

На правах рукописи



ИВАНОВА Мария Николаевна

**ХАЛЬКОГЕНИДЫ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА  
С ЦЕПОЧЕЧНОЙ И СЛОИСТОЙ СТРУКТУРАМИ:  
УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ  
ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК  
И НАНОКОМПОЗИТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник  
Фёдоров Владимир Ефимович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
Фурсова Елена Юрьевна  
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,  
г. Новосибирск

доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры физической и неорганической химии  
Сайкова Светлана Васильевна  
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

**Ведущая организация**

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится «14» апреля 2021 г. в 10.00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «25» февраля 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Открытие необычных свойств графена стимулировало развитие исследований свойств других слоистых материалов (гексагонального нитрида бора, оксидов и халькогенидов переходных металлов и др.). Среди объектов со слоистой структурой особенно активно в последние годы изучаются дихалькогениды переходных металлов  $MQ_2$  ( $M = Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf$  и др.;  $Q = S, Se, Te$ ) с широким набором разнообразных свойств [1,2]. Так, например, в зависимости от координационного окружения и степени окисления металла,  $MQ_2$  могут проявлять металлические, полуметаллические или полупроводниковые свойства. В некоторых  $MQ_2$  могут возникать волны зарядовой плотности и другие экзотические физические явления. Еще более широкий спектр свойств открывается при использовании наноллистов  $MQ_2$ , отщепленных от массивных образцов, которые могут найти применение в качестве электронных и термоэлектрических устройств, материалов для хранения и преобразования энергии, сенсоров на летучие органические вещества и изменение влажности, катализаторов, в том числе фото- и электрокатализаторов и носителей каталитических частиц, сорбентов токсичных веществ, антибактериальных агентов и материалов для биомедицины и др. В связи с повышенным вниманием к таким объектам, ведется поиск и способов их получения. В последние годы ученым удалось достичь больших успехов в разработке новых методов синтеза и исследовании свойств наноллистов  $MQ_2$ . Одним из наиболее многообещающих методов стало ультразвуковое жидкофазное диспергирование [3], позволяющее получать коллоиды, содержащие наноллисты  $MQ_2$ .

В отличие от хорошо изученных слоистых дихалькогенидов металлов, работы по диспергированию некоторых других халькогенидов с пониженной размерностью структуры начали появляться относительно недавно. Так, например, в ИНХ СО РАН были детально исследованы процессы получения коллоидных дисперсий слоистых трихалькогенидов переходных металлов. Несомненно, что и дальше эта область будет активно развиваться, поскольку потенциал у таких объектов большой, и уже намечен широкий круг областей применения – от электроники до биомедицины. Однако же, остается достаточное количество нерешенных задач как фундаментального, так и прикладного характера. Поскольку метод жидкофазного диспергирования был успешно перенесен на трихалькогениды, представляет интерес систематическое изучение процессов диспергирования других соединений, что позволит расширить круг объектов. Данная работа посвящена исследованию процессов переведения в коллоидное состояние таких мало изученных халькогенидов, как тетрасульфид ванадия ( $VS_4$ ) и полуторные халькогениды ( $Mo_2S_3, Nb_2Se_3$ ), а также разработке методов получения наноматериалов на их основе: пленок и композитов с наночастицами благородных металлов и их сульфидов. В связи с ожидаемыми большими перспективами наноматериалов на основе халькогенидов переходных металлов, тема данной работы является актуальной.

**Степень разработанности темы исследования.** В последнее время графен и другие 2D материалы обрели огромную популярность в научном сообществе, что ежегодно отражается в сотнях публикаций в высокорейтинговых журналах. Огромный успех достигнут в случае слоистых  $\text{MQ}_2$  [1,2]. Ярким примером, демонстрирующим перспективность изучения этого семейства, является использование дисульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  в катализе, материалах для хранения и превращения энергии, электронных устройств, сенсоров, наполнителей в композитах и др. Большинство этих применений обусловлены разительным изменением свойств образцов при переходе от объемного к наноразмерному состоянию, поэтому активно развиваются и методы их получения, например, жидкофазное диспергирование, заключающееся в обработке объемных образцов ультразвуком (УЗ) в полярной органической жидкости (дисперсионной среде, ДС) [3]. Этот подход хорошо зарекомендовал себя как относительно недорогой и легко масштабируемый и широко применяется как к графену и углеродным нанотрубкам, так и к халькогенидам, в особенности к слоистым  $\text{MQ}_2$ . Однако, несмотря на обширное внимание к  $\text{MQ}_2$  и ожидаемую универсальность метода, до начала данной работы другие халькогениды низкоразмерной структуры были мало исследованы в подобных процессах. Например, метод жидкофазного диспергирования был успешно перенесен на допированные дихалькогениды  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  [4] и  $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$  [5], а также слоистые трихалькогениды переходных металлов ( $\text{NbS}_3$ ,  $\text{TaS}_3$  и др.) [6,7] и редкоземельных элементов ( $\text{LaTe}_3$ ,  $\text{HoTe}_3$ ) [8] (ИНХ СО РАН) и др. В то же время, некоторые другие халькогениды, например, тетрасульфид ванадия  $\text{VS}_4$  (цепочечная структура) и полуторный сульфид молибдена  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (квазислоистая структура) ранее не рассматривались в данном контексте. Эти соединения известны давно, и в последние годы наблюдается повышенный интерес к их наноструктурированным образцам, однако, до начала нашей работы сообщений о применимости к ним метода жидкофазного диспергирования не было.

Расширение круга объектов, исследование свойств и оптимизация методов приготовления коллоидных дисперсий халькогенидов переходных металлов, несомненно, будут способствовать расширению знаний о низкоразмерных халькогенидных материалах и их потенциале в различных сферах применения.

**Цель работы** заключается в разработке методов диспергирования объемных образцов халькогенидов ванадия, ниобия и молибдена со слоистой и цепочечной структурами, исследовании их свойств в коллоидном состоянии, получении пленочных материалов и композитов. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- Оптимизация методик синтеза объемных образцов халькогенидов переходных металлов ( $\text{VS}_4$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ ).
- Получение и изучение свойств коллоидных растворов  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{VS}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ .
- Получение пленок методами фильтрации или напыления коллоидов и изучение свойств пленок.

- Получение и характеристика композитов с наночастицами благородных металлов.

**Научная новизна работы.** Научная новизна заключается в том, что впервые получены коллоиды тетрасульфида ванадия ( $VS_4$ , цепочечная структура) и полуторного сульфида молибдена ( $Mo_2S_3$ , квазислоистая структура) посредством УЗ обработки объемных порошков в полярных жидких средах. Подобраны подходящие ДС для обоих соединений. Анализ результатов исследований состава и морфологии частиц в дисперсиях в совокупности с анализом литературных данных для процессов диспергирования дисульфида молибдена ( $MoS_2$ ) и трисульфида ниобия ( $NbS_3$ ) демонстрирует применимость этого метода к соединениям различной структуры – от цепочечных ( $VS_4$ ) и слоистых ( $MoS_2$ ,  $NbS_3$ ) до квазислоистых ( $Mo_2S_3$ ). Впервые  $VS_4$ ,  $Mo_2S_3$  и  $NbS_3$  использованы в качестве носителей наночастиц благородных металлов. Выяснено, что поверхность полисульфидов ( $VS_4$  и  $NbS_3$ ) стабилизирует наночастицы  $Ag_2S$ , в отличие от поверхности обычных сульфидов ( $MoS_2$  и  $Mo_2S_3$ ), стабилизирующих наночастицы  $Ag$ . В отличие от серебра, в случае осаждения частиц золота, природа халькогенидной поверхности не оказывает влияния – в случае полисульфидов стабилизируются наночастицы  $Au$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Результаты данной работы вносят существенный вклад в фундаментальные знания о свойствах халькогенидов переходных металлов со слоистой и цепочечной структурами. Например, исходя из установленной в работе применимости подхода по ультразвуковому жидкофазному диспергированию для получения наноструктурированных образцов тетрасульфида ванадия и полуторного сульфида молибдена, можно прогнозировать применимость этого подхода и к другим соединениям с родственной структурой. Результаты исследования свойств пленок и данные по характеристике композитов важны для понимания природы взаимодействий частиц наноструктурированных халькогенидов переходных металлов как между собой, так и с другими частицами. Практическая значимость работы обуславливается тем, что предложенные методы и выявленные закономерности диспергирования халькогенидов переходных металлов и получения пленочных и композитных материалов на их основе могут быть использованы при целенаправленном получении новых материалов с функциональными свойствами. В работе продемонстрированы возможности применения методов и подходов для получения газочувствительных элементов и композитов, потенциально перспективных в качестве катализаторов. Обнаружена высокая реакционная способность полихалькогенидов по отношению к наночастицам металлического серебра, что открывает новый путь к получению композитов с наночастицами сульфида серебра.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включает в себя высокотемпературный ампульный синтез порошков халькогенидов переходных металлов, получение коллоидных дисперсий ме-

