

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Булусева Любовь Геннадьевна

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Электрохимические процессы в литий-ионном аккумуляторе	13
<i>1.1.1. Структура аккумулятора</i>	13
<i>1.1.2. Традиционные анодные и катодные материалы</i>	15
<i>1.1.3. Процессы, происходящие в электрохимической ячейке</i>	16
<i>1.1.4. Типы и характеристики ЛИА</i>	18
<i>1.1.5. Современные тенденции в разработке анодных материалов</i>	20
1.2. Композиты MoS₂ с графеноподобным углеродом	24
<i>1.2.1. Структура MoS₂ и его циклирование в ЛИА</i>	26
<i>1.2.2. Методы синтеза композитов</i>	29
<i>1.2.3. Факторы, обеспечивающие улучшение электрохимических свойств материалов MoS₂/углерод</i>	31
1.3. Перфорированный графен	33
1.3.1 Методы синтеза ПГ	35
<i>1.3.1.1. Использование темплата и ионная/электронная бомбардировка</i>	35
<i>1.3.1.2. Химические методы синтеза ПГ и ОГ</i>	37
<i>1.3.1.3. Восстановление ОГ в жидкой фазе</i>	37
<i>1.3.1.4. Газофазное перфорирование</i>	39
<i>1.3.1.5. Перфорирование с помощью активных или каталитических частиц</i> 39	
<i>1.3.1.6. Химическая активация углеродных материалов</i>	40
1.3.2. Электрохимические свойства ПГ	41
1.4. Заключение и постановка задачи	42
Глава 2. Экспериментальная часть	44
2.1. Реактивы, материалы и методики синтеза	44
<i>2.1.1. Очистка природного графита</i>	44
<i>2.1.2. Синтез оксида графита</i>	45
<i>2.1.3 Перфорирование графеновых листов</i>	45
<i>2.1.4. Синтез тиомолибдата аммония</i>	46
<i>2.1.5. Получение смеси многослойного перфорированного графена с MoS₃</i> ..	47
2.2. Установка горячего прессования	47
2.3. Инструментальные методы исследования	49
2.4. Электрохимические измерения	54

2.4.1. <i>Приготовление электродов на основе медной фольги</i>	54
2.4.2. <i>Приготовление электродов на основе пеноникеля</i>	55
2.4.3. <i>Сборка и циклирование электрохимических ячеек</i>	55
2.5. <i>Спектроскопия электрохимического импеданса</i>	57
2.6. <i>Заключение к главе 2</i>	62
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	63
3.1. Строение и электрохимические свойства многослойного перфорированного графена в литий-ионном аккумуляторе	63
3.1.1. <i>Влияние состава оксида графита и температуры его обработки в серной кислоте на строение и состав многослойного перфорированного графена</i>	63
3.1.2. <i>Влияние температуры отжига на структуру и состав перфорированного графена</i>	71
3.1.3. <i>Влияние температуры отжига на электрохимические свойства перфорированных графенов в ЛИА</i>	78
3.1.4. <i>Влияние статического давления на строение отожженного перфорированного графена</i>	82
3.1.5. <i>Влияние горячего прессования на электрохимические параметры многослойного перфорированного графена в ЛИА</i>	88
3.1.6. <i>Заключение к разделу</i>	92
3.2. Гибриды MoS₂/многослойный перфорированный графен	94
3.2.1. <i>Влияние массового содержания сульфида молибдена(IV) на состав и строение гибридных материалов xMoS₂/ПГ</i>	94
3.2.1.1. <i>Выбор условий синтеза гибридных структур</i>	94
3.2.1.2. <i>Строение и состав гибридов с различным соотношением компонентов</i>	98
3.2.1.3. <i>Электрохимические свойства</i>	102
3.2.2. <i>Роль давления в синтезе гибридов MoS₂/ПГ</i>	104
3.2.2.1. <i>Влияние давления на электрохимические свойства гибридов MoS₂/ПГ</i>	110
3.2.3. <i>Влияние температуры синтеза на строение и свойства гибридов MoS₂/ПГ</i>	112
3.2.4. <i>Эффект проводящей добавки</i>	118
3.2.5. <i>Заключение к разделу</i>	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	126

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	127
Благодарности.....	145

Список сокращений, принятых в рукописи

АСМ	атомно-силовая микроскопия
БЭТ	метод Брунауэра-Эммета-Теллера
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	N,N-диметилформамид
ИК-спектроскопия	инфракрасная спектроскопия
КРС-спектроскопия	спектроскопия комбинационного рассеяния света
ЛИА	литий-ионный аккумулятор
МУНТ	многослойные углеродные нанотрубки
ОГ	оксид графита
ОКР	область когерентного рассеяния
ПГС	пространственная группа симметрии
ПГ	перфорированный графен
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
ДТГ	производная кривой термогравиметрического анализа
ТГ	термогравиметрический анализ
ТРГ	терморасширенный графит
УГП	установка горячего прессования
УЗ	ультразвук, ультразвуковая обработка
УК	углеродная компонента
ЦВА	циклическая вольт-амперометрия
ЭДС	энерго-дисперсионная спектроскопия
2D-структура	двухмерная структура
СРЕ	элемент постоянной фазы
SEI	Solid-electrolyte interphase интерфейс электрод/электролит
NEXAFS	near edge X-ray absorption fine structure ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения

CVD

chemical vapor deposition - химическое осаждение из газовой фазы

ВВЕДЕНИЕ

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, 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 ёмкости и скорости диффузии лития. Аналоги графита – слоистые сульфиды металлов обладают большим межслоевым расстоянием и более высокими значениями теоретической ёмкости по литию, 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, аналогичную графиту. Небольшая несоизмеренность решеток MoS_2 и графена 0.109 нм позволяет комбинировать слои этих соединений с формированием механически стабильных гетероструктур MoS_2 /графен. Межслоевое расстояние в MoS_2 составляет 0.65 нм, что почти вдвое превышает аналогичную величину для графита. Интеркаляция лития между слоями MoS_2 и несколько сопутствующих реакций обеспечивают высокую теоретическую ёмкость $672 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$. 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 ёмкость, 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 MoS₂ на графеновой поверхности. Для усиления взаимодействия между MoS₂ 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 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, прекурсоры, соотношение реагентов) влияют на структуру материала и его электрохимическую емкость. 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 ёмкости 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 MoS_2 и многослойного перфорированного графена методом горячего прессования;

–выявление взаимодействий между компонентами в полученных гибридах MoS_2 /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 MoS_2 . «Перфорирование» графеновых листов проводили по оригинальной процедуре, заключающейся в обработке оксида графита (ОГ) горячей концентрированной H_2SO_4 . 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 ($0.5 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$, $1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ и $2 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$) 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 ёмкости материала за счет стабилизации интерфейса между компонентами. Показано, что понижение температуры синтеза уменьшает 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 ёмкость 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. Разработан гибридный материал MoS_2 /ПГ с удельной емкостью до 900 и 580 $\text{mAч}\cdot\text{г}^{-1}$ при плотностях тока 0.1

и $1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$, и со стабильностью работы до 1000 циклов при плотности тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$. 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. Методология 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 $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ методом горячего прессования, исследование строения и электрохимических характеристик $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ 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 электрохимического импеданса. Электрохимические свойства материалов исследованы при тестировании полужеек 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 $\sim 2 \text{ нм}$;

–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 $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ горячим прессованием смесей MoS_3 и многослойного ПГ, приводящая к образованию $\text{Mo}-\text{C}$ связей между слоями MoS_2 и ПГ;

–результаты исследования влияния давления на строение и электрохимические свойства гибридов MoS₂/ПГ, показавшие получение более тонкослойного покрытия MoS₂ при приложении давления и интеркаляцию лития в интерфейс MoS₂/графен;

–результаты исследования зависимости электрохимических характеристик гибридных материалов MoS₂/ПГ от соотношения компонент и давления, по результатам которых были выбраны оптимальные параметры для синтеза электродного гибридного материала MoS₂/ПГ;

–результаты исследования строения и электрохимических свойств гибридных материалов, синтезированных при разных температурах, выявившие необходимость использования электропроводящей добавки в случае неполной кристаллизации MoS₂.

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 исследований. 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 5 статей, из них 4 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 высокочистых 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).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Электрохимические процессы в литий-ионном аккумуляторе

В 1973 году *Armand M.V.* предложил концепцию аккумулятора с обратимым перемещением ионов лития между положительным и отрицательным электродами, изготовленными из различных материалов и взаимодействующими с литием по интеркаляционному механизму [1, 2]. Положительно заряженный ион лития имеет способность внедряться (интеркалироваться) в кристаллическую решётку соединений с образованием химической связи. Когда на электроды аккумулятора подается напряжение, ионы лития перемещаются от катода к аноду, окисляя анодный материал. При подключении нагрузки процесс происходит в обратном направлении. Принцип работы литий-ионного аккумулятора (ЛИА) заключается в накоплении электрической энергии в процессе электрохимических реакций деинтеркаляции ионов лития из катода и их интеркаляции в анодный материал. Генерация электрического тока происходит в процессе обратной реакции деинтеркаляции лития из анода.

Первые ЛИА были выпущены компанией *Sony* в 1991 г [3]. Привлекательность литиевой технологии связана с тем, что Li является легким металлом (плотность $0.51 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Удельная емкость металлического лития составляет $3860 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$, а пара $\text{Li}^{\circ}/\text{Li}^{+}$ имеет самую высокую электроактивность со стандартным окислительно-восстановительным потенциалом 3.04 В относительно электрода H_2/H^{+} . Напряжение ЛИА значительно выше, чем свинцовых и никелевых аккумуляторов, поскольку литий является наиболее электроположительным элементом. Благодаря возможности работы аккумулятора в течении более 1000 циклов разряда-заряда и разным типам конфигурации ячеек, ЛИА получили широкое распространение в современной электронной технике (ноутбуки, смартфоны, электромобили). ЛИА – легкие, компактные устройства, которые работают при напряжениях порядка 4 В с удельной энергией от 100 до $150 \text{ Вт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$ [3].

1.1.1. Структура аккумулятора

Аккумулятор состоит из трех основных компонентов: электродов (катод и анод), электролита и токоприемников (рис. 1). Катод – это положительный электрод, из которого катионы мигрируют внутрь ячейки, а транспорт электронов осуществляется

через внешнюю электрическую цепь. Анод – это отрицательный электрод, который генерирует электроны для выполнения внешней работы. В промышленных ЛИА в качестве катода обычно применяются литированные оксиды железа или кобальта, а в качестве анода используют графит. Катодный материал наносится на алюминиевую, а анодный – на медную фольгу. Электролит обычно представляет собой жидкий раствор, содержащий соль лития (LiPF_6 , LiClO_4), растворенную в органическом растворителе или смеси органических соединений (диметилкарбонат, этиленкарбонат), который позволяет диффундировать ионам лития от одного электрода к другому. Электролит должен быть стабильным в присутствии обоих электродов. Токоприемники обычно изготавливают из металла (медь, алюминий). В процессе заряда ЛИА ионы лития из оксида интеркалируются в графит (рис. 1). В результате материал катода окисляется, а анода – восстанавливается. Когда литий-ионная ячейка разряжается, анод электрохимически окисляется, высвобождая ионы лития. В то же время электроны проходят через внешнюю цепь к катоду. Когда аккумулятор перезаряжается, происходит обратный процесс. Характеристики аккумулятора зависят от химического состава и структуры анода и катода, а, следовательно, и параметров электрохимических процессов в ЛИА.

