

УДК 546.23:548.5:669.15:39.2

Л.М. КуликовИнститут проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОТРУБКИ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ *d*-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: НАНОТЕХНОЛОГИИ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ключевые слова: дихалькогениды *d*-переходных металлов, наноструктуры, нанотехнологии, обзор

*Представлен аналитический обзор методов получения, перспектив развития нанотехнологий, некоторых физических свойств и возможных областей практического применения фуллереноподобных наночастиц слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов МС (М — Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W; С — S, Se) по данным научных публикаций за 2000-2005 гг.*

Часть 2

2.1. Получение нанотрубок дисульфидов молибдена и титана химическими транспортными реакциями

Для синтеза микро- и нанотрубок MoS₂ был также использован другой вариант химического осаждения из газовой фазы — метод химических транспортных реакций (статический вариант), транспортирующий агент — йод [1–16]. В частности, авторы указанных работ сообщали, что микро- и нанотрубки MoS₂ были получены совместно с монокристаллами 2H–MoS₂ в результате химического переноса в вакуумированных кварцевых ампулах (~1·10⁻³ Па) при 1000 К в температурном градиенте 2 К·см⁻¹ в течение 22 суток, после чего следовало охлаждение до комнатной температуры со скоростью 15 К·мин⁻¹. Отметим, что общее описание этого препаративного метода практически совпадает с известными методиками выращивания монокристаллов слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов (ДХПМ) с помощью химических транспортных реакций с использованием галогенов (Cl₂, Br₂, I₂) в качестве транспортирующих агентов [16]. Возможный механизм спонтанного и, по сути, неуправляемого газофазного осаждения микро- и нанотрубок MoS₂ не обсуждается.

В дальнейшем эта методика была несколько модифицирована за счет введения в реакционную систему фуллеренов C₆₀: последний, по мнению авторов, служил промотором самоорганизованного роста субнанометровых нанотрубок MoS₂ (в том числе и одностенных) [11]. Как сообщалось наиболее подробно в работе [11], предварительно син-

тезированный из элементов порошок MoS_2 в количестве 0,610 г в смеси с 0,028 г фуллера и 0,313 г йода загружали в кварцевую ампулу (диаметр 1,9 см, длина 20 см), которую вакуумировали до остаточного давления 32,9 Па и запаивали. В дальнейшем в качестве первого этапа в течение 24 ч использовали так называемую термическую очистку: температура будущей зоны кристаллизации 1173 К, источника — 1150 К, после чего начинали процесс охлаждения ампулы. Следует отметить, что это достаточно известная операция в технологии выращивания монокристаллов методом химических транспортных реакций: зона кристаллизации очищается от «лишних» центров кристаллизации в результате обратного химического переноса, что приводит в дальнейшем к росту отдельных относительно больших монокристаллов, а не их мелких сростков. Далее химический транспорт выполняли из зоны источника (1125 К) в зону кристаллизации (1010 К) в течение трех недель, после чего ампула медленно охлаждалась до комнатной температуры (зона источника — со скоростью $0,28 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$, зона кристаллизации — $0,25 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$). По данным работы [11], только около 7% исходного MoS_2 в указанных условиях транспортировалось в зону кристаллизации в виде тонкой фольги; йод и фуллерен отмывали в сероуглероде, продукты переноса промывали также гексаном и сушили в вакууме при комнатной температуре. По результатам рентгеновского флуоресцентного анализа, продукты переноса содержали молибден и серу в соотношении 1:2 (MoS_2), а также весьма значительное количество йода (около 20 масс.%), по данным масс-спектрометрии фуллерен C_{60} не зафиксирован. По результатам сканирующей электронной микроскопии продукты химического переноса содержали иглоподобные жгуты, рост которых происходил перпендикулярно кварцевой подложке (стенки ампулы), их средний диаметр составлял $\sim 0,5$ мкм, длина — несколько десятков мкм. Согласно результатам электронной микроскопии высокого уровня разрешения, отдельный жгут содержал гексагонально плотно упакованные волокна (фибры), которые находились на расстоянии 0,96 нм и имели приблизительно одинаковые диаметры, расстояния меж-

ду плоскостями волокон составляли 0,83 нм. Авторы [11] сделали вывод, что жгуты состоят из нанотрубок, полученных диспергированием жгутов способом ультразвуковой обработки в этиловом спирте. Хотя более детальные структурные исследования не проводились, авторы [12–16] предложили гипотетическую модель строения жгутов, в которой атомы йода располагаются в тригональных пустотах между нанотрубками, что приводит к стабилизации жгутов $n\text{MoS}_2$; химический состав предполагаемого соединения был описан формулой MoS_yI_z , где $y \approx 2$, $z \approx 1/3$.

Эти же авторы сообщали о получении монодиспергированных нанопрутков $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{I}_6$, $\text{Mo}_6\text{S}_{4,5}\text{I}_{4,5}$, стабильных на воздухе. Полученные иглы имели диаметр 50–100 нм, длину до 5 мм, дальнейшее диспергирование производили ультразвуковой обработкой в различных органических жидкостях (метиловый и этиловый спирт, ацетон, бензол, толуол), уровень диспергирования зависел от концентрации и времени обработки [12–16]. В частности, по данным [14], выполнен синтез нанопроволок, наноканатов, нанопрутков, вискерсов, игл соединений, описываемых общей формулой $\text{M}_6\text{C}_y\text{H}_z$ (M — переходной металл, С — халькоген, Н — галоген, y и z могут изменяться от 0 до 10 при выполнении условия $8,2 < y + z < 10$). Например, синтез $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{I}_6$ осуществляли из элементов (при этом использовали молибденовую фольгу) в соотношении 6:4:6 (Mo — 0,8925 г, S — 0,1988 г, I_2 — 1,1805 г) в вакуумированных кварцевых ампулах при 1340 К (однозонная печь, скорость нагрева $8 \text{ К}\cdot\text{час}^{-1}$) в течение 72 ч с последующим охлаждением со скоростью $1,5 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ [14]. По данным анализа элементного состава продукт описали формулой $\text{Mo}_6\text{S}_3\text{I}_6$. В другом примере [14] соотношение исходных элементов составляло 6:4:4 (Mo — 0,8981 г, S — 0,2000 г, I_2 — 0,7919 г), синтез выполнен при 1420 К в аналогичных условиях, конечный продукт — $\text{Mo}_6\text{S}_{4,5}\text{I}_{4,5}$.

Из анализа представленных данных [1–16] следует, что процессы выращивания нанотрубок методом химических транспортных реакций и их механизмы, по сути, не выяснены, ряд утверждений и предположений авторов явно дискуссионны. Прежде всего отметим, что приведенные

технологические режимы химического переноса, как и концентрация транспортирующего агента ($5,5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$), типичны для выращивания монокристаллов MoS_2 [17] и являются эмпирическими, условия переноса, способствующие росту именно нанотрубок, не установлены. Относительно малая скорость переноса для приведенных режимов ($8,3\cdot 10^{-5} \text{ г}\cdot\text{ч}^{-1}$), возможно, связана с термической нестабильностью йодидов молибдена (в сравнении с хлоридами и бромидами). Обращает на себя внимание и весьма низкое значение вакуума (32,9 Па), что может способствовать образованию летучих оксидов молибдена или частичному окислению продуктов переноса. Принимая во внимание отсутствие в продуктах переноса фуллерена C_{60} , его низкую концентрацию в реакционной системе, а также термодинамические свойства [18], можно полагать, что участие C_{60} в качестве промотора роста нанотрубок или в образовании летучих соединений типа CS_2 , которые могут изменить гетерогенное равновесие и термодинамические характеристики химического переноса, представляется маловероятным. По нашему мнению, спонтанный рост нанотрубок MoS_2 в очень малом количестве возможен при 700–800 К в процессе охлаждения газотранспортной системы $\text{MoS}_2\text{--I}_2$ до комнатной температуры. Охлаждение системы в столь широком интервале температур, вероятно, может привести к критическому пересыщению парогазовой фазы и спонтанному росту нанотрубок по механизму «пар→жидкость→твердая фаза» при участии жидких фаз йодидов молибдена и серы.

