko hartu den balioa, lehen absortzio bandaren makurrak maximoa lortzen dueneko izan da. Lehen maximo hau laginean dauden nanopartikulen batazbesteko tamaina kalkulatzeko erabiltzea onartua dago [32]. Ekuazioaren bidez lortu diren nanopartikula tamainak 2.2. taulan jasotzen dira. 1.2 eta 3 nm bitarteko tamainak lortu dira. Esan behar da kalkulatu diren nanopartikula tamaina hauek ez direla absolutoak, eta nanopartikularen tamainaren aldaketak sintesi parametro ezberdinen aurrean duen joera jarraitu ahal izateko erabili dira. Izan ere, karakterizazio teknika honek ezin du eskaini horren tamaina txikiatarako beharrezkoa den zehaztasuna. Jarraian, aztertu diren sintesi parametro ezberdinak banan banan azalduko dira.

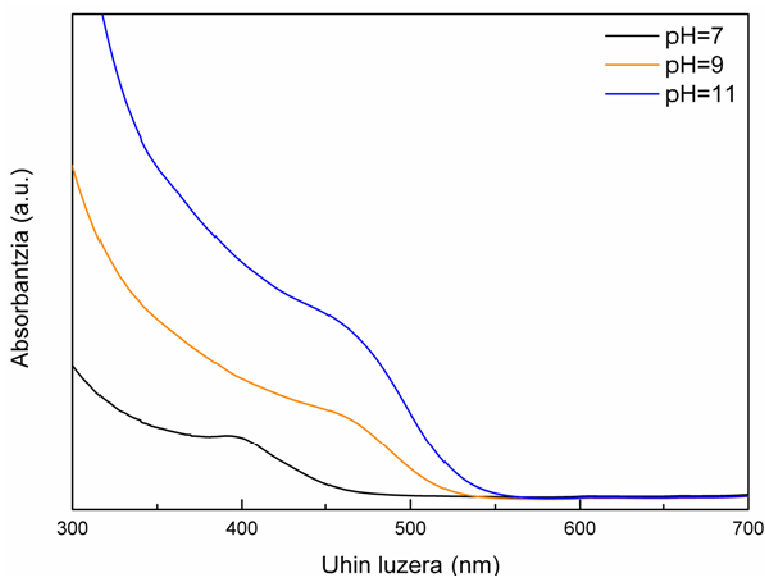
#### 2.3.2.1. pH-aren efektua

pH-aren doiketa Cd-tiolato konplexuaren soluzioari  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  ur soluzioa gehitu baino lehenago egiten da. Cd-tiolato konplexua ingurune azidoan dagoenean hauspeatu egiten denez, pH-aren efektuaren azterketa egiteko aukeratu diren pH-ak 7, 9 eta 11 izan dira. 2.4 irudian ikusten den bezela, ThGA tiol taldearekin egonkortuta dauden nanopartikulen kasuan absortzio bandaren piko maximoa erregio gorrira (uhin luzeera handiagoetara) mugitzen da pH-aren balioa handituz doan heinean. Emaidza honi buruz esan daiteke aurretik bibliografian aurkitutakoaren aurkakoa gertatzen dela. Spanhel et al.-ek, pH-a handitzean uhin luzera txikitu egiten zela aurkitu zuten [33]. Kasu honetan CdSe nanopartikulek erakusten duten jokamoldearentzat azalpena ondorengoa izan daiteke: pH-a geroz eta altuagoa den baldintzetan geroz eta OH-kontzentrazio altuagoa dagoenez,  $\text{SeSO}_3^{2-}$  taldearen  $\text{HSe}^-$ -erako konbertsioa

mesedetua dago, horrela  $\text{Se}^{2-}$  taldearen kontzentrazio geroz eta altuagoa lortuz nanopartikularen sintesia ematen den ingurunean [34].



CdSe nanopartikulen sintesia gertatzen den bitartean, ThGA egonkortzailearen eta  $\text{HSe}^-$  anioiaren arteko lehiaketa ematen da  $\text{Cd}^{2+}$  katioiarekin lotu ahal izateko.  $\text{Se}^{2-}$ -en kontzentrazioa handitzen den heinean  $\text{Se}^{2-}$  ioiak  $\text{Cd}^{2+}$  ioiekin lotzeko probabilitateak gora egiten du. Gauzak horrela, nanopartikulak hazten jarraitzeko duen aukerak ere gora egiten du, honenbestez tamaina handiagoko nanopartikulak lortuz pH-a handitzen den heinean, 2.4. irudian ikus daiteken bezala [35].

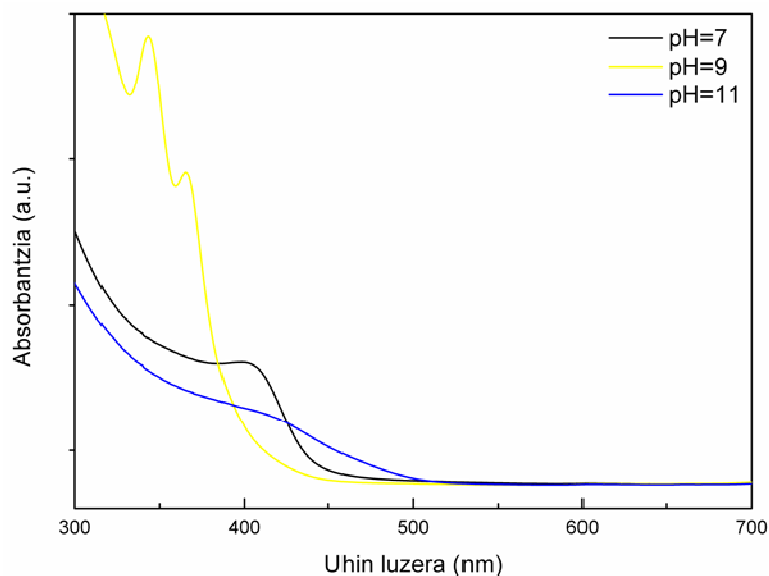


2.4. Irudia. pH balio ezberdinetan sintetizatutako CdSe-ThGA nanopartikulen absortzio espektroak

Bestalde, 2.5. irudian ikus daiteken ME-CdSe nanopartikulen absortzio espektroaren arabera, nanopartikularen tamainak txikitzeko joera du pH-a 7-tik 9-ra handitzean, aldiz pH 9-tik 11-ra bitarteko tartean, nanopartikulen tamainaren joera handitzekoa da. Lehenago ikusi dugun ThGA eta ME tiol taldeen artean dagoen diferentzia

gainazalean geratzen den talde funtzionalaren izaera kimikoa da.

Horrela, ThGA-ren kasuan talde funtzional moduan azido (-COOH) talde bat dugun bitartean ME-ren kasuan talde hidroxilo (-OH) bat dugu. Hidroxilo taldea ez ionikoa da, azido taldea ez bezala. Tiol taldeek dituzten talde funtzional hauek Cd-tiol konplexuaren kontzentrazioa modulatu dezakete, konplexu honek nanopartikulen hazkuntzan garrantzi handiko papera betetzen duelarik [36]. Hidroxilo taldea talde funtzional bezala erabili den kasuetan lortu den tamainaren joera eta bibliografian Cd-tiolato konplexuaren kontzentrazioak duen bilakaera antzekoak direla ikusi da, tamaina Cd-tiolato konplexu honen kontzentrazioarekin aldatzen dela esan daitekelarik [36].



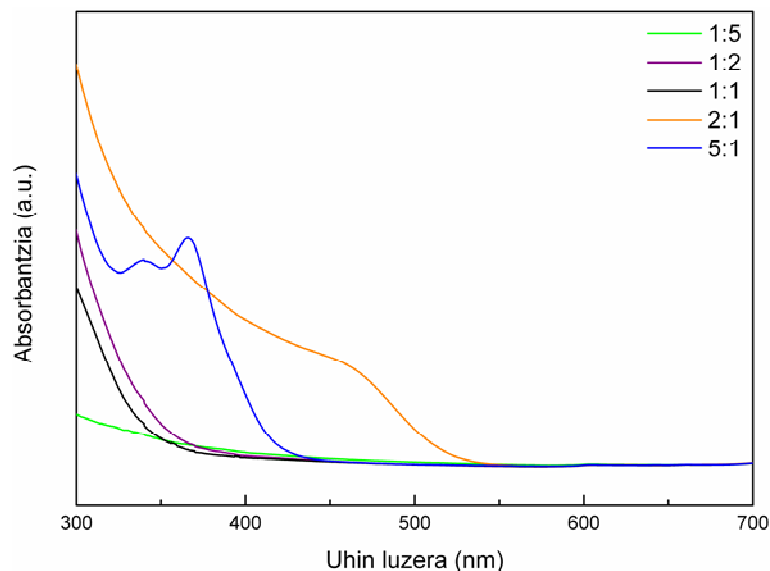
2.5. Irudia. pH balio ezberdinetan sintetizatutako CdSe-ME nanopartikulen absortzio espektroak

### 2.3.2.2. Cd:Se erlazioaren efektua

Cd:Se erlazioaren efektua aztertzeko 5 erlazio ezberdin erabili dira: 1:5, 1:2, 1:1, 2:1 eta 5:1. Cd:Se erlazio ezberdin hauek erabili diren bitartean Cd:egonkortzaile erlazioa konstante mantendu da kasu guztietan.

2.6. irudian Cd:Se erlazio ezberdinentzat, egonkortzaile bezala ThGA tiol taldea erabiliz lorturiko absortzio espektroak ikus daitezke. 1:5, 1:2 eta 1:1 erlazioen kasuan ur

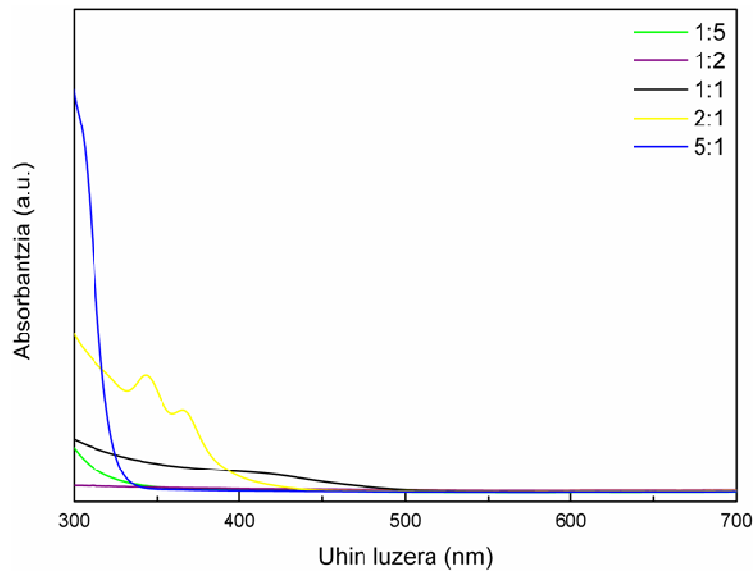
soluzioan disolbagaitza den hauspeakin bat lortu da. Ur soluzioan suspentsioan partikularik ez dagoela ziurtatzeko, soluzioak zentrifugatu egin dira. Cd:Se erlazioa handitzen den heinean nanopartikulen tamaina txikitzen doala ikusten da. pH-aren efektuan azaldu den bezala  $\text{HSe}^-$  anioien kopurua handitzean, hazten ari den nanopartikularen azaleran  $\text{Se}^{2-}$  aurkitzeko probabilitatea handitu egiten da. Horrela, gainazalean  $\text{Se}^{2-}$  asko badaude tiol taldea ezin da bertara lotu, horrela nanopartikularen hazkuntza gelditzeko aukerak edo gainazala ThGA-az egonkortua izateko aukerak txikitu egiten direlarik.



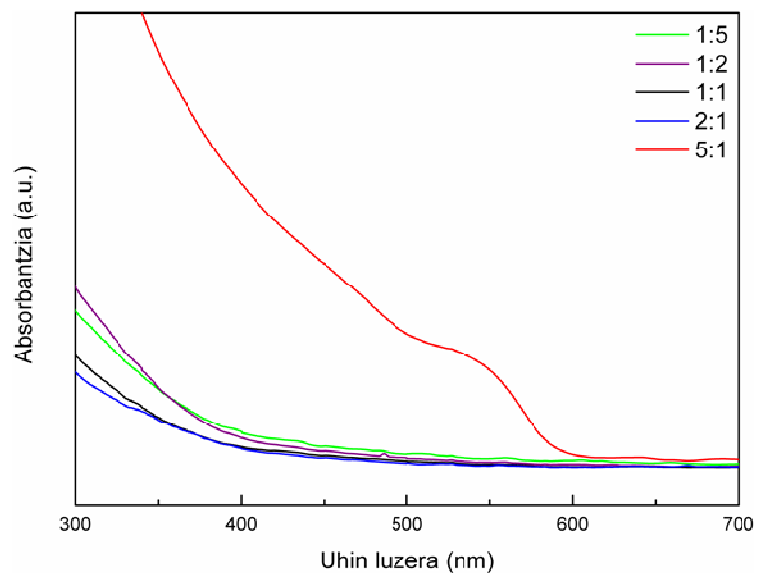
2.6. Irudia. Cd:Se erlazio ezberdinekin sintetizatutako CdSe-ThGA nanopartikulen absorzio espektroak

ME-arekin egonkortuak izan diren nanopartikulen kasuan, Cd:Se erlazioaren aurrean ikusi den tamainaren portaera aurrez ThGA-arekin ikusi denaren antzekoa da (2.7. irudia). 1:5, 1:2, 2:1 eta 5:1 erlazioentzat lortu den emaitza berbera da bi tiol taldeen kasuan. 1:1 erlazioaren kasuan berriz, emaitza ezberdinak lortu dira. ME-aren kasuan, ThGA-renean ez bezala, CdSe nanopartikulen suspentsio on bat lortu da merkaptetanola egonkortzaile moduan erabilia. Edozein modutan 1:1 erlazioarekin lortzen den suspentsioa ez da 2:1 eta 5:1 erlazioekin lortzen direnak bezain egonkorra. Egun batzuen ondoren nanopartikulak hauspeatu egiten dira. 5:1 erlazioaren kasuan berriz, lortzen diren absorbantzia balioak erregio urdinerantz mugituak daude, hau da,

uhin luzeera oso txikietara (300 nm-ren azpitik). Nosaka et al.-ek proposaturikoaren arabera, uhin luzeera hauetako absorbantziak nahiko egonkorak diren *cluster* edo taldeen ondorio dira [35]. Talde hauek hazten jarraituz gero egitura kristalinetan bihurtuko dira CdSe nanopartikulen eraikuntzan.



2.7. Irudia. Cd:Se erlazio ezberdinekin sintetizatutako CdSe-ME nanopartikulen absorzio espektroak



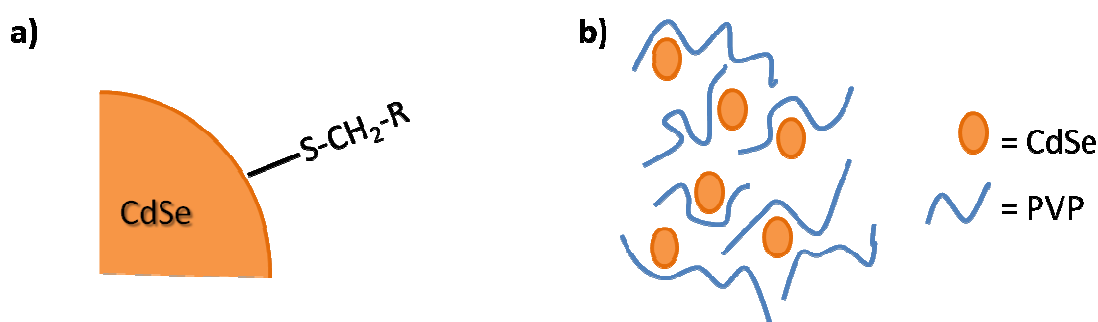
2.8. Irudia. Cd:Se erlazio ezberdinekin sintetizatutako CdSe-PVP nanopartikulen absorzio espektroak



PVP polimeroarekin egonkortuta dauden CdSe nanopartikulen kasuan, suspentsio egonkor bakarria 5:1 erlazioa erabiliz lortu da (2.8. irudia). Gainontzeko erlazioen kasuan disolbagaitzak diren hauspeakinak lortu dira. Kasu honetan arrazoa ez da  $\text{HS}^-$  eta PVP-aren arteko  $\text{Cd}^{2+}$ -arekin lotzeko lehiaketa, izan ere 2:1 erlazioarentzat ere (non  $\text{Cd}^{2+}$  kopurua handiagoa den) hauspeakin disolbagaitza lortu baita. Badirudi gutxieneko polimero kantitate bat behar dela sortzen diren nanopartikulak egonkortzeko. Tiol taldeen eta PVP polimeroaren artean dagoen diferentzia hau, nanopartikularen sintesian egonkortzaileek  $\text{Cd}^{2+}$  taldearekin duten elkarrekintza mota ezberdinarekin loturik egon daiteke [37].

### 2.3.2.3. Egonkortzaile motaren efektua

Nanopartikulen tamainarengan egonkortzaile mota ezberdinek duten efektua aztertzeko hiru ezberdin aukeratu dira: ThGA, ME eta PVP. Lehenengo biak tiol taldeak dira sulfre atomoaren bidez nanopartikularen gainazalean dagoen Cd-arekin lotzen direlarik. PVP-a berriz elkarrekintza elektrostatikoen bidez atxikitzen zaio Cd-ari. PVP polimeroan dagoen karbonilo taldeko oxigenoa eta Cd-aren arteko elkarrekintzen ondorioz polimeroak CdSe nanopartikulak egonkortzen ditu, aglomerazioak ekidinez.



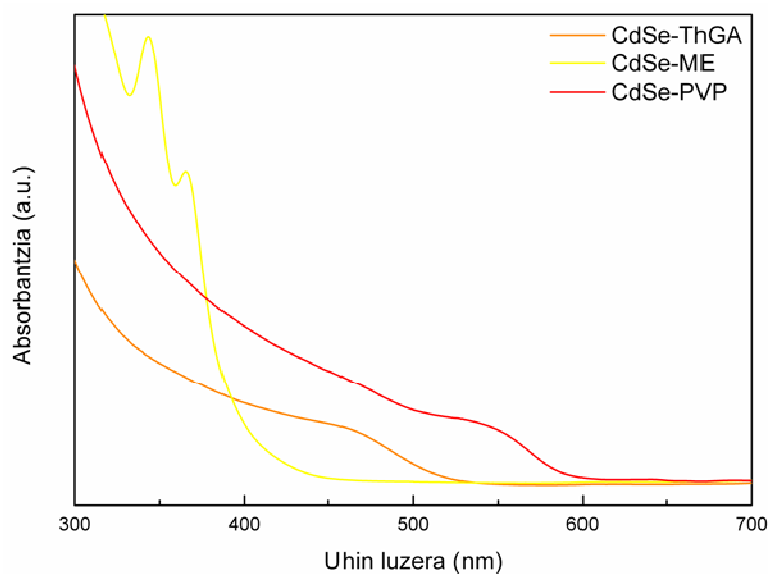
2.9. Irudia. CdSe nanopartikulak egonkortzeko egonkortzaileek eratzen dituzten lotura motak.

a) tiol taldeak non R hidroximetilo taldea ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ) den ME egonkortzailearentzat eta azido taldea ( $-\text{COOH}$ ) ThGA egonkortzailearentzat eta b) PVP-ak

2.9. irudiak egonkortzaile eta nanopartikulen arteko lotura ezberdinak azaltzen ditu. Horrela, tiol taldeek duten lotura kimikoaren eta PVP-ak osatzen duen elkarrekintza fisikoaren arteko ezberdintasuna aztertuko da. Hiru egonkortzaileekin 2:1 Cd:Se

erlazioa erabili da. Aurrez ikusi den bezala, PVP-aren kasuan egonkortzaile kantitate altuagoa behar da suspentsio egonkor bat lortzeko, beraz PVP kantitatea handitu egin da 1:1.5 erlaziora nanopartikulen sintesi honetarako.

Hiru kasuetan suspentsio oso egonkorak lortu dira. 2.10 irudiak erakusten duen bezala nanopartikula tamaina handienak PVP egonkortzailearentzat lortu dira. Honen arrazoia PVP molekularen tamainan aurki daitezke larrik.



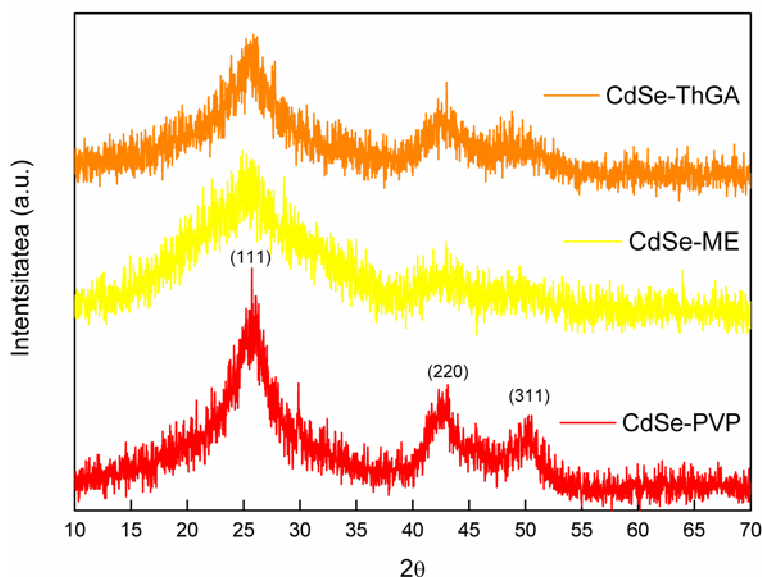
2.10. Irudia. ThGA, ME eta PVP egonkortzaile ezberdinekin sintetizatutako CdSe nanopartikulen absortzio espektruak

PVP molekularen tamaina tiol taldeena baino handiagoa da, CdSe nanopartikulen estaltze txikiagoa ekarriko lukelarrik, nanopartikula handiagoen sorpena erraztuz. Gainera, partikula gutxiago estaltzean, PVP-aren eta CdSe-aren artean ematen diren elkarrekintza fisikoak, nanopartikulak egonkor eta hazi gabe mantentzeko, zailagoak dira, horrela nanopartikulak gehiago hazten direlarrik. Bi merkpto konposatuen kasuak konparatuz berriz, CdSe nanopartikulen tamainan talde funtzionalak duen eragina ikusten da. Bi tiolekin lortzen diren nanopartikula tamainen artean dagoen diferentzia tiol taldeko SH taldearen  $pK_a$ -k ( $pK_{SH}$ ) bi kasuetan duen balio ezberdinak esplikatu dezake. Izan ere, balio horrek Cd-tiolato konplexuaren kontzentrazioan eragina du. Honez gain ME egonkortzailearen kasuan dagoen talde funtzionalaren (-OH taldearen) izaera ez-ionikoak konplexuaren egonkortasuna azkartu dezake, horrela tamaina

txikiagoko nanopartikulak lortuz [35].

### 2.3.3. X izpi difraktometria

X izpien difraktometriaren bitartez bi datu lor ditzazkegu. Alde batetik, CdSe nanopartikulen egitura kristalinoaren berri ematen digu, eta beste alde batetik difraktogrametatik nanopartikulen tamaina kalkulatu daiteke. 2.11. irudian hiru egonkortzaileen bitartez lorturiko CdSe nanopartikulen difraktogramak ikus daitezke.



2.11. Irudia. ThGA, ME eta PVP egonkortzaileekin sintetizatutako CdSe nanopartikulen XRD espektroak (pH 9, Cd:Se 2:1 baldintzetan)

Hiru adibideetan lortu diren difrakzio patroiek nanopartikulen egitura kristalino kubikoa baieztatzen dute [38]. Horrela, egitura kubikoko (111), (220) eta (311) planoen dagozkien difrakzio tontorrak ikusi daitezke 25.6°, 42,2° eta 50.0° posizioetan, hurrenez hurren. Teknika organometalikoekin lortzen den egitura hexagonalarekin alderatuz, ur ingurunean tiol molekulez egonkortutako CdSe nanopartikulen egitura kubikoa izan ohi da [39]. Nanopartikulen batezbesteko tamaina lortzeko Scherrer-en formula erabili da (2) [40]:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

non  $\beta$  maximoaren erdi puntuko zabaleraren balioa den (kasu honetan erabili den difrakzio tontorra (111) planoari dagokiona da, hau da, intentsitate handienekoa),  $\lambda$  erabili den X izpiaren uhin luzeera eta  $\theta$  Bragg-en angelua.

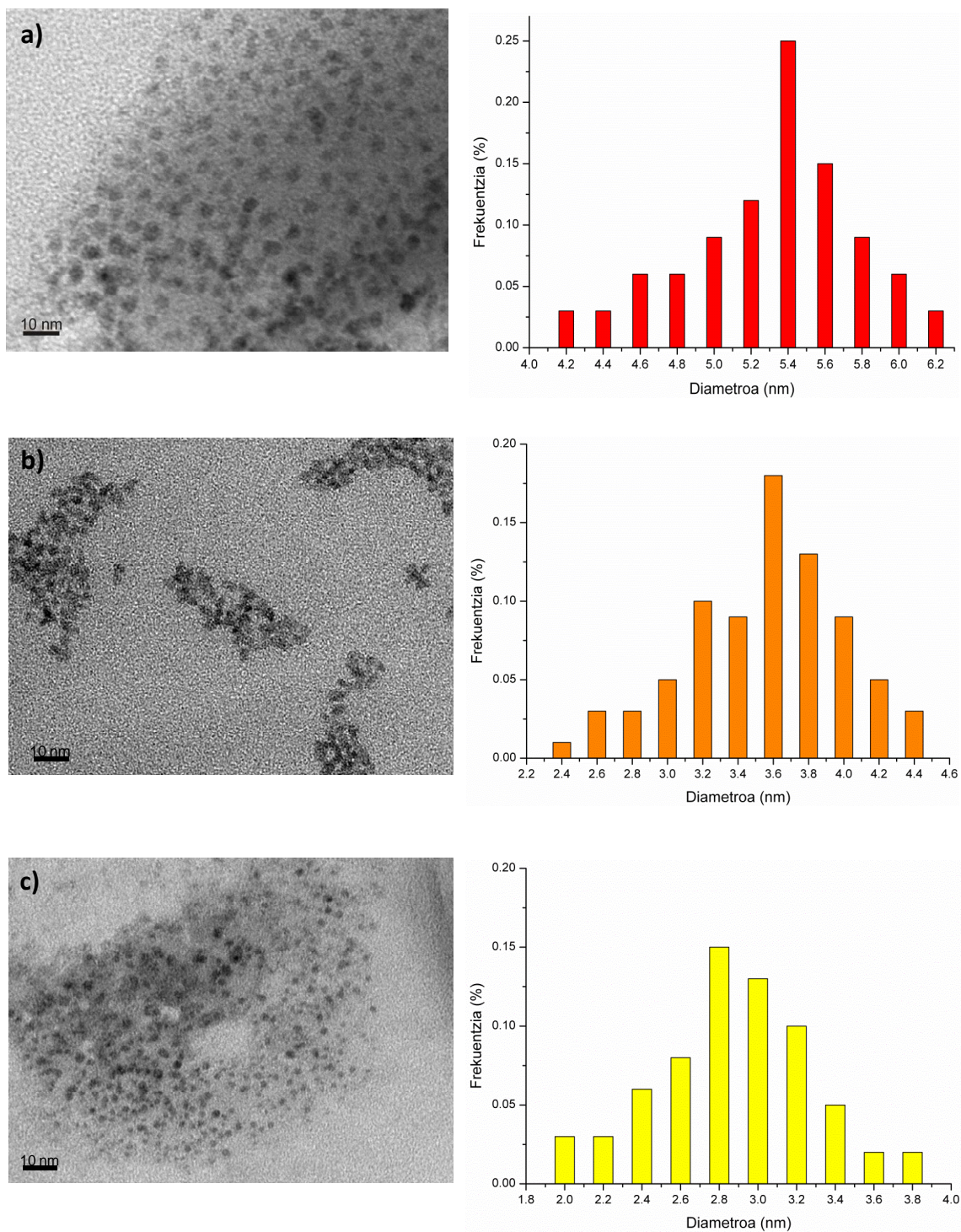
Ikusten diren difrakzio tontor zabalengatik CdSe nanopartikulen tamaina, aurrez ikusi den bezala 10 nm-ren azpitik dagoela esan daiteke, zabalera horrek  $\beta$ -ren balioan baitu eragina. UV-vis neurketetan bezala kasu honetan lortzen diren nanopartikulen batezbesteko tamainak orientagarriak dira, teknika horren bidez lortutako balioekin bat datozelarik.

#### **2.3.4. Transmisio mikroskopia elektronikoa (TEM)**

Aurretik aipatu den bezala UV-vis eta XRD tekniken bidez lortzen diren nanopartikulen tamainak orientagarriak dira, sintesi parametro ezberdinen aurrean tamainak duen joera aztertzeko erabili direlarik. Nanopartikulen tamaina txiki hau baieztatzeko TEM erabili da. 2.12. irudian ikus daitekeen bezala nanopartikulek 10 nm baino tamaina txikiagoa erakusten dute, itxura esferikoa dutela esan daitekelarik.

UV-vis eta XRD tekniken bidez lortu diren nanopartikulen tamainen balioekin alderatuz, TEM bidez lortutako tamainak handixeagoak direla ikusten da. Hala ere, nanopartikulentzat neurtu diren tamainek ikerketa honetan erabili diren sintesi parametro ezberdinen aurrean erakusten duten joera hiru teknika ezberdinen neurketetan berdina da.

2.12a. irudian PVP polimeroaz egonkortutako nanopartikulen TEM mikrografia ikus daiteke. Partikulak bata bestearengatik bananduak daudela ikusten da, beti ere 10 nm-ko tamainaren azpitik. 2.12a. irudiak PVP-z egonkortutako CdSe nanopartikulen tamaina distribuzioa ere erakusten du. Ikus daitekeen bezala tamainak 4 eta 6 nm-ren artean daude. 2.12b. eta 2.12c irudiek, CdSe-ThGA eta CdSe-ME nanopartikulen TEM mikrografia eta hauei dagokien tamaina distribuzioa erakusten dituzte, hurrenez hurren. Ikus daiteke aurrez aipatutako joerak mantentzen direla, nanopartikula txikienak ME egonkortzaile bezala erabiliz lortzen direlarik eta handienak berriz PVP erabiliz, aurrez UV-vis eta XRD neurketen bidez lortu diren emaitzetan ikusi den bezala.



2.12. Irudia. a) CdSe-PVP, b) CdSe-ThGA eta c) CdSe-ME nanopartikulen TEM irudiak eta tamaina distribuzioak (pH 9, Cd:Se 2:1 baldintzetan)

## 2.4. ONDORIOAK

Tesiaren atal honetan CdSe nanopartikulen sintesian jarri da arreta. Nanopartikulen propietateak kontrolatzeko tamaina kontrolatzea ezinbestekoa denez, sintesi

parametroek CdSe nanopartikulen tamainan duten eragina aztertu da. Aztertutako parametroak erabilitako egonkortzaile mota, sintesi erreakzio inguruneko pH-a eta Cd:Se erlazioa izan dira.

CdSe nanopartikulen ur inguruneko sintesi egokia lortu da, beti ere denboran zehar oso egonkorak diren suspentsioak lortuz. FTIR neurketen bidez nanopartikulen gainazalean egonkortzaileen presentzia baieztatu da. Nanopartikularen hazkuntza prozesua UV-vis neurketen bidez jarraitua izan da, denbora handitu ahala CdSe nanopartikulen tamaina handitzen dela ikusi delarik.

Sintesi parametro ezberdinek nanopartikulen tamainan duten eraginari buruz, parametro ezberdinak beraien artean independenteak ez direla esan daiteke. Beraien artean erlazio estua baieztatu da, non parametro baten aldaketak besteengan eragina duen. Horrela, adibidez, pH-aren eragina ezberdina da erabilitako egonkortzailearen arabera. Tiol egonkortzaileen kasuan, pH-aren eragina gainazaleko talde funtzionalaren araberakoa da. ThGA-ren kasuan pH altuagoetan tamaina handitzen den bitartean, ME-aren kasuan tamainak behera egiten du pH 7-tik 9-ra, pH 9-tik 11-ra gora egiten duelarik. PVP polimeroaren kasuan ez da pH-aren eraginik ikusi. pH-aren aurrean tamainak duen joeraren ezberdintasun hau gainazaleko talde funtzional ezberdinari dagokio. Tiol taldeek Cd-arekin osatzen duten konplexuak eragina du nanopartikularen tamainan, horrela talde funtzionalaren arabera konplexu honen kontzentrazioa pH ezberdinetan aldatu egiten da, joera ezberdinak lortuz.

Cd:Se erlazioaren eraginari dagokionez, nanopartikulen tamainaren joera hiru egonkortzaile ezberdinekin antzekoa dela ikusi da. Cd:Se erlazioa txikitzen doan heinean nanopartikulen tamaina handituz doa, azkenik disolbagaitza den hauspeakin bat lortzen den arte. Honen arrazoa erlazio ezberdinetan nanopartikularen gainazalean Cd atomoa egoteko probabilitatea aldatzen dela da. Horrela, Cd gehiago dagoenean probabilitate hau handitu egiten da, egonkortzailearekin elkarrekiteko probabilitate handituz. Honenbestez partikula egonkorak lortzen dira. Se gehiago dagoen kasuetan berriz probabilitate hori txikitu egiten da, nanopartikula ez egonkorak lortuz, azkenik hauspeatu egiten direlarik.

Azkenik, egonkortzaile motaren eraginari dagokionez, tiol konposatuentzat lortzen

diren nanopartikulen tamainak PVP polimeroa erabiliz lortzen direnak baino txikiagoak direla ikusi da. Honen arrazoia PVP polimero molekularen tamainan eta honek nanopartikularekin duen elkarrekintza motan datza. Molekula tamaina handiagoa izatean nanopartikularen estaltze okerragoa lortzen da, honek polimeroaren eta Cd atomoaren arteko elkarrekintza zailtzen duelarik, honela tamaina handiagoko nanopartikulak lortzen direlarik.

## 2.5. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Henglein, *Chem. Rev.* (1989) **89**, 1861
- [2] J. Ouyang, M. Chang, X. Li, *J. Mater. Sci.* (2012) **47**, 4187
- [3] E.A. Weiss, R.C. Chiechi, S.M. Geyer, V.J. Porter, D.C. Bell, M.G. Bawendi, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* (2008) **130**, 74
- [4] V.I. Klimov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* (2007) **58**, 635
- [5] X. Chen, J.L. Hutchinson, P.J. Dobson, G. Wakefield, *J. Colloid Interf. Sci.* (2008) **319**, 140
- [6] A.L. Rogach, A.K. Nicholas, S.K. Dimitry, S.A. Sussha, F. Caruso, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* (2002) **202**, 135
- [7] A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* (1996) **100**, 13226
- [8] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* (1993) **115**, 8706
- [9] J.E.B. Katari, V. Colvin, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* (1994) **98**, 4109
- [10] Z.A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) **123**, 183
- [11] D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowsky, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* (2001) **1**, 207
- [12] D.V. Talapin, S. Haubold, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* (2001) **105**, 2260
- [13] L. Qu, Z.A. Peng, X. Peng, *Nano Lett.* (2001) **1**, 333
- [14] L. Qu, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* (2002) **124**, 2049
- [15] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Giesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* (1994) **98**, 7665
- [16] A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, H. Weller, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* (1996) **100**, 1772
- [17] Z. Yuan, Q. Ma, A. Zhang, Y. Cao, J. Yang, P. Yang, *J. Mater. Sci.* (2012) **47**, 3770
- [18] C. Li, N. Murase, *Chem. Lett.* (2005) **34**, 92
- [19] J. Guo, W. Yang, C. Wang, *J. Phys. Chem. B* (2005) **109**, 17467
- [20] A. Priyam, S. Ghosh, S.C. Bhattacharya, A. Saha, *J. Colloid Inter. Sci.* (2009) **333**, 195
- [21] H. Zhang, D. Wang, B. Yang, H. Möhwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) **128**, 10171
- [22] V. Lesnyak, A. Lutich, N. Gaponik, M. Grabolle, A. Plotnikov, U. Resch-Genger, A.



- Eychmüller, *J. Mater. Chem.* (2009) **19**, 9147
- [23] M.V. Kovalenko, E. Kaufmann, D. Pachinger, J. Roither, M. Huber, J. Stangl, G. Hesser, F. Schaffler, W. Heiss, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) **128**, 3516
- [24] M.N. Kalasad, M.K. Rabinal, B.G. Mulimani, *Langmuir* (2009) **25**, 12729
- [25] L. Zou, Z. Gu, N. Zhang, Y. Zhang, Z. Fang, W. Zhu, X. Zhong, *J. Mater. Chem.* (2008) **18**, 2807
- [26] A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* (1999) **103**, 3065
- [27] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* (1969) **2**, 65
- [28] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* (1993) **192**, 55
- [29] M.E. Wankhede, S.N. Inamdar, A. Deshpande, A.R. Thete, R. Pasricha, S.K. Kulkarni, S.K. Haram, *Bull. Mater. Sci.* (2008) **31**, 291
- [30] H. Tang, M. Yan, H. Zhang, M. Xia, D. Yang, *Mater. Lett.* (2005) **59**, 1024
- [31] H. Yao, S. Takahara, H. Mizuma, T. Kozeki, T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* (1996) **35**, 4633
- [32] H.Q. Nguyen, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* (2010) **1**(2), 025004
- [33] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 5649
- [34] S. Yochelis, G. Hodes, *Chem. Mater.* (2004) **16**, 2740
- [35] Y. Nosaka, N. Ohta, T. Fukuyama, N. Fujii, *J. Colloid Interf. Sci.* (1993) **155**, 23
- [36] J.O. Winter, N. Gomez, S. Gatzert, C.E. Schmidt, B.A. Korgel, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* (2005) **254**, 147
- [37] B. Saraswathi Amma, K. Ramakrishna, M. Pattabi, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2007) **18**, 1109
- [38] X. Chen, J.L. Hutchinson, P.J. Dobson, G. Wakefield, *J. Mater. Sci.* (2009) **44**, 285
- [39] J.T. Siy, E.M. Brauser, M.H. Bartl, *Chem. Commun.* (2011) **47**, 364
- [40] T.S. Shyju, S. Anandhi, R. Indirajith, R. Gopalakrishnan, *J. Alloys Compd.* (2010) **506**, 892



## **3. ATALA**

---

# **AMONIO GATZEN BITARTEKO CdSe NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA ETA KONPOSITEEN ERAKETA**

### **3.1. SARRERA**

II-VI taldeko nanopartikula erdieroaleek interes handia erakarri dute azken urteetan oinarritzko ikerketan nahiz industri mailako ikerketetan [1,2]. Beraien propietate interesgarrienen artean propietate optikoak daude, hala nola, tamainarekiko menpekotasuna duen fotoluminiszentzia [3-5]. Nanopartikula erdieroale fluoreszente

hauek matrize polimerikoei gehitzea, erronka interesgarria da, horrela eraturiko nanokonpositeek aukera oso zabalak irekitzen baitituzte gailu optiko, gailu optiko ez lineal edota kodifikazio biologikoan [6-9].