тодом УЗ диспергирования в полярных жидких средах, получение пленок халькогенидов из дисперсий методами фильтрования через пористые мембранные фильтры и напыления на разогретые подложки, а также жидкофазное осаждение наночастиц благородных металлов на поверхность частиц в дисперсиях. Для моделирования процессов расщепления структуры  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и сравнительного исследования свойств фаз полупроводников халькогенидов ниобия и молибдена использовались квантово-химические расчеты по теории функционала электронной плотности (DFT).

Характеризация образцов проводилась набором физико-химических методов, таких как рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), фотон-корреляционная спектроскопия (ФКС) и др. В ходе работы контроль достоверности результатов выполнялся проведением перекрестных анализов.

***Положения, выносимые на защиту:***

- методики получения коллоидов  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ;
- результаты исследования свойств коллоидов  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и характеристики частиц, осажденных из коллоидов;
- метод выделения узкой по размерам фракции частиц из коллоида  $\text{MoS}_2$ ;
- методы получения пленок  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и результаты изучения их свойств;
- результаты исследования нанесения наночастиц Au и Ag на поверхность  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NbS}_3$  и  $\text{VS}_4$ .

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие в постановке целей и задач исследования и обсуждении результатов. Анализ литературных данных, синтеза порошков халькогенидов переходных металлов, эксперименты по получению коллоидов, пленок и нанокмозитов выполнены лично автором. Квантово-химические расчеты проведены к.х.н. А.Н. Еняшиным, обсуждение полученных результатов проводилось совместно с автором. Исследования методом ФКС проведены к.х.н. Т.Ю. Подлипской. Исследования методом ПЭМ проведены А.Г. Черковым при непосредственном участии автора. Исследования методом АСМ проведены к.ф.-м.н. Н.А. Небогатиковой при непосредственном участии автора. Исследования методом РФЭС проведены к.х.н. Л.С. Кибис. Изучение электрофизических свойств пленок проводилось д.ф.-м.н. А.И. Романенко и к.т.н. В.А. Кузнецовым, автор участвовал в обсуждении всех полученных результатов. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на 10 конференциях регионального, всероссийского и международного уровней: МНСК-2014 и МНСК-2015 (Новосибирск, Россия), «НАНО-2014» (Минск, Беларусь), «Mendeleev-2015» (Санкт-Петербург, Россия), YUCOMAT 2015 (Херцег Нови, Черногория), Конкурс-конференция молодых ученых, посвящен-

ная памяти чл.-к. АН СССР проф. Г.Б. Бокия (Новосибирск, Россия, 2015 г), совместный Русско-Японский семинар «Advanced materials synthesis process and nanostructure» (Сендай, Япония, 2016 г), совместная Русско-Японская конференция «Advanced materials: Synthesis, processing and properties of nanostructures» (Новосибирск, Россия, 2016 г), международный семинар «CLUSPOM-Altay» (с. Катунь, Алтайский край, Россия, 2016 г), ICFM-2017 (Новосибирск, Россия).

**Публикации.** По теме работы опубликовано 7 статей в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 10 докладов.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка докладов на международных конференциях.

**Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 124 страницах, основной текст работы содержит 45 рисунков и 7 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (231 наименование).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос.регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа была выполнена в рамках проектов РФФИ (15-53-45041, 17-03-00074 и 18-33-20006) и РНФ (14-13-00674 и 14-13-00674-П). Результаты исследований были отмечены премиями им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе в 2017-2018 и 2018-2019 гг, стипендиями Президента РФ для студентов и аспирантов в 2018 г и молодым ученым и аспирантам (СП-3729.2019.1) в 2019 г, в 2018 г специальной наградой компании "Хальдор Топсе", в 2020 г премией мэрии города Новосибирска в сфере науки и инноваций.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность темы исследования и показана степень ее разработанности, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы и изложены положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* диссертации посвящена обзору литературы и делится на четыре части. В первой части главы проанализировано современное состояние исследований наноматериалов на основе халькогенидов переходных металлов 5-б групп со слоистой и цепочечной структурами (трихалькогенидов переходных металлов ( $\text{MQ}_3$ ), тетрасульфида ванадия ( $\text{VS}_4$ ), полупереходных халькогенидов ( $\text{M}_2\text{Q}_3$ ) и дихалькогенидов ( $\text{MQ}_2$ ) переходных металлов). Вторая часть главы посвящена методу ультразвукового жидкофазного диспергирования, наиболее широко применимого для получения наноматериалов на основе  $\text{MQ}_2$ . Рассмотрены такие аспекты этого метода, как влияние параметров УЗ обработки и природы ДС, диспергирование с использованием поверхностно-активных веществ и возможность осуществления контроля над размерами частиц в коллоидах. Отмечено, что, несмотря на обширный интерес к  $\text{MQ}_2$ , подобные процессы для других халькогенидов с низкоразмерной структурой были мало изучены. Третья часть главы посвящена методам получения композитов на основе  $\text{MQ}_2$  и наночастиц благородных металлов и некоторым примерам продемонстрированных свойств. В четвертой части главы сделано заключение из литературного обзора.

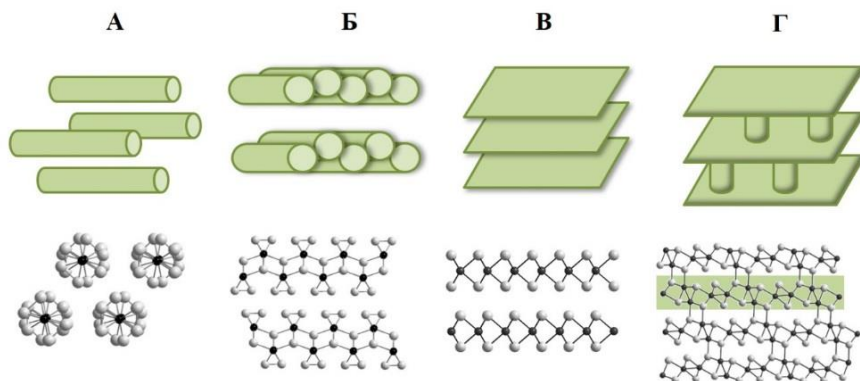
Во *второй главе* приведен перечень применяемых в работе оборудования и реактивов. Описаны условия характеристики образцов следующими методами: ИК- и КР-спектроскопии, РФЭС, РФА и рентген-дифрактометрические эксперименты, ФКС, исследования  $\zeta$ -потенциалов и электронных спектров поглощения, сканирующая электронная микроскопия (*СЭМ*), высокоразрешающая ПЭМ (*ВРПЭМ*) и др. Описаны условия проведения электрофизических измерений и исследований чувствительности пленок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  к изменению состава газовой среды. Перечислены программное обеспечение, приближения и параметры, использующиеся для проведения квантово-химических DFT расчетов как индивидуальных объемных фаз (для ряда полупереходных халькогенидов), так и отщепленных наноллистов и адсорбционных комплексов (в случае  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ). В главе описаны методики высокотемпературного ампульного синтеза поликристаллических образцов  $\text{VS}_4$ ,  $\text{NbS}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ , а также  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  и других соединений со стехиометрией  $\text{M}:\text{Q}=2:3$ . Описаны условия диспергирования объемных образцов в различных ДС с использованием УЗ-ванн «Сапфир» (5,7 л, частота УЗ 35 кГц, мощность генератора 150 Вт). Для определения концентрации был использован метод взвешивания остатка после фильтрования определенного объема дисперсии на фильтрах с размером пор 0,02 мкм. Описана методика последовательного центрифугирования коллоидов  $\text{MoS}_2$  в *N,N*-диметилформамиде (*ДМФА*) с помощью центрифуги «Eppendorf Centrifuge 5430R» (радиус ротора 11,5 см) для выделения узкой фракции частиц.



