

УДК 541.123.3:546.289'22

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ Ag_2SnS_3 В СРЕДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Гусейнов Г.М.

Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт Природных Ресурсов, Нахчыван, e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Методами рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) и электронно-микроскопических анализов исследованы условия получения соединения Ag_2SnS_3 в среде этиленгликоля. Разработан метод получения тиостаннат серебра взаимодействием нитрат серебра с сульфидом олова(IV). Установлено, что в pH = 4 среде получается соединения Ag_2SnS_3 в мольных соотношениях $AgNO_3/SnS_2 = 4:3$ соответственно. В зависимости концентрации компонентов, температуры и времени термического обработки получается частицы разных размеров и форм.

Ключевые слова: частица, химическое осаждение, этиленгликоль, концентрация компонентов, плавление.

THE RESULTING COMPOUND Ag_2SnS_3 IN ETHYLENE GLYCOL MEDIUM

Huseynov G.M.

Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, Nakhchivan, e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

The conditions for producing Ag_2SnS_3 compound in ethylene glycol medium are investigated by X-ray diffraction (XRD), differential thermal (DTA) and electron microscopic analysis methods. A method for producing silver thiostannate by interaction of silver nitrate and tin(IV) sulfide is developed. It is ascertained that in a medium with pH = 4 is produced the compound of Ag_2SnS_3 in molar ratios of $AgNO_3/SnS_2 = 4:3$, respectively. Depending on the concentration of components, temperature and thermal treatment time are obtained particles of different sizes and shapes.

Keywords: particle, chemical deposition, ethylene glycol, concentration of components melting

Непрерывный поиск и исследование новых функциональных материалов является важнейшим фактором развития современной науки и техники. Получения нано- и микрочастиц материалов сложного состава и создания научных основ их синтеза, первую очередь требует исследования условий получения их в среде органических растворителей.

Тиостаннаты серебра относятся к числу перспективных функциональных материалов, обладающих полупроводниковыми, фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами. В системе Ag–Sn–S известны соединения составов Ag_2SnS_3 , $Ag_3Sn_2S_5$, $Ag_4Sn_3S_8$ и Ag_8SnS_6 . Эти соединения являются уникальными полупроводниковыми свойствами. В последнее время получение этих соединений в виде наночастиц представляет большой интерес. Это показывает актуальность фундаментальных исследований в получении наночастиц соединения Ag_2SnS_3 в системе $AgNO_3$ – SnS_2 – $C_2H_4(OH)_2$.

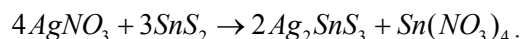
Соединение Ag_8SnS_6 плавится конгруэнтно при 1125K [1]. Температура полиморфного превращения равна 444K [2]. Обе модификации Ag_8SnS_6 изоструктурны с соответствующими кристаллическими модификациями Ag_8GeS_6 и имеют следующие параметры решетки: $a = 1,5298$, $b = 0,7548$, $c = 1,0699$ нм [3-5]. Ag_2SnS_3 пла-

вится конгруэнтно при 936 K и кристаллизуются в моноклинной сингонии (Пр.г.: $Pna2_1$; п.р.: $a = 0,627$, $b = 0,5796$, $c = 1,3179$ нм, $\beta = 93,27^\circ$). Соединения $Ag_2Sn_2S_5$ характеризуются инконгруэнтным плавлением при 955 K. $Ag_4Sn_3S_8$ плавится инконгруэнтно при 927 K и имеет кубическую структуру: (Пр.г.: $P4_32$) п.р.: $a = 1,0799$ нм и $Z = 4$ [1].

Основной целью работы является создание физико-химических основ получения наночастиц соединения Ag_2SnS_3 методом химического осаждения в среде этиленгликоля.

В качестве исходных компонентов для синтеза соединения Ag_2SnS_3 были использованы $AgNO_3$ и SnS_2 . Для синтеза SnS_2 взяли соединение $SnCl_4 \cdot 2H_2O$ и растворили в концентрированной соляной кислоте, а затем окислили пероксидом водорода до $SnCl_4$. В полученный $SnCl_4$ прилили раствор тиацетамида и получили осадок SnS_2 . Затем осадок SnS_2 промыли дистиллированной водой и высушили в вакууме при температуре 353 K.

