

НАНОХИМИЯ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Л.М. Куликов¹, Н.Б. Кёниг¹, Л.Г. Аксельруд², В.Н. Давыдов²

¹*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
Национальной академии наук Украины
ул. Кржижановского, 3, 03680, Киев-142*

²*Львовский национальный университет им. И. Франко
ул. Кирилла и Мефодия 6, 79005, Львов*

Представлены некоторые результаты систематических исследований в области нанохимии слоистых дихалькогенидов d -переходных металлов: синтез, структурные, структурно-чувствительные физические и физико-химические свойства наноструктур, интеркаляционные наносистемы на их основе.

Some results of regular investigations in the field of nanochemistry of layered d -Transitive Metals Dichalcogenides: synthesis, structural, structural-sensitive physical and physical-chemical properties of nanostructures, intercalated nanosystems on their basis are submitted.

Введение

Дихалькогениды d -переходных металлов со слоистыми структурами типа $2H$ ($2H-MCh_2$, $M=Mo, W, Ta, Nb, Ti$; $Ch=S, Se$) представляют особый интерес, поскольку области их применения в сравнении с существующим использованием микронных порошков (в основном, природного дисульфида молибдена) могут быть значительно расширены за счет слоистых наноструктур с модифицированными физическими свойствами, а также интеркаляционных нанокристаллических фаз. Наноструктуры $2H-MCh_2$ и их интеркаляционные нанофазы перспективны для создания новых наноструктурных функциональных материалов различного назначения (см. [1 – 5]):

- твердых, радиационно-стойких, электропроводящих наносмазок для космических и земных условий эксплуатации при высоких и низких температурах;
- нанокристаллических, твердосмазочных добавок к жидким и консистентным смазкам для улучшения их эксплуатационных характеристик;
- новых водородсодержащих наноматериалов с повышенным количеством водорода, водородных сенсоров, твердых наносмазок, способных работать в атмосфере водорода;
- высокоанизотропных, в том числе и полупроводниковых, наноматериалов для преобразователей энергии (наноионика);
- магнитных наноматериалов;
- катализаторов (нанокатализ, фотокатализ);
- наноматериалов с экстремально высокими характеристиками прочности при ударных нагрузках („наноброня”);
- теплоизоляционных наноматериалов с рекордно низкими значениями теплопроводности;
- медицинской техники (наносмазки для хирургических инструментов).

В связи с этим, актуальными являются исследования процессов и механизмов синтеза наноструктур $2H-MCh_2$, а также разработки соответствующих нанотехнологий.

В сообщении представлены некоторые результаты исследований в области нанохимии слоистых дихалькогенидов d -переходных металлов: синтез, структурные, структурно-чувствительные физические и физико-химические свойства наноструктур, интеркаляционные наносистемы на их основе.

Экспериментальная часть

Слоистые наноструктуры $2H-MCh_2$ ($M=Mo, W$; $Ch=S, Se$) синтезированы по разработанной нанотехнологии с использованием химического осаждения из газовой фазы. Дополнительный отжиг наноструктур $2H-MoS_2$, $2H-MoSe_2$ и $2H-WS_2$, $2H-WSe_2$ осуществляли при 820 – 1120 и 650 – 1075 К соответственно в вакуумированных кварцевых ампулах (~0,1 Па).

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы порошков $2H-MCh_2$, а также определение средних размеров анизотропных наночастиц выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A (Cu- K_α -излучение) с использованием пакета программ WinCSD [6].

Процессы интеркаляции слоистых наноструктур $2H-MoS_2$, $2H-WS_2$ молекулярным водородом исследованы объемно-манометрическим методом (0,1 – 5,0 МПа; 470 – 670 К). Ультразвуковую обработку нанокристаллических порошков $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$ выполняли на усовершенствованной установке УЗВД-6 (резонансная частота – 18 кГц, удельная акустическая мощность – 0,5 – 10 Вт·см², защитная среда – аргон) в кавитационных режимах в различных жидких средах (вода, этиловый спирт, ацетон, ацетонитрил).

