

О.В. Морущко, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Л.С. Яблонь, О.М. Хемій
Термогравіметричні дослідження композитів $\text{TiS}_2\langle\text{C}\rangle$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: ivan-budzulyak@rambler.ru*

Проаналізовані криві диференціально-термічного аналізу (ДТА) і термогравіметрії (ТГ) для композитів $\text{TiS}_2\langle\text{вуглецевий матеріал}\rangle$ з використанням лазерно-опроміненого TiS_2 . Показано, що структура композиту $\text{TiS}_2\langle\text{C}\rangle$ найбільш інтенсивно формується в інтервалі температур 425 – 500 К. В інтервалі температур 750 - 300 К відбувається входження атомів вуглецю у міжшаровий простір структури TiS_2 .

Ключові слова: композити, дисульфід титану, вуглецевий матеріал, диференціально-термічний аналіз.

Стаття поступила до редакції 23.02.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Концепція інтеграції електродів батарейного типу і електродів з подвійним електричним шаром (ПЕШ) в єдиному пристрої знайшла своє відображення в створенні гібридних суперконденсаторів (ГС), які на даний момент інтенсивно вивчаються, оскільки вони володіють незаперечними перевагами над класичними суперконденсаторами (питома ємність, робоча напруга і т.п.). Однією з проблем, яка постає перед дослідниками гібридних систем, є встановлення сумісності роботи двох різних за природою електродів. Матеріали для виготовлення електродів повинні задовольняти ряду умов, зокрема, для електродів батарейного типу вони повинні володіти гостьовими позиціями для йонів електроліту, тоді як для електроду конденсаторного типу потрібний матеріал з великою ($\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) питомою поверхнею та відповідним розподілом пор за розмірами. Крім того, дані матеріали повинні бути хімічно інертними для вибраних електролітів.

I. Об'єкти дослідження та методика експерименту

Як правило, матеріали для електродів батарейного типу, володіючи необхідними гостьовими позиціями, є високоомними, а, відповідно, при формуванні електродів необхідно використовувати струмопровідну добавку, що в свою чергу зменшує питомі характеристики ГС. Тому виникає необхідність пошуку нових підходів до вирішення даної проблеми, зокрема створення композитів, в яких в якості струмопровідної добавки використовується матеріал, з якого виготовляють поляризовані

електроди.

У даній роботі досліджено композит $\text{TiS}_2\langle\text{вуглецевий матеріал}\rangle$ на предмет структурних і фазових перетворень в залежності від температури нагріву.

Дисульфід титану TiS_2 належить до широкій групи шаруватих дихалькогенідів d -металів (MX_2 , M – метал, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Ці матеріали в залежності від складу металічної підгратки можуть проявляти як металеві, так і напівпровідникові властивості [1]. Оскільки, згідно оптичних даних [2], TiS_2 є широкозонним напівпровідником і його провідність є невисокою ($10^{-2} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), то виникають відповідні труднощі при його використанні в гібридних накопичувачах електричної енергії, оскільки така система буде володіти високим опором, а, відповідно, малим коефіцієнтом корисної дії.

Оскільки TiS_2 володіє шаруватою структурою (рис. 1), в якій ковалентно зв'язані S-Ti-S "сендвічі" утримуються разом слабкими силами Ван-дер-Ваальса, то існують міжшарові пустоти, в яких можна розмістити провідний матеріал, зокрема, вуглець, що збільшить провідність системи.

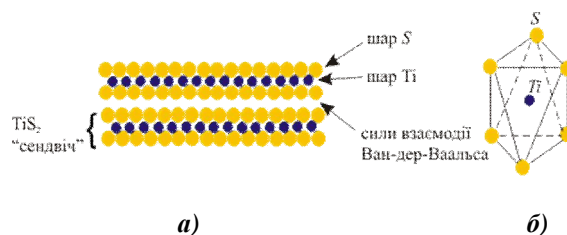


Рис. 1. Схематичне зображення структури TiS_2 (а). Октаедричне розміщення атома титану в TiS_2 (б), де ● позначено атом титану, а ● – атом сірки.

Вихідний аморфний вуглецевий матеріал, який використовувався для створення композитів $TiS_2<C>$, отримувалася в декілька етапів, які полягали в карбонізації вихідної сировини в атмосфері водяної пари, хімічній відмивці від мінеральних домішок та золи в концентрованій соляній кислоті, промивці в дистильованій воді до нейтрального рН, відмивці в 30 % азотній кислоті та промивці в дистильованій воді до нейтрального рН [3 - 5]. Промитий таким чином активований вуглець висушували та проводили термічну обробку в діапазоні температур 300-600 °С, для розкриття внутрішньої пористості і утворення нових пор.

