

УДК 544.77

**ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ МЕДИ,
ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ МЕДИ—ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ****К.С. Мурашева¹, С.В. Сайкова¹, С.А. Воробьев², А.С. Романченко², Ю.Л. Михлин²**¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: ssai@mail.ru

²Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Статья поступила 5 октября 2016 г.

Устойчивые гидрозоли наночастиц сульфидов меди были синтезированы нагреванием водных растворов с различными соотношениями тиосульфата натрия и сульфата меди в присутствии поливинилпирролидона и исследованы комплексом физико-химических методов *in situ* (оптическая спектроскопия, динамическое рассеяние света) и *ex situ* (просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия). Основным продуктом являются наночастицы ковеллина CuS с небольшими примесями других фаз (Cu₂S, Cu_{1,8}S, Cu₇S₄). С увеличением исходного молярного соотношения S₂O₃²⁻ к Cu от 0,2 до 5 размер наночастиц растет от 1—5 до 30—50 нм и затем снижается при соотношении 10 до 4 нм. Значительное увеличение интенсивности плазмонного поглощения в области 800—1500 нм наблюдается при образовании плоских наночастиц с латеральным размером около 30 нм при S₂O₃²⁻:Cu = 5. Полученная из оптических спектров поглощения ширина запрещенной зоны сульфидов как прямой, так и не прямой (2,6 и 1,7 эВ соответственно) остается постоянной для всех частиц.

DOI: 10.26902/JSC20170715

Ключевые слова: наночастицы, сульфиды меди, гидрозоли, оптическая спектроскопия, РФЭС, РФА, ПЭМ, динамическое рассеяние света.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы сульфидов меди в последние годы привлекают значительное внимание с точки зрения их применения в различных материалах и устройствах оптоэлектроники и солнечных батареях, сенсорах, биомедицине, а также роли в процессах флотации и переноса меди в окружающей среде. В системе Cu—S образуется ряд устойчивых соединений различного состава: халькозин Cu₂S, ковеллин CuS, джарлеит Cu_{1,96}S, анилит Cu₇S₄ и дигенит Cu₉S₅, причем Cu₂S имеет три полиморфные модификации (α, β и γ), Cu₉S₅ — две [1]; известны десять минералов, содержащих медь и серу [2]. Все сульфиды содержат медь(I) и являются полупроводниками, как правило, p-типа; β-Cu₂S имеет также высокую ионную проводимость [3]. Ковеллин (CuS) является в этом ряду, по-видимому, наиболее важным материалом, структура которого может быть описана как последовательность плоских слоев CuS и двойных слоев Cu₂S₂, содержащих дисульфидные анионы. Наноразмерный ковеллин обладает плазмонным поглощением в ближней ИК области, в которой слабо поглощают биологические ткани, что делает его перспективным материалом для биомедицинских приложений, в частности, для визуализации в фотоакустической томографии, диагностики и фототермической терапии раковых заболеваний [4—8].

Интенсивность и положение максимума поверхностного плазмонного резонанса зависят от стехиометрии сульфида меди, морфологии и способа получения наночастиц, однако ясное понимание природы плазмонного резонанса все еще отсутствует [5].

Синтез наноразмерных сульфидов меди в растворах основан на реакции взаимодействия между ионами Cu(I) либо Cu(II) и сульфид-ионами (например, H_2S или Na_2S) или серосодержащими соединениями, которые содержат активный халькоген [8, 9]. Кроме того, для приготовления устойчивых образцов (золей) нанокристаллы обычно стабилизируют в коллоидном растворе поверхностно-активными веществами или же в полимерных матрицах [10—14]. Предложены методы получения наночастиц ковеллина и других сульфидов в органических растворителях с последующим переносом частиц в водные растворы [5, 6, 13], что усложняет синтез и затрудняет применение материалов.