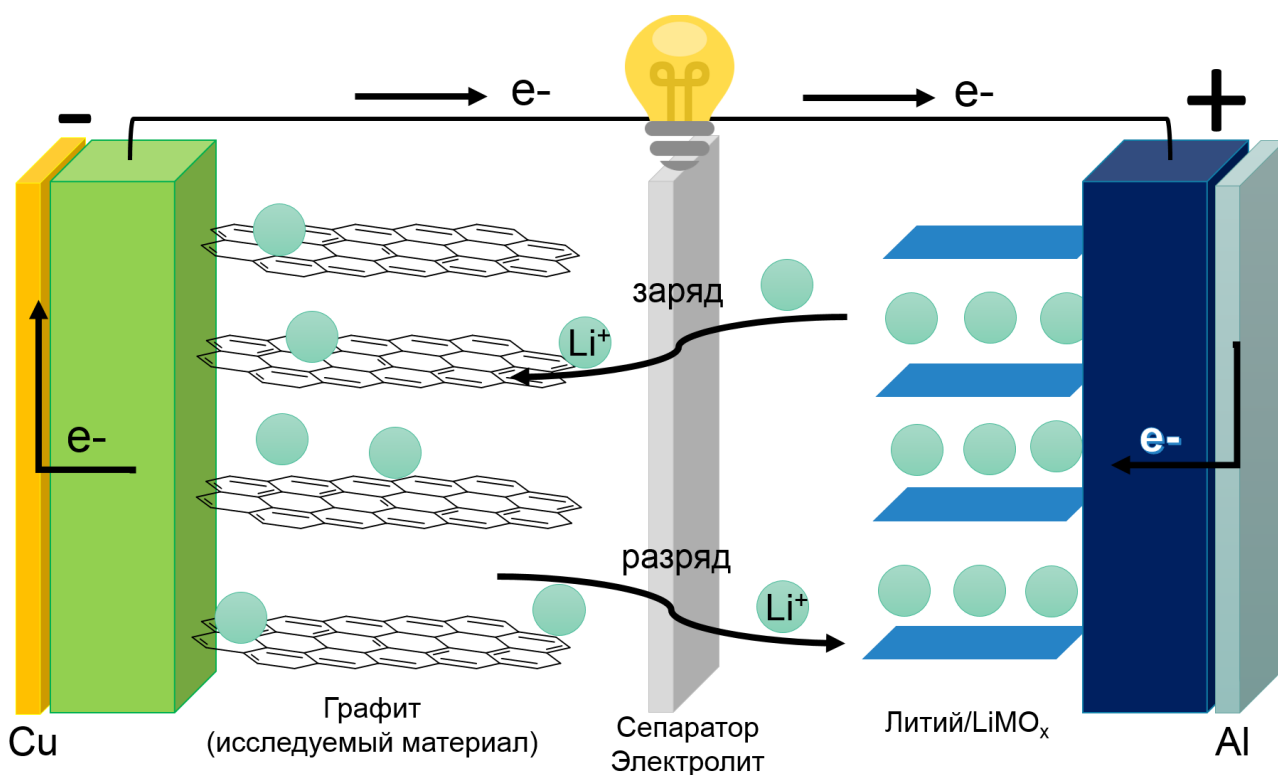


Рис. 1. Схема ЛИА

1.1.2. Традиционные анодные и катодные материалы

В первых аккумуляторах в качестве анодного материала использовался металлический литий, а в качестве катодного материала – графит. Графит состоит из плоских слоев, в которых атомы углерода образуют гексагоны (медовые соты). Графит имеет гексагональную структуру 2H, которая является наиболее термодинамически стабильной (рис. 2). Чередование слоев в последовательности АВА вдоль кристаллографического направления *c* приводит к размещению атомов углерода слоя над центрами гексагонов смежных слоев. Межслоевое расстояние в графите равно $\approx 3.35 \text{ \AA}$. При интеркаляции лития в структуру 2H-графита его слои смещаются относительно их исходных положений, и укладка слоев становится АА [4]. В результате общая энергия системы снижается. Этот механизм интеркаляции не подходит для беспорядочно уложенных графитовых слоев. Из-за деформаций и дефектов в слоях они в некоторой степени закреплены вместе и трудно перемещаются относительно друг друга, что затрудняет литиевую интеркаляцию. Существование этого беспорядка в графитовой структуре уменьшает измеренную емкость по сравнению с теоретическим значением $372 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, рассчитанным для предельного состава LiC_6 .

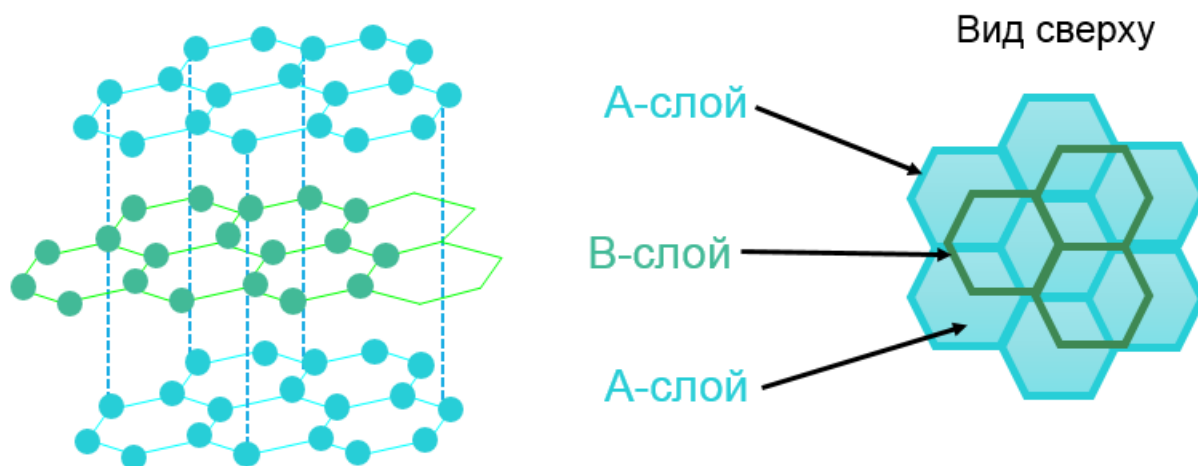
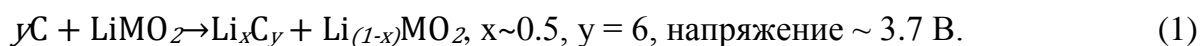


Рис. 2. Структура 2H-графита

В настоящее время традиционные катоды ЛИА представлены смешанным оксидом литий-металл LiMO_2 , например, LiCoO_2 , так как использование электродов из чистого лития приводит к росту дендритов и разрыву сепаратора [5]. Процесс перемещения ионов лития из катода в углеродный анод может быть представлен как:



В производстве ЛИА используются три класса катодных материалов [3]:

- оксид лития-кобальта(III) LiCoO_2 и твёрдые растворы на основе изоструктурного ему никелата лития;
- фосфат лития – железа(II) LiFePO_4 ;
- оксид лития-марганца(III, IV) LiMn_2O_4 .

Процессы в ЛИА с катодами на основе кобальтата лития и литий фосфата железа описываются следующими схемами:



Анодные материалы в коммерческих ЛИА представлены природным графитом, проводящим пиролитическим углеродом (super P, black carbon), плотным углеродом, композитами углерод-кремний [1, 6].

1.1.3. Процессы, происходящие в электрохимической ячейке

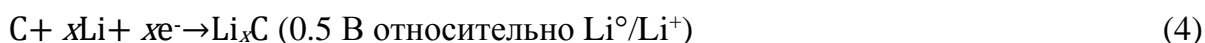
Решающую роль в ЛИА имеет анод, поскольку именно его физические и химические свойства непосредственно влияют на электрохимические свойства аккумулятора [7]. Процессы, происходящие в ячейке, можно идентифицировать по форме разрядно-зарядных кривых (рис. 3), где плато при определенном напряжении соответствует электрохимической реакции. Для исследования потенциала нового электродного материала используют полуячейки, где противэлектродом является литиевая фольга во избежание наложения процессов, происходящих на другом электроде. Основополагающим процессом, происходящим при первом разряде полуячейки с литийсодержащим материалом, является простая реакция генерирования одного электрона для внешней цепи и иона лития из модельной литиевой фольги:



Обратимость процесса интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в ячейке обеспечивает многократное использование аккумулятора через цикл заряд-разряд для накопления энергии и автономного электропитания приборов. В реальности происходят различные потери емкости из-за неизбежного взаимодействия лития с материалами электродов и электролитом [7]. На первом цикле происходит образование слоя SEI (поверхностный электролитный слой) в результате реакции между материалом электрода и электролитом. В этом процессе происходит разложение электролита, образование Li_2O , Li_2CO_3 и органических солей лития [8]. Формирование этого слоя

является важным этапом работы аккумулятора, так как он создает интерфейс на поверхности электрода для свободной диффузии лития, предотвращая интеркаляцию растворителя в электрод. Для графитовой поверхности образование SEI происходит при 0.9 В [9]. В процессе формирования SEI теряется некоторое количество лития [10], что неизбежно приводит к необратимой емкости ЛИА.

Следующий важный этап циклирования при разряде – это непосредственно интеркаляция ионов лития в слоистый анодный материал. Для графита и дисульфида молибдена(IV) интеркаляция осуществляется по следующим реакциям:



В зависимости от свойств материала электрода возможно протекание и других характерных процессов на аноде. Наличие дефектов в слое (точечные дефекты, края доменов) может приводить к необратимой адсорбции ионов лития, в порах материала возможно образование кластеров лития. Особенности электрохимических процессов, характерные для перфорированного графена и его композитов с MoS₂, будут представлены в разделах 1.2. и 1.3.

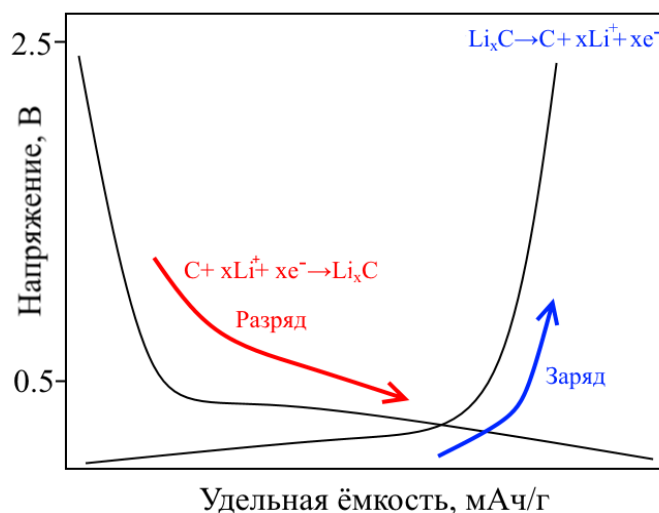
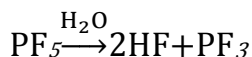
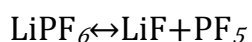


Рис. 3. Схематичное изображение зарядно-разрядных кривых для ячейки Li/графит.

Важным показателем работы аккумулятора является кулоновская эффективность, которая представляет собой отношение ёмкости материала при деинтеркаляции лития к ёмкости материала при интеркаляции лития в том же цикле. Разложение электролита, физические или химические изменения электродных материалов могут уменьшить

значение кулоновской эффективности. Разложение электролита может происходить произвольно. Показано, что LiPF_6 частично разлагается при циклировании, а в присутствии воды продукты разложения гидролизуются:



Самым распространенным недостатком электродных материалов на основе сульфидов переходных металлов является их необратимая деградация при взаимодействии с литием:



Углеродные материалы, как правило, стабильны при циклировании.

Процессы, происходящие в ячейке ЛИА могут изменяться с увеличением подаваемого тока (значение тока определяет скорость разряда-заряда аккумулятора), что приводит к менее эффективной интеркаляции лития в анодный материал, и, как следствие, уменьшению емкости материала. При высоких токах ЛИА нестабильные анодные материалы могут деградировать как, например, в случае MoS_2 .

Потенциальное окно работы (диапазон напряжений, в котором материалы не деградируют) необходимо не только для выбора оптимальных условий, но и для предотвращения разложения электролита [11].

1.1.4. Типы и характеристики ЛИА

На основе схемы, представленной на рис. 1, создано несколько основных коммерческих типов ЛИА, предназначенных для работы различных устройств (рис. 4). Дизайн модулей во многом зависит от размера и формы готовых устройств, в которые встраивают ЛИА, а также их взаимосвязанных схем, аспектов безопасности и контроля температуры [12]. Цилиндрические ячейки в большинстве продуктов – это ячейки 18650, имеющие объемную плотность энергии 600-650 Втч·м⁻³, что на ~ 20% выше, чем для призматических и плоских ячеек («pouch») [13], поскольку степень сворачивания ячейки намного выше в данном типе. Плотность энергии аккумуляторов можно рассчитывать относительно массы или объема электродного материала. Для многих практических систем объемный аспект более важен, поскольку большинство блоков аккумуляторов сконструированы в соответствии с имеющимся объемом. Несмотря на более

высокие плотности энергии цилиндрических ячеек, призматические и «rrounch» ячейки широко используются из-за их меньшего «мертвого» объема.

