

УДК 544.722

Д.А. Теслюк, М.В. Васёха, Ю.А. Селькина

Физико-химические основы синтеза сульфида кобальта(II) в обратной микроэмульсии

D.A. Teslyuk, M.V. Vasyokha, Yu.A. Sel'kina

Physical and chemical bases of synthesis of cobalt(II) sulfide in the reverse microemulsion

Аннотация. В работе приводятся результаты исследования устойчивости обратной микроэмульсии состава: додецилсульфат натрия (ДСН) / n-бутанол – вода – гептан при наличии в водной фазе растворенных сульфата кобальта(II) и сульфида натрия. Представлены результаты кондуктометрического и спектрофотометрического исследования микроэмульсии. Показана зависимость электропроводности и оптической плотности обратной микроэмульсии от соотношения фаз. На основании полученных результатов высказаны предположения о происходящих структурных изменениях в микроэмульсиях. Проведен термодинамический расчет, описывающий границы формирования осадка сульфида кобальта(II) в водном растворе в зависимости от pH, произведена оценка конкурирующих реакций гидролиза.

Abstract. This paper presents the research results of stability of reverse microemulsion which consists of sodium dodecyl sulfate (SDS) / n-butanol – water – heptane in the presence of an aqueous phase dissolved cobalt(II) sulfate and sodium sulfide. The results of the spectrophotometric and conductometric studies of microemulsion have been presented. The dependence of reverse microemulsion electrical conductivity and optical density on the phase relation has been indicated. Based on these results some assumptions of the ongoing structural changes in the microemulsions have been made. Thermodynamic calculation describing boundary formation of cobalt(II) sulfide precipitate in aqueous solution depending on pH has been carried out, the competing hydrolysis reactions have been estimated.

Ключевые слова: обратная микроэмульсия, сульфид кобальта

Key words: reverse microemulsion, cobalt sulfide

1. Введение

Наноразмерный сульфид кобальта(II) является перспективным материалом для производства передовых электронных систем, солнечных батарей, магнитных носителей информации, анодов для литий ионных батарей, температурных сенсоров, ИК-детекторов, а также может использоваться в качестве катализаторов для реакций гидродесульфуризации и дегидроароматизации (*Aripnammal, Srinivasan, 2013*).

Классический синтез наночастиц заключается в конденсации продукта химической реакции, проводимой в водном растворе. Как правило, таким методом получают слишком крупные и полидисперсные частицы неправильной формы. Одним из способов получения одинаковых по размеру наночастиц неорганических солей является проведение синтеза в обратных микроэмульсиях.

Обратная микроэмульсия (МЭ) представляет собой термодинамически стабильную микрогетерогенную систему, состоящую из обратных мицелл (наноразмерных капель воды, покрытых слоем поверхностно активных веществ (ПАВ) в неполярной жидкости) с диаметром капель 10-100 нм (*Сумм, 2000; Мицеллообразование..., 1980*). МЭ получают путем смешивания воды и неполярной жидкости в присутствии ПАВ и со-ПАВ (спирты со средней длиной углеводородного радикала).

Первые работы по синтезу в микроэмульсиях относятся к середине 70-х гг. XX в. (*Товстун, Разумов, 2011*). Идея применения обратных микроэмульсий для синтеза наночастиц сульфидов металлов основана на предположении о том, что их размер ограничен размером водного пула, который можно варьировать путем изменения концентрации воды, ПАВ и со-ПАВ. Радиус водного пула растет с увеличением доли воды к концентрации ПАВ. Имеющиеся обзоры (*Lopez-Quintela, 2003; Eriksson et al., 2004; Holmberg, 2004; Uskokovic, Drogenik, 2005*) по методам получения наночастиц не содержат моделей, описывающих их рост в обратных микроэмульсиях. Нет четкого ответа на вопрос о том, ограничен ли рост неорганической наноструктуры оболочкой обратной мицеллы (размером пула). Закономерности синтеза сульфидов цветных металлов в микроэмульсиях изучены несистемно. Отсутствуют фундаментальные принципы построения микроэмульсий с целью проведения наносинтеза неорганических солей цветных металлов.

