

Получение нанокристаллов соединений цинка электролитическим способом, используя различные электролиты

© Н.Б. Данилевская,¹ А.В. Лисица,¹ Н.В. Мороз,² Б.Д. Нечипорук,¹ Н.Е. Новоселецкий,¹ Б.П. Рудык^{2†}

¹Ровенский государственный гуманитарный университет,
33000 Ровно, Украина

²Национальный университет водного хозяйства и природопользования,
33028 Ровно, Украина

† e-mail: rexismundi@gmail.com

(Поступило в Редакцию 11 июля 2017 г.)

Представлены результаты исследования влияния состава электролита на процесс синтеза нанокристаллических порошков соединений цинка, полученных электролитическим методом. Показано, что при использовании электролита комнатной температуры, приготовленного растворением $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, получается смесь сульфида цинка и гидроцинкита. При приготовлении электролита с использованием Na_2SO_3 или $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ получается смесь оксида цинка и гидроцинкита или смесь сульфида цинка и гидроцинкита. Определены размеры соответствующих нанокристаллов. Установлено разложение гидроцинкита на оксид цинка, воду и углекислый газ в интервале температур 200–250°C.

DOI: 10.21883/JTF.2018.03.45601.2426

Введение

Оксид цинка — прямозонный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны 3.37 eV и высокой энергией связи экситона ~ 60 meV, что делает его перспективным материалом для создания различных оптоэлектронных устройств. Кроме того, ZnO имеет низкую стоимость, биологическую совместимость и высокую экологичность, вследствие чего находит практическое применение в полупроводниковой промышленности, медицине, химической технологии, косметике и фармакологии. Разнообразие путей получения, морфологии и размерности исследованных соединений открывает новые перспективы их применения в экологии, биотехнологии и биомедицине. Оксид цинка используют при изготовлении элементов солнечных батарей, светоизлучающих диодов видимого и ультрафиолетового излучения, прозрачных тонкопленочных транзисторов, пьезоэлектрических приборов, биосенсоров и различных датчиков. В последнее время интерес к ZnO значительно возрос в связи с возможностью его синтеза в наноструктурном виде [1–4]. Электролюминофоры на основе сульфида цинка с добавками таких активаторов, как Al, Cl и V, имеют коммерчески желаемые яркостные и цветные характеристики. Этот класс электролюминофоров может создавать синее, зеленое или желто-оранжевое свечение [5].

Для получения нанокристаллов соединений цинка используют различные методы, в том числе: золь-гель осаждение, металлоорганическое осаждение с газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия, магнетронный, термический методы лазерной абляции в жидкости, гидротермальный, химический, электролитический [6–9]. Описанные методы имеют свои преимущества и недостатки. Электрохимический, электролитический методы

не нуждаются в сложной аппаратуре, высоких температурах и давлениях, дефицитных химических реактивах. Для их реализации можно применять различные источники тока: постоянного, переменного или переменного, наложенного на постоянный ток. Используя данные методы синтеза, один или два электрода изготавливают с металла, соединения которого необходимо получить, а остальные химические элементы могут входить в состав электролита. В случае оксидов и гидроксидов металла электролит, раствор соли в воде, обеспечивает его проводимость [10,11].

Цель работы — исследовать зависимость физических свойств полученных нанокристаллов соединений цинка электролитическим способом от состава и температуры электролита для выбора оптимальных режимов синтеза.

Методика эксперимента

Нанокристаллические порошки соединений цинка получены в стеклянном электролизере с цилиндрическими цинковыми электродами. В качестве электролита использовались растворы тиосульфата натрия (кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), сульфита натрия (Na_2SO_3) и натрия сернистого 9-водного ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде. Питание электролизера осуществлялось от регулируемого стабилизированного источника постоянного тока. Плотность тока в экспериментах составляла $1.3 \cdot 10^{-2}$ А/см². Температура электролита изменялась в пределах от комнатной до 100°C. Длительность синтеза составляла 3 h. Для равномерного растворения цинковых электродов использовался реверс направления тока каждые 30 min. После окончания синтеза полученные образцы фильтровались с помощью бумажного фильтра, промывались пятикратным объемом

дистиллированной воды и высушивались при комнатной температуре.

