

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.654

### СТАБИЛЬНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА

© 2023 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 26.08.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Гидрохимическим методом в низкоконцентрированных водных растворах нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия синтезированы стабильные коллоидные растворы квантовых точек сульфида серебра  $Ag_2S$  разного размера. Размер квантовых точек  $Ag_2S$ , определенный методом динамического рассеяния света, составляет от 2–3 до 28–30 нм. Большая отрицательная величина измеренного  $\zeta$ -потенциала коллоидных растворов и малое изменение  $\zeta$ -потенциала и размера квантовых точек при длительном хранении растворов свидетельствуют об их временной стабильности.

*Ключевые слова:* сульфид серебра, квантовая точка, коллоидный раствор, стабильность во времени

**DOI:** 10.31857/S0044457X22601559, **EDN:** JDGAXE

#### ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллы, квантовые точки и тонкие пленки сульфида серебра обладают уникальными оптическими свойствами [1]. Например, тонкие пленки сульфида серебра используются в фотогальванических элементах и фотохимических ячейках [2, 3], ИК-детекторах [4], покрытиях для преобразования солнечной энергии в электричество [5, 6]. Наноструктурированный  $Ag_2S$  в составе гетеронаноструктур  $Ag_2S/Ag$  может использоваться в переключателях сопротивления и энергонезависимых устройствах памяти (resistance switches and nonvolatile memory devices) [7–10]. Квантовые точки  $Ag_2S$  применяют как флуоресцентные метки в биологии и медицине [11, 12]. Сульфид серебра является идеальным полупроводниковым материалом для получения квантовых точек с высокой эмиссией и низкой токсичностью. Обычно флуоресцентные квантовые точки  $Ag_2S$  синтезируют в органических растворах, но для биологического и медицинского применения более перспективны нетоксичные водные коллоидные растворы наночастиц  $Ag_2S$ . Водорастворимые биосовместимые (biocompatible) наночастицы  $Ag_2S$  с оболочкой из бычьего сывороточного альбумина синтезированы в работе [13]. Несколько лет назад гидрохимическим осаждением получены стабильные изолированные наночастицы сульфида серебра с нетоксичной защитной цитратной оболочкой (наноструктура  $Ag_2S@Na_3Cit$  типа ядро–оболочка) [14]. Параметры гидрохимического осаждения сульфида серебра в виде нанокристаллических порошков и кол-

лоидных растворов с разным размером наночастиц с учетом пересыщения реакционных смесей рассмотрены в работе [15]. Особенности синтеза коллоидных растворов сульфида серебра с использованием тяжелой воды  $D_2O$  как растворителя изучены в работе [16].

Стабильность коллоидных растворов, т.е. их способность сохранять структуру неизменной во времени, важна для их применения. Коллоидные растворы, существующие длительное время, рассматривают как кинетически стабильные (метастабильные), а существующие короткое время – как нестабильные, т.е. устойчивость коллоидных растворов относительно [17–19]. Устойчивость коллоидных растворов изменяется в очень широких пределах и зависит от размера и концентрации частиц вещества, температуры, химического состава. В общем случае чем меньше размер частиц дисперсной фазы, тем выше кинетическая устойчивость дисперсной системы.

Практическое применение коллоидных растворов требует их высокой стабильности во времени. Однако сведения о кинетической (временной) стабильности сульфидных коллоидных растворов и наночастиц крайне ограничены. Получение коллоидных растворов наночастиц  $PbS$  размером 10–20 нм показало, что в отсутствие комплексообразователей раствор стабилен всего лишь в течение 1 ч, тогда как введение в реакционную смесь трилона Б увеличивает стабильность коллоидного раствора до 4 сут, а использование цитрата натрия как комплексообразователя приводит к получению коллоидных

