

PACS numbers: 61.05.cp, 68.43.Vx, 81.07.Bc, 81.70.Pg, 82.80.Jr, 82.80.Ms

Слоистые наноструктуры дисульфидов вольфрама и молибдена: процессы деинтеркаляции водорода и десорбции кислорода

Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Н. В. Шевчук, Л. Г. Аксельруд*,
В. Н. Давыдов*

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

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

Представлены результаты масс-спектрометрических и рентгеновских исследований процессов деинтеркаляции водорода из водородных интеркаляционных наночастиц H_xWS_2 ($0 < x \leq 1,55$), H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0,45$) и десорбции кислорода с их поверхности. По результатам масс-спектрометрических исследований установлено, что процесс десорбции кислорода с поверхности наночастиц H_xWS_2 и H_xMoS_2 происходит в виде O_2 . Для наночастиц H_xWS_2 ($0,67 \leq x \leq 1,55$) выделение кислорода осуществляется при 800–1100 К (максимум выделения — 900 К) и предшествует процессу деинтеркаляции водорода в молекулярном виде (1000 К), что сопровождается также выделением сероводорода при более высоких температурах (1200–1300 К). Температуры десорбции кислорода и ее интенсивность заметно зависят от кинетических факторов и средних размеров наночастиц. Установлены корреляции между указанными процессами и структурными свойствами анизотропных наночастиц, а также изменениями их средних размеров.

Наведено результати мас-спектрометричних та Рентгенових досліджень процесів деінтеркаляції водню з водневих інтеркаляційних наночастинок H_xWS_2 ($0 < x \leq 1,55$), H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0,45$) і десорбції кисню з їх поверхні. За результатами мас-спектрометричних досліджень встановлено, що процес десорбції кисню з поверхні наночастинок H_xWS_2 і H_xMoS_2 відбувається у вигляді O_2 . Для наночастинок H_xWS_2 ($0,67 \leq x \leq 1,55$) виділення кисню здійснюється при 800–1100 К (максимум виділення — 900 К) і передуює процесу деінтеркаляції водню в молекулярному вигляді (1000 К), що супроводжується також виділенням сірководню при більш високих температурах (1200–1300 К). Температури десорбції кисню та її інтенсивність

помітно залежать від кінетичних факторів і середніх розмірів наночастинок. Встановлено кореляції між зазначеними процесами і структурними властивостями анізотропних наночастинок, а також змінами їх середніх розмірів.

Results of mass-spectrometry and X-ray investigations of hydrogen deintercalation processes from intercalated H_xWS_2 ($0 < x \leq 1.55$), H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0.45$) nanophases and oxygen desorption process from their surface are presented. As revealed with the results of mass-spectrometry studies, the oxygen desorption processes from the surface of H_xWS_2 and H_xMoS_2 nanoparticles occurs in the O_2 form. Oxygen release for H_xWS_2 ($0.67 \leq x \leq 1.55$) takes place at 800–1100 K (with a maximum of release at 900 K) and precedes hydrogen deintercalation process in molecular form (1000 K) that is accompanied also by release of hydrogen sulphide at higher temperatures (1200–1300 K). Temperatures of oxygen desorption and its intensity appreciably depend on kinetic factors and average sizes of nanoparticles. Correlations between the mentioned processes and structural properties of anisotropic nanoparticles, and also changes of their average sizes are revealed.

Ключевые слова: деинтеркаляция водорода, десорбция кислорода, дисульфиды вольфрама и молибдена, слоистые наноструктуры.

(Получено 12 октября 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Слоистые наноструктуры дихалькогенидов d -переходных металлов ($2H-MCh_2$; $M = Mo, W$; $Ch = S, Se$) и их водородные интеркаляционные нанофазы перспективны для создания многофункциональных наноматериалов различного назначения, в частности: водородсохраняющие наноматериалы; водородные наносенсоры; нанокатализаторы, в том числе и для фотокатализа на полупроводниковых наночастицах; высокоанизотропные, полупроводниковые наноматериалы для преобразователей энергии; твердые наносмазки для эксплуатации в атмосфере водорода [1–7].

