

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.47'48'815'221

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2015 г. В. П. Смагин*, Д. А. Давыдов*, Н. М. Унжакова*, А. А. Бирюков**

*Алтайский государственный университет, Барнаул

**Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова, Томск

E-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.09.2014 г.

Взаимодействием трифторацетатов металлов с тиаоацетамидом в этилацетате и метилметакрилате синтезированы сульфиды кадмия, свинца и цинка, а также сложные сульфиды кадмия и свинца (кадмия и цинка) в коллоидном состоянии. Продукты синтеза выделены из растворов и исследованы методами рентгенофазового анализа, колебательной и электронной спектроскопии, электронной микроскопии. Рассмотрено влияние состава на спектральные свойства композиций. Процесс формирования коллоидных частиц и устойчивость растворов связаны с комплексообразованием.

DOI: 10.7868/S0044457X15120247

Полупроводниковые материалы достаточно давно и успешно применяются в оптике и электротехнике. Рост интереса к ним обусловлен необычными физическими свойствами, которые полупроводники проявляют в наноразмерном состоянии [1–4]. Одними из наиболее известных являются композиции, содержащие халькогениды кадмия. Их синтезируют различными методами [1, 2], а для расширения функциональных возможностей дополнительно модифицируют атомами металлов, включая цинк(II) и свинец(II) [2, 5].

Разработка новых способов синтеза и модифицирования, а также всестороннее изучение композиций имеет большое значение для понимания процесса их формирования и механизмов возникновения различных свойств. Значительный интерес представляют коллоидные растворы, спектрально-люминесцентные свойства которых зависят от размера и структуры полупроводниковых кристаллов, образующих ядра коллоидных частиц. Существенный недостаток коллоидных растворов связан с их ограниченной устойчивостью. Перспективным способом увеличения устойчивости является закрепление коллоидных частиц в полимерных матрицах. Так, в [6, 7] представлены данные о синтезе и спектрально-люминесцентных свойствах оптических композиций CdS/(II)MMA (ПММА — полиметилметакрилат). В процессе синтеза данных композиций использован сероводород. Увеличение их устойчивости достигалось воздействием УФ-излучения, приводящего к образованию полимерной пленки на поверхности частиц сульфида кадмия. Также отмечено значительное влияние заряда частиц. Показано, что размер коллоидных частиц не зависит от вида прекурсоров [8]. Авторы [9] при проведении синтеза исключили применение сероводорода. Композиции (II)MMA:CdS

получены взаимодействием трифторацетата кадмия с тиаоацетамидом в среде метилметакрилата. Образовавшиеся коллоиды выделены из раствора и исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты исследования показали их аморфное состояние с зарождающейся политипной кристаллической структурой сульфида кадмия.

Цель настоящей работы — изучение процесса формирования композиций на основе метилметакрилата, содержащих сульфиды кадмия, свинца и цинка, без использования сероводорода и УФ-облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коллоидные растворы сульфидов металлов получены взаимодействием трифторацетатов кадмия, свинца и цинка или их смесей с тиаоацетамидом при нагревании в среде метилметакрилата и этилацетата [10]. Этилацетат использован для исключения влияния полимеризации, характерной для метилметакрилата при хранении и нагревании растворов, так как по физическим характеристикам (μ — дипольный момент, ϵ — диэлектрическая проницаемость, DN — донорное число) эти растворители близки. Дополнительным нагреванием коллоидные растворы разрушены. Растворы и выделенные из них коллоиды исследованы методами электронной и колебательной спектроскопии, РФА, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Выбор исходных веществ обусловлен хорошей растворимостью трифторацетатов металлов [11] и тиаоацетамида в малополярных органических средах, а также технологичностью тиаоацетамида в отличие от газообразного сероводорода и его спо-

