УДК 541.123.3:546.289′22

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ SB_2S_3

Гусейнов Г.М., Иманов Г.А.

Нахичеванское отделение Национальной академии наук Азербайджана, Институт природных ресурсов, Нахичевань, e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и сканирующего электронного микроскопического (СЕМ) анализов исследованы условия получения наноразмерного соединения Sb_2S_3 в водном растворе глюкозы. Установлено, что при 160–180^{0}С в 2%-х водных растворах глюкозы получается соединение Sb_2S_3 в форме наностержня. По данным ДТА наноразмерное соединение Sb_2S_3 конгруэнтно плавится при температуре 545^{0}С. По данным РФА определено, что наноразмерное соединение Sb_2S_3 находится в орторомбической структуре (Пр.гр. Pnma: a=1,1201 nm, b=1,1241 nm, c=0,3802 nm). При повышении концентрации глюкозы размеры частиц соединение Sb_2S_3, его температура плавления и параметры решетки уменьшаются.

Ключевые слова: сульфид сурьмы (III), глюкоза, среда, наностережнь, формирование, осадок, тиоацетамид

PREPARATION OF COMPOUNDS NANOSIZED SB_2S_3

Huseynov G.M., Imanov H.A.

Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, Nakhchivan, e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

The methods of differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis investigated the conditions for obtaining nanosized Sb_2S_3 compound in an aqueous solution of glucose. It found that at 160–180°C in a 2% aqueous solution of glucose is obtained in the form of a compound of Sb_2S_3 nanorod. According to DTA nanosized compound Sb_2S_3 congruently melts at 545 ^{0}C. According to the RFA is determined that the nanoscale Sb_2S_3 compound is in the orthorhombic structure (S.gr. Pnma: a=1,1201 nm, b=1,1241 nm, c=0,3802 nm). When the glucose particles is reduced according to the combination of Sb_2S_3 melting temperature and lattice parameters are decreasing.

Keywords: antimony sulfide (III), glucose, conditions, nanosterezhn, formation, sediment, thioacetamide

Халькогениды сурьмы являются полупроводниковыми материалами, обладающими фоточувствительными свойствами. И по этому эти соединения широко используются как полупроводниковые материалы в фоторезисторах, фотоэлементах и электронно-лучевых устройствах [9–13].

В литературе есть сведения о некоторых методах получения сульфида сурьмы (III). Это соединение может быть синтезировано с методами термического разложения, микроволнового синтеза, вакуумного испарения, с прямым синтезом из элементарных компонентов в вакууме, гидротермального синтеза и изучены некоторые их физико-химические свойства [1–15].

На основе фазовой диаграммы Sb–S установлено, что соединение Sb_2S_3 конгруэнтно плавится при температуре 550°С. Это соединение кристаллизуется в ромбической сингонии: (Пр.гр. *Pnma: a=1,122 nm, b=1,130 nm, c=0,384 nm*) [5–15].

В работе представлены результаты исследования гидротермального синтеза Sb_2S_3 в водных растворах глюкозы.

Экспериментальная часть и результаты

В качестве исходных компонентов в синтезе Sb_2S_3 были исползованы как химический чистый калий антимонилтартарат ($KSbO(C_4H_4O_6)\cdot 0{,}5H_2O$) и тиоацетамид ($CH_3–CS–NH_2$). 0,668 г калий антимонилтартарат (в составе содержится 2 ммол Sb) растворяется в 20 мл 2%-х водных растворах глюкозы и к этому раствору приливается 10 мл 2,25%-ный (в составе содержится 3 ммол S) раствор тиоацетамида. Полученный раствор перемешивается при температуре 60°С в течение 15 минут, затем экспериментальный сосуд помещается в тефлонный автоклав (50 мл). Автоклав закрывается и помещается в микроволновый (Speedwave four BERGHOF – Германия) электрический нагреватель. Реакционную смесь нагревают до 160°С в течение 6 часов. После синтеза осадок фильтруют через стеклянный фильтр. Осадок промывают 0,1 М раствором HCl, этанолом и ультрачистой водой. Очищенный осадок в течение 1 часа высушивается при 80°С в вакууме.

