

На правах рукописи



**Максимов Максим Юрьевич**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ  
ПОРОШКОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ  
ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия  
и композиционные материалы

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: Толочко Олег Викторович  
доктор технических наук,  
профессор кафедры технологии и исследования материалов ФГБОУ ВПО «СПбГПУ»

Официальные оппоненты: Гордеев Сергей Константинович  
доктор технических наук,  
начальник лаборатории наноматериалов и карбидных композитов ОАО "Центральный научно-исследовательский институт материалов",  
г. Санкт-Петербург

Тверьянович Андрей Станиславович  
кандидат химических наук,  
доцент кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения  
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Ведущая организация: ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе» РАН

Защита состоится «20» июня 2013 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, главное здание, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук



Климова О.Г.

## Актуальность работы

Повышенный интерес как науки, так и промышленности, проявляемый в последние годы к наноразмерным порошкам, объясняется тем, что они обладают уникальными химическими и физическими свойствами, которые отличаются от свойств материалов в макросостоянии. При уменьшении размеров частиц свойства порошковых материалов существенно меняются и определяются как минимум двумя составляющими: природой материала и размером частиц.

На данный момент существует потребность в технологиях получения наноразмерных порошков металлов, сплавов и различного рода химических соединений высокой чистоты, которые позволили бы реализовывать непрерывный процесс синтеза материалов, снизить затраты на производство и уменьшить количество дополнительных методов доведения продукта до готовности. Твердофазный синтез, методы получения порошков из растворов, плазмохимические и механохимические методы синтеза, а также пиролиз металлоорганических соединений широко используются в настоящее время, но они не позволяют в полной мере решить все вышеуказанные проблемы.

Особое внимание, проявляемое к синтезу материалов на основе халькогенидов переходных металлов, обусловлено тем, что эти соединения способны образовывать различные аллотропные модификации подобно углероду, такие как нанотрубки, фуллерены и слоистые структуры типа графит, которые, в свою очередь, обладают уникальными физическими свойствами.

Дисульфид и диселенид вольфрама обладают слоистой структурой типа графит, что обуславливает широкий спектр их применений. Эти соединения используют в качестве твердых смазочных материалов в машиностроении с целью повышения долговечности изделий, снижения энергетических потерь в узлах трения машин, эксплуатируемых при специальных условиях: вакуум, высокие (низкие) температуры, повышенные нагрузки и т.д. Другим возможным применением является использование такого рода материалов в качестве компонента анода в литий-ионных аккумуляторах с целью создания более емких, долговечных и стабильных источников энергии.

Также следует отметить, что в целях модернизации и технологического развития российской экономики и повышения ее конкурентоспособности Указом № 899 Президента РФ от 7 июля 2011г. утвержден перечень критических технологий, включающий технологию получения и обработки функциональных наноматериалов (приоритетное направление «Индустрия наносистем»). Таким образом, разработка технологий и методов, позволяющих получать наноразмерные порошки халькогенидов вольфрама с контролируемым распределением частиц по размерам, химической чистоте, морфологии и структуре и обеспечивающих высокую работоспособность материалов в заданных условиях, является актуальной задачей.

**Цель работы:** разработка технологии получения наноразмерных порошков халькогенидов вольфрама путем пиролитического разложения его карбонила и взаимодействия продуктов пиролиза с парами халькогенида в газовой фазе. Исследование эффективности использования полученных порошков как присадок к маслам и полимерным матрицам и возможности их применения в качестве основного компонента анода в литий-ионных аккумуляторах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Анализ современных методов синтеза порошков халькогенидов переходных металлов различной дисперсности и возможности управления их структурой и свойствами, а также определение основных областей применения.
2. Экспериментальное и теоретическое исследование основных этапов получения наночастиц дисульфида и диселенида вольфрама методом газофазного синтеза с использованием реактора вертикального типа. Изучение влияния технологических параметров на структуру, размер и морфологию частиц.
3. Разработка композиции материалов на основе полимерных матриц и нефтяных смазочных масел с дисперсными добавками дихалькогенидов вольфрама и исследование их трибологических характеристик.
4. Изучение возможности использования полученных материалов в качестве одного из компонентов анода в литий-ионных аккумуляторах. Исследование влияния концентрации, химического состава и структуры наночастиц на свойства электрохимической ячейки.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Показана возможность получения наноразмерных порошков дисульфида и диселенида вольфрама методом газофазного синтеза в проточном реакторе вертикального типа при взаимодействии продуктов пиролиза гексакарбонила вольфрама с парами халькогенида (S, Se) при атмосферном давлении. Экспериментально определены области получения различных продуктов реакции в зависимости от температуры реактора, состава газовой фазы и времени пребывания частиц в зоне реакции.
2. Разработаны методы очистки наноразмерных порошков дихалькогенидов вольфрама от избыточной фазы серы и селена с применением инертной и восстановительной газовых атмосфер соответственно, не влияющие на размер, структуру и форму частиц.
3. Исследованы трибологические характеристики смазочных композиций на базе нефтяных масел и композиционных материалов на основе

полимерных матриц с добавками полученных порошков халькогенидов вольфрама. Выявлено влияние дисперсности, концентрации и морфологии модификатора трения на свойства композиций.

4. Исследованы электрохимические характеристики композиционных покрытий на базе наноразмерных порошков дихалькогенидов вольфрама с различной формой частиц, определена удельная емкость для разных составов композита при внедрении ионов лития в структуру наночастиц халькогенидов вольфрама. Установлены структурные характеристики диселенида вольфрама, влияющие на удельную емкость и продолжительность работы материала электрода литий-ионного аккумулятора.
5. Разработана методика *In-Situ* рентгенофазового анализа по изучению фазового состава в композиционном материале электрода на базе  $WSe_2$  во время зарядно-разрядного процесса плоских литий-ионных аккумуляторов.

#### **Практическая ценность работы.**

Разработана технология получения нанопорошков халькогенидов вольфрама методом газофазного синтеза, которая позволяет получать порошки с узким распределением частиц по размерам и заданными параметрами: химическим составом, морфологией и структурой.

