

Ydin-kuori -nanopartikkelien valmistaminen
laserablaatiolla nesteseoksessa

Antti Raasakka
LuK-tutkielma
Fysiikan tutkinto-ohjelma
Luonnontieteellinen tiedekunta
Oulun yliopisto
Huhtikuu 2022

Sisällys

| | |
|--|-----------|
| 1 Johdanto | 3 |
| 2 LASiS | 4 |
| 3 Nanopartikkelit | 6 |
| 3.1 Metallimetallioksidi rakenne | 6 |
| 3.1.1 Kulta-rautaoksidi | 8 |
| 3.1.2 Sinkki-sinkkioksidi | 10 |
| 3.1.3 Kulta-sinkkioksidi | 13 |
| 3.2 Muita yhdisteitä | 13 |
| 3.2.1 Kulta-piiksidistä | 13 |
| 4 Johtopäätöksiä | 15 |
| 4.1 Metallimetallioksidi rakenteesta | 16 |
| 4.2 Kulta-piiksidistä | 17 |
| 4.3 Yhteenvedo | 17 |
| Viitteet | 19 |

1 Johdanto

Nykyisin eräs merkittävimmistä tieteen ja teknologian keskittymissuuntauksista on nanoteknologia. Fysiikan ja kemian aloilla tämä tarkoittaa nanomateriaalien ja nanopartikkelien valmistamista ja tutkimista. Uudenlaiset nanomateriaalit voivat tuoda suuria kehityssaskelia niin fysiikan, kemian, teknologian kuin lääketieteen aloilla.

Nanopartikkelit ovat nanokokoluokkaa (alle 100 nm) olevia joko yhdestä tai useammasta alkuaineesta muodostuvia seokkappaleita ja molekyylijä. Tutkijoita kiinnostaa erityisesti kahden eri alkuaineen yhdistelmähiukkaset, sillä nämä omaavat uudenlaisia sähköisiä, kemiallisia ja optisia ominaisuuksia. Kahden alkuaineen yhdistelmät voivat esiintyä nanopartikkeleissa monenlaisina muotoina. Tämän työn kannalta keskityn ydin-kuori -rakenteeseen, jossa yhden alkuaineen nanopartikkelin pinnalle muodostuu kerros toista alkuainetta ”kuoreksi”. Tämä antaa yhdistelle uusia ominaisuuksia verrattuna esimerkiksi näiden aineiden homogeeniseen seokseen. Esimerkiksi biologisissa sovelluksissa metalliydin voidaan pinnoittaa piioksidilla, joka eristäisi ja suojaisi kudoksia suoralta kosketukselta metalliin. Valitut alkuaineet voivat olla melkein mitä tahansa, joten variaatiomahdollisuudet tällä rakenteella ovat suuret.

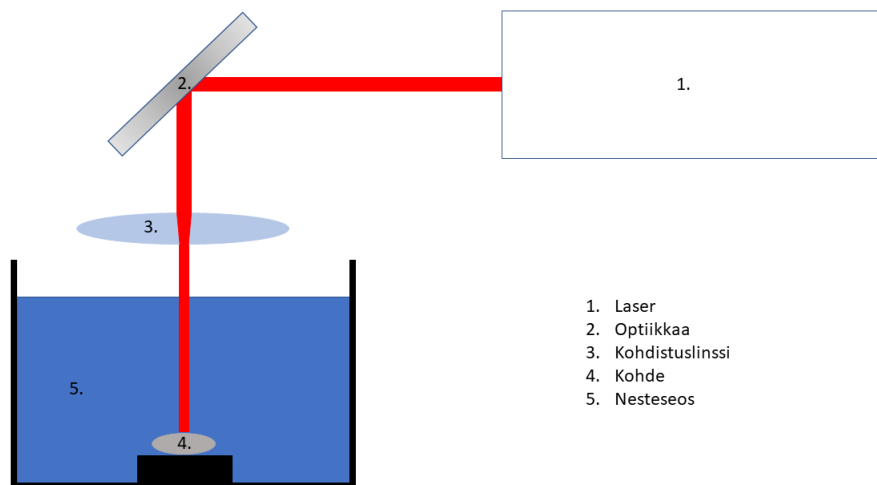
Nykyisin kaupalliset nanopartikkelit valmistetaan kemiallisesti. Yksi suosituista menetelmistä on kemiallinen reduktio metodi (chemical reduction method, CMR)[1]. Tämä menetelmä kuitenkin tuo mukanaan erilaisia ongelmia tutkijoille. Tuotteiden valmistusmenetelmät ovat yleensä kaupallisia salaisuuksia, eli tutkija ei voi olla täysin varma tuotteen koostumuksesta. Kemiallisista menetelmistä jää usein epäpuhtauksia tuotteen, mikä lisää tutkijan työtä, vähentää nanopartikkelien käyttömahdollisuuksia tai tekee niistä täysin käyttökelvottomia. Nämä menetelmät tuottavat usein myös sivutuotteita, jotka voivat olla niin ihmiselle kuin ympäristölle vaarallisia. Ongelmia tuottaa myös nanopartikkelien säilytys ja säilyvyys. Kemiallisesti valmistetut partikkelit on usein puhdistettava ennen käyttöä, mikä tekee niistä vielä epä-käytännöllisempiä. Puhtaita nanopartikkeleita voidaan valmistaa suoraan tyhjiöön, mutta tämä tekee taas partikkelien pitkäaikaisesta säilyttämisestä lähes mahdotonta. Täten tutkijat tarvitsevat luotettavan, puhtaan ja ympäristöystävällisen tavan tuottaa ja säilyttää nanopartikkeleita. Yksi tällainen menetelmä on laserablaatio nesteseoksessa eli LASiS.

Tutkielmassani keskityn erilaisten ydin-kuori(core@shell) -nanopartikkelien valmistamiseen LASiS-menetelmällä. Kappaleessa 2 esittelen LASiS:n ja miten sitä voidaan käyttää monenlaisten partikkelien valmistamiseen. Käyn läpi laitteiston ja sen tärkeimmät

parametrit, jotka vaikuttavat partikkelien tuotantoon. Esittelen parhaimman käsitykseni mukaan ablaatioprosessin ja sen, miten nanopartikkelit muodostuvat. Tämä kappale perustuu suurimmilta osin Vincenzo Amendolan and Moreno Meneghettin katsaukseen LASiS:ta[1]. Kappaleessa 3 tutkin miten erilaisia yhdistelmiä on valmistettu ja etsin niistä yhtäläisyyksiä ja eroavaisuuksia tekemällä katsauksen aihetta käsitteleviin tutkimusartikkeleihin. Laajuus on rajoitettu noin kymmeneen artikkeliin. Tavoitteenani on selvittää, voiko yksittäisissä tutkimuksissa käytettyjä menetelmiä yleistää myös muille alkuaineyhdistelmille.

