

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Л.М. Куликов, Н.Б. Кёниг, Н.В. Шевчук, В.В. Гарбуз

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

Представлены некоторые результаты исследований адсорбционных свойств анизотропных наночастиц слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама (зависимости адсорбции кислорода от средних размеров наночастиц, его десорбции от температуры), а также данные о возможном влиянии адсорбата на термическую устойчивость наночастиц на воздухе.

Введение

Слоистые наноструктуры дихалькогенидов d -переходных металлов ($2H-MCh_2$, $M=Mo, W$; $Ch=S, Se$) и их интеркаляционные нанопазы перспективны для создания многофункциональных наноматериалов различного назначения [1 – 5]: нанокатализаторы, в том числе и для фотокатализа на полупроводниковых наночастицах (экология, водородная энергетика); высокоанизотропные, полупроводниковые наноматериалы для преобразователей энергии (наноионика); водородные наноматериалы и наносенсоры; твердые, радиационно-стойкие, электропроводящие наносмазки для космических и наземных условий эксплуатации, (в т.ч. и в атмосфере водорода, для медицинской техники и хирургических инструментов); наносмазочные добавки к промышленным маслам и смазкам для улучшения их эксплуатационных характеристик; наноматериалы с экстремально высокими амортизационными свойствами при очень больших давлениях („наноброня”); теплоизоляционные наноматериалы с рекордно низкими значениями теплопроводности; магнитные наноматериалы.

В связи с этим, особую важность приобретают начинающиеся в последнее время исследования по химии, физике, технологии поверхности (включая процессы, механизмы химического модифицирования и самоорганизации) различных типов наночастиц слоистых дихалькогенидов d -переходных металлов, а также наноматериалов на их основе.

Насколько известно авторам, к настоящему времени в литературе отсутствуют сведения о структурно-чувствительных адсорбционных свойствах слоистых наночастиц дихалькогенидов d -переходных металлов в сравнении с таковыми для микронных порошков этих соединений. В связи с чем, представляется актуальным изучение процессов адсорбции и десорбции кислорода анизотропными наночастицами $2H-MoS_2$ и $2H-WS_2$.

В настоящем сообщении представлены некоторые результаты исследований адсорбционных свойств наночастиц слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама: зависимости адсорбции кислорода от средних размеров анизотропных наночастиц, масс-спектрометрические исследования процессов десорбции кислорода с их поверхности, а также данные о возможном влиянии адсорбированного кислорода на термическую устойчивость наночастиц на воздухе.

Экспериментальная часть

Слоистые наноструктуры $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ получены с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD) [6, 7].

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы порошков $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$, а также определение средних размеров анизотропных наночастиц выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A (CuK_α -излучение) с использованием пакета программ компьютерных структурных расчетов CSD [8].

Определение содержания газов, адсорбированных из воздуха анизотропными наночастицами $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$, а также их микронными порошками, выполнено с использованием количественных методов: массовые доли содержания на поверхности кислорода, водорода и азота (в виде CO , H_2 , N_2) измерены методом восстановительной экстракции и газовой хроматографии (ВЭ – ГХ) [9], оборудование и методики анализов соответствуют ГОСТ 27417 [10].

Процессы десорбции кислорода с поверхности наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ исследованы масс-спектрометрическим методом (масс-спектрометр MX-1202, 300 – 1450 К, $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Па).

Окисление нанокристаллических порошков $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ на воздухе изучено с помощью комплексного термического анализа ДТА-ТГ-ДТГ (дифференциально-термический анализ – термогравиметрия – дифференциальная термогравиметрия, дериватограф системы Паулик, Паулик, Эрдей, тип 3427) в интервале температур 300 – 1270 К для $2H\text{-WS}_2$, 300 – 970 К – $2H\text{-MoS}_2$ (скорость нагрева – 10 К/мин; чувствительность – 50, 100 мг; навеска – 100 мг, эталон – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с привлечением данных рентгеновских исследований продуктов окисления.

