

УДК 544.228

Е.И.Кагакин, В.Г.Додонов

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСИЙ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА

Известно, что многие свойства вещества (как физические, так и химические) зависят от размера частиц. Уменьшение размера частиц до единиц и десятков нанометров часто приводит к кардинальному изменению свойств вещества по сравнению с массивными образцами того же химического состава. Возможно, например, увеличение реакционной способности наноразмерных частиц, не прогнозируемого экстраполяцией свойств массивного кристалла все уменьшающихся размеров.

Сульфиды многих металлов (в частности  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) в массивных образцах являются термодинамически стабильными и химически малоактивными образованиями. Однако с уменьшением размера частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  свойства, по-видимому, сильно изменяются, что делает возможным его использование, например, в качестве сенсибилизирующей примеси в микрокристаллах фотографических эмульсий. В фотографической химии и технологии при химической сенсибилизации фотографических эмульсий на поверхности микрокристаллов AgHal формируются кластеры  $\text{Ag}_2\text{S}$  размером 10–100 нанометров, являющиеся центрами светочувствительности.

Эти примесные центры на поверхности микрокристаллов AgHal фотографических эмульсий по разным оценкам могут играть роль акцепторов, как фотоэлектронов, так и фотодырок. [1,2,3] Дуализм свойств центров может быть обусловлен как размерными эффектами, так и влиянием состава этих центров, т.е. соотношением количества серебра и собственно сульфида серебра в кластере состава  $(\text{Ag}_2\text{S})_m \text{Ag}_n$  [4].

Неоднократно высказывались предположения, что сульфидсеребряные центры на поверхности МК AgHal могут претерпевать изменения, как в процессе химической сенсибилизации, так и при фотолизе [1,4]. Однако до сих пор нет ясности в вопросе, каковы эти изменения, и какую роль играет морфология кластеров  $\text{Ag}_2\text{S}$  в процессе превращений, являются ли кластеры  $\text{Ag}_2\text{S}$  центрами вуали, а  $\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Ag}_n$  – центрами чувствительности, или наоборот. Тем не менее, это свойство наноразмерных частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  – увеличение светочувствительности микрокристаллов AgHal, может быть использовано для диагностики влияния размера частиц на реакционную способность  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для подобных исследований необходимо получение частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  с достаточно узким распределением их по размерам.

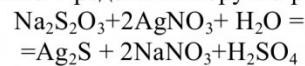
Нами были предприняты попытки синтеза мелкодисперсных частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  указанного выше размерного класса. Синтез проводили методом одноступной кристаллизации, приливая с посто-

янной скоростью раствор  $\text{AgNO}_3$  в раствор пептизатора, содержащий тиосульфат натрия. В качестве пептизатора использовали 4% водный раствор поливинилового спирта. Синтез осуществляли при постоянном перемешивании и постоянной температуре (40–80°C). Размеры частиц варьировали путем изменения температуры синтеза и введения комплексообразователя ( $\text{NH}_3$ ), исходя из общих соображений о влиянии этих параметров на растворимость кристаллизующегося вещества и связанную с этим кинетику процесса формирования кристаллов. Размеры частиц определяли методом рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУ). Интенсивность РМУ для исследуемых образцов измеряли на дифрактометре КРМ-1 в медном фильтрованном излучении подсчетом импульсов в точках в интервале углов от 0.2° до 8° (по 2θ). Интенсивность рассеяния частицами  $\text{Ag}_2\text{S}$  получали путем вычитания отдельно измеренной интенсивности рассеяния «чистой» матрицы из общей интенсивности. По разностным кривым РМУ рассчитывали массовые функции распределения частиц по размерам  $D_m(d)$  [5,6].

Некоторые результаты этого исследования приведены на рис. 1. Оказалось, что с уменьшением температуры кристаллизации кривая распределения частиц по размерам сдвигается в сторону больших размеров. Добавление в систему аммиака вызывает увеличение среднего размера частиц и уширение кривой распределения. Такой эффект может быть вызван наличием температурозависимых промежуточных стадий.

Процесс получения путем вычитания отдельно измеренной интенсивности рассеяния «чистой» матрицы из общей интенсивности. По разностным кривым РМУ рассчитывали массовые функции распределения частиц по размерам  $D_m(d)$  [5,6].