Описано получение пленок из коллоидов методами фильтрования и напыления на разогретые подложки. Описаны эксперименты по осаждению наночастиц благородных металлов на поверхность наноструктурированных халькогенидов ( $VS_4$ ,  $NbS_3$ ,  $MoS_2$ ,  $Mo_2S_3$ ), что приводит к образованию композитов с наночастицами Au (на  $VS_4$ ,  $NbS_3$ ), Ag (на  $MoS_2$ ,  $Mo_2S_3$ ) и  $Ag_2S$  (на  $VS_4$ ,  $NbS_3$ ).

**Третья глава** посвящена полученным результатам и их обсуждению. Глава разделена на три части. Первая часть освещает результаты жидкофазного диспергирования халькогенидов переходных металлов 5-6 групп со слоистой и цепочечной структурами (тетрасульфид ванадия, полуторные халькогениды переходных металлов и дисульфид молибдена). Во второй части обсуждены результаты, касающиеся получения и исследования свойств пленок тетрасульфида ванадия и полуторного сульфида молибдена. Третья часть главы посвящена использованию коллоидов для получения композитов (приведены результаты осаждения наночастиц золота и серебра на поверхность частиц халькогенидов переходных металлов в коллоидах).

**Жидкофазное диспергирование халькогенидов переходных металлов 5-6 групп со слоистой и цепочечной структурами.** На примере ряда халькогенидов ванадия, молибдена и ниобия с цепочечной и слоистой (или квазислоистой) структурами продемонстрировано, что метод жидкофазного диспергирования может быть применим не только к классическим в этом плане слоистым дихалькогенидам (Рис. 1В) и их близким «родственникам» трихалькогенидам (Рис. 1Б), но и к цепочечным тетрахалькогенидам (Рис. 1А) и квазислоистым полуторным халькогенидам (Рис. 1Г).



**Рис. 1.** Схематические изображения особенностей строения (*сверху*) и фрагменты кристаллических структур (*снизу*) ряда исследуемых в настоящей работе халькогенидов переходных металлов:  $VS_4$  (А),  $NbS_3$  (Б),  $MoS_2$  (В) и  $Mo_2S_3$  ( $Nb_2Se_3$ ) (Г). *Черный цвет имеют атомы переходных металлов, серый – атомы халькогена*

**Тетрасульфид ванадия.** Порошки  $VS_4$  были синтезированы при  $400^\circ C$  из простых веществ ампульным методом. Согласно данным РФА, содержание кристаллического  $VS_4$  в продукте более 95%. По данным ЭДС, элементный состав продукта близок к теоретическому в пределах погрешности метода. В КР- и ИК-спектрах наблюдаются характеристичные колебания, положения которых согласуются с литературными данными для  $VS_4$ . Спектры РФЭС подтверждают образование  $VS_4$  с присутствием на поверхности лишь небольших примесей оксидов ванадия. Согласно СЭМ, частицы  $VS_4$  имеют форму вытянутых кристаллов длиной 10-20 мкм и толщиной около 2 мкм.

В литературе ранее не сообщалось о возможности перевода объемного  $VS_4$  в коллоидное состояние. Однако, анализируя структуру данного соединения, мы выдвинули предположение о том, что благодаря Ван-дер-Ваальсовому характеру связей между цепочками можно получить наноструктурированные образцы используя диспергационный подход. Для того чтобы проверить эту гипотезу, мы провели серию экспериментов, в которых навески  $VS_4$  подвергали УЗ обработке в различных жидких средах, а именно  $H_2O$ , EtOH, смесь EtOH с  $H_2O$  (в объемном соотношении 1:1), i-PrOH,  $CH_3CN$ , ДМФА, диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон (МП) и ацетон (Табл. 1). Был выбран ряд наиболее доступных жидкостей, среди которых ДС, зарекомендовавшие себя наилучшим образом при получении наноструктур дихалькогенидов переходных металлов. Наибольшие значения концентраций были достигнуты в случае использования i-PrOH ( $316 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ). Также было замечено, в смеси EtOH/ $H_2O$  получают более концентрированные дисперсии  $VS_4$  по сравнению с индивидуальными компонентами ( $H_2O$  и EtOH). Этот факт хорошо соотносится с литературными данными относительно  $MoS_2$ ,  $NbS_3$  [6] и др. Согласно полученным данным, частицы в коллоидах отрицательно заряжены, о чем говорит значение их среднего  $\zeta$ -потенциала ( $-34 \text{ мВ}$ ). Такой поверхностный заряд провоцирует сильное электростатическое отталкивание между частицами  $VS_4$ , что объясняет стабильность коллоидов в течение продолжительного времени (более 10 дней до полной коагуляции) (Табл. 1).

Т а б л и ц а 1

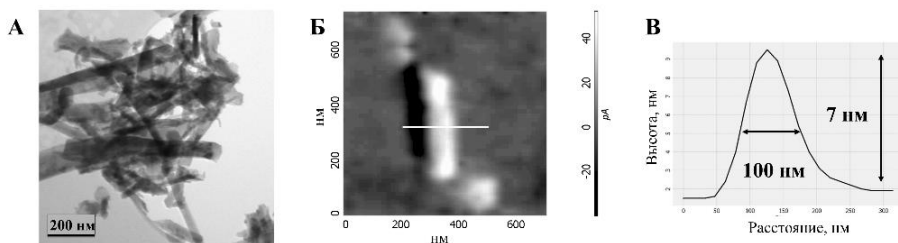
Данные о концентрациях коллоидов  $VS_4$ , временах их стабильности и  $D_{hz}$  в различных ДС

ДС	Концентрация $VS_4$ , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	Стабильность, дни	$D_{hz}$ , нм
$H_2O$	Коллоид не образуется		
EtOH	174	10	235
EtOH/ $H_2O$ (1:1)	219	1-3	380
i-PrOH	316	>10	175
$CH_3CN$	78	10	215
ДМФА	187	2-4	220
ДМСО	37	1-3	360
МП	Коллоиды не образуются		
Ацетон			

Средние гидродинамические диаметры  $D_{hz}$  частиц  $VS_4$  в дисперсиях были измерены с помощью ФКС (Табл. 1). Анализируя данные о концентрации, времени стабильности и  $D_{hz}$  для коллоидов в различных ДС, можно обнаружить

некоторую корреляцию. Наименее стабильные коллоиды (в EtOH/H<sub>2</sub>O, ДМСО) содержали наиболее крупные частицы ( $D_{hz}$  составил 380 и 360 нм, соответственно). В то же время, наиболее стабильный (и наиболее концентрированный) коллоид был получен в i-PrOH, значение  $D_{hz}$  было минимальным в серии (175 нм). В связи с этими наблюдениями, i-PrOH был выбран как наиболее подходящая среда для диспергирования VS<sub>4</sub>. Использование EtOH/H<sub>2</sub>O в качестве ДС также может быть оправдано, поскольку достигается достаточно высокая концентрация.

