

УДК 541.182

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМАХ.

Н. И. Иванова, Д. С. Руделев, Б. Д. Сумм

(кафедра коллоидной химии)

Исследовано образование наночастиц сульфида кадмия в процессе реакции, протекающей в обратной микроэмульсионной системе, стабилизированной неионогенным ПАВ–Triton X-100. Изучено влияние пересыщения и объема микроэмульсионных капель на размер образующихся частиц сульфида кадмия. Оптическим методом определен размер наночастиц сульфида кадмия, который составляет 22Å. Показано, что устойчивая микроэмульсионная система, содержащая наночастицы сульфида кадмия, образуется при избытке ионов кадмия.

В последние десятилетия резко возрос интерес к наночастицам самой различной природы. Это связано с тем, что частицы таких размеров обладают уникальными свойствами, отличающими их от соответствующей макрофазы [1, 2]. Изучение свойств наночастиц является одной из основных целей нового направления физикохимии наночастиц. Развитие этого направления тесно связано с разработкой простых и доступных методов синтеза, позволяющих получать наночастицы заданного размера с достаточно узким распределением по размерам. Для этих целей в последнее время начинают использоваться дисперсные системы, например пленки Ленгмюра–Блоджетт, цеолиты, полимерные матрицы, везикулы, обратные микроэмульсионные системы (м/э) [3, 4].

Обратные м/э представляют собой термодинамически устойчивые двухфазные системы, состоящие из микрокапель полярной фазы (воды), распределенных в неполярной среде (углеводороде). Для стабилизации таких систем используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы. Поскольку размер капель не превышает обычно 100 нм, они активно участвуют в тепловом броуновском движении, в процессе которого непрерывно сталкиваются, коалесцируют и снова распадаются, т.е. происходит непрерывный обмен веществом, содержащимся в каплях. Это делает возможным проведение химических реакций между веществами, содержащимися в полярной фазе и образующими труднорастворимое соединение [5]. Преимущество такого способа получения наночастиц состоит в относительной простоте, а также возможности одновременного синтеза и стабилизации получаемых частиц. Схема получения частиц в процессе реакции представлена на рис. 1.

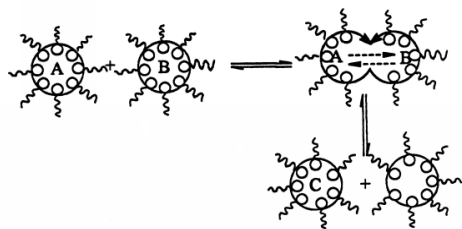


Рис. 1. Схема обмена веществом между каплями м/э с последующим образованием продукта реакции

В данной работе исследовано получение наночастиц сульфида кадмия в м/э системе, стабилизированной неионогенным ПАВ (нПАВ), и влияние объема микроэмульсионных капель и пересыщения на размер образующихся частиц CdS.

Экспериментальная часть

В качестве нПАВ был использован *n*-трет-октилфениловый эфир полиэтиленгликоля – Triton X-100 (TX-100) со средней длиной оксиэтильной цепи, равной 10 (Ferak); в качестве со-ПАВ использовали *n*-гексилловый спирт «х.ч.». Неполярной («масляной») фазой служил циклогексан («для хроматографии»). В качестве полярной фазы использовали воду, водные растворы ацетата кадмия (Cd(Ac)₂ марки «х.ч.», без предварительной очистки) и сульфида натрия, предварительно перекристаллизованного. Все растворы были приготовлены на бидистиллированной воде. Обратные м/э системы получали солюбилизацией воды, водных растворов соответствующих солей в обратной мицеллярной системе, в которой концентрация Tx-100 составляла 0,3 М, а соотношение со-ПАВ/ПАВ – 4,3:1. К определенному объему этого раствора прибавляли по каплям воду или водные растворы соответствующих солей в таком количестве, чтобы соотношение $W = [H_2O]/[ПАВ]$ изменялось в интервале от 7 до 15. Для получения сульфида кадмия смешивали равные объемы м/э идентичного состава, содержащие в водной фазе ионы реагирующих веществ.