растворов PbS, стабильных на протяжении 30 сут и в течение этого времени не меняющих своих свойств [20]. Коллоидные растворы наночастиц Ag<sub>2</sub>S размером 8 нм, синтезированные в работе [21] из реакционной смеси AgNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S и Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> с концентрациями 0.625, 0.3125 и 5.0 ммоль/л, сохраняли стабильность в течение 60 сут. В работах [22, 23] показано, что синтез наночастиц Ag<sub>2</sub>S в водных растворах AgNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S и 3-меркаптопропилтриметоксисилана (МПС) C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Si способствует стабилизации размера наночастиц в диапазоне 2–10 нм благодаря возникновению на наночастицах поверхностного покрытия. Использование при синтезе наночастиц Ag<sub>2</sub>S этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) стабилизирует размер наночастиц лучше, чем МПС, но приводит к образованию наночастиц металлического серебра [24]. Более того, рост концентрации МПС в реакционных смесях приводит к самосборке (self-assembly) коллоидных наночастиц Ag<sub>2</sub>S и появлению нано- и микротрубок с размерами от 200 до 1500 нм [25]. Таким образом, в работах [22–25] рассмотрена стабилизация наночастиц Ag<sub>2</sub>S благодаря возникновению поверхностной защитной оболочки, однако нет никаких сведений о кинетической (временной) стабильности коллоидных растворов сульфида серебра с МПС или ЭДТА. По данным [26], квантовые точки Ag<sub>2</sub>S размером 33 нм, полученные гидрохимическим методом из водных растворов AgNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH и Na<sub>2</sub>S, сохраняют стабильность в течение 70 сут после синтеза.

Перспективным способом увеличения устойчивости является закрепление коллоидных частиц в полимерных матрицах. Например, в качестве полимерной матрицы нанокompозита с коллоидными наночастицами и стабилизатора, предотвращающего агрегацию наночастиц, используется поливиниловый спирт.

Стабильные наночастицы сульфида серебра размером от 2–3 до ~30 нм, синтезированные в низкоконцентрированных водных растворах и стабилизированные цитратом натрия, в первую очередь предназначены для биомедицинского применения как биосенсоры, на оптических свойствах которых могут проявляться размерные эффекты. Возможность их биомедицинского применения обусловлена синтезом с использованием только биологически безвредных веществ, включая полностью безвредный цитрат натрия, являющийся стандартизированной пищевой добавкой. Гидрохимический синтез наночастиц сульфида серебра исключает использование токсичной органической среды синтеза и токсичных органических лигандов.

В настоящей работе изучен синтез квантовых точек сульфида серебра разного размера в водных

растворах и определена стабильность полученных растворов при их долговременном хранении в течение 1000 сут после синтеза. Для оценки долговременной стабильности коллоидных растворов использовали метод динамического рассеяния света (ДРС), позволяющий определить размер (гидродинамический диаметр) коллоидных наночастиц и их ζ-потенциал, а также измерения показателя мутности. Согласно [27], фокусировка рассеянного света в динамической рассеивающей дисперсной системе очень перспективна для оценки стабильности такой системы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коллоидные растворы сульфида серебра синтезировали гидрохимическим методом (hydrochemical bath deposition) [1] в низкоконцентрированных водных растворах нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> и сульфида натрия Na<sub>2</sub>S в присутствии цитрата натрия из реакционных смесей **1–10** (табл. 1). Цитрат натрия Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> в реакции обмена между AgNO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>S выполняет роль стабилизирующего агента [15]. Коллоидные растворы Ag<sub>2</sub>S получали в нейтральной среде при pH 7. Для уменьшения возможной агрегации наночастиц Ag<sub>2</sub>S коллоидные растворы обрабатывали с помощью ультразвукового гомогенизатора Bandelin SONOPULS HD 2070 в течение 60 мин.

