

УДК 546.824

ВЛИЯНИЕ ФОСФОНИЕВЫХ КИСЛОТ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

Савчук О.А.¹, Борук С.Д.², Дремлюженко С.Г.², Томашик В.Н.¹, Юрийчук И.Н.²

¹*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, Киев, Украина*

²*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, Черновцы, Украина*
E-mail: chemsevntu@rambler.ru

Показано, что введение в высокодисперсные системы CdTe фосфоросодержащих модификаторов приводит адсорбционному модифицированию поверхности частиц дисперсной фазы. Путем подбора композиций модификаторов и растворителей можно целенаправленно регулировать свойства указанных систем. Полученные результаты могут найти практическое применение при разработке новых композиционных материалов на основе CdTe, повышения эффективности методов синтеза и стабилизации наночастиц аналогичной природы.

Ключевые слова: Теллурид кадмия, высокодисперсная система, адсорбция, агрегативная и седиментационная устойчивость, коэффициент седиментационной устойчивости.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства высокодисперсных и наноразмерных систем обусловили их широкое применение в ряде отраслей науки и техники. При переходе размеров частиц в наномасштаб начинают проявляться квантооразмерные эффекты, не характерные для объемных образцов [1, 2]. Главной проблемой нанохимии остается разработка методов получения монодисперсных систем стабильных в условиях эксплуатации приборов на их основе. Размеры наночастиц и молекул дисперсионной среды имеют приблизительно один порядок, что предопределяет специфику кинетики их химического взаимодействия. Высокая плотность частиц дисперсной фазы полупроводниковых наноразмерных систем, приводит к их агрегации и потере седиментационной устойчивости. Для стабилизации полупроводниковых наносистем при синтезе в качестве стабилизаторов широко применяются тиолы и фосфониевые кислоты. Роль этих веществ, механизм адсорбционного модифицирования поверхности частиц, проходящего во время синтеза высокодисперсных систем, остаются не полностью исследованными [3].

Установлено, что величины адсорбции веществ и структура адсорбционного слоя определяются не только характером взаимодействия адсорбат – адсорбент, но и энергией адгезионного взаимодействия в системе растворитель – адсорбент [4]. Существует возможность повышения монодисперсности коллоидных растворов теллурида кадмия с помощью селективного осаждения, стимулируемого электролитами [5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследований использовали высокодисперсный теллурид кадмия, который получали путем измельчения монокристаллических блоков, выращенных методом Бриджмена. Теллурид кадмия получали из шихты, полученной из навесок исходных компонентов полупроводниковой чистоты (класса N6), взятых в стехиометрических соотношениях. Гранулометрический состав образцов приведен на Рисунке 1.

Размеры частиц находились в диапазоне 40 ÷ 450 нм (максимум 120 ÷ 150 нм). Отбор фракций высокодисперсного теллурида кадмия проводили фракционированием полученного порошка. Для исследований отбирали частицы, размеры которых находились в диапазоне 40 ÷ 150 нм.

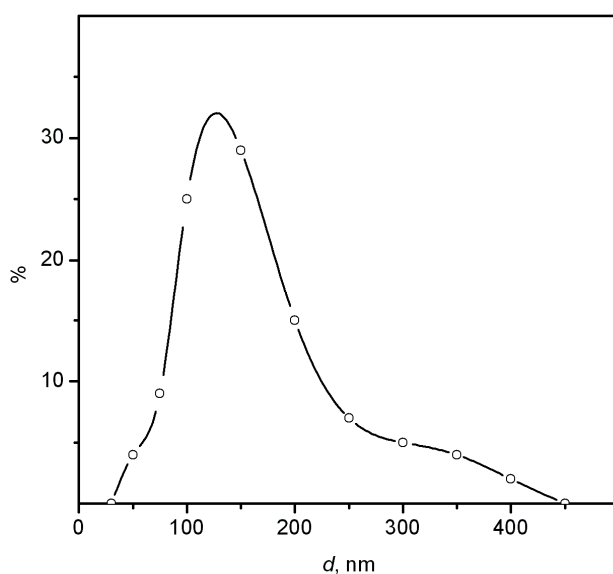


Рис. 1. Гранулометрический состав дисперсного CdTe.