З метою покращення електропровідності TiS_2 нами формувалися композити $TiS_2<C>$ з процентним вмістом вуглецевого матеріалу в межах 0 - 30 %. Для підвищення ефективності впровадження вуглецю даний матеріал піддавався лазерному опроміненню. В експериментах використовувався лазерно-опромінений TiS_2 у формі частинок розміром 10 - 50 мкм. Лазерне опромінення здійснювалось з допомогою імпульсного YAG:Nd-лазера (довжина хвилі випромінювання $\lambda = 1,06$ мкм, тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, енергія в імпульсі змінювалась від 0,01 до 0,04 Дж, частота слідування імпульсів 28 - 56 Гц, тривалість опромінення 3 - 5 хв.). Установка по лазерному опроміненню дозволяла перемішувати матеріал для рівномірного опромінення.

Для з'ясування зміни маси і тепла, а, відповідно, і оптимального входження TiS_2 в пори вуглецю нами був застосований метод термогравіметрії для сумішей $TiS_2<C>$ вище вказаного складу при їх нагріванні в температурному інтервалі 300 – 1200 К з швидкостями 5, 10, 15 К/хв. Дослідження проводились на синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter.

II. Результати та обговорення

Аналіз кривих ДТА, ТГ і ДТГ (рис. 2) показує, що для вихідної рослинної сировини втрата маси внаслідок нагрівання у температурному інтервалі 300 – 1200 К становить 70 - 75 % від загальної маси початкового зразка (табл. 1).

При відносно невисоких температурах в інтервалі 390 - 400 К зменшення маси для даних зразків на 8 - 10 % можна пояснити видаленням частини сорбованих форм води, яка міститься в самому матеріалі. Про це свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА при $T = 390$ К (рис. 1, крива 2), тобто відбувається додаткове поглинання теплоти на випаровування цієї води. В інтервалі температур 400 – 500 К відбувається часткове розкладання матеріалу з виділенням CO_2 і CO при відносно малому виділенні смолистих речовин.

Максимальне зменшення маси (приблизно на 60 - 65 %) (табл. 1) відбувається в інтервалі температур 500 - 850 К (рис. 2, крива 1). При 500-520 К починається екзотермічний процес розкладання вихідної сировини, пов'язаний з утворенням великої кількості смолистих речовин, метилового спирту та

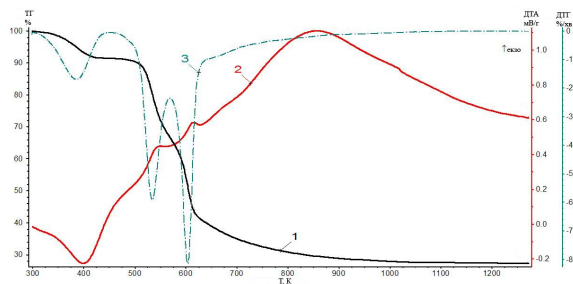


Рис. 2. Криві 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ для вихідної сировини рослинного походження.

Таблиця 1
Втрата маси для вихідної сировини внаслідок нагрівання

Температурний інтервал, К	Втрата маси, %
300-1200	75
300-600	55
600-1200	20

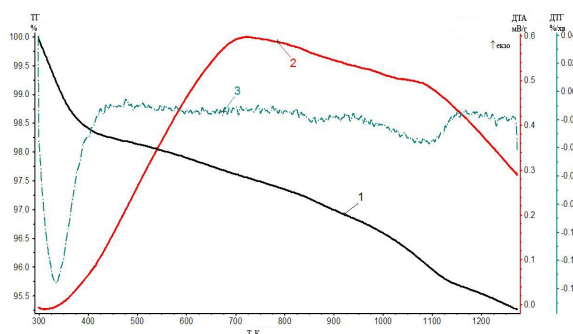


Рис. 3. Криві 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ для карбонізованого вуглецю.

вуглеводнів; даний процес триває до температури 600 К. Проте виділення тепла відбувається до температури 850 К (рис. 2, крива 2), що найбільш ймовірно пов'язано з утворенням функціональних груп за участі кисню (OH , $COOH$), при якому відбувається виділення тепла. В інтервалі температур 850 - 870 К відбувається інтенсивне формування пор, з поглинанням тепла, про що свідчить ендотермічний процес, який починається у вказаному діапазоні температур. При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ немає, а зменшення маси в основному обумовлено виділенням водню.

