

# НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКЛАСТЕРЫ, НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

---

УДК 546.78'221:536.63

**В. Б. Муратов, Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, В. В. Захаров**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины  
03142 Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, ГСП

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И МИКРОННОГО ПОРОШКОВ $2H-WS_2$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

---

**Ключові слова:** теплосмість, ентальпія, ентропія, зведена енергія Гіббса, нанокристалічний та мікронний порошки, дисульфід вольфраму.

*Теплосмість нанокристалічного та мікронного порошків  $2H-WS_2$  досліджено адіабатичним методом в інтервалі температур 60–300 К. На основі отриманих результатів розраховані та рекомендовані до практичного застосування значення основних термодинамічних функцій цієї сполуки за стандартних умов. Особливості поведінки низькотемпературної теплосмісті нанокристалічних і мікронних порошків дисульфиду вольфраму  $2H-WS_2$  обговорено з урахуванням кристалохімічних властивостей його шаруваті структури.*

### Введение

Особенности кристаллического и электронного строения дисульфида вольфрама со слоистой структурой типа  $2H$  (структурный тип  $2H-MoS_2$ ) —  $2H-WS_2$ , как и других квазидвумерных дихалькогенидов  $d$ -переходных металлов ( $MCh_2$ ,  $M=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W$ ;  $Ch=S, Se$ ; ДХПМ), определяют их структурно-чувствительные физические и физико-химические свойства, которые могут существенно изменяться в широких пределах в результате многочисленных топохимических реакций интеркаляции — внедрения значительного количества посторонних атомов или молекул в межслоевое пространство, где действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы. Логично ожидать изменения физико-химических свойств слоистых ДХПМ и в результате их перехода в нанокристаллическое состояние. В общем случае, структурно-чувствительные свойства этого класса неорганических соединений могут существенно изменяться вследствие про-

© В.Б. МУРАТОВ, Л.М. КУЛИКОВ,  
Н.Б. КЁНИГ, В.В. ЗАХАРОВ, 2008

цессов интеркаляции, перехода в нанокристаллическое состояние, влияния типа и особенностей реальных наноструктур — интеркаляционных наносистем ДХПМ (см., например, [1—4]). Наноструктуры слоистых дихалькогенидов  $d$ -переходных металлов и интеркаляционные наносистемы на их основе перспективны для создания новых наноструктурных функциональных материалов различного назначения (см., например, [5]):

- твердых радиационно стойких электропроводящих смазок для космических и земных условий эксплуатации при высоких и низких температурах;
- нанокристаллических твердосмазочных добавок к маслам и смазкам для улучшения их эксплуатационных характеристик;
- новых водородсодержащих материалов, водородных сенсоров, твердых смазок для эксплуатации в атмосфере водорода;
- высокоанизотропных, в том числе и полупроводниковых, материалов для преобразователей энергии.

Для разработок нанотехнологий ДХПМ и интеркаляционных наносистем на их основе необходим термодинамический анализ перспективных реакционных систем с привлечением надежных термодинамических данных как для исходных компонентов, так и для продуктов их взаимодействия. С одной стороны, дисульфид вольфрама  $2\text{H}-\text{WS}_2$  — продукт различных реакций его синтеза, с другой — исходное соединение в многочисленных топохимических реакциях интеркаляции. В связи с этим исследования структурно-чувствительных термодинамических характеристик одного из многочисленных слоистых соединений ДХПМ —  $2\text{H}-\text{WS}_2$  актуальны и необходимы.

Отметим, что теплоемкость как физическая характеристика содержит информацию о механизмах распределения поглощенного тепла (энергии) веществом при нагревании: о возбуждении электронов проводимости, об активных колебаниях атомов решетки, воз-

можных магнитных упорядочениях, затратах на термическое расширение и связанных с ними эффектов ангармонизма, о фазовых превращениях и др. Сопоставление данных для теплоемкости микронных и нанокристаллических порошков ДХПМ одного структурного типа, полученных одним методом (химическое осаждение из газовой фазы) и различающихся преимущественно размерами частиц, представляет особый научный интерес в связи со значительными различиями в соотношениях поверхностной и объемной энергии изучаемых объектов.

