

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 542.9:546.05:546.817:546.221.1

ВЛИЯНИЕ ВЫДЕРЖКИ НА ВОЗДУХЕ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАЗМЕР
ЧАСТИЦ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА СВИНЦА

© 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 25.11.2019 г.

После доработки 30.01.2020 г.

Принята к публикации 31.01.2020 г.

Нанокристаллические порошки сульфида свинца с размером частиц от 5 до 105 нм синтезированы химическим осаждением из водных растворов ацетата или нитрата свинца с использованием сульфида натрия как сульфидизатора и в присутствии цитрата натрия или Трилона Б как комплексообразователей. Выдержка нанопорошков на воздухе в течение шести лет показала, что наибольшей стабильностью фазового состава обладают нанопорошки PbS, синтезированные с использованием цитрата натрия Na₃Cit, который является и комплексообразующим агентом, и стабилизатором. Стабилизирующая роль Na₃Cit обусловлена его способностью образовывать на поверхности наночастиц оболочку, препятствующую окислению сульфида свинца. Установлено, что размер наночастиц при длительной выдержке на воздухе остается неизменным и стабильным. Фазовый состав нанопорошков PbS, синтезированных с Трилоном Б, при длительной выдержке на воздухе постепенно изменяется в результате окисления до сульфата свинца.

Ключевые слова: сульфид свинца, химическое осаждение, наночастицы, стабильность фазового состава и размера

DOI: 10.31857/S0044457X20060173

ВВЕДЕНИЕ

В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид свинца PbS является узкозонным полупроводником с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой B1 [1] и шириной запрещенной зоны ~ 0.41 эВ [2, 3]. Электронные свойства нанокристаллического PbS [3, 4], как и свойства других сульфидных полупроводников, существенно отличаются от свойств крупнокристаллических аналогов [5]. Это обусловило повышенный интерес к наносостоянию сульфида свинца, так как нанопленки и нанопорошки PbS могут использоваться для расширения спектрального диапазона инфракрасных (ИК) детекторов, в лазерах ближнего ИК-излучения, солнечных батареях. Нанокристаллический сульфид свинца PbS может применяться в сверхбыстрых оптических переключателях и маршрутизаторах [6–8]. Наиболее распространенными устройствами на основе крупнокристаллического PbS являются датчики пожарной сигнализации, датчики пламени и системы определения тепловых источников (приборы ночного видения) [8–11], поэтому стабильность размера наночастиц PbS и их фазового состава во времени очень важна для возможного применения нанокристаллического PbS в прибо-

рах такого типа. В нанокристаллическом сульфиде свинца наряду со структурными и фазовыми превращениями [12, 13] происходит окисление и рекристаллизация [3, 4, 14]. В связи с этим для расширенного применения нанокристаллического сульфида свинца в приборах и устройствах необходимо знать, насколько стабильны размер и фазовый состав наночастиц PbS при долговременном использовании на воздухе в нормальных условиях. В литературе такие сведения отсутствуют.

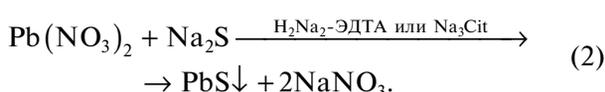
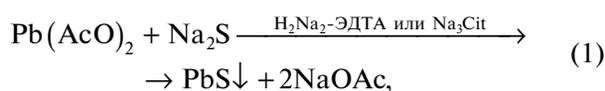
В настоящей работе впервые изучено влияние длительной (за период до 6 лет и более) выдержки на воздухе на фазовый состав и размер наночастиц сульфида свинца, синтезированных из ацетата или нитрата свинца в присутствии цитрата натрия или Трилона Б в качестве комплексообразующих агентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллические порошки сульфида свинца PbS синтезировали химическим осаждением из водных растворов солей свинца и сульфидизатора. Источником ионов свинца Pb²⁺ служил ацетат Pb(CH₃COO)₂ (Pb(АсО)₂) или нитрат Pb(NO₃)₂ свинца, источником ионов серы

S²⁻ – сульфид натрия Na₂S. В качестве комплексообразующих агентов и стабилизаторов использовали цитрат натрия Na₃C₆H₅O₇ (Na₃Cit) или динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты Na₂H₂-EDTA (C₁₀H₁₈N₂Na₂O₁₀, Трилон Б). Синтез с Трилоном Б проводили без добавления и с добавлением уксусной кислоты (CH₃COOH). Все растворы готовили на бидистиллированной воде с pH 6.7–6.9. Синтез наночастиц PbS проводили при температуре 298 К, pH реакционных смесей при синтезе составлял от 3.00 до 6.25. Величину pH контролировали pH-метром Hanna Instruments™ HI73127.

Осаждение сульфида свинца происходило по реакционным схемам:



Синтез проводили в следующей последовательности: к ацетату или нитрату свинца приливали комплексообразующий агент, далее объем смеси доводили до 100 мл и полученный раствор смешивали со 100 мл раствора Na₂S.

