



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 81588

(13) C2

(51) МПК (2006)

C01G 39/00

C01B 17/00

C01B 19/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ МОЛІБДЕНУ

1

2

(21) a200702447

(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  
UA 40675 C2, 15.08.2001  
RU 2194807 C2, 20.12.2002  
US 4299892, 10.11.1981

CN 1519204,

11.08.2004

GB 1564519 A, 10.04.1980

(57) Спосіб одержання нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену, що включає їх синтез, який **відрізняється** тим, що синтез нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену з шаруватими структурами типу 2H виконують з порошків елементів молібдену та халькогену у стехіометричних співвідношеннях 1:2 при температурах 820-840 К з наступним відпалом одержаних нанокристалічних порошків з шаруватими структурами типу 2H при температурах 820-1120 К.

Спосіб відноситься до нанотехнологій дихалькогенідів d-перехідних металів з шаруватими структурами - галузей нанохімії та наноструктурного матеріалознавства. Нанокристалічні порошки дихалькогенідів d-перехідних металів з шаруватими структурами перспективні для створення наноструктурних матеріалів різноманітного призначення, наприклад: твердо мастильні, нанокристалічні добавки до масел та мастил для поліпшення їх експлуатаційних властивостей; тверді, радіаційно-стійкі, електропровідні наномастила для експлуатації при високих та низьких температурах; водневмісні наноматеріали; наноматеріали для перетворювачів енергії та каталізатори.

Відомо, що синтез мікронних порошків дихалькогенідів металів з вихідних елементів, що взяті в стехіометричних співвідношеннях, при відносно високих температурах у вакуумованих ампулах, має переваги порівняно з іншими способами отримання зазначених сполук: відносна простота синтезу, достатньо широкі можливості контролю за хімічним складом та структурами 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.; Оболончик В.А., Селениды. М.: Металлургия, 1972. - 295с.].

Використання синтезу з елементів для отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену, як і інших дихалькогенідів d-перехідних металів, на цей час невідоме.

Аналогом винаходу, що заявляється, є „Спосіб отримання нанокристалічних порошків дихалькогенідів вольфраму, молібдену, ніобію та їх інтеркалятів” [Патент 37288 України, МКІ C01G39/00, C01G41/00. Л.М. Куліков, А.О. Семенов-Кобзар, К.Е. Гринкевич, І.І. Одокієнко, Л.Г. Аксельруд, Л.П. Ромака. - №98074047; Заявл. 23.07.98.; Оpubл. 15.05.2001., Бюл. №4]. Відповідно до останнього диспергування вихідних мікронних порошків дихалькогенідів молібдену здійснюється ультразвуковою дією в кавітаційних режимах в рідких середовищах. В результаті цього отримують нанокристалічні порошки дихалькогенідів молібдену з вихідним структурний типом шаруватої структури 2H та хімічним складом, середні розміри анізотропних наночастинок складають ~ 10нм. Недоліками аналогу є те, що:

- необхідне виконання попереднього синтезу мікронних порошків дихалькогенідів молібдену, що

(13) C2

(11) 81588

(19) UA

потребує виконання трудомістких технологічних операцій та додаткової атестації отриманих мікронних порошоків за хімічним складом та структурою;

- згідно з даними аналогу винаходу анізотропні наночастинки дихалькогенідів молібдену мають середні розміри  $\sim 10$  нм; використані технологічні режими та особливості процесів диспергування не дозволяють отримати наночастинки дихалькогенідів молібдену менших розмірів ( $\sim 1$  нм);

- в деяких випадках може відбуватись інтеркаляції наночастинок дихалькогенідів молібдену відповідними органічними сполуками-рідкими фазами, що були використані при диспергуванні;

- диспергування мікронних порошоків дихалькогенідів молібдену здійснюється у малій кількості ( $\approx 1$  г) та потребує додаткових, досить тривалих технологічних операцій (видалення рідин, висушування тощо), що призводить до помітних втрат нанокристалічних порошоків.