В связи с этим, представляются актуальными исследования процессов деинтеркаляции водородных нанофаз H_xWS_2 , H_xMoS_2 , их взаимосвязей со структурными свойствами наночастиц, а также десорбции кислорода — одной из важных задач химии, физики и технологии поверхности наночастиц. К настоящему времени процессы и механизмы деинтеркаляции водорода из нанофаз H_xWS_2 и H_xMoS_2 исследованы недостаточно полно [8, 9]. Насколько известно авторам, в литературе отсутствуют сведения о структурно-чувствительных адсорбционных свойствах наночастиц $2H-MCh_2$, а также их интеркалятов в сравнении с таковыми для микронных порошков этих соединений.

В настоящей работе представлены некоторые результаты исследований процессов деинтеркаляции водорода из водородных интеркаляционных нанофаз H_xWS_2 , H_xMoS_2 и десорбции кислорода с их поверхности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слоистые наноструктуры $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$ получены с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD) [10–12], их водородные интеркаляционные нанофазы — объемно-манометрическим методом (0,1–5,0 МПа, 470–670 К) [8].

Процессы деинтеркаляции водорода из интеркаляционных нанофаз H_xWS_2 ($0 < x \leq 1,55$), H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0,45$) и десорбции кислорода с их поверхности изучены масс-спектрометрическим методом (масс-спектрометр МХ-1202, 300–1450 К, $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Па).

Рентгеновские исследования нанокристаллических $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$, их водородных интеркаляционных нанофаз осуществлены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A (CuK_{α} -излучение). Индексирование рентгенограмм, уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов выполнены с помощью пакета программ компьютерных структурных расчетов CSD [13]. Средние размеры анизотропных наночастиц определяли методом анализа уширения рентгеновских линий (формула Шеррера), при рассмотрении функций физического уширения учитывали возможное влияние искажений кристаллической структуры (формула Стокса). Рентгенографию анизотропных наночастиц осуществляли для рефлексов [013] и [110] с использованием эталона, интенсивность которых позволяла достаточно точно описать функции профилей.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновских исследований анизотропные наночастицы $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$ обладают экстремально малыми размерами (~ 1 нм) в кристаллографических направлениях [013] и [110] (средние размеры наночастиц $2H-WS_2$: $d_{[013]} = 2,7(2)–8,0(5)$ нм, $d_{[110]} = 7,9(4)–123(8)$ нм; для $2H-MoS_2$: $d_{[013]} = 2,7(2)–4,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 8,5(4)–53(3)$ нм), являются гомогенными и не содержат примесей посторонних, в том числе и рентгеноаморфных фаз, а также др. наноструктур [12].

Процессы интеркаляции молекулярным водородом наноструктур $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$ с образованием водородных интеркаляционных нанофаз H_xWS_2 ($0 < x \leq 1,55$) и H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0,45$) были изучены нами ранее [8]. По данным рентгеновских исследований неко-

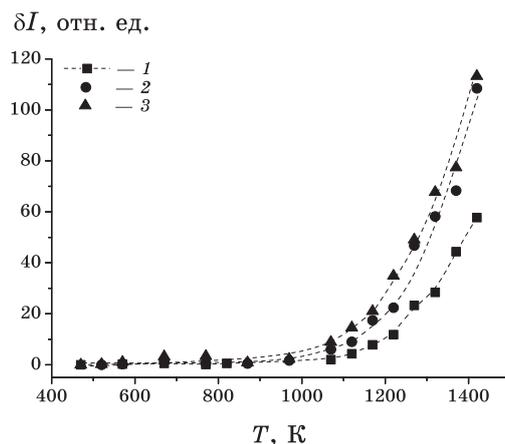


Рис. 1. Зависимости интенсивности деинтеркаляции водорода от температуры для наночастиц H_xWS_2 : 1 — $x = 0,67$; 2 — $x = 0,78$; 3 — $x = 1,55$.

