

УДК 541.182:621.383

М. Б. ДЕРГАЧЕВА, К. А. ЛЕОНТЬЕВА, К. А. УРАЗОВ, Г. М. ХУСУРОВА, Л. В. КОМАШКО

(Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан)

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ CdS

Аннотация. Исследовано образование CdS коллоидных растворов при поляризации стеклоуглеродного электрода. Установлено, что в обычных условиях, без дополнительного освещения при потенциалах (от $E=-200$ мВ до -1100 мВ) и концентрации ионов тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$)= $0,03M$, ионов Cd(II)= $0,3M$ не происходит электроосаждения CdS или образования коллоидного раствора. При освещении электрода полихроматическим светом уже при потенциале ($E=-300$ мВ) наблюдается образование коллоидного раствора CdS без образования осадка на электроде. Оптимальные условия для получения коллоидного раствора CdS достигаются при температуре $60^{\circ}C$, концентрации ($S_2O_3^{2-}$)= $0,08M$, а ионов Cd(II)= $0,1M$ при освещении.

Ключевые слова: фотоэлектроосаждение, сульфид кадмия, коллоидный раствор.

Тірек сөздер: фотоэлектротұндыру, кадмий сульфиді, коллоидты ертінді.

Keywords: photo electrodeposition, cadmium sulfide, colloidal solution.

Способы получения наночастиц полупроводниковых материалов привлекают большое внимание исследователей. Фото- и электролюминесцентные свойства полупроводников существенно зависят от размера частиц, что открывает новые перспективы их использования в оптоэлектронике [1]. В частности, широко исследованы полупроводниковые соединения II-VI и III-V групп и обнаружены значительные квантовые эффекты, связанные с колебаниями электрических и оптических свойств в зависимости от размера наночастиц. Установлено, что нелинейные оптические свойства, фотокаталитические свойства и повышение эффективности флуоресценции сильно зависят от размера частиц полупроводников [2]. Одним из способов стабилизации наноразмерных частиц является получение коллоидных растворов. Разработано большое количество методов получения коллоидных растворов в жидких и твердых средах, таких как осаждение в химической ванне [2, 3], синтез коллоидных частиц в полимерных матрицах [4], в цеолитах [5], электрохимические методы [6]. Такие растворы в дальнейшем могут быть использованы для производства фоточувствительных наноточек для нового поколения фотоэлементов.

В данной работе рассмотрено влияние дополнительного освещения на возможность получения коллоидного раствора сульфида кадмия в объеме раствора при невысоких отрицательных потенциалах. Этот процесс подробно изучен с целью разработки технологии получения устойчивых состояний наночастиц CdS в растворе.

Эксперимент

Коллоидные растворы CdS получены в специально изготовленной кварцевой термостатированной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами и плоской стенкой для освещения. В качестве рабочего электрода (катод) использовали стеклоуглеродную пластину ($1,2 \text{ см}^2$), а для вспомогательного электрода - платиновую спираль с поверхностью ($1,5 \text{ см}^2$). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (х.с.э.), относительно которого приведены все потенциалы. Для поддержания заданного потенциала использовали потенциостат-гальваностат GillAC с программным обеспечением ACM Instruments Version 5. Источником освещения служила галогеновая лампа марки Philips, Brilliant line Pro, 50 Вт, диаметром 51 мм. Постоянная температура поддерживалась с помощью циркуляционного термостата LOIP LT-100. Коллоидные растворы получали в потенциостатическом режиме изменения концентрацию реагентов и потенциалы. Использовали исходные водные растворы тиосульфата натрия ($0,1 M$) и сульфата кадмия ($1 M$), с постоянным контролем $\text{pH}=2$, путем добавления разбавленной серной кислоты.

Полученные коллоидные растворы сульфида кадмия исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125К). Способность коллоидного раствора CdS абсорбировать свет с заданной длиной волны исследовали с помощью спектрофотометра PD-303.

Результаты и обсуждение

По результатам исследования установлено, что без дополнительного освещения при потенциалах (от $E=-200$ мВ до -1100 мВ) при концентрации ионов тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$)= $0,03M$ и (Cd^{+2})= $0,3M$ электроосаждение CdS на стеклоуглеродном электроде не происходит. При потенциалах отрицательнее $E=-700$ мВ на электроде осаждается кадмий. Холостой опыт при потенциале $E=-300$ мВ без освещения показал отсутствие осадка на стеклоуглеродном электроде, электролит оставался прозрачным без образования коллоидных частиц.

