

СИНТЕЗ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВИ НАНОЧАСТИЦИ ОТ МЕТАЛНИ КСАНТОГЕНАТИ

Господинка Гичева, Нели Минчева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, e_gospodinka@yahoo.com

РЕЗЮМЕ. Наночастици от ZnS са получени от цинков ксантогенат в среда от етилендиамин при стайна температура. Като изходни съединения са използвани два вида ксантогенати – цинков етилов ксантогенат и цинков амилов ксантогенат. Установена е различна реактивоспособност на посочените соли. Ксантогенатният йон и етилендиаминът играят роля на конкурентни лиганди, свързващи се с металния център (Zn^{2+} или Cd^{2+}). Изолираните полупроводникови наночастици от ZnS са охарактеризирани чрез UV-Vis, SEM и XRD анализ. Установени са размера, формата и морфологията на частиците.

METAL XANTHATE PRECURSOR FOR SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES PREPARATION

Gospodinka Gicheva, Neli Mintcheva

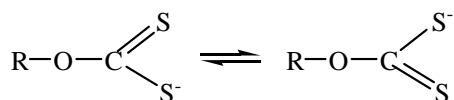
University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Bulgaria, e_gospodinka@yahoo.com

ABSTRACT. Nanoparticles of ZnS were prepared from zinc xanthate in ethylenediamine at room temperature. Two types of xanthates – zinc ethylxanthate and zinc amylxanthate were used and different reactivity was found. Xanthate ion and ethylenediamine are competitive ligands in coordination to the metal center (Zn^{2+} or Cd^{2+}). The ZnS nanoparticles were characterized by UV-Vis, SEM and XRD analysis.

Въведение

Металните ксантогенати са соли на ксантогеновата киселина (ROCSSH) с обща формула, ROCSSM. Органичната група R- може да бъде етилова C_2H_5- , пропилова и изопропилова C_3H_7- , бутилова и изобутилова C_4H_9- , амилова $C_5H_{11}-$, хексилова $C_6H_{13}-$, хептилова $C_7H_{15}-$, октилова $C_8H_{17}-$ и др. С увеличаване на въглеродната верига разтворимостта на ксантогенатите във вода намалява, особено когато дължината на въглеродната верига е с повече от шест въглеродни атома. Разтворимостта също зависи от природата на металния йон – солите на алкалните метали са много добре разтворими във вода и широко се използват при флотацията на сулфидни минерали, тъй като събирателните свойства на ксантогенатите се базират на образуваните малко разтворими ксантогенати на преходните метали (Глембоцкий и др. 1961; Митрофанов 1962; Митрофанов 1967; Хан и др. 1986; Каменов 1988; Минчева и др. 2012; Минчева и др. 2013; Минчева и др. 2014).

Дисоциацията на ксантогенатите води до образуване на метален катион и ксантогенатен анион (ROCSS⁻), чиято структура е плоска, с равни разстояния C-S, поради делокализация на електронната плътност и може да се представи със следните две резонансни структури:



В литературата са известни ксантогенатни комплекси на преходните метали, в които координацията на лиганда се осъществява както чрез S,S-донорните атоми, така и чрез O,S-бидентатно свързване (Singhal, A. Et al. 2007; Rehman, A. et al. 2009)

Ксантогенатни соли на метали са били използвани като прекурсори за получаването на сулфидни наночастици (Han et al, 2009). Освен ксантогенатни йони в литературата са докладвани и други сяра съдържащи лиганди използвани за синтеза на наночастици от един източник – глюкоронова и тиогликолова киселина (Nelwamondo et al., 2012), тиоуреа, тиоацетамид, дитиокарбамат (Onwudiwe et al., 2014) и др.

Големия интерес, който предизвикват полупроводниковите наноразмерни материали се дължи на уникалните оптични и електронни свойства, които притежават. Благодарение на ефекта на т.нар. квантово ограничение, при тях се появяват дискретни електронни нива и те поглъщат (и излъчват) светлина с точно определена дължина на вълната в зависимост от техния размер. Това ги прави много ценни от гледна точка на съвременните технологии (Coe et al., 2002). Най-широко приложение намират като флуоресцентни маркери в биологията и медицината, а също и като активна компонента в слънчеви батерии (фотоволтаици), светоизлъчващи диоди и лазери (Guezzi et al., 2000).