Результаты и их обсуждение

Разработанные нанотехнологии позволяют получать в достаточно больших количествах нанокристаллические порошки $2H-MCh_2$ с экстремально малыми средними размерами анизотропных наночастиц (~1 нм). Рентгеновские исследования показали, что полученные нанокристаллические образцы $2H-MCh_2$ гомогенны по химическому составу (MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2), типу слоистой структуры ($2H-MoS_2$, что характерно для микронных порошков и монокристаллов), типу наноструктур (слоистые наноструктуры), средним размерам анизотропных наночастиц и не содержат примесей посторонних, в том числе рентгеноаморфных, фаз и других наноструктур.

Установлено, что средние размеры анизотропных наночастиц $2H-MCh_2$ ($M=Mo, W$; $Ch=S, Se$) взаимосвязаны (для кристаллографических направлений [013] и [110]) и возрастают с повышением температуры отжига: 820 – 1120 К для $2H-MoS_2$, $2H-MoSe_2$; 650 – 1075 К – $2H-WS_2$, $2H-WSe_2$. Средние размеры анизотропных наночастиц эффективно регулируются в широких пределах: $2H-MoS_2$ – $d_{[013]} = 2,7(2) \dots 4,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 8,5(4) \dots 53(3)$ нм; $2H-WS_2$ – $d_{[013]} = 2,7(2) \dots 8,0(5)$ нм, $d_{[110]} = 7,9(4) \dots 123(8)$ нм; $2H-MoSe_2$ – $d_{[013]} = 4,8(3) \dots 44(3)$ нм, $d_{[110]} = 17,9(1,1) \dots 50(3)$ нм; $2H-WSe_2$ – $d_{[013]} = 4,5(3) \dots 41(2,5)$ нм, $d_{[110]} = 18,7(1,2) \dots 82(5)$ нм (рис. 1, 2). Для частиц $2H-MoSe_2$ переход от нанокристаллических к микронным размерам (>200 нм) происходит в интервале температур отжига 950 – 1020 К.

Параметры элементарных ячеек **a**, **c**, а также их соотношение **c/a** для слоистых наноструктур $2H-MCh_2$ коррелируют со средними размерами наночастиц в указанных направлениях. В ряде случаев параметры элементарных ячеек наноструктур $2H-WCh_2$ **a**, **c**, их отношение **c/a** близки к аналогичным значениям для микронных порошков $2H-WCh_2$, а для наноструктур $2H-MoS_2$ – превышают аналогичные значения для микронных порошков $2H-MoS_2$ (см., например, [7]). В частности, наблюдается

тенденция к увеличению параметра элементарной ячейки **a** наноструктур $2H\text{-WS}_2$ и экспоненциальное уменьшение параметра **c** при возрастании $d_{[013]}$ и $d_{[110]}$. Для относительно малых значений $d_{[013]}$ (2,7(2)...8,0(5) нм) и $d_{[110]}$ (7,9(4)...24(2) нм), отмечено линейное уменьшение параметра **c** при увеличении наночастиц $2H\text{-WS}_2$. В случае наноструктур $2H\text{-MoS}_2$ с увеличением $d_{[013]}$ возрастает параметр **a** и линейно уменьшается параметр **c**. Имеется также тенденция к увеличению параметра элементарной ячейки **a** наноструктур $2H\text{-MoS}_2$ и экспоненциальному уменьшению параметра **c** при возрастании $d_{[110]}$. Для наноструктур $2H\text{-MoSe}_2$ наблюдается уменьшение параметров **a** и **c**, для $2H\text{-WSe}_2$ – параметр **a** практически не изменяется, параметр **c** уменьшается при возрастании $d_{[013]}$ и $d_{[110]}$. При увеличении средних размеров наночастиц $2H\text{-MSe}_2$ в направлениях [013] и [110] соотношение параметров их ячеек **c/a** падает.

