



INCAPSULAMENTO DI QUANTUM DOTS

La ricerca premiata con il Premio Senatore 2024 della Divisione di Chimica Fisica della SCI riguarda la fabbricazione di capsule di silice contenenti quantum dots (QDs) di diversa composizione. Le capsule con nucleo oleoso e guscio di silice preservano la luminescenza dei QDs, offrendo un approccio innovativo per soluzioni compatibili con l'acqua e tolleranti all'aria, destinate ad applicazioni allo stato solido.

L'attività di ricerca riconosciuta con il Premio Senatore 2024 rappresenta una parte significativa del mio dottorato presso l'Università degli Studi di Perugia, svolto al Nano4Light Lab guidato dalla prof.ssa Loredana Latterini. La ricerca si concentra sulla sintesi di quantum dots (QDs), nanocristalli semiconduttori che, se dimensionati sotto il raggio di Bohr caratteristico del materiale, presentano proprietà optoelettroniche modulabili [1]. I QDs vengono successivamente incapsulati in gusci di silice per la fabbricazione di materiali luminescenti allo stato solido.

I QDs rappresentano una delle scoperte più rivoluzionarie degli ultimi decenni, con applicazioni che spaziano dal fotovoltaico al bioimaging [2]. Questo contesto interdisciplinare ha permesso di raggiungere progressi significativi, culminati nel Premio Nobel per la Chimica 2023 assegnato a M. Bawendi, L. Brus e A. Ekimov per il loro contributo pionieristico sui QDs. Tuttavia, la manipolazione dei QDs richiede condizioni controllate, come un'atmosfera priva di ossigeno, per evitarne il deterioramento, e ligandi specifici per stabilizzare la dimensione alla nanoscala [3]. Sebbene questi materiali siano prevalentemente studiati in soluzione o come film sottili per prevenire l'aggregazione e ottimizzarne la manipolazione, lo sviluppo di metodi per l'integrazione in fase solida apre nuove opportunità applicative nei dispositivi a stato solido. Il nostro studio mira a superare tali limiti attra-

verso la preparazione di capsule *core/shell* di tipo *oil/silica*. In questa configurazione la capsula ospita una dispersione dei QDs in olio, mentre il guscio di silice agisce come barriera protettiva all'ossidazione e preserva le proprietà ottiche dei QDs. L'acido oleico (OA) è stato scelto come fase oleosa poiché, a temperatura ambiente, si presenta sotto forma di liquido, garantendo una maggiore stabilità ai QDs. Il guscio di silice offre, invece, un'elevata biocompatibilità, rendendo queste capsule ideali anche per applicazioni biologiche.

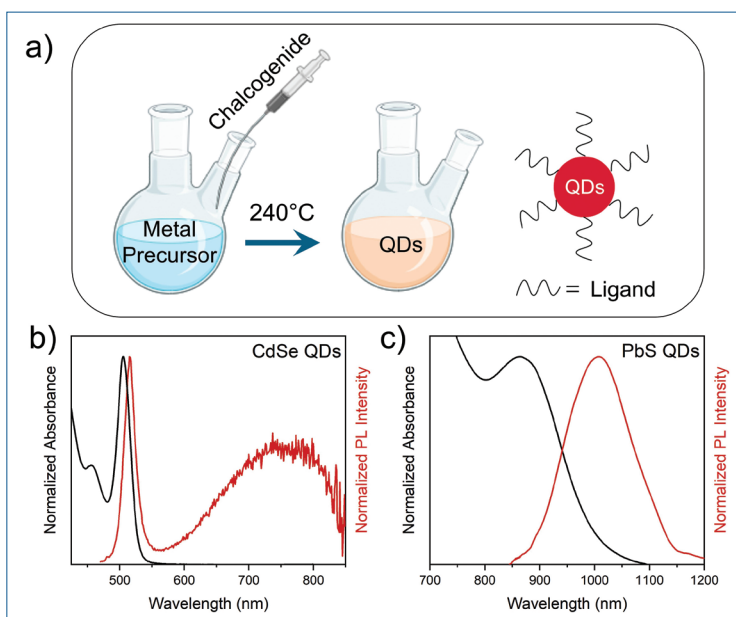


Fig. 1 - Schema della preparativa dei QDs tramite sintesi a caldo (a). Spettri di assorbimento ed emissione QDs a base di CdSe (b) e di PbS (c) scambiati con dodecantiolo

