

УДК 546.824:549.32/.33

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ТРИСУЛЬФИДА ТИТАНА

П.А. Полтарак, А.А. Полтарак, С.Б. Артемкина, Т.Ю. Подлипская, В.Е. Фёдоров

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: artem@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 28 декабря 2016 г.

Ультразвуковой обработкой TiS_3 в ацетонитриле и изопропиловом спирте были получены стабильные коллоидные дисперсии с содержанием $\text{TiS}_3 \approx 2$ мМ (300 мг/л) и охарактеризованы физико-химическими методами. Из измеренных ζ -потенциалов оценены величины ДЭС для частиц в дисперсиях и по теории ДЛФО рассчитаны энергии межчастичных взаимодействий. Для твердых фаз, полученных из дисперсий, продемонстрированы структурная и спектроскопическая идентичности частиц и кристаллического TiS_3 .

DOI: 10.15372/JSC20170525

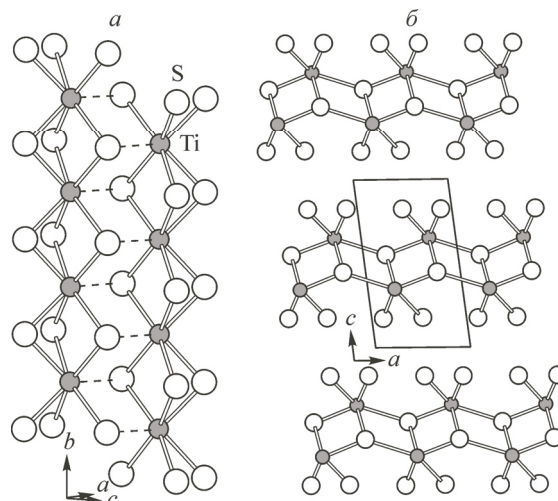
Ключевые слова: слоистые соединения, трисульфид титана, коллоидная дисперсия, ультразвуковое диспергирование, наночастицы трисульфида титана, фотон-корреляционная спектроскопия, гидродинамический диаметр, просвечивающая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

После выхода в свет первых работ по графену [1] и по расслоению дихалькогенидов переходных металлов [2] появился значительный интерес к исследованиям других слоистых материалов, в особенности к наноразмерным образцам. Одним из перспективных подходов получения наночастиц является диспергирование компактных кристаллических образцов с образованием коллоидных дисперсий. Такой подход успешно применяется к соединениям со слоистыми структурами, например, к мультислойным графеновым материалам, дихалькогенидам переходных металлов MQ_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}; \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и другим. В нашей работе мы обратились к другому обширному семейству — трихалькогенидам переходных металлов, которые со структурной точки зрения можно отнести к слоистым системам. Согласно структурным и спектроскопическим данным, трихалькогениды MQ_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{U}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) могут быть описаны ионной моделью $\text{M}^{4+}(\text{Q}_2)^{2-}\text{Q}^{2-}$ [3], содержащей халькогенид-ионы Q^{2-} и дихалькогенидные группы $(\text{Q}_2)^{2-}$. Хотя призма $\{\text{MQ}_{6/2}\}$ является базовым структурным фрагментом для MQ_2 и MQ_3 , трихалькогениды переходных металлов имеют более сложные кристаллические структуры. Неэквивалентность атомов халькогена в MQ_3 приводит к образованию искаженных (клинообразных) призм, в которых укороченные связи Q—Q указывают на дихалькогенидные группы $(\text{Q}_2)^{2-}$; такие призмы с атомами M внутри (расположенными близко к центру призм) соединены через общие треугольные основания и формируют бесконечные колонны, ориентированные вдоль направления b (рис. 1, а). За счет коротких контактов $\text{M}\dots\text{Q}$ соседних колонн формируются полимерные слои, поверхности которых образованы дихалькогенидными группами $(\text{Q}_2)^{2-}$ (см. рис. 1, б). Таким образом, трихалькогениды переходных металлов MQ_3 можно считать слоистыми соединениями наряду с дихалькогенидами MQ_2 .

