

*Д.А. Давыдов, Н.М. Унжакова, В.П. Смагин***Синтез и свойства сульфида кадмия
в малополярных органических средах***D.A. Davydov, N.M. Unzhakova, V.P. Smagin***Synthesis and Properties of Cadmium Sulfide
in Low-Polar Organic Media**

Сульфид кадмия синтезирован в среде этилацетата и метилметакрилата взаимодействием трифторацетата кадмия с тиацетамидом при нагревании. На начальной стадии синтеза образовывались коллоидные растворы желто-зеленого цвета. При эквимоларных концентрациях реагентов устойчивость коллоидных растворов была достаточной для проведения термической полимеризации метилметакрилата в блоке в присутствии перекиси бензоила. Получены оптически прозрачные полиакрилатные композиции, содержащие сульфид кадмия, закрепленный в полимерной матрице. В электронных спектрах жидких и твердых растворов зарегистрирована спектральная полоса поглощения наночастиц сульфида кадмия. Отверждение растворов существенно не влияет на положение полосы поглощения в спектре. Сульфид кадмия выделен из растворов и исследован химическими методами, а также методами электронной и рентгеновской спектроскопии. Он представляет собой аморфное образование с зарождающейся политипной кристаллической структурой.

Ключевые слова: коллоидные растворы, полупроводниковые квантовые точки, сульфид кадмия, малополярные органические среды, этилацетат, метилметакрилат, модифицированный полиметилметакрилат.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.1-31

В настоящее время наблюдается значительное увеличение интереса исследователей к композиционным материалам, содержащим неорганические полупроводники и элементные металлы [1–5]. Это связано со спектрально-люминесцентными, электрическими и магнитными свойствами, которые они проявляют в наноразмерном состоянии, в частности, образуя квантовые точки (КТ) [6]. Наноразмерные модификаторы синтезируют физическими и химическими методами. Их вводят в различные матрицы, в частности в полимерные [1; 4; 7, с. 170; 8, с. 21]. В качестве наноразмерных полупроводниковых модификаторов полимеров используется сульфид кадмия [9, с. 315; 10, с. 1295; 11, с. 916]. Методом коллоидного синтеза КТ можно получить непосредственно в среде оптически прозрачных мономеров, олигомеров или полимеров. Отверждение

Cadmium sulfide has been synthesized at heating in the medium of ethyl acetate and methyl methacrylate by interaction of cadmium trifluoroacetate with thioacetamide. At the initial stage of the synthesis colloid solutions of yellow-green color have formed. At equimolar concentrations of reactants colloid solutions stability has been sufficient for bulk methylmethacrylate thermal polymerization in the presence of benzoyl peroxide. Optically transparent polycrylate compounds containing cadmium sulfide fixed in a polymer matrix have been obtained. In electronic spectra of liquid and solid solutions spectral absorption band of CdS nanoparticles has been registered. Curing of the solutions does not significantly affect the location of absorption band in spectrum. Cadmium sulfide has been educed from the solutions and analyzed by chemical methods along with methods of electron and X-ray spectroscopy. It is an amorphous compound with an incipient polytype crystal structure.

Key words: colloidal solutions, semiconductor quantum dots, cadmium sulfide, low-polar organic media, ethyl acetate, methyl methacrylate, modified polymethylmethacrylate.

таких составов полимеризацией мономеров приводит к образованию стеклообразных, оптически прозрачных полимерных композиций [12; 13]. Существенными проблемами синтеза композиций являются обеспечение стабильности коллоидных растворов до достижения стеклообразного состояния, получение частиц модификатора заданного размера с малой дисперсностью и предсказуемой структурой и т.д. Некоторые из указанных проблем можно решить соответствующим выбором прекурсоров и условий синтеза.

Цель работы заключалась в выборе условий и определении состава продуктов взаимодействия трифторацетата кадмия с тиацетамидом в среде этилацетата и метилметакрилата, а также в получении оптически прозрачных композиций на основе полиметилметакрилата, содержащих сульфид кадмия.