В качестве веществ-модификаторов были выбраны анионактивные, фосфоросодержащие органические соединения, которые широко используются при синтезе наночастиц халькогенидов кадмия, в частности:

- тетрадецилфосфониевая кислота $C_{14}H_{29}-PO(OH)_2$ – (ТДТА); (Alpha Aesar)
- карбоксиэтилфосфониевая кислота $CO(OH)-CH_2-CH_2-PO(OH)_2$ – (СЕРА); (Aldrich)
- триоктилфосфиноксид $[CH_3(CH_2)_7]_3PO$ – (ТОРО); (Aldrich)
- гидроксиэтилидендифосфониевая кислота $C_2H_8O_7P_2$ – (ОЭДФ);
- гидроксиэтилидендифосфониевая кислоты монокалиевая соль $C_2H_7O_7KP_2$ – (ОЭДФК).

Коэффициент седиментационной устойчивости определяли как обратную величину тангенса угла наклона зависимости изменения оптической плотности (ΔD) от концентрации твердой фазы (С). Концентрация твердой фазы задавалась, как

начальное условие эксперимента. Исследования проводили на фотоэлектрическом колориметре КФК-2.

Адсорбцию добавок на поверхности частиц определяли с помощью интерферометра ЛИР-2 по изменением показателя интерференции до и после контакта адсорбента с раствором модификатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для высокодисперсных систем наиболее распространенным методом регулирования седиментационной и агрегативной устойчивости является проведение адсорбционного модифицирования поверхности частиц, которое изменяет ее физико-химические характеристики. Адсорбция модификаторов, как правило, снижает величину поверхностной энергии, что способствует разрушению агрегатов в дисперсных системах, предотвращает возникновение коагуляционных контактов между частицами при их оседании [6].

Величина адсорбции, а также характер взаимодействия в системе адсорбат – адсорбент определяются как химической природой поверхности частиц дисперсной фазы, так и физико-химической природой модификаторов [6]. Вместе с тем, адсорбцию веществ на поверхности частиц дисперсной фазы из двух (и больше) компонентной системы можно рассматривать как конкурирующий процесс фиксации на поверхности раздела фаз молекул растворителя и вещества–модификатора.

Как показали исследование, изотермы адсорбции исследуемых веществ из воды, этанола и 2-пропанола на частицах теллурида кадмия, хорошо описываются уравнением Ленгмюра (рис. 2). Это свидетельствует о том, что формирование адсорбционного слоя на поверхности адсорбента происходит за счет адсорбции индивидуальных молекул исследуемых веществ. Процесс закрепления молекул адсорбата на поверхности адсорбента осуществляется за счет сил Ван-Дер-Ваальса, то есть имеет место физическая адсорбция. Адсорбция носит обратимый характер, что подтверждается опытами по десорбции веществ–модификаторов чистым растворителем. Ход изотерм свидетельствует о мономолекулярном характере адсорбции. Установлено, что величины адсорбции веществ и структура адсорбционного слоя определяются не только характером взаимодействия адсорбат – адсорбент, но и энергией адгезионного взаимодействия в системе растворитель – адсорбент. Адсорбционная способность исследуемых веществ на теллуриде кадмия из разных растворителей разная. Как видно из приведенных данных адсорбционная способность всех веществ расположилась в следующем ряду:

$$A_{\text{(этанол)}} - A_{\text{(вода)}} - A_{\text{(2-пропанол)}}$$

Адсорбция исследуемых веществ имеет максимальные значения при проведении процесса из этилового спирта. Большие значения предельной адсорбции в данном случае обусловлены высокой смачиваемостью поверхности теллурида кадмия этанолом, что облегчает молекулам добавки контакт с поверхностью адсорбента. Формирования насыщенного адсорбционного слоя из этанола происходит при более низких концентрациях, чем из воды или 2-пропанола (рис. 2). Вместе с тем относительно небольшие геометрические размеры молекул этанола, их

высокая подвижность практически не дают им возможности конкурировать с молекулами добавки при формировании адсорбционного слоя. При достижении динамического равновесия в системе проходит процесс обмена: адсорбированная молекула добавки – молекула добавки в растворе.