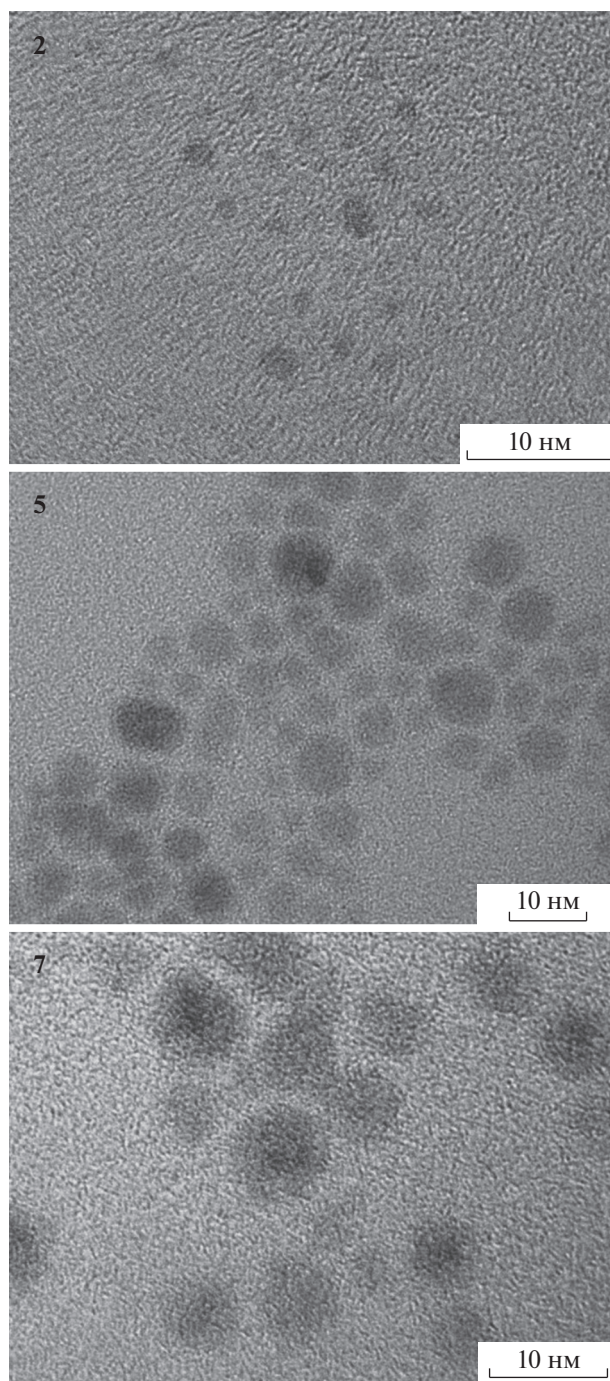
Особенностью цитрата натрия, используемого в качестве стабилизатора, является его способность восстанавливать ионы серебра в водных растворах до наночастиц металлического серебра [1, 28], а также формировать на частицах сульфида серебра толстую цитратную оболочку, что приводит к появлению наночастиц Ag<sub>2</sub>S@Na<sub>3</sub>Cit типа ядро–оболочка [1, 14]. Для исключения этих нежелательных явлений при синтезе использовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком δ = 0.01 ммоль/л сульфида натрия Na<sub>2</sub>S, обеспечивающим связывание всего серебра с серой, и с минимальной концентрацией Na<sub>3</sub>Cit (табл. 1). При отсутствии в водном растворе цитрата натрия стабилизации размера наночастиц не происходит. При минимальной концентрации цитрата натрия ионы цитрата закрепляются на поверхности частиц Ag<sub>2</sub>S и образуют отрицательно заряженный слой ионов цитрата, препятствующий объединению сульфидных частиц и стабилизирующий их размер.

Синтезированные коллоидные растворы для количественной и качественной оценки временной стабильности хранили в течение 1000 сут в темноте в плотно закрытых ампулах при нормальных условиях. Параметры коллоидных растворов (размер частиц, ζ-потенциал), характеризующие их стабильность после синтеза и после длительного хранения, приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Состав реакционных смесей для синтеза квантовых точек сульфида серебра, размер  $D_{\max}$ , соответствующий максимуму размерного распределения, средний размер  $D_{\text{mean}}$  квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\zeta$ -потенциал через 3 сут после синтеза и после длительного (1000 сут) хранения растворов