Разработаны новые смазочные материалы на основе нефтяных масел с добавлением наноразмерных порошков дихалькогенидов вольфрама, обладающие улучшенными трибологическими характеристиками по сравнению с базовыми маслами. Показано, что добавка в масла 1 масс.% диселенида вольфрама увеличивает нагрузочную способность узла трения более, чем в 2 раза.

Показана возможность использования полученного нанопорошка диселенида вольфрама в качестве основного компонента анода литий-ионного аккумулятора с повышенной емкостью.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Технология получения наноразмерных порошков дисульфида и диселенида вольфрама, включающая в себя применение газофазного метода синтеза с использованием в качестве исходных веществ гексакарбонила вольфрама и гранул серы и селена.
2. Результаты исследований влияния технологических параметров синтеза на химический состав, структуру, морфологию и дисперсность порошков дисульфида и диселенида вольфрама.
3. Методы очистки наноразмерных порошков халькогенидов вольфрама от примесной фазы серы и селена с применением инертной и восстановительной газовых атмосфер соответственно, не влияющие на средний размер, структуру и морфологию частиц.

4. Результаты трибологических исследований нагрузки сваривания, износа и момента трения для смазочных материалов на основе масел и твердых полимеров с добавками наноразмерных порошков дихалькогенидов вольфрама в сравнении с базовыми материалами и некоторыми современными присадками.
5. Результаты исследований влияния состава композиционного покрытия материала анода, концентрации и структуры наночастиц дихалькогенидов вольфрама на электрохимические свойства ячейки литий-ионного аккумулятора.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были обсуждены на 19-ой международной конференции «Materials Engineering & Baltrib 2010» (Латвия, Рига, 2010 г.); на IX Конференции молодых ученых и специалистов (СПб, 2010г.); на IV Международном симпозиуме по транспортной триботехнике (СПб, 2010г.); на IX Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии», (СПб, 2011г.); на Международной конференции «14<sup>th</sup> International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations» (Эспо, Финляндия, 2011); на Конференции Европейского общества материаловедения «E-MRS 2012 Spring Meeting», (Страсбург, Франция, 2012); на международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (СПб, 2012г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ, из них 5 – в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в разработке программы исследований, получении экспериментальных данных, модернизации лабораторной установки для получения бинарных соединений дихалькогенидов вольфрама, отработке технологий синтеза наноразмерных порошковых материалов, разработке методов термохимической очистки полученных порошков, отработке методик исследования материалов, анализе результатов и подготовке материалов к публикации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 158 машинописных листов текста, включая 83 рисунка, 10 таблиц, 103 наименования библиографических ссылок.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования; сформулированы цель и задачи диссертационной работы; сформулированы научная новизна и практическая ценность; представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрено современное состояние вопросов синтеза, исследования структуры и свойств наноразмерных порошков, а также

возможность их применения. Особое внимание уделяется физическим и химическим методам синтеза порошков со слоистой структурой на основе оксидов и халькогенидов переходных металлов различной дисперсности и формы частиц. Показано, что использование газофазного метода синтеза позволяет получать порошки различного размера, формы, структуры и химического состава при варьировании технологических параметров.

Отдельно рассмотрены методы синтеза наноразмерных порошков дихалькогенидов вольфрама, особенности их структуры и свойств, которые обуславливают спектр возможных применений материалов такого рода. Дисульфид и диселенид вольфрама относятся к твердым смазочным материалам, как и широко известный дисульфид молибдена. Его применение обусловлено наличием графитоподобной гексагональной структуры.  $WS_2$  и  $WSe_2$  могут быть использованы в тех условиях, в которых обычные смазочные материалы не применимы: в условиях высокого вакуума, при повышенных температурах до  $550^\circ C$ , при высоких нагрузках. Они широко применяются в космической промышленности. Кроме того, их используют в качестве присадок к нефтяным маслам и полимерным матрицам. Полученные в результате этого материалы имеют лучшие трибологические характеристики по сравнению с базовыми.

Гексагональная структура  $WS_2$  и  $WSe_2$  может обеспечить успешное применение данных материалов в литий-ионных аккумуляторах. В настоящее время в качестве материала анода при производстве литий-ионных аккумуляторов, в основном, используют материалы на основе углерода с графитоподобной структурой. К примеру, теоретическая емкость графита равна  $372 \text{ мАч/г}$ , а межслоевое расстояние, влияющее на удельную электрохимическую емкость, вдвое меньше, чем у дисульфида и диселенида вольфрама. Применение  $WS_2$  и  $WSe_2$  может привести к созданию более емких химических источников тока.

На основании вышеизложенного сформулированы цель работы и задачи исследования.

**Во второй главе** приводятся описания используемых в работе материалов, технологических процессов, исследовательского оборудования, методов и методик исследования.

Для синтеза порошков дихалькогенидов вольфрама использовали порошок гексакарбонила вольфрама ( $W(CO)_6$ ), гранулы серы и селена. Новые смазочные композиции созданы на базе нефтяных масел МС-20 и И-40А с добавлением наноразмерных порошков  $WS_2$  и  $WSe_2$ , коммерческого порошка дисульфида вольфрама с размером частиц 1-3 мкм, порошков геомодификатора трения - серпентинита дисперсностью от 200 нм до 10 мкм, порошка графита с размером частиц 0,5-1 мкм. Порошок наноразмерного аморфного углерода для улучшения электропроводности покрытия и поливинилиден фторид (ПВДФ) использовали для получения композиционных покрытий на медной фольге.

Получение наночастиц дихалькогенидов вольфрама осуществлялось на установке газофазного синтеза с использованием реактора вертикального типа при контролируемом термическом разложении гексакарбонила вольфрама и

взаимодействии продуктов его пиролиза с парами халькогенида в атмосфере аргона. Температура испарения  $W(CO)_6$  варьировалась от 90 до 110°C, серы от 300 до 400°C, селена от 550 до 650°C. Синтез порошков проходил в интервале температур от 500 до 1100°C.

В работе использованы следующие методы исследования состава, структуры и свойств полученных материалов: методы оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, термический анализ, методы контроля химического состава.

Термодинамические расчеты, расчеты газовых потоков и температурных полей в реакторе проводились с использованием коммерческих пакетов программ F.A.C.T. и Computational Fluid Dynamics.