Данные РФА и КР-спектроскопии, полученные для отфильтрованных пленок, подтверждают сохранение фазового состава образцов несмотря на раздробление частиц в процессе диспергирования. Согласно исследованиям АСМ и ВРПЭМ, одиночные частицы в коллоидах имеют вытянутую форму (наностержни длиной 200-600 нм и толщиной 10-100 нм) (Рис. 2). Стержневидную морфологию частиц можно объяснить исходя из предположения о том, что при диспергировании объемного VS<sub>4</sub> слабые связи между цепочками разрываются предпочтительнее сильных ковалентных связей. Однако частицы, осажденные из дисперсий не только тоньше частиц изначального порошка VS<sub>4</sub>, но и имеют меньшую длину, что говорит о «разломе» частиц перпендикулярно оси стержня.



**Рис. 2.** Изображение ПЭМ для частиц из коллоида VS<sub>4</sub> в i-PrOH (А); изображение АСМ (Б) и профиль центральной частицы на Б (В)

**Полуторный сульфид молибдена.** Полуметалл Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеет трехмерную структуру, однако, в определенных кристаллографических направлениях ее можно рассматривать как квазислоистую (Рис. 1Г). В отличие от действительно слоистых структур, например, MoS<sub>2</sub> (Рис. 1В), слои в структуре Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Рис. 1Г) связаны между собой не только посредством Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, но и ковалентно. Поскольку разрыв ковалентных связей Mo-S в процессе диспергирования имеет место в случае MoS<sub>2</sub> [9], на начальном этапе работы мы предположили, что это возможно и для Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Процесс «вырезания» слоев из структуры Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> был изучен сначала с помощью квантово-химических расчетов. Согласно полученным данным, наиболее предпочтительным направлением для «разрезания структуры» является направление вдоль плоскостей ( $\bar{1}$  01) (Рис. 1Г). Важным фактором, который может способствовать стабилизации пленочного Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, является адсорбция частиц на поверхности, что показано

расчетами адсорбционных комплексов с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и ДМСО. Металлоподобный характер  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  сохраняется как для отдельных слоев и стопок (1-5 слоев), так и для пленок с адсорбированными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и ДМСО. Поскольку квантово-химические расчеты предсказали, что расщепление объемной 3D структуры  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  теоретически возможно и должно происходить предпочтительно вдоль кристаллографических плоскостей ( $\bar{1}01$ ) с образованием нанолитов, следующими этапами работы стали синтез  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и проведение экспериментов по жидкофазному диспергированию.

Поликристаллические образцы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза при  $1100^\circ\text{C}$ . Согласно данным РФА, содержание фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  составляет  $>95\%$ . Атомный состав конечного продукта установлен по данным ЭДС и, в пределах погрешности, соответствует искомому соединению. Жидкофазное диспергирование во всех используемых средах ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $i\text{-PrOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМФА, ДМСО, МП) привело к образованию коллоидов серого цвета. Полученные значения концентраций и оценка стабильности (время полного обесцвечивания коллоида вследствие коагуляции, в случае, если это происходило в эксперименте) представлены в Табл. 2. При использовании ДМСО в качестве ДС, достигаются наибольшие в этой серии концентрации  $130 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ . Типичные величины концентраций составили от 30 (в случае  $\text{EtOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) до  $70 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  ( $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  и МП). В воде образовывались наименее устойчивые в этой серии коллоиды ( $<20 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ , 5 дней), однако, диспергирование в воде нетипично для большинства халькогенидов, в том числе дихалькогенидов молибдена и вольфрама, а также исследованного в данной работе  $\text{VS}_4$ .

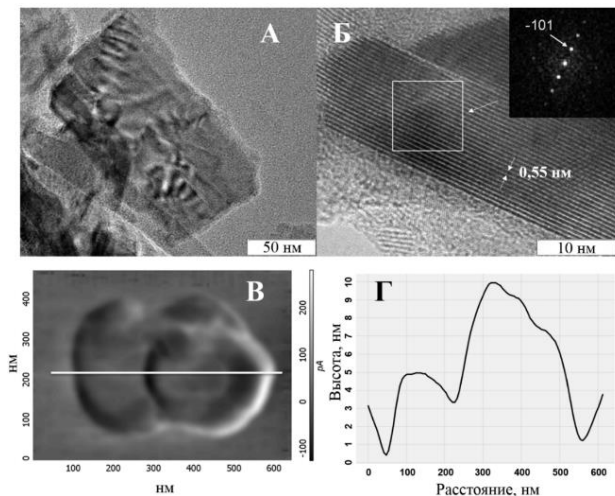
Таблица 2

Данные о концентрациях коллоидов  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и времени их стабильности в различных ДС

ДС	Концентрация $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	Стабильность, дни
$\text{H}_2\text{O}$	$<20$	5
$\text{EtOH}$	30	10
$\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 по объему)	70	$>14$
$i\text{-PrOH}$	50	$>14$
$\text{CH}_3\text{CN}$	30	7
ДМФА	60	$>14$
ДМСО	130	$>14$
МП	70	$>14$

Согласно данным ФКС,  $D_{\text{hz}}$  частиц в дисперсии в смеси  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  составил 190 нм. В свою очередь, средний  $\zeta$ -потенциал частиц в этой дисперсии был около  $-40 \text{ мВ}$ , что говорит об электростатической стабилизации коллоидов. Согласно исследованиям, проведенным методами ВРПЭМ и АСМ (Рис. 3), в коллоидах содержатся нанолиты с характерными размерами в плоскости 100-400 нм и толщинами 5-30 нм. На Рис. 3Б приведено ВРПЭМ изображение нанолита толщиной  $\sim 15 \text{ нм}$ , ориентированного вдоль электронного пучка. Наблюдаемые межплоскостные расстояния  $0,55 \text{ нм}$  (Рис. 3Б) соответствуют таковым для кристаллографических плоскостей ( $\bar{1}01$ ) (расстояние из структурных данных –  $0,5498 \text{ нм}$ ), что подтверждает теоретически предсказанное направление

диспергирования  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Фазовый состав частиц в дисперсии был подтвержден методом РФА на пленках, полученных фильтрованием. Важно отметить, что в пленочных образцах имеет место текстурирование частиц, что проявляется в увеличении относительной интенсивности рефлекса ( $\bar{1}01$ )  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Это наблюдение говорит о предпочтительной ориентации наноллистов при приготовлении образца и подтверждает, что расщепление происходит в направлении, предсказанном с помощью расчетов.



**Рис. 3.** Данные ВРПЭМ (А, Б), АСМ изображение (В) и профиль частиц (Г)  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , осажденных из коллоида в  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ . На вставке быстрое Фурье-преобразование выделенной области

**Полуторный селенид ниобия.** Структура типа  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  реализуется также в другом халькогениде – полуторном селениде ниобия  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ . Образцы  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  были получены исходя из стехиометрических количеств ниобия и селена при  $1100^\circ\text{C}$ . Данные РФА указывают на то, что фаза  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  при медленном охлаждении от температуры синтеза переходит в изостехиометрическую фазу  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$ , представляющую собой упорядоченный интеркалят атомов Nb в структуру  $2\text{H-NbSe}_2$ . По всей видимости,  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  является термодинамически стабильным только при температурах, близких к  $1100^\circ\text{C}$ , однако он может быть кинетически стабилизирован и при комнатной температуре. Это достигается при закаливании ампул:  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  выделяется в виде игольчатых кристаллов, данные ЭДС подтверждают стехиометрию. Согласно РФА, основным продуктом реакции (>95%) является кристаллический  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ .

Ранее в литературе не было сообщений о фазовом переходе  $\text{Nb}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$ . Для того чтобы исследовать наблюдаемый процесс подробнее были проведены квантово-химические расчеты, которые показали близкие значения  $\Delta H$  и  $\Delta G_{1373}$  для  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  и, следовательно, возможность существования фазового перехода. Повышенная стабильность структуры интеркалята при понижении температуры, наблюдаемая в эксперименте, объясняется

достаточно эффективным электронным переносом от интеркалированного атома Nb к слою NbSe<sub>2</sub> (0,34 e/атом) с одной стороны, и недостаточной стабильностью зигзагообразных металлоцепочек в структуре Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, с другой стороны. Образование самоинтеркалята также наблюдается в системе Nb-S (2:3), причем при этой стехиометрии нет возможности получить другие бинарные фазы.