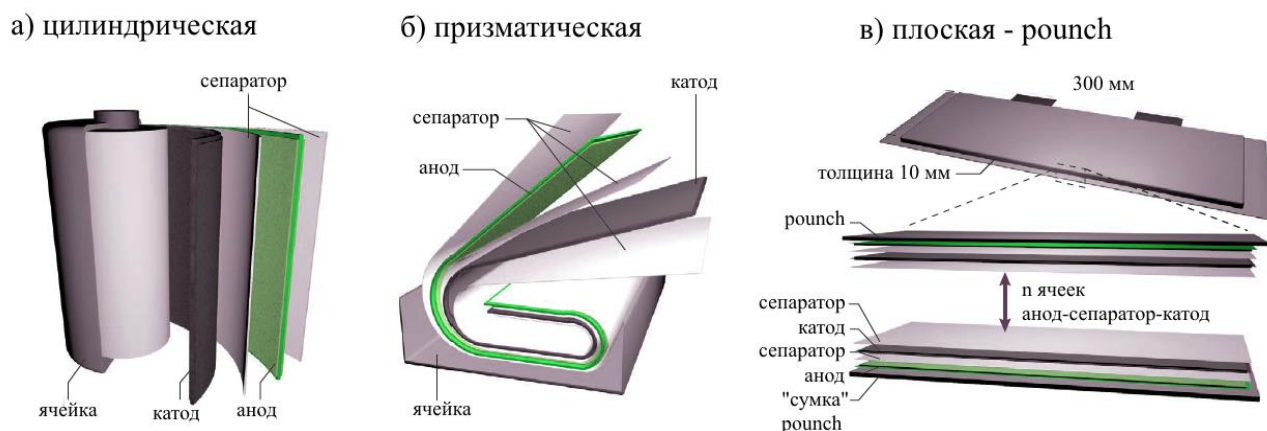


Рис. 4. Коммерческие типы ЛИА

С учетом стремления производителей ЛИА увеличить мощность и емкость аккумулятора без увеличения его размера и массы, в научных статьях обычно приводят значения удельной емкости, рассчитанной на массу исследуемого материала. В отличие от цилиндрических ячеек, размер призматических и плоских ячеек легко изменить, поэтому в качестве общей платформы для изучения и тестирования анодных материалов используют плоские ячейки, обычно типа CR2032, а удельные массовые плотности энергии используют в качестве основы для сравнения.

Существует несколько важных параметров для оценки эффективности аккумулятора (табл. 1). Основными показателями являются электрохимическая емкость (Q) и плотность энергии (W). Емкость рассчитывается как $Q = z \cdot F / M$, где z – число перенесенных единиц заряда (электронов), F – константа Фарадея, M – молярная масса активного материала электрода. Плотность энергии определяется только для полной ячейки при наличии катода по следующему уравнению: $W = Q \cdot U$, где Q – ёмкость, U – среднее напряжение на батарее.

ЛИА обладают рядом преимуществ по сравнению с никель-кадмиевыми и свинцовыми аккумуляторами. Во-первых, они не требуют особого режима зарядки при начале использования и ими можно пользоваться сразу же без лишней подготовки. ЛИА сохраняет свои свойства при хранении в оптимальных условиях – в состоянии 20-50%-ного заряда при температуре не выше 25°C. Данное устройство не обладает эффектом памяти ей не требуется периодический разряд до нуля.

При этом такая технология имеет и недостатки. Для данного типа устройств характерно меньшее количество циклов перезарядки по сравнению, например, с Li-полимерными аккумуляторами. Для работы батареи требуется использование специальных защитных схем для того, чтобы поддерживать напряжение в безопасном пределе. ЛИА имеют тенденцию к «старению», т.е. со временем они теряют свою начальную ёмкость [14]. При низких $<-20^{\circ}\text{C}$ и высоких $>35^{\circ}\text{C}$ температурах происходит ускоренное «старение», и, кроме того, использование ЛИА при низких температурах приводит к меньшей выдаваемой мощности [15, 16]. На данный момент ЛИА привлекают внимание производителей за счет сравнительно низкой стоимости производства, что позволяет предлагать оборудование, использующее подобные батарейки, по меньшей цене.

Т а б л и ц а 1

Список основных характеристик аккумуляторов [17]

Характеристика	Определение	Единица измерения
Стандартное напряжение ячейки	Разница между стандартными электродными потенциалами на катоде и аноде: $E_{\text{катод}}^{\circ} - E_{\text{анод}}^{\circ} = E^{\circ}_{(\text{ячейки})}$	В
Объемная плотность энергии	Количество энергии, которое может быть получено на объемную единицу ячейки	$\text{Втч} \cdot \text{м}^{-3}$
Удельная плотность энергии	Количество энергии, которое может быть получено на массовую единицу ячейки (или активного электродного материала)	$\text{Втч} \cdot \text{кг}^{-1}$
Удельная ёмкость	Количество электроэнергии, участвующей в электрохимической реакции на единицу массы активного материала	$\text{Ач} \cdot \text{г}^{-1}$
Жизненный цикл	Число циклов разряда-заряда до того, как емкость аккумулятора упадет до 80%	Цикл

1.1.5. Современные тенденции в разработке анодных материалов

Тенденции в разработке анодных материалов направлены на устранение недостатков современных ЛИА, а необходимость во все более мощных и быстрых аккумуляторах с длительным сроком использования требует создания новых электродных материалов. Таким образом, в настоящее время требуется замена традиционным материалам (графит и оксид лития кобальта(III)) на альтернативные, более производительные и недорогие электроды. Разработка ЛИА продолжается вот уже более 40 лет. Из многих предложенных материалов около десятка уже были коммерциализированы.

На рисунке 5 изображены электрохимические потенциалы и зарядная способность наиболее важных электрохимически активных материалов. Наивысшие плотности энергии могут быть достигнуты путем объединения анодов из нижнего правого угла с катодами из верхнего правого угла диаграммы.

Углеродный анод обладает небольшой плотностью энергии - $100-265 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для улучшения его свойств предлагается заменить стандартный углерод таким материалом, который может обеспечить высокую кулоновскую эффективность, хорошую мощность, низкую необратимую ёмкость и низкую стоимость с небольшой потерей или без потери удельной мощности или напряжения на ячейке. Аккумулятор обладает низкой кулоновской эффективностью из-за следующих факторов:

- потеря ионов лития при образовании SEI на первом цикле и при последующем циклировании;

- необратимое взаимодействие лития с электродным материалом, обусловленное структурой и составом самого электродного материала.

Для уменьшения потерь предлагается улучшить покрытие анода, использовать функциональные связующие и / или электролитные добавки для защиты интерфейса анод-электролит.

Можно условно выделить два основных направления для создания эффективных анодных материалов:

- химическая модификация углеродных материалов (создание дефектов, допирование, функционализация);

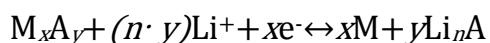
- создание композитов на основе углеродных материалов.

Современные работы по созданию анодных материалов посвящены синтезу и тестированию наноструктурированных углеродных материалов [7, 11]. В этом случае возможно запасти большее количество ионов Li^+ за счет наличия коротких диффузионных каналов и большой площади поверхности материала. Однако, такие материалы обладают низкой термодинамической устойчивостью, что приводит к электрохимической агломерации углеродных частиц и повышает вероятность побочных реакций в электролите. Например, одномерный углерод в виде наностержней обладает отличной проводимостью по сравнению с другими n-мерными-структурами, и способствует превосходной электрохимической стабильности и емкости аккумулятора. Ультратонкие 2D-наноматериалы, такие как графен, характеризуются высокой механической

прочностью и химической стабильностью. Трехмерные структуры, особенно пористые углероды и сферы, могут компенсировать большие объемные изменения во время процесса заряда/разряда. Наличие слоев в многослойных углеродных нанотрубках (МУНТ) и многослойном графене способствует реакции литирования /делитирования без деформаций структуры материала. Аморфный углерод, часто являющийся побочным продуктом синтеза углеродных нановолокон и углеродных нанотрубок, повышает стабильность электродного материала, обеспечивая долговременную циклируемость ЛИА.

Уменьшение размера частиц до нанометрового диапазона недостаточно для обеспечения высокой ёмкости и высокой плотности энергии. Все критерии в отношении ионной, электронной проводимости и стабильности при циклировании не могут быть выполнимы для одного материала. В последних работах было предложено использовать композиты, в которых сочетают углерод из-за его высокой электронной проводимости и различные активные компоненты с высокой ёмкостью и плотностью энергии с целью достижения наилучшего компромисса между различными свойствами [18]. Например, углерод-кремниевые композиты обладают высокой ёмкостью по сравнению с «чистыми» углеродными материалами за счет высокой теоретической ёмкости Si 3600 мАч·г⁻¹ [19], а наличие углерода позволяет стабилизировать расширение структуры кремния при интеркаляции.

Исследуемые композиты можно разделить на три основных группы по типу реакции взаимодействия лития с активной компонентой [18, 20]. Первая группа материалов характеризуется слоистой структурой, в которую интеркалируется литий. В эту группу можно отнести некоторые слоистые сульфиды металлов (Mo, Sn, V, Ti) и другие углеродные материалы (например, фторграфит, углеродные нанотрубки, мезопористый углерод, нановолокна). Ко второй группе можно отнести большой класс материалов M_xA_y , где M – переходный металл, A – анион (O, N, F, S, P). Такие материалы работают на основе обратимой реакции:



К третьему типу можно отнести материалы, которые при взаимодействии с литием образуют сплавы Li_nM , где M – может быть кремнием, германием, оловом, алюминием или их сплавами.

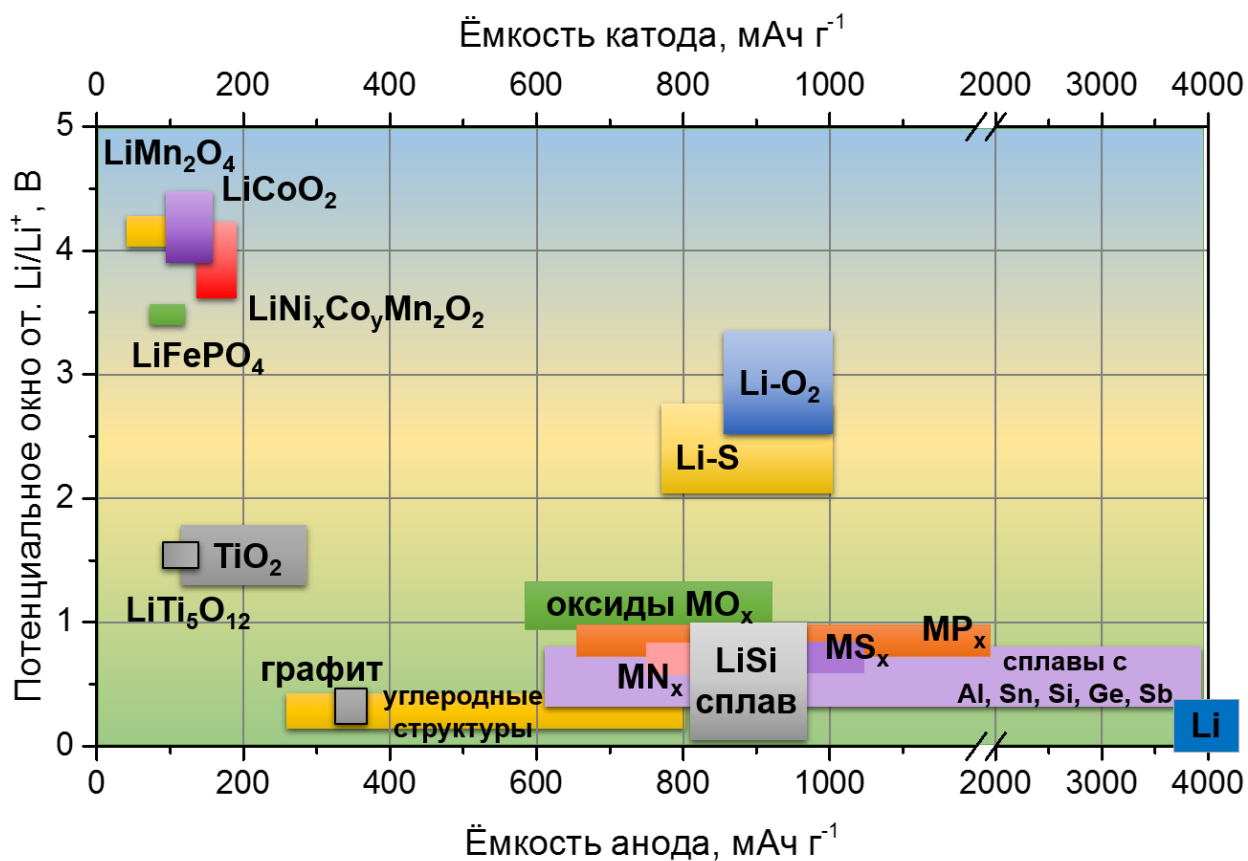


Рис. 5. Обзор материалов, исследуемых для ЛИА.

Наиболее активно исследуются первые два класса материалов из-за простоты получения сульфидов и оксидов переходных металлов и их стабильности в нормальных условиях. Из третьей группы можно выделить композиты с более доступным кремнием.

Из-за огромного разнообразия материалов, потенциально интересных для ЛИА, целью современных исследований становится не получение идеального по всем свойствам анодного материала, а создание материалов с необходимым набором параметров для конкретного применения.