Размер микроэмульсионных капель определяли с помощью метода фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС), основанного на измерении коэффициента диффузии частиц путем корреляционного анализа флуктуаций интенсивности рассеянного света. Для системы, состоящей из сферических не взаимодействующих частиц, коэффициент диффузии связан с «гидродинамическим радиусом» R_h частиц уравнением Стокса–Эйнштейна:

$$D = kT/6\pi\eta R_h \quad (1)$$

где k – константа Больцмана, T – температура, η – вязкость растворителя.

Размеры частиц сульфида кадмия, полученных в процессе реакции, определялись спектрофотометрическим методом. Возможность использования подобного метода

обусловлена уникальной особенностью наночастиц – зависимостью оптических свойств от размера частиц. Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников [6, 7] и связано с существованием так называемого квантоворазмерного эффекта [8]. Поскольку в полупроводниках энергия межмолекулярного взаимодействия велика, то при описании электронных свойств макроскопический кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электрон-дырочной пары. Область делокализации такой пары по размеру может во много раз превосходить постоянную кристаллической решетки данного соединения. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с областью делокализации электрон-дырочной пары, влияет на его электронные характеристики. Ярким примером такого влияния являются «голубой сдвиг» спектра поглощения полупроводникового кристалла при уменьшении его размера и появление экситонного пика поглощения [9, 10]. Квантово-механические расчеты позволяют связать пороговую длину волны спектра поглощения, которая рассчитывается как первая производная зависимости оптической плотности от длины волны, с геометрическим размером частиц [4, 11]. Для частиц CdS подобная зависимость представлена на рис. 2 (по данным работы [11]). Таким образом, метод позволяет оценить размер образующихся в процессе реакции частиц непосредственно в исследуемой системе.

Зависимость оптической плотности от длины волны измерялась с помощью спектрофотометра КФК-3 в кюветках $l=1$ см в диапазоне длин волн 320–500 нм. Снимали спектры поглощения для микроэмульсионных систем, содержащих частицы сульфида кадмия, относительно микроэмульсионной системы, содержащей воду. Предварительно было найдено, что микроэмульсионная система, содержащая воду, не поглощает в рабочем диапазоне длин волн. Пороговое значение длины волны спектра поглощения сульфида кадмия соответствует $\lambda_{\text{порог}} = 500$ нм.

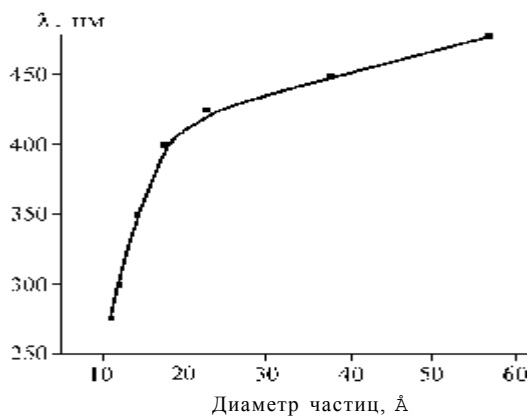


Рис. 2. Зависимость пороговой длины волны спектра поглощения от размера частиц CdS (по данным работы [11])

