Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»

Шийко Людмила Олександрівна

УДК 620.18:542.06:542.86+87

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДУБЛЕТНО-ІЄРАРХІЧНИХ МАТРИЦЬ ВУГЛЕЦЬ – СУЛЬФІДИ ТА ОКСИДИ МЕТАЛІВ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
професор **Будзуляк Іван Михайлович**

Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:
Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06
к. ф. – м. н., доцент **Л. С. Яблонь**

_____ 2016р.

Івано-Франківськ – 2016

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ:

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ЕДС – енергодисперсійна Х-променева спектроскопія

ПЕШ – подвійно електричний шар

ГСК – гібридний суперконднсатор

ЛДС – літієве джерело струму

ЕЕК – еквівалентний електричний контур

S1 – система 1 – нанокомпозит MoS_2/С з багатошаровими сферчними частинками дублетно-ієрархічної структури

S1-500 – система 1 після відпалу в атмосфері Ar при температурі 500^{o}C

S2 – система 2 – нанокомпозит MoS_2/С з губкоподібною морфолоією

S2-500 – система 1 після відпалу в атмосфері Ar при температурі 500^{o}C

S3 – система 3 – нанокомпозит MoS_2/мезопоритий вуглець

S3-500 – система 3 після відпалу в атмосфері Ar при температурі 500^{o}C

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....2
ВСТУП.....6
РОЗДІЛ І. КРИСТАЛІЧНА СТАРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ, ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ОКСИДІВ ТА СУЛЬФІДІВ МЕТАЛІВ, ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....12
1.1. Дисульфід молібдену та композити на його основі.....14
1.2. Діоксид титану та композити на його основі.....44
Висновки І розділу.....55
РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ.
2.1. Метод гідротермального синтезу.....56
2.2. Встановлення кристалічної структури композитів методом Х-променевої дифрактометрії.....58
2.3. Дослідження параметрів неоднорідностей матеріалів методом малокутового розсіяння Х-променів.....60
2.4. Вивчення морфологічних особливостей за допомогою скануючої та трансмісійної електронних мікроскопій.....62
2.5. Встановлення елементного складу композитів за допомогою енергодисперсивної Х-променевої спектроскопії.....64
2.6. Раман-спектроскопія для дослідження внутрішньої структури синтезованих нанокомпозитів.....65
2.7. Визначення питомої площі поверхні та пористості нанокомпозитів методом собції азоту – порометрією.....66
2.8. Дослідження електричних властивостей нанокомпозитів методом імпедансної спектроскопії.....68
2.9. Гальваностатичний та потенціодинамічний методи для тестування електрохімічних властивостей досліджуваних матеріалів.....71
2.10. Методика триботехнічних випробувань синтезованих матеріалів..74
Висновки ІІ розділу.....78

РОЗДІЛ ІІІ. СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ КОМПОЗИТІВ.....79
3.1. Нанокомпозити на основі дисульфіду молібдену та вуглецю.....79
3.1.1. Гідротермальний синтез композитів.....80
*а) Гідротермальний синтез MoS_2 з поверхнево-активними речовинами (CTAB -катіонний ПАР, Triton X100 - неіонний ПАР).....*80
*б) Гідротермальний синтез MoS2 з мезопористим вуглецем.....*80
3.1.2. Вивчення кристалічної структури зразків методом Х-променевої дифрактометрії.....81
3.1.3. Морфологічні особливості та склад композитів.....83
*а) Багатошарові наносфери MoS_2/C з дублетно-ієрархічною структурою (система S1).....*83
*б) MoS_2/C з губкоподібною морфологією (система S2).....*92
*в). MoS_2 з мезопористим вуглецем (система S3).....*99
3.1.4. Механізми утворення структури та морфології зразків.....103
*а) Багатошарові наносфери MoS_2/C з дублетно-ієрархічною структурою (система S1).....*103
*б) MoS_2/C з губкоподібною морфологією (система S2).....*105
*в). MoS_2 з мезопористим вуглецем (система S3).....*107
3.2. Композит на основі діоксиду титану та вуглецю.....108
3.2.1. Приготування композиту.....108
3.2.2. Структурні та морфологічні особливості TiO_2.....109
Висновки ІІІ розділу.....111
РОЗДІЛ ІV. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ.....112
4.1. Електрохімічні властивості композитів вуглець – сульфіди та оксиди металів.....112
4.1.1. Багатошарові наносфери MoS_2/C як основа електроду для літієвих джерел живлення.....113

4.1.2. Нанокомпозит дисульфід молібдену/мезопористий вуглець як електродний матеріал для гібридних суперконденсаторів.....121
4.1.3. Вплив внесених морфологічних та структурних особливостей на електрохімічні властивості композиту TiO_2/C.....127
4.2. Трибологічні властивості синтезованих композитів на основі дисульфіду молібдену та вуглецю.....129
4.2.1. Багатошарові наносфери та губкоподібний MoS_2/C – високоефективні добавки до технічних мастил.....129
Висновки IV розділу.....137
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....141

ВСТУП

Актуальність теми.

Завдяки особливостям кристалічної та електронної структур шаруваті халькогеніди металів MX_2 (M =W, Mo, Ti; X = S, Se) володіють поєднанням фізичних властивостей, які не можуть бути еквівалентно відтворені при застосуванні інших матеріалів. Визначальну роль при цьому відіграють особливості кристалічної структури, що характеризується різкою анізотропією міжатомних взаємодій (квазідвомірністю). Особлива увага сьогодні приділяється пошуку варіантів розширення області застосування таких матеріалів, а додатковим важливим напрямком є розробка композитних систем на основі квазідвомірних напівпровідників з ієрархічним структурним впорядкуванням на нанорівні. Компонентами пропонованої комбінованої системи, поряд з шаруватими халькогенідами можуть виступати як структури на основі вуглецю, так і кластери або наночастинки оксидів металів.

Серед квазідвомірних матеріалів особливу увагу заслуговує MoS_2, причому сфери його застосування розширюються за умови отримання ультрадисперсних систем із наперед заданими морфологічними характеристиками. Завдяки напівпровідниковим властивостям наноструктурований MoS_2 розглядається як прямий конкурент графену при проектуванні пристроїв наноелектроніки (польові транзистори, мемристори, фотоперетворювачі, мембранні резонатори). Водночас, функціональні наноматеріали на основі MoS_2 мають перспективи застосування в якості електродів для електрохімічних і фотоелектрохімічних джерел струму, матеріалів для фотокаталізаторів та систем з наднизькими значеннями теплопровідності, сенсорів газів, сучасних антифрикційних матеріалів, адаптованих для експлуатації в широкому діапазоні температур. При цьому на передній план виступає завдання розробки простих та економічно ефективних методів отримання наноструктурованих систем на основі квазідвомірного MoS_2.

Варто зазначити, що у більшості випадків морфологічні особливості матеріалів (ламелярна, фулереноподібна, стержневидна форма частинок,

ступінь їх агломерації, тип та концентрація домішок) стають визначальними для забезпечення комплексу фізичних властивостей матеріалу та можливість його подальшого застосування в певній галузі.

Тематика створення нових композитних систем на основі сульфідів та оксидів металів і вуглецю є принципово новаторською і володіє значними науково-практичними перспективами. Зокрема – в плані розробки нового покоління електродних матеріалів для електрохімічних джерел струму, де підвищення питомих енергетичних характеристик електрохімічних пристроїв накопичення енергії вимагає нових технологічних рішень, базованих на дослідженнях взаємовпливу всіх компонентів електрохімічної системи, детальному вивченні механізмів накопичення заряду та оптимізації властивостей електродних матеріалів як літій-йонних джерел струму (ЛДС) так і гібридних супер конденсаторів (ГСК). Таким чином, отримання систем на основі наноструктурованого MoS_2 та вуглецю, а також і вуглецьвмісних композитів, базованих на оксидах перехідних металів, з набором наперед заданих, контрольованих і відтворюваних структурно-морфологічних властивостей є **актуальним** завданням сучасного прикладного матеріалознавства, розв'язок якого передбачає науково-обґрунтований аналіз кореляційних зв'язків між умовами синтезу матеріалу та його фізичними характеристиками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертаційна робота є складовою досліджень наукових лабораторій кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках проекту «Наноматеріали в пристроях накопичення та генерації електричної енергії» CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) і МОН України (М/130-2009) та науково-дослідної роботи «Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі» (0116U003563) Міністерства освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей формування структурно-морфологічних та електричних властивостей

нанокомпозитів MoS_2 / вуглець і TiO_2 / вуглець при гідротермальному синтезі та з'ясування характеристик електрохімічних процесів при застосуванні цих матеріалів в якості електродів літієвих джерел струму та гібридних суперконденсаторів. Додатково аналізувалися трибологічні властивості наноструктурованих композитів MoS_2 / вуглець.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні **задачі:**

- аналіз етапності формування ієрархічно-організованих та нанопористих композитних систем MoS_2 / вуглець та механізмів впливу типу поверхнево-активної речовини при їх синтезі гідротермальним методом;
- з'ясування впливу умов отримання на структуру та морфологію композитів MoS_2 / C при застосуванні в якості темплату мезопопристого вуглецю, отриманого методом хімічної активації попередньо карбонізованої сировини органічного походження;
- побудова моделі електропровідності композитів MoS_2 / вуглець різної морфології;
- дослідження взаємозв'язків структурних, електричних та електрохімічних властивостей нанокомпозитів MoS_2 / вуглець та TiO_2 / вуглець;
- тестування нанокомпозитів MoS_2 / вуглець та TiO_2 / вуглець в якості електродів для літієвих джерел струму та гібридних суперконденсаторів
- оцінка ефективності застосування нанокомпозитів на основі вуглець/сульфід металу як добавки до мастильних матеріалів.

Об'єкт дослідження – процеси формотворення наноструктурованих композитів MoS_2 / вуглець та TiO_2 / вуглець з частинками різної морфології та проблематика їх застосування в якості електродного матеріалу електрохімічних пристроїв накопичення та генерації енергії.

Предмет дослідження – взаємозв'язок між умовами отримання, структурними та морфологічними особливостями наноструктурованих композитів MoS_2 / вуглець і TiO_2 / вуглець та їх електрохімічними та трибологічними властивостями.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених задач дослідження застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів: Х-променевий структурний аналіз, метод малокутового розсіяння Х-променів, раман-спектроскопія, трансмісійна та скануюча електронна мікроскопії, енергодисперсійна Х-променева спектроскопія, адсорбційна порометрія, хронопотенціометрія, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, триботехнічні методи та методи математичної обробки експериментальних результатів.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше гідротермальним методом отримано нанокомпозити MoS_2/C з дублетно-ієрархічним типом впорядкування сферичної морфології за умови чергування шарів дисульфіду молібдену та вуглецю із застосуванням катіонної поверхнево-активної речовини в якості формотворчого агенту.
2. Вперше побудовано модель впливу типу поверхнево-активної речовини на морфологічні особливості нанокомпозитів MoS_2/C.
3. Вперше застосовано мезопористий вуглець в якості темплату при отриманні MoS_2 гідротермальним методом.
4. З'ясований механізм впливу морфологічних особливостей нанокомпозитів MoS_2/C на їх електричну провідність.
5. Вперше застосовані багатошарові наносфери MoS_2/C з дублетно-ієрархічним впорядкуванням в якості основи електродної композиції ЛДС.
6. Апробовано нанокомпозит MoS_2/мезопористий вуглець в якості електродного матеріалу для ГСК та проаналізовано вплив внесених морфологічних і структурних особливостей на питомі ємнісні характеристики електродів на основі TiO_2/C.
7. Вперше протестовано трибологічні характеристики нанокомпозитів MoS_2 / C різної морфології, отриманих гідротермальним методом.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Запропоновано методику гідротермального синтезу нанокомпозитів MoS_2/C за участі поверхнево-активних речовин різного типу, яка дозволяє отримання матеріалів з наперед заданою морфологією (наносфери з дублетно-ієрархічним типом впорядкування, губкоподібні системи, кластери MoS_2 локалізовані в мезопорах активованого вуглецю).
2. Показано ефективність застосування нанокомпозитів MoS_2/C з сферичними частинками в якості основи електродної композиції ЛДС.
3. Виявлено підвищення питомих ємнісних характеристик суперконденсаторів при використанні в якості електродного матеріалу нанокомпозиту MoS_2/ мезопористий вуглець.
4. Встановлена можливість застосування нанокомпозитів MoS_2/C різної морфології та структурного впорядкування в якості ефективного лубриканта.

Особистий внесок здобувача у публікаціях зі співавторами полягає у постановці завдань дослідження та виборі способів їх розв'язання [1-14]; здійсненні синтезу досліджуваних систем [3-6, 9-13]; дослідженнях структурних особливостей [4-6, 11-13]; виготовленні електрохімічних комірок та макетів суперконденсаторів [2, 3, 5, 7-10, 13-14]; проведенні гальваностатичних, потенціодинамічних та імпедансних досліджень [1- 3, 5, 7-10, 13-14]; участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [1-14]; написанні та оформленні публікацій [1-14].

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні результати досліджень представлених в дисертаційній роботі доповідались та обговорювались на міжнародних конференціях: Nanotechnology and nanomaterials NANO-2014 (Яремче-Львів, Україна, 2014), NanoOstrava 2015 (Острава, Чехія, 2015), CYSENI 2015 (Каунас, Литва, 2015), XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV (Гута, Україна, 2015), Nanotechnology and nanomaterials NANO-2015 (Львів, Україна, 2015).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 14 публікаціях, у тому числі в 7 статтях у фахових наукових журналах, 5 з яких

– в міжнародних журналах з імпакт-фактором, що входять до науково-метричної бази SCOPUS [2-5, 7], та матеріалах 7 конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури. Робота викладена на 160 сторінках, містить 82 рисунки, 8 таблиць. Бібліографічний список включає 187 літературних джерел.

РОЗДІЛ І.

КРИСТАЛІЧНА СТАРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ, ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ОКСИДІВ ТА СУЛЬФІДІВ МЕТАЛІВ, ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ.

Вступ

Швидкий технологічний розвиток та всезростаючі потреби енергетичного забезпечення щоденного життя люства спонукає науковців до пошуку нових та вдосконалення існуючих джерел живлення і технологій. Новий виникаючий клас функціональних матеріалів – гібридні або ж композитні, - є результатом сьогоднішнього наукового прогресу, що охоплює такі важливі напрямки їх застосування як генерація, накопичення та перетворення енергії. Ефективність їх спричинена появою нових покращених властивостей за рахунок синергетичного ефекту від поєднання різних речовин. Для прикладу, якщо розглядати наноматеріали, то розвинена поверхня та зокрема велика густина наномасшабних поверхонь розділу між частинками значно ускладнює процеси переносу заряду, тепла та маси, але якщо помістити між ними інший провідний матеріал, то він служитиме як проміжний стан – місток – для енергетичного бар’єру, зменшуючи потенціал активації переносу. Таким чином, поєднуючи два різні матеріали синергетичний ефект веде до створення високоефективного композитного матерілу з властивостями, які не властиві окремому компоненту.

Проте щоб спрогнозувати та спроектувати структуру такого функціонального матеріалу потрібно розуміти природу та причини процесів, що відбуваються в них, зокрема чому поверхні розділу мають такий вплив на властивості.

В даній роботі розглядаються два найперспективніших функціональних матеріали та композити на їх основі – дисульфід молібдену, шаруватий дихалькогенід перехідного металу, та діоксид титану, які широко

використовуються у триьології, каталізі хімічних реакцій, у фото- та електрохімічних джерелах живлення, продукуванні водню, у сенсорах та інших галузей промисловості. Задаючи морфологію та впливаючи на їх структуру можна прогнозувати їх властивості, а поєднуючи з карбоном, який є універсальним, хімічно інертним та провідним матеріалом, забезпечити контакт між частинками та запобігти їх агломерації, зберігаючи унікальні фізико-хімічні властивості нанорозмірних матеріалів.

1.1. ДИСУЛЬФІД МОЛІБДЕНУ MoS_2 та композити на його основі

Дисульфід молібдену. Кристалічна структура.

Більшість дихалькогенідів перехідних металів складу MeX_2 утворюють шаруваті сполуки, що характеризуються присутністю ковалетно зв'язаних трьохрівневевих структур X-M-X, які утримуються між собою слабкими силами Ван-дер-Ваальса (рис.1.1).

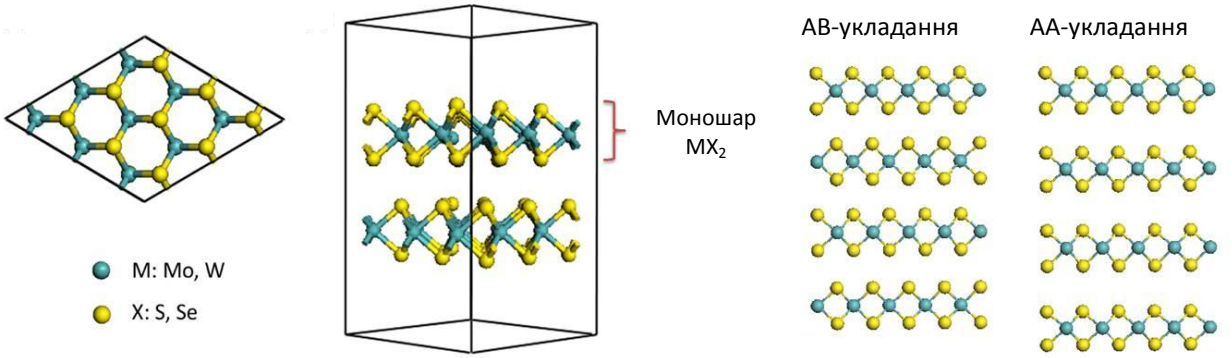
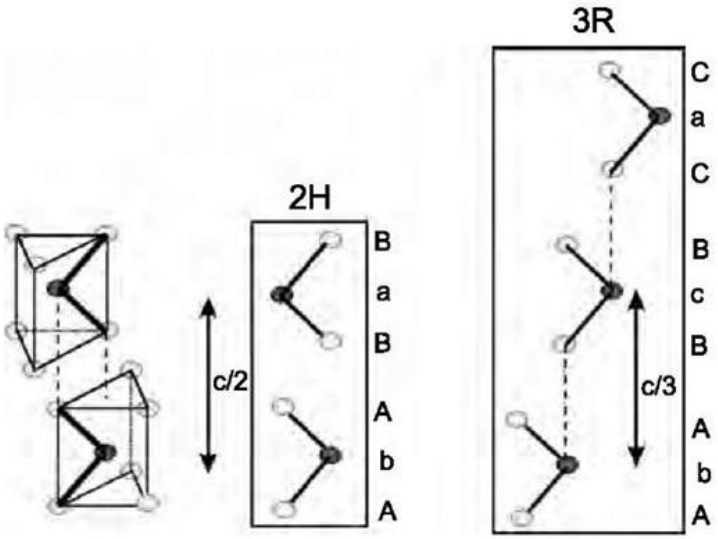


Рис.1.1 Типова структура кристалів дихалькогенідів перехідних металів складу MeX_2

Іони металів розміщені всередині тригонально-призматичних або октаедричних структурних утворень сформованих халькогенідами. Тип розміщення обумовлюється ступенем іонізації зв'язку Me-X [1-3]. Для MeX_2 з переважанням іонних зв'язків характерною є октаедрична координація, тоді як домінування ковалентної складової викликає формування тригональної координації. За умови октаедричної координації іони халькогенідів розміщені один від одного на відносно великій відстані, що призводить до зменшення їх електростатичного відштовхування. Тригонально-призматична координація утворюється завдяки сильному перекриттю хвильових функцій металу та халькогеніду. Симетрія кристалів визначається розміщенням шарів вздовж осі c, яка орієнтована нормально відносно базальної площини шарів Ван-дер-Ваальса. Для дихалькогенідів VI групи, зокрема MoS_2 характерні два



а) б) в)

Рис.1.2. Відмінності в кристалічному впорядкування політипів MoS_2 (кристалічні гратки модифікацій 2H та 3R вздовж кристалографічного напрямку (1120))

різних політипи – 2H и 3R, які представлені на рис.1.2 у вигляді перерізів елементарної комірки вздовж площини (1120) [4]. Таким чином, дисульфід молібдену MoS_2 існує в двох кристалічних модифікаціях: 2H-MoS_2 модифікація (гексагональна сингонія, просторова група симетрії P63/mmc, типові значення сталих граток a = 0,316 нм, c = 1,229 нм, Z =2) та 3R-MoS_2 модифікація (ромбоедрична сингонія, просторова група симетрії R3m, a = 0,3164 нм, c = 1,839 нм, Z = 3) (рис.1, а.б) [1].

Атоми молібдену в елементарній комірці 2H-MoS_2 розміщені в точках з координатами ±(1/3, 2/3, 1/4), атоми сірки - с координатами ±(1/3, 2/3, z-1) і ±(2/3, 1/3, 1/2-z) просторової групи симетрії D^4_{63}- $P6_3/mmc$ (величина z складає приблизно 5/8). Важливо, що безпосередній зв’язок катіон-катіон для такої сполуки виключений, оскільки відстать між атомами металу становить близько 0,3 нм. Для 2H-MoS_2 шари атомів молібдену розміщені між двома шарами атомів сірки, утворюючи трьохшарові пакети S-Mo-S. Шість атомів сірки, що оточують атом молібдену, розміщені у вершинах правильної

тригональної призми з кутами S-Mo-S рівними 82° і 136°. Така координація обумовлена d^4sp-гібридизацією атомних хвильових функцій [2].

Параметр гратки с для 3R-MoS2 складає близько 18,37 Å, що пов'язано з присутністю в елементарній комірці трьох пакетів S-Mo-S. Перехід 3R → 2H відбувається при температурі порядку 1000-1100 °C в парах сірки [2].

Окрім того виділяють метастабільну 1T-модифікацію, для якої спостерігається октаедричне спотворення кристалічної гратки (рис.1.4) [5] (рис.). 1T фаза – металічна, на відміну від 2H, яка є напівпровідниковою, але можуть переходити одна в одну, в результаті ковзання однієї з внутрішніх площин із поперечним зміщенням площини сірки, та вперше зафіксовано при інтеркаляції літієм або калієм [77]

Типова дифрактограма 2H-MoS_2 зображена на рис.1.5. При переході в нанодисперсний стан, відбувається спад інтенсивності рефлексу (002) з відносним ростом інтенсивності рефлексів (100) та (101) (рис.1.3)[6]

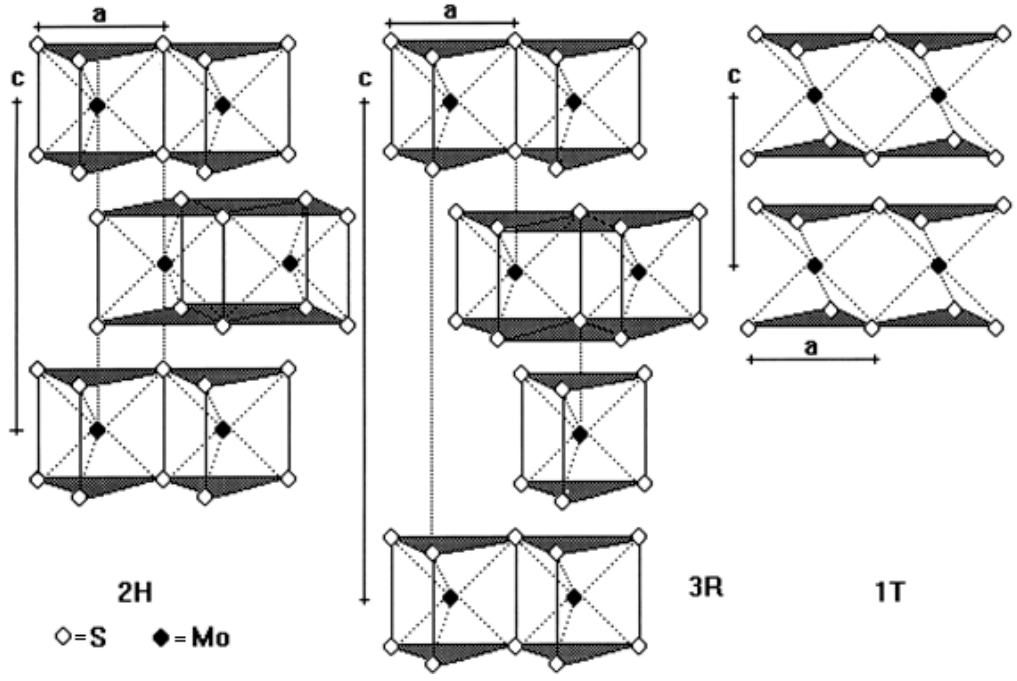


Рис.1.3 Кристалічна структура 2H-MoS_2, 3R-MoS_2 та 1T-MoS_2 [6]

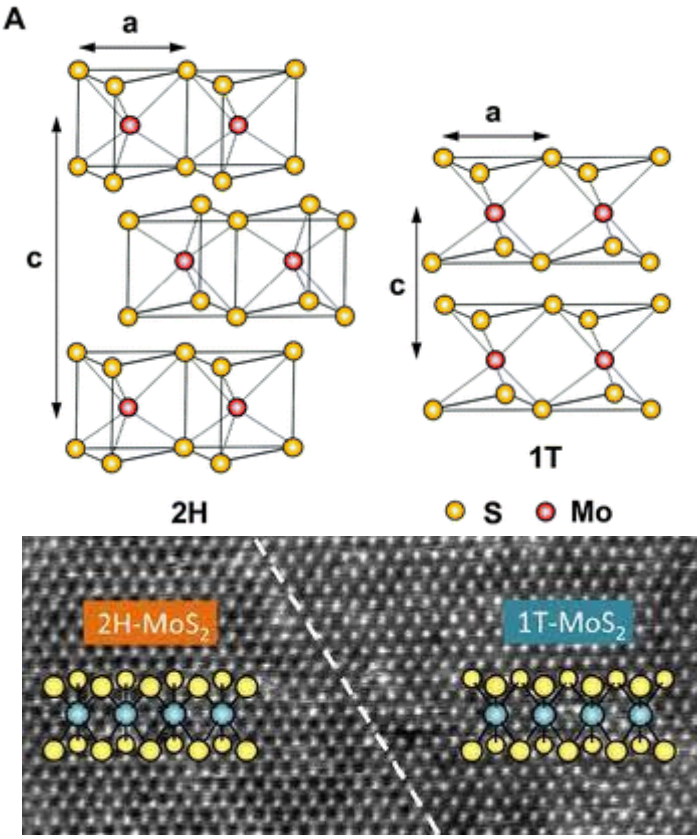


Рис.1.4 Порівняння кристаліченого впорядкування для 2H-MoS_2 та 1T-MoS_2 [5]

Молярна маса MoS_2 становить 160,1 г/моль, твердість 2H-MoS_2 1–1,5 за шкалою Мооса [7], густина від 4,80-5,16 г/$см^3$ [8], теплота утворення – 235,1 кДж/моль [9]. Сполука 2H-MoS_2 є термодинамічно стабільною, стандартна ентальпія формування при 298,15 К складає (65,8±1,2) ккал/моль.

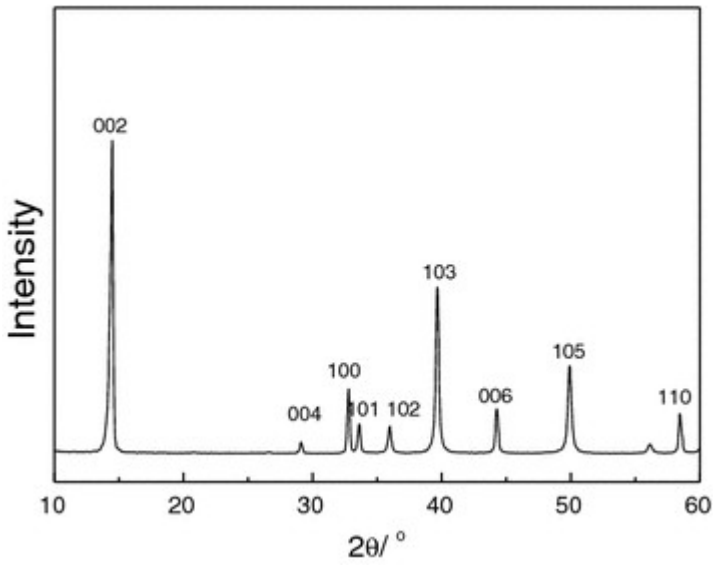


Рис.1.5 Типова дифрактограма мікрокристалічного 2H-MoS_2 [10]

Дисульфід молібдену. Поверхня

Кристали 2H-MoS_2 завдяки сильній анізотропії можуть бути легко розколені уздовж щілин Ван-дер-Ваальса з утворенням вільних поверхонь базальної площини (0001), які характеризуються щільно упакованим розподілом атомів халькогену, по’вязаних ковалентним зв'язком з атомами металу (рис.1.6).

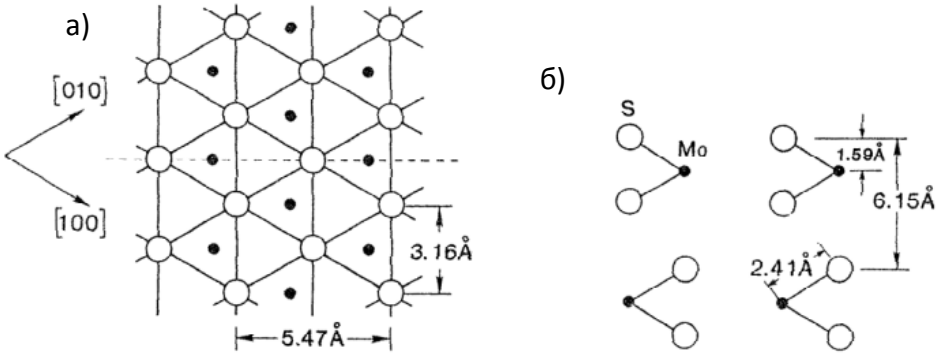


Рис.1.6. Поверхня (001) кристалу 2H-MoS_2 (а) та поперечний переріз кристалу вздовж пунктирної лінії (б) [9].

Поверхні (0001) є модельними при дослідженні напівпровідникових властивостей 2H-MoS_2 в ролі поверхневих станів з вільними зв'язками. У реальних кристалах необхідно враховувати присутність ступінчастих і гвинтових дислокацій, які впливають на електричні властивості шаруватих матеріалів.

Поверхневі властивості забезпечують найбільш важливі застосування MoS_2 – інертні базальні (000l) площини забезпечують антифрикційні і фотокаталітичні властивості, тоді як на площинах (h00) і (0k0) розміщуються каталітичні центри MoS_2.

Дисульфід молібдену. Електронна структура

Сильна модуляція кристалічного потенціалу в перпендикулярних до шарів напрямках формуватиме електронну будову матеріалу, впливаючи на будову власних енергетичних рівнів, їх тонку структуру, розщеплення, пере-

криття та взаємне розміщення в k-просторі [1]. Важливою особливістю сполук шаруватого типу sp рівні металу лежать вище рівня Фермі, що є наслідком сильного перекриття і ковалентного характеру зв'язку між s-p орбіталями металу і халькогену. Як результат, утворюються зв’язані і незв’язані s-p стани метал-халькоген [11]. Електронна структура MoS_2 була розрахована з використанням або зонного підходу, або підходу поля лігандів.

Заборонена зона в MoS_2 утворюєтьється в результаті розщеплення поля лігандів Mo 4d орбіталей. У зв'язку з призматичною координацією атомів Mo, виродження знімається з t_{2g} орбіталей. Можна вважати, що над окупованими сіркою p-зонами є зайняті d_{z^2} і порожні d_{x^2-y} ,d_{xy},d_{xz},d_{yz} в тій послідовності, що випливає з діаграми розщеплення поля лігандів. Однак у багатьох розрахунках значне перемішування спостерігається між рівнем d_{z^2} і ($d_{x^2-y^2}$,d_{xy}), з сіркою p-характерними орбіталями.

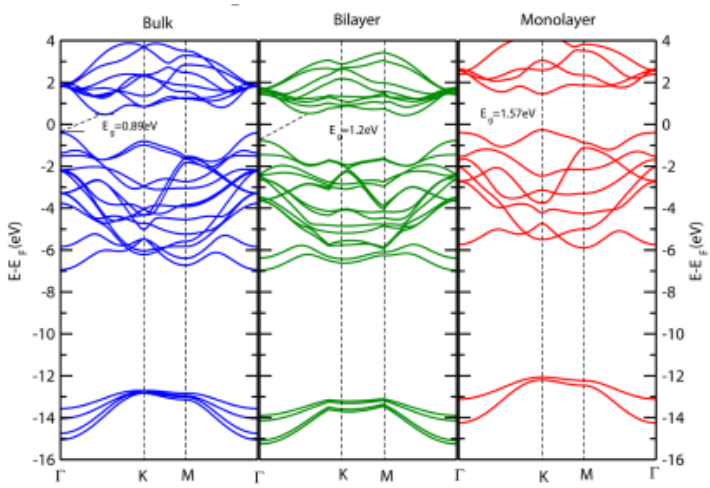


Рис.1.7 Зонна струкутра для об'ємного (зліва-синій), бішару (посередині - зелений) та моношару (справа - червинй) MoS_2 при високо симетричних точках в зоні Бріллюена [12] .

Експериментальні дані, зокрема [12] говорять про наявність в дисульфіді молібдену непрямих переходів у забороненій зоні. Відповідно до [13] значення енергій прямих и непрямих переходів забороненої зони 2H-MoS_2 рівні 1,91 та 1,29 еВ, відповідно.

Загалом можна зазначити, що результати багаточисленних теоретичних розрахунків зонної структури 2H-MoS_2 містять протиріччя, особливо при описі положення зони провідності. Зокрема, авторами [14] використовуючи метод плоских хвиль показано, що ширина забороненої зони для 2H-MoS_2 >1 еВ та пов'язана з екситонними максимумами в околі 2 еВ в спектрі оптичного поглинання d-орбіталями молібдену. Узгодження S 3p і Mo 4d орбітальних енергій полегшує внутрішнє перенесення електронів. В результаті сірко-молібденові остови демонструють надзвичайну внутрішньомолекулярну лабільність (нестійкість) або іншими словами, є можливість досить легкої перебудови, де зв'язки S-S руйнуються чи формуються, а атоми Mo окислюються чи відновлюються, призводячи до існування універсальних структурних ізомерів.

Також існує значна відмінність між багатошаровим об'ємним MoS_2 та одношаровим. Останній є цікавим завдяки своїм властивостям, а саме: 1) існує перехід від непрямої до прямої забороненої зони по мірі перетворення багатошарового дисульфіду молібдену до моношару у зв'язку з втратою міжшарової взаємодії та 2) сильна спін-орбітальна взаємодія індукує розщеплення валентної зони (~160 меВ) через пошкодження інверсійної симетрії. Такі його властивості сприяють застосуванню даного матеріалу в наноелектроніці та спінтроніці. З результатів дослідження відшарованого моно-, бі-, три- та об'ємного MoS_2 за допомогою фотоемісійної спектроскопіїі знайдено, що валентна зона моношару MoS_2, особливо з низьким рівнем енергії зв'язку, значно відрізняється від валентної зони кількашарового та об'ємного MoS_2, її максимум розміщений в *K* першої зони Брюльєна, в той час як для бі- та кількашарового MoS_2 в *Г*. Верх валентної зони моношару поблизу *Г* є менш дисперсним ніж для об'ємного MoS_2, що призводить до значного збільшення ефективної маси дірки, а отже і до зменшення рухливості носіїв заряду в порівнянні з об'ємним матеріалом [12, 15].

В роботі [16] дослідили електронну структуру одношарового MoS_2, звертаючи увагу на те, що він є прямим напівпровідником з шириною забороненої зони 1,79 еВ. Очікувалося, що Mo 4d та S 3p атомні орбіталі визначатимуть основні властивості MoS_2. Розрахунки показали, що 3p S орбіталі мають просторовий масштаб дуже близький до 4d Mo орбіталей з величинами <r> = 1.10 Å та <r> = 1.06 Å, відповідно. Беручи до уваги, що відстань між суміжними Mo та S шарами у напрямку їх укладання дорівнює 0.5c = 6.0 Å та 2zc = 2.9 Å, відповідно, то можна очікувати, що енергетичні рівні переважаючих Mo d-орбіталей (S p-орбіталей) будуть нечутливі (чутливіші) до товщини MoS_2 плівки. На практиці, ця проста картина є змінена Mo d–S p орбітальною гібридизацією. Моношар MoS_2 є прямим напівпровідником з прямою $K \rightarrow K$ та непрямою $\Gamma \rightarrow Q$ щілинами (1,79 еВ та 2,03 еВ, відповідно). Максимум валентної зони та мінімум провідної в K k-діапазоні знаходиться на 0,19 еВ вище та 0,05 еВ нище енергій в Γ та Q k-діапазоні. Об'ємний ж MoS_2 є непрямим напівпровідником з прямою $K \rightarrow K$ (1,74 еВ) та непрямою $\Gamma \rightarrow Q$ (0,65 еВ) щілинами. Орбітальний популяційний аналіз показує, що стани відповідні для $K \rightarrow K$ переходу виникають з Mo d-зв'язку і є строго зосереджені в іонах металу (Mo).

Також серед особливих властивостей – анізотропія, хімічна інертність, фото-корозійний опір та специфічні оптичні властивості. Тому електрична провідність паралельно до шару в 1000 раз більше, ніж у перпендикулярному напрямку.

Дисульфід молібдену. Вплив морфології та розмірних ефектів на фізико-хімічні властивості

Розмір та форма часток значно впливає на їх фізико-хімічні властивості, зокрема існує взаємозв'язок між шириною забороненої зони та розміром часток - розміщення провідної та валентної зон, залежать від квантово-розмірного ефекту з фіолетовим зміщенням у смузі поглинання при зменшенні розмірів частинок. Для шаруватих наноструктур 2H-MoS_2,

отриманих хімічним осадженням з газової фази, було зафіксовано анізотропний характер взаємозв'язку між розмірами частинок та параметрами елементарної гратки [17]. Ширина забороненої зони таких матеріалів залежить від кількості шарів, і збільшується з 1,2 до 1,9 еВ для моношару [18] Проте, на відміну від плавної зміни, що характерна для об'ємного MoS_2, для нанорозмірного дисульфіду молібдену спостерігається сильна залежність електронної структури від розміру та морфології в результаті тенденції оптимізації надлишку сірки на краях кластерів частинок. Таке відкриття підтверджує, що контроль розміру та форми пі час синтезу можна використовувати для отримання хімічно та оптично активних наноматеріалів на основі MoS_2 [19].

Застосування допоміжних агентів при синтезі дозволило формування MoS_2 у вигляді наностержнів, нанострічок, нанотрубок, фуллерено-подібних частинок мезо- та наномасштабного розміру. Відкриття таких структур стимулювало розширення дослідницької діяльності, оскільки вони демонструють ряд особливих фізико-хімічних властивостей. Так, в роботі [20] досліджено структуру й електронні властивості нанотрубок MoS_2, зокрема показано, що такі формації є стабільними, а енергія механічних напруг спадає із збільшенням діаметру трубки. Передбачено, що нанотрубки MoS_2 з індексами хіральності (n,n), повинні володіти значеннями ширини забороненої зони 0,1-1 еВ та 0,6-1,5 еВ для непрямих та прямих переходів відповідно. Відповідно до даних [21] для нанотрубок MoS_2 з індексами хіральності (0,n) значення ширини забороненої зони лежать в межах 0,1-0,5 еВ.

Характер електричної провідності дисульфіду молібдену також залежить від морфології часток, зокрема в [22] доведено, при кімнатній температурі вона зростає в порядку плателе-подібні кристали, коаксіальні нанотрубки, нанодроти і нанотрубки контрольованого розміру, і залежить від розмірності та густини дефектів в матеріалі.

Морфологічні та розмірні особливості є першочерговими для врахування і при застосуванні в трибології [23, 24], фотокаталізі [25],

продукуванні гідрогену [26], сонячних батареях[27], і навіть як активних елементів деяких біологічних ензимів[28]. Це пояснюється тим, що об'ємний MoS_2 є менш хімічно активним ніж, наприклад, дисперсні моношари чи нанокластери, в яких визначальну роль відіграють атоми сірки на краях площин, які маючи більшу енергію зв'язку, здатні легше вступати в реакцію з іншими сполуками. Натомість, фулереноподібні частинки завдяки закритості структури, є практично хімічно інертними, що робить їх більш стійкішими до зношування під час процесів тертя контактуючих поверхонь.

Різноманітність морфологій дисульфіду молібдену

Відкриття неорганічних фуллеренів шаруватих дихальгонідів металу MX_2 (M = Mo, W and X = S, Se) стимулювало розширення дослідницької діяльності і в сфері синтезу фуллереноподібних часток MoS_2 з метою подальшого застосування [17, 29] при дуже високих тисках, близько 25 ГПа та температурі близько 1000 °C. Вперше неорганічні фулерено-подібні структури MS_2(M = W, Mo) (рис.1.8) були синтезовані Тене і його колегами [30, 31] нагріванням відповідних металічних плівок у присутності H_2S газу, ці структури були схожі до графіту завдяки укладанню S–M–S шарів з Ван-дер-Ваальсовою взаємодіє між собою. Загальна тенденція їх утворення передбачає те, що наночастки 2-D шаруватих сполук вкрай нестабільні в плоскому вигляді і тому більш схильні сформувати багатогранні (фулереноподібні) топології. Пізніше такі матеріали отримали назву фулерено-подібних або скорочено IF [29]. Оскільки атоми на краях в 2H-MoS_2 дуже активні, площини структури 2H-MoS_2 є нестійкими відносно укладання, що і викликає згортання або закривання всередину по двох осях в площині, чим і зумовлене формування IF-MoS_2 структури. Проте даний процес вимагає подолання певного енергетичного бар'єру енергією активації.

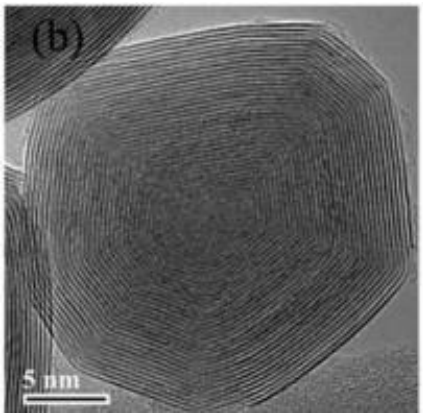


Рис.1.8 Фуллерен MoS_2 [30]

З цією метою використовують нагрів чи опромінення в якості джерел додаткової енергії для утворення часток потрібної морфології. [32]

В одній з робіт, повідомлялося про вплив ультразвуку на формування наночасток MoS_2, які в процесі опромінення формували так звані нанодроти з середнім діаметром 150 нм та довжиною близько кількох мкм. Ультразвук збільшує на кілька порядків тріщини та інші дефекти струкутри, а в даному випадку є підстави вважати, що вплив високих сил зсуву, мікро-струменів ударної хвилі спричиняє високу щільність дефектів на поверхні MoS_2 легко розділяючи площини-листи на нанодроти (рис.1.9) [33].

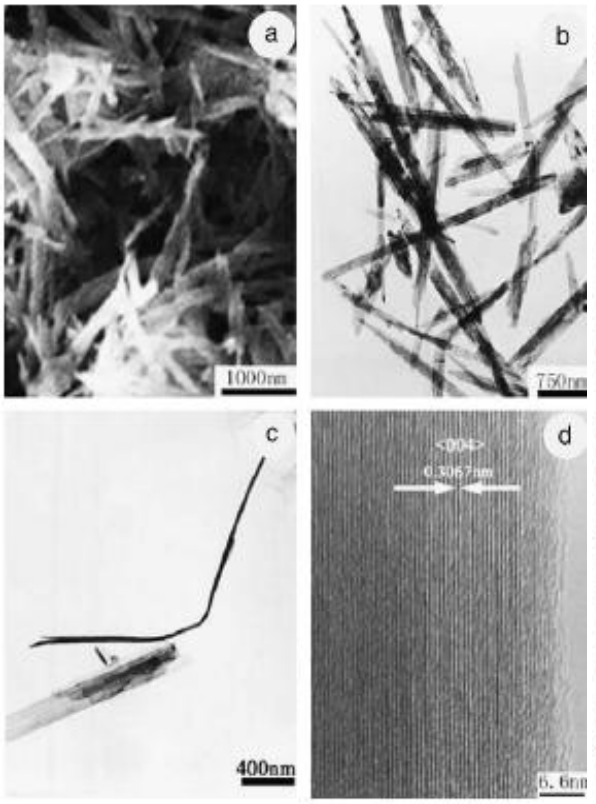


Рис.1.9 ТЕМ зображення нанодротів MoS_2 [33]

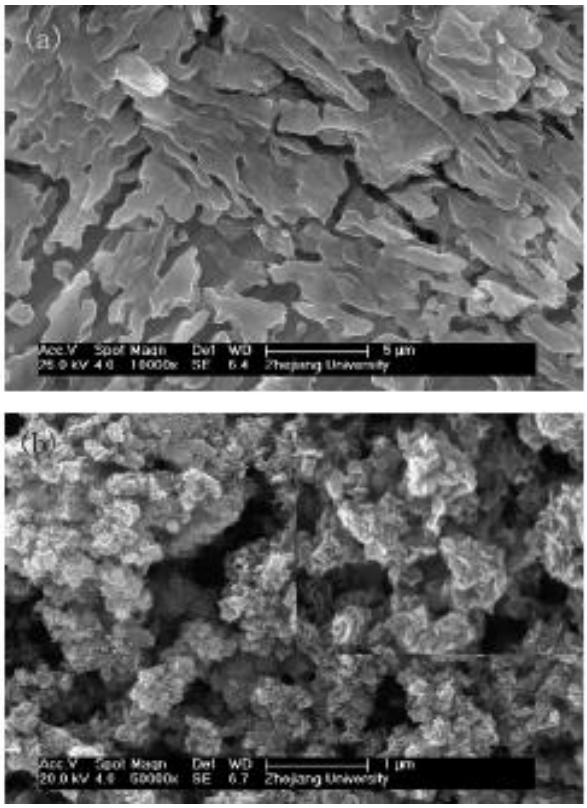


Рис.1.10 Квіткоподібний MoS_2 без додавання іонної рідини (а) та з 0,3 мл IP (б) [34]

Впливаючи на формування морфології під час синтезу додатковими агентами можна також керувати й властивостями матеріалу. Авторами роботи [34] доведено, що синтезована ними 3D структура MoS_2 квіткоподібної форми демонструє кращу електрохімічну ємність, циклічну стабільність та стійкість при високих швидкостях сканування в порівнянні з

кристалічним шаруватим дисульфідом молібдену. Це пов'язують з тим, що аморфний MoS_2 з 3D квітко-подібною архітектурою забезпечує кращий дифузійний прохід для іонів літію та контакт між електродом та електролітом. Відповідно з наведеними результатами при відпалі аморфний матеріал кристалізується, проте його електрохімічні показники погіршуються, оскільки аморфна структура краще витримує пошкодження та дефекти, що утворюються в процесі входження\виходу іонів літію (рис.1.10)

Дисульфід молібдену. Отримання

В природі дисульфід молібдену зустрічається у вигляді мінералу — молібденіту. Відома також природна аморфна форма — жордізіт (англ. jordisite), яка зустрічається значно рідше. Руди молібденіту завжди містять велику кількість домішок, тому їх збагачують за допомогою флотації, отримуючи в кінці процесу відносно чистий MoS_2 — основний вихідний продукт для подальшого отримання молібдену. У лабораторних умовах в MoS_2 можуть бути отримані шляхом прямої взаємодії молібдену з сіркою в температурному діапазоні 500-650°C в умовах вакууму [35]. Такий метод малопридатний в першу чергу через технологічні складнощі та неможливість контролю морфологічних характеристик.

