

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ ТИТАНА

Л.А. Богданкова, Д.М. Чухлеб

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены сульфиды титана составов: Ti_2S , имеющего орторомбическую ячейку, TiS с ромбоэдрической решеткой, TiS_2 гексагональной сингонии, Ti_3S_4 гексагональной сингонии. Определены соотношения исходных компонентов шихты, условия получения продуктов с высоким содержанием основного вещества. Осуществлен сравнительный синтез сульфидов титана классическим методом спекания по методикам двухтемпературного синтеза и ступенчатого отжига, в виде таблетированных и порошкообразных образцов. Исследован фазовый и количественный состав полученных продуктов синтеза.

Ключевые слова: синтез, сульфиды титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), спекание, двухтемпературный синтез, ступенчатый отжиг.

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка и применение новых, усовершенствование экономических методов получения материалов, отличающихся простотой исполнения, позволяющих получать сульфиды металлов с самыми разнообразными свойствами. Поэтому перспективными, с этой точки зрения, можно считать тугоплавкие вещества, которые имеют сверхпроводящие, полупроводниковые, диэлектрические, оптические, сегнетоэлектрические и каталитические свойства. Среди таких веществ являются сульфиды титана.

Сульфиды титана любого состава получают путем взаимодействия титана с серой в течение длительного времени, в толстостенных ампулах, перед запаиванием тщательно освобожденных в высоком вакууме от присутствия газов. После взаимодействия необходима длительная гомогенизация образцов при более высоких температурах [1].

Способы получения сульфидов титана в виде монокристаллов, объемных поликристаллических образцов и тонкопленочном состоянии, а также описание их свойств, представлены в работах [2–8].

В работе Владимировой В. А. [9] описано получение моносulfида титана путем ступенчатого отжига таблетированной смеси порошка титана и серы, в вакуумированных кварцевых ампулах, при 650, 750, 850 и 1000 °С. После каждой термической ступени выполнялась жесткая закалка ампул для контроля фазового состава. После спекания при температурах 650 и 750 °С наблюдались фазы, далекие по составу от моносulfида. Спекание при 850 °С приводило к образованию смеси фазы типа никелина с ромбоэдрической модификацией моносulfида. После отжига при 1000 °С получалась фаза типа

$NiAs$ устойчивая до температуры 1100 °С, при которой происходит полное разложение гексагонального моносulfида на две фазы: высокотемпературную ромбоэдрическую форму и гексагональную, подобную исходной, с меньшим отношением c/a (наблюдается как уменьшение периода c , так и увеличение периода a).

Гомогенные таблетки гексагонального моносulfида после заключительной стадии синтеза (1000 °С) подвергались также дополнительному отжигу при 850 °С. Отжиг не оказал влияния на структуру: гомогенность сохранилась. Таким образом, в работе было показано, что гексагональная модификация моносulfида титана устойчива ниже 1000 °С.

TiS_3 может быть приготовлен нагреванием стехиометрических весовых количеств титана и серы в эвакуированных кварцевых ампулах в течение двух суток при 500–650 °С, но наиболее пригодной методикой является прямое взаимодействие титана в виде стружки с серой в соотношении 1:3,3 в однозонной печи при температуре 580 °С в течение 30 суток [1].

В работе [10], представлены результаты исследований по получению сульфидов титана путем взаимодействия порошкообразного титана с парами серы в токе аргона. Выдержка порошка титана в течение 7 часов при 900 °С позволяет получить моносulfид титана, при этом температура паров серы составляет 200 °С.

Подобно сульфидам NiS , FeS , CrS , VS моносulfид титана обладает гексагональной структурой при высоких температурах. При медленном охлаждении ниже ~1200 К проявляют себя триклинная и моноклинная сингонии. Кроме моносulfида титана в сис-

теме Ti-S, согласно литературным данным, существует целый ряд соединений: субсульфид $TiS_{0,5}$, сесквисульфид Ti_2S_3 с областью гомогенности $TiS_{1,1}$ - $TiS_{1,5}$, дисульфид TiS_2 с областью гомогенности от $TiS_{1,5}$ (при высоких температурах) до $TiS_{2,7}$ (при комнатной температуре), трисульфид TiS_3 , Ti_4S_5 , Ti_3S_4 , Ti_3S_5 , Ti_6S , Ti_3S , Ti_8S_{10} , $Ti_{16}S_{21}$.

