

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 2H-WS_2 , 2H-MoS_2 . По данным комплексного термического анализа ДТА–ТГ–ДТГ, термогравиметрии и рентгеновских исследований продуктов окисления установлено, что термическая устойчивость на воздухе нанокристаллических порошков 2H-WS_2 и 2H-MoS_2 незначительно уменьшается в сравнении с аналогичными данными для микронных порошков (для нанокристаллических порошков 2H-WS_2 — 570–1000 К, микронных — 600–1000 К). Механизмы окисления нанокристаллических порошков слоистых 2H-WS_2 , 2H-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 2H-WS_2 , 2H-MoS_2 . За даними комплексної термічної аналізи ДТА–ТГ–ДТГ, термогравіметрії та Рентгенових досліджень продуктів окиснення встановлено, що термічна стійкість на повітрі нанокристалічних порошоків 2H-WS_2 і 2H-MoS_2 несуттєво зменшується в порівнянні з аналогічними даними для мікронних порошоків (для нанокристалічних порошоків 2H-WS_2 — 570–1000 К, мікронних — 600–1000 К). Механізми окиснення нанокристалічних порошоків шаруватих 2H-WS_2 , 2H-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 2H-WS_2 , 2H-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 2H-WS_2 and 2H-MoS_2 powders insignificantly decreases in

comparison with the similar data for micron powders (for nanocrystalline 2H-WS₂ powders, 570–1000 K, and for micron powders, 600–1000 K). Mechanisms of oxidation of layered nanocrystalline 2H-WS₂, 2H-MoS₂ 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-WS₂ и 2H-MoS₂ отсутствуют. Известны отдельные сведения по окислению на воздухе нанокристаллического образца дисульфида молибдена, синтезированного гидротермальным методом [1], а также «фуллереноподобных» частиц NbS₂, MoS₂ и WS₂ в кислороде [2]. Эти ограниченные литературные данные не могут быть распространены на описание процессов и механизмов окисления нанокристаллических порошков слоистых 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ (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-WS₂ и 2H-MoS₂, а также для сравнения — их микронных порошков в аналогичных условиях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллические порошки 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ синтезированы методом осаждения из газовой фазы (CVD) с последующим отжигом в вакууме [3, 4]. Использовали микронные порошки природного 2H-MoS₂ и синтетического 2H-WS₂, полученного из элементов в стехиометрических соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах [5].

Окисление порошков 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ 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-WS₂, 300–970 К — 2Н-MoS₂ (последнее ограничение по максимальной температуре обусловлено предотвращением сублимации продукта окисления 2Н-MoS₂-MoO₃). 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 — α -Al₂O₃. Использовали также данные термогравиметрии окисления на воздухе нанокристаллических и микронных порошков 2Н-WS₂ при фиксированном времени (300–1170 К, точность поддержания температуры — ± 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-MoS₂, 2Н-WS₂ и продуктов их окисления на воздухе выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре HZG-4A (CuK α -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-WS₂ и 2Н-MoS₂ — гомогенные и не содержат примесей посторонних, в том числе и рентгеноаморфных, фаз [3, 4]. Для исследования окисления использовали:

— микронные порошки 2Н-WS₂ ($a = 0,31521(2)$ нм, $c = 1,2365(1)$ нм) и природного 2Н-MoS₂ ($a = 0,31601(1)$ нм, $c = 1,22984(6)$ нм);

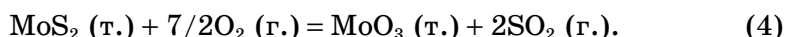
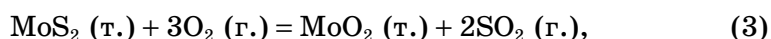
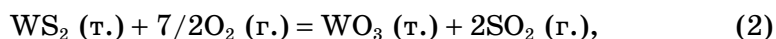
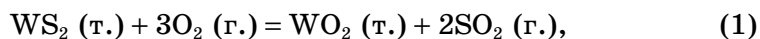
— нанокристаллические порошки 2Н-WS₂ ($a = 0,31565(4)$ нм, $c = 1,2480(5)$ нм, $d_{[013]} = 3,8(3)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм; $a = 0,31478(3)$ нм, $c = 1,2372(2)$ нм, $d_{[013]} = 42(3)$ нм, $d_{[110]} = 33(2)$ нм);