К настоящему времени сведения о низкотемпературной теплоемкости дисульфида вольфрама приведены лишь в работе [6]. К сожалению, в ней практически отсутствуют данные об аттестации (кроме анализа на примесь кислорода) образцов, полученных синтезом элементов в вакуумированных кварцевых ампулах (870—1170 К, 11 сут). При этом в качестве исходного компонента использовали крупные (0,4 мм) гранулы вольфрама, что отрицательно сказалось на взаимодействии. Очевидно, что в данном случае необходимо, по крайней мере, рентгенофазовый анализ для подтверждения фазового состава и гомогенности продуктов взаимодействия: возможно присутствие различных структурных поли типов —  $2\text{H}-\text{WS}_2$  и  $3\text{R}-\text{WS}_2$  [7]. Отсутствие рентгеновских данных не позволяет отнести дисульфид вольфрама, использованный в работе [6], к определенному структурному поли типу ( $2\text{H}-\text{WS}_2$  — наиболее важен с точки зрения перечисленных выше задач или  $3\text{R}-\text{WS}_2$ ). Результаты химических анализов на основные компоненты также не приведены. Это не позволяет отнести термодинамические свойства дисульфида вольфрама, изложенные в работе [6], к надежным справочным данным, поскольку изученные образцы не аттестованы должным образом по составу и структурному типу.

Поэтому цель данной работы заключается в следующем:

- в исследовании теплоемкости гомогенных микронных и нанокристалличес-

ких порошков  $2\text{H}-\text{WS}_2$  в интервале температур 60—300 К;

- в расчете их термодинамических характеристик (энтальпии, теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса) при стандартных (298,15 К) условиях;
- в анализе влияния перехода в нанокристаллическое состояние на термодинамические свойства  $2\text{H}-\text{WS}_2$ .

### Экспериментальная часть

Объект исследований — нанокристаллический и микронный порошки  $2\text{H}-\text{WS}_2$ , полученные в результате химического осаждения из газовой фазы (CVD) и прошедшие дополнительный отжиг в вакуумированных ампулах (~0,1 Па) при температурах 870 К и 1070 К в течение 31 и 105 ч соответственно.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы этих порошков выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Индексирование рентгенограмм, уточнение параметров элементарных ячеек, структурных параметров с использованием полнопрофильного анализа выполнены с помощью программ структурных расчетов WinCSD [8]. Средние размеры анизотропных наночастиц  $2\text{H}-\text{WS}_2$  определяли по методу анализа уширения рентгеновских линий (формула Шерера), при анализе функций физического уширения учитывали возможное влияние искажений кристаллической структуры (формула Стокса).<sup>1</sup>

Удельную поверхность нанокристаллического порошка  $2\text{H}-\text{WS}_2$  определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра—Эмметта—Теллера, метод BET). Теплоемкость исследовали адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной теплофизической образцовой установке (УНТО) в

вакууме не менее  $2 \cdot 10^{-3}$  Па [9]. Изготовлен из меди в виде усеченного конуса калориметрическая ячейка объемом 10 см<sup>3</sup> имела отполированную и посеребренную внутри и снаружи поверхность. По наружной поверхности калориметра бифилярно и с постоянным шагом был наклеен нагреватель из константановой проволоки диаметром 0,1 мм.

В заводской конструкции измерительного устройства термометр сопротивления типа ТСПН размещался на боковой поверхности адиабатического экрана, температура которого с помощью 8-спайной дифференциальной термопары и следящей системы поддерживалась строго равной температуре калориметра. В такой конструкции измерительная ячейка УНТО могла быть использована только для образцов, имеющих достаточную теплопроводность, которая отвечала бы требованию равенства температуры поверхности калориметра и всего объема образца через 10—15 мин после выключения нагрева. При большем времени установления теплового равновесия увеличивается уровень неконтролируемых поправок на теплообмен самого калориметра и системы в целом. Теплопроводность нанокристаллического порошка значительно уменьшается по сравнению с компактными образцами, поэтому для установления теплового равновесия, особенно при низких температурах, требуется больше времени. Кроме того, медленный процесс выравнивания тепла по всему объему калориметра с веществом тяжело отличить от температурного дрейфа самой калориметрической системы или температурного хода калориметра.

Для измерения теплоемкости материалов с низкой теплопроводностью следует внести изменения в конструкцию калориметрической ячейки. Такие усовершенствования не должны изменять внутреннюю суть процесса теплообмена между элементами образцовой теплофизической установки, которая определяется устройством системы адиабатизации измерительного устройства. С этой целью термометр для измерения температу-

<sup>1</sup> Рентгеновские исследования выполнены ведущим науч. сотр. канд. хим. наук Л.Г. Аксельрудом, науч. сотр. В.Н. Давыдовым (Львовский национальный ун-т им. Ивана Франко).

ры образца перенесен с поверхности следящего экрана внутрь калориметра: в его дно была впаяна медная ампула высотой 20 мм и диаметром 3,8 мм, внутрь которой поместили термометр сопротивления ТСЖРН-3 (заводской номер 96), изготовленный и проградуированный в НПО ВНИИФТРИ. Это позволило, с одной стороны, улучшить теплообмен между образцом и калориметром за счет увеличения поверхности последнего, получить более достоверные значения температуры внутренних слоев исследуемого образца, а с другой — оставить следящие системы поддержания адиабатических условий в экспериментах без изменений.