Система Ti-S в работе [11] изучена методом рентгеноструктурного анализа. Установлены две области гомогенности: одна в пределах составов от $TiS_{0,77}$ до $TiS_{1,17}$ на основе 9-слойной плотнейшей упаковки атомов серы, свойственной фазе TiS , а вторая в пределах составов от $TiS_{1,31}$ до $TiS_{1,97}$ на основе 4-слойной плотнейшей упаковки фазы TiS_2 . В области составов $TiS_{1,22}$ - $TiS_{1,27}$ происходит коренная перестройка структуры из 9-слойной в 4-слойную, отвечающую фазе Ti_3S_4 . Фазу TiS_2 считают фазой структурного типа 4-слойного CdI_2 . Соединение состава Ti_3S_4 относят к одному из промежуточных составов области гомогенности на основе фазы TiS_2 .

Из диаграммы состояния системы Ti-S, представленной на рисунке 1, следует, что в области температур 900–1700 °C возможно существование составов $Ti_{1+x}S$ с дефицитом анионов. Поэтому для получения стехиометрического состава TiS с гексагональной структурой необходимо достаточно строго проводить закалку синтезируемого образца от температуры ~ 900 °C.

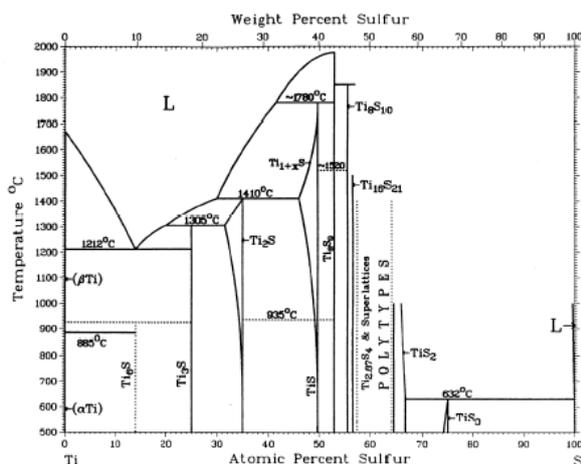


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы Ti-S

Анализ литературных данных по синтезу и исследованию фазового состава моносульфида титана выявил ряд противоречий. Согласно [12], существуют две модификации TiS . Если TiS получают нагреванием элемен-

тов при 700 °C, то образуется форма TiS со структурой типа $NiAs$, нагревание этой формы при 1000 °C приводит к необратимому превращению в ромбоэдрическую высокотемпературную форму. Эта точка зрения не совпадает с работами [13], которые считают форму TiS типа $NiAs$ стабильной со стороны, богатой металлом идеального состава TiS , в то время как в ромбоэдрической форме обнаруживается дефицит металла.

По мнению авторов, TiS является основной фазы с областью гомогенности в пределах состава $TiS_{1,00}$ - $TiS_{1,04}$.

Авторы [14] в сплавах титана с серой состава $TiS_{0,97}$ - $TiS_{1,38}$ при температуре 1000 °C обнаружили высокотемпературную модификацию TiS с гексагональной решеткой типа $NiAs$ ($TiS_{0,97}$ - $TiS_{1,06}$), фазу с ромбической решеткой ($TiS_{1,25}$) и фазу с моноклинной решеткой ($TiS_{1,285}$ - $TiS_{1,305}$).

Установлено, что высокотемпературная модификация TiS является сверхструктурой низкотемпературной модификации этого соединения [12]. Низкотемпературная модификация TiS переходит в высокотемпературную при температуре 1000 °C необратимо.

Указанные в статье способы получения сульфидов титана сопряжены со значительными материальными затратами, так как в основе традиционных технологий лежат процессы медленного протекания реакций при высоких температурах, это приводит к большому расходу энергии, многостадийности, трудоемкости получения продукции и большому времени синтеза.

Эта проблема решается применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [15].

