



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40676 (13) C2

(51) 7 C01B19/00

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

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ БІ-ІНТЕРКАЛЯТИВ ДИСЕЛЕНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

(21) 98074046

(22) 23.07.1998

(24) 15.08.2001

(46) 15.08.2001, Бюл. № 7, 2001 р.

(72) Куліков Леонід Мінейович, Семенов-Кобзар Андрій Олександрович, Аксельруд Лев Григорович, Ромака Любов Петрівна

(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) Куликов Л.М., Семенов-Кобзарь А.А. и др. / Гетерогенное равновесие в системе водород- 2H-NbSe_2 // Известия АН СССР. Сер. "Неорганические материалы". - 1991, т. 27. - № 6. - С. 1180-1185.

(57) Спосіб отримання бі-інтеркалятів диселенідів перехідних металів, що включає інтеркалювання з газової фази шляхом термообробки в реакторі, який відрізняється тим, що інтеркалювання киснем диселенідів ніобію, вольфраму, які інтеркальовані міддю, здійснюють з газової фази при температурі 470 - 570 К та загальному тиску кисню 0,101 - 0,103 МПа протягом 1 - 4 годин.

Винахід належить до галузі неорганічної хімії, а саме до способів отримання порошків бі-інтеркалятів диселенідів ніобію, вольфраму, які можуть бути використані як нові напівпровідникові, надпровідні, антифрикційні, катодні та сенсорні матеріали.

Прототипом винаходу є спосіб інтеркалювання диселеніду ніобію структури 2H з газової фази, який було реалізовано для молекулярного водню при отриманні інтеркалятів $\text{H}_x\text{Nb}_{1+y}\text{Se}_2$, $0 < x \leq 5,20$, $y = 0,03$ (Куликов Л.М., Семенов-Кобзарь А.А., Антонова М.М., Аксельруд Л.Г. Гетерогенное равновесие в системе водород- 2H-NbSe_2 // Известия АН СССР. Сер. "Неорганические материалы". - 1991. - Т. 27. - № 6. - с. 1180-1185). В способі-прототипі наважка диселеніду ніобію розміщується в реакторі, до якого подається інтеркалюючий газ - водень, процес регулюється температурою (470÷630 К), загальним тиском водню (0,1÷5,05 МПа) та тривалістю ізотермічної видержки до досягнення рівноваги. В процесі впровадження водню при частковому автоінтеркалюванні відбувається утворення бі-інтеркаляту диселеніду ніобію, що інтеркальований воднем та ніобієм, $\text{H}_x\text{Nb}_{1+y}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 5,20$; $y = 0,03$).

Недоліки способу-прототипу:

- наявність конкуруючих процесів інтеркалювання воднем та автоінтеркалювання, що зменшує кількість водню, який впроваджується;
- необхідність ретельного очищення газу, що подається, від слідів кисню та вологи;

- жорстке контролювання загального тиску.

Дані про інтеркалювання дихальогенідів перехідних металів неметалами - потенційними акцепторами, в тому числі - киснем, або ж про сумісне донорно-акцепторне інтеркалювання до теперішнього часу відсутні. Донорно-акцепторне інтеркалювання може здійснюватись в результаті послідовних чи паралельних процесів інтеркалювання відповідних елементів в шаруваті структури.

В основу винаходу "Спосіб отримання бі-інтеркалятів диселенідів перехідних металів" поставлено задачу відтворюваного отримання гомогенних за складом та структурою порошків диселенідів ніобію (вихідний структурний тип 2H-TaS_2), вольфраму (вихідний структурний тип 2H-MoS_2), що інтеркальовані міддю та киснем. Ця задача реалізується при здійсненні інтеркалювання киснем з газової фази в попередньо отримані інтеркаляти Cu_xNbSe_2 ($0 < x \leq 0,75$), Cu_xWSe_2 ($0 < x \leq 1,50$) внаслідок послідовних процесів інтеркалювання.

Суть винаходу полягає в тому, що інтеркалювання киснем здійснюється з газової фази до диселенідів ніобію, вольфраму, що інтеркальовані міддю, при температурі 470÷570 К та загальному тиску кисню 0,101÷0,103 МПа протягом 1-4 год.

