

НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКЛАСТЕРЫ, НУЛЬМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК [546.221.1:546.77](542.06+539.26)

Л.М. Куликов¹, Н.Б. Кёниг¹, Л.Г. Аксельруд²,
В.Н. Давыдов², А.В. Котко¹

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

²Львовский национальный университет им. И.Я. Франко
г. Львов, ул. Кирилла и Мефодия, 6, Украина, 29005

УПОРЯДОЧЕННЫЕ И РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ СЛОИСТЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Ключевые слова: дисульфид молибдена, слоистые наноструктуры, рентгеновские исследования, электронная микроскопия

С помощью химического осаждения из паровой фазы синтезированы гомогенные слоистые наноструктуры $2H-MoS_2$. Доминирующее воздействие на рост анизотропных наночастиц $2H-MoS_2$ оказывает температура отжига (820–1120 К). Средние размеры наночастиц $2H-MoS_2$ взаимосвязаны и возрастают в кристаллографических направлениях $[013]$ и $[110]$ ($d_{[013]} = 2,7(2)–4,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 8,5(4)–53(3)$ нм) с повышением температуры отжига. Параметры элементарных ячеек a , c для слоистых наноструктур $2H-MoS_2$ коррелируют со средними размерами наночастиц. Реальные слоистые наноструктуры $2H-MoS_2$ характеризуются различной атомной разупорядоченностью, уровень которой существенно возрастает после ультразвуковой обработки в жидких средах. По данным электронной микроскопии, наблюдается эволюция размеров анизотропных наночастиц $2H-MoS_2$ с увеличением температуры отжига, слоистые наночастицы $2H-MoS_2$ образуют конгломераты (250–480 нм).

Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования возможностей синтеза и структурных свойств различных типов наноструктур дихалькогенидов d-переходных металлов MCh_2 (M — Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W; Ch — S, Se): фуллереноподобных (IF) — смеси онионоподобных наночастиц и многостенных нанотрубок, многостенных нанотрубок, слоистых наночастиц, наностержней, нанопроволок, наноточек, наноструктурных пленок и т. п. [1–10]. Основные проблемы в области нанотехнологий дихалькогенидов d-переходных металлов

© Л.М. КУЛИКОВ, Н.Б. КЁНИГ,
Л.Г. АКСЕЛЬРУД, В.Н. ДАВЫДОВ,
А.В. КОТКО, 2009

связаны с традиционными трудностями эмпирического подхода, воспроизводимого получения гомогенных наноструктур определенного типа в достаточно больших количествах, а также контроля и управления физико-химическими факторами их структурообразования и селективного роста. Эти обстоятельства наиболее характерны для различных процессов и механизмов химического осаждения из газовой фазы (CVD) дихалькогенидов d-переходных металлов — наиболее перспективного подхода к созданию их нанотехнологий. В отличие от других нанокристаллических тугоплавких соединений, наноструктуры слоистых дихалькогенидов d-переходных металлов могут принимать участие в многочисленных топохимических реакциях интеркаляции — внедрения в значительном количестве посторонних атомов или молекул в межслоевое пространство слоистых наноструктур, где действуют слабые вандерваальсовы силы, что вызывает существенные изменения структурно-чувствительных свойств данных наноструктур. Кроме того, использование упорядоченных или частично разупорядоченных наноструктур дихалькогенидов d-переходных металлов в топохимических реакциях интеркаляции открывает дополнительные возможности для целенаправленного синтеза новых интеркаляционных нанофаз слоистых дихалькогенидов d-переходных металлов, а также управления их структурно-чувствительными свойствами в широких пределах. Следовательно, структурно-чувствительные физические, физико-химические и химические свойства слоистых дихалькогенидов d-переходных металлов не только определяются переходом в нанокристаллическое состояние, но могут изменяться в широких пределах в зависимости от типа наноструктур, уровня их разупорядочения — особенностей реальных наноструктур, а также многочисленных топохимических реакций интеркаляции.

Область применения слоистых дихалькогенидов d-переходных металлов в сравнении с существующим промышленным использованием микронных порошков природного дисульфида молибдена (твердых смазок и катализаторов) может быть значительно расширена в ре-

зультате использования различных типов наноструктур указанных соединений с управляемыми структурно-чувствительными свойствами и создания на их основе многофункциональных наноматериалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками:

- твердых радиационно стойких электропроводящих наносмазок для космических и земных условий эксплуатации при высоких и низких температурах (в том числе в атмосфере водорода, а также в медицинском оборудовании);
- нанокристаллических твердосмазочных добавок к промышленным маслам и смазкам для улучшения их триботехнических характеристик;
- водородсодержащих наноматериалов, водородных наносенсоров;
- высокоанизотропных, в том числе полупроводниковых, наноматериалов для преобразователей энергии (химических источников тока, фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии, солнечных батарей);
- нанокатализаторов;
- фотокатализаторов на основе полупроводниковых наночастиц (в области водородной энергетики, экологии);
- наноматериалов с экстремально высокими амортизационными характеристиками при воздействии очень высоких давлений (“наноброни”);
- теплоизоляционных наноматериалов с рекордно низкими значениями теплопроводности;
- магнитных наноматериалов.

В настоящее время основное внимание ведущих научных центров уделяется изучению возможностей получения фуллереноподобных структур и многостенных нанотрубок дихалькогенидов молибдена и вольфрама различными методами наносинтеза (см., например, [1–10]). Следует особо отметить, что ультратонкие (~1 нм) слоистые наночастицы (2D-наноструктуры, “ultrathin nanosheets”, “inorganic graphene-like nanoparticles”) дихалькогенидов молибдена и вольфрама со структурным типом 2H-MoS₂, ха-