Изучение трибологических свойств полимерных композиционных материалов проводилось на торцевом трибометре с использованием схемы испытания: подвижное кольцо из стали или бронзы – неподвижное кольцо (вместо неподвижного кольца применяли плоскую поверхность полимерного образца). Исследованы свойства материала при нагрузках от 0,7 до 1,7 МПа и скоростях вращения от 0,05 до 0,44 м/с.

Трибологические характеристики, такие как индекс задира, показатель износа, нагрузка сваривания, критическая нагрузка исследованы на четырехшариковой машине трения ЧШМ-3,2 согласно ГОСТ 9490-75. Кроме того на универсальной машине трения 2070 СМТ–1 согласно ГОСТ Р 51860–2002 изучены момент трения и износ. Исследования смазочных композиций проведены в условиях трения скольжения.

Для изучения электрохимических характеристик полученных порошков исследовали композиционные покрытия на медной фольге. Изучено влияние состава покрытия и структурных характеристик наноразмерных порошков  $WS_2$  и  $WSe_2$  на удельную емкость, продолжительность работы (число циклов заряд/разряд) и кулоновскую эффективность. Методом *In-Situ* рентгенофазового анализа исследовано изменение фазового состава покрытия во время зарядно-разрядного процесса.

**Третья глава** посвящена изучению процессов синтеза, исследованию структуры и свойств наноразмерных порошков дихалькогенидов вольфрама, полученных на установке газофазного синтеза.

В работе приведены термодинамические расчеты фазовых равновесий в системах W-C-O, W-S-O и W-Se-O. Расчеты показали температурно-концентрационные области существования фаз и позволили оценить интервалы образования соединений вольфрама с кислородом, серой, селеном. Установлено, что в зависимости от температуры для успешного синтеза дихалькогенидов вольфрама давление кислорода не должно превышать  $10^{-14}$  атм в зависимости от температуры, давления паров серы и селена не ниже  $10^{-4}$  и  $10^{-6}$  атм соответственно, при повышении температуры до 700-900°C вероятность образования оксидов значительно уменьшается.

Давление паров компонентов в газовой фазе в зависимости от параметров процесса определялось по результатам предварительных экспериментов по скорости расхода реагентов (инертные газы, гексакарбонил вольфрама, сера, селен) и в дальнейшем контролировалось в ходе каждого эксперимента.

На первом этапе изучено влияние экспериментальных параметров на процесс термического разложения паров гексакарбонила вольфрама и возможность синтеза нанопорошков вольфрама. Неагломерированные нанопорошки вольфрама синтезированы при температурах выше 850°C среднего размера 15 – 30 нм, при более низких температурах получены порошки с аморфной структурой и порошки кубического карбида вольфрама  $WC_{(1-x)}$ , что связано с протеканием реакции диспропорционирования монооксида углерода  $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ , которая проходит на каталитической поверхности образовавшихся наночастиц. При температурах ниже 300°C эта реакция практически не протекает по кинетическим причинам. При температурах выше 900°C реакция термодинамически запрещена. С точки зрения термодинамики процесс равновесия достигается при 670°C. Отметим, что монооксид углерода образуется в результате термического разложения карбонила вольфрама.

Изучение диспропорционирования монооксида углерода при использовании в качестве каталитической поверхности наночастиц вольфрама размером до 15 нм показало, что реакция имеет приемлемую скорость при температурах 600-750°C.

При получении порошков дихалькогенидов вольфрама эксперименты проводились в условиях трехкратного избытка паров серы или селена во избежание получения примесной фазы вольфрама. По результатам энергодисперсионного анализа содержание кислорода и углерода в порошке изменялось от следов до 26 ат.% и зависит, в основном, от концентрации исходных реагентов в реакционной зоне и резидентного времени (времени пребывания реагента в зоне реакции). При этом рентгенофазовый анализ показывал отсутствие соединений вольфрама с кислородом и/или углеродом. Микрофотографии полученного порошка дисульфида вольфрама приведены на рис.1. Средний размер частиц дисульфида вольфрама не превышал 60 нм, избыточная сера находилась в виде отдельной фазы.

Избыток серы удаляли в двухзонной печи путем термической обработки порошка при температуре 150-200°C в инертной атмосфере. В горячей зоне происходило испарение избыточной серы с её последующей конденсацией в холодной зоне печи. При этом изменений в составе и структуре дисульфида вольфрама не обнаружено.

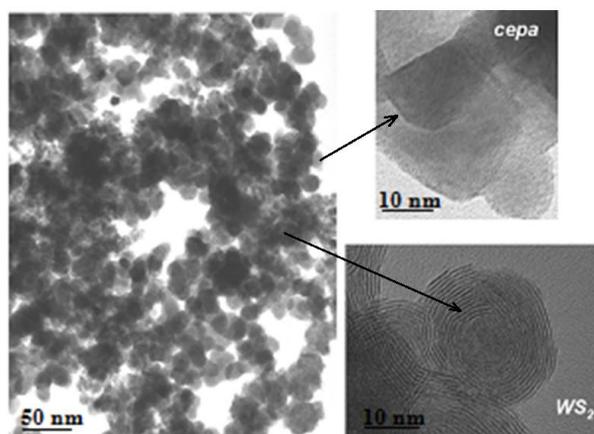


Рис. 1. Микрофотографии порошка дисульфида вольфрама с серой

Исследование морфологии и структуры частиц дисульфида вольфрама показало, что частицы имеют сферическую форму, в зависимости от параметров процесса синтеза средний размер частиц находился в пределах 20–60 нм. В зависимости от температуры синтеза получены гексагональная (2H) или ромбоэдрическая (3R) полиморфные модификации дисульфида вольфрама, отличающиеся пространственным чередованием слоев S-W-S, либо их смесь (рис.2а). Отметим, что в слоях S-W-S связь преимущественно ковалентная, при этом атом вольфрама находится в октаэдрическом окружении из шести атомов серы, а между слоями наблюдается слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, которое и определяет такие свойства материала, как низкий коэффициент трения и возможность интеркаляции различного рода атомов, молекул и ионов в межслоевое расстояние.

