

На правах рукописи

СТОЛЯРОВА Светлана Геннадьевна

**СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ MoS₂
И МНОГОСЛОЙНОГО ПЕРФОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА
МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ
ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Булусева Любовь Геннадьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Уваров Николай Фавстович
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Ново-
сибирск

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Михлин Юрий Леонидович
"Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской акаде-
мии наук" Институт химии и химической технологии СО РАН - обособ-
ленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

Ведущая организация:

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им.
Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «11» декабря 2019 года в 12-00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «17» октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают прочную позицию среди химических источников тока, обеспечивая автономное энергопитание портативных устройств. Широкое распространение ЛИА связано с простотой конструкции элемента, где катод и анод разделены сепаратором и помещены в закрытую ячейку с электролитом, с высокой электроактивностью лития и возможностью его обратимой интеркаляции в различные материалы. В промышленных ЛИА в качестве анодного материала используют графит, который не обеспечивает современных требований по емкости и скорости диффузии лития. Аналоги графита – слоистые сульфиды металлов обладают большим межслоевым расстоянием и более высокими значениями теоретической емкости, что делает их перспективными для разработки электродных материалов. Однако, эти соединения, как правило, имеют невысокую электропроводность и разрушаются при электрохимическом взаимодействии с ионами лития. Эти проблемы решаются при сочетании сульфида металла с графеновым материалом, который обеспечивает дисперсность наночастиц, быстрый транспорт электронов в электрохимической ячейке и повышает устойчивость наночастиц в процессе заряда/разряда ЛИА.

Наиболее распространённая и термодинамически стабильная фаза дисульфида молибдена(IV) $2H-MoS_2$ имеет слоистую гексагональную структуру, подобную структуре графита. Небольшая несоответственность гексагональных решеток MoS_2 и графена в 0.109 нм позволяет комбинировать слои этих соединений с формированием механически стабильных гетероструктур MoS_2 /графен. Межслоевое расстояние в MoS_2 составляет 0.62 нм, что почти вдвое превышает аналогичную величину для графита. Интеркаляция лития между слоями MoS_2 и несколько сопутствующих реакций обеспечивают высокую теоретическую емкость $669 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$. Простота получения и наличие стабильных на воздухе прекурсоров открывает широкие возможности для получения частиц MoS_2 различного размера и морфологии при подборе метода синтеза и варьировании параметров синтеза.

Материалы из MoS_2 и графеноподобного углерода как правило показывают удельную емкость, превышающую теоретическое значение для MoS_2 , и стабильность при повторяющихся циклах электрохимической интеркаляции/де-интеркаляции литием. Электрохимические характеристики таких гибридных материалов зависят от архитектуры материала, размера частиц, соотношения компонентов и их взаимодействия. Последний фактор имеет принципиальное значение для обеспечения высокой дисперсности и стабилизации частиц MoS_2 на графеновой поверхности. Для усиления взаимодействия между MoS_2 и графеном в настоящей работе предложено использовать оригинальный углеродный материал – многослойный перфорированный графен с вакансионными дефектами нанометрового размера и проводить синтез гибридного материала под давлением.

Степень разработанности темы исследования.

Первая работа, показавшая перспективность использования композитов MoS₂/графен в качестве материалов для отрицательных электродов ЛИА, была опубликована в 2011 г. и вызвала широкий интерес исследователей. К настоящему времени предложено несколько методик синтеза наноструктурированных материалов из MoS₂ и углерода с использованием гидротермального, термического и газофазного методов. Показано, что метод и условия синтеза (температура, перкурсоры, соотношение компонентов) влияют на емкость композитов. В среднем, материалы MoS₂/графен показывают значения удельной емкости в ЛИА 800 мАч·г⁻¹ при плотности тока 0.1 А·г⁻¹ и 600 мАч·г⁻¹ при 1 А·г⁻¹ и выдерживают более 100 циклов заряда/разряда. Довольно высокие емкости материалов при плотностях тока более 0.5 А·г⁻¹ связывают с уменьшением диффузионного пути лития для наноразмерного MoS₂. Нам известны только две работы, показавшие, что улучшение свойств композитов MoS₂/графен возможно за счет образования связей между компонентами. В данной работе для обеспечения прочного связывания компонентов предложено использовать многослойный перфорированный графен в качестве углеродной компоненты и метод горячего прессования, который ранее не применялся для синтеза подобных систем.

Цель диссертационной работы состояла в синтезе гибридных материалов из MoS₂ и многослойного перфорированного графена методом горячего прессования и установлении взаимосвязей между параметрами синтеза, составом, строением материала и его электрохимическими характеристиками в литий-ионном аккумуляторе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование структуры перфорированного графенового материала в зависимости от условий синтеза;
- исследование влияния параметров отжига и высокотемпературного прессования на состав, строение и электрохимические свойства многослойного перфорированного графена в ЛИА;
- разработка методики синтеза гибридных материалов из MoS₂ и многослойного перфорированного графена методом горячего прессования;
- выявление взаимодействий между компонентами в полученных гибридах MoS₂/многослойный перфорированный графен и роли этих взаимодействий в процессах электрохимической интеркаляции/де-интеркаляции лития.

Научная новизна работы. Впервые перфорированный графен (ПГ) использован для формирования гибридов с MoS₂. «Перфорирование» графеновых листов проводили по оригинальной процедуре, заключающейся в обработке оксида графита (ОГ) горячей концентрированной H₂SO₄. Показано, что такая обработка приводит к удалению кислорода с образованием

отверстий диаметром до 2 нм в графеновых плоскостях. Результаты электрохимического исследования ПГ показали увеличение скорости диффузии ионов лития при работе материала в ЛИА при высоких плотностях тока ($0.5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$, $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ и $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) по сравнению с графитом. Впервые проведен синтез гибридных материалов из MoS_2 и многослойного графена методом горячего прессования. С помощью спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и теоретических расчетов было показано образование связи Mo–C между компонентами гибрида. Выявлен положительный эффект приложения механического усилия в процессе синтеза MoS_2 /ПГ, заключающийся в увеличении емкости материала за счет стабилизации интерфейса между компонентами. Показано, что при понижении температуры синтеза уменьшается размер нанокристаллов MoS_2 , обеспечивая более быструю диффузию лития в анодный материал.

Практическая значимость работы. Предложены методики обработки многослойного ПГ отжигом или методом горячего прессования, позволяющие уменьшить необратимую емкость электрода и увеличить диффузию ионов лития. Разработан метод синтеза гибридных материалов MoS_2 /ПГ с приложением давления к смеси MoS_3 /ПГ в процессе ее отжига. Найдена минимальная температура кристаллизации MoS_2 , равная 400°C , в условиях горячего прессования 100 бар. Разработаны гибридные материалы MoS_2 /ПГ с удельными емкостями до 900 и 580 $\text{мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотностях тока 0.1 и $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$, и со стабильностью работы до 1000 циклов при плотности тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$. Установленные взаимосвязи между строением гибридов и параметрами синтеза (температура, давление, соотношение компонентов) могут быть использованы в качестве методических указаний для дизайна материалов отрицательных электродов на основе сульфидов переходных металлов для металл-ионных аккумуляторов.