№ раствора	Концентрация реагентов в реакционной смеси, ммоль/л			Параметры раствора через 3 сут после синтеза			Параметры раствора после 1000 сут хранения в темноте		
				размер квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ , нм		$\zeta$ -потенциал, мВ	размер квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ , нм		$\zeta$ -потенциал, мВ
	$\text{AgNO}_3$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Na}_3\text{Cit}$	$D_{\max}$	$D_{\text{mean}}$		$D_{\max}$	$D_{\text{mean}}$	
<b>1</b>	0.325	$0.1625 + \delta^*$	5	$2.3 \pm 0.5$	$2.6 \pm 1.0$	$-29 \pm 3$	$2.3 \pm 0.5$	$2.6 \pm 1.0$	$-21 \pm 3$
<b>2</b>	0.325	$0.1625 + \delta$	2.50	$2.7 \pm 0.5$	$3.0 \pm 1.0$	$-35 \pm 3$	$2.7 \pm 0.5$	$3.0 \pm 1.0$	$-27 \pm 3$
<b>3</b>	0.325	$0.1625 + \delta$	1	$3.1 \pm 0.5$	$3.5 \pm 1.0$	$-30 \pm 3$	$3.1 \pm 0.5$	$3.5 \pm 1.0$	$-22 \pm 3$
<b>4</b>	0.65	$0.325 + \delta$	5	$4.2 \pm 0.5$	$4.9 \pm 2.0$	$-32 \pm 3$	$4.2 \pm 0.5$	$4.9 \pm 2.0$	$-24 \pm 3$
<b>5</b>	0.65	$0.325 + \delta$	3.75	$5.6 \pm 1.0$	$6.2 \pm 2.0$	$-35 \pm 3$	$5.6 \pm 1.0$	$6.2 \pm 2.0$	$-27 \pm 3$
<b>6</b>	2.60	$1.30 + \delta$	1	$8.1 \pm 1.0$	$8.6 \pm 2.0$	$-49 \pm 5$	$8.0 \pm 1.0$	$8.7 \pm 2.0$	$-38 \pm 5$
<b>7</b>	1.30	$0.65 + \delta$	1.30	$8.2 \pm 1.0$	$8.6 \pm 2.0$	$-40 \pm 4$	$8.2 \pm 1.0$	$9.1 \pm 2.0$	$-29 \pm 4$
<b>8</b>	0.65	$0.325 + \delta$	2.50	$9.2 \pm 1.0$	$9.5 \pm 2.0$	$-35 \pm 4$	$8.7 \pm 1.0$	$9.3 \pm 2.0$	$-26 \pm 3$
<b>9</b>	2.60	$1.30 + \delta$	5.60	$15.7 \pm 1.0$	$16.9 \pm 2.0$	$-40 \pm 5$	$28.2 \pm 1.0$	$31.8 \pm 3.0$	$-18 \pm 3$
<b>10</b>	1.30	$0.65 + \delta$	7.50	$21.0 \pm 1.0$	$22.7 \pm 3.0$	$-23 \pm 3$	$164 \pm 3.0$	$168 \pm 8.0$	$-8 \pm 2$

\* $\delta = 0.01$  ммоль/л (небольшой избыток сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  нужен для синтеза коллоидных растворов сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  без примеси металлического Ag).



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения наночастиц из коллоидных растворов 2, 5 и 7. Нумерация указана в соответствии с табл. 1.

Микроструктуру, размер и элементный химический состав квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в коллоидных растворах определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL JEM-2010. Подробно методика ПЭМ-исследований описана в работе [16].

Для определения структуры наночастиц сульфида серебра стабильные коллоидные растворы, нанесенные на стеклянные подложки, высушивали при температуре  $50^\circ\text{C}$  и полученный тонкодисперсный осадок изучали с помощью рентгеновской дифракции. Порошок сульфида серебра, осевший из коллоидного раствора 10 при его длительном хранении, также исследовали рентгенодифракционным методом на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (подробно методика измерений описана в работах [15, 16]). Уточнение структуры высушенных порошков выполняли с помощью программы X'Pert HighScore Plus [29].

Стабильность полученных коллоидных растворов сразу после синтеза оценивали с помощью показателя мутности. Если мутность полученного раствора отличается от нулевого значения, то дисперсная система может быть нестабильной. Мутность изученных водных растворов измеряли с помощью турбидиметра HI 93703 Turbidity Meter (Hanna Instruments) в единицах NTU при температуре 298 К.

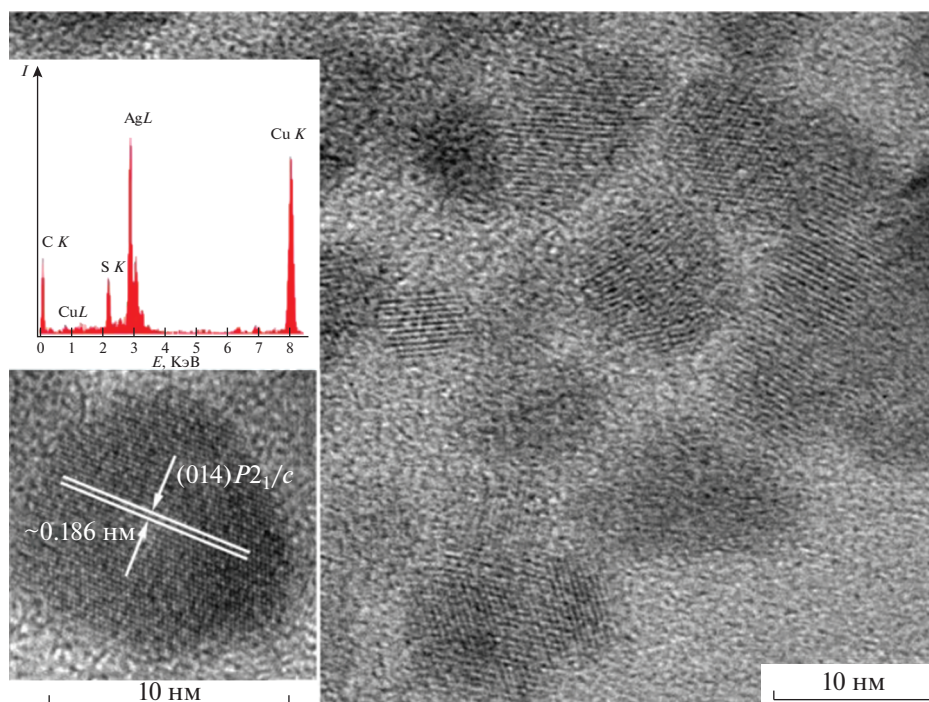
Размер наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в коллоидных растворах и  $\zeta$ -потенциал находили методом бесконтактного динамического рассеяния света по методике, описанной в работе [16]. Для сравнения измерения проводили через 3 сут после получения коллоидных растворов и после их длительного хранения в течение 1000 сут.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что в изученных дисперсных системах 1–9 осаждение сульфида серебра не происходит, поэтому их мутность, измеренная через 16, 24, 32, 40, 60 и 100 сут после синтеза и равная 0, подтверждает сохранение стабильности этих систем при долговременном хранении.

