

ОСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА СЕРЕБРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СО СТАБИЛИЗАТОРОМ

© С. И. Садовников, А. А. Ремпель

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 8 мая 2018 г.
После доработки 1 апреля 2019 г.
Принята к публикации 25 мая 2019 г.

Химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра и сульфида натрия в присутствии цитрата натрия как стабилизатора синтезированы порошки и коллоидные растворы сульфида серебра Ag_2S . Методами рентгеновской дифракции, динамического рассеяния света и низкотемпературной адсорбции азота оценены размеры частиц сульфида серебра в осажденных порошках и коллоидных растворах. Изменение соотношения концентраций реагентов в реакционных смесях позволило получить нанопорошки Ag_2S со средним размером частиц в интервале $\sim 1000 \div 40-50$ нм. Размер наночастиц Ag_2S в полученных коллоидных растворах составляет 15-20 нм. Рассмотрено соотношение между размером частиц сульфида серебра и пересыщением растворов, использованных для синтеза.

Ключевые слова: *осаждение; сульфид серебра; пересыщенные водные растворы; размер наночастиц*
DOI: 10.1134/S004446181907003X

Нанокристаллический сульфид серебра Ag_2S является одним из наиболее востребованных полупроводниковых нанокристаллических сульфидов [1–3] наряду с сульфидами цинка, кадмия, меди, свинца и ртути [4–7]. Перспективность нанокристаллических сульфидов обусловлена их уникальными функциональными физическими и химическими свойствами (полупроводниковая или ионная проводимость, механическая и термическая стабильность), которые можно регулировать, изменяя размер наночастиц (зерен, кристаллитов).

Крупнокристаллический сульфид серебра с размером частиц более 500 нм является полупроводником, чья ширина E_g запрещенной зоны при температуре 300 К равна $\sim 0.88-0.90$ эВ [8, 9]. Сульфид серебра Ag_2S имеет в достаточно близких температурных интервалах три полиморфные модификации: низкотемпературная полупроводниковая моноклинная фаза акантит $\alpha-Ag_2S$, существующая при температуре ниже ~ 450 К, суперионная объемноцентрированная кубическая фаза аргентит $\beta-Ag_2S$, равновесная в температурном интервале 452–859 К, и высокотемпературная гранецентрированная кубическая фаза $\gamma-Ag_2S$, стабильная от ~ 860 К до температуры плавления [10].

Нанокристаллический сульфид серебра, включая нанопорошки и квантовые точки, получают разными химическими и физическими методами. Согласно [11], для получения наноструктурированных халькогенидов наиболее применимы методы синтеза типа «снизу вверх» (bottom-up), среди которых как эффективный способ получения нанокристаллов с хорошо контролируемым размером и малой размерной дисперсией рассматривается химическое осаждение из пересыщенных водных растворов [12–14].

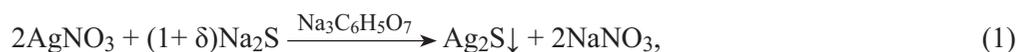
Целью настоящей работы являлось определение параметров гидрохимического синтеза сульфида серебра в виде нанокристаллических порошков и коллоидных растворов наночастиц и сопоставление размеров наночастиц сульфида серебра с пересыщением реакционных смесей, использованных для синтеза.

Экспериментальная часть

Порошки и коллоидные растворы сульфида серебра Ag_2S синтезировали при температуре 298 К в темноте химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра $AgNO_3$, сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7$ (Na_3Cit). Цитрат натрия

при синтезе играет роль стабилизатора. 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 ис-

пользовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком сульфида натрия Na_2S . Осаждение нанокристаллического сульфида серебра происходит в нейтральной среде при $pH \approx 7$ по следующей реакционной схеме:



в которой концентрации ионов сульфида S^{2-} и серебра Ag^+ связаны соотношением $c_{S^{2-}} = (1 + \delta)c_{Ag^+}/2$, где $0.01 \geq \delta \geq 0.5$ — небольшой избыток Na_2S , необходимый для синтеза коллоидных растворов и нанопорошков без примеси Ag.

Для синтеза использовали предварительно приготовленные водные растворы $AgNO_3$, Na_2S и Na_3Cit . Синтез проводили в следующей последовательности: к 50 мл раствора нитрата серебра приливали 50 мл раствора цитрата натрия (стабилизатора), затем полученный раствор в течение 1–2 с смешивали со 100 мл раствора Na_2S . При сливании реагентов образование сульфида серебра происходит практически мгновенно, в результате чего реакционная смесь

сначала чернеет, затем в течение 1 ч частицы Ag_2S оседают, и раствор становится прозрачным. Для полного прохождения реакции сульфидизации полученный осадок в течение 1 сут находился в растворе. Осажденный порошок Ag_2S промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили на воздухе при 323 К.