Методология и методы диссертационного исследования включает разработку методики синтеза многослойного ПГ с вакансионными дефектами нанометрового размера, определение оптимальных величин температуры отжига и механической нагрузки при прессовании ПГ для улучшения электрохимических свойств электродного материала, разработку методики синтеза гибридных материалов MoS_2 /ПГ методом горячего прессования, исследование строения и электрохимических характеристик MoS_2 /ПГ в зависимости от параметров синтеза (соотношение компонентов, температура, давление). Для характеристики полученных материалов использовали набор физико-химических методов: растровую электронную микроскопию (РЭМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический (ТГ) анализ, инфракрасную (ИК) спектроскопию, спектроскопию КРС, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), NEXAFS, спектроскопию элек-

трохимического импеданса. Электрохимические свойства материалов исследованы при тестировании полужаёек ЛИА в гальваностатическом режиме при разных плотностях тока.

На защиту выносятся:

- результаты исследования строения и функционального состава продуктов обработки ОГ горячей концентрированной H_2SO_4 при 200 и 280°C, выявившие удаление кислородсодержащих групп с базальной графеновой плоскости и формирование вакансионных дефектов размером ~2 нм;
- зависимости электрохимических свойств многослойного ПГ в ЛИА от параметров отжига и прессования, позволяющие выбрать оптимальные значения температуры и прикладываемой механической нагрузки для уменьшения необратимой ёмкости электрода и увеличения скорости диффузии ионов лития;
- методика синтеза гибридных материалов MoS_2 /ПГ горячим прессованием смесей MoS_3 и многослойного ПГ, приводящая к образованию Mo–C связей между слоями MoS_2 и ПГ;
- результаты исследования влияния давления на строение и электрохимические свойства гибридов MoS_2 /ПГ, показавшие получение более тонкослойного покрытия MoS_2 при приложении давления и интеркаляцию лития в интерфейс MoS_2 /графен;
- результаты исследования зависимости электрохимических характеристик гибридных материалов MoS_2 /ПГ от соотношения компонент и давления, по результатам которых были выбраны оптимальные параметры для синтеза электродного материала MoS_2 /ПГ;
- результаты исследования строения и электрохимических свойств гибридных материалов, синтезированных при разных температурах, выявившие необходимость использования электропроводящей добавки в случае неполной кристаллизации MoS_2 .

Личный вклад автора. Синтезы всех материалов, исследования их электрохимических свойств, измерение спектров электрохимического импеданса, обработка данных РФЭС, NEXAFS и КРС-спектроскопии выполнены диссертантом. Соискатель принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных другими физико-химическими методами. Планирование экспериментов, постановка задач, решаемых в диссертации, обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Подготовка научных статей к печати проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях: «Углеродные нанотрубки и графен - новые горизонты» (Москва, 2015); «Nanocarbon for optics and electronics», (Калининград, 2016); «Advanced materials: synthesis, processing and properties of nanostructures» (Новосибирск, 2016); Конкурс-конференция

молодых учёных, посвященная 80-летию со дня рождения Е.В. Соболева (Новосибирск, 2016); Russia-Japan conference «Advanced materials: synthesis, processing and properties of nanostructures» (Sendai, Japan, 2017); «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2017); The Biennial International conference "Advanced carbon nanostructures 2017" (ACNS'2017) (Санкт-Петербург, 2017); The 5th one-day International conference-school for young scientists "Advanced carbon nanostructures and methods of their diagnostics" (CSYS'2017) (Санкт-Петербург, 2017); 19th International conference «Science and application of nanotubes and low-dimensional materials» (Beijing, China, 2018); 1st International workshop on nanocarbon materials for energy and sustainability (Beijing, China, 2018); Конкурс-конференция молодых ученых, посвящённой 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора В.М. Шульмана (Новосибирск, 2018); Russia-Japan Joint seminar "Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling" (Новосибирск, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей, из них 5 в зарубежных рецензируемых журналах, 1 статья в рецензируемом российском журнале, и 12 тезисов всероссийских и международных конференциях. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов и выводов диссертации определяется согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами. Публикации по теме работы в рецензируемых журналах и апробация результатов работы на российских и международных конференциях подтверждают значимость и информативность полученных результатов.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах, включая 62 иллюстрации и 10 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и обсуждения (глава 3), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (189 источников).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планом научно-исследовательских работ и госзаданием по приоритетному направлению: 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высококочистых и наноматериалов, тема V.45.1.1. «Синтез, строение и электронные свойства наноматериалов на основе углерода» и поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 16-13-00016).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность работы, определены цель и основные задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором, в котором описаны традиционные анодные и катодные материалы, используемые в ЛИА, устройство и основные электрохимические процессы в ЛИА, современные тенденции в разработке анодных материалов. Обобщены результаты исследований по синтезу и электрохимическим свойствам композиционных материалов из MoS_2 и графеноподобного углерода. Анализ литературных данных показал, что образование связей между MoS_2 и углеродной компонентой уменьшает контактное сопротивление и облегчает транспорт заряда в электрохимической ячейке. Теоретические расчеты гетероструктур MoS_2 /графен выявили, что энергия взаимодействия слоев увеличивается, когда графен содержит атомные вакансии. Значительная часть обзора посвящена методам синтеза и исследованию ПГ, который является представителем нового класса графеновых материалов, обладающих способностью пропускать через «отверстия» в графеновых плоскостях ионы лития при циклировании в ЛИА. На основании литературного обзора сформулирована цель диссертационной работы, связанная с необходимостью разработки подходов для создания прочных связей между слоями MoS_2 и ПГ для повышения эффективности электрохимического взаимодействия гибридных материалов с литием.

Во *второй главе* описаны используемые в работе методики синтеза материалов, методы исследования их строения и химического состава, процедуры сборки и циклирования литий-ионных полужеек, метод спектроскопии электрохимического импеданса и подходы к моделированию полученных спектров.

Образцы ОГ были синтезированы модифицированным методом Хаммерса. Очищенный от примесей графит окисляли в смеси $\text{KMnO}_4/\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ при 60°C в течение 12 ч и продукт синтеза сушили в течение 36 или 96 ч. Перфорирование слоев проводили путем нагревания ОГ в концентрированной H_2SO_4 при 200°C и 280°C . Для удаления кислорода образцы ПГ отжигали в потоке аргона при 800 или 1000°C . В качестве прекурсора MoS_2 использовали тиомолибдат аммония, который получали пропусканием H_2S через аммиачный раствор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Синтез MoS_2 /ПГ проводили следующим образом. Готовили суспензию ПГ в смеси воды с этанолом (3:1), к ней добавляли $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в количестве, необходимом для получения материала с массовым содержанием MoS_2 от 5 до 50%. В суспензию добавляли небольшое количество концентрированной HCl для осаждения MoS_3 на поверхности ПГ по реакции: $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MoS}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$. Для обработки в горячем прессе навеску ~ 100 мг ПГ или MoS_3 /ПГ помещали в графитовую пресс-форму

между пуансонами. Пресс-форму устанавливали в закрытую камеру, которую откачивали до давления 10^{-5} бар. К пресс-форме прикладывали механическое усилие 100 или 500 бар и нагревали со скоростью $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ до требуемой температуры. В процессе нагрева происходило разложение MoS_3 согласно реакции $\text{MoS}_3 \rightarrow \text{MoS}_2 + \text{S}\uparrow$. При заданной температуре синтеза и приложенном давлении образец находился 30 мин, после чего убрали нагрузку и охлаждали пресс-форму до комнатной температуры.