Просвечивающая электронная микроскопия позволила оценить размер квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в коллоидных растворах после их длительного хранения. На рис. 1 показаны ПЭМ-изображения коллоидных растворов 2, 5 и 7 со средним размером наночастиц 2–3, 5–6 и 7–8 нм соответственно, на рис. 2 – ПЭМ-изображение коллоидного раствора 8 со средним размером наночастиц 8–10 нм. На вставке внизу показано ПЭМ-изображение высокого разрешения (ПЭМВР) квантовой точки сульфида серебра размером  $\sim 10$  нм, наблюдаемое межплоскостное расстояние  $\sim 0.186$  нм совпадает с расстоянием между атомными плоскостями (014) сульфида серебра с моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структурой акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  [30]. На верхней вставке (рис. 2) представлен спектр EDX этой наночастицы, подтверждающий ее состав. Кроме серебра и серы, входящих в состав наночастицы, в спектре EDX присутству-

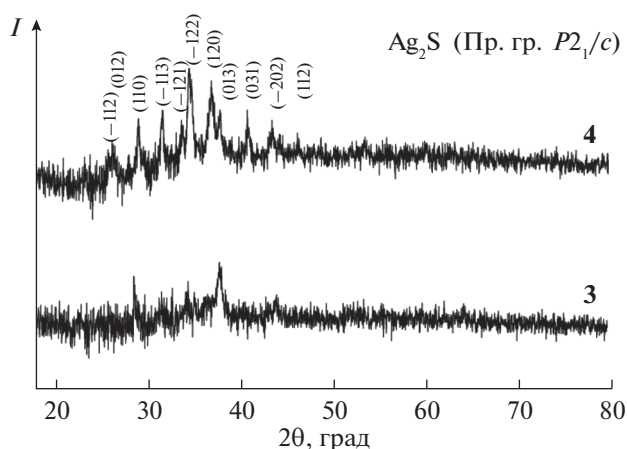




**Рис. 2.** ПЭМ-изображение коллоидного раствора **8**. На вставке слева внизу показано ПЭМВР-изображение наночастицы сульфида серебра размером  $\sim 10$  нм из коллоидного раствора **8**, на вставке слева вверху показан спектр EDX этой наночастицы.

ют линии углерода и меди от медной сетки, на которую наносили коллоидный раствор.

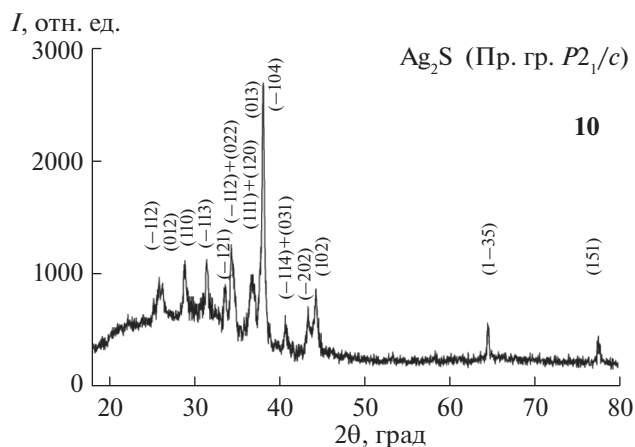
Структуру тонкодисперсных осадков, полученных высушиванием коллоидных растворов, исследовали методом рентгеновской дифракции. На рис. 3 в качестве примера показаны рентгенограммы осадков, полученных высушиванием



**Рис. 3.** Рентгенограммы тонкодисперсных осадков, полученных высушиванием коллоидных растворов **3** и **4**. Высушенные осадки содержат только моноклинный (пр. гр.  $P2_1/c$ ) сульфид серебра со структурой акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ .

коллоидных растворов **3** и **4**. Содержание наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в коллоидном растворе **3** очень мало, поэтому на рентгенограмме можно видеть лишь несколько сильно уширенных дифракционных отражений. В коллоидном растворе **4** содержание  $\text{Ag}_2\text{S}$  примерно вдвое больше, и дифракционные отражения сульфида серебра видны более отчетливо. Наблюдаемые отражения соответствуют моноклинному (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантиту  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  [30]. Судя по уширению отражений, размер наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в коллоидных растворах **3** и **4** составляет  $\sim 3\text{--}5$  нм.

После длительного хранения коллоидные растворы сульфида серебра, за исключением раствора **10**, были прозрачными и имели светло-коричневую окраску разных оттенков. Концентрация сульфида серебра в коллоидных растворах **1–9** очень мала. Раствор **10** по цвету был наиболее темным и содержал тонкодисперсную взвесь. Рентгенограмма осадка, полученного высушиванием коллоидного раствора **10**, содержит достаточно узкие дифракционные отражения моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  [30] (рис. 4). Оцененный размер частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в коллоидном растворе **10** составляет 160–170 нм. Это согласуется с рентгенограммой порошка, осевшего из раствора **10** после длительного хранения: средний размер ( $D$ ) частиц в высушенном осевшем порошке  $\text{Ag}_2\text{S}$  равен  $164 \pm 10$  нм.

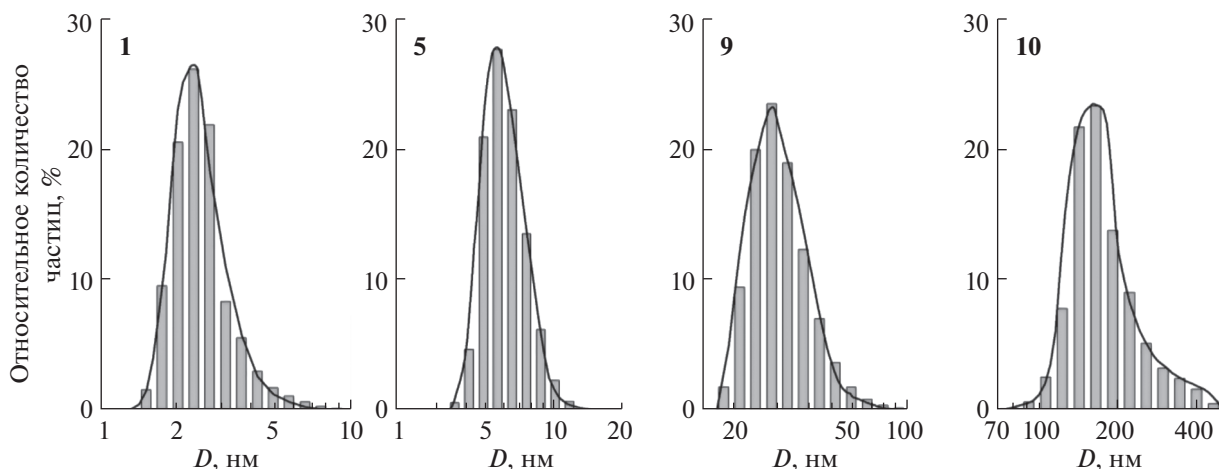


**Рис. 4.** Рентгенограмма тонкодисперсного осадка, полученного высушиванием коллоидного раствора **10**. Осадок содержит только моноклинный (пр. гр.  $P2_1/c$ ) сульфид серебра со структурой акантита  $\alpha$ - $Ag_2S$ .

