

Міністерство освіти і науки України  
Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»

**БУЛГАКОВА АЛЬОНА ВОЛОДИМИРІВНА**

УДК 544.72+543.423.1

**КЕРОВАННИЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГІЧНІ ТА СОРБЦІЙНІ  
ВЛАСТИВОСТІ ЧАСТИНОК ЦИНКУ, КАДМІЙ І КУПРУМУ(II)  
СУЛЬФІДІВ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпро – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
**Чебанов Валентин Анатолійович**,  
Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України,  
в.о. генерального директора

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
**Чергинець Віктор Леонідович**,  
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,  
завідувач відділу синтезу сцинтиляційних матеріалів

кандидат хімічних наук, доцент  
**Голіченко Олександр Анатолійович**,  
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
доцент кафедри неорганічної хімії

Захист відбудеться «13» січня 2017 року о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8).

Автореферат розісланий «09» грудня 2016 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В. С. Проценко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### **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  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , 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 «Фізико-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 (231 найменування), чотирьох додатків (на 18 сторінках), містить 86 рисунків і 17 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 175 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

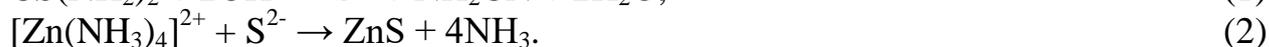
У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення роботи.

У першому розділі розглянуто літературні дані стосовно сорбційних властивостей неорганічних матеріалів та методів синтезу нерозчинних сульфідів металів, проаналізовано головні описані в літературі чинники, що впливають на сорбційні властивості неорганічних сорбентів, та вплив умов синтезу на властивості отриманих сульфідів, а також обґрунтовано задачі дослідження.

Другий розділ містить інформацію щодо використаних матеріалів та методик проведення експерименту. ІЧ спектри отримали в таблетках KBr на Фур'є ІЧ спектрофотометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer). Рентгенофазовий аналіз порошків проводили на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у  $\text{CuK}\alpha$  випромінюванні з графітовим монохроматором на вторинному пучку. Дослідження морфології поверхні отриманих порошків проводили з використанням сканувального мікроскопа (SEM) JSM-6390LV.  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  визначали методом потенціометричного титрування Паркса. Питому площу поверхні сорбенту визначали за допомогою установки для вимірювання питомої площі поверхні методом теплової десорбції аргону. 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).

У третьому розділі «Вплив умов синтезу на морфологію частинок цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів за термічної активації» представлені результати щодо впливу  $\text{pH}$  осадження, співвідношення концентрацій та природи аніону солі на морфологію отриманих часток цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів, а також їх фазовий склад та чистоту.

При осадженні в реакційній суміші проходить два основних процеси, що приводять до формування сульфідів: гідроліз тіосечовини (ТС) з утворенням сульфід-іонів і взаємодія сульфід-іонів з амінними комплексами металів у відповідності до реакцій (1) та (2).



Значення  $\text{pH}$  осадження цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів впливає на форму та розмір частинок. При  $\text{pH}$  8 утворюється пухкий дрібнодисперсний порошок (рис. 1а). Збільшення  $\text{pH}$  до 10 і 12 сприяє формуванню сферичних частинок (див. рис. 1б, в), діаметр яких варіюється в діапазоні 0,1–1,2 мкм.

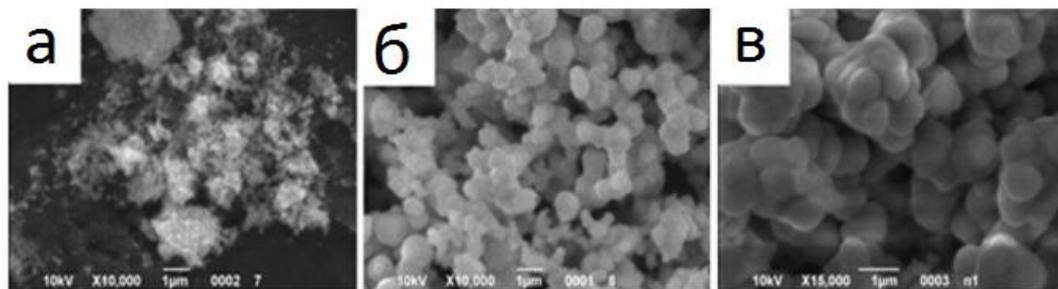


Рис. 1 Мікрофотографії частинок цинк сульфідів, отриманих з нітратних розчинів при  $\text{pH}$ : а – 8; б – 10; в – 12

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

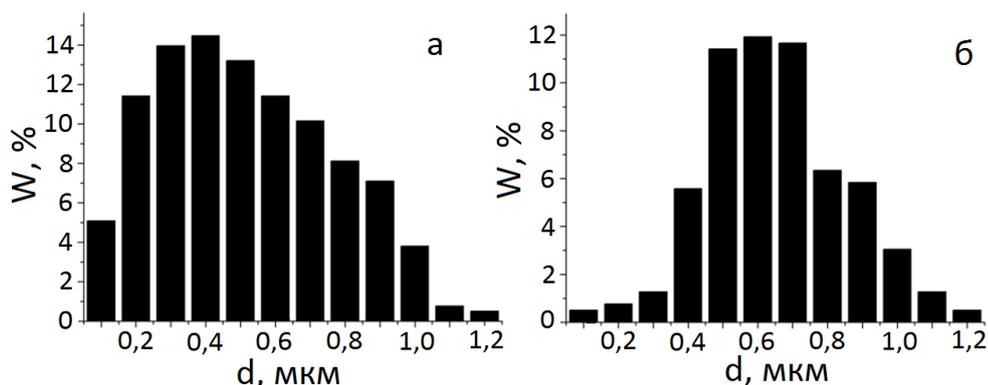


Рис. 2 Діаграми розподілу за розмірами частинок цинк сульфід, отриманих з нітратних розчинів при рН: а – 10; б – 12

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

Мікрофотографії частинок цинк сульфід, отриманих з хлоридних розчинів, наведені на рис. 3. При рН 8 і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 (див. рис. 3а) спостерігається утворення частинок у вигляді товстостінних трубочок довжиною до кількох мкм. Збільшення співвідношення  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  до 1:4 (див. рис. 3б) призводить до утворення дрібнодисперсного пухкого осаду, що складається з частинок різної форми. Збільшення рН до 12 при рівних концентраціях  $Zn^{2+}$  та TC (див. рис. 3в, г) сприяє формуванню сферичних частинок з розміром 0,5–1 мкм, а зміна при цьому величини  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  до 1:10 (див. рис. 3е) призводить до зменшення розміру сферичних частинок. Поряд з великими сферичними частинками (0,5–1 мкм) спостерігається формування значної кількості більш маленьких сферичних частинок з діаметром 0,1–0,2 мкм. Середній діаметр частинок, отриманих при рН 10 і  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1, при рН 12 і  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1, при рН 12 і  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:4, за рН 12 і  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:10 складає 0,2 мкм (дисперсія 0,03 мкм<sup>2</sup>), 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 (рис. 4).