Експериментална част

Материали и апаратура: Всички посочени реактиви са търговски продукти с чистота ч.з.а. и са използвани без допълнително пречистване. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Валерус); $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Теоком); калиев етилов ксантогенат, C_2H_5OCSSK (Acros organics); калиев амилов ксантогенат, $C_5H_{11}OCSSK$ (TCI); етилендиамин; етанол; дестилирана вода.

Приготвяне на изходните метални ксантогенати: *Цинков етилов ксантогенат, $(C_2H_5OCSS)_2Zn$:* В 10 ml дестилирана вода се разтварят 0,7437 g (2,5 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и бавно се прибавят към 30 ml разтвор на калиев етилов ксантогенат (0,8015 g; 5,0 mmol) при непрекъснато разбъркване и стайна температура. Получената бяла утайка престоява 10-12 часа, филтрува се под вакуум, промива се с дестилирана вода и етанол. Суши се на въздуха, при стайна температура.

Цинков амилов ксантогенат, $(C_5H_{11}OCSS)_2Zn$: Приготвят се два разтвора - 0,7437 g (2,5 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 ml дестилирана вода и 1,0119 g; 5,0 mmol калиев амилов ксантогенат в 30 ml дестилирана вода, след което бавно се смесват при непрекъснато разбъркване с магнитна бъркалка. Получената бяла суспензия престоява 10-12 часа, филтрува се под вакуум, промива се с дестилирана вода. Суши се на въздуха, при стайна температура. *Кадмиев етилов ксантогенат, $(C_2H_5OCSS)_2Cd$:* 1,5423 g (5,0 mmol) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ се разтварят в 20 ml дестилирана вода и се добавят към 1,6030 g (10,0 mmol) калиев етилов ксантогенат, разтворен в 60 ml дестилирана вода. Утайката престоява няколко часа, филтрува се под вакуум, промива се с вода и се суши на въздуха.

Синтез на ZnS наночастици: Към 0,2095 g (0,7 mmol) цинков етилов ксантогенат се прибавят 5 ml етилендиамин. Ксантогенатът се разтваря за няколко минути, а след няколко часа започва да се образува фина утайка. Сместа се разбърква на магнитна бъркалка, при стайна температура за 5 дни. След това се прибавят 10 ml дестилирана вода, суспензията се диспергира в ултразвукова вана за 3-5 мин и се центрофугира. Отделената утайка се промива 2кратно с дестилирана вода, два пъти с етанол и се суши на въздуха за 1-2 дни. Пробата се стрива много добре и се анализира.

По аналогичен начин са проведени реакциите с цинков амилов ксантогенат и кадмиев етилов ксантогенат. Ако като прекурсор се използва цинков амилов ксантогенат, конкурентно протичат окислително-редукционни реакции, водещи до образуване на ZnS и комплексообразователни процеси с участието на етилендиамин, който действа като лиганд и лесно образува комплексни съединения с различен състав, $[M(en)_x]^{2+}$, $M=Zn, Cd$, $x=1-3$ (Ma et al. 2005).

При реакцията на кадмиев етилов ксантогенат с етилендиамин при стайна температура не успяхме да изолираме CdS. Съвсем скоро Han et al. публикуваха подобен синтез на наночастици от CdS при особено критични условия – висока температура (160 °C) в автоклав с тефлонови линии (Han et al, 2015). Налагат се специални

изисквания за апаратурата, тъй като етилендиамин е лесно запалим, с температура на запалване 38 °C и температура на кипене 118 °C, той е силно реактивоспособен агент, може да разтваря редица пластмаси, с изключение на политетрафлуороетилена (Teflon).