Размер наночастиц  $Ag_2S$  в полученных растворах **1–9** составляет  $<30$  нм (табл. 1). Такие малые наночастицы не осаждаются и почти не изменяют своих размеров при хранении. Измерения ДРС коллоидных растворов **1–9** подтвердили, что эти растворы остаются стабильными на протяжении более 1000 сут. При хранении раствора **10**, синтезированного с наибольшим количеством цитрата натрия, происходит частичная агрегация наночастиц. По данным ДРС, их размер достигает 160–170 нм, что согласуется с рентгеновской оценкой среднего размера ( $D$ ) частиц порошка сульфида серебра (рис. 4), осевших из этого раствора. В качестве примера на рис. 5 показаны размерные распределения частиц в коллоидных растворах **1**, **5**, **9** и **10**, измеренные методом ДРС, после длительного хранения.

Электростатически стабильные коллоидные растворы имеют  $\zeta$ -потенциал, равный  $\pm(35 \pm 15)$  мВ [31, 32]. Величина  $\zeta$ -потенциала растворов **1–10** через 3 сут после получения составляет от  $-49$  до  $-23$  мВ, а размер наночастиц –  $2–21$  нм. В области концентраций цитрата натрия  $<5$  ммоль/л с ростом концентрации  $Na_3Cit$  в реакционных смесях при прочих равных условиях время синтеза сульфида серебра увеличивается, а размер частиц уменьшается (например, растворы **1–3** (табл. 1)). Это обусловлено повышением стабилизирующего эффекта цитрата натрия.

Размер наночастиц  $Ag_2S$  в коллоидных растворах **1–8** после длительного хранения практически не изменился, тогда как  $\zeta$ -потенциал по абсолютной величине немного уменьшился. Увеличение размера наночастиц  $Ag_2S$  от 16 до 28 нм и изменение  $\zeta$ -потенциала от  $-40$  до  $-18$  мВ после хранения в течение 1000 сут произошло в растворе **9**. Отрицательная величина и малое изменение  $\zeta$ -потенциала при длительном хранении растворов свидетельствуют об их стабильности. Наибольшее увеличение размера наночастиц  $Ag_2S$  (от 21 до 164 нм) после хранения в течение 1000 сут произошло в растворе **10**,  $\zeta$ -потенциал которого изменился от  $-23$  до  $-8$  мВ, т.е. по абсолютной величине стал  $<|20|$  мВ. Наименьший по абсолютной величине  $\zeta$ -потенциал раствора **10** подтверждает его малую стабильность (по сравнению с другими растворами), приводящую к заметному укрупнению сульфидных частиц. Уменьшение  $\zeta$ -потенциалов наночастиц в образцах **9** и **10** при длительном хранении обусловлено ростом наночастиц, так как в реакционных смесях **9** и **10** концентрации нитрата серебра и сульфида натрия являются наибольшими при концентрации  $Na_3Cit >5$  ммоль/л, что изначально способствует образованию более крупных наночастиц.



**Рис. 5.** Размерные распределения частиц  $Ag_2S$ , измеренные методом ДРС, в коллоидных растворах **1**, **5**, **9** и **10** с разным средним размером квантовых точек сульфида серебра.

Если размер частиц наноструктурированного сульфида меньше размера экситона, то на его оптических и электронных свойствах, включая ширину запрещенной зоны  $E_g$ , будут сказываться размерные эффекты. Согласно [33], диаметр экситона сульфида серебра равен  $\sim 4.4\text{--}4.8$  нм. С учетом этого можно ожидать, что ширина запрещенной зоны квантовых точек сульфида серебра с размером  $< 6$  нм, полученных из коллоидных растворов **1–5**, будет больше  $E_g$  крупнокристаллического сульфида серебра, равной  $0.9\text{--}1.0$  эВ [34, 35]. Действительно, увеличение ширины запрещенной зоны до  $1.67$  и  $1.82$  эВ с уменьшением наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  наблюдалось ранее в работах [21, 36].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые квантовые точки сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  в диапазоне размеров от  $2\text{--}3$  до  $28\text{--}30$  нм синтезированы гидрохимическим методом в водных растворах нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  и цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  как стабилизатора. Стабильность полученных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  подтверждается отрицательной величиной  $\zeta$ -потенциала растворов, составляющей от  $-20$  до  $-30$  мВ после хранения в течение  $1000$  сут, и малым изменением размера квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в сохранных растворах.