Метилметакрилат является мономером оптически прозрачного полиметилметакрилата. Этилацетат использован для проведения предварительного эксперимента, а также для получения коллоидных растворов, которые при необходимости могут быть перенесены в метилметакрилат. Трифторацетат кадмия хорошо растворяется в малополярных органических растворителях. Он обеспечивает доставку необходимого количества кадмия (II) в реакционную среду [12]. Трифторацетат кадмия синтезирован взаимодействием оксида кадмия с трифторуксусной кислотой в водной среде с последующим выделением кристаллической соли. Соль идентифицирована методами химического анализа и ИК-спектроскопии. Тиацетамид (реактивный, ч.д.а.) является источником серы. Его использование, в отличие от газообразного сероводорода и не растворимого в органических растворителях сульфида натрия, позволяет контролировать количество вводимой в раствор серы. Реакция между трифторацетатом кадмия и тиацетамидом проведена в растворе при нагревании. Полиметилметакрилат и композиции на его основе получены полимеризацией метилметакрилата в блоке в присутствии перекиси бензоила.

ИК-спектры веществ зарегистрированы на Фурье-спектрометре «Infracum FT 801» в диапазоне 4000–400 см^{-1} . Электронные спектры поглощения растворов записаны на спектрофотометре «Specord UV VIS» в диапазоне 200–800 нм. Рентгенограммы продуктов зарегистрированы на установке ДРОН-2 в диапазоне 0–100°, K_{α} -Co-излучение, скорость вращения образца 1 град/мин.

Результаты и их обсуждение. Для проведения синтеза приготовлены растворы трифторацетата кад-

мия и тиацетамида с концентрацией каждого из веществ до 1×10^{-2} моль/л. Исходные растворы бесцветны. Смеси, полученные введением растворов тиацетамида в растворы трифторацетата кадмия, сохраняли однородность и оптическую прозрачность. При нагревании они постепенно приобретали характерную для коллоидных растворов сульфида кадмия желто-зеленую окраску. Устойчивость образовавшихся коллоидных растворов изменялась от нескольких минут до нескольких суток в зависимости от концентрации и концентрационных соотношений исходных веществ. Наибольшей устойчивостью характеризовались растворы с концентрацией исходных веществ в пределах до 5×10^{-3} моль/л при их эквимольном соотношении. При больших концентрациях реагентов коллоидные растворы разрушались в течение нескольких минут с образованием твердой фазы. Жидкая фаза при этом становилась бесцветной.

В дальнейшем коллоидные растворы разрушены нагреванием. Выделена твердая фаза. Она представляет собой желто-зеленую аморфную массу с вкраплениями оранжевого. Выделенные из раствора продукты не растворялись в толуоле и бензоле даже при нагревании. Это указывает на отсутствие в их составе элементной серы. Сульфид кадмия идентифицирован химическими реакциями, в частности с азотной кислотой и $K[BiI_4]$ [14, с. 33].

Зарегистрированы рентгенограммы трифторацетата кадмия и тиацетамида (рис. 1 и 2), а также продукта их взаимодействия, выделенного из этилацетата (рис. 3). Рентгенограммы кристаллических модификаций сульфида кадмия приведены на рисунке 4 [15].

