

УДК 546.88

ОЦЕНКА ХАНСЕНОВСКИХ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

© 2024 г. К. С. Никонов^{а,*}, Т. К. Менщикова^а, М. Н. Бреховских^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nikonovk.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023 г.

После доработки 01.12.2023 г.

Принята к публикации 02.12.2023 г.

Методом жидкофазной эксфолиации при ультразвуковой обработке получены низкоразмерные флейки слоистых дихалькогенидов TaX_2 ($X = S, Se, Te$), VSe_2 и $NbSe_2$. Путем измерения оптической плотности дисперсии в различных жидких средах приближенно установлены хансеновские параметры этих соединений. Показано, что содержание низкоразмерных частиц дихалькогенидов в образце возрастает при уменьшении хансеновской дистанции между дихалькогенидами и эксфолиационной средой. Предложен способ качественно оценить влияние эксфолиационной среды на размер формирующихся в процессе эксфолиации частиц и показано, что уменьшение абсолютного значения параметров $\delta_{\text{полярный}}$ и $\delta_{\text{водородный}}$ в изученных системах приводит к уменьшению размера получаемых флейков.

Ключевые слова: слоистые дихалькогениды переходных элементов, параметры растворимости Хансена, жидкофазная эксфолиация

DOI: 10.31857/S0044457X24050038, EDN: YFMQDC

ВВЕДЕНИЕ

Жидкофазная эксфолиация в различных средах является одним из распространенных методов получения низкоразмерных флейков слоистых халькогенидов переходных элементов (ТМДС). Характерная слоистая структура этих соединений способствует расщеплению объемного кристалла на квази-2D-фрагменты под действием различных эксфолирующих факторов, таких как ультразвуковое или химическое воздействие. В результате такой обработки образуется высокодисперсная система, представляющая собой взвесь мельчайших фрагментов-флейков в выбранной эксфолиационной среде [1].

Изначально параметры растворимости Хансена были предложены в качестве развития идеи параметра растворимости Хильдебранда [2] как метода количественного описания пригодности различных растворителей для получения раствора тех или иных жидкостей, но в дальнейшем в область их применения были включены задачи, связанные с проницаемостью, адгезией полимеров и образованием дисперсий наночастиц [3, 4], для которых важна устойчивость к агрегации и седиментации [5].

В отличие от модели Хильдебранда, в модели Хансена для предсказания поведения пары веществ используются три параметра: $\delta_{\text{дисперсионный}}$ (δ_d),

$\delta_{\text{полярный}}$ (δ_p) и $\delta_{\text{водородный}}$ (δ_h). Каждый из них описывает вклад различных взаимодействий, возникающих в системе, в поведение вещества и измеряется в $\text{МПа}^{1/2}$. Зная эти коэффициенты для набора растворителей и концентрацию диспергированного вещества в образце, можно оценить параметр δ_{hsp} (hsp — d, p, h) исследуемого вещества по формуле (1), где c_s — концентрация частиц, диспергированных в жидкой фазе s:

$$\delta_{\text{hsp}} = \frac{\sum_s c_s \delta_{s,\text{hsp}}}{\sum_s c_s} \quad (1)$$

Задача теоретического расчета хансеновских параметров для различных соединений до сих пор не решена в полной мере, а существующие подходы к ее решению позволяют получить только приближенный результат при высокой вычислительной сложности [6].

Методика эмпирической оценки хансеновских параметров наночастиц подробно описана в работе [7], где при помощи сравнительного анализа дисперсий низкоразмерных частиц диборидов SrB_2 и MgB_2 были рассчитаны хансеновские параметры этих соединений. Ключевым моментом в работе Гиллиама является использование величины оптического поглощения вместо концентрации, что значительно упрощает практическую реализацию ме-

тодики. Сходные методы также применяли для описания поведения слоистых дихалькогенидов молибдена и вольфрама [8].

Слоистые дихалькогениды тантала обладают металлическими свойствами. В широком диапазоне температур в них наблюдаются волны зарядовой плотности [9], что отличает их от большей части родственных соединений, переходящих в такое состояние только при низких температурах [10, 11]. Материалы на основе TaS_2 и TaSe_2 обладают фотолюминесцентными свойствами [12, 13]. Особенности низкоразмерных материалов на основе слоистых дихалькогенидов, сочетающие высокое отношение объема к площади поверхности и квантовый размерный эффект, позволяют в широких пределах управлять свойствами полученных образцов.

Такое сочетание свойств делает дихалькогениды тантала перспективными материалами для создания низкоразмерных электронных устройств [14], газовых [15] и биологических сенсоров [16], фотодетекторов [17], катализаторов реакции HER [18], анодных материалов для химических источников тока [19] и использования в других технологических областях [9].