торые синтезированные водородные интеркаляционные нанопазы H_xWS_2 ($0 < x \leq 1,55$) и H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0,45$) содержат примесь рентгеноаморфной фазы, что, по-видимому, связано с влиянием различных физико-химических условий интеркаляции водорода, а также предварительной обработкой ультразвуком исходных нанокристаллических $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$ (табл. 1). При этом наблюдается незначительное изменение параметров элементарных ячеек интеркаляционных нанопаз в сравнении с таковыми для исходных нанокристаллических $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$. Особо следует отметить, что в случае образования водородных интеркаляционных нанопаз H_xMoS_2 ($0,28 \leq x \leq 0,34$) средние размеры анизотропных частиц превышают 200 нм в направлениях [013] и [110]. Также наблюдается незначительное увеличение средних размеров наночастиц H_xWS_2 ($0 < x \leq 1,55$) в кристаллографическом направлении [013] в сравнении с аналогичными данными для исходных наночастиц $2H-WS_2$.

Процессы деинтеркаляции водорода из указанных интеркаляционных нанопаз изучены масс-спектрометрическим методом (300–1420 К). Ранее нами было показано, что водород из водородных интеркаляционных нанопаз H_xWS_2 и H_xMoS_2 выделяется в молекулярном виде (H_2) в интервалах температур 500–1420 К, 700–1420 К, соответственно [9]. В частности, в паровой фазе не зафиксированы сера и сероводород (до 1100 К), что указывает на сохранение исходных составов и структурного типа $2H-MoS_2$ наноструктур в условиях экспериментов. В области свыше 1100 К из интеркаляционных нанопаз наблюдается выделение H_2S совместно с молекулярным водородом, что приводит к появлению вольфрама или низших сульфидов молибдена в твердой фазе. При деинтеркаляции H_xMoS_2 в области 700–1200 К водород практически отсутствует в паровой фазе, увеличение тем-

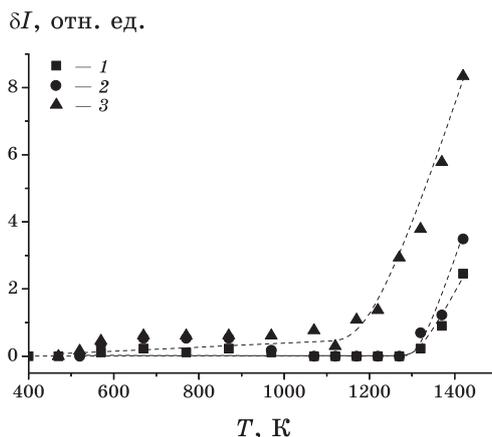


Рис. 2. Зависимости интенсивности выделения сероводорода от температуры при деинтеркаляции водорода из наночастиц H_xWS_2 : 1 — $x = 0,67$; 2 — $x = 0,78$; 3 — $x = 1,55$.

пературы (1200–1400 К) приводит к интенсификации процесса, при дальнейшем росте температуры выделение водорода уменьшается, что, по-видимому, связано с окончанием его выделения [9].

По результатам последних масс-спектрометрических исследований процессов деинтеркаляции H_xWS_2 (300–1420 К, скорость нагрева — 12,5–25 К/мин) заметное выделение водорода начинается при температурах свыше 1000 К (рис. 1), при этом с возрастанием температуры деинтеркаляции (1200–1300 К) зафиксировано также и выделение сероводорода (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры и увеличение выделения сероводорода может привести к изменениям фазового состава (возможно появление в заметных количествах примесной фазы вольфрама, поскольку низшие сульфиды в системе вольфрам–сера отсутствуют; табл. 1).

