

Л.О. Шийко¹, В.О. Коцюбинський¹, І.М. Будзуляк¹, М. Равські², Ю.О. Кулик³

Гідротермальний синтез 3D наночасток дисульфід молібдену/ вуглець

¹Прикарпатський Національний Університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка 57, 76018, Івано-Франківськ, Україна, email: liudmyla.shyiko@pu.if.ua

²Університет Марії Кюрі-Склодовської, пл. Марії Кюрі-Склодовської 3, 20031, Люблін, Польща, email: michal.rawski@umcs.pl

³Львівський Національний Університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, 79005, Львів, Україна, email: kulyk2006@ukr.net

В роботі представлено результати присвячені синтезу 3D багат шарових наночасток дисульфід молібдену/ вуглець методом гідротермального синтезу з застосуванням в якості міцелотворювача катіонів цетилтриметиламонію. Елементний склад, структурні та морфологічні властивості отриманих матеріалів досліджено методами X-променевої дифрактометрії, трансмісійної електронної мікроскопії, енергодисперсійної X-променевої спектrometerії та адсорбційної порометрії. Встановлено, що синтезовані наночастинки переважно сферичної форми з середнім розміром 40 – 70 нм, володіють дублетно-ієрархічною структурою, в якій шари 2H-MoS₂ чергуються з шарами вуглецю (атомне співвідношення близько 1:1). Відпал при температурі 500°C в атмосфері аргону призводить до руйнування наносфер, проте не змінює атомне співвідношення Mo:S.

Ключові слова: дисульфід молібдену, вуглець, гідротермальний синтез, дублетно-ієрархічна структура.

Стаття поступила до редакції 15.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Завдяки особливостям кристалічної та електронної структур шаруваті халькогеніди металів MX₂ (M = W, Mo ; X = S, Se) володіють поєднанням фізичних властивостей, які не можуть бути еквівалентно відтворені при застосуванні інших матеріалів. Область застосування таких матеріалів може бути значно розширена за умови їх отримання у вигляді наноструктурованих систем з заданими морфологічними характеристиками. Зокрема, ведуться роботи над створенням твердих радіаційностійких електропровідних антифрикційних матеріалів адаптованих для експлуатації в широкому діапазоні температур, нанокристалічних добавок до промислових олив для поліпшення їх триботехнічних характеристик; водневих сенсорів; високоанізотропних напівпровідникових наноматеріалів для перетворювачів енергії (хімічних джерел струму, фотоелектрохімічних перетворювачів сонячної енергії, сонячних батарей); каталізаторів; фотокаталізаторів в області водневої енергетики, теплоізоляційних наноматеріалів з наднизькими значеннями теплопровідності, магнітних наноматеріалів. В даний час значна увага приділяється вивченню можливостей отримання

фулереноподібних структур на основі шаруватих халькогенідів металів [1], які очікувано знайдуть своє застосування як тверді лубриканти [2], або компоненти нанокомпозитних структур [3, 4]. Інша перспективна ніша застосування таких систем – електродні матеріали для літій-йонних джерел струму, що працюють на інтеркаляційному принципі [5].

При цьому на передній план виступають питання пов'язані з експериментальною методикою отримання матеріалів з цілеспрямовано модифікованими структурно-морфологічними характеристиками. В даній роботі розглядаються експериментальні аспекти отримання ультрадисперсного наноструктурованого композиту дисульфід молібдену/ вуглець з фулереноподібною морфологією частинок.

I. Експериментальна частина

Застосовувався стадійний варіант синтезу фулереноподібного MoS₂. На першій стадії 9,8 г (NH₄)₂MoO₄ розчинили в 68 мл 20 % (NH₄)₂S. Після 30 хв при постійному помішуванні в осад випав (NH₄)₂MoS₄:

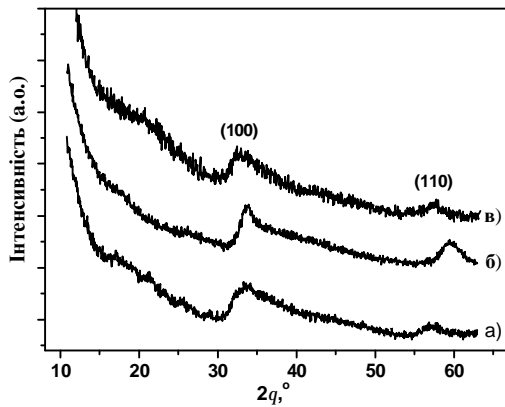
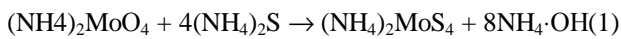


Рис. 1. Дифрактограми матеріалів, отриманих термічною обробкою продуктів гідротермального синтезу при 80°C (а), 500°C (б) та 1000°C (в).



Отриманий $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ змішувався з 3, мл гідрозину гідрату $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ та 100 мл дистильованої води. Введенням хлористоводневої кислоти HCl рівень рН реакційного середовища був доведений до значення 7,8. Після додавання 3 г цетилтриметиламонію броміду $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ розчин поміщався в автоклав з тефлоновим покриттям та витримувався при температурі 220°C протягом 24 год. Отриманий в результаті синтезу чорний осад промивався дистильованою водою та етанолом, та після центрифугування висушувався при температурі 80°C. Додатково отриманий таким способом матеріал піддавався відпалу в атмосфері аргону при температурі 500°C та 1000°C впродовж 2 год.

Контроль фазового складу отриманих матеріалів методом аналізу та дослідження інтенсивності розсіювання X-променів на великих та малих кутах проводився з застосуванням дифрактометру ДРОН-3 у випромінюванні $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -аноду. Об'ємну функцію розподілу неоднорідностей розраховували в рамках моделі однорідних полідисперсних сфер.

Морфологічні характеристики та хімічний склад

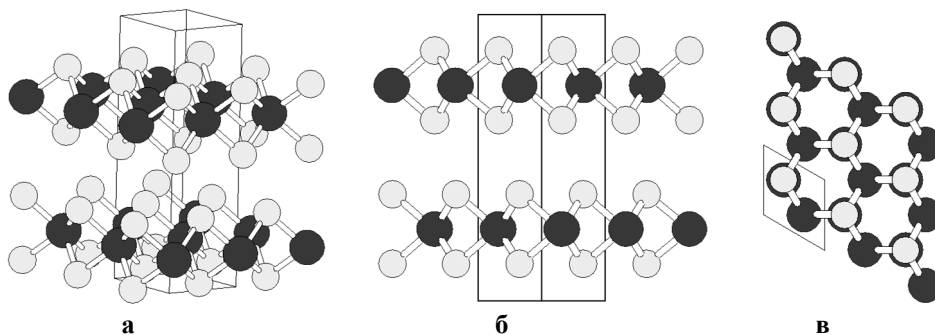


Рис. 2. Кристалічна структура 2H-MoS₂ (а), вигляд вздовж напрямків (110) (б) та (001) (в) (додатково виділено елементарну комірку).

отриманих матеріалів досліджувалися за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу FEI Technal G2 з енергодисперсійною приставкою. Величина питомої площі поверхні вимірювалася методом адсорбції аргону при температурі 77,2 K з застосуванням порозиметра Quantachrome NOVA 2200 e.

При плануванні експерименту були використані елементи вже відомих підходів до синтезу наноструктур на основі MoS₂, викладені зокрема в роботі [6]

II. Результати та обговорення

Відповідно до результатів рентгенівської дифрактометрії отриманий матеріал перебуває в стані, близькому до рентгеноаморфного. На дифрактограмі вихідного матеріалу, висушеного при температурі 80°C (рис. 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-MoS₂ (рис. 2,а). Ця структура належить до гексагональної сингонії, просторової групи симетрії P63/mmc, типові значення сталих ґраток $a = 0,3161$ нм, $c = 1,2295$ нм [7]. Максимальний за інтенсивністю рефлекс (002) в околі $2\theta = 14 - 15^\circ$ не ідентифікується. Цей результат узгоджується з даними ряду робіт, зокрема [8], відповідно до яких перехід 2H-MoS₂ в нанодисперсний стан супроводжувався значним спадом інтенсивності рефлексів (002) та (103) з одночасним ростом інтенсивності рефлексів (100) та (110).