2 LASiS

LASiS(Laser Ablation of Solids in Solution) on ablaatioon perustuva menetelmä, jossa nesteeseen upotettua kohdetta ammutaan jaksottaisesti laserilla. Tämä saa kappaleesta irtoamaan palasia, jotka reagoivat nesteen kanssa ja tuloksena voidaan saada nanopartikkeleita. Useissa tutkimuksissa menetelmään viitataan lyhenteellä PLAL (Pulsed Laser Ablation in Liquid). Tämä nimi huomioi laserin olevan pulssitettu, mikä on tärkeä osa menetelmää.



Kuva 1: Yksinkertainen LASiS järjestelmä

LASiS-järjestelmä on hyvin yksinkertainen. Siihen tarvitaan vahva laser, optiikkaa lasersäteen kohdentamista varten, astia johon kohde asetetaan, neste ja kohde. Op-

tiikkaa tarvitaan kohdistamaan laser. Järjestelmää voidaan kehittää tehokkaammaksi lisäämällä esimerkiksi magneettisekoitin, moottoroidut linssit joilla lasersädettä voidaan liikuttaa tai menetelmä, jolla liikuttaa itse kohdetta. Jonkinlainen liikutusjärjestelmä on tärkeä, jotta laserin vaikutus saadaan koko kohteen alalle. Kuva 1 esittää yksinkertaisen LASiS-järjestelmän ja sen minimikomponentit.

Laserin valintaan vaikuttaa sen aallonpituus, pulssin kesto, pulssitaajuus ja energia. Yleisimpiä aallonpituuksia ovat 530 nm ja 1060 nm, mutta myös muita aallonpituuksia käytetään. Pulssin kesto voi laserista riippuen olla nano-, piko- tai femtosekuntiluokkaa. Pulssitaajuus voi vaihdella muutamista hertseistä satoihin kilohertzeihin. Laserin energia ilmoitetaan usein fluenssina eli energia per pinta-ala. Lasereiden energiat vaihtelevat muutamista $\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ useisiin tuhansiin $\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$.

Kohteen valmistamisessa voidaan käyttää monenlaisia tekniikoita. Helpointa on käyttää puhtaita alkuaineita tai valmiita metalliseoksia. Monimutkaisempia seoksia voidaan valmistaa esimerkiksi sekoittamalla jauhettuja alkuaineita mikstuuriksi ja puristamalla tämä kiinteäksi kohteeksi.

Itse ablaatioprosessi ei ole vielä nykyisen fysiikan avulla täysin ymmärretty sen monimutkaisuuden takia. Ablatio perustuu laserin fotonien absorboitumiseen kohteeseen, joka aiheuttaa kohteen lämpenemisen ja fotoionisaation kohdealueella. Prosessissa voi tapahtua myös muunlaista kappaleen hajoamista sen lämpenemisen seurauksena. Prosessiin vaikuttaa laserin ja nesteen ominaisuudet. Nesteen ominaisuudet vaikuttavat sen reaktioon laserin kanssa, joka voi muuttaa laserin fokusetäisyyttä kappaleesta. Lisäksi laser menettää energiaa nesteeseen, mikä lopulta vaikuttaa kohteeseen saapuvan energian määrään. Ablation huomattavin osa on kavitaatiokupla joka syntyy nesteen nopeasta lämpenemisestä ja kohteen plasmioittumisesta. Sen elinaika on lyhyt, mutta se vaikuttaa huomattavasti ablaation tehoon ja ablaatiota seuraaviin prosesseihin.

Ablatio hajottaa kohdetta nanoluokan hiukkasina nesteeseen. Itse nanopartikkelien muodostuminen tapahtuu ablaation jälkeen hajonneen kohteen ja nesteen reaktiossa. Yleisin muodostumisprosessi on nukleaatio. Nukleaatiossa nanokokoluokkaan hajonneet hiukkaset alkavat kerääntymään yhteisen ydinhiukkasen ”nukleuksen” ympärille lopulta muodostaen suuremman kokonaisuuden.

LASiS:n hyviä puolia ovat sen edullisuus, turvallisuus, helppous ja ympäristöystävällisyys. Laitteiston kallein osa on laser, joka voi maksaa useita tuhansia, mutta kaikki muut osat ovat halvempia. Tarvittavan optiikan voi saada muutamalla satasella,

kohteita voidaan hankkia suurissa erissä ja nesteet ovat halvimmillaan vesi. Prosessi on turvallinen, kunhan varotoimia laserin kanssa noudatetaan. Vakavimmat vaaratekijät ovat erittäin vahva laser ja mahdolliset terveydelle vaaralliset nesteet, jotka voivat ablaatioprosessin aikana tuottaa kaasua. Prosessi on erittäin helppo. Laser voi automaattisesti valmistamaan partikkeleita useiden tuntien ajan. Prosessi on hyvin ympäristöystävällinen, sillä se ei usein tuota sivutuotteita.

3 Nanopartikkelit

Pyrin valitsemaan katsaukseeni artikkeleita kattavasti erilaisista yhdistelmistä, joten yhteneviä metodeja tai tuloksia on vaikea löytää. Niinpä käyn läpi tutkimuksia tuoden esille niiden tärkeimmät partikkelien valmistukseen vaikuttavat parametrit ja valmistetut partikkelit. Tuon esille artikkelien selityksen partikkelien valmistumistapah- tumasta ja näitä vertailemalla ja tutkimalla tuon esille mahdollisia yhtäläisyyksiä ja yleistämismahdollisuuksia.

3.1 Metallimetallioksidi rakenne

Yleisin valmistettujen nanopartikkelien rakenne oli metallimetallioksidi. Käyn läpi yleisesti tutkimuksia, jotka ovat valmistaneet tällaisia nanopartikkeleita. Lisäksi keskityn tarkemmin kahteen tutkimukseen, jotka esittävät parhaiten rakenteen muodostumisen kannalta merkittäviä asioita.