СВС относится к порошковым технологиям, но имеет принципиальные отличия от традиционных методов спекания. Для осуществления синтеза исходные порошки сжигают, за счет собственного тепловыделения, без подвода энергии извне, в простых, компактных аппаратах, а не нагревают в печи. Отсутствие длительного и энергоемкого нагрева в печи – одно из главных преимуществ технологии СВС. При синтезе соединений основной задачей является получение однофазного продукта с минимальным содержанием непрореагировавших веществ и посторонних примесей. В решении таких задач СВС должен иметь некоторые преимущества, т. к. высокие температуры горения, развиваемые в СВС-процессах, обеспечивают полноту превращения исходных элементов в конечные продукты и способствуют самоочистке от летучих примесей, поэтому продукты

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ ТИТАНА

синтеза имеют высокую чистоту, а быстротечность процесса не позволяет продуктам синтеза активно взаимодействовать с окружающей средой. Большие скорости горения обеспечивают высокую производительность процесса. Сочетая СВС с условиями, создаваемыми в практике сверхчистых синтезов (особенно с условиями глубокого вакуума), можно добиться желаемых результатов.

При получении сульфидов титана методом СВС характерным является наличие в исходной шихте легкоплавких, возгоняющихся реагентов – серы с температурой кипения 717 К, которая испаряется и уходит из зоны реакции, создавая дефицит. Чтобы воспрепятствовать этому, используют избыток серы по отношению к стехиометрическому составу.

Цель данной работы – установить условия синтеза сульфидов титана в режиме СВС с высоким содержанием целевого продукта, провести сравнительный синтез сульфидов титана в СВС режиме и классическим методом спекания по методикам двухтемпературного синтеза и ступенчатого отжига, в виде таблетированных и порошкообразных образцов, исследовать фазовый и количественный состав полученных образцов:

1. $2\text{Ti} + \text{S} = \text{Ti}_2\text{S}$
2. $\text{Ti} + \text{S} = \text{TiS}$
3. $3\text{Ti} + 4\text{S} = \text{Ti}_3\text{S}_4$
4. $\text{Ti} + 2\text{S} = \text{TiS}_2$

Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа. Съёмку рентгенограмм проводили на дифрактометре D8-GADDS фирмы Bruker (метод порошка, $\text{CoK}\alpha$ -излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). Идентификацию синтезированных фаз осуществляли с помощью данных о межплоскостных расстояниях картотеки JCPDS-ICDD.

Анализ термодинамических параметров реакции образования сульфидов титана показал, что процесс высокоэкзотермичен и может быть осуществлен в режиме СВС. Тепловые эффекты большинства реакций составляют 100–335 кДж/моль в пересчете на 1 моль титана, при этом адиабатические температуры достигают 1200–3500 К. Эти данные, наряду с большими отрицательными значениями $G^\circ T$, указывают на возможность протекания исследуемых реакций в режиме СВС.

В качестве исходных веществ для синтеза сульфидов в режиме СВС были использованы порошки титана и кристаллической серы с 5 % избытком, вследствие ее возгонки при высокой температуре. Исходные вещества тщательно перемешивали в течение шести часов на шаровой мельнице. Полученную смесь таблетиро-

вали в форме цилиндра. Таблетки сжигали в режиме СВС в вакуумной установке с разрежением 10^{-3} атм. Схема установки для синтеза в режиме СВС представлена на рисунке 2.

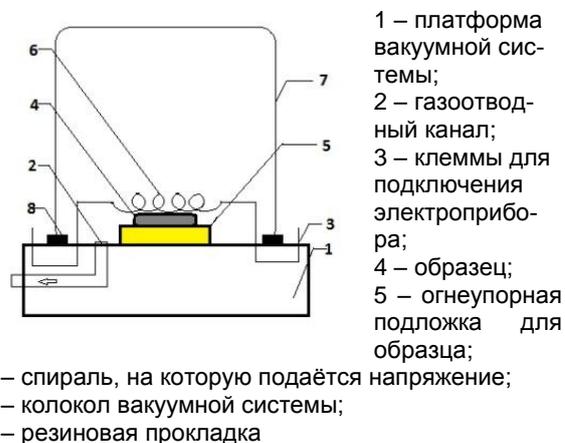


Рисунок 2 – Схема установки СВС

Для инициирования реакции использовали нихромовую спираль. Путем кратковременной подачи электрического импульса на нихромовую спираль инициировалось горение и синтез сульфида титана.

В результате инициирования в прогретом поверхностном слое образца, происходило возбуждение химической реакции и формирование волны синтеза, которая с определенной скоростью распространялась вдоль оси образца. Распространение волны синтеза сопровождалось ярким свечением [16–17]. Схема СВС процесса представлена на рисунке 3.