рактерным для микронных порошков и монокристаллов этих соединений, имеют значительные перспективы, как и графеновые слои, для которых прогнозируются уникальные физические свойства в сравнении с углеродными нанотрубками. Тем не менее, на сегодня публикаций, посвященных получению ультратонких слоистых наночастиц дихалькогенидов молибдена со структурным типом 2H-MoS_2 (см., например, [11–19]), довольно мало. В частности, сообщалось о получении слоистых наночастиц дихалькогенидов молибдена — 2H-MoS_2 [11, 12, 14, 16, 18, 19] и 2H-MoSe_2 [13, 15–17]. В работах [12, 19] имеются некоторые данные о влиянии температуры отжига на средние размеры наночастиц 2H-MoS_2 . Например, для нанокристаллического 2H-MoS_2 , полученного гидротермальным синтезом при 420–500 К (в направлении [002] средние размеры наночастиц составляли около 3 нм при температуре синтеза 470 К и 8 нм — при 500 К), наблюдалась тенденция увеличения размеров наночастиц 2H-MoS_2 при возрастании температуры отжига (440–870 К) в аргоне [12]. По данным работы [19], нанокристаллический дисульфид молибдена с размерами частиц 3–5 нм, содержащий рентгеноаморфную фазу, отжигали в вакууме или аргоне при 650–1270 К, время отжига — от 4 ч (650 К) до 5 мин (1270 К), что приводило к увеличению содержания кристаллического 2H-MoS_2 и уменьшению содержания рентгеноаморфной фазы. Увеличение температуры отжига до 1270 К вызывало существенную кристаллизацию нанокристаллического дисульфида молибдена и уменьшение содержания рентгеноаморфной фазы. В целом дополнительный отжиг слоистых наночастиц дихалькогенидов молибдена может быть использован для исследования их возможных структурных превращений, а также для управляемого роста анизотропных наночастиц. В случаях атомного разупорядочения слоистых наноструктур дополнительный отжиг при относительно высоких температурах может инициировать процессы упорядочения реальных наноструктур.

В этой связи целью данной работы было изучение структурных свойств анизотропных слоистых наночастиц 2H-MoS_2 с экстремально ма-

лыми размерами (~1 нм), зависимости их роста от температуры отжига, а также разупорядочения наноструктур в результате ультразвукового воздействия в жидких средах.

Результаты аналогичных исследований слоистых наноструктур 2H-WS_2 , а также их сравнительный анализ с данными для 2H-MoS_2 представлены в работе [20].

Экспериментальная часть

Слоистые наноструктуры 2H-MoS_2 синтезировали химическим осаждением из паровой фазы (CVD), дополнительный отжиг осуществляли при 820–1120 К в вакуумированных кварцевых ампулах (~ $1 \cdot 10^{-3}$ Па) в течение 10–60 ч [21].

Ультразвуковую обработку нанокристаллического 2H-MoS_2 осуществляли на усовершенствованной установке УЗВД-6 (резонансная частота 18 кГц, удельная акустическая мощность 0,5–10 Вт см⁻², защитная среда — аргон) в кавитационном режиме в различных жидких средах (воде, этиловом спирте, ацетоне, ацетонитриле).

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы нанокристаллических порошков 2H-MoS_2 выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A (Cu-K α -излучение). Индексирование рентгенограмм, уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов, структурных параметров, а также полнопрофильный анализ (метод Ритфелда) выполнены с помощью пакета собственных программ компьютерных структурных расчетов WinCSD [22]. Структурные расчеты наноструктур проведены с привлечением методики вариации профильных функций, в которой применяются разные по своим параметрам зависимости описания профилей рентгеновских рефлексов для различных групп индексов. Средние размеры анизотропных наночастиц определяли по методу анализа уширения рентгеновских линий (формула Шеррера), при анализе функций физического уширения учитывалось возможное влияние искажений кристаллической структуры (формула Стокса). Вследствие анизотропии наночастиц их рентгенографию осуществляли с

использованием эталона для рефлексов [013] и [110], интенсивность которых позволяла достаточно точно описать функции профилей, что является более корректным в сравнении с данными расчетов усредненных размеров для квазисферических частиц. Соответствующие расчеты средних размеров наночастиц в кристаллографических направлениях [013] и [110] осуществлены с помощью пакета усовершенствованных программ WinCSD [22].

Электронная микроскопия наночастиц 2H-MoS₂ выполнена на просвечивающем микроскопе JEM 100CXII (ускоряющее напряжение 100 кВ).

Удельную поверхность нанокристаллических порошков 2H-MoS₂ определяли способом низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра—Эмметта—Теллера, BET).

Результаты и их обсуждение

Слоистые наноструктуры 2H-MoS₂ получены в результате наносинтеза по схеме “снизу вверх” и ограниченной послойной самосборки нанослоев S–Mo–S (“layer-by-layer self-assembly of nanosheets”) при низкотемпературном химическом осаждении из паровой фазы [21]. По результатам рентгеновских исследований и электронной микроскопии, слоистые наноструктуры 2H-MoS₂ гомогенны по химическому составу (MoS₂), типу слоистой структуры (2H-MoS₂), виду наноструктур (слоистые или 2D-наноструктуры, ультратонкие нанослои — “ultrathin nanosheets”, неорганические графеноподобные наночастицы — “inorganic graphene-like nanoparticles”), средним размерам анизотропных наночастиц; они характеризуются экстремально малыми размерами (~1 нм), не содержат примесей посторонних фаз, включая рентгеноаморфные, и других наноструктур.

По оценочным данным рентгеновских исследований, количество нанослоев атомов S–Mo–S по толщине пластинчатых наночастиц 2H-MoS₂ (в направлении оси Z — параметра элементарной ячейки *c*) составляет 4–8 (температуры отжига 830–1120 К). Ввиду того, что в элементарной ячейке 2H-MoS₂ имеется два нанослоя атомов S–Mo–S, количество ячеек по толщине

наночастиц составляет 2–4. Это указывает на действительно малую толщину наночастиц 2H-MoS₂, образованных нанослоями S–Mo–S, а также определяет физический смысл и правомерность использования данной терминологии — слоистые или 2D-наноструктуры, ультратонкие нанослои (“ultrathin nanosheets”), неорганические графеноподобные наночастицы (“inorganic graphene-like nanoparticles”).

В целом средние размеры анизотропных слоистых наночастиц 2H-MoS₂ взаимосвязаны и эффективно регулируются в широких пределах в процессе дополнительного отжига: $d_{[013]} = 2,7(2)–4,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 8,5(4)–53(3)$ нм при 820–1120 К. Температура отжига имеет доминирующее влияние на рост наночастиц 2H-MoS₂ в указанных направлениях в сравнении со временем процесса, продолжительность которого (10–60 ч) практически не влияет на увеличение размеров.

С повышением температуры отжига (820–1120 К) происходит экспоненциальное увеличение наночастиц 2H-MoS₂ в кристаллографических направлениях [013] и [110] при доминирующем возрастании для [110]: $d_{[013]} = 2,7(2)–4,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 8,5(4)–53(3)$ нм, при этом влияние времени отжига (10–60 ч) является несущественным (рис. 1–3). Для линеаризованных функций $\ln(d_{[013]}) = \varphi(1/T)$ перегиб зависимостей не наблюдается, в случае $\ln(d_{[110]}) = \varphi(1/T)$ имеется точка перегиба (1030 К), что свидетельствует о заметной интенсификации роста наночастиц 2H-MoS₂ при повышении температуры отжига (рис. 3).