Цель настоящей работы — оценка хансеновских параметров соединений TaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), VSe_2 и NbSe_2 и поиск закономерностей, описывающих влияние хансеновских параметров растворимости TMDC и параметров жидкой фазы на эффективность процесса эксфолиации и стабильность образующихся дисперсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения низкоразмерных флейков TaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), VSe_2 и NbSe_2 использовали метод жидкофазной эксфолиации под действием ультразвуковых волн. На первом этапе навеску 0.003 г мелкокристаллического порошка TMDC помещали в жидкую среду объемом 1.5 мл и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин (ультразвуковая ванна Granbo GD0201 120W). Затем полученную дисперсию центрифугировали (9000 об/мин) на протяжении времени τ , эквивалентного 30 мин для NMP (*n*-метилпирролидона) с учетом вязкости эксфолиационной среды (миницентрифуга Joanlab MC12plus). Время центрифугирования приведено в табл. 1. Супернатант отделяли и измеряли величину оптического поглощения.

Исходные порошки TMDC получены прямым синтезом из простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах [20]. Состав порошков под-

Таблица 1. Время центрифугирования в различных эксфолиационных средах

Эксфолиационная среда	Время центрифугирования, мин
Вода	16.8
Этиловый спирт	19.5
Изопропиловый спирт	36.8
NMP	30.0
Ацетон	5.5
Толуол	10.0
Гексан	5.3
Тетрахлорметан	15.5
Бензол	10.9
2,2,4-Триметилпентан	8.5
50% Толуол/этанол	14.0
50% Вода/этанол	18.0
Глицерин	25.4

твержден методом РФА с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение). Для идентификации синтезированных соединений использовали пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и базу данных COD (University of Cambridge).

После центрифугирования супернатант, содержащий низкоразмерные частицы исследуемого дихалькогенида, помещали в кварцевую кювету квадратного сечения 10×10 мм и регистрировали величину оптического поглощения излучения в диапазоне 230–630 нм. Оптические измерения проводили на спектрофлуориметре Solar CM 2203. Источником возбуждающего излучения служила импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics). Таким образом были получены спектры оптического поглощения частиц TaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), VSe_2 и NbSe_2 , диспергированных в ряде различных жидких фаз. На основании полученных данных проведена оценка хансеновских параметров исследуемых дихалькогенидов.

Обработку и визуализацию полученных результатов проводили средствами среды Python и библиотек Pandas, Scipy, Seaborn, Plotly.

Для синтеза порошков использовали металлические V (99.95%), Nb (99.9%), Ta (99.95%), элементарные S (х. ч.), Se (х. ч.), Te (х. ч.). В качестве эксфолиационной среды применяли $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$, этанол (Феррейн, 95%), изопропанол (х. ч.), глицерин

(х. ч.), *n*-метилпирролидон (NMP, Glentham Life Sciences, 99%), ацетон (х. ч.), толуол (ч. д. а.), гексан (х. ч.), CCl_4 (ч. д. а.), бензол (х. ч.), изопентан (х. ч.), а также 50 об. % смеси состава этанол–вода и этанол–толуол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка хансеновских параметров TaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), VSe_2 и NbSe_2

На основании данных [12, 21] о результатах аналогичного синтеза и выбранных параметрах центрифугирования размеры полученных частиц можно оценить в диапазоне от 2–5 до 30 нм в диаметре. Более крупные частицы TMDC, как и непрореагировавшие частицы металла и халькогена, при центрифугировании переходят в седиментированный остаток.

С учетом данных об оптическом поглощении полученных дисперсий частиц слоистых дихалькогенидов и справочных данных о хансеновских параметрах [22] жидких сред были рассчитаны хансеновские параметры TaX_2 , VSe_2 и NbSe_2 .

Характерный вид кривых поглощения приведен на рис. 1. В качестве иллюстрации представлена кривая поглощения частиц VSe_2 в толуоле. Во всех остальных случаях форма кривой остается неизменной и меняется только положение полосы поглощения в области 300 нм. Для расчета хансеновских параметров были использованы усредненные значения оптического поглощения, рассчитанные в интервале от 400 до 500 нм, т.е. там, где в спектре отсутствуют полосы поглощения.

При расчете параметров Хансена для наночастиц, получаемых *in situ*, как в данном случае, следует учесть, что на величину оптического поглощения может оказывать влияние не только качество растворителя, но и эффективность эксфолиации в данной жидкой фазе, иными словами, измеряя поглощение света образцом, мы оцениваем как способность частиц противостоять седиментации, т.е. качество жидкой фазы как растворителя, так и число частиц, образовавшихся при ультразвуковой обработке, т.е. качество жидкой фазы как эксфолирующего агента. По этой причине при подсчете хансеновских параметров из рассмотрения были исключены значения поглощения, выходящие за пределы 1.5 IQR (IQR, или межквартильный размах, — разница между значениями, составляющими границы первого и третьего квартилей в выборке), так как есть основания полагать, что такие результаты связаны не с высокой стабильностью дисперсии частиц,

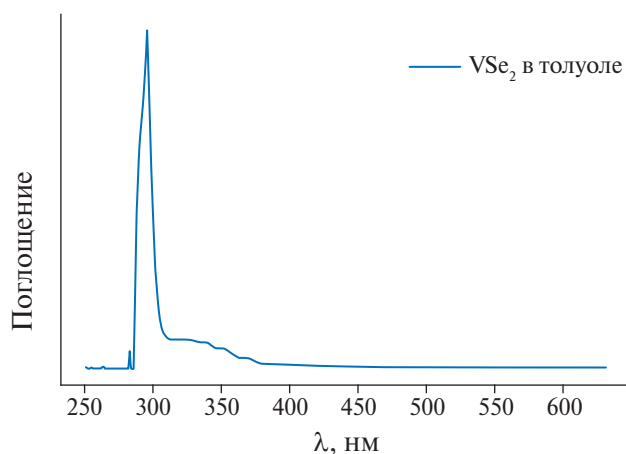


Рис. 1. Характерная форма кривых поглощения на примере VSe_2 в толуоле.

