

03,12

Влияние размера частиц и удельной поверхности на определение плотности нанокристаллических порошков сульфида серебра Ag_2S

© С.И. Садовников, А.И. Гусев[†]

Институт химии твердого тела Ур РАН,
620990 Екатеринбург, Россия

[†] E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2017 г.)

Изучено влияние размера частиц и удельной поверхности порошков сульфида серебра на их плотность, измеренную методом гелиевой пикнометрии. Порошки с разным средним размером частиц получены методом гидрохимического осаждения. Размер частиц в порошках сульфида серебра оценен методом Брунауэра–Эммета–Теллера по изотермам адсорбции молекулярного азота, а для тонкодисперсных порошков также методом рентгеновской дифракции по уширению дифракционных отражений. Показано, что плотность тонкодисперсных порошков, измеренная методом гелиевой пикнометрии, занижена по сравнению с истинной плотностью вследствие адсорбции гелия высокоразвитой поверхностью таких порошков.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45780.313

1. Введение

В последнее время активно развиваются методы получения полупроводниковых сульфидов в нанокристаллическом состоянии. Это связано с модификацией свойств твердых веществ при уменьшении размера кристаллитов (частиц) до 20–30 nm и менее.

Полупроводниковые нанокристаллы, квантовые точки, наноструктурированные пленки халькогенидов свинца, кадмия, цинка, серебра — яркий пример подобных объектов. В качестве функциональных материалов они нашли широкое применение в оптоэлектронике, сенсорной технике и энергетике. Сульфид серебра Ag_2S является одним из наиболее востребованных полупроводниковых сульфидов [1–3], однако имеющиеся сведения о строении и свойствах нанокристаллического сульфида серебра ограничены и не всегда однозначны. Особенно это относится к нанопорошкам и наночастицам Ag_2S , потенциальное применение которых в микроэлектронике, биосенсорике и фотокатализе наиболее перспективно.

В настоящей работе обсуждается влияние малого размера частиц нанопорошков сульфида серебра на измеряемую пикнометрическую плотность с учетом развитой поверхности порошков, обладающей высокой адсорбционной способностью к газам.

Оценка плотности нанопорошков и нановолокон сульфида серебра важна также для управления их гидрохимическим синтезом и осаждением из растворов или на подложку [4,5], для обеспечения повышенной каталитической активности наноконпозиций с TiO_2 [6]. Качественное сопоставление плотности и удельной поверхности нанопорошков обсуждали ранее авторы [7].

2. Образцы и экспериментальные методы

Порошки сульфида серебра с разным средним размером частиц получали гидрохимическим осаждением из растворов нитрата серебра AgNO_3 , сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Методика синтеза описана ранее [1,8].

Кристаллическую структуру синтезированных порошков Ag_2S исследовали также на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 и STADI-P (STOE) в $\text{CuK}_{1,2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем экспозиции 10 s в каждой точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [9].

Площадь удельной поверхности S_{sp} синтезированных порошков сульфида серебра находили по изотермам низкотемпературной адсорбции паров молекулярного азота при температуре 77 K. Перед проведением измерений порошки отжигали в вакууме при температуре 373 K в течение 1 h. Измерения проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью анализатора удельной поверхности Gemini VII 2390t Surface Area Analyzer. В приближении одинакового размера и шарообразной формы всех частиц по величине удельной поверхности S_{sp} оценивали средний размер частиц $D = 6/\rho \cdot S_{sp}$ ($\rho = 7.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ — плотность сульфида серебра).

Средний размер D частиц (более точно — средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР)) в тонкодисперсных порошках сульфида серебра оценивали методом рентгеновской дифракции по уширению $\beta(2\theta)$

Зависимость измеренной пикнометрической плотности ρ_s порошков от площади удельной поверхности S_{sp} и размера частиц D

