

В. І. Пехньо – доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України, заступник директора з наукової роботи Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України імені В. І. Вернадського;
О. М. Янчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Д. І. Проц – доцент, доцент кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Л. В. Цуркова – завідувач лабораторій кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Марчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. А. Циренніков – учень 11-Б класу Нововолинського ліцею-інтернату Волинської обласної ради;
І. В. Урубков – науковий співробітник відділу спектроскопії твердого тіла Інституту металофізики НАН України імені Г. В. Курдюмова

Електрохімічний синтез нанопорошків кадмій сульфід

Роботу виконано у ВНУ ім. Лесі Українки

Електролізом водного розчину натрій хлориду, тиосечовини або тіоацетаміду з розчинним кадмієвим анодом у присутності полівінілового спирту або гліцину вперше досліджено вплив температури досліду, сили струму, часу електролізу та концентрації стабілізатора на розмір та морфологію наночастинок кадмій сульфід.

Ключові слова: електроліз, постійний струм, кадмій сульфід, синтез, наночастинки.

Пехньо В. І., Янчук А. Н., Проц Д. І., Цуркова Л. В., Марчук О. В., Циренніков А. А., Урубков І. В. Электрохимический синтез нанопорошков кадмий сульфида. Электролизом водного раствора натрий хлорида, тиомочевини или тиацетамида с растворимым кадмиевым анодом в присутствии поливинилового спирта или глицина впервые исследовано влияние температуры опыта, силы тока, времени электролиза и концентрации стабилизатора на размер и морфологию наночастиц кадмий сульфида.

Ключевые слова: электролиз, постоянный ток, кадмий сульфид, синтез, наночастицы.

Pekhnyo V. I., Yanchuk O. M., Prots D. I., Tsurkova L. V., Marchuk O. V., Tsvrennikov O. A., Urubkov I. V. Electrochemical Synthesis of Cadmium Sulfide Nanopowders. It was first experiment investigated the effect of temperature of electrolysis and concentration of stabilizer on the size and morphology of cadmium sulfide nanoparticles by electrolysis of aqueous sodium chloride, thiourea or thioacetamide with cadmium anodes by presence polyvinyl alcohol or glycine.

Key words: electrolysis, direct current, cadmium sulfide, synthesis, nanoparticles.

Постановка наукової проблеми та її значення. Останнім часом зріс інтерес до синтезу нанорозмірних частинок, які мають напівпровідникові властивості [4]. У виготовленні електронних приладів серед інших матеріалів активно використовують кадмій сульфід через його особливі оптичні характеристики [2]. З іншого боку, важливе значення для унікальних властивостей наноматеріалів має розмір їхніх частинок. Звичайно перевага надається однорідним за розмірами частинок матеріалам. Одним із завдань сучасної науки є розроблення методик синтезу саме таких матеріалів. Для стабілізації розміру та форми частинок і запобігання агрегації частинок застосовують різні речовини, а особливо полімерні. Найактивнішими є водорозчинні полімери, зокрема полівініловий спирт (ПВС), полівінілпіролідон, желатин. Їхня перевага у можливості зміни молекулярної маси в широкому інтервалі та помірній ціні [1].

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Наночастинки (НЧ) кадмій сульфід різноманітних розмірів та морфології можна синтезувати різними фізичними та хімічними методами. У всіх

синтезах із розчинів використовують три типи вихідних реагентів: сіль кадмію (хлорид, ацетат, нітрат, сульфат тощо); донор Сульфуру (порошкоподібна сірка, тіоацетамід, тіокарбамід тощо); розчинник (вода, органічні розчинники, змішані водно-органічні розчинники). Крім цих компонентів, використовують стабілізатори розміру частинок (полімери, поверхнево-активні речовини). Синтези проводяться за різних температур (від кімнатної до 240 °С) та тривалості (від декількох годин до двох діб) [8–11]. Є певна частина робіт, у яких описують методику одержання колоїдних розчинів [12]. Для активації процесу синтезу можна використовувати дію ультразвуку або мікрохвиль [5, 7, 13]. Одержувані НЧ мають розмір від одиниць до сотень нм та різноманітну морфологію: дротинки, прутики, диски, сфери, квіткоподібну.