Закаленные образцы Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> подвергали жидкофазному диспергированию, в условиях, аналогичным экспериментам с Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. После УЗ обработки во всех случаях образовались дисперсии серого цвета. Через две недели после УЗ коллоиды сохранились в ДМФА, МП, EtOH а также в H<sub>2</sub>O и EtOH/H<sub>2</sub>O, причем в последних двух ДС они были окрашены в красно-коричневый цвет. Максимальные значения концентраций в серии, измеренных через сутки после УЗ, составили 110 мг·л<sup>-1</sup> в случае EtOH/H<sub>2</sub>O и 80 мг·л<sup>-1</sup> в случае ДМФА. Согласно данным исследований ПЭМ, в этанольной дисперсии содержатся наночастицы и листы различных размеров, от десятков до нескольких сотен нм. По данным РФА, пленки, полученные из дисперсий в EtOH и EtOH/H<sub>2</sub>O, содержат большое количество фазы Se, что говорит о разложении селенида ниобия, объясняет появление красно-коричневой окраски и согласуется с данными элементного картирования. Пленки, полученные из дисперсий в ДМФА и МП, хотя и не содержат фазы селена, кроме рефлексов, характеристичных для Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, содержат пики различных примесей, в том числе интеркалятов на основе структуры NbSe<sub>2</sub>. Таким образом, Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> не проявляет достаточной стабильности при диспергировании с целью получения наноматериалов.

**Дисульфид молибдена: выделение узкой фракции частиц.** Анализируя литературные данные по диспергированию MQ<sub>2</sub> и MQ<sub>3</sub>, а также наши собственные результаты по VS<sub>4</sub> и Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, можно заключить, что основной особенностью метода жидкофазного диспергирования является то, что в результате получают дисперсии с широким распределением размеров частиц. Поскольку для ряда применений могут требоваться частицы с меньшим разбросом по размерам, мы исследовали возможность выделения узкой фракции частиц методом последовательного центрифугирования на примере MoS<sub>2</sub>, коллоиды которого неоднократно описаны в литературе.

Порошки MoS<sub>2</sub> были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ при 800°C, и их состав был подтвержден с помощью РФА, ЭДС и КР. Методом УЗ обработки с последующим отстаиванием были получены коллоиды MoS<sub>2</sub> в ДМФА (далее обозначено как **0**), которые последовательно центрифугировались на скоростях 1000, 2000, 3000 и 4000 об·мин<sup>-1</sup>, что приводило к коллоидам **1**, **2**, **3** и **4**, соответственно. Интенсивность окраски в ряду **0** → **4** уменьшается, что связано со снижением концентрации MoS<sub>2</sub> в коллоидах и подтверждается весовым методом.

Исследования с помощью ФКС (Рис. 4А) показали, что в серии дисперсий **0—4** средний гидродинамический диаметр  $D_{hz}$  уменьшается от 200 нм и достигает постоянного значения 125 нм для дисперсий **2—4**. При этом границы распределения  $D_{hz}$  (мономодальный анализ) меняются от ~100–400 нм

до 60–240 нм. Информацию о средних толщинах наноллистов ( $h$ ) получали из рентгенографических данных (рефлекс (002) на  $14,4^\circ$ ) для осажденных из коллоидов частиц с помощью программы WinFit (Рис. 4Б).

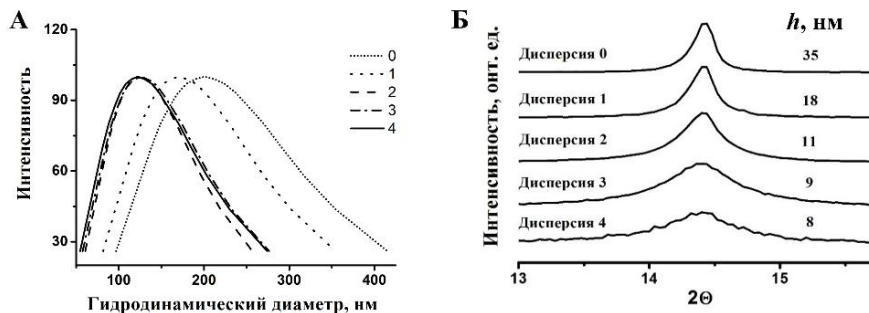


Рис. 4. Распределение частиц по размерам (ФКС, мономодальный анализ) в дисперсиях 0—4 (А), фрагменты дифрактограмм осадков вблизи рефлекса (002) (Б)

По данным АСМ, частицы в дисперсиях 0—4 имеют форму наноллистов, которые могут быть описаны в рамках модели диска. Исходя из  $h$  наноллистов дисульфида молибдена и средних гидродинамических диаметров  $D_{hz}$ , были оценены средние размеры частиц в плоскости ( $d$ ) с использованием известной формулы [10] (Табл. 3). Таким образом, используемая методика последовательного центрифугирования позволяет получить дисперсии  $\text{MoS}_2$  со средней толщиной наноллистов 8 нм и размерами в плоскости 160 нм, причем у таких дисперсий распределение по размерам в  $\sim 1,5$  раза уже, чем в исходной. Результаты АСМ подтверждают, что для образцов 2—4 доля крупных дискообразных частиц с диаметрами  $>200$  нм уменьшается, а доля более мелких частиц — возрастает.

Таблица 3

Эффективные гидродинамические диаметры частиц  $D_{hz}$  и их геометрические параметры  $h$  и  $d$  в дисперсиях

Дисперсия	$D_{hz}$ мономодальный (полимо- дальный) анализ, нм	$h$ , нм	$d$ , нм
0	200 (210)	35	250 (260)
1	170 (175)	18	220 (230)
2-4	125 (130)	8-11	160 (170)

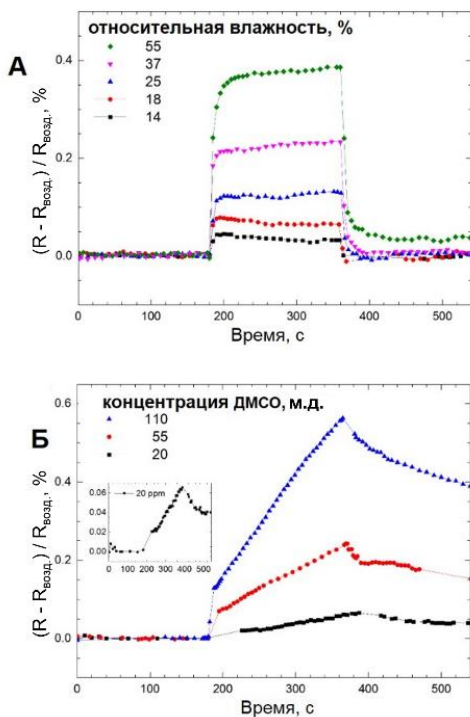
Таким образом, на примере коллоидных растворов  $\text{MoS}_2$  в ДМФА было продемонстрировано, что методом последовательного центрифугирования можно выделить фракции частиц с более узким распределением размеров, чем в изначальном коллоиде. Идеология данного метода может быть применена и к коллоидам других частиц, в том числе полученным в данной работе  $\text{VS}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , однако детальное исследование этих процессов требует дальнейшей работы.

**Использование коллоидов для получения пленок.** В данной части работы продемонстрировано, что коллоиды халькогенидов  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , получае-

мые методом УЗ жидкофазного диспергирования, могут использоваться для получения пленочных образцов. Для этого применяли два метода - фильтрование при пониженном давлении через пористые мембраны из  $Al_2O_3$  и напыление коллоида с помощью аэрографа на разогретые подложки (кремний, оксид кремния, сапфир и др.). Таким образом были получены пленки толщиной от 0,8 до 8 мкм, в зависимости от концентрации и объема дисперсий, взятых для фильтрования или напыления. Идентичность фазового состава частиц, составляющих пленки, подтверждена методами РФА ( $VS_4$ ,  $Mo_2S_3$ ) и КР ( $VS_4$ ). Важно отметить, что полученные пленки не растрескивались при высыхании, что позволило исследовать их электрофизические свойства (Рис. 5).

