



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81587 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
C01G 41/00  
C01B 17/20 (2007.01)  
C01B 19/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ ДИХАЛЬНОГЕНІДІВ ВОЛЬФРАМУ

1

(21) а200702446  
(22) 06.03.2007  
(24) 10.01.2008  
(72) КУЛІКОВ ЛЕОНІД МІНЕЙОВИЧ, UA, КЬОНІГ  
НАТАЛІЯ БОРИСІВНА, UA  
(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ  
НАУК УКРАЇНИ, UA  
(56) UA 37288 C2, 15.05.2001  
SU 458513, 30.01.1975  
RU 2194807 C2, 20.12.2002  
GB 1564519, 10.04.1980

2

(57) Спосіб одержання нанокристалічних порошків дихальогенідів вольфраму, що включає їх синтез, який **відрізняється** тим, що синтез нанокристалічних порошків дихальогенідів вольфраму з шаруватими структурами типу 2H виконують з порошків елементів вольфраму та халькогену у стехіометричних співвідношеннях 1:2 при температурах 650-670 К з наступним відпалом одержаних нанокристалічних порошків дихальогенідів вольфраму з шаруватими структурами типу 2H при температурах 650-1080 К.

Спосіб належить до галузей нанохімії та наноструктурного матеріалознавства, а саме до нанотехнологій дихальогенідів d-перехідних металів з шаруватими структурами, - перспективних наноструктурних матеріалів різноманітного призначення, наприклад: тверді, радіаційно-стійкі, електропровідні наномасила для експлуатації при високих та низьких температурах; твердо мастильні, нанокристалічні добавки до масел та мастил для поліпшення їх експлуатаційних властивостей; наноматеріали для перетворювачів енергії; водневмісні нанокристалічні матеріали; каталізатори.

Відоме виконання синтезу мікронних порошків халькогенідів металів з вихідних елементів, що взяті в стехіометричних співвідношеннях, при відносно високих температурах у вакуумованих ампулах. Зазначений спосіб синтезу має певні переваги: відносна простота технологічних операцій, можливості регулювання хімічного складу та структурних типів сполук тощо [див., наприклад, Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов: Пер. с англ. - Новосибирск: Наука, 1990. - 519с; Самсонов Г.В., Дроздова СВ. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. - 303с; Оболенчик В.А., Селениды. М: Металлургия, 1972. - 295с].

Відомості щодо застосування синтезу з елементів для отримання нанокристалічних порошків дихальогенідів d-перехідних металів, в тому числі і дихальогенідів вольфраму, відсутні.

Аналогом винаходу, що заявляється, є „Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихальогенідів вольфраму, молібдену, ніобію та їх інтеркалятів” [Патент 37288 України, МКІ C01G39/00, C01G41/00. Л.М. Куліков, А.О. Семенов-Кобзар, К.Е. Гринкевич, 1.1. Одокієнко, Л.Г. Аксельруд, Л.П. Ромака. - №98074047; Заявл. 23.07.98.; Опубл.15.05.2001., Бюл.№4]. За вказаним способом диспергування вихідних мікронних порошків дихальогенідів вольфраму, молібдену, ніобію та їх інтеркалятів здійснюють ультразвуком в кавітаційних режимах в рідких середовищах. При цьому зберігається вихідний структурний тип шаруватої структури та хімічний склад, середні розміри анізотропних наночастинок ~10нм.

Недоліками аналогу є те, що:

- середні розміри анізотропних наночастинок дихальогенідів вольфраму складають ~10нм; отримання наночастинок з меншими розмірами (~1нм) відповідно до запропонованих режимів не можливе;

- необхідність попереднього синтезу мікронних порошків дихальогенідів вольфраму, що потребує використання апробованої технології, виконання

(13) C2

(11) 81587

(19) UA

трудомістких технологічних операцій та додаткової атестації вихідних мікронних порошків за хімічним складом та структурою;

- диспергування мікронних порошків дихалькогенідів вольфраму здійснюється у малій кількості (~1г) та потребує виконання додаткових технологічних операцій (видалення рідин, тривалого висушування тощо), що суттєво обмежує кількість нанокристалічних порошків, які отримують зазначеним способом;

- використання рідких середовищ може призводити до небажаної в деяких випадках інтеркаляції наночастинок дихалькогенідів вольфраму відповідними органічними сполуками.