Наявність донорного інтеркалюючого агенту - міді в структурі 2H диселеніду ніобію або вольфраму сприяє впровадженню акцептора - кисню в

пустоти міжшарового простору. Встановлено, що процес інтеркалювання киснем до зазначених шарових структур передусім хімічній взаємодії сполук з киснем (окисленню) з утворенням летючого SeO_2 та відповідних оксидів металів чи сполук на їх основі. Інтеркалювання киснем здійснюється в інтервалі температур, нижчому за рівень термічної стійкості інтеркалятів Cu_xNbSe_2 , Cu_xWSe_2 при заданому тиску кисню. Вміст інтеркальованого кисню монотонно зростає із збільшенням тривалості процесу та не досягає стану рівноваги в інтервалі ізотермічних видержок 0,3÷50 год. Використання високих температур, вищих за 600 K, та великої тривалості видержок (більше 4 год) призводить до інтенсифікації процесів впровадження кисню, що викликає значну перебудову структури вихідних інтеркалятів.

Спосіб, що пропонується, має широкі можливості відтвореного регулювання вмісту кисню при постійній концентрації металу, що інтеркалюється в шаруваті структури, в поєднанні з гомогенністю та чистотою продуктів інтеркалювання. Спосіб може бути використаний для вивчення можливостей інтеркалювання киснем інших інтеркальованих сполук з шаруватими структурами.

Для встановлення фактів інтеркалювання використовують методи кількісного хімічного, в т.ч. гравіметрію з абсолютною похибкою визначення елементів $\pm 0,01$ форм. од. (Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.- М.: Химия, 1965 г.), рентгенофазового (Уманский Я.С. Рентгенография металлов.-М.:Наука, 1967 г.) та рентгеноструктурного (Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 1-2, -М.: Гостехиздат, 1951-1960 г.) аналізів.

Приклад здійснення способу: в якості вихідних сполук використовують інтеркаляти $\text{Cu}_{0,75}\text{NbSe}_2$, $\text{Cu}_{0,67}\text{WSe}_2$, кисень технічний (ГОСТ 5583-68). Термообробку виконують в проточній газотранспортній системі в електропечах опору лабораторного виконання. Загальний тиск кисню в проточній газотранспортній системі близький до атмосферного ($0,101 \pm 0,103$ МПа), що задається рідинним затвором на виході. Для наступного інтеркалювання киснем наважку (2 г) диселеніду ніобію (вольфраму) що інтеркальований міддю, $\text{Cu}_{0,75}\text{NbSe}_2$ ($\text{Cu}_{0,67}\text{WSe}_2$) в кварцевій лодочці розміщують в проточному кварцевому реакторі, який герметизують, продувають током кисню, очищеним від вологи. Розхід газу ($0,5 \pm 0,7$ см³с⁻¹) не впливає на процес інтеркалювання киснем; реактор нагрівають до необхідної температури, абсолютна похибка підтримання вказаного рівня температури ± 2 K. Після завершення ізотермічної витримки

при 570 K протягом 4 годин реактор охолоджують та розвантажують. Продукти взаємодії підлягають кількісному хімічному, рентгенофазовому та рентгеноструктурному аналізам. Дані експериментів наведені в таблиці "Приклади здійснення способу отримання бі-інтеркалятів диселенідів ніобію, вольфраму, що інтеркальовані міддю та киснем".

Використання температур, вищих за 600 K, та збільшення тривалості термообробки понад 4 годин недоцільне, внаслідок значної перебудови комірчини вихідних інтеркалятів. Остання обставина обмежує область існування структури бі-інтеркалятів; наприклад, для складу $\text{Cu}_{0,75}\text{O}_{0,51}\text{NbSe}_2$, що отриманий за вищезазначених умов при 600 K протягом 4 годин, зафіксовані параметри елементарної комірчини: $a=0,3446(2)$ нм, $c=1,947(6)$ нм, та вміст 75-80% інтеркаляту з підкомірчиною означеного складу. Процес інтеркалювання киснем більш чутливий до зміни температури та в меншій мірі - до тривалості ізотермічної обробки в вищезазначених інтервалах. В зв'язку з чим, для керування процесом рекомендується використання зміни температури при фіксованій тривалості термообробки.