а с эффективностью этой жидкой фазы в качестве эксфолирующего агента.

Усредненные результаты расчета хансеновских параметров на участке 400–500 нм представлены в табл. 2. На рис. 2 показано изменение этих величин среди исследованных образцов дихалькогенидов.

Видно, что полярный хансеновский параметр δ_p возрастает в рядах S—Se—Te и Ta—V—Nb , дисперсионный параметр δ_d — в рядах Te—Se—S и Ta—V—Nb , а водородный параметр δ_h — в рядах Se—S—Te и Ta—Nb—V .

Наименьшее различие наблюдается в значениях параметра δ_a , который связан со способностью молекул к поляризации, поэтому можно предположить, что высокосимметричная структура слоистых дихалькогенидов сглаживает эффект, оказываемый заменой атомов на их соседей по группе Периодической системы.

Оставшиеся два параметра — δ_p и δ_h — описывают способность к межмолекулярным взаимодействиям и склонность к образованию водородных связей соответственно.

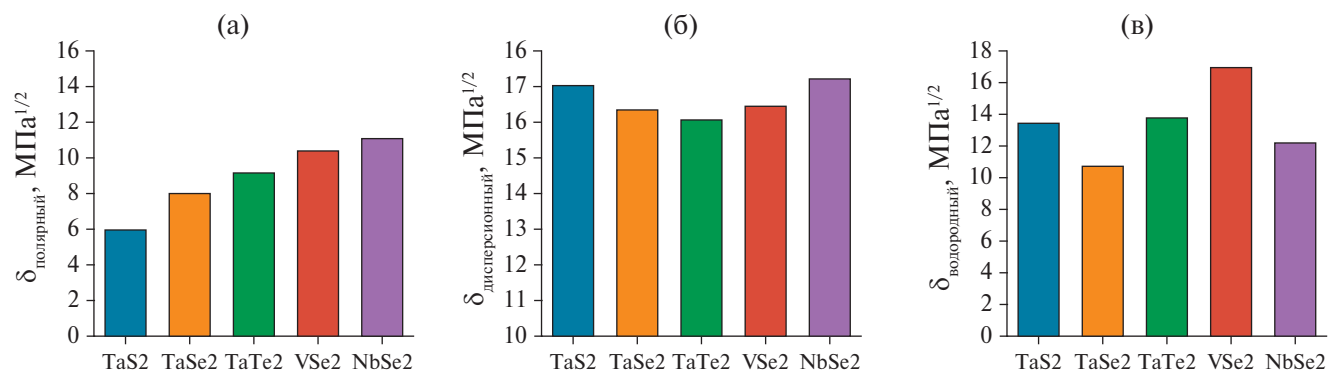
Можно отметить, что только параметр δ_p возрастает вниз по группе Периодической системы от S к Te . Изменение остальных параметров в рядах S—Se—Te и V—Nb—Ta происходит нелинейно.

Подбор смеси растворителей на основе хансеновских параметров

Хансеновская дистанция R_a ($\text{МПа}^{1/2}$) описывает различие между параметрами двух компонентов смеси и рассчитывается по формуле (2). Хорошо смешивающиеся между собой пары веществ характеризуются низким значением R_a :

Таблица 2. Хансеновские параметры слоистых дихалькогенидов

TMDC	δ_d , МПа ^{1/2}	δ_p , МПа ^{1/2}	δ_h , МПа ^{1/2}
TaS ₂	17.0	5.9	13.5.0
TaSe ₂	16.3	7.9	10.7
TaTe ₂	16.1	9.1	13.8
VSe ₂	16.4	10.3	16.9
NbSe ₂	17.2	11.0	12.2

**Рис. 2.** Изменение хансеновских параметров VSe₂, NbSe₂ и TaX₂ (X = S, Se, Te): δ_p полярного (а), δ_d дисперсионного (б) и δ_h водородного (в).

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2. \quad (2)$$

Зная хансеновские параметры того или иного соединения, можно подобрать такую смесь растворителей, дистанция между параметрами которой и параметрами исследуемого соединения будет минимальной. Такой подход открывает возможности для оптимизации методики работы с исследуемым соединением за счет более широкого выбора возможных дисперсионных сред, что позволяет избежать работы с токсичными или огнеопасными веществами или даже обойти принципиальные ограничения при планировании эксперимента или технического процесса, такие как неподходящая температура кипения или избыточная реакционная способность.