Порошки Ag_2S с размером частиц от ~60 нм и менее синтезировали из реакционных смесей с концентрациями нитрата серебра и сульфида натрия 50 и 25 ммоль·л⁻¹ соответственно (см. таблицу). Концентрация цитрата натрия Na_3Cit в разных реакционных смесях составляла от 5 до 100 ммоль·л⁻¹. С ростом концентрации цитрата натрия время синтеза

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

Вид сульфида серебра	№ смеси	Концентрация реагентов в реакционной смеси, ммоль·л ⁻¹			S_{sp} , м ² ·г ⁻¹	D , нм, в осажденных порошках		D , нм, в коллоидных растворах, ДРС
		$AgNO_3$	Na_2S	Na_3Cit		БЭТ	рентген	
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	—	Стабильный коллоид		2.3 ± 1
	9	0.3125	0.168	2.5	—	»	»	2.7 ± 1
	10	0.3125	0.170	1	—	»	»	3.1 ± 1
	11	0.625	0.313	5	—	»	»	4.2 ± 2
	12	0.625	0.325	3.75	—	»	»	5.6 ± 2
	13	2.5	1.30	1	—	»	»	8.0 ± 2
	14	1.25	0.635	1.25	—	»	»	8.2 ± 2
	15	0.625	0.330	2.5	—	»	»	9.2 ± 2
	16	0.625	0.335	1.25	—	»	»	10.0 ± 2
	17	2.5	1.35	2.5	—	»	»	15.0 ± 3
	18	0.625	0.350	15	—	»	»	16.0 ± 4
	19	1.25	0.630	7.5	—	—	—	17.0 ± 5

сульфида серебра увеличивается, а размер частиц уменьшается. Для уменьшения агломерации наночастиц водные растворы в течение 30 мин подвергали воздействию ультразвука в ванне Reltec ultrasonic bath USB-1/100-TH.

Осадить нанокристаллический порошок сульфида серебра с размером частиц меньше 20 нм при использовании Na_3Cit не удалось, так как наночастицы размером ≤ 20 нм образуют стабильный коллоидный раствор и не оседают в нем на протяжении 3 лет и более.

Стабильные коллоидные растворы сульфида серебра были получены из реакционных смесей № 8–19 с концентрациями нитрата серебра c_{AgNO_3} от 0.3125 до 2.5 ммоль·л⁻¹ (см. таблицу).

Осажденные порошки исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем сканирования 10 с в каждой точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5) (PANalytical B. V. Almedo).

Микроструктуру, размер частиц и элементный химический состав порошков Ag_2S изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 с энергодисперсионным рентгеновским анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM-2010. Средний размер D частиц [средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР)] в синтезированных порошках сульфида серебра определяли рентгенодифракционным методом по уширению дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения отражений $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta)\cos\theta]/\lambda$ от вектора рассеяния $s = (2\sin\theta)/\lambda$ [15, 16]. Величину уширения $\beta(2\theta)$ определяли путем сопоставления экспериментальной ширины FWHM_{exp} каждого дифракционного отражения с инструментальной функцией разрешения FWHM_R дифрактометра.

Удельную поверхность S_{sp} синтезированных порошков сульфида серебра после вакуумного отжига находили по изотермам адсорбции паров молекулярного азота при температуре 77 К [методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ)]. Измерения проводили на анализаторе удельной поверхности Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц

по величине S_{sp} оценивали средний размер частиц $D = 6/\rho S_{\text{sp}}$ ($\rho = 7.25 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ — плотность сульфида серебра).

Размер (гидродинамический диаметр $D_{\text{ДРС}}$) 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. Длина волны He–Ne-лазера составляла 633 нм, угол детектирования обратно рассеянного света равен 173° . Для воспроизводимости результатов рассеяние света и размер частиц в каждом растворе измеряли не менее 3 раз.

Обсуждение результатов

Рентгенограммы синтезированных порошков сульфида серебра Ag_2S , осажденных из реакционных смесей № 2, 5, 6 и 7 (см. таблицу), показаны на рис. 1.

Размер D частиц крупнокристаллического порошка № 2 был определен по измеренной величине его удельной поверхности S_{sp} , равной $\sim 1.61 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Для уточнения кристаллической структуры крупнокристаллического порошка была использована рентгенограмма 2 (рис. 1). Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [17] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует однофазному стехиометрическому сульфиду серебра с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой типа акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$: фактор сходимости Ритвелда $R_1 (R_B) = 0.0247$. Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа после промывки в дистиллированной воде и вакуумной сушки содержание серебра Ag и серы S в синтезированном высушенном порошке сульфида серебра со средним размером частиц ~ 500 нм составляет 86.8 ± 0.4 и $12.9 \pm 0.1 \text{ мас}\%$, что соответствует сульфиду стехиометрического состава Ag_2S .