Исследование морфологии образцов проведено методами РЭМ на микроскопах Hitachi S-3400N и FEI Helios 450S и ПЭМ на микроскопах JEOL 2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ и Titan 60-300 при 80 кВ. Фазовый состав, структура и текстурные характеристики образцов определялись методами РФА на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, КРС-спектроскопии на приборах Spex 1877 Triple и LabRAM HR Evolutiona, Horiba с использованием аргонового лазера с длиной волны 488 или 514 нм и низкотемпературной адсорбции азота на Quantachrome NOVA® Surface Area Analyzer и «Сорбтометр – 3.1». Термическая стабильность образцов исследовалась интервале температур $25\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере Ar на NETZSCH TG 209 F1. Функциональный состав исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре IFS-85 «Bruker». РФЭС-спектры при возбуждении $\text{AlK}\alpha$ -излучением (1486.7 эВ) регистрировали на лабораторном спектрометре SpecsLab PNOIBOS 150. РФЭС при возбуждении 830 эВ и NEXAFS-спектры материалов измерены с использованием оборудования Российско-Германского канала синхротрона БЭССИ II (Берлин, Германия).

Синтезированные гибриды и углеродные материалы тестировались в литий-ионных полужайках. Навеску (~ 30 мг) материала смешивали с 10 масс.% поливинилдифторида (PVDF-2), используемого в качестве связующего, добавляли 2–3 мл N-метилпирролидона и перемешивали. Полученную вязкую массу наносили методом прокатывания на матовую поверхность медной фольги и сушили от растворителя при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме 14 ч. Electrodes диаметром 10 мм вырезались резакром круглого сечения. Ячейки собирались в перчаточном боксе, заполненном аргоном, с содержанием воды и кислорода <1 ppm. Сборка ячеек осуществлялась из готовых деталей для промышленных батареек плоского типа «round» CR2032. Электролитом являлся 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1:1 по объему). В качестве противоиэлектрода использовался металлический литий. Готовые ячейки исследовались в гальваностатическом режиме от 0.01 до 2.50 В относительно Li/Li^+ при плотностях тока ($0.1\text{--}10\text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$) с использованием зарядно-разрядных станций NEWARE CT-3008.

Третья глава состоит из двух частей, посвященных исследованию строения и электрохимических свойств многослойного ПГ и гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$. В первой части исследования были направлены на изучение влияния температуры отжига на структуру и электрохимические характеристики ПГ в ЛИА и

выбор условий обработки ПГ в лабораторном горячем прессе. Во второй части было исследовано влияние соотношения компонентов, температуры и давления горячего прессования на электрохимические характеристики материала $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ в ЛИА.

Влияние условий синтеза на структуру многослойного ПГ

Проведено исследование двух типов образцов ОГ, высушенных в течение разного времени (36 и 96 ч – образцы ОГ1 и ОГ2, соответственно). Состав функциональных групп в ОГ определяли методом РФЭС при энергии возбуждающих фотонов 1486.7 эВ. С 1s спектры образцов были описаны четырьмя компонентами формы смеси Гауссовой и Лоренцевой функций, за исключением компоненты sp^2 -углерода, описанной асимметричной функцией Дониака-Санджика (рис. 1а). Эта компонента с энергией связи 284.5 эВ была обнаружена в обоих образцах ОГ и имела наименьшую площадь. Интенсивная компонента C^*-O при ~287.5 эВ была отнесена к углероду, связанному с кислородом эпоксидных, гидроксильных и карбонильных групп, наличие которых в образцах было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Компонента $\text{C}^*-\text{C}(\text{O})$ при ~285.5 эВ соответствует углероду, находящемуся в непосредственной близости от окисленного атома C^*-O , а компонента при ~289.5 эВ – углероду карбоксильных групп $\text{C}^*\text{OОН}$. Спектр образца ОГ2 показал меньшую интенсивность компоненты $\text{C}^*-\text{C}(\text{O})$, что свидетельствует о большем количестве кислородных групп на базальной плоскости по сравнению с образцом ОГ1.

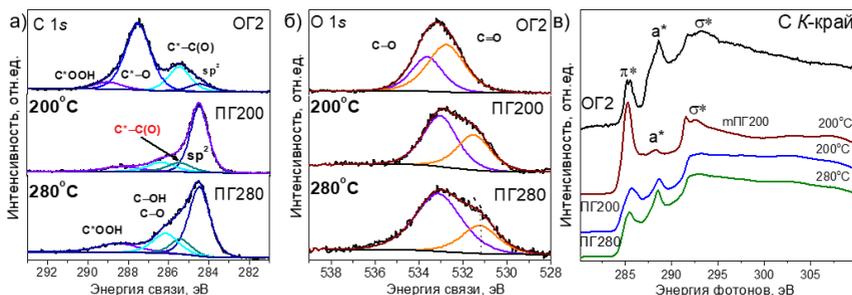


Рис. 1. РФЭС С 1s (а), О 1s (б) и NEXAFS спектры С К-края (в) образцов исходного, более окисленного ОГ2 и продуктов его обработки в концентрированной H_2SO_4 при 200°С (ПГ200) и 280°С (ПГ280). Для сравнения на (в) представлен спектр образца мПГ200, синтезированного из менее окисленного ОГ1 при 200°С.

Состав оксидов ОГ1 и ОГ2, рассчитанный из площадей компонент С 1s спектров можно представить, как $\text{C}_{1.48}\text{O}$ и $\text{C}_{1.25}\text{O}$, соответственно, что указывает на разную степень окисления графита, обусловленную продолжительностью стадии сушки продукта. РФЭС О 1s спектры образцов ОГ были разложены на две компоненты с энергиями ~533.6 и ~532.8 эВ, относящи-

мися к кислороду, связанному с углеродом одинарной С–О или двойной С=О связью (рис. 16).

Продукты обработки ОГ1 и ОГ2 в концентрированной H_2SO_4 при $200^\circ C$ были обозначены мПГ200 и ПГ200, а образец, полученный из ОГ2 при $280^\circ C$, – ПГ280. РФЭС С 1s спектры этих образцов показали высокую интенсивность компоненты от sp^2 -углерода (рис. 1а), что указывает на восстановление графеновой решетки в результате удаления кислородных групп с базальной плоскости. Содержание кислорода в мПГ200 и ПГ200, определенное по обзорным спектрам РФЭС, составило ~ 19 ат.% и ~ 25 ат.%, соответственно. Повышение температуры обработки ОГ2 до $280^\circ C$ привело к увеличению содержания кислорода в ПГ280 на 7% по сравнению с ПГ200.

Сравнение спектров NEXAFS С К-края ОГ и ПГ (рис. 1в) подтвердило, что при обработке ОГ в H_2SO_4 происходит уменьшение содержания окисленного углерода (особенность а*) и увеличение размера сопряженной π -системы. Уширение π^* - и σ^* -резонансов и подавление σ^* -экситона в спектрах С К-края было обнаружено для ПГ200 и ПГ280, полученных из более окисленного ОГ2, что указывает на образование большого числа различных дефектов в графеновых плоскостях по сравнению с мПГ200. Большее количество кислородных групп в этих образцах по сравнению с мПГ200 следует из высокой интенсивности пика, расположенного между π^* - и σ^* -резонансами.