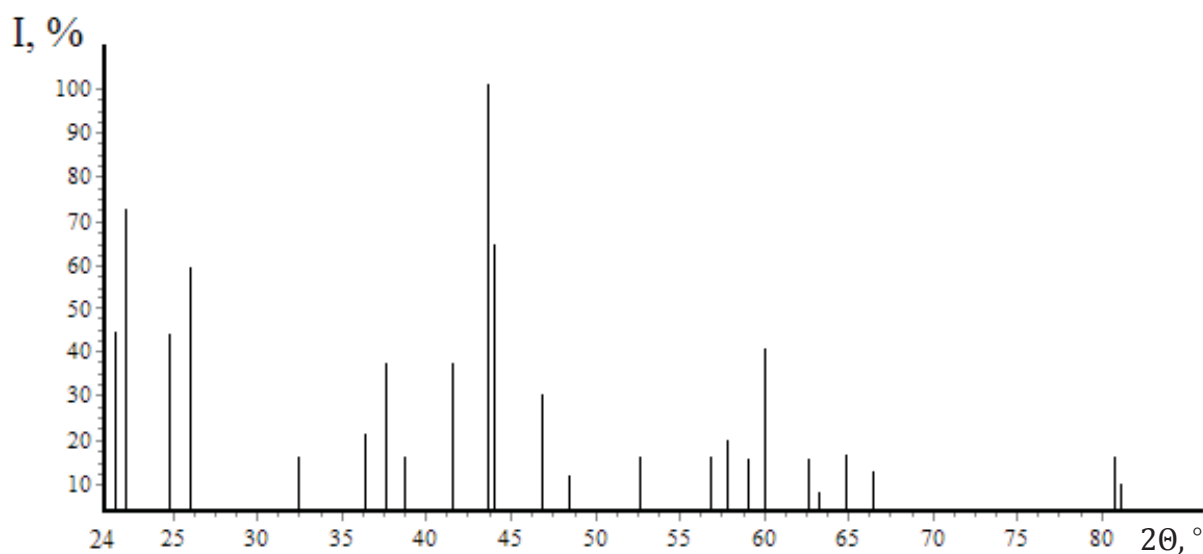


Рис. 1. Рентгенограмма трифторацетата кадмия (ДРОН 2, K_{α} Co, 1 °/мин)

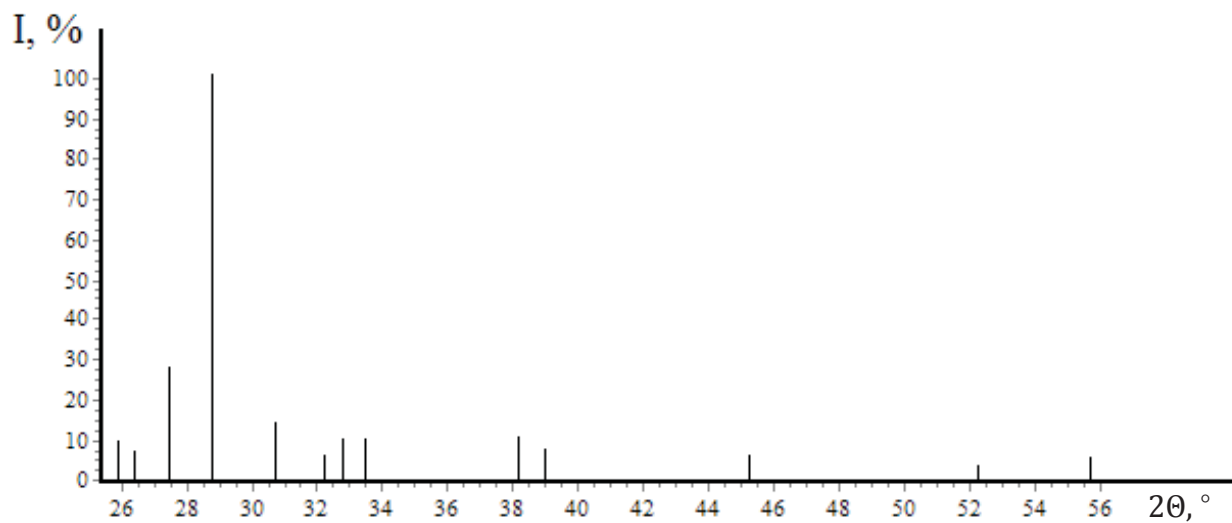


Рис. 2. Рентгенограмма тиацетамида (ДРОН 2, K_{α} Co, 1 °/мин)

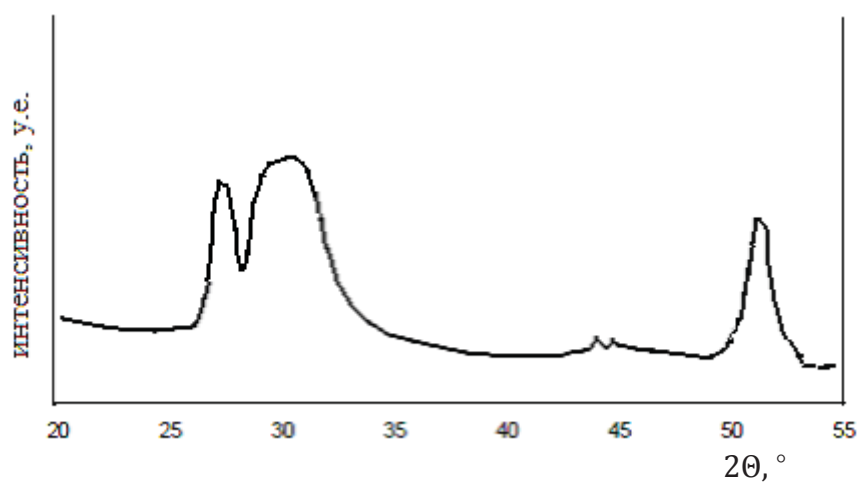


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы продуктов взаимодействия трифторацетата кадмия с тиацетамидом (ДРОН 2, K_{α} Co, 1 °/мин)