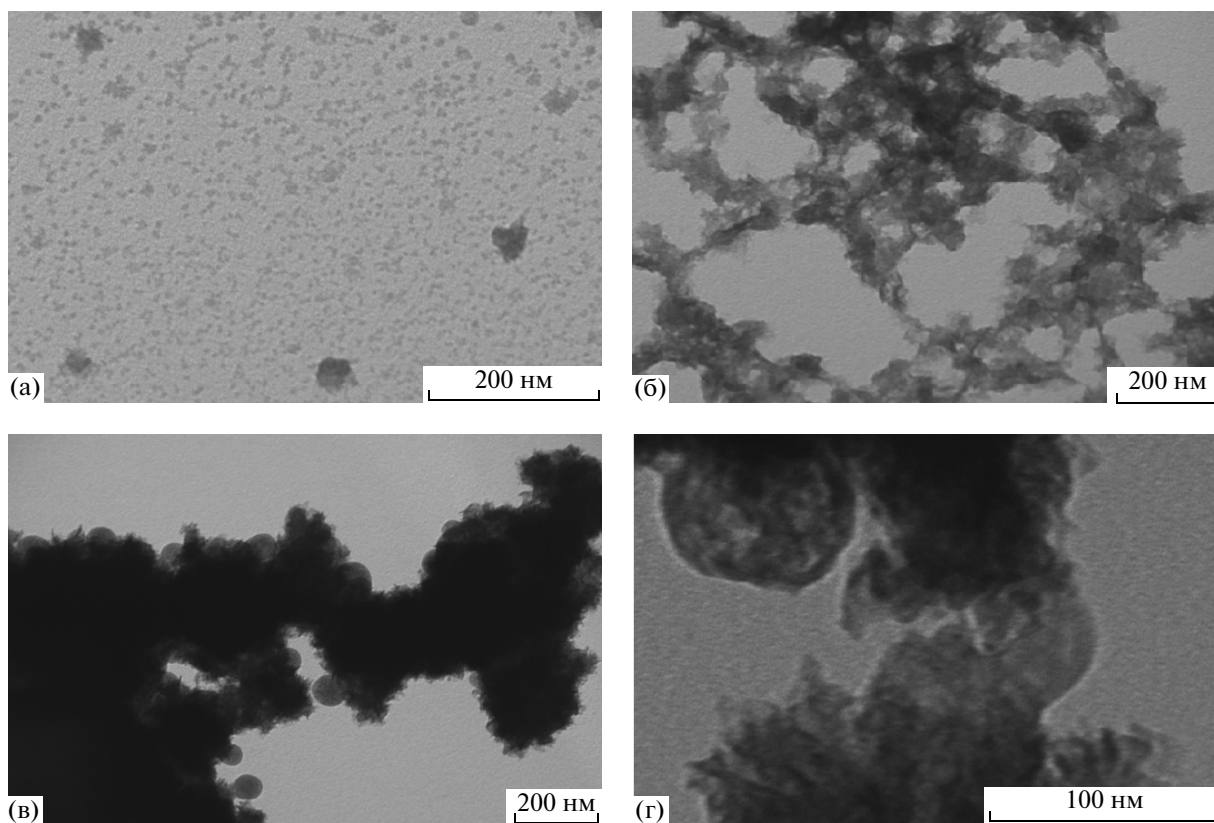


Рис. 1. ПЭМ-фотографии продуктов, образовавшихся при взаимодействии трифторацетата кадмия с тиаоацетамидом в этилацетате: а — до начала активной фазы образования агрегатов; б — фрагмент формирующегося агрегата; в, г — агрегаты, сформировавшиеся при хранении растворов более месяца.

способностью образовывать сульфиды при взаимодействии с солями металлов.

Трифторацетаты металлов синтезированы взаимодействием соответствующих оксидов с трифторуксусной кислотой в водной среде [12]. В кристаллическом виде соли выделены медленным упариванием подкисленных растворов на водяной бане с последующим высушиванием на воздухе. Они идентифицированы методом ИК-спектроскопии с использованием данных [13]. При выполнении работы использован тиаоацетамид (C_2H_5NS , имп.), который был дополнительно очищен перекристаллизацией.