Описано несколько вариантов синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях. Они отличаются способом введения реагентов. Самый распространенный вариант состоит в сливании двух микроэмульсий, содержащих в водных фазах необходимые для реакции реагенты (Gobe, Kon-No, 2003).

В работе (Sato et al., 2000) выполнено общее моделирование синтеза наночастиц в микроэмульсиях и представлена модель синтеза на примере наночастиц палладия. Что касается синтеза сульфидов металлов, то наибольшее количество публикаций посвящено синтезу сульфида кадмия (Curri et al., 2010; Huang et al., 2004; Khiew et al., 2003). Единичные публикации описывают синтез в обратных микроэмульсиях сульфидов серебра (Motte et al., 1996), свинца (Khiew et al., 2003), кобальта (Tanori et al., 1995) и меди (Lianos, Thomas, 1987).

Для проведения реакции в обратной микроэмульсии, с целью получения наночастиц сульфида кобальта, требуется определить область существования обратной микроэмульсии и термодинамические параметры процесса осаждения в водном растворе с учетом области образования гидроксосоединений кобальта.

2. Область существования обратной микроэмульсии (ДСН) / n-бутанол – вода – гептан

В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия (х.ч.), в качестве со-ПАВ – бутанол (ч.д.а.). Во всех опытах молярное отношение (м.о.) ПАВ/со-ПАВ составляло 0.25. Спектрофотометрические исследования проводили на приборе "T70 UV/VIS Spectrometer". Кондуктометрические измерения выполнены на кондуктометре "МУЛЬТИТЕСТ КСЛ-101" при температуре 25 °С. Для поддержания температуры ячейки использовали термостат "LOIP-lt100". Источниками ионов Co^{2+} и S^{2-} являлись сульфат кобальта(II) и сульфид натрия (х.ч.).

На УФ-спектрах (рис. 1), снятых с изучаемой микроэмульсии при изменении содержания ПАВ, наблюдается определенная закономерность. При мольной доле ДСН до 0.9 % на спектре наблюдается один восходящий пик в диапазоне 215-230 нм. Повышение мольной доли ПАВ влечет за собой образование нового восходящего пика при 247-250 нм.

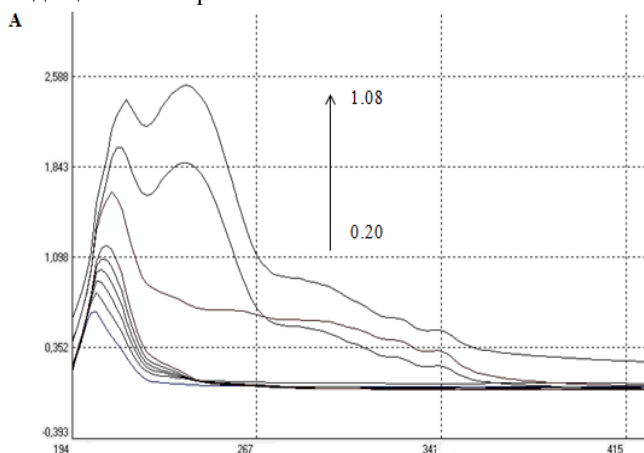


Рис. 1. Спектры поглощения додецилсульфат натрия / n-бутанол – вода – гептан, при различных мольных долях ДСН, % : 0.20; 0.25; 0.37; 0.49; 0.61; 0.73; 0.85; 1.00; 1.08. Раствор сравнения – n-гептан

Повышение мольной доли ДСН приводит также к увеличению электропроводности микроэмульсионной композиции (рис. 2). При достижении мольной доли ДСН 0.9 % электропроводность резко возрастает.

Изменение физико-химических параметров изучаемой композиции при достижении мольной доли ДСН 0.9 % объясняется структурным преобразованием водной фазы, связыванием глобул полярной жидкости и началом межмицеллярного обмена.