№	Состав	$S_{sp}, m^2 \cdot g^{-1}$	D, nm		Измеренная плотность $\rho_s, g \cdot cm^{-3}$
			*БЭТ	Уширение рентгеновских отражений	
1	Ag ₂ S	0.824 ± 0.002	1005 ± 10	—	6.94 ± 0.01
2	Ag ₂ S	1.812 ± 0.002	457 ± 2	—	6.54 ± 0.01
3	Ag ₂ S	1.925 ± 0.005	430 ± 2	—	6.34 ± 0.01
4	Ag ₂ S	2.472 ± 0.003	335 ± 2	—	6.27 ± 0.01
5	Ag ₂ S	12.43 ± 0.03	67 ± 5	64 ± 8	5.62 ± 0.01
6	Ag ₂ S	14.78 ± 0.04	56 ± 5	46 ± 8	5.058 ± 0.02
7	Ag ₂ S	15.50 ± 0.04	53 ± 5	49 ± 8	5.255 ± 0.02
8	Ag	0.225 ± 0.001	2540 ± 10	—	10.51 ± 0.01
9	**Ag	—	—	—	0.40 ± 0.20

* При оценке размера D частиц по величине удельной поверхности S_{sp} использовали реальные плотности ρ сульфида серебра и металлического серебра, равные 7.25 и $10.5 g \cdot cm^{-3}$ соответственно. ** Звездообразные частицы серебра.

дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения отражений $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta)\cos\theta]/\lambda$ от вектора рассеяния $s = (2\sin\theta)/\lambda$ [10,11]. Дифракционные отражения описывали функцией псевдо-Фойгта.

Пикнометрическую плотность ρ_{pHe} крупно- и нанокристаллических порошков сульфида серебра определяли с помощью гелиевого пикнометра Ассурис II 1340, используя измерительную камеру объемом $1 cm^3$. Перед измерением пикнометрической плотности порошки сушили в вакууме $10 Pa$ при температуре $573 K$ в течение $1 h$. Для сравнения были измерены плотность крупнокристаллического порошка металлического серебра с размером частиц $2-3 \mu m$, а также плотность тонкодисперсного порошка металлического серебра со звездообразными многолучевыми частицами, полученного в работе [12].

3. Влияние размера частиц на измеряемую плотность нанопорошков

Согласно дифракционным данным все порошки сульфида серебра Ag₂S являются однофазными и имеют моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру акантита α -Ag₂S (рис. 1). Оценки среднего размера D областей когерентного рассеяния нанопорошков были сделаны по уширению не перекрывающихся дифракционных отражений $(-1 0 2)$, $(1 1 0)$, $(-1 1 3)$, $(-1 0 4)$, $(0 3 1)$ и $(0 1 4)$. Согласно этим оценкам, в изученных нанопорошках сульфида серебра со структурой акантита средний размер D частиц составляет $\sim 45-60 nm$ (таблица).

На рис. 2 показаны изотермы адсорбции азота синтезированными порошками сульфида серебра Ag₂S, и оцененные по величине удельной поверхности средние размеры частиц в этих порошках. Оценка размера D частиц по величине удельной поверхности S_{sp} порошков (таблица) в пределах ошибок эксперимента согласуется с размером ОКР.

Как видно из таблицы, заметное отличие измеренной плотности $\rho_{изм}$ порошков сульфида серебра от истинной (реальной) плотности $\rho = 7.25 g \cdot cm^{-3}$ наблюдается для порошков с размером частиц менее $1000 nm$, причем