Отметим, что во всех частицах, имеющих сферическую форму, наблюдались дефекты дислокационного типа (рис.2б). Межслоевое расстояние в направлении [0001] варьировалось в пределах от 6,22 до 6,31 Å в зависимости от технологических параметров, для материала микронных размеров это значение равно 6,18 Å. Разница в значениях межслоевого расстояния связана как с дефектами строения частиц, так и с интеркаляцией различного рода молекул (атомов). Параметр решётки  $a$  меньше у наночастиц и находится в интервале 3,13-3,14 Å, для микрочастиц он равен 3,15 Å. Вероятно при уменьшении размера частиц за счет увеличения сжимающих напряжений параметр решётки  $a$  уменьшается.

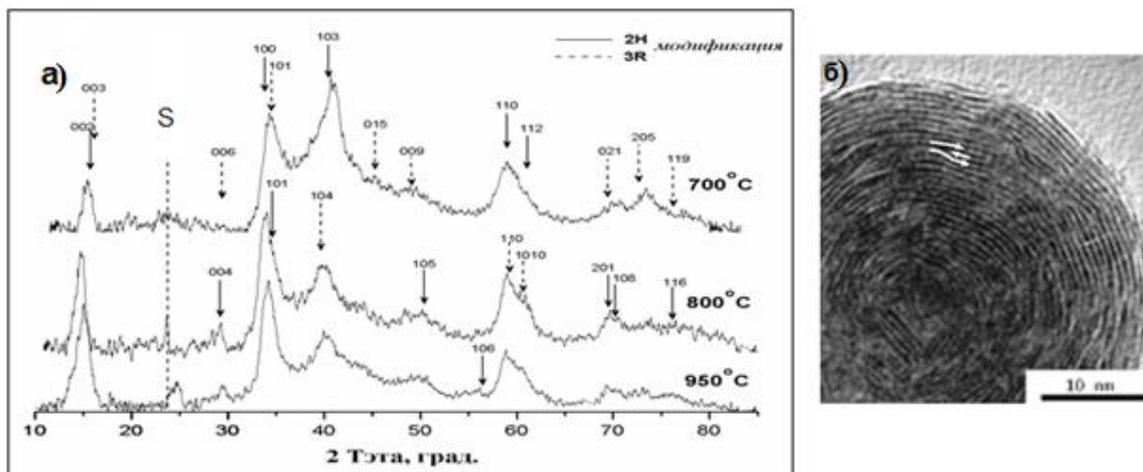


Рис. 2. Характерные дифрактограммы порошков дисульфида вольфрама, полученных при варьировании температуры синтеза, (а) и микрофотография частицы дисульфида вольфрама (б)

По аналогичной методике синтезированы нанопорошки диселенида вольфрама. Существенными отличиями данного процесса являлись температура испарения селена (500-600°C) и метод очистки полученных порошков от избыточной фазы Se, которая проводилась в атмосфере с контролируемым давлением водорода, достаточного для связывания свободного селена в селеноводород. Параметры процесса подобраны таким

образом, чтобы очистка не влияла на стехиометрию, морфологию и размер частиц диселенида вольфрама.

В отличие от дисульфида вольфрама, форма полученных частиц диселенида вольфрама была различной (рис.3). При анализе микрофотографий диселенида вольфрама выявлено влияние дефектов строения на форму частиц. Некоторые частицы имели форму полусферы, а другие спиралевидную. Известно, что появление в гексагональной структуре пятиугольных ячеек ведет к образованию положительной кривизны поверхности, то есть сворачиванию в шар, ярким примером являются фуллерены. В случае появления семиугольных ячеек, получается отрицательная кривизна поверхности, которая способствует образованию спиралевидной формы частиц.

В зависимости от экспериментальных параметров синтеза размер плоских частиц варьировался от 3,5x40 до 10x60 нм. На базе экспериментальных данных по результатам рентгенофазового анализа продуктов синтеза построены фазовые диаграммы в зависимости от температуры и расхода газа.

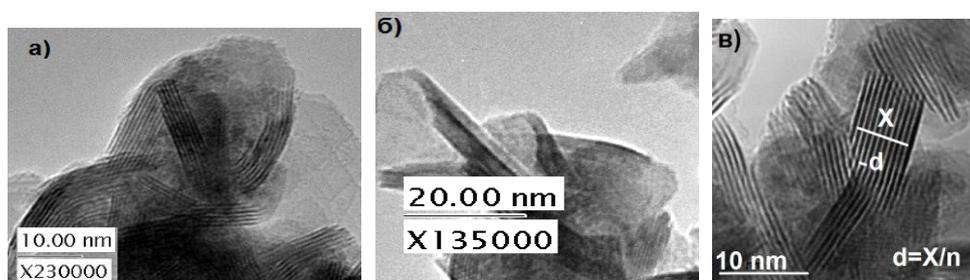


Рис. 3. Характерные формы полученных частиц диселенида вольфрама (а, б). Пример расчета межслоевого расстояния по микрофотографиям (в):  $X$  – межслоевое расстояние  $n$ -ого числа слоев,  $n$  – число слоев,  $d$  – среднее межслоевое расстояние

Экспериментально выявлено, что среднее число слоев в частицах  $WSe_2$  уменьшается с увеличением расхода газа. Можно предположить, что увеличение скорости потока газа приводит к снижению концентрации гексакарбонила вольфрама в газовой фазе при постоянной температуре испарения реагента, а также к уменьшению резидентного времени пребывания продуктов пиролиза в реакционной зоне.

Межслоевое расстояние для нанопорошков диселенида вольфрама в направлении  $[0001]$  рассчитано по микрофотографиям с просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (рис.3в) и находилось в интервале от 6,75 до 6,96 Å в зависимости от условий синтеза. Параметр решётки  $a$  изменялся от 3,25 до 3,27 Å, для порошков микронного размера значения  $d$  и  $a$  соответственно равны 6,49 Å и 3,29 Å.

**Четвертая глава** посвящена изучению влияния добавок нанопорошков дихалькогенидов вольфрама в полимерные матрицы и масла на свойства полученных в результате материалов.