Путем совмещения данных по измерению электропроводности и оптической плотности установлена мольная доля водной фазы 0.232-0.252, при которой наблюдается максимальная агрегативная устойчивость микроэмульсии (рис. 3). Дальнейшее увеличение количества воды приводит к фазовому разделению. При мольной доле воды 0.23 оптическая плотность понижается до минимального значения, а электропроводность еще не выходит на экспоненциальный рост. Это область максимальной агрегативной устойчивости обратной микроэмульсии, при которой она не расслаивается в течение месяца. Резкое повышение электропроводности сопровождается таким же резким снижением агрегативной устойчивости, приводящей к фазовому разделению.

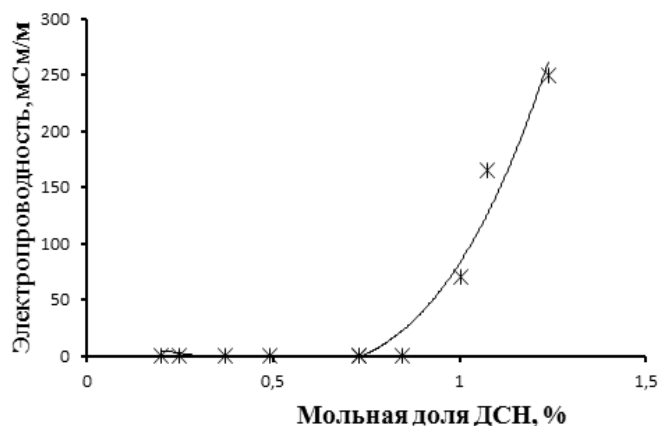


Рис. 2. Изменение электропроводности в зависимости от мольной доли додецилсульфата натрия при 25 °С, м.о. H₂O / гептан 0.35 и м.о. ДСН / n-бутанол 0.25

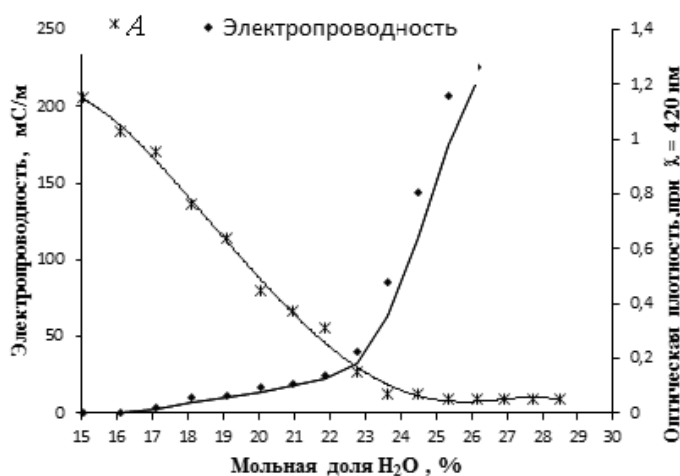


Рис. 3. Изменение электропроводности и оптической плотности (А) микроэмульсии от мольной доли воды при 25 °С и постоянном м.о. ДСН / n-бутанол 0.25

На рис. 4 представлена графическая зависимость электропроводности от мольной доли воды в системе додецилсульфат натрия / n-бутанол – вода – гептан с учетом содержания в водной фазе растворенных солей CoSO₄ и Na₂S с концентрацией, отнесенной к водной фазе 0.5 моль/л на область существования обратной микроэмульсии.

