

PACS numbers: 61.05.cp, 71.20.Tx, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.16.Pr, 81.65.Mq, 81.70.Pg

## Процессы и механизмы окисления нанокристаллических слоистых дисульфидов вольфрама и молибдена

Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, 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*

Исследованы процессы и механизмы окисления на воздухе (300–1300 К) нанокристаллических и микронных порошков  $2\text{H-WS}_2$ ,  $2\text{H-MoS}_2$ . По данным комплексного термического анализа ДТА–ТГ–ДТГ, термогравиметрии и рентгеновских исследований продуктов окисления установлено, что термическая устойчивость на воздухе нанокристаллических порошков  $2\text{H-WS}_2$  и  $2\text{H-MoS}_2$  незначительно уменьшается в сравнении с аналогичными данными для микронных порошков (для нанокристаллических порошков  $2\text{H-WS}_2$  — 570–1000 К, микронных — 600–1000 К). Механизмы окисления нанокристаллических порошков слоистых  $2\text{H-WS}_2$ ,  $2\text{H-MoS}_2$  обусловлены нанокристаллическим состоянием, размерами их анизотропных наночастиц, а также возможной адсорбцией кислорода и воды.

Досліджено процеси й механізми окиснення в повітрі (300–1300 К) нанокристалічних і мікронних порошоків  $2\text{H-WS}_2$ ,  $2\text{H-MoS}_2$ . За даними комплексної термічної аналізи ДТА–ТГ–ДТГ, термогравіметрії та Рентгенових досліджень продуктів окиснення встановлено, що термічна стійкість на повітрі нанокристалічних порошоків  $2\text{H-WS}_2$  і  $2\text{H-MoS}_2$  несуттєво зменшується в порівнянні з аналогічними даними для мікронних порошоків (для нанокристалічних порошоків  $2\text{H-WS}_2$  — 570–1000 К, мікронних — 600–1000 К). Механізми окиснення нанокристалічних порошоків шаруватих  $2\text{H-WS}_2$ ,  $2\text{H-MoS}_2$  обумовлені нанокристалічним станом, розмірами їх анізотропних наночастинок, а також можливою адсорбцією кисню й води.

Processes and mechanisms of oxidation in the air (300–1300 K) of nanocrystalline and micron  $2\text{H-WS}_2$ ,  $2\text{H-MoS}_2$  powders are investigated. According to complex thermal DTA–TG–DTG analysis, thermogravimetry and X-ray studies of oxidation products, it is revealed that thermal stability in the air of nanocrystalline  $2\text{H-WS}_2$  and  $2\text{H-MoS}_2$  powders insignificantly decreases in

comparison with the similar data for micron powders (for nanocrystalline 2H-WS<sub>2</sub> powders, 570–1000 K, and for micron powders, 600–1000 K). Mechanisms of oxidation of layered nanocrystalline 2H-WS<sub>2</sub>, 2H-MoS<sub>2</sub> powders are caused by nanocrystalline state, the sizes of their anisotropic nanoparticles, and possible adsorption of oxygen and water.

**Ключевые слова:** слоистые наноструктуры, дисульфиды молибдена и вольфрама, окисление на воздухе, дифференциально-термический анализ, термогравиметрия.

*(Получено 1 апреля 2008 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что окисление на воздухе нанокристаллических порошков слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов — важная характеристика, определяющая температурные условия эксплуатации наноструктурных материалов на основе этих соединений. К настоящему времени данные по окислению нанокристаллических порошков слоистых 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> отсутствуют. Известны отдельные сведения по окислению на воздухе нанокристаллического образца дисульфида молибдена, синтезированного гидротермальным методом [1], а также «фуллереноподобных» частиц NbS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> в кислороде [2]. Эти ограниченные литературные данные не могут быть распространены на описание процессов и механизмов окисления нанокристаллических порошков слоистых 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> (со слоистой структурой типа 2H, которая характерна для микронных порошков этих соединений), размеры анизотропных наночастиц которых могут регулироваться в широких пределах.

Цель работы — исследование процессов и механизмов окисления на воздухе (300–1300 K) нанокристаллических порошков 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub>, а также для сравнения — их микронных порошков в аналогичных условиях.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллические порошки 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> синтезированы методом осаждения из газовой фазы (CVD) с последующим отжигом в вакууме [3, 4]. Использовали микронные порошки природного 2H-MoS<sub>2</sub> и синтетического 2H-WS<sub>2</sub>, полученного из элементов в стехиометрических соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах [5].