Весьма неоднозначной представляется и информация относительно синтеза наноструктур $\text{M}_6\text{C}_y\text{H}_z$ [14]: приведенные в указанном патенте ограниченные примеры дают основания полагать, что различные виды наноструктур образуются в результате спонтанного роста при охлаждении реакционной системы. Серьезную проблему представляет несоответствие соотношений элементов в исходной смеси и в конечных продуктах взаимодействия, что в представленных условиях синтеза также, по сути, является следствием неконтролируемого процесса. Тем не менее, исходя из представленных выше общих соображений, мож-

но полагать, что механизм «пар→жидкость→твердая фаза» при участии жидких фаз йодидов молибдена и серы может привести к внедрению йода в пустоты жгутов нанотрубок MoS_2 и определенным образом стабилизировать их образование. Хотя авторы указанных публикаций не приводят данные относительно выхода нанотрубок MoS_2 , вполне очевидно, что эта величина весьма мала, поскольку рост нанотрубок в таких неконтролируемых условиях является спонтанным и непродолжительным. Примечательно также отсутствие литературных данных о возможном получении с помощью такой методики нанотрубок других дихалькогенидов *d*-переходных металлов, что, возможно, связано с непригодностью таких эмпирических условий для синтеза наноструктур иных соединений.

В целом изложенные результаты свидетельствуют об определенной перспективности синтеза наноструктур в системе Mo--S--I , что, возможно, связано со специфическими свойствами низших халькогенидных фаз молибдена (например образование соединений типа фаз Шевреля) в сравнении с другими ДХПМ.

Повышенный интерес вызывают публикации [19–25], в которых изложены некоторые результаты получения нанотрубок TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , а также данные об электрохимической интеркаляции водорода и лития в открытые нанотрубки TiS_2 . Так, по данным [19], использован синтез нанотрубок TiS_2 (внешний диаметр 20 нм, внутренний — 10 нм, межслоевое пространство 0,57 нм, средняя длина 2–5 нм) в проточной газотранспортной системе $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{S}$ при 720 К:



При этом следует подчеркнуть, что рост нанотрубок, в отличие от описанного в предыдущих работах, происходит в низкотемпературной области, что указывает на достаточно широкие температурные и концентрационные интервалы синтеза нанотрубок ДХПМ при химическом осаждении из газовой фазы и на решающее влияние пересыщения парогазовой фазы на иницирование роста нанотрубок.

Для синтеза нанотрубок TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 авторы работ [20–25] использовали химические

транспортные реакции (транспортирующий агент — йод). В частности, для получения нанотрубок TiS_2 применили синтез из элементов (титановая губка и сера, соотношение 1:2) при наличии йода ($2\text{--}3 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$) в вакуумированных ампулах ($\sim 1\cdot 10^{-2}$ Па) при 1020 К в течение 72 ч, увеличение концентрации йода свыше $4 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$ вызывает образование наножутов [22]. К сожалению, более подробная информация относительно особенностей роста нанотрубок дихалькогенидов титана отсутствует. В отличие от ранее обсуждаемых результатов, авторы [20–25] сообщают о высоком технологическом выходе многостенных открытых нанотрубок TiS_2 — свыше 95%, что вызывает особый интерес, поскольку какая-либо конкретная взаимосвязь между приведенными режимами и столь большим выходом нанотрубок явно не прослеживается. Отметим, что использованная температура (1020 К) выращивания нанотрубок весьма близка к температурным интервалам выращивания монокристаллов TiS_2 методом химических транспортных реакций [17]: $1073 \text{ К} \rightarrow 990 \text{ К}$; $1170 \text{ К} \rightarrow 1070 \text{ К}$, концентрация йода $5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$. Вместе с тем при описании получения нанотрубок TiS_2 отсутствует информация о градиенте температуры в реакционной зоне, что необходимо для осуществления реакций химического переноса. Логично предположить, что в таких условиях рост нанотрубок TiS_2 может происходить при малых пересыщениях парогазовой фазы в результате неконтролируемых колебаний температуры и возможного радиального градиента в условиях синтеза, т. е. константа реакции, ответственной за химический перенос, характеризуется существенными температурными и концентрационными зависимостями. Указанные обстоятельства могут инициировать механизм роста нанотрубок «пар → жидкость → твердая фаза» при участии жидких фаз йодидов титана и серы.

Изложенная методика синтеза нанотрубок TiS_2 имеет явные преимущества по сравнению со схемой получения нанотрубок MoS_2 : синтез осуществляется из исходных элементов при умеренных температурах (1020 К) и характеризуется высоким выходом (свыше 95%, что представляется дискуссионным) за относительно

но малое время (72 ч). Изложенная методика синтеза нанотрубок TiS_2 в целом имеет некую логику экспериментального поиска условий роста нанотрубок.

Хотя, по аналогии с выращиванием монокристаллов, химические транспортные реакции могут успешно использоваться и для получения нанотрубок других дихалькогенидов *d*-переходных металлов, насколько известно автору, такие публикации до настоящего времени отсутствуют. Это связано, по-видимому, с тем, что изложенные условия осуществления химического транспорта являются эмпирическими и пока далеки от оптимальных значений. Эти обстоятельства в каждом конкретном случае требуют выполнения весьма сложного поиска оптимальных условий роста нанотрубок в новых реакционных системах.

Использование химических транспортных реакций в качестве препаративного метода синтеза нанотрубок ДХПМ имеет ряд преимуществ по сравнению с другими потенциальными методами и способами:

- возможен высокий выход нанотрубок;
- в случае использования исходных элементов — достаточно простая технологическая схема синтеза;
- возможности синтеза нанотрубок многочисленных ДХПМ, интеркалированных металлами (которые могут образовывать летучие йодиды), а также твердых растворов и нанокомпозитов;
- реальные возможности управления с помощью технологических факторов (парциальные давления, температура и ее градиент, механизмы химического осаждения из газовой фазы) особенностями реальных наноструктур в широких пределах.

Целесообразно также отметить преимущества химических транспортных реакций (статический вариант) применительно к получению нанотрубок ДХПМ в сравнении с их газофазным синтезом в проточных газотранспортных системах (общее давление 0,1 МПа):

- относительно простая схема синтеза из элементов без трудоемких операций получения и специальной подготовки исходных оксидов

MeO_{3-x} и весьма сложного аппаратурного оформления экспериментов (контроль за чистотой, расходом и линейными скоростями газов-носителей в реакционной зоне);

- возможность использования весьма больших парциальных давлений и пересыщений парогазовой фазы, т. е. реализация различных механизмов химического осаждения из газовой фазы, в том числе и для систем с участием интеркалирующих металлов;
- ожидаемый относительно высокий выход гомогенных нанотрубок, возможности интеркаляции металлами в процессе роста.

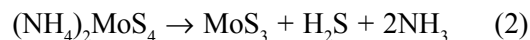
Таким образом, химические транспортные реакции (статический вариант) перспективны в качестве препаративного метода получения нанотрубок ДХПМ, а также их интеркалятов с участием магнитоактивных металлов. Дальнейшее установление взаимосвязей между физико-химическими характеристиками процессов, механизмами химического переноса и особенностями реальных наноструктур позволит перейти от спонтанного к управляемому росту наночастиц ДХПМ и их интеркалятов.