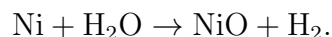
Ensimmäisenä käyn lyhyemmin läpi tutkimuksia joiden kohdepartikkeleina olivat Siano et al. kulta-mangaanioksidi [2] ja Arboleda et al. nikkeli-nikkelioksidi [3]. Tämän jälkeen kerron tutkimuksesta jossa kohteena oli rauta erilaisissa orgaanisissa nesteissä. Tämän jälkeen käyn tarkemmin läpi tärkeimpiä hypoteeseja esittäviä tutkimuksia.

Siano et al. käyttivät kohteena kulta- ja mangaanijauheen sekoitusta, joka puristettiin kiekoksi. Laserin aallonpituus oli 248 nm ja fluenssi $66,7 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Nesteenä he käyttivät deionisoitua vettä ja natriumhydroksidin sekoitusta. Tuloksena oli MnO_x kuori, sillä mangaani oli hapettunut monella eri asteella, pääasiassa +3 ja +4. Tutkimuksessa annettiin kaksi erilaista hypoteesia partikkeleiden valmistuksesta. Ensimmäisenä esitettiin ajatus kulta-mangaani nanopartikkeleista ja mangaanin olevan hydrofilisempi ja täten suosivan kuori rakennetta. Tämä sama hypoteesi tulee esiintymään myöhemminkin. Toinen esitetty vaihtoehto oli, että ablaatioprosessissa syntyisi puhtaita kulta ja mangaani

nanopartikkeleita ja ydin-kuori rakenne muodostuisi nukleaation jälkeen höyrystymisen ja pirstoutumisen avulla, kun puhtaat nanopartikkelit reagoisivat laserin kanssa. Tärkein ero näiden hypoteesien välillä oli säilykö aineen koostumus ablaatiokohteen ja syntyneiden nanopartikkelien välillä.

Jälkimmäistä hypoteesia testatakseen tutkimus suoritti laserablaation samanlaiseen kohteeseen laserilla, jonka aallonpituus oli 1064 nm ja fluenssi $1,4 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Tutkimus tekee huomion, että lyhyemmät aallonpituudet ja suuremmat fluenssit lisäävät seokseen syntyneiden nanopartikkelien ftoniabsorbaatiota, joka taas johtaa niiden pirstoutumiseen. Suuremman aallonpituuden ja pienemmän fluenssin tarkoituksena oli vähentää tätä pirstoutumista ja uudelleenmuodostumista. Tuloksena he saivat puhtaita kulta ja mangaanioksidi nanopartikkeleita ja vain vähän ydin-kuori rakenteisia partikkeleita. Tämä tulos siis viittaisi siihen että ydin-kuori rakenne muodostuisi ablaation jälkeen syntyneiden nanopartikkelien vuorovaikutuksesta ablaatioon käytetyn laserin kanssa.

Arboleda et al. esittävät tutkimuksessaan tapahtuvan prosessin happettumis reaktiokaavalla



Nähdään, että nikkeli-partikkelien osittainen hapettuinen johtaa nikkelioksidikuoreen. Prosessi tuotti myös onttoja nikkelinanopartikkeleita ilman kuorirakennetta ja nikkelioksidinikkeli ydin-kuorirakenteisia partikkeleita. Näiden prosenttiaalinen osuus 9% ja 16% ovat kumminkin pieniä verrattuna nikkeli-nikkelioksidin nanopartikkeleihin. Käänteinen ydin-kuori rakenne voidaan selittää yllä esitetyssä reaktiossa syntyvän vedyn H_2 avulla. Tapauksissa joissa nikkeli Ni partikkeli hapettuu kokonaan NiO partikkeliksi ja partikkelin pintalämpötila on korkea, partikkeli voi kokea syntyneen vedyn kanssa pelkistymisreaktion, joka taas muodostaa NiO partikkelin pinnalle Ni kuoren.

Nämä tulokset antavat viitteitä siitä, että pelkkään hapeetumiseen perustuvat reaktiot eivät aina tuota pelkästään puhtaita metalli- tai metalli-metallioksidin nanopartikkeleita, vaan seoksessa voi tapahtua myös muita reaktioita esim. pelkistymisiä, jotka on otettava huomioon ja voivat aiheuttaa ylimääräisiä vaiheita partikkelien erottamisen kanssa.

Metallioksidikuori rakennetta tuotettiin myös toisenlaisilla menetelmillä Amendola, Riello ja Meneghettin tutkimuksessa [4], jossa he ablaatoivat rautakohdetta erilaisissa orgaanisissa seoksissa. Tuloksena he saivat rautapohjaisia nanopartikkeleita erilaisilla rakenteilla. Heidän tärkein havaintonsa oli, että syntyneiden nanopartikkelien rakenne

riippui hyvin vahvasti käytetystä nesteestä.

Katsaukseni kannalta kiinnostavimmat ydin-kuori -rakenteet he valmistivat seoksina tetrahydrofuraani (THF) ja tolueeni (TOL). THF tuotti erilaisia rauta-rautaoksidi nanopartikkeleita. Rautaoksidi oli joko magnetiittia (Fe_3O_4) tai maghemiittia ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), rakenteen tarkka erottaminen ei ollut heidän käyttämällään röntgendiffraktio (XRD) menetelmillä mahdollista, koska diffraktiopiikit olivat suuria ja niiden vaihe-ero minimaalinen. Raudan hapettuminen tapahtuu tässä tilanteessa todennäköisesti rautan nanopartikkelien reagoinnissa ilman hapen kanssa. Ydin-kuori -rakenne syntyy tässäkin tapauksessa raudan vajaavaisessa hapettumisessa. Hapettumisen aste riippuu nesteen kemiallisista ominaisuuksista.

Mielenkiintoisempia tuloksia saatiin käyttämällä nesteenä tolueenia. Syntyneet nanopartikkelit olivat rauta, mahdollisesti rautahiili, yhdisteisiä ytimiä joissa oli grafiitti kuori. Ytimet olivat amorfisia eli ilman selvää kiderakennetta. Itse grafiittikuoren muodostumista ei selitetty, mutta amorfisille ytimille annettiin mahdollisia selityksiä. Ensimmäisenä ablaatiossa syntyneen plasman nopea jäähtyminen voi jättää rautaytimet ilman selvää kiderakennetta. Toisaalta ablaation aikana saavutettavat korkea lämpötila ja paine voivat aiheuttaa rautahiili ytimien muodostumisen ilman kiderakennetta.