Компоненты С–О и С=О в О 1s спектрах ПГ сместились в сторону меньших энергий связи 533.1 и 531.6 эВ по сравнению со спектром образца ОГ2 (рис. 1б). Это смещение обусловлено изменением распределения кислородных групп на графеновой плоскости ПГ, в частности, формированием кислородных групп на границах вакансий. Для образца ПГ280, содержащего наибольшее количество кислорода среди продуктов восстановления ОГ, компонента С=О имела наименьшую энергию связи 531.2 эВ, что может быть объяснено образованием карбоксильных групп на границах вакансий графеновых сеток.

КРС-спектры ОГ и ПГ показали характерные для графитовых материалов D- и G-моды при 1359 и 1603 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям С–С связей от дефектных и sp^2 -гибридизованных участков, соответственно. Размер бездефектных областей (L_D) был оценен из соотношения интенсивностей I_D/I_G по восходящей ветви функции:

$$\frac{I_D}{I_G} = c_A \frac{r_A^2 - r_S^2}{r_A^2 - 2r_S^2} \left[\exp\left(-\frac{\pi r_S^2}{L_D^2}\right) - \exp\left(-\frac{\pi(r_A^2 - r_S^2)}{L_D^2}\right) \right] + c_S \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi r_S^2}{L_D^2}\right) \right] \quad (1)$$

где c_A , c_S – минимальное и максимальное соотношение I_D/I_G , соответственно, r_A – радиус «активированной» области, r_S – радиус дефектной области. Для образцов ОГ1 и ОГ2 значение L_D составило ~ 1 нм. Обработка ОГ горячей H_2SO_4 привела к увеличению размера sp^2 -гибридизованных участков до 2 нм за счет частичного удаления кислородных групп с базальной плоскости. В образце ПГ280, полученном при температуре обработки $280^\circ C$, размер бездефектных областей увеличился до ~ 2.4 нм.

В работе показано, что взаимодействию ОГ с горячей концентрированной H_2SO_4 приводит к удалению кислородных групп с базальной плоскости слоев. Степень перфорирования графеновых слоев зависит от концентрации кислородных групп в исходном ОГ. С использованием данных РФЭС, NEXAFS и КРС-спектроскопии было показано, что при увеличении температуры обработки ОГ до $280^\circ C$ происходит дополнительное окисление краев нанометровых вакансий и увеличение размера бездефектных областей, поэтому для дальнейшего исследования был выбран образец ПГ280.

Влияние температуры отжига и статического давления на структуру, состав и электрохимические свойства ПГ в ЛИА

Наличие кислородсодержащих групп на границах вакансий ПГ может приводить к большим значениям необратимой емкости ЛИА и мешать эффективному взаимодействию границ вакансий с MoS_2 . Для уменьшения количества кислорода был проведен отжиг ПГ280 при $800^\circ C$ и $1000^\circ C$ в потоке аргона (образцы ПГ280-800 и ПГ280-1000).

Атомный состав образцов был оценен из площадей пиков $C 1s$ и $O 1s$ обзорных РФЭС-спектров. Показано, что отжиг ПГ280 при $800^\circ C$ и $1000^\circ C$ уменьшает содержание кислорода до ~ 3.0 ат. % и ~ 1.6 ат. % (табл. 1). Изображение ПЭМ ПГ280-800 (микроскоп Titan 60-300) высокого разрешения подтвердило перфорированную структуру слоев с сохранением упорядоченной гексагональной структуры графена между отверстиями (рис. 2а). Характерный размер отверстий и расстояние между ними составило ~ 2 нм, что коррелирует с исследованиями атомно-силовой микроскопии и распределением пор, рассчитанным из кривых низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Среднее число слоев в чешуйках ПГ по данным ПЭМ и РФА составило семь.

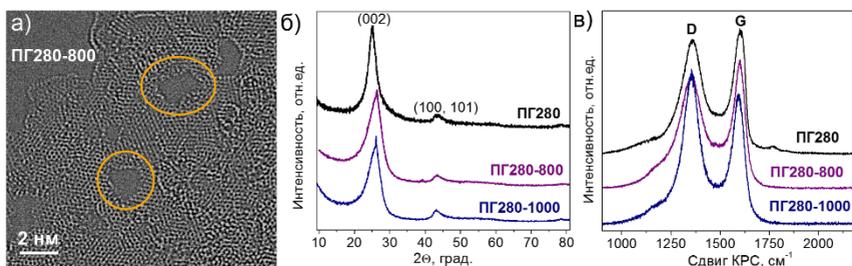


Рис. 2. ПЭМ изображение ПГ280-800; некоторые отверстия выделены овалами (а). РФА-кривые (б) и КРС-спектры (в) продуктов обработки ОГ2 в H_2SO_4 при $280^\circ C$ (ПГ280) с последующим отжигом в токе аргона при $800^\circ C$ (ПГ280-800) и $1000^\circ C$ (ПГ280-1000).

Анализ рентгенофазовых дифрактограмм показал уменьшение межслоевого расстояния при отжиге (табл. 1). Для отожженного ПГ характерно уширение и асимметрия графитового пика (002) (рис. 2б), что указывает на

неоднородность расположения отверстий в графеновых плоскостях и различную толщину графеновых стопок. С ростом температуры отжига увеличивается соотношение I_D/I_G (рис. 2в, табл. 1), обусловленное упорядочением графеновых участков согласно уравнению (1).

Т а б л и ц а 1

Содержание кислорода по данным РФЭС, структурные параметры, полученные из РФА и спектроскопии КРС и удельные емкости образцов ПГ

Образец	ПГ280	ПГ280-800	ПГ280-1000
Содержание кислорода, ат. %	13.0±0.2	3.0±0.2	1.6±0.2
Межслоевое расстояние, нм	0.355±0.005	0.345±0.005	0.343±0.005
Полуширина на полувысоте (ПШПВ) пика (002), град.	2.96±0.02	4.92±0.02	3.83±0.02
Отношение интенсивностей I_D/I_G	1.9±0.1	2.0±0.3	2.7±0.2
Удельные емкости при 0.05 и 2 А·г ⁻¹ , мАч·г ⁻¹	211 и 45	206 и 73	185 и 100

Исследование процессов, происходящих в ЛИА, было проведено, используя зарядно-разрядные кривые. Для образцов ПГ до и после отжига наблюдался постепенный наклон первой разрядной кривой между 1.3 и 0.5 В без четких плато, что связано с наличием различных дефектов в ПГ. Ниже 0.5 В присутствовало плато, обусловленное интеркаляцией Li между графитовыми слоями. На циклических вольтамперограммах (ЦВА) образцов ПГ были обнаружены пики при потенциалах 0.9/1.2 В, которые были отнесены к интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития через наноразмерные вакансии. Образец ПГ280-1000 продемонстрировал уменьшение невозвратной емкости до 35% по сравнению с 70% для неотожжённого ПГ280, что связано с уменьшением содержания кислородных групп и структурных дефектов. Образец ПГ280 показал наименьшую емкость при плотностях тока более 0.5 А·г⁻¹ (табл. 1). Удаление кислорода с границ отверстий при отжиге, вероятно, способствует процессам обратимого взаимодействия ионов Li с графеновой матрицей, что вызывает медленное изменение емкости с увеличением плотности тока, особенно для образца ПГ280-1000.