Рис. 1. Две клиновидные колонны (а) и укладка полимерных слоев в кристаллической структуре TiS_3 (б)

Моноклинный TiS_3 имеет кристаллическую структуру, отнесенную к структурному типу ZrSe_3 , где имеется один тип клиновидных колонн [4, 5]. В приближении ионной модели титан в TiS_3 имеет электронную конфигурацию d^0 , при этом соединение является диамагнитным полупроводником. Квантово-химическое моделирование электронной структуры TiS_3 [6] дает величину запрещенной зоны в пределах 0,48—2,17 эВ, рассчитанные оптические спектры поглощения показывают на начало поглощения света в пределах 0,9—1,5 эВ, что свидетельствует о возможности использования его в фотовольтаике и фотокатализе.



Оптическими методами показано, что при переходе от кристаллического TiS_3 к нанослоям появляется второй прямой оптический переход: $E_{g1} = 1,0 \pm 0,1$ и $E_{g2} = 1,4 \pm 0,1$ эВ [7]. При изучении нанолент TiS_3 выявлены интересные физические свойства. Тонкая частица TiS_3 (толщиной в несколько кристаллографических слоев) демонстрирует плоскостную анизотропию электропроводности, при комнатных условиях значение анизотропии составляет 2,1 [8] (например, ср. для черного фосфора 1,8 [9]). В другой работе наноленты TiS_3 использовали в качестве анода в реакции получения водорода — эффективность фотогенерации водорода составила 7% [10]. Для этих экспериментов использовали нанокристаллы TiS_3 .

Недавно мы представили работы по получению наночастиц NbS_3 , NbSe_3 , TaS_3 [11—13]. Действительно, трихалькогениды, которые рассматриваются как вещества со слоистыми структурами, при обработке ультразвуком расслаиваются, образуя тонкие наночастицы диаметром в сотни нанометров и толщиной 2—20 нм. В настоящей работе с целью получения порошков TiS_3 и др. материалов, содержащих TiS_3 с большой площадью поверхности, мы получили коллоидные дисперсии TiS_3 в жидких средах под воздействием ультразвука. Обсуждаются частицы TiS_3 в таких коллоидных дисперсиях, а также некоторые свойства этих коллоидных дисперсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы и аппаратура. Порошковые дифрактограммы (РПД) записывали на дифрактометре Philips PW 1830/1710 (излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор; внешний стандарт — кремниевая пластина). Спектры комбинационного рассеяния (КР спектры) записывали на спектрометре фирмы Triplemate (длина волны лазера 488 нм). Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на спектрофотометре Agilent Cary 60 в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм.

Измерения размеров частиц методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) проводили на спектрометре NanoBrook Omni (Brookhaven, США) в стеклянных кюветках (1 см) при 20 °С. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10 с. Мощность твердотельного лазера с длиной волны излучения 640 нм составляла 35 мВт, детектор располагался под углом 90° к источнику лазерного излучения. Средний z-усредненный (по интенсивности) гидродинамический диаметр D_h рассчитывали по формуле Стокса—Эйнштейна [14] для сферических частиц как среднее из 25—30 измерений. Ошибка метода не превышала 5%.

Электрофоретическая подвижность частиц и удельная электропроводность коллоидных дисперсий были измерены на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instr.). Для каждой дисперсии было проведено три параллельных измерения. Электрокинетические потенциалы были вычислены по формуле Смолуховского.

Изображения частиц просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на микроскопе JEM 4000EX с ускоряющим напряжением 400 кВ. Диспергирование проводили в ультразвуковых ваннах фирмы Сапфир (мощность 130 Вт), центрифугирование полученных дисперсий — на центрифуге Eppendorf 5430 в пробирках 50 мл.