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. (США) - Application Number: 172971; Filing Date: 1980-07-28; Publication Date: 1981-11-10.]. Відповідно до якого, порошки зазначених дихалькогенідів ( $MX_2$ ), в тому числі і  $MoS_2$ , отримували нагріванням в потоці суміші водню та сірководню рентгено-аморфних фаз  $MX_2$ . Останні були попередньо синтезовані осадженням з неводних розчинів при додаванні солей відповідних металів та халькогенідів лужних металів. За даними електронної мікроскопії плоскі частинки порошоків отриманих дихалькогенідів мали характерні розміри: товщина - 6,2 - 62 Å, мінімальні довжина та ширина - близько 500 Å. Загалом, це відповідає сучасному визначенню існування меж для нанокристалічних порошоків (розміри частинок повинні становити менше 100 нм). Відповідно до прототипу, синтез  $MoS_2$  із структурою молібденіту ( $2H-MoS_2$ ) та вищенаведеними розмірами частинок складався з двох наступних етапів. На першому етапі синтезували рентгено-аморфну фазу  $MoS_2$  хімічним осадженням з розчину тетрагідрофурану (30 мл) при додаванні  $MoCl_4$  (10 ммоль) та  $Li_2S$  (20 ммоль) при кімнатній температурі, далі здійснювали фільтрування та висушування отриманих порошоків при  $100^\circ C$  в потоці молекулярного азоту. На другому етапі здійснювали кристалізацію рентгено-аморфного  $MoS_2$  термообробкою при  $400^\circ C$  протягом 2 годин в потоці газової суміші молекулярного водню та сірководню (85%  $H_2$  / 15%  $H_2S$ ). В результаті отримували слабо закристалізовані порошки  $MoS_2$  із структурою  $2H-MoS_2$ , частинки яких мали вищезазначені розміри.

Недоліками способу-прототипу є те, що:

- процес синтезу та його підготовчі операції є складними щодо керування хімічним складом та структурним типом дихалькогенідів молібдену;

- процес синтезу складається з двох трудомістких стадій: осадження з розчину рентгено-аморфних сполук, їх подальший відпал в потоці газової суміші молекулярного водню та сірководню;

- необхідно застосовувати емпіричні та попередньо апробовані режими відпалу рентгено-аморфних фаз в обмежених інтервалах взаємопов'язаних технологічних чинників (температура та час відпалу, співвідношення водню та сірководню - хімічно активних газів, розхід та лінійна швидкість потоків газів), що потребує додаткового контролю за можливими змінами хімічного складу та структурних типів зазначених халькогенідів;

- недостатній рівень гомогенності продуктів осадження з розчину (наприклад, наявність тільки 70% рентгено-аморфної фази  $MoS_2$ );

- незначні кількості синтезованих порошоків, що обмежено вищевказаними технологічними чинниками та відносно складними і тривалими технологічними операціями;

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

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

- запропонований спосіб може бути використаний тільки в лабораторних умовах, що суттєво обмежує можливості розробки на його основі промислової технології отримання порошоків зазначених халькогенідів.

Задачею винаходу „Спосіб отримання нанокристалічних порошоків дихалькогенідів молібдену” є отримання нанокристалічних порошоків дихалькогенідів молібдену з шаруватими структурами типу  $2H$  ( $2H-MoS_2$ ,  $2H-MoSe_2$ ), анізотропні наночастинки яких мають екстремально малі розміри ( $\sim 1$  нм) в різних кристалографічних напрямках та можуть ефективно регулюватись в широких межах, гомогених за хімічним складом ( $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ), структурним типом -  $2H-MoS_2$  та видом наноструктур, а саме шаруватих наноструктур.

Суть винаходу полягає в тому, що хімічний синтез нанокристалічних порошоків дихалькогенідів молібдену з шаруватими структурами типу  $2H$  (структурний тип  $2H-MoS_2$ ;  $2H-MoS_2$ ,  $2H-MoSe_2$ ) здійснюється з порошоків вихідних елементів у стехіометричних співвідношеннях 1:2 при температурах 820 - 840 K та з наступним відпалом одержаних нанокристалічних порошоків з шаруватими структурами типу  $2H$  при температурах 820-1120 K.