Nanokristalen naturan oinarrituta dauden zenbait gehitze teknika arrakastatsu garatu izan dira [10-13]. Nanokonposite hauek lortzeko ezinbesteko baldintzatzat har daiteke nanopartikulek polimero matrizean dispersio ona izatea, horretarako partikulak konposatu organikoak erabiliz egonkortu behar direlarik [14-17], tamaina konstante mantendu dezaten, aglomeraziorik jasan gabe eta propietate optikoak mantenduz. Izan ere nanopartikulek, eta nanokargek orokorrean, duten gainazal bolumen erlazio handia dela eta beraien artean aglomeratzeko joera handia dute, hau ekiditeko gainazala modifikatu beharra dagoelarik. Nanokonposite hauek bai film mehetan bai *bulk* eran lortzeko hainbat ikerketa egin dira, nanopartikula erdieroaleak homopolimeroetan zein bloke kopolimeroetan barreiatu dirarik.

Metodo ugari erabili dira nanokonposite hauek lortzeko. Sintesi organometalikotik abiatuz, nanopartikula hauek gainazalean dituzten taldeak disolbatzaile apolarretan disolbagarriak direnez, zuzenean polimeroarekin edo kopolimeroarekin nahastu daitezke. Dena den, teknika honen bitartez nanopartikulen aglomerazioak lortu izan dira matrize polimerikoan [18]. Arazo hau gainditzeko, sintesi organometalikoan lortzen diren tri-n-oktilfosfina oxidoaz (TOPO) inguratutako nanopartikulen gainazalean ligando aldaketa bat egiten da, gainazal egoki bat lortuz nanopartikulak polimero funtzionaletan barreia daitezen. Hala ere, metodologia honen bitartez propietate optikoetan galerak izaten dira askotan [19]. Beste aukera bat nanopartikulak polimero matrizean *in situ* sintetizatzea da baina kasu honetan ere, nanokonpositearen igorketa propietateetan galerak ikusi dira [20].

Aurreko atalean aipatu den bezala, nanopartikulen sintesia ur ingurunean egiteak sintesi organometalikoarekiko zenbait abantaila azaltzen ditu, hala nola, kostu baxuagoak, eskala handian sintetizatzeke erraztasuna edo ingurunearekiko toxikoak ez diren disolbatzaileen erabilera [21-22]. Honez gain, sintesi mota honek dakarren abantaila garrantzitsuena nanopartikulen gainazala oso erraz eraldatu daitekela da, desiragarri diren talde funtzionalak lortuz.

Gure taldean aurretik ere lortu da surfaktante moduan amonio gatzak erabiliz nanopartikulak edota *nanoclay*-ak eraldatzea, ondoren blokezko kopolimeroei gehituz konposite nanoegituratuak lortzeko [23-25]. Lan hauetan amonio gatz ezberdinak erabili dira, Hoftzyer eta van Krevelen-en teoria erabiliz disolbagarritasun parametroak kalkulatu, fase egokian disolbagarriak izan daitezzen. *Nanoclay*-en kasuan, gure taldean estireno-b-butadieno-b-estireno (SBS) kopolimeroan barreiatu dira erabilitako amonio gatzarekin eraldatuz poliestireno fasera joaten direla ikusiz. Nanopartikula erdieroaleen kasuan aldiz, Yang-en taldeak amonio gatzak erabiliz, azido tiolikoekin egonkortuak dauden CdTe nanopartikulen gainazala inguratu du, partikularen gainazalean dauden azido taldeen ondorioz dauden karga negatiboen eta amonio gatzaren karga positiboen artean ematen diren elkarrekintza elektrostatikoak probestuz, horrela disolbatzaile apolarretan suspentsioak lortuz [26-29]. Nanopartikula hauekin konpositeak lortzen dituzte, polimerzazioa *in situ* (ingurunean nanopartikulak daudela) eginez.

Atal honetan azido tioglikolikoarekin egonkortuak izan diren CdSe nanopartikulak amonio gatz ezberdinekin eraldatu dira, ondoren blokezko kopolimero batean barreiatzeko. ThGA-rekin egonkortutakoak aukeratu dira hauek gainazalean talde azidoa dutelako, horrela amonio gatzekin elkarrekin dezaketelarik. Amonio gatzaren disolbagarritasun parametroa kalkulatu da, poliestireno fasearekiko afinitatea duten gatzak erabiliz. Bi amonio gatz komertzial (hexadezil benzil dimetil amonio eta trimetil hexadezil amonio kloruroa) eta laborategian sintetizaturiko bat (hexadezil binilbenzil dimetil amonio kloruro) erabili dira nanopartikulen eraldapenerako.

## 3.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

### 3.2.1. Materialak

Kadmio sulfato hidratatua ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), selenio metal hautsa (Se) eta sodio sulfitoa ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) Panreac-ek hornituak izan dira. Azido tioglikoliko (ThGA) egonkortzailea, binilbenzil kloruroa (VBC), hexadezil amina (HDA), hexadezil benzil dimetil amonio (BDHA) eta trimetil hexadezil amonio kloruro (TMAC) gatzak, Aldrich-etik lortuak izan

dira. Erabilitako poliestireno-b-polibutadieno-b-poliestireno (SBS) triblokezko kopolimero lineala, Dynasol C540 izen komertziala duena, Repsol-YPF-k utzia izan da. SBS blokeko kopolimeroaren poliestireno portzentaia 40% da masan. PS eta PB blokeen masa molekularrak ( $M_n$ ) 30.000 eta 45.000 g/mol-ekoak dira hurrenez hurren.

### 3.2.2. Sintesi prozedurak

- **Azido tioglikolikoz inguratutako CdSe nanopartikulen sintesia**

Gainazalean azido talde funtzionala duten nanopartikulen sintesia 2.2.2. atalean ikusi den prozedura jarraituz egin da.  $CdSO_4$  eta ThGA egonkortzailea dituen soluzioari  $Na_2SeSO_3$  soluzioa gehitzen zaio, pH-a doitu ondoren. Kasu honetan erabili den pH-a 9-koa izan da, aurrez egin den ikerketan tamaina egokiko eta egonkorak diren nanopartikulak lortzen direla ikusi baita. Honez gain bibliografian ere emaitza onenak eman dituen da [30-32]. Ordu betez sintesi erreakzioa 90 °C-tan utzi da eta ondoren nanopartikulak garbitu egin dira soberan dagoen ThGA egonkortzailea kentzeko. Metanola gehituz hauspearazi egin dira, ondoren zentrifugazioz bereizteko. Azkenik uretan disolbatu dira eta metanolaz hauspearazi. Prozesu hau 3 aldiz errepikatu da nanopartikulak guztiz purifikatzeko.

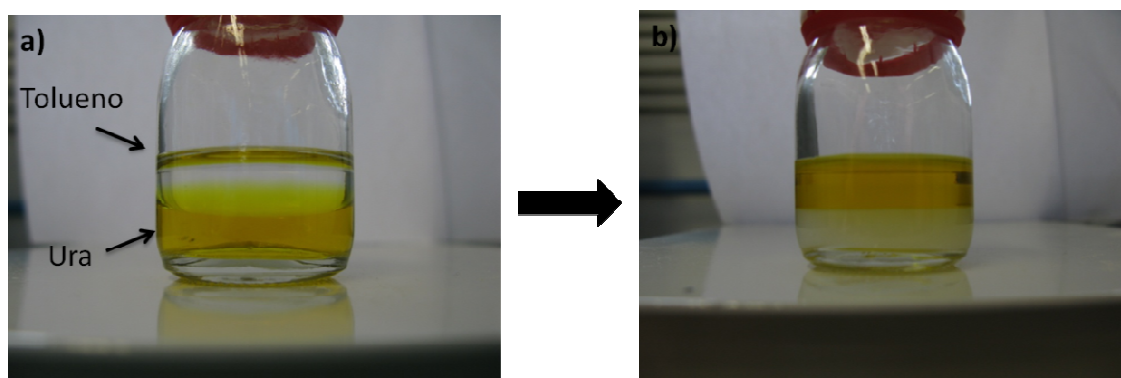
- **Hexadezil binilbenzil dimetil amonio kloruro (HVDAC) gatzaren sintesia**

HVDAC-ren sintesirako Aoyagi et al-en metodologia erabili da [33], 20 mmol (6.7 mL) HDA eta 22 mmol (3.08 mL) VBC matraze batean nahastuz eta ondoren 10 mL azetona gehituz. Nahastea 2 orduz 40 °C-tan errefluxuarekin irabiatzen mantendu da. Ondoren amonio gatzak kristaldu bitartean matrazea 0 °C-tan mantendu da, azkenik azetonaz garbitzen delarik erreakzionatu gabe geratu diren HDA eta VBC-a garbitzeko. Behin amonio gatzak garbitu denean lehortu dadin hutsunepean jartzen da.

- **Amonio gatzen bitarteko CdSe nanopartikulen gainazalaren eraldaketa**

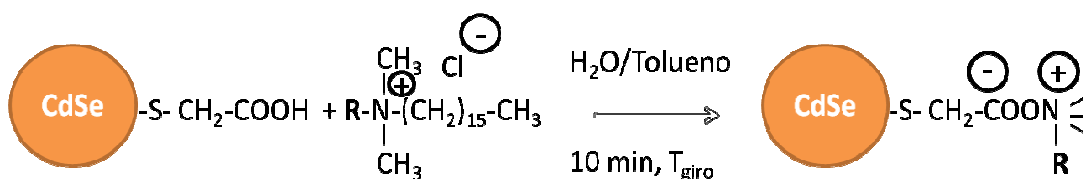
CdSe-ThGA nanopartikulen ur disoluzioari blokeko kopolimeroen egituraketan erabiltzen den disolbatzailea, toluenoa, gehitu zaio, horrela bi fase lortuz. 3.1. irudian ikus daitekeen bezala, ur faseak (behekoak) CdSe nanopartikulek ematen dioten kolorea

du, tolueno fasea gardena den bitartean. Nahasteari amonio gatza gehitzen zaio, 10 minutuz giro tenperaturan bortizki irabiatzen delarik. Denbora horren ondoren esne itxura duen nahaste bat geratzen da. Nahaste hau denbora batez uzten da, dekantazioz, bi faseak berriro banatuz. Bi faseak banatzen diren unean orain kolorea duen fasea apolarra dela ikus daiteke, hau da, toluenoa, behean gelditu den ur fasea gardena den bitartean [26-29].



3.1. Irudia. a) CdSe nanopartikulak ur fasean dispertsatuak eta b) CdSe nanopartikulak tolueno fasean dispertsatuak amonio gatzekin eraldatu ondoren

Honek CdSe nanopartikulak ur faseetik tolueno fasera pasa direla baieztatzen du. Nanopartikulak toluenotan suspentsio egonkorra osatzen dute. Ondoren toluenoa lurrindu egiten da, eta CdSe nanopartikulak urarekin garbitzen dira soberan dagoen amonio gatza garbitzeko eta izan dezaketen hezetasuna kentzeko hutsune kanpian 24 orduz lehortzen dira. 3.2. Irudiak nanopartikularen eraldatze erreakzioa azaltzen du eskematikoki erabili diren hiru amonio gatz ezberdinekin.



3.2. CdSe nanopartikularen amonio gatzekin eraldatzearen eskema, R amonio gatz bakoitzaren arabera aldatzen delarik

### **3.2.3. Karakterizazio teknikak**

Atal honetan erabili diren FTIR, eta UV-vis karakterizazio tekniken azalpenak eta baldintzak 2.2.3 atalean aurki daitezke. Haez gain, espektrofluorimetria, analisi termograbitmetrikoa eta indar atomikoen mikroskopia erabili dira.

#### Espektrofluorimetria

Espektrofluorimetria edo espektrometria fluoreszentea, lagin baten fluoreszentzia aztertzen duen espektroskopia magnetikoa da. Argi sorta bat erabiltzen da, normalean argi ultramorea, molekuletako elektroiak kitzikatzeko eta hauek energia gutxiagoko argia igortzea probokatzen du, normalean argi ikuskorra. Kitzikatutako molekulak, beste molekula batzuekin dituen elkar jotzeak direla medio, energia galduz joango da eta prozesu horretan argia igorriko du beste uhin luzeera batetara.

Espektrofluorimetria neuketak Photon Technology International etxeko Felix32 espektrofluorimetro baten bitartez burutu dira. Espektroak lortzeko CdSe nanopartikulak disolbatzaile ezberdinetan dispersatuak kuartzo kubeta estandarretan jarri dira.

#### Analisi termograbitmetrikoa (TGA)

TGA-ren bidez denborarekiko eta tenperaturarekiko laginaren masan ematen diren aldaketak azter daitezke. TGA makurrak edo termogramak bakarrak eta bereizgarriak dira sistema bakoitzarentzat, abiadura eta tenperatura tarte ezberdinetan ematen diren erreakzio fisiko-kimikoen ondorioz. Kasu honetan TGA azterketak 25 eta 600 °C artean egin dira, 10 °C/min-tako berotze abiadura batean eta 5 mg inguruko laginak erabiliz, nitrogenoz asetutako ingurunean. Horretarako Mettler Toledo TGA/SDTA851 gailua erabili da.

#### Indar atomikozko mikroskopia (AFM)

AFM-aren bidez laginaren topografia lortu daiteke, mikroskopiaok duen punta zorrotz edo koniko baten eta laginaren artean ematen diren elkarrekintzak neurtuz. Elkarrekintza indar hauek mota ezberdinetakoak izan daitezke, hala nola, van der Waals indarrak, elektrostatikoak, magnetikoak... Mikroskopiaok hiru modu ezberdin



ditu lan egiteko: kontaktuan, *tapping* edo aldizkako kontaktuan eta ez kontaktuan. Lan honetan *tapping* modua (TM) erabili da, altuera edo topografia eta fase diferentzia irudiak batera lortuz. AFM irudiak 75 kHz-ko maiztasun erresonantzia duen fosforoz dopatutako punta/kantileberdun Nanoscope IIIa Multimode (Digital Instruments) mikroskopioaren bitartez lortu dira, giro tenperaturan lan eginez. Ekorketak 0.7 eta 1.2 Hz/s tartean egin dira, lerroko 512 ekorketa eginez eta puntaren erradioa 10 nm-z azpikoa izanik.

### **3.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA**

Azido tioglikolikoaz inguratutako nanopartikulen gainazala funtzionalizatzeko erabili diren amonio gatzak 3.1. taulan ikus daitezke. Beraien aukeraketarako, lehen aipatu den bezala, disolobagarritasun parametroa erabili da. TMAC, BDHA eta HVDAC gatzentzat 19.2, 19.3 eta 19.1-ko balioak lortu dira hurrenez hurren, poliestirenoarentzat 18.9-koa lortu delarik. Honez gain, amonio gatzetako batek estireno taldea du (HVDAC) eta beste batek berriz benzilo taldea (BDHA). Estireno eta benzilo talde hauek CdSe nanopartikulek poliestirenoarekiko afinitate handiagoa izan dezaten aukeratu dira. Horrela blokezeko kopolimeroan poliestireno fasean barreiatuko dira eraturiko nanokonpositeetan. Erabili diren amonio gatz ezberdinekin egin den gainazalaren eraldapenaren baieztapena gatz bakoitzarentzako FTIR eta TGA-ren bitartez aztertuko da. Propietate optikoak neurtzeko berriz, UV-vis eta fotoluminiszentzia neurketak erabili dira. Azkenik AFM neurketen bidez blokezeko kopolimeroarekin eraturiko konpositeen morfologia aztertu da.

#### **3.3.1. Gainazalaren eraldapenaren baieztapena FTIR bitartez**

Atal honetan, hiru amonio gatz presentzia baieztatuko da nanopartikulen gainazalean, FTIR espektroen azterketaren bitartez, gatz bakoitzak dituen infragorri espektroko banda esanguratsuenak analizatuz. Honez gain bandek talde funtzional ezberdinen elkarrekintzen ondorioz jasan ditzaketen desplazamentuak ere aztertuko dira

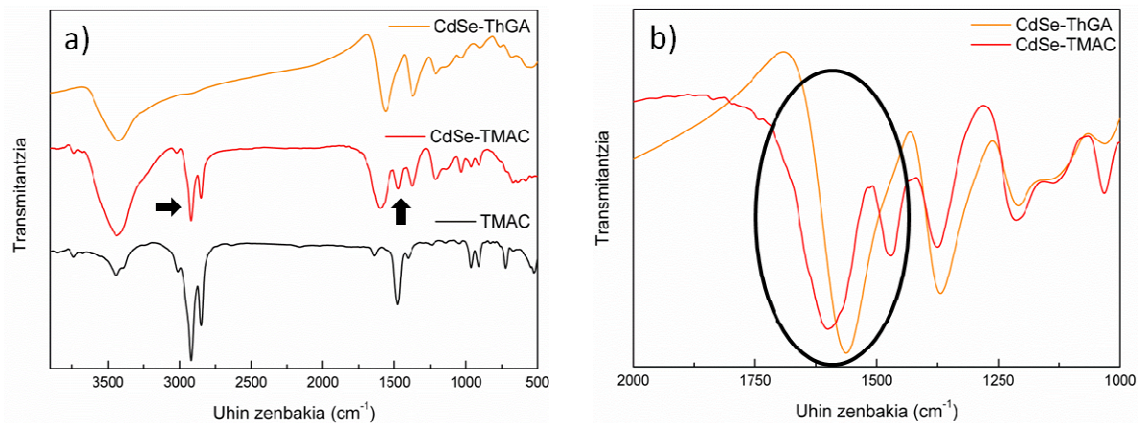
AMONIO GATZA	EGITURA KIMIKOA
<p>Trimetil hexadezil amonio kloruroa (TMAC)</p>	
<p>Hexadezil benzil dimetil amonio kloruroa (BDHA)</p>	
<p>Hexadezil binilbenzil dimetil amonio kloruro (HVDAC)</p>	

3.1. Taula. Erabili diren amonio gatzen egitura kimikoa

- **Trimetil hexadezil amonio kloruroa (TMAC)**

Lehenago ikusi den bezala, TMAC amonio gatzak hidrokarburo kate luze bat eta hiru metilo talde ditu. Disolbagarritasun parametroa poliestirenoaren antzekoa denez eraldatzaile egokitzat hartu da. 3.3a irudian ikus daiteken bezala FTIR bitartez amonio gatzaren presentzia baieztatu da. FTIR irudian gainazalean ThGA duten nanopartikulak, TMAC amonio gatza duten nanopartikulak eta TMAC amonio gatzaren absortzio espeketroak agertzen dira. Amonio gatzarekin eraldatuak dauden partikulen kasuan, ThGA tiol egonkortzailearen eta TMAC amonio gatzaren absortzio banda bereizgarriak agertzen direla ikus daiteke. Aurrez ikusi den bezala, ThGA egonkortzailearen kasuan COO<sup>-</sup>-en tentsio bibrazio simetrikoa (1570 cm<sup>-1</sup>) eta asimetrikoa (1380 cm<sup>-1</sup>) agertzen dira banda bereizgarri moduan. CdSe nanopartikulak TMAC amonio gatzaz eraldatzen direnean, gatzari dagozkion banda bereizgarriak azaltzen dira: 1455 cm<sup>-1</sup> inguruan CH<sub>2</sub> taldeen flexio bibrazioari dagokiona, eta 2930-2830 cm<sup>-1</sup> tartean dauden tentsio bibrazio asimetriko eta simetrikoei dagozkien bandak. Honez gain, 3.3b irudian

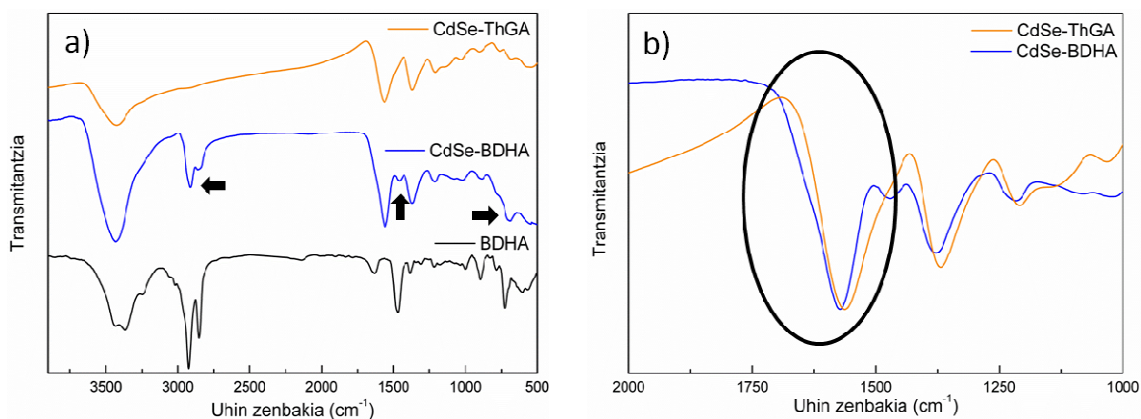
azaltzen den handitzean,  $\text{COO}^-$  taldearen bandak posizio aldaketa txiki bat jasan dutela ikus daiteke, balio altuagoetara mugituz. Aldaketa hau amonio gatzekin dituzten elkarrekintza elektrostatikoen ondorio da.



3.3. Irudia. a) CdSe-ThGA, CdSe-TMAC nanopartikulen eta TMAC amonio gatzaren FTIR espektroak eta b) CdSe-ThGA eta CdSe-TMAC nanopartikulen espektroen handitzea 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  tartean

- **Hexadezil benzil dimetil amonio kloruroa (BDHA)**

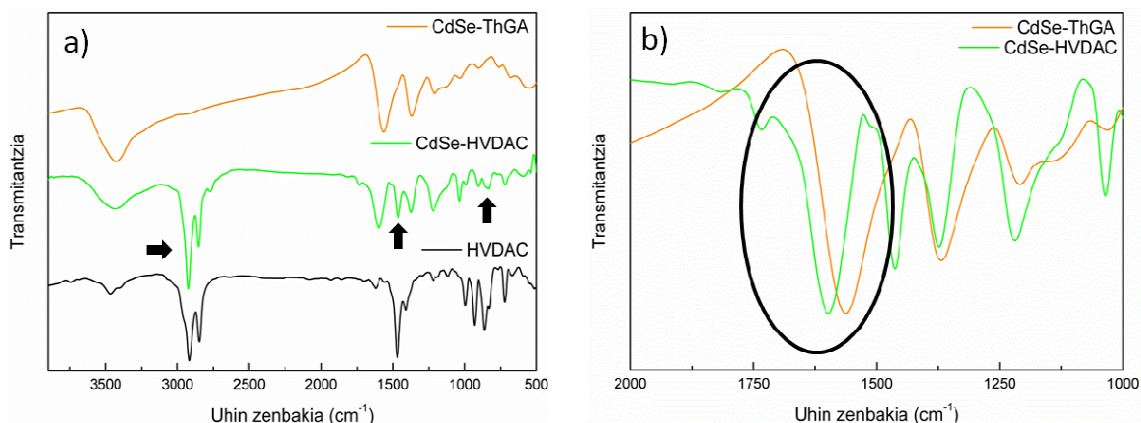
BDHA amonio gatzaren kasuan, bereizgarriak diren FTIR bandak eraztun aromatikoarenak dira. Horrela, 3.4a irudiko BDHA-ren espektuan ikusi daitezke eraztuneko karbono arteko loturen planoko tentsio bibrazioak ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ) eta eraztuneko C-H taldeen planoz kanpoko lotura bibrazioak ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ). Amonio gatzarekin inguratuak dauden nanopartikulen espektuan, eraztuneko C-C loturen planoko tentsio bibrazioen eta eraztuneko C-H taldeen planoz kanpoko lotura bibrazioen bandak ikus daitezke horrela BDHA-ren presentzia baieztatuz.  $1600 \text{ cm}^{-1}$  inguruan kokatua egon behar luken eraztuneko C-C loturen planoko tentsio bibrazioen banda berriz ez da ikusten,  $\text{COO}^-$ -en tentsio bibrazio simetrikoaren banda gainezartzen baitaio. Honez gain,  $2930\text{-}2830 \text{ cm}^{-1}$  tartean dauden tentsio bibrazio asimetriko eta simetrikoei dagozkien bandak amonio gatzaren kate karbonatu luzea dela eta handiagoak agertzen direla ikusi da. Kasu honetan, 3.4b irudiak azaltzen duen bezala,  $\text{COO}^-$ -en tentsio bibrazio simetrikoaren bandaren desplazamentua oso txikia da TMAC gatzaren kasuan ikusi denarekin alderatuta, baina desplazamentu txiki bat ikus daiteke.



3.4. Irudia. a) CdSe-ThGA, CdSe-BDHA nanopartikulen eta BDHA amonio gatzaren FTIR espektroak eta b) CdSe-ThGA eta CdSe-BDHA nanopartikulen espektroen handitzea 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  tartean

- **Hexadezil binilbenzil dimetil amonio kloruroa (HVDAC)**

CdSe nanopartikulak funtzionalizatzeko eta disolbatzaile apolarretan dispersio onak lortzeko erabili den hirugarren eta azken amonio gatza HVDAC-a da. Kasu honetan ere, BDHA-arenean bezala, FTIR banda bereizgarriak eraztun aromatikoarenak dira (3.5. irudia).



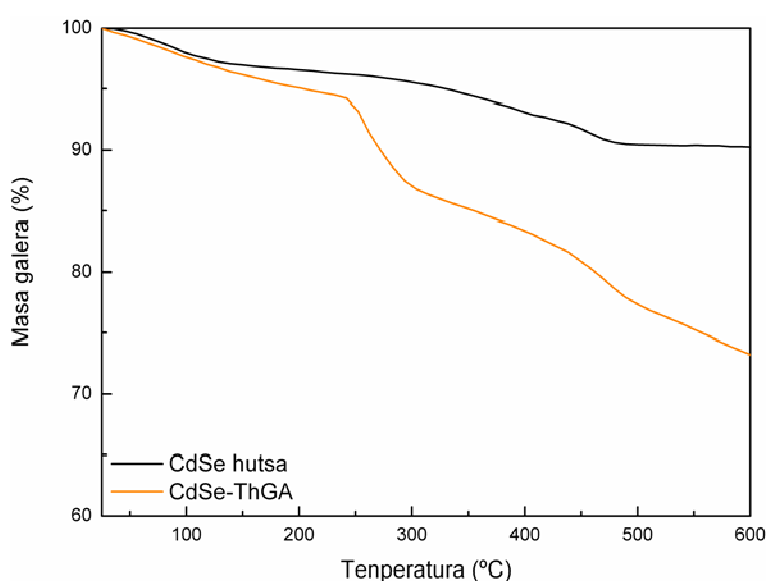
3.5. Irudia. a) CdSe-ThGA, CdSe-HVDAC nanopartikulen eta HVDAC amonio gatzaren FTIR espektroak eta b) CdSe-ThGA eta CdSe-HVDAC nanopartikulen espektroen handitzea 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  tartean

Honez gain lotura bikoitza ere badugu, eraztun aromatikoa *para* posizioetan ordezkaturik dagoelarik. Honela, aurrez aipatu diren eraztuneko karbono arteko loturen planoko tentsio bibrazioez ( $1600 \text{ cm}^{-1}$  eta  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ) gain, orain eraztuneko C-H

taldeen planoz kanpoko lotura bibrazioak  $850\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  tartean kokatuak daude, eraztun aromatikoak bi ordezkapen baititu. Gainera, lotura bikoitzaren  $1600\text{ cm}^{-1}$  inguruko C=C tentsio bibrazioa eta planoz kanpoko bibrazioak ikus daitezke,  $990$  eta  $910\text{ cm}^{-1}$ -tan, binilo taldearen ezugarri. CdSe-HVDAC nanopartikulen kasuan ez dira amonio gatzaren banda guztiak azaltzen, batzuk aurrez partikularen gainazalean dagoen ThGA-ren bandek gainezartzen baitituzte, aurrez ikusi den bezala. Hala ere, eraztuneko C-C loturen planoko tentsio bibrazio ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) eta lotura bikoitzaren planoz kanpoko bibrazio bandak ( $990$  eta  $910\text{ cm}^{-1}$ ) ikus daitezke. Honez gain  $720\text{ cm}^{-1}$ -ean lau  $\text{CH}_2$  talde jarraian izatearen bibrazio konbinatuaren banda ikus daiteke, beste bi gatzaren kasuan bezala, kate karbonatu luzearen presentzia baieztatuz.

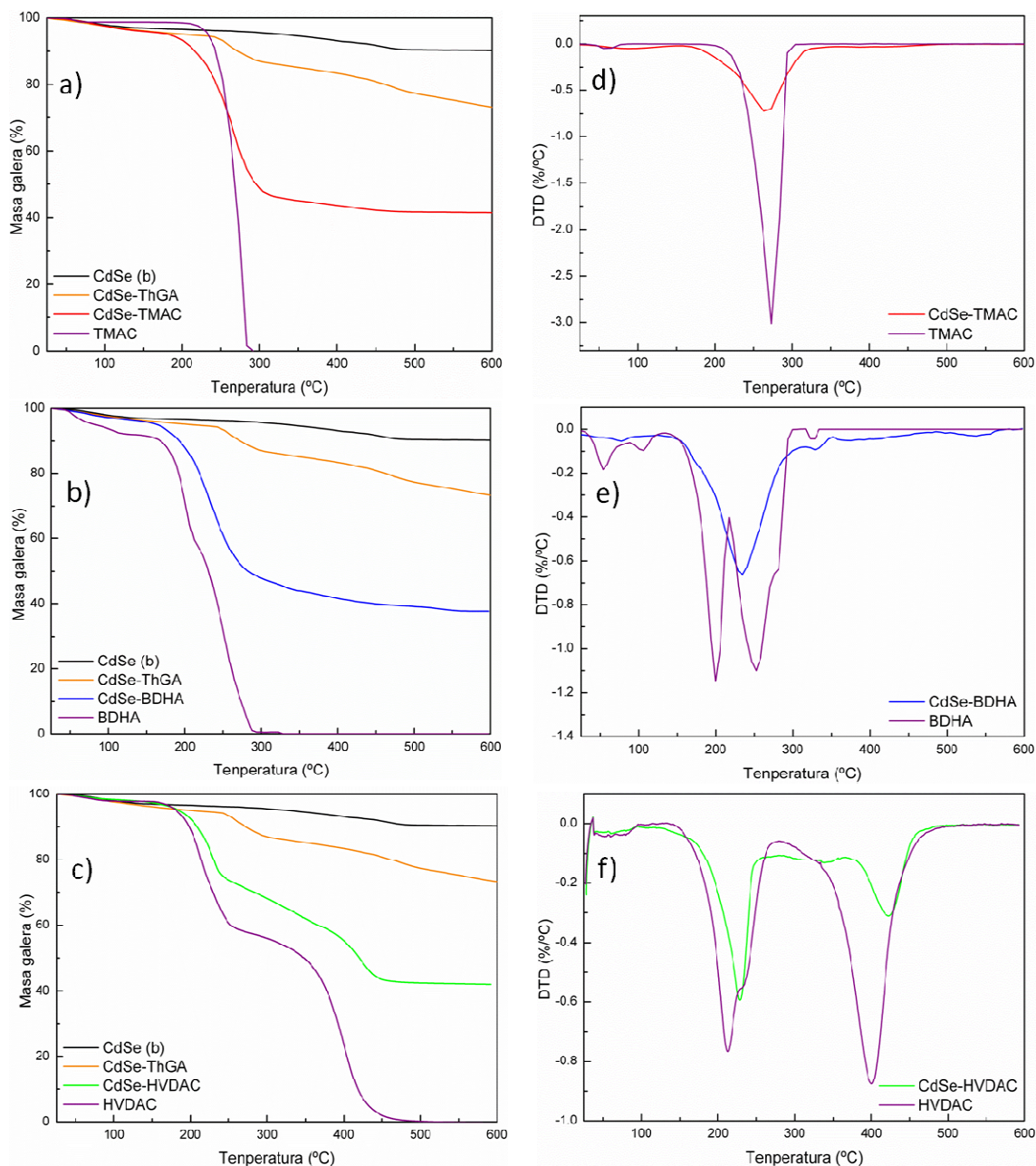
### 3.3.2. Funtzionalizaturiko CdSe nanopartikulen azterketa termograbitmetrikoa

Amonio gatz ezberdinekin funtzionalizatuta dauden CdSe nanopartikulen azterketa termograbitmetrikoa ere burutu da gatzaren presentzia baieztatzeko. Kasu guztietan amonio gatzik gabeko CdSe nanopartikulak, eraldatutako nanopartikulak eta amonio gatz purua konparatu dira. CdSe-ThGA nanopartikulen kasuan,  $200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$  artean azido tioglikolikoari dagokion  $20\%$ -ko masa galera ikus daiteke 3.6 irudian.



3.6. Irudia. CdSe hutsa eta CdSe-ThGA nanopartikulen termogramak

Honekin batera inongo egonkortzailerik gabe eta sintesi parametro berdinetan sintetizatutako (Cd:Se 2:1 eta pH 9) nanopartikulen termograma, hau da CdSe hutsa (CdSe(b) bezala izendatuko dena), ere ikusten da biak alderatzeko, CdSe hutsek ia erorketarik ez dutela ikusiz.



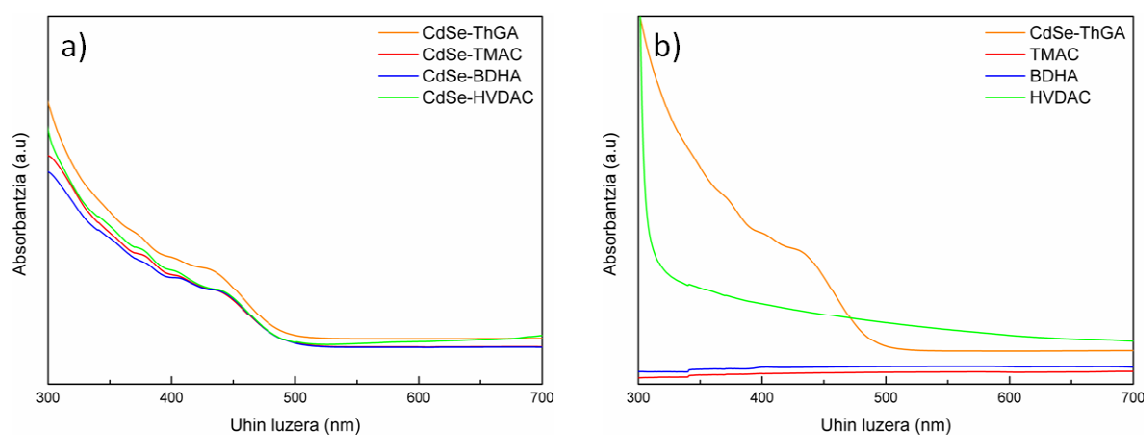
3.7. Irudia. a) TMAC, b) BDHA eta c) HVDAC amonio gatzekin eraldatutako CdSe nanopartikulen termogramak, amonio gatz hutsarekin, CdSe-ThGA eta CdSe (b) nanopartikulen termogramekin batera. d) TMAC, e) BDHA eta f)HVDAC amonio gatzekin eraldatutako CdSe nanopartikulen eta amonio gatz hutsen termogramen deribatua

CdSe nanopartikulak amonio gatz ezberdinekin eraldatzean lorturiko termogramak 3.7 irudian daitezke. Amonio gatzak degradazio termikoaren ondorioz masa galera duen zonaldean, CdSe nanopartikula eraldatuek ere masa galera erakusten dute (a, b eta c termogramak). Honez gain 3.7 (d,e,f) irudietan ikus daitezkeen termogramen deribatuek erakusten duten bezala, amonio gatzaren masa galera honek BDHA eta HVDAC gatzaren kasuan aldaketak izan ditu. Lehenengoaren kasuan gatz hutsak bi galera dituen bitartean, nanopartikulekin batera dagoenean galera bakarra du aurrekoaren erdipuntuan. HVDAC-ren kasuan berriz, galera gradu batzuk desplazatu da tenperatura altuagoetara. Honek nanopartikulen eta amonio gatzaren arteko elkarrekintzak eman direla baieztatzen du. TMAC amonio gatzaren kasuan berriz, ez da aldaketarik ikusi. Honez gain amonio gatzaren portzentaia, hiru kasuetan, masan 50% inguruan dagoela ikusi da.

### 3.3.3. Propietate optikoak

#### 3.3.3.1. UV-vis karakterizazioa

CdSe nanopartikulen eraldapenaren ondoren, hiru kasuetan lortzen den ultramore absorptzio banda berdina dela ikus daiteke, 3.8a irudian agertzen den bezala. Beraz, amonio gatz ezberdinek nanopartikularen absorptzioan eraginik ez dutela esan daiteke.

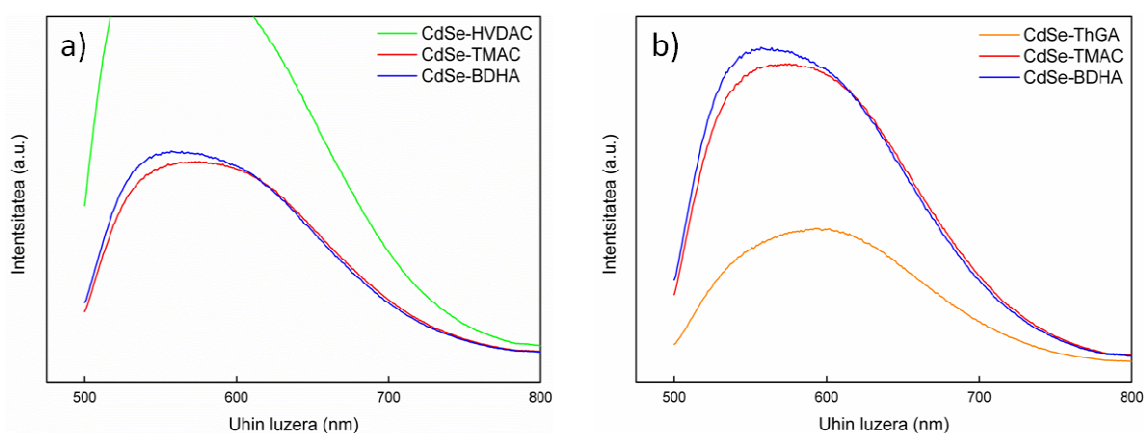


3.8. Irudia. a) CdSe-ThGA, CdSe-TMAC, CdSe-BDHA eta CdSe-HVDAC nanopartikulen absorptzio espektroak eta b) CdSe-ThGA nanopartikulen eta TMAC, BDHA eta HVDAC amonio gatzaren absorptzio espektroak toluenotan

Amonio gatz/tolueno disoluzioak prestatu dira CdSe nanopartikulekin alderatzeko eta hiru amonio gatzek, 500 nm inguruan CdSe nanopartikulek absorbatzen duten tartean absorzio bandarik ez dutela ikus daiteke, 3.8b irudia. Amonio gatzarekin funtzionalizatu aurretik eta ondoren lortzen diren absorzio banden artean alde txiki bat dagoela ikus daiteke, nahiz eta ia berdinak izan. Hala ere, nanopartikula hauek hain txikiak izanik (2-4 nm artean), ingurunearekin kontaktuan dagoen gainazal azalera oso handia da, eta horrela ingurunean eman daiteken edozein aldaketa txiki propietateengan eragina izan dezake. Kasu honetan, nanopartikulak dispersatuak dauden ingurunea ura bezalako disolbatzaile polar batetatik toluenoa bezalako disolbatzaile apolar batera pasatzen da, hau izan daitekelarik aldaketa txiki honen arrazoia. Bestalde, UV-vis neurketen bitartez, CdSe nanopartikulak amonio gatzekin eraldatzean ematen den fase transferentziaren (uretatik toluenora) ondoren, ur fasean ez dela nanopartikularik gelditu baieztatu da, hemen agertzen ez diren UV-vis espektroetan ez delarik inongo absorptziorik ikusten.