Хансеновские параметры бинарной смеси рассчитываются по формуле (3), где δ_{hsp} — рассматриваемый параметр (δ_d , δ_p , δ_h), а ϕ — объемная доля одного из компонентов:

$$\delta_{hsp}^{смесь} = \frac{\phi_1}{100} \delta_{hsp,1} + \left(1 - \frac{\phi_1}{100}\right) \delta_{hsp,2}. \quad (3)$$

В качестве иллюстрации приведем результаты подбора оптимального состава смеси этилового спирта и толуола, которая может служить дисперсионной средой для получения низкоразмерного

TaTe₂. Зависимость хансеновской дистанции между TaTe₂ и смесью EtOH/толуол представлена на рис. 3а.

Минимум кривой приходится на объемную долю EtOH, близкую к 70%, что соответствует составу с параметрами $\delta_d = 18.07$, $\delta_p = 12.39$ и $\delta_h = 12.43$ МПа^{1/2}. Следовательно, наивысшую концентрацию частиц TaTe₂, а значит и наибольшее значение оптического поглощения следует ожидать в той же области составов. На рис. 3б представлены экспериментальные данные по оптическому поглощению TaTe₂ в среде EtOH/толуол различной концентрации.

Для проверки гипотезы по описанной в экспериментальной части методике было подготовлено пять образцов, дисперсионная среда в которых содержала 0, 25, 50, 75 и 100% этилового спирта в толуоле. После ультразвуковой обработки и центрифугирования было измерено оптическое поглощение супернатанта, содержащего низкоразмерные частицы TaTe₂. Максимум поглощения лежит в области 50–75% содержания EtOH, что согласуется с предположением, высказанным на основании анализа хансеновских параметров смеси. Сдвиг положения максимума влево может объясняться особенностями процесса эксфолиации TaTe₂, а также неизбежными погрешностями оценки хансеновских параметров дихалькогенида. Тем не

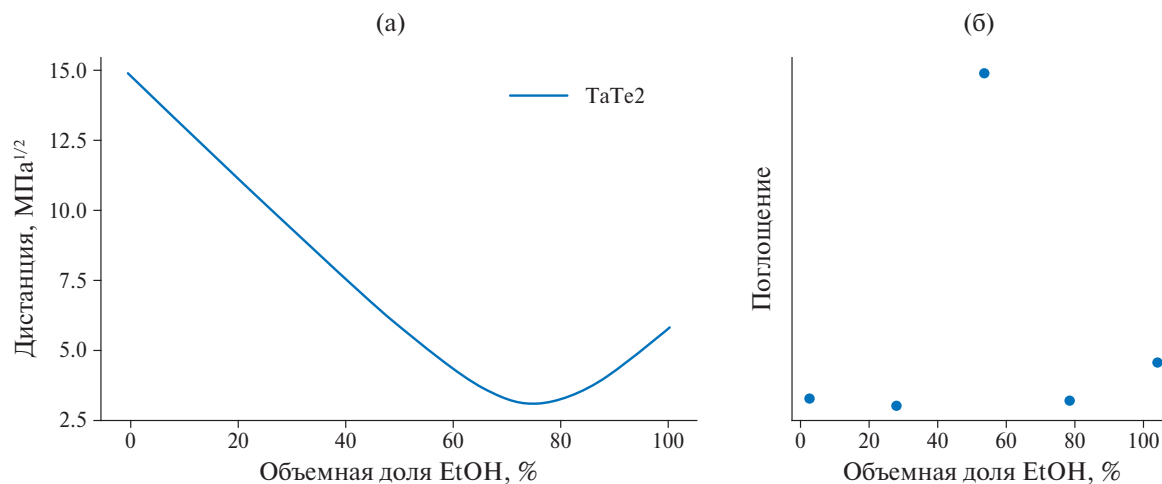


Рис. 3. Зависимость дистанции (R_a) между TaTe_2 и смесью EtOH /толуол от объемной доли EtOH в смеси (а). Зависимость величины оптического поглощения образца TaTe_2 от объемной доли EtOH в эксфолиационной среде (б).

менее полученный результат косвенно подтверждает достоверность проведенной оценки параметров δ_d , δ_p и δ_h . Аналогичным образом оптимальный состав бинарной смеси может быть рассчитан для любой системы, для которой известны хансеновские параметры обоих компонентов дисперсионной среды и вещества диспергированной фазы.

Хансеновская дистанция и поглощение

На рис. 4 показана зависимость поглощения исследованных образцов от хансеновской дистанции между используемым растворителем и частицами дихалькогенида. Положение точек свидетельствует о тенденции к уменьшению оптического поглощения при увеличении хансеновской дистанции между растворителем и TMDC. Имеющиеся точки невозможно обобщить одной прямой с разумным уровнем погрешности, но в ряде случаев (рис. 4в, 4г) можно предположить существование двух прямых с разным угловым коэффициентом, описывающих зависимость поглощения от дистанции для двух групп растворителей. В то же время нам не удалось установить признаки, позволяющие отнести эксфолирующий агент в ту или иную группу.