Суть процесу синтезу зазначених нанокристалічних порошоків полягає у взаємодії твердої фази - частинок молібдену - з рідкою та паровою фазами халькогену (S, Se) за механізмом пара  $\rightarrow$  рідина  $\rightarrow$  тверда фаза в замкнутій реакційній системі (820-840 K; 3-4 години), в

результаті утворюються гомогенні нанокристалічні порошки дихалькогенідів молібдену ( $2\text{H-MoSe}_2$ ,  $2\text{H-MoSe}_2$ ) з екстремально малими розмірами ( $\sim 1\text{nm}$ ) анізотропних наночастинок. Подальший відпал одержаних нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену з шаруватою структурою типу  $2\text{H}$  дозволяє ефективно регулювати їх розміри в широких межах в кристалографічних напрямках  $[013]$  і  $[110]$ :  $2\text{H-MoSe}_2$  -  $d_{[013]}=2,7(2)$  -  $4,7(2)$  нм,  $d_{[110]}=8,5(4)$  -  $53(3)$  нм для температур відпалу  $800$  -  $1120$  К;  $2\text{H-MoSe}_2$  -  $d_{[013]}=5,2(3)$  -  $44(3)$  нм,  $d_{[110]}=25,4(1,6)$  -  $50(3)$  нм, для температур відпалу  $760$  -  $950$  К та більше  $200\text{nm}$  при  $950$  -  $1020$  К. Час відпалу ( $10$ - $60$  год.) практично не впливає на середні розміри наночастинок.

Хімічний склад синтезованих нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену визначають рентгенівським локальним аналізом та методами кількісного хімічного аналізу [див.: Шарло Г. Методы аналитической химии. Кол и чественный химический анализ неорганических соединений. М.-Л.: Химия, 1965]. Для вивчення структурних властивостей синтезованих нанокристалічних порошків використовують рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, середні розміри анізотропних наночастинок визначають з використанням методу розширення рентгенівських ліній (формула Шерера), при цьому враховують можливий вплив спотворення кристалічної структури (формула Стокса) [див.: Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Наука, 1967].

В таблиці „Приклади реалізації способу отримання нанокристалічних дихалькогенідів молібдену” наведені результати типових експериментів.

Приклади здійснення способу:

1. Порошки вихідних елементів -  $\text{Mo}$  та  $\text{S}$  - у стехіометричних співвідношеннях  $1:2$  ( $\text{Mo}$  -  $17,9811\text{г}$ ,  $\text{S}$  -  $12,0189\text{г}$ ) щодо утворення  $2\text{H-MoSe}_2$  ( $30\text{г}$ ) розміщують у кварцовій ампулі, яку далі вакуумують ( $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  Па) та запаюють. Надалі, підготовлену таким чином ампулу розміщують в печі та нагрівають до  $820$  -  $840$  К, витримують протягом  $3$ - $4$  годин до повної взаємодії вихідних елементів та утворення нанокристалічного  $2\text{H-MoSe}_2$ , після чого в подальшому виконують відпал при  $910$  К протягом  $20$  годин. Після закінчення відпалу піч з ампулою охолоджують до кімнатної температури, розкривають та одержують порошок ( $30\text{г}$ ).

За даними кількісного хімічного аналізу склад порошку відповідає  $\text{MoSe}_2$ , за результатами рентгенівських досліджень синтезовані порошки  $2\text{H-MoSe}_2$  - гомогенні та нанокристалічні: структурний тип -  $2\text{H-MoSe}_2$ , параметри елементарної комірки:  $a=0,3140(1)$  нм,  $c=1,250(1)$  нм; середні розміри анізотропних наночастинок в кристалографічних напрямках  $[013]$  та  $[110]$ :  $d_{[013]}=3,6(2)$  нм;  $d_{[110]}=10,6(4)$  нм (приклад №2, табл.).

2. Синтез нанокристалічних порошків  $2\text{H-MoSe}_2$  виконують аналогічно прикладу 1: порошки вихідних елементів -  $\text{Mo}$  та  $\text{Se}$  - у стехіометричних співвідношеннях  $1:2$  ( $\text{Mo}$  -  $11,3377\text{г}$ ,  $\text{Se}$  -  $18,6623\text{г}$ )

щодо утворення  $2\text{H-MoSe}_2$  ( $30\text{г}$ ) розміщують у кварцовій ампулі, яку потім вакуумують ( $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  Па), запаюють, розміщують в печі та нагрівають при температурах  $820$  -  $840$  К протягом  $3$ - $4$  годин, відпал - при  $870$  К протягом  $20$  годин.

