

Наталія Данілевська,  
Богдан Нечипорук,  
Микола Новоселецький,  
Богдан Татарин

## Синтез і дослідження фізичних властивостей дрібнодисперсних порошків $\text{Cd}(\text{OH})_2$ і $\text{CdO}$

Показано можливість отримання дрібнодисперсних порошків кадмій карбонату та кадмій гідроксиду методом електролізу з використанням кадмієвих електродів та розчину кухонної солі як електроліту. Проведений рентгеноструктурний аналіз показав, що отримані порошки мають такі розміри: гексагональна фаза  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – 16 нм, моноклінна фаза  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – 21 нм і  $\text{CdCO}_3$  – 20 нм. Вимірювання спектрів пропускання електроліту після завершення електролізу підтвердили той факт, що в нашому випадку отримана суміш частинок. Відпал отриманої речовини за температури  $600^\circ\text{C}$  приводить до перетворення її в оксид кадмію.

**Ключові слова:** кадмій гідроксид, кадмій оксид, електроліз, рентгеноструктурний аналіз, спектри пропускання.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Кадмій гідроксид,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , належить до широкозонних напівпровідників, який є перспективним для використання в сонячних батареях, діодах і фототранзисторах та для створення прозорих електродів, датчиків, катодних електродів у джерелах постійного струму. Його використання зумовлено специфічними електричними та оптичними властивостями. Кадмій оксид,  $\text{CdO}$ , прямозонний напівпровідник n-типу із шириною забороненої зони 2,5 еВ, у якому ширина непрямой зони складає 1,98 еВ. Оксид кадмію є перспективним для використання в різних оптико-електронних приладах та сенсорах. Крім того, завдяки високій електропровідності і значному тиску парів він в останні роки є незамінною гетерогенною добавкою в матеріалах розривних електричних контактів низької напруги в розподільних пристроях, які розраховані на середні струми [10; 6].

Розробка методів отримання матеріалів, перспективних для проектування та створення електронних й оптоелектронних приладів є актуальною і важливою проблемою. Кадмій гідроксид використовується і для отримання Данілевська Н., Нечипорук Б., Новоселецький М., Татарин Б., 2013 оксиду кадмію, і для створення стабільних колоїдних частинок компакт-дисків, гібридних гетероструктур  $\text{CdS}/\text{Cd}(\text{OH})_2$  типу ядро-оболонка [1]. Для отримання наночастинок кадмієвих сполук і їх плівок використовують такі методи: метод магнетронного розпилення кадмієвої мішені в суміші повітря з киснем, метод термічного окислення, метод піролізу, золь-гель метод, методи хімічного осадження [8; 9].

**Метою** нашої роботи було розроблення електролітичного методу отримання наноструктурованих сполук кадмію та дослідження їх властивостей.

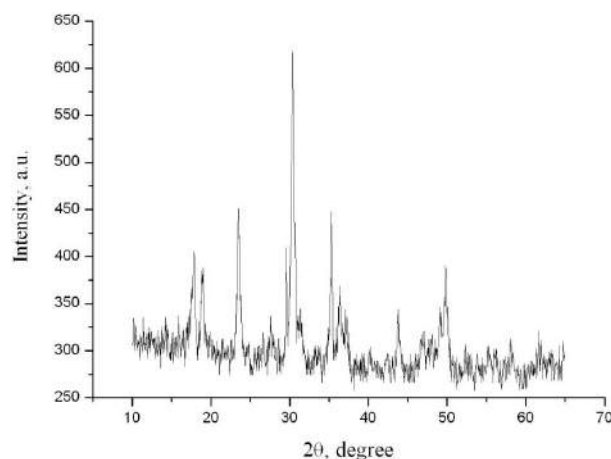
**Методика та техніка фізичного експерименту.** Дрібнозернистий порошок кадмію гідроксиду було отримано в скляному електролізері у якому кадмієві електроди мали циліндричну форму з розмірами: діаметр 10 мм і висота 170 мм. Як електроліт використовували розчин хлористого натрію в дистильованій воді з концентрацією 500 мг/л. Процес електролізу проводився за температури електроліту  $98^\circ\text{C}$ . Тривалість експерименту варіювала від 1 до 4 год, при густині струму  $2,75 \cdot 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$ .

