

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.654

ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА  
В ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2019 г. С. И. Садовников<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 02.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Порошки и коллоидные растворы сульфида серебра синтезированы химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра и сульфида натрия в присутствии цитрата натрия как стабилизатора. Методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, Брунауэра–Эммета–Теллера и динамического рассеяния света определены размеры наночастиц в осажденных порошках и коллоидных растворах. Изменение концентрации реагентов в реакционных смесях позволило получить нанопорошки со средним размером частиц от ~1000 до ~40–50 нм. Размер наночастиц сульфида серебра в коллоидных растворах составляет 15–20 нм. Установлено качественное соотношение между размером частиц сульфида серебра и пересыщением растворов, использованных для синтеза.

*Ключевые слова:* химическое осаждение, пересыщение, наночастицы, сульфид серебра

DOI: 10.1134/S0044457X19100118

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сульфидные полупроводники при уменьшении размера частиц до нанометрового масштаба изменяют свои физические и химические свойства. Размерный эффект в полупроводниках наиболее явно проявляется на их электронных свойствах, когда размер частиц становится меньше размера экситона [1]. Нанокристаллический сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  [2–5], как и сульфиды  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Hg}_2\text{S}$  [6–10], не только весьма активно изучается, но и уже находит применение. Это связано с возможностью регулирования свойств  $\text{Ag}_2\text{S}$ , особенно электронных и оптических, путем изменения размера наночастиц (кристаллитов).

Крупнокристаллический (bulk) сульфид серебра с размером частиц  $>500$  нм является полупроводником с шириной  $E_g$  запрещенной зоны ~0.88–0.90 эВ при 300 К [11]. Согласно [12], уменьшение размера частиц сульфида серебра приводит к росту ширины запрещенной зоны, и  $E_g$  наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером ~8 нм составляет 2.85 эВ.

Нанокристаллический сульфид серебра получают разными химическими и физическими методами. Согласно [13], для получения наноструктурированных сульфидов серебра наиболее применимы методы синтеза типа “снизу вверх” (bottom-up). Среди них химическое осаждение из

водных растворов рассматривается как эффективный способ получения нанокристаллов с контролируемым размером и малой размерной дисперсией [14–16]. Сульфиды  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Hg}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$  почти не растворимы в воде (их произведения растворимости составляют от  $10^{-24}$  до  $10^{-50}$ ), поэтому водные растворы, используемые для осаждения сульфидов, включая  $\text{Ag}_2\text{S}$ , являются, как правило, пересыщенными по соответствующему сульфиду. Однако взаимосвязь пересыщения с размером синтезированных наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  до сих пор никем не обсуждалась.

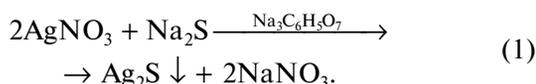
В настоящей работе обобщены параметры гидрoхимического осаждения сульфида серебра в виде нанокристаллических порошков и коллоидных растворов с разным размером наночастиц и впервые сопоставлен размер наночастиц сульфида серебра с пересыщением реакционных смесей, использованных для синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки и коллоидные растворы сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  синтезировали химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  и цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ). Синтез проводили при температуре 298 К в темноте. Цитрат натрия не образует комплексов

с серебром, но при синтезе играет роль стабилизатора (стабилизирующего агента — *stabilizing agent*), предотвращающего рост наночастиц. Цитрат натрия является электростатическим стабилизатором. Ион цитрата  $C_6H_5O_7^{3-}$  имеет три отрицательно заряженных иона кислорода  $O^-$ . При введении цитрата в водный раствор с частицами сульфида серебра ионы цитрата закрепляются на поверхности частиц одним из ионов  $O^-$ , тогда как другие два отрицательно заряженных иона направлены в раствор. В результате вокруг каждой частицы сульфида серебра образуется отрицательно заряженный цитратный слой, препятствующий объединению сульфидных частиц и стабилизирующий их размер [17–19].

Поскольку в водных растворах с малым содержанием ионов  $S^{2-}$  цитрат натрия может восстанавливать ионы  $Ag^+$  с образованием наночастиц металлического серебра, для осаждения сульфида серебра без примеси Ag использовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком сульфида натрия  $Na_2S$ . Осаждение нанокристаллического сульфида серебра происходит в темноте в нейтральной среде при  $pH \sim 7$  по следующей реакционной схеме:



Для получения коллоидных растворов и нанопорошков без примеси Ag синтез проводили при небольшом избытке  $0.01 \geq \delta \geq 0.5$  сульфида натрия, т.е. в реакции (1), записанной со стехиометрическими коэффициентами, на каждые две молекулы  $AgNO_3$  приходилась не одна, а  $(1 + \delta)$  молекул  $Na_2S$ . С учетом этого при синтезе концентрации ионов сульфида  $S^{2-}$  и серебра  $Ag^+$  связаны соотношением:  $C_{S^{2-}} = (1 + \delta)C_{Ag^+}/2$ .

Величину  $pH$  растворов контролировали  $pH$ -метром Hanna Instruments™ HI73127. Для приготовления исходных растворов и синтеза наночастиц использовали бидистиллированную воду с  $pH$  6.7–6.9. Концентрации реагентов при синтезе коллоидных растворов сульфида серебра настолько малы, что изменение  $pH$  водных растворов по сравнению с  $pH$  нейтрального растворителя (воды) находится в пределах ошибки измерения  $pH$ -метра.