— нанокристаллические порошки 2Н-MoS₂ ($a = 0,3136(1)$ 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-MoS₂ и 2H-WS₂ может происходить с образованием оксидов MoO₂, MoO₃ и WO₂, WO₃ или их субоксидов (см., например, [5, 8–10]):



Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS₂, 2H-MoS₂ представлены на рис. 1, 2, в табл. 1, 2. Откуда следует, что данные комплексного термического анализа ДТА–ТГ–ДТГ по окислению микронных порошков 2H-WS₂, 2H-MoS₂, в целом, соответствуют результатам работ [9–11]. Вместе с тем, для результатов ДТА и ТГ окисления микронных и нанокристаллических порошков 2H-MoS₂, 2H-WS₂ имеются некоторые отличия (рис. 1, 2, табл. 1, 2). Например, процессы окисления микронных порошков 2H-WS₂ и 2H-MoS₂, которым отвечают заметные изменения данных ТГ, начинаются с 800 К и 700 К, соответственно, в случае нанокристаллических порошков — 470–700 К для 2H-WS₂, 370 К для 2H-MoS₂ (рис. 1, 2, табл. 1). То есть, разница между температурами начала изменений по данным ТГ для микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS₂ составляет 100–330 К, в случае 2H-MoS₂ — 330 К. Соответственно, на кривых ДТА наблюдаются экзо- и эндотермические эффекты, различающиеся для микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ (рис. 1, 2, табл. 1, 2).

Например, отличия существуют для максимальной температуры экзоэффектов, T_{max} : для микронных порошков 2H-WS₂ — 820 К, 2H-MoS₂ — $T_{\text{max}} = 780$ К, в случае нанокристаллических 2H-WS₂ и 2H-MoS₂ — 725 К и 700 К, соответственно (рис. 1, 2). То есть, разница между максимальными температурами экзоэффектов для микронных и нанокристаллических порошков в случае 2H-WS₂ составляет 95 К, 2H-MoS₂ — 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-WS₂ и 2H-MoS₂ кинетическими факторами.

ТАБЛИЦА 1. Результаты термогравиметрии окисления на воздухе порошков 2H-MoS₂ и 2H-WS₂ по данным комплексного термического анализа.

№ 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 ₂	0	0,25	0,43	2,2	5,4	8,3	9,138	—	—	—	—	—	—	—
2	2H-MoS ₂	3,58	8,11	10,26	15,75	20,75	21,51	21,7	—	—	—	—	—	—	—
3	2H-MoS ₂	3,64	6,59	7,576	11,97	17,27	17,5	18,64	—	—	—	—	—	—	—
4	2H-WS ₂	0,35	0,76	0,85	0,91	2,35	4,17	5,34	6,57	7,5	8,9	—	—	—	—
5	2H-WS ₂	—	0,12	0,16	0,24	1,7	4,08	5,67	7	8,19	10,46	—	—	—	—
6	2H-WS ₂	1,64	3,96	5,73	6,8	8,63	9,1	9,42	11	11,85	12,26	—	—	—	—
7	2H-WS ₂	—	0,24	1,98	2,9	4,56	4,44	4,72	6,51	7,7	8,1	—	—	—	—

Примечание. 1 — микронный порошок природного 2H-MoS₂; 2 — нанокристаллический 2H-MoS₂ ($a = 0,3136(1)$ нм, $c = 1,258(1)$ нм, $d_{[013]} = 2,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 9,4(6)$ нм); 3 — нанокристаллический 2H-MoS₂ ($a = 0,3136(1)$ нм, $c = 1,257(1)$ нм, $d_{[013]} = 3,1(2)$ нм, $d_{[110]} = 11,3(7)$ нм); 4, 5 — микронный порошок 2H-WS₂; 6 — нанокристаллический 2H-WS₂ ($a = 0,31565(4)$ нм, $c = 1,2480(5)$ нм, $d_{[013]} = 3,8(3)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм); 7 — нанокристаллический 2H-WS₂ ($a = 0,31478(3)$ нм, $c = 1,2372(2)$ нм, $d_{[013]} = 42(3)$ нм, $d_{[110]} = 33(2)$ нм).