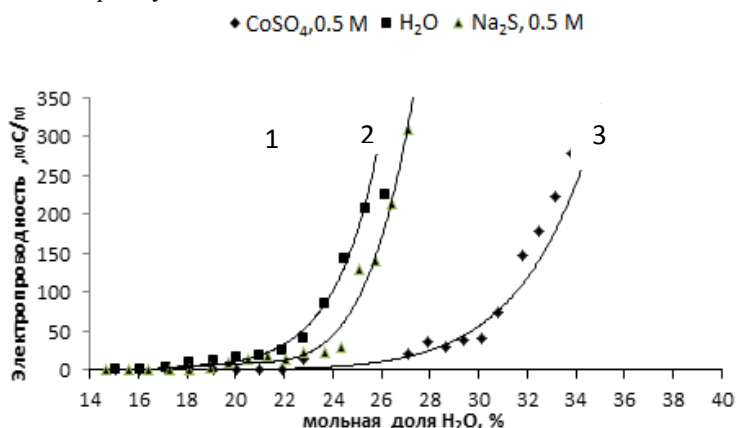


Рис. 4. Изменения электропроводности от мольной доли воды в системе додецилсульфат натрия / n-бутанол – вода – гептан.
 1 – водная фаза без добавления ионов; 2 – раствор сульфида натрия, 0.5 М;
 3 – раствор сульфата кобальта(II), 0.5 М

Из представленных зависимостей можно сделать вывод о том, что соллобилизация водной фазы усиливается в присутствии сульфата кобальта(II) до 0.35. Это объясняется изменением величины электростатического взаимодействия на межфазной границе из-за присутствия в водной фазе противоионов кобальта(II) по отношению к анионам додецилсульфата. Схематически структура водного пула в обратной микроэмульсии, когда наблюдается скачкообразное изменение ее оптических и электрохимических свойств, представлена на рис. 5.



Рис. 5. Схема водного пула в системе додецилсульфат натрия / n-бутанол – вода – гептан в присутствии CoSO_4

Из совмещения данных кондуктометрического и спектрофотометрического исследования системы додецилсульфат натрия / n-бутанол – вода – гептан при м.о. ПАВ/бутанол, равном 0.25, выявлены области существования обратной микроэмульсии (рис. 6).

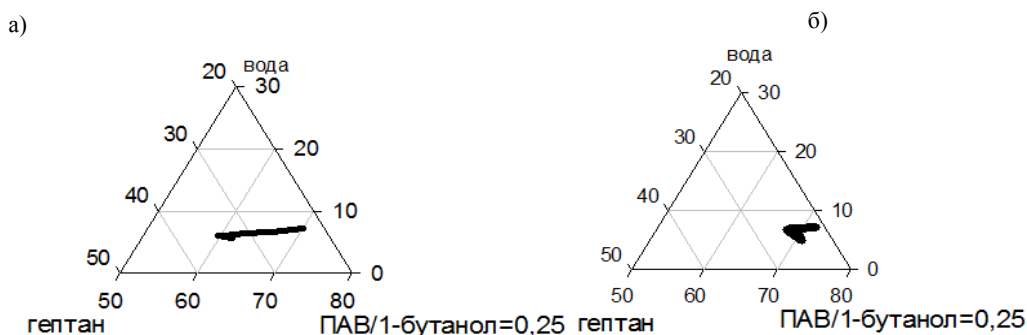


Рис. 6. Область существования обратной микроэмульсии состава: додецилсульфат натрия / n-бутанол – вода – гептан при м.о. ПАВ/бутанол 0.25; а) для водного раствора CoSO_4 ; б) для водного раствора Na_2S

3. Термодинамические параметры процесса осаждения в водном растворе с учетом области образования гидроксосоединений кобальта

Для определения оптимальных условий синтеза сульфида кобальта(II) предварительно определен диапазон концентраций и pH, при которых отсутствуют конкурирующие реакции в водном растворе. Введение солей в микроэмульсию в виде водного раствора будет осуществляться исходя из условий, при которых отсутствуют конкурирующие процессы.