Средние размеры наночастиц 2H-MoS₂ в направлениях [013] и [110] коррелируют по экспоненциальному закону (рис. 4). Для относительно малых размеров наночастиц (8,5(4)–17(1) нм) наблюдается линейное увеличение $d_{[110]}$ с ростом $d_{[013]}$ (2,7(2)–4,2(2) нм). В линеаризованных координатах $\ln(d_{[110]}) = \varphi(1/d_{[013]})$ имеется точка перегиба ($d_{[013]} \approx 3,8$ нм), что связано с доминированием роста наночастиц 2H-MoS₂ в направлении [110]. Соотношение средних размеров наночастиц 2H-MoS₂ $d_{[110]}/d_{[013]}$ экспоненциально увеличивается при повышении температуры отжига, в соответствующих линеаризованных координатах имеется точка пере-

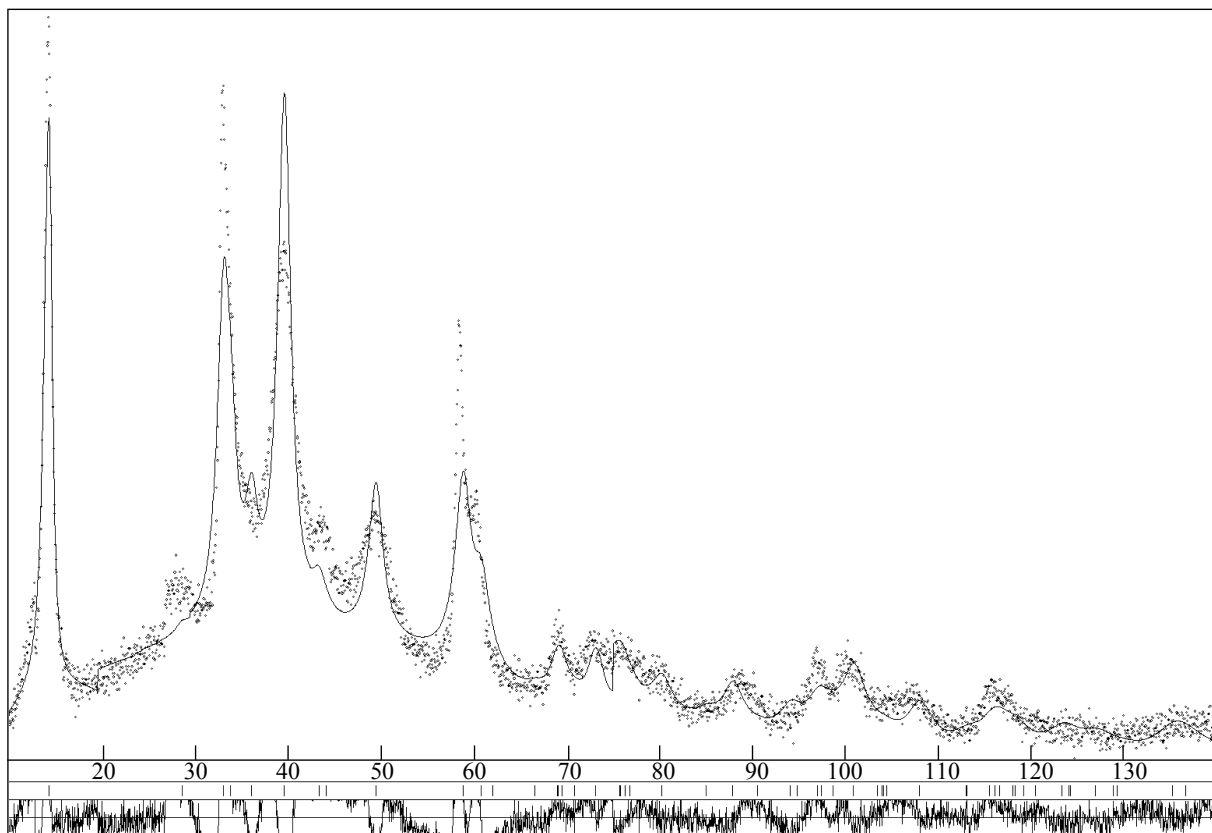


Рис. 1. Сравнение экспериментального и расчетного профилей дифрактограммы наноструктуры 2H-MoS₂ ($a = 0,3138(1)$ нм, $c = 1,242(1)$ нм, $d_{[013]} = 3,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 11,4(4)$ нм)

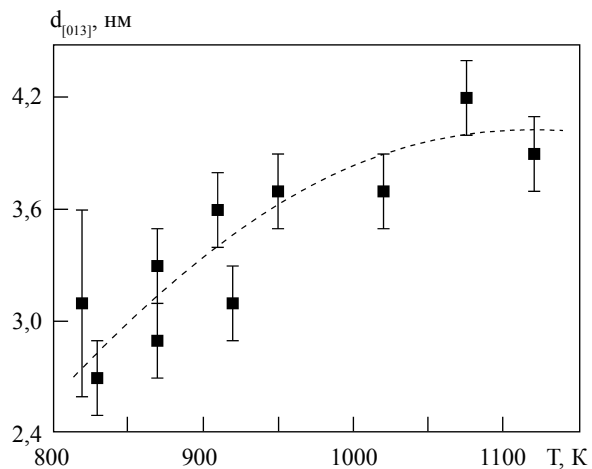


Рис. 2. Зависимость среднего размера наночастиц 2H-MoS₂ в направлении [013] $d_{[013]}$ от температуры отжига T

гиба 1030 К, что обусловлено влиянием вышеуказанных факторов (рис. 5).

Параметры элементарных ячеек слоистых наноструктур 2H-MoS₂ коррелируют с размерами наночастиц: при увеличении $d_{[013]}$ наблюдаются возрастание параметра a (рис. 6) и линейное уменьшение параметра c (рис. 7). Также имеется тенденция увеличения параметра a и экспоненциального уменьшения параметра c при возрастании $d_{[110]}$ (рис. 8, 9). Значения параметра a для наноструктур 2H-MoS₂ меньше, чем соответствующая величина для микронных порошков (максимальная разница составляет 0,8%; см. рис. 7, 9). Величины параметра c наноструктур 2H-MoS₂ имеют большие значения (максимум — 2,5%)