Результаты рентгеновских исследований деинтеркалированных нанофаз $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$ после масс-спектрометрии указывают на изменение средних размеров и параметров элементарных ячеек, а также отсутствие примесей рентгеноаморфной фазы после деинтеркаляции H_xWS_2 (300–1420 К), что свидетельствует о структурном упорядочении при относительно высоких температурах масс-спектрометрических исследований (табл. 2). В целом, полученные значения параметров элементарных ячеек деинтеркалированных нанофаз соответствуют аналогичным данным для нанофаз $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$ с учетом их зависимостей от средних размеров анизотропных наночастиц, а также относительно малых изменений параметров слоистых наноструктур при интеркаляции водорода [12]. При этом средние размеры наночастиц $2H-WS_2$ в кристаллографическом направлении [013] и [110] увеличиваются приблизительно в 2 раза.

ТАБЛИЦА 1. Результаты рентгеновских исследований водородных интеркаляционных нанофаз H_xWS_2 ($0,3 \leq x \leq 1,55$) и H_xMoS_2 ($0,18 \leq x \leq 0,34$).

№ Интеркал. нанофазы	Условия интеркаляции	Параметры элементарной ячейки, нм		Кристаллографические направления				Примечания
		a, нм	c, нм	[013]		[110]		
				Полупирина рентгеновских рефлексов $H\omega$, рад	Средний размер наночастиц d'_{013} , нм	Полупирина рентгеновских рефлексов $H\omega$, рад	Средний размер наночастиц d'_{110} , нм	
1 $H_{0,3}WS_2$	610 К; 5 МПа	0,31542(6)	1,2359(4)	0,01419	11,5(7)	0,00799	22,1(1,5)	прим. аморфной фазы (1 пик $d_{max} = 0,421$ нм)
2 $H_{0,67}WS_2$	570 К; 5 МПа	0,31539(9)	1,2355(9)	0,02803	5,8(3)	0,00753	23,5(1,5)	примесь неустойчивой фазы
3 $H_{0,78}WS_2$	610 К; 5 МПа	0,3156(2)	1,238(2)	0,03238	5,1(3)	0,01350	13,1(8)	—
4 $H_{1,18}WS_2$	530 К; 5 МПа	0,31589(7)	1,2433(7)	0,03429	4,8(3)	0,01299	13,6(8)	примесь в малом количестве аморфной фазы
5 $H_{1,35}WS_2$	530 К; 5 МПа	0,31498(7)	1,2348(3)	0,01086	15(1)	0,00786	22,5(1,5)	(1 пик $d_{max} = 0,420$ нм)
6 $H_{0,18}MoS_2$	670 К; 0,1 МПа	0,3155(3)	1,250(4)	0,04248	3,9(3)	0,01709	10,3(7)	прим. аморфной фазы (1 пик $d_{max} = 0,448$ нм)
7 $H_{0,28}MoS_2$	630 К; 0,1 МПа	0,3151(2)	1,2306(9)	—	—	—	—	прим. аморфной фазы (1 пик $d_{max} = 0,421$ нм)
8 $H_{0,34}MoS_2$	730 К; 0,1 МПа	0,3147(6)	1,239(2)	—	—	—	—	—

Примечания: исходные нанокристаллические 1 — $2H-WS_2$ после ультразвуковой обработки в воде с $a = 0,31479(1)$ нм, $c = 1,2365(2)$ нм, $d_{013} = 10,6(4)$ нм, $d_{110} = 21,3(8)$ нм; 2, 3, 4 — $2H-WS_2$ с $a = 0,31565(4)$ нм, $c = 1,2480(5)$ нм, $d_{013} = 3,8(3)$ нм, $d_{110} = 17(1)$ нм; 5 — $2H-WS_2$ с $a = 0,31540(3)$ нм, $c = 1,2372(3)$ нм, $d_{013} = 6,7(4)$ нм, $d_{110} = 24(2)$ нм; 6 — $2H-MoS_2$ после ультразвуковой обработки в спирте с $a = 0,3153(1)$ нм, $c = 1,255(1)$ нм, $d_{013} = 2,7(2)$ нм, $d_{110} = 10,4(4)$ нм; 7, 8 — $2H-MoS_2$ — $a = 0,31601(1)$ нм, $c = 1,22984(6)$ нм, $d_{013} = 2,7(2)$ нм, $d_{110} = 9,4(6)$ нм.