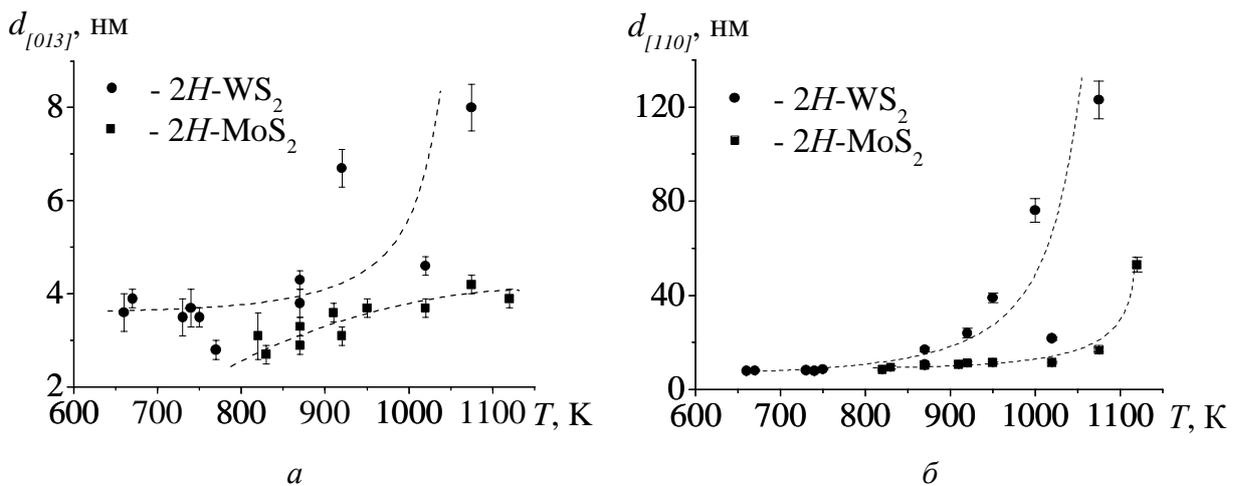


Рис. 1. Зависимости средних размеров наночастиц $2H\text{-WS}_2$ и $2H\text{-MoS}_2$ в направлениях [013] $d_{[013]}$ (а) и [110] $d_{[110]}$ (б) от температуры отжига T .

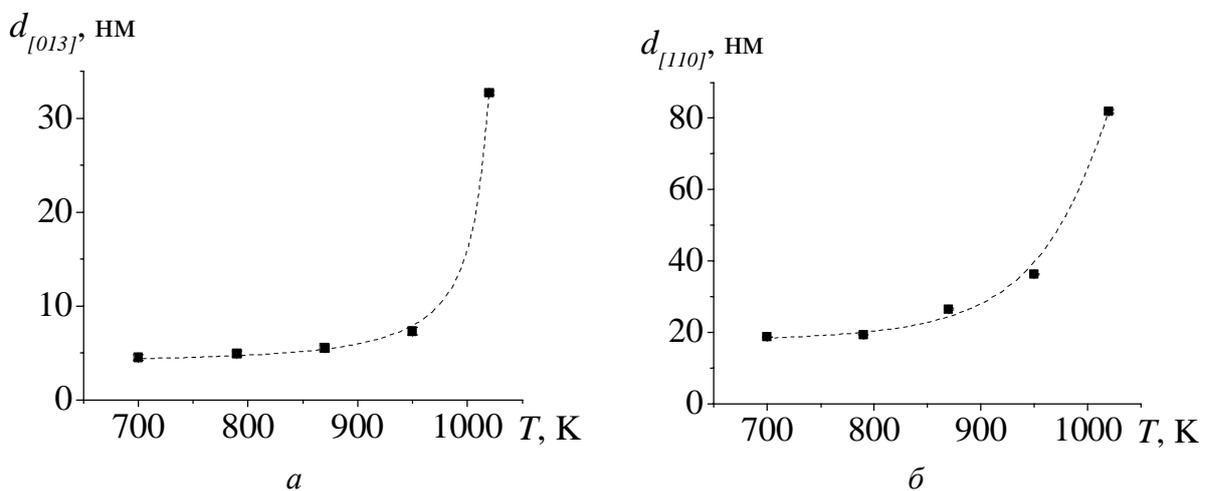


Рис. 2. Зависимости средних размеров наночастиц $2H\text{-WSe}_2$ в направлениях [013] $d_{[013]}$ (а) и [110] $d_{[110]}$ (б) от температуры отжига T .

С целью разупорядочения наноструктуры $2H\text{-MS}_2$ были подвержены мощному ультразвуковому воздействию в различных жидких средах (ацетоне, спирте, воде, ацетонитриле, а также в водном растворе КОН с концентрацией 5 моль/л). Установлено, что после ультразвуковой обработки (кавитационные режимы) в жидких средах наноструктуры $2H\text{-WS}_2$ характеризуются большей стабильностью в процессах разупорядочения в сравнении с $2H\text{-MoS}_2$ (табл. 1, 2). Наноструктуры $2H\text{-WS}_2$ после ультразвуковой обработ-

ки становятся более разупорядоченными в сравнении с исходными наноструктурами: атомы W статистически занимают тригонально-призматические пустоты с координатами (1/3, 2/3, 1/4), характерные для идеальной структуры типа 2H-MoS₂ (≈ 80 %) и (0, 0, 1/4), присущие позициям переходного металла в структурах типа 2H-TaS₂ (≈ 20 %) (табл. 2). В отличие от этого наноструктуры 2H-MoS₂ после ультразвуковой обработки имеют очень высокий уровень разупорядоченности, близкий к наблюдаемому в рентгеноаморфном состоянии.