Для отримання наноструктурованого MoS_2 використовуються методи синтезу при відносно низьких температурах, зокрема електрохімічне осадження [36], лазерна абляція [37] та сонохімічний метод [38]. Широке розповсюдження набули методи термічного розкладу тетрамолібдату амонію [39], гідротермальний метод [40], метод термічного сульфідування [41], сольвотермальний [42], та темплатний методи [43]. З них найбільш уживані наступні:

Термічний розклад амонію тетрамолібдату є кількаступеневим: до температури 155^{o}C дана сполука є стабільною, але при подальшому нагріванні в інтервалі від 220^{o}C до 280^{o}C відбувається розклад з утворенням трисульфіду молібдену, який залишається стабільним до 335^{o}C, при

підвищенні температури MoS_3 втрачає сірку, перетворюючись на дисульфід [39]. Проте даний процес не є лінійним, термогравіметричний та диференціальний термічний аналіз одночасно підтвердили утворення ще проміжних сполук. Процес розкладу тетрамолібдату амонію можна зобразити наступним чином: амонію тетрамолібдат (гідрат) → $(NH_4)_2MoS_4$ → $(NH_4)HMoS_4$ → H_2MoS_4 → MoS_3 → Mo_2S_5 → MoS_2. MoS_2 формується в температурному діапазоні 230 та 260°C, залишаючись стабільним до температури 360°C. Проміжні сполуки $(NH_4)HMoS_4$, H_2MoS_4 і Mo_2S_5 є нестійкими й існують тільки в дуже вузьких температурних режимах і недовго, а тому охарактеризувати їх з даного методу дуже важко. Хоча метод є відносно простим, проте технологічні умови синтезу часто досить важко досягти навіть в лабораторних умовах. Дисульфід молібдену окислюється до оксиду, а тому наявність інертної атмосфери або високого вакууму є необхідним. Навіть в атмосфері аргону при нагріванні до 700°C відбувається утворення оксиду. Схема можливого перебігу розкладу зображена на рис.1.11.

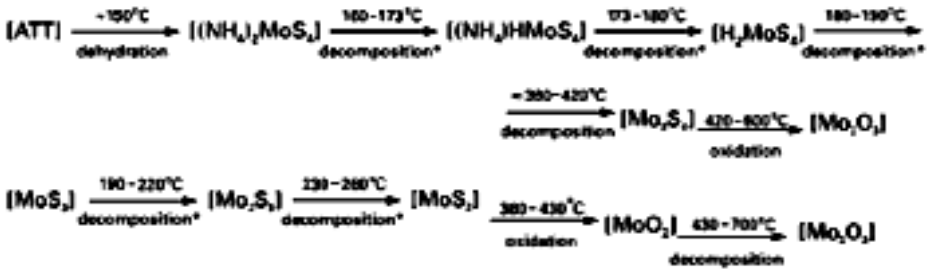


Рис.1.11 Схема процесу термічного розпаду тетрамолібдату амонію [39].

Гідротермальний метод ґрунтується на формуванні наноматеріалів при високій температурі і тиску водяної пари розчину. Основними параметрами гідротермального синтезу, що визначають кінетику процесу і властивості утворених продуктів, є початкове значення pH середовища, тривалість і температура синтезу, величина тиску в системі. Синтез здійснюється в автоклавах, що представляють собою герметичні сталеві циліндри, здатні витримувати високі температури і тиск протягом тривалого часу. Для отримання частинок дисульфіду молібдену реагенти витримують в

автоклаві від 12 до 48 годин при температурі 180-240°С. Основними вихідними речовинами для отримання дисульфіду молібдену гідротермальних методом є солі вольфрамової та молібденової кислот і сірковмісні речовини. В якості прекурсорів використовуються MoO_3, Na_2MoO_4 і $NH_4Mo_7O_{24}$, або сірковмісні сполуки тіомолібдат $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ і $(NH_4)_2MoS_4$. У результаті хімічної взаємодії крім цільового продукту утворюється ряд побічних продуктів в газовій і твердій фазі, що обумовлює необхідність у відмиванні і подальшої сушінні продуктів синтезу. найчастіше отримані дисульфіди мають аморфну структуру, і для їх повної кристалізації потрібна додаткова термічна обробка. Метод простий, не вимагає високотехнологічного обладнання і дозволяє отримувати нанорозмірні частинки дисульфіду молібдену різної морфології.

В ***темплатному методі*** для формування потрібного матеріалу використовують допоміжну речовину – темплат, який дозволяє контролювати форму та розмір частинок, міцели є одним з видів темплату, які схожі на нанорозмірні краплі з нерозчинним ядром та розчинною оболонкою розприділені в неводному середовищі, при чому потрібні частки MoS_2 можуть утворюватись як всередині їх, так і назовні. Перевагою є можливість налагодження розмірів частинок через контроль розмірів міцел, що може бути легко досягнуто зміною емульсійно-водневого співвідношення.

Популяризація цього методу серед науковців всього світу призвела до появи величезної кількості різноманітних його модифікацій, утворивши при цьому окрему область дослідження, яка в свою чергу настільки швидко розвивається, що в ході своєму охоплює всі інші можливі методи синтезу, розмиваючи між ними межі простим додаванням так званих допоміжних речовин, які полегшують контроль форми та розміри частинок, якими можуть бути поверхнево-активні речовини, полімери, малі молекули (наприклад, адсорбований газ) і, навіть, атомні частки (іони металу). Для прикладу сольвотермальний метод модифікований додаванням різних допоміжних речовин, таких як поверхнево-активна речовина, структурні

стабілізатори чи направляючі росту, дозволяє отримати однорідні частки бажаного розміру і форми. Даний процес включає кілька послідовних стадій: 1) нуклеація з початкового гомогенного розчину; 2) ріст зародків; 3) ізоляція утворених частинок з реакційної суміші коли вони досягнуть відповідного розміру. Цей метод також ще називають «м'якою хімією» і є він надзвичайно цікавим для дослідників, оскільки не потребує складних умов, високого тиску чи температури [41].

Крім того, застосування цих допоміжних агентів дозволяє формувати різноманітні структури, для прикладу – наностержні, нанострічки, нанотрубки, фуллерено-подібні частинки та фуллерени мезо- та наномасштабного розміру. На сьогоднішній день існує велика кількість наукових публікацій, які підтверджують позитивний ефект та різноманіття даних матеріалів. Та взагальному їх можна поділити на дві групи – органічні та неорганічні, які в свою чергу поділяються ще на ряд підгруп.Нарощення активних органічних груп на поверхні неорганічного наноматеріалу завдяки сильній ковалентній чи іонній взаємодії є ефективним засобом адаптації розміру і розчинності гібридних частинок. Неорганічне ядро такої частки буде наділене унікальними властивостями, такими як змочуваність, фізико-хімічна стабільність, дисперсність, біосумісність та оптичні властивості. В свою чергу використання поверхневої органіки в якості захисного покриття або диспергуючого агенту забезпечує агрегаційну стійкість частинок в неполярному розчиннику або полімерній матриці. Нагрівання органічно-неорганічного гібридного матеріалу може призвести до пористих чи сітчастих сульфідів, призводячи до високоактивного каталізатора з великою площею поверхні. Також, шар поверхнево-активоної речовини перешкоджає агломерації наночасток, пасивує нанокристали не допускаючи окисленню, і на додаток дає змогу визначити мінімумальну відстань між частинками.

Та все ж при таком підході існує проблема, вирішення якої потребує додаткових, досі не зроблених в повному обсязі, досліджень. При видаленні органічного темплату через відпал на повітрі чи з допомогою реакції з

деякими сильнішими окислювальними сполуками зазвичай відбувається окислення отриманого матеріалу, а тому питання застосування темплату без руйнування структури залишається відкритим.

Синтез сульфіду молібдену з поверхнево-активними речовинами. Іноді введення ПАР призводить до гетерогенного характеру, а іноді й зовсім змінює механізм реакції. Вивчення впливу поверхнево-активних речовин на морфологію і стабільність дисульфіду молібдену показало, що при додаванні в реакційну суміш цетилтриметиламонію хлориду збільшується питома площа поверхні, близько 210 $м^2/г$, зникає накладання шарів MoS_2 та покращується термічна стабільність. В іншому випадку MoS_2 легко формується при відновленні аніонів $[MoS_4]_2$ водними N_2H_4 при м'яких умовах. Ще в одній роботі частинки тетраалкіламонію використовувались в якості темплату, зокрема гексадецилтриметиламоній бромід $[CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br]$ та тетрабутиламоній гідроксид $[(CH_3(CH_2)_3)_4NOH; (But)_4NOH)$ утворювали гібридну фазу, яка розпадалась при температурі 600^oC, утворюючи при цьому високопористий MoS_2 з губоподібною морфологією з порами розміру від 0,1 до 3 мкм. З цього випливає, що функції поверхнево-активних речовин доволі різні, що і зумовлює різноманітність морфологій матеріалів утворених з їх посередництвом.

Молекули поверхнево-активної речовини володіють в основі гідрофільною групою та гідрофобним хвостом та можуть самоорганізовуватись у сферичні або паличкоподібні міцели у воді коли їх концентрація злегка перевищує критичну концентрацію міцелоутворення (CMC). Такі міцелярні структури є схожі на нанорозмірні краплі з нерозчинним ядром та розчинною оболонкою. Саме цим вони зацікавили науковців, оскільки можуть виступати в ролі нанореакторів у темплатному синтезі для синтезу наночасток з контрольованим діаметром. Формування комплексу метал-ПАР протягом процесу реакції може кінетично перешкоджати відновленню металу всередині або ззовні просторово

обмеженого гідрофільного простору, і таким чином утворюються наночастки з вузьким розподілом за розмірами.

Окрім концентраційного фактору на формування міцел також впливає присутність інших домішок, для прикладу – додаткові до присутніх уже поверхнево-активні речовини. Правда у таких сумішах, адсорбція на ПАР буде вже складнішим процесом, оскільки присутні стабілізуючі аніони чи інші іони металу видозмінюють відновлення металу навіть при нижчих концентраціях. Модифікація міцелярної взаємодії з додаванням коповерхнево-активної речовини схематично зображено на рис.1.12 [41].

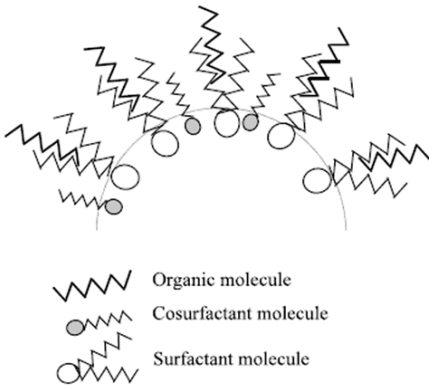


Рис.1.12 Схематичне зображення структурної взаємодії основної та додаткової поверхнево-активної речовин [41].

Також для синтезу і контролю утворюваних часток речовини, зокрема і MoS_2, використовуються різні допоміжні речовини, такі як іонна рідина (IL), [44]. За даними науковців, використовувана ними іонна рідина 1-бутил-3-метилімідазолін хлорид ([BMIM]Cl) відігравала роль темплату й допомагала утворити однорідні мономери MoS_2 з діаметром 1-2 мкм. Рис.1.13 ілюструє можливий механізм утворення багатостінкових порожнистих сфер MoS_2. З

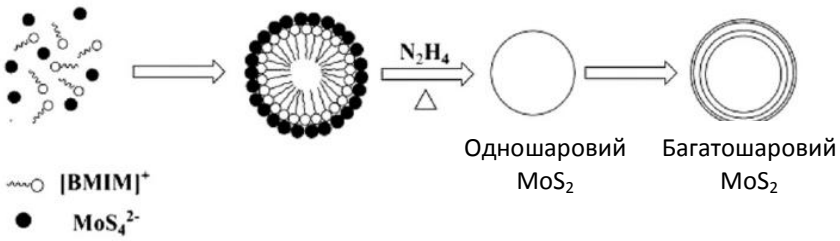


Рис.1.13 Схематичне зображення механізму утворення багатостінкових порожнинних мономерів MoS_2 [44].

рисунку видно, що катіони [BMIM]+ іонізовані з [BMIM]Cl можуть у воді утворювати бульбашки (vesicle) з π–π зв'язком між кільцями імідазолу. Аніони MoS_4^{2-} у водному розчині адсорбуються на поверхні цих бульбашок за рахунок електростатичної взаємодії. При відновленні іонів MoS_4^{2-} на поверхні градійовано утворюються частки MoS_2, і зростаючи перетворюються у полішарову структуру. Намагаючись зменшити поверхневу енергію, мономери агрегатуються в мікросфери. Тим не менш, взаємодія між такими утвореннями в загальному випадку не дає змоги створенню однорідних і стабільних мікроструктур. Для вирішення цієї проблеми, дослідники додавали іонну рідину, підвищуючи цим в'язкість розчину, що перешкоджає дифузії порожнинних мономерів, призводячи таким чином до низької гомогенності та їх злипання.

Після гідротермальної реакції, кілька порожнистих мономерів з тоншими стінками розриваються внаслідок зменшення зовнішнього тиску, утворюючи так звані квітково-подібні MoS_2 мікросфери.

При ***синтезі дисульфіду молібдену на підкладці*** визначальним є раціональний підбір підкладкового матеріалу для спрямованого формування мультифункціональних наноархітектур сульфідів перехідних металів. Сульфіди легко нарощуються на будь-якій підходящій поверхні просочуванням, випаровуванням з розчину, після чого кристалізація та сульфідування.

Значні зусилля були зроблені в напрямі отримання вищої дисперсії осадженої активної фази на пористій підкладці, з огляду на те, що і теоретичні і експериментальні дослідження показали, що сульфіди на підкладці є принципово більш активнішими ніж довільним чином розподілені сульфідні частки [41]. Поверхнева орієнтація та кристалічність підкладки визначатиме мікроструктуру сульфідів. Хоча є й такі дослідження

які виявили, що в деяких випадках властивості, наприклад каталітичні, матеріалу незалежать від підкладкової морфології [42].

Каталізатори на вуглецевій підкладці показують надзвичайну каталітичну активність та легко отримуються випалюванням. Також знайдено, що наночастинки MoS_2 з графітом в якості підкладки утворюють новий клас електродного матеріалу та є перспективними каталізаторами для електрохімічних процесів перетворення водню, дотримуючись критерію – зв'язування вільної енергії атомного водню в каталізаторі було приблизно нульовим. Подальші дослідження фокусуватимуться на створенні підкладок з високою питомою поверхнею, порами великого розміру та об'єму, а також на оптимізації взаємодії між підкладковим матеріалом та активною фазою.

Композити на основі дисульфіду молібдену

Створення нових функціональних композитів з двох чи більше матеріалів є найбільш цікавим підходом щоб покращити слабкі сторони кожного з компонентів, так і відкрити в них нові властивості. А останні досягнення у технологіях синтезу відкривають нові можливості для конструювання наноструктур з передбаченими характеристиками та використання їх як будівельних блоків для отримання композитного матеріалу. Зокрема, для дисульфіду молібдену композити на його основі можна поділити на 3 види: 1) MoS_2/підкладка, 2) MoS_2 домішковий або допований іншими атомами, 3) ієрархічно наноструктурований композит з іншими сполуками чи структурами. Матеріали з якими поєднують включають оксиди та халькогеніди металів (MoO_3, WO_3 та Fe_3O_4; PbSe), полімери (PEO), метало-органіку (MOFs) та органічні молекули [45]. Для прикладу, інтенсивно досліджується формування фрагментів MoO_3 на площинах MoS_2 термічним відпалом, зокрема, добре відомо, що на повітрі дисульфід молібдену окислюється до оксиду, проте якщо врахувати, що нижній шар об'ємного дихалькогеніду залишається не окисленим, то

отримуємо оксид на моношарі дисульфіду. Простий спосіб отримання, але відкриває нові перспективи застосування.

Також цікавим є синтез дисульфіду молібдену з включеннями атомів або наночастинок благородних металів (Au, Ag, Pt), які можуть бути легко осаджені простим змішуванням $HAuCl_4$ та MoS_2 в присутності цитрату натрію. В цьому випадку наночастки металів розміщуються на дефектних місцях, як наприклад, краї чи лінійні дефекти, що володіють високою енергією [46].

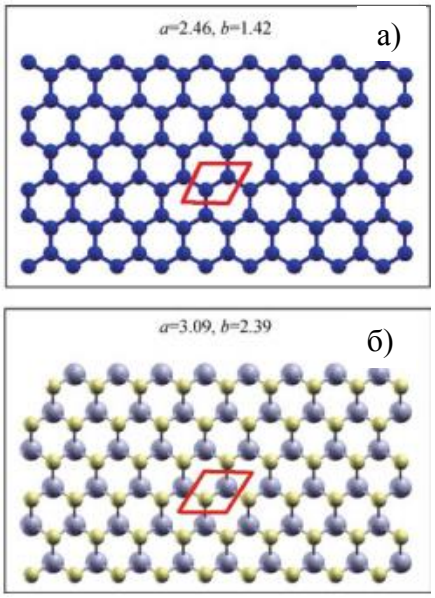


Рис.1.14 Кристалічне впорядкування графену (а) та MoS_2 (б) [48]

Проте останньою тенденцією є вуглецевмісні композити на основі дисульфіду молібдену. Найпоширенішим випадком є синтез із графеном, який притягує увагу дослідників, володіючи великою теоретичною питомою площею поверхні (2630 $м^2/г$), високою електро- та термопровідністю, модулем Юнга (~1ТПа), оптичною прозорістю, а також ефектами Холла та амбіполярного електричного поля [47]. Завдяки структурній схожості з дисульфідом молібдену (рис.1.14), а також високій електричній провідності, гнучкості та хімічній інертності графену, утворені композити володіють покращеними властивостями, такими як високою рухливістю та швидкістю рекомбінації зарядів, довготривалою стійкістю та питомою ємністю. Зокрема, останнє завдяки тому, що графен забезпечує електричний контакт між частинками, покращує трансфер заряду та полегшує дифузію йонів електроліту в структуру функціонального матеріалу. А також перешкоджає об'ємному руйнуванню

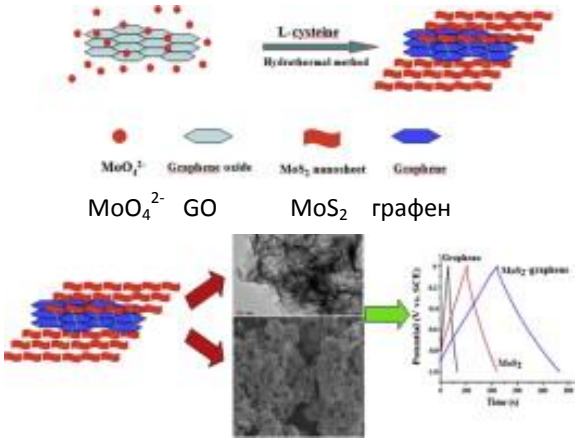


Рис.1.15 Схема отримання та орієнтації площин графену в композиті з MoS_2 [49]

та агломерації електроактивного матеріалу, що робить композит високоефективним електродним матеріалом для пристроїв накопичення та генерації заряду [48]. При цьому важливим є також орієнтація площин графену відносно MoS_2 в композиті, спричинюючи чутливість ширини забороненої зони до наявної кількості та товщини шарів дисульфіду молібдену. Зміна взаємного розміщення цих двох матеріалів супроводжується зміною міжплощинного електронного переносу, впливаючи на довжину зв'язків Mo–S, а отже і на саму електронну структуру (рис.1.15). У такому випадку можливе утворення екситонної пари на дисульфіді молібдену та накопичення їх в графені, що можна врахувати при конструюванні фотовольтаїчних пристроїв на основі цього кампозиту [49].

Іншим цікавим ваірантом є застосування вуглецевих нанотрубок для створення нанокомпозитів. Так в роботі [50] коаксіальні трубки дисульфіду молібдену та графену отримані гідротермальним розкладом водного розчину амонію молібдату та сечовини в присутності багатошарових вуглецевих нанотрубок (рис.1.16). Системи такого типу знайшли своє використання як високоефективний електродний матеріал для літієвих джерел струму, каталізатор для продукування водню та антифрикційних мастил.

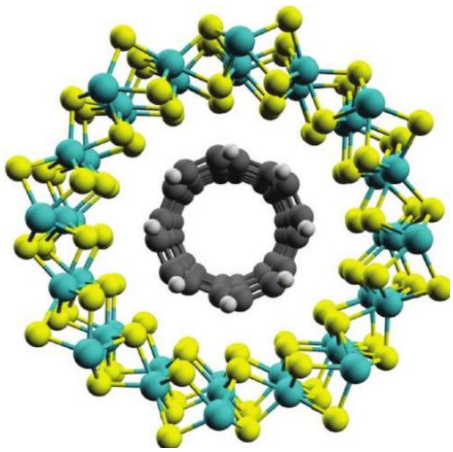


Рис.1.16 Коаксіальні нано-трубки MoS_2 та CNT [50].

Інтеркаляція та застосування в літієвих джерелах живлення

З початку винайдення електрохімічних джерел живлення в 1980, найбільш перспективним в якості електродного матеріалу розглядався дисульфід молібдену. За рахунок дешевизни та доступності MoS_2 був першим комерціалізованою електродною основою, розробленою компанією MoliEnergy Ltd (Британська Колумбія, Канада) в 1989 з питомою потужністю

100 Вт·год/кг [51, 52]. І хоча ще тоді були відкриті певні його недоліки дослідження та вдосконалення цього матеріалу ведеться і по сьогодні.

Хімічна й електрохімічна інтеркаляція сульфіду молібдену добре вивчена з огляду на їх схожість шаруватої структури до графіту. Основними перевагами застосування MoS_2 як матриці при інтеркаляції є його інертність до інтеркаляції більшістю гостьових частинок в порівнянні з дисульфідами металів IV і V груп. Перші повідомлення про застосування MoS_2 в якості катодного матерілу для літієвих джерел струму відносяться до 80-х років XX століття. Зокрема, в роботі [9] зроблено висновок про те, що розрядні характеристики ЛДС з катодами на основі тонких плівок MoS_2, отриманих методом осадження з газової фази, залежать від умов дифузії літію в міжшаровому просторі структури матеріалу. В цій роботі зроблено порівняння електрохімічної поверхні мікрокристалічного 2H-MoS_2 та тонкої плівки цього матеріалу (рис.1.17). В обох випадках на розрядних кривих

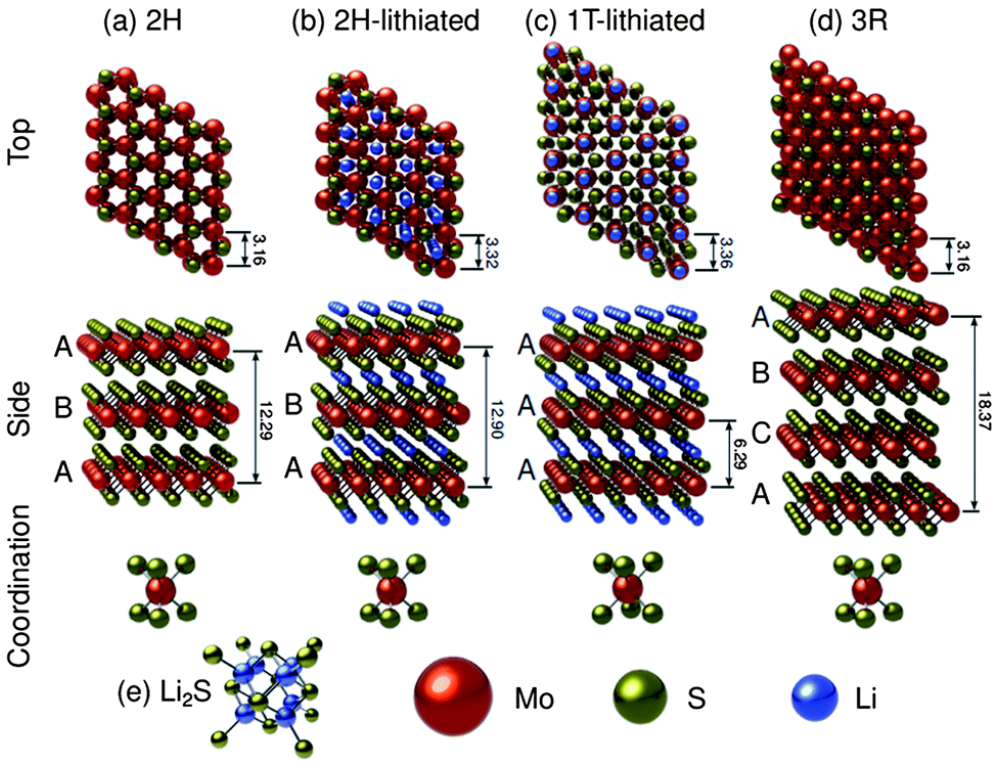


Рис.1.17 Просторова схема літійованого MoS_2 [16]

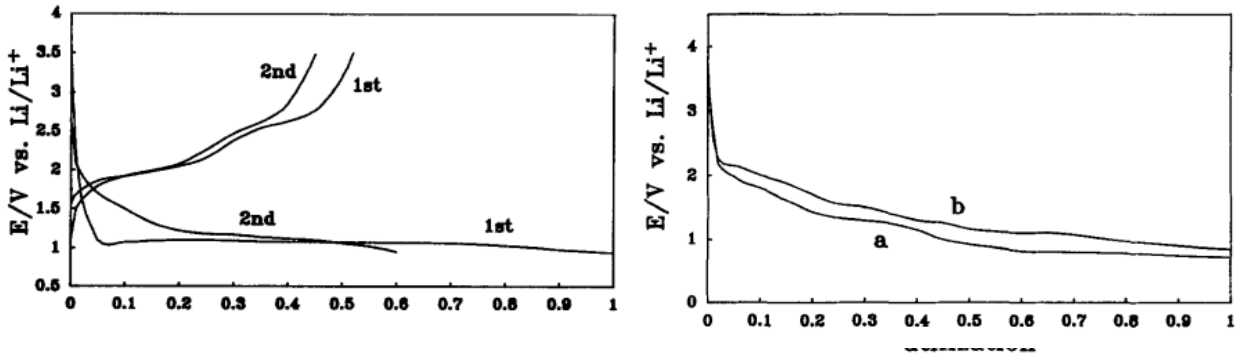


Рис.1.18 Розрядні криві ЛДС з катодами на основі мікрокристалічного (а) та тонкоплівкового 2H-MoS_2 (б). На малюнку (б) показано застосування в якості розчинника пропіленкарбонату (a) та тетрагідрофурану (b) [9].

зафіксовано наявність плато в околі 1 В, проте якщо для мікрокристалічного 2H-MoS_2 спостерігається різкий спад потенціалу з 3 В до 1 В вже на початковому етапі розряду, то для осадженого плівкового матеріалу плавний процес зменшення напруги відкритого кола триває впродовж усього розрядного діапазону. Струм розряду становив 10 мкА/см^2. Електролітом виступав 1М розчин $LiClO_4$ в пропіленкарбонаті чи тетрагідрофурані. Значення коефіцієнтів дифузії іонів літію в тонкоплівковому 2H-MoS_2 становлять $5{,}8\cdot10^{-13}$ та $5{,}2\cdot10^{-12}$ см^2/с для діапазонів напруг відкритого колі 1,2-1,5 та 1,5-3,6 В, відповідно.

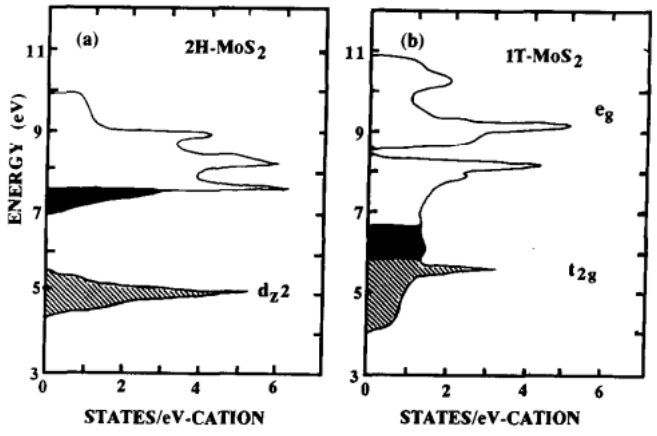


Рис.1.19 Електронна структура 2H-MoS_2 (а) та 1T-MoS_2 (б). Заштриховані області відповідають зайнятим станам, чорні області – додатковим станам, що заповнюються при формуванні $LiMoS_2$ (розрахунок в рамках моделі жорсткого зв'язку) [53]

Відповідно до даних роботи [53-55], в впровадження іонів літію в монокристалічний 2H-MoS_2 при кімнатній температурі характеризується протіканням двох паралельних процесів – інтеркаляції іонів без структурних змін матриці та формуванням фаз впровадження, що супроводжується переходом 2H→1T, причому перший з них домінує за умови низьких густин струмів.

Теоретична ємність MoS_2 близько 167 А·год/кг, коли в реакцію вступає тільки один моль Li^+ на моль MoS_2, проте експериментально визначена навіть для об'ємного матеріалу становить більше 600 А·год/кг, що є причиною розглядати як мінімум 4 іони Li^+ на одну формульну одиницю MoS_2, а згідно [56] навіть до 6 впродовж розряду. Потрібно також відмітити, що ємність першого циклу швидко спадає, оскільки більшість інтеркальованих іонів залишаються локалізованими в структурі кристалу між шарами S-Mo-S [57, 58]. Може відбуватися ексфоліація шарів, і хоча це і сприяє більшій кількості літію увіти в розширений простір матеріалу-«господаря», ємність розряду >1000 А·год/кг, за рахунок утворення Li_2S та відновлення Mo, різко знижується при циклюванні.

Також на електрохімічну ефективність електроду на основі MoS_2 сильно впливають морфологія, структура та розмір частинок, зокрема, для скорочення дифузійної відстані для іонів літію, увага приділяється створенню наноструктурованого дисульфіду молібдену та можливості збільшити простір між його шарами. Для прикладу, наноплателі MoS_2 [59], що складаються з розупорядкованих графено-подібних шарів з товщиною ~30 нм та міжшаровою відстанню 0,69 нм (для об'ємного матеріалу вона становить 0,62 нм), показали ємність 700 А·год/кг навіть при струмі 50С. 3D MoS_2 наносфери [60] та квітко-подібні структури [61] продемонстрували оборотню ємність >850 А·год/кг правда при малих струмах, тоді як 1D нанострічки та нанотрубки володіють 776 А·год/кг [62, 63].

Остання тенденція – поєднання MoS_2 з вуглецевим матеріалом (нанотрубками, карбоновим покриттям, графеном). Будучи провідником та хімічно стійкою субстанцією, він вносить свій вклад в провідність матеріалу, полегшуючи перенос заряду, та запобігає об'ємному розширенню та розупорядкуванню шаруватих сполук. Тому очікувано, що синергетиний ефект між цими двома матеріалами покращить ефективнсть кінцевого матеріалу для ЛДС. Справді композит MoS_2/GNS (графенові нанолисти) із Mo:C=1:2 володіє ємністю 1300 Агод/кг, в той час як зразки з співвідношенням 1:1 та 1:4 – 1001 А·год/кг і 1132 А·год/кг, з циклічною стабільністю значно вищою ніж для чистого MoS_2 чи GNS [64]. Одне з найбільших отриманих значень питомої ємності в літературі зафіксовано для композиту, в якому 2D MoS_2 нарощені на поверхні 1D багатошарових вуглецевих нанотрубок – 1549 А·год/кг [65]. Тут потрібно звернути увагу на ймовірність механізму псевдоємності накопичення та перенесення заряду, а також окислення/відновлення Mo^{4+} [66], і в деяких випадках вона є домінуючою та має значний вплив на електрохімічні характеристики матеріалу [67].

В такому випадку доцільно розглядати таку систему як електрохімічний конденсатор, що має ряд переваг в порівнянні з батареями – висока циклічна здатність, питома густина енергії та потужність [68] Порівнюючи з сперконденсаторами, вони володіють вищою густиною енергії та не потребують початкового заряджання та контролю впродовж розряду. Електрохімічні конденсатори, наче місток між звичайними суперконденсаторами та батареями, що дають більше енергії та можуть мати два типи механізму накопичення заряду: 1) на ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт, 2) псевдоємність фарадеївських редокс-реакцій електроактивного матеріалу, що має кілька окисних станів. І зазвичай за перший механізм відповідає вулець, а за другий оксид чи сульфід металу. Якщо розглядати дисульфід молібдену, то потенційно накопичення заряду може відбуватись в: 1) міжшаровому ПЕШ, 2) ПЕШ на кожному окремому

атомному шарі MoS_2, за рахунок дифузії в базальні площини, та 3) фарадеївські процеси на Mo, який може мати ступінь окислення від +2 до +6 [69].

Трибологічні властивості дисульфіду молібдену.

Режими тертя для ковзуючих змащувальних поверхонь можна умовно поділити на три типи: 1) тертя на межі тердих речовин, 2) тертя сумішей, 3) тертя рідин.

Графіт і дисульфід молібдену (MoS_2) є переважаючими матеріалами, що використовуються як *тверді* лубриканти. У вигляді сухого порошку вони є ефективними мастильними добавками через їх пластинчасту структуру. Ламелярні частинки таких шаруватих структур орієнтуються паралельно поверхні в напрямку руху та легко зсуваються відносно один одного, в результаті коефіцієнт тертя є низьким, і можуть запобігти контакту навіть сильно навантажених стаціонарних поверхонь. При цьому відносно великі частинки краще використовувати на відносно грубих поверхнях при низькій швидкості, малі на відносно гладкій поверхні і більш високих швидкостях. Тверді мастила застосовуються при умовах, де звичайні рідкі мастила є недостатньо ефективними: при високих температурах, тиску та в певних середовищах (космічна галузь, надвисокий вакуум, автомобільна техніка)

Графіт структурно складається з площин атомів вуглецю гексагональної гратки та є найбільш ефективним в звичайних атмосферних умовах, оскільки водяна пара, що міститься в атмосфері є причиною адсорбції води, що зменшує енергію зв'язку між гексагональними площинами графіту покращуючи змащення поверхонь. Крім цього, теплопровідність графіту, як правило, низька ~ 1,3 Вт/мК при 40°С, тому змащувальні матеріали на його основі можуть витримувати високі температури. Чим вищий вміст вуглецю і ступінь графітизації, тим кращі змащуючі властивості і стійкість до окислення. Аморфний графіт (80% вуглецю) знайшов своє застосування у якості теплоізоляційного покриття.

Так само як графіт MoS_2 має гексагональну кристалічну структуру з властивістю легкого зсуву площин і є більш ефекривним у вакуумі ніж графіт, проте при 400°C в MoS_2 окислюється. Розмір частинок і товщина плівки є важливими параметрами, які повинні бути узгоджені з шорсткістю поверхні підкладки. Великі частинки можуть призвести до надмірного зносу та стирання, дрібні ж можуть призвести до швидкого окислення.

Схожість кристалічної структури дозволилло поєднати графіт та MoS_2, з метою поєднання особливих властивостей цих двох матеріалів. У [71] досліджено трибологічні властивості композитних плівок MoS_2/a-C у вакуумі, з різним співвідношенням (Mo+S)/C, отриманих несиметричним магнетронним розпиленням середньої частоти. За результатами вміст sp^2 вуглецю збільшується зі збільшенням (Mo+S)/C співвідношення з 0 to 0,19, а нанокристалічний MoS_2 формується при (Mo+S):C = 0,07. При цьому, зменшується твердість композиту (з 5,2 до 2,5 GPa) та модуль пружності (з 116 до 24 GPa). При збільшенні відношення (Mo+S)/C з 0 до 0,19, коефіцієнт тертя зменшується 0,18 до 0,008, а час ковзання зростає з 3 с до більш ніж 3600 с у вакуумі. В основному це пов'язано з тим, що плівки з більш високим (Mo+S)/C співвідношенням (близько 0,12) схильні формувати шарувату струкутру з низькою міцністю на зсув площин MoS_2. Крім цього, даний композит (0,12) тестувався в різних атмосферах (повітря, азот, вакуум). Середній коефіцієн тертя менший за 0,035 та є практично не чутливим до навколишнього середовища. Проте, найнижча та найвища швидкість зношування зафіксована у вакуумі та азоті, $4 \cdot 10^{-7}$ мм^{3}Н/м та $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ мм^{3}Н/м відповідно. Залежність від середовища пояснюється орієнтацією гратки кристалічного MoS_2 та ступенем графітизації композиту.

Ламелярна структура, формування та адгезія на гомогенних плівках, запобігання окисленню та міжкристалітне ковзання є тими факторами, що пояснюють покращення трибологічних властивостей MoS_2 як твердого лубриканту. Одним з видів його застосування є безпосереднє напилення дисульфіду молібдену на частини механічних деталей. В цьому випадку на

відміну від рідких мастил враховується два фактори: рідкі мастила можуть витікати з об'єму між поверхнями та засмічуватись впродовж їх застосування.

В [72] коефіцієнт тертя і швидкість зношування плівок з наночастинок MoS_2 були визначені методом «кулька-диск» (чисте ковзання). Прикладене навантаження в 10 Н (з використанням власної ваги) на обертовому диску (швидкість, 50 см/с), максимальний тиск Герца 1,1 ГПа, контактний діаметр - 100 мм. Адгезія, виміряна при максимальному навантаженні в 100 Н зі швидкістю навантаження 1.7 Н/с, становить 25 Н. Проводячи дослідження в різних атмосферах, найкращі результати отримані в атмосфері сухого азоту (М = 0,006). Проте, головний результат в тому, що коефіцієн тертя та швидкість зношування залишаються ультра-низьким навіть в середовищі з 45%

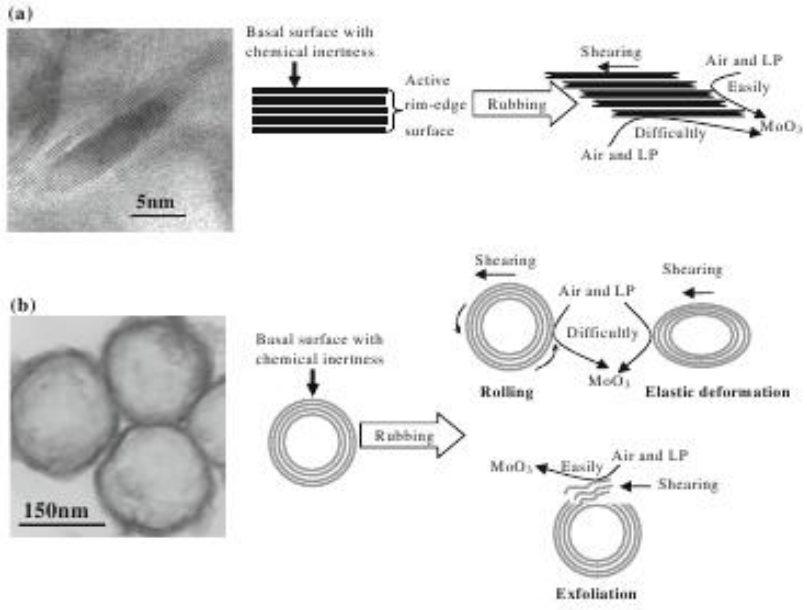


Рис.1.20 Мікрозображення наноплощин та нанокульок MoS_2 та механізми поведінки в процесі тертя [73]

відносної вологості, що вказує на власні трибологічні властивості високовпорядкованого MoS_2.

Взагальному можна зробити висновок, що трибологічні властивості напряму залежать від морфології частинок, зокрема нано-MoS_2 можна поділити на: частинки із незамкненими шарами та замкненими. До першого

типу відносять плателе-подібні частинки (MoS_2 nano-platelet), що являють собою набір базальних площин та поверхню крайової області (країв). Атоми на краях володіють високою хімічною активністю, тому наноплателі MoS_2 легко окислюються під час процесу тертя, в результаті утворюються сполуки MoO_3 і сульфати, і хоча вони також можуть функціонувати як мастило для зменшення тертя [71, 72], однак надмірне окислення може послабити легке ковзання шарів S-Mo-S через зміну кристалічної гратки. Формування замкнутої структури, другий тип наночасток MoS_2, (фулереноподібні, трубчасті чи порожнисті сфери) може усунути активну поверхню країв і збільшити хімічну стабільність нано-MoS_2. Крім того, механізми, що відбуваються під час тертя в мастилах на основі частинок із замкнутою морфологією, можна віднести до пружної деформації і розшарування MoS_2, внаслідок чого збільшується площа контакту між лубрикантом та поверхнею. У зв'язку з конкретним механізмом змащування, нано-MoS_2 із замкненими шарами, як правило, показують відмінні трибологичні властивості. [73]

Нещодавно, морфологічний ефект на трибологічні властивості MoS_2 був вивчений в рідкому парафіні (LP) і рапсовому маслі. Нано-сфери MoS_2 із замкнутими шарами мали більш високу ефективність мастила, ніж наноплателі MoS_2 з відкритими шарами при вмісті 1,5 мас% в рідкому парафіні, але гіршу при вмісті 0,5 мас%. Проте при великих швидкостях варто звернути увану на наночастинки пласкої морфології (nano-slices), які володіючи малим розміром (5–10 нм товщина) легко входять в простір між поверхнями, і функціонують краще як лубриканти в порівнянні з наносферами при відносному вмісті 1,0 мас%, [74]

Трибологічні властивості фулереноподібних наночастинок та об’ємного MoS_2 (2H-плателі) вивчалися при змішуванні з двома типами синтетичних олій: полі-альфа-олефін PAO 6 та PAO 40 (номер відображає в’язкість в cSt при 100 °C речовин). Дослідження показали, що при великих тисках та відносно низькій вологості коефіцієнт тертя IF-MoS_2 близько 0,03, а швидкість зношування найнижча серед досліджуваних систем. При цьому,

підтверджено, що трибологічні властивості таких частинок сильно залежать від кристалічного впорядкування та розміру, зокрема хімічна стабільність фуллереноподібного MoS_2 до окислення зменшується із зменшенням розміру. [75].

Також проводились дослідження трибологічних властивостей на різних поверхнях (сталь, DLC та алюміній). Експеримент полягав в наступному: 1 мас% фуллереноподібного MoS_2 змішали із синтетичною олією polyalphaolefin (PAO) за допомогою ультразвуку. Тести відбувались на повітрі при кімнатній температурі, швидкість ковзання 2,5 мм/с, контктний тиск 1,12 ГПа. Тільки на сталевій поверхні спостерігалися змащувальні властивості IF-MoS_2, в той час як на двох інших поверхнях ніякого ефекту не було. В порівнянні з базовою олією, коефіцієнт тертя зменшився на 70% та встановився на рівні 0,03. Для двох інших поверхонь значення до та після додавання IF-MoS2 не змінилось (0,04 на DLC та 0,06 на алюмінію). Це пояснюється тим, що ексфолійовані в процесі тертя нанолисти MoS_2 не тільки включились (ввійшли) в шари оксиду заліза, але в результаті хімічних реакцій утворили S–O, Mo–O, та Fe–S зв'язки, що підтверджується XPS. Натомість на нереагуючих поверхнях не спотерігалось зменшення тертя.[76]

Як підсумок, можна припустити, що для покращення трибологічних властивостей ефективним буде використання нанокомпозитів MoS_2 з різною морфологією включаючи в процес тертя різні механізми, характерні для об'ємного (ковзання між шарами молекул, викликаних тертя зсуву), нано-пластинок (стрижки і розсувні механізм змащування) та сферичного нано-MoS_2 (хімічна інертність, тертя кочення, деформації і відшарування).

1.2. ДІОКСИД ТИТАНУ ТА КОМПОЗИТИ НА ЙОГО ОСНОВІ.

Кристалічна структура

Діоксид титану є нетоксичним, біосумісним, та недорогим широкозонним напівпровідником, особливостями якого можна вважати високу діелектричну проникність, фотокаталітичну активність та залежність електричних властивостей від типу кристалічного впорядкування і хімічного складу. В природі діоксид титану кристалізується в трьох поліморфних модифікаціях: рутил (тетрагональна сингонія, просторова група симетрії $P4_2/mnm$, типові значення сталих граток a= 4,587, b = 4,587, c = 2,954), анатаз (тетрагональна сингонія, $I4_1/amd$, a= 3,782, b = 3,782, c = 9,502) та брукіт (ромбічна сингонія, Pbca, a= 9,174, b = 5,449, c = 5,138) (рис.1.21) [77].

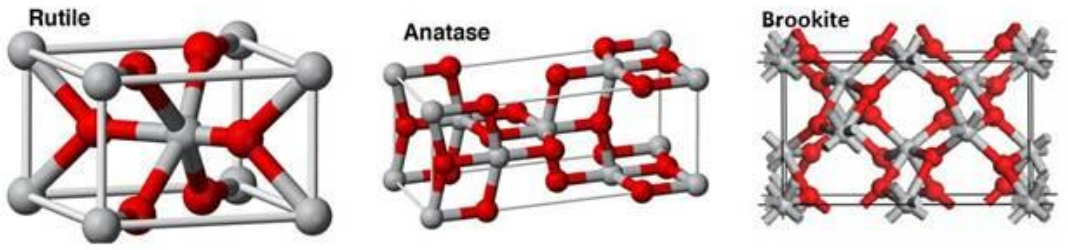


Рис.1.21 Кристалічні стуктури TiO_2, а) рутилу, б) анатазу та в) брукіту

Рутил є найбільш поширеним та складає близько 98% всього діоксиду титану. Метастабільні анатаз та брукіт перетворюються в рівноважну фазу рутилу при награві в температурному діапазоні 600–800°C [78]. В нормальних умовах та об'ємній формі рутил є найстабільнішим, але коли розміри зерен зменшуються до 14 нм в діаметрі, анатаз стає більш термодинамічно стабільнішим аніж рутил [79]. Основою структур всіх модифікацій є октаедри TiO_6, тобто кожний йон Ti^{4+} оточений шістьма йонами O^{2-}, а кожний йон O^{2-} – трьома йонами Ti^{4+}. Октаедри розміщені таким чином, що кожний йон кисню належить трьом октаедрам [77].

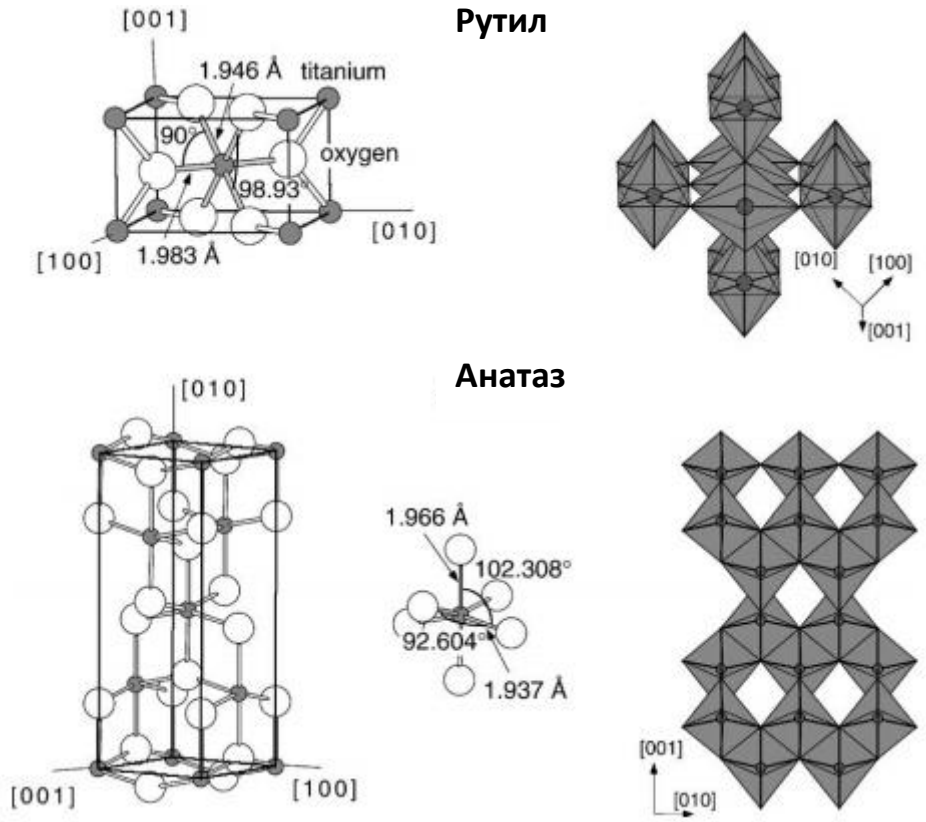


Рис.1.22. Елементарні гратки анатазу (а) та рутилу (б) [81]

Характер деформації кисневих координаційних октаедрів в анатазі і рутилі однаковий: характерними є два довгі зв'язки Ti – O, внаслідок чого октаедр витягнутий уздовж кристалографічної осі [001] в анатазі, та осей [110], [$\bar{1}$10] у рутилі (рис.1.22). В структурі рутилу кожен октаедр з'єднаний з 10 сусідніми – з двома ребрами і з іншими вісьмома – вершинами; октаедри з спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічного напрямку [001]. У випадку анатазу кожен октаедр має 4 спільних ребра з іншими; октаедри з спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічних напрямків [100] і [010], утворюючи ламаний подвійний ланцюг, перпендикулярний до осі [001]. Просторове розміщення октаедрів TiO_6 зумовлює формування канальної структури, причому для рутилу характерною є система взаємно паралельних каналів, орієнтованих паралельно до кристалографічного напрямку [001]; в поперечному перерізі канали формують квадрат із стороною 3,35 Å. Для

анатазу характерна система каналів, розташованих паралельно до кристалографічного напрямку [001]. В результаті зміщення атомів при утворенні зв'язків метал-метал у TiO_2 спостерігається відхилення від стехіометрії. Область гомогенності фази TiO_x знаходиться в межах $1,98<x<2$. Загальна формула стійких оксидів титану Ti_nO_{2n-1} (n=4-10) [80].