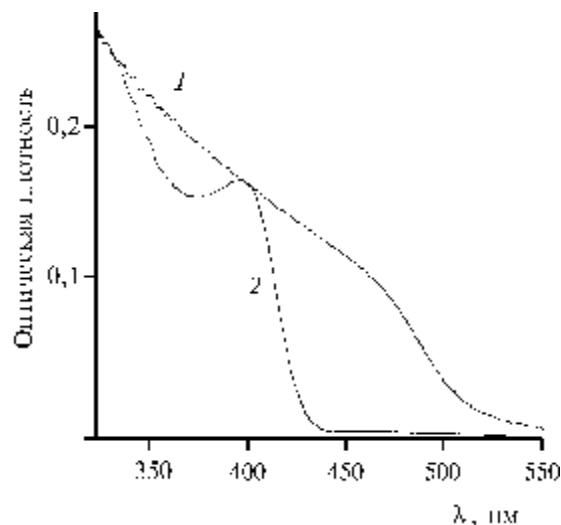


Рис. 3. Спектры поглощения: 1 – золев CdS (размер частиц 90 нм) в воде; 2 – обратной м/э системой, содержащей наночастицы CdS

Обсуждение результатов

Влияние пересыщения на размер частиц образующейся твердой фазы чаще всего изучается при изменении концентрации одного из компонентов. В связи с этим было изучено влияние концентрации водных растворов $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ и Na_2S на размер капель м/э, образующихся при солюбилизации этих растворов обратной мицелярной системой циклогексан – TX-100 – *n*-гексанол.

При постоянном значении $W = 8,1$ изменение концентрации $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ в широком интервале оказывает незначительное влияние на величину гидродинамического радиуса R_h микроэмульсионных капель. Так, при $C = 0,045$ М $R_h = 7,1 \pm 0,6$ нм, а при $C = 0,5$ М $R_h = 8,4 \pm 0,4$ нм. Полученные микроэмульсии характеризуются узким распределением частиц по размерам и устойчивы в исследованном интервале концентраций. Напротив, стабильную систему, содержащую Na_2S в водной фазе, удалось получить только при концентрации $C = 0,04$ М. При увеличении концентрации образующиеся системы характеризуются широким распределением частиц по размерам и малой устойчивостью. Столь разное поведение водных растворов электролитов при солюбилизации может быть связано с различным влиянием ионов на процесс гидратации нПАВ. Из литературных данных [12] следует, что оксиэтильные группы образуют водородные связи с молекулами воды, при этом на одну молекулу воды приходится от 0,5 до 2 оксиэтильных звеньев. Введение хорошо гидратируемых ионов, таких, как S^{2-} и SO_4^{2-} , приводит к уменьшению степени гидратации нПАВ, повышению межфазного натяжения вследствие изменения строения межфазного слоя и уменьшению устойчивости эмульсионной системы [13, 14].

В отличие от анионов многовалентные катионы сами взаимодействуют с нПАВ, образуя с полиоксиэтильными группами соединения типа краун-эфиров [15], и способствуют тем самым уплотнению адсорбционного слоя и снижению межфазного натяжения [13], что способствует повышению устойчивости системы.

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации ионов кадмия на размер частиц CdS и изменение размера частиц во времени $W = 8,1$

Концентрация Cd(Ac) ₂ , М	Диаметр частиц CdS (Å) через промежутки времени после получения		
	1ч	3 сут	7 сут
0,045	19±2	24±3	выпал осадок
0,125	18±2	22±3	Выпал осадок
0,25	18±2	22±3	выпал осадок
0,5	21±3	21±3	21±3

Т а б л и ц а 2

Влияние W на гидродинамический радиус капель м/э и размер частиц CdS

W	R_h (Cd ²⁺), нм	R_h (S ²⁻), нм	R_h (CdS), нм	D (CdS), Å
8,1	8±0,4	12,1±0,5	9,6±0,4	22±3
12,2	8,7±1,0	12,9±0,9	14,0±1,0	22±3
14,7	12,8±1,5	15,1±1,1	14,5±1,3	24±3

С учетом полученных результатов в экспериментах по изучению влияния пересыщения на размер частиц CdS варьировали концентрацию Cd(Ac)₂ в водной фазе, а концентрация Na₂S оставалась постоянной ($C = 0,045$ М).