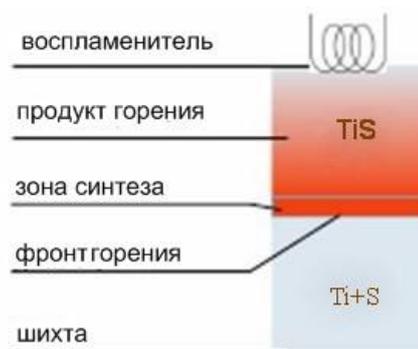


Рисунок 3 – Схема СВС процесса

Образцы состава Ti_2S и TiS синтезировали из смеси титана и серы, а синтез образцов с большим содержанием серы протекает бурно, реакции сопровождаются сильным нагреванием, свечением и разбрызгиванием продуктов.

Поэтому для приготовления образцов Ti_3S_4 и TiS_2 использовали синтезированный сульфид Ti_2S с добавлением к нему титана и серы до соответствующего стехиометрического состава. Полученные образцы значительно отличались по твердости и окраске. Наибольшей твердостью обладали образцы с мольным соотношением титана к сере равным 2:1. С ростом содержания серы в синтезированных сульфидах твердость уменьшается настолько, что образцы легко подвергались истиранию.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в результате горения образца с стехиометрическим количеством титана к сере 2:1, образуется фаза сульфида титана Ti_2S , имеющего орторомбическую ячейку с параметрами решетки: $a=11,35 \text{ \AA}$, $b=14,06 \text{ \AA}$ и $c=3,32 \text{ \AA}$. Результаты идентификации продуктов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные РФА образца состава $2Ti+S$ (CBC)

Эксперимент		Ti_2S JCPDS	
d, A°	I _{отн.} , %	d, A°	I _{отн.} , %
2,510	27	2,50	45
2,468	28	2,457	45
2,367	27	2,36	50
2,346	14	2,34	20
2,261	49	2,26	40
2,227	100	2,22	100
2,216	64	2,20	95
2,176	22	2,16	23
2,135	48	2,14	46
2,075	14	2,06	23
1,981	14	1,97	16
1,923	11	1,91	14
1,870	15	1,86	19
1,739	11	1,73	11
1,666	17	1,66	40
1,510	20	1,50	10

При спекании титана с серой в режиме CBC с мольным соотношением 1:1 образуется фаза TiS гексагональной сингонии, с ромбоэдрической решеткой параметрами $a=3,416$ и $c=26,4 \text{ \AA}$. Результаты идентификации рефлексов представлены в таблице 2.

При синтезе сульфида с мольным соотношением титана к сере 3:4, образуется фаза Ti_3S_4 гексагональной сингонии с параметрами решетки $a=3,43$ и $c=11,44 \text{ \AA}$. Результаты идентификации рефлексов представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Данные РФА образца состава $Ti+S$ (CBC)

Эксперимент		TiS JCPDS	
d, A°	I _{отн.} , %	d, A°	I _{отн.} , %
2,947	50	2,93	50
2,707	35	2,69	30
2,583	65	2,58	70
2,328	75	2,327	80
2,205	100	2,20	100
1,969	60	1,974	70
1,868	15	1,862	20
1,799	35	1,76	40
1,712	85	1,71	100
1,676	40	1,675	50
1,597	30	1,590	40
1,474	40	1,473	40
1,380	50	1,378	50
1,361	40	1,353	50
1,298	20	1,292	30
1,232	20	1,228	30

Таблица 3 – Данные РФА образца состава $3Ti+4S$ (CBC)

Эксперимент		Ti_3S_4 JCPDS	
d, A°	I _{отн.} , %	d, A°	I _{отн.} , %
2,97	22	2,97	10
2,89	31	2,86	20
2,64	60	2,63	80
2,33	100	2,34	100
2,05	45	2,06	50
1,852	20	1,9	10
1,82	40	1,81	60
1,719	90	1,71	90
1,605	40	1,60	50
1,434	29	1,435	30
1,385	30	1,384	50
1,323	20	1,318	30
1,252	30	1,245	40

В литературе имеются противоречивые сведения, по которым сульфид титана Ti_3S_4 можно отнести к одному из промежуточных составов области гомогенности сульфида Ti_2S_3 ($TiS_{1,1}-TiS_{1,5}$), либо области гомогенности дисульфида титана TiS_2 , которая находится в пределах составов от $TiS_{1,31}$ до $TiS_{1,97}$ на основе четырехслойной плотнейшей упаковки фазы TiS_2 .

