

Спектроскопия комбинационного рассеяния света водных суспензий наночастиц сульфида цинка (ZnS)

Р.Р. Волков^{1,*} И.В. Пластинин^{1,2,†}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой электроники
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 30.05.2023; подписана в печать 22.09.2023)

В данной работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, динамического светорассеяния (ДСР) и спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой области проведено исследование водных растворов, в которых проводилась реакция синтеза наночастиц ZnS методом соосаждения. Было получено, что более 99 % синтезированных наночастиц имели размер 41 ± 3 нм, а водные суспензии наночастиц ZnS обладали полосой поглощения в области 315 нм. В результате исследования процессов в реакционной среде методом спектроскопии КР обнаружено, что полоса валентных колебаний ионов HS^- в области с максимумом 2572 см^{-1} является идентификационным признаком синтеза наночастиц: по ее интенсивности возможно определить стадию и завершенность синтеза наночастиц ZnS. Полученные результаты позволяют разработать бесконтактный и экспрессный метод диагностики реакционной среды в процессе синтеза в них наночастиц.

PACS: 78.30.-j.

УДК: 535.375.55

Ключевые слова: синтез наночастиц, метод соосаждения, диагностика, спектроскопия комбинационного рассеяния, водные растворы.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез полупроводниковых наночастиц вызывает большой интерес исследователей в связи с их особыми физическими свойствами и широким применением в различных областях науки и промышленности [1–3]. Наночастицы оксидов и сульфидов металлов, в том числе, сульфид цинка ZnS, часто используются для окисления органических веществ при очистке сточных вод благодаря их фотокаталитическим свойствам [4]. Многочисленные функции и свойства указанных наночастиц обеспечивают большой потенциал их использования в качестве наноразмерных строительных блоков в биосенсорах [5]. Показано, что наночастицы ZnS могут использоваться для создания электрода суперконденсатора [6] и демонстрируют превосходную, но кратковременную антибактериальную эффективность в отношении грамположительных и грамотрицательных образцов из-за своей агрегированной природы [7].

Как известно, от размеров и формы наночастиц существенно зависят их свойства [8]. Однако, проведение характеристики синтезированных наночастиц, в частности, определение их размеров, как правило, осуществляется уже после завершения реакции синтеза и всевозможных трудоемких и времязатратных процедур очистки. Таким образом, разработка метода ди-

станциионного контроля за размерами синтезирующихся наночастиц в режиме реального времени является весьма актуальной задачей. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является дистанционным и очень информативным методом, который позволяет в режиме реального времени определять свойства компонентов раствора [9, 10]. Таким образом, целью данной работы была разработка бесконтактного и экспрессного метода диагностики реакционной среды в процессе синтеза наночастиц ZnS.

В данной работе с помощью спектроскопии КР, динамического светорассеяния и спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой области проведено исследование процессов в реакционной среде с синтезируемыми в них наночастицами ZnS.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1.1. Материалы

Для синтеза наночастиц ZnS были использованы следующие реактивы:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Россия, хч, 99.8 мас. %),
- $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ChemElements (Украина), чда, 97.7 мас. %).

Для приготовления водных растворов вышеупомянутых солей была использована сверхчистая деионизованная вода (сопротивление $18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ при 25°C),

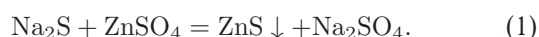
* ramilvolkov92920@gmail.com

† plastinin_ivan@mail.ru

полученная с помощью системы фильтрации и очистки воды «Millipore» (Simplicity UV).

1.2. Процедура синтеза наночастиц ZnS

Уравнение реакции синтеза наночастиц ZnS следующее:



Реакция синтеза осуществлялась при смешивании водного раствора ZnSO_4 с водным раствором Na_2S с равным молярным содержанием ионов Zn^{2+} и S^{2-} , соответственно (в соответствии с уравнением (1)). Для получения в результате синтеза стабильной суспензии наночастиц ZnS в данной работе были использованы сильно разбавленные растворы исходных солей (с концентрацией 1 мМ). В результате смешивания равных объемов растворов солей с концентрацией 1 мМ в течение нескольких минут была получена суспензия наночастиц ZnS с концентрацией 0.5 мМ. После этого была проведена характеристика и получен спектр КР водной суспензии наночастиц ZnS.