Живлення електролізера здійснювалося від регульованого стабілізованого джерела постійного струму. Для рівномірного використання кадмієвих електродів здійснювався реверс напрямку постійного струму. Час реверсу змінювали від 5 хв до 1 год.

Після закінчення електролізу електроліт, фільтрували за допомогою паперового фільтру, й отриманий порошок промивали п'ятикратним об'ємом дистильованої води. Зразки висушували на повітрі за кімнатної температури. У кожному експерименті визначали масу кадмієвих електродів і масу отриманого порошку.

Іонометр И-130 М був використаний для визначення рН електроліту. Рентгенівські дослідження проводилися на рентгенівського дифрактометрі ДРОН-4 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання за кімнатної температури. Вимірювання спектрів пропускання електроліту після закінчення процесу електролізу здійснювалися на спектрофотометрі Carry-50 за кімнатної температури.

**Виклад основного матеріалу і обґрунтування отриманих результатів досліджень.** На рис. 1 показано рентгенівську дифрактограму порошку, отриманого з часом реверсування напряму постійного струму 30 хвилин. Для її аналізу проводили її порівняння з дифрактограмами таких речовин: гексагональної модифікації  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , моноклінної модифікації  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  і карбонату кадмію  $\text{CdCO}_3$ . Використовуючи відомі міжплощинні відстані вище згаданих речовин [3; 13] і формулу Вульфа-Брегга, ми розрахували кутове положення рефлексів цих речовин для рентгенівського  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання. Результати розрахунку кутового положення та експериментальні результати, отримані з аналізу дифрактограми (рис. 1), наведено в табл. 1. Порівняння теоретичних та експериментальних результатів показали, що в наших умовах утворюється суміш порошоків: гексагональної і моноклінної модифікації  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , а також кадмій карбонату.



**Рис. 1.** Дифрактограма дрібнодисперсного порошку сполук кадмію, отриманого протягом 4 год

Отримання гексагональної і моноклінної модифікацій гідроксиду кадмію було очікуваним результатом, на відміну від  $\text{CdCO}_3$ . Автори роботи [4] проводили дослідження розчинення металевого кадмію під дією змінного струму промислової частоти в розчинах  $\text{NaOH}$ . Вони показали, що в результаті електролізу були отримані обидві модифікації  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , приблизно в рівних пропорціях, хоча у моноклінна модифікація вважається менш стабільною. Також у роботі [12] було отримано гексагональну фазу гідроксиду кадмію, дифрактограма якої добре відповідає нашим результатам.