1.2. Композиты MoS₂ с графеноподобным углеродом

Выбор дисульфида молибдена(IV) в качестве компоненты композитов для анодных материалов основан на его стабильности на воздухе при комнатной температуре, простоте и большом разнообразии методов синтеза, большой теоретической ёмкости 672 мАч·г⁻¹ и слоистой структуре, которая обеспечивает интеркаляцию лития в межслоевое пространство [21]. Небольшое различие в соразмерности решеток графена и MoS₂ позволяет обеспечивать эпитаксию слоев при образовании композитов. Композиты MoS₂/графен для долговременной работы в ЛИА должны обладать обратимыми электрохимическими свойствами при интеркаляции ионами лития и механической стабильностью. По данным теоретических расчетов было показано, что механическая жесткость гетероструктур MoS₂/графен значительно больше, чем MoS₂, что связано с более высокими упругими константами графена [22–24]. Несмотря на снижение жесткости отдельных компонентов (сульфидов) при более высоких температурах за счет тепловых колебаний, композит более устойчив к изменению температуры. В тоже время было показано, что регулирование упругих свойствами композита MoS₂/графен может быть реализовано путем изменения количества слоев графена [23], что может быть связано с большей объемной долей его в композите. Индивидуальный графен обладает более высокой механической стабильностью по сравнению с гетероструктурой MoS₂/графен, что связано с небольшим несоответствием 0.109 нм параметров элементарной ячейки кристаллических решеток вдоль направления края в конформации кресло 0.540 и 0.431 нм Å для MoS₂ и графена, соответственно [24]. Минимально возможное несоответствие $6 \cdot 10^{-4}$ нм можно достичь при сложении суперячейки из четырех ячеек графена (0.2155 нм) и 4 ячеек MoS₂ (0.2161 нм). Теоретические расчеты показали, что идеальная сверхрешетка получается дублированием суперячейки вдоль направления зиг-заг [24]. В такой идеальной гетероструктуре при приложении механического усилия слои графена и MoS₂ будут растягиваться одновременно. При размере в 1.5 суперячейки в гетероструктуре создается максимальное внутреннее напряжение из-за растяжения и сжатия слоев для сохранения одинакового размера слоев [24].

Для работы ЛИА при больших плотностях тока важно уменьшение размера частиц MoS₂ до наноуровня, что значительно сокращает путь диффузии ионов лития.

Сводная таблица литературных данных по исследованию зависимости удельной ёмкости композитов MoS₂/графен(графит) от метода синтеза, типа структуры и массового содержания MoS₂ в композите

Ссылка	Метод синтеза	Тип структуры композита	Массовое содержание MoS ₂ , %	Удельная ёмкость (плотность тока), мАч·г ⁻¹	Жизненный цикл
[26]	Гидротермальный	3D-пористая структура	40	940 (0.1 А·г ⁻¹) 840 (1 А·г ⁻¹)	200
			80	1200 (0.1 А·г ⁻¹) 980 (1 А·г ⁻¹)	
			90	1180 (0.1 А·г ⁻¹) 820 (1 А·г ⁻¹)	
[27]	Гидротермальный	Слоистая структура	50	734 (0.1 А·г ⁻¹) 580 (1 А·г ⁻¹)	100
			30	1187 (0.1 А·г ⁻¹) 900 (1 А·г ⁻¹)	
			20	978 (0.1 А·г ⁻¹) 700 (1 А·г ⁻¹)	
[28]	Гидротермальный	MoS ₂ /С микросферы	74	833 (0.1 А·г ⁻¹) 590(1 А·г ⁻¹)	100
			69	590 (0.1 А·г ⁻¹) 300 (1 А·г ⁻¹)	
[29]	Гидротермальный	Структура типа цветка	99.6	750 (0.1 А·г ⁻¹) 150 (1 А·г ⁻¹)	100
			97.5	780 (0.1 А·г ⁻¹) 400 (1 А·г ⁻¹)	
			91.6	970 (0.1 А·г ⁻¹) 710 (1 А·г ⁻¹)	
			83.8	900 (0.1 А·г ⁻¹) 690 (1 А·г ⁻¹)	
[30]	Гидротермальный	Сферические частицы	92	620 (0.1 А·г ⁻¹) 500 (1 А·г ⁻¹)	100
			90	800 (0.1 А·г ⁻¹) 650 (1 А·г ⁻¹)	
			83	900 (0.1 А·г ⁻¹) 800 (1 А·г ⁻¹)	
[31]	Нагрев смеси графит/S/MoCl ₅	Гетероструктуры MoS ₂ /графен	5	580 (0.1 А·г ⁻¹) 400 (1 А·г ⁻¹)	100
			14	780 (0.1 А·г ⁻¹) 490 (1 А·г ⁻¹)	
[32]	Нагрев смеси ОГ/(NH ₄) ₂ MoS ₄	Графеновые слои, покрытые тонкими пластинками MoS ₂	55	1100 (0.1 А·г ⁻¹) 950 (1 А·г ⁻¹)	400
			83	700 (0.1 А·г ⁻¹) 350 (1 А·г ⁻¹)	

Существует несколько вариантов распределения углеродного материала между частицами MoS_2 для повышения производительности электрода. Углерод может выполнять роль «скелета», обеспечивающего электрическую связанность частиц MoS_2 и предотвращая их агломерацию при циклировании, или образовывать оболочку вокруг MoS_2 для защиты частиц от деградации. Образование той или иной архитектуры MoS_2/C зависит от типа углеродного материала и метода синтеза. Углеродные нанотрубки или графеновые наночастицы более эффективны для обеспечения «скелета» композита, тогда как аморфный углерод перспективен в качестве покрытия и/или связующего. На данный момент не установлены явные взаимосвязи между свойствами и структурными особенностями определенного типа углеродного материала и электрохимическими характеристиками его композита с MoS_2 . В таблице 2 собраны некоторые примеры зависимости удельной ёмкости от структурных характеристик композитов $\text{MoS}_2/\text{графен}$. В зависимости от условий синтеза (температура, соотношение компонентов) и метода синтеза были получены композиты $\text{MoS}_2/\text{графен}$ с ёмкостями в лучших образцах до 1000 и 800 $\text{мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ при плотностях тока 0.1 и 1 $\text{А}\cdot\text{г}^{-1}$.

1.2.1. Структура MoS_2 и его циклирование в ЛИА

Дисульфид молибдена(IV) имеет слоистую структуру, как и графит. Существует три основных политипа – 2H- MoS_2 , 3R- MoS_2 и 1T- MoS_2 , отличающиеся типом чередования слоев АВА, АВС и ААА, соответственно (рис. 6). Катионы молибдена имеют тригональную призматическую координацию [33]. Самым распространенным политипами являются 2H- и 3R- MoS_2 , а 1T- MoS_2 в природе не обнаружен и получен синтетически. Параметры ячейки для кристаллического образца 2H: $a = 3.16 \text{ \AA}$, $c = 12.29 \text{ \AA}$, пространственная группа симметрии (ПГС) - $\text{P6}_3/\text{mmc}$. 3R политип имеет ПГС R3m с параметрами ячейки $a = 3.16 \text{ \AA}$ и $c = 18.37 \text{ \AA}$. 1T политип описывают ПГС P1 с параметрами решетки $a = 3.36 \text{ \AA}$ и $c = 6.29 \text{ \AA}$. Молибден отдает валентные электроны (в основном с d -орбиталей) сере и проявляет степень окисления $4+$, в то время как состояние серы становится $2-$. В пределах слоя, каждый атом молибдена координируется с шестью атомами серы, в то время как каждый атом серы окружен тремя атомами молибдена, чтобы получить гексагональную ячейку 2H- MoS_2 (рис. 7). Ковалентные связи в слое между молибденом и серой являются комбинацией $4d$, $5s$ и $5p$ -орбиталей [33]. Этот тип орбитальной комбинации был описан как d^4sp гибридизация. Связь Ван-

дер-Ваальса между сэндвичами S-Mo-S является результатом взаимодействия между атомами серы, взаимодействующие через одну из $3p$ -орбиталей, перпендикулярных плоскости слоя. Слабая межслоевая связь Ван-дер-Ваальса позволяет расширить объемную структуру в c -направлении при интеркаляции ионами лития. Сравнения структуры $2H$ - MoS_2 до и после литирования демонстрируют 5%-ное расширение решетки в направлении c .

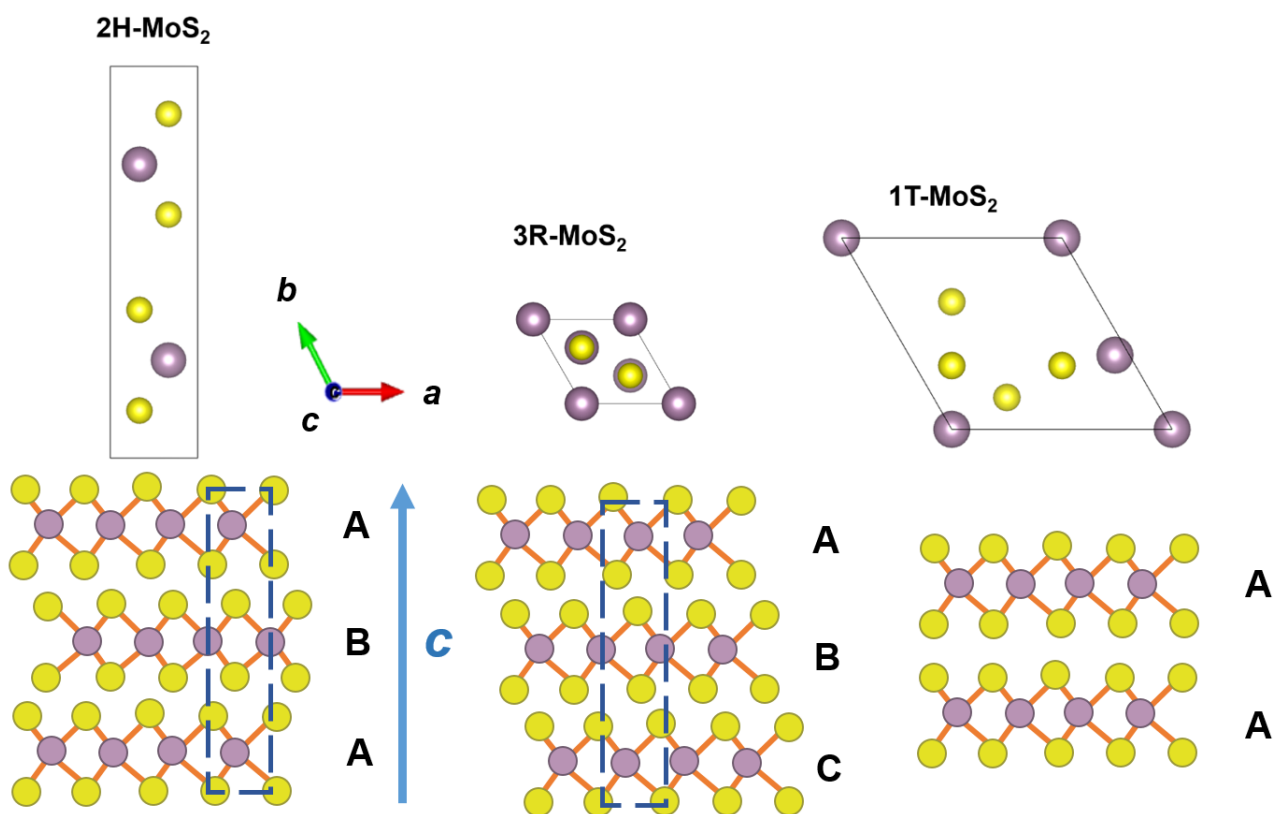
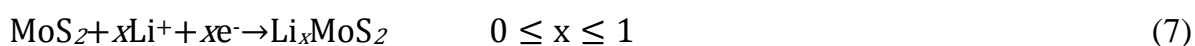


Рис. 6. Изображения элементарных ячеек и структуры слоев основных структурных полиморфов MoS_2 .

Интеркаляция ионов лития в межслоевое пространство MoS_2 происходит при потенциале 1.1 В по реакции:



Удельная теоретическая рассчитанная ёмкость реакции составляет $167 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $x = 1$. При низких концентрациях лития $x = 0.1$ в процессе интеркаляции происходит небольшая деформация гексагональной решетки дисульфида молибдена(IV) с формированием искаженного октаэдра, что сильно сказывается на электрохимическом потенциале ячейки и электронной структуре MoS_2 [34, 35]. В результате интеркаляции в $2H$ - MoS_2 при $x = 1$ ионы лития занимают вакантные октаэдрические междуузлия с

образованием металлического соединения Li_xMoS_2 . В интеркалате происходит ослабление взаимодействия между слоями MoS_2 , и при потенциале ~ 0.8 В на разрядной кривой наблюдается плато, отвечающее за фазовый переход $2\text{H-MoS}_2 \rightarrow 1\text{T-MoS}_2$ [36].