Пленки  $VS_4$  имеют электросопротивление более 10 МОм, что затрудняет дальнейшие исследования. Высокое сопротивление пленок объясняется сильным вкладом межзеренных контактов, которые существуют между полупроводниковыми частицами  $VS_4$ , осажденными из дисперсий. Межзеренные контакты вносят вклад и в сопротивление пленок  $Mo_2S_3$ : пленочные образцы демонстрируют полупроводниковые свойства, в отличие от кристаллических образцов и прессованных поликристаллических, которые ведут себя как полуметаллы.

Для пленок  $Mo_2S_3$  на  $Al_2O_3$ , полученных фильтрованием, были исследованы свойства в условиях, моделирующих работу газовых сенсоров (Рис. 5). Для этого были изучены зависимости электросопротивления образцов при помещении их в различную атмосферу: воздух разной относительной влажности (Рис. 5А) и с добавлением различных концентраций газов восстановительной природы (ДМСО (Рис. 5Б), EtOH, ацетон) при комнатной температуре. В случае всех исследуемых газов наблюдался положительный отклик сопротивления (сопротивление увеличивалось), причем величина отклика напрямую зависела от



**Рис. 5.** Изменение относительного электросопротивления пленочного образца  $Mo_2S_3$  в следующих атмосферах: пары воды (А), ДМСО (Б).  $R_{возд}$  – начальное сопротивление образца при относительной влажности 12% (860 Ом),



концентрации газа в воздухе. Время достижения 90% изменения электросопротивления при помещении в камеру с максимальной относительной влажностью составляет порядка 30 с, что сопоставимо с перспективными резистивными датчиками влажности (Рис. 5А). На полученных зависимостях наблюдаются насыщения для всех концентраций паров  $H_2O$  в воздухе (Рис. 5А), а также низких концентраций  $EtOH$  и ацетона. В то же время, насыщение не наблюдается при более высоких концентрациях этанола и ацетона и при всех изученных концентрациях ДМСО (Рис. 5Б). При этом восстановление электросопротивления после воздействия атмосферы ДМСО происходит за достаточно длительный период, например, после концентрации 110 м.д., время восстановления составляет почти 4 ч.

По всей видимости, наблюдаемый отклик электросопротивления на газы связан с изменением электросопротивления межзёрнных границ. В качестве основной причины стоит рассматривать капиллярную конденсацию газовых молекул в пространство между частицами (зёрнами), из которых состоит образец. Такая конденсация вероятнее всего приводит к механическому расклиниванию частиц  $Mo_2S_3$  и увеличению полного электросопротивления образца. Данное предположение можно обосновать тем, что наблюдается разное время отклика и релаксации сопротивления на исследованные атмосферы: ДМСО является высококипящей органической жидкостью и время его конденсации и испарения значительно превышают такие времена для воды, этанола и ацетона.

**Использование коллоидов для получения композитов.** Коллоиды халькогенидов переходных металлов, получаемые методом жидкофазного диспергирования, могут использоваться как удобные предшественники для различных композитов, которые могут стать перспективными катализаторами, элементами сенсоров и др. В данной работе проведены эксперименты по осаждению на поверхность халькогенидов различной структуры наночастиц золота и серебра, которые являются наиболее типичными компонентами сенсоров на основе плазмонных эффектов. Поскольку подобные процессы для нанолитов  $MoS_2$  неоднократно описаны в литературе, их использовали для сравнения, в то время как наибольшее внимание было уделено наностержням  $VS_4$ , нанолитам  $Mo_2S_3$  и нанолентам  $NbS_3$  которые до начала этой работы не рассматривались в качестве носителей наночастиц благородных металлов. Процессы диспергирования  $NbS_3$  были изучены в работах наших коллег [6] и эксперименты по  $NbS_3$  были проведены для сравнения и расширения возможностей подхода.

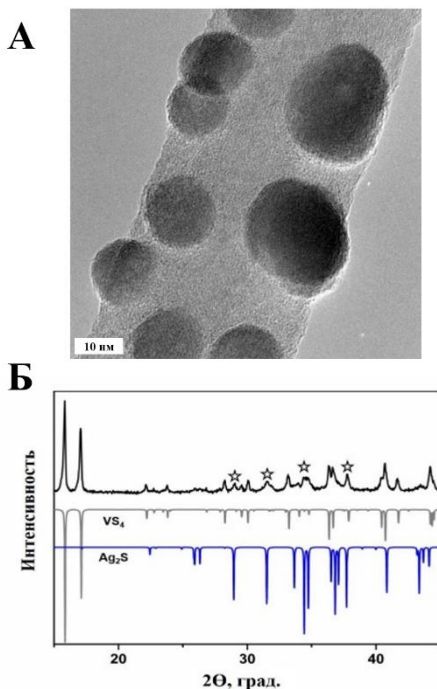
Для осаждения наночастиц  $Au$  и  $Ag$  использовали *in situ* подход, при котором предшественники благородных металлов ( $HAuCl_4$ ,  $AgNO_3$ ) восстанавливали избыток цитрата натрия в присутствии коллоидных частиц халькогенида.

В случае  $Au$  были получены образцы, содержащие наночастицы  $Au$  размерами 2–20 нм на поверхности  $NbS_3$  и 2–5 нм на поверхности  $VS_4$ . На изображениях ВРПЭМ частицы  $Au$  визуализируются как почти сферические, достаточно равномерно распределенные по поверхности носителя. Состав композитов подтвержден данными РФА и ЭДС. В работе получены композиты  $NbS_3$ - $Au$

и  $VS_4$ -Au, в то время как в литературе описано достаточное количество примеров осаждения наночастиц Au на поверхность нанолистов  $MQ_2$ .

Были проведены эксперименты по осаждению наночастиц Ag на поверхность  $VS_4$ . Согласно данным РФА, образцы не содержали фазы металлического серебра, в то время как неожиданно появившиеся пики относятся к фазе  $Ag_2S$  (Рис. 6Б). Изображения ВРПЭМ (Рис. 6А) показывают, что образец состоит из наностержней  $VS_4$  длиной несколько сотен нанометров и диаметром 20–50 нм (измеренное расстояние между плоскостями составляет 0,56 нм, что соответствует  $(\bar{1}11)$  в  $VS_4$ ). Поверхность этих стержней покрыта кристаллическими наночастицами, имеющими близкую к сферической форму и размеры 10–30 нм. Межслоевые расстояния в этих частицах, наблюдаемые на изображениях ВРПЭМ, составляют 0,28 нм, что не соответствует ни одному межплоскостному расстоянию в кристаллической решетке металлического  $Ag^0$ , но близко к таковому для фазы сульфида серебра  $Ag_2S$  ( $(\bar{1}12) = 0,2836$  нм). Данные РФЭС подтверждают образование сульфида серебра, которое можно объяснить окислительно-восстановительной реакцией между наночастицами серебра и сульфидным носителем. Поскольку степень окисления ванадия не меняется (+4, по данным РФЭС), ванадийсодержащий продукт содержит ванадий в степени окисления +4, причем наиболее разумным кандидатом на роль продукта может быть  $VS_2$ . Возможен и другой вариант, при котором образующийся продукт реакции является растворимым и вымывается из системы при очищении.

Эксперименты с осаждением наночастиц Ag на  $NbS_3$  также привели к стабилизации частиц  $Ag_2S$ , что подтверждено методами РФА и ВРПЭМ.