Окисление порошков 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> на воздухе исследовали с помощью комплексного термического анализа ДТА–ТГ–ДТГ (дифференциально-термический анализ–термогравиметрия–дифференциальная термогравиметрия, дериватограф системы Паулик, Пау-

лик, Эрдей, тип 3427) в интервале температур 300–1270 К для 2Н-WS<sub>2</sub>, 300–970 К — 2Н-MoS<sub>2</sub> (последнее ограничение по максимальной температуре обусловлено предотвращением сублимации продукта окисления 2Н-MoS<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>). При выполнении комплексного термического анализа регистрировали данные дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ): скорость нагрева — 10 К/мин; чувствительность — 50, 100 мг; навеска — 100 мг; эталон —  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Использовали также данные термогравиметрии окисления на воздухе нанокристаллических и микронных порошков 2Н-WS<sub>2</sub> при фиксированном времени (300–1170 К, точность поддержания температуры —  $\pm 5$  К, время окисления образцов в предварительно нагретой печи — 80 мин, закалка продуктов окисления — при комнатной температуре, количество параллельных проб — не менее 6, значения доверительных интервалов для изменений массы продуктов окисления относительно массы исходных порошков рассчитывали с использованием коэффициента Стьюдента для уровня надежности, равного 0,90 [6]).

Рентгеновские исследования исходных нанокристаллических, микронных порошков 2Н-MoS<sub>2</sub>, 2Н-WS<sub>2</sub> и продуктов их окисления на воздухе выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A (CuK $\alpha$ -излучение). Индицирование рентгенограмм, уточнение параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов, структурных параметров выполнено с помощью пакета собственных программ WinCSD [7]. Средние размеры анизотропных наночастиц определяли методом анализа уширения рентгеновских линий (формула Шеррера), при анализе функций физического уширения учитывали возможное влияние искажений кристаллической структуры (формула Стокса).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновских исследований синтезированные нанокристаллические и микронные порошки 2Н-WS<sub>2</sub> и 2Н-MoS<sub>2</sub> — гомогенные и не содержат примесей посторонних, в том числе и рентгеноаморфных, фаз [3, 4]. Для исследования окисления использовали:

— микронные порошки 2Н-WS<sub>2</sub> ( $a = 0,31521(2)$  нм,  $c = 1,2365(1)$  нм) и природного 2Н-MoS<sub>2</sub> ( $a = 0,31601(1)$  нм,  $c = 1,22984(6)$  нм);

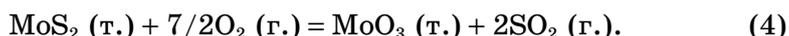
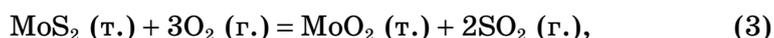
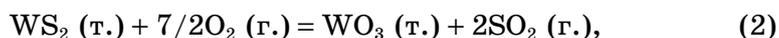
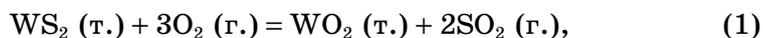
— нанокристаллические порошки 2Н-WS<sub>2</sub> ( $a = 0,31565(4)$  нм,  $c = 1,2480(5)$  нм,  $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм;  $a = 0,31478(3)$  нм,  $c = 1,2372(2)$  нм,  $d_{[013]} = 42(3)$  нм,  $d_{[110]} = 33(2)$  нм);

— нанокристаллические порошки 2Н-MoS<sub>2</sub> ( $a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,258(1)$  нм,  $d_{[013]} = 2,7(2)$  нм,  $d_{[110]} = 9,4(6)$  нм;  $a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,257(1)$  нм,  $d_{[013]} = 3,1(2)$  нм,  $d_{[110]} = 11,3(7)$  нм);

здесь  $a$ ,  $c$  — параметры элементарных ячеек;  $d_{[013]}$ ,  $d_{[110]}$  — средние

размеры анизотропных наночастиц в кристаллографических направлениях [013], [110], соответственно.

Окисление на воздухе микронных и нанокристаллических порошков 2H-MoS<sub>2</sub> и 2H-WS<sub>2</sub> может происходить с образованием оксидов MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> и WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> или их субоксидов (см., например, [5, 8–10]):



Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS<sub>2</sub>, 2H-MoS<sub>2</sub> представлены на рис. 1, 2, в табл. 1, 2. Откуда следует, что данные комплексного термического анализа ДТА–ТГ–ДТГ по окислению микронных порошков 2H-WS<sub>2</sub>, 2H-MoS<sub>2</sub>, в целом, соответствуют результатам работ [9–11]. Вместе с тем, для результатов ДТА и ТГ окисления микронных и нанокристаллических порошков 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-WS<sub>2</sub> имеются некоторые отличия (рис. 1, 2, табл. 1, 2). Например, процессы окисления микронных порошков 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub>, которым отвечают заметные изменения данных ТГ, начинаются с 800 К и 700 К, соответственно, в случае нанокристаллических порошков — 470–700 К для 2H-WS<sub>2</sub>, 370 К для 2H-MoS<sub>2</sub> (рис. 1, 2, табл. 1). То есть, разница между температурами начала изменений по данным ТГ для микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS<sub>2</sub> составляет 100–330 К, в случае 2H-MoS<sub>2</sub> — 330 К. Соответственно, на кривых ДТА наблюдаются экзо- и эндотермические эффекты, различающиеся для микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> (рис. 1, 2, табл. 1, 2).

Например, отличия существуют для максимальной температуры экзоэффектов,  $T_{\text{max}}$ : для микронных порошков 2H-WS<sub>2</sub> — 820 К, 2H-MoS<sub>2</sub> —  $T_{\text{max}} = 780$  К, в случае нанокристаллических 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> — 725 К и 700 К, соответственно (рис. 1, 2). То есть, разница между максимальными температурами экзоэффектов для микронных и нанокристаллических порошков в случае 2H-WS<sub>2</sub> составляет 95 К, 2H-MoS<sub>2</sub> — 80 К.

Такие отличия могут быть обусловлены влиянием процессов десорбции кислорода и воды, адсорбированными на поверхности нанокристаллических порошков при контакте с окружающей атмосферой, что приводит к соответствующим изменениям данных ТГ и ДТА. Существование экзотермических эффектов в относительно широком интервале температур указывает на возможное лимитирование процессов окисления 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> кинетическими факторами.

**ТАБЛИЦА 1.** Результаты термогравиметрии окисления на воздухе порошков 2H-MoS<sub>2</sub> и 2H-WS<sub>2</sub> по данным комплексного термического анализа.

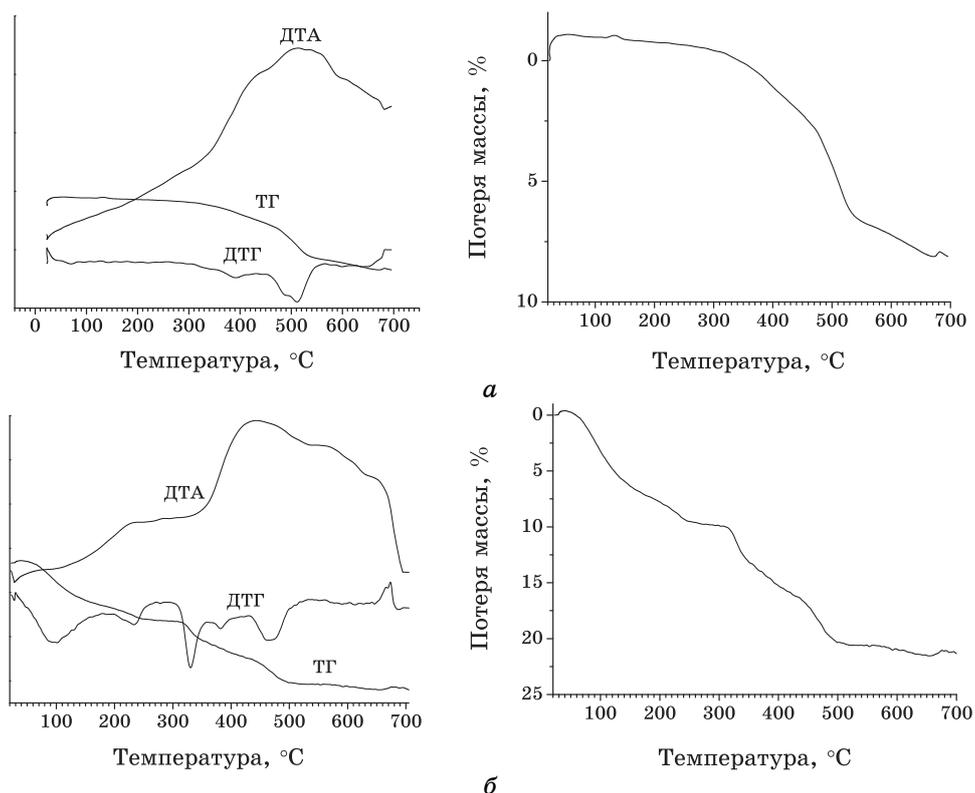
| №<br>п/п | Соединение          | Потеря массы, % масс. |       |       |       |       |       |       |        |        |        |   |   |   |  |
|----------|---------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---|---|---|--|
|          |                     | 370 К                 | 470 К | 570 К | 670 К | 770 К | 870 К | 970 К | 1070 К | 1170 К | 1270 К |   |   |   |  |
| 1        | 2H-MoS <sub>2</sub> | 0                     | 0,25  | 0,43  | 2,2   | 5,4   | 8,3   | 9,138 | —      | —      | —      | — | — | — |  |
| 2        | 2H-MoS <sub>2</sub> | 3,58                  | 8,11  | 10,26 | 15,75 | 20,75 | 21,51 | 21,7  | —      | —      | —      | — | — | — |  |
| 3        | 2H-MoS <sub>2</sub> | 3,64                  | 6,59  | 7,576 | 11,97 | 17,27 | 17,5  | 18,64 | —      | —      | —      | — | — | — |  |
| 4        | 2H-WS <sub>2</sub>  | 0,35                  | 0,76  | 0,85  | 0,91  | 2,35  | 4,17  | 5,34  | 6,57   | 7,5    | 8,9    | — | — | — |  |
| 5        | 2H-WS <sub>2</sub>  | —                     | 0,12  | 0,16  | 0,24  | 1,7   | 4,08  | 5,67  | 7      | 8,19   | 10,46  | — | — | — |  |
| 6        | 2H-WS <sub>2</sub>  | 1,64                  | 3,96  | 5,73  | 6,8   | 8,63  | 9,1   | 9,42  | 11     | 11,85  | 12,26  | — | — | — |  |
| 7        | 2H-WS <sub>2</sub>  | —                     | 0,24  | 1,98  | 2,9   | 4,56  | 4,44  | 4,72  | 6,51   | 7,7    | 8,1    | — | — | — |  |