Типові дифрактограми TiO_2 наведені на рис.1.23.

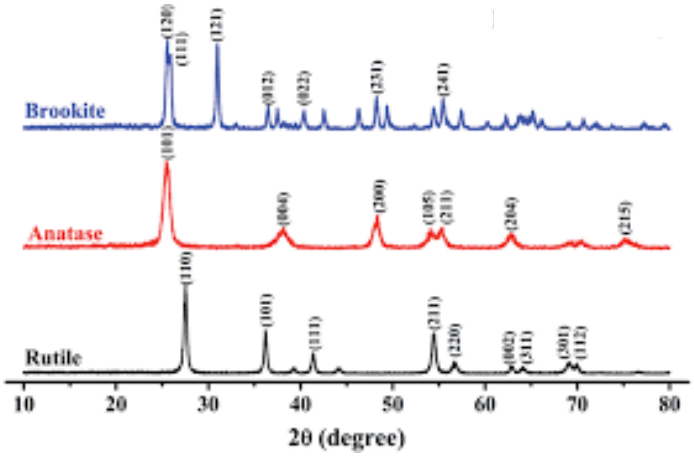


Рис.1.23 Типові дифрактограми TiO_2

Електронна структура

Тип хімічного зв'язку Ti-O в діоксиді титану визначається трьома факторами: внеском іонної складової, зумовленої переносом електронів від атомів титану до кисню, ковалентною складовою, зумовленою сильною взаємодією p-станів кисню та d – станів титану, а також взаємодією Ti-Ti для випадку кисневої вакансії у структурі кристалу. В загальному, титан в структурі володіє зарядом близьким до +1,7 (порівнюючи з формальним ступенем окислення +4), а кисень -0,85 (формально -2), з невеликими відхиленнями залежно від системи.

Зона провідності в більшості зумовлена Ti3d. Октаедральна координація спричиннює перекривання кристалічного поля *d*-орбіталей в дві підзони (рис.1.24). Орбіталі e_g (d_z^2 та d_x^2-d_y^2) напрямлені на кисневі ліганди утворюючи орбіталі s-типу. Орбіталі t_{2g} (d_{xy}, d_{xz} та d_{yz}) спрямовані між сусідніми атомами кисню та формують зв'язок π-типу [81].

Рутил та анатаз є широкозонними напівпровідниками. Методом УФ-спектроскопії встановлено, що ширина забороненої зони анатазу (101) становить 3,2 еВ порівняно з 3 еВ для рутилу (100) [82].

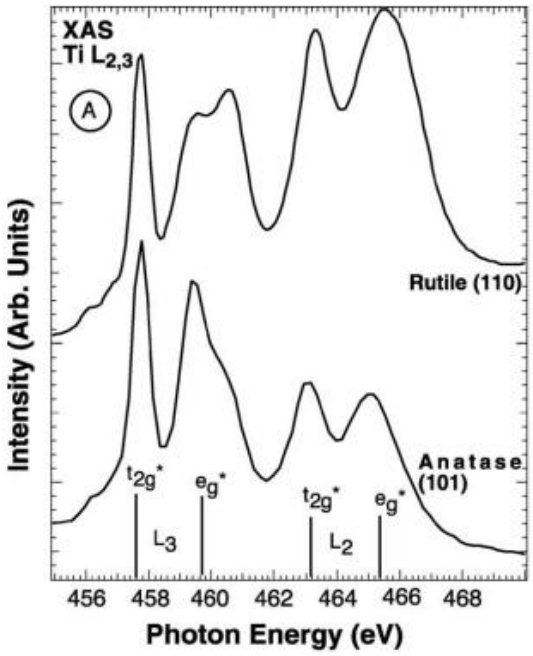


Рис.1.24 Спектр абсорбції Х-променів стехіометричного TiO_2

Різниця пов’язана з від’ємним зсувом зони провідності в анатазі на 0,2 еВ, тоді як розміщення валентної зони залишається незмінним [82]. За абсолютною шкалою положення зони провідності анатазу становить -4,4 еВ [84]. Енергія іонізації вкорінених іонів титану становить 0,007–0,08 еВ [83]. Кисневі вакансії сприяють електронній провідності, формуючи як «мілкі» (0–200 меВ), так і «глибокі» (600–750 меВ) донорні рівні [83]. Для анатазу енергія активації носіїв становить близько 4 меВ [85].

Рухливість носіїв заряду в рутилі є низькою, і при збільшенні температури пояснюється розсіюванням носіїв на фононах. Сильна електрон - фононна взаємодія вказує на ймовірний поляронний механізму переносу, тоді як в анатазі ж холівська рухливість помітно вища, тому малі полярони в якості носіїв є менш ймовірними для анатазу, порівняно з рутилом.

Висока концентрація донорів веде до формування домішкових рівнів в забороненій зоні як анатазу, так і рутилу. Зростання концентрації точкових дефектів до критичної межі викликає перехід до металічного типу провідності, що спостерігалася в сильно легованих та окислених плівках анатазу, проте для плівок рутилу, окислених за тих же умов зміни типу провідності не зафіксовані [80].

Вплив морфології

Тенденція синтезу та вивчення «наноматеріалів» спостерігається і для діоксиду титану. Ця сполука здатна вибудовувати крихітні структури різних розмірів та форм, зокрема: нанодроти, наноголки, наносфери або ж утворювати добре впорядковану пористу структуру. Для прикладу, порожнисті наносфери діаметром 20 мкм були синтезовані за допомогою маленьких кульок Ag, які потім після видалення залишали нанопори в мікросферах. Такий дизайн потенційно міг би бути контейнером для транспорту ліків або захисним для біологічно активних агентів, або ж навіть мікрореактором для каталітичних реакцій [81]. Також розроблений метод отримання періодично впорядкованих структур TiO_2 – цеоліти, гексагонально та кубічно упаковані нанокристали анатазу, що базуються на балансуванні електростатичних сил у розчині. Такі структури володіють великою пористістю та питомою площею поверхні, а також певною орієнтацією площин, що враховується при використанні їх у сонячних батареях та електрохромних пристроях.

Тип морфології та розмір наночасток (від нанострічок до ієрархічно організованих наносфер та еліпсоїдів) визначає їх ефективність у фотохімічних застосуваннях, що пов’язано більшою кількістю барвника, що потрапляє на розвинену питому поверхню, а також впливає на швидкість транспорту електронів та рекомбінацію зарядів [86].

Різноманітність морфологій діоксиду титану

В залежності від умов синтезу можна отримати наночастки TiO_2 різноманітної морфології та розміру. Так, в роботі [87], діоксид титану оримувався гідротермальним методом з водного розчину Ті-вмсного прекурсору (тетраізопроксид титану (TTIP)) та поверхневоактивної речовини (цетил триметиламоній бромід 65 (CTAB)) та етилен гліколю (EG). Показано, що при різному співвідношенні прекурсорів формуються частинки різної форми – при TTIP:EG = 1:4 сфери з розвиненими дендритами (рис.1.25, а), тоді як при 1:1 сфери, що згруповуються з наноголочок (рис.1.25, б).

Різноманітні морфологічні варіації анатазу TiO_2 – наночастки, нанострічки, ієрархічні сфери та еліпсоїди, отримані авторами [86] сольвотермальним методом з титану n-бутоксиду та оцтової кислоти, при чому показано, що форма та розмір наночасток визначається тривалістю процесу синтезу (рис.1.25, в – 2 год, г – 1 год, д – 6 год і е – 24 год).

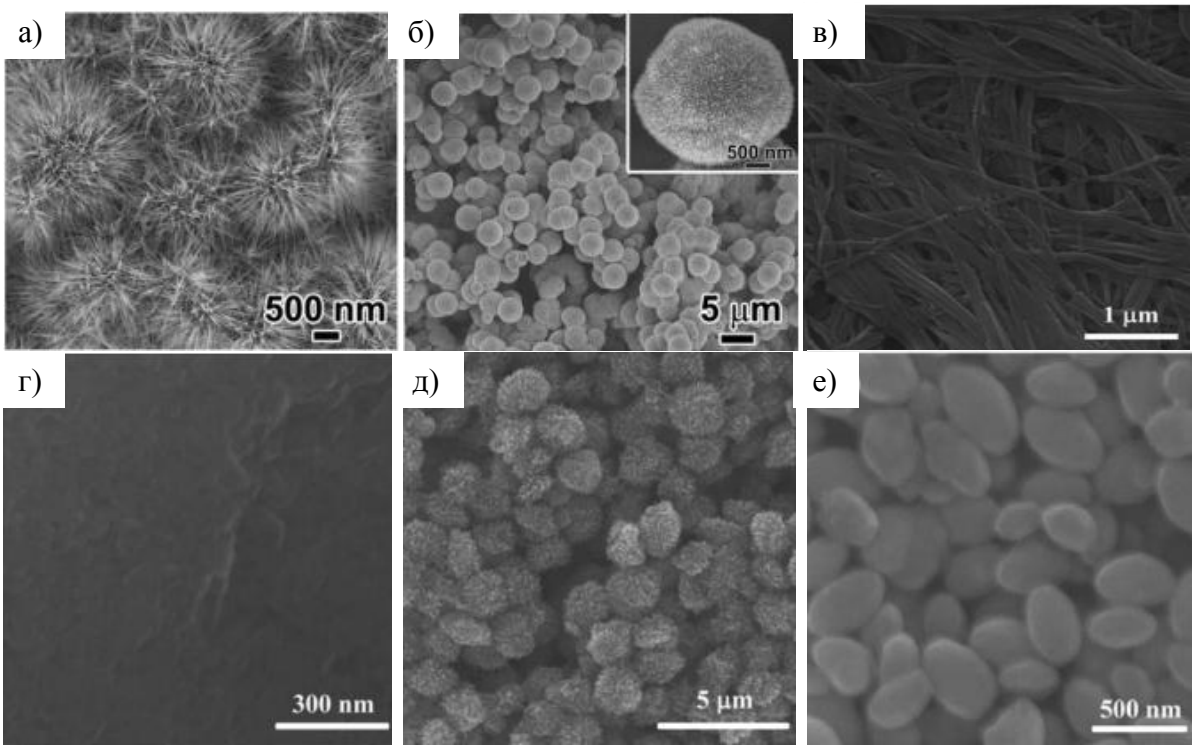


Рис.1.25 Різноманітність морфології наночасток TiO_2 в залежності від співвідношення прекурсорів (а, б), в залежності від часу тривання синтезу (в-е) [86, 87]

Методи синтезу наноструктурованого діоксиду титану

Оскільки діоксид титану є широко використовуваним в різних промислових галузях, то на сьогоднійшній день існує велика кількість розроблених методик його отримання: гідротермальний, сольвотермальний, золь-гель метод, пряме окислення, хімічне осадження з пари, електроосадження, сонохімічний та мікрохвильовий методи та ін. З яких найбільш популярними та передбачуваними є наступні методи [88]:

Гідротермальним методом TiO_2 може бути отриманий з пептизованого осаду прекурсорів титану з водою, додаючи 0,5М ізопропанолового розчину титану бутоксиду до деіонізованої води ($[H_2O]/[Ti]$), процес пептизації відбувається при температурі 70^oC протягом 1 години в присутності гідроксиду тетраалкиламонію. При підвищенні температури процесу та при використанні інших титановмісних прекурсорів ($TiCl_4$, P25 TiO_2) із паралельним застосуванням кислот чи неорганічних солей, можна отримати частинки специфічної морфології – нанодроти чи нанотрубки [89].

Сольвотермальний метод схожий до гідротермального, проте різниця полягає у тому, що використовується неводний розчинник та температура синтезу є значно вищою, оскільки деякі органічні розчинники мають значно вищу температуру кипіння аніж вода. Хоча є й переваги, зокрема цей метод дозволяє легше контролювати розмір, форму та кристалічність синтезованих зразків. Так, цим методом можна отримати частинки TiO_2 з дуже вузьким розподілом частинок за розмірами [90].

У ***золь-гель методі*** застосовується колоїдний розчин, утворений гідролізом та полімеризацією прекурсорів (неорганічні солі або металічні органічні сполуки). Втрата розчинника перетворює рідкий золь в фазу гелю, з якого методом спін-покриття або зануренням на підкладці утворюється плівка, з наступним сушінням та термічною обробкою. При цьому можливо отримати високопористий низької густини матеріал – аерогель. Цим методом

наноструктурований TiO_2 отримується завдяки кислотно-каталізованому процесу гідролізу титану алкоксиду з наступною конденсацією. Варто відмітити, що ріст Ti-O-Ti ланцюгів є більш сприятливим за умови низького вмісту води, малої швидкості гідролізу та надлишку прекурсору – титану алкоксиду, в реакційній суміші. Потім ці ланцюги самоорганізовуються в трьохвимірні кластери. При великій кількості Ti-OH утворення трьохвимірник кластерів не відбувається, натомість утворюються одномірні частинки. Висококристалічний анатаз TiO_2 з частинками різного розміру та фоми можна отримати поліконденсацією титану алкоксиду в присутності гідроксиду тетраметиламонію [91].

Осадження з пари відноситься до будь-яких процесів, в яких матеріали у пароподібному стані конденсуються до твердотільних. При цьому визначальними факторами, що впливатимуть на властивості синтезованих матеріалів є швидкість потоку газу, його склад, температура осадження, тиск та геометричні параметри камери осадження. Також структуру синтезовавного нанокристалічного TiO_2 можна задавати підібравши потрібний матеріал підкладки. Температура методу зазвичай близька 320^oC [92].

Композити на основі TiO_2

Оскільки TiO_2 знайшов своє широке застосування в різних галузях, то очевидно, що велика частина наукових праць дослідників присвячена виченню структури та властивостей цієї сполуки, а також можливим методам отримання та поєднання з іншим матеріалами. Діоксид титану перший з широкозонних оксидів, який використовується для фотокаталізу, тому переважна більшість випадків поєднання TiO_2 з іншими матеріалами стосується саме синтезу для покращення фотокаталітичних властивостей. Зокрема другим компонентом композитів на основі TiO_2 є SnO_2, ZnO, CdS та інші [93]. Для електрохімічних цілей потрібно враховувати погану провідність даного матеріалу, і для скорочення відстані для транспорту

електронів додавати струмопровідну добавку. Застосування наноструктурованого TiO_2 покращило ситуацію, хоча в такому випадку складніше гомогенно розмішати матеріал з добавкою. В результаті, проблема перенесення зарядів так і залишається та впливає на загальний характер активності матеріалу.

Одним з рішень є зокрема поєднання наноструктурованого TiO_2 з добре провідним RuO_2, утворивши трьохвимірну мережу (рис.1.26) Така структура значно зменшує час дифузії, підвищує локальну провідність, пришвидшує реакції фазових переходів і таким чином покращує питомі характеристики матеріалу. На відміну від використання дорогих металів, впровадження активного матеріалу на нанорівні в провідну матрицю робить даний підхід економічно вигідним та перспективним [94].

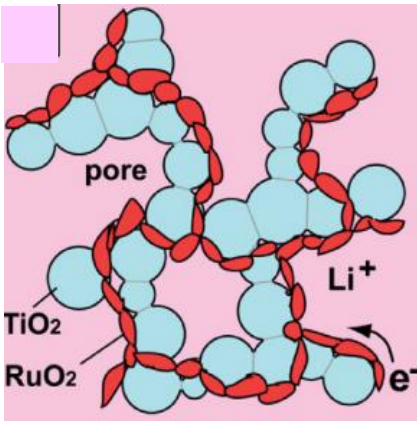


Рис.1.26 Композит TiO_2/RuO_2 [94]

Іншим популярним рішенням є створення самоорганізованих гібридних наноструктур TiO_2/графен з посередництвом аніонного сурфактанту. Високопровідний графен вбудований в наноструктурований діє як колектор струму, мінімізуючи електричний опір та втрати потужності електроду. Результат такого підходу виявився навіть кращим від ієрархічно структурованого композиту TiO_2/RuO_2 [95]

Також синтезовано композити на основі мезопористого TiO_2 з вуглецевими нанотрубками (c-SWNT) за допомогою мікроемульсійного методу, поєднавши найоптимальнішу морфологію діоксиду титану для електрохімічних тестувань з вуглецевими нанотрубками як локальними контактами [96].

Літієві джерела струму з електродним матеріалом на основі TiO_2

Типово процеси інтеркаляції/деінтеркаляції іонів Li+ для поліморфних структур TiO_2 відбуваються в діапазоні потінціалів 1,4-1,8 В vs. Li–Li+, згідно наступної реакції:

$$xLi+ + TiO_2 + xe = Li_xTiO_2$$

Максимальна теоретична ємність –335 Агод/кг, що відповідає ступеню впровадження x = 1 та повному відновленню Ti^{4+} до Ti^{3+} [97]. Серед усіх поліморфних TiO_2, анатаз розглядається як найбільш перспективний кандидат для анодного матеріалу літій йоних батарей завдяки швидким реакціям літіювання/делітіювання та високій ємності впровадження. Проте, оборотня ємність для об'ємного анатазу становить 168 Агод/кг при x = 0,5 Li. Впродовж входження літію, тетрагональний анатаз (просторова група *I*41/*amd*) перетворюється в ортогональний $Li_{0,5}TiO_2$ (просторова група *Imma*), з максимальною ємністю впровадження x=0,5 моль Li на 1 моль анатазу відповідає вакантним місцям 4b іонів літію. Таким чином, половина внутрішньо структурних місць анатазу може бути досяжна для іонів літію, а також залежить від морфологічних особливостей матеріалу. Зокрема, повністю літійована фаза з складом Li_1TiO_2 може бути отримана для нанорозмірного анатазу з розмірами частинок менше 7 нм [98]. Особливу увагу заслуговує також мезопористий TiO_2, який володіючи оптимальною морфологією збільшує стабільність та питому ємність, особливо на великих швидкостях розряд/зараду. Цей результат пояснюється також збільшенням змочуваності матеріалу електролітом [99].

Якщо розглядати рутил, то для входження/вихід літію в цьому матеріалі супроводжується високою анізотропією, що робить його менш привабливим ніж анатаз. Зокрема, дифузія літію вздовж осі c відбувається значно швидше ніж в площині ab plane, а також при підвищених температурах (120^oC). Повідомляється, що місткість рутилу становить 0,35

моль і може бути збільшена до 0,8, використовуючи наноголчасті кристали рутилу (10 нм в діаметрі та 40 нм в довжину), в той час як мікророзмірний TiO_2 при кімнатнгій температурі в першому циклі досягає всього 0,1-0,25 моля літію, а на п’ятому циклі 0,5 моля, що співмірне з анатазом [100].

Як і у випадку з дисульфідом молібдену, поєднання діоксиду титану з вуглецем має позитивний ефект – краща циклічна стійкість, вища ємність, а на додаток перешкода для росту кристалітів TiO_2 у випадку застосування вуглецевого покриття, кращий контакт з електролітом. Підхід самоорганізації анатазу та графенових листів дозволив отримати ємність 96 Агод/кг при струмі 30С, в той час як ємність просто анатазу з провідною добавкою Super P становила 25 Агод/кг. Аналогічні дослідження проводились і для рутилу, який з цією ж провідною добавкою показав 35 Агод/кг при густині струму 5 А/г, тоді як з гріфеном 87 Агод/кг [101]. При чому вміст графену 0,5 мас% тільки незначно покращив результат на малих швидкостях, натомість на великих швидкостях вдалось досягти бажаного ефекту.

ВИСНОВКИ ДО І РОЗДІЛУ

1. На основі опрацьованих літературних джерел представлено детальний опис дисульфіду молібдену, а саме його кристалічну та електронну структуру, поверхню, вплив розмірних ефектів на властивості, різноманітність морфологій та методи отримання, а також композитів на його основі. Проаналізовано застосування дисульфіду молібдену, акцентувавши увагу на використанні його в якості електродного матеріалу для електрохімічних джерел живлення, а також як лубриканту для зменшення тертя контактуючих поверхонь.
2. Наведено літературні дані про особливості будови та властивостей діоксиду титану, морфологічну різноманітність та методи синтезу. Описано результати тестування діоксиду титану та композитів на його основі в електрохімічних джерелах живлення.
3. Зроблено висновок про неповноту досліджень присвячених ієрархічним структурам на основі дисульфіду молібдену та діоксиду титану, а також про можливості вносити зміни в питомі характеристики та властивості наперед безпосередньо під час синтезу чи додаткової локальної термообробки.

РОЗДІЛ ІІ.
Методики отримання та дослідження матеріалів

Застосовувані методики синтезу та дослідження матеріалів були обрані як найоптимальніші та найефективніші, а отримані результати аналізу при вивченні структури та властивостей синтезованих матеріалів в повній мірі дали уявлення про особливості їх будови та функціонування, що в подальшому дозволило передбачити потенційні напрямки їхнього застосування та спроектувати експеримент для тестування.

2.1. Метод гідротермального синтезу

Гідротермальний синтез зазвичай відносять до гетерогених реакцій у водному середовищі при температурі вище 100^{o}C та тиску в 10^{5} Па. Останнім часом це є найпопулярніший метод для синтезу металів та їх оксидів, а все тому, що не потребує високої температури прожарювання і таким чином запобігає кластеризації та забруднення утворюваних часток. Крім того, температура, тиск та механізм реакції застосовуваний в процесі може значно вплинути на форму та розмір часток.

Гідротермальний синтез можна розглядати як особливий випадок реакції хімічного транспорту, і на відміну від звичайних синтетичних методів, має ряд переваг, зокрема:

1. Реагенти поміщені в гідротермальні умови проходять фазову трансформацію однаково рівномірно, що не завжди спостерігається при звичайних методиках синтезу.
2. У перенасиченому середовищі розчинення оксидів металів чи інших сполук є низькою, натомість гідролітична швидкість висока, нуклеація під час кристалізації є швидкою, тому утворені частинки зазвичай є нанорозмірні та однорідні.

3. Гідротермальним методом можна отримати сполуки, що містять елементи з ступенями окислення, яких важко досягнути іншими методами, наприклад сполуки перехідних металів. Так дихалькогеніди перехідних металів утворюються при температурі до 500^{o}C та тиску 1-2·10^{8} Па.
4. Метод дозволяє значно знизити температуру проходження реакцій, а тому рахується як енергетично мало затратний.
5. Дозволяє уникнути утворення проміжних мезо- та нестабільних фаз.
6. А також, легко керувати чистотою, складом, розміром та морфологією результуючого продукту.

Всі необхідні реагенти поміщаються у так званий автоклав (рис.2.1), виготовлений із інструментальної сталі - легована або вуглецева сталь із вмістом вуглецю 0,7 % і вище, з високою твердістю та міцністю. Для уникнення непотрібних додаткових реакцій, у випадку якщо робочий розчин містить сірку, селен, телур, арсен, сурму або вісмут варто використовувати ємність з тефлоновим покриттям, який може витримувати до 230^{o}C при тиску 10^{8} Па.



Рис.2.1.Сталевий автоклав з тефлоновим покриттям

Визначальну роль у гідротермальному синтезі відіграє вода, яка при високому тиску та температурі може змінювати свою густину (при 1000^{o}C та 150-200·10^{8} Па густина 1,7-1,9 г/см^{3}) та повністю дисоціювати на H_3O^+ та OH^-, набуваючи поведінки розплавленої солі. Також при піднятті температури та тиску знижується в'язкість (при 500^{o}C та 10^{7} Па на 10%, в порівнянні з нормальними умовами). В результаті збільшується рухливість молекул та іонів, а електроліти, що за звичайних умов дисоціюють набувають здатність асоціювати, і для більшості речовин цей температурний діапазон – 200-500^{o}C.

Тиск в автоклаві регулюється його заповненістю, зокрема якщо він заповнений більше ніж на 32%, при критичній густині 0,32 г/см^{3}, - меніск пари

вигнутий вверх і значить, що автоклав повністю заповнений рідкою фазою нижче критичної температури 374°С; якщо меньше 32%, поведінка обернена. На рис.2.2 представлена діаграма залежності тиску в автоклаві від температури для чистої води, при чому для рівня заповненості 50-80% і тиску 2-30·10^7 Па, штрих-пунктирна лінія – рівноважна лінія пара-рідина [102].

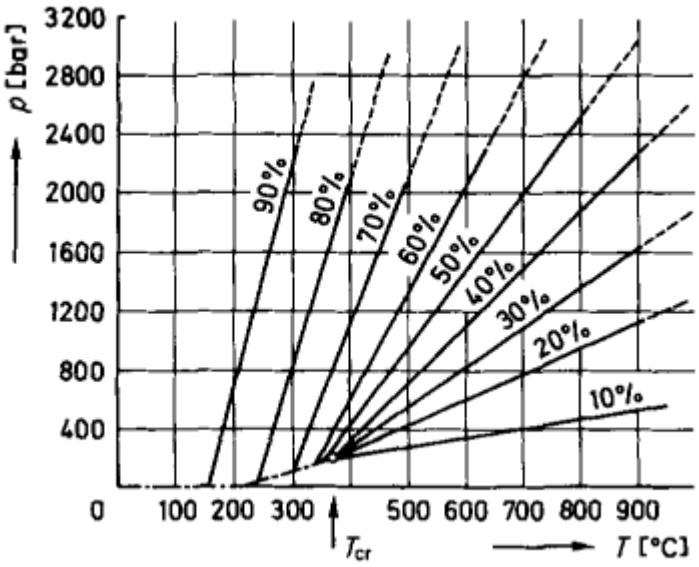


Рис.2.2 Фукціональна залежність *p(T)* для чистої води в автоклаві [102]

2.2. Встановлення кристалічної структури композитів методом Х-променевої дифрактометрії

Аналіз Х-променевої диpактометрії є унікальним методом встановлення кристалічної структури матеріалу, а саме: типу кристалічного впорядкування, типу поліморфної форми, кристалічності чи аморфності та її відсоткового вмісту. Зокрема, на відміну від аморфних матеріалів кристалічні володіють чітко визначеними властивостями (температурою плавлення, швидкістю та критичною точкою розчинення), що необхідні для контролю кінцевого продукту. В основі методі лежить явище дифранкції Х-променів на атомах гратки досліджуваного матеріалу. Х-випромінювання являє собою електромагнітні хвилі з довжиною λ в діапазоні від 10^{-9} до 10^{-12} м або від 1 до

0,001 нм. Оскільки атоми та міжатомні відстані в твердих тілах і рідинах такого ж порядку, тому речовину, що характеризується певною періодичністю в розташуванні атомів в ній, можна розглядати як дифракційну решітку. При цьому постає пряма задача – визначення дифракційної картини за відомим розташуванню атомів в зразку, та обернена – встановлення розташування атомів в об'єкті з розподілу дифрагованої інтенсивності. Якщо електромагнітна хвиля з довжиною λ, що співмірна з міжатомними відстанями, падає на кристал, помітна інтенсивність розсіювання буде спостерігатися не у всіх напрямках, а тільки лише в тих, для яких виконується певне співвідношення між довжиною падаючої хвилі і взаємною орієнтацією кристала і хвильового вектора падаючої хвилі. Це співвідношення відомо з теорії інтерференції хвиль і записується у вигляді:

$$2d \cdot sin\theta = n\lambda,$$

де d – відстань між сусідніми площинами в сімействі кристалографічних площин, θ - кут між хвильовим вектором падаючої хвилі, λ- довжина хвилі випромінювання. Ця формула носить назву умови Вульфа-Брегга і визначає напрям виникнення дифракційних максимумів для досліджуваного кристалу. Інтенсивність дифракційного максимуму залежить від хімічного складу кристалу і виражається в загальному випадку формулою Дебая:

$$I = F_{hkl}F^*_{hkl},$$

де F_{hkl} – структурний фактор або структурна амплітуда. Індекси h, k і l називаються індексами Міллера. Структурний фактор визначається природою атомів в структурі, і їх розташуванням в елементарній комірці:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)},$$

Де f_j – атомні фактори розсіювання атомів, що входять в структуру, x_j, y_j, z_j - їх координати в елементарній комірці. Таким чином, знаючи тип і координати атомів в елементарній комірці кристалу, можна розрахувати інтенсивність дифрагованого випромінювання, тобто вирішити пряму задачу структурного аналізу. Щодо оберненої задачі, експериментально можна

виміряти тільки інтенсивність структурних максимумів, що є квадратами відповідних структурних факторів, але втрачаються фазові множники, що робить практично неможливим до її розв'язання [103].

Для з'ясування особливостей мікрокристалічної структури зразків методом Х-променевого дифракційного аналізу використовувався дифрактометр ДРОН-3 з фокусуванням Х-променів за схемою Брего-Брентано у випромінюванні Cu(Kα)-аноду в інтервалі кутів 2θ = 8-65°.

2.3. Дослідження параметрів неоднорідностей матеріалів методом малокутового розсіяння Х-променів

При дослідженні цілого ряду високодисперсних неорганічних матеріалів зразок можна трактувати як матрицю, в яку вкраплені включення («частинки») колоїдних розмірів. З допомогою такої моделі описуються пористі матеріали (частинками є самі пори), рідини з кластерною структурою (кластери), сплави, що розпадаються по механізму зародження нової фази (зародження нової фази), колоїдні розчини тощо. В таких випадках межі між фазами досить різкі, а частинки розміщені, як правило, хаотично. Тому такі об'єкти можна розглядати як ізотропні, полідисперсні системи.

Одна з найбільш актуальних задач, що виникає при дослідженні таких систем, – пошук функції розподілу частинок за розмірами – *F(r)* або ж $D_V(d)$. Ця задача має перш за все велике прикладне значення, так як від розмірів частинок в полідисперсних об'єктах суттєво залежать їх властивості. Для різних класів об'єктів пошук функції розподілу за розмірами можна проводити методами електронної мікроскопії, седиментації, хроматографії та ін. Проте малокутове розсіювання є універсальним методом визначення полідисперсності зразків, так як тут зовсім не важлива фізична природа часток (достатньо, щоб вони мали

відмінну від матриці розсіювальну здатність). Це обумовлює широке застосування малокутового розсіювання для вивчення високодисперсних об'єктів.

Вимірювання спектрів малокутового розсіяння проводились на Х-променевому дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-Kα випромінюванні, (λ=1,5418 А) монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF. Для обмеження паразитного розсіяння від монокристала-монохроматора та вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіяння використовували коліматори первинного та розсіяного променів. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи з s =0,015 A^{-1} ($s = \frac{4\pi}{\lambda} sin(\vartheta)$ - хвильовий вектор, ϑ - половина кута розсіяння). Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню детектора $(\Delta 2\theta)_d$= 0,02°. З метою виключення впливу первинного пучка та фонового розсіянняна інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

$$I^*(2\vartheta) = (1/K)\cdot\{K\cdot I_{\text{exp.}}(2\vartheta) - I_o(2\vartheta)\},$$

де $I^*(2\vartheta)$ - істинна інтенсивність розсіяння, $I_{\text{exp.}}(2\vartheta)$ - експериментальна інтенсивність розсіяняня, $I_o(2\vartheta)$ - розподіл інтенсивності первинного пучка, $K = \frac{I_o(0)}{I_{\text{exp}}(0)}$ - коефіцієнт поглинання зразка, виміряний при нульовому положенні детектора $2\vartheta = 0^o$). В отримані криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту та ширину приймальної щілини детектора.

Для визначення розміру неоднорідностей проводили розрахунок об'ємних функцій розподілу $F(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 N(r)$, де $N(r)$ - число неоднорідностей радіуса r . Для цього використовували пакет прикладних програм GNOM

(розроблений в Інституті кристалографії ім. А.В. Шубнікова РАН). Розрахунок $F(r)$ проводили в рамках моделі полідисперсних сфер, згідно якої всі неоднорідності розглядаються кулястої форми. Знаючи функцію розподілу $F(r)$ можна розрахувати радіус інерції, для випадку глобулярних часток ($m(r) \sim r^3$) середній радіус інерції

$$\left\langle r^k \right\rangle = \int_0^\infty F(r) r^k dr \quad ,$$

Важливою інтегральною характеристикою інтенсивності розсіювання є так званий інваріант Порода [104]:

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds \, .$$

Інваріант Порода Q – це площа під кривою розсіювання, що помножена на квадрат вектора розсіювання, при умові, що розсіюючим об'єктом є однорідні невзаємодіючі частки. Вона пропорційна загальному об'єму розсіюючи часток, тобто пропорційна «розсіюючій масі». В частинному випадку однорідної частки він безпосередньо пов'язаний з її об'ємом

$$Q = 2\pi^2 \rho^2 V.$$

2.4. Вивчення морфологічних особливостей за допомогою скануючої та трансмісійної електронних мікроскопій

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) використовує напрямлений пучок електронів з великою енергією для генерування різних сигналів з поверхні твердого зразка. Сигнали, що виникають в результаті взаємодії електронів із матеріалом досліджуваного зразка, несуть інформацію про його зовнішню морфологію (або ж текстуру), хімічний склад, кристалічну структуру та орієнтацію. У більшості випадків, дані збираються з вибраної площі поверхні зразка (від 1 см до 5 мкм), а 2-мірні зображення показують просторове розміщення його складових із збільшенням від 20X до 30,000X та

просторовою роздільною здатністю 50-100 нм. Прискорені електрони в СЕМ володіють значною кінетичною енергією, що розсіюється у вигляді різних сигналів в результаті взаємодії з матеріалом зразка. Такими сигналами можуть бути вторинні електрони (що створюють СЕМ зображення), розсіяні електрони (що визначають кристалічну структуру та орієнтацію кристалітів зразка), фотони (характеристичне Х-випромінювання для елементного аналізу), видиме світло (катодолюмінесценсія) та тепло. Коли пучок електронів падає на поверхню зразка, він проникає на глибину кількох мкм, в залежності від прискорюючої напруги та густини матеріалу зразка. Більшість спровокованих таким чином сигналів є результатом взаємодії з матеріалом зразка, наприклад вторинні електрони та характеристичне Х-випромінювання Вторинні та розсіяні електрони використовуються для зображень зразків, зокрема перші важливі для з'ясування морфології та топографії поверхні зразка, а другі для констрасту складових мультифазного матеріалу [105].

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) також як і скануюча використовує напрямлений пучок електронів високої енергії, але на відміну від СЕМ, де аналізуються розсіяні чи вторинні електрони, тут інформацію дають електрони, що пройшли наскрізь, звідси і назва методу. Ця особливість ТЕМ визначає й інші відмінності з вище описаним методом, зокрема [106, 107]:

- СЕМ дає інформацію про поверхню та склад зразка, в той час як ТЕМ – про деталі внутрішньої будови (морфологію, кристалізацію, внутрішні напруги і, навіть, магнітні домени, дислокації, міжзеренні границі та інші дефекти структури) та склад.
- Для дослідження зразка ТЕМ методом тому важливим є його товщина, тоді як для СЕМ такої потреби немає.
- ТЕМ володіє значно вищою роздільною здатністю, тому дає більш детальне зображення та дані.
- Для ТЕМ аналізу потрібно значно менша кількість матеріалу ніж для СЕМ.

- СЕМ дає 3-вимірні зображення тоді як ТЕМ 2-вимірні.

Як СЕМ так і ТЕМ вивзнані «неруйнівними», тобто не змінюють об’єму чи структури матеріалів, тому можливе багаторазовий аналіз одних і тих же зразків.

З врахуванням даних особливостей до додсліджуваних композитних матеріалів застосовувались обидві методики, зокрема зображення поверхні зразків отримані на скануючому електронному мікроскопі VEGA 3 TESCAN з прискорюючою напругою 30 кВ. Зображення внутрішньої структури отримали з ТЕМ аналізу на терансмісійному електронному мікроскопі FEI Technai G2 X-Twin з прискорюючою напругою 200 кВ та роздільною здатністю 0,25 нм.

2.5. Встановлення елементного складу композитів за допомогою енергодисперсивної Х-променевої спектроскопії

Енергодисперсійна Х-променева спекроскопія (ЕДС) – методика хімічного мікроаналізу, що використовується разом з ТЕМ чи СЕМ. ЕДС метод базується на фіксуванні характеристичного Х-випромінювання, що продукується зразком під час його бомбардування пучком високоенергетичних електронів, та дає можливість встановити його елементний склад. При цьому достатньо 1 мкм площі матеріалу. Під час бомбардування електронного пучка, частина електронів розсіюється, а частина взаємодії з матеріалом, вибиваючи з атомів приповерхневого шару електрони. Таким чином утворюється вакансія, що заповнюється електроном з вищого енергетичного рівня, що спричинює випромінювання різниці енергій двох рівнів у вигляді Х-променя. Щоб уникнути взаємодії з молекулами повітря в камері створюється високий вакуум (10^{-5} Па). ЕДС детектор, що зазвичай виготовлений з легованого літієм кремнію, вимірює відносний вміст характеристичних Х-променів до їх енергії. В момент

попадання Х-променя на детектор створюється електричний імпульс, пропорційний енергії променя, що перетворюється в імпульс напруги заряд-чутливим препідсилювачем, а потім розкладається за величиною напруги в мультиканальному аналізаторі для подільшого аналізу та співставлення з даними [108].

Спектри ЕДС для досліджуваних композитів отримані на трансмісійному електронному мікроскопі FEI TEchnai G2 X-Twin з прискорюючою напругою 200 кВ та роздільною здатністю 0,25 нм.

2.6. Раман-спектроскопія для дослідження внутрішньої структури синтезованих нанокомпозитів

Раман-спектроскопія надає інформацію про молекулярні вібрації для визначення структурних параметрів матеріалу. Метод базується на сприйманні детектором розсіяного світла, що потрапляє на зразок з боку джерела монохроматичного світла (лазер). Більша частина розсіяних променів має ту ж частоту, що і первинні, більш відоме як Рейлі або ж еластичне розсіювання. Решта – зовсім невелика частина розсіяних променів (10^{-5}% початкової інтенсивності світла) зміщені по енергіях внаслідок взаємодій між електромагнітною хвилею та молекулами зразка з певним енергетичним рівнем вібрації – так зване нееластичне випромінювання Рамана (рис.2.3). Побудувавши залежність інтенсивності цього «змішеного» раманівського світла від частоти – отримуємо раман-спектри ддля зразка. Взагальному, ці спекти будуться відносно частоти джерела, тобто смуга Рейлі лежить на 0 $см^{-1}$. В такому масштабі, частотні позиції

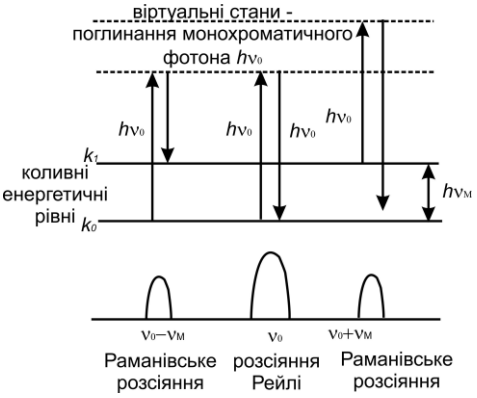


Рис.2.3 Види комбінаційного розсіювання світла

інших смуг відповідатимуть енергетичним рівням вібрацій різних функціональних груп, і в такому разі раман-спектри можуть інтерпретуватись як і інфрачервоні адсорбційні, проте відмінність полягає в тому, що перші отримуються внаслідок розсіювання світла та спричинює зміну поляризації, в той час як ІЧ-спектри є результатом абсорбції світла та є зміна дипольного моменту [109].

Раман-спектри для досліджуваних в даній роботі матеріалів отримані за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus BX41 (для фокусування випромінювання використовувався об'єктив 100× з кількісною апертурою 0,09) та збуджувалися випромінюванням Ar^+/Kr^+ лазера із довжиною хвилі 488,0 нм і реєструвалися при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіювання При вимірюваннях спектрів мікроКРС лазерне випромінювання фокусувалося у пляму діаметром менше 1 мкм, а потужність збуджуючого випромінювання змінювалася в межах 0,25÷25 мВт. Точність визначення частотного положення фононної лінії була не більшою за 0,15 $см^{-1}$.

2.7. Визначення питомої площі поверхні та пористості нанокомпозитів методом собції азоту – порометрією

Поверхня функціональних матеріалів може значно впливати на їх властивості та сфери застосування. В свою чергу вона залежить від розмірів часток, з якого складається матеріал, присутності тріщин та щілин, а також наявності пор, їх розміру та форми. Здатність поверхні твердих тіл притягувати навколишні молекули газу є причиною процесу, що називається сорбцією газу або ж адсорбцією. Спостереження за цим процесом дає можливість отримати інформацію про площу поверхні та розміри пор. Для отримання достовірних даних поверхню зразка спочатку очищують від забруднень, води та олій, дегазацією, поміщаючи у вакуумну камеру та підігрівають, після чого

вводять газ-адсорбат – азот, при температурі середовища 77 К. Молекули азоту швидко осідають на зовнішній поверхні та всередині пор, при чому сила взаємодії між поверхнею зразка та адсорбатом залежить від при роди утворених хв'язків: фізичний (слабкий) або ж хімічний (сильний). Якщо вважати, що молекули азоту осідають щільним моношаром, то за даною моделлю можна розрахувати площу поверхні досліджуваного зразка, натомість розміри пор визначаються з тиску при їх заповненні. Вимірявши відносний тиск та кількість адсорбованого газу, можна побудувати ізотерми, що відрізняються

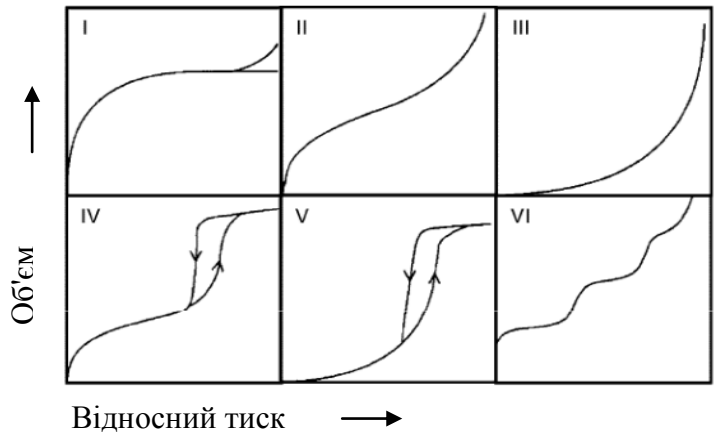


Рис.2.4 Типи ізотерм адсорбції: I – мікропористий, II, III, VI – макро- або ж непористий, IV та V – мезопоритистий матеріал.

залежно від пористої структури матеріалу (рис.2.4). Згідно класифікацій Міжнародного об'єднання чистої та прикладної хімії (IUPAC), пори в матеріалах поділяються: < 2 нм в діаметрі – мікропори, 2-50 нм – мезопори, < 50 нм - макропори [110]. Найбільш використовуваний метод для обчислення величини поверхні – метод Бранауера, Емета та Теллера (БЕТ). Основне рівняння якого має вигляд [111]:

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)}=\frac{1}{W_m C}+\frac{C-1}{W_m}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

де W- маса адсорбованого газу, P/P_0 – відносний тиск, W_m - маса адсорбату як моношару, C - стала BET constant. Важливим є лінійна залежність $1/[W(P/P_0)-1]$ від P/P_0, звідки розраховується нахил (s) та перетин з віссю (i):

$$s=\frac{C-1}{W_m C} \quad \text{та} \quad i=\frac{1}{W_m C},\ W_m=\frac{1}{s+i}$$

Звідки можна обчислити загальну S_t та питому S площу поверхні:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M},\ S = S_t/W$$

N – число Авогадро, M – молярна маса адсорбату, A_{cs} – поперечна площа адсорбату (16.2Å^2 для азоту) , W – маса зразка.

З кількості адсорбованого газу можна також розрахувати загальний об'єм пор, припускаючи, що пори заповнені рідким азотом:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT}$$

Де V_{ads} – об'єм адсорбованого газу, V_{liq} – об'єм рідкого N_2 в порах,V_m – молярний об'єм рідкого адсорбату, P_a – тиск, Т – температура.

Криві адсорбції азоту для досліджуваних матеріалів знімались при температурі 77,2 К з застосуванням порозиметра Quantachrome NOVA 2200e, попередньо зразки піддавили дегазації при температурі 100^{o}C протягом 18 годин.

2.8. Дослідження електричних властивостей нанокомпозитів методом імпедансної спектроскопії

Корисність імпедансної спектроскопії полягає в здатності розрізняти діелектричні і електричні властивості окремих компонентів системи, що досліджується. При цьому імпедансна спектроскопія є неруйнівним методом і може дати не тільки інформацію про властивості, але й про процеси, які відбуваються в системі, такі як корозія або розряд батарей, електрохімічні реакції в паливних елементах або будь-який інший електрохімічний процес.

Імпеданс – це міра здатності електричного кола або системи протистояти потоку електричного струму, як опір, але на відміну від опору, враховує залежність від частоти прикладеного поля та може не співпадати по фазі зі струмом і напругою. Електрохімічний імпеданс зазвичай вимірюється шля-

хом прикладання потенціалу змінного струму до електрохімічної комірки та вимірювання вихідного з комірки струму – сигналу або ж відклику досліджуваної системи. Вираз для обрахунку імпедансу системи по аналогії до закону Ома можна записати як:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

Або ж в комплексних числах:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi)$$

Дане рівняння містить дійсну та уявну частину, позначивши їх як осі X та Y, отримаємо графік, що називається діаграмою Найквіста, яку можна представити у вигляді електричної схеми RC (рис.2.5).

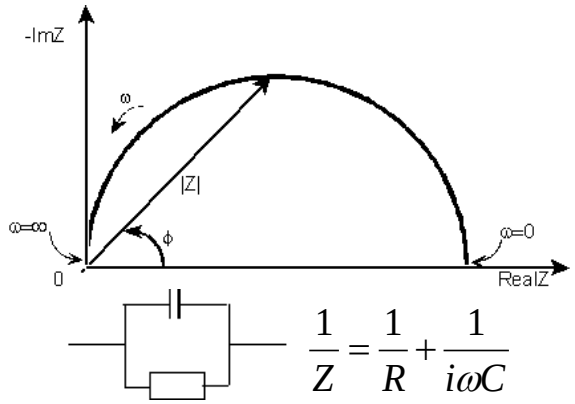
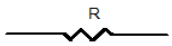
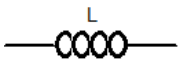
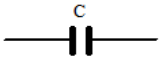
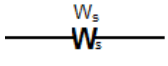
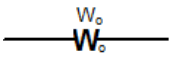


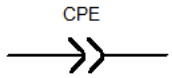
Рис.2.5 Діаграма Найквіста, де імпеданс є вектором з довжиною $|Z|$, а кут з віссю X є частотою f

Дані ЕІС зазвичай аналізують за підбираючи модель еквівалентного електричного кола, в якому більшість елементів є загальними – резистори, конденсатори і котушки індуктивності, проте можуть пояснювати певні

Таблиця 2.1

Елементи еквівалентного електричного кола

елемент	імпеданс	елемент
опір	Z = R	
індуктивність	Z = iωL	
ємність	Z = 1/iωC	
W (елемент Варбурга з дифузним шаром нескінченної товщини)	$1/Y_0(i\omega)^{1/2}$	
O (елемент Варбурга з дифузним шаром скінченної товщини)	$\tanh(B\sqrt{i\omega})/\left[Y_0\sqrt{i\omega}\right]$	

Q (CPE)	$1/Y_0(i\omega)^{\alpha}$	

фізичні аспекти електрохімічних процесів, що мають місце у системі. Деякі з них наведені в таблиці 2.1.