Подальше нагрівання призводить до зменшення маси зразка та збільшення питомої площі внаслідок утворення пористої структури.

Наступне дослідження проводилося для вихідних карбонізованих зразків, яке полягало в нагріві зразків до температури 1300 К з швидкістю 10 К/хв (рис. 3, табл. 2).

Отримані залежності ДТА, ТГ та ДТГ для зразка вуглецевого карбонізованого матеріалу (ВКМ) дають підстави стверджувати, що при відносно невисоких температурах (300 - 400 К) втрата маси становить всього 2,5 – 3 % крива ТГ (рис. 3, крива 1) внаслідок видалення наявних сорбованих форм води, про що свідчить перший ендотермічний мінімум для даного

Таблиця 2

Втрата маси для карбонізованих зразків внаслідок їх нагрівання

Температурний інтервал, К	Втрата маси, %
300 - 400	2,5 – 3,5
400 - 700	1,5 – 2,5
700 - 1300	2,5 – 3,5

Таблиця 3

Втрата маси для TiS_2 до і після лазерного опромінення

Температурний інтервал, К	Втрата маси, %	
	до лазерного опромінення	після лазерного опромінення
300 - 525	8	7
525 - 700	25	24
700 - 1300	7	4

зразка на кривій ДТА (рис. 3, крива 2). Крива ДТГ підтверджує значну втрату маси в даному інтервалі температур. Крім того встановлено, що кількість сорбованої води також залежить від ступеня подрібнення даного матеріалу.

При подальшому нагріванні (400 - 700 К) термічні ефекти не спостерігаються. Втрата маси на 1,5 % (рис. 3, крива 1) у повітряному середовищі, обумовлена виділенням сорбованих газів в результаті чого утворюються мікропори нерегулярної будови. Даний період активації характеризується в основному розкриттям замкнутих пор та збільшенням питомого об'єму пор.

Наступна температурна ділянка (700 - 1300 К) (рис. 3) характеризується поглинанням енергії і частковим або повним вигоранням окремих вуглецевих частинок. У даному температурному інтервалі збільшується швидкість зменшення маси. Мінімуми на кривій ДТГ (рис.3, крива 3), очевидно, пов'язані із процесами розкладання і структурними змінами вуглецевих частинок. У даному інтервалі відбувається розкладання поверхневих функціональних груп – $COOH$ з їх виділенням, відновлення сірки, яка присутня у вихідній сировині, а також структурні перетворення вуглецю з утворенням подвійних зв'язків та виділенням водню.

Аналіз даних ДТА, ТГ та ДТГ свідчить про те, що максимальне зменшення маси вихідної сировини відбувається в інтервалі 500 - 800 К при виділенні смолистих речовин та вигоранні вуглецевого каркасу. При аналізі поведінки карбонізованого вуглецю встановлено, що повільне вигорання поверхні вуглецевих частинок з переважним утворенням мікропор, припадає на інтервал температур 420 - 850 К і при подальшому збільшенні температури швидкість зменшення маси збільшується, що супроводжується частковим або повним вигоранням вуглецевих частинок. Нагрівання вуглецевого матеріалу вище 1300 К не проводилося, оскільки відомо [6], що при таких температурах відбувається графітизація вуглецю, а графіт, як правило, є гідрофобним для водних електролітів.

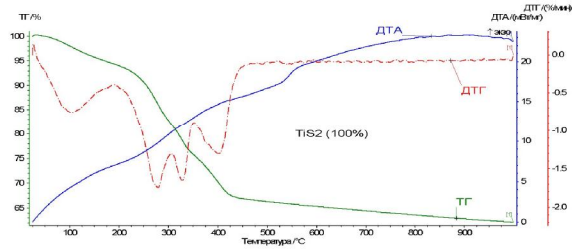


Рис. 4. Криві термічного аналізу TiS_2 .

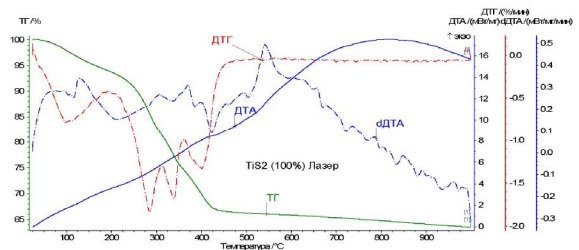


Рис. 5. Криві термічного аналізу лазерно-опроміненого TiS_2 .