Синтез TiS_3 . 6,991 г (0,2181 моль) кристаллической серы и 3,323 г (0,06942 моль) порошка титана помещали в кварцевую ампулу (объем ампулы 45 мл). Избыток серы необходим для предотвращения разложения трисульфида титана на дисульфид и серу. Ампулу вакуумировали, запаивали и помещали в печь. Синтез вели при температуре 500 °С в течение 150 ч. Полученный продукт отмывали от избытка серы толуолом в аппарате Сокслета.

Приготовление коллоидных дисперсий TiS_3 . Трисульфид титана TiS_3 (100 мг) помещали в 100 мл органической среды и обрабатывали ультразвуком при 60 % мощности ванны в течение 40 ч. В качестве дисперсионных сред использовали ацетонитрил (CH_3CN), этанол, диметилформамид (ДМФА), изопропанол (*i*-PrOH), *n*-метилпирролидон, диметилсульфоксид (ДМСО). После ультразвуковой обработки все коллоидные растворы центрифугировали (2000 об/с, 500 г, 10 мин). Далее работали с дисперсиями в ацетонитриле и изопропанол, так как они не коагулировали как минимум в течение недели.

Определение концентрации коллоидных дисперсий. Аликвоту дисперсии пропускали через фильтр Whatman Anodisc (размер пор 0,02 мкм). Полученный фильтр со слоем твердой фазы из коллоидной дисперсии высушивали в сушильном шкафу при 80 °С в течение 2 ч. Содержание TiS_3 в растворах рассчитывали по разнице масс до и после фильтрования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный TiS_3 . Полученный TiS_3 является темно-серым кристаллическим твердым продуктом, напоминающим губку из-за наличия большого количества игольчатых кристаллов. Все рефлексы, наблюдаемые на порошковой дифрактограмме, относятся к структуре трисульфида титана, определенной ранее [5] (ICSD No 42-072), других рефлексов не обнаружено. Линии в спектре комбинационного рассеяния соответствуют модам колебаний решетки TiS_3 [15]. Таким образом, можно заключить, что синтезированный продукт является чистым трисульфидом титана.

Коллоидные дисперсии TiS_3 . Эксперименты по ультразвуковому диспергированию TiS_3 в разных средах показали, что TiS_3 хорошо диспергируется в ацетонитриле и изопропанол, образуя устойчивые (более 7 дней) дисперсии серого цвета. Дисперсии в ацетонитриле и изопропанол содержали 390 мг/л (2,7 мМ формульных единиц TiS_3) и 260 мг/л (1,8 мМ TiS_3) соответственно. Обработка ультразвуком TiS_3 в других средах (ДМСО, ДМФА, этаноле и *n*-метилпирролидоне) не привела к образованию устойчивых коллоидных дисперсий.

На электронных спектрах поглощения (рис. 2) видно характерное увеличение степени поглощения с уменьшением длины волны, что объясняется рэлеевским рассеянием на коллоидных частицах. ЭСП коллоидных дисперсий TiS_3 в целом повторяют друг друга, положения полос поглощения на 950, 640, 400 и 280 нм.

На изображениях ПЭМ (рис. 3, а) видно, что основная масса частиц — это пластинки вытянутой формы, латеральные размеры которых сильно варьируются в диапазоне от десятков нанометров до единиц микрон. Электронная дифракция на одной частице TiS_3 (см. рис. 3, б, изображение частицы приведено на вставке) проиндексирована в пространственной группе $P2_1/m$, на изображении наблюдали характерные для этой группы симметрии погасания (условия наблюдаемости рефлексов $0k0: k = 2n$). Таким образом, можно заклю-

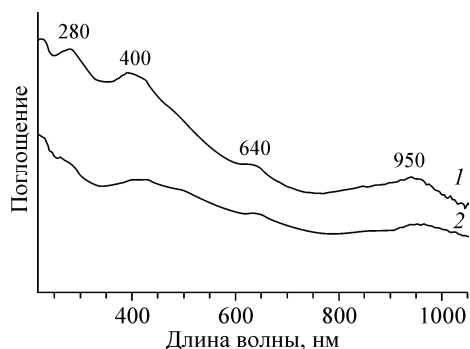


Рис. 2. Электронные спектры поглощения коллоидных дисперсий TiS_3 в ацетонитриле (1) и изопропанол (2)