Для прикладу, якщо розглядати опір електроліту, який є важливим компонентом електрохімічної системи, то він залежить від іонної концентрації, типу іонів, температури і геометрії області, через яку проходить струм. Зокрема, в провіднику з площею поперечного перерізу A та довжиною l, опір визначається наступним чином:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

або ж

$$\mathrm{R}=\frac{1}{\sigma}\frac{l}{A} \Rightarrow \sigma \frac{l}{RA} \quad ,$$

Де σ – провідність, обернена до опору величина.

Натомість ємність часто залежить від наявності подвійно-електричного шару (ПЕШ), що утворюється іонами які осідають на поверхні матераілу, утворюючи дві обкладки дві обкладки плоского конденсатора, ємність якого визначається як:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}$$

Однією з основних характеристик, що впливають на систему є опір самого електродного матеріалу. Оскільки провідність, зокрема, напівпровідників залежить від температури, то доцільно знімати імпеданс в певному температурному діапазоні, щоб прослідкувати та передбачити поведінку перенесення електричного заряду в електроді [112].

В даній роботі імпеданс електрохімічних комірок та частотні залежності провідності композитів знімались на імпедансному спеутрометрі Autolab, PGSTAT12 в діапазоні частот 0.01–100 кГц з подальшою обробкою даних з допомогою комп’ютерної програми FRA-2. Для визначення

провідності композитів (з врахуванням обмежень можливого руйнування, зокрема окислення матеріалів) зйомка проводилась у вузькому температурному інтервалі 20-60 ^{o}C з точністю ±1^{o}C. Всі зразки були сформовані у вигляді пелет з діаметром 1.7×10^{-2} м та товщиною $0{,}6 \times 10^{-3}$ m, під тиском 34 MPa.

2.9. Гальваностатичний та потенціодинамічний методи для тестування електрохімічних властивостей досліджуваних матеріалів

Електрохімія вивчає хімічний віддгук системи при електричній стимуляції, завдяки чому можна спостерігати за реакціями окислення та відновлення в системі, отримати інформацію про концентрацію, кінетику та механізми процесів, що відбуваються у матеріалі, і на відміну від спектроскопії та інших методів дає значно ширший спектр інструментів для вивчення електрохімічних властивостей функціональних матеріалів.

Однією з найбільш використовуваних електроаналітичних методик є циклічна вольтамперометрія (CV) або ж потенціодинамічний метод, основними перевагами якого є можливість визначення механізмів редокс реакцій (оборотні – реакції Нернста, чи необоротні), число перенесених електронів під час окислення/відновлення, константи формування та швидкості проходження реакцій, коефіцієнти дифузії.

У CV експерименті потенціостат прикладає напругу до робочого електроду, градієнтно змінюючи потенціал у реверсі до початкового значення. Протягом такого циклу пристрій знімає покази струму, будуючи залежність U(I) (рис.2.6), з якої можна отримати 4 важливі величини, що несуть інформацію про електрохімічну поведінку зразка: висота катодного (I_{pc}) та анодного (I_{pa}) піку, та потенціали цих піків (E_{pc}) та (E_{pa}), відповідно. Одна CV діаграма дає можливість визначити чи є частинки в системі елект-

роактивними, кількість перенесених зарядів, а пік струму в певному потенціальному вікні вказує чи відбуваються редокс реакції. Натомість при по

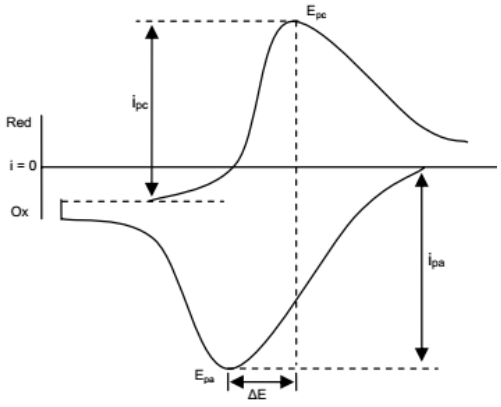


Рис.2.6 Інтерпретація вольтамперограми за американським варіантом – негативний потенціал відновлення (внизу) та позитивний окислення (вгорі)

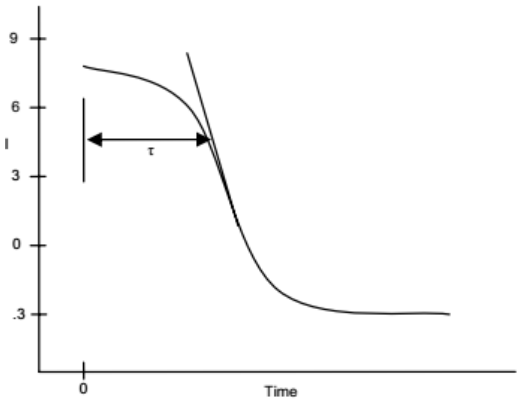


Рис.2.7 Розрядна крива матеріалу при тестуванні в гальваностатичному режимі

вторному та багаторазовому скануванні можна спостерігати хімічні зміни або ж як система досягає рівноважного стану.А також вивчати продукти реакції, що утворились на поверхні електродів. Визначенням пложень піків струмів на циклічній вольтамперограмі можна дізнатись про оборотність процесів, що відбуваються в системі, а побудувавши залежність положення цих піків від квадрату швидкості сканування за нахилом утвореної прямої розразувати коефіцієнт дифузії за формулою Рендлса –Шевчика [113]:

$$i_p = 269n^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}C^b$$

де i_p – висота піку струму (А), n – кількість електронів, що беруть участь в реакції, A - площа (см^2), D – коефіцієнт дифузії (см^2/с),v – швидкість сканування (В/с), C_b - об’ємна концентрація розчину (М).

Обчисливши площу петлі циклічної вольамперограми, можна розрахувати ємність:

$$A = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU\,, \qquad A = \int_{U_1}^{U_2} CSdU = CS\Delta U\,, \qquad C = \frac{A}{(U_2 - U_1)S}$$

Якщо ж розглядати CV для конденсаторних систем, то для чистої ємності або ж ємності ПЕШ – вигляд діагарами наближається до прямокутної форми без піків.

На відміну від потенціодинамічного гальваностатичний метод використовує постійний струм, прикладений до електроду, та будує залежність зміни потенціалу з часом (рис.2.7). Мінімальна та основна вимога цього методу – це різниця потенціалів електродів для проходження струму через систему. Час розряду електрохімічної системи при цьому визначатиме її ємність, а знаючи редокс реакції, що відбуваються можна розрахувати ступінь впровадження або величину "гостьового" навантаження (кількість впроваджених іонів-«гостей» на одну формульну одиницю матеріалу – "господаря")

$$x = (nF)^{-1}\frac{M}{m}It$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції, F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу – "господаря" відповідно, I – розрядний струм, t – час розрядки.

Питома ємність $C_п$ і питому енергію $E_п$, знаходять за формулами

$$C_п = \frac{It}{m} \qquad\qquad E_п = \frac{U_c It}{m}$$

де U_c – середня напруга на кривій залежності $f= U(t)$ або ж напруга, що відповідає горизонтальному плато.

В даній роботі дослідження електрохімічнмих систем на основі досліджуваних матеріалів (як комірки так і суперконденсатори) проводились у гальваностатичному та потенціодинамічному режимах на лабораторній установці «Tionid». При вивченні композитів як основи електродної композиції для електрохімічних джерел живлення – вимірювання проводили у двохелектродній комірці з літієм, як один з електродів, та електролітом 1M $LiPF_6$ в суміші 50:50 етилен та діетил карбонату. Робочий електрод складався з суміші синтезованого нанокомпозиту, струмопровідної добавки та полівініл дифлориду (PVDF) у масовому співвідношенні 8:1:1, що нано-

силась на мідну фольгу (рис.2.8). При встановленні питомих характеристик досліджуваних матеріалів як основи гібридних суперконденсаторів така ж суміш поміщалась у водний електроліт 1M Na_2SO_3. Всі компоненти досліджуваних електрохімічних систем складались в спеціальному боксі із значно заниженим рівнем вологості, щоб уникнути небажаних реакцій з літієм (вологість складала менше 1,5 %). Після чого джерела струму витримувалися 24 год при кімнатній температурі.

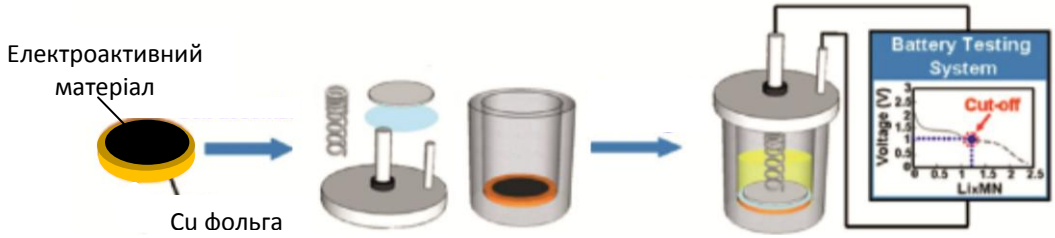


Рис.2.8 Схема макету комірки для електрохімічних тестувань

2.10. Методика триботехнічних випробувань синтезованих матеріалів

Ефективність застосування антифрикційних добавок нанорозмірного діапазону, зокрема фулеренів та їх похідних, а також фулереноподібних наномастил на основі дисульфідів типу IF-WS_2 та IF-MoS_2 до рідких мастильних матеріалів підтверджується головним чином зменшенням коефіцієнту тертя та інтенсивності зношування, а також збільшенням несучої здатності мастильного шару. Суттєві зміни у триботехнічних властивостях пояснюються головним чином тим, що наявність сферичних нанорозмірних частинок у зоні трибоконтакту сприяє тому, що зсувна деформація поверхневих шарів переводиться у ротаційну, а тертя ковзання на субмікронному рівні переходить у тертя кочення.

Трибологічні випробовування проводили за умов реверсивного тертя по схемі «площина 40×50 мм (сталь) – кулька d=10 мм (Al_2O_3)». Для

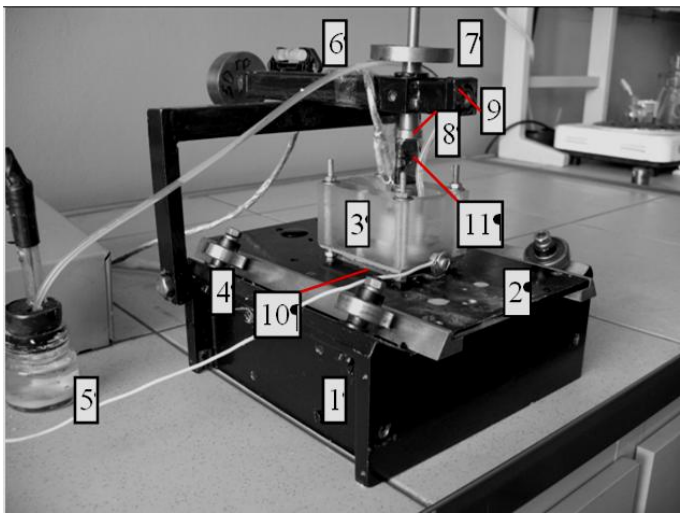


Рис.2.9 Установка для трибологічних досліджень за умов зворотно-поступального руху:
1– станина; 2 – стіл; 3 – комірка для корозивного середовища; 4 – підшипники; 5 – хлорсрібний електрод порівняння; 6 – рівень; 7 – навантаження; 8 – вертикальне коромисло;
9 – горизонтальна балка; 10 – зразок; 11 – тензодавач.

проведення досліджень на установці запропонованій у роботі [114] (рис.2.9) зразок (10) встановлювався на столі (2) та коміркою (3) через гумовий ущільнювач притискався до нього і фіксувався. Навантаження зразків проводилось наважками (7), які встановлюються на вертикальне коромисло (8). Горизонтальна балка (9), в яку вмонтовано вертикальне коромисло (8), виставляється за допомогою рівня (6), для забезпечення його перпендикулярності до поверхні зразка (10). Вертикальне коромисло (8) рухається у вертикальному напрямку в коромислі (9). На ньому наклеєні тензодавачі (11), які працюють в обох напрямках руху. Зразок (10) встановлюється на пластину з контактним виводом, ізольованим від контакту зі столом ізоляційною прокладкою.

Умови випробовувань:

- період циклу, с…….4
- тривалість випробовувань, с…….....3500
- контактний тиск, МПа…….0,9
- матеріал зразка……гартована сталь

Інтегральне значення коефіцієнта тертя при одному циклі тертя визначали за допомогою усереднення отриманих значень.

Іншим пристроєм для вивчення трибологічних властивостей синтезованих композитів була машина тертя «Micron-tribo», що складається з датчика сили тертя, патрона із змінними кульками, механізму навантаження і предметного столика, що обертається (рис.2.9). Тестування проводилось за схемою поступального обертального руху «сталевий диск 45 – сталева кулька» Діаметр кульки 5 мм, навантаження 230 г, кількість обертів – 400 при

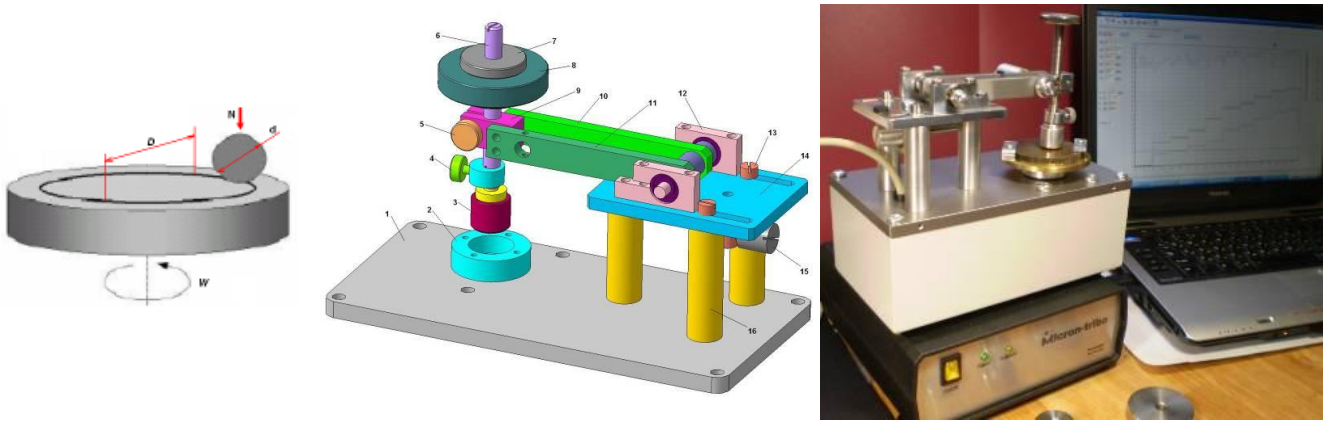


Рис.2.9 Модель машини тертя N – навантаження на кульку діаметром d, а D – діаметр сліду тертя внаслідок обертання зразку зі швидкістю W

швидкості 2 об/с. Діаметри доріжки тертя 11 мм. Принцип вимірювання сили тертя заснований на реєстрації диференціальним індуктивним датчиком малих переміщень пружної балки патрона 3 з кулькою з поверхнею зразка, закріпленого на предметному столику 2. Сила, що діє на пружну балку 10 через закріплений до неї шток 6, відхиляє пружну балку 10 відносно нерухомої балки 11 на кілька мікронів, що реєструється датчиком 17.

Протягом експерименту допускаються зупинки для реєстрації мікрофотографій доріжки тертя за допомогою міні мікроскопа, що дозволяє будувати залежність зносу від часу випробувань. Найбільш точними методами безконтактного контролю негладких поверхонь є інтерференційні методи, одним з яких є вимірювання висоти мікронерівностей або слідів обробки на металевих та інших поверхнях мікроінтерферометром високого класу точності, що

являє собою поєднання інтерферометра і мікроскопа. В даній роботі ми застосовували безконтактний інтерференційний 3-D профілограф «Micron-alpha» (рис.2.10), що призначений для встановлення мікротопографій поверхонь методом обробки послідовних інтерференційних зображень в білому світлі. Таким чином прилад в поєднанні з розробленою для нього комп'ютерною програмою дозволяє:



Рис. 2.10 3D інтерференційний профілометр «Micron-alpha»

- будувати 2D і 3D профілі поверхонь;
- оцінювати характеристики поверхонь;
- розраховувати об'єм виступів/впадин;
- спостерігати інтерференційні картини;
- проводити металографічні дослідження.

Технічні характеристики «Micron-alpha»:

- поле сканування (X,Y), мкм…….....100×90 (1300×1000)
- роздільна здатність по горизонталі (X,Y), мкм…...……..….0,16 (2)
- максимальна вимірювана висота рельєфу (Z), мкм……40 (80)
- Роздільна здатність по вертикалі (Z), нм……..3 (5)
- Час отримання 3D топографії, хв……..…….0,5 – 5

ВИСНОВКИ ДО ІІ РОЗДІЛУ

1. Описано технологію застосовуваного методу синтезу наноматеріалів в гідротермальних умовах.
2. Наведено методи дослідження структури, морфологічних особливостей та властивостей синтезованих матеріалів. Зокрема детально описано теоретичні основи та переваги застосування для аналізу методів Х-променевої дифракції на великих та малих кутах, трансмісійної та скануючої електронних мікроскопій, енергодисперсійної та раманівської спектроскопій, порометрії та імпедансної спектроскопії, гальваностатичного та потенціодинамічного методів дослідження електрохімічних властивостей матеріалів.
3. Представлено також методику триботехнічних випробувань для дослідження трибологічних характеристик матеріалів.
4. Усі методи в повній мірі відображають особливості будови та властивостей синтезованих нанокомпозитів.

РОЗДІЛ ІІІ.

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ НАНОКОМОЗИТІВ.

3.1. НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ДИСУЛЬФІДУ МОЛІБДЕНУ ТА ВУГЛЕЦЮ.

Добре відомо, що перехід до нанорозмірності значно впливає на властивості функціональних матеріалів, впливаючи на процес перенесення заряду та збільшуючи поверхневу енергію завдяки високому співвідношенню поверхня-до-об'єму. Це знання надає можливість керувати характеристиками функціональних матеріалів та визначати сфери їх можливого застосування. При цьому найбільш простим та успішним є контроль фізико-хімічних особливостей на початковій стадії отримання через задання розміру, форми та складу ще на етапі синтезу. Очевидно, що в такому випадку основна увага приділяється простоті, економічності та безпечності використовуваного методу.

Гідротермальні умови, що застосовувались при синтезі, дозволили значно спростити процедуру отримання досліджуваних матеріалів та понизити в кілька раз температуру проходження основної реакції (з 700-800^{o}C до 220^{o}C), а використання допоміжних агентів задати морфологію, розмір та склад композитів. Варто також зазначити, що при однакових прекурсорах та умовах, зміна лише одного додаткового агента значно здиференціювала результуючі зразки. Таким чином ми ввели «систему з однією змінною», що дало змогу дослідити механізми формування матеріалу, роль та важливість вибору типу допоміжних агентів у процесі синтезу [115].

3.1.1.Гідротермальний синтез композитів

а) Гідротермальний синтез MoS_2 з поверхнево-активними речовинами (CTAB -катіонний ПАР, Triton X100 - неіонний ПАР).

Застосовувався стадійний варіант синтезу фулереноподібного MoS_2. На першій стадії 9,8 г $(NH_4)_2MoO_4$ розчиняли в 68 мл 20% $(NH4)_2S$. Після 30 хв при постійному помішуванні в осад випав $(NH4)_2MoS_4$:

$$(NH4)_2MoO_4 + 4(NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2MoS_4 + 8NH_4 \cdot OH.$$

Отриманий $(NH_4)_2MoS_4$ змішувався з 3,3 мл гідразину гідрату $N_2H_4 \cdot H_2O$ та 100 мл дистильованої води. Введенням хлороводню HCl рівень pH реакційного середовища був доведений до значення 7,8. Після додавання 3 г цетилтриметиламонію броміду $C_{19}H_{42}BrN$ (Triton X-100) розчин поміщався в автоклав з тефлоновим покриттям та витримувався при температурі 220^oC протягом 24 год. Отриманий в результаті синтезу чорний осад промивався дистильованою водою та етанолом, та після центрифугування висушувався при температурі 80^oC. Додатково отриманий таким способом матеріал піддавався відпалу в атмосфері аргону при температурі 500^oC та 1000^oC впродовж 2 год [116].

б) Гідротермальний синтез MoS_2 з мезопористим вуглецем

Приготування мезопористого вуглецю:

Сировиною для мезопористого вуглецю використовувалась мука з подрібнених абрикосових кісточок. 50 г муки змішали з 400 мл 30% H_3PO_4 та після 1 год термічно активували при 550^oC в атмосфері: 1) аргону, 2) повітря [117].

Гідротермальний синтез композиту:

5,88 г $(NH_4)_2MoO_4$ змішали з 40,8 мл 20% $(NH_4)_2S$. Отриманий $(NH_4)_2MoS_4$ змішали з 1,98 мл гідразину гідрату $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 100 мл дистильованої води. Кількома краплями HCl зменшили рівень pH до 7,6 додали. Після чого додали 1 г $C_{19}H_{42}BrN$ та 1 г мезопористого вуглецю. Отриману суміш помістили в автоклав з тефлоновим покриттям та нагрівали до 220°C протягом 24 год. Утворений чорний порошок промили дистильованою водою та етанолом, зібрали центрифугуванням та висушили при 80°C. Кінцевий продукт – синтезований композит MoS_2/C піддали термічній обробці в атмосфері аргону при 500°C 2 год [118].

3.1.2.Вивчення кристалічної структури зразків методом Х-променевої дифрактометрії

Контроль фазового складу отриманих матеріалів методом аналізу та дослідження інтенсивності розсіювання Х-променів з застосуванням дифрактометру ДРОН-3 у випромінюванні Cu(Kα)-аноду в інтервалі кутів 8-65°. Як видно з рис.3.1 дифрактограми зразків практично не відрізняються. Всі зразки як до, так і після відпалу знаходяться у стані близькому до Х-променево аморфного. На дифрактограмах зразків, висушених при температурі

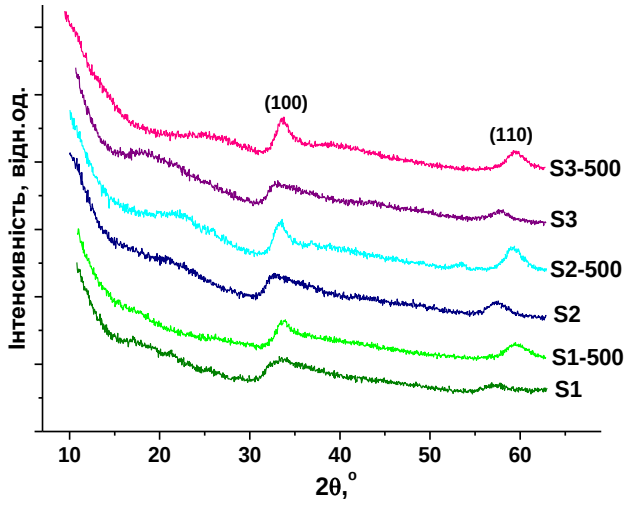
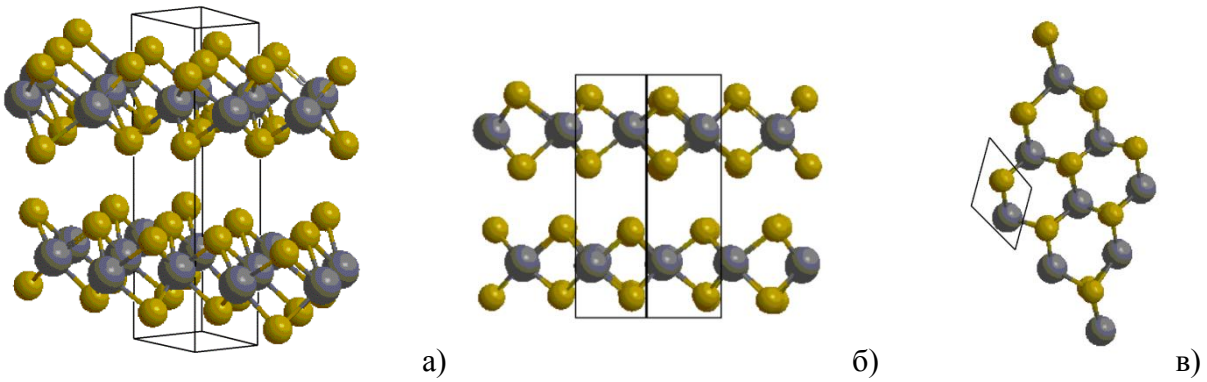


Рис.3.1 Дифрактограми нанокомпозитів MoS_2/C (вихідні системи та матеріали відпалені в інертній атмосфері при 500°C)



а) б) в)

Рис.3.2. Кристалічна структура 2H-MoS_2 (а), вигляд вздовж напрямків [100] (б) та [001] (в)

80°С (рис.3.1, а) можна виділити дві області росту інтенсивності дифрагованих променів – в діапазонах кутів 2θ 30-38° та 56-59°, які можна поставити у відповідність рефлексам (100) та (110), характерним для кристалічної структури 2H-MoS_2 (рис.3.2, а). Ця структура належить до гексагональної сингонії, просторової групи симетрії P63/mmc, типові значення сталих граток a = 0,3161 нм, c = 1,2295 нм [119]. При цьому шість атомів сірки, що оточують атом молібдену, розміщені у вершинах правильної тригональної призми з кутами S-Mo-S рівними 82° і 136°, що зумовлюється d^4sp-гібридизацією атомних хвильових функцій. Максимальний за інтесивністю рефлекс (002) в околі 2θ =14-15° не ідентифікується. Цей результат узгоджується з даними ряду робіт [119-121], відповідно до яких перехід 2H-MoS_2 в нанодисперсний стан супроводжувався значним спадом інтенсивності рефлексів (002) та (103) з одночасним ростом інтенсивності рефлексів (100) та (110).

Згідно з [122, 123] відсутність рефлексу (002), свідчить про відсутність зв'язків між окремими шарами MoS_2, і формування графеноподібного матеріалу. Отримані дифрактограми дуже близькі до даних роботи [124] для випадку нанодисперсного MoS_2, синтезованого гідротермальним методом без присутності в реакційному середовищі поверхнево-активної речовини.

Відпал в інертній атмосфері аргону при температурі 500°С впродовж 2 годин призвів до деякого зниження ширини рефлексів (100) та (110), проте стан матеріалу залишився близьким до рентгеноаморфного (рис.3.1, б). Осо-

бливістю цієї серії дифрактограм можна вважати зміщення рефлексу, що відповідає сімейству площин (110) на 2,2°, при умові, що положення рефлексу (100) не змінилося в межах похибки. Положення рефлексу (110) на дифрактограмі відпаленого матеріалу близьке до значень, характерних для мікрокристалічних зразків 2H-MoS_2.Таким чином, для вихідного матеріалу спостерігається зміна (ріст) міжатомної відстані в площині (001), тобто вздовж шарів, сформованих атомами Mo, розміщеними між двома шарами атомів S, які формують правильну тригональну призму (рис.3.2, б та в).

У випадку зразка MoS_2 синтезованого з додаванням неіонного ПАРу після відпалу спостерігаються два незначні в порівнянні з іншими підняття інтенсивності в областях кутів 20-25° та 53-54°, що відповідають рефлексам (110) та (220) притаманним MoO_2. Присутність оксиду зумовлене недотриманням умов термічної обробки матеріалу, в той же час даний факт свідчить про більшу в порівнянні з наносферами хімічну активність матеріалу.

3.1.3. Морфологічні особливості та склад композитів.

Незважаючи на структурну схожість синтезованих зразків, згідно Х-променевоструктурного аналізу, прямі СЕМ та ТЕМ спостереження показали значні відмінності у морфології композитів синтезованих за участю різних допоміжних агентів. Проведені додаткові дослідження методами малокутового розсіювання Х-променів, порометрії та раман-спектроскопії підтвердили отриману інформацію.

а) Багатошарові наносфери MoS_2/C з дублетно-ієрархічною структурою (система S1).

Відповідно до результатів ТЕМ та СЕМ матеріал, отриманий термічною обробкою продуктів гідротермального синтезу при 80°С є сукупністю агломерованих частинок з близькою до сферичної формою та розмірами 70-200 нм (рис.3.3 та 3.4) [125].

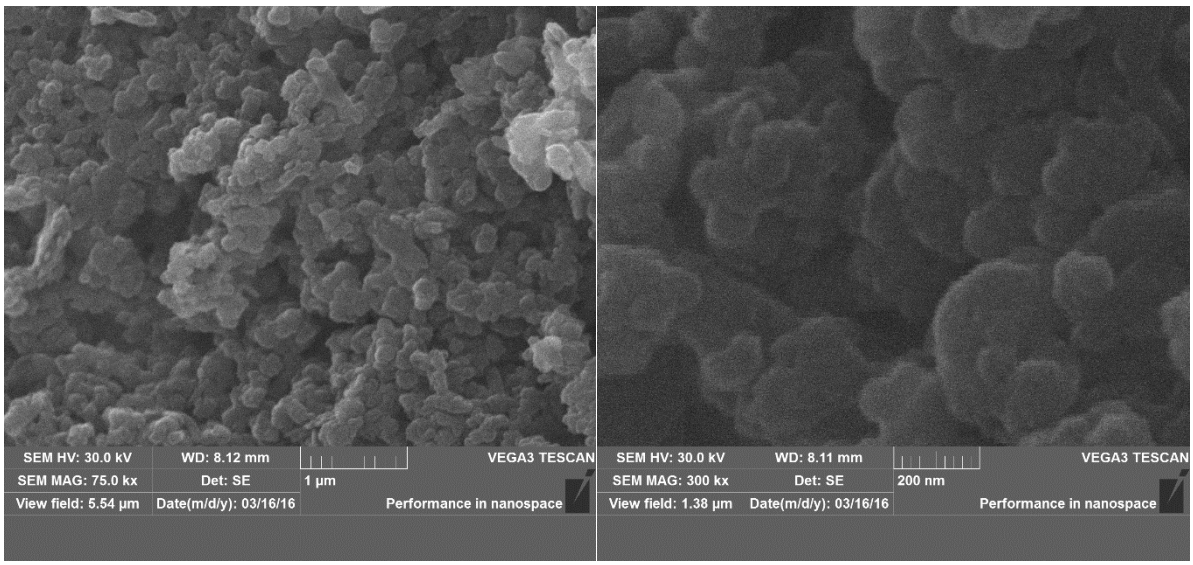


Рис. 3.3 СЕМ зображення матеріалів системи S1.

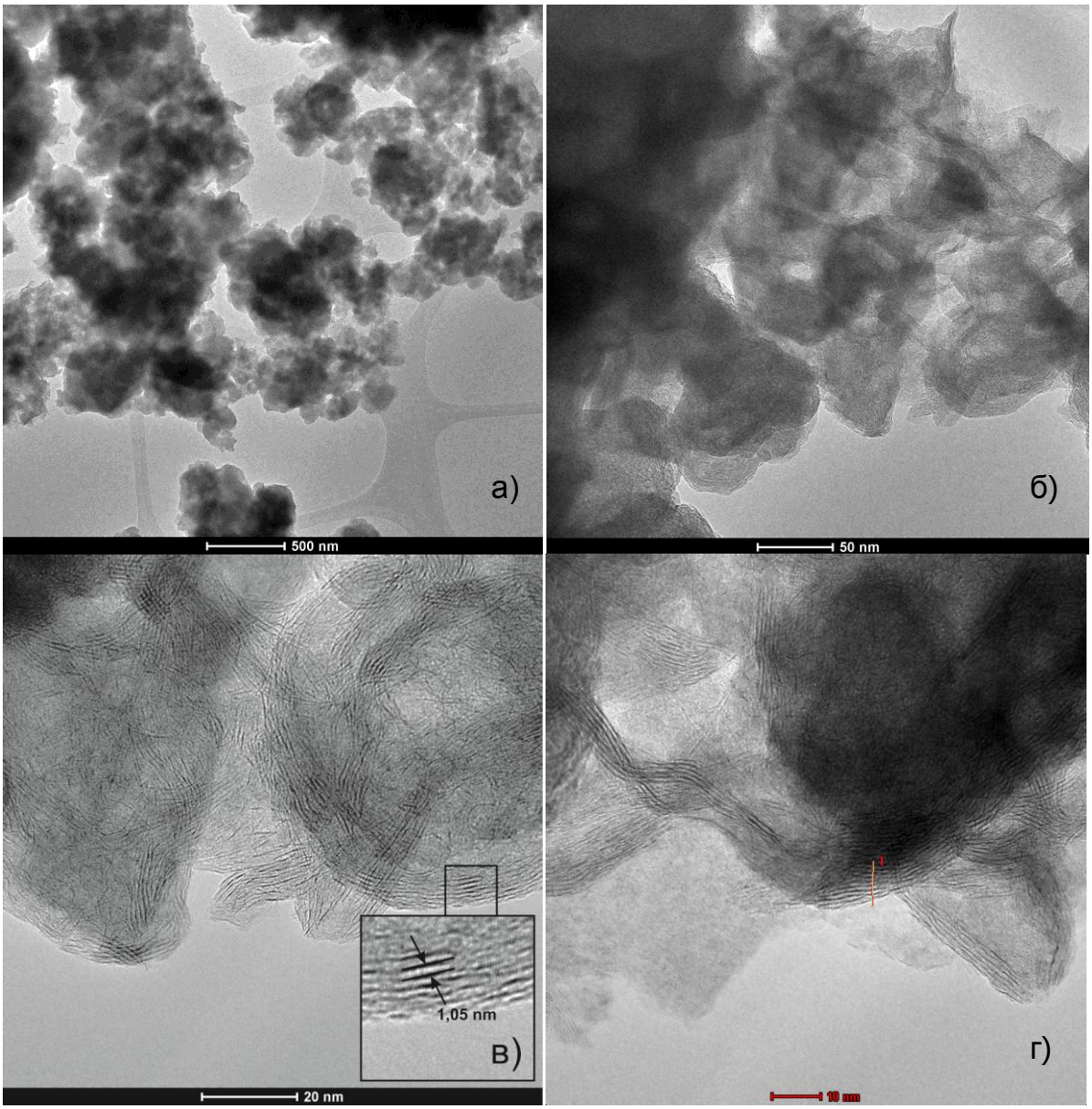
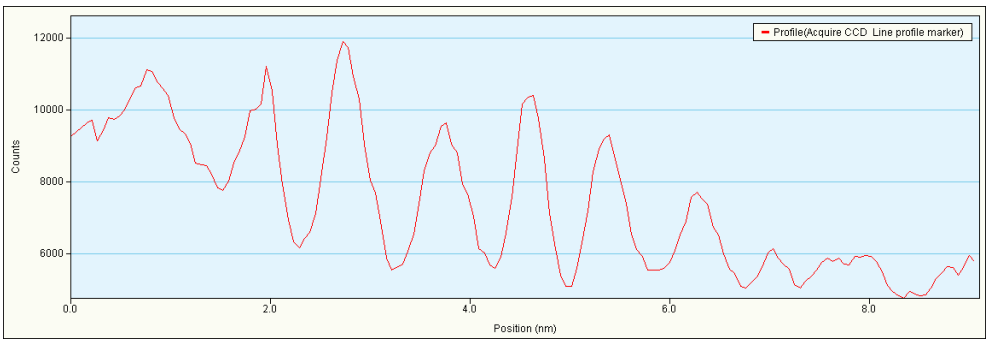
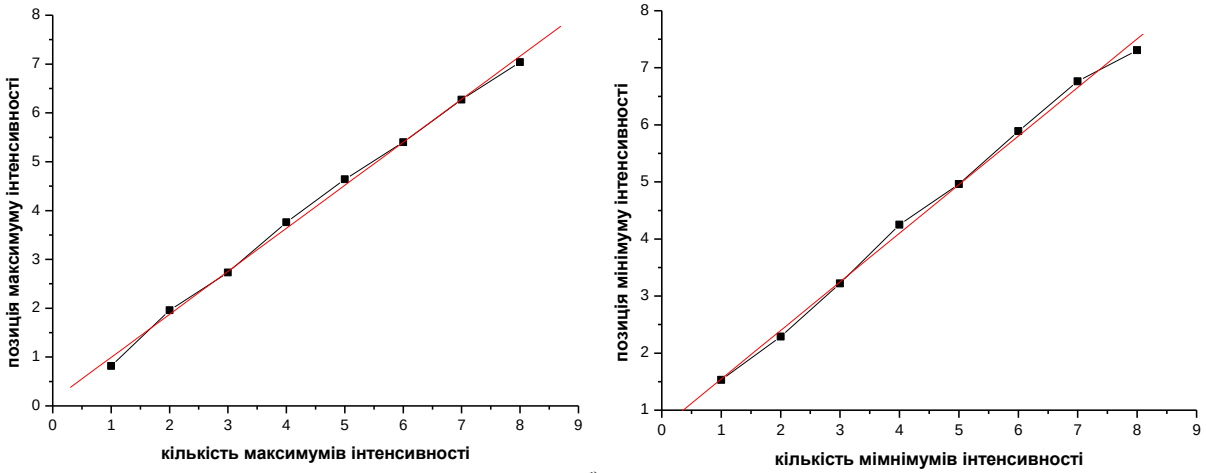


Рис.3.4 ТЕМ зображення матеріалів системи S1 до відпалу



а)



б)

Рис.3.5 ЕДС лінійний профіль (а) та графічне представлення чергування шарів в приповерхневому шарі (б)

Більшість частинок мають розміри близькі до 80 нм. Типово приповерхневий шар частинок, товщиною до 10 нм, характеризується кристалічним впорядкуванням, внутрішні порожнисті області частинок частково заповнені аморфним матеріалом. Оболонки таких сферичних частинок складаються з 7-9 шарів, які являють собою пакети S-Mo-S. При цьому спостерігається формування регулярної структури MoS_2-вуглець. Рис. 3.5 (а) підтверджує періодичність максимумів та мінімумів інтенсивності, а отримана статистична обробка даного результату (рис. 3.5, б та в) дала змогу встановити, що мах інтенсивності чергуються з періодом 0,88 ± 0,02 нм, мін з 0,85 ± 0,02 нм. тоді як для об'ємного MoS_2 відстань між шарами в напрямку осі с структури становить 0,61-0,62 нм. Збільшення міжшарової відстані становить близько 0,25-0,27 нм та пояснюється присутністю атомів вуглецю, що підтверджується результатами елементного аналізу енергодисперсивної

спектрометрії. Зважаючи на те, що атомний радіус вуглецю згідно з [126] становить 0,067 нм, ковалентний радіус 0,077 нм, можна очікувати, що в міжшаровому просторі локалізуються декілька, як мінімум 2 шари вуглецю з ближнім порядком в розміщенні атомів вуглецю, що зумовлюється необхідністю енергетичної оптимізації структури.

Відпал при температурі 500^{o}C викликає збільшення агломерації між частинками, часткове руйнування сферичних частинок та розорієнтацію шарів, сформованих з пакетів S-Mo-S (рис.3.6). фіксується значна кількість обірваних шарів, відстань між якими змінюється нерегулярно.

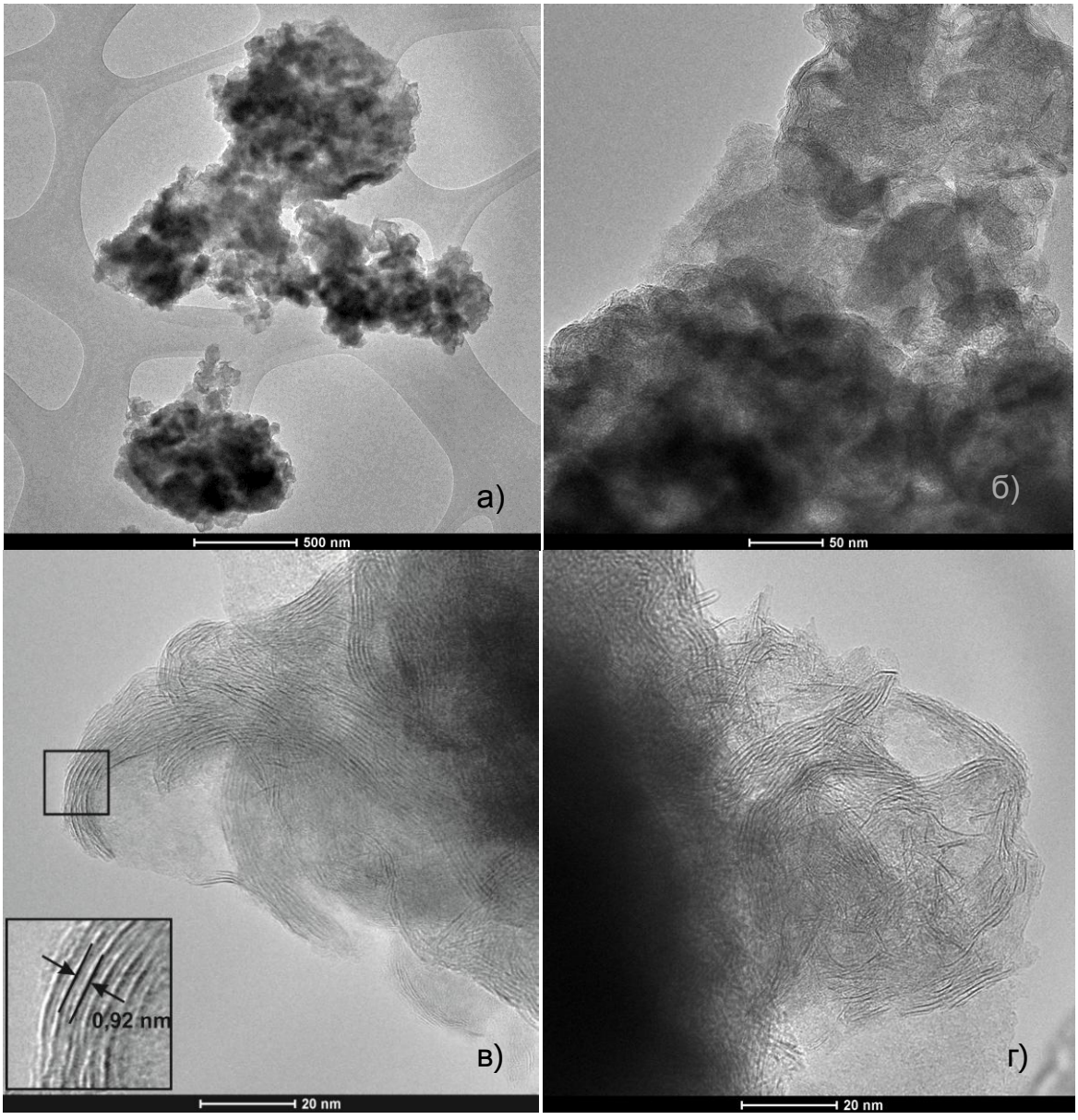


Рис.3.6 ТЕМ зображення матеріалів системи S1-500 після відпалу

Згідно з даними енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії відносний вміст атомів молібдену та сірки в зразку становить 15,8±0,6 ат.% та 27,0±0,6 ат.%, відповідно. Відношення S/Mo становить 1,71, що пояснюється механізмом утворення сферичних форм. Як і в вуглецевих наноструктурах, сферична форма не може бути результатом напруг (напружень), кривизна фулерено-подібної форми забезпечується стуктурними дефектами [127]. В матеріалі домінує вуглець (46,8±0,4 ат.%), вміст кисню становить 10,4±0,2 ат.%.

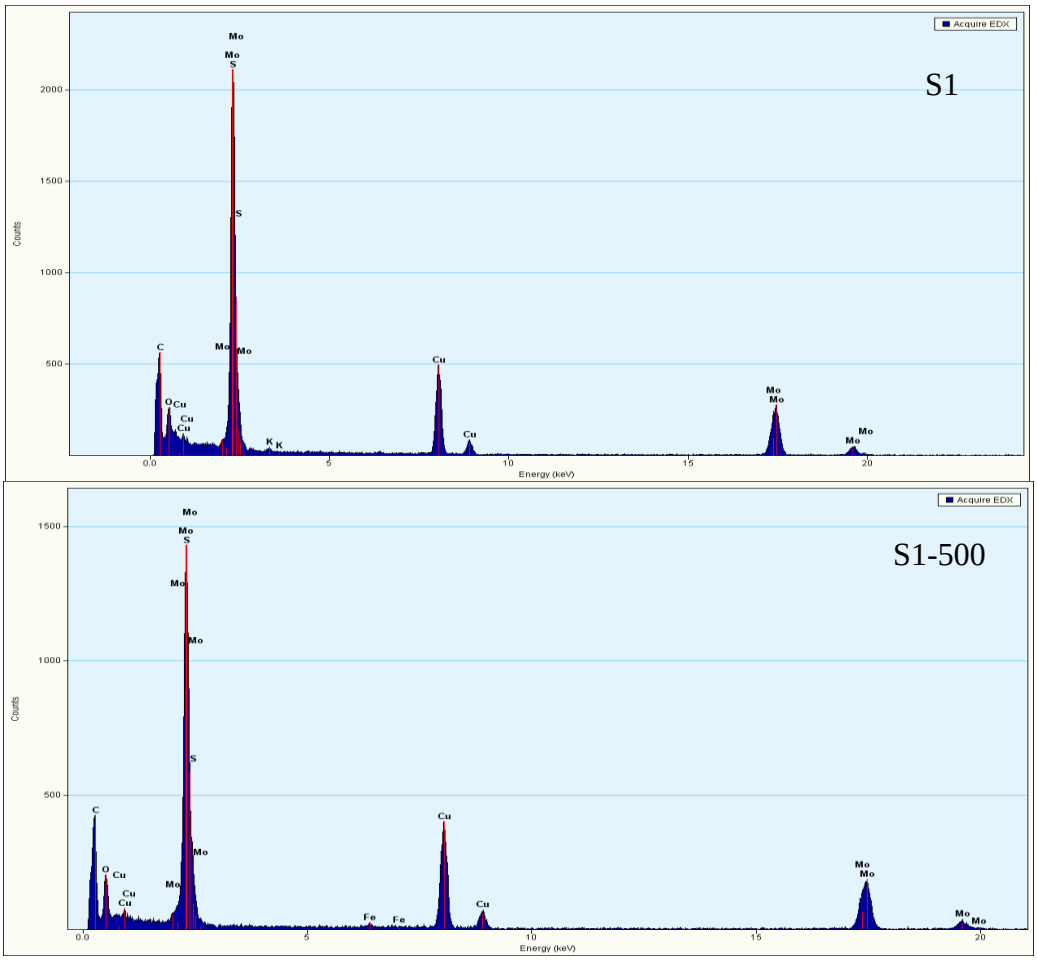


Рис.3.7 ЕДС спектри матеріалів систем S1 та S1-500

Таблиця 3.1

Елементний склад матеріалів систем S1та S1-500

елемент	S1, ат.%	S1-500, ат.%
Mo	15,8 ± 0,6	13,0 ± 0,6
S	27,0 ± 0,6	23,0 ± 0,5
C	46,8 ± 0,4	53,9 ± 0,5
O	10,4 ± 0,2	10,1 ± 0,2

Після відпалу відносний вміст атомів молібдену та сірки в зразку становить 13,0±0,6 ат.% та 23,0 ±0,5 ат.% (відношення S/Mo становить 1,77). В матеріалі продовжує домінувати вуглець (53,9±0,5 ат.%), вміст кисню не змінився 10,1±0,2 ат.%. Таким чином, відпал мало впливає на співвідношення між вмістом атомів сірки та молібдену, що свідчить про температурну стабільність структури. Водночас викликає питання наявність та вміст вуглецю в матеріалі.