По данным РФА продуктами взаимодействия титана с серой при исходном мольном отношении $Ti:S=1:2$ образуется фаза TiS_2 гексагональной сингонии с параметрами решетки $a=3,4049$, $c=5,693 \text{ \AA}$ и фаза сульфида титана $Ti_{0,77}S$ кристаллизующийся в гексагональной сингонии с параметрами $a=3,439$,
ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2015

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ ТИТАНА

$c=28,93 \text{ \AA}$. Согласно литературным данным фазу $Ti_{0,77}S$ относят к одному из промежуточных составов области гомогенности фазы TiS_2 . Результаты идентификации рефлексов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Данные РФА образца состава $Ti+2S$ (СВС)

Эксперимент		TiS_2 JCPDS		$Ti_{0,77}S$ JCPDS	
d, \AA	Intn, %	d, \AA	Intn, %	d, \AA	Intn, %
5,75	40	5,69	55		
2,96	20			2,97	14
2,89	20			2,88	8
2,64	100	2,62	100	2,66	55
2,59	20			2,61	60
2,44	29			2,45	25
2,33	65			2,33	90
2,28	36			2,28	80
2,14	24			2,12	25
2,05	30	2,04	47	2,02	25
2,00	24			1,87	20
1,833	28				
1,712	80	1,70	23	1,71	100
1,604	30	1,59	15	1,59	12
1,445	30			1,44	10

Для сравнения был осуществлен синтез классическим методом спекания по методикам двухтемпературного синтеза и ступенчатого отжига.

В качестве исходных веществ для синтеза моносulfида титана по методике двухтемпературного синтеза использовали порошки титана и элементарной серы. Количества исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении 1:1, тщательно перемешивали до однородной смеси в механической мельнице.

Полученную смесь помещали в кварцевые ампулы таким образом, чтобы ампулы были заполнены наполовину, затем вакуумировали и запаивали.

Отжиг начинали со $100 \text{ }^\circ\text{C}$, постепенно повышая температуру на $50 \text{ }^\circ\text{C}$, выдерживая каждый раз по 5–6 часов. После отжига при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ампулу разбивали для промежуточного растирания образцов. После гомогенизации продолжали спекание в вакуумированных ампулах в прежнем режиме до $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Нагревание при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ продолжали в течение 40 часов.

В результате двухтемпературного синтеза получен двухфазный моносulfид титана: TiS гексагональной симметрией параметрами решетки $a=b=3,2994 \text{ \AA}$, $c=6,380 \text{ \AA}$ структурный

тип $NiAs$, и обогащенной серой ромбоэдрическая фаза TiS с параметрами $a=3,416$ и $c=26,4 \text{ \AA}$. Фаза типа $NiAs$ значительно преобладает. Результаты идентификации рефлексов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Данные РФА продуктов, полученных спеканием по двухтемпературной методике

Эксперимент		TiS^1 JCPDS		TiS JCPDS	
d, \AA	Intn, %	d, \AA	Intn, %	d, \AA	Intn, %
2.861	60	2.862	60		
2.607	50	2.611	60		
2.336	20			2.327	80
2.211	40			2.202	100
2.129	100	2.129	100		
1.715	40	1.707	30	1.711	100
1.648	36	1.650	40		
1.304	15	1,305	30		

Примечания:
1 – гексагональная структура

Для синтеза моносulfида титана по методике ступенчатого отжига, смесь порошков серы и титана в соответствующих по составу моносulfиду стехиометрических количествах предварительно тщательно перемешивали в механической мельнице.

Приготовленную таким образом шихту делили на две части. Одну часть прессовали в таблетки размером $10*5*5 \text{ мм}$, другую же использовали в виде непрессованной смеси порошков.

Таблетки и порошок помещали в кварцевые ампулы, вакуумировали и запаивали.

