

## Тепловое расширение и теплоемкость нанокристаллического и крупнокристаллического сульфида серебра $\text{Ag}_2\text{S}$

© С.И. Садовников, А.И. Гусев<sup>†</sup>

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>†</sup> E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 марта 2017 г.)

Впервые методами дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены тепловое расширение и теплоемкость крупнокристаллического и нанокристаллического сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  в интервале температур 290–970 К. Установлено, что коэффициент термического расширения и теплоемкость нанокристаллического сульфида серебра в изученной области температур больше, чем в случае крупнокристаллического сульфида. Установлено, что превращения акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в фазу  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  являются фазовыми переходами первого рода, определены температуры и энтальпии этих превращений.

Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 14-23-00025).

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44863.061

### 1. Введение

Сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  может использоваться для преобразования солнечной энергии в электричество [1–4] и для инфракрасной техники [5,6]. Для применения сульфида серебра в инфракрасной технике и преобразователях солнечной энергии нужна информация об изменении коэффициента термического расширения в зависимости от температуры.

Сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет три полиморфные модификации [7]. Низкотемпературная моноклинная фаза  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  (акантит) существует при температуре  $< 450$  К. Кубический аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  имеет объемно центрированную решетку атомов серы и существует в температурном интервале 452–859 К. Высокотемпературная кубическая фаза  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  с гранецентрированной кубической подрешеткой атомов серы стабильна при температуре от  $\sim 860$  К до температуры плавления. Для технического применения наибольший интерес представляют низкотемпературные фазы акантит и аргентит.

Акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  имеет моноклинную (пр. гр.  $P2_1/c$  ( $P12_1/c1$ )) структуру [8–10]. Согласно [9], крупнокристаллический порошок сульфида серебра со средним размером частиц  $\sim 500$  нм и более является стехиометрическим. Элементарная ячейка акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  включает четыре формульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $z = 4$ ). Тщательное исследование нанокристаллического сульфида серебра позволило обнаружить, что он имеет такую же моноклинную (пр. гр.  $P2_1/c$ ) структуру типа акантита, но является нестехиометрическим и имеет состав  $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$  [10].

Сульфид серебра при температуре выше 433 К содержит кубическую (пр. гр. № 229 —  $Im\bar{3}m$  ( $I4/m\bar{3}2/m$ ) ( $O_h^9$ )) фазу со структурой типа аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . Элементарная ячейка аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  включает две фор-

мульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $z = 2$ ). По высокотемпературным рентгеновским данным [11] четыре атома Ag статистически распределены по 54 позициям  $6(b)$  и  $48(j)$  с вероятностями заполнения  $\sim 0.097$  и  $\sim 0.0715$  соответственно. Структура аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  подробно описана в работах [12,13] и приложенных к ним файлах Crystallographic information file (CCDC reference number 1062400) и ESI соответственно. По данным [12,13] четыре атома серебра статистически размещены на позициях  $6(b)$  и  $48(j)$  со степенями заполнения 0.0978(7) и 0.0711(0).

Сульфид серебра при температуре выше  $\sim 860$  К содержит кубическую (пр. гр. № 225 —  $Fm\bar{3}m$  ( $F4/m\bar{3}2/m$ ) ( $O_h^5$ )) фазу  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ . Элементарная ячейка фазы  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  включает четыре формульные единицы  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $z = 4$ ). При температуре 923 К восемь атомов Ag статистически распределены по 88 позициям  $8(c)$ ,  $32(f)$  и  $48(i)$  с вероятностями заполнения  $\sim 0.088$ ,  $\sim 0.15$  и  $\sim 0.027$  соответственно [11].

В равновесных условиях при температуре  $\sim 448$ – $453$  К происходит фазовое превращение моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , а при температуре  $\sim 845$ – $860$  К аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  переходит в фазу  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  [7,14–16].

До последнего времени немногочисленные сведения о фазовых превращениях акантит–аргентит были получены только на объемных (bulk) образцах крупнозернистого сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  [14–16]. Например, фазовое превращение  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ – $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  изучалось в работе [15] при измерении теплоемкости и в работе [16] при измерении энтальпии крупнозернистого сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Исследование фазового превращения акантит–аргентит в нанокристаллическом сульфиде серебра методами электронной микроскопии и ДТА–ДТГ (ДТА — дифференциальный термический

Состав реакционных смесей для синтеза сульфида серебра, площадь удельной поверхности  $S_{sp}$  и средний размер  $D$  частиц порошков  $Ag_2S$

Номер образца	Концентрация реагентов в реакционной смеси, mol · l <sup>-1</sup>			$S_{sp}(\pm 0.20)$ , m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	$D$ , nm	
	AgNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>		БЭТ	Рентген
1	0.05	0.1	0.025	1.9 ± 0.1	430 ± 10	—
2	0.05	0.050	0.1	1.8 ± 0.1	460 ± 10	—
3	0.05	0.025	0.1	—	—	66 ± 8
4	0.05	0.025	0.025	12.4 ± 0.1	67 ± 5	54 ± 6

анализ, ДТГ — дифференциальная термогравиметрия) выполнили авторы [12,17]. Недавно [13,18] методом высокотемпературной рентгеновской дифракции выполнено *in situ* исследование теплового расширения крупнокристаллического и нанокристаллического сульфида серебра: моноклинного акантита  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S и кубического аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S.