Коэффициенты корреляции Пирсона R_p и Спирмена R_s описывают степень линейной корреляции между двумя наборами данных. В обоих случаях величина коэффициента может изменяться в пределах от -1 (связь между параметрами идеально описывается уравнением $y = ax + b$, $a < 0$) до 1 (связь между параметрами идеально описывается уравнением $y = ax + b$, $a > 0$). Значение $R = 0$ говорит об отсутствии линейной зависимости между параметрами. Ключевое отличие коэффициента корреляции

Спирмена состоит в том, что благодаря ранговой методике расчета он менее чувствителен к статистическим выбросам. Следует подчеркнуть, что даже высокие значения коэффициентов R_p и R_s еще не означают наличия линейной зависимости между двумя величинами, а только говорят о присутствии корреляции между ними.

Действительно, значение коэффициента корреляции Пирсона позволяет предположить наличие отрицательной корреляции между хансеновской дистанцией и уровнем поглощения, иными словами, чем меньше дистанция между растворителем и халькогенидом, тем больше уровень поглощения и тем выше качество растворителя. Слабый уровень корреляции в случае отдельных TMDC может быть связан с недостаточным числом изученных растворителей для получения более отчетливой картины.

Согласно табл. 3, коэффициент Спирмена R_s варьируется от -0.14 до -0.70 (исключая TaS_2), а коэффициент Пирсона R_p — от -0.36 до -0.57 (исключая TaS_2).

Эффективность эксфолирующих агентов

Эффективность дисперсионной среды в качестве эксфолирующего агента можно оценить по положению пика поглощения [23]. Уменьшение размера частиц приводит к смещению пика поглощения в область более коротких длин волн, следовательно, можно ожидать, что в более эффективных растворителях положение пика поглощения, наблюдаемого при 300 нм, будет смещено влево. Очевидной связи между положением пика поглощения и хансеновской дистанцией в паре растворитель–дихалькогенид не обнаружено.

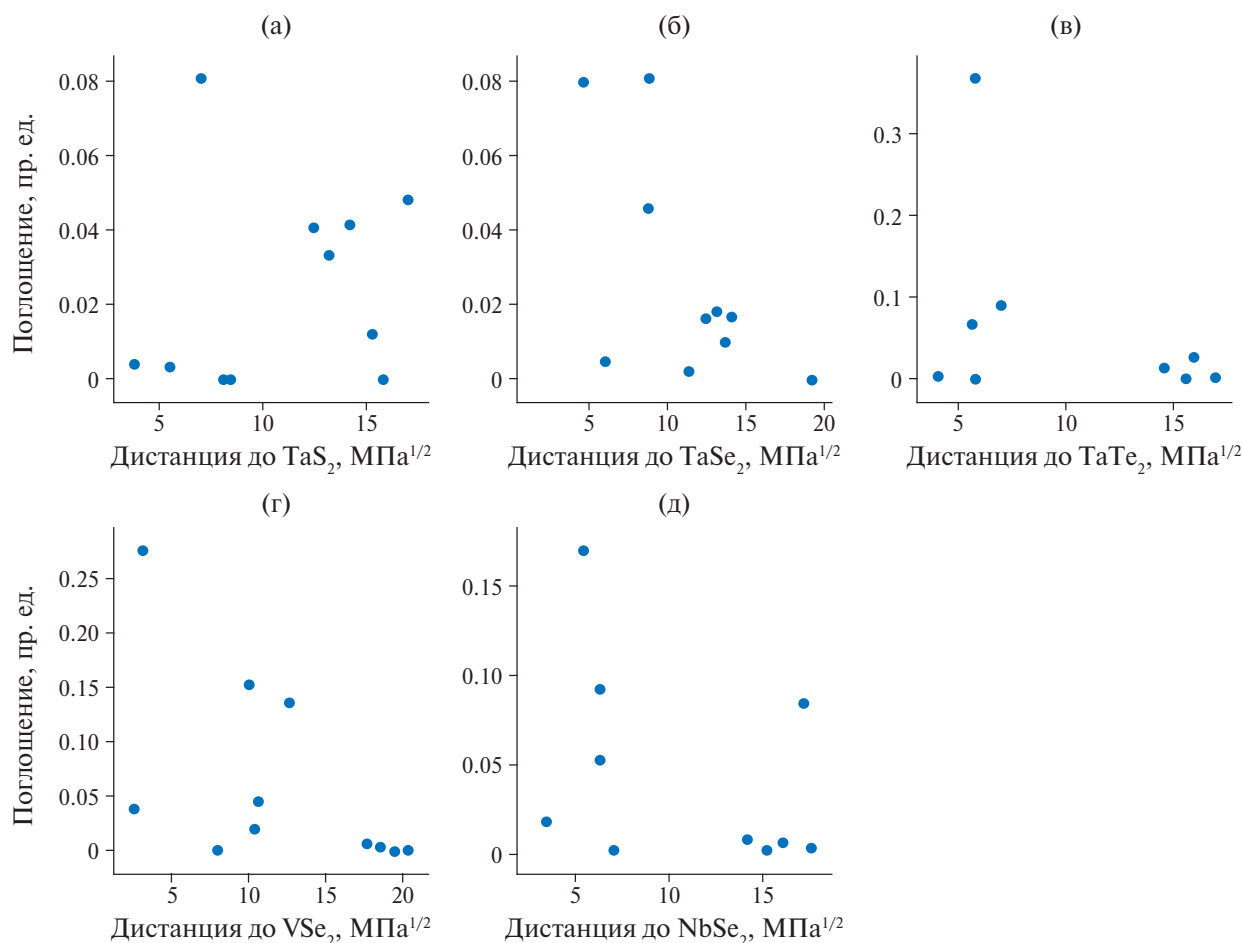


Рис. 4. Зависимость величины оптического поглощения от дистанции R_a между эксфолиационной средой и TaS_2 (а), TaSe_2 (б), TaTe_2 (в), VSe_2 (г), NbSe_2 (д).