Простым и эффективным способом получения нанокристаллов сульфида меди является термическое разложение соединений меди в растворе или твердом состоянии [15—17]. В ряде работ использован гидротермальный метод синтеза сульфидов меди из тиосульфатных комплексов при температуре выше $120\text{ }^\circ\text{C}$ [18—21]. Однако при этом, как правило, образуются крупные и быстро осаждающиеся субмикронные и микронные агрегаты; кроме того, необходимо специальное оборудование (автоклав). Мы предложили простой метод получения устойчивых гидрозолей наночастиц сульфидов меди при температуре ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении и в данной работе изучили влияние молярного отношения реагентов (сульфата меди и тиосульфата натрия) на состав и свойства образующихся наночастиц ковеллина как основного продукта. Показано, в частности, что при избытке в растворе тиосульфат-ионов образуются наночастицы ковеллина практически без примесей других сульфидов, дающие высокую интенсивность плазмонного поглощения в ближней ИК области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц сульфида меди осуществляли по следующей методике: к 10 мл водного раствора сульфата меди ($0,005\text{ моль/л}$) приливали равные объемы растворов тиосульфата натрия ($0,001\text{—}0,05\text{ моль/л}$) и стабилизатора поливинилпирролидона (ПВП) ($5 \cdot 10^{-5}\text{ моль/л}$), нагревали на водяной бане при $95\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 90 мин, при этом окраска растворов изменялась от бесцветного или зеленоватого до золотисто-коричневого. Осадки частиц сульфидов меди, в том числе для исследования методом РФА, получали при тех же соотношениях реагентов, увеличивая их концентрации в 10 раз (например, $0,05\text{ моль/л}$ сульфата меди и т.д.), а раствор стабилизатора заменяя дистиллированной водой. Образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

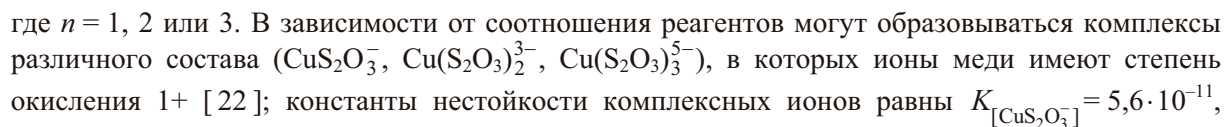
Полученные гидрозолы изучали спектрофотометрически в области длин волн от 200 до 1800 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Измерения проводили по двухлучевой методике: в одном луче кювета с коллоидным раствором наночастиц, во втором — кювета с дистиллированной водой, разностный спектр записывается сразу.

Рентгенофазовый анализ образцов, диспергированных на поверхности монокристалла кремния, проводили с использованием CuK_α -излучения на дифрактометре ДРОН-3. Для регистрации рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) капли полученных золей высушивали на пирографитовой подложке в шлюзовой камере спектрометра SPECS, укомплектованного энергоанализатором RHOIBOS MCD-9. Спектры записывали при возбуждении монохроматизированным излучением AlK_α рентгеновской трубки при энергии пропускания 10 эВ; неоднородность электростатической подзарядки устраняли с помощью облучения медленными электронами. Давление в аналитической камере было ниже 10^{-9} мБар . Разложение спектров выполняли с помощью программы CasaXPS после вычитания нелинейного фона по Ширли. При разложении спектров $\text{S}2p$ принимали спин-орбитальное расщепление равным 1,19 эВ, одинаковую ширину обеих компонент и отношение интенсивностей равное 2.

Гидродинамические размеры коллоидных частиц определяли методом динамического рассеяния света (DLS) с использованием прибора ZetasizerNano ZS (Malvern Instruments, Велико-

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе JEOL JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ, для чего каплю отмытого золя наносили на аморфной углеродной пленке на медной сетке и высушивали на воздухе.