### 3.3.3.2. Fotoluminiszentzia neurketak

Fotoluminiszentziari dagokionez, 3.9. irudian azaltzen den bezala, emisio bandaren posizioa nahiko konstante mantendu dela ikus daiteke amonio ezberdinekin egin diren eraldapenentan, tamaina konstante mantentzen denaren beste froga bat ematen duelarik.



3.9. Irudia. a) CdSe-TMAC, CdSe-BDHA eta CdSe-HVDAC nanopartikulen fotoluminiszentzia espektroa eta b) ur inguruneke CdSe-ThGA eta tolueno inguruneke CdSe-TMAC eta CdSe-BDHA nanopartikulen fotoluminiszentzia espektroa



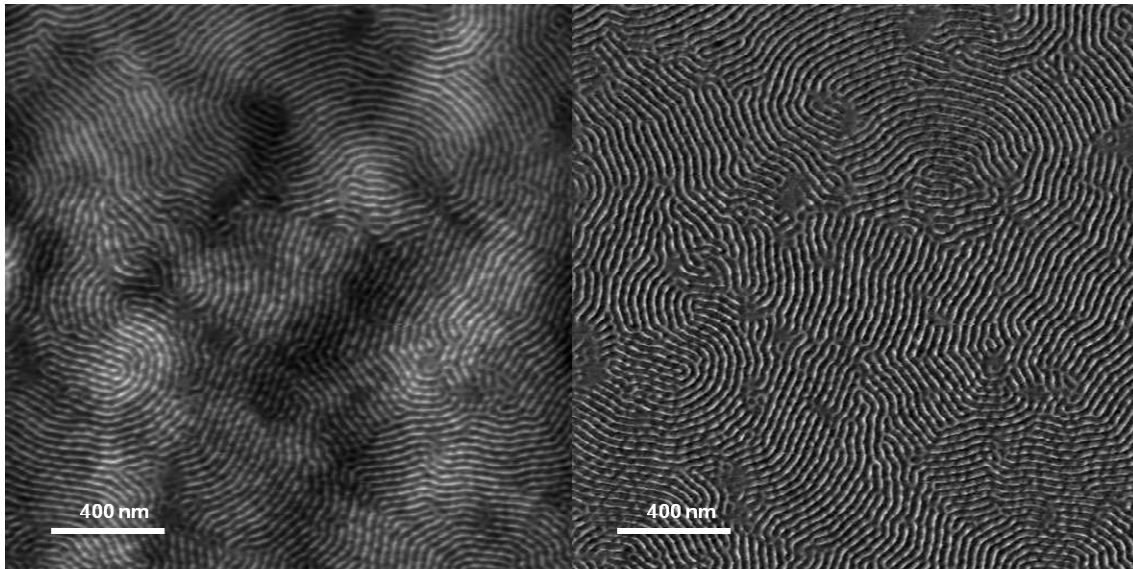
Honez gain, TMAC eta BDHA-ren kasuan emisio intentsitateak antzekoak direla ikus daiteke. HVDAC-ren kasuan berriz, emisioaren intentsitatearen handitzea ikusten da eskalaz kanpo irten arte. Intentsitate handitze honen arrazoia gainazalean dauden lotura bikoitzen presentzian egon daiteke. CdSe-ThGA nanopartikulekin konparatuz, zeintzuk ur ingurunean dispertsatuak aurkitzen diren, toluenotan dispertsatuak dauden amonio gatzekin modifikatutako nanopartikulen kasuan, intentsitatea handitu egin dela ikus daiteke 3.9b irudian. Honen arrazoia disolbatzaile aldaketan egon daiteke: toluenotan uretan baino ezpurutasun gutxiago egon daitezke, hauek CdSe nanopartikulen gainazalarekin elkarrekin dezaketelarik, intentsitatea txikituz [34,35]. Toluenotan amonio gatzak bakarrik jarritz gero suspentsioan emisio bandarik ez dagoela ikusi da, honek tolueno disoluzioan nanopartikulen presentzia baieztatzen duelarik. Honez gain, UV-vis-en kasuan bezala, fase transferentzia ondoren uretan nanopartikularik geratu ez dela zihurtatzeko ere fotoluminiszentzia neurketak egin dira. Ur soluzioek emisio bandarik ematen ez dutela ikusi da hemen azaltzen ez diren espektroetan, ur fasean CdSe nanopartikularik ez dagoela baieztatuz, denak tolueno fasera transferituak izan direlarik.

#### **3.3.4. Nanokonpositeen eraketa eta analisi morfologikoa**

Behin toluenotan CdSe nanopartikulen dispertsio onak lortu direlarik, hauek blokezko kopolimeroei gehituz nanokonposite nanoegituratuen prestaketarekin jarraitu da. Horretarako, amonio gatzekin eraldatuak dauden CdSe nanopartikulak gehitzen zaizkio SBS blokezko kopolimero eta toluenoz osaturiko soluzioari. Hiru amonio gatzek kasuan 5% masan gehitu zaio blokezko kopolimeroarekiko. Soluzio hau bi orduz sonikatzen da, AFM-rako lagina prestatzeko disoluzioaren tanta bat *casting* teknikaren bitartez beira euskarri batean jartzen delarik.

Erabilitako SBS blokezko kopolimeroarekin egin diren aurretiko lanei so eginez, kopolimeroaren nanoegituraketa lortzeko 102 °C-tan mantendu dira laginak 24 orduz, hutsunezko labean eta beste 24 orduz giro tenperaturan [36]. 3.10. irudiak erakusten duenez, kopolimero hutsaren kasuan mikrofase banaketa dela eta egituratze lamelar bat lortzen da, non poliestireno eta polibutadieno lamelen lodiera 30 nm ingurukoa

den.

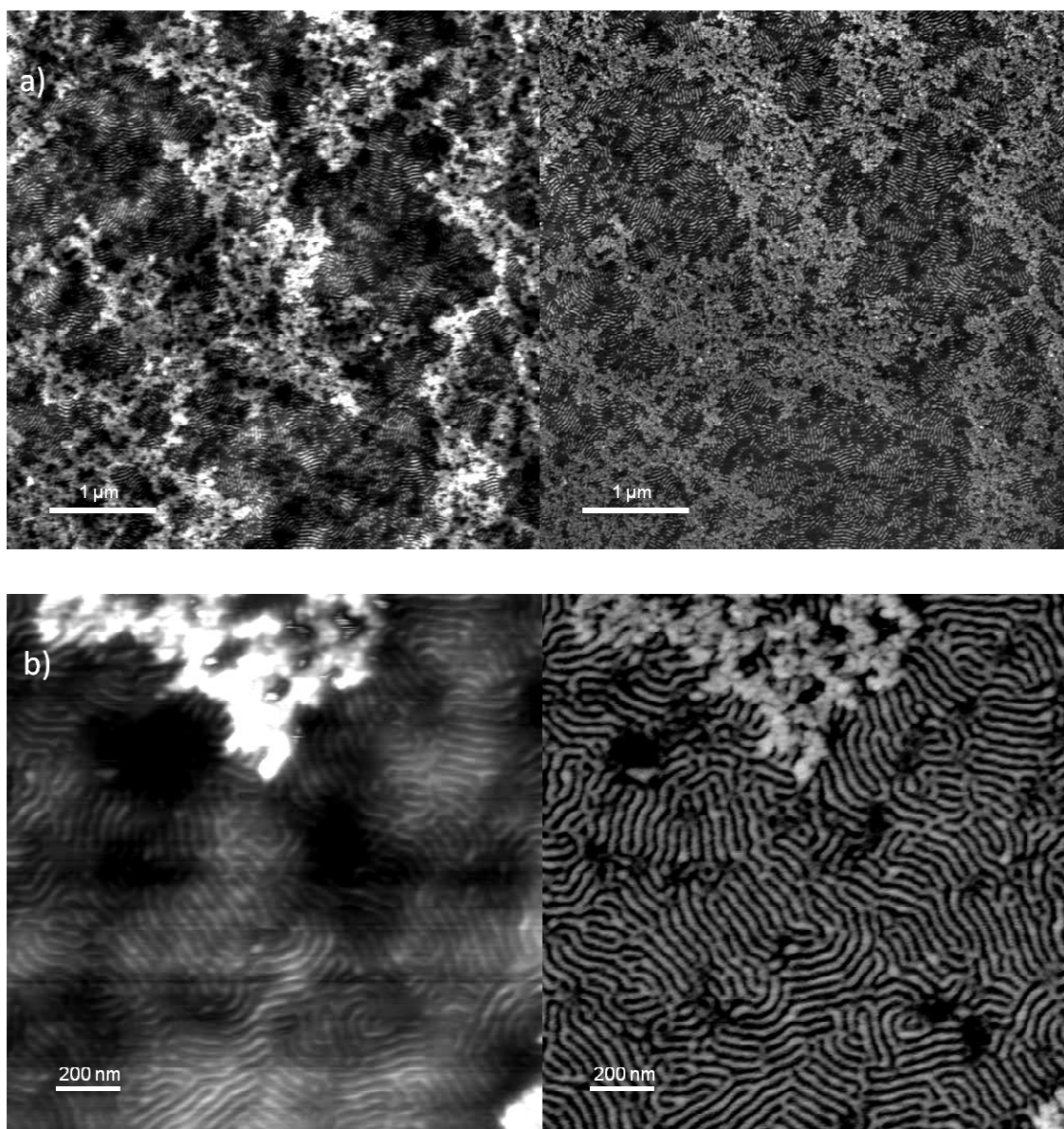


3.10. Irudia. SBS blokezko kopolimeroaren AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak

AFM-ko fase irudian beltzez ikusten den kopolimeroaren fasea polibutadienoari dagokio eta fase zuria berriz poliestirenoari. Hau poliestirenoa giro tenperaturan zurrunagoa delako da, bere beira trantsizio tenperaturaren ( $T_g$ ) azpitik egonik. Polibutadienoa, berriz, giro tenperaturan bere  $T_g$ -aren gaineratik dago, fase biguina eratzen duelarik.

3.11. irudian TMAC amonio gatzarekin eraldatutako CdSe nanopartikulen gehitzearekin lortutako nanokonpositeen morfologiak ikus daitezke. SBS blokezko kopolimeroaren egitura lamelarra mantentzen da baina aglomeratu handiak ikusten dira. Aglomeratu hauek blokezko kopolimeroaren gainetik kokatuak daudela dirudi. Horrela, esan daiteke nanopartikulak ez daudela kopolimeroan zehar barreiatuak, amonio gatzekin funtzionalizatutako nanopartikulek osatutako fase banatu bat ikusten delarik aglomeratuak osatzen. 3.11b irudian ikus daiteken haunditzean argi ageri da egiturazioko lamelak aglomerazioaren alde batetik sartu eta bestetik irteten direla, azpitik jarraituko balute bezala. Nahiz eta disolbagarritasun parametroen arabera, amonio gatzaren afinitatea poliestirenoarekiko ona izan, argi dago ez dela nahasten blokezko polimeroko poliestireno fasearekin, kopolimeroaren eta amonio gatzekin

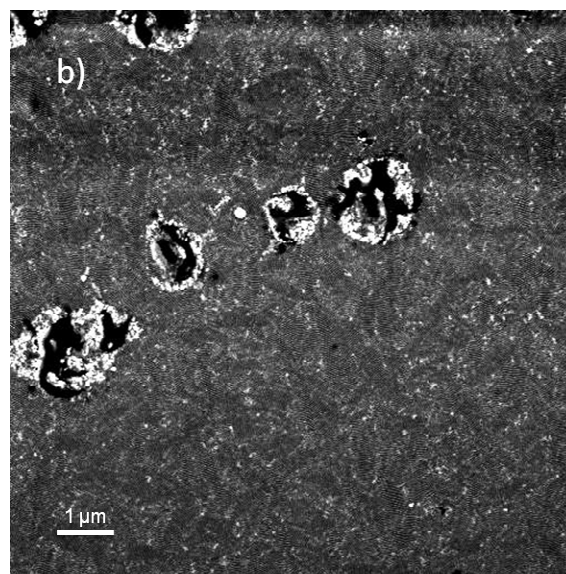
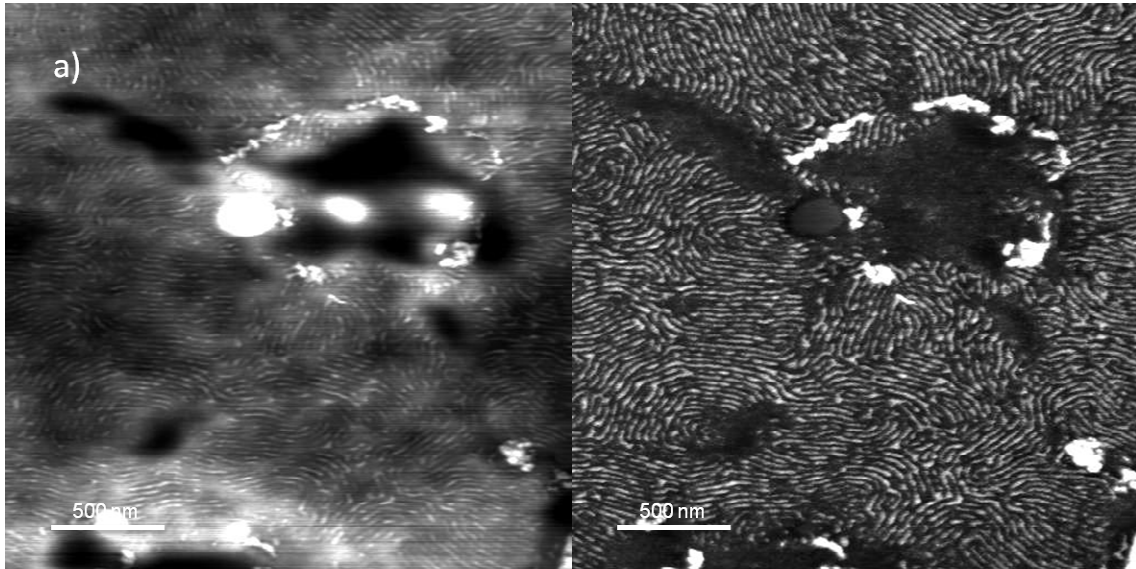
funtzionalizatutako fasearen arteko fase banaketa emanez.



3.11. Irudia. CdSe-TMAC/SBS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudien handitzea

HVDAC-ren kasuan ere TMAC amonio gatzarekin aurrez ikusi denaren antzeko portaera ikusten da, 3.12. irudian agertzen den bezala. SBS blokeko kopolimeroaren egitura lamelarra mantentzen dela ikusten da baina kasu honetan, TMAC amonio gatzarenean ez bezala, ez du ematen ikusten diren aglomeratuak egituraren gainetik kokatuak daudenik, aglomeratu hauek kokatuak dauden zonaldeetan egituraketa apurtuz baizik. TMAC amonio gatzaren kasuan amonio gatzarekin funtzionalizatutako nanopartikulek

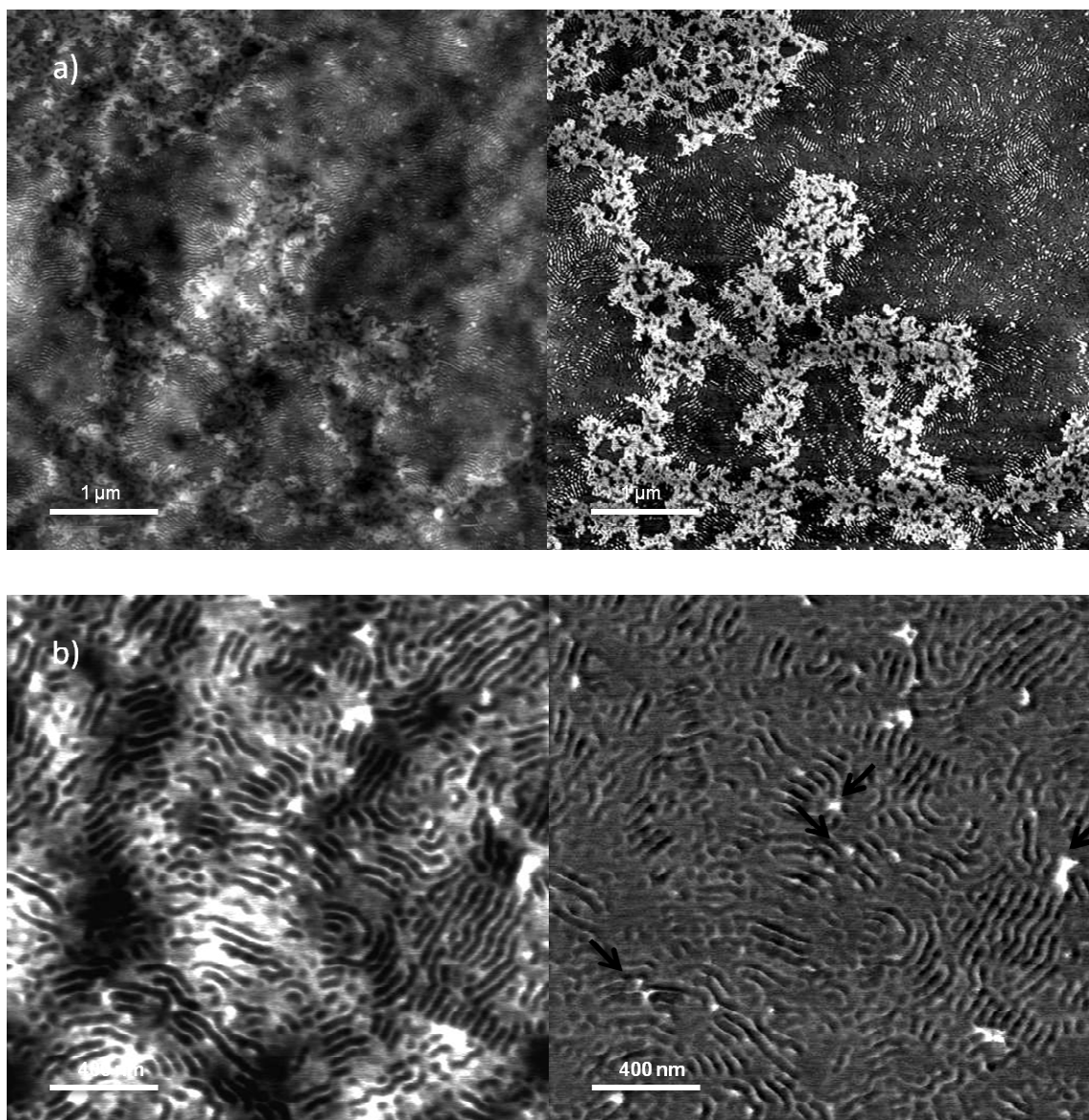
osatzen duten fasea edo aglomeratuak handiagoak dira HVDAC-ren kasuan baino, non ikusten diren aglomeratuak txikiagoak diren eta dispersatuagoak dauden.



3.12. Irudia. a) CdSe-HVDAC/SBS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) gainazal zabalagoa erakusten duen AFM fase irudia

Azkenik, BDHA amonio gatzarekin modifikatutako nanopartikulekin lortutako konpositeen morfologiak ikus daitezke 3.13 irudian. Kasu honetan, SBS blokeko kopolimeroaren egitura lamelarra ez da mantendu aurreko kasuetan bezala.

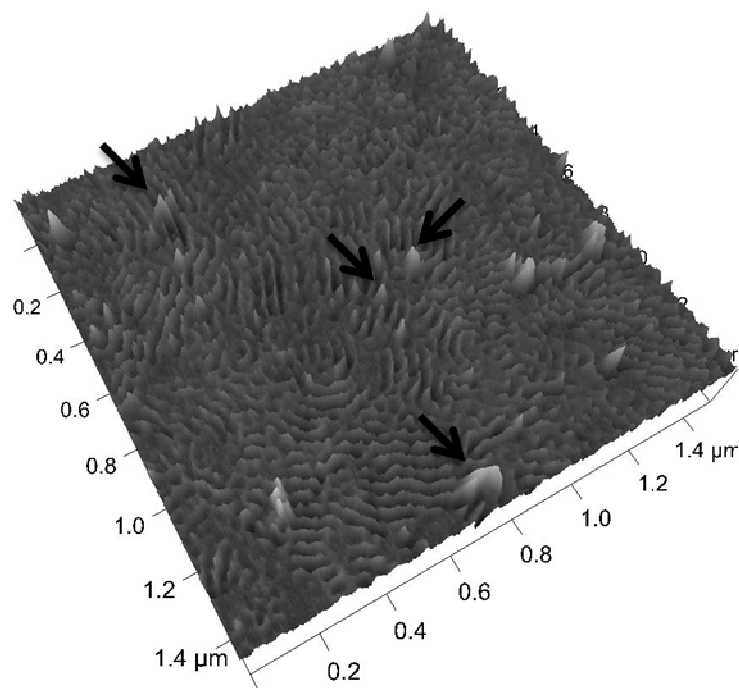
Oraingoan egitura lamelarririk gabeko zenbait zonalde ikus daitezke, kopolimeroaren egitura lamelarraren garapena zerbaitek oztopatuko balu bezala. TMAC amonio gatzaren kasuan ikusten ziren aglomeratu handiak ere ikus daitezke. Honez gain, amonio gatzekin funtzionalizatutako nanopartikulak hobeto dispersatuak dauden zonalde batzuk ere ageri dira, non puntu zuri batzuk ikusten diren lameletan kokatuak.



3.13. Irudia.a) CdSe-BDHA/SBS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) fase irudiaren handitzea

Puntu zuri hauek BDHA amonio gatzaz inguratuak dauden CdSe nanopartikulak izan daitezke. 3.14. irudiak erakusten duen 3D irudian puntu hauek blokezko

kopolimeroaren poliestireno fasean kokatuak daudela ikus daiteke eta nola puntu hauek, fase irudian, polimeroa baino gogorragoak diren. 3.13b irudian geziz seinalaturik dauden puntuak 3D irudian ere horrela daude, kopolimero fasea baino gogorragoak direla ikusiz. Dena den, aglomeratuak oso handiak dira, TMAC gatzaren kasuan bezala, kopolimeroaren gainetik daudela diruditelarik.



3.14. Irudia. 3.13b fase irudiaren 3D irudikapena

### 3.4. ONDORIOAK

CdSe nanopartikulen ur ingurunekeo sintesiaren parametro ezberdinak aztertuz sintesia optimizatu ondoren, atal honetan ThGA-rekin egonkortuta dauden nanopartikulak amonio gatz ezberdinekin funtzionalizatu dira, horrela disolbatzaile ez polarretan dispertsatu ahal izateko eta SBS blokeko kopolimeroari gehituz nanokonposite egituratuak lortzeko.

CdSe nanopartikulen gainazala amonio gatzekin eraldatzeko, ThGA egonkortzailearen presentzia dela eta, negatiboki kargatutako nanopartikulen gainazalaren eta positiboki kargatutako amonio gatzaren arteko elkarrekintza elektrostatikoak erabiltzen dira.

FTIR eta TGA neurketen bitartez amonio gatz ezberdinen presentzia baieztatu da CdSe nanopartikulen gainazalean. Honez gain, FTIR bandetan antzematen diren desplazamendu batzuk eta nanopartikulen azaleran dauden amonio gatzaren termogrametako desplazamenduak nanopartikularen gainazaleko talde funtzionalaren eta amonio gatzaren arteko elkarrekintzak baieztatzen ditu.

UV-vis neurketek erakutsi dute funtzionalizazioak ez duela eragiten nanopartikularen tamainan, ezta absorzio propietateetan ere. Honez gain fotoluminiszentzia neurketen bitartez emititzen duten uhin luzeran aldaketarik ez dagoela ere ikusi da. HVDAC gatzaren kasuan emisio intentsitatearen handitze bat ikusi da, nanopartikularen gainazalean geratzen diren lotura bikoitzak direla eta. Nanopartikulen propietate optikoak eraldapenaren ondoren mantendu egiten dira beraz.

Toluenoa bezalako disolbatzaile ez polarretan amonio gatzekin funtzionalizatutako CdSe nanopartikulen suspentsio oso egonkorak lortu dira. Ondoren, SBS blokezko kopolimeroari nanopartikulak gehitu zaizkio, nanokonposite egituratuak lortzeko helburuarekin.

AFM bidez ikusi da, nahiz eta suspentsio egonkorak lortu, blokezko kopolimeroan CdSe nanopartikulen barreiatze on bat ez dela lortzen. TMAC eta HVDAC amonio gatzaren kasuan SBS kopolimeroaren egitura lamelarra mantentzen dela ikusi da baina aglomeratu handiak agertzen dira, blokezko kopolimeroaren faseatik banatuta TMAC-en kasuan (egitura lamelarrean eraginik izan gabe) eta kopolimeroaren fasean HVDAC-renean (egitura lamelarra apurtuz). BDHA amonio gatzaren kasuan berriz, SBS blokezko kopolimeroa ez dela erabat egituratzen ikusi da, nanopartikulen presentziak kopolimeroaren egituratzean eragin handia duelarik. Ez dute kopolimeroa egituratzen uzten. Hala ere, amonio gatz/CdSe fasearen aglomeratu handiekin batera hobeto barreiatuak dauden puntu zuri batzuk azaltzen dira, zeintzuk amonio gatzekin funtzionalizatutako nanopartikulak izan daitezkeen. Esan daiteke barreiatze partziala lortu dela zonalde batzuetan baina ezegokia denean.

Ondorio nagusi bezala esan daiteke CdSe nanopartikulen funtzionalizazio egoki bat lortu dela disolbatzaile ez polarretan suspentsio egonkorak izateko, baina ez dela lortu nanopartikulen barreiatze egoki bat SBS blokezko kopolimeroan, egituratutako

nanokonposite bat lortzeko. Amonio gatzen bidezko eraldapena ez da nahikoa, beraz. Horregatik, hurrengo ataletan PS kateen *brush*-ak itsatsiko dira nanopartikulen gainazalean, SBS kopolimeroan beraien dispertsioa hobetzeko asmoz.



### 3.5. BIBLIOGRAFIA

- [1] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, J.J. Eisler, M.G. Bawendi, *Science* (2000) **290**, 314
- [2] K. Jacobs, D. Zaziski, E.C. Scher, A.B. Herhold, A.P. Alivisatos, *Science* (2001) **293**, 1803
- [3] A.P. Alivisatos, *Science* (1996) **271**, 933
- [4] Z. Tang, N.A. Kotov, M. Giersig, *Science* (2002) **297**, 237
- [5] M. Mirnal, L. Brus, *Acc. Chem. Res.* (1999) **32**, 407
- [6] S. Kim, M.B. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) **125**, 14652
- [7] H. Skaff, K. Sill, T. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**, 11322
- [8] J. Lee, V.C. Sundar, H.R. Heine, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, *Adv. Mater.* (2000) **12**, 1102
- [9] M. Han, X. Gao, J.Z. Su, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* (2001) **19**, 631
- [10] L. Erskine, T. Emrick, A.P. Alivisatos, J.M. Frécher, *J. Polym. Prepr.* (2000) **41**, 593
- [11] P. O'Brien, S.S. Cummins, D. Darcy, A. Dearden, O. Masala, N.L. Pickett, S. Ryley, A. Sutherland, *Chem. Commun.* (2003) 2532
- [12] I. Potapova, R. Mruk, S. Prehl, R. Zentel, T. Basché, A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) **125**, 320
- [13] N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Eychmüller, H. Weller, *Nano Lett.* (2002) **2**, 803
- [14] Y.A. Wang, J.J. Li, H. Chen, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* (2002) **124**, 2293
- [15] Y.W. Cao, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* (2000) **122**, 9692
- [16] D. Gerion, F. Pinaud, S.C. Williams, W.J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. B* (2001) **105**, 8861
- [17] A.L. Rogach, D. Nagesha, J.W. Ostrander, M. Giersig, N.A. Kotov, *Chem. Mater.* (2000) **12**, 2676
- [18] B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, *Appl. Phys. Lett.* (1995) **66**, 1316
- [19] K. Sill, T. Emrick, *Chem. Mater.* (2004) **16**, 1240
- [20] S. Wang, S. Yang, C. Yang, Z. Li, J. Wang, W. Ge, *J. Phys. Chem. B* (2000) **104**, 11853

- [21] A. Schroedter, H. Weller, R. Eritja, W.E. Ford, J.M. Wessels, *Nano Lett.* (2002) **2**, 1363
- [22] S. Wang, N. Mamedova, N.A. Kotov, W. Chen, J. Studer, *Nano Lett.* (2002) **2**, 817
- [23] A. Vazquez, M. López, G. Kortaberria, L. Martin, I. Mondragon, *Appl. Clay Sci.* (2008) **41**, 24
- [24] A. Vazquez, M. López, E. Serrano, M. Larrañaga, A. Valea, N. Zafeiropoulos, I. Mondragon, *J. Appl. Poly. Sci.* (2008) **110**, 3624
- [25] L. Peponi, A. Tercjak, L. Torre, J.M. Kenny, I. Mondragon, *Compos. Sci. Technol.* (2008) **68**, 1631
- [26] H. Zhang, Z. Cui, Y. Wang, K. Zhang, X. Ji, C. Lü, B. Yang, M.Y. Gao, *Adv. Mater.* (2003) **15**, 777
- [27] H. Zhang, C. Wang, M. Li, X. Ji, J. Zhang, B. Yang, *Chem. Mater.* (2005) **17**, 4783
- [28] H. Sun, J. Zhang, H. Zhang, Y. Xuan, C. Wang, M. Li, Y. Tian, Y. Ning, D. Ma, B. Yang, Z.Y. Wang, *ChemPhysChem* (2006) **7**, 2492
- [29] H. Sun, J. Zhang, H. Zhang, W. Li, C. Wang, M. Li, Y. Tian, D. Zhang, H. Chen, B. Yang, *Macromol. Mater. Eng.* (2006) **291**, 929
- [30] A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* (1999) **103**, 3065
- [31] N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* (2002) **106**, 7177
- [32] A.L. Rogach, T. Franzl, T.A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y.P. Rakovich, J.F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* (2007) **111**, 14628
- [33] T. Aoyagi, O. Terashima, N. Suzuki, K. Matsui, Y. Nagase, *J. Controlled Release* (1990) **13**, 63
- [34] Y. Wang, *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 1119
- [35] T. Nakashima, T. Kawai, *Chem. Commun.* (2005) 1643
- [36] I. García, A. Tercjak, L. Rueda, I. Mondragon, *Macromolecules* (2008) **41**, 9295

## 4. ATALA

---

# **CdSe NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA PS *BRUSHEKIN GRAFTING FROM* TEKNIKAREN BITARTEZ. KONPOSITEEN ERAKETA**

### **4.1. SARRERA**

Nanopartikula erdiekoaleek propietate optiko eta elektroniko bakarrak dituzte exzitoiaren Bhor-en erradioa baino tamaina txikiagotarako konfinatze kuantikoa dela eta [1]. Nanopartikula hauek interesgarriak dira bioteknologiak mikroelektronikarako tarte zabalean ematen diren ikerketetan [2-4]. Edozein

modutara, partikula hauei probetxua ateratzeko nanopartikulen tamaina eta distribuzioa kontrolatzean datza erronkarik handiena eta arazorik ezagunena.

Estrategia egoki bat, nanopartikulen autoegituraketa lortzea da, blokeko kopolimeroen nanodominioetan barreiatuz, periodizitatea duten egiturak lortuz eta propietate mekanikoak hobetuz. Honekin batera, bakarrak diren propietate optiko, elektroniko eta magnetikoak lor daitezke eskala nanometrikoan. Blokeko kopolimeroak mota ezberdindun egitura periodikoak lortzeko material egoki eta aldakorrek dira, duten autoegituraketa propietatearengatik. Konposizio eta baldintza egokietan, blokeko kopolimeroa periodikoki egituratua egon daiteke kopolimeroa osatzen duten blokeen artean mikrofase mailan ematen den banaketari esker [5-7].

Bere azalera eta gainazal energia handiagatik agregatzeko duten joerak sortzen dituen arazoak gainditzeko, eta ondoren blokeko kopolimeroaren blokeetariko batetan dispersioa errazteko (banaketa makrofasikoa ekidinez) nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa sarritan erabiltzen den teknika bat da. Gainazalaren funtzionalizaziorako surfaktanteak [8] edo polimero kateak erabili daitezke. Nanopartikulen gainazala polimeroekin eraldatzeko estrategia ugari garatu dira urteetan zehar, hauen artean eraginkorrenak ondorengoak suertatu direlarik: polimeroen adsortzio fisikoa nanopartikularen gainazalean [9-10] eta polimero kateak lotura kobalentearen bidez gainazalari lotzea [11-13]. Interakzio ez kobalenteak, hau da fisisortzio edo absortzio fisikoak, partikularen prozesamendua zailagoa egiten du, kasu askotan lotura kobalentea erabiltzea hobe izaten delarik [11].

Gainazal solido batetan polimero kateak itsasteko erabiltzen diren teknika guztien artean bi azpimarra daitezke. Lehenengoa *grafting to* bezala ezagutzen da eta bertan, alde zuzenetik sintetizatu diren polimero kateak, zeintzuek lotura kobalentea eman ahal izateko modu egokian funtzionalizatuak izan diren, loturarako espreski prestatuak izan diren nanopartikularen gainazaleko puntuetara lotzen dira kobalentekei [12]. Bigarrena berriz *grafting from* bezala ezagutzen da eta teknika honen oinarria polimero kateak *in situ* haztea da nanopartikulen gainazalean, aurrez kokatuak izan diren hastarazleetatik abiatuz [13]. *Grafting to* teknikak *grafting from* teknikarekiko duen desabantaila erreakzio ingurunean puntu erreaktiboetara ailegatzeko difunditu

behar den molekularen tamaina handia da. *Grafting from* teknikaren kasuan hasieran hastarazlera eta ondoren hazten ari den polimero katearen mutur errektibora iritsi behar den molekula monomeroa da, hau da, masa txikikoa. Beraz askoz errazago difunditu daiteke polimero kateen artetik, gainazalean dauden kateen dentsitatea altua izanik ere. *Grafting to* teknikaren kasuan bestalde, kateen artetik nanopartikularen gainazalera iristeko difunditu behar den molekula polimero katea da, honen difusioa monomeroarena baino askoz zailagoa suertatzen delarik, bere tamaina dela eta.

Atal honen helburua CdSe nanopartikulen gainazala poliestireno kateekin funtzionalizatzea da. Horrela poliestireno eta polibutadienoz osatua dagoen blokezko kopolimero bati gehitzean, poliestireno blokearekin duten afinitatea dela eta, nanopartikulak kopolimeroaren poliestireno blokean kokatuko dira nagusiki, dispersio on bat lortuz eta aglomerazioak ekidinez.

## 4.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

### 4.2.1. Materialak

CdSe-ME nanopartikulen sintesirako errektiboak 2.2.1. atalean azaldu dira. Haez gain 3-glizidoxipropiltrimetoxisilanoa (GPS), 4,4'-azo-bis(azido 4-zianopentanoikoa) (ACP),  $\alpha$ -pikolin eta estireno monomeroa (St) Aldrich-ek hornituak izan dira. Estireno monomeroa (99%-ko purutasuna duena) hutsunean distilatu da kaltzio hidruoarekin ( $\text{CaH}_2$ ) nahasturik bi egunez bortizki irabiatuz, monomeroak izan dezaken hezetasuna kentzeko. Erabilitako blokezko kopolimeroa 3.2.1. atalean azaldu dena da.

### 4.2.2. Sintesi prozedurak

- **Merkaptoetanolez egonkortutako CdSe nanopartikulen sintesia**

Bigarren atalean ikusi den bezala, CdSe nanopartikulen sintesi parametroen azterketa egin ondoren sintesi prozedura optimizatu da, nanopartikularen tamaina kontrolatuz.

CdSe nanopartikulak ur ingurunean sintetizatu dira 2.2.2. atalean azaltzen den bezala, egonkortzaile bezala merkaptoetanola erabiliz, hasierako CdSO<sub>4</sub> eta merkaptoetanol soluzioaren pH-a 9-ra doitu delarik [14]. pH honen hautaketa lortzen den nanopartikula tamaina txikiagoan oinarritu da, ondoren blokeko kopolimeroan barreiatzea errazagoa izan dadin. Erabili den Cd:Se erlazioa 2:1 izan da.

- **Azo taldeen sarrera CdSe nanopartikulen gainazalean**

CdSe nanopartikulen gainazalean talde funtzional bezala hastarazle erradikalariora lortzeko erreakzioa bi pausotan egiten da. Tsubokawa et al.-ek erabilitako metodologia jarraitu da [15]. Lehenengo pausuan nanopartikulen gainazala GPS silano taldearekin funtzionalizatzen da kondentsazio erreakzio baten bidez. Erreakzioa DMF disolbatzailea erabiliz egin da, bertan pisuan 5% GPS gehituz eta 80 °C-tan 8 orduz mantenduz. Erreakzioa amaitu ondoren CdSe nanopartikulak metanolaz garbitu dira erreakzionatu gabe geratu den GPS-a kentzeko. Behin GPS-a gainazalean itsatsita izanik ACP azo taldearen lotzarekin jarraitzen da. Bigarren pauso honetan nanopartikulak berriro DMF disolbatzailean dispersatzen dira, zeinetan pisuan 2% ACP dagoen disolbaturik. α-pikolin-a katalizatzaile moduan gehitzen da eta erreakzioa 50 °C-tan mantentzen da 5 orduz. Azo hastarazle erradikalariora gainazalean duten CdSe nanopartikulak THF-z garbituak izan dira erreakzionatu gabeko ACP eta α-pikolin katalizatzailea garbitzeko.

- **Poliestirenoaren polimerizazioa CdSe nanopartikulen gainazaletik abiatuz.**  
***Grafting from***

Estirenoaren polimerizazioa disoluzioan egin da, disolbatzaile bezala DMF erabiliz. Hastarazle erradikalariora gainazalean itsatsita duten CdSe nanopartikulak DMF-tan dispersatzen dira beira errektore batean, irabiagailu magnetiko baten bitartez nitrogeno atmosfera mantenduz. Ondoren estireno monomeroa gehitzen zaio eta soluzioa 72 °C-tan berotzen da 5 orduz, errektorea bortizki irabiatuz. Soberan dagoen homopolimeroa garbitzeko saiaketa ugari egin da, teknika ezberdinak erabiliaz (zentrifugazioa, dekantazioa, hauspeaketa eta abar) baina emaitzek ez dute garbiketa konfirmatu.

- **Nanokonpositeen prestaketa**

Nanokonpositeen prestaketarako SBS bloke kopolimeroaren disoluzioak prestatzen dira toluenotan. SBS-aren kontzentrazioa disoluzioan 5% da masan. 24 orduz irabiatzen izan ondoren, poliestireno kateak gainazalean itsatsiak dituzten CdSe nanopartikulak gehitzen zaizkio eta 2 orduz sonikatzen uzten da. Nanopartikulen portzentajea disoluzioan aldakorra izan da ikerketan zehar. Behin nanokonpositeak lortuta, SBS bloke kopolimeroaren nanoegituraketarako annealing termiko bat egiten da. Aurrez egin diren ikerketa erreologiko eta morfologikoek erakutsi duten bezala, ordenatua dagoen egitura bat lortzeko konpositea 102 °C-tan 24 orduz hutsunezko labean mantentzen da, eta ondoren beste 24 orduz giro tenperaturan izan dezakeen disolbatzaile guztia ezabatzeko [16].