Калориметр с исследуемым веществом вакуумировали, заполняли теплообменным газом (гелием) при давлении, близком к атмосферному, и герметично запаивали сплавом Вуда. Адиабатизация условий измерения осуществлялась с помощью тепловых экранов с наложенными на их поверхности нагревателями и термодемпфирующих колец, служащих для предотвращения стока тепла по подводящим измерительным медным проводам. Системой автоматического регулирования их температуры управляли высокоточные регуляторы ВРТ-3, в зависимости от сигналов медьконстантановых дифференциальных термопар. Измерение мощности нагрева и температуры термометров производилось с помощью потенциометра постоянного тока Р363-2.

При калибровке УНТО, заключающейся в определении теплоемкости пустого калориметра, установлено значение его теплового эквивалента в серии 70-ти опытов в интервале температур 50—300 К с относительной погрешностью не более 0,2 %. Аттестация установки проведена по стандартному образцу термодинамических свойств СОТС-1а ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), полученному от Свердловского филиала ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (свидетельство № 147—31). В соответствии с рекомендациями аттестацию проводили при полностью и наполовину заполненном калориметре. В результате проведенных исследований и

анализа как случайных, так аппаратурных (систематических) погрешностей, установлено, что общая (суммарная) ошибка измерения теплоемкости твердых тел на данной установке не превышает 0,4 %.

## Результаты и их обсуждение

По результатам рентгеновских исследований нанокристаллический и микронный порошок  $2\text{H-WS}_2$  являются гомогенными и не содержат примесей посторонних фаз, в том числе и рентгеноаморфных, а также других типов наноструктур. По данным рентгеноструктурного анализа микронного порошка установлены: пространственная группа —  $R\bar{6}_3/mmc$ ; координаты атомов W —  $1/3, 2/3, 1/4, S - 2/3, 1/3, 0,3828(6)$ , что характерно для идеальной структуры типа  $2\text{H-MoS}_2$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 0,31521(2)$  нм и  $c = 1,2365(1)$  нм; объем элементарной ячейки —  $0,10640(2)$  нм<sup>3</sup>, рентгеновская плотность —  $7,739(2)$  г·см<sup>-3</sup>,  $\sin \alpha/\lambda_{(\max)} = 0,608$ , фактор расходимости —  $R_{(\text{intensity})} = 0,1113$ . Для синтезированного нанокристаллического  $2\text{H-WS}_2$  характерны экстремально малые размеры анизотропных наночастиц ( $\sim 1$  нм), по данным рентгеновских исследований  $a = 0,31565(4)$  нм,  $c = 1,2480(5)$  нм, структура — упорядоченная, типа  $2\text{H-MoS}_2$ , средний размер анизотропных наночастиц в кристаллографическом направлении  $[013] - d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $[110] - d_{[110]} = 17(1)$  нм. В целом полученные значения структурных параметров для микронного порошка  $2\text{H-WS}_2$  соответствуют известным литературным данным (см., например, [7]). Имеющиеся различия значений параметров элементарных ячеек для микронного и нанокристаллического порошков  $2\text{H-WS}_2$  обусловлены зависимостями параметров  $a$  и  $c$  от средних размеров анизотропных наночастиц  $d_{[013]}$  и  $d_{[110]}$ .

Максимальная удельная поверхность нанокристаллического порошка  $2\text{H-WS}_2$  (квазисферические частицы диаметром 10 нм, что близко к данным рентгеновских исследований) составляет около  $80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Corre-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) нанокристаллического 2H-WS<sub>2</sub>

T, К	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (T)	T, К	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (T)	T, К	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (T)	T, К	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (T)
55,61	15,12	88,88	29,30	154,44	47,94	223,13	67,74
60,83	17,97	92,59	30,80	162,26	53,16	241,58	66,66
67,34	19,36	96,94	32,10	173,30	58,34	250,34	66,68
73,19	22,60	111,27	33,99	182,22	59,44	258,66	67,72
78,50	24,73	116,33	36,22	188,05	60,05	270,93	73,23
79,23	26,52	121,25	37,66	196,09	60,13	282,95	71,33
82,60	28,10	126,04	39,33	204,03	62,39	293,58	74,74
85,82	28,92	140,51	45,25	211,72	64,15	302,05	74,89

Примечание. Средние относительные отклонения приведенных величин от сглаженных значений — 1,07 %.