Примечание. 1 — микронный порошок природного 2H-MoS<sub>2</sub>; 2 — нанокристаллический 2H-MoS<sub>2</sub> (*a* = 0,3136(1) нм, *c* = 1,258(1) нм, *d*<sub>[013]</sub> = 2,7(2) нм, *d*<sub>[110]</sub> = 9,4(6) нм); 3 — нанокристаллический 2H-MoS<sub>2</sub> (*a* = 0,3136(1) нм, *c* = 1,257(1) нм, *d*<sub>[013]</sub> = 3,1(2) нм, *d*<sub>[110]</sub> = 11,3(7) нм); 4, 5 — микронный порошок 2H-WS<sub>2</sub>; 6 — нанокристаллический 2H-WS<sub>2</sub> (*a* = 0,31565(4) нм, *c* = 1,2480(5) нм, *d*<sub>[013]</sub> = 3,8(3) нм, *d*<sub>[110]</sub> = 17(1) нм); 7 — нанокристаллический 2H-WS<sub>2</sub> (*a* = 0,31478(3) нм, *c* = 1,2372(2) нм, *d*<sub>[013]</sub> = 42(3) нм, *d*<sub>[110]</sub> = 33(2) нм).

ТАБЛИЦА 2. Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе порошков 2H-MoS<sub>2</sub> и 2H-WS<sub>2</sub>.

| № п/п | Соединение          | $T_{\text{max}}$ , К | $T_1$ , К | $T_2$ , К | $\Delta T$ , К |
|-------|---------------------|----------------------|-----------|-----------|----------------|
| 1     | 2H-MoS <sub>2</sub> | 780                  | 605       | 970       | 365            |
| 2     | 2H-MoS <sub>2</sub> | 710                  | 605       | 970       | 345            |
| 3     | 2H-MoS <sub>2</sub> | 690                  | 625       | 950       | 345            |
| 4     | 2H-WS <sub>2</sub>  | 820                  | 670       | 1045      | 375            |
| 5     | 2H-WS <sub>2</sub>  | 940                  | 690       | 1030      | 340            |
| 6     | 2H-WS <sub>2</sub>  | 725                  | 625       | 915       | 290            |
| 7     | 2H-WS <sub>2</sub>  | 725                  | 600       | 1000      | 400            |