Серед методів синтезу НЧ кадмій сульфід зрідка використовують електрохімічний синтез. Є багато повідомлень про одержання катодних плівок [6]. Нанопорошки (НП) оксидів та гідроксидів металів методом електролізу водних розчинів інертних електролітів з розчинними металами-анодами багато років одержують російські вчені з Томська [3]. Однак відсутні будь-які відомості щодо синтезу нанопорошків сульфідів металів методом електролізу.

Формулювання мети та завдань статті. Метою нашої роботи є: одержання НП кадмій сульфід електролізом водного розчину натрій хлориду та тіосечовини або тіоацетаміду у присутності полівінілового спирту (ПВС) або гліцину з кадмієвими електродами; дослідження впливу температури, сили струму, часу та концентрації стабілізатора на розмір частинок та їхню морфологію.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Нанопорошки кадмій сульфід одержують способом електролізу водного розчину, що містить натрій хлорид і тіосечовину або тіоацетамід в гальваностатичному режимі з відповідними однаковими циліндричними електродами-стержнями з кадмію за сталої температури. Крізь розчин електроліту певний час пропускали постійний струм.

Використовували натрій хлорид, тіосечовину кваліфікації «хч», тіоацетамід та гліцин кваліфікації «чда», полівініловий спирт кваліфікації «ч» із середньов'язкісною молярною масою 65 000. Перед початком роботи вимірювали площу обох електродів до мітки занурення їх у розчин електроліту. Для визначення теоретичного виходу продуктів електролізу зважували електроди до і після проведення електролізу. Розраховані наважки електроліту, тіосечовини або тіоацетаміду та стабілізатора (ПВС або гліцин) зважували та висипали у мірну колбу на 0,5 л та доводили дистильованою водою до мітки (за температури 20 °С). Отриманий розчин переливали в термостатований стакан місткістю 600 мл, оснащений магнітною мішалкою. У стакан занурювали електроди. Коли в електролізері встановлювалася задана постійна температура, вмикали магнітну мішалку, випрямляч, виставивши потрібну силу струму, та секундомір. Силу струму підтримували постійною впродовж усієї тривалості електролізу. Після вимкнення струму від'єднували електроди, сушили їх на повітрі. Виймали стакан із суспензією продукту зі термостата і залишали за кімнатної температури для охолодження. На дні стакана з часом осідав осад. Після відстоювання декантували прозорий розчин зі стакана, а залишок заливали 500 мл дистильованої води. Таке промивання осаду проводили три рази. Залишок після третьої промивки зливали в чашку Петрі і залишали на добу сушитися за температури 40–50 °С. Зважували продукт реакції та висушені на повітрі електроди. Світлина електролізера зображена на рис. 1.

Електроліз починався з виділення водню на катоді ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$) та розчинення анода ($\text{Cd} - 2\text{e}^- = \text{Cd}^{2+}$). Приблизно через 30 с від початку реакції стає помітним утворення твердих частинок, які повільно осідають на дні електролізера. Теоретично за кількістю пропущеної електрики розраховують кількість та маса розчиненого металу або утвореного сульфідів ($m = \text{MIt}/zF$). За зміною маси аноду визначали практичний вихід продуктів електролізу. Після ідентифікації продукту (встановлення його хімічної формули) теж оцінювали його практичний вихід.

Усі синтези проводили за однакових концентрацій натрій хлориду (20 г/л) та тіосечовини або тіоацетаміду (10 г/л). Конкретні умови синтезу кожного зразка наведені в таблиці 1. Досліди відрізнялися вмістом ПВС (0; 1; 2 г/л) температурою електролізу (99; 90; 80 °С), силою струму (2; 1; 0,5 А), часом електролізу (15; 25; 30; 40; 50хв). Зразки 10 та 11 (*) були синтезовані у присутності тіоацетаміду (10 г/л). Зразок 11 синтезований у присутності гліцину (2 г/л).



