

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.654

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА
В ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ D₂O

© 2020 г. С. И. Садовников*

Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 24.04.2020 г.

После доработки 15.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Впервые коллоидные растворы сульфида серебра синтезированы химическим осаждением из растворов нитрата серебра и сульфида натрия в тяжелой воде D₂O. При синтезе в качестве стабилизатора использовали цитрат натрия. Размеры наночастиц Ag₂S в коллоидных растворах оценены методом динамического рассеяния света и электронной микроскопии. Размер наночастиц сульфида серебра в коллоидных растворах на тяжелой воде, приготовленных из реакционных смесей с разными концентрациями реагентов, составляет от 3 до 19–20 нм. Увеличение концентрации нитрата серебра и уменьшение концентрации цитрата натрия в исходных реакционных смесях приводят к небольшому увеличению размеров наночастиц Ag₂S в синтезированных коллоидных растворах. Коллоидные растворы сульфида серебра, синтезированные с использованием тяжелой воды D₂O, сохраняют стабильность и неизменный размер наночастиц после хранения в течение более 100 сут.

Ключевые слова: тяжелая вода, химическое осаждение, низкоэнергетические нейтроны

DOI: 10.31857/S0044457X20100177

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы исследования наносистем используют разные виды излучений для определения структуры нанообъектов в объеме и на поверхностях. Особые свойства низкоэнергетических нейтронов с длиной волны ~0.15 нм (1.5 Å), к которым относятся тепловые и холодные нейтроны, позволяют эффективно применять их рассеяние в исследовании твердых тел, жидкостей и коллоидных систем. Методы нейтронографии, в особенности малоугловое рассеяние нейтронов [1–3], чувствительны к особенностям структурной организации на уровне 1–100 нм.

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов – один из наиболее эффективных методов изучения структур с размерами от одного до нескольких сотен нанометров. Дифракционная картина образца является результатом интерференции излучения, рассеянного упруго и когерентно, т.е. без изменения длины волны и фазы. Малоугловое рассеяние можно использовать для исследования неупорядоченных объектов без специальной подготовки образцов. Основные формулы, связывающие интенсивность рассеяния со структурой объекта, определяются рассеивающей способностью неоднородностей и контрастом их электронной плотности по отношению к основной матрице [1, 2, 4]. Таким образом,

малоугловое рассеяние позволяет исследовать объекты различной физической природы и в разном агрегатном состоянии, включая наночастицы в аморфной матрице (стекле) или коллоидные частицы (квантовые точки) в растворе [5, 6]. При изучении коллоидных растворов методом малоуглового рассеяния нейтронов следует учитывать, что на ядрах атомов водорода облучающие нейтроны поглощаются атомами водорода и практически не рассеиваются. Поэтому при использовании в качестве растворителя обычной воды дифракционную картину получить практически невозможно. По этой причине для изучения строения коллоидных растворов малоугловым рассеянием нейтронов нужно вместо обычной воды H₂O использовать как растворитель тяжелую воду D₂O. В ядре атома дейтерия кроме протона присутствует нейтрон, поэтому нейтрон из реактора рассеивается на ядре дейтерия упруго. Действительно, когерентные амплитуды рассеяния атомов водорода и дейтерия различаются между собой по величине и знаку. Это приводит к тому, что плотность когерентных амплитуд рассеяния легкой и тяжелой воды также различается по величине и знаку (-0.56×10^{10} и 6.32×10^{10} см⁻² соответственно) [7, 8].

При малоугловом рассеянии нейтронов для изучения тонкой структуры нанообъектов важ-

ную роль играет вариация контраста. Использование тяжелой воды изменяет рассеивающий контраст между частицами и растворителем и позволяет изучить неоднородность нанообъектов [7, 9]. Очень важно, что измерения в тяжелой воде позволяют существенно понизить концентрацию изучаемых коллоидных растворов по сравнению с использованием обычной (легкой) воды. Малоугловое рассеяние нейтронов охватывает интервал длин волн от 0.1 до 2.0 нм (1–20 Å), что соответствует векторам рассеяния от 1 до 10^{-6} Å⁻¹ [7]. Такой широкий диапазон векторов рассеяния позволяет изучать коллоидные растворы с очень малой концентрацией наночастиц, определяя их реальную форму (сфера, диск, эллипсоид, призма, цилиндр и т.д.). Знание реальной морфологии сульфидных наночастиц, включая Ag₂S, заметно влияющей на их люминесцентные и физические свойства, необходимо для применения этих наночастиц в биологии и медицине, энергонезависимых устройствах памяти [10, 11].