По расплавной технологии получены образцы композиционных материалов на основе поликарбонатной матрицы, содержащие до 15 масс.% частиц дихалькогенидов вольфрама различной дисперсности. Методика приготовления образцов заключалась в следующем: гранулы поликарбоната растворяли в хлороформе, добавляли необходимое количество порошка, затем, после ультразвукового перемешивания, раствор сушили. В результате получали хрупкую пленку небольшой толщины, которую в дальнейшем механически измельчали до мелкодисперсного состояния и помещали в шнековый миксер для получения расплава, где полимер, содержащий порошок, расплавлялся и тщательно перемешивался. Полученный расплав через технологическое отверстие вытекал в захват, позволяющий защитить расплав от проникновения воздуха и транспортировать его в зону прессования. Таким образом получены образцы в виде таблеток толщиной 1,5 мм диаметром 25 мм для испытаний на торцевом трибометре и стандартные образцы для исследования механических свойств.

Также в качестве полимерной матрицы композиционного материала использовали полиимид – поли[4,4'-бис(4''-N-феноксидифенилсульфон)имид1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензола (ПИ Р-СОД). Наночастицы дихалькогенидов вольфрама диспергировали с помощью ультразвука в растворителе (N-метил-2-пирролидон) в течение 2 часов после чего в него вносили последовательно ингредиенты, необходимые для получения раствора форполимера – полиамидокислоты. Раствор полиамидокислоты тонким слоем наносили на стеклянные подложки. После испарения растворителя при 60°C в течение 24 часов получали пленки толщиной до 100 мкм. Термическая циклизация амидокислотных звеньев (имидизация) проводилась по ступенчатому режиму: 100°C, 1 час; 200°C, 1 час и 250°C, 1 час в атмосфере аргона.

По сравнению с материалом матрицы и композиционным материалом, содержащим микронный порошок, композит с нанопорошком WS<sub>2</sub> показывает снижение коэффициента трения с 0,30 до 0,12 и с 0,32 до 0,15 для матрицы поликарбоната и полиимида соответственно, уменьшение износа и более равномерное истирание поверхности при нагрузке 1,7 МПа и скорости вращения 0,05 м/с. При нагрузке менее 0,7 МПа и скорости 0,44 м/с композит с наноразмерным дисульфидом вольфрама работает нестабильно, а композиционный материал с добавкой 10 масс.% коммерческого микронного порошка демонстрирует коэффициент трения на уровне 0,17.

Жидкие смазочные материалы получены путем ультразвукового диспергирования порошков в базовом масле. Исследован ряд композиций с концентрациями от 0,5 до 4 масс.% наночастиц в масле.

На первом этапе исследований жидких смазочных композиций (СК) с различными дисперсными присадками на четырехшариковой машине трения ЧШМ-3,2 построены зависимости диаметра пятна износа от нагрузки (рис.4). Для сравнения исследованы СК с геомодификатором трения (серпентинитом). На основании полученных данных определялись основные трибологические характеристики по ГОСТ 9490-75: индекс задира – величина, характеризующая

способность смазочного материала снижать изнашивание трущихся поверхностей при изменении осевой нагрузки; нагрузка сваривания – наименьшая нагрузка, при которой произошло сваривание и которая характеризует предельную работоспособность смазочного материала; показатель износа (диаметр пятна износа); критическая нагрузка – величина, характеризующая способность смазочного материала предотвращать возникновение задира (износа, который наблюдается из-за местного сваривания, а затем разрушения мест сварки).