Некоторые результаты этого исследования приведены на рис. 1. Оказалось, что с уменьшением температуры кристаллизации кривая распределения частиц по размерам сдвигается в сторону больших размеров. Добавление в систему аммиака вызывает увеличение среднего размера частиц и уширение кривой распределения. Такой эффект может быть вызван наличием температурозависимых промежуточных стадий. Процесс получения сульфида серебра из тиосульфата натрия и нитрат-а серебра можно представить брутто-реакцией:



Образование  $\text{Ag}_2\text{S}$ , вероятнее всего, протекает через стадию образования тиосульфата серебра или серебряно-тиосульфатных комплексов  $[\text{Ag}_n(\text{S}_2\text{O}_3)_m]_{n-m}$ :



Получаемые промежуточные продукты под действием воды разлагаются с образованием

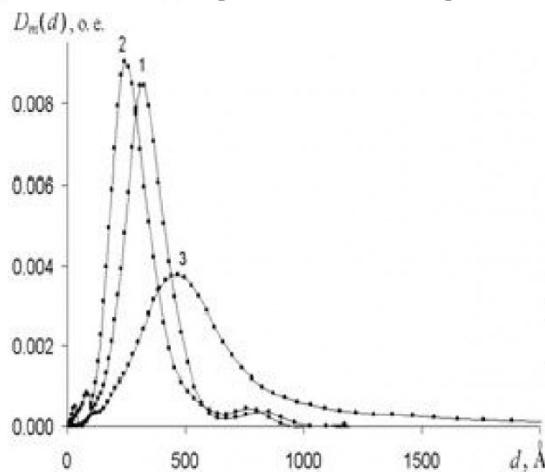


Рис. 1. Распределения по размерам частиц  $Ag_2S$ , полученных в различных условиях:  
1 – 40°C; 2 – 80°C; 3 – 80°C +  $NH_3$ .

сульфида серебра и серной кислоты. Справедливо предположить, что разложение этих промежуточных продуктов протекает гораздо медленнее, чем процесс роста зародышей кристаллов сульфида серебра, и многие из них растворяются, не достигнув размера стабильной частицы. Распад промежуточных соединений усиливается с повышением температуры, что ведет к увеличению количества стабильных зародышей и в итоге приводит к уменьшению среднего размера получаемых частиц сульфида серебра.

На справедливость такого предположения указывают результаты, полученные при мгновенном слиянии реагентов (рис. 2).

Концентрация ионов серебра плавно снижается от  $pAg=3$  до  $pAg=8$ . При проведении аналогичного эксперимента с использованием сульфида натрия практически все серебро расходуется на образование сульфида серебра в течение первых 5-10 секунд. В случае использования тиосульфата, по-видимому, в начале происходит накопление промежуточного продукта, который в дальнейшем превращается в сульфид серебра.

Нами была экспериментально исследована возможность проведения «сернистой» сенсибилизации фотографической эмульсии путем введения в неё частиц  $Ag_2S$  с известными размерами. Для исследования использовались суспензии  $Ag_2S$  в водно-желатиновом растворе и в растворе поливинилового спирта. Были исследованы суспензии, содержащие частицы  $Ag_2S$  со средним размером 25 нм, 35 нм, 50 нм. Количество вводимой в эмульсию суспензии определялось задаваемым соотношением  $Ag_2S/AgHal$ . Эта смесь выдерживалась при температуре 50°C и непрерывном перемешивании в течение 60-120 минут. В процессе

созревания отбирались пробы эмульсии, поливались на триацетатную подложку, высушивались и подвергались сенситометрическим исследовани-

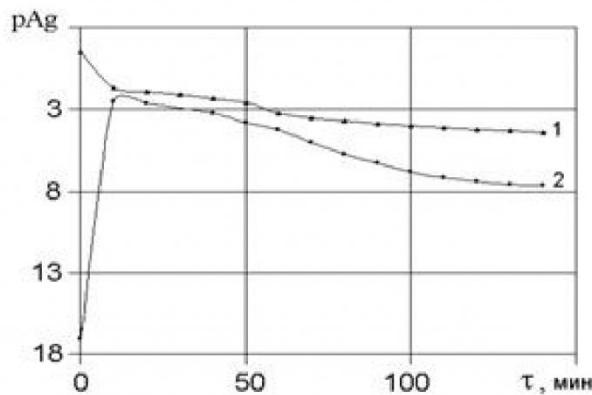


Рис. 2. Зависимость величины  $pAg$  от времени образования сульфида серебра:  
1 –  $AgNO_3 + Na_2S_2O_3$ ; 2 –  $Na_2S_2O_3 + AgNO_3$ .