Вследствие малой величины произведения растворимости K_{sp} сульфида свинца PbS (при температуре 298 К $K_{\text{sp}} = 2.5 \times 10^{-27}$ [15] или 8.0×10^{-28} [16]) образование PbS при достаточном содержании Na₂S в реакционной смеси происходит очень быстро (в течение 1–2 с). В результате реакционная смесь сначала чернеет, а затем в течение нескольких минут частицы PbS оседают и раствор становится прозрачным. Продолжительность синтеза, обеспечивающая осаждение порошка сульфида свинца, составляет 5 мин. Сразу после осаждения полученный осадок PbS трижды промывали дистиллированной водой методом декантации, фильтровали и сушили на воздухе при температуре 323 К.

Фазовый состав и средний размер частиц нанопорошков определяли методом рентгеновской дифракции [17, 18]. Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брегга–Брентано в CuK_{α1,2}-излучении в интервале углов 2θ от 18° до 90° с шагом Δ(2θ) = 0.03° и экспозицией 10 с в точке. Рентгенограммы численно анализировали с помощью программного пакета HighScore Plus [19]. Дифракционные отражения описывали функцией псевдо-Фойгта. Уширение дифракционного отражения β(2θ) определяли как β(2θ) = [(FWHM_{exp})² – (FWHM_R)²]^{1/2}, где FWHM_{exp} – полная ширина экспериментального дифракционного отражения на половине высоты, FWHM_R – инструментальная функция углового разрешения дифрактометра. Функция разре-

шения FWHM_R(2θ) = (utg²θ + vtgθ + w)^{1/2} дифрактометра Shimadzu XRD-7000 была определена в специальном дифракционном эксперименте на стандартном образце кубического гексаборида лантана LaB₆ (NIST Standart Reference Powder 660a).

Средний размер (D) частиц (более точно – средний размер областей когерентного рассеяния) синтезированных порошков сульфида свинца и тех же порошков после выдержки (хранения) на воздухе оценивали по уширению дифракционных отражений с помощью зависимости приведенного уширения β*(2θ) = [β(2θ)cosθ]/λ отражений от вектора рассеяния s = (2sinθ)/λ. Заметим, что учет инструментальной функции FWHM_R важен при изучении наночастиц размером более 40 нм, для которых величина FWHM_{exp} сравнительно невелика. Для наночастиц размером менее 30 нм FWHM_{exp} ≫ FWHM_R, поэтому учет инструментальной функции находится в пределах ошибки определения размера D.

Нанопорошки PbS для исключения адсорбции влаги хранили в эксикаторе MB (Sanplatec) с остаточным давлением воздуха 0.2 атм (2 × 10⁴ Па). Полный срок хранения составлял до 6 лет с периодическим контролем фазового состава и размера наночастиц.

Фазовый состав синтезированных нанопорошков PbS и тех же нанопорошков после выдержки в течение ~1000–1300 и ~2000–2300 сут определяли по рентгенодифракционным данным с помощью программного пакета Match! ©Crystal Impact [20]. Микроструктуру и элементный химический состав порошков PbS изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным рентгеновским анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer. Для изучения наночастиц PbS использовали также просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрация реагентов в реакционных смесях, использованных для синтеза нанопорошков сульфида свинца, и размер наночастиц PbS в порошках приведены в табл. 1.

По данным рентгеновской дифракции, все нанокристаллические порошки, полученные в результате осаждения коллоидных частиц PbS, имеют кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) решетку типа B1 с периодом a_{B1} от 0.5934 до 0.5938 нм (табл. 1).

Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), содержание Pb, S и O в синтезированных высушенных однофазных порошках сульфида свинца составляет 86 ± 2, 13 ± 1 и 1.0 ± 0.5 мас. % (рис. 1). По данным EDX, примес-

Таблица 1. Состав реакционных смесей, период решетки (a) и средний размер (D) частиц сульфида свинца PbS в синтезированных нанопорошках

№ смеси	Концентрация реагентов в реакционных смесях, ммоль/л						a_{B1} , нм	D , нм
	Pb(OAc) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Na ₂ S	Na ₃ Cit	Na ₂ H ₂ -EDTA	CH ₃ COOH		
1	25	—	25	25	—	—	0.5937	5 ± 1
2	25	—	25	12.5	—	—	0.5937	5 ± 1
3	—	50	50	20	—	—	0.5938	6 ± 1
4	—	50	50	12.5	—	—	0.5938	5 ± 1
5	50	—	50	—	50	—	0.5934	35 ± 7
6	50	—	50	—	33	—	0.5934	19 ± 2
7	—	50	50	—	25	—	0.5936	11 ± 1
8	—	50	50	—	35	—	0.5936	15 ± 1
9*	—	50	50	—	35	—	0.5936	11 ± 1
10	50	—	100	—	100	—	0.5935	28 ± 3
11	50	—	50	—	35	—	0.5936	38 ± 3
12	50	—	50	—	50	250	0.5935	45 ± 5
13	50	—	50	—	65	50	0.5935	70 ± 5
14	50	—	50	—	100	50	0.5936	105 ± 10

* Реакционная смесь обработана ультразвуком в ванне Reltec ultrasonic bath USB-1/100-TH.