В момент достижения определенного значения pH кобальт из раствора осаждается в виде $\text{Co}(\text{OH})_2$ (синий) и $\text{Co}(\text{OH})_2$ (розовый). Определены условия, при которых начинается образование осадка гидроксида кобальта(II). Зависимость pH от концентрации установлена по формуле:

$$[H^+] = \frac{K_w \cdot C_{Co^{2+}}}{K_s(Co(OH)_2)} \quad (1)$$

Подставляя значения ионного произведения воды $K_w = 10^{-14}$ и произведения растворимости гидроксида кобальта(II) $K_s(Co(OH)_2)_{роз} = 2 \cdot 10^{-15}$ и $K_s(Co(OH)_2)_{син} = 6.3 \cdot 10^{-15}$ (Лурье, 1989), строим график зависимости $pH = f(pCo^{2+})$.

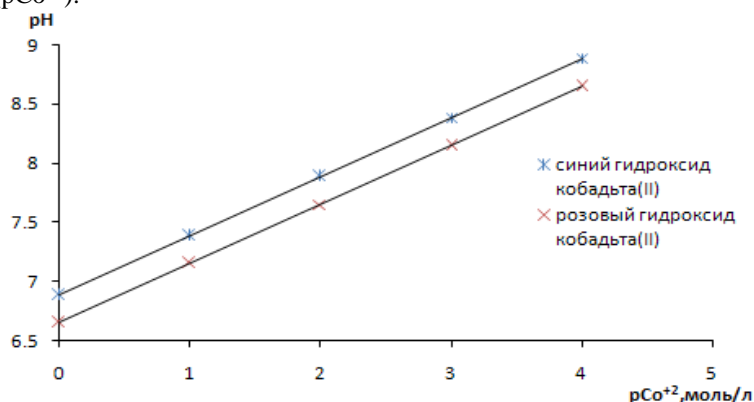
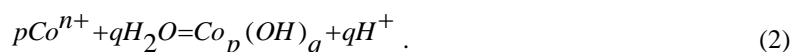


Рис. 7. Влияние концентрации сульфата кобальта на pH начала образования осадка гидроксида кобальта(II)

Из диаграммы (рис. 7) следует, что с увеличением концентрации ионов кобальта(II), pH образования осадка будет смещаться в кислую область.

Кобальт(II) в водном растворе существует в виде различных гидроксокомплексов. Суммарно процесс гидролиза ионов кобальта(II) можно представить уравнением:



До момента перехода в осадок кобальт существует в виде различных гидроксоформ в зависимости от pH раствора. Побочные процессы гидролиза являются конкурирующими по отношению к образованию сульфида кобальта(II), поэтому нужно определить условия, при которых конкуренция со стороны гидролитических процессов минимальна.

Равновесие между различными гидроксокомплексами кобальта(II) можно выразить через их константы образования и определить области существования каждого из них. В таблице представлены константы образования гидроксокомплексов.

Таблица. Константы образования гидроксокомплексов кобальта в воде

Реакция	$\log \beta^0_{pq}$	
	(Plyasunova et al., 1998)	(Пестриков и др., 2005)
$H_2O = H^+ + OH^-$	14.00	
$Co^{2+} + 2H_2O = (CoOH)_{2(тв)} + 2H^+$	14.9	—
$Co^{2+} + H_2O = CoOH^+_{(тв)} + 2H^+$	4.36	4.35
$Co^{2+} + 2H_2O = (CoOH)_2^0 + 2H^+$	9.20	9.20
$Co^{2+} + 3H_2O = (CoOH)_3^- + 3H^+$	10.5	10.50
$Co^{2+} + 4H_2O = (CoOH)_4^{2-} + 4H^+$	9.70	9.70
$2Co^{2+} + H_2O = CoOH^{3+} + H^+$	2.80	2.80
$4Co^{2+} + 4H_2O = CoOH^+_{(тв)} + 4H^+$	25.5	25.47

Зависимость мольной доли каждого гидроксокомплекса от pH определена по формуле (3) и представлена на рис. 8.

$$\chi = \frac{\beta_{pq} [Co^{2+}]^{p-1} [OH]_q}{1 + \sum_{pq=0}^n \beta_{pq} [Co^{2+}]^{p-1} [OH]^q} \quad (3)$$