ям. Полученные результаты, представленные на рис. 3, показывают, что сенсибилизация фотографических эмульсий суспензии  $Ag_2S$  возможна, и эффективность ее зависит от размера частиц  $Ag_2S$ , вводимых в эмульсию.

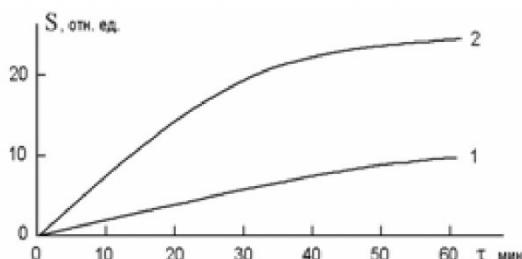
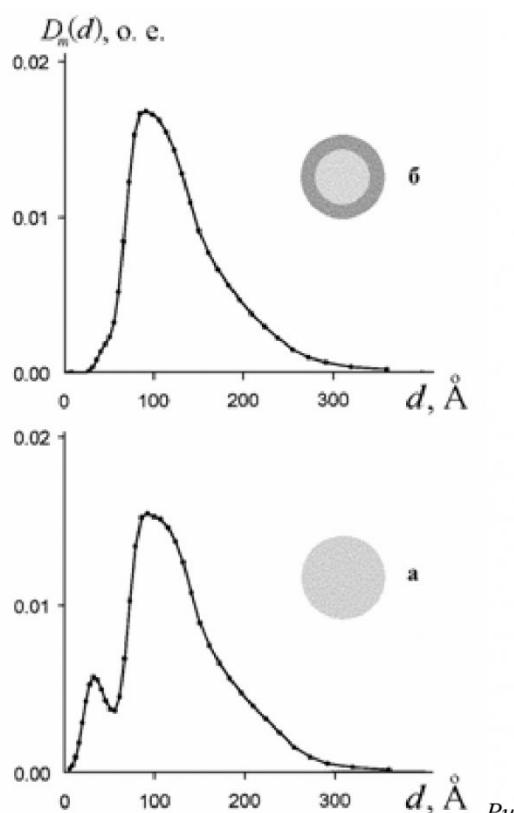


Рис. 3. Зависимость светочувствительности фотографического слоя от времени созревания эмульсии  $AgBr$  с суспензией  $Ag_2S$ :  
1 –  $\bar{d}_{Ag_2S} = 50$  нм; 2 –  $\bar{d}_{Ag_2S} = 25$  нм;  
 $C AgBr = 1 \times 10^{-4}$  моль  $Ag_2S$ /1 моль  $AgBr$ ;  
 $\bar{d}_{AgBr} = 0,35$  мкм  
1 –  $D_{0\text{ нач.}} = 0,1$ ;  $D_{0(\tau=15-60)} \approx const \approx 0,15$   
2 –  $D_{0\text{ нач.}} = 0,1$ ;  $D_{0(\tau=15-60)} \approx const \approx 0,22$   
( $S$  – светочувствительность,  $D_0$  – оптическая плотность фотографической вуали).

Была исследована структура кластеров  $Ag_2S$  в свободном (изолированном) состоянии и помещенных на поверхность МК  $AgBr$ . Дисперсию  $Ag_2S$  получали путем массовой кристаллизации с химической реакцией в среде защитного коллоида. Для помещения кластеров  $Ag_2S$  на поверхность МК использовали метод «сернистой» сенсибилизации. Было обнаружено, что для исходного коллоида  $Ag_2S$  функция  $D_m(d)$ ,



с. 4. Функции распределения частиц по размерам в исходном коллоиде  $\text{Ag}_2\text{S}$   
 а – модель: однородные сферы; б – модель типа «ядро-оболочка» (отношение внутреннего и внешнего диаметров = 0.7, отношение плотностей ядра и оболочки = 0.78)