Сведения о тепловом расширении сульфида серебра крайне ограничены, хотя такие данные нужны для применения Ag<sub>2</sub>S при повышенной температуре. Согласно [19], коэффициент линейного термического расширения акантита  $\alpha_{ac}$  равен  $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Интервал температур, которому соответствует этот коэффициент, и метод его измерения в работе [19] не указаны. Согласно [20], относительные удлинения акантита при температуре от 293 до 450 К и аргентита при температуре от  $\sim 460$  до 570 К линейно зависят от температуры. Из этого следует, что коэффициенты линейного термического расширения акантита и аргентита в соответствующих температурных интервалах не зависят от температуры. Действительно, коэффициент линейного термического расширения акантита в температурном интервале 293–450 К равен  $16.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а коэффициент линейного термического расширения аргентита при температуре от  $\sim 460$  до 570 К равен  $45.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [20]. По данным высокотемпературной рентгеновской дифракции [13,18] коэффициент линейного расширения крупнокристаллического акантита в области температур 300–433 К увеличивается от  $\sim 18.4 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 24.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Коэффициент линейного термического расширения нанокристаллического акантита в этой же области температур примерно на  $\sim 25\%$  больше, чем аналогичный коэффициент крупнокристаллического акантита. Из результатов измерения температурной зависимости периода кристаллической решетки аргентита следует, что коэффициент линейного термического расширения аргентита при увеличении температуры от 443 до 623 К уменьшается от  $\sim 55 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [13,18].

Данных о тепловом расширении кубической фазы  $\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S в литературе нет.

В настоящей работе впервые проведены прямые дилатометрические измерения теплового расширения крупнокристаллического и нанокристаллического сульфида серебра в областях существования моноклинного акан-

тита  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S и фазы  $\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S, а также теплоемкости нанокристаллического сульфида серебра в области температур 300–930 К.

## 2. Эксперимент

Порошки сульфида серебра с разным размером частиц синтезировались химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра AgNO<sub>3</sub>, сульфида натрия Na<sub>2</sub>S и цитрата натрия Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>  $\equiv$  Na<sub>3</sub>Cit. Размер частиц регулировался путем изменения концентраций реагентов и продолжительностью нахождения осадков в реакционных смесях. Методика синтеза описана ранее [9,10,21,22]. Заметим, что химическое осаждение сульфидов из водных растворов является частным случаем *one-pot* синтеза [23], который позволяет синтезировать неорганические наночастицы непосредственно в водной среде. Осажденные порошки Ag<sub>2</sub>S промывались дистиллированной водой для удаления растворимых примесей, фильтровались и сушились при 323 К. Состав реакционных смесей и средний размер частиц синтезированных порошков Ag<sub>2</sub>S приведены в таблице.

Синтезированные порошки сульфида серебра исследовались на дифрактометре STADI-P (STOE) в CuK $\alpha$ -излучении в интервале углов  $2\theta = 20$ – $95^\circ$  с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  и временем экспозиции 10 с в каждой точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводились с помощью программного пакета X'Pert Plus [24].

Микроструктура порошков Ag<sub>2</sub>S изучалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL-JSM LA 6390 по методике, описанной в работах [25,26].

Средний размер  $D$  частиц в синтезированных порошках сульфида серебра оценивался методом рентгеновской дифракции по уширению  $\beta(2\theta)$  дифракционных отражений [27,28], по величине удельной поверхности  $S_{sp}$ , измеренной методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), и по данным сканирующей электронной микроскопии.

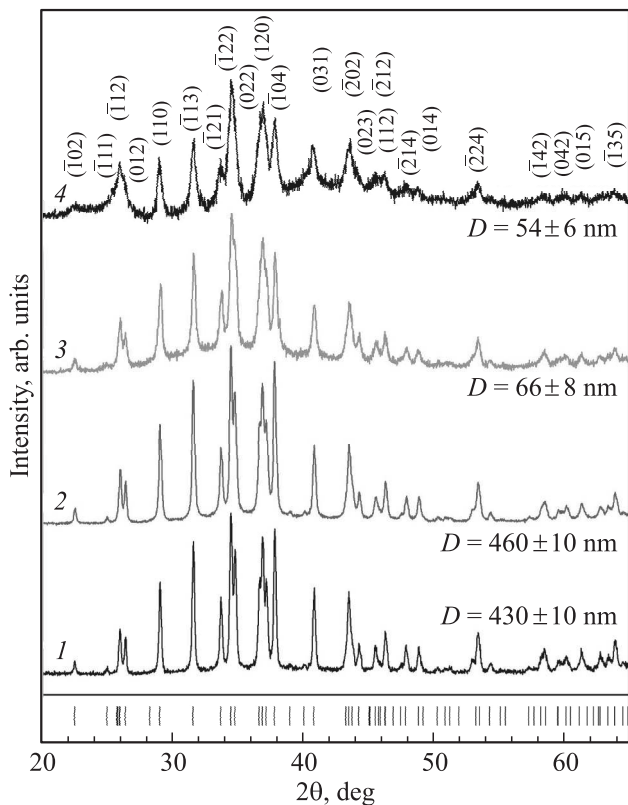
Коэффициент термического расширения измерялся на цилиндрических образцах диаметром 5 и 10 mm, спрессованных из синтезированных порошков Ag<sub>2</sub>S под давлением  $\sim 260$  МПа. Длина образцов составляла

от 3.5 до 6.3 mm. Измерения проводились на dilatометре Linseis L75/1250 (USA) в вакууме 0.0026 Pa ( $2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg) в интервале температур 293–985 K с шагом 1 K и dilatометре NETZSCH DIL 402C в атмосфере гелия He при температуре от 293 до 923 K с шагом 0.5 K. Скорость нагрева составляла  $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

