

ЗАРУБИН Иван Владимирович

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРУКТУРА,
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbS, Cu₂S, PbSe, Te ДЛЯ
КОНТРОЛЯ ВОДНЫХ СРЕД**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

Марков Вячеслав Филиппович
доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», заведующий
кафедрой физической и коллоидной химии

Официальные оппоненты:

Захарова Галина Степановна,
доктор химических наук, старший научный
сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого
тела Уральского отделения РАН, главный
научный сотрудник лаборатории химии
редких элементов

Шуняев Константин Юрьевич,
доктор химических наук, ФГБУН Институт
металлургии Уральского отделения РАН,
заведующий лабораторией аналитической
химии

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный
университет»

Защита состоится «24» декабря 2014 года в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал

Ваши отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне (n.p.kulik@ihite.uran.ru, факс: +7 (343) 374-59-92)

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу: http://www.ihite.uran.ru/?page_id=4273.

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ухудшение экологической обстановки требует усиления мер, направленных на контроль за загрязнениями окружающей среды, в частности, воды. Актуальной является проблема экспресс-определения в природных и сточных водах тяжелых цветных металлов, меди в воде энергетических котлов ТЭЦ, токсичных компонентов в речной воде и биологических средах. В связи с этим существует насущная необходимость в создании простых, удобных и недорогих устройств для экспресс-контроля состава водных растворов, особенно в случае их предельного разбавления.

Для создания таких устройств используют, как правило, химические сенсоры на основе полимерных композитов, простых и сложных оксидов, получаемых исключительно высокотемпературными и вакуумными технологиями. Перспективными материалами для сенсоров являются тонкие химически осажденные пленки халькогенидов металлов с высокой поверхностной активностью. Однако в литературе практически нет данных об их применении в этом качестве. В известных обзорах по химическим сенсорам они не упоминаются.

Эффективной технологией получения тонкопленочных халькогенидов является гидрохимическое осаждение, отличающееся простотой и гибкостью управления процессом, широкими возможностями варьирования состава, структуры и функциональных свойств за счет допирования в процессе синтеза. В настоящей работе в качестве материалов для высокочувствительных химических сенсоров для анализа водных растворов рассматриваются гидрохимически осажденные халькогениды, в частности, пленки сульфидов свинца и меди (I), селенида свинца, теллура. Установление их поверхностной чувствительности к ряду токсичных компонентов в водных растворах, а также определение факторов, повышающих эту чувствительность, является актуальной научной задачей, поскольку расширяет представления о классе тонкопленочных халькогенидных материалах и позволяет найти новые области их применения.

Работа выполнялась в рамках единого заказ-наряда УрФУ по госбюджетной НИР № 1279 (№ ГР 01990005947) «Разработка физико-химических основ получения из водных сред материалов на основе халькогенидов, оксидов и галидов металлов с широким спектром заранее заданных электрофизических и химических свойств» (2009 – 2011).

Целью настоящей работы являлось определение условий гидрохимического синтеза пленок халькогенидов металлов, теллура и установление взаимосвязи между кристалли-

ческой структурой, морфологией, составом и их сенсорными свойствами. Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач**:

1. Провести гидрохимический синтез тонких пленок сульфидов свинца, меди (I), селенида свинца, теллура, способствующий образованию слоев с высокоразвитой поверхностью.
2. Определить фазовый и элементный состав, структуру, морфологию, удельную поверхность и толщину полученных пленок.
3. Исследовать отклик пленок сульфидов свинца, меди (I), селенида свинца к присутствию в водных растворах ионов тяжелых цветных металлов, ряда анионов и компонентов биологических сред, отклик пленок теллура к величине pH водного раствора.
4. Установить влияние фотоактивации и допирования пленок PbS галогенами на поверхностно-чувствительные свойства.
5. Определить влияние состава, структуры и морфологических особенностей на сенсорные свойства пленок халькогенидов металлов; предложить механизм их действия.

Научная новизна

1. Впервые с учетом образования полиядерных комплексов свинца методом расчета ионных равновесий определены граничные условия осаждения сульфида свинца в цитратно-аммиачной системе; селенида свинца с учетом доли превращения соли свинца, а также граничные условия образования сульфида меди (I) из ацетатной системы при осаждении тиомочевинной.
2. Установлены структура, элементный состав и морфологические особенности пленок PbS, Cu₂S, PbSe, Te, осажденных в условиях, способствующих образованию высокоразвитой поверхности.
3. Определено физико-химическое влияние состава и микроструктуры на поверхностную чувствительность допированных галогенами гидрохимически осажденных пленок PbS; слоев PbS, Cu₂S, PbSe по отношению к ионам тяжелых цветных металлов, ртути, фосфат- и сульфид-ионам; пленки теллура – к pH водного раствора. Установлен в целом обратимый характер процессов взаимодействия “пленка халькогенида металла – водный раствор”.
4. Впервые найдены электродные функции наноструктурированных пленок PbS и PbSe к ионам свинца в диапазоне концентраций $10^{-2} - 10^{-8}$ моль/л с пределом обнаружения до 0.6 мкг/л; на основе Cu₂S – к меди (II) с пределом обнаружения до 3.5 мг/л; на основе тел-

лура – к рН среды в диапазоне от 3.0 до 12.5. Выявлена избирательность гидрохимически осажденных пленок PbS, PbSe к свинцу в присутствии солей цинка, никеля и меди.

5. Установлены положительная роль фотоактивации поверхности пленок PbS и влияние допирования галогенид-ионами на их функциональные свойства.

6. Впервые установлено протекание процесса восстановления меди (II) до одновалентного состояния при переходе ее из водного раствора в фазу химически осажденной пленки сульфида свинца.

7. Выявлено, что чувствительность исследованных пленок к халькофильным металлам находится в асимбатной зависимости от произведения растворимости их сульфидов и степени их текстурированности, а также коррелирует с величиной удельной поверхности слоев. Предложены механизмы сенсорного действия исследованных пленок, в основе которых лежат представления о строении и составе двойного электрического слоя на межфазной границе “пленка – раствор” и химическом сродстве элементов.

Практическая значимость работы

1. Установлены условия гидрохимического осаждения и синтезированы допированные галогенами поверхностно-активные пленки PbS, PbSe, пленки Cu₂S из ацетатной системы, пленки теллура путем восстановлением теллурита калия солянокислым гидразином.

2. Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы тонкопленочных сенсорных элементов на основе гидрохимически осажденных наноструктурированных пленок PbS, PbSe, Cu₂S, обладающих чувствительностью по отношению к ионам тяжелых цветных металлов в водных растворах при концентрациях ниже ПДК.

3. Показана возможность определения ртути, иодид-, нитрит-, фосфат- и сульфид-ионов в водных растворах тонкопленочными сенсорными элементами на основе PbS; рН водных растворов в диапазоне 3.0 – 12.5 сенсорами на основе пленки теллура.

4. На примере определения рН биологических сред продемонстрирована перспективность использования сенсорных элементов на основе комбинации пленок двух халькогенидов металлов.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты расчета областей образования при гидрохимическом осаждении сульфида и селенида свинца в цитратно-аммиачной системе с учетом образования полиядерных комплексов свинца и температуры процесса, граничных условий образования сульфида меди (I) из ацетатной системы тиомочевинной, элементарного теллура путем восстановления теллурита калия солянокислым гидразином.

2. Результаты определения элементного и фазового состава поверхности, структуры, морфологии гидрохимически осажденных пленок PbS, Cu₂S, PbSe, Te. Влияние допирования, фотоактивации и структурно-морфологических характеристик осажденных пленок на их чувствительность к содержанию тяжелых цветных металлов в водных средах.
3. Сенсорные свойства гидрохимически осажденных тонких пленок сульфида и селенида свинца, сульфида меди (I) по отношению к содержанию в водных растворах халькофильных элементов; пленок элементарного теллура к pH среды (чувствительность, время отклика, предел обнаружения, рабочая область pH, селективность, воспроизводимость и др.).
4. Механизм сенсорного действия исследованных пленок к ионам тяжелых цветных металлов в водных средах.