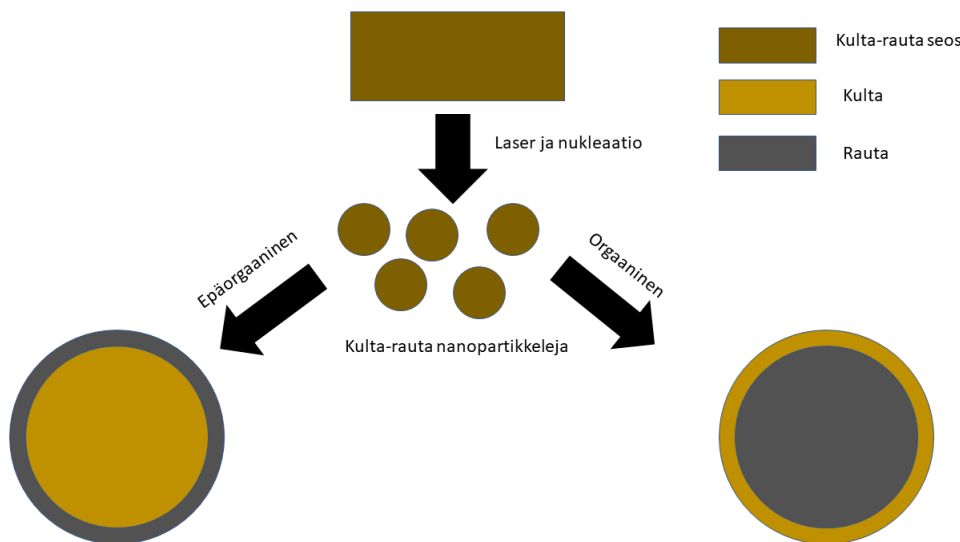
3.1.1 Kulta-rautaoksidi

Eräs kiinnostavimmista ja partikkelien muodostumisesta paljastavia artikkeleita oli Wagner P. et al. [5] tutkimus kulta-rauta nanopartikkelien valmistamisesta. Taulukko 1 esittää tutkimuksen parametrit. Prosessi suoritettiin kolmella eri nesteellä ja laserin vaikutusta tutkittiin käyttämällä kolmea erilaista laseria.

Taulukko 1: Tutkimusjärjetelyjen parametrit

| Parametri | Partikkelien valmistus | Kontrollilaser ps | Kontrollilaser ns |
|---------------|---|---|---------------------------------------|
| Kohde | $\text{Fe}_{44}\text{Au}_{56}$ | $\text{Fe}_{44}\text{Au}_{56}$ | $\text{Fe}_{44}\text{Au}_{56}$ |
| Neste | deionisoitu vesi, asetoni, (MMA) | deionisoitu vesi, asetoni, (MMA) | deionisoitu vesi, asetoni, (MMA) |
| Aallonpituus | 800 nm | 1064 nm | 1064 nm |
| Taajuus | 5 kHz | 100 kHz | 15 kHz |
| Pulssin kesto | 120 fs | 10 ps | 8 ns |
| Pulssienergia | $800 \frac{\mu\text{J}}{\text{pulssi}}$ | $160 \frac{\mu\text{J}}{\text{pulssi}}$ | $0,8 \frac{\text{mJ}}{\text{pulssi}}$ |

Tuloksena saatiin koostumukseltaan lähtöainetta vastaavia nanopartikkeleita, mutta



Kuva 2: Nesteseoksen vaikutukset nanopartikkelien rakenteeseen jalo-epäjalo metalliyhdisteen tapauksessa. Kuvassa jalona metallina kulta Au ja epäjalona rauta Fe

niiden rakenne riippui käytetystä nesteestä. Suurin osa partikkeleista olivat kuori-ydin rakenteisia. Asetonin ja metyylietakrylaatti tapauksessa nanopartikkelien rakenne oli rautaydin jonka ympärillä kultakuori. Ytimen halkaisija oli 15 ns ja kuoren paksuus 4 ns.

Vastaavasti partikkelien valmistus vedessä tuotti partikkeleita kultaytimellä ja hapettuneella rautakuorella. Kuori oli pääasiassa Fe_3O_4 .

LASiS-prosessin edut tulevat hyvin esille verrattaessa valmistettuja partikkelita kemiallisesti valmistettuihin samanlaisiin partikkeleihin. Kemiallisesti valmistettujen partikkelien rautakuoret olivat alttiita hapettumiselle, mutta laserablaatiolla valmistetut partikkelit olivat hapettumattomia jopa viikkojen jälkeen valmistuksesta. Kuoren hapettumista vastustavaa vaikutusta testattiin altistamalla ne suolahapolle. Hapettumista ei havaittu eli muodostunut kultakuori on tarpeeksi paksu suojaamaan ytimiä.

Tulokset viittaavat LASiS-menetelmällä valmistettujen nanopartikkelien rakenteen riippuvan käytetystä nesteestä eikä laserin parametreillä ole vaikutusta. Tulokset osoittavat orgaanisten nesteiden tuottavan kultakuorisia partikkeleita, kun taas vesipohjaiset seokset tuottavat metalli-oksidi kuorisia partikkeleita. Tulosta selitettiin aineiden suosimilla reaktioilla. Jalometallit reagoivat orgaanisten seosten kanssa, jolloin valmistetut nanopartikkelit suosivat jalometallikuori rakennetta, kun taas vesipohjaisissa seoksissa suositaan hydrofiilisen raudan muodostamaa kuorirakennetta. Siamo et al. viittaavatkin

tähän tulokseen hypoteesiansa kuorirakenteen muodostumisesta omassa tutkimuksessaan [2].

Kuva 2 esittää tämän käytetyn nesteseoksen vaikutukset nanopartikkelien koostumukseen. On mahdollista että tuloksia voidaan laajentaa kattaamaan useampia jalopäjalometalli yhdisteitä. Tämä parantaa partikkelin rakenteen kontrollointia ja laserin riippumattomuus mahdollistaa partikkelien valmistuksen halvemmilla lasereilla.

3.1.2 Sinkki-sinkkioksidi

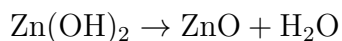
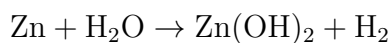
Suosittu ja helppo ydin-kuori yhdistelmä on sinkki-sinkkioksidi valmistaminen natriumlauryylisulfaatin(SDS) avulla. Tätä menetelmää ovat käyttäneet Zeng et al. [6] ja Singh et al.[7]. Zeng ryhmineen tutkivat natriumlauryylisulfaatin määrän vaikutusta nanopartikkelien muodostumiseen ja Singh kategorisoivat valmistamiaan partikkeleita niiden rakenteellisten ja optisten ominaisuuksien avulla.