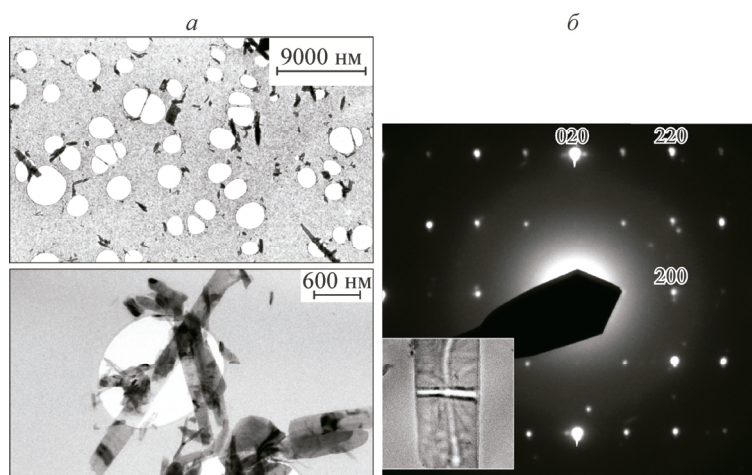


Рис. 3. Изображения (ПЭМ) частиц TiS_3 , полученных ультразвуковым диспергированием в изопропанол (а). Электронная дифракция на частице TiS_3 (б) и ее изображение на вставке

Значения средних гидродинамических диаметров (D_h), электрокинетических потенциалов (ζ), электропроводности (σ) и вычисленные величины двойного электрического слоя (δ) частиц в коллоидных дисперсиях TiS_3

Среда (ϵ при 25 °С)	D_h , нм	ζ , мВ	σ , мСм/см	C , моль/л	δ , нм	Наблюдаемая устойчивость
CH_3CN (38,0)	174	-30,1	0,01292	$1,10 \cdot 10^{-4}$	20,2	Хорошая
$i\text{PrOH}$ (18,3)	234	-60,0	0,00679	$5,80 \cdot 10^{-5}$	19,3	Хорошая

чить, что частицы в коллоидных растворах являются кристаллическими. Изображения ПЭМ свидетельствуют о присутствии аморфизированного слоя на поверхности частиц TiS_3 , величина которого составляет 5—10 нм для частиц в изопропанольной дисперсии.

Результаты исследования методом ФКС размеров частиц в дисперсиях TiS_3 и их электрокинетического потенциала приведены в таблице. Полученные данные использовали для оценки устойчивости дисперсий TiS_3 в ацетонитриле и изопропиловом спирте по теории Дерягина—Ландау—Фервея—Овербека (теории ДЛФО [16]).

Согласно теории ДЛФО, из электрокинетического потенциала, электропроводности, размеров и формы частиц можно рассчитать высоту потенциального барьера (или глубину потенциальной ямы) и оценить устойчивость полученных дисперсий. Из данных таблицы видно, что наночастицы в обоих растворителях несут отрицательный поверхностный заряд, но его происхождение неизвестно.

Расчеты межчастичных взаимодействий по теории ДЛФО мы провели для частиц сферической формы с размерами, равными эффективному гидродинамическому диаметрам. Необходимые для расчетов формулы и принятые допущения взяты из нашей предыдущей работы для частиц NbS_2 [11].

На рис. 4 приведены рассчитанные электростатическая, ван-дер-ваальсова и суммарная энергии межчастичных взаимодействий частиц TiS_3 в зависимости от расстояния l между ними для дисперсий в ацетонитриле и изопропиловом спирте. Для обеих систем получены высокие значения высоты потенциального барьера: $17kT$ ($l_{\text{max}} = 6$ нм) для ацетонитрильной и $50kT$ ($l_{\text{max}} = 5$ нм) для изопропанольной дисперсий. Отметим, что оценки по теории ДЛФО хорошо согласуются с визуально наблюдаемой устойчивостью дисперсий.