Для синтеза использовали предварительно приготовленные полностью равновесные водные растворы  $AgNO_3$ ,  $Na_2S$  и  $Na_3Cit$ . Сначала к 50 мл раствора нитрата серебра приливали 50 мл раствора цитрата натрия (стабилизатора), затем полученный раствор смешивали со 100 мл раствора  $Na_2S$ . При сливании реагентов реакционная смесь быстро (в течение нескольких секунд) чернеет, указывая на образование раствора, пересыщенного по

содержанию сульфида серебра. Затем частицы  $Ag_2S$  оседают, и раствор в течение 30–60 мин становится прозрачным. Для полноты сульфидизации осадок в течение суток находился в растворе. Осажденный порошок  $Ag_2S$  не менее 4 раз промывали дистиллированной водой методом декантации, фильтровали и сушили на воздухе при 323 К.

Нанокристаллические порошки  $Ag_2S$  с размером частиц  $\leq 60$  нм осаждали из реакционных смесей с концентрацией  $AgNO_3$  и  $Na_2S$  50 и 25 ммоль/л соответственно (табл. 1). Концентрация  $Na_3Cit$  составляла от 5 до 100 ммоль/л. Увеличение концентрации  $Na_3Cit$  приводит к уменьшению размера частиц  $Ag_2S$ . Нанопорошок  $Ag_2S$  с размером частиц  $< 20$  нм осадить не удалось, так как наночастицы размером  $\leq 20$  нм образуют стабильный коллоидный раствор и не оседают в нем на протяжении нескольких лет. Такие стабильные коллоидные растворы сульфида серебра были получены из реакционных смесей 8–19 с содержанием нитрата серебра  $\leq 2.5$  ммоль/л.

Рентгенодифракционные измерения осажденных порошков проводили в интервале углов  $2\theta = 20^\circ - 95^\circ$  с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучении. Время сканирования в каждой точке составляло 10 с. Структуру синтезированных порошков сульфида серебра уточняли с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [20]. Средний размер ( $D$ ) частиц (более точно — средний размер областей когерентного рассеяния) в полученных нанопорошках сульфида серебра находили методом Вильямсона–Холла по уширению дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения отражений  $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta)\cos\theta]/\lambda$  от вектора рассеяния  $s = (2\sin\theta)/\lambda$  [21, 22]. Для определения уширения  $\beta(2\theta)$  экспериментальную ширину на половине высоты  $FWHM_{exp}$  каждого дифракционного отражения сравнивали с инструментальной функцией разрешения  $FWHM_R$  дифрактометра, предварительно измеренной на стандартном образце гексаборида лантана  $LaB_6$  (NIST Standard Reference Powder 660a) с периодом решетки  $a = 0.415692$  нм. В хорошо отожженном гомогенном крупнозернистом порошке  $LaB_6$  со средним размером частиц 5 мкм отсутствуют причины, вызывающие физическое уширение дифракционных отражений (малый размер частиц, микронапряжения, негомогенность), и наблюдается только инструментальное уширение дифракционных отражений.

Для изучения микроструктуры, размера частиц и элементного химического состава порошков  $Ag_2S$  использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным рентгеновским анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer и просвечивающий

**Таблица 1.** Состав реакционных смесей, удельная поверхность  $S_{sp}$  порошков, средний размер  $D$  частиц сульфида серебра в порошках и коллоидных растворах

Вид сульфида серебра	№	Концентрация реагентов в реакционной смеси, ммоль /л			$S_{sp}$ , м <sup>2</sup> /Г	$D$ , нм			
		AgNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>3</sub> Cit		в осажденных порошках		в коллоидных растворах	
						БЭТ	рентген	ДРС	ПЭМ
Крупнокристаллический порошок	1	50	200	0	0.82 ± 0.02	1008	—	—	—
	2	50	500	5	1.6 ± 0.1	515	—	—	—
	3	50	100	25	1.9 ± 0.1	430	—	—	—
	4	50	50	100	5.1 ± 0.1	163	85 ± 7	—	—
Наночастицы	5	50	25.5	12.5	14.9 ± 0.2	56 ± 5	46 ± 8	55 ± 10	—
	6	50	25.4	25	19.0 ± 0.2	44 ± 5	43 ± 6	60 ± 10	—
	7	50	25.1	100	15.6 ± 0.2	53 ± 5	49 ± 8	66 ± 10	—
Квантовые точки	8	0.3125	0.165	5	—	Нет осадка		2.3 ± 1	2–3
	9	0.3125	0.168	2.5	—	»		2.7 ± 1	2–3
	10	0.3125	0.170	1	—	»		3.1 ± 1	2–4
	11	0.625	0.313	5	—	»		4.2 ± 2	3–4
	12	0.625	0.325	3.75	—	»		5.6 ± 2	5–6
	13	2.5	1.30	1	—	»		8.0 ± 2	8–10
	14	1.25	0.635	1.25	—	»		8.2 ± 2	8–10
	15	0.625	0.330	2.5	—	»		9.2 ± 2	8–10
	16	0.625	0.335	1.25	—	»		10.0 ± 2	9–11
	17	2.5	1.35	2.5	—	»		15.0 ± 3	11–12
	18	0.625	0.350	15	—	»		16.0 ± 4	10–12
	19	1.25	0.630	7.5	—	»		17.0 ± 5	12–15

электронный микроскоп JEOL JEM-2010, на котором методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определяли размер наночастиц сульфида серебра в коллоидных растворах.

