

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Иванеева А.Д., Воробьев С.А., Лихацкий М.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

wollen07@yandex.ru

Наночастицы сульфида меди (НЧ) привлекают все большее внимание благодаря уникальным электронным, оптическим и химическим свойствам. НЧ CuS являются перспективными для создания оптоэлектронных устройств, солнечных элементов, литий-ионных аккумуляторов, наноразмерных переключателей, сенсоров, фотокатализа, биомедицины и других применений [1-10]. Хотя об оптических свойствах НК халькогенидов меди сообщалось давно [11-13], лишь некоторые исследования описывали плазмонное поглощение в ближней ИК-области. И только начиная 2009 года явление ППР в нанокристаллах сульфида меди активного исследуется. НК $Cu_{2-x}S$ по своей природе нестабильны в условиях окружающей среды, свойствами ППР можно легко управлять регулируя размер, морфологию, электрическое поле, вводя носитель, обменивая лиганды, варьируя температуру, осуществляя реакции окисления и восстановления [14].

В данной работе с использованием методов спектроскопии в УФ и ближней ИК области (БИК), динамического рассеяния света, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рисунок 2) и комбинационного рассеяния были изучены наночастицы Cu_xS , полученные и составленные при различных соотношениях сульфата меди и сульфида натрия. Анализ полученных данных показал, что реакционное соотношение водных ионов меди и ионов сульфида 1:2 является «стехиометрическим» для самопроизвольно образующихся гидрозолей суль-

фида меди. Наночастицы, полученные при этой и более высоких относительных концентрациях сульфид-ионов, имели стабильный размер 4-6 нм и дзета-потенциал от -40 мВ до -50 мВ. Наночастицы Cu_xS , $x \sim 0,7$, состоят из неупорядоченной фазы, близкой к ковеллину, и содержат избыток серы в виде полисульфидных групп. При старении «ковеллиновые» наночастицы выделяют серу, в основном, за счет полисульфида, и трансформируются в частицы состава $Cu_{2-x}S$, где $x < 1$, и частично халькозино- или дигенитоподобные структуры. В золях с «избыточными» ионами меди, оставшимися в растворе, частицы размером около 6 нм преимущественно типа $Cu_{2x}S$ превращаются в ковеллиноподобные наночастицы размером 12-14 нм.

Максимумы поглощения БИК (рисунок 1) в области 1100-1200 нм значительно возрастали по мере старения всех коллоидов, причем интенсивность примерно коррелировала с содержанием ковеллина, которое было наименьшим для «стехиометрического» соотношения реакции $Cu^{2+}/S^{2-} = 1:2$. Поглощение в БИК-диапазоне зависит от состава и дефектности наночастиц сульфида меди, особенно от содержания полисульфида, сложным образом, отличным от ожидаемого для ППР.

Выводы

Таким образом, предложены новая схема образования наночастиц сульфида меди. Определяющую роль в формировании НЧ играют соединения серы. Показана возможность управления составом и оптическими свойствами наночастиц Cu_xS путем изменения молярных соотношений сульфата меди и сульфида натрия.

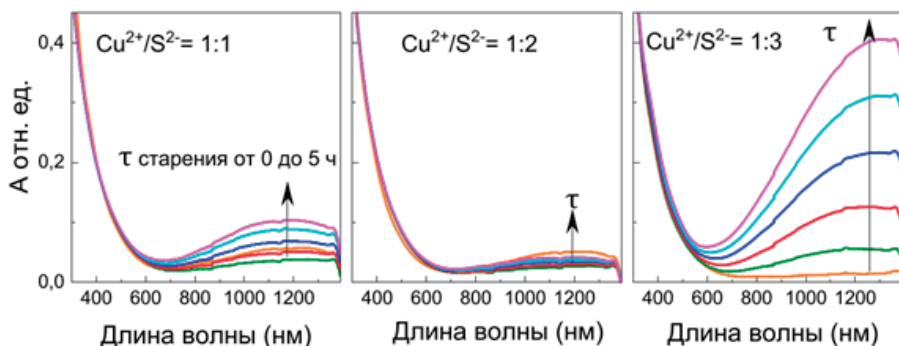


Рисунок 1 – Спектры поглощения коллоидных растворов НЧ Cu_xS в УФ- и ближней ИК областях, полученные при различном времени после синтеза (без доступа воздуха).