Taulukko 2 esittää molempien tutkimuksien koejärjestelyn ja käytetyt parametrit.

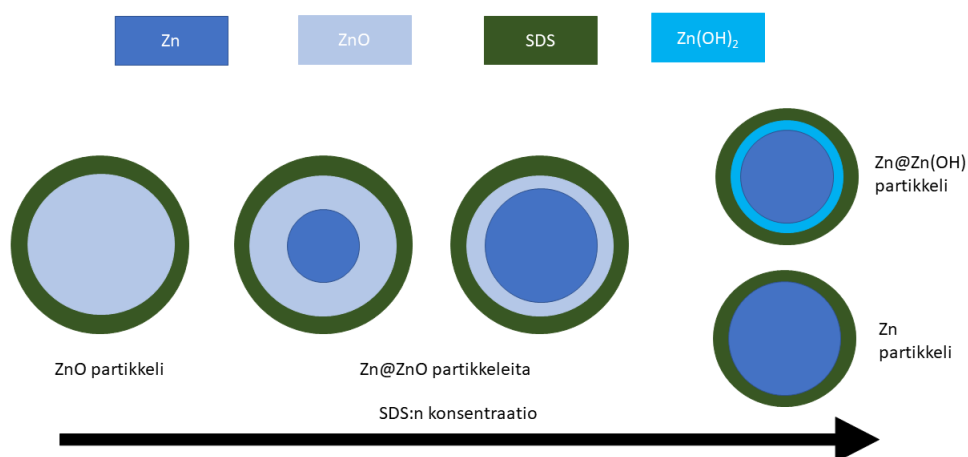
Taulukko 2: Tutkimusjärjetelyjen parametrit

| Parametri | Zeng | Singh |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Kohde | sinkki 99,99 % | sinkki 99,99 % |
| Neste | puhdas vesi | puhdas vesi |
| Lisäaineet | 0,0001 – 0,1 M SDS | 0,01 M SDS |
| Aallonpituus | 1064 nm | 1064 nm |
| Taajuus | 10 Hz | 10 Hz |
| Pulssin kesto | 10 ns | 10 ns |
| Pulssienergia | 70 $\frac{\text{mJ}}{\text{pulssi}}$ | 35 $\frac{\text{mJ}}{\text{pulssi}}$ |

Molemmissa tutkimuksissa nanopartikkelit muodostettiin LASiS-menetelmällä SDS-vesi seokseen. Heti ablaation jälkeen tuloksena oli sinkkiplasmaa, joka laajeni nesteseen yläääninopeudella ja jäähtyi menettäen energiaa. Tämä jäähtyminen käynnistää nukleaation jossa sinkki kerääntyy suurimpien kohteiden ympärille nanopartikkeleiksi. Syntyneen plasman ja kavitaatiokuplan haihduttua nämä nanopartikkelit pääsivät kosketukseen ympäröivän nesteen kanssa. Tämä käynnisti hapettumisreaktion sinkin ja veden välillä alla olevan reaktion mukaan.



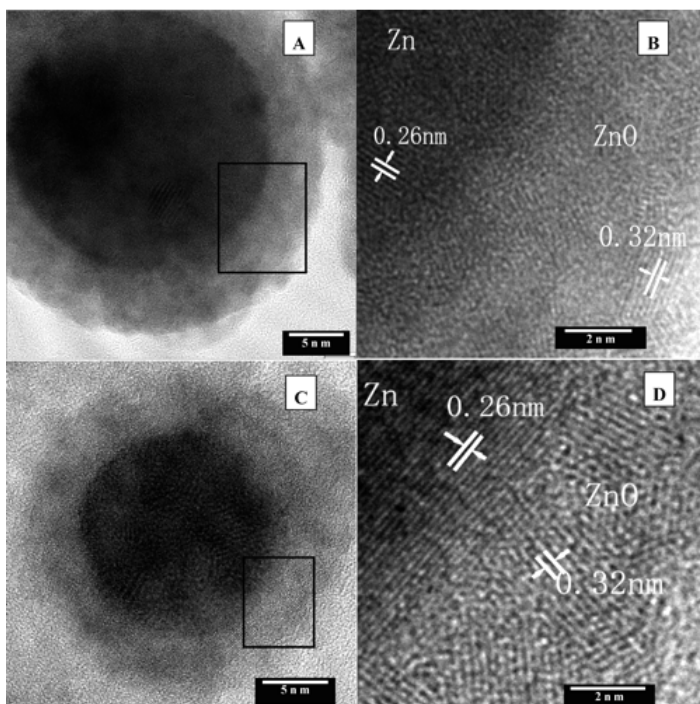
Tämä reaktio kilpailee SDS:n reaktiota estävän vaikutuksen kanssa.[6][7] SDS muodostaa pinnoitteen sinkkipartikkelin pinnalle, jolloin partikkeli ei pääse reagoimaan ympäröivän nesteen kanssa. SDS:n määrästä riippuen tuloksena on erilaisia nanopartikkeleita. Kun SDS:n molaarisuus on alle kriittisen misellikonsentraation (CMC, 0,008 M), tuloksena on puhtaasti ZnO-nanopartikkelita eli estävää vaikutusta ei ole päässyt tapahtumaan. Tästä suuremmalla molaarisuudella alkaa syntyä sinkki-sinkkioksidi ydin-kuorirakennetta. Tämä selittyy SDS:n hapettumista rajoittavan vaikutuksen alkamisella. Sinkkipartikkeli pystyy vielä hapettumaan, mutta SDS rajoittaa reaktion pintakerrokseen eikä ydin pääse hapettumaan. Tuloksena on sinkkinanopartikkeli, jolla on hapettunut sinkkioksidi kuori. Kun SDS:n molaarisuus kasvaa edelleen aina 0,1 M saakka, puhtaiden sinkkipartikkelien osuus kolloidissa kasvaa hapettumisen estymisen myötä.



Kuva 3: Sinkkinanopartikkelien muodostuminen ja SDS: konsentraation vaikutukset hapettumisreaktioon.