ИК-спектры веществ зарегистрированы на спектрофотометре Infracum FT 801 в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ (KBr). Электронные спектры поглощения растворов записаны на спектрофотометре Specord UV VIS в диапазоне $200-800\text{ нм}$ относительно растворителя. Рентгенограммы образцов зарегистрированы на установке ДРОН-2 (CoK_{α} -излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). ПЭМ-фотографии получены на просвечивающем электронном микроскопе CM12 (Philips, Нидерланды). Коллоидные растворы нанесли на медные сетки с аморфным углеродным покрытием, высушивали и исследовали с различным увеличением. Коллоиды, выделенные из растворов,

предварительно растворяли в бутаноле-1. Размер частиц определяли по ПЭМ-фотографиям как среднее для выборки из 200 частиц с нескольких фотографий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы, содержащие трифторацетаты кадмия, свинца и цинка, после введения тиаоацетамида и нагревания при температуре $70-90^{\circ}\text{C}$ в течение $10-20$ мин приобретали характерную для сульфидов металлов окраску: соответственно “канареечную”, черную, не окрашен [10]. Опалесценция концентрированных растворов при освещении указывала на их коллоидную природу. При нагревании растворов, содержащих трифторацетат свинца и тиаоацетамид, на стенках реакционного сосуда образовывалось “свинцовое” зеркало. Растворы, содержащие трифторацетаты кадмия и свинца (кадмия и цинка) в мольном соотношении от $1 : 0.01$ до $1 : 1.5$, после введения тиаоацетамида и нагревания становились желто-оранжевыми или желто-зелеными соответственно. При увеличении в них доли свинца(II) тон окраски смещался к оранжевому, при увеличении доли цинка(II) — к зеленому. Продукт, имеющий характерную для сульфида свинца черную окраску, не наблюдался.

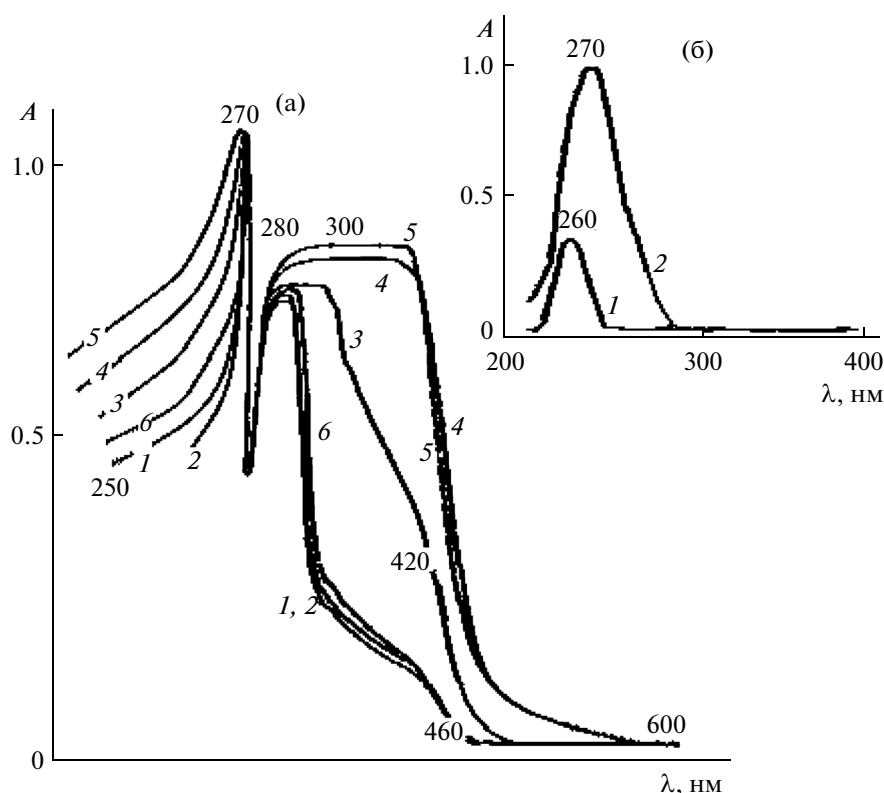


Рис. 2. УФ-спектры (растворитель этилацетат, кювета 1.00 см): а — коллоидные растворы, полученные взаимодействием смеси трифторацетатов кадмия и свинца с тиацетамидом при нагревании, мольное соотношение Cd(II):Pb(II): 1 — 1 : 0.01; 2 — 1 : 0.1; 3 — 1 : 0.5; 4 — 1 : 1; 5 — 1 : 1.5; 6 — 1 : 0; б: 1 — трифторацетат кадмия; 2 — тиацетамид.