1.3. Методы

1.3.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

Для получения спектров спонтанного комбинационного рассеяния водных растворов и реакционной среды, в которой синтезировались наночастицы был использован лазерный КР-спектрометр. Возбуждение сигнала КР осуществлялось твердотельным лазером с диодной накачкой ($\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм, мощность 800 мВт). Была использована 90-градусная геометрия эксперимента. Система регистрации спектров состоит из монохроматора Acton 2500i (дифракционные решетки 900 и 1800 штр/мм) и CCD-камеры Jobin Yvon (модель Synchrocity). Для подавления упругого рассеяния на длине волны возбуждения (532 нм) был использован краевой длинноволновый фильтр RapidEdge RPE540LP (Omega Optical). Практическое разрешение в области валентной полосы воды составляло 1.5 см^{-1} .

1.3.2. Лазерная корреляционная спектроскопия (динамическое светорассеяние — ДСР)

Для определения размеров синтезированных наночастиц в водных суспензиях был использован измеритель дзета-потенциала и размера частиц Malvern ZetaSizer Nano ZS ($\lambda = 632.8$ нм). Угол рассеяния составлял 173° .

1.3.3. Спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой области

Для получения спектров поглощения в ультрафиолетовой области (250–380 нм) водными растворами и суспензиями был использован спектрофотометр Shimadzu U-1800.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Определение размеров синтезированных наночастиц ZnS методом ДСР

Методом ДСР были определены гидродинамические размеры синтезированных наночастиц: получены распределения интенсивности рассеяния и числа рассеивающих частиц от размеров частиц в водной суспензии ZnS с концентрацией 0.5 мМ (рис. 1).

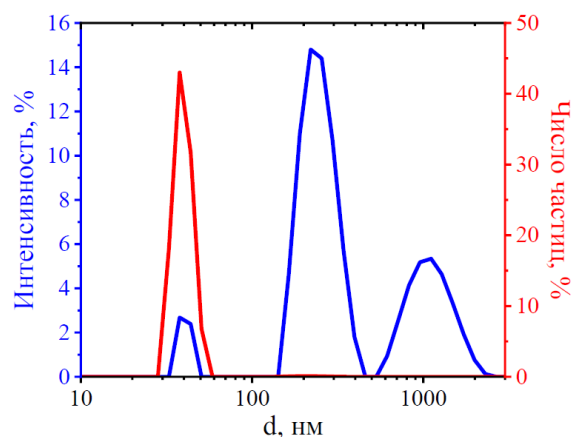


Рис. 1. Распределения интенсивности рассеяния и числа рассеивающих частиц от размеров частиц в водной суспензии ZnS с концентрацией 0.5 мМ

Как следует из данных ДСР (рис. 1), в результате синтеза в суспензии образовались полидисперсные наночастицы. При этом, несмотря на имеющуюся полидисперсность синтезированных частиц, наибольшее количество частиц (99.6% от общего числа частиц) обладали размером 41 ± 3 нм.

2.2. Спектроскопия поглощения в УФ области

Были получены спектры поглощения в ультрафиолетовой области (250–380 нм) водных растворов ZnSO_4 и Na_2S с концентрациями 1 мМ и полученной при их смешивании водной суспензии ZnS с концентрацией 0.5 мМ (рис. 2).

Как видно из рис. 2, водная суспензия ZnS имеет линию поглощения в области 315 нм, которая отсутствует у исходных растворов солей (т.е. у ионов Zn^{2+} ,

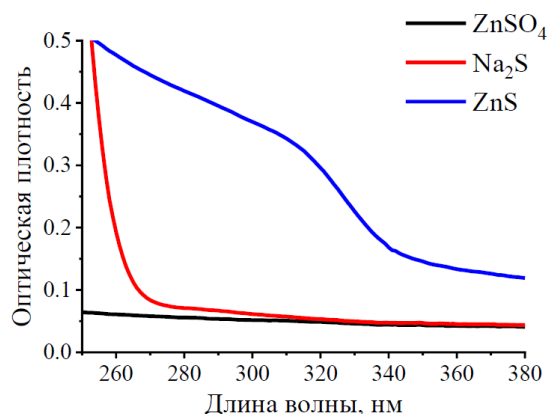


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов $ZnSO_4$ и Na_2S с концентрациями 1 мМ и водной суспензии ZnS с концентрацией 0.5 мМ

SO_4^{2-} , Na^+ , S^{2-} , на которые диссоциируют соли в воде, практически отсутствует поглощение в этой области). Так как в результате синтеза наночастиц ZnS в водном растворе остаются только ионы SO_4^{2-} и Na^+ , то появление полосы поглощения в области 315 нм свидетельствует об образовании наночастиц ZnS .