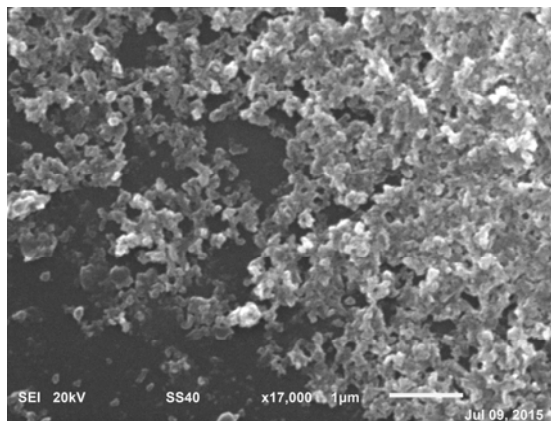
За разлика от кадмиевия ксантогенат, други метални ксантогенати се използват успешно за получаване на наночастици от PbS и Bi_2S_3 при доста по-ниска температура (Sun et al, 2008, Sun et al, 2011). Очевидно образуването на продукта метален сулфид силно зависи от природата на металния йон в съответния ксантогенат, използван като изходно съединение.

Ето защо ние насочихме усилията си към изследване на цинковите ксантогенати като източници на сярата и влиянието на органичната група (R) върху формирането на цинков сулфид.

Резултати и обсъждане

В тази статия представяме получаване на наночастици ZnS от цинков етилов ксантогенат в етилендиамин, действащ като разтворител и като редуктор. Прекурсорът цинков етилов ксантогенат ($(C_2H_5OCSS)_2Zn$) е получен при реакция на $Zn(NO_3)_2$ и калиев етилов ксантогенат (C_2H_5OCSSK) в съотношение 1:2 във водна среда. По аналогичен начин са получени и другите две изходни съединения: цинков амилов ксантогенат ($(C_5H_{11}OCSS)_2Zn$) и кадмиев етилов ксантогенат ($(C_2H_5OCSS)_2Cd$). Наночастиците от ZnS са получени от реакция на $(C_2H_5OCSS)_2Zn$ в етилендиамин, при стайна температура и непрекъснато разбъркване за 5 дни. Към реакционната смес се добавя вода, суспензията се хомогенизира и фината утайка от ZnS се изолира чрез центрофугиране.

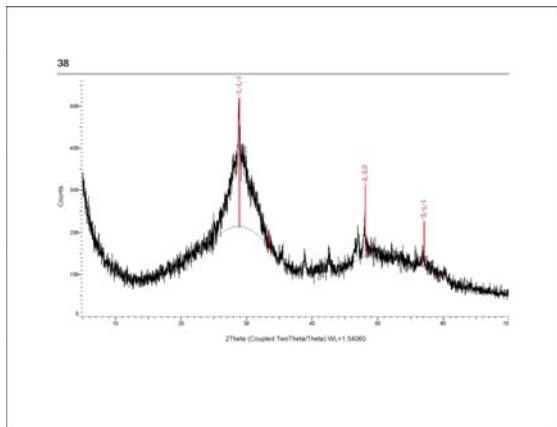
Морфологията на частиците е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (фиг. 1). Частиците имат сферична форма, с приблизителни размери 100-120 nm.



Фиг. 1. Снимка от СЕМ на наночастици от ZnS

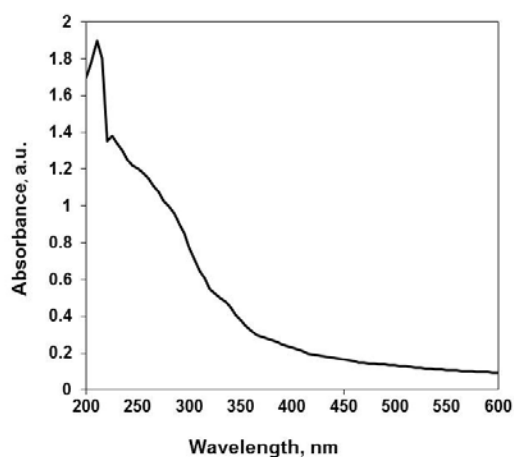
Рентгеновият анализ (XRD) на пробата (Фиг. 2) показва уширени пикове, типични за наночастици, които съответстват на рефлексии от кубичен ZnS ([111], [220], [311]). Средният размер на кристалитите в диаметър изчислен по формулата на Дебай-Шерер е приблизително

$D=4,3$ нм. Нормално е, размерът изчислен по тази формула да се различава от този, получен от СЕМ изображенията, понеже върху полученият резултат оказват влияние много фактори (нехомогенност и несъвършенства в кристалната решетка).