ный кислород распределен по поверхности агломерированных наночастиц. При отжиге нанопорошков из них удалялась вода, поэтому можно полагать, что большая часть примесного кислорода приходится на долю адсорбированной влаги, а оставшийся кислород находится в хемосорбированном виде. Синтез проводили в кислых реакционных смесях с

pH < 6.25. Образование гидроксокомплексов свинца в условиях данного эксперимента пренебрежимо мало, они образуются в щелочной среде с pH > 9 [3, 4].

Синтез нанопорошков сульфида свинца 1–4 из водных растворов ацетата свинца Pb(OAc)₂ или нитрата свинца Pb(NO₃)₂ с сульфидом натрия

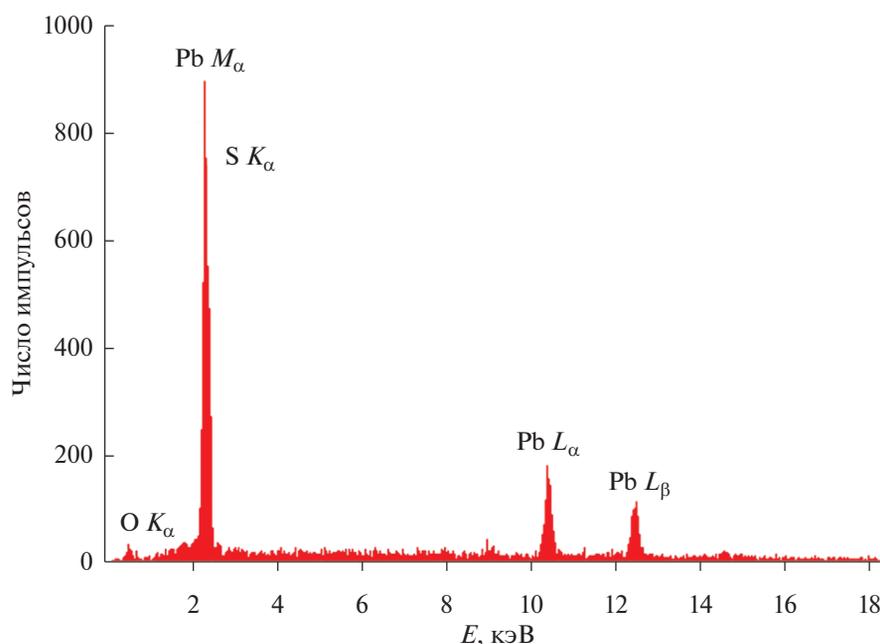


Рис. 1. Элементный EDX-анализ нанопорошка PbS, синтезированного из Pb(OAc)₂, Na₂S и Трилона Б.

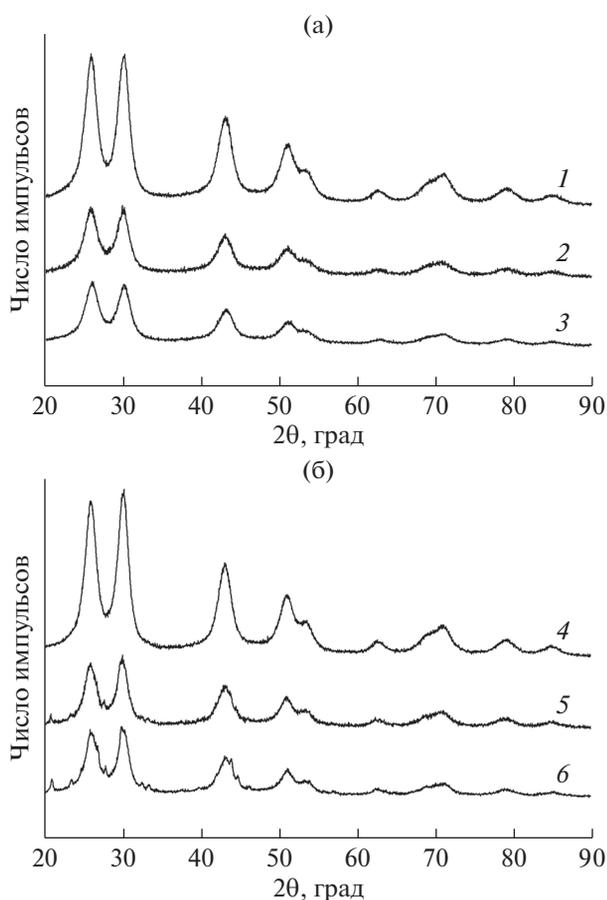


Рис. 2. Влияние выдержки на воздухе на фазовый состав нанопорошков, осажденных из реакционных смесей **1** и **3** (табл. 1) с цитратом натрия. (а): **1** – нанопорошок **1**, $D = 5 \pm 1$ нм; **2** – выдержка на воздухе в течение 1300 сут, 100 мас. % PbS; **3** – выдержка 2325 сут, 100 мас. % PbS. (б): **4** – нанопорошок **3**, $D = 7$ нм; **5** – 1010 сут выдержки на воздухе, 95 мас. % PbS + 5 мас. % PbSO₄; **6** – 2030 сут хранения, 82 мас. % PbS + 18 мас. % PbSO₄.