Личный вклад Зарубина И.В. в получении научных результатов, изложенных в диссертации, заключается в том, что им самостоятельно проведен анализ научной литературы по тематике диссертационной работы, выполнены термодинамические расчеты условий образования тонкопленочных фаз халькогенидов металлов и теллура, осуществлен их синтез и проведена их комплексная аттестация по составу, структуре, функциональным свойствам; обработаны экспериментальные данные, полученные методами РФЭ-спектроскопии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии; рентгеноспектрального электронного микрозондового анализа; проанализированы, систематизированы и интерпретированы полученные результаты. Выбор направления исследования, формулировка задач и обсуждение части результатов проводилось совместно с научным руководителем д.х.н. Марковым В.Ф. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия проводилась совместно с Кузнецовым М.В. (д.х.н., заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН), рентгеноструктурный анализ – Ворониным В.И. (к.ф.-м.н., ст.н.с. ИФМ УрО РАН), сканирующая зондовая микроскопия – Ермаковым А.Н. (к.х.н., ст.н.с. ИХХТ УрО РАН), ЭПР-спектроскопия – Ковалевой Е.Г. (к.х.н., проф., УрФУ), КР-спектроскопия – Вовкотруб Э.Г. (к.т.н., ст.н.с. ИВТЭ УрО РАН), атомно-силовая микроскопия – Катышевой А.С. (аспирантка УрФУ).

Апробация работы. Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на XVIII Международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники (Екатеринбург, 2010), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи (Казань, 2010), V Международной научной

конференции «Научный потенциал XXI века» (Ставрополь, 2011), VIII Национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 2011), XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011), VII Miedzynarodowej naukowí-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania sa nauka I technikamu – 2011» (Poland, Przemysl, 2011), Международный конгресс «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» (Екатеринбург, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов докладов и статей в трудах Международных и Всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, общих выводов и библиографического списка, включающего 232 наименований цитируемой литературы. Работа изложена на 168 страницах, содержит 75 рисунков и 23 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, раскрыта его научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведены результаты апробации работы.

В первой главе проведен литературный обзор имеющихся публикаций о современном состоянии анализа водных сред. Представлены основные химические и физико-химические методы анализа, указаны их основные преимущества и недостатки. Подробно описана работа и механизм действия ионоселективных электродов (ИСЭ), которые можно рассматривать в качестве прототипа сенсорных элементов на основе тонких пленок халькогенидов металлов. Отмечены основные характеристики ИСЭ. Наиболее распространенным методом получения ИСЭ является высокотемпературное спекание высокочистых индивидуальных компонентов в глубоком вакууме. Представлены основные материалы ионоселективных электродов на основе халькогенидных материалов, используемые для анализа водных растворов. Показаны принципы их работы и основные области применения. Выявлены их недостатки.

Альтернативный высокотемпературным и вакуумным технологиям получения пленочных материалов является метод химического осаждения из водных сред. Данный метод позволяет химически мягко формировать структуру материала, а при определенных условиях изменять его состав и поверхностно-морфологические свойства, тем самым расширяются возможности получения химических сенсоров на основе тонких пленок халькогенидов металлов с требуемым набором сенсорных свойств. Данных о разработке и применении химических сенсоров на основе тонких пленок халькогенидов металлов и теллура, полученных химическим осаждением из водных сред, в литературе практически не встречается. Отсутствуют четкие представления о взаимосвязи между микроструктурой, составом, морфологией и поверхностно-чувствительными свойствами пленок.

Во второй главе описаны исходные реактивы и материалы, метод синтеза основных объектов исследования. Указаны использованные методики исследования пленок и дана их краткая характеристика.

Пленки сульфида свинца получали из водного раствора, содержащего ацетат свинца, цитрат натрия, гидроксид аммония и тиомочевину. Осаждение вели в термостате «Ultra-Thermostat U-10» в течение 90 минут при температуре 353 К с точностью поддержания ± 0.1 К.

Синтез пленок селенида свинца осуществляли из водного раствора, содержащего ацетат свинца, цитрат натрия, гидроксид и йодид аммония, селеномочевину и сульфит натрия. Осаждение вели в течение 60 минут при температуре 373 К.

Для осаждения пленок сульфида меди (I) использовали следующий состав реакционной смеси: сульфат меди (II), ацетат натрия, уксусная кислота и тиомочевина. Осаждение вели в течение 45 минут при температуре 373 К и pH, равном 5.35 – 5.40.

Гидрохимическое осаждение пленок теллура проводили путем восстановления теллурита калия солянокислым гидразином. Осаждение вели при 353 К и pH = 9.0 в течение 60 минут.

Измерение толщины полученных пленок проводили оптическим методом путем снятия спектров отражения на инфракрасном спектрофотометре фирмы «Bruker» в интервале волновых чисел 1000 – 7000 см^{-1} .

Рентгенограммы полученных пленок снимали на дифрактометре ДРОН-4.0 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении в интервале углов 2θ от 20 до 100 градусов в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.03\text{--}0.05^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 сек.

Для исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок использовали метод растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ) с рентгеноспектральным электронным микрозондовым анализом (EDX).

Электронно-микроскопический и элементный анализ проводили на микроскопе MI-RA3LMV при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ. Для изучения микро-рельефа и оценки удельной поверхности пленок использовался сканирующий микроскоп Фемтоскан в режиме резонансной атомно-силовой микроскопии (PACM).

Размер микрокристаллов определяли по данным электронно-микроскопических исследований и по результатам рентгеновского анализе с использованием формулы Селякова-Шеррера. Фазовый анализ пленок проводили на рамановском микроскоп-спектрометре U 1000 RENISHAW RAMASCOPE.

Для химического анализа поверхности пленок использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, который проводили на спектрометре *VG-ESCALAB-MK-I* с магниевым и алюминиевым катодами в качестве источников немонохроматического рентгеновского излучения $MgK\alpha$ и $AlK\alpha$.

ЭПР-спектроскопию проводили на спектрометре Bruker Elexys-II-CW E500. Регистрация спектров проводилась при следующих параметрах: развертка – 6500 Гс, центральное поле – 3300 Гс, амплитуда модуляции – 6 Гс, ослабление СВЧ мощности 10 dB.

В третьей главе приведены результаты расчета граничных условий осаждения исследуемых материалов, а также сопутствующих им фаз (гидроксидов и цианамидов металлов).

Расчет граничных условий образования слоев сульфида свинца в цитратно-аммиачной системе проводили по разработанной ранее методике [1]. Анализ ионных равновесий в растворе соли металла и халькогенизатора позволил установить ориентировочный состав реакционной смеси и наметить область pH, в которой способны образовываться слои сульфида свинца, свободные от примесных фаз и с развитой удельной поверхностью. Для повышения точности расчетов был учтен кристаллизационный фактор, т.е. образование частиц критического размера. Кроме того, при расчетах впервые было учтено образование в системе полиядерных гидроксокомплексов свинца, а также впервые найдены граничные условия образования при 353 К с учетом температурных зависимостей термодинамических констант. По результатам расчета для синтеза пленок PbS были выбраны следующие концентрации основных элементов: $[Pb(CH_3COO)_2] = 0.02$ моль/л, $[CS(NH_2)_2] = 0.40$ моль/л, pH = 11 ÷ 12. Граничные условия образования сульфида, гидро-

ксида, цианамид свинца при 353 К представлены на рис. 1 в координатах $p_{\text{Сн}} = f(\text{pH})$, где $p_{\text{Сн}}$ -показатель начальной концентрации соли свинца.