При освещении электрода, при потенциале $E=-300$ мВ наблюдается помутнение раствора и резкое увеличение количества коллоидного сульфида кадмия. Коллоидные растворы CdS получены при различных условиях: при избытке ионов кадмия в электролите или при почти равном соотношении концентраций $CdSO_4:Na_2S_2O_3 = 0,1:0,08$, при поддержании постоянного потенциала и освещении. Электролиз вели при $60^{\circ}C$ в течение 30 минут. Условия экспериментов, состояние электролита и его способность к поглощению света с длиной волны 500 и 550 нм приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость коэффициента пропускания и абсорбции коллоидных растворов от концентрации исходных веществ и потенциала электроосаждения

№	Концентрация $CdSO_4$, M	Концентрация $Na_2S_2O_3$, M	Постоянный потенциал E, мВ	Цвет раствора	Длина волны света, нм	Пропускание T, %	Абсорбция A, %
1	0,3	0,03	-300	Светло-желтый	500 550	79,0 79,8	0,09 0,09
2	0,3	0,06	-300	Светло желтый, слегка мутный	500 550	67,3 68,5	0,17 0,16
3	0,3	0,08	-300	Светло-желтый	500 550	59,9 60,7	0,22 0,21
4	0,1	0,03	-300	Очень светло желтый, слегка мутный	500 550	80,3 79,4	0,09 0,10
5	0,1	0,06	-300	Мутно-желтый	500 550	36,4 46,5	0,44 0,39
6	0,1	0,08	-300	Ярко-желтый, мутный	500 550	20,7 29,1	0,68 0,54
7	0	0,06	-300	Прозрачный, бесцветный	500 550	89,2 89,2	0,05 0,05
8	0	0,08	-300	Слегка мутно белый	500 550	65,4 65,9	0,18 0,19
9	0,3	0,03	-600	Светло желтый	500 550	84,9 86,2	0,07 0,06
10	0,3	0,03	-700	Светло желтый + + дендриты кадмия.	500 550	80,0 81,2	0,09 0,08

Как видно из таблицы 1, при поддержании постоянного потенциала ($E=-300$ мВ), концентрации $CdSO_4$ ($0,3M$) и постепенном увеличении концентрации тиосульфата происходит небольшое повышение абсорбции света при длине волны 500 и 550 нм. Однако образующиеся коллоидные растворы очень разбавленные и нестойкие. Уменьшение концентрации сульфата кадмия до $0,1 M$, напротив, позволяет при соотношении концентраций $CdSO_4:Na_2S_2O_3 = 0,10:0,08$ получить ярко желтый коллоидный раствор CdS с максимальной абсорбцией $0,687\%$ при 500 нм и удовлетворительной стабильностью. Дополнительные исследования, выполненные при более отрицательных потенциалах (таблица 1) показали, что в этих случаях начинается выделение кадмия на электроде, который при перемешивании осыпается с электрода в виде дендритов и загрязняет электролит.

Коллоидный раствор, полученный при оптимальных условиях (эксперимент 6), был стабилен в течение 12–24 часов без добавления поверхности активных веществ.

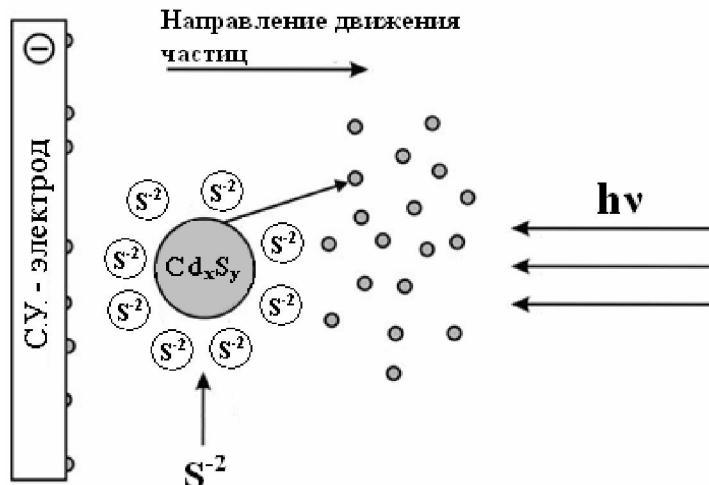
Зависимость образования коллоидного раствора CdS от концентрации исходных компонентов в растворе и дополнительного освещения может быть объяснена следующей схемой. Освещение стимулирует образование отрицательно заряженных ионов серы по уравнениям:



Образование частиц сульфида кадмия происходит в объеме раствора по уравнению:



В том случае, когда отрицательно заряженные ионы серы адсорбируются на частицах сульфида кадмия, затрудняется движение ионов к отрицательно заряженному электроду и частицы стабилизируются в растворе, как показано на схеме (рисунок 1).