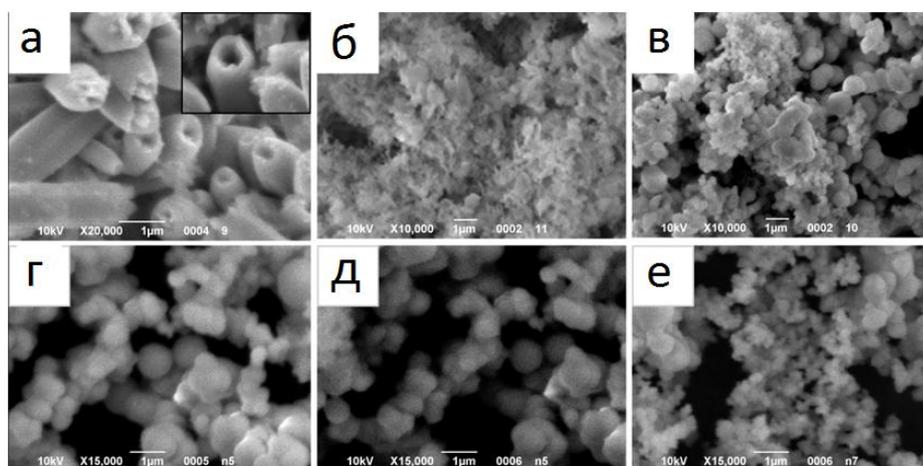


Рис. 3 Мікрофотографії частинок цинк сульфід, отриманих з хлоридних розчинів при рН та співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$ : а – 8 і 1:1; б – 8 і 1:4; в – 10 і 1:1; г – 12 і 1:1, д – 12 і 1:4, е – 12 і 1:10

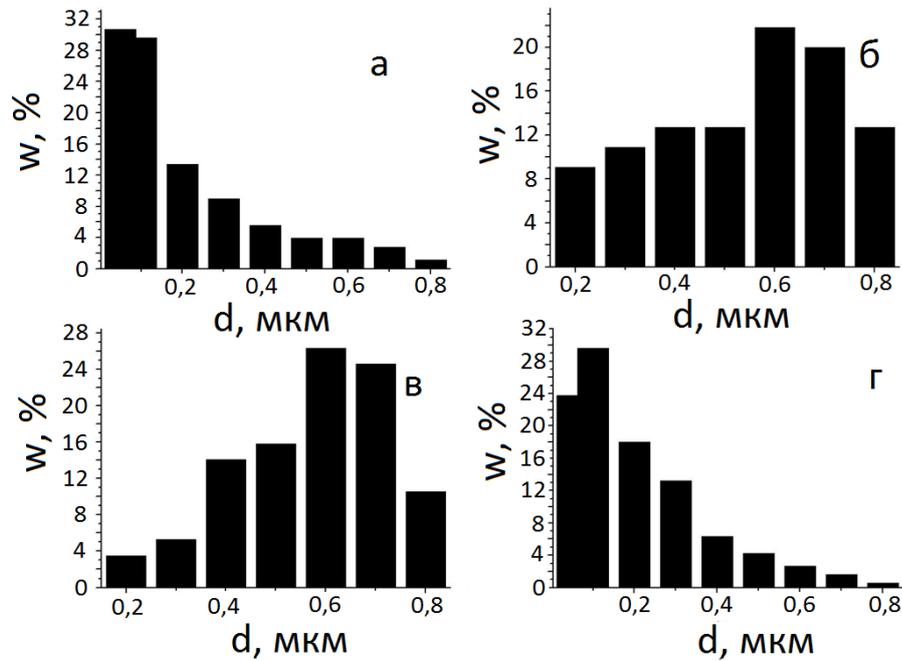


Рис. 4 Діаграми розподілу за розмірами частинок цинк сульфіді, отриманих з хлоридних розчинів при рН та співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$ : а – 10 і 1:1; б – 12 і 1:1, в – 12 і 1:4, г – 12 і 1:10

На рис. 5 представлені мікрофотографії частинок цинк сульфіді з сульфатних розчинів. При рН 8 і співвідношенні 1:1 (див. рис. 5а) переважно спостерігається утворення частинок у вигляді тонких пластинок з довжиною до 20 мкм. Зміна співвідношення  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  до 1:4 і підвищення рН до 11 (див. рис. 5б, в) суттєво не впливає на морфологічні характеристики частинок. Збільшення рН до 12 приводить до утворення поряд з пластинами сферичних агломератів (див. рис. 5г–д) при співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і 1:4. Збільшення при цьому концентрації ТС до десятиразового надлишку (див. рис. 5е) приводить до утворення лише сферичних агломератів діаметром 0,2–1,0 мкм.

При низьких значеннях рН утворюються пластинки, 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 –  $0,03 \text{ мкм}^2$ ).

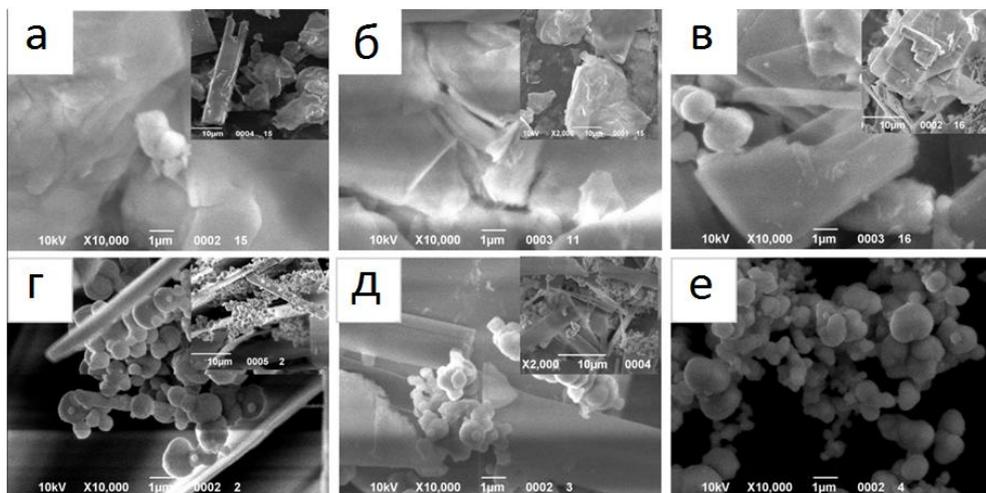


Рис. 5 Мікрофотографії частинок цинк сульфіді, отриманих з сульфатних розчинів при рН і співвідношенні  $c_{Zn^{2+}}/c_{TC}$ : а – 8 і 1:1; б – 8 і 1:4; в – 10 і 1:1; г – 12 і 1:1, д – 12 і 1:4, е – 12 і 1:10

У цілому, підвищення рН осадження від 8 до 12 призводить до збільшення розміру сферичних частинок від 0,1 мкм до 1,0 мкм. Збільшення вмісту ТС у реакційній суміші – до збільшення розміру сферичних частинок у 2–3 рази. При застосуванні цинк хлориду при рН 8 та стехіометричному співвідношенні реагентів формуються трубки довжиною до кількох мкм, а при застосуванні цинк сульфату – пластини довжиною до 20 мкм. 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.

Для зразків, синтезованих при різних рН, визначені значення  $pH_{TH3}$  (табл. 1).

*Таблиця 1*  
Значення  $pH_{TH3}$  цинк, купрум(II) та купрум сульфідів в залежності від рН осадження

Продукт	рН осадження	$pH_{TH3}$
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

$pH_{TH3}$  збільшується з ростом рН осадження, тобто сорбція катіонів має проходити краще на сорбентах, отриманих при більш низьких рН (за інших рівних умов) за рахунок електростатичного вкладу. Серед трьох сульфідів краще сорбувати катіони має купрум(II) сульфід.