По аналогичной методике впервые были определены граничные условия образования сульфида меди (I) в ацетатной системе при осаждении тиомочевинной. В результате была сформирована реакционная смесь для осаждения слоев сульфида меди (I), моль/л: $[\text{CuSO}_4] = 0.03$, $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 2.00$, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0.16$, $\text{pH} = 5.35 \div 5.40$. Результаты расчетов в графической форме представлены на рис. 2.

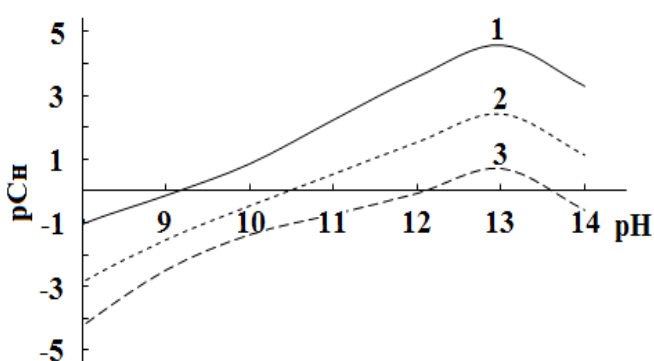


Рис. 1. Граничные условия образования сульфида (1), гидроксида (2), цианамид (3) свинца из цитратно-аммиачной реакционной смеси при температуре 353 К.

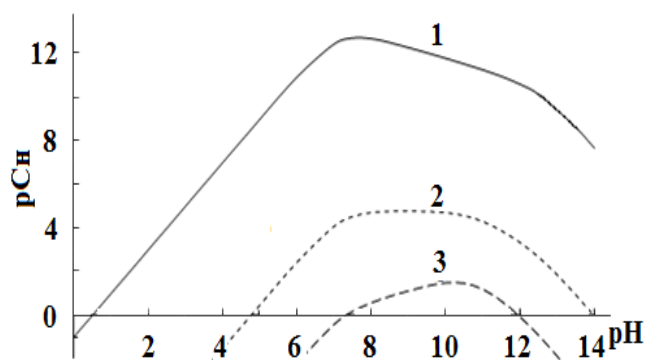


Рис. 2. Граничные условия образования сульфида меди (I) (1), гидроксида меди (2) и цианамид меди (3) при 298 К в ацетатной системе

Расчет граничных условий образования PbSe в цитратно-аммиачной системе был выполнен с учетом доли превращения соли свинца в селенид и образования в системе полиядерных комплексов свинца. Результаты расчета (рис. 3) позволили сформировать состав реакционной смеси и установить оптимальную область pH : $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.02$ моль/л, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.35$ моль/л, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0.25$ моль/л, $[\text{CSe}(\text{NH}_2)_2] = 0.05$ моль/л, $[\text{NH}_4\text{I}] = 0.05$ моль/л, $\text{pH} = 12.0 \div 13.5$. Температура синтеза 353 К.

Важным этапом расчета условий осаждения теллура был анализ ионных состояний теллура и гидразина в зависимости от pH . В работе был выполнен расчет окислительно-восстановительных потенциалов теллурита калия, гидразина и их разности в зависимости от реакции среды.

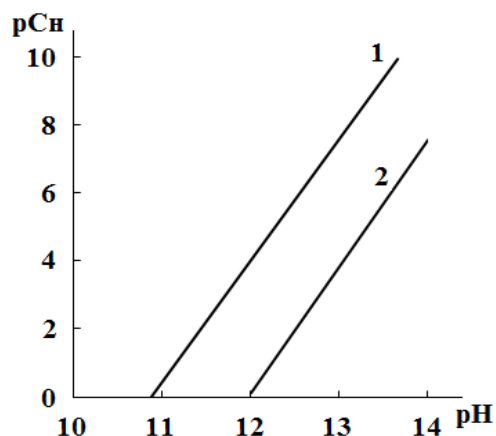


Рис. 3. Граничные условия образования селенида PbSe при доле превращения соли свинца в селенид 0.05 (1) и 0.95 (2). Температура 293 К

Проведенный термодинамический анализ с учетом образования устойчивой фазы TeO_2 показал возможность восстановления теллурита калия до теллура в щелочной области pH (рис. 4). Был сформирован следующий состав реакционной смеси: $[\text{K}_2\text{TeO}_3] = 0.02$ моль/л, $[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}] = 1.00$ моль/л, pH = 9.

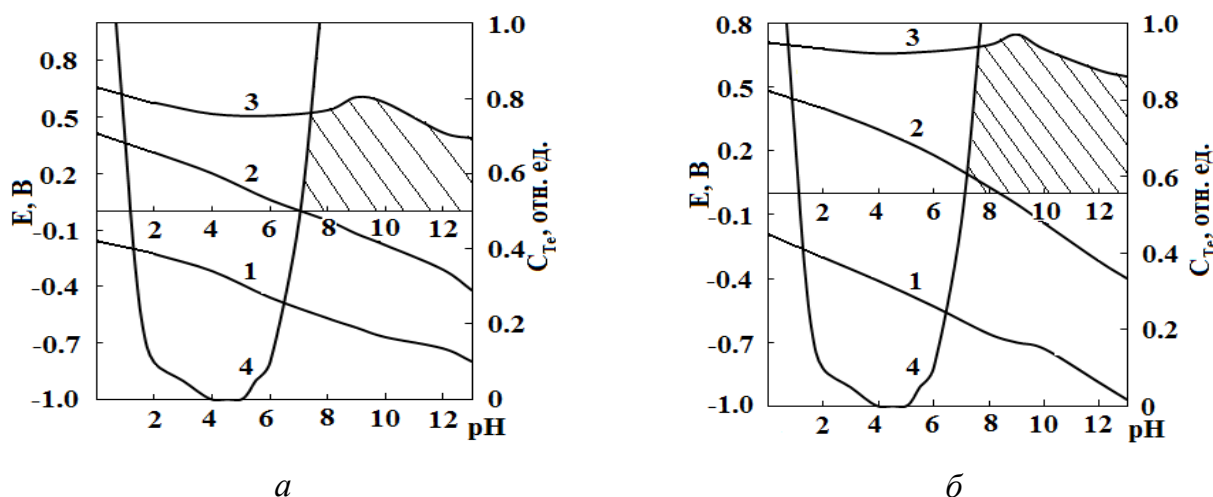


Рис. 4. Зависимость О-В потенциалов гидразина $\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}$ (1), теллурит ионов $\varphi_{\text{Te}/\text{TeO}_3^{2-}}$ (2) и их разности (3) для реакций с участием N_2H_4 (а) и N_2H_5^+ (б) от pH реакционной смеси. Область образования $\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4)

В четвертой главе приведены результаты комплексного исследования элементного и фазового состава, структуры и морфологии пленок сульфидов свинца, меди (I), селенида свинца и теллура. Особое внимание было уделено исследованию поверхности.

Обзорный РФЭ-спектр поверхности пленки сульфида свинца представлен на рис. 5 а. В спектре пленки PbS наблюдаются фотоэлектронные и Оже-линии Pb, S, O и C. Наличие кислорода на поверхности пленки объясняется наличием кислородсодержащих фаз. Углерод, присутствующий на поверхности пленки, входит, вероятно, в состав продук-

тов разложения тиомочевины. Анализ индивидуальных РФЭ-спектров электронных уровней свинца, серы и кислорода показал, что свинец на поверхности представлен фазами PbS и PbO.

При изучении пленок сульфида свинца методом рентгеновской дифракции была найдена постоянная кристаллической решетки, равная 0.593(1) нм, которая оказалась несколько меньше справочного значения 0.5936 нм для монокристаллического PbS со структурой B1 (NaCl). Все пленки имеют выраженную преимущественную ориентацию кристаллитов вдоль оси направления роста грани [111] и [220]. Формирование этих граней осуществляется атомами одного сорта. Электронно-микроскопические исследования пленок сульфида свинца, подтвердили, что пленка состоит из кристаллитов кубической формы со средним размером 340 нм.