В водных растворах, содержащих соль меди(II) и тиосульфат-ионы, протекает реакция, описываемая схемой:



На оптических спектрах коллоидных растворов сульфидов меди(I) при различных концентрациях тиосульфата натрия после нагревания (рис. 2) наблюдается падение поглощения в ин-

Параметр	№ образца					
	1	2	3	4	5	6
Молярное отношение $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в исходном растворе	5,0	2,5	1,0	0,5	0,2	0,1
Атомные отношения Cu/S общие и в фазе сульфида (в скобках) по данным РФЭС	0,56 (0,71)	0,75 (1,0)	0,65 (0,93)	0,60 (0,81)	0,33 (0,65)	0,05 (0,6)
Параметр Вагнера	1850,1	1849,9	1849,9	1850,0	1850,3	1850,4
Фазовый состав осадка, по данным РФА	Ковеллин	Ковеллин	Ковеллин, аналит, (примесь)	Ковеллин, аналит, дигенит	Ковеллин, халькозин, (примесь)	Ковеллин
Фазовый состав осадка по данным локальной электронографии	Ковеллин	Ковеллин	Ковеллин, халькозин, (примесь)	Дигенит, халькозин	Ковеллин, халькозин, (примесь)	Ковеллин
Гидродинамический диаметр частиц по DLS, нм	4,6±1,7	5,7±1,3	11,4±4,3	13,0±4,3	34,3±13,3	4,3±2,3
Размер частиц по ПЭМ, нм	1—5	1—5	5—10	1—5 40—45	40—45	1—5
Ширина запрещенной зоны, эВ а — прямая проводимость, б — непрямая	2,6 ^а 1,7 ^б	2,7 ^а 1,7 ^б	2,6 ^а 1,7 ^б	2,6 ^а 1,7 ^б	2,5 ^а 1,7 ^б	2,6 ^а 1,6 ^б

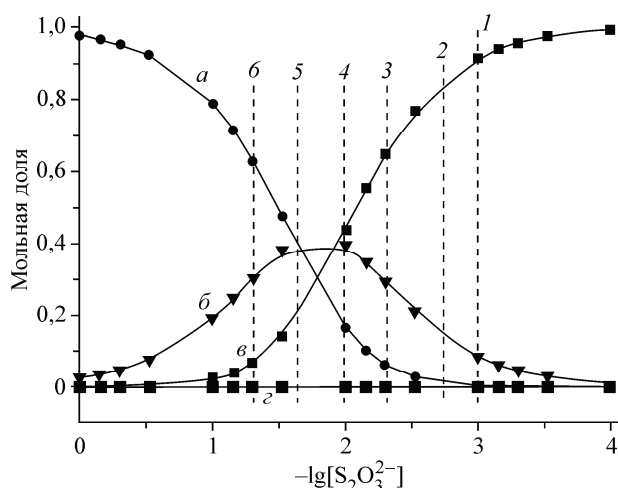


Рис. 1. Распределение форм комплексов (молярные доли) в образцах 1—6 в зависимости от молярной концентрации лиганда $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ (а), $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ (б), $[\text{CuS}_2\text{O}_3]^-$ (в), Cu^{2+} (г)

тервале длин волн 300—600 нм и широкая полоса экстинкции в ближней инфракрасной области 900—1500 нм, которая обусловлена плазмонным максимумом [9, 24—31]. Интенсивность максимума при 1200 нм увеличивается с ростом концентрации тиосульфат-ионов, особенно значительно при переходе к образцу 5, что, вероятно, связано с большим вкладом плоских частиц. Образец 6 по интенсивности располагается между образ-

цами 1 и 2, что объясняется, видимо, малым размером частиц (см. ниже).

Ширина запрещенной зоны E_g в синтезированных наночастицах была определена по спектрам поглощения в области 300—1600 нм как для прямых (зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$), так и для непрямых (зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$) межзонных переходов (рис. 3) (процедура подробно описана, например, в [30]). В литературе нет однозначного мнения по поводу того, являются ли сульфиды меди прямозонными или непрямозонными полупроводниками [24—30]. Так, в [24, 25] указывают, что фаза Cu_2S характеризуется непрямым переходом и рассчитывают для нее ширину запрещенной зоны (1,2 эВ), сульфиды состава $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ($E_g = 1,5$ эВ) и CuS ($E_g = 2,0$ эВ), по мнению авторов, являются прямозонными проводниками. Такого же мнения относительно ковеллина придерживаются и авторы работ [23] и [26]: в первом случае найденное значение E_g для наночастиц CuS размером около 3 нм равно 2,2 эВ, во втором для пленок CuS получена величина 2,37 эВ. В то же время в работе [27] CuS рассматривается как