2.2. Получение нанотрубок дисульфидов *d*-переходных металлов термическим разложением высших сульфидных фаз

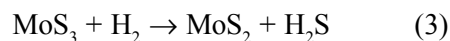
Получение ДХПМ в результате термического разложения высших халькогенидных фаз, в частности трихалькогенидов, — известный способ синтеза, который относительно редко используется для получения соответствующих халькогенидных фаз [17]. Его основной недостаток — необходимость предварительного синтеза трихалькогенидов и дальнейшее термическое разложение в вакууме, инертной атмосфере или в токе водорода до состава дихалькогенида переходного металла, что может сопровождаться появлением примесей посторонних фаз. Однако если учесть некую квазиодномерность анизотропных нанотрубок (существенные отличия диаметра и длины), то можно полагать, что при образовании нанотрубок в качестве своеобразных прекурсоров могут быть использованы исходные квазиодномерные структуры MC_3 ($\text{M} — \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Zr},$

$\text{Hf}, \text{C} — \text{S}, \text{Se}$). Можно полагать, что при этом структурные трансформации могут быть меньшими в сравнении с таковыми для оксидных фаз в случае их взаимодействия с H_2S и образования наноструктур MC_2 . Некоторые результаты по изучению возможностей получения нанотрубок дисульфидов *d*-переходных металлов при термическом разложении соответствующих трисульфидов представлены в работах [26–30]. Хотя возможная роль квазиодномерности исходных структур в образовании нанотрубок авторами не обсуждается, в целом результаты свидетельствуют об определенной перспективности такого подхода с учетом физико-химических характеристик реакционных систем.

Например, исходный рентгеноаморфный MoS_3 был получен термическим разложением $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ при 670 К в атмосфере аргона [26]:



Последующее разложение при 1470–1570 К в токе водорода приводит к образованию нанотрубок MoS_2 диаметром 20–30 нм с толщинами стенок ~10–15 нм и онионоподобными кластерами:



Условия получения наноструктур MoS_2 были несколько улучшены в результате непосредственного термического разложения тиомолибдата аммония в токе водорода при 1470–1570 К [26]:



В таких условиях были получены закрытые нанотрубки MoS_2 с внешним диаметром ~25 нм и онионоподобные кластеры. Аналогично было использовано и термическое разложение тиовольфрамата аммония в токе водорода при 1470–1570 К [26]:



при этом зафиксированы нанотрубки WS_2 с внешним диаметром ~25 нм, толщиной стенок ~10 нм, а также онионоподобные кластеры.

В работе [27] сообщалось о получении нанотрубок дисульфидов NbS_2 , TaS_2 , ZrS_2 , HfS_2 в

результате термического разложения трисульфидов, полученных синтезом из элементов при 1070, 1120, 1070, 830 К соответственно. В частности, в результате термического разложения HfS_3 при 1170 К в токе газовой смеси $\text{H}_2\text{--Ar}$ (1:9) получены нанотрубки HfS_2 с внешним диаметром 55–60 нм, внутренним — 17–30 нм. Нанотрубки ZrS_2 получены в схожих условиях при 1170 К: внешний диаметр ~125 нм, внутренний ~60 нм. Открытые нанотрубки TaS_2 диаметром ~30 нм синтезированы при 1270 К в токе водорода по аналогичной методике.

Авторы [26, 27] не сообщают о возможном наличии примесей посторонних фаз со слоистыми структурами типа 2H, присутствие которых, принимая во внимание условия синтеза, представляется вполне возможным. Кроме того, учитывая высокие температуры термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (1470–1570 К), NbS_3 , TaS_3 , ZrS_3 , HfS_3 (1170–1270 К), следует ожидать взаимодействия полученных дисульфидов указанных металлов с молекулярным водородом, что должно приводить к образованию низших сульфидных фаз. Исходя из известных данных относительно термической стабильности MoS_2 , WS_2 , NbS_2 , TaS_2 , ZrS_2 , HfS_2 , а также их низших сульфидных фаз в токе водорода (0,1 МПа), можно полагать, что указанные области температур являются слишком высокими. Эти температуры синтеза дисульфидов существенно уменьшают возможности контролируемого и воспроизводимого получения халькогенидных фаз определенного состава, что в результате приводит к образованию многофазных продуктов взаимодействия как по составу, так и по виду структур. Соответственно управление ростом наноструктур при таких условиях в проточной газотранспортной системе с химически активным газом — водородом (0,1 МПа) при высоких температурах (1170–1570 К) представляется, по крайней мере, проблематичным.

Исходя из представленных результатов, логично полагать, что область оптимальных температур спонтанного роста указанных нанотрубок находится значительно ниже указанных значений. Для получения нанотрубок представляется целесообразным уменьшить парциальные давления

водорода, а также влияние кинетических факторов на взаимодействие исходных трисульфидов металлов, тиомолибдатов (тиовольфраматов) аммония с водородом в проточных системах. Влияние указанных факторов на процессы и механизмы роста нанотрубок дисульфидов переходных металлов требует дальнейшего систематического изучения. Отметим, что использование химически активного газа — водорода позволяет интеркалировать водородом нанотрубки непосредственно в процессе их роста, что представляет особый интерес применительно к инициированию и стабилизации роста наноструктур.

В целом использованная методика, несмотря на указанные недостатки, в определенной мере является перспективной для управляемого роста нанотрубок ДХПМ, их водородных интеркалятов, а также низших халькогенидных фаз, в частности фаз Шевреля.

2.3. Синтез наноструктур дихалькогенидов *d*-переходных металлов из растворов

В работах [31–41] сообщается об использовании ультразвуковой обработки органических растворов для получения наноструктур дихалькогенидов *d*-переходных металлов. Например, на первом этапе синтезировали аморфный WS_2 способом ультразвуковой обработки раствора $\text{W}(\text{CO})_6$ и S (при незначительном избытке S) в дифенилметане при 360 К в атмосфере аргона. Второй этап — нагревание аморфного порошка WS_2 при 1070 К в атмосфере аргона приводит к образованию стержнеподобных наноструктур WS_2 и их упаковок толщиной 3–10 нм и длиной 1–5 мкм [33]. Аналогично в растворе декалина осуществляли взаимодействие $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с теллуром, дальнейший отжиг полученного аморфного MoTe_2 приводил к образованию нанотрубок с внешним диаметром 60 нм, длиной 100–500 нм [36]. По данным [38], отжиг при 600 К аморфного MoSe_2 , синтезированного в результате взаимодействия $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и Se в растворе декалина при ультразвуковом воздействии, вызывает образование нанокристаллического MoSe_2 . По мнению авторов [31–38], ультразвуковая обработка аморф-

ных дихалькогенидов способствует образованию наноструктур при дальнейшем отжиге.

В работе [39] также сообщалось о двухстадийном синтезе наночастиц MC_2 ($M — Mo, W; C — S, Se$): на первом этапе синтезировали аморфные соединения MC_2 в результате взаимодействия растворов $M(CO)_6$ и халькогена в параксилене; на втором — отжиг аморфных продуктов при 820 К приводил к образованию наночастиц MC_2 .

Отметим, что нанотрубки и стержнеподобные наноструктуры MoS_2 могут быть получены гидротермальным синтезом при 450 К [40], а также так называемым темплатным синтезом [41].

Хотя количество публикаций относительно взаимодействия указанных реагентов в органических растворах весьма ограничено, по нашему мнению, именно ультразвуковое воздействие может иметь решающее значение при формировании рентгеноаморфных продуктов при их последующей кристаллизации в наноструктуры. Принимая во внимание влияние ультразвукового воздействия в кавитационном режиме на взаимодействие компонентов жидких растворов и строение реальных наноструктур, использование ультразвуковой обработки для получения наноструктур ДХПМ является весьма перспективным.