Получение Sb_2S_3 можно написать следующими уравнениями:

$$CH_3-CS-NH_2+H_2O \rightarrow CH_3-CO-NH_2+H_2S;$$

$$2KSbO[C_4H_4O_6]+3H_2S \rightarrow 2KH[C_4H_4O_6]+2Sb_2S_3+2H_2O.$$

Присутствие глюкоза в растворе способствует формированию и препятствует агрегации частиц.

Индивидуальность синтезированных соединения контролировали методами дифференциально-термического (ДТА) (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2, инертная атмосфера) и рентгенофазового (РФА) (2D PHASER "Bruker", CuK_a, 2q, 20–80 град.) анализа.

По данными РФА установлено, что фазовой состав полученного осадка состоит из Sb_2S_3 (рис. 1). Установлено, что соединение Sb_2S_3 кристаллизуется в орторомбической решетки: (Пр.гр. *Pnma*) *a*=1,1201 *nm, b*=1,1241 *nm, c*=0,3802 *nm*. В параметрах решетки наблюдается частичное уменьшение. Причиной этого является присутствие некомпенсированных связей между атомами мелких частиц соединения Sb_2S_3. Не смотря на это пики соответствующие максимальной интенсивности согласуются с результатами других работ.

На кривой ДТА соединение Sb_2S_3 наблюдается два эндотермических эффекта при 481 и 545°С (рис. 2). Эндотермический эффект при 545°С соответствует температуре плавления соединения. По нашему мнению эндотермический эффект при 481°С соответствует полиморфному превращению или же образованию больших агрегатов. Как видно, температура плавления полученного соединения Sb_2S_3 на 5°С ниже температуры плавления его монокристалла. Это объясняется тем, что он находится в форме наностержня. Известно, что температура плавления наночастиц ниже температуры плавления его монокристалла.

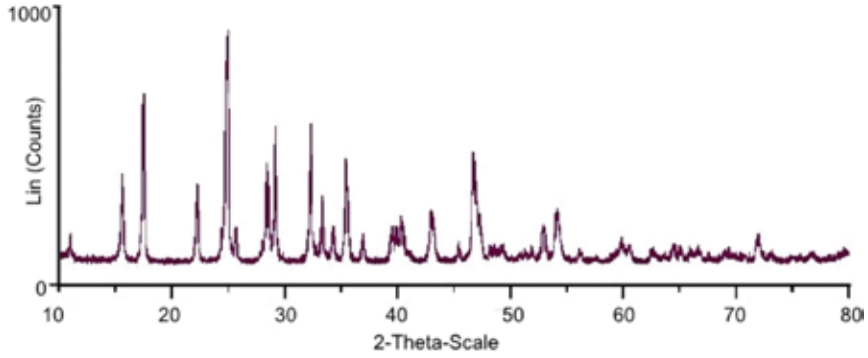

Рис. 1. Дифрактограмма соединения Sb_2S_3

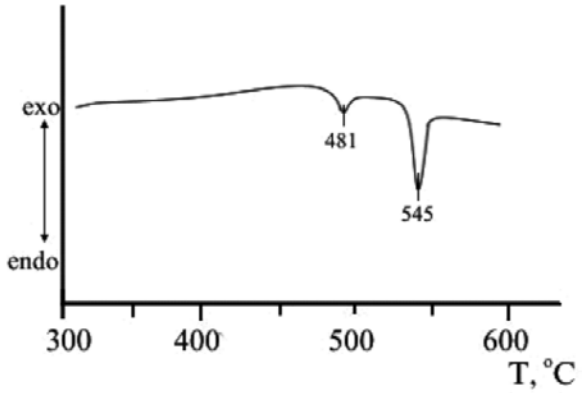

Рис. 2. Кривая ДТА соединения Sb_2S_3

Для уточнения стехиометрического состав соединения Sb_2S_3 был проведен термический анализ полученного осадка. На основании полученных термограмм определены весовые соотношения сурьмы и серы (таблица).