Элементный химический состав синтезированных порошков сульфида серебра определяли также методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФС) на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 EXPLORER (Bruker). Все измерения проводили в вакууме в режиме высокой чувствительности с автоматическим подбором фильтров для возбуждающего излучения. Для измерений использовали таблетки диаметром 18 мм, спрессованные из исследуемого порошка на подложке из амидного воска Licowax C micropowder. Количественное содержание серебра и серы как основных элементов находили по интенсивности линий  $AgK_{\alpha 1}$  и  $SK_{\alpha 1}$  с энергиями 22.16292 и 2.30784 кэВ, а также линий  $K_{\alpha 2}$  и  $K_{\beta 1}$  серебра и серы. Содержание других элементов определяли по интенсивностям линий  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  и  $K_{\beta 1}$  этих элементов.

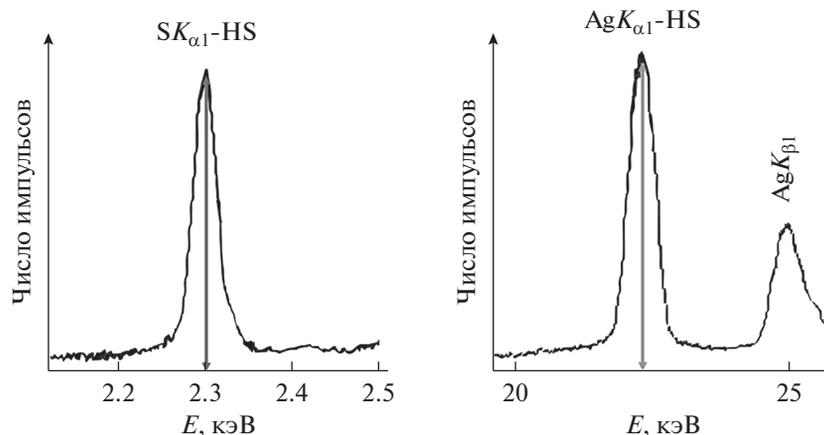
Средний размер частиц  $Ag_2S$  оценивали также по величине удельной поверхности синтезированных

порошков ( $S_{sp}$ ) как  $D = 6/\rho S_{sp}$  ( $\rho = 7.25$  г см<sup>-3</sup> — плотность сульфида серебра). Величину удельной поверхности находили экспериментально методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) на анализаторе удельной поверхности Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer.

Размер  $D$  наночастиц  $Ag_2S$  непосредственно в коллоидных растворах определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd) при температуре 298 К с использованием He-Ne-лазера. Для воспроизводимости результатов размер частиц в каждом растворе измеряли не менее трех раз.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФС, содержание серебра и серы в порошках сульфида серебра составляет  $79.5 \pm 0.5$  и  $12.0 \pm 0.5$  мас. % соответственно, что отвечает сульфиду серебра  $Ag_{2.00} \pm 0.06S_{1.00} \pm 0.03$  (рис. 1). Синтезированные порошки содержат также от 0.3 до 0.5 мас. % Na, источником которого является адсорбированный поверхностью порошков цитрат натрия  $Na_3Cit$ , и  $\sim 7.5$



**Рис. 1.** Рентгенофлуоресцентный анализ нанопорошка сульфида серебра. Показаны линии  $SK_{\alpha 1}$  и  $AgK_{\alpha 1}$ , зафиксированные при съемке в режиме высокой чувствительности с фильтром CuLiF200. Интенсивности и энергии приведены в логарифмической шкале.

мас. % примесного кислорода, также адсорбированного поверхностью сульфидных порошков. Длительный высоковакуумный отжиг порошков уменьшал содержание адсорбированного кислорода до 1.5–2.0 мас. %.

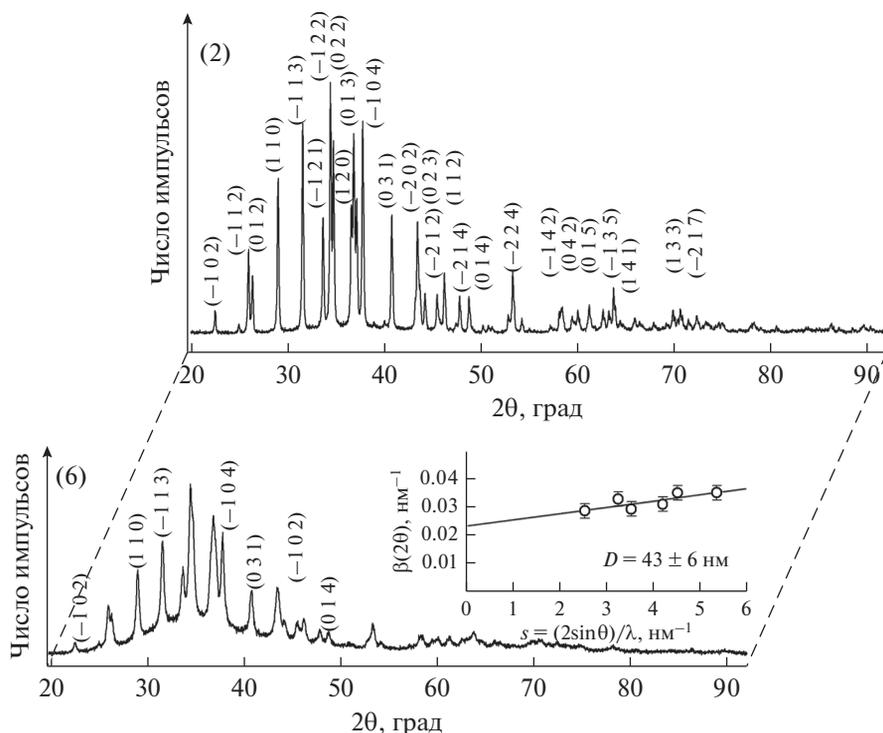
Рентгенограммы порошков сульфида серебра  $Ag_2S$ , осажденных из реакционных смесей 2 и 6 (табл. 1), показаны на рис. 2 как пример. Размер  $D$  частиц крупнокристаллических порошков 1–3 находили по величинам измеренных удельных поверхностей  $S_{sp}$ , составивших от  $\sim 0.82$  до  $\sim 1.61$  м<sup>2</sup>/г. Для уточнения кристаллической структуры крупнокристаллического порошка использовали рентгенограмму 2 (рис. 2). Из количественного уточнения рентгенограммы 2 и сравнения с данными [23] следует, что наблюдаемые дифракционные отражения соответствуют однофазному моноклинному (пр. гр.  $P2_1/c$ ) стехиометрическому сульфиду серебра со структурой акантита  $\alpha$ - $Ag_2S$ . Найденные на основе экспериментальных дифракционных данных параметры кристаллической решетки крупнокристаллического моноклинного акантита  $\alpha$ - $Ag_2S$  равны:  $a = 0.42264(2)$ ,  $b = 0.69282(3)$ ,  $c = 0.95317(3)$  нм,  $\beta = 125.554(2)^\circ$ .

По данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, содержание Ag и S в просушенном крупнокристаллическом порошке сульфида серебра со средним размером частиц  $\sim 500$  нм составляет  $86.8 \pm 0.4$  и  $12.9 \pm 0.1$  мас. % соответственно. В пределах ошибки измерений это соответствует стехиометрическому сульфиду  $Ag_2S$  и согласуется с данными РФС.

Рентгенограммы нанопорошков сульфида серебра со средним размером частиц от  $\sim 40$  до  $\sim 50$  нм, осажденных из реакционных смесей 5, 6 и 7, сходны между собой. Как пример на рис. 2 показана рентгенограмма нанопорошка 6. Количественное

уточнение рентгенограмм нанопорошков проводили с учетом варьирования заполнения кристаллографических позиций атомами серебра и серы, что позволило заметно повысить сходимость. По результатам уточнения структуры нанопорошков сульфида серебра и сравнения с данными [24], наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует моноклинному (пр. гр.  $P2_1/c$ ) сульфиду серебра, причем координаты атомов Ag и S и параметры элементарной ячейки нанопорошков близки к таковым для крупнокристаллического сульфида  $Ag_2S$ . Однако степень заполнения кристаллографических позиций  $4e$  атомами серебра Ag(1) и Ag(2) в нанопорошках оказалась несколько  $< 1$ . В частности, для нанопорошка 6 степень заполнения позиций  $4e$  атомами серебра Ag(1) и Ag(2) равна  $\sim 0.97$  и  $\sim 0.96$  соответственно. Это означает, что наночастицы сульфида серебра с размером менее  $\sim 50$ – $60$  нм содержат вакантные узлы в металлической подрешетке, являются нестехиометрическими и имеют состав  $\sim Ag_{1.93}S$ . Факторы сходимости Ритвельда составили:  $R_f$  ( $R_B$ ) = 0.0555,  $R_p$  = 0.1165,  $\omega R_p$  = 0.1431. Согласно выполненному расчету, нанокристаллический порошок состава  $Ag_{1.93}S$  имеет моноклинную (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структуру типа акантита со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 0.4234(3)$ ,  $b = 0.6949(3)$ ,  $c = 0.9549(5)$  нм,  $\beta = 125.43(6)^\circ$ . Видно, что параметры элементарных ячеек крупнокристаллического и нанокристаллического моноклинных сульфидов серебра не много отличаются.

Выполненное уточнение рентгенограмм показало, что нанопорошки являются нестехиометрическими и имеют состав от  $Ag_{1.93}S$  до  $Ag_{1.97}S$ . Дифракционные отражения нанопорошков уширены, вследствие чего близко расположенные отражения перекрываются. На вставке к рентге-



**Рис. 2.** Рентгенограммы порошков сульфида серебра, осажденных из реакционных смесей 2 и 6 (табл. 1). Крупнокристаллический порошок 2 со средним размером частиц  $\sim 500$  нм имеет стехиометрический состав  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Нанопорошок 6 со средним размером частиц  $\sim 43$  нм является нестехиометрическим и имеет состав  $\sim \text{Ag}_{1,93}\text{S}$ . Оба порошка имеют моноклинную (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структуру типа акантита. Рентгенограммы записаны в излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ .

нограмме нанопорошка 6 показана оценка среднего размера  $D$  областей когерентного рассеяния по уширению неперекрывающихся дифракционных отражений  $(-1\ 0\ 2)$ ,  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(-1\ 1\ 3)$ ,  $(-1\ 0\ 4)$ ,  $(0\ 3\ 1)$  и  $(0\ 1\ 4)$ . Согласно этой оценке, в нанопорошке 6 средний размер  $D$  наночастиц равен  $43 \pm 6$  нм. По аналогичным оценкам, в нанопорошках 5 и 7 сульфида серебра средний размер  $D$  наночастиц составляет  $46 \pm 8$  и  $49 \pm 8$  нм. Размер наночастиц сульфида серебра, найденный по уширению дифракционных отражений, хорошо согласуется с оценкой размера частиц методом БЭТ (табл. 1).