2.4. Интеркаляционные наносистемы на основе дихалькогенидов d-переходных металлов

Уникальная особенность кристаллического строения — слабое вандерваальсово взаимодействие между слоями нанотрубок ДХПМ, как и в структурах типа 2H, определяет возможность осуществления многочисленных топохимических реакций интеркаляции наноструктур этих соединений. В целом переход в нанокристаллическое состояние должен способствовать возрастанию реакционной способности нанокристаллических соединений в низкотемпературных топохимических реакциях интеркаляции, а также кинетических характеристик процессов интеркаляции и конечного содержания интеркалирующих атомов или молекул, видоизменений механизмов интер-

каляции в зависимости от особенностей реальных наноструктур. Следовательно, структурно-чувствительные физические свойства могут изменяться в широких пределах в результате как перехода в нанокристаллическое состояние, так и процессов интеркаляции различными атомами или молекулами. При этом многостенные нанотрубки ДХПМ с упорядоченными или частично разупорядоченными наноструктурами являются более перспективными применительно к термодинамически обратимым процессам интеркаляции–деинтеркаляции, чем одностенные. Несмотря на перспективность такого научного направления в нанохимии и нанотехнологии ДХПМ, исследования процессов и механизмов интеркаляции нанотрубок весьма ограничены, что обусловлено в первую очередь трудностями синтеза исходных наноструктур.

Основное внимание сконцентрировано на изучении процессов интеркаляции водорода и лития — интеркаляционных наносистем на основе ДХПМ [22–25, 42–50]. Изучение таких наносистем обусловлено их возможным практическим использованием для создания водородсодержащих материалов и литиевых химических источников тока с улучшенными эксплуатационными характеристиками в сравнении с микронными порошками.

Например, по данным [22, 23, 25, 42, 44], электрохимическое внедрение водорода в нанотрубки MoS_2 (диаметр около 50 нм, удельная поверхность $66 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, чистота $\sim 60\%$), полученные термическим разложением $(NH_4)_2MoS_4$, осуществляли с использованием вспомогательного электрода $Ni(OH)_2/NiOOH$ и электрода сравнения Hg/HgO . При этом было показано, что нанотрубки MoS_2 имеют высокую электрохимическую активность, особенно после их предварительной обработки в КОН: разрядная емкость составила $240 \text{ мА} \cdot \text{ч}^{-1}$ (ток $50 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$, 470 К), что соответствует интеркаляционной фазе $H_{1,57}MoS_2$ (0,97 масс.% водорода); после 30 зарядно-разрядных циклов емкость уменьшалась всего на 2%. К сожалению, данные по интеркаляции водорода из газовой фазы в нанотрубки MoS_2 , насколько известно автору, отсутствуют.

В работах [14, 23, 25] изложены результаты изучения процессов сорбции–десорбции водорода из газовой фазы (0,001–4,0 МПа, 298 К, 348 К, 398 К) в нанотрубки TiS_2 , полученные с помощью химических транспортных реакций (см. выше): показано, что упомянутые процессы являются обратимыми, максимальное содержание водорода в нанотрубках TiS_2 достигало 2,5 масс.%. Авторы [14, 23, 25] отмечают, что изучение процессов физической и химической сорбции водорода имеет большое значение для оптимизации содержания водорода в этих наноструктурах; о результатах структурных исследований нанотрубок TiS_2 , содержащих водород, не сообщается. По нашему мнению, с учетом структурных и физико-химических свойств слоистых структур целесообразно анализировать полученные результаты совместно с данными структурных исследований и термодинамически обратимых процессов интеркаляции водорода. Тем не менее изложенные результаты однозначно указывают на перспективность исследований наноструктур ДХПМ в качестве водородных интеркаляционных наносистем.

Возможности электрохимической интеркаляции лития в нанотрубки ДХПМ изучены на примере наноструктур $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$, полученных по вышеизложенной методике [6, 7, 45–49]. Электрохимическую интеркаляцию Li^+ осуществляли из 1 М раствора LiClO_4 в пропиленкарбонате с Li -электродом сравнения: зарядная емкость электрохимической ячейки составила около $385 \text{ mA} \cdot \text{ч}^{-1}$. Учитывая сомнения относительно состава исходных нанотрубок (см. выше), авторы приняли состав равным $\text{MoS}_2\text{I}_{1/3}$, что позволило оценить (с весьма проблематичными допущениями) возможный состав интеркаляционной фазы: $\text{Li}_x\text{MoS}_2\text{I}_{1/3}$ ($x \approx 2,3$). Полученные значения, по утверждению авторов, более чем в два раза превышают аналогичные величины для интеркаляции лития в MoS_2 со слоистой структурой типа 2Н ($x \approx 1$). Конкретных результатов структурных исследований, которые подтверждают интеркаляцию Li^+ в нанотрубки $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$, авторы [6, 7, 45–49] не приводят, хотя и отмечают заметные изменения некоторых магнитных свойств нанотрубок после внедрения лития [48, 49]. Понятно, что без прецизионных структурных

исследований предположение авторов относительно интеркаляции Li^+ в межслоевое пространство нанотрубок или каналы между нанотрубками в жгутках является только гипотетическим. Кроме того, необходимо также учесть, что интеркаляция лития может вызвать изменения исходного состава гипотетического соединения $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$, по крайней мере относительно содержания йода, что, соответственно, изменяет и физические свойства.

Таким образом, экспериментальные исследования интеркаляционных наносистем на основе ДХПМ очень ограничены. Интерпретация представленных результатов процессов интеркаляции является дискуссионной, поскольку отсутствуют систематические структурные и физико-химические исследования процессов и механизмов интеркаляции наноструктур дихалькогенидов d -переходных металлов. Тем не менее имеющиеся результаты однозначно указывают на перспективность фундаментальных исследований многостенных нанотрубок ДХПМ в качестве интеркаляционных наносистем с целью создания новых функциональных наноструктурных материалов различного назначения.

2.5. Трибологические свойства наноструктур дихалькогенидов d -переходных металлов

Как отмечалось выше, в настоящее время дихалькогениды d -переходных металлов применяются в основном в качестве высокоэффективных твердых смазок (в частности наиболее широко — микронные порошки природного дисульфида молибдена).

В связи с этим представляется вполне логичным изучение в первую очередь трибологических свойств наноструктур указанных соединений с целью создания новых наноструктурных антифрикционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Этому перспективному направлению применительно к фуллереноподобным наночастицам ДХПМ посвящен ряд работ профессора Р. Тенне с сотрудниками [51–65]. Так, по данным [59], введение фуллереноподобных частиц WS_2 и MoS_2 в композиционный антифрикционный материал состава $\text{Cu} — 86,4$;

Sn — 9,6; графит — 4 масс.% приводит к снижению коэффициента трения до 0,035; использование этих же наночастиц в качестве добавок к маслу снижает коэффициент трения последнего на 30–50% (0,005–0,009). Согласно работе [60], использование фуллереноподобных наночастиц WS_2 и MoS_2 в литиевых минеральных смазках и пористых антифрикционных материалах (Fe–Ni–графит) также приводит к улучшению трибологических свойств (уменьшение коэффициента трения и износа) в весьма широком интервале нагрузок (300–930 Н) в сравнении с применением микронных порошков 2H– WS_2 .