Рентгеновские исследования выполнены при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-4 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Сканирование производилось при фокусировке по Брэггу–Брентано (θ – 2θ). Анодное напряжение, ток, шаг сканирования дифрактограммы и время экспозиции составляли 41 kV, 21 mA, 0.05° и 5 s соответственно.

Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) сплавов записаны на приборе Н307-1 ХУ с использованием хромель-алюмелевых термопар. Термопары были предварительно откалиброваны по точкам плавления In (429 K), Sn (505 K), Cd (594 K), Te (723 K), Sb (904 K), NaCl (1074 K), Ge (1209 K), Ag (1236 K), Cu (1357 K) [12]. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла $5\text{--}6^\circ\text{C}/\text{min}$. Погрешности значений температур структурных изменений сплавов не превышали $\pm 3^\circ\text{C}$. ДТА выполнен как на воздухе, так и в вакуумированных до остаточного давления ~ 1 Pa ампулах из кварцевого стекла.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны экспериментальные дифрактограммы образцов, полученных электролитическим способом при комнатной температуре. Электролит был приготовлен растворением в дистиллированной воде следующих солей: *a* — тиосульфата натрия (кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); *b* — сульфита натрия (Na_2SO_3); *c* — натрия сернистого 9-водного ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Концентрации электролитов рассчитывали таким образом, чтобы весовое содержание серы у всех было одинаковым.

Экспериментальные дифрактограммы были описаны функцией Гаусса и получены характеристики рентгеновских рефлексов: угловое положение 2θ , полуширина β (ширина на половине высоты рефлекса), интегральная

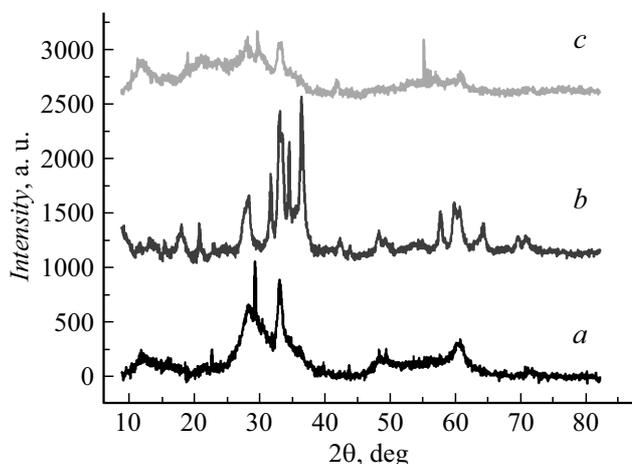


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в электролитах: *a* — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; *b* — Na_2SO_3 ; *c* — $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

интенсивность I . В случае электролита, содержащего тиосульфат натрия (рис. 1, *a*), регистрируются рефлексы с угловым положением 2θ : 28.4° , 47.9° и 55.2° , которые индексируются как (111), (220) и (311) кубической сингонии сульфида цинка соответственно. Значительная полуширина рефлексов свидетельствует о малых размерах частиц. Кроме того, на дифрактограмме присутствуют интенсивные рефлексы с угловым положением 12.8° , 29.4° , 33.0° , 59.4° . Анализ литературных источников [13,14] показал, что данные рефлексы характерны для гидроцинкита — $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$.

При использовании электролита, содержащего сульфит натрия (рис. 1, *b*), регистрируются интенсивные рефлексы с угловым положением 2θ : 31.8° , 34.5° , 36.4° , 47.6° , 56.7° и 62.8° , которые индексируются как (100), (002), (101), (102), (110), (103) гексагональной сингонии оксида цинка соответственно. Кроме того, на дифрактограмме присутствуют рефлексы гидроцинкита, интенсивность которых значительно выше по сравнению с рис. 1, *a*.

Из анализа рис. 1, *c* можно сделать вывод, что в случае использования электролита с $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ присутствуют рефлексы, характерные для сульфида цинка (2θ : 28.0° , 47.6° и 55.1°) и гидроцинкита (2θ : 12.5° , 29.6° , 33.1° и 59.7°). По сравнению с дифрактограммой рис. 1, *a* интенсивность рефлексов сульфида цинка меньше, а гидроцинкита выше.

Для оценки размера нанокристаллов была использованная формула Дебая–Шеррера [15]:

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, β — полуширина рефлекса (ширина на половине высоты) и θ — угловое положение рефлекса.

Физическое значение полуширины определяли по формуле

$$\beta = (\beta_1^2 - \beta_2^2)^{1/2}, \quad (2)$$

где β_1 — экспериментальное значение полуширины, определенное при описании рефлекса функцией Гаусса, β_2 — инструментальное значение полуширины, которое определялось при анализе дифрактограмм эталонных порошков кремния и Al_2O_3 , полученных при одинаковых условиях. В случае использования нескольких рефлексов определялись средние значения. Для определения размера нанокристаллов ZnS (электролит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) использовались рефлексы с индексами Миллера (111), (220) и (311); ZnO (электролит Na_2SO_3) — (100), (002), (101), (102), (110), (103). Для определения размера нанокристаллов гидроцинкита были использованы рефлексы с индексом Миллера (200) или (020), а для ZnS (электролит $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) — рефлекс (111). Полученные размеры нанокристаллов представлены в таблице.

Подобные результаты были получены авторами работы [16] при получении нанокристаллов оксида цинка

Размеры нанокристаллов

№ п/п	Электролит	(ZnS) <i>D</i> , nm	ZnO <i>D</i> nm	(Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆) <i>D</i> , nm
1.	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	1.8	—	2.3
2.	Na ₂ SO ₃	—	25.1	5.6
3.	Na ₂ S · 9H ₂ O	1.6	—	2.3

электролитическим способом с использованием раствора NaCl в качестве электролита. На рентгеновских дифрактограммах присутствовали рефлексы оксида цинка и гидроцинкита, причем интенсивность рефлексов гидроцинкита увеличивалась при уменьшении температуры электролита и увеличении концентрации NaCl, что свидетельствует об увеличении содержания гидроцинкита. Размеры гидроцинкита, определенные с использованием формулы Дебая–Шеррера, при изменении условий синтеза изменялись в пределах 4–13 nm, а оксида цинка — 13.2–31.5 nm.

Использование формулы Дебая–Шеррера предполагает, что полуширина зависит от размера частиц, которая увеличивается с уменьшением размера. Но известно, что на значение полуширины также влияют механические напряжения, которые возникают за счет дефектов кристаллической структуры, поскольку значительное количество атомов в случае нанокристаллов находится на их поверхности. Поэтому для разделения вкладов размерного эффекта и механических напряжений был использован метод Вильямсона–Холла [15]. Здесь полуширина рентгеновского рефлекса описывается выражением

$$\beta = 0.89\lambda / (D \cos \theta) + 4\epsilon \operatorname{tg} \theta, \quad (3)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, ϵ — относительное удлинение. Либо

$$\beta \cos \theta = 0.89\lambda / D + 4\epsilon \sin \theta. \quad (4)$$

Для упругих деформаций за законом Гука механическое напряжение равно

$$\sigma = E\epsilon, \quad (5)$$

где E — модуль Юнга. Определив относительное удлинение и подставив в (4), получим

$$\beta \cos \theta = 0.89\lambda / D + (4\sigma \sin \theta) / E. \quad (6)$$

В системе координат $4 \sin \theta / E$, $\beta \cos \theta$ зависимость (6) является линейной функцией, анализируя которую, можно определить размер нанокристаллов D и действующее механическое напряжение σ . Для монокристаллов модуль Юнга будет зависеть от направления внутри монокристалла и типа кристаллической системы [17], эта зависимость описывается уравнениями (7) и (8) для

кубической и гексагональной систем соответственно

$$E^{-1} = s_{11} - (2s_{11} - 2s_{12} - s_{44})(h^2k^2 + k^2l^2 - l^2h^2) / (h^2k^2 + k^2l^2 - l^2h^2)^2, \quad (7)$$

$$E^{-1} = [(h^2 + k^2 - hk)a^4s_{11} + l^4c^4s_{33} + (h^2 + k^2 - hk)l^2a^2c^2(s_{44} + 2s_{13})] / [(h^2 + k^2 - hk)a^2 + l^2c^2]^2, \quad (8)$$

где s_{11} , s_{12} , s_{13} , s_{33} , s_{44} — коэффициенты упругой податливости, a и c — параметры кристаллической решетки, hkl — индексы Миллера. Используя известные коэффициенты упругой податливости и параметры кристаллической решетки для сульфида и оксида цинка [18], а также индексы рефлексов, которые зарегистрированы на дифрактограммах, мы предварительно рассчитали значения модуля Юнга в зависимости от направления внутри монокристалла.

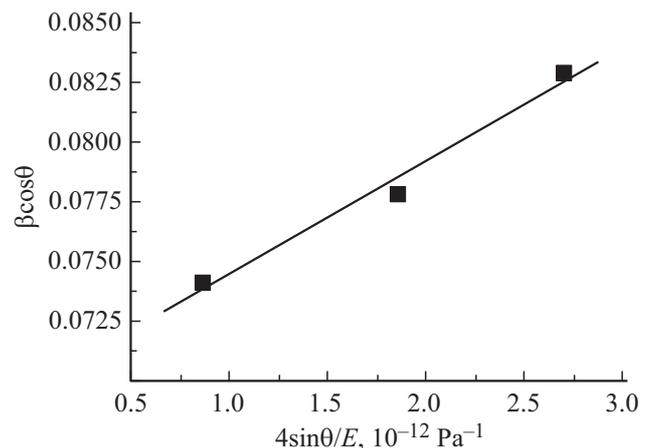


Рис. 2. Использование метода Вильямсона–Холла для определения размеров и напряжений нанокристаллов ZnS (электролит Na₂S₂O₃ · 5H₂O).

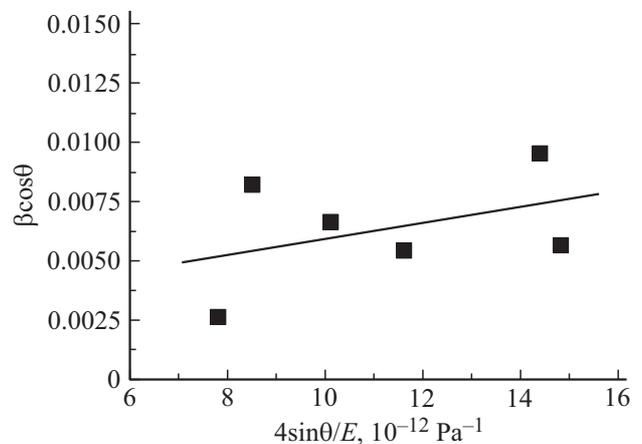


Рис. 3. Использование метода Вильямсона–Холла для определения размеров и напряжений нанокристаллов ZnO (электролит Na₂SO₃).

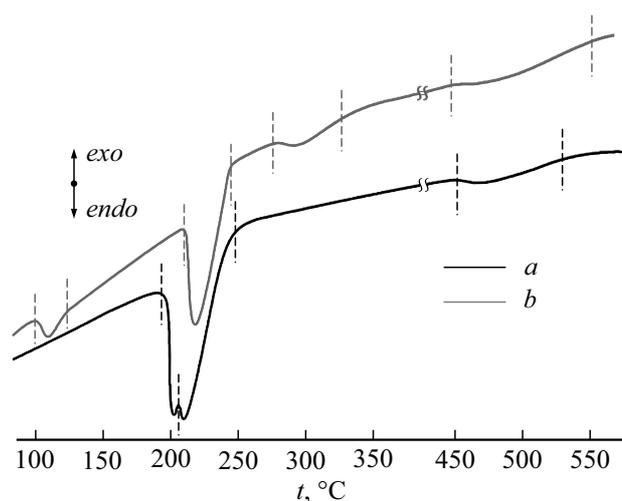


Рис. 4. Дифференциальный термический анализ образцов, полученных в электролитах: *a* — сульфита натрия (Na_2SO_3); *b* — натрия сернистого 9-водного ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

На рис. 2 показаны результаты применения метода Вильямсона–Холла для наночастиц сульфида цинка, полученного используя электролит на основе тиосульфата натрия. Для экстраполяции экспериментальных точек линейной функцией использовался метод наименьших квадратов. В результате было получено, что размер нанокристаллов составляет $D = 2.0 \text{ nm}$, а механическое напряжение растяжения $\sigma = 4.7 \cdot 10^9 \text{ Pa}$. Видно, что размер наночастиц, определенный методом Вильямсона–Холла, превышает результаты, полученные с использованием формулы Дебая–Шеррера.

На рис. 3 показаны результаты применения метода Вильямсона–Холла для наночастиц оксида цинка, полученного с использованием электролита на основе сульфата натрия. Расчеты показали, что размер нанокристаллов оксида цинка равен $D = 52.1 \text{ nm}$, а механическое напряжение растяжения $\sigma = 3.4 \cdot 10^8 \text{ Pa}$. Таким образом, установлено, что размер наночастиц, определенный методом Вильямсона–Холла, существенно превышает результаты использования формулы Дебая–Шеррера.

На рис. 4 показаны результаты дифференциального термического анализа образцов, полученных с использованием электролитов: Na_2SO_3 (кривая *a*) и $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (кривая *b*). Отсутствие тепловых эффектов на кривой *a* нагрева ДТА в окрестности 100°C свидетельствует о том, что материал не склонен к адсорбированию влаги. При дальнейшем нагреве ампулы зафиксировано два эндотермических тепловых эффекта при 197°C и 205°C . Визуальным анализом охлажденной ампулы установлено наличие воды на стенках кварцевого контейнера. Вода удалялась путем разгерметизации ампулы и последующим ее нагревом до 125°C . При повторном нагреве сплава от комнатной температуры в вакуумированной ампуле зафиксирован размытый в шкале температур $455\text{--}532^\circ\text{C}$ эндотермический тепловой эффект.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям данный образец состоит из смеси нанокристаллов оксида цинка и гидроцинкита. Поэтому образование воды можно объяснить разложением гидроцинкита по реакции, в результате которой образуются оксид цинка, углекислый газ и вода:



Авторы работ [19,20] наблюдали эндотермические эффекты при исследовании гидроцинкита методом термогравиметрического анализа и ДТА при температурах 245 и 250°C . В нашем случае температура немного ниже, возможно по причине исследования смеси оксида цинка и гидроцинкита.

Из анализа кривой *b* рис. 4 следует, что материал склонен к незначительному адсорбированию влаги, на что указывает малый по величине тепловой эффект на термограмме нагрева образца в окрестности 100°C . После разгерметизации ампулы и удаления влаги при 125°C материал повторно вакуумировался и подвергался нагреву. На кривой ДТА обнаружен тепловой эффект при 210°C . Как и в случае для кривой *a* (рис. 4), пик обусловлен разложением гидроцинкита по реакции (9), в результате которой образуются оксид цинка, углекислый газ и вода. Выделившаяся вода была удалена разгерметизацией ампулы и последующим ее нагревом до температуры 125°C . При последующем нагреве вакуумированного материала на кривой ДТА зафиксировано изменение структуры сплава при 275°C . Визуальный осмотр охлажденной ампулы также указывал на наличие в ампуле незначительного количества воды. Это, возможно, обусловлено тем, что после первого нагрева не вся масса гидроцинкита разложилась. Авторы работы [21] проводили изотермический отжиг гидроцинкита и установили, что разложение происходит при изменении температуры в пределах $150\text{--}275^\circ\text{C}$, но скорость разложения существенно увеличивается с возрастанием температуры. Кроме того, в нашем случае исследуется смесь гидроцинкита и сульфида цинка.

