

С.Д. Борук¹, С.Г. Дремлюженко¹, І.М. Юрійчук¹, І.Д. Сиротинська²

Вплив модифікаторів на інтенсивність контактної взаємодії високодисперсних систем на основі телуриду кадмію

¹Чернівецький національний університет імені Федьковича,
²Івано-Франківський національний медичний університет

Досліджено вплив концентрації модифікаторів та полярності дисперсійного середовища на властивості та стійкість високодисперсних суспензій телуриду кадмію. Виявлено, що седиментаційна стійкість частинок дисперсних систем телуриду кадмію змінюється пропорційно зміні електрокінетичного потенціалу. Доведено, що ізотерми адсорбції досліджуваних речовин описуються рівнянням Ленгмюра. Показано вплив деяких модифікаторів при їх використанні у водному середовищі на зростання стійкості частинок дисперсної фази високодисперсних суспензій телуриду кадмію.

Ключові слова: телурид кадмію, модифікатори, адсорбція, рівняння Ленгмюра, електрокінетичний потенціал, седиментаційна стійкість.

Стаття поступила до редакції 26.08.2010; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Властивості мікрогетерогенних систем багато в чому визначаються фізико-хімічними параметрами поверхні частинок твердої фази. Це дає можливість направлено змінювати характеристики даних систем шляхом проведення адсорбційної модифікації [1 – 4]. Співрозмірність частинок дисперсної фази і молекул дисперсійного середовища зумовлює специфіку кінетики хімічних процесів на їх поверхні [5 – 13]. Разом з тим, висока щільність частинок дисперсної фази мікро- і нанорозмірних систем, таких як телурид кадмію, призводить до їх швидкої агрегації і втрати седиментаційної стійкості. Часто поверхню матеріалу вкривають шаром речовини, яка міцно утримується за рахунок адсорбційних сил, у першу чергу водневих зв'язків, тобто проводять адсорбційне модифікування [4, 7]. Введення в систему деяких високомолекулярних речовин, а також фосфатів, значно підвищує стійкість частинок дисперсної фази. Дослідження механізму дії стабілізаторів дозволяє цілеспрямовано змінювати властивості таких систем. Величина адсорбції, а також характер взаємодії адсорбат-адсорбент визначаються як хімічною природою поверхні частинок дисперсної фази, так і фізико-хімічною природою модифікаторів [14 – 17].

Частинки високодисперсних систем, як правило, мають значний заряд, тому при їх взаємодії велику роль відіграє електричний фактор. В зв'язку з цим, представляло інтерес поряд зі стеричним фактором стабілізації, обумовленим адсорбцією речовин-модифікаторів, дослідити роль електричного фактора

при взаємодії частинок в системі дисперсна фаза-дисперсійне середовище [4, 15]. Визначення оптимальних умов проведення модифікації поверхні високодисперсних частинок та впливу даної модифікації на параметри дисперсних систем дозволить отримати матеріали з заданими характеристиками.

І. Експериментальна частина

Матеріали.

Для досліджень вибрано високодисперсний телурид кадмію, у вигляді суспензії з розміром частинок 50 – 450 нм. Кристали вирошено з елементарних високочистих компонентів (кадмію і телуру класом не нижче В4) методом Бріджмена. Отримані кристалічні зразки подрібнювалися до певного розміру. Одержаний нами високодисперсний матеріал володіє значно розвинутою поверхнею, що зумовлює протікання процесів окиснення та адсорбції кисню на межі розділу фаз. Таким чином, поверхня зразків містить шари окислу та адсорбованого кисню, а саме їх наявність змінює фізико-хімічні характеристики поверхні частинок.