Аналіз отриманих залежностей для чистого неопроміненого TiS_2 (табл. 3, рис. 4) дає підстави стверджувати, що при температурах від 300 до 700 К маса зразка зменшується на 33 %, що зумовлено характером структури даного матеріалу. Основна втрата маси TiS_2 , найбільш ймовірно, спричинена видаленням води та неконтрольованих домішок, оскільки варіант заміни сірки киснем спостерігався б на кривих ДТА.

Лазерне опромінення TiS_2 призводить до лінеаризації кривої ДТА в інтервалі температур 300-875°C (рис. 5), що свідчить про відсутність ендо- і екзотермічних процесів у матеріалі.

Аналіз даних термогравіметричних досліджень композиту $TiS_2<C>$ для різного вмісту TiS_2 та лазерного опромінення (табл. 2, рис. 6 - 9) вказує на те, що збільшення вмісту TiS_2 у композиті $TiS_2<C>$ призводить до появи горизонтальних ділянок на кривій ДТА в області температур 325 – 370 К та 425 - 500 К, які свідчать про проходження ендо-термічних процесів, ймовірно, пов'язаних з формуванням структури композиту $TiS_2<C>$.

Як видно з рис. 7 втрата маси для композиту $TiS_2<C>$ (TiS_2 – 30 %) є постійною в інтервалі температур 750 – 1300 К, що, ймовірно, може бути пов'язане з входженням вуглецю у міжшаровий простір структури TiS_2 .

Висновки

1. На підставі отриманих залежностей ДТА, ДТГ і ТГ для вуглецевого матеріалу показано, що при відносно невисоких температурах (300 - 400 К) втрата маси становить всього 2,5 – 3 % внаслідок видалення наявних сорбованих форм води, про що свідчить ендо-термічний мінімум на кривій ДТА. Показано, що кількість сорбованої води залежить від ступеня подрібнення матеріалу.

Таблиця 4

Втрата маси для композиту $TiS_2<C>$ з різним вмістом TiS_2 до і після лазерного опромінення

Температ. інтервал, °C	Втрата маси, %							
	до лазерного опромінення				після лазерного опромінення			
	$TiS_2<C>$ $TiS_2 - 5\%$	$TiS_2<C>$ $TiS_2 - 10\%$	$TiS_2<C>$ $TiS_2 - 20\%$	$TiS_2<C>$ $TiS_2 - 30\%$	$TiS_2<C>$ $TiS_2 - 5\%$	$TiS_2<C>$ $TiS_2 - 10\%$	$TiS_2<C>$ $TiS_2 - 20\%$	$TiS_2<C>$ $TiS_2 - 30\%$
300 - 375	10	12	10	7	3,5	4	4	2,5
375 - 825	3	3			2,5			
825 - 1300	17	10			9,5			
375 - 675			2	3		2	3	3,5
675 - 725			3	5		1,5	3	4
725 - 1300			8	8		7,5	6	7

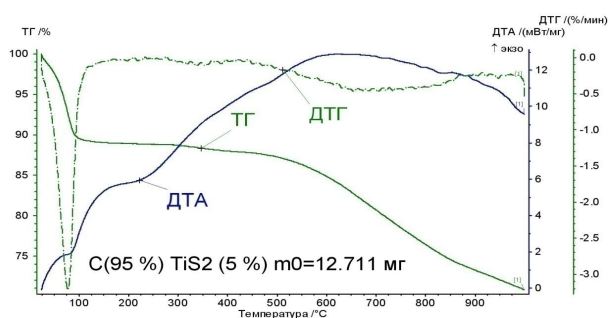


Рис. 6. Криві термічного аналізу композиту TiS_2-C ($TiS_2 - 5\%$).

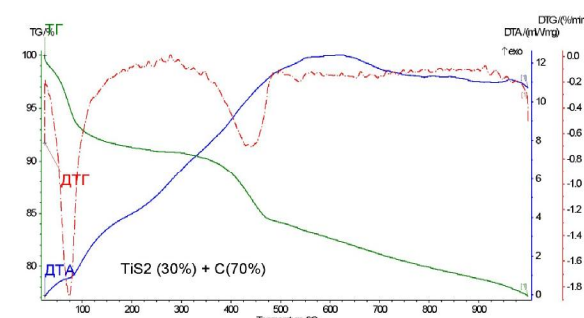


Рис. 7. Криві термічного аналізу композиту TiS_2-C ($TiS_2 - 30\%$).

