

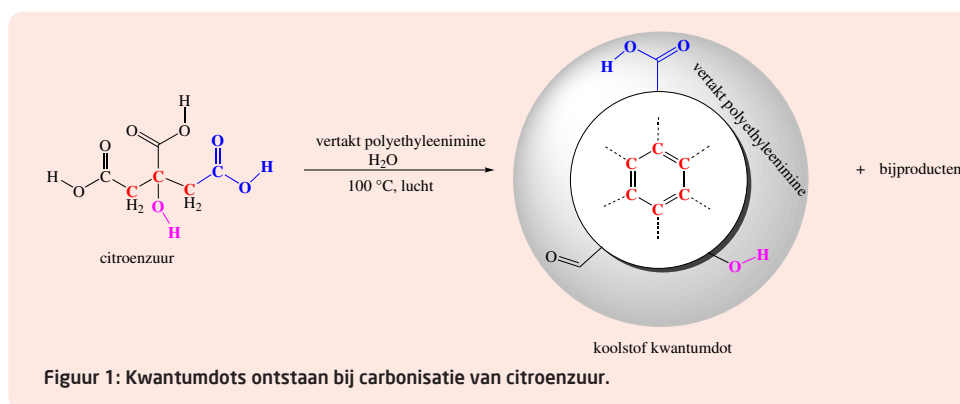
Synthese van kwantumdots uit citroensap

Fluorescerende kwantumdots ontstaan bij carbonisatie van citroensap met een verwarmingsplaat. Deze synthese is eenvoudig en kan worden uitgevoerd door leerlingen uit het middelbaar onderwijs. De kwantumdots worden gescheiden volgens hun grootte door exclusiechromatografie en daarna gekarakteriseerd. (zie QR-code A, vermeld aan het eind van het artikel.) Koolstof-kwantumdots worden gebruikt als sensoren en in beeldschermen van QD-LED-tv's. QD is de afkorting van quantum dot.

Fluorescerende koolstofkwantumdots zijn een nieuwe klasse van nanomaterialen met een lage toxiciteit. De synthese behoort tot het domein van de nanotechnologie. De eigenschappen van nanomaterialen bevinden zich tussen die van grote kristallen en die van de afzonderlijke moleculen. Kwantumdots zijn zeer kleine nanopartikels (<10 nm) die fascinerende fotoluminescerende eigenschappen bezitten en die oplosbaar zijn in water. Kwantumdots kunnen op twee manieren worden gesynthetiseerd. Bij topdown-methoden worden grafiet of gelijksoortige materialen geoxideerd en gede-fragmenteerd door bijvoorbeeld elektrochemische methoden. Bij een bottom-up-aanpak worden organische materialen uit citroen- of sinaasappelsap gecarboniseerd. Beide methoden gaan uit van goedkope basisstoffen.

Theoretische achtergrond

Kwantumdots zijn halfgeleidende nano-deeltjes. De fluorescerende eigenschappen zijn afkomstig van zogenaamde kwantumbependingen. Een kwantumbepending (in het Engels *Quantum Confinement*) is de verandering van de elektronische en de opti-

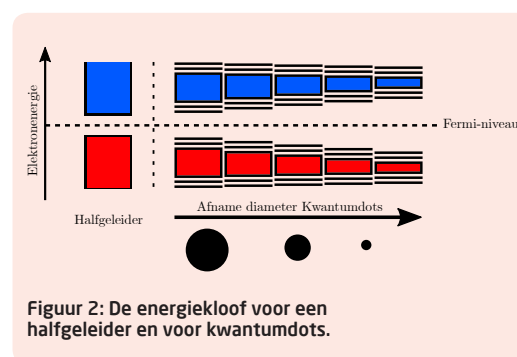


Figuur 1: Kwantumdots ontstaan bij carbonisatie van citroenzuur.

sche eigenschappen wanneer het materiaal kleiner wordt dan 10 nanometer.

Een halfgeleider van grote kristallen bezit een energiekloof of een *band gap* tussen de hoogst bezette molecuulorbitalen (de valentieband) en de laagst niet-bezette molecuulorbitalen (de geleidingsband). Zie figuur 2.

In kwantumdots is de energiekloof vergroot ten opzichte van de waarde in grote kristallen. De energiekloof neemt bovendien toe naarmate de grootte van de nanodeeltjes afneemt. De energieniveaus van de elektronen in de laagste bezette molecuulorbitalen en de gaten in de hoogst bezette molecuulorbitalen zijn gekwantiseerd. De energiebanden zijn vervangen door gekwantiseerde energiereeksen. Deze reeksen omvatten de verschillende energieniveaus die de elektronen van een kwantumdot kunnen bezitten. Bij zeer kleine



Figuur 2: De energiekloof voor een halfgeleider en voor kwantumdots.

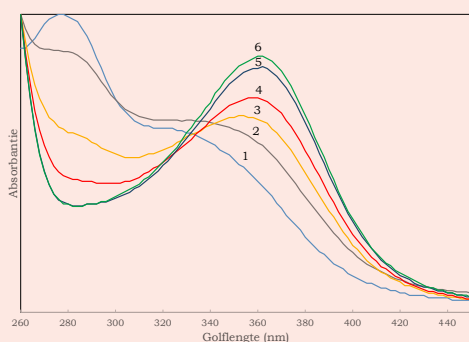
afmetingen worden de elektronen als het ware gevangen gehouden in beperkte gebieden. Wanneer een aangeslagen elektron terugvalt zal emissie optreden. De kleur die uitgezonden wordt, hangt af van de grootte van de energiekloof die op zijn beurt afhankelijk is van de grootte van de kwantumdots. (Kippeny et al., 2002).