Образец ПГ280-800, обладающий хорошей емкостью 206 и 73 мАч·г⁻¹ при плотностях тока 0.05 и 2 А·г⁻¹ был выбран в качестве носителя для синтеза гибридов MoS₂/ПГ. Для выбора оптимальных условий синтеза гибридов без ухудшения свойств углеродной компоненты этот образец обрабатывался в лабораторном горячем прессе с/без приложения давления. Образцы были обозначены как ПГ**Ta**, где **T** – температура обработки, **a** или **a_5** указывает, что к образцу прикладывалось давление 100 или 500 бар, соответственно. Для оценки влияния давления и температуры горячего прессования на ПГ визуально сравнивался объем образцов одинаковой массы 10.3±0.5 мг. Показано, что обработка под давлением 100 бар без нагрева приводит к компактированию ПГ и, как следствие, уменьшению удельной площади поверхности материала от ~ 77±2 м²г⁻¹ в исходном образце до ~ 25 ± 2 м²г⁻¹ в образце ПГа. С повышением температуры до 800°C и давления до 500 бар,

объемная плотность ПГ800a_5 уменьшилась в три раза по сравнению с исходным ПГ. С увеличением температуры и давления при горячем прессовании ПГ ПШПВ пика от графитового рефлекса (002) на дифрактограммах уменьшалась, но не менялось положение рефлекса, что указывает на сохранение межплоскостного расстояния 0,341 нм и увеличение толщины графеновых стопок (табл. 2). По данным КРС-спектроскопии, РЭМ и ПЭМ исследований условия обработки ПГ 600°C и 100 бар (образец НГ600а) не влияют на структуру исходного ПГ и не приводят к «залечиванию» вакансий, что важно для обеспечения прочных связей ПГ с MoS₂.

Таблица 2

Межслоевое расстояние и область когерентного рассеяния (D), определенные из (002) рефлекса, и отношение I_B/I_G, рассчитанное по спектрам КРС исходных и обработанных образцов ПГ

образцы	ПГ	ПГ600	ПГа	ПГ600а	ПГ800а	ПГ800a_5
d ₀₀₂ , Å	3.41±0.05	3.44±0.05	3.40±0.05	3.40±0.05	3.40±0.05	3.41±0.05
D, нм	1.5±0.3	1.5±0.3	1.7±0.3	1.6±0.3	1.8±0.3	1.7±0.3
I _B /I _G	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1	1.0±0.1	1.0±0.1	1.0±0.1

Для определения различий в полученных зарядно-разрядных кривых ПГ были построены производные удельной емкости по напряжению (рис. 3а). Каждому пику производной соответствует определенный окислительно-восстановительный процесс. Для образцов, обработанных при температурах <600°C и давлении 100 бар, присутствуют пики при ~1.2 В на третьем и последующих циклах работы ЛИА (рис. 3а), относящиеся к обратному взаимодействию лития с дефектами ПГ.

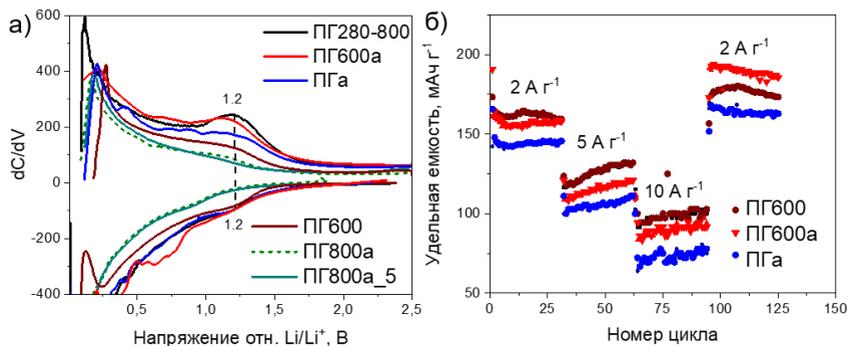


Рис. 3. Производные удельной емкости по напряжению для третьего цикла заряда/разряда ЛИА с образцами ПГ (а). Зависимости удельной емкости при плотностях тока 2–10 А·г⁻¹ (б).

Для исследования влияния дефектности и числа слоев на диффузию Li образцы ПГа, ПГ600 и ПГ600а были проциклированы при плотностях тока 2 – 10 А·г⁻¹. Наибольшую емкость при 5 и 10 А·г⁻¹ показал образец

ПГ600 (рис. 3б), а самую низкую – ПГа. Этот результат указывает, что увеличение межслоевого расстояния в ПГ оказывает положительное влияние на емкость при плотностях тока более $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$.

Условия обработки ПГ, давление 100 бар и температура не более 600°C , приводят к небольшому упорядочению слоев в ПГ, что улучшает удельную емкость образцов при плотностях тока больше $0.5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$. Наилучшее значение удельной емкости $356 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ показал образец ПГ600а. Из анализа кривых заряда/разряда ЛИА определен потенциал $\sim 1.2 \text{ В}$ интеркаляции ионов лития через наноразмерные вакансии, которая сохраняется для ПГ, обработанных при давлении 100 бар и температуре не более 600°C . Данные условия обработки могут быть рекомендованы для синтеза гибридов на основе ПГ.

Определение оптимального соотношения компонентов в $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$

Структура углеродного носителя и метод, используемый для синтеза, влияют на величину соотношения компонентов гибрида, оптимальную для характеристик материала в ЛИА. Из анализа литературных данных был выбран диапазон массового содержаниями MoS_2 в гибриде от 5 до 50%. Синтез $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ проводили нагреванием смеси $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$ при 600°C в горячем прессе при приложении усилия в 100 бар. Образцы гибридов были обозначены как $x\text{MoS}_2/\text{ПГТ}а$, где x – массовое содержание сульфида молибдена в гибриде, T – температура синтеза образца ($400 - 600^\circ\text{C}$), a – обозначение того, что к образцу прикладывалось давление 100 бар в процессе синтеза. РЭМ-изображения гибридов показали разориентированные чешуйки ПГ размером менее 10 мкм. MoS_2 был обнаружен как яркие агломерированные частицы размером менее 1 мкм на РЭМ-изображениях, полученных в режиме обратно рассеянных электронов. Исследование гибридов методами энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и РФЭС (энергия фотонов 830 эВ) выявило, что материалы содержат С, О, Мо и S. Полученные из данных методов составы образцов и дополнительное исследование смеси $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$ методом ТГ показали, что фактическое содержание MoS_2 коррелирует с заложенным.

Тестирование гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ в ЛИА показало, что при всех используемых плотностях тока ($0.1 - 2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) материал с содержанием MoS_2 30 масс.% обладает самой высокой удельной емкостью $597 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$. Материал, содержащий 50 масс.% MoS_2 и чистый MoS_2 , полученный в тех же условиях без углеродного носителя, имели самую низкую удельную емкость 127 и $175 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно. Сумма значений удельных емкостей MoS_2 и ПГ в соотношении 30% и 70% составила $285 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ против $595 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ в синтезированном гибриде, что демонстрирует двойной выигрыш в емкости при добавлении углеродной компоненты в процессе синтеза. Вероятно, при концентрации 30 масс.% сульфид молибдена макси-

мально стабилизирован на поверхности ПГ. Гибриды с массовым содержанием 30% MoS₂ далее использовались при изучении влияния давления и температуры синтеза на структуру и свойства MoS₂/ПГ в ЛИА.