Устойчивость коллоидных растворов изменялась от нескольких дней до двух месяцев. Менее устойчивые растворы получены взаимодействием смеси трифторацетатов кадмия и цинка с тиацетамидом. Они разрушались в течение 3–4 сут с образованием желто-зеленого осадка. Наиболее устойчивые растворы содержали кадмий(II) и свинец(II). Их устойчивость возрастала с увеличением мольной доли свинца(II). Для мольных соотношений Cd(II) : Pb(II), равных 1 : 1 и 1 : 1.5, она достигала двух месяцев. На рис. 1а приведена ПЭМ-фотография продуктов, образовавшихся при взаимодействии трифторацетата кадмия с тиацетамидом. Крупные частицы, вероятно, становятся центрами агрегирования. На рис. 1б показан фрагмент формирующегося агрегата, который постепенно обростал “шубой” из комплексных соединений. Образовывались сферические агрегаты диаметром ~40 нм и более (рис. 1в, 1г).

УФ-спектры коллоидных растворов представлены на рис. 2 и 3. На вставке рис. 2 показаны фрагменты спектров трифторацетата кадмия (кривая 1) и тиацетамида (кривая 2). Трифторацетаты металлов поглощают в спектральной области 250–270 нм. Поглощение связано с карбоксильной группой трифторацетат-ионов. В спектре раствора тиацетамида наблюдается полоса поглощения с максимумом в области 270 нм. Ее происхождение связано с C=S-

группой тиацетамида. В области длин волн >280 нм растворы прозрачны.

В спектрах коллоидных растворов, полученных взаимодействием трифторацетата кадмия с тиацетамидом, наблюдается полоса поглощения с максимумом в области 280 нм и менее интенсивным длинноволновым “плечом”, распространяющимся в область 500 нм. В спектрах растворов, полученных взаимодействием смеси трифторацетатов кадмия и свинца с тиацетамидом, интенсивность спектральной полосы увеличивалась с увеличением мольной доли свинца(II) (рис. 2). Касательные, проведенные к краю полос поглощения, пересекались с абсциссой в интервале длин волн 495–505 нм соответственно увеличению доли свинца(II). По положению точек пересечения касательных с абсциссой оценена величина ширины запрещенной зоны частиц и по методике [5] рассчитан размер частиц:

$$R = h(8\mu\Delta E_g)^{-\frac{1}{2}},$$

где h — постоянная Планка; $\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}$, $m_e^* = 0.21m_e$, $m_h^* = 0.80m_e$ — эффективные массы электронов и дырок в CdS; m_e — масса покоя электрона; ΔE_g — разность величины E_g наночастицы и массивного кристалла CdS (2.4 эВ).

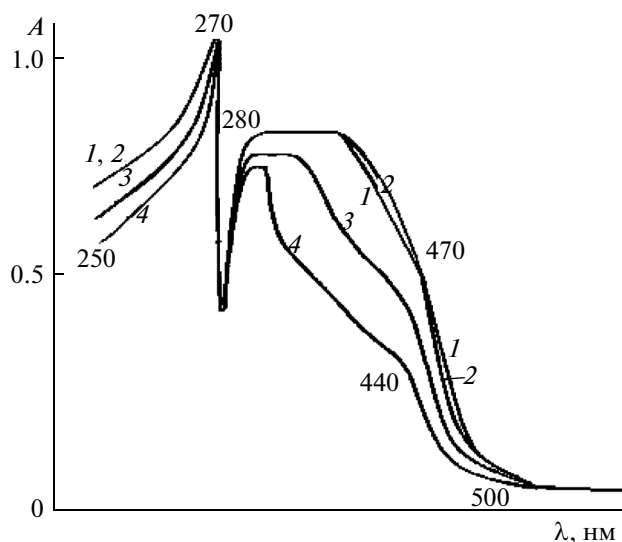


Рис. 3. УФ-спектры коллоидных растворов, полученных взаимодействием смеси трифторацетатов кадмия и цинка с тиацетамидом при нагревании, мольное соотношение $\text{Cd(II)} : \text{Zn(II)}$: 1 – 1 : 0.1; 2 – 1 : 0.5; 3 – 1 : 1; 4 – 1 : 1.5 (растворитель этилацетат, кювета 1.00 см).

Для крайних значений указанного интервала длин волн он принимает значения 4.5 и 6.0 нм. Полученный результат согласуется со средним размером частиц (5.0 нм), рассчитанным по ПЭМ-фотографиям для неагрегированных систем (рис. 1а), а также с данными [8].