Таблица 3. Коэффициенты корреляции R_s и R_p между хансеновской дистанцией от TMDC до растворителя и величиной оптического поглощения

TMDC	R_s	R_p
TaTe_2	–0.14	–0.36
TaSe_2	–0.46	–0.61
TaS_2	0.19	0.20
VSe_2	–0.70	–0.57
NbSe_2	–0.50	–0.40

В табл. 4 и 5 приведены значения коэффициентов корреляции Пирсона и Спирмена между положением пика поглощения и хансеновской дистанцией R_a , параметрами δ_d , δ_p , δ_h , а также разницей $\Delta\delta_{\text{hsp}}$ между отдельными хансеновскими параметрами растворителя и дихалькогенида.

Применение критерия Спирмена в дополнение к критерию Пирсона позволяет сгладить влияние

сильно выделяющихся значений, которые могут серьезно искажать R_p .

Значительный уровень корреляции с положением пика поглощения устойчиво отмечается в случае δ_p (0.44–0.7 для R_p , 0.37–0.59 для R_s) и δ_h (0.49–0.68 для R_p , за исключением TaTe_2 , 0.24–0.7 для R_s). На этом основании можно предположить, что существует зависимость между положением пика поглощения, т.е. размером частиц, и значениями полярного и водородного хансеновских параметров и в исследуемом диапазоне хансеновских параметров эта зависимость носит линейный или близкий к линейному характер. Зависимость положения пика от δ_p и δ_h представлена на рис. 5. Из приведенных данных следует, что увеличение этих хансеновских параметров приводит к увеличению длины волны, при которой регистрируется пик поглощения, т.е. к увеличению размеров частиц дихалькогенида, полученных в результате процесса эксфолиации, и, следовательно, к падению эффективности рассматриваемого растворителя в качестве эксфолиационной среды.