Роль давления в синтезе гибридов MoS₂/ПГ

Влияние давления было исследовано путем сравнения двух типов образцов, синтезированных с использованием одной и той же смеси MoS₃/ПГ. Образец для сравнения 30MoS₂/ПГ600 готовили без приложения нагрузки в 100 бар во время отжига смеси в прессе. Сравнение ПЭМ-изображений гибридов (рис. 4) показало, что приложение усилия в процессе синтеза способствует образованию более тонкослойного покрытия MoS₂, что было подтверждено данными РФА и КРС-спектроскопии. По данным ПЭМ-анализа латеральный размер наночастиц MoS₂ в 30MoS₂/ПГ600a может превышать 60 нм, а количество слоев варьируется от одного до трех (рис. 4a). Длина MoS₂ в образце 30MoS₂/ПГ600 составила в среднем 20 нм, а количество слоев достигало десяти (рис. 4б). Выполненное в литературе сравнение фазовой диаграммы системы Mo:S (1:3) и данных по росту MoS₂ методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) показало, что при постоянной, относительно низкой температуре, увеличение давления газа вызывает рост более малослойных частиц MoS₂, что объясняет рост кристаллитов MoS₂ с меньшим числом слоев при сжатии образца в процессе синтеза.

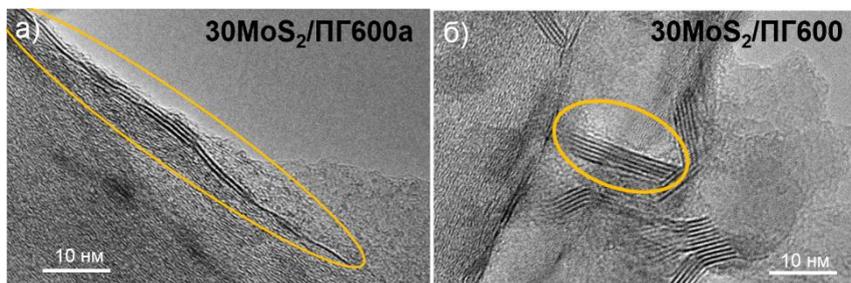


Рис. 4. Изображения ПЭМ гибридов 30MoS₂/ПГ, синтезированных с (а) и без (б) нагрузки 100 бар. MoS₂ выделен овалами.

NEXAFS спектры, измеренные вблизи С К-края гибридов показали резонансы при 285.5 и 292.8 эВ от электронных переходов 1s → π* и 1s → σ* в ПГ и интенсивный пик при 288.8 эВ (рис. 5а). Поскольку этот пик отсутствовал в спектре углеродного образца ПГ600а, он может быть связан с образованием связей между углеродом и MoS₂. В области энергий менее 285 эВ лежат незанятые состояния атомов углерода с ненасыщенными связями на краях отверстий. В гибридах MoS₂/ПГ по сравнению с ПГ π*-резонанс сужается и снижается его интенсивность (рис. 5а), что в сумме с появлением особенностей в области 287–290 эВ может указывать на насыщение

связей краевых атомов углерода путем ковалентного связывания. Теоретические расчеты в приближении теории функционала плотности показали, что атомам углерода на краях вакансий в графене энергетически более выгодно взаимодействовать с Mo-краем MoS_2 , а не с S-краем. Уменьшение отношения интенсивностей π^* - и σ^* -резонансов в спектрах гибридов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ по сравнению со спектром исходного $\text{ПГ}600\text{a}$ может быть отнесено к переносу электронной плотности с ПГ на MoS_2 в результате Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между компонентами (рис. 5а). Меньшая величина π^*/σ^* для $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ подтверждает, что нагрузка в 100 бар, приложенная во время синтеза, способствует более эффективному взаимодействию между компонентами. Уширение РФЭС Mo 3d-спектра гибрида $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ в область меньших энергий связи по сравнению со спектром образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$ (рис. 5б) указывает на частичное восстановление Mo^{4+} при приложении давления в процессе синтеза, что может сопровождаться увеличением количества Mo–S связей.

Полученные гибриды были протестированы в литий-ионных полувыводках при плотностях тока 0.1–1 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 5в). Образец $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ обладал большей емкостью при плотностях тока до 0.5 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ и стабильностью при возвращении на 0.1 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ после 50 циклов работы по сравнению с непрессованным образцом. При плотности тока 0.1 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ имел удельную емкость 596 $\text{mAч}\cdot\text{г}^{-1}$ против 514 $\text{mAч}\cdot\text{г}^{-1}$ для $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$. По результатам исследования строения образцов и циклирования в ЛИА можно сделать вывод о необходимости приложения усилия в 100 бар при синтезе гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ для обеспечения сильного взаимодействия между компонентами и увеличения емкости гибрида. Однако, при плотностях тока 0.5–1 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ гибрид $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ не показал преимущества в емкости по сравнению с непрессованным образцом. Это может быть обусловлено большой длиной кристаллитов MoS_2 , препятствующей быстрой диффузии ионов лития.

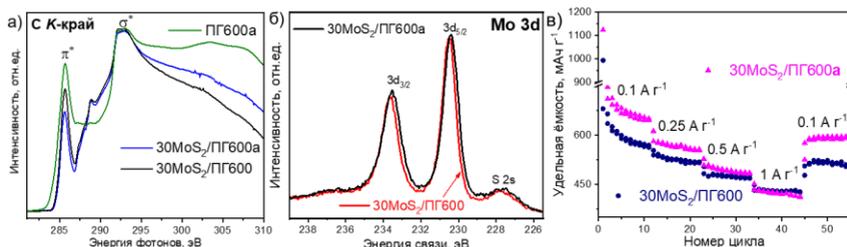


Рис. 5. Спектры NEXAFS C K-края (а), РФЭС Mo 3d (б) и зависимость емкости от плотности тока (в) гибридов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$, синтезированных без и с нагрузкой 100 бар. Для сравнения на (а) показан спектр C K-края $\text{ПГ}600\text{a}$.

Влияние температуры синтеза на строение и свойства гибридов

Для улучшения емкостных характеристик гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ при плотностях тока более $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ было предложено уменьшить размер наночастиц MoS_2 . С этой целью были проведены синтезы при более низких температурах 400 и 500°C (образцы 30 $\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{a}$ и 30 $\text{MoS}_2/\text{ПГ}500\text{a}$).

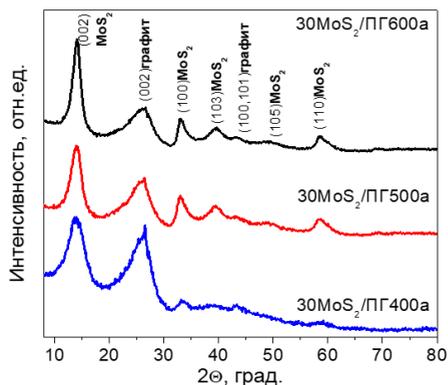


Рис. 6. РФА дифрактограммы гибридов 30 $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$, синтезированных при 400°C, 500°C и 600°C.

кристаллического MoS_2 при более низких температурах.