В спектрах растворов, полученных взаимодействием трифторацетатов кадмия и цинка с тиацетамидом, выявлена обратная зависимость (рис. 3). Площадь полосы поглощения в спектре уменьшалась при изменении мольного соотношения $\text{Cd(II)} : \text{Zn(II)}$ от 1 : 0.1 до 1 : 1.5. Край полосы поглощения при максимальной концентрации цинка(II) смещался до 490 нм. Наблюдаемое смещение соответствует уменьшению размера поглощающих частиц до 4.1 нм. Оно связано с увеличением доли сульфида цинка в составе коллоидных частиц при увеличении мольного соотношения $\text{Zn(II)} : \text{Cd(II)}$. Изменение размера частиц как в первом, так и во втором случае может быть связано с растворимостью сульфидов, уменьшающейся в ряду $\text{CdS} > \text{PbS} > \text{ZnS}$ [14] и обуславливающей формирование твердой фазы.

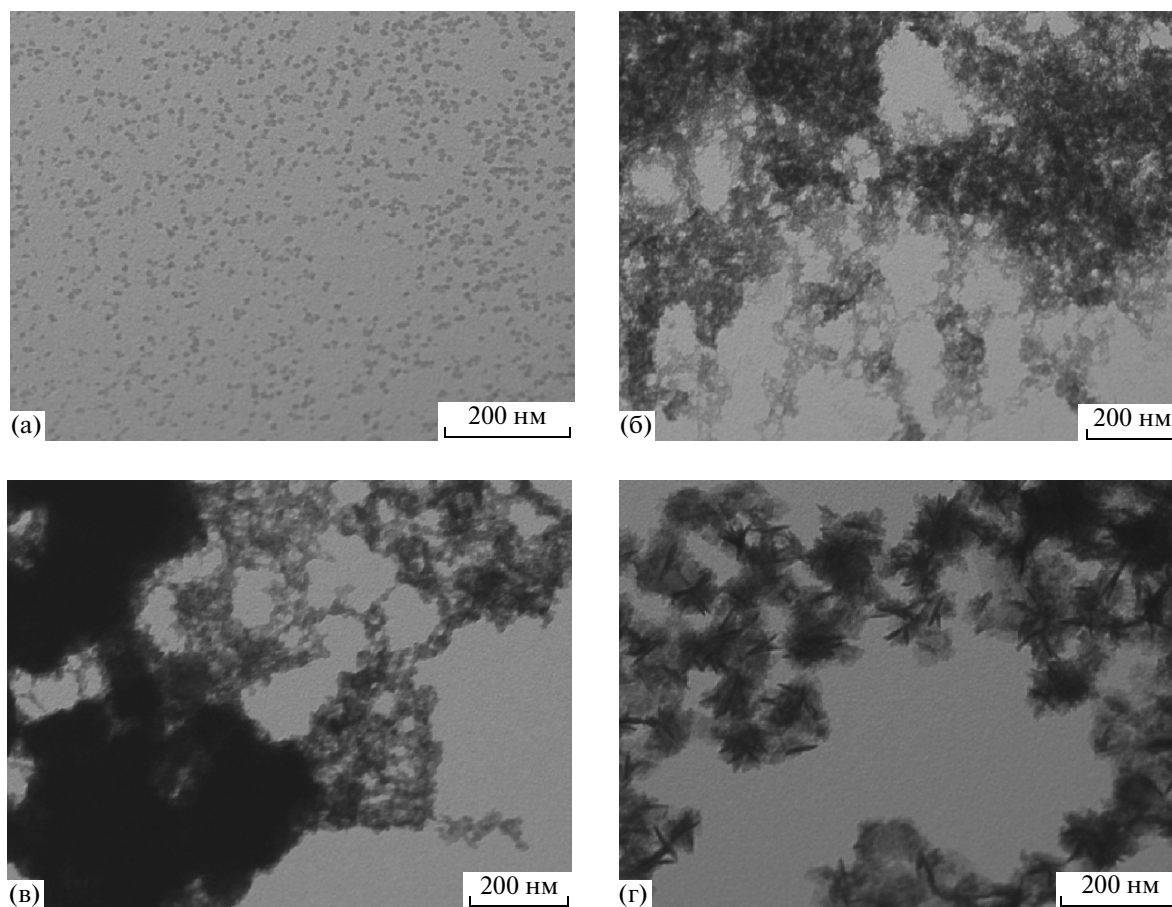


Рис. 4. ПЭМ-фотографии коллоидов, выделенных из систем: ЭА– $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ –ТАА, неагрегированные формы (а), агрегаты (б); ЭА– $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ – $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ –ТАА, $\text{Cd} : \text{Pb} = 1 : 0.1$ (в); ЭА– $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ – $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ –ТАА, $\text{Cd} : \text{Pb} = 1 : 1$ (г); нанесены на подложку микроскопа после растворения в бутаноле-1.

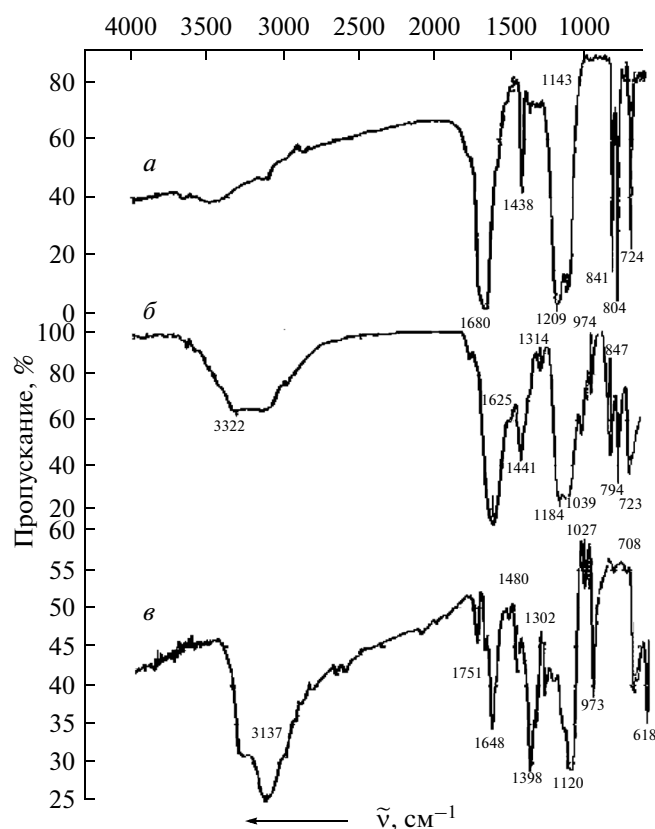


Рис. 5. ИК-спектры, КВг: а — трифторацетат кадмия; б — продукт взаимодействия трифторацетата кадмия с тиацетамидом; в — тиацетамид.

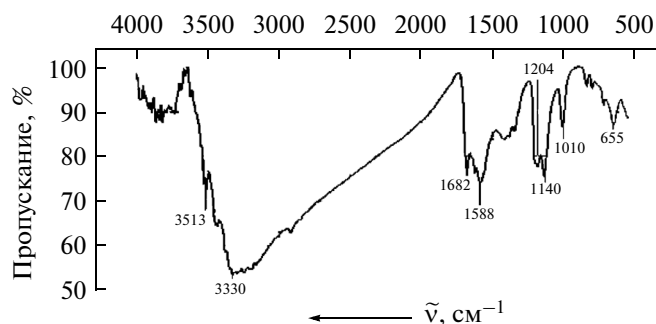


Рис. 6. ИК-спектр гидролизованного продукта взаимодействия смеси трифторацетатов кадмия и свинца (1 : 1) с тиацетамидом, КВг.

Дополнительным нагреванием коллоидные растворы были разрушены. Продукты взаимодействия трифторацетатов металлов с тиацетамидом были выделены в осадок. Выделенные продукты представляют собой пастообразные аморфные вещества, их окраска соответствует окраске исходных коллоидных растворов. Отсутствие в них элементной серы подтверждено отрицательной пробой на растворимость в толуоле и бензоле [15].