Согласно уравнению реакции на аналитических весах были взвешаны 0,118 г SnS_2 и 0,1465 г $AgNO_3$, перемешаны и к этой смеси прилили 20 мл этиленгликоля. Уравнение реакции имеет следующий вид:



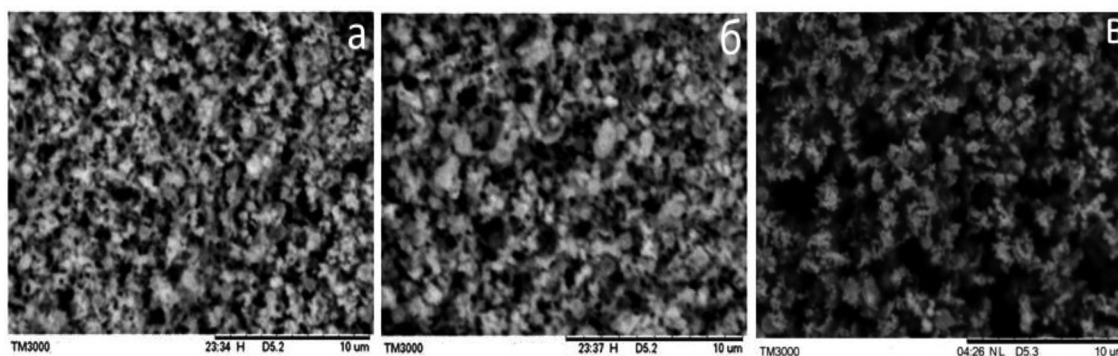


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц соединения Ag_2SnS_3 при температурах а) 353 К; б) 403 К; в) 453 К

Раствор перемешивали в течении 30 минут, затем каждый из образцов переместили в 3 автоклава, и в течение 48 часов нагревали при температурах 353, 405 и 453 К. После синтеза осадок фильтровали. Для извлечения излишки олова сперва промыли 0,1 М раствором азотной кислоты, затем дистиллированной водой и этанолом. Очищенный осадок в течение 1 часа высушивали в вакууме при 353 К.

Полученный осадок сперва исследовали микроструктурным анализом (в микроскопе фирмы HITACHI TM 3000). Было установлено, что при 353 К получены наночастицы с сильной адгезией. При 403 и 453 К наблюдается формирование наночастиц. Полное формирование наночастиц наблюдается при 453 К с размером 38-107 нм. Практически было установлено, что размеры наночастиц изменяется в зависимости от концентрации компонентов и времени термической обработки.

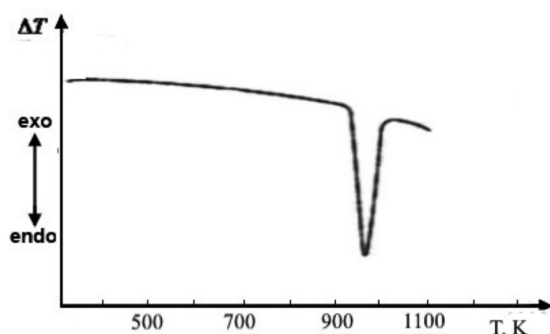


Рис. 2. Кривая ДТА соединения Ag_2SnS_3

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциально-термического (ДТА) (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2) и рентгенофазового (РФА) (2D PHASER «Bruker», CuK_{α} , 2θ, 20-80 град.) анализов. На кривой

ДТА соединения Ag_2SnS_3 обнаруженный эндотермический эффект при 935 К соответствует температуре плавления соединения Ag_2SnS_3 (рис. 2). Полученные результаты соответствуют литературным данным, представленным выше.

По данными РФА установлено, что при 353-453 К полученное соединение Ag_2SnS_3 в основном находится в аморфном состоянии (рис. 3). После термической обработки интенсивность дифракционных линий соединения Ag_2SnS_3 согласуются с литературными данными (рис. 3). В результате их расшифровки получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр.г.: $Pna2_1$; п.р.: $a = 0,6272$, $b = 0,5795$, $c = 1,3181$ нм, $\beta = 93,31^\circ$).

Было изучено влияние pH среды и температуры на полное осаждение соединения Ag_2SnS_3 . Для этого при различных значениях pH среды и в температурном интервале 343-453 К был изучен выход продукта. Установлено, что максимальный выход соединения Ag_2SnS_3 наблюдается при pH = 3,5-4 и температуре 343 К. При pH > 5 в системе получается соединение $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$. Продукты гидролиза этого соединения перемешиваются с Ag_2SnS_3 . Для получения в растворе кислотной среды используют азотную кислоту. Установлено, что при pH < 2 соединение Ag_2SnS_3 разлагается. Влияние pH среды и температуры на полное осаждение соединения Ag_2SnS_3 представлено в нижеследующей таблице (табл. 1).