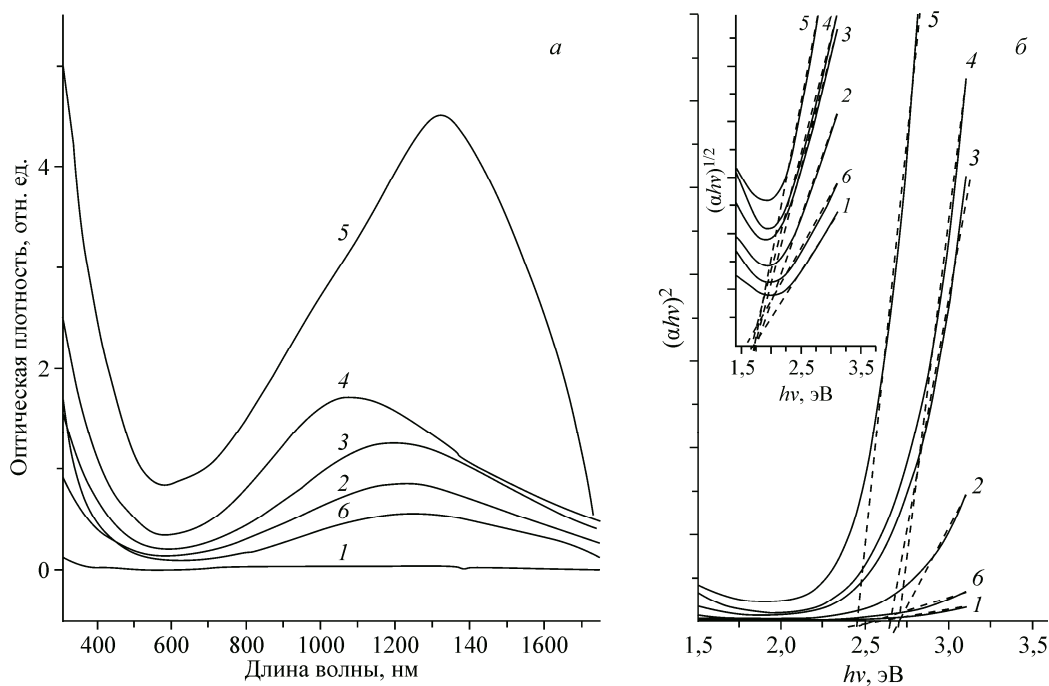


Рис. 2. Оптические спектры (а), графики зависимостей $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ и $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (на вставке) для образцов 1—6 (б)

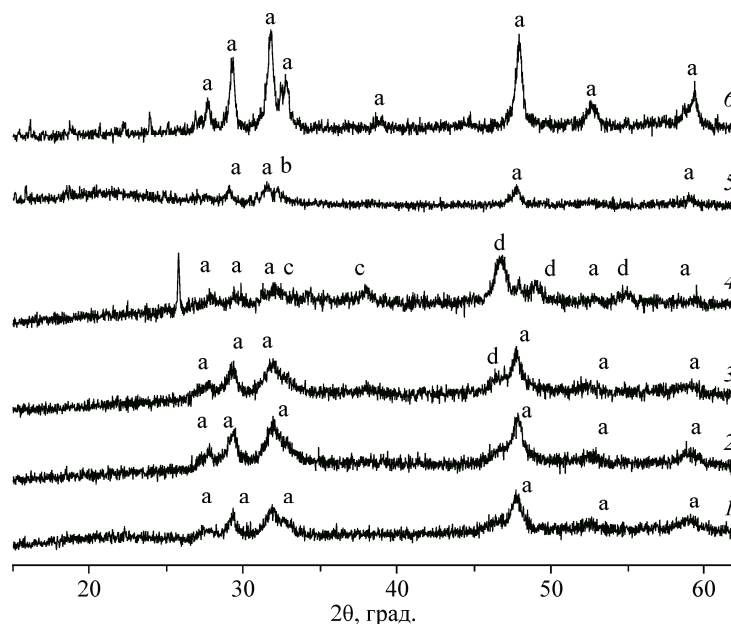


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 1—6
(a — ковеллин, b — халькозин, c — дигенит, d — анализ)

непрямозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны образцов которого менялась от 1,98 до 1,74 эВ в зависимости от условий получения, что авторы связывали с агрегацией и увеличением размера частиц. В работе [29] линейность соблюдалась для прямого перехода и отсутствовала на графике для непрямого перехода. В настоящей работе длины соответствующих линейных участков и определенные величины E_g для всех образцов отличаются незначительно и равны 2,5—2,7 для прямого и 1,6—1,7 эВ для непрямого перехода (см. рис. 2 и таблицу) и лучше согласуются с непрямыми переходами.

Методом динамического рассеяния света был определен гидродинамический диаметр частиц в гидрозолях (см. таблицу). Размер частиц от образца 1 к 5 увеличивается от 5 до 35 нм, а в образце 6 уменьшается ниже 5 нм. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) в целом соответствуют данным DLS. При избытке ионов меди образуется смесь наночастиц разной формы (сферические, тригональные призмы, нанодиски, стержни). С увеличением концентрации тиосульфата натрия частицы приобретают преимущественно сферическую форму. Дальнейшее увеличение молярного отношения вновь приводит к образованию анизотропных, преимущественно плоских наночастиц и увеличению их размеров (образец 5). Образец 6 содержит сферические частицы размером от 1 до 5 нм. Некоторое расхождение с измерениями динамического рассеяния света обусловлено тем, что в DLS определяется гидродинамический размер частицы, который зависит от морфологии, а также агрегации частиц в золе.

Рентгенофазовый анализ осажденных частиц (см. рис. 3) показал, что образцы 1, 2 и 6 (содержит также рефлексы избыточного тиосульфата натрия) представляют гексагональный CuS (ковеллин), в образцах 3 и 5 кроме ковеллина присутствует небольшое количество примесей анализа и халькозина, а в осадке 4 преобладает фаза анализа Cu_7S_4 с примесями дигенита и ковеллина. При этом не наблюдается простой зависимости между молярным отношением реагентов или составом комплексных форм тиосульфата меди и фазовым составом полученного продукта. Образцы были также охарактеризованы методом локальной электронографии; результаты, в целом, согласуются с данными РФА (см. таблицу), а небольшие различия могут быть связаны с подготовкой образцов и трансформацией сульфидов под действием электронного или рентгеновского пучка.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры полученных наночастиц представлены на рис. 5. В спектрах меди образцов 1—4 наблюдается максимум $\text{Cu}2p_{3/2}$ около 932,0 эВ, для образцов 5