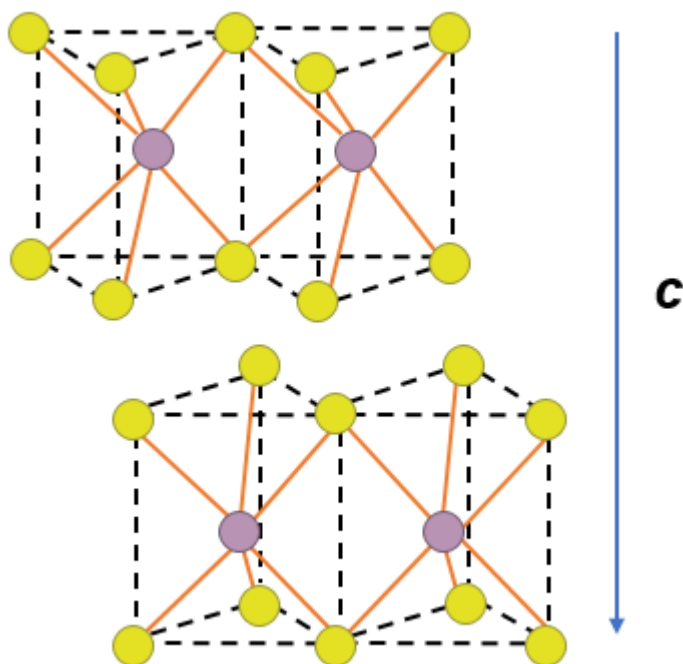


Рис. 7. Структура 2H-MoS_2 с указанием связей между атомами молибдена и серы.

При более низких потенциалах (~ 0.6 В) происходит разложение интеркалата по реакции:



Удельная теоретическая ёмкость ЛИА по данной реакции составляет $669 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $x = 1$. По литературным данным на положение плато, отвечающего за какой-либо химический процесс, происходящий в ЛИА, оказывают влияние размер, структура и дефектные особенности исходного MoS_2 . Например, увеличение размеров частиц MoS_2 может привести к появлению плато, сопровождающего реакцию (8), при потенциале 1.1 В [25].

Присутствие элементарной серы в исходном образце или её образование в процессе разложения MoS_2 и Li_2S , приводит к реакции:



Без учета массы исходного MoS_2 теоретическая ёмкость аккумулятора в результате данной электрохимической реакции составляет $1675 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$. Исследование методом циклической вольтамперометрии процессов, происходящих в полуячейках с MoS_2 , показало, что восстановление серы до сульфида происходит в несколько стадий. На

первом этапе при потенциале 2.3 В происходит образование полисульфидов серы Li_2S_n ($2 < n < 8$), а при 2.1 В наблюдается переход полисульфидов в Li_2S . Обратная реакция $\text{Li}_2\text{S}_n \rightarrow \text{S}_8^{2-}$ происходит в процессе заряда полуячейки при 2.4 В.

1.2.2. Методы синтеза композитов

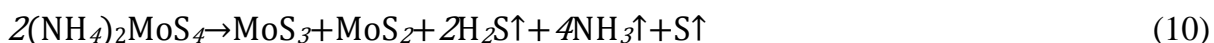
MoS_2 может иметь разнообразную морфологию и микроструктуру в зависимости от методики и условий синтеза. Были получены фуллереноподобные MoS_2 (слоистые лукоподобные наносферы), нанотрубки MoS_2 , нанопроволоки MoS_2 , нанопластины MoS_2 и т.д. [37] Как показано в обзорных работах, эти наноструктуры могут быть синтезированы с помощью широкого набора методов [38, 39]. Подавляющее большинство этих структур не исследовалось в ЛИА из-за сложности масштабирования методик синтеза. Все масштабируемые методы синтеза можно разделить на три основные категории: гидротермальный, термический и газофазный.

К газофазным процессам можно отнести метод сульфидирования оксидов молибдена элементарной серой или H_2S [40], а также процессы осаждения сульфида молибдена(IV) из прекурсоров, содержащих серу и молибден (например, MoCl_5 и S) [31]. При таком методе синтеза частицы MoS_2 имеют морфологию пластинок размером до нескольких мкм и различную слоистость. Пластины формируются перпендикулярно или параллельно поверхности подложки (графен, SiO_2 или Na_2SO_3) [41]. Такой метод синтеза хорош для создания 2D-структур MoS_2 -графен по типу сэндвича.

Гидротермальный метод синтеза наиболее широко распространен для синтеза композитов MoS_2 /графен [42–44]. Синтез обычно заключается в нагревании смеси углеродного носителя и реагентов, содержащих серу и молибден, в автоклаве, где создается давление за счет нагревания паров растворителя в закрытом объеме. Для синтеза композитов используют широкий набор реагентов: молибдат натрия или калия, тиомочевина, α -амино- β -тиопропионовая кислота; 2-амино-3-меркаптопропановая кислота (цистеин), сульфид натрия. Можно использовать тиомолибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, который одновременно является источником как серы, так и молибдена. В таком синтезе частицы сульфида представляют собой тонкие разупорядоченные хлопья [45]. В зависимости от типа углеродного носителя структура композита может сильно отличаться. Например, при использовании МУНТ может образоваться 2 типа

структур, в которых слои сульфида ориентируются параллельно оси трубки или обрачивают трубку несколькими слоями MoS_2 [46]. На поверхности графена также происходит аналогичное хаотичное распределение слоистых чешуек MoS_2 перпендикулярно или параллельно графеновой сетке. Для получения композита MoS_2 /графен сферической морфологии или 3D пористого каркаса используют ОГ. В процессе его восстановления происходит перемешивание и совместное агломерирование слоев сульфида молибдена и графена [47].

Метод термического восстановления - это очень простой способ для получения 3D-пористых каркасных структур различной морфологии. Он заключается в нагревании твердых прекурсоров в инертной атмосфере без использования процессов «мокрой» химии и вредных восстановителей типа гидразина. Одним из примеров использования данного метода является нагревание смеси тиомолибдата аммония и ОГ в инертной атмосфере в температурном диапазоне $400\text{--}600^\circ\text{C}$ [32, 48]. В процессе нагрева происходит разложение тиомолибдата аммония до MoS_2 и удаление кислородных групп с поверхности графена. В инертной атмосфере (Ar) тиомолибдат аммония разлагается в несколько стадий [49]. В диапазоне температур $160\text{--}270^\circ\text{C}$ было обнаружено, что происходит образование смеси сульфидов молибдена(VI) и (IV) при нагревании тиомолибдата аммония:



Полное восстановление трисульфида молибдена до дисульфида молибдена происходит при температурах $270\text{--}370^\circ\text{C}$ в соответствии с реакцией:



Однако, исследование этого процесса методом термогравиметрического (ТГ) анализа, проведенное другими авторами, показало, что реакция (10) может начинаться при температуре ниже 160°C или при более высокой температуре 250°C в зависимости от режима нагрева и времени, прошедшем после синтеза образца [49, 50]. Методами РФА и ТГ анализа было показано, что при $270\text{--}370^\circ\text{C}$ также происходит кристаллизация частиц MoS_2 [49].

Другим примером является термическое восстановление ОГ и трисульфида молибдена [51], предварительного осажденного на поверхность слоев ОГ кислотным разложением тиомолибдата аммония по реакции:



Образующийся в процессе синтеза композит MoS_3/C можно отжигать при различных температурах. При 1000°C возможно образование других сульфидов молибдена, например, Mo_2S_3 . При $>1100^\circ\text{C}$ MoS_2 может восстанавливаться до карбидов MoC , Mo_2C [51]. Недостатком данного метода является то, что высокие температуры синтеза могут приводить одновременно к расслаиванию и агрегации как частиц MoS_2 , так и графеновой компоненты.

1.2.3. Факторы, обеспечивающие улучшение электрохимических свойств материалов $\text{MoS}_2/\text{углерод}$

Теоретические расчеты и некоторые исследования показывают, что, по сравнению с исходным MoS_2 , гетероструктура $\text{MoS}_2/\text{графен}$ обладает большей механической стабильностью, что должно обеспечить сохранение морфологии композита в процессах приготовления суспензии анодного материала для нанесения на токосъемник и процессе циклирования анодного материала.

Использование углеродного материала в качестве носителя позволяет получать частицы MoS_2 на его поверхности меньшего размера [52]. Уменьшение размеров частиц MoS_2 и графена приводит к уменьшению пути движения ионов лития в межслоевое пространство, что позволяет получать большие ёмкости при высоких скоростях заряда-разряда ЛИА. В больших кристаллах MoS_2 из-за интеркаляции ионов лития происходит сильная деформация кристаллической решетки, и увеличение ее объема на 15-20% [53]. Наличие углеродной компоненты позволяет компенсировать такое увеличение объема [25].

Оптимизация архитектуры материала $\text{MoS}_2/\text{углерод}$ также позволяет улучшить его электрохимические свойства. Возможные способы стабилизации MoS_2 при его сочетании с углеродом схематически представлены на рис. 8. Без использования углеродного носителя наночастицы MoS_2 необратимо деградируют при электрохимическом взаимодействии с литием. Инкапсулирование частиц MoS_2 в углеродные оболочки позволяет предотвратить растворение серы в электролите и снизить увеличение объема материала при интеркаляции ионами лития. В гетероструктурах $\text{MoS}_2/\text{графен}$ слои графена обеспечивают механическую стабилизацию сульфида молибдена и электропроводность системы, но из-за сложности получения такие материалы не имеют перспективы для электрохимических приложений. Перемешивание

слоев без определенной ориентации также позволяет повысить проводимость материала, однако дефектные частицы и поверхность частиц MoS₂ деградирует на первых циклах работы ЛИА.

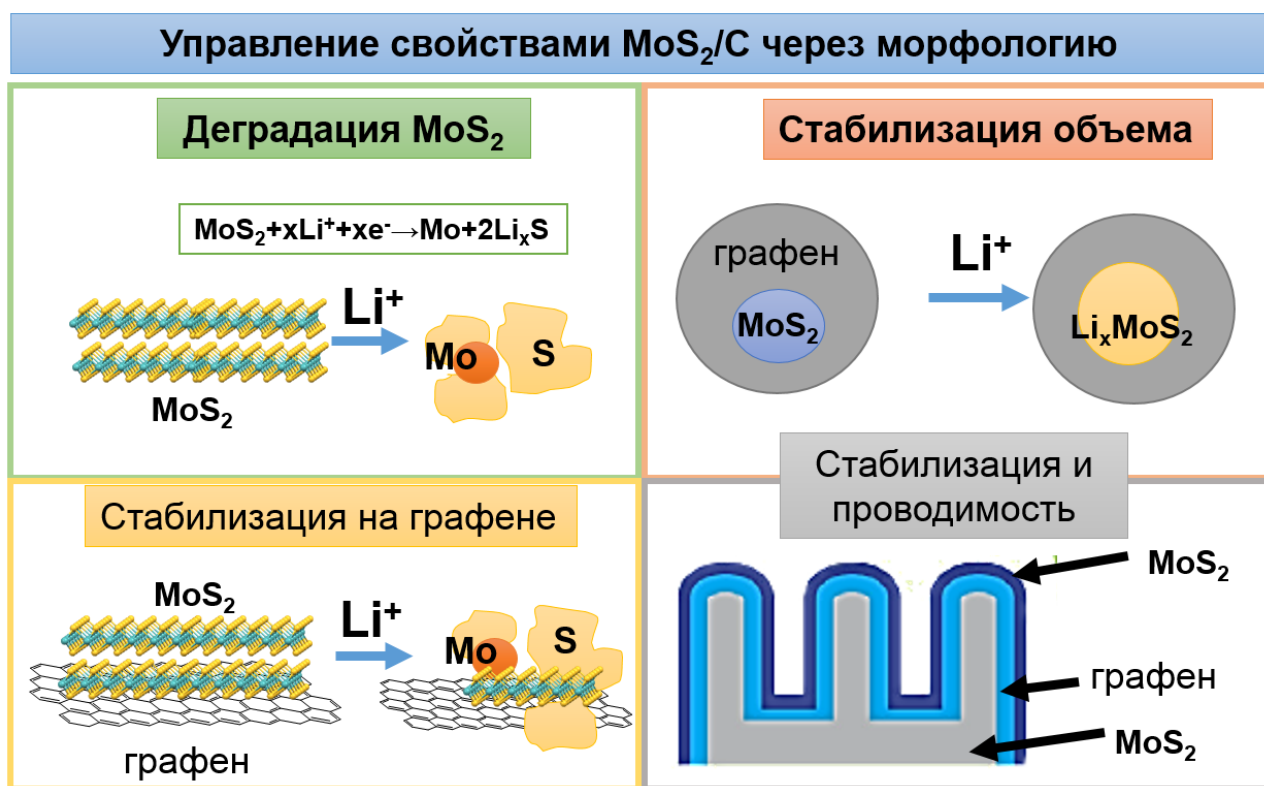


Рис. 8. Схема дегградации MoS₂ при циклировании в ЛИА и способов его стабилизации в материалах MoS₂/C.

