

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.72.Cc, 68.43.Nr, 68.65.Ac, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 82.80.Ms

## Процессы деинтеркаляции водорода в интеркаляционных наносистемах на основе слоистых дисульфидов вольфрама и молибдена

Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Н. В. Шевчук, С. П. Гордиенко,  
Л. Г. Аксельруд\*, В. Н. Давыдов\*

*Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина,*

*\*Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6,  
79005 Львов, Украина*

Масс-спектрометрическим методом исследованы процессы деинтеркаляции водорода в интеркаляционных наночастицах на основе слоистых наноструктур  $2\text{H-WS}_2$  и  $2\text{H-MoS}_2$ . Установлено, что при деинтеркаляции интеркаляционных наночастиц  $\text{H}_x\text{WS}_2$  ( $0 < x \leq 1,55$ ),  $\text{H}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 0,45$ ) водород выделяется в молекулярном виде ( $\text{H}_2$ ) в интервалах температур 500–1420 К, 700–1420 К, соответственно. Показано, что разупорядоченность слоистых интеркалированных наноструктур  $\text{H}_x\text{WS}_2$  и  $\text{H}_x\text{MoS}_2$  существенно влияет на характеристики процесса деинтеркаляции водорода. Процессы интеркаляции–деинтеркаляции водородом в интеркаляционных наночастицах на основе слоистых наноструктур  $2\text{H-WS}_2$  и  $2\text{H-MoS}_2$  являются термодинамически обратимыми.

Мас-спектрометричною методою досліджено процеси деінтеркаляції водню в інтеркаляційних наночастицях на основі шаруватих наноструктур  $2\text{H-WS}_2$  і  $2\text{H-MoS}_2$ . Встановлено, що при деінтеркаляції інтеркаляційних наночастиць  $\text{H}_x\text{WS}_2$  ( $0 < x \leq 1,55$ ),  $\text{H}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 0,45$ ) водень виділяється в молекулярному вигляді ( $\text{H}_2$ ) в інтервалах температур 500–1420 К, 700–1420 К, відповідно. Показано, що розупорядкування шаруватих інтеркальованих наноструктур  $\text{H}_x\text{WS}_2$  і  $\text{H}_x\text{MoS}_2$  суттєво впливає на характеристики процесу деінтеркаляції водню. Процеси інтеркаляції–деінтеркаляції воднем в інтеркаляційних наночастицях на основі шаруватих наноструктур  $2\text{H-WS}_2$  і  $2\text{H-MoS}_2$  є термодинамічно оборотні.

The processes of hydrogen deintercalation in intercalated nanophases based on layered  $2\text{H-WS}_2$  and  $2\text{H-MoS}_2$  nanostructures are investigated by mass-spectrometry method. As revealed, at deintercalation of intercalated  $\text{H}_x\text{WS}_2$

( $0 < x \leq 1.55$ ),  $H_xMoS_2$  ( $0 < x \leq 0.45$ ) nanophases, hydrogen is released in a molecular state ( $H_2$ ) in temperature intervals of 500–1420 K, 700–1420 K, respectively. As shown, the disordering of layered intercalated  $H_xWS_2$  and  $H_xMoS_2$  nanostructures essentially influences on characteristics of hydrogen deintercalation process. Hydrogen intercalation–deintercalation processes in intercalated nanophases based on layered 2H- $WS_2$  and 2H- $MoS_2$  nanostructures are thermodynamically convertible.

**Ключевые слова:** слоистые наноструктуры, дисульфиды вольфрама и молибдена, процессы деинтеркаляции, масс-спектрометрия.

*(Получено 23 ноября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы интеркаляции–деинтеркаляции водородом слоистых наноструктур дихалькогенидов  $d$ -переходных металлов (внедрение в значительных количествах атомов или молекул в межслоевое пространство наноструктур, где действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы) могут быть эффективно использованы для создания новых многофункциональных наноматериалов [1–3], в частности, водородных сенсоров, водородсодержащих материалов, в том числе с повышенным содержанием водорода, суперионных проводников с высокой протонной и электронной проводимостями, твердых, радиационно-стойких смазок для эксплуатации в атмосфере водорода, высокоанизотропных, в том числе и полупроводниковых, наноструктурных материалов с модифицированными свойствами. Вместе с тем, процессы интеркаляции–деинтеркаляции водорода могут быть использованы в нанотехнологиях дихалькогенидов  $d$ -переходных металлов, а также для модифицирования их структурно-чувствительных, полупроводниковых свойств в широких пределах.