В целом введение фуллереноподобных наночастиц WS_2 и MoS_2 в различные смазочные композиции вызывает улучшение их трибологических свойств в зависимости от использованных концентраций, режимов нагружения и условий трения. По-видимому, весьма важную роль при этом играет участие наночастиц WS_2 и MoS_2 в трибохимических взаимодействиях и процессах структурообразования в приповерхностных слоях пар трения, что в целом определяет улучшение свойств трибологических систем.

Также отметим, что в работе [66] сообщается о трибологических свойствах наноструктур (нанопроволок) $Mo_6S_3I_6$, использованных в качестве твердосмазочных добавок к маслу (типа PAO): добавка 0,5 масс.% наноструктур $Mo_6S_3I_6$ приводит к уменьшению коэффициента трения на 20%, увеличение содержания до 1 масс.% вызывает интенсивное уменьшение трения. При этом на протяжении 200 циклов коэффициент трения остается довольно низким (0,04) и относительно стабильным, при дальнейших испытаниях его величина постепенно увеличивается и стабилизируется (0,08). Тем не менее, в изученных условиях для всех циклов (500) наиболее низкие и постоянные значения коэффициента трения (0,04) наблюдались для смазочных композиций, содержащих 1 масс.% микронного порошка коммерческого 2H– MoS_2 (размер частиц менее 100 мкм). Более того, по мнению авторов [66], в процессе трения происходит структурная модификация исходных наноструктур $Mo_6S_3I_6$ в слое 2H– MoS_2 на поверхности трения, что объясняет нестабильность коэффициента трения при

длительном циклировании и указывает на существование сложных трибохимических процессов с участием наноструктур $Mo_6S_3I_6$.

Из представленных результатов [51–65] следует, что применение фуллереноподобных наночастиц WS_2 и MoS_2 (так называемых наносмазок) перспективно для создания новых антифрикционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Именно в этом направлении развиваются исследования компании «ApNano» (Израиль), которая осуществляет коммерциализацию разработок профессора Р. Тенне [67, 68].

2.6. Некоторые механические свойства фуллереноподобных наночастиц дисульфидов вольфрама и молибдена

В работах [69–74] представлены результаты исследований механических свойств фуллереноподобных наночастиц WS_2 и MoS_2 , в частности при воздействии значительных ударных нагрузок, а также предполагаемого механизма разрушения наноструктур.

Для нанотрубок WS_2 и MoS_2 модуль Юнга составляет 137 ГПа, предел прочности на разрыв — 11 ГПа, среднее растяжение — 12% [70].

В работах [71, 72] представлены результаты исследований прочностных свойств и возможного механизма разрушения фуллереноподобных наночастиц WS_2 и MoS_2 при воздействии ударных волн. Исходные фуллереноподобные наночастицы WS_2 представляли собой полые структуры квазисферической или чаще всего яйцевидной формы, часть из которых содержала внутри WO_{3-x} [70]. Показано, что эти наноструктуры являются устойчивыми к воздействию ударных давлений до 25 ГПа, что сопровождается повышением температуры до 1273 К. В случае превышения указанных граничных условий, по мнению авторов [71, 72], возможны два механизма разрушения наноструктур: обусловленный непосредственным воздействием механических напряжений или окислением, контролируемым диффузией. Специфическая форма фуллереноподобных наночастиц WS_2 и наличие внутри них WO_{3-x} оказывают существенное влияние на столь высокие

противоударные свойства, что сочетается с хорошими твердосмазочными характеристиками. Полученные результаты представляют значительный интерес применительно к созданию материалов для эксплуатации при высоких динамических воздействиях и температурах [71–73].

Более того, компания «ArNano» (Израиль), занимающаяся коммерциализацией, подготовкой и реализацией возможных пилотных проектов для разработок профессора Р. Тенне, в своем пресс-релизе [74], который вызвал очень большой интерес, сообщила о возможностях создания «наноброни для защиты солдат завтрашнего дня». В качестве «наноброни» предполагается использование фуллереноподобных наночастиц дихалькогенидов переходных металлов. При этом сообщается, что экстремально высокие прочностные характеристики фуллереноподобных частиц WS_2 относительно воздействия ударных нагрузок превышают аналогичные данные для бронестали в пять раз, для карбидов бора и кремния — вдвое [74]. Очевидно, что для приемлемого технического решения создания «наноброни» (даже в качестве армирующих элементов) в первую очередь требуется разработка промышленных нанотехнологий получения гомогенных фуллереноподобных наночастиц с высоким процентом выхода, что также является сложной проблемой применительно к существующим лабораторным вариантам процессов химического осаждения из газовой фазы (CVD). Тем не менее компания «ArNano» декларирует, что в настоящее время может производить несколько килограммов нового материала в день и планирует развитие полупромышленного производства (100–200 кг в день) [74].

3. Проблемы и перспективы нанотехнологий фуллереноподобных наночастиц и нанотрубок дихалькогенидов *d*-переходных металлов

Из анализа представленных результатов можно сделать вывод, что, в принципе, указанные наноструктуры дихалькогенидов *d*-переходных металлов могут быть получены различными пре-

паративными методами нанохимии и химии твердого тела. Наибольший прогресс в синтезе этих наноструктур достигнут при использовании различных вариантов химического осаждения из газовой фазы (CVD). Из анализа результатов синтеза фуллереноподобных наночастиц ДХПМ разными методами следует, что наличие так называемых прекурсоров, необходимых, по мнению некоторых исследователей, для инициирования и роста этих наноструктур, не является обязательным условием. Это обстоятельство очень важно, поскольку значительно расширяет количество возможных методов синтеза и разработок нанотехнологий на их основе. Тем не менее в ряде случаев нельзя полностью исключить положительное влияние некоторых особенностей исходных реальных структур на формирование и рост наноструктур ДХПМ.

Во всех рассмотренных случаях рост наноструктур ДХПМ был спонтанным и, по сути, неуправляемым. Поэтому весьма важной (и далекой от решения) является задача воспроизводимого получения определенного типа наноструктур. Как отмечалось выше, наибольшего прогресса в исследовании процессов роста фуллереноподобных структур и нанотрубок ДХПМ достиг профессор Р. Тенне. В его многочисленных работах сообщалось о присутствии в продуктах синтеза наноструктур различных типов — фуллереноподобных наноструктур, нанотрубок, онионоподобных частиц, полых или заполненных исходным WO_{3-x} . То есть продукты взаимодействия не только содержали различные типы наноструктур, но и являлись, по сути, гетерофазными, поскольку, кроме WS_2 , имелись в значительном количестве и посторонние фазы — оксиды вольфрама. Хотя в большинстве работ других авторов эти факты совершенно не обсуждаются, тем не менее можно полагать, что многие продукты взаимодействия, содержащие наноструктуры ДХПМ, не являются гомогенными как по типу наноструктур, так и по наличию только одной фазы — ДХПМ. Подобная ситуация во многом объясняется исключительно эмпирическим подходом к синтезу наноструктур ДХПМ (в некоторых случаях почти не аргументированным). При этом нельзя исключить близость тер-

динамических свойств различных наноструктурных форм к таковым для термодинамически устойчивых слоистых структур или других политипов ДХПМ, характерных для микронных порошков и монокристаллов. Очевидно, что близость термодинамических свойств и неудовлетворительный технологический контроль процессов химического осаждения из газовой фазы могут вызывать спонтанный рост наноструктур различных типов даже при незначительных колебаниях температуры и парциальных давлений.