Умови осадження впливають і на значення  $S_{пит}$  (питомої площі поверхні) отриманих зразків (табл. 2), але закономірності цього впливу виявити важко. В більшості випадків підвищення рН осадження та вмісту ТС приводить до збільшення  $S_{пит}$  отриманих порошків.

*Таблиця 2*  
Вплив умов осадження цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів на значення  $S_{пит}$

Сорбент	рН	$c_{Me^{2+}}/c_{ТС}$	$S_{пит}, M^2 \cdot \Gamma^{-1}$
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

За результатами рентгенофазового аналізу, цинк сульфід кристалізується у вигляді сфалериту з домішками ZnO (рис. 6а). У разі осадження купрум(II) сульфід спостерігається формування фази ковеліту та домішкової фази  $\text{Cu}_{1,92}\text{S}$ , що пов'язано з окисно-відновними реакціями між  $\text{Cu(II)}$  та ТС або продуктами її гідролізу (див. рис. 6б). У результаті осадження кадмій сульфід утворюється переважно хоуліт з домішковою фазою  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

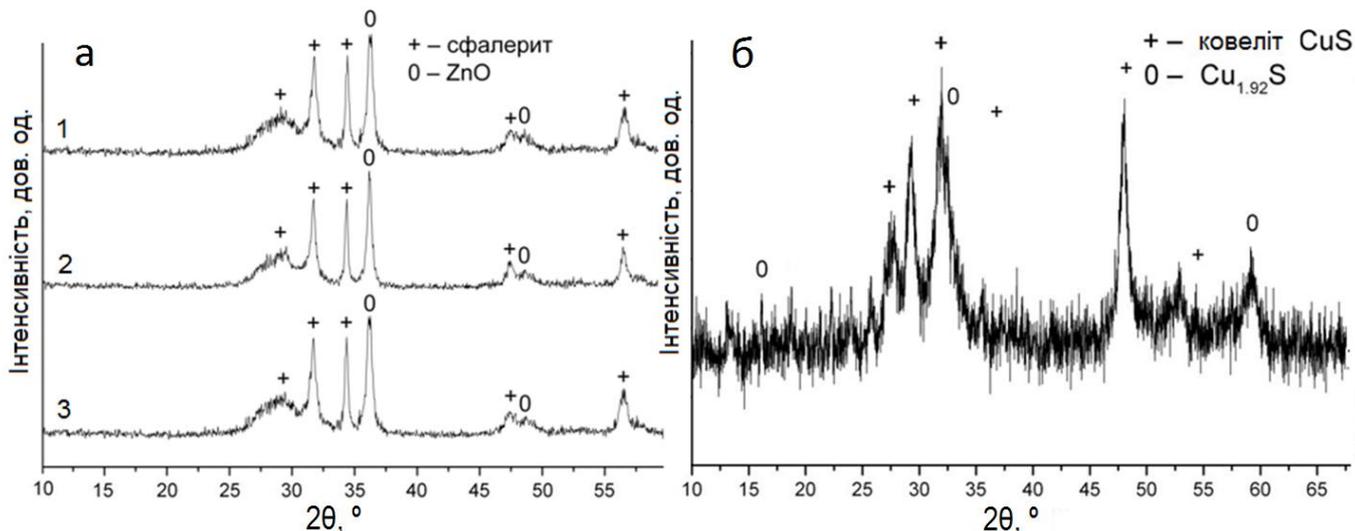


Рис. 6 Рентгенограми порошків цинк сульфід, отриманого з нітратного розчину при рН 8 (а, крива 1), 10 (а, крива 2), 12 (а, крива 3) і кадмій сульфід (б), отриманого з нітратного розчину при рН 8

На інфрачервоних (ІЧ) спектрах цинк сульфід спостерігається поглинання в області  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  з максимумом при  $3400\text{ см}^{-1}$  і смуга поглинання при  $1620\text{ см}^{-1}$ , пов'язані відповідно з валентними та деформаційними коливаннями молекул води, адсорбованими на поверхні частинок цинк сульфід. Смуга поглинання  $2038\text{ см}^{-1}$  пов'язана з коливанням  $\text{SCN}^-$ ,  $1385\text{ см}^{-1}$  –  $\text{NO}_3^-$ , а  $900\text{ см}^{-1}$  –  $\text{Zn-OH}$ ,  $1028\text{ см}^{-1}$  – симетричними коливанням  $\text{C-S}$  ТС (рис 7а, крива 3). При збільшенні рН до 10,9 (див. рис. 7а, крива 2) з'являються смуги поглинання при  $1260$ ,  $685$  і  $500\text{ см}^{-1}$ , які пов'язані з коливаннями  $\text{N-CS-N}$ ,  $\text{S-O}$  і  $\text{Zn-O}$  відповідно. Підвищення рН до 12 призводить до ослаблення всіх смуг поглинання (див. рис. 7а, крива 1).

У ІЧ спектрах порошків купрум(II) і кадмій сульфідів теж спостерігаються смуги, які відповідають коливанням молекул води та продуктів гідролізу ТС, а також є смуги поглинання при  $1110\text{ см}^{-1}$ , що пов'язані з коливанням сульфат-іонів.

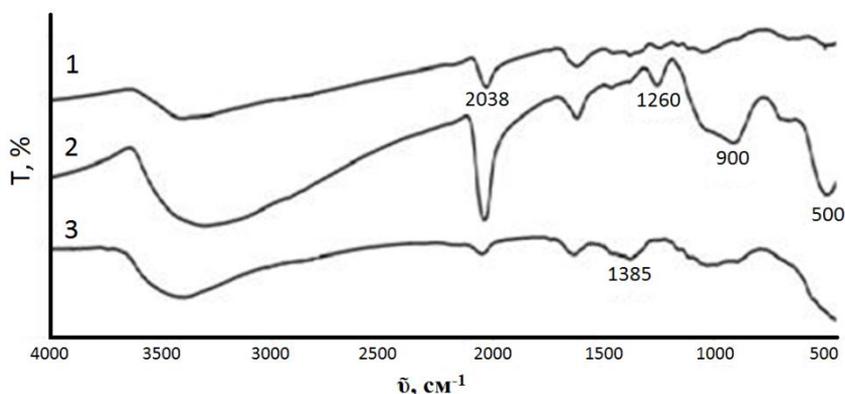


Рис. 7 ІЧ спектри порошків цинк сульфід, осаджених із нітратних розчинів при рН: крива 1 – 8; крива 2 – 10; крива 3 – 12

У четвертому розділі «Вплив умов синтезу на морфологію частинок цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів за мікрохвильової активації» представлені результати щодо впливу рН осадження, співвідношення концентрацій, температури та природи аніону солі на морфологію отриманих частинок цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів, а також їх фазовий склад та чистоту.

Цинк сульфід кристалізується у фазі сфалериту без домішок ZnO, які можна були присутні в зразках, отриманих за термічної активації. (рис. 8а). Для купрум(II) сульфідів можна ідентифікувати лише фазу ковеліту CuS, тоді як фази  $Cu_{1.92}S$  і халькантиту  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , що фіксували в зразках, отриманих за термічного нагріву, відсутні. У випадку кадмій сульфідів утворюється фаза хоуліїту (див. рис. 8б), також без домішок кадмій сульфату, що утворюються за термічної активації.