Авторами ранее были изучены процессы интеркаляции атомарного и молекулярного водорода, а также структурные свойства водородных интеркаляционных фаз на основе микронных порошков слоистых диселенидов ниобия, молибдена и вольфрама [4–7] и нанофаз — слоистых наноструктур дихалькогенидов молибдена и вольфрама [8]. Сведения о процессах деинтеркаляции водорода в интеркаляционных нанофазах на основе слоистых дихалькогенидов  $d$ -переходных металлов к настоящему времени отсутствуют.

Цель работы — исследование процесса деинтеркаляции водорода в интеркаляционных нанофазах на основе слоистых наноструктур 2H- $WS_2$  и 2H- $MoS_2$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водородные интеркаляционные нанофазы  $H_xWS_2$  ( $0 < x \leq 1,55$ ) и

$H_xMoS_2$  ( $0 < x \leq 0,45$ ) получены объемно-манометрическим методом (0,1–5,0 МПа, 470–670 К) в результате интеркаляции молекулярного водорода в слоистые наноструктуры 2H- $WS_2$  и 2H- $MoS_2$ , синтезированные химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [9, 10].

Рентгеновские исследования водородных интеркаляционных слоистых наноструктур  $H_xWS_2$  и  $H_xMoS_2$  выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A ( $CuK_\alpha$ -излучение) с помощью пакета собственных программ компьютерных структурных расчетов WinCSD [11]. Средние размеры анизотропных наночастиц определены методом анализа уширения рентгеновских линий (формула Шеррера), при анализе функций физического уширения учитывалось возможное влияние искажений кристаллической структуры (формула Стокса).

Процессы деинтеркаляции водородных интеркаляционных наноструктур  $H_xWS_2$  ( $0 < x \leq 1,55$ ),  $H_xMoS_2$  ( $0 < x \leq 0,45$ ) исследованы масс-спектрометрическим методом на масс-спектрометре типа MX-1302, оборудованном дополнительным реактором для термического разложения водородосодержащих соединений и системой напуска (300–1450 К,  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  Па). Предварительно осуществляли нагрев реактора (370–420 К, вакуум  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  Па) для удаления следов адсорбированных паров воды и газов, затем увеличивали температуру (до 1420 К, точность —  $\pm 5$  К, вакуум —  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  Па), при этом фиксировали зависимость интенсивности ионного тока  $H^+$  (с учетом фоновых значений) от температуры. Аналогично выполняли качественный анализ на возможное появление в паровой фазе сероводорода.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

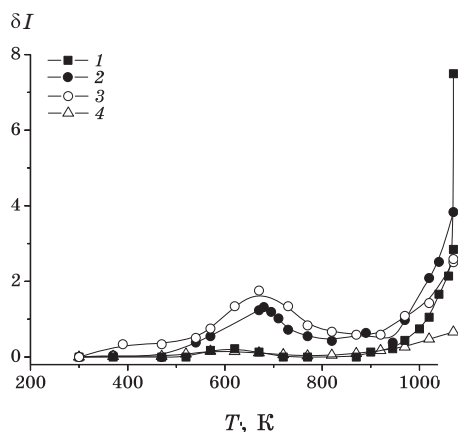
По результатам рентгеновских исследований установлено, что продукты взаимодействия молекулярного водорода со слоистыми наноструктурами 2H- $MoS_2$ , 2H- $WS_2$  в вышеуказанных условиях являются нанокристаллическими водородными интеркаляционными фазами и не содержат примесей посторонних фаз (низших сульфидов молибдена), а также иных наноструктурных форм (см. табл., [8]).

По данным масс-спектрометрических исследований установлено, что при деинтеркаляции интеркаляционных нанофаз  $H_xWS_2$  (500–1420 К) и  $H_xMoS_2$  (700–1420 К) водород выделяется в молекулярном виде, —  $H_2$ , — что указывает на термодинамическую обратимость процесса интеркаляции водорода в указанных наносистемах. При деинтеркаляции  $H_xWS_2$ ,  $H_xMoS_2$  (500–1100 К) выделения серы и сероводорода не зафиксированы (выделение  $H_2S$  зафиксировано при температурах свыше 1100 К в отдельно оговоренных экспериментах), что указывает на сохранение исходных составов и структурного типа 2H- $MoS_2$  наноструктур.

ТАБЛИЦА. Результаты рентгеновских исследований водородных интеркаляционных нанофаз  $H_xMoS_2$  и  $H_xWS_2$ .