Исследования некоторых материалов MoS₂/графен показало, что сильная связь между краями нанолент графена и MoS₂ [54] и гибридизация компонентов [26] также улучшают ёмкость и циклируемость материала в ЛИА. Еще одним фактором стабилизации наночастиц MoS₂ может служить образование сильных связей между компонентами. Тесное взаимодействие между проводящим углеродным компонентом и MoS₂ уменьшает контактное сопротивление в электроде и облегчает перенос носителей заряда [55–57]. Теоретические расчеты гетероструктур MoS₂/графен в рамках теории функционала плотности обнаружили, что слои связаны слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием [58, 59], и энергия этого взаимодействия увеличивается, когда графен содержит атомные вакансии [60]. Образование связей между компонентами MoS₂/графен было показано в двух экспериментальных работах. Так *Wang et al.* [61] связали слои MoS₂ и графена через связи C – S и показали, что такое соединение улучшает электрохимические характеристики электродов MoS₂/графена. Авторами

второй работы было показано образование связей Mo–O–C между компонентами при нагревании смеси MoCl₅/ОГ/н-бутил-меркаптан [48]. Часть кислорода на графеновой сетке при восстановлении ОГ связалась с атомами молибдена.

1.3. Перфорированный графен

Графен - двумерная аллотропная форма углерода, где все атомы, находящиеся в *sp*²-гибридизации, образуют гексагональную кристаллическую решётку. Графен обладает механической жёсткостью (~1 ТПа), большой теплопроводностью (~5·10³ Вт·м⁻¹·К⁻¹) и высокой подвижностью носителей заряда, что делает его перспективным для использования в различных приложениях. Идеальный графен обладает нулевой запрещенной зоной и низкой химической активностью, что ограничивает области его применения. Это можно изменить введением топологических дефектов или гетероатомов в графеновую сетку.

В 2004 году Геймом и Новоселовым был разработан метод получения графена путем механической эксфолиации «скотч-метод» с поверхности графита, тем самым подтвердив существование монослоя графита [62]. Однако, этот метод не подходит для массового производства графена с целью создания композитов для энергетических применений, например, для анодов ЛИА Масштабируемым методом синтеза графена является химическая эксфолиация соединений графита, например, ОГ. Межслоевое расстояние в ОГ ~7.8 Å, примерно в два раза больше, чем в графите, что снижает энергию взаимодействия между слоями. Слойность получаемого графенового материала зависит от условий восстановления [63]. Как правило, восстановленный оксид графена содержит различные топологические дефекты от атомного до нанометрового размера [64].

Начиная с 2017 года, перфорированный графен (ПГ) выделяют как новый класс углеродных наноматериалов, обладающих определенным набором структурных параметров и свойств [65]. До сих пор ПГ иногда обозначается как мезопористый углерод. Действительно, ПГ можно отнести к классу мезопористых углеродных материалов из-за наличия пор с типичным размером 2–10 нм, которые хорошо определяются методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по данным изотерм адсорбции/десорбции азота. Помимо наличия пор размером от 2 до 50 нм мезопористые материалы обладают трехмерной каркасной структурой [66]. Существует ряд методов получения таких

материалов, например, путем использования наночастиц оксидов щелочноземельных металлов, полученных термическим разложением солей органических кислот (тарtrat, цитрат), в качестве темплата для осаждения углеродных слоев. На ПЭМ-изображениях таких структур можно обнаружить места сращивания графеновых слоев, а иногда и отсутствие слоев, образование закрытых полостей и наличие большого количества дефектов [67]. В отличие от мезопористого углерода ПГ состоит из двухмерных протяженных слоев.

Наличие дефектов в графене должно было бы негативно повлиять на его механическую прочность и электропроводность. Однако, из-за эффектов квантового удержания структурные дефекты на наноуровне придают уникальные физические и химические свойства наноразмерным объектам, тем самым обеспечивая необходимые свойства для некоторых областей применений [65, 68]. Создание большого количества отверстий в графите приводит к существенному изменению электронных свойств нанолayers, в частности, изменению типа проводимости от металлического до полупроводникового [69].

Наличие дефектов может обеспечить более легкое протекание процессов допирования гетероатомами или селективного присоединения, что может повлиять на другие свойства, такие как проводимость, химическая активность и взаимодействие с другими материалами, включая полимеры или биологические агенты, что важно для создания полимерных композитов и биологических применений [70]. Также было показано, что создание в графеновом листе периодически упорядоченных отверстий конечного размера 1–100 нм приводит к локальной перестройке электронных состояний атомов углерода по краям таких отверстий, способствует локальной реконструкции структуры углеродной сетки и определяет ряд квантовых эффектов, связанных с проводимостью, магнетизмом и оптическими свойствами [71]. Для применения ПГ в сенсорах важным является наличие как краевых, более активных атомов углерода, так и, как было сказано ранее, возможность их функционализации в гораздо большем количестве по сравнению с бездефектным графеном [72].

Для приложений, связанных с хранением энергии, наличие отверстий ускоряет ионный перенос, что позволило создать устройства с высокой скоростью заряда/разряда [73, 74]. Меняя конфигурацию, размер «дырок» (d), расстояние между

ними (w) и тип упорядочения можно управлять свойствами синтезируемого материала (рис. 9).

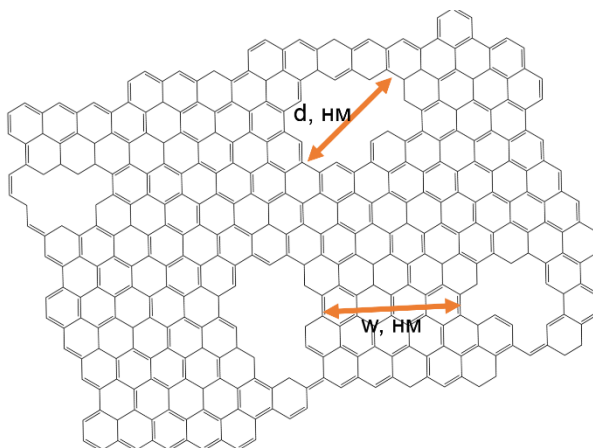


Рис. 9. Схематическое изображение перфорированного графенового слоя

1.3.1 Методы синтеза ПГ

Все методы получения перфорированных графенов и графитов можно разделить на три основные категории по типу синтеза: использование темплата для создания отверстий определенного размера, создание многоатомных вакансий путем бомбардирования ионами и химические методы восстановления оксидов или фторидов графита.

1.3.1.1. Использование темплата и ионная/электронная бомбардировка

Метод электронной/ионной бомбардировки предназначен для создания отверстий в тонком слое графенового материала. Самым простым подходом является бомбардировка графена электронами в просвечивающем электронном микроскопе [65]. Контролируя направление электронного пучка, можно создавать массивы с круглыми или вытянутыми отверстиями диаметром 10 нм. В ходе такой работы было показано, что наличие дефектов или гетероатомов в графене снижает порог энергии для образования дополнительных отверстий [75]. В другой работе [76] было показано, что под определенным углом ионы Xe^+ могут проходить через верхние слои многослойного графена, а затем отразиться несколько раз от металлической подложки, способствуя дополнительному образованию «дырок». Неоспоримым преимуществом данного метода является точность позиционирования отверстий и контроль их распределения, что можно использовать для создания модельных систем с определенным типом упорядочения отверстий. Однако, этот метод не подходит для масштабного получения ПГ из-за трудоемкости, дороговизны и долгого времени синтеза.

Большая часть работ по получению малослойного ПГ посвящена использованию метода литографии или его модификации с вытравливанием «дырок» плазмой или аргоновым пучком [77]. Создание ПГ обычно состоит из четырех основных этапов: синтез графена, нанесение темплата или маски на поверхность графена, протравливание и удаление темплата с получением готового ПГ. Авторы статьи [78] для создания темплата использовали частицы SiO_2 и Au. Такой подход имеет ограничение: так как диаметр исходных частиц темплата достаточно велик, в результате образуются графеновые структуры с диаметром перфорированных отверстий 100–400 нм и расстоянием между ними $w=15$ нм. Графеновые чешуйки с диаметром «дырок» от 54 до 150 нм и периодом решетки от 90 до 400 нм были получены травлением O_2 и Ag^+ пучком [79]. Было продемонстрировано, что квантовый эффект Холла постепенно исчезает с уменьшением периода решетки в ПГ. В работе [80] было предложено использование наносетей с различной шириной лент, как структурный базис для построения сверхрешеток на основе графеновых структур. Создание «дырок» порядка 17.9 нм в высокоупорядоченном пиролитическом графите методом сополимерной литографии привело к образованию запрещенной зоны 100 мэВ [81]. Использование полимерного темплата позволяет получать образцы большой площади с расстоянием между «дырками» менее 10 нм. Непрерывная полупроводниковая пленка наносетей с $w=5-15$ нм, была получена при использовании полимерного темплата с дальнейшим его травлением кислородной плазмой [69]. Метод нанолитографии представляет интерес для масштабного производства различных электронных устройств и позволяет получать графены с различным расстоянием между отверстиями от 5 нм, с разной шириной запрещенной зоны. Однако, этот метод не подходит для наработки большой массы электродного материала.

Метод синтеза материалов путем осаждения газообразных продуктов на подложку (CVD) является вторым по распространенности методом синтеза графена, и уже в 2012 году была предложена методика создания ПГ CVD-синтезом с применением темплата [82]. В качестве темплата использовались частицы Al_2O_3 или SiO_2 . Данный процесс является обратным для метода нанолитографии и заключается в предварительном нанесении частиц темплата на медную фольгу, на которой затем выращивался графен в стандартных условиях CVD синтеза. По сравнению с материалом, полученным методом литографии, ПГ, синтезированный на темплате методом CVD, имеет меньшую дефектность как участков между отверстиями, так и их краев.

1.3.1.2. Химические методы синтеза ПГ и ОГ

Важным этапом для химического синтеза ПГ является выбор исходного соединения. Чаще всего используют ОГ из-за его легкого расщепления до монослоев оксида графена и возможности проведения всех стадий синтеза в простых растворителях, например, в воде [65]. Синтез из галогенпроизводных графита является менее выгодным, так как их получение зачастую связано с применением галогенокислителей (BrF_3 , ClF_3 в HF или фреонах), требующих соблюдения особых мер предосторожности. Варьируя состав и условия разложения галогенпроизводных графита или его интеркалированного соединения можно получить различные по своим характеристикам материалы [83, 84]. Однако, на данный момент в литературе отсутствуют данные по получению перфорированного графенового материала из данного прекурсора.

Впервые ОГ был получен в 1859 году Бенджамином Броди при обработке графита смесью KClO_3 и H_2SO_4 . Этот способ окисления графита получил название «метод Броди». Два других популярных метода названы именами их разработчиков Штаудинмайера и Хаммерса [85, 86]. Недавно в литературе был представлен новый массовый метод синтеза ОГ путем окисления графитового анода в процессе электролиза [87]. Под действием сильных окислителей часть атомов углеродных слоев образуют ковалентные связи с кислородом, что приводит к увеличению межслоевого расстояния. На базальной плоскости графена формируются гидроксильные ($-\text{OH}$) и эпоксидные ($-\text{O}-$) группы, в то время как карбонильные ($\text{C}=\text{O}$) и карбоксильные ($-\text{COOH}$) группы присоединяются к атомам углерода на границе графеновых краев [85, 88, 89]. Общий состав ОГ описывается формулой C_xO_y . В наиболее окисленных формах ОГ, имеющих желтый цвет, соотношение $\text{C}:\text{O}$ варьируется от 2.1 до 2.9 [90].

1.3.1.3. Восстановление ОГ в жидкой фазе

Одним из наиболее простых методов получения наноструктурированного графита и графена, в том числе и ПГ, является разложение ОГ в жидкой фазе. Выбор конкретного метода синтеза ОГ, а также варьирование параметров синтеза, позволяют менять не только концентрацию кислорода в продукте, но и относительное содержание разных кислородных групп [91]. Функциональный состав ОГ влияет на процесс его восстановления [92]. В частности, ранее была отмечена роль интеркалированной

между слоями ОГ воды [93] и оставшихся после синтеза примесей (H_2SO_4 , HCl) [94] в формировании продуктов восстановления ОГ.