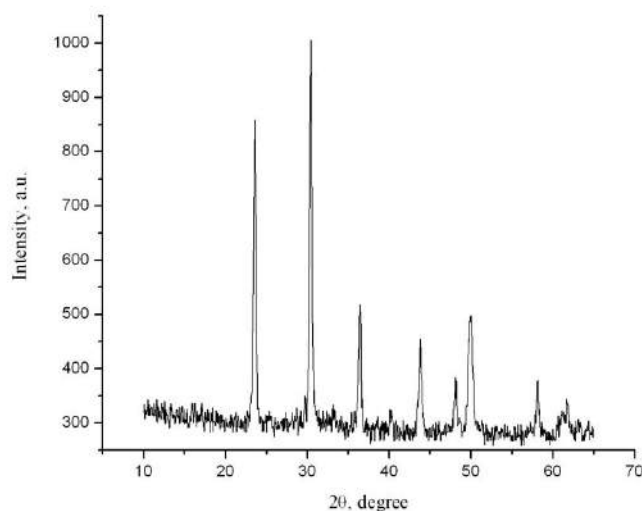
*Таблиця 1*

**Результати аналізу дифрактограми отриманого порошку**

$\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ гексагональна фаза			$\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ моноклінна фаза			$\text{CdCO}_3$		
d, Å	2θ теор.	2θ експ.	d, Å	2θ теор.	2θ експ.	d, Å	2θ теор.	2θ експ.
4,70	18,89	18,9	5,12	17,33	17,9	3,77	23,61	23,5
3,02	29,59	29,7	3,23	27,57	29,7	2,94	30,42	30,4*
2,55	35,21	35,4	2,93	30,55	30,4*	2,46	36,54	36,6
1,86	49,00	49,1	2,89	30,94	30,4*	2,23	40,47	40,2
1,74	52,62	52,4	2,84	31,57	31,3	2,06	43,97	44,0
1,63	56,48	56,2	2,41	37,26	37,1	1,88	48,44	48,0
1,51	61,43	61,5	1,93	47,14	47,1	1,83	49,85	49,9
1,44	64,77	64,5	1,92	47,41	47,4	1,58	58,44	58,3
–	–	–	1,82	50,06	50,1	1,50	61,89	61,9
–	–	–	1,65	55,58	55,2	1,47	63,29	63,2
–	–	–	1,64	56,24	56,1	–	–	–

\* – ці рефлекси моноклінної модифікації  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  і карбонату кадмію в наших експериментах не розділялися

У воді завжди присутні розчинені гази, їх концентрація залежить від типу газу, тиску і температури води. Розчинність вуглекислого газу у воді досягає значної величини, так при тиску 0,1 МПа і за температури 16 °С вона становить 1921 мг/л [2], що може привести до утворення карбонату кадмію. Для перевірки цієї гіпотези був проведений експеримент при таких самих умовах, але температура електроліту становила 25 °С. Із дифрактограми (рис. 2) видно, що в результаті проведеного експерименту було отримано дрібнодисперсні порошки карбонату кадмію. Зрозуміло, що за цієї температури розчинність вуглекислого газу у воді буде більшою, ніж за температури 98 °С.



**Рис. 2.** Дифрактограма дрібнодисперсного порошку, отриманого на протязом 4 год за температури електроліту 25 °С

При отриманні оксиду цинку за подібних умов ми не спостерігали отримання карбонату цинку [7]. рН електроліту змінюється незначно: рН = 6,8 для дистильованої води, рН = 7,0 для свіжоприготовленого електроліту та рН = 9,2 для електроліту в кінці експерименту. Можливо, що в умовах нашого експерименту створенні сприятливі умови для синтезу карбонату кадмію, що потребує додаткового дослідження.

Для визначення розмірів наночастинок сполук кадмію ми використовували формулу Дебая Шеррера [5]:

$$D = K\lambda/(\beta \cos\theta),$$

де  $K$  – коефіцієнт, значення якого залежить від форми частинок;

$\lambda$  – довжиною хвилі рентгенівських променів;

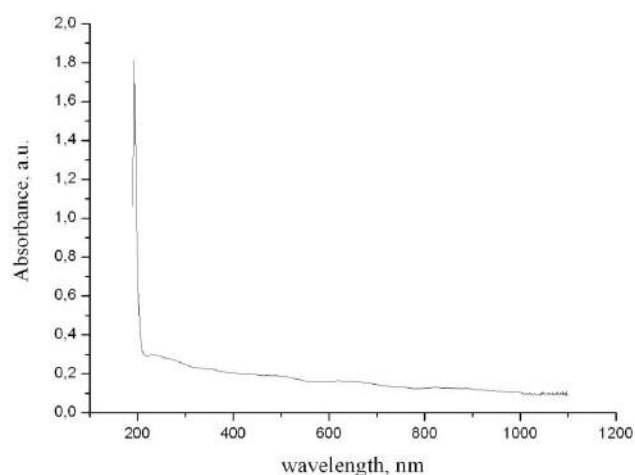
$\beta$  – півширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму;

$\theta$  – кут дифракції рентгенівських променів.

