

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНА НАУКОВА УСТАНОВА  
«НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОМПЛЕКС  
«ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ»

На правах рукопису

БУЛГАКОВА АЛЬОНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 544.72+543.423.1

**Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості  
частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник  
Чебанов Валентин Анатолійович  
доктор хімічних наук, професор

Харків – 2016

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 СОРБЦІЯ НЕОРГАНІЧНИМИ СОРБЕНТАМИ ТА МЕТОДИ СИНТЕЗУ НЕРОЗЧИННИХ СУЛЬФІДІВ МЕТАЛІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	11
1.1 Сорбційні властивості неорганічних матеріалів	11
1.1.1 Сорбційні властивості оксидів, оксигідроксидів і гідроксидів	11
1.1.2 Вплив на процес сорбції стану поверхні «сорбент – водний розчин електроліту»	14
1.1.3 Використання нерозчинних сульфідів металів в якості сорбентів	15
1.2 Методи синтезу цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів	18
1.2.1 Метод хімічного газофазного осадження	19
1.2.2 Гідротермальний метод	20
1.2.3 Сольватотермічний метод	22
1.2.4 Міцелярний метод	25
1.2.5 Біохімічний синтез	26
1.2.6 Золь-гель синтез	27
1.2.7 Фотохімічний синтез	28
1.2.8 Осадження з водних розчинів	29
Висновки з розділу 1	34
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	36
2.1 Приготування розчинів і методика синтезу	36
2.2 Методи досліджень	37
2.2.1 Дослідження морфології поверхні осаджених сульфідів, їх фазового складу, чистоти, визначення точки нульового заряду і питомої площі поверхні	37
2.2.2 Дослідження процесів сорбції іонів металів з водних розчинів	38

2.2.2.1 Реактиви для дослідження сорбції	38
2.2.2.2 Методика проведення сорбційних досліджень	39
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА МОРФОЛОГІЮ ЧАСТИНОК ЦИНК, КУПРУМ(II) І КАДМІЙ СУЛЬФІДІВ В УМОВАХ ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ	41
3.1 Вплив рН на морфологічні характеристики частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів	41
3.2 Вплив концентрації тіосечовини на чистоту і морфологічні характеристики частинок	52
3.3 Вплив аніона солі металу на структурні та морфологічні характеристики частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів	62
Висновки з розділу 3	74
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА МОРФОЛОГІЮ ЧАСТИНОК ЦИНК, КУПРУМ(II) І КАДМІЙ СУЛЬФІДІВ В УМОВАХ МІКРОХВИЛЬОВОЇ АКТИВАЦІЇ	76
4.1 Вплив рН осадження на морфологію і склад частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, отриманих в умовах мікрохвильової активації	76
4.2 Вплив температури на морфологічні властивості цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в умовах мікрохвильової активації	90
4.3 Вплив температури на морфологічні властивості цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в умовах мікрохвильової активації	95
4.4 Вплив аніона солі металу на морфологічні властивості цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в умовах мікрохвильової активації	101
Висновки з розділу 4	107
РОЗДІЛ 5 СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЧАСТИНОК ЦИНК, КАДМІЙ І КУПРУМ(II) СУЛЬФІДІВ	108
5.1 Вибір частинок для дослідження сорбційних властивостей	108
5.2 Вплив рН розчину на ступінь вилучення металів частинками	

цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів	110
5.3 Ізотерми сорбції іонів кобальту, європію і церію	114
5.4 Механізм сорбції іонів кадмію на частинках купрум(II) сульфїду	120
Висновки з розділу 5	127
ВИСНОВКИ	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	130
ДОДАТКИ	157
ДОДАТОК А	158
ДОДАТОК Б	165
ДОДАТОК В	174
ДОДАТОК Г	175

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

$A$  – сорбція,  $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$

$A_m$  – сорбційна ємність,  $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$

$c$  – концентрація,  $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$

$d$  – діаметр,  $\text{нм}$

$E_g$  – ширина забороненої зони,  $\text{eV}$

$K_L$  – коефіцієнт Ленгмюра,  $\text{дм}^3 \cdot \text{г}^{-1}$

$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  –  $\text{pH}$  точки нульового заряду

$S_{\text{пит}}$  – питома площа поверхні,  $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

$t$  – температура,  $^{\circ}\text{C}$

$T$  – температура,  $\text{K}$

ІЧ – інфрачервоний

МХ – мікрохвильовий

ПАР – поверхнево-активна речовина

ТС – тіосечовина

ТНЗ – точка нульового заряду

## ВСТУП

### Актуальність теми

Значною проблемою сьогодення є забруднення навколишнього середовища, в тому числі іонами радіонуклідів та важких металів, що серед іншого є наслідком роботи атомних і теплових електростанцій. Тому одним з найважливіших наукових завдань є розробка матеріалів для вилучення іонів радіонуклідів та важких металів з технологічних вод і об'єктів навколишнього середовища, що передбачає компактизацію і подальше захоронення відходів. Для цього широко використовують сорбційні методи та розробляють нові сорбційні матеріали. Як перспективні сорбенти останнім часом запропоновані нерозчинні сульфідні метали. Цікавим є порівняння сорбційних властивостей сульфідів, що відрізняються добутком розчинності на кілька порядків, серед яких найпривабливішими є цинк, кадмій і купрум(II) сульфідні.

Найбільш зручним та дешевим способом одержання сульфідів металів є їх осадження з водних розчинів відповідних солей розчином тіосечовини в лужному середовищі. При цьому умови синтезу (рН, співвідношення концентрацій реагентів, природа аніону солі металу тощо) впливають на фазовий склад і чистоту осадів, а також морфологію їх поверхні. У свою чергу, характеристики поверхні отриманих зразків впливають на сорбційні процеси, тому розробка методів керованого синтезу для отримання частинок із заздалегідь заданою морфологією є важливим науковим завданням.

Незважаючи на наявність в сучасній науковій літературі даних щодо сорбційних властивостей нерозчинних сульфідів металів і методів їх синтезу, систематичне вивчення залежності морфологічних властивостей нерозчинних сульфідів металів від умов осадження з водних розчинів тіосечовиною і відомості про їх вплив на сорбційні властивості отриманих сульфідів практично відсутні. Тому актуальним є виявлення чинників, що впливають на морфологічні характеристики цинк, кадмій і купрум(II)

сульфідів, розробка керованих методів їх одержання і вибір умов проведення сорбції. Вирішення даних наукових завдань дозволить розробляти сульфідні сорбенти з найкращими сорбційними характеристиками.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота є частиною планових досліджень, що проводяться в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України в рамках наступних наукових тем: «Розробка високоефективних методів керування функціональними властивостями органічних та неорганічних матеріалів за допомогою мікрохвильового випромінювання та ультразвукової активації» (№ держреєстрації 0112U004501) та «Створення новітніх сорбційних та екстракційних матеріалів для селективного вилучення радіонуклідів та важких металів з вод різного походження» (№ держреєстрації 0112U002185).

### **Мета і задачі дослідження**

*Мета дослідження:* розробити керований метод синтезу цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів з водних розчинів, встановити морфологічні та сорбційні властивості отриманих частинок.

Для досягнення поставленої мети є доцільним вирішити наступні *задачі:*

1. Виявити вплив умов осадження (рН, природа аніону солі металу, співвідношення концентрацій реагентів, температура) на морфологічні властивості частинок цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів в умовах термічної і мікрохвильової активації.

2. Розробити методи синтезу частинок цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів із заданою морфологією.

3. Встановити сорбційні властивості частинок цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів, у тому числі в залежності від умов їх одержання, по відношенню до іонів металів.

*Об'єкт дослідження:* процеси отримання сорбентів на основі цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів з водних розчинів.

**Предмет дослідження:** вплив умов осадження на морфологічні властивості порошоків цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, їх фазовий склад, чистоту і сорбційні властивості.

**Методи дослідження:** для характеристики фазового складу зразків використовували рентгенофазовий аналіз (РФА), для виявлення домішок – інфрачервону (ІЧ) спектроскопію, для встановлення морфології частинок – сканувальну електронну мікроскопію, для визначення рН точки нульового заряду ( $pH_{ТНЗ}$ ) проводили потенціометричне титрування, визначення питомої площі поверхні проводили методом теплової десорбції аргону, концентрації іонів металів у розчинах до і після сорбції визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

У дисертаційній роботі **вперше:**

- систематично вивчено вплив умов осадження цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів тіосечовиною на властивості частинок та розроблено керовані методи синтезу, що дозволяють отримувати частинки із заданою морфологією;

- показано, що під дією мікрохвильової активації утворюються більш чисті й однорідні за фазовим складом продукти; крім того, частинки характеризуються іншою морфологією в порівнянні з частинками, одержаними в умовах термічної активації (пластини та голки цинк сульфідів і сферичні агломерати, утворені пластинами, кадмій сульфідів);

- шляхом застосування розроблених керованих методів синтезу частинок цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів показано можливість збільшення їх сорбційної ємності в 1,3–3,4 рази;

- вивчено вплив рН і температури на сорбцію іонів кадмію порошком купрум(II) сульфідів, що дозволило запропонувати механізм сорбції, який полягає в іонному обміні протонів гідратованого купрум(II) сульфідів на катіони кадмію.

### **Практичне значення одержаних результатів:**

1. Розроблені методи синтезу частинок цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів дозволяють шляхом варіювання реакційних параметрів керувати процесом осадження й отримувати частинки із заданими властивостями.

2. Отримані частинки цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів сорбують іони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , в тому числі в присутності лужних і лужноземельних металів, з високим ступенем вилучення в широкому діапазоні рН.

3. За допомогою мікрохвильової активації отримані зразки цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів з високим ступенем чистоти, які можуть знайти застосування в різних галузях науки і техніки (люмінесцентні та напівпровідникові матеріали, пігменти, сцинтилятори тощо).

**Особистий внесок здобувача** полягає в проведенні синтезу у водних розчинах цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів, а також дослідженні їх сорбційних властивостей; обробці отриманих даних і обговоренні результатів. Внесок автора в публікаціях, виконаних у співавторстві, полягає у виконанні основної частини експерименту, обробці даних, участі в написанні статей. Постановка задач дослідження, обговорення результатів та формулювання висновків проведено сумісно з науковим керівником д.х.н., проф. В. А. Чебановим і к.х.н. Д. С. Софроновим.

Автор висловлює подяку співробітникам Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України П. В. Матейченку за отримання знімків електронної мікроскопії, К. Ю. Брильовій за проведення атомно-емісійного аналізу, В. М. Баумеру і А. М. Пузан за проведення рентгенофазового аналізу зразків, а також співробітнику Київського національного університету імені Тараса Шевченка О. А. Беді за вимірювання питомої площі поверхні.

### **Апробація результатів дисертації**

Основні результати роботи доповідалися на VII Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2013 р.); V Всеукраїнській науковій конференції студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2013» (Харків, 2013 р.); XIV міжнародній конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2013 р.); XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 2013 р.); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014 р.); XI Російській щорічній конференції молодих співробітників та аспірантів «Физико-химия и технология неорганических материалов» (з міжнародною участю) (Москва, 2014 р.); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю, присвяченій 85-річчю з дня народження академіка НАН України О. О. Чуйка «Хімія, фізика і технологія поверхні» (Київ, 2015 р.); XVI міжнародній конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2015 р.).

**Публікації.** Наукові результати дисертації викладено в 13 друкованих роботах, у тому числі в 5 статтях у фахових виданнях, а також 8 тезах доповідей на конференціях, які додатково відображають наукові результати дисертації.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (218 найменувань), чотирьох додатків (на 18 сторінках), містить 86 рисунків і 17 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 175 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

# СОРБЦІЯ НЕОРГАНІЧНИМИ СОРБЕНТАМИ ТА МЕТОДИ СИНТЕЗУ НЕРОЗЧИННИХ СУЛЬФІДІВ МЕТАЛІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

### 1.1 Сорбційні властивості неорганічних матеріалів

Для очищення водних об'єктів від важких металів і радіонуклідів широко використовують сорбційні методи. У якості неорганічних сорбентів застосовують різноманітні природні (алюмосилікати, вапняк, фосфорити, апатити, оксиди) і синтетичні матеріали (оксиди, гідроксиди, фосфати, арсенати, антімонати, сульфідні й ін.) [1–8].

Синтетичні неорганічні сорбційні матеріали відрізняються селективністю до деяких радіонуклідів, простотою отримання, доступністю і низькою вартістю реагентів, що використовують для синтезу, можливістю тривалого зберігання, а також високою хімічною та радіаційною стійкістю [5].

Неорганічні сорбційні матеріали можуть забезпечувати досить високу швидкість вилучення різноманітних сорбатів. На швидкість і ступінь вилучення впливає природа матеріалу, а також його морфологія. Так, гранульовані сорбенти поступаються за цими характеристиками дрібнодисперсним і волокнистим матеріалам, які можна використовувати в якості фільтрів [9, 10].

#### 1.1.1 Сорбційні властивості оксидів, оксигідроксидів і гідроксидів

З неорганічних сорбентів найповніше досліджено властивості оксигідроксидів, гідроксидів і гідратованих оксидів. Це обумовлено їх високою сорбційною активністю та простотою отримання. Так, вивчено вилучення з водних розчинів катіонів s-, d- і p-металів, а також деяких аніонів ферум, титан, цирконій, лантан, кадмій, торій, берилій, магній, скандій, ітрій, неодим оксигідроксидами в діапазоні рН від 4 до 14 [11–15]. Автори цих робіт відзначають в основному, що зі збільшенням кислотних

властивостей оксигідроксиду сорбція катіонів збільшується, а аніонів зменшується. Причому у всіх роботах не враховується можливість утворення комплексів сорбатів, а кислотно-основні властивості сорбенту оцінюються тільки якісно.

З усіх оксигідроксидів як сорбенти найширше застосовують ферум, титан, цирконій, алюміній, станум оксигідроксиди [16]. Сорбційні процеси на цих речовинах у більшості випадків інтерпретують як співосадження мікрокомпоненту з певним макрокомпонентом. При вивченні таких процесів визначають ступінь вилучення при заданому значенні рН [17–29]. Поряд з таким підходом для описання сорбції використовують модель іонного обміну, яку спочатку застосовували для вивчення сорбційних процесів на полімерних іонообмінних смолах [30–36].

Для проведення сорбції використовують класичні методи обмеженого об'єму [31, 32], а також колонкові методи [30, 34–36]. Вважається, що лімітуючою стадією процесу сорбції є внутрішня дифузія [30–36].

Значення сорбційної ємності деяких неорганічних сорбентів представлено в додатку А. Найбільш поширеними сорбентами є  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і різні матеріали на його основі, які характеризуються сорбційною ємністю по відношенню до різноманітних неорганічних сорбатів від десятих часток до двох десятків  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [37–44]. При використанні модифікованих ферум(II) та ферум(III) оксидів можна досягти сорбційної ємності на рівні декількох десятків  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [45–60].

Алюміній, хром(III), лантан(III) гідроксиди і сорбенти на їх основі успішно застосовують для вилучення фосфат-аніонів з водних розчинів. Їх сорбційні ємності досягають сотень  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [61–62]. Ферум(III) гідроксид застосовують для сорбції багатьох катіонів металів, сорбційні ємності при цьому складають до 3  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [63–64]. Аналогічні властивості притаманні і сорбентам на основі  $\text{SiO}_2$  [64] та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [65–69], однак модифікування поверхні останнього за допомогою ізатин-тіосемікарбазону призводить до

збільшення сорбційної ємності по відношенню до ряду катіонів металів до 4–7 десятків  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , і ці значення не залежать від рН розчину [69]. Модифікування  $\text{SiO}_2$  також призводить до збільшення сорбційної ємності до сотень  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  по відношенню до деяких катіонів металів [70–74].

Достатньо високу сорбційну ємність (часто більше  $100 \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ), особливо по відношенню до катіонів металів, має манган(IV) оксид і сорбенти на його основі [75–85]. Цирконій гідроксид і цирконій оксиди, церій і титан оксиди також використовують для вилучення катіонів металів, As(III) і As(V). Вони характеризуються сорбційною ємністю від одиниць до сотень  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [86–95]. Найбільша сорбційна ємність по відношенню до As(III) ( $575 \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  при рН 9) притаманна  $\text{TiO}_2$ .

З огляду на те, що ферум оксигідроксиди досліджують як сорбенти вже кілька десятків років, накопичилося досить багато експериментальних даних, що свідчать про значну залежність сорбційних властивостей цих матеріалів від способу їх одержання [96–102]. Це стимулює подальший розвиток досліджень сорбційних властивостей оксигідроксидів. Слід також зазначити, що в багатьох роботах відсутні такі істотні параметри, як рН і температура сорбції, що не сприяє будь-якій систематизації даних.

Наприклад, сорбційна ємність  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за Cr(VI) у водному розчині дорівнює  $2,95 \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  при рН 2,5 [47]. А для магнітних наночастинок такого ж складу, отриманих сольватотермічним синтезом з додаванням натрій додецилсульфатату, –  $180 \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  при тому ж значенні рН [41].

Нанорозмірні сорбенти різноманітного складу викликають у науковців окремий інтерес [103–104]. Обираючи такі системи для дослідження, розраховують отримати досить високі показники сорбційної ємності завдяки дуже розвиненій поверхні наночастинок, що сприяє сорбції. Але такі очікування не завжди себе виправдовують. Так, наночастинок заліза можуть вилучати As(III) при рН 7 з досить низькою сорбційною ємністю –  $3,5 \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [103], а наночастинок заліза на активованому вугіллі –  $1,997 \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [104], в

той час як для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  сорбційна ємність дорівнює  $12 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  при рН 7, для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , модифікованого цистеїном, –  $25,5 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [49], для  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  –  $132 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [53], а для  $\text{TiO}_2$  при рН від 4 до 9 – от 32,4 до  $575 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [91–93].

### 1.1.2 Вплив на процес сорбції стану поверхні «сорбент – водний розчин електроліту»

Велика частина робіт ґрунтується на уявленні про те, що поверхня оксигідроксиду електрично заряджена. Межу розділу «оксигідроксид – водний розчин електроліту» розглядають як поверхню електрода в контакті з розчином [105]. Іонами, що визначають потенціал, для оксигідроксидів є протони і гідроксид-іони [106, 107]. Розподіл цих іонів між об'ємом розчину і поверхнею сорбенту створює поверхневий заряд і потенціал на межі розділу фаз.

Зважаючи на неможливість експериментального визначення поверхневого потенціалу для з'ясування виду сорбції користуються поняттям точки нульового заряду і  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ . Під  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  розуміють рН так званого нульового розчину, в рівновазі з яким потенціал і поверхневий заряд дорівнюють нулю [105].  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  не залежить від концентрації тих електролітів, що не сорбуються специфічно. Заряд поверхні можна визначити експериментально за допомогою потенціометричного титрування [106–108].

Існує зв'язок між величиною сорбції та поверхневим зарядом оксигідроксиду, який визначається співвідношенням між величинами  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  сорбенту, рН суспензії в сорбційній системі, концентрацією і природою фонового електроліту [109]. Іони  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , як правило, сорбуються неспецифічно [110–112], а іони  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  – специфічно [105, 106, 108, 112–124].

Зустрічаються роботи, які присвячені впливу температури і складу оксигідроксиду на його поверхневі властивості [112, 120, 125–132]. На прикладах магнетиту [122], гематиту і рутилу [127] показано, що  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$

зменшується з підвищенням температури системи, наприклад,  $pH_{\text{ТНЗ}}$   $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в розчинах  $\text{KNO}_3$  становить 9,5 при 5 °С, 8,6 при 20 °С і 7,6 при 60 °С [127]. Константи сорбційної рівноваги зі збільшенням температури зростають [108] і, відповідно, дещо зростають величини вільної енергії Гіббса; вплив іонної сили на величину поверхневого заряду змінюється з температурою досить мало [127]. У той же час, для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   $pH_{\text{ТНЗ}}$  в розчинах  $\text{KNO}_3$  при збільшенні температури від 10 до 50 °С зростає від 4,45 до 8,95.

Таким чином, зміна  $pH_{\text{ТНЗ}}$  оксигідроксиду при варіюванні температури залежить, перш за все, від його хімічної природи. Зміна  $pH$  розчину під час сорбції та зміна  $pH_{\text{ТНЗ}}$  після сорбції дозволяє судити про специфічність сорбції.

### 1.1.3 Використання нерозчинних сульфідів металів в якості сорбентів

В якості перспективних сорбційних матеріалів для вилучення іонів металів, радіонуклідів, барвників і аніонів запропоновані також нерозчинні ферум, цинк, купрум, кадмій, нікель сульфідів [134–152], що проявляють високу сорбційну ємність по відношенню до деяких важких металів. Зокрема, сорбційна ємність змішаної фази купрум(II) сульфїду та сульфату за  $\text{Hg(II)}$  становить  $416 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [136], для купрум(II), кадмій та нікель сульфїдів при вилученні  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  відповідні величини дорівнюють  $140 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ,  $290 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  та  $160 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , а при вилученні  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$  –  $22 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ,  $240 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  та  $27 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [133].

Наночастинки кадмій сульфїду на активованому вугіллі використовували для вилучення барвника апельсинового жовтого S з водних розчинів. Сорбційна ємність при  $pH$  3 кімнатній температурі складала  $83,33 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  [138].

Плюмбум сульфїд був використаний для вилучення  $\text{Cr(III)}$  і  $\text{Cr(VI)}$ . Сорбцію досліджено залежно від часу,  $pH$ , концентрації сорбенту і сорбату.

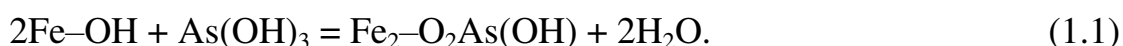
Відзначено відмінності в сорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  на плюмбум сульфіді та  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [147] в залежності від рН розчину. Так, ступінь вилучення хромат-іонів на плюмбум сульфіді підвищується зі збільшенням рН, в той час як на оксидах він зменшується зі збільшенням рН. Це свідчить про відмінності в механізмі сорбції даних аніонів на плюмбум сульфіді та гематиті.

Процес сорбції  $\text{U(VI)}$  на галеніті та піриті в значній мірі залежить від рН розчину. Максимальний ступінь вилучення (більше 98%) спостерігається в інтервалі рН від 4,8 до 5,5. Сорбція відбувається за рахунок окисно-відновної реакції з утворенням на поверхні кристалічного  $\text{UO}_2$  [148].

Для процесу вилучення  $^{(152+154)}\text{Eu(III)}$  ферум(II) сульфідом з водних розчинів  $A_m=0,0203 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$  [139]. Вивчено залежність сорбції від концентрації сорбату, часу контакту, рН і температури розчину, а також від концентрації фонового електроліту. Процес сорбції описується рівнянням псевдодругого порядку.

Частина робіт присвячена вивченню сорбції  $\text{As(III)}$  і  $\text{As(V)}$  [140, 141, 144–146]. У більшості з них припускається, що механізм сорбції на нерозчинних сульфідах металів такий же, як на оксидах, гідроксидах та оксигідроксидах металів [153]. Однак у випадку, наприклад, сорбції  $\text{As(III)}$  і  $\text{As(V)}$  це не так. Автори роботи [141] звертають увагу на те, що на противагу дослідженим раніше ферум гідроксидам [142, 143] ступінь сорбції  $\text{As(III)}$  на  $\text{FeS}$  і  $\text{FeS}_2$  при підвищенні значення рН збільшується, що пояснюється різницею в механізмах сорбції.

Процес сорбції на ферум гідроксиді може бути представлено схемою:

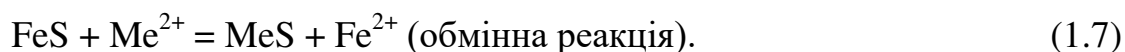
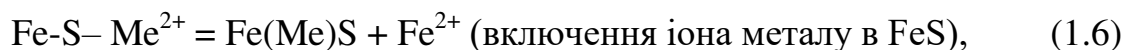


А на сульфідах – реакціями:



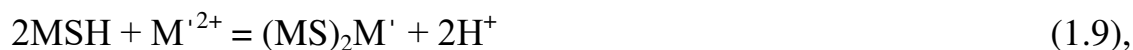
Про подібні відмінності в сорбції на сульфідах і гідроксидах згадується і в роботі [144], де сорбція As(III) була вивчена на сфалериті (ZnS), галеніті (PbS), аморфному ферум(II) сульфіді (FeS) і піриті (FeS<sub>2</sub>) в залежності від рН розчину, і статті [145], присвяченій сорбції As(III) і As(V) на макінавіті та піриті. Порівнянню сорбційних властивостей чотирьох залізовмісних мінералів (феригідриту, гоетиту, макінавіту і піриту) по відношенню до арсеніту, арсенату і тіоарсенатів присвячена робота [146]. Автори також констатують факт утворення сполуки FeAsS в процесі сорбції на сульфідних матеріалах.

Ферум(II) сульфід здатен ефективно вилучати такі іони важких металів, як Pb(II) і Cd(II) [149], Hg(II) [150], Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) і Zn(II) [151]. Більшість з цих катіонів можна осадити у вигляді сульфідів, тому були запропоновані наступні механізми включення катіона сорбату в структуру сорбенту [152]:



Сорбцію іонів металів ферум(II) сульфідом пов'язують в основному з реакцією заміщення.

Натомість автори [153–155] припустили, що процес входження іона металу в сульфідні сорбенти відбувається відповідно до реакцій:



де MS і MSH – поверхневі сульфідні групи, а M'<sup>2+</sup> – катіон металу сорбату.

Є роботи, присвячені залежності сорбційних властивостей від способу отримання сульфиду-сорбенту. Наприклад, автором [133] показано, що

вихідна сіль, з якої осаджують сульфідні нерозчинних металів, впливає на сорбційні властивості осадів, які використовуються для вилучення іонів благородних металів з водних розчинів. Були вивчені купрум(II), кадмій та нікель сульфідні, осаджені натрій сульфідом з відповідних хлоридів, нітратів та сульфатів. Отримані осадки були досліджені як сорбенти для вилучення комплексних іонів  $\text{Ag(I)}$  у водних розчинах. Результати вилучення наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Результати сорбції комплексних іонів  $\text{Ag(I)}$ 

Вихідна речовина	Сорбент	$A_m, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$			
		$\text{AgNO}_3$	$\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2$	$\text{AgI}_4^{3-}$	$\text{Ag(CNS)}_2^-$
$\text{CuCl}_2$	CuS	250,0	90,0	195,0	9,5
$\text{Cu(NO}_3)_2$		437,0	140,0	200,0	22,5
$\text{CuSO}_4$		330,0	110,0	244,0	10,5
$\text{CdCl}_2$	CdS	240,0	280,0	20,0	239,7
$\text{Cd(NO}_3)_2$		365,0	293,0	23,0	240,0
$\text{CdSO}_4$		294,5	290,0	26,0	231,0
$\text{NiCl}_2$	NiS	207,5	130,0	17,0	27,5
$\text{Ni(NO}_3)_2$		255,0	100,0	12,5	22,5
$\text{NiSO}_4$		208,0	160,0	9,0	4,0

Значення  $A_m$  залежать від того, з якої солі осаджували сорбент. У більшості випадків найвищу сорбційну ємність проявляють сорбенти, отримані з нітратів. Причому найчастіше значення сорбційних ємностей істотно відрізняються. Найбільша відмінність спостерігається у випадку сорбції іона  $\text{Ag(CNS)}_2^-$  нікель сульфідом: сорбційна ємність зразка, отриманого з хлориду, майже в 7 разів перевищує аналогічну величину сорбенту, отриманого з сульфату.

## 1.2 Методи синтезу цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів

Нерозчинні сульфідні метали можна отримати різними методами: газофазним осадженням, гідротермальним, сольватотермічним, міцелярним, біохімічним, золь-гель, фотохімічним методами, осадженням з водних розчинів тощо. Застосування того чи іншого методу, а також зміна умов синтезу призводить до отримання частинок різної морфології.

### 1.2.1 Метод хімічного газофазного осадження

У ході синтезу методом газофазного осадження прекурсор випаровується у вакуумі або у струмі інертного газу-носія і подається в камеру осадження, де на підкладці відбувається конденсація продукту взаємодії [156].

Процес синтезу протікає в дві стадії. У стадії нуклеації відбувається первинне накопичення молекул і надмалих кластерів продукту реакції. Далі йде стадія зростання, збільшення і з'єднання окремих кластерів, які формують кістяк структури, до якого приєднуються нові молекули. Залежно від швидкості формування ці молекули утворюють нові шари кристалічних решіток зародків або неупорядковано, з різною щільністю, заповнюють простір між ними. Виходить аморфна плівка товщиною від декількох нм до декількох мкм, а також квантові точки на поверхні підкладки. В останньому випадку на ймовірність їх утворення дуже впливають температура і тиск при проведенні реакції та природа газу-носія [157].

Перевагою даного методу є відносна легкість модифікації форми і розмірів частинок, що отримують під час синтезу. Прикладами його використання для одержання нерозчинних сульфідів металів є роботи [158–161]. За допомогою цього методу були отримані нанонитки, нанодропи, нанопалички і нанотрубки цинк сульфідів.

В роботі [158] цинк сульфід отримали з простих речовин методом газофазного синтезу при температурі 650–700 °С. Алюмінієву трубку, в яку

завантажували цинк і сірку на відстані близько 10 см, розміщали в кварцовій трубці, яку вакуумували, нагрівали до температури 650 °С зі швидкістю 50 °С·хв<sup>-1</sup>. Потім установку продували аргоном протягом 15–20 хв, після чого її охолоджували до кімнатної температури. Отримано нитки діаметром 50–80 нм і довжиною кілька мікрометрів (рис. 1, додаток Б).

Матеріал підкладки впливає на форму частинок осажденного цинк сульфід: на графітовій підкладці формуються нанодропи діаметром 50 нм (рис. 1, додаток Б). Підвищення температури на 50 °С також вплинуло на морфологію частинок: в даному випадку сформувалися нанопалички.

Запропоновано спосіб отримання нанотрубок цинк сульфід у вуглецевої модифікації діаметром близько 30 нм (рис. 2, додаток Б) методом розкладання органічного прекурсору цинк біс-(діетилдитіокарбамату) при температурі 400 °С [159].

В роботі [160] отримано наноматеріали цинк сульфід, легованого Mn, Cu і Co, на кремнієвій підкладці. Для синтезу сірки, хлорид двовалентного металу-добавки і цинк розміщували окремо в різних температурних зонах трубки. Температуру в центральній частині трубки підвищували до 750 °С і витримували протягом 2 год процесу росту.

Авторами роботи [161] отримано нанодропи цинк сульфід на підкладці цинку газозфазним способом при випаровуванні сірки в камері під вакуумом. У якості газу-носія використовували азот. Залежно від часу синтезу, який становив 10, 30 і 90 хв, при температурі 450 °С отримували нанодропи різного розміру (рис. 3, додаток Б). Варіювання температури при фіксованому значенні часу синтезу 60 хв також призвело до зміни розміру отриманих нанодротів (рис. 4, додаток Б).

### 1.2.2 Гідротермальний метод

При використанні гідротермального методу ініціація реакції відбувається у водному середовищі за рахунок термічного підвищення

реакційної здатності прекурсорів. При високій температурі можна розчинити нерозчинні за звичайних умов солі, в тому числі і сульфіді (гідротермальні розчини). Температура водного розчину визначає швидкість реакції і може бути як нижче, так і вище 100 °С. Сутність гідротермального методу полягає в нагріванні солей металів у вигляді розчину або суспензії при підвищеній температурі (зазвичай до 300 °С) і тиску (близько 100 МПа). При цьому в розчині або колоїдній системі відбуваються хімічні реакції, що приводять до утворення продукту реакції.

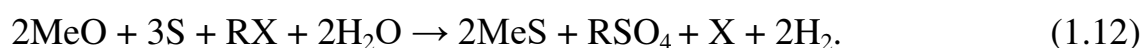
Гідротермальний синтез зазвичай проводять в автоклавах, а тривалість обробки варіюється від 10 хв до 24 год. Після автоклавування реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури. Продукт гідротермального синтезу відокремлюють від маточного розчину фільтруванням на скляному фільтрі або центрифугуванням, після чого промивають кілька разів дистильованою водою і висушують при 80–100 °С.

Наприклад, один із способів отримання наносфер ZnS – гідротермальний синтез із ZnCl<sub>2</sub> і Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O при 200 °С [162]. Синтез цільового продукту проходить за реакцією:

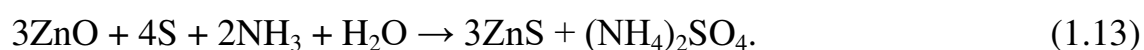


У результаті такого гідротермального синтезу утворюються порожні наночастинки сферичної форми (рис. 5, додаток Б).

Також існує інший метод отримання MeS за рахунок реакцій типу:



У якості RX обирається сполука, для якої RS – добре розчинний сульфід. Зазвичай RX – це літій, натрій, калій, магній, амоній карбонати, їх гідроксиди, а також магній оксид. Таким чином було одержано ZnS зі 100%-им виходом. Синтез проводили при тиску вище 100 МПа і температурі 312 °С згідно з реакцією:



Методом гідротермального синтезу отримані порожні наносфери цинк сульфіді з використанням хітозану, який розчинили в оцтовій кислоті при безперервному перемішуванні протягом 12 год [163]. Потім розчини цинк нітрату і ацетаміду повільно приливали в розчин хітозану. Цю суміш автоклаували при 150 °С протягом 12 год. Отримані частинки відокремлювали, промивали і сушили на повітрі при 60 °С протягом 4 год (рис. 6, додаток Б). Також синтезували частинки  $Zn_xCd_{1-x}S$ . Для цього цинк ацетат і кадмій ацетат розчинили в дистильованій воді, а потім повільно додали розчин натрій сульфіді. Процес синтезу проводили в тефлоновій склянці, реакційну суміш перемішували протягом 12 год, потім автоклаували при 160–180 °С протягом різного часу. Отриманий порошок відокремлювали на центрифугі, промивали водою й етанолом та сушили у вакуумі при 60 °С протягом 3 год. Змінюючи співвідношення кадмію та цинку, отримали різні склади  $Zn_xCd_{1-x}S$ . Показано, що фотокаталітична активність отриманих матеріалів залежить від складу сульфіді й умов його отримання.

### 1.2.3 Сольватотермічний метод

Сольватотермічний метод заснований на тому, що швидкість утворення і зростання наночастинок залежить від природи обраного розчинника. При використанні координуючого розчинника утворені ядра-зародки зв'язуються розчинником, і їх подальше зростання визначається запасом їх початкової внутрішньої енергії, на що впливає температура проведення реакції та реакційна здатність вихідних реагентів. Використання некоординуючих розчинників дає ряд переваг: утворені наночастинок внаслідок слабкої взаємодії з розчинником ліофобні, тому вони легко можуть бути виділені з нестійкого колоїдного розчину.

Контролювати процес зародкоутворення можна за допомогою підбору лігандів, які специфічно взаємодіють з продуктом, і температури проведення

реакції у фазі зростання. Температура визначає кінетичні характеристики росту.

На процес утворення і властивості колоїдного розчину наночастинок дуже впливає агрегація, викликана надлишком вільної енергії на поверхні наночастинок. Це приводить до їх меншої стабільності в розчині в порівнянні з більш великими частинками. Тому відбувається поступове злипання наночастинок у більші утворення (полікристаліти), енергетично більш вигідні в даних умовах.

В результаті сольватотермічного розкладання органічних сполук сірки і цинку при 150–200 °С в гідразин гідраті отримано частинки у формі витягнутих гранул [164] (рис. 7, додаток Б). Для того щоб отримати наночастинок ZnS, леговані Cu і Al, відповідні хлориди металів розчиняли в етанолі, розчини зливали при перемішуванні і додавали соляну кислоту до рН 4. Осадження проводили розчином амоній сульфідом. Отриманий осад відокремлювали, промивали і висушували на повітрі. Мікрофотографію відпалених при 800 °С протягом 1 год частинок представлено на рис. 8, додаток Б.

Автори роботи [165] отримали наночастинок цинк сульфідом (вюрцит) з цинк діетилдитіокарбамату в тефлоновій склянці. В якості розчинника використовували воду або етанол. Реакційну суміш автоклаували при 150–200 °С протягом 12 год, у результаті чого сформувалися сферичні частинки діаметром 30–60 нм (рис. 9, додаток Б).

Описано також сольватотермічний спосіб синтезу нанодротів цинк сульфідом кубічної сингонії з довжиною частинок до декількох мкм і діаметром 30–50 нм [166]. Для їх отримання цетилтриметиламоній бромід розчинили в циклогексані і *n*-гексанолі, потім додали цинк сульфат і натрій тіосульфат. Суміш перемішували протягом 10 хв, а отриману мікроемульсію поміщали в автоклав і нагрівали до 160 °С протягом 12 год. Після закінчення нагрівання суміш охолоджували до кімнатної температури, отримані

частинки відокремили, промили і висушили під вакуумом при 50 °С (рис. 10, додаток Б).

У роботі [167] сольватотермічним синтезом отримані нанокристали  $Zn_xCd_{1-x}S$ . Кадмій оксид, цинк оксид, олеїнову кислоту й октадекан нагрівали до 80 °С і вакуумували до тиску 20 Па протягом 20 хв (для отримання  $Zn_{0,1}Cd_{0,9}S$ ). Потім реакційний об'єм заповнювали аргоном і підвищували температуру до 300 °С, в реакційну суміш вводили розчин сірки в октадекані. У результаті синтезу отримано серію зразків наночастинок  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $x=0,10, 0,25, 0,36, 0,53$ ) вюрцитової сингонії з розмірами 4,0, 3,2, 2,9 і 2,4 нм відповідно (рис. 11, додаток Б).

Автори [168] сольватотермічно синтезували нанопалички цинк сульфїду гексагональної фази з цинк діетилдитіокарбамату і гідразин гідрату при 150–200 °С. Цинк діетилдитіокарбамат отримували осадженням цинк ацетату натрій діетилдитіокарбаматом у дистильованій воді протягом 12 год. Цинк діетилдитіокарбамат розміщували в тефлоновий посуд, доливали гідразин гідрат. Потім автоклавували при 180 °С протягом 3–24 год, охолоджували до кімнатної температури. У результаті утворився жовтий порошок, який промивали водою і етанолом, а потім сушили під вакуумом при 50 °С. Діаметр утворених нанопаличок склав 4–7, 6–9, 7–11 нм при часі синтезу 3, 12 і 24 год відповідно (рис. 12, додаток Б).

Для отримання наносфер цинк сульфїду розчини цинк ацетату і тіосечовини диспергували в суміші цетилтриметиламоній бромїду, циклогексану і 1-пентанолу для утворення мікроемульсії [169]. Емульсію поміщали в тефлоновий автоклав і нагрівали при 120 °С протягом 16 год. Далі суміш охолоджували, осад відокремлювали на центрифuzі, кілька разів промивали етанолом і сушили при кімнатній температурі на повітрі. Зміна співвідношення концентрації води до концентрації емульгатора від 8 до 16, 24 і 32 приводила до збільшення середнього діаметра частинок від 200 до 250, 350 і 1500 нм відповідно (рис. 13, додаток Б).

Автори [170] синтезували наночастинки цинк сульфїду сферичної форми з середнім діаметром 50 нм при мікрохвильовому розкладанні цинк діетилдитіокарбамату в етиленгліколі при 110 °С протягом 5 хв (рис. 14, додаток Б).

Наностолбці цинк сульфїду, легованого Cu, отримували за методикою [171]. Олеїламін дегазували під вакуумом при 100 °С близько 1 год. Після охолодження розчинника до 20–25 °С додали при безперервному перемішуванні цинк 2-меркаптобензоціазол і купрум 2-меркаптобензоціазол. Отриману суміш нагрівали до 270 °С протягом 7 год в інертній атмосфері, а отриманий після охолодження сіро-білий осад відокремили на центрифугі, промили етанолом і висушили під вакуумом. У результаті виділили наностолбці діаметром 4 нм і довжиною 15 нм (рис. 15, додаток Б).

#### 1.2.4 Міцелярний метод

Основа міцелярного методу – осадження нерозчинної сполуки в ході іонної реакції всередині міцели, а його характерною особливістю є обмеження простору проведення реакції до декількох нанометрів, яке лімітується розміром відповідних міцел. Перевагою даного методу синтезу є можливість отримання наночастинок заздалегідь відомої форми завдяки підбору добавок або складу реагуючих речовин [172] (рис. 16, додаток Б).

Наносфери цинк сульфїду діаметром близько 10 нм отримано в міцелярному середовищі Тритон X-100 [173] (рис. 17, додаток Б). Наночастинки  $Cu_xS$  ( $x=1,2$ ) синтезовано з використанням різних ПАР, у тому числі поліетиленгліколю, полівінілпіролідону, казеїну і бичого сироваткового альбуміну. Спектри поглинання наночастинок  $Cu_xS$  основного електронного стану показали, що формується три різних типи  $Cu_xS$ : сульфід зеленого кольору ідентифіковано як кристалічну фазу  $CuS$ , а два сульфїди коричневого кольору – як кристалічну і аморфну фази  $Cu_2S$  [174].

Автори [175] запропонували недорогий «зелений» синтез наночастинок ZnS з використанням 0,3%-ого розчину латексу, отриманого з *Jatropha curcas L.* Розмір отриманих частинок склав 10 нм. Припускається, що латекс *Jatropha curcas L.* є джерелом сульфід-іонів, що утворилися з цистеїну і тіолів, присутніх в ферментах *Jatropha curcas L.*, що, однак, остаточно не доведено.

### 1.2.5 Біохімічний синтез

Деякі мікроорганізми і рослини здатні утворювати мікрочастинки сульфиду металу на поверхні або всередині клітин. *Klebsiella pneumonia* і *Clostridium thermoaceticum* знешкоджують іони кадмію, утворюючи кристаліти кадмій сульфиду на поверхні клітини. Бактерія *Pseudomonas aeruginosa* видаляє кадмій з середовища шляхом утворення кристалітів CdS на клітинній стінці. Виявлено утворення кристалітів CdS в слизовій оболонці фотосинтезуючої ціанобактерії *Nostoc muscorum*. Дріжджі *Schizosaccharomyces pombe* і *Candida glabrata* синтезують нанорозмірні частинки CdS всередині клітин. Здатність до біосинтезу наночастинок CdS проявляють також вищі рослини [176].

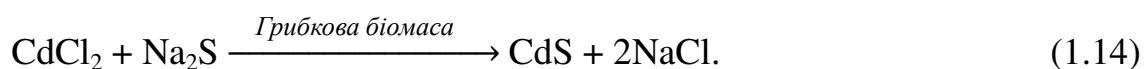
Це пов'язано з тим, що кадмій, як і інші важкі метали, є токсичним для всіх організмів, і багато хто з них має механізми захисту від впливу кадмію, тому механізм біосинтезу сульфідів металів пов'язаний з проблемою детоксикації іонів металів. Утворення позаклітинних відкладень сульфідів металів у середовищах, що містять бактерії, які здатні до відновлення сульфатів, відбувається в результаті взаємодії іонів металу з виділеним бактеріями сірководнем [176]. Створені при цьому частинки кадмій сульфиду локалізуються як на поверхні клітини, так і поза клітинами. Протягом фази уповільнення бактеріального зростання на зовнішній поверхні клітинної стінки *K. pneumoniae* утворюються частинки CdS, які мають діаметр до 5 нм. Розмір цих частинок збільшується і в стаціонарній фазі росту складає

близько 200 нм. Електронна спектроскопія частинок CdS вказала на те, що великі частинки є сукупністю менших частинок, що мають розмір близько 4 нм [177].

Ціанобактерія *Nostoc muscorum* – єдина фотосинтезуюча бактерія, для якої встановлено утворення CdS [178]. Інкубування ціанобактерії з Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> приводить до синтезу частинок різних розмірів і форм на її слизовій оболонці. Розмір кристалітів CdS, визначений за допомогою електронної мікроскопії, становить 0,2–5 мкм. Спектральні вимірювання показали також наявність частинок CdS розміром менше 6 нм.

В роботі [179] карбоксиметилхітозан використовували для імітації біосинтезу наночастинок CdS за допомогою полісахариду. Отримані наночастинки CdS мають середній діаметр 4–5 нм і вузький розподіл за розмірами.

Авторами [180] кадмій сульфід синтезовано наступним чином. Відмиту грибкову біомасу *T. harzianum* диспергували в деіонізовану воду в плоскодонній колбі, після чого до неї додали кадмій хлорид. Далі в реакційну суміш краплями долили розчин натрій сульфід. На останньому етапі синтезу суміш перемішували протягом 72 год при температурі 28 °С в темному місці. Загальний процес синтезу можна виразити таким рівнянням:



В результаті отримано частинки сферичної форми діаметром 3–8 нм (рис. 18, додаток Б).

### 1.2.6 Золь-гель синтез

Золь-гель синтез проходить у дві стадії. На першій стадії процесу завдяки реакції гідролізу і поліконденсації утворюється колоїдний розчин (золь). Збільшення об'ємної концентрації дисперсної фази або інша зміна зовнішніх умов (значення рН, заміна розчинника) призводять до інтенсивного утворення контактів між частинками й утворенню монолітного

гелю, в якому молекули розчинника вкладені в стійку тривимірну сітку. Концентрування золів з подальшим гелеутворенням здійснюють шляхом діалізу, ультрафільтрації, електродіалізу, упарювання або екстракції. Важливу роль в золь-гель процесі відіграє видалення розчинника з гелю (сушіння). Продукти такого синтезу зберігають нанорозміри, характерні для частинок, що містяться в золі, і мають дуже високі значення питомої площі поверхні [181].

В роботі [182] наносфери цинк сульфїду отримано шляхом витримування розчину цинк нітрату і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  протягом 24 год при кімнатній температурі до утворення білого золю, який перенесли в мікрохвильовий реактор і опромінювали протягом 15 хв (900 Вт) в середовищі чистого азоту. Продукт реакції відокремили на центрифугі, промили водою й етанолом, висушили при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  під вакуумом. В результаті отримали білий порошок цинк сульфїду сфалеритової структури (рис. 19, додаток Б).

Нанокристали CdS отримано за методом золь-гель технології в роботі [183]. Водні розчини  $\text{CdBr}_2$  і  $\text{Na}_2\text{S}$  вводили у водно-желатиновий розчин. Синтез проводили при температурі  $40\text{ }^\circ\text{C}$  і швидкості перемішування, що дорівнювала  $300\text{ об}\cdot\text{хв}^{-1}$ . Після синтезу готовий розчин охолоджували до кімнатної температури, а отриманий студень подрібнювали і промивали від залишкових продуктів реакції в холодній дистильованій воді. Потім гель розплавляли при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  і наносили на скляні пластинки. Отримано серію з чотирьох зразків нанокристалів CdS із співвідношенням концентрацій кадмій сульфїду до желатину 1,25%, 2,5%, 10% і 20%, середній радіус яких дорівнює відповідно 3,97, 4,1, 5,1 і 6,1 нм.

### 1.2.7 Фотохімічний синтез

Перевагами фотохімічного методу є відносна простота і невисока вартість апаратного оформлення; висока «чистота» відновника (кванти світла), здатного швидко й ефективно відновлювати іони багатьох

перехідних металів; гарна відтворюваність при отриманні колоїдів в широкому діапазоні температур і в різних середовищах. Процес фотохімічного синтезу не вимагає деаерування і застосування стабілізаторів, а частинки відрізняються вузьким розподілом за розмірами (високою монодисперсністю) і високою стабільністю.

У роботі [184] представлено дані про отримання фотохімічним методом нанорозмірних частинок кадмій і плюмбум сульфідів. Синтез здійснювали фотохімічним розкладанням водних комплексних тіосульфатних сполук плюмбуму і кадмію складу  $\text{Na}_{2(x-1)}[\text{Me}(\text{S}_2\text{O}_3)_x]$ , де Me –  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ; x – кількість лігандів від двох до чотирьох. Як джерело випромінювання використовували ртутно-кварцову лампу, в якій 82,8% потужності випромінювання доводиться на лінію 254 нм. Розчини комплексних кадмій і плюмбум тіосульфатів отримували змішуванням розчинів їх нітратів і натрій тіосульфату. Після опромінення твердофазні продукти фотолізу відокремлювали центрифугуванням. Осади відмивали від іонів Cd(II) і Pb(II) послідовною обробкою трилоном Б і водою.

Отримані фотохімічним методом кадмій і плюмбум сульфідів були досліджені за допомогою електронної мікроскопії, яка показала, що для зразків характерна правильна сферична форма і розміри близько 10–20 нм.

### **1.2.8 Осадження з водних розчинів**

Переважа цього методу полягає в простій схемі синтезу і у великих виходах цільового продукту [185]. При отриманні сульфідів з водного розчину можливе очищення сполук на різних стадіях процесу [186–193].

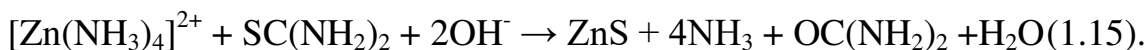
Сульфідів важких металів – Ag, Cu, Bi, Pd, Hg, Cd – можуть бути отримані осадженням з розчинів сірководнем, амоній сульфідом, тіосечовиною тощо.

Одержання сульфідів важких металів шляхом осадження сірководнем має ряд недоліків, основним з яких є токсичність осаджувача і змінний склад

отриманих сульфідів. Заміна сірководню менш токсичною тіосечовиною дозволяє отримати з водного розчину препарати з хімічним складом, відповідним стехіометричному.

При деструкції тіосечовини в кислому середовищі кількісно утворюються тіоціанат-іони й іони амонію. При нагріванні у водному розчині при рН вище 8 тіосечовина легко гідролізується з утворенням іонів  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  і  $NH_3$  [187].

Іони цинку з аміаком формують комплекс  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ . Сульфід-іони, отримані з тіосечовини при нагріванні лужних розчинів вище  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , взаємодіють з  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  з утворенням  $ZnS$  за реакцією [188]:



Авторами [189] розроблено методику синтезу купрум(II) сульфід у елементарних міді і сірки у воді. Порошки міді і сірки подрібнювали разом в агатовій ступці, суміш переносили в герметичну комірку, вкриту тефлоном, і додавали дистильовану воду. Проведено ряд експериментів, в ході яких досліджували вплив температури в інтервалі  $60\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$  і часу реакції (1, 10 і 60 год) на вихід продукту реакції.

Цинк сульфід, легований Mn, було отримано з цинк ацетату, манган ацетату і натрій сульфід у [190]. При осадженні багатокомпонентних матеріалів особливу увагу потрібно приділяти контролю умов співосадження для досягнення хімічної однорідності кінцевого продукту. Це обумовлено тим, що різні іони часто осаджуються при різних значеннях рН і температури через відмінності в значеннях добутків розчинності. Додавання гістидину як стеричного бар'єру сприяє співосадженню  $ZnS$  і  $MnS$ .

Показано, що зміна кількості реагентів (тіосечовини і натрій гідроксиду) значно впливає на морфологію і розмір частинок цинк сульфід у [192]. У ході цих експериментів вдалося отримати сферичні частинки з діаметром від 30 до 400 нм (рис. 20, додаток Б).