ТАБЛИЦА 2. Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе порошков 2H-MoS_2 и 2H-WS_2 .

№ п/п	Соединение	T_{max} , К	T_1 , К	T_2 , К	ΔT , К
1	2H-MoS_2	780	605	970	365
2	2H-MoS_2	710	605	970	345
3	2H-MoS_2	690	625	950	345
4	2H-WS_2	820	670	1045	375
5	2H-WS_2	940	690	1030	340
6	2H-WS_2	725	625	915	290
7	2H-WS_2	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_{max} — максимальная температуры экзоэффектов; 1 — микронный порошок природного 2H-MoS_2 ; 2 — нанокристаллический 2H-MoS_2 ($a = 0,3136(1)$ нм, $c = 1,258(1)$ нм, $d_{[013]} = 2,7(2)$ нм; $d_{[110]} = 9,4(6)$ нм); 3 — нанокристаллический 2H-MoS_2 ($a = 0,3136(1)$ нм, $c = 1,257(1)$ нм, $d_{[013]} = 3,1(2)$ нм, $d_{[110]} = 11,3(7)$ нм); 4, 5 — микронный порошок 2H-WS_2 ; 6 — нанокристаллический 2H-WS_2 ($a = 0,31565(4)$ нм, $c = 1,2480(5)$ нм, $d_{[013]} = 3,8(3)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм); 7 — нанокристаллический 2H-WS_2 ($a = 0,31478(3)$ нм, $c = 1,2372(2)$ нм, $d_{[013]} = 42(3)$ нм, $d_{[110]} = 33(2)$ нм).