Для модифікації поверхні частинок телуриду кадмію були обрані наступні аніонактивні, фосфоровмісні органічні сполуки: тетрадецилфосфонова кислота $C_{14}H_{29}-PO(OH)_2$ (ТДТА); карбоксиетилфосфонова кислота $CO(OH)-CH_2-CH_2-PO(OH)_2$ (СЕРА); триоктилфосфіноксид $[CH_3(CH_2)_7]_3PO$ (ТОРО); гідроксипіліден-

дифосфорова кислота $C_2H_8O_7P_2$ (ОЕДФ) та гідроксигетилідендифосфорова кислота монокалієва сіль $C_2H_7O_7KP_2$ (ОЕДФК). В результаті даної операції виникає приповерхневий модифікований шар, який суттєво покращує фізико-хімічні характеристики поверхні частинок.

Дослідження проводилися у дисперсійному середовищі різної полярності, а саме: воді, етанолі та ізопропанолі.

Технічне забезпечення.

Адсорбцію добавок на поверхні частинок визначали за допомогою інтерферометра ЛІР-2 за зміною показника інтерференції до і після контакту адсорбенту з розчином модифікатора. Величину адсорбції визначали за формулою: $A = \Delta CV/m$, де: ΔC – зміна концентрації добавки в розчині до і після адсорбції, kg/m^3 ; V – об'єм розчину, з якого проходила адсорбція, m^3 ; m – маса адсорбенту, kg .

II. Обговорення результатів

Результати досліджень дали змогу встановити, що природа розчинника суттєво впливає на стійкість та електрокінетичні властивості частинок дисперсної фази телуриду кадмію. Зменшення діелектричної проникності дисперсійного середовища призводить до зменшення величини електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази. На рис.1 представлено порівняння значень даного параметру за присутності відповідних модифікаторів.

За абсолютними значеннями електрокінетичного потенціалу досліджувані системи розташувались у наступному ряді: вода (23,2 мВ) > етанол (19,3 мВ) > ізопропанол (16,5 мВ). Зменшення електрокінетичного потенціалу у вказаному ряду зумовлена зменшенням діелектричної проникності дисперсійного середовища вказаних розчинників, що призводить до зменшення ступеня дисоціації

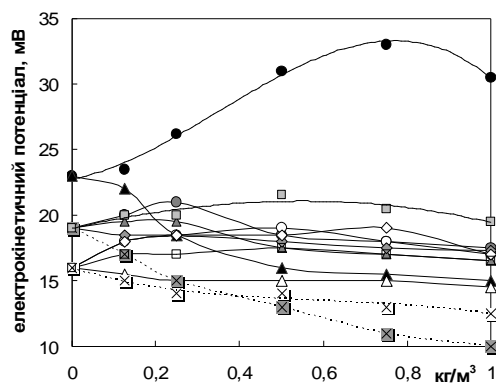


Рис. 1. Зміна величини електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази телуриду кадмію від концентрації модифікаторів (●) СЕРА, (□) ТОРО, (◇) ТДТА, (▲) ОЕДФК, (⊗) ОЕДФ та дисперсійного середовища – води (значки чорного кольору), етанолу (сірого), ізопропанолу (білого).

полярних груп.

Зміна седиментаційної стійкості представлена на рис. 2. Як показали результати проведених досліджень седиментаційна стійкість проявляє дещо випадкові закономірності зміни для вказаних дисперсійних систем, а саме: *ізопропанол* (24,5) > *вода* (21,7) > *етанол* (17,5).

Можна припустити, що зменшення електростатичної складової розклинюючого тиску

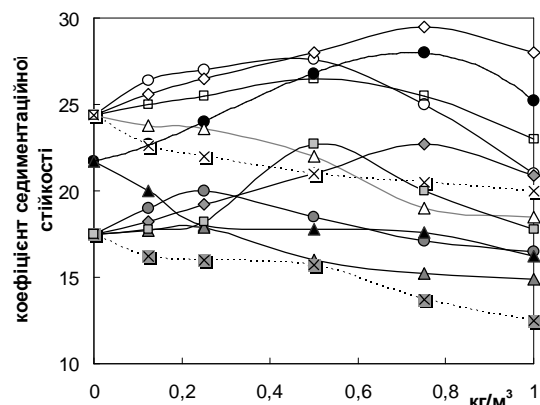


Рис. 2. Залежність седиментаційної стійкості частинок високодисперсних суспензій телуриду кадмію від концентрації модифікаторів та полярності дисперсного середовища. Позначення відповідають рис. 1.