Na₂S и цитратом натрия Na₃Cit в качестве комплексообразующего агента позволил получить наночастицы PbS размером от 5 до 7 нм. Типичные рентгенограммы нанопорошков PbS, полученных из реакционных смесей **1** и **3**, содержащих Pb(AcO)₂ или Pb(NO₃)₂, Na₂S и Na₃Cit, и тех же нанопорошков после хранения в течение 1010–1300 и 2030–2325 сут показаны на рис. 2.

Средний размер D наночастиц PbS, осажденных из реакционной смеси **1** с концентрациями Pb(AcO)₂, Na₂S и Na₃Cit, равными 50, 50 и 25 ммоль/л, составляет 5–6 нм. Замена в реакционной смеси **3** ацетата свинца Pb(AcO)₂ нитратом Pb(NO₃)₂ позволила получить нанопорошки PbS со средним размером частиц ~7 нм (табл. 1). Заметим, что изменение концентрации Na₃Cit в реакционных смесях **1–4** от 25 до 12.5 ммоль/л не

привело к изменению вида рентгенограмм и не повлияло на фазовый состав наночастиц PbS.

Рентгенограммы нанопорошка **1** (рис. 2а), осажденного из растворов ацетата свинца, сульфида натрия и цитрата натрия, зарегистрированные после его выдержки на воздухе в течение 1300 и 2325 сут, по-прежнему содержали дифракционные отражения только кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфида свинца PbS, изменений фазового состава и размера наночастиц не произошло.

На рентгенограммах нанопорошка **3** (рис. 2б), осажденного из растворов нитрата свинца, сульфида натрия и цитрата натрия, после его хранения в течение 1010 сут наряду с отражениями кубического сульфида свинца появились слабые дифракционные отражения, соответствующие орторомбическому (пр. гр. $Pnma$) сульфату свинца PbSO₄. Таким образом, в нанопорошке **3** появились частицы PbSO₄, содержание сульфата свинца в нем составило ~5 мас. %. После 2030 сут хранения этот нанопорошок содержал ~18 мас. % PbSO₄. Частиц смешанного состава не зафиксировано.

Нанопорошки **1** и **2**, синтезированные из ацетата свинца и сульфида натрия с Na₃Cit, после более чем 6-летнего (2325 сут) хранения практически не изменили размер и фазовый состав наночастиц PbS. По-видимому, это обусловлено тем, что цитрат натрия образует на поверхности наночастиц PbS защитную углеродсодержащую оболочку, препятствующую окислению. При синтезе из нитрата свинца (нанопорошки **3** и **4**) содержание цитрата натрия в реакционных смесях оказалось недостаточным для формирования на наночастицах сплошной цитратной оболочки, поэтому при длительной выдержке началось их постепенное окисление.

Цитрат натрия при синтезе сульфида свинца является комплексообразующим агентом и стабилизатором (стабилизирующим агентом – stabilizing agent), предотвращающим рост наночастиц.

Ион цитрата C₆H₅O₇³⁻ имеет три отрицательно заряженных иона кислорода O⁻. При введении цитрата в водный раствор с сульфидными частицами ионы цитрата закрепляются на поверхности частиц одним из ионов O⁻, тогда как два других отрицательно заряженных иона направлены в раствор [21, 22]. В результате вокруг каждой наночастицы PbS образуется отрицательно заряженный цитратный слой, препятствующий объединению сульфидных частиц, стабилизирующий их размер и предотвращающий окисление.

Действительно, просвечивающая электронная микроскопия обнаружила на наночастицах сульфида свинца, осажденных из реакционной смеси **1** (табл. 1), аморфную оболочку (рис. 3). Ранее было экспериментально установлено, что такая углеродсодержащая оболочка образуется на наноча-

стицах сульфида серебра Ag_2S [23, 24] и $\text{Ag@Ag}_2\text{S}$ [25]. На поверхности наночастиц, выделенных из растворов, содержащих Трилон Б, защитная оболочка не обнаружена [26].

Средний размер частиц D и фазовый состав порошков 1–4 (табл. 2), осажденных с цитратом натрия, при длительном хранении не изменились.

Для более ясного проявления роли комплексообразующего агента были изучены нанопорошки 5–9, осажденные из водных растворов ацетата свинца $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ или нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и сульфида натрия Na_2S с использованием Трилона Б, после их длительного хранения. В качестве примера на рис. 4 показаны типичные рентгенограммы нанопорошков PbS , полученных из реакционных смесей 6 и 8, содержащих $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S и Трилон Б, и тех же нанопорошков после выдержки.

Средний размер наночастиц PbS в синтезированных с Трилоном Б нанопорошках 6 и 8 (табл. 1) равен 19 ± 2 и 15 ± 1 нм соответственно. Это на 10–12 нм больше, чем размер частиц в нанопорошках 1 и 3, синтезированных с цитратом натрия.