Средние размеры частиц, найденные методами рентгеновской дифракции и БЭТ, подтверждаются электронно-микроскопическими данными. В качестве примера на рис. 3 приведены изображения крупнокристаллического порошка 2 и нанопорошка 5, полученные с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) соответственно. Размер частиц в крупнокристаллическом порошке 2 составляет 400–500 нм, а в нанопорошке 5 — от 40 до 60 нм.

По данным ДРС, размер наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в коллоидных растворах 8–19 не превышает 20 нм (рис. 4), и эти наночастицы можно рассматривать как квантовые точки, т.е. частицы, на полупроводниковых свойствах которых могут наблюдаться квантовые размерные эффекты.

ПЭМ-изображения коллоидных растворов 13 и 17, показанные как пример на рис. 5, а также приведенные в табл. 1 размеры наночастиц (по данным ПЭМ) подтверждают результаты ДРС-измерений размера наночастиц.

На просвет полученные коллоидные растворы в прямом проходящем свете являются светло-коричневыми и полностью прозрачными, но со стороны выглядят полупрозрачными и голубоватыми, что свидетельствует об их опалесценции. Наблюдаемая опалесценция растворов является следствием флуктуаций плотности, на которых рассеивается свет и которые обусловлены присутствием в растворах малых частиц размером  $< 20$  нм.

Стабильность полученных коллоидных растворов можно установить измерениями  $\zeta$ -потенциала наночастиц в растворе. Признаком электростатической стабильности коллоидных растворов являются абсолютные значения  $\zeta$ -потенциала, лежащие в пределах от  $-35 \pm 15$  до  $+35 \pm 15$  мВ. Измерения  $\zeta$ -потенциала и размера наночастиц методом ДРС показали, что через 3 сут после синтеза растворов 8–19 их  $\zeta$ -потенциал составил от  $-45$  до  $-28$  мВ, а размер наночастиц был равен 2–13 нм. Через 100 сут после синтеза  $\zeta$ -потенциал и размер наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  почти не изменились. Большая отрицательная величина  $\zeta$ -потенциала коллоидных растворов 8–19 и ее малое изменение при

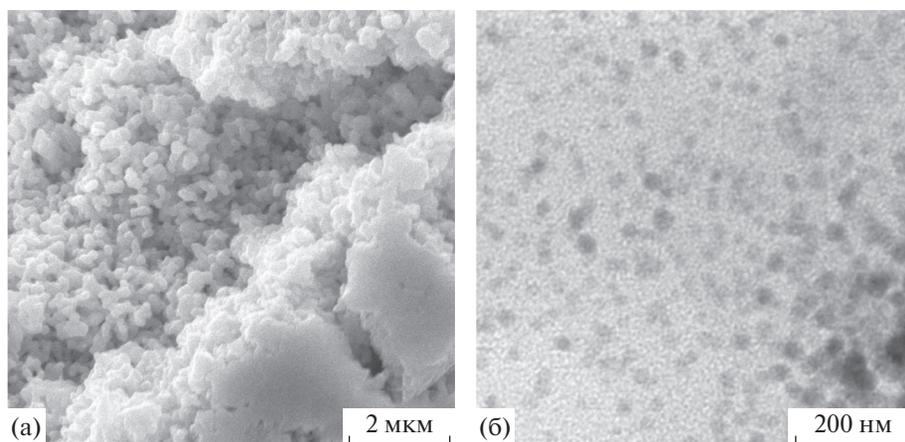


Рис. 3. СЭМ-изображение крупнокристаллического порошка 2 (а) и ПЭМ-изображение нанопорошка 5 сульфида серебра (б).

длительном хранении растворов подтверждают их стабильность.

Сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет одно из наименьших произведений растворимости  $K_{\text{sp}}$ , равное  $6.3 \times 10^{-50}$  при 298 К [25, 26]. Это в  $\sim 10^{23-28}$  раз меньше, чем произведения растворимости сульфидов кадмия, свинца или цинка, равные  $7.9 \times 10^{-27}$ ,  $2.5 \times 10^{-27}$  и  $2.5 \times 10^{-22}$  соответственно [25]. При такой ничтожной растворимости осаждение  $\text{Ag}_2\text{S}$  при достаточном содержании  $\text{Na}_2\text{S}$  в реакционной смеси происходит очень быстро, за несколько секунд.

Образование сульфида серебра возможно и действительно происходит, если его ионное произведение  $\text{IP} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}} = \gamma_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}} \cdot C_{\text{S}^{2-}}$  больше произведения растворимости  $K_{\text{sp}}$ . Из-за малой вели-

чины произведения растворимости реакционные смеси, использованные для получения порошков и коллоидных растворов с квантовыми точками сульфида серебра, являются пересыщенными по

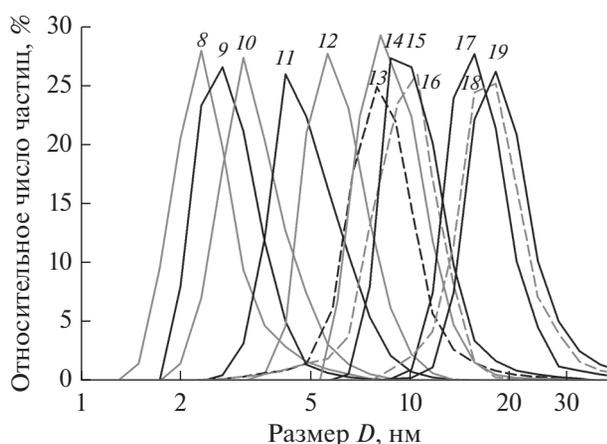


Рис. 4. Размерное распределение частиц сульфида серебра в коллоидных растворах 8–19, измеренное методом ДРС (табл. 1). Размер  $D$  представлен в логарифмических координатах.