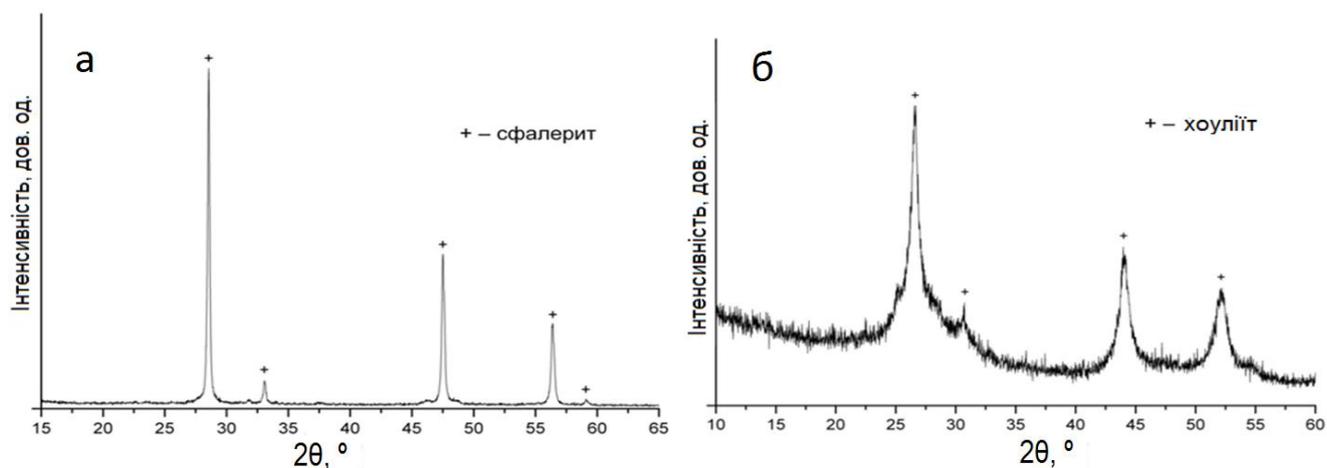


Рис. 8 Рентгенограма порошків цинк сульфідів (а) і кадмій сульфідів (б), отриманих за МХ активації при рН 8

Вихід усіх сульфідів за катіоном при використанні МХ активації перевищує 90% і практично не залежить від рН (табл. 3).

Таблиця 3

Залежність виходу продуктів ZnS, CuS і CdS, отриманих за МХ активації, від рН осадження

Продукт	Вихід, %		
	рН 8	рН 10	рН 12
ZnS	92	92	90
CuS	95	97	97
CdS	94	94	95

В ІЧ спектрах порошків кадмій сульфідів, синтезованого за МХ активації (рис. 9), спостерігається поглинання в області  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  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 сульфідів. Також спостерігаються смуги поглинання при  $2042$ ,  $1455$ ,  $1110$  і  $710\text{ cm}^{-1}$ . На всіх ІЧ спектрах присутня смуга  $1110\text{ cm}^{-1}$ , яка характеризує валентні коливання  $HSO_4^-$ . Смуга  $2042\text{ cm}^{-1}$  відповідає коливанням  $SCN^-$ , смугу поглинання  $710\text{ cm}^{-1}$  можна віднести до симетричних коливань C-S, а смугу поглинання  $1455\text{ cm}^{-1}$  – до асиметричних коливань C-S. Спектри порошків, отриманих за співвідношення  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і рН 12 (розчин NaOH), а також за співвідношення  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  1:1 і рН 8 (розчин аміаку) практично не мають смуг поглинання, що підтверджує утворення чистого кадмій сульфідів.

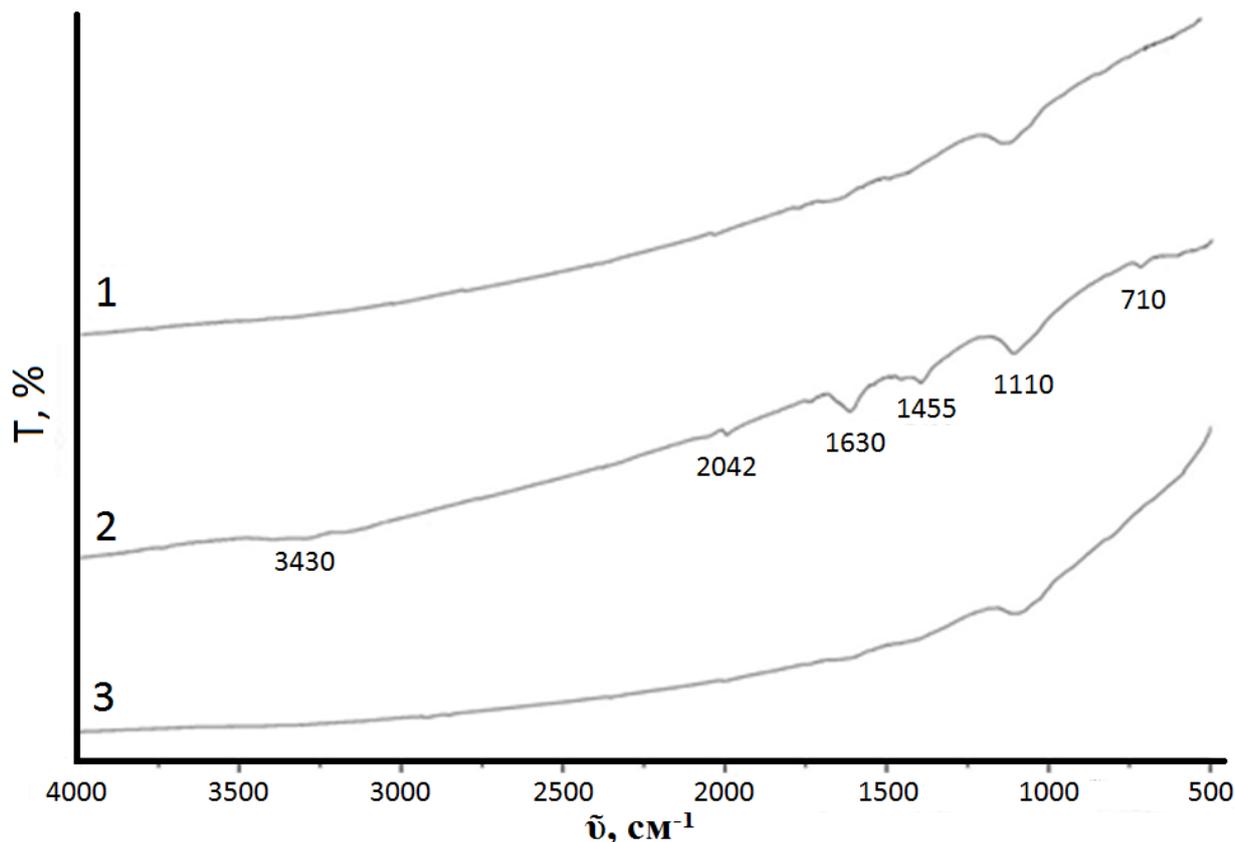


Рис. 9 ІЧ спектри порошоків CdS, осаджених з нітратних розчинів при співвідношенні  $c_{Cd^{2+}}/c_{TC}$  і рН: крива 1 – 1:1 і 8 (розчин NaOH); крива 2 – 1:1 і 10 (розчин NaOH); крива 3 – 1:1 і 12 (розчин NaOH)

Варіювання рН і температури осадження, співвідношення концентрацій реагентів, а також аніону солі металу призводить до суттєвої зміни морфології осадів, що проявляється як у формі, так і у розмірі частинок.