ТАБЛИЦА 2. Результаты рентгеновских исследований водородных интеркаляционных нанофаз H_xWS_2 ($0,3 \leq x \leq 1,55$) и H_xMoS_2 ($0,18 \leq x \leq 0,34$) после масс-спектрометрии.

№ Исходные нанофазы	Параметры элементарной ячейки, нм		Кристаллографические направления				Примечания
	a, нм	c, нм	[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 $H_{0,3}WS_2$	0,31525(8)	1,2359(5)	0,00762	21,5(1,3)	0,00403	44(3)	—
2 $H_{0,67}WS_2$	0,31520(3)	1,2350(2)	0,02218	7,4(5)	0,00475	37(2)	—
3 $H_{0,78}WS_2$	0,31520(5)	1,2351(4)	0,02176	7,5(5)	0,00437	40,4(2,5)	—
4 $H_{1,18}WS_2$	0,31533(6)	1,2355(4)	0,02131	7,7(5)	0,00551	32(2)	—
5 $H_{1,55}WS_2$	0,31448(3)	1,23734(4)	0,00422	38,8(2,4)	—	—	—
6 $H_{0,18}MoS_2$	0,3151(2)	1,224(1)	0,03752	4,4(3)	0,00488	36(2)	—
7 $H_{0,28}MoS_2$	0,3153(2)	1,225(2)	—	—	—	—	прим. аморфной фазы (1 пик $d_{\text{max}} = 0,429$ нм)
8 $H_{0,34}MoS_2$	0,3151(2)	1,2306(9)	—	—	—	—	прим. аморфной фазы (1 пик $d_{\text{max}} = 0,429$ нм); H_xMoS_2 в малом количестве

Примечания: исходные см. в табл. 1.

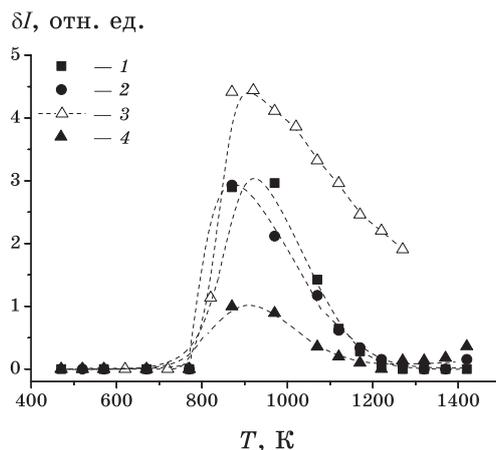


Рис. 3. Зависимости интенсивности десорбции кислорода от температуры для наночастиц H_xWS_2 : 1 — $x = 0,67$; 2 — $x = 0,78$; 3 — $x = 1,18$; 4 — $x = 1,55$.

Для определения механизмов структурного упорядочения и, возможно, связанных с этим изменений средних размеров анизотропных наночастиц деинтеркалированных фаз необходимы дополнительные исследования. Установленные различия процессов деинтеркаляции водорода из интеркаляционных наночастиц H_xWS_2 и H_xMoS_2 обусловлены влиянием природы атомов переходных металлов на механизмы интеркаляции и деинтеркаляции, а также локализацию и количество внедренных атомов водорода в слоистую наноструктуру одного и того же структурного типа $2H-MoS_2$. Зафиксированные особенности процессов деинтеркаляции во многом определяются и кинетическими факторами, в частности, скоростью нагрева в условиях масс-спектрометрических экспериментов.

По результатам масс-спектрометрических исследований установлено, что при термообработке H_xWS_2 и H_xMoS_2 в условиях вакуума происходит процесс десорбции кислорода с поверхности наночастиц в виде O_2 . Для наночастиц H_xWS_2 ($0,67 \leq x \leq 1,55$) выделение кислорода осуществляется в интервале 800–1100 К (максимум выделения — 900 К; рис. 3). Температура начала десорбции кислорода и ее интенсивность заметно зависят от кинетических факторов (скорость нагрева) и средних размеров наночастиц.