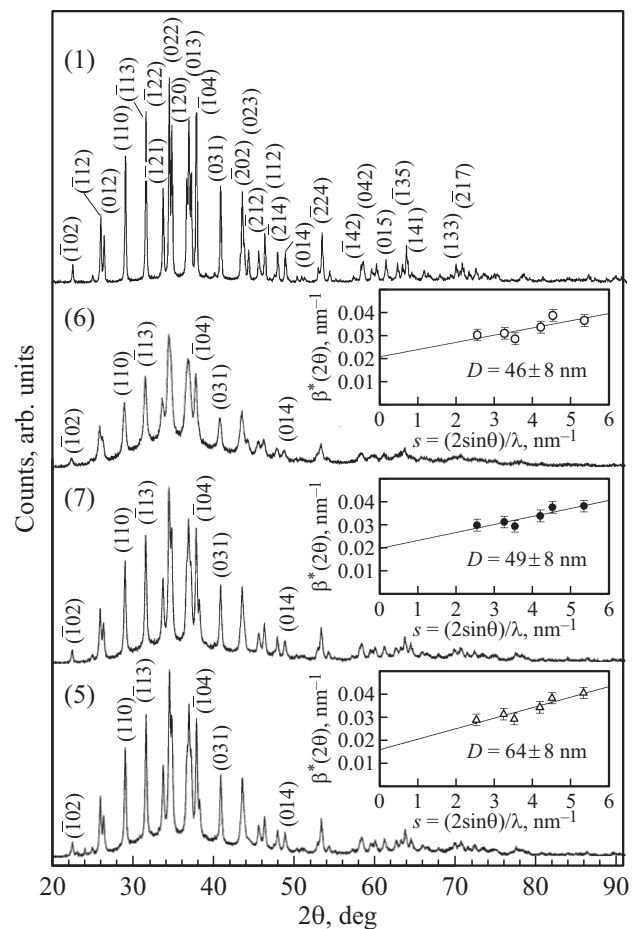


Рис. 1. Рентгенограммы крупнокристаллического и нанокристаллических порошков сульфида серебра. Номера рентгенограмм соответствуют номерам образцов в таблице. Рентгенограммы записаны в излучении $CuK_{1,2}$.

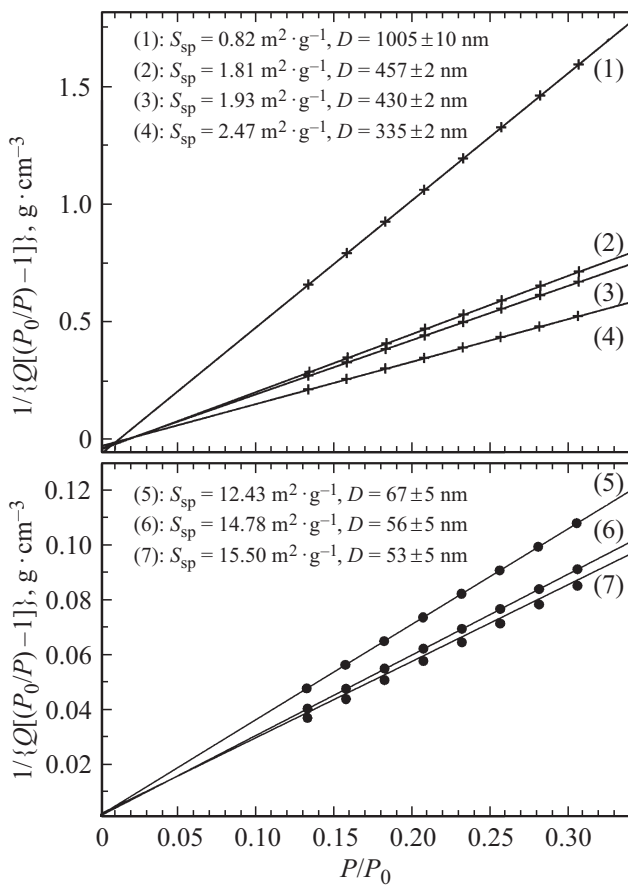


Рис. 2. Изотермы адсорбции ($T = 77$ К) молекулярного азота N_2 поверхностью порошков сульфида серебра Ag_2S , и оценка среднего размера частиц по величине удельной поверхности S_{sp} .

эта разница тем больше, чем меньше средний размер частиц порошка. Площадь удельной поверхности крупнозернистых порошков мала, поэтому поверхностная адсорбция газа пренебрежимо мала и практически не влияет на измеряемую пикнометрическую плотность. В случае тонкодисперсных порошков площадь удельной поверхности очень велика и адсорбирует достаточно большой объем гелия. Кроме того, тонкодисперсные порошки склонны к агломерации, в результате чего гелий не может проникнуть в закрытые поры агломератов, что также приводит к занижению плотности. В результате большая поверхностная адсорбция гелия и связанная с агломерацией закрытая пористость заметно влияют на измеренные объем и пикнометрическую плотность образца, завышая объем и занижая плотность, что и наблюдается экспериментально.

Влияние площади удельной поверхности и поверхностной адсорбции газа на измеряемую плотность карбидных нанопорошков было рассмотрено ранее [13]. Гелиевый пикнометр АссиРус 1340 включает эталонную и измерительную камеры объемом V_{et} и $V_{cell} = 1 \text{ cm}^3$, которые заполняются гелием под повышенным давлени-

ем P_1 и под атмосферным давлением P_0 соответственно. После заполнения гелием между камерами открывается клапан и давление газа в камерах выравнивается до величины P_2 , причем $P_1 > P_2 > P_0$.