Згідно з [9] відсутність рефлексу (002), свідчить про відсутність зв'язків між окремими шарами MoS₂, і формування графеноподібного матеріалу. Отримані дифрактограми дуже близькі до даних роботи [10] для випадку нанодисперсного MoS₂, синтезованого гідротермальним методом без присутності в реакційному середовищі поверхнево-активної речовини.

Відпал в інертній атмосфері аргону при температурі 500°C впродовж 2 годин призвів до деякого зниження ширини рефлексів (100) та (110), проте стан матеріалу залишився близьким до рентгеноаморфного (рис. 1,б). Особливістю цієї дифрактограми 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-MoS₂. 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. 2, б та в).

Аналогічне зменшення спостерігається і на дифрактограмі матеріалу, отриманого відпалом вихідного зразка в потоці аргону при температурі 1000°C (рис. 1,в).

Відповідно до результатів ТЕМ матеріал, отриманий термічною обробкою продуктів

гідротермального синтезу при 80 °С є сукупністю агломерованих частинок з близькою до сферичної формою та розмірами до 100 нм (рис. 3, а).

Більшість частинок мають розміри близькі до 40 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. В нашому випадку відстань між шарами коливається в межах 0,85 - 1,05 нм (рис.3, б, в), тоді як для об'ємних зразків MoS₂ ця відстань 0,62 нм. 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). В матеріалі домінує вуглець (46,8 ± 0,4 ат.%), вміст кисню становить 10,4 ± 0,2 ат.%.

Відпал при температурі 500 °С викликає руйнування сферичних частинок та в більшості випадків розорієнтацію шарів, сформованих з пакетів S-Mo-S (рис. 4). фіксується значна кількість

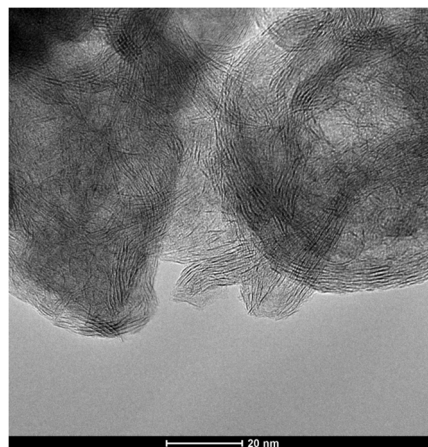
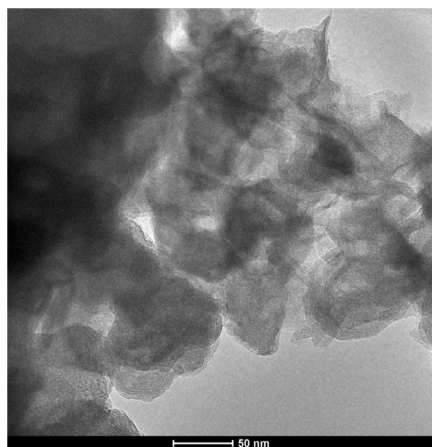


Рис. 3. ТЕМ зображення матеріалу, отриманого термічною обробкою продуктів гідротермального синтезу при 80 °С.

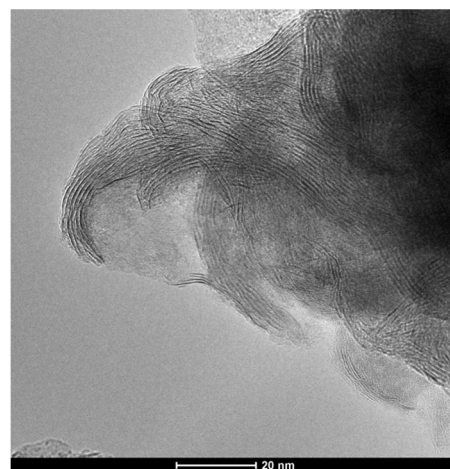
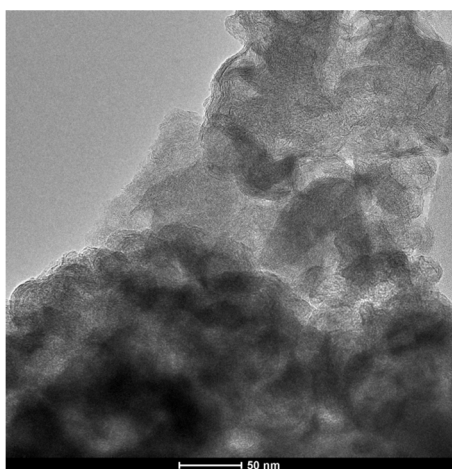