Рис. 1. Прилад для електрохімічного синтезу НП кадмій сульфідів

Таблиця 1

Умови електрохімічного синтезу

№	Стабілізатор, з/л	Температура дослід, °С	Сила струму, А	Напруга, В	Час, хв	Вихід, %
1	–	99	2	8	25	92
2	ПВС, 1	99	1	5,5	50	94
3	ПВС, 2	99	1	5,5	50	95
4	ПВС, 2	90	2	10	15	94
5	ПВС, 2	90	1	6	30	93
6	ПВС, 2	90	0,5	3	30	95
7	ПВС, 2	80	2	10,5	15	97
8	ПВС, 2	80	1	6,5	15	96
9	ПВС, 2	80	0,5	6,5	15	95
10*	ПВС, 2	99	1	5,5	40	95
11*	Гліцин, 2	99	1	4,5	30	96

*Усі зразки були досліджені методом рентгенофазового аналізу на приладі ДРОН-4.

Рентгенограми порошків усіх синтезованих зразків свідчать про утворення вюрцитної модифікації кадмій сульфідів (просторова група $R\bar{6}_3mc$). Типова дифрактограма представлена на рис. 2. Усі відбиття на експериментальній та теоретичній рентгенограмах збігаються, що свідчить про чистоту одержаних порошків кадмій сульфідів.

Для встановлення розміру та морфології утворених частинок зразки були передані для дослідження методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) в Інститут металофізики НАН України (м. Київ). СЕМ-зображення синтезованих нами зразків кадмій сульфідів наведені на рис. 3–6.

Як видно з рис. 3, збільшення вмісту ПВС призводить до збільшення розміру частинок, а також до збільшення дисперсії розміру частинок.

Монодисперсні за розміром частинки одержуються, коли синтез проводиться без ПВС (зразок 1). Зображення на рис. 4 підтверджують, що присутність ПВС сприяє утворенню агрегованих частинок із досить широким розподілом за розмірами. За одержаними результатами важко зробити висновок щодо впливу густини струму на розмір отриманих частинок. Збільшення часу електролізу завжди призводить до збільшення розмірів частинок.

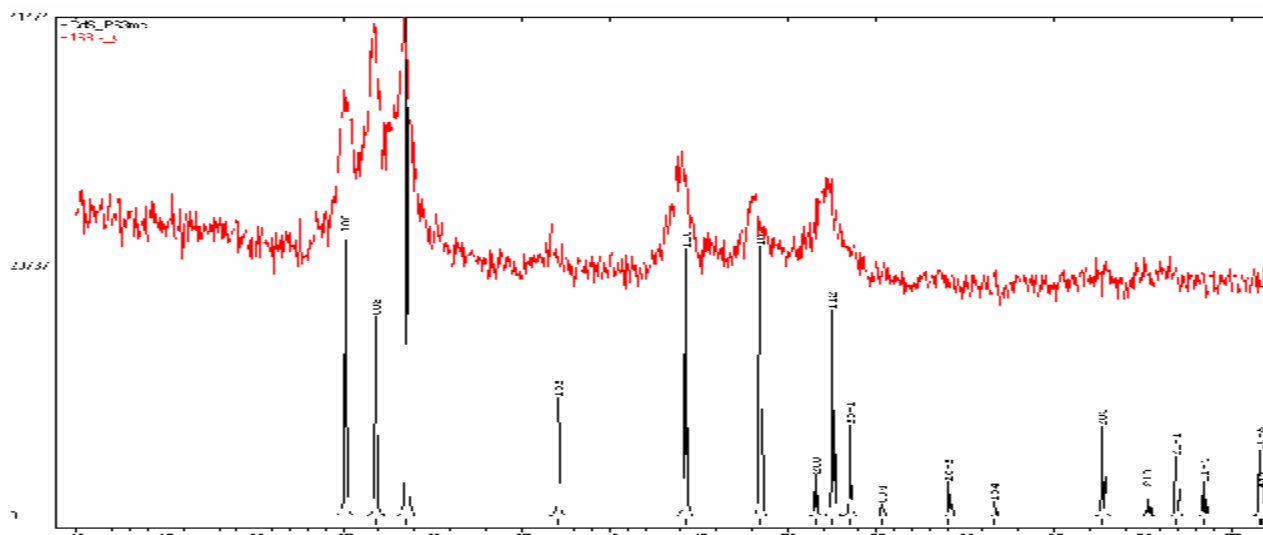
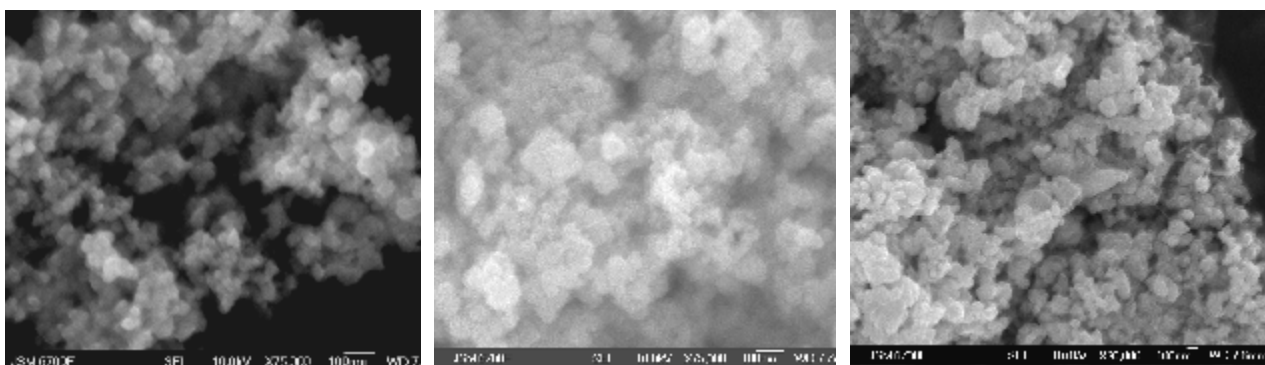