Морфлогічні особливості структури, кількоість шарів, наявність та величини механічних напруг, присутність дефектів та домішок були досліджені з експериментальних спектрів комбінаційного розсіювання світла, які для зразків S1 та S1-500 представлені на рис.3.8.

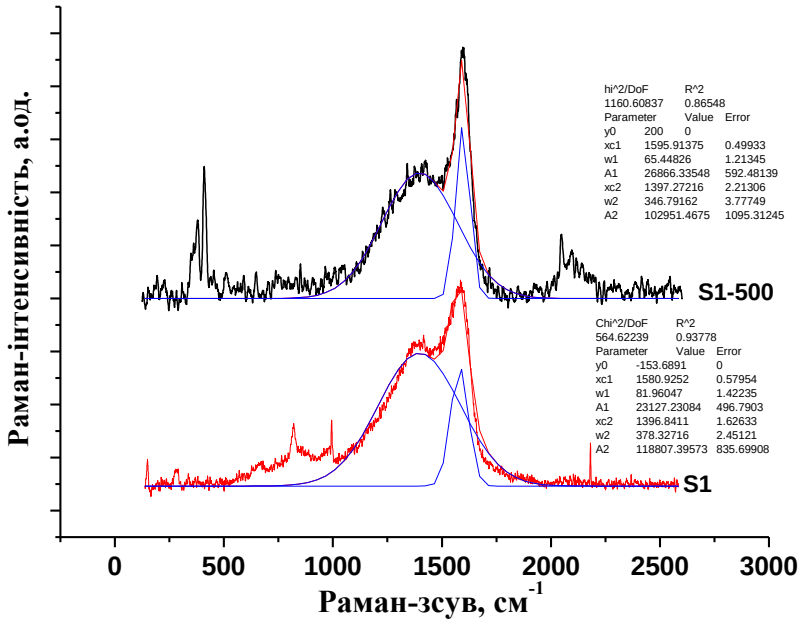


Рис.3.8 Експериментальні раманівські спектри матеріалів S1 та S1-500 з апроксимацією D та G ліній вуглецю аналітичними функціями у вигляді гаусіан

Присутність MoS_2, а саме мод A_{1g} та E^1_{2g} (при 408 та 378 $см^{-1}$, відповідно), що відповідають позаплощинним по відношенню до площини (001) коливанням атомів S та синхронних площинних коливань атомів Mo та S в протилежній фазі, фіксуються тільки для випадку відпаленого матеріалу

S1-500, що на перший погляд знаходиться в суперечності з даними ЕДС – спектроскопії. Отриманий результат можна пояснити морфологічними особливостями матеріалів системи S1, які представляють собою сферичні частинки розмірами близько 100-200 нм. Можна стверджувати, що верхній шар частинок, товщиною формується виключно з вуглецю. Це підтверджує домінування на спектрах інтенсивних уширених піків в частотній області 800-2000 $см^{-1}$, які однозначно можна поставити у відповідність G та D модам у вуглецю в стані часткового структурного роз впорядкування, які відповідають розташуванню атомів вуглецю з sp^2 типом хімічного зв'язку в області частот ~1500-1630 $см^{-1}$ і ~1355-1380 $см^{-1}$, відповідно. G-смуга відповідає E_{2g} коливній моді і зумовлена відносним рухом sp^2 атомів вуглецю, D-смуга відповідає A_{1g} коливній моді і пов'язана із "дихаючим" рухом атомів вуглецю і з sp^2 гібридизацією на крайових площинах і дефектах графенових шарів, тому з'являється тільки при сильному розупорядкуванні [128, 129] Поява цих смуг зумовлена однофононними процесами непружного розсіяння випромінювання на валентних коливаннях sp^2-зв'язків за умови значної дефектності структури. Відпал при температурі 500°C викликає часткове руйнування сферичних частинок, розорієнтацію сформованих з пакетів S-Mo-S з ростом розпорядкування на макрорівні, що робить можливим отримання сигналу від MoS_2. Водночас, особливості структурного впорядкування частинок матеріалу (чергування шарів MoS_2 та вуглецю) не дозволяє використати закономірності взаємозв'язку між положенням ліній раман-спектру та кількістю пакетів S-Mo-S.

Положення D-моди не змінюється при відпалі в межах похибки вимірювань і становить 1397 $см^{-1}$, проте спостерігається зменшення повної ширини на половині висоти резонансної лінії з 378 до 347 $см^{-1}$. Водночас спостерігається звуження лінії, що відповідає G-моді (з 81 до 65 $см^{-1}$) при одночасному зсуві у бік високих частот (з 1581 до 1596 $см^{-1}$), який виходить за межі похибки експерименту. На основі отриманих даних про співвідношення інтегральних інтенсивностей D та G ліній (I_D та I_G) ,

застосовуючи рівняння Т'їнстра-Коеніга $\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_D}$ [129], було розраховано середню відстань L_D між дефектами у вуглецевій структурі ($C(\lambda) = 2{,}4 \cdot 10^{-10}$ нм$^{-3} \cdot \lambda^4$, де λ = 514 нм – довжина хвилі збуджуючого випромінювання). Як показали розразунки, середня відстань між дефектами після відпалу зменшується з 4,37 до 3,26 нм, що узгоджується з викладеною вище моделлю про спричинені відпалом зміни морфології матеріалу. Водночас, варто відмітити, що зменшення ширини лінії, що відповідає G-моді опосередковано корелює з даними рентгеноструктурного аналізу про ріст ступеня кристалічності відпаленого матеріалу, порівняно з вихідним.

Питому площу поверхні та розподіл пор за розміром розраховано за методом БЕТ з аналізу сорбції азоту. Відпал зразка спричинив часткове руйнування сфер, що призвело до збільшення поверхні з 19 до 32 м^2/г. Відкриття замкнутих кулястих порожнистих наночасток MoS_2/C збільшило кількість пор відкритого типу досяжних для молекул азоту під час зйомки методом порометрії. Зокрема на рис.3.9 (б) представлено розподіл пор за розміром, який свідчить про наявність як мікро так і мезопор з ймовірними радіусами в діапазоні 0-25 нм. Крива адсорбції азоту (рис.3.9, а), з якої розраховувалась величина питомої площі поверхні відноситься за міжнародною класифікацією IUPAC до типу H3 та має гістерезисну петлю, що асоціюється з щілиноподібними порами та сорбцією всередині мікропор, процесами капілярної

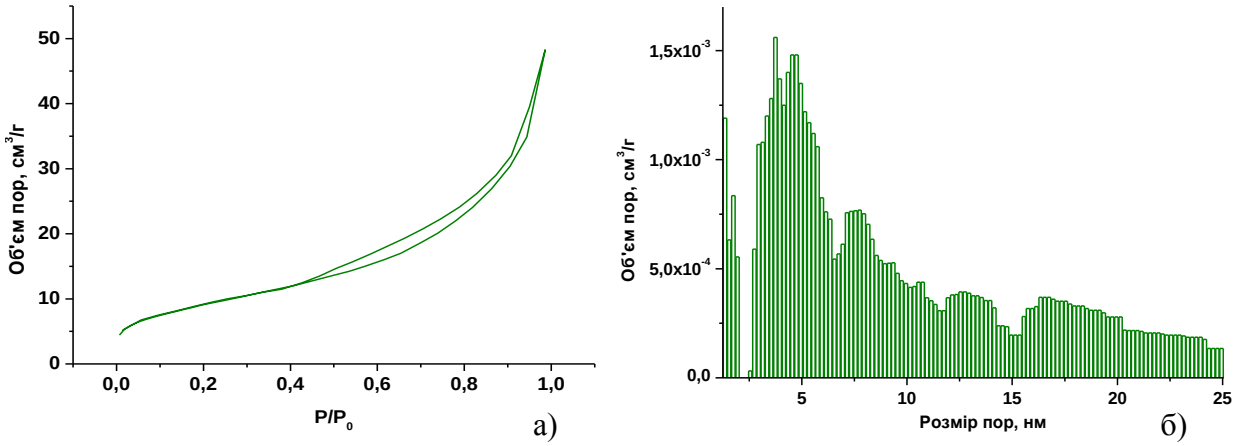


Рис. 3.9 Крива адсорбції азоту (а) та розподіл пор за розмірами (б) для системи S1-500

конденсації всередині мезопор та адсорбції на зовнішній поверхні наночастинок [130].

Більш детальну інформацію про морфологічні особливості зразків системи S1 та S1-500 отримано з розсіювання Х-променів на малих кутах. При аналізі використовувалась методика описана в роботі [131]. На кривій інтенсивності розсіяння зразка S1 (рис.3.10, а) можна виділити три кутові області з відмінним характером залежності інтенсивності розсіяння від модуля хвильового вектора $I(s)$ ($s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\vartheta)$, 2ϑ -кут розсіяння). В області $(s_{\min}, s_1)$ інтенсивність розсіяння описується законом Гіньє $I(s) \sim \exp(-\frac{1}{3}R_g^2 s^2)$, що відповідає розсіянню наночастинками MoS_2/C (R_g - радіус інерції наночас

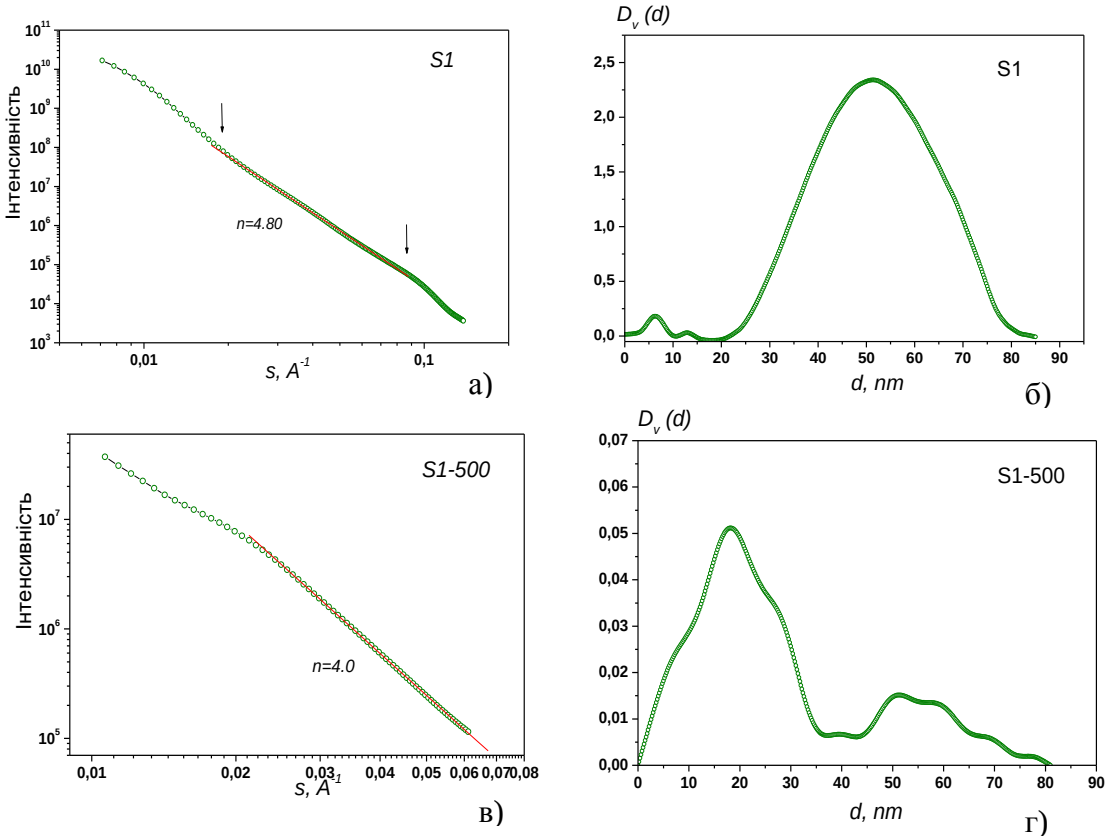


Рис.3.10 Криві інтенсивностей розсіювання Х-променів (а, в) та функції розподілу пор за розмірами (б, в) для систем S1та S1-500

нок). Лінійна ділянка в області (s_1, s_2) якій відповідає степеневий спад інтенсивності $I(s) \sim s^{-n}$, при чому n = 4.8. Даний результат вказує на виконання за-

кону Порода розмитою поверхнею, внаслідок формування на міжфазній по верхні перехідного шар зі змінною густиною. Ділянка (s_2, s_{max}) ймовірно відповідає розсіянню полідисперсною системою мезопор. На розрахованих функціях розподілу неоднорідностей (рис.3.10, б та г) спостерігається широкий симетричний максимум при $d \approx 52$ нм, що відповідає найбільш ймовірному діаметру наночастинок MoS_2. Поряд з ним в інтервалі 0-25 нм спостерігається ряд максимумів, що відповідають найбільш ймовірним діаметрам мезопор.

Відпал зразка при 500^{o}C спричинює суттєві зміни в розподілі неоднорідностей. Потрібно відзначити суттєве зменшення інтенсивності розсіяння, особливо в інтервалі кутів 0,1-1,0^o, що зумовлено зменшенням частки неоднорідностей більших розмірів. Відповідно, на функції розподілу (рис.3.10, г) спостерігається максимум при $d \approx 18{,}4$ нм, що ймовірно відповідає найбільш імовірному діаметру мезопор. Таким чином, отримані результати можуть вказувати на суттєве збільшення частки мезопор підчас відпалу зразка.

б) MoS_2/C з губкоподібною морфологією.

СЕМ та ТЕМ зображення дисульфіду молібдену отриманого з додаванням неіонного Тритону Х100 значно відрізняються від зображень для зразків системи отриманої з катіонним сурфактантом, і , незважаючи на структурну однаковість за даними Х-променевого аналізу, складаються з сильно розупорядкованих пакетів листів дисульфіду молібдену (рис.3.11 та 3.12). Помітно наявність порожнин в агломерованих пакетах, на основі чого можна зробити припущення про пористість синтезованого матеріалу.

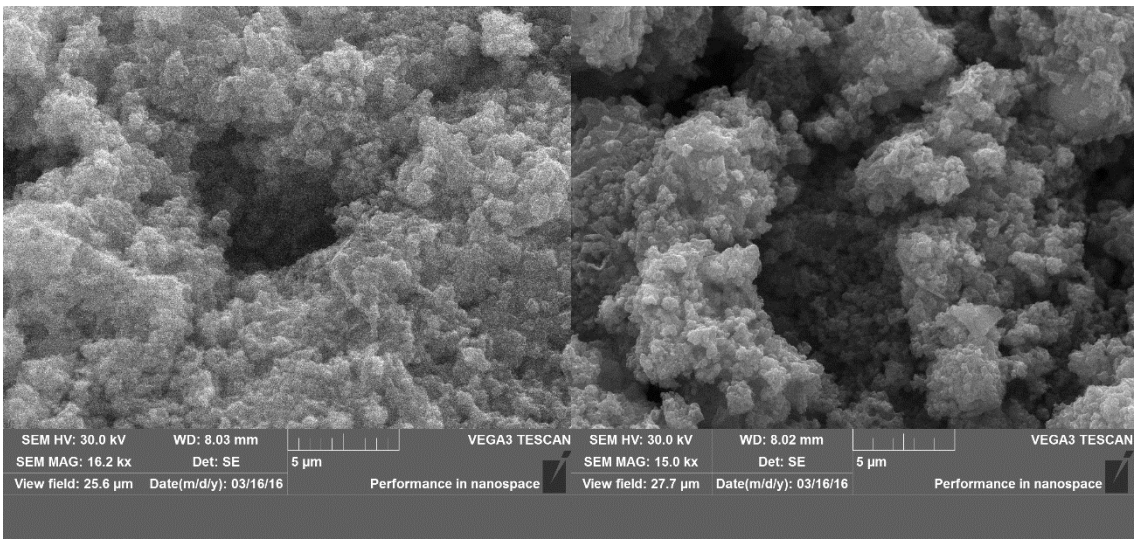


Рис.3.11 СЕМ зображення матеріалу системи S2

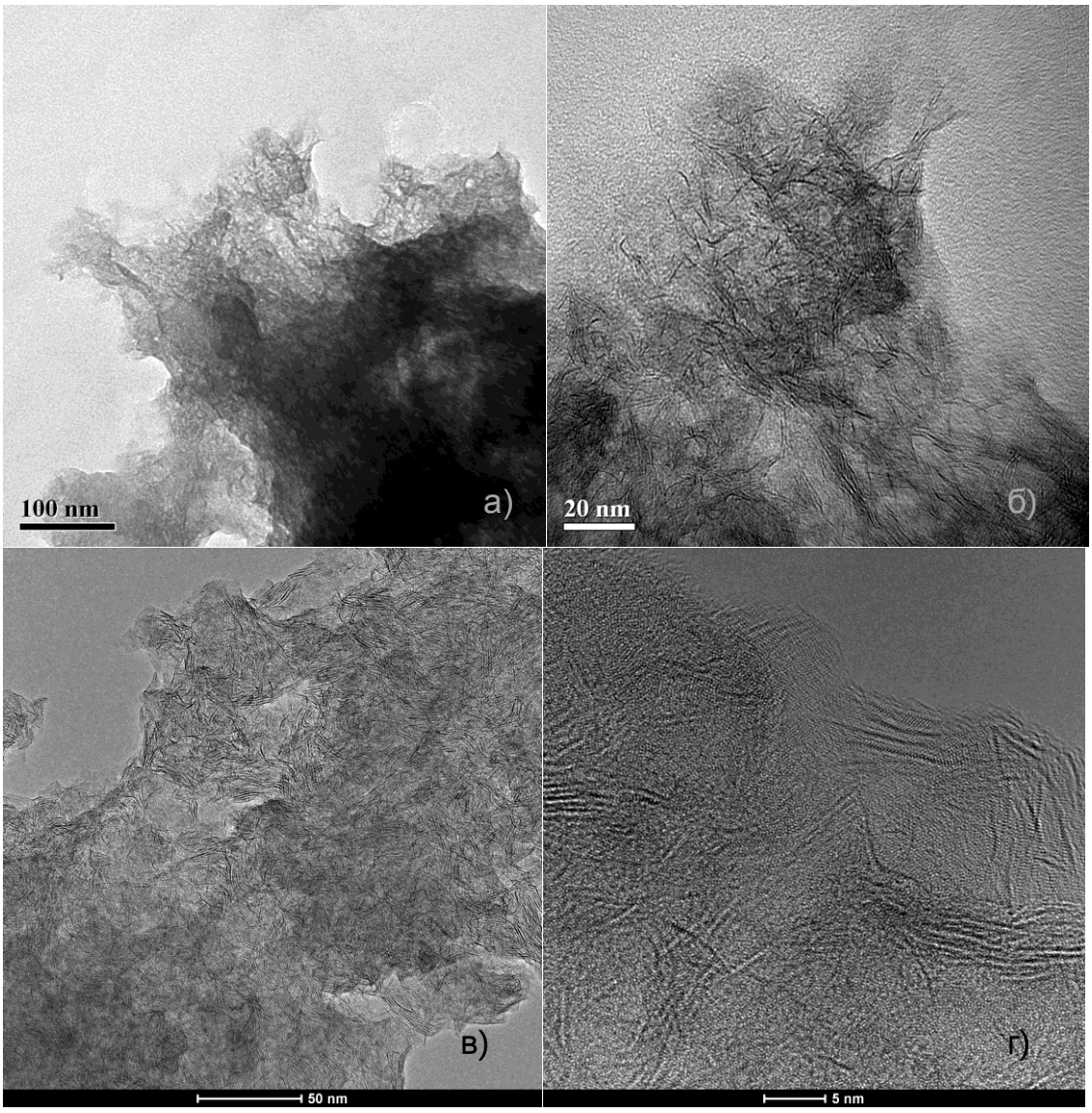


Рис.3.12 ТЕМ зображення зразків системи S2

Відносний вміст атомів згідно енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії до відпалу становить: молібдену - 11,2 ± 0,3 ат.%, сірки - 27,8 ± 0,3 ат.%, вуглецю - 52,9 ± 0,3 ат.% і кисню 8,1 ± 0,1 ат.%. При цьому співвідношення атомів молібдену та сірки 2,45, що більше ніж у наносферах при використанні катіонного ПАР, проте враховуючи нестехіометричність при наявності дефектів - країв розупорядкованих площин, підвищений вміст сірки вказує на те, що саме атоми даного елементу "закінчують" дисульфід молібденові листи.

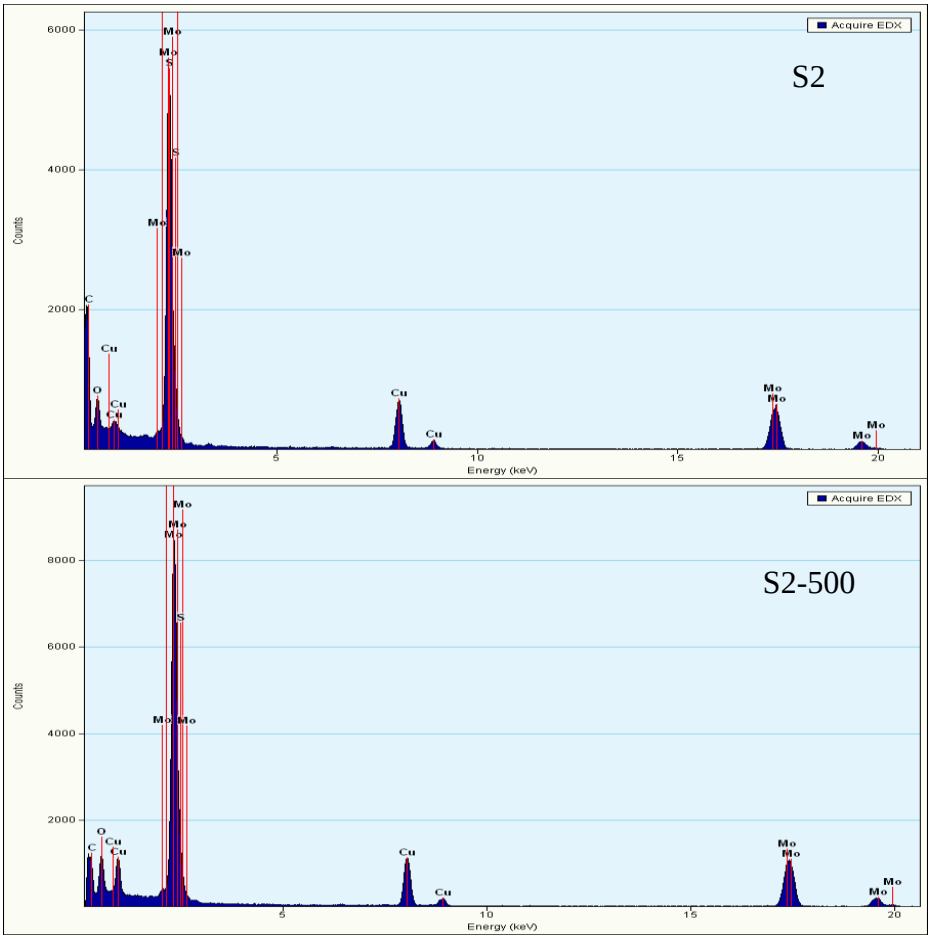


Рис.3.13 ЕДС спектри матеріалів систем S2 та S2-500

Таблиця 3.2

Елементний склад матеріалів систем S2 та S2-500

елемент	S2, ат.%	S2-500, ат.%
Mo	11,2 ± 0,3	18.3 ± 0,3
S	27,8 ± 0,3	41,3 ± 0,3
C	52,9 ± 0,3	26,4 ± 0,1
O	8,1 ± 0,1	14,0 ± 0,1

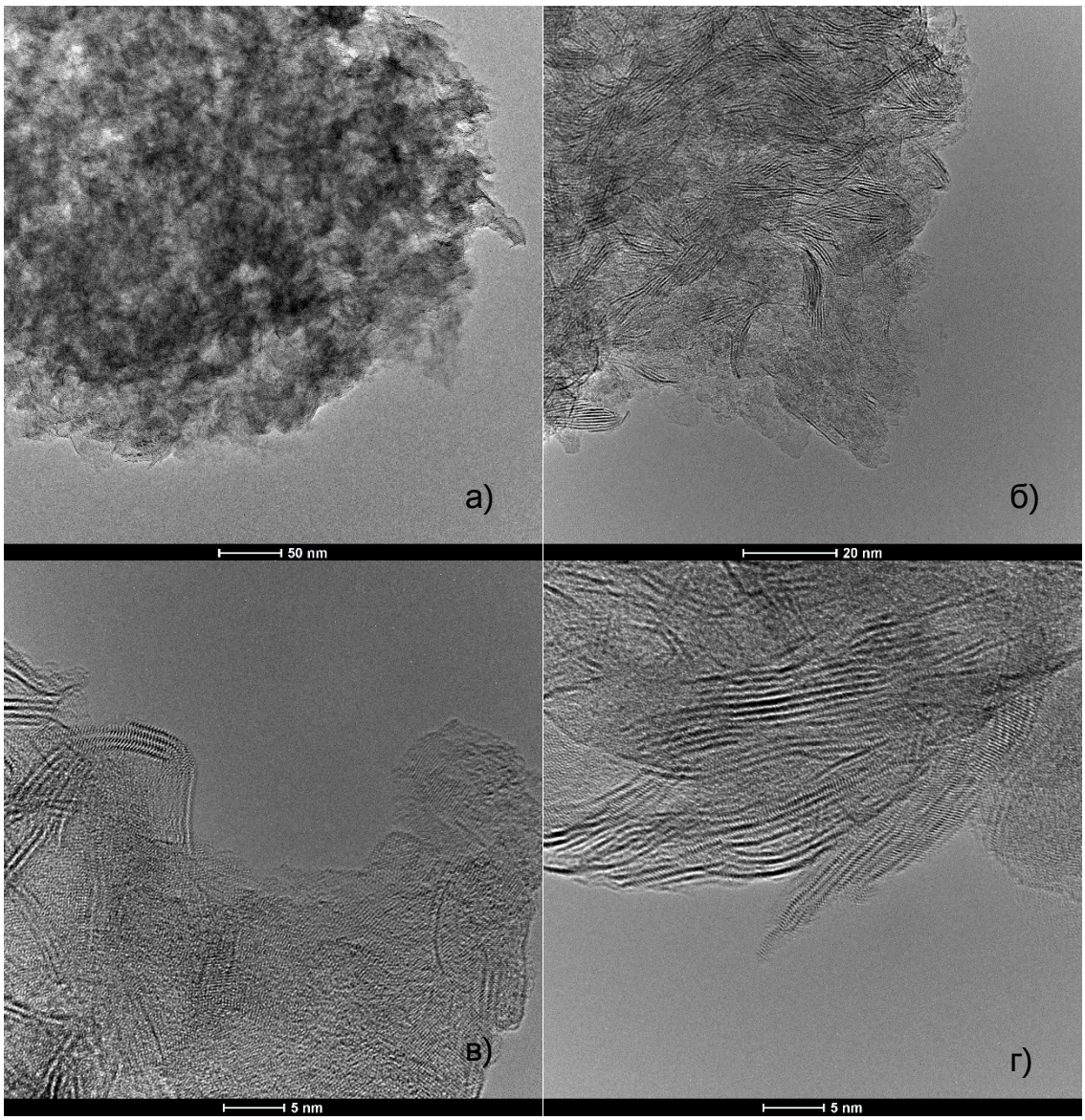


Рис.3.14 ТЕМ зображення матеріалів системи S2-500 після відпалу

вигоряння (виліт) незв'язаного вуглецю з матеріалу. Не значне збільшення кисню є результатом не строгого дотримання умов відпалу.

Згідно аналізу раман-спектрів, результат для зразків серії S2 близький до тих, які отримані для наносфер. Для вихідного зразка жодних проявів на раман-спектрі характеристичних ліній MoS_2 не спостерігається (рис.3.15), проте відпал при 500^{o}C в інертній атмосфері призводить до появи чітких ліній мод A_{1g} та E^1_{2g} при 406 та 381 см$^{-1}$, відповідно. Чітко фіксується зменшення відстані між лініями в порівнянні з зразком S1-500, що відповідає зменшенню середньої відстані між окремими пакетами S-Mo-S в структурних одиницях матеріалу.

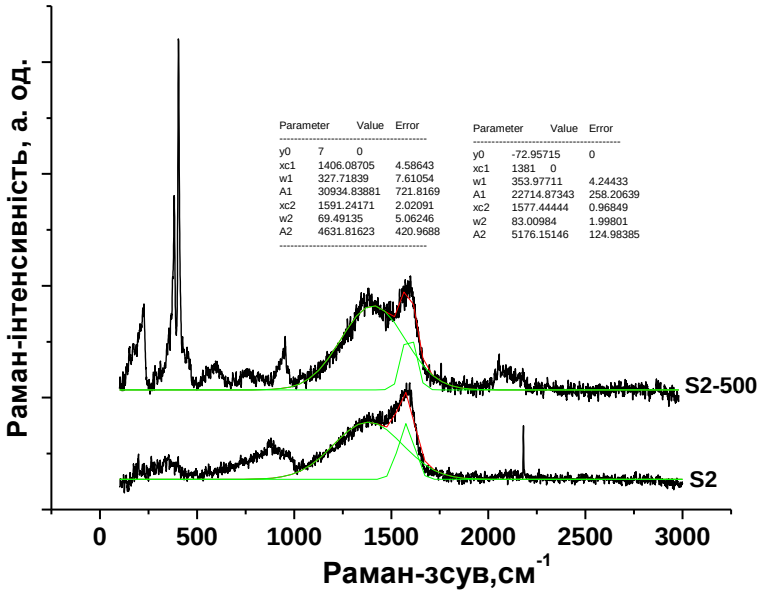


Рис.3.15 Експериментальні раманівські спектри матеріалів S2 та S2-500 з апроксимацією D та G ліній вуглецю аналітичними функціями у вигляді гаусіан

Варто зауважити що для цього зразка відстань між положеннями мод A_{1g} та E_{2g}^1 менша порівняно з характеристиками, отриманими для випадку мікрокристалічного MoS_2 – 407 та 382 см$^{-1}$, що також узгоджується з викладеними вище міркуваннями.

Що стосується аналізу дефектності вуглецевої складової матеріалу на основі рівняння Tuinstra–Koenig, то у випадку матеріалів S2 та S2-500 відстань між дефектами після відпалу зменшується з 3,81 до 2,51 нм, що також узгоджується інформацією про морфологчні особливості цих матеріалів, отримані методом трансмісійної електронної мікроскопії.

В порівнянні з наносферами даний зразок володіє значно більшою питомою площею поверхні, що дорівнює 135 м^2 /г. Ізотерма сорбції при цьому відноситься до типу H2, що є типовою для губко-подібних матеріалів [130]. Співставивши цей результат з ТЕМ та СЕМ зображеннями, ми можемо стверджувати про утворення губко-подібного дисульфіду молібдену з тонкою структурою пор, що підтверджує розрахований з даних ізотерм розподіл пор за розміром (рис.3.16)

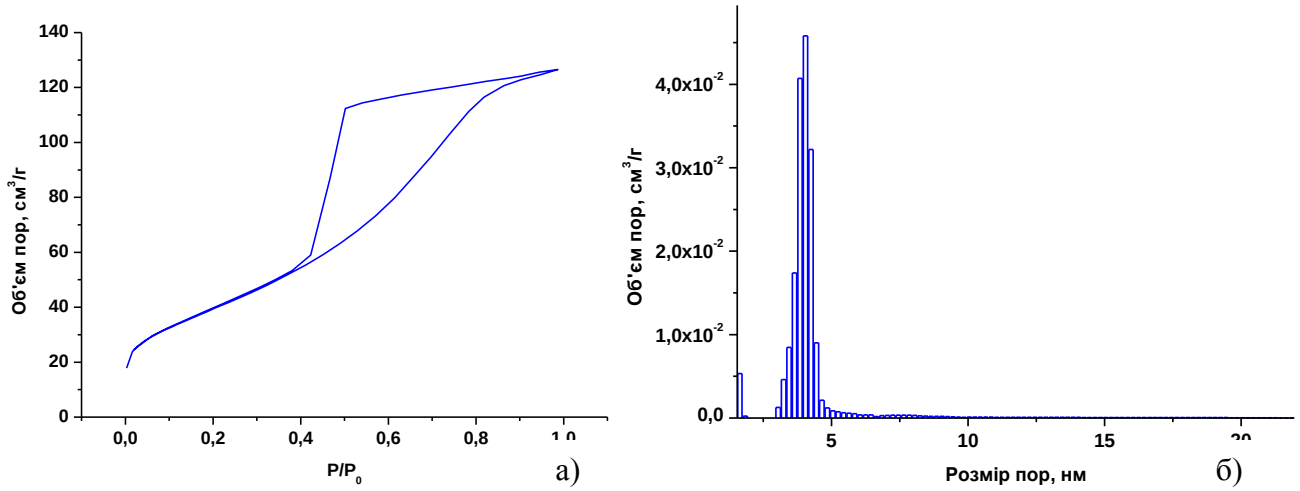


Рис.3.16 Крива адсорбції азоту (а) та розподіл пор за розмірами (б) для системи S2-500

На рис.3.17 представлені криві інтенсивності зразків S2 та S2-500 в подвійних логарифмічних координатах, після введення колімаційної поправки на висоту та ширину первинного пучка. В діапазоні значень хвильового вектора (s_1, s_2) спостерігається лінійна залежність $\ln I(s) = f(\ln s)$, що вказує на степеневу залежність інтенсивності $I(s) \sim s^{-n}$, причому значення показника n потрапляє в інтервал $3 < n < 4$. Отриманий результат свідчить про формування фрактальної поверхні поділу між порами та основою матеріалу.

В кутових інтервалах (s_{min}, s_1) та (s_2, s_{max}) навпаки спостерігається нелінійна поведінка кривої інтенсивності розсіяння. Залежність інтенсивності розсіяння на даних ділянках описується законом Гіньє $I(s) \sim \exp(-\frac{1}{3}s^2 r_g^2)$, що відповідає розсіянню системою монодисперсних неоднорідностей. Можна припустити, що ділянка (s_2, s_{max}) відповідає розсіянню мікроскопічними порами, тоді як на ділянці (s_{min}, s_1) спостерігається розсіяння фрактальними поверхневими агрегатами.

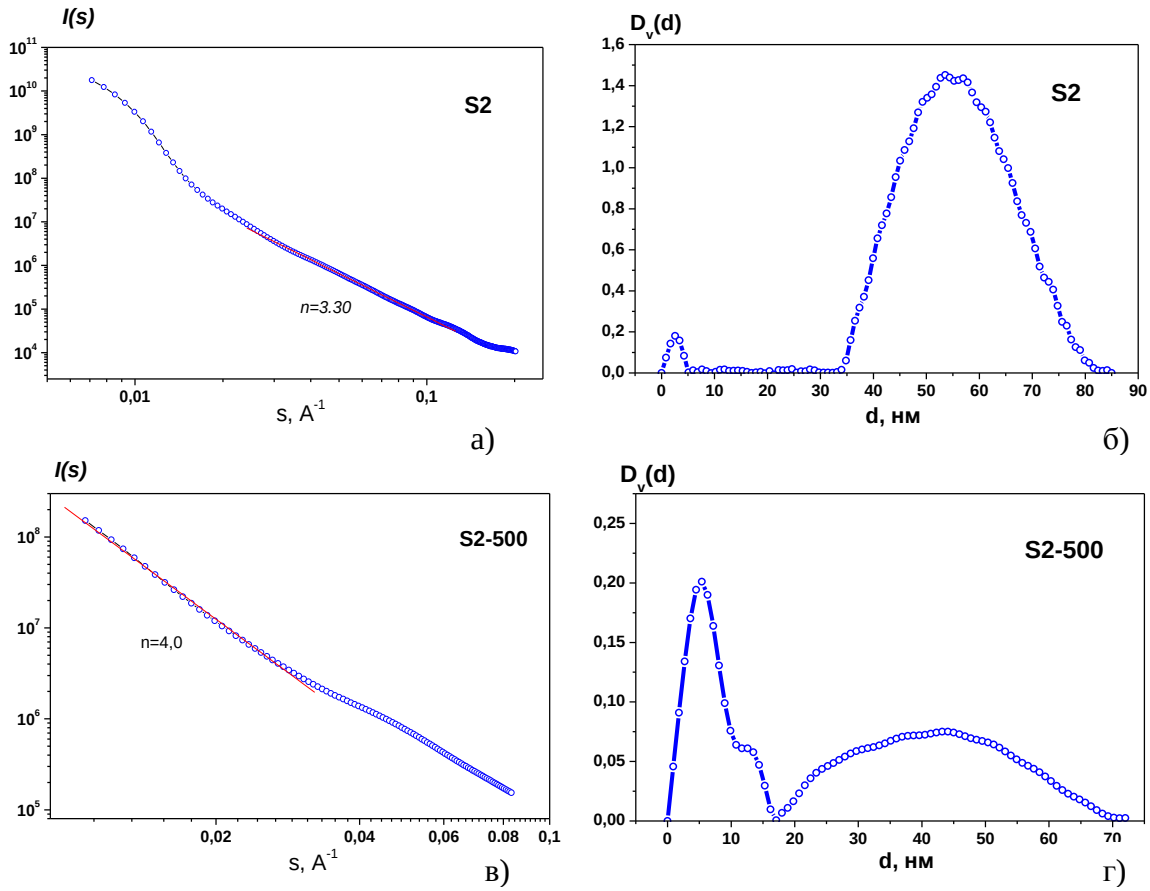


Рис.3.17 Криві інтенсивностей розсіювання Х-променів (а, в) та функції розподілу пор за розмірами (б, в) для систем S1та S1-500

Для визначення розміру неоднорідностей проводили розрахунок об'ємних функцій розподілу $F(r)=\frac{4}{3}\pi r^3 N(r)$, де $N(r)$ - число неоднорідностей радіуса r. Для цього використовували пакет прикладних програм GNOM (розроблений в Інституті кристалографії ім. А.В.Шубнікова РАН). Розрахунок $F(r)$ проводили в рамках моделі полідисперсних сфер, графік залежності $F(r)$ перетворено в $D_v(d)$, де d – діаметр неоднорідностей, та наведено на рис.3.17. Як видно з рис.3.17, на кривій розподілу чітко спостерігаються два відокремлені максимуми. Перший з них (2,5 нм) характеризує радіус мікроскопічних пор, а другий (55 нм) відповідно радіус фрактальних агрегатів.

Порівняння з попереднім зразком S2-500 виявляє суттєве зменшення інтенсивності розсіяння, що особливо виражено в ділянці найменших кутів

розсіяння. Такий результат може бути викликаним суттєвим зменшенням об’ємної частки неоднорідностей (пор) великого розміру.

Аналіз кривої інтенсивності (Рис.3.17, в) не виявляє ефектів формування фрактальних агрегатів, порівняно з вихідним зразком. В ділянці хвильових векторів (s_{min}, s_1) спостерігається степенева залежність інтенсивності з показником $n \approx 4$, що відповідає закону Порода розсіяння об’єктами з гладкою поверхнею. Отримані результати підтверджуються розрахунком об’ємної функції розподілу пор (Рис.3.17, г). Обробка при 500^{o}C призводить як до зменшення радіусу неоднорідностей більших розмірів (43 нм), так і зменшення їх об’ємної частки. Крім того, спостерігається формування мезопористої полідисперсної структури зразка, про що свідчить як збільшення радіусів пор (найбільш ймовірний діаметр пор d = 5,2 нм), так і їх дисперсії ($\Delta d \approx$15 нм).

в). MoS_2 з мезопористим вуглецем

Згідно СЕМ та ТЕМ зображень синтезований композит складається з наноблоків 7-9 щільно упакованих площин MoS_2, що характеризуються кристалічним порядком та розприділених в аморфному вуглеці (рис.3.18 та 3.19). Оскільки на нашу думку, відпал значно не повпливав на морфологію композиту, тому представлені результати відносяться до нанокомпозиту

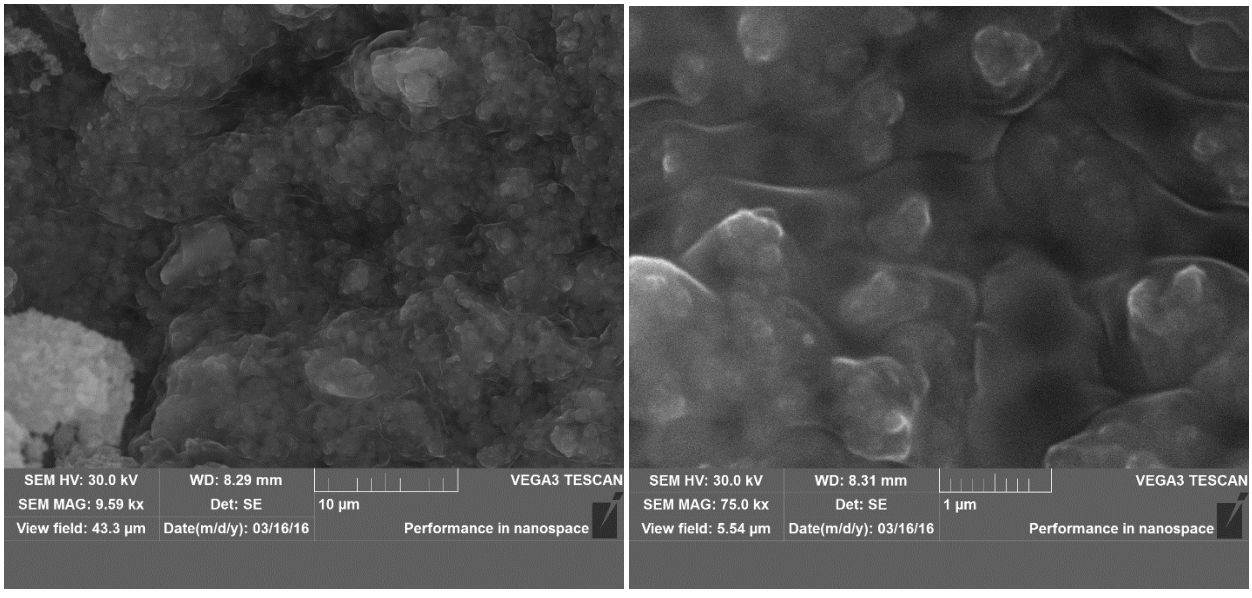


Рис.3.18 СЕМ зображення матеріалів системи S3

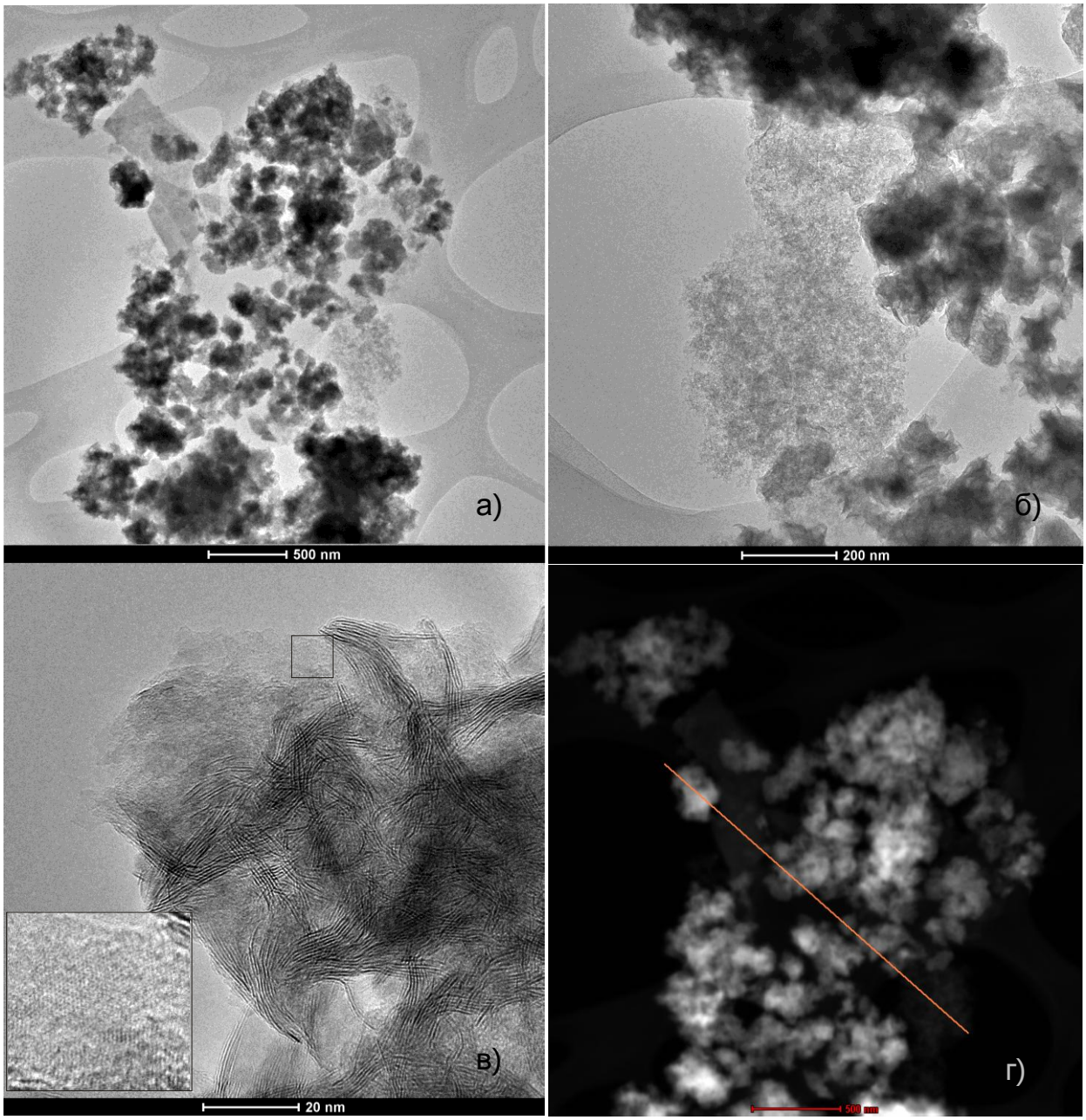


Рис.3.19 ТЕМ зображення матеріалів системи S3-500

відпаленого в атмосфері аргону при 500^{o}C.

Доданого зразка застосовувалась також методика лінійного сканування за ЕДС, тобто оцінка елементного складу композиту вздовж лінії в 2 мкм. З отриманих результатів (рис.3.19, г та 3.20, а) мінімальна кількість вуглецю у зразку становить 30%, що підтверджує припущення розприділення наноплощин MoS_2 в аморфному вуглеці.