По данным рентгеновских исследований параметр *a* элементарной ячейки 2H-MoS₂ после обработки ультразвуком увеличивается, параметр *c* уменьшается, средние размеры наночастиц 2H-MoS₂ в направлении [013] возрастают несущественно, в направлении [110] – не изменяются в сравнении с аналогичными величинами для исходных наночастиц 2H-MoS₂. В случае 2H-WS₂ параметр *a* элементарной ячейки уменьшается, параметр *c* практически не изменяется после ультразвуковой обработки 2H-WS₂ в растворе KOH и увеличивается после ультразвуковой обработки в других жидких средах, размеры наночастиц 2H-WS₂ в направлении [013] возрастают, в направлении [110] – не изменяются в сравнении с исходными данными для наночастиц 2H-WS₂.

Исследования процессов интеркаляции наноструктур 2H-MS₂ молекулярным водородом (внедрения в значительных количествах в межслоевое пространство наноструктур, где действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы, или вследствие специфических физико-химических свойств водорода – непосредственно в слои наноструктур) показали, что интеркаляция водорода в слоистые наноструктуры 2H-WS₂ происходит более интенсивно, чем в случае 2H-MoS₂. В результате интеркаляции наноструктур 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ молекулярным водородом (0,1 – 5,0 МПа; 470 – 670 К) синтезированы нанокристаллические водородные интеркаляционные фазы H_xWS₂ (0 < *x* ≤ 1,55) и H_xMoS₂ (0 < *x* ≤ 0,45) с различными уровнями атомной разупорядоченности (рис. 3).

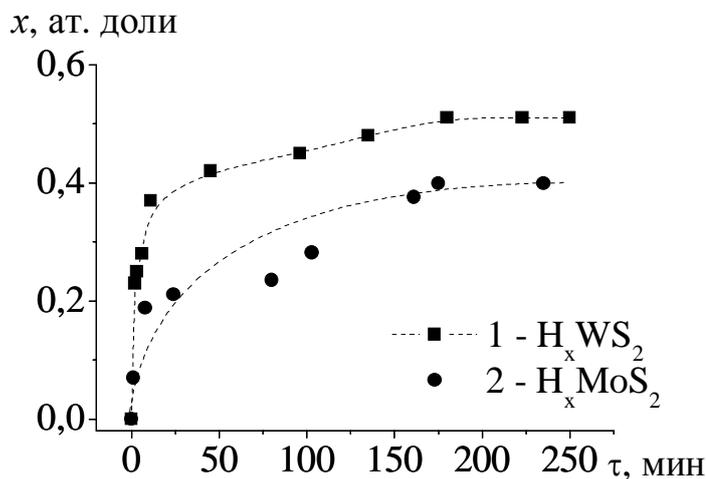


Рис. 3. Кинетические зависимости интеркаляции водорода в слоистые наноструктуры: 1 – 2H-WS₂ (*a*=0,31565(4) нм, *c*=1,2480(5) нм, *d*_[013]=3,8(3) нм, *d*_[110]=17(1) нм), (5 МПа, 610 К); 2 – 2H-MoS₂ (*a*=0,3136(1) нм, *c*=1,258(1) нм, *d*_[013]=2,7(2) нм, *d*_[110]=9,4(6) нм), (5 МПа, 670 К).

Таблица 1. Результаты рентгеновских исследований наноструктур $2H-MoS_2$ и $2H-WS_2$ после ультразвуковой обработки.