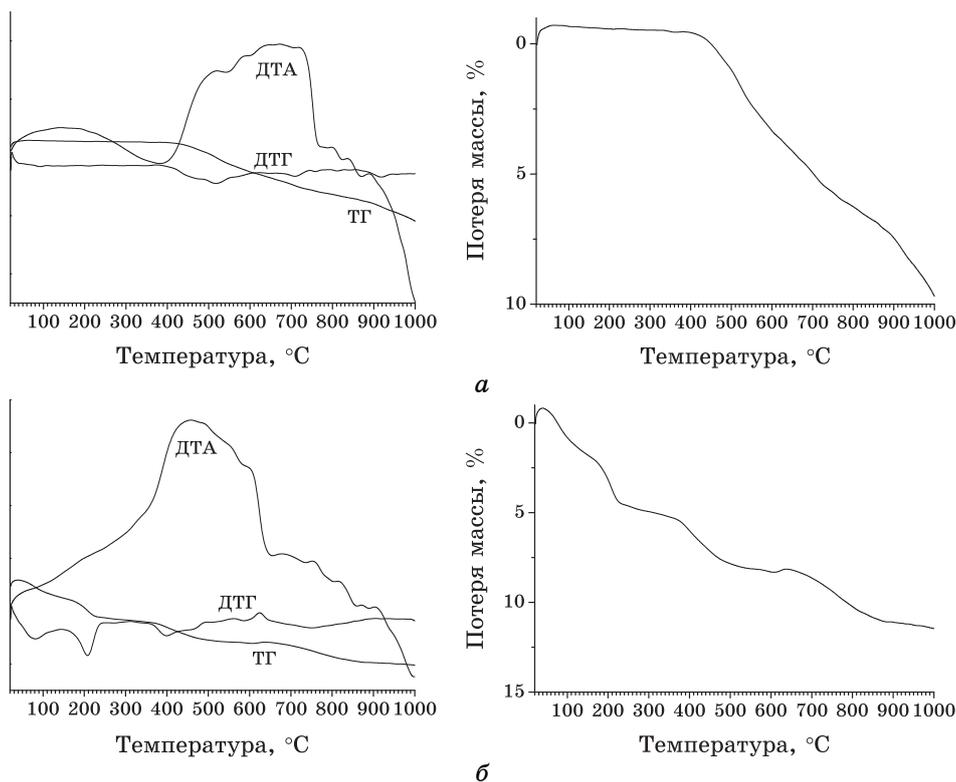
Примечание.  $\Delta T = T_2 - T_1$  — интервал температур экзотермических эффектов процессов окисления по данным ДТА,  $T_1$  — начальная,  $T_2$  — конечная,  $T_{\text{max}}$  — максимальная температуры экзоэффектов; 1 — микронный порошок природного 2H-MoS<sub>2</sub>; 2 — нанокристаллический 2H-MoS<sub>2</sub> ( $a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,258(1)$  нм,  $d_{[013]} = 2,7(2)$  нм;  $d_{[110]} = 9,4(6)$  нм); 3 — нанокристаллический 2H-MoS<sub>2</sub> ( $a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,257(1)$  нм,  $d_{[013]} = 3,1(2)$  нм,  $d_{[110]} = 11,3(7)$  нм); 4, 5 — микронный порошок 2H-WS<sub>2</sub>; 6 — нанокристаллический 2H-WS<sub>2</sub> ( $a = 0,31565(4)$  нм,  $c = 1,2480(5)$  нм,  $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм); 7 — нанокристаллический 2H-WS<sub>2</sub> ( $a = 0,31478(3)$  нм,  $c = 1,2372(2)$  нм,  $d_{[013]} = 42(3)$  нм,  $d_{[110]} = 33(2)$  нм).



**Рис. 1.** Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе порошков 2H-MoS<sub>2</sub>: *a* — микронный порошок природного 2H-MoS<sub>2</sub>; *б* — нанокристаллический 2H-MoS<sub>2</sub> ( $a = 0,3136(1)$  нм,  $c = 1,258(1)$  нм,  $d_{[013]} = 2,7(2)$  нм,  $d_{[110]} = 9,4(6)$  нм).

Из анализа данных зависимостей относительной потери массы микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS<sub>2</sub> от температуры их окисления на воздухе (с фиксированным временем) следует, что окисление микронных порошков начинается с 650 К, для нанокристаллических образцов температура начала окисления меньше и составляет 500–550 К (рис. 3). Температуры начала окисления микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS<sub>2</sub> по данным термогравиметрии с фиксированным временем окисления меньше по сравнению с аналогичными данными для комплексного дифференциально-термического анализа (рис. 1, 2).

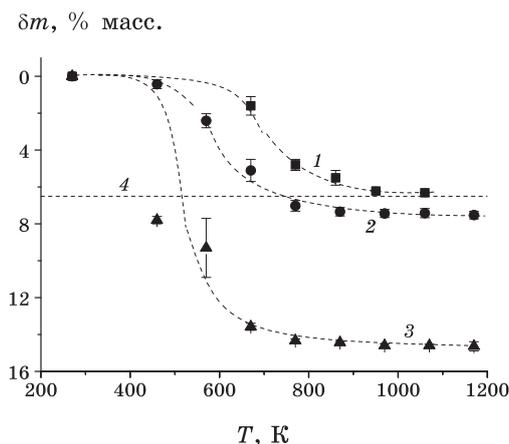
Установленные отличия могут быть связаны с различиями в кинетических характеристиках процессов окисления, а также десорбцией кислорода и воды, адсорбированных из атмосферы на поверхности наночастиц.