Рентгенограммы нанопорошков сульфида серебра с разным средним размером частиц, осажденных из реакционных смесей № 5–7, показаны на рис. 1. Количественное уточнение рентгенограмм нанопорошков проводили с учетом варьирования заполнения кристаллографических позиций атомами серебра и серы, что позволило заметно повысить сходимость. Уточнение структуры нанопорошков сульфида серебра и сравнение с данными [18] показали, что 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 степени заполнения кристаллографических

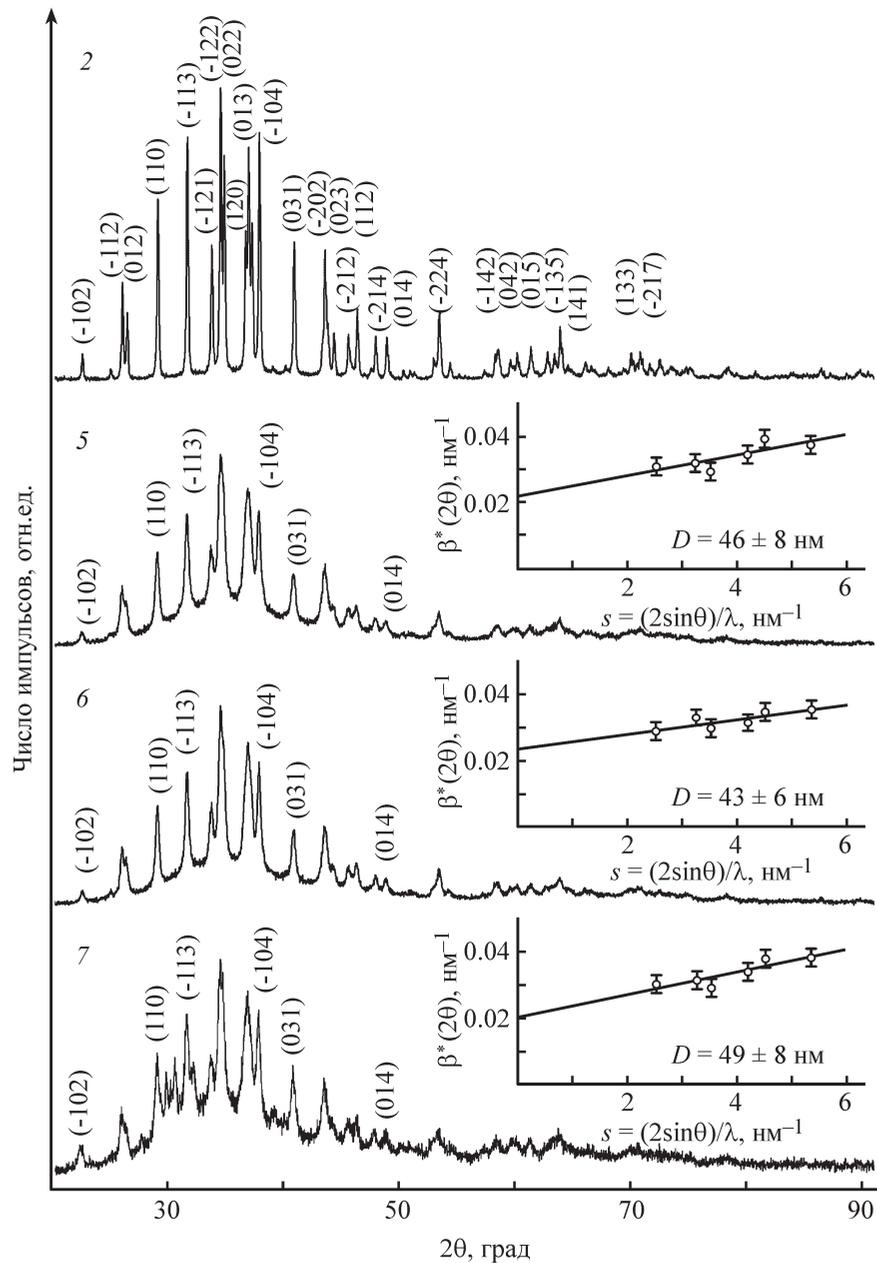


Рис. 1. Рентгенограммы порошков сульфида серебра, осажденных из реакционных смесей № 2, 5, 6 и 7 (см. таблицу). Крупнокристаллический порошок № 2 со средним размером частиц ~ 500 нм имеет стехиометрический состав Ag_2S . Нанопорошки 5–7 со средним размером частиц менее 50 нм являются нестехиометрическими и имеют состав $\sim \text{Ag}_{1.93}\text{S}$. Все порошки имеют моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру типа акантита. Рентгенограммы записана в излучении $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$.

