

**М. А. Драгонюк** – інженер I категорії кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. В. Матвійчук** – студент хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**А. О. Савенко** – магістр хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Д. І. Проц** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

## Синтез наночастинок сульфідів металів сольвотермічним методом

*Роботу виконано у ВНУ ім. Лесі Українки*

Синтезовано наночастинки сульфідів металів в органічному середовищі сольвотермічним методом. Сульфідні метали одержано взаємодією солей металів із донорами Сульфуру (тіокарбамідом, тіоацетамідом) в етанолі, етиленгліколі, гліцеролі, диметилформаміді, моноетаноламіні, діетаноламіні при низьких температурах (80–200 °С).

Одержані зразки досліджено методами рентгеноструктурного аналізу (РСА), трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ, ВРТЕМ) і скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Показано, що зміна параметрів синтезу, таких як сульфуючий агент, розчинник, температура та час синтезу відіграють важливу роль при формуванні кристалітів сульфідів металів.

**Ключові слова:** наночастинки, сульфідні метали, органічна фаза.

**Драгонюк М. А., Матвійчук О. В., Савенко А. О., Проц Д. І. Синтез наночастинок сульфидов металлов сольвотермическим методом.** Синтезировано наночастицы сульфидов металлов в органической среде сольвотермическим методом. Сульфиды металлов получены взаимодействием солей металлов с донорами серы (тиокарбамидом, тиацетамидом) в этаноле, этиленгликоле, глицероле, диметилформамиде, моноэтанолamine, диэтанолamine при низких температурах (80–200 °С).

Полученные образцы исследованы методами рентгеноструктурного анализа (РСА), трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ, ВРТЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Показано, что изменение параметров синтеза, таких как сульфидующий агент, растворитель, температура и время синтеза, играют важную роль при формировании кристаллитов сульфидов металлов.

**Ключевые слова:** наночастицы, сульфиды металлов, органическая фаза.

**Dragonjuk N. A., Matviychuk O. V., Savenko A. O., Prots D. I. Synthesis of Metal Sulfides Nanoparticles by the Solvothermal Techniques.** In this paper we report the synthesis of metal sulfides nanoparticles in organic media by the solvothermal techniques. Metal sulfides could be produced by chemical deposition technologies in organic solution at low temperature (80–200 °С), through the reactions between metal salts and sulfur source (thiourea, thioacetamide) in ethanole, ethylene glycol, glycerol, dimethylformamide, monoethanolamine, diethanolamine.

The products were characterized by powder X-Ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM, HRTEM) and scanning electron microscopy (SEM).

It was found that reaction parameters, such as sulfur source, solvent, reaction temperature and time, play important roles in morphology control of metal sulfides.

**Key words:** nanoparticles, metal sulfides, organic media.

### **Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.**

Розвиток науки і техніки постійно стимулює пошук нових хімічних сполук та розробку новітніх методів синтезу речовин, що вже використовуються на практиці.

Низькосиметричні матеріали, особливо одновимірні масиви металів і напівпровідників, знаходять широке застосування як потенційні матеріали в оптичних та електричних сенсорах, нанорозмірній електроніці та каталізі [1; 2].

За останні десять років дослідження напівпровідникових об'єктів майже повністю перемістилося в зону наноструктурних напівпровідників або напівпровідників з нанорозмірними включеннями. Значні якісні, а нерідко і кількісні зміни електричних та оптичних властивостей нанорозмірних напівпровідникових матеріалів, в порівнянні з монокристалами, відкривають широке поле діяльності як у фундаментальних галузях досліджень у фізиці напівпровідників, так і дають змогу сподіватися на створення суттєво нових напівпровідникових приладів [2].

Серед цих сполук значну увагу зосереджено на халькогенідах металів, що застосовуються в напівпровідниковій техніці, мікроелектроніці, ІЧ-спектроскопії та інших галузях промисловості [3].

Одним із основних напрямків у вивченні нанокристалічних напівпровідників є розробка методів синтезу, що дають гарну відтворюваність властивостей отриманих об'єктів. До таких методів відносять термічне та лазерне випаровування, механосинтез, детонаційний синтез, електровибух (фізичні методи); газофазний і плазмохімічний синтез, термічний розклад та відновлення, синтез із водного та неводного середовищ (хімічні методи) [1; 3].

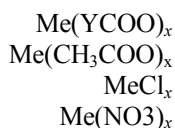
За останні роки широкого розповсюдження набув метод синтезу з рідкої фази. Сольвотермічний синтез є ефективним методом одержання наночастинок халькогенідів металів і дає змогу залежно від умов синтезу одержувати продукти з певною, наперед заданою будовою, морфологією та властивостями. За допомогою цього методу одержують халькогеніди металів з різною структурною організацією (морфологією), а саме:

- аморфні й кристалічні речовини;
- наноструктури і колоїдні розчини;
- плівки;
- оптичні волокна;
- матеріали заданої пористості [2–5].

**Матеріали і методи.** Для синтезу наночастинок сульфідів металів авторами статті використано неорганічні й органічні солі металів, а саме: хлориди, нітрати, ацетати, форміати, стеарати; як донори Сульфуру – тіокарбамід, тіоацетамід, натрій тіосульфат, N,N-діетилдітіокарбамати металів – прекурсори, що одночасно є донорами Сульфуру і металу.

Синтез проводили в середовищі органічних полярних протонних (етанол, етиленгліколь, діетиленгліколь, гліцерол, моноетаноламін, діетаноламін) та полярних апротонних (диметилформамід (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО)) розчинників.

Суть методу полягала в нагріванні розчинів вихідних речовин у термостійкій колбі марки КГ-1, оснащений кульковим холодильником із повітряним або водяним охолодженням залежно від умов синтезу. Нагрівання проводили за допомогою водяної або піщаної бані, ІЧ- і УФ-лампи, з використанням мікрохвильового опромінення. Загальну схему синтезу наночастинок та колоїдних розчинів сульфідів металів сольвотермічним методом показано на рис. 1.



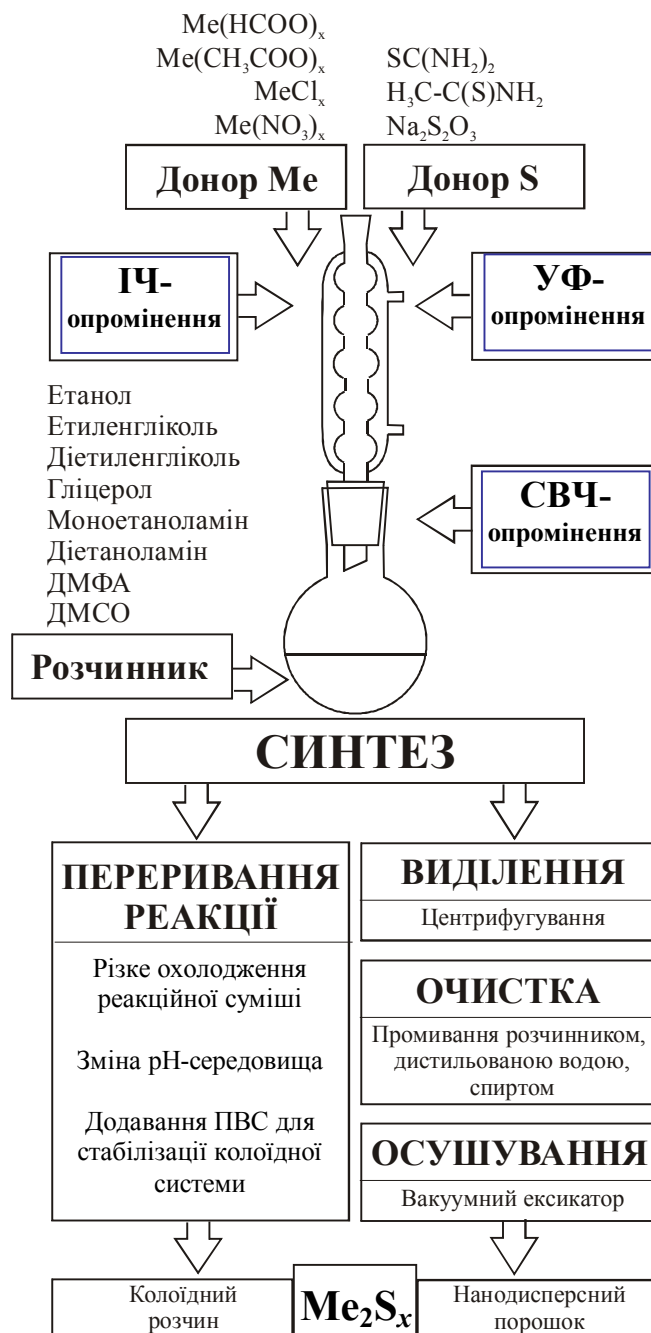


Рис. 1. Схема синтезу наночастинок  $Me_2S_x$  сольвотермічним методом

Аналіз структури одержаних продуктів (зокрема,  $Ag_2S$ ,  $Cu_2S$ ,  $In_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Bi_2S_3$ ) проводили хімічними та рентгенівськими методами. Морфологію та розмір частинок досліджували методами світлової та електронної мікроскопії, застосовуючи скануючу електронну мікроскопію (СЕМ), трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ) і високороздільну трансмісійну електронну мікроскопію (ВРТЕМ). Колоїдні розчини досліджували за допомогою лазерного аналізатора колоїдних систем.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Взаємодія солей металів з тіокарбамідом (тіоацетамідом) відбувається через стадію утворення комплексів  $[MeL_n]^{Z+}$ , де L – тіокарбамід (тіоацетамід). Про це свідчить зміна забарвлення розчинів. У деяких випадках такі комплекси вдається виділити. Зокрема, на рис. 2 показано фотографії комплексів солей Бісмуту з тіокарбамідом, одержаних зі спиртового розчину.

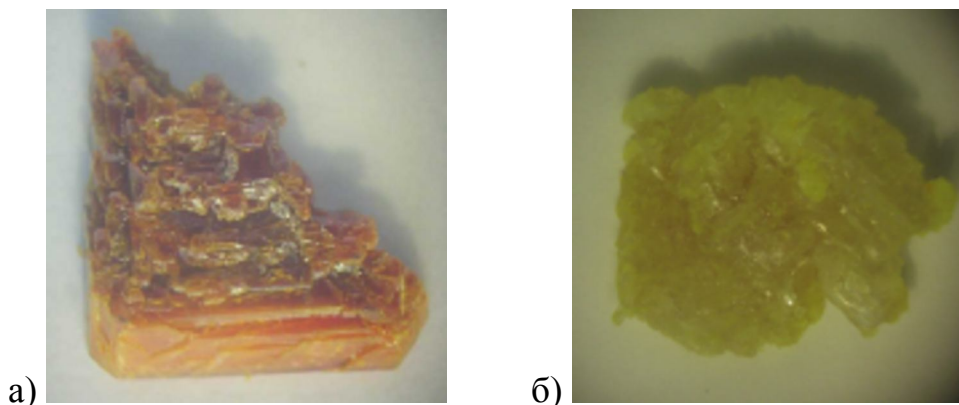


Рис. 2. Комплекси солей Бісмуту з тіокарбамідом (а –  $[Bi(SC(NH_2)_2)_3](NO_3)_3$ ; б –  $[Bi(SC(NH_2)_2)_3]Cl_3$ )

При подальшому нагріванні відбувається термічний розклад комплексу з утворенням відповідного сульфідів:



Тіоацетамід легше віддає свій атом Сульфуру, ніж тіокарбамід та тіосульфат, тому час синтезу наночастинок із використанням  $CH_3C(S)NH_2$  був менший і становив 10–40 хв (0,5–1 год у випадку  $SC(NH_2)_2$ ). Для скорочення часу синтезу й одержання продуктів з певною морфологією та розміром частинок, а також для синтезу стійких колоїдних систем застосовували різні методи ініціювання реакції.

**ІЧ-опромінення.** Нагрівання проводили за допомогою ІЧ-лампи типу UFO L-18 поужністю 2000 Вт, відстань до джерела випромінювання ~30 см. Час синтезу 15–40 хв (при застосуванні тіокарбаміду). Перевагами цього методу є можливість чіткого контролю процесу реакції, що дає змогу отримувати досить стійкі колоїдні розчини та аморфні модифікації деяких сульфідів (наприклад  $Sb_2S_3$ ,  $Bi_2S_3$ ).

**УФ-опромінення.** Нагрівання проводили в кварцовому реакторі. Реакційну суміш опромінювали за допомогою лампи УФ-випромінювання типу ТУ 25-11/Бб потужністю 410 Вт. Відстань до джерела випромінювання ~20 см. Час синтезу (через особливості УФ-лампи) коливається в межах 45–60 хв. Перевагою цього методу є швидкий час синтезу за рахунок активації проміжних комплексів та можливість синтезу частинок з чітко визначеною морфологією та розміром.

**СВЧ-опромінення.** Нагрівання проводили у мікрохвильовій печі потужністю 800 Вт. Час синтезу 3–10 хв. Мікрохвилі, що виробляються магнетронами, є електромагнітними хвилями, що містять електричні та магнітні компоненти полів. Для нагрівання використовують частотний діапазон 0,9–2,45 ГГц. Електромагнітна енергія перетворюється на теплову. Тепло генерується зсередини матеріалу, на відміну від загальноприйнятих методів нагрівання, де тепло переходить ззовні всередину. Це дає більш однорідний нагрів і змогу скоротити час реакції.

Взаємодією бісмут ацетату з тіокарбамідом в етиленгліколі одержано  $Bi_2S_3$  (вихід 98 %) у формі пластинок із довжинами сторін до 5 мкм і завтовшки декілька десятків нанометрів (рис. 3). Структуру пластинок досліджували методом РСА. Дифрактограма проіндексувалася в ромбічній сингонії і містила чіткі відбиття, що характерні для просторової групи  $R\bar{3}m$ .

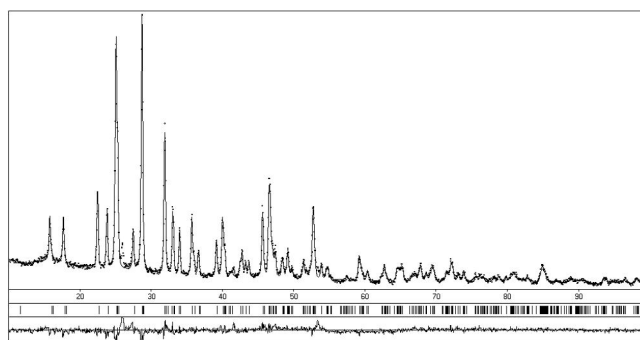
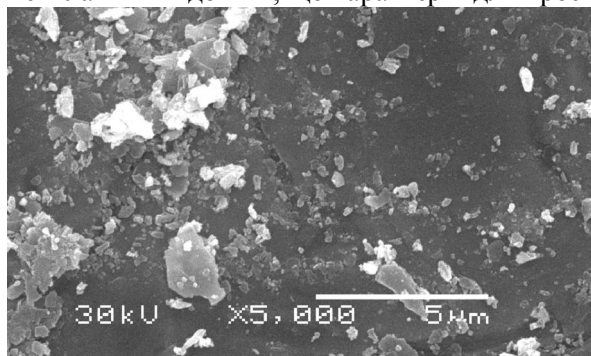


Рис. 3. Мікрофотографія  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , синтезованого сольвотермічним методом (СЕМ)

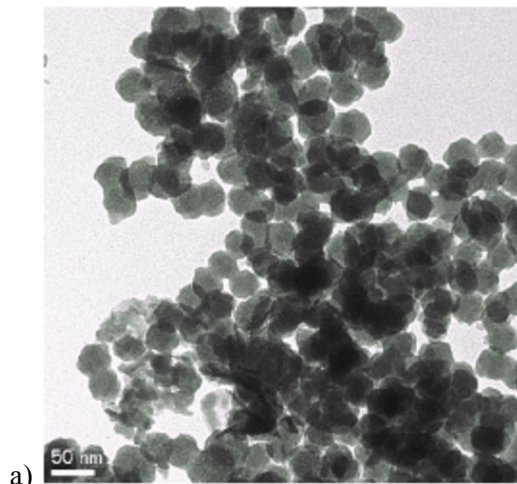
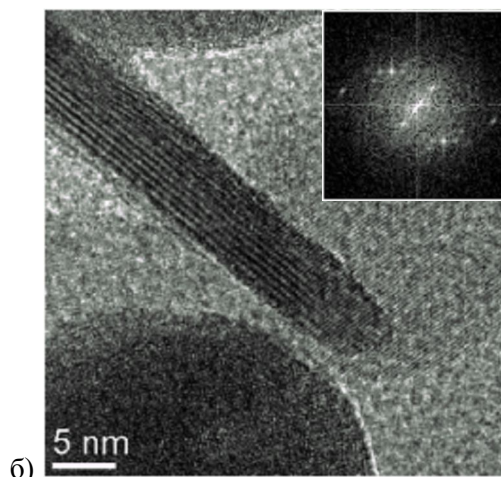


Рис. 4. Дифрактограма  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (взаємодія  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  з  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  в етиленгліколі)



Зміна природи вихідних речовин та умов синтезу дає можливість одержувати різного типу наноматеріали. Наприклад, бісмут сульфід синтезований у вигляді аморфного нанопорошку, наночастинок із кристалічною структурою та кристалічних включень в аморфну матрицю (рис. 5).

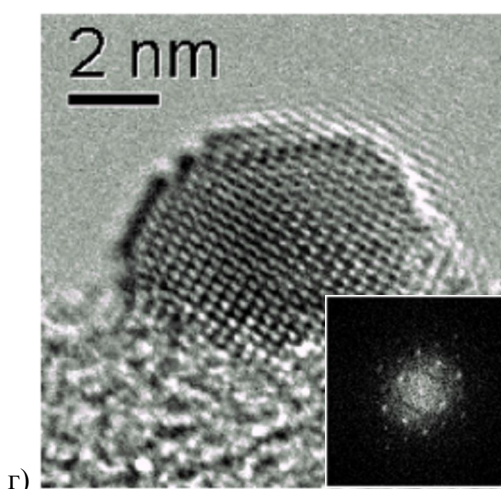
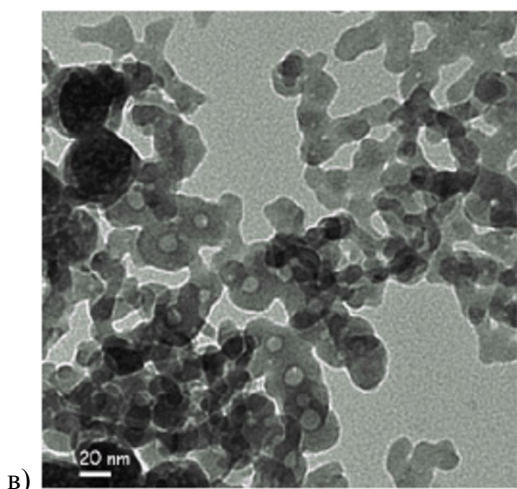


Рис. 5. ТЕМ-фотографії наночастинок бісмут сульфїду (а – аморфні нанодиски,  $\text{Ø} 20\text{--}30$  нм; б – кристалічні наноголки (ВРТЕМ); в, г – аморфний ланцюг із кристалічними включеннями (г – ВРТЕМ))

Проведенням реакції термолїзу вихідних речовин у етанолї, етиленгліколі, гліцеролї або сумїшах етанолу і багатоатомного спирту при низьких концентраціях реагентів одержано стїйкі колоїдні розчини наночастинок  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Для визначення розміру колоїдних частинок сульфїдів металів застосовували аналізатор розміру та заряду колоїдних частинок Zetasizer 3000 (Malvern Instruments).

Відхилення за розміром частинок коливається від 20 ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) до 100 нм ( $\text{ZnS}$ ) (рис. 6).

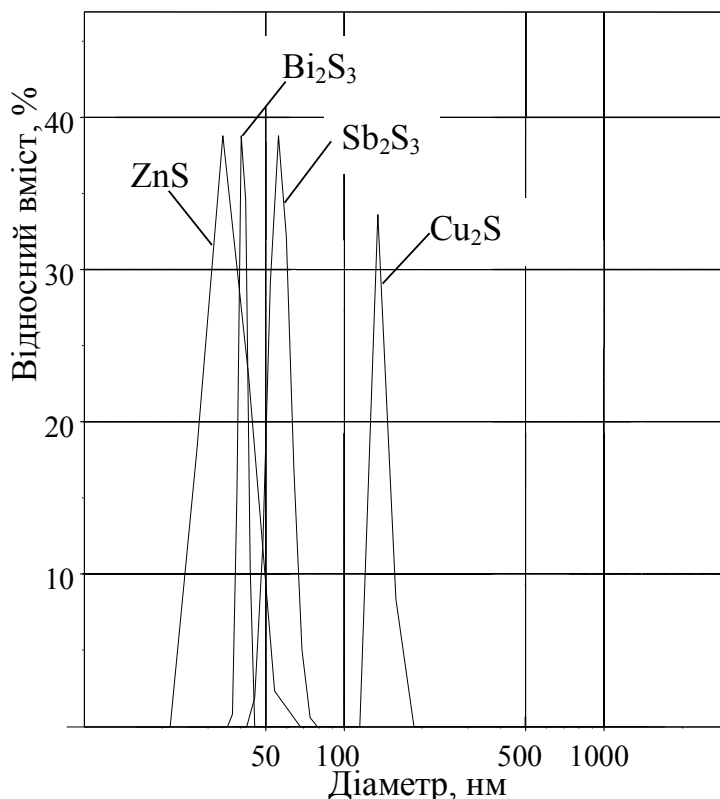


Рис. 6. Графік залежності розміру частинок за кількістю

Для стабілізації колоїдних систем використовували різке охолодження реакційної суміші, а також додавання ПВС-дисперсії. В результаті одержано стійкі колоїдні розчини Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>S, ZnS, CdS.

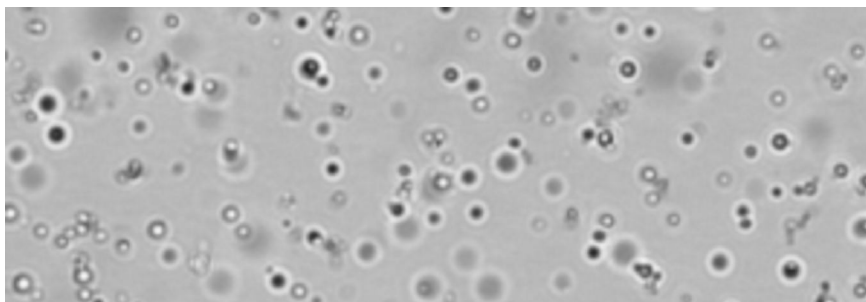


Рис. 7. Фотографія колоїдного розчину Cu<sub>2</sub>S, синтезованого з додаванням ПВС-дисперсії, збільшення  $\times 1000$

Застосування різних методів ініціювання реакції дає можливість одержати наночастинки з різною морфологією.

Так, при СВЧ-опроміненні стибій N,N-діетилдитіокарбамату в гліцеролі одержали наночастинки у формі голок із діаметром  $\sim 200$  нм і завдовжки до 10 мкм (рис. 8 а). При ІЧ-опроміненні комплексу стибій хлориду з тіокарбамідом одержали наночастинки з їжакоподібною 3D-морфологією (рис. 8 б).

Однорідні наноголки з діаметром 50–100 нм і завдовжки до 20 мкм одержали взаємодією бісмут ацетату з тіокарбамідом у системі розчинників гліцерол – спирт (рис. 8 в).