#### **4.2.3. Karakterizazio teknikak**

Atal honetan erabili diren karakterizazio teknikak FTIR, UV-vis, espektrofluorimetria, TGA, AFM, eta XRD-a dira. Teknika hauen azalpenak 2.2.3 eta 3.2.3. ataletan aurki daitezke. Hauez gain gel iragazkorreko kromatografia (GPC) ere erabili da.

##### Gel iragazkorreko kromatografia (GPC)

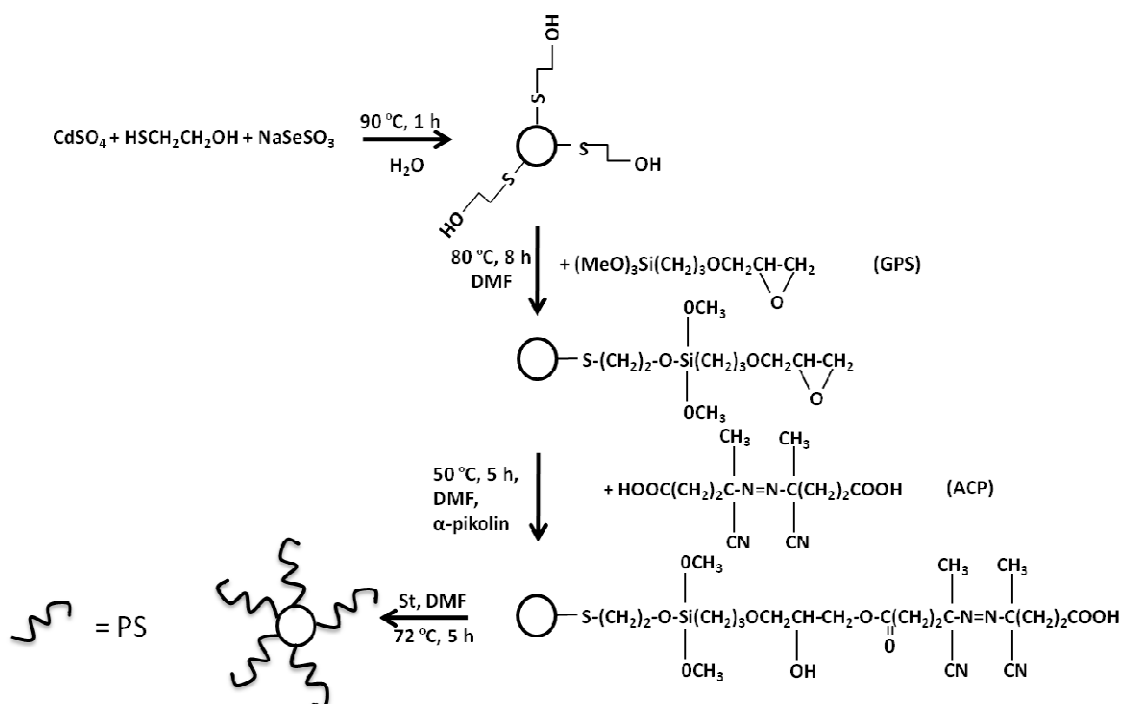
Gel iragazkorreko kromatografia, tamaina eskusio kromatografia bezala ezagutua ere, espezie oligomeriko eta polimerikoak banatzeko metodo azkar bat da. Banaketa hau soluzioan polimero kateek duten tamaina ezberdinean datza. Horrela banaketa dimentsio egokiko poroak dituen solido porotsu baten bidez egiten da (fase geldikorra). Polimero kateak poroen zehar garraiatzeko fase mugikorra normalean disolbatzaile organiko bat izaten da, zeinek lagina disolbatu behar duen eta fase geldikorrarekin konpatiblea. Soluzioan dauden molekulak zutabeen zehar doazen bitartean, handienak direnak ezin izango dute poro txikienetatik pasa, beraz poro gutxiagotik pasako dira, lehenago irtengo direlarik. Molekula txikiek berriz poro kopuru altuago batetatik pasa daitezkeenez denbora gehiago beharko dute. Pisu molekularren azterketarako erabili den GPC-a Perkin-Elmer LC-295 kromatografo bat izan da zeinek errefrakzio indize detektagailu bat duen. Lau Phenomenex zutabe erabili dira zeintzuen

masa molekularren detekzio tartea 100-3000 , 500-6000, 1000-15000 eta 10000-1000000 g/mol diren hurrenez hurren. Fase mugikorra tetrahidrofuranoa (THF) izan da, 1mL/min-ko fluxu abiadurarekin. Poliestireno soluzioak 0.20 µm-ko poro tamainuko nylon-ezko filtroen bidez filtratuak izan dira.

### 4.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

#### 4.3.1. Nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa

CdSe nanopartikulen gainazalean kobalenteki lotuak dauden poliestireno kateak lortzeko jarraitu den erreakzio eskema 4.1. irudian ikus daiteke.



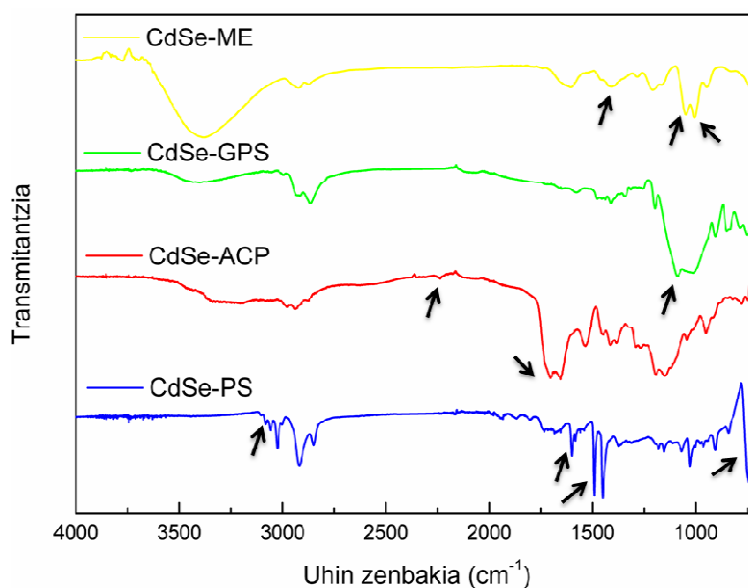
4.1. Irudia. CdSe nanopartikulen funtzionalizazio erreakzio eskema

Merkaptoetanolarekin egonkortuta dauden nanopartikuletatik abiatuz, lehenengo pausoa gainazalean dauden hidroxilo taldeen eta GPS silano taldearen arteko kondentsazio erreakzioa ematen da. Behin hau lortuta, azo taldea duen hastarazle



erradikalariora gehitzen da, ACP molekularako azido taldeen eta GPS-aren glizidoxi taldearen artean gertatzen den erreakzioaren bitartez.

Erreakzio guztietan zehar FTIR-a erabili da funtzionalizazioak baieztatzeko. 4.2. irudian poliestireno katez inguratutako CdSe nanopartikulak lortu arteko pauso guztien FTIR espektruak azaltzen dira. Lehenik eta behin ME egonkortzailearen OH taldeak daudela konfirmatu da. Horrela, tiol taldeak duen S-H loturari dagokion banda bereizgarria ( $2560\text{ cm}^{-1}$ ) desagertzeaz gain, 2. atalean azaldu bezala egonkortzailearen lotura baieztatuz, ondorengo bandak azaltzen dira: -OH taldearen tentsio bibrazioa ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{-CH}_2$ -ren flexio bibrazioa ( $1419\text{ cm}^{-1}$ ), eta C-O tentsio bibrazioak ( $1042\text{ cm}^{-1}$  eta  $1007\text{ cm}^{-1}$ ). GPS silano taldearekin erreakzioa burutu ondoren antzematen den lehen ezaugarria  $3400\text{ cm}^{-1}$ -ean zegoen -OH taldearen tentsio bibrazioaren bandaren desagertzea da. Honek silano taldearen eta nanopartikularen gainazaleko hidroxiloen arteko erreakzioa baieztatzen du. Nanopartikularen gainazalean silanoaren presentzia bestalde,  $1100\text{ cm}^{-1}$  inguruan aurkitzen den absortzio banda intentsu batek adierazten du. Absortzio banda hau Si-O-Si eta Si-O-C taldeen tentsio bibrazio asimetrikoen gainjartzeari dagokio [17]. Beraz badirudi nanopartikularen gainazalean dauden silano taldeen artean kondentsazio erreakzio bat eman daitekeela [18].



4.2. Irudia. CdSe-ME, CdSe-GPS, CdS-ACP eta CdSe-PS nanopartikulen FTIR espektruak

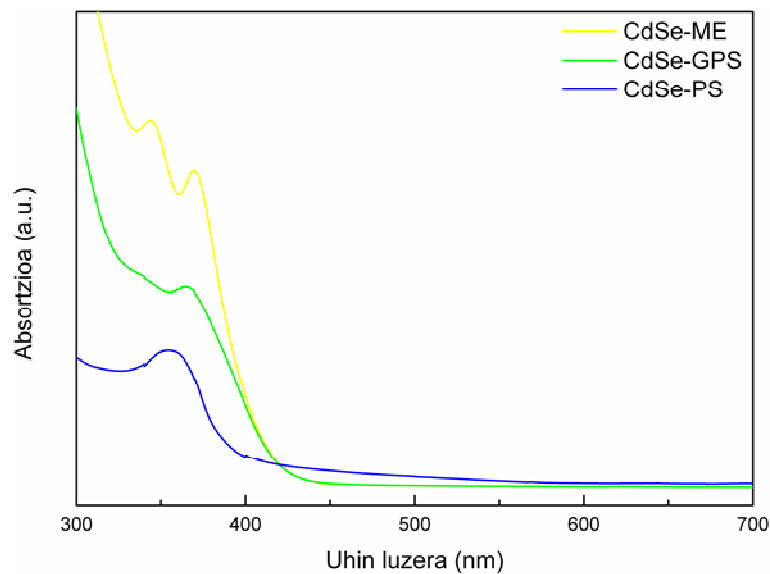
ACP hastarazle erradikalarioarekin CdSe nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa baieztatzeko, azido taldearen karboniloaren (C=O) tentsio bibrazioaren banda intentsoa  $1735\text{ cm}^{-1}$  inguruan ikus daiteke. Honez gain, N=N loturaren absortzio banda txiki bat,  $2240\text{ cm}^{-1}$  inguruan tentsio bibrazioari dagokiona agertzen da [19].

Azkenik, poliestirenoaren presentzia baieztatzen duten absortzio banda ugari aurkitu dira CdSe-PS nanopartikulen infragorri espektruan. Hala nola talde aromatikoaren C-H taldeen tentsio bibrazioak ( $3030\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ), eraztuneko karbono arteko loturen planoko tentsio bibrazioak ( $1600\text{ cm}^{-1}$  eta  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) eta eraztuneko C-H taldeen planoz kanpoko lotura bibrazioak ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) [20].

### **4.3.2. Nanopartikula eraldatuen karakterizazioa**

#### 4.3.2.1. UV-vis karakterizazioa

UV-vis neurketak erabili dira CdSe nanopartikulen tamainaren bilakaera jarraitu ahal izateko, poliestireno katez inguratuta dauden CdSe nanopartikulak lortu arte ematen diren erreakzio ezberdinetan. Nanopartikulen tamainaren kalkulurako aurreko atalean erabili den ekuazio bera erabili da [21]. Kalkulu hauen bidez lortzen diren tamainak ez dira absolutuak, 2. Atalean aipatu den bezala, baina nanopartikularen tamaina 10 nm-z azpitik dagoela konfirmatzen digu, modu honetan propietate optiko erakargarriak dituztelarik. 4.3. irudiak erakusten duen bezala, nanopartikulen tamaina nahiko konstante mantentzen da ematen diren erreakzio ezberdinetan zehar, absortzio bandaren maximoaren posizioak aldaketa handirik jasaten ez duelarik, 365 nm inguruko balioan mantenduz. Hala ere, absortzio bandaren posizioaren aldaketa txiki bat antzeman daiteke erregio urdin aldera, erreakzio prozesuen ondoren. Absortzio bandaren posizioaren aldaketaren arrazoia CdSe nanopartikulen garbiketa prozesuetan ematen diren zentrifugazioetan tamaina handieneko nanopartikulen ezabapena izan daiteke, masa handiagoa izanik dekantatu egin bait daitezke eta honen ondorioz nanopartikula hauek galtzen joan daitezke. Honez gain ikusi da nanopartikulak dituen poliestirenoak, poliestireno hutsak ez bezala, absortzio propietatea duela CdSe nanopartikulek absorbitzen duten uhin luzera berdinean absortzio banda dutelarik.



4.3. Irudia. CdSe-ME, CdSe-GPS eta CdSe-PS nanopartikulen absortzio espektroak

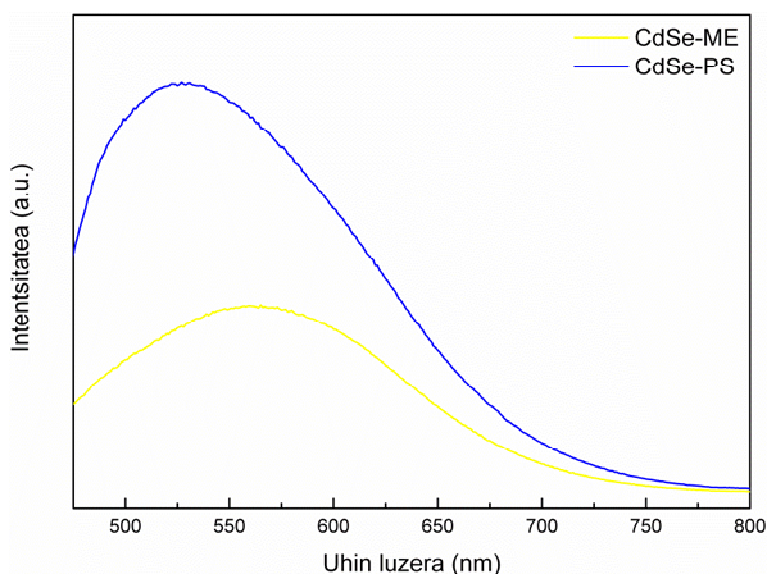
#### 4.3.2.2. XRD neurketak

XRD neurketen bidez nanopartikulek duten egitura kristalinoa aztertu da, eta tamainaren ideia bat ematen duen balio bat lortu da Scherrer-en ekuazioaren bidez [22], beti ere tamaina 10 nm-ko tamainaren azpitik dabilela baieztatuz. 2.3.3. atalean ikusi den bezala CdSe-Me nanopartikulek egituratze kubikoa dute aipatu diren (111), (220) eta (311) planoak argi ikusten direlarik.

#### 4.3.2.3. Fotoluminiszentzia neurketak

CdSe nanopartikulek dituzten propietate bereizgarrien artean, propietate optikoak azpimarra daitezke. UV-vis neurketen bidez ikusi da poliestireno hutsak argirik absorbatzen ez duen bitartean, nanopartikulek absorbantzia propietate hori ematen diotela (4.3. irudia). Aztertu den beste propietate optiko bat fotoluminiszentzia da: CdSe nanopartikulak uhin luzera konkretu batez irradiatu ondoren, argia absorbitu ondoren igorri egiten dute, baina beste uhin luzera batean. Beraz ez da difrakzio edo reflexioa bezalako fenomeno optiko bat. 4.4. irudian ikus daitezkeen bezala, fotoluminiszentzia neurketak egin zaizkie merkptoetanolez egonkortutako CdSe nanopartikulei eta poliestireno kateak gainazalean dituzten nanopartikulei. Bi kasuetan emisio banda intentsuak ikus daitezke, maximoa 560 eta 530 nm inguruan kokatzen delarik CdSe-ME eta CdSe-PS nanopartikulentzat, hurrenez hurren. Fotoluminiszentzia

emisioaren kasuan, absortzio bandaren kasuan ikusi den antzera, CdSe-GPS nanopartikulen kasuan emisio maximoaren posizio aldaketa txiki bat dago erregio urdineko uhin luzeratarantz. Lehen aipatu den bezala, hau CdSe nanopartikula handien ezabapenagatik izan daiteke. Honez gain, CdSe-PS nanopartikulen emisio bandaren kasuan, intentsitatearen eta zabaleraren handitze bat ematen dela ikusten da CdSe-ME nanopartikulenekin alderatu ezker. Honen arrazoia nanopartikularen gainazalean eman diren aldaketak izan daitezke, gehienbat itsatsita dauden polimero kateen amaieran dauden lotura bikoitz insaturatuen presentziagatik [23,24]. Honez gain, CdSe nanopartikulen eraldatze prozesuetan zehar erabili diren tenperaturetan nanopartikulak berregosi egiten dira, gainazaleko defektu kopurua eta kristal egitura gutxituz, horrela emisio intentsitatea handitzen delarik ere [25] Beraz fluoreszentsia emisio intentsoak eskatzen dituzten aplikazioetarako egokiak izan daitezke.



4.4. Irudia. CdSe-ME eta CdSe-PS nanopartikulen fotoluminiszentzia espektroak

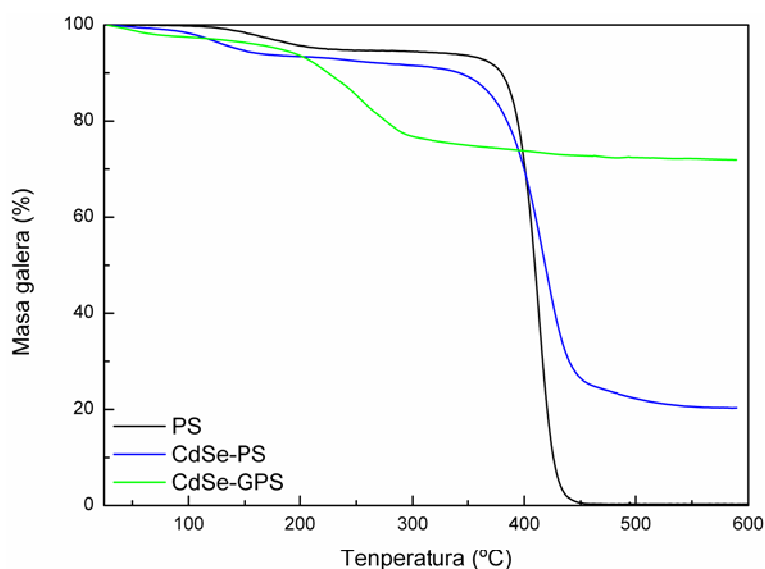
#### 4.3.2.4. GPC neurketak

Lehenik eta behin poliestirenoaren masa molekularra lortzeko GPC neurketak egin dira. Nanopartikularen gainazalaren funtzionalizaziorako erreakzioaren azken pausuan, hau da, estirenoaren polimerizazio erradikalarion, erabiltzen den hastarazlea dela eta nanopartikularen gainazalean dagoen polimeroaz gain polimero askea ere lortzen da.

Hastarazle erradikalarioa N=N loturatik apurtzen da horrela bi hastarazle erradikalario emanez. Polimero aske hori garbitzeko eta horrela GPC-rako analitoak lortzeko zenbait saiakera egin diren arren ezin izan da lortu. Bestalde, ez da lortu polimero kateen eta nanopartikulen gainazalaren arteko lotura apurtuz gainazaletik polimero kateak kentzea. Honenbestez *grafting from* polimerizazioan lortutako masa molekularra kalkulatzeko ingurunean nanopartikularik gabeko simulazioak egin dira, lortutako masa molekularra berdina dela kontsideratuz. 20.000 g/mol-eko masa molekularra lortu da burututako polimerizazioarentzat. Beraz, nanokonpositeen eraketarako erabili diren CdSe nanopartikulen gainazalean dagoen poliestireno kateen masa molekularra 20.000 g/mol-ekoa dela kontsideratu da.

#### 4.3.2.5. Analisi termograbitmetrikoa

4.5. irudian silano taldearekin eta poliestirenoarekin eraldatutako nanopartikulen termogramak poliestireno puruarenarekin batera ikus daitezke.



4.5. Irudia. CdSe-GPS, CdSe-PS nanopartikulen eta PS hutsaren termogramak

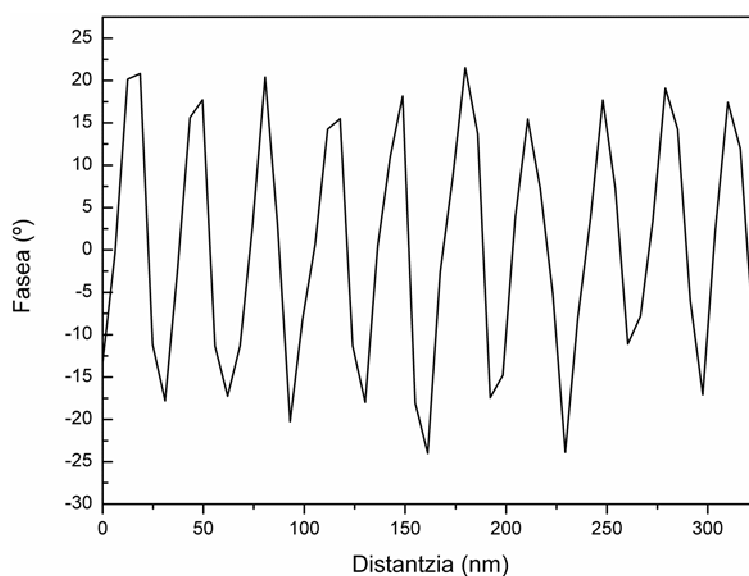
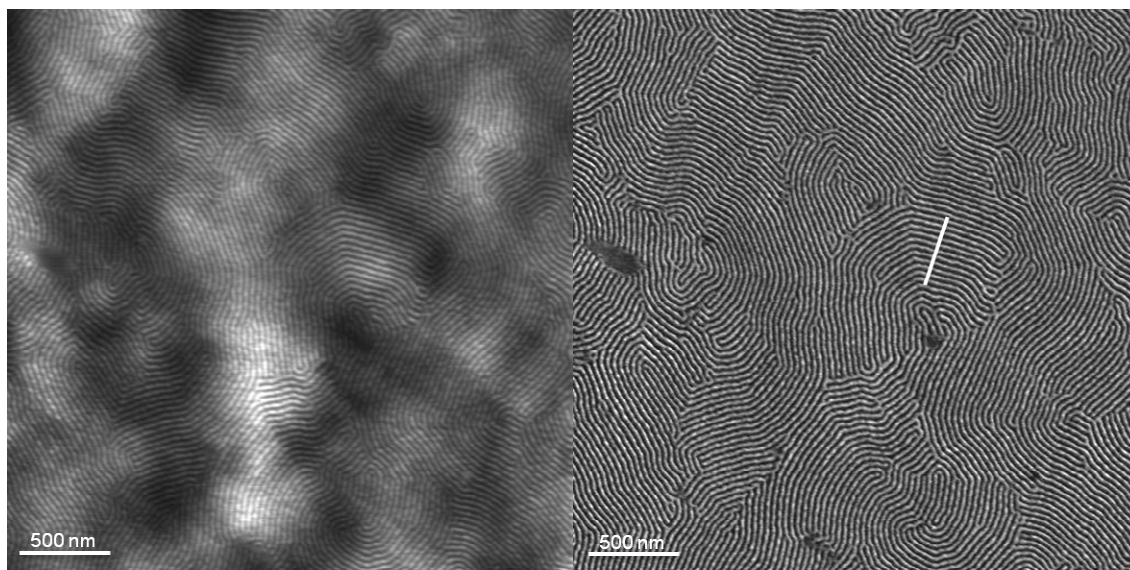
4.5 irudian poliestirenoari dagokion erorketa 400 °C inguruan ikus daiteke. TGA neurketen bidez, CdSe nanopartikulek 400 °C-tan masa galera erakusten dutenez, gainazalean poliestirenoaren presentzia baieztatu daiteke. Honez gain silanoarekin eraldatutako nanopartikulen termograman talde honi dagokion erorketa ikus daiteke

300 °C inguruan. 600 °C-tan gelditzen den hondakin inorganikoa nanopartikula kantitateari dagokiola kontutan harturik, % baxu batean aurkitzen direla ikus daiteke. Poliestirenoz eraldatutako nanopartikulen kasuan 300 °C inguruan erorketa txiki bat ikus daiteke, silano taldeari dagokiona izan daitekalarik. Dena den, aurrez aipatu bezala, ikusten den masa erorketa horretan CdSe nanopartikulen gainazalari itsatsia dagoen poliestirenoari eta libre dagoen poliestirenoari atxiki dakioke. Gainera, ikusirik poliestirenoaren degradazio tenperatura ez dela askorik desplazatzen, poliestireno libre kantitatea nahiko handia dela pentsa daiteke, nanopartikulen gainazalaren estaltzea poliestireno katez agian ez delarik guztiz osoa.

#### **4.3.3. Nanokonpositeen eraketa eta analisi morfologikoa**

Behin poliestireno katez inguratuta dauden CdSe nanopartikulak eta hauen suspentsio egonkorak (zeintzuk denbora luzean hauspeatu gabe mantentzen diren) lortu ondoren nanokonpositeen eraketari ekin zaio. Lortu diren eraldaturiko nanopartikulak ontzat eman dira, edozein kasutan ere, poliestirenoaren masa molekularra blokeko kopolimeroko poliestirenoak duen masa molekularra (30.000 g/mol) baino txikiagoa bait da, izan ere GPC neurketen bitartez lortutako datuen arabera, CdSe nanopartikulen gainazalean dagoen poliestirenoaren masa molekularra 20.000 g/mol-ekoa da. Horrela nanopartikulen gainazaleko polimero kateak hobeto bustiko dira SBS-ko poliestireno blokearen katez [26,27].

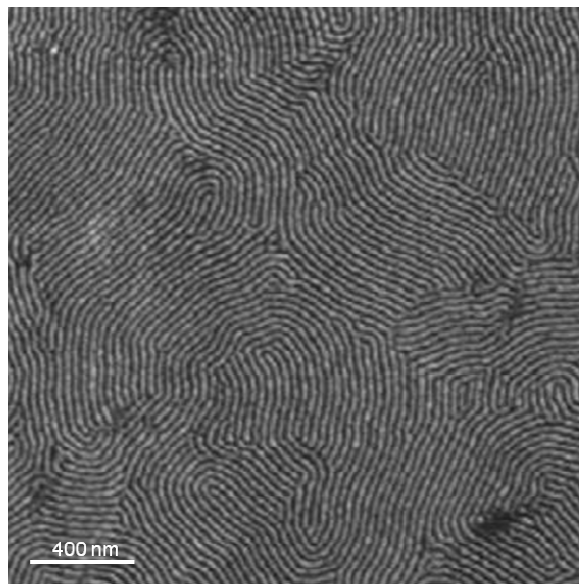
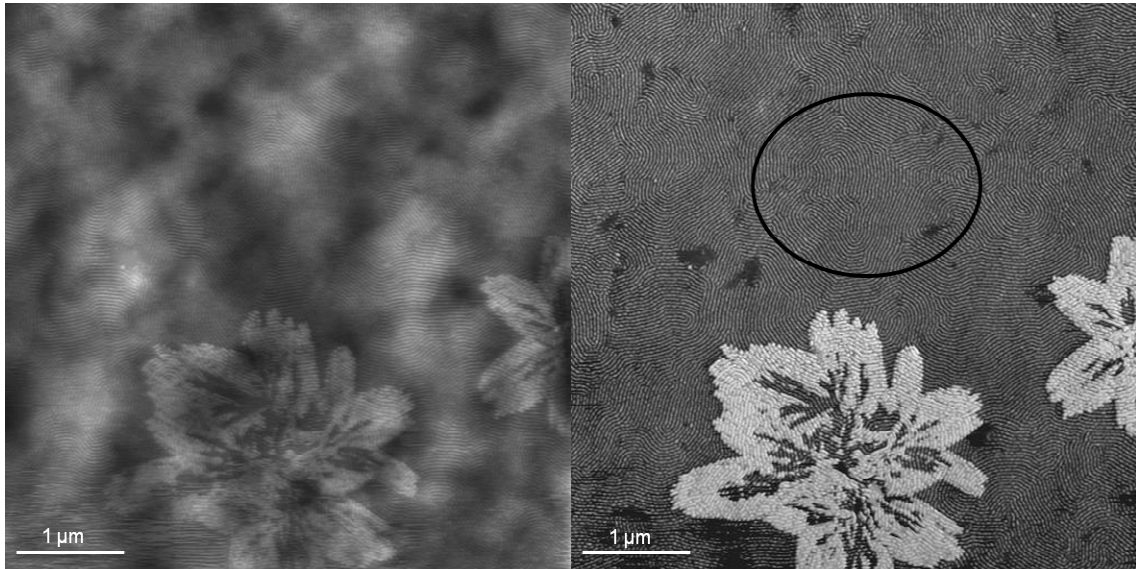
SBS blokeko kopolimeroaren egituratzea aurreko atalean ikusi da, erabilitako baldintzetan egitura lamelarra erakusten duelarik. Egitura lamelar hau lortzeko lehenik lagina 24 orduz giro tenperaturan lehortzen uzten da, toluenoa lurrundu dadin (bestela hutsune labean 102 °C-tan sartzean oso azkar lurrunduko zen, laginean burbuilak eratuz) eta ondoren lagina beste 24 orduz hutsune labean 102 °C-tan mantentzen da lagina. Egituraketa ondorengo AFM altuera eta fase irudiak eta fase profila 4.6. irudian azaltzen dira. Bertan poliestirenoaren eta polibutadienoaren gogortasun diferentzia ikus daiteke. Arreta handiena poliestireno fasean jarriko da, CdSe nanopartikulak bertan kokatu nahi bait dira. Kopolimeroko poliestireno fasearen gogortasuna 20° inguruan dabilela ikus daiteke.



4.6. Irudia. SBS blokeko kopolimeroaren AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskubia) irudiak eta behean fase irudiaren zehar ebakidura

Ondoren nanokonpositeak eratu eta aztertu dira. Hauek eratzeko garaian SBS bloke kopolimeroari masan 0.5% eta 3% CdSe-PS nanopartikula gehitu zaizkio. Nanopartikula/kopolimero nahastea 24 orduz tolueno soluzioan irabiatzen izan ondoren 2 orduz sonikatua izan da. 4.7. irudia masan 0.5% nanopartikula dituen konpositeari dagokio eta sonikatu aurretik lortua da. Bertan ikus daiteke poliestirenoz inguratuak dauden nanopartikulak aglomeraturik daudela, blokeko kopolimeroaren poliestireno fasean barreiatu gabe. Amonio gatzen kasuan ikusi den bezala, badirudi aglomeratu hauek blokeko kopolimeroaren gainetik daudela. Honez gain, 4.7. irudian

seinalatutako zonaldearen handitzean ikus daiteke ez dagoela CdSe-PS nanopartikularik kopolimeroan barreiatuta, denak aglomerazioetan baleude bezala.

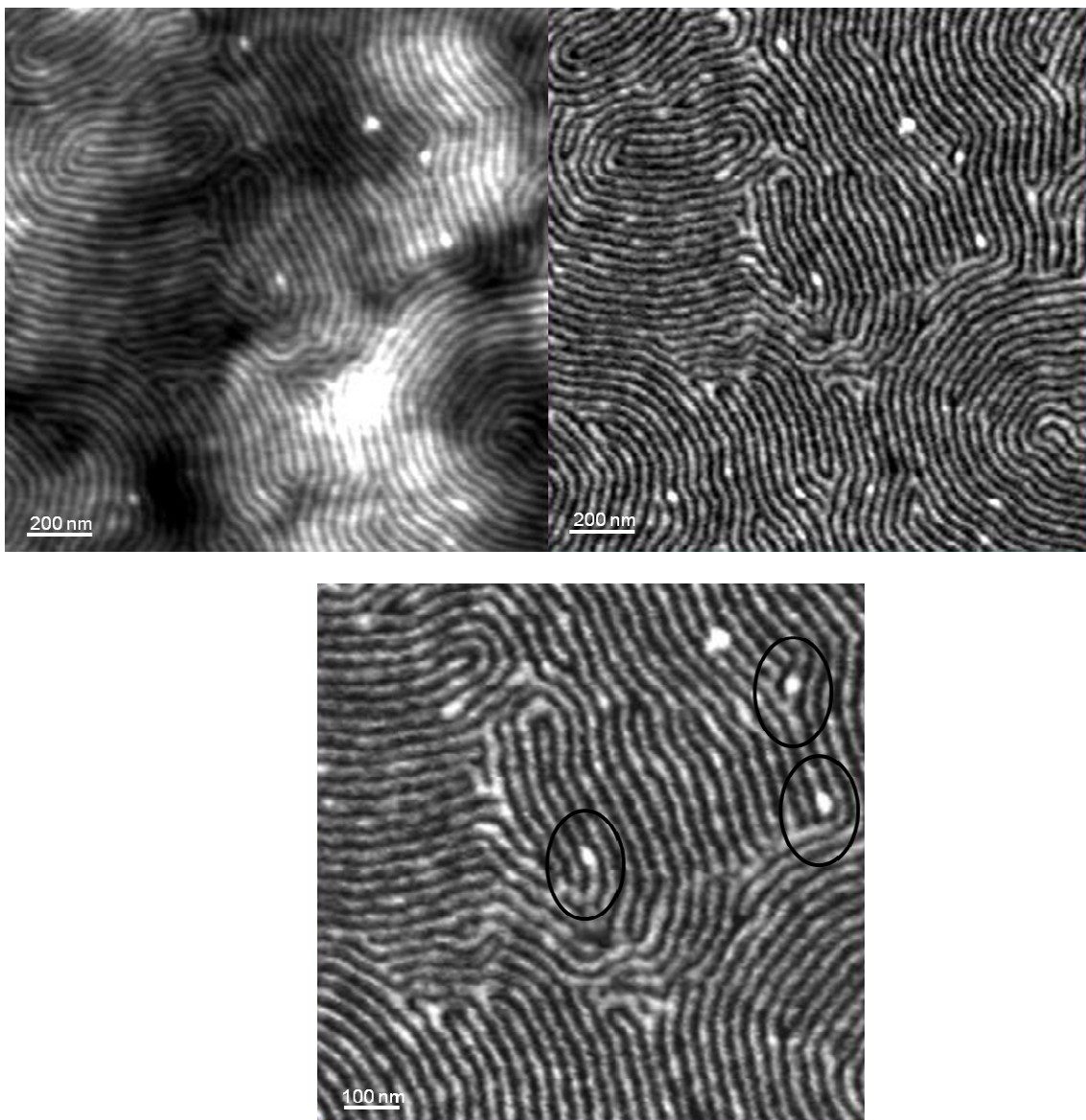


4.7. Irudia. Sonikatu gabeko SBS/0.5%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta behean borobildutako zonaldearen handitzea

Sonikazioa erabiliz eratu diren konpositeak SBS/0.5%CdSe-PS eta SBS/3%CdSe-PS bezala izendatuko dira hemendik aurrera. SBS/0.5%CdSe-PS nanokonpositearen kasuan ikus daiteke kopolimeroaren egitura lamelarra zonalde gehienetan modifikatu gabe mantendu dela, 4.8. irudiak azaltzen duen bezala. Partikulak ondo barreiatuak



agertzen diren zonaldeetan distiratsuak diren puntu zuriak ikus daitezke AFM-ko fase zein altuera irudietan. Puntu zuri hauek nanopartikulei dagozkie eta blokezko kopolimeroaren poliestireno lameletan kokatuak ikusten direnez, nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa dela eta, CdSe-PS nanopartikulak selektiboki kokatuak izan direla esan daiteke poliestireno kateek blokezko kopolimeroko PS domeinuekiko duten afinitateagatik.

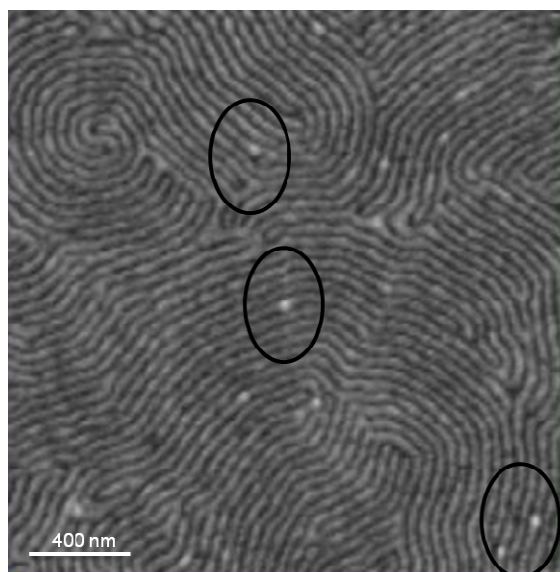
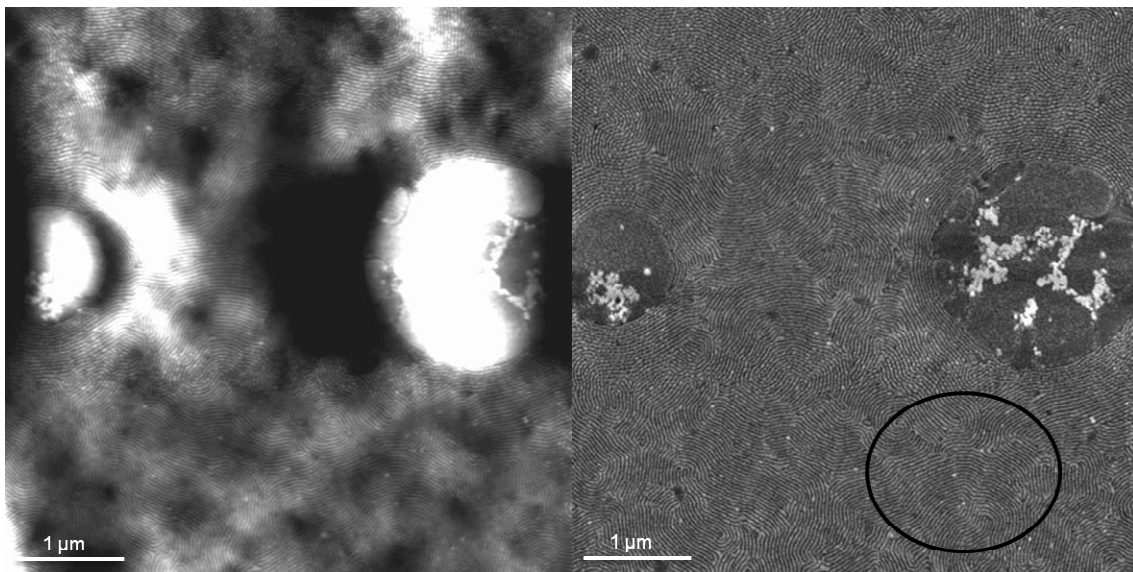


4.8. Irudia. SBS/0.5%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta behean fase irudiaren handitzea

Puntu zuria kokatuta dagoen tokian, lamelaren zabalera handitu eta egitura deformatu

egiten dela ikus daiteke, nanopartikulak lamelen barnean kokaturik daudela baieztatuz. Honez gain, fase irudian puntu horien gogortasuna handiagoa dela argi ikusten da, poliestirenoaren gogortasunarekin alderatuz. 4.8 irudian behean azaltzen den handitzean, nanopartikulen kokaera argiago ikus daiteke.