Для кубічних частинок Шеррер отримали значення  $K = 0,94$ , а для сферичних часток і близьких до них (еквівалентний еліпсоїд)  $K = 0,89$  [5]. Для визначення розміру наночастинок ми використовували такі рефлекси: для карбонату кадмію – (012) (кутове положення  $2\theta = 23,5^\circ$ ); для гексагональної фази  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – (100) (кутове положення  $2\theta = 18,9^\circ$ ); для моноклінної фази  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – (020) (кутове положення  $2\theta = 17,9^\circ$ ). У результаті обчислення були отримані такі результати: 20 нм, 16 нм і 21 нм, відповідно. За температури 25 °С були отримані наночастинок карбонату кадмію розміром порядку 61 нм (для визначення розміру використовувався рефлекс (104) з кутовим положенням  $2\theta = 30,4^\circ$ ).

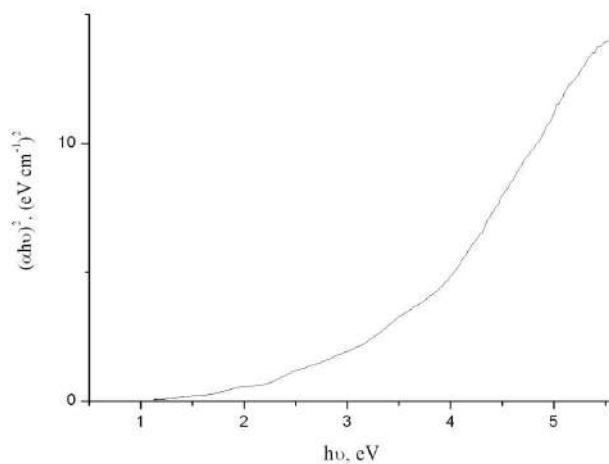
На рис. 3. показано залежність оптичної густини електроліту після завершення процедури отримання дрібнодисперсного порошку сполук кадмію, від довжини хвилі. Спектри були виміряні за допомогою спектрофотометра Cary-50 за кімнатної температури. Поглинання світла поблизу краю поглинання описується залежністю:

$$(\alpha h\nu) = (h\nu - E_g)^n,$$



**Рис. 3.** Спектр оптичної густини електроліту після отримання наночастинок

де  $h$  – стала Планка,  $\nu$  – частота випромінювання,  $A$  – константа,  $E_g$  – ширина забороненої зони. Значення показника степеня  $n$  залежить від виду оптичних переходів:  $n = 1/2$  для прямих дозволених переходів,  $n = 3/2$  для прямих заборонених переходів,  $n = 2$  для непрямих дозволених переходів,  $n = 3$  для непрямих заборонених переходів. Тому для визначення характеру оптичних переходів розраховують і будують графіки залежності величини  $(\alpha h\nu)^m$  від енергії фотона  $h\nu$ . У разі отримання лінійної ділянки за значенням показника степеня судять про характер оптичних переходів.



**Рис. 4.** Залежність величини  $(\alpha h\nu)^2$  від енергії фотона  $h\nu$

Кадмій гідроксид,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – пр'ямозонний напівпровідник, а тому для аналізу спектрів поглинання був проведений розрахунок залежності  $(\alpha h\nu)^2$  від енергії фотона  $h\nu$ . З рис. 4 видно, що ця залежність носить складний характер, і на ній можна виділити декілька прямолінійних ділянок. Це підтверджує той факт, що ми дійсно отримали суміш декількох речовин.