Рис. 3. ТЕМ зображення матеріалу, отриманого термічною обробкою продуктів гідротермального синтезу при 500 °С.

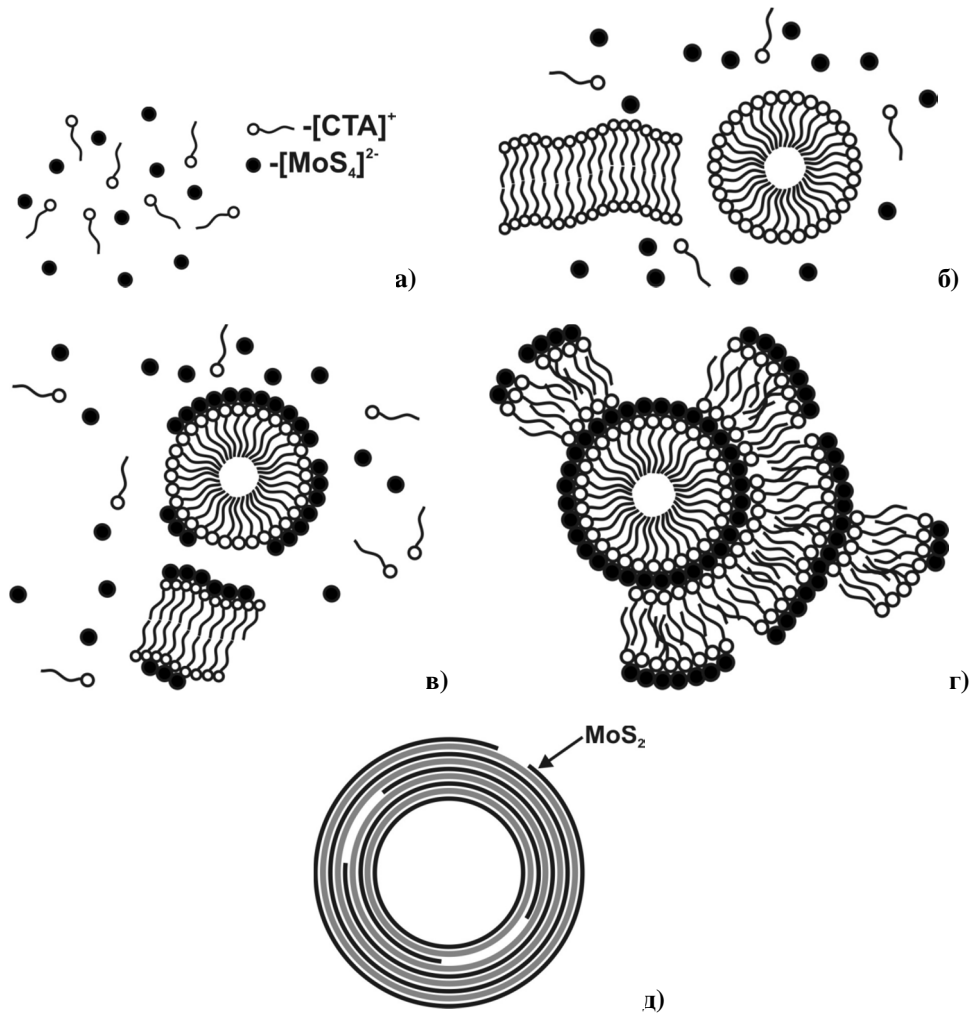
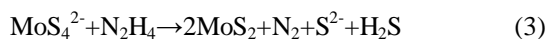


Рис. 4. Пропонований механізм формування вкладених наносфер 2H-MoS₂.