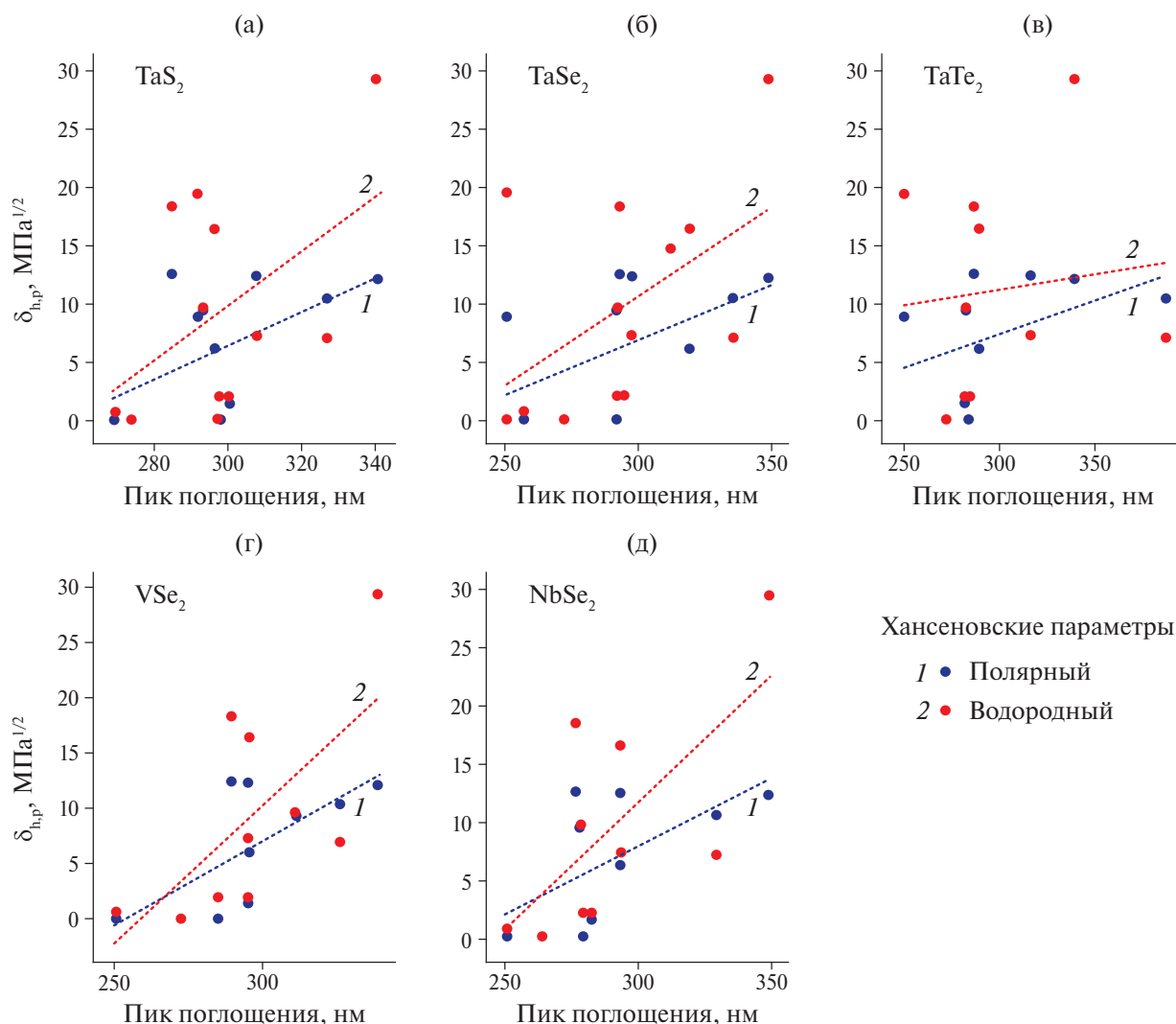


Рис. 5. Зависимость положения пика поглощения от δ_h и δ_p эксфолиационной среды в случае TaS_2 (а), TaSe_2 (б), TaTe_2 (в), VSe_2 (г), NbSe_2 (д).

В случае VSe_2 и NbSe_2 наблюдается ярко выраженная отрицательная корреляция между длиной волны пика поглощения и $\Delta\delta_p$ ($R_s = -0.87$ и -0.74 соответственно), т. е. увеличение разницы между δ_p растворителя и дихалькогенида приводит к уменьшению длины волны пика поглощения и, следовательно, к уменьшению размера частиц и повышению эффективности эксфолиационного процесса. В остальных случаях коэффициент R_s корреляции между положением пика и $\Delta\delta_{\text{hsp}}$ колеблется от 0 ($\Delta\delta_d$ в случае NbSe_2 и TaS_2) до -0.53 ($\Delta\delta_h$ в случае VSe_2). Единственное положительное значение R_s ($\Delta\delta_p$ в случае TaS_2), скорее всего, является выбросом.

Полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом. Оценивая величину оптического поглощения дисперсии, содержащей

частицы слоистого дихалькогенида, мы получаем информацию о концентрации частиц, которая пропорциональна оптическому поглощению. Концентрация частиц отрицательно коррелирует с хансеновской дистанцией между частицами ТМДС и растворителем, т. е. с увеличением дистанции между ними падает концентрация частиц в дисперсии. Следовательно, использование растворителя с δ_{hsp} , близкими к параметрам дихалькогенида, способствует повышению концентрации эксфолиированных частиц.

Положение пика поглощения связано с размером эксфолируемых частиц: чем меньше частицы, тем сильнее пик поглощения сдвинут влево, в область коротких длин волн. Здесь наблюдается другая зависимость: абсолютное увеличение δ_p и δ_h приводит

Таблица 4. Коэффициенты корреляции Пирсона R_p между положением пика поглощения и характеристиками эксфолиационной среды

TMDC	$R_p(\delta_d)$	$R_p(\Delta\delta_d)$	$R_p(\delta_p)$	$R_p(\Delta\delta_p)$	$R_p(\delta_h)$	$R_p(\Delta\delta_h)$	$R_p(R_a)$
TaS ₂	0.07	−0.16	0.54	0.01	0.49	0.08	0.07
TaSe ₂	0.23	−0.32	0.55	−0.37	0.50	0.04	−0.08
TaTe ₂	−0.01	−0.14	0.44	−0.26	0.11	0.10	−0.01
VSe ₂	0.01	−0.36	0.70	−0.76	0.66	−0.29	−0.44
NbSe ₂	−0.06	−0.21	0.63	−0.65	0.68	0.17	−0.09

Таблица 5. Коэффициенты корреляции Спирмена R_s между положением пика поглощения и характеристиками эксфолиационной среды

TMDC	$R_s(\delta_d)$	$R_s(\Delta\delta_d)$	$R_s(\delta_p)$	$R_s(\Delta\delta_p)$	$R_s(\delta_h)$	$R_s(\Delta\delta_h)$	$R_s(R_a)$
TaS ₂	0.16	−0.01	0.37	0.01	0.24	0.17	0.17
TaSe ₂	0.24	−0.31	0.59	−0.39	0.49	−0.35	−0.21
TaTe ₂	0.03	−0.11	0.54	−0.18	0.26	0.02	0.00
VSe ₂	−0.06	−0.38	0.58	−0.87	0.70	−0.53	−0.55
NbSe ₂	−0.06	−0.03	0.49	−0.74	0.55	−0.15	−0.22

к увеличению размеров частиц, в то время как зависимость между $\Delta\delta_{\text{hsp}}$ и положением пика проявляется слабее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены дисперсии слоистых дихалькогенидов TaS₂, TaSe₂, TaTe₂, VSe₂ и NbSe₂ в наборе растворителей и на основании данных об оптическом поглощении дисперсий рассчитаны хансеновские параметры этих соединений. Для проверки полученных данных рассчитан оптимальный состав смеси EtOH и толуола для стабилизации дисперсии TaTe₂. Экспериментальные измерения оптического поглощения смесей EtOH и толуола в разных пропорциях подтвердили теоретические предсказания.