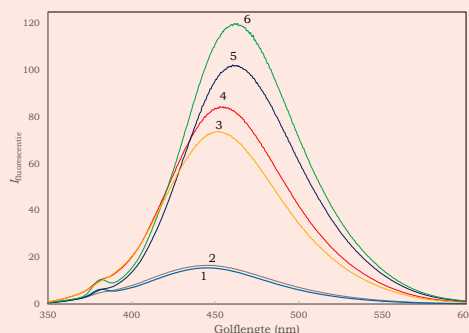
ANDY DE LAET, TOM WALRAVENS en KOEN TRUYENS zijn derdejaarsstudenten chemie aan de UC Leuven-Limburg. **TOM MORTIER** is lector chemie aan de UC Leuven-Limburg en redacteur scheikunde van NVOX.



Figuur 3: Fotoluminescerende fracties bij bestraling met een UV lamp.



Figuur 4: Absorptiespectra van gesynthetiseerde koolstof-kwantumdots.



Figuur 5: Fotoluminescentie van de fracties met kwantumdots.

Uitvoering synthese kwantumdots

De verwarmingsplaat van een magnetische roerder wordt voorverwarmd tot 100 °C. Ongeveer 3 mL citroensap uit de supermarkt wordt overgebracht in een maatbeker van 50 mL en voorzien van een magnetisch roerstaafje. Vervolgens wordt 70 tot 100 mg vertakt poly-ethyleenimine (Sigma Aldrich, $M_w \sim 800$) toegevoegd aan het citroensap. De maatbeker van 50 mL wordt op de verwarmingsplaat van de magnetische roerder bij 100 °C geplaatst en de magnetische roerder wordt aangezet. Na ongeveer een kwartier zal het meeste water verdampt zijn en is de oplossing veranderd in een bruine, plakkerige gel zodat het magnetisch roerstaafje niet meer zal kunnen bewegen. Er wordt nu 1,00 mL gedemineraliseerd water toegevoegd. Deze procedure wordt driemaal herhaald in intervallen van ongeveer zes minuten zodat de oplossing geleidelijk aan donkerder wordt. De reactie duurt ongeveer 45 minuten. Tot slot wordt er 1,00 mL water toegevoegd aan de oplossing van nanodeeltjes. Deze oplossing brengen we over in een reactievatje of in een kleine glazen flacon. Scheiding op

basis van grootte van de nanodeeltjes gebeurt met een glazen pasteurpipet die gevuld is met ongeveer 4 cm aan silicagel en waarin onderaan een beetje glaswol werd aangebracht. Deze kleine kolom is een mini-versie van een exclusie-chromatografiekolom en werkt bijzonder goed voor kleine volumes. De oplossing met nanodeeltjes wordt bovenaan de glazen pasteurpipet aangebracht. De druk kan worden opgevoerd door op de pasteurpipet een rubberen dopje te bevestigen en hierop te drukken. De verschillende vloeistoffracties worden opgevangen in afzonderlijke vaatjes of glazen flacons. Aan elke fractie wordt ongeveer 1 mL gedemineraliseerd water toegevoegd zodat vijf tot zes fracties van 1,5 mL ontstaan die variëren van heel donker tot lichtgeel. (Zie QR-code B)

Karakterisatie van de kwantumdots

Een eerste goedkope en uiterst snelle karakterisatie van de koolstof kwantumdots in de verschillende fracties, is mogelijk met bestralen in een donkere kamer met een goedkope UV zaklamp. Vanaf de tweede fractie is duidelijk een blauwe fotoluminescentie zichtbaar. Bij

exclusiechromatografie worden de grootste deeltjes eerst geëluëerd en vervolgens de kleinere nanodeeltjes die langer worden weerhouden op de kolom.

Om na te gaan bij welke golflengte de gesynthetiseerde koolstof-kwantumdots maximaal worden geëxciteerd, werden absorptiespectra opgenomen met een Shimadzu UV-Vis 1900 spectrofotometer.

Een verhoogde absorptie wordt bij 360 nm waargenomen. Naarmate de fracties worden opgevangen, is er een verschuiving naar rechts waarneembaar van de maximale absorptie.

Een verhoogde absorptie wordt waargenomen bij een golflengte van 360 nm die kan worden toegewezen aan door carbonisatie gevormde sp^2 -gehybridiseerde grafeenvlokken en carbonzuren (Wang et al., 2014). De maximale absorptie neemt toe tussen 340 en 370 nm en verschuift naar rechts naarmate de verschillende fracties worden opgevangen. Dit komt waarschijnlijk omdat er verschillende soorten kwantumdots worden gesynthetiseerd. (Schneider et al., 2019.)

De fotoluminescerende eigenschappen werden bestudeerd door spectra op te nemen met een Shimadzu RF-5301PC Spectrofluorofotometer. De spectra van de verschillende fracties werden genormaliseerd volgens de excitatiegolflengte bij 340 nm. De optimale excitatiegolflengte werd nu gevonden bij ongeveer 340 nm en genormaliseerd volgens deze golflengte om de spectra beter te kunnen vergelijken. De maximale emissie kunnen we waarnemen bij ongeveer 450 nm. We merken opnieuw op dat de maximale emissie naar rechts verschuift tot 465 nm naarmate de fracties later werden opgevangen.

Tot slot

De synthese was eenvoudig door studenten uit te voeren. Karakterisering van de fotoluminescerende eigenschappen kan snel gebeuren met een goedkope UV-zaklamp. In meer gevorderde praktijksessies kunnen met absorptiespectra en fluorescentiespectra de specifieke eigenschappen van de kwantumdots worden gekarakteriseerd. Zie de NVON-website voor dit artikel met daarbij vermelding van literatuurbronnen. ●