Проводился параллельный отжиг ампул, содержащих порошкообразную и таблетированную смеси титана и серы. Для первичного взаимодействия серы и титана отжиг проводили при $300\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 80 часов. Затем ампулы подвергались ступенчатому отжигу при $750, 850 \text{ }^\circ\text{C}$ (каждая ступень в течение 80 часов), а также при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 часов. При отжиге смеси порошков, образцы перетирали перед каждой ступенью отжига.

Результаты РФА первого этапа отжига ($750 \text{ }^\circ\text{C}$) указывают на образование, из порошкообразной смеси Ti и S , двух фаз моносulfида титана: гексагональной и ромбоэдрической. Из них гексагональная модификация незначительно преобладает. Результаты идентификации рефлексов представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Данные РФА продуктов, полученных после первого этапа отжига (750 °С) порошкообразной смеси Ti+S

Эксперимент		TiS ¹ JCPDS		TiS JCPDS	
d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %
2,955	64			2,930	50
2,866	56	2,862	60		
2,613	80	2,611	70	2,58	70
2,333	30			2,327	80
2,207	75			2,202	100
2,128	100	2,129	100		
1,714	74	1,707	30	1,711	100
1,651	30	1,650	30		
1,304	20	1,305	30		

Примечания:
1 – гексагональная структура

При отжиге таблеток в таких же условиях из 2-х фаз преимущественно образуется моносulfид гексагональной структуры с незначительной примесью sulfида с ромбоэдрической решеткой. Результаты идентификации рефлексов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Данные РФА продуктов, полученных после первого этапа отжига (750 °С) таблетированной смеси Ti+S

Эксперимент		TiS ¹ JCPDS		TiS JCPDS	
d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %
2,955	20			2,930	50
2,875	45	2,862	60		
2,611	50	2,611	70	2,58	70
2,331	13			2,327	80
2,214	25			2,2020	100
2,129	100	2,129	100		
1,709	27	1,707	30	1,71	100
1,653	35	1,650	30		
1,595	12	1,595	40	1,590	40
1,303	17	1,305	30		

Примечания:
1 – гексагональная структура

После отжига таблеток при 850 °С сохраняется тенденция преимущественного образования гексагонального моносulfида. Повышение температуры спекания порошкообразной смеси до 850 °С приводит к значительному преобладанию в образце гексагональной формы.

Заключительный этап отжига таблетированной и порошкообразной смеси при 1000 °С привел к образованию образцов одинакового фазового состава. Их рентгенограммы абсолютно идентичны и свидетельствуют об об-

разовании ромбоэдрического моносulfида титана. Результаты идентификации рефлексов представлены в таблицах 8, 9.

Таблица 8 – Данные РФА продуктов, полученных после заключительного этапа отжига (1000 °С) порошкообразной смеси Ti+S

Эксперимент		TiS JCPDS	
d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %
2,949	50	2,930	50
2,709	45	2,690	30
2,589	65	2,58	70
2,334	55	2,327	80
2,209	100	2,2020	100
1,975	35	1,974	70
1,867	13	1,862	20
1,714	82	1,711	100
1,678	25	1,675	50
1,593	9	1,590	40
1,474	25	1,473	40
1,446	11	1,443	30
1,426	13	1,427	30
1,381	17	1,378	50
1,354	23	1,353	50
1,199	14	1,200	30

Таблица 9 – Данные РФА продуктов, полученных после заключительного этапа отжига (1000 °С) таблетированной смеси Ti+S

Эксперимент		TiS JCPDS	
d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %
2,951	50	2,930	50
2,711	35	2,690	30
2,591	70	2,58	70
2,335	55	2,327	80
2,209	100	2,202	100
1,977	40	1,974	70
1,869	15	1,862	20
1,713	80	1,711	100
1,680	23	1,675	50
1,595	15	1,590	40
1,472	15	1,473	40
1,446	10	1,443	30
1,429	13	1,427	30
1,381	15	1,378	50
1,354	20	1,353	50
1,294	8	1,292	30

Для синтеза дисulfида титана методом спекания, смесь порошков взятых в стехиометрических количествах титана к сере 1:2, тщательно перемешивали в механической мельнице до однородной смеси. Полученную смесь помещали в кварцевые ампулы таким образом, чтобы ампулы были заполнены наполовину, затем вакуумировали и за-

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ ТИТАНА

паивали. При этом часть образца спекали в виде порошка, а часть в виде таблетки.