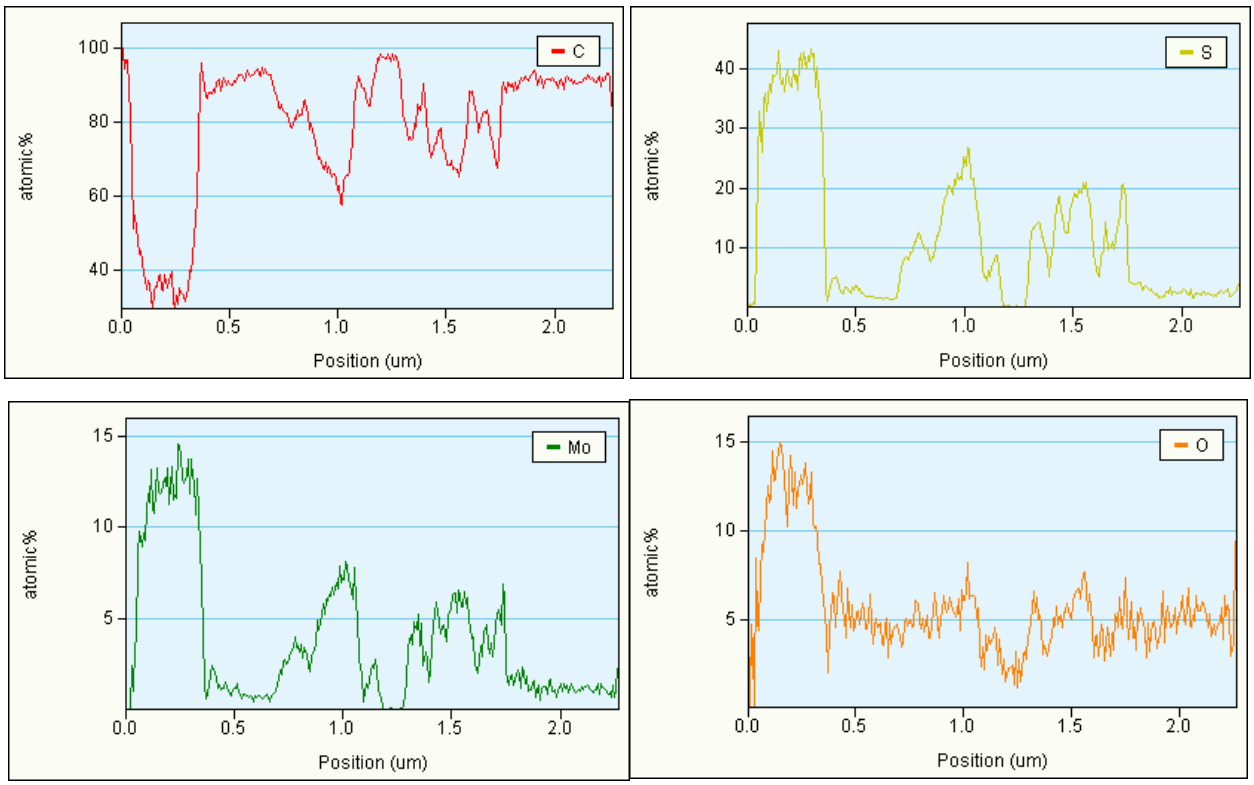


Рис.3.20 ЕДС лінійний профіль зарзка системи S3-500

Для даного зразка доречним було отримати порівняльну характеристику пористості обох нанокомпозиту та окремо мезопористого вуглецю. Активований ортофосфорною кислотою та термічною обробкою вуглець являє собою губку з великою кількістю полідисперсних пор, що визначає його високе значення питомої провідності. Зокрема площа виміряна сорбцією азоту

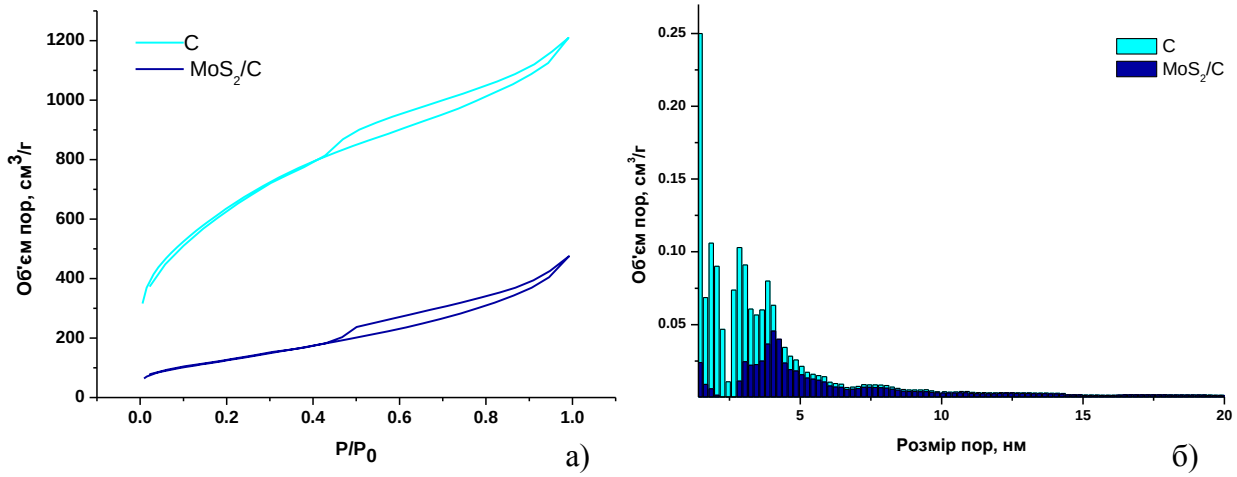


Рис.3.21 Ізотерми адсорбції азоту для мезопористого вуглецю та композиту системи S3-500 (а); розподіли пор за розмірами (б)

для нього становить близько 2200 м^2/г (рис.3.21, а). Співставивши розподіли пор, можна зробити висновок, що під час гідротермального синтезу MoS_2 заповнив усі мікропори та частково мезопори (рис.3.21, б), що відповідно зменшило загальну питомі площу утвореного таким чином нанокомпозиту до 420 м^2/г (рис.3.21, а).

З аналізу малокутового розсіяння Х-променів на кривій (рис.3.22, а) в області (s_1, s_2) спостерігається степеневий спад інтенсивності $I(s) \sim s^{-n}$, причому $n \approx 4.0$. Така поведінка кривої $I(s)$ свідчить про розсіяння поверхнею наночастинок, сформованою з вуглецевих (графенових) шарів. Значення $n \approx 4.0$ вказує на виконання закону Порода розсіяння гладкою

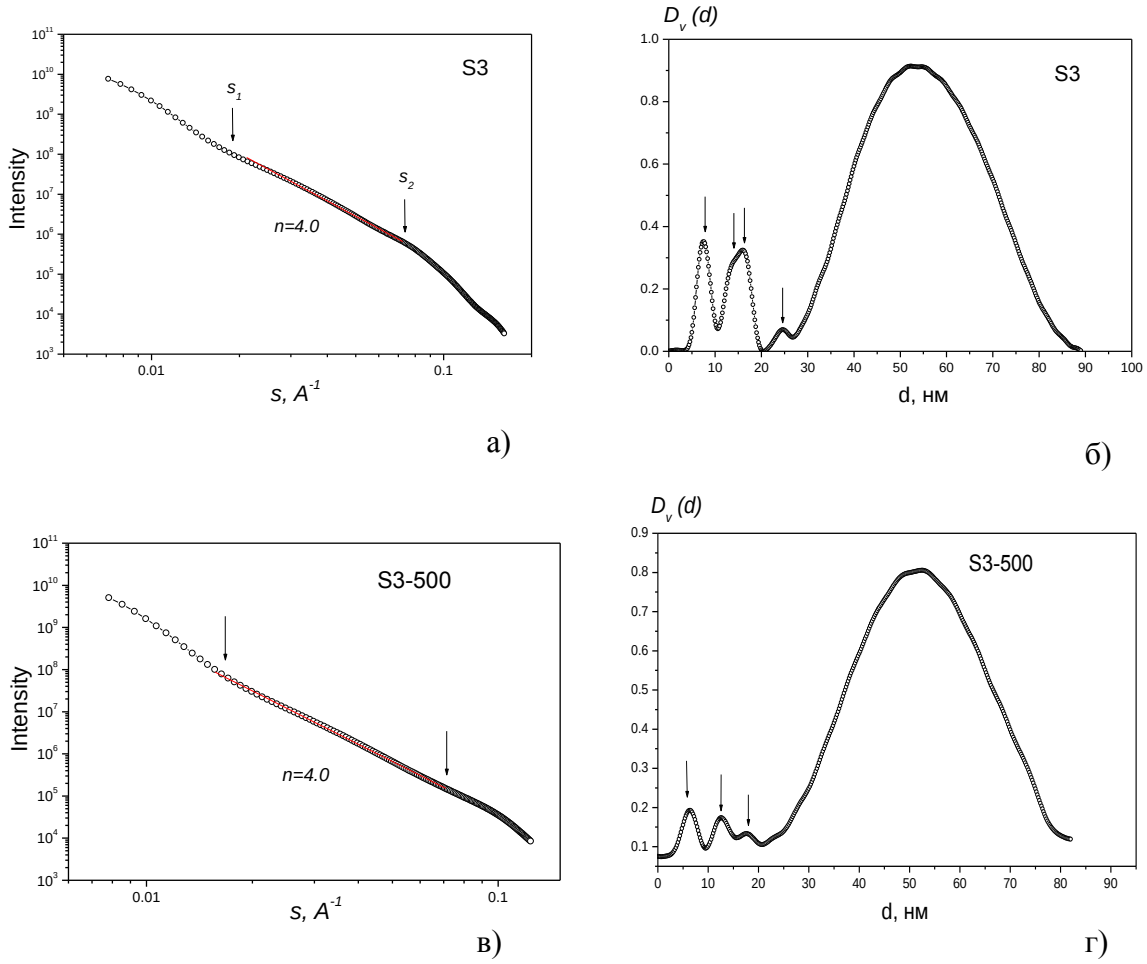


Рис.3.22 Криві інтенсивностей розсіювання Х-променів (а, в) та функції розподілу пор за розмірами (б, в) для систем S3та S3-500

(нефрактальною) поверхнею. Ділянка $(s_2, s_{\max})$ ймовірно відповідає розсіянню полідисперсною системою мезопор.

На розрахованих функціях розподілу (рис.3.22, б та г) неоднорідностей спостерігається широкий симетричний максимум при $d \approx 52\,nm$, що відповідає найбільш ймовірному діаметру наночастинок MoS_2. Поряд з ним в інтервалі $0-25\,nm$ спостерігається ряд максимумів, що відповідають найбільш ймовірним діаметрам мезопор. Слід відзначити, що відпал зразка спричинює зменшення висоти максимумів, що зумовлено зменшенням об'ємної частки мезопор.

3.1.4. Механізми утворення структури та морфології зразків.

Процес гідротермального синтезу в автоклаві передбачає протікання наступних

$$2(NH_4)_2MoS_4 + N_2H_4 \rightarrow 2MoS_2 + 4H_2S + 4NH_3 + N_2$$

$$MoS_4^{2-} + N_2H_4 \rightarrow 2MoS_2 + N_2 + S^{2-} + H_2S$$

Усі три синтези були проведені в максимально однакових умовах з використанням одних і тих же порекурсорів за різницею додаткових агентів - поверхнево активні речовини чи попередньо отриманий мезопористий вуглець. Додаткові агенти відігрівали формоутворюючу роль, а поверхнево активні речовини працювали ще й як каталізатори, впливаючи на концентрацію реагентів в певних просторових областях об'єму автоклава.

а) Наносфери з дублетно-ієрархічною структурою.

В першому синтезі використовувався катіонний ПАР - цетил триметиламоній бромід $C_{19}H_{42}BrN$. У водному розчині молекули цетил триметиламонію згруповуються у сферичні та ламелярні міцел, причому домінування останніх відбувається при при перевищенні концентрації ПАР величини 0,05 г/см^3 [132, 133], при застосованих умовах експерименту в

реакційному середовищі були присутні міцел обох типів. Розміри сферичних міцел, відповідно до [134] становлять близько 2,6 нм при критичній концентрації міцелоутворення $4 \cdot 10^{-4}$ г/см^3; міцела формується з 91 мономерів цетилтриметидамонію броміду. Середні розміри ламелярних міцел становлять близько 44 нм, проте рядом авторів, зокрема [135] фіксувалася значна гнучкість таких міцел, а в роботі [136] спостерігалися кільцеподібні утворення діаметром 4,5-6 нм. Таким чином в золі формуються міцели обох типів, сформовані молекулами катіонної ПАР (рис.3.23, а, б). Електростатична взаємодія між комплексам $[MoS_4]^{2-}$ та позитивно зарядженими частинами молекул ПАР є рушійною силою їх адсорбції на повехні міцел (рис.3.23, в). Найбільш імовірний механізм формуваня багатошарових структур представлено на рис.3.23. Продукти дисоціації іонів ПАР, інкапсульованих в міжшаровому просторі, фіксуються як вуглець-вмісний шар, що находиться між окремими листами 2H-MoS_2, при цьому співвідношення $MoS_2 : C \approx 1:1$, утворивши дублетно-ієрархічну структуру (рис.3.23, д) [125].

Відпал при 500^{o}C спричинює часткове руйнування сферичних частинок та розпорядкування шарів внаслідок газовиділення під час остаточного розкладу органічної складової, проте не впливає на співвідношення атомів Mo та S. Отримана модель узгоджується з результатами прямих спостережень про ріст міжшарової відстані. Близькі результати були отримані авторами роботи [136].

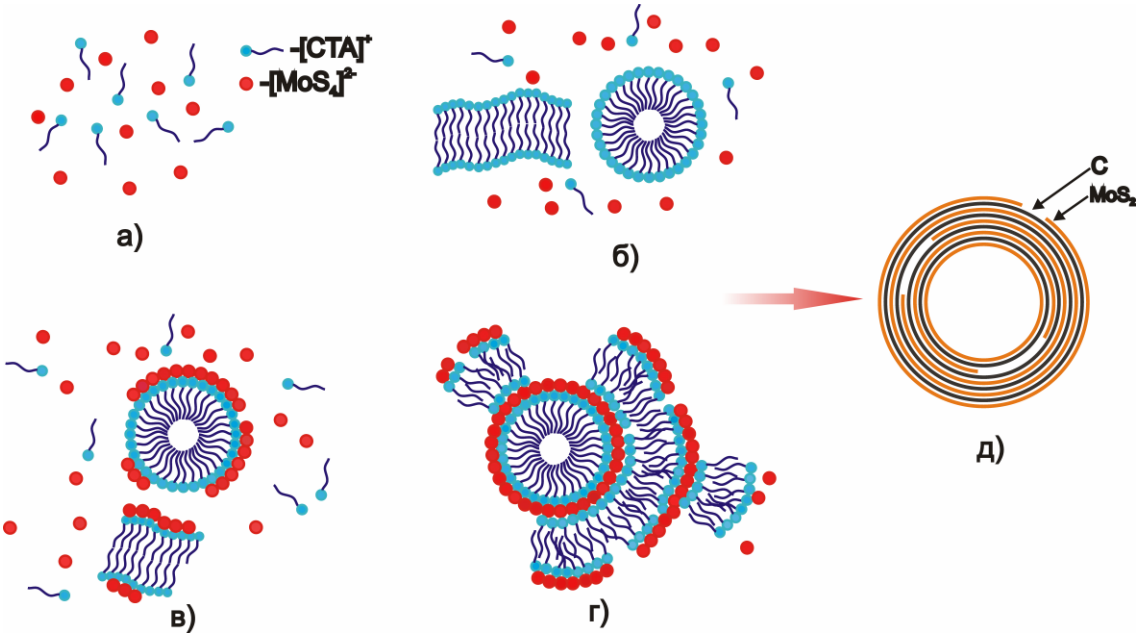


Рис.3.23 Модель формування нанокомпозиту MoS_2/C з частинками дублетно-ієрархічної структури (система S1)

б) Губкоподібний MoS2

В другому синтезі, ми додали неіонний сурфактант Тритон X-100, який при критичній концентрації $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л у водному розчині утворює також сферичні та еліпсоїдні міцели [137]. Зазвичай, ця поверхнево-активна речовина використовується у методі мікроемульсій [138], в якому нанокраплини нерозчинної у воді рідини дисперсно розприділених у водному середовищі, так звана система олія у воді, при цьому молекули Тритону локалізуються на межі їх розділу утворюючи обернені міцели, всередині яких зосереджені частинки синтезованого матеріалу. Ці краплини називають також нанореакторами. Оскільки ми не дотримувались умов такого методу та не додали олію, то мономери Тритону саморганізувались в прямі міцели з олієподібним ядром сформованих з гідрофобних хвостиків (рис.3.24, б). Особливістю Тритону X-100, як і більшість неіонних сурфактантів поліоксиетиленової групи, є обернена залежність температури від розчинення, тобто із збільшенням температури розчину, ступінь їх розчинення зменшується. Цей феномен пов'язаний з поршенням водневого зв'язку між молекулами води та поліоксиетиленовими групами сурфактанту.

Температура при якій мономери ПАРу починають випадати в осад називається "точкою помутніння" [139], для Тритону X-100 вона настає при 67^{o}C [140]. Для більшості неіонних сурфактантів водний міцелярний розчин утворюється тільки при температурах до точки помутніння, а над цей розчин розділяється на збагачену сурфактантом фазу та дуже розчинений водний розчин (рис.3.24, в).

Оскільки, наш синтез проходив при 220^{o}C міцели не брали участі в формуванні частинок MoS_2. В нашому випадку, розчин був поділений на збагачену та збіднену ПАРом області. Згустки молекул Тритону X-100 обмежували вільний простір для форумвання дисульфіду молібдену і процес нуклеації проходив в області збідненого водному розчині (рис.3.24, г). Більш того, молекули ПАРу адсорбуючись на швидко зростаючих площинах MoS_2 інгібітували подальший їх ріст та укладання в перпендикулярному напрямі,

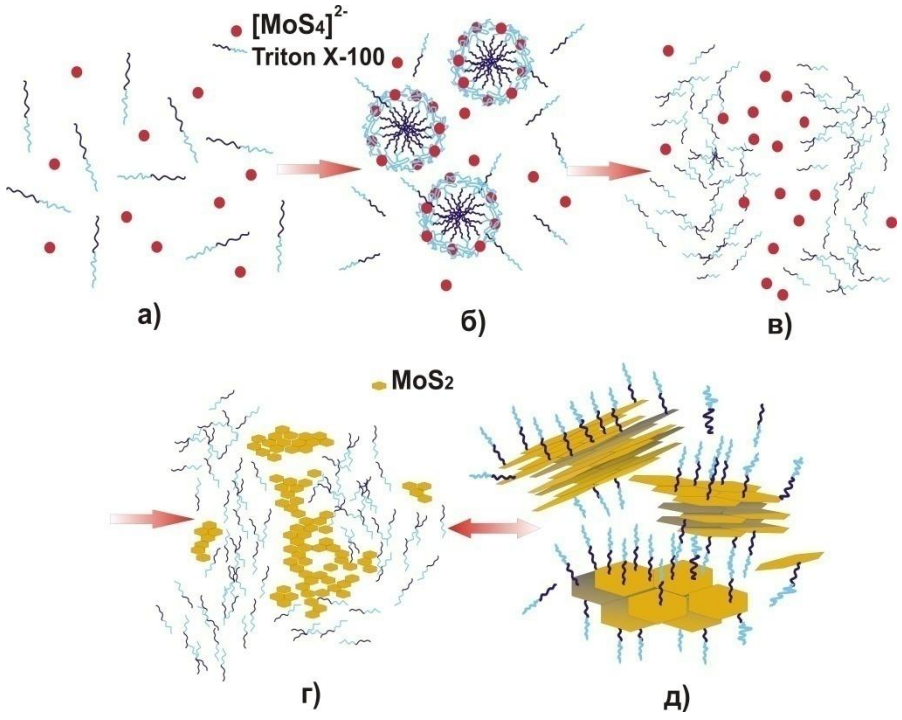


Рис.3.24 Модель формування нанокомпозиту MoS_2/C з частинками губкоподібної морфології (система S2)

спричинюючи розупорядкування площин дисульфіду молібдену (рис.3.24, д). Утворену таким чином морфологію ми назвали губкоподібною, опираючись на результати ТЕМ аналізу та порометрії [115].

в) Композит дисульфід молібдену/мезопористий вуглець

Механізм утворення матеріалів системи S3 та S3-500 поєднує в собі як формування агрегатів з допомогою поверхнево-активної речовини катіонного типу, так і обмежуючого вільний простір мезопористого вуглецю. Відпал практично не вплинув на морфологію зразків, що свідчить про термічну стійкість композиту [118].

3.2. КОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА ВУГЛЕЦЮ

Діоксид титану володіє високою теоретичною ємністю, термічною стійкістю і високим потенціалом заряду/розряду, є дешевим та екологічно безпечним, проте як і більшість найбільш перспективних функціональних матеріалів потерпає від двох основних недоліків – низька електрична провідінсть та коагуляції наночастинок. Щоб вирішити цю проблему застосовується підхід внесення функціонального матеріалу в провідну матрицю вуглецю, яка не тільки забезпечує електричний контакт між частинками, але запобігає їх агломерації. В якості такої матриці найбільш доцільно використати високопористий вуглець з великою питомою поверхнею (> 1000 $м^2/г$) та відповідним розподілом пор за розмірами. А варіюючи відсоткове співвідношення вуглець / функціональний матеріал можна дослідити оптимальний вміст компонентів системи для найвищого результату.

3.2.1. Приготування композиту

Були приготовані дві групи зразків композиту TiO_2/C, вміст TiO_2 в якому становив 10, 20, 30 % відповідно. Використовувався TiO_2 анатазної форми (Merck). У другій групі зразків композит був попередньо опромінений імпульсами YAG лазера (τі = 15 нс, E = 0,04 Дж, частота слідування імпульсів f = 54 Гц). Вибір даного режиму лазерного опромінення був встановлений експериментально, виходячи з вимог до електрохімічних властивостей TiO_2 як катоду літієвих джерел живлення [141]. Нанопористий вуглець і наномасштабний TiO_2 ретельно перемішувався, а потім нагрівався в атмосфері аргону з швидкістю 2 °С/хв. до температури 1000 °С протягом 5 хв [142].

3.2.2. Структурні та морфологічні особливості TiO_2.

Як видно з рис.3.25 вихідний матеріал є монофазним діоксидом титану анатазної модифікації з середнім розміром областей когерентного розсіювання 30-40 нм. Після відпалу та лазерного опромінення з'являється фаза рутилу

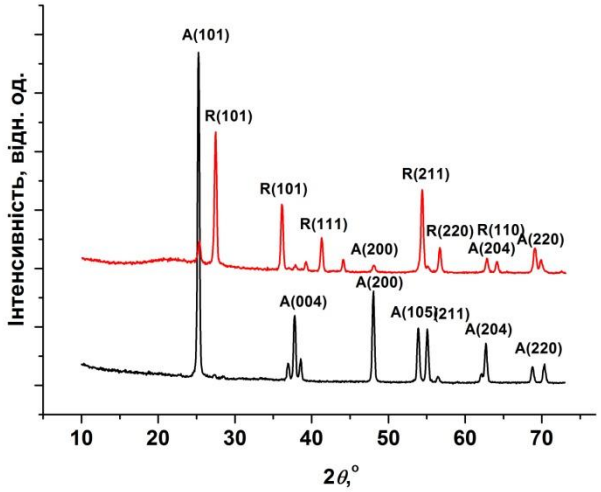


Рис.3.25 Дифрактограма комерційного TiO_2

(~67%). Середній розмір ОКР для фази рутилу для всього досліджуваного інтервалу монотонно зростає, набуваючи максимуму 140 нм. Фаза анатазу більш стабільна в менших частках в порівнянні з фазою рутилу, під час лазерного опромінення наночастки TiO_2 зазнають переплавлення та гартування, набуваючи більшого розміру, в яких рутил є більш стабільною фазою, що і спричинює їх кристалічну трансформацію.

Прямі спостереження методом трансмісійної електронної мікроскопії виявили частинки близької до сферичної морфології з лінійними розмірами в діапазоні 40 - 300 нм та максимумом розподілу для діаметру частинок близько 130 нм, при стандартному розкиді ±70 нм (рис.3.26, а). Після відпалу середній розмір частинок становить відповідно 110±20 нм нм та 170±30 нм (рис.3.26, б). Також внаслідок низької теплопровідності матеріалу та значної різниці у ступенях нагріву поверхні та середини, очікувано, що верхні шари наночасток починають відлущуватись, а в результаті точкового плавлення та

гартування, наявні пори матеріалу або розширюються, або закриваються, змінюючи питому поверхню матеріалу.

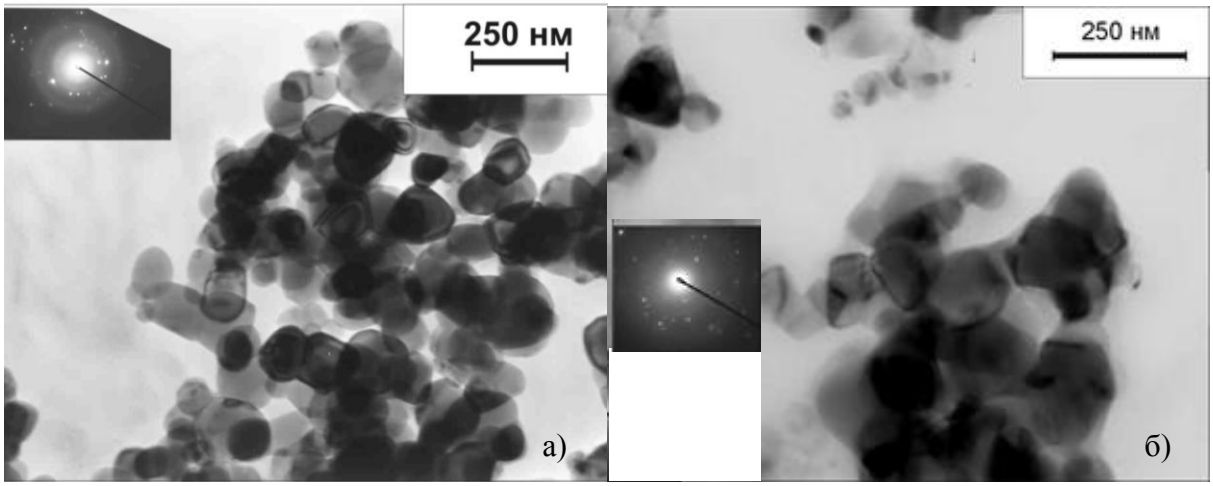


Рис. 3.26 ТЕМ зображення матеріалу до (а) та після відпалу (б)

Значення питомої поверхні матеріалу, отримане методом низькотемпературної адсорбції азоту становило 10,3 $м^2/г$, насипна вага – 40 г/л. Результати вимірювань збігаються з даними розрахунку діаметру частинок на основі експериментальних значень величини питомої поверхні, згідно з якими їх усереднені лінійні розміри в сферичному наближенні становлять близько 150 нм.

ВИСНОВКИ ДО ІІІ РОЗДІЛУ:

1. Методом гідротермального синтезу з застосуванням катіонів цетилтриметиламонію синтезовані багатошарові наносфери діаметром 40-70 нм. Показано, що отриманий матеріал представляє собою ієрархічні структури, в яких чергуються шари MoS_2 та вуглецю. Зафіксовано ріст міжатомної відстані для синтезованого наноструктурованого MoS_2 в кристалографічній площині (001). Представлено механізм формування багатошарових наносфер. Показано, що відпал при температурі 500^oC веде до руйнування наносфер MoS_2 та формування системи мезопор з розмірами в околі 18 нм. Співвідношення Mo:S після відпалу не змінилося, так само як і MoS_2:C, що свідчить про температурну стійкість структури нанокомпозиту.

2. Тим самим методом за однакових умов, але з додаванням іншого сурфактанту – неіонного Triton X100, синтезовано нанокомпозит MoS_2/C з губкоподібною морфологією та тонкою структурою пор. Якщо в першому синтезі сферичні частинки утворювались за рахунок електростатичного притягання негативно заряджених комплексів $[MoS_4]^{2-}$ та позитивно заряджених поверхонь міцел катіонного сурфактанту, то в другому синтезі мало місце феномену точки помутніння або cloud point, що характерне для неіонних ПАР, обмеживши порстір для нуклеації частинок. Співвідношення MoS_2:C після відпалу змінилось вдвічі, що свідчить про незв'язаність вуглецю у структурі навідміну від першого нанокомпозиту.

3. Використовуючи в якості темплату мезопористий вуглець, отримано нанокомпозит MoS_2/мезопористий вуглець. Методами СЕМ, ТЕМ та порометрією встановлено, що дисульфід молібдену утворився всередині мезопор вуглецю. Умови синтезу аналогічні попереднім процедурам.

4. Точковим температурним відпалом модифіковано поверхню та структуру композиту TiO_2/C (анатаз). Встановлено, що після термообробки з'явилася фаза рутилу, а самі частинки набули рівномірного розміру.

5. Таким чином підбираючи умови синтезу можна отримати матеріал з наперед заданими властивостями.

РОЗДІЛ 4
ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ДОСЛІДЖУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ВУГЛЕЦЬ – СУЛЬФІДИ ТА ОКСИДИ МЕТАЛІВ.

Відомо, що на електрохімічну ефекивність електродних матеріалів значно впливають особливості морфології, структури та розмір. У випадку дисульфіду молібдену різноманітність форм та товщина (кількість) шарів є значною, що дає можливість експериментувати у широкому діапазоні, підбираючи оптимальний розмір та морфологію часток, для досягнення певних специфічних фіхико-хімічних особливостей функціонального матеріалу. Зокрема, і для затосування його у літієвих джерелах живлення. Можна виділити три основних шляхи підвищення електрохімічної ефективності таких матеріалів: 1) для зменшення шляху дифузії іонів літію в структурі – застосування наноструктурованого матеріалу та збільшення міжшарової відстані (зокрема у шаруватих дихалькогенідах); 2) морфологічний ефект і 3) поєднання сульфідів та оксидів металів з вуглецем. Останній, будучи кращим провідником та хімічно стійкою субстанцією, покращує провідність композиту, полегшуючи цим перенесення заряду, запобігає об’ємному розширенню, розшаруванню та агломерації частинок. При цьому важливим є не тільки вміст вуглецю в композиті, але і його стан (аморфізований, графеноподібний і т.д.).

В даному параграфі представлено дослідження електрохімічних властивостей композитів на основі MoS_2, TiO_2 та вуглецю різної морфології та складу.

4.1.1. Багатошарові наносфери MoS_2/C як основа електроду для літієвих джерел живлення.

Для розкриття та розуміння електрохімічних особливостей синттезованого матеріалу з огляду на цікаву структуру та морфологію, окрім тестування матеріалу як основи електродів комірок в гальваностатичному та потенціодинамічному режимах, було проведено також аналіз електричної провідності нанокомпозиту до та після термічної обробки [143, 144].

Зважаючи на ультрадисперсний характер матеріалу для усунення при зйомках на повітрі ймовірності окислення його поверхні при було обрано вузький температурний інтервал зйомок 20-60^{o}C. Контроль температури здійснювався з точністю ±1^{o}C.

Частотна залежність дійсної частини провідності зразків композиту наносфер MoS_2/C (S1 та S1-500) (рис.4.1) має типовий для випадку конденсованих невпорядкованих діелектриків та напівпровідників вигляд - асимптотичне наближення до певного характерного значення при сталому струмі та степенева залежність в області високих частот. Відпал при температурі 500^{o}C в аргоні веде до руйнування частинок, матеріал, відповідно до прямих спостережень методом ТЕМ стає структурно розвпорядкованим, що, проте, слабо відбивається на результатах Х-променеводифрактометричних досліджень. Водночас, зміни морфології різко впливають на електричні характеристики матерілу – значення питомої провідності being increased from $0{,}4\cdot10^{-4}$ to $1{,}95\cdot10^{-4}$ См/м. Типова провідність MoS_2 знаходиться в межах 10^{-6}–10^{-8} См/м [145, 146] Перш за все, провідність на високих частотах відпаленого матеріалу зростає на порядок, причому в області високих частот спостерігається вихід цього параметра на насичення. З ростом температури відпалу характеристичне значення рівноважної провідності, до якої прямує залежність σ(ω) при рості частоти зменшується, водночас насичення досягається при відносно нижчих частотах. Відповідно

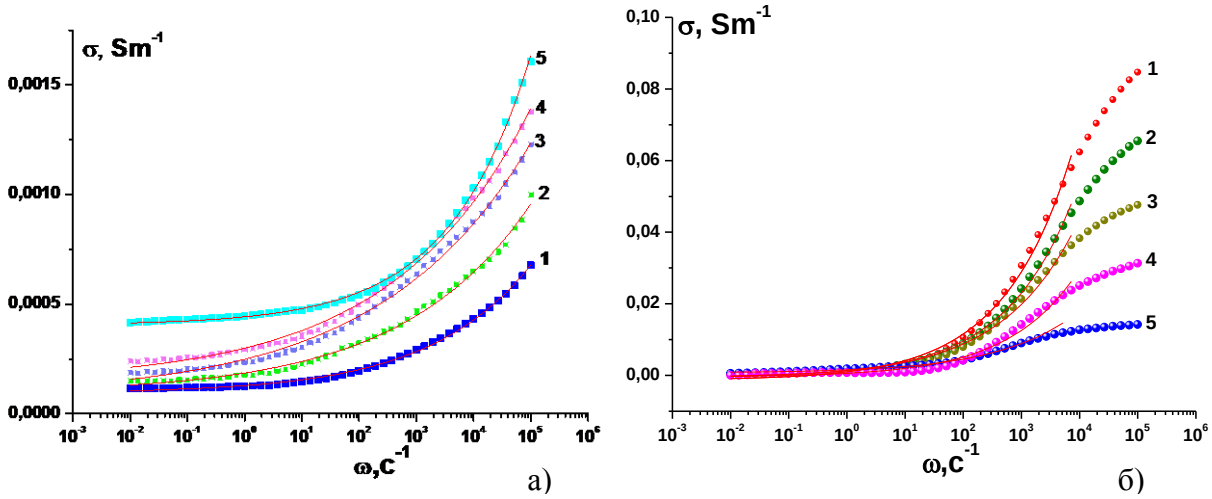


Рис.4.1 Частотні залежності дійсної частини опору нанокомпозиту MoS_2/ C з частинками сферичної отримані при температурах 20°C (1), 30°C (2), 40°C (3), 50°C(4), 60°C (5): а) вихідний матеріал (S1), б) після відпалу в аргоні при температурі 500°C (S1-500)

до роботи [147], залежності такого типу характерні для випадку провідності матерілів, розвпорядкованих на мікроскопічному рівні.

Експериментальні залежностей σ(ω) апроксимовані рівнянням Джоншера [148-150],

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}\left[1+\left(\frac{\omega}{\omega_h}\right)^s\right], \qquad (4.1)$$

де σ_{dc} – провідність в режимі постійного струму, ω_h – частота перескоків носіїв заряду, s -показник, що харатеризує відхилення системи від властивостей, передбачених моделлю Дебая, і є мірою міжчастинкової взаємодії, $0 < s < 1$. В результаті була отримані температурні залежності σ_{dc}, ω_h та s. При цьому встановлено, що для випадку вихідного нанокомпозиту S1 параметр s нелінійно змінюється з ростом температури вимірювань, набуваючи мінімального значення при температурі 40°C, що і визначатиме зміни частоти перескоків носіїв заряду (рис.4.2).

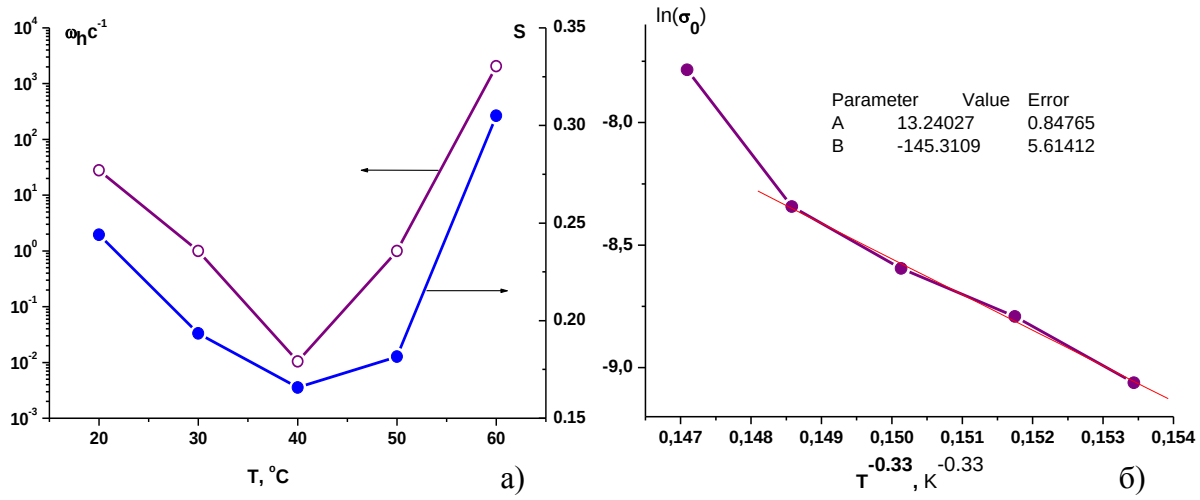


Рис.4.2 Температурна залежність параметрів ω_h та s (а), а також $\ln(\sigma_0)$ від $(T^{-0.33})$ (б),

Спостережувана температурна залежність параметра s навіть для такого вузького діапазону зміни T свідчить про механізми провідності, відмінні від квантового тунелювання електронів і є нетиповою для добре кристалічних зразків MoS_2 [151]. Очевидно, спостережувані особливості є наслідком присутності в матеріалі вуглецю. Ймовірно, в околі температури 40°C відбувається активація електронного переходу з домішкового рівня в забороненій зоні MoS_2. За результатами залежності $\sigma_{dc}(T)$ здійснено побудову Арреніуса (рис.4.2, б) і встановлено значення енергії активації провідності для цього матеріалу в досліджуваному температурному діапазоні. Встановлено, що енергія активації становить $(0{,}192 \pm 0{,}010)$ еВ, що знаходиться в доброму узгодженні з літературними даними для MoS_2. Водночас, при врахуванні розмірності системи було здійснено побудову $\ln(\sigma_0)$ $(T^{-0.33})$, за рівнянням

$$\sigma(T) = \sigma_0(T)\exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right] \qquad (4.2)$$

p = 1/(d + 1), де *d* - розмірність системи, для тримірного випадку переносу заряду *p* = ¼ [152]. Отримане розраховане значення характеристичної температури T_0, становить $3{,}05 \cdot 10^6$ °C, що є в декілька разів вище значення

цього параметру для атомарно тонких шарів MoS_2 [153] і визначає ефективну густину станів поблизу рівня Фермі матеріалу, причому спостерігається обернено пропорційна залежність цих параметрів.

Для випадку матеріалу S1-500, отриманого відпалом при температурі 500°С в потоці аргону залежність σ(ω) (рис.4.1, б) апроксимувалася тільки частково, до зони перегину. Встановлено, що параметр *s* для цього матеріалу слабо залежить від температури відпалу, змінюючись в межах похибки зйомки та апроксимації в межах 0,33-0,37. Таким чином, можна припусти, що в даному випадку ми спостерігаємо прояви квантово-механічного тунелювання носіїв заряду [151, 154]. Як вже згадувалося, залежності σ(ω) мають характерний вигляд, що свідчить про якісно вищий рівень роз впорядкування. В цьому випадку стає можливим застосування симетричної перескокової моделі моделі [147], згідно з якою перенос заряду представляє собою перескоки між близькими рівноважними позиціями в неперіодичному потенціальному полі (рис.4.3)

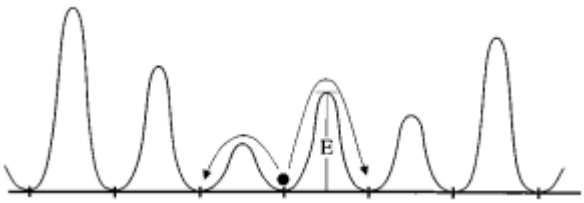


Рис.4.3 Модельне представлення симетричної перескокової моделі провідності для мікроскопічно-розвпорядкованих матеріалів

В рамках цієї моделі ймовірність перескоків між окремими позиціями вважається однаковою, причому спостерігається нормальний розподіл висоти потенціальних бар'єрів, що передбачає відсутність чітко вираженого значення енергії активації процесу. Саме це і спостерігається експериментально для матеріалу, отриманого відпалом при температурі 500°С, для якого не спостерігається чітко вираженої залежності провідності σ_{dc} від температри зйомки. Зниження рівноважної провідності з ростом частоти при збільшенні температури зйомки пояснюється наступним чином. Енергія надходить в систему як внаслідок теплового збудження, так і в

результаті прикладання зовнішнього періодичного потенціалу. При нижчих температурах перескоки реалізуються при вищих частотах, причому вплив теплового збудження невеликий. Таким чином ріст частоти викликатиме збільшення ймовірності перескоку бар'єрів висоти яких розподілена за функцією Гауса, що і пояснює хід кривої плавний ріст – різке збільшення (область що відповідає околу модового значення висоти бар'єру) - вихід на насичення). При збільшенні температури ситуація повторюватиметься за умови росту ймовірності розсіювання носіїв на фононах та виходу на насичення при відносно нижчих частотах.

Базуючись на висловлених вище припущеннях ми вирішили, що більш доцільним буде використовувати матеріал після термічної обробки S1-500. При тестуванні відпалених багатошарових наносфер MoS_2/C в гальваностати-

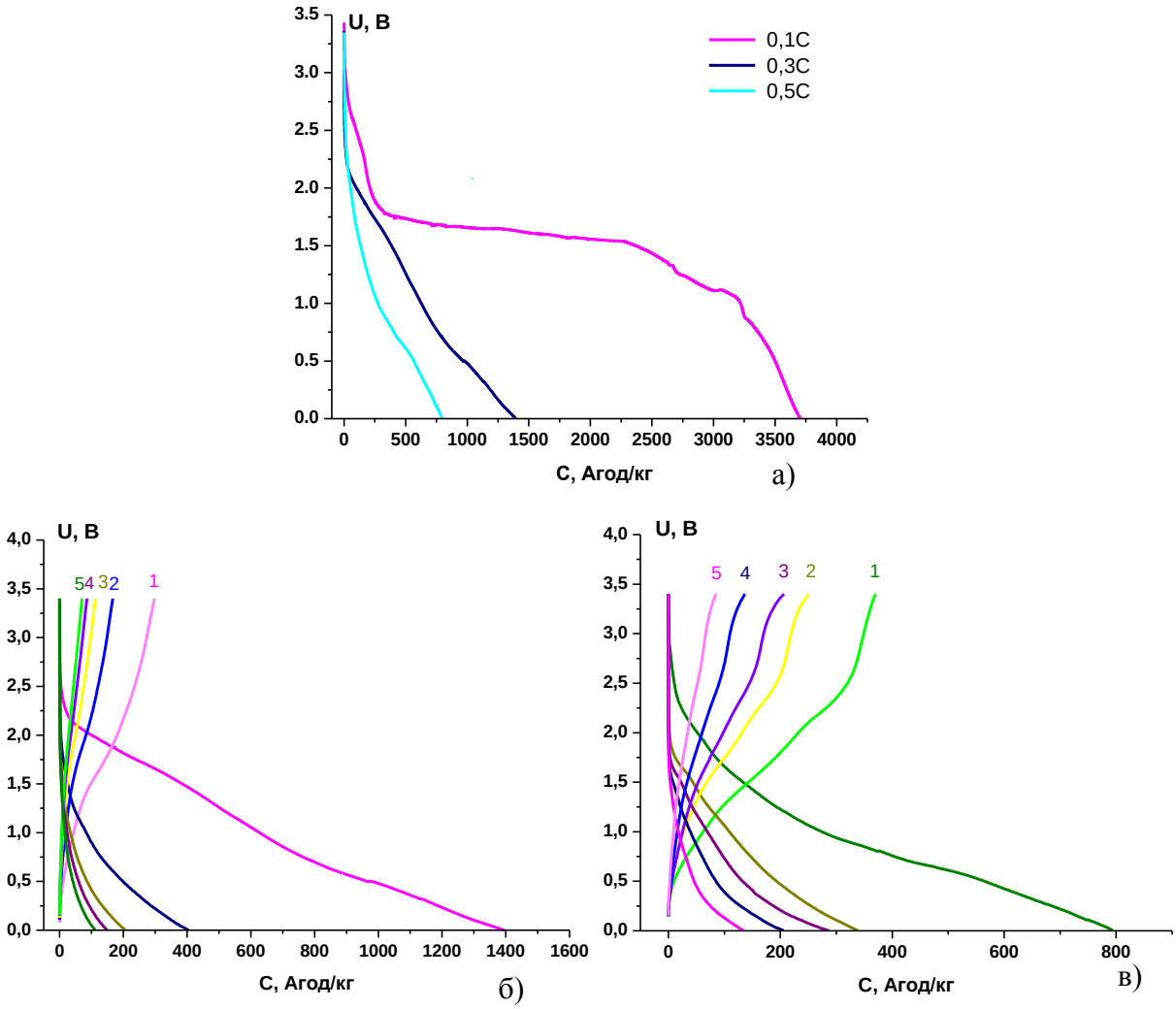


Рис.4.4 Розряд/зарядні криві при струмах 0,1C (а), 0,3C (б) та 0,5C (в).

чному режимі при густині струму 0,1С, 0,3С та 0,5С отримано наступні значення питомої ємності 3700 А·год/кг, 1390 А·год/кг та 790 А·год/кг відповідно (рис.4.4, а). Розрахувана при цьому питома потужність: 5380 Вт·год/кг, 1370 Вт·год/кг and 702 Вт·год/кг. Кулонівська ефективність першого та п'ятого циклів розряд/заряду: 21,3% та 63,1% при густині струму 0,3С (рис.4.4, б); 46,6% та 63,4% при 0,5С (рис.4.4, в). Такі високі значення питомої ємності не були досягнуті раніше для жодної електрохімічної системи на основі дисульфіду молібдену оприлюдненої в науковій літературі.