Малый размер квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в изученных растворах позволяет предположить, что на их оптических и электронных свойствах, включая ширину запрещенной зоны, будут сказываться размерные эффекты.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит Е.Ю. Герасимова и Ю.В. Кузнецову за помощь в ПЭМ- и ДРС-исследованиях.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №  $19\text{-}79\text{-}10101\text{-}П$ , <https://rscf.ru/project/19-79-10101/>) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садовников С.И., Ремпель А.А., Гусев А.И. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 4. С. 303. <https://doi.org/10.1070/RCR4803locatt=label:RUS-SIAN>
2. Meherzi-Maghraoui H., Dachraoui M., Belgacem S. et al. // Thin Solid Films. 1996. V. 288. P. 217. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08811-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08811-6)
3. Nasrallah T.B., Dlala H., Amlouk M. et al. // Synth. Met. 2005. V. 151. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.05.005>
4. Karashanova D., Nihhtianova D., Starbova K., Starbov N. // Solid State Ionics. 2004. V. 171. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.020>
5. El-Nahass M.M., Farag A.A.M., Ibrahim E.M., Abd-El-Rahman S. // Vacuum. 2004. V. 72. P. 453. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.10.005>
6. Prabhune V.B., Shinde N.S., Fulari V.J. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. Part 1. P. 1819. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.022>
7. Terabe K., Hasegawa T., Nakayama T., Aono M. // Nature. 2005. V. 433. P. 47. <https://doi.org/10.1038/nature03190>
8. Liang C.H., Terabe K., Hasegawa T., Aono M. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 485202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/48/485202>
9. Xu Z., Bando Y., Wang W. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2515. <https://doi.org/10.1021/nn100483a>
10. Gubicza A., Csontos M., Halbritter A., Mihály G. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 4394. <https://doi.org/10.1039/C5NR00399G>
11. Jiang P., Zhu C.-N., Zhang Z.-L. et al. // Biomaterials. 2012. V. 33. P. 5130. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.03.059>
12. Li C., Zhang Y., Wang M. et al. // Biomaterials. 2014. V. 35. P. 393. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.10.010>
13. Yang H.-Y., Zhao Y.-W., Zhang Z.-Y. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 055706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/5/055706>
14. 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>
15. Садовников С.И. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1116. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100118>
16. Садовников С.И. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1434. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20100177>
17. Волюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. С. 511.
18. Ерёмин И.И. // Словарь нанотехнологических терминов / Под ред. Калужного С.В. М.: Физматлит, 2010. С. 399.
19. Matusiak J., Grządka E. // Annal. Univer. Mariae Curie-Skłodowska (Lublin, Polonia). 2017. V. 52. P. 34. <https://doi.org/10.17951/aa.2017.72.1.33>
20. Садовников С.И., Кузнецова Ю.В., Ремпель А.А. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1049. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14100145>
21. Sadovnikov S.I., Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A. // Nano-Struct. Nano-Objects. 2016. V. 7. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2016.06.004>
22. Kuznetsova Yu.V., Rempel S.V., Popov I.D. et al. // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2017.

- V. 520. P. 369.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.013>
23. Воронцова Е.С., Кузнецова Ю.В., Ремпель С.В. // Физика. Технологии. Инновации: сб. статей VII Междунар. мол. научн. конф. (Екатеринбург, 18–22 мая 2020 г.). Екатеринбург: УрФУ, 2020. С. 339.  
<http://hdl.handle.net/10995/91864>
24. Vorontsova E.S., Kuznetsova Yu.V., Rempel S.V. // AIP Conf. Proc. 2022. V. 2466. P. 030006.  
<https://doi.org/10.1063/5.0088671>
25. Rempel S.V., Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 16826.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01994>
26. Kozhevnikova N.S., Vorokh A.S., Shalaeva E.V. et al. // J. Alloys Comp. 2017. V. 712. P. 418.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.112>
27. Blochet B., Joaquina K., Blum L. et al. // Optica. 2019. V. 6. P. 1554.  
<https://doi.org/10.1364/optica.6.001554>
28. Lee P.C., Meisel D. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3391.  
<https://doi.org/10.1021/j100214a025>
29. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
30. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 12466.  
<https://doi.org/10.1039/c5cp00650c>
31. Hunter R.J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. London: Academic, 1988. 386 p.
32. Heurtault B., Saulnier P., Pech B. et al. // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 4283.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00331-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00331-4)
33. Zhang Y., Liu Y., Li C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 4918.  
<https://doi.org/10.1021/jp501266d>
34. Junod P. // Helv. Phys. Acta. 1959. V. 32. P. 567.
35. Junod P., Hediger H., Kilchör B., Wullschleger J. // Philos. Mag. B. 1977. V. 36. P. 941.  
<https://doi.org/10.1080/14786437708239769>
36. Wu Q., Zhou M., Gong Y. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 5225.  
<https://doi.org/10.1039/c8cy01522h>