Kuva 3 esittää sinkkinanopartikkelien muodostumisen nukleaation seurauksena ja hapettumisen lopputuloksen riippuvuuden SDS:n määrästä. Kuvasta on hyvä huomata että kaikissa tapauksissa joissa SDS on osallisena reaktioon, valmistuneiden nanopartikkelien pinnalle jää kerros SDS:ää. Tämä on otettava huomioon partikkelien käyttötarkoituksen mukaan ja mahdollisesti kemiallisesti poistettava jos se olisi haitaksi.

Kuvassa 4 on Zeng et al. tutkimuksesta valmistettuja nanopartikkeleita. Kuvasta erottaa selvästi nanopartikkelin ytimen ja kuoren toisistaan. Kuvassa on nanopartik-



Kuva 4: HRTEM kuvia valmistetuista nanopartikkeleista 0,01 M (A,B) ja 0,05 M (C,D) SDS seoksissa. ”Reprinted with permission from [Zeng H, Cai W, Li Y, Hu J, Liu P. Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media. *J Phys Chem B*. 2005;109:18260(18266). Copyright (2021) American Chemical Society.]”

keleita 0,01 M ja 0,05 M molaarisuuksilla ja niiden välillä ei ole paljoa eroa. 0,05 M molaarisuudella muodostuneissa nanopartikkeleissa ydin on hieman pienempi ja kuori ei yhtä hyvin määritetty, se näyttää hajoavan pinnalta.

Vertaamalla näiden tutkimuksien tuloksia Singh et al. tutkimukseen huomattavaa on yhteys SDS:n molaarisuudella tutkimuksissa, Zeng et al. raportoi ydin-kuori rakenteen olevan vallitseva 0,01 M molaarisuudella, joka on sama kuin Singh et al. käyttämä. Huomattavaa on myös laserpulssien energia. Singh et al. on käyttänyt puolet pienempää laserin energiaa, mutta partikkeleita on silti muodostunut.

Molemmat tutkimukset ovat kiinnostavia, sillä ne esittelevät mahdollisen yksinkertaisen prosessin valmistaa metalli-metallioksidi nanopartikkeleita yhdellä prosessilla, joka on suuresti haluttua partikkelien valmistamisessa. Tulevat tutkimukset voisivat selvittää, voiko esitettyä metodia käyttää valmistamaan nanopartikkeleita myös muista metalleista. Metodia voidaan mahdollisesti myös yleistää metalleille jotka eivät hape- tu vedessä käyttämällä nesteitä jotka hapettavat haluttua metallia. Myös SDS voidaan

yrittää korvata muilla hapettamista rajoittavilla yhdisteillä.

3.1.3 Kulta-sinkkioksidi

Aiheelleni merkittävä tutkimus on Mostafan ja Mwafyn [8] tutkimus jossa he valmisivat puhtaita sinkkioksidi ja kulta-sinkkioksi ydin-kuori rakenteisia nanopartikkeleita. Kohteena he käyttivät puhdasta sinkkikohdetta ja nesteinä ultrapuhdasta vettä ja tetraklorokultahappoa. Laserin aallonpituus oli 1064 nm, pulssiaika 7 ns ja taajuus 10 Hz. Tuloksina he raportoivat puhtaassa vedessä sinkkioksidi nanopartikkeleita ja tetraklorokultahapossa kulta-sinkkioksidi nanopartikkeleita. He eivät tutkimuksessaan esittäneet selitystä muodostumismenetelmälle.

Tutkimus yhdistää niin Zeng et al. ja Singh et al. tuloksia sinkin, kuin Wagner et al. tuloksia kullan ja raudan kanssa. Ensimmäisenä huomataan puhtaiden sinkkioksidipartikkelien muodostuminen vedessä. Tämä vastaa teoriaa jossa vesi hapettaa ablaation jälkeen syntyneitä sinkkipartikkeleita [6][7]. Kun vedestä puuttui hapettumista rajoittavaa SDS:ää, vesi pääsi hapettamaan sinkkipartikkelit kokonaan ja tuloksena syntyi odotetusti puhtaita sinkkioksidipartikkeleita.

Kulta-sinkkioksidipartikkelien muodostuminen vastaa teoriaa, jossa epäorgaanisessa nesteessä jalompi kulta jää ytimeksi [2][5] ja hydrofiilisempi ja epäjalompi sinkki muodostaa kullan ympärille kuoren ja hapettuu. Tetraklorokultahappo ei itsessään sisällä hapettumiseen tarvittavaa happea ja tutkimus ei maninnut, että happoa olisi laimennettu vedellä, joten esitän arvauksen, että sinkkioksidin happi on sekoittunut seokseen ilmasta.

3.2 Muita yhdisteitä

Vaikka metalli-metallioksidi on suosittu rakenne, nanopartikkelien valmistaminen on todella monipuolinen ala ja erilaisia yhdistelmiä voidaan tehdä periaatteessa loputtomia määriä. Seuraavaksi käyn vielä läpi yhden tutkimuksen, jossa kuorena toimi epämetallioksidi.

3.2.1 Kulta-piikoksiidi

Kiinnostavimpia valmistettuja nanopartikkeliyhdistelmiä käyttömahdollisuuksien mukaan ovat kultaydin-piikuoriset nanopartikkelit. Niiden huomattavin mah-

dollisuus on lääketieteen alalla erilaisissa kuvantamis- ja hoitomenetelmissä. Kulta-partikkeleita voidaan käyttää esimerkiksi fototermisessä hoidossa kohdehiukkasina tai Raman- kuvantamisen vahvistamiseen. Kultapartikkelit itsessään ovat myrkyttömiä, mutta ne voivat reagoida haitallisesti tiolia ja disulfaattiryhmiä sisältävien aineiden kanssa. Niinpä ne olisi hyvä suojata ja se onnistuu piioksidikuorella. Ihmiskehossa on runsaasti piitä ja sen on todettu lisäävän nanopartikkelien biologista yhteensopivuutta.

Riendel et al. [9] esittävät yhden askeleen menetelmän kulta-piioksidi (Au@SiO) partikkelien tuottamiselle PLAL:in avulla. Kohteena he käyttivät puhdasta kultaa, laserin aallonpituus oli 532 nm, pulssin kesto 8 ns, taajuus 10 Hz ja fluenssi $30 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Nesteenä he käyttivät 30 ml vettä, johon oli sekoitettu $0,4 \mu\text{M}$ natriumkloridia (NaCl) ja $0,4 \mu\text{M}$ natriumsilikaattia (NaSiO₂). Ablation aikana kultakohdetta pyöritettiin. Tämä ratkaisi paikallaan pysyvän kohteen ongelman, jossa vain yksi kohta ablatoituisi ja on hyvä esimerkki LASiS-järjestelmän kehittämisestä omiin tarkoituksiin sopivaksi.