Рис. 2. Експериментальна і теоретична рентгенограми зразка кадмій сульфід, одержаного електролізом розчину натрій хлориду і тіосечовини в присутності ПВС (2 г/л) за температури 90 °С (зразок 6)

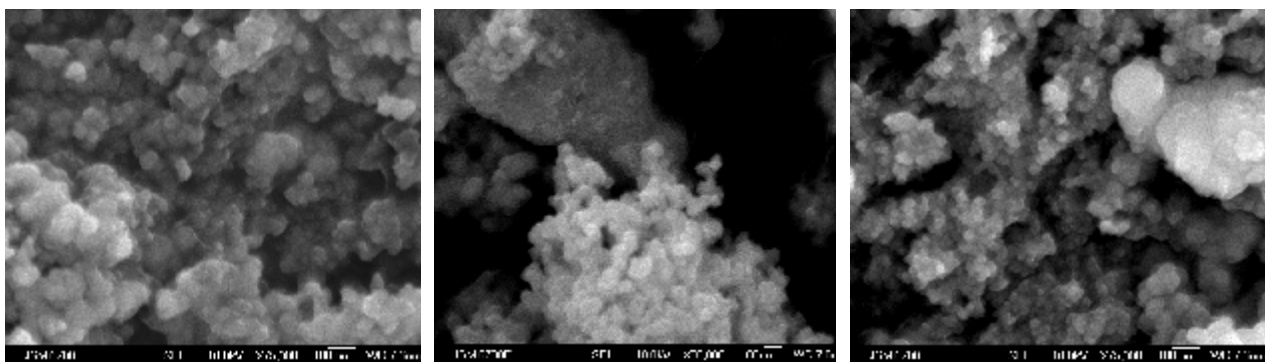


Зразок 1. Розміри НЧ у діаметрі майже 50 нм

Зразок 2. Розміри НЧ від 20 до 100 нм

Зразок 3. Розміри НЧ від 50 до 150 нм

Рис. 3. СЕМ-зображення зразків кадмій сульфід синтезованих за температури кипіння води 99 °С, які відрізняються вмістом ПВС (г/л) – 0 (зразок 1), 1 (зразок 2) та 2 (зразок 3), а також силою струму: 2 А (зразок 1) та 1 А (зразки 2 і 3), часом електролізу (хв): 25 (зразок 1) та 50 (зразки 2 і 3)