ПЭМ-фотографии коллоидов, содержащих сульфид кадмия (неагрегированные и агрегированные формы), а также сульфиды кадмия и свинца при мольных соотношениях 1 : 0.1 и 1 : 1, приведены на рис. 4. Отметим изменение формы агрегатов, а также нарушение связей между ними при увеличении в композиции доли свинца (рис. 4г). Средний размер частиц, оцененный по ПЭМ-фотографиям (рис. 4а), соответствует приведенным выше расчетным данным и данным, полученным по ПЭМ-снямкам продуктов, выделенных непосредственно из коллоидных растворов.

В ИК-спектрах веществ, выделенных из растворов, присутствуют полосы поглощения трифторацетатов металлов и тиацетамида (рис. 5). Однако максимумы этих полос смещены относительно их положения в спектрах исходных соединений. Например, максимумы полос поглощения, соответствующих $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, имеют значения 1680 и 1438 cm^{-1} в исходном трифторацетате кадмия, 1625 и 1441 cm^{-1} в ИК-спектре продукта взаимодействия трифторацетата кадмия с тиацетамидом. Полученный результат связан с присутствием в составе продуктов комплексных соединений. Кроме того, отметим изменение положения полос поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$. В исходной соли максимумы этих полос расположены при 1209 и 1143 cm^{-1} , а в продукте — при 1184 и 1148 cm^{-1} соответственно. Это позволяет предположить, что в процессах комплексообразования и агрегирования наряду с карбоксильными группами участвуют атомы фтора. Образование комплексов на поверхности частиц может выступать в качестве одного из стабилизирующих факторов и объяснять длительную устойчивость коллоидных растворов. Участие во взаимодействии атомов фтора приводит к ассоциации частиц, что способствует длительной устойчивости выделенных из растворов аморфных продуктов. Последние сохранялись в неизменном виде при комнатной температуре на протяжении 3 мес. после выделения из коллоидных растворов, а затем разрушались. Исходя из окраски продуктов, их разрушение происходило с образованием сульфидов металлов. Например, продукты разрушения коллоида, содержащего кадмий и свинец, были окрашены в “канареечный” и черный цвет соответственно.

При внесении в воду коллоиды разрушались. Например, при внесении в воду пастообразного вещества, полученного взаимодействием смеси эквимольных количеств трифторацетатов кадмия и свинца с тиацетамидом, первоначальная желто-оранжевая окраска исчезала. Образовывались осадки “канареечного” и черного цветов, характерные для сульфидов кадмия и свинца. В ИК-спектрах наблюдалась сложная широкая полоса поглощения с максимумом в области 3300–3400 cm^{-1} (рис. 6), соответствующая валентным колебаниям

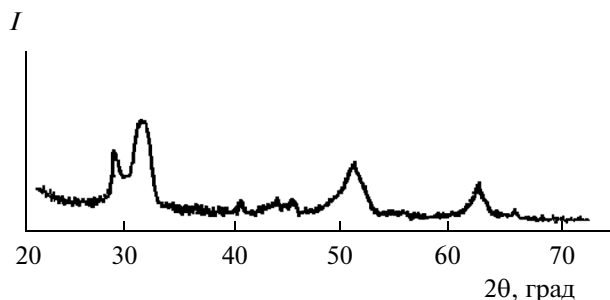


Рис. 7. Рентгенограмма продукта взаимодействия трифторацетата кадмия с тиацетамидом (ДРОН-2, CoK_{α} -излучение, 1 град/мин).

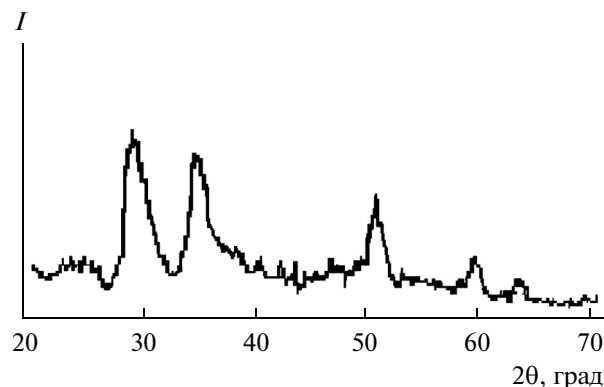


Рис. 8. Рентгенограмма продукта взаимодействия смеси трифторацетатов кадмия и свинца (1 : 1) с тиацетамидом (ДРОН-2, CoK_{α} -излучение, 1 град/мин).