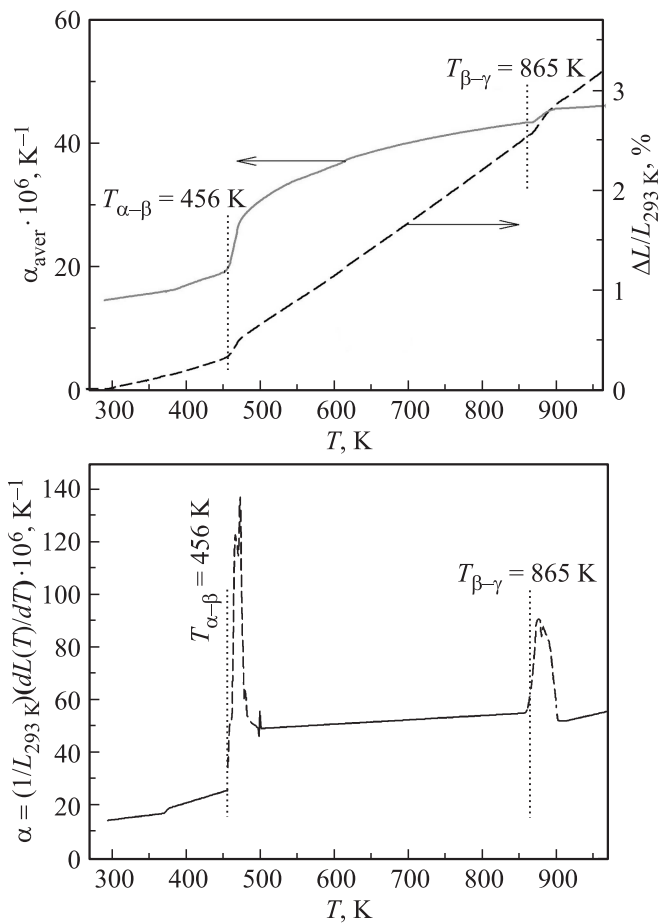
Теплоемкость порошков сульфида серебра измерялась на термоанализаторе STA 449 в атмосфере аргона при нагреве до  $\sim 930 \text{ K}$  с шагом 0.5 K.

### 3. Влияние температуры на тепловое расширение сульфида серебра

Рентгенограммы исходных порошков сульфида серебра, измеренные при температуре 293 K, показаны на рис. 1. Количественное уточнение рентгенограмм и сравнение с данными [9,10] показали, что все порошки являются однофазными и содержат набор дифракционных отражений моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . Рентгенограммы нанокристаллических сульфидов серебра (рис. 1, образцы № 3 и 4) содержат набор уширенных дифракционных отражений. Оценка среднего размера  $D$  областей когерентного рассеяния была проведена по уширению неперекрывающихся дифракционных отражений ( $\bar{1}02$ ), (110), ( $\bar{1}13$ ), ( $\bar{1}04$ ), (031)



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  при температуре 293 K. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Положение дифракционных отражений акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  показано вертикальными штрихами.



**Рис. 2.** Влияние температуры на относительное удлинение  $\Delta L/L_{293 \text{ K}}$ , средний коэффициент термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  и коэффициент термического расширения  $\alpha(T)$  образца № 1. Области разрыва коэффициента  $\alpha(T)$  показаны штриховыми линиями. Температуры  $T_{\alpha-\beta}$  и  $T_{\beta-\gamma}$  переходов  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}-\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}-\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  отмечены вертикальными пунктирными линиями. Средний размер частиц в исходном порошке № 1 сульфида серебра равен 430 nm.

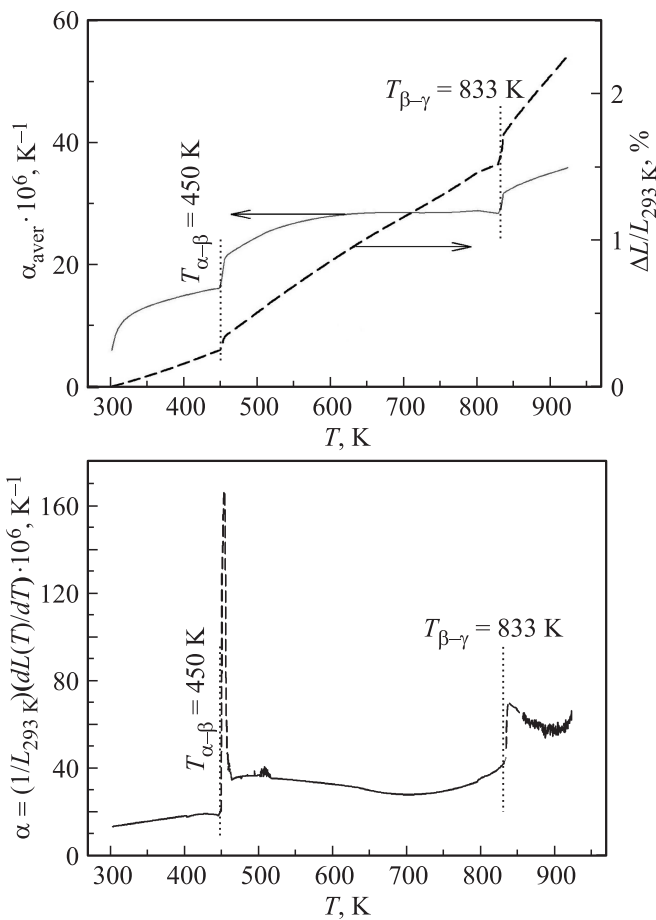
и (014). Согласно этим оценкам, в синтезированных нанопорошках акантита (образцы № 3 и 4) средний размер  $D$  частиц составляет  $\sim 66$  и  $\sim 54$  nm. Это согласуется с оценкой среднего размера  $D$  частиц по площади удельной поверхности  $S_{\text{sp}}$  (см. таблицу).

Влияние нагрева на относительное удлинение  $\Delta L/L_{293 \text{ K}}$  образцов сульфида серебра, спрессованных из порошков  $\text{Ag}_2\text{S}$ , осажденных из реакционных смесей № 1–3 (см. таблицу), показано на рис. 2–4.