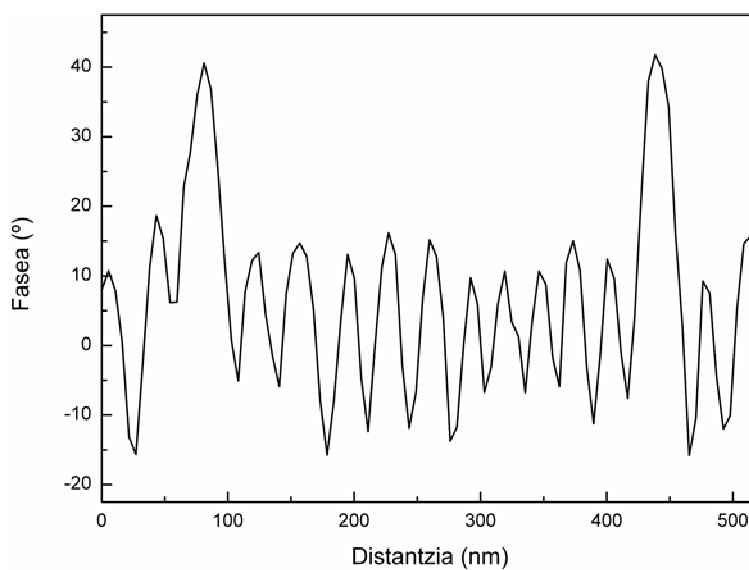
Dena den, nanopartikulak ondo dispersatuak dauden zonalde hauez gain, mikrofase banaketa erakusten duten zonaldeak ere aurkitu dira, 4.9. irudiak azaltzen duen bezala.



4.9. Irudia. SBS/0.5%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta behean borobildutako zonaldearen handitzea

Lehenago aipatu bezala CdSe-PS nanopartikulekin poliestireno aske ugari dago, eta kopolimeroan homopolimeroaren barreatzea ezegokia izanik eta mikrofasikoki banatuta dauden zonaldeak ikus daitezkelarik. Zonalde hauetan aglomeratuak dauden nanopartikulak ikus daitezke eta zonalde hauetatik kanpo, sonikatu gabekoaren kasuan ez bezala, CdSe-PS nanopartikulak aurkitzen dira (4.9. irudiko handitzea).

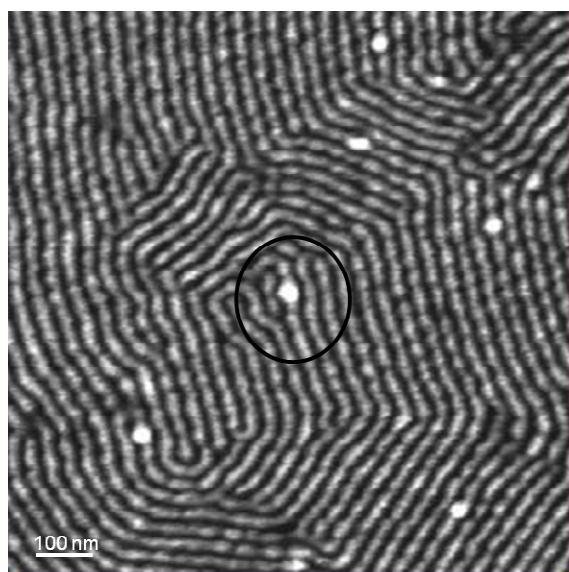
4.10. irudia SBS/3%CdSe-PS nanokonpositari dagokio eta ikus daiteke zonalde batzuetan CdSe-PS nanopartikulen dispersio ona lortu dela.



4.10. Irudia. SBS/3%CdSe-PS konpositarean AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskubia) irudiak eta behean fase profila

Kasu honetan, SBS/0.5%CdSe-PS-ekoarekin alderatuta, irudian ikus daiteken bezala bezala, puntu zurien kantitatea handiagoa da. Fase profilak erakusten duen bezala, nanopartikula aurkitzen den puntuan honen balioa poliestirenoaren balioarekiko bikoitza da, puntu horretan fase organikoa baino gogorragoa den zerbait aurkitzen dela baieztatuz. Ikus daiteke aurrez blokeko kopolimero hutsarentzat ikusi den 20° balioa mantentzen dela baina puntu zuria kokatua dagoen lekuan balio hau 40°-raino igotzen dela.

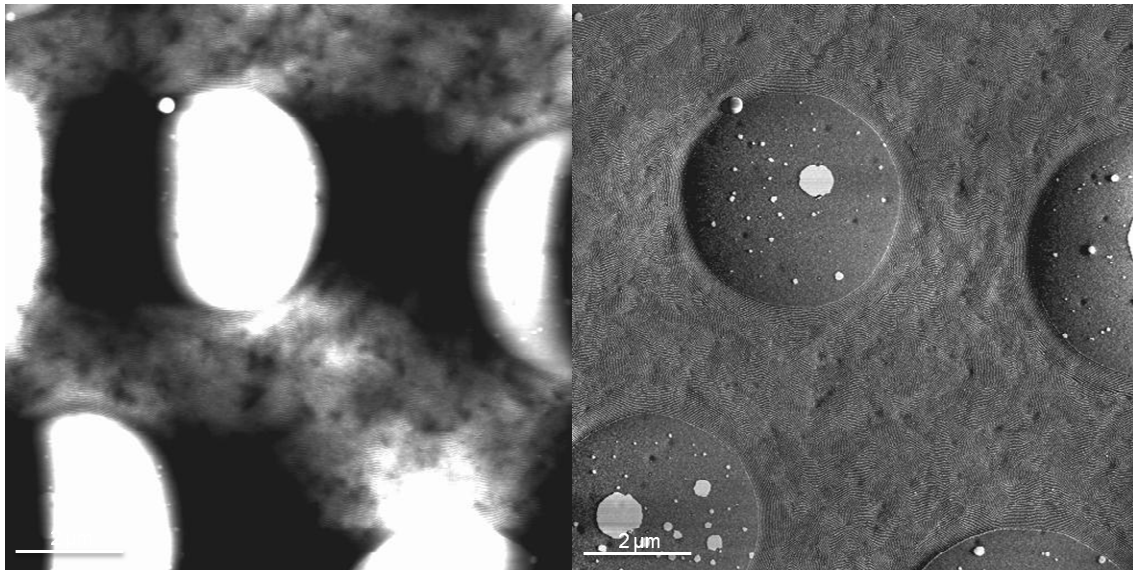
4.11. irudian azaltzen den 4.10. irudiaren handiagotzean argi ikus daiteke lameletan kokatu diren nanopartikulak lamela baino txikiagoak direnean lamela zuzen mantentzen dela, baina puntu hau handiago denean, polibutadieno lamelek puntu zuri hau inguratu egiten dute, bere lerro zuzena hautsiz.



4.11. Irudia. 4.10. fase irudiaren handitzea

Hala ere, 4.12 irudiak erakusten duen bezala mikrofase banaketa eman deneko zonaldeen kopurua eta tamaina handitu egin da nanopartikula kantitatearekin, horrela kopolimeroan barreiatu gabeko zirkulu handien presentzia nabarmentzen delarik, hauen barnean CdSe nanopartikula aglomeratuak azalduz. AFM irudietan ikusten denaren arabera, esan daiteke nanopartikulekin batera gehitzen den polimero askearen kantitatea nahiko handia dela aurrez TGA neurketetan lortutako emaitzen

ondoren aipatua izan den bezala.



4.12. Irudia. SBS/3%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskubia) irudiak

Aurrez egin diren UV-vis, XRD eta TEM neurketetan lortu diren nanopartikulen tamainak kontutan izanik, argi dago dispersio ona lortu den zonaldeetako poliestireno lameletan nanopartikula batek horrelako deformazioa lortzea ezinezkoa dela, nahiz eta gainazalean poliestireno kateak itsatsirik izan. Ondorioz esan daiteke nanopartikula bat baino gehiago dagoela poliestireno kate sare bakoitzean, hauek osatutako partikula (nanopartikula eta katez osaturikoa) delarik poliestireno lamelan kokatzen dena.

#### 4.4. ONDORIOAK

Atal honetan ur ingurunean sintetizatutako CdSe nanopartikulen gainazalaren eraldapena landu da. Eraldapen hau poliestireno kateak gainazaletik hazi araziz lortu da, jarraian blokeko kopolimero batetan nanopartikulen dispersio ona lortzeko helburuarekin.

CdSe nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazio egokia lortzeko teknika berri bat garatu da. Poliestireno kateak nanopartikulen gainazaletik bertatik hazi arazi dira *grafting from* teknikaren bitartez. Horretarako 2 pausotako erreakzio bide bat erabili

da, azkenean CdSe nanopartikulen gainazalean ACP hastarazle erradikalarioa lotzen delarik. UV-vis neurketen bitartez nanopartikularen tamaina kontrolatu da erreazio pauso ezberdinetan zehar, berau nahiko konstante mantentzen dela ikusiz. Honez gain, UV-vis eta fotoluminiszentzia neurketen bitartez, CdSe nanopartikulen propietate optiko garrantzitsuak mantentzen direla baieztatu da fotoluminiszentzia emisioan hobekuntza ikusiz. Horrela, argia absorbatu ondorengo emisioaren intentsitatea handitu egin dela ikusi da, gainazaleko poliestireno kateen eraginez.

TGA neurketen bidez nanopartikularen gainazalean poliestirenoaren presentzia baieztatu da eta degradazio tenperaturan hobetzerik ikusten ez denez, poliestireno librearen kantitatea handia dela suposatu da.

Helburua nanopartikulen poliestirenoarekiko afinitatea hobetzea izanik, ondoren blokezko kopolimero batean nanopartikulak dispersatzeko, matrize moduan SBS blokezko kopolimeroa aukeratu da, egituratze lamelarra lortuz autoegituratzeko duen propietateagatik. GPC neurketa bidez poliestirenoaren pisu molekularra kalkulatu da, lortu den balioa (20000 g/mol) SBS kopolimeroan nahasteko egokia kontsideratu delarik.

Nahiz eta nanopartikulen funtzionalizazioak kopolimeroaren poliestireno blokearekiko afinitatea hobetu eta dispersio ona azaltzen duten zonaldeak lortu, poliestireno askearen presentzia dela eta banaketa mikrofasikoak ematen direla ikusi da, poliestireno askearen fasean CdSe nanopartikula aglomeratuak ikus daitezkelarik. Blokezko kopolimeroari gehitzen zaion CdSe-PS nanopartikulen kopurua handituz, banaketa mikrofasikoa gertatzen deneko zonalde kopurua handitzen da, nanopartikulen aglomerazio handiagoak lortuz eta egituratze lamelarra hautsiz.

Beraz, nanopartikulak barreiatuak dituen konposite egituratu bat lortzeko lanean jarraitu da, beste funtzionalizazio bide bat jorratuz, ondorengo atalean ikusiko den bezala.

## 4.5. BIBLIOGRAFIA

- [1] A.P. Alivisatos, *Science* (1996) **271**, 933
- [2] E.A. Weiss, R.C. Chiechi, S.M. Geyer, V.J. Porter, D.C. Bell, M.G. Bawendi, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* (2008) **130**, 74
- [3] V.I. Klimov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* (2007) **58**, 635
- [4] X. Chen, J.L. Hutchinson, P.J. Dobson, G. Wakefield, *J. Colloid Interf. Sci.* (2008) **319**, 140
- [5] J.J. Chiu, B.J. Kim, G.R. Yi, J. Bang, E.J. Kramer, D.J. Pine, *Macromolecules* (2007) **40**, 3361
- [6] C.T. Lo, B. Lee, R.E. Winans, P. Thiyagarajan, *Macromolecules* (2006) **39**, 6318
- [7] Y. Lin, A. Böker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, A. Balazs, T.P. Russell, *Nature* (2005) **434**, 55
- [8] S. Hu, W.J. Brittain, S. Jacobson, A.C. Balazs, *Eur. Polym. J.* (2006) **42**, 2045
- [9] G. Hadziioannou, S. Patel, S. Granik, M. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.* (1986) **108**, 2869
- [10] N. Saleh, T. Phenrat, K. Sirk, B. Dufour, J. Ok, T. Sarbu, K. Matyjaszewski, R.D. Tilton, G.V. Lowry, *Nano. Lett.* (2005) **5**, 2489
- [11] V. Ladmiral, T. Morinaga, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, *Eur. Polym. J.* (2009) **45**, 2788
- [12] A. Synytska, L. Ionov, S. Minko, M. Motorov, K. Elchorn, M. Stamm, K. Grundke, *Polym. Mater. Sci. Eng.* (2004) **90**, 624
- [13] T.L. Wang, C.H. Yang, Y.T. Shieh, A.C. Yeh, *Macromol. Rapid. Commun.* (2009) **30**, 1679
- [14] A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* (1999) **103**, 3065
- [15] N. Tsubokawa, A. Kogure, K. Maruyama, Y. Sone, M. Shimomura, *Polym. J.* (1990) **22**, 827
- [16] I. Garcia, A. Tercjak, N.E. Zafeiropoulos, M. Stamm, I. Mondragon, *Macromol. Rapid. Commun.* (2007) **28**, 2361
- [17] J. Liu, T. Li, K. Hu, G. Shao, *J. Appl. Polym. Sci.* (2009) **112**, 2179
- [18] C. Flesch, C. Delaite, P. Dumas, E. Bourgeat-lami, E. Duguet, *J. Polym. Sci: Part A:*

- Polym. Chem.* (2004) **42**, 6011
- [19] D. Zhao, J. Jia, X. Yu, X. Sun, *Anal. Bioanal. Chem.* (2011) **401**, 2259
- [20] Y. Sun, X. Ding, Z. Zheng, X. Cheng, X. Hu, Y. Peng, *Eur. Polym. J.* (2007) **43**, 762
- [21] H.Q. Nguyen, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* (2010) **1** (2), 025004
- [22] T.S. Shyju, S. Anandhi, R. Indirajith, R. Gopalakrishnan, *J. Alloys Compd.* (2010) **506**, 892
- [23] L. Guo, S. Chen, L. Chen, *Colloid Polym. Sci.* (2007) **43**, 762
- [24] C.F. Wang, Y.P. Cheng, J.Y. Wang, D. Zhang L.R. Hou, L. Chen, S. Chen, *Colloid. Polym. Sci.* (2009) **287**, 829
- [25] K. Sill, T. Emrick, *Chem. Mater.* (2004) **16**, 1240
- [26] C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, R.J. Composto, *Polymer* (2008) **49**, 3568
- [27] Q. Lan, L. F. Francis, F. S. Bates, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* (2007) **45**, 2284



## 5. ATALA

---

# **CdSe NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA PS *BRUSHEKIN GRAFTING THROUGH* TEKNIKAREN BITARTEZ. KONPOSITEEN ERAKETA**

### 5.1. SARRERA

Orain arte ikusi den bezala, nanopartikulen dispersio egokia duten nanokonpositeak lortzeko arazo handienak hauen aglomeratzeko joera eta nanopartikula eta polimero matrizearen arteko elkarrekintza txarragatik ematen den fase banaketa dira.

Agregazioa ekidin eta nanopartikulen polimeroarekiko nahaskortasuna handitzeko metodo ezberdinak erabili dira. Hauen artean nanopartikularen gainazalaren eraldapena da gehien erabili den teknika. Eraldaketa hau metodo fisiko edo kimiko eman daiteke.

Gainazalaren eraldapen fisikoa surfaktanteak nanopartikula gainazalean adsorbatuz lortzen da. Interakzio elektrostatiak garrantzi handia dute adsortzio prozesu hauetan [1]. Aurrez ikusi den amonio gatzaren bitarteko CdSe nanopartikulen gainazalaren eraldapenean, positiboki kargatutako amonio gatzaren eta negatiboki kargaturiko nanopartikulen gainazalaren arteko elkarrekintza elektrostatiak ematen dira.

Eraldatze kimikoaren kasuan berriz, eraldatzailearen eta nanopartikularen gainazalaren artean lotura kobalente bat eratzen da, bi espezieen artean ematen diren interakzioak askoz indartsuagoak direlarik. Kasu askotan erabiltzen den eraldatzailea polimero kate bat da. Gainazaleko polimero kate hauek nanopartikulen barreiatzea hobetzen dute polimero matrizean zehar [2-4]. Polimero kate hauek gainazalean haztarazteko, nanopartikulen gainazala organikoki eraldatzen da, ondoren bertara polimero kateak kobalenteke atxikitzen direlarik (prozesu honi *grafting* deritzen). Hiru teknika nagusi daude polimero kateak nanopartikulen gainazalari kobalenteke lotzeko: *grafting to* [5,6], *grafting from* [7-12] eta *grafting through* [13-16].

*Grafting to* teknikaren kasuan, polimero katea gainazalari atxikitzen zaio, katearen amaieran edo katean zehar zintzilik dauden talde funtzionalen eta aurrez nanopartikulen gainazalean dauden talde funtzionalen arteko erreakzioaren bitartez. Metodo hau aurrera eramateko erraza da, baina behin polimero kate kopuru bat gainazalean itsatsia dagoenean, gainontzeko kateentzat zaila da nanopartikulen gainazalera iristea talde funtzionalarekin erreakzionatzeko, gainazalean lortzen den polimero kateen dentsitatea baxua delarik [17,18].

*Grafting from* teknikaz, bestalde, gainazala talde funtzional bezala hastarazle polimeriko bat duen molekula batez funtzionalizatzen da, ondoren polimerizazioa zuzenean partikularen gainazalera hasiz. Teknika honen bitartez, *grafting to* teknikaz ez bezala, polimero kate dentsitate handia lortu daiteke gainazalean, kateen arteko lotura bitarteko sare itxurako eraketa ez delarik oso maiz gertatzen [19,20].

Azkenik *grafting through* teknika dugu. Eraldaketa mota honetan nanopartikulen gainazalari lotzen zaion molekularak talde polimerizagarri bat du. Nanopartikulak polimerizazioa ematen den ingurunean jartzen dira nanopartikularen gainazala polimeroz inguratzen delarik. Metodo honen bitartez lortzen diren polimero kateen dentsitateak *grafting to*-rekin lortzen direnak baino altuagoak dira, aurrera eramateko *grafting from* baino errazagoa delarik. Bestalde, nanopartikulen gainazala multifuntzionala denez, polimero kateen arteko loturak ere ematen direla esan beharra dago [21].

Polimerizazio mota asko erabili dira polimero kateak gainazal solidoetan itsasteko, hala nola, erradikalario konbentzionala [22], anionikoa [23,24], kationikoa [25-28], eraztun irekiera bitartekoa [29-32], edota polimerizazio erradikalario bizia [33-39]. Hauen artean monomero kopuru handi bat polimerizatu dezakelako eta aurrera eramateko erraza denez, polimerizazio erradikalario aukeratu da.

Aurreko atalean ikusi den bezala, *grafting from* teknikaren bitartez lortu diren CdSe-PS nanopartikulen dispersioa SBS blokeko kopolimeroan, ez da erabat egokia. Horregatik, beste polimerizazio teknika bat erabili da eraldapenerako. *Grafting through* teknikaren bitartez lor daiteken polimero kate dentsitatea *grafting from*-ekoarekin lorturikoa bezain altua denez, eraldapen on bat lortzeko metodo hau erabili da. Atal honetako helburua, *grafting through* teknikaren bitartez CdSe nanopartikulen gainazalaren eraldatze egoki bat lortzea da, ondoren blokeko kopolimeroan ondo dispersatu daitezen, nanokonposite egokiak lortuz.

## 5.2. PROZEDURA ESPERIMENTALAK

### 5.2.1. Materialak

2,2-azo-bis isobutironitrilo (AIBN) hastarazle erradikalarioa eta metakriloxipropiltrimetoxisilanoa (MPS) Aldrich-ek hornituak dira. Bi hauez gain erabili diren beste errektiboak 4.2.1. atalean azaldu direnak dira eta modu berean erabiliak izan dira.

### 5.2.2. Sintesi prozedurak

- **Merkaptoetanolez egonkortutako CdSe nanopartikulen sintesia**

Gainazalean hidroxilo taldeak dituzten CdSe nanopartikulak sintetizatzeko 4.2.2. puntuan azaldu den prozedura jarraitu da.

- **CdSe nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa MPS silanoarekin**

DMF-tan hidroxilo taldez egonkortutako CdSe nanopartikulekin lorturiko suspentsioari MPS silanoaren kantitate estekiometrikoa gehitzen zaio nitrogenoz aseta dagoen atmosferapean 12 orduz 110 °C-tan mantentzen delarik, bortizki irabiatuz. Erreakzionatu gabe geratu den MPS-a garbitzeko CdSe nanopartikulak hauspeatu egiten dira suspentsioari toluenoa gehituz eta DMF-az hainbat aldiz garbituz. Azkenik, MPS-CdSe nanopartikulak DMF-tan birdispertsatzen dira [40].

- **Estirenoaren polimerizazioa CdSe nanopartikulen gainazalean**

DMF-tan dagoen MPS silanoarekin funtzionalizaturiko CdSe nanopartikulen suspentsioari 2,2-azobis isobutironitriloa (AIBN) gehitzen zaio eta beira errektore batean jartzen da, irabiagailu magnetiko batekin bortizki irabiatuz, nitrogenoz asetutako atmosferapean. Suspentsioa 72 °C-tan jartzen da eta estireno monomeroa gehitzen zaio polimeroa nanopartikularen inguruan hazten joan dadin. Polimerizazio denbora ezberdinak erabili dira (3, 5 eta 8 ordu) masa molekular ezberdindun CdSe-PS nanopartikulak lortzeko. 3 orduko polimerizazioaren kasuan CdSe-PS nanopartikulak hauspeatu egiten direla ikusi da, 5 eta 8 ordukoetan ez bezala. Blokezko kopolimeroekin nanokonpositeak eratzeko 5 orduz polimerizatzen izandakoak erabili dira. Nanokonpositeak 4.3.3. atalean deskribatu den prozedura berdinez prestatu dira

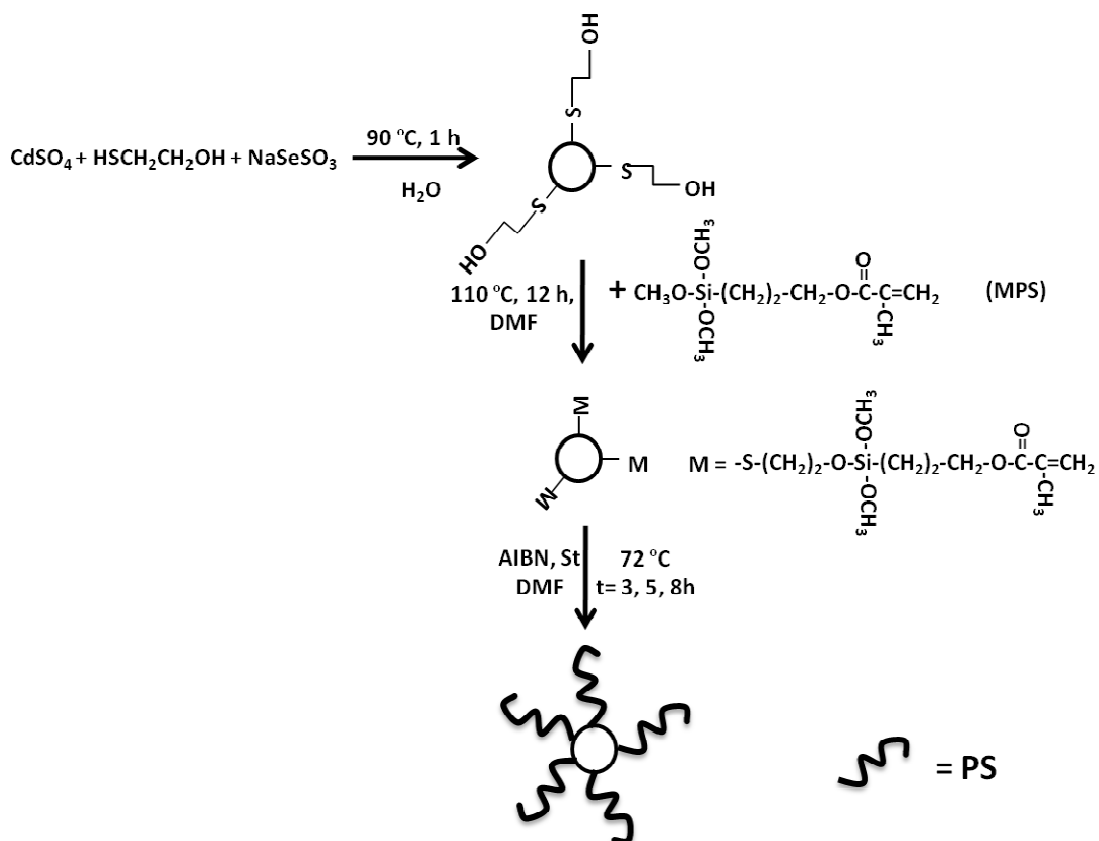
### 5.2.3. Karakterizazio teknikak

Atal honetan erabili diren karakterizazio teknikak FTIR, UV-vis, espektrofluorimetria, TGA, AFM, GPC eta XRD-a dira. Teknika hauen azalpenak 2.2.3 3.2.3. eta 4.2.3. puntuetan aurkitzen dira.

## 5.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

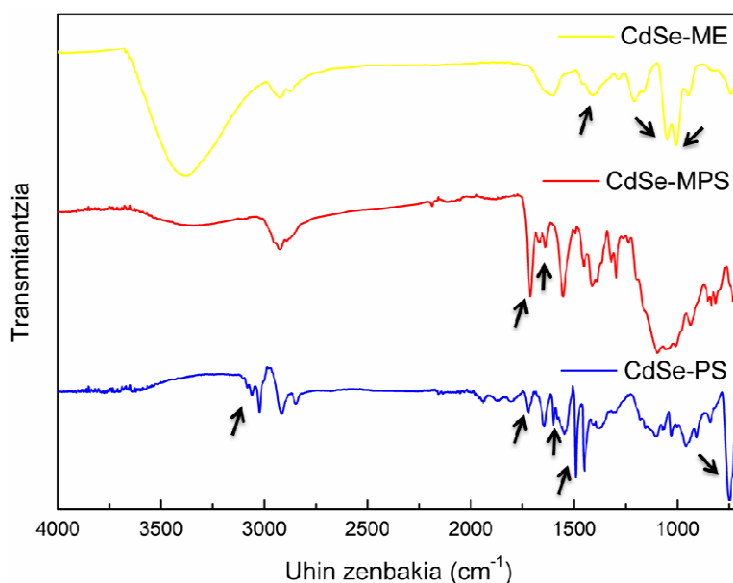
### 5.3.1. Nanopartikulen gainazalaren funtzionalizazioa

5.1. irudian ikus daiteke CdSe nanopartikulen gainazalaren funtzionalizaziorako jarraitu den erreakzio bidea. Kasu honetan ere, silano talde baten bitartez, nahi den talde funtzionala ezarri daiteke nanopartikulen gainazalean. Aurreko atalean bezala, lehenik merkptoetanolez egonkortutako nanopartikulak sintetizatzen dira, sintesi parametroak aurreko atalean erabilitakoak direlarik. Kasu honetan talde funtzionala lortzeko erreakzioa pausu bakarrekoa da: MPS-arekin gainazalaren tratamendua egin ondoren, polimerizazioan parte har dezaketen lotura bikoitzak lortu dira. Horrela, estirenoaren polimerizazio erradikalariora ematen da AIBN hastarazle bezala erabiliz, erreakzio ingurunean CdSe-MPS nanopartikulak aurkitzen direlarik



5.1. Irudia. CdSe nanopartikulen funtzionalizazio erreakzio eskema

Gainazalean dauden talde funtzional ezberdinen presentzia FTIR neurketen bitartez baieztatu da (5.2. irudia). Merkptoetanolarekin egonkortuak izan diren nanopartikulen kasuan aurreko atalean ikusiriko banda bereizgarriak ikusi dira (3400, 1419, 1042 eta 1007  $\text{cm}^{-1}$ -etan) eta tiolaren S-H loturari dagokion bandaren desagertzea 2500  $\text{cm}^{-1}$  inguruan, zeinek nanopartikularen gainazalean egonkortzailearen absortzioa baieztatzen duen. MPS-arekin funtzionalizatuak dauden CdSe nanopartikulen kasuan berriz, silano taldearen presentzia baieztatzen aztertu diren bandak Si-O-Si eta Si-O-C (1100  $\text{cm}^{-1}$  inguruan), C-O-C (1100  $\text{cm}^{-1}$ ) eta C=O (1713  $\text{cm}^{-1}$ ) loturen tentsio bibrazioak dira, MPS eta hidroxilo taldeen artean kondentsazio erreakzioa eman dela konfirmatuz [41]. Honez gain, 1638  $\text{cm}^{-1}$ -etan azaltzen den C=C tentsio bibrazioen absortzio bandak ondoren polimerizazioan parte hartuko duen lotura bikoitzaren presentzia baieztatzen du gainazalean.



5.2. Irudia. CdSe-ME, CdSe-MPS eta CdSe-PS nanopartikulen FTIR espektroak

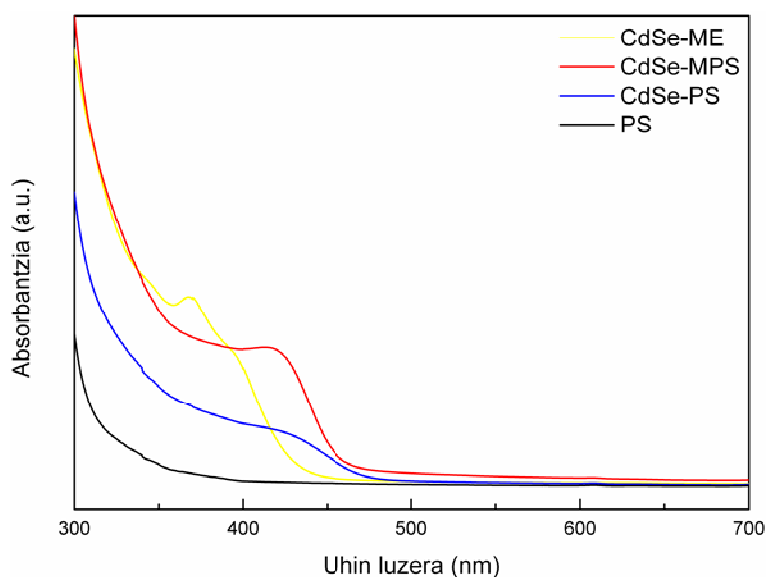
Poliestirenoarekin inguratuta dauden CdSe nanopartikulen FTIR espektro adierazgarria ere 5.2. irudian ikus daiteke. Bertan infragorri absortzio banda intentsuak ikus daitezke 3030-2800  $\text{cm}^{-1}$ , 2000-1800  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1500  $\text{cm}^{-1}$ , 1450  $\text{cm}^{-1}$  eta 700  $\text{cm}^{-1}$ -tako uhin zenbakietara. Hauek poliestirenoaren absortzio banda bereizgarriak direnez, polimeroaren presentzia baieztatzen dute [42]. Honez gain, 1713  $\text{cm}^{-1}$  inguruan C=O

loturaren absortzio banda ikus daiteke, silano taldea oraindik nanopartikularen gainazalean dagoela baieztatuz.

### 5.3.2. Nanopartikula eraldatuen karakterizazioa

#### 5.3.2.1. UV-vis karakterizazioa

Nanopartikularen tamainaren bilakaera UV-vis neurketen bitartez jarraitu da. 5.3. irudian ikus daiteken bezala, CdSe nanopartikulen absortzio banda erregio gorriarantz desplazatzen da MPS silano taldearekin funtzionalizatzen deneko erreakzioan zehar. Hala ere, beti *bulk* CdSe nanopartikulen tamainaren azpitik mantentzen da, hauen absortzio banda 716 nm-ko uhin luzeran kokatua dagoelarik. Desplazamentu hau CdSe-ME-ren 386 nm-tatik CdSe-MPS-ren 415 nm-ra ematen da. Desplazamentu honen arrazoia, CdSe nanopartikulak MPS-arekin eraldatzen diren erreakzioan, temperatura altuan (110 °C) denbora luzez mantentzean eman daiteken partikulen arteko aglomerazioa edo koaleszentzia prozesua izan daiteke, nanopartikula txikiak handiagoi itsatsiz. Dena den *bulk* propietatedun nanopartikulekin alderatuz tamaina txikia mantentzen jarraitzen dute.

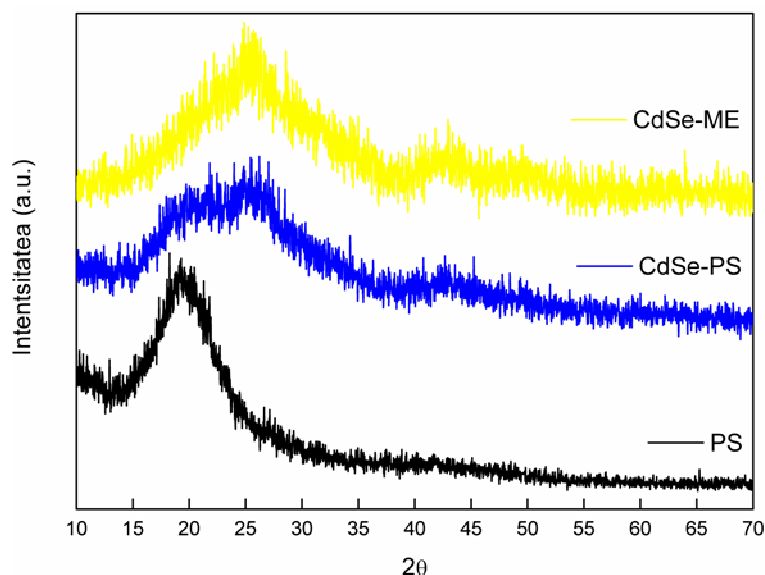


5.3. Irudia. CdSe-ME, CdSe-MPS, CdSe-PS nanopartikulen eta PS hutsaren absortzio espektrak

Polimerizazio erreakzioan zehar berriz, nanopartikulen absortzio bandaren posizioa nahiko konstante mantentzen dela ikus daiteke. Honek esan nahi du nanopartikularen tamaina konstante mantentzen dela estirenoaren polimerizazio prozesuan zehar. Poliestireno hutsaren espektroa ere azaltzen da konparaketarako, tarte horretan inolako absortzio bandarik ez duela azalduz.

#### 5.3.2.2. XRD neurketak

Nanopartikulen egitura kristalinoari dagokionez, lehenagoko ataletan (2.3.3. eta 4.3.2.2) aipatu den bezala, egitura kristalino kubikoari dagozkion difrakzio planoak  $25.6^\circ$  (111),  $42.2^\circ$  (220) eta  $50.0^\circ$ -tara (311) azaltzen dira.. Oraingoan ere Scherrer-en formula erabili da tamaina lortzeko. Hala ere, 5.4. irudian ikus daitekeen bezala, CdSe-PS nanopartikulen kasuan, CdSe nanopartikulei dagozkien difrakzio bandez gain ( $25.6^\circ$  eta  $42.2^\circ$ ) poliestirenoari dagokion difrakzio piku bat ikus daiteke  $21.7^\circ$ -tan kokatua [43]. CdSe-PS nanopartikulen kasuan lortu diren difrakzio bandak ez direnez oso garbiak ezin izan da nanopartikularen tamaina Scherrer-en formula erabiliz kalkulatu.



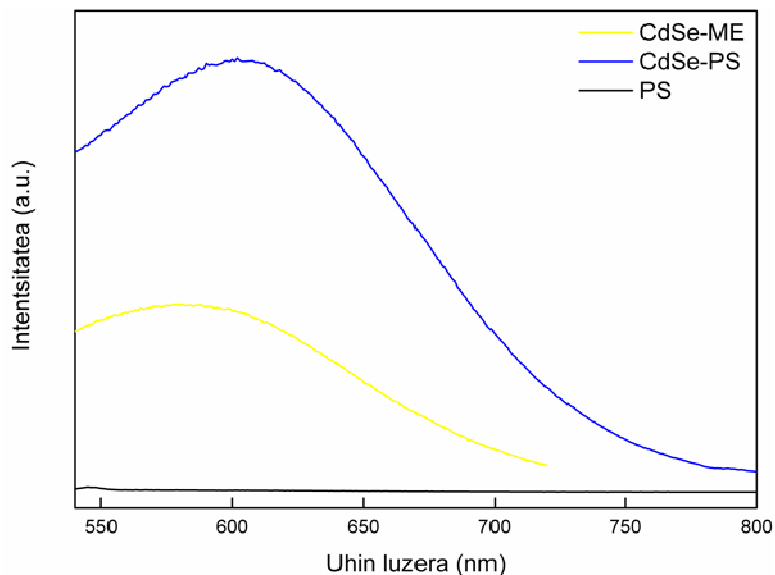
5.4. Irudia. CdSe-ME, CdSe-PS nanopartikulen eta PS hutsaren XRD espektroak

#### 5.3.2.3. Fotoluminiszentzia neurketak

*Grafting from* teknika bidez funtzionalizaturiko partikulen kasuan bezala, emisio



bandaren intentsitatearen handitze bat ikusten da nanopartikularen gainazalean poliestireno kateak aurkitzen direnean, 5.5 irudiak azaltzen duen bezala.



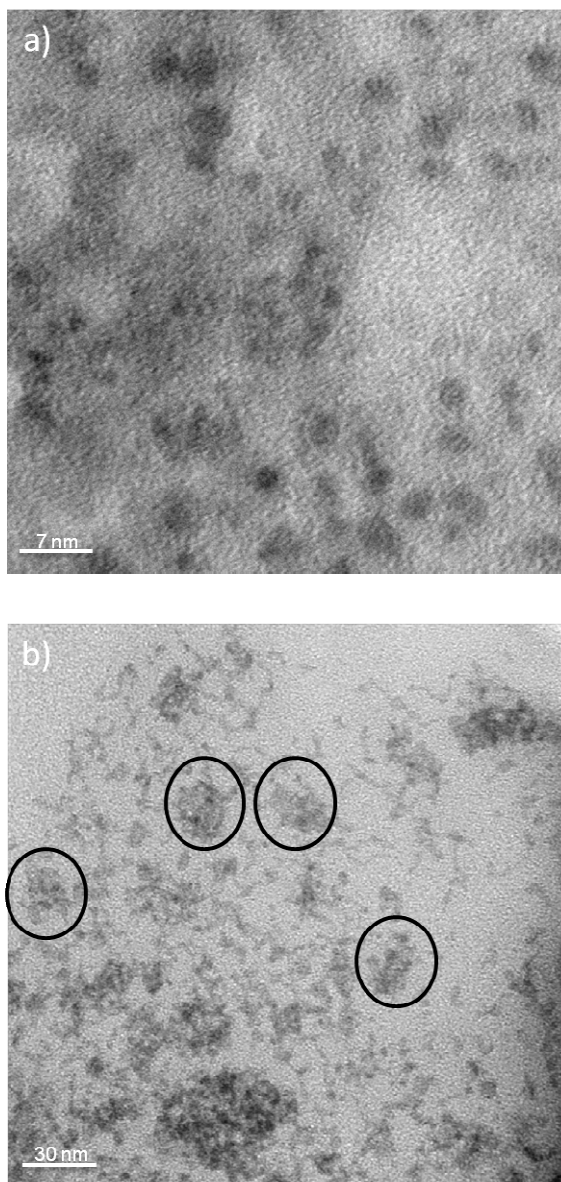
5.5. Irudia. CdSe-ME, CdSe-PS nanopartikulen eta PS hutsaren fotoluminiszentzia espektrak

Lehen aipatu den bezala, poliestireno kateen amaieran aurkitzen diren lotura bikoitz asegabeen efektua izan daiteke [40] eta eraldatze prozesuetan erabiltzen diren temperaturak nanopartikuletan duen eraginagatik [44]. Gainera, maximoaren posizioaren desplazamentu bat ere ikusten da, kasu honetan erregio gorriantz, UV-vis neurketetan ikusi den bezala. Funtzionalizazioan zehar nanopartikulen artean eman den aglomerazio edo koaleszentzia izan daiteke honen arrazoia. PS hutsaren emisio kurbak garbi uzten du uhin luzera horietan ez duela emititzen, emisio pikua CdSe nanopartikulei dagokiela baieztatuz.