призводить до агрегації частинок з наступною втратою седиментаційної стійкості. Високу седиментаційну стійкість виявляють суспензії на основі ізопропанолу, що є наслідком зменшення інтенсивності міжчастинної взаємодії у системі. Збільшення розмірів і молекулярної маси молекул дисперсійного середовища призводить до зростання товщини прошарку рідини між частинками. Не виключено також формування на поверхні частинок сольватного шару дисперсійного середовища, що ускладнює контакт між частинками на тлі зменшення електростатичного відштовхування.

Для визначення механізму впливу дисперсійних середовищ та ряду речовин на властивості високодисперсних систем телуриду кадмію було необхідно визначити характер адсорбції вказаних речовин. Отримані експериментальним шляхом ізотерми адсорбції досліджуваних речовин на телуриді кадмію описуються рівнянням Ленгмюра (рис. 3). Це свідчить про те, що формування адсорбційного шару на поверхні адсорбенту відбувається за рахунок адсорбції індивідуальних молекул досліджуваних речовин.

Процес закріплення молекул адсорбату на поверхні адсорбенту здійснюється за рахунок сил Ван-Дер-Ваальса (тобто має місце фізична адсорбція). Адсорбція носить зворотний характер, що підтверджується дослідом по десорбції речовин-модифікаторів чистим розчинником. Хід ізотерм свідчить про мономолекулярний характер адсорбції.

Встановлено, що величини адсорбції речовин і структура адсорбційного шару визначаються не

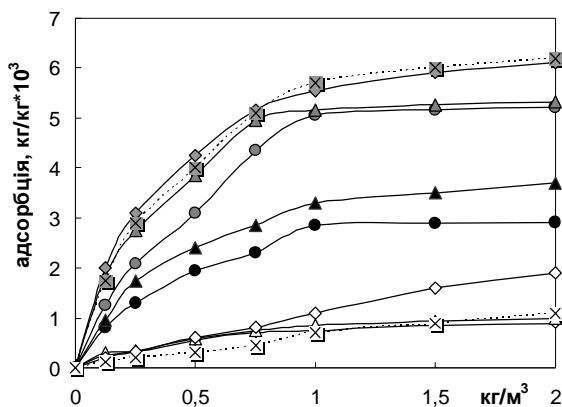


Рис. 3. Залежність гіббсівської адсорбції на поверхні телуриду кадмію від концентрації модифікатора та впливу дисперсійного середовища. Позначення відповідають рис. 1.

тільки характером взаємодії адсорбат-адсорбент, але і енергією адгезійної взаємодії в системі дисперсійне середовище-тверде тіло. Адсорбційна здатність досліджуваних речовин на телуриді кадмію з різних розчинників є різною і розташовується в наступному ряді: $A_{\text{(етанол)}} > A_{\text{(вода)}} > A_{\text{(ізопропанол)}}$.

Адсорбція приймає максимальні значення при проведенні процесу з етилового спирту, що пояснюється доброю змочуваністю поверхні телуриду кадмію етанолом. В результаті даного процесу полегшується контакт молекул модифікатора з поверхнею адсорбенту. Відповідно, формування насиченого адсорбційного шару відбувається при нижчих концентраціях (див. рис. 3). Разом з тим відносно невеликі геометричні розміри молекул етанолу, їх висока рухливість практично не дають їм можливості конкурувати з молекулами модифікатора при формуванні адсорбційного шару. В процесі досягнення динамічної рівноваги в системі проходить процес обміну: адсорбована молекула – молекула в розчині.