Состав электролита: 0,1M CdSO₄ + 0,08M Na₂S₂O₃, pH = 2

Рисунок 1 – Схема фотоэлектрохимического образования наночастиц сульфида кадмия на стеклоуглеродном электроде

Образцы коллоидного раствора, полученные при оптимальных условиях, исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом съемки на просвет с применением микродифракции и методики желатиновых реплик. Коллоидный раствор состоит из агрегатов полупрозрачных частиц с минимальными размерами от 50–70 до 200–400 Å. Микродифракционная картина представлена небольшим набором дифракционных колец, часть из которых можно отнести к CdS с кубической структурой Howleyite (JCPDS 10-454) (рисунок 2).

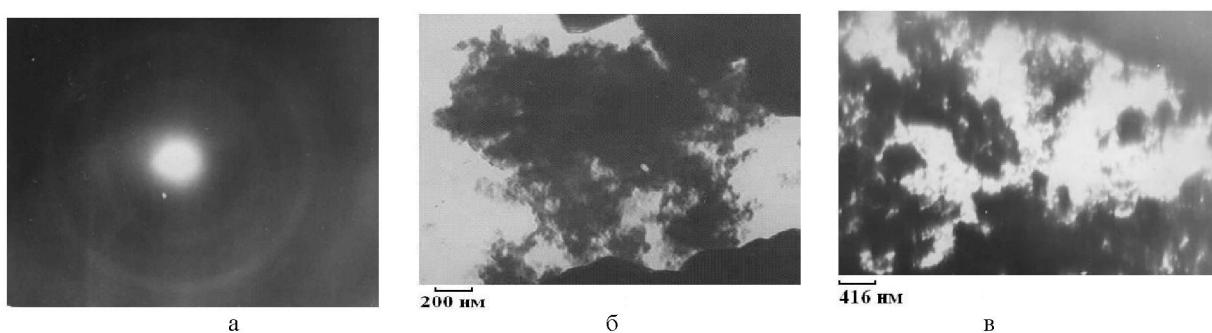


Рисунок 2 – Микродифракционная картина, полученная для коллоидного раствора сульфида кадмия (а), микрофотографии (б, в), полученные с помощью электронного микроскопа ЭМ-125

В таблице 2 сопоставлены табличные данные межплоскостных расстояний для кубической структуры сульфида кадмия и экспериментальные результаты, после обработки микродифракционных картин.

Таблица 2 – Сопоставление табличных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний для коллоидных частиц сульфида кадмия

Межплоскостные расстояния CdS табличные данные	Межплоскостные расстояния CdS по экспериментальным данным.
3,36	3,29-3,37
2,9	2,98-3,05
2,06	1,95-1,96
1,75	1,72-1,73

На рисунке 2 представлены микрофотографии частиц в коллоидном растворе, размеры которых изменяются от 50 до 70 Å.

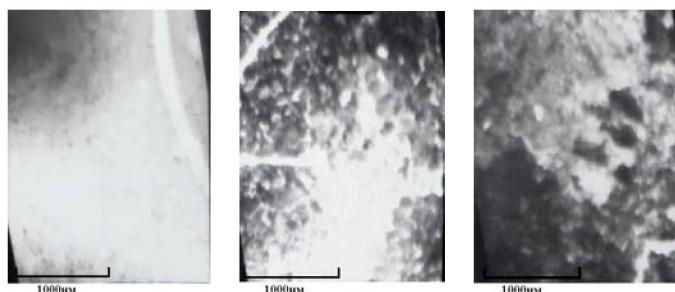


Рисунок 2 – Микрофотографии коллоидного раствора CdS, полученные для разных участков образца

По данным оптических исследований на спектрофотометре PD-303 определили ширину запрещенной зоны сульфида кадмия, равную 2,4 эВ.

Заключение. Установлено определяющее влияние освещения полихроматическим светом на образование коллоидного раствора при поляризации стеклоуглеродного электрода и поддержании невысоких отрицательных потенциалов ($E=-300\text{mV}$, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас.}}$), не достигающих потенциала осаждения кадмия в сернокислом растворе ($\text{pH}=2$).

Подтвержден фазовый состав коллоидного раствора, который отвечает соединению CdS. Показано, что частицы имеют наноразмеры 50–70 Å.