Результаты элементарного анализа соединения Sb_2S_3

Вес осадка, мг	Sb		S	
	вес %	ат. %	вес %	ат. %
147,2	71,53	39,77	28,47	60,23

Из результатов показанных в таблице установлено, что стехиометрический состав полученного в форме наностержня осадка соответствует соединению Sb_2S_3.

Микроморфология полученного соединения Sb_2S_3 исследована на микроскопе марки HITACHI TM3000. Установлено, что полученное соединение Sb_2S_3 состоит из наностержней длиной 5–7 μm и шириной 10–150 nm. Поверхность наностержня гладкая и идеально чистая. В составе не наблюдается аморфная фаза. На рис. 3 показаны наностержни соединение Sb_2S_3 в форме призмы полученные при 160°C.

Установлено, что формирование и размеры наностержней Sb_2S_3 зависит от температуры, времени термический обработки, концентрации исходных компонентов и глюкозы. При термической обработке исходной смеси (при 2 ммол глюкозы) при 130°C в течении 5 часов не происходит полное формирование и в системе остается аморфная фаза (рис. 4, а). При 180°C в результате разветвления наностержней в форме призмы получаются наностержни малых размеров (длина 3–5 μm, ширина 8–100 nm; рис. 4, б).

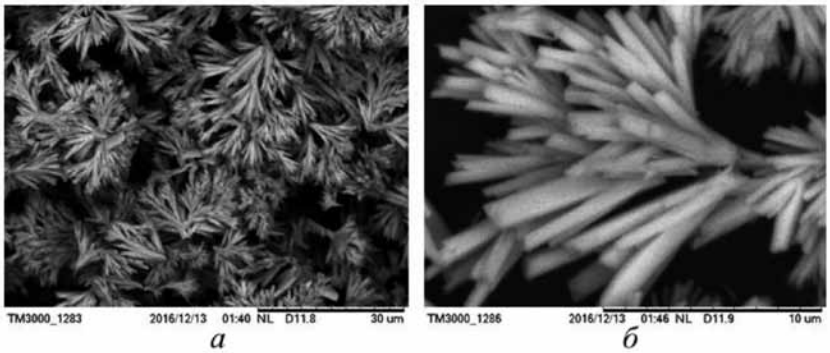

Рис. 3. Микрофотография соединения Sb_2S_3 полученного при 160°C: а – на 30 μm площади; б – на 10 μm площади

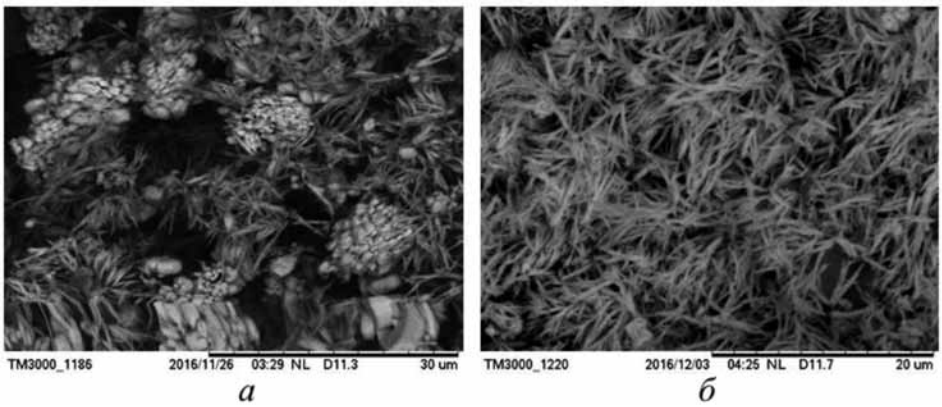

Рис. 4. Микрофотография соединения Sb_2S_3 полученных при 130°C (а) и 180°C (б)

При увеличении концентрации (4 ммол) глюкозы размеры наностержней уменьшаются. Известно, что глюкоза обладает восстановительные свойствами. Не смотря на это повышение его концентрации не влияет на индивидуальность соединения Sb_2S_3. В растворе глюкоза предотвращает адгезию, то есть адсорбируясь на поверхности частиц предотвращает их уменьшение.