Удельную площадь поверхности нанокристаллических порошков $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ определяли методом БЭТ.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгеновских исследований анизотропные наночастицы $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ обладают экстремально малыми размерами (~ 1 нм) в кристаллографических направлениях [013] и [110], (средние размеры наночастиц $2H\text{-WS}_2$: $d_{[013]} = 2,7(2) \dots 8,0(5)$ нм, $d_{[110]} = 7,9(4) \dots 123(8)$ нм; для $2H\text{-MoS}_2$: $d_{[013]} = 2,7(2) \dots 4,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 8,5(4) \dots 53(3)$ нм), являются гомогенными и не содержат примесей посторонних, в том числе и рентгеноаморфных, фаз, а также др. наноструктур [11].

По данным газового анализа установлено, что содержание адсорбированного кислорода существенно увеличивается с уменьшением средних размеров анизотропных наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ в направлениях [013] и [110], заметно превышая аналогичные значения для соответствующих микронных порошков. Для наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ содержание адсорбированного кислорода составляет 0,74 – 8,02 % масс., для $2H\text{-WS}_2$ – 1,03 – 7,23 % масс. (рис. 1, 2). При этом содержания адсорбированных водорода и азота – не более 0,003 % масс. и 0,001 % масс., соответственно, что обусловлено чувствительностью прибора. Полученные результаты указывают на то, что адсорбционные свойства анизотропных наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ являются структурночувствительными: переход в нанокристаллическое состояние вызывает интенсификацию адсорбции кислорода на поверхности анизотропных наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$, что обусловлено влиянием увеличения их поверхности и возможным уменьшением энергии активации процессов адсорбции.

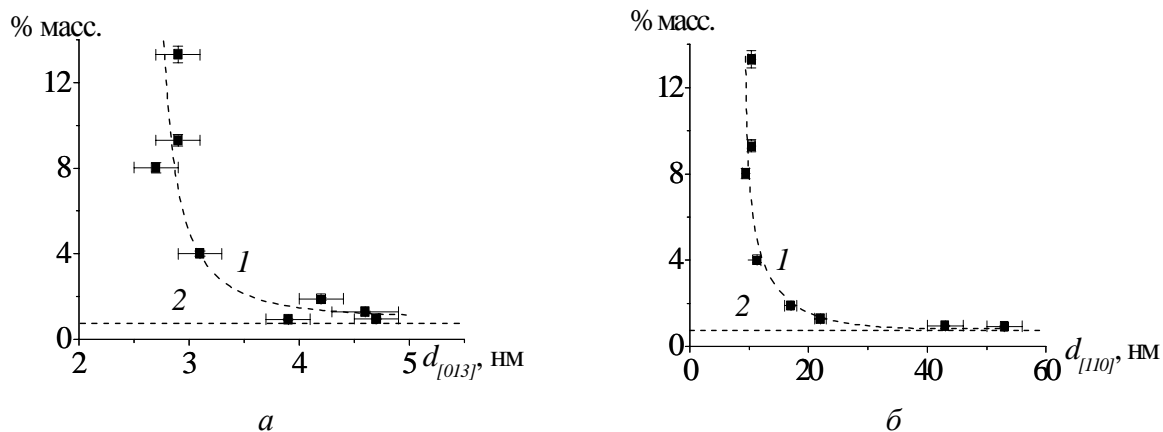


Рис. 1. Зависимости количества адсорбированного кислорода от средних размеров анизотропных слоистых наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ (1) в кристаллографических направлениях [013] $d_{[013]}$ (а) и [110] $d_{[110]}$ (б), для микронного порошка природного $2H\text{-MoS}_2$ (2).