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

При увеличении температуры (270–1170 К) потеря массы микронного порошка  $2\text{H-WS}_2$  увеличивается, и ее значения приближаются к расчетным данным потери массы  $2\text{H-WS}_2$  по реакции (2), для нанокристаллических порошков  $2\text{H-WS}_2$  зависимости потери массы при высоких температурах окисления меньше указанных расчетных величин (рис. 3). Можно полагать, что эти различия связаны с отличиями в кинетических характеристиках окисления анизотропных наночастиц  $2\text{H-WS}_2$ , а также заметным влиянием процессов десорбции кислорода и воды. В случае меньших размеров наночастиц  $2\text{H-WS}_2$  зафиксирована большая разница: для нанокристаллического  $2\text{H-WS}_2$  ( $d_{[013]} = 42(3)$  нм,  $d_{[110]} = 33(2)$  нм) максимальная разница по сравнению с расчетными данными потери массы по реакции (2) составляет 0,92%, а для  $2\text{H-WS}_2$  ( $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм) — 8,14% (рис. 3).

По результатам рентгеновских исследований продуктов окисления порошков  $2\text{H-WS}_2$  на воздухе установлено, что процесс окисле-



**Рис. 3.** Зависимости относительного изменения массы порошков  $2H\text{-WS}_2$ ,  $\delta m$ , от температуры их окисления  $T$  на воздухе (выдержка — 80 мин): 1 — микронный порошок; 2 — нанокристаллический ( $a = 0,31478(3)$  нм,  $c = 1,2372(2)$  нм,  $d_{[013]} = 42(3)$  нм,  $d_{[110]} = 33(2)$  нм); 3 — нанокристаллический ( $a = 0,31565(4)$  нм,  $c = 1,2480(5)$  нм,  $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм); 4 — рассчитанная потеря массы  $2H\text{-WS}_2$  по модельной реакции его окисления с образованием  $WO_3$ .

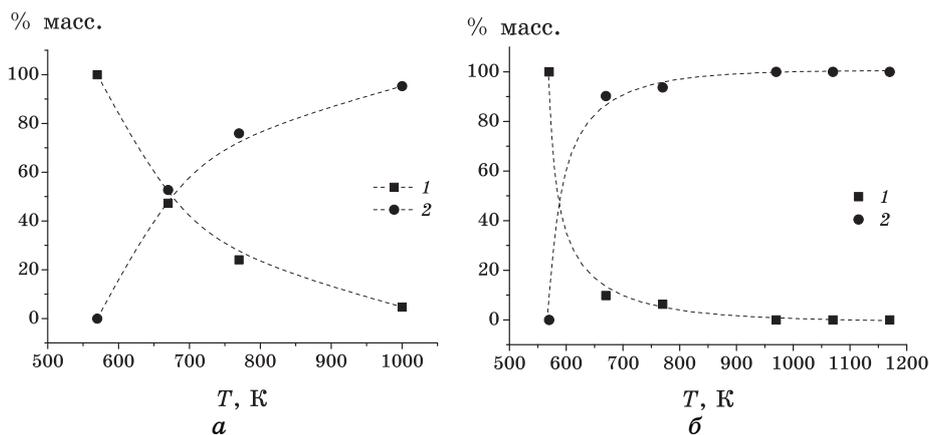
ния проходит до образования  $WO_3$  (табл. 3, реакция (2)). При этом в ряде случаев, продукты окисления микронных и нанокристаллических  $2H\text{-WS}_2$  являются гетерофазными ( $2H\text{-WS}_2$  и  $WO_3$ ), то есть при окислении по периферии исходных частиц образуется  $WO_3$ , в их середине сохраняется  $2H\text{-WS}_2$ . С ростом температуры в продуктах окисления количество  $2H\text{-WS}_2$  уменьшается,  $WO_3$  — увеличивается (табл. 3, рис. 4).