Процесс восстановления ОГ состоит в удалении кислородных групп под действием химических реагентов и/или нагревания. Тип используемого реагента и условия обработки ОГ также влияют на структуру и состав конечного материала. В качестве восстановителей используют широкий спектр веществ: серную, азотную, фосфорную кислоты и их смеси [95–99], боргидрид натрия, гидразин [100], витамин С, аминокислоты [97], гипофосфит натрия [101], сахара, порошки цинка и алюминия [97], галогенводородные кислоты (HI , HBr) [100, 101] и т.д. Однако, не все методы синтеза приводят к образованию «дырок» в графеновых слоях, отличных от моно- или диатомных вакансий. Часть работ предполагает создание перфорированного ОГ, а затем его восстановление в мягких условиях [65]. Например, возможна обработка ОГ в растворе KMnO_4 или в кислоте (азотная, соляная, серная) при нагревании микроволновым излучением или ультразвуковой обработкой [102, 103]. Полученные продукты имеют размер пор от 10 до 40 нм в зависимости от продолжительности обработки, что позволяет контролировать состав и содержание кислородных групп, и дефектность готового материала.

Более мягким восстановителем можно назвать перекись водорода H_2O_2 . Гидротермальный синтез в присутствии этого реагента приводит к образованию гидрогеля ПГ, который после сушки обладает высокой площадью поверхности и хорошей проводимостью [65]. Обработка ультразвуком ОГ в водном растворе перекиси водорода также приводит к образованию «дырок» размером до 2 нм [72].

При изменении температуры и длительности обработки ОГ в H_2SO_4 были синтезированы графитовые материалы, обладающие различной ёмкостью в электрохимическом конденсаторе [96]. В работе [95] было показано, что добавление небольших количеств H_2SO_4 в раствор диметилсульфоксида (ДМСО) увеличивает скорость восстановления ОГ, и электрохимическая ёмкость полученного продукта значительно выше, чем материала, восстановленного только в ДМСО.

Механизм восстановления ОГ в H_2SO_4 связывают с взаимодействием протонов с эпокси- и гидроксо-группами, приводящем к дегидратации и образованию $\text{C}=\text{C}$ связей [95, 104]. Этот процесс является экзотермическим, и молекулы H_2SO_4 , внедренные и диффундирующие между слоями ОГ, способствуют эффективному отводу тепла. Тем не

менее, при повышенной температуре возможно удаление кислорода вместе с атомами углерода и образование вакансионных дефектов в решетке графена [99, 105]. При использовании в этом процессе азотсодержащих растворителей, например, диметилформамида (ДМФА) атомы азота встраиваются на границах таких вакансий [95].

1.3.1.4. Газофазное перфорирование

Известно, что восстановление ОГ при быстром нагреве приводит к образованию точечных дефектов в графеновой сетке, которые могут образоваться в процессе окисления графита из-за удаления карбонильной группы в виде газообразного CO_2 [64]. Восстановление в воздушной атмосфере при $\sim 400\text{--}600^\circ\text{C}$ приводит к образованию уже большего числа дефектов размером в несколько нанометров [106], но у этого метода есть недостаток – выход продукта составляет не больше 10% масс. Отжиг в инертной атмосфере предотвращает образование дефектов и частично восстанавливает структуру графеновой сетки [107]. Часто такой восстановленный материал также называют ПГ, однако, размер большей части дефектов не превышает атомного. Преимуществом быстрого восстановления в режиме термоудара является образование газообразных продуктов (CO , CO_2), которые в процессе нагрева удаляются из структуры, что приводит к ее разрывам и резкому увеличению межплоскостного расстояния. Медленный нагрев и использование температуры синтеза меньше 300°C приводит к эксфолиации и восстановлению ОГ без образования ПГ [108]. К газофазному перфорированию можно отнести также метод восстановления ОГ на воздухе при комнатной температуре путем облучения образца УФ-излучением [109].

1.3.1.5. Перфорирование с помощью активных или каталитических частиц

Известно, что наличие металлических частиц в гибридных структурах металл-углерод при нагреве приводит к локальному перегреву, что является причиной разрушения углеродной структуры. Например, нагревание гибридов Ag/УНТ приводит к укорачиванию УНТ, а гибридов Ag/графен к перфорированию сетки графена [110, 111]. На этом принципе основан метод перфорирования с помощью различных каталитических частиц, являющийся масштабной версией метода нанолитографии. Процесс перфорирования включает в себя стадии:

–нанесение металлических наночастиц на графеновую поверхность (напылением, осаждением из раствора);

–проведение перфорирования путем нагрева или облучения светом полученного гибрида;

–удаление металлических наночастиц, например, растворением в кислотах.

Предполагается, что при нагреве (или облучении) металлическая частица катализирует процесс восстановления графеновой плоскости с образованием газообразных продуктов (CO , CO_2) и «дыроч» [65]. Самыми распространенными каталитическими частицами для перфорирования являются благородные металлы (Au , Pt , Ag), также можно использовать Cu и частицы оксидов металлов, например, ZnO , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 [102, 112]. В качестве прекурсоров для перфорации возможно использование как графена или другого углеродного материала, так и его окисленного аналога – ОГ. Образование наночастиц катализатора может происходить и в процессе перфорирования материала, например, нагревание аэрогеля ОГ-KMnO_4 приводит к образованию частиц оксида марганца(II, III) [113], которые протравливают в сетке графена отверстия диаметром 40–100 нм. Проведение таких реакций возможно в инертной, восстановительной атмосфере и на воздухе.

1.3.1.6. Химическая активация углеродных материалов

Предыдущие химические методы синтеза ПГ были основаны на использовании ОГ в качестве прекурсора. В некоторых работах было предложено пропустить стадию окисления графита, и «активировать» графеновую сетку путем введения в нее дефектов при взаимодействии с агрессивными реагентами (KOH , NaOH , концентрированные кислоты) [65, 114]. В результате такой обработки графита происходит разрушение регулярной графитовой структуры, образование в тонких слоях отверстий до 5–10 нм, увеличение площади поверхности и образование каналов, обеспечивающих доступ ионов Li во внутреннее пространство графитовых чешуек [114]. При обработке активированного углерода в концентрированном растворе щелочи и после сушки при 800°C происходит значительное увеличение площади поверхности и образование дополнительного количества микро- и мезопор [115].

1.3.2. Электрохимические свойства ПГ

Из-за большой площади поверхности ПГ большая часть исследований посвящена его применению в суперконденсаторах [74, 106, 108]. Было продемонстрировано, что наличие отверстий в графене увеличивает емкость и стабильность работы суперконденсатора. Выявление отдельного вклада влияния отверстий в ПГ на электрохимические свойства анодного материала в ЛИА является непростой задачей. ПГ, синтезированные в процессе восстановления методом газофазного перфорирования или перфорирования в жидкой фазе, в зависимости от параметров синтеза могут иметь поры различного диаметра, которые также могут влиять на емкость, стабильность и скорость заряда-разряда ЛИА. В таблице 3 представлена обобщенная информация из литературных данных по структуре и электрохимическим характеристикам ПГ материалов.

Общим для представленных материалов является рост удельной ёмкости с ростом площади поверхности при низких плотностях тока $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ с учетом одинакового среднего размера отверстий 4–5 нм. Однако такой зависимости ёмкости при высоких плотностях тока $1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ такой зависимости не наблюдается, что говорит о влиянии на диффузию лития не только дефектов в графеновых плоскостях, но и других структурных параметров (межплоскостное расстояние, размер частиц, состав функциональных групп). Авторами работы [118] было доказано, что наличие отверстий в графеновых пористых материалах приводит к образованию плато на разрядных кривых при 0.2 и 1.3 В, которые относятся к взаимодействию ионов лития с дефектами. *Wu C.H.* с соавторами [116] показали, что с увеличением размера отверстий до 100 нм происходит увеличение емкости материала и уменьшение сопротивления SEI за счет увеличения пористости ПГ по сравнению с бездефектным образцом. Однако, другая группа ученых [103] в своих исследованиях показала, что существует оптимальный размер пор 20–70 нм для получения максимальной емкости $178 \text{ mAч} \cdot \text{г}^{-1}$ при больших плотностях тока $2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$. Значение необратимой ёмкости в ПГ обычно варьируется от 40 до 60%. Потерю емкости на первых циклах можно значительно уменьшить за счет уменьшения содержания кислорода, как, например, в случае образца ПГ, полученного методом нанесения каталитических частиц Ag [111].

**Литературные данные зависимости ёмкости ПГ
от структурных характеристик материала**

ссылка	[111]	[116]	[117]	[118]	[103]
Диаметр отверстий, нм	4–10	5–10	4	2–4	<2
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	457	779	800	330	15
Метод синтеза	нагрев гибрида Ag/ОГ	газофазное перфорирование ОГ	перфорирование частично восстановленного ОГ в растворе КОН	нагревание гибрида $\text{ZnCl}_2/\text{ГРГ}$	УЗ обработка суспензии ОГ в HNO_3 , термическое восстановление
Удельная ёмкость, $\text{мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, при разной плотности тока	400 ($0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) 85 ($0.4 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$)	750 ($0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) 400 ($1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$)	1060 ($0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) 295 ($1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$)	833($0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) 677($1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$)	403($0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) 203($1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$)
Положение плато, отвечающее за дефекты, В	1.2	0.9	0.9	1.2	-
Процент необратимой ёмкости на первом цикле, %	12	63	47	27	51

В работе [117] авторами был синтезирован ПГ с размером отверстий до 4 нм, по результатам циклирования которого в ЛИА был рассчитан коэффициент диффузии ионов лития по поверхности - $\sim 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение не превышает значение диффузии ионов лития в графите $10^{-7}-10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, но превышает данные, полученные для вертикально ориентированных графеновых слоев $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [119].

1.4. Заключение и постановка задачи

В литературном обзоре представлены результаты исследований в области синтеза и свойств ПГ и композитов MoS_2/C (углеродная компонента) при циклировании в ЛИА. Исследование процессов, происходящих с материалом при взаимодействии с литием, важны для установления взаимосвязи между строением и ёмкостью материалов, что необходимо для управления свойствами синтезируемых материалов. Показано, что

разработка современных анодных материалов следует тенденции оптимизации его морфологии и структуры. Сравнение литературных данных показало, что ПГ, выбранный как углеродная компонента для диссертационной работы, является представителем нового класса графеновых материалов, обладающих способностью пропускать через «отверстия» в графеновых плоскостях ионы лития при циклировании в ЛИА. По литературным данным ПГ в среднем обладают ёмкостью 600 и 300 мАч·г⁻¹ при плотностях тока 0.1 и 1 А·г⁻¹, что недостаточно для практического применения в ЛИА, где необходимы материалы с еще большей ёмкостью и хорошей стабильностью работы при высоких плотностях тока. Этого можно достичь, комбинируя MoS₂ с углеродной компонентой для обеспечения проводимости и стабилизации частиц сульфида. Литературные данные показывают, что образование связи между компонентами способствует стабилизации MoS₂, в том числе в ЛИА. На этом основании в работе было предложено использовать ПГ с наноразмерными вакансиями и приложение давления для связывания компонент при синтезе гибридного материала MoS₂/ПГ. Использование ПГ в комбинации с MoS₂ для получения анодных материалов ЛИА ранее исследовалось.

Таким образом, **целью настоящей диссертационной работы является синтез гибридных материалов MoS₂/многослойный перфорированный графен методом горячего прессования и установление взаимосвязей между параметрами синтеза, составом и структурой материала, и его электрохимическими характеристиками в ЛИА.**

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы, материалы и методики синтеза

В работе использовали коммерчески поставляемые неорганические кислоты (серная, соляная, азотная, фтороводородная), нитрат натрия, аммиак водный концентрированный (25%), пероксид водорода (30%), перманганат калия, гептамолибдат аммония тетрагидрат (24-оксогептамолибдат(VI) аммония), додецилсульфат натрия, а также органические растворители (толуол, 2-пропанол, ацетон, н-гептан) марки «осч». Этанол для промывания осадков, додецилсульфат натрия, элементарная сера и металлический Al (пудра) имели марку «хч». В качестве исходного материала для получения ОГ был использован натуральный графит из Завальевского месторождения, Украина. Для отжига образцов использовался аргон марки «ч». Для установки прессования использовался азот марки «ч». Для нанесения электродной массы использовали пено-никель фирмы «ЭКАТ» с плотностью $500 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и толщиной 1.6 мм и матовую медную фольгу фирмы GELON. Поливинилдифторид (PVDF-2, фторопласт-2М) имел марку Д, ТУ 6-05-1781-84. Для приготовления электродной массы использовался 1- метил- 2- пирролидон марки имп. (поставщик ЗАО «Союзхимпром»). Готовый электролит 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1:1) и металлический литий поставлялся фирмой GELON.