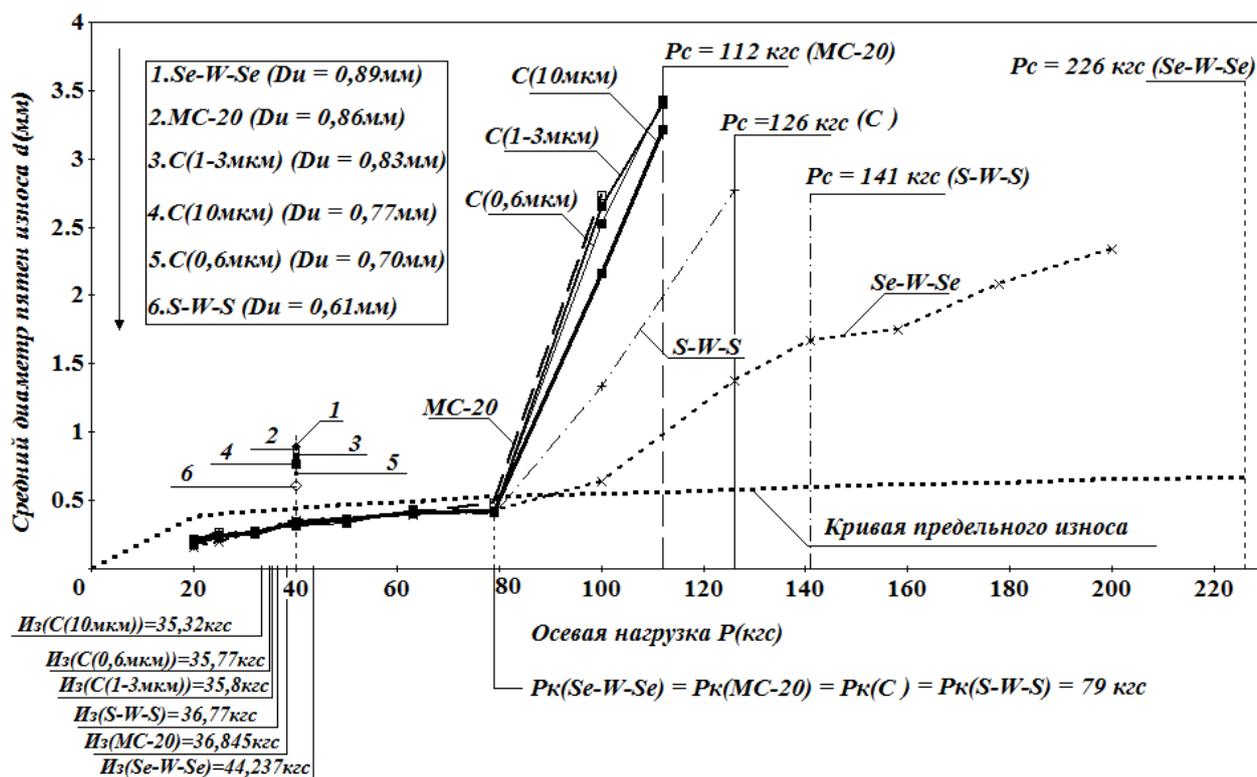


Рис. 4. Графики зависимости среднего диаметра пятна износа ( $D_u$ ) от осевой нагрузки, индекса задира ( $I_3$ ) и нагрузки сваривания ( $P_c$ ) для различных смазочных композиций.  $P_K$  – критическая нагрузка. *MC-20* – авиационное масло. *C* – смазочная композиция с серпентинитом, в скобках указана дисперсность порошка. *S-W-S* – смазочная композиция с наноразмерным дисульфидом вольфрама. *Se-W-Se* – смазочная композиция с наноразмерным диселенидом вольфрама. Концентрация наполнителей в масле 1 масс.%

При изучении влияния концентрации и вида порошка на нагрузку сваривания смазочная композиция с 2 масс.%  $WSe_2$  показала, что предельная нагрузочная способность увеличилась в 2,8 раза по сравнению с базовым маслом, абсолютное значение равно 318 кгс. Вероятно, это связано с размером и пластинчатой формой частиц диселенида вольфрама, так как в этом случае происходит увеличение фактической площади контакта металл-частица. В случае дисульфида вольфрама наночастицы легче выходят из зоны фрикционного контакта за счет своей сферической формы.

Наименьший показатель износа соответствует СК, содержащей 1 масс.% наночастиц  $WS_2$ . По сравнению с базовым маслом он уменьшился на 29%.

При исследовании зависимостей индекса задира от концентрации мелкодисперсных частиц в базовом масле выявлено, что смазочная композиция с 2 масс.% диселенида вольфрама проявляет лучшие характеристики: индекс задира СК с  $WSe_2$  увеличился на 32% относительно базового масла. Для СК с 2 масс.% наночастиц  $WS_2$  противозадирные свойства улучшились на 4,3%. Для СК с микронным порошком дисульфида вольфрама и серпентинитом результаты находятся на уровне базового масла.

Критическая нагрузка для СК с микро, наночастицами  $WS_2$  и с  $WSe_2$  равна 79 кгс для всего диапазона концентраций. Таким образом, такие факторы, как концентрация, размер частиц и вид присадки в масло МС-20 не оказывают существенного влияния на выбранных уровнях на данную характеристику.

На втором этапе исследования жидких смазочных композиций получены экспериментальные данные на универсальной машине трения 2070 СМТ-1. Испытания проводились по схеме шар-ролик.

Снижение момента трения при граничном режиме связано с уменьшением доли металлического контакта за счёт уменьшения диаметра пятна износа и увеличения доли фактической площади контакта, приходящейся на взаимодействие с модификаторами трения, а также из-за меньшего сопротивления сдвигу у антифрикционных частиц по сравнению с металлом при адгезионном взаимодействии поверхностей трения. Вероятно, увеличение фактической площади контакта металл-частица при использовании диселенида вольфрама связано с пластинчатой формой частиц.

Уменьшение роста диаметра пятна износа при увеличении пути трения объясняется уменьшением контактного давления на фрикционном контакте: нагрузка поддерживается на постоянном уровне, а номинальная площадь контакта растёт.

Полученные зависимости диаметра пятна износа от пути трения при добавлении в МС-20 наночастиц и микрочастиц дисульфида вольфрама оказались близкими, показывающими малое влияние дисперсности на противоизносные свойства СК при данных условиях испытаний. Полученные сведения хорошо согласуются с результатами испытаний, проведённых на четырехшариковой машине трения как для  $WS_2$ , так и для  $WSe_2$ .

**В пятой главе** исследованы электрохимические свойства наноразмерных порошков дихалькогенидов вольфрама в качестве материала анода в литий-ионных аккумуляторах. Для этого на основе данных материалов получены композиционные покрытия на медной фольге, содержащие от 60 до 80 масс.% нанопорошков дихалькогенидов вольфрама. В качестве связующего использовался поливинилиденфторид (ПВДФ). Также покрытия содержали до 25% аморфного углерода для улучшения их электропроводности.

Композиционные покрытия, основным компонентом которых был наноразмерный порошок  $WS_2$ , оказались менее эффективны по сравнению с покрытиями на базе  $WSe_2$ : значение удельной емкости после 10 циклов

заряд/разряд не превышало 300 мАч/г и с их увеличением продолжало падать вне зависимости от состава покрытия.

На рис.5 представлены зависимости удельной емкости и кулоновской эффективности от числа циклов заряд/разряд для покрытий, содержащих диселенид вольфрама. Кулоновская эффективность ячейки определялась как отношение удельных емкостей при её заряде и разряде. Плотность тока составляла 50 мА/г.

Наиболее стабильную работу показал образец с составом электрода 10 масс.% ПВДФ, 20 масс.% углерода и 70 масс.%  $WSe_2$  (рис.5а). Дальнейшие исследования были проведены с использованием данного соотношения компонентов. На всех графиках зависимости кулоновской эффективности от числа циклов заряд/разряд имеется резкое падение значений (рис.5б). Это свидетельствует о том, что часть ионов лития остается в материале покрытия. Начало падения кулоновской эффективности сопоставимо с уменьшением удельной емкости аккумулятора (рис.5а). Возможно, это связано с изменением фазового состава (деградацией) материала электрода.