**Рис. 6.** Изображения ВРПЭМ наностержней  $VS_4$  с нанесенными наночастицами  $Ag_2S$  (А). Данные РФА для композита  $VS_4$ - $Ag_2S$  (Б). Для сравнения приведены рентгенограммы  $VS_4$  и  $Ag_2S$ . Пустыми звездами (☆) отмечены рефлексы фазы  $Ag_2S$  на экспериментальной рентгенограмме

В то же время, в литературе неоднократно описано, что осаждение наночастиц серебра на поверхность  $\text{MoS}_2$  не приводит к подобным реакциям. Мы провели аналогичные эксперименты с  $\text{MoS}_2$  и ожидаемо получили композит состава  $\text{MoS}_2\text{-Ag}$ . Эксперименты с  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  также не выявили превращений, затрагивающих наночастицы серебра на поверхности нанолистов сульфида.

Таким образом, полученные данные показывают, что  $\text{VS}_4$  и  $\text{NbS}_3$  стабилизируют на своих поверхностях сульфид серебра, а не металлическое серебро, как это происходит с  $\text{MoS}_2$ , графеном и большинством других носителей. Причины такого поведения  $\text{VS}_4$  и  $\text{NbS}_3$  кроются в том, что в их структуре содержатся дисульфидные группы  $\text{S}_2^{2-}$ , т.е. сера в формальной степени окисления -1, поэтому  $\text{VS}_4$  и  $\text{NbS}_3$  относятся к классу полисульфидов. В отличие от полисульфидов, поверхность обычных сульфидов, например,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , не вступает в реакции с частицами серебра. Хотя точный механизм процессов, проходящих на поверхности полисульфидов, требует дальнейшего изучения, наши наблюдения о том, что  $\text{VS}_4$  и  $\text{NbS}_3$  вступают в реакции с металлическими частицами серебра с образованием и стабилизацией на поверхности частиц  $\text{Ag}_2\text{S}$ , увеличивают количество доступных путей синтеза наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

**В заключении** диссертационной работы кратко подведены итоги исследования и указаны направления возможного развития работы. В то время как процессы диспергирования слоистых дихалькогенидов, типичным представителем которых является  $\text{MoS}_2$ , всесторонне изучены в литературе, а трихалькогениды ( $\text{NbS}_3$ ,  $\text{NbSe}_3$ ,  $\text{LaTe}_3$  и др.) только начинают исследоваться, возможность диспергирования  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в данной работе описана впервые. С помощью широкого набора физико-химических методов изучены свойства полученных коллоидов, состав и морфология частиц. Продемонстрировано, что морфология частиц сильно зависит от мотивов кристаллической структуры. Например, при диспергировании цепочечного  $\text{VS}_4$  частицы имеют форму наностержней, в то время как в случае квазислоистого  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  – нанолистов. Сделаны выводы о наиболее подходящих жидких средах для эффективного диспергирования  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Полученные результаты наглядно демонстрируют универсальность подхода ультразвукового жидкофазного диспергирования, однако, дальнейшее развитие темы может потребовать проведения дополнительных исследований, касающихся, например, установления зависимостей влияния параметров эксперимента на размеры частиц и концентрации коллоидов в случае конкретных соединений. На примере коллоидов нанолистов  $\text{MoS}_2$  в ДМФА, имеющих широкое распределение размеров частиц, показано, что с помощью последовательного центрифугирования можно выделить узкую фракцию частиц. Ожидается, что этот подход можно применить и к коллоидам других частиц, в том числе исследуемых в данной работе  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , однако, эта область требует дальнейших исследований.

Образовавшиеся при УЗ жидкофазном диспергировании коллоиды можно использовать для получения пленочных материалов методами фильтрации

или напыления. Обнаружено, что электросопротивление отфильтрованных пленок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  проявляет чувствительность к изменению состава газовой среды (влажность, пары ацетона, этанола и ДМСО). Эти результаты важны для понимания природы взаимодействий между частицами наноструктурированного  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и могут использоваться для разработки материалов на его основе.

Коллоиды халькогенидов переходных металлов могут быть использованы для получения нанокомпозитов, что продемонстрировано на примере нанесения наночастиц Au, Ag,  $\text{Ag}_2\text{S}$  на коллоидные частицы. Наблюдаемая в данной работе стабилизация наночастиц  $\text{Ag}_2\text{S}$  на поверхность полисульфидов  $\text{VS}_4$  и  $\text{NbS}_3$  в более широком контексте демонстрирует, что химия три- и тетрахалькогенидов переходных металлов представляет собой интересную область, которая может открыть новые возможности для их использования.

Результаты данной работы вносят существенный вклад не только в фундаментальные знания о свойствах халькогенидов переходных металлов со слоистой и цепочечной структурами, но и имеют ценность для дальнейшего развития возможностей практического применения данных соединений и материалов на их основе для катализа, газочувствительных элементов, сенсоров и других областей.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Уточнены условия синтеза объемных образцов  $\text{VS}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ . Эти соединения получены в препаративных количествах и охарактеризованы рядом физико-химических методов. Исследованы причины фазового превращения полуторного селенида ниобия  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  в изостехиометрический самоинтеркалят  $\text{Nb}_{1,33}\text{Se}_2$  на основе структуры  $\text{NbSe}_2$ .

2. Впервые показано, что метод ультразвукового жидкофазного диспергирования объемных образцов применим для получения коллоидов  $\text{VS}_4$ , имеющего цепочечную структуру, и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , состоящего из ковалентно сшитых слоев. Наиболее подходящими средами для диспергирования  $\text{VS}_4$  являются изопропанол (достигнута концентрация  $316 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ) и водно-этанольная смесь (1:1 по объему) ( $219 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ), в случае  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  – диметилсульфоксид ( $130 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ), а также водно-этанольная смесь (1:1 по объему) и N-метилпирролидон ( $70 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Полученные коллоиды стабильны к агрегации в течение длительного срока вплоть до 14 дней.

3. Состав и морфология частиц, осажденных из коллоидов, изучены широким набором методов, в том числе РФА, ПЭМ, АСМ, ЭДС, РФЭС и др. Показано, что  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  сохраняют фазовую идентичность при переходе в коллоидное состояние, в то время как  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  в условиях УЗ диспергирования нестабилен. Частицы, осажденные из коллоидов  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , имеют морфологию нанолитов с размерами в плоскости 100-400 нм и толщинами 5-30 нм. Частицы, осажденные из коллоидов  $\text{VS}_4$ , представляют собой наностержни длиной 200-600 нм и толщиной 10-100 нм.

4. На примере коллоидов  $\text{MoS}_2$  в ДМФА, имеющих широкое распределение размеров частиц, показано, что с помощью последовательного центрифугирования можно сузить распределение размеров частиц в 1,5 раза. Таким образом были получены коллоиды, содержащие фракцию частиц  $\text{MoS}_2$  со средними размерами в плоскости 160 нм и толщинами 8 нм.
5. Методами фильтрования коллоидов через пористые мембранные фильтры или напыления на разогретые подложки получены пленки  $\text{VS}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , а также изучены их свойства. Обнаружено, что электросопротивление пленок  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , полученных фильтрованием, проявляет чувствительность к изменению состава газовой среды (пары воды, ацетона, этанола и ДМСО).
6. Показано, что при осаждении наночастиц серебра на поверхность полисульфидов, содержащих дисульфидные  $\text{S}_2^{2-}$  ионы ( $\text{NbS}_3$ ,  $\text{VS}_4$ ), происходит окислительно-восстановительная реакция, и стабилизируются наночастицы сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ , в отличие от носителей, содержащих только сульфидные  $\text{S}^{2-}$  ионы ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ), которые стабилизируют наночастицы Ag. При осаждении наночастиц Au на поверхность полисульфидов ( $\text{NbS}_3$ ,  $\text{VS}_4$ ) стабилизируются частицы металлического золота.