рассчитанная по данным РМУ в приближении однородных частиц сферической формы, имеет два максимума (рис. 4 а). Поскольку присутствие в данной системе двух разнотипных ансамблей однородных сфер представляется маловероятным, мы предположили, что дополнительный максимум на кривой распределения связан с неоднородностью самих рассеивающих частиц. В соответствии с этим была предложена несколько усложненная модель строения кластера, а именно: двухфазная сферическая частица типа «ядро-оболочка» с радиально-симметричным распределением рассеивающей плотности. Варьируя параметры этой модели, – соотношение радиусов и плотностей внутреннего ядра и оболочки, нам удалось описать исходную коллоидную систему частиц одномодальной функцией  $D_m(d)$  (рис. 4 б). Примечательно, что оптимальное соотношение плотностей ядра и оболочки (7.8 : 10) примерно соответствует отношению плотностей  $\text{Ag}_2\text{S}$  и серебра. Среднезвешенное значение внешнего диаметра частиц, рассчитанное по одномодальной  $D_m(d)$ , составляет 160 Å. В то же время средний размер кристаллитов  $\text{Ag}_2\text{S}$ , оцененный рентгенографически по методу Шеррера, равен 130 Å, что качественно соответствует среднему размеру внутреннего ядра модельной частицы (112 Å). Таким образом, можно

предполагать, что структура исходных кластеров характеризуется наличием поверхностного слоя большей плотности толщиной порядка 15 – 25 Å. С точки зрения фазового состава, этот слой, по-видимому, может представлять собой серебро либо нестехиометрический (обогащенный серебром) сульфид серебра.

Анализ дисперсности частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  после введения их в эмульсию  $\text{AgBr}$  показал, что уже на начальном этапе созревания структура кластеров претерпевает значительные изменения: характерный размер рассеивающих неоднородностей заметно уменьшается, кривая распределения  $D_m(d)$ , рассчитанная по однородным сферам, становится более узкой, на ней появляются новые осцилляции. При использовании вышеописанной двухфазной модели функция  $D_m(d)$  также остается многомодальной при любых значениях варьируемых параметров.

Мы предположили, что в данном случае сложный вид функции  $D_m(d)$  связан с морфологическими особенностями рассеивающих частиц. При этом мы рассматривали  $D_m(d)$ , рассчитанную по однородным сферам, как своеобразную характеристическую функцию, описывающую частицу неизвестной формы (формально  $D_m(d)$  представляет собой третью производную характеристиче-

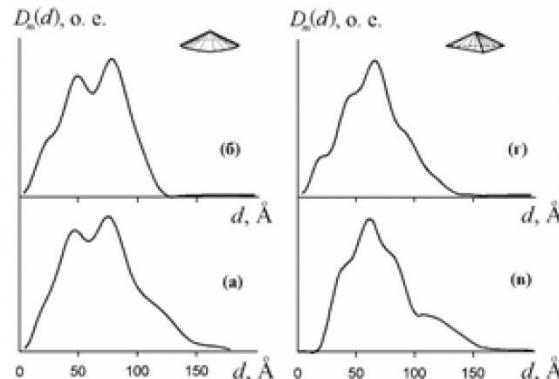


Рис. 5. Функции  $D_m(d)$ , рассчитанные по однородным сферам, для сенсибилизованных образцов фотоэмulsionий и для модельных частиц:

(а) – время созревания 2 часа; (б) – конус с диаметром основания 120 Å и высотой 56 Å; (в) – время созревания 15 минут; (г) – треугольная пирамида высотой 56 Å и длиной ребра в основании 140 Å (функции нормированы по высоте).

ской функции). Модельные расчеты, выполненные нами в классе трехпараметрических однородных тел, показали, что функции  $D_m(d)$ , весьма сходные с экспериментальными, могут быть получены для монодисперсных систем частиц определенной формы. При этом большинство морфологически изометрических тел (сфера, кубики, эллипсоиды, прямоугольные призмы, бипирамиды) совершенно не подходят для описания экспериментальных

данных.

Лучшее сходство с экспериментом наблюдается для таких тел, как полусфера или сплюснутые полуэллипсоиды, пирамиды и конусы высотой примерно вдвое меньше диаметра их основания. Варьируя размерные и морфологические параметры, нам удалось построить ряд сходных между собой моделей, дающих неплохое качественное согласие с экспериментом (рис. 5). Сходство модельных и экспериментальных функций  $D_m(d)$  представляется, на наш взгляд, весьма показательным и позволяет сделать определенные предположения о морфологии рассеивающих кластеров.