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) микронного порошка 2H-WS<sub>2</sub>

T, К	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (T)	T, К	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (T)	T, К	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (T)	T, К	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (T)
61,22	17,37	115,40	35,49	179,63	54,63	242,96	65,75
66,95	19,76	120,85	36,94	187,49	57,15	252,82	66,32
72,15	22,51	126,11	38,98	194,97	58,52	261,98	68,57
76,92	24,38	130,91	41,54	201,89	59,72	271,02	70,20
81,30	25,34	135,46	42,37	208,73	61,03	280,10	70,93
92,48	27,67	146,02	44,50	215,72	61,85	288,59	71,74
98,62	28,86	154,31	47,56	218,76	62,86	296,57	72,61
104,62	31,63	162,36	49,76	226,54	64,46	300,23	73,18
110,09	32,78	170,96	51,78	234,00	64,80		

Примечание. Средние относительные отклонения приведенных величин от сглаженных значений — 0,55 %.

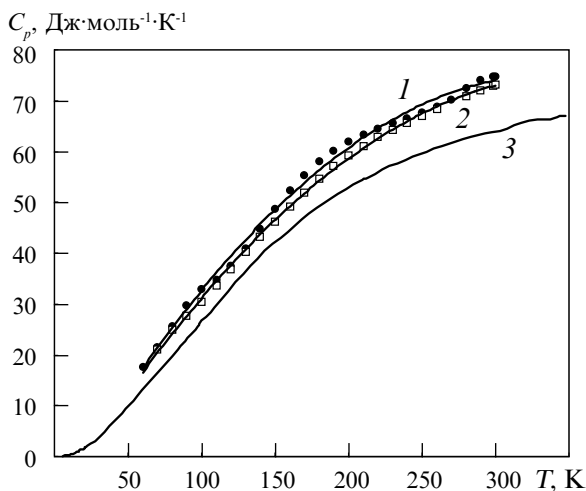
ляция между экспериментальными значениями удельной поверхности (метод ВЕТ) и рассчитанными по рентгеновским данным средними размерами наночастиц не наблюдается, что, по-видимому, связано с конгломерацией наночастиц. По данным метода ВЕТ, удельная поверхность нанокристаллического порошка 2H-WS<sub>2</sub> составляет 6,05 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, микронного — 1,27 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Результаты исследования низкотемпературной теплоемкости нанокристаллического и микронного порошков 2H-WS<sub>2</sub> приведены

соответственно в табл. 1 и 2, сглаженные значения теплоемкости и литературные данные [6] представлены на рисунке. Масса исследованных нанокристаллического и микронного порошков составляла 7,08 и 7,43 г соответственно (моль дисульфида вольфрама — 247,97 г). Отметим, что относительно низкие температурные интервалы исследований (до 300 К) исключают возможные процессы рекристаллизации наночастиц 2H-WS<sub>2</sub>, прошедших предварительный отжиг при температуре 870 К. Надежность

полученных нами результатов объясняется подробной рентгеновской аттестацией исследованных образцов и качественной калибровкой измерительной установки УНТО по стандартным веществам. Применяемая методика успешно апробирована в систематических исследованиях низкотемпературной теплоемкости боридов, карбидов, селенидов, силицидов, германидов и других соединений переходных и редкоземельных металлов. Воспроизводимость результатов подтверждена двумя независимыми измерениями низкотемпературной зависимости теплоемкости нанокристаллического и микронного порошков  $2\text{H-WS}_2$ .

Из представленных данных (см. рисунок и табл. 2) следует, что имеются значительные различия между полученными результатами и данными работы [6]. Отметим, что адиабатический метод измерения теплоемкости — прямой метод, поэтому имеет граничные пределы погрешностей, определяющиеся характеристиками использованной электронно-измерительной аппаратуры, которые при отсутствии грубых случайных ошибок при взвешивании исследуемого вещества обычно не превышают 0,2—0,5 %. Как следует из рисунка, литературные данные [6] отличаются меньшими значениями по всему интервалу температур, причем при высоких значениях температуры различие теплоемкости достигает около  $10 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (более 13 %), что значительно превышает допустимые погрешности измерений. Методическая часть в работе [6] описана достаточно подробно и с учетом минимального отклонения экспериментальных точек от сглаживающей кривой при отсутствии грубой ошибки аппаратурная погрешность, по данным этой работы, вряд ли, может служить причиной столь значительных различий. Как указывалось выше, отсутствие рентгеновских данных, которые бы подтверждали гомогенность полученных образцов по составу и структурной модификации  $2\text{H-WS}_2$  или  $3\text{R-WS}_2$ , не позволяет использовать приведенные в работе [6] результаты в качестве надежных стандартных



Температурные зависимости сглаженных значений теплоемкости дисульфида вольфрама

- 1 — нанокристаллический  $2\text{H-WS}_2$ ;
- 2 — микронный порошок  $2\text{H-WS}_2$ ;
- 3 — литературные данные [6]

данных. Заниженные значения низкотемпературной теплоемкости [6] являются, по нашему мнению, следствием гетерофазности исследованных образцов.