За даними кількісного хімічного аналізу склад отриманого порошку відповідає  $\text{MoSe}_2$ , за результатами рентгенівських досліджень синтезовані порошки  $2\text{H-MoSe}_2$  - гомогенні та нанокристалічні: структурний тип -  $2\text{H-MoSe}_2$ , параметри елементарної комірки:  $a=0,3288(1)$  нм,  $c=1,297(1)$  нм; середні розміри анізотропних наночастинок в кристалографічних напрямках  $[013]$  та  $[110]$ :  $d_{[013]}=5,2(3)$  нм,  $d_{[110]}=25,4(1,6)$  нм (приклад №5, табл.).

З аналізу отриманих результатів дійшли висновку, що наночастинок нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену ( $2\text{H-MoSe}_2$ ,  $2\text{H-MoSe}_2$ ) є анізотропними та мають екстремально малі розміри ( $\sim 1\text{nm}$ ), гомогенні за хімічним складом ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ), структурним типом ( $2\text{H-MoSe}_2$ ), що характерний для мікронних порошків та монокристалів цих сполук, та видом наноструктур (шаруваті наноструктури), не містять домішок сторонніх фаз, в тому числі рентгено-аморфних, а також інших типів наноструктур. Наступний відпал синтезованих нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену з шаруватими структурами типу  $2\text{H}$  дозволяє ефективно регулювати середні розміри їх анізотропних наночастинок в широких межах в кристалографічних напрямках  $[013]$  та  $[110]$ :  $2\text{H-MoSe}_2$  -  $d_{[013]}=2,7(2)$  -  $4,7(2)$  нм,  $d_{[110]}=8,5(4)$  -  $53(3)$  нм для температур відпалу  $800$  -  $1120$  К;  $2\text{H-MoSe}_2$  -  $d_{[013]}=5,2(3)$  -  $44(3)$  нм,  $d_{[110]}=25,4(1,6)$  -  $50(3)$  нм для температур відпалу  $760$  -  $950$  К; для інтервалу температур відпалу  $950$  -  $1020$  К середні розміри частинок переважають  $200\text{nm}$ .

Суттєвими перевагами способу, що заявляється, є наступне:

- нанокристалічні порошки дихалькогенідів молібдену є гомогенними: за хімічним складом ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ), структурним типом ( $2\text{H-MoSe}_2$ ), 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;

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

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

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

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

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

- спосіб є достатньо простим за технологією, технологічними операціями та необхідним устаткуванням.

Пропонований спосіб є, по суті, лабораторною нанотехнологією, яка може бути використана як основа щодо розробки промислової нанотехнології дихалькогенідів молібдену.

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

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

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

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

- сенсорні наноматеріали;

- каталізатори.

Таблиця.

Приклади реалізації способу отримання нанокристалічних дихалькогенідів молібдену

№	Сполуки	Темпера- тури відпалу, К	Середні розміри наночастинок, нм, в кристалографічних напрямах		Параметри елементарних комірок, нм	
			[013]	[110]	a	c
1	2H-MoS <sub>2</sub>	830	2,7(2)	9,4(6)	0,3136(1)	1,258(1)
2	2H-MoS <sub>2</sub>	910	3,6(2)	10,6(4)	0,3140(1)	1,250(1)
3	2H-MoS <sub>2</sub>	950	3,7(2)	11,4(4)	0,3138(1)	1,242(1)
4	2H-MoS <sub>2</sub>	1120	3,9(2)	53(3)	0,31622(5)	1,2254(8)
5	2H-MoSe <sub>2</sub>	870	5,2(3)	25,4(1,6)	0,3288(1)	1,297(1)
6	2H-MoSe <sub>2</sub>	950	6,5(4)	36,3(2)	0,32876(1)	1,2923(7)
7	2H-MoSe <sub>2</sub>	1100	>200	>200	0,32898(1)	1,2931(1)
8	2H-MoSe <sub>2</sub>	1020	>200	>200	0,32905(1)	1,2926(1)

Примітка: синтез нанокристалічних порошків дихалькогенідів молібдену 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 820 - 840 К протягом 3-4 годин з наступним відпалом при температурах 820 - 1120 К (час відпалу - 10-60 годин - практично не впливає на середні розміри наночастинок).