Таблица 1

Влияние pH-среды и температуры на выход соединения Ag_2SnS_3

Температура, К	pH	Масса соединения Ag_2SnS_3 , мг	Выход соединения Ag_2SnS_3 , %
323	3	253,4	93,2
343	3,5	263,02	96,52
353	3,8	266,07	97,64
373	4	259,88	95,37

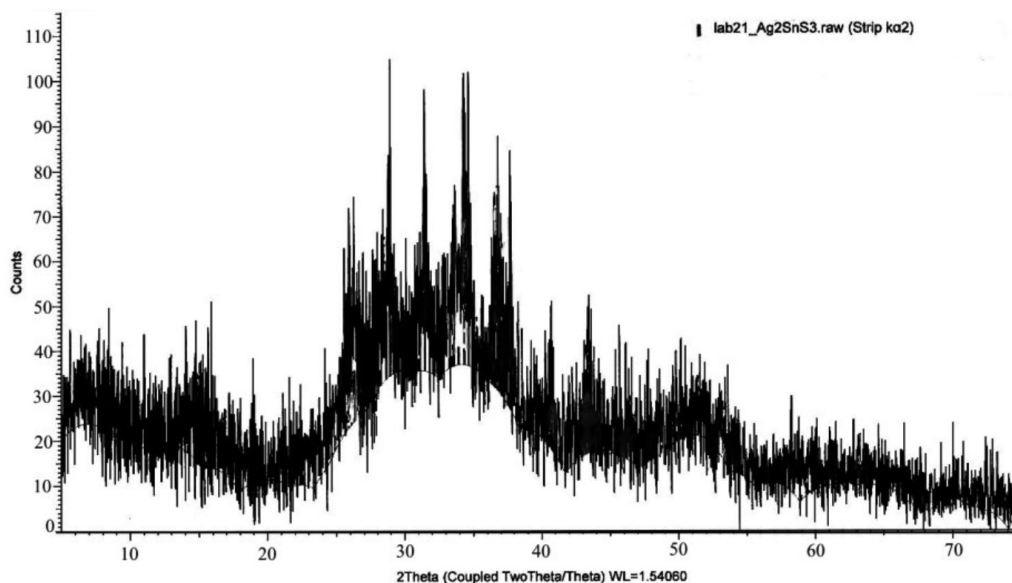


Рис. 3. Дифрактограмма наночастиц соединения Ag_2SnS_3

Таблица 2

Результаты элементного анализа соединения Ag_2SnS_3

Соединения	Количество элементов, вес. %					
	Ag		Sn		S	
	теор.	прак.	теор.	прак.	теор.	прак.
Ag_2SnS_3	50,12	50,11	27,61	27,59	22,27	22,30

Химическим и термогравиметрическим (NETZSCH STA 449F3) методами анализа был установлен химический состав соединения Ag_2SnS_3 . Согласно результатам анализа, первая потеря массы наблюдается при 395 К. Дальнейшее потеря массы наблюдается в температурном интервале 500-950 К. Согласно потере массы и химическому анализу продуктов окисления, был установлен элементный состав соединения (табл. 2).

Из результатов анализа установлено, что в составе соединения Ag_2SnS_3 присутствует излишнее количество серы (0,01-0,03 %). Это количество не влияет на температуру плавления соединения.

Вывод: было получено индивидуальное соединения Ag_2SnS_3 , в результате реакции обмена в среде этиленгликоля. Исследованы некоторые физико-химические свойства (температура плавления, параметры кри-

сталлической решетки) этого соединения и были сравнены с литературными данными. Полученные результаты доказывают, что другие же тиостаннаты серебра можно получить этим методом.

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. – Баку: БГУ, 1993. – 342 с.
2. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in Several systems. Ed.S. – Kara. Intechweb. Org, 2011, – P. 57-78. (ISBN 978-953-307-728-4).
3. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te) // Bull. Soc. Chim. – Fr., 1968, – P. 2263-2275.
4. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral., – Abh., 1989, v. 160. – P. 33-36.
5. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfieldite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., – 1978. – P. 269-272.