ОН-групп гидроксокомплексов и молекул воды, входящих в состав гидратов. В низкочастотной области спектра присутствуют полосы поглощения трифторацетат-ионов с максимумами 1682 и 1588 см^{-1} , соответствующие $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ колебаниям. Они существенно уширены, что связано с неоднородностью систем. Полосы поглощения с максимумами 1204 и 1140 см^{-1} связаны с $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$. Полоса поглощения с максимумом 1010 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям молекул воды в составе гидратов [13]. Полученный результат указывает на образование сложных продуктов, в состав которых наряду с сульфидом металлов, на что указывает их окраска, входят гидроксокомплексы, содержащие ОН- и CF_3COO -группы. В целом данный процесс подтверждает предположение об образовании комплексов металлов, гидролитическое разрушение которых дестабилизирует системы.

На рентгенограмме продукта взаимодействия трифторацетата кадмия с тиацетамидом, выделенного из коллоидного раствора, наблюдаются малоинтенсивные широкие сигналы в области углов 2θ 28°–31°, 40°–53° и 60°–65° (рис. 7) [9]. Рефлексы, характерные для исходного трифторацетата кадмия и тиацетамида, отсутствуют. Уширение сигналов связано с высокодисперсным состоянием веществ, а их расположение — с зарождающейся кристаллической структурой сульфида кадмия. Рентгенограмма, с учетом особенностей эксперимента, по виду близка к рентгенограммам, приведенным в работе [16]. Исходя из вида рентгенограммы и данных [16, 17] предположено, что структура формирующихся частиц сульфида кадмия является неупорядоченной политипной с преобладанием доли вюрцита [9]. На рентгенограмме продукта, полученного взаимодействием смеси эквивалентных количеств трифторацетатов кадмия и свинца с тиацетамидом, наблюдаются изменения в области углов 2θ 20°–35° и >60° (рис. 8). Сопоставляя полученные результаты с данными [18,

19], отмечаем присутствие в составе аморфного продукта зарождающихся структур сульфидов кадмия и свинца.

Таким образом, рассматривая процесс взаимодействия веществ, можно предположить, что образование коллоидных частиц начинается с формирования сульфидом кадмия ядер с постепенным увеличением содержания сульфида свинца к периферийной части и поверхности. Оно заканчивается образованием защитного слоя на поверхности частиц в виде комплексных соединений. Учитывая увеличение растворимости сульфидов в ряду $\text{CdS} < \text{PbS} < \text{ZnS}$, в системах, содержащих кадмий и цинк, вероятно преимущественное формирование сульфида цинка на поверхности частиц сульфида кадмия с внедрением ZnS в структуру ядер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khairutdinov R.F.* // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. № 2. P. 37.
2. *Штыков С.Н., Русанова Т.Ю.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 2. С. 92.
3. *Ремпель А.А.* // Вестн. УрО РАН. 2010. № 2(32). С. 45.
4. *Серова В.Н.* // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2010. № 9. С. 221.
5. *Пивен Н.Г., Щербак Л.П., Фейчук П.И. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 315.
6. *Biryukov A.A., Izaak T.I., Babkina O.V., Svetlichnyi V.A.* // Russ. Phys. J. 2006. Т. 49. № 12. P. 1354.
7. *Бирюков А.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2010. 20 с.
8. *Gotovtseva E.Y., Biryukov A.A., Svetlichnyi V.A.* // Russ. Phys. J. 2013. V. 56. № 3. P. 273.
9. *Давыдов Д.А., Унжакова Н.М., Смагин В.П.* // Изв. Алтайск. гос. ун-та. Сер. Биол. науки. Науки о земле. Химия. 2014. Т. 83. № 3(1). С. 172.

10. Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М. Заявка РФ № 2014127622. Приор. 07.07.2014 г.
11. Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Пат. СССР № 1806152 А3 // Б.И. 1993. № 12.
12. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Т. 1. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 1959. 521 с.
13. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 537 с.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 15.
15. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. С. 521.
16. Ворох А.С. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: ИХТ УрО РАН, 2009. 23 с.
17. Vorokh A.S., Rempel A.A. // Phys. Solid State. 2007. V. 49. № 1. P. 148.
18. Sadovnikov S.I., Rempel A.A. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. № 11. P. 2375.
19. Садовников С.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2011. 23 с.