Слабая изученность процессов спонтанного роста наноструктур ДХПМ до настоящего времени не позволяет экспериментально определить механизмы роста фуллереноподобных структур и нанотрубок, особенно при химическом осаждении из газовой фазы (пар→твердая фаза, пар→жидкость→твердая фаза). Важной проблемой представляется поиск технологических решений применительно к управляемому выращиванию много- или одностенных нанотрубок ДХПМ, их фуллереноподобных наночастиц с различным уровнем совершенства реальных наноструктур. Нерешенность столь важных задач относительно механизмов и процессов управляемого роста наноструктур ДХПМ существенно ограничивает возможности разработок нанотехнологий в лабораторных условиях. Еще большие трудности ожидаются при масштабировании получения наноструктур до полупромышленных или промышленных видов нанотехнологий.

Отсутствие нанотехнологий управляемого выращивания гомогенных наноструктур ДХПМ в достаточных количествах существенно ограничивает возможности изучения структурно-чувствительных физических свойств различных наноструктур, а также их взаимосвязей с особенностями реальных наноструктур и физико-химическими условиями их синтеза. Например, несмотря на значительное количество публикаций по получению наноструктур ДХПМ, до сих пор не изучены изменения полупроводниковых свойств слоистых ДХПМ при переходе в наносостояние — при образовании нанотрубок, онионоподобных частиц, слоистых наноструктур, что представляет актуальную задачу физики низкоразмерных полупроводников.

Сходная картина наблюдается и для немногочисленных статей по изучению интеркаляционных наносистем на основе наноструктур ДХПМ. Тем не менее химия интеркаляционных наносистем ДХПМ имеет действительно широкие перспективы дальнейшего развития применительно к двум видам взаимосвязанных нанотехнологий — синтезу наноструктур и процессов их интеркаляции с целью создания новых наноструктурных функциональных материалов.

Рассмотренные задачи не менее важны и для получения нанокompозитов на основе многостенных нанотрубок углерода и дихалькогенидов *d*-переходных металлов.

В целом дальнейшее развитие нанотехнологий и нанохимии ДХПМ определяется уровнем решения рассмотренных выше задач применительно к процессам и механизмам управляемого роста гомогенных наноструктур.

4. Возможные области применения фуллереноподобных наночастиц и нанотрубок дихалькогенидов *d*-переходных металлов

Области применения слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов в сравнении с существующим использованием микронных порошков (в частности широко известной твердой смазки — микронных порошков природного дисульфида молибдена) могут быть значительно расширены за счет использования наноструктур, интеркаляционных наносистем на их основе для создания новых наноструктурных материалов различного назначения:

- «наноброня» на основе наночастиц дихалькогенидов *d*-переходных металлов с экстремально высокими прочностными характеристиками при воздействии ударных нагрузок для различного применения в военной технике;
- твердые, радиационноустойкие, электропроводящие наносмазки для космических и земных условий эксплуатации при высоких и криогенных температурах, а также в атмосфере водорода;

- твердые наносмазки — новый класс твердосмазочных добавок к индустриальным маслам и смазкам для улучшения их эксплуатационных характеристик;
- водородные сенсоры, новые водородсодержащие материалы с повышенным содержанием водорода;
- высокоанизотропные, в том числе и полупроводниковые, материалы для преобразователей энергии (катодные материалы для литиевых химических источников тока, фотокатоды для электрохимических преобразователей солнечной энергии, солнечные батареи);
- магнитные материалы (ферро-, антиферро-, парамагнетики);
- суперионные проводники с высокой ионной (протонной) и электронной проводимостью;
- материалы для нанокатализа;
- материалы для фотокатализа на полупроводниковых наночастицах (экология, водородная энергетика).

Значительный интерес представляет создание нанокомпозитов на основе многостенных нанотрубок углерода и дихалькогенидов *d*-переходных металлов, что также может расширить потенциальные области практического применения этих наноструктур.

Выводы

1. В последнее время наблюдается значительное увеличение количества научных публикаций в области нанохимии, нанотехнологий дихалькогенидов *d*-переходных металлов и интеркаляционных наносистем на их основе — результатов интенсивных исследований ведущих научных центров промышленно развитых стран мира.

2. Наибольшее количество результатов относительно спонтанного роста фуллереноподобных наночастиц и нанотрубок дихалькогенидов вольфрама и молибдена получено для проточных газотранспортных систем WO_{3-x} (MoO_{3-x})– H_2S – H_2 –инертный газ и родственных систем на их основе. Актуальны задачи систематических физико-химических исследова-

ний и установления взаимосвязей характеристик химического осаждения из газовой фазы с особенностями реальных наноструктур с целью разработок нанотехнологий управляемого выращивания данных наноструктур с высоким выходом.

3. Химические транспортные реакции (статический вариант) могут быть эффективно использованы в лабораторных нанотехнологиях дихалькогенидов *d*-переходных металлов, в том числе интеркаляционных наносистем, с высоким технологическим выходом.

3. Применение ультразвукового воздействия на реакции в жидких растворах перспективно для нанотехнологий дихалькогенидов *d*-переходных металлов.

4. В настоящее время экспериментальные данные для интеркаляционных наносистем на основе дихалькогенидов *d*-переходных металлов ограничены. Однако имеющиеся результаты однозначно указывают на актуальность и перспективность исследований наноструктур и в первую очередь многостенных нанотрубок дихалькогенидов *d*-переходных металлов в качестве интеркаляционных наносистем.

5. Области применения слоистых дихалькогенидов *d*-переходных металлов могут быть значительно расширены за счет использования различных наноструктур, интеркаляционных наносистем и нанокомпозитов на их основе для создания новых наноструктурных материалов разнообразного назначения, в том числе и нового поколения — «наноброни» и твердых наносмазок.

Представлено аналітичний огляд методів отримання, перспектив розвитку нанотехнологій, деяких фізичних властивостей і можливих галузей практичного застосування фуллереноподібних наночастинок шаруватих дихалькогенідів *d*-перехідних металів MeCh_2 (M — Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W; C — S, Se) за даними наукових публікацій 2000–2005 рр.

Ключові слова: дихалькогеніди *d*-перехідних металів, наноструктури, нанотехнології, огляд

It is present the analytical review of the preparation methods, nanotechnologies development, some physical properties and possible fields of application Fullerene-like nanoparticles of *d*-Transition Metal Dichalcogenides MeCh_2 (M — Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W; Ch — S, Se) according scientific publications during 2000-2005 years.

Key words: *d-Transition Metal Dichalcogenides, nanostructures, nanotechnologies, review*