позиций 4(e) атомами серебра Ag1 и Ag2 в нанопорошках оказались несколько меньше 1. В частности, для нанопорошка № 6 степени заполнения позиций 4(e) атомами серебра Ag1 и Ag2 равны ~ 0.97 и ~ 0.96 соответственно. Это означает, что наночастицы сульфида серебра размером менее ~ 50 – 60 нм являются нестехиометрическими, имеют состав $\sim \text{Ag}_{1.93}\text{S}$ и содержат вакантные узлы в металлической подрешетке. При этом были достигнуты улучшенные фак-

торы сходимости Ритвелда, равные $R_1 (R_B) = 0.0555$, $R_p = 0.1165$, $\omega_{Rp} = 0.1431$. Количественное уточнение рентгенограмм нанопорошков с учетом варьирования заполнения кристаллографических позиций атомами Ag и S показало, что нанопорошки являются нестехиометрическими и имеют составы от $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ до $\text{Ag}_{1.97}\text{S}$. Дифракционные отражения нанопорошков уширены и вследствие этого отражения, близкие по положению, перекрываются. На вставках к рентге-

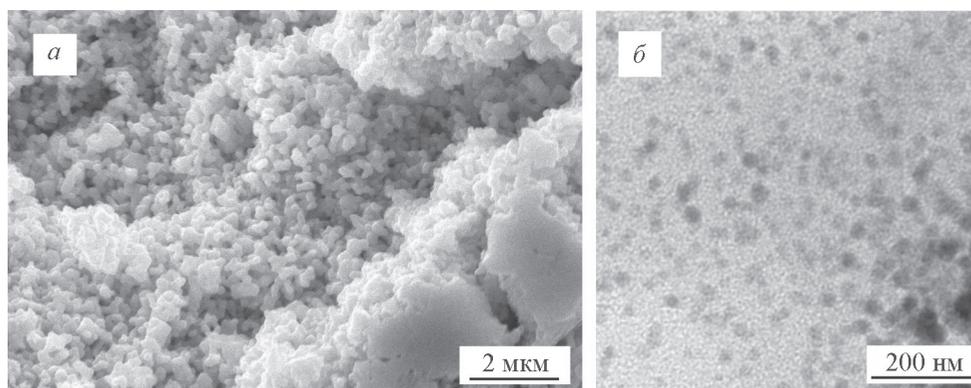


Рис. 2. СЭМ-изображение крупнокристаллического порошка № 2 (а) и ПЭМ-изображение нанопорошка № 5 сульфида серебра (б).

нограммам нанопорошков Ag_2S показаны оценки среднего размера D областей когерентного рассеяния по уширению неперекрывающихся дифракционных отражений (-102) , (110) , (-113) , (-104) , (031) и (014) . Согласно этим оценкам в изученных нанопорошках Ag_2S средний размер D составляет 46 ± 8 , 43 ± 6 и 49 ± 8 нм. Размер наночастиц сульфида серебра, найденный по уширению дифракционных отражений, хорошо согласуется с размером частиц, оцененным методом БЭТ (см. таблицу).

Электронно-микроскопическое изучение синтезированных порошков сульфида серебра подтвердило величины среднего размера частиц, найденных методами рентгеновской дифракции и БЭТ. Как пример на

рис. 2 показаны СЭМ-изображение крупнокристаллического порошка № 2 и ПЭМ-изображение нанопорошка № 5. Размер частиц в крупнокристаллическом порошке № 2 составляет 400–500 нм, в нанопорошке № 5 — от 40 до 60 нм.

По данным ДРС размер наночастиц Ag_2S в коллоидных растворах № 8–19 не превышает 20 нм (см. таблицу), поэтому их можно рассматривать как квантовые точки, т. е. частицы, на полупроводниковых свойствах которых благодаря малому размеру наблюдаются квантовые размерные эффекты. Размерные распределения частиц для коллоидных растворов с № 8 по 19 с разным средним размером квантовых точек сульфида серебра показаны на рис. 3.

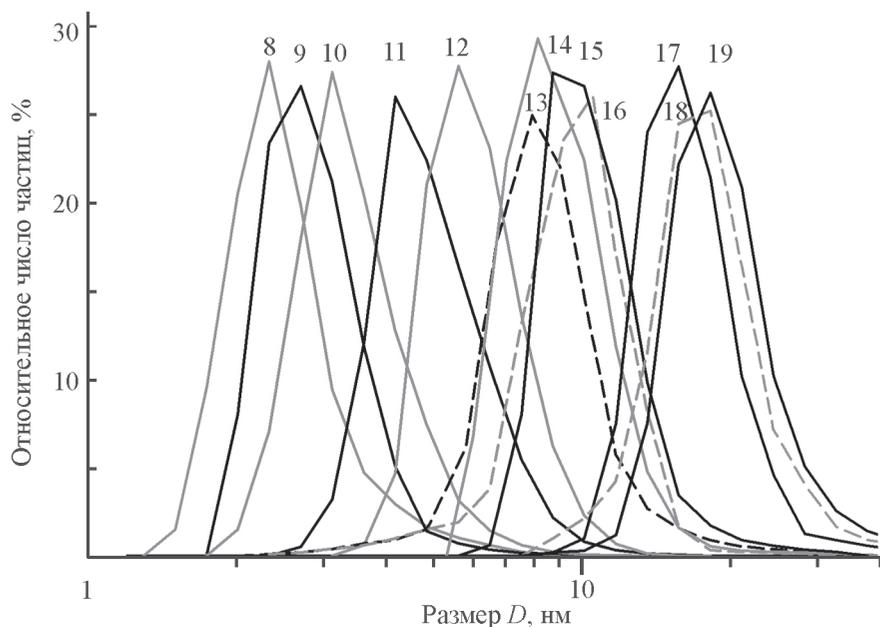


Рис. 3. Размерные распределения частиц, измеренные динамическим рассеянием света в коллоидных растворах № 8–19 (см. таблицу) с разным средним размером квантовых точек Ag_2S .