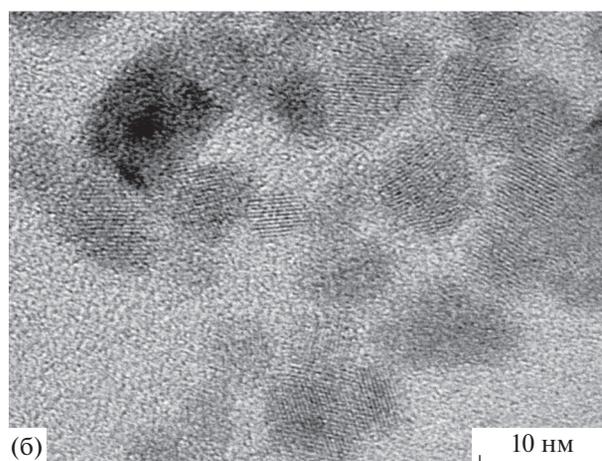
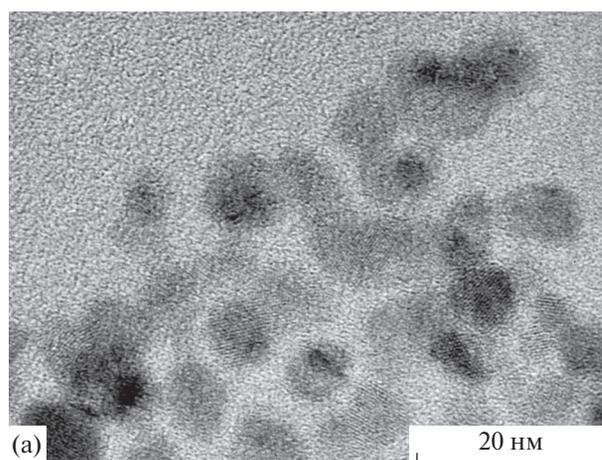


Рис. 5. ПЭМ-изображения коллоидных растворов 17 (а) и 13 (б) (табл. 1).

сульфиду серебра. Величину пересыщения  $\Delta_{ss}$ , характеризующую превышение ионного произведения соединения над его произведением растворимости, определяют как

$$\Delta_{ss} = IP/K_{sp} = \gamma_{Ag^+}^2 C_{Ag^+}^2 \gamma_{S^{2-}} C_{S^{2-}} / K_{sp}. \quad (2)$$

Если ионная сила  $I$  раствора больше нуля ( $I > 0$ ), то при расчете ионного произведения нужно учитывать коэффициенты активности  $\gamma_i$  соответствующих ионов. Модель учета взаимодействия ионов развита в работе [27]. В ней показано, что коэффициенты  $\gamma_i$  представляют как

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DH} + \sum_j \epsilon_{i,j}(I) m_j + \sum_j \sum_k c_{ijk} m_j m_k + \dots, \quad (3)$$

где  $m$  — моляльная концентрация,  $\ln \gamma_i^{DH} \sim -z_i^2 A I^{1/2}$ ,  $\gamma_i^{DH}$  — коэффициент активности, полученный по уравнению Дебая—Хюккеля,  $z_i$  — заряд иона,  $A$  — const;  $\epsilon_{ij}(I)$  и  $c_{ijk}$  — коэффициенты разложения, первый из которых зависит, а второй не зависит от ионной силы раствора. Однако для большинства ионов коэффициенты  $\epsilon_{ij}(I)$  и  $c_{ijk}$  не известны, поэтому реально использовать теоретическое выражение (3) для оценки коэффициентов активности невозможно.

Активность ионов серебра, т.е. долю незакомплексованных ионов серебра, способных вступить в реакцию с ионами серы, можно оценить, используя константы нестойкости разных комплексных форм серебра. В отечественной и зарубежной справочной литературе по аналитической химии нет сведений об образовании комплексов ионов серебра с ионами цитрата. Но в водных растворах серебро образует моно-, ди- и тригидроксикомплексы  $Ag(OH)$ ,  $Ag(OH)_2^{1-}$  и  $Ag(OH)_3^{2-}$  с константами нестойкости  $K$  ( $pK = -\lg K$ ):  $K_{11} = \frac{[Ag(OH)]}{[Ag^+][OH^-]} = 5 \times 10^{-3}$ ,  $K_{12} = \frac{[Ag(OH)_2^{1-}]}{[Ag^+][OH^-]^2} = 1 \times 10^{-4}$  и  $K_{13} = \frac{[Ag(OH)_3^{2-}]}{[Ag^+][OH^-]^3} = 6.3 \times 10^{-6}$  ( $pK_{11} = 2.3$ ,  $pK_{12} = 4.0$ ,  $pK_{13} = 5.2$ ) [25]. Образование гидроксокомплексов снижает количество свободных ионов  $Ag^+$  в растворе. Если  $C_{Ag,\Sigma} = [Ag^+] + [Ag(OH)] + [Ag(OH)_2^{1-}] + [Ag(OH)_3^{2-}]$  есть суммарная концентрация всех растворимых форм серебра (свободных ионов серебра и его гидроксокомплексов), то с учетом констант нестойкости после простых преобразований она имеет вид

$$C_{Ag,\Sigma} = [Ag^+] \{1 + K_{11}[OH^-] + K_{12}[OH^-]^2 + K_{13}[OH^-]^3\}. \quad (4)$$

