

14 Полимерные сульфиды CdS, CuS и NiS в матрице поливинилового спирта

© И.Ю. Просанов, Н.В. Булина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 ноября 2013 г.)

Синтезированы сульфиды кадмия, меди, никеля и других элементов в матрице поливинилового спирта. Образцы исследовались методами колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Полученные данные подтверждают образование в поливиниловом спирте сульфида кадмия с полимерной цепочечной структурой. Обсуждается возможность получения аналогичных материалов на основе сульфидов меди и никеля.

1. Введение

Известно, что поливиниловый спирт (ПВС) — $(\text{CH}_2-\text{CHOH})_n$ — образует комплексы с неорганическими соединениями некоторых элементов [1]. В [2] было высказано предположение о возможности синтеза в этих системах цепных неорганических полимеров. В [3] были получены экспериментальные данные, подтверждающие образование в ПВС полимеров оксида цинка и гидроксидов некоторых трехвалентных элементов с цепочечной структурой. Большой практический интерес представляет получение халькогенидов с подобной структурой. Некоторые халькогениды обладают высокой проводимостью металлического типа. В одномерной цепочке атомов возникают дополнительные ограничения возможных процессов рассеяния электронов на фонах по сравнению с объемным и двумерным материалами. Поэтому можно ожидать необычных электрических свойств, таких как сверхпроводимость, у систем, состоящих из проводящих атомных цепочек, слабо взаимодействующих с окружающей их средой. В настоящей работе сделана попытка синтезировать такие материалы в виде полимерных сульфидов в матрице ПВС. Их предполагаемая структура представлена на рис. 1.

Идея синтеза состоит в том, что нерастворимый сульфид получается в твердофазной реакции при обработке полимерной пленки с добавкой растворимого неорганического реагента. Эта пленка представляет гибридный интерполимерный комплекс, в котором ионы металла связаны координационными связями с гидроксильными группами ПВС. Такие связи, а также затрудненность диффузионных процессов в твердом теле должны препятствовать образованию обычной кристаллической фазы сульфида и способствовать наследованию им цепочечной полимерной структуры исходного соединения.

2. Техника эксперимента

В экспериментах использовались ПВС марки 18-88 фирмы BDH Chemicals Ltd, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки „чда“,

$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ „ч“, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ „чда“, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ „ч“ и другие реактивы.

Образцы для исследований готовились в виде пленок толщиной 100–200 μm . Сульфат кадмия добавлялся к 10%, а сульфаты меди и никеля к 2% водному раствору ПВС. Эти составы выливались на фторопластовую подложку и высушивались при комнатной температуре. Количество реагентов подбиралось таким образом, чтобы один атом металла приходился на четыре звена ПВС. Полученные пленки выдерживались в насыщенном этанольном растворе сульфида натрия, промывались в дистиллированной воде и высушивались. Об отсутствии сульфатов судили по исчезновению характерных линий группы SO_4^{2-} в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния (КР) полученных образцов.

Сульфаты были выбраны в качестве исходных реагентов на основании их хорошей растворимости и возможности контроля за их содержанием по характерным линиям сульфат-иона в колебательных спектрах.

Для сравнения мы использовали сульфиды, осажденные из водных растворов соответствующих реагентов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов производился на дифрактометре D8 Advance с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при регистрации одномерным детектором Lynx-Eye. При идентификации фаз использовалась база данных ICDD PDF-2 (2008). Спектры КР получены на Фурье-спектрометре RFS 100/S. Возбуждение производилось с

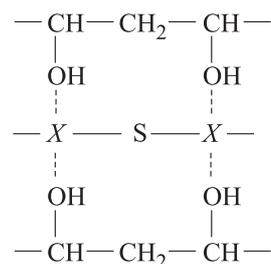


Рис. 1. Предполагаемая структура сульфидов в матрице ПВС. X = Cd, Cu, Ni.