В целом полученные низкотемпературные зависимости теплоемкости нанокристаллического и микронного порошков  $2\text{H-WS}_2$  имеют нетривиальный вид, а именно:

1. Как видно из рисунка, значения теплоемкости нанокристаллического и микронного порошков  $2\text{H-WS}_2$  близки (различие составляет не более 2—4 %), хотя теплоемкость  $C_p$  нанокристаллического порошка систематически выше таковой микронного. Этот факт достаточно интересен, так как исходя из общих представлений следовало ожидать заметных различий в значениях теплоемкости. Действительно, переход вещества в нанокристаллическое состояние существенно увеличивает его поверхность, а поверхностные атомы способны поглощать больше тепла или энергии, что, естественно, приводит к увеличению теплоемкости наноструктур по

сравнению с таковой компактных твердых тел и микронных порошков. По данным микроскопических исследований, разница энергии атомов, находящихся на поверхности и в объеме кристалла, обусловлена уменьшением количества ближайших соседей, с которыми атом взаимодействует, за счет чего поверхностные атомы имеют избыток свободной энергии. Следствием этого являются факты уменьшения температуры плавления, энтальпии атомизации нанокристаллических соединений [10]. Кроме того, в наноструктурных системах поверхностная (избыточная) энергия составляет значительную часть общей, ее значение в некоторых случаях может быть сравнимо, например, с энтальпией плавления многих металлов. Теплоемкость наноструктурных соединений может характеризовать их избыточную поверхностную энергию, так как в соответствии с первым законом термодинамики изменение внутренней энергии системы соответствует изменению ее энтальпии или интегралу ее теплоемкости по температуре (если пренебречь малым изменением объема системы, по крайней мере, при низких температурах). Поэтому с учетом таких соображений логично ожидать различных значений в теплоемкости нанокристаллического и микронного порошка  $2\text{H-WS}_2$ .

2. Примечательным является относительно большое увеличение теплоемкости исследованных порошков  $2\text{H-WS}_2$  при возрастании температуры. Известно, что теплоемкость твердого тела является суперпозицией отдельных вкладов, отражающих внутреннюю природу вещества: фононного или колебательного; электронного, связанного с возбуждением свободных электронов; вклада ( $C_p - C_v$ ) за счет термического расширения и определяемого ангармонизмом колебаний атомов; вклада, связанного с возбуждением магнитной подсистемы и др. Учитывая полупроводниковый тип проводимости  $2\text{H-WS}_2$  (ширина запрещенной зоны — 1,3 эВ [11]), электронным вкладом в теплоемкость

можно пренебречь. Вклад в  $C_p$  за счет термического расширения при низких температурах по своему значению, как правило, также не превышает погрешности определения теплоемкости. Основной вклад в низкотемпературную теплоемкость большинства твердых тел и, в частности, дисульфида вольфрама, — фононный. Эта составляющая общей теплоемкости связана с поглощением тепла за счет возбуждения активных колебаний (или фононов) в решетке  $2\text{H-WS}_2$ . Фононная теплоемкость  $C_{ph}$  нормируется: количество фононных мод  $3n$ , где  $n$  — количество атомов в элементарной ячейке вещества, предел энергии, присущий каждому типу колебаний, соответствует  $R$  — универсальной газовой постоянной. Следовательно, значение  $C_{ph}$  для моля дисульфида вольфрама не должно быть выше определенного по закону Дюлонга и Пти:  $3Rn \approx 75 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Теплоемкость нанокристаллического и микронного порошков  $2\text{H-WS}_2$  практически достигает указанного предела уже при комнатной температуре (см. рисунок). Из анализа теплоемкости как в дебаевском, так и в эйнштейновском приближениях следует, что предельных значений  $C_{ph}$  можно достичь при температуре  $\sim 300 \text{ К}$ , если спектр характеристических температур колебаний атомов будет ограничен, по меньшей мере,  $\sim 100 \text{ К}$ . Последнее маловероятно, так как отличается наличием достаточно прочных ионно-ковалентных связей  $\text{W-S}$  и металлических  $\text{W-W}$  непосредственно в слое структуры. Действительно, в рамановском спектре  $2\text{H-WS}_2$ , согласно работе [12], присутствуют девять активных колебательных мод с частотами от 175 до 767  $\text{см}^{-1}$ , что в пересчете на характеристические температуры этих колебаний соответствует интервалу 250—1100 К. Полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что фононный вклад в теплоемкость  $2\text{H-WS}_2$  в гармоническом приближении не может обеспечить наблюдаемые столь высокие значения  $C_p$ . В связи с этим логично предположить, что для слоистых структур  $2\text{H-WS}_2$  имеется