№ п/п	Интеркаляционная нанофаза	Параметры элементарной ячейки, нм		Кристаллографические направления			
		$a$	$c$	[013]		[110]	
				Полуширина рентгеновских рефлексов $H\omega$ , рад	Средний размер наночастиц $d_{[013]}$ , нм	Полуширина рентгеновских рефлексов $H\omega$ , рад	Средний размер наночастиц $d_{[110]}$ , нм
1	$H_{0,446}MoS_2$	0,3151(1)	1,241(1)	0,04493	3,7(2)	0,01865	9,5(6)
2	$H_{0,779}WS_2$	0,31559(2)	1,2462(2)	0,02892	5,7(3)	0,00612	30(2)
3	$H_{0,239}MoS_2$	0,3157(2)	1,245(3)	0,04395	3,7(2)	0,01788	9,9(6)
4	$H_{0,236}MoS_2$	0,3147(2)	1,247(3)	0,04470	3,7(3)	0,01781	9,9(6)
5	$H_{0,291}MoS_2$	0,3154(2)	1,240(2)	0,04466	3,7(3)	0,01640	10,8(7)
6	$H_{0,456}WS_2$	0,31505(1)	1,2383(2)	0,01507	10,9(7)	0,00756	23(1)

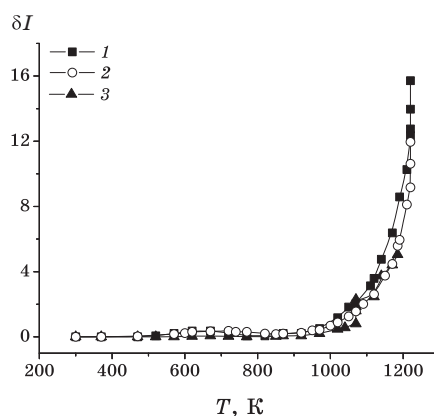
*Примечания:* исходные 1 —  $2H-MoS_2$ ,  $c = a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,258(1)$  нм,  $d_{[013]} = 2,7(2)$  нм,  $d_{[110]} = 9,4(6)$  нм; 5 МПа, 670 К; 2 —  $2H-WS_2$ ,  $c = a = 0,31565(4)$  нм,  $c = 1,2480(5)$  нм,  $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм; 5 МПа, 610 К; 3 —  $2H-MoS_2$ ,  $c = a = 0,3157(3)$  нм,  $c = 1,258(1)$  нм,  $d_{[013]} = 2,9(2)$  нм,  $d_{[110]} = 10,4(6)$  нм после обработки в 5М КОН; 0,1 МПа, 670 К ( $a = 0,3157(3)$  нм,  $c = 1,240(3)$  нм,  $d_{[013]} = 4,3(3)$  нм,  $d_{[110]} = 10,4(7)$  нм); 4 —  $2H-MoS_2$ ,  $c = a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,258(1)$  нм,  $d_{[013]} = 2,7(2)$  нм,  $d_{[110]} = 9,4(6)$  нм после обработки в 5М КОН; 0,1 МПа, 670 К; 5 —  $2H-MoS_2$ ,  $c = a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,258(1)$  нм,  $d_{[013]} = 2,7(2)$  нм,  $d_{[110]} = 9,4(6)$  нм после ультразвуковой обработки в воде ( $a = 0,3148(2)$  нм,  $c = 1,251(2)$  нм,  $d_{[013]} = 2,7(2)$  нм,  $d_{[110]} = 10,3(4)$  нм); 6 —  $2H-WS_2$ ,  $c = a = 0,31565(4)$  нм,  $c = 1,2480(5)$  нм,  $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм после ультразвуковой обработки в воде ( $a = 0,31479(1)$  нм,  $c = 1,2365(2)$  нм,  $d_{[013]} = 10,6(4)$  нм,  $d_{[110]} = 21,3(8)$  нм).



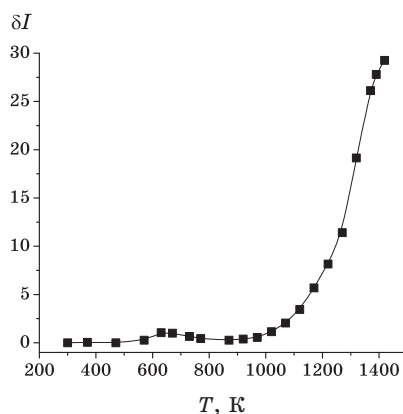
**Рис. 1.** Зависимости интенсивности деинтеркаляции водорода  $\delta I$  от температуры (300–1100 К) для интеркаляционных нанофаз  $H_xWS_2$ : 1 —  $x = 1,18$  (интеркаляция водородом: 530 К, 5 МПа); 2 —  $x = 0,78$  (610 К, 5 МПа); 3 —  $x = 0,67$  (570 К, 5 МПа); 4 —  $x = 0,40$  (530 К, 4,5 МПа).