После созревания эмульсии в течение 2 часов интенсивность малоуглового рассеяния, и соответственно, значения функции  $D_m(d)$  возрастают примерно вдвое (рис. 6). Средний объем частиц, рассчитанный по кривой РМУ, уменьшается на 14 % (средний линейный размер – на 5 %). Весьма примечательно, что сложный профиль кривой  $D_m(d)$  при этом качественно не изменяется, что можно интерпретировать как сохранение морфологических особенностей рассеивающих частиц. Наиболее логично, на наш взгляд, объяснить наблюдавшееся явление изменением контраста, то есть увеличением плотности рассеивающих частиц. Это предположение подтверждается результатами расчетов величин относительных эффективных плотностей, выполненных нами непосредственно по кривым РМУ в однородном приближении. Интересно, что отношение квадратов относительных плотностей в конечный и начальный момент процесса созревания

$$\frac{\Delta\rho_{120}^2}{\Delta\rho_{15}^2} = \frac{7.16}{3.09} = 2.315$$

с хорошей точностью соответствует отношению квадратов эффективных плотностей чистого серебра и  $\text{Ag}_2\text{S}$  в желатине (значения массовых плотностей:  $\rho_{\text{Ag}} = 10.5 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_{\text{Ag}_2\text{S}} = 7.32 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_{\text{желат.}} \approx 1.2 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

$$\frac{\Delta\rho_{\text{Ag}}^2}{\Delta\rho_{\text{Ag}_2\text{S}}^2} = \frac{(10.5 - 1.2)^2}{(7.32 - 1.2)^2} = 2.309$$

Полученные результаты позволяют предполагать, что наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ , находясь в контакте с поверхностью МК  $\text{AgHal}$ , претерпевают изменения химического состава.

Известно, что сульфид серебра в массивном образце термодинамически и химически весьма стабилен, наноразмерные же частицы, как оказывается, обладают иными термодинамическими характеристиками.

При «физическем созревании» в изолированном состоянии они практически не изменяют состава и структуры. Находясь же в контакте с поверхностью МК  $\text{AgBr}$ , эти образования достаточно быстро обогащаются серебром и имеют тенденцию в процессе выдерживания при повышенной температуре ( $50\text{-}70^\circ\text{C}$ ) превращаться в ультрадис-

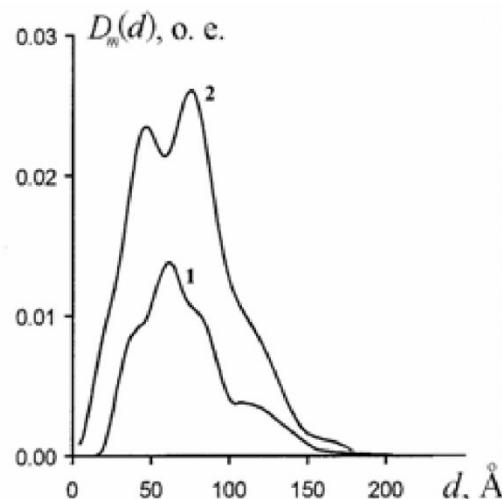


Рис. 6. Изменение функции  $D_m(d)$  в процессе сенсибилизации фотоэмulsionий:  
1 - время сенсибилизации 15 минут, 2 - время сенсибилизации 2 часа.

перное серебро. Т.е. химическая и электрохимическая активность наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  многократно превышает таковую для массивного сульфида серебра. Очевидно, наночастица структурно отличается от массивного  $\text{Ag}_2\text{S}$ , что делает её структурно менее устойчивой саму по себе. Приведение же её в контакт с поверхностью кристалла  $\text{AgHal}$  еще более ослабляет связи Ag–S, чем облегчается термический распад сульфида серебра с образованием серебра и серы, инициируемый поверхностью МК и неустойчивым равновесным составом МК вблизи поверхности. На то, что этот процесс возможен, указывают результаты, приведенные в [4]. Там же приводятся косвенные указания на то, что эффективность такого разложения обратно пропорциональна размеру наночастиц. Частица серебра, образовавшаяся при термическом распаде  $\text{Ag}_2\text{S}$ , по-видимому, структурно тоже отличается от частиц, получаемых иными способами, например, восстановительной кристаллизацией в растворе, меньшей упорядоченностью. Именно этим различием в структуре, по-видимому, обусловлено различие в эффективности центров светочувствительности, образованных при сернистой и восстановительной сенсибилизации МК  $\text{AgHal}$ . Использование подходовnanoхимии при рассмотрении вопросов сравнительной активности частиц различной морфологии на поверхности кристаллических матриц и в изолированном состоянии позволит глубже понять влияние размерных эффектов на свойства вещества и возможные перспективы практического использования этих эффектов.