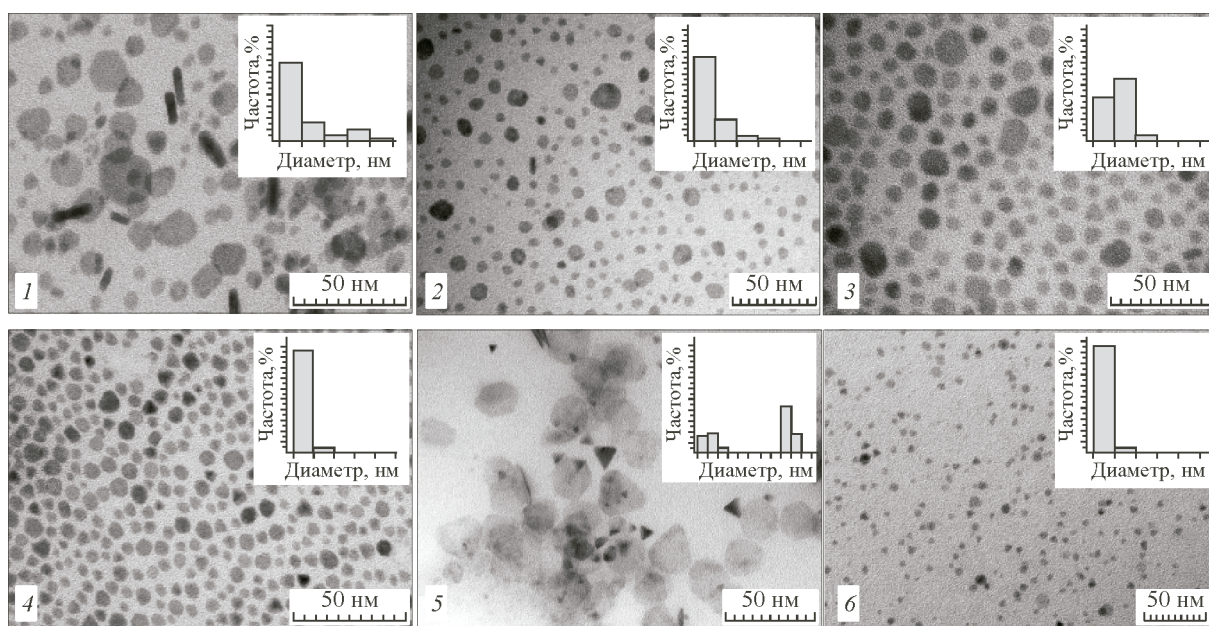


Рис. 4. Микрофотографии (ПЭМ) золь образцов 1—6 и диаграммы распределения частиц по размерам

и 6 максимум сдвинут к более высоким энергиям около 932,8 эВ, спутники "встряски" в области 944—948 эВ отсутствуют, что указывает на медь в степени окисления 1+ [31—33]. Положение Оже-линии CuL_3MM , как и модифицированный параметр Вагнера (сумма энергий связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ и кинетической энергии $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$) примерно одинаковы для образцов 1—4 (1850,0±0,1 эВ) и заметно отличается для образцов 5 и 6 (1850,4 эВ), по-видимому, из-за вклада комплексов меди, осаждающихся из раствора при большом избытке тиосульфата. Основная линия спектра $\text{S}2p$ может быть разложена на дублеты моносульфида S^{2-} с максимумом $\text{S}2p_{3/2}$ при 161 эВ, дисульфида S_2^{2-} с энергией связи около 162 эВ и линию с максимумом около 163 эВ, которую следует отнести к полисульфидной форме — продукту окисления поверхности сульфидов меди и/или сере в составе тиосульфата [31, 32]. Кроме того, имеется полоса около 166—169 эВ кислородсодержащих анионов, преимущественно сульфата и избыточного тиосульфата натрия, осажденных при высушивании раствора. Для образцов 5 и 6 вклад избыточного тиосульфата в спектры становится наибольшим, а одна из двух линий тиосульфата (около