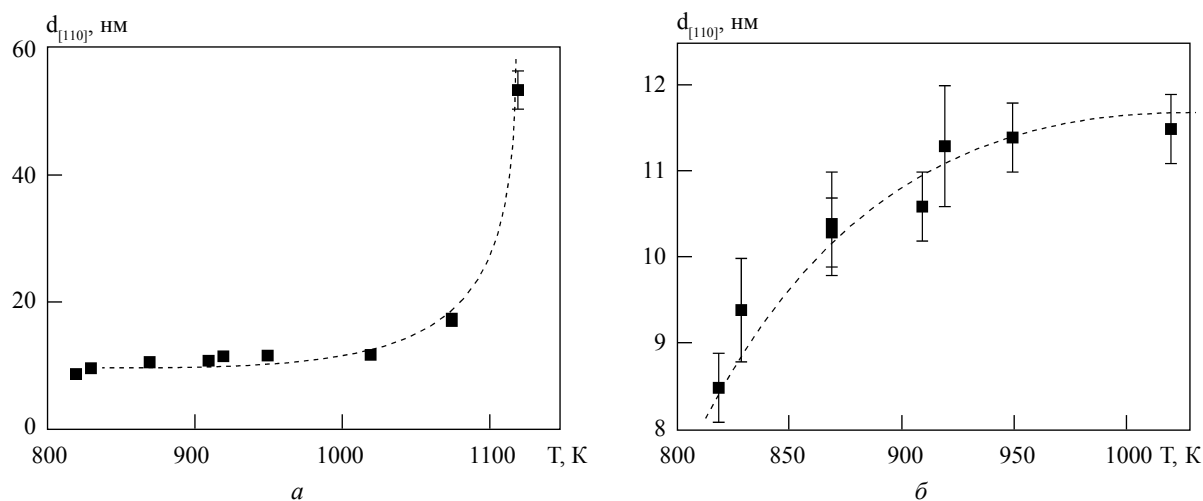


Рис. 3. Зависимость среднего размера наночастиц 2H-MoS₂ в направлении [110] $d_{[110]}$ от температуры отжига T : a — температурный интервал 820–1120 К, b — 820–1020 К

в интервалах $2,5 \text{ нм} \leq d_{[013]} \leq 4,0 \text{ нм}$ и $8,0 \text{ нм} \leq d_{[110]} \leq 18,0 \text{ нм}$, в случае $d_{[013]} > 4,0 \text{ нм}$, и $d_{[110]} > 18,0 \text{ нм}$ — меньшие величины (максимум — 0,4%) по сравнению с такими же дан-

ными для микронных порошков (рис. 6, 8). Соотношение параметров c/a для наноструктур 2H-MoS₂ линейно уменьшается при возрастании размеров наночастиц в направле-

Таблица 1. Результаты рентгеновских исследований слоистых наноструктур 2H-MoS₂

Кристаллографические параметры	Температура отжига, К			
	870	910	950	1020
Полуширина рефлексов, Нw, рад, направление — [013]	0,05004	0,04536	0,04452	0,04440
Средний размер наночастиц в направлении [013] $d_{[013]}$, нм	3,3(2)	3,6(2)	3,7(2)	3,7(2)
Полуширина рефлексов, Нw, рад, направление — [110]	0,01722	0,01673	0,01555	0,01541
Средний размер наночастиц в направлении [110] $d_{[110]}$, нм	10,3(4)	10,6(4)	11,4(4)	11,5(4)
Параметры элементарной ячейки, нм:				
a	0,3138(1)	0,3140(1)	0,3138(1)	0,3138(1)
c	1,246(1)	1,250(1)	1,242(1)	1,247(1)
Объем элементарной ячейки, нм ³	0,1062(2)	0,1067(2)	0,1059(2)	0,1063(2)
Рентгеновская плотность, г·см ⁻³	5,004(9)	4,980(9)	5,0017(8)	4,998(9)
$2\theta, \sin \theta/\lambda_{(\text{max})}$	138,40; 0,606	138,40; 0,606	138,40; 0,606	138,40; 0,606
Фактор расходимости, R (intensity)	0,1204	0,1745	0,1287	0,1156
Направление текстурированности	[110]; 0,24(2)	[110]; 0,33(2)	[110]; 0,28(2)	[110]; 0,24(4)
Координаты атомов, (x, y, z):	Mo — (1/3, 2/3, 1/4); S — (1/3, 2/3, 0.6090(5))	Mo — (1/3, 2/3, 1/4); S — (1/3, 2/3, 0.6134(5))	Mo — (1/3, 2/3, 1/4); S — (1/3, 2/3, 0.6112(5))	Mo — (1/3, 2/3, 1/4); S — (1/3, 2/3, 0.6117(6))

Примечания: излучение, длина волны — Cu, 0,154185 нм; порошковый дифрактометр; метод анализа — полнопрофильный (метод Ритфелда); пространственная группа — $R\bar{6}_3/mmc$, структурный тип — 2H-MoS₂; для микронных порошков 2H-MoS₂ с упорядоченной структурой типа 2H-MoS₂: $a = 0,31601(1)$ нм, $c = 1,22984(6)$ нм.

Таблица 2. Результаты рентгеновских исследований наноструктур 2H-MoS₂ после ультразвуковой обработки

Среда ультразвуковой обработки	Параметры элементарной ячейки, нм		Кристаллографические направления			
			[013]		[110]	
	<i>a</i>	<i>c</i>	Полуширина рефлексов, Нw, рад	Средний размер наночастиц, <i>d</i> _[013] , нм	Полуширина рефлексов, Нw, рад	Средний размер наночастиц, <i>d</i> _[110] , нм
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)
ацетонитрил*	0,3153(3)	1,249(3)	0,04257	3,8(3)	0,01623	10,9(7)

Примечания: излучение, длина волны — Cu, 0,154185 нм; порошковый дифрактометр; исходный нанокристаллический 2H-MoS₂; *a* = 0,31601(1) нм, *c* = 1,22984(6) нм, *d*_[013] = 2,7(2) нм, *d*_[110] = 9,4(6) нм; * — *a* = 0,3135(1) нм, *c* = 1,258(1) нм, *d*_[013] = 2,9(2) нм, *d*_[110] = 10,4(6) нм.