Отжиг начинали со 100 °С, постепенно повышая температуру на 50 °С, выдерживая каждый раз по 5–6 часов. После отжига при 600 °С ампулу в которую была помещена порошкообразная смесь, разбивали, образец тщательно перетирали.

После гомогенизации продолжали спекание в вакуумированных ампулах в прежнем режиме до 800 °С по 5–6 часов, при 850 °С отжиг проводили в течении 40 часов.

После отжига при 850 °С ампулу в которую была помещена порошкообразная смесь, разбивали, образец тщательно перетирали, запаивали и продолжали отжиг при 1000 °С в течении 40 часов.

В результате синтеза по указанной методике порошкообразной и таблетированной смеси получили образцы сероватого цвета с коричневым отливом, легко истирающиеся. На рентгенограммах обоих образцов идентифицированы линии, соответствующие двум фазам $TiS_{1.748}$ ромбоэдрической решеткой с параметрами $a=3,4134 \text{ \AA}$, и $c=34,3207 \text{ \AA}$ и дисульфида титана TiS_2 гексагональной структуры с параметрами решетки $a=3,4049 \text{ \AA}$, и $c=5,6912 \text{ \AA}$. Результаты идентификации рефлексов представлены в таблицах 10–11.

После отжига в вакуумированных ампулах при 1000 °С, оба образца внешне не изменились, на рентгенограмме, кроме линий, соответствующих фазе $TiS_{1.748}$, других линий не обнаружено. Результаты идентификации рефлексов представлены в таблице 12.

Таблица 10 – Данные РФА образца с мольным соотношением $Ti:S=1:2$ (спекание 850 °С, порошок)

Эксперимент		$TiS_{1.748}$ JCPDS		TiS_2 JCPDS	
d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %
5.73	100	5.70	100	5.70	55
2.78	8	2.789	13		
2.71	10	2.71	40		
2.63	80			2.62	100
2.53	45	2.529	50		
2.24	25	2.239	54		
2.05	28			2.04	47
1.904	5	1.908	10		
1.876	10	1.886	25		
1.700	85	1.7050	88	1.7025	23
1.607	10	1.63	12		
1.592	8			1.595	15
1.430	28	1.43	18		

Таблица 11 – Данные рентгенофазового анализа образца с мольным соотношением $Ti:S=1:2$ (спекание 850 °С, таблетка)

Эксперимент		$TiS_{1.748}$ JCPDS		TiS_2 JCPDS	
d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %
5.73	100	5.70	100	5.70	55
2.71	25	2.71	41		
2.63	62			2.61	100
2.34	31	2.24	54		
2.05	23			2.04	47
1.703	85	1.705	88		
1.608	15	1.63	12	1.595	15
1.431	28	1.431	16		

Таблица 12 – Данные рентгенофазового анализа образца с мольным соотношением $Ti:S=1:2$ (спекание 1000 °С, порошок)

Эксперимент		$TiS_{1.748}$ JCPDS	
d, Å	I _{отн} , %	d, Å	I _{отн} , %
5.74	100	5.70	100
2.92	12	2.91	12
2.88	10	2.85	6
2.79	10	2.79	13
2.72	40	2.71	41
2.60	15		
2.55	45	2.53	50
2.44	40	2.43	41
2.34	30		
2.25	55	2.24	54
1.91	20	1.90	10
1.89	30	1.88	25
1.738	10	1.73	8
1.71	88	1.71	88
1.671	10	1.66	12
1.634	12	1.63	12
1.534	8	1.54	11
1.434	15	1.43	16

По литературным данным считают, что начиная с 850 °С TiS_2 распадается по реакции: $TiS_2 = TiS_{2-\alpha} + S_{(пар)}$, а тем больше, чем выше температура. Возможно, этим объясняется исчезновение фазы TiS_2 в образце после отжига при 1000 °С.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в результате синтеза по указанной выше методике, образца с стехиометрическим количеством титана к сере 3:4, после спекания при 850 °С показали наличие двух фаз в обоих образцах: Ti_3S_4 ромбоэдрической сингонии ($a=3,4134 \text{ \AA}$, $c=34,3207$) и дисульфида титана TiS_2 гексагональной структуры ($a=3,4049 \text{ \AA}$ и $c=5,6912 \text{ \AA}$). После отжига при 1000 °С образцы внешне не изменились, на

рентгенограммах присутствовали лишь линии, относящиеся к ромбоэдрическому Ti_3S_4 .