Отримані дрібнодисперсні порошки сполук кадмію були відпалені в електричній печі опору на повітрі за температури  $600\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 год. Отримана дифрактограма відпалених порошоків (рис. 5) показала, що при такому відпалі відбулося перетворення всіх сполук кадмію в оксид кадмію. На дифрактограмі присутні рефлекси з кутовим положенням  $2\theta$ , яке дорівнює  $33,3^\circ$ ,  $38,6^\circ$  і  $55,5^\circ$ , що відповідає міжплощинним відстаням з індексами Міллера, відповідно, (111) (200) і (220) оксиду кадмію. Розміри наночастинок оксиду кадмію були оцінені з використанням рефлексу (111) і

складають величину порядку 40 нм. Отримані результати корелюють із результатами роботи [11], автори якої отримали наночастинки оксиду кадмію розміром 32,5 нм при відпалі на повітрі за температури 350 °С протягом 1 год.

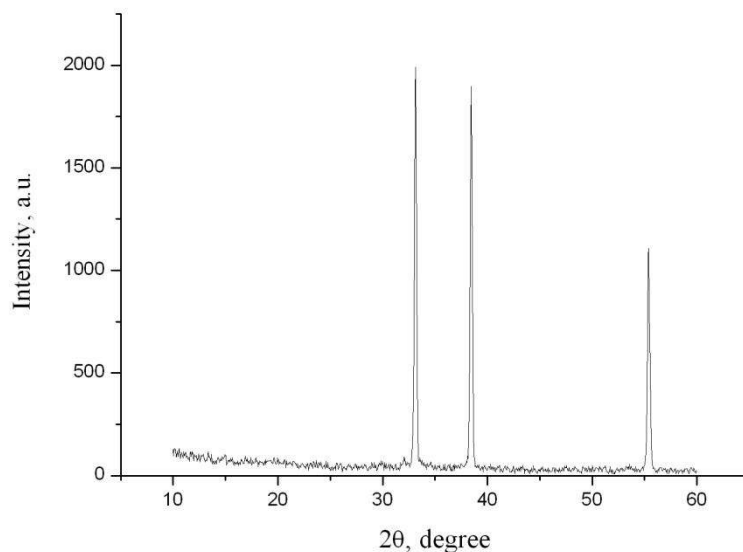


Рис. 5. Дифрактограма отриманих порошків сполук кадмію після відпалу при температурі 600 °С

Показана можливість отримання дрібнозернистих порошків сполук кадмію електролітичним методом з використанням кадмієвих електродів і розчину кухонної солі як електроліту за відносно малих температур процесу (порядку 98 °С). Рентгеноструктурний аналіз і аналіз спектрів поглинання показали, що в результаті було отримано суміш таких речовин: гексагональна фаза Cd(OH)<sub>2</sub>, моноклінна фаза Cd(OH)<sub>2</sub> і карбонат кадмію з розміром зерна 16 нм, 21 нм і 20 нм, відповідно. Відпал порошків на повітрі за температури 600 °С протягом 2 год приводить до утворення CdO з розміром наночастинок порядку 40 нм.