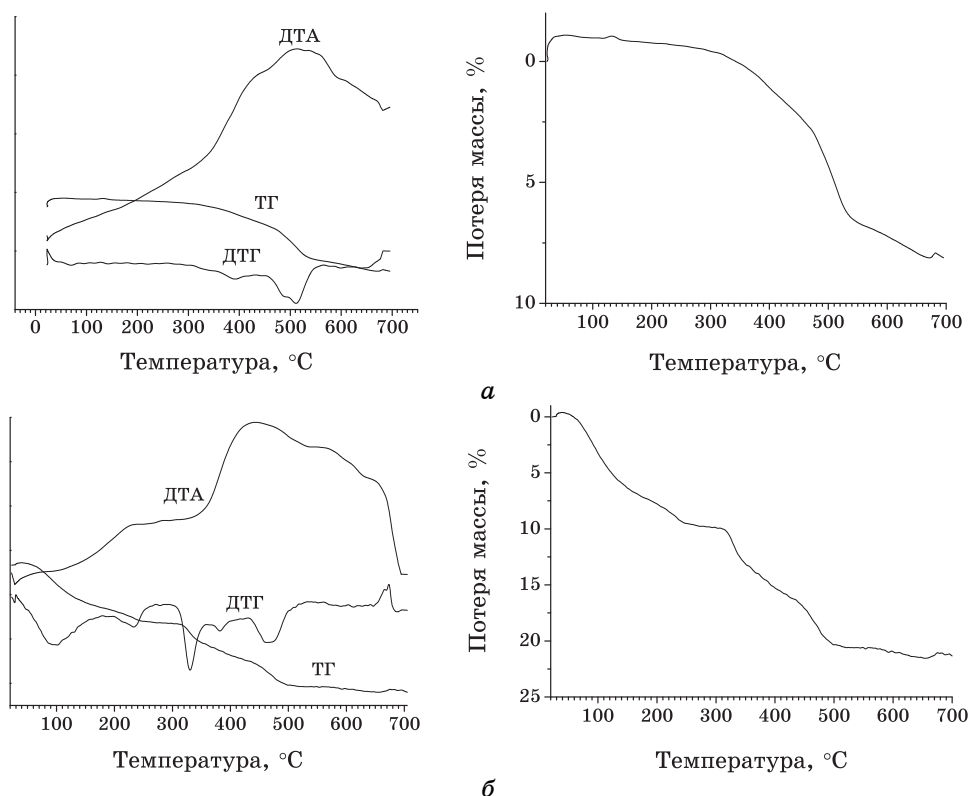


Рис. 1. Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе порошков $2H-MoS_2$: *a* — микронный порошок природного $2H-MoS_2$; *б* — нанокристаллический $2H-MoS_2$ ($a = 0,3136(1)$ нм, $c = 1,258(1)$ нм, $d_{[013]} = 2,7(2)$ нм, $d_{[110]} = 9,4(6)$ нм).

Из анализа данных зависимостей относительной потери массы микронных и нанокристаллических порошков $2H-Ws_2$ 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 $2H-Ws_2$ 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.

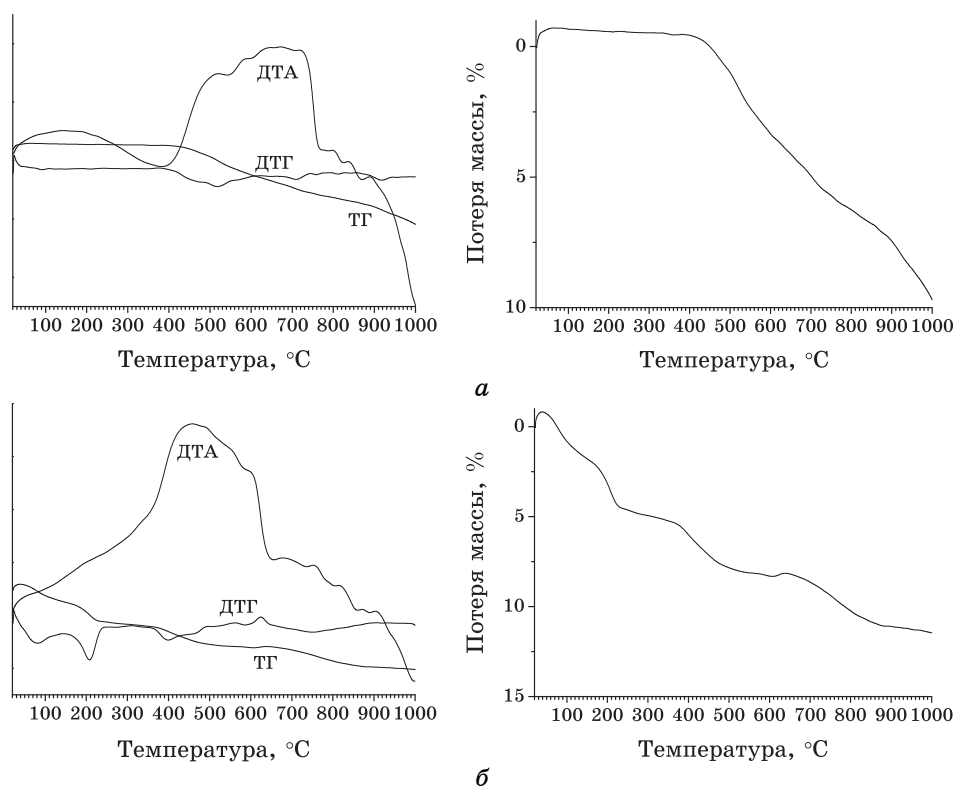


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа окисления на воздухе порошков 2H-WS_2 : *a* — микронный порошок; *б* — нанокристаллический ($a = 0,31565(4)$ нм, $c = 1,2480(5)$ нм, $d_{[01\bar{3}]} = 3,8(3)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм).