Осадки, полученные из коллоидных дисперсий TiS_3 , изучены методами РПД и КР. Все наблюдаемые рефлексы (рис. 5) принадлежат фазе трисульфида титана. Для осадка, полученного

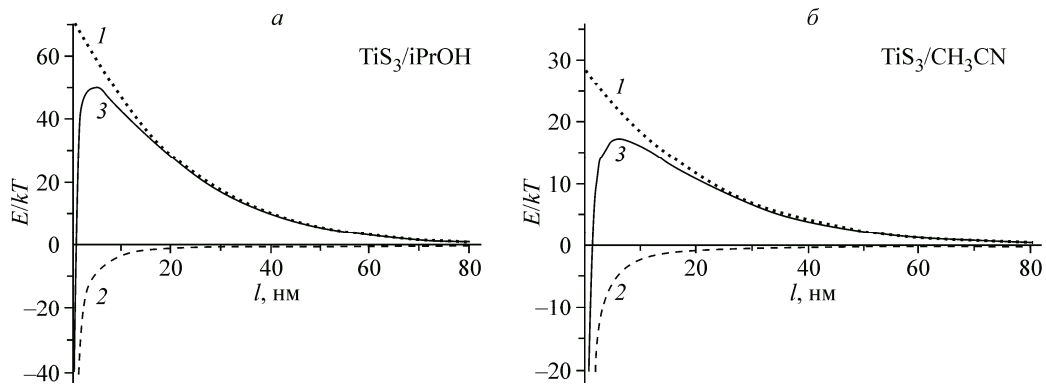


Рис. 4. Электростатическая (1), ван-дер-ваальсова (2) и суммарная (3) энергии межчастичных взаимодействий в зависимости от расстояния l между сферическими частицами для дисперсий TiS_3 в изопропиловом спирте (а) и ацетонитриле (б)

из изопропанольной дисперсии, наблюдали усиление интенсивности рефлексов $00l$ по сравнению с остальными рефлексами, что может быть объяснено высокой степенью текстурирования вследствие преимущественной ориентации частиц кристаллографического направления $00l$ параллельно плоскости фильтра. Для ацетонитрильной дисперсии такого эффекта не наблюдали.

Положения полос колебаний в КР спектрах диспергированного TiS_3 соответствуют полосам колебаний для кристаллических образцов, причем появления новых полос или изменения формы имеющихся не наблюдали. Положения полос колебаний в спектрах следующие (в скобках приведены данные из [15]): A_g 174 (175 cm^{-1}), A_g 296 (300 cm^{-1}), A_g, B_g 367 (366 и 370 cm^{-1}), A_g 554 (557 cm^{-1}). Данные порошковой дифракции и КР спектров позволяют сделать вывод, что структура TiS_3 остается неизменной в процессе ультразвукового диспергирования в ацетонитриле и изопропанол.

Таким образом, в работе показано, что частицы TiS_3 в виде микронанолент могут быть получены ультразвуковой обработкой кристаллического TiS_3 в ацетонитриле и изопропанол, с содержанием TiS_3 в коллоидной дисперсии ≈ 2 мМ. Дисперсии TiS_3 представляют собой матрицы с большой площадью поверхности и устойчивы более недели, это может оказаться полезным для приготовления различных композитов для фотокатализа и других применений.