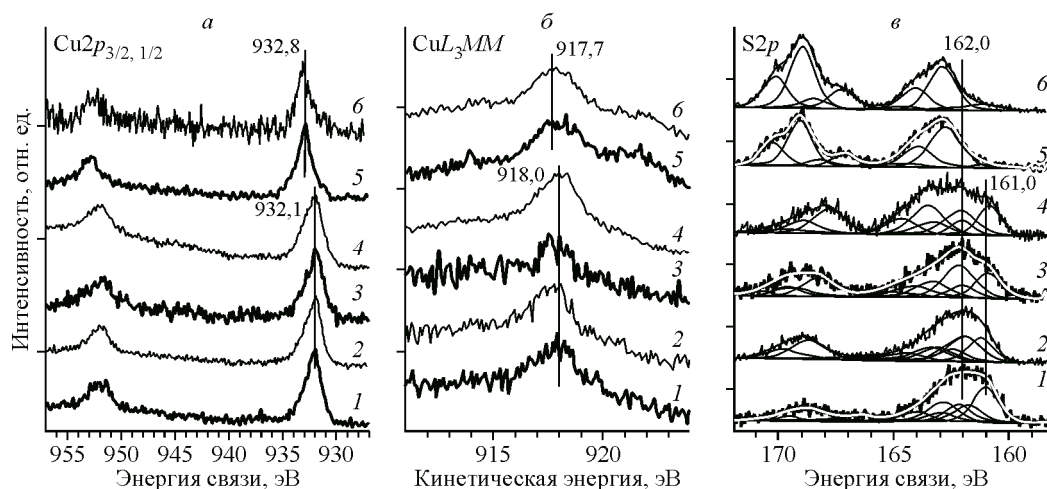


Рис. 5. Рентгенофотоэлектронные спектры образцов 1—6 (см. таблицу): $\text{Cu}2p$ (а), CuLMM (б), $\text{S}2p$ (в)

163 эВ) — значительно более интенсивной, чем сигналы ди- и моносulfидных анионов сульфиды меди. В образце 2 тиосульфат-ионы добавлены в эквимольном соотношении, количество непрореагировавшего тиосульфата незначительно. Для образцов 1—4 интенсивности линий моносulfидных групп чуть выше или примерно равны интенсивности дисulfидных, что типично для ковеллина CuS и согласуется также с отношением интенсивностей соответствующих линий серы и меди (см. таблицу).

Таким образом, простой метод, включающий смешение и последующее нагревание водных растворов сульфата меди и тиосульфата натрия в присутствии ПВП, позволяет получить агрегативно устойчивые наночастицы преимущественно ковеллина CuS. Варьируя относительное количество тиосульфата, можно управлять размером и формой частиц и, тем самым, интенсивностью и положением плазмонного максимума в ближней ИК области. Размер частиц и величина плазмонного резонанса растут с увеличением концентрации тиосульфата, достигая максимума при исходном молярном отношении меди к тиосульфату, равном 1:5, когда образуются плоские наночастицы, в основном нанодиски, с латеральным диаметром около 30 нм. Однако нужно учитывать, что при больших избытках тиосульфата растворы содержат, наряду с коллоидными наночастицами, некоторое количество непрореагировавшего тиосульфатного комплекса меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен простой метод синтеза наночастиц сульфидов меди в системе сульфат меди—тиосульфат натрия нагреванием водных растворов при атмосферном давлении и относительно низкой температуре (95 °C). Показано, что при различных исходных молярных отношениях $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ образуются наночастицы ковеллина, в большинстве случаев с небольшими примесями халькозина, дигенита и аналита. С уменьшением молярного отношения $\text{Cu}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ от 5 до 0,2 размер частиц в полученных гидрозолях увеличивается с 5 до 30—40 нм, растёт интенсивность плазмонного максимума в ближней ИК области. При этом ширина запрещённой зоны сульфиды меди практически не изменяется. Наночастицы CuS, синтезированные при десятикратном избытке тиосульфата, вновь отличаются малым размером (около 4 нм) и низкой интенсивностью плазмонного максимума.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00280).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shipway A.N., Katz E., Willner I. // *Chem. Phys. Chem.* — 2000. — **1**. — P. 18 — 52.
2. Patricks R.A.D., Mosselmans J.F.W., Charnock J.M. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1997. — **61**. — P. 2023 — 2036.
3. Wang M., Xie F., Li W. et al. // *J. Mater. Chem. A.* — 2013. — **1**. — P. 8616 — 8621.
4. Ku G., Zhou M., Song S., Huang Q., Hazle J., Li C. // *ACS Nano.* — 2012. — **6**, N 8. — P. 7489 — 7496.
5. Xie Y., Carbone L., Nobile C. et al. // *ACS Nano.* — 2013. — **7**. — P. 7352 — 7369.
6. Xie Y., Riedinger A., Prato M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — **135**, N 46. — P. 17630 — 17637.
7. Jaque D., Maestro L.M., Del Rosal B. et al. // *Nanoscale.* — 2014. — **6**. — P. 9494 — 9530.
8. Wang M., Xie F., Li W., Chena M., Zhao Y. // *J. Mater. Chem. A.* — 2013. — **1**. — P. 8616 — 8621.
9. Li J., Jiu T., Tao G.-H. et al. // *J. Colloid Interf. Sci.* — 2014. — **419**. — P. 142 — 147.
10. Мурадов М.Б., Эйвазова Г.М., Елчиев Я.М. // *Прикладная физика.* — 2010. — № 5. — С. 94 — 97.
11. Reijnen L., Meester B., Lange F.D. et al. // *Chem. Mater.* — 2005. — **17**. — P. 2724 — 2728.
12. Mao G., Dong W., Kurth Dirk G., Mohwald H. // *Nano Lett.* — 2004. — **4**. — P. 249 — 252.
13. Shen G., Chen D., Tang K. et al. // *J. Solid State Chem.* — 2003. — **173**. — P. 232 — 235.
14. Cheng F.M., Qi Z.Y., Xiao F.Q. et al. // *Colloids Surf. A.* — 2010. — **371**. — P. 14 — 21.
15. Botelho J.R., Souza A.G., Gondim A.D. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2004. — **79**. — P. 309 — 312.
16. D'Ars de Figueiredo J.C. Jr., De Bellis V.M., Yoshida M.I. et al. // *J. Therm. Anal. Cal.* — 2005. — **79**. — P. 313 — 317.
17. Chen S.P., Mung X.X., Shuai O. et al. // *J. Therm. Anal. Cal.* — 2006. — **86**. — P. 767 — 774.