2.1.1. Очистка природного графита

В работе был использован графит с размером частиц около 400 мкм и толщиной около 20 мкм. Очистка природного графита - процесс многостадийный. На первой стадии в 1 л дистиллированной воды при интенсивном перемешивании добавляли 300 г графита и 10 г додецилсульфата натрия в качестве поверхностно-активного вещества. Смесь перемешивали в течение 20 мин, после чего его оставляли на 5 мин для того, чтобы более крупные частицы графита осели, а раствор, содержащий мелкодисперсную фракцию, декантировали. Процесс повторяли 20–30 раз до тех пор, пока раствор над графитом не перестал проявлять опалесценцию при отстаивании. На второй стадии очистки очищенный от мелкодисперсной фракции графит кипятили в царской водке (смесь конц. HNO_3 и конц. HCl кислот, взятых в соотношении 1:3 по объему) с обратным холодильником в течение 3–5 суток, отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата. На третьей стадии

очистки графит снова кипятили в смеси конц. HF с конц. азотной кислотой (10% от общего объема в течение 2 суток. Подготовленный таким образом графит промывали дистиллированной водой. Завершающим этапом очистки является процесс удаления воды. Для этого порошкообразный графит переносили в тигель, который помещали в муфельную печь и прокаливали при 800°C в течение часа.

2.1.2. Синтез оксида графита

Синтез ОГ был проведен по модифицированному методу Хаммерса. Смесь очищенного графита (1 г) и нитрата натрия (1 г) засыпали в плоскодонную колбу объемом 250 мл и заливали 46 мл конц. серной кислоты. Смесь выдерживали 1 час при перемешивании и комнатной температуре, после охлаждали на ледяной бане до температуры 0–10°C. После охлаждения небольшими порциями присыпали KMnO₄ при активном перемешивании в течение часа, контролируя температуру в интервале 0–20°C. После добавления последней порции KMnO₄ смесь выдерживали еще 20 мин при пониженной температуре и затем нагревали до 60–70°C на масляной бане. Реакцию окисления перманганатом калия проводили 12 часов при перемешивании. По ее завершению в колбу добавляли 200 мл дистиллированной воды, перемешивали 30 мин и затем прикапывали H₂O₂ до исчезновения коричневого окрашивания. Полученный продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре (пор-100) и многократно промывали конц. HCl. Затем осадок сушили 36 часов (образец ОГ1) или 96 часов (образец ОГ2), промывали ацетоном, а затем n-гептаном с последующим фильтрованием и сушкой на воздухе. За исключением исследований, описанных в разделе 3.1, в качестве исходного ОГ для получения ПГ использовался только образец ОГ2.

2.1.3 Перфорирование графеновых листов

Для перфорирования графеновых листов навеску ОГ (1 г ОГ2) заливали конц. серной кислотой (200 мл) в стакане объемом 600 мл. Смесь выдерживалась 1 час при перемешивании на магнитной мешалке, после чего нагревалась до 200°C (образец ПГ200) или 280°C (образец ПГ280). После выдерживания в течение 1 ч при выбранной температуре смесь охлаждалась до комнатной температуры, затем она разбавлялась 200 мл дистиллированной воды. Черный продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре (пор-160), многократно промывали водой до нейтрального pH и сушили на воздухе. Промывка водой осуществлялась до нейтрального pH. Образец, полученный

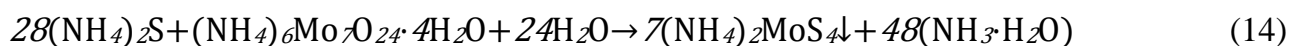
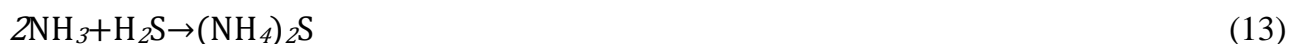
по аналогичной методике из ОГ1 при 200°C, был обозначен как mПГ200. Следует отметить, что образец ОГ2 содержал большее количество кислорода (≈ 44 ат. %), как определено из разложения C 1s спектров РФЭС.

Отжиг перфорированного графенового материала. Навеску ПГ (~150 мг) помещали в керамическую лодочку, которую с помощью держателя располагали в холодной зоне трубчатого кварцевого реактора. Реактор нагревали до 400, 800 или 1000°C. После стабилизации температуры, в реактор подавали поток аргона 10 мл·мин⁻¹ и лодочку помещали в горячую зону реактора на 1 ч. После этого лодочка снова перемещалась в холодную зону, где она охлаждалась в течение 1 ч в потоке аргона. Отожженные образцы далее обозначены ПГ200-Т и ПГ280-Т, где Т – температура отжига.

2.1.4. Синтез тиомолибдата аммония

Синтез Al₂S₃. Хорошо перемешанную смесь алюминиевой пудры (24 г) и элементарной серы (42 г) помещали в лодочку из фольги, которую помещали в кастрюлю с песком. После чего смесь поджигалась и происходила яркая вспышка с последующим горением серы. Наличие искр подтверждало протекание реакции. Спекшиеся кусочки серого цвета – Al₂S₃ - использовали для дальнейшего получения сероводорода.

Синтез тиомолибдата аммония (NH₄)₂MoS₄. Гептамолибдат аммония тетрагидрат (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (5 г), помещенный в круглодонную колбу объемом 50 мл, растворяли в 15 мл дистиллированной воды и добавляли 50 мл 25% раствора NH₃. Через полученный раствор пропускали поток H₂S (~ 20 мл·мин⁻¹), полученный в результате гидролиза Al₂S₃ путем прикапывания дистиллированной воды из капельной воронки к соли в колбе Вюрца. В процессе пропускания сероводорода через раствор он окрашивался сначала в желтый, затем в оранжевый и, наконец, в темно-бордовый цвет. Через 30 мин на дне колбы выпадали кристаллы по реакции (14):



Игольчатые желто-бордовые кристаллы фильтровали на стеклянном фильтре (пор-100), промывали этанолом и сушили на воздухе.

2.1.5. Получение смеси многослойного перфорированного графена с MoS_3

Навеску 100 мг отожжённого ПГ280-800 помещали в стеклянный стакан на 250 мл и добавляли 100 мл раствора этанола (30% масс.) в воде. Смесь обрабатывали УЗ в ванне Волна-М в течение 3 ч для получения стабильной суспензии. В готовую суспензию добавляли навеску $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в расчете на массу продукта $\text{MoS}_2/\text{ПГ280-800}$ заданного состава (5, 10, 20, 30, 40 или 50% масс. MoS_2). Суспензию перемешивали на магнитной мешалке не менее 2 ч до полного растворения $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, после чего к нему прикапывали 1–2 мл конц. HCl небольшими порциями. В процессе реакции происходило образование темно-коричневого осадка $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$, который фильтровался на мембранном фильтре, многократно промывался этанолом и сушился на воздухе 24 ч.

2.2. Установка горячего прессования

Установка горячего прессования (УГП) (рис. 8в) предназначена для компактирования и спекания порошковых материалов при температуре до 2000°C и приложенном механическом давлении до 2000 бар. УГП позволяет получать сверхплотные монофазные и композиционные материалы с заданными свойствами, аморфные материалы, износостойкие материалы, тонкие керамики, биомедицинские материалы, титановые сплавы, термоэлектрические полупроводники, магнитные материалы. В УГП проводилась термобарическая обработка образца ПГ280-800 и синтез гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ из смеси $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$. Основные рабочие характеристики пресса:

- диапазон рабочих температур – $100\text{--}2000^\circ\text{C}$;
- максимальное значение давления прессования – 600 бар;
- используемый инертный газ – азот;
- вакуум в камере - 10^{-5} бар.

Навеска образца помещалась в графитовую пресс-форму (рис. 10а) между нескольких пуансонов для получения оптимальной высоты верхнего пуансона над пресс-формой 1.2-1.6 см. Для изоляции образца от пресс-формы использовалась графитовая фольга. Пресс-форма с образцом помещалась в камеру установки, несколько раз продувалась потоком азота и откачивалась до давления 10^{-5} бар. При необходимости с помощью электромеханического пресса нагнеталось давление 100 или 500 бар. Затем образец нагревался от графитовой печи (рис. 10а) методом резистивного нагрева, до необходимой температуры ($400\text{--}800^\circ\text{C}$) со скоростью $25^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ и выдерживался при

нужной температуре 30 мин. После чего давление сбрасывалось, и образец охлаждался со скоростью $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Схема сборки пресс-формы и устройства внутренней камеры УГП представлена на рисунке 10б.

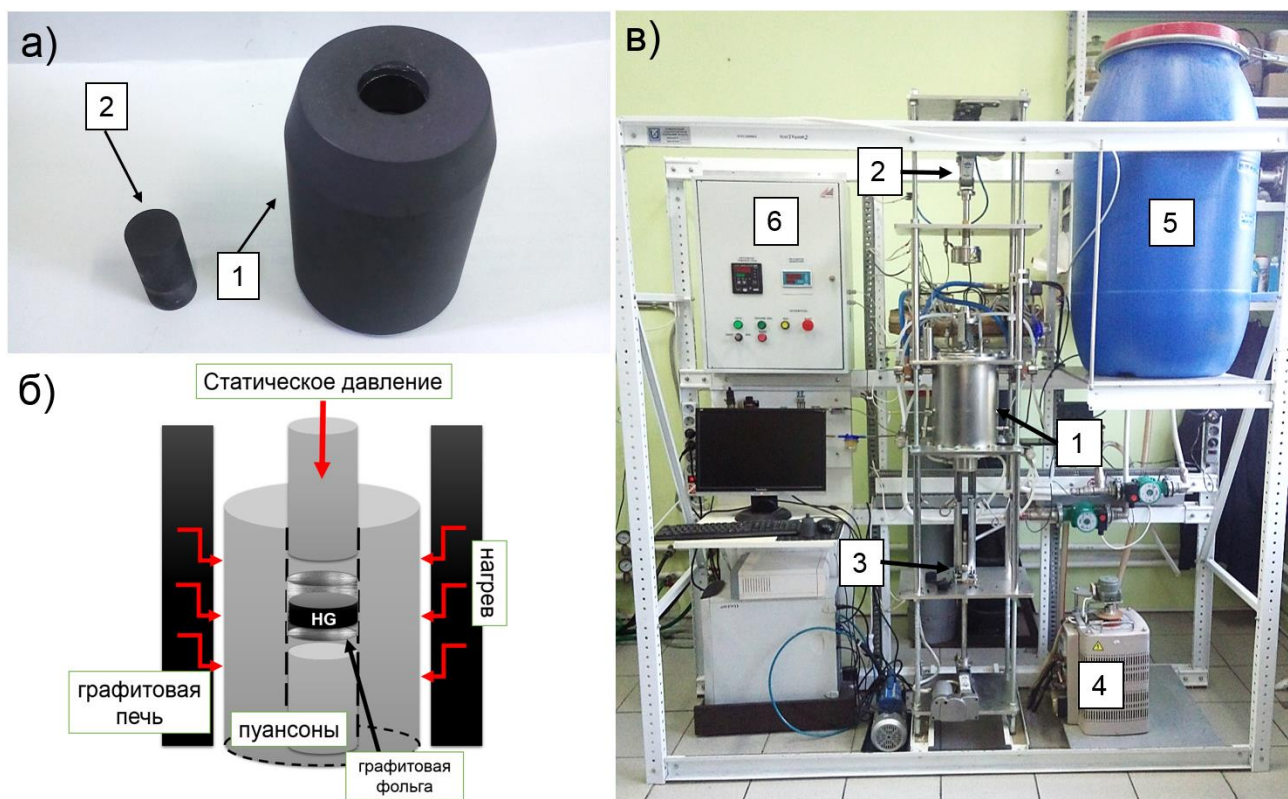


Рис. 10. Изображения, 1- графитовый пуансон, 2-графитовая пресс-форма (а), схема ячейки внутри горячей зоны пресса (б), общее изображение УГП лабораторного горячего пресса (в), где 1- водоохлаждаемая камера с горячей зоной, матрицей и пуансонами; 2-электромеханический пресс; 3- механизм загрузки/выгрузки матрицы (лифт); 4-источник питания нагревателя; 5-система охлаждения; 6-электронный блок.

Обработанные образцы исходного отожженного ПГ ПГ280-800 имели обозначение ПГТа_Д, Т – температура обработки ($600 - 800^{\circ}\text{C}$), а – обозначение, что образец подвергался приложению усилия, Д – количественