

Sources and literature

1. Crystal structure of new selenosilicates $Pb_{1.75}M_{0.5}SiSe_4$ ($M = Cu$ and Ag) / L. D. Gulay, M. R. Huch, M. Wolczyrz, I. D. Olekseyuk // *J. Alloys Compds.* – 2005. – Vol. 402. – P. 115–117.
2. Hahn H. Über einige ternäre Chalkogenide vom Argyrodit-Typ / H. Hahn, H. Schulze, J. Sechsev // *Naturwis.* – 1965. – H. 52. – S. 451.
3. Iglesias J. E. Ternary chalcogenide compounds AB_2X_4 / J. E. Iglesias, H. Steinfink // *J. Solid State Chem.* – 1973. – Vol. 6, № 1. – P. 93–98.
4. Investigation of the Pr_2Se_3 – Cu_2Se – $PbSe$ and Pr_2Se_3 – Ag_2Se – $PbSe$ systems / O. V. Marchuk, L. D. Gulay, V. Ya. Shemet, I. D. Olekseyuk // *J. Alloys Compds.* – 2006. – Vol. 416. – P. 106–109.
5. Iyer R. G. Noncentrosymmetric cubic thio- and selenogermanates: $A_{0.5}M_{1.75}GeQ_4$ ($A = Ag, Cu, Na$; $M = Pb, Eu$; $Q = S, Se$) / R. G. Iyer, J. A. Aitken, M. G. Kanatzidis // *Solid State Sci.* – 2004. – Vol. 6. – P. 451–459.
6. Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the systems $Cu_2SiSe_3(Te_3)$ – $CdSe(Te)$ / I. D. Olekseyuk, L. V. Piskach, O. V. Parasyuk // *Zhurn. Neorgan. Chem.* – 1998. – Vol. 43, № 3. – P. 527–530.
7. Peters J. Silicon Disulphide and Silicon Diselenide: A Reinvestigation / J. Peters, B. Krebs // *Acta Crystallogr. B.* – 1982. – Vol. 38. – P. 1270–1272.
8. Phase equilibria in the systems $Ag(Cu)_2X$ – PbX – $Ge(Si,Sn)X_2$ ($X = S, Se$) / S. I. Levkovets, Y. M. Kogut, L. V. Piskach, O. V. Parasyuk // XVIII Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry, Book of Abstracts. – Kharkiv, 2011. – P. 179.
9. Rivet J. Contribution a l'étude de quelques combinaisons ternaires sulfurees, seleniees ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV b / J. Rivet // *Ann. Chim.* – 1965. – Vol. 10, № 5–6. – P. 243–270.
10. Use of the CSD program package for structure determination from powder data / L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalij, Yu. M. Grin' et al. // *Mat. Sci. Forum.* – 1993. – Vol. 133. – P. 335–340.

Шпак Оксана, Когут Юрій, Федорчук Анатолій, Пискач Людмила, Парасюк Олег. Система Cu_2Se – $PbSe$ – $SiSe_2$ і кристалічна структура $CuPb_{1.5}SiSe_4$. Використовуючи результати рентгенофазового аналізу, побудовано ізотермічний переріз системи Cu_2Se – $PbSe$ – $SiSe_2$ при кімнатній температурі. Підтверджено існування тетрарної сполуки та уточнено її склад як $CuPb_{1.5}SiSe_4$. Рентгенівським методом порошку уточнено кристалічну структуру $CuPb_{1.5}SiSe_4$ (ПГ $I\bar{4}3d$, $a = 1,43386$ нм, $R_f = 0,0834$).

Ключові слова: ізотермічний переріз, кристалічна структура, халькогеніди.

Шпак Оксана, Когут Юрій, Федорчук Анатолій, Пискач Людмила, Парасюк Олег. Система Cu_2Se – $PbSe$ – $SiSe_2$ и кристаллическая структура $CuPb_{1.5}SiSe_4$. Используя результаты рентгенофазового анализа, было построено изотермическое сечение системы Cu_2Se – $PbSe$ – $SiSe_2$ при комнатной температуре. Подтверждено существование тетрарного соединения и уточнено его состав как $CuPb_{1.5}SiSe_4$. Рентгеновским методом порошка уточнена кристаллическая структура $CuPb_{1.5}SiSe_4$ (ПГ $I\bar{4}3d$, $a = 1,43386$ нм, $R_f = 0,0834$).

Ключевые слова: изотермическое сечение, кристаллическая структура, халькогениды.

Lesya Ukrainka Eastern European National University;
S. Z. Gzhytsky Lviv National University
of Veterinary Medicine and Biotechnologies

Received by the editorial board
13.01.2014

УДК 544.6:546.47'2

Богдан Нечипорук
Дмитро Проц

Про доцільність реверсування напрямку струму при одержанні порошоків цинк оксиду методом електрохімічного осадження

Показано можливість отримання нанокристалів цинк оксиду електрохімічним методом з використанням цинкових електродів і реверсування напрямку постійного струму. Реверсування напрямку струму дає можливість забезпечити рівномірне використання цинкових електродів і постійне значення сили струму. Синтез при використанні змінного струму має низький вихід і одержується суміш кристалічного та аморфного продуктів. Отримані порошки досліджено за допомогою таких методів, як рентгенофазовий аналіз та скануюча електронна мікроскопія.

Ключові слова: цинк оксид, електрохімічне осадження, зміна напрямку струму.

© Нечипорук Б., Проц Д., 2014

Постановка наукової проблеми та її значення. Цинк оксид (ZnO) завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям знайшов широке застосування в промисловості, фармації та косметології. Він, як широкозонний напівпровідник (ширина забороненої зони при кімнатній температурі для монокристалів становить 3,43 eV [4]), використовується в оптоелектронних пристроях, які працюють у видимій і ультрафіолетових областях спектра. Енергія зв'язку екситона має значну величину 60 меВ [1], що робить його перспективним для створення лазерних і люмінесцентних джерел світла призначених для роботи в ультрафіолетовій і видимій частині спектра. Крім того, цинк оксид застосовується в хімічній промисловості при виробництві гуми, а також у фармації та косметології для виготовлення лікувальних присипок, мазей і кремів [3].

Сьогодні цинк оксиду приділяють значну увагу в зв'язку з можливістю отримати його в вигляді нанокристалів. Виробники косметики вважають, що використання в кремах цинк оксиду з розмірами порядку 100 нм, дає змогу створити чудовий крем для засмаги. Крім того, наночастинки ZnO перспективні для створення каталітичних частинок і сенсорів при визначенні молекулярного складу газів у хімічній промисловості [8]. Для синтезу наночастинок цинк оксиду використовуються такі методи: плазмохімічні, лазерні, термічні, механомеханічні, електрохімічні, метод осадження з розчинів та ін.

Аналіз досліджень цієї проблеми. Описаний синтез двовимірних (наноплівки) і одновимірних (нанодропи) наночастинок ZnO методом електрохімічного осадження при застосуванні водних розчинів натрій хлориду або натрій гідроксиду. Синтез електроосадженням проводять у триелектродних скляних комірках, занурених у водяну баню, при 70 °С. Для синтезу використовують прилад, що містить робочий електрод і електрод порівняння, як електрод порівняння використовують Ag/AgCl електрод з амперометричним потенціалом –1,1 В, як робочий електрод з площею 10×5 мм² є індій-олово-оксидне (ІТО) покриття скляної підкладки (з листка опір 4–8 Ом), а платинова спіраль слугує електродом [9]. Один науковець свого часу встановив, що порошки цинк оксиду можна отримати простим двохелектродним методом: електролізом водного розчину натрій хлориду з використанням двох цинкових електродів [9; 5].

При двохелектродному синтезі наночастинок цинк оксиду анод розчиняється, а катод з часом обростає осадам і це заважає нормальному протіканню процесу електролізу. Тому мета розвідки – дослідити процес двохелектродного електролізу з періодичною зміною напрямку струму.

Матеріали та методи. Електроди з металічного цинку у формі циліндричних стержнів, марки хч, натрій хлорид – хч, вода дистильована. Двохелектродний електроліз водних розчинів натрій хлориду. Рентгенофазовий аналіз та скануюча електронна мікроскопія.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Досліджувався дрібнодисперсний порошок цинк оксиду, отриманий електрохімічним методом, описаним у роботах [5; 6]. Експерименти проведено, щоб вивчити вплив часу реверсування напрямку струму на властивості отриманих наночастинок цинк оксиду. В цій серії експериментів як електроліт використовували розчин натрій хлориду у дистильованій воді з концентрацією солі від 50 до 1000 мг/л. Як електроди використовувалися цинкові циліндри розмірами: висота 170 мм і діаметр 9,5 мм. Температура електроліту підтримувалась 98 °С, а дослід тривав 4 год. Для порівняння один дослід проводили при застосуванні постійного струму без зміни напрямку, інші – з реверсуванням напрямку (час реверсування змінювався від 5 хв до 1 год), а останній дослід – взагалі при застосуванні змінного струму промислової частоти. В усіх експериментах сила струму становила 0,7 А.

Після проведення електролізу електроліт фільтрувався за допомогою фільтрувального паперу, а отриманий дрібнодисперсний порошок промивався п'ятикратним об'ємом дистильованої води. Отриманий порошок цинк оксиду висушувався при кімнатній температурі. В усіх експериментах із реверсуванням постійного струму вимірювались маси цинкових електродів, до початку і в кінці експерименту, маси отриманих порошоків цинк оксиду. Були проведені вимірювання рН розчинів за допомогою іонометра И-130 М. Встановлено, що рН дистильованої води дорівнює 5,90; розчину кухонної солі до початку дослід – 6,07; електроліту після проведення дослід – 7,81.

Результати проведених експериментів узагальнено в таблиці 1. Склад та структура нанокристалів цинк оксиду досліджувалися методом рентгенофазового аналізу. Рентгеновські дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CuK_α випромінювання у лабораторії Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Морфологія та розміри частинок одержаних осадів досліджували за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії в Інституті металофізики НАН України (м. Київ).

Умови синтезу зразків

№ зразка	C (NaCl), г/л	Густина струму, 10^{-2} А/см ²	Температура, °С	Час синтезу, хв	Час реверсу, хв	Вихід від теорії, %
1	0,05	1,95	82	525	без	98,90
2	0,2	1,13	98	300	30	99,25
3	0,5	2,42	98	240	30	94,67
4	0,5	2,55	98	240	15	87,11
5	0,75	2,86	98	240	15	93,30
6	1,0	3,16	98	240	15	97,89
7	0,5	2,50	98	480	змінний	0,50

Відомо, що цинк оксид кристалізується в гексагональній структурі вюрцити (просторова група – $R\bar{6}_3mc$) [4; 7]. На рисунку 1 наведено рентгенівську порошкову граму 1 зразка цинк оксиду, отриманого без реверсування напругу прямого струму, та 7 зразка, одержаного при використанні змінного струму. Для індексації дифрактограми використано міжнародний стандарт порошкових рентгенограм JCPDS № 36-1451 [2], за даними якого побудовано теоретичну дифрактограму.

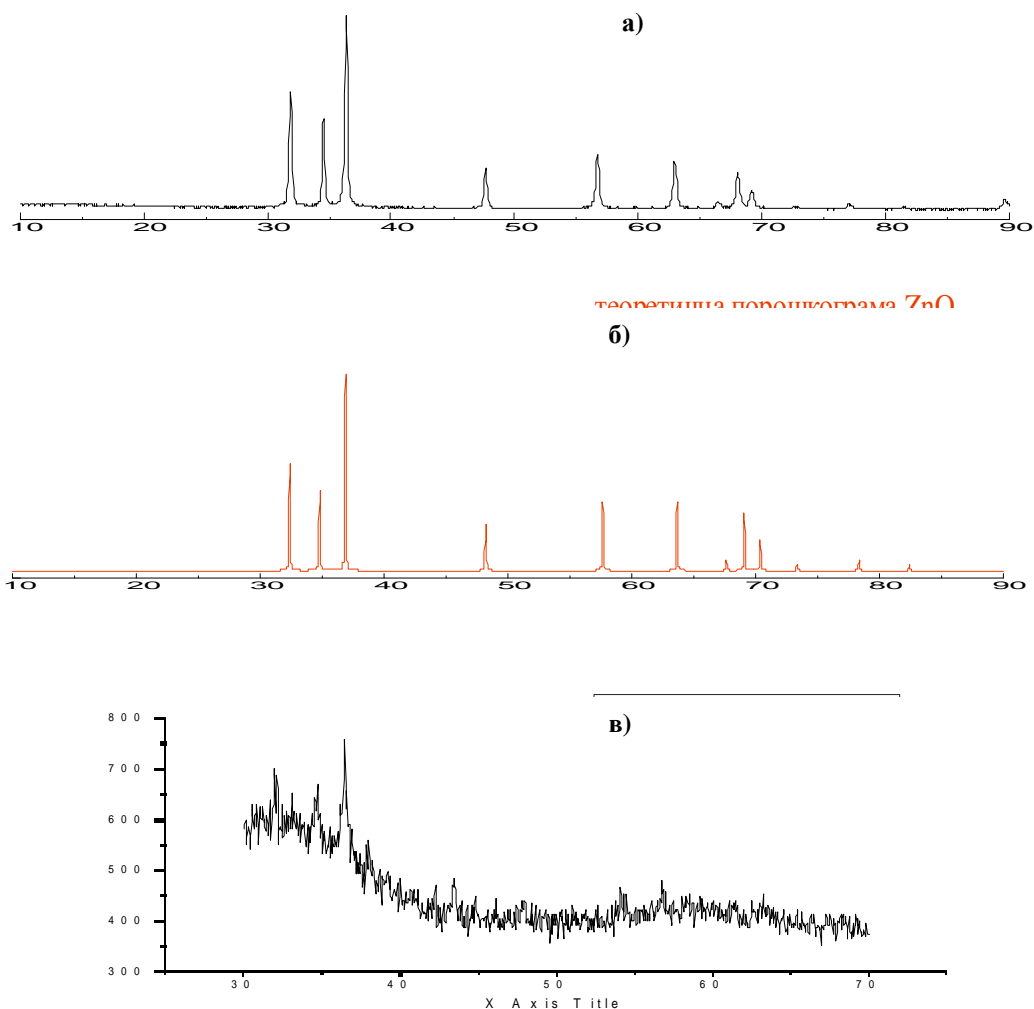


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма порошків цинк оксиду: а) порошкова грама зразка 1; б) міжнародний стандарт ZnO структури вюрцити; в) порошкова грама зразка 7

З порівняння рефлексів експериментальної дифрактограми зразка 1 і міжнародного стандарту видно, що на дифрактограмі наявні тільки рефлекси, характерні для цинк оксиду, причому кути відбиття збігаються з теоретичними даними.

Порошок 7, отриманий при використанні змінного струму, містить як кристалічну, так і аморфну фазу, про що свідчить дифрактограма, наведена на рисунку 1 в. Крім того, на відміну від попередніх дослідів був отриманий порошок сіруватого кольору (в попередніх дослідах колір порошку був білим). Кількість отриманого порошку була досить малою.

Аналіз рентгенівських дифрактограм для зразків, отриманих в об'ємі електроліту, на стінках електролізера і на цинкових електродах показав, що їх дифрактограми однакові і не містять рефлексів, нехарактерних для цинк оксиду. Це означає, що в різних областях електролізера утворюється одна і та ж речовина, а саме дрібнодисперсний порошок цинк оксиду.

Давно відомо, що розміри частинок є одним із важливих факторів, які істотно впливають на фізичні і хімічні властивості речовини. Тому одержання частинок однорідних за розміром важливе для їх практичного застосування. На рисунку 2 наведено СЕМ-зображення шести зразків порошоків, які ми одержали.

Аналізуючи дані, наведені на рисунку 2, можна зробити такі висновки: у всіх випадках утворюються паличкоподібні частинки і з досить значною дисперсією розмірів (довжина від 1 до 10 мкм, товщина від 50 до 500 нм, переважно від 200 до 400 нм); найбільш однорідні частинки одержані у зразку 2; зразки 1 і 6, крім частинок нанорозмірного масштабу, дуже великі, добре кристалізовані частинки. Особливого впливу будь-яких параметрів синтезу на розмір частинок на основі цієї кількості експериментів немає, адже змінювалися майже всі параметри. Єдиний плюс, який дає реверсний метод електролізу в цьому разі, це можливість синтезу значної кількості (близько 10 г) порошку за один синтез без чистки електродів.

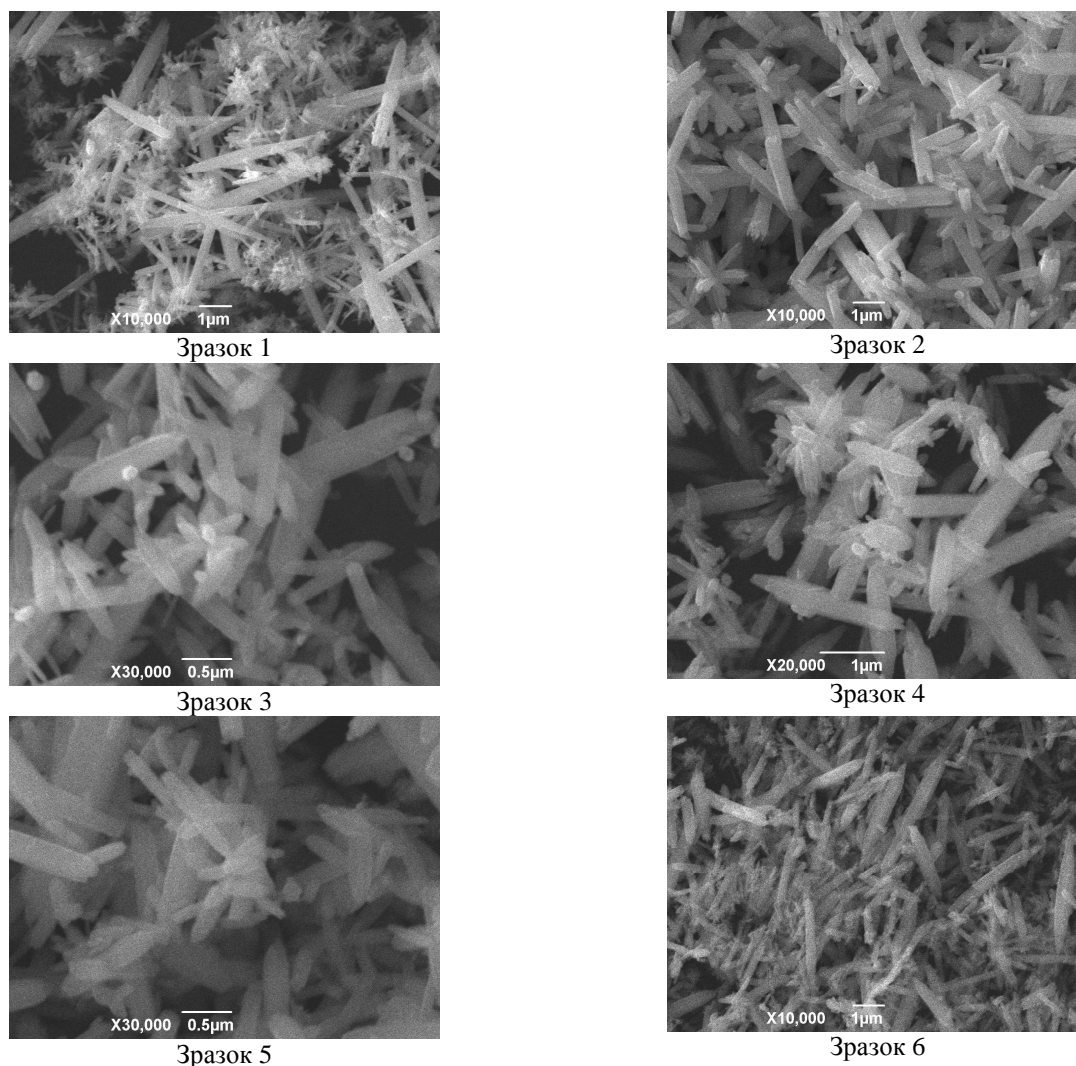


Рис. 2. СЕМ-зображення порошоків цинк оксиду (зразки 1–6)

Висновки. Наночастинки цинк оксиду можна отримати за допомогою електрохімічного методу, використовуючи цинкові електроди, розчин кухонної солі як електроліт і джерело постійного струму. Реверсування напряму постійного струму дає можливість синтезувати значну кількість (близько 10 г) порошку за один синтез без чистки електродів. Не доцільно застосовувати змінний струм для синтезу цинк оксиду.

Джерела та література

1. Краевая люминесценция наностержней ZnO при оптическом возбуждении большой мощности / А. Н. Грузинцев, А. Н. Редькин, Е. Е. Якимов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 9. – С. 1110–1115.
2. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм : справоч. пособие / Л. И. Миркин. – М. : Наука, 1981. – 496 с.
3. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электророзрядного распыления / В. С. Бураков, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар и др. // Журн. техн. физики. – 2011. – Т. 81, № 2. – С. 89–97.
4. Оптические свойства полупроводников : справочник / В. И. Гавриленко, А. М. Грехов, Д. В. Корбутяк, В. Г. Литовченко. – Киев : Наук. думка, 1987. – 608 с.
5. Отримання порошоків та колоїдних розчинів цинк оксиду електрохімічним методом / В. В. Філоненко, Б. П. Рудик, Б. Д. Нечипорук та ін. // Теорія і практика сучасного природознавства : зб. наук. пр. – Херсон : ПП Вишемирський В. С., 2007. – Т. 33. – С. 85–87.
6. Спосіб електролітичного одержання дрібнодисперсного цинк оксиду. Патент на винахід № 92078, МПК С22В19/00, С01Г9/00 / Ю. П. Лаворик, Б. Д. Нечипорук, М. Ю. Новоселецький та ін. – 2010.
7. Fan Z. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties / Z. Fan, J. G. Lu // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2005. – Vol. 5. – P. 1561–1573.
8. Morkoç H. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology / H. Morkoç, Ü. Özgür. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – 469 p.
9. Pradhan D. Parametric study on dimensional control of ZnO nanowalls and nanowires by electrochemical deposition / D. Pradhan, S. Sindhvani, K. Leung // Nanoscale Res. Lett. – 2010. – Vol. 17. – P. 1727–1736.

Нечипорук Богдан, Проц Дмитрій. О целесообразности реверсирования направления тока при получении порошков цинк оксидом методом электрохимического осаждения. Показана возможность получения нанокристаллов оксида цинка электрохимическим способом с использованием цинковых электродов и реверсирования направления постоянного тока. Реверсирование направления тока дает возможность равномерного использования цинковых электродов и обеспечивает постоянное значение силы тока. Синтез при использовании переменного тока имеет низкий выход и получается смесь кристаллического и аморфного продуктов. Полученные наночастицы исследовались методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: цинк оксид, электрохимическое осаждение, изменение направления тока.

Nechiporuk Bogdan, Prots Dmytro. On Advisability of Reversing the Current Direction of Powder Zinc Oxide Obtained by Method of Electrochemical Deposition. The possibility of obtaining nanocrystals of zinc oxide by electrochemical method using zinc electrodes and reversing the direction of DC. Reversing the current direction makes it possible to ensure uniform use of zinc electrodes and a constant value of current strength. These nanoparticles were investigated by X-ray and SEM-analysis. Using alternating current of industrial frequency obtained samples consist of crystalline and amorphous phases.

Key words: zinc oxide, electrochemical deposition, reversing the current direction.

Рівненський державний гуманітарний університет;
Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
25.04.2014 р.

УДК 544.344:544.013:546.571:546.681:546.19:546.22

Тамара Климук
Ірина Мазурець
Іван Олексеюк

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ при температурі 500 К

За допомогою методу рентгенофазового аналізу досліджено й побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ при температурі 500 К. При температурі відпау всі фази системи перебувають у твердому