Прототипом винаходу, що заявляється, є патент „Аморфні та шаруваті дихалькогеніди (металів) груп IVb, Vb, молібдену та вольфраму” [United States Patent 4299892, Primary Class: 429/324. Amorphous and sheet dichalcogenides of Group IVb, Vb, molybdenum and tungsten. Dines, Martin B.; Chianelli, Russell R. (CША) - Application Number: 172971; Filing Date: 1980-07-28; Publication Date: 1981-11-10.]. Згідно з яким, порошки зазначених дихалькогенідів ( $MX_2$ ) отримували нагріванням в потоці суміші водню та сірководню рентгено-аморфних фаз  $MX_2$ , що були попередньо синтезовані осадженням з неводних розчинів при додаванні солей відповідних металів та алькогенідів лужних халькогенідів лужних металів. За даними електронної мікроскопії плоскі частинки порошків зазначених дихалькогенідів мали типові

розміри: товщина - 6,2-62 Å, мінімальні довжина

та ширина - близько 500 Å, що, в цілому, відповідає прийнятим на цей час межам існування нанокристалічних частинок (<100нм). Згідно прикладів, наведених в прототипі, для синтезу  $MoS_2$  із структурою молібденіту 2H- $MoS_2$  - структурного типу, що характерний для дихалькогенідів вольфраму (2H- $WS_2$ , 2H- $WSe_2$ ), було використано синтез, що складався з двох стадій. А саме: на першому етапі синтезу рентгено-аморфну фазу  $MoS_2$  отримували при кімнатній температурі хімічним осадженням з розчину тетрагідрофурану (30мл) при додаванні  $MoCl_4$  (10ммоль) та  $Li_2S$  (20ммоль) з наступним фільтруванням та висушуванням при 100°C в потоці молекулярного азоту. На другому етапі, для подальшої кристалізації рентгено-аморфний  $MoS_2$  нагрівали при 400°C протягом 2 годин в потоці газової суміші молекулярного водню та сірководню (85%  $H_2$ /15%  $H_2S$ ). В результаті отримували слабо закристиалізовані порошки  $MoS_2$  із структурою молібденіту - 2H- $MoS_2$ , частинки яких мали вищенаведені розміри. Недоліками способу-прототипу є те, що:

- використано багатостадійний, тривалий і досить складний щодо керування хімічним складом та структурним типом процес синтезу дихалькогенідів: попереднє осадження з розчину рентгено-аморфних сполук, їх подальший відпал в потоці газової суміші молекулярного водню та сірководню;

- недостатня гомогенність продуктів

осадження з розчину (наприклад, в зазначених продуктах містилось тільки 70% рентгено-аморфної фази  $MoS_2$ );

- необхідність використання емпіричних та попередньо апробованих режимів відпалу рентгено-аморфних фаз в обмежених інтервалах взаємопов'язаних технологічних чинників (температура та час відпалу, співвідношення водню та сірководню - хімічно активних газів, витрата та лінійна швидкість потоків газів), що потребує додаткового контролю за можливими змінами хімічного складу зазначених дихалькогенідів;

- незначна маса синтезованих порошків, що обмежується вищевказаними технологічними чинниками та відносно складними і тривалими технологічними операціями;

- гігроскопічність солей перехідних металів та халькогенідів лужних металів потребує виконання технологічних операцій в боксах з інертною атмосферою;

- необхідність додаткових технологічних операцій щодо видалення розчинника з кінцевих продуктів осадження з розчину;

- використання запропонованого способу лише в лабораторних умовах та проблематичність створення на його основі промислової технології отримання порошків зазначених дихалькогенідів.

Задача винаходу „Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму” полягає в отриманні нанокристалічних порошків 2H- $WS_2$ , 2H- $WSe_2$  з шаруватими структурами типу 2H, анізотропні наночастинки яких мають в різних кристалографічних напрямках екстремально малі розміри (~1нм) та можуть ефективно регулюватись в широких межах, гомогенних за хімічним складом ( $WS_2$ ,  $WSe_2$ ), структурним типом - 2H- $MoS_2$  та видом наноструктур, а саме - шаруватих наноструктур.

Суть винаходу полягає в тому, що хімічний синтез нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму з шаруватими структурами типу 2H (структурний тип 2H- $MoS_2$ ; 2H- $WS_2$ , 2H- $WSe_2$ ) здійснюється з порошків вихідних елементів у стехіометричних співвідношеннях 1:2 при температурах 650-670K та з наступним відпалом одержаних нанокристалічних порошків з шаруватими структурами типу 2H при температурах 650-1075K.