Щоб прояснити отримані високі результати, було проведено дослідження циклічних вольтамперограм (рис.4.5) в діапазоні потенціалів 0-3,0 В при різних швидкостях сканування (0,5 мВ/с, 0,4 мВ/с та 0,3 мВ/с). Отримані криві відносяться до квазі-оборотніх систем та дуже схожі до тих, що отримані для одношарових ультра дисперсних наноплателей MoS_2 вмонтованих в вуглецеві нанонитки [155]. Зокрема, два катодні піки в околі 1 В та 0,6 В відповідають інтеркаляції іонів літію в між шари MoS_2 з наступним утворенням Li_xMoS_2. Даний процес супроводжується фазовим переходом – зміною кристалічної гратки дисульфіду молібдену з 2H (тригональна призматична) в 1T (октаєдрична координація молібдену) [156-158]. Пік на ~0,6 В можна пов'язати з проходженням наступної хімічної рекції в матеріалі:

$$Li_xMoS_2 + (2-x)Li^+ + (2-x)e^- \rightarrow Li_2S + Mo, \qquad (4.3)$$

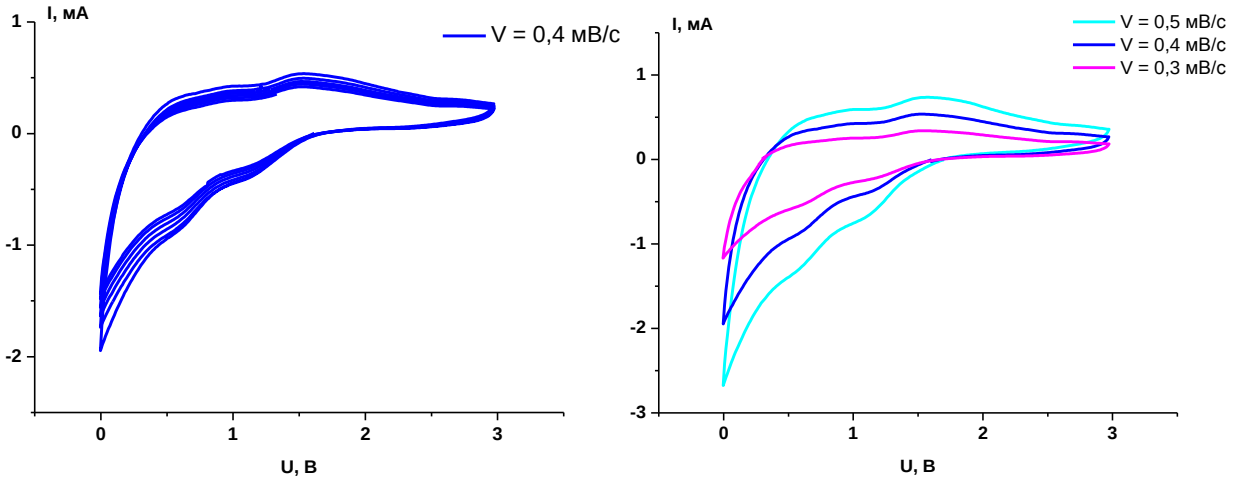


Рис.4.5 Циклічні вольтамперограми S1-500 при різних швидкостях сканування

Єдиний добре спостережуваний анодний пік приблизно на 1,7 В виникає при видаленні іонів Li^+ та неповному окисненні молібдену. Пік на 2,3 В, який згідно літературних даних відповідає формуванню MoS_2, відсутній, вказуючи на частковій оборотності процесів. Що відбуваються в досліджуваній системі. Тим не менш, деякі дослідники [141, 156] припускають, що скоріш за все Li_2S окислюється до S під час анодної частини вольтамперометрії. Тобто, у процесі інтеркаляції літію не молібден, а сірка відіграє ключову роль, при цьому можлива хімічна реакція, яка описує механізм накопичення інтеркалату, наступна

$$S + 2Li \leftrightarrow Li_2S, \qquad (4.4)$$

Також для квазі-оборотніх систем можна записати рівняння Рендльса-Шевчика (5), яке при 25°С визначає коефіцієнт дифузії D як нахил лінійної ділянки залежності пікових струмів I_p від квадратного кореня швидкості сканування V (рис.4.6) [159]:

$$I_p^{quasi} = 2.65 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} V^{1/2}, \qquad (4.5)$$

де n – число перехідних електронів при реакціях, що відбуваються на електроді, A – площа катоду, C – концентрація електроактивних частинок. Обчислений в такий спосіб коефіцієнт D = 1,65·10^{-10} см^2/с, проте слід зауважити, що результуюча пряма не перетинає початок координат, що

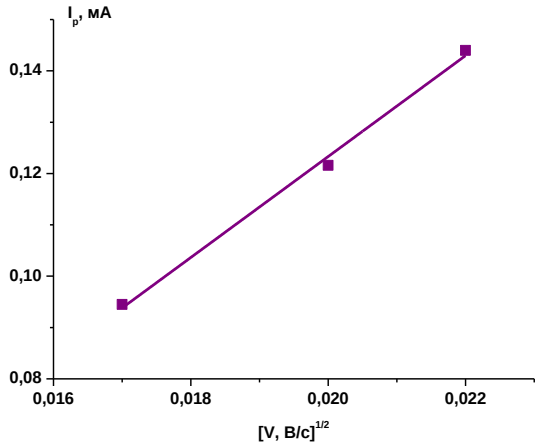


Рис.4.6 Залежність величини піків струму від квадратного кореня швидкості сканування, розрахованих з циклічних вольтамперограм

свідчить про складні процеси певної лімітованої швидкості, зокрема поєднання дифузії та процесів, що відбуваються на поверхні [160]. Досліджувані редокс частинки частково адсорбуються на поверхні електроду або вбудовуються у матрицю матеріалу господаря.

Це припущення може також пояснити загальний вигляд циклічних вольтамперограм досліджуваного електродного матеріалу на основі багатошарових наносфер MoS_2/C: накопичення іонів Li^+ на межі розділу матеріал/електроліт дає в результаті уширення циклічних вольтамперограм та надає їм схожу до прямокутної форму в діапазоні 0 – 1,4 В. Такий вигляд є характерним для суперконденсаторів [156], тому можна припустити, що високі значення ємності багатошарових наносфер MoS_2/C (S1-500) є сумою фарадеївских та нефарадеївськиї процесів, а саме трансфер зарядів та накопичення їх на межі розділу чи можливо більш ймовірно на внутрішній поверхні пустотілих багатошарових наносфер. Відпал спричинив численні розриви в структурі частинок, збільшивши кількість активних місць на краях, що володіють більшою, в порівнянні з тими, що всередині, енергією зв'язку з літієм, вводячи в дію значний, так званий, крайовий ефект [161-163]. Так, сірка на краях MoS_2 є більш сприятливою для зв'язку з літієм, ніж молібден та надає можливість досягти більшої питомої ємності активного матеріалу. Також варто взяти до уваги, що пустотіла сферична форма забезпечує ефективну витривалість частинок при заряд/розряді, що як відомо супроводжується змінами в об'ємі та руйнування активного матеріалу, та зменшує дифузійний шлях для іонів літію, а за рахунок присутності вуглецю полегшує перенесення заряду. Проте, все ще є проблема циклічної стабільності та значні втрати ємності через розклад електроліту, незворотнє утворення твердої фази електроліту на межі розділу електроліт/активний матеріал та захват деякої кількості літію всередину гратки матеріалу господаря [141].

4.1.2. Нанокомпозит дисульфід молібдену/мезопористий вуглець як електродний матеріал для гібридних суперконденсаторів

На рис.4.7 зображені частотні залежності комплексної провідності мезопористого вуглецю та нанокомпозиту MoS_2/C до та після відпалу (в атмосфері аргону при 500^{o}C протягом 2 годин (S3 та S3-500)), а також комерційного MoS_2 (Merck KGaA). Криві усіх зразків окрім комерційного можна розділити на дві частини: незалежну від частоти лінійну ділянку та область де провідність різко зростає із ростом частоти зовнішнього поля.

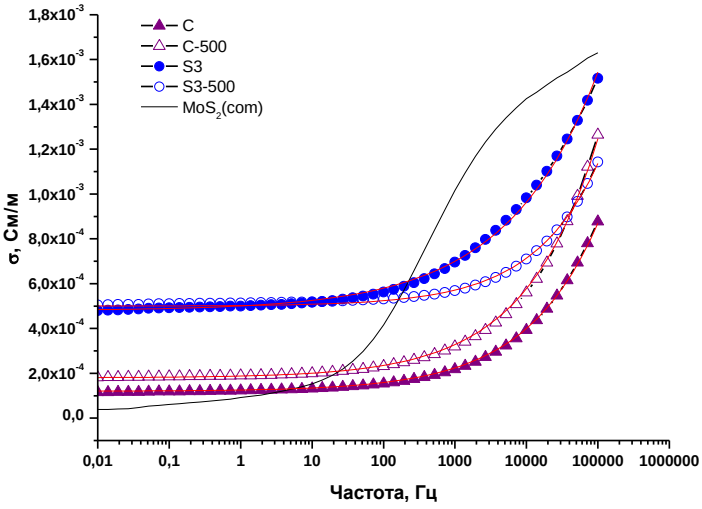


Рис.4.7 Частотна залежність електричної провідності зразків (черворні лінії – апроксимація)

Отримані дисперсійні криві апроксимовані формулою Джоншера для невпорядкований матеріалів [145]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n, \qquad (4.6)$$

де σ_{dc} – незаледна від частоти провідність, A – залежний від температури коефіцієнт, що дає інформацію про ступінь поляризації (або є неідеальна провідність) за рахунок дифузійного руху носіїв заряду в зразку. Показник степеня n – нахил лінійної області високочастотної дисперсії (зазвичай його

значення лежить в межах від 0 до 1) – описує процесу переносу заряду в невпорядкованих матеріалах та є мірою взаємодії заряджених частинок, що беруть участь в процесах поляризації та провідності, також залежить від температури.

Таблиця 4.1

Дані отримані апроксимацією експериментальних кривих рівнянням Джоншера

Зразок	**A**	***n***	**σ_{dc}, См/м**
C	$5{,}4\cdot10^{-6}$	0,42	$1{,}1\cdot10^{-4}$
C-500	$7{,}6\cdot10^{-6}$	0,42	$1{,}8\cdot10^{-4}$
S3	$2{,}0\cdot10^{-5}$	0,34	$4{,}8\cdot10^{-4}$
S3-500	$2{,}7\cdot10^{-6}$	0,47	$5{,}1\cdot10^{-4}$

В таблиці 4.1 наведені результати отримані апроксимацією експериментальних кривих рівнянням Джоншера. Як видно, провідність при сталому струмі синтезованого нанокомпозиту майже в 3 рази вища ніж самого мезопористого вуглецю. Така низька провідність мезопористого вуглецю є результатом низького омічного контакту між частинками, низьким рівнем графітизації вуглецевого матеріалу та наявність кисневмісних поверхневих груп, які зазвичай локалізуються на краях графітових фрагментів, перешкоджаючи трансферу електронів між кристалізованими областями [164, 165]. Також нанокомпозит володіє провідністю в 13 раз вищою в порівнянні з комерційним MoS_2 з середнім розміром асток 10 мкм (експериментально виміряне за тих самих умов значення – $0{,}38\cdot10^{-4}$ См/м). При цьому типове значення MoS_2 є значно меншим і лежить в діапазоні 10^{-6} – 10^{-8} См/м [145, 146]. Отриманий же нами результат пояснюється синеретичним ефектом в нанокомпозиті, зокрема вуглець відіграє роль донора електронів для дисульфіду молібдену, який при низьких частотах та кімнаній темпратурі зазвичай є провідником *n*-типу з перескоковим механізмом провідності, тобто обмін електронів між іонами молібдену. Надходження додаткових електронів полегшує трансфер зарядів і згідно

даних роботи [50] кожен атом вуглецю в нанокомпозиті додає са. 0,027e до MoS_2, а перенесені електрони локалізуються на атомах сірки. Також, відпал спричинив спікання частинок матеріалу, покращивши контакт між ними.

Щодо розрахованих значень A та *n* представлених в Таблиці 1 – універсального та точного взаємозв'язку між ними на сьогодні ще не встановлено, проте деякі припущення про поведінку носіїв заряду можна зробити оцінивши нахил кривої, тобто експоненту рівняння Джоншера. Ним же запропоновано, що коли $0 < n < 0{,}4$ [166] – провідність матеріалу в основному є результатом наявності провідних зернин, розділених менш провідними бар'єрами, які поводяться як макроскопічні диполі сильно взаємодіючи із сусідніми або ж залежних від оточення, спричинюючи значну дисперсію [167]. Натомість, в діапазоні $0{,}4 < n < 0{,}6$ відбуваються мультиполяронні перескоки носіїв заряду через межі розділу зернин або між шарами структури. Все це вказує на локалізовану природу електронів та іонних позицій в кристалічній структурі [168].

Покращення електричних властивостей також підтверджено електрохімічними дослідженнями синтезованого нанокомпозиту як електродної основи суперконденсатора. Зокрема, заряд/розрядні криві симетричної двохелектродної комірки з мезопористим вуглецем, отримані в гальваностатичному режимі, мають спад напруги ΔU, що вказує та визначає внутрішній опір електродного матеріалу *R* або еквівалентну серію опорів (ESR) [169] (рис.4.8, б):

$$R = \frac{\Delta U}{I}, \qquad (4.7)$$

В свою чергу, він впливає на максимальну потужність конденсатора:

$$P_{max} = \frac{U^2}{4R}, \qquad (4.8)$$

Питома ємність розраховувалась за формулою:

$$C = \frac{2It}{(U_m - \Delta U)m}, \qquad (4.9)$$

де I – струм при заряд/розряді, t – час розряду, U_m – максимальна напруга, ΔU – спад напруги при розряді, m – маса матеріалу.

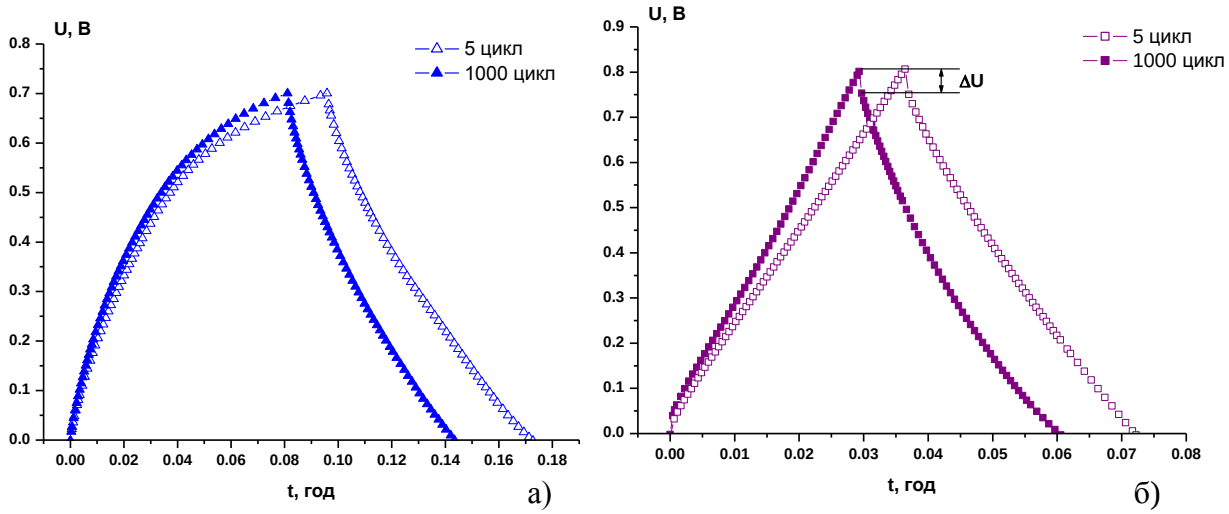


Рис.4.8. Заряд/розрядні криві для S3-500 (а) та C-500 (б) в гальваностатичному режимі.

На початкових циклах питома ємність синтезованого нанокомпозиту становила 110 Ф/г і в кінці спала до 90 Ф/г, розрахована Кулонівська ефективність при цьому – 80,2% та 77,8%, відповідно. Для мезопористого вуглецю ці значення становлять 57,5 Ф/г і 50,9 Ф/г, проте ефективність дещо зростає з 94,5% до 96,8% [170].

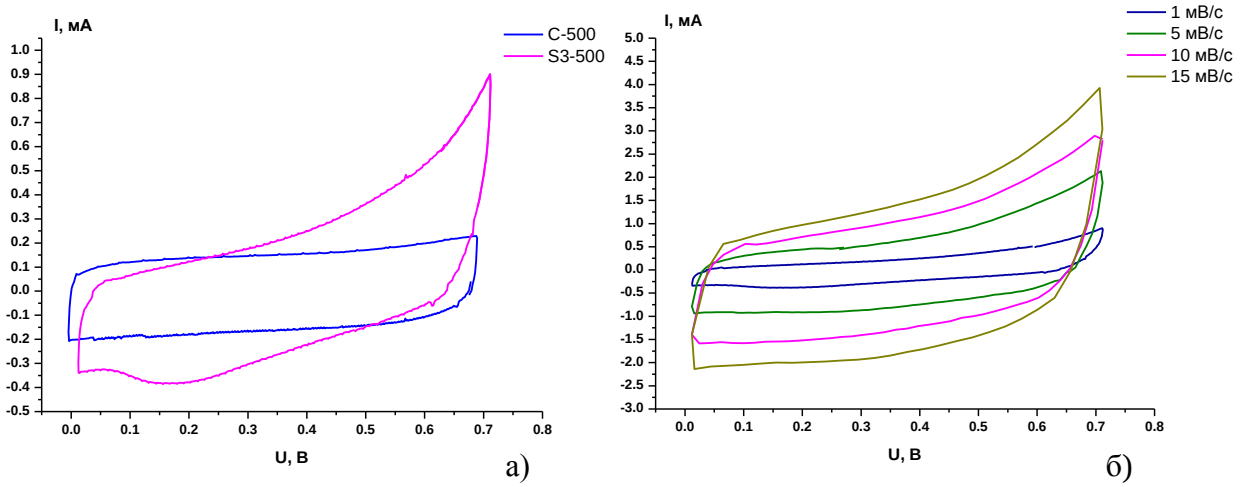


Рис.4.9 Циклічні вольтамперограми систем S3-500 та C-500 при швидкості сканування 1 мВ/с (а) та для S3-500 при різних швидкосях сканування (б)

Як результат, швидкі Фарадеївські процеси на поверхні електроду на основі MoS_2 збільшують загальну емність майже вдвічі в порівнянні з вуглецем. На циклічних вольтамперограмах (рис.4.9, а) при швидкості

сканування 1 мВ/с в діапазоні потенціалів 0 – 0,7 В, катодна вітка має широкий пік на 0,17 В для MoS_2/C, що розмивається при підкищенні швидкості сканування (рис.4.9, б), в той же час коли вуглецева електрохімічна комірка вони залишаються близькими до прямокутної форми [171, 172].

Для кращого розуміння електрохімічної поведінки нанокомпозиту у водному електроліті було застосовано імпедансну спектроскопію з подальшим моделюванням діаграм Найквіста (рис.4.10). Підбірка елементів еквівалентного електричного контура (ЕЕК) (рис.4.11). дозволило отримати схему близьку до запропонованої авторами [173].

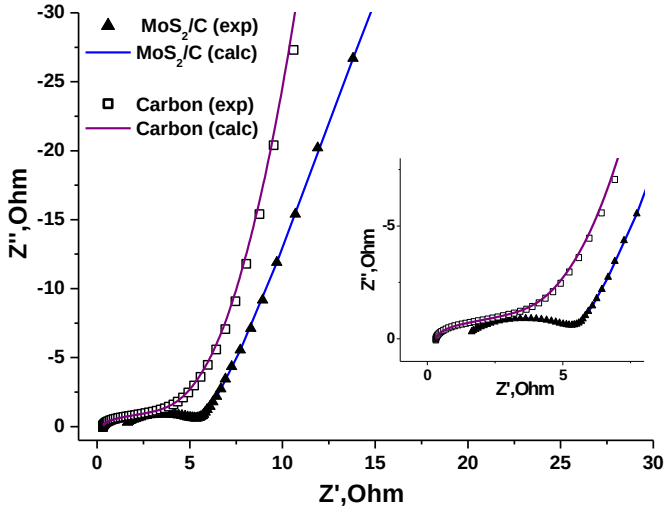


Рис.4.10. Діаграми Найквіста (експериментальні та змодульовані) для симетричних суперконденсаторів на основі системи S3-500 та мезопористого вуглецю

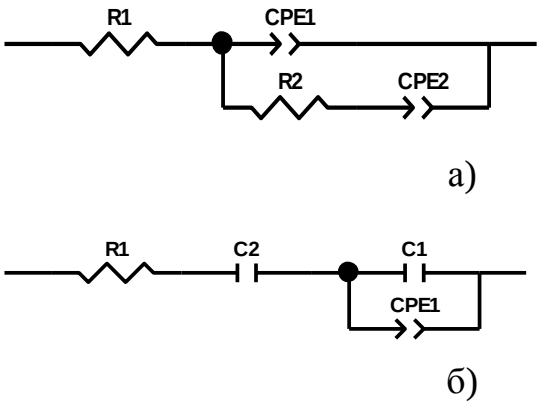


Рис.4.11Еквівалентні схеми підібрані на основі експериментальних даних для системи S3-500 (а) та мезопористого вуглецю (б)

Отримані значення опорів для системи S3-500 представлено в Таблиці 4.1. Тут R1 відповідає опору об’єму матеріалу на високих частотах, що складається з електричного опорів активного матеріалу, контактів із струмозніма-чами та електроліту. R2 – опір переносення заряду в діапазоні високих та середніх частот, коли електрони із зовнішнього кола надходять до MoS2 щоб забезпечити рівновагу зарядів при реакції входження іонів Na+. Нахил лінійної ділянки на 71° в області низьких частот відповідає дифузії іонів

Таблиця 4.2

Значення підібраних елементів ЕЕК для S3-500

	R1	**CPE1-T**	**CPE1-P**	**R2**	**CPE2-T**	**CPE2-P**
Значення	1,163	0,004	0,447	4,926	0,108	0,821
похибка	0,098	0,0007	0,023	0,193	0,0015	0,009

Таблиця 4.3

Значення підібраних елементів ЕЕК для C3-500

	R1	**C2**	**C1**	**CPE1-T**	**CPE1-P**
Значення	0,332	0,183	0,00008	0,132	0,226
похибка	0,006	0,004	0,000003	0,0035	0,004

Na+ в електрод [174-176], а лінійна залежність діаграм Боде (log|Z| vs log(ω)) вказує на лінійну напів нескінченну лінійну дифузію. Аналізуючи отриманий апроксимацією CPE1-P, з врахуванням неоднорідності поверхні [175], можна зробити висновок, що CPE1 близьке до елементу Варбурга та дорівнює 0,004 Ом/м (CPE1-T) та відповідає дифузії іонів через межу електроліт/електрод. В той час як, CPE2-P наближається до 1, що є характеристикою конденсаторів з накопиченням заряду на ПЕШ.

Для симетричного конденсатора на основі мезопористого вуглецю півколо на діаграмі Найквіста при високих частотах не спостерігається, а нахил низькочастотної вітки залежності Z′(-Z′′) є порівняно більшим проте менше 90о, вказуючи на присутність процесів накопичення заряду відмінне від адсорбції на ПЕШ. Найоптимальніший результат моделювання діаграм Найквіста отриманий у вигляді еквівалентної схеми, що містить послідовно з’єднані ємнісні елементи, один з яких паралельно з’єднаний з елементом постійної фази (рис.4.11). Значення параметру CPE1-P показує близькість його до опору і може бути пояснений значною пористістю електродного матеріалу. В загальному, така схема з паралельно з’єднаними опором та ємністю відповідає моделі ПЕШ в суперконденсаторах [169, 171,172].

4.1.3. Вплив внесених морфологічних та структурних особливостей на електрохімічні властивості композиту TiO_2/C

Вплив морфологічних та структурних особливостей електродного матеріалу на його електрохімічні властивості досліджувався через вивчення питомих характеристик джерел живлення на основі композиту TiO_2/C в залежності від ступеня внесених змін зовнішнім чинником – в нашому випадку опромінення лазером. Модифікація морфології такого типу сполук останнім часом приваблюють увагу науковців, оскільки змінює фізико-хімічні властивості, такі як змочуваність, фото – та каталітична активність, розширюючи межі їхнього застосування у мікроелектроних пристроях та сенсорах. Зокрема, опромінення створює на поверхні матеріалу мікроскопічні обасті гідрофільних та гідрофобних областей за рахунок вивільнення гідроксильних груп [177]

При опроміненні електрони починають коливатись в електричному полі лазера, що провокує вібрації гратки матеріалу, такі рухи спричинюють дисоціацію зв’язків Ti-O та дифіцит атомів кисню, і як результат – виникнення вільних вакансій на поверхні зразка. При цьому має місце зменшення електричного опору матеріалу, в залежності від потужності лазерного випромінювання [178]. Крім того, лазерне опромінення індукує області розплавлення та гартування, тріщини, а також відлущення приповерхневих шарів – лусочок, за рахунок низької теплопровідності матеріалу та сильно вираженої різниці ступенів нагріву поверхні та середини. При цьому відбувається утворення та розширення пор, а в місцях плавлення – навпаки, їх закриття. Плавлення та гартування певних областей поверхні також зменшує густину поверхневих центрів рекомбінації, збільшуючи цим напругу відкритого кола [179]. Всі ці процеси змінюють стан поверхні, відкриваючи нові можливості для функціонування матеріалу.

Також потрібно звернути увагу на додатковий фактор впливу на властивості TiO_2 - лазерне опромінення спричинює фазову трансформацію з

анатазу до рутилу. Присутність рутилу значно підвищує ефективність TiO_2 як електродного матеріалу для електрохімічних джерел живлення, в основному завдяки так званому «ефекту рутилу», так як нанорозмірний він може вміщати 0,8 моль літію, та значним міжзеренним границям та внесеним дефектам, що полегшує транспорт іонів літію в матеріалі [180]

З іншої сторони, вуглець не тільки запобігає агломерації наночастинок, але й покращує електричний контакт між ними та є донором електронів, забезпечуючи електрон-діркову сепарація, мінімізує рекомбінацію зарядів та підвищує провідність всередині TiO_2 [181–183]. Справді, викладені вище твердження експериментально підтверджуються. Зокрема при тестуванні композиту діоксиду титану з вуглецем, який в якості основи для електроду електрохімічного джерела живлення, встановлено, що модифікація матеріалу лазерним опроміненням значно збільшує його питому ємність – в 15 разів при густині струму 1 мА, та майже 50 разів при 5 мА (рис.4.12) [142, 184].

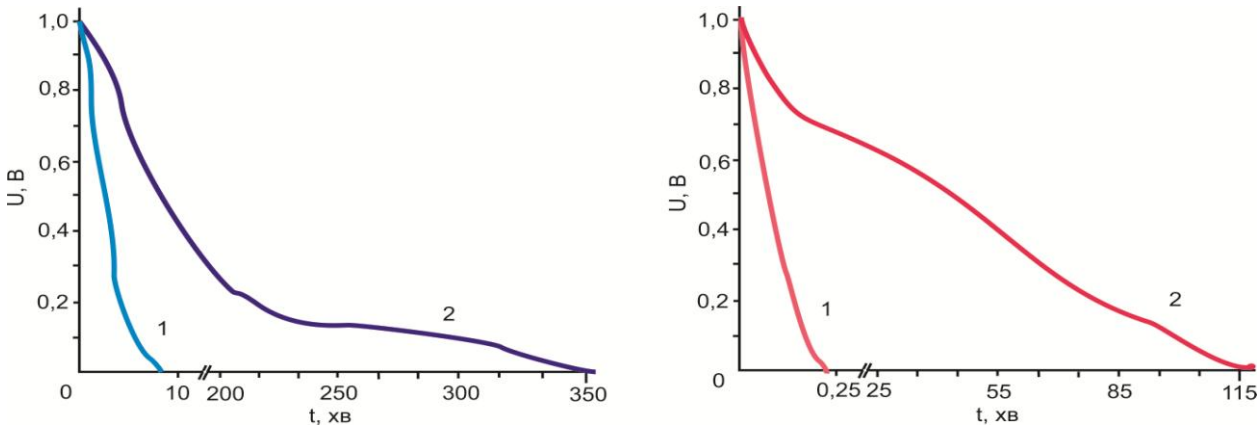


Рис. 4.12 Розрядні криві електрохімічної комірки, сформованої на основі композиту TiO2 / C = 3 / 7: а) струм I = 1 мА, б) I = 5 мА, (1 – вихідний композит, 2 – лазерно-опромінений композит)

4.2. ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ДИСУЛЬФІДУ МОЛІБДЕНУ ТА ВУГЛЕЦЮ.

Дисульфід молібдену є одним з найуживаніших сполук, які застосовуються для трибологічних цілей – будучи шаруватим матеріалом, ковзання шарів один відносно одного забезпечує значне зниження коефіцієнту тертя контактуючих поверхонь. Іншим ефективним матеріалом є графіт, принципова різниця між ними полягає в умовах використання, фізико-хімічних властивостях та механізміах тертя при експлуатації. Проте поєднавши ці два матеріали, опираючись на їх структурну схожість, та взявши до уваги розмірний та морфологічний ефекти, отримуємо композитний матеріал із значно покращеними основними характеристиками, що впливають на триботехнічні властивості мастильних матеріалів – міцністю та хімічною стійкістю. В даному параграфі описано результати дослідження композитів MoS_2/C різної морфології (багатошарові сфери дублетно-ієрархічної структури та губкоподібний) як добавка до технічних олив та як твердий лубрикант.

4.2.1. Багатошарові наносфери MoS_2/C – високоефективна добавка до технічних мастил.

Контакт чистого мастильного матеріалу (масло машинне І-20) із поверхнею тертя призводить до формування на останній граничних шарів – псевдокристалічних структур, здатних сприймати зовнішні навантаження. Під час взаємного переміщення поверхонь тертя відбувається зсув із перекосом псевдокристалічної структури, що забезпечує зниження сили тертя у порівнянні з тертям без мастильного матеріалу і зменшує зношування поверхні у рази.

У певних місцях контакту поверхонь відбувається механічна взаємодія найвищих виступів мікронерівностей, аж до утворення адгезійних зв‘язків між цими поверхнями. При цьому граничний шар у цих місцях руйнується, температура у точках дотику зростає. Сумісна дія нормальних і дотичних напружень із підвищеною температурою викликає руйнування (механодеструкцію) молекул мастильного шару. Несуча здатність граничного шару знижується, що, у кінцевому підсумку, призводить до різкого зростання коефіцієнту тертя (з 0,16 до 0,28 – точка cpf_1 на рис. 2).

При трибовипробовуваннях в умовах реверсивного руху процес руйнування захисного антифрикційного граничного шару супроводжується утворенням треку (задирів) на поверхні та різким підвищенням коефіцієнту тертя і набуття ним нового більш високого “стабільного” значення. Як видно із результатів досліджень при збільшенні кількості «присадки» значення “стабільного” коефіцієнту тертя нелінійно зменшується, а значення тривалості переходу у граничний стан нелінійно зростає.

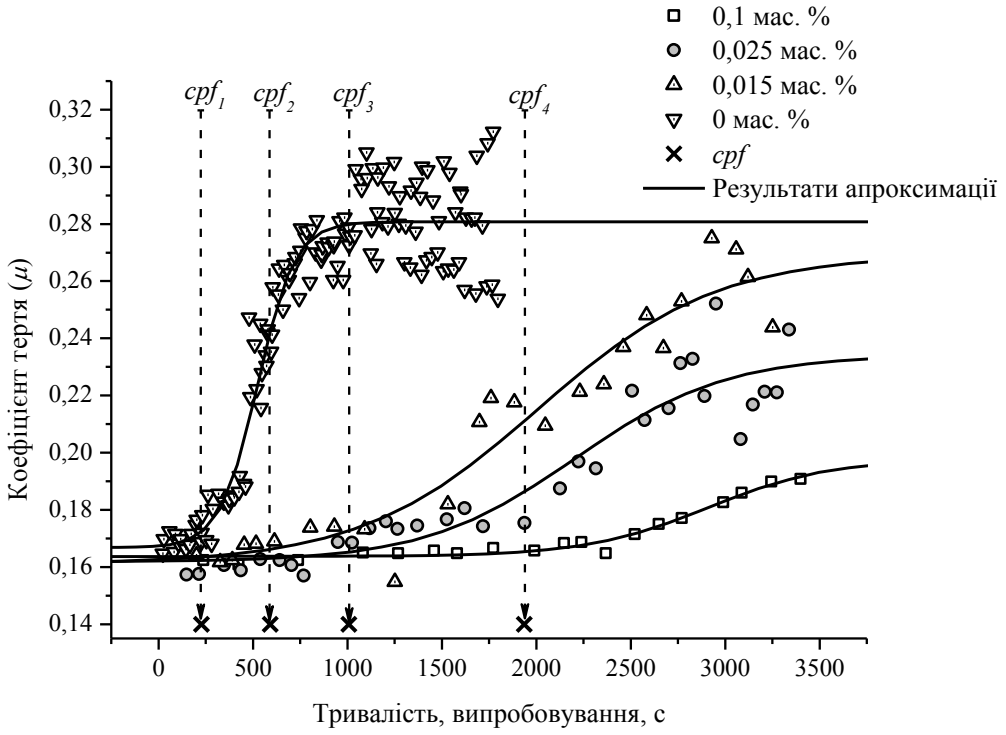


Рис.4.13 Залежність коефіцієнту тертя від часу для чистого мастила І-20 та із різною кількістю добавки S1 (мас. %)

Результати апроксимації експериментальних даних показують, що із найбільш високою точністю (скоректований коефіцієнт детермінації $R^2 > 0,9$) характер зміни коефіцієнту тертя (μ) у часі описується сигмодальною функцією виду:

$$\mu = \mu_2 + \frac{\mu_1 - \mu_2}{1 + e^{\frac{(t-t_0)}{\sigma}}}, \qquad (4.10)$$

де μ_1 та μ_2 – значення "стабільних" коефіцієнтів тертя до та після руйнування антифрикційного шару, відповідно, t_0 – момент часу, при якому зростання коефіцієнту тертя проходить найбільш інтенсивно, σ – параметр, який характеризує тривалість переходу, t – час. Для досліджуваних мастильних матеріалів значення величин для підстановки у рівняння (4.10) зведені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Значення параметрів триботехнічних характеристики тестування матеріалу S1 при різному вмісті

Досліджуваний матеріал	Значення параметру			
	μ_1	μ_2	t_0	σ
І 20	0,1668	0,28076	524,24235	98,94803
І 20 + 0,0125	0,16106	0,26936	2009,77958	472,4825
І 20 + 0,0250	0,16177	0,23425	2206,63507	399,50522
І 20 + 0,1	0,1637	0,19789	2911,32301	324,77829

Одним із найбільш важливих критеріїв, який визначає ефективність антифрикційних присадок про зворотно поступальному русі є час початку зростання коефіцієнту тертя, тобто так звана критична точка початку руйнування (critical point of failure (*cpf*)) [185]. У даному випадку вказаний показник аналізували за аналогією до нормального закону розподілу по правилу трьох сигм (рис.4.14) та розраховували за формулою:

$$cpf = t_0 - 3\sigma. \qquad (4.11)$$

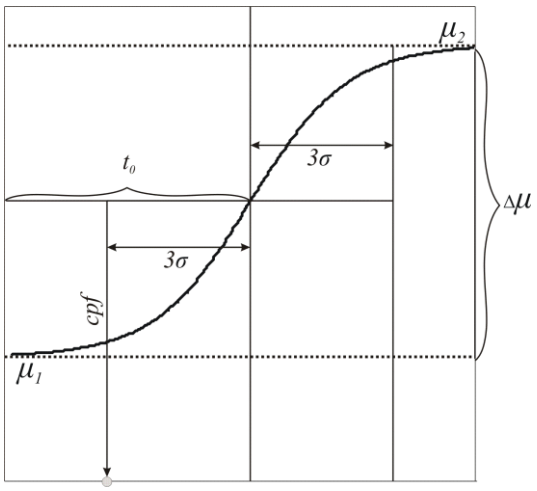


Рис. 4.14 Схема розрахунку триботехнічних характеристик

Отримані результати дозволили визначити *cpf* за моментом часу у який коефіцієнт тертя зростає на ~ 10 % (рис. 3). Також важливим параметром, який характеризує ефективність присадок до мастил є величина стрибка коефіцієнту тертя (K_μ) при досягненні *cpf* та проходження періоду часу рівному ~ 6σ. Вказану величину оцінювали відношенням: $K_\mu=\mu_1/\mu_2$ (при K_μ = 1 руйнування мастильної плівки не відбувається). Аналіз експериментальних даних, які відображають зміну триботехнічних властивостей ($cpf(c)$ та K_μ(c)) залежно від концентрації присадки показує, що із точністю практично 100 % (коефіцієнт детермінації $R^2=1$) описуються сигмоїдальними функціями виду:

$$cpf(c) = cpf_{\min} + (cpf_{\max} - cpf_{\min})\frac{c^n}{k^n + c^n}, \qquad (4.12)$$

$$K_\mu(c) = K_{\mu\min} + (K_{\mu\max} - K_{\mu\min})\frac{c^n}{k^n + c^n}, \qquad (4.13)$$

де cpf_{min} і $K_{\mu min}$ – мінімальне,а cpf_{max} і $K_{\mu max}$ – максимальне можливе (асимптотичні) значення; k – концентрація добавки, якій відповідає половина величини суми максимального та мінімального значення трибохарактеристики), n – константа. Значення параметрів апроксимації наведено у таблиці 4.5.

Як видно із графічних залежностей (рис.4.13) значення *cpf* та K_μ інтенсивно зростають при збільшенні концентрації до 0,05 та 0,15 мас. %

Таблиця 4.5

Значення параметрів апроксимації при тестуванні системи S1

Триботехнічна характеристика	Значення параметру				
	min	*max*	*k*	*n*	R^2
cpf	0,5941	0,82741	0,02667	5,39935	1
K_μ	227,39826	2284,38734	0,03466	1,50402	1

відповідно, а при подальшому підвищенні концентрації їх значення залишаються практично незмінними, таким чином можна зробити висновок, що оптимальний вміст добавки, який дозволяє збільшити точку початку руйнування практично у 10 разів становить ~ 0,1 мас. %. При цьому важливо відзначити, що вказана концентрація присадки є у 10 разів нижчою ніж концентрація чистого дисульфіду молібдену (~ 1,2 мас. %) у мастилах, яка рекомендується провідними виробниками антифрикційних присадок [186].

Спостереження процесу тертя за допомогою оптичного профілометра дало змогу порівняти ефективність мастила та нанокомпозитів MoS_2/C (S1 та S2) з губкоподібною морфологією та багатошаровими кульками дублетно-ієрархічної структури як антифрикційної добавки. На рис.4.15 зображено мікрофотографії сліду ковзання кульки по площині диска та відповідні профілі деформації для мастила без домішок. Як видно з профілю чітко простежується рівчак глибиною 0,6 мкм. При цьому виміряна сила тертя не змінює свого значення (рис.4.16).

Натомість при тестуванні нанокомпозитів MoS_2/C, фіксується зменшення сили тертя (рис.4.18 та 4.20) та профілі слідів ковзання набувають більш лінійних обрисів (рис.4.17 та 4.19). При цьому ефективність композиту з губкоподібною морфологією є більшою ніж у кульок (сила тертя зменшується до 18 сН в порівнянні з 20 сН для сфер (рис.4.20), а сліди доріжки ковзання є менш помітними (рис.4.19)). І хоча результат очікувався інший, оскільки згідно [74, 187], кульки є стійкішими до навантажень, та

включають як мінімум два механізми тертя – кочення та ковзання шарів оболонки внаслідок розтріску вання при тривалій дії навантаження.

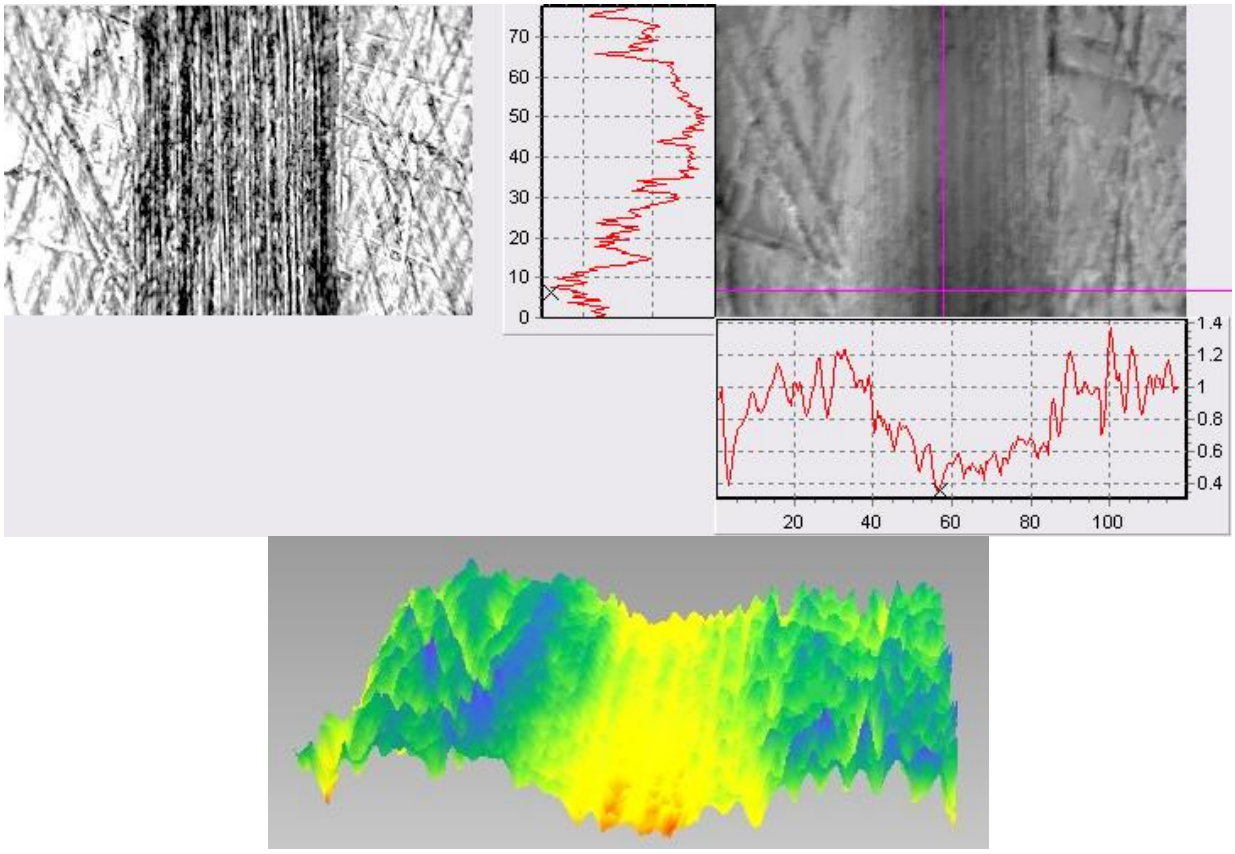


Рис.4.15 Мікрофотографії сліду тертя кульки по площині сталевого диска для мастила без домішок.

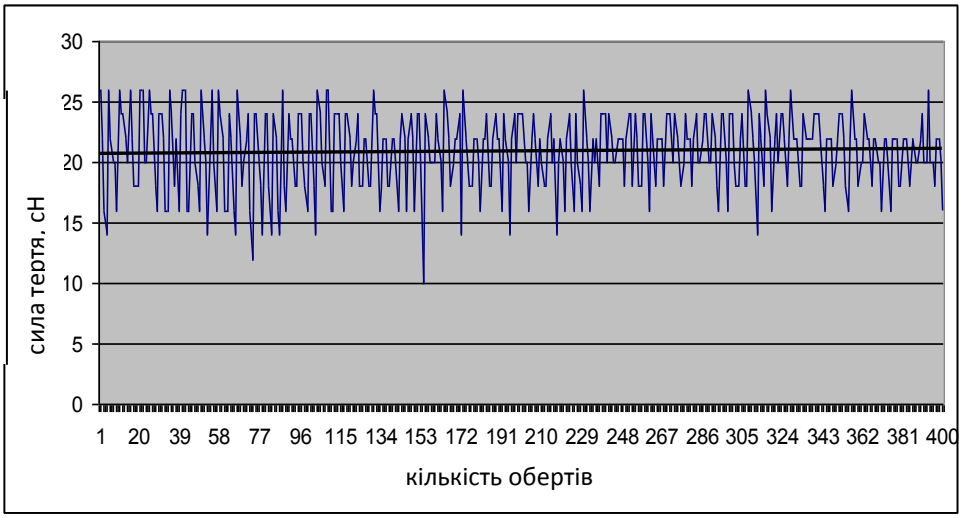


Рис.4.16 Зміна сили тертя при поступальному русі кульки по площині диска для мастила без домішок

Натомість, в умовах нетривалих випро бувань окремі площини дисульфіду молібдену губкоподібного нанокомпози ту заповнюють тріщини та задири, що утворюються при перших обертах диска, зменшуючи цим контакт між робочими поверхнями та відповідно коефіцієнт тертя.