дополнительный механизм поглощения тепла. Слоистые структуры (типа  $2\text{H-MoS}_2$  или  $2\text{H-TaS}_2$ ) присущи и другим дихалькогенидам  $d$ -переходных металлов, соответственно, их низкотемпературные теплоемкости должны иметь качественно одинаковое поведение. Такое предположение подтверждается, например, результатами работы [13], в которой теплоемкость  $2\text{H-NbSe}_2$  исследована в интервале 4,7—314 К и ее значения при температурах, близких комнатным, также достигают классического предела: например, при  $T = 314 \text{ К}$   $C_p = 74,51 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . К сожалению, авторы цитируемой работы не обратили внимания на этот факт, в основном сосредоточившись на эффектах, связанных с образованием волн зарядовой плотности. В то же время было отмечено, что при определении значения коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$  для  $2\text{H-NbSe}_2$  при гелиевых температурах закон Дебая не выполняется, так как сильно анизотропные кристаллы могут иметь сравнимый с  $\gamma T$  линейно зависящий от температуры дополнительный вклад решеточного происхождения [13].

Как уже отмечалось, исследованные нами нанокристаллический и микронный порошки  $2\text{H-WS}_2$  имеют один структурный тип —  $2\text{H-MoS}_2$ . При этом нанокристаллический порошок с экстремально малыми размерами анизотропных наночастиц ( $\sim 1 \text{ нм}$ ) характеризуется заметным анизотропным увеличением параметров элементарных ячеек по сравнению с данными для микронного порошка (для параметра  $c$  — 0,93 %,  $a$  — 0,41 %), что связано с влиянием перехода в наноструктуру. В связи с этим отсутствие заметных различий для низкотемпературной теплоемкости микронного и нанокристаллического порошков  $2\text{H-WS}_2$ , по-видимому, обусловлено доминирующим влиянием природы слоистой структуры по сравнению с эффектом перехода в нанокристаллическое состояние, а именно преобладанием дополнительного вклада решеточного происхождения, обусловленного специфическими кристаллохимическими свойствами слоистых структур. В случае

$2\text{H-WS}_2$  структурные элементы —  $\text{S-W-S}$  — “сендвичи”, в которых атомы  $\text{W}$  занимают тригонально-призматические позиции между двумя слоями плотноупакованных атомов  $\text{S}$ , набраны “стопками” многочисленных плоскостей вдоль оси  $c$ . Слабые ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия между слоями структуры  $2\text{H-WS}_2$  определяют её квазидвумерность, близость процессов интеркаляции к поверхностным эффектам и значительную анизотропию структурно-чувствительных физических свойств. В связи с этим логично предположить определяющую роль атомов (в данном случае  $\text{S}$ ), образующих поверхности атомных слоев в структурах и способных к большему поглощению энергии в результате уменьшения взаимодействия с ближайшими соседями, что может влиять на общую внутреннюю энергию слоистых кристаллов.

Исходя из этого предположения можно объяснить отмеченные особенности поведения низкотемпературной теплоемкости микронных и нанокристаллических порошков дисульфида вольфрама. В частности, достижение классического предела для теплоемкости при комнатной температуре может быть связано с тем, что наряду с обычной решеточной составляющей свой дополнительный вклад вносят атомы, образующие поверхности слоев в структуре. В результате теплоемкость интенсивно возрастает с увеличением температуры вплоть до значения  $3Rn$  уже при комнатной температуре (без выхода на “плато”), хотя составляющая  $C_p$  за счет ангармонизма колебаний при этих температурах еще очень мала. Можно полагать, что эти высокоэнергетические состояния свойственны слоистым ДХПМ и обусловлены их кристаллохимическими свойствами, о чем свидетельствуют также и результаты работы [13]. Именно их влиянием можно объяснить близкие значения теплоемкости нанокристаллических и микронных порошков  $2\text{H-WS}_2$ : влияние вновь создаваемой поверхности в результате перехода в нанокристаллы нивелируется



вкладом большого количества атомов, образующих поверхности слоев в слоистой структуре, для которых характерно слабое ван-дер-ваальсовое взаимодействие.