Суть процесу синтезу зазначених нанокристалічних порошків полягає у взаємодії твердої фази - частинок металу, W - з рідкою та паровою фазами халькогену (S, Se) за механізмом пара → рідина → тверда фаза в замкнутій реакційній системі (650-670K; 3-4 годин), що дозволяє отримати гомогенні нанокристалічні порошки дихалькогенідів вольфраму (2H- $WS_2$ , 2H- $WSe_2$ ) з екстремально малими розмірами (~1нм) анізотропних наночастинок. Подальший відпал при 700-1020K одержаних нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму з шаруватою структурою типу 2H дозволяє ефективно регулювати розміри наночастинок в кристалографічних напрямках [013], [110] в широких межах: 2H- $WS_2$  -  $d_{[013]}=2,7(2) - 8,0(5)$ нм,

$d_{[110]}=7,9(4) - 123(8)\text{нм}$ ,  $650 - 1075\text{К}$ ;  $2\text{H-WS}_2$  -  $d_{[013]}=4,5(3) - 33(2)\text{нм}$ ,  $d_{[110]}=18,7(1,2) - 82(5)\text{нм}$ . Час відпалу (10-60 годин) практично не впливає на зростання середніх розмірів анізотропних наночастинок дихалькогенідів вольфраму.

Для встановлення хімічного складу синтезованих нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму використовують рентгенівський локальний аналіз та методи кількісного хімічного аналізу [див.: Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный химический анализ неорганических соединений. М. - Л.: Химия, 1965]. Структурні властивості отриманих нанокристалічних порошків вивчають за допомогою рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів, середні розміри анізотропних наночастинок визначають за методом розширення рентгенівських ліній (формула Шерера), при аналізі функцій фізичного розширення враховують можливий вплив спотворення кристалічної структури (формула Стокса), [див.: Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Наука, 1967].

Результати типових експериментів зведені в таблицю „Приклади реалізації способу отримання нанокристалічних дихалькогенідів вольфраму”.

Приклади здійснення способу:

1. Порошки вихідних елементів - W та S - у стехіометричних співвідношеннях 1:2 (W-22,2419г, S-7,7581г) щодо утворення  $2\text{H-WS}_2$  (30г) розміщують у кварцовій ампулі, яку потім вакуумують ( $\sim 10^{-2}\text{Па}$ ) та запаюють. Ампулу з наважками зазначених порошків розміщують в печі та нагрівають до  $650-670\text{К}$ , витримують протягом 3-4 годин до повної взаємодії вихідних елементів - утворення нанокристалічного  $2\text{H-WS}_2$  та в подальшому виконують відпал при  $670\text{К}$  протягом 10 годин. Після закінчення відпалу піч з ампулою охолоджують до кімнатної температури, розкривають та одержують порошок (30г).

За даними кількісного хімічного аналізу склад порошку відповідає  $\text{WS}_2$ , за результатами рентгенівських досліджень синтезовані порошки  $2\text{H-WS}_2$  -гомогенні та нанокристалічні: структурний тип -  $2\text{H-MoS}_2$ , параметри елементарної комірки:  $a=0,31367(3)\text{нм}$ ,  $c=1,2529(4)\text{нм}$ ; середні розміри анізотропних наночастинок в кристалографічних напрямках  $[013]$  та  $[110]$ :  $d_{[013]}=3,9(2)\text{нм}$ ,  $d_{[110]}=8,1(3)\text{нм}$  (приклад №1, табл.).

2. Синтез нанокристалічних порошків  $2\text{H-WSe}_2$  виконують аналогічно прикладу 1: порошки вихідних елементів - W та Se - у стехіометричних співвідношеннях 1:2 (W-16,1380г, Se-13,8620г) щодо утворення  $2\text{H-WSe}_2$  (30г) розміщують у кварцовій ампулі, яку потім вакуумують ( $\sim 10^{-2}\text{Па}$ ) та запаюють. Ампулу з наважками порошків розміщують в печі та нагрівають до  $650-670\text{К}$ , витримують протягом 3-4 годин до повної взаємодії вихідних елементів - утворення нанокристалічного  $2\text{H-WSe}_2$  та в подальшому виконують відпал при  $700\text{К}$  протягом 21 год.

За даними кількісного хімічного аналізу склад порошку відповідає  $2\text{H-WSe}_2$ , за результатами рентгенівських досліджень синтезовані порошки  $2\text{H-WSe}_2$  -гомогенні та нанокристалічні:

структурний тип -  $2\text{H-MoS}_2$ , параметри елементарної комірки:  $a=0,3286(2)\text{нм}$ ,  $c=1,299(1)\text{нм}$ ; середні розміри анізотропних наночастинок в кристалографічних напрямках  $[013]$  та  $[110]$ :  $d_{[013]}=4,5(3)\text{нм}$ ,  $d_{[110]}=18(7)\text{нм}$  (приклад №5, табл.).