В нейтральной среде  $[OH^-] = [H^+] = 10^{-7}$ , поэтому заменяя в (4) концентрации  $[OH^-]$  на  $[H^+]$  получим, что в соответствии с (4) концентрация ионов серебра  $[Ag^+]$ , участвующих в образовании  $Ag_2S$ , равна

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag,\Sigma}}{1 + K_{11}[H^+] + K_{12}[H^+]^2 + K_{13}[H^+]^3}. \quad (5)$$

Поскольку осаждение нанокристаллического сульфида серебра происходит в нейтральной среде при pH 7, из (5) получим, что концентрация  $[Ag^+] = C_{Ag^+} \approx C_{Ag,\Sigma}$ .

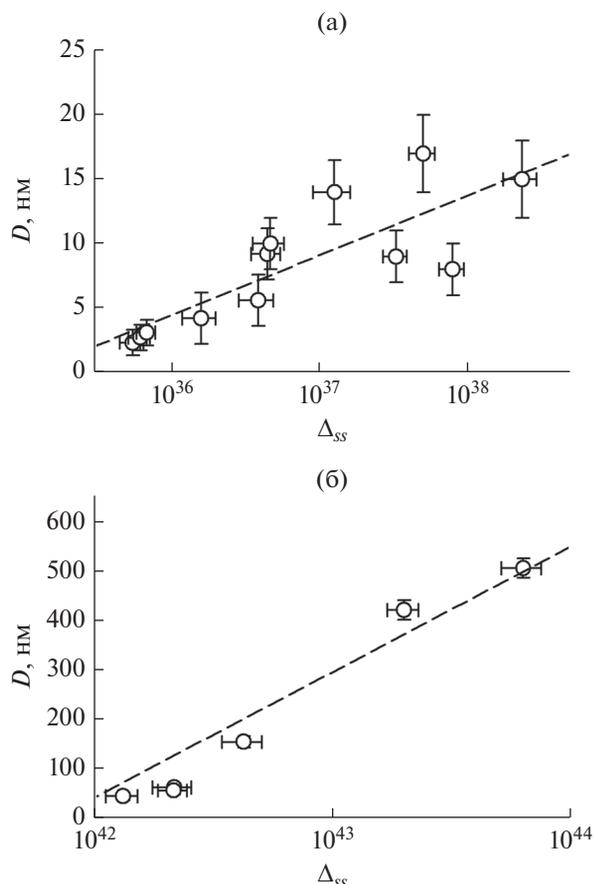
В водных растворах ионы серы существуют в форме  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  и  $H_2S$ . Согласно диаграмме ионных равновесий в системе  $S^{2-}-H_2O$ , представленной в электронном виде в [28], в области pH 7 долевая концентрация  $C_{S^{2-}}$  ионов  $S^{2-}$  составляет  $\sim 0.01$  от  $C_{S,\Sigma}$ .

Серебро не образует комплексов с цитратом, поэтому в данной работе в уравнении (2) для перехода от концентраций  $C_{Ag^+}$  и  $C_{S^{2-}}$  к активностям свободных ионов  $Ag^+$  и  $S^{2-}$  использовали справочные значения коэффициентов активности.

Ионная сила использованных растворов, оцененная как  $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$ , где  $C_i$  — концентрация соответствующего иона, слабо меняется от 0.03 до 0.12 и в среднем составляет  $\sim 0.1$ . Согласно [25], при такой ионной силе коэффициенты активности равны:  $\gamma_{Ag^+} = 0.75$  и  $\gamma_{S^{2-}} = 0.38$ .

Величины пересыщения  $\Delta_{ss}$ , рассчитанные по уравнению (2) с учетом  $C_{Ag^+} \approx C_{Ag,\Sigma}$ ,  $C_{S^{2-}} \approx 0.01 C_{S,\Sigma}$ ,  $\gamma_{Ag^+} = 0.75$  и  $\gamma_{S^{2-}} = 0.38$ , являются приближенными, но качественно показывают влияние пересыщения на размер частиц порошков и коллоидных растворов сульфида серебра. Зависимости размера ( $D$ ) частиц коллоидных растворов и порошков сульфида серебра от пересыщения ( $\Delta_{ss}$ ) представлены на рис. 6 (пересыщение приведено в логарифмических координатах). Несмотря на большой разброс, видно, что увеличение размера частиц сульфида серебра происходит с ростом пересыщения реакционных смесей.

Влияние концентрации цитрата натрия как стабилизатора на размер частиц сульфида серебра отчетливо видно на коллоидных растворах с равной концентрацией  $AgNO_3$  и меняющейся концентрацией цитрата натрия. Так, в растворах 11, 12, 15 и 16 (табл. 1) снижение концентрации  $Na_3Cit$  от 5 до 3.75, 2.5 и 1.25 ммоль/л приводит к росту квантовых точек от 4.2 до 5.6, 9.2 и 10.0 нм вследствие уменьшения стабилизирующего эффекта цитрата натрия. То же самое наблюдается на кол-



**Рис. 6.** Зависимость размера частиц сульфида серебра в коллоидных растворах (а) и порошках (б) от величины пересыщения  $\Delta_{ss}$  исходных реакционных смесей (пересыщение  $\Delta_{ss}$  представлено в логарифмических координатах).