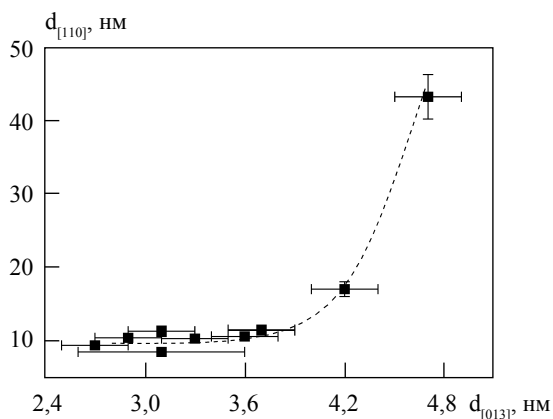


Рис. 4. Зависимость среднего размера наночастиц 2H-MoS₂ в направлении [110] *d*_[110] от их среднего размера в направлении [013] *d*_[013]

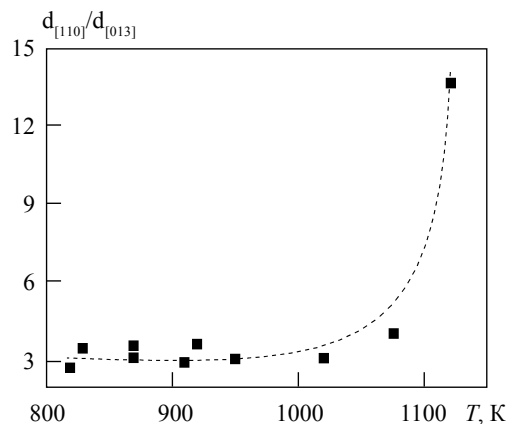


Рис. 5. Зависимость соотношения средних размеров наночастиц 2H-MoS₂ в направлениях [110] и [013] *d*_{[110]}/*d*_[013] от температуры отжига *T*}

нии [013] (рис. 10) и экспоненциально — при увеличении в [110] (рис. 11), приближаясь к соответствующим значениям для микронных порошков (максимальная разница — 3%). Для наночастиц 2H-MoS₂ наблюдается линейная зависимость *c/a* при относительно малых значениях *d*_[110] (8,5(4)–17(1) нм). Поскольку имеет место взаимосвязь между параметрами элементарных ячеек и размерами наночастиц 2H-MoS₂, которые также зависят от температуры отжига, то существует косвенная корреляция между структурными параметрами и температурой отжига наноструктур.

Установленные зависимости параметров элементарных ячеек от размеров анизотропных наночастиц 2H-MoS₂, особенно в области отличия параметров ячеек последних от аналогичных значений для микронных частиц, свидетельствуют о возможных радикальных изменениях структурно-чувствительных свойств наночастиц 2H-MoS₂ в указанных интервалах размеров наночастиц. Следовательно, регулирование размеров анизотропных наночастиц 2H-MoS₂ позволяет управлять их структурно-чувствительными свойствами. Зависимости параметров элементарных ячеек от размеров наночастиц 2H-MoS₂ качественно со-

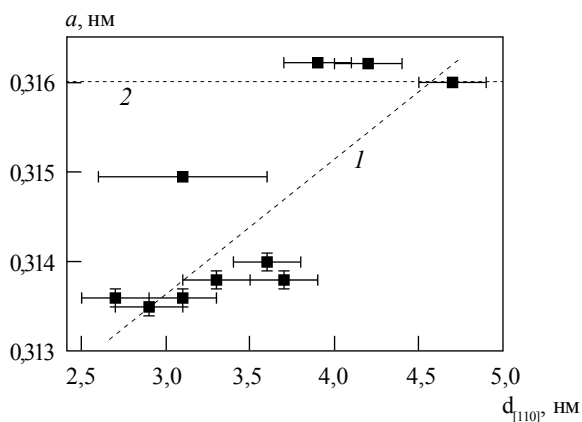


Рис. 6. Зависимость параметра a элементарной ячейки наноструктур $2H\text{-MoS}_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлении $[013]$ $d_{[013]}$; для микронного порошка (2) $a = 0,31601(1)$ нм

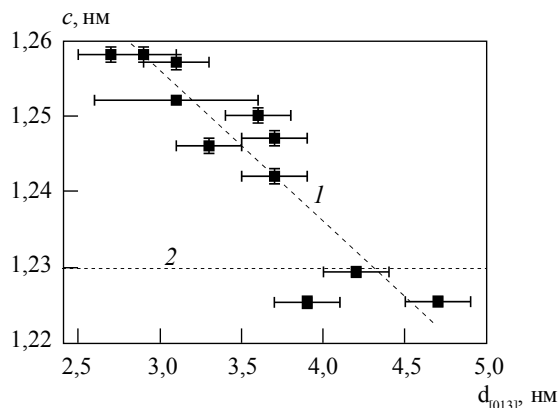


Рис. 7. Зависимость параметра c ячейки наноструктур $2H\text{-MoS}_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлении $[013]$ $d_{[013]}$; для микронного порошка (2) $c = 1,22984(6)$ нм

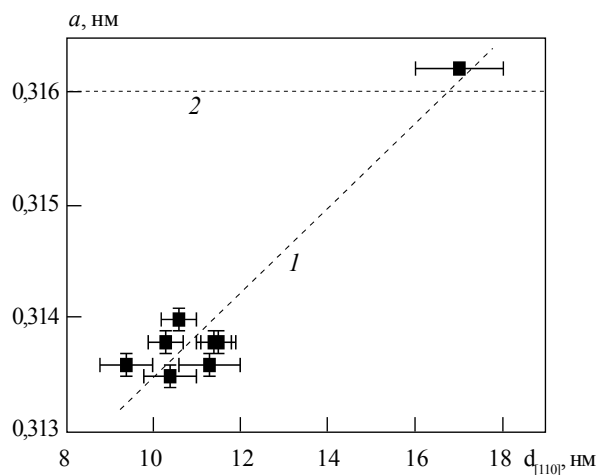


Рис. 8. Зависимость параметра a элементарной ячейки наноструктур $2H\text{-MoS}_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлении $[110]$ $d_{[110]}$; для микронного порошка (2) $a = 0,31601(1)$ нм

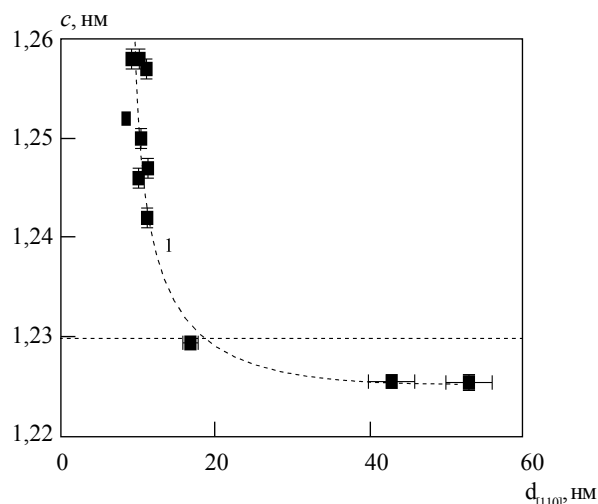


Рис. 9. Зависимость параметра c ячейки наноструктур $2H\text{-MoS}_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлении $[110]$ $d_{[110]}$; для микронного порошка (2) $c = 1,22984(6)$ нм

ответствуют данным для наноструктур $2H\text{-NbSe}_2$ со структурным типом $2H\text{-TaS}_2$ [17], но отличаются от аналогичных сведений для наночастиц металлов [23–25]. По-видимому, последние различия обусловлены влиянием специфических кристаллохимических свойств дихалькогенидов d -переходных металлов — слабым вандервальсовым взаимодействием между слоями в структурах типа $2H\text{-MoS}_2$ и $2H\text{-TaS}_2$.