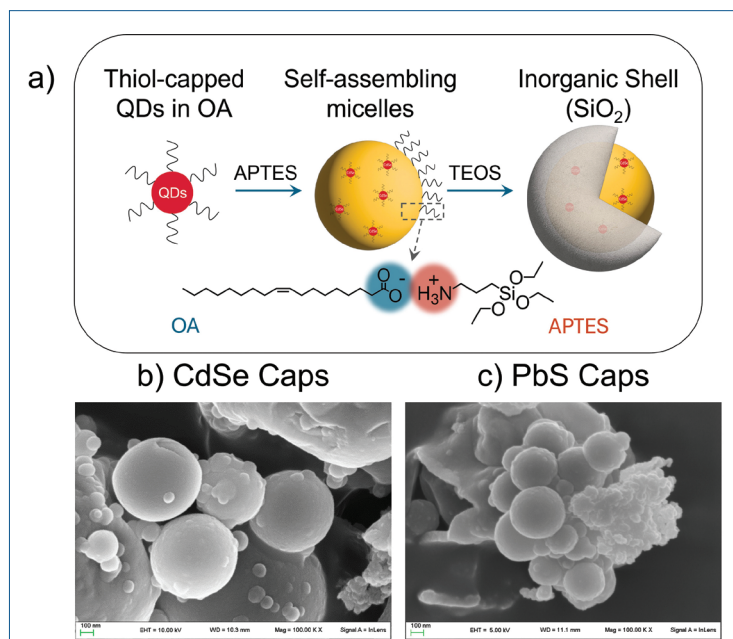


Fig. 2 - Schema preparativa capsule (a). Immagini SEM delle capsule contenenti QDs a base di CdSe (b) e di PbS (c)

La sintesi dei QDs è stata eseguita tramite iniezione a caldo [4], come rappresentato in Fig. 1a, utilizzando acido oleico come ligando iniziale. Per aumentare la stabilità dei QDs nella fase oleosa è stato effettuato uno scambio di ligando con il dodecantiolo. Sono stati preparati e analizzati QDs con diversa natura chimica: CdSe e PbS. Questa scelta è strategica per valutare come la metodica di incapsulamento possa essere applicata a materiali con proprietà ottiche diverse. I QDs di CdSe presentano un assorbimento e una luminescenza nel visibile (Fig. 1b), mentre i QDs di PbS sono otticamente attivi nel vicino infrarosso (Fig. 1c), permettendo di esplorare un ampio intervallo spettrale.

Per la preparazione delle capsule *oil/core-silica/shell*, i QDs dispersi in acido oleico sono stati sottoposti a una vigorosa agitazione con un eccesso di acqua per formare un'emulsione olio-in-acqua. L'aggiunta di (3-amminopropil)-tri-etossisilano (APTES) ha svolto un ruolo cruciale nella stabilizzazione delle gocce d'olio grazie alle interazioni elettrostatiche tra APTES e l'acido oleico, come illustrato in Fig. 2a. Infine, l'introduzione del tetraetil-ortosilicato (TEOS) ha consentito la formazione *in situ* di un guscio rigido di biossido di silicio

all'interfase acqua/olio [5]. Questo processo ha portato alla formazione di capsule sferiche, la cui morfologia su scala nanometrica è stata confermata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM), come illustrato nelle Fig. 2b e 2c, rispettivamente per i QDs di CdSe e PbS. Le analisi in dispersione di energia di raggi X (EDX) hanno rivelato una distribuzione omogenea di silicio, mostrando la corretta formazione del guscio di silice. L'assenza di segnali di cadmio, selenio, piombo e zolfo nelle mappe EDX suggerisce un incapsulamento efficace dei QDs che risultano confinati esclusivamente nella fase olio.