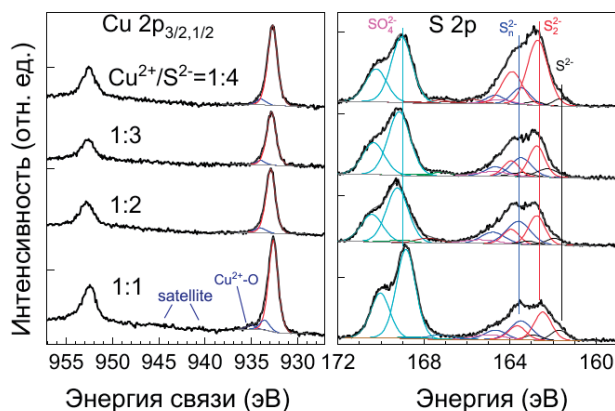


Рисунок 2 – Рентгеноэлектронные спектры Cu 2p и S 2p получены из свежих гидрозоль сульфида меди, приготовленных с различным соотношением Cu^{2+}/S^{2-} и высушенных на ВОПГ (без промывки).

Список литературы

- 1 P. Roy, S.K. Srivastava. Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications. *CrystEngComm* 17 (2015) 7801-7815.
- 2 W. van der Stam, A.C. Berends, C. de Mello Donega. Prospects of colloidal copper chalcogenide nanocrystals. *ChemPhysChem* 17 (2016) 559 – 581. DOI: 10.1002/cphc.201500976.
- 3 C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, K.M. Ryan. Compound copper chalcogenide nanocrystals. *Chem. Rev.* 117 (2017) 5865-6109.
- 4 X. Rui, H. Tan, Q. Yan. Nanostructured metal sulfides for energy storage. *Nanoscale* 2014, 6, 9889–9924..
- 5 S. Goel, F. Chen, W. Cai. Synthesis and biomedical applications of copper sulfide nanoparticles: from sensors to theranostics. *Small* 10 (2014) 631–645.
- 6 T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono. Nanometer-scale switches using copper sulfide. *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3032.
- 7 J. Xu, P. Gu, J. Zhang, H. Xue, H. Pang. Copper-based nanomaterials for high-performance lithium-ion batteries. *Particle @ Particle Systems Characterization.* 33 (2016) 784-810.
- 8 Y. Zhang, Q. Zhou, J. Zhu, Q. Yan, S. X. Dou, and W. Sun. Nanostructured metal chalcogenides for energy storage and electrocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1702317.
- 9 A. Agrawal, S.H. Cho, O. Zandi, S. Ghosh, R.W. Johns, D.J. Milliron. Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals. *Chem. Rev.* 118 (2018) 3121–3207.
- 10 D. Zhu, A. Tang, L. Peng, Z. Liu, C. Yang, F. Teng. Tuning the plasmonic resonance of $Cu_{2x}S$ nanocrystals: effects of the crystal phase, morphology and surface ligands. *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 4880–4888.
- 11 Chen Y.-B., Chen L., Wu L.-M. The Structure-Controlling Solventless Synthesis and Optical Properties of Uniform Cu₂S Nanodisks // *Chem. - A Eur. J.* 2008. Vol. 14, № 35. P. 11069–11075.
- 12 Kumar P., Singh K. Element Directed Aqueous Solution Synthesis of Copper Telluride Nanoparticles, Characterization, and Optical Properties // *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9, № 7. P. 3089–3094.
- 13 Du W. et al. Shape-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Hexagonal Covellite (CuS) Nanoplatelets // *Chem. - A Eur. J.* 2007. Vol. 13, № 11. P. 3241–3247.
- 14 Xu W. et al. Localized surface plasmon resonances in self-doped copper chalcogenide binary nanocrystals and their emerging applications // *Nano Today.* 2020. Vol. 33. P. 100892.