Натомість, при проведенні процесу з води значення граничної адсорбції є значно меншим за рахунок поганої змочуваності гідрофобної поверхні частинок телуриду кадмію. Низька адгезійна взаємодія дисперсійного середовища з поверхнею телуриду кадмію створює додаткові труднощі для адсорбційного закріплення молекул модифікатора на межі розділу фаз. Разом з тим, молекули води не утворюють міжмолекулярних асоціатів з молекулами розчиненого модифікатора і не приймають участь у формуванні адсорбційного шару. У даних умовах його формування проходить у області низьких концентрацій. При досягненні динамічної рівноваги, проходить лише обмін молекулами модифікатора (як і у разі застосування в якості дисперсійного середовища етанолу). Формування адсорбційного шару, його щільність і інші характеристики визначаються енергією дисперсійної взаємодії в ньому між молекулами модифікатора.

При використанні в якості дисперсійного середовища ізопропілового спирту отримані значення граничної адсорбції значно менші, ніж у

випадку етанолу і води (див. рис. 3). Ймовірно, при формуванні адсорбційного шару молекули ізопропанолу успішно конкурують з молекулами модифікатора, що ускладнює формування насиченого адсорбційного шару його молекулами. При динамічній рівновазі можливий обмін адсорбованих молекул модифікатора на молекули ізопропанолу, і навпаки, що суттєво змінює його структуру. Внаслідок цього, в області досліджуваних концентрацій, формування насиченого шару не відбувається. Крім того, необхідно враховувати можливість утворення молекулярних асоціатів між молекулами модифікатора і молекулами дисперсійного середовища, що також впливає на адсорбцію досліджуваних речовин.

Таким чином, дисперсійні середовища, молекули яких мають дифільну будову (етилловий і ізопропіловий спирти), краще змочують поверхню гідрофобного телуриду кадмію, що полегшує фіксацію на його поверхні молекул речовин-стабілізаторів. Разом з тим збільшення молекулярної маси молекул дисперсійного середовища і кількості функціональних груп в молекулі призводить до того, що при формуванні адсорбційного шару вони успішно конкурують з розчиненим модифікатором при фіксації на поверхні частинок телуриду кадмію. Це свідчить про встановлення на поверхні розділу фаз складної динамічної рівноваги при формуванні адсорбційного шару, структура якого утворюється за активної участі молекул дисперсійного середовища, які також адсорбуються на поверхні частинок телуриду кадмію.

Стабілізація високодисперсних систем модифікаторами різної природи, як правило, відбувається за рахунок зміни характеристик подвійного електричного шару частинок (ПЕШ). У водному середовищі речовин-модифікаторів (СЕРА, ОЕДФК) значення електрокінетичного потенціалу частинок телуриду кадмію змінюються незначною мірою. Введення в систему СЕРА призводить до зростання заряду частинок, ОЕДФК – до зменшення. Це зумовлено різною молекулярною будовою даних модифікаторів. СЕРА має меншу молекулярну масу та геометричні розміри. Разом з тим у молекулі СЕРА міститься велика кількість функціональних груп, здатних дисоціювати у водному середовищі. Більші розміри молекули ОЕДФК, в якій міститься два атома фосфору, може призвести до зменшення площі ковзання в глиб розчину, що зменшує заряд частинок. Крім того ОЕДФК при певних умовах може агрегувати частинки дисперсної фази.

В спиртах модифікатори СЕРА, ОЕДФК, ТОРО і ТДТА мало впливають на значення електрокінетичного потенціалу (див. рис. 1). Це викликано низькою дисоціацією функціональних груп, що містяться в молекулах вказаних модифікаторів, внаслідок зменшення діелектричної проникності дисперсійного середовища. Дія ОЕДФК призводить до суттєвого зменшення значень електрокінетичного потенціалу у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій. Враховуючи будову молекули даного модифікатора можна припустити,

що його введення супроводжується агрегацією частинок дисперсної фази і зменшення площі розділу фаз.

Зміна електрокінетичного потенціалу може бути пов'язана не тільки з модифікацією поверхні частинок за рахунок адсорбції, а і з агрегацією чи диспергуванням частинок. В таких випадках розділ різних вкладів в величину електрокінетичного потенціалу треба проводити виходячи з гранулометричного складу дисперсного телуриду кадмію. Гранулометричний аналіз показав, що введення в дисперсійне середовище йонактивних речовин приводить до диспергування частинок телуриду кадмію та їх агрегатів за рахунок дії позитивного розклинюючого тиску.