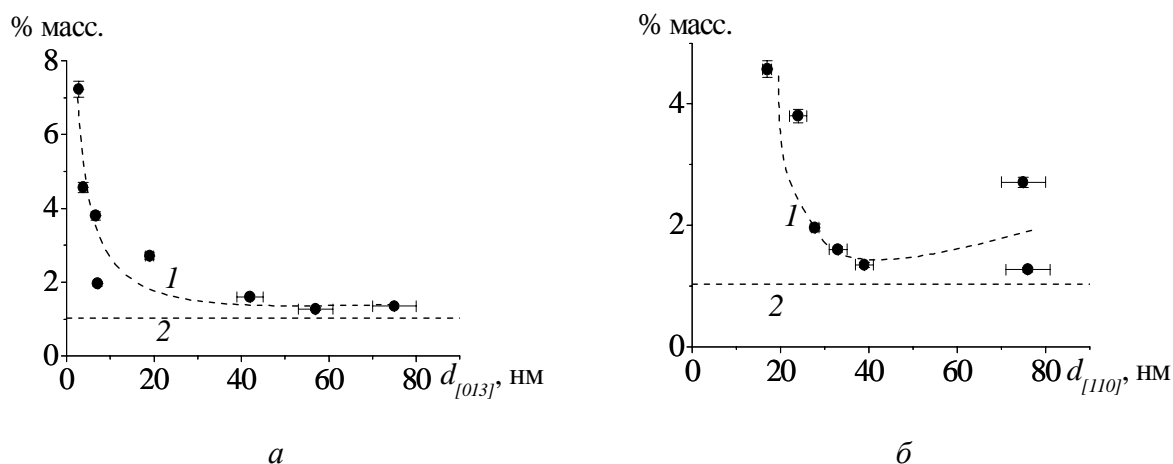


Рис. 2. Зависимости количества адсорбированного кислорода от средних размеров анизотропных слоистых наночастиц $2H\text{-WS}_2$ (1) в кристаллографических направлениях [013] $d_{[013]}$ (а) и [110] $d_{[110]}$ (б), для микронного порошка $2H\text{-WS}_2$ (2).

По результатам масс-спектрометрических исследований на примере $2H\text{-MoS}_2$ установлено, что процесс десорбции кислорода с поверхности порошков в условиях вакуума происходит в виде O_2 . Для анизотропных слоистых наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ процесс десорбции кислорода в интервале 500 – 1300 К осуществляется более интенсивно, чем для микронного порошка природного $2H\text{-MoS}_2$ (рис. 3). Установленные различия процессов десорбции кислорода из нанокристаллических и микронных порошков $2H\text{-MoS}_2$ качественно соответствуют вышеизложенным результатам газового анализа. Имеющиеся отличия в процессах десорбции кислорода с поверхности микронного и нанокристаллических порошков $2H\text{-MoS}_2$ обусловлены влиянием перехода в нанокристаллическое состояние, что во многом определяется и кинетическими факторами процессов десорбции, в частности, скоростью нагрева в условиях масс-спектрометрических экспериментов.

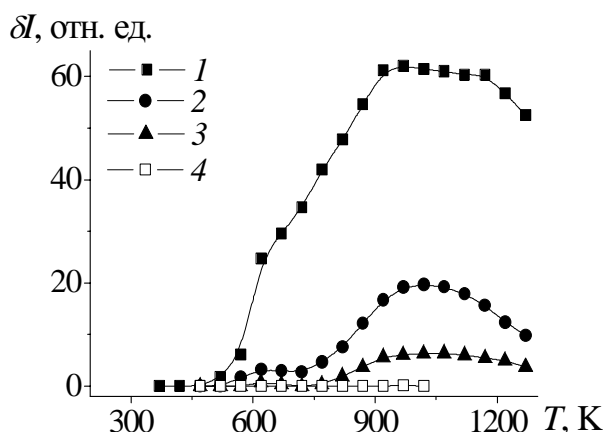


Рис. 3. Зависимости интенсивности десорбции кислорода от температуры для анизотропных слоистых наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ (1 – $a = 0,3135(1)$ нм, $c = 1,258(1)$ нм, $d_{[013]} = 2,9(2)$ нм, $d_{[110]} = 10,4(6)$ нм; 2 – $a = 0,31601(1)$ нм, $c = 1,22984(6)$ нм, $d_{[013]} = 2,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 9,4(6)$ нм; 3 – $a = 0,31621(4)$ нм, $c = 1,2294(7)$ нм, $d_{[013]} = 4,2(2)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм) и микронного порошка природного $2H\text{-MoS}_2$ (4).

По результатам изучения окисления нанокристаллических и микронных порошков $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ на воздухе (комплексный термический анализ ДТА-ТГ-ДТГ, 300 – 1270 К) установлены различия для термических эффектов и термогравиметрии в зависимости от размеров наночастиц, что обусловлено переходом в нанокристаллическое состояние и возможным влиянием адсорбированного кислорода на процессы окисления (рис. 4, 5).