#### Джерела та література

1. Гетеронаноструктура Cd(OH)<sub>2</sub>/CdS типа ядро-оболочка / А. С. Ворох, Н. С. Кожевникова // Доклады академии наук. – 2008. – Т. 419. – № 1. – С. 58–64.
2. Краткий справочник физико-химических величин / под. ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – С. 95.
3. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм: справочное пособие / Л. И. Миркин. – М.: Наука; Глав. ред. физ.-мат. лит. 1981. – 496 с.
4. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите / В. В. Коробочкин, Е. Ф. Ханова // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2008. – Т. 306. – № 1. – С. 36–41.
5. Рентгенографическое определение размеров частиц / Г. Н. Камерон, А. Л. Паттерсон // УФН. – 1939. – Т. XXII. вып. 4. – С. 442–448.
6. Синтез порошков CdO разложением термически нестабильных солей для материалов разрывных электроконтактов / В. В. Иванов, А. А. Шубин, Л. А. Иртыго // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2009. – Vol. 4. – P. 409–417.
7. Спосіб електролітичного одержання дрібнодисперсного оксиду цинку. Патент на винахід № 92078, МПК C22B19/00, C01G9/00, 2010 / Ю. П. Лаворик, Б. Д. Нечипорук, М. Ю. Новоселецький [та ін.].
8. Текстурированные пленки CdO полученные методом фототермического окисления / Ю. А. Загоруйко, Н. О. Коваленко, О. А. Федоренко [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33., вып. 4. – С. 51–57.
9. Analysis of precursor decomposition temperature in the formation of CdO thin films prepared by spray pyrolysis method / В. G. Jeyaprakash, K. Kesavan, R. Ashokkumar [et al.] // Journal of American Science. – 2010. – Vol. 6. – N. 2. – P. 75–79.
10. Controllable synthesis of single-crystalline CdO and Cd(OH)<sub>2</sub> nanowires by a simple hydrothermal approach Zai-xing Yang, Wei Zhong, Yan-xue Yin [et al.] // Nanoscale Res Lett. 2010. – Vol. 5. – P. 961–965.

11. Low temperature synthesis and characterization of nanocrystalline CdO film by using a solvothermal method without any additives / Akram Hosseinian, Ali Reza Mahjoub, Maryam Movahedi // Journal of applied chemical researches. – 2010. – Vol. 4. – N 14. – P. 43–46.
12. Synthesis and characterization of doughnuts like Cd(OH)<sub>2</sub> microstructure / Peng Yin, Bao Ling, Liu Zheng-Yin [et al.] // Journal of inorganic materials. – 2008. – Vol. 23. – N. 5. – P. 1054–1058.
13. The crystal structure of  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> P.M. de Wolff Acta Crystallographica. – 1966. – Vol. 21. – Part 3. – P. 432–433.

**Данилевская Наталия, Нечипорук Богдан, Новоселецкий Николай, Татарин Богдан. Синтез та исследование физических свойств мелкодисперсных порошков Cd(OH)<sub>2</sub> и CdO.** Показана возможность получения мелкодисперсных порошков гидроокиси кадмия и карбоната кадмия электролитическим методом с использованием кадмиевых электродов и раствора поваренной соли в качестве электролита. Полученные порошки исследовались методом рентгеноструктурного анализа, в результате чего было установлено, что размеры составляют величину порядка: для гексагонального Cd(OH)<sub>2</sub> – 16 нм, моноклинного – Cd(OH)<sub>2</sub> – 21 нм и CdCO<sub>3</sub> – 20 нм. Полученные спектры оптического пропускания продемонстрировали сложный характер, что подтверждает тот факт, что в нашем случае была получена смесь порошков. Отжиг при температуре 600 °C приводит до получения оксида кадмия.

**Ключевые слова:** кадмий гидроксид, кадмий оксид, электролиз, рентгеноструктурный анализ, спектр пропускания.

**Danilevskaia Natalia, Nechiporuk Bogdan, Novoseletskiy Nikolaj, Tatarin Bogdan. Synthesis and Study of Physical Properties of fine Powders Cd(OH)<sub>2</sub> and CdO.** The possibility of production of a fine powder of cadmium hydroxide and cadmium carbonate by electrolytic method using cadmium electrodes and a solvent salt as the electrolyte is showed. Obtained powders were investigated by X-ray analysis, which showed that their size is of the order of: for hexagonal Cd(OH)<sub>2</sub> – 16 nm, monoclinic Cd(OH)<sub>2</sub> – 21 nm, and CdCO<sub>3</sub> – 20 nm. These spectra of transmission the electrolyte after the experiment showed that they are complex, confirming the fact that in our experiments a mixture of substances was obtained. Annealing powders at 600 °C leads to the formation of cadmium oxide.

**Key words:** cadmium hydroxide, cadmium oxide, electrolysis, X-ray diffraction patterns, optical absorption spectrum.

Стаття надійшла до редколегії  
29.10.2013 р.