обірваних шарів, відстань між якими змінюється нерегулярно. Відносний вміст атомів молібдену та сірки в зразку становить $13,0 \pm 0,6$ ат.% та $23,0 \pm 0,5$ ат.% (відношення S/Mo становить 1,77). В матеріалі продовжує домінувати вуглець ($53,9 \pm 0,5$ ат.%), вміст кисню не змінився $10,1 \pm 0,2$ ат.%.

Таким чином, відпал мало впливає на співвідношення між вмістом атомів сірки та молібдену, що свідчить про температурну стабільність структури. Водночас викликає питання наявності та вмісту вуглецю в матеріалі.

Очевидно, що пояснення особливостей морфології та складу отриманих матеріалів необхідно шукати аналізуючи етап їх отримання. Сам процес синтезу можна описати в рамках наступної моделі. Гідротермальний режим передбачає наступний хід реакцій в автоклаві:



У водному розчині $C_{19}H_{42}BrN$ відбувається формування як сферичних, так і ламелярних міцел, причому домінування останніх відбувається при при

перевищенні концентрації ПАР величини $0,05$ г/см³ [11], при застосованих умовах експерименту в реакційному середовищі були присутні міцел обох типів. Розміри сферичних міцел, відповідно до [12] становлять близько $2,6$ нм при критичній концентрації міцелоутворення $4 \cdot 10^{-4}$ г/см³; міцела формується з 91 мономерів цетилтриметидамонію броміду. Середні розміри ламелярних міцел становлять близько 44 нм, проте рядом авторів, зокрема [13] фіксувалася значна гнучкість таких міцел, а в роботі [12] спостерігалися кільцеподібні утворення діаметром $4,5 - 6$ нм. Таким чином в золі формуються міцели обох типів, сформовані молекулами катіонної ПАР (рис. 4, а, б). Електростатична взаємодія між комплексам $[MoS_4]^{2-}$ та позитивно зарядженими частинами молекул ПАР є рушійною силою їх адсорбції на поверхні міцел (рис. 4, в). Найбільш імовірний механізм формування багат шарових структур представлено на рис. 4. Продукти дисоціації іонів ПАР, інкапсульованих в міжшаровому просторі, фіксуються як вуглець-вмісний шар, що знаходиться між окремими листами 2H-MoS₂, при цьому співвідношення MoS₂: C \approx 1:1, утворивши дублетно-ієрархічну структуру (рис. 4, д). Відпал при 500 °C спричинює часткове руйнування сферичних частинок та розпорядкування шарів

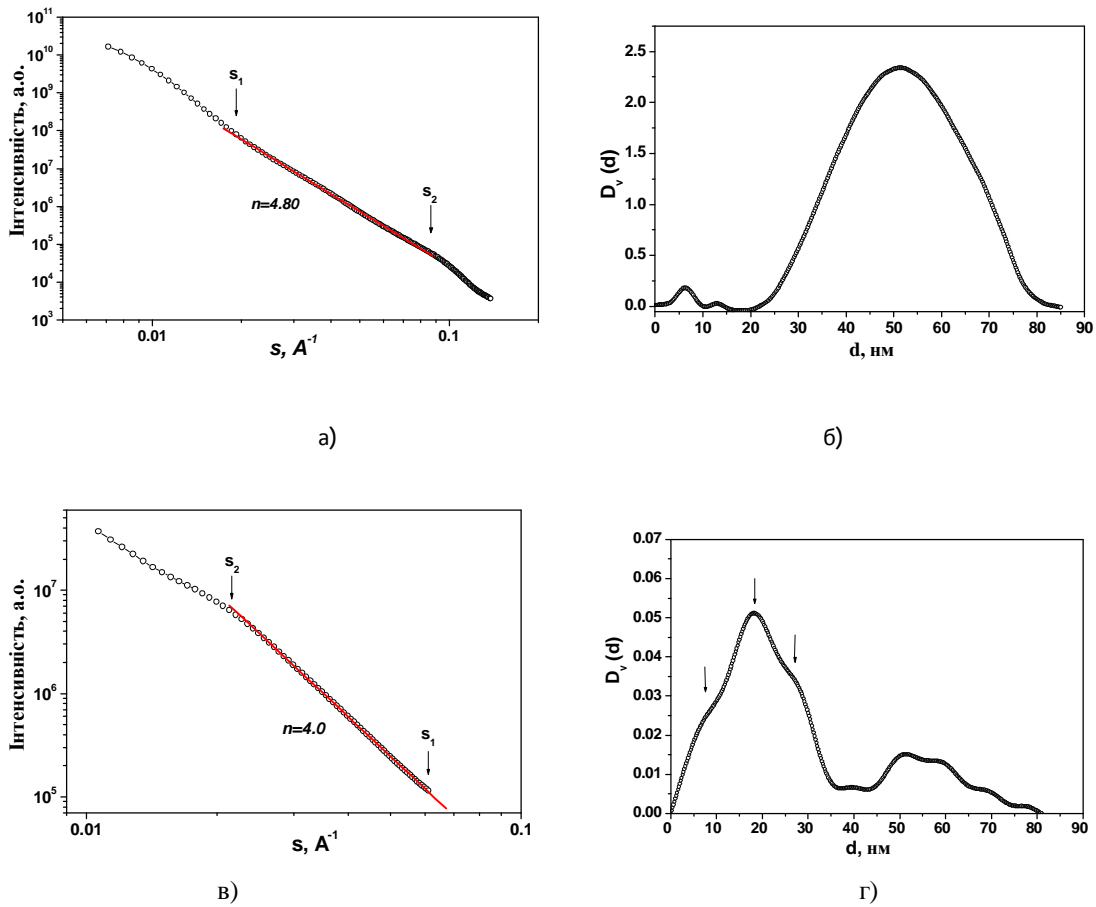


Рис. 5. Криві інтенсивності розсіювання рентгенівського проміння на малих кутах (а, в) та розраховані функції розподілу розсіюючих центрів (б, г) для вихідного та отриманого відпалом при температурі 500 °С зразків, відповідно.

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 [14].

Відповідно до даних адсорбційної порометрії, величина питомої площі поверхні $S_{\text{пит}}$ вихідного матеріалу становить близько 15 м²/г і зростає з відпалом при температурі 500°C до 19 м²/г. Додаткову інформацію про морфологічні особливості отриманих матеріалів було отримано методом малокутового розсіювання X-променів (рис. 5, а, в). При аналізі даних використовувалася методика полідисперсних сфер [15]. На кривих, отриманих для вихідного матеріалу (рис. 5, а), можна виділити три кутові області з відмінним характером залежності інтенсивності розсіювання від модуля хвильового вектора $I(s)$ ($s = \frac{4p}{\lambda} \sin(J)$, $2J$ -кут розсіювання). В області (s_{min}, s_1) інтенсивність розсіювання описується законом Гіньє $I(s) : \exp(-\frac{1}{3} R_g^2 s^2)$, що відповідає розсіюванню наночастинками MoS₂ (R_g -

радіус інерції наночастинки). В області (s_1, s_2) спостерігається степеневий спад інтенсивності $I(s) : s^{-n}$, причому $n \approx 4,8$. Отриманий результат вказує на розсіювання розмитою (дифузійною) поверхнею, для якої характерною є зміна густини. Ділянка (s_2, s_{max}) , ймовірно, відповідає розсіюванню полідисперсною системою мезопор. Відновл б), характеризується широким симетричним максимумом при $d \approx 52 \text{ nm}$, що відповідає найбільш ймовірному діаметру наносфер в складі частинок MoS₂.