На рентгенограммах нанопорошка 6 (рис. 4а) после его выдержки на воздухе в течение 1050 и 2070 сут присутствуют дифракционные отражения орторомбического сульфата свинца PbSO_4

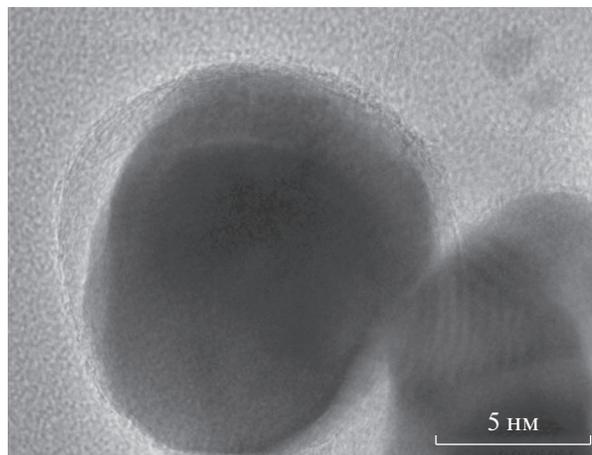


Рис. 3. ТЕМ-изображение наночастицы сульфида свинца с цитратной углеродсодержащей оболочкой.

наряду с отражениями кубического PbS . Содержание PbSO_4 в нанопорошке 6 после 1050 и 2070 сут выдержки составило 64 и 84 мас. % соответственно.

Рентгенограммы нанопорошка 8 (рис. 4б), осажденного из растворов нитрата свинца, сульфида натрия и Трилона Б, после его хранения на воздухе в течение 1000 и 2030 сут также содержат отражения орторомбического сульфата PbSO_4

Таблица 2. Размер D наночастиц сульфида PbS и сульфата PbSO_4 свинца в синтезированных нанопорошках* и нанопорошках после выдержки на воздухе

№ смеси	D , нм				
	PbS			PbSO ₄	
	синтез	выдержка 1000–1300 сут	выдержка 2000–2300 сут	выдержка 1000–1300 сут	выдержка 2000–2300 сут
1	5 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	–	–
2	5 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	–	–
3	6 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	$\sim 10^{**}$	$\sim 10^{**}$
4	5 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	< 10	10 ± 2
5	35 ± 7	35 ± 7	35 ± 7	45 ± 5	53 ± 5
6	19 ± 2	20 ± 2	18 ± 2	57 ± 6	67 ± 6
7	11 ± 1	10 ± 1	10 ± 1	55 ± 5	70 ± 7
8	15 ± 1	17 ± 2	14 ± 2	44 ± 5	50 ± 5
9	11 ± 1	11 ± 1	11 ± 1	45 ± 5	65 ± 5
10	28 ± 3	26 ± 3	22 ± 3	35 ± 5	35 ± 5
11	38 ± 3	38 ± 4	36 ± 4	48 ± 5	56 ± 5
12	45 ± 5	44 ± 5	44 ± 5	35 ± 5	35 ± 5
13	70 ± 5	70 ± 6	69 ± 6	30 ± 5	40 ± 5
14	105 ± 10	100 ± 10	80 ± 10	Не опр.	12 ± 2

* В синтезированных образцах сульфат свинца отсутствует.

** Размер оценен по двум дифракционным отражениям PbSO_4 .

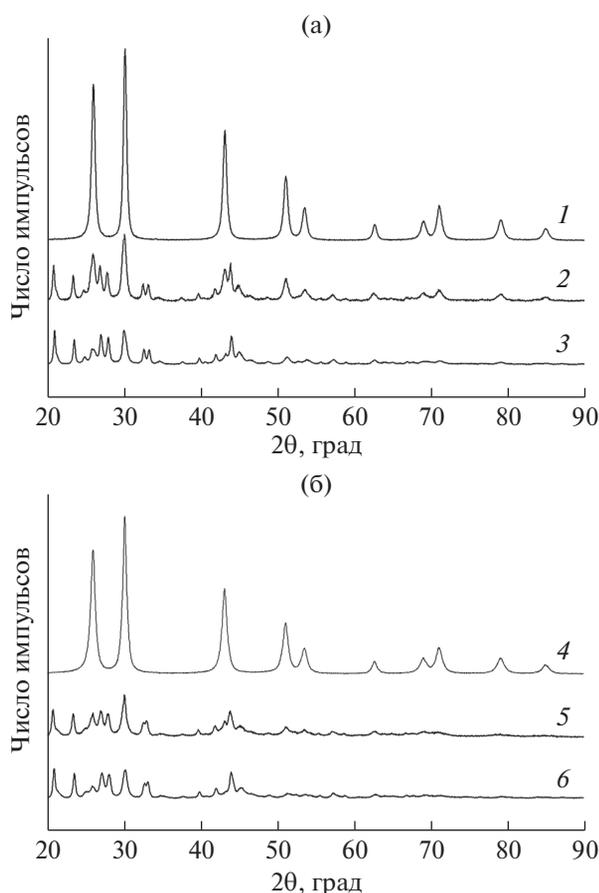


Рис. 4. Влияние продолжительности выдержки на воздухе на фазовый состав нанопорошков, осажденных из реакционных смесей **6** и **8** (табл. 1) с Трилоном Б. (а): **1** – нанопорошок **6**, $D = 19 \pm 2$ нм; **2** – 1050 сут выдержки, 36 мас. % PbS + 64 мас. % PbSO₄; **3** – 2070 сут выдержки, 16 мас. % PbS + 84 мас. % PbSO₄. (б): **4** – нанопорошок **8**, $D = 15 \pm 1$ нм; **5** – 1000 сут выдержки, 18 мас. % PbS + 82 мас. % PbSO₄; **6** – 2030 сут выдержки, 12 мас. % PbS + 88 мас. % PbSO₄.