По данным рентгеновских исследований гетерофазных продуктов окисления, содержащих  $WO_3$  по периферии частиц и  $2H\text{-WS}_2$  — внутри их, установлено, что некоторые искажения этих структур являются взаимосвязанными. В частности, увеличение температуры окисления приводит к экспоненциальному уменьшению параметра  $a$  и увеличению  $c$  элементарной ячейки  $2H\text{-WS}_2$  в гетерофазных продуктах окисления, в отличие от таких для окисления микронного порошка, где параметры  $a$ ,  $c$  для  $2H\text{-WS}_2$  в продуктах окисления практически не зависят от температуры окисления (табл. 2). В гетерофазных продуктах окисления параметры  $a$ ,  $c$  элементарной ячейки  $WO_3$  уменьшаются с ростом температуры окисления микронных и нанокристаллических порошков  $2H\text{-WS}_2$ , параметр  $b$  — линейно увеличивается при окислении микронного и нанокристаллического  $2H\text{-WS}_2$  ( $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм) и практически не изменяется в случае нанокристаллического  $2H\text{-WS}_2$  ( $d_{[013]} = 42(3)$  нм,  $d_{[110]} = 33(2)$  нм) (табл. 2).

ТАБЛИЦА 3. Результаты рентгеновских исследований продуктов окисления на воздухе порошков 2Н-WS<sub>2</sub>.

| № п/п | Т, К  | Продукты окисления            |           |       |            |                               |                 |           |         |  |  |
|-------|-------|-------------------------------|-----------|-------|------------|-------------------------------|-----------------|-----------|---------|--|--|
|       |       | 2Н-WS <sub>2</sub>            |           |       |            |                               | WO <sub>3</sub> |           |         |  |  |
|       |       | Параметры элементарной ячейки |           |       | % масс.    | Параметры элементарной ячейки |                 |           | % масс. |  |  |
| а, нм | с, нм | β, град                       | а, нм     | с, нм |            | β, град                       |                 |           |         |  |  |
| 1     | 670   | 0,31506(1)                    | 1,2365(1) | 47,3  | 0,7329(4)  | 0,7536(5)                     | 0,3849(2)       | 90,63(9)  | 52,7    |  |  |
|       | 770   | 0,31457(2)                    | 1,2363(2) | 24,1  | 0,7323(2)  | 0,7523(2)                     | 0,3842(1)       | 90,56(3)  | 75,9    |  |  |
|       | 1000  | 0,315(2)                      | 1,235(2)  | 4,7   | 0,7324(2)  | 0,7526(2)                     | 0,3848(1)       | 90,63(3)  | 95,3    |  |  |
|       | 570   | —                             | —         | 100   | —          | —                             | —               | —         | 0       |  |  |
| 2     | 670   | 0,31477(6)                    | 1,2368(5) | 9,8   | 0,73242(9) | 0,75267(9)                    | 0,38472(5)      | 90,41(1)  | 90,2    |  |  |
|       | 770   | 0,3149(1)                     | 1,237(1)  | 6,3   | 0,7307(1)  | 0,7530(2)                     | 0,3846(1)       | 90,51(2)  | 93,7    |  |  |
|       | 870   | —                             | —         | 0     | 0,73029(4) | 0,75337(4)                    | 0,38463(2)      | 90,680(5) | 100     |  |  |
|       | 970   | —                             | —         | 0     | 0,73037(3) | 0,75352(4)                    | 0,38465(2)      | 90,818(4) | 100     |  |  |
|       | 1070  | —                             | —         | 0     | 0,73035(2) | 0,75367(2)                    | 0,38460(1)      | 90,868(2) | 100     |  |  |
| 3     | 570   | 0,31478(2)                    | 1,2371(1) | 100   | —          | —                             | —               | —         | 0       |  |  |
|       | 670   | 0,31466(2)                    | 1,2374(1) | 27,3  | 0,7330(3)  | 0,7533(3)                     | 0,3848(1)       | 90,49(3)  | 72,7    |  |  |
|       | 770   | 0,31465(4)                    | 1,2374(2) | 14,0  | 0,7325(2)  | 0,7529(2)                     | 0,38465(8)      | 90,47(2)  | 86,0    |  |  |
|       | 970   | 0,3139(2)                     | 1,2458(7) | 4,3   | 0,73105(8) | 0,75308(8)                    | 0,38465(4)      | 90,62(1)  | 95,7    |  |  |

Примечание. Исходные 2Н-WS<sub>2</sub>: 1 — микронный порошок (а = 0,31521(2) нм, с = 1,2365(1) нм); 2 — нанокристаллический (а = 0,31565(4) нм, с = 1,2480(5) нм, d<sub>[013]</sub> = 3,8(3) нм, d<sub>[110]</sub> = 17(1) нм); 3 — нанокристаллический (а = 0,31478(3) нм, с = 1,2372(2) нм, d<sub>[013]</sub> = 42(3) нм, d<sub>[110]</sub> = 33(2) нм); выдержка при каждой температуре окисления (Т) — 80 мин.