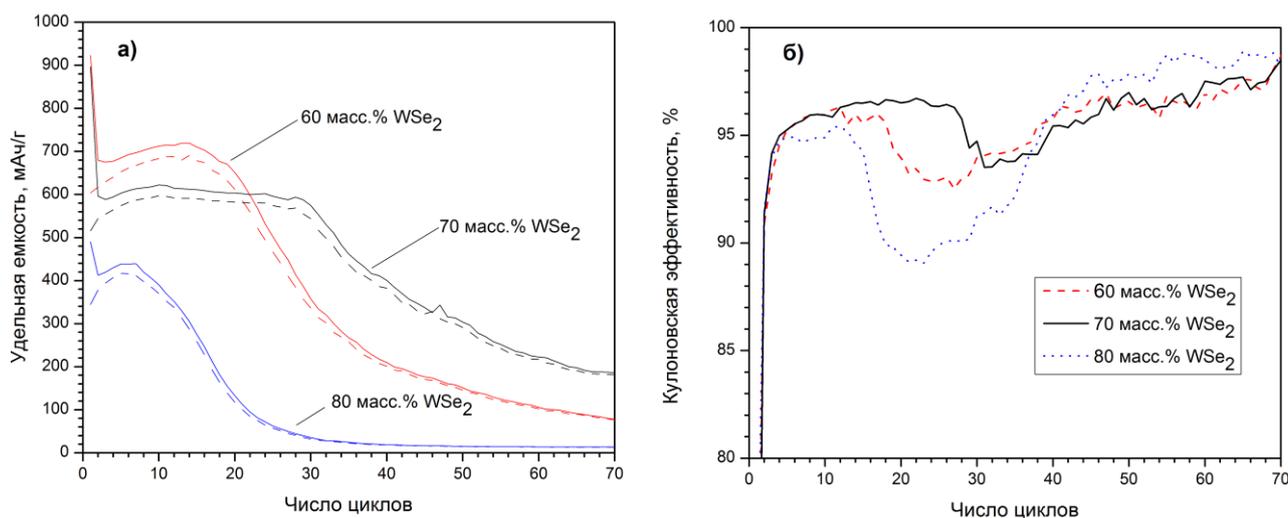


Рис. 5. Графики зависимости удельной емкости композиционного материала покрытия (а) и графики зависимости кулоновской эффективности (б) от количества циклов заряд/разряд для серии образцов разного состава. Сплошная линия – кривая разряда, пунктирная линия – кривая заряда аккумулятора

Наилучшие электрохимические свойства (стабильность работы, высокая удельная емкость) показал образец  $WSe_2$  со средним числом слоев равным  $5,2 \pm 0,2$  шт. Средний размер частиц в направлении  $[0001]$  равен  $3,4$  нм, среднее значение межслоевого расстояния  $6,8 \pm 0,2$  Å. Дальнейшие исследования проводились с использованием данного нанопорошка.

Максимальная удельная емкость получена при плотности тока 25 мА/г и равна 760 мАч/г; для плотности тока 50 мА/г значение удельной емкости находится на уровне 600 мАч/г, при дальнейшем увеличении данного параметра до 500 мА/г удельная емкость снизилась до 450 мАч/г. Для

сравнения, теоретическая емкость графита (материала, широко используемого в качестве анодного) равна 372 мАч/г.

На следующем этапе исследований проведены эксперименты по изучению изменений фазового состава материала покрытия во время зарядно-разрядного процесса методом *In-Situ* рентгенофазового анализа.

На рис.6 представлены характерные зависимости напряжение – удельная емкость аккумулятора. На графике для кривой разряда (интеркаляции ионов лития в структуру) имеется “площадка” на отрезке 2,1–1,8 В, а также для кривой заряда (деинтеркаляция ионов лития из структуры) в интервале напряжений 2,1–2,4 В. Это может свидетельствовать о том, что во время разряда аккумулятора образуются одна или несколько новых фаз.

Сравнение фазового состава материала покрытия в исходном состоянии и после первых циклов заряд/разряд показывает, что уже после первого цикла на дифрактограмме появляются пики вольфрама, интенсивность которых увеличивается с увеличением количества циклов. Кроме того, на дифрактограмме заметен набор пиков слабой интенсивности, принадлежащих фториду лития. Появление пиков фторида лития, вероятно, связано с разложением электролита  $\text{LiPF}_6$ .

Появление металлического вольфрама может быть объяснено тем, что при интеркаляции ионов лития в структуру диселенида вольфрама образуется неперверсивная фаза диселенида лития и чистый вольфрам, что находится в соответствии с литературными данными. По мере того, как диселенид вольфрама необратимо реагирует с литием, интенсивность пиков, принадлежащих чистому вольфраму, возрастает с увеличением числа циклов. Это приводит к уменьшению содержания активного материала, а следовательно, к постепенному снижению удельной емкости аккумулятора.

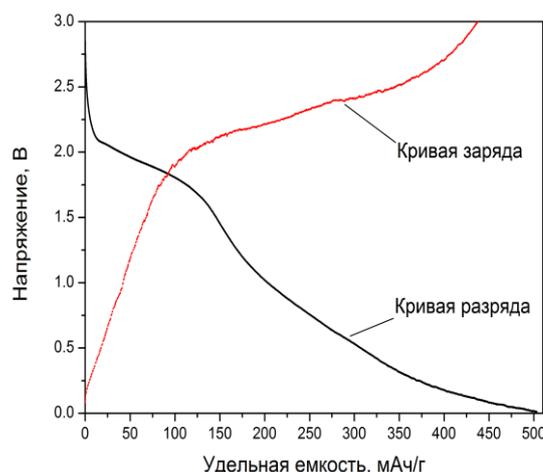


Рис. 6. Графики зависимости напряжение – удельная емкость для второго цикла заряд/разряд. Плотность тока – 50 мА/г

### **Основные выводы:**

1. Разработана технология получения наноразмерных порошков халькогенидов вольфрама методом газофазного синтеза при разложении гексакарбонила вольфрама и взаимодействии продуктов его пиролиза с парами халькогенида в газовой фазе. Получены нанопорошки дисульфида вольфрама с гексагональной (2H) и ромбоэдрической (3R) структурой сферической формы со средним размером от 20 до 60 нм и нанопорошки

диселенида вольфрама с гексагональной (2H) структурой пластинчатой формы со средним размером от 3,5x40 до 10x60 нм.