Таким образом, для изучения коллоидных растворов методом малоуглового рассеяния нейтронов нужно использовать коллоидные растворы, полученные на тяжелой воде.

Известно, что растворитель оказывает существенное влияние на скорость протекания химических реакций, что связано, в частности, с величиной диэлектрической проницаемости растворителя. Диэлектрическая проницаемость обычной воды H₂O и тяжелой воды D₂O при комнатной температуре равна ~81.0 и 78.2 соответственно. Реакции с участием D₂O обычно протекают с меньшей скоростью, чем с H₂O, а растворимость солей в тяжелой воде несколько меньше (на 5–10%), чем в обычной воде H₂O [12]. Недавно установлена разница стандартных восстановительных потенциалов H₂O и D₂O при гидротермальном синтезе железосодержащих твердых веществ [13]. Однако влияние тяжелой воды на растворение солей очень мало исследовано.

До настоящего времени большинство исследований методом малоуглового рассеяния нейтронов выполнено на биологических объектах, помещенных в тяжелую воду или, для получения высокого контраста, в смесь легкой и тяжелой воды.

Сульфидные коллоидные растворы на тяжелой воде, пригодные для изучения методом малоуглового рассеяния нейтронов, до настоящего времени никто не получал. Существенным свойством этих коллоидных растворов должна быть их стабильность. В литературе отсутствуют какие-либо сведения о таких коллоидных растворах.

В связи с этим в настоящей работе впервые проведен синтез стабильных коллоидных растворов сульфида серебра с использованием тяжелой

воды D₂O как растворителя. Потенциально они предназначены для изучения реальной структуры наночастиц с помощью малоуглового рассеяния нейтронов, что недоступно для других методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во избежание сильного рассеяния нейтронов ядрами водорода при измерении малоуглового рассеяния были синтезированы коллоидные растворы на основе D₂O, а не H₂O. Для синтеза коллоидных растворов Ag₂S на основе D₂O была использована та же методика, что и для синтеза коллоидных растворов на основе H₂O, описанная в работе [14]. Коллоидные растворы сульфида серебра Ag₂S синтезировали химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра AgNO₃, сульфида натрия Na₂S и цитрата натрия Na₃C₆H₅O₇ ≡ Na₃Cit в высокоочищенной деионизированной тяжелой воде D₂O. Содержание D₂O в использованной тяжелой воде составляло не менее 99.9 мол. %, примесь легкой воды H₂O была менее 0.1 мол. %. Удельная электропроводность тяжелой воды не превышала 0.0005 См/м.

Прозрачные стабильные коллоидные растворы с твердой дисперсной фазой Ag₂S (нано-Ag₂S) получали методом химического осаждения в тяжелой воде D₂O. В качестве исходных растворов использовали растворы сульфида натрия Na₂S и нитрата серебра AgNO₃ в тяжелой воде с одинаковой концентрацией 50 ммоль/л. Ранее [14] было показано, что реакционные смеси с такой концентрацией пересыщены ионами серебра и серы, поэтому синтез Ag₂S проводили в течение очень короткого времени.

Синтез проводили при температуре 298 К в темноте. Цитрат натрия при синтезе играет роль стабилизатора, предотвращающего рост наночастиц. Стабилизирующая роль цитрата натрия при гидрохимическом синтезе наноструктурированного сульфида серебра описана ранее в работе [14]. В водном растворе с частицами Ag₂S ионы цитрата закрепляются на поверхности частиц и образуют отрицательно заряженный цитратный слой, препятствующий объединению сульфидных частиц [10, 15–18].