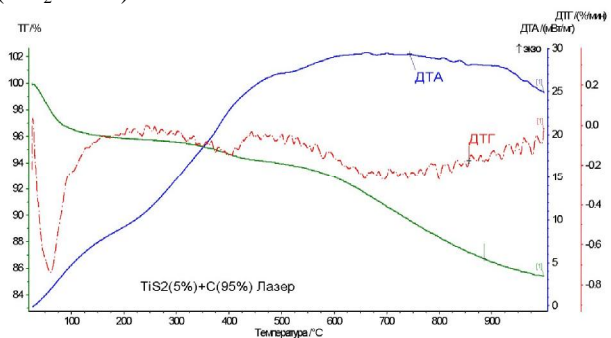


Рис. 8. Криві термічного аналізу композиту TiS_2-C (лазерно-опроміненого $TiS_2 - 5\%$).

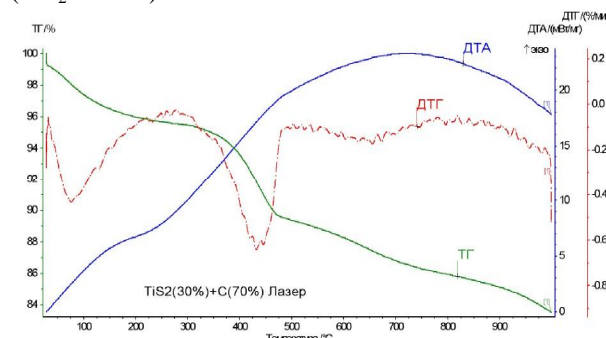


Рис. 9. Криві термічного аналізу композиту TiS_2-C (лазерно-опроміненого $TiS_2 - 30\%$).

2. З'ясовано, що нагрівання вуглецевого матеріалу в інтервалі 400 – 700 К призводить до втрати маси у 1,5 %, що обумовлено виділенням сорбованих газів і в результаті чого, утворюються мікропори нерегулярної будови.

3. Показано, що для композиту $TiS_2<C>$, в якому кількість вуглецю становить 5, 10, 20 і 30 %, а TiS_2 є лазерно-опромінений, в інтервалі температур 425 - 500 К спостерігають ендотермічні процеси, які пов'язані з формуванням структури композиту $TiS_2<C>$.

Робота виконана в рамках проекту CRDF/USA ID (UKX2-9200-IF-08) і Міністерства освіти і науки України (M/130-2009).

Морушко О.В. – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики;
Хемій О.М. – студентка 5-го курсу фізико-технічного факультету.

- [1] G.V. Samsonov, I.V. Vinickij. Tugoplavkie soedinenija: Spravochnik (Metallurgija, Moskva, 1976).
- [2] A.L. Let, D. Mainwaing, C. Rix, P. Murugaraj. Revue Roumaine de Chimie 52(3), 235 (2007).
- [3] A.P. Shpak, I.M. Budzuljak, R.I. Merena ta in. Otrimannja ta modifikacija nanoporistogo vuglecju dlja molekularnih nakopichuvachiv elektrichnoї energii. (Akademiperiodika, 2006).
- [4] B. K. Ostafijchuk, I. M. Budzuljak, B. I. Rachij [ta in.]. Fizika i himija tverdogo tila 9(3),609 (2008).
- [5] R. O. Merena, B.I. Rachij, O.D. Magometa. Nanostrukturnye materialy materialy Pervoj mezhdunarodnoj nauch. konf. NANO (Minsk, Belarus', 2008).
- [6] Ju.M. Vol'fkovich, T.M. Serdjuk. Jelektrohimija 38(9), 1043 (2002).

O.V. Morushko, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, L.S. Yablon, O.M. Hemiy

Thermogravimetric Studies Composites $\text{TiS}_2\langle\text{C}\rangle$

Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Curves were analyzed differential-thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) for composites $\text{TiS}_2\langle\text{carbon material}\rangle$ using laser-irradiated TiS_2 . It is shown that the structure of the composite $\text{TiS}_2\langle\text{C}\rangle$ most intensively formed in the temperature range 425 – 500 K and in the range 750 – 1300 K is joining carbon atoms in the interlayer space structure of TiS_2 .