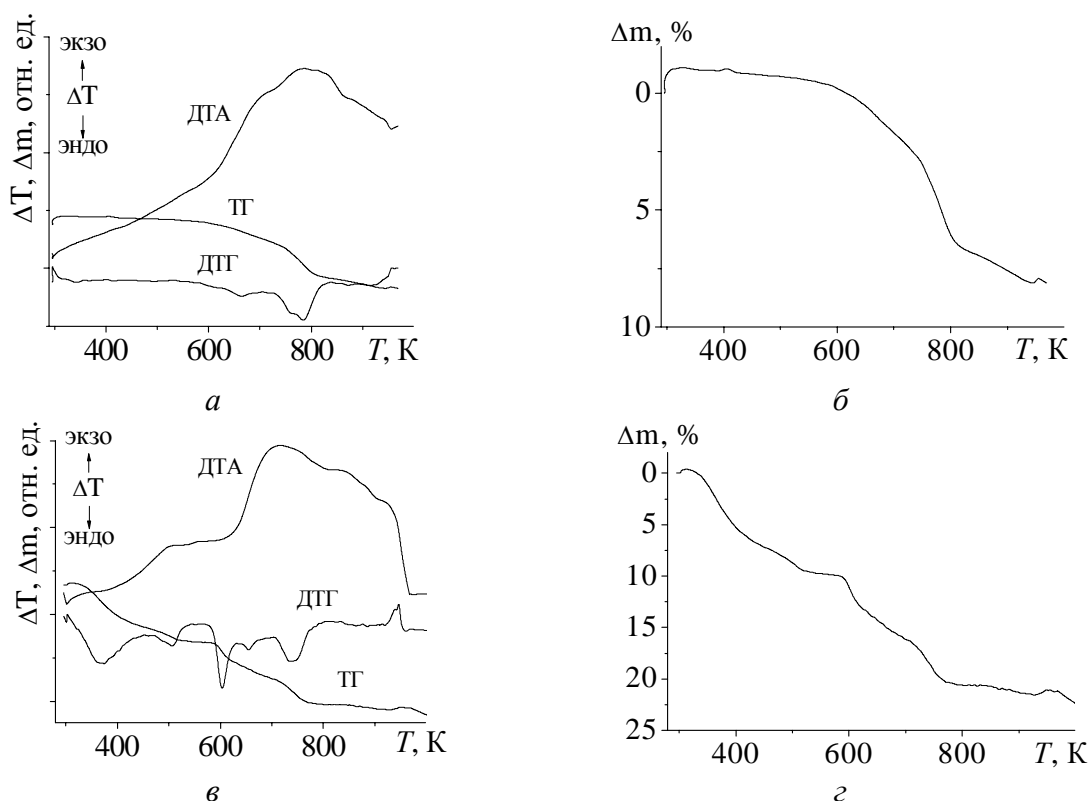


Рис. 4. Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе порошков $2H\text{-MoS}_2$: а, б – микронный порошок природного $2H\text{-MoS}_2$; в, г – нанокристаллический $2H\text{-MoS}_2$ ($a = 0,3136(1)$ нм; $c = 1,258(1)$ нм; $d_{[013]} = 2,7(2)$ нм; $d_{[110]} = 9,4(6)$ нм).