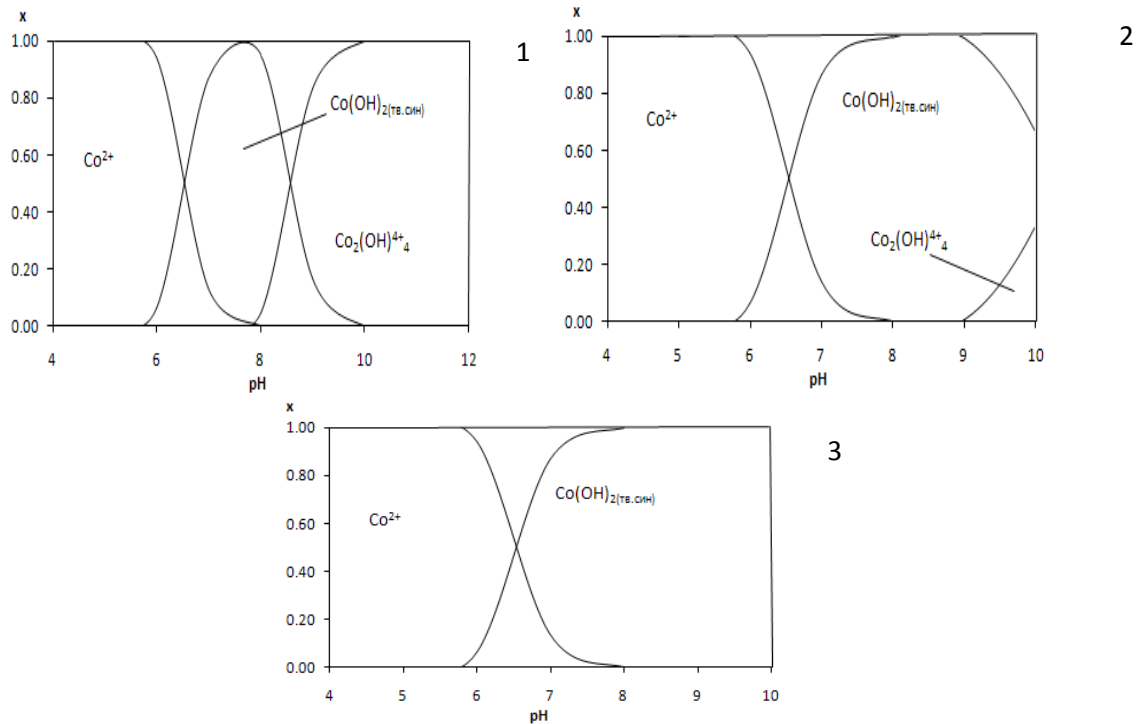


Рис. 8. Распределительная диаграмма для растворов с концентрацией сульфата кобальта(II): 1 – 1 М; 2 – 0.1 М; 3 – 0.01 М

Из анализа распределительных диаграмм (рис. 8) следует, что в микроэмульсию необходимо вводить соль кобальта в такой концентрации и при таком значении pH, при которых минимально проявляется конкурирующая реакция.

Константу равновесия реакции формирования сульфида кобальта(II) находили по формулам (4, 5):

$$K = \frac{a_{CoS} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Co^{2+}} \cdot a_{HS^-} \cdot a_{S^{2-}}} ; \tag{4}$$

$$K = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{s, CoS}^0} , \tag{5}$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации сероводорода по первой ступени и второй ступени ($6 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-14}$ соответственно); $K_{s, CoS}^0$ – произведение растворимости сульфида кобальта, $K_{s, CoS}^0 = 4 \cdot 10^{-21}$ (Лурье, 1989).

Поскольку сульфид кобальта твердое вещество, $a_{CoS} = 1$.