Таким образом, в результате сравнительного синтеза сульфидов титана, показано, что в режиме СВС можно получить однофазный сульфид титана, близкий по составу и строению, в то время, как при спекании ампульным методом однофазный продукт можно получить при длительном отжиге при температуре не ниже 1000 °С. Ампульный отжиг непрессованных образцов приводит к фазовой неоднородности продуктов спекания, такой неоднородности можно избежать при отжиге в ампулах таблетированной смеси титана и серы.

Применение СВС метода позволяет значительно удешевить получение тугоплавких материалов. Простота оборудования, высокая технологическая производительность, высокая скорость и экологическая чистота процесса также указывают на целесообразность использования этого метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах / под ред. Г. Брауэр. М.: Мир, 1985. – Т. 4. – 446 с.
2. Weber T., Prins R., Santen R. A. Transition Metal Sulphides: Chemistry and Catalysis. – Springer, 1998. – 355 p.
3. Dubrovskaya, G. N. The reaction of titanium powder with hydrogen sulfide // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1965. – V. 4, № 9. – P. 701–704.
4. Fransen, H. F. High-Temperature Vaporization and Thermodynamic Properties of Titanium Monosulfide / H. F. Fransen, P. W. Gilles // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 42. – P. 1033–1041.
5. Lewis, L. L. The crystal chemistry and role of metal-metal bonding in the monochalcogenides TiS , VS , $TiSe$, and VSe and their solid solutions / L. L. Lewis, L. L. Goodenough // J. of solid state chemistry. – 1995. – V. 114, № 2. – P. 346–358.
6. Сабов, М. Ю. Особенности фазообразования в системе $Ti-S$ / М. Ю. Сабов, С. Ю. Переш, Д. В. Севрюков // Науч. вестник УжНУ (Серия химия). – 2002. – вып. 7. – С. 19–21.
7. Bousquet, R. R. A comparison of the permanent electric dipole moments of ZrS and TiS / R. R. Bousquet, K. C. Namiki, T. C. Steimle // J. of Chemical Physics. – 2000. – V. 113, № 4. – P. 1566–1574.
8. Steimle, T. C. [et al.] Transient frequency modulation absorption spectroscopy of molecules produced in a laser ablation supersonic expansion source / T. C. Steimle // J. Chemical Physics Letters. – 2000. – V. 319, № 3-4. – P. 363–367.
9. Владимирова, В. А. Синтез и структура моносulfида титана / В. А. Владимирова, О. Ю. Панкратова, В. И. Новаковский // Журнал неорганической химии. – 1986. – Т. 31. – С. 1615-1618.
10. Иващенко, В. И. Получение сульфидов титана / В. И. Иващенко, Г. Е. Михайлик // Вопросы химии и химической технологии. – 1981. – № 67. – С. 31–32.
11. Кожина, И. И. / И. И. Кожина, Ю. Г. Попов, С. С. Толкачев // Вестн. ЛГУ, Физика и химия. – 1964. – вып. 4. – № 22 – с. 115.
12. Jellinek F. Sulfides of the Transition Metals of Groups IV, V and VI // J. Arkiv Kemi. – 1963. – V. 20. – P. 447–480.
13. Hahn, H. Zur Kristallstruktur der Titansulfide / H. Hahn, B. Harder // J. Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. – 1956. – V.288. – P. 241–247.
14. Jacquin, Y. The Titanium-Sulfur System near the Composition TiS / Y. Jacquin, Y. Jeannin // J. Comptes Rendus – 1963. – V. 256. – P. 5362–5365.
15. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – 512 с.
16. Патент РФ №2541065 Способ получения сульфидов титана. Л. А. Богданкова, Д. М. Чухлеб. Приоритет от 08.04.2013.
17. Патент РФ № 2552544 Способ получения высших сульфидов титана. Л. А. Богданкова, Д. М. Чухлеб. Приоритет от 08.07.2013.

Богданкова Любовь Александровна – к.х.н., доцент кафедры физической и неорганической химии АлтГУ.

e-mail: bogdankova@chem.asu.ru

Чухлеб Дмитрий Михайлович – аспирант кафедры физической и неорганической химии АлтГУ.

e-mail: chuhlebdiman@gmail.com