Dopo aver confermato l'assenza di QDs all'interfase acquosa, sono stati eseguiti ulteriori esperimenti per verificare la loro localizzazione all'interno della capsula. Grazie alla collaborazione con il prof. Emiliano Fratini presso l'Università degli Studi di Firenze, abbiamo approfondito lo studio dei QDs su stato solido tramite diffusione di raggi X a basso angolo (SAXS). Il confronto dei profili SAXS tra le capsule vuote e le capsule contenenti QDs ha rivelato un significativo aumento dell'intensità di scattering (Fig. 3a,b), correlato alla presenza di particelle di dimensioni di circa 3 nm all'interno delle capsule.

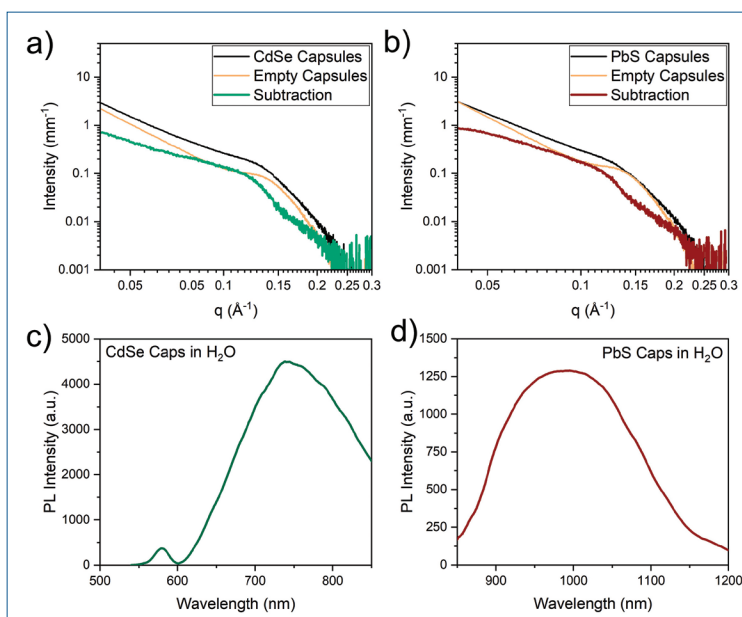


Fig. 3 - Profili SAXS delle capsule contenenti CdSe (a) e PbS (b) QDs. Spettri di luminescenza delle capsule contenenti CdSe (c) e PbS (d) QDs in dispersione acquosa

Le misure di luminescenza allo stato solido, invece, hanno mostrato profili di emissione comparabili a quelli registrati in dispersione, fornendo ulteriore conferma di un incapsulamento efficace dei QDs. Le capsule disperse in acqua a una concentrazione di 0,5 mg/mL presentano gli spettri di emissione riportati nelle Fig. 3c (CdSe QDs) e 3d (PbS QDs). I profili di luminescenza mostrano ancora una volta i segnali caratteristici dei QDs, con alcune variazioni dovute all'indice di rifrazione dell'acqua usata come mezzo disperdente. Questo studio preliminare sull'incapsulamento dei QDs ha mostrato risultati positivi per entrambi i nanomateriali, confermando che la strategia proposta è versatile e adattabile a semiconduttori con differenti caratteristiche ottiche, garantendo una protezione efficace contro l'ossidazione e mantenendo l'attività ottica dei QDs in fase solida.

Ringraziamenti

Il mio lavoro di ricerca si inserisce nelle tematiche promosse dalla Divisione di Chimica Fisica, alla quale esprimo la mia sincera gratitudine per il riconoscimento ricevuto. Questo lavoro è supportato dal progetto LUNARLIGHT: "LUminescent modular

NANo-composites for Responsive LIGHTing devices" (PRIN2022NHLX2M)

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Shirasaki *et al.*, *Nature Photonics*, 2013, **7**(1), 13.
- [2] A.L. Efros *et al.*, *ACS nano*, 2021, **15**(4), 6192.
- [3] H. Moon *et al.*, *Advanced Materials*, 2019, **31**(34), 1804294.
- [4] Z.A. VanOrman *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2020, **32**(11), 4734.
- [5] O.S. Kwon, *ACS nano*, 2016, **10**(1), 1512.

Quantum Dots Encapsulation

The research awarded by the Premio Senatore 2024 investigates the fabrication of silica capsules containing quantum dots (QDs) with different composition. The oil-core/silica-shell capsules preserve luminescence in solid state and remain stable in water, providing a novel approach for air-tolerant, water-compatible solutions in solid-state applications.