Tuloksena he saivat kultananopartikkeleita, joilla oli piikuori. Keskimääräinen partikkelin halkaisija oli 9 nm ja kuoren paksuus 2 ns. Partikkelien säilytysaika on tärkeä muuttuja niiden käyttökelpoisuuden kannalta. Valmistetut partikkelit säilyivät tutkimuksen mukaan 21 päivää ilman muutoksia. Tämä mielestäni hyvää näyttöä LASiS menetelmän vahvuuksista nanopartikkelien valmistuksessa.

Riendel et al. eivät itse tutkimuksessaan esittäneet hypoteesia nanopartikkelien valmistumistapahtumasta. Itse esitän hypoteesin, että ablaatiotapahtumassa ja sen jälkeisinä hetkinä on tapahtunut samanlaisia kemiallisia reaktioita kuin aikaisemmin käsittelemissäni tutkimuksissa, joiden tuloksena oli metalli-metallioksidipartikkeleita. Tämän perustan piikuoren olevan oksidimuodossa vastaten aikaisempien tutkimusten tuloksia metallien kanssa. Pii on epämetalli, mutta piioksidi on piin yksi tavallisimmista esiintymismuodoista. Itse kuorirakenne selittyy mielestäni todennäköisimmin samalla tavalla kuin aikaisimmissa tutkimuksissa, joissa kohteena on ollut kultaa, eli kulta reagoi huomattavasti veden kanssa kuin muut prosessissa olevat materiaalit. Pii reagoi helpommin veden kanssa kuin kulta eli se pinnoittaa kullan. Tämä antaisi viitteitä happettumiseen perustuva ydin-kuori rakenteen olevan mahdollista myös epämetallien kanssa, mutta en yleistäisi menetelmää niin pitkälle ilman siihen suuntaan viittaavia tutkimustuloksia.

Kulta-pii nanopartikkeleita tuottivat myös Salminen, Honkanen ja Niemi [10]. He myös viittaavat piin käyttöön metalli nanopartikkelien biologisen yhteensopivuuden

lisäämiseksi. Tutkimuksessa he käyttivät kultakohdetta, laserin allonpituus oli 515 nm ja vertailukoe tehtiin myös 1030 nm aallonpituudella, taajuus 20 kHz, pulssin kesto 10 ns ja fluenssi $10 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Nesteenä he käyttivät 2-propanolia johon sekoitettiin tetraeetyyliortosilikaattia (TEOS), konsentraatio 5 μM – 45 mM ja katalysaattorina ammoniakkia, konsentraatio 7 mM – 0,7 M. Tutkimuksen tarkoituksena oli valmistaa kulta-piioksidi nanopartikkeleita Stöber-metodilla. Ablaatio suoritettiin erilaisilla seosyhdisteillä. Ensimmäinen suoritettiin vain 2-propanolilla, jonka jälkeen TEOS ja ammoniakki lisättiin seokseen. Tuloksena ei syntynyt toivottuja partikkeleita. TEOS:n ja 2-propanoli-seos tuotti suuria piinanopartikkeleita, joihin yhdistyi satunnaisesti kultapartikkeleita. Ammoniakki ja 2-propanoli-seos tuotti stabiileja kultananopartikkeleita. TEOS:n lisääminen tuotti kulta-pii seos nanopartikkeleita. Paras tulos saatiin aikaan TEOS:n ja ammoniakin ollessa valmiiksi seoksessa ennen ablaatiota. Tuloksena heti ablaation jälkeen lähes kaikissa partikkeleissa oli ohut piipinnoite. Kun TEOS:n konsentraatio oli alle 0,25 mM, piikuorta ei havaittu. Yli 5 mM konsentraatio tuotti nanopartikkeleita, joilla oli suuri piikuori, ja joissa oli upotettuina kultapartikkeli. Nämä havainnot asettaisivat TEOS optimikonsentraation välille 0,25 mM – 5 mM.

Salminen et al. tutkivat myös laserin aallonpituuden vaikutusta kuorirakenteen muodostumiseen. Vertailukoe suoritettiin 1030 nm allonpituudella. Tuloksena he havaitsivat vain osittaista kuoren muodostumista. Täten aallonpituudella on vaikutusta syntyvien nanopartikkelien koostumukseen. Tutkijat ehdottivat syyksi nanopartikkelien lämpötilojen eroa eri lasereilla. He totesivat että sama nanopartikkeli saman polttovälin etäisyydellä lämpeni 1030 nm laserilla vain kolme astetta kun taas 515 nm laser nosti partikkelin lämpötilaa tuhannella asteella. 515 nm tapauksessa ablaatiolämpötila on tarpeeksi suuri, että TEOS hajoaa nesteessä ja tämä mahdollistaa kultapartikkelien ja piin suoran sekoittumisen, josta piikuori lähtisi kasvamaan Stöber-prosessin avulla. Täten seoksen lämmitys olisi tärkeä osa ydin-kuori rakenteen muodostumista.

4 Johtopäätöksiä

On tärkeää huomata, että useimmissa tutkimuksissa LASiS- prosessi tuotti myös muita nanopartikkeleita kuin haluttuja ydin-kuori rakenteisia partikkeleita. Vaikka laserablaatio on usein helppo yhden vaiheen valmistustapa, on siinä kumminkin otettava huomioon mahdolliset sivutuotteet. Laserin ominaisuudet ja arvot vaihtelevat suuresti

eri tutkimuksien välillä

4.1 Metallimetallioksidi rakenteesta

Monenlaisista metallimetallioksidi rakenteista pystyin löytämään monia yhtäläisyyksiä ja kaksi ilmiötä. Ensimmäisenä havaintona useissa tutkimuksissa tuloksena saatiin ydin-kuori rakenteisia nanopartikkeleita, kun prosessin kohteena oli epäjalometalli ja nesteenä käytettiin puhdasta vettä. Monilla tutkimuksilla oli yhteinen hypoteesi ja niiden tutkimuksien, jotka eivät hypoteesia antaneet, tulokset sopivat malliin.