Линейный коэффициент термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  определялся как средний коэффициент в температурном интервале между начальной температурой 293 K и температурой измерения  $T$

$$\alpha_{\text{aver}}(T) = \frac{\Delta L}{L_{293 \text{ K}} \Delta T} = \frac{L(T) - L_{293 \text{ K}}}{L_{293 \text{ K}} (T - 293)}, \quad (1)$$

где  $L(T)$ ,  $L_{293 \text{ K}}$  — длина образца при температуре  $T$  и при начальной температуре  $T_0 = 293 \text{ K}$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta L/L_{293\text{ К}}$ , среднего коэффициента термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  и коэффициента термического расширения  $\alpha(T)$  образца № 2. Области разрыва коэффициента  $\alpha(T)$  показаны штриховыми линиями. Температуры переходов отмечены вертикальными пунктирными линиями. Средний размер частиц в исходном порошке № 2 сульфида серебра равен 460 nm.

Точное значение коэффициента термического расширения  $\alpha(T)$  при температуре  $T$  находили численным дифференцированием температурной зависимости удлинения  $L(T)$  как

$$\alpha(T) = \frac{1}{L_{293\text{ К}}} \frac{dL(T)}{dT}. \quad (2)$$

Определение коэффициента термического расширения  $\alpha(T)$  в окрестности температур превращений  $T_{\alpha-\beta}$  или  $T_{\beta-\gamma}$  позволяет выяснить род фазового перехода.

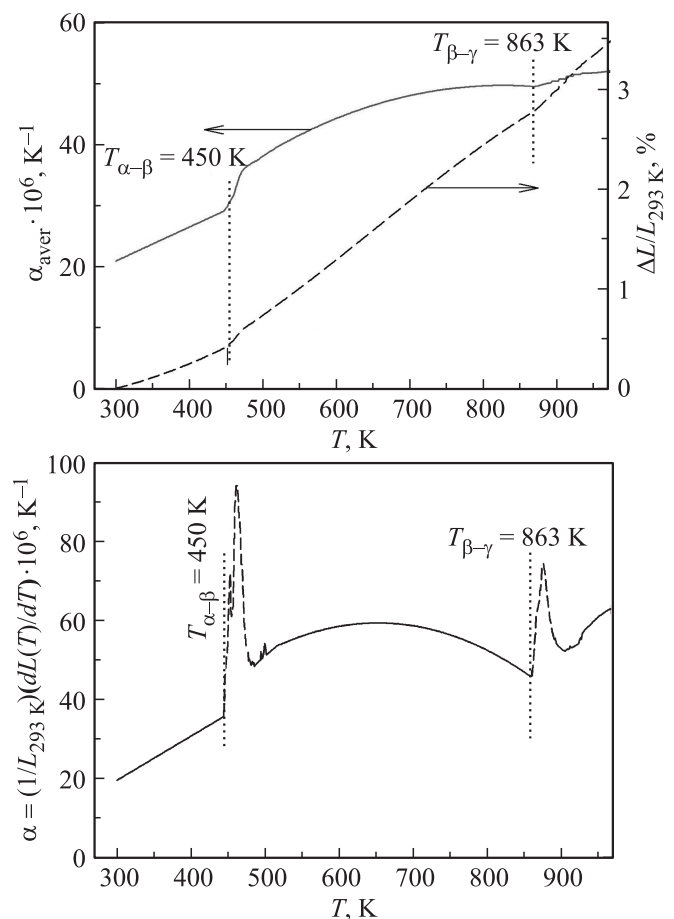
Действительно, линейный коэффициент термического расширения  $\alpha(T)$  связан с теплоемкостью  $C_V$  соотношением [29]

$$\alpha(T) = \frac{\gamma}{3B} \frac{C_V(T)}{v_m}, \quad (3)$$

где  $B$  — модуль всестороннего сжатия,  $v_m$  — молярный объем,  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена. В случае фазового перехода первого рода при температуре перехода

свободная энергия испытывает излом, на температурных зависимостях энтропии и энтальпии наблюдаются скачки, а теплоемкость и коэффициент термического расширения  $\alpha(T)$ , как следует из (3), в точке перехода испытывают разрыв. Что касается температурной зависимости среднего коэффициента термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}(T)$ , то на ней в точке перехода будут наблюдаться размытые скачки. При фазовых переходах второго рода энтропия изменяется непрерывно и теплота (энтальпия) перехода отсутствует, поэтому в точке перехода для теплоемкости и коэффициента расширения  $\alpha(T)$  наблюдаются не разрывы, а скачки. На температурной зависимости  $\alpha_{\text{aver}}(T)$  в точке перехода второго рода наблюдаются слабые размытые изломы.

Влияние нагрева на относительное удлинение  $\Delta L/L_{293\text{ К}}$ , средний линейный коэффициент термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  и коэффициент термического расширения  $\alpha(T)$  образца № 1 сульфида серебра показано на рис. 2.



**Рис. 4.** Влияние температуры на относительное удлинение  $\Delta L/L_{293\text{ К}}$ , средний коэффициент термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  и коэффициент термического расширения  $\alpha(T)$  нанокристаллического образца № 3. Области разрыва коэффициента  $\alpha(T)$  показаны штриховыми линиями. Температуры переходов  $T_{\alpha-\beta}$  и  $T_{\beta-\gamma}$  отмечены вертикальными пунктирными линиями. Средний размер частиц в исходном порошке № 3 сульфида серебра равен  $\sim 66$  nm.

