

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА

Д.Р. Итыгина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dri4@tpu.ru

**Введение.** В последнее время значительные усилия были направлены на получения композитов металл-полупроводник.  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  описывается структурой с востребованными свойствами в резистивных переключателях [1], фотодегradации загрязняющих веществ [2] и др. Кроме этого данная структура обладает уникальными физико-химическими свойствами, что позволяет ее использовать в биомедицине. Для получения  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  используют лазерную абляцию мишени  $\text{Ag}$  [4], метод гидрохимического осаждения [5] и др. Известные методы получения гетеронаноструктур  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  многостадийны, включают в себя жесткие условия реакции и использование высокотоксичных прекурсоров серы.

В данной работе показано получение  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  в ходе фотохимического разложения водного раствора тиосульфата серебра –  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

**Экспериментальная часть.**  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  был получен согласно [6]. Выход продукта составил 89,6%.

Были приготовлены рабочие растворы  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  концентрацией 0,01 моль/л. Облучение проводили порционно, объем одной порции – 20 мл. Для облучения использовали следующие лампы: эксимерные лампы  $\text{KrBr}$  ( $\lambda_{\text{max}}=207$  нм) и  $\text{KrCl}$  ( $\lambda_{\text{max}}=222$  нм), ртутные лампы низкого (лампа ДКБУ-9,  $\lambda_{\text{max}}=254$  нм) и высокого (лампа ДРТ-125,  $\lambda_{\text{max}}=240-410$  нм) давлений. Для осаждения наночастиц облученные растворы центрифугировали со скоростью 262000 об/мин. Затем однократно промывали водой и дважды спиртом, после высушивали в эксикаторе.

**Результаты.** Облучение раствора  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  лампой ДРТ-125 проводили 1 час, выход продукта – 4,85%. Облучение раствора лампой ДКБУ-9 протекало 30 минут, выход продукта – 6,3%. Облучение растворов лампами  $\text{KrBr}$  и  $\text{KrCl}$  также протекало 30 минут, выход продуктов – 10% и 8,69%, соответственно.

Исходя из опытных данных, можно сделать вывод, что использование кварцевой лампы ДРТ-125 является нерациональным и для опы-

тов оптимально использовать  $\text{KrCl}$ -эксилампу.

В ходе работы при фотолизе водных растворов  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  были получены наночастицы, размеры которых определены методом лазерной дифракции. При облучении в течение 8 минут были получены наночастицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  со средним диаметром  $d_{\text{cp}} \approx 80$  нм.

Полученные образцы изучались методом электронной спектроскопии. Электронные микрофотографии показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 3 мин.) в растворе происходит формирование частиц, имеющих сферическую форму и размеры от 20 до 100 нм. Элементный анализ, проведенный на поверхности полученных наночастиц, показал, что в растворе образуются как частицы  $\text{Ag}_2\text{S}$ , так и гетероструктурные частицы  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ .

Полученного рентгенофлуоресцентный спектр показал в первом случае содержание серебра и серы составляет 97,82% и 2,18%, соответственно; во втором – 54,97% и 45,03%. Теоретическое содержание серы и серебра в данной структуре составляет 8,99% и 91,01%, соответственно. Данные значения подтверждают вывод о получении бинарного соединения состава  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ .

**Заключение.** В данной работе показано, что облучение водных растворов  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  приводит к образованию твердофазных продуктов состава  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ .

Размеры и морфология полученного соединения были изучены методами электронной спектроскопии и лазерной дифракции. Электронные микрофотографии и диаграммы распределения наночастиц показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 3 мин.) в растворе происходит формирование частиц  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ , имеющих сферическую форму и размеры от 20 до 100 нм.

Таким образом, предложен способ получения соединения  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  с использованием УФ-облучения водных растворов  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ , отличающийся тем, что позволяет легко регулировать скорость реакции образования наночастиц и осуществлять контроль за их размером.

## Список литературы

1. Bourret G. R., Lennox R. B. // *Nanoscale*, 2011.– №3.– P.1838–1844.
2. Yang W., Zhang L., Hu Y., Zhong Y., Wu H. B., Lou X. W. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012.– №51.– P.11501–11504.
3. Zhang H., Chen M., Wang D. M., Xu L., Liu X. D. // *Opt. Mater. Express*, 2016.– №6.– P.2573–2583.
4. Садовников С. И., Ремпель А. А., Гусев А. И. // *Письма в ЖЭТФ*, 2017.– Т.106.– №9.– С.569–574.
5. Сильниченко В.Г. // *Ученые записки*, 1959.– №84.– С.124–127.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ж.А. Кенешова, И.В. Амеличкин, В.О. Марченко  
Научный руководитель – к.б.н. А.С. Сачкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, keneshovajanara@gmail.com

Высокоэнтропийные оксидные системы (ВЭОС) – это системы, содержащие более трех элементов в равной атомной доле, имеющие простые кристаллические структуры с равномерным распределением ионов в кристалле, для которых характерны повышенные значения энтропии смешения [1]. Высокая энтропия смешения обеспечивает повышенную термическую стабильность фазового состава и структурного состояния, следовательно, свойств системы – механических, физических и химических [2].

Особенностью высокоэнтропийных оксидных систем является то, что ни один из составных бинарных оксидов не обладает твердой растворимостью друг в друге [3]. Таким образом, они способны образовывать однофазный твердый продукт. Следовательно, основной идеей ВЭО является стабилизация одной фазы в системе, которая состоит из пяти или более катионов в эквиатомном количестве.

Идея ВЭОС может быть распространена как на оксиды с переходными металлами, так и на оксиды РЗМ.

В течение нескольких десятилетий оксиды редкоземельных металлов были известны своими интересными оптическими, электронными и химическими свойствами. ВЭОС-РЗЭ могут существенно влиять на каждую из этих областей, благодаря кумулятивному эффекту нескольких катионов РЗЭ.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств высокоэнтропийной оксидной системы РЗЭ, ряда (Sm, Ce, Gd, Sc, X)O, где X – La, Y, Er, Ho, Yb, Nd. Дальнейшее описание результатов анализов приведем на примере (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O.

ВЭОС редкоземельных элементов получали золь-гель методом. Нитраты РЗЭ, взятые в эквимолярном соотношении (1, осаждали в виде гидроксидов с использованием NaOH. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до pH=7, затем отфильтровали, сушили и отжигали в течение 1 часа при температуре 800 °С, на выходе получили готовый продукт (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O, который измельчили до 0,01 мм. Все используемые реагенты были марки (чда).

Порошки ВЭОС редкоземельных элементов были отправлены на РФА в Томский Региональный центр коллективного пользования. Рентгенофазовый анализ показал, что система (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O имеет кубическую сингонию идентичную кристаллической решетке Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

С помощью спектрометра ИКС-31 были сняты спектры диффузного отражения порошков в диапазоне от 400 нм до 1600 нм. Максимальное значение отражения для системы (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O составило 84% при длине волны равной 700 нм, минимальное значение – 42,6% при λ=1450 нм.

Таким образом, в работе показано, что система (Sm, Ce, Gd, Sc, Yb)O является высокоэнтропийным оксидом, который имеет кубическую структуру и является диэлектриком.

В дальнейшем исследовательская работа будет направлена на усовершенствование методики получения высокоэнтропийных оксидных систем редкоземельных элементов, и установление закономерностей влияния различных факторов (размер атомов, электроотрицательность, энтальпия смешения, электронная концентрация и т.д.) на свойства получаемых ВЭОС.