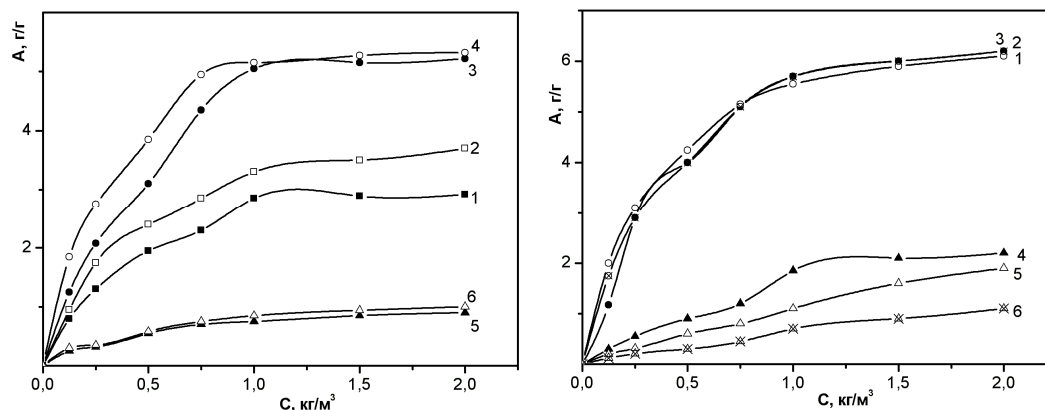


Рис.2. Изотермы адсорбции на поверхности CdTe А – СЕРА: 1 – из воды, 3 – этанола, 5 – 2-пропанола; ОЭДФК: 2 – из воды, 4 – этанола, 6 – 2-пропанола; Б – ТОРО 1 – из этанола, 4 – из 2-пропанола; ТДТА 2 – из этанола, 5 – из 2-пропанола; ОЭДФ 3 – из этанола, 6 – из 2-пропанола

Значение предельной адсорбции при проведении процесса из воды гораздо меньше, что обусловлено гидрофобной поверхностью частиц теллурида кадмия. Плохой контакт дисперсионной среды и поверхности адсорбента создает дополнительные трудности для закрепления молекул модификатора. Вместе с тем молекулы воды не образуют межмолекулярного ассоциата с молекулами модификатора и не конкурируют с ними при формировании адсорбционного слоя. В данных условиях формирование адсорбционного слоя проходит в области низких концентраций, причем при достижении динамического равновесия, как и в случае применения в качестве растворителя этанола, проходит лишь обмен молекулами добавки. То есть формирование адсорбционного слоя, его плотность и другие характеристики определяются энергией дисперсионного взаимодействия в нем между молекулами модификатора.

При применении в качестве дисперсионной среды изопропилового спирта полученные значения предельной адсорбции гораздо меньше, чем из этанола и воды. Вероятно, при формировании адсорбционного слоя из данного растворителя, его молекулы успешно конкурируют с молекулами растворенного вещества, что осложняет формирование насыщенного адсорбционного слоя молекулами модификатора. При достижении динамического равновесия возможен обмен адсорбированных молекул модификатора на молекулы растворителя и наоборот, что существенно изменяет его структуру. Вследствие этого, в области исследуемых концентраций, формирование насыщенного слоя не происходит. Кроме того,

необходимо учитывать возможность образования молекулярных ассоциатов между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя, что также влияет на адсорбцию исследуемых веществ.