Заключение

Показано, что результат получения нанокристаллов сульфида и оксида цинка электролитическим способом существенно зависит от состава электролита. При использовании электролита, полученного растворением соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде, получена смесь сульфида цинка и гидроцинкита, Na_2SO_3 — смесь оксида цинка и гидроцинкита, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — смесь сульфида цинка и гидроцинкита. По результатам дифференциального термического анализа установлено, что в области температур $200\text{--}250^\circ\text{C}$ наблюдается разложение гидроцинкита на оксид цинка и воду.

Список литературы

- [1] Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т., Гриценко Л.В., Исмаилов Д.В., Калкозова Ж.К., Кумеков С.Е., Мукаш Ж.О., Сазонов А.Ю., Теруков Е.И. // ФТП. 2016. Т. 50. Вып. 8. С. 1030–1035.
- [2] Лядов Н.М., Гумаров А.И., Кашапов Р.Н., Носков А.И., Валеев В.Ф., Нурждин В.И., Базаров В.В., Хайбуллин Р.И., Файзрахманов И.А. // ФТП. 2016. Т. 50. Вып. 1. С. 44–50.
- [3] Ragupathi R., Manija A., Manija V.K. // Immunome Res. 2015. Vol. 11. N 2. P. 1000095(1)–1000095(8).
- [4] Haq I.U., Azad A.M. // Sensors. 2012. Vol. 12. N 6. P. 8259–8277.
- [5] Крылов П.Н., Закирова Р.М., Князев И.А., Костенков Н.В., Романов Э.А., Федотова И.В. // ФТП. 2015. Т. 49. С. 1371–1375.
- [6] Kumar V.S.S., Rao K.V. // J. Nano Electron. Phys. 2013. Vol. 5. N 2. P. 02026-1–02026-6.
- [7] Бураков В.С., Невар Е.А., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 16. С. 1–8.
- [8] Светличный В.А., Лапин И.Н. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 86–91.
- [9] Гаевский В.Р., Нечипорук Б.Д., Новоселецкий М.Ю., Рудык Б.П. // УФЖ. 2013. Т. 58. Вып. 4. С. 388–391.
- [10] Beedri N., Inamdar Y., Sayyed S.A., Shaikh A., Jadkar S., Rathan H. // Chem. Chem. Technol. 2014. Vol. 8. N 3. P. 283–286.
- [11] Лаворик Ю.Ф., Нечипорук Б.Д., Новоселецкий Н.Е., Парасюк О.В., Рудык Б.П., Филоненко В.В. Патент Украины № 92078, 2010.
- [12] Preston-Thomas H. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). Metrologia 27. Springer, 1990. С. 3–10.
- [13] Salahuddin N.A., El-Kemary M., Ibrahim E.M. // Nanosci. Nanotech. 2015. Vol. 5. N 4. P. 82–88.
- [14] Wen-Zhong W., Yu-Jie L., Hong-Long S., Gu-Ling Z. // Chin. Phys. Lett. 2014. Vol. 31. N 9. P. 097802.
- [15] Mote V.D., Purushotham Y., Dole B.N. // J. Theor. Appl. Phys. 2012. Vol. 6. N 1. P. 1–8.
- [16] Danilevska N.B., Moroz M.V., Nechiporuk B.D., Novoseletskyy N.Yu., Rudyk B.P. // J. Phys. Stud. 2016. Vol. 20. N 3. P. 3601-1–3601-5.
- [17] Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
- [18] Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors. Springer, 2004. Vol. 3. 1471 p.
- [19] Cheng J., Poduska K.M. // Nanomaterials. 2013. Vol. 3. N 3. P. 317–324.
- [20] Haq I.U., Azad A.-M. // Sensors. 2012. Vol. 12. P. 8259–8277.
- [21] Kanari N., Mishra D., Gaballah I., Dupré B. // Thermochem. Acta. 2004. Vol. 410. N 1–2. P. 93–100.