2.3. Исследование водных растворов и суспензий наночастиц ZnS с помощью спектроскопии КР

Были получены спектры КР воды, водных растворов $ZnSO_4$ и Na_2S с концентрациями 2 М и 1 мМ и водной суспензии синтезированных наночастиц ZnS в диапазоне волновых чисел 250–4000 cm^{-1} (рис. 3).

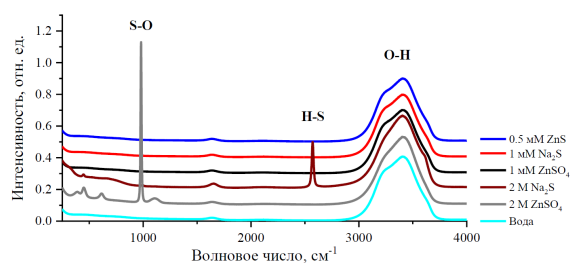


Рис. 3. Спектры КР воды, водных растворов $ZnSO_4$ и Na_2S с концентрациями 2 М и 1 мМ и водной суспензии синтезированных наночастиц ZnS с концентрацией 0.5 мМ. Для наглядности, каждый спектр смещен на 0.1 по интенсивности вверх, относительно нижнего

В спектре КР воды наиболее интенсивная и очень широкая валентная полоса ОН находится в области 3000–3700 cm^{-1} [10, 11] (рис. 3). Кроме того, в спектре КР воды наблюдаются ассоциативная полоса (1900–2400 cm^{-1}), деформационная полоса (1500–1800 cm^{-1}), широкая полоса межмолекулярных трансляционных и либрационных колебаний (300–1100 cm^{-1}) [10, 12]

(рис. 3). В спектрах КР водных растворов $ZnSO_4$, помимо полос воды, присутствует интенсивная полоса валентных колебаний S–O ионов SO_4^{2-} в области с максимумом 980 cm^{-1} .

Несмотря на то, что в водном растворе соль Na_2S диссоциирует на простые ионы Na^+ и S^{2-} , которые не имеют собственных колебательных полос в спектре КР, в результате гидролиза



образуются ионы HS^- [13], с соответствующей полосой валентных колебаний H–S в области с максимумом 2572 cm^{-1} (рис. 3).

Для анализа состояния компонентов реакционной среды в процессе синтеза наночастиц ZnS были получены разностные спектры: из спектров растворов солей и суспензии наночастиц ZnS вычитался спектр воды (рис. 4).

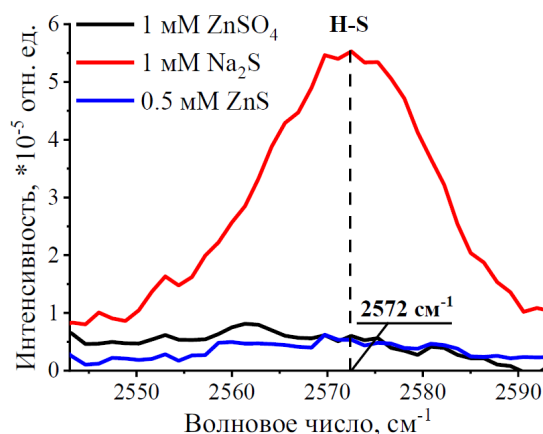


Рис. 4. Разностные спектры водных растворов $ZnSO_4$, Na_2S с концентрациями 1 мМ и водной суспензии наночастиц ZnS с концентрацией 0.5 мМ