Исследовано влияние концентрации исходных реагентов на пропускание и абсорбцию света коллоидных растворов CdS (таблица 2). Определены оптимальные условия получения устойчивого коллоидного раствора CdS.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Suryajaya, A. Nabok, F. Davis, A. Hassan, S.P.J. Higson, J. Evans-Freeman. Optical properties of electrostatically assembled films of CdS and ZnS colloid nanoparticle // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254, Is. 15. – P. 4891-4898.
- 2 Uchil J., Pattabi M. Preparation and Characterization of CdS Nanoparticles in an Aqueous Medium Using Chicken Egg Membrane // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. – 2005. – Vol. 8. – P. 109-113.
- 3 Pal U., Loaiza-González G., Bautista-Hernández A., Vázquez-Cuchillo O. Synthesis of CdS nanoparticles through colloidal rout // Superficies y Vacío. – 2000. – Vol. 11. – P. 40-43.
- 4 Khan A. CdS Nanoparticles with a Thermoresponsive Polymer: Synthesis and Properties // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Article ID 451506.
- 5 Wang Y., Herron N. J. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles // Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91, Is. 19. – P. 5005-5008.
- 6 Schwarzacher W., Attenborough K., Michel A., Nabiyouni G., Meier J.P. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – Vol. 165. – P. 23
- 7 Rabchynski S.M., Ivanou D.K., Streltsov E.A. // Electrochemistry Communications. – 2004. – Vol. 6. – P. 1051–1056.

REFERENCES

- 1 Suryajaya, A. Nabok, F. Davis, A. Hassan, S.P.J. Higson, J. Evans-Freeman. *Applied Surface Science*. **2008**, 254 (15), 4891-4898. (in Eng.)
- 2 Uchil J., Pattabi M. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. **2005**, 8, 109-113. (in Eng.)
- 3 Pal U., Loaiza-González G., Bautista-Hernández A., Vázquez-Cuchillo O. *Superficies y Vacío*. **2000**, 11, 40-43. (in Eng.)
- 4 Khan A. *Journal of Nanomaterials*. **2012**, Article ID 451506. (in Eng.)

- 5 Wang Y, Herron N. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91 (19), 5005-5008. (in Eng.)
6 Schwarzacher W, Attenborough K, Michel A, Nabiyouni G, Meier J.P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **1997**, 165, 23 (in Eng.).
7 Rabchynski S.M., Ivanou D.K., Streltsov E.A. *Electrochemistry Communications.* **2004**, 6, 1051–1056. (in Eng.)

Резюме

M. B. Дергачева, К. А. Леонтьева, К. А. Оразов, Г. М. Хусурова, Л. В. Комашко

(Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан)

CdS КОЛЛОИДТЫ ЕРІТІНДЛЕРІНІҢ ТҮЗІЛУІ

Шыны-көміртегі электродын поляризациялау кезінде CdS коллоидты ерітінділерінің түзілуі зерттелді. Қосыма жарықтандырусыз $E=-200$ мВ – -1100 мВ потенциалдар аралығында және тиосульфат иондарының концентрациясы ($S_2O_3^{2-}$)= $0,03M$, кадмий иондары $Cd(II)=0,3M$ болған кезде CdS-тің электротұндыры үрдісі мен коллоидты ерітіндін түзілуі жүрмейтіні анықталған. Полихроматикалық жарықпен электродты жарықтандыру кезінде $E=-300$ мВ потенциалында CdS коллоидты ерітіндін түзілуі байқалады, бірақ электрод бетінде тұнба түзілмейді. CdS коллоидты ерітіндісін алу үшін келесі шарттар тиімді болып табылады: температура $60^{\circ}C$, иондардың концентрациясы ($S_2O_3^{2-}$)= $0,08M$, $Cd(II)=0,1M$, жарықтандыру болған кезде.

Тірек сөздер: фотоэлектротұндырыу, кадмий сульфиді, коллоидты ерітінді.

Summary

M. B. Dergacheva, K. A. Leontyeva, K. A. Urazov, G. M. Khussurova, L. V. Komasko

(D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan)

THE FORMATION OF CdS COLLOIDAL SOLUTIONS

The formation of CdS colloidal solutions in polarization of glass carbon electrode was investigated. It was determined, that in the normal conditions, without illumination at potentials $E=-500$ to $E=-1100$ mV the electro-deposition of CdS or the formation of colloidal solution didn't occur. Under illumination of the working electrode by polychromatic light even at $E= -300$ mV potential the formation of CdS colloidal solution without formation of sediment on the electrode is observed. The optimal conditions for formation of CdS colloidal solution reach at temperature of $60^{\circ}C$, at concentrations ($S_2O_3^{2-}$)= $0,08M$, $Cd(II)=0,1M$, under illumination.

Key words: photo electrodeposition, cadmium sulfide, colloidal solution.