Частинки несподіваної форми, утворення якої не спостерігалось за умов термічної активації, отримані за наступних умов:

- при осадженні кадмій сульфіді з нітратних розчинів при рН 8, температурі 100 °С і стехіометричному співвідношенні концентрацій реагентів формуються крупні сферичні частинки діаметром до кількох мкм, що утворені пластинами товщиною 50–80 нм (рис. 10а);

- при осадженні цинк сульфіді з нітратних розчинів при рН 8, температурі 150 °С і чотирикратному надлишку ТС утворюються багатогранники з лінійними розмірами 1–3 мкм (див. рис. 10б);

- при осадженні цинк сульфіді з нітратних розчинів при рН 8, температурі 150 °С і стехіометричному співвідношенні концентрацій реагентів формуються голки довжиною 0,5–1,5 мкм і діаметром близько 50 нм (див. рис. 10в).

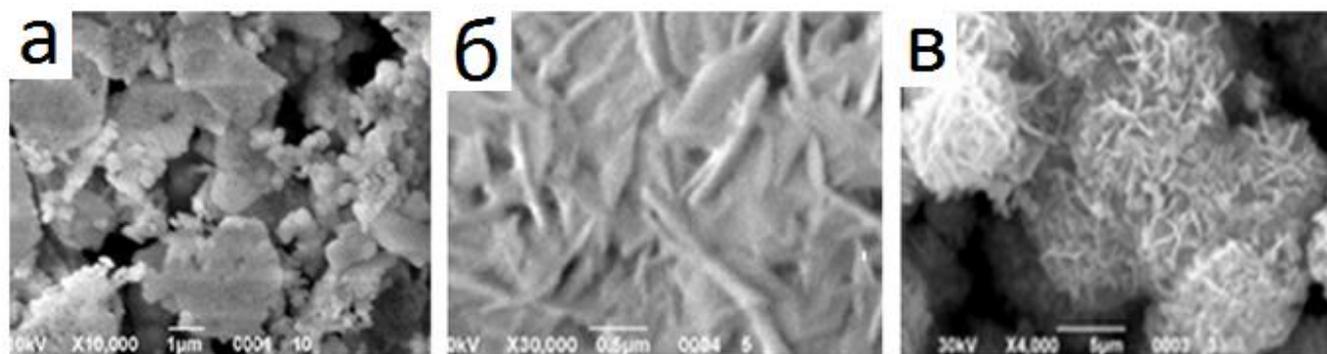


Рис. 10 Мікрофотографії частинок: а – кадмій сульфід, МХ активація, 100 °С,  $c_{Cd^{2+}}/c_{ТС}$  1:1, рН 8; б – цинк сульфід, МХ активація, 150 °С,  $c_{Zn^{2+}}/c_{ТС}$  1:4, рН 8; в – ZnS, МХ активація, 150 °С,  $c_{Zn^{2+}}/c_{ТС}$  1:1, рН 8

В цілому, застосування МХ активації при осадженні частинок цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів дозволяє отримувати речовини без домішок та з високими виходами продуктів.

У п'ятому розділі «Сорбційні властивості частинок цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів» представлені результати впливу рН на ступінь вилучення іонів металів частинками цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів, визначені сорбційні ємності по відношенню до іонів кобальту, європію та церію цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів, отриманих за різних умов, а також запропоновано механізм сорбції іонів кадмію частинками купрум(II) сульфідів.

Для вивчення сорбційних властивостей та їх залежності від умов отримання сорбенту обрані по два зразки цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів, які отримані за різних умов та відрізняються морфологією частинок та значенням площі питомої поверхні ( $S_{пит}$ ) (табл. 4).

Таблиця 4

Умови отримання та характеристики частинок цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів, що обрані для вивчення сорбційних властивостей

Сорбент	Спосіб активації	$c_{Me^{2+}}/c_{ТС}$	рН	Основна фаза	$S_{пит}, м^2 \cdot г^{-1}$
ZnS-1	Термічний	1:1	10	сфалерит	1,3
ZnS-2	Термічний	1:4	12	сфалерит	30
CdS-1	Термічний	1:1	8	хоуліт	4,2
CdS-2	Мікрохвильовий	1:1	8	хоуліт	8,5
CuS-1	Термічний	1:1	8	ковеліт	4,5
CuS-2	Термічний	1:4	12	ковеліт	12

При вивченні залежності ступеня вилучення іонів металів від рН ми встановили інтервал значень рН, в якому можна використовувати цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів в якості сорбентів.

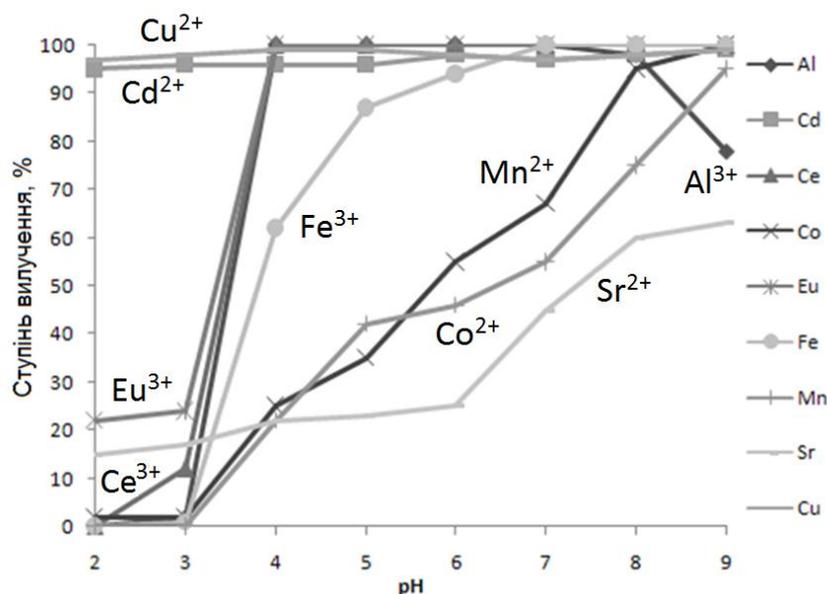


Рис. 11 Залежність ступеня вилучення іонів металів від рН розчину частинками ZnS

ростом рН, досягаючи максимального значення 98% при рН 4.  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  повністю вилучаються у всьому вивченому діапазоні рН. Для  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  спостерігається поступове збільшення ступеня вилучення з ростом рН розчинів. Максимальне значення цієї характеристики спостерігається при рН 9 та складає для  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  60%, 97%, 95% відповідно.

Купрум(II) сульфідом більш як 90%  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  сорбуються з розчинів в діапазоні рН 5–9, а  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Ce}^{3+}$  – при рН 6–9 та 7–9 відповідно. Сорбція  $\text{Al}^{3+}$  досягає максимального значення 95% при рН 7. Ступінь вилучення  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  поступово збільшується з ростом рН розчинів і при рН 9 досягає максимальних значень 45%, 97%, 98 і 80% відповідно.