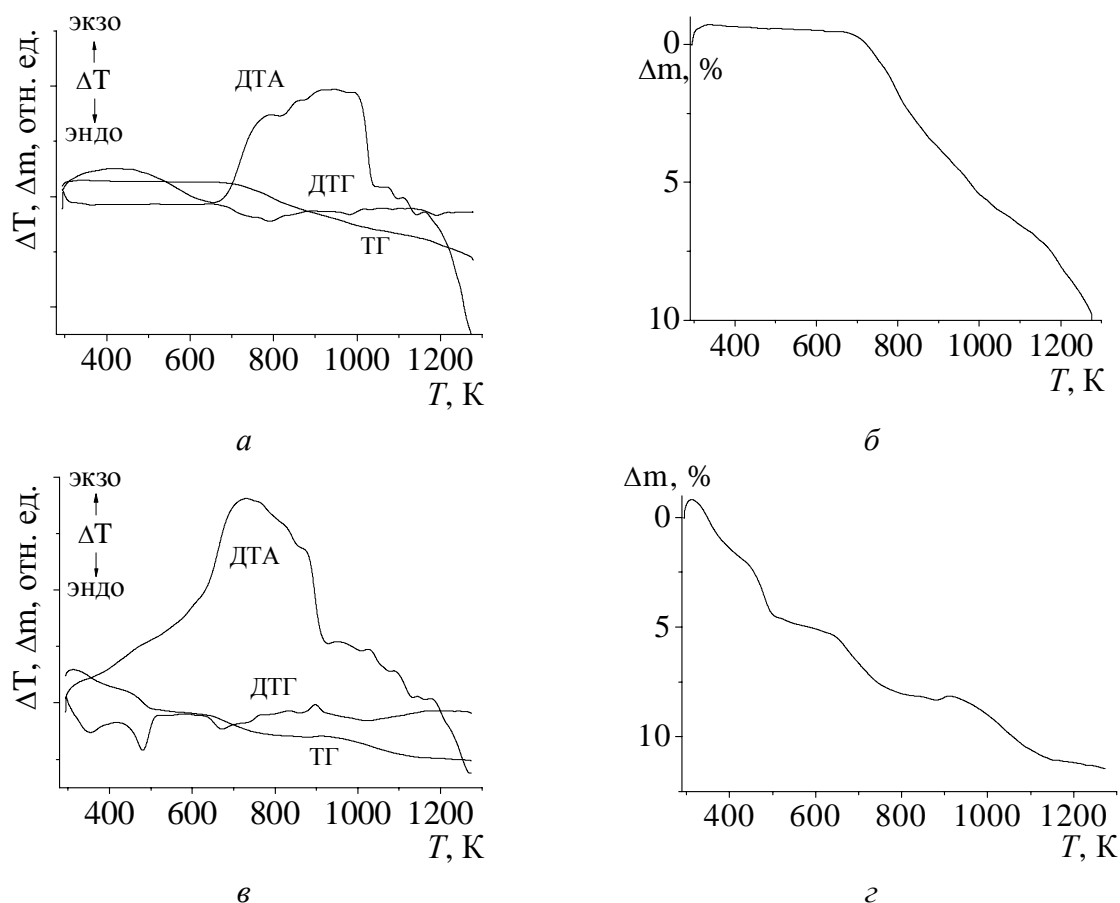


Рис. 5. Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе порошков $2H\text{-WS}_2$: *а, б* – микронный порошок $2H\text{-WS}_2$; *в, г* – нанокристаллический $2H\text{-WS}_2$ ($a=0,31565(4)$ нм, $c=1,2480(5)$ нм, $d_{[013]}=3,8(3)$ нм, $d_{[110]}=17(1)$ нм).

По данным рентгеновских исследований окисление на воздухе микронных и нанокристаллических порошков $2H\text{-WS}_2$ происходит с образованием WO_3 и летучего SO_2 . Продукты в случае неполного окисления являются гетерофазными: по периферии частиц находится WO_3 , в середине – $2H\text{-WS}_2$, для которых характерны корреляции параметров элементарных ячеек. Следует отметить, что температурный интервал окисления микронного порошка $2H\text{-WS}_2$ на воздухе составляет 600 – 1000 К, а в случае нанокристаллических порошков – 570 – 1000 К, т.е. температуры окисления $2H\text{-WS}_2$ при переходе в нанокристаллическое состояние практически не изменяются, что является важным фактором для создания вышеуказанных наноматериалов. Отсюда также следует, что, несмотря на относительно большое содержание кислорода на поверхности наночастиц $2H\text{-WS}_2$ (см. выше), адсорбат не оказывает существенного влияния на температурный интервал процессов термического окисления на воздухе наночастиц $2H\text{-WS}_2$. Полученные результаты качественно совпадают с данными для окисления на воздухе нанокристаллических порошков $2H\text{-MoS}_2$, $2H\text{-WS}_2$, $2H\text{-MoSe}_2$ и $2H\text{-WSe}_2$ со средними размерами наночастиц ~ 10 нм [3].

Данные по изучению удельной площади поверхности нанокристаллических $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ (метод ВЭТ) свидетельствуют о возможности образования конгломератов наночастиц: наблюдается тенденция увеличения (в 4,37,4 раза) удельной площади нанокристаллического $2H\text{-WS}_2$ в сравнении с его микронным порошком ($1,27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), что в меньшей мере выражено для $2H\text{-MoS}_2$.