#### 5.3.2.4. TEM bitarteko karakterizazioa

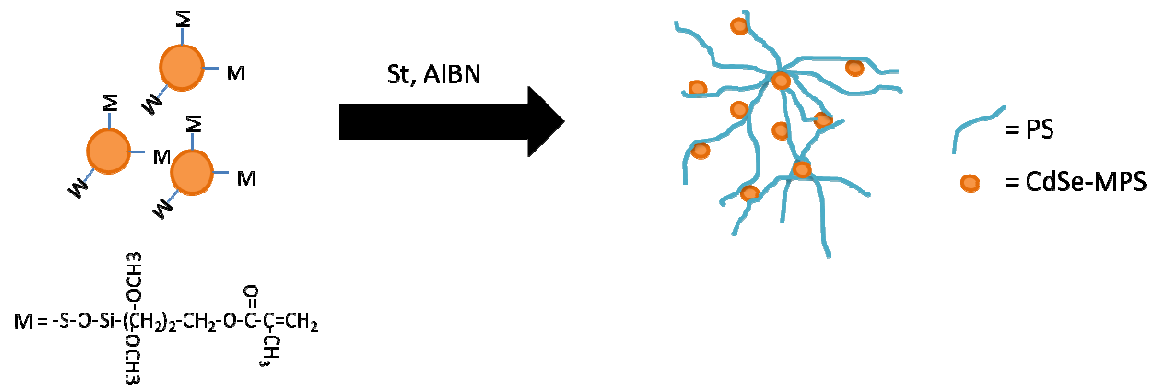
Nanopartikulen tamaina erabat baieztatzeko TEM neurketak burutu dira. 5.6. irudian ikus daiteken bezala nanopartikulen tamaina beti ere 10 nm baino txikiagoa da, XRD eta UV-vis neurketen bitartez lortutako balioen mailan aurkitzen direlarik. 5.6b irudian ikus daiteke CdSe-PS nanopartikulak ez direla bakarka azaltzen, CdSe-ME nanopartikulen kasuan bezala.

Zenbait nanopartikulez osaturiko multzotan banatuta daudela ikus daiteke. Honek argi uzten du polimerizazio erreakzioa *grafting through* bidez ematen denean nanopartikulak poliestireno kate berean edo ezberdinetan gera daitezkeela.



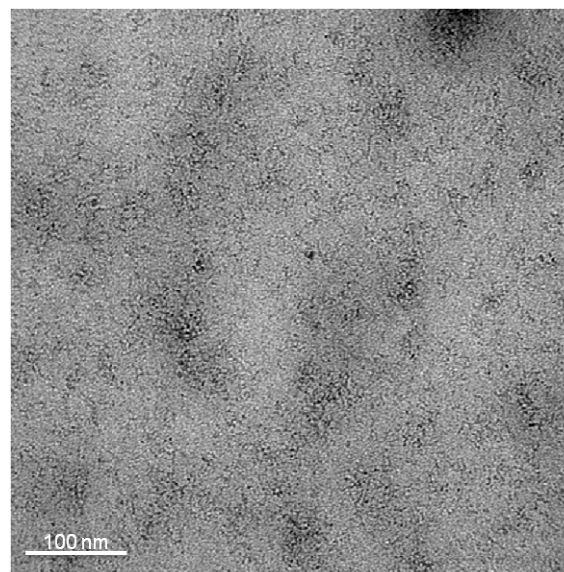
5.6. Irudia. a) CdSe-ME nanopartikulen eta b) CdSe-PS nanopartikulen TEM mikrografiak

Sare baten antzera, poliestireno geruza batean partikula bat baino gehiago egon daitezkeela esan nahi luke honek. CdSe nanopartikula bakoitzak lotura bikoitz bat baino gehiago izatean gainazalean puntu ugariatik lotu daitezke poliestirenora, horrela sare moduko bat eratuz. 5.7. irudiak argiago azaltzen du polimerizazio teknika hau.



5.7. Irudia. CdSe-PS sarearen eratzearen eskema

Dispertsio maila aztertzeko CdSe-PS nanopartikulak poliestireno matrize batean barreiatu dira, beraien lagina TEM bitartez karakterizatu delarik (5.8. irudia). Ikus daiteken bezala nanopartikulen dispertsioa egokia da poliestirenoan zehar aglomerazio handirik nabarmentzen ez delarik.



5.8. Irudia. CdSe-PS/PS nahastearen TEM mikrografia

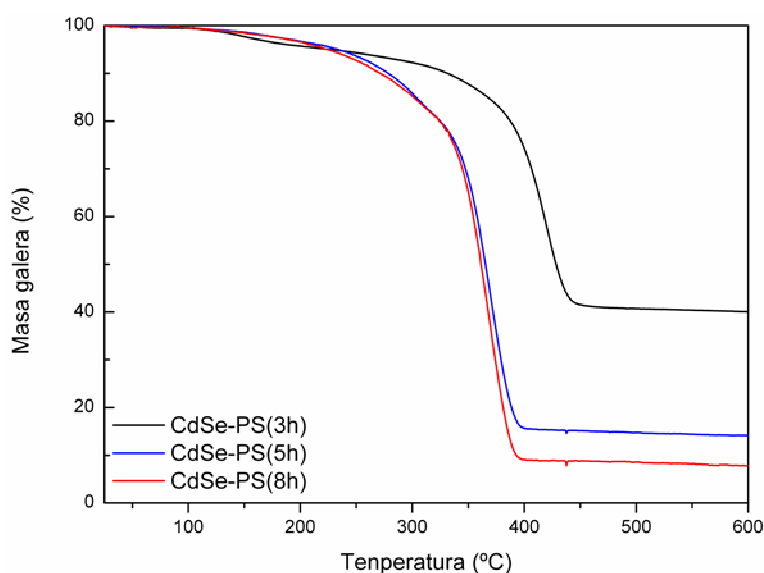
### 5.3.2.5. GPC neurketak

Aurreko atalean ikusi den bezala, kasu honetan ere CdSe nanopartikulen gainazalean dagoen poliestirenoaren masa molekularra kalkulatzeko GPC azterketak burutu dira. Graftin through teknikaren kasuan ere polimerizazio simulazioak egin dira erabili diren

polimerizazio parametro ezberdinetan. Horrela CdSe-PS(3h), CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h) nanopartikulentzat 9000, 15000 eta 20000 g/mol-eko masa molekularrak lortu dira hurrenez hurren.

### 5.3.2.6. Analisi termograbimetrikoa

Poliestirenoaren presentzia beste teknika baten bidez konfirmatzeko eta CdSe-PS-an dagoen partikula kantitatea eta PS kantitatea ikusteko TGA azterketak burutu dira. 5.9. irudian ikus daitezke 3, 5 eta 8 orduz polimerizatzen izandako CdSe-PS nanopartikulen termogramak, CdSe-PS(3h), CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h) bezala izendatu direnak.



5.9. Irudia. CdSe-PS(3h), CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h) nanopartikulen termogramak

Aurrez aipatu den bezala CdSe-PS(3h) nanopartikulen kasuan, hauspeatu egin dira eta beraz hauek ez dute poliestireno librerik ingurunean, hau toluenotan disolbatua geratu baita. Hau dela eta nanopartikula hauen kasuan nanopartikula kantitatea 40%-ra iristen dela ikus daiteke, hau baita degradatu gabe geratu den hondakin inorganikoaren % [45]. Bestalde, dagoen poliestireno guztia nanopartikulei lotua dagoenez eta CdSe nanopartikula kantitatea handia denez, masa galera temperatura altuagoa dela ikusten da. CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h)-ren kasuan berriz nanopartikula kantitatea txikiagoa dela ikusten da, 14% eta 7.5% hurrenez hurren. Kasu honetan poliestireno librea ere badago eta poliestireno puruaren degradazio temperaturarekiko

asko ez dela aldatu ikus daiteke. CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h) nanopartikulen suspentsio oso egonkorak lortu dira toluenoa bezalako disolbatzaile apolarretan. Erabilitako polimero kateen masa molekularra 15.000 g/mol-ekoa izan da (CdSe-PS(5h)) aurreko atalean aipatu den bezala pisu egokia kopolimeroaren estireno blokean barreiatzeko: honek duen masa molekularra baino txikiago izanik, kateen bustitzea errazten da, horrela dispertsio hobea lortuz [46,47].

### 5.3.3. Nanokonpositeen eraketa eta analisi morfologikoa

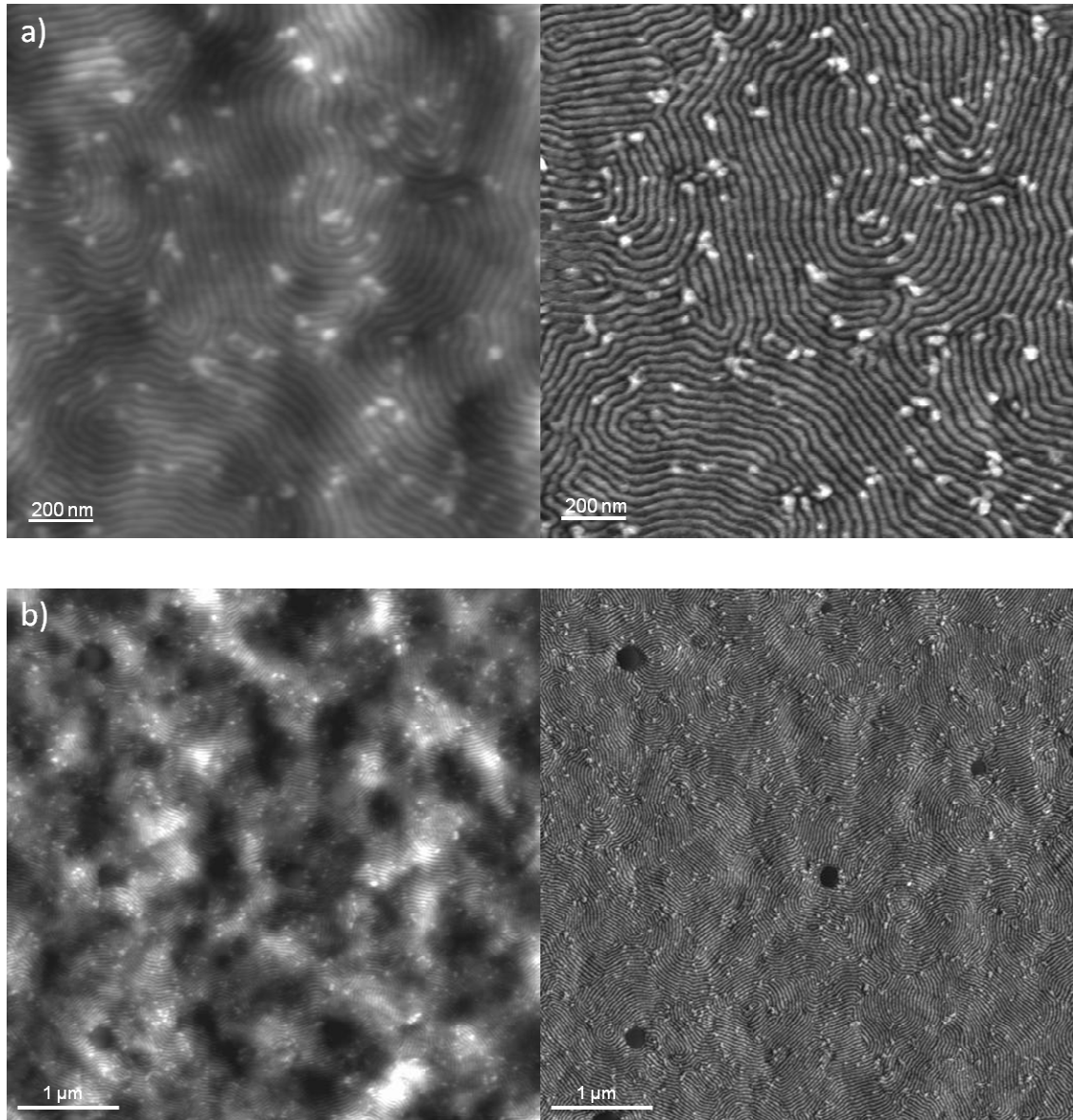
Behin CdSe-PS nanopartikula egokiak lortu ondoren, SBS kopolimeroari gehitu zaizkio konposite nanoegituratuak lortzeko. Nanokonpositeak prestatzeko aurreko ataletan azaldu den metodologia bera jarraitzen da (4.2.2), CdSe-PS nanopartikulak toluenotan dagoen SBS soluzioari gehituz eta ondoren bi orduz sonikatuz. Gehitu den CdSe-PS nanopartikula kopurua 5% eta 10%-ekoa izan da masan. Blokezko kopolimero hutsaren egitura aurreko atalean (4.7. irudia) ageri da, egitura lamelarra azaltzen duelarik.

5% gehitu zaien nanokonpositeen kasuan, 5.10. irudian ikus daiteken bezala, CdSe-PS nanopartikulak SBS kopolimeroan zehar barreiatuak daude. AFM-ko fase irudiak azaltzen du kopolimeroaren poliestireno lameletan polimeroa baino gogorragoa diren puntuak kokatzen direla. Puntu hauek altuera irudian ere posizio berean kokatuak daude, lamela barnean kokatzen direla argi utziz.

Nanopartikularen gainazalean egin den funtzionalizazioak hauen poliestirenoarekiko afinitatea hobetu du, dispertsio on bat emanez. Lehen aipatu bezala, nanopartikulak ez daude banaka barreiatuak, zenbait partikula daudelarik poliestireno kateei lotuak aglomeratu antzeko bat osatzen. Aglomeratu hauen tamaina lamelaren zabalera baino handiagoa den kasuetan lamela deformatu egiten dela ikus daiteke, izan dezaken jarraitasuna hautsiz.

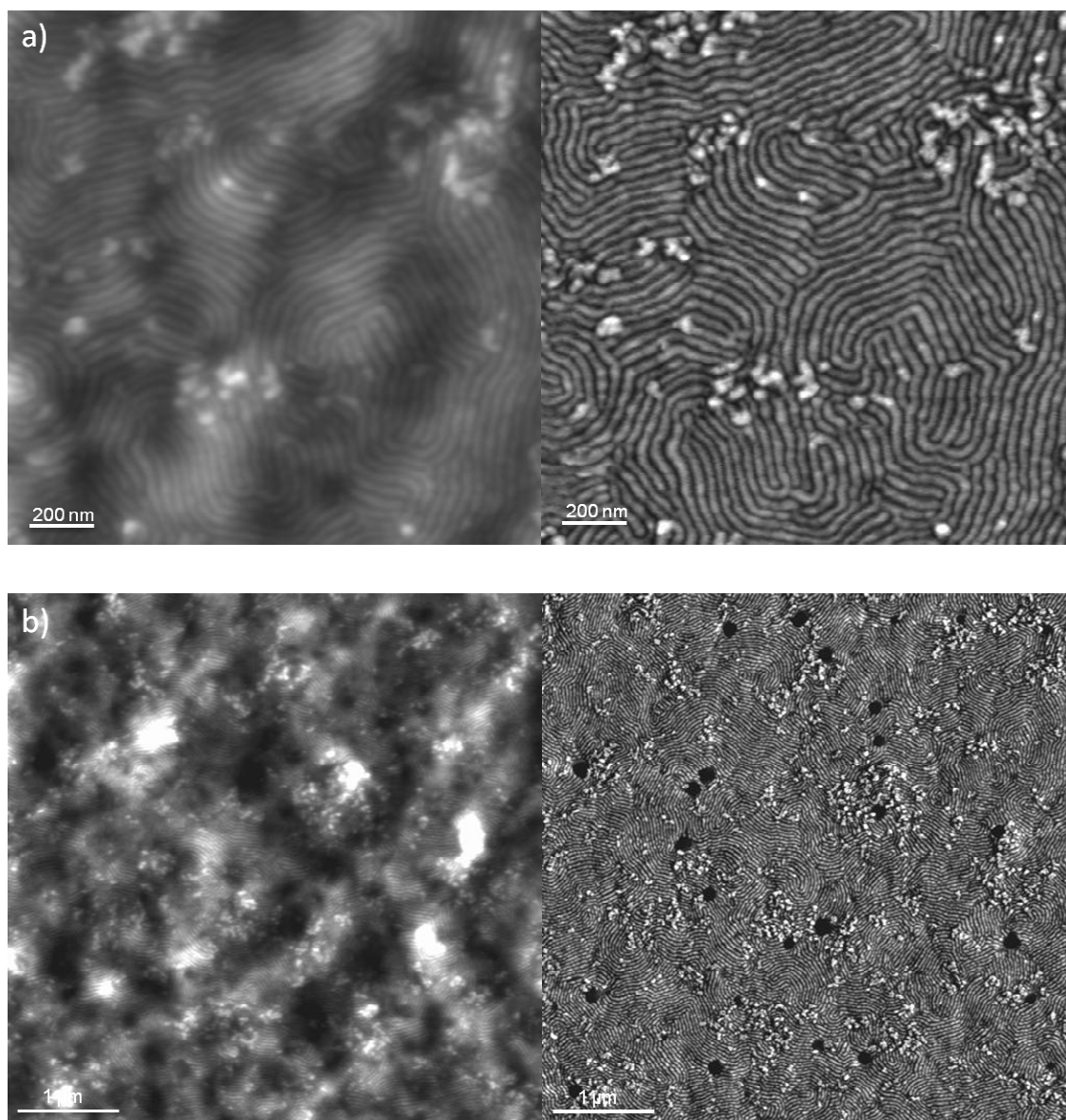
Aglomeratuen tamaina lamelaren zabalera baino txikiagoa den kasuetan berriz, lamelaren egitura ez da aldatzen, nahiz eta aglomeratua barruan kokatua egon. Gainera, *grafting from* teknika erabili den kasuan ez bezala, ez dago mikrofase banaketa eman deneko zonalderik, CdSe-PS nanopartikulen dispertsioa ona delarik

kopolimero osoan zehar, 5.10b irudian argi ikus daiteken bezala. Azalera zabalago batean ez da inongo aglomerazio handirik ikusten.



5.10. Irudia. a) SBS/5%CdSe-PS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) azalera zabalagoa erakusten duten AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak

5.11. irudiak 10% nanopartikula duen konpositearen AFM mikrografiak azaltzen ditu. CdSe-PS nanopartikulaz osaturiko aglomeratuak SBS blokeko kopolimeroaren poliestireno fasean kokatzen dira kasu honetan ere. Aurrekoarekiko dagoen alde nagusia puntu zurien kopurua handitu dela da, kopolimeroari gehitu zaion kantitatea handiagoa izanik.



5.11. Irudia. a) SBS/10%CdSe-PS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) azalera zabalagoa erakusten duten AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak

Hala ere, nanopartikula portzentaia handitzean aglomeratuen tamaina ere handitu egin dela ikus daiteke. Aglomeratuak lameletan sartzen dira, hauen egitura deformatuz. Kasu batzuetan kopolimeroaren egitura lamelarra ere hausten dute. Puntu batzuetan lamela nanopartikulekin erabat beteta dagoela ematen du. Hala ere azpimarragarria da kasu honetan ere ez dela inongo mikrofase banaketarik ikusten, ezta aglomerazio handirik ere. CdSe-PS nanopartikulen dispersio egoki bat lortzen da SBS blokezko kopolimeroan zehar, 5.11b irudiak erakusten duen bezala, eta ez aurreko atalean ikusi diren aglomeratu eta mikrofase banaketa handiak dauden zonaldeak.

## 5.4. ONDORIOAK

Aurreko atalean lortu diren emaitzak hobetzeko eta konposite nanoegituratuetan banaketa mikrofasi korik eman ez dadin, *grafting from* teknika erabili beharrean *grafting through* teknika erabili da CdSe nanopartikulen gainazala poliestireno katez eraldatzeko.

Kasu honetan polimero kateak ez dira nanopartikulen gainazaletik hazten, ez soilik behintzat. Nanopartikulen gainazalean polimerizagarria den talde funtzional bat kokatu da, lotura bikoitza, ondoren estirenoaren polimerizazioan parte har dezan. Polimerizazioa ematen den bitartean, CdSe nanopartikulak ingurunean daude eta horrela polimero katea nanopartikularen gainazaletik hazten has daiteke edo nanopartikula hazten ari den kate polimeriko baten erdian sartu. Horrela, poliestirenoz inguratuta dauden CdSe nanopartikula taldeak lortu dira, beraien artean lotuak daudenak. UV-vis neurketen bitartez ikusi da nanopartikulen tamaina lehenengo eraldaketa erreakzioan handitzen dela baina beti ere 10 nm-ren azpitik mantenduz. Polimerizazio erreakzioan, aldiz, konstante mantentzen da.

Propietate optikoen mantentzea ere baieztatu da UV-vis eta fotoluminiszentzia neurketen bitartez, aurreko atalean bezala emisio intentsitatea handitu egiten delarik nanopartikularen gainazaleko poliestireno kateen presentziarekin. Honez gain, degradazio termiko tenperaturaren handitze bat ere ikusi da CdSe nanopartikulen gainazalean dauden poliestireno kateengan, poliestireno kate askeekin alderatuz gero. Hala ere, kasu hau, suspentsioan egonkor mantentzen ez diren nanopartikulen kasuan bakarrik ikusi da, besteetan poliestireno librea ere egonik, ez delarik ikusten diferentzia handirik.

Honez gain, GPC eta TGA neurketen bidez nanopartikularen gainazalean dagoen poliestirenoaren masa molekularra eta kantitatea neurtu dira, polimerizazio denbora ezberdinen artean CdSe-PS(5h) nanopartikulak aukeratu direlarik nanokonpositearen eraketarako egokienak bezala.

Konposite nanoegituratuak lortu dira eta *grafting from* teknikarekin ez bezala, CdSe-PS nanopartikulen dispersio ona lortu da SBS blokeko kopolimeroan zehar. Poliestirenoz



inguratutako CdSe nanopartikulak kopolimeroaren poliestireno fasean barreiatzen dira, aglomerazio handirik eman gabe eta banaketa mikrofasikoak ekidinez. Gehitutako nanopartikulen kopurua handitzean aglomeratu handiagoak lortu dira, batzuetan egitura lamelarra deformatzen delarik poliestireno fasean CdSe-PS nanopartikula gehiegi daudelako. Hala ere, kasu honetan ere ez da banaketa mikrofasikorik detektatu.

## 5.5. BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Zhang, Z. Cui, Y. Wang, K. Zhang, X. Ji, C. Lü, B. Yang, M. Gao, *Adv. Mater.* (2003) **15**, 777
- [2] D. Baskaran, J.W. Mays, M.S. Bratcher, *Polymer* (2005) **46**, 5050
- [3] D. Baskaran, J.W. Mays, M.S. Bratcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004) **43**, 2138
- [4] H. Kong, C. Gao, D. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**, 412
- [5] G. Mountrichas, S. Pispas, N. Tagmatarchis, *Mater. Sci. Eng. B* (2008) **152**, 40
- [6] Y. Liu, Z. Yao, A. Adronov, *Macromolecules* (2005) **38**, 1172
- [7] S.J. Park, M.S. Cho, S.T. Lim, H.J. Choi, M.S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.* (2003) **24**, 1070
- [8] V. Datsyuk, L. Billon, C. Guerret-Piécourt, S. Dagréou, N. Passade-Boupatt, S. Bourrigaud, O. Guerret, L. Couvreur, *J. Nanomater.* (2007) Article ID 74769, 12 pages, 2007. doi:10.1155/2007/74769
- [9] S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E. Herrera, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) **126**, 170
- [10] J. Cui, W.P. Wang, Y. You, C. Liu, P. Wang, *Polymer* (2004) **45**, 8717
- [11] G. Xu, W.T. Wu, Y. Wang, W. Pang, Q. Zhu, P. Wang, Y. You, *Polymer* (2006) **47**, 5909
- [12] G. Xu, Y. Wang, W. Pang, W.T. Wu, Q. Zhu, P. Wang, *Polym. Int.* (2007) **56**, 847
- [13] Y. Yang, X. Xie, J. Wu, Y.W. Mai, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* (2006) **44**, 3869
- [14] M. Kim, C.K. Hong, S. Choe, S.E. Shim, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* (2007) **45**, 4413
- [15] F. Du, K. Wu, Y. Yang, L. Liu, T. Gan, X. Xie, *Nanotechnology* (2008) **19**, 85716
- [16] H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajahi, *AIChE J.* (2011) **57**, 1873
- [17] P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T.P. Russell, C. Hawker, *Science* (1997) **275**, 1458
- [18] Y. Lyatskaya, A.C. Balazs, *Macromolecules* (1998) **31**, 6676
- [19] S. Edmondson, V.L. Osborne, W.T.S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* (2004) **33**, 14
- [20] B. Radhakrishnan, R. Ranjan, W.J. Brittain, *J. Soft Matter.* (2006) **2**, 386
- [21] S. Rahimi-Razin, V. Haddadi-Asl, M. Salami-Kalajahi, F. Behboodi-Sadabad, H.

- Roghani-Mamaqani, *Int. J. Chem. Kinet.* (2012) **44**, 555
- [22] H. Sugimoto, K. Daimatsu, E. Nakanishi, Y. Ogasawara, T. Yasumura, K. Inomata, *Polymer* (2006) **47**, 3754
- [23] R. Jordan, A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.* (1999) **121**, 1016
- [24] Q. Zhou, S. Wang, X. Fan, R. Advincula, *Langmuir* (2002) **18**, 3324
- [25] B. Zhao, W.J. Brittain, W. Zhou, S.Z.D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* (2000) **122**, 2407
- [26] R. Jordan, A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.* (1998) **120**, 243
- [27] A. Vidal, A. Guyot, J.P. Kennedy, *Polym. Bull.* (1982) **6**, 401
- [28] A. Vidal, A. Guyot, J.P. Kennedy, *Polym. Bull.* (1980) **2**, 315
- [29] A. Juang, O.A. Scherman, R.H. Grubbs, N.S. Lewis, *Langmuir* (2001) **17**, 1321
- [30] M. Joubert, C. Delaite, E. Bourgeat-Lami, P. Dumas, *Macromol. Rapid Commun.* (2005) **26**, 602
- [31] Y. Yang, D. Wu, C. Li, L. Liu, X. Cheng, H. Zhao, *Polymer* (2006) **47**, 7374
- [32] M. Joubert, C. Delaite, E. Bourgeat-Lami, P. Dumas, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* (2004) **42**, 1976
- [33] T.V. Werne, T.E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* (1999) **121**, 7409
- [34] K. Matyjaszewski, P.J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B.B. Luokala, T.M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, *Macromolecules* (1999) **32**, 8716
- [35] T.V. Werne, T.E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) **123**, 7497
- [36] K. Ohno, K.M. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* (2002) **35**, 8989
- [37] G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J.P. Vairon, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* (2001) **39**, 4294
- [38] J. Pyun, S. Jia, T. Kowalewski, G.D. Patterson K. Matyjaszewski, *Macromolecules* (2003) **36**, 5094
- [39] J.D. Jeyaprakash, S. Samuel, R. Dhamodharan, J. R uhe, *Macromol. Rapid Commun.* (2002) **23**, 277
- [40] L. Chen, J. Zhu, Q. Li, S. Chen, Y. Wang, *Eur. Polym. J.* (2007) **43**, 4593
- [41] C.F. Wang, Y.P. Cheng, J.Y. Wang, D. Zhang, L.R. Hou, L. Chen, S. Chen, *Colloid Polym. Sci.* (2009) **287**, 829
- [42] Y. Sun, X. Ding, Z. Zheng, X. Cheng, X. Hu, Y. Peng, *Eur. Polym. J.* (2007) **43**, 762

- [43] Y. Zhang, Y. Chu, L. Dong, *Nanotechnology* (2007) **18**, 435608
- [44] K. Sill, T. Emrick, *Chem. Mater.* (2004) **16**, 1240
- [45] H. Yoon, J. Lee, D.W. Park, C.H. Hong, S.E. Shim, *Colloid Polym. Sci.* (2010) **288**, 613
- [46] C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, R.J. Composto, *Polymer* (2008) **49**, 3568
- [47] Q. Lan, L.F. Francis, F.S. Bates, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* (2007) **45**, 2284

## **6. ATALA**

---

# **CdSe-PS NANOPARTIKULEN ETA SBS/CdSe-PS NANOKONPOSITEEN EFM BITARTEKO AZTERKETA**

### **6.1. SARRERA**

Behin funtzionalizatuak dauden CdSe nanopartikulak izanik eta SBS blokeko kopolimeroan hauen barreiatze egokia lorturik, nanopartikula eta nanokonpositeen propietate elktrostatikoen azterketarekin jarraitu da. Beste propietate interesgarri batzuek ez bezala (hala nola optikoak, elektronikoak edo bibrazionalak) propietate

elektrostatikoak gutxiago aztertuak izan diren arren, azken hamarkadetan propietate hauen azterketa zabaltzen ari da zenbait nanopartikula edo nanokarga mota ezberdinekin [1-4].

Aurrez ikusi den bezala, AFM bidezko azterketak, materialen propietate fisikoei buruzko informazio garrantzitsua eman dezake [5-8]. AFM azterketa bidez lortzen den irudia kantileberraren bibrazioan dauden erresonantzia frekuentzia ezberdinengatik lortzen da. AFM fase irudiaren kalitatea, azaleraren (topografia eta izaera), kantileberraren parametroen (maiztasun erresonantzia eta kalitate faktorea) eta neurketa egiten den ingurunearen araberakoa da [9-11]. Haez gain, ekorketa parametroak (ekortze tamaina/z eskala erradioa edo eta kantileberraren oszilazio edo deflekzioen anplitudea) ere kontutan izan behar dira.

Fase irudi honetan laginaren propietateek eragina dutenean (adibidez laginaren gainazalean osagai magnetiko edo eroaleak aurkitzen direnean), indar magnetikozko mikroskopia (MFM) edo indar elektrostatikozko mikroskopia (EFM) bezalako teknikak erabil daitezke materialen azterketarako. Azken hamarkadan MFM eta EFM-ak geroz eta arreta gehiago erakarri dute, *scanning* mikroskopiaren eboluzioan garrantzitsuak izanik [12-21]. Teknika hauen bidez lortzen diren fase irudiak, azalera beraren topografia irudiekin lortzen direnekiko ezberdinak izaten dira normalean, eskaneatu den gainazaleraren ideia kualitatibo bat ematen dutelarik. Kasu honetan, CdSe nanopartikulak erdieroaleak izanik, EFM-an zentratuko gara.

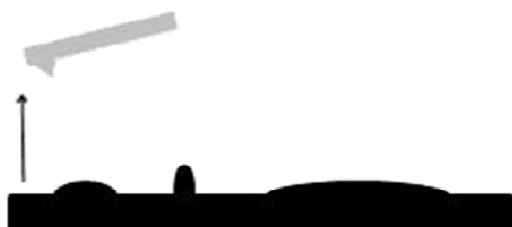
EFM teknikak eremu elektrikoaren gradientearen gorabeherak neurtzen ditu laginaren azalera zehar. Neurketa elektrostatiko hauek bi pausotako teknika baten bidez egiten dira [22]. Lehen pauso batean, *height mode* bezala ezagutzen dena, AFM-aren puntak gainazalaren topografia datak jasotzen ditu *tapping* moduan, lorturiko fase irudia AFM arruntaz lortutakoaren berdina delarik. Bigarren pausuan, kantileberra igo egiten da laginaren gainazaletik distantzia konkretu batetara. Distantzia honen determinazio egokia beharrezkoa da fidagarriak diren datuak lortu ahal izateko. Gainazalarekiko altuegi dagoen distantzia batean kokatzen baldin bada, EFM-aren puntak ez du inongo daturik gordeko. Gertuegi kokatuz gero aldiz, puntak gainazal topografikoari dagozkion datuak gordeko ditu, elkarrekintza elektrostatikoei dagozkienak gorde beharrean.

Beraz, punta eta laginaren arteko distantzia elkarrekintza elektrostatikoak emateko bezain txikia izan behar da, baina aldi berean, puntaren eta azaleraren arteko van der Waals indarrak direla eta ematen diren elkarrekintzak saihesteko bezain handia [23].

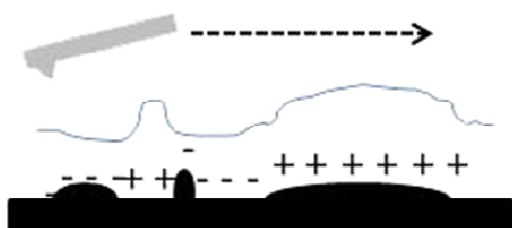
Bigarren pausoa puntari boltaje bat aplikatzen zaio kantileberrean dagoen piezoelektriko baten bitartez. EFM ekorketa ematen den heinean, maiztasun erresonantzia aldatzen doa, puntaren eta laginaren gainazalaren artean ematen diren elkarrekintzen ondorioz sortzen diren indar elektrostatikoen arabera. Erakarpen indarrek txikitu egiten dute kantileberraren maiztasun erresonantzia, aldarapen indarrek handitzen duten bitartean. AFM puntari boltajea aplikatzen zaionean, kargatuak dauden lagineko domeinuek erantzuten dute soilik, horrela fase irudian detektatzen diren azalera bakarrak kargatuak daudenak direlarik. 6.1. irudiak bi pausotako neurtze prozesua azaltzen du.



Topografiaren data jasotzea *tapping* moduan  
*height mode*



Kantileberraren igoetzea altuera egokira



Ekorketa AFM puntari boltajea aplikatuz

6.1. Irudia. Laginaren propietate elektrostatikoak aztertzeke bi pausotako EFM neurketen eskema

Horrela, metodologia honek gainazalaren topografia lortzea ahalbideratzen du,

laginaren propietate elektrostatisak lortzearekin batera. Horrela EFM-a teknika egokia da karga dentsitatea aztertzeko [24-26], gailuetako eremu elektriko eta potentzialak azaltzeko [27-29], nanokristaletan fase trantsizio ferroelektrikoak identifikatzeko [30] edota nanoegituren propietate dielektrikoak neurtzeko [31-32].

Atal honen helburua, lortu diren CdSe-PS nanopartikulen eroankortasun propietateak aztertea da, gainazalean itsasten diren poliestireno kateek eroankortasun propietateengan eraginik duten aztertuz. Horretarako EFM neurketak erabili dira. Funtzionalizatu gabeko nanopartikulak eta 5 eta 8 orduko polimerizazio denbora izan duten CdSe-PS nanopartikulen azterketa egin da. Honez gain, SBS blokeko kopolimeroarekin eratu diren nanokonpositeak ere aztertu dira EFM bitartez, konparatu ahal izateko.

## **6.2. PROZEDURA ESPERIMENTALA**

### **6.2.1. Materialak**

Atal honetan erabili diren erreaktiboak 5.2.1. atalean deskribatu direnak dira.

### **6.2.2. Sintesi prozedurak**

EFM azterketa honetan erabili diren CdSe nanopartikulen sintesirako, bai CdSe-ME bai CdSe-PS nanopartikulentzat 5.2.2. atalean azaltzen den prozedura jarraitu da. Nanokonpositeak prestatzeko 4.3.3. atalean azaltzen den prozedura jarraitu da.

### **6.2.3. Karakterizazio teknikak**

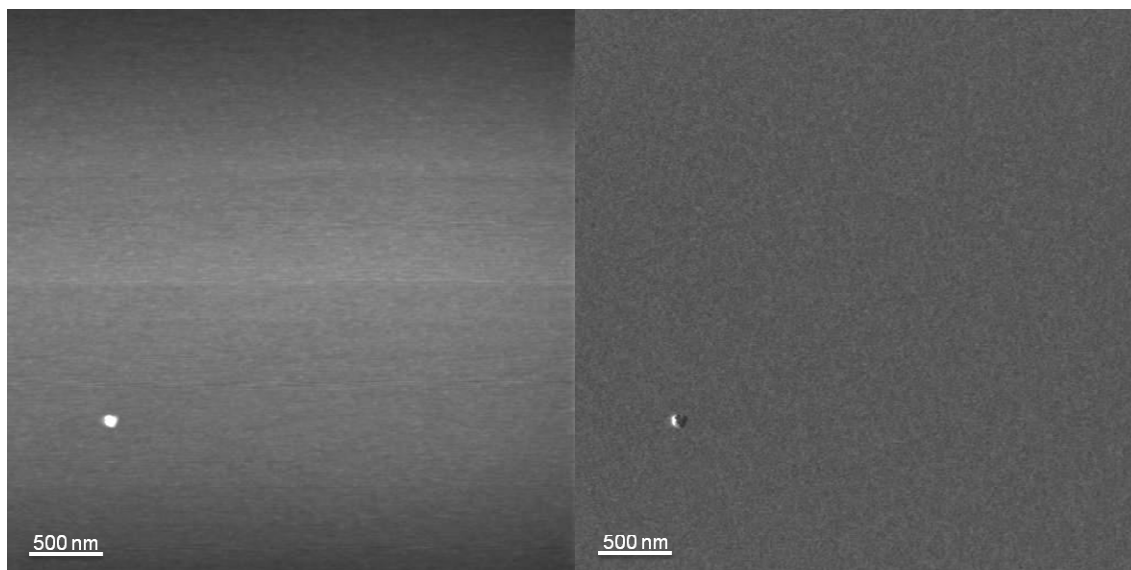
Atal honetan erabili diren karakterizazio teknikak AFM eta EFM neurketak izan dira. AFM-aren azalpenak 3.2.3. atalean aurki daitezke eta EFM teknikarenak berriz aurrez aipatu dira atal honen sarreran. AFM eta EFM neurketak tapping moduan egin dira Dimension 3100 NanoScope IV (Veeco) mikroskopioa erabiliz giro tenperaturan. AFM neurketetarako erabili diren puntak 10 nm-ko erradioa dute, ekorketak 0.7 eta 1.2 Hz/s



tartean egin direlarik, lerroko 512 ekorketa izanez. EFM neurketetarako erabili den *height* edo *lift* mode-ean puntaren altuera laginarekiko 180 nm izan da eta Co/Cr estaldura duen MESP punta bat erabili da.