Микрорельеф пленки сульфида свинца был исследован с использованием метода резонансной атомно-силовой микроскопии. На рис. 5 б представлен скан (2×2 мкм) поверхности PbS. На АСМ-изображении поверхности пленки видно, что зерна, формирующие сплошную поверхность, имеют форму глобул с размерами в пределах от 80 до 500 нм. Наибольшая высота рельефа составила 200 нм; средний перепад рельефа – 51.1 нм. Расчетная удельная поверхности пленки – 21 м²/см³. Толщина пленки составила 600 нм.

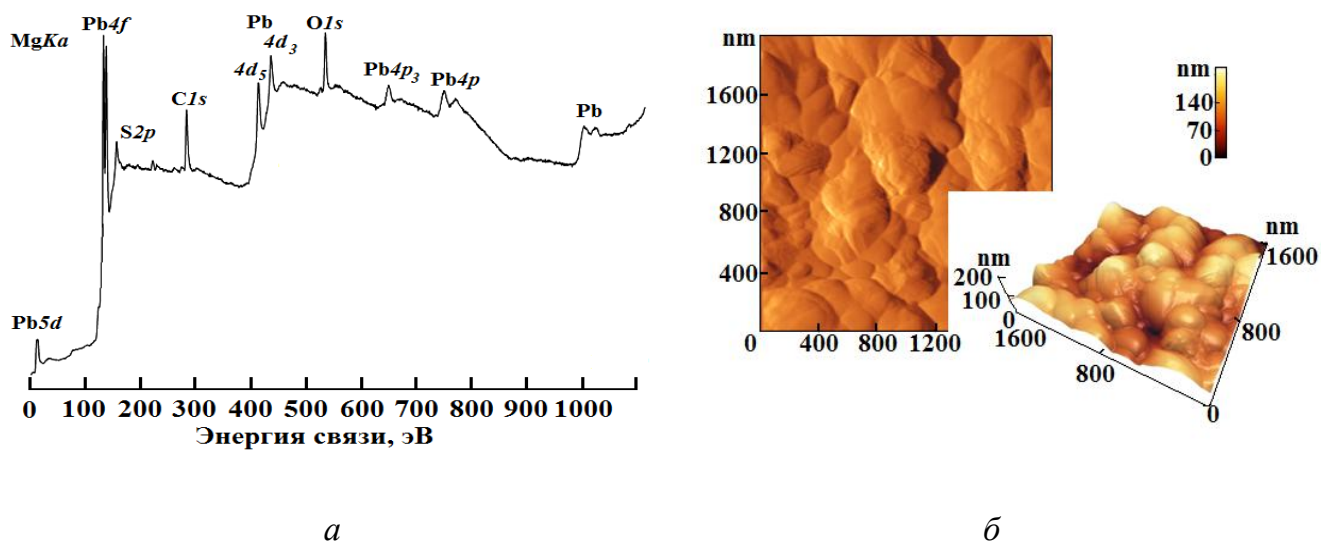


Рис. 5. Обзорный рентгено-фотоэлектронный спектр (а) и АСМ-изображение (б) поверхности пленки PbS, полученной из цитратно-аммиачной системы

Анализ рентгенограмм пленок селенида свинца показал, что основные рефлексы соответствуют кристаллической фазе PbSe, имеющей кубическую структуру B1, характерную для этого соединения. Пленка селенида свинца имеет ориентацию вдоль направления оси роста граней [200] и [220]. По результатам исследования микроизображения установ-

лено, что пленка состоит из однородных имеющих четкую огранку кристаллитов, равномерно покрывающих поверхность подложки со средним размером около 200 нм. Толщина полученных слоев PbSe составила 500 нм.

С помощью РФЭ-спектроскопии определен химический состав поверхности пленки селенида свинца. Так, на рис. 6 *а* представлен ее обзорный РФЭ-спектр. Анализ полученного спектра показал наличие фотоэлектронных и Оже-линий Pb, Se, O и C. На обзорном спектре также обнаружен йод, который добавлялся при синтезе в качестве сенсibilизирующей добавки. Дополнительно исследовались индивидуальные РФЭ-спектры электронных уровней свинца и селена. По положениям энергетических линий удалось идентифицировать соединения, в состав которых входят Pb и Se. Энергии связи 136.90 и 138.05 эВ для 4*f*-уровня свинца соответствуют селениду свинца и его оксиду. Селен представлен в виде селенида свинца (53.68 эВ), элементарных включений и соединений типа Se²⁺–O (энергия связи 57.76 эВ). Величина энергии связи 3*d*-уровня йода, равная ~619.5 эВ, отвечает его химическому соединению со свинцом PbI₂.

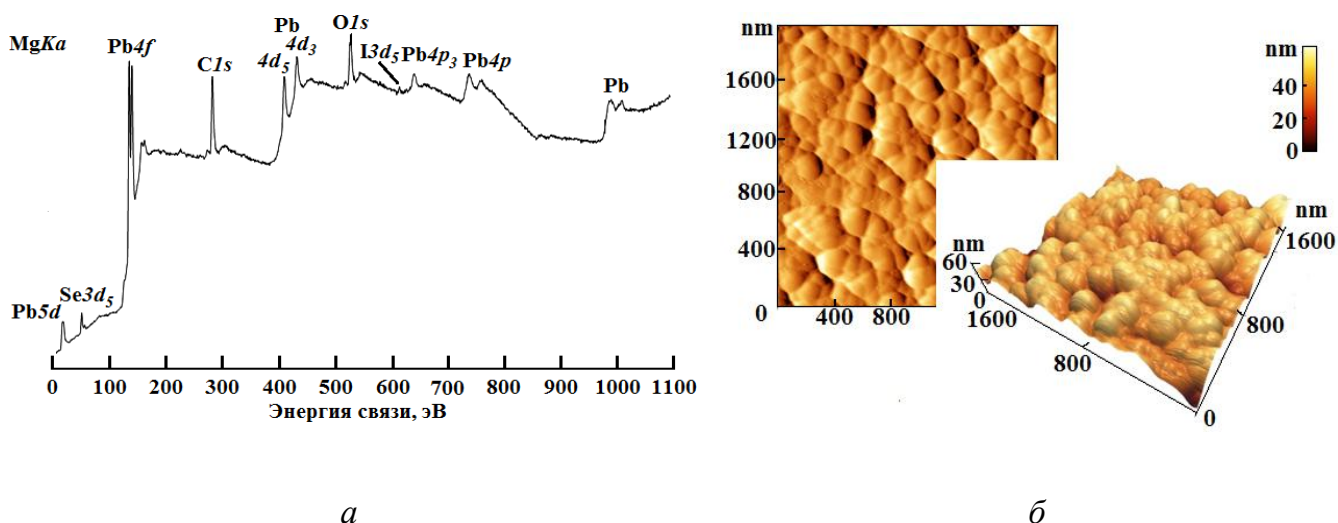


Рис. 6. Обзорный рентгено-фотоэлектронный спектр (*а*) и АСМ-изображение (*б*) поверхности пленки PbSe, полученной из цитратно-аммиачной системы

Элементный состав объема пленок был определен энергодисперсионным анализом. В результате было установлено содержание селена в слое на уровне 45.87 % ат. и свинца 54.13 % ат. Это свидетельствует о некоторой нестехиометрии PbSe, что объясняется образованием при синтезе кислородсодержащих соединений свинца.

С помощью метода резонансной атомно-силовой микроскопии был исследован микрорельеф пленки селенида свинца. На рис. 6 *б* представлен скан (2×2 мкм) поверхности PbSe.