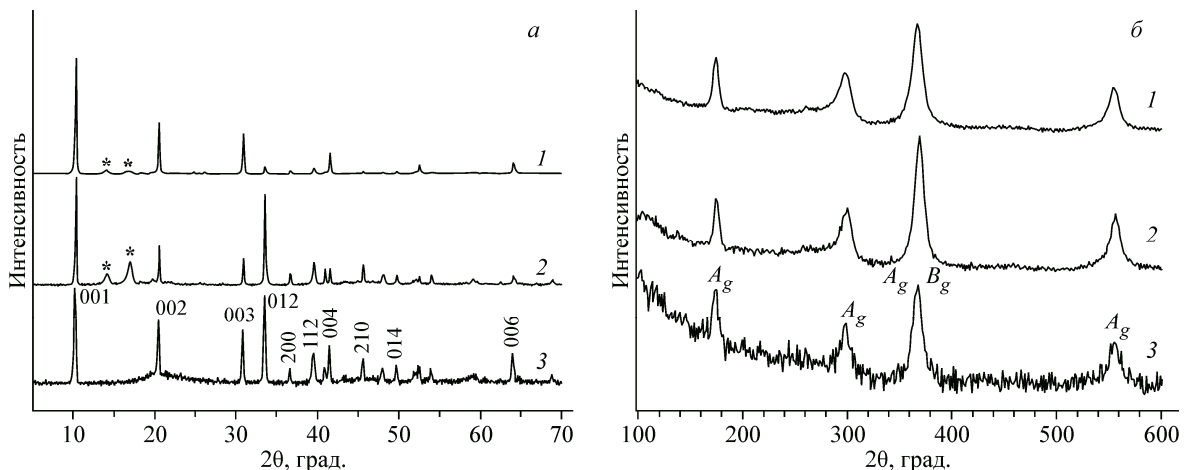


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы частиц, осажденных на фильтр из коллоидных растворов TiS_3 в изопропанол (1) и ацетонитриле (2), а также кристаллического TiS_3 (3). Звездочкой помечены рефлексы фильтра (а). КР спектры осадков TiS_3 из коллоидных дисперсий в изопропанол (1) и ацетонитриле (2) и исходного TiS_3 (3) (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-33-00577мол_а).

Авторы выражают благодарность к.х.н. И.А. Пышной (Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН) за измерение электрокинетических потенциалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman J.N. // Acc. Chem. Res. – 2013. – **46**, N 1. – P. 14 – 22.
2. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G. et al. // Science. – 2013. – **340**. – P. 1226419.
3. Федоров В.Е. Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения. – Новосибирск: Наука, 1988.
4. Brattas L., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. – 1972. – **26**, N 9. – P. 3441 – 3449.
5. Furuseth S., Brattas L., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. – 1975. – **A29**, N 6. – P. 623 – 631.
6. Abdulsalam M., Joubert D.P. // Phys. Status Solidi B. – 2016. – **253**, N 5. – P. 868 – 874.
7. Ferrer I.J., Ares J.R., Clamagirand J.M. et al. // Thin Solid Films. – 2013. – **535**. – P. 398 – 401.
8. Island J., Biele R., Barawi M. et al. // Scientific Rep. – 2016. – **6**. – P. 22214.
9. Xia F., Wang H., Jia Y. // Nature Commun. – 2014. – **5**. – P. 4458.
10. Barawi M., Flores E., Ferrer I.J. et al. // J. Mater. Chem. A. – 2015. – **3**, N 15. – P. 7959 – 7965.
11. Artemkina S.B., Podlipskaya T.Y., Bulavchenko A.I. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineer. Aspects. – 2014. – **461**. – P. 30 – 39.
12. Fedorov V.E., Artemkina S.B., Naumov N.G. et al. // J. Mater. Chem. C. – 2014. – **2**, N 28. – P. 5479 – 5486.
13. Полтарак П.А., Артемкина С.Б., Булавченко А.И. et al. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – **64**, № 8. – С. 1850 – 1856.
14. Phillies G.D.J. // Analyt. Chem. – 1990. – **62**, N 20. – P. 1049 – 1057.
15. Gard P., Cruege F., Sourisseau C., Gorochov O. // J. Raman Spectr. – 1986. – **17**. – P. 283 – 288.
16. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. The Derjaguin Landau Verwey Overbeek (DLVO). Theory of Stability of Lyophobic Colloids. – New York: Springer, 1987. – P. 293 – 310.