Процесс деинтеркаляции водорода (500–1100 К) из наноструктур  $H_xWS_2$  начинается при 520–580 К (навеска — 10 мг), его можно условно разделить на две стадии: в интервале 580–780 К наблюдается весьма интенсивное выделение  $H_2$ , при 920–1100 К интенсивность процесса деинтеркаляции резко возрастает, при этом равновесное состояние в исследованных условиях не достигается (рис. 1).

Для больших температурных интервалов деинтеркаляции (300–1220 К и 470–1420 К) из  $H_xWS_2$  интенсивное выделение  $H_2$  (вторая стадия) наблюдается при более высоких температурах (980–1220 К и 1070–1420 К, соответственно; рис. 2, 3), что, по-видимому, связано с различиями в кинетических характеристиках процесса деинтеркаляции, задаваемых скоростью нагрева. Можно полагать, что первоначальное интенсивное выделение водорода (580–780 К) из  $H_xWS_2$  связано с его десорбцией с поверхности интеркаляционных нанофаз или деинтеркаляцией из позиций его частичной локализации в интеркалированных слоистых наноструктурах. Следует отметить, что на последнее обстоятельство косвенно указывают корреляции интенсивности выделения водорода с его исходным содержанием в интеркаляционных нанофазах. Последующая область интенсивного выделения  $H_2$  (920–1100 К, 980–1220 К, 1070–1420 К), по-видимому, обусловлена деинтеркаляцией из других позиций, где содержится основное количество водорода в интеркалированных наноструктурах  $H_xWS_2$  (рис. 1–3). Отсутствие тенденции к уменьшению выделения  $H_2$  в паровой фазе с увеличением температуры, возможно, обусловлено недостаточным уровнем деинтеркаляции (до полного выделения  $H_2$  из интеркалированных наност-



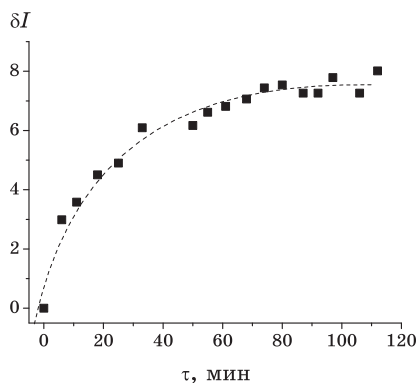
**Рис. 2.** Зависимости интенсивности деинтеркаляции водорода  $\delta I$  от температуры (300–1220 К) для интеркалированных нанофаз  $H_xWS_2$ : 1 —  $x=0,31$  (интеркаляция водородом: 530 К, 3 МПа); 2 —  $x=0,28$  (630 К, 0,1 МПа); 3 —  $x=0,16$  (550 К, 0,1 МПа).



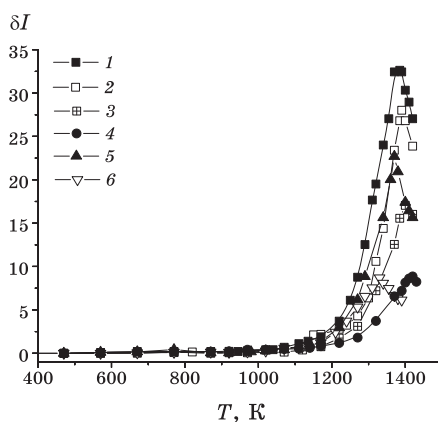
**Рис. 3.** Зависимость интенсивности деинтеркаляции водорода  $\delta I$  от температуры (470–1420 К) для интеркалированной нанофазы  $H_{0,78}WS_2$  (интеркаляция водородом: 610 К, 5 МПа).

руктур в исследованных условиях). Процессы деинтеркаляции водорода  $H_xWS_2$  при фиксированной температуре достигают состояния равновесия (рис. 4).