Розмір сферичних частинок цинк сульфід у, синтезованих у водному розчині з цинк хлориду і натрій сульфід у, може регулюватися добавкою

тіогліцерину [193]. В свою чергу, розмір отриманих частинок значно впливає на ширину забороненої зони порошоків цинк сульфїду (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Значення середнього діаметру і ширини забороненої зони ( $E_g$ ) частинок цинк сульфїду, отриманих при різних концентраціях тіогліцерину

Зразок	Концентрація тіогліцерину, моль·л <sup>-1</sup>	Середній діаметр частинок, нм	$E_g$ , eV
ZnS(A)	0,0	2,43	3,98
ZnS(B)	0,01	2,38	4,06
ZnS(C)	0,1	2,20	4,26
ZnS(D)	0,2	1,84	4,34

Сферичні наночастинки діаметром 1,5–2,5 нм ZnS, леговані Mn, отримано при взаємодії цинк і манган ацетатів з натрій сульфїдом при додаванні тіогліколевої кислоти при безперервному перемішуванні [194]. Синтез проводили при температурі 80 °C і рН 4,5 протягом 2 год.

Автори [195] отримали наночастинки цинк сульфїду, легованого 0,5% Cu, з розмірами 4–6 нм. Для цього до розчину, який містить цинк ацетат, купрум(II) ацетат, натрій поліфосфат додавали натрій сульфїд. Отриманий білий осад відокремлювали на центрифугі, промивали водою й етанолом, висушували у вакуумі (рис. 21, додаток Б). Наночастинки ZnS, леговані Cu (0–4%), отримано реакцією цинк і купрум(II) хлоридів і гліцину [196].

В роботі [197] змішуванням розчинів тіосечовини, сечовини і триетаноламіну з додаванням цинк ацетату і купрум(II) ацетату отримано наночастинки цинк сульфїду, легованого Cu. Синтез проводили при 70, 75, 80, 85, 90 і 95 °C протягом 1 год. Показано, що морфологія частинок в значній мірі залежить від температури осадження (рис. 22, додаток Б).

Для одержання наночастинок ZnS(Cu) розчини цинк ацетату і купрум(II) ацетату додавали до розчину тіосечовини, сечовини і натрій поліфосфату, нагрівали до 80 °C при безперервному перемішуванні. Після

закінчення синтезу порошок відокремлювали, промивали і висушували. Показано, що морфологія частинок залежить від маси доданого натрій поліфосфату [198] (рис. 23, додаток Б).

Авторами [199] отримано наночастинки ZnS, леговані 1% Ag. Цинк ацетат, аргентум нітрат та 3-меркаптопропанову кислоту змішували і додавали воду, а значення рН розчину доводили до 9 натрій гідроксидом; в якості стабілізатора використовували 3-меркаптопропанову кислоту. Розчин дегазували азотом протягом 30 хв, потім вводили натрій сульфід і суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 15 хв, після чого частинки відфільтровували, промивали водою, висушували у вакуумі (рис. 24, додаток Б).

Сферичні частинки цинк сульфїду різного діаметру отримували зі свіжоосажденного цинк гідроксиду [200]. Для цього суспензію цинк гідроксиду, отриману осадженням розчином натрій гідроксиду розчину цинк нітрату при кімнатній температурі, кілька разів промивали і висушували. Потім готували розчин цинк етилендіамінтетраацетату з цинк гідроксиду, натрій етилендіамінтетраацетату, амоній ацетату, аміаку та желатину. Осадження цинк сульфїду проводили розчином тіоацетамїду (ТАА) при рН 8,1 протягом 8 год, а отриманий осад відокремлювали на центрифугі, промивали і сушили. В результаті варіювання температури осадження і співвідношення концентрацій реагентів отримували сферичні частинки різного діаметра (рис. 25, додаток Б і табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Залежність розміру сферичних частинок від умов осадження цинк сульфїду

Зразок	$c_{\text{ТАА}}/c_{\text{Zn}^{2+}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{нм}$
ZnS-1	1:1	60	375
ZnS-2	2:1	60	800
ZnS-3	4:1	60	500
ZnS-4	2:1	80	50
ZnS-5	2:1	90	1000
ZnS-6	2:1	100	600

Частинки ZnS-2 відпалювали при різних температурах протягом 2 год, що вплинуло на морфологію частинок (рис. 26, додаток Б).

Автори [201] синтезували частинки ZnS, CdS і ZnS-CdS, леговані іонами Mn. Кадмій нітрат, цинк ацетат, манган ацетат і тіосечовину розчинили в дистильованій воді, потім проводили мікрохвильову обробку. Розмір отриманих частинок склав 10,2 нм для CdS, 1,2 нм для ZnS, 2,2 нм для  $\text{Cd}_{0,58}\text{Zn}_{0,42}\text{S}$ , 2,5 нм для  $\text{Cd}_{0,54}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,01}\text{S}$ , 2,1 нм для  $\text{Cd}_{0,51}\text{Zn}_{0,47}\text{Mn}_{0,02}\text{S}$  і 2,4 нм для  $\text{Cd}_{0,48}\text{Zn}_{0,51}\text{Mn}_{0,01}\text{S}$ .

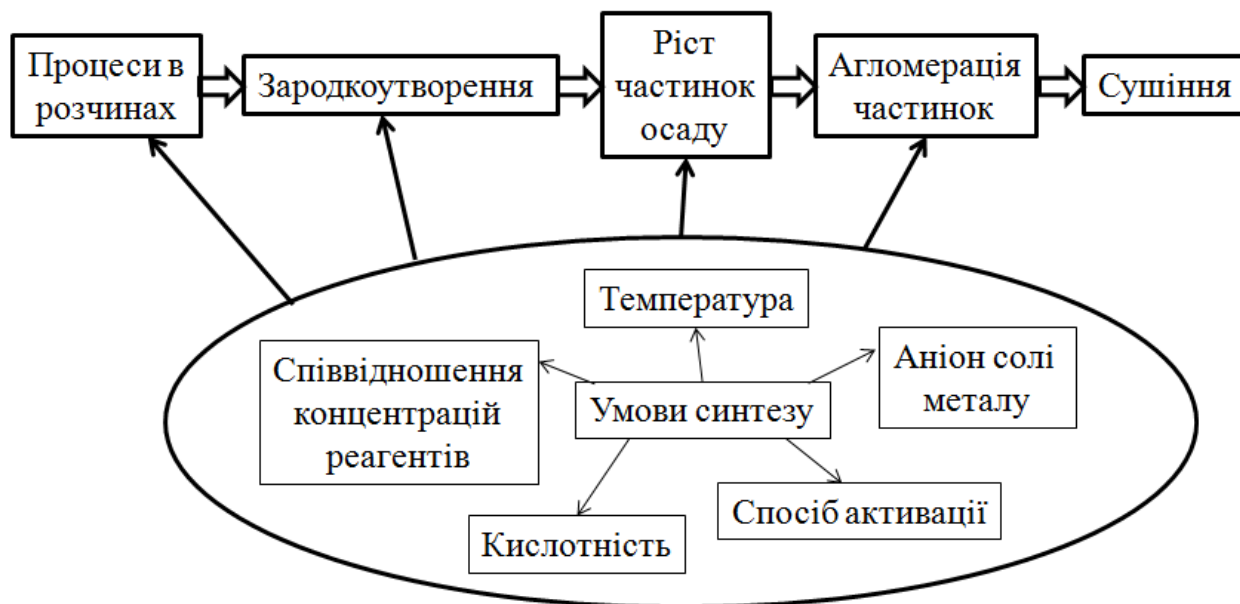
Водний синтез наночастинок  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x=0-0,05$ ) осадженням цинк хлориду і манган хлориду сірководнем дає можливість отримати порошок  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  кубічної сингонії з розміром частинок 4–6 нм [202]. Відповідно до розробленої методики, розчин хлоридів перемішували протягом 5 год, потім пропускали сірководень протягом 5 год при кімнатній температурі. Отриманий осад промивали дистильованою водою і сушили під вакуумом протягом 12 год.

Проведений аналіз літератури дозволяє зробити висновок про доцільність вивчення сорбційних властивостей нерозчинних сульфідів металів, у тому числі в залежності від їх морфології. Найбільш простим та дешевим методом отримання нерозчинних сульфідів металів є метод осадження з водних розчинів, тому він є прийнятним для синтезу сорбентів. Цей метод дозволяє досить легко, варіюючи умови осадження, отримати частинки заданої морфології. Остання, в свою чергу, може впливати на сорбційні характеристики. В якості осаджувача доцільно використати тіосечовину, яка є одним з найбільш вивчених халькогенізаторів, що найчастіше застосовуються на практиці.

Найбільш суттєвими факторами, що впливають на форму та розмір частинок сульфідів металів, можуть бути кислотність, співвідношення концентрацій реагентів, аніон солі металу, спосіб активації та температура.

Причому здійснюватися це може на різних стадіях синтезу відповідно до рис. 1.1.

Рисунок 1.1 Стадії синтезу частинок сульфідів металів



На першій стадії розчинення, гідроліз тіосечовини та утворення комплексів з іоном металу залежать як від концентрації, так і від значення констант стійкості комплексів, які мають свої концентраційні та температурні залежності. Вочевидь, стадії зародкоутворення, росту та агломерації частинок також в значній мірі можуть залежати від умов осадження, а накладання впливів умов на різних стадіях може призводити до суттєвої зміни морфології частинок продуктів реакції. Саме тому зміна умов осадження може бути дієвим інструментом керування процесами осадження частинок сульфідів металів з водних розчинів.

### Висновки з розділу 1

З розглянутих літературних даних випливає, що сорбенти на основі нерозчинних сульфідів металів не поступаються більшості інших неорганічних сорбентів за сорбційною ємністю, а в деяких випадках і перевершують їх. Тому систематичне вивчення сорбційних властивостей

нерозчинних сульфідів металів представляє як фундаментальний, так і практичний інтерес.

З усіх представлених методів одержання сульфідів водний синтез є найбільш простим в реалізації. Він дозволяє легко змінювати характеристики отриманих частинок за рахунок варіювання умов осадження: співвідношення концентрацій реагентів, температури і часу осадження, кислотності середовища, використання різних осаджувачів, стабілізаторів і легуючих добавок.

Однак взаємозв'язок між умовами синтезу та морфологією отриманих частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів не був виявлений у повній мірі. Також не було вивчено вплив морфології цих сульфідів на їх сорбційні властивості.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 2.1 Приготування розчинів і методика синтезу

Для приготування розчинів використовували  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , тіосечовину (ТС), водний розчин аміаку, всі реактиви – кваліфікації х.ч. Розчини готували на дистильованій воді.

Осадження цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів проводили з 0,1 М розчинів нітрату, хлориду і сульфату відповідного металу. До 100 см<sup>3</sup> розчину солі металу додавали водний розчин аміаку або 0,1 М розчин калій гідроксиду до необхідного значення рН, величину якого варіювали в межах 8–12. Значення рН вимірювали рН-метром-мілівольтметром рН-150 зі скляним електродом ЕСЛ-63-07 і допоміжним хлорсрібним електродом ЕВЛ1МЗ. Потім додавали тіосечовину у співвідношенні  $c_{\text{Me}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:1, 1:2, 1:4 або 1:10. Отриману реакційну суміш нагрівали і кип'ятили протягом 1 год. Після закінчення синтезу осад відфільтровували, промивали кілька разів дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі протягом 24 год.

Синтез в умовах мікрохвильової активації проводили на мікрохвильовій установці MARS (CEM Corporation, USA), контроль температури здійснювали за допомогою високочутливого ІЧ датчика. 50 см<sup>3</sup> 0,1 М розчину цинк, кадмій і купрум(II) нітратів, хлоридів або сульфатів з рН 8, 10 або 12 (корегували додаванням водного розчину аміаку і натрій гідроксиду) поміщали в стакан об'ємом 250 см<sup>3</sup>. Тіосечовину додавали у співвідношенні  $c_{\text{Me}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:1, 1:2, 1:4 або 1:10 при безперервному перемішуванні. Отриманий розчин помістили у віалу об'ємом 100 см<sup>3</sup> для мікрохвильового синтезу. Обробку в мікрохвильовому полі проводили при температурах 100 і 150 °С протягом 30 хв. По завершенні синтезу отриманий

осад відфільтровували, промивали кілька разів дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі протягом 2 год.

## 2.2 Методи досліджень

### 2.2.1 Дослідження морфології поверхні осаджених сульфідів, їх фазового складу, чистоти, визначення точки нульового заряду і питомої площі поверхні

ІЧ спектри отримали в таблетках KBr на Фур'є ІЧ спектрофотометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer) [203].

Рентгенофазовий аналіз порошків проводили на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванні з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Повнопрофільні рентгенограми вимірювали в інтервалі кутів  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  з кроком 0,02 і часом накопичення 10 с в кожній точці.

Дослідження морфології поверхні отриманих порошків проводили з використанням скануючого мікроскопа (SEM) JSM-6390LV.

Точку нульового заряду (ТНЗ) визначали методом потенціометричного титрування Паркса [125]. Наважку купрум(II) сульфідіду 1 г і 50 см<sup>3</sup> розчину натрій хлориду з концентрацією 0,1, 0,01, 0,001 М поміщали в потенціометричну комірку і титрували розчином натрій гідроксиду і хлоридної кислоти. За точкою перетину трьох кривих потенціометричного титрування при іонних силах фонового електроліту 0,001, 0,01 і 0,1 М, в якій заряд поверхні перестає залежати від іонної сили, визначали значення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ . Також використовували метод, описаний в роботі [7]. Для цього до наважки цинк, кадмій або купрум(II) сульфідіду масою 0,1 г приливали 50 см<sup>3</sup> розчину натрій хлориду з концентрацією 0,01 М і додавали розчин натрій гідроксиду і хлоридної кислоти до необхідного значення рН в інтервалі від 2 до 12 з кроком в одиницю рН. Через 24 год вимірювали кінцеве значення рН і

будували графік залежності зміни рН від початкового значення рН. Точка перетину графіка з віссю рН вказувала на значення  $pH_{ТНЗ}$ .

Питому площу поверхні сорбенту визначали за допомогою установки для вимірювання питомої площі поверхні методом теплової десорбції аргону. Величину питомої площі поверхні розраховували за методом БЕТ [204]. Наважку зразка (0,05–0,1 г) поміщали в U-подібну трубку (внутрішній діаметр 4 мм) і прогрівали в потоці аргону зі швидкістю  $100 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$  при  $100^\circ\text{C}$  протягом 1 год для очищення поверхні і пор від вологи й адсорбованих частинок. Після цього газову суміш міняли на суміш 10% аргону в гелії, потік  $50 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$ . Суміш, що вийшла з трубки, пропускали через катарометр. Трубку зі зразком поміщали в рідкий азот і тримали в ньому до закінчення адсорбції, яке детектується за поверненням сигналу катарометра до вихідної нульової лінії (2–3 хв). Потім трубку зі зразком переміщували у воду кімнатної температури. Коли відбувалася десорбція аргону, катарометр реєстрував відхилення у зворотну сторону. Вважали, що площа під десорбційним піком прямо пропорційна загальній кількості десорбованого аргону, а адсорбція аргону при 77 К моношарова, таким чином, площа під піком пропорційна абсолютній площі поверхні наважки зразка. З кожним зразком вимірювали стандарт – точну наважку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з відомою питомою площею поверхні. Дві U-подібні трубки – зі стандартом і зразком – включали послідовно.

## 2.2.2 Дослідження процесів сорбції іонів металів з водних розчинів

### 2.2.2.1 Реактиви для дослідження сорбції

Для приготування стандартних розчинів використовували такі стандарти:  $\text{Al}^{3+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , ДСЗУ 022.76-98;  $\text{Fe}^{3+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , ДСЗУ 022.38-96;  $\text{Cd}^{2+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , ДСЗУ 022.42-96;  $\text{Co}^{2+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , ДСЗУ 022.78-98;  $\text{Zn}^{2+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , ДСЗУ 022.42-96;  $\text{Mn}^{2+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , ДСЗУ 022.45-96;  $\text{Cu}^{2+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ ,

ДСЗУ 022.47-96;  $\text{Cd}^{2+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , ДСЗУ 022.42-96;  $\text{Sr}^{2+}$  –  $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , ДСЗУ 022.18-96.

Стандартний розчин  $\text{Eu(III)}$  готували наступним чином: наважку порошку  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0,2219 г, попередньо прожареного до постійної маси при  $700^\circ\text{C}$ , розчинили в азотній кислоті, потім об'єм доводили до  $100 \text{ см}^3$  дистильованою водою. Аналогічно був приготований стандартний розчин  $\text{Ce(III)}$ : наважку  $\text{CeO}_2$  0,1230 г розчинили в  $10 \text{ см}^3$  суміші азотної кислоти з гідроген пероксидом і після повного розчинення доводили до мітки  $100 \text{ см}^3$  дистильованою водою.

### 2.2.2.2 Методика проведення сорбційних досліджень

При визначенні ступеня вилучення іонів  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$  сорбцію проводили на модельному розчині з концентрацією металу  $1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Робочий розчин готували методом послідовного розведення з початкового розчину концентрацією  $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ , приготованого розчиненням точної наважки. У склянку на  $100 \text{ см}^3$  приливали  $50 \text{ см}^3$  модельного розчину і створювали задане значення рН розчину в межах від 2 до 9 додаванням азотної кислоти або водного розчину аміаку. Потім додавали 0,1 г сорбенту і витримували протягом 40 хв. Після сорбції сорбент відфільтровували, а отриманий розчин аналізували на вміст відповідного металу.

Для побудови ізотерми сорбції проводили сорбцію з розчинів з концентрацією  $1\text{--}200 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$  при рН 5–7. Розчини готували методом розведення початкового розчину. У склянку на  $100 \text{ см}^3$  приливали  $50 \text{ см}^3$  модельного розчину і встановлювали рН розчину додаванням азотної кислоти або водного розчину аміаку до заданого значення. Потім додавали 0,1 г сорбенту і витримували протягом 40 хв. Після сорбції сорбент відфільтровували, а отриманий розчин аналізували на вміст відповідного металу, а також проводили вимірювання рН після сорбції.

Визначення концентрації металів до і після сорбції проводили на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою TRACE SCAN Advantage фірми Thermo Jarrell Ash (США). Концентрація металів у градувальних розчинах знаходилася в діапазоні 1–20 мг·дм<sup>-3</sup>. Вимірювання інтенсивності емісії градувальних і досліджуваних розчинів проводили при відповідній аналітичній довжині хвилі і наступних параметрах: потужність плазми – 1150 Вт, швидкість подачі розчину – 1,85 см<sup>3</sup>·хв<sup>-1</sup>, тиск аргону в розпилювачі – 2,1 атм, швидкість обертання насоса – 100 об·хв<sup>-1</sup>.

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА МОРФОЛОГІЮ ЧАСТИНОК ЦИНК, КУПРУМ(II) І КАДМІЙ СУЛЬФІДІВ В УМОВАХ ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ

Основними чинниками, що впливають на морфологію частинок сульфідів металів при осадженні з водних розчинів в умовах термічної активації є рН осадження, концентрація сульфуючого компонента і природа аніона солі [192, 193, 200]. Тому слід встановити особливості впливу цих факторів на морфологічні характеристики частинок, а також формування фазового складу і чистоти. Процедура отримання сульфідів заснована на методиці одержання цинк сульфідів з роботи [188], проте нами оптимізовано температуру отримання і, на відміну від методики, запропонованої в [188], проварійовано рН осадження, співвідношення концентрацій реагентів і аніон солі металу, що, як випливає з літературного огляду, може вплинути на морфологію частинок сульфідів, що осаджуються.

### 3.1 Вплив рН на морфологічні характеристики частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів

Осадження частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів проводили в інтервалі рН від 8 до 12, що необхідно для ефективного гідролізу тіосечовини [187]. Фазовий склад отриманих зразків визначали за допомогою рентгенофазового аналізу.

На рис. 3.1–3.3 представлено рентгенограми порошків цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів, осаджених з нітратних розчинів при рН 8–12. Як видно, у

випадку цинк сульфїду (рис. 3.1) спостерігається формування сфалериту, а також присутність домішкової фази цинк оксиду [205].

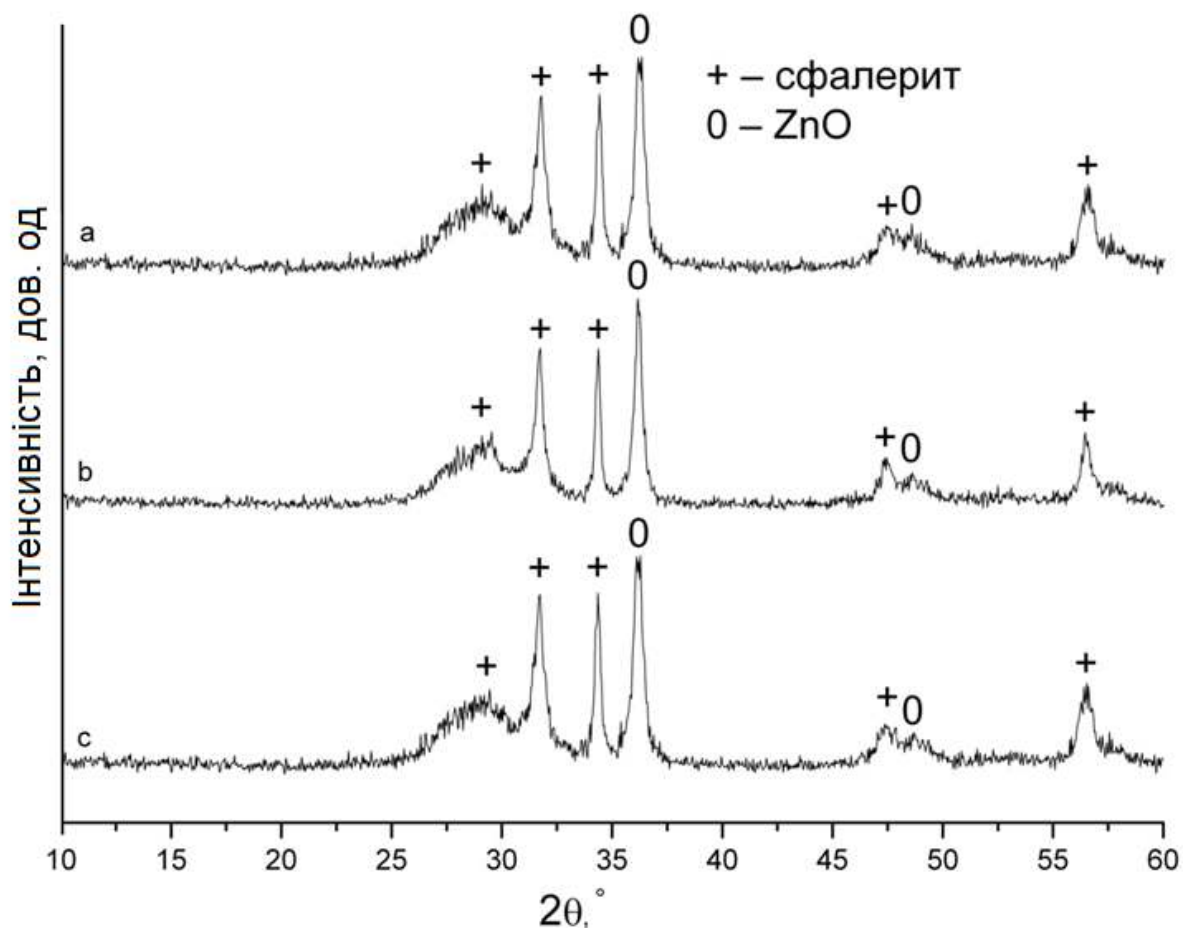


Рис. 3.1 Рентгенограми порошків ZnS, одержаних з нітратного розчину при рН: а – 8; б – 10; с – 12

А у випадку порошку CuS, осадженого з нітратного розчину при рН 8 (рис. 3.2), спостерігається формування фази ковелїту CuS та домішкової фази  $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ , наявність якої, ймовірно, пов'язана з окисно-відновними реакціями між Cu(II) і тіосечовиною або продуктами її гідролїзу [206].

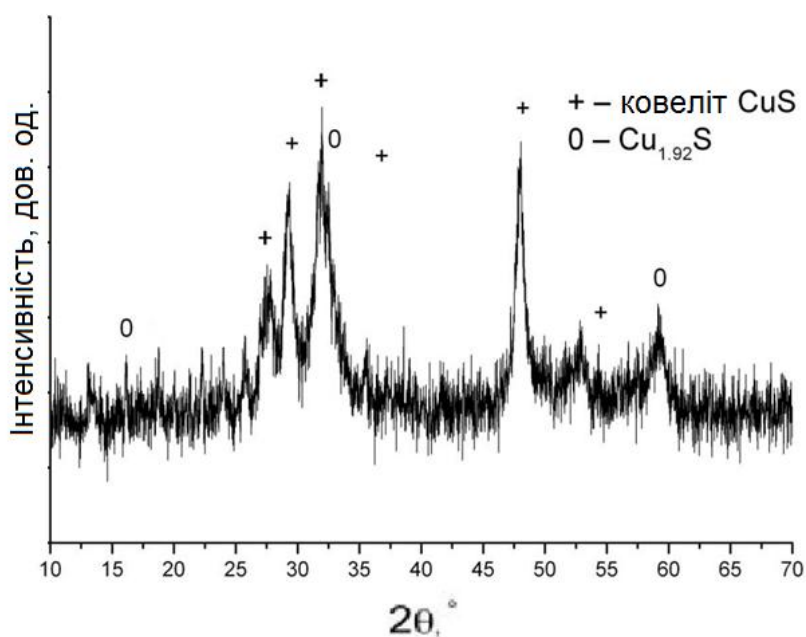


Рис. 3.2 Рентгенограма порошку CuS, отриманого з нітратного розчину при рН 8

У результаті осадження кадмій сульфід протягом 1 год при термічному нагріванні утворюється переважно хоуліїт з домішковою фазою  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [207].

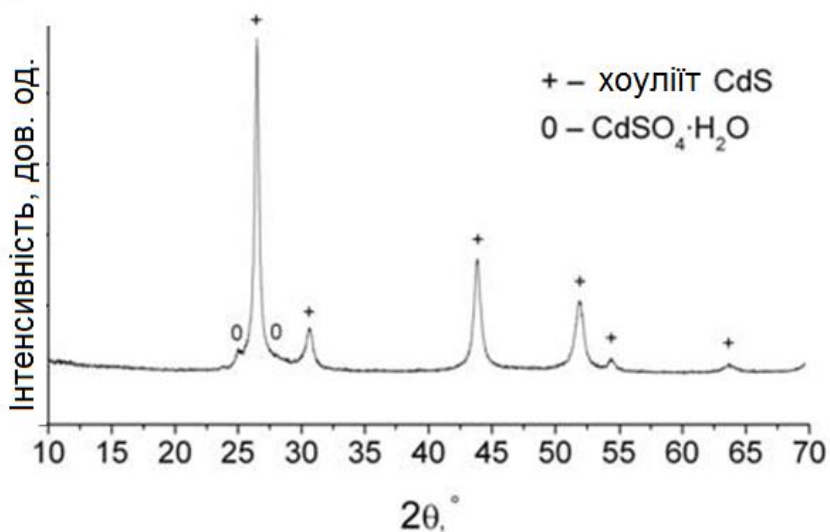


Рис. 3.3 Рентгенограма порошку CdS, отриманого з нітратного розчину при рН 8

Для визначення наявності домішок в синтезованих цинк, кадмій і купрум(II) сульфідах, було проведено їх ІЧ спектроскопічні дослідження. В ІЧ спектрі порошку ZnS, осадженого при рН 8 (рис. 3.4а) спостерігається смуга поглинання в області 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$  з максимумом при 3400  $\text{cm}^{-1}$  і смуга поглинання при 1620  $\text{cm}^{-1}$ , пов'язані відповідно з валентними і деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованими на поверхні частинок цинк сульфіді. Також відзначені смуги поглинання при 2038, 1385, 1028 і 900  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга поглинання 2038  $\text{cm}^{-1}$  пов'язана з коливанням  $\text{SCN}^-$ . Смуга поглинання при 1385  $\text{cm}^{-1}$  може бути приписана коливанням іона  $\text{NO}_3^-$ , а смуга поглинання при 900  $\text{cm}^{-1}$  – коливанню зв'язку Zn-OH. Смуга поглинання при 1028  $\text{cm}^{-1}$  пов'язана з симетричними коливаннями C-S тіосечовини. При збільшенні рН до 10,9 (рис. 3.4b) також проявляються смуги поглинання при 1260, 685 і 500  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга поглинання при 685  $\text{cm}^{-1}$ , можливо, пов'язана з коливанням S-O, 500  $\text{cm}^{-1}$  – з коливанням зв'язку Zn-O, а 1260  $\text{cm}^{-1}$  є наслідком адсорбції тіосечовини на поверхні частинок цинк сульфіді і характеризує коливання N-CS-N [205].

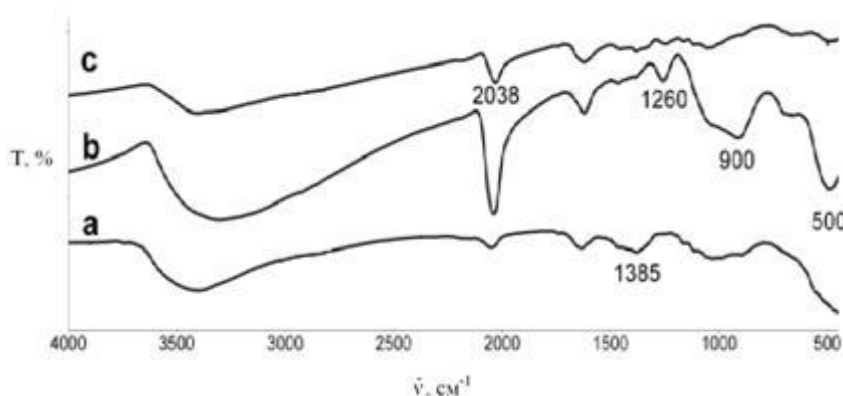


Рис. 3.4. ІЧ спектри порошків ZnS, осаджених з нітратних розчинів при рН: а – 8; б – 10; с – 12

В ІЧ спектрах порошків CuS, одержаних з нітратних розчинів (рис. 3.5), спостерігається поглинання в області 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$  з максимумом при 3400  $\text{cm}^{-1}$  і смуга поглинання при 1620  $\text{cm}^{-1}$ , пов'язані з валентними і деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованими на поверхні частинок. Смуга 1385  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням  $\text{NO}_3^-$ , а поглинання в області

$1110\text{ cm}^{-1}$  – сульфат-іонів. Утворення сульфатів є наслідком часткового окиснення сульфїду до сульфату відповідно до реакції під час сушіння [208]:



При проведенні сушіння зразків без доступу кисню смуга поглинання при  $1110\text{ cm}^{-1}$  не спостерігається.

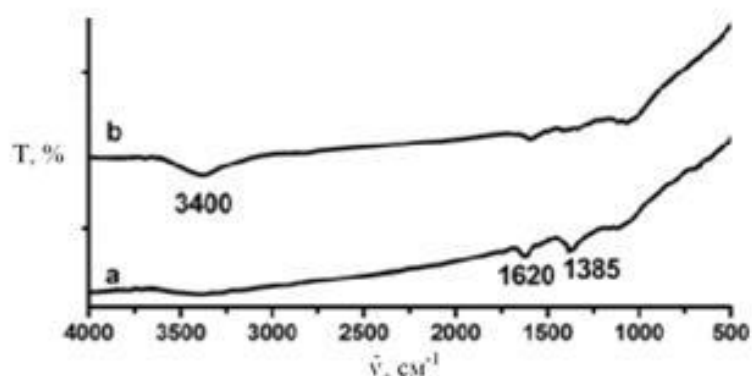


Рис. 3.5 ІЧ спектр порошків CuS, осаджених з нітратних розчинів при рН: а – 8; б – 10

Значення рН осадження цинк, кадмій і купрум(II) сульфїдів значно вплинуло на форму і розмір одержаних частинок. На рис. 3.6 представлено мікрофотографії порошків цинк сульфїду, осаджених з нітратних розчинів. При рН 8 утворюється пухкий дрібнодисперсний порошок (рис. 3.6а). Підвищення рН осадження до 10 і 12 сприяє формуванню сферичних частинок (рис. 3.6б, 3.6с), розмір яких варіюється в межах 0,1–1,2 мкм [205].

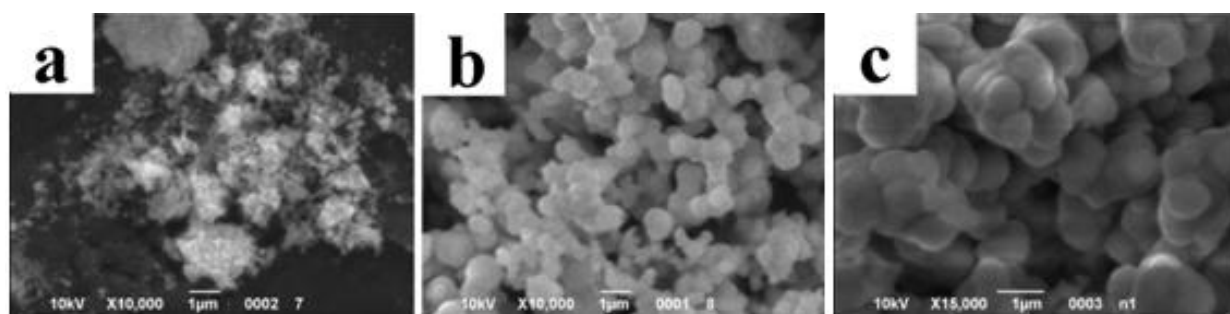


Рис. 3.6 Мікрофотографії частинок ZnS, одержаних з нітратних розчинів при рН: а – 8; б – 10; с – 12

Відповідно до діаграм розподілу частинок за розмірами (рис. 3.7), середній діаметр частинок ZnS, одержаних при рН 10 становить 0,5 мкм (дисперсія 0,06 мкм<sup>2</sup>), а при рН 12 – 0,7 мкм (дисперсія 0,04 мкм<sup>2</sup>).

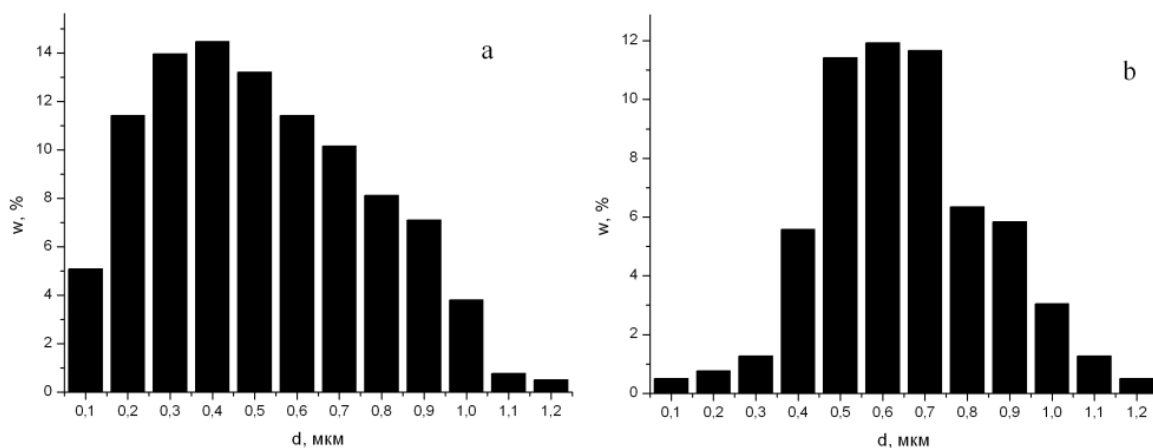


Рис. 3.7 Діаграми розподілу за розмірами частинок ZnS, одержаних з нітратних розчинів рН: а – 10; б – 12

На рис. 3.8 представлено мікрофотографії порошоків купрум(II) сульфіді, осаджених з нітратних розчинів. При рН 8 (рис. 3.8a) формуються сферичні частинки з діаметром менше 100 нм, в той час як збільшення рН сприяє одержанню більш великих частинок (рис. 3.8b, 3.8c) [206].

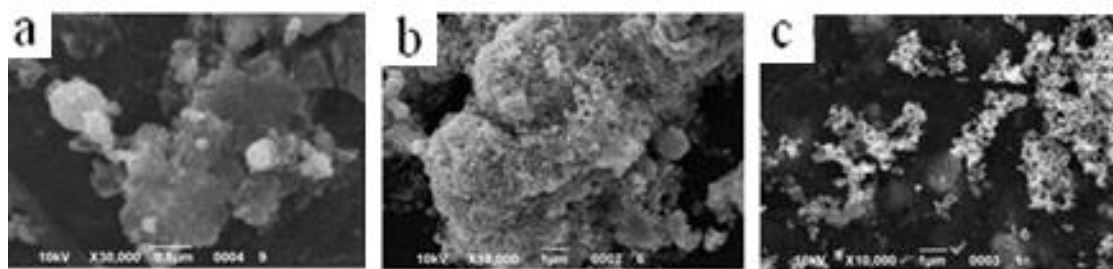


Рис. 3.8 Мікрофотографії частинок CuS, одержаних з нітратних розчинів при рН: а – 8; б – 10; с – 12

При осадженні кадмій сульфіді при рН 8 формуються частинки у вигляді пластинок з товщиною до 100 нм і з середньою довжиною і шириною близько 1,2 мкм, а також сферичні частинки з середнім діаметром 0,3 мкм (рис. 3.9a). При збільшенні рН осадження до 10 частинки осадженого кадмій

сульфіду збільшуються, досягаючи середнього діаметра 0,7 мкм, однак поряд з цим можна спостерігати і частинки сферичної форми невеликого розміру (рис. 3.9b). Середній діаметр частинок становить 0,3 мкм, дисперсія – 0,02 мкм<sup>2</sup> (рис. 3.10a). При подальшому підвищенні рН осадження до 12 форма частинок також залишається незмінною (рис. 3.10c), а середній діаметр цих сферичних частинок трохи збільшується (середній діаметр – 0,3 мкм, дисперсія – 0,02 мкм<sup>2</sup>) (рис. 3.10b) [207].

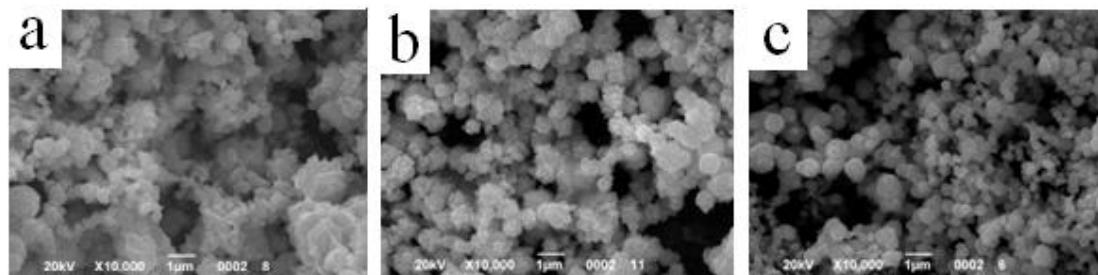


Рис. 3.9 Мікрофотографії частинок CdS, одержаних з нітратних розчинів рН: а – 8; б – 10; с – 12

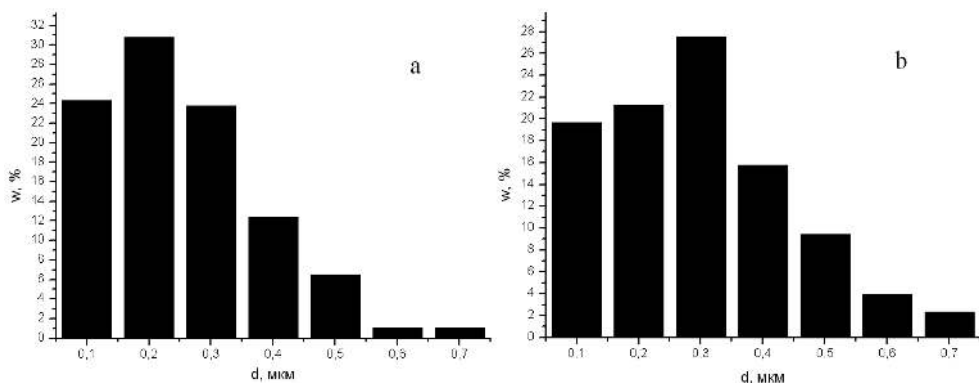


Рис. 3.10 Діаграми розподілу за розмірами частинок CdS, одержаних з нітратних розчинів при рН: а – 10; б – 12

Для зразків, осаджених при різних рН, було визначено значення  $pH_{ТНЗ}$ . Ця характеристика сорбенту є важливою, так як при рН нижче  $pH_{ТНЗ}$  поверхня заряджена негативно, при рН вище  $pH_{ТНЗ}$  – позитивно, а адсорбція з розчинів на межі розділу «тверда фаза / розчин електроліту» залежить від граничних електричних характеристик поверхні. Так, негативний заряд

поверхні може сприяти сорбції катіонів завдяки позитивному електростатичному внеску.

Для купрум(II) сульфїду, осадженого при рН 8,  $pH_{ТНЗ}$  становить 5,8, купрум(II) сульфїду, осадженого при рН 10,  $pH_{ТНЗ}$  – 6,2, а купрум(II) сульфїду, осадженого при рН 12,  $pH_{ТНЗ}$  становить 6,5 (рис. 3.11). Така істотне зміна у значеннях  $pH_{ТНЗ}$  може вплинути на сорбційні властивості зразків.

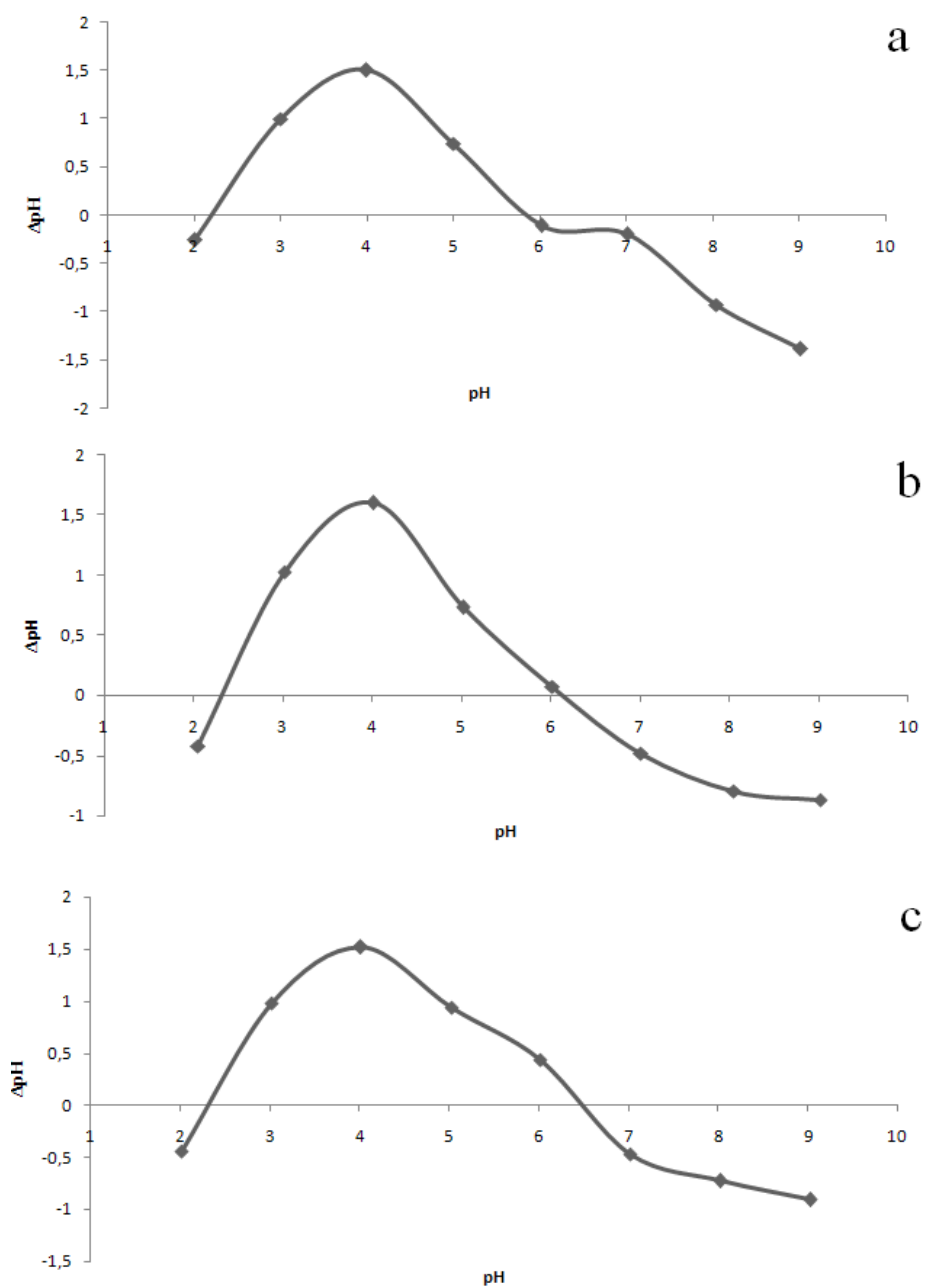


Рис. 3.11 Графік залежності зміни рН від початкового значення рН купрум(II) сульфїду, осадженого при рН: а – 8, б – 10, с – 12

Значення  $pH_{ТНЗ}$  частинок цинк сульфїду становить 6,6, 7,1 і 7,3 для зразків, осаджених при  $pH$  8, 10 і 12 відповідно (рис. 3.12).

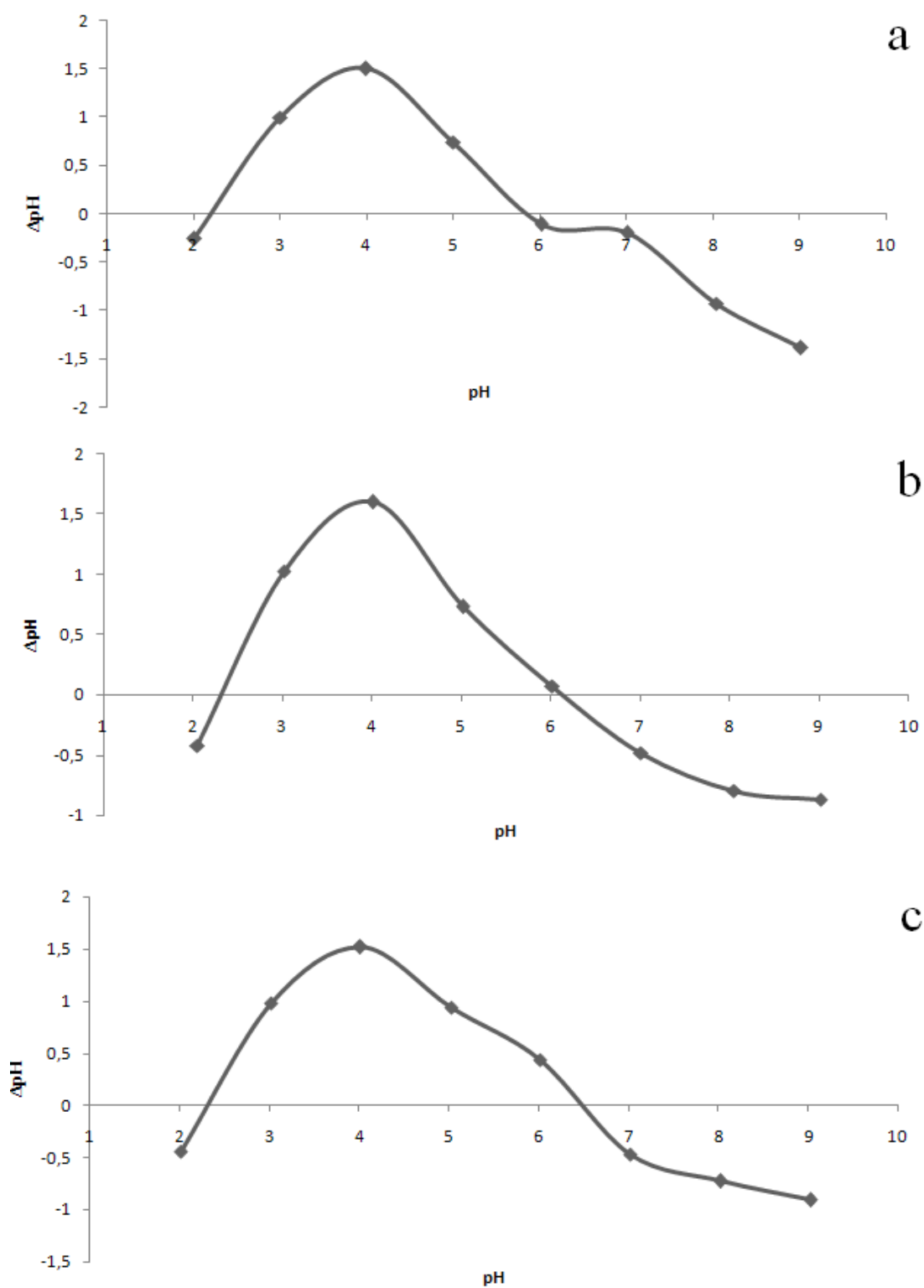


Рис. 3.12 Графік залежності зміни  $pH$  від початкового значення  $pH$  цинк сульфїду, осадженого при  $pH$ : а – 8, б – 10, с – 12

Значення  $pH_{ТНЗ}$  частинок кадмій сульфіді становить 6,1, 6,7 і 7,2 для зразків, осаджених при  $pH$  8, 10 і 12 відповідно (рис. 3.13).