Исследования показали, что при проведении модификации поверхности частиц теллурида кадмия большое значение играет природа и свойства растворителя. Растворители, молекулы которых имеют дифильное строение (этиловый и изопропиловый спирты), лучше смачивают поверхность частиц теллурида кадмия, что облегчает фиксацию молекул веществ-стабилизаторов. Вместе с тем увеличение молекулярной массы молекул растворителя и количества функциональных групп в молекуле приводит к тому, что при формировании адсорбционного слоя его молекулы способны успешно конкурировать с модификатором при формировании адсорбционного слоя на поверхности адсорбента. На поверхности раздела фаз при формировании адсорбционного слоя возникает сложное динамическое равновесие. Структура слоя образуется при активном участии молекул растворителя, которые также адсорбируются на поверхности частиц.

Проведенный анализ характеристик дисперсных систем, полученных при использовании в качестве дисперсионной среды воды, этанола и 2-пропанола при отсутствии стабилизаторов показал, что природа растворителя существенно влияет на седиментационную устойчивость частиц дисперсной фазы (рис. 3). Уменьшение диэлектрической проницаемости среды сопровождается снижением седиментационной устойчивости исследуемых систем. По абсолютным значениям коэффициента седиментационной устойчивости системы расположились в следующий ряд:

$$24,5 (2\text{-пропанол}) > 21,7(\text{вода}) > 17,5 (\text{этанол})$$

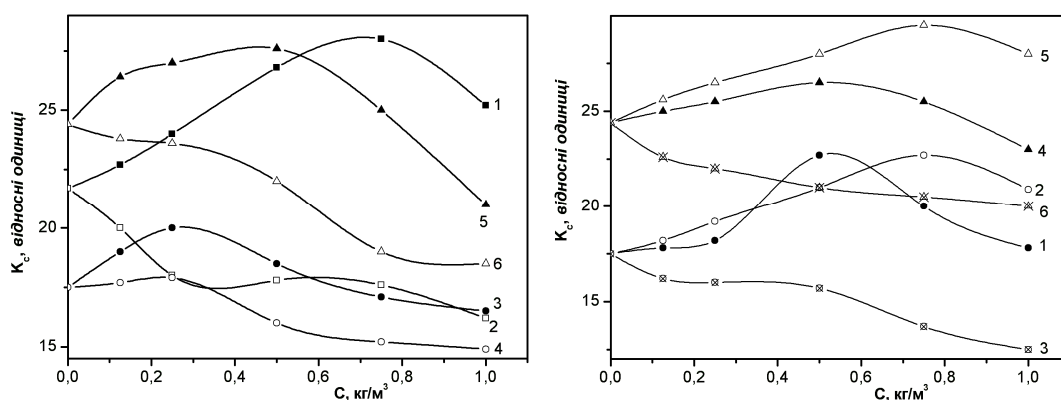


Рис. 3. Зависимость коэффициента седиментационной устойчивости А водных (1,2), этанольных (3,4), 2-пропанольных (5,6) суспензий CdTe от концентрации СЕРА (1,3,5), ОЭДФК (2,4,6); Б этанольных (1,2,3), 2-пропанольных (4,5,6) суспензий CdTe от концентрации ТОРО (1,4), ТДТА (2,5), ОЭДФ (3,6).

Эффективность действия веществ в 2-пропаноле несколько выше, чем в этаноле и воде, что обусловлено образованием межмолекулярных ассоциатов между молекулами растворителя и модификатора. Вероятно, ассоциаты образуются за счет взаимодействия гидроксильной группы молекулы изопропилового спирта и гидроксильных групп, содержащихся в молекулах модификаторов.

В водных и этанольных растворах также может происходить образование ассоциатов, но, учитывая большую подвижность подобные соединения не способны существовать долгое время. Молекулы изопропилового спирта имеют большую молекулярную массу и геометрические размеры, что уменьшает их подвижность, и время существования ассоциата молекула изопропилового спирта – молекула растворенного вещества возрастает.

Таким образом, процессы адсорбции и агрегации дисперсий взаимосвязаны и взаимообусловлены. Оптимальный выбор модификаторов для адсорбционного модифицирования поверхности возможен только при комплексном исследовании процессов адсорбции и агрегативной и седиментационной устойчивости системы.

Модификаторы, меняя физико-химическую природу поверхности частиц дисперсионной фазы и свойства дисперсионной среды, изменяют интенсивность контактных взаимодействий (характер и силу контактов между частицами).

В разведенных высокодисперсных системах, в случае, когда взаимодействие между частицами минимально, изменение седиментационной устойчивости является следствием изменения агрегативной. Агрегация частиц приводит к потере седиментационной устойчивости, дезагрегация – к ее увеличению.

ВЫВОД

Введение в высокодисперсные водные и спиртовые системы теллурида кадмия фосфоросодержащих модификаторов приводит к изменению их характеристик за счет образования на поверхности частиц дисперсионной фазы мономолекулярного адсорбционного слоя. Увеличение молекулярной массы молекул дисперсионной среды приводит к изменению структуры адсорбционного слоя за счет устойчивой фиксации молекул растворителя на поверхности частиц. Путем подбора композиций дисперсионная среда – модификатор можно целенаправленно влиять на устойчивость высокодисперсных систем теллурида кадмия. Полученные результаты могут найти практическое применение при создании новых композиционных материалов на основе полупроводников.

Список литературы

1. Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г.Б. Сергеев // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т.66, №5. – С.22–29.
2. Handbook of Nanostructured materials and Nanotechnology. Ed. H.S. Nalwa. V. 1-5. N.Y. Acad. Press, 1994.
3. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц / Р.Ф. Хайрутдинов // Успехи химии. – 1998. – Т.67, №2. – С.125–139.
4. Влияние природы растворителя на формирование адсорбционного слоя на поверхности высокодисперсного CdTe / С.Д. Борук, С.Г. Дремлюженко, І.М. Юрийчук [и др.] // Нові технології. – 2008. – №2 (20). – С. 222–225.

5. Халавка Ю.Б. Размер-селективное фракционирование коллоидных частиц CdTe, стабилизированных тиолами / Ю.Б. Халавка, П.И. Фейчук, Л.П. Щербак // Научный вестник Черновицкого университета, «Хімія» – 2005. – Вып. 270. – С. 18–24.
6. Шпака А.П. Коллоидно-химические основы нанонауки / А.П. Шпака, З.Р. Ульберг – Киев, «Академпертодика» – 2005 – 466 с.

Савчук О.А. Вплив фосфонієвих кислот на стійкість високодисперсних систем телуриду кадмію / О.А. Савчук, С.Д. Борук, С.Г. Дремлюженко, В.М. Томашик, І.М. Юрійчук // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62), № 4. – С. 294-300.

Показано, що введення у високодисперсні системи CdTe фосфоровмісних модифікаторів приводить адсорбційному модифікуванню поверхні часток дисперсної фази. Шляхом підбору композицій модифікаторів і розчинників можна цілеспрямовано регулювати властивості вказаних систем. Отримані результати можуть знайти практичне застосування при розробці нових композиційних матеріалів на основі CdTe, підвищення ефективності методів синтезу і стабілізації наночасток аналогічної природи.

Ключові слова: Телурид кадмію, високодисперсна система, адсорбція, агрегативна і седиментаційна стійкість, коефіцієнт седиментаційної стійкості.

Savchuk O.A. Influence of acids that contain phosphorus on stability of suspensions of finely dispersed powders cadmium of telluride / O.A. Savchuk, S.D. Boruk, S.G. Dremluzhenko, V.N. Tomashik, I.N. Yuriychuk // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – Vol. 23 (62), No. 4. – P. 294-300.

It is set that introduction to the highly-dispersed systems of telluride cadmium and aerosols of containing phosphorus modifiers in inorganic (water) and organic (ethanol, isopropanol) solvents cause the change of their descriptions due to formation of adsorption layer on-the-spot particles of dispersible phase. The got results can find practical application at development of new composition materials on basis cadmium of telluride and aerosols.

Keywords: cadmium of telluride, aggregative and sedimentation stability, dispersible phase.

Поступила в редакцію 20.11.2010 г.