2. Разработаны методы очистки нанопорошков от избыточной фазы халькогенида. Показано, что низкотемпературная термическая обработка в инертной атмосфере с регулируемым парциальным давлением водорода ведет к селективному удалению избыточных фаз серы и селена и не изменяет структуру, химический состав и морфологию наноразмерных частиц халькогенидов.
3. Установлено влияние технологических параметров процесса синтеза (температура испарения реагентов и температура синтеза, вид и расход несущего и разгоняющего газов), определяющих как концентрацию реагентов в газовой фазе, так и время нахождения частиц в зоне реакции, на среднее число, размер и структуру пластинчатых частиц диселенида вольфрама. Выявлено, что средний размер частиц в направлении [0001] может варьироваться в пределах от 15 до 5 слоев.
4. Выявлено влияние нанодисперсных добавок халькогенидов вольфрама на трибологические свойства смазочных композиций, полученных ультразвуковым диспергированием частиц в нефтяных маслах. Наноразмерный порошок дисульфида вольфрама обладает наилучшими противоизносными свойствами при добавлении его до 2 масс.% в масла. Наноразмерный порошок диселенида вольфрама является хорошей противозадирной присадкой, более, чем в 2,5 раза повышающей предельную нагрузочную способность смазочной композиции, но нейтральной по отношению к износу в условиях трения скольжения.
5. Наноразмерные порошки диселенида вольфрама в составе композиционного покрытия успешно применены в качестве материала электрода литий-ионного аккумулятора; достигнута высокая удельная емкость, в 2 раза превышающая теоретическое значение удельной емкости графита. Определены параметры наночастиц, способствующие улучшению таких характеристик, как удельная емкость и число циклов заряд/разряд в литий-ионных аккумуляторах.
6. С использованием методики *In-Situ* рентгенофазового анализа выявлены фазовые превращения, протекающие в материале покрытия на базе наноразмерного порошка диселенида вольфрама во время циклического процесса заряд/разряд в литий-ионных аккумуляторах. Установлено, что уменьшение удельной емкости по литию диселенида вольфрама происходит вследствие его восстановления литием с образованием металлического вольфрама.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях.

1. Толочко О.В., Бреки А.Д., Васильева Е.С., Максимов М.Ю. Определение основных трибологических характеристик жидких смазочных композиций, содержащих мелкодисперсные частицы дихалькогенидов вольфрама // Вопросы материаловедения. – 2011. – №1(65). – С.143 – 149.
2. Бреки А.Д., Васильева Е.С., Максимов М.Ю., Чулкин С.Г. Исследование нагрузочной способности смазочных композиций с наночастицами  $WS_2$  и  $WSe_2$  для железнодорожных втулок // Вопросы материаловедения. – 2012. – №2(70). – С.109 – 149.
3. Бреки А.Д., Чулкин С.Г., Васильева Е.С., Толочко О.В., Максимов М.Ю. Исследование модернизированных конструкционных смазочных материалов, содержащих мелкодисперсные частицы модификаторов трения // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2010. – 2-2(100). – С. 92 – 97.
4. Бреки А.Д., Максимов М.Ю., Толочко О.В., Васильева Е.С. Противоизносные и антифрикционные свойства смазочных композиций с геомодификаторами трения // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2011. – №4. – С. 27 – 30.
5. Толочко О.В., Бреки А.Д., Васильева Е.С., Максимов М.Ю. Исследование жидких смазочных композиций для смазки и восстановления ответственных узлов трения машин // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2011. – №3. – С. 30 – 33.18
6. Klimova O. G., Vasilyeva E. S., Maksimov M. Yu., Larionova T. V., Nasibulin A. G. Synthesis and Characterization of Nanoscale Tungsten Carbide Powder // XIX-th International Baltic Conference Materials Engineering & Balttrib\*2010: conf. mater., Riga, Latvia, oct. 28-29, 2010. – 2010. – P. 41.
7. Максимов М.Ю., Цзи Пугуан, Васильева Е. С., Бреки А. Д. Синтез структура и свойства ультрадисперсных порошков дихалькогенидов вольфрама для трибологии // IX Конференция Молодых Ученных и Специалистов ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов "Прометей": тез. докл., С-Пб., 23-25 июня, 2010г. – 2010. – с. 46.
8. Васильева Е. С., Максимов М.Ю., Бреки А. Д., Чулкин С. Г., Фадин Ю. А. Синтез и применение наноразмерных частиц дихалькогенидов вольфрама для трибологии // Четвертый Международный симпозиум по транспортной триботехнике/ ГОУ СПбГПУ: тез. докл., С-Пб, 20-21 мая, 2010г. – 2010 – С. 70.
9. Максимов М.Ю., Васильева Е.С., Бреки А.Д. Исследование влияния нанодисперсных частиц модификаторов трения на свойства базового смазочного масла // IX Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» СПбГПУ: тез. докл., С-Пб., 22-24 июня, 2011 г. - 2011 – С. 52.
10. Maximov M.Y., Vasilyeva E.S., Breki A.D., Tolochko O.V., Nasibulin A.G. Synthesis and application of W – based layered nanostructures// 14th

International Workshop, NDTCS-2011: conf. mater., Aalto University, Espo, Finland, August 22-26, 2011 – 2011 – P. 47.

11. Максимов М.Ю., Васильева Е.С. Применение нанодисперсных дихалькогенидов вольфрама для материала анода в литий-ионных аккумуляторах // XXXX юбилейная Международная научно-практическая конференция «Неделя науки СПбГПУ», ФГБОУ ВПО «СПбГПУ»: тез. докл., С-Пб, 5-10 декабря, 2011г. – 2011 – С. 67-68.
12. E.S.Vasilyeva, Maximov M.Y., Xincheng Xiao, A.D. Sachdev Application of tungsten diselenide layered nanostructures for anode material in Li-ion batteries // E-MRS 2012 SPRING MEETING, Congress Center, Strasbourg, France: conf. mater., May 14-18, 2012, - 2012 – P. 107.
13. Е.С. Васильева, М.Ю. Максимов, Ji Puguang, Xincheng Xiao, A.D. Sachdev Получение структура и свойства нанокпозиционных анодов на основе дихалькогенидов вольфрама для литий-ионных батарей // Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ' 2012), ФГБОУ ВПО «СПбГПУ»: тез. докл., С-Пб, 27-29 июня, 2012 г. – 2012 - С. 374-377.