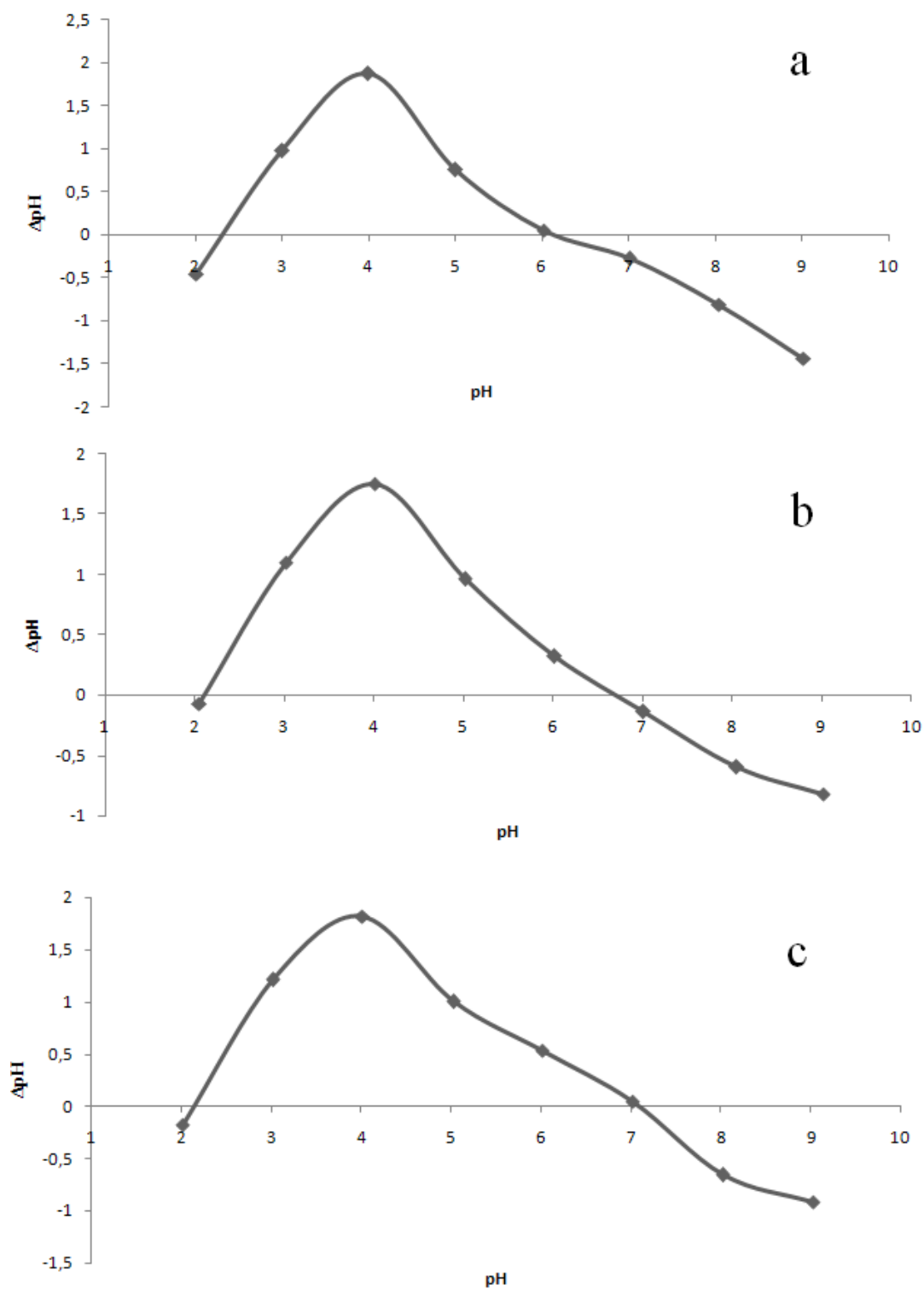


Рис. 3.13 Графік залежності зміни  $pH$  від початкового значення  $pH$  кадмій сульфіді, осадженого при  $pH$ : а – 8, б – 10, с – 12

Як видно з одержаних результатів (табл. 3.1),  $pH_{ТНЗ}$  збільшується зі збільшенням  $pH$  осадження, тобто сорбція катіонів повинна проходити краще на сорбентах, одержаних при більш низьких  $pH$ , за інших рівних умов [209]. А якщо порівняти цинк, кадмій і купрум(II) сульфід, то легше сорбувати катіони має купрум(II) сульфід, що буде показано в розділі 5.

Таблиця 3.1

Значення  $pH_{ТНЗ}$  цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в залежності від  $pH$  осадження

Продукт	$pH$ осадження	$pH_{ТНЗ}$
ZnS	8	6,6
	10	7,1
	12	7,3
CuS	8	5,8
	10	6,2
	12	6,5
CdS	8	6,1
	10	6,7
	12	7,2

Несуттєво залежить від  $pH$  осадження вихід продуктів цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Залежність виходу продуктів за катіоном (%) цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів від  $pH$  осадження

Продукт	Значення $pH$ осадження		
	8	10	12
ZnS	40	42	45
CuS	75	77	79
CdS	60	72	74

Так, вихід цинк сульфідів при рН осадження 8 становить 40%, при збільшенні рН до 12 – 45%. Вихід купрум(II) сульфідів також трохи збільшується зі збільшенням рН, і в цілому він значно вище виходу цинк сульфідів: становить 75, 77 і 79% при рН 8, 10 і 12 відповідно. Вихід кадмій сульфідів показує аналогічну залежність і збільшується від 60% при рН 8 до 74% при рН 12.

Така зміна в значеннях виходу цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів може бути пов'язана зі ступенем гідролізу тіосечовини за реакції, яка вимагає наявності гідроксид-іонів [187].

Таким чином, рН осадження впливає на вміст домішок, поверхневі і морфологічні властивості цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів. Зі збільшенням рН в основному спостерігається збільшення розміру частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, пов'язане переважно зі збільшенням інтенсивності гідролізу тіосечовини [187], з цієї ж причини спостерігається збільшення виходу всіх сульфідів.

### **3.2 Вплив концентрації тіосечовини на чистоту і морфологічні характеристики частинок**

При вивченні впливу концентрації тіосечовини на характеристики частинок увага приділялася формуванню домішок, наявність яких контролювали за допомогою ІЧ спектроскопії.

Збільшення вмісту тіосечовини при синтезі (рис. 3.14) призводить до деяких змін в ІЧ спектрах зразків цинк сульфідів, для яких характерна інтенсивна смуга поглинання при  $2038\text{ см}^{-1}$ , яка пов'язана з коливанням  $\text{SCN}^-$  (рис. 3.14а, 3.14б), а також інтенсивна смуга поглинання при  $1028\text{ см}^{-1}$ , що пов'язана з симетричними коливаннями C-S тіосечовини [205].

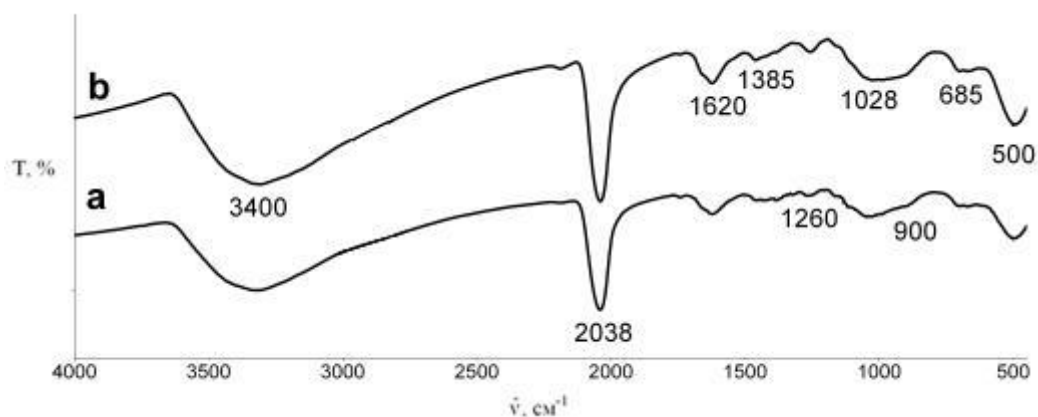


Рис. 3.14 ІЧ спектри порошку ZnS, осадженого з нітратних розчинів: а – при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4, рН 12; б – при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10, рН 12

При збільшенні концентрації тіосечовини при осадженні купрум(II) сульфїду спостерігається наявність тих же смуг поглинання, що і при співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1 (рис. 3.15), проте присутня інтенсивна смуга поглинання при  $1100\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає за наявність домішок купрум(II) сульфату [210].

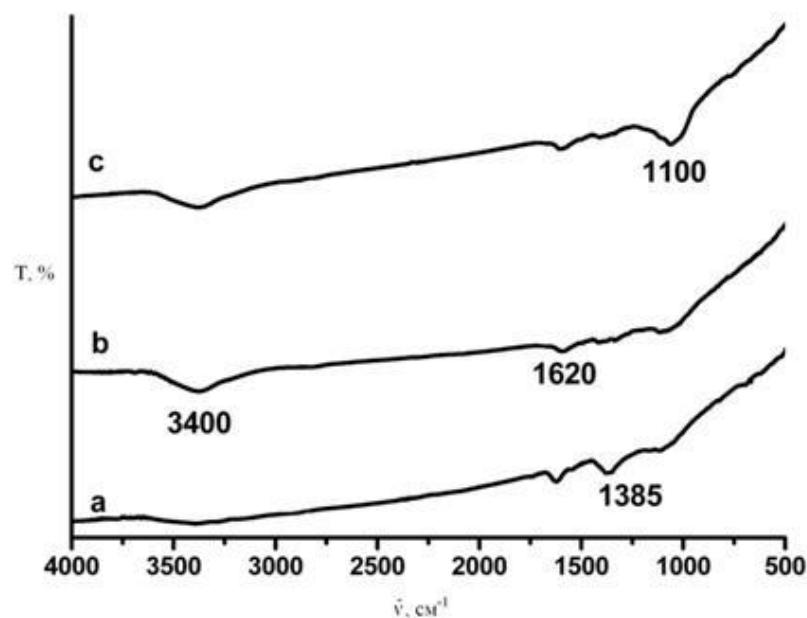


Рис. 3.15 ІЧ спектри порошоків CuS, осаджених з нітратних розчинів: а – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:2, б – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:2, с – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4

В ІЧ спектрах кадмій сульфїду, осадженого при подвійному і чотириразовому надлишку тіосечовини, істотних змін у порівнянні зі спектрами кадмій сульфїду, осадженого при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TCS}$  1:1, не спостерігається (рис. 3.16).

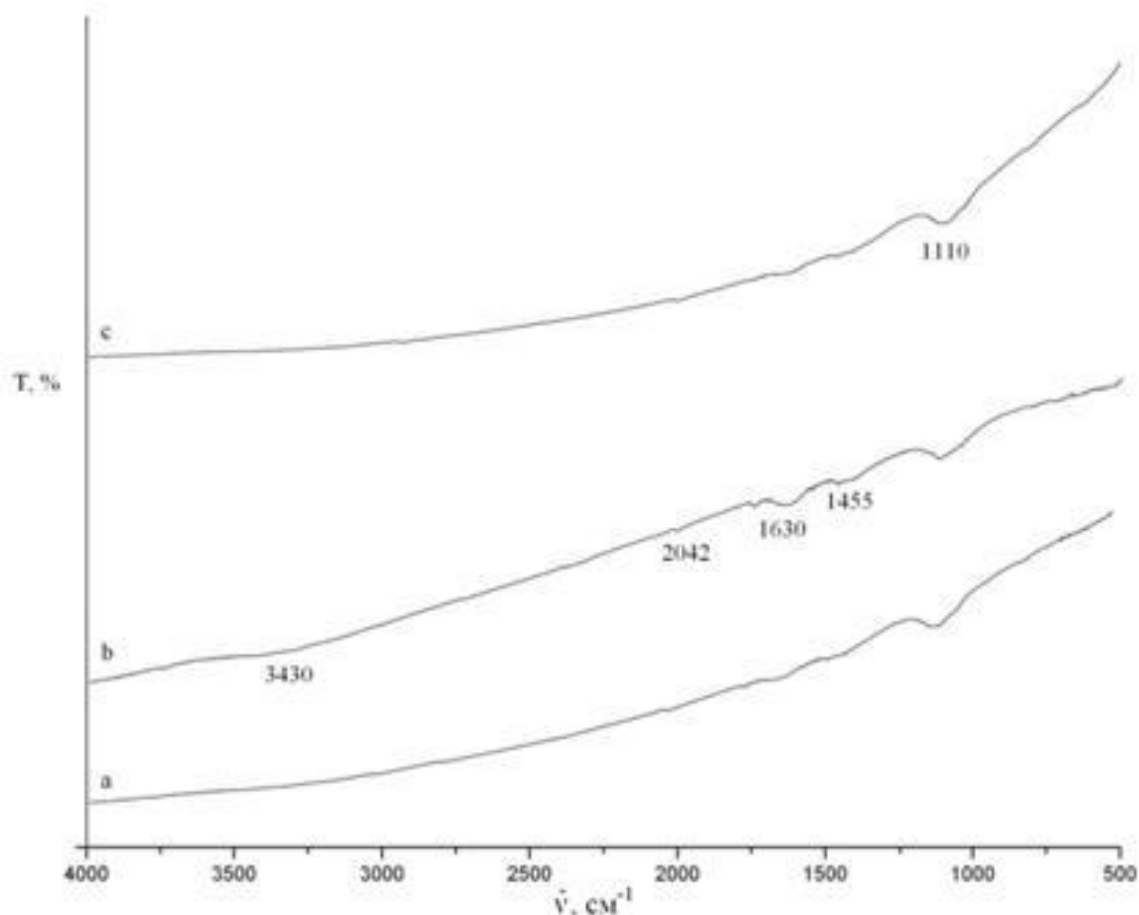


Рис. 3.16 ІЧ спектри порошків CdS, осаджених з нітратних розчинів: а – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TCS}$  1:2, б – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TCS}$  1:2, с – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TCS}$  1:4

Варіювання концентрації тіосечовини також призводить до зміни морфології частинок ZnS (рис. 3.17а). Збільшення вмісту тіосечовини сприяє формуванню більш великих частинок, переважно сферичної форми з діаметром менше 0,3 мкм (рис. 3.17б, 3.17с).

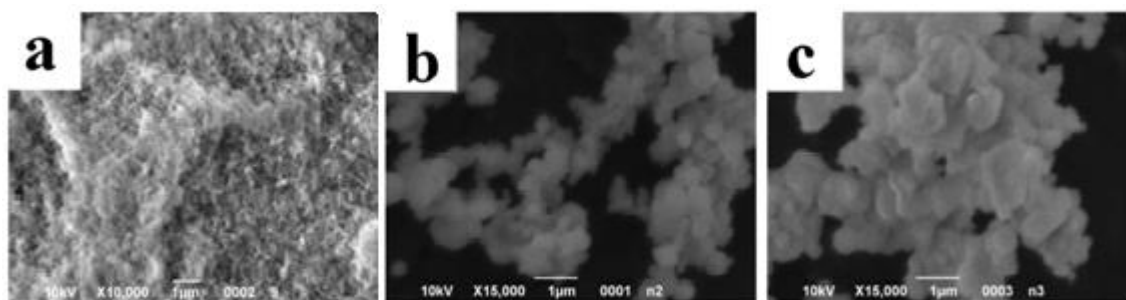


Рис. 3.17 Мікрофотографії частинок ZnS, одержаних з нітратних розчинів: а – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4; б – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4, с – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10

Збільшення концентрації тіосечовини при синтезі купрум(II) сульфідру (рис. 3.18) приводить до формування агломератів сферичної форми з середнім діаметром 0,4 мкм (дисперсія – 0,03 мкм<sup>2</sup>) при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:2, 0,5 мкм (дисперсія – 0,02 мкм<sup>2</sup>) при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4, 0,5 мкм (дисперсія – 0,03 мкм<sup>2</sup>) при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:2, 0,4 мкм (дисперсія – 0,03 мкм<sup>2</sup>) при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4. Діаграми розподілу в переважній більшості випадків підкоряються розподілу Гауса (рис. 3.19).

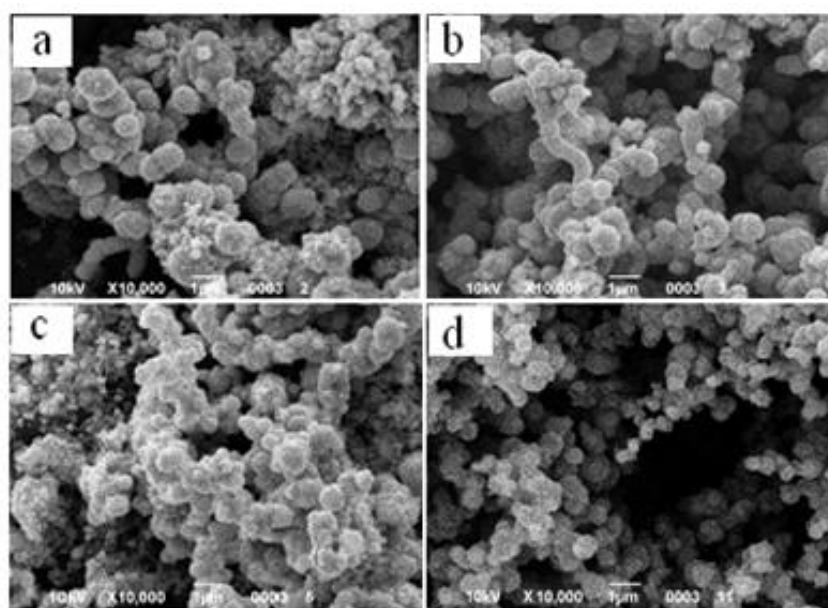


Рис. 3.18 Мікрофотографії частинок CuS, одержаних з нітратних розчинів при рН і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$ : а – 8 і 1:2; б – 8 і 1:4; с – 10 і 1:4; д – 12 і 1:4

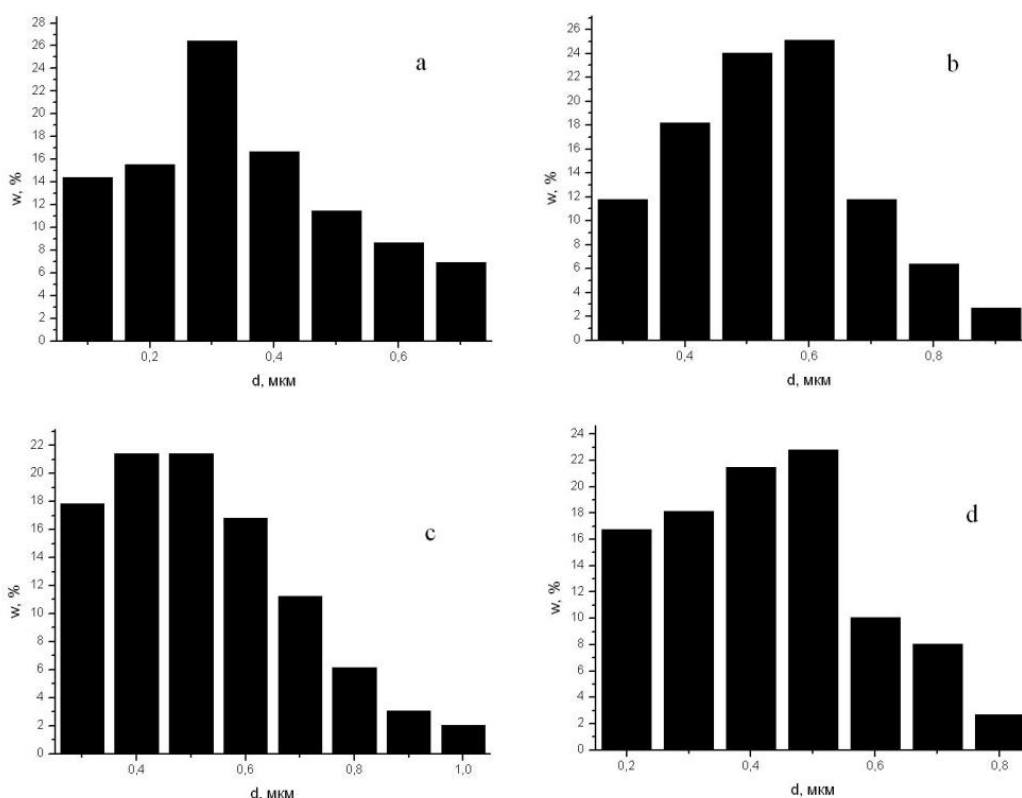


Рис. 3.19 Діаграми розподілу за розмірами частинок CuS, одержаних з нітратних розчинів при рН і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$ : а – 8 і 1:2; б – 8 і 1:4; с – 10 і 1:4; д – 12 і 1:4

При заміні водного розчину аміаку на розчин натрій гідроксиду для підтримання заданого значення рН зміни в морфології одержаних частинок можуть бути пов'язані з утворенням проміжних комплексів іншого складу і заряду. На рис. 3.20 представлено мікрофотографії частинок купрум(II) сульфіді при використанні розчину натрій гідроксиду. Збільшення вмісту тіосечовини і рН розчину ведуть до зменшення розміру частинок. Також можна відзначити, що в порівнянні з частинками, отриманими при використанні водного розчину аміаку, частинки, отримані за наявності натрій гідроксиду, характеризуються меншим розміром. Середній діаметр частинок становить 0,6 мкм (дисперсія –  $0,03 \text{ мкм}^2$ ) (рис. 3.21) при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і 0,2 мкм при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$

1:4. При рН 10 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4 формуються частинки з діаметром менше 50 нм.

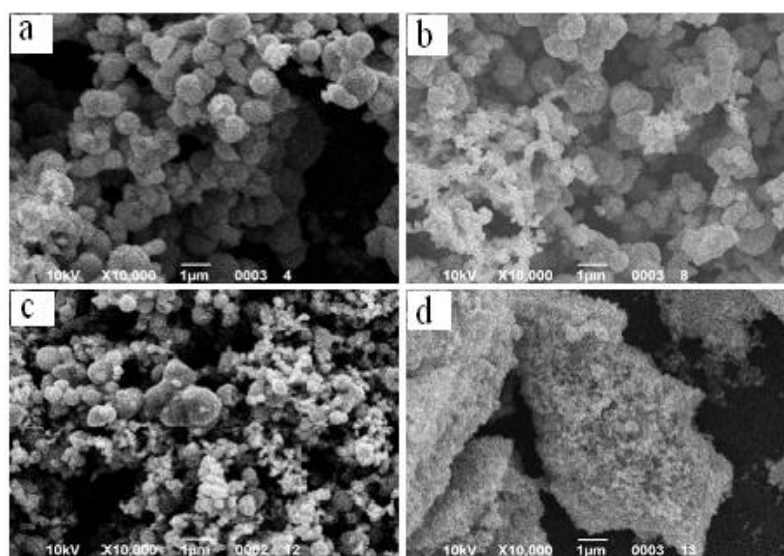


Рис. 3.20 Мікрофотографії частинок CuS, одержаних з нітратних розчинів з використанням розчину натрій гідроксиду при рН і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$ : а – рН 8 і 1:1; б – 8 і 1:4; с – 10 і 1:1; д – 10 і 1:4

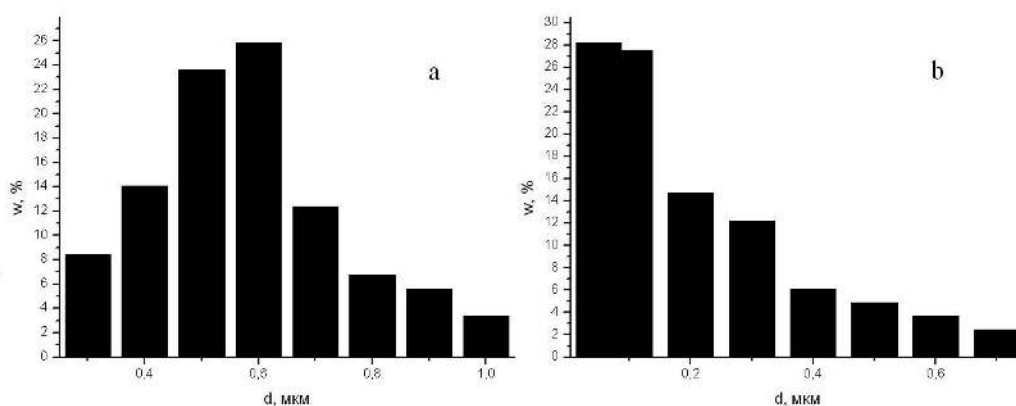


Рис. 3.21 Діаграми розподілу за розмірами частинок CuS, одержаних з нітратних розчинів з використанням розчину натрій гідроксиду при рН і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$ : а – рН 8 і 1:1; б – 8 і 1:4

Введення подвійного або чотириразового надлишку тіосечовини при синтезі кадмій сульфідіду приводить до формування частинок двох видів (рис. 3.22): сферичних частинок з діаметром 0,8–1 мкм і пластинок товщиною 30–50 нм.

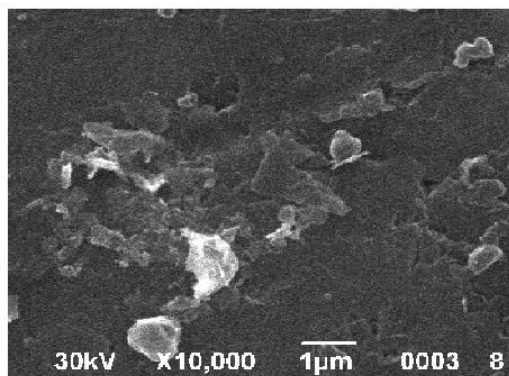


Рис. 3.22 Мікрофотографія частинок CdS, осаджених з 1 М розчину  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  протягом 40 хв при  $100^\circ\text{C}$  і співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:4

Як видно з результатів, наведених в табл. 3.3, значення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  не залежить від співвідношення концентрацій реагентів для всіх досліджених сульфідів [209].

Таблиця 3.3

Значення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в залежності від співвідношення концентрацій реагентів

Продукт	pH осадження	$c_{\text{Me}^{2+}}/c_{\text{TC}}$	$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$
ZnS	8	1:2	6,6
	10		7,2
	12		7,4
	8	1:4	6,6
	10		7,1
	12		7,3
CuS	8	1:2	5,8
	10		6,2
	12		6,5
	8	1:4	5,8
	10		6,2
	12		6,5

## Продовження таблиці 3.3

Значення  $pH_{ТНЗ}$  цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в залежності від співвідношення концентрацій реагентів

Продукт	$pH$ осадження	$c_{Me^{2+}}/c_{TC}$	$pH_{ТНЗ}$
CdS	8	1:2	6,1
	10		6,7
	12		7,2
	8	1:4	6,1
	10		6,7
	12		7,2

Виходячи зі спектрів дифузного відбиття  $R_{диф}(\lambda)$ , можна визначити положення краю фундаментальної смуги поглинання для дисперсних матеріалів, тобто оцінити ширину забороненої зони  $E_g$ . У табл. 3.4 наведено результати визначення ширини забороненої зони в залежності від умов синтезу.

Аналізуючи результати, можна зробити висновок, що для зразків, одержаних при використанні в якості прекурсора NaOH, спостерігається зсув положення фундаментального краю поглинання в межах 0,18 eV в залежності від умов синтезу, в той час як для зразків, одержаних при використанні водного розчину аміаку, положення фундаментального краю поглинання змінюється несуттєво [211].

Таблиця 3.4

Залежність ширини забороненої зони ( $E_g$ ) порошків цинк сульфідів від умов синтезу

$c_{Zn^{2+}}/c_{TSC}$	Реагент для підлужування	pH осадження	$E_g$ , eV
1:1	Розчин NaOH	10	3,72
1:1		12	3,63
1:4		8	3,69
1:4		10	3,54
1:1	Водний розчин аміаку	10	3,73
1:4		8	3,89
1:1		12	3,77
1:4		12	3,82
1:10		12	3,73

Умови осадження впливають і на значення питомої площі поверхні одержаних зразків (табл. 3.5), однак закономірності виявити важко. Якщо розглядати залежність від pH, то можна відзначити зростання значення питомої площі поверхні з підвищенням pH, що справедливо не завжди. Те ж можна сказати і щодо збільшення вмісту тіосечовини в реакційній суміші: більший надлишок тіосечовини найчастіше приводить до отримання зразка з більшою питомою площею поверхні.

Таблиця 3.5

Вплив умов осадження цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів на значення питомої площі поверхні одержаних порошків

Сорбент	pH	$c_{Me^{2+}}/c_{TC}$	$S_{пит}, M^2 \cdot \Gamma^{-1}$
ZnS	8	1:4	7,5
	10		2,4
	12	1:1	22,8
		1:2	23,0
		1:4	30,0
CdS	8	1:4	6,3
	10		14,3
	12	1:1	9,6
		1:2	2,3
		1:4	12,0
CuS	8	1:4	20,0
	10		1,6
	12	1:1	6,3
		1:2	3,5
		1:4	5,6

Загалом, співвідношення концентрацій  $c_{Me^{2+}}/c_{TC}$  впливає на чистоту, розмір і форму частинок, але не впливає на значення  $pH_{ТНЗ}$ . Зі зміною співвідношення концентрацій  $c_{Me^{2+}}/c_{TC}$  до 1:2 або 1:4 розмір частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, як правило, збільшується, що пов'язано зі збільшенням швидкості росту частинок у порівнянні зі швидкістю зародкоутворення за рахунок збільшення числа молекул тіосечовини, що входять до внутрішньої сфери проміжних координаційних сполук [212].

### 3.3 Вплив аніону солі металу на структурні та морфологічні характеристики частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів

У процесі осадження з розчинів цинк хлориду та сульфату, незалежно від рН розчину і концентрації тіосечовини, як і при осадженні з цинк нітрату, спостерігається формування білого осаду. На рис. 3.23 представлено рентгенограми порошків ZnS, осаджених з сульфатних (рис. 3.23а) і хлоридних (рис. 3.23b) розчинів. У цих випадках спостерігається формування цинк сульфїду зі структурою сфалериту. Для отриманих зразків також характерна наявність фази ZnO.

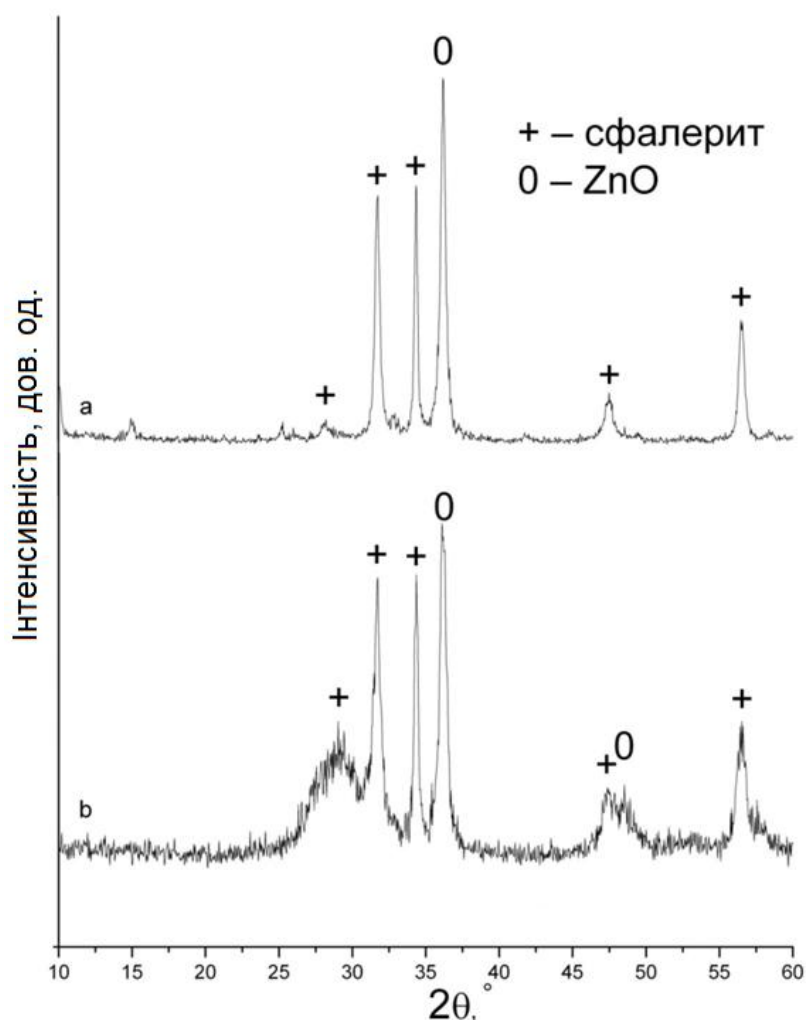


Рис. 3.23 Рентгенограми порошків ZnS, одержаних при осадженні з розчинів цинк хлориду (а) і цинк сульфату (b) при рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1

У разі осадження купрум(II) сульфїду, незалежно від умов осадження, з хлоридних розчинів отримано ідентичні рентгенограми зразків. На рис. 3.24 представлено рентгенограми порошків, одержаних при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1 та 1:4, а також – рентгенограма порошку CuS, осадженого з сульфатного розчину при рН і 12 співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1. На всіх рентгенограмах спостерігаються рефлекси, характерні для фази ковелїту CuS. Крім того, фіксуються рефлекси, що відносяться до фази халькантиту  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  [205].

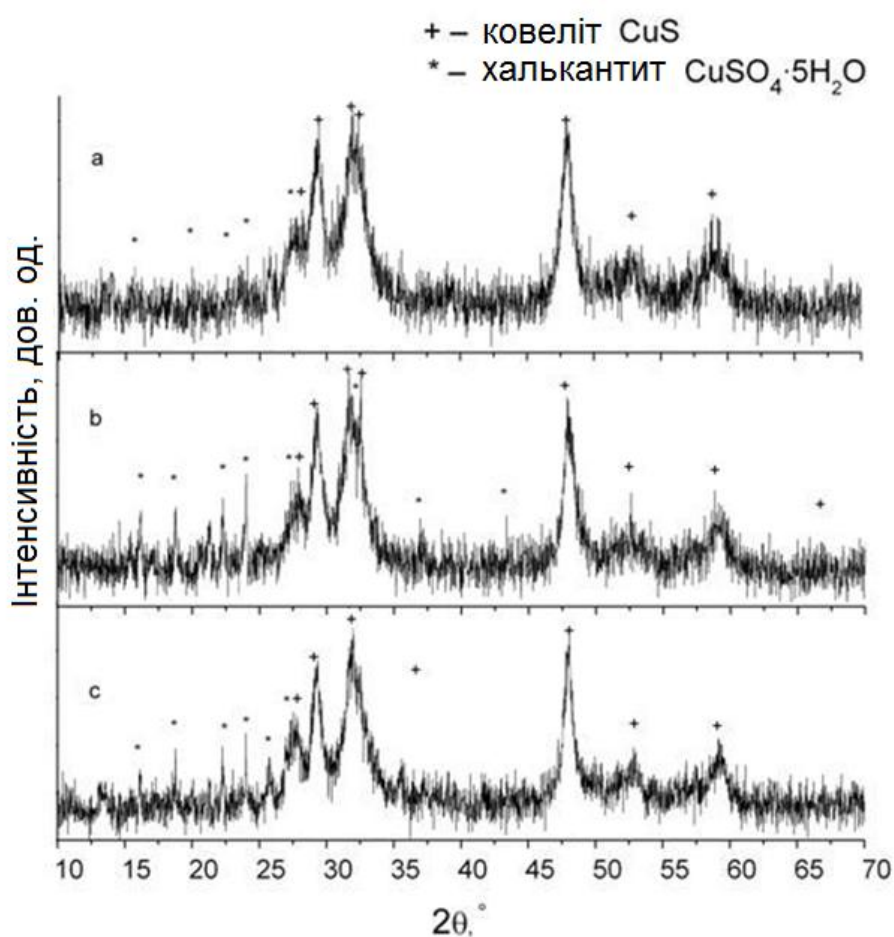


Рис. 3.24 Рентгенограми порошків CuS, одержаних: а – з хлоридного розчину при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1; б – з хлоридного розчину при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4; в – з сульфатного розчину при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1

Порошки кадмій сульфід, осаджених з кадмій хлориду і кадмій сульфату, складаються з фази хоуліїту,  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а також містять домішки  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  і  $\text{Cd}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$  (рис. 3.25). Утворення сульфатів є наслідком часткового окиснення сульфідів до сульфатів [213].

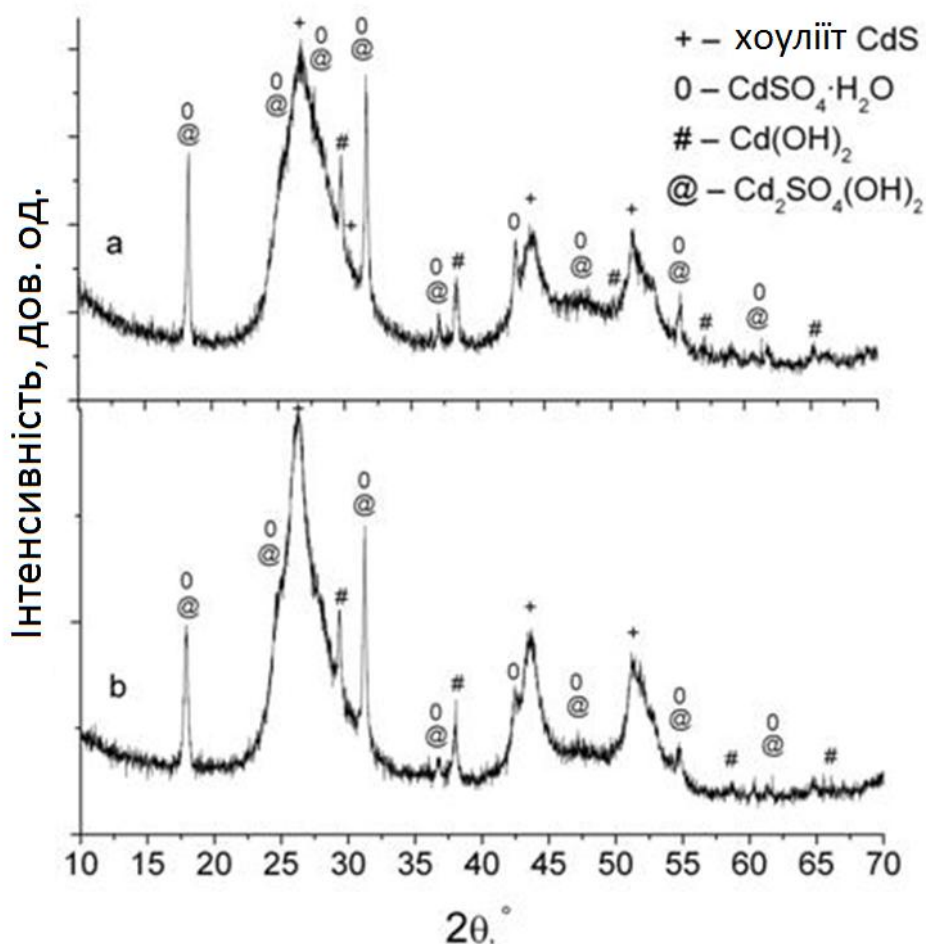


Рис. 3.25 Рентгенограми порошків  $\text{CdS}$ , одержаних при осадженні з розчинів кадмій хлориду (а) і кадмій сульфату (б) при рН 8 і співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1

ІЧ спектри порошків  $\text{ZnS}$ , осаджених з хлоридних розчинів, представлено на рис. 3.26. У ІЧ спектрі порошку  $\text{ZnS}$ , осадженого при рН 8 і співвідношенні  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1 (рис. 3.26 а) спостерігається смуга поглинання в області  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  з максимумом при  $3400\text{ cm}^{-1}$  і смуга поглинання при  $1620\text{ cm}^{-1}$ , пов'язані відповідно з валентними і деформаційними коливаннями

молекул води, адсорбованими на поверхні частинок цинк сульфід. Також присутні смуги поглинання при 1460, 1391, 885 і 500  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга 1391  $\text{cm}^{-1}$  може відповідати коливанням  $\text{NO}_3^-$ . Смуга поглинання при 500  $\text{cm}^{-1}$  відноситься до коливання зв'язку Zn-O. При збільшенні рН (рис. 3.26b, c) спостерігаються також смуги поглинання при 2043, 1260 і 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга поглинання при 885  $\text{cm}^{-1}$  пов'язана з коливанням Zn-OH, а 2043  $\text{cm}^{-1}$  – з коливанням  $\text{SCN}^-$ . Смуга поглинання 1260  $\text{cm}^{-1}$  є наслідком адсорбції тіосечовини на поверхні частинок ZnS і характеризує коливання N-CS-N. На користь цього припущення вказують ІЧ спектри порошків, одержаних у присутності надлишку тіосечовини (рис. 3.26d, e): в спектрах спостерігаються смуги поглинання при 711  $\text{cm}^{-1}$ , 1050  $\text{cm}^{-1}$  і 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Смуги поглинання при 711  $\text{cm}^{-1}$  і 1050  $\text{cm}^{-1}$  можна віднести до симетричних коливань C-S, а при 1460  $\text{cm}^{-1}$  – до асиметричних коливань C-S.

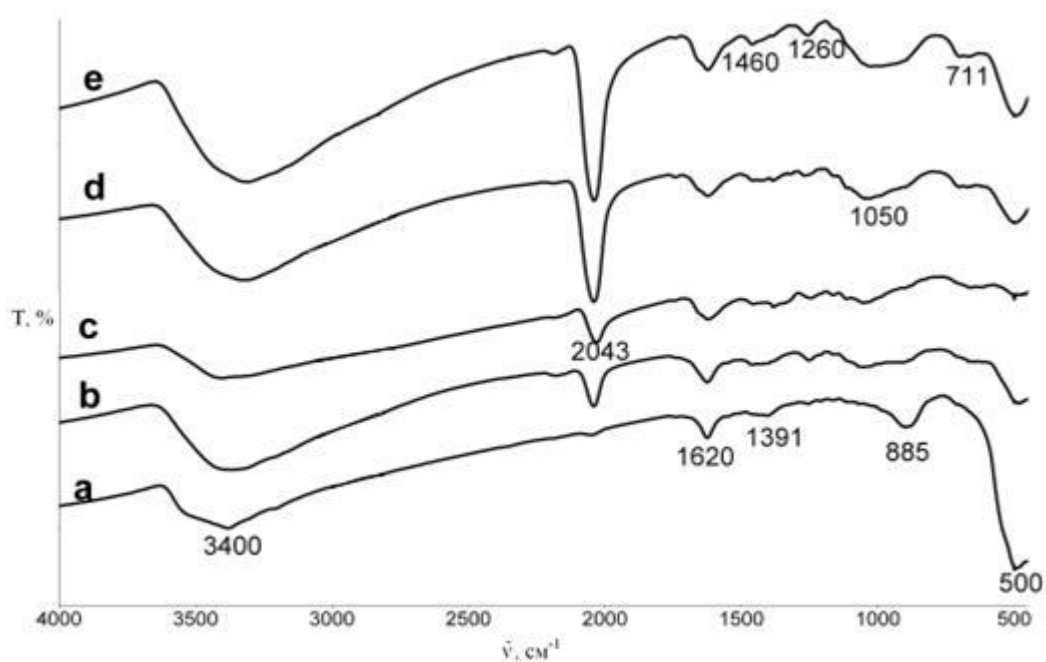


Рис. 3.26 ІЧ спектри порошків ZnS, осаджених з хлоридних розчинів: а – при співвідношенні  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 8; б – при співвідношенні  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 10; в – при співвідношенні  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 12; г – при співвідношенні  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:4, рН 12; д – при співвідношенні  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:10, рН 12

На рис. 3.27 представлено ІЧ спектри порошоків цинк сульфїду, на яких спостерігаються широкі смуги з максимумами 3400 та 1624  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3.27а–3.27е), характерні для валентних і деформаційних коливань молекул води, адсорбованих на поверхні частинок ZnS. На всіх ІЧ спектрах спостерігається смуга 1111  $\text{cm}^{-1}$ , що характеризує валентні коливання  $\text{HSO}_4^-$ . Збільшення вмісту тіосечовини до чотири- і десятиразового надлишку сприяє прояву інтенсивної смуги 2040  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3.27с–3.27е), яка пов'язана з коливанням  $\text{SCN}^-$ . Збільшення рН до 12 і співвідношення  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  до 1:10 приводить до появи смуги 500  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3.27е), що характерна для коливання Zn-O. Смуга поглинання 1260  $\text{cm}^{-1}$  є наслідком адсорбції тіосечовини на поверхні частинок ZnS і характеризує коливання N-CS-N, аналогічно ІЧ спектрам порошоків, одержаних з хлоридних і нітратних розчинів. Смуга поглинання при 630  $\text{cm}^{-1}$ , можливо, пов'язана з деформаційними коливаннями SO, при 711  $\text{cm}^{-1}$  і 1053  $\text{cm}^{-1}$  – з симетричними коливаннями C-S, а 1460  $\text{cm}^{-1}$  – з асиметричними коливаннями C-S.

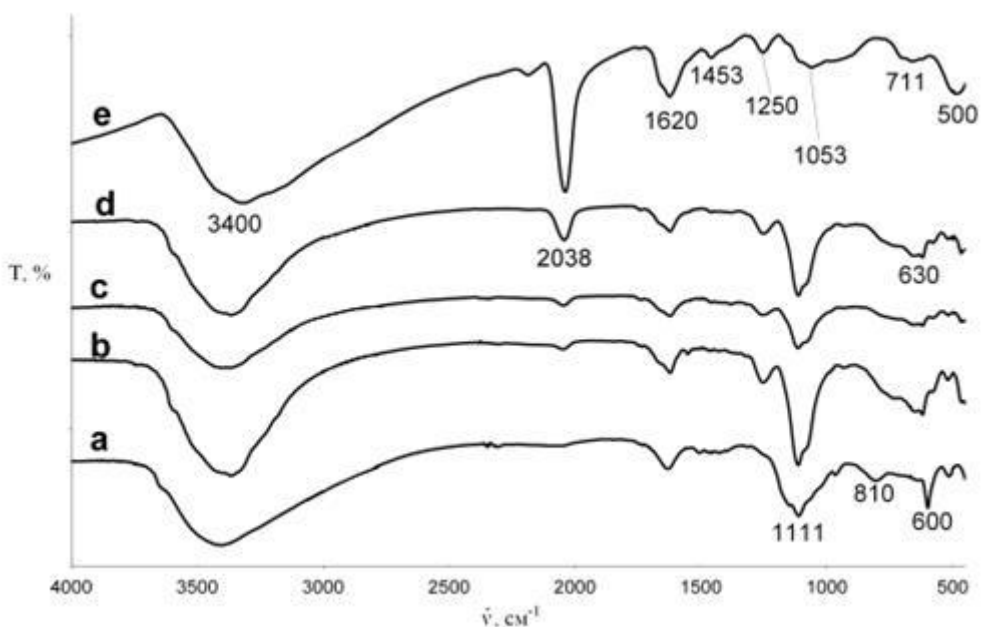


Рис. 3.27 ІЧ спектри порошоків ZnS, осаджених з сульфатних розчинів: а – при співвідношенні  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 8; б – при співвідношенні  $c_{\text{Zn}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1,

pH 10; c – при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1, pH 12; d – при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4, pH 12; e – при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10, pH 12

В ІЧ спектрах порошків CuS (рис. 3.28) спостерігається поглинання в області  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  з максимумом при  $3400\text{ cm}^{-1}$  і смуга поглинання при  $1625\text{ cm}^{-1}$ , пов'язані з коливаннями молекул води, адсорбованими на поверхні частинок. Також присутня смуга поглинання при  $1110\text{ cm}^{-1}$ , яка свідчить про наявність сульфатних груп у зразку.

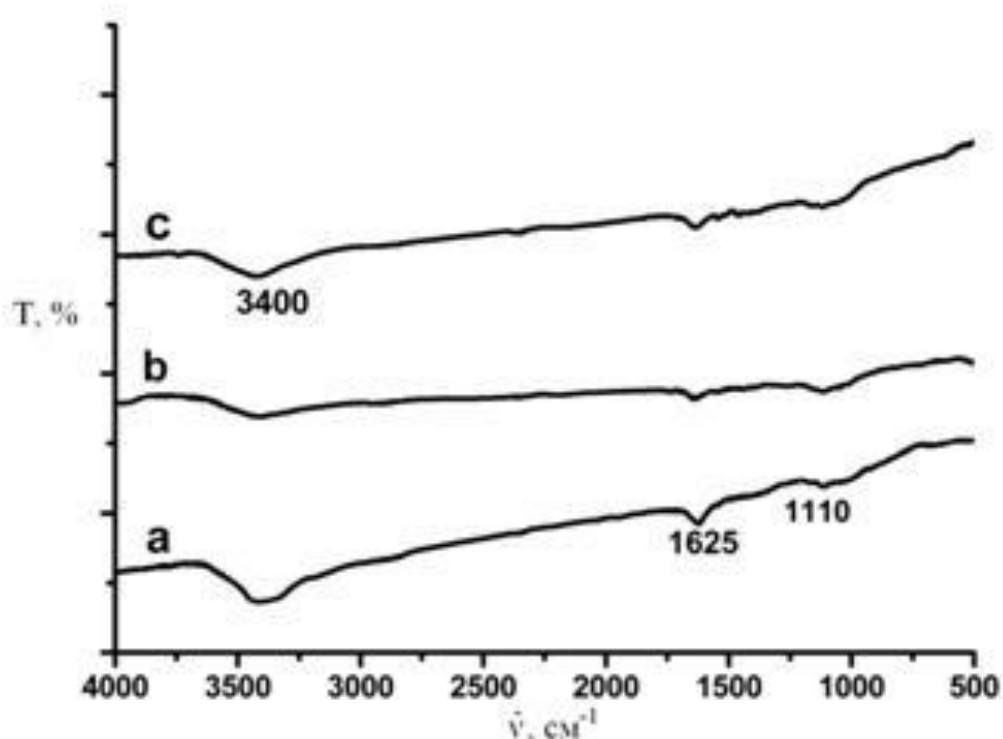


Рис. 3.28 ІЧ спектри порошків CuS, осаджених з хлоридних розчинів при pH і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$ : а – 10 і 1:1; б – 12 і 1:1; с – 12 і 1:4

В ІЧ спектрах порошків CuS, осаджених з сульфатних розчинів (рис. 3.29), також спостерігається поглинання в області  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  з максимумом при  $3400\text{ cm}^{-1}$  і смуга поглинання при  $1625\text{ cm}^{-1}$ , пов'язані з коливаннями молекул води, адсорбованими на поверхні частинок. І відзначається наявність смуги поглинання  $1110\text{ cm}^{-1}$  ( $SO_4^{2-}$ ). У даному випадку

це може бути пов'язано як з частковим окисненням поверхні купрум(II) сульфїду, так і з сорбцією сульфат-іонів на поверхні частинок під час осадження.