С привлечением полнопрофильного метода получены данные об усредненной картине атомного строения наноструктур $2H\text{-MoS}_2$ (табл. 1). Наноструктуры $2H\text{-MoS}_2$, прошедшие дополнительный отжиг при 870–1020 К, удовлетворительно описываются структурным типом $2H\text{-MoS}_2$ (фактор расходимости $R_{\text{intensity}} \approx 12\text{--}17\%$).

Для изучения возможности дальнейшего диспергирования и разупорядочения наночас-

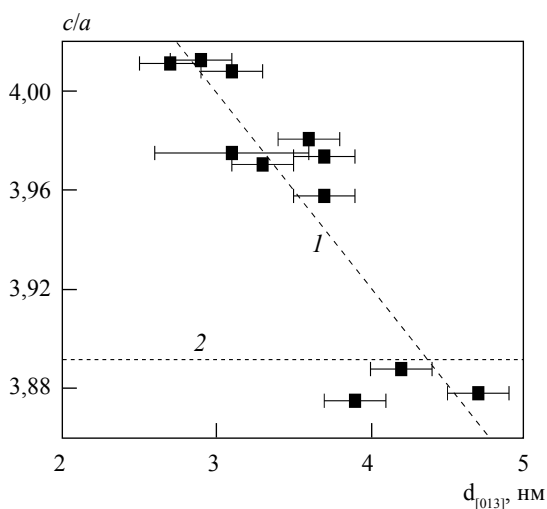


Рис. 10. Зависимость соотношения параметров c/a элементарной ячейки $2H-MoS_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлении $[013]$ $d_{[013]}$; для микронного порошка (2) $c/a = 3,89178$

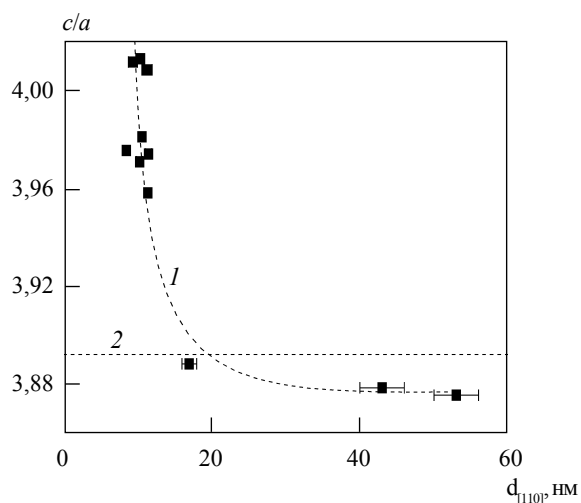


Рис. 11. Зависимость соотношения параметров c/a элементарной ячейки $2H-MoS_2$ от среднего размера наночастиц (1) в направлении $[110]$ $d_{[110]}$; для микронного порошка (2) $c/a = 3,89178$

тицы $2H-MoS_2$ подвергали ультразвуковой обработке в различных жидких средах (этиловом спирте, воде, ацетоне, ацетонитриле) в кавитационном режиме [17]. По данным последующих рентгеновских исследований установлено, что после ультразвуковой обработки наноструктуры $2H-MoS_2$ характеризуются очень высоким уровнем разупорядоченности, что близко к рентгеноаморфному состоянию. Значения средних размеров наночастиц ($d_{[013]} \approx 3$ нм) сравнимы с параметрами элементарной ячейки и являются, по сути, формальными (табл. 2). Тем не менее, имеющиеся данные указывают на существование значительно разупорядоченных наноструктур именно типа $2H-MoS_2$. Полученные результаты свидетельствуют о меньшей стабильности наноструктур $2H-MoS_2$ в сравнении с $2H-WS_2$ в процессах их разупорядочения под воздействием ультразвука [20]. Возможно, разупорядоченность слоистых наноструктур дихалькогенидов молибдена и вольфрама может иметь более сложный характер, что определяется кинетическими параметрами наносинтеза, процессов структурообразования и рекристаллизации наночастиц, а при ультразвуковом воздействии —

кристаллохимическими свойствами наноструктур, уровнем их начального разупорядочения, природой жидкой среды, мощностью и временем ультразвуковой обработки. Полученные результаты свидетельствуют о реальных возможностях управления особенностями реальных слоистых наноструктур $2H-MoS_2$, что может быть использовано в нанотехнологиях, а также в топочимических реакциях интеркаляции слоистых наноструктур дихалькогенидов молибдена.

По результатам электронной микроскопии, наблюдается эволюция размеров анизотропных наночастиц $2H-MoS_2$ с возрастанием температуры отжига, данные микроэлектрограмм соответствуют результатам рентгеновских исследований. Примеры результатов электронной микроскопии анизотропных наночастиц $2H-MoS_2$ представлены на рис. 12, из которого видно, что упомянутые частицы образуют конгломераты.

Из результатов изучения удельной поверхности нанопорошков $2H-MoS_2$ (метод ВЕТ) следует, что корреляции между удельной поверхностью и средними размерами наночастиц, установленными по рентгеновским дан-