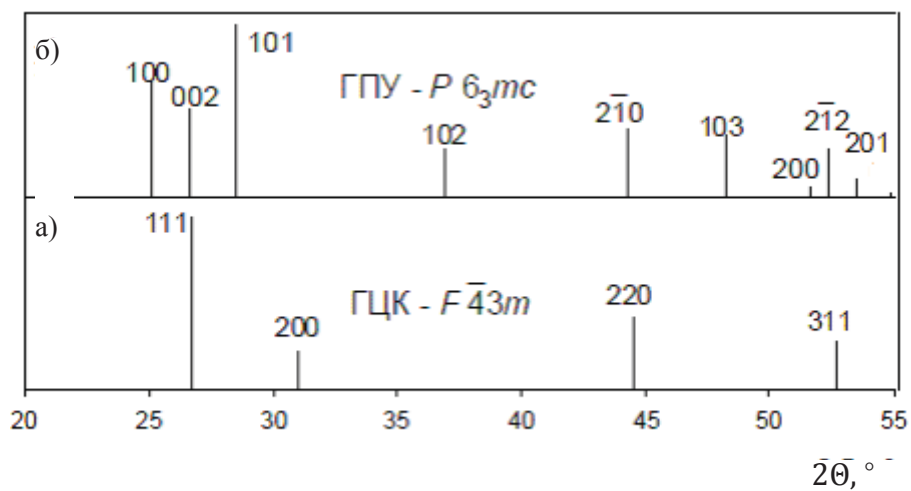


Рис. 4. Рентгенограммы сульфида кадмия: а) структуры сфалерита ВЗ; б) структуры вюрцита В4 [15]

Анализ рентгенограмм проведен с учетом литературных данных [15; 16]. В рентгенограмме продукта взаимодействия трифторацетата кадмия и тиацетамида наблюдались неинтенсивные уширенные сигналы в области $28-31^\circ$ (2θ) и $51-53^\circ$ (2θ), близкие по виду и положению к приведенным в работе [15]. Уширение сигналов связано с аморфным состоянием продукта, а их расположение при больших углах — с зарождающейся кристаллической структурой. Исходя из вида рентгенограммы и данных [15] можно предположить, что структура частиц сульфида кадмия является неупорядоченной политипной с преобладанием доли вюрцита.

Коллоидные растворы сульфида кадмия, приготовленные на основе метилметакрилата, переведены в стеклообразное состояние радикальной полимеризацией метилметакрилата в блоке в присутствии перекиси бензоила при температуре $60-70^\circ\text{C}$. Полимеризация проведена в разъемных стеклянных кюветах. Получены оптически прозрачные полимерные образцы, имеющие желто-зеленую окраску исходного раствора.

В УФ-спектрах растворов трифторацетата кадмия зарегистрирована полоса поглощения с максимумом в области 260 нм (рис. 5, кр. 1). Появление этой полосы поглощения связано с карбоксильной группой анионов. В спектрах растворов тиацетамида зарегистрирована полоса поглощения с максимумом в области 270 нм. Молярный коэффициент поглощения данной полосы больше $3 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Ее появление связано с сульфоксидной группой тиацетамида (рис. 5, кр. 2). В спектре метилметакрилата, содержащего смесь веществ концентрацией $2,5 \cdot 10^3 \text{ моль/л}$ каждого, зарегистрированном после нагревания относительно метилметакрилата (рис. 5, кр. 3), а также в спектрах полимерных образцов, зарегистрированных относительно полиметилметакрилата (рис. 5, кр. 4), наблюдалась достаточно широкая полоса поглощения с максимумом в области 410 нм.

Исходя из данных [13] она отнесена к поглощению наноразмерных частиц сульфида кадмия. Значительная ширина полосы указывает на большую дисперсность частиц в растворе.