Tämän mallin mukaan laser ablatoi metallikohteesta metallinanopartikkeleita, jotka käyvät läpi nukleaation ablaatiota seuraavassa kavitaatiokuplassa. Tämän jälkeen partikkelit vapautuivat ympäröivään nesteeseen, jossa ne alkoivat käydä läpi hapettumisprosessia. Riippuen siitä, oliko nesteessä jotain hapettumista rajoittavaa ainetta, tuloksena saatiin eri määriin hapettuneita metallioksidi nanopartikkeleita. Jos hapettumista ei estetty, tuloksena oli puhtaita metallioksidi partikkeleita, kohtalaisella rajoituksella tuloksena saatiin metalliydin ja metallioksidi kuorisia nanopartikkeleita. Vahvalla hapettumisen rajoituksella tuloksena oli puhtaita metallinanopartikkeleita.

Toisena ilmiö oli yhteys lähtömetallien jalaisuudella ja sillä, kummasta tuli ydinpartikkeli ja kummasta kuori muodostuneessa partikkelissa. Tämä ilmiö selitettiin muutamassa tutkimuksessa nopeasti metallien hydrofiilisyydellä. Vesipohjaisessa seoksessa hydrofiilisempi metalli muodostuu kuoreksi ydinpartikkelin ympärille kun taas orgaanisissa seoksissa jalompi metalli on kuorena.

Mielestäni näitä ilmiöitä on hyvä tutkia enemmän ja yrittää määrittää, toimiiko nämä menetelmät myös muilla metalleilla. Esimerkiksi voisin esittää tutkimuksen, jossa kohteena käytettäisiin esimerkiksi puhdasta kuparia tai kromi ja nesteenä puhdas vesi ja SDS. Teoria ennustaa tuotteena olevan kupari-kuparioksidi ja kromi-kromioksidi nanopartikkeleita sopivilla SDS konsentraatioilla. Tutkimus antaisi viitteitä, kuinka tätä teoriaa voi yleistää muihinkin metalleihin. Tutkimuksessa voisi tutkia myös optimaalista SDS konsentraatiota erilaisten metallien välillä ja laserin ominaisuuksien vaikutusta. Tutkimuskysymyksiä olisi esimerkiksi onko optimaalinen SDS konsentraatio sama eri metalleilla? Jos ei, niin onko niiden välillä riippuvuutta. Kuinkana laserin ominaisuudet vaikuttavat partikkelien muodostumiseen? Tuottaako sama laseri eri metalleilla nanopartikkeleita yhtä tehokkaasti?.

4.2 Kulta-piioksidista

Salmisen, Honkasen ja Niemen tutkimuksesta saadaan paljon mielenkiintoista tietoa, jota voi mahdollisesti lähteä jalostamaan eteenpäin. He toivat esille kuinka laserin aallonpituus vaikuttaa partikkelien tuottamiseen lämpötilan kautta ja kuinka seoksen koostumus ja konsentraatio jossa partikkelit muodostetaan vaikuttavat partikkelien muodostumiseen. Laserin aallonpituuden vaikutus siihen kuinka paljon kohdekappale lämpenee pulssista ja tämä vaikuttaa ablaatioreaktioon, jos kohdekappale ei lämpene tarpeeksi, nanopartikkelien irtoaminen kohdekappaleesta jää erittäin epätodennäköiseksi.

4.3 Yhteenveto

Tässä kandidaatintutkielmassani olen tutkinut ydin-kuori rakenteisten nanopartikkelien valmistamista LASiS-menetelmällä. Ensimmäisenä esittelin LASiS-menetelmän ja kerroin sen ominaisuuksista ja sen eduista muihin nanopartikkelien valmistusmenetelmiin verrattuna.

Esittelin tutkimuspapereita, joissa valmistettiin ydin-kuori nanopartikkeleita. Vertailin niiden hypoteeseja nanopartikkelien muodostumisesta ja pohdin niiden tuloksia. Tutkimusten pohjalta esitin kaksi ilmiötä metalli-metallioksidipartikkelien muodostumisesta.

Tutkielmani tulokset antavat mahdollisen menetelmän jolla valmistaa erilaisia metalli-metallioksi nanopartikkeleita ja hallita ydinten ja kuoren muodostumista metallien jalosuuden mukaan. Menetelmä vaatii lisää tutkimuksia varmistamaan, että menetelmää voidaan laajentaa myös muille metalleille kuin raudalle, kullalle ja sinkille.

Viitteet

- [1] Amendola V, Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*. 2009;11:3805–3821.
- [2] Simao T, Chevrier DM, Jakobi J, Korinek A, Goupil G, Lau M, et al. Gold-Manganese Oxide Core-Shell Nanoparticles Produced by Pulsed Laser Ablation in Water. *J Phys Chem C*. 2016;120:22635–22645.
- [3] Arboleda DM, Santillan JMJ, Herrera LJM, van Raap MBF, Zelis PM, Muraca D, et al. Synthesis of Ni Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in Liquids: Structure and Sizing. *J Phys Chem C*. 2015;119:13184–13193.
- [4] Amendola V, Riello P, Meneghetti M. Magnetic Nanoparticles of Iron Carbide, Iron Oxide, Iron@Iron Oxide, and Metal Iron Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents. *J Phys Chem C*. 2011;115:5140–5146.
- [5] Wagener P, Jakobi J, Rehboc C, Chakravadhanula VSK, Thede C, Wiedwald U, et al. Solvent-surface interactions control the phase structure in lasergenerated iron-gold core-shell nanoparticles. *Sci Rep*. 2016;6:23352.
- [6] Zeng H, Cai W, Li Y, Hu J, Liu P. Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media. *J Phys Chem B*. 2005;109:18260–18266.
- [7] Singha SC, Swarnkar RK, Gopal R. Zn/ZnO core/shell nanoparticles synthesized by laser ablation in aqueous environment: Optical and structural characterizations. *Bull Mater Sci*. 2010;33(1):21–26.
- [8] Mostafa AM, Mwafy EA. Synthesis of ZnO and Au@ZnO core/shell nanocatalysts by pulsed laser ablation in different liquid media. *J Mater Res Technol*. 2020;9(3):3241–3248.
- [9] Riedel R, Mahr N, Yao C, Wu A, Yang F, Hampp N. Synthesis of gold–silica core–shell nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid and their physico-chemical properties towards photothermal cancer therapy. *Nanoscale*. 2020;12:3007–3018.

-
- [10] Salminen T, Honkanen M, Niemia T. Coating of gold nanoparticles made by pulsed laser ablation in liquids with silica shells by simultaneous chemical synthesis. *Phys Chem Chem Phys.* 2013;15:3047–3051.