Кадмій сульфідом  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Eu}^{3+}$  вилучаються на 95–100% у всьому вивченому діапазоні рН (2–9). Максимальний ступінь вилучення  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$  спостерігається тільки при рН 9 та складає 100, 100 і 75% відповідно, а для  $\text{Ce}^{3+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  – лежить в інтервалі рН від 4 до 9 та складає 90–100%. Максимальний ступінь вилучення  $\text{Al}^{3+}$  спостерігається за рН 7–8 і складає 100%. Для  $\text{Al}^{3+}$  ступінь вилучення при рН вище 8 зменшується на всіх вивчених сульфідах, що пов'язано з утворенням комплексу  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

Ізотерми сорбції  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  на всіх досліджених сульфідах відносяться до L-типу (рис. 12), властивих для мікропористих твердих тіл з відносно малою часткою зовнішньої поверхні. Модель Ленгмюра добре описує адсорбцію для  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  (табл. 5).

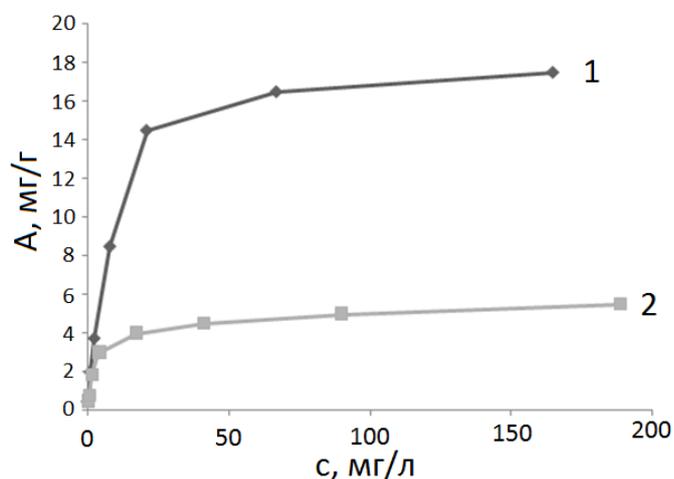


Рис. 12 Ізотерми сорбції  $\text{Co}^{2+}$  на ZnS-1 і ZnS-2

На рис. 11 представлена залежність ступеня вилучення іонів металів від рН з модельного розчину цинк сульфідом.  $\text{Ce}^{3+}$  та  $\text{Eu}^{3+}$  вилучаються на 98% в діапазоні рН від 4 до 9;  $\text{Fe}^{3+}$  починає сорбуватися при рН 3, і ступінь його вилучення збільшується з ростом рН і досягає максимального значення 98% при рН 6;  $\text{Al}^{3+}$  також починає сорбуватися при рН 3, і ступінь його вилучення збільшується з

Сорбційна ємність CuS за  $\text{Eu}^{3+}$  трохи перевищує аналогічне значення для ZnS, а за  $\text{Co}^{2+}$  – більш ніж у 4 рази, що може бути пов'язано з меншою розчинністю, а

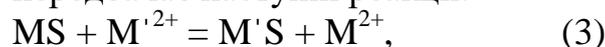
Таблиця 5

Параметри рівняння Ленгмюра ( $A_m$  – сорбційна ємність,  $K_L$  – адсорбційний коефіцієнт) для сорбції  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$

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

відповідно, з більшою стійкістю частинок CuS порівняно з частинками ZnS. Також сорбція в значній мірі залежить від умов отримання сорбентів: краще сорбують зразки з більш високою питомою площею поверхні.

Механізм сорбції іонів металів на сульфідних сорбентах, запропонований в літературі, передбачає наступні реакції:



де MS и MSH – поверхневі сульфідні групи, а  $\text{M}'^{2+}$  – катіон металу.

Для уточнення механізму сорбції іонів кадмію на CuS вивчено сорбцію в залежності від рН, температури та концентрації сорбату, а також визначено  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  в залежності від температури.

Графіки залежності різниці надлишку поверхневого вмісту протонів та гідроксид-іонів (рис. 13), отримані за методом Паркса, демонструють залежність поверхневих властивостей CuS від температури. Видно, що  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  зменшується зі збільшенням температури і складає 6,9, 6,5 та 5,7 за 15, 25 і 35 °С відповідно.

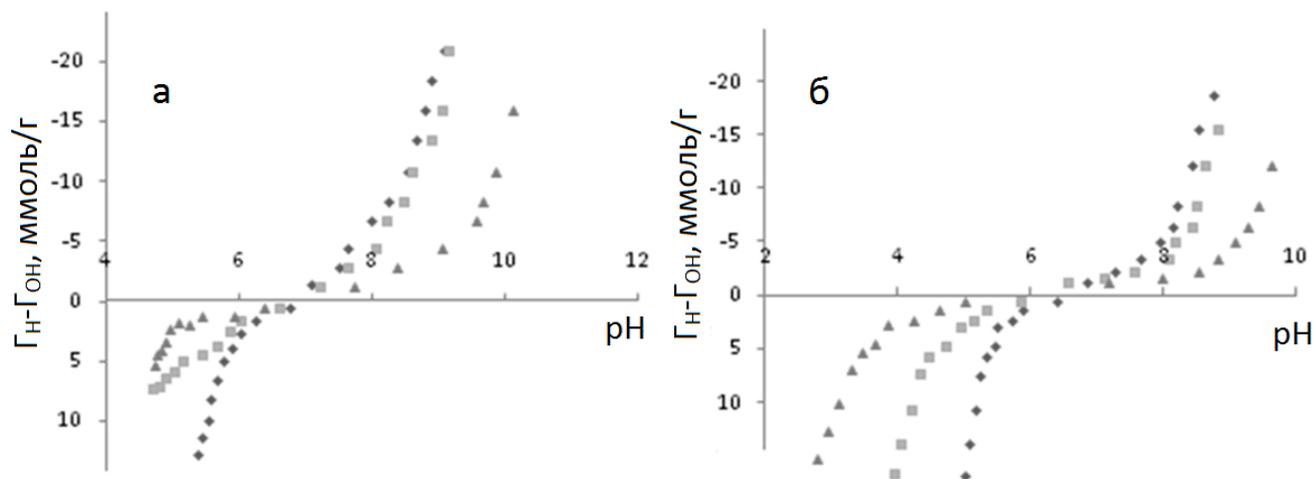


Рис. 13 Залежність густини поверхневого заряду для CuS за 15 °С (а) і 25 °С (б)

За ізотермами сорбції визначено, що сорбція  $\text{Cd}^{2+}$  зменшується зі збільшенням температури. Зсув значень  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  у більш кислу область зі збільшенням температури супроводжується зміною густини заряду на поверхні, що призводить до зміни

електростатичної складової вільної енергії адсорбції  $\text{Cd}^{2+}$  поверхнею  $\text{CuS}$  і, відповідно, величини адсорбції. Крім того, сорбція  $\text{Cd}^{2+}$  збільшується зі збільшенням початкового значення рН водного розчину.

Кількість  $\text{Cu}^{2+}$  у водній фазі після сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{CuS}$  зростає зі збільшенням температури і не залежить від кількості іонів  $\text{Cd}^{2+}$ , що сорбувалися (табл. 6).