В водных растворах с малым содержанием ионов S²⁻ цитрат натрия может восстанавливать ионы Ag⁺ с образованием наночастиц металлического серебра [10, 18, 19] и образовывать цитратную оболочку на частицах Ag₂S [10, 19–21]. Поэтому для получения коллоидных растворов сульфида серебра без примеси Ag и без цитратной оболочки использовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком сульфида натрия Na₂S. Синтез проводили в темноте в ней-

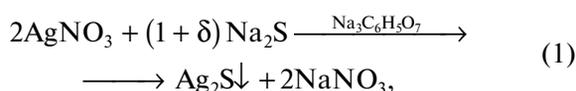
Таблица 1. Состав реакционных смесей и средний размер D наночастиц сульфида серебра в коллоидных растворах

№	Концентрации реагентов в реакционных смесях, моль/л			D , нм (синтез в D_2O)			D , нм [14] (синтез в H_2O)	
	$AgNO_3$	Na_2S	Na_3Cit	$*D_{ДРС} \pm 0.5$	$**D_{ДРС,ср} \pm 0.5$	ПЭМ	$*D_{ДРС} \pm 0.5$	ПЭМ
1	0.3125	0.165	5	3.1	3.5	2–3	2.3	2–3
2	0.3125	0.168	2.5	4.2	5.1	3–5	2.7	2–3
3	0.3125	0.170	1	6.5	7.9	6–7	3.1	2–4
4	0.625	0.313	5	8.7	10.1	8–9	4.2	3–4
5	0.625	0.325	3.75	10.1	10.7	8–10	5.6	5–6
6	2.5	1.30	1	11.7	14.2	10–12	8.0	8–10
7	0.625	0.330	2.5	15.7	17.3	15–16	9.2	8–10
8	0.625	0.335	1.25	18.7	20.0	18–20	10.0	9–11

* Размер частиц, соответствующий максимуму размерного распределения $D_{ДРС}$.

** Средний размер частиц по данным ДРС.

тральной среде при $pH \approx 7$ по следующей реакционной схеме:



где $0.01 \geq \delta \geq 0.5$ – небольшой избыток Na_2S , необходимый для синтеза коллоидных растворов сульфида серебра без примеси Ag .

Для синтеза использовали предварительно приготовленные на тяжелой воде D_2O растворы $AgNO_3$, Na_2S и Na_3Cit . Синтез проводили в следующей последовательности: к 5 мл раствора нитрата серебра приливали 5 мл раствора цитрата натрия (стабилизатора), затем полученный раствор в течение 1–2 с смешивали с 10 мл раствора Na_2S .

Стабильные коллоидные растворы с наночастицами сульфида серебра со средним размером менее 20 нм были получены из реакционных смесей 1–8 с концентрациями нитрата серебра C_{AgNO_3} от 0.3125 до 2.5 ммоль/л (табл. 1). Ранее реакционные смеси с такими же концентрациями реагентов были использованы для синтеза коллоидных растворов Ag_2S на обычной воде H_2O [14]. Одинаковые по составу реакционные смеси были использованы для сравнения размеров наночастиц Ag_2S , синтезированных в водных коллоидных растворах на тяжелой D_2O и обычной H_2O воде.

Размер (гидродинамический диаметр $D_{ДРС}$) наночастиц Ag_2S и дзета-потенциал ζ непосредственно в коллоидных растворах определяли ме-

тодом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd) при температуре 298 К. Длина волны He–Ne-лазера составляла 633 нм, угол детектирования обратнорассеянного света равен 173° . Для воспроизводимости результатов рассеяние света и размер частиц в каждом растворе измеряли не менее трех раз. На приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd) определяли также проводимость синтезированных коллоидных растворов.

Для определения размера наночастиц Ag_2S использовали также просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2010 с решеточным разрешением 0.14 нм. Элементный химический состав наночастиц Ag_2S определяли на этом же микроскопе, оснащенном энергодисперсионным спектрометром Phoenix (EDAX) с Si(Li)-детектором, имеющим разрешение по энергии 130 эВ. Для исследования коллоидные растворы наночастиц Ag_2S наносили на медную сетку с диаметром отверстий (ячеек) 50 мкм. Дополнительно на медную сетку наносили один-два слоя углеводородного клея.

