

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ТИОСУЛЬФАТА СЕРЕБРА**

Д.Р. Итыгина

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dri4@tpu.ru

RESEARCH OF PHOTOLUTIC PRODUCT OF AQUEOUS SOLUTION OF SILVER THIOSUPHATE

D.R. Itygina

Scientific Supervisor: Docent, Ph.D. N.B. Egorov

National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dri4@tpu.ru

***Abstract.** In this paper shown for the first time, that UV-radiation of aqueous solution of $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ formed structure Ag/Ag₂S, which is characterized by X-ray phase analysis, laser diffraction and electron microscopy.*

Введение. В последнее время значительные усилия были направлены на получения композитов металл-полупроводник. Гетеронаноструктура Ag/Ag₂S описывается структурой с востребованными свойствами в резистивных переключателях [1], фотодеградации загрязняющих веществ [2] и даже расщеплении воды [3]. Кроме этого данная гибридная структура обладает высокой химической и термической стабильностью, уникальными физико-химическими свойствами, что позволяет ее использовать в биомедицине в качестве антибактериальных агентов, биосенсорных зондов и фотокатализаторов, благодаря своим превосходным флуоресцентным свойствам [4]. Для получения Ag/Ag₂S используют лазерную абляцию мишени Ag в водном растворе с тиацетамидом [5], распыление серебра через пористые мембраны анодного оксида алюминия с последующей сульфидизацией [6], а также метод гидрохимического осаждения [7]. Известные методы получения гетеронаноструктур Ag/Ag₂S сложны, многостадийны и включают в себя длительные жесткие условия реакции и использование высокотоксичных прекурсоров серы.

В данной работе показано, что получить Ag/Ag₂S можно при фотохимическом разложении водного раствора тиосульфата серебра - $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

Экспериментальная часть. $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ был получен согласно [8]. Выход продукта составил 89,6%.

Были приготовлены рабочие растворы $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ концентрацией 0,01 моль/л. Облучение проводили порционно, объем одной порции составлял 20 мл. Для облучения использовали следующие лампы: эксимерные лампы KгBr ($\lambda_{max} = 207$ нм) и KгCl ($\lambda_{max} = 222$ нм), ртутные лампы низкого (лампа ДКБУ-9, $\lambda_{max} = 254$ нм) и высокого (лампа ДРТ-125, $\lambda_{max} = 240-410$ 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 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ кварцевой лампой ДРТ-125 проводили 1 час, выход продукта составил 4,85%. Облучение раствора ртутной лампой низкого давления (лампа ДКБУ-9) протекало 30 минут, выход продукта составил 6,3%. Облучение растворов эксимерными лампами KrBr и KrCl также протекало 30 минут, выход продуктов составил 10% и 8,69%, соответственно. На рисунке 1 представлены зависимости изменения оптической плотности от времени облучения водного раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (при $\lambda_{\text{max}} = 300$ нм).

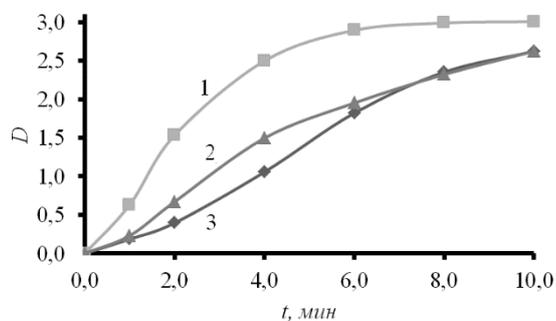


Рис. 1. Зависимость изменений оптической плотности от времени облучения водного раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (при $\lambda_{\text{max}} = 300$ нм): 1 - для эксимерной лампы KrCl ($\lambda_{\text{max}} = 222$ нм); 2 - для ртутной лампы низкого давления (лампа ДКБУ-9, $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм); 3 - для эксимерной лампы KrBr ($\lambda_{\text{max}} = 207$ нм)

Исходя из опытных данных и полученного графика, можно сделать вывод, что использование кварцевой лампы ДРТ-125 является нерациональным и для опытов оптимально использовать 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 были определены методом лазерной дифракции. При облучении в течение 8 минут были получены наночастицы Ag_2S со средним диаметром $d_{\text{cp}} \approx 80$ нм.

Полученные образцы изучались при помощи метода 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 Ag_2S , так и гетероструктурные частицы Ag/ Ag_2S . Результаты электронной спектроскопии приведены на рисунке 2.