Комбинируем оба уравнения, получаем:

$$a_{Co^{2+}} = \frac{a_{H^+}^2 \cdot K_{s, CoS}^0}{a_{HS^-} \cdot a_{S^{2-}} \cdot K_1 \cdot K_2} . \tag{6}$$

После логарифмирования

$$pH = \frac{-\lg a_{Co^{2+}} + \lg K_{s, CoS}^0 - \lg a_{HS^-} - \lg a_{S^{2-}} - \lg K_1 - \lg K_2}{2} . \tag{7}$$

Принимаем $a_{Co^{2+}} = 0.1M$, $a_{HS^-} = 0.1M$, $a_{S^{2-}} = 0.1M$, находим численное значение $pH = 1.72$.

С увеличением концентрации ионов кобальта в растворе, pH образования осадка будет смещаться в кислую область.

4. Заключение

Определена область существования обратной микроэмульсии состава: додецилсульфат натрия / n-бутанол – вода – гептан при м.о. ПАВ/бутанол = 0.25. Показано изменение электропроводности микроэмульсии от мольной доли ПАВ; изменение оптической плотности и электропроводности от мольной доли воды. Определено влияние ионов кобальта на область существования микроэмульсии. Установлено, что наличие в водной фазе сульфата кобальта(II) приводит к повышению доли

соллюбилизированной воды в составе обратной микроэмульсии. Для максимального осаждения кобальта в виде сульфида, и, во избежание конкурирующих процессов при формировании наночастиц сульфида кобальта, синтез следует проводить в кислой среде в диапазоне pH = 1.7-5.9.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-29-01306 ОФИ_М).

Литература

- Aripnammal S., Srinivasan T.** Growth and characterization of cobalt sulphide nanorods. *Research Journal of Recent Sciences*. 2013. V. 2. P. 102-105.
- Curri M.L., Agostiano A. et al.** Synthesis and characterization of CdS nanoclusters in a quaternary microemulsion: The role of the cosurfactant. *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 104. P. 83-91.
- Eriksson S., Nylén U., Rojas S.** Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A*. 2004. V. 265, N 2. P. 207-219.
- Gobe M., Kon-No K.** Preparation and characterization of monodisperse magnetite sols in w/o microemulsion. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 244. P. 125.
- Holmberg K.** Surfactant-templated nanomaterials synthesis. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 274. P. 355-364.
- Huang N.M. et al.** Single w/o microemulsion templating of CdS nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 2411-2415.
- Khiew P., Radiman S., Huan N.M.** Studies on the growth and characterization of CdS and PbS nanoparticles using sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion. *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 254. P. 235-243.
- Lianos P., Thomas J.K.** Small CdS particles in inverted micelles. *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 117. P. 505.
- López-Quintela M.A.** Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. P. 37-144.
- Motte L., Billouet F., Pileni M.P.** Synthesized "in situ" in reverse micelles of silver sulfide semiconductors. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 99. P. 164.
- Plyasunova N.V., Zhang Yu., Muhammed M.** Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. V hydrolysis and hydroxo-complexes of Co^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy*. 1998. V. 48(2). P. 153-159.
- Sato H., Asaji N., Komazawa I.** A population balance approach for particle coagulation in reverse micelles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 328-334.
- Tanori J. et al.** Synthesis of nanosize metallic and alloyed particles in ordered phases. *Colloid Polym Sci.* 1995. V. 273. P. 886-892.
- Uskokovic V., Drofenik M.** Synthesis of materials within reverse micelles. *Surf. Rev. Lett.* 2005. V. 12. P. 239-277.
- Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1989. 448 с.
- Мицеллообразование, соллюбилизация и микроэмульсии. Под ред. Миттел К., Фриберг С.Е., Боторель П. М., Мир, 1980. 574 с.
- Пестриков С.В. и др.** Расчетный способ определения условий удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод. *Успехи современного естествознания*. 2005. № 1. С. 27-28.
- Сумм Б.Д.** Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии. *Успехи химии*. 2000. Т. 69, № 11. С. 995-1007.
- Товстун С.А., Разумов В.Ф.** Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях. *Успехи химии*. 2011. № 8. С. 996-1012.