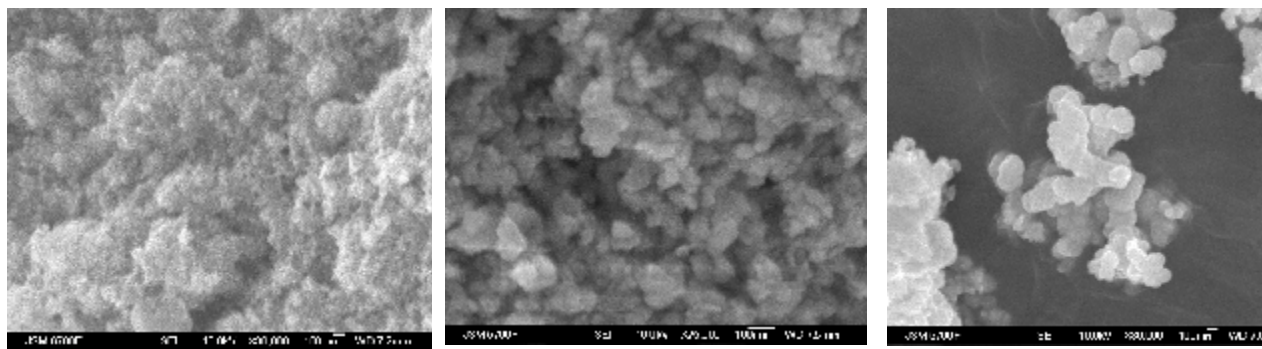
Зразок 4. Розміри НЧ від 20 до 80 нм

Зразок 5. Розміри НЧ від 50 до 100 нм

Зразок 6. Розміри НЧ від 20 до 80 нм

Рис. 4. СЕМ-зображення зразків кадмій сульфід синтезованих за температури 90 °С, які відрізняються силою струму (А) – 2 (зразок 7), 1 (зразок 8) та 0,5 (зразок 9) та часом електролізу (хв): 15 (зразок 4) та 30 (зразки 4 і 5)

Усі зразки, знімки яких наведені на рис. 5, синтезовані впродовж однакового часу (15 хв), але за різної сили струму. У ряду зразків 7–8–9 сила струму зменшується, а розміри утворених частинок збільшуються.



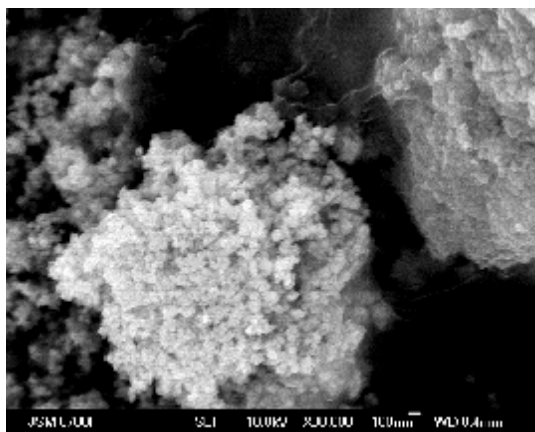
Зразок 7. Розміри НЧ від 10 до 50 нм

Зразок 8. Розміри НЧ від 50 до 200 нм

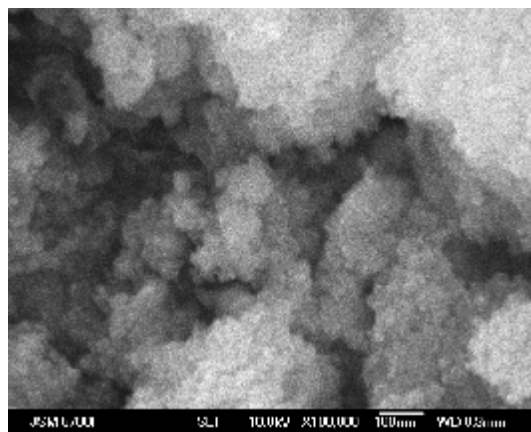
Зразок 9. Розміри НЧ від 100 до 300 нм

Рис. 5. SEM-зображення зразків кадмій сульфїду синтезованих за температури 80 °С, які відрізняються силою струму (А) – 2 (зразок 7), 1 (зразок 8) та 0,5 (зразок 9). Час електролізу 15 хв

Зміна донора Сульфуру (тіоацетамід замість тіосечовини) та стабілізатора (гліцин замість ПВС) сприяє одержанню найбільш однорідних за розміром НП кадмій сульфїду (рис. 6).