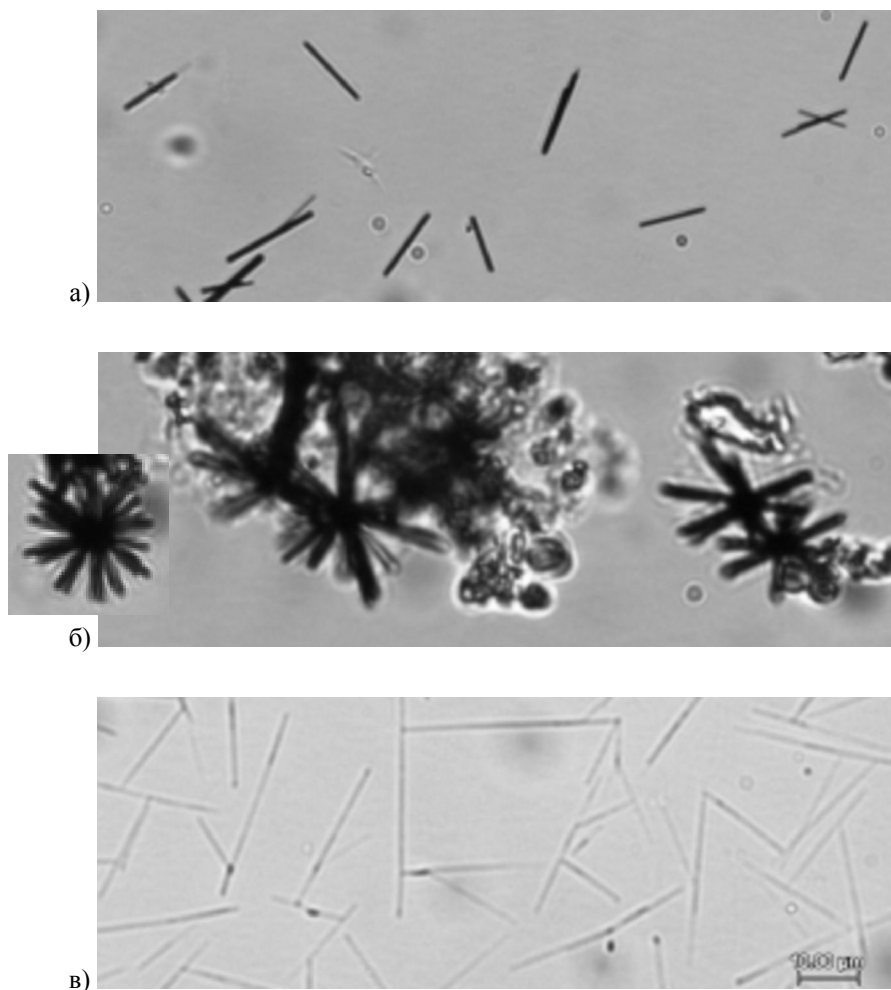


Рис. 8. Фотографії колоїдних розчинів сульфідів металів, збільшення  $\times 400$  (в  $\times 1000$ )

а –  $Sb_2S_3$  –  $Sb[SC(S)N(C_2H_5)_2]_3$  – гліцерол – СВЧ;

б –  $Sb_2S_3$  –  $SbCl_3$ , тіокарбамід – гліцерол – ІЧ;

в –  $Bi_2S_3$  –  $BiAcet_3$ , тіокарбамід – гліцерол-спирт (1:1)

#### Література

1. Satyanarayana V. N. T. Kuchibhatla, Karakoti A. S., Debasis Bera, Seal S. One dimensional nanostructured materials // Progress in Materials Science.– 2007.– Vol. 52.– P. 699–913.
2. Lines M. G. Nanomaterials for practical functional uses // Journal of Alloys and Compounds.– 2008.– Vol. 449.– P. 242–245.
3. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства.– Екатеринбург: УрО РАН, 1998.– 199 с.
4. Di Chen, Kaibin Tang, Jie Shen, Zhen Fang, Xianming Liu, Huagui Zheng and Yitai Qian. Microwave-assisted synthesis of metal sulfides in ethylene glycol // Materials Chemistry and Physics.– 2003.– Vol. 82 (1).– P. 206–209.
5. Xue-Hong Liao, Hui Wang, Jun-Jie Zhu and Hong-Yuan Chen. Preparation of  $Bi_2S_3$  nanorods by microwave irradiation // Materials Research Bulletin.– 2001.– Vol. 36 (13–14).– P. 2339–2346.

Статтю подано до редколегії  
30.09.2008 р.