По данным ПЭМ с уменьшением температуры синтеза уменьшается число слоев и латеральный размер наночастиц MoS_2 . ПЭМ-изображения образца 30 $\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{a}$ показали образование отдельных монослоев и частиц MoS_2 размером не более 10 нм (рис. 7а). Высокоугловое темнопольное изображение РЭМ (**HAADF-STEM**) этого гибрида обнаружило на поверхности серых слоев ПГ высококонтрастное аморфное покрытие (рис. 7б), которое, вероятно, состоит из плохо окристаллизованного или аморфного MoS_2 .

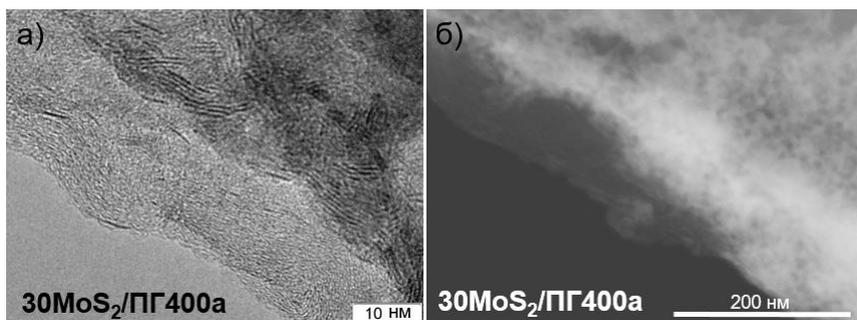


Рис. 7. ПЭМ-изображение (а) и HAADF-STEM изображение (б) гибрида 30 $\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{a}$.

Электрохимические испытания образцов продемонстрировали при первом разряде плато при потенциале 1.6 В, что выше значения, характерного для образования интеркалатов Li_xMoS_2 (1.4 В). Из литературы известно, что гетероструктуры, состоящие из MoS_2 и графена (G), могут образовывать интеркалаты $\text{MoS}_2/x\text{Li}/\text{G}$, которые на 0.41 эВ стабильнее Li_xMoS_2 . С учетом этого, потенциал реакции $2\text{Li}^+ + \text{MoS}_2/\text{G} + 2e^- \rightarrow \text{MoS}_2/2\text{Li}/\text{G}$ должен быть на 0.2 В выше, чем для соответствующей реакции интеркаляции MoS_2 . Таким образом, плато при 1.6 В следует отнести к интеркаляции лития между слоем графена и MoS_2 . Обратимая удельная ёмкость образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$ составила $311 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ при $0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$, что близко к ёмкости носителя ПГ.

Для изучения причины низкой ёмкости образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$ были измерены спектры электрохимического импеданса на полуциклах после 60 циклов заряда/разряда (рис. 8). Моделирование спектров схемой, указанной на рисунке, показало, что

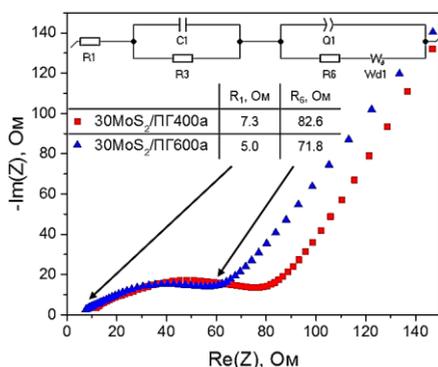


Рис. 8. Спектры импеданса в координатах Найквиста для образцов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}$, синтезированных при 400°C и 600°C и 100 бар.

сопротивление электроодного материала (R_1) и переноса заряда (R_6) для образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$ больше, чем для $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{а}$ (рис. 8). Таким образом покрытие частиц ПГ неокристаллизованным MoS_2 ухудшает проводимость гибрида. Однако равномерное распределение малослойных MoS_2 в $\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$ уменьшило время диффузии лития в аноде до 0.09 сек.

Эффект проводящей добавки

Для снижения собственного сопротивления и сопротивления переноса заряда к $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$ была добавлена проводящая добавка (super P) при приготовлении электродного материала. Циклирование при плотностях тока $0.1\text{--}2 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ показало, что эта добавка увеличивает удельную ёмкость $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$ почти в два раза по сравнению с непрессованным образцом $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400$ (рис. 9а) и влияет на электрохимические реакции, происходящие при циклировании. На первой разрядной кривой было обнаружено ярко выраженное плато между ~ 1.6 и 1.4 В , указывающие на интеркаляцию лития в интерфейс MoS_2/G и между слоями MoS_2 . Добавка super P создает проводящие каналы между наночастицами MoS_2 и способствует интеркаляции лития между плохо кристаллизованными слоями MoS_2 и графеновыми плоскостями.

Получайки с $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400}$ были работоспособны в течении 1000 циклов заряда/разряда при плотности тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$. (рис. 9б). К 1000-му циклу емкость гибрида $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ выросла до $1200 \text{ mAч} \cdot \text{г}^{-1}$. Сравнение кривых заряда/разряда для 100 и 450 циклов показало, что рост емкости обеспечивается за счет двух основных процессов. Первый был отнесен к увеличению интеркаляции лития в ПГ за счет активации пор по аналогии с пористыми материалами. Второй – к необратимому разложению MoS_2 при взаимодействии с литием, что как было показано в литературе, ведет к уменьшению размеров наночастиц MoS_2 и появлению дополнительных мест для адсорбции лития. Было предположено, что в гибридах $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ происходит постоянный рост емкости за счет проникновения лития между слоями ПГ и стабилизацией продуктов разложения MoS_2 на дефектной поверхности ПГ.

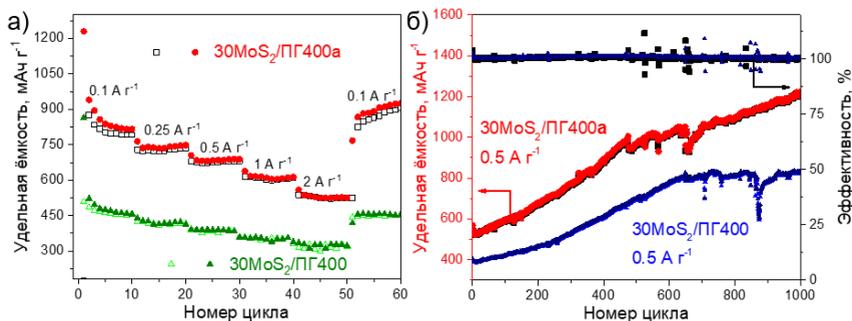


Рис. 9. Зависимость емкости от плотности тока для $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400}$ с добавкой Super P в электродный материал (а). Длительное циклирование электродных материалов с проводящей добавкой при плотности тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ (б).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что нагрев ОГ в концентрированной H_2SO_4 приводит к удалению кислородных групп с базальной плоскости и образованию вакансионных дефектов размером $\sim 2 \text{ нм}$. При увеличении температуры синтеза от 200 до 280°C увеличивается размер графеновых участков и концентрация карбоксильных групп на краях вакансий. Продукты синтеза классифицированы как многослойные перфорированные графены (ПГ).

2. Найденны оптимальные температура и давление (600°C и 100 бар) горячего прессования ПГ, сохраняющие наноразмерные вакансии в графеновых плоскостях. Из анализа кривых заряда/разряда ЛИА определен потенциал $\sim 1.2 \text{ В}$ интеркаляции ионов лития через наноразмерные вакансии.