При увеличении температуры (270–1170 К) потеря массы микронного порошка 2H-WS_2 увеличивается, и ее значения приближаются к расчетным данным потери массы 2H-WS_2 по реакции (2), для нанокристаллических порошков 2H-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 2H-WS_2 , а также заметным влиянием процессов десорбции кислорода и воды. В случае меньших размеров наночастиц 2H-WS_2 зафиксирована большая разница: для нанокристаллического 2H-WS_2 ($d_{[01\bar{3}]} = 42(3)$ нм, $d_{[110]} = 33(2)$ нм) максимальная разница по сравнению с расчетными данными потери массы по реакции (2) составляет 0,92%, а для 2H-WS_2 ($d_{[01\bar{3}]} = 3,8(3)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм) — 8,14% (рис. 3).

По результатам рентгеновских исследований продуктов окисления порошков 2H-WS_2 на воздухе установлено, что процесс окисле-

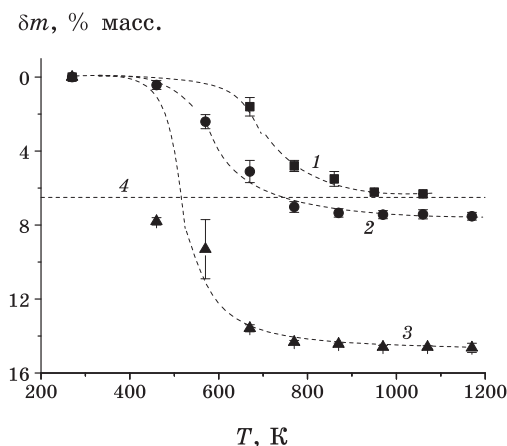


Рис. 3. Зависимости относительного изменения массы порошков $2H-WS_2$, δm , от температуры их окисления T на воздухе (выдержка — 80 мин): 1 — микронный порошок; 2 — нанокристаллический ($a = 0,31478(3)$ нм, $c = 1,2372(2)$ нм, $d_{[013]} = 42(3)$ нм, $d_{[110]} = 33(2)$ нм); 3 — нанокристаллический ($a = 0,31565(4)$ нм, $c = 1,2480(5)$ нм, $d_{[013]} = 3,8(3)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм); 4 — рассчитанная потеря массы $2H-WS_2$ 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 $2H-WS_2$ являются гетерофазными ($2H-WS_2$ и WO_3), то есть при окислении по периферии исходных частиц образуется WO_3 , в их середине сохраняется $2H-WS_2$. С ростом температуры в продуктах окисления количество $2H-WS_2$ уменьшается, WO_3 — увеличивается (табл. 3, рис. 4).

По данным рентгеновских исследований гетерофазных продуктов окисления, содержащих WO_3 по периферии частиц и $2H-WS_2$ — 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 $2H-WS_2$ в гетерофазных продуктах окисления, в отличие от таких для окисления микронного порошка, где параметры a , c для $2H-WS_2$ 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 $2H-WS_2$, параметр b — линейно увеличивается при окислении микронного и нанокристаллического $2H-WS_2$ ($d_{[013]} = 3,8(3)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм) и практически не изменяется в случае нанокристаллического $2H-WS_2$ ($d_{[013]} = 42(3)$ нм, $d_{[110]} = 33(2)$ нм) (табл. 2).

ТАБЛИЦА 3. Результаты рентгеновских исследований продуктов окисления на воздухе порошков 2Н-WS₂.