Соединение	Среда ультразвуковой обработки	Параметры элементарной ячейки, нм		Кристаллографическое направление [013]		Кристаллографическое направление [110]	
		a	c	Полуширина рентгеновских рефлексов Hw , рад	Средний размер наночастиц $d_{[013]}$, нм	Полуширина рентгеновских рефлексов Hw , рад	Средний размер наночастиц $d_{[110]}$, нм
$2H-MoS_2^{(1)}$	этиловый спирт	0,3153(1)	1,255(1)	0,05990	2,7(2)	0,01706	10,4(4)
	ацетон	0,3150(1)	1,254(1)	0,05564	2,9(2)	0,01796	9,8(4)
	вода	0,3148(2)	1,251(2)	0,06020	2,7(2)	0,01731	10,3(4)
$2H-MoS_2^{(2)}$	ацетонитрил	0,3153(3)	1,249(3)	0,04257	3,8(3)	0,01623	10,9(7)
$2H-WS_2^{(1)}$	этиловый спирт	0,31471(1)	1,2361(1)	0,01310	12,5(4)	0,00829	21,3(8)
	ацетон	0,31500(2)	1,2403(3)	0,01834	8,9(4)	0,00897	19,7(7)
	вода	0,31479(1)	1,2365(2)	0,01544	10,6(4)	0,00831	21,3(8)
$2H-WS_2^{(2)}$	ацетонитрил	0,31518(2)	1,2394(2)	0,01285	12,7(8)	0,00838	21,1(1,3)

Примечания: излучение, длина волны – Cu, 0,154185 нм; порошковый дифрактометр; разупорядоченность наноструктур – незначительная; исходные нанокристаллические $2H-MoS_2$: 1 – **a**=0,31601(1) нм, **c**=1,22984(6) нм, $d_{[013]}$ =2,7(2) нм, $d_{[110]}$ =9,4(6) нм; 2 – **a**=0,3135(1) нм, **c**=1,258(1) нм, $d_{[013]}$ =2,9(2) нм, $d_{[110]}$ =10,4(6) нм; исходные нанокристаллические $2H-WS_2$: 1 – **a**=0,3165(4) нм, **c**=1,2480(5) нм, $d_{[013]}$ =3,8(3) нм, $d_{[110]}$ =17,4(1,1) нм; 2 – **a**=0,31540(3) нм, **c**=1,2372(3) нм, $d_{[013]}$ =6,7(4) нм, $d_{[110]}$ =24(2) нм.

Таблица 2. Результаты рентгеновских исследований наноструктур 2H-WS₂ после ультразвуковой обработки.

Кристаллографические параметры	Среда ультразвуковой обработки			
	этиловый спирт	ацетон	вода	ацетонитрил
Полуширина рефлексов H_w , рад, направление – [013]	0,01310	0,01834	0,01544	0,01285
Средний размер частиц в направлении [013] $d_{[013]}$, нм	12,5(4)	8,9(4)	10,6(4)	12,7(8)
Полуширина рефлексов H_w , рад, направление – [110]	0,00829	0,00897	0,00831	0,00838
Средний размер частиц в направлении [110] $d_{[110]}$, нм	21,3(8)	19,7(7)	21,3(8)	21,1(1,3)
Параметры элементарной ячейки, нм: a c	0,31471(1) 1,2361(1)	0,31500(2) 1,2403(3)	0,31479(1) 1,2365(2)	0,31518(2) 1,2394(2)
Объем элементарной ячейки, нм ³	0,10603(2)	0,10658(4)	0,10612(2)	0,10662(3)
Рентгеновская плотность, г·см ⁻³	7,7662	7,726(3)	7,760(2)	7,723(2)
2θ , $\sin \theta/\lambda$ (max)	144,20; 0,617	144,20; 0,617	144,20; 0,617	139,11; 0,608
Фактор расходимости $R_{intensity}$	0,1465	0,2043	0,1489	0,1849
Направление текстурированности	[100]; 0,162(6)	[100]; 0,190(6)	[100]; 0,145(4)	[001]; 1,62(4)
Координаты атомов, (x, y, z):	W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6190(4))	W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6184(5))	W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6258(4))	W ₁ – (1/3, 2/3, 1/4); W ₂ – (0, 0, 1/4); S – (1/3, 2/3, 0,6149(7))
Заселенность (W ₁ , W ₂)	W ₁ – 0,832(4) W; W ₂ – 0,168(4) W	W ₁ – 0,864(4) W; W ₂ – 0,136(4) W	W ₁ – 0,792(3) W; W ₂ – 0,208(3) W	W ₁ – 0,976(5) W; W ₂ – 0,024(5) W
Расстояние, нм: W ₁ – S W ₁ – W ₂	0,2434(4) 0,36340(1)	0,2444(4) 0,36373(2)	0,2380(3) 0,36349(1)	0,2473(6) 0,31518(2)

Примечания: исходный нанокристаллический 2H-WS₂ – см. примечания табл. 1; метод анализа – полнопрофильный (метод Ритфельда); пространственная группа – P6₃/mmc; структурный тип – 2H-MoS₂ / 2H-TaS₂.