Для матеріалу, отриманого відпалом при 500 °С спостерігаються суттєві зміни в розподілі неоднорідностей (рис.5, в). Варто відзначити суттєве зменшення інтенсивності розсіювання, особливо в інтервалі кутів 0,1 1,0°, що зумовлено зменшенням відносного вмісту неоднорідностей розмірами більше 40 нм. В області (s_1, s_2) спостерігається степеневий спад інтенсивності при $n \approx 4,0$, що вказує на виконання закону Порода про розсіювання гладкою (нефрактальною) поверхнею. Така поведінка $I(s)$ свідчить про присутність окремих розсіюючих графеноподібних поверхонь. При цьому

спостерігається на суттєве збільшення частки мезопор. На функції розподілу розсіюючи центрів для цього зразка (рис. 5, г) спостерігається основний максимум при $d = 18,4$ нм та додаткові при 7,6 та 27,1 нм, що, ймовірно, відповідають найбільш імовірним діаметрам мезопор. Водночас спостерігається присутність центрів з характерними розмірами в діапазоні 45 – 70 нм.

Висновки

Багатошарові наносфери дисульфиду молібдену діаметром 40 – 70 нм синтезовані методом гідротермального синтезу з застосуванням в якості міцелотворювача катіонів цетилтриметиламонію. Показано, що отриманий матеріал представляє собою ієрархічні структури, в яких чергуються шари MoS_2 та вуглецю. Зафіксовано ріст міжатомної відстані для отриманого наноструктурованого MoS_2 в

кристалографічній площині (001). Представлено механізм формування багатошарових наносфер. Показано, що відпал при температурі 500 °С веде до руйнування наносфер MoS_2 та формування системи мезопор з розмірами в околі 18 нм.

Шийко Л.О. - аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Коцюбинський В.О. - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Будзуляк І.М. - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх Технологій;

Міхал Равскі - спеціаліст аналітичної лабораторії хімічного факультету;

Кулик Ю.О. - кандидат фізико-математичних наук, провідний спеціаліст кафедри фізики металів.

- [1] I. Wiesel, H. Arbel, A. Albu-Yaron, R. Popovitz-Biro, J. M. Gordon, D. Feuermann, R. Tenne, Nano. Res. 2, 416 (2009).
- [2] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. Cohen, R. Tenne, Nat. 387, 791 (1997).
- [3] X. H. Hou, C. X. Shan, K. L Choy, Surf. Coat. Technol. 202, 2287 (2008).
- [4] L. Rapoport, N. Fleischer, R. Tenne, J. Mater. Chem. 15, 1782 (2005).
- [5] A. Zak, Y. Feldman, V. Lyakhovitskaya, G. Leitius, R. Popovitz-Biro, E. Wachtel, H. Cohen, S. Reich, R. Tenne, J. Am. Chem. Soc. 124, 4747 (2002).
- [6] N. Li , Y. Chai, Y. Li, Z. Tang, B. Dong a, Y. Liu C. Liu, Mat. Let. 66, 236 (2012).
- [7] B. Schonfeld, J. J. Huang, S. C. Moss, Acta Crystal. B 39(4), 404 (1983).
- [8] N. Imanishi, K. Kanamura, Z.-I. Takehara, J. Electrochem. Soc. 139(8), 2082 (1992).
- [9] K.S. Liang, R.R. Chianelli, F.Z. Chien, S.C. Moss, J. Non-Cryst. Sol. 79(3), 251 (1986).
- [10] N. Li , Y. Chai, Y. Li, Z. Tang, B. Dong, Y. Liu, C. Liu, Mat. Let. 66, 236 (2012).
- [11] F. Rem-Husson, V. Luzzati, J. Phys. Chem. 68(2), 3504 (1964).
- [12] T. Imae, R. Kamiya, S. Ikeda, J. Col. Int. Sci. 108(1), 215 (1985).
- [13] Z. Lin, J.J. Cai, L. E. Scriven, H. T. Davis, J. Phys. Chem. 98, 5984 (1994).
- [14] K. Chang, W. Chen, L. Ma, H. Li, H. Li, F. Huang, Zh. Xu, Q. Zhang, J.-Y. Lee, J. Mater. Chem. 21, 6251 (2011).
- [15] D Svergun, J. Appl. Cryst. 25, 495 (1992).