помощью линии 1064 nm Nd : YAG-лазера. Разрешающая способность 4 cm^{-1} . Для контроля образцов использовался также ИК-спектрометр Infracum FT-801.

3. Результаты и их обсуждение

В [3] было установлено, что спектры КР гибридных интерполимерных комплексов имеют характерный вид. В них представлены линии исходного ПВС и одна дополнительная линия в области $100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, обусловленная колебаниями в цепи неорганического полимера. Эту особенность мы использовали для идентификации неорганических цепных полимеров. Исследованные нами материалы можно разделить на две группы. К первой относятся сульфиды цинка, кадмия и марганца в ПВС. Это светлые пленки, которые легко исследовать методом КР. Ко второй группе относятся сульфиды меди, никеля и кобальта в ПВС. Они имеют черный цвет и сильно поглощают излучение использовавшегося нами источника, поэтому нам не удалось зарегистрировать их спектры КР. Это общая проблема, возникающая при изучении проводящих материалов. Об их структуре можно судить по аналогии с данными, полученными для светлых материалов и по результатам РФА.

На рис. 2 представлены спектры КР исходного ПВС и ПВС–CdS. Кроме полос, характерных для ПВС, в последнем наблюдаются две дополнительные линии с максимумами на 300 и 220 cm^{-1} . Первая из них свидетельствует об образовании фазы кристаллического сульфида кадмия, а вторую мы рассматриваем как свидетельство образования полимерного CdS. В спектрах КР ПВС с сульфидами цинка и марганца нам не удалось обнаружить присутствия полимерной фазы сульфида. В них наблюдались только линии, обусловленные кристаллической фазой. Данные РФА также указывают на образование кристаллических фаз в этих материалах.

В спектре КР ПВС–CdS (рис. 2) имеются и другие особенности. По сравнению со спектром КР исходного ПВС в спектрах комплексов ПВС с соединениями некоторых элементов, в частности кадмия, обнаруживаются изменения в области $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, где находится полоса, относящаяся к валентным колебаниям связи C–OH ПВС [4], что свидетельствует об образовании комплексов ПВС с добавками неорганических соединений. Такие изменения, в частности, наблюдались нами в спектре ПВС с сульфатом кадмия — исходного материала для синтеза ПВС–CdS. В спектре ПВС–CdS этих изменений не обнаружено. Это означает, что координационные связи между ПВС и CdS отсутствуют и эта система представляет собой не интерполимерный комплекс, подобный тем, которые описаны в [2], и тем, которые представлены на рис. 1, а скорее, смесь органического и неорганического полимеров. Еще одной особенностью является исчезновение в спектре КР ПВС–CdS линий 1730 и 630 cm^{-1} исходного ПВС.

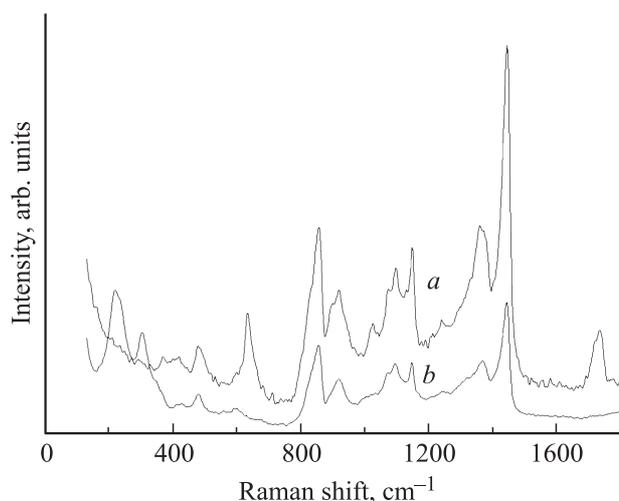


Рис. 2. Спектры КР исходного ПВС (a) и ПВС–CdS (b).

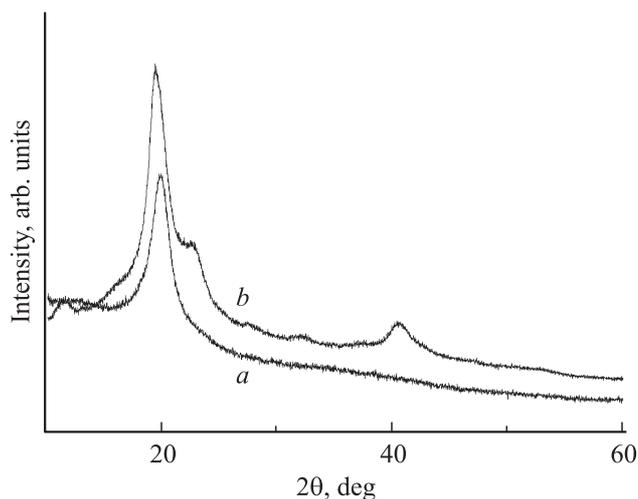


Рис. 3. Дифрактограммы ПВС–NiS (a) и исходного ПВС (b).

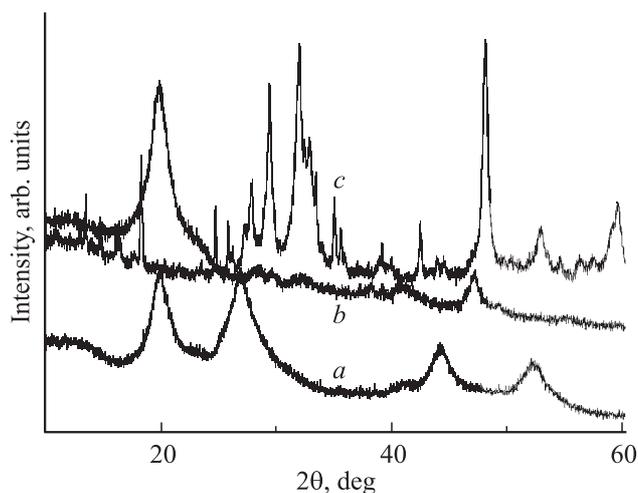


Рис. 4. Дифрактограммы ПВС–CdS (a), ПВС–CuS (b) и образца сравнения CuS (c).

Первая из них обусловлена наличием в ПВС ацетатных групп, отщепляющихся в процессе обработки.

На рис. 3 и 4 представлены дифрактограммы исходного ПВС, ПВС–CdS, ПВС–CuS, образца сравнения CuS и ПВС–NiS. На последней из них не наблюдается узких дифракционных линий, характерных для кристаллической фазы. Аморфным является и образец сравнения — NiS. На дифрактограмме ПВС–CuS (рис. 4) присутствует одна слабая уширенная линия кристаллического сульфида меди. На дифрактограмме ПВС–CdS присутствуют широкие линии, соответствующие наноразмерным (~ 5 nm) частицам CdS. На дифрактограмме ПВС–CoS наблюдались узкие дифракционные линии, соответствующие линиям образца сравнения CoS. По аналогии с ПВС–CdS можно полагать, что в ПВС–NiS и ПВС–CuS наряду с обычной объемной фазой могут образовываться аморфные неорганические полимерные сульфиды с цепочечным строением.

4. Заключение

Полученные данные подтверждают возможность синтеза полимерных сульфидов с цепочечным строением. Такие материалы представляются перспективными в качестве основы для создания электронных приборов.

Список литературы

- [1] С.Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1. Изд-во АН СССР, М.-Л. (1960). 552 с.
- [2] И.Ю. Просанов, Н.В. Булина, Ю.А. Чесалов. ФТТ **54**, 8, 1591 (2012).
- [3] И.Ю. Просанов, Н.В. Булина, К.Б. Герасимов. ФТТ **55**, 10, 2016 (2013).
- [4] А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Справочник. Физматлит, М. (2001). 656 с.