В области температур 293–455 К, где существует акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\alpha_{\text{aver}}$  увеличивается от  $\sim 14.3 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 18.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . По величине это согласуется с данными [13,18], свидетельствующими о том, что средний линейный коэффициент расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в температурном интервале 300–433 К растет от  $\sim 18.4 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 24.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , и с данными [19], согласно которым  $\alpha_{\text{aver}}$  акантита равен  $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При температуре от  $\sim 500$  до  $\sim 800$  К в области существования аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  средний коэффициент  $\alpha_{\text{aver}}$  растет от  $\sim 30.2 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 42.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Далее, после превращения  $\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ , коэффициент  $\alpha_{\text{aver}}$  слабо увеличивается от  $\sim 45.3 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 45.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при повышении температуры от  $\sim 900$  до  $\sim 970$  К. На температурной зависимости среднего линейного коэффициента расширения  $\alpha_{\text{aver}}(T)$  в окрестностях температур  $T_{\alpha-\beta}$  или  $T_{\beta-\gamma}$  наблюдаются размытые скачки (рис. 2).

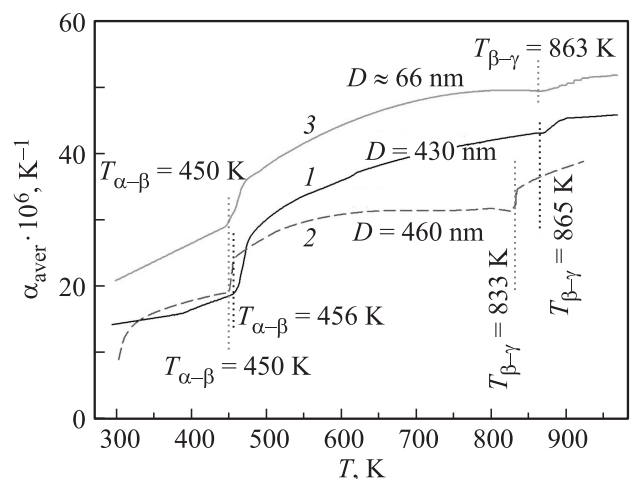
Согласно [13,18], средний коэффициент термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  аргентита при нагреве в области температур 443–623 К уменьшается от  $\sim 55 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , тогда как по результатам настоящей работы  $\alpha_{\text{aver}}$  аргентита в интервале температур 500–800 К медленно растет от  $\sim 30 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Отмеченное различие может быть обусловлено большим шагом измерения (25–30 К) коэффициента расширения в работах [13,18] и, как следствие, фиксацией завышенной величины  $\alpha_{\text{aver}}$  (443 К) непосредственно в области фазового превращения, т.е. в области, где коэффициент расширения испытывает разрыв.

На зависимости  $\alpha(T)$  в областях температур переходов  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  наблюдаются явные разрывы (рис. 2). Это позволило достаточно точно определить температуры переходов  $T_{\alpha-\beta} = 456 \pm 5 \text{ K}$  и  $T_{\beta-\gamma} = 865 \pm 10 \text{ K}$ .

В целом характер изменения зависимостей  $\alpha_{\text{aver}}(T)$  и  $\alpha(T)$  (рис. 2) указывает на то, что превращения акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и аргентита в фазу  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  происходят как фазовые переходы первого рода.

Изменения относительного удлинения  $\Delta L/L_{293 \text{ K}}$ , среднего коэффициента термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  и коэффициента расширения  $\alpha(T)$  при нагреве образца № 2 сульфида серебра (рис. 3) сходны с таковыми для образца № 1 (рис. 2). Однако температура перехода  $T_{\beta-\gamma}$  для образца № 2 равна  $833 \pm 10 \text{ K}$ , т.е. на  $\sim 30 \text{ K}$  меньше, чем для образца № 1. Размер частиц в исходном порошке № 2 равен  $\sim 460 \text{ nm}$ , т.е. несколько больше, чем в порошке № 1 (см. таблицу).

Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta L/L_{293 \text{ K}}$  и коэффициентов термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  и  $\alpha$  для образца № 3, полученного из нанокристаллического порошка № 3 сульфида серебра, показаны на рис. 4. Нагрев сопровождается ростом  $\Delta L/L_{293 \text{ K}}$  и  $\alpha_{\text{aver}}$ . На зависимости  $\alpha(T)$  в областях превращений  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  наблюдаются явные разрывы (рис. 4). Температуры фазовых превращений



**Рис. 5.** Сравнение коэффициентов термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  крупно- и нанокристаллического сульфидов серебра (образцы № 1–3) в области температур 293–970 К. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

равны  $T_{\alpha-\beta} = 450 \pm 5 \text{ K}$  и  $T_{\beta-\gamma} = 863 \pm 20 \text{ K}$  и близки к таковым для образца № 1.

Для непосредственного сравнения теплового расширения крупно- и нанокристаллического сульфида серебра можно использовать средние коэффициенты линейного термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$ . Температурные зависимости коэффициентов  $\alpha_{\text{aver}}(T)$  крупно- и нанокристаллического сульфида серебра показаны на рис. 5. Во всем изученном интервале температур 293–970 К наибольший коэффициент  $\alpha_{\text{aver}}(T)$  имеет нанокристаллический сульфид серебра (образец № 3), полученный из порошка со средним размером частиц  $\sim 66 \text{ nm}$ . Наименьшая величина коэффициента  $\alpha_{\text{aver}}(T)$  наблюдается для образца № 2, полученного из порошка с самым крупным средним размером частиц  $460 \text{ nm}$ .

Съемка рентгенограмм образцов сульфида серебра при 293 К после измерения коэффициента термического расширения показала, что они по-прежнему являются однофазными и содержат только акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . Благодаря достаточно высокой скорости нагрева продолжительность измерения не превышала 3 ч, и размер частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в образцах после измерения увеличился не более чем на  $10 \text{ nm}$ .