Таблиця 6

Кількість  $\text{Cu}^{2+}$  у водній фазі після сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{CuS}$  при рН 5

A, мг·г <sup>-1</sup>	c( $\text{Cu}^{2+}$ ), мг·г <sup>-1</sup>	A, мг·г <sup>-1</sup>	c( $\text{Cu}^{2+}$ ), мг·г <sup>-1</sup>	A, мг·г <sup>-1</sup>	c( $\text{Cu}^{2+}$ ), мг·г <sup>-1</sup>
15 °С		25 °С		35 °С	
3,3	0	2,9	0,2	2,7	0,5
5,0	0	4,4	0,2	4,0	0,6
5,3	0	4,7	0,2	4,2	0,6
5,5	0	4,8	0,3	4,4	0,6
6,0	0	5,3	0,3	4,6	0,7
6,5	0	5,8	0,2	4,9	0,6
6,8	0	6,0	0,2	5,3	0,6

За відсутністю кореляції кількостей сорбованого  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  у розчині після сорбції можна стверджувати, що заміщення іоном сорбату іону сорбенту за реакцією (3) в нашому випадку некоректне. Таким чином,  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині після сорбції з'являється виключно в результаті розчинення сорбенту.

Сорбцію  $\text{Cd}^{2+}$  супроводжує зміна рН розчину. Значення рН після сорбції ( $\text{pH}_{\text{eq}}$ ) зменшується зі збільшенням сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  (табл. 7). Це вказує на те, що іони  $\text{H}^+$ , які раніше сорбувалися на твердій речовині, обмінюються з  $\text{Cd}^{2+}$  у водному розчині, тобто на можливість перебігу реакції іонного обміну за типом (4) и (5).

Таблиця 7

Значення рН після проведення сорбції

$\text{pH}_{\text{eq}}$	A, мг·г <sup>-1</sup>	$\text{pH}_{\text{eq}}$	A, мг·г <sup>-1</sup>	$\text{pH}_{\text{eq}}$	A, мг·г <sup>-1</sup>
рН 5		рН 6		рН 7	
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	10,4
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

Шляхом розрахунку співвідношення між числом протонів, що з'явилися в розчині після сорбції, і кількістю іонів сорбованого металу, можна визначити, за якою з цих реакцій пробігає іонний обмін. Така інформація може бути отримана з лінійної залежності  $\lg K_d$  від рН відповідно до рівняння, запропонованого Курбатовим та ін.:

$$\lg K_d = n\text{pH} + C, \quad (6)$$

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  $\text{Cd}^{2+}$  за 25 °С наведені на рис. 14.

Значення  $n$  складають від 1,2 до 1,9 (табл. 8), тобто в цих умовах 1,2–1,9 моль іонів  $\text{H}^+$  вивільнюється з  $\text{CuS}$  в результаті сорбції одного моль іонів  $\text{Cd}^{2+}$ . Це вказує на можливість перебігу як реакції (4), так і реакції (5).

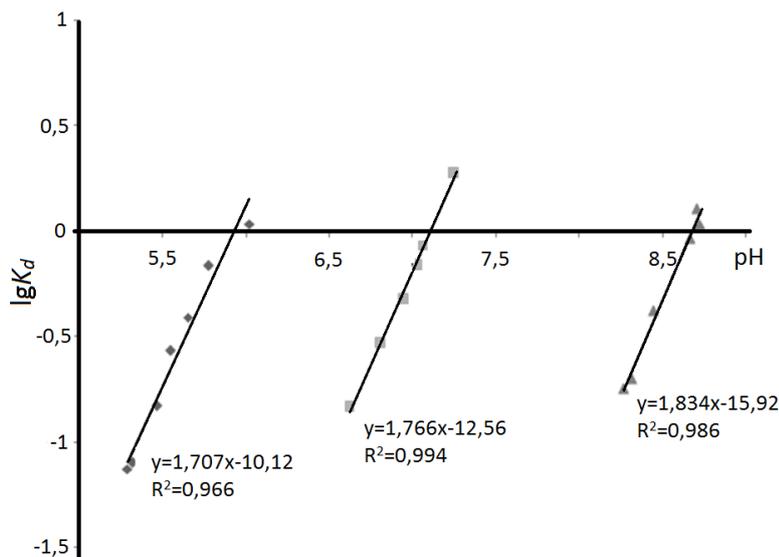


Рис. 14 Залежність  $\lg K_d$  от рН для сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  за 25 °C

для сорбції іонів  $\text{Cd}^{2+}$  на купрум(II) сульфіді наведені в табл. 9. Значення  $A_m$  зменшуються з підвищенням температури, але зростають зі збільшенням рН від 5 до 7. Значення  $K_L$  збільшуються з підвищення температури за всіх досліджених значень рН.

Таблиця 9

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

t, °C	$A_m$ , 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>
	рН 5		рН 6		рН 7	
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  $\text{Cd}^{2+}$  на купрум(II) сульфіді розраховані зміни вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (5)$$

Негативні значення зміни енергії Гіббса свідчать про самовільний характер процесу (табл. 10).

Таблиця 10

Зміна енергії Гіббса при сорбції  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{CuS}$

t, °C	$\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
	рН 5	рН 6	рН 7
15	-12,0	-13,0	-14,2
25	-12,5	-13,4	-14,9
35	-13,1	-13,8	-14,9

## ВИСНОВКИ

Установлено особливості впливу умов осадження ТС цинк, кадмій, купрум(II) сульфідів з водних розчинів на морфологію отриманих частинок, їх фазовий склад, чистоту та сорбційні властивості.

1. Варіювання рН осадження та співвідношення концентрацій реагентів дозволяє змінювати розміри сферичних частинок, що отримуються. Зокрема, підвищення рН осадження від 8 до 12 приводить до збільшення частинок у 10 разів,

тоді як введення в реакційну суміш надлишку ТС приводить до їх збільшення в 2 – 3 рази.

2. Варіювання аніону вихідної солі металу приводить як до зміни форми, так і розмірів частинок, що отримуються: у випадку цинк хлориду при рН 8 та стехіометричному співвідношенні реагентів замість сферичних частинок утворюються трубки довжиною до кількох мікрометрів, а застосування цинк сульфату дозволяє отримати пластини довжиною до 20 мкм. Застосування сульфатних розчинів при осадженні купрум(II) та кадмій сульфідів приводить до суттєвого зменшення розміру сферичних частинок, що пов'язано зі специфічною адсорбцією сульфат-аніонів, що перешкоджає росту частинок.

3. При переході від класичного термічного нагріву до мікрохвильової активації спостерігається утворення більш чистих сульфідів і відсутність домішкових фаз. Крім того, показано можливість формування частинок з іншою у порівнянні з термічним нагрівом морфологією: при осадженні цинк сульфідів з нітратних розчинів утворюються пластини (рН 8, 150 °С, чотириразовий надлишок тіосечовини) і голки (рН 12, 150 °С), а у випадку кадмій сульфідів – сферичні агломерати, утворені пластинами (рН 8, 100 °С).

4. Варіювання рН, співвідношення концентрацій реагентів і способу активації при осадженні частинок цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів дозволяє збільшувати їх сорбційну ємність у 1,3 – 3,4 рази.

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

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Sofronov D. S., Kamneva N. N., **Bulgakova A. V.**, Mateychenko P. V., Baumer V. N., Belikov K. N., Chebanov V. A., Lavrynenko S. N., 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.

*Здобувачем виконано синтез частинок ZnS, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати, написано текст статті.*

2. 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.

*Здобувачем виконано синтез частинок ZnS та разом зі співавторами проведені сорбційні дослідження, сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати, написано текст статті.*

3. 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.