Синтезированный коллоидный раствор 6 (табл. 1), содержащий частицы сульфида серебра размером 12–14 нм, был подвергнут сублимационной сушке для выделения нанопорошка, пригодного для рентгенодифракционного изучения. Сублимацию проводили в лиофильной сушилке Alpha 1–2 LDplus (Martin Christ) при температуре ледового конденсатора $-55^\circ C$ (218 К). Рентгенодифракцион-

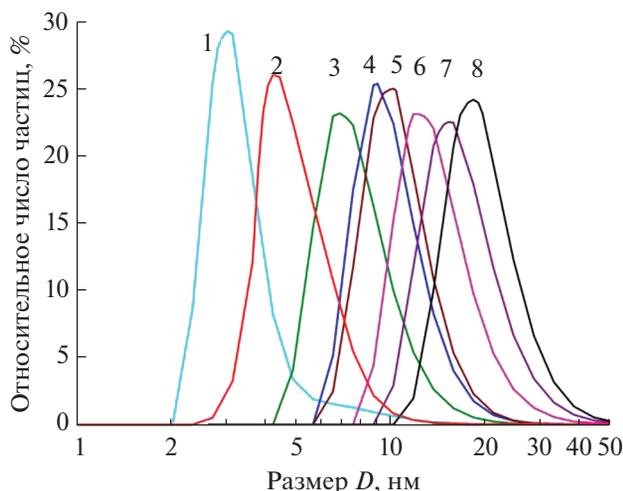


Рис. 1. Размерные распределения частиц сульфида серебра в коллоидных растворах 1–8, измеренные методом ДРС. Нумерация соответствует табл. 1. Размер D представлен в логарифмических координатах.

ные измерения нанопорошка проводили в интервале углов $2\theta = 18^\circ\text{--}64^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении. Время сканирования в каждой точке составляло 20 с. Структуру синтезированного сульфида серебра уточняли с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Размерные распределения наночастиц Ag_2S в синтезированных коллоидных растворах, измеренные методом ДРС, показаны на рис. 1.

По данным ДРС, размер наночастиц Ag_2S в коллоидных растворах 1–8 не превышает 20 нм (рис. 1). Размер частиц, соответствующий максимумам размерных распределений $D_{\text{ДРС}}$, составляет от 3 до 19 нм (табл. 1), средний размер $D_{\text{ДРС, ср}}$ частиц в полученных коллоидных растворах меняется от 3–4 до 20 нм. При увеличении концентрации нитрата серебра в исходных реакционных смесях размер наночастиц Ag_2S в синтезированных коллоидных растворах немного растёт. Уменьшение концентрации цитрата натрия при прочих равных условиях приводит к уменьшению стабилизирующего эффекта Na_3Cit и также сопровождается увеличением размера наночастиц Ag_2S .

Размер наночастиц Ag_2S в коллоидных растворах, синтезированных на тяжелой воде D_2O , немного больше, чем в коллоидных растворах на обычной воде H_2O (табл. 1). Это может быть результатом несколько меньшей растворимости цитрата натрия в тяжелой воде по сравнению с обычной водой [9] и, как следствие, небольшим ослаблением стабилизирующего эффекта цитрата

натрия. Однако качественное влияние концентрации реагентов на размер наночастиц сульфида серебра в коллоидных растворах, синтезированных с использованием тяжелой воды, такое же, как в коллоидных растворах на обычной воде H_2O [14].

ζ -Потенциал квантовых точек или наночастиц в растворе является показателем стабильности системы [23, 24]. Абсолютные значения $\pm(35 \pm 15)$ мВ ζ -потенциала являются признаком электростатической стабильности коллоидных растворов. Частицы с большим отрицательным или положительным поверхностным электрическим зарядом рассматриваются как устойчивые частицы. Измерения методом ДРС показали, что через 100 сут после синтеза ζ -потенциал растворов 1–8 составлял от -28 до -18 мВ, а размер наночастиц был равен 3–19 нм. Большая отрицательная величина ζ -потенциала растворов 1–8 подтверждает их стабильность. Проводимость синтезированных коллоидных растворов составила от 0.067 до 0.108 См/м. Рост проводимости коллоидных растворов по сравнению с использованной тяжелой водой D_2O подтверждает наличие в растворах наночастиц с электрическим зарядом. Таким образом, коллоидные растворы сульфида серебра, синтезированные с использованием тяжелой воды D_2O , сохранили стабильность и неизменный размер наночастиц после хранения в течение более 100 сут, т.е. имеют такую же высокую стабильность, как и коллоидные растворы, синтезированные в обычной воде.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) подтвердила малый размер наночастиц Ag_2S в синтезированных коллоидных растворах.