лоидных растворах 8, 9 и 10. Таким образом, в области концентраций  $C_{\text{Na}_3\text{Cit}} \leq 5$  ммоль/л рост концентрации цитрата натрия в реакционной смеси способствует синтезу меньших по размеру частиц сульфида серебра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Однофазные порошки сульфида серебра с моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структурой типа акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  синтезированы методом осаждения из водных растворов нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия. Постепенное изменение соотношения между концентрациями реагентов позволяет осаждать частицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  с заданным средним размером от  $\sim 1000$  до 40–50 нм. Сульфид серебра с размером частиц  $> 100$  нм имеет стехиометрический состав  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а нанокристаллический сульфид серебра с размером частиц  $< 60$  нм содержит структурные вакансии в металлической

подрешетке, т.е. является нестехиометрическим и имеет состав  $\text{Ag}_{1.93-1.97}\text{S}$ .

Водные коллоидные растворы квантовых точек сульфида серебра с размером от 2–3 до 15–20 нм сохраняют стабильность более 3 лет.

Размер частиц сульфида серебра в порошках и коллоидных растворах связан с пересыщением исходных реакционных смесей по содержанию ионов серебра и серы. В области малых концентраций рост содержания цитрата натрия в реакционной смеси стабилизирует наночастицы и способствует синтезу меньших по размеру частиц сульфида серебра.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит проф. В.Ф. Маркова за полезное обсуждение.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20012) в Институте химии твердого тела УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schaefer H.-E.* Nanoscience. The science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine. Heidelberg–Dordrecht–N.Y.: Springer, 2010. 772 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-10559-3>
2. *Tang A., Wang Yu., Ye H. et al.* // Nanotechnology. 2013. V. 24. № 35. P. 355602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/35/355602>
3. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 34. P. 17676. <https://doi.org/10.1039/C7TA04949H>
4. *Sadovnikov S.I., Rempel A.A., Gusev A.I.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 4. P. 303. [*Садовников С.И., Ремпель А.А., Гусев А.И.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 4. С. 303. [dx.doi.org/10.1070/RCR4803locatt=label:RUSSIAN](https://doi.org/10.1070/RCR4803locatt=label:RUSSIAN)] <https://doi.org/10.1070/RCR4803>
5. *Zhang Y., Liu Y., Li C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 9. P. 4918. <https://doi.org/10.1021/jp501266d>
6. *Goel S., Chen F., Cai W.* // Small. 2013. V. 10. № 4. P. 631. <https://doi.org/10.1002/smll.201301174>
7. *Shi X., Zheng S., Gao W. et al.* // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. № 12. P. 2741. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2741-3>
8. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A.* // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 7. P. 731. [*Садовников С.И., Гусев А.И., Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 7. С. 731. [dx.doi.org/10.1070/RCR4594?locatt=label:RUSSIAN](https://doi.org/10.1070/RCR4594?locatt=label:RUSSIAN)] <https://doi.org/10.1070/RCR4594>

9. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 610. P. 196.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.220>
10. *Hoang H.Y., Akhmadullin R.M., Akhmadullina F.Yu. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 2. P. 256. [*Хоанг Х.И., Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина Ф.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2018. № 2. С. 245.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18020174>  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618020109>
11. *Junod P.* // *Helv. Phys. Acta.* 1959. V. 32. № 6–7. P. 567.
12. *Chen R., Nuhfer N.T., Moussa L. et al.* // *Nanotechnology.* 2008. V. 19. № 45. P. 455604.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/45/455604>
13. *Rempel A.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. № 5. P. 435.  
[doi.org/ \[Ремпель А.А. // Успехи. химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474.\]](https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003674)  
<https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003674>
14. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент.* Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 217 с. ISBN 5-7691-1766-4
15. *Kwon S.G., Hyeon T.* // *Accounts Chem. Res.* 2008. V. 41. № 12. P. 1696.  
<https://doi.org/10.1021/ar8000537>
16. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 10. P. 1303. [*Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2018. № 10. С. 1286.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618100157>
17. *Chen R., Nuhfer N.T., Moussa L. et al.* // *Nanotechnology.* 2008. V. 19. № 45. Paper 455604.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/45/455604>
18. *Xiong S., Xi B., Zhang K. et al.* // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. Paper 2177.  
<https://doi.org/10.1038/srep02177>
19. *Zhang W., Zhang L., Hui Z. et al.* // *Solid. State Ionics.* 2000. V. 130. № 1–2. P. 111.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00497-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00497-5)
20. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
21. *Williamson G.K., Hall W.H.* // *Act. Metal.* 1953. V. 1. № 1. P. 22.
22. *Гусев А.И.* *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.* М.: Физматлит, 2009. 416 с. ISBN 978-5-9221-0582-8
23. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A.* // *Superlatt. Microstr.* 2015. V. 83. P. 35.  
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>
24. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 19. P. 12466.  
<https://doi.org/10.1039/C5CP00650C>
25. *Лурье Ю.Ю.* *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия, 1967. 390 с.
26. *Patnaik P.* *Dean's Analytical Chemistry Handbook.* N.Y.: McGraw-Hill, 2004. 1280 p. ISBN: 978-0071410601
27. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions / Ed. Pitzer K.S.* Boca Raton: CRC Press, 1991. P. 75.
28. <http://www.novedu.ru/calc/fm-s.htm>