До переваг заявки, що подається, належать:

- забезпечення гомогенності бі-інтеркальованих сполук за складом та структурою;
- впровадження відносно великих кількостей кисню, що дозволяє змінювати фізико-хімічні властивості бі-інтеркалятів в широких межах;
- ефективне керування інтеркалюванням кисню температурою та тривалістю процесу, а також вмістом міді в вихідних інтеркалятах;
- використання проточних газотранспортних систем з загальним тиском, близьким до 0,1 МПа, що значно спрощує технологічні вимоги в порівнянні з застосуванням малих та великих парціальних тисків кисню.

Послідовне інтеркалювання киснем з газової фази забезпечує отримання гомогенних за складом та структурою бі-інтеркалятів диселенідів ніобію, вольфраму, що інтеркальовані міддю та киснем в широких концентраційних межах, що дозволяє суттєво розширити області змін фізичних та фізико-хімічних властивостей. Останнє може бути використано для оптимізації складів та експлуатаційних характеристик твердих мастил та композиційних матеріалів за участю шаруватих дихалькогенідів d-перехідних металів, що працюють на повітрі. Бі-інтеркальовані сполуки та процеси послідовного інтеркалювання кисню можуть бути використані для розробки сенсорних датчиків парціального тиску кисню в газових сумішах, нових надпровідних та напівпровідникових матеріалів.

Приклади здійснення способу отримання бі-інтеркалітів диселенідів ніобію, вольфраму,
що інтеркальовані міддю та киснем

№№ п/п	Склад, параметри елементарної комірки а, с, nm вихідних сполук	Температура, К	Загальний тиск, МПа	Тривалість, год.	Склад, параметри елементарної комірки а, с, nm бі-інтеркалітів
1.	прототип: $\text{Nb}_{1,015}\text{Se}_2$ стр. тип 2H-TaS ₂ a=0,34449(2) c=1,2554(1)	470	0,101	4	$\text{H}_{0,86}\text{Nb}_{1,03}\text{Se}_2$ стр.тип 2H-TaS ₂ a=0,34351(1) c=1,2656(2)
2.	$\text{Cu}_{0,75}\text{NbSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,34926(2) c=1,3670(2)	470	0,101	1	$\text{Cu}_{0,75}\text{O}_{0,02}\text{NbSe}_2$ стр.тип.2H-MoS ₂ a=0,34901(5) c=1,3656(5)
3.	$\text{Cu}_{0,75}\text{NbSe}_2$ стр.тип 2H-NbSe ₂ a=0,34926(2) c=1,3670(2)	570	0,103	4	$\text{Cu}_{0,75}\text{O}_{0,32}\text{NbSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,34364(2) c=1,35435(7)
4.	$\text{Cu}_{0,75}\text{NbSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,34920(2) c=1,3670(2)	520	0,102	3,5	$\text{Cu}_{0,75}\text{O}_{0,13}\text{NbSe}_2$ стр. тип 2H-MoS ₂ a=0,34864(1) c=1,35909(5)
5.	$\text{Cu}_{0,75}\text{NbSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,34920(2) c=1,3670(2)	420	0,100	0,5	суміш фаз
6.	$\text{Cu}_{0,75}\text{NbSe}_2$ Стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,34926(2) c=1,3670(2)	600	0,105	6	перебудова структури
7.	$\text{Cu}_{0,67}\text{WSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,32850(8) c=1,2989(4)	470	0,101	1	$\text{Cu}_{0,67}\text{O}_{0,03}\text{WSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,32460(5) c=1,2980(5)
8.	$\text{Cu}_{0,67}\text{WSe}_2$ стр. тип 2H-MoS ₂ a=0,32850(8) c=1,2989(4)	570	0,103	4	$\text{Cu}_{0,67}\text{O}_{0,40}\text{WSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,32354(5) c=1,2973(5)
9.	$\text{Cu}_{0,67}\text{WSe}_2$ стр. тип 2H-MoS ₂ a=0,32850(8) c=1,2989(4)	570	0,103	3,5	$\text{Cu}_{0,67}\text{O}_{0,32}\text{WSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,32838(5) c=1,2977(3)
10.	$\text{Cu}_{0,67}\text{WSe}_2$ стр. тип 2H-MoS ₂ a=0,32850(8) c=1,2989(4)	420	0,100	0,5	суміш фаз
11.	$\text{Cu}_{0,67}\text{WSe}_2$ стр.тип 2H-MoS ₂ a=0,32850(8) c=1,2989(4)	600	0,105	6	перебудова структури

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