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что рост пересыщения оказывает более сильное влияние на устойчивость м/э систем, содержащих частицы CdS₂, чем на их размер. Увеличение стабильности систем с высокой концентрацией ионов кадмия может быть связано с образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердая частица/раствор и возникновением электростатической составляющей расклинивающего давления.

При заданной концентрации электролита размер м/э капель регулируется соотношением концентраций

$W = [H_2O]/[ПАВ]$ и в простейшем случае описывается уравнением [16]:

$$W = \frac{1}{V_w} \left(\frac{VR_w^3}{3R_w^2L + 3R_wL^2 + L^3} - F \right), \quad (2)$$

где V – объем, занимаемый неполярным углеводородным радикалом молекулы ПАВ; V_w – объем молекулы воды; F – кажущийся молекулярный объем полярной группы ПАВ.

При изучении влияния параметра W на размер получаемых частиц CdS были использованы м/э системы с концентрациями Cd(Ac)₂ $C = 0,5$ М и Na₂S $C = 0,045$ М.

Полученные экспериментальные результаты (табл. 2) показывают, что в соответствии с уравнением (2) гидродинамический радиус как исходных м/э капель, так и капель, содержащих частицы CdS, увеличивается с ростом W . Размер частиц CdS был определен спектрофотометрически (рис. 3) с использованием градуировочного графика (рис. 2). Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что спектр поглощения м/э системы, содержащей наночастицы CdS, смещается в более коротковолновую часть спектра и четко проявляется экситонный пик поглощения [11]. Следует отметить, что размер частиц CdS оказывается существенно меньшим, чем размер м/э капель, содержащих эти частицы.

Образование частиц CdS, как уже было отмечено, является следствием обмена веществом между двумя м/э каплями, содержащими реагирующие ионы, и последующего протекания химической реакции. Зная гидродинамический радиус м/э капель и размер молекулы Тх-100 (3 нм), можно оценить количество ионов, содержащихся в каплях и участвующих в образовании наночастиц. Подобная оценка показала, что частицы CdS образуются в результате единичного столкновения капель, содержащих ионы Cd²⁺ и S²⁻. Размеры м/э капель, содержащих CdS, а также размеры частиц CdS оставались неизменными при всех исследованных значениях W в течение 7 сут.

Таким образом, в работе показана возможность получения наночастиц CdS в процессе протекания реакции в обратной м/э системе, стабилизированной nПАВ. Установлено, что стабильная м/э система, содержащая наночастицы CdS, образуется при избытке ионов кадмия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
- Помогайло А.Д. // Усп. химии. 2000. **69**. С. 60.
- Wang Y., Herron N. // J.Phys.Chem. 1987. **91**. P.257.
- Pillai V., Kumar P., Hou M.J., Ayub P., Shah D.O. // Adv. Colloid. Interf. Sci. 1995. **55**. P. 241.
- Henglein F. // Chem. Rev. 1989. **89**. P. 1861.
- Mittelman D.M., Schoenlein R.W., Shiang J.J., Colvin V.L.// Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1994. **49**. P. 14435.
- Ролдугин В.И. // Усп. хим. 2000. **69**. С. 899.
- Хайрутдинов Р.Ф. // Коллоид. журн. 1997. **59**. С. 581.
- Pileni M.P. // J. Phys. Chem. 1993. **97**. P. 6961.
- Lippens P.E., Lannoo M. // Phys. Rev. B. 1999. **103**. P. 10935.
- Das S.K., Ganguly B.N. // J. Colloid. Interf. Sci. 1997. **192**. P. 184.
- Kahlweit M., Strey R., Schomdcker R., Haase D. // Langmuir. 1989. **5**. P. 305.
- Firman P., Haase D., Jen I., Kahlweit M., Strey R. // Langmuir. 1985. **1**. P. 718.
- Плетнев М.Ю. // Коллоид. журн. 1987. **49**. С. 184.
- Oakenfull D. // J. C. S. Farad. I. 1980. **76**. P. 1875.