Температуры деинтеркаляции наноструктур  $H_xMoS_2$  смещены в область более высоких температур (700–1400 К) в сравнении с вышеизложенными данными для  $H_xWS_2$ , что, возможно, связано с физико-химическими отличиями интеркаляционных наносистем. При деинтеркаляции  $H_xMoS_2$  в интервале 700–1200 К водород практически отсутствует в паровой фазе, увеличение температуры (1200–



**Рис. 4.** Кинетическая зависимость деинтеркаляции водорода для интеркалированной наноструктуры  $H_{0,35}WS_2$  ( $T = 1070$  К).



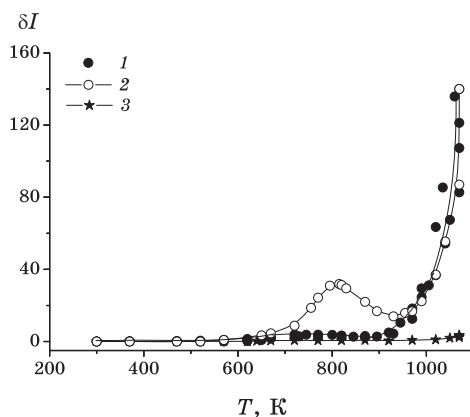
**Рис. 5.** Зависимости интенсивности деинтеркаляции водорода  $\delta I$  для интеркаляционных нанофаз  $H_xMoS_2$  от температуры: 1 —  $H_{0,45}MoS_2$  (интеркаляция водородом: 670 К, 5 МПа), 2 —  $H_{0,28}MoS_2$  (630 К, 0,1 МПа), 3 —  $H_{0,25}MoS_2$  (530 К, 0,1 МПа); предварительно обработанные ультразвуком: 4 —  $H_{0,31}MoS_2$  (в спирте, 670 К, 5 МПа), 5 —  $H_{0,23}MoS_2$  (в воде, 670 К, 5 МПа), 6 —  $H_{0,35}MoS_2$  (в ацетонитриле, 670 К, 5 МПа).

1400 К) приводит к значительному возрастанию интенсивности процесса деинтеркаляции, при дальнейшем росте температуры выделение водорода уменьшается, что, по-видимому, связано с окончанием процесса деинтеркаляции (рис. 5). При высоких температурах деинтеркаляции (около 1400 К) зафиксировано выделение сероводорода, при этом интенсивность его выделения пропорциональна содержанию водорода в интеркаляционных нанофазах  $H_xMoS_2$ .

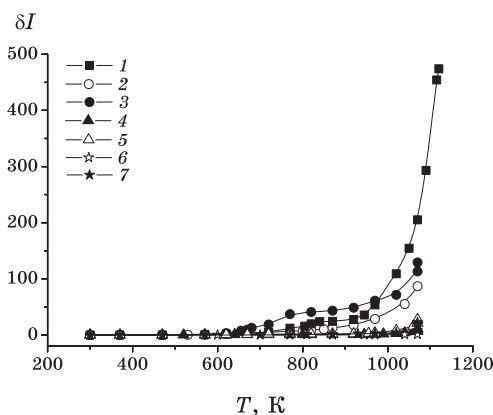
Также были исследованы процессы деинтеркаляции водорода из интеркалированных наноструктур  $H_xWS_2$ ,  $H_xMoS_2$ , которые были

получены из нанокристаллических  $2\text{H-WS}_2$ ,  $2\text{H-MoS}_2$ , обработанных перед интеркаляцией ультразвуком в различных жидких средах (вода, спирт, ацетон, ацетонитрил).

Указанная предварительная обработка приводила к разупорядо-



**Рис. 6.** Зависимости интенсивности деинтеркаляции водорода  $\delta I$  от температуры для интеркалированных наноструктур  $\text{H}_x\text{MoS}_2$ , предварительно обработанных ультразвуком в жидких средах: 1 —  $\text{H}_{0,43}\text{MoS}_2$  (в ацетоне, 670 К, 5 МПа); 2 —  $\text{H}_{0,19}\text{MoS}_2$  (в ацетоне, 670 К, 0,1 МПа); 3 —  $\text{H}_{0,29}\text{MoS}_2$  (в воде, 670 К, 0,1 МПа).



**Рис. 7.** Зависимости интенсивности деинтеркаляции водорода  $\delta I$  от температуры для интеркалированных наноструктур  $\text{H}_x\text{WS}_2$ , предварительно обработанных ультразвуком в жидких средах: 1 —  $\text{H}_{0,6}\text{WS}_2$  (в ацетонитриле, 530 К, 5 МПа); 2 —  $\text{H}_{0,32}\text{WS}_2$  (в ацетоне, 610 К, 5 МПа); 3 —  $\text{H}_{0,26}\text{WS}_2$  (в ацетоне, 630 К, 0,1 МПа); 4 —  $\text{H}_{0,26}\text{WS}_2$  (в спирте, 610 К, 5 МПа); 5 —  $\text{H}_{0,23}\text{WS}_2$  (в спирте, 630 К, 0,1 МПа); 6 —  $\text{H}_{0,3}\text{WS}_2$  (в воде, 610 К, 5 МПа); 7 —  $\text{H}_{0,46}\text{WS}_2$  (в воде, 610 К, 0,1 МПа).