3. Впервые предложен синтез гибридных материалов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ методом горячего прессования смеси $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$. Из анализа данных NEXAFS и

РФЭС-спектров предположено образование связи Mo–C между компонентами гибрида.

4. Показано, что использование давления во время синтеза формирует более тонкое покрытие MoS₂ на поверхности ПГ по сравнению с синтезом в тех же условиях без давления. Более тонкослойное покрытие MoS₂ и образование связей между MoS₂ и ПГ обеспечивает интеркаляцию/деинтеркаляцию лития в интерфейс MoS₂/графен при потенциалах 1.6/1.8 В в течение нескольких циклов работы ЛИА.

5. Определены оптимальное соотношение компонент (MoS₂: ПГ 1:3 по массе), температура (600°C) и давление (100 бар) для синтеза методом горячего прессования электродного материала MoS₂/ПГ с удельными емкостями 595 и 410 мАч·г⁻¹ при плотностях тока 0.1 и 1 А·г⁻¹.

6. Показано, что при температуре синтеза 400°C происходит частичная кристаллизация MoS₂ в гибридном материале и для его эффективной работы в ЛИА требуется дополнительная электропроводящая добавка. Материал показал рост емкости в течение 1000 циклов от 680 до 1200 мАч·г⁻¹ при плотности тока 0.5 А·г⁻¹.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Stolyarova S. G., Koroteev V. O., Shubin Yu. V., Plyusnin P. E., Makarova A. A., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Pressure-assisted interface engineering in MoS₂/holey graphene hybrids for improved performance in Li-ion batteries // *Energy Technology*. – 2019. – V. 7. – P. 1900659.
2. Bulusheva L. G., Koroteev V. O., Stolyarova S. G., Chuvilin A. L., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Vilkov O.Y., Chen X., Song H., Okotrub A. V. Effect of in-plane size of MoS₂ nanoparticles grown over multilayer graphene on the electrochemical performance of anodes in Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. – 2018. – V. 283. – P. 45–53.
3. Stolyarova S. G., Kanygin M. A., Koroteev V. O., Shubin Y. V., Smirnov D. A., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. High-pressure high-temperature synthesis of MoS₂/holey graphene hybrids and their performance in Li-ion batteries // *Phys. Status Solidi B*. – 2018. – V. 255. – P. 1700262.
4. Stolyarova S. G., Okotrub A. V., Shubin Y. V., Asanov I. P., Galitsky A. A., Bulusheva L. G. Effect of hot pressing on the electrochemical performance of multilayer holey graphene materials in Li-ion batteries. // *Phys. Status Solidi B*. – 2018. – V. 255. – P. 1800202.
5. С. Г. Столярова, Е. С. Кобелева, И. П. Асанов, А. В. Окоотруб, Л. Г. Булушева. Влияние состава оксида графита на структуру продуктов его обработки в серной кислоте при повышенной температуре // *Журн. структ. химии*. – 2017. – Т. 58. – № 6. – С. 1228–1234.

6. Bulusheva L. G., Stolyarova S.G., Chuvilin A. L., Shubin Y.V., Asanov I. P., Sorokin A. M., Mel'gunov M. S., Zhang S., Dong Y., Song H. Creation of nanosized holes in graphene planes for improvement of rate capability of lithium-ion batteries// *Nanotechnology*. – 2018. – V. 29. – P. 134001.
7. Stolyarova S. G., Asanov I. P., Okotrub A.V., Bulusheva L. G. Doping of holey graphene by nitrogen // 19th International conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials, 15–20 July 2018, Beijing, China.
8. Stolyarova S. G., Okotrub A.V., Bulusheva L. G. Effect of the component coupling on electrochemical properties of MoS₂/holey graphene hybrids in lithium-ion batteries // NMES18: 1st International Workshop on Nanocarbon Materials for Energy and Sustainability, 15–20 July 2018, Beijing, China.
9. Stolyarova S. G., Asanov I. P., Okotrub A.V., Bulusheva L. G. Composites based on holey graphite and SnS₂ // The Biennial International conference «Advanced Carbon Nanostructures 2017» (ACNS'2017) 2–7 July 2017, St. Petersburg, Russia. – P. 213.
10. Bulusheva L. G. Revealing the nitrogen species in N-doped holey graphite by X-ray photoelectron spectroscopy // The 5th one-day International Conference-School for young scientists «Advanced Carbon Nanostructures and methods of their Diagnostics» (CSYS'2017) 2–7 July 2017, St. Petersburg, Russia. – P. 183.
11. Столярова С. Г., Коротеев В. О., Окотруб А. В., Булушева Л. Г. Композиты на основе перфорированного графита и MoS₂, SnS₂ как катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов // Конференция «Графен: Молекула и 2D кристалл», 7–11 августа 2017, Новосибирск, Россия. – С. 93.
12. Столярова С. Г., Каныгин М. А., Коротеев В. О Термобарический синтез композиционных материалов на основе дисульфида молибдена // Научная школа для молодых ученых: Углеродные нанотрубки и графен - новые горизонты, 30 ноября – 4 декабря 2015, Москва, Россия. – С. 130.
13. Столярова С. Г., Кобелева Е. С. Влияние азота на электрохимические характеристики перфорированного графита в литий-ионном аккумуляторе // Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 80-летию со дня рождения Евгения Владимировича Соболева, 22–23 декабря 2016, Новосибирск, Россия.
14. Stolyarova S. G., Kobleva E. S., Fedorovskaya E. O., Asanov I. P., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Nitrogen-doped holey graphite for application in lithium-ion batteries // Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for Materials Integration Center and Materials Science Center in conjunction with 2017 Russia-Japan Conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures», 21–22 March 2017, Sendai, Japan. – P. 28.
15. Stolyarova S. G., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Component coupling in MoS₂/holey graphene hybrids // Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling”, 1–3 October 2018, Novosibirsk, Russia.

Благодарности. Выражаю особую благодарность научному руководителю д-ру хим. наук Булушевой Любови Геннадьевне и д-ру физ.-мат. наук, профессору Окотрубенко Александру Владимировичу за всестороннюю поддержку и помощь в проведении и написании работы. Отдельное спасибо выражаю канд. физ.-мат. наук Федосеевой Ю.В., канд. хим. наук Коротееву В.О., канд. физ.-мат. наук Каныгину М.А. и канд. хим. наук Шляховой Е. В. за помощь в проведении экспериментов, обработке результатов измерений и помощи с написанием диссертационной работы. Искренне благодарю д-ра хим. наук, доцента Шубина Ю.В., проф. Чувилина А.Л., канд. хим. наук Плюснина П.Е., д-ра хим. наук Колесова Б.А., Кожемяченко С.И., Баскакову К.А., за помощь в проведении и интерпретации экспериментальных измерений. Благодарю канд. физ.-мат. наук Гусельникова А.В. и Куреня А.Г. за помощь в работе с установками. Автор диссертации признателен коллективу лаборатории 404, физикохимии наноматериалов за доброжелательные отношения и комфортные условия работы.

СТОЛЯРОВА Светлана Геннадьевна

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ MoS₂ И МНОГОСЛОЙНОГО ПЕРФОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 07.10.2019

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 304
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090