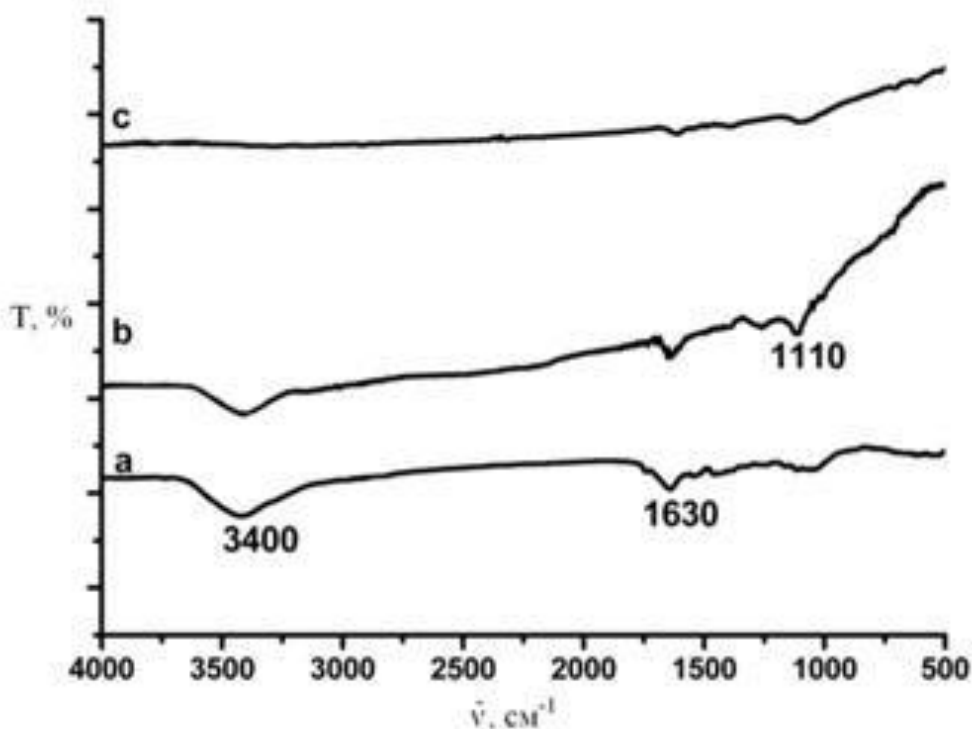


Рис. 3.29 ІЧ спектри порошоків  $\text{CuS}$ , осаджених з сульфатних розчинів при рН і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TC}}$ : а – 8 і 1:1; б — 8 і 1:4; с – 12 і 1:4

На рис. 3.30 наведено ІЧ спектри синтезованого кадмій сульфїду. Крім смуг поглинання, пов'язаних з наявністю адсорбованої на поверхні води, спостерігаються смуги поглинання при 2042, 1455, 1385, 1110 і 710  $\text{cm}^{-1}$ . У всіх ІЧ спектрах спостерігається смуга 1110  $\text{cm}^{-1}$ , яка характеризує валентні коливання  $\text{HSO}_4^-$ . Смуга 2042  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням групи  $\text{SCN}^-$ . Смугу поглинання 710  $\text{cm}^{-1}$  можна віднести до симетричних коливань С-S, а смугу поглинання 1455  $\text{cm}^{-1}$  – до асиметричних коливань С-S. Смуга 1385  $\text{cm}^{-1}$  пов'язана з поглинанням аніона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

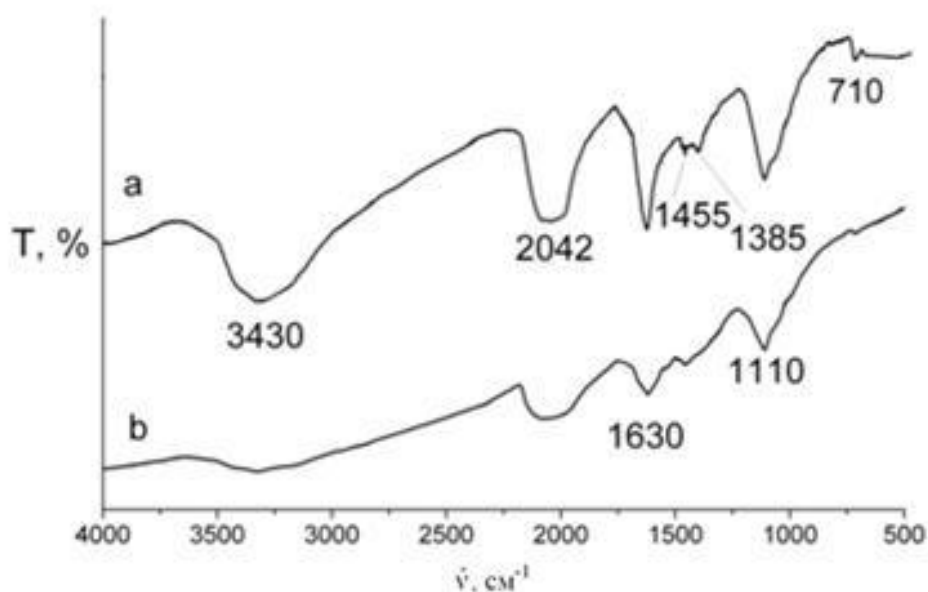


Рис. 3.30 ІЧ спектри порошків CdS, осаджених з хлоридного розчину (а), сульфатного розчину (б) при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1

Осадження цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів з хлоридних або сульфатних розчинів веде до утворення частинок з різною морфологією.

Мікрофотографії частинок цинк сульфїду, одержаних із хлоридних розчинів, представлено на рис. 3.31. При рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 (рис. 3.31а) спостерігається утворення частинок у вигляді товстостінних трубочок довжиною до кількох мікрометрів. Збільшення співвідношення  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  до 1:4 (рис. 3.31б) приводить до утворення дрібнодисперсного пухкого осаду, що складається з частинок різної форми. Збільшення рН до 12 при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 (рис. 3.31с, 3.31д) сприяє формуванню сферичних частинок діаметром 0,5–1 мкм, а збільшення при цьому співвідношення  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  до 1:10 (рис. 3.31ф) призводить до зменшення розміру сферичних частинок. Поряд з більшими сферичними частинками (0,5–1 мкм) спостерігається формування великої кількості дрібніших сферичних частинок діаметром 0,1–0,2 мкм. Середній діаметр частинок, одержаних при рН 10 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1, при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1, при рН

12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4, при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10 складає 0,2 мкм (дисперсія 0,03 мкм<sup>2</sup>) (рис. 3.33), 0,5 мкм (дисперсія 0,03 мкм<sup>2</sup>), 0,6 мкм (дисперсія 0,02 мкм<sup>2</sup>), 0,2 мкм (дисперсія 0,03 мкм<sup>2</sup>) відповідно.

Таким чином, при осадженні з хлоридних розчинів найбільш дрібні сферичні частинки (0,1–0,2 мкм) формуються при рН вище 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10 [205].

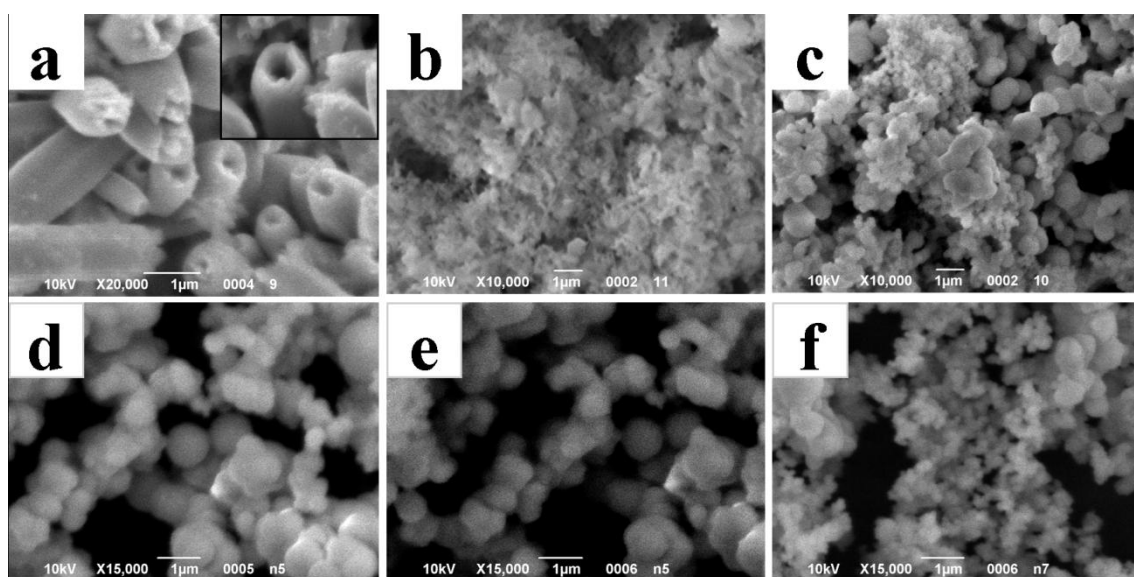


Рис. 3.31 Мікрофотографії частинок ZnS, одержаних з хлоридних розчинів: а – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1; б – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4; с – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1; д – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1, е – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4, ф – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10

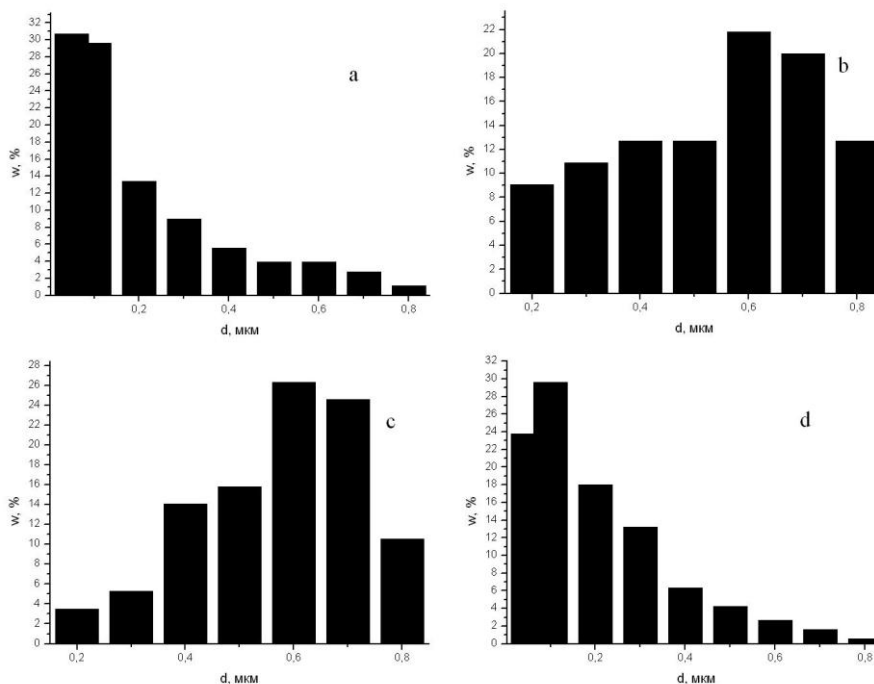


Рис. 3.32 Діаграми розподілу за розмірами частинок ZnS, одержаних з хлоридних розчинів: а – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1; б – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1, с – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4, d – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10

На рис. 3.33 представлено мікрофотографії частинок цинк сульфїду, одержаних з сульфатних розчинів. При рН 8,1 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 (рис. 3.33а) спостерігається утворення частинок переважно у вигляді тонких пластинок довжиною до 20 мкм. Зміна співвідношення  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  до 1:4 і підвищення рН до 11 (рис. 3.33б, с) істотно не впливає на морфологічні характеристики частинок. Збільшення рН до 12 приводить до утворення поряд з пластинками сферичних агломератів (рис. 3.33d–е) при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і 1:4. Зміна при цьому співвідношення  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  до 1:10 (рис. 3.33f) приводить до утворення тільки сферичних частинок діаметром 0,2–1,0 мкм.

При низьких значеннях рН утворюються пластини, але збільшення рН до 12 і зміна співвідношення  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  до 1:10 сприяє формуванню сферичних агломератів із середнім діаметром 0,4 мкм (дисперсія –  $0,03 \text{ мкм}^2$ ) (рис. 3.34)

[A1].

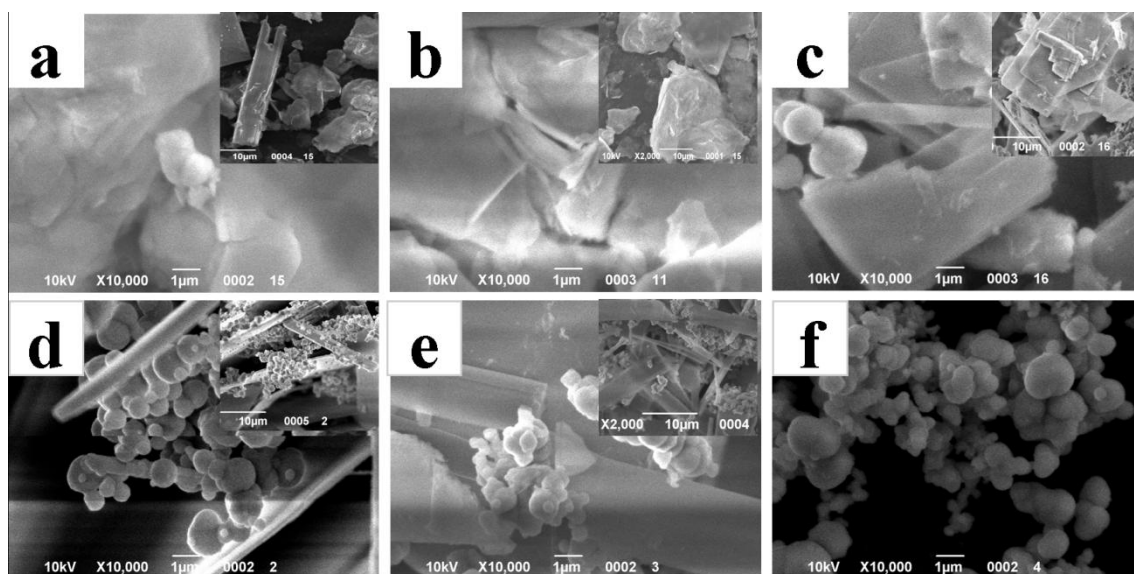


Рис. 3.33 Мікрофотографії частинок ZnS, отриманих з сульфатних розчинів: а – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1; б – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4; с – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1; д – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1, е – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4, ф – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10

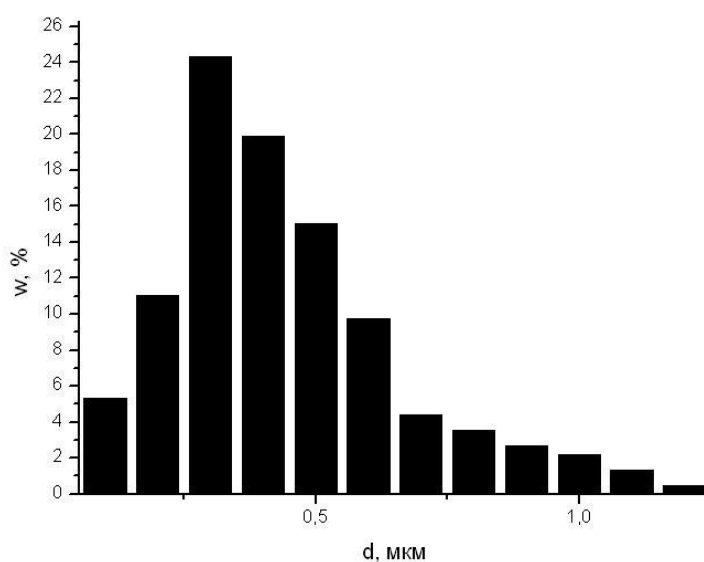


Рис. 3.34 Діаграма розподілу за розмірами частинок ZnS, отриманих з сульфатного розчину при рН 12 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10

З хлоридних розчинів при синтезі купрум(II) сульфїду отримано в основному дрібнодисперсні сферичні осади (рис. 3.35). З ростом рН так само, як і при осадженні з нітратних розчинів, спостерігається збільшення розміру частинок. Так, при рН 8 спостерігається утворення сферичних частинок з діаметром 0,1–0,5 мкм (середній діаметр – 0,3 мкм, дисперсія – 0,02 мкм<sup>2</sup>) (рис. 3.36). При рН 12 утворюються сферичні частинки з діаметром 0,3–0,9 мкм (середній діаметр – 0,6 мкм, дисперсія – 0,03 мкм<sup>2</sup>) [210].

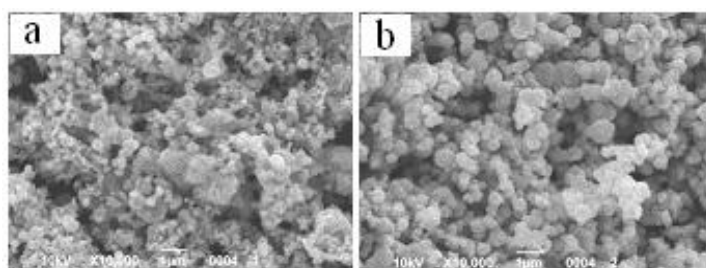


Рис. 3.35 Мікрофотографії частинок CuS, отриманих з хлоридних розчинів: а – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1; б – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4

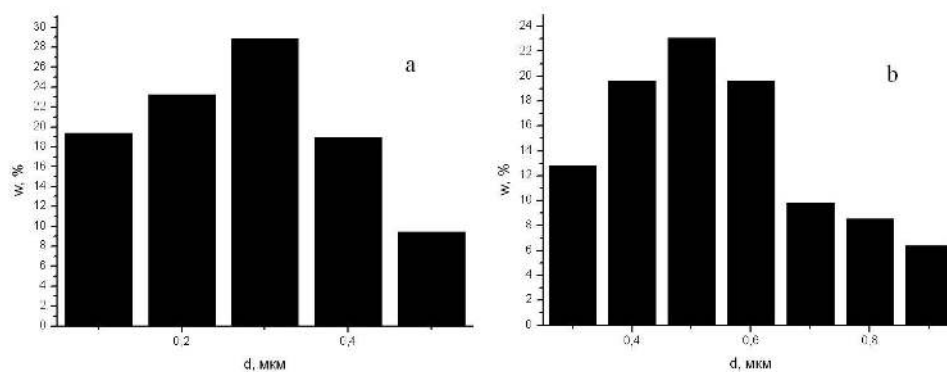


Рис. 3.36 Діаграми розподілу за розмірами частинок CuS, отриманих з хлоридних розчинів: а – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1; б – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4

При синтезі купрум(II) сульфїду з сульфатних розчинів формуються дрібнодисперсні частинки сферичної форми (рис. 3.37а) подібно частинкам, отриманим при осадженні з хлоридних розчинів. У разі використання при

синтезі розчину натрій гідроксиду спостерігається утворення частинок з аналогічною морфологією (рис. 3.37b).

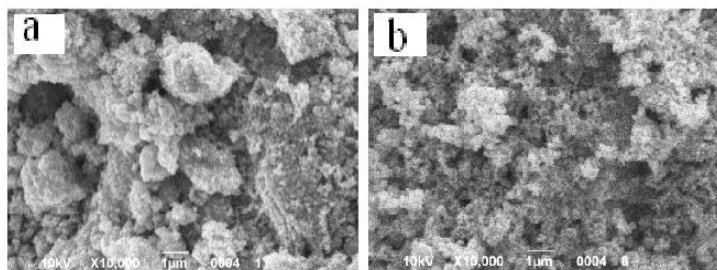


Рис. 3.37 Мікрофотографії частинок CuS, отриманих з сульфатних розчинів: а – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1; б– при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4

Суттєве зменшення розміру частинок при синтезі з сульфатних розчинів пов'язано, на нашу думку, зі специфічною сорбцією сульфат-іонів на поверхні зародків частинок сульфідів, яка перешкоджає їх подальшому зростанню [214].

В цілому заміна нітрат-аніона прекурсору солі металу на хлорид- і сульфат-аніони впливає на чистоту осадів цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, а також форму і розмір отриманих частинок. У деяких випадках утворюються частинки абсолютно іншої форми в порівнянні з частинками, синтезованими з нітратних розчинів. Наприклад, у випадку синтезу цинк сульфідів з сульфатних розчинів при рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 спостерігається утворення частинок у вигляді тонких пластинок довжиною до 20 мкм [209].

### Висновки з розділу 3

Варіювання рН осадження, співвідношення концентрацій реагентів і аніонів вихідної солі металу призводить до істотної зміни форми і розміру частинок, з яких сформовано осадки цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів:

1. Підвищення рН осадження від 8 до 12 призводить до збільшення сферичних частинок від 0,1 мкм до 1,0 мкм через більш інтенсивний гідроліз тіосечовини.

2. Надлишок тіосечовини в реакційній суміші призводить до збільшення розміру сферичних частинок в 2–3 рази за рахунок підвищення швидкості росту частинок в порівнянні зі швидкістю зародкоутворення через збільшення кількості молекул тіосечовини, що входять до внутрішньої сфери проміжних координаційних сполук.

3. При використанні цинк хлориду в якості прекурсору при рН 8 і стехіометричному співвідношенні реагентів утворюються трубки довжиною до декількох мікрометрів.

4. При використанні цинк сульфату в якості прекурсору поряд зі сферичними частинками утворюються пластини довжиною до 20 мкм.

5. Використання сульфатів в якості вихідних солей при осадженні купрум(II) і кадмій сульфідів призводить до зменшення розміру сферичних частинок до декількох десятків нанометрів, що обумовлено специфічною адсорбцією сульфат-іонів на поверхні частинок в процесі їх формування.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в [205–207, 209–211, 213].

## РОЗДІЛ 4

### ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА МОРФОЛОГІЮ ЧАСТИНОК ЦИНК, КУПРУМ(II) І КАДМІЙ СУЛЬФІДУ В УМОВАХ МІКРОХВИЛЬОВОЇ АКТИВАЦІЇ

Останнім часом значна увага приділяється новим способам активації хімічних процесів, у тому числі використанню МХ випромінювання, яке здатне в десятки, а іноді і в сотні разів прискорювати хімічні реакції та викликати швидкий об'ємний нагрів зразків. При традиційному нагріванні передача теплоти від нагрівача до об'єкту, що нагрівається, відбувається поступово і завжди пов'язана з виникненням температурного градієнта. При впливі на зразок МХ випромінювання нагрівання обумовлено взаємодією МХ випромінювання, що має досить хорошу проникаючу здатність, з молекулами й іонами всього об'єму матеріалу, який опромінюють. Тому і нагрівання відбувається одразу по всьому об'єму зразка практично без градієнту температури [215]. У випадку води і водних розчинів спостерігається сильне поглинання МХ випромінювання, що робить таке середовище сприятливим для використання даного типу активації.

Щоб з'ясувати, як впливає використання МХ активації на морфологію і склад частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, осаджених з водних розчинів тіосечовиною, було проведено осадження частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в умовах дії МХ випромінювання з варіюванням рН осадження, температури, співвідношення концентрацій реагентів і аніона солі металу.

#### **4.1 Вплив рН осадження на морфологію і склад частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, отриманих в умовах мікрохвильової активації**

На рис. 4.1, 4.2 і 4.3 наведено рентгенограми порошоків цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, отриманих в умовах мікрохвильової активації при співвідношенні  $c_{Me^{2+}}/c_{ТС}$  1:1 і рН 8.

У випадку цинк сульфїду формується тїльки фаза сфалериту без домішок цинк оксиду, якї можна було ідентифїкувати в зразках, отриманих в умовах термічної активації (рис. 4.1).

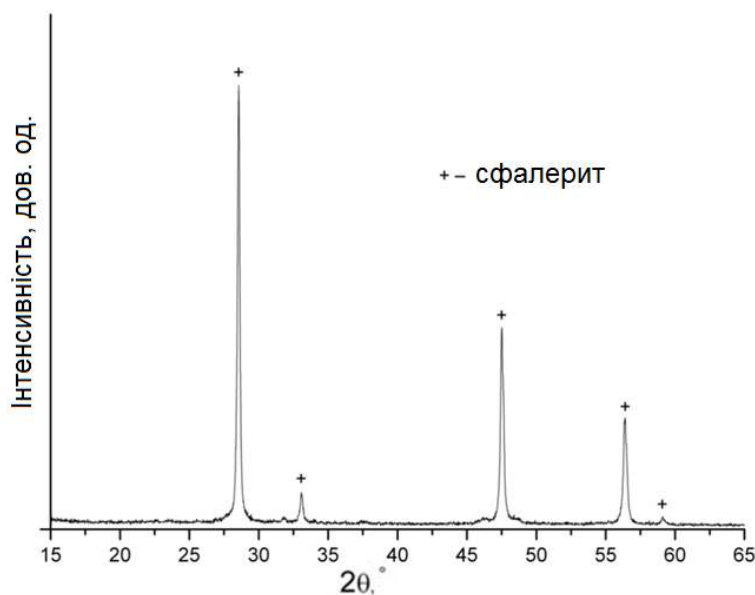


Рис. 4.1 Рентгенограма порошку цинк сульфїду, отриманого в умовах МХ активації при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і рН 8

Для купрум(ІІ) сульфїду можна ідентифїкувати тїльки фазу ковелїту  $CuS$  (рис. 4.2), тоді як фаза  $Cu_{1.92}S$ , присутня в зразках, отриманих в умовах термічного нагрівання, відсутня.

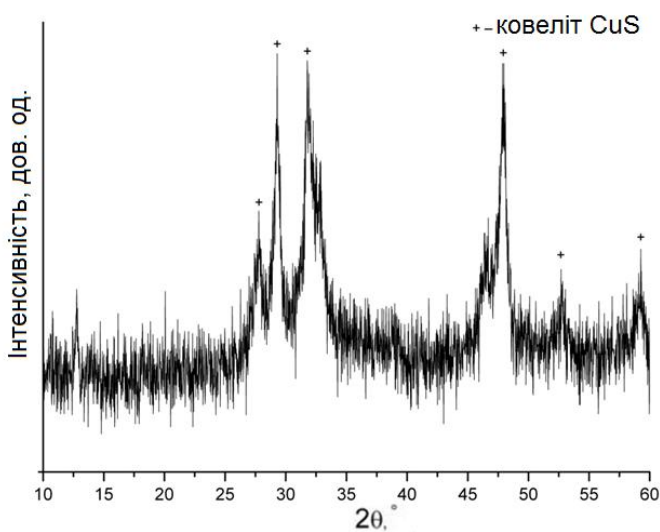


Рис. 4.2 Рентгенограма порошку купрум(ІІ) сульфїду, отриманого в умовах МХ активації при співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і рН 8

У разі кадмій сульфід утворюється фаза хоуліїту (рис. 4.3), також без домішок кадмій сульфату, що утворюється в умовах термічної активації.

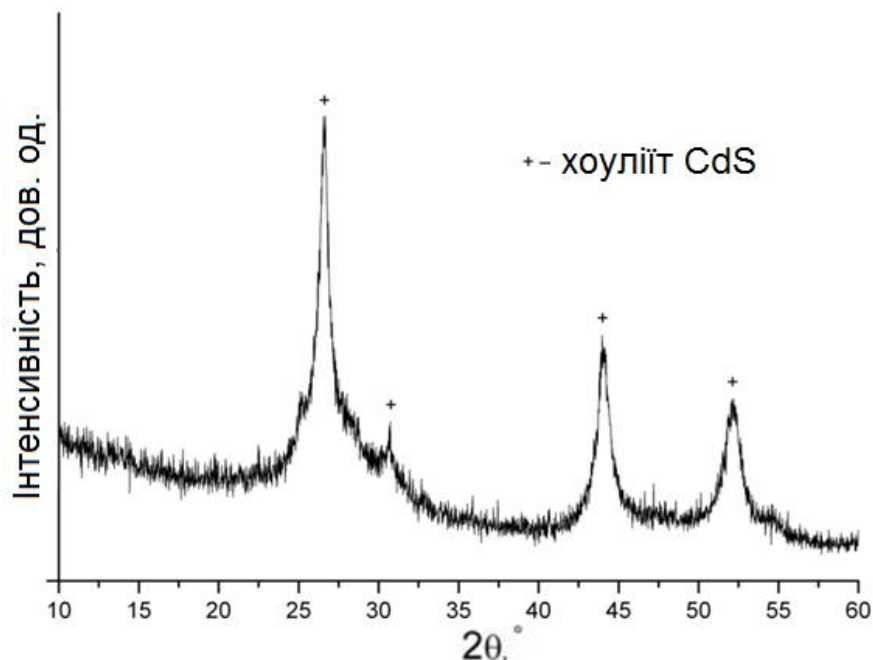


Рис. 4.3 Рентгенограма порошку кадмій сульфід, отриманого в умовах МХ активації при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:1 і рН 8

Незважаючи на відсутність кристалічних домішок у зразках, в ІЧ спектрах порошоків ZnS, осаджених з нітратних розчинів в умовах МХ активації (рис. 4.4), так само, як і в ІЧ спектрах порошоків ZnS, осаджених в умовах термічної активації, спостерігається смуга  $500\text{ см}^{-1}$ , що характеризує коливання Zn-O. Також в спектрі присутня смуга  $1385\text{ см}^{-1}$ , яка характеризує коливання нітрат-іонів, крім того, спостерігається широка смуга поглинання в області  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  з максимумом  $3400\text{ см}^{-1}$  і смуга поглинання з максимумом при  $1620\text{ см}^{-1}$ , пов'язані відповідно з валентними і деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованих на поверхні частинок ZnS.

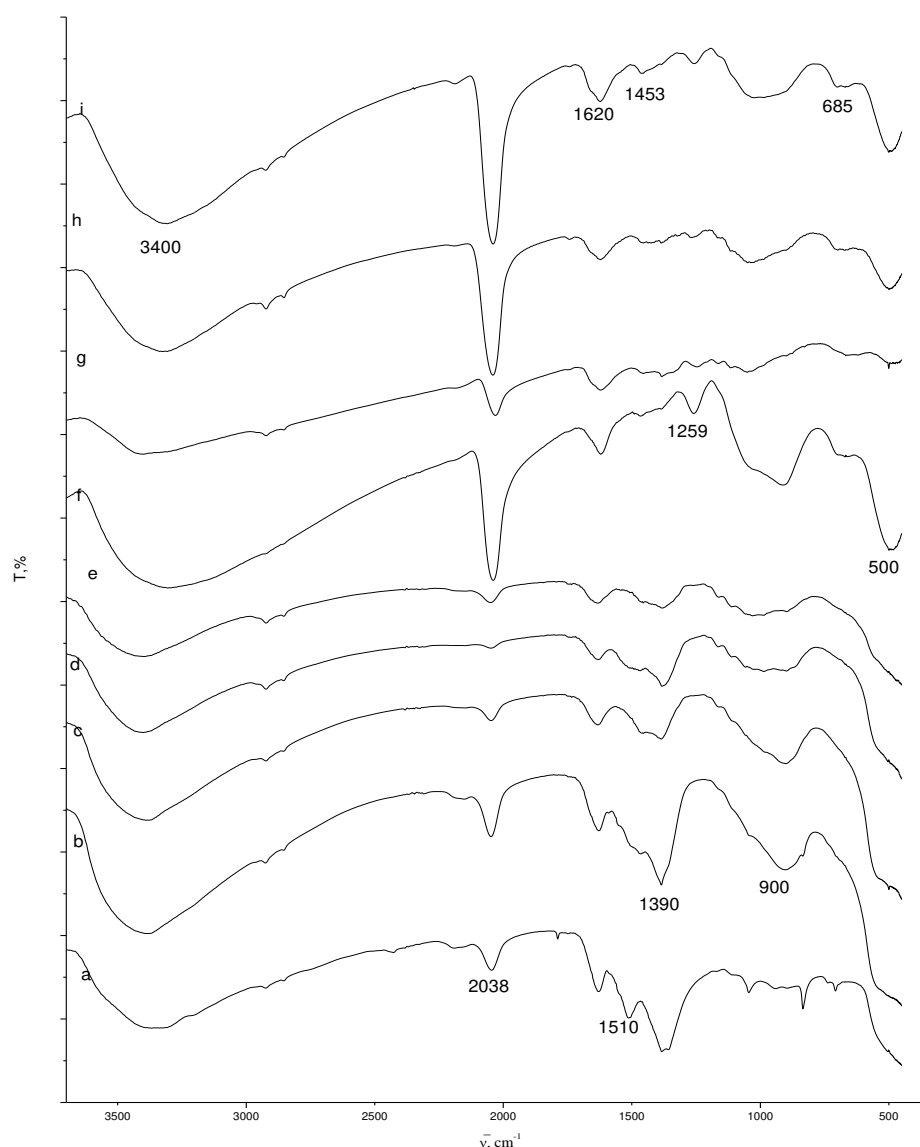


Рис. 4.4 ІЧ спектри порошків ZnS, осаджених з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і рН: а – 1:1 і 8 (розчин NaOH); б – 1:1 і 9,5 (розчин NaOH); с – 1:1 і 11 (розчин NaOH); д – 1:1 і 12 (розчин NaOH); е – 1:1 і 8 (розчин аміаку); ф – 1:1 і 11 (розчин аміаку); г – 1:1 і 12 (розчин аміаку); h – 1:4 і 12 (розчин аміаку); і – 1:10 і 12 (розчин аміаку)

В ІЧ спектрах порошків CuS, отриманих з нітратних розчинів в умовах МХ активації (рис. 4.5), спостерігається смуга поглинання в області 3000–3600  $cm^{-1}$  з максимумом при 3400  $cm^{-1}$  і смуга поглинання при 1620  $cm^{-1}$ , пов'язані відповідно з валентними і деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованими на поверхні частинок. Смуга 1385  $cm^{-1}$  відповідає

коливанням нітрат-іонів, а поглинання в області  $1110\text{ см}^{-1}$  – коливанням сульфат-іонів. Спектри порошків, отриманих при співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TС}}$  1:1 і рН 8 (розчин NaOH), а також при співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TС}}$  1:1 і рН 10 (розчин NaOH) практично не містять смуг поглинання, що свідчить про утворення чистого купрум(II) сульфід, який не містить домішок.

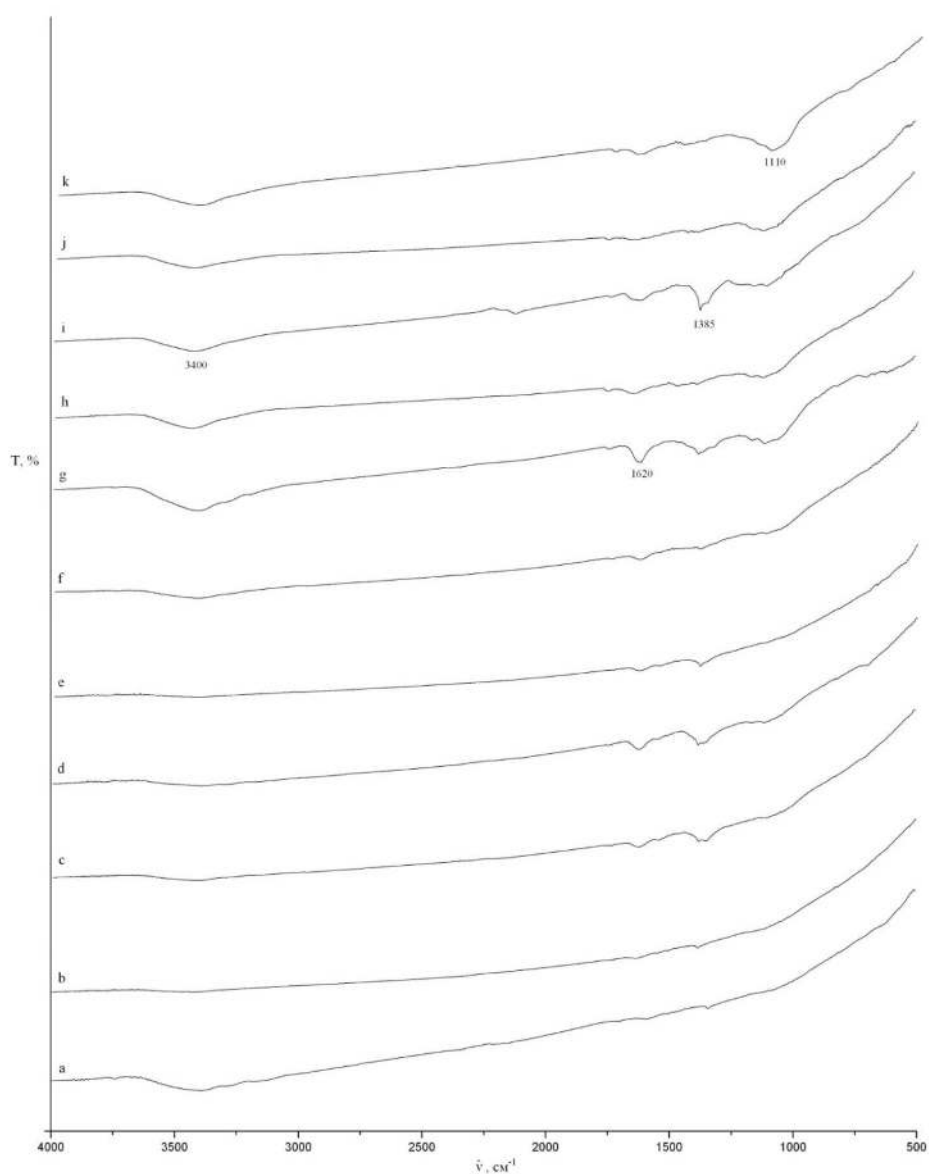


Рис. 4.5 ІЧ спектри порошків CuS, осаджених з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TС}}$  і рН: а – 1:1 і 8 (розчин NaOH); б – 1:1 і 10 (розчин NaOH); с – 1:1 і 11 (розчин NaOH); д – 1:1 і 12 (розчин NaOH); е – 1:1 і 8 (розчин аміаку); ф – 1:1 і рН 10 (розчин аміаку); г – 1:1 і 12 (розчин аміаку); х – 1:4 і 12 (розчин аміаку); і – 1:2 і рН 8 (розчин аміаку); ж – 1:2 і рН 10; к – 1:2 і 12 (розчин аміаку)

В ІЧ спектрах порошків кадмій сульфід, синтезованих в умовах МХ активації (рис. 4.6), спостерігається поглинання в області 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$  з максимумом при 3430  $\text{cm}^{-1}$  і смуга поглинання з максимумом при 1630  $\text{cm}^{-1}$ , пов'язані з присутністю адсорбованої води на поверхні частинок кадмій сульфід. Також спостерігаються смуги поглинання при 2042, 1455, 1110 і 710  $\text{cm}^{-1}$ . У всіх ІЧ спектрах спостерігається смуга 1110  $\text{cm}^{-1}$ , яка характеризує валентні коливання  $\text{HSO}_4^-$ . Смуга 2042  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням групи  $\text{SCN}^-$ , смугу поглинання 710  $\text{cm}^{-1}$  можна віднести до симетричних коливань С-S, а смугу поглинання 1455  $\text{cm}^{-1}$  – до асиметричних коливань С-S. Спектри порошків, отриманих при співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1 і рН 12 (розчин NaOH), а також при співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1 і рН 8 (розчин аміаку) практично не містять смуг поглинання, що свідчить про утворення чистого кадмій сульфід.

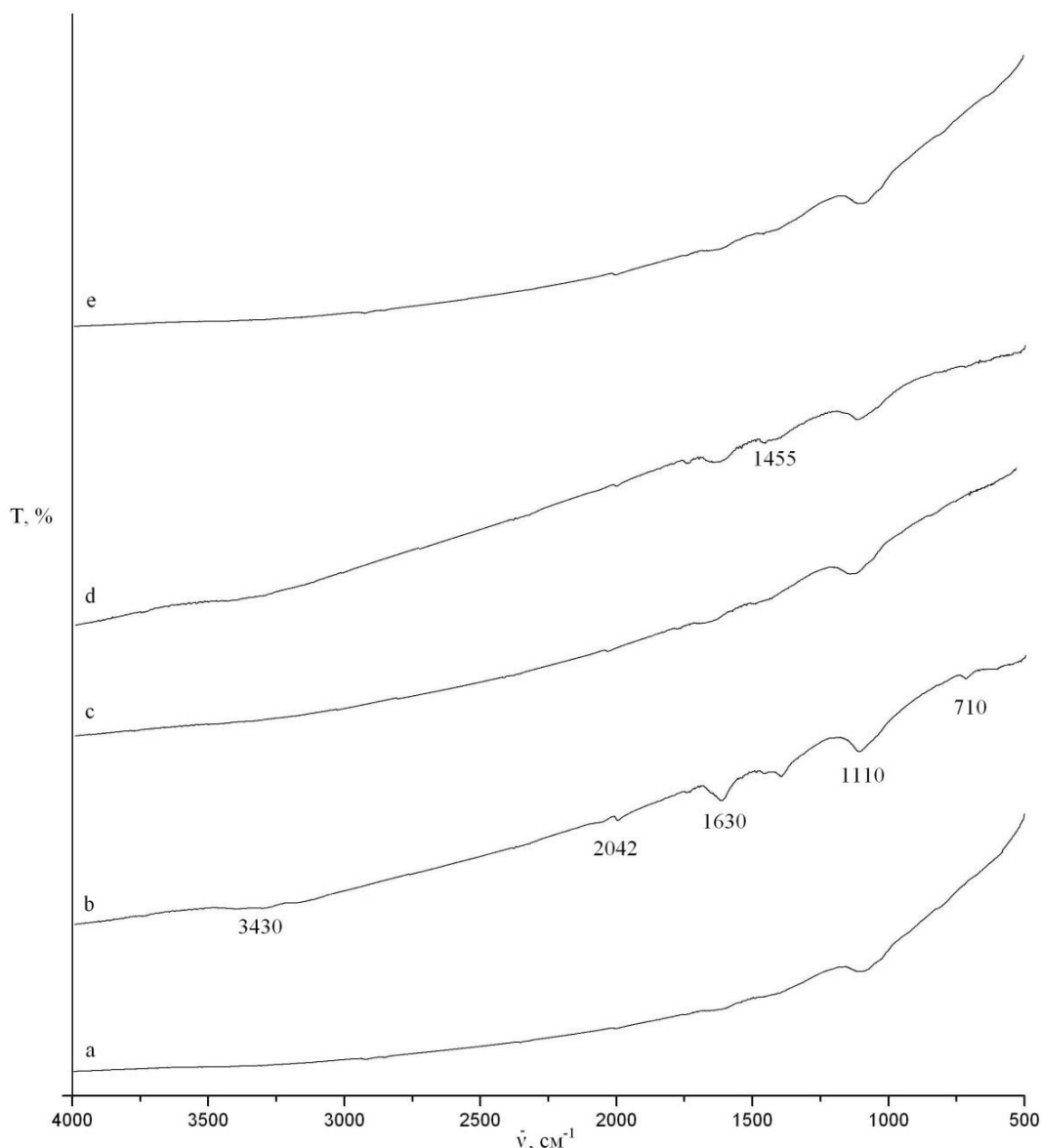


Рис. 4.6 ІЧ спектри порошків CdS, осаджених з нітратних розчинів: а – при співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 8 (розчин NaOH); б – при співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 10 (розчин NaOH); с – при співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 12 (розчин NaOH); д – при співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 12 (розчин аміаку); е – при співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TC}}$  1:1, рН 8 (розчин аміаку)

Рис. 4.7, 4.9, 4.11 відображають форму отриманих частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів при МХ нагріванні в залежності від рН осадження.

Мікрофотографії частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 100 °С, представлено на рис. 4.7. При осадженні цинк сульфід у водному розчині при рН 8,5 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 утворюються сферичні частинки діаметром менше 100 нм, а також спостерігаються окремі великі частинки діаметром близько 1,5 мкм. Середній діаметр частинок становить 0,1 мкм, дисперсія – 0,01 мкм<sup>2</sup>.

При збільшенні рН до 9,5 також спостерігається формування сферичних частинок діаметром менше 100 нм, а подальше підвищення рН до 10,8 призводить до їх збільшення до 0,3–1,5 мкм. Середній діаметр частинок становить 0,4 мкм, дисперсія – 0,07 мкм<sup>2</sup> (рис. 4.8). Підвищення рН до 13 не призводить до істотної зміни морфології частинок. При використанні натрій гідроксиду замість водного розчину аміаку поряд з частинками сферичної форми утворюються пластини, довжина і ширина яких становить 1,2–1,5 мкм, а товщина – 0,1–0,2 мкм. Підвищення рН до 13 приводить до формування сферичних частинок діаметром 0,2–0,7 мкм [205].

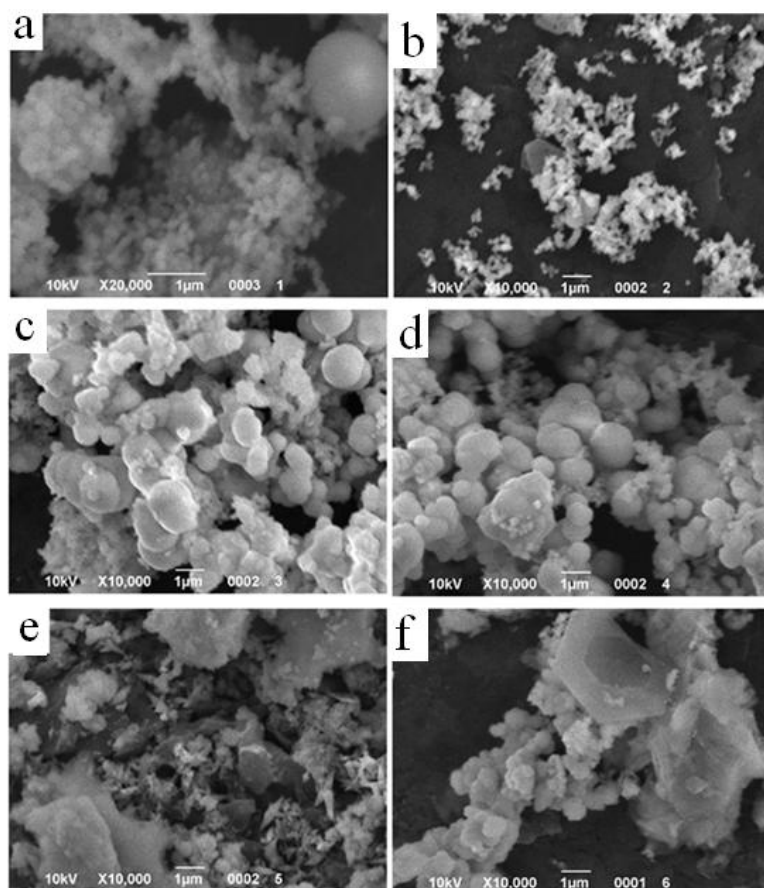


Рис. 4.7 Мікрофотографії частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 100 °С: а – при рН 8,5; б – при рН 9,5, с – при рН 10,8, d – при рН 13, е – при рН 8 (розчин NaOH), f – при рН 13 (розчин NaOH)

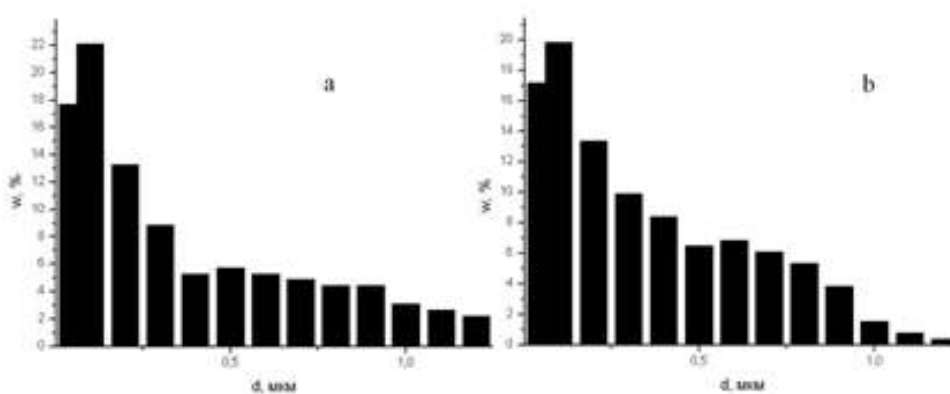


Рис. 4.8 Діаграма розподілу за розмірами частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 100 °С: а – при рН 10,8, б – при рН 13

Мікрофотографії частинок CuS, отриманих з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1 представлено на рис. 4.9. При осадженні купрум(II) сульфідом при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1 утворюється дрібнодисперсний осад з частинками, форма яких явно не виражена. При підвищенні рН осадження до 10 і 12 морфологія частинок практично не змінюється. При створенні рН 8 за допомогою натрій гідроксиду утворюються частинки сферичної форми діаметром 0,05–0,7 мкм, середній діаметр яких становить 0,3 мкм (дисперсія – 0,03 мкм<sup>2</sup>), а при підвищенні рН до 10 – діаметром 0,2–1,2 мкм (середній діаметр – 0,3 мкм, дисперсія – 0,04 мкм<sup>2</sup>) (рис. 4.10). При підвищенні рН до 12 утворюється осад у вигляді частинок, форма яких не виражена [210].

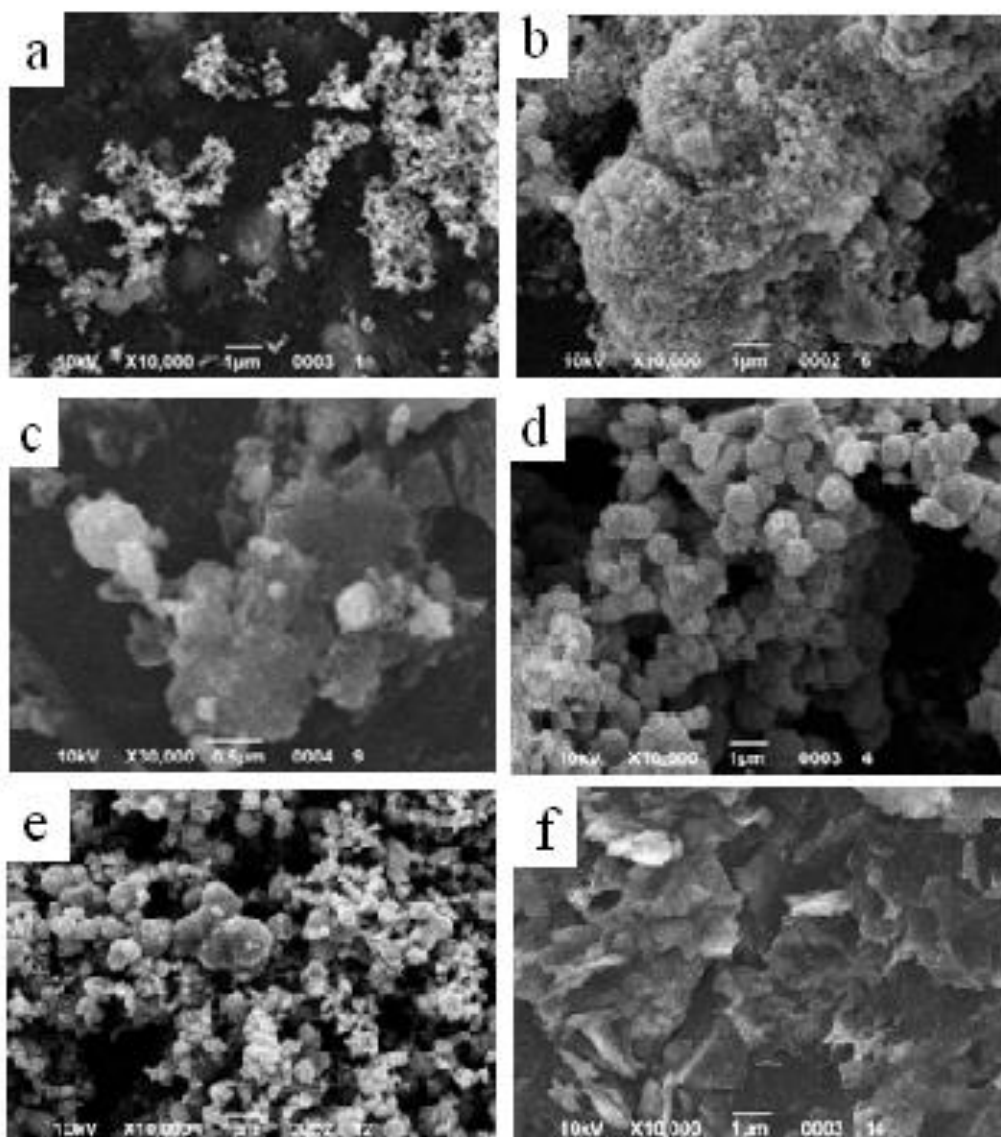


Рис. 4.9 Мікрофотографії частинок  $\text{CuS}$ , отриманих з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{S}}$  1:1: а – при рН 8; б – при рН 10; с – при рН 12; д – при рН 8 (розчин  $\text{NaOH}$ ); е – при рН 10 (розчин  $\text{NaOH}$ ); ф – при рН 10 (розчин  $\text{NaOH}$ )

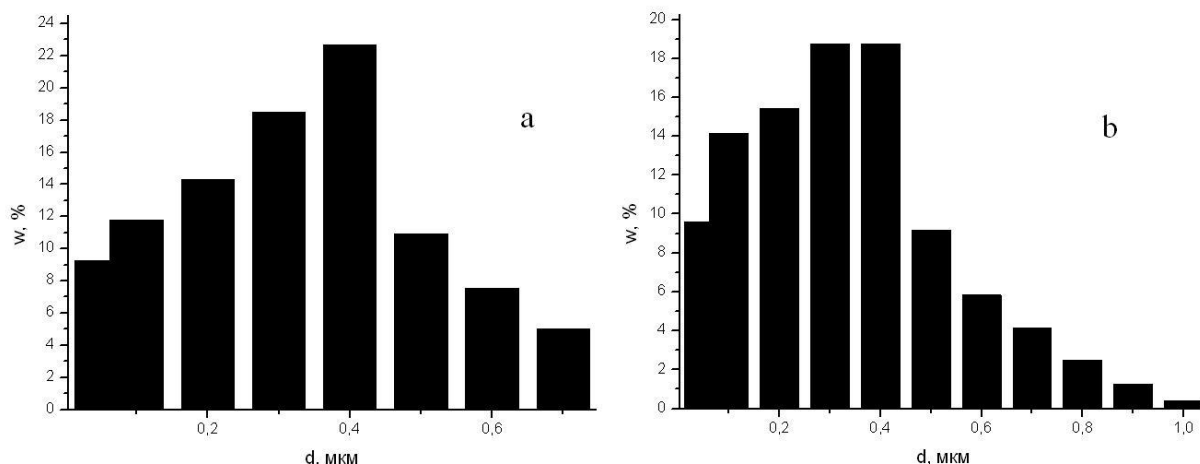


Рис. 4.10 Діаграми розподілу за розмірами частинок CuS, отриманих з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1: а – при рН 8 (розчин NaOH); б – при рН 10 (розчин NaOH)

Мікрофотографії частинок CdS, отриманих з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 представлено на рис. 4.11. Осадження з кадмій нітрату при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 дозволяє отримувати досить однорідні агломерати сферичної форми діаметром до декількох мкм, які складаються з пластинок товщиною 50–80 нм. Підвищення рН до 10 приводить до утворення сферичних частинок діаметром 0,2–0,7 мкм з невеликою кількістю сферичних агломератів розміром 0,8–1,0 мкм, що складаються з дрібних пластинок. Подальше підвищення рН до 12 не приводить до істотної зміни морфології частинок: утворюються сферичні частинки діаметром 0,2–0,7 мкм з невеликою кількістю сферичних агломератів, що складаються з дрібних пластинок, проте розмір агломератів збільшується до 2–3 мкм.

При використанні натрій гідроксиду при всіх значеннях рН утворюються тільки сферичні частинки діаметром 0,05–0,9 мкм. Середній діаметр частинок, осаджених при рН 8, 10 і 12, становить 0,4 мкм (дисперсія –  $0,02 \text{ мкм}^2$ ), 0,5 мкм (дисперсія –  $0,04 \text{ мкм}^2$ ), 0,3 мкм (дисперсія –  $0,05 \text{ мкм}^2$ ) відповідно (рис. 4.12) [207].

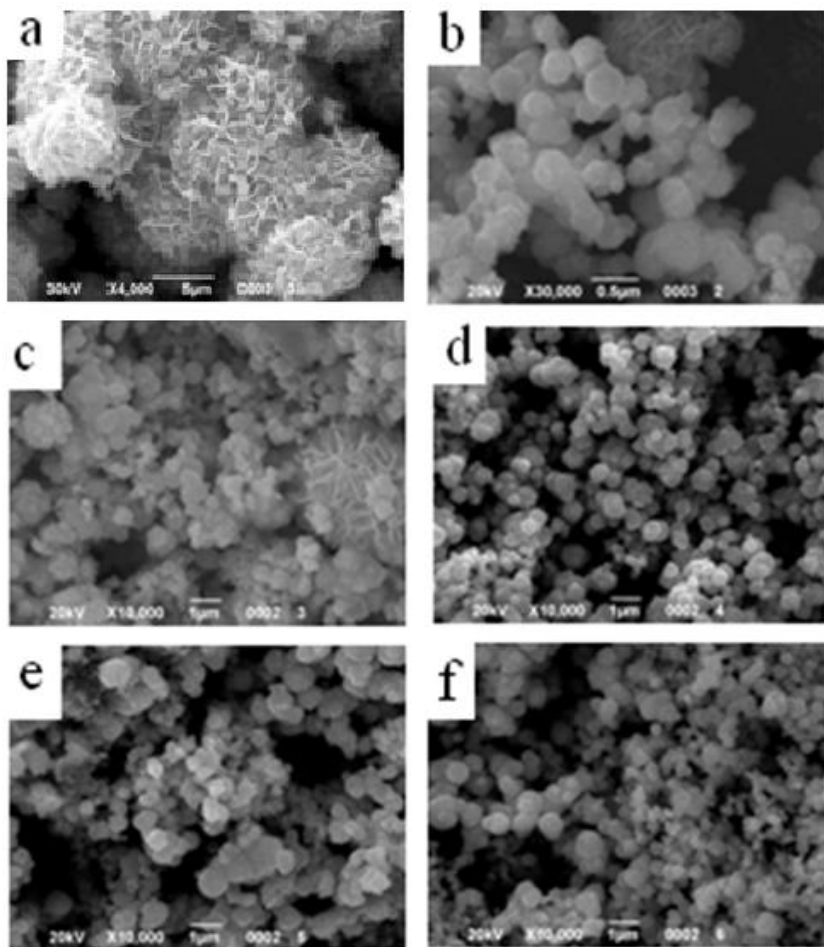


Рис. 4.11 Мікрофотографії частинок CdS, отриманих з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1: а – при рН 8; б – при рН 10; с – при рН 12; д – при рН 8 (розчин NaOH); е – при рН 10 (розчин NaOH); ф – при рН 12 (розчин NaOH)

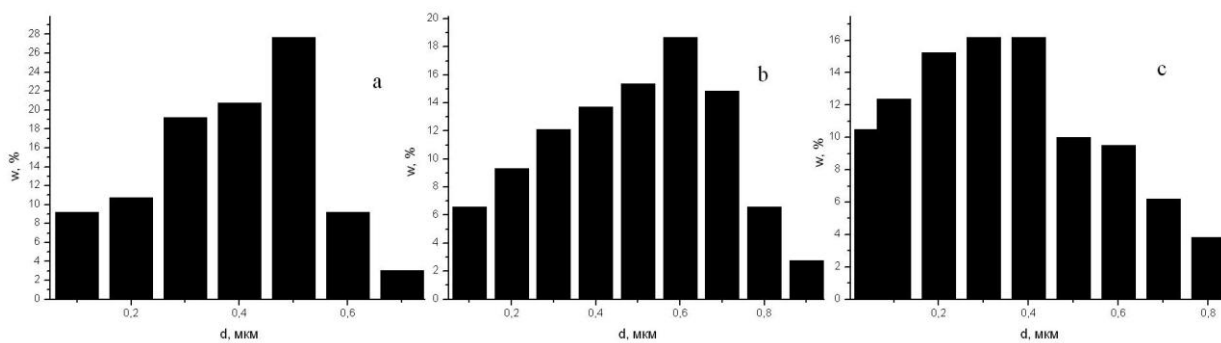


Рис. 4.12 Діаграми розподілу за розмірами частинок CdS, отриманих з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1: а – при рН 8 (розчин NaOH); б – при рН 10 (розчин NaOH); с – при рН 12 (розчин NaOH)

В цілому, можна помітити, що при використанні МХ активації полідисперсність частинок знижується, а їх розмір збільшується, що говорить про збільшення швидкості росту частинок. Це пояснюється тим, що виникнення зародків і їх зростання відбувається протягом меншого часу, ніж в умовах термічної активації.

Вихід усіх сульфідів за катіоном металів в умовах МХ активації перевищує 90% і практично не залежить від рН (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Залежність виходу продуктів за катіоном металів (%) цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, отриманих в умовах МХ активації, від рН осадження

Продукт	Значення рН осадження		
	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>12</b>
ZnS	92	92	90
CuS	95	97	97
CdS	94	94	95

Таким чином, застосування МХ активації дозволяє отримувати чистіші за фазовим складом частинки цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів, ніж при термічному нагріванні, з високими виходами продуктів. МХ випромінювання впливає і на морфологічні властивості одержаних осадів, в тому числі дозволяє отримати частинки іншої форми, утворення якої не фіксувалося в умовах класичного термічного нагрівання. При збільшенні рН осадження розмір сферичних частинок збільшується, проте ця тенденція менш виражена порівняно з результатами, отриманими в умовах термічної активації.

## 4.2 Вплив температури на морфологічні властивості цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в умовах мікрохвильової активації

При підвищенні температури осадження від 100 до 150 °С спостерігається значна зміна морфології частинок цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів (рис. 4.13 – 4.17). Так, при осадженні частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 при рН 8 утворюються дрібні сферичні частинки діаметром 0,05–0,1 мкм і великі – діаметром 0,8–1,5 мкм. Їх середній діаметр становить 0,2 мкм (дисперсія – 0,05 мкм<sup>2</sup>). При підвищенні рН до 9,5 також спостерігається формування дрібних і великих сферичних частинок, проте їх середній діаметр становить 0,4 мкм (дисперсія – 0,06 мкм<sup>2</sup>). При подальшому підвищенні рН до 10,5 частка великих частинок зменшується, а середній діаметр становить 0,3 мкм (дисперсія – 0,03 мкм<sup>2</sup>). Збільшення рН осадження до 12 приводить до формування великих частинок діаметром до 1,5 мкм і дрібних діаметром близько 0,1 мкм, середній діаметр – 0,3 (дисперсія – 0,2 мкм<sup>2</sup>) (рис. 4.14). При використанні натрій гідроксиду при рН 8 формуються однорідні за розміром частинки діаметром близько 50 нм. А при підвищенні рН до 12 – частинки зовсім іншої морфології, що представляють собою голки довжиною 0,5–1,5 мкм і діаметром близько 50 нм.

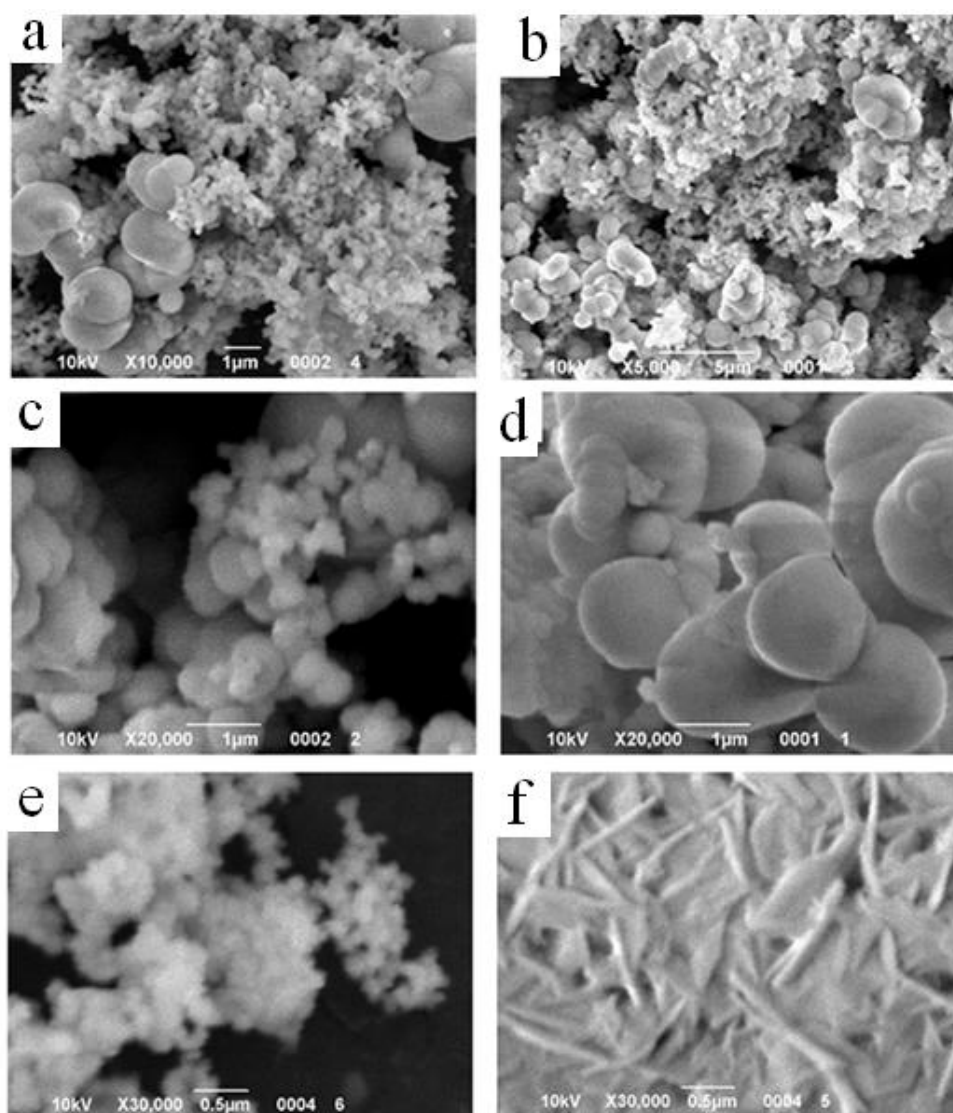


Рис. 4.13 Мікрофотографії частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 150 °С: а – при рН 8; б – при рН 9,5, с – при рН 10,5, д – при рН 12, е – при рН 8 (розчин NaOH), ф – при рН 12 (розчин NaOH)

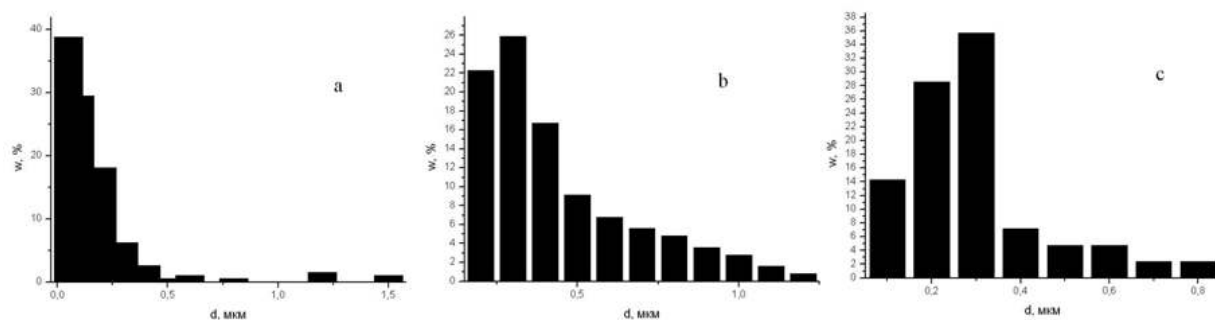


Рис. 4.14 Діаграма розподілу за розмірами частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 150 °С: а – при рН 8; б – при рН 9,5, с – при рН 10,5

При осадженні цинк сульфід у з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1, температурі 150 °С і рН 8 формуються сферичні частинки з середнім діаметром 0,3 мкм (дисперсія – 0,04 мкм<sup>2</sup>) (рис. 4.16). При підвищенні рН до 10 і 12 формуються осади, що містять наночастинки діаметром до кількох нанометрів, причому при рН 12 спостерігається незначна кількість частинок в формі голок довжиною 0,8–1,2 мкм.

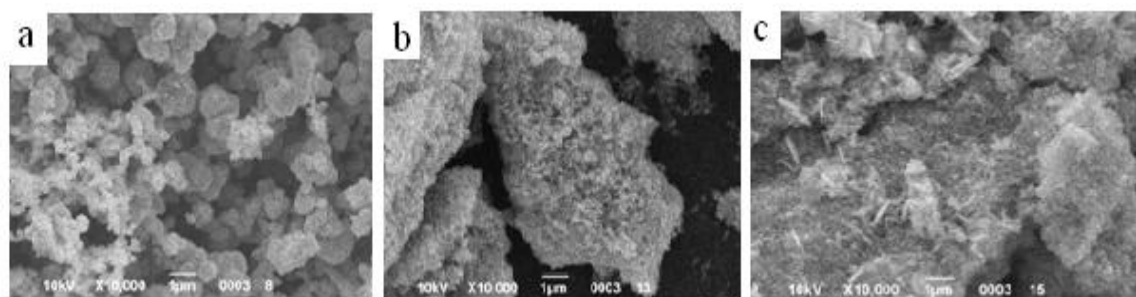


Рис. 4.15 Мікрофотографії частинок CuS, отриманих з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 150 °С: а – при рН 8; б – при рН 10; с – при рН 12

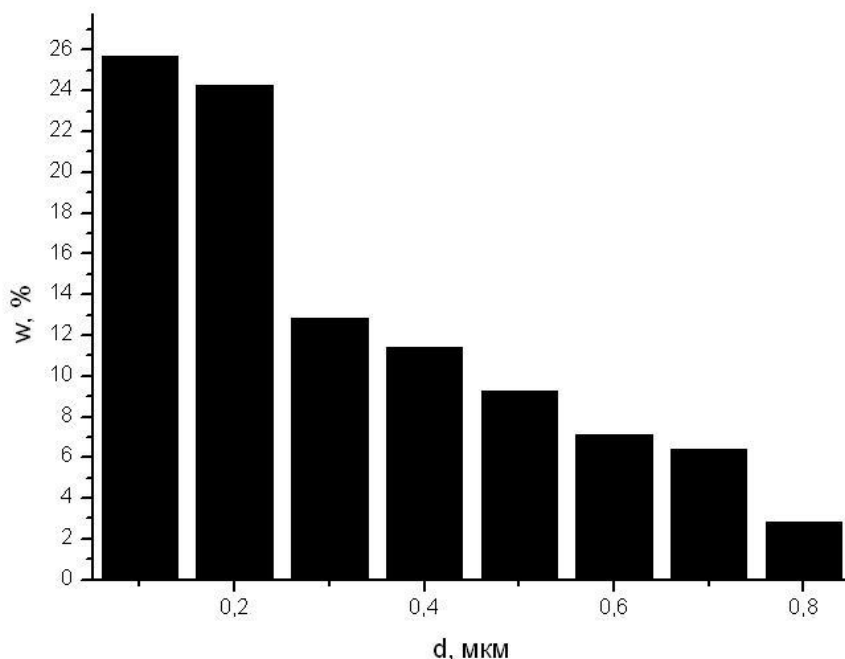


Рис. 4.16 Діаграма розподілу за розмірами частинок CuS, отриманих з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 150 °С при рН 8

Мікрофотографії частинок CdS, отриманих при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 150 °С представлено на рис. 4.17. При осадженні кадмій сульфід у при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1, температурі 150 °С і рН 8 утворюються частинки сферичної і викривленої сферичної форми. Діаметр сферичних частинок становить 0,6–1,0 мкм. При підвищенні рН до 10 також утворюються частинки двох типів: дрібні сферичні діаметром 0,05–0,1 мкм і великі сферичні діаметром 0,8–1,2 мкм. При подальшому підвищенні рН осадження утворюються частинки тільки у формі викривлених сфер. Однак при використанні натрій гідроксиду для підтримання відповідної кислотності середовища при всіх досліджених значеннях рН формуються частинки тільки правильної сферичної форми, середній діаметр яких становить 0,3 мкм (дисперсія – 0,06 мкм<sup>2</sup>), 0,4 мкм (дисперсія – 0,05 мкм<sup>2</sup>) і 0,4 мкм (дисперсія – 0,06 мкм<sup>2</sup>) при рН 8, 10 і 12 відповідно (рис. 4.18).

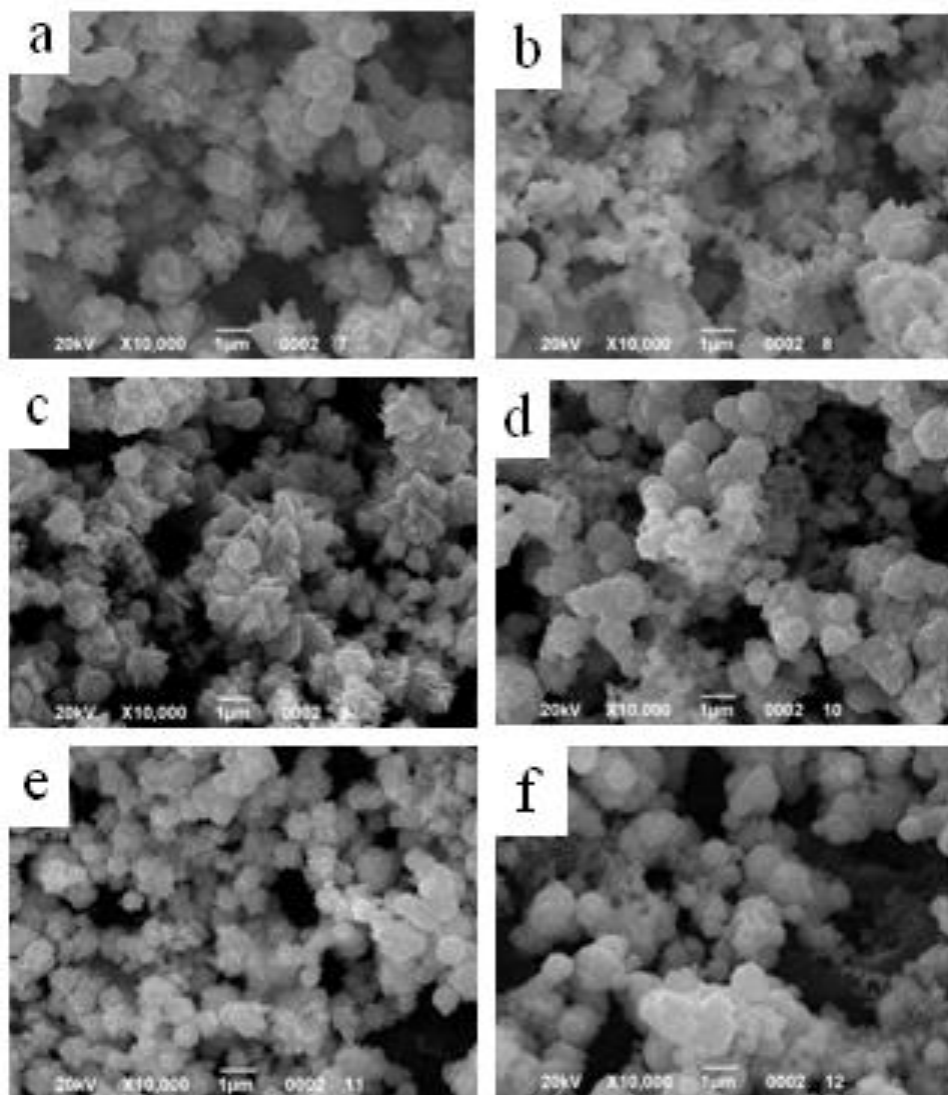


Рис. 4.17 Мікрофотографії частинок CdS, отриманих при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 150 °C: а – при рН 8; б – при рН 10, с – при рН 12, д – при рН 8 (розчин NaOH), е – при рН 10 (розчин NaOH), ф – при рН 12 (розчин NaOH)

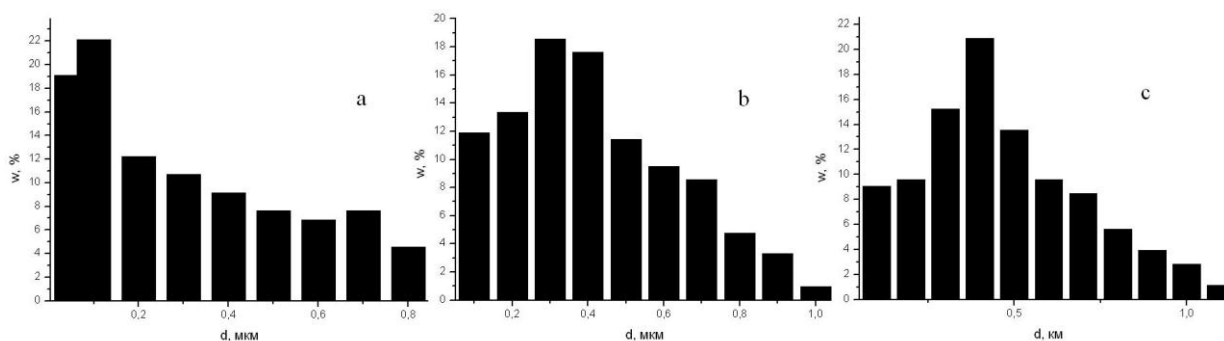


Рис. 4.18 Діаграми розподілу за розмірами частинок CdS, отриманих при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і температурі 150 °С: а – при рН 8 (розчин NaOH), b – при рН 10 (розчин NaOH), c – при рН 12 (розчин NaOH)

Таким чином, підвищення температури осадження до 150 °С в умовах МХ активації впливає в основному не на форму, а на розмір частинок.

### 4.3 Вплив співвідношення концентрацій реагентів на морфологічні властивості цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в умовах мікрохвильової активації

Для з'ясування особливостей впливу концентрації тіосечовини на морфологічні властивості одержаних частинок в процесі синтезу варіювалося співвідношення вихідних речовин від стехіометричного до чотири- або десятиразового надлишку тіосечовини.

Так, при осадженні частинок цинк сульфідів при підвищенні вмісту тіосечовини в реакційній суміші до співвідношення  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4 при більш низьких рН (8 і 9,5) формуються великі частинки неправильної форми, що містять сколені грані, і дрібні сферичні частинки діаметром 0,01–0,1 мкм (рис. 4.19). При підвищенні рН до 10,7 і 12 формуються тільки сферичні частинки 0,01–0,6 мкм. При використанні натрій гідроксиду утворюються виключно сферичні частинки діаметром 0,3–0,6 мкм [216].

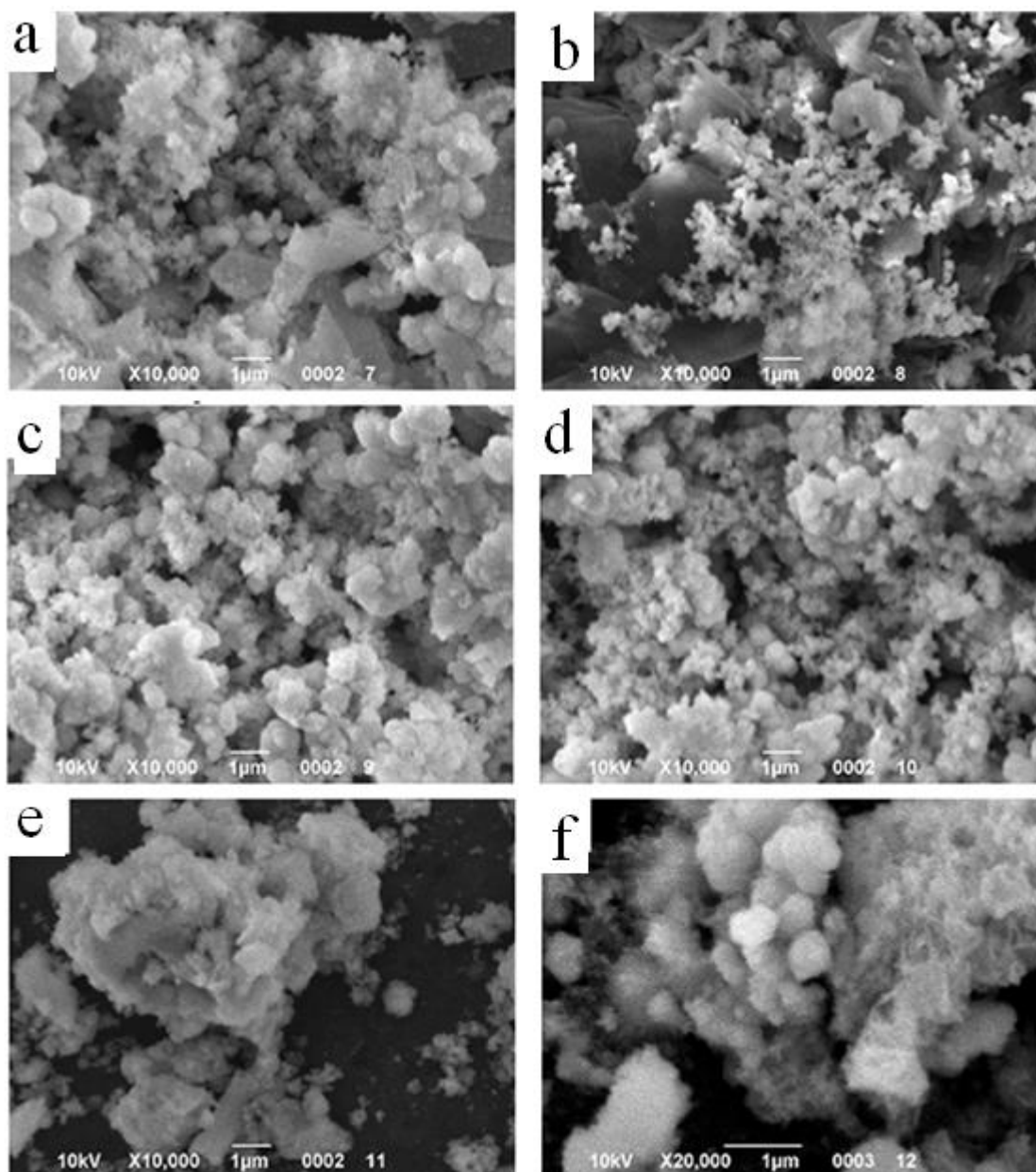


Рис. 4.19 Мікрофотографії частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4 і температурі 100 °С: а – при рН 8; б – при рН 9,5, с – при рН 10,7, d – при рН 12, е – при рН 8 (розчин NaOH), f – при рН 12 (розчин NaOH)

При більш високій температурі підвищення вмісту тіосечовини також впливає на формування частинок цинк сульфїду. При рН 8 формуються пластини у формі неправильних багатокутників з лінійними розмірами 1–3 мкм і сферичні частинки діаметром 0,1–0,5 мкм (рис. 4.20). Підвищення рН осадження призводить до формування тільки сферичних частинок з середнім

діаметром 0,1 мкм (дисперсія – 0,01 мкм<sup>2</sup>), 0,9 мкм (дисперсія – 0,3 мкм<sup>2</sup>) і 0,5 мкм (дисперсія – 0,07 мкм<sup>2</sup>) при рН 9,5, 10,5 і 12 відповідно (рис. 4.21). Використання натрій гідроксиду призводить при рН 8 до утворення великих осколків з гострими гранями з лінійними розмірами 10–70 мкм. Підвищення рН до 12 забезпечує утворення дрібних однорідних сферичних частинок діаметром 0,05–0,3 мкм.

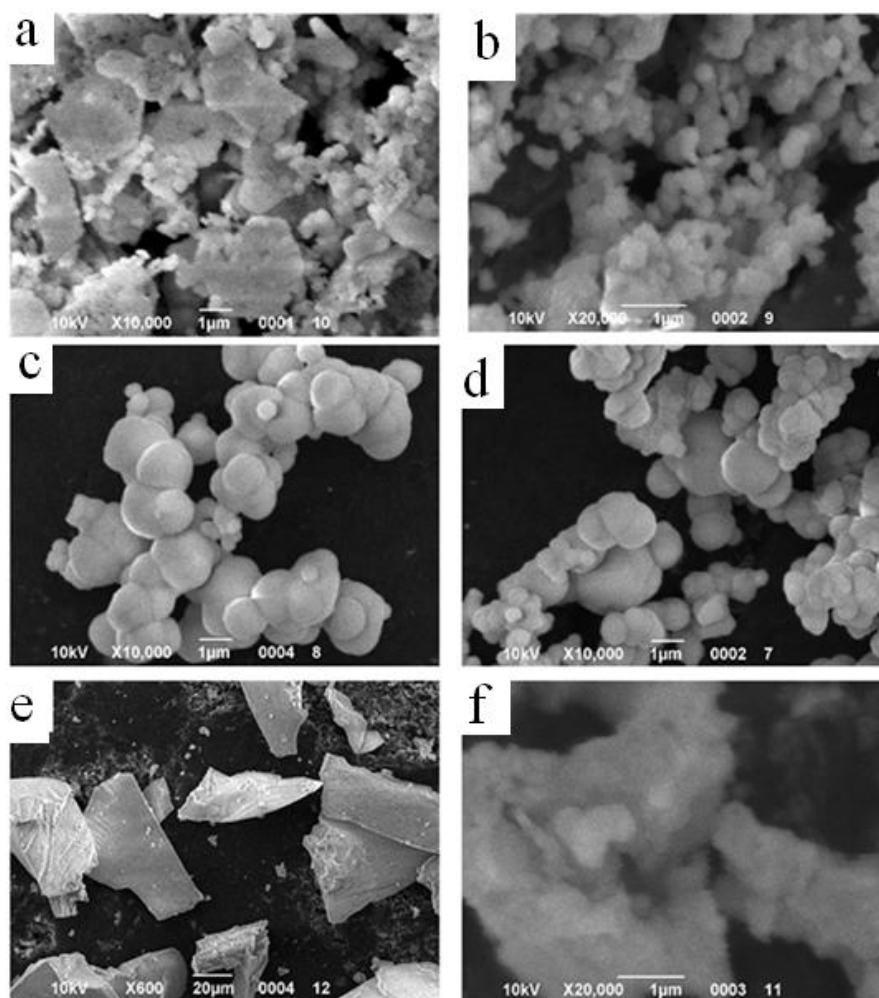


Рис. 4.20 Мікрофотографії частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4 і температурі 150 °С: а – при рН 8; б – при рН 9,5, с – при рН 10,5, д – при рН 12, е – при рН 8 (розчин NaOH), ф – при рН 12 (розчин NaOH)

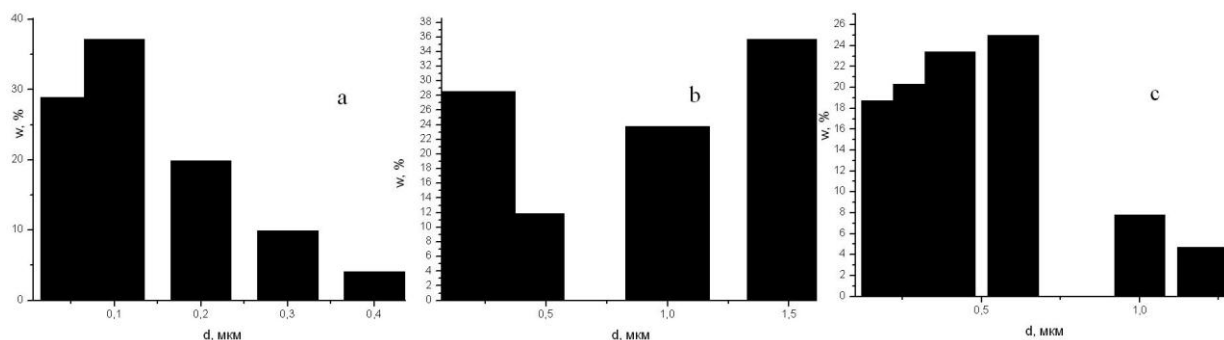


Рис. 4.21 Діаграми розподілу за розмірами частинок ZnS, отриманих при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4 і температурі 150 °С: а – при рН 9,5, б – при рН 10,5, с – при рН 12

При осадженні купрум(II) сульфіді збільшення вмісту тіосечовини у вихідному розчині до подвійного і чотириразового надлишку при рН 8 приводить до формування сферичних частинок діаметром 0,1–1,0 мкм. При рН 10 у випадку дворазового надлишку утворюються сферичні частинки діаметром 0,05–0,5 мкм, а чотириразового надлишку – більші сферичні частинки діаметром 0,1–1,0 мкм. При рН 12 співвідношення реагентів також впливає на розмір сферичних частинок. Дворазовий надлишок призводить до формування дрібних сферичних частинок діаметром 0,05–0,1 мкм, а чотириразовий – діаметром 0,3–0,7 мкм [209].

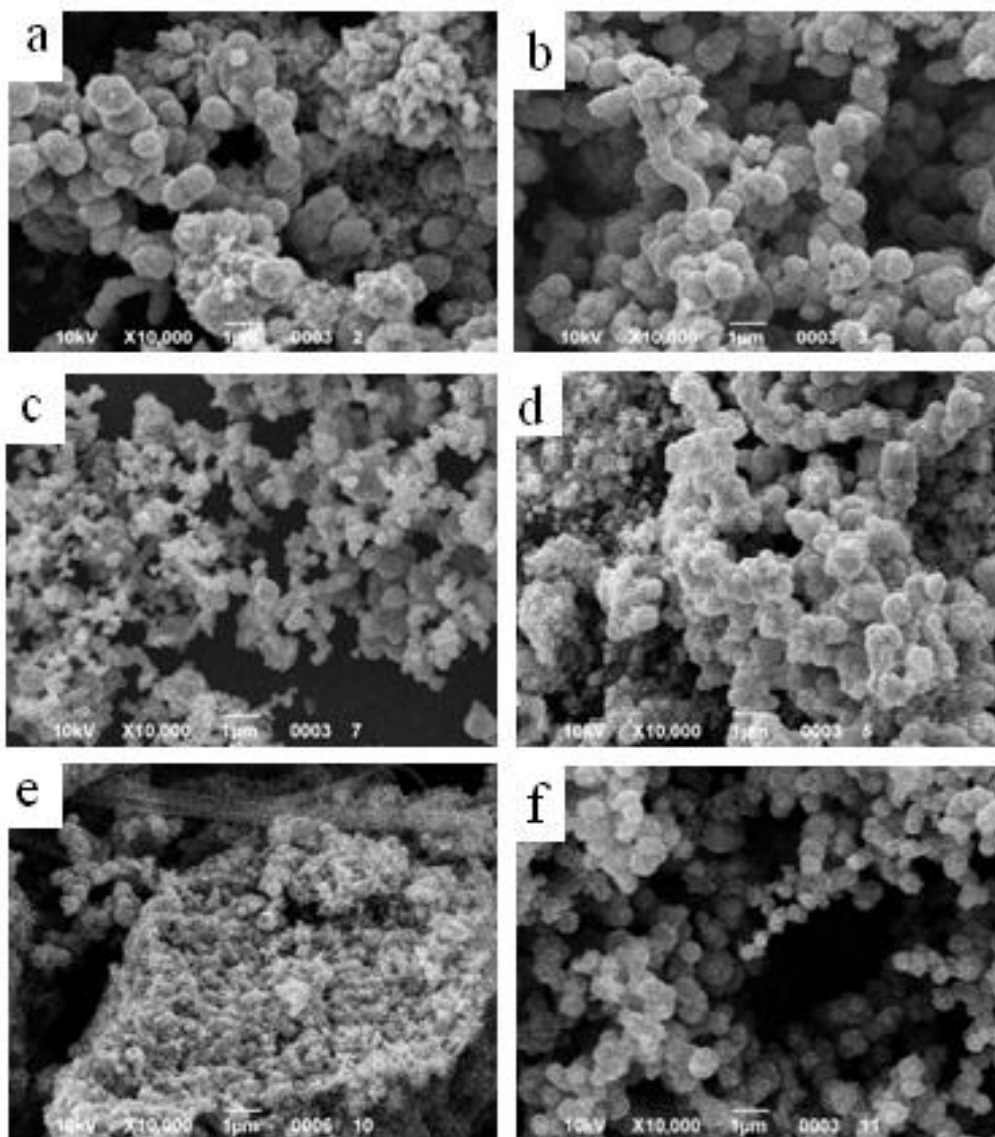


Рис. 4.22 Мікрофотографії частинок  $\text{CuS}$ , отриманих з нітратних розчинів: а – при рН 8 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:2; б – при рН 8 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:4; с – при рН 10 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:2, д – при рН 10 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:4; е – при рН 12 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:2; ф – при рН 12 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:4

Осадження кадмій сульфіді при рН 8 і співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:2 і 1:4 приводить до формування сферичних частинок діаметром 0,02–0,3 мкм. А при рН 10 і співвідношенні  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:2 формуються більші сферичні частинки, їх діаметр становить 0,1–0,5 мкм. Збільшення вмісту тіосечовини до співвідношення  $c_{\text{Cd}^{2+}}/c_{\text{TS}}$  1:4 забезпечує утворення як сферичних частинок

діаметром 0,1–0,6 мкм, так і сферичних агломератів з розміром до 1,2–1,5 мкм, що складаються з пластинок товщиною близько 50 нм. При рН 12 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:2 діаметр сферичних частинок становить 0,05–0,8 мкм. А при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:4 формуються великі сфери діаметром 1,5–2,5 мкм і сферичні частинки діаметром 0,05–1,3 мкм [207].

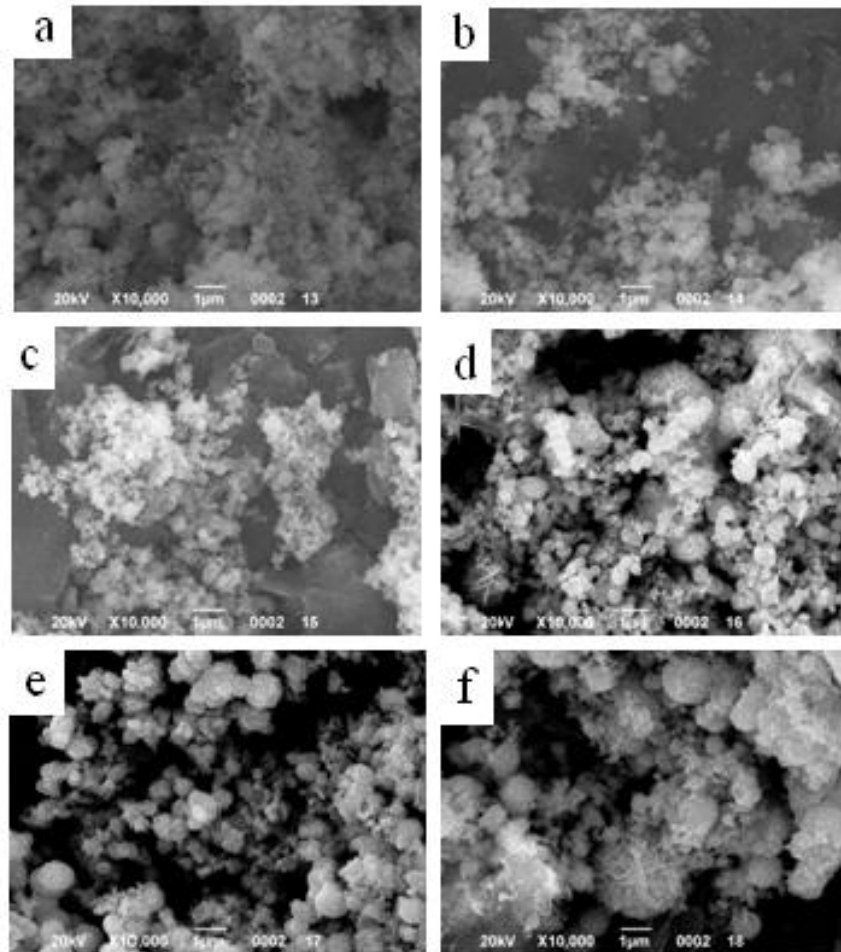


Рис. 4.23 Мікрофотографії частинок CdS, отриманих з нітратних розчинів: а – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:2; б – при рН 8 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:4; с – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:2, д – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:4; е – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:2; ф – при рН 12 і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{Tc}$  1:4

Таким чином, підвищення температури до 150 °С в умовах МХ активації приводить до формування частинок цинк, кадмій і купрум(II)

сульфідів сферичної форми з більш неоднорідними розмірами в порівнянні з синтезом при 100 °С.

#### **4.4 Вплив аніону солі металу на морфологічні властивості цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів в умовах мікрохвильової активації**

У випадку осадження частинок ZnS з сульфатних розчинів при рН 8 і 10 формуються шаруваті структури (рис. 4.24а, 4.24b), при рН 12 – дрібні безформні частинки (рис. 4.24с). Для ZnS, осадженого з хлоридних розчинів при рН 8 характерне утворення великих агломератів розміром 0,2–1 мкм (рис. 4.24d). При рН 10 утворюється аморфний осад, а якщо значення рН досягало 12 – пластини розміром до декількох мікрометрів зі сферичними агломератами (рис. 4.24е, 4.24f) [205].

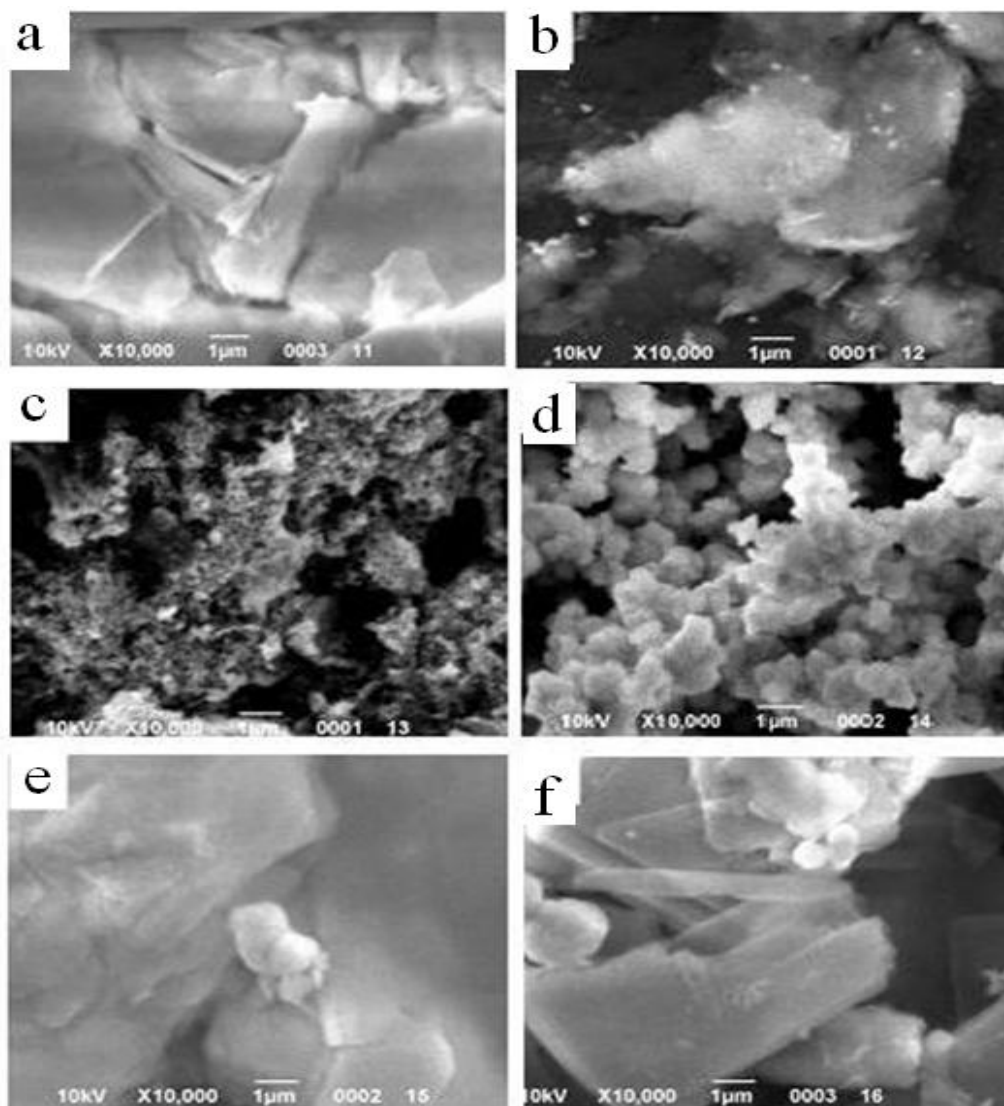


Рис. 4.24 Мікрофотографії частинок ZnS, отриманих з: а – розчину  $ZnSO_4$  при рН 8; б – розчину  $ZnSO_4$  при рН 10; с – розчину  $ZnSO_4$  при рН 12; д – розчину  $ZnCl_2$  при рН 8; е – розчину  $ZnCl_2$  при рН 10; ф – розчину  $ZnCl_2$  при рН 12

При осадженні купрум(II) сульфідом з розчину купрум(II) сульфату (рис. 4.25) при всіх вивчених значеннях рН і співвідношеннях концентрацій реагентів отримано нанорозмірні сферичні частинки і частинки сферичної форми діаметром 0,2–0,8 мкм. Варіювання рН і співвідношень концентрацій реагентів істотно не вплинуло на морфологію отриманих зразків купрум(II) сульфідом.

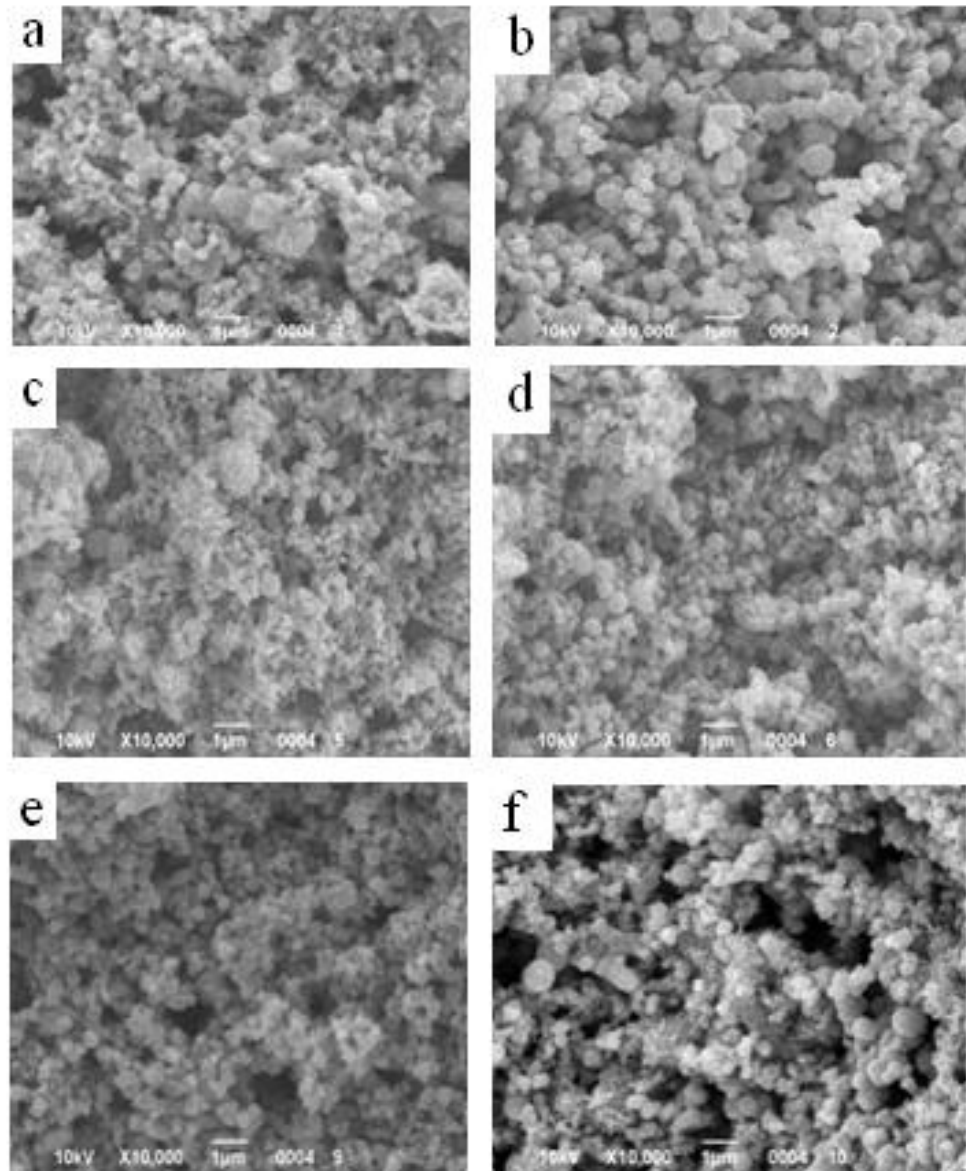


Рис. 4.25 Мікрофотографії частинок  $\text{CuS}$ , отриманих з сульфатних розчинів: а – при рН 8 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:1; б – при рН 8 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:4; с – при рН 10 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:1; д – при рН 10 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:4; е – при рН 12 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:1; ф – при рН 12 і співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:4

При осадженні купрум(II) сульфідіду з розчину купрум(II) хлориду (рис. 4.26) отримано дрібні безформні частинки при співвідношенні  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:1 і сферичні частинки при збільшенні вмісту тіосечовини до співвідношення  $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{ТС}}$  1:4. Діаметр частинок, осаджених при рН 10, становить 0,1–0,7 мкм, а частинок, осаджених при рН 12, – 0,05–0,4 мкм. Тобто більше впливає на

морфологію частинок купрум(II) сульфїду при осадженні з розчину купрум(II) хлориду співвідношення концентрацій реагентів, ніж рН осадження.