Зразок 10. Розміри НЧ від 100 до 200 нм



Зразок 11. Розміри НЧ від 10 до 30 нм

Рис. 6. SEM-зображення зразків кадмій сульфїду, синтезованих у присутності тіоацетамїду, які відрізняються часом електролізу (хв): 40 (зразок 10) та 30 (зразок 11) та природою стабілізатора – ПВС (зразок 10), гліцин (зразок 11)

Щодо морфології синтезованих НП, то за всіх застосованих нами змінних параметрів електролізу одержуються лускоподібні частинки з приблизним діаметром від 10 до 300 нм та товщиною від декількох до 10 нм.

Висновки й перспективи подальших досліджень. Уперше синтезовано НП кадмій сульфїду електролізом водного розчину натрій хлориду і тіокарбамїду або тіоацетамїду в присутності ПВС або гліцину в постійнострумовому режимі. Виявилось, що менші за розміром частинки одержуються за меншої тривалості електролізу, більшої сили струму, вищої температури. Найменші за розміром частинки одержуються, коли використовували тіоацетамід і гліцин, а частинки приблизно однакового розміру – у випадку електролізу без використання ймовірних стабілізаторів розміру частинок. ПВС не бажано використовувати як стабілізатор для синтезів із розчинів, оскільки в його присутності утворюються крупні агломерати або блок-співполімери, які включають НЧ кадмій сульфїду в полімерній матриці ПВС.

Подальші дослідження будуть направлені на встановлення впливу концентрацій електроліту та донора Сульфуру, природи ймовірного стабілізатора розміру та інших факторів на розмір та морфологію НЧ.

Список використаної літератури

1. Дослідження безвипромінювальної передачі енергії в композиті нано- CdS/ПВС під час фотостаріння полімера / В. І. Федів, А. О. Ковальчук, Є. Г. Гуле та ін. // Наукові записки НаУКМА. Фіз.-мат. науки. – 2010. – Т. 100. – С. 50–54.
2. Ковтуненко П. В. Кадмія сульфід / П. В. Ковтуненко, Я. Л. Хариф. // Химическая энцикл. / под ред. И. Л. Кнунянца. – М. : Сов. энцикл., 1990. – Т. 2. – С. 557–558.
3. Коробочкин В. В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока / В. В. Коробочкин : дис. ... д-ра хим. наук : 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий». – Томск, 2004. – 288 с.
4. Микро- и наномир современных материалов / под ред. акад. Ю. Д. Третьякова. – М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. – 68 с.
5. Chemical control synthesis of CdS nanorods with different diameter / Q.-L. Nie, Z.-D. Xu, Q.-L. Yuan at al. // Mater. Chem. Phys. – 2003. V. 82.– P. 808–811.
6. Luan Y. Optical properties of cadmium sulfide nanocrystal film prepared by electrochemical synthesis at liquid–liquid interface / Y. Luan, M. An, G. Lu // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 253. – P. 459–463.
7. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation / J. Zhu, M. Zhou, J. Xu at al. // Mater. Lett. – 2001. – V. 47. – P. 25–29.
8. Preparation of CdS nanowires and Bi₂S₃ nanorods by extraction-solvothermal method / Sh.Huaqiang, Z. Xiaodong, X. Fu at al. // Mater. Lett. – 2006. – V. 60. – P. 1793–1795.
9. Qingqing W. Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield / W. Qingqing, X. Gang, H. Gaorong // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178. – P. 2680–2685.
10. Single crystalline CdS nanorods fabricated by a novel hydrothermal method / H. Zhang, X. Ma, Y. Ji at al. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 377. – P. 654–657.
11. Surfactant–ligand co-assisted solvothermal technique for the synthesis of different-shaped CdS nanorod-based materials / Ch. Bao, M. Jin, R. Lu at al. // J. Solid State Chem. – 2003. – V. 175. – P. 322–327.
12. Synthesis of CdS nanoparticles in colloidal state and its possible interaction with tyrosine / A. Datta, A. Saha, A.K. Sinha at al. // J. Photochem. Photobio. B: Biology. - 2005. – V. 78. – P. 69–75.
13. Zhou S. M. Sonochemical synthesis of large-scale single crystal CdS nanorods / S. M. Zhou, Y. S. Feng, L. D. Zhang // Mater. Letters. – 2003. – V. 57. – P. 2936–2939.

Адреса для листування:

43001 Луцьк, вул. Новочерчицька, 26/4
Тел. 24-84-27

Стаття надійшла до редколегії
12.04.2012 р.