Подобные методы получения дисперсных частиц в процессах массовой кристаллизации могут быть использованы для получения монодисперсных кристаллических суспензий для различных целей.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса.– Л.: Химия, 1980. – С. 234-246.
2. Горяев М.А. Полупроводниковые свойства фотографических материалов// Успехи научной фотографии, М.: Наука, 1986, т.24.
3. Саввин Н.И Кочетов И.А. и др. Определение продуктов сернистой химической сенсибилизации галогенсеребряной фотографической эмульсии // V Всесоюзн. Совещание «Радиационные гетерогенные процессы» Тез. Докл., Кемерово, 1990.
4. Белоус В.М. Люминесцентные исследования процессов, происходящих при ХС галогенсеребряных эмульсий// Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1989, т.25.
5. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Supplied issue. – 1991. – No 4. – P. 102.
6. Додонов В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез. докл. – Томск, 1996. – С. 139-140.

□ Авторы статьи:

Кагакин Евгений Иванович – докт.хим.наук, профессор, зам. декана ХТФ КузГТУ Тел. (3842)58-07-06	Додонов Вадим Георгиевич – канд.физ.-мат.наук, доцент каф. химической технологии твердого топлива и экологии КузГТУ. Тел. 3842-58-60-39
---	---

**УДК 547.992.2:662.73**

**С. А. Семенова**

### **ОЗОНОЛИЗ В ИССЛЕДОВАНИИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА**

В отличие от традиционных окислителей (минеральных кислот, пероксида водорода, перманганата калия, ацетата марганца и др.), используемых в химии и химической технологии, озон обладает рядом преимуществ: высокой реакционной активностью и селективностью к определенным типам связей и гетероатомам; отсутствием необходимости в ужесточении условий процесса (наличие катализаторов; повышение температуры и давления); возможностью реализации процесса как в газовой, так и в жидкой средах и др. [1].

Метод озонирования все чаще привлекается для решения аналитических и прикладных задач в области исследования и переработки природного углеводородного сырья (нефти, битумов, ископаемых углей) и их составных компонентов (химических продуктов нефте- и углепереработки) [2, 3].

В углехимии специфика реакций озона широко используется при изучении особенностей строения органического вещества (ОВ) углей. Так, доминирование в составе продуктов жидкофазного озонирования фюзинитовых бурых углей многоосновных бензолкарбоновых кислот авторы [4] объясняют окислительной деструкцией полизамещенных бензольных или слабоконденсированных ароматических структур. На основании ана-

лиза состава продуктов озонирования горючих сланцев в ледяной уксусной кислоте (н-моно-, н-дикарбоновых, лактоно- и метоксикислот) авторы [5] делают вывод о преимущественно насыщенном характере их структуры, звенья в которой соединены кратными углерод-углеродными и сложноэфирными связями.

Несмотря на большое количество публикаций по озонированию твердых горючих ископаемых (ТГИ), обобщение результатов исследовательских работ ряда авторов связано с некоторыми трудностями, обусловленными отсутствием систематического и методологического подхода к изучению процесса озонирования. В Институте угля и углехимии СО РАН проводятся систематизированные исследования влияния озона на изменение химического состава и строения горючих ископаемых различного генотипа. Работы выполняются на петрографических концентратах, выделенных из основной угольной массы деминерализацией в тяжелых средах или кислотной обработкой. Модификация озоном ОВ ТГИ в газовой фазе используется для преобразования их реакционной способности в термических и экстракционных процессах. Возможности жидкофазного озонирования привлекаются для «разборки» высокомолекулярного угольного вещества на относительно низко-