№ п/п	Т, К	Продукты окисления									
		2Н-WS ₂					WO ₃				
		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-WS₂: 1 — микронный порошок ($a = 0,31521(2)$ нм, $c = 1,2365(1)$ нм); 2 — нанокристаллический ($a = 0,31565(4)$ нм, $c = 1,2480(5)$ нм, $d_{(013)} = 3,8(3)$ нм, $d_{(110)} = 17(1)$ нм); 3 — нанокристаллический ($a = 0,31478(3)$ нм, $c = 1,2372(2)$ нм, $d_{(013)} = 42(3)$ нм, $d_{(110)} = 33(2)$ нм); выдержка при каждой температуре окисления (Т) — 80 мин.

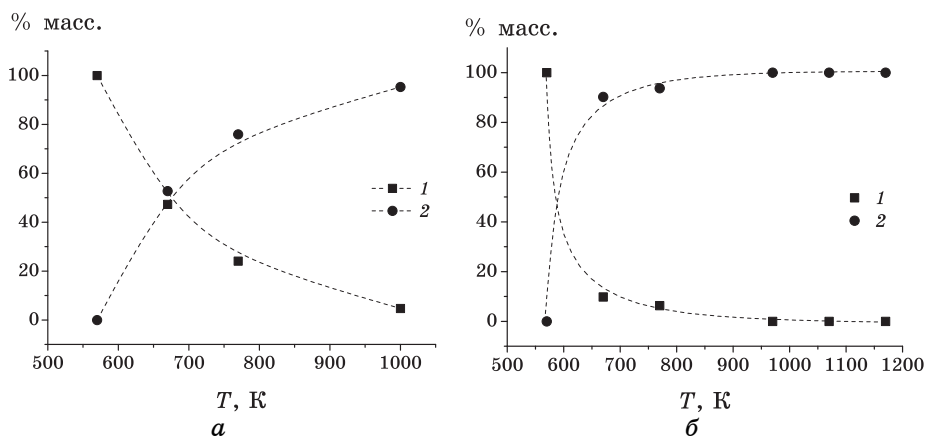


Рис. 4. Результаты рентгеновских исследований продуктов окисления микронных и нанокристаллических порошков 2H-WS_2 на воздухе: *a* — микронный ($a = 0,31521(2)$ нм, $c = 1,2365(1)$ нм); *б* — нанокристаллический ($a = 0,31565(4)$ нм, $c = 1,2480(5)$ нм, $d_{[013]} = 3,8(3)$ нм, $d_{[110]} = 17(1)$ нм) (1 — 2H-WS_2 , 2 — WO_3 , выдержка — 80 мин).

При этом для структуры WO_3 угол β практически не изменяется при окислении микронного порошка 2H-WS_2 , 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_2 ($d_{[013]} = 42(3)$ нм, $d_{[110]} = 33(2)$ нм) (табл. 2).

Вероятно, такие взаимосвязанные изменения параметров структур 2H-WS_2 и WO_3 в составе гетерофазных продуктов окисления обусловлены особенностями процессов структурообразования WO_3 на поверхности анизотропных частиц 2H-WS_2 . По данным рентгеновских исследований процесс окисления на воздухе микронного порошка 2H-WS_2 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_2 при переходе в нанокристаллическое состояние изменяются незначительно, что является очень важным фактором для разработки многофункциональных наноматериалов на основе нанокристаллического 2H-WS_2 . Отметим, что процессы окисления нанокристаллических порошков 2H-WS_2 и 2H-MoS_2 могут быть использованы для создания нанокомпозитов $\text{WO}_3\text{-}2\text{H-WS}_2$ и $\text{MoO}_3\text{-}2\text{H-MoS}_2$.

В целом, данные термогравиметрии окисления микронных и нанокристаллических 2H-WS_2 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-WS₂ и 2Н-MoS₂. По данным комплексного термического анализа и рентгеновских исследований продуктов окисления установлено, что термическая устойчивость на воздухе нанокристаллических порошков 2Н-WS₂ и 2Н-MoS₂ незначительно уменьшается в сравнении с аналогичными данными для микронных порошков (интервал окисления нанокристаллических порошков 2Н-WS₂ — 570–1000 К, микронных — 600–1000 К, продукты окисления — WO₃ тв, SO₂ 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).