ПЭМ-изображение наночастиц, содержащихся в коллоидном растворе, полученном из реакционной смеси 3 с минимальной концентрацией цитрата, показано на рис. 2. Размер большинства наночастиц составляет от 6 до 7 нм. Это согласуется с измерениями размерного распределения наночастиц Ag_2S в этом растворе методом динамического рассеяния света (рис. 1). Как пример, на вставке к рис. 2 показано HRTEM (ПЭМВР)-изображение наночастицы размером ~ 6 нм. На рис. 2 (вставка) хорошо видно межплоскостное расстояние ~ 0.396 нм, которое совпадает с расстоянием между атомными плоскостями (-102) сульфида серебра с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой типа акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [25–27].

Анализ HRTEM-изображения квантовой точки (рис. 2, вставка) подтвердил, что в результате синтеза коллоидного раствора на тяжелой воде действительно образуется моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$) сульфид серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

По данным ПЭМ, размер наночастиц сульфида серебра в коллоидном растворе 4 составляет от 8 до 9 нм, а в коллоидном растворе 5 равен 8–

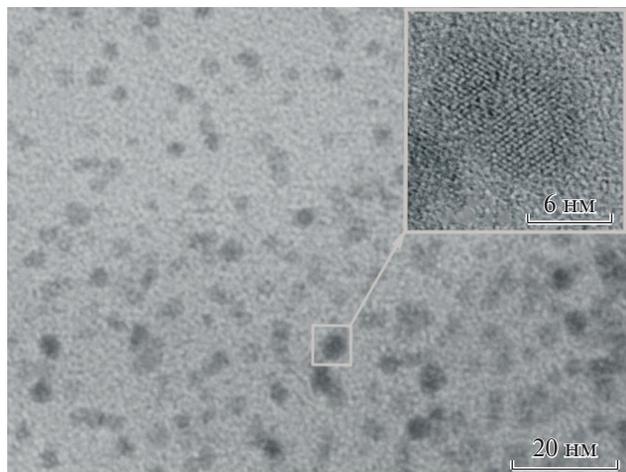


Рис. 2. ПЭМ-изображения коллоидного раствора 3 (табл. 1). На вставке показано HRTEM (ПЭМВР)-изображение наночастицы Ag_2S размером ~ 6 нм.

10 нм. Более крупные наночастицы сульфида серебра размером до 12, 16 и 20 нм наблюдаются в коллоидных растворах 6, 7 и 8. В целом оценка размеров наночастиц сульфида серебра с помощью просвечивающей электронной микроскопии (табл. 1) подтверждает результаты ДРС измерений размера наночастиц.

Рентгенограмма нанопорошка сульфида серебра, полученного лиофильной сушкой коллоидного раствора 6 в тяжелой воде D_2O (табл. 1), показана на рис. 3. Размер наночастиц Ag_2S , по данным ДРС и ПЭМ, составляет ~ 12 нм. Дифракционные отражения нанопорошка сильно уширены, и вследствие этого отражения, близкие по положению, перекрываются. Для сравнения на рис. 3 показана рентгенограмма гораздо более крупного нанопорошка моноклинного сульфида серебра с размером частиц ~ 40 – 45 нм, осажденного из реакционной смеси AgNO_3 , Na_2S и Na_3Cit с концентрациями 50,0, 25,4 и 25,0 ммоль/л соответственно. Количественное уточнение структуры нанопорошка, полученного из коллоидного раствора 6, с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus [22] и сравнение с данными [27] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует моноклинному (пр. гр. $P2_1/c$) сульфиду серебра со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

На рис. 4 показан спектр EDX наночастиц Ag_2S из коллоидного раствора 6. В спектрах EDX, полученных на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100, кроме серебра и серы наблюдаются K_α -линии Cu от медной сетки, на которую наносили исследуемые наночастицы, и слабая K_α -линия углерода C от клея (рис. 4). Источником углерода в коллоидных растворах суль-