Согласно [13], при измерении в гелиевом пикнометре АссиРус 1340 измеренный объем V_s крупнокристаллического вещества определяется как

$$V_s = V_{cell} - V_{et} \left(\frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0} - 1 \right). \quad (1)$$

Формула (1) верна для крупнокристаллического порошка, когда удельная поверхность S_{sp} (площадь поверхности, отнесенная на единицу массы) невелика и поверхностная адсорбция гелия пренебрежимо мала. При известной массе m исследуемого вещества измеренная плотность равна $\rho_s = m/V_s$ и соответствует истинной плотности крупнозернистого вещества (порошка) с частицами размером несколько микрометров и более.

Тонкодисперсные порошки с сильно шероховатой поверхностью и нанокристаллические порошки обладают очень большой удельной поверхностью. Благодаря высоко развитой поверхности такие порошки адсорбируют часть газа [14]. Вследствие адсорбции гелия давление газа понижается на величину ΔV_1 , поэтому измеренный объем V_s оказывается завышенным, а плотность порошка заниженной.

Первоначально эталонная камера заполнена гелием под повышенным давлением P_1 , и число молей He в ней равно $n_{et1} = P_1 V_{et}/RT$. Если вследствие адсорбции гелия давление газа понижается на величину ΔV_1 , то в соответствии с уравнением Менделеева–Клапейрона число молей газа, адсорбированного поверхностью порошка, равно $\Delta n_1 = P_0 \Delta V_1/RT$, а общее число молей гелия в измерительной камере равно $n_{c1} = P_0(V_{cell} - V_s)/RT + \Delta n_1$. После выравнивания давления в камерах до величины P_2 и учета зависимости количества адсорбированного гелия от величины давления число молей He в измерительной и эталонной камерах равно $n_{c2} = P_2(V_{cell} - V_s)/RT + \Delta n_2$ и $n_{et2} = P_2 V_{et}/RT$ соответственно. Поскольку $P_2 > P_0$, то $\Delta n_2 > \Delta n_1$. Количество гелия в обеих камерах не изменилось, поэтому $n_{et1} + n_{c1} = n_{et2} + n_{c2}$.

Подставляя вместо $n_{et1,et2}$ и $n_{c1,c2}$ их значения, выраженные через давления и объемы, получим

$$P_1 V_{et} + P_0(V_{cell} - V_s) + \Delta n_1 RT = P_2 V_{et} + P_2(V_{cell} - V_s) + \Delta n_2 RT. \quad (2)$$

Из (2) следует, что измеренный объем тонкодисперсного порошка равен

$$V_s = V_{cell} - V_{et} \left(\frac{P_1 - P_0}{P_2 - P_0} - 1 \right) + \frac{(\Delta n_2 - \Delta n_1) RT}{P_2 - P_0}. \quad (3)$$

Из сравнения выражений (1) и (3) ясно, что из-за адсорбции гелия поверхностью порошка объем V_s

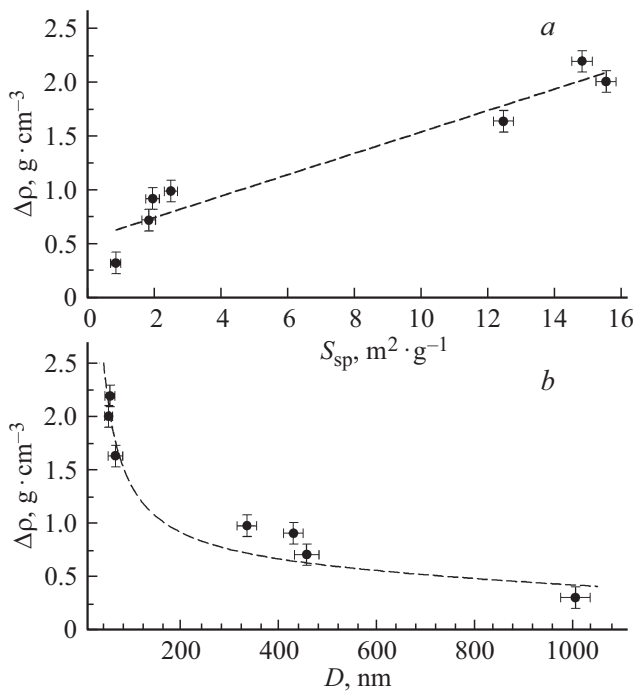


Рис. 3. Разность плотностей $\Delta\rho = (\rho - \rho_s)$ порошков сульфида серебра Ag_2S как функция (а) площади удельной поверхности S_{sp} и (б) среднего размера D частиц.