### 6.3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

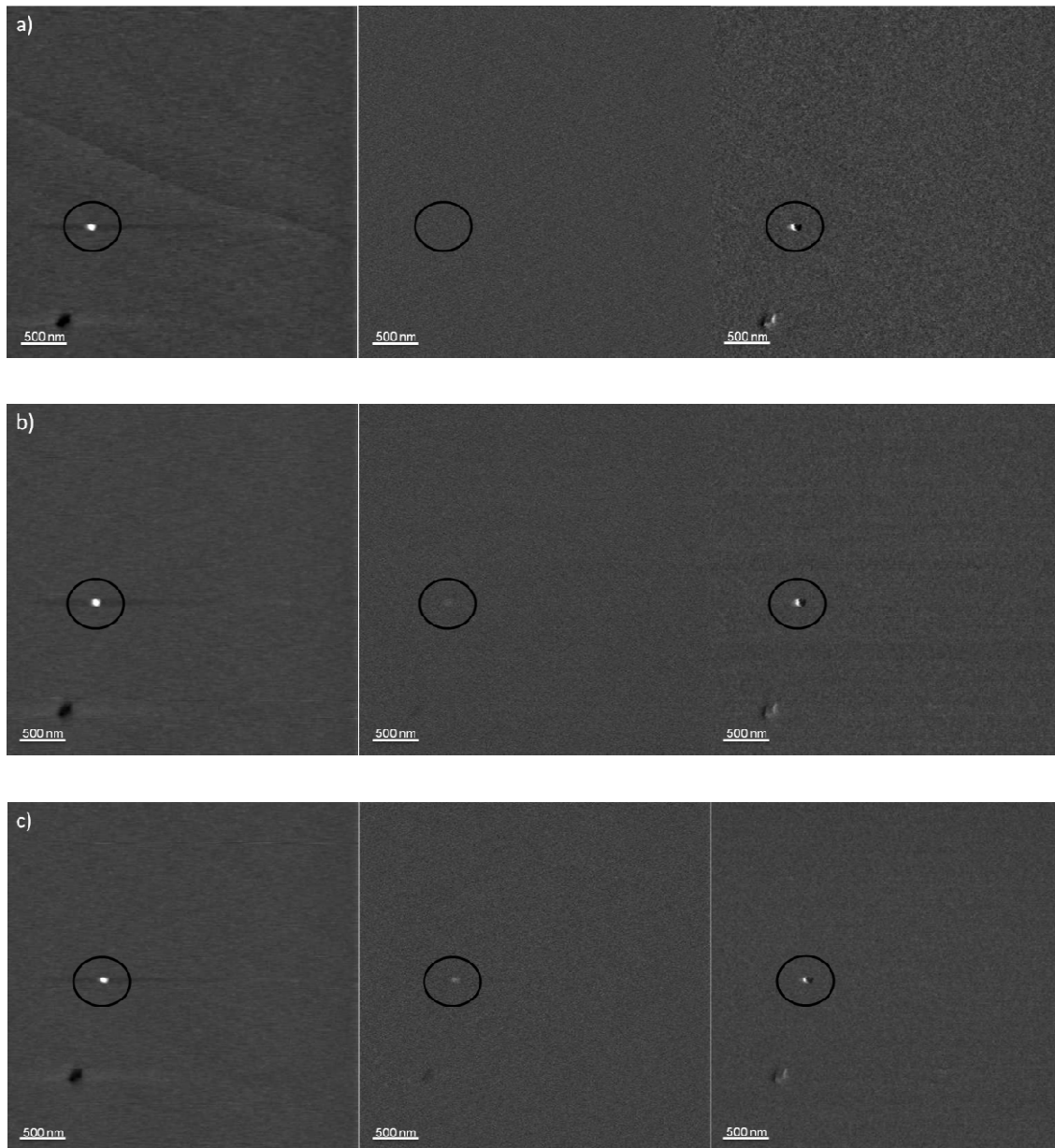
Lehenik nanopartikulak poliestireno kateez inguratu gabe daudenean (CdSe-ME) duten portaera aztertuko da, ondoren polimeroaren presentziak eraginik duen ikusteko. 6.2. irudiak CdSe nanopartikulen AFM bitarteko karakterizazioa erakusten du. Nanopartikulen soluzio diluitua erabili da, aglomeratuak ekiditeko. AFM bitartez lortzen den nanopartikulen tamaina berezkoa baino handiagoa da, 10 nm-ko puntak ezin baitu 3 nm inguruko tamaina duen nanopartikula zehazki neurtu.



6.2. Irudia. CdSe-ME nanopartikulen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak

Laginari aplikatzen zaion boltajea 0 denean EFM-ko fase irudian erantzuten duen azalerarik ez dagoela ikus daiteke (6.3a irudia). Altuera eta fase irudietan agertzen diren nanopartikulak ez dira ageri boltajea 0 deneko fase irudian. Honek esan nahi du lagina eta puntaren arteko distantzia van der Waals indarren ondorioz ematen diren elkarrekintzak saihesteko bezain handia dela, horrela topografiak laginaren

erantzunean inongo eraginik izango ez duela baieztatuz.

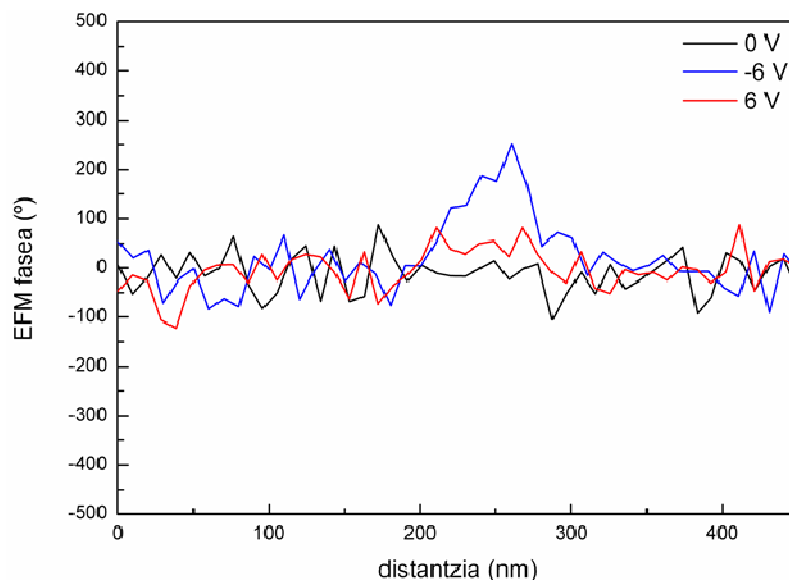


6.3. Irudia. CdSe-ME nanopartikulen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta

Boltajea aplikatzen zaionean berriz, aurrez ezer ikusten ez zen fase irudian, orain nanopartikulek punta kargatuaren aurrean erantzun egiten dutela ikusten da, 6.3b-ko EFM fase irudian azaltzen den bezala. Beraz, EFM punta van der Waals indarrak saihesteko nahiko altueran dagoela kontutan hartuz, esan dezakegu erantzuna nanopartikulen eta puntaren arteko elkarrekintza elektrostatikoen ondorio dela.

Aplikaturiko boltajeak 6 eta -6 V izan dira, kargaren sinuak eraginik duen ikusteko. Ikus daiteken bezala, bi kasuetan erakarpena ematen da AFM puntarekiko baina karga negatiboaren kasuan erantzuna intentsitate altuagokoa izanik (6.3b eta 6.3c).

6.4 irudian boltajerik aplikatu gabeko fasearen eta 6 eta -6 V-tako boltajea aplikatutako fasearen profila agertzen dira, bata bestearekin alderatuz, erantzuna argia dela ikusten da. 6 V eta -6 V-ko faseen profila alderatuz, argi ikusten da intentsitatean dagoen aldea. Dena den, EFM-a teknika kualitatiboa izanik, honekin ezin daiteke esan nanopartikularen karga negatiboa edo positiboa den, soilik estimuluaren aurrean erantzun egiten duela.

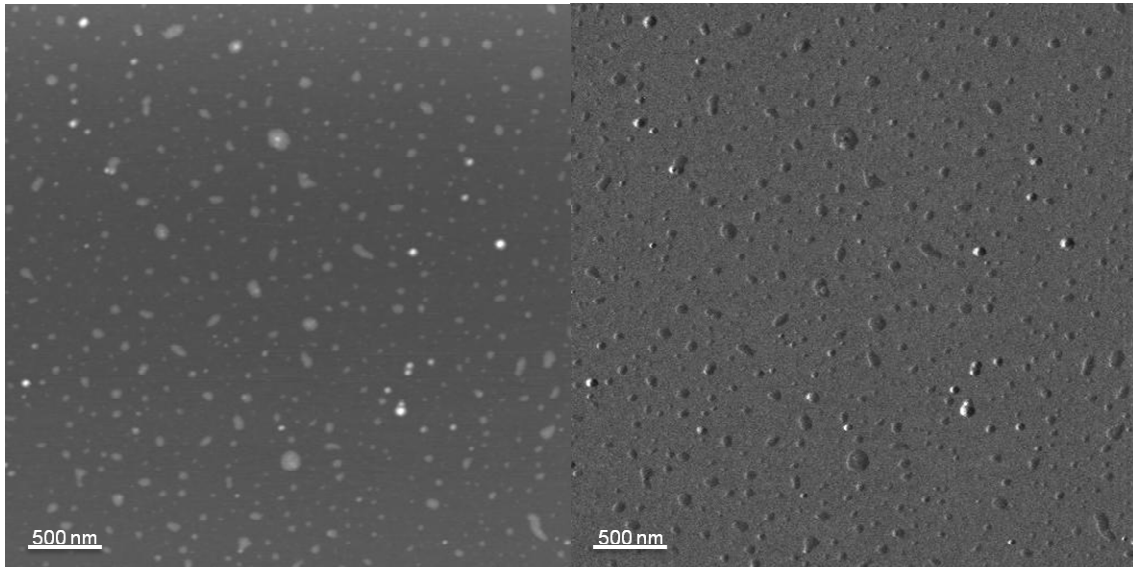


6.4. Irudia. CdSe-ME nanopartikulen 0 V, 6 V eta -6 V-tako boltajeak aplikaturiko EFM fasearen profila

CdSe-PS nanopartikulen EFM azterketa egin da ondoren, nanopartikulen gainazalean dagoen poliestirenoak eraginik duen ikusteko. Honez gain, gainazalean dagoen polimero kantitatearen eta polimeroaren tamainaren, hau da, masa molekularren eragina ikusteko 5 eta 8 orduz polimerizatutako CdSe-PS nanopartikulak aztertu dira. Nanopartikula hauen karakterizazioa 5. atalean azaldu da.

6.5. irudian CdSe-PS(5h) nanopartikulen altuera eta fase AFM irudiak azaltzen dira. Ikus daiteke, aurreko atalean esan bezala, nanopartikula ugari poliestireno kateetan lotuak

daudela CdSe-PS multzo bat osatuz eta ez nanopartikula bakarra poliestirenoz inguratua, izan ere TEM, XRD eta UV-vis-en karakterizazioaren bitartez nanopartikulen tamaina beti ere 10 nm-z azpikoa dela baieztatu da eta hemen azaltzen diren partikulak handiagoak dira beraien tamaina 20 nm inguruan edo handiago izan daitezke larrik.

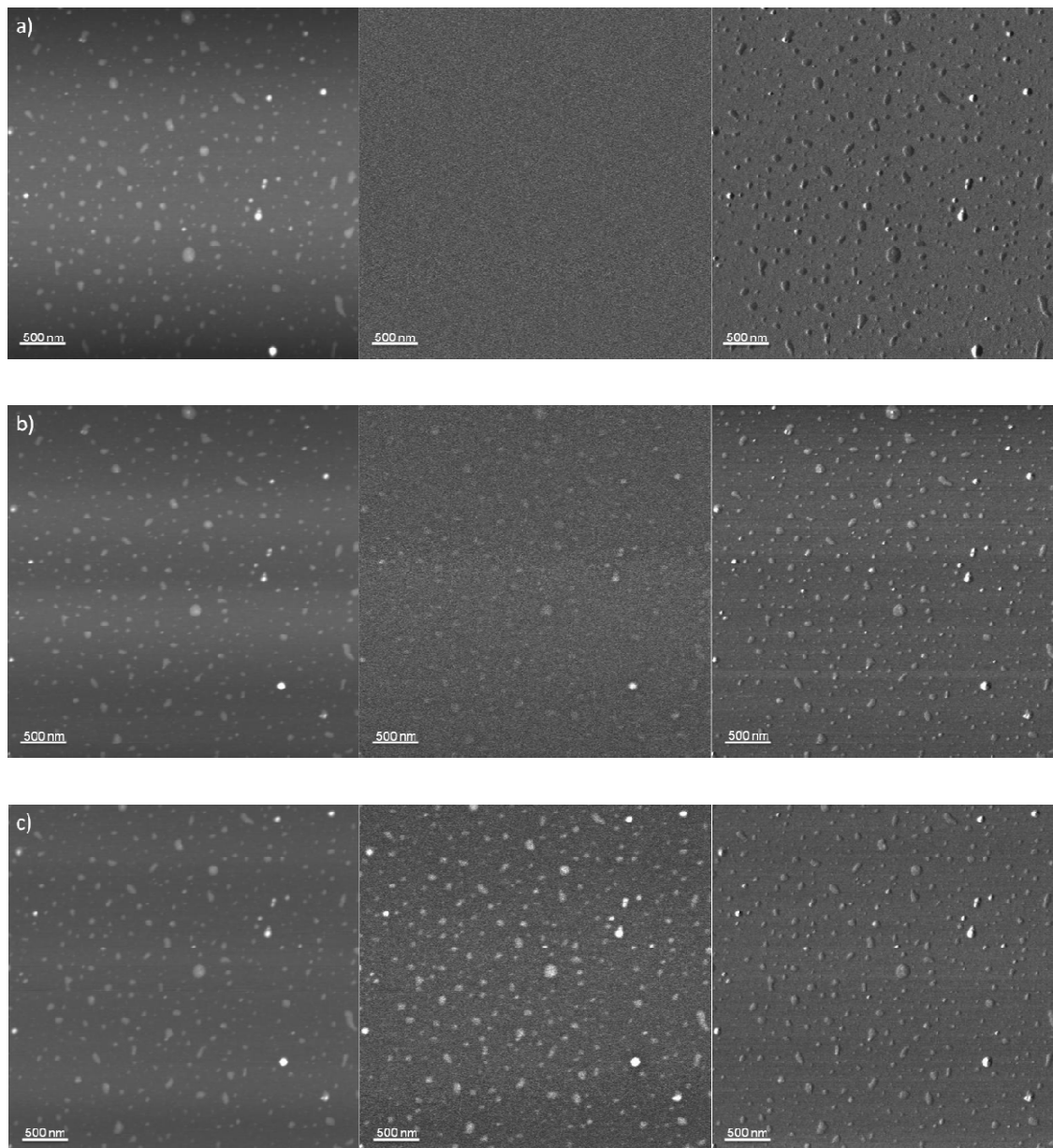


6.5. Irudia. CdSe-PS(5h) nanopartikulen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak

CdSe-ME nanopartikulen kasuan bezala, EFM punta laginaren gainazaletik altuera egokira dagoela eta topografiak inongo eraginik ez duela frogatzeko, lehenik 0 V-tako boltajea aplikatu da. 6.6a. irudiak azaltzen duen bezala, EFM fasean ez da ikusten inongo erantzunik, azalera lau bat ageri delarik, modu honetara van der Waals indarrek inongo eraginik ez dutela ziurtatu dugu, altuera topografian azaltzen diren nanopartikuletako bat bera ere ez baita azaltzen EFM faseari dagokion argazkian.

Aurreko kasuan bezala, boltajea aplikatzen den unean CdSe-PS(5h) nanopartikulek EFM fase irudian nola erantzuten duten ikusten da 6.6b eta 6.6c irudietan, non aurrez azalera laua ikusten zen lekuan orain altuera eta fase irudietan azaltzen diren puntu berak azaltzen diren, nanopartikulen erantzuna baiztetuz modu honetara. CdSe nanopartikulek gainazalean poliestireno kateak izan arren estimulu elektrikoaren aurrean nanopartikularen gainazalean merkaptetanola bakarrik zegoenean zuten

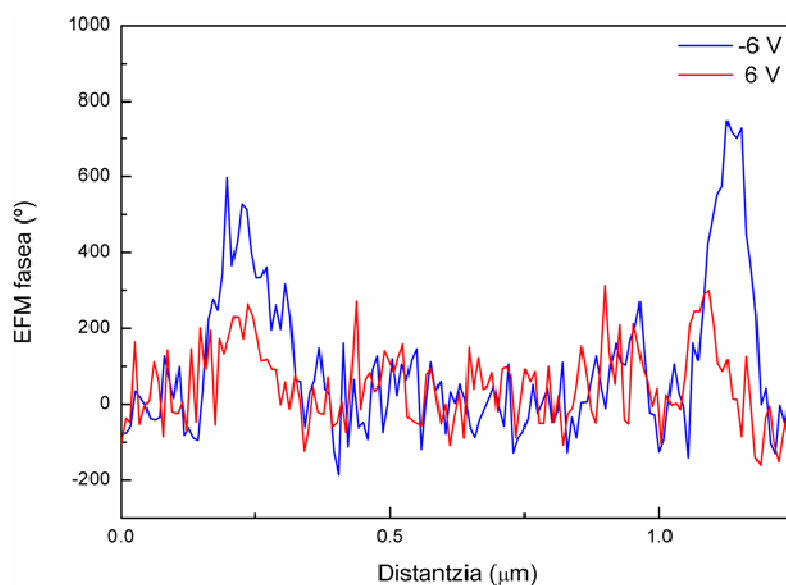
erantzun berbera erakusten dute, aurrez ikusi den joera mantentzen dela esan daitekelarik.



6.6. Irudia. CdSe-PS(5h) nanopartikulen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta

Kasu honetan ere aplikatzen den boltajea positiboa edo negatiboa izan arren, erantzuna berdina dela ikus daiteke. Hau da, erantzuten duen zonaldea argiagoa ikusten da, baina CdSe-ME nanopartikula hutsen kasuan ikusi den bezala, boltaje positiboarekin estimulatzean erantzuna txikia den bitartean (CdSe-PS nanopartikulak

oso argi ikusten ez direlarik) boltaje negatiboaren kasuan EFM fasean intentsitate handiagoa ikusten da, nanopartikulak argi ezberdindu daitezkelarik. 6.7. irudian boltaje positibo eta negatiboaren profilak ikus daitezke.



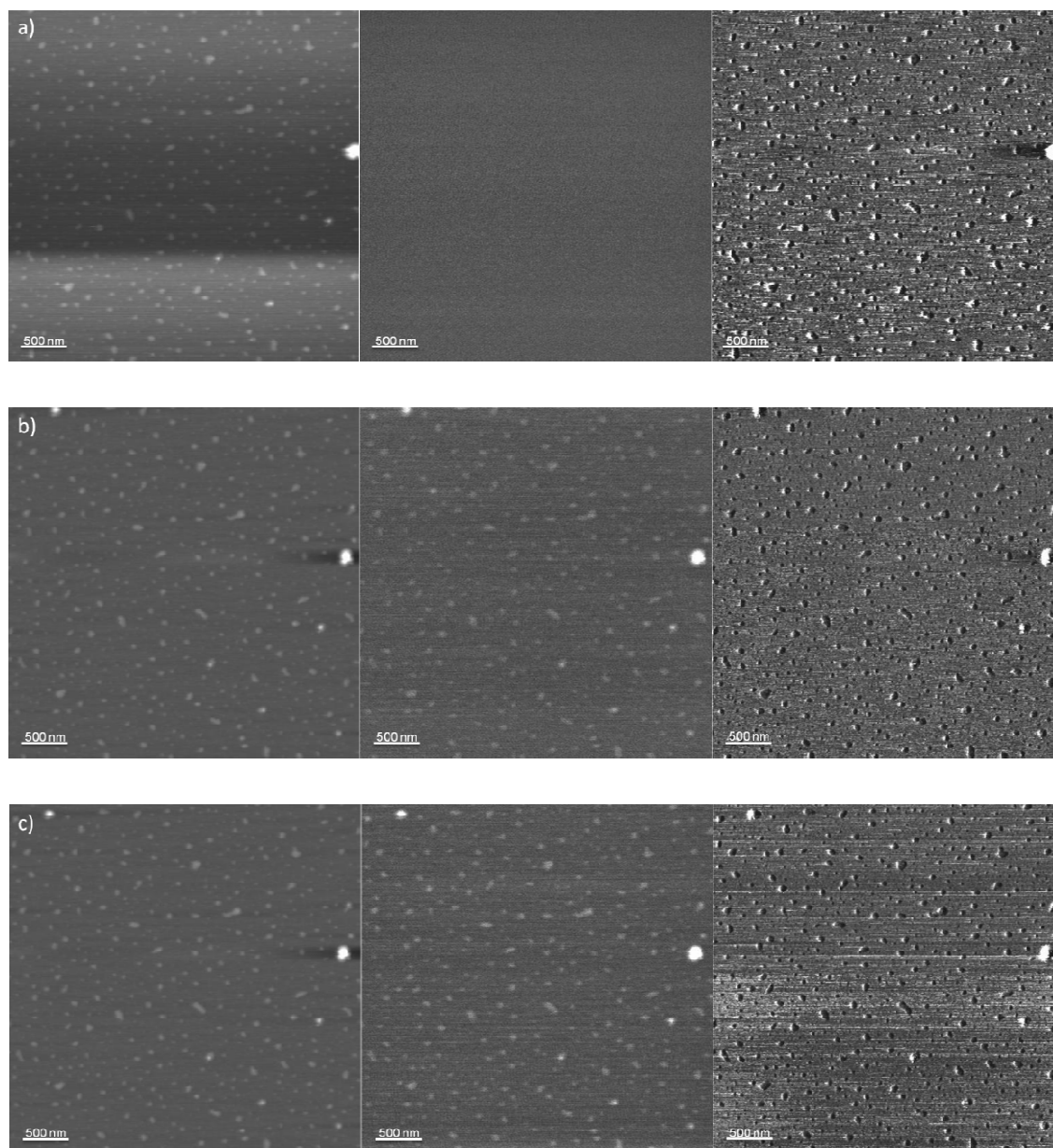
6.7. Irudia. CdSe-PS(5h) nanopartikulen 6 V eta -6 V-tako boltajeak aplikaturiko EFM fasearen profilak

6.8. irudiak CdSe-PS(8h) nanopartikulen EFM irudiak azaltzen ditu. Aurrez CdSe nanopartikula hutsek eta CdSe-PS(5h) nanopartikulek azaldu duten portaera bera ikus daiteke. Lehenik 0 V-ko boltajea aplikatu da, puntaren altuera egokia baieztatuz, 6.8a-ko EFM fase irudian azaltzen den moduan. Kasu honetan ere 6 eta -6 V-tako boltajeak aplikatu zaizkie nanopartikulei (6.8b eta 6.8c).

Bai boltaje negatiboaren aurrean, bai boltaje positiboaren aurrean, erantzuten dutela ikus daiteke eta erantzuna kasu honetan ere, bi boltajeentzako berdina da, hau da, bietan puntu zuriak ikusten dira, laginaren eta puntaren artean dauden elkarrekintzak erakarpen elkarrekintzak direlarik, aldarapen elkarrekintzarik erantzun bezala ikusten ez delarik.

Oraingoan ere boltaje negatiboa aplikatzean CdSe-PS(8h) nanopartikulen erantzuna intentsoagoa dela ikus daiteke, nanopartikulak hobeto ezberdintzen direlarik. Esan daiteke beraz, CdSe-ME, CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h) hiru laginen kasuan

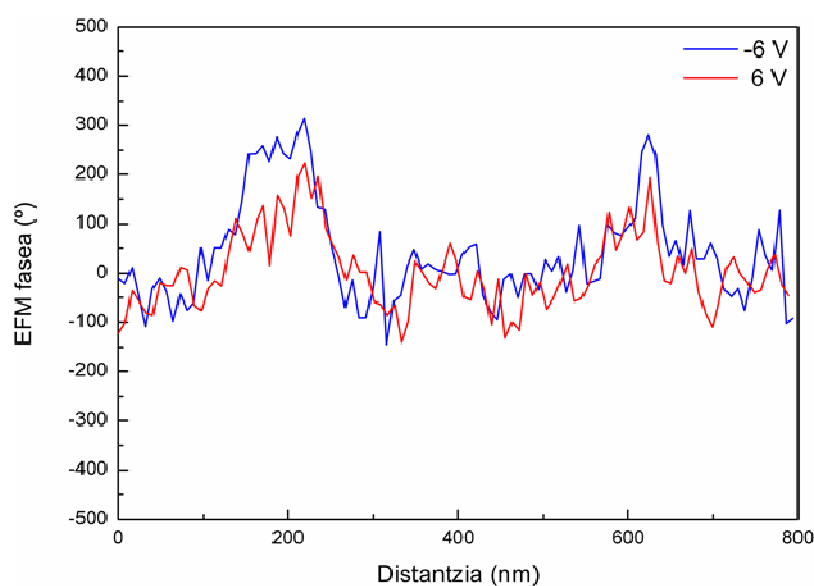
nanopartikulek EFM puntaren estimulu elektrikoaren aurrean erakusten dituzten erantzunek, joera bera dutela, gainazaleko poliestirenoak ez duelarik nanopartikulen propietate erdieroaleengan inolako eraginik, hau da, propietate eroalea mantentzen delarik



6.8. Irudia. CdSe-PS(8h) nanopartikulen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta

EFM karga faseko profilek argi erakusten dute intentsitate diferentzia (6.9 irudia). Dena

den bi voltajeen arteko fase diferentzia txikiagoa da kasu honetan aurrekoekin alderatuz, voltaje positiboarekin ere nahiko ondo ezberdintzen direlarik punta kargatuaren aurrean erantzuten duten nanopartikulak. Dena den, kontutan izanik teknika honen bidez lortzen diren datuak kualitatiboak direla eta ez kuantitatiboak, eta karga positiboaren aurrean eta negatiboaren aurrean lortu diren erantzunen arteko diferentzia ez denez oso handia, ezin daiteke esan poliestirenoaren masa molekularren handitzearen ondorio den ala ez.



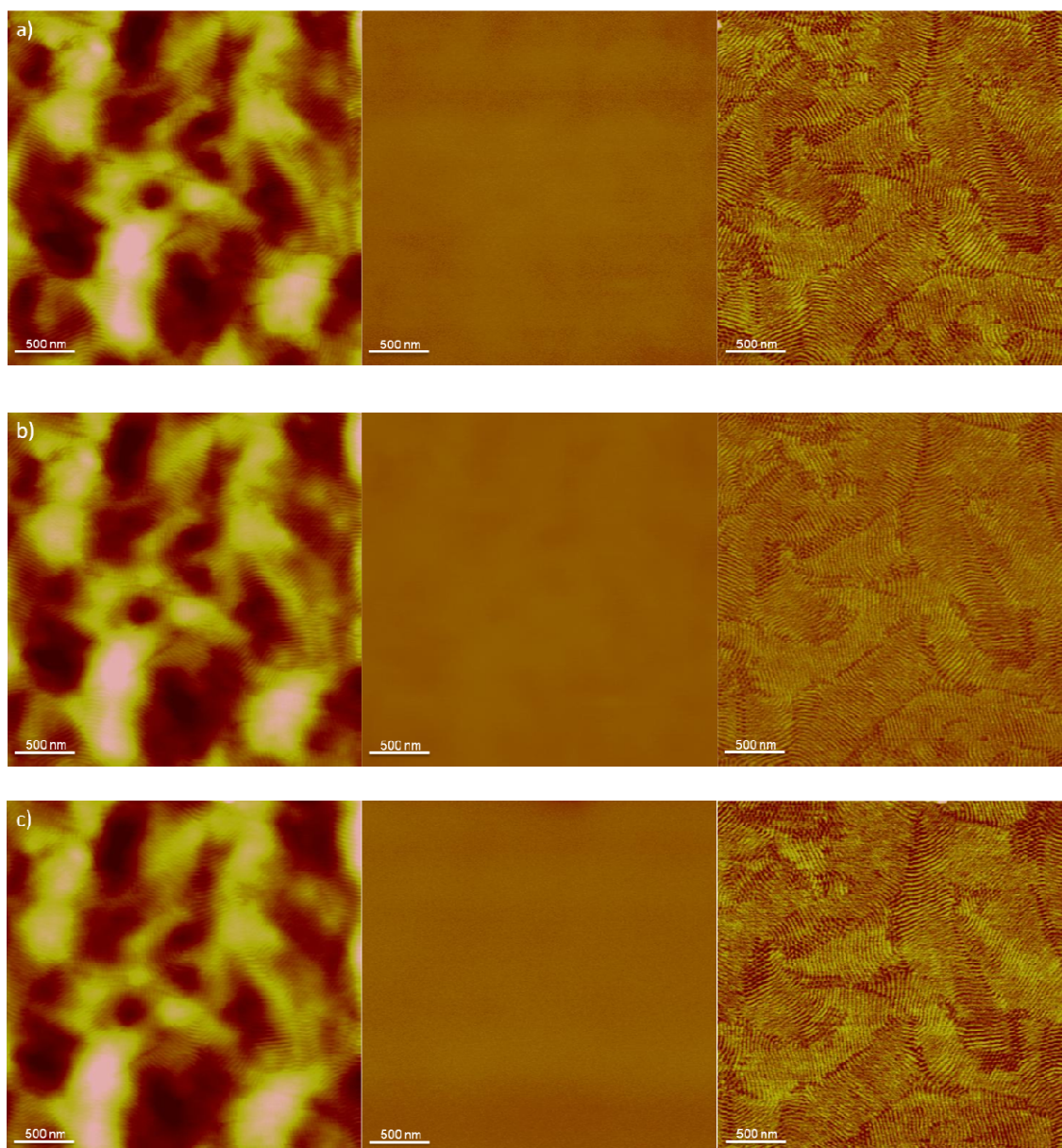
6.9. Irudia. CdSe-PS(8h) nanopartikulen 6 V eta -6 V-tako voltajeak aplikaturiko EFM fasearen profilak

SBS blokezko kopolimeroekin osatutako nanokonpositeak ere aztertu dira EFM bitartez. Estimulu elektriko baten aurrean kopolimeroaren eta CdSe nanopartikulen erantzun ezberdina kontuan izanik, gainazalaren zonalde ezberdinen erantzun ezberdina espero da punta kargatuaren aurrean. Konpositeak 5. atalean azaldu den bezala prestatu dira.

Lehenik SBS blokezko kopolimero purua aztertu da EFM bitartez, kargatutako puntaren aurrean duen erantzuna aztertzeko (6.10. irudia). Kopolimeroak egitura lamelarra du non, aurrez esan den bezala, lamela argiak poliestirenoari dagozkion eta ilunak berriz polibutadienoari giro tenperaturaren polibutadienoa beira trantsizio tenperaturaren



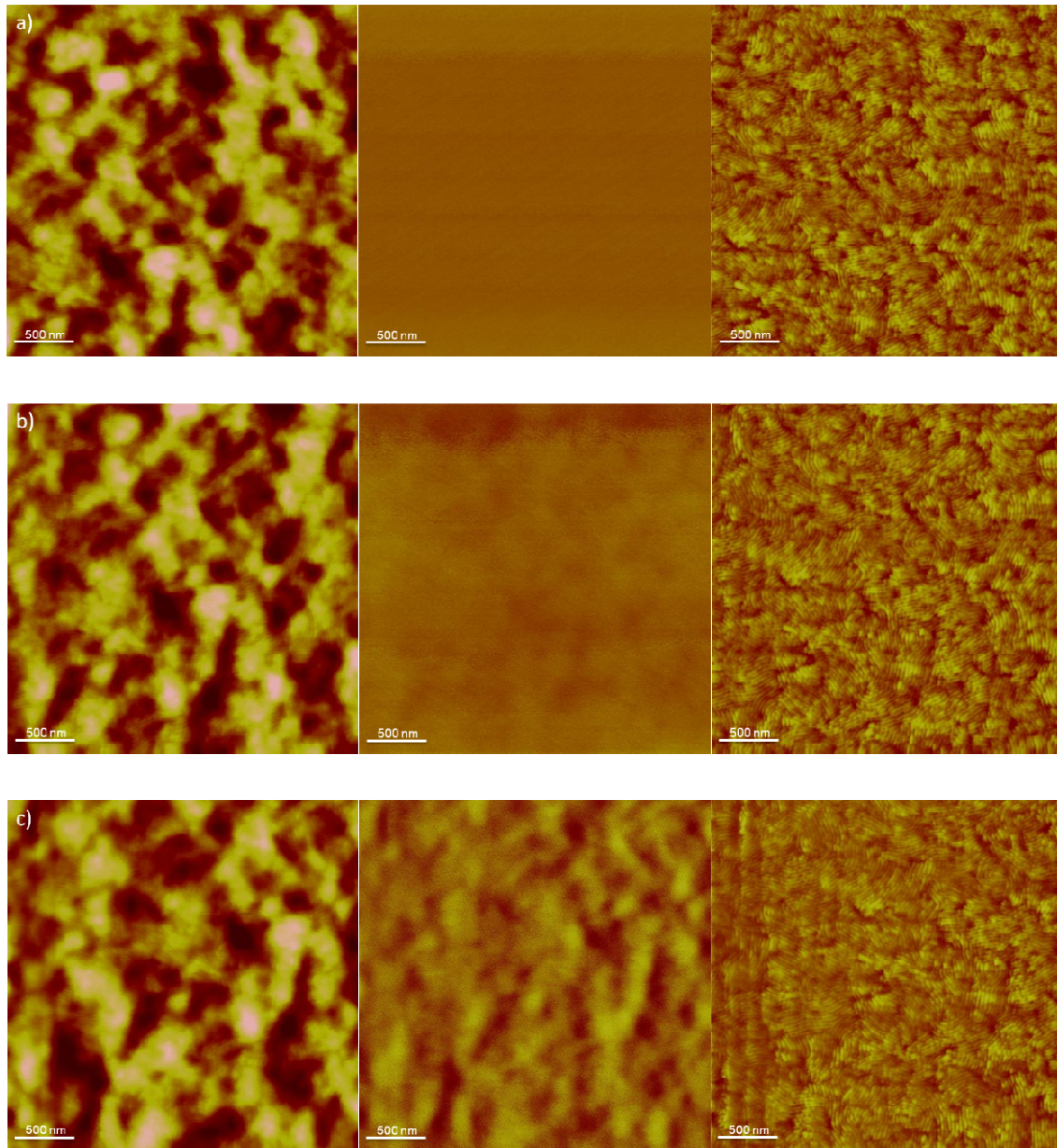
gaindik aurkitzen baita eta poliestirenoa berriz trantsizio temperaturaren azpitik, gogorragoa izanik giro temperaturan. 6.10a irudian azaltzen den bezala, 0 V-tako boltajea aplikatzean ez da inongo erantzunik ikusten EFM fase irudian, puntaren altuera egokia frogatuz.



6.10. Irudia. SBS blokeko kopolimeroaren altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta

6.10b eta 6.10c irudietan ikusten denez, boltaje positiboa edo boltaje negatiboa aplikatzeak, ez du inolako erantzunik eragiten blokeko kopolimeroan, ez-eroalea dela

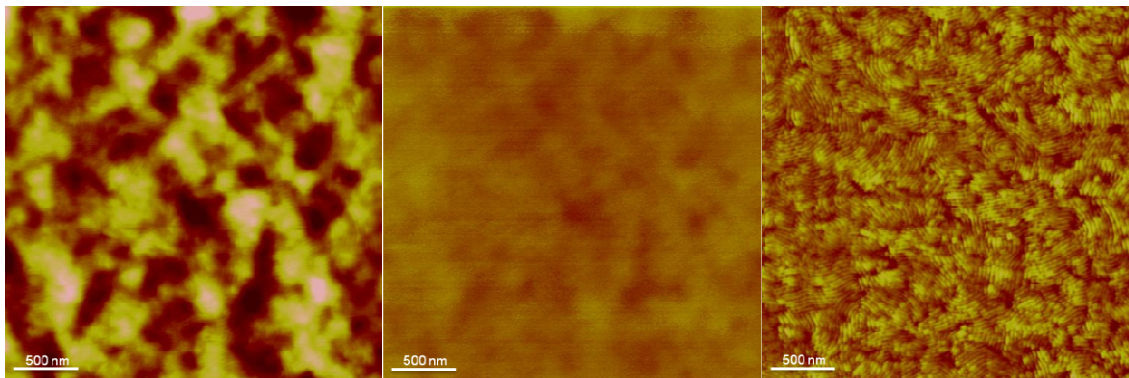
baieztatuz. Honen ondoren CdSe-PS nanopartikulekin osatutako nanokonpositeak aztertu dira. Nanokonpositeak prestatzeko CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h) nanopartikulak erabili dira. 6.11. irudian CdSe-PS(5h) nanopartikulekin lortutako nanokonpositeari eginiko EFM neurketak azaltzen dira.



6.11. Irudia. SBS/CdSe-PS(5h) nanokonpositearen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta

Aurreko atalean ikusi den bezala, blokeko kopolimeroaren egitura lamelarra mantentzen dela ikus daiteke eta 0 V-tako boltajea aplikatzean ez duela ezerk

erantzuten ere bai, EFM puntaren altuera egokia baieztatuz, topografiak ez dezan inolako eraginik izan. Kasu honetan ere, nanokonpositeei aplikatu zaizkien boltajeak 6 eta -6 V-takoak izan dira. CdSe-PS nanopartikulen kasuan bezala, ikus daiteke konpositearen erantzuna askoz eta argiagoa dela aplikatzen den boltajea negatiboa denean, 6.11b eta 6.11c irudiek azaltzen duten bezala. Boltaje positiboa aplikatzean nanokonpositearen erantzuna ia ez da antzematen boltaje negatiboarekin lortu denarekin alderatuz, ia azalera laua dela dirudielarik EFM faseak. 6 V-tako boltajea aplikatu beharrean 9 V aplikatzen badira erantzuna argiagoa da (6.12.irudia), hobe ikus daitekelarik EFM fase irudia ez dela laua. Hala ere boltaje negatiboarekin lortzen dena baino askoz txikiagoa izaten jarraitzen duelarik.