Ступінь впливу модифікаторів при застосування в якості дисперсійного середовища ізопропанолу вищий, ніж в етанолі, що зумовлено утворенням міжмолекулярних асоціатів молекул дисперсійного середовища та модифікатора. Асоціати утворюються за рахунок взаємодії кисневмісних груп ізопропілового спирту та модифікатора. У водних та етанольних розчинах також може відбуватись утворення асоціатів, але враховуючи більшу енергію взаємодії молекул дисперсійного середовища між собою, подібні сполуки не здатні існувати довгий час. Молекули ізопропілового спирту мають більшу молекулярну масу та геометричні розміри, і час існування асоціатів молекула ізопропілового спирту – молекула розчиненого модифікатора зростає.

Таким чином, при використанні йонактивних модифікаторів стабільність дисперсій телуриду кадмію забезпечується, головним чином, електричним фактором. Так як процеси адсорбції і агрегації дисперсій взаємопов'язані і взаємообумовлені, оптимальний вибір модифікаторів для адсорбційного модифікування поверхні можливий тільки при комплексному дослідженні процесів адсорбції та агрегативної і седиментаційної стійкості системи. В розведених високодисперсних системах, у випадку, коли взаємодія між частинками мінімальна зміна седиментаційної стійкості, як правило, є наслідком зміни агрегативної стійкості. Агрегація частинок приводить до втрати седиментаційної стійкості, дезагрегація – до її збільшення.

Проведені дослідження показали, що у всіх випадках седиментаційна стійкість дисперсних систем телуриду кадмію змінюється пропорційно

зміні електрокінетичного потенціалу (див. рис. 2). Так у водному середовищі введення СЕРА приводить до зростання стійкості частинок дисперсної фази. ОЕДФК зменшує агрегативну і седиментаційну стійкість досліджуваних систем. Дія досліджуваних речовин на стійкість суспензій телуриду кадмію в спиртах повністю підтвердила висновок про роль електрокінетичного потенціалу при регулюванні агрегативною і седиментаційною стійкістю, навіть у розчинах з незначною діелектричною проникністю.

Висновки

Введення в високодисперсні системи телуриду кадмію фосфоровмісних модифікаторів в водне або спиртове дисперсійне середовище супроводжується зміною їх характеристик за рахунок утворення адсорбційного шару на поверхні частинок дисперсної фази. Отримані експериментальним шляхом ізотерми адсорбції досліджуваних речовин на телуриді кадмію описуються рівнянням Ленгмюра. Збільшення молекулярної маси молекул розчинника і кількості функціональних груп в його молекулі приводить до того, що при формуванні адсорбційного шару його молекули успішно конкурують з модифікатором при фіксації на поверхні адсорбенту (телуриду кадмію). Таким чином, шляхом підбору композицій модифікаторів та дисперсійних середовищ можна цілеспрямовано змінювати їх властивості.

Борук С.Д. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії і екології хімічних виробництв, Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;

Дремлюженко С.Г. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики напівпровідників Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;

Юрійчук І.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики напівпровідників, Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;

Сиротинська І.Д. – кандидат хімічних наук, асистент кафедри біологічної та медичної хімії з курсом фізичної та колоїдної хімії імені Г.О. Бабенка Івано-Франківського національного медичного університету.

- [1] Г. Зонтаг, К. Штрэнге. *Коагуляция и устойчивость дисперсных систем*. Химия, Л. 87 с. (1973).
- [2] Б.В. Дерягин, Н.К. Чураев. Поверхностные силы и их роль в дисперсных системах // *ЖВХО им. Д.И.Менделеева*, **34**(2), сс. 151-158 (1989).
- [3] Ю.Г. Фролов. Основные соотношения термодинамической теории агрегативной устойчивости // *Коллоид. журн.*, **49** (1), сс. 93-97 (1987).
- [4] М.В. Демич, О.С. Литвин, В.П. Махній, М.М. Сльотов, О.В. Стець Властивості модифікованих шарів телуриду кадмію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(3), сс. 436-448 (2002).
- [5] A.L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik and other. Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art // *J. Phys. Chem.*, **111**(40), pp. 14628-14637 (2007).

- [6] T. Rajh, O.I. Micic, A.J. Nozik. Synthesis and Characterization of Surface-Modified Colloidal CdTe Quantum Dots // *J. Phys. Chem.*, **97**(46), pp. 11999-12003 (1993).
- [7] R.F. Khairutdinov. Chemistry of semiconductor nanoparticles // *Russ. Chem. Rev.*, **67**, pp. 109-122 (1998).
- [8] N.P. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe, E.V. Shevchenko and other. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes // *J. Phys. Chem. B.*, **106**(29), pp. 7177-7185 (2002).
- [9] Sergiy G. Krylyuk, Viktor V. Strelchuk, Sergiy M. Kalytchuk, Dmytro V. Korbutyak and other. Luminescence Studies of Heat Treatment Influence on Size Distribution of CdTe Nanocrystals // *Phys. stat. sol. (c)*, **3**(4), pp. 1074-1077 (2006).
- [10] G. Kanaras, C. Sonnichsen, H.T. Liu, A.P. Alivisatos Controlled synthesis of hyperbranched inorganic nanocrystals with rich three-dimensional structures // *Nano Letters.*, **5**(11), pp. 2164-2167. (2005).
- [11] Y. Khalavka and C. Sönnichsen. Growth of Gold Tips onto Hyperbranched CdTe Nanostructures // *Advanced Materials.*, **20**(3), pp. 588-591 (2008).
- [12] С.Д. Борук, С.Г. Дремлюженко, І.М. Юрійчук, Ю.М. Давидюк, О.А. Савчук Вплив природи розчинника на формування адсорбційного шару на поверхні високодисперсного CdTe // *Нові технології*, **2**(20), сс. 222-225 (2008).
- [13] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, А.М. Дмитрів Подвійний термодинамічний n-p-перехід у кристалах телуриду кадмію, легованого хлором // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3** (4), сс. 642-646 (2002).
- [14] Ю.Б. Халавка, П.І. Фейчук, Л.П. Щербак/ Розмір-селективне фракціонування колоїдних частинок CdTe, стабілізованих тіолами // *Науковий вісник Чернівецького університету Випуск 270. Хімія*. сс. 18-24 (2005).
- [15] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець. Термодинамічний n-p-перехід у кристалах телуриду кадмію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(1), сс. 58-61 (2002).
- [16] А.К. Запольський, А.А. Баран. *Коагулянти и флокулянти в процессах очистки воды*. Химия, Л. 208 с. (1987).
- [17] В.В. Маляренко, А.С. Макаров Электроповерхностные свойства вспененных концентрированных суспензий кремнезема и угля // *УХЖ*, **66** (10), сс. 84-87 (2000).

S.D. Boruk¹, S.G. Dremlyuzhenko¹, I.M. Yuriychuk¹, I.D. Syrotynska²

Influence of Modifiers on the Intensity Contact Interaction of Highly Dispersing Systems Based on Cadmium Telluride

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Kotsyubinskogo st., 2, 58012, Ukraine

²Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Galyska str., 76018, Ivano-Frankivsk, Ukraine

Effect of modifier concentration and polarity of the dispersion medium on the properties and stability of highly dispersed of suspensions of cadmium telluride is investigated. It is revealed that the stability of sedimentation of dispersed particles of cadmium telluride systems varies in proportion to the change electrokinetic potential. It is proved, that the adsorption isotherms of the investigated compounds described Langmuir's equation. It is shown, the influence of some modifiers when used in water to increase the stability of fine particles dispersed phase suspensions of cadmium telluride.

Key words: cadmium telluride, modifiers, adsorption, Langmuir's equation, electrokinetic potential, stability of sedimentation.