Выполнен анализ зависимости оптического поглощения от хансеновской дистанции между веществом и растворителем и показано наличие отрицательной корреляции между ними, т. е. установлено, что увеличение хансеновской дистанции между растворителем и веществом приводит к понижению концентрации вещества в дисперсии.

Зависимость размера формирующихся в процессе эксфолиации частиц от параметров растворителя можно на качественном уровне оценить по положению пика оптического поглощения. Обнаружена положительная корреляция между положением пика и δ_p и δ_h . Следовательно, выбор для эксфолиации

жидкой среды с более высокими полярным и водородным хансеновскими параметрами может приводить к увеличению размеров образующихся частиц.

Полученные результаты могут быть использованы для предсказания поведения низкоразмерных частиц слоистых дихалькогенидов в различных растворителях и для подбора наиболее эффективных эксфолиационных агентов для решения конкретных научных и практических задач. Методики расчета, использованные в этой статье, могут быть адаптированы для расчета хансеновских параметров других слоистых соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A. et al. // Science. 2011. V. 331. № 6017. P. 568. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>

2. *Hildebrand H.J.* Solubility of Non-electrolytes. N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1936. 203 p.
3. *Süß S., Sobisch T., Peukert W. et al.* // Adv. Powder Technol. 2018. V. 29. № 7. P. 1550.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.018>
4. *Venkatram Sh., Kim Ch., Chandrasekaran A., Ramp-rasad R.* // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. № 10. P. 4188.
<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00656>
5. *Садовников С.И.* // Журн. неорган. химии. 2023. V. 68. № 3. P. 411.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601559>
6. *Mathieu D.* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 12. P. 17049.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02601>
7. *Gilliam M.S., Yousaf A., Guo Y., et al.* // Langmuir. 2021. V. 37. № 3. P. 1194.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03138>
8. *Cunningham G., Lotya M., Cucinotta C.S. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 4. P. 3468.
<https://doi.org/10.1021/nn300503e>
9. *Kumar S., Pratap S., Joshi N. et al.* // Micro and Nanostructures. 2023. V. 181. P. 207627.
<https://doi.org/10.1016/j.micrna.2023.207627>
10. *Eaglesham D.J., Withers R.L., Bird D.M.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. № 3. P. 359.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/3/006>
11. *Xi X., Zhao L., Wang Z. et al.* // Nature Nanotech. 2015. V. 10. P. 765.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.143>
12. *Zhou L., Sun Ch., Li X. et al.* // Nano Express. 2020. V. 15. P. 20.
<https://doi.org/10.1186/s11671-020-3250-1>
13. *Mahajan M., Kallatt S., Dandu M. et al.* // Commun. Phys. 2019. V. 2. P. 88.
<https://doi.org/10.1038/s42005-019-0190-0>
14. *Wu J., Peng J., Yu Zh. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 1. P. 493.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b11915>
15. *Yang W., Gan L., Li H. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. P. 433.
<https://doi.org/10.1039/C5QI00251F>
16. *Jia Y., Liao Y., Cai H.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2075.
<https://doi.org/10.3390/nano12122075>
17. *Wang J., Guo C., Guo W. et al.* // Chinese Phys. B. 2019. V. 28. № 4. P. 046802.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/28/4/046802>
18. *Li H., Tan Y., Liu P. et al.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 40. P. 8945.
<https://doi.org/10.1002/adma.201602502>
19. *Wang F., Mao J.* // Mater. Horiz. 2023. V. 10. № 5. P. 1780.
<https://doi.org/10.1039/D3MH00072A>
20. *Никонов К.С., Ильясов А.С., Бреховских М.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1222.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090120>
21. *Yang L., Zhao R., Wu D. et al.* // Sensors. 2021. V. 21. № 1. P. 239.
<https://doi.org/10.3390/s21010239>
22. *Hansen Ch.M.* Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. Boca Raton, London, NY: CRC Press, 2007. 544 p.
23. *Segets D., Gradl J., Taylor R.K. et al.* // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 1703.
<https://doi.org/10.1021/nn900223b>

ESTIMATED HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS OF LOW-DIMENSIONAL VANADIUM, NIOBIUM AND TANTALUM DICHALCOGENIDES

K. S. Nikonov^{a,*}, T. K. Menshikova^a, M. N. Brekhovskikh^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nikonovk.s@yandex.ru

Low-dimensional flakes of transitional metal dichalcogenides TaX₂ (X = S, Se, Te), VSe₂ and NbSe₂ were acquired using liquid-phase exfoliation process. Hansen solubility parameters of those dispersions were estimated by measuring extinction in a number of various liquid environments. Amount of low-dimensional particles of dichalcogenides in a sample increases with decrease of Hansen distance between dichalcogenide and exfoliation medium. We propose a method to qualitatively estimate the impact exfoliation medium has on the size of forming particles and demonstrate how decrease of the absolute value of δ_{polar} and δ_{hydrogen} in examined systems leads to decrease in size of forming flakes.

Keywords: transitional metal dichalcogenides, Hansen solubility parameters, liquid-phase exfoliation