#### 4. Теплоемкость сульфида серебра

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии нанокристаллического порошка № 4, совмещенной с термогравиметрическим измерением, было обнаружено, что при нагреве нанопорошка до  $\sim 1000 \text{ K}$  наблюдается потеря массы  $\sim 1.0\text{--}1.5\%$ . Измерения показали, что убыль массы, наблюдаемая в областях температур 430–510 и 670–730 К, связана с выделением серы и образованием  $\text{SO}_2$ . Убыль массы, наблюдаемая при температуре  $\sim 570 \text{ K}$ , обусловлена выделением  $\text{CO}_2$

вследствие окисления углерода. Источниками серы и углерода в синтезированных порошках сульфида серебра являются примеси исходных реагентов  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . Растворы сульфида и цитрата натрия адсорбируются поверхностью порошков  $\text{Ag}_2\text{S}$  при их осаждении, и малые количества этих примесей сохраняются в синтезированных порошках сульфида серебра даже после промывания.

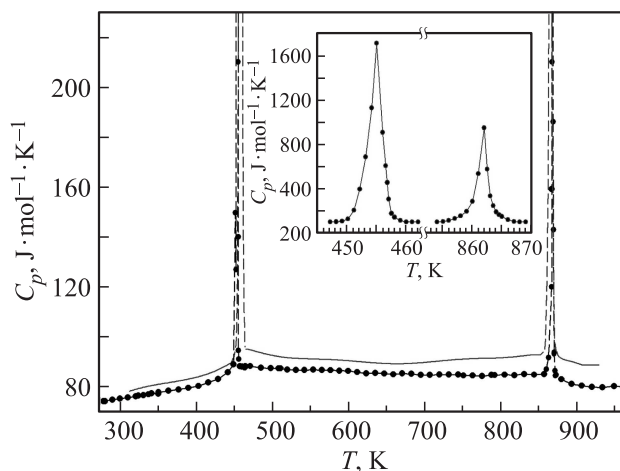
Для того чтобы избежать ошибок в определении теплоемкости, связанных с выделением примесей S и C из порошков  $\text{Ag}_2\text{S}$ , порошки предварительно отжигались в аргоне при нагреве до 970 K и затем охлаждались. По данным рентгеновской дифракции отожженные порошки сульфида серебра остаются однофазными и содержат только акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , по данным БЭТ и рентгеновской дифракции размер частиц порошков почти не увеличивается.

Теплоемкость измерялись на отожженных порошках. Температурный интервал измерения разделялся на участки 300–450, 470–840 и 870–970 K, соответствующие равновесным фазам  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ,  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ , и участки 450–470 и 840–870 K в окрестностях температур превращений  $T_{\alpha-\beta}$  и  $T_{\beta-\gamma}$ .

Теплоемкость порошка № 4 сульфида серебра, за исключением областей перехода, достаточно монотонно меняется с ростом температуры (рис. 6). В интервале температур 300–450 K теплоемкость увеличивается, затем испытывает разрыв вблизи температуры превращения  $T_{\alpha-\beta}$ . В области существования фазы  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  при температуре от  $\sim 470$  до  $\sim 840$  K теплоемкость сначала слабо понижается до температуры  $\sim 670$  K, а затем слабо растет вплоть до температуры превращения  $T_{\beta-\gamma}$ , где испытывает разрыв. При дальнейшем увеличении температуры до  $\sim 910$  K наблюдается небольшое понижение теплоемкости. По результатам измерения теплоемкости температуры превращений  $T_{\alpha-\beta}$  и  $T_{\beta-\gamma}$  равны 451 и 858 K, что согласуется с данными, полученными при измерении теплового расширения сульфида серебра.

Пики теплоемкости  $C_p$  нанопорошка сульфида серебра в области превращений  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}-\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}-\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  имеют скорее симметричную (рис. 6, вставка), а не  $\lambda$ -образную форму. Симметричная форма наблюдаемых пиков характерна для фазовых переходов первого рода. Пики теплоемкости узкие (ширина в основании составляет  $\sim 8$  K), что также типично для фазовых переходов первого рода.

Оценка энтальпии фазовых превращений  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}-\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}-\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  дала величины  $\Delta H_{\alpha-\beta} = 4.2 \pm 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  и  $\Delta H_{\beta-\gamma} = 1.2 \pm 0.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  соответственно. В пределах ошибок измерений найденные величины энтальпий фазовых превращений  $\Delta H_{\alpha-\beta}$  и  $\Delta H_{\beta-\gamma}$  довольно близки к приведенным в литературе. По литературным данным энтальпия  $\Delta H_{\alpha-\beta}$  равна 3.98 [14], 4.06 [15], 3.93 [16] и 3.7–3.9  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [12,13,17]. Согласно [15] и [16], эн-



**Рис. 6.** Молярная теплоемкость  $C_p$  нанопорошка № 4 сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Точками для сравнения показана теплоемкость крупнозернистого сульфида серебра [15]. На вставке — скачкообразное изменение  $C_p$  нанопорошка  $\text{Ag}_2\text{S}$  в области превращений  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}-\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}-\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ .

тальпия  $\Delta H_{\beta-\gamma}$  превращения аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  в фазу  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  равна  $\sim 0.78$  и  $\sim 0.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  соответственно.

Для сравнения на рис. 6 представлены наиболее надежные экспериментальные данные по теплоемкости крупнозернистого  $\text{Ag}_2\text{S}$  [15], полученные методом адиабатической калориметрии. Моноклинный сульфид серебра в работе [15] был получен непосредственным спеканием порошков серебра и серы при температуре до 770 K в течение 11 дней. При таком методе синтеза размер кристаллитов в образце составлял более  $5 \mu\text{m}$ .