чению исходных слоистых наноструктур 2H-WS<sub>2</sub>, 2H-MoS<sub>2</sub> и, соответственно, синтезу разупорядоченных интеркаляционных наночастиц H<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>, H<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>. При деинтеркаляции водорода из таких разупорядоченных интеркалированных наноструктур на интенсивность выделения водорода влияет не только его содержание в H<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>, H<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>, но и возросшая разупорядоченность слоистых наноструктур после ультразвуковой обработки (рис. 6, 7).

Так, для H<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub> температуры выделения H<sub>2</sub> существенно уменьшаются: начало деинтеркаляции зафиксировано при 700 К, резкое увеличение интенсивности выделения H<sub>2</sub> наблюдается в интервале 950–1100 К (рис. 6). При этом следует отметить также заметное изменение характера зависимостей интенсивности выделения водорода из H<sub>x</sub>WS<sub>2</sub>, H<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub> от температуры: для разупорядоченных H<sub>x</sub>WS<sub>2</sub> отсутствует низкотемпературная область выделения водорода, его заметное выделение наблюдается при температурах выше 700 К, происходит смещение процесса деинтеркаляции в область более высоких температур (рис. 7). Следовательно, разупорядоченность слоистых интеркалированных наноструктур H<sub>x</sub>WS<sub>2</sub> и H<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub> существенно влияет на характеристики процесса деинтеркаляции водорода.

#### 4. ВЫВОДЫ

Установлено, что интеркаляция–деинтеркаляции водородом слоистых наноструктур 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> является термодинамически обратимым процессом. Выделение водорода из интеркалированных наноструктур H<sub>x</sub>WS<sub>2</sub> (0 < x ≤ 1,55) и H<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub> (0 < x ≤ 0,45) происходит в молекулярном виде (500–1420 К и 700–1420 К, соответственно). Разупорядоченность слоистых наноструктур H<sub>x</sub>WS<sub>2</sub> и H<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub> существенно влияет на характеристики процесса деинтеркаляции водорода.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Scholhorn, *Chem. Mater.*, **8**, No. 8: 1747 (1996).
2. Л. М. Куликов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, вып. 2: 401 (2004).
3. R. Tenne, *Nature Nanotechnology*, **1**: 103 (2006).
4. L. M. Kulikov, A. A. Semenov-Kobzar, A. A. Chechovsky et al., *J. Alloys&Comp.*, **224**, No. 1: 11 (1996).
5. V. A. Makara, N. G. Babich, L. M. Kulikov et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, No. 2/3: 223 (1997).
6. Л. М. Куликов, М. М. Антонова, А. А. Семенов-Кобзарь и др., *Высококачественные вещества*, № 4: 89 (1996).
7. А. А. Чеховский, Л. М. Куликов, А. А. Семенов-Кобзарь и др., *Современные проблемы физического материаловедения* (Киев: ИПМ НАН Украины: 1997).
8. Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов, *Наносистемы*,

- наноматеріали, нанотехнології*, 5, вип. 1: 149 (2007).
9. Л. М. Куліков, Н. Б. Кьоніг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошків диіхалькогенідів вольфраму* (Патент України 81587 МПК С01В17/20, С01В19/00/. № 200702446. Заявлено 06.03.2007. Опубл. 10.01.2008. Бюл. № 1).
  10. Л. М. Куліков, Н. Б. Кьоніг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошків диіхалькогенідів молібдену* (Патент України 81588 МПК С01В17/00, С01В19/00/. № 200702447. Заявлено 06.03.2007. Опубл. 10.01.2008. Бюл. № 1).
  11. L. G. Akselrud, Yu. Grin, V. K. Pecharsky, P. Yu. Zavalij, B. E. Baumgartner, and E. Wolfel, *Proc. II Europ. Powder Diffraction Conf. (1992, Enschede, The Netherlands)* (1993), pt. 1, p. 335.
  12. Л. М. Куліков, Н. Б. Кєніг, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 5, вип. 1: 161 (2007).