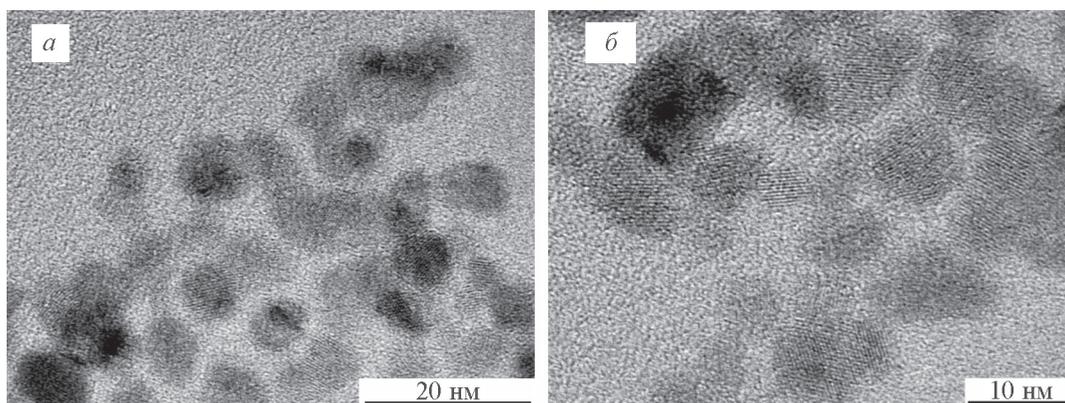


Рис. 4. ПЭМ-изображения частиц в коллоидных растворах № 17 и 13 (см. таблицу).

ПЭМ-изображения коллоидных растворов № 13 и 17, показанные как пример на рис. 4, подтверждают результаты ДРС-измерений размера наночастиц.

Синтезированные коллоидные растворы на просвет (в прямом проходящем свете) имеют светло-коричневую окраску и являются полностью прозрачными, но со стороны выглядят полупрозрачными и голубоватыми. Опалесценция растворов свидетельствует о заметных флуктуациях их плотности, на которых происходит рассеяние света. Сами флуктуации обусловлены присутствием в растворах наночастиц размером менее 20 нм.

Показателем стабильности коллоидных систем является ζ -потенциал наночастиц в растворе. Абсолютные значения $\pm(35 \pm 15)$ мВ ζ -потенциала служат признаком электростатической стабильности коллоидных растворов. Частицы с большим отрицательным или положительным поверхностным электрическим зарядом рассматриваются как устойчивые. Измерения методом ДРС показали, что через три дня после синтеза растворов № 8–19 их ζ -потенциал составлял от -45 до -28 мВ, а размер наночастиц был равен 2–13 нм. ζ -Потенциал и размер наночастиц Ag_2S , измеренные через 100 сут после синтеза коллоидных растворов, почти не изменились. Малое изменение ζ -потенциала при длительном хранении коллоидных растворов и большая отрицательная величина ζ -потенциала растворов № 8–19 подтверждают их стабильность.

Произведение растворимости K_{sp} сульфида серебра Ag_2S очень мало (при температуре 298 К $K_{\text{sp}} = 6.3 \cdot 10^{-50}$),* что соответствует концентрации

ионов серебра $\sim 5.0 \cdot 10^{-17}$ моль \cdot л $^{-1}$. Произведение растворимости Ag_2S в $\sim 10^{23-28}$ раз меньше, чем произведения растворимости сульфидов кадмия, свинца или цинка, равные $7.9 \cdot 10^{-27}$, $2.5 \cdot 10^{-27}$ и $2.5 \cdot 10^{-22}$, для которых концентрации ионов металлов тоже очень малы, но немного больше концентрации ионов серебра и соответствуют $\sim 8.89 \cdot 10^{-14}$, $\sim 5.0 \cdot 10^{-14}$ и $1.58 \cdot 10^{-11}$ моль \cdot л $^{-1}$. Ясно, что растворимости указанных сульфидов крайне малы и их водные растворы являются пересыщенными. Осаждение Ag_2S при такой ничтожной растворимости и достаточном содержании Na_2S в реакционной смеси происходит почти мгновенно, за доли секунды.