При формировании наностержней принимает участие и продукты реакции $KH[C_4H_4O_6]$ и $CH_3-CS-NH_2$. При слабо кислой среде происходит гидролиз ацетамида:

$$CH_3-CO-NH_2+H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-COO^- + NH_4^+$$

В этих условиях pH среды колеблется в интервале 4,6. Присутствие анионов тартарат и ацетата уменьшает поверхностное взаимодействие частиц.

Заключение

При температуре 160–180°C в 2%-м растворе глюкозы взаимодействием калий антимонилтартарата и тиоацетатамида образуются наностержни соединения Sb_2S_3. При повышении концентрации глюкозы размеры частиц соединения Sb_2S_3, его температура плавления и параметры решетки уменьшаются.

Список литературы

1. Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P.D., Kappe C.O. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals // Angew. Chem. Int. Edit. 50. – 2011. – P. 11312–11359.

2. Castro J.R. et al. Formation of antimony sulfide powders and thin films from single-source antimony precursors // J. Mater. Chem. 18, – 2008, – P. 5399–5405.

3. Cuang Yi Chen, Bin Dneg, Cuo-Bin Cai, Tie-Kai Zhang, Wen-Fei Dong, Won-Xi Zhang and An-Wu Xu. The Fractal splitting growth of Sb2S3 and Sb2Se3 hierarchical nanostructures. // İ. Phys. Chem. c.112, – 2008, – P. 672–679.

4. Espinors J.P. et al. 121Sb MoËssbauer and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the electronic structure of some antimony misfit layer compounds. // Chem. Mater. 9. – 1997. – P. 1393–1398.

5. Han Q., Lu J., Yang X., Lu L., Wang X.A. Template-free route to Sb2S3 crystals with hollow olivary architectures. // Cryst. Growth Des. 8, – 2008, – P. 395–398.

6. Juarrez B.H., Rubio S., Sarnchez-Dehesa J., Lorpez C. Antimony Trisulfide Inverted Opals: Growth, Characterization, and Photonic Properties. // Adv. Mater. 14, – 2002, – P. 1486–1490.

7. Lim C.S. et al. Hole-conducting mediator for stable Sb2S3–sensitized photoelectrochemical solar cells. // J. Mater. Chem. 22, – 2012, – P. 1107–1111.

8. Liu C.P., Wang H.E., Hg T.W, Chen Z.H., Zhang W.F., Yan C., Tang Y.B., Bello İ., Martinu L., Zhang W.İ. and İha S.K. Hibrid photovoltaic cells based on ZnO/Sb2S3/P3HT heterojunctions. // Phys. Status solidi B249. – 2012. – №3. – P. 627–633. DO/10.1002/pssb.201147393.

9. Lou W., Chen M., Wang X., Liu W. Novel single-source precursors approach to prepare highly Uniform Bi2S3 and Sb2S3 nanorods via a solvothermal treatment. // Chem. Mater. 19. – 2007. – P. 872–878.

10. Mann S. Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions // Nat. Mater. 8. – 2009. – P. 781–792.

11. Ota J., Srivastava S.K. Tartaric acid assisted growth of Sb2S3 nanorods by a simple wet chemical method // Cryst. Growth Des. 7. – 2007. – P. 343–347.

12. Parise J.B. An antimony sulfide with a two-dimensional, intersecting system of channels. // Science 251, – 1991, – P. 293–294.

13. Salinas-Estevaner P., Sarnchez E.M. Preparation of Sb2S3 Nanostructures by the Ionic Liquid-Assisted Sonochemical Method. // Cryst. Growth Des. 10. – 2010. – P. 3917–3924.

14. Veith G.M. et al. Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica. // J. Catal. 262. – 2009. – P. 92–101.

15. Yang R.B. et al. Pulsed Vapor-Liquid-Solid Growth of Antimony Selenide and Antimony Sulfide Nanowires. // Adv. Mater. 21. – 2009. – P. 3170–3174.