вместе со слабыми отражениями кубического сульфида PbS. Содержание сульфата PbSO₄ в нанопорошке **8** после 1000 и 2030 сут выдержки составляет 82 и 88 мас. % соответственно.

Сопоставление изменений фазового состава нанопорошков **1–4**, синтезированных с цитратом натрия, и нанопорошков **5–9**, синтезированных с Трилоном Б, показывает, что при прочих равных условиях цитрат натрия обеспечивает более высокую стабильность фазового состава нанокристаллического сульфида свинца при его выдержке на воздухе, чем Трилон Б. Заметим, что чаще всего нитрат свинца применяют для получения наноструктурированного PbS с разной морфологией достаточно крупных частиц [27, 28]. Влияние морфологии и размера наночастиц на свойства родственного кубического монооксида титана установлено в работе [29].

Синтез нанопорошков сульфида свинца **10–14** с использованием Pb(OAc)₂, Na₂S и Трилона Б как комплексообразующего агента позволяет получать наночастицы PbS в широком диапазоне размеров (от 25 до 100 нм и более). Рентгенограммы нанопорошков PbS, полученных из реакционных смесей **11**, **13** и **14**, и тех же нанопорошков после длительной выдержки представлены на рис. 5.

Нанопорошок **11**, осажденный из эквимольных растворов Pb(OAc)₂ и Na₂S с Трилоном Б, содержал только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) сульфид свинца PbS (рис. 5а). После его хранения в течение 1010 сут на рентгенограмме наряду с дифракционными отражениями PbS появились отражения орторомбической сульфатной фазы PbSO₄, содержание которой составило ~31 мас. %. В результате выдержки этого нанопорошка в течение 2040 сут содержание сульфата свинца PbSO₄ выросло до ~60 мас. %. Дополнительное введение в реакционную смесь уксусной кислоты способствовало росту долговременной стабильности фазового состава нанопорошков **13** и **14**, синтезированных из Pb(OAc)₂ и Na₂S с Трилоном Б. По-видимому, введение уксусной кислоты, понижающее pH раствора, снижает возможность образования гидроксокомплексов и, как следствие, уменьшает количество примесного кислорода и увеличивает стабильность фазового состава частиц. Рост концентрации Трилона Б в реакционных смесях **13** и **14** от 65 до 100 ммоль/л существенно повысил стабильность порошков PbS. Порошок **13** после выдержки в течение 1020 и 2010 сут содержал ~27 и ~37 мас. % PbSO₄ соответственно (рис. 5б). Порошок **14**, полученный с Трилоном Б концентрации 100 ммоль/л, после хранения в течение 1000 и 2010 сут содержал менее ~2 и менее ~10 мас. % сульфата PbSO₄ соответственно (рис. 5в).

Из сопоставления характера изменения рентгенограмм нанопорошков PbS, осажденных из реакционных смесей Pb(OAc)₂ и Na₂S с Трилоном Б, следует, что меньшие по размеру наночастицы сульфида свинца менее стабильны, т.е. окисляются за меньшее время. Это обусловлено отсутствием на наночастицах, синтезированных с Трилоном Б, аморфной защитной оболочки.

На рис. 6 в качестве примера показано изменение фазового состава нанопорошков **1** и **10** (табл. 1) в зависимости от продолжительности выдержки. Оба нанопорошка получены осаждением из водных растворов ацетата свинца и сульфида натрия, но в качестве комплексообразующего агента при синтезе нанопорошка **1** использовали цитрат натрия (Na₃Cit), а при синтезе нанопорошка **10** – Трилон Б. Из рисунка видно, что нанопорошок **1**, синтезированный с цитратом натрия, при хранении на воздухе не меняет свой фазовый состав и