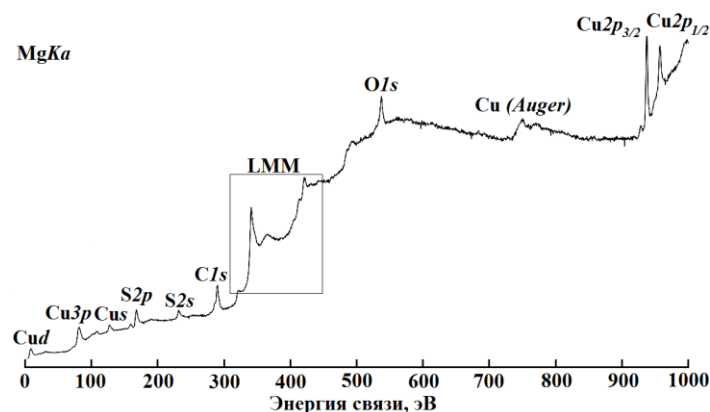
На АСМ-изображении видно, что зерна имеют форму глобул с размерами от 30 до 90 нм, которые образуют ассоциаты до 480 нм. Наибольшая высота рельефа – 60 нм, перепад рельефа – 16.2 нм. Удельная площадь поверхности пленки составила $30 \text{ м}^2/\text{см}^3$.

По данным энергодисперсионного анализа элементный состав пленки сульфида меди (I), полученной из ацетатной системы при pH 5.35 – 5.40 соответствует брутто-формуле. Обзорный РФЭ-спектр поверхности пленки представлен на рис. 7 а. В спектре пленки Cu_2S наблюдаются фотоэлектронные и Оже-линии меди, серы, кислорода и углерода. Результаты РФЭ-анализа элементного состава поверхности показали, что основными элементами поверхностного слоя являются медь – 46.89 ат. %, сера – 29.96 ат. %, и кислород – 23.15 ат. %. Были определены положения пиков, характеризующих энергию связи атомов указанных элементов.

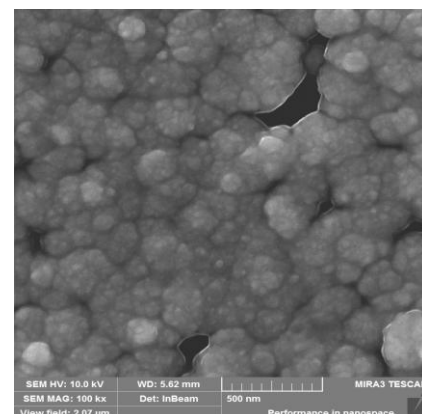
Анализ спектров $\text{Cu}2p$ – состояний меди определил энергию связи в 932.4 эВ, которая соответствует сульфиду меди (I). Установлено, что сера находится в нескольких состояниях.

Энергия связи $\text{S}2p$ -состояний 161.3 эВ соответствует соединению Cu_2S , а 163.0 и 166.8 эВ – сульфатным фазам серы. По рентгеноэлектронным $\text{O}1s$ -спектрам кислорода пленки сульфида меди (I) видно, что кислород представлен в виде нескольких фаз: Cu_2O – энергия связи 531.5 эВ и органические соединения кислорода (532.9 эВ).

На рис. 7 б приведено электронно-микроскопическое изображение слоя при увеличении $\times 100\,000$. Анализ изображения показывает, что осажденная пленка состоит из кристаллитов сферического габитуса, размеры которых находятся в пределах 70÷80 нм. Удельная площадь поверхности пленки составляет $80.2 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Толщина пленки – 300 нм.



а



б

Рис. 7. Обзорный рентгено-фотоэлектронный спектр (а) и электронно-микроскопическое изображение пленки Cu_2S , осажденной из ацетатной системы. Увеличение $\times 100\,000$ (б)

Анализ рентгенограммы теллура идентифицировал только гексагональную структуру типа А8, характерную для кристаллов теллура, и дифракционные отражения ситалловой подложки (основной компонент – диоксид титана). Преимущественное направление роста микрокристаллитов осуществляется вдоль оси [101].

Представленное электронно-микроскопическое изображение свежесозданной пленки теллура (рис. 8 а) демонстрирует, что слой сформирован из кристаллитов, размер которых не превышает 100 нм. Обращает на себя внимание форма микрокристаллов теллура, представляющих собой ограниченные частицы прямоугольной формы длиной от 0.2 до 0.5 мкм и шириной от 0.1 до 0.2 мкм, достаточно равномерно распределенные по подложке. Толщина осажденного слоя теллура составила около 250 нм.

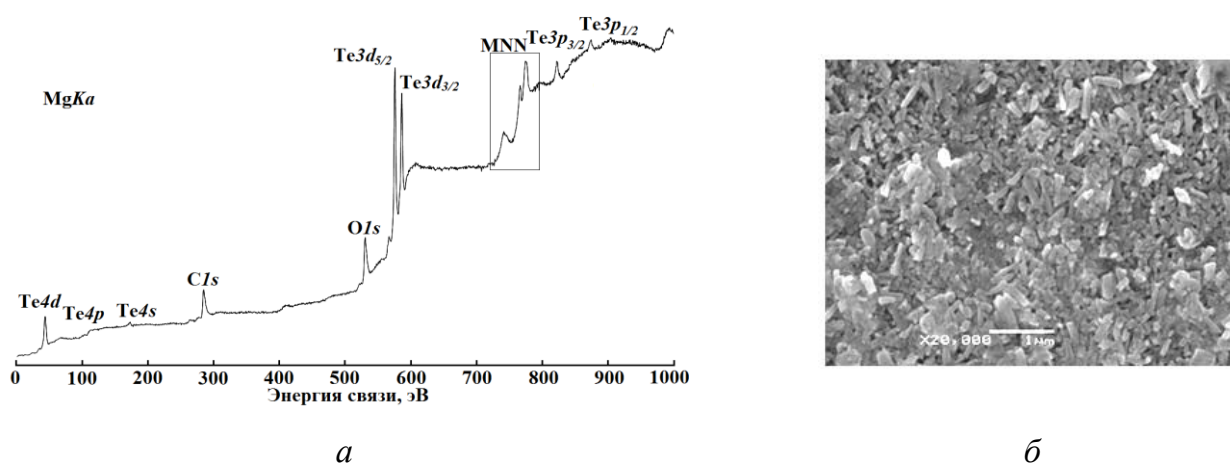


Рис. 8. Обзорный рентгено-фотоэлектронный спектр (а) и электронно-микроскопическое изображение свежесозданной пленки теллура (б)

Обзорный РФЭ-спектр пленки теллура представлен на рис. 8 б, анализ которого показывает, что на поверхности присутствуют три основных элемента – это теллур, кислород и углерод. Из анализа спектров 3d –состояния теллура были определены энергии связи – 573.7 эВ и 576.6 эВ, которые соответствуют состоянию теллура элементарного и оксида теллура (TeO_2). По рентгеноэлектронным 1s-спектрам кислорода пленки теллура видно, что этот элемент представлен в составе нескольких фаз: TeO_2 – энергия связи 530.8 эВ и в меньшей степени органических соединений (532.4 эВ; 533.7 эВ). Методом рамановской спектроскопии также подтверждено наличие фаз кристаллического теллура и его оксида (IV).

В пятой главе описаны результаты исследования сенсорных свойств осажденных пленок сульфида и селенида свинца, сульфида меди(I) и теллура. С этой целью изготавливались экспериментальные чувствительные элементы размером 4×12 мм. В качестве отклика

сенсорного элемента принимали значение разности потенциалов между ним и хлорсеребряным электродом сравнения. Измерения проводили в электрохимической ячейке вида:



Перед испытанием сенсорные элементы выдерживались в дистиллированной воде в течение 30 минут при комнатной температуре. Измерения проводили до установления постоянного значения разности потенциалов электродной пары с точностью ± 1 мВ. Сенсорные свойства пленок по отношению к свинцу, меди и другим металлам исследовали в модельных растворах их солей в диапазоне концентраций от $1.5 \cdot 10^{-2}$ до $1.5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

На рис. 9 а представлена концентрационная зависимость отклика тонкопленочного сенсорного элемента на основе пленки PbS к ионам Pb^{2+} в растворе его соли. Видно, что во всем концентрационном ряду электродная функция имеет линейный характер.

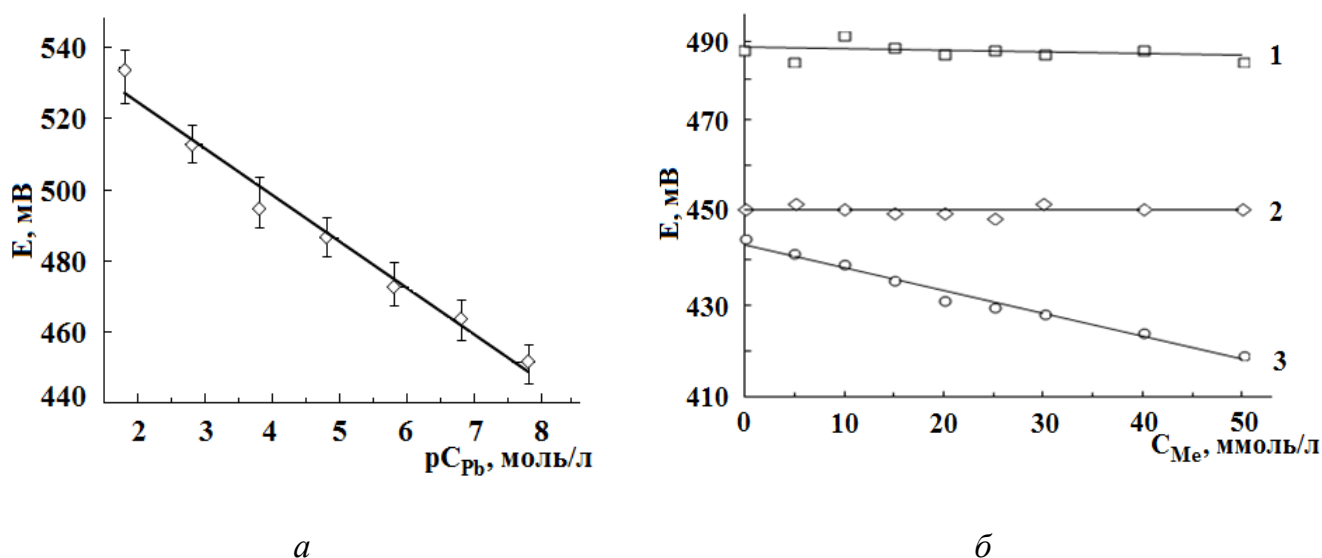


Рис. 9. Концентрационная зависимость отклика тонкопленочного сенсорного элемента на основе PbS к ионам свинца (а) и селективность к ионам свинца в присутствии цинка (1), никеля (2) и меди (3) (б)

Предел обнаружения ионов свинца в дистиллированной воде составил 10^{-8} моль/л или около 0.6 мкг/л. Чувствительность составила 18 мВ/ pC_{Pb} . Дрейф потенциала сенсорного элемента в течение 15 суток не превышал ± 2 мВ, время отклика составило около 30 с. Был выявлен обратимый характер процессов, протекающих на поверхности сенсорного элемента. Так, после выдержки в течение 15-30 минут в дистиллированной воде при комнатной температуре происходит практически полная регенерация сенсорных свойств, позволяющая использовать его несколько раз. Влияние на отклик к свинцу присутствия цин-

ка, никеля и меди(II) показано на рис. 9 б. Видно, что из указанных элементов мешающее влияние оказывает только медь.

С целью повышения отклика пленок PbS к свинцу было исследовано влияние на них фотоактивации видимым светом и изменение микроструктуры слоя за счет осаждения в присутствии галогенидов аммония. Пятиминутная фотоактивация пленки PbS увеличивает отклик практически вдвое. Электронно-микроскопические изображения пленок сульфида свинца, осажденных в присутствии NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I представлены на рис. 10 а, 10 б, 10 в. Галогениды аммония существенно влияют на микроструктуру пленок, изменяя текстуру от выраженного кубического габитуса до плохо ограненных частиц неправильной формы в ряду NH_4Cl - NH_4Br - NH_4I . Средний размер кристаллитов при этом уменьшается от 270 до 190 нм, а удельная площадь поверхности возрастает в 1.5 раза. Рентгенограммы пленок демонстрируют резкое изменение их текстурированности от содержания в реакторе галогенидных солей (рис. 10 г). Несомненно, это отразилось на отклике пленок.

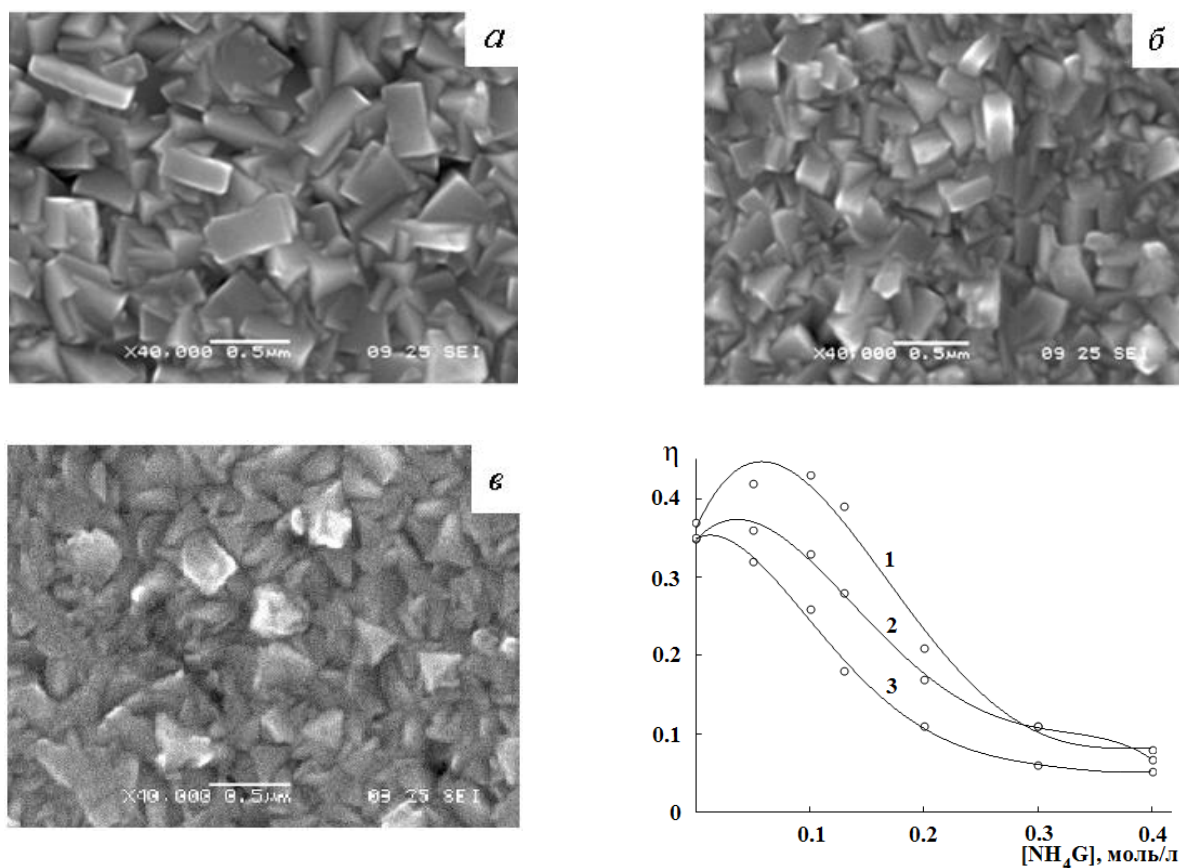


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, допированных хлором (а), бромом (б) и йодом (в). Изменение текстурированности (г) пленок PbS от содержания в реакционном растворе NH_4Cl (1), NH_4Br (2), NH_4I (3)

Чувствительность сенсорных элементов на основе PbSe к ионам свинца в водном растворе составила 27 мВ/рС_{РЬ}. Время отклика – около 60 секунд, дрейф потенциала в те-

чение 15 суток не превышал ± 3 мВ. Присутствие в анализируемом растворе цинка, никеля, кадмия до 15 ммоль/л практически не оказало влияние на чувствительность к свинцу.

Чувствительность сенсорного элемента на основе пленки сульфида меди (I) к ионам меди (II) составила не более 6 мВ/рC_{Cu}, но за счет комплексообразования и восстановления меди до ее одновалентного состояния тиомочевинной, чувствительность была повышена более чем в 6 раз (рис. 11).

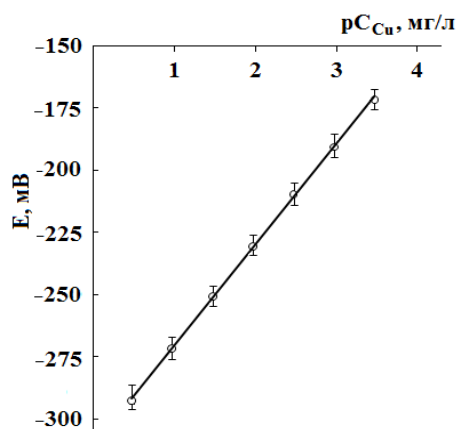


Рис. 11. Концентрационная зависимость отклика сенсорного элемента на основе Cu_2S к ионам меди в водном растворе $CuSO_4$ при добавлении 10^{-4} М тиомочевины

В работе также продемонстрирована возможность определения рН водного раствора сенсорным элементом на основе пленки теллура. Чувствительность при этом в диапазоне рН от 3.0 до 12.5 составила около 40 мВ/рН. На рис. 12 представлена электродная функция сенсорного элемента на основе пленки теллура к значению рН водного раствора.

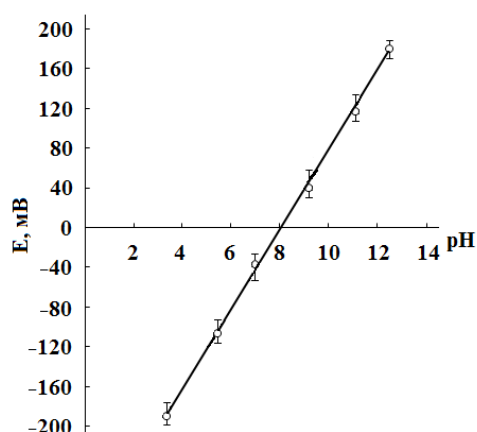


Рис.12. Электродная функция сенсорного элемента на основе пленки элементарного теллура от рН раствора

Сенсорные элементы на основе синтезированных пленок проявляют высокую поверхностную чувствительность и к ряду анионов в водных растворах. Особенно высокий отклик был получен в присутствии сульфид- (рис. 13 а) и фосфат-ионов (рис. 13 б). Получена рекордная чувствительность пленки PbS к присутствию ртути в водном растворе до 260 мВ/рC_{Hg}. Найдены также электродные функции при определении свинца в моче (важ-

ная санитарно-производственная задача), а также результаты определения pH урины комбинированным сенсорным элементом, составленным из пленки теллура и сульфида серебра.

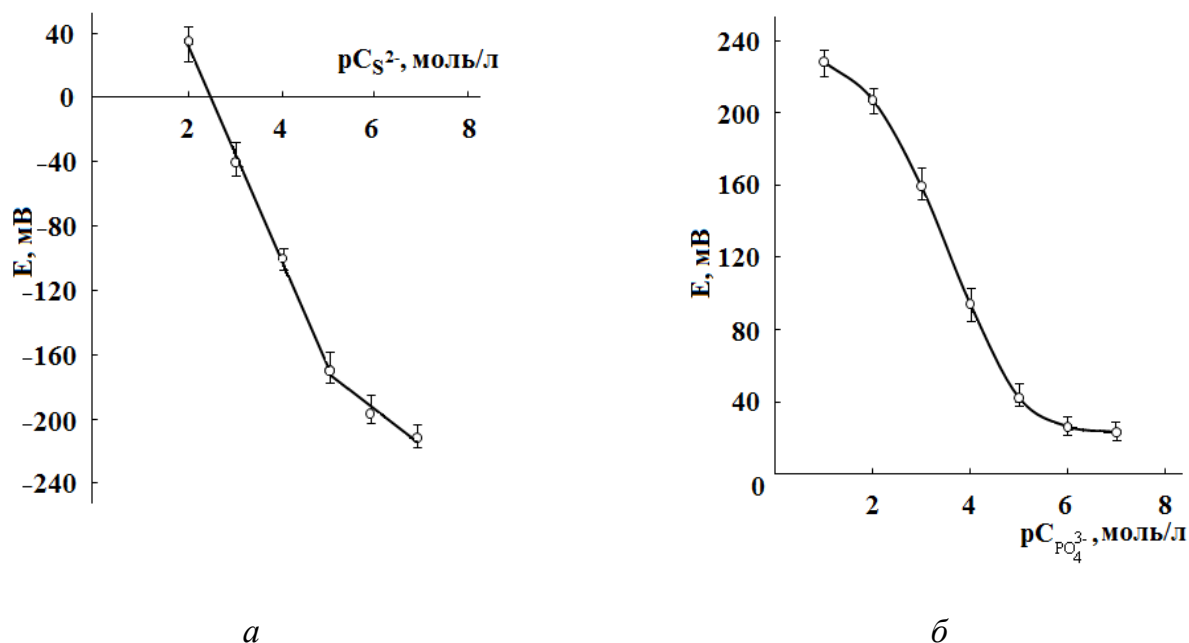


Рис. 13. Концентрационная зависимость отклика сенсорного элемента на основе PbS к сульфид- (а) и фосфат-ионам (б)

С учетом полученных результатов рассмотрены потенциалоопределяющие процессы и их механизм на границе раздела фаз “пленка халькогенида металла – водный раствор”. На рис. 14 приведена гистограмма элементного состава поверхности пленки сульфида свинца по данным РФЭ спектроскопии до и после контакта с растворами солей свинца и меди (II). Так после контакта пленки с солью свинца установлено увеличение его содержания на в поверхностном слое в форме его сульфида и оксида. После контакта пленки PbS с раствором соли меди (II) на ее поверхности была обнаружена медь в одновалентном состоянии в количестве 3.3 ат. % в составе Cu_2S , т.е. на межфазной границе при вхождении меди(II) в пленку произошло ее восстановление за счет остаточных количеств тиомочевны и продуктов ее разложения

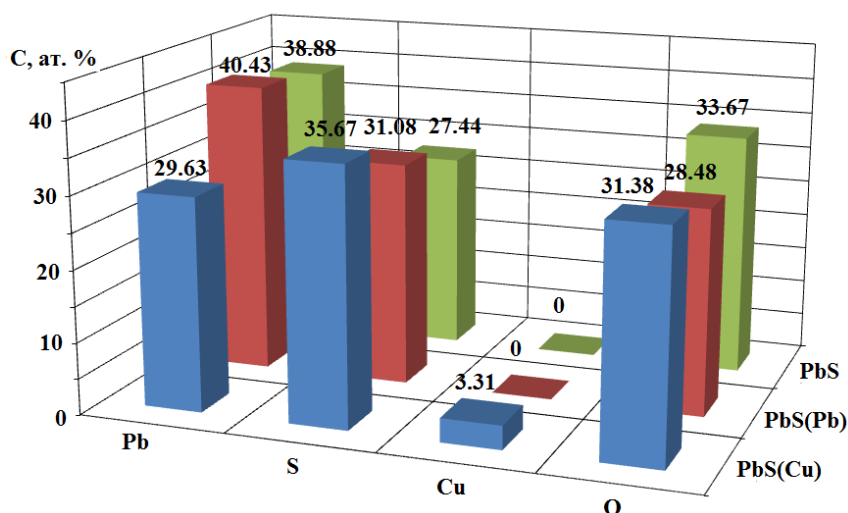


Рис.14. Результаты РФЭ-анализа поверхностного слоя PbS до и после контакта с растворами нитрата свинца PbS (Pb) и сульфата меди PbS (Cu). Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемого слоя ~ 3 нм)