Образование сульфида серебра возможно, если его ионное произведение $\text{IP} = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{S}^{2-}} = \gamma_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{Ag}^+}^2 \gamma_{\text{S}^{2-}} c_{\text{S}^{2-}}$ больше произведения растворимости K_{sp} . Поскольку произведение растворимости K_{sp} сульфида серебра очень мало, реакционные смеси, использованные для получения порошков и квантовых точек сульфида серебра, являются пересыщенными. Количественно величина пересыщения, характеризующая превышение ионного произведения соединения над его произведением растворимости, равна

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

В общем случае, когда ионная сила I раствора больше нуля ($I > 0$), при расчете ионного произведения нужно учитывать коэффициенты активности γ_i соответствующих ионов. В работе [19], являющейся наиболее развитой моделью учета взаимодействия ионов, коэффициенты активности γ_i представляют в виде разложения

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{DH}} + \sum_j \varepsilon_{ij} (I) m_j + \sum_j \sum_k c_{ijk} m_j m_k + \dots, \quad (3)$$

где m — моляльная концентрация; $\ln \gamma_i^{\text{DH}} \sim -z_i^2 A I^{1/2}$, γ_i^{DH} — коэффициент активности, полученный по урав-

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. С. 63; Patnaik P. Dean's Analytical Chemistry Handbook. New York: McGraw-Hill, 2004. Table 4.2.

нению Дебая–Хюккеля, z_i — заряд иона, A — const; $\varepsilon_{ij}(I)$ и c_{ijk} — коэффициенты разложения, первый из которых зависит, а второй не зависит от ионной силы раствора.

Однако в литературе для большинства ионов коэффициенты $\varepsilon_{ij}(I)$ и c_{ijk} отсутствуют, и использовать теоретическое выражение (3) для оценки коэффициентов активности не удается.

$$K_{11} = \frac{[\text{Ag}(\text{OH})]}{[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]} = 5 \cdot 10^{-3}, \quad K_{12} = \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_2^{1-}]}{[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]^2} = 1 \cdot 10^{-4}, \quad K_{13} = \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}]}{[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]^3} = 6.3 \cdot 10^{-6}$$

($pK_{11} = 2.3$, $pK_{12} = 4.0$, $pK_{13} = 5.2$). * Наличие гидроксокомплексов снижает концентрацию свободных ионов Ag^+ , участвующих в образовании сульфида серебра. Если концентрация $c_{\text{Ag},\Sigma}$ есть суммарная

Активность, или долю незакомплексованных ионов серебра, способных вступать в реакцию с ионами серы, можно оценить, если известны константы нестойкости разных комплексных форм серебра. В литературе нет сведений об образовании серебром комплексов с цитратом, однако серебро образует моно-, ди- и тригидроксокомплексы $\text{Ag}(\text{OH})$, $\text{Ag}(\text{OH})_2^{1-}$ и $\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}$, имеющие следующие константы нестойкости K ($pK = -\lg K$):

концентрация всех растворимых форм серебра, т. е. свободных ионов металла и его гидроксокомплексов, то с учетом констант нестойкости

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag},\Sigma} &= [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{OH})] + [\text{Ag}(\text{OH})_2^{1-}] + [\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}] = \\ &= [\text{Ag}^+] \left\{ 1 + \frac{[\text{Ag}(\text{OH})]}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_2^{1-}]}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}]}{[\text{Ag}^+]} \right\} = \\ &= [\text{Ag}^+] \{ 1 + K_{11}[\text{OH}^-] + K_{12}[\text{OH}^-]^2 + K_{13}[\text{OH}^-]^3 \}. \end{aligned} \quad (4)$$

В соответствии с (4) зависимость долевой концентрации α свободных ионов Ag^+ от pH раствора можно найти как

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{c_{\text{Ag},\Sigma}} = 1 / \{ 1 + K_{11}[\text{OH}^-] + K_{12}[\text{OH}^-]^2 + K_{13}[\text{OH}^-]^3 \}. \quad (5)$$

Поскольку в нейтральной среде $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-7}$, из (5) следует, что концентрация $[\text{Ag}^+]$ ионов Ag^+ , участвующих в образовании Ag_2S , равна

$$[\text{Ag}^+] = \frac{c_{\text{Ag},\Sigma}}{\{ 1 + K_{11}[\text{OH}^-] + K_{12}[\text{OH}^-]^2 + K_{13}[\text{OH}^-]^3 \}} = \frac{c_{\text{Ag},\Sigma}}{\{ 1 + K_{11}[\text{H}^+] + K_{12}[\text{H}^+]^2 + K_{13}[\text{H}^+]^3 \}}. \quad (6)$$

Осаждение нанокристаллического сульфида серебра происходит в нейтральной среде при $\text{pH} \approx 7$, поэтому из (6) получим, что концентрация $[\text{Ag}^+] = c_{\text{Ag}^+} \approx c_{\text{Ag},\Sigma}$. Таким образом, наличие гидроксокомплексов пренебрежимо мало снижает концентрацию свободных ионов Ag^+ , участвующих в образовании сульфида серебра.