Фиг. 2. Рентгенова дифрактограма на проба на наночастици от ZnS

Полученият наноразмерен ZnS беше охарактеризиран и чрез UV-Vis спектроскопия. От заснетия спектър във водна среда (фиг. 3) се вижда един ясно обособен максимум при 210 нм, който се асоциира с енергията (ширината) на забранената зона на изследвания материал.



Фиг. 3. UV-VIS спектър на водна дисперсия на наночастици от ZnS

Заклучение

Изследвано е приложението на цинков и кадмиев ксантогенати като прекурсори за получаване на наночастици от ZnS и CdS при стайна температура и в среда от етилендиамин. Установено е, че при тези условия само цинковия етилов ксантогенат се превръща напълно в цинков сулфид и той може да бъде полезен източник на

сыра за утаяване на наночастици от цинков сулфид по безопасен и икономичен способ. Получените наночастици са охарактеризирани и е определен техният размер, морфология и оптични свойства.

Благодарност: Авторите благодарят за финансирането по договор МТФ-145/2015 към Минно-геоложкия университет.

Литература

- Глембоцкий, Б. А., В. И. Классен, И. Н. Плаксин. 1961. *Флотация*, М., Госгортехиздат.
- Каменов, И. К. 1988. *Химия на флотационните реагенти*, С.
- Минчева, Н., В. Ковачева-Нинова, Б. Николов. 2012. *Годишник на МГУ*, т. 55, св. II, 158-161.
- Минчева, Н., В. Ковачева-Нинова. 2013. *Годишник на МГУ*, т. 56, св. II, 139-141.
- Минчева, Н., В. Ковачева-Нинова, П. Караиванова. 2014. *Годишник на МГУ*, т. 57, св. II, 147-150.
- Митрофанов, С. И. 1962. *Исследование полезных ископаемых на обогатимость*, М., Государственное научно-техническое издательство литературы по горному делу.
- Митрофанов, С. И. 1967. *Селективная флотация*, М., Недра.
- Хан, Г. А., Л. И. Габриелова, Н. Ц. Влацова. 1986. *Флотационные реагенты и их применение*, М., Недра.
- Сое, S., Woo, W.-K., Bawendi, M.G., Bulovic, V. 2002, *Nature*, 420, 800.
- Guezi, L., Horvath, D., Paszti, Z., Norvath, Z.E., Karacs, A., Peta, G. 2000, *Phys. Chem. B*, 104(14), 3183.
- Han, Q., J. Zhao, L. Wu, J. Zhu, X. Wang. 2015. *Particuology*, 19, 45-52.
- Han, Q., Sun, Y., Wang, X., Chen, L., Lu, L. 2009 *J. Alloys Compd.*, 481, 520-525.
- Ma, G., A. Fischer, R. Nieuwendaal, K. Ramaswamy, S. E. Hayes. 2005. *Inorg. Chim. Acta*, 358, 3165-3173.
- Nelwamondo, S.M.M., Moloto, M., Krause, R.W., Moloto, N. 2012, *Mater. Res. Bull.*, 47, 4392-4397.
- Onwudiwe, D., Mohammed, A.D., Strydom, C.A., Young, D.A., Jordaan, A. 2014. *Superlattices Microstruct.*, 70, 98-108
- Rehman, A., Ali, S., Kociok-Kohn, G., Molloy, K. C. 2009. *J. Mol. Struct.*, 973, 56-60.
- Singhal, A., D. P. Dutta, A. K. Tyagi, Sh. M. Mobin, Pr. Mathur, I. Lieberwirth. 2007. *J. Organomet. Chem.*, 692, 5285-5294.
- Sun, Y., Q. Han, J. Lu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. 2008. *Mater Lett*, 62, 3730-3732.
- Sun, Sh., Q. Han, X. Wu, J. Zhu, X. Wang. 2011. *Mater Lett*, 65, 3344-3347.

Статията е рецензирана от проф. М. Панайотова и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.