Хорошо видно, что во всей области температур теплоемкость нанокристаллического сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ , измеренная в настоящей работе, на 1–4% больше теплоемкости крупнозернистого сульфида [15]. Измеренные пики теплоемкости  $C_p$  нанопорошка сульфида серебра несколько уширены по температуре по сравнению с полученными в работе [15] для крупнозернистого  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Ранее теплоемкость нанокристаллического сульфида серебра никто не измерял. Тем не менее имеются сведения о зависимости теплоемкости металлов от размера частиц, полученные при низких температурах. Так, в работе [30] установлено, что удельная теплоемкость нанокристаллического серебра Ag, измеренная при температуре от 1 до 10 K, больше теплоемкости массивного серебра. По данным [31,32] в области температур 14–30 K теплоемкость палладия со средним размером частиц  $\sim 7-8 \text{ nm}$  заметно больше теплоемкости массивного палладия. Согласно [33], теплоемкость наночастиц меди при температуре 300–450 K в  $\sim 1.2-1.6$  раза больше теплоемкости массивной меди.

В работах [13,18,34,35] показано, что малый размер частиц вносит положительный вклад в теплоемкость и средний коэффициент термического расширения сульфидов серебра и свинца.

Согласно [34], основной причиной изменения решеточных свойств нанокристаллов по сравнению с характерными для объемного крупнозернистого вещества являются изменения вида фононного спектра и его границ, т.е. изменение функции распределения частот атомных колебаний.

Основная идея большинства моделей модификации фононного спектра малых частиц или наноструктурированных систем состоит в появлении в фононном спектре низкочастотных мод, которые отсутствуют в спектре объемного крупнозернистого (bulk) кристалла [27]. Фононный спектр малых частиц сильно отличается от такового для массивного вещества, как показано авторами работ [36,37] и многими другими. Согласно [27,38], в наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы  $D$ , т.е.  $\lambda \leq 2D$ , поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой  $\omega_{\min} \geq 2\pi \frac{c_t}{2D}$ , где  $c_t$  — скорость распространения поперечных упругих колебаний (поперечная скорость звука). В объемных (bulk) кристаллах такого ограничения нет. Кроме того, фононный спектр ограничен со стороны высоких частот. С учетом этих ограничений молярная теплоемкость вещества, молекула которого содержит  $n$  атомов, равна

$$C_V(T) = n \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} g(\omega) d\omega. \quad (4)$$

В [34,39] с учетом ограничений фононного спектра малых частиц и с использованием приближения [40] для верхней границы  $\omega_{\max}$  фононного спектра было показано, что молярную теплоемкость (4) нанокристаллического вещества с частицами прямоугольной формы можно записать как функцию не только температуры  $T$ , но и размера  $D$  малой частицы

$$C_V(T, D) = C_V^{\text{bulk}}(T) + n(k_1 L_{\Sigma} T + k_2 S_{\Sigma} T^2), \quad (5)$$

где первый член есть дебаевская теплоемкость крупнозернистого (bulk) кристалла в низкотемпературной области,  $L_{\Sigma}$  и  $S_{\Sigma}$  — общая длина ребер и общая площадь поверхности малых частиц. Если принять, что малые частицы имеют форму куба с ребрами длиной  $D$ , то число таких частиц, содержащихся в объеме  $v_m$ , равно  $n_p = v_m/D^3$ . В этом случае  $L_{\Sigma} = 12n_p D = 12v_m/D^2$  и  $S_{\Sigma} = 6n_p D^2 = 6v_m/D$ . Величины  $k_1 = (k_B^2 c_1^{-1} / 8\pi \hbar) I_2$  и  $k_2 = (k_B^3 c_2^{-1} / 2\pi \hbar^2) I_3$  — положительные постоянные,  $I_m = (4m! / 2^{m+1}) \sum_{N=1}^{\infty} N^{-m} \equiv (4m! / 2^{m+1}) \xi(m)$ ,  $\xi(m)$  — дзета-функция Римана ( $I_3 = 1.8031$ ,  $I_2 = \pi^2/6$ ),  $c_1^{-1}$  и  $c_2^{-1}$  — эффективные скорости упругих колебаний, определяемые через скорости продольных  $c_l$  и поперечных  $c_t$  колебаний:  $c_1^{-1} = c_l^{-1} + 2c_t^{-1}$  и  $c_2^{-1} = \frac{2c_l^4 - 3c_t^2 c_l^2 + 3c_t^4}{c_l^2 c_t^2 (c_l^2 - c_t^2)}$ .

С учетом (3), (5) и выражений для  $L_{\Sigma}$  и  $S_{\Sigma}$  коэффициент термического расширения нанокристаллического вещества можно представить как

$$\begin{aligned} \alpha(T, D) &= \frac{\gamma C_V^{\text{bulk}}(T)}{3v_m B} + n \frac{\gamma}{3v_m B} (k_1 L_{\Sigma} T + k_2 S_{\Sigma} T^2) \\ &= \alpha_{\text{bulk}}(T) + n \frac{\gamma}{3B} \left( \frac{12k_1 T}{D^2} + \frac{6k_2 T^2}{D} \right). \quad (6) \end{aligned}$$

Таким образом, теплоемкость и коэффициент термического расширения нанокристаллического вещества включают дополнительный положительный вклад по сравнению с этими же свойствами крупнозернистого (bulk) вещества. Именно такой результат наблюдается в настоящей работе для теплоемкости и коэффициента термического расширения нанокристаллического сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Появление положительного вклада обусловлено ограничением фононного спектра со стороны низких и высоких частот.

Кроме того, уменьшение размера частиц сульфида серебра должно сопровождаться увеличением ангармонизма атомных колебаний [13,18]. Это согласуется с выводами [27,34] о существенном увеличении роли ангармонизма тепловых колебаний для наноматериалов по сравнению с макроструктурами. В целом данные настоящей работы и предшествующие результаты [18,19,34] показывают, что уменьшение частиц сульфида серебра до наноразмерного масштаба приводит к повышенным величинам теплоемкости  $C_p$  и коэффициента термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  при сопоставимой температуре.