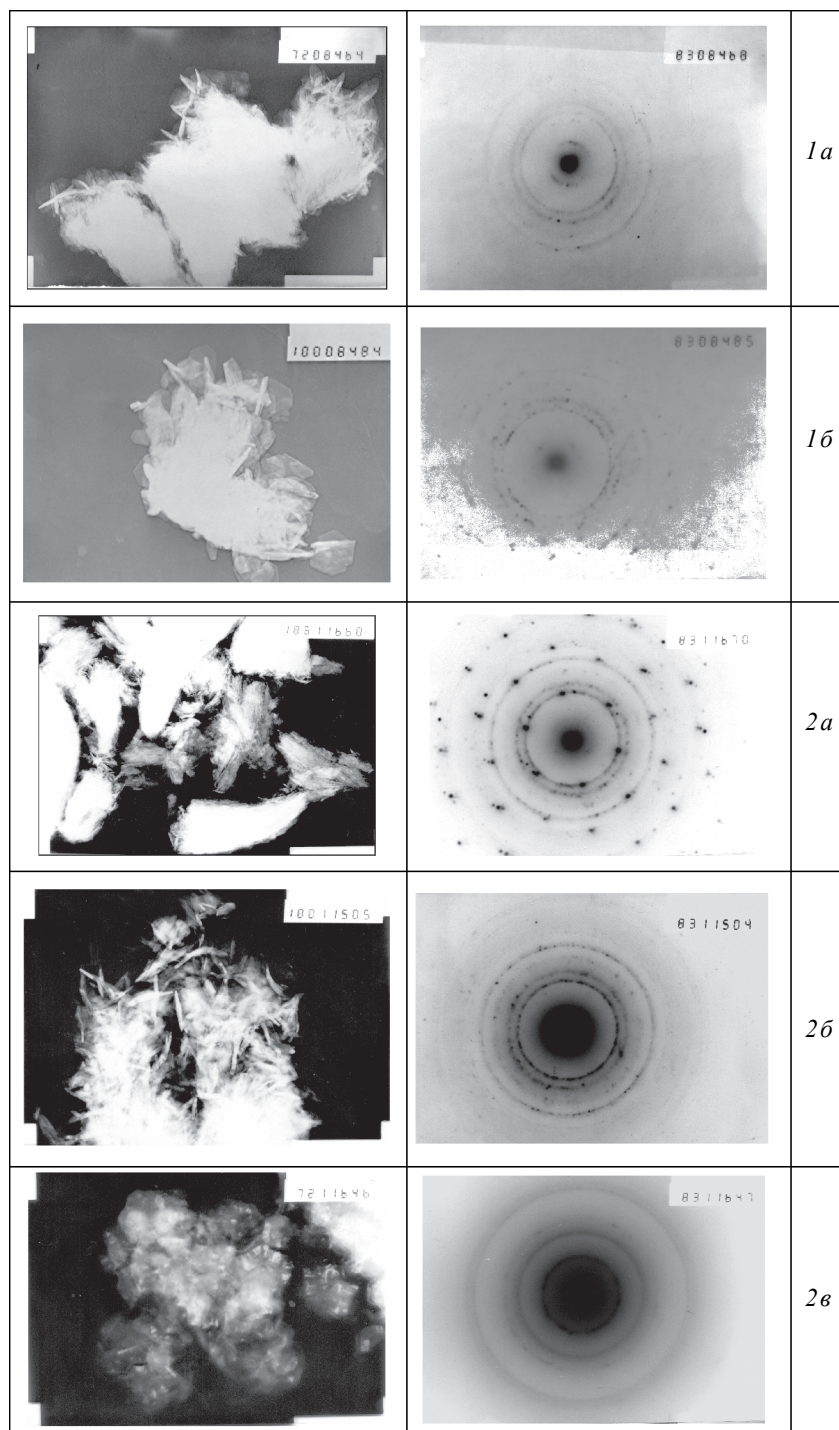


Рис. 12. Результаты электронной микроскопии наночастиц $2H-MoS_2$: 1 — исходный (а — $\times 72000$, б — $\times 100000$); 2 — после ультразвуковой обработки в жидких средах: а — в воде ($\times 18800$); б — в спирте ($\times 100000$); в — в ацетоне ($\times 72000$)

ным, практически не наблюдается, что обусловлено, по-видимому, конгломерацией наночастиц. Например, величины удельной поверхности нанокристаллических порошков 2H-MoS_2 для соответствующих температур отжига составляют: $4,19 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при 870 К ; $4,86 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при 910 К ; $4,04 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при 950 К ; $2,49 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при 1020 К ; а величина $4,80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ относится к микронному порошку природного 2H-MoS_2 (по оценочным данным, для сферических частиц диаметром 10 нм удельная поверхность должна составлять около $120 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Исходя из экспериментальных значений удельной поверхности оценены средние размеры образованных конгломератов — $250\text{--}480 \text{ нм}$.

Выводы

Таким образом, синтезированные с помощью химического осаждения из паровой фазы слоистые наноструктуры 2H-MoS_2 гомогенны по химическому составу (MoS_2), типу слоистой структуры (2H-MoS_2), виду наноструктур (слоистые или 2D -наноструктуры, ультратонкие нанослои, неорганические графеноподобные наночастицы), характеризуются экстремально малыми размерами ($\sim 1 \text{ нм}$) анизотропных наночастиц, не содержат примесей посторонних фаз, включая рентгеноаморфные, и других наноструктур. При дополнительном отжиге доминирующее воздействие на рост анизотропных наночастиц 2H-MoS_2 оказывает температура ($820\text{--}1120 \text{ К}$), влияние же времени отжига ($10\text{--}60 \text{ ч}$) несущественно. Средние размеры наночастиц 2H-MoS_2 взаимосвязаны и возрастают в кристаллографических направлениях $[013]$ и $[110]$, ($d_{[013]} = 2,7(2)\text{--}4,7(2) \text{ нм}$, $d_{[110]} = 8,5(4)\text{--}53(3) \text{ нм}$) с повышением температуры отжига ($820\text{--}1120 \text{ К}$).

Параметры элементарных ячеек a , c , а также их соотношение c/a для слоистых наноструктур 2H-MoS_2 коррелируют со средними размерами наночастиц в указанных кристаллографических направлениях и, как правило, отличаются от аналогичных значений для микронных порошков 2H-MoS_2 .

После ультразвуковой обработки в жидких средах (этиловом спирте, воде, ацетоне, ацетонитриле) слоистые наноструктуры 2H-MoS_2 имеют значительную разупорядоченность, близкую к рентгеноаморфному состоянию, что указывает на нестабильность наноструктур 2H-MoS_2 в процессах разупорядочения.

За допомогою хімічного осадження з парової фази синтезовано гомогенні шаруваті наноструктури 2H-MoS_2 . Домінуючий вплив на зростання анізотропних наночастинок 2H-MoS_2 має температура відпалу ($820\text{--}1120 \text{ К}$). Середні розміри наночастинок 2H-MoS_2 взаємопов'язані та збільшуються у кристаллографічних напрямках $[013]$ та $[110]$ ($d_{[013]} = 2,7(2)\text{--}4,7(2) \text{ нм}$, $d_{[110]} = 8,5(4)\text{--}53(3) \text{ нм}$) із підвищенням температури відпалу. Параметри елементарних комірок a , c для наноструктур 2H-MoS_2 корелюють із середніми розмірами наночастинок. Реальні шаруваті наноструктури 2H-MoS_2 характеризуються різною атомною розупорядкованістю, рівень якої істотно зростає після ультразвукової обробки в рідких середовищах. За даними електронної мікроскопії, спостерігається еволюція розмірів анізотропних наночастинок 2H-MoS_2 зі збільшенням температури відпалу, шаруваті наночастинки 2H-MoS_2 утворюють конгломерати ($250\text{--}480 \text{ нм}$).