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Kozlova (Ivanova) M.N., Mironov Y.V., Grayfer E.D., Smolentsev A.I., Zaikovskii V.I., Nebogatikova N.A., Podlipskaya T.Y., Fedorov V.E. Synthesis, crystal structure, and colloidal dispersions of vanadium tetrasulfide ( $\text{VS}_4$ ) // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21, No. 12. – P. 4639-4645.
2. Grayfer E.D., Kozlova (Ivanova) M.N., Fedorov V.E. Colloidal 2D nanosheets of  $\text{MoS}_2$  and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – V. 245. – P. 40-61.
3. Козлова (Иванова) М.Н., Артемкина С.Б., Подлипская Т.Ю., Небогатикова Н.А., Дас М.Р., Федоров В.Е. Коллоидные дисперсии дисульфида молибдена с узким распределением размеров частиц // *Известия АН: Серия химическая.* – 2017. – Т. 6. – С. 963-968.
4. Kozlova (Ivanova) M.N., Enyashin A.N., Grayfer E.D., Kuznetsov V.A., Plyusnin P.E., Nebogatikova N.A., Zaikovskii V.I., Fedorov V.E. A DFT study and experimental evidence of the sonication-induced cleavage of molybdenum sulfide  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  in liquids // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – V. 5, No. 26. – P. 6601-6610.
5. Kozlova (Ivanova) M.N., Grayfer E.D., Poltarak P.A., Artemkina S.B., Cherkov A.G., Kibis L.S., Boronin A.I., Fedorov V.E. Oxidizing properties of the polysulfide surfaces of patronite  $\text{VS}_4$  and  $\text{NbS}_3$  induced by  $(\text{S}_2)^{2-}$  groups: Unusual formation of  $\text{Ag}_2\text{S}$  nanoparticles // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 4, No. 23. – P. 1700999.
6. Ivanova M.N., Enyashin A.N., Grayfer E.D., Fedorov V.E. Theoretical and experimental comparative study of the stability and phase transformations of sesquichalcogenides  $\text{M}_2\text{Q}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21, No. 3. – P. 1454-1463.

7. Kozlova (Ivanova) M.N., Poltarak P.A., Artemkina S.B., Das M.R., Sengupta P., Fedorov V.E. Gold nanoparticles deposited on the surface of low-dimensional niobium trisulfide and vanadium tetrasulfide // Mater. Today: Proc. – 2017. – V. 4, No. 11. – P. 11411-11417.
8. Козлова (Иванова) М.Н., Артемкина С.Б., Грайфер Е.Д., Полтарак П.А., Кузнецов В.А., Булавченко А.И., Козлова С.Г., Федоров В.Е., Неорганические соединения со слоистой структурой как прекурсоры для получения тонкопленочных наноматериалов // «Наноструктурные материалы-2014: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2014)», Материалы IV Международной научной конференции, г. Минск, 7-10 октября 2014 г, С. 59.
9. Козлова (Иванова) М.Н., Грайфер Е.Д., Еняшин А.Н., Федоров В.Е. Квазиодномерные халькогениды переходных металлов в наноструктурированном состоянии // Программа и сборник тезисов докладов IV Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017, г. Новосибирск, 21 – 26 мая 2017 г, С. 54.

### **Благодарности**

Автор выражает глубочайшую благодарность научному руководителю д.х.н. профессору Фёдорову Владимиру Ефимовичу за интересную постановку задач исследования, чуткое руководство и неоценимую поддержку на всех этапах работы, а также за предоставленную в разумных пределах свободу действий. Автор признателен соавторам и сотрудникам Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов и Лаборатории биоактивных неорганических соединений. Отдельную благодарность хочется выразить к.х.н. Грайфер Екатерине Дмитриевне за неоценимую помощь на всех этапах работы, особенно в интерпретации полученных результатов и оформлении их в виде статей. Автор благодарен сотрудникам ИНХ СО РАН д.х.н. Булавченко А.И. и к.х.н. Подлипской Т.Ю. (ФКС), к.ф.-м.н. Кучумову Б.М. (СЭМ, ЭДС), д.ф.-м.н. Романенко А.И. (электрофизические измерения), к.т.н. Кузнецову В.А. (электрофизические измерения, эксперименты по исследованию чувствительности электросопротивления пленок при изменении состава газовой фазы), к.х.н. Плюснину П.Е. (ТГА), Кожемяченко С.И. и д.х.н. Колесову Б.А. (КР-спектроскопия), сотрудникам ИК СО РАН д.х.н. Зайковскому В.И. (ПЭМ) и к.х.н. Кибис Л.С. (РФЭС), сотрудникам ИФП СО РАН к.ф.-м.н. Небогатиковой Н.А. (АСМ) и Черкову А.Г. (ПЭМ), сотруднику ИХБФМ СО РАН к.х.н. Пышной И.А. (измерения  $\xi$ -потенциалов), а также сотруднику ИХТТ УроРАН к.х.н. Еняшину А.Н. (квантово-химические расчеты) за помощь в проведении экспериментов по физико-химической характеристике и исследованию свойств.

## Список цитируемой литературы:

- [1]. Chhowalla M., Shin H.S., Eda G., Li L.-J., Loh K.P., Zhang H., The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets // *Nat. Chem.* – 2013. – V. 5, No. 4. – P. 263-275.
- [2]. Huang X., Zeng Z., Zhang H., Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, No. 5. – P. 1934-1946.
- [3]. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N., Liquid exfoliation of layered materials // *Science* – 2013. – V. 340, No. 6139. – P. 1226419.
- [4]. Funaki K., Tezuka K., Shan Y.J., Liquid-phase exfoliation of ultrathin layered transition metal dichalcogenide nanosheets composed of solid-solution  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  // *Phys. Status Solidi A* – 2014. – V. 211, No. 4. – P. 901-904.
- [5]. Kuznetsov V.A., Berdinsky A.S., Ledneva A.Y., Artemkina S.B., Tarasenko M.S., Fedorov V.E., Film  $\text{Mo}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{S}_2$  as a strain-sensing element // *Sens. Actuator A Phys.* – 2015. – V. 226, No. – P. 5-10.
- [6]. Fedorov V.E., Artemkina S.B., Grayfer E.D., Naumov N.G., Mironov Y.V., Bulavchenko A.I., Zaikovskii V.I., Antonova I.V., Komonov A.I., Medvedev M.V., Colloidal solutions of niobium trisulfide and niobium triselenide // *J. Mater. Chem. C* – 2014. – V. 2, No. 28. – P. 5479-5486.
- [7]. Poltarak P.A., Artemkina S.B., Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Y., Fedorov V.E., Colloidal dispersions of tantalum trisulfide: syntheses and characteristics // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64, No. 8. – P. 1850-1856.
- [8]. Pomelova T.A., Muraveva V.K., Podlipskaya T.Y., Khandarkhaeva S.E., Nebogatikova N.A., Yushina I.V., Gatapova E.Y., Cordier S., Naumov N.G., Access to lanthanoid telluride nanoparticles: Liquid exfoliation of  $\text{LnTe}_3$  (Ln = La, Ho) // *Mater. Sci. Eng. B* – 2018. – V. 228, No. – P. 261-266.
- [9]. Han J.T., Jang J.I., Kim H., Hwang J.Y., Yoo H.K., Woo J.S., Choi S., Kim H.Y., Jeong H.J., Jeong S.Y., Baeg K.-J., Cho K., Lee G.-W., Extremely efficient liquid exfoliation and dispersion of layered materials by unusual acoustic cavitation // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4, No. – P. 5133.
- [10]. Mazer N.A., Carey M.C., Kwasnick R.F., Benedek G.B., Quasielastic light scattering studies of aqueous biliary lipid systems. size, shape, and thermodynamics of bile salt micelles // *Biochemistry* – 1979. – V. 18, No. – P. 3064 - 3075.

ИВАНОВА Мария Николаевна

**ХАЛЬКОГЕНИДЫ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА  
С ЦЕПОЧЕЧНОЙ И СЛОИСТОЙ СТРУКТУРАМИ:  
УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ  
ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК  
И НАНОКОМПОЗИТОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 10.02.2021.

---

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 30

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090