Полученные экспериментальные результаты по низкотемпературной теплоемкости (см. табл. 1, 2) обрабатывали с помощью специально созданных программ, которые позволяют проводить сглаживание экспериментальных значений, экстраполяцию к 0 К температурной зависимости теплоемкости, расчет основных термодинамических функций при стандартных условиях [9]. Сглаженные значения низкотемпературных зависимостей теплоемкостей исследованных нанокристаллических и микронных порошков  $2\text{H-WS}_2$  представлены на рисунке, их экстраполяцию к 0 К и расчет стандартных термодинамических функций по известным термодинамическим соотношениям проводили по модельному уравнению из работы [9]:

$$C_p^0(T) = \gamma T + D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} E_i \left( \frac{\theta_{E_i}}{T} \right), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент электронной теплоемкости;  $D \left( \frac{\theta_D}{T} \right)$ ,  $E_i \left( \frac{\theta_{E_i}}{T} \right)$  — теплоемкость по Дебаю и Эйнштейну соответственно;  $n$  — количество атомов в формуле или элементарной ячейке вещества.

Такое представление теплоемкости в соответствии с теорией Борна—Кармана [14], наиболее справедливо для реальных твердых тел (в частности анизотропных кристаллов), поскольку учитывает колебания двух типов: упругие колебания кристалла (в данном случае слоев в структуре ДХПМ) и собственно колебания атомов или молекул в кристаллической решетке. Первые из них аналогичны акустическим и могут быть описаны по теории Дебая, а остальные, относящиеся к оптической части спектра, — по Эйнштейну. Однако при отсутствии данных о реальном фононном спектре соединения характеристические температуры колебаний  $\theta_D$  и  $\theta_{E_i}$  являются лишь подгоночными

параметрами и не несут физического смысла. Величину  $\gamma$  обычно заимствуют из литературных данных. Рассчитанные таким образом значения основных термодинамических функций нанокристаллического и микронного порошков  $2\text{H-WS}_2$  при стандартных условиях представлены в табл. 3. Кстати, удовлетворительного описания экспериментальных значений теплоемкости обоих образцов с помощью модельного уравнения удалось достичь лишь путем существенного увеличения значения  $\gamma$  таким образом, что  $\alpha \text{ рг} \text{ог} \text{г}$  это слагаемое модельного уравнения перестало отвечать своему физическому смыслу, превратившись в подгонный параметр. Этот факт также заслуживает внимания и соответствует выводам [13] о том, что “анизотропные кристаллы могут иметь линейно зависимый от температуры дополнительный взнос (в теплоемкость. — *Авт.*) решеточного происхождения”. В качестве термодинамических характеристик  $2\text{H-WS}_2$  при температуре 298,15 К могут быть использованы соответствующие данные для микронных порошков с учетом доверительных интервалов (см. табл. 3).

Из полученных результатов (см. табл. 3) следует, что синтез нанокристаллических порошков  $2\text{H-WS}_2$  определяется кинетическими характеристиками процесса взаимодействия исходных соединений, поскольку термодинамические данные для микронных и нанокристаллических порошков этого соединения практически совпадают.

Предположение о доминирующем влиянии особенностей кристаллического строения низкоразмерных дихалькогенидов переходных металлов  $2\text{H-}$ модификации на их низкотемпературную теплоемкость требует дальнейшего подтверждения. Это касается в первую очередь соотношения теплоемкости нанокристаллических и микронных порошков, а также общего характера температурной зависимости их теплоемкости. В связи с этим предполагается, что выполне-

Таблица 3. Термодинамические характеристики нанокристаллического и микронного 2H-WS<sub>2</sub> при стандартных условиях

Порошок 2H-WS <sub>2</sub>	H <sup>0</sup> (298,15 K) – H <sup>0</sup> (0 K), Дж·моль <sup>-1</sup>	C <sub>p</sub> (298,15 K), Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	S <sup>0</sup> (298,15 K), Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	Φ <sup>0</sup> (298,15 K), Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Нанокристаллический	12491,89	73,68	78,39	36,49
Микронный	12447,44	73,38	78,09	36,34

Примечания: Относительные доверительные интервалы: для энтальпии — 0,5 %; теплоемкости — 0,4 %; энтропии — 0,8 %; приведенной энергии Гиббса — 1,5 %.

ние аналогичных исследований для нанокристаллических и микронных порошков дисульфида молибдена совместно с изложенными результатами в будущем послужит основой для проведения термодинамических исследований интеркаляционных систем на их основе, а также позволит установить влияние массы переходного металла на теплоемкость слоистых сульфидов вольфрама и молибдена.