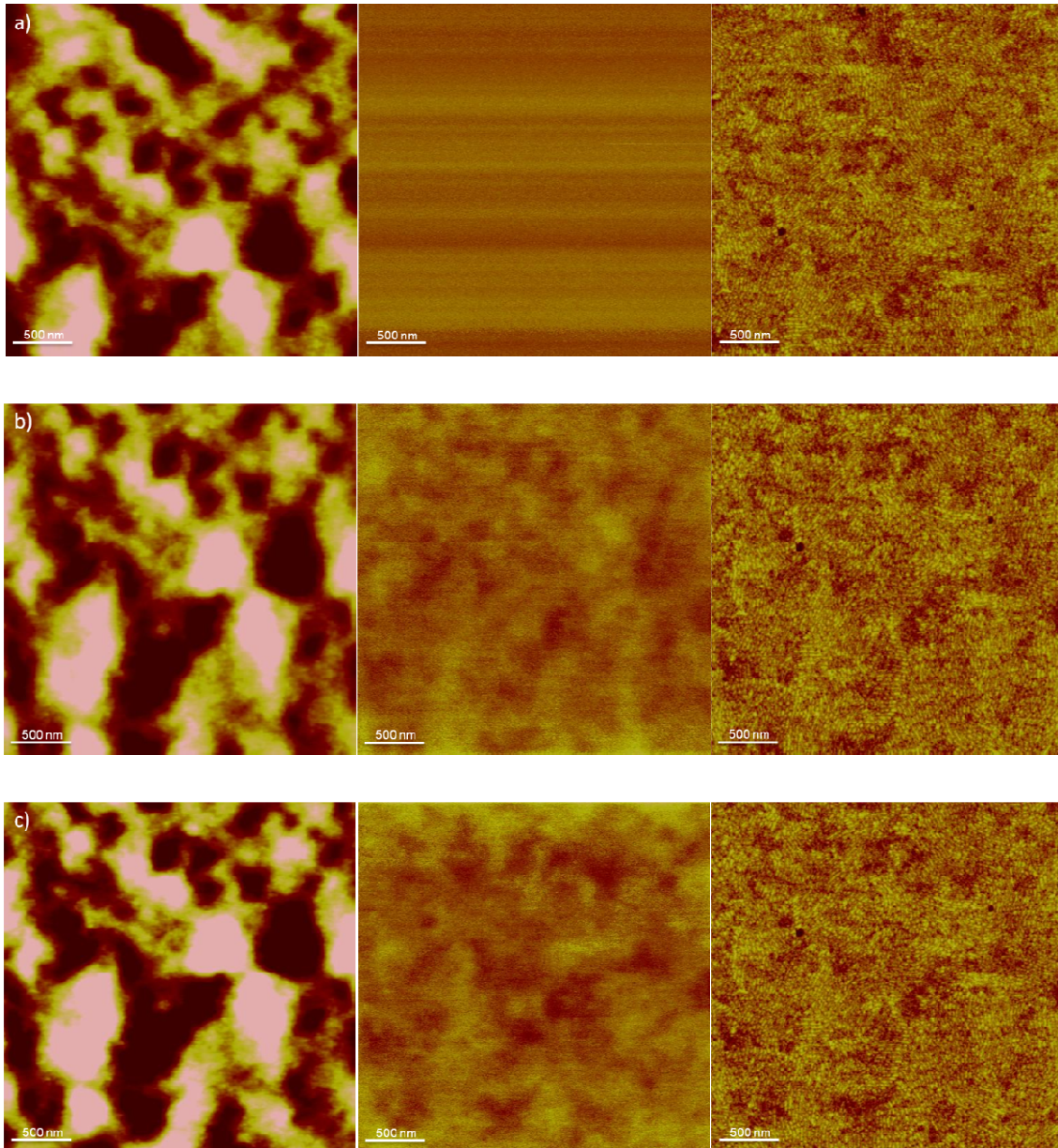


6.12. Irudia. SBS/CdSe-PS(5h) nanokonpositearen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak 9 V aplikatuta

CdSe-PS(8h) nanopartikulen kasuan ere jokoera berdina ikusten da, 6.13. irudiak erakusten duen bezala. 0 V-tako boltajea aplikatzean ez dago inongo erantzunik laginaren aldetik, fase laua lortuz. 6 eta -6 V-tako boltajeak aplikatzean nanokonpositearen zonalde batzuk erantzuten dute (6.13b eta 6.13c irudiak).

Kasu honetan ere, boltaje negatiboaren aurrean laginak duen erantzuna argiago edo intentsoagoa da boltaje positiboarekin duena baino. CdSe-PS(8h) nanopartikulekin eratutako konpositeen kasuan, berau osatzen duten nanopartikulek duten joera bera ikus daiteke, boltaje positibo eta negatiboaren aurrean dagoen erantzunaren arteko diferentzia CdSe-PS(5h) nanopartikulekin eratutako konpositeetan lortutakoak baino txikiagoa delarik.

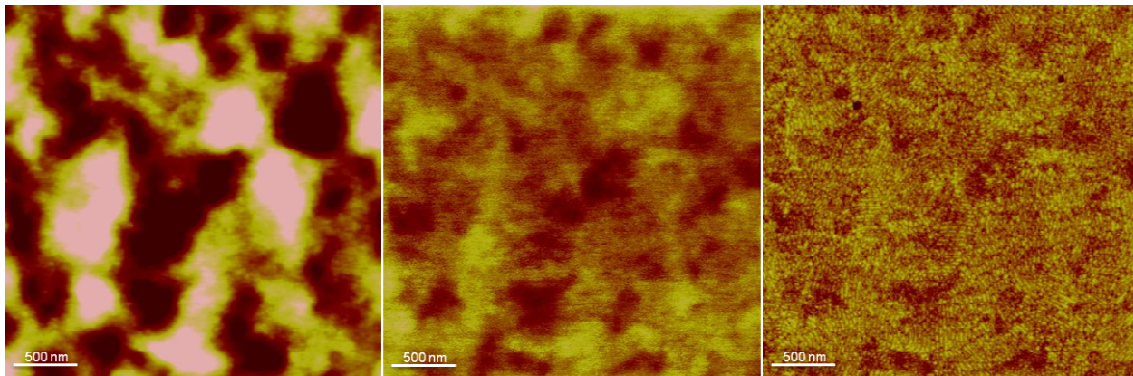
Dena den, aurrez esan bezala, teknika honen bidez ezin dezakegu esan hau poliestirenoak duen masa molekularren eraginez den edo ez, izan ere lortzen diren erantzunaren intentsitateen balioen arteko diferentziak oso txikiak dira, eta azterketa teknika hau kualitatiboa besterik ez da.



6.13. Irudia. SBS/CdSe-PS(8h) nanokonpositearen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta

Nahiz eta CdSe-PS(8h) nanopartikulekin osatutako nanokonpositeen kasuan boltaje positiboaren aurrean duen erantzuna argi ikusi, erantzun hau argiago ikusteko 9 V-tako

boltajea aplikatu zaio (6.14. irudia), oraingoan boltaje negatiboarekin baino intentsitate handiagoko erantzuna lortuaz. Esan daiteke nanokonpositeek berau osatzen duten nanopartikulen erantzunaren joera berbera jarraitzen dutela bai merkptoetanola bakarrik aurkitzen denean gainazalean, bai poliestireno kate itsatsiak aurkitzen direnean.



6.14. Irudia. SBS/CdSe-PS(8h) nanokonpositearen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak 9 V aplikatuta

## 6.4. ONDORIOAK

Atal honetan aurrez lortu diren CdSe-PS eta SBS blokeko kopolimeroarekin lortutako nanokonpositeen propietate elektrostatikoak aztertu dira EFM neurketa bitartez, punta kargatuaren aurrean zein erantzun duten ikusiz, nanopartikulen gainazaleko polimeroan eraginik duen aztertuz.

Lehenik poliestireno katerik gabeko nanopartikulen erantzuna aztertu da, boltaje positibo zein boltaje negatiboaren aurrean erantzuteko joera dutelarik, bi kasuetan erantzuna berdina izanik. Bien artean dagoen diferentzia erantzunaren intentsitatean dago, boltaje negatiboaren kasuan, erantzunaren intentsitatea handiagoa delarik.

CdSe-PS nanopartikulen kasuan bi polimerizazio denbora ezberdin dituzten nanopartikulak aztertu dira, horrela poliestirenoaren presentziaren eraginaz gain, poliestirenoaren masa molekularrak duen eragina aztertzeko. Ikusi da CdSe-PS nanopartikula hauen estimulo elektrikoarekiko erantzuna, nanopartikula hutsek

dutenaren berdina dela, erantzun intentsoagoa lortuz aplikatutako boltaje negatiboa denean, beraz esan daitekelarik poliestirenoaren presentziak ez duela eraginik nanopartikulen propietate eroaleetan. CdSe-PS(8h) nanopartikulen kasuan boltaje negatibo eta positibo aurrean erantzunaren intentsitateen artean dagoen aldea txikiagoa dela ikusi da, baina EFM-a teknika kualitatiboa izanik, ezin esan dezakegu poliestirenoaren masa molekularrak eragiten duenik.

Azkenik CdSe-PS nanopartikula hauekin osatutako nanokonpositeak aztertu dira. Nanokonpositeen erantzunaren joera berau osatzen duten CdSe-PS nanopartikulen berdina dela ikusi da. Boltaje negatibo edo boltaje positiboaren aurrean erantzun berdina ematen dute, boltaje negatiboaren kasuan erantzuna intentsoagoa izanik.

Esan daiteke, beraz CdSe nanopartikulen propietate elektrostatikoak poliestireno kateekin funtzionalizazioa jasan ondoren, mantendu egiten direla, erantzun joera berdinak mantenduz. Joera hau berdin mantentzen da SBS blokezko kopolimeroarekin osatutako nanokonpositeen kasuan, nanopartikularen eraldapenak eta nanokonpositeen eraketak, nanopartikulen propietate elektrostatikoak aldatzen ez dituztelarik.

## 6.5. BIBLIOGRAFIA

- [1] T.D. Krauss, L.E. Brus, *Mat. Scie. Eng.* (2000) **69**, 289
- [2] R. Krishnan, M.A. Hahn, Z. Yu, J. Silcox, P.M. Fauchet, T.D. Krauss, *Phys. Rev. Lett.* (2004) **92**, 216803
- [3] L. Peponi, A. Tercjak, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, I. Mondragon, J.M. Kenny, *J. Phys. Chem. C Lett.* (2009) **113**, 17973
- [4] J. Gutierrez, A. Tercjak, L. Peponi, I. Mondragon *J. Phys. Chem. C* (2009) **113**, 8601
- [5] C. Wang, V. Itoh, Y. Homma, J. Sun, J. Hu, S. Ichimura, *Japan J. Appl. Phys.* (2008) **47**, 6128
- [6] K.S. Vivek, K. Satyendra, *Appl. Surf. Sci.* (2007) **253**, 6848
- [7] D.G. Shchukin, D.S. Kommireddy, Y. Zhao, T. Cui, G.B. Shukhorukov, Y.M. Lvov, *Adv. Mater.* (2004) **16**, 385
- [8] M.H. Whangbo, G. Bar, R. Brandsch, *Surf. Sci.* (1998) **411**, 794
- [9] J.E. Sader, J.W.M. Chon, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* (1999) **70**, 3967
- [10] C.P. Green, H. Lioe, J.P. Cleveland, P. Jason, R. Proksch, P. Mulvaney, J.E. Sader, *Rev. Sci. Instrum.* (2004) **75**, 1988
- [11] J.E. Sader, J. Pacifico, C.P. Green, P. Mulvaney, *J. Appl. Phys.* (2005) **97**, 124903
- [12] A.V. Krayev, R.V. Talroze, *Polymer* (2004) **45**, 8195
- [13] P.S.O. Patricio, L.A. Cury, G.G. Silva, B.R.A. Neves, *Ultramicroscopy* (2008) **108**, 302
- [14] F. Yun, P. Visconti, K.M. Jones, A.A. Baski, H. Morkoç, A. Passaseo, E. Piscopiello, M. Catalano, R. Cingolani, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (2001) **680E**, E4.8.1-6
- [15] M.W. Mancinia, P.I. Paulin Filho, *Appl. Phys. Lett.* (2006) **100**, 104501
- [16] M. Zdrojek, T. Melin, C. Boyaval, D. Stiévenard, B. Jouault, M. Wozniak, A. Huczko, W. Gebicki, L. Adamowicz, *Appl. Phys. Lett.* (2005) **86**, 213114
- [17] W. Chen, D. Ghosh, J. Sun, M.C. Tong, F. Deng, S. Chen, *Electrochim. Acta* (2007) **53**, 1150
- [18] S. Schreiber, M. Savla, D.V. Pelechov, D.F. Iscru, C. Selcu, P.C. Hammel, G. Agarwal, *Small* (2008) **4**, 270
- [19] S. Ramesh, Y. Cohen. R. Prozorov, K.V.P.M. Shafi, D. Aurbach, A. Gedanken, *J.*

- Phys. Chem. B* (1998) **102**, 10234
- [20] P. Imperia, W. Kandulski, A. Kosiorek, H. Glaczynska, H. Maletta, M. Giersig, *J. Magn. Magn. Mater.* (2008) **320**, 2682
- [21] S.K. Sharma, P. Kumar, R. Kumar, M. Knobel, P. Thakur, KH. Chae, W.K. Choi, R. Kumar, D. Kanjilal, *J. Phys.: Condens. Matter.* (2008) **20**, 285211
- [22] X.H. Qiu, G.C. Qi, Y.L. Yang, C. Wang, *J. Solid State Chem.* (2008) **181**, 1670
- [23] J. Pacifico, Y.M. van Leeuwen, M. Spuch-Calvar, A. Sánchez-Iglesias, L. Rodríguez-Lorenzo, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, *Nanotechnology* (2009) **20**, 95708
- [24] E.A. Boer, M.L. Brongersma, H.A. Atwater, R.C. Flagan, L.D. Bell, *Appl. Phys. Lett.* (2001) **79**, 791
- [25] E. Bussmann, D. Kim, C. Williams, *Appl. Phys. Lett.* (2004) **85**, 2538
- [26] Y. Katano, T. Doi, H. Ohno, K. Yoh, *Appl. Surf. Sci.* (2002) **188**, 399
- [27] S. Saraf, Y. Rosenwaks, *Surf. Sci.* (2005) **574**, L35
- [28] A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* (2000) **84**, 6082
- [29] X. Zhou, S.A. Dayeh, D. Wang, E.T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* (2007) **90**, 233118
- [30] J.E. Spanier, A.M. Kolpak, J.J. Urban, I. Grinberg, L. Ouyang, W.S. Yun, A.M. Rappe, H. Park, *Nano Lett.* (2006) **6**, 735
- [31] T.D. Krauss, L.E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* (1999) **83**, 4840
- [32] O. Cherniavskaya, L.W. Chen, M.A. Islam, L. Brus, *Nano Lett.* (2003) **3**, 497



## ONDORIO OROKORRAK

---

CdSe nanopartikulen sintesia modu kontrolatuan eta hauen eraldatzea blokezeko kopolimeroekin nanokonpositeak lortzeko helburuekin abiatutako lan honetan honako ondorio orokorrak lortu dira.

### **CdSe nanopartikulen sintesia**

- Sintesi parametro ezberdinak erabiliz CdSe nanopartikulen sintesi kontrolatua lortu da, horrela beraien tamaina eta propietate optikoak kontrolatuz.
- Sintesi parametro ezberdinen azterketan (pH-a, Cd:Se erlazioa eta egonkortzaile mota) parametro guztiak independenteak ez direla ikusi da eta besteengan eragina dutela.
- Aztertutako sintesi parametro ezberdinen artean egonkortzaile ezberdinak erabili dira, modu honetan nanopartikulen gainazalean talde funtzional

ezberdinak lortuz ondorengo eraldaketetarako.

### **CdSe nanopartikulen eraldaketa amonio gatzekin**

- Azido tioglikolikoarekin egonkortutako CdSe nanopartikulak amonio gatz ezberdinen bitartez eraldatu dira, hauen eta gainazaleko azido taldeen arteko elkarrekintza elektrostatikoak probestuz. Eraldatu ondoren nanopartikulek beraien propietateak mantentzen dituztela ikusi da.
- Amonio gatzekin eraldatutako CdSe nanopartikulekin ez da lortu dispersio egokirik SBS blokezko kopolimeroan, aglomeratu handiak ikusten direlarik.

### **CdSe nanopartikulen eraldaketa *grafting from* teknikaren bitartez**

- 2-Merkaptoetanolarekin egonkortutako CdSe nanopartikulak GPS silano talde batez eraldatu dira, modu honetan gainazalean hastarazle erradikalario bat kokatu delarik ondoren bertatik, *grafting from* teknikaren bitartez, gainazalean poliestireno kateak dituzten CdSe nanopartikulak lortzeko. Eraldaketa lortzeko prozesuan zehar nanopartikularen propietateak mantendu direla ikusi da.
- *Grafting from* bitartez eraldatutako CdSe nanopartikulekin blokezko kopolimeroko poliestireno blokean hauen dispersio eta barreiatze egokiak ikusi dira. Dispersio eta barreiatze egokia duten zonaldeez gain aglomeratu handiak osatu diren zonaldeak ikus daitezke.

### **CdSe nanopartikulen eraldaketa *grafting through* teknikaren bitartez**

- 2-Merkaptoetanolarekin egonkortutako CdSe nanopartikulak MPS silano talde batez eraldatu dira, modu honetan gainazalean lotura bikoitz talde funtzionala lortuz. Eraldatutako nanopartikula hauek estirenoaren ingurunean daudelarik polimerizazioa ematen da, lotura bikoitz hauek polimerizazioan parte hartzen dutelarik. *Grafting through* teknikaren bitartez CdSe nanopartikulen ingurunean kobalenteki lotuak dauden poliestireno kateak lortzen dira. Eraldatze pausu ezberdinetan zehar nanopartikulen propietateak mantendu direla ikusi da.
- *Grafting through* teknikaren bitartez eraldatutako CdSe nanopartikulak ondo

dispertsatzen dira blokeko kopolimeroko poliestireno fasean eta aurreko kasuetan ez bezala, ez da aglomerazio handirik ikusten, nanokonposite egokiak lortuz.

- AFM eta TEM irudietatik, ikusi diren CdSe-PS nanopartikulen tamainagatik, nanopartikulak polimero fasean ez direla bakarka kokatzen ondoriozta daiteke, baizik eta poliestireno katez eta nanopartikulez saretxo bat osatzen dela, hau delarik kopolimeroan kokatzen dena.

### **CdSe nanopartikulei eta nanokonpositeen EFM azterketa**

- CdSe-ME, CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h) nanopartikulak eta SBS/CdSe-PS(5 eta 8 h) nanokonpositeak EFM bitartez aztertu dira eraldatzearekin propietate eroaleak mantentzen direla ikusi delarik.
- Poliestireno kateekin eraldatutako nanopartikulek korrontearen aurrean CdSe-ME nanopartikulen erantzuteko joera bera mantentzen dute, propietate eroaleak mantenduz.
- SBS/CdSe-PS nanokonpositeen kasuan, CdSe-PS nanopartikulen antzera, estimulu elektrikoaren aurrean duen erantzunaren joera bera osatzen duten CdSe-PS nanopartikulen bera dela ikusi da, nanokonpositean nanopartikulek propietate eroaleak mantentzen dituztelarik.



## ETORKIZUNERAKO ILDOAK

---

Lan honetan lortutako emaitzetatik abiatuz zenbait etorkizunerako ikerketa ildo proposatzen dira:

- CdSe nanopartikulen sintesia kontrolaturik, hauen gainazalean lor daitezken talde funtzional ezberdinak probestuz beste material batzuekin lan egin. Adibidez zelulosa nanozuntzekin, hauen gainazalean CdSe nanopartikulak itsatsiz, nanozuntzei propietate optiko eta erdieroaleak emanaz.
- *Grafting through* teknikaren bidez ematen den eraldatze prozesuaren optimizazioa. Polimerizazio erreakzioaren parametro ezberdinak aldatuz, masa molekularrara kontrolatu alde handia duten masa molekularrak lortuz eta nanopartikulen propietateetan duten eragina aztertuz.
- CdSe nanopartikulen inguruan dagoen poliestirenoaren masa molekularren eragina aztertu blokezko kopolimeroekin batera nanokonposite egituratuak

eratzeko garaian eta masa molekular eta bolumen frakzio ezberdina duten blokezko kopolimeroetan.

- Monomero ezberdinen polimerizazioa CdSe nanopartikulen gainazalean nanokonposite berriak eratzeko aplikazio berrietarako bideak irekiz.

## ERANSKINAK

---

### 1. IRUDIAK

- **1. ATALA. NANOPARTIKULA, BLOKE KOPOLIMERO ETA NANOKONPOSITEEI SARRERA**
- 1.1. Irudia. Dimentsio nanometrikoaren zenbait adibide,  $10^{-10}$  eta 1 m bitarteko eskalan
- 1.2. Irudia. Nanomaterialen sailkapena nanodimentsioen arabera
- 1.3. Irudia. Tamaina kuantikoaren efektuaren eraginaren azalpen eskematikoa
- 1.4. Irudia. CdSe nanopartikula sailak tamainaren arabera uhin luzera ezberdinetara igortzen duten argia
- 1.5. Irudia. Nanopartikularen tamainaren eta gainazalean kokatuak dauden

- atomoen portzentaiaren arteko erlazioa
- 1.6. Irudia. Au nanopartikulentzat urtze puntua eta tamainaren artean dagoen erlazioa
- 1.7. Irudia. QD-ekin markatutako zelula baten fluoreszentzia irudia
- 1.8. Irudia. AB eta ABA blokeko kopolimeroak osa ditzaketen egitura ordenatuak
- 1.9. Irudia. Matsen eta Bates-ek kalkulaturako diblokeko kopolimero simetriko motako kopolimeroentzako fase diagrama SCFT hurbilketa araberak
- 1.10. Irudia. Blokeko kopolimeroen egitura ezberdinen eta nanokarga ezberdinen arteko konbinazio ezberdinak
- 1.11. Irudia. Diblokeko eta triblokeko kopolimeroek nanokarga kokatu ahal izateko azaltzen duten diferentzia nagusia
  
- **2. ATALA. CdSe NANOPARTIKULEN SINTESIA: SINTESI PARAMETROEN AZTERKETA PARTIKULEN TAMAINAREN KONTROLERAKO**
- 2.1. Irudia. Erreakzio denbora ezberdinetan lorturiko CdSe nanopartikulen absortzio espektroak
- 2.2. Irudia. CdSe nanopartikulen sintesian azertu diren parametro ezberdinak
- 2.3. Irudia. ThGA eta CdSe-ThGA (a), ME eta CdSe-ME (b) eta PVP eta CdSe-PVP-ren (c) FTIR espektroak
- 2.4. Irudia. pH balio ezberdinetan sintetizatutako CdSe-ThGA nanopartikulen absortzio espektroak
- 2.5. Irudia. pH balio ezberdinetan sintetizatutako CdSe-ME nanopartikulen absortzio espektroak
- 2.6. Irudia. Cd:Se erlazio ezberdinekin sintetizatutako CdSe-ThGA nanopartikulen absortzio espektroak
- 2.7. Irudia. Cd:Se erlazio ezberdinekin sintetizatutako CdSe-ME nanopartikulen absortzio espektroak
- 2.8. Irudia. Cd:Se erlazio ezberdinekin sintetizatutako CdSe-PVP nanopartikulen absortzio espektroak



- 2.9. Irudia. CdSe nanopartikulak egonkortzeko egonkortzaileek eratzen dituzten elkarrekintza motak. a) tiol taldeak non R hidroximetilo taldea (-CH<sub>2</sub>-OH) den ME egonkortzailearentzat eta azido taldea (-COOH) ThGA egonkortzailearentzat eta b) PVP-ak
- 2.10. Irudia. ThGA, ME eta PVP egonkortzaile ezberdinekin sintetizatutako CdSe nanopartikulen absortzio espektruak
- 2.11. Irudia. ThGA, ME eta PVP egonkortzaileekin sintetizatutako CdSe nanopartikulen XRD espektroak (pH 9, Cd:Se 2:1 baldintzetan)
- 2.12. Irudia. a) CdSe-PVP, b) CdSe-ThGA eta c) CdSe-ME nanopartikulen TEM irudiak eta tamaina distribuzioak (pH 9, Cd:Se 2:1 baldintzetan)

### **3. ATALA. AMONIO GATZEN BITARTEKO CdSe NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA ETA KONPOSITEEN ERAKETA**

- 3.1. Irudia. a) CdSe nanopartikulak ur fasean dispertsatuak eta b) CdSe nanopartikulak tolueno fasean dispertsatuak amonio gatzekin eraldatu ondoren
- 3.2. Irudia. CdSe nanopartikulen amonio gatzekin eraldatzearen eskema, R amonio gatz bakoitzaren arabera aldatzen delarik
- 3.3. Irudia. a) CdSe-ThGA, CdSe-TMAC nanopartikulen eta TMAC amonio gatzaren FTIR espektroak eta b) CdSe-ThGA eta CdSe-TMAC nanopartikulen espektroen handitzea 2000-1000 cm<sup>-1</sup> tartean
- 3.4. Irudia. a) CdSe-ThGA, CdSe-BDHA nanopartikulen eta BDHA amonio gatzaren FTIR espektroak eta b) CdSe-ThGA eta CdSe-BDHA nanopartikulen espektroen handitzea 2000-1000 cm<sup>-1</sup> tartean
- 3.5. Irudia. a) CdSe-ThGA, CdSe-HVDAC nanopartikulen eta HVDAC amonio gatzaren FTIR espektroak eta b) CdSe-ThGA eta CdSe-HVDAC nanopartikulen espektroen handitzea 2000-1000 cm<sup>-1</sup> tartean
- 3.6. Irudia. CdSe hutsa eta CdSe-ThGA nanopartikulen termogramak
- 3.7. Irudia. a) TMAC, b) BDHA eta c) HVDAC amonio gatzekin eraldatutako CdSe nanopartikulen termogramak, amonio gatz hutsarekin, CdSe-ThGA eta CdSe (b) nanopartikulen termogramekin batera. d) TMAC, e) BDHA eta f) HVDAC amonio

- gatzekin eraldatutako CdSe nanopartikulen eta amonio gatz hutsen termogramen deribatuak
- 3.8. Irudia. a) CdSe-ThGA, CdSe-TMAC, CdSe-BDHA eta CdSe-HVDAC nanopartikulen absortzio espektroak eta b) CdSe-ThGA nanopartikulen eta TMAC, BDHA eta HVDAC amonio gatzaren absortzio espektroak toluenotan
  - 3.9. Irudia. a) CdSe-TMAC, CdSe-BDHA eta CdSe-HVDAC nanopartikulen fotoluminiszentzia espektroa eta b) ur ingurunekeo CdSe-ThGA eta tolueno ingurunekeo CdSe-TMAC eta CdSe-BDHA nanopartikulen fotoluminiszentzia espektroa
  - 3.10. Irudia. SBS blokezko kopolimeroaren AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak
  - 3.11. Irudia. CdSe-TMAC/SBS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudien handitzea
  - 3.12. Irudia. a) CdSe-HVDAC/SBS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) gainazal zabalagoa erakusten duen AFM fase irudia
  - 3.13. Irudia. a) CdSe-BDHA/SBS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) fase irudiaren handitzea
  - 3.14. Irudia. 3.13b fase irudiaren 3D irudikapena
- 
- **4. ATALA. CdSe NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA PS BRUSHEKIN GRAFTING FROM TEKNIKAREN BITARTEZ. KONPOSITEEN ERAKETA**
- 4.1. Irudia. CdSe nanopartikulen funtzionalizazio erreakzio eskema
  - 4.2. Irudia. CdSe-ME, CdSe-GPS, CdS-ACP eta CdSe-PS nanopartikulen FTIR espektroak
  - 4.3. Irudia. CdSe-ME, CdSe-GPS eta CdSe-PS nanopartikulen absortzio espektroak
  - 4.4. Irudia. CdSe-ME eta CdSe-PS nanopartikulen fotoluminiszentzia espektroak
  - 4.5. Irudia. CdSe-GPS, CdSe-PS nanopartikulen eta PS hutsaren termogramak
  - 4.6. Irudia. SBS blokezko kopolimeroaren AFM altuera (ezkerra) eta fase (erdia) irudiak eta behean fase irudiaren zehar ebakidura

- 4.7. Irudia. Sonikatu gabeko SBS/0.5%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta behean borobildutako zonaldearen handitzea
- 4.8. Irudia. SBS/0.5%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta behean fase irudiaren handitzea
- 4.9. Irudia. SBS/0.5%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta behean borobildutako zonaldearen handitzea
- 4.10. Irudia. SBS/3%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskubia) irudiak eta behean fase profila
- 4.11. Irudia. 4.10. fase irudiaren handitzea
- 4.12. Irudia. SBS/3%CdSe-PS konpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskubia) irudiak

**- 5. ATALA. CdSe NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA PS BRUSHEKIN GRAFTING THROUGH TEKNIKAREN BITARTEZ. KONPOSITEEN ERAKETA**

- 5.1. Irudia. CdSe nanopartikulen funtzionalizazio erreakzio eskema
- 5.2. Irudia. CdSe-ME, CdSe-MPS eta CdSe-PS nanopartikulen FTIR espektroak
- 5.3. Irudia. CdSe-ME, CdSe-MPS, CdSe-PS nanopartikulen eta PS hutsaren absortzio espektroak
- 5.4. Irudia. CdSe-ME, CdSe-PS nanopartikulen eta PS hutsaren XRD espektroak
- 5.5. Irudia. CdSe-ME, CdSe-PS nanopartikulen eta PS hutsaren fotoluminiszentzia espektroak
- 5.6. Irudia. a) CdSe-ME nanopartikulen eta b) CdSe-PS nanopartikulen TEM mikrografiak
- 5.7. Irudia. CdSe-PS sarearen eratzearen eskema
- 5.8. Irudia. CdSe-PS/PS nahastearen TEM mikrografia
- 5.9. Irudia. CdSe-PS(3h), CdSe-PS(5h) eta CdSe-PS(8h) nanopartikulen termogramak

- 5.10. Irudia. a) SBS/5%CdSe-PS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) azalera zabalagoa erakusten duten AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak
- 5.11. Irudia. a) SBS/10%CdSe-PS nanokonpositearen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak eta b) azalera zabalagoa erakusten duten AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak

- **6. ATALA. CdSe-PS NANOPARTIKULEN ETA SBS/CdSe-PS NANOKONPOSITEEN AZTERKETA EFM BITARTEKO AZTERKETA**

- 6.1. Irudia. Laginaren propietate elektrostatikoak aztertzeke bi pausotako EFM neurketen eskema
- 6.2. Irudia. CdSe-ME nanopartikulen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak
- 6.3. Irudia. CdSe-ME nanopartikulen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta
- 6.4. Irudia. CdSe-ME nanopartikulen 0 V, 6 V eta -6 V-tako boltajeak aplikaturiko EFM fasearen profilak
- 6.5. Irudia. CdSe-PS(5h) nanopartikulen AFM altuera (ezkerra) eta fase (eskuina) irudiak
- 6.6. Irudia. CdSe-PS(5h) nanopartikulen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta
- 6.7. Irudia. CdSe-PS(5h) nanopartikulen 6 V eta -6 V-tako boltajeak aplikaturiko EFM fasearen profilak
- 6.8. Irudia. CdSe-PS(8h) nanopartikulen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta
- 6.9. Irudia. CdSe-PS(8h) nanopartikulen 6 V eta -6 V-tako boltajeak aplikaturiko EFM fasearen profilak
- 6.10. Irudia. SBS blokezko kopolimeroaren altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta

- 6.11. Irudia. SBS/CdSe-PS(5h) nanokonpositearen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta
- 6.12. Irudia. SBS/CdSe-PS(5h) nanokonpositearen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak 9 V aplikatuta
- 6.13. Irudia. SBS/CdSe-PS(8h) nanokonpositearen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak a) 0 V, b) 6 V eta c) -6 V aplikatuta
- 6.14. Irudia. SBS/CdSe-PS(8h) nanokonpositearen altuera (ezkerra), EFM fasea (erdia) eta fase (eskuina) irudiak 9 V aplikatuta

## **2. TAULAK**

- **2. ATALA. CdSe NANOPARTIKULEN SINTESIA: SINTESI  
PARAMETROEN AZTERKETA PARTIKULEN TAMAINAREN  
KONTROLERAKO**
  - 2.1. Taula. Erabili diren egonkortzaile ezberdinen egitura kimikoa
  - 2.2. Taula. UV-vis, XRD eta TEM neurketa bitartez lorturiko CdSe nanopartikulen batzbesteko diametroa
  -
- **3. ATALA. AMONIO GATZEN BITARTEKO CdSe  
NANOPARTIKULEN FUNTZIONALIZAZIOA ETA  
KONPOSITEEN ERAKETA**
  - 3.1. Taula. Erabili diren amonio gatzien egitura kimikoa

### **3. LABURDUREN ZERRENDA**

AB	A eta B blokeez osatutako diblokeko kopolimero lineala
ABA	A eta B blokeez osatutako triblokeko kopolimero lineala
ABC	A, B eta C blokeez osatutako triblokeko kopolimero lineala
ACP	4,4'-azo-bis(azido 4-zianopentanoikoa)
AFM	Indar atomikozko mikroskopioa
AIBN	2,2-azo-bis isobutironitriloa
BDHA	Hexadecil benzil dimetil amonio kloruro gatza
CdSe-ACP	4,4'-azo-bis(azido 4-zianopentanoikoa)-rekin eraldatutako CdSe nanopartikulak
CdSe-BDHA	Hexadecil benzil dimetil amonio kloruro gatzarekin eraldatutako CdSe nanopartikulak
CdSe-BDHA/SBS	Hexadecil benzil dimetil amonio kloruro gatzarekin eraldatutako CdSe nanopartikula/estireno-b-butadieno-b-estireno blokeko kopolimero konpositea
CdSe-GPS	3-glizidoxipropiltrimetoxisilanoarekin eraldatutako CdSe nanopartikulak
CdSe-HVDAC	Hexadecil binilbenzil dimetil amonio kloruro gatzarekin eraldatutako CdSe nanopartikulak
CdSe-HVDAC/SBS	Hexadecil binilbenzil dimetil amonio kloruro gatzarekin eraldatutako CdSe nanopartikula/estireno-b-butadieno-b-estireno blokeko kopolimero konpositea
CdSe-ME	2-merkptoetanola gainazalean duten nanopartikulak
CdSe-MPS	Metakriloxipropiltrimetoxisilanoarekin eraldatutako CdSe

---

	nanopartikulak
CdSe-PS	Poliestirenoarekin eraldatutako CdSe nanopartikulak
CdSe-PVP	Polibinilpirrolidonarekin eraldatutako CdSe nanopartikulak
CdSe-ThGA	Azido tioglikolikoarekin eraldatutako CdSe nanopartikulak
CdSe-TMAC	Trimetil hexadezil amonio kloruro gatzarekin eraldatutako CdSe nanopartikulak
CdSe-TMAC/SBS	Trimetil hexadezil amonio kloruro gatzarekin eraldatutako CdSe nanopartikula/estireno-b-butadieno-b-estireno blokezko kopolimero konpositea
DHLA	Azido dihidrolipoikoa
DMAET	Dimetilaminoetanotiola
DMF	Dimetilformamida
EFM	Indar elektrostatikozko mikroskopia
FTIR	Fourier-en transformatuaren infragorri espektroskopia
G	Blokezko kopolimeroen egitura ordenatu giroidala
GPC	Gel iragazkorreko kromatografia
GPS	3-glizidoxipropiltrimetoxisilanoa
GSH	Glutathiona
H	Blokezko kopolimeroen egitura ordenatu hexagonala
HDA	Hexadezil amina
HVDAC	Hexadezil binilbenzil dimetil amonio kloruro gatza
L	Blokezko kopolimeroen egitura ordenatu lamelarra
LED	Diodo argi igortzailea

MA	2-merkaptoetil amina
ME	2-merkaptoetanola
MFM	Indar magnetikozko mikroskopia
MPA	Azido 3-merkaptopropionikoa
MPS	Metakriloxipropiltrimetoxisilanoa
ODT	Orden-desorden trantsizioa
OOT	Orden-orden trantsizioa
PB	Polibutadienoa
PS	Poliestirenoa
PS(3h)	3 orduko polimerizazioaz lortutako poliestirenoa
PS(5h)	5 orduko polimerizazioaz lortutako poliestirenoa
PS(8h)	8 orduko polimerizazioaz lortutako poliestirenoa
PVP	Polibinilpirrolidona
QD	Puntu kuantikoak
R <sub>3</sub> P	Kate ertain edo luzeko alkilfosfatoak
R <sub>3</sub> PO	Alkilfosfato oxidoak
S	Blokezko kopolimeroen egitura ordenatu esferikoa
SBS	Estireno-b-butadieno-b-estireno blokezko kopolimeroa
SBS/0.5%CdSe-PS	0.5% masan CdSe nanopartikula duen estireno-b-butadieno-b-estireno blokezko kopolimero/Poliestirenoarekin eraldatutako CdSe nanopartikula nanokonposita
SBS/3%CdSe-PS	3% masan CdSe nanopartikula duen estireno-b-butadieno-b-estireno blokezko kopolimero/Poliestirenoarekin eraldatutako



---

	CdSe nanopartikula nanokonposita
SBS/5%CdSe-PS	5% masan CdSe nanopartikula duen estireno-b-butadieno-b-estireno blokeko kopolimero/Poliestirenoarekin eraldatutako CdSe nanopartikula nanokonposita
SBS/10%CdSe-PS	10% masan CdSe nanopartikula duen estireno-b-butadieno-b-estireno blokeko kopolimero/Poliestirenoarekin eraldatutako CdSe nanopartikula nanokonposita
SCFT	Self-consistent theory-a
St	Estireno monomeroa
TEM	Transmisio mikroskopia elektronikoa
THF	Tetrahidrofuranoa
ThGA	Azido tioglikolikoa
TM	Indar atomikozko mikroskopioaren lan egiteko <i>tapping</i> modua
TMAC	Trimetil hexadezil amonio kloruro gatza
TG	Tioglizerol-a
TGA	Analisi termograbitimetrikoa
UV-vis	Espektroskopia ultramorea
VBC	Binilbenzil kloruroa
XRD	X izpien difrakzioa

## **4. IKURRAK**

$\beta$	XRD espektroetako maximoaren erdi puntuko zabalera
D	Diametroa
$\Delta G$	Gibbs-en energia askea
$\Delta H$	Nahaste entalpia
$\Delta S$	Nahaste entropia
f	Kopolimero bateko blokeetariko baten frakzio bolumetrikoa
$k_B$	Boltzman-en konstantea
$\lambda$	Uhin luzera
N	Polimerizazio maila
$pK_a$	Azido baten disoziazio konstantea
$pK_{SH}$	SH taldearen disoziazio konstantea
T	Tenperatura
$T_g$	Beira trantsizio tenperatura
$\theta$	Bragg-en angelua
$w_{AA}$	A monomeroen arteko elkarrekintza energia
$w_{AB}$	A eta B monomeroen arteko elkarrekintza energia
$w_{BB}$	B monomeroen arteko elkarrekintza energia
$\chi_{AB}$ (edo $\chi$ )	Flory-Huggins-en elkarrekintza parametroa
Z	Koordinazio indizea

## **5. ARGITALPENEN ZERRENDA**

- **“Effect of different aqueous synthesis parameters on the size of CdSe nanocrystals”** H. Etxeberria, G. Kortaberria, I. Zalakain, A. Larrañaga, I. Mondragon. Journal of Material Science (2012) 47, 7167
- **“Controlled placement of polystyrene-grafted CdSe nanoparticles in self-assembled block copolymers”** H. Etxeberria, I. Zalakain, R. Fernandez, G. Kortaberria, I. Mondragon. Colloid and Polymer Science (2012) DOI: 10.1007/s00396-012-2765-0
- **“Functionalisation of CdSe semiconductor nanoparticles with polystyrene brushes by radical polymerization”** H. Etxeberria, I. Zalakain, A. Tercjak, A. Eceiza, G. Kortaberria, I. Mondragon. Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2012) (Onartua)
- **“Polystyrene grafted CdSe nanoparticles by grafting through and block copolymer nanocomposites”** H. Etxeberria, A. Eceiza, G. Kortaberria. (Prestakuntzan)
- **“EFM studies on polystyrene grafted CdSe nanoparticles and nanocomposites with block copolymers”** H. Etxeberria, A. Eceiza, G. Kortaberria. (Prestakuntzan)

## **6. KONGRESUEN ZERRENDA**

- **Funcionalización de partículas de CdSe con brushes de poliestireno por polimerización radicalaria.** H. Etxeberria, I. Zalakain, A. Tercjak, I. Mondragon. VI congreso nacional de jóvenes investigadores en polímeros (JIP 2012). Islantilla, Huelva. (2012)
- **Functionalisation of CdSe semiconductor nanoparticles with polystyrene brushes by radical polymerization.** Haritz Etxeberria, Iñaki Zalakain, Galder Kortaberria, Iñaki Mondragon. PCAM Summer School 2011 Electronic and Optical Properties of Nanoscale Materials. Donostia – San Sebastian (2011)
- **Towards self-assembled nanocomposites based on block copolymers containing magnetic nanoparticles.** Haritz Etxeberria, Galder Kortaberria, Iñaki Mondragon. COMATCOMP 09. Donostia – San Sebastian (2009)