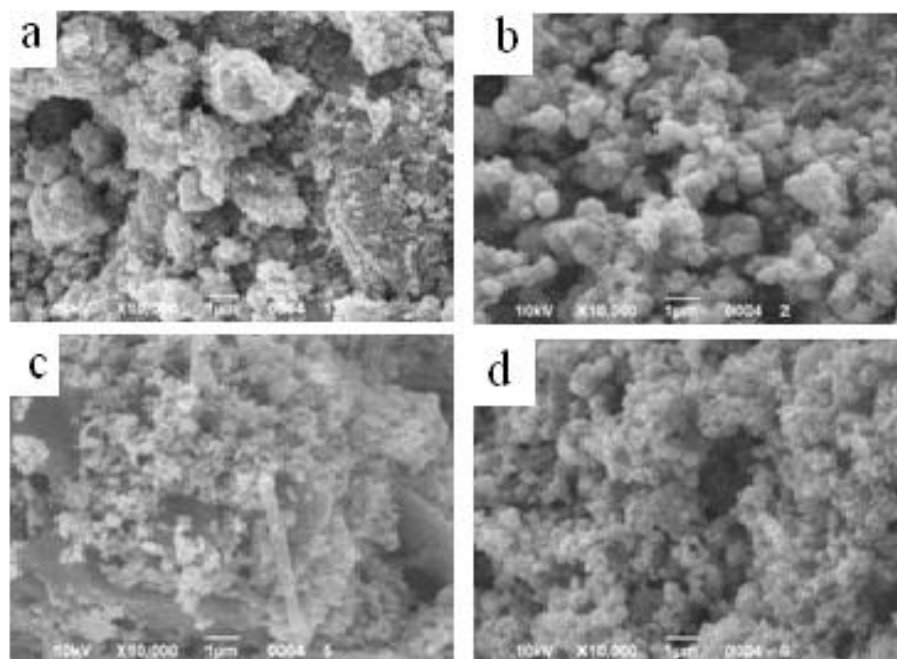


Рис. 4.26 Мікрофотографії частинок CuS, отриманих з хлоридних розчинів: а – при рН 10 і співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1; б – при рН 10 співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4; с – при рН 12 співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:1, д – при рН 12 співвідношенні  $c_{Cu^{2+}}/c_{TC}$  1:4

При осадженні з розчину кадмій сульфату (рис. 4.27) при рН 8, температурі осадження 100 °С і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 спостерігається формування сферичних частинок, розмір яких варіюється в межах 0,1–0,8 мкм з невеликою кількістю сферичних агломератів з розміром близько 3 мкм, що складаються з пластинок товщиною 30–50 нм. При збільшенні рН осадження істотної зміни у формі і розмірах частинок не спостерігається. При зміні співвідношення реагентів до  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:4 утворюються більш однорідні сферичні частинки з середнім діаметром 0,4 мкм (дисперсія – 0,04 мкм<sup>2</sup>) (рис.4.28). При підвищенні температури осадження до 150 °С і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 формуються частинки у вигляді пластинок, довжина і ширина яких лежить в межах 0,5–1,0 мкм, а товщина – 30–50 нм.

Збільшення вмісту тіосечовини до  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:4 приводить до формування сферичних частинок з розмірами 0,3–1,2 мкм.

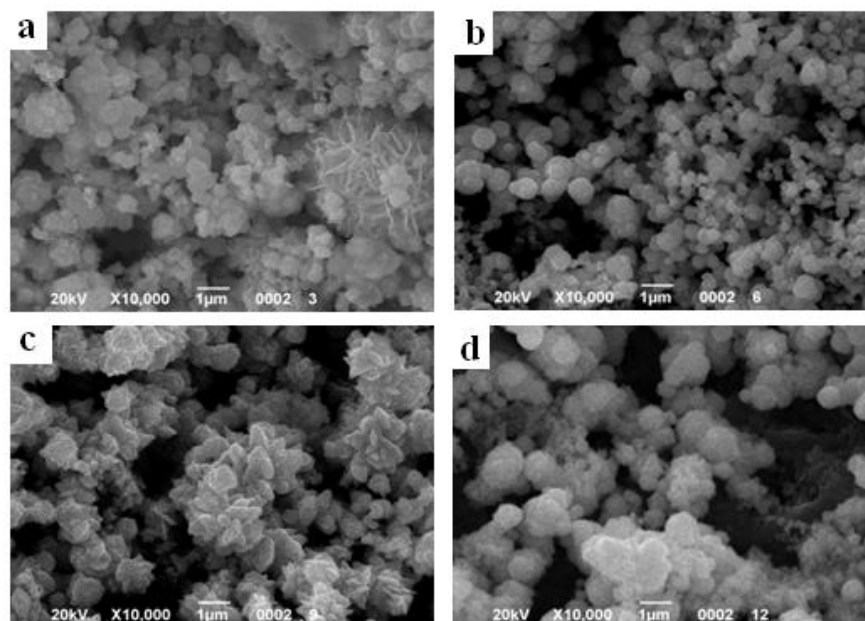


Рис. 4.27 Мікрофотографії порошків CdS, синтезованих при МХ нагріванні з 0,1 М розчину CdSO<sub>4</sub> при 100 °С (а) і з чотириразовим надлишком ТС (b) і при 150 °С (c) і з чотириразовим надлишком ТС (d)

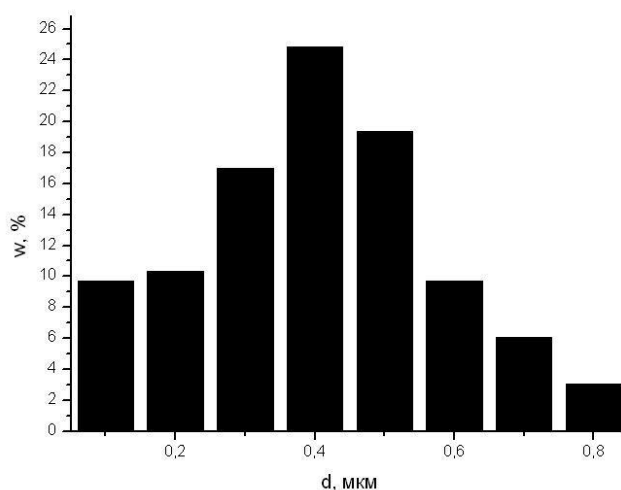


Рис. 4.28 Діаграма розподілу за розмірами частинок CdS, синтезованих при МХ нагріванні з 0,1 М розчину CdSO<sub>4</sub> при 100 °С і з чотириразовим надлишком ТС

При осадженні з розчину кадмій хлориду (рис. 4.29) при рН 8, температурі осадження 150 °С і співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 спостерігається формування дрібних сферичних частинок, розмір яких варіюється в межах 0,05–0,5 мкм. При збільшенні рН осадження без зміни співвідношення реагентів істотної зміни у формі і розмірах частинок не спостерігається. При зміні співвідношення реагентів до  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:4 при рН 8 поряд зі сферичними частинками з розмірами 0,1–0,8 мкм утворюються частинки у вигляді тонких паличок з довжиною близько 1 мкм і товщиною близько 50 нм. При підвищенні рН осадження до 10 також утворюються частинки сферичної форми з діаметром 0,1–0,8 мкм, але утворення частинок у вигляді паличок не спостерігається. При подальшому підвищенні рН осадження до 12 формуються частинки двох видів: сферичні частинки, розмір яких варіюється в межах 0,3–1,5 мкм, і сферичні агломерати з розміром близько 3,5 мкм, які складаються з пластинок товщиною 30–50 нм.

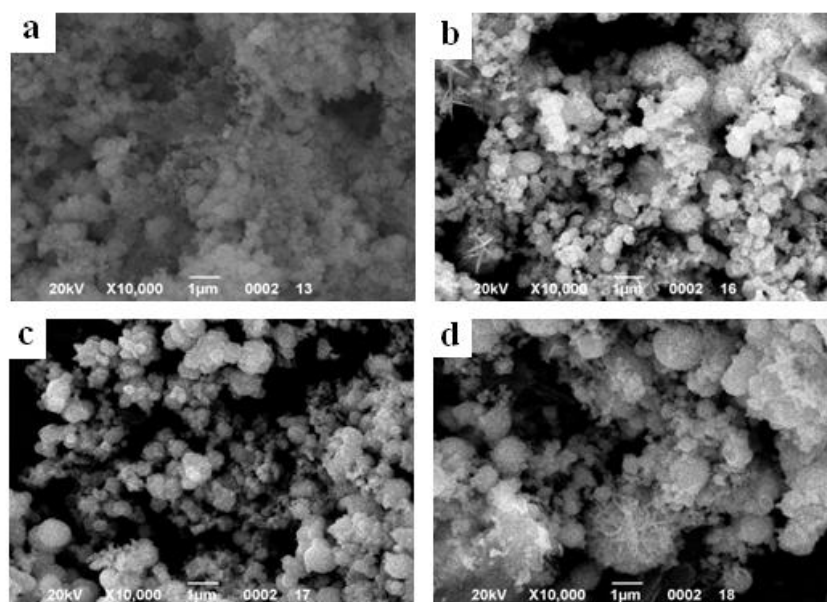


Рис. 4.29 Мікрофотографії порошоків CdS, синтезованих при МХ нагріванні з 0,1 М розчину CdCl<sub>2</sub> при 150°С і рН 8 (а) та з чотириразовим надлишком ТС при рН 8 (b), при рН 10 (c) і рН 12 (d)

## Висновки з розділу 4

1. Застосування мікрохвильової активації при осадженні з водних розчинів частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів дозволяє отримувати речовини з високими виходами і в ряді випадків сприяє отриманню чистих продуктів.

2. В умовах мікрохвильової активації синтезу частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів можна отримати частинки, які принципово відрізняються за морфологією:

- при осадженні кадмій сульфідів з нітратних розчинів при рН 8, температурі 100 °С і стехіометричному співвідношенні концентрацій реагентів утворюються великі сферичні агломерати діаметром до декількох мікрометрів, сформовані пластинами завтовшки 50–80 нм;
- при осадженні цинк сульфідів з нітратних розчинів при рН 8, температурі 150 °С і чотириразовому надлишку тіосечовини утворюються багатокутні пластини з лінійними розмірами 1–3 мкм;
- при осадженні цинк сульфідів з нітратних розчинів при рН 12, температурі 150 °С і стехіометричному співвідношенні концентрацій реагентів утворюються голки довжиною 0,5–1,5 мкм і діаметром близько 50 нм.

3. Варіювання рН і температури осадження, співвідношення концентрацій, а також аніона солі металу призводить до істотної зміни морфології частинок осадів, що проявляється як в їх формі, так і в розмірі.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в [205, 207, 209, 210, 216].

## **РОЗДІЛ 5**

### **СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЧАСТИНОК ЦИНК, КАДМІЙ І КУПРУМ(II) СУЛЬФІДІВ**

Як зазначено в розділі 1, сорбційні властивості сорбентів, у тому числі сульфідів, залежать від способу їх отримання, оскільки він впливає на фазовий склад, чистоту, морфологічні характеристики отриманих зразків, значення їх питомої площі поверхні,  $pH_{ТНЗ}$  тощо, тому цікавим представляється вивчення сорбційних властивостей зразків сульфідів, одержаних у різних умовах.

Важливими характеристиками сорбенту є ступінь вилучення сорбату в залежності від  $pH$  розчину та сорбційна ємність. Ступінь вилучення показує, наскільки повно здатен сорбент вилучати сорбат з розчину за даних умов. Сорбційна ємність є одним з визначальних параметрів сорбенту при розробці методів концентрування металів, для її визначення використовують ізотерми сорбції, які описуються за допомогою рівняння Ленгмюра.

#### **5.1 Вибір частинок для дослідження сорбційних властивостей**

Для вивчення сорбційних властивостей і їх залежності від умов отримання сорбенту обрані по два зразки цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, які одержані за різних умов і відрізняються морфологією частинок (рис. 5.1) та значеннями питомої площі поверхні (табл. 5.1).

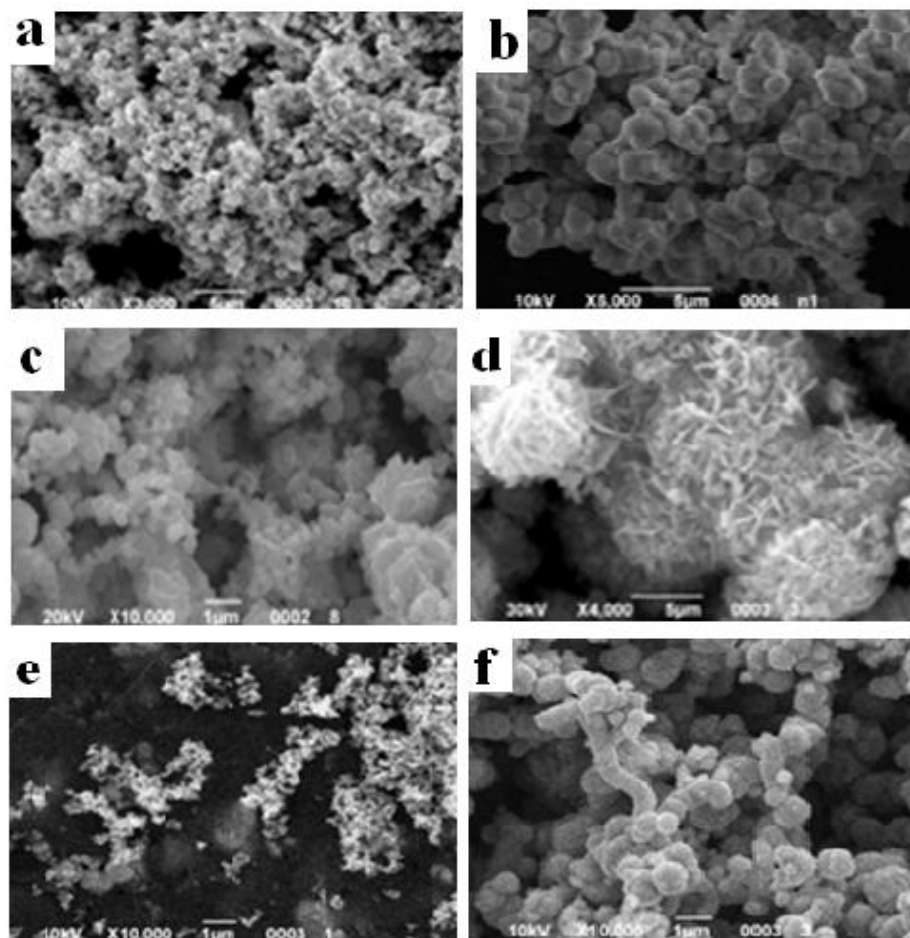


Рис. 5.1 Мікрофотографії зразків сульфідів, обраних для сорбційних досліджень: a – ZnS-1; b – ZnS-2; c – CdS-1; d – CdS-2; e – CuS-1; f – CuS-2

Таблиця 5.1

Умови отримання і характеристики частинок цинк, кадмій і кобальту(II) сульфідів, обраних для вивчення сорбційних властивостей

Сорбент	Активація	$c_{Me^{2+}}/c_{TC}$	pH	Основна фаза	$S_{пит}, м^2 \cdot г^{-1}$
ZnS-1	термічна	1:1	10	сфалерит	1,3
ZnS-2	термічна	1:4	12	сфалерит	30
CdS-1	термічна	1:1	8	хоуліт	4,2
CdS-2	МХ	1:1	8	хоуліт	8,5
CuS-1	термічна	1:1	8	ковеліт	4,5
CuS-2	термічна	1:4	12	ковеліт	12

## 5.2 Вплив рН розчину на ступінь вилучення металів частинками цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів

На рис. 5.2 представлено залежність ступеня вилучення іонів металів від рН з модельного розчину цинк сульфідом. Для тривалентних катіонів в цілому спостерігається схожа динаміка сорбції: іони церію та європію вилучаються на 98% в діапазоні рН від 4 до 9; іони Fe(III) починають сорбуватися при рН 3, і ступінь їх вилучення зростає з ростом рН, досягаючи максимального значення 98% при рН 6; іони алюмінію також починають сорбуватися при рН 3, і ступінь їх вилучення зростає з ростом рН, досягаючи максимального значення 98% при рН 4. Дещо інший характер спостерігається для двовалентних катіонів. Іони Cd(II) і Cu(II) повністю вилучаються в усьому вивченому діапазоні рН. Для іонів Sr(II), Co(II), Mn(II) спостерігається поступове збільшення ступеня вилучення з ростом рН розчинів. Максимальний ступінь вилучення для даних катіонів спостерігається при рН 9 і становить для Sr(II), Co(II), Mn(II) 60%, 97%, 95% відповідно [218].

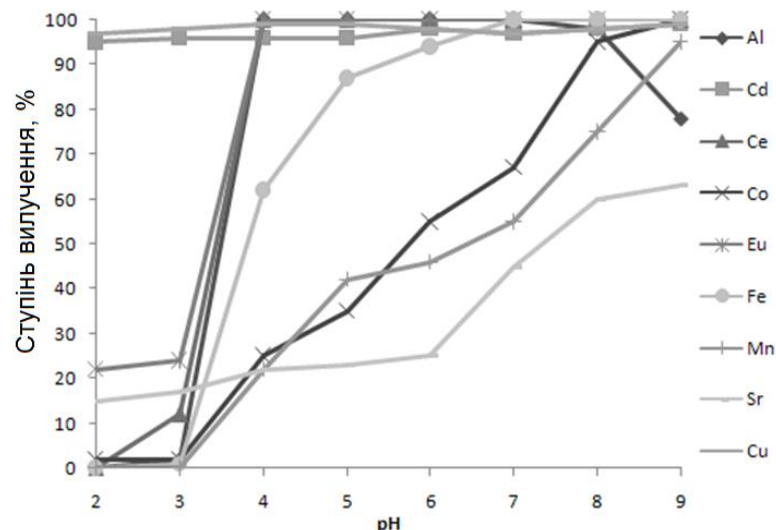


Рис. 5.2 Залежність ступеня вилучення іонів Al(III), Ce(III), Fe(III), Eu(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Sr(II) від рН розчину частинками ZnS

На рис. 5.3 представлено залежності ступеня вилучення іонів металів з модельних розчинів купрум(II) сульфідом. Eu(III) і Fe(III) сорбуються з розчинів зі ступенем вилучення вище 90% в діапазоні рН 5–9, а Cd(II) і Ce(III) – при рН 6–9 і 7–9 відповідно. Сорбція іонів алюмінію досягає максимального значення 95% при рН 7. Ступінь вилучення іонів Sr(II), Zn(II), Co(II) і Mn(II) поступово збільшується з ростом рН розчинів і при рН 9 досягає максимальних значень 45%, 97%, 98 і 80% відповідно [219, 213].

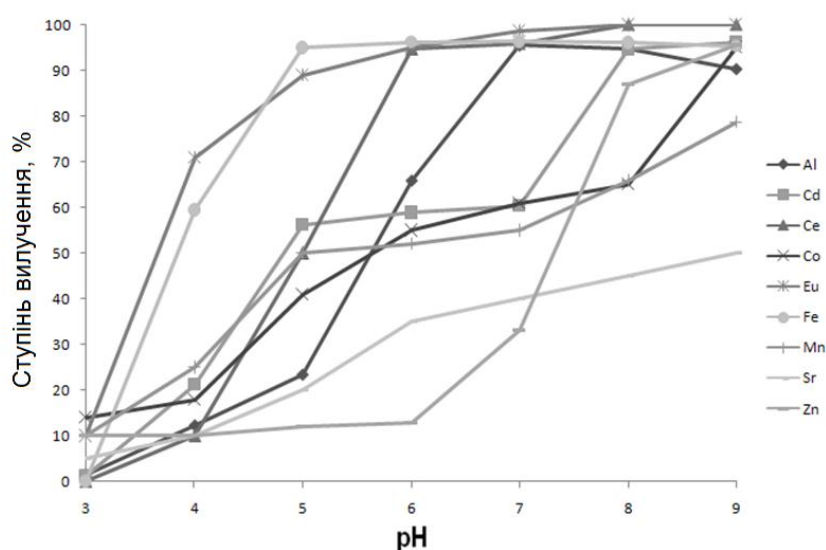


Рис. 5.3 Залежність ступеня вилучення іонів Al(III), Ce(III), Fe(III), Eu(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Sr(II) від рН розчину частинками CuS

На рис. 5.4 представлено залежності ступеня вилучення іонів металів з модельних розчинів кадмій сульфідом. Cu(II) і Eu(III) вилучаються на 95–100% в усьому діапазоні вивчених рН (2–9). Максимальний ступінь вилучення Co(II), Mn(II) і Sr(II) досягається тільки при рН 9 і становить 100, 100 і 75% відповідно. Максимальний ступінь вилучення Ce(III) і Fe(III) лежить в інтервалі рН від 4 до 9 і становить 90–100%, а для Al(III) – в інтервалі рН 7–8 і становить 100% [210].

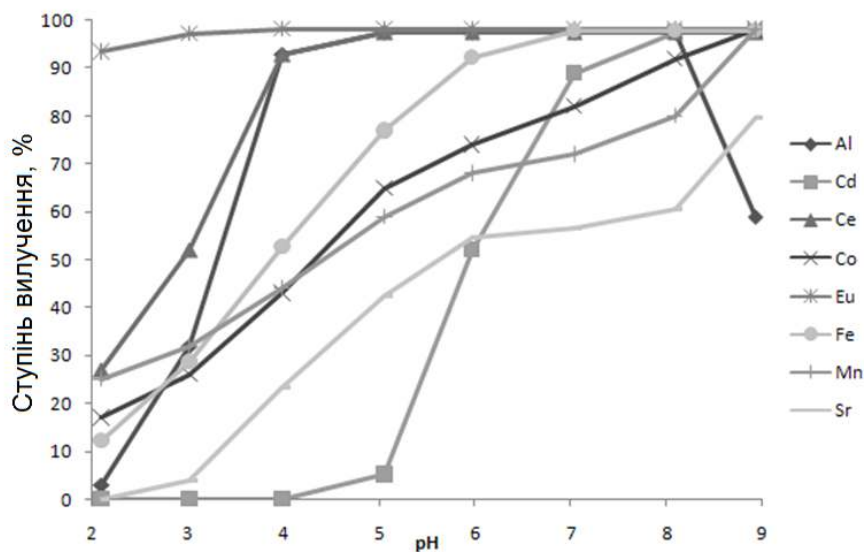


Рис. 5.4 Залежність ступеня вилучення іонів Al(III), Ce(III), Fe(III), Eu(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Sr(II) від рН розчину частинками CdS

Для іонів алюмінію спостерігається зниження ступеня вилучення при рН вище 8 на всіх вивчених сульфідах, що пов'язано з утворенням розчинних комплексів в лужному середовищі [217]. Слід зазначити, що значення ступеня вилучення вивчених іонів практично не залежить від концентрації фонових електролітів (натрій хлорид, калій хлорид та кальцій нітрат) у межах від 0,001 до 1 М.

Важливим аспектом використання сорбенту є його стабільність при сорбції. На рис. 5.5, 5.6 і 5.7 представлено залежності концентрації іонів Zn(II), Cu(II) і Cd(II) від рН після сорбції цинк, купрум(II) і кадмій сульфідами відповідно. По мірі зростання рН концентрація іонів Zn(II), Cu(II) і Cd(II) знижується, досягаючи мінімуму при рН вище 5, 7 і 7 відповідно. При рН 5 концентрація іонів Zn(II), Cu(II) і Cd(II) становить 3, 2 і 2 мг·дм<sup>-3</sup>, що відповідає розчиненню менш ніж 0,22, 0,15 і 0,13% сорбенту.

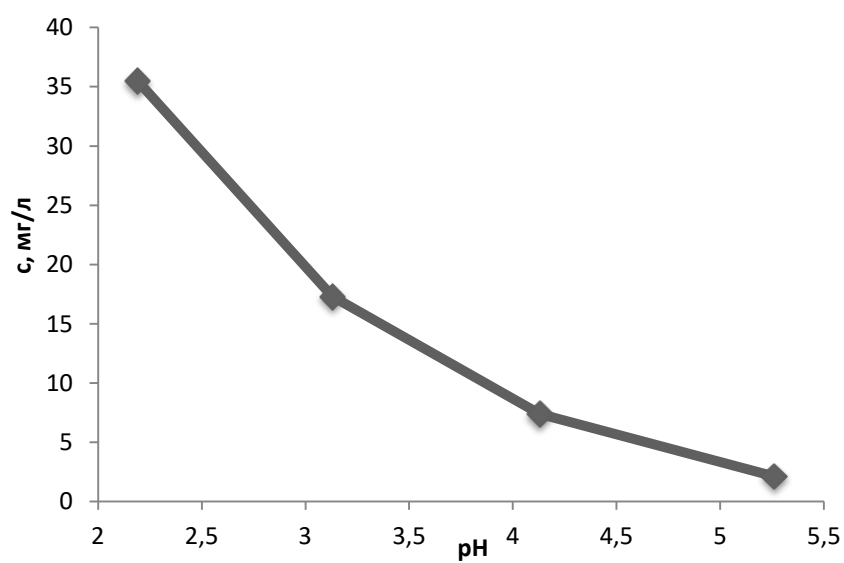


Рис. 5.5 Зміна концентрації Zn(II) в розчині після сорбції в залежності від рН

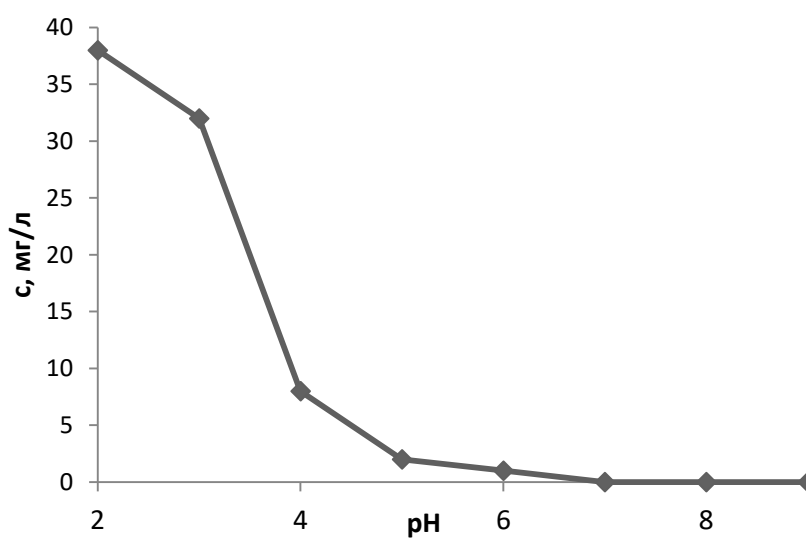


Рис. 5.6 Зміна концентрації Cu(II) в розчині після сорбції в залежності від рН

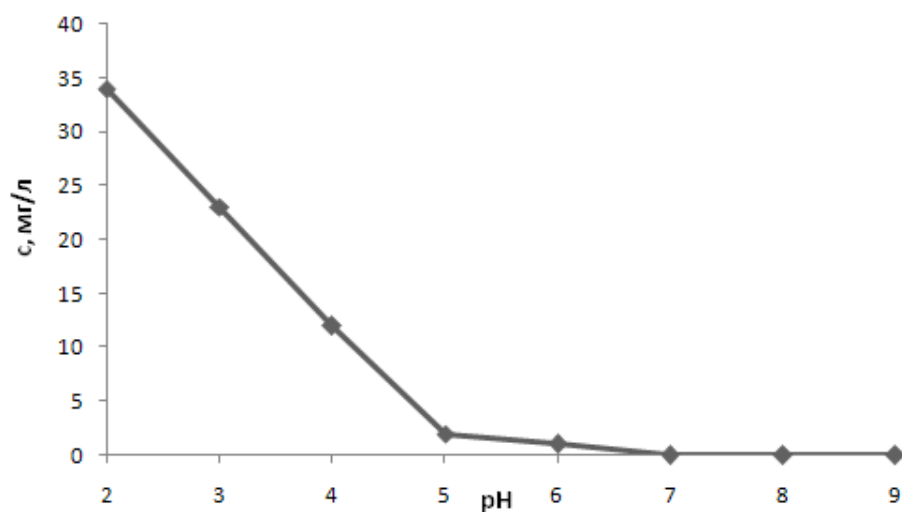


Рис. 5.7 Зміна концентрації Cd(II) в розчині після сорбції в залежності від рН

Таким чином, частинки цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів є стабільними при рН вище 5. Ступінь вилучення іонів Eu(III) на кадмій сульфіді й іонів Cu(II) і Cd(II) на цинк сульфіді перевищує 95% в діапазоні рН від 2 до 9. Ступінь вилучення іонів більшості металів зростає з підвищенням рН.

### 5.3 Ізотерми сорбції іонів кобальту, європію і церію

В якості подальших об'єктів дослідження були обрані іони Eu(III), Ce(III) і Co(II), тобто тих елементів, у яких є такі радіонукліди, які зустрічаються в практиці радіаційного контролю і мають досить великий період напіврозпаду. До них відносяться  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ . Крім того, європій становить інтерес для вивчення як менш шкідливий аналог америцію.

Як видно, ізотерми сорбції іонів церію, європію та кобальту на купрум(II) сульфіді належать до L-типу (рис. 5.8–5.14), характерному для мікропористих твердих тіл з відносно малою часткою зовнішньої поверхні.

Модель Ленгмюра добре описує адсорбцію для іонів європію, церію і кобальту.

Отримані значення максимальної ємності сорбенту  $A_{\max}$ , константи  $K_L$  ізотерми адсорбції Ленгмюра та коефіцієнта кореляції  $R^2$  для сорбції іонів церію, європію та кобальту на ZnS-1, CdS-1, CuS-1, ZnS-2, CdS-2, CuS-2 наведено в табл. 5.2. Сорбційна ємність купрум(II) сульфідру за європієм декілька перевищує значення сорбційної ємності цинк сульфідру, а сорбційна ємність купрум(II) сульфідру за кобальтом перевищує аналогічне значення для цинк сульфідру більш ніж в 4 рази. Це може бути пов'язано з меншою розчинністю, а, отже, з більшою стійкістю частинок купрум(II) сульфідру в порівнянні з частинками цинк сульфідру, а також меншим значенням  $pH_{\text{ТНЗ}}$  купрум(II) сульфідру. У той же час видно, що сорбція значною мірою залежить від умов отримання сорбентів, причому краще сорбують зразки з більш високим значенням питомої площі поверхні.

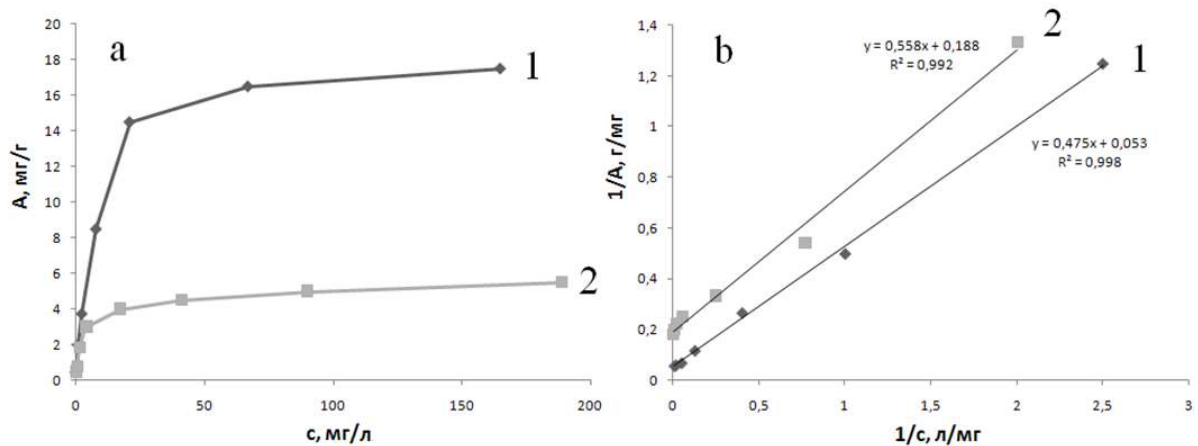


Рис. 5.8 Ізотерми сорбції Co(II) на ZnS-1 і ZnS-2 (a) і в лінійних координатах рівняння Ленгмюра (b)

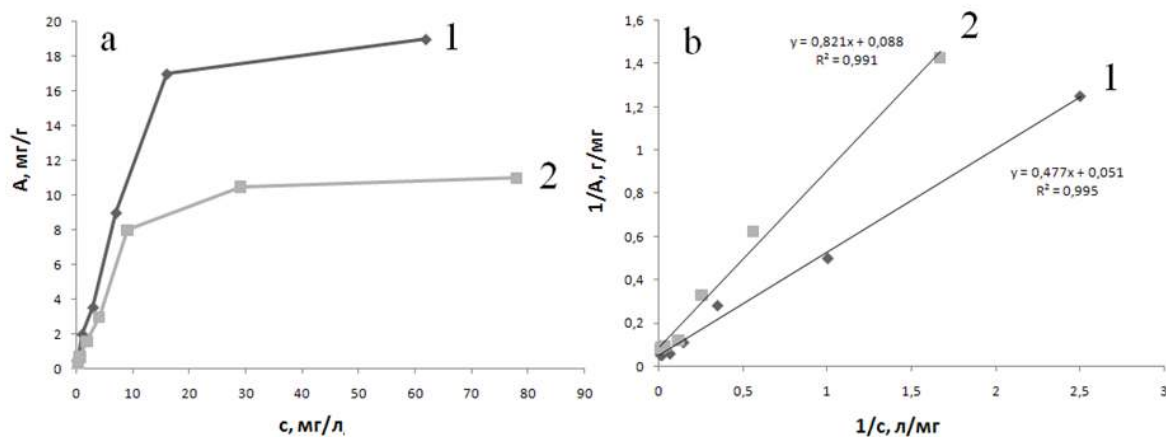


Рис. 5.9 Ізотерми сорбції Eu(II) на ZnS-1 і ZnS-2 (a) і в лінійних координатах рівняння Ленгмюра (b)

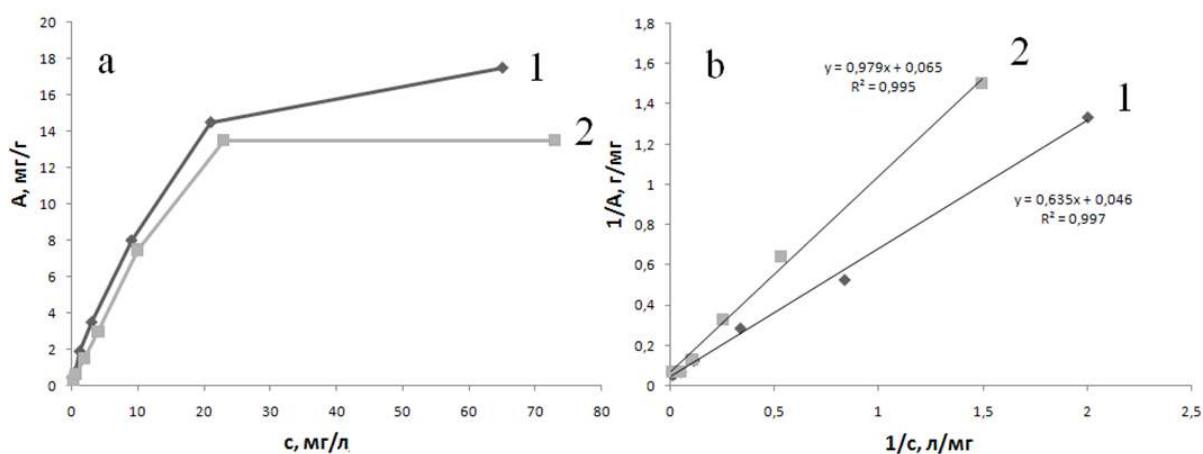


Рис. 5.10 Ізотерми сорбції Se(III) на ZnS-1 і ZnS-2 (a) і в лінійних координатах рівняння Ленгмюра (b)

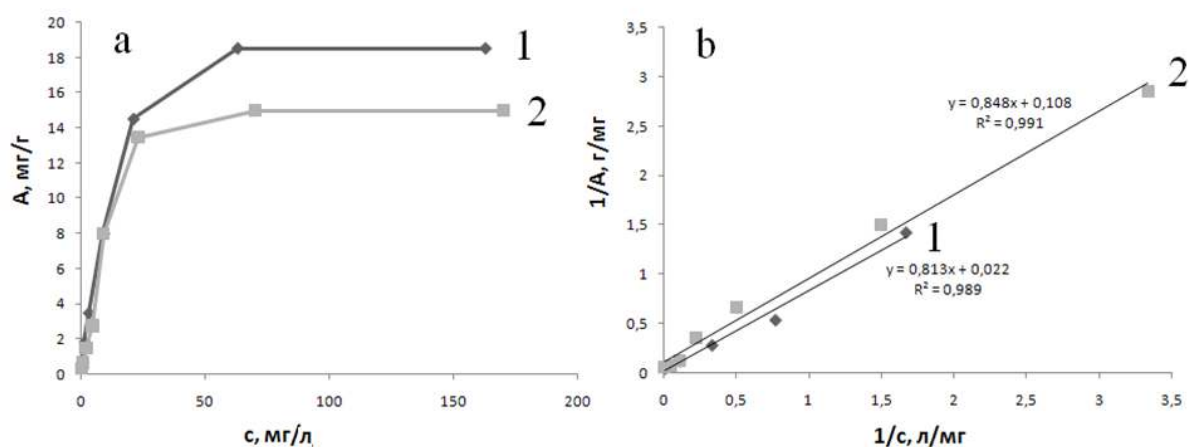


Рис. 5.11 Ізотерми сорбції Eu(II) на CuS-1 і CuS-2 (а) і в лінійних координатах рівняння Ленгмюра (b)

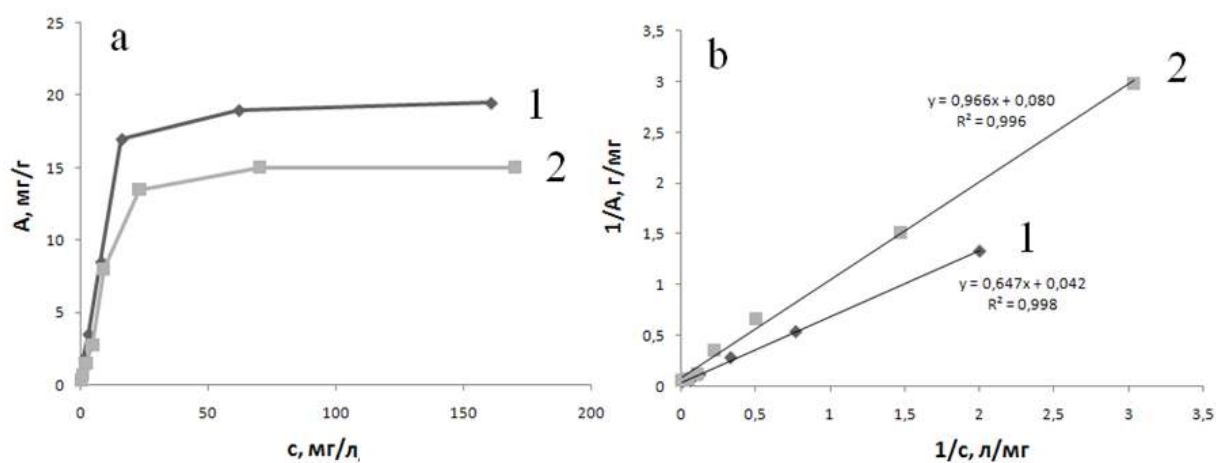


Рис. 5.12 Ізотерми сорбції Co(II) на CuS-1 і CuS-2 (а) і в лінійних координатах рівняння Ленгмюра (b)

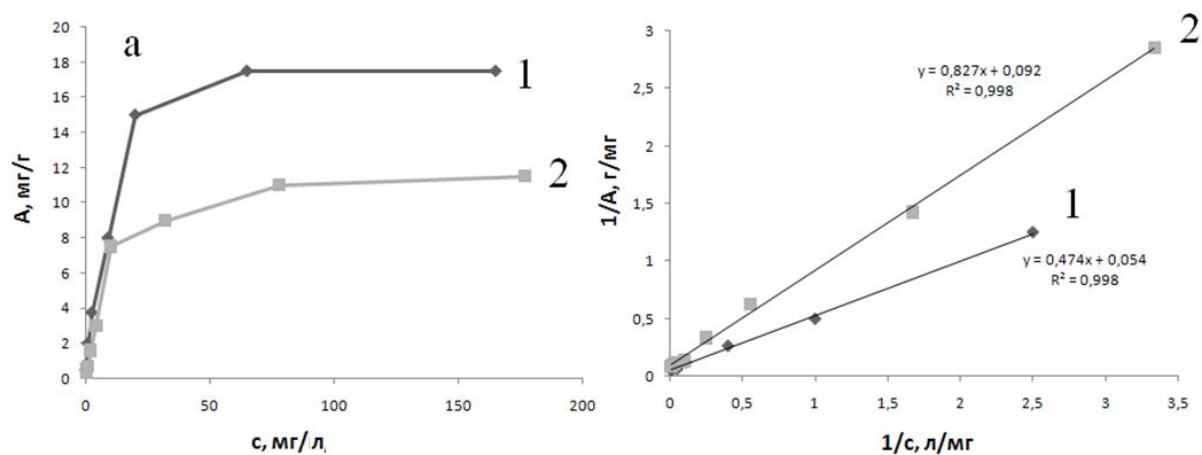


Рис. 5.13 Ізотерми сорбції Se(III) на CuS-1 і CuS-2 (a) і в лінійних координатах рівняння Ленгмюра (b)

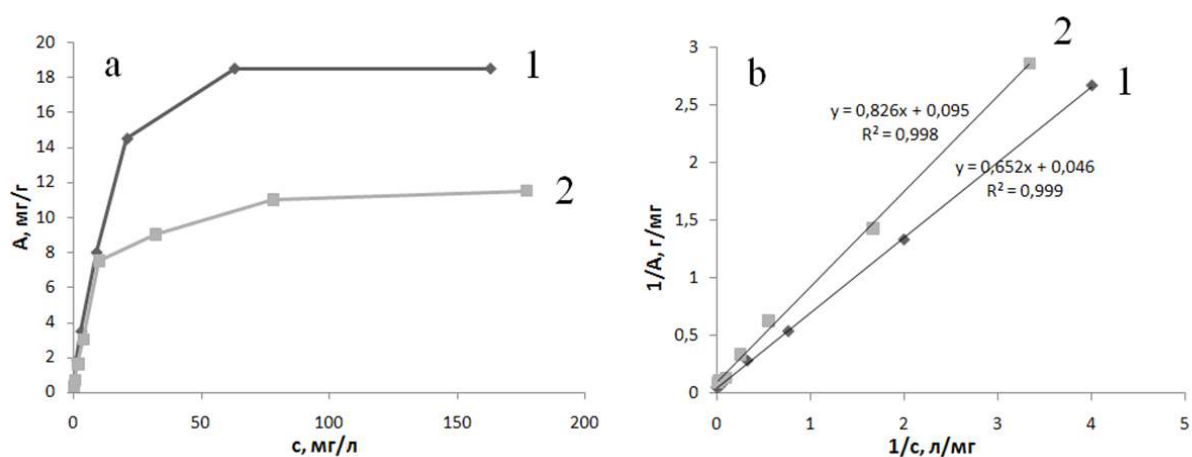


Рис. 5.14 Ізотерми сорбції Co(II) на CdS-1 і CdS-2 (a) і в лінійних координатах рівняння Ленгмюра (b)

Таблиця 5.2

Параметри рівняння Ленгмюра ( $A_m$  – сорбційна ємність,  $K_L$  – адсорбційний коефіцієнт) для сорбції Ce(III), Co(II), Eu(III) на ZnS-1, CdS-1, CuS-1, ZnS-2, CdS-2 і CuS-2

Me	Сорбент	$A_m, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1},$ $p=0,95$	$K_L, \text{л} \cdot \text{мг}^{-1}$	$R^2, \%$
Ce	ZnS-1	15,5±0,5	0,087	98,2
Eu		5,6±0,4	0,055	97,5
Co		11,2±1,2	0,036	98,2
Ce	CuS-1	10,1±1,1	0,176	99,2
Eu		13,7±0,7	0,104	99,1
Co		14,2±2,1	0,094	97,2
Co	CdS-1	15,0±1,4	0,066	99,9
Ce	ZnS-2	21,4±2,1	0,067	98,3
Eu		19,3±0,4	0,065	96,9
Co		18,9±0,9	0,032	91,7
Ce	CuS-2	18,2±0,8	0,115	99,0
Eu		18,3±1,1	0,094	98,9
Co		23,7±2,0	0,065	99,3
Co	CdS-2	21,3±2,2	0,072	99,8

Із даних за сорбційною ємністю, наведених в табл. 5.2, видно, що морфологічні властивості сорбентів ZnS, CdS і CuS, отриманих за різних умов, впливають на сорбцію іонів металів з водних розчинів, а, змінюючи

умови синтезу частинок сорбенту, можна збільшити сорбційну ємність приблизно в півтора рази [220, 209].

#### **5.4 Механізм сорбції іонів кадмію на частинках купрум(II) сульфіді**

Кадмій є високотоксичним елементом, що забруднює стічні води, тому актуальним є дослідження механізму його вилучення з водних розчинів. Раніше механізм сорбції іонів кадмію на купрум(II) сульфіді не вивчався, однак, як було зазначено в літературному огляді, є ряд робіт, в яких запропоновано механізм сорбції іонів металів на сульфідних сорбентах [153–155], який передбачає, що процес входження іона металу відбувається відповідно до реакцій (1.8) – (1.10).

На величину адсорбції іонів металів впливають початковий вміст сорбату, рН і температура розчину. Вивчення температурної залежності адсорбційних властивостей матеріалів особливо важливо, тому що з ростом температури зростає розчинність сорбенту і змінюється стійкість поверхневих комплексів [221, 222]. В роботі [223] показано, що з ростом температури адсорбція іонів кадмію падає. Також слід зазначити, що температура впливає як на електроповерхневі властивості сорбенту, так і на склад поверхневих комплексів. Сорбція з розчинів на межі розділу «тверда поверхня / розчин електроліту» залежить і від граничних електричних характеристик поверхні. Так, негативний заряд поверхні сприяє сорбції катіонів, а позитивний – аніонів. Електроповерхневі властивості можна оцінити, вивчаючи зміну густини поверхневого заряду зі зміною рН і температури [224].

Графіки залежності різниці надлишку поверхневого вмісту протонів і гідроксид-іонів (рис. 5.15), отримані титруванням за методом Паркса [125], показують залежність поверхневих властивостей купрум(II) сульфіді від температури. Видно, що  $pH_{ТНЗ}$  падає з підвищенням температури і становить 6,9, 6,5 і 5,7 при 15, 25 і 35 °С відповідно. Подібний температурний ефект

зменшення  $pH_{ТНЗ}$  зі збільшенням температури розчину спостерігався в системі  $Al_2O_3-H_2O$  [221] і, на думку авторів, обумовлений десорбцією протонів при збільшенні температури.

Відомо, що розчинність сульфідів металів збільшується з ростом температури і зменшенням  $pH$ , тому при інтерпретації даних стосовно зсуву  $pH_{ТНЗ}$  слід також враховувати, що зростання температури викликає підвищення розчинності досліджуваного зразка з утворенням на його поверхні гідратованих сполук.

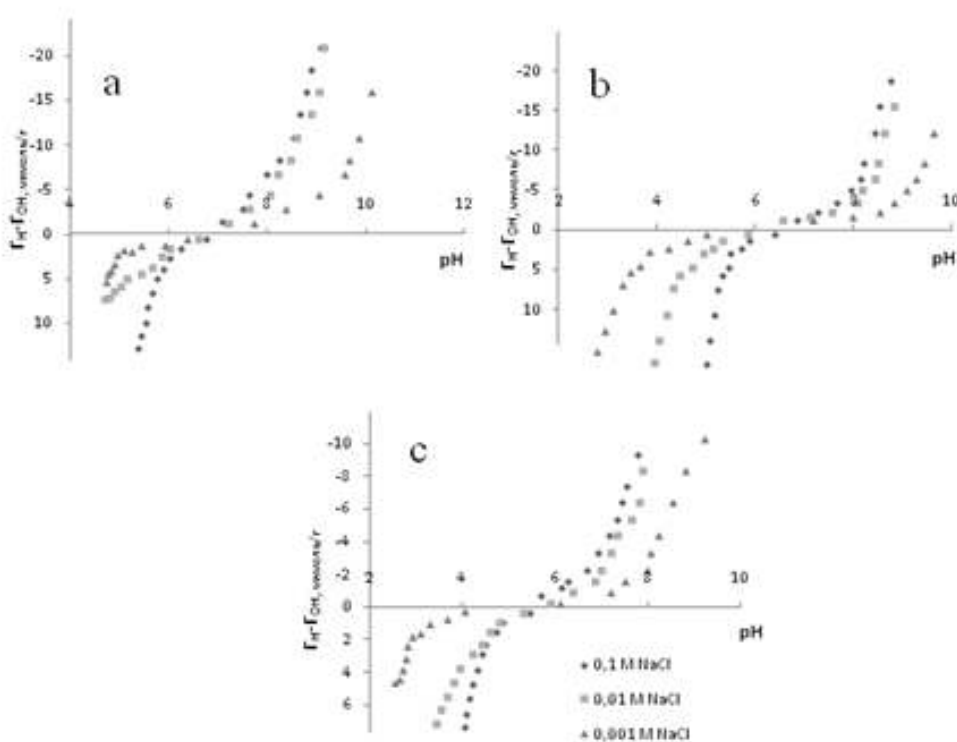


Рис. 5.15 Графіки залежності густини поверхневого заряду для  $CuS$  при  $15\text{ }^{\circ}C$  (a),  $25\text{ }^{\circ}C$  (b),  $35\text{ }^{\circ}C$  (c)

У вивченому діапазоні  $pH$  від 5 до 7 кадмій знаходиться переважно у формі  $Cd^{2+}$  [217]. Ступінь вилучення  $Cd^{2+}$  купрум(II) сульфідом зростає зі збільшенням  $pH$  і перевищує 50% при значеннях  $pH$  вище 5 (рис. 5.16a).