## Выводы

Впервые для нанокристаллических дихалькогенидов *d*-переходных металлов адиабатическим методом исследована температурная зависимость теплоемкости (60—300 K) на примере слоистых наноструктур 2H-WS<sub>2</sub>. Аналогичные исследования выполнены и для микронных порошков этого соединения.

Установлено, что температурные зависимости теплоемкостей нанокристаллического и микронного порошков 2H-WS<sub>2</sub> близки (различия не более 2—4 %). Особенности поведения низкотемпературной теплоемкости нанокристаллических и микронных порошков 2H-WS<sub>2</sub> объясняются доминирующим влиянием кристаллохимических свойств слоистой структуры 2H-WS<sub>2</sub>.

На основе полученных результатов рассчитаны и рекомендованы к практическому применению значения основных термодинамических функций нанокристаллических и микронных порошков 2H-WS<sub>2</sub> при стандартных условиях.

*Авторы выражают благодарность ведущему науч. сотр., канд. хим. наук Л.Г. Аксельруду, науч. сотр. В.Н. Давыдову (Львовский национальный ун-т им. Ивана Франко) за выполнение рентгеновских исследований.*

Heat capacity of nanocrystalline and micron 2H-WS<sub>2</sub> powders is determined by an adiabatic method in the temperature interval 60–300 K. On the ground of obtained results, values of the fundamental thermodynamic functions for 2H-WS<sub>2</sub> at standard conditions were calculated and recommended to practical application. Discovered features of behaviour of low-temperature heat capacities of 2H-WS<sub>2</sub> nanocrystalline and micron powders were discussed in view of layered structure of tungsten disulfides.

**Keywords:** heat capacity, enthalpy, entropy, reduced energy of Gibbs, nanocrystalline, micron powders, tungsten disulfide.

1. O'Hare D. Inorganic Intercalation Compounds // Inorganic Materials/ Eds: D.W. Bruce, D. O'Hare. — London: J. Wiley&Sons Ltd., 1996. — P. 172—254.
2. Рао И.Н.Р., Гоналакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела: Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов: Пер. с англ. — Новосибирск: Наука, 1990. — 520 с.
3. Benavente E., Santa Ana M., Mendizabal F., Gonzalez G. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide // Coordination Chem. Rev. — 2002. — **224**, Issue 1—2. — P. 87—109.
4. Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like materials // Sci. Spectra. — 2000. — **23**. — P. 34—44.
5. Куликов Л.М. Интеркаляционные системы на основе слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов: нанотехнология и перспективы // Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии. — 2004. — **2**, вып. 2 — С. 401—416.
6. O'Hare P.A.G., Hubbard W.N., Johnson G.K., Flotow H.E. Calorimetric measurements of the low

- temperature heat capacity, standard molar enthalpy of formation at 298.15 K, and high-temperature molar enthalpy increments relative to 298.15 K of tungsten disulfide ( $WS_2$ ), and the thermodynamic properties to 1500 K // *J. Chem. Thermodynamics*. — 1984. — **16**. — P. 45—59.
7. *Lieth R.M.A., Terhell C.J.M.* Transition Metal Dichalcogenides // *Preparation and Crystal Growth Materials with Layered Structures*. Ed. R.N.A. Lieth—Dordrecht-Boston, 1977. — P. 141—223.
  8. *Akselrud L.G., Grin Yu., Pecharsky V.K. et al.* Use of the CSD program package for structure determination from powder data, *Proc. 2 Europ. Powder Diffraction Conf. Enschede, The Netherlands, 1992*. — *Trans. Tech. Pub.*, 1993, Pt. 1. — P. 335—340.
  9. *Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П.* Низкотемпературная теплоемкость сесквикарбидов празеодима, неодима и самария // *Журн. физ. химии*. — 1998. — **92**, № 4, — С. 439—443.
  10. *Скороход В.В., Уварова I.B., Рагуля А.В.* Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. — К.: Академперіодика, 2001. — 180 с.
  11. *Самсонов Г.В., Дроздова С.В.* Сульфиды. — М.: Металлургия, 1972. — 304 с.
  12. *Raymond L.D. Whitby P., Hsu W. K., et al.* Multiwalled Carbon Nanotubes Coated with Tungsten Disulfide // *Chem. Mater.* — 2002. — **14**. — P. 2209—2217.
  13. *Наумов В.И., Рахменкулов Ф.С., Федоров В.Е.* Тепловые свойства диселенида ниобия в интервале температур 4,7–314 К // *Журн. физ. химии*. — 1983. — **57**, № 1. — С. 115—117.
  14. *Born M., Korman Th.* Uber Schwingungen in Raumgittern // *Phys. Zeitschr.* — 1912. — **13**, N 8. — P. 297—371.