При интеркаляции водородом (0,1 МПа; 630 – 670 К) обработанных ультразвуком в различных жидких средах слоистых наноструктур $2H-MS_2$ образуются гомогенные нанокристаллические интеркаляционные фазы H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0,29$) и H_xWS_2 ($0 < x \leq 0,46$), при этом процессы интеркаляции не достигают состояния равновесия (рис. 4).

При интеркаляции предварительно обработанных ультразвуком наноструктур $2H-MoS_2$ и $2H-WS_2$ при 5,0 МПа (670 и 630 К, соответственно) равновесие достигается (рис. 5), в результате образуются водородные интеркаляционные нанофазы H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0,43$) и H_xWS_2 ($0 < x \leq 0,32$).

Вышеуказанные отличия в кинетике интеркаляции водородом слоистых наноструктур $2H-MoS_2$ и $2H-WS_2$ и конечных содержаниях водорода в синтезированных интеркаляционных нанофазах свидетельствуют о значительном влиянии разупорядоченности реальных наноструктур на процессы и механизмы интеркаляции.

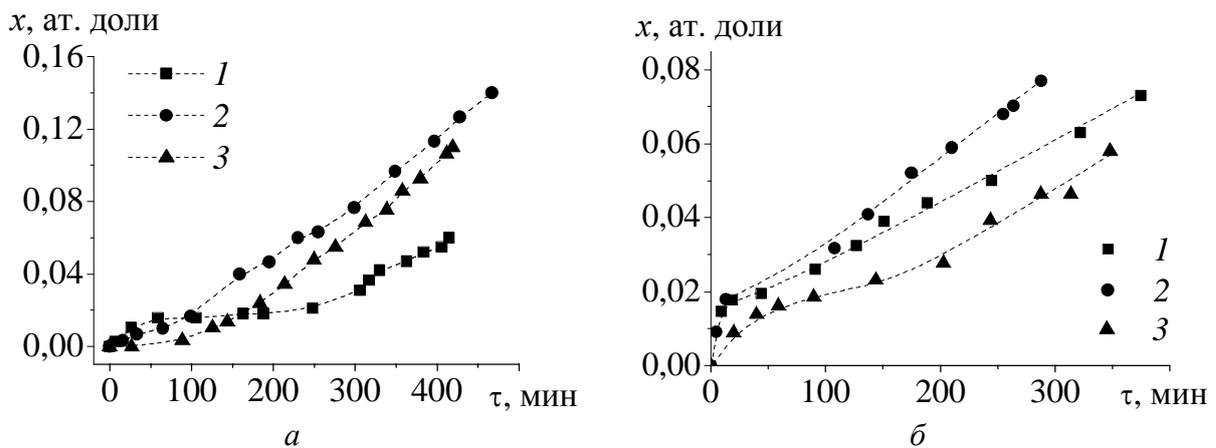


Рис. 4. Кинетические зависимости интеркаляции водорода в слоистые наноструктуры $2H-WS_2$ ($a=0,31565(4)$ нм, $c=1,2480(5)$ нм, $d_{[013]}=3,8(3)$ нм, $d_{[110]}=17(1)$ нм), (а) и $2H-MoS_2$ ($a=0,3136(1)$ нм, $c=1,258(1)$ нм, $d_{[013]}=2,7(2)$ нм, $d_{[110]}=9,4(6)$ нм), (б) после ультразвуковой обработки в различных жидких средах (1 – спирте, 2 – воде, 3 – ацетоне), (0,1 МПа; 630 К и 670 К, соответственно).