1. *MoS₂ as microtubes* / Remskar M., Skraba Z., Cleton F. et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — V. 69, № 3. — P. 351–353.
2. *MoS₂ microtubes: an electron microscopy study* / Remskar M., Skraba Z., Cleton F. et al. // *Surface Review Letters.* — 1998. — V. 5, № 1. — P. 423–426.
3. *New crystal structures of WS₂: microtubes, ribbons and ropes* / Remskar M., Skraba Z., Regula M. et al. // *Adv. Mater.* — 1998. — V. 10, № 3. — P. 246–249.
4. *Stabilization of the rhombohedral polytypic in MoS₂ and WS₂ microtubes: TEM and AFM study* / Remskar M., Skraba Z., Ballif C. et al. // *Surf. Sci.* — 1999. — V. 434–435. — P. 637–641.
5. *Self-assembly of subnanometer-diameter single-wall MoS₂ nanotubes* / Remskar M., Mrzel A., Skraba Z. et al. // *Science.* — 2001. — V. 292, № 5516. — P. 479–481.
6. *Electron spin resonance of doped chalcogenide nanotubes* / Arcon D., Zorko A., Remskar M. et al. // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 67. — P. 125423-1-10.
7. *Unusual Magnetic State in Lithium-Doped MoS₂ Nanotubes* / Mihailovic D., Jaglicic Z., Remskar M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — V. 90, № 14. — P. 146401.
8. *Field-emission properties of molybdenum disulfide nanotubes* / Nemanic V., Zumer M., Remskar M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — V. 82, № 25. — P. 4573–4575.
9. *Remskar M., Mrzel A. Inorganic nanotubes: self-assembly and geometrical stabilisation of new compounds* // *Vacuum.* — 2003. — V. 71, № 1–2. — P. 177–183.
10. *Remskar M., Mrzel A. High-temperature fibres composed of transition metal inorganic nanotubes* // *Current Opinion in Solid St. & Mater. Sci.* — 2004. — V. 8, is. 2. — P. 121–125.
11. *Пат. 2004/0062708 А1 США, МКИ C01F 1/00. Process for the synthesis of nanotubes of transition metal dichalcogenides* / Remskar M., Mrzel A., Skraba Z., Mihailovic D., Musevic I. (Словения). — № 10.3986759; Заявл. 08.10.2001; Оpubл. 01.04.2004.
12. *Air-stable monodispersed Mo₆S₃I₆ nanowires* / Vrbancic D., Remskar M., Jesih A. et al. // *Nanotechnology.* — 2004. — V. 15. — P. 635–638.
13. *Solubility of Mo₆S_{4.5}I_{4.5}* / Nicolosi V., Vrbancic D., Mrzel A. et al. // *Chem. Phys. Letters.* — 2005. — V. 401. — P. 13–18.
14. *Europ. pat. EP1541528, МКИ C01G39/00; C01G41/00; C01G1/00. Quasi-one-dimensional polymers based on the metal-chalcogen-halogen system* / Jesih A.; Mihailovich D., Remskar M., Mrzel A., Vrbancic D. (Словения). Заявл. 12.08.2003; Оpubл. 15.06.2005.
15. *Solubility of Mo₆S_{4.5}I_{4.5} nanowires in common solvents: a sedimentation study* / Nicolosi V., Vrbancic D., Mrzel A. et al. // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — V. 109. — P. 7124–7133.
16. *Structural and mechanical properties of MoS₂-I_x nanotubes and Mo₆S_xI_y nanowires* / Hassani A., Tokumoto M., Mrzel A. et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* — 2005. — V. 29, is. 3–4. — P. 684–688.
17. *Lieth R.M.A., Terhell C.J.M. Transition Metal Dichalcogenides // Preparation and Crystal Growth Materials with Layered Structures.* Ed. Lieth R.M.A. — Dordrecht-Boston. — 1977. — P. 141–223.
18. *Дукий В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀* // *Успехи химии.* — 2000. — Т. 69, № 2. — С. 107–117.
19. *Low-temperature synthesis of titanium disulfide nanotubes* / J. Chen, S.-L. Li, Z.-L. Tao, F. Gao // *Chem. Commun.* — 2003. — № 8. — P. 980–981.
20. *Synthesis of TiSe₂ nanotubes/nanowires* / Chen J., Tao Z.-L., Li S.-L. et al. // *Adv. Mater.* — 2003. — V. 15, № 16. — P. 1379–1382.
21. *Synthesis of TiSe₂ nanotubes* / S.-L. Li, Z.-L. Tao, F. Gao, J. Chen // *Acta Chim. Sinica.* — 2003. — V. 62, № 6. — P. 634–636.
22. *Titanium disulfide nanotubes as hydrogen storage material* / Chen J., Li S.-L., Tao Z.-L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — V. 125. — P. 5284–5285.
23. *Reversible Hydrogen and Lithium storage of MoS₂ nanotubes* / J. Chen, S.-L. Li, Z.-L. Tao, L.-Z. Zhang // *Int. J. Nanoscience.* — 2002. — V. 1, № 3–4. — P. 295–302.
24. *Chen J., Li S.-L., Tao Z.-L. Lithium intercalation in open-ended TiS₂ nanotubes* // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2003. — V. 42. — P. 2147–2151.
25. *Chen J., Wu F. Review of hydrogen storage in inorganic fullerene-like nanotubes* // *Appl. Phys. A.* — 2004. — V. 78, № 7. — P. 984–994.
26. *Nath M., Achutharao G. Simple synthesis of MoS₂ and WS₂ nanotubes method* // *Adv. Mater.* — 2001. — V. 13, 4. — P. 283–286.
27. *Nath M., Rao C.N.R. Nanotubes of the disulfides of groups 4 and 5 metals* // *Pure & Appl. Chem.* — 2002. — V. 74, № 9. — P. 1545–1552.
28. *Nath M., Mukhopadhuay K., Rao C.N.R. Mo_{1-x}W_xS₂ nanotubes and related structures* // *Chem. Phys. Letters.* — 2002. — V. 352, is. 3–4. — P. 163–168.
29. *Nanotubes and nanowires* / C.N.R. Rao, Aj. Govindara, G. Gundiah, S.R.C. Vivekchand // *Chemical Engineering Science.* — 2004. — V. 59, is. 22–23. — P. 4665–4671.
30. *Gautam U.K., Nath M., Rao C.N.R. New strategies for the synthesis of t-selenium nanorods and nanowires* // *Mater. Chem.* — 2003. — V. 13. — P. 2845.
31. *Europ. pat. WO0104382, МКИ C25B1/00. Sonochemical synthesis of inorganic fullerene-like nanoparticles of metal chalcogenides* / Hodes G., Mastai Y., Tenne R., Homyonfer M. (Израиль). Оpubл. 18.01.2001.