Чувствительность исследованных пленок к компонентам водных растворов можно объяснить, используя представления Грэма о строении двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазной поверхности. Можно предположить, что изменение потенциала пленки сульфида металла связано с изменением состава, в первую очередь, плотной части ДЭС

Относительную слабость образовавшейся координационной связи в поверхностном адсорбционном комплексе характеризует обратимый характер процесса при помещении пленки в дистиллированную воду. В случае присутствия в растворе меди или ртути, химическое сродство которых к сульфидной сере выше свинца координационный механизм усложняется, процессами ионообменного замещения и образования химических соединений в поверхностном слое пленки, а для меди (II) дополнительно реакцией ее восстановления. Анализ полученных в работе результатов позволил выявить ряд закономерностей, связанных с величиной отклика пленок к определяемым ионам. Так определена четкая корреляция чувствительности сенсорного элемента на основе сульфида свинца к никелю, цинку, свинцу и меди (I) с показателями их произведения растворимости, что позволяет прогнозировать избирательность сенсора. Отклик пленок повышается с увеличением степени их дисперсности, а также с малыми значениями текстурированности пленок.

ВЫВОДЫ

1. С учетом образования полиядерных комплексов свинца методом расчета ионных равновесий определены граничные условия образования сульфида свинца в цитратно-аммиачной системе, а также PbSe, исходя из доли превращения ацетата свинца при использовании тио-, селеномочевины. Впервые определены граничные условия образования сульфида меди (I) в ацетатной системе в диапазоне pH = 5.35 - 5.40. С использованием электрохимических потенциалов в системе «теллуриды калия – солянокислый гидразин» установлены условия образования пленки теллура и фазы диоксида теллура во всем диапазоне pH.
2. Проведен гидрохимический синтез тонких пленок сульфида и селенида свинца, сульфида меди (I), теллура, обеспечивающий образование слоев с высокоразвитой удельной поверхностью. Выполнена их аттестация с определением структуры, элементного состава и морфологических особенностей. Установлены физико-химические взаимосвязи между составом поверхности, структурно-морфологическими особенностями гидрохимически осажденных пленок PbS, PbSe и их поверхностной чувствительностью к ионам свинца в водных растворах: так, отклик этих пленок практически линейно возрастает с увеличением удельной поверхности и уменьшением степени их текстурированности.
3. В диапазоне концентраций $10^{-2} - 10^{-8}$ моль/л найдены электродные функции тонкопленочных сенсорных элементов на основе PbS к свинцу с пределом обнаружения до 0.6 мкг/л, что на два порядка ниже аналогичного показателя для большинства ионоселективных электродов. Определены условия, способствующие увеличению чувствительности данного сенсора вдвое за счет фотоактивации рабочей поверхности видимым светом и допирования пленки галогенами. Определены условия воспроизводимости сенсоров в нескольких циклах “измерение-релаксация” и исследована их избирательность в присутствии 0.05 моль/л солей цинка, никеля, меди. Важно, что процессы взаимодействия “пленка халькогенида металла – водный раствор” при определенных условиях имеют обратимый характер.
4. Установлены поверхностная чувствительность пленки Cu₂S к меди (II) при активной роли тиомочевины, достигающая 42 мВ/рC_{Cu}²⁺, а также линейный характер электродной функции пленки теллура в диапазоне pH 3.0-12.5 при чувствительности 38 мВ/pH. Предел обнаружения свинца в дистиллированной воде тонкопленочными сенсорными элементами

на основе PbSe составил около 25 мкг/л при выраженной избирательности в присутствии солей цинка, никеля, кадмия.

5. По данным РФЭ спектроскопии поверхности пленки сульфида свинца впервые установлено протекание процесса восстановления меди (II) до одновалентного состояния при переходе ее из водного раствора в фазу химически осажденной пленки сульфида свинца.

6. Выявлена поверхностная чувствительность химически осажденных пленок сульфида свинца к присутствию в водном растворе иодид-, нитрит-, фосфат-, сульфид-ионов, которая составила от 4.5 до 68 мВ/рС соответственно; чувствительность к присутствию ртути – до 260 мВ/рС. На примере определения рН биологических сред показана перспективность использования сенсорных элементов на основе комбинации двух тонкопленочных сульфидов металлов.

7. Установлена выраженная симбатная зависимость величины отклика исследованных пленок к халькофильным металлам с показателями произведения растворимости их сульфидов. Предложенные механизмы сенсорного действия исследованных пленок халькогенидов металлов основаны на представлениях о строении и составе двойного электрического слоя на межфазной границе “пленка – раствор” и химическом сродстве элементов.

Цитируемая литература

1. Марков В.Ф. Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов осаждением тио- и селеномочевинной / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 8. – С.1421-1426.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Катышева А.С. Применение химически осажденных тонких пленок сульфида свинца в качестве материалов датчиков контроля содержания свинца в водных средах / А.С. Катышева, В.Ф. Марков, И.В. Зарубин, Л.Н. Маскаева, А.Ф. Никифоров // Водное хозяйство России. – 2011. – №4. – С. 64-73.

2. Марков В.Ф. Применение тонких пленок сульфида свинца, допированных галогенами, для контроля содержания ионов свинца в водных средах / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, И.В. Зарубин, Н.В. Замараева // Вода: химия и экология. – 2012. – № 6. – С. 80-85.

3. Марков В.Ф. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 9. Кинетика гидрохимического осаждения селенида свинца из цитратно-аммиачной системы /

В.Ф. Марков, Н.В. Замараева, И.В. Зарубин, В.М. Баканов, Л.Н. Маскаева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 26. – № 12. – С. 37-44.

4. Маскаева Л.Н. Определение условий гидрохимического синтеза, состав и структура пленок теллура / Л.Н. Маскаева, И.В. Зарубин, Э.Г. Вовкотруб, В.Ф. Марков // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – Вып. 5. – С. 729-735.

Другие публикации:

5. Зарубин И.В. Полупроводниковый сенсорный элемент для определения ионов меди / И.В. Зарубин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. – Казань. – 2010. – С. 34.

6. Зарубин И.В. Применение тонких пленок халькогенидов металлов в качестве химических сенсоров / И.В. Зарубин, В.Ф.Марков // Сборник статей XVIII международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники. – Екатеринбург. – 2010. – Ч. 2. – С. 323-324.

7. Зарубин И.В. Применение тонких пленок сульфида меди для определения ионов меди в растворе / И.В. Зарубин, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Сборник материалов V Международной научной конференции. – Ставрополь. – 2011. – С. 16-19.

8. Зарубин И.В. Состав, структура, морфология и сенсорные свойства пленок PbS, допированных галогенами / И.В. Зарубин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Сборник тезисов докладов Национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучение. Нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии. – Москва. – 2011. – С. 109.

9. Зарубин И.В. Физико-химические закономерности роста пленок элементарного теллура из водных растворов / И.В. Зарубин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Сборник тезисов докладов XI Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”. – Иваново. – 2011. – С. 134-135.

10. Зарубин И.В. Влияние добавок галогенидных солей на морфологию пленок PbS / И.В. Зарубин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Сборник трудов VII Miedzynarodowej naukowí-praktycznej konferencji “Perspektywiczne opracowania sa nauka I technikamu – 2011”. – Przemysl, Poland. – 2011. – С. 83-88.

11. Зарубин И.В. Экспресс-определение ионов свинца химическим сенсором на основе тонких пленок PbS / И.В. Зарубин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы переработки и утилизации техногенных отходов». – Екатеринбург. – 2012. – С. 502-504.