Ионы серы могут существовать в водных растворах в форме S^{2-} , HS^- и H_2S . Согласно диаграмме ион-

ных равновесий в системе $\text{S}^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, ** рассчитанной по методике, предложенной авторами [20], в области $\text{pH} \approx 7$ долевая концентрация $c_{\text{S}^{2-}}$ ионов S^{2-} составляет около 0.01 от $c_{\text{S},\Sigma}$.

Как отмечено, серебро не образует комплексов с цитратом, поэтому в данной работе в уравнении (2) для перехода от концентраций c_{Ag^+} и $c_{\text{S}^{2-}}$ к активностям свободных ионов Ag^+ и S^{2-} использовали справочные значения коэффициентов активности. Коэффициенты активности зависят от ионной силы I растворов. В разбавленных растворах, каковыми являются использованные реакционные смеси, коэффициенты активности близки к единице. В реакционных

* Stability constants of metal-ion complexes / Eds E. Högfeldt, D. D. Perrin. Oxford; New York: Int. Union Pure Appl. Chem., 1983. P. 145; Critical Stability Constants / Eds R. M. Smith, A. E. Martell. Heidelberg; Berlin: Springer, 1989. P. 362.

** <http://www.novedu.ru/calc/fm-s.htm>

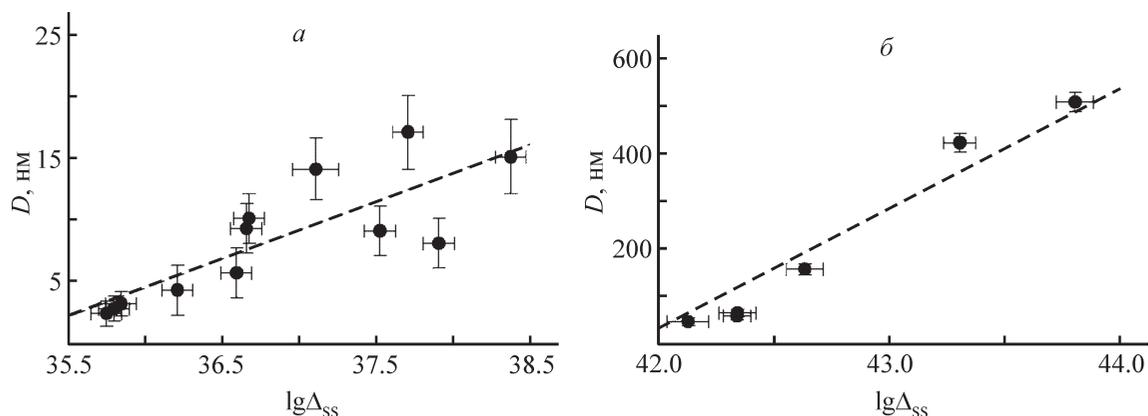


Рис. 5. Соотношение между пересыщением Δ_{ss} исходных реакционных смесей и размером частиц сульфида серебра в коллоидных растворах (а) и порошках (б).

Пересыщение Δ_{ss} представлено в логарифмических координатах $\lg\Delta_{ss}$.

смесях (см. таблицу), использованных для синтеза сульфида серебра, присутствуют ионы Ag^+ , S^{2-} , Na^+ , NO_3^- и $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$. Ионная сила использованных растворов, приближенно оцененная как $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$, где c_i — концентрация соответствующего иона, слабо изменяется от 0.03 до 0.12 и в среднем составляет ~ 0.1 . При такой ионной силе значения коэффициентов активности составляют $\gamma_{\text{Ag}^+} = 0.75$ и $\gamma_{\text{S}^{2-}} = 0.38$.*

Величины пересыщения Δ_{ss} , рассчитанные по (2) с учетом $c_{\text{Ag}^+} \approx c_{\text{Ag},\Sigma}$, $c_{\text{S}^{2-}} \approx 0.01c_{\text{S},\Sigma}$ и коэффициентов $\gamma_{\text{Ag}^+} = 0.75$, $\gamma_{\text{S}^{2-}} = 0.38$, являются приближенными и позволяют только качественно судить о влиянии пересыщения на размер частиц порошков и коллоидных растворов сульфида серебра.

На рис. 5 показаны зависимости размера D частиц коллоидных растворов и порошков сульфида серебра от пересыщения Δ_{ss} (для удобства изображения пересыщение представлено в логарифмических координатах $\lg\Delta_{ss}$). Видно, что увеличение размера частиц сульфида серебра происходит с ростом пересыщения реакционных смесей.