18. Ni Y., Liu H., Wang F. et al. // Appl. Phys. A. – 2004. – **79**. – P. 2007 – 2011.
19. Nafees M., Ali S., Rasheed K., Idrees S. // Appl. Nanosci. – 2012. – **2**. – P. 157 – 162.
20. Nafees M., Ali S., Idrees S., Rashid K., Shafique M.A. // Appl. Nanosci. – 2013. – **3**. – P. 119 – 124.
21. Simonescu C.M., Teodorescu V.S., Carp O. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2007. – **88**. – P. 71 – 76.
22. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. – М.: Наука, 1990.
23. Справочник химика / Ред. Б.П. Никольский. – М.—Л.: Химия, 1964.
24. Itoh K., Kuzuya T., Sumiyama K. // Mat. Trans. – 2006. – **47**, N 8. – P. 1953 – 1956.
25. Klimov V., Haring Bolivar P., Kurz H. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1995. – **67**, N 5. – P. 653 – 655.
26. Dhasade S.S., Patil J.S., Thombare J.V., Fulari V.J. // J. Shivaji University (Sci. and Tech.). – 2014—2015. – **41**, N 2. – P. 1 – 3.
27. Khiew P.S., Radiman S., Huang N.M., Ahamd Md.S. // J. Cryst. Growth. – 2004. – **268**. – P. 227 – 237.
28. Bajpai P.K., Yadav S., Tiwari A., Virk H.S. // Solid State Phenom. – 2015. – **222**. – P. 187 – 233.
29. Quintana-Ramirez P.V., Arenas-Arrocena Ma.C., Santos-Cruz J. et al. // Beilstein J. Nanotech. – 2014. – **5**. – P. 1542 – 1552.
30. Василевский А.М., Коноплев Г.А., Панов М.Ф. Оптико-физические методы исследований: Методические указания к лабораторным работам. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2011.
31. Sandstrom A., Shchkarev A., Paul J. // Miner. Eng. – 2005. – **18**. – P. 505 – 515.
32. Mikhlin Y., Vorobyev S., Saikova S., Tomashevich Y., Fetisova O., Kozlova S., Zharkov S. // New J. Chem. – 2016. – **40**, N 4. – P. 3059 – 3065.
33. Saikova S., Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S., Mikhlin Y. // App. Surface Sci. – 2012. – **258**, N 20. – P. 8214 – 8221.