Как видно из рис. 4, в разностном спектре раствора, содержащего 1 мМ Na_2S , присутствует полоса с максимумом $2572.5 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям H–S ионов HS^- , образующихся в водном растворе в результате гидролиза Na_2S (формула (2)). В растворе, где произошел синтез наночастиц ZnS , полоса валентных колебаний ионов HS^- отсутствует (рис. 4). Отсутствует эта полоса и в растворе, содержащем соль $ZnSO_4$ (рис. 4). Такое поведение полосы HS, вероятно, связано с уменьшением в реакционной среде свободных ионов S^{2-} в результате объединения этих ионов с ионами Zn^{2+} по мере образования и роста нанокристаллов ZnS . Таким образом, по интенсивности валентной полосы HS^- можно судить о промежуточной стадии и завершенности процесса синтеза наночастиц ZnS .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с помощью спектроскопии КР, спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой области и динамического светорассеяния проведено исследование водных растворов, в которых проводилась реакция синтеза наночастиц ZnS. Полученные результаты

позволяют разработать бесконтактный и экспрессный метод диагностики реакционной среды в процессе синтеза в них наночастиц.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-12-00138, <https://rscf.ru/project/22-12-00138/>.

-
- [1] Fang X.S., Bando Y., Gautam U.K. et al. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **34**. 190. (2009).
[2] Fang X.S., Bando Y., Liao M.Y. et al. // *Adv. Mater.* **21**. 2034. (2009).
[3] Smith A.M., Nie S.M. // *Acc. Chem. Res.* **43**. 190 (2010).
[4] Bedia J., Ramos V. M., Garzon M.P. et al. // *Catalysts*. (2019).
[5] Frasco M.F., Chaniotakis N. // *Sensors*. **9** 7266 (2009).
[6] Yia T.F., Lia Y., Lib Y.M. et al. // *Solid State Ionics*. **343**. 115074 (2019).
[7] Kumar S., Jain A., Panwar S. et al. // *Appl. Ceramic Technol.* **16**. 531 (2019).
[8] Kamyshny A., Ben-Moshe M., Aviezer S., Magdassi S. // *Macromol. Rapid Commun.* **26**. 281 (2005).
[9] Plastinin I.V., Burikov S.A., Dolenko T.A. // *J. Mol. Liq.* **32**. 115153 (2021).
[10] Plastinin I.V., Burikov S.A., Dolenko T.A. // *J. Mol. Liq.* **317**. 113958 (2020).
[11] Dolenko T.A., Burikov S.A., Dolenko S.A. et al. // *J. Phys. Chem. A*. **119** (2015).
[12] Plastinin I.V., Burikov S.A., Dolenko S.A., Dolenko T.A. // *J. Raman Spectrosc.* **48**. (2017).
[13] Meyer B., Ward K., Koshlap K., Peter L. // *Inorg. Chem.* **22**. 2345 (1983).

Raman Spectroscopy of Aqueous Suspensions of Zinc Sulfide (ZnS) Nanoparticles

R.R. Volkov^{1,a}, I.V. Plastinin^{1,2,b}

¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

²*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

E-mail: ^aramilvolkov92920@gmail.com, ^bplastinin_ivan@mail.ru

In this work, the methods of Raman spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), and absorption spectroscopy in the ultraviolet region were used to study aqueous solutions in which the synthesis of ZnS nanoparticles was carried out by co-precipitation. It was found that more than 99% of the synthesized nanoparticles were 41 ± 3 nm in size, and aqueous suspensions of ZnS nanoparticles had an absorption band in the region of 315 nm. As a result of studying the processes in the reaction medium by Raman spectroscopy, it was found that the band of stretching vibrations of HS^- ions in the region with a maximum of 2572 cm^{-1} is an identification sign of the synthesis of nanoparticles: it is possible to determine the stage and completion of the synthesis of ZnS nanoparticles by its intensity. The results obtained make it possible to develop a non-contact and express method for diagnosing the reaction medium during the synthesis of nanoparticles in them.

PACS: 78.30.-j.

Keywords: synthesis of nanoparticles, co-precipitation method, diagnostics, Raman spectroscopy, aqueous solutions.

Received 30 May 2023.

Сведения об авторах

1. Волков Рамиль Рустамович — студент 3 курса; e-mail: ramilvolkov92920@gmail.com.
2. Пластинин Иван Владимирович — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник; e-mail: plastinin_ivan@mail.ru.