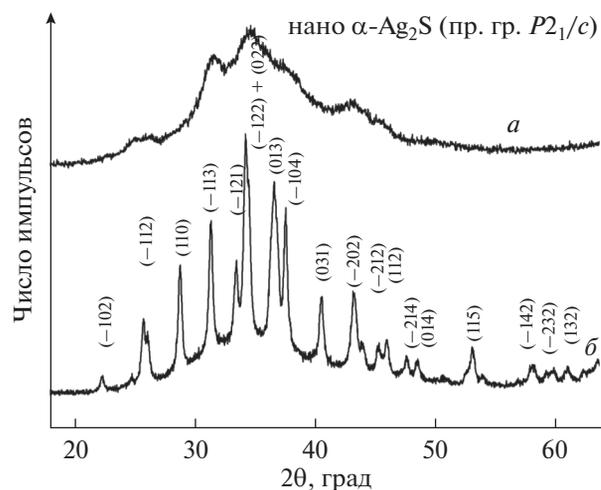


Рис. 3. Рентгенограмма нанокристаллического сульфида серебра с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (а), полученного из коллоидного раствора 6 в тяжелой воде D_2O (табл. 1). Для сравнения показана рентгенограмма гораздо более крупного нанопорошка моноклинного сульфида серебра с размером частиц ~ 40 – 45 нм (б).

фида серебра служит также примесь исходного реактива – цитрата натрия Na_3Cit . Раствор цитрата натрия адсорбируется поверхностью наночастиц Ag_2S . Согласно данным EDX, в наночастицах сульфида серебра также присутствует примесный кислород, который распределен по поверхности частиц, что выражается в наличии

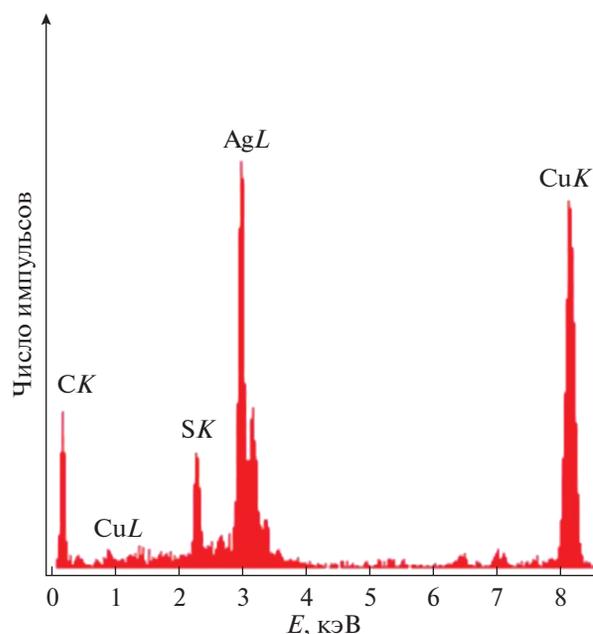


Рис. 4. Спектр EDX наночастиц сульфида серебра из коллоидного раствора 6 (табл. 1).

слабой K_{α} -линии кислорода на 0.525 кэВ. Согласно результатам EDX, за вычетом примесных элементов содержание серебра и серы в синтезированном сульфиде серебра составляет 83.6 ± 0.5 и 12.7 ± 0.2 вес. %, что соответствует сульфиду серебра $\text{Ag}_{1.99 \pm 0.02}\text{S}_{1.00 \pm 0.01}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые коллоидные растворы сульфида серебра синтезированы в тяжелой воде D_2O . Синтезированные коллоидные растворы сохраняют стабильность и малый размер наночастиц при хранении в течение более 100 сут. Высокая стабильность коллоидных растворов, синтезированных на тяжелой воде, подтверждается также большой отрицательной величиной их ζ -потенциала.