**Рис. 4.** Результаты рентгеновских исследований продуктов окисления микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS<sub>2</sub> на воздухе: *a* — микронный ( $a = 0,31521(2)$  нм,  $c = 1,2365(1)$  нм); *б* — нанокристаллический ( $a = 0,31565(4)$  нм,  $c = 1,2480(5)$  нм,  $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм) (1 — 2H-WS<sub>2</sub>, 2 — WO<sub>3</sub>, выдержка — 80 мин).

При этом для структуры WO<sub>3</sub> угол  $\beta$  практически не изменяется при окислении микронного порошка 2H-WS<sub>2</sub>, линейно увеличивается при окислении нанокристаллического порошка ( $d_{[013]} = 3,8(3)$  нм,  $d_{[110]} = 17(1)$  нм) и экспоненциально возрастает в случае увеличения размеров частиц исходного нанокристаллического 2H-WS<sub>2</sub> ( $d_{[013]} = 42(3)$  нм,  $d_{[110]} = 33(2)$  нм) (табл. 2).

Вероятно, такие взаимосвязанные изменения параметров структур 2H-WS<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> в составе гетерофазных продуктов окисления обусловлены особенностями процессов структурообразования WO<sub>3</sub> на поверхности анизотропных частиц 2H-WS<sub>2</sub>. По данным рентгеновских исследований процесс окисления на воздухе микронного порошка 2H-WS<sub>2</sub> осуществляется в интервале 600–1000 К, а в случае его нанокристаллических порошков — 570–1000 К. То есть, температуры начала процессов окисления на воздухе порошков 2H-WS<sub>2</sub> при переходе в нанокристаллическое состояние изменяются незначительно, что является очень важным фактором для разработки многофункциональных наноматериалов на основе нанокристаллического 2H-WS<sub>2</sub>. Отметим, что процессы окисления нанокристаллических порошков 2H-WS<sub>2</sub> и 2H-MoS<sub>2</sub> могут быть использованы для создания нанокомпозитов WO<sub>3</sub>-2H-WS<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub>-2H-MoS<sub>2</sub>.

В целом, данные термогравиметрии окисления микронных и нанокристаллических 2H-WS<sub>2</sub> на воздухе с учетом десорбции кислорода и воды соответствуют результатам рентгеновских исследований и комплексного термического анализа. Имеющиеся отличия для результатов ДТА, потери массы при окислении на воздухе и

рентгеновских исследований объясняются различными кинетическими характеристиками процессов окисления и величинами точности использованных методик исследований.

#### 4. ВЫВОДЫ

Впервые исследованы процессы окисления на воздухе (300–1300 К) нанокристаллических порошков 2Н-WS<sub>2</sub> и 2Н-MoS<sub>2</sub>. По данным комплексного термического анализа и рентгеновских исследований продуктов окисления установлено, что термическая устойчивость на воздухе нанокристаллических порошков 2Н-WS<sub>2</sub> и 2Н-MoS<sub>2</sub> незначительно уменьшается в сравнении с аналогичными данными для микронных порошков (интервал окисления нанокристаллических порошков 2Н-WS<sub>2</sub> — 570–1000 К, микронных — 600–1000 К, продукты окисления — WO<sub>3</sub>тв, SO<sub>2</sub>г). Механизмы окисления указанных соединений зависят от их нанокристаллического состояния, а также от возможной адсорбции кислорода и воды нанокристаллическими порошками.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. X. Bokhimi, J. A. Toledo, J. Navarrete, X. C. Sun, and M. Portilla, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, No. 12: 1271 (2001).
2. C. Schuffenhauer, G. Wildermuth, J. Felsche, and R. Tenne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**: 3991 (2004).
3. Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів молибдену* (Патент України 81588, МПК С01В17/00, С01В19/00. — № 200702447. Заявлено 06.03.2007. Опубл. 10.01.08. Бюл. № 1).
4. Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, *Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму* (Патент України 81587, МПК С01В17/20, С01В19/00. — № 200702446. Заявлено 06.03.2007. Опубл. 10.01.08. Бюл. № 1).
5. Г. В. Самсонов, С. В. Дроздова, *Сульфиды* (Москва: Металлургия: 1972).
6. О. Н. Кассандрова, В. В. Лебедев, *Обработка результатов наблюдений* (Москва: Наука: 1970).
7. 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)* (1993), pt. 1, p. 335.
8. Г. С. Френц, *Окисление сульфидов металлов* (Москва: Наука: 1964).
9. S. K. Srivastava and B. N. Avasthi, *Synth. Met.*, **11**: 193 (1985).
10. S. K. Srivastava, *J. Mater. Sci.*, **23**: 388 (1988).
11. Л. Г. Берг, *Введение в термографию* (Москва: Изд-во АН СССР: 1961).