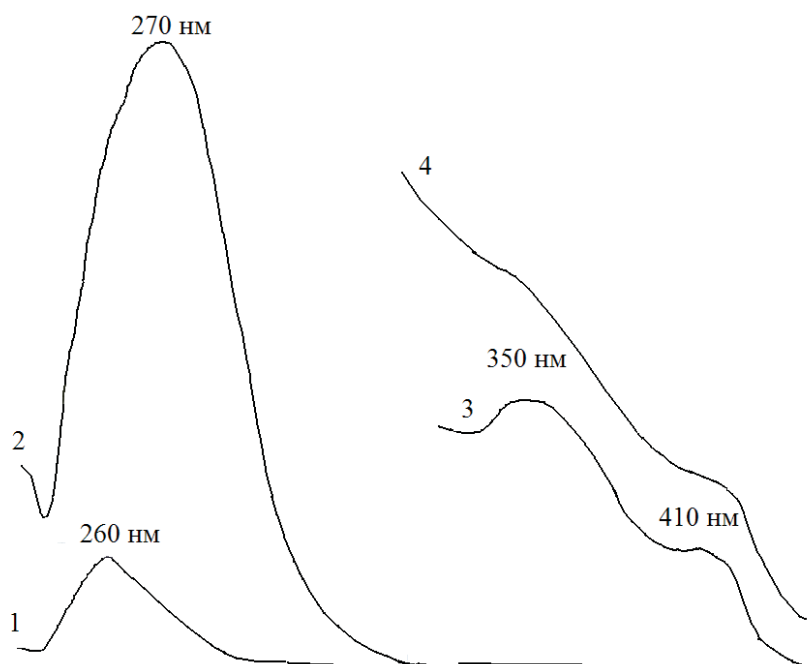


Рис. 5. Фрагменты спектральных кривых: 1 — раствор трифторацетата кадмия в этилацетате относительно этилацетата; 2 — раствор тиацетамида в этилацетате относительно этилацетата; 3 — коллоидный раствор CdS в этилацетате относительно раствора тиацетамида в этилацетате; 4 — ПММА, модифицированный CdS

Таким образом, в среде метилметакрилата и этилацетата синтезирован сульфид кадмия, который представляет собой аморфное образование с зарождающейся политипной кристаллической структурой. Выбраны условия и получены достаточно устойчивые коллоидные растворы, которые полимеризацией ме-

тилметакрилата в блоке переведены в стеклообразное состояние. Показано, что процесс полимеризации существенного влияния на спектр поглощения сульфида кадмия не оказывает. Базовая прозрачность композиций в видимой области спектра сопоставима с прозрачностью полиметилметакрилата.

Библиографический список

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М., 2000.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства // Успехи химии. — 2005. Т. 74, № 6.
3. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Рос. хим. журнал. — 2008. — Т. LII, № 2.
4. Юрков Г.Ю. Научные основы получения новых композиционных функциональных материалов на основе металлосодержащих наночастиц d-элементов и полимерных матриц (полиэтилена и политетрафторэтилена) и исследование их физических и химических свойств : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Саратов, 2009.
5. Ремпель А.А. Квантовые точки для техники и медицины // Вестник Уральского отделения РАН. — 2010. — № 2.
6. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. — М., 2007.
7. Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Смирнова Л.А. и др. Получение наночастиц золота в твердой полимерной матрице полиметилметакрилата при ультрафиолетовом облучении // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер.: Химия. — 2004. — № 1.
8. Ясная М.А., Юрков Г.Ю., Синельников Б.М. и др. Получение наночастиц серебра, стабилизированных на поверхности микросфер полистирола // Неорганические материалы. — 2009. — Т. 45, № 1.
9. Пивен Н.Г., Щербак Л.П., Фейчук П.И. и др. Термостимулированные эффекты синтеза нанокристаллов сульфида кадмия // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2006. — Т. 8, № 4.
10. Пономарева К.Ю., Кособудский И.Д., Третьяченко Е.В., Юрков Г.Ю. Синтез наночастиц CdS в полиэтиленовой матрице // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43, № 11.
11. Кузнецова В.Ю., Макарова А.В., Кособудский И.Д. Наночастицы CdS в полимерных матрицах // Неорганические материалы. — 2011. — Т. 47, № 8.
12. Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов. Патент СССР № 1806152 А3 // Б.И. 1993. № 12.
13. Бирюков А.А. Одностадийный синтез дисперсий и нанокомпозитов CdS/полиакрилат с участием оптического облучения : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2010.
14. Лейтес Е.А., Смагин В.П., Щербакова Л.С. и др. Практикум по аналитической химии : учебное пособие / под ред. Б.И. Петрова. — Барнаул, 2011.
15. Ворох А.С. Неупорядоченная атомная структура наночастиц сульфида кадмия : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Екатеринбург, 2009.
16. Картотека эмпирических справочных стандартов PDF JCPDS.