Из полученных результатов масс-спектрометрических исследований следует, что десорбция кислорода с поверхности наночастиц H_xWS_2 (800 К) предшествует процессу деинтеркаляции водорода в молекулярном виде из интеркаляционных наночастиц (1000 К), что сопровождается также и выделением сероводорода при более высоких температурах (1200–1300 К).

Таким образом, процессы десорбции кислорода могут быть ис-

пользованы для модификации поверхности наночастиц 2H-WS_2 и 2H-MoS_2 , что особенно важно при их интеркаляции из паровой или газовой фазы, а также их водородных интеркалятов. Процессы деинтеркаляции водорода могут приводить к трансформации слоистых наноструктур или частичному структурному их разупорядочению, что может сказаться на структурно-чувствительных физических свойствах наноструктур. Выделение сероводорода, которое сопровождается деинтеркаляцией водорода в молекулярном виде при высоких температурах, может вызвать структурные превращения и изменение фазового состава, в частности, образование нанофаз низших сульфидов молибдена. Полученные результаты могут быть эффективно использованы в наносинтезе дихалькогенидов вольфрама и молибдена, их интеркаляционных нанофаз, а также химии, физике и технологии поверхности наночастиц этих соединений.

4. ВЫВОДЫ

Структурно-чувствительные процессы деинтеркаляции водородных интеркаляционных нанофаз H_xWS_2 ($0 < x \leq 1,55$), H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0,45$), десорбция кислорода с поверхности их анизотропных наночастиц и 2H-WS_2 , 2H-MoS_2 могут быть эффективно использованы в наносинтезе новых структур дихалькогенидов d -переходных металлов, а также для химической модификации поверхности и трансформации слоистых наноструктур.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Куликов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, вып. 2: 401 (2004).
2. X. Bochini, J. A. Toledo, J. Navarrete, X. C. Sun, and M. Portilla, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, Iss. 12: 1271 (2001).
3. G. H. Lee, J. W. Jeong, S. H. Huh, S. H. Kim, B. J. Choi, and Y. W. Kim, *Int. J. Modern Phys. B*, **17**, No. 8–9: 1134 (2003).
4. D. Duphil, S. Bastide, J. C. Rouchaud, J. L. Pastol, and C. Levy-Clement, *Nanotechnology*, **15**, No. 7: 828 (2004).
5. Q. Li, M. Li, Z. Chen, and C. Li, *Mater. Res. Bull.*, **39**, Iss. 7–8: 981 (2004).
6. A. S. Berdinsky, L. T. Chadderton, J. B. Yoo, A. K. Gutakovsky, V. E. Fedorov, L. N. Mazalov, and D. Fink, *Appl. Phys. A: Materials Sci. & Process.*, **80**, No. 1: 61 (2005).
7. R. Harpeness and A. Gedanken, *J. Mater. Chem.*, **13**: 2603 (2003).
8. Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, А. А. Чеховский, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **5**, вып. 1: 165 (2007).
9. Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Н. В. Шевчук, С. П. Гордиенко, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **7**, вып. 1: 279 (2009).

10. Л. М. Куліков, Н. Б. Кьоніг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошків диxалькогенідів молібдену* (Патент 81588 України МПК С01В 17/00, С01В 19/00, № 200702447. Заявлено 06.03.2007. Опубл. 10.01.2008. Бюл. № 1).
11. Л. М. Куліков, Н. Б. Кьоніг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошків диxалькогенідів вольфраму* (Патент 81588 України МПК С01В 17/00, С01В 19/00, № 200702446. Заявлено 06.03.2007. Опубл. 10.01.2008. Бюл. № 1).
12. Л. М. Куліков, Н. Б. Кєніг, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 5, вип. 1: 177 (2007).
13. L. G. Akselrud, Yu. Grin, V. K. Pecharsky, P. Yu. Zavalij, B. E. Baumgartner, and E. Wolfel, *Proc. II Europ. Powder Diffraction Conf. Enschede* (The Netherlands: 1992), pt. 1, p. 335.