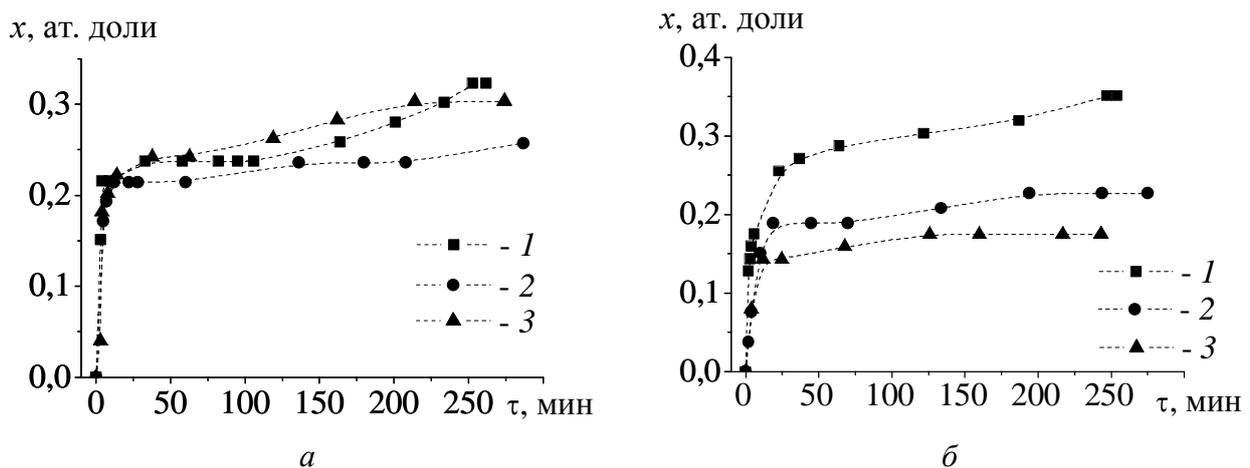


Рис. 5. Кинетические зависимости интеркаляции водорода в слоистые наноструктуры $2H-WS_2$ ($a=0,31565(4)$ нм, $c=1,2480(5)$ нм, $d_{[013]}=3,8(3)$ нм, $d_{[110]}=17(1)$ нм), (а) и $2H-MoS_2$ ($a=0,3136(1)$ нм, $c=1,258(1)$ нм, $d_{[013]}=2,7(2)$ нм, $d_{[110]}=9,4(6)$ нм), (б) после ультразвуковой обработки в различных жидких средах (1 – ацетоне, 2 – спирте, 3 – воде), (5 МПа; 610 К и 670 К, соответственно).

Выводы

1. Синтезированы нанокристаллические слоистые дихалькогениды *d*-переходных металлов $2H-MCh_2$ ($M=Mo, W$; $Ch=S, Se$) с экстремально малыми средними размерами анизотропных наночастиц (~1 нм). Нанокристаллические $2H-MCh_2$ гомогенны по химическому составу, типам слоистой структуры ($2H-MoS_2$) и наноструктур (слоистые наноструктуры), средним размерам анизотропных наночастиц и не содержат примесей посторонних, в том числе рентгеноаморфных, фаз и др. наноструктур.

2. Разупорядочение реальных слоистых наноструктур дихалькогенидов *d*-переходных металлов существенно влияет на их структурно-чувствительные физико-химические свойства в топохимических реакциях интеркаляции водородом.

Литература

1. Schöllhorn R. Intercalation systems as nanostructured functional materials // Chem. Mater. – 1996. – V. 8, № 8. – P. 1747 – 1757.
2. O'Hare D. Inorganic intercalation compounds. In: Inorganic Materials / Ed. D.W. Bruce, O'Hare. – L.: Wiley, 1996. – P. 172 – 254.
3. Jorther J., Rao C.N.R. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions // Pure Appl. Chem. – 2002. – V. 74, № 9. – P. 1491 – 1506.
4. Куликов Л.М. Интеркаляционные системы на основе слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов: нанотехнология и перспективы // Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии. – 2004. – Т. 2, Вып. 2. – С. 401 – 416.
5. Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles // Nature Nanotechnology. – 2006. – P. 103 – 111.
6. Akselrud L.G., Grin Yu., Pecharsky V.K. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Proc. II Europ. powder diffraction conf. Pt. 1.– Enschede, The Netherlands: Trans. Tech. Pub. – 1993. – P. 335 – 340.
7. Lieth R. M. A., Terhell J. C. J. M. Transition metal dichalcogenides // Preparation and crystal growth of materials with layered structures. – Dordrecht – Boston: D. Reidel Publ. Co., 1977. – P. 141 – 223.