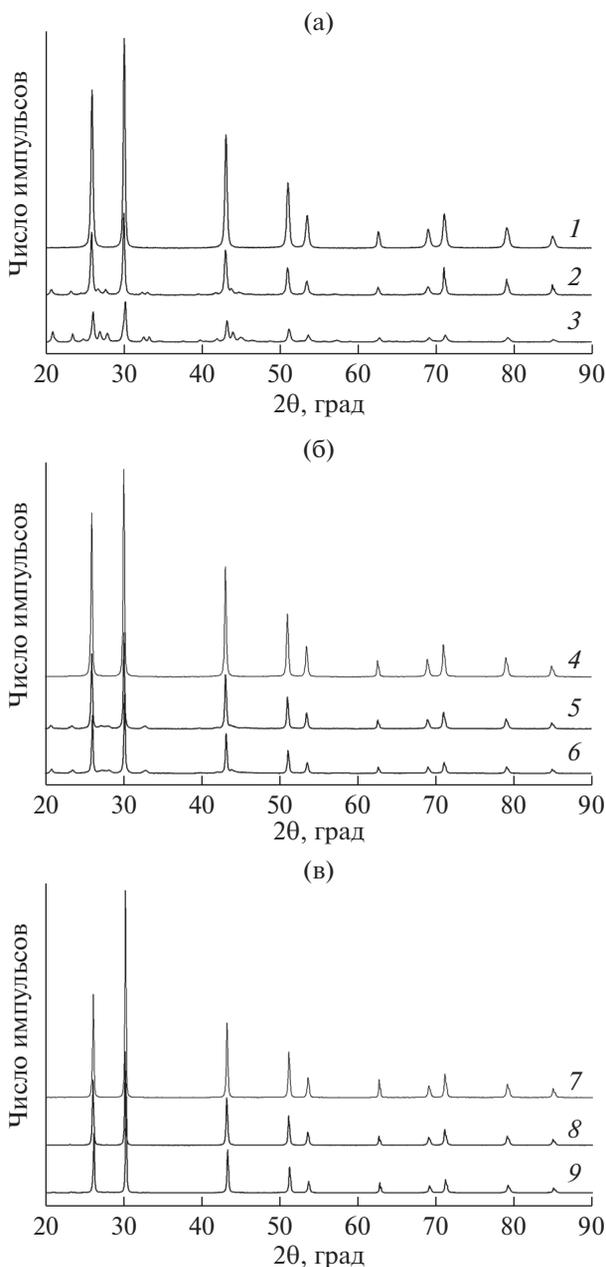


Рис. 5. Влияние продолжительности хранения на фазовый состав нанопорошков, осажденных из реакционных смесей **11**, **13** и **14** (табл. 1) с Трилоном Б. (а): 1 – нанопорошок **11**, $D = 38 \pm 3$ нм; 2 – 1010 сут хранения, 69 мас. % PbS + 31 мас. % PbSO₄; 3 – 2040 сут хранения, 40 мас. % PbS + 60 мас. % PbSO₄. (б): 4 – нанопорошок **13**, $D = 70 \pm 5$ нм; 5 – 1020 сут хранения, 73 мас. % PbS + 27 мас. % PbSO₄; 6 – 2010 сут хранения, 63 мас. % PbS + 37 мас. % PbSO₄. (в): 7 – нанопорошок **14**, $D = 90 \pm 10$ нм; 8 – 1000 сут хранения, 98 мас. % PbS + 2 мас. % PbSO₄; 9 – 2010 сут хранения, 90 мас. % PbS + 10 мас. % PbSO₄.

содержит только PbS. Нанопорошок **10**, синтезированный с Трилоном Б, при длительной выдержке на воздухе постепенно окисляется, меняя состав от начального PbS до PbSO₄ при продолжительности выдержки более 2500 сут.

Заметим, что после длительной выдержки нанопорошков сульфида свинца на воздухе как продукт окисления был обнаружен только сульфат PbSO₄, фазы PbSO₃ и PbO · PbSO₄ не наблюда-

лись. Образование фаз PbSO₃ и PbO · PbSO₄ происходит только при нагревании нанопорошков сульфида свинца до 423–523 К [4].

Средний размер D наночастиц порошков **5–14** вследствие окисления при длительном хранении несколько изменился (табл. 2). Размер наночастиц сульфида свинца (D_{PbS}) при хранении немного уменьшился, а размер образовавшихся наночастиц сульфата свинца PbSO₄ больше, чем D_{PbS} , и

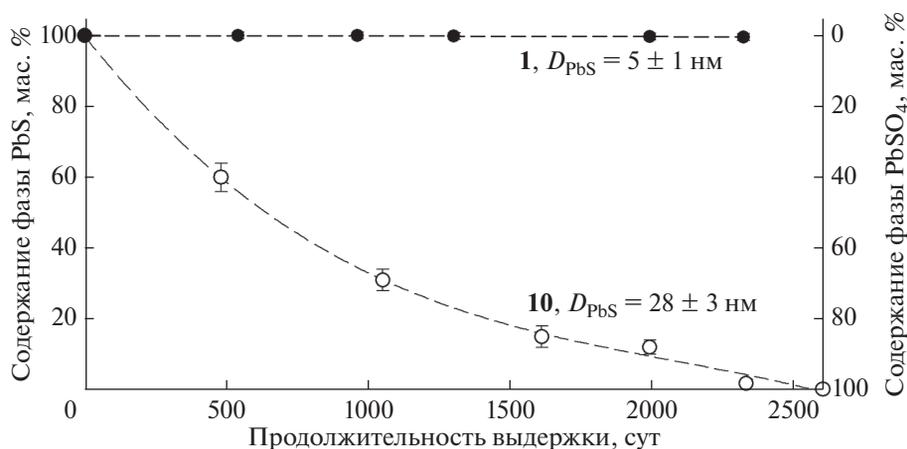


Рис. 6. Изменение фазового состава нанопорошков **1** и **10** (табл. 1), осажденных из водных растворов ацетата свинца и сульфида натрия с цитратом натрия Na_3Cit или Трилоном Б соответственно, от продолжительности выдержки на воздухе.