оказывается завышенным на величину

$$\begin{aligned} \Delta V &= (\Delta n_2 - \Delta n_1)RT / (P_2 - P_0) \\ &= \Delta nRT / (P_2 - P_0) \end{aligned} \quad (4)$$

по сравнению с реальным объемом порошка. Измеренный объем V_s тонкодисперсного порошка и его плотность ρ_s следует называть относительными (или насыпными, как принято в технике), так как объем завышен, а плотность занижена. Именно такая зависимость наблюдается для тонкодисперсных порошков сульфида серебра Ag_2S (таблица). Для крупнозернистого порошка металлического серебра с размером частиц $2\text{--}3\ \mu\text{m}$, имеющего малую удельную поверхность и обусловленную этим пренебрежимо малую поверхностную адсорбцию гелия, измеренная плотность практически совпадает с истинной (реальной) плотностью серебра.

При известной массе m исследуемого порошка его измеренная плотность равна $\rho_s = m/V_s$. Пусть площадь удельной поверхности порошка равна S_{sp} . Разность истинной и измеренной плотностей равна

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \rho - \rho_s = \rho - m/(V + \Delta V) \\ &= \rho^2 \frac{\Delta V}{m + \Delta V\rho} = \rho^2 \Delta V / cm, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Delta V\rho$ по величине сравнимо с m , поэтому $(m + \Delta V\rho) = cm$, причем $c \geq 1$.

В работе [13] как первое приближение рассмотрен случай, когда адсорбированные атомы He образуют на

поверхности частиц порошка k слоев с плотнейшей гексагональной упаковкой. При гексагональном покрытии площадь поверхности, приходящейся на один атом гелия, равна $s = 2\sqrt{3}r^2$, где $r = 0.031\ \text{nm}$ — атомный радиус He, а количество молей адсорбированного гелия равно $\Delta n = S_{sp}mk / (sN_A)$, где N_A — число Авогадро. Подставляя в (5) величину ΔV (4) с учетом Δn , получим

$$\Delta\rho = \rho^2 \frac{kRT}{c(2\sqrt{3}r^2N_A)(P_2 - P_0)} S_{sp} = AS_{sp}. \quad (6)$$

Поскольку $S_{sp} \sim 1/D$, то разность $\Delta\rho$ истинной и измеренной плотностей обратно пропорциональна среднему размеру D наночастиц порошка, т. е.

$$\Delta\rho = B/D, \quad (7)$$

где A и B — постоянные. Таким образом, разность истинной и измеренной плотностей тонкодисперсного порошка пропорциональна площади удельной поверхности S_{sp} порошка или обратно пропорциональна размеру D частиц порошка. Действительно, разность истинной (реальной) и измеренной пикнометрической плотностей $\Delta\rho = (\rho - \rho_{\text{изм}})$ порошков сульфида серебра Ag_2S практически линейно растет при увеличении площади удельной поверхности S_{sp} (рис. 3, а) и увеличивается по зависимости гиперболического типа при уменьшении размера D частиц (рис. 3, б).

Дополнительно методом гелиевой пикнометрии были измерены плотности крупнокристаллического порошка металлического серебра с размером частиц $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ и ультрадисперсного порошка металлического серебра с несферическими звездообразными частицами, имеющими от 24 до 56 лучей длиной $30\text{--}40\ \mu\text{m}$ [12]. Объем пространства, занимаемого звездообразной частицей Ag, во много десятков раз больше реального объема серебра, входящего в частицу, а адсорбция гелия супершероховатой поверхностью таких частиц оказывается очень большой. По мере удлинения лучей относительная плотность ρ_s звездообразных частиц Ag быстро уменьшается и становится даже меньше плотности воды [12], вследствие чего звездообразные частицы Ag при гидрхимическом синтезе всплывают на поверхность водного раствора и образуют пленку. Экспериментально измеренная плотность ультрадисперсного порошка из звездообразных частиц Ag равна $\sim 0.40 \pm 0.20\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, и хорошо согласуется с модельной оценкой относительной плотности в работе [12], основанной на учете морфологии частиц. Большая ошибка измерения обусловлена малой массой исследуемого порошка.