Изучение коллоидных растворов сульфида серебра, синтезированных на тяжелой воде D_2O , методами динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного анализа показало, что при указанных условиях синтеза удалось получить коллоидные растворы с наночастицами сульфида серебра размером от 3 до 19 нм с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Изменение концентрации реагентов в реакционных смесях позволяет регулировать размер наночастиц сульфида серебра в получаемых коллоидных растворах в диапазоне от 2–3 до 20 нм.

Увеличение концентрации нитрата серебра и уменьшение концентрации цитрата натрия в исходных реакционных смесях приводят к небольшому увеличению размеров наночастиц Ag_2S в синтезированных коллоидных растворах. Размер наночастиц Ag_2S в коллоидных растворах, синтезированных на тяжелой воде D_2O , немного (на 1–2 нм) больше, чем в коллоидных растворах на обычной воде H_2O . Это служит свидетельством специфики синтеза и стабилизации коллоидных частиц сульфида серебра в тяжелой воде по сравнению с обычной водой. Можно предположить, что различие в размере наночастиц связано с разными свойствами дисперсной среды (тяжелой и обычной воды), в частности, с меньшей растворимостью цитрата натрия в тяжелой воде по сравнению с обычной водой и, вследствие этого, с небольшим ослаблением стабилизирующего эффекта цитрата натрия.

Приготовленные коллоидные растворы пригодны для изучения структуры сульфидных наночастиц методом малоуглового рассеяния нейтронов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит Ю.В. Кузнецову за помощь в измерениях методом динамического рассеяния света.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Физматлит, 1986. 280 с.
2. *Sivia D.S.* Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users. Oxford: Oxford University Press, 2011. 201 p. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199228676.001.0001>
3. *Glatter O., Kratky O.* Small angle X-ray scattering London: Academic Press, 1982. 515 p.
4. *Plavsky J., Jemian P.R.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 347. <https://doi.org/10.1107/S0021889809002222>
5. *Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A., Meyer M. et al.* // J. Cryst. Growth. 2016. V. 447. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.058>
6. *Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. № 6. P. 1105. [*Кузнецова Ю.В., Ремпель А.А.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 1037.] <https://doi.org/10.1134/S0036024417060139>
7. *Нозик Ю.З., Озеров З.П., Хенниг К.* Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979. С. 301.
8. *Балагуров А.М.* Дифракция нейтронов для решения структурных и материаловедческих задач. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2017. 305 с.
9. *Schmiedel H., Jörcchel P., Kiselev M., Klose G.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1021/jp001712e>
10. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 34. P. 17676. <https://doi.org/10.1039/C7TA04949H>
11. *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.] <https://doi.org/10.1070/RCR4803>
12. *Sunier A.A., Baumbach J.* // J. Chem. Eng. Data. 1976. V. 21. № 3. P. 335. <https://doi.org/10.1021/je60070a011>
13. *Zhou X., Wang L., Fan X. et al.* // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 2. P. 769. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04121>
14. *Sadovnikov S.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1309. [*Садовников С.И.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1116.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619100115>
15. *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>
16. *Xiong S., Xi B., Zhang K. et al.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 2177. <https://doi.org/10.1038/srep02177>

17. *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)
18. *Lee P.C., Meisel D.* // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 17. P. 3391.
<https://doi.org/10.1021/j100214a025>
19. *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>
20. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Rempel A.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 642. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.004>
21. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Rempel A.A.* // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 5. P. 441. [Садовников С.И., Гусев А.И., Герасимов Е.Ю., Ремпель А.А. // Неорганич. материалы. 2016. Т. 52. № 5. С. 487.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168516050149>
22. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). PANalytical. B.V. Almedo, the Netherlands.
23. *Hunter R.J.* *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. London: Academic Press, 1988.
24. *Kuznetsova Yu.V., Kazantseva A.A., Rempel A.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2016. V. 90. № 4. P.864. [Кузнецова Ю.В., Казанцева А.А., Ремпель А.А. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 625.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024416040154>
25. *Sadanaga R., Sueno S.* // *Mineralog. J. (Jap.)* 1967. V. 5. № 2. P. 124.
26. *Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdzieszynski S.* // *Powder Diffraction*. 2011. V. 26. № 2. P. 114.
[https://doi.org/ https://doi.org/10.1154/1.3583564](https://doi.org/https://doi.org/10.1154/1.3583564)
27. *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>