при увеличении продолжительности выдержки немного растет. В целом изменение размера наночастиц PbS при выдержке на воздухе невелико (± 2 нм) и свидетельствует о стабильности их размера. Это согласуется с выводами работы [14] о высокой стабильности размера наночастиц сульфида свинца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучение стабильности нанопорошков PbS при их длительной выдержке на воздухе показало, что размер наночастиц остается почти неизменным и стабильным. Влияние выдержки на воздухе на размер наночастиц других сульфидных нанопорошков требует самостоятельного изучения.

Наиболее стабильным фазовым составом обладают нанопорошки сульфида свинца, синтезированные с использованием цитрата натрия Na_3Cit , являющегося и комплексообразующим агентом, и стабилизатором. Стабилизирующая роль Na_3Cit обусловлена его способностью образовывать на поверхности наночастиц оболочку, препятствующую окислению сульфида свинца. Фазовый состав наночастиц PbS, синтезированных с цитратом натрия, сохраняется практически без изменения в течение примерно шести лет.

Фазовый состав нанопорошков PbS, синтезированных с Трилоном Б, при выдержке на воздухе изменяется вследствие постепенного окисления сульфида свинца до сульфата свинца.

Нанопорошки PbS, синтезированные с цитратом натрия, благодаря стабильности их размера и фазового состава при длительной выдержке на воздухе предпочтительны для возможного применения в приборах и устройствах на основе наноструктурированного PbS.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит проф. А.И. Гусева за полезное обсуждение.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noda Y., Ohba S., Sato S., Saito Y. // Acta Crystallogr. B. 1983. V. 39. № 3. P. 312.
2. Scanlon W.W. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 8. № 1. P. 423.
3. 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.] <https://doi.org/10.1070/RCR4594>
4. Sadovnikov S.I., Rempel A.A., Gusev A.I. Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, nonstoichiometry and Properties. Cham – Heidelberg: Springer Intern. Publ. AG, 2018. 317 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56387-9>
5. Zimmell J.N., Jensen J.D., Schoolar R.B. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. № 1. P. 330.
6. Bauer G., Clemens H. // Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. № 3S. P. S122.
7. Preier H. // Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. № 3S. P. S12.
8. Malyarevich A.M., Savitskya V.G., Gaponenko M.S. et al. // Proceedings of SPIE, Intern. Conf. on Lasers, Applications, and Technologies 2005. The Intern. Soc. Opt. Eng., 2006. V. 6054. P. 60540Q1. <https://doi.org/10.1117/12.660806>
9. Slonopas A., Alijabban N., Saltonstall C. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 151. P. 1409. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.021>

10. Kumar S. // Nano Res. Appl. 2015. V. 1. № 1. <https://nanotechnology.imedpub.com/archive.php>
11. Zogg H., Fach A., Maissen C. et al. // Opt. Eng. 1994. V. 33. № 5. P. 1440. <https://doi.org/10.1117/12.165808>
12. Qadri S.B., Singh A., Yousuf M. // Thin Solid Films. 2003. V. 431–432. P. 506. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00245-1)
13. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. // JETP Lett. 2009. V. 89. № 5. P. 238. [Садовников С.И., Гусев А.И., Ремпель А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. № 5. С. 279.] <https://doi.org/10.1134/S0021364009050051>
14. Sadovnikov S.I. // J. Alloys Compd. 2019. V. 788. P. 5869. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.244>
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. С. 101.
16. Patnaik P. Dean's Analytical Chemistry Handbook. N.Y.: McGraw-Hill, 2004. 1280 p. ISBN 978-0071410601
17. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с. ISBN 978-5-9221-0582-8
18. Гусев А.И., Курлов А.С. // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679.
19. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). PANalytical B.V. Almedo, the Netherlands.
20. Match! Version 1.9a. Phase Identification from Powder Diffraction © Crystal Impact.
21. Chen R., Nuhfer N.T., Moussa L. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 45. Paper 455604. 11 p. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/45/455604>
22. 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>
23. 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>
24. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 31. P. 4944. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600881>
25. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 5. P. 441. [Садовников С.И., Гусев А.И., Герасимов Е.Ю. и др. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 5. С. 487.] <https://doi.org/10.1134/S0020168516050149>
26. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 2. P. 173. [Садовников С.И., Гусев А.И. // Журн. орг. химии. 2014. Т. 84. № 2. С. 177.] <https://doi.org/10.1134/S1070363214020017>
27. Wang S., Pan A., Yin H. et al. // Mater. Lett. 2006. V. 60. № 9–10. P. 1242. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.116>
28. Qing-Li Huang Q.-L., Chen Hu et al. // Mater. Lett. 2010. V. 64. № 19. P. 1891. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.05.048>
29. Valeeva A.A., Petrovykh K.A., Schroettner H., Rempel A.A. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 11. P. 1132. [Валеева А.А., Петровых К.А., Шретнер Х., Ремпель А.А. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1221.] <https://doi.org/10.7868/S0002337X15110135>