З результатів (табл.) випливає, що наночастинок нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму ( $2\text{H-WS}_2$ ,  $2\text{H-WSe}_2$ ) є анізотропними та мають екстремально малі розміри ( $\sim 1\text{нм}$ ), гомогенні за хімічним складом ( $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ), структурним типом ( $2\text{H-MoS}_2$ ), що характерний для мікронних порошків та монокристалів цих сполук, та видом наноструктур (шаруваті наноструктури), і не містять домішок сторонніх фаз, в тому числі рентгено-аморфних, а також інших типів наноструктур. Подальший відпал отриманих нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму дозволяє регулювати середні розміри їх анізотропних наночастинок в широких межах в кристалографічних напрямках  $[013]$  та  $[110]$ :  $2\text{H-WS}_2$  -  $d_{[013]}=2,7(2)-8,0(5)\text{нм}$ ,  $d_{[110]}=7,9(4)-123(8)\text{нм}$  при температурах відпалу  $650-1080\text{К}$ ;  $2\text{H-WSe}_2$  -  $d_{[013]}=4,5(3)-33(2)\text{нм}$ ,  $d_{[110]}=18,7(1,2)-82(5)\text{нм}$  при температурах відпалу  $700-1020\text{К}$ .

Суттєвими перевагами способу, що заявляється, є наступне:

- анізотропні наночастинок нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму мають екстремально малі розміри ( $\sim 1\text{нм}$ ),

- середні розміри наночастинок дихалькогенідів вольфраму ефективно регулюються в широких межах технологічними чинниками (температура відпалу);

- нанокристалічні порошки дихалькогенідів вольфраму є гомогенними: за хімічним складом ( $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ), структурним типом  $2\text{H-MoS}_2$ , що характерний для мікронних порошків та монокристалів зазначених сполук, а також типом наноструктур - шаруваті наноструктури і не містять домішок сторонніх фаз, в тому числі рентгено-аморфних, та інших наноструктур;

- отримані наночастинок дихалькогенідів вольфраму мають значно менші розміри (більш ніж на порядок) порівняно з результатами способу-прототипу та способу-аналога, що є дуже важливим, оскільки екстремально малі розміри наночастинок ( $\sim 1\text{нм}$ ) призводять до суттєвих змін їх структурно-чутливих фізичних та фізико-хімічних властивостей порівняно з такими для мікронних порошків дихалькогенідів вольфраму;

- спосіб характеризується високою відтворюваністю за хімічним складом та наноструктурними параметрами порошків дихалькогенідів вольфраму;

- спосіб може бути використаний для синтезу нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму в достатніх кількостях для досліджень їх властивостей та створення багатофункціональних наноматеріалів різноманітного призначення;

- спосіб є достатньо простим щодо технології, технологічних операцій та устаткування.

Запропонований спосіб є, по суті,

лабораторною нанотехнологією, яка може бути використана як основа для розробки промислової нанотехнології дихалькогенідів вольфраму.

Перехід дихалькогенідів вольфраму в нанокристалічний стан призводить до якісних та кількісних змін їх структурно-чутливих фізичних та фізико-хімічних властивостей, що може бути ефективно використано щодо створення багатофункціональних наноматеріалів, зокрема:

- нанокристалічні, твердомастильні добавки до товарних масел та мастил для суттєвого поліпшення їх експлуатаційних характеристик;

- тверді, радіаційно-стійкі, електропровідні наномасила для експлуатації при високих та низьких температурах;

- наноматеріали, в тому числі і напівпровідникові, для перетворювачів енергії;

- сенсорні наноматеріали;

- каталізатори.

Таблиця.

Приклади реалізації способу отримання нанокристалічних дихалькогенідів вольфраму

№	Сполуки	Температура відпалу, K	Середні розміри наночастинок, нм, в кристалографічних напрямках		Параметри елементарних комірок, нм	
			[013]	[110]	a	c
1	2H-WS <sub>2</sub>	670	3,9(2)	8,1(3)	0,31367(3)	1,2529(4)
2	2H-WS <sub>2</sub>	870	4,3(2)	10,6(4)	0,31415(3)	1,2520(3)
3	2H-WS <sub>2</sub>	920	6,7(4)	24(2)	0,31540(3)	1,2372(3)
4	2H-WS <sub>2</sub>	1075	8,0(5)	123(8)	0,31603(1)	1,2370(1)
5	2H-WSe <sub>2</sub>	700	4,5(3)	18,7(1)	0,3286(2)	1,299(1)
6	2H-WSe <sub>2</sub>	870	5,5(3)	26,5(1,7)	0,32872(7)	1,3004(1)
7	2H-WSe <sub>2</sub>	950	7,3(4)	36(2)	0,32871(6)	1,2997(7)
8	2H-WSe <sub>2</sub>	1020	33(2)	82(5)	0,32871(1)	1,2984(2)

Примітка: синтез нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму з шаруватими структурами типу 2H здійснюється з порошків вихідних елементів у стехіометричних співвідношеннях 1:2 у вакуумованих ( $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  Па) кварцових ампулах при температурах 650-670K протягом 3-4 годин з наступним відпалом при температурах 650-1075K (час відпалу - 10-60 годин - практично не впливає на середні розміри наночастинок).