Таким образом, из вышеизложенных результатов следует, что адсорбционные свойства анизотропных наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ являются структурночувстви-

тельными и зависят от перехода в нанокристаллическое состояние. Последнее интенсифицирует адсорбцию кислорода на поверхности наночастиц в результате увеличения их поверхности и возможного уменьшения энергии активации процессов адсорбции. Процессы десорбции кислорода с поверхности наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ заметно зависят от их средних размеров и кинетических факторов. Несмотря на относительно большое содержание на поверхности наночастиц адсорбированного кислорода, последний несущественно влияет на процессы термического окисления наночастиц на воздухе: температуры начала окисления уменьшаются всего лишь на 20 – 30 К относительно аналогичных данных для микронных порошков.

Полученные результаты могут быть использованы для химической модификации поверхности наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$, а также в наносинтезе их кислородных интеркаляционных фаз. Можно полагать, что процессы адсорбции и десорбции кислорода на поверхности анизотропных наночастиц $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-WS}_2$ являются достаточно сложными, выяснение их природы и механизмов требует дальнейших систематических исследований в области химии, физики и технологии поверхности различных наночастиц слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов, а также наноматериалов на их основе.

Выводы

Структурночувствительные процессы адсорбции-десорбции кислорода для анизотропных наночастиц дихалькогенидов молибдена и вольфрама могут быть эффективно использованы для химической модификации их поверхности, а также в нанотехнологиях и при интеркаляции наноструктур слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Аксельруду Л.Г. и с.н.с. Давыдову В.Н. (Львовский национальный университет им. И.Я. Франко) за выполнение рентгеновских исследований и обсуждение их результатов.

Литература

1. Jorther J., Rao C.N.R. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions // Pure Appl. Chem. – 2002. – V. 74, № 9. – P. 1491 – 1506.
2. Tenne R. Inorganic Fullerene-Like Structures and Inorganic Nanotubes from 2-D Layered Compounds // The Chemistry of Nanostructured Materials / Ed. P. Yang. – Singapore: World Scientific Pub., 2003. – P. 147 – 182.
3. 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.
4. Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles // Nature Nanotechnology. – 2006. – V. 1. – P. 103 – 111.
5. Tenne R. Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Materials of Metal Dichalcogenide and Related Layered Compounds // Nanomaterials Handbook / Ed. Y. Gogotsi. – CRC Press / Taylor&Francis, Boca Raton – 2006. – P. 317 – 338.
6. Куликов Л.М., Кьоніг Н.Б. Патент 81588 України, МПК C01B 17/00, C01B 19/00, Спосіб отримання нанокристалічних порошоків дихалькогенідів молибдену: № 200702447; Заявлено 06.03.2007; Опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1.
7. Куликов Л.М., Кьоніг Н.Б. Патент 81588 України, МПК C01B 17/00, C01B 19/00, Спосіб отримання нанокристалічних порошоків дихалькогенідів вольфраму: № 200702446; Заявлено 06.03.2007; Опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1.

8. Akselrud L.G., Grin Yu., Pecharsky V.K. et al. 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.
9. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н. Определение газов в металлах. Метод восстановительного плавления в атмосфере газа-носителя. – М.: Наука, 1976. – 344 с.
10. ГОСТ 27417-87. Порошки металлические. Методы определения кислорода. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 9 с.
11. Упорядоченные – разупорядоченные слоистые наноструктуры дихалькогенидов вольфрама и молибдена: новые возможности создания наноструктурных материалов / Л.М. Куликов, Н.Б. Кёниг, Л.Г. Аксельруд, В.Н. Давыдов // Зб. наук. праць: Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, № 1. – С. 177 – 187.

ADSORPTION PROPERTIES OF ANISOTROPIC NANOPARTICLES OF LAYER MOLIBDENUM DISULFIDE AND TUNGSTEN DISULFIDE

L.M. Kulikov, N.B. König, N.V. Shevchuk, V.V. Garbuz

*I.N. Frantsevich Institute of Material Science Problems
of National Academy of Sciences of Ukraine
Krzhizhanovsky Str. 3, 03680 Kyiv-142*

Some results of studies on adsorption properties of anisotropic nanoparticles of layer molybdenum and tungsten disulfides are presented (dependences of oxygen adsorption on average sizes of nanoparticles, its desorption on temperature) and data on possible influence of adsorbed mater on thermal stability of nanoparticles in air.