У даній роботі сорбція іонів  $Cd^{2+}$  з водних розчинів на купрум(II) сульфіді вивчена в залежності від  $pH$ , температури і концентрації сорбату [225]. Отримані ізотерми сорбції (рис. 5.16b–5.16d) демонструють, що

сорбція  $\text{Cd}^{2+}$  зменшується з ростом температури. Зсув  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  в більш кислу область зі збільшенням температури супроводжується зміною густини заряду на поверхні, що призводить до зміни електростатичної складової вільної енергії сорбції кадмію поверхнею купрум(II) сульфідом і, відповідно, величини сорбції. Крім того, сорбція іонів  $\text{Cd}^{2+}$  зростає зі збільшенням початкової величини рН водного розчину.

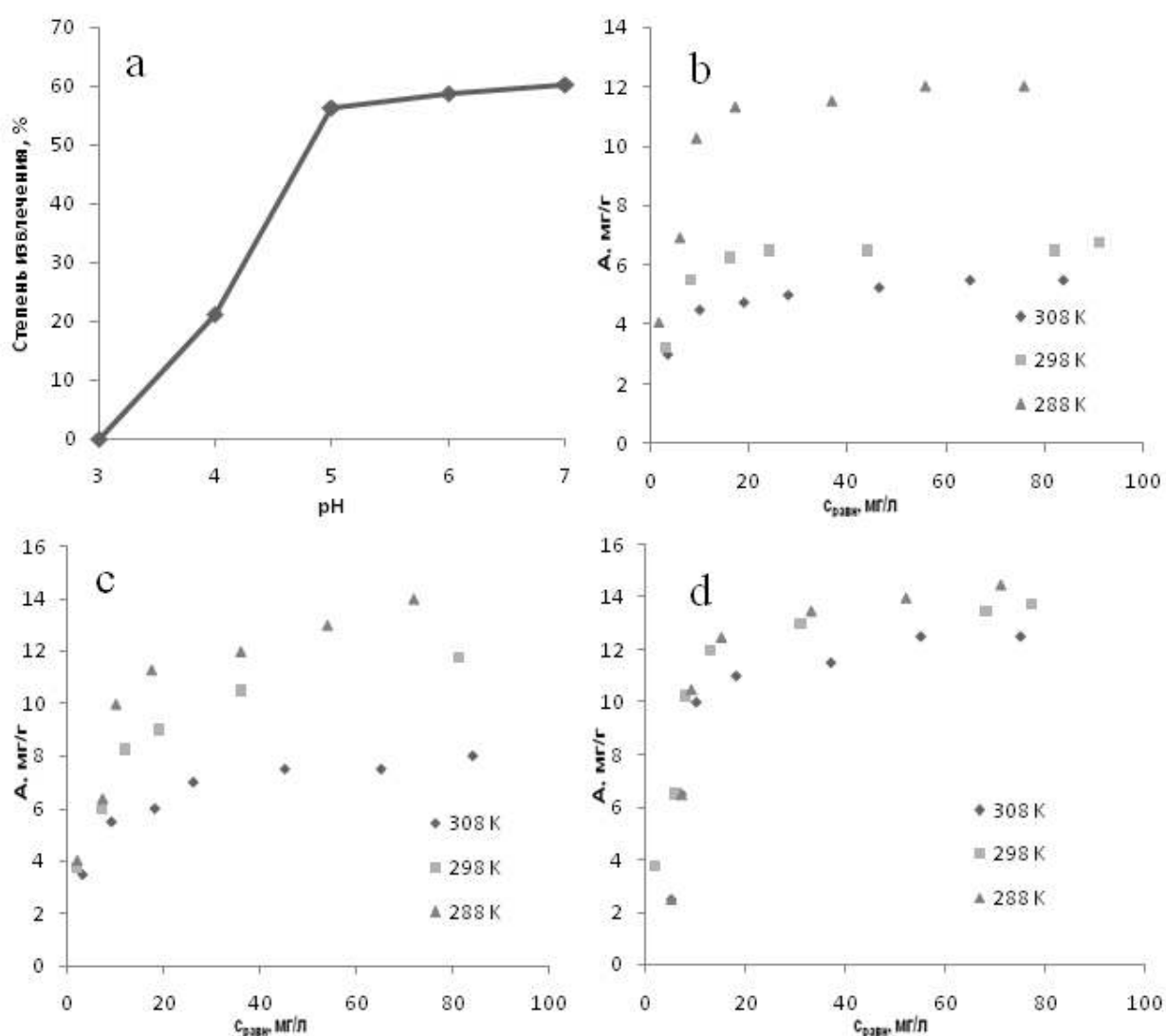


Рис. 5.16 Залежність ступеня вилучення  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{CuS}$  від рН при 25 °С (а) і ізотерми сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{CuS}$  при рН 5 (b), 6 (c), 7(d)

Кількість Cu(II), що перейшла у водну фазу під час сорбції іонів Cd<sup>2+</sup>, зростає з підвищенням температури і не залежить від кількості сорбованих іонів кадмію (табл. 5.2).

За відсутністю кореляції кількостей сорбованих іонів кадмію і Cu(II), які перейшли у водну фазу, можна стверджувати, що механізм заміщення іоном сорбату іона сорбенту за реакцією (1.8) в нашому випадку є некоректним. Те ж підтверджується кількістю сульфід-іонів у розчині після проведення сорбції, яка збігається з кількістю Cu(II).

Таким чином, Cu(II) і сульфід-іони, присутні в розчині після сорбції, з'являються в результаті розчинення сорбенту.

Таблиця 5.3

Кількість Cu(II) у водній фазі після сорбції Cd<sup>2+</sup> на CuS при рН 5

15 °С		25 °С		35 °С	
A, мг·г <sup>-1</sup>	c(Cu), мг·г <sup>-1</sup>	A, мг·г <sup>-1</sup>	c(Cu), мг·г <sup>-1</sup>	A, мг·г <sup>-1</sup>	c(Cu), мг·г <sup>-1</sup>
3,3	<0,01	2,9	0,2	2,7	0,5
5,0	<0,01	4,4	0,2	4,0	0,6
5,3	<0,01	4,7	0,2	4,2	0,6
5,5	<0,01	4,8	0,3	4,4	0,6
6,0	<0,01	5,3	0,3	4,6	0,7
6,5	<0,01	5,8	0,2	4,9	0,6
6,8	<0,01	6,0	0,2	5,3	0,6

Сорбцію іонів Cd<sup>2+</sup> супроводжує зміна рН розчину. Значення рН після проведення сорбції (рН<sub>eq</sub>) зменшується зі збільшенням сорбції іонів Cd<sup>2+</sup> (табл. 5.4). Це показує, що іони Н<sup>+</sup>, які раніше сорбувалися на твердій

речовині, обмінюються з іонами  $\text{Cd}^{2+}$  з водного розчину. Схоже зменшення рН з сорбцією  $\text{Cd}^{2+}$  спостерігалось в роботах [226–228], це свідчить про можливість протікання реакцій іонного обміну (1.9) і (1.10).

Таблиця 5.4

Значення рН після проведення сорбції ( $\text{pH}_{\text{eq}}$ )

рН 5		рН 6		рН 7	
$\text{pH}_{\text{eq}}$	A, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{pH}_{\text{eq}}$	A, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	$\text{pH}_{\text{eq}}$	A, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$
6,02	3,3	6,75	3,8	8,79	3,8
5,78	5,0	6,56	6,3	8,73	6,5
5,65	5,3	6,53	10,3	8,71	104
5,55	5,5	6,45	11,0	8,67	12,0
5,47	6,0	6,31	11,5	8,45	13,0
5,32	6,5	6,12	11,8	8,32	13,5
5,29	6,8	-	-	8,27	13,8

Розрахувавши відношення між числом протонів, вимитих з поверхні, і кількістю іонів сорбованого металу, можна визначити, за якою з цих реакцій відбувається іонний обмін. Така інформація може бути отримана з лінійної залежності  $\lg K_d$  від рН відповідно до рівняння, запропонованого Курбатовим та співавторами [222]:

$$\lg K_d = n\text{pH} + C, \quad (5.1)$$

де  $K_d$  – коефіцієнт розподілу і  $n$  – кутовий коефіцієнт нахилу, який вказує на стехіометрію реакції обміну  $\text{H}^+/\text{M}^{2+}$ . Залежності  $\lg K_d$  від рН для сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  при 25 °С наведено на рис. 5.17.

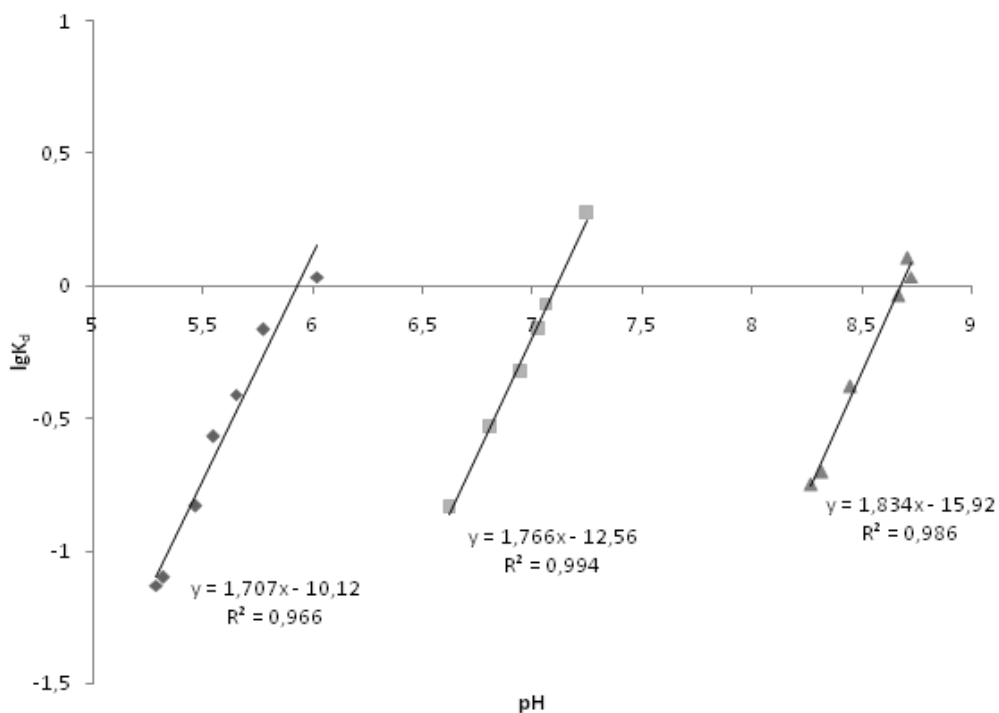


Рис. 5.17 Залежність  $\lg K_d$  від рН для сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  при 25 °С

Значення  $n$ , наведені в табл. 5.4, лежать в діапазоні 1,2–1,9, тобто за цих умов 1,2–1,9 моль іонів  $\text{H}^+$  вивільнюється з купрум(II) сульфїду в результаті сорбції одного моль іонів  $\text{Cd}^{2+}$ . Це вказує на можливість протікання як реакції (1.9), так і реакції (1.10) [229].

Таблиця 5.5

Значення  $n$ , отримані з рівняння Курбатова, для сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{CuS}$  при різних температурах і рН

t, °С	рН 5	рН 6	рН 7
15	1,2	1,3	1,3
25	1,7	1,8	1,8
35	1,9	1,9	1,9

Для інтерпретації іонообмінного процесу використано ізотерми Ленгмюра. Значення граничної адсорбції ( $A_m$ ) і коефіцієнта Ленгмюра ( $K_L$ ) для сорбції іонів  $Cd^{2+}$  на купрум(II) сульфіді наведено в табл. 5.5. Значення  $A_m$  зменшуються з підвищенням температури, але зростають зі збільшенням рН від 5 до 7. Значення  $K_L$  збільшують з ростом температури при всіх досліджених значеннях рН. Подібна тенденція в зміні сорбційної ємності та констант Ленгмюра спостерігається при сорбції  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  і  $Cd^{2+}$  на сульфідах металів [228].

Таблиця 5.6

Значення граничної адсорбції ( $A_m$ ) і коефіцієнта Ленгмюра ( $K_L$ ) для сорбції іонів  $Cd^{2+}$  на купрум(II) сульфіді

t, °C	рН=5		рН=6		рН=7	
	$A_m$ , мг·г <sup>-1</sup>	$K_L$ , дм <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	$A_m$ , мг·г <sup>-1</sup>	$K_L$ , дм <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	$A_m$ , мг·г <sup>-1</sup>	$K_L$ , дм <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>
15	13,3	152	14,3	188	15,2	257
25	9,0	184	11,4	221	13,7	335
35	5,6	236	7,3	261	13,0	342

Для встановлення природи адсорбції іонів  $Cd^{2+}$  розраховані зміни вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = -RT \ln K_L. \quad (5.2)$$

Від'ємні значення  $\Delta G$  свідчать про самовільний характер процесу (табл. 5.7). Подібні значення  $\Delta G$  отримано при іонообмінній сорбції  $Cd^{2+}$  на іонообмінній смолі [230] і попелі рисового лушпиння [231].

Таблиця 5.7

Значення зміни енергії Гіббса ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) для сорбції іонів  $\text{Cd}^{2+}$  на купрум(II) сульфіді

t, °C	pH 5	pH 6	pH 7
15	-12,0	-13,0	-14,2
25	-12,5	-13,4	-14,9
35	-13,1	-13,8	-14,9

Таким чином, ступінь сорбції зростає зі збільшенням рН і зниженням температури. Сорбційна ємність іонів кадмію на купрум(II) сульфіді варіюється від  $5,6 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  (при рН 5 і  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до  $15,2 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  (при рН 7 і  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Можливість застосування рівняння Курбатова до отриманих нами експериментальних даних, ймовірно, вказує на механізм іонного обміну.

### Висновки з розділу 5

Вивчено сорбційні властивості цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів по відношенню до іонів металів в залежності від концентрації сорбату, рН розчину, а також умов одержання сорбенту.

1. Ступінь вилучення більшості іонів металів на цинк, кадмій і купрум(II) сульфідах збільшується з підвищенням рН.

2. Можливість застосування рівняння Курбатова до експериментальних даних за сорбцією іонів кадмію на купрум(II) сульфіді вказує на механізм іонного обміну катіона сорбату на протон поверхні сорбенту.

3. Умови синтезу сорбентів  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  і  $\text{CuS}$ , що регулюють їх морфологічні властивості, впливають на сорбцію іонів металів з водних розчинів. Сорбенти з більш високою питомою площею поверхні мають більш високу сорбційну ємність. Варіювання умов синтезу сорбенту дозволяє збільшувати сорбційну ємність в півтора рази.

Основні результати, наведені в даному розділі, опубліковано в [209, 210, 213, 218–220, 225, 229].

## ВИСНОВКИ

Розроблено керовані методи синтезу частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів при осадженні тіосечовиною з водних розчинів, вивчено їх морфологічні і сорбційні властивості.

1. Варіювання рН осадження і співвідношення концентрацій реагентів дозволяє змінювати розміри сферичних частинок: підвищення рН від 8 до 12 призводить до збільшення частинок в 10 разів, а введення в реакційну суміш надлишку тіосечовини – до їх збільшення в 2–3 рази.

2. Варіювання аніона вихідної солі металу приводить до зміни як форми, так і розмірів частинок: у випадку цинк хлориду при рН 8 замість сферичних частинок утворюються трубки довжиною до декількох мікрометрів, а застосування цинк сульфату дозволяє отримати пластинки довжиною до 20 мкм. Використання сульфатів при осадженні купрум(II) і кадмій сульфідів зменшує розмір сферичних частинок через специфічну сорбцію сульфат-аніонів.

3. При переході від класичного термічного нагріву до мікрохвильової активації спостерігається утворення більш чистих сульфідів і відсутність домішкових фаз. Показано можливість формування частинок у вигляді пластин (цинк сульфід, рН 8, 150 °С, чотириразовий надлишок тіосечовини), голок (цинк сульфід, рН 12, 150 °С), сферичних агломератів, утворених пластинами (кадмій сульфід, рН 8, 100 °С), що не відбувається у випадку термічної активації.

4. Застосування керованих методів синтезу шляхом варіювання рН, співвідношення концентрацій і способу активації при осадженні частинок цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів дозволяє збільшувати їх сорбційну ємність в 1,3–3,4 рази.

5. Ступінь вилучення іонів металів отриманими цинк, купрум(II) і кадмій сульфідами збільшується з підвищенням рН. Можливість застосування рівняння Курбатова до експериментальних даних з сорбції іонів кадмію на купрум(II) сульфіді вказує на механізм іонного обміну катіонів сорбату на протони поверхні сорбенту.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мясоедов Б. Ф. Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии / Б. Ф. Мясоедов // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 65 – 67.
2. Использование олигомеров 1,2-оксиранов в качестве сильных комплексообразователей для увеличения способности ионитов к концентрированию радионуклидов и повышения эффективности дезактивации поверхности / Т. В. Гриневич, К. Н. Двоглазова, А. А. Соловьянов [и др.] // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 76 – 79.
3. Мясоедова Г. В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов / Г. В. Мясоедова // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 72 – 75.
4. Малофеева Г. И. Концентрирование радионуклидов алкилированными силикагелями / Г. И. Малофеева, О. М. Петрухин, Б. Я. Спиваков // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 132 – 136.
5. Мясоедова Г. В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г. В. Мясоедова, В. А. Никашина // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 55 – 63.
6. Syed M. pH effect on phosphate sorption by crystalline  $MnO_2$  / M. Syed, I. Z. Muhammad, K. Sadullah // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 301. – P. 370 – 375.
7.  $Cd^{2+}$  sorption characteristics of iron coated silica / M. Waseem, S. Mustafa, A. Naeem [et al.] // Desalination. – 2011. – V. 277. – P. 221 – 226.
8. Пимнева Л. А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4ПХ2 / Л. А. Пимнева, Е. Л. Нестерова // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 4. – С. 15 – 19.

9. Badawy S.M. Cloth filter for recovery of uranium from radioactive waste / S. M. Badawy, H. H. Sokker, S. H. Othman, A. Hashem // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2005. – V. 73, № 2. – P. 125 – 130.

10. Seko N. Current status of adsorbent for metal ions with radiation grafting and crosslinking techniques / N. Seko, M. Tamada, F. Yoshii // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2005. – V. 236, № 1 – 4. – P. 21 – 29.

11. Плотников В. И. Закономерности и химизм соосаждения малых количеств элементов с гидроокисями металлов: Дис... докт. хим. наук. Алма-Ата. – 1972. – 238 с.

12. Плотников В. И. Радиохимическое исследование соосаждения микроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с оксидами металлов / В. И. Плотников, И. И. Сафонов // *Радиохимия*. – 1983. – Т. 25, № 2. – С. 161 – 169.

13. Плотников В. И. Сорбция цинка, серебра и никеля из аммиачных растворов гидроксидом железа / В. И. Плотников, В. П. Новиков // *Журнал аналитической химии*. – 1977. – Т. 32. – С. 633 – 641.

14. Кочетков В. Л. Соосаждение малых количеств рутения с гидроксидами некоторых металлов / В. Л. Кочетков, В. И. Плотников, Т. И. Таурбаева // *Радиохимия*. – 1985. – Т. 27. – С. 257 – 263.

15. Новиков А. И. Соосаждение с гидратированными окислами / А. И. Новиков // Душанбе: Изд-во Тадж. ун-та. – 1972. Т. 1. – С. 5 – 9.

16. Shanks D. E. Application of Inorganic ion exchangers of metallurgy / D. E. Shanks, E. G. Noble, A. M. Pierzschala [et al.]. Rept. Invest. Bur. Mines. US - Dep. Inter. – 1983. – P. 8816.

17. Новиков А. М. Соосаждение трехвалентного хрома с гидроокисью железа / А. М. Новиков // *Журнал аналитической химии*. – 1962. – Т. 17, № 9. – С. 1076 – 1081.

18. Копылова Н. В. Исследование зависимости между состоянием анионов подгруппы хрома и сорбцией их гидроксидом железа(III) / Н. В. Копылова, А. И. Новиков, Г. А. Фокина // Соосаждение с гидроксидами. – 1977. – Т. 2. – С. 65 – 72.

19. Назирмадов Б. Соосаждение хрома(III) с гидроксидом железа(III) / Б. Назирмадов, А. И. Новиков, Б. О. Хамидов // Известия АН Тадж.ССР, отд. физ.-мат., хим. и геологич. наук. – 1981. – Т. 80, № 2. – С. 98 – 101.

20. Плотников Б. И. Радиохимическое исследование соосаждения микроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с гидроксидами и оксидами металлов // Б. И. Плотников, И. И. Сафонов // Радиохимия. – 1979. Т. 21, № 3. – С. 355 – 359.

21. Новиков А. И. Соосаждение хромат-ионов с гидроокисью железа(III) / А. И. Новиков // Известия высших учебных заведений СССР. Химия и химическая технология. – 1960. – Т. 4. – С. 583 – 590.

22. Морачевский Ю. В. Соосаждение малых количеств некоторых элементов с гидроокисями металлов / Ю. В. Морачевский, А. И. Новиков // Ученые записки ЛГУ. Сер. хим. – 1959. – Т. 272. – С. 112 – 134.

23. Морачевский Ю. В. Соосаждение малых количеств элементов с гидроокисями металлов. Соосаждение европия с гидроокисью железа и алюминия / Ю. В. Морачевский, Б. Н. Зайцев // Ученые записки ЛГУ, сер. хим. – 1959. – Т. 272. – С. 134 – 137.

24. Гребенщикова В. И. Изучение механизма захвата La, Eu, Sc гидроокисью железа // В. И. Гребенщикова, А. Ф. Прокудина // Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М: Наука, 1965. – С. 103 – 109.

25. Тананаев И. В. Соосаждение германия с гидроокисями трехвалентных металлов / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7, № 5. – С. 1174 – 1184.

26. Чуйко Б. Т. Способы концентрирования следов металлов увлечением в осадок. Концентрирование соосаждением / Б. Т. Чуйко // Журнал неорганической химии. – 1957. – Т. 2, № 3. – С. 685 – 695.

27. Чуйко Б. Т. Соосаждение следов висмута с основными солями меди / Б. Т. Чуйко, В. М. Шпикула // Журнал неорганической химии. – 1963. – Т. 8, № 6. – С. 1516 – 1519.

28. Гребенщикова В. И. Соосаждение лантана, церия и америция с сернокислым калием / В. И. Гребенщикова, Б. Н. Боброва // Журнал неорганической химии. – 1958. – Т. 3, № 1. – С. 40 – 45.

29. Плотников В. И. Соосаждение малых количеств As с гидроокисью металлов / В. И. Плотников, Л. П. Усатова // Журнал аналитической химии. – 1964. – Т. 19, № 10. – С. 1183 – 1187.

30. Евдокимова Л. И. Сорбция хлоридных компонентов родия на гидратированных двуокисях титана и циркония / Л. И. Евдокимова, Е. С. Бойчинова, С. А. Симанова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1981. – Т. 54, № 6. – С. 1292 – 1297.

31. Евдокимова Л. И. Сорбция платины на гидратированной двуокиси титана / Л. И. Евдокимова, Е. С. Бойчинова, Ю. Н. Кукушкин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52, № 7. – С. 1479 – 1484.

32. Никольская Л. В. Сорбция хлоридных комплексов платины на гидратированном диоксиде циркония / Л. В. Никольская, Н. Я. Крючкова, Е. С. Бойчинова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1984. – Т. 57, № 7. – С. 1498 – 1500.

33. Никольская Л. В. Сорбция хлоридных комплексов осмия на гидратированном диоксиде циркония / Л. В. Никольская, Н. Я. Крючкова, Е. С. Бойчинова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59, № 5. – С. 979 – 983.

34. Никольская Л. В. Сорбция хлоридных комплексов иридия на гидратированном диоксиде циркония / Л. В. Никольская, Е. С. Бойчинова,

С. А. Симанова // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58, № 7. – С. 1448 – 1452.

35. Колосова М. М. Сорбция хлоридных комплексов платины и родия модифицированными гидратированными диоксидами олова и титана / М. М. Колосова, Е. С. Бойчинова, С. А. Симанова // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58, № 1. – С. 67 – 70.

36. Никольская Л. В. О кинетике и механизме сорбции хлорокомплексов иридия из разбавленных растворов на гидратированном диоксиде циркония / Л. В. Никольская, Е. С. Бойчинова, С. А. Симанова // Журнал прикладной химии. – 1987. – Т. 60, № 4. – С. 735 – 739.

37. Han C. A facile synthesis of porous hematite nanomaterials and their fast sorption of Cr(VI) in wastewater / C. Han, J. Xie, C. Deng // Journal of the Chilean Chemical Society. – 2012. – V. 57, № 4. – P. 1372 – 1374.

38. Sheha R. R. Kinetics and equilibrium modeling of Se(IV) removal from aqueous solutions using metal oxides / R. R. Sheha, E. A. El-Shazly // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 160, № 1. – P. 63 – 71.

39. Ivan Carabante I. Arsenic(V) Adsorption on Iron Oxide: Doctoral thesis / Ivan Carabante Luleå, 2012. – 154 p.

40. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents / Y. Jeong, M. Fan, S. Singh [et al.] // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2007. – V. 46, № 10. – P. 1030 – 1039.

41 Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite / X. Shuibo, Z. Chun, Z. Xinghuo [et al.] // Journal of Environmental Radioactivity. – V. 100. – P. 162–166.

42. I. A. Katsoyiannis I. A. Carbonate effects and pH-dependence of uranium sorption onto bacteriogenic iron oxides: Kinetic and equilibrium studies / I. A. Katsoyiannis // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 139. – P. 31 – 37.

43. Hu J. Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by  $\delta$ -FeOOH-coated maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles / J. Hu, I. Lo, G. Chen // Separation and Purification Technology. – 2007. – V. 58. – P. 76 – 82.

44. Mohapatra M. Sorption behavior of Pb(II) and Cd(II) on iron ore slime and characterization of metal ion loaded sorbent / M. Mohapatra, K. Rout, B. K. Mohapatra, S. Anand // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 166. – P. 1506 – 1513.

45. Zhang Y. Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent / Y. Zhang, M. Yang, X. Huang // Chemosphere. – 2003. – V. 51. – P. 945 – 952.

46. Kinetics and Thermodynamics of Sorption for As(V) on the Porous Biomorph-Genetic Composite of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C with Eucalyptus Wood Hierarchical Microstructure / Y. Zhu, Z. Zhu, Y. Chen [et al.] // Water, Air, & Soil Pollution. – 2013. – V. 224. – P. 1589 – 1590.

47. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI) / Y. Pang, G. Zeng, L. Tang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 175, № 1. – P. 222 – 227.

48. Mahapatra A. Electrospun Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution / A. Mahapatra, B. G. Mishra, G. Hota // Journal of Hazardous Materials. – 2013. V. 258 – 259. – P. 116 – 123.

49. White B. R. Magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) / B. R. White, B. T. Stackhouse, J. A. Holcombe // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – P. 848 – 853.

50. Synthesis of High Saturation Magnetization Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Microspheres for Swift Chromium Removal / L. Yubiao, W. Yongqiang, Z. Shaomin [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 4913 – 4920.

51. Preparation and application of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for wastewater purification / Y. F. Shen, J. Tang, Z. H. Nie [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2009. – V. 68, № 3. – P. 312 – 319.

52. Zhang S. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NiO hierarchical structures: preparation and their excellent As(V) and Cr(VI) removal capabilities / S. Zhang, J. Li, T. Wen // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3. – P. 2754 – 2764.

53. Zhang G. Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal / G. Zhang, J. Qu, H. Liu [et al.] // *Water Research*. – 2007. – V. 41, № 9. – P. 1921 – 1928.

54. Huang Sh.-H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent / Sh.-H. Huang, D.-H. Chen // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 163. – P. 174 – 179.

55. Y.-C. Chang Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions / Y.-C. Chang, D.-H. Chen // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – V. 283. – P. 446 – 451.

56. Wang Y. Synthesis of orange-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PPy composite microspheres and their excellent Cr(VI) ion removal properties / Y. Wang, B. Zou, T. Gao [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – P. 9034 – 9040.

57. Shitong Y. Rapid and Highly Efficient Preconcentration of Eu(III) by Core–Shell Structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Humic Acid Magnetic Nanoparticles / Y. Shitong, Z. Pengfei, R. Xuemei [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – V. 4. – P. 6891 – 6900.

58. Liu J.-F. Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water / J.-F.Liu, Z.-S. Zhao, G.-B. Jiang // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – V. 42. – P.6949 – 6954.

59. Satyanarayana V. N. One dimensional nanostructured materials / V. N. Satyanarayana, A. S. Karakoti // Progress in Materials Science. – 2007. – V. 52. – P. 699 – 913.

60. Qia L. Synthesis and characterization of ZnS:Cu,Al phosphor prepared by a chemical solution method / L. Qia, B. I. Lee, J. M. Kim // Journal of Luminescence. – 2003. – V 104. – P. 261 – 266.

61. Печенюк С. И. О природе сорбционного комплекса на поверхности оксигидроксидов металлов / С. И. Печенюк, Л. Ф. Кузьмич // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 5 – С. 779 – 789.

62. Смешанные гидроксиды алюминия, лантана и церия для извлечения фосфатов / Т. В. Лесничая, О. П. Зыкова, Т. А. Ходаковская [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 2. – С. 166 – 169.

63. Фролова С. И. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа / С. И. Фролова, Г. А. Козлова, Н. Б. Ходяшев // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2011. – Т. 2. – С. 60 – 88.

64. Лакиза Н. В. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов / Н. В. Лакиза, Л. К. Неудачина, Ю. Г. Ятлук [и др.] // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9, № 4. – С. 391 – 398.

65. Кубышев С. С. Сорбент на основе оксида алюминия, модифицированного пирокатехиновым фиолетовым. / С. С. Кубышев, Т. И. Тихомирова, Д. О. Варламова [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 104 – 108.

66. Кубышев С. С. Комплексообразующие сорбенты на основе оксида алюминия с нековалентно иммобилизованными органическими реагентами для концентрирования ионов металлов: автореферат дисс. на получение научной степени канд. хим. наук: спец. 02.00.02 «Физическая химия» / С. С. Кубышев. – Москва, 2010. – 20 с.

67. Nowack B. The Influence of Metal Ions on the Adsorption of Phosphonates onto Goethite / B. Nowack, A. T. Stone // *Environmental Science & Technology*. – 1999. – V. 33. – P. 3627 – 3633.

68. Mahmoud M. E. Speciation, selective extraction and preconcentration of chromium ions via alumina-functionalized-isatin-thiosemicarbazone / M. E. Mahmoud, A. Ya. Amr, B. A. Somia, M. O. Maher // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 158. – P. 541 – 548.

69. Lü H. Ion-imprinted carboxymethyl chitosan–silica hybrid sorbent for extraction of cadmium from water samples / H. Lü, H. An, Z. Xie // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2013. – V. 56. – P. 89 – 93.

70. Khajeh M. Combination of ACO-artificial neural network method for modeling of manganese and cobalt extraction onto nanometer SiO<sub>2</sub> from water samples / M. Khajeh, S. Hezaryan // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – V. 19, № 6. – P. 2100 – 2107.

71. Adsorption behaviour of cadmium on L-methionine immobilized on controlled pore glass / P. H. Pacheco, R. Olsina, G. Polla [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2009. – V. 91, № 2. – P. 159 – 164.

72. Jurbergs H. A. Characterization of Immobilized Poly(l-cysteine) for Cadmium Chelation and Preconcentration / H. A. Jurbergs, J. A. Holcombe // *Analytical Chemistry*. – 1997. – V. 69, № 10. – P. 1893 – 1898.

73. Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon / Y. Zhao, Ch. Liu, M. Feng [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 176. – P. 119 – 124.

74. Loganathan P. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide / P. Loganathan, R. G. Bureau // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1973. – V. 37. P. 1277 – 1293.

75. Kulik D. A. Thermodynamic modelling of heterogeneous sorption of trace metals onto synthetic and natural non-stoichiometric Mn oxides / D. A. Kulik, M. Kersten // *Mineralogical Magazine*. – 1998. – V. 62A. – P. 826 – 827.

76. Dong K. L. Preparation of nano-structural  $\text{MnO}_2$  in ethanol-water media coated on calcinated laterite and study of its arsenic adsorption capacity / D. K. Loan, T. H. Con, L. T. Thuy // VNU Journal of Science, Natural Sciences and Technology. – 2008. – V. 24. – P. 227 – 232.

77. Pretorius P. J. The adsorption characteristics of  $\delta$ -manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  / P. J. Pretorius, P. W. Linder // Applied Geochemistry. – 2001. – V. 16, № 9 – 10. – P. 1067 – 1082.

78. Dong L. Simultaneous adsorption of lead and cadmium on  $\text{MnO}_2$ -loaded resin / L. Dong, Z. Zhu, H. Ma [et al.] // Journal of Environmental Sciences. – 2010. – V. 22, № 2. – P. 225 – 229.

79. Zhu Z. Removal of cadmium using  $\text{MnO}_2$  loaded D301 resin / Z. Zhu, H. Ma, R. Zhang [et al.] // Journal of Environmental Sciences. – 2007. – V. 19, № 6. – P. 652 – 656.

80. Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes / S.-G. Wang, W.-X. Gong, X.-W. Liu // Separation and Purification Technology. – 2007. – V. 58, № 1. – P. 17 – 23.

81. Han R. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect / R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu // Journal of Environmental Radioactivity. – 2007. – V. 93, № 3. – P. 127 – 143.

82. Weihua Z. Characterization and Properties of Manganese Oxide Coated Zeolite as Adsorbent for Removal of Copper(II) and Lead(II) Ions from Solution / Z. Weihua, H. Runping, C. Zongzhang [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2006. – V. 51, № 2. – P. 534 – 541.

83. Rout K. Pb(II), Cd(II) and Zn(II) adsorption on low grade manganese ore / K. Rout, M. Mohapatra, B. K. Mohapatra [et al.] // International Journal of Engineering, Science and Technology. – 2009. – V. 1, № 1. – P. 106 – 122.

84. Singh V. K. Radiotracer technique in adsorption study: Part XIV. Efficient removal of mercury from aqueous solutions by hydrous zirconium oxide / S. P. Mishra, V. K. Singh, D. Tiwari // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1996. – V. 47, № 1. – P. 15 – 21.
85. Mahal H. S. Sorption properties of oxides VIII: sorption of uranium on hydrous oxides / H. S. Mahal, B. Venkataramani, K. S. Venkateswarlu // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1981. – V. 43, № 12. – P. 3335 – 3342.
86. Krishna G. B. Adsorption of Fe(III), Co(II) and Ni(II) on ZrO–kaolinite and ZrO–montmorillonite surfaces in aqueous medium / K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2008. – V. 317, № 1 – 3. – P. 71 – 79.
87. Rodrigues L. A. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide / L. A. Rodrigues, L. J. Maschio, R. E. Silva [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 173. – P. 630 – 636.
88. Jézéquel H. Removal of Arsenate from Aqueous Solution by Adsorption onto Titanium Dioxide Nanoparticles / H. Jézéquel, K. H. Chu // *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. – 2013. – V. 41, № 8. – P. 1519 – 1528.
89. Bang S. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent / S. Bang, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng // *Chemosphere*. – 2005. – V. 60. – P. 389 – 397.
90. Pena M. E. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide / M. E. Pena, G. P. Korfiatis, M. Patel [et al.] // *Water Research*. – 2005. – V. 39. – P. 2327 – 2337.
91. Dutta P. K. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions / P. K. Dutta, A. K. Ray, V. K. Sharma [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 278. – P. 270 – 275.
92. Debnath S. Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide /

S. Debnath, U. C. Ghosh // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2008. – V. 40. – P. 67 – 77.

93. Tel H. Adsorption characteristics and separation of Cr(III) and Cr(VI) on hydrous titanium(IV) oxide / H. Tel, Y. Altaş, M. S. Taner // *Journal of Hazardous Materials*. – 2004. – V. 112. – P. 225 – 231.

94. Егоров Ю.В. Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидратации. – М.: Атомиздат, 1975. – 198 с.

95. Matijevic E. Ferric hydrous oxide sols: III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions / E. Matijević, P. Scheiner // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1978. – V. 63, № 3. – P. 509 – 524.

96. Datta N. C. Chemistry of iron(II) oxides and oxyhydroxides / N. C. Datta // *Journal of Scientific & Industrial Research*. – 1981. – V. 40, № 9. – P. 571 – 583.

97. Schneider W. Hydrolysis of Iron(III) – Chaotic Olation Versus Nucleation / W. Schneider // *Comments on Inorganic Chemistry*. – 1984. – V. 3. – P. 205 – 223.

98. Charles M. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts / M. Charles, J. Flynn // *Chemical Reviews*. – 1984. – V. 84, № 1. – P. 31 – 41.

99. Schneider W. Iron hydrolysis and the biochemistry of iron: The interplay of hydroxide and biogenic ligands / W. Schneider // *Chimia*. – 1988. – V. 42. – P. 9 – 20.

100. Blesa M. A. Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media / M. A. Blesa, E. Matijevic // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1989. – V. 29. – P. 173 – 221.

101. Dixit S. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility / S. Dixit, J. G. Hering // *Environmental Science & Technology*. – 2003. – V. 37. – P. 4182 – 4189.

102. Removal of arsenate from drinking water by activated carbon supported nano zero-valent iron / H. J. Zhu, Y. F. Jia, S. H. Yao [et al.] // Article in Chinese. – 2009. – V. 30, № 12. – 3562 – 3567.

103. Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles / Z.-C. Di, J. Ding, X.-J. Peng [et al.] // Chemosphere. – 2006. – V. 62, № 5. – P. 861 – 865.

104. Sipalo-Zuljevic J. Sorption of Lanthanum(III), Cobalt(II) and Iodide Ions at Trace Concentration on Ferric Hydroxide / J. Sipalo-Zuljevic, R. H. H. Wolf // Microchimica acta. – 1973. – V. 2. – P. 315 – 320.

105. Parks G. A. The zero point charge of oxides / G. A. Parks, P. L. Bruyn // The Journal of Physical Chemistry. – 1962. – V. 66. – P. 967 – 973.

106. Ahmed S. M. Studies of the dissociation of oxide surfaces at the liquid-solid interface / S. M. Ahmed // Canadian Journal of Chemistry. – 1966. – V. 44. – P. 1663 – 1670.

107. Ahmed S. M. Studies of the oxide surfaces at the liquid-solid interface. Part II: Fe oxides / S. M. Ahmed, D. Maksimov // Canadian Journal of Chemistry. – 1968. – V. 46. – P. 3841 – 3847.

108. Печенюк С. И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами / С. И. Печенюк // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, № 4. – С. 711 – 733.

109. Watanabe H. The Point of Zero Charge and the Isoelectric Point of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / H. Watanabe, J. Seto // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1986. – V. 59. – P. 2683 – 2687.

110. Paterson R. The ion exchange properties of crystalline inorganic oxide-hydroxides. Part II. Exclusion of perchlorate from  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  by an ion sieve mechanism / R. Paterson, H. Rahman // Journal of Colloid and Interface Science. – 1984. – V. 97, № 2. – P. 423 – 427.

111. Sasaki M. A kinetic study of ion-pair formation on the surface of  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  in aqueous suspensions using the electric field pulse technique /

M. Sasaki, M. Moriya, T. Yasunaga [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1983. – V. 87, № 8. – P. 1449 – 1453.

112. Hingston F. J. Specific Adsorption of Anions / F. J. Hingston, R. J. Atkinson, A. M. Posner [et al.] // *Nature*. – 1967. – V. 215. – P. 1459 – 1461.

113. Music S. Sorption of Trace Amounts of Gallium (III) on Iron (III) Oxide. / S. Music, M. Gessner, R. H. H. Wolf // *Radiochimica Acta*. – 1979. – V. 26, № 1. – P.51 – 53.

114. Davis J. A. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions / J. A. Davis, J. O. Leckie // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1978. – V. 67, № 1. P. 90 – 107.

115. Music S. Sorption of small amounts of europium(III) on iron(III) hydroxide and oxide // S. Music, M. Gessner, R. H. H. Wolf // *Radiochimica Acta*. – 1979. – V. 50. – P. 91 – 100.

116. Forbes E. A. The specific adsorption of divalent Ca, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite // E. A. Forbes, A. M. Posner, J. P. Quirk // *European Journal of Soil Science*. – 1976. – V. 27. – P. 154 – 166.

117. Benjamin M. M. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide / M. M. Benjamin, J. O. Leckie // *Colloid Interface Science*. – 1981. – V. 79. – P 209 – 221.

118. Dzombak D. A. Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics, and modeling / D. A. Dzombak, F. M. M. Morel // *Colloid Interface Science*. – 1986. – V. 112. – P 588 – 598.

119. Paterson R. The Ion Exchange Properties of Crystalline Inorganic Oxide-Hydroxides. I.  $\alpha$ -FeOOH: A Variable Capacity Anion Exchanger / R. Paterson, H. Rahman // *Colloid Interface Science*. – 1983. – V. 94, № 1. – P. 60 – 69.

120. Yates D. E. Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromium oxide/water interfaces / D. E. Yates, T. W. Healy // *Colloid Interface Science*. – 1975. – V. 52, № 2. – P. 222 – 228.
121. Ryden J. C. Mechanisms of phosphate sorption of soils and hydrous ferric oxide gel / J. C. Ryden, J. R. McLaughlin, J. K. Syers // *European Journal of Soil Science*. – 1977. – V. 28. – P. 72 – 92.
122. Lijklema L. Interaction of orthophosphate with iron(III) and aluminum hydroxides / L. Lijklema // *Environmental Science & Technology*. – 1980. – V. 14. – P. 537 – 541.
123. Kinetics of phosphate adsorption by iron oxyhydroxides in aqueous systems / S. A. Crosby, G. E. Millward, E. I. Butler [et al.] // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – V. 19, № 2. – 1984. – P. 257 – 270.
124. Penners N. M. G. Interfacial electrochemistry of haematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ): homodisperse and heterodisperse sols / N. H. G. Penners, L. K. Koopal, J. Lyklema // *Colloids and Surfaces*. – 1986. – V. 21. – P. 457 – 468.
125. Ardizzone S. The point of zero charge of hydrous  $\text{RuO}_2$  / S. Ardizzone, A. Daggetti, L. Franceschi [et al.] // *Colloids and Surfaces*. – 1989. – V. 35, № 1. – P. 85 – 96.
126. Fokkink L. G. J. Temperature dependence of the electrical double layer on oxides: Rutile and hematite / L. G. J. Fokkink, A. Keizer, J. Lyklema // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1989. V. 127, № 1. – P. 116 – 131.
127. Hiemstra T. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: II. Application to various important (hydr)oxides / T. Hiemstra, J. C. M. De Wit, W. H. Van Riemsdijk // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1989. – V. 133, № 1. – P. 105 – 117.
128. Akratopulu K. S. Effect of temperature on the point of zero charge and surface dissociation constants of aqueous suspensions / K. C. Akratopulu, L. Vordonis, A. Lycourghiotis // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* – 1986. – V. 82. – P. 3697 – 3708.

129. Ardizzone S. The point of zero charge of hydrous  $\text{RuO}_2$  / S. Ardizzone, A. Daggetti, L. Franceschi [et al.] // *Colloids and Surfaces*. – 1989. – V. 35, № 1. – P.85 – 96.

130. Blesa M. M. The influence of temperature on the interface magnetite–aqueous electrolyte solution / M. A. Blesa, N. M. Figliolia, A. J. G. Maroto [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1984. – V. 101, № 2. – P. 410 – 418.

131. Mieth J. A. The effect of chloride on the point of zero charge of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  / J. A. Mieth, J. A. Schwarz, Y.-J. Huang [et al.] // *Journal of Catalysis*. – V. 122, № 1. – 1990. – P. 202 – 205.

132. Subramanian S. Determination of the point of zero charge of composite oxides S. Subramanian, J. S. Noh, J. A. Schwarz // *Journal of Catalysis*. – 1988. – V. 114. – P. 433 – 439.

133. Черанева Л. Г. Влияние условий синтеза сорбентов на структуру и свойства сульфидов металлов // Л. Г. Черанева, М. А. Швецова, В. В. Вольхин // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*. – 2009. Т. 9, № 1. С. 19 – 25.

134. Mustafa S. Sorption Mechanism of Cadmium from Aqueous Solution on Iron Sulphide / S. Mustafa, D. Misbahud, Y. Sammad [e al.] // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2010. – V. 28. – P. 1153 – 1158.

135. Sorption profile of  $\text{Hg(II)}$  onto Mixed Phase of Copper Sulphide and Copper Sulphate / L. Yow, L. Pei, G. Muralithran // *Advanced Materials Research*. – 2012. V. 356 – 360. – P. 537 – 546.

136. Ozverdi A.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide / A. Ozverdi, M. Erdem // *Journal of Hazardous Materials B*. – 2006. – V. 137, № 2. – P. 626 – 632.

137. Jencarova J., A. Luptakova. The Elimination of Heavy Metal Ions from Waters by Biogenic Iron Sulphides // *Chemical Engineering transactions*. – 2012. – V. 28. P. 205 – 210.

138. Mosallanejad N. Kinetics and Isotherm of Sunset Yellow Dye Adsorption on Cadmium Sulfide Nanoparticle Loaded on Activated Carbon / N. Mosallanejad, A. Arami // *Journal of Chemical Health Risks*. – 2012. – V. 2, № 1. – P. 31 – 40.

139. Allan K. F. Synthesis and characterization of iron sulfide powders and its application for sorption of europium radionuclides / K. F. Allan, S. Labib, M. Holeil // *Desalination and Water Treatment*. – 2015. – V. 51. – P. 1–15.

140. Arsenic Bioremediation by Biogenic Iron Oxides and Sulfides / E. O Omoregie, R.-M. Couture, P. V. Cappellen [et al.] / *Applied and Environmental Microbiology*. – 2013. – V. 79, № 14. – P. 4325 – 4335.

141. Bostick B. C. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>) / B. C. Bostick, S. Fendorf // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – V. 67, № 5. – P. 909 – 921.

142. Dzombak D. A. Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide / D. A. Dzombak, F. M. M. Morel // John Wiley, New York. – 1990. – 393 p.

143. Hiemstra T. Surface structural adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides / T. Hiemstra, W. H. V. Riemsdijk // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – V. 210. – P. 182 – 193.

144. Bostick B. C. Characterization of ion sorption on metal sulfide minerals using macroscopic and spectroscopic approach: a dissertation ... doctor of philosophy / Benjamin Carlos Bostick. – 2001. – 217 p.

145. Wolthers M. Influence of arsenic on iron sulfide transformations / M. Wolthers, I. B. Butler, D. Rickard // *Chemical Geology*. – 2007. – V. 236, № 3 – 4. – P. 217 – 227.

146. Sorption of Arsenite, Arsenate, and Thioarsenates to Iron Oxides and Iron Sulfides: A Kinetic and Spectroscopic Investigation R.-M. Couture, J. Rose, N. Kumar [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2013. – V. 47. – P. 5652 – 5659.

147. Music S. Sorption of chromium(III) and chromium(VI) on lead sulfide / S. Music // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1985. – V. 91, № 2. – P.337 – 347.

148. Wershin P. Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction / P. Wershin, M. H. R. Person, G. Redden [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58, № 13. – P. 2829 – 2843.

149. Coles C. A. Lead and cadmium interactions with mackinawite: Retention mechanisms and the role of pH / C. A. Coles, S. R. Rao, R. N. Yong // *Environmental Science & Technology*. – 2000. – V. 34, № 6. – P. 996 – 1000.

150. Jeong H. Y Sorption of mercuric ion by synthetic nanocrystalline mackinawite (FeS) / H. Y. Jeong, B. Klaue, J. D. Blum [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2007. – V. 41, № 22. – P. 7699 – 7705.

151. Morse J. W. and Arakaki, T., 1993. Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS) / J. W. Morse, T. Arakaki // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1993. – V. 57, № 15. – P. 3635 – 3640.

152. Morse J. W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments / J. W. Morse, G. W. Luther // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – V. 63, № 19 – 20. – P. 3373 – 3378.

153. Balsley S. D. Iodide retention by metal sulfide surfaces: Cinnabar and chalcocite / S. D. Balsley, P. V. Brady, J. L. Krumhansl [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 1996. – V. 30, № 10. – P. 3025 – 3027.

154. Erdem M. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto pyrite and synthetic iron sulphide / M. Erdem, A. Ozverdi // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – V. 51. – P. 240 – 246.

155. Salami N. A study of sorption of Cadmium by Goethite in Aqueous solution / N. Salami, F. A. Adekola // *Chemical Society of Ethiopia*. – 2002. – V. 16, № 1. – P. 1 – 7.
156. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
157. Indradev A. Parameters of growth from the vapor phase of ZnS crystals / A. Indradev // *Materials Research Bulletin*. – 1966. – V. 1, № 3. – P. 173 – 183.
158. Rapid growth and photoluminescence properties of doped ZnS one-dimensional nanostructures / R. F. Zhuo, H. T. Feng, D. Yan [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V. 310. – P. 3240 – 3246.
159. Synthesis of ordered ZnS nanotubes by MOCVD-template method / T. Zhai, Z. Gu, Y. Ma // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 100. – P. 281 – 284.
160. ZnS Nanoparticle-Assisted Synthesis and Optical Properties of ZnS Nanotowers / Y. Zhang, F. Lu, Z. Wang // *Crystal Growth & Design*. – 2007. – V. 7, № 8. – P. 1459 – 1462.
161. Biswas S. ZnS Nanowire Arrays: Synthesis, Optical and Field Emission Properties / S. Biswas, T. Ghoshal, S. Kar // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – V. 6, № 7. – P. 2171 – 2176.
162. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS microspheres and hollow nanospheres / C. Jiang, W. Zhang, G. Zou [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – V. 103. – P. 24 – 27.
163. Wang S.-M. Template-directed synthesis of MS (M = Cd, Zn) hollow microsphere via hydrothermal method / S.-M. Wang, Q.-S. Wang, Q.-L. Wan // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V. 310. – P. 2439 – 2443.

164. Zhang Y. C. Solvothermal synthesis of uniform hexagonal-phase ZnS nanorods using a single-source molecular precursor / Y. C. Zhang, G. Y. Wang, X. Y. Hu [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – V. 41. – P. 1817 – 1824.

165. Zhang Y. C. Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor / Y. C. Zhang, G. Y. Wang, X. Y. Hu // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 284. – P. 554 – 560.

166. Dong L. Microemulsion-mediated solvothermal synthesis of ZnS nanowires / L. Dong, Y. Chu, Yanping Zhang // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – P. 4651 – 4654.

167. Zhong X. Alloyed  $Zn_xCd_{1-x}S$  Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width / X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – P. 13559 – 13563.

168. Vapor growth of typical II-VI wide-gap semiconductor crystals directly from the constituent elements / H. Li, Z. Gu, H Zhang [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – V. 69. – P. 126 – 130.

169. Li Y. Micro-emulsion-assisted synthesis of ZnS nanospheres and their photocatalytic activity / Y. Li, X. He, M. Cao // *Materials Research Bulletin*. – 2008. – V. 43. – P. 3100 – 3110.

170. Sun J. -Q. Low-temperature synthesis of hexagonal ZnS nanoparticles by a facile microwave-assisted single-source method / J.-Q. Sun, X.-P. Shen, K.-M. Chen [et al.] // *Solid State Communications*. – 2008. – V. 147. – P. 501 – 504.