Влияние концентрации цитрата натрия как стабилизатора на размер частиц сульфида серебра наиболее отчетливо наблюдается для коллоидных растворов с одинаковой концентрацией AgNO_3 и изменяющейся концентрацией $c_{\text{Na}_3\text{Cit}}$. Например, в коллоидных растворах № 11, 12, 15 и 16 (см. таблицу) уменьшение концентрации Na_3Cit от 5 до 3.75, 2.5 и 1.25 ммоль·л⁻¹ сопровождается ростом размера квантовых точек от 4.2 до 5.6, 9.2 и 10.0 нм вследствие уменьшения стабилизирующего эффекта цитрата натрия. Такой же эффект наблюдается для коллоидных растворов № 8,

9 и 10. Таким образом, при прочих равных условиях в области концентраций $c_{\text{Na}_3\text{Cit}} \leq 5$ ммоль·л⁻¹ увеличение концентрации цитрата натрия в реакционной смеси способствует синтезу меньших по размеру частиц сульфида серебра.

Выводы

Методом гидрохимического осаждения из водных растворов нитрата серебра, сульфида натрия и цитрата натрия синтезированы однофазные порошки сульфида серебра Ag_2S . На основе рентгенодифракционных данных установлено, что сульфид серебра имеет моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру типа акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Пошаговое изменение соотношения концентраций реагентов в реакционных смесях позволяет осаждать частицы Ag_2S с заданным средним размером частиц в интервале $\sim 1000 \div 40\text{--}50$ нм. Крупнокристаллический сульфид серебра с размером частиц более 100 нм имеет стехиометрический состав Ag_2S , тогда как нанокристаллический сульфид серебра с размером частиц менее 60 нм является нестехиометрическим вследствие наличия структурных вакансий в металлической подрешетке и имеет состав $\text{Ag}_{1.93\text{--}1.97}\text{S}$.

Получены стабильные водные коллоидные растворы квантовых точек сульфида серебра, имеющих размер от 2–3 до 15–20 нм. Размер частиц сульфида серебра в полученных порошках и коллоидных растворах связан с пересыщением исходных реакционных смесей по содержанию ионов серебра и серы. В области малых концентраций увеличение содержания цитрата натрия в реакционной смеси стабилизирует рост наночастиц и способствует синтезу меньших по размеру частиц сульфида серебра.

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. С. 104.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Садовников Станислав Игоревич, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2033-154X>

Ремпель Андрей Андреевич, д.ф.-м.н., проф., чл.-корр. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0543-9982>

Список литературы

- [1] Tang A., Wang Yu., Ye H., Zhou C., Yang C., Li X., Peng H., Zhang F., Hou Y., Teng F. // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. N 35. Paper 355602. 12 p.
- [2] Sadovnikov S. I., Gusev A. I. // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. N 34. P. 17676–17704.
- [3] Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. // *Успехи химии*. 2018. Т. 87. С. 303–327 [Sadovnikov S. I., Rempel A. A., Gusev A. I. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. N 4. P. 303–327].
- [4] Shi X., Zheng S., Gao W., Wei W., Chem M., Deng F., Liu X., Xiao Q. // *J. Nanopart. Res.* 2014. V. 16. N 12. Paper 2741. 9 p.
- [5] Goel S., Chen F., Cai W. // *Small*. 2013. V. 10. N 4. P. 631–645.
- [6] Садовников С. И., Кожжевникова Н. С., Ремпель А. А. // *ФТП*. 2010. Т. 44. С. 1394–1400 [Sadovnikov S. I., Kozhevnikova N. S., Rempel A. A. // *Semiconductors*. 2010. V. 44. P. 1349–1356].
- [7] Mahapatra A. K., Dash A. K. // *Physica E*. 2006. V. 35. N 1. P. 9–15.
- [8] Junod P. // *Helv. Phys. Acta*. 1959. V. 32. N 6–7. P. 567–600.
- [9] Junod P., Hediger H., Kilchör B., Wullschleger J. // *Philos. Mag.* 1977. V. 36. N 4. P. 941–958.
- [10] Sharma R. C., Chang Y. A. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1986. V. 7. N 3. P. 263–269.
- [11] Schaefer H.-E. *Nanoscience. The science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*. Heidelberg; Dordrecht; New York: Springer, 2010. 772 p.
- [12] 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.
- [13] Kwon S. G., Hyeon T. // *Accounts Chem. Res.* 2008. V. 41. N 12. P. 1696–1709.
- [14] Fedorova E. A., Bazanova E. A., Maskaeva L. N., Markov V. F. // *Chim. Techno Acta*. 2014. V. 1. N 2. P. 76–81.
- [15] Williamson G. K., Hall W. H. // *Acta Metal.* 1953. V. 1. N 1. P. 22–31.
- [16] Кривоглаз М. А. *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*. М.: Наука, 1967. С. 127–129. 336 p.
- [17] Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. // *Superlatt. Microstr.* 2015. V. 83. P. 35–47.
- [18] Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. N 19. P. 12466–12471.
- [19] *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. / Ed. K. S. Pitzer. Boca Raton: CRC Press, 1991. 552 p.
- [20] Bhagavatula U. R., Pulipaka S., Atreypurapu S. // *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.* 2016. V. 11. N 2. Paper 24028. 10 p.