References

- Aripnammal S., Srinivasan T.** Growth and characterization of cobalt sulphide nanorods. *Research Journal of Recent Sciences*. 2013. V. 2. P. 102-105.
- Curri M.L., Agostiano A. et al.** Synthesis and characterization of CdS nanoclusters in a quaternary microemulsion: The role of the cosurfactant. *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 104. P. 83-91.
- Eriksson S., Nylén U., Rojas S.** Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A*. 2004. V. 265, N 2. P. 207-219.
- Gobe M., Kon-No K.** Preparation and characterization of monodisperse magnetite sols in w/o microemulsion. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 244. P. 125.
- Holmberg K.** Surfactant-templated nanomaterials synthesis. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 274. P. 355-364.
- Huang N.M. et al.** Single w/o microemulsion templating of CdS nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 2411-2415.
- Khiew P., Radiman S., Huan N.M.** Studies on the growth and characterization of CdS and PbS nanoparticles using sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion. *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 254. P. 235-243.

- Lianos P., Thomas J.K.** Small CdS particles in inverted micelles. *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 117. P. 505.
- López-Quintela M.A.** Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Curr Opin Colloid Interface Sci.* 2003. V. 8. P. 37-144.
- Motte L., Billoudet F., Pileni M.P.** Synthesized "in situ" in reverse micelles of silver sulfide semiconductors. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 99. P. 164.
- Plyasunova N.V., Zhang Yu., Muhammed M.** Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. V hydrolysis and hydroxo-complexes of Co^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy.* 1998. V. 48(2). P. 153-159.
- Sato H., Asaji N., Komazawa I.** A population balance approach for particle coagulation in reverse micelles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 328-334.
- Tanori J. et al.** Synthesis of nanosize metallic and alloyed particles in ordered phases. *Colloid Polym Sci.* 1995. V. 273. P. 886-892.
- Uskokovic V., Drofenik M.** Synthesis of materials within reverse micelles. *Surf. Rev. Lett.* 2005. V. 12. P. 239-277.
- Lurie Yu.Yu.** *Spravochnik po analiticheskoi khimii [Handbook of analytical chemistry].* M., Khimiya, 1989. 448 p.
- Mitselloobrazovanie, solubizatsiya i mikroemulsii [Micelle formation, solubilization and microemulsion]. Pod red. Mittel K., Friberg S.E., Botorel P. M., Mir, 1980. 574 p.
- Pestrikov S.V. i dr.** Raschyotnyi sposob opredeleniya uslovii udaleniya ionov tyazholykh metallov iz stochnykh vod [Calculation method for determining the conditions of heavy metals removal from wastewater]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya.* 2005. N 1. P. 27-28.
- Summ B.D.** Ob'ekty i metody kolloidnoi khimii v nanokhimii [Objects and methods of colloid chemistry in nanochemistry]. *Uspekhi khimii.* 2000. T. 69, N 11. P. 995-1007.
- Tovstun S.A., Razumov V.F.** Poluchenie nanochastits v obratnykh mikroemulsiyakh [Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions]. *Uspekhi khimii.* 2011. N 8. P. 996-1012.

Информация об авторах

Теслюк Дмитрий Александрович – Естественно-технологический институт МГТУ, кафедра химии, мл. науч. сотрудник, аспирант, e-mail: teslyuk88@bk.ru

Teslyuk D.A. – Institute of Natural Science and Technology MSTU, Chemistry Department, Junior Research Associate, Ph.D. Student, e-mail: teslyuk88@bk.ru

Васёха Михаил Викторович – Естественно-технологический институт МГТУ, кафедра химии, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, доцент, e-mail: vasyoha@rambler.ru

Vasyokha M.V. – Institute of Natural Science and Technology MSTU, Chemistry Department, Cand. of Tech. Sci., Senior Researcher, Associate Professor, e-mail: vasyoha@rambler.ru

Селькина Юлия Алексеевна – Естественно-технологический институт МГТУ, кафедра химии, канд. хим. наук, доцент

Selkina Yu.A. – Institute of Natural Science and Technology MSTU, Chemistry Department, Cand. of Chem. Sci., Associate Professor