FORMATION AND EVOLUTION OF COPPER SULFIDE NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Ivaneeva A.D., Vorobyov S.A., Likhatsky M.N.

Institute of Chemistry and Chemical Technology Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of sciences, Krasnoyarsk, Russia

wollen07@yandex.ru

Copper sulfide nanoparticles (NPs) attract increasing attention due to unique electronic, optical and chemical properties promising for optoelectronic devices, solar cells, lithium ion batteries, nanoscale switches, sensors, photocatalysis, biomedicine and other applications. Although, the optical properties of copper chalcogenide nanocrystals (NCs) have been reported for a long time [1–13], only a few studies have described plasmon absorption in the near-IR region. The localized surface plasmon resonance (LSPS) phenomenon in copper sulfide nanocrystals is actively studied only since 2009. Cu_{2-x}S NCs are inherently unstable under environmental conditions, the properties of LSPS can be easily controlled by adjusting the size, morphology, electric field, introducing a carrier, exchanging ligands, varying the temperature, performing oxidation and reduction reactions [14].

In the current work Cu_xS nanoparticles formed and aged at varying copper sulfate to sodium sulfide ratios were studied using in situ UV-vis-NIR spectroscopy, dynamic light scattering, X-ray absorption spectroscopy (Figures 2), ex situ TEM, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering. It was established that the reaction ratio of aqueous copper ions and sulfide ions of 1 to 2 is a critical, “stoichiometric” composition for spontaneously formed copper sulfide hydrosols. The nanoparticles produced with that and higher relative concentrations of sulfide ions had stable size of 4-6 nm and zeta potentials of -40 mV

to -50 mV. The Cu_xS , $x \sim 0.7$, nanoparticles were composed of disordered phase close to covellite and contained excessive sulfur as polysulfide species. During aging, the «covellitic» nanoparticles released sulfur, mainly at the expense of polysulfide, and transformed to the ones with composition Cu_{2-x}S , $x < 1$, and partial chalcocite- or digenite-like structures. In opposite, about 6 nm particles of largely Cu_{2x}S type evolved to 12-14 nm covellite-like nanoparticles in the sols with «excessive» copper ions which remained in the solution.

The NIR absorption maxima (Figures 1) at 1100-1200 nm considerably increased over aging of all the colloids, with the intensity roughly correlated with the content of covellite that was lowest for the «stoichiometric» reaction ratio $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-} = 1:2$. The NIR absorbance depends on the composition and defectness of copper sulfide nanoparticles, particularly on the content of polysulfide, in a complicated manner differing from that expected for LSPR.

Conclusions

Thus, a new scheme for the formation of copper sulfide nanoparticles has been proposed. Sulfur compounds play a decisive role in the formation of NPs. The possibility of controlling the composition and optical properties of Cu_xS nanoparticles by changing the molar ratios of copper sulfate and sodium sulfide is shown.

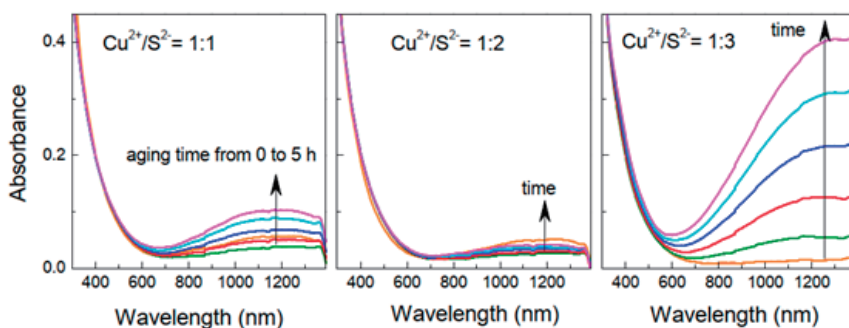


Figure 1 – UV-vis-NIR absorption spectra of the colloidal solutions of Cu_xS NPs obtained for different reaction time without ingress of air.