*Здобувачем виконано синтез частинок ZnS, разом зі співавторами проведені сорбційні дослідження, сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати, написано текст статті.*

4. **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.

*Здобувачем виконано синтез частинок CuS та проведені сорбційні дослідження, написано текст статті, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

5. **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.

*Здобувачем проведено синтез частинок ZnS, проведено сорбційні дослідження, написано текст статті, сумісно зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

6. **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.

*Здобувачем виконано синтез частинок ZnS, разом зі співавтором сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

7. **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.

*Здобувачем виконано синтез частинок CuS, разом зі співавтором сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

8. **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.

*Здобувачем виконано синтез частинок ZnS, CdS і CuS, досліджені їх сорбційні властивості, разом зі співавтором сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

9. **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.

*Здобувачем виконано синтез частинок CdS, разом зі співавтором сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

10. **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.

11. **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.

*Здобувачем виконано синтез частинок CuS, досліджено сорбцію іонів кадмію на CuS в залежності від рН, температури, концентрації сорбату, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

12. **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 міжнар. участю, присвячена 85-річчю з дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка, 13 – 15 травня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 31.

*Здобувачем виконано синтез частинок ZnS, CuS, CdS, досліджено їх сорбційні властивості, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

13. **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, – травня 2015 р.: тези доп. – Київ. – 2015. – С. 6.

*Здобувачем виконано синтез частинок ZnS, CuS, CdS, досліджено їх сорбційні властивості, разом зі співавторами сформульовані задачі та підсумки дослідження, інтерпретовані результати.*

## АНОТАЦІЯ

**Булгакова А. В. Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості частинок цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2016.

Дисертаційна робота присвячена виявленню впливу умов осадження тіосечовиною цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів на морфологічні властивості отриманих частинок, їх фазовий склад і чистоту, а також вивченню сорбційних властивостей отриманих порошків, у тому числі в залежності від умов їх отримання.

Варіювання рН осадження, співвідношення концентрацій реагентів та аніонів вихідної солі за термічної та мікрохвильової активації призводить до отримання осадів цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів з різною морфологією. Залежність сорбційних і морфологічних властивостей від умов синтезу дозволяє покращити сорбційну здатність цинк, кадмій та купрум(II) сульфідів.

Досліджено особливості сорбції іонів кадмію купрум(II) сульфідом з водних розчинів за різних температур та рН. Сорбційний процес підпорядковується рівнянню Ленгмюра, за параметрами якого були розраховані сорбційні ємності купрум(II) сульфідів. Показано, що сорбційна ємність зростає зі збільшенням рН та зниженням температури розчину та варіюється від 5,6 мг/г при рН 5 і 35 °С до 15,2 мг/г при рН 7 і 15 °С. Вибір оптимальних

умов сорбції дозволяє підвищити сорбційну ємність купрум(II) сульфїду. Зміна рН під час сорбції підпорядковується рівнянню Курбатова, що вказує на механїзм обміну іонів кадмію на протони поверхні сорбенту.

**Ключові слова:** цинк сульфїд, кадмій сульфїд, купрум(II) сульфїд, керований синтез, сорбція.

## АННОТАЦІЯ

**Булгакова А. В. Управляемый синтез, морфологические и сорбционные свойства частиц сульфидов цинка, кадмия и меди(II).** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепро, 2016.

Диссертационная работа посвящена выявлению влияния условий осаждения тиомочевинной сульфидов цинка, кадмия и меди(II) на морфологические свойства полученных частиц, их фазовый состав и чистоту, а также изучению сорбционных свойств полученных порошков, в том числе в зависимости от условий их получения.

Варьирование рН осаждения, соотношения концентраций реагентов и анионов исходной соли при термической и микроволновой активации приводит к получению осадков сульфидов цинка, кадмия и меди(II) с различной морфологией. Зависимость сорбционных и морфологических свойств от условий синтеза позволяет улучшить сорбционную способность сульфидов цинка, кадмия и меди(II), изменяя условия осаждения.

Применение микроволнового излучения для активации реакции осаждения сульфидов цинка, кадмия и меди(II) позволяет получать более чистые частицы с высокими выходами продуктов, а также способствует формированию частиц такой формы, образование которой не наблюдается при использовании классического термического нагрева.

Показано, что значения степени извлечения ионов металлов сульфидами цинка, кадмия и меди(II) не зависят от способа получения сорбента и его морфологии, однако наблюдается увеличение этой характеристики с повышением рН раствора при сорбции большинства ионов металлов. Ионы меди и кадмия на сульфиде цинка и европия на сульфиде кадмия извлекаются практически полностью во всем изученном диапазоне рН.

На основании экспериментальных данных рассчитаны значения сорбционных емкостей сульфидов цинка, кадмия и меди(II) по отношению к ионам церия, европия и кобальта. Для образцов с более высоким значением удельной площади поверхности характерно более высокое значение сорбционной емкости.

Исследованы особенности сорбции ионов кадмия сульфидом меди(II) из водных растворов при различных температурах и значениях рН. Сорбционный процесс подчиняется уравнению Ленгмюра, по параметрам которого были рассчитаны

сорбционные емкости сульфида меди(II). Показано, что сорбционная емкость возрастает с увеличением pH и снижением температуры и варьируется от 5,6 мг/г при pH 5 и 35 °C до 15,2 мг/г при pH 7 и 15 °C. Подбором оптимальных условий сорбции можно значительно повысить сорбционную емкость сульфида меди(II). Изменение pH в процессе сорбции подчиняется уравнению Курбатова, что указывает на механизм ионного обмена ионов кадмия на протон поверхности сорбента.

**Ключевые слова:** сульфид цинка, сульфид кадмия, сульфид меди(II), управляемый синтез, сорбция.

## SUMMARY

**Bulgakova A. V. Controllable synthesis, morphological and sorption properties of zinc, cadmium, and copper(II) sulfides particles.** – Manuscript.

The thesis for the Degree of Candidate of Chemical Sciences by speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – The State Higher Educational Institution Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2016.

This work is devoted to the study of the influence of the precipitation conditions on the morphological properties, phase and impurity composition of zinc, cadmium, and copper(II) sulfides. The investigation of the sorption properties of the resulting powders, including their dependence on the synthesis conditions, also has been carried out.

Varying of pH of the precipitation, the concentration ratio of the reactants, and the initial salt anion upon heat and microwave activation results in precipitation of zinc, cadmium, and copper(II) sulfides with different morphologies. The dependence of the sorption and morphological properties on the synthesis conditions permits improving the sorption capacities of zinc, cadmium, and copper(II) sulfides by changing the precipitation conditions.

The characteristics of cadmium ion sorption from aqueous solutions on copper(II) sulfide at different temperatures and pH were investigated. The sorption process obeys the Langmuir equation, which is used to calculate the sorption capacities of copper(II) sulfide. It is shown that the sorption capacity increases with an increase of pH and a decrease of the temperature. The sorption capacity changes from 5.6 mg/g at pH 5 and 35 °C to 15.2 mg/g at pH 7 and 15 °C. The optimization of conditions permits improving the copper(II) sulfide sorption capacity. The pH changes during the sorption obey the Kurbatov equation denoting the sorption process as ion exchange reaction.

**Keywords:** zinc sulfide, cadmium sulfide, copper(II) sulfide, controllable synthesis, sorption.