Низкая измеряемая плотность порошка из звездообразных частиц серебра является следствием его супергидрофобности, объединяющей естественную гидрофобность и шероховатость, что приводит к почти полному несмачиванию поверхности [15,16].

Пониженная измеренная плотность тонкодисперсных порошков может быть частично обусловлена также адсорбцией атмосферных газов (кислорода и азота), но это

менее вероятно, так как He явно поглощается нанопорошками при измерении их плотности. В случае адсорбции атмосферных газов разность истинной и измеренной плотностей тоже описывается выражением (5), которое преобразуется к виду

$$\Delta\rho = \rho^2 S_{sp}/cm = A^* S_{sp} \quad \text{или} \quad \Delta\rho = B^*/D, \quad (8)$$

где постоянные A^* и B^* меньше, чем при адсорбции гелия, т.к. площадь поверхности, приходящейся на одну молекулу адсорбированного кислорода или азота, больше, чем таковая при адсорбции гелия.

Рассмотренный полуколичественный анализ измеряемой плотности порошковых наноматериалов с размером их частиц и удельной поверхностью можно применять не только для сульфидных, но также оксидных, карбидных и металлических нанопорошков.

4. Заключение

Измерения плотности крупнокристаллических и тонкодисперсных порошков сульфида серебра Ag_2S и металлического серебра Ag с помощью гелиевой пикнометрии показали, что пикнометрическая плотность порошков уменьшается при уменьшении среднего размера частиц и увеличении площади удельной поверхности порошков. С учетом большой удельной поверхности меньшая измеряемая пикнометрическая плотность тонкодисперсных порошков обусловлена поверхностной адсорбцией части гелия. Вследствие этого измеренный объем порошков оказывается завышенным, а плотность — заниженной. Поверхностная адсорбция примесных атмосферных газов тоже может влиять на величину измеряемой плотности, но значительно меньше.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00025) в ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

- [1] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties. Springer Intern. Publ. AG, Cham-Heidelberg, 2018. 317 p.
- [2] A. Tang, Yu. Wang, H. Ye, C. Zhou, C. Yang, X. Li, H. Peng, F. Zhang, Y. Hou, F. Teng. Nanotechnology **24**, 35, 355602 (2013).
- [3] C. Cui, X. Li, J. Liu., Y. Hou, Y. Zhao, G. Zhong. Nanoscale Res. Lett. **10**, 431 (2015).
- [4] W.L. Ong, G.W. Ho. Pros. Eng. **141**, 7 (2016).
- [5] X. Ning Li, X.C. Yang, S.S. Han, W. Lu, J. Wei, H.Y. Liu. Chin. Sci. Bull. **56**, 17, 1828–1831 (2011).
- [6] W.L. Ong, Y-F. Lim, J.L.T. Ong, G.W. Ho. J. Mater. Chem A **3**, 14, 6509 (2015).
- [7] T.D. Shen, J.-Z. Zhang, Y. Zhao. Acta Mater. **56**, 14, 3663 (2008).
- [8] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 19, 12466 (2015).
- [9] X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B.V. © Koninklijke Philips Electronics N.V.
- [10] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Nanocrystalline Materials. Cambridge Intern. Science Publ. Cambridge (2004). 351 p.
- [11] Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials / Eds E.J. Mittemeijer, P. Scardi. Springer, Berlin (2004). 553 p.
- [12] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Mater. Chem. A **5**, 38, 20289 (2017).
- [13] A.C. Курлов, А.И. Гусев. ФТТ **58**, 8, 1629 (2016).
- [14] А.П. Карнауков. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
- [15] C.-H. Choi, U. Ulmanella, J. Kim, C.M. Ho, C.-J. Kim. Phys. Fluids **18**, 8, 087105 (2006).
- [16] A.M.J. Davis, E. Lauga. J Fluid Mech. **661**, 402 (2010).