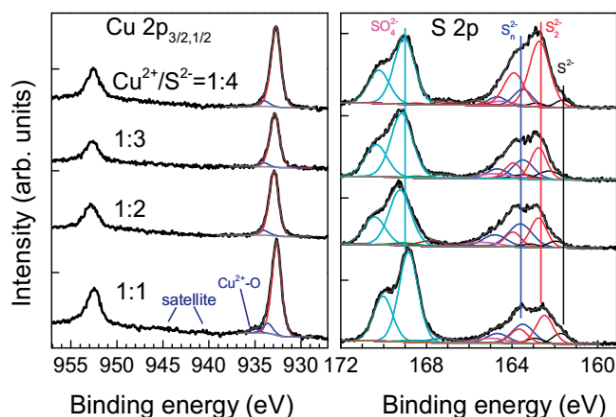


Figure 2 – Cu 2p and S 2p X-ray photoelectron spectra acquired from fresh copper sulfide hydrosols prepared with various ratios $\text{Cu}^{2+}/\text{S}^{2-}$ and dried on HOPG (no washing).

References

- 1 P. Roy, S.K. Srivastava. Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications. *CrystEngComm* 17 (2015) 7801-7815.
- 2 W. van der Stam, A.C. Berends, C. de Mello Donega. Prospects of colloidal copper chalcogenide nanocrystals. *ChemPhysChem* 17 (2016) 559 – 581. DOI: 10.1002/cphc.201500976.
- 3 C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, K.M. Ryan. Compound copper chalcogenide nanocrystals. *Chem. Rev.* 117 (2017) 5865-6109.
- 4 X. Rui, H. Tan, Q. Yan. Nanostructured metal sulfides for energy storage. *Nanoscale* 2014, 6, 9889–9924.
- 5 S. Goel, F. Chen, W. Cai. Synthesis and biomedical applications of copper sulfide nanoparticles: from sensors to theranostics. *Small* 10 (2014) 631–645.
- 6 T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono. Nanometer-scale switches using copper sulfide. *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3032.
- 7 J. Xu, P. Gu, J. Zhang, H. Xue, H. Pang. Copper-based nanomaterials for high-performance lithium-ion batteries. *Particle @ Particle Systems Characterization.* 33 (2016) 784-810.
- 8 Y. Zhang, Q. Zhou, J. Zhu, Q. Yan, S. X. Dou, and W. Sun. Nanostructured metal chalcogenides for energy storage and electrocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1702317.
- 9 A. Agrawal, S.H. Cho, O. Zandi, S. Ghosh, R.W. Johns, D.J. Milliron. Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals. *Chem. Rev.* 118 (2018) 3121–3207.
- 10 D. Zhu, A. Tang, L. Peng, Z. Liu, C. Yang, F. Teng. Tuning the plasmonic resonance of Cu_2S nanocrystals: effects of the crystal phase, morphology and surface ligands. *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 4880-4888.
- 11 Chen Y.-B., Chen L., Wu L.-M. The Structure-Controlling Solventless Synthesis and Optical Properties of Uniform Cu_2S Nanodisks // *Chem. - A Eur. J.* 2008. Vol. 14, № 35. P. 11069–11075.
- 12 Kumar P., Singh K. Element Directed Aqueous Solution Synthesis of Copper Telluride Nanoparticles, Characterization, and Optical Properties // *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9, № 7. P. 3089–3094.
- 13 Du W. et al. Shape-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Hexagonal Covellite (CuS) Nanoplatelets // *Chem. - A Eur. J.* 2007. Vol. 13, № 11. P. 3241–3247.
- 14 Xu W. et al. Localized surface plasmon resonances in self-doped copper chalcogenide binary nanocrystals and their emerging applications // *Nano Today.* 2020. Vol. 33. P. 100892