171. Geng B. A solution phase thermal decomposition molecule precursors route to  $ZnS:Cu^{2+}$  nanorods and their optical properties / B. Geng, J. Ma, F. Zhan // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 113. – P. 534 – 538.

172. ZnS Nanowire Arrays: Synthesis, Optical and Field Emission Properties *Crystal growth & Design* / S. Biswas, T. Ghoshal, S. Kar [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2008. – V. 79, № 7. – P. 131 – 145.

173. Dhanam M. Analysis of ZnS nanoparticles prepared by surfactant micelle-template inducing reaction / M. Dhanam, B. Kavitha, N. Jose [et al.] // *Chalcogenide Letters*. – 2009. – V. 6, № 12. – P. 713 – 722.

174. Brellel M. Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_x\text{S}$  nanoparticles. Nature of the infrared band and charge-carrier dynamics / M. Brellel, C. Torres-Martinez, J. McNulty // *Pure and Applied Chemistry*. – 2000. – V. 72, № 1 – 2. – P. 101 – 117.

175. Hudlikar M. Latex-mediated synthesis of ZnS nanoparticles: green synthesis approach / M. Hudlikar, S. Joglekar, M. Dhaygude [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – V. 14. – P. 1 – 6.

176. Никандров В. В. Неорганические полупроводники в биологических и биохимических системах: биосинтез, свойства и фотохимическая активность / В. В. Никандров // *Успехи биологической химии*. – 2000. – Т. 40. – С. 357 – 396.

177. Сенцова О.Ю. Действие тяжелых металлов на микроорганизмы / О. Ю. Сенцова, В. Н. Максимов // *Успехи микробиологии*. – 1985. – Т. 20. – С. 227 – 252.

178. Gadd G. M. Microorganisms and heavy metal toxicity / G. M. Gadd, A. J. Griffiths // *Microbial Ecology*. – 1978. – V. 4. – P. 303 – 317.

179. Бекасова О. Д. Аккумуляция кадмия, титана и алюминия цианобактерией *Nostoc muscorum* / О. Д. Бекасова, В. К. Орлеанский, В. В. Никандров // *Микробиология*. – 1999. – Т. 68. – С. 851 – 859.

180. Satyanarayana V. N. One dimensional nanostructured materials / V. N. Satyanarayana, A. S. Karakoti // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – P. 699 – 913.

181. Brinker C. J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer – Academic Press. – 1990. – 908 p.

182. Yao Q.-Z. Formation of hierarchical nanospheres of ZnS induced by microwave irradiation: A highlighted assembly mechanism / Q.-Z. Yao, G. Jin, G.-T. Zhou // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 109. – P. 164 – 168.

183. Мьен Ф. Т. Х. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом / Ф. Т. Х. Мьен, В. Г. Ключев, Н. Т. К. Чунг // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 515 – 519.

184. Получение наночастиц сульфидов кадмия и свинца фотохимическим методом / Н. Б. Егоров, Л. П. Ерёмин, А. М. Ларионов // III Всероссийская научная конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» Материалы докладов. Томск, 2004. – С. 19 – 21.

185. Peng W. Q. Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles / W. Q. Peng, G. W. Cong, S. C. Qu [et al.] // *Optical Materials*. – 2006. V. 29. – P. 313 – 317.

186. Кожевникова Н. С. Наночастицы сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из растворов / Н. С. Кожевникова, А. С. Ворох, А. А. Урицкая // *Успехи химии*. – 2015. – Т. 84, №3. – С. 225–250.

187. Yusupov P. A. Synthesis of metalsulfur implants in water solutions / P. A. Yusupov, O. V. Mixajlenko // *Chemistry and computer design. Butlerov reports*. – 2004. – V. 5, № 1. – P. 22 – 43.

188. Effects of synthesis temperature on particle size/shape and photoluminescence characteristics of ZnS:Cu nanocrystals / S. Lee, D. Song, D. Kim [et al.] // *Materials letters*. – 2004. – V. 58. – P. 342 – 346.

189. Keitaro T. Synthesis of covellite (CuS) from the elements / T. Keitaro, C. Tezuka, W. Sheets // *Solid State Sciences*. – 2007. – № 9. – P. 95 – 99.

190. Pandey S. Synthesis of Highly Luminescent Manganese Doped ZnS Nanophosphor / S. Pandey, P. Verma // *Proceedings of ASID* – 2006. – P. 259 – 261.

191. Черанева Л. Г. Исследование влияния микроорганизмов на деструкцию сорбентов на основе сульфидов меди(II) и серебра / Л. Г. Черанева, А. М. Мусин, А. К. Шипицына // Вестник Пермского государственного технического университета. – 2010. – № 11. – С. 157 – 167.
192. Zhao Q. Size-selective Synthesis of Zinc Sulfide Hierarchical Structures and Their Photocatalytic Activity / Q. Zhao, Y. Xie, Z. Zhang [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2007. – V. 7, № 1. – P. 153 – 158.
193. Rahdar A. Effect of 1-Thioglycerol as Capping Agent on ZnS Nanoparticles: Structural and Optical Characterization / A Rahdar // *International Journal of Science and Engineering Investigations*. – 2012. – V. 1, № 2. – P. 21 – 24.
194. Xiao Q. Synthesis and photoluminescence of water-soluble  $Mn^{2+}$ -doped ZnS quantum dots / Q. Xiao, C. Xiao // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 254. – P. 6432 – 6435.
195. Bol A. A. Luminescence of nanocrystalline  $ZnS:Cu^{2+}$  / A. A. Bol, J. Ferwerda, J. A. Bergwerff [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2002. – V. 99. – P. 325 – 334.
196. Wang M. Synthesis and optical properties of  $ZnS:Cu(II)$  nanoparticles / M. Wang, L. Sun, X. Fu [et al.] // *Solid State Communications*. – 2000. – V. 115. – P. 493 – 496.
197. Effects of synthesis temperature on particle size/shape and photoluminescence characteristics of  $ZnS:Cu$  nanocrystals / S. Lee, D. Song, D. Kim // *Materials Letters*. – 2004. – V. 58. – P. 342 – 346.
198. Kim D. Influences of surface capping on particle size and optical characteristics of  $ZnS:Cu$  nanocrystals / D. Kim, K.-D. Min, J. Lee // *Materials Science and Engineering B*. – 2006. – V. 131. – P. 13 – 17.
199. Synthesis of highly luminescent and photostable  $ZnS: Ag$  nanocrystals under microwave irradiation / W. Jian, J. Zhuang, D. Zhang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 99. – P. 494 – 497.

200. Song H. Synthesis and fluorescence properties of pure and metal-doped spherical ZnS particles from EDTA–metal complexes / H. Song, Y.-M. Leem, B.-G. Kim [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – V. 69. – P. 153 – 160.

201. Arora S. Large shift in the photoluminescent properties of Mn<sup>2+</sup>-doped nanosized CdS–ZnS solid solutions / S. Arora, S. S. Manoharan // *Solid State Communications*. – 2007. – V. 144. – P. 319 – 323.

202. Tripathi B. Synthesis and luminescence properties of manganese-doped ZnS nanocrystals / B. Tripathi, Y. K. Vijay, S. Wate [et al.] // *Solid-State Electronics*. – 2007. – V. 51. – P. 81 – 84.

203. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевич. – М.: Мир, 1982. – 327 с.

204. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – V. 60. – P. 309 – 319.

205. Sofronov D. S., Kamneva N. N., Bulgakova A. V., Mateychenko P. V., Baumer V. N., Belikov K. N., Chebanov V. A., Lavrynenko S. N. and Mamalis A. G. Effect of anions and medium pH on the formation of ZnS micro- and nanoparticles from thiourea solutions // *Journal of Biological Physics and Chemistry*. – 2013. – V. 13. – P. 85–89.

206. Булгакова А. В. Получение частиц CuS / А. В. Булгакова, Д. С. Софронов // *Хімічні Каразінські читання - 2013: V Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів, 22 – 25 квітня 2013 р.: тези доп.* – Харків, 2013. – С. 26.

207. Булгакова А. В. Синтез субмікронних часток CdS / А. В. Булгакова, Д. С. Софронов // *Львівські хімічні читання - 2013: XIV наук. конф.*, 26 – 29 травня 2013 р.: тези доп. – Львів, 2013. – С. НС16.

208. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

209. Булгакова А. В. Синтез и сорбционные свойства частиц ZnS, CdS и CuS / А. В. Булгакова, Д. С. Софронов, В. А. Чебанов // Сучасні проблеми хімії: XVI Всеукр. конф. з міжнародною участю студентів та аспірантів, – 20 – 22 травня 2015 р.: тези доп. – Київ. –2015. – С. 6.

210. Булгакова А. В. Получение субмикронных частиц ZnS, CdS и CuS и их сорбционные свойства / А. В. Булгакова, Д. С. Софронов // Сучасні проблеми хімії: XIV Всеукр. конф. з міжнародною участю студентів та аспірантів, 15 – 17 травня 2013 р.: тези доп. – Київ. –2013. – С. 14.

211. Софронов Д. С., Камнева Н. Н., Катрунов К. А., Булгакова А. В., Баумер В. Н., Вовк О. М. Влияние условий осаждения на размер частиц ZnS и их оптические свойства // Неорганические материалы. – 2014 – Т. 50 , №7. – С. 703–707.

212. Овечкина Н. М. Процессы комплексообразования при осаждении пленок SnS и SnS<sub>2</sub> / Н. М. Овечкина, В. Н. Семенов, А. Н. Лукин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 3. – С. 234–238.

213. Булгакова А. В. Влияние условий синтеза сульфида меди(II) на сорбционные свойства полученных частиц // Физико-химия и технология неорганических материалов: XI Росс. ежегодн. конф. молодых сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), 16 – 19 октября 2014 г.: тезисы докл. – Москва, 2014. – С. 364.

214. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

215. Бердонос С. С. Микроволновая химия / С. С. Бердонос // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 32 – 38.

216. Булгакова А. В. Получение микро- и наночастиц ZnS из тиомочевинных растворов / А. В. Булгакова, Д. С. Софронов // Хімічні

проблеми сьогодення: VII Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. участю, 11 – 14 березня 2013 р.: тези доп. – Донецьк. – 2013. – С. 6.

217. Бугаєвський О.А. Таблиці констант рівноваг, що застосовуються у аналітичній хімії / О. А. Бугаєвський, О. О. Решетняк. – Харків: ХНУ, 2000. – 77 с.

218. Софронов Д. С., Беликов К. Н., Камнева Н. Н., Брылева Е. Ю., Булгакова А. В., Чебанов В. А. Получение субмикронных частиц ZnS и их сорбционные свойства // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т.14, №1. – С. 159 – 165.

219. Булгакова А. В., Софронов Д. С., Брылева Е. Ю., Беликов К. Н., Чебанов В. А. Извлечение ионов металлов из водных растворов частицами CuS // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т.15, №3. – С. 366–372.

220. Булгакова А. В. Сорбционные свойства сульфидов цинка, меди(II) и кадмия / А. В. Булгакова, Д. С. Софронов, В. А. Чебанов // Хімія, фізика та технологія поверхні: Всеукр. конф. з міжнарод. участю, присвячена 85-річчю з дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка, 13 – 15 травня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 31.

221. Mustafa S. Temperature Effect on the Surface Charge Properties of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / S. Mustafa, B. Dilara, Z. Neelofer [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 1998. – V. 204. – P. 284 – 293.

222. Nazarenko V. A. Metal Ions Hydrolysis in Dilute Solutions / V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, E. M. Nevskaya. – М.: Atomizdat, 1979. – 191 p.

223. Kurbatove W. H. Isothermal Adsorption of Cobalt from Dilute Solutions / M. H. Kurbatov, G. B. Wood, J. D. Kurbatov // The Journal of Physical Chemistry. – 1951. – V. 55. – P. 1170 – 1182.

224. Moore J. M. Heavy Metals in Natural Waters / J. M. Moore, S. Ramamoorthy. – Springer-Verlag Corporation. – New York, 1984. – 247 p.

225. Булгакова А. В. Использование частиц синтезированного сульфида меди(II) для сорбции кадмия из водных растворов / А. В. Булгакова, Е. Ю. Брылева, В. А. Чебанов // XIX Укр. конф. з неорг. хімії за участю закордонних учених, 7 – 11 вересня 2014 р.: тези доп. – Одеса. – 2014. – С. 116.

226. Wang F. Adsorption behavior and mechanism of cadmium on strong-acid cation exchange resin / F. Wang, L. J. Wang, J. S. Li // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – V. 19, № 3. – P. 740 – 744.

227. Mustafa S. Cd<sup>2+</sup> ions removal by silica, iron hydroxide and their equimolar mixed oxide from aqueous solution / S. Mustafa, M. Waseem, A. Naeem [et al.] // Desalination. – 2010. – V. 255, № 1 – 3. – P. 148 – 153.

228. Huang X. Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon / X. Huang, N. Gao, Q. Zhang // Journal of Environmental Sciences. – 2007. – V. 19, № 11. – P. 1287 – 1292.

229. Bulgakova A. V., Sofronov D. S., Bryleva E. Yu., Chebanov V. A. Characteristics of cadmium ion sorption from aqueous solutions on copper(II) sulfide at different temperatures and pH // Functional Materials. – 2016. – V. 23, No. 1. – P. 98–103.

230. Boparai H. K. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles / H. K. Boparai, M. Joseph, D. M. O'Carroll // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – V. 186, № 1. – P. 458 – 465.

231. Kang Y. Surface chemistry and adsorption mechanism of cadmium ion on activated carbon derived from Garcinia mangostana shell / Y. Kang, M. Poon, P. Monash [et al.] // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2013. – V. 30. – P. 1904 – 1910.

## ДОДАТКИ

**Додаток А. Сорбційні властивості оксигідроксидів, гідроксидів і гідратованих оксидів та сорбентів на їх основі**

№	Сорбент	Сорбат	pH	A, мг·г <sup>-1</sup>	Посилання
1	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(VI)		15	57
2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Se(VI)		1,85	58
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As(V)		0,65	59
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As(V)	6	0,66	60
5	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U(VI)	7	3,36	61
6	BIOS-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U(VI)	7	9,25	62
7	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(VI)		19,42	63
8	$\delta$ -FeOOH- $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(VI)		25,83	63
9	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 86%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,7%, SiO <sub>2</sub> 5,43%)	Pb(II)		65	64
10	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 86%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,7%, SiO <sub>2</sub> 5,43%)	Cd(II)		37	60
11	Al(OH) <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	10,77	187	82
12	Al(OH) <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4,87	550	82
13	Cr(OH) <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	10,97	95	82
14	Cr(OH) <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	5,36	220	82
15	Al(OH) <sub>3</sub> -La(OH) <sub>3</sub> (4:1)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,5	522	83
16	Al(OH) <sub>3</sub> -La(OH) <sub>3</sub> (4:1)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	9	237	83
17	Al(OH) <sub>3</sub> -Ce(OH) <sub>3</sub> (4:1)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,5	322	83
18	Al(OH) <sub>3</sub> -Ce(OH) <sub>3</sub> (4:1)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	9	294	83
19	TiO(OH) <sub>2</sub> -La(OH) <sub>3</sub> (1:1)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,5	465	83
20	TiO(OH) <sub>2</sub> -La(OH) <sub>3</sub> (1:1)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	9	237	83
21	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(III)		2,95	84
22	Fe(OH) <sub>3</sub>	Cr(III)		2,26	84
23	Fe(OH) <sub>3</sub>	Al(III)		1,5	84
24	Fe(OH) <sub>3</sub>	Cu(II)		0,99	84
25	Fe(OH) <sub>3</sub>	Zn(II)		0,88	84
26	Fe(OH) <sub>3</sub>	Co(II)		0,51	84
27	Fe(OH) <sub>3</sub>	Ni(II)		0,38	84
28	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>1,5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Co(II)		1,16	85
29	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>1,5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Ni(II)		1,2	85
30	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>1,5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Cu(II)		5,3	85
31	SiO <sub>2</sub> ·0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>1,5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Co(II)		0,87	85

№	Сорбент	Сорбат	pH	A, мг·г <sup>-1</sup>	Посилання
32	SiO <sub>2</sub> ·0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>1.5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Ni(II)		1,38	85
33	SiO <sub>2</sub> ·0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>1.5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Cu(II)		4,48	85
34	SiO <sub>2</sub> ·0.5ZrO <sub>2</sub> · SiO <sub>1.5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Co(II)		0,56	85
35	SiO <sub>2</sub> ·0.5ZrO <sub>2</sub> · SiO <sub>1.5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Ni(II)		1,1	85
36	SiO <sub>2</sub> ·0.5ZrO <sub>2</sub> · SiO <sub>1.5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	Cu(II)		4,7	85
37	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пірокатехіновий фіолетовий)	Cu(II)	4–7	1,5	86
38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (нітритно-Р-сіль)	Co(II)	3,5– 4,5	3,0	87
39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (нітритно-Р-сіль)	Ni(II)	3,5– 4,5	1,5	87
40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (нітритно-Р-сіль)	Cu(II)	3,5– 4,5	1,66	87
41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (алізариновий червоний С)	Cu(II)	4,5	8,9	88
42	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As(V)	6	0,17	60
43	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин- тіосемікарбазон)	Mg(II)	4,7	0,24	90
44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин- тіосемікарбазон)	Mg(II)	5,3	0,96	90
45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин- тіосемікарбазон)	Mg(II)	6,2	0,96	90
46	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин- тіосемікарбазон)	Mn(II)	4,7	1,1	90
47	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин- тіосемікарбазон)	Mn(II)	5,3	1,65	90
48	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин- тіосемікарбазон)	Mn(II)	6,2	2,2	90
49	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин- тіосемікарбазон)	Fe(III)	4,7	19	90
50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин- тіосемікарбазон)	Fe(III)	5,3	18	90

№	Сорбент	Сорбат	pH	A, мг·г <sup>-1</sup>	Посилання
	тіосемікарбазон)				
51	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Fe(III)	6,2	17	90
52	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Ni(II)	4,7	11,8	90
53	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Ni(II)	5,3	9,7	90
54	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Ni(II)	6,2	9,7	90
55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Cu(II)	4,7	13,2	90
56	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Cu(II)	5,3	13,1	90
57	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Cu(II)	6,2	13,1	90
58	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Zn(II)	4,7	5,2	90
59	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Zn(II)	5,3	5,2	90
60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Zn(II)	6,2	6,5	90
61	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Hg(II)	4,7	60,1	90
62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Hg(II)	5,3	72,2	90
63	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Hg(II)	6,2	72,2	90
64	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Cd(II)	4,7	11,2	90
65	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Cd(II)	5,3	11,2	90
66	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Cd(II)	6,2	11,2	90
67	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Pb(II)	4,7	47,6	90
68	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Pb(II)	5,3	47,6	90
69	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Pb(II)	6,2	50	90
70	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Cr(III)	4,7	40	90
71	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-	Cr(III)	5,3	40	90

№	Сорбент	Сорбат	pH	A, мг·г <sup>-1</sup>	Посилання
	тіосемікарбазон)				
72	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ізатин-тіосемікарбазон)	Cr(III)	6,2	42	90
73	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	As(V)	5	16,8	65
74	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As(V)	5,5	8,8	65
75	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -C	As(V)	3	2,2	66
76	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (поліетилен-імін)	Cr(VI)	3	78	67
77	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu(II)		4,98	68
78	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni(II)		32,36	68
79	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb(II)		23,75	68
80	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hg(II)		63,69	68
81	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As(III)	7	12	69
82	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu(II)	7	35	69
83	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cd(II)	7	47	69
84	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni(II)	7	18	69
85	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb(II)	7	18	69
86	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn(II)	7	20	69
87	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (цистеїн)	As(III)	7	25,5	69
88	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (цистеїн)	Cu(II)	7	43	69
89	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (цистеїн)	Cd(II)	7	43	69
90	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (цистеїн)	Ni(II)	7	33	69
91	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (цистеїн)	Pb(II)	7	15	69
92	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (цистеїн)	Zn(II)	7	24	69
93	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr(VI)	2,5	2,95	67
94	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pb(II)	5,5	29	70
95	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr(VI)	2,5	180	71
96	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NiO	As(V)		117,6	72
97	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NiO	Cr(VI)		184,2	72
98	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO <sub>2</sub>	As(V)		69	73
99	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO <sub>2</sub>	As(III)		132	73
100	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - поліакрилова кислота- діетилентріамін	Cu(II)		12,4	74
101	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - поліакрилова кислота- діетилентріамін	Cr(VI)		11,2	74
102	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - димеркаптосукцинова кислота	Hg(II)		227	75
103	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /поліпірол	Cr(VI)		210	76
104	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -гумінові кислоти	Eu(III)	8	104	77
105	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -гумінові кислоти	Cu(II)	6	46,3	78

№	Сорбент	Сорбат	pH	A, мг·г <sup>-1</sup>	Посилання
106	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -гумінові кислоти	Cd(II)	6	50,4	78
107	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -гумінові кислоти	Pb(II)	6	92,4	78
108	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -гумінові кислоти	Hg(II)	6	97,7	78
109	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -хітозан	Cu(II)	2,5	25,1	79
110	δ-MnO <sub>2</sub>	Co(II)	4	81,2	96
111	δ-MnO <sub>2</sub>	Zn(II)	4	65	96
112	δ-MnO <sub>2</sub>	Ca(II)	4	37	96
113	δ-MnO <sub>2</sub>	Zn(II)	6	44	97
114	MnO <sub>2</sub>	As(V)		139	98
115	MnO <sub>2</sub>	As(V)		84	99
116	MnO <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>		21,7	99
117	δ-MnO <sub>2</sub>	Cu(II)	5,5	98	100
118	δ-MnO <sub>2</sub>	Cu(II)	6,5	192	100
119	δ-MnO <sub>2</sub>	Zn(II)	6	124	100
120	δ-MnO <sub>2</sub>	Cd(II)	4	112	100
121	δ-MnO <sub>2</sub>	Cd(II)	6	135	100
122	δ-MnO <sub>2</sub>	Cd(II)	8	237	100
123	δ-MnO <sub>2</sub>	Pb(II)	5	80,6	101
124	MnO <sub>2</sub> зі смолою D301	Cd(II)	5,5	77,88	102
125	MnO <sub>2</sub> /CNTs	Pb(II)	5	78,74	103
126	Цеоліт (MnO <sub>2</sub> )	U(VI)	4	15,1	104
127	Цеоліт	Cu(II)		3,4	105
128	Цеоліт	Pb(II)		26	105
129	Цеоліт (MnO <sub>2</sub> )	Cu(II)		8,5	105
130	Цеоліт (MnO <sub>2</sub> )	Pb(II)		48	105
131	58,37% SiO <sub>2</sub> , 25,05% MnO <sub>2</sub> , 8,8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 5,03% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb(II)	5,25	142,85	106
132	58,37% SiO <sub>2</sub> , 25,05% MnO <sub>2</sub> , 8,8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 5,03% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cd(II)	5,25	59,17	106
133	58,37% SiO <sub>2</sub> , 25,05% MnO <sub>2</sub> , 8,8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 5,03% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn(II)	5,25	98,0	106
134	Zr(OH) <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Hg(II)	5,62	88,4	107
135	ZrO <sub>2</sub>	U(VI)	3,5	110	108
136	TiO <sub>2</sub>	U(VI)	3,5	324	108
137	CeO <sub>2</sub>	U(VI)	3,5	205	108
138	ZrO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Cr(VI)	2	61	109
139	ZrO-каолін	Fe(III)	3	9,7	110
140	ZrO-каолін	Co(II)	5,8	9,6	110

№	Сорбент	Сорбат	pH	A, мг·г <sup>-1</sup>	Посилання
141	ZrO–каолін	Ni(II)	5,7	8,7	110
142	ZrO–монморилоніт	Fe(III)	3	28,3	110
143	ZrO– монморилоніт	Co(II)	5,8	22,8	110
144	ZrO– монморилоніт	Ni(II)	5,7	22,0	110
145	TiO <sub>2</sub>	As(V)	3	8,0	111
146	TiO <sub>2</sub>	As(V)	7	2,7	111
147	TiO <sub>2</sub>	As(V)	8	0	111
148	TiO <sub>2</sub>	As(III)	7	32,4	112
149	TiO <sub>2</sub>	As(V)	7	41,4	112
150	TiO <sub>2</sub>	As(III)	7	60	113
151	TiO <sub>2</sub>	As(V)	7	37,5	113
152	TiO <sub>2</sub>	As(III)	4	300	114
153	TiO <sub>2</sub>	As(III)	9	575	114
154	TiO <sub>2</sub>	As(V)	4	300	114
155	TiO <sub>2</sub>	As(V)	9	120	114
156	TiO <sub>2</sub>	As(III)	4	45	114
157	TiO <sub>2</sub>	As(III)	9	52	114
158	TiO <sub>2</sub>	As(V)	4	62	114
159	TiO <sub>2</sub>	As(V)	9	23	114
160	TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Cr(III)	5	14,4	115
161	TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Cr(VI)	1,5	10,79	115
162	TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Cr(VI)	2	5	116
163	Силікагель	Cd(II)	5	20,7	91
164	Наносфери SiO <sub>2</sub> (1-(2-піридилазо)-2-нафтол)	Co(II)	10	105	92
165	Наносфери SiO <sub>2</sub> (1-(2-піридилазо)-2-нафтол)	Mn(II)	10	110	92
166	Високопористе скло (L-метіонін)	Cd(II)	4	0,047	93
167	Високопористе скло (L-метіонін)	Cd(II)	6	0,107	93
168	Високопористе скло (L-метіонін)	Cd(II)	9	1,69	93
169	Високопористе скло (полі(1-цистеїн))	Cd(II)	9	2,2	94
170	Кремнезем (бензоїл тіосечовини)	U(VI)	4,5	202	95
171	Наночастинки заліза	As(III)	7	3,5	124
172	Наночастинки заліза на активованому вугіллі	As(III)	6,5	1,997	125
173	Наночастинки MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr(VI)	2	31,5	126

№	Сорбент	Сорбат	pH	A, мг·г <sup>-1</sup>	Посилання
174	Нанотрубки (церій)	Cr(VI)	3,0– 7,4	30,2	127
175	δ-FeOOH, вкритий γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(VI)	2,5	25,8	128
176	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (хітозан)	Cu(II)	5	21,5	129

## Додаток Б. Мікрофотографії частинок сульфідів

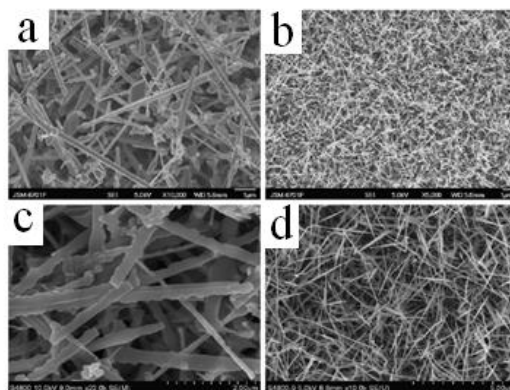


Рис. 1 Наноструктури цинк сульфїду: а – на графітової підкладці при 700 °С; б – на графітової підкладці при 650 °С; с – на анодно-оксидованому алюмінії при 700 °С; d – на анодно-оксидованому алюмінії при при 650 °С [158]

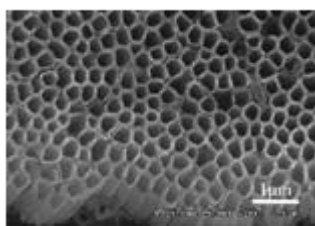


Рис. 2 Мікрофотографія нанотрубок цинк сульфїду, отриманого методом розкладання органічної прекурсора цинк біс-(діетилдітіокарбамату) [159]

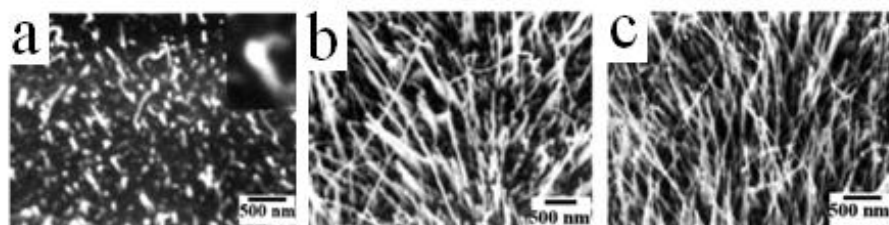


Рис. 3 Мікрофотографії нанодротів цинк сульфїду, отриманих на підкладці цинку газофазним способом при температурі 450 °С протягом: а – 10 хв; б – 30 хв; с – 90 хв [161]

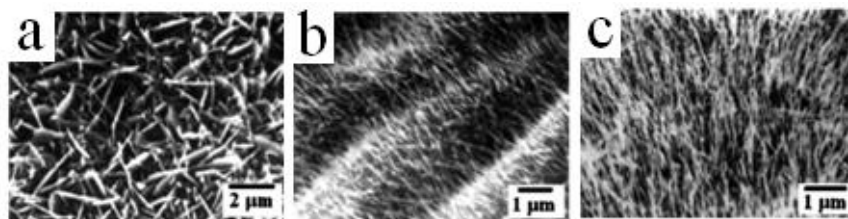


Рис. 4 Мікрофотографії нанодротів цинк сульфїду, отриманих на підкладці цинку газофазним способом протягом 60 хв при температурі: а – 400 °С; б – 425 °С; с – 450 °С [161]

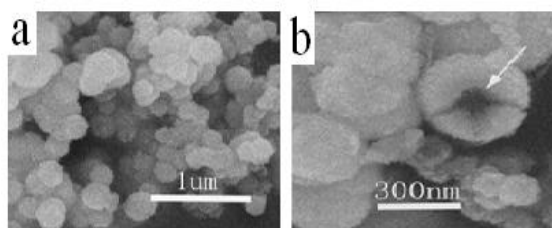


Рис. 5 Порожні наносфери ZnS, отримані з  $ZnCl_2$  і  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (а, б) [162]

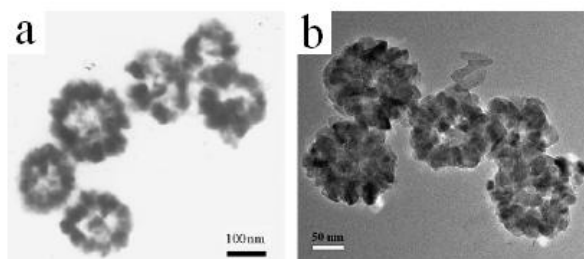


Рис. 6 Мікрофотографії порожніх сфер сульфїду цинку [163]

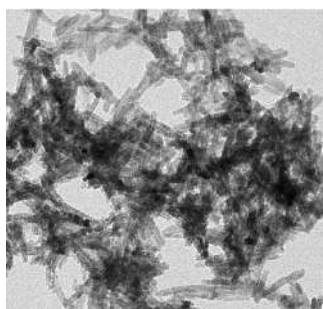


Рис. 7 Мікрофотографія частинок ZnS, отриманих в результаті термічного розкладання [164]

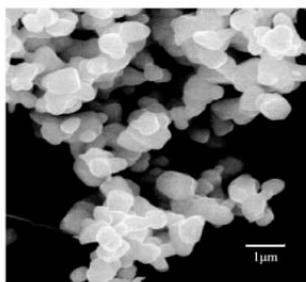


Рис. 8 Мікрофотографія наночастинок ZnS, легованих Cu і Al, відпалених при 800 °С протягом 1 год [164]

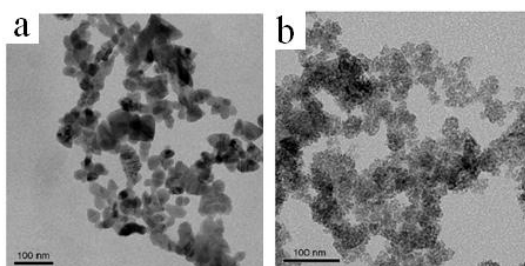


Рис. 9 Мікрофотографії цинк сульфїду, отримані розкладанням цинк діетилдитіокарбамату: а – у воді; б – в етанолі [165]



Рис. 10 Мікрофотографія нанодротів сульфїду цинку [166]

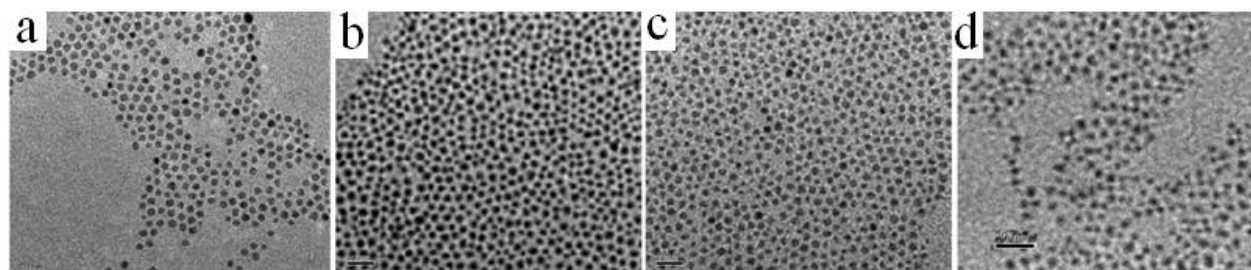


Рис. 11 Мікрофотографії  $Zn_xCd_{1-x}S$ : а –  $Zn_{0.10}Cd_{0.90}S$ ; б –  $Zn_{0.25}Cd_{0.75}S$ ; с –  $Zn_{0.36}Cd_{0.64}S$ ; д –  $Zn_{0.53}Cd_{0.47}S$  [167]

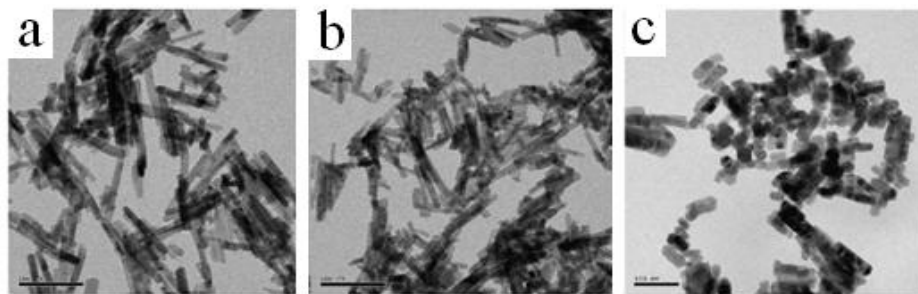


Рис. 12 Мікрофотографії цинк сульфїду, осадженого при температурі 180 °С протягом: а – 3 год; б – 12 год; с – 24 год [168]

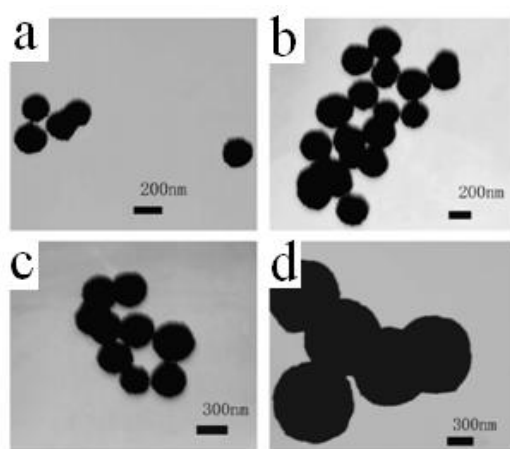


Рис. 13 Мікрофотографії цинк сульфїду, отриманого при відносній концентрації води до емульгаторів: а – 8; б – 16; с – 24; д – 32 [169]

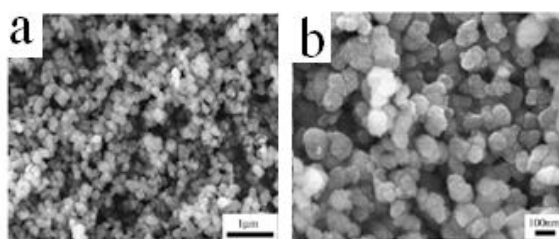


Рис. 14 Мікрофотографії цинк сульфїду, отриманого при мікрохвильовому розкладанні діетилдитіокарбамату цинку в етиленгліколь [170]

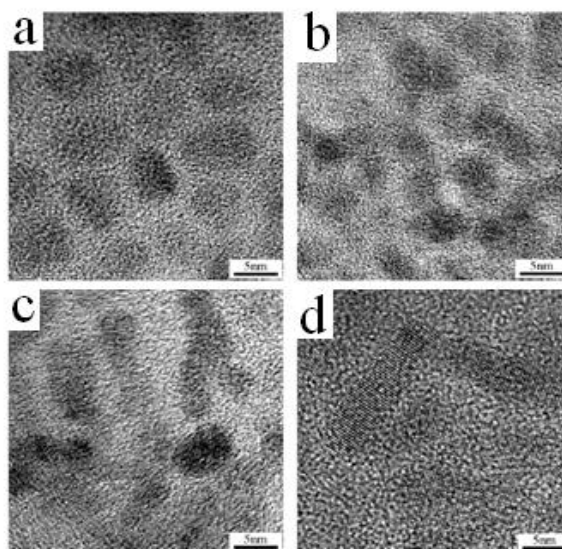


Рис. 15 Наностовпчики цинк сульфїду, отримані протягом: а – 1 год; б – 3 год; с – 5 год; d – 7 год [171]

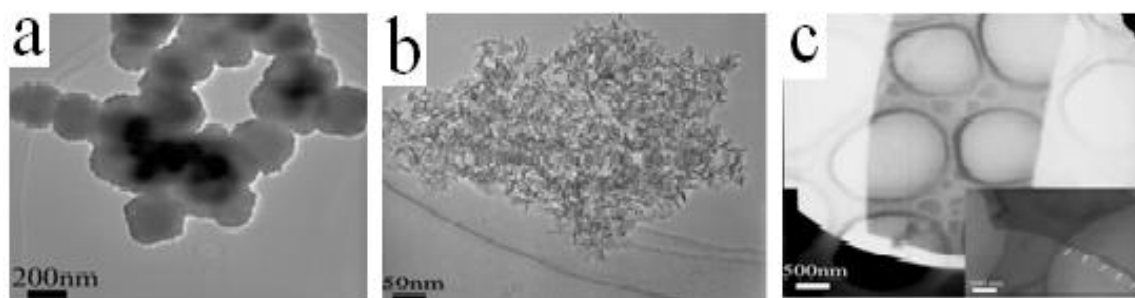


Рис. 16 Наносфери (а) ZnS, нанонитки (b) ZnS, диски (с) ZnS, отримані в міцелярних середовищах [172]

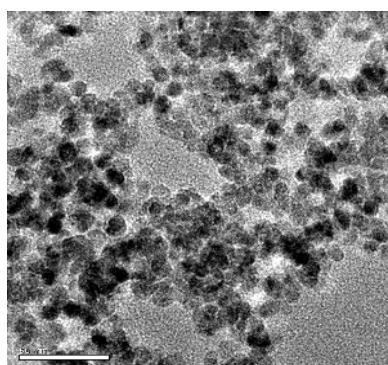


Рис. 17 Мікрофотографія наночастинок цинк сульфїду, отриманих з  $CS_2$  в Тритонї-100 [173]

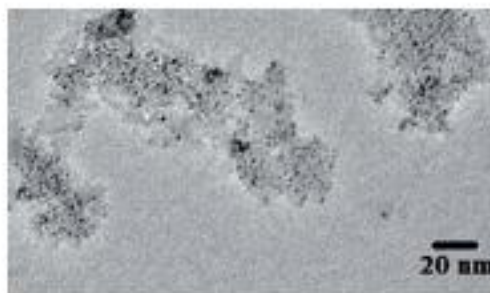


Рис. 18 Мікрофотографія частинок кадмій сульфїду, отриманого за допомогою грибкової біомаси [180]

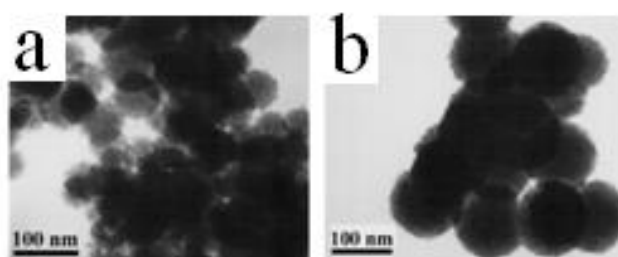


Рис. 19 Мікрофотографії цинк сульфїду, отриманого при мікрохвильовому опроміненні протягом: а – 10 хв; б – 30 хв [182]

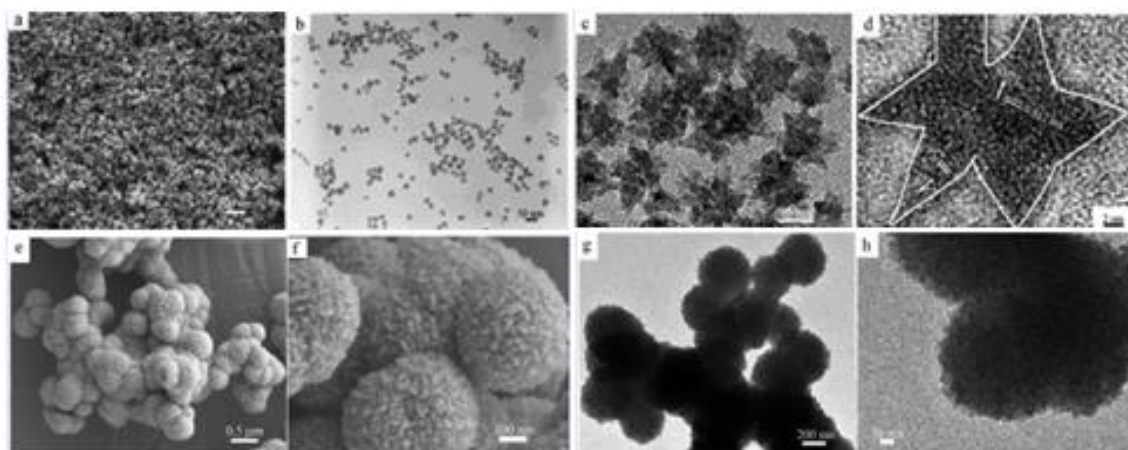


Рис. 20 Мікрофотографії частинок цинк сульфїду з різними розмірами частинок [192]

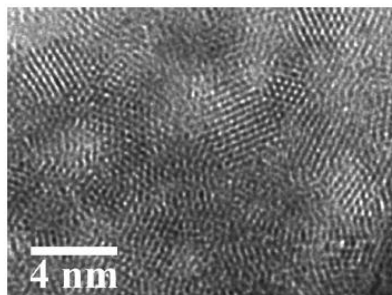


Рис. 21 Мікрофотографії цинк сульфїду, легованого 0,5% Cu [195]

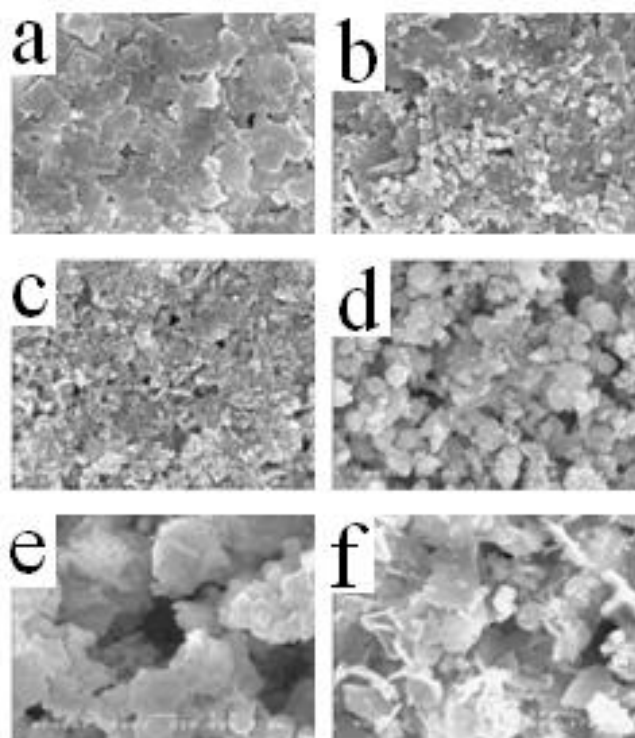


Рис. 22 Мікрофотографії цинк сульфїду, легованого Cu, отриманого при температурі: a – 70 °C; b – 75 °C; c – 80 °C; d – 85 °C; e – 90 °C; f – 95 °C [197]

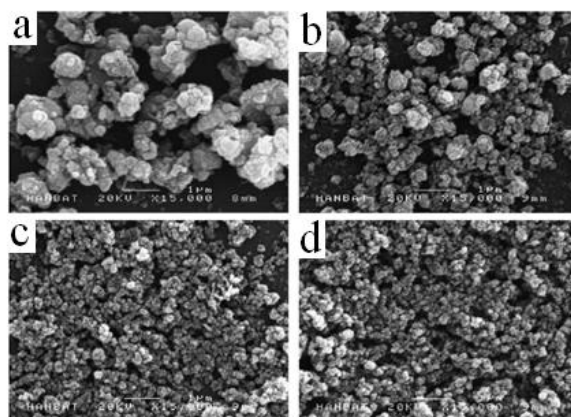


Рис. 23 Мікрофотографії цинк сульфїду, легованого Cu, отриманого з добавкою поліфосфатів натрію: а – 0 г; б – 0,19 г; с – 0,94 г; д – 1,51 г [198]

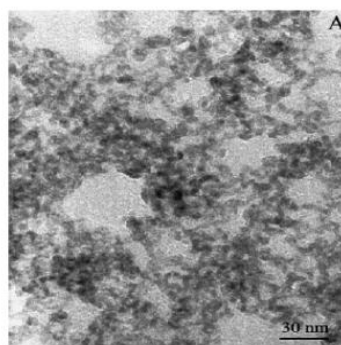


Рис. 24 Мікрофотографія наночастинок ZnS, легованих 1% Ag [199]

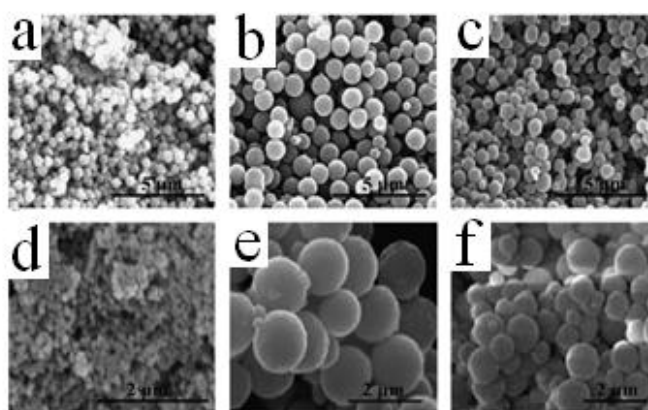


Рис. 25 Мікрофотографії сферичних частинок ZnS: а – ZnS-1; б – ZnS-2; с – ZnS-3; д – ZnS-4; е – ZnS-5; ф – ZnS-6 [200]

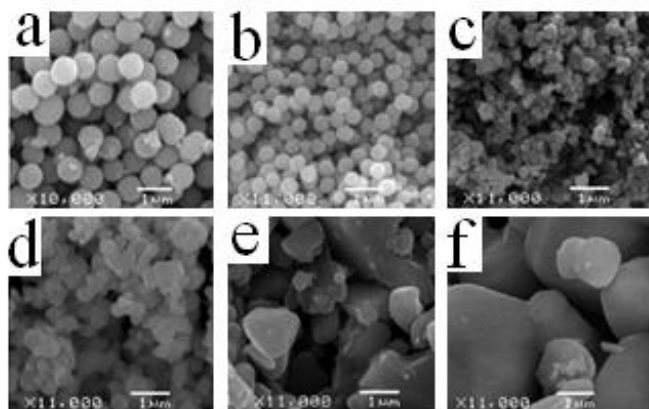


Рис. 26 Мікрофотографії сферичних частинок ZnS після відпалювання при температурі: а – 400 °C; б – 500 °C; в – 600 °C; д – 700 °C; е – 800 °C; ф – 1000 °C [200]

## Додаток В



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «НВП УКРОРГСИНТЕЗ»

С.І.Довгополий

01 квітня 2016 р.

### А К Т

випробування цинк(II), кадмій(II) та купрум(II) сульфідів  
як сорбентів для вилучення іонів кобальту в умовах ТОВ «НВП УКРОРГСИНТЕЗ»

**Комісія у складі:** заступника директора О.М.Бойка, зав. лабораторією О.В. Максименко та зав. сектором Остапчука Є.М. склали цей акт про таке:

Протягом 2015 року та першого кварталу 2016 року в умовах ТОВ «НВП УКРОРГСИНТЕЗ» були здійснені випробування зразків цинк (II), кадмій (II) та купрум(II) сульфідів, отриманих шляхом осадження з водних розчинів тіосечовиною з метою визначення їх сорбційної ємності стосовно вилучення іонів кобальту з водних розчинів. Надані зразки були синтезовані у процесі виконання дисертаційної роботи Булгакової Альони Володимирівни «Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів». Зразок цинк сульфиду був отриманий шляхом осадження при термічному нагріві в присутності чотириразового надлишку тіосечовини при значенні рН - 12, зразок кадмій сульфиду був отриманий шляхом осадження у мікрохвильовому полі при значенні рН - 8, зразок купрум(II) сульфиду був отриманий шляхом осадження при термічному нагріві у присутності чотириразового надлишку тіосечовини при значенні рН - 12.

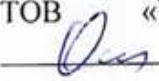
Установлено, що сорбційна ємність наданих зразків стосовно іонів кобальту (II) становить:

- 19,0 ± 0,1 мг/г для цинк(II) сульфиду;
- 21,0 ± 0,1 мг/г для кадмій(II) сульфиду;
- 24,0 ± 0,1 мг/г для купрум(II) сульфиду.

**Висновок:** надані зразки сорбентів характеризуються сорбційною ємністю по відношенню до іонів кобальту, що перевищує сорбційну ємність відомих неорганічних сорбентів, тому вони можуть бути рекомендовані для вилучення іонів кобальту з водних середовищ.

### Комісія:

Заст. директора  
ТОВ «НВП УКРОРГСИНТЕЗ»  
  
О.М.Бойко

Зав. лабораторією  
ТОВ «НВП УКРОРГСИНТЕЗ»  
  
О.В.Максименко

Зав. сектором  
ТОВ «НВП УКРОРГСИНТЕЗ»  
  
Є.М.Остапчук

## Додаток Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор ХНУ

імені В. Н. Каразіна

д.х.н., проф.

Ю. В. Холін

30 травня 2016 р.



## АКТ

використання результатів дисертаційної роботи

Булгакової Альони Володимирівни

«Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості частинок  
цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів»,представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Наукові результати, отримані в ході виконання дисертаційної роботи Булгакової Альони Володимирівни «Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів», що стосуються керованого синтезу цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, використовуються при підготовці студентів хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна на кафедрі прикладної хімії, а саме: при викладанні теоретичної частини курсу та виконанні лабораторних робіт «Сучасні методи синтезу та аналізу», а також при підготовці курсових робіт бакалаврів та дипломних робіт спеціалістів та магістрів.

Декан хімічного факультету

к.х.н., проф.

О. М. Калугін

Завідувач кафедри прикладної хімії

д.х.н., проф.

В. А. Чебанов

Секретар кафедри

С. В. Вітушкіна