32. *Sonochemical synthesis of tungsten sulfide nanorods* / Nikitenko S.I., Kolytyn Yu., Mastai Y. et al. // *J. Mater. Chem.* — 2002. — V. 12, № 5. — P. 1450–1452.
33. *Gedanken A. Sonochemistry and its application to nanochemistry* // *Current Sci.* — 2003. — V. 85, № 12. — P. 1720–1722.
34. *Sonochemical loading of short WS₂ slabs inside the nanotubes of SBA-15* / Vradman L., Kolytyn Yu., Nikitenko S. et al. // *Proc. Int. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Metal Technologies (MMT-2002)*. — Ariel, Israel. — 2002. — P. 3-28–3-37.
35. *A two-step process for the synthesis of MoTe₂ nanotubes: combining a sonochemical technique with heat treatment* / L. Qiu, V.G. Pol, Y. Wei, A. Gedanken // *J. Mater. Chem.* — 2003. — V. 13, № 12. — P. 2985–2988.
36. *Kristl M., Drofenik M. Synthesis of nanocrystalline MoSe₂ by sonochemical reaction of Se with Mo(CO)₆* // *Inorg. Chem. Commun.* — 2003. — V. 6, № 1. — P. 68–70.
37. *The chemical synthesis in solution and characterization of transition metal dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) nanoparticles* / Duphil D., Bastide S., Rouchaud J.C. et al. // *Nanotechnology.* — 2004. — V. 15, № 7. — P. 828–832.
38. *Tian Y., He Y., Zhu Y. Low temperature synthesis and characterization of molybdenum disulfide nanotubes and nanorods* // *Mater. Chem. Phys.* — 2004. — V. 87, № 1. — P. 87–90.
39. *Synthesis and structural determination of twisted MoS₂ nanotubes* / Santiago P., Ascencio J.A., Mendoza D. et al. // *Appl. Phys. A.* — 2004. — V. 78, № 4. — P. 513–518.
40. *Ultrasound-assisted cracking processes to prepare MoS₂ nanorods* / Zeng H., Zhu L., Yan A. et al. // *Ultrasonic Sonochemistry.* — 2004. — V. 11, is. 2. — P. 83–88.
41. *Simple solution route to uniform MoS₂ particles with randomly stacked layers* / Li Q., Li M., Chen Z., Li C. // *Mater. Res. Bull.* — 2004. — V. 39, is. 7–8. — P. 981–986.
42. *Electrochemical hydrogen storage in MoS₂ nanotubes* / Chen J., Kuriyama N., Yuan H.T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2001. — V. 123, № 47. — P. 11813–11814.
43. *Alkali metal intercalation of fullerene-like MS₂ (M=W, Mo) nanoparticles and their properties in comparison with bulk (2H) material* / Zak A., Feldman Y., Cohen H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2002. — V. 124. — P. 4747–4758.
44. *Chen Y., Li S.-L., Tao Z.-L. Novel hydrogen storage of MoS₂ nanotubes* // *J. Alloys & Comp.* — 2003. — V. 356–357. — P. 413–417.
45. *Dichalcogenide nanotube electrodes for Li-ion batteries* / Dominko R., Arcan D., Remskar M. et al. // *Adv. Mater.* — 2002. — V. 14, № 21. — P. 1531–1534.
46. *Electrochemical preparation and characterization of Li_xMoS₂ nanotubes* / Dominko R., Gaberscek M., Arcan D. et al. // *Electrochimica Acta.* — 2003. — V. 48, is. 120–22. — P. 3079–3084.
47. *Unusual magnetic state in Lithium-doped MoS₂ nanotubes* / Mihailovic D., Jaglicic Z., Remskar M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — V. 90. — P. 146401.
48. *Magnetic properties of MoS₂ nanotubes doped with lithium* / Jaglicic Z., Jeromen A., Trontelj Z. et al. // *Polyhedron.* — 2003. — V. 22, is. 14–17. — P. 2293–2295.
49. *Giant paramagnetism in Li-doped Mo-S nanostructures* / Mihailovic D., Jaglicic Z., Dominko R. et al. // *J. Phys. Chem. Sol.* — 2004. — V. 65, № 4. — P. 707–711.
50. *Use of functionalized WS₂ nanotubes to produce new polystyrene/polymethylmethacrylate nanocomposites* / Zhang W., Ge S., Wang Y. et al. // *Polymer.* — 2003. — V. 44, is. 7. — P. 2109–2115.
51. *Microtribology and friction-induced material transfer in WS₂ nanoparticle additives* / Drummond C., Alcantar N.A., Israelachvili J. et al. // *Adv. Funct. Mater.* — 2001. — V. 11. — P. 348–354.
52. *Slow release of fullerene-like WS₂ nanoparticles from Fe-Ni-Graphite Matrix: a self-lubricating nanocomposite* / Rapoport L., Lvovsky M., Lapsker I. et al. // *Nano Letters.* — 2001. — V. 1. — P. 137–140.
53. *Friction and wear of bronze powder composites including fullerene-like WS₂ nanoparticles* / Rapoport L., Lvovsky M., Lapsker I. et al. // *Wear.* — 2001. — V. 249. — P. 149–156.
54. *Slow release of fullerene-like WS₂ nanoparticles as a superior solid lubrication mechanism in composite matrices* / Rapoport L., Lvovsky M., Lapsker I. et al. // *Adv. Eng. Mater.* — 2001. — V. 3. — P. 71–75.
55. *Self-lubricating bearing composites impregnated with WS₂ fullerene-like nanoparticles* / Leshchinsky V., Alyoshina E., Lvovsky M. et al. // *Int. J. Powder Metallurg.* — 2002. — V. 38. — P. 50–57.
56. *Friction and wear of powdered composites impregnated with WS₂ inorganic fullerene-like nanoparticles* / Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky M. et al. // *Wear.* — 2002. — V. 252. — P. 518–527.
57. *Load bearing capacity of bronze, iron and iron-nickel powder composites containing fullerene-like WS₂ nanoparticles* / Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky M. et al. // *Tribology Int.* — 2002. — V. 3. — P. 47–53.
58. *Mechanism of Friction of Fullerenes* / Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky M. et al. // *Int. Lubr. Tribol.* — 2002. — V. 54. — P. 171–176.
59. *Пат. США 20030144155, МКИ F16C 031/00, F16C 033/00, C10M 125/22. Hollow fullerene-like nanoparticles as solid lubricants in composite metal materials* / Tenne R., Rapoport L., Lvovsky M., Feldman Y., Leshchinsky V. (Израиль). — № 134892; Заявл. 06.03.2000; Опубл. 31.07.2003. — 10 с.
60. *Modification of contact surfaces by fullerene-like lubricant nanoparticles* / Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky M. et al. // *Surface & Coating Technol.* — 2003. — V. 163–164 — P. 405–412.

61. *Tribological* properties of WS₂ nanoparticles under mixed lubrication / Rapoport L., Leshchinsky V., Lvovsky M. et al. // *Wear*. — 2003. — V. 255, is. 7–12. — P. 785–793.
62. *Polymer* nanocomposites with fullerene-like solid lubricant / Rapoport L., Nepomnyashchy L., Popovitz-Biro R. et al. // *Adv. Eng. Mater.* — 2004. — V. 6. — P. 44–48.
63. Behavior of solid lubricants nanoparticles under compression / Leshchinsky V., Popovitz-Biro R., Gartsman K. et al. // *J. Mater. Sci.* — 2004. — V. 39, № 13. — P. 4119–4129.
64. Behavior of fullerene-like WS₂ nanoparticles under severe contact conditions / Rapoport L., Nepomnyashchij O., Lapsker I. et al. // *Wear*. — 2005. — V. 259, is. 1–6. — P. 703–707.
65. *Inorganic* Menagerie Unusual properties of nanotubes made from inorganic materials offer intriguing possibilities for applications // *Chemical and Eng. News*. — 2005. — V. 83, № 35. — P. 30–33.
66. *Tribological* properties of Mo-S-I nanowires as additive in oil / Joly-Pottuz L., Dassenoy F., Martin J.M. et al. // *Tribology Letters*. — 2005. — V. 18, № 3. — P. 385–393.
67. *Rosenbaum B.* Nano-lubricant Israeli nano-lubricant could mean no more oil changes // <http://www.israel21c.org/bin/en.jsp...> Zone = Technology. — Dec., 27, 2004.
68. *The European* Union Grants €11.6 Million to Research ApNano Materials' Nanoparticles by a Pan- European Consortium: FOREMOST project to research new ways of introducing ApNano Materials' inorganic fullerene nanoparticles into surface coatings and lubricants // (New York, NY | Posted on January 09, 2006) — http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id.
69. *Seifert G., Kuhlner Th., Tenne R.* Stability of metal chalcogenide nanotubes // *J. Phys. Chem. B*. — 2002. — V. 106. — P. 2497–2501.
70. *View complete issue* mechanical behavior of individual WS₂ nanotubes / Kaplan-Ashairi I., Cohen S.R., Gartsman K. et al. // *J. Mater. Res.* — 2004. — V. 19, № 2. — P. 454–459.
71. *WS₂ nanotubes:* shockwave resistance / Zhu Y.Q., Sekine T., Brigatti K.S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — V. 125. — P. 1329–1333.
72. *Shock-Absorbing* and Failure Mechanisms of WS₂ and MoS₂ Nanoparticles with Fullerene-like Structures under Shock Wave Pressure / Zhu Y.Q., Sekine T., Li Y.H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — V. 127, № 46. — P. 16263–16272.
73. *WS₂ and MoS₂ Inorganic* Fullerenes — Super Shock Absorbers at Very High Pressures / Zhu Y.Q., Sekine T., Li Y.H. et al. // *Advanced Materials*. — 2005. — V. 17, is. 12. — P. 1500–1503.
74. *Nano-armor:* protecting the soldiers of tomorrow // www.isracast.com/tech_news/091205_tech.htm. — Dec., 10, 2005.