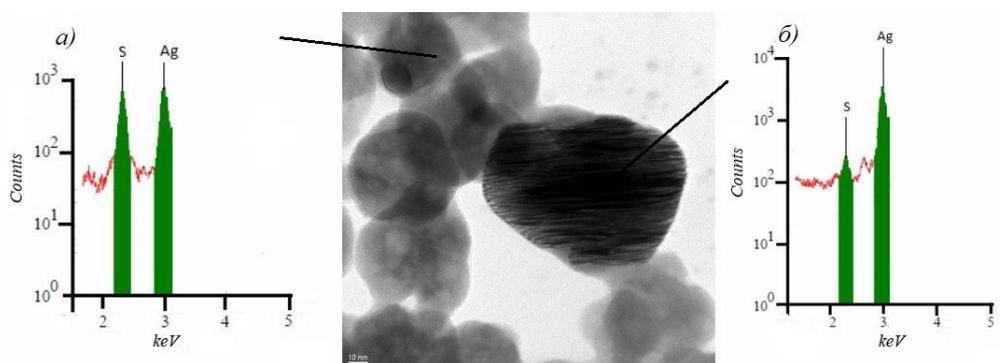


Рис. 2. Электронные микрофотографии наночастиц, образующихся при УФ-облучении $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ в течение 3 минут и их элементный анализ

Из рентгенофлуоресцентного спектра (рис. 2, а) видно, что содержание серебра и серы составляет 54,97% и 45,03%, соответственно; на рис. 2, б – 97,82% и 2,18%. Теоретическое содержание серы и серебра в данной структуре составляет 8,99% и 91,01%, соответственно. Данные значения подтверждают вывод о получении бинарного соединения состава Ag/Ag₂S.

Заключение. Гибридная структура Ag/Ag₂S обладает уникальными свойствами, что позволяет ее использовать во многих отраслях деятельности человека. Для ее получения используют множество методов, но все они сложны, многостадийны и включают в себя длительные жесткие условия реакции и использование высокотоксичных прекурсоров серы. Нами разрабатывается новый, одностадийный и безопасный способ получения данной наноструктуры.

В данной работе показано, что облучение водных растворов Na₃[Ag(S₂O₃)₂] приводит к образованию твердофазных продуктов состава Ag/Ag₂S.

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 Ag₂S/Ag, имеющих сферическую форму и размеры от 20 до 100 нм.

Таким образом, предложен способ получения соединения Ag/Ag₂S с использованием УФ-облучения водных растворов Na₃[Ag(S₂O₃)₂], отличающийся от известных способов, тем, что позволяет легко регулировать скорость реакции образования наночастиц и осуществлять контроль за их размером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourret G.R., Lennox R.B. Electrochemical synthesis of Ag(0)/Ag₂S heterojunctions templated on pre-formed Ag₂S nanowires // *Nanoscale*. – 2011. – № 3. – P. 1838-1844.
2. Yang W., Zhang L., Hu Y., Zhong Y., Wu H.B., Lou X.W. Microwave-assisted synthesis of porous Ag₂S–Ag hybrid nanotubes with high visible-light photocatalytic activity // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – № 51. – P. 11501-11504.
3. Li Y., Ye X., Ma Y., Qi L.M. Interfacial nanosphere lithography toward Ag₂S–Ag heterostructured nanobowl arrays with effective resistance switching and enhanced photoresponses // *Small*. – 2015. – № 11. – P. 1183-1188
4. Cova C.M., Zuliani A., Puente Santiago A.R., Caballero A., Munoz-Batista M.J., Luque R. Microwave-assisted preparation of Ag/Ag₂S carbon hybrid structures from pig bristles as efficient HER catalysts // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – № 6. – P. 21516-21523.
5. Zhang H., Chen M., Wang D.M., Xu L., Liu X.D. Laser induced fabrication of mono-dispersed Ag₂S@Ag nano-particles and their superior adsorption performance for dye removal // *Opt. Mater. Express*. – 2016. – № 6. – P. 2573-2583.
6. Wang D., Liu L., Kim Y., Huang Z., Pantel D., Hesse D., Alexe M. Fabrication and characterization of extended arrays of Ag₂S/Ag nanodot resistive switches // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – № 98. – P. 98–100.
7. Садовников С.И. Гетеронаноструктура Ag₂S/Ag // *Письма в ЖЭТФ*. – 2017. – Т. 106., № 9. – С. 569-574.
8. Сильниченко В.Г. Комплексные соединения меди, серебра, золота и таллия с тиосульфатом // *Ученые записки*. – 1959. – № 84. – С. 124-127.