Результаты настоящей работы и калориметрических, термохимических и ДТА-исследований [14–19] показывают, что превращения  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  происходят по механизму фазового перехода первого рода. Найденные температуры  $T_{\alpha-\beta} = 452 \pm 2 \text{ K}$  и  $T_{\beta-\gamma} = 863 \pm 3 \text{ K}$  и энтальпии  $\Delta H_{\alpha-\beta} = 4.2 \pm 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  и  $\Delta H_{\beta-\gamma} = 1.2 \pm 0.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  фазовых превращений хорошо согласуются с литературными данными [12–18].

## 5. Заключение

Средний коэффициент линейного термического расширения  $\alpha_{\text{aver}}$  нанокристаллического сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  в области температур  $\sim 300\text{--}970 \text{ K}$  больше, чем  $\alpha_{\text{aver}}$  крупнокристаллического сульфида серебра. Теплоемкость  $C_p$  нанокристаллического сульфида серебра в этой же области температур на 1–4% больше, чем  $C_p$  крупнокристаллического сульфида. Наблюдаемая разница коэффициентов термического расширения и теплоемкостей обусловлена малым размером частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  в нанокристаллическом сульфиде серебра. Наличие разрывов на температурных зависимостях  $\alpha(T)$  и  $C_p(T)$  в окрестностях температур превращений акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  — аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  и аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  — фаза

$\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S свидетельствует о том, что эти превращения происходят по механизму фазовых переходов первого рода.

Авторы благодарят О.Н. Леонидову и Д.А. Ягодина за помощь в дилатометрических и калориметрических измерениях.

## Список литературы

- [1] M.M. El-Nahass, A.A.M. Farag, E.M. Ibrahim, S. Abd-El-Rahman. *Vacuum* **72**, 4, 453 (2004).
- [2] V.B. Prabhune, N.S. Shinde, V.J. Fulari. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5, 1819 (2008).
- [3] U.M. Jadhav, S.N. Patel, R.S. Patil. *Res. J. Chem. Sci.* **3**, 7, 69 (2013).
- [4] V. Krylova, A. Milbrat, A. Embrechts, J. Baltrusaitis. *Appl. Surf. Sci.* **301**, 134 (2014).
- [5] D. Karashanova, D. Nihitjanova, K. Starbova, N. Starbov. *Solid State Ion.* **171**, 3–4, 269 (2004).
- [6] R. Zamiri, H.A. Ahangar, A. Zakaria, G. Zamiri, M. Shabani, B. Singh, J.M.F. Ferreira. *Chem. Centr. J.* **9**, 28 (2015).
- [7] R.S. Sharma, Y.A. Chang. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **7**, 3, 263 (1986).
- [8] R. Sadanaga, S. Sueno. *Mineralog. J. Jpn.* **5**, 2, 124 (1967).
- [9] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Superlatt. Microstruct.* **83**, 35 (2015).
- [10] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19, 12466 (2015).
- [11] T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, S. Zdziszynski. *Powder Diffract.* **26**, 2, 110 (2011).
- [12] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32, 20495 (2015).
- [13] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, A.A. Rempel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 6, 4617 (2016).
- [14] C.M. Perrott, N.H. Fletcher. *J. Chem. Phys.* **50**, 6, 2344 (1969).
- [15] F. Grønvold, E.F. Westrum. *J. Chem. Therm.* **18**, 4, 381 (1986).
- [16] W.T. Thompson, S.N. Flengas. *Can. J. Chem.* **49**, 9, 1550 (1971).
- [17] С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *ФТТ* **58**, 1, 32 (2016).
- [18] А.И. Гусев, С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель. *ФТТ* **58**, 2, 246 (2016).
- [19] H. Okazaki, A. Takano. *Z. Naturforsch. A* **40**, 10, 986 (1985).
- [20] K. Honma, K. Iida. *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 5, 1828 (1987).
- [21] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *Неорганические материалы* **51**, 8, 829 (2015).
- [22] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 31, 4944 (2016).
- [23] Н.С. Кожевникова, С.И. Садовников, А.А. Ремпель. *ЖОХ* **81**, 10, 1608 (2011).
- [24] X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B.V. Almedo, the Netherlands.
- [25] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, В.Г. Пушин, А.А. Ремпель. *Неорганические материалы* **48**, 1, 26 (2012).
- [26] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова. *ФТТ* **54**, 8, 1459 (2012).
- [27] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Nanocrystalline materials*. Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge (2004). 351 p.
- [28] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Alloys Compd.* **586**, 105 (2014).
- [29] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid state physics*. Cornell University, N.Y.–Chicago–London (1976). 826 p.
- [30] G. Goll, H. Löhneyen. *Nanostruct. Mater.* **6**, 5–8, 559 (1995).
- [31] G.H. Comsa, D. Heitkamp, H.S. Råde. *Solid State Commun.* **24**, 8, 547 (1977).
- [32] Y.Y. Chen, Y.D. Yao, S.U. Jen, B.T. Lin, H.M. Lin, C.Y. Tung, S.S. Hsiao. *Nanostruct. Mater.* **6**, 5–8, 605 (1995).
- [33] Y.Y. Chen, Y.D. Yao, B.T. Lin, C.T. Suo, S.G. Shyu, H.M. Lin. *Nanostruct. Mater.* **6**, 5–8, 597 (1995).
- [34] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. *J. Alloys Compd.* **610**, 196 (2014).
- [35] С.И. Садовников, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Успехи химии* **85**, 7, 731 (2016).
- [36] J.M. Dickey, A. Paskin. *Phys. Rev. B* **1**, 2, 851 (1970).
- [37] P.M. Ajayan, L.D. Marks. *Phase Trans.* **24–26**, Sect. B, pt. 1, 229 (1990).
- [38] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц*. Наука, М. (1982). 360 с.
- [39] С.И. Садовников, А.И. Гусев. *ФТТ* **56**, 11, 2274 (2014).
- [40] E.W. Montrol. *J. Chem. Phys.* **18**, 2, 183 (1950).