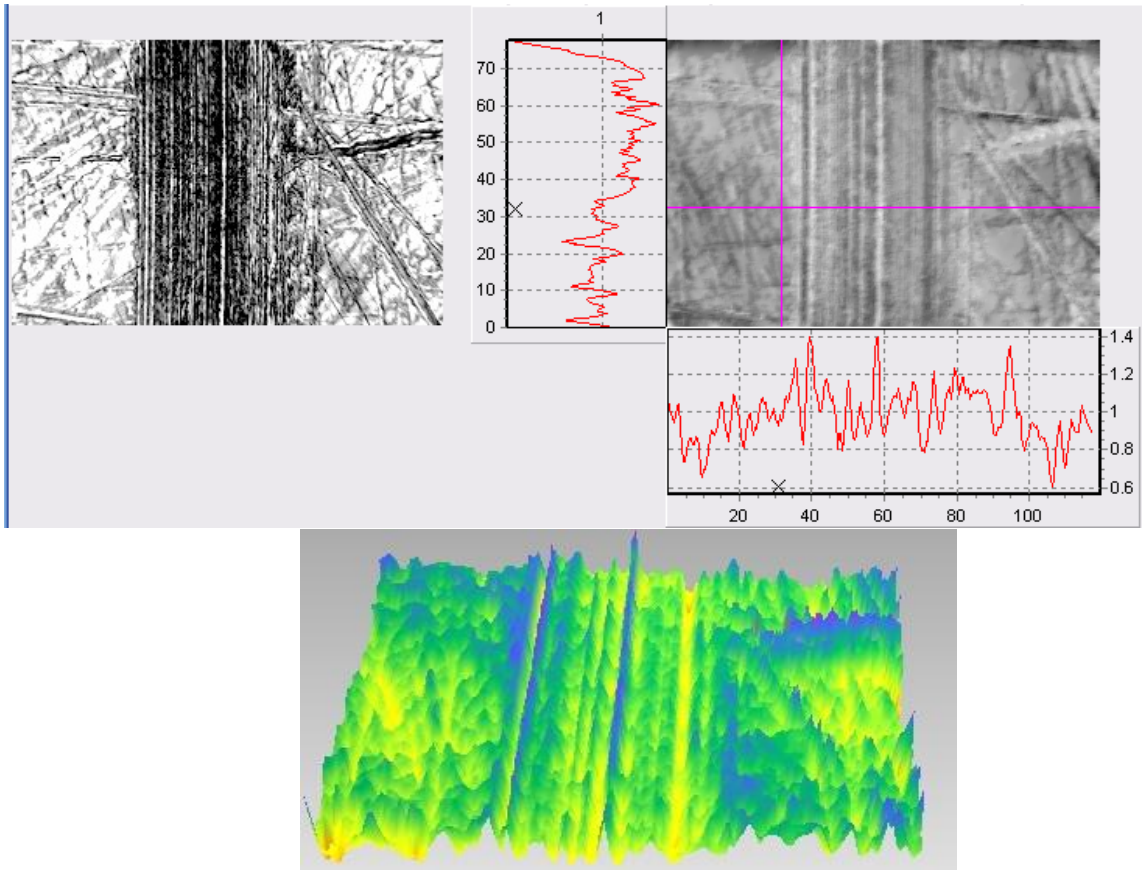


Рис.4.17 Мікрофотографії сліду тертя кульки по площині сталевого диска для мастила з додаванням багатошарових кульок нанокомпозиту MoS_2/C дублетно-ієрархічної структури (S1)

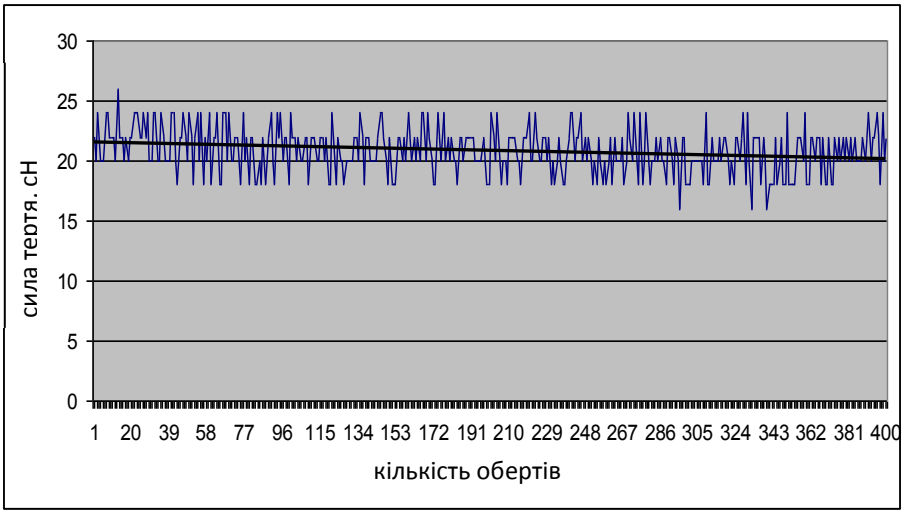


Рис.4.18 Зміна сили тертя при поступальному русі кульки по площині диска для мастила додаванням багатошарових кульок нанокомпозиту MoS_2/C дублетно-ієрархічної структури (S1)

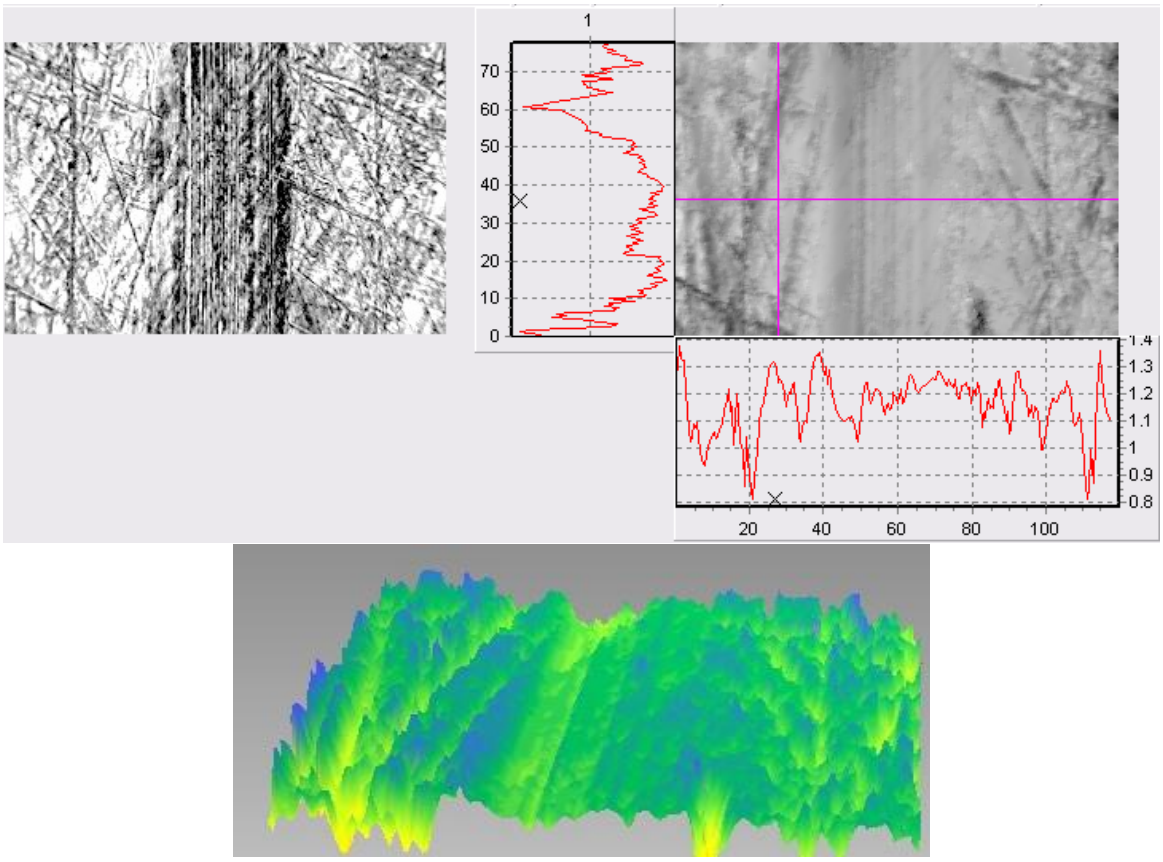


Рис.4.19 Мікрофотографії сліду тертя кульки по площині сталевого диска для мастила з додаванням губкоподібного нанокомпозиту MoS_2/C (S2)

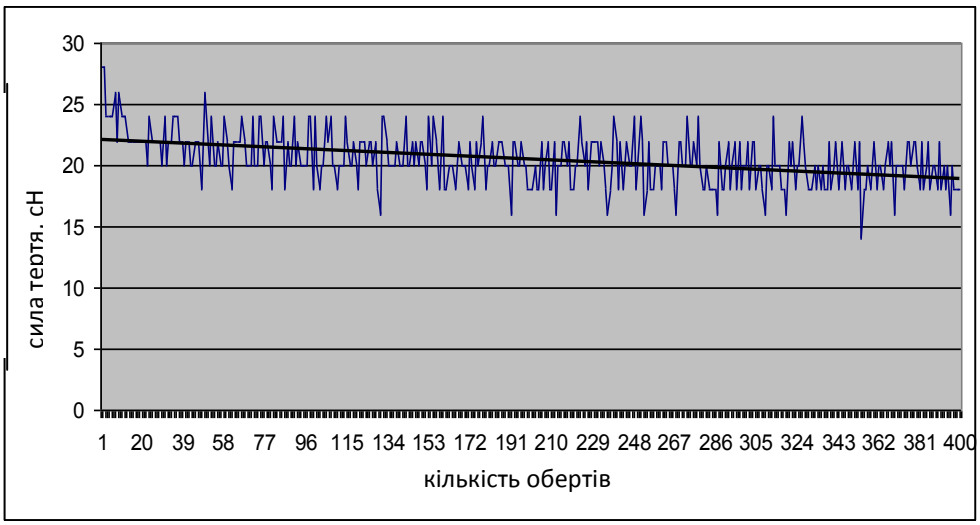


Рис.4.20 Зміна сили тертя при поступальному русі кульки по площині диска для мастила додаванням губкоподібного нанокомпозиту MoS_2/C (S2)

ВИСНОВКИ ДО IV РОЗДІЛУ:

1. Сферичні наночастинки з дублетно-ієрархічною структурою, в якій чергуються шари MoS_2 та С, продемонстрували ефективність якості основи для електродів літієвих джерел струму. Завдяки цікавій структурі та, синергетичному ефекту поєднання дисульфіду молібдену та вуглецю нанокомпозит володіє електричною провідністю, що змінюється після додаткового відпалу в атмосфері аргону з типового для кристалічного MoS_2 на симетричну перескокову модель або ж модель невпорядкованих бар'єрівю Згідно цієї моделі перенесення заряду відбувається стрибкоподібно з однаковою ймовірністю між близькими рівноважними позиціями в неперіодичному потенціальному полі. Також спостерігається поява точки насичення, що є рівноважною між температурою та частотою прикладеного поля та зменшується з ростом температури нагріву. Відпал не змінив кристалічної 2H структури дисульфіду молібдену, проте спричинив велику кількість дефектів – активних місць для проходження редокс-реакцій. Результати випробувань в гальваностатичному та потенціодинамічному режимах показали, що для багатошарових сфер нанокомпозиту MoS_2/C отримано високі значення питомої ємності (3700 А·год/кг, 1390 А·год/кг та 790 А·год/кг при густинах струмів 0,1С, 0,3С та 0,5С), що не були раніше зафіксовані для такого типу матеріалів. Така висока ефективність синтезованого нанокомпозиту пояснюється поєднанням фарадеївських та нефарадеївських накопичувальних процесів, що мають місце всередині електродного матеріалу.

2. Нанокомпозит MoS_2/мезопористий вуглець є ефективним матеріалом як основа електродів гібридного суперконденсатора. Незважаючи на те, що поверхня нанокомпозиту є значно меншою ніж у мезопористого вуглецю (430 $м^2$/г та 2200 $м^2$/г, відповідно), завдяки редокс-реакціям, що відбуваються на MoS_2, результуюча питома ємність нанокомпозиту є вдвічі вищою в порівнянні з просто вуглецем. Крім того, синергетичний ефект між С і MoS_2

збільшує електричну провідність синтезованого матеріалу за рахунок поєднання перескокового мехінізму перенесення заряду на Mo та додаткового надходження електронів з атомів вуглецю.

3. Композит TiO_2/C, що піддавався локальній термічній обробці, тестувався як електродний матеріал. Внесені морфологічні та структрурні зміни, а зокрема поява фази рутилу, кисневих вакансій та поверхневих дефектів, спричинило появу додаткових доступних гостьових позицій для іонів літію. Також додаткове надходження електронів з вуглецю покращило провідність композиту і в результаті питома ємність відповідної електрохімічної системи зросла в 50 разів.

4. Нанокомпозити MoS_2/C з багатошаровими сферичними частинками дублетно-ієрархічноі структури та губкоподібний випробовувались в якості добавки до технічного мастила. Показано, що застосування першого збільшує зносостійкість в 10 разів при вмісті нанокомпозиту в мастилі 0,1 мас.% , що близько 10 разів менше ніж концентрація чистого дисульфіду молібдену для такого ж результату.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Побудовано модель впливу типу поверхнево-активної речовини на морфологічні особливості нанокомпозитів MoS_2/C при синтезі гідротермальним методом.

2. Застосування катіонних чи неіонних ПАР, або мезопористого вуглецю в якості темплату дозволяє отримати нанокомпозити MoS_2/C з передбачуваною морфологією та характеристиками пористої структури.

3. Методом гідротермального синтезу з застосуванням катіонної ПАР (ЦТАБ) отримано композитний матеріал квазідвомірний MoS_2 / C з дублетно-ієрархічним типом впорядкування частинок сферичної морфології (чергування шарів дисульфіду молібдену та вуглецю).

4. Встановлено, що електрична провідність отриманих нанокомпозитів MoS_2/C лежить в межах $(0{,}4\text{-}2{,}0)\cdot10^{-4}$ См/м, при цьому енергія активації провідності становить (0,192 ±0,010) еВ; проаналізовано механізми провідності в залежності від ступеня впорядкування та морфології матеріалу. Виявлено вплив синергетичних ефектів на провідність композиту MoS_2/C, отриманого з застосуванням мезопористого вуглецю в якості темплату

5. Вперше застосовано багатошарові наносфери MoS_2/C в якості основи електродної композиції літієвих джерел струму; отримані значення питомої ємності становлять 3700, 1390 та 790 А·год/кг при густинах струму 0,1С, 0,3С та 0,5С. Показано, що розряд ЛДС супроводжується як перебігом фарадеївских процесів так і накопиченням іонів літію на зовнішніх та внутрішніх поверхнях сферичних наночастинок матеріалу.

6. При апробації нанокомпозиту MoS_2 / мезопористий вуглець в якості електродного матеріалу для симетричних суперконденсаторів питома ємність першого та тисячного циклів становить 110 та 90 Ф/г, відповідно, при зміні кулонівської ефективності в межах 80% - 78%.

7. Опромінення композиту TiO_2/C спричинює появу додаткових доступних гостьових позицій, що веде до систематичного росту питомої ємності матеріалів в 10-50 разів.

8. При застосуванні нанокомпозиту MoS_2 / C з сферичними частинками дублетно-ієрархічної структури в якості присадки до мастила (0,1 мас.%) встановлено зниження критичної точки початку руйнування в 10 разів при зниженні коефіцієнта тертя на 37 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Панченко О. Ф. Незаполненные электронные состояния в спектрах полного тока и спектрах прохождения низкоэнергетических электронов дисульфида молибдена/ О.Ф. Панченко // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – №. 4.
2. Acrivos J. V. Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter / J. V. Acrivos, N.F. Mott, A.D. Yoffe. – Dordrecht: Reidel Publishing Co., Nato ASI Series C, 1984 – Vol. 130. – P. 32-88.
3. Whittingham M.S. Intercalation Chemistry / M.S. Whittingham, A.J. Jacobson. – New York: Academic Press, 1982 – P. 8-72.
4. Lieth R.M.D. Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures / R.M.D. Lieth. – Dordrecht : Reidel Publishing Co., 1976. – P. 39-150.
5. Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS_2 / [Goki Eda, Takeshi Fujita, Hisato Yamaguchi et al.] // ACS Nano. – 2012. – Vol.6, № 8. – P. 7311–7317.
6. Levy F. Structural Chemistry of Layered Type Phases / F. Levy. – Dordrecht: Reidel Publishing Co., 1976. – P. 12-92.
7. Levy F. Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures / F. Levy – Dordrecht: Reidel Publishing Co., 1976. – P. 103-237.
8. Tunneling microscopy of 2H-MoS_2: A compound semiconductor surface / [M. Weimer, J. Kramar, C. Bai et al.] – Physics Review B. – 1988. – V. 37. – P. 4292–4295.
9. Nabuyuki I. Synthesis of MoS_2 Thin Film by Chemical Vapor Deposition Method and Discharge Characteristics as a Cathode of the Lithium Secondary Battery / I. Nabuyuki, K. Kiyoshi, Z. Takehara // Journal of the Electrochemical Society. – 1992. –V. 139, № 8. –P. 2082-2087.

10. Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides. Discation and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. / J.A.Wilson, A.D. Yoffe. // Advanced Physics. – 1969. – V. 18. – P. 193-335.
11. Beal A., Excitons in 2H-WSe and 3R-WS_2. / A. Beal, W. Liang. // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1976. – V. 9. – P. 2459-2466.
12. Ahmad S. A comparative study of electronic properties of bulk MoS_2 and its monolayer using DFT technique: application of mechanical strain on MoS_2 monolayer. / S. Ahmad, S. Mukherjee. // Graphene. – 2014. – V. 3, № 4. – P. 52.
13. McMenamin J.C. Photoemission studies of layered transition-metal dichalcogenides: MoS_2. / J.C. McMenamin, W.E. Spicer. // Physical Review B. – 1977. – V. 16. – P. 5474
14. Kautek W. Anisotropic photocorrosion of n-type MoS_2, $MoSe_2$, and WSe_2 single crystal surfaces: The role of cleavage steps, line and screw dislocations. / W. Kautek, H. Gerischer. // Surface Science. – 1982. – V. 119. – P. 46-60.
15. Kadantsev E. Electronic structure of a single MoS_2 monolayer. / E. Kadantsev, P. Hawrylak. // Solid State Communications. – 2012. – V. 152. №10. – P. 909-913.
16. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS_2) nanocomposites. / [T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen et al.] // Energy Environment Science. – 2014. – V. 7. – P. 209-231.
17. Spray drying process to synthesize multiple fullerene-like MoS_2 particles. / [G. L. Yin, P. H Huang, Z. Yu et al.] // Materials Letters. – 2007. – V. 61, № 6. – P. 1303-1306.
18. Atomically thin MoS_2: a new direct-gap semiconductor./ K. F. Mak, C. Lee, J. Hone et al.] // Physical Review Letters. – 2010. – V. 105, № 13. – P. 136805.

19. Size-dependent structure of MoS_2 nanocrystals. / [J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg et al.] // Nature nanotechnology. – 2007. – V. 2, № 1. – P. 53-58.
20. Коротеев В.О. Синтез и физико-химические характеристики низкоразмерных сульфидов молибдена на носителях из терморасширенного графита и углеродных нанотруб : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Коротеев Виктор Олегович; [Место защиты: Ин-т неорган. химии им. А.В. Николаева СО РАН]. - Новосибирск, 2012. - 137 с.
21. Упорядоченные и разупорядоченные слоистые наноструктуры дисульфида молибдена. / [Л.М. Куликов, Н.Б. Кёниг, Л.Г. Аксельруд и др.] // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – V. 3. – P. 3-14.
22. Transport properties in MoS_2 selective morphology system. / [M. Virsek, N. Novak, C. Filipic et al.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – P. 103710.
23. Hollow nanoparticles of WS_2 as potential solid-state lubricants. / [L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman et al.] // Nature. – 1997. – V. 387. – P. 791–793.
24. Bagi S.D. Role of MoS_2 morphology on wear and friction under spectrum loading conditions. / S.D. Bagi, P.B. Aswath. // Lubrication Science. – 2015. – V. 27. – P.429–449.
25. Wilcoxon J. P. Applications of metal and semiconductor nanoclusters as thermal and photo-catalysts. / J.P. Wilcoxon, T.R. Thurston, J.E. Martin. // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 12. – P. 993 –997.
26. Biomimetic hydrogen evolution: MoS_2 nanoparticies as catalyst for hydrogen evolution. / [B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde et al.]// Journal of American Chemical Society. – 2005. – V. 127. – P. 5308 –5309.
27. Further studies of the photoelectrochemical properties of the group VI transition metal dichalcogenides. / [G. Kline, K.K. Kam, R. Ziegler et al.]// Solar Energy Materials. – 1982. – V. 6. – P. 337.

28. Hinnemann B. Chemical activity of the nitrogenase FeMo cofactor with a central nitrogen ligand: Density functional study. / B. Hinnemann, J.K. Nørskov. // Journal of American Chemical Society. – 2004. – V. 126. – P. 3920–3927.
29. Preparation and Tribological Properties of Inorganic Fullerene-like MoS_2. / [T. Zou, J. Tu, H. Huang et al.]// Advanced Engineering Materials. – 2006. – V. 8, №. 4. – P. 289-293.
30. Study of urological devices coated with fullerene-like nanoparticles. / [R. Tenne, O. Goldbart, O. Elianova et al.] // Nanoscale. – 2013. – V. 5. – P. 8526–8532.
31. Tenne R. Applications of WS_2 (MoS_2) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticlesfor solid lubrication and for structural nanocomposites. / L. Rapoport, N. Fleischer, R. Tenne. // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – V. 15. – P. 1782-1788.
32. Ultrasound-assisted cracking process to prepare MoS_2 nanorods./ [X. Zheng, L. Zhu, A. Yan, et al.] // Ultrasonics Sonochemistry. – 2004. – V. 11, №. 2. – P. 83-88.
33. Electrochemical lithiation/delithiation performances of 3D flowerlike MoS_2 powders prepared by ionic liquid assisted hydrothermal route. / [H. Li, W. Li, L. Ma et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 471, №. 1. – P. 442-447.
34. Direct measurement of the thickness-dependent electronic band structure of MoS_2 using angle-resolved photoemission spectroscopy. / [W. Jin, P.C. Yeh, N. Zaki et al.] // Physical Review Letters. – 2013. – V. 111. – №. 10. – P. 106801.
35. Viswanath R. N. Preparation and isochronal sintering behaviour of molybdenum disulphide compound. / R. N. Viswanath, S. Ramasamy.// Journal of Materials Science. – 1990. – V. 25, №. 12. – P. 5029-5035.

36. Brito J.L. Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates. / J.L. Brito, M. Ilija, P. Hernández. // Thermochimica Acta. – 1995. – V. 256. – P. 325-338.
37. Lee H. Preparation of transition metal chalcogenide thin films by pulsed laser ablation. / H. Lee, K. Masaki, K. Tomoji.// Thin Solid Films. – 1996. – V. 277, №1. – P. 98-100.
38. Ultrasound-assisted cracking process to prepare MoS_2 nanorods. / [X. Zheng, L. Zhu, A. Yan et al.]// Ultrasonics Sonochemistry. – 2004. – V. 11. – P. 83–88.
39. Manashi N. Simple synthesis of MoS_2 and WS_2 nanotubes. / N. Manashi, A. Govindaraj, C. N. R. Rao. // Advanced Materials. – 2001. – V. 13, № 4. – P. 283-286.
40. Behzad P. Preparation of MoS_2 nanoparticles by a modified hydrothermal method and the photo-catalytic activity of MoS_2/TiO_2 ybrids in photo-oxidation of phenol. / P. Behzad, J. Babak. // Chemical Engineering Journal. – 2008. – V. 138. – P. 55–62.
41. Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. / P. Afanasiev.// Compte Rendus Chimie. – 2008. – V.11. – P. 159-182.
42. Solvothermal synthesis of nanocrystalline MoS_2 from MoO_3 and elemental sulfur. / [J.H. Zhan, Z.D. Zhang, X.F. Qian et al.]// Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – V. 141. – P. 270–273.
43. Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method. / [G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin et al.]//Chemistry of Materials. – 1998. – V. 10. – P. 260-267.
44. Kun C. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS_2/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries./ C. Kun, W. Chen.// ACS Nano. – 2011. – V. 5, № 6. – P.: 4720-4728.

45. Tan C. Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites./ C.Tan, H. Zhang. // Chemical Society Reviews. – 2015. – V. 44, № 9. – P.: 2713-2731.
46. General synthesis of noble metal (Au, Ag, Pd, Pt) nanocrystal modified MoS_2 nanosheets and the enhanced catalytic activity of Pd–MoS_2 for methanol oxidation. / [L. Yuwen, F. Xu, B. Xueet al.] // Nanoscale. – 2014. – V. 6, № 11. – P. 5762-5769.
47. Li N. Review on the latest design of graphene-based inorganic materials. / N. Li, M. Cao, C. Hu.// Nanoscale. – 2012. – V. 4. – P. 6205.
48. Layered MoS_2–graphene composites for supercapacitor applications with enhanced capacitive performance./ [K. J. Huang, L. Wang, Y.J. Liu et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38, № 32. – P. 14027-14034.
49. Tunable MoS_2 bandgap in MoS_2-graphene heterostructures. / [A. Ebnonnasir, B. Narayanan, S. Kodambaka et al.]// Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105, № 3. – P. 031603.
50. Charge transfer in the MoS_2/carbon nanotube composite. / [V.O. Koroteev, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115, № 43. – P. 21199-21204.
51. US Patent 4224390. Lithium molybdenum disulfide battery cathode. / R.R. Haering, J.A.R. Stiles, K. Brandt, 1980.
52. Levy S.C. Rechargeable Lithium Systems: Battery Hazards and Accident Prevention. / S.C. Levy, P. Bro. – Springer US, 1994. – 351 p. ISBN 9781489914590
53. Py M.A. Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS_2 and related compounds. / M.A. Py, R.R. Haering. // Canadian Journal of Physics. – 1983. – V. 61, №. 1. – P. 76-84
54. Papageorgopoulos C. A. Li intercalation across and along the van der Waals surfaces of MoS₂(0001). / C.A. Papageorgopoulos, W. Jaegermann. // Surface science. – 1995. – V. 338, №. 1. – P. 83-93.

55. Facile synthesis of hierarchical MoS_2 microspheres composed of few-layered nanosheets and their lithium storage properties. / [S. Ding, D. Zhang, J. Chen et al.] // Nanoscale. – 2012. – V. 4, №1. – P. 95-98.
56. Lithium electrochemical investigations of crystalline layered compounds. / [C. Julien, I. Samaras, S. Saikh et al.] // MRS Proceedings. – 1988. – V. 135. – P. 467-472.
57. Nano dimensionality: a way towards better Li-ion storage./ [U. Kumar Sen U, S. S. Sarkar, P. Srinivas Veluri ey al.] // Nanoscience and Nanotechnology Asia. – 2013. – V. 3, №. 1. – P. 21-35.
58. Exfoliated MoS_2 nanocomposite as an anode material for lithium ion batteries. / [J. Xiao, D. Choi, L. Cosimbescu et al.] // Chemistry of Materials. – 2010. – V. 22, №. 16. – P. 4522-4524.
59. Kim H. MoS_2 nanoplates consisting of disordered graphene-like layers for high rate lithium battery anode materials. / H. Kim, J. Cho. // Nano Letters. – 2011. – V. 11, №. 11. – P. 4826-4830.
60. Enhanced lithium storage performances of hierarchical hollow MoS_2 nanoparticles assembled from nanosheets. / [W. Meng, L. Guangda, X. Huayun et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2013. – V. 5. – P. 1003−1008.
61. MoS_2 nanoflowers consisting of nanosheets with a controllable interlayer distance as high performance lithium ion battery anodes. / [L. Yutao, Y. Xiayin, Y. Jingyun et al.] // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 7938–7943.
62. Enhanced li adsorption and diffusion on MoS_2 zigzag nanoribbons by edge effects: a computational study. / [Y. Li, D. Wu, Z. Zhou et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2012. – V. 3, №. 16. – P. 2221-2227.
63. Synthesis of MoS_2–C one-dimensional nanostructures with improved lithium storage properties. / [C. Zhang, Z. Wang, Z. Guo et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2012. – V. 4, №.7. – P. 3765-3768.
64. Chang K. In situ synthesis of MoS_2/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. /

K. Chang, W. Chen. // Chemical Communications. – 2011. – V. 47. – P. 4252–4254.

65. Self-assembly of hierarchical MoS_x/CNT nanocomposites (2<x< 3): towards high performance anode materials for lithium ion batteries. / [Y. Shi, Y. Wang, J.I. Wong et al.] // Scientific Reports. – 2013. – V. 3. – P. 2169.
66. Bissett M.A. Characterization of MoS_2–Graphene composites for high-performance coin cell supercapacitors. / M.A.Bissett, I.A. Kinloch, R.A. Dryfe. // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – V.7, №.31. – P. 17388-17398.
67. MoS_2 nanoflowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries. / [Z. Hu, L. Wang, K. Zhang et al.] // Angewandte Chemie. – 2014. – V.126, №.47. – P. 13008-13012.
68. Inagaki M. Carbon materials for electrochemical capacitors. / M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike. // Journal of Power Sources. – 2010. – V.195. – P. 7880–903.
69. Soon J. M. Electrochemical double-layer capacitance of MoS_2 nanowall films. / J. M. Soon, K.P. Loh. // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2007. – V. 11 A. – P. 250–254.
70. Atomic mechanism of phase transition between metallic and semiconducting MoS_2 single-layers. / [Y.C. Lin, D.O. Dumcenco, Y.S. Huang et al.] // Nature Nanotechnology. – 2014. – V.9, № 5. – P. 391-396.
71. Preparation and properties of MoS2/a-C films for space tribology. / [Y. Wu, H. Li, L. Ji et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – V. 46. – P. 425301- 425310.
72. Chhowalla M. Thin films of fullerene-like MoS_2 nanoparticles with ultra-low friction and wear. / M. Chhowalla, G.J. Amaratunga. // Nature. – 2000. – V. 407, № 6801. – P. 164-167.
73. Tribology of MoS_2-Based Nanocomposites. / [K. Hu, X. Hu, Y. Xu et al.] // Tribology of Nanocomposites. Springer Berlin Heidelberg. – 2013. – P. 41-60.

74. The Effect of Morphology on the Tribological Properties of MoS_2 in Liquid Paraffin. / [K. Hu, X. Hu, Y. Xu et al.] // Tribology Letters. – 2010. – V. 40. – P. 155–165.
75. Fullerene-like MoS_2 Nanoparticles and Their Tribological Behavior. / R. Tenne, R. Rosentsveig, A. Gorodnev et al.] // Tribology Letters. – 2009. – V. 36. – P. 175–182.
76. Understanding the Tribochemical Mechanisms of IF-MoS_2. Nanoparticles Under Boundary Lubrication. / [J. Tannous, F. Dassenoy, I. Lahouij et al.] // Tribology Letters. – 2011. – V. 41. – P. 55–64.
77. О существовании и распространенности TiO_2 рутила, анатаза и брукита / [В.С. Грунин, М.В. Разумеенко, И.Б. Патрина и др.] // ДАН СССР. – 1983. – Т. 268. – № 3. – С. 686 –688.
78. Chemistry of the Elements. / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford: Pergamon Press, 1984. – 1542 p. ISBN 0-08-022057-6.
79. Hengzhong Z. Size dependence of the kinetic rate constant for phase transformation in TiO_2 nanoparticles. / Z. Hengzhong, J.F. Banfield. // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17, №13. – P. 3421-3425.
80. Синтез, структура та електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів: монографія./ І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, Б.К. Остафійчук. – Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2011. – 443 с. ISBN 978-966-640-325-7
81. Diebold. U. The Surface science of titanium dioxide / U. Diebold. // Surface Science Reports. – 2003. – V. 48. – P. 53–229.
82. Kavan L. Electrochemical and photoelectrochemical investigations of single-crystal anatase / [L.Kavan, M.Gatzel, S.E.Gilbert et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – P. 6716–6723.
83. Impurity Levels of Iron-Group Ions in TiO_2 (II) / [K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1979. – V. 40. – P.1129–1140.

84. Hagfeldt A. Molecular photovoltaics / A.Hagfeldt, M.Grätzel // Chemistry Reviews. – 1995. – 95. – P. 49–68.
85. Temperature effects on the size of anatase crystallites in TiO_2 and TiO_2 powders / [L. Forro, O Chauvet, D. Emin et al.] // Jornal of Applied Physics – 1994. – V. 75. – 633 p.
86. Morphology-controllable 1D–3D nanostructured TiO_2 bilayer photoanodes for dye-sensitized solar cells. / [Z .Sun, J.H. Kim, Y. Zhao et al.] // Chemical Communications. – 2013. – V. 49, № 10. – P. 966-968.
87. Effect of TiO_2 morphology on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres. / [J.Y. Liao, J.W. He, H. Xu et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22, № 16. – P. 7910-7918.
88. A Review on Synthesis of Nano-TiO_2 via Different Methods. / [M. Malekshahi Byranvand, A. Nemati Kharat, L. Fatholahi et al.] // Journal of Nanostructures. – 2013. – V.3, № 1. – P. 1-9.
89. Synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells. / [D. Wang, B. Yu, F. Zhou et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V. 113, № 2. – P. 602-606.
90. Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO_2 nanostructures from $TiCl_3$. / [B. Xue, T. Sun, F. Mao et al.] // Materials Research Bulletin. – 2011. – V. 46, № 9. – P. 1524-1529.
91. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: Effect of synthesis route. / [K. Del Ángel-Sanchez, O. Vázquez-Cuchillo, A. Aguilar-Elguezabal et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – V. 139, № 2. – P. 423-430.
92. Transmission electron microscopy studies of nanostructured TiO_2 films on various substrates. / [I. Djerdj, A.M. Tonejc, M. Bijelić et al.] // Vacuum. – 2005. – V. 80, № 4. – P. 371-378.
93. Kumar S.G. Review on modified TiO_2 photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer

dynamics. / S.G. Kumar, L.G. Devi. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 115, № 46. – P. 13211-13241.

94. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review. / [Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit et al.] // Journal of Power Sources. – 2009. – V. 192, № 2. – P. 588-598.
95. Self-assembled TiO_2–graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. / [D. Wang, D. Choi, J. Li et al.] // ACS Nano. – 2009. – V. 3, № 4. – P. 907-914.
96. A Mesoporous Nanocomposite of TiO_2 and Carbon Nanotubes as a High-Rate Li-Intercalation Electrode Material. / [I. Moriguchi, R. Hidaka, H. Yamada et al.] // Advanced materials. – 2006. – V. 18, № 1. – P. 69-73.
97. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. / [T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak et al.] // Chemical Society Reviews. – 2012. – V. 41, № 15. – P. 5313-5360.
98. Van de Krol R. In Situ X-Ray Diffraction of Lithium Intercalation in Nanostructured and Thin Film Anatase TiO_2. / R. Van de Krol, A. Goossens, E.A. Meulenkamp. // Journal of the Electrochemical Society. – 1999. – V.146, № 9. – P. 3150-3154.
99. Mesoporous thin film TiO_2 electrodes. / [L. Kavan, J. Rathouský, M. Grätzel et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – V. 44. – P. 653-659.
100. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile TiO_2. / [Y.S. Hu, L. Kienle, Y.G. Guo et al.] // Advanced Materials. – 2006. – V. 18, № 11. – P. 1421-1426.
101. TiO_2–graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. – [D. Wang, D. Choi, J. Li et al.] // ACS Nano. – 2009. – V. 3, № 4. – P. 907-914.

102. Rabenau A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. / A. Rabenau. // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1985. – V. 24, № 12. – P. 1026-1040.
103. Основы рентгеноструктурного анализа рентгеноструктурный анализ поликристаллических материалов на синхротронном излучении. / Н. А. Шмаков. – Режим доступу: http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/lections/X-ray_structure_analysis.pdf
104. Бакеева Р.Ф. Влияние флорид-иона на агрегационные и каталитические свойства растворов./ [Р.Ф.Бакеева, Э.М. Косачева и др.] // Кинетика и катализ – 2008. – Т.49, №5 – С. 661- 668.
105. SEM Introduction: an Overview of Scanning Electron Microscopy. Режим доступу: http://www.understanding-cement.com/sem-introduction.html
106. Analysis of nanoparticle transmission electron microscopy data using a public-domain image-processing program, image. / [G.H. Woehrle, J.E. Hutchison, S. Ozkar et al.] // Turkish Journal of Chemistry. – 2006. – V. 30, № 1. – P. 1-13.
107. Transmission electron microscopy analysis of nanoparticles. Manual. Nanocomposix, 2015 v1.1. Режим доступу: http://50.87.149.212/sites/default/files/nanoComposix%20Guidelines%20for%20TEM%20Analysis.pdf
108. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. Materials Evaluation and Engineering. Inc. – Режим доступу: http://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds/
109. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. / K. Nakamoto. – New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1986. – 419 p. ISBN 9780470405840.
110. Lowell S. Charaterization of porous solids and powders: surface area, pores size and density. / S. Lowell, J.E. Schields, M.A. Thomas, M. Thommes. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – 349 p. ISBN 9789048166336

111. Leddy N. Surface area and porosity. / N. Leddy. // CMA Analytical Workshop. – 2012. – P. 1-28.
112. Fan H.Y. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. / H.Y. Fan. // Physical Review. – 1951. – V. 82, № 6. – P. 900.
113. Brownson D.A.C. The handbook of grapheme electrochemistry. / D.A.C. Brownson, C.E. Banks. – London: Springer-Verlag, 2014. – 201 p.
114. Vynar V. A. Methodical specific features of tribocorrosion investigations / V. A. Vynar , V. M. Dovhunyk, M. M. Student// Materials Science. – 2011.– Vol. 46, № 5. – P. 633–639.
115. Shyyko L.O. The importance of surfactant and its type on MoS_2 nanoparticles formation. / L.O. Shyyko, V.O. Kotsyubynsky, I.M. Budzulyak. // NanoOstrava 2015. – Ostrava, Czech Republic. – 2015. – P. 30.
116. Гідротермальний синтез 3D наночасток дисульфід молібдену/вуглець. / [Л.О. Шийко, В.О. Коцюбинський, І.М. Будзуляк та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015.– Т. 16, № 2. – С. 373-378.
117. Specific energy characteristics of carbon activated by potassium hydroxide / [B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, L.O. Shyyko et al.] // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013). – Bukovel. – 2013. – P. 277
118. Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide / mesoporous carbon nanocomposite / L.O. Shyyko, V.O. Kotsyubynsky, I.M. Budzulyak // CYSENI 2015. – Kaunas, Lithuania. – 2015. – P. 57.
119. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS_2 and WSe_2. / [Y. Zhao, X. Luo, H. Li et al.] // Nano letters. – 2013. – V. 13, № 3. – P. 1007-1015.
120. Graphene-Like MoS_2/Graphene Composites: Cationic Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Reversible Storage of Lithium. / [G. Huang, T. Chen, W. Chen et al.] // Small. – 2013. – V. 9, № 21. – P. 3693-3703.
121. Haesuk H. MoS_2 nanoplates consisting of disordered graphene-like layers for high rate lithium battery anode materials. / H. Haesuk, H. Kim, J Cho. // Nano Letters. – 2011. – V. 11, № 11. – P. 4826-4830.

122. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS_2 nanosheets. / [M.A. Lukowski, A.S. Daniel, F. Meng, et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135, № 28. – P. 10274-10277.
123. Cationic surfactant-assisted hydrothermal synthesis of few-layer molybdenum disulfide/graphene composites: Microstructure and electrochemical lithium storage. / [L. Ma, G. Huang, W. Chen et al.] // Journal of Power Sources. – 2014. – V.264. – P. 262-271.
124. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of hollow vesicle-like MoS_2 microspheres. / [N. Li, Y. Chai, Y. Li et al.] // Materials Letters. – 2012. – V. 66, № 1. – P. 236-238.
125. Synthesis and double-hierarchical structure of MoS_2/C nanospheres. / [L.O. Shyyko, V.O. Kotsyubynsky, I.M. Budzulyak et al.] // Physica Status Solidi A. – 2015. – V. 212, № 10. – P. 2309-2314.
126. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides./ R.D. Shannon. // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751-767.
127. Enyashin A. Nanosized allotropes of molybdenum disulfide. / A. Enyashin, S. Gemming, G. Seifert. // Europian Physical Journal. Special Topics. – 2007. – V. 149. – P. 103–125.
128. Ferrari A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. / A.C. Ferrari, J. Robertson. // Physical Review B. – 2000. – V. 61. – P. 14095-14107.
129. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law. / [P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse et al.] // Carbon – 2014. – V. 80. – P. 629-639.
130. A. P. Karnaukhov, Adsorption. Texture of Dispersed and Porous Materials (Nauka, Novosibirsk, 1999), Vol. 217, pp. 79, 276.

131. PRIMUS: a Windows PC-based system for small-angle scattering data analysis. / [P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova et al.] // Journal of applied crystallography. – 2003. – V. 36, №5. – P. 1277-1282.
132. Yan S. Determination of the critical premicelle concentration, first critical micelle concentration and second critical micelle concentration of surfactants by resonance Rayleigh scattering method without any probe. / S. Yan, H. Luo, N. Li.// Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – V. 78, №5. – P. 1403-1407.
133. Structural-controlled synthesis of polyaniline nanoarchitectures using hydrothermal method. / [X. Zhu, K. Hou, C. Chen et al.] // High Performance Polymers. – 2015. – V. 27, № 2. – P. 207-216.
134. Revisiting the self-aggregation behavior of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous sodium salt solution with varied anions. / [B. Naskar, A. Dan, S. Ghosh et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2012. – V. 170. – P. 1-10.
135. Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions. / [Z. Lin, J.J. Cai, L.E. Scriven et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98, № 23. – P. 5984-5993.
136. Graphene-like MoS_2/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries. / [K. Chang, W. Chen, L. Ma et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21, № 17. – P. 6251-6257.
137. Li N. A new method for the determination of the critical micelle concentration of Triton X-100 in the absence and presence of β-cyclodextrin by resonance Rayleigh scattering technology. / N. Li, H. Luo, S. Liu.// Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2004. – V. 60, №8. – P. 1811-1815.
138. Solanki J.N. Synthesis of copper sulphide and copper nanoparticles with microemulsion method. / J.N. Solanki, R. Sengupta, Z.V.P. Murthy. // Solid State Sciences. – 2010. – V. 12, №9. – P. 1560-1566.

139. Myers D. Surfactant Science and Technology. / D. Myers. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. - 400 p. ISBN 9780471680246 .
140. Kulichenko S.A. Phase separation in non-ionic surfactant Triton X-100 solutions in the presence of phenol. / S.A Kulichenko, V.O. Doroschuk, N.A. Gonta. // Chemical Papers. – 2010. – V. 64, № 1. – P. 91-97.
141. Thermodynamic Parameters of the Intercalation Reaction in Thermal and Laser Modified Nanodispersed Anatase. / [M. Sehin, I. Budzulyak, O. Morushko et al.] // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – V. 3, №4. – P. 244–246.
142. Процеси накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C. / [I.M. Будзуляк, Р.В. Ільницький, Л.О. Шийко та ін.] // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, № 4. – P. 04045- 04049.
143. MoS_2/C nanospheres as electrode base for Li-ion power sources/ [L.O. Shyyko, V.O. Kotsyubynsky, I.M. Budzulyak et al.] // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015). – Lviv, Ukraine – 2015. – P. 197.
144. The synthesis of the nanoparticles with double-hierarchical structure as promising material for use in electrochemistry/ L.O. Shyyko, V.O. Kotsyubynsky, I.M. Budzulyak // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV). – Guta, Ukraine. – 2015. – P. 206.
145. Charge conduction and relaxation in MoS_2 nanoflakes synthesized by simple solid state reaction. / [M. Ahmad, M. Rafiq, Z. Imran et al.]// Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 114, №4. – P. 043710.
146. Benavente E. Electrical conductivity of MoS_2 based organic–inorganic nanocomposites. / E. Benavente, M. Santa Ana, G. Gonzalez.// Physica Status Solidi B. – 2004. – V. 241, № 10. – P. 2444–2447.
147. Dyre J.C. Universality of ac conduction in disordered solids. / J.C. Dyre, T.B. Schrøder. // Reviews of Modern Physics. – 2000. – V.72. – P. 873-892.

148. Jonscher A.K. Universal Relaxation Law. / A.K. Jonscher. – London: Chelsea Dielectric Press, 1996. – 415 p. ISBN 0950871125.
149. Dielectric properties of $BaTi_2O_5$ glass. / [J.K. Lee, H.W. Park, H. W. Choi et al.] // Journal of the Korean Physical Society. – 2005. – V. 47. – P. 267-270.
150. Universal ac conduction in large area atomic layers of CVD-grown MoS_2. / [S. Ghosh, S. Najmaei, S. Kar et al.] // Physical Review B. – 2014. – V. 89, № 12. – P. 125422
151. Belougne P. Ac conductivity in molybdenum sulphides. / P. Belougne, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta. // Philosophical Magazine B. – 1986. – V. 53, № 3. – P. 233-246.
152. Mott N.F. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials./ N.F. Mott, E.A. Davis. – Oxford: Clarendon Press, 1971. – 438 p. ISBN 9780198512882
153. Ghatak S. Nature of electronic states in atomically thin MoS_2 field-effect transistors. / S. Ghatak. A.N. Pal, A. Ghosh.// Acs Nano. – 2011. – V. 5, № 10. – P. 7707-7712.
154. El-Mahblawy S.H. Temperature dependence of the electrical conductivity and hall coefficient in 2H-MoS_2, $MoSe_2$, WSe_2, and $MoTe_2$. / S.H. El-Mahblawy, B.L. Evans.// Physica Status Solidi B. – 1977. – V. 79. – P. 713-722.
155. Single-Layered Ultrasmall Nanoplates of MoS_2 Embedded in Carbon Nanofibers with Excellent Electrochemical Performance for Lithium and Sodium Storage. / [C. Zhu, X.M, P.A. Van Aken et al.]// Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – V. 53, № 8. – P. 2152-2156.
156. Mechanism of Lithium Storage in MoS_2 and the Feasibility of Using Li_2S/Mo Nanocomposites as Cathode Materials for Lithium–Sulfur Batteries. / [X. Fang, X. Guo, Y. Mao et al.]// Asian Journal of Chemistry. – 2012. – V. 7. – P. 1013 – 1017.
157. Highly ordered mesoporous MoS_2 with expanded spacing of the (002) crystal plane for ultrafast lithium ion storage. / [H. Liu, D. Su, R. Zhou et al.]// Advanced Energy Materials. – 2012. – V. 2, № 8. – P. 970-975.

158. Fabrication of 3D hierarchical MoS2/polyaniline and MoS_2/C architectures for lithium-ion battery applications. / [L. Hu, Y. Ren, H. Yang et al.]// ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – V. 6, № 16. – P. 14644-14652.
159. Brownson D.A.C. The Handbook of Graphene Electrochemistry. / D.A.C Browson, C.E. Banks. – London: Springer-Verlag Ltd., 2014. – 201 p.
160. Graphene paper doped with chemically compatible Prussian blue nanoparticles as nanohybrid electrocatalyst. / [N. Zhu, S. Han, S. Gan et al.] // Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23, № 42. – P. 5297-5306.
161. Improved photoelectrical properties of MoS_2 films after laser micromachining. / [J. Lu, J.H. Lu, H. Liu et al.] // ACS Nano. – 2014. – V. 8, № 6. – P. 6334–6343
162. Microlandscaping of Au nanoparticles on few-layer MoS_2 films for chemical sensing./ [J. Lu, J.H. Lu, H. Liu et al.] // Small.– 2015. – V.11. – P. 1792–1800.
163. Structure of poorly crystalline MoS_2 – A modeling study. / [K. Liang, R. Chianelli, F. Chien et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids.– 1986. – V. 79, № 3. – P. 251–273.
164. Biniak S. Chemistry and Physics of Carbon. /S. Biniak, A. Swiatkowski, M. Pakula. – New York: Marcel Dekker, 2001. – 125 p. ISBN 0824702468.
165. Nanopous nitrogen-containing coal for electrodes of supercapacitors / [B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, L.O. Shyyko et al.] // Nanoscience and Nanotechnology Reseach. – 2013. – Vol. 1, №2. – P. 17-22.
166. Jonscher A. Frequency-dependence of conductivity in hopping systems. / A. Jonscher.// Journal of Non-Crystalline Solids. – 1972. – V. 8, №10. – P. 293–315.
167. Fourrier-Lamer A. Studies of semiconducting organic polymer-graphite composites from d.c. to microwave frequencies. / A. Fourrier-Lamer, A Fizazi, N. Belhadj-Tahar. // Synthetic Metals. – 1988. – V. 24. – P. 95–105.
168. Naresh N. Structural, magnetic and electrical study of nano-structured α-$Fe_{1.4}Ti_{0.6}O_3$. / N. Naresh, R. Bhrowmik.// Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2012. – V. 73, № 2. – P. 330–337.

169. Halper M.S. Supercapacitors: A brief overview. / M.S. Halper, J.C. Ellenbogen.// The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA. – 2006. – P.1–34.
170. Molybdenum disulfide/mesoporous carbon nanocomposite as electrode material for supercapacitors. / [L.O. Shyyko, V.O. Kotsyubynsky, I. M. Budzulyak et al.] // Energetika. – 2015. – V. 61, № 3-4. – P. 91–99.
171. Thermochemically activated carbon as an electrode material for supercapacitors / [B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, L.O. Shyyko et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2015. – V.10, №1.– P.65.
172. Chemically activated carbon as electrode for supercapasitor / [B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, L.O. Shyyko et al.] // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014). – Jaremche-Lviv. – 2014. – P. 251.
173. Zhibin L. Ultrathin MnO_2 nanofibers grown on graphitic carbon spheres as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes. / L. Zhibin, J. Zhang, X.S. Zhao.// Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – P. 153–160.
174. Qu D. Application of a.c. impedance technique to the study of the proton diffusion process in the porous MnO_2 electrode./ D. Qu.// Electrochimica Acta. – 2003. – V. 48. – P. 1675–1684.
175. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. / [J.B. Jorcin, M.E. Orazemb, N.P. Pebere et al.]// Electrochimica Acta. – 2006. – V. 51. – P. 1473–1479.
176. Single-layered ultrasmall nanoplates of MoS_2 embedded in carbon nanofibers with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage. / [C. Zhu, X. Mu, P.A. Van Aken et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – V. 53, № 8. – P. 2152–2156.
177. Reversible wettability control of TiO_2 surface by light irradiation. [M. Miyauchi, N. Kieda, S. Hishita et al.] // Surface Science. – 2002. – V. 511, № 1. – P. 401-407.
178. Control of electrical resistance of TiO_2 films by short-pulse laser irradiation. / [M. Tsukamoto, N. Abe, Y. Soga et al.]// Applied Physics A. – 2008. – V. 93, № 1. – P. 193-196.

179. Pu M.Y. KrF excimer laser irradiated nanoporous TiO_2 layers for dye-sensitized solar cells: Influence of laser power density. / M.Y. Pu, J.Z. Chen, I.C. Cheng.// Ceramics International. – 2013. – V. 39, № 6. – P. 6183-6188.
180. Research on the electrochemical performance of rutile and anatase composite TiO_2 nanotube arrays in lithium-ion batteries. / [J. Wei, J.X. Liu, Z.Y. Wu et al.] // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2015. – V.15, № 1. – P. 5013-5019.
181. Fabrication of carbon-core/TiO_2-sheath nanofibers by carbonization of poly(vinyl alcohol)/TiO_2 composite nanofibers prepared via electrospinning and an interfacial sol–gel reaction. / [S. Nagamine, S. Ishimaru, K. Taki et al.] // Materials Letters. – 2011. – V.65. – P. 3027–3029.
182. TiO_2 nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials./ [Y. Liang, H. Wang, H.S. Casalongue et al.] // Nano Research. – 2010. – V. 3. – P. 701–705.
183. Leary R. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis. / R. Leary, A. Westwood.// Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 741–742.
184. Electrochemical behavior of nanocomposite TiO_2/C in aqueous KOH / I.M. Budzulyak, O.M. Hemiy, L.O. Shyyko // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014). – Yaremche-Lviv. – 2014. – P. 168
185. Won M.S. Durability and degradation mechanism of graphene coatings deposited on Cu substrates under dry contact sliding./ M.S. Won, O.V. Penkov, D.E. Kim.// Carbon. – 2013. – V. 54. – P. 472–481.
186. Molybdenum-sulfur compounds in lubrication. – Режим доступу: http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-chemistry-uses/lubricants.php
187. Tribological properties of MoS_2 with different morphologies in high-density polyethylene. / [K.H. Hu, X.G. Hu, J. Wang et al.] // Tribology Letters. – 2012. – V.47, № 1. – P. 79-90.