Ключові слова: дисульфід молібдену, шаруваті наноструктури, рентгенівські дослідження, електронна мікроскопія

The homogeneous layered 2H-MoS_2 nanostructures were synthesized by the Chemical Vapor Deposition. The annealing temperature ($820\text{--}1120 \text{ K}$) has dominant influence on the anisotropic 2H-MoS_2 nanoparticles growth. The average sizes of the 2H-MoS_2 nanoparticles are interrelated and increased in $[013]$ and $[110]$ crystallographic directions ($d_{[013]} = 2.7(2)\text{--}4.7(2) \text{ nm}$, $d_{[110]} = 8.5(4)\text{--}53(3) \text{ nm}$) with the annealing temperature growth. Unit cell parameters a , c for 2H-MoS_2 nanostructures correlate with the average sizes of nanoparticles. The real layered 2H-MoS_2 nanostructures are characterized by different atomic disordering which substantially increases after ultrasonic treatment in liquid mediums. There is sizes evolution of anisotropic 2H-MoS_2 nanoparticles with the annealing temperatures increasing by data of electronic microscopy. The layered 2H-MoS_2 nanoparticles make conglomerates ($250\text{--}480 \text{ nm}$).

Key words: molybdenum disulfide, layered nanostructures, X-ray studies, electronic microscopy

1. O'Hare D. Inorganic Intercalation Compounds // Inorganic Materials. Ed. Bruce D. W., O'Hare D. — London: J. Wiley & Sons Ltd., 1996. — P. 172–254.

2. *Intercalation chemistry of Molybdenum Disulfide* / E. Benavente, M. Santa Ana, F. Mendizabal, G. Gonzalez // *Coordination Chem. Reviews.* — 2002. — V. 224, Iss. 1–2. — P. 87–109.
4. *Chen J., Li S.L., Tao Z.L.* Novel hydrogen properties of MoS₂ nanotubes // *J. Alloys & Comp.* — 2003. — V. 356–357. — P. 413–417.
5. *Tian Y., He Y., Zhu Y.* Low temperature synthesis and characterization of Molybdenum Disulfide nanotubes and nanorodes // *Mater. Chem. Phys.* — 2004. — V. 87, Iss. 1. — P. 87–90.
6. *Tenne R.* Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles // *Nature Nanotechnology.* — 2006. — № 1. — P. 103–111.
7. *Enyashin A., Gemming S., Seifert G.* Nanosized allotropes of molybdenum disulfide // *Eur. Phys. J. Special Topics.* — 2007. — V. 149. — P. 103–125.
8. *Synthesis of inorganic nanomaterials* / C.N.R. Rao, S.R.C. Vivekchand, K. Biswas, A. Govindaraj // *Dalton Trans.* — 2007. — Iss. 34. — P. 3728–3749.
9. *Kopnov F., Tenne R.* Intercalation of inorganic fullerene-like (IF) nanoparticles and nanotubes (INT) // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures.* — 2008. — V. 3, № 3. — P. 123–134
10. *Recent Progress in the Study of Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Structures* [Электронный ресурс] / R. Tenne, G. Seifert // *Annual Review of Materials Research.* — 2009. — V. 39. — Режим доступа: <http://arjournals.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-matsci-082908-145429?cookieSet=1&journalCode=matsci>.
11. *MdIeleni M.M., Hyeon T., Suslick K.S.* Sonochemical synthesis of nanostructured Molybdenum Sulfide // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — V. 120, Iss. 24. — P. 6189–6190.
12. *Thermal evaluation in air and argon of nanocrystalline MoS₂ synthesized under hydrothermal conditions* / Bochimi X., Toledo J.A., Navarrete J. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2001. — V. 26, Iss. 12. — P. 1271–1277.
13. *Harpeness R., Gedanken A.* Microwaveassisted synthesis of nanosized MoSe₂ // *J. Mater. Chem.* — 2003. — № 13. — P. 2603–2606.
14. *A simple synthetic route to MoS₂ and WS₂ nanoparticles and thin films* / Lee G.H., Jeong J.W., Huh S.H. et al. // *Int. J. Modern Phys. B.* — 2003. — V. 17, № 8–9. — P. 1134–1140.
15. *Kristl M., Drofenik M.* Synthesis of nanocrystalline MoSe₂ by sonochemical reaction of Se with Mo(CO)₆ // *Inorg. Chem. Commun.* — 2003. — V. 6, Iss. 1. — P. 68–70.
16. *The chemical synthesis in solution and characterization of Transition Metal Dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) nanoparticles* / Duphil D., Bastide S., Rouchaud J.C. et al. // *Nanotechnology.* — 2004. — V. 15, № 7. — P. 828–832.
17. *Куликов Л.М.* Интеркаляционные системы на основе слоистых дихалькогенидов d-переходных металлов: нанотехнология и перспективы // Сб. “Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии”. — К.: ИМФ НАНУ, 2004. — Т. 2, вып. 2. — С. 401–416.
18. *Simple solution route to uniform MoS₂ particles with randomly stacked layers* / Q. Li, M. Li, Z. Chen, C. Li // *Mater. Res. Bull.* — 2004. — V. 39, Iss. 7–8. — P. 981–986.
19. *Structural changes of MoS₂ nano-powder in dependence on the annealing temperature* / Berdinsky A.S., Chadderton L.T., Yoo J.B. et al. // *Appl. Phys. A: Materials Sci. & Proces.* — 2005. — V. 80, № 1. — P. 61–67.
20. *Упорядоченные и разупорядоченные слоистые наноструктуры дисульфида вольфрама* / Куликов Л.М., Кёниг Н.Б., Аксельруд Л.Г. и др. // *Наноструктурное материаловедение.* — В печати.
21. *Пат. 81588, Україна, МПК C01B 17/00, C01B 19/00.* Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену / Куликов Л.М., Кьоніг Н.Б.; Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. — № 200702447; Заявл. 6.03.07; Опубл. 10.01.08, Бюл. № 1.
22. *Use of the CSD program package for structure determination from powder data* / Akselrud L.G., Grin Yu., Pecharsky V.K. et al. / *Proceed. of the Second Europ. Powder Diffraction Conf. Enschede, The Netherlands, 1992.* — *Trans. Tech. Pub., 1993, Pt. 1.* — P. 335–340.
23. *Siegel R.W.* Synthesis and properties of nanophase materials // *Mat. Sci. Eng.* — 1993. — A168. — P. 189–197.
24. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лановок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 224 с.
25. *Size-controlled synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni nanoparticles* / Huazhi Wang, Xinli Kou, Lei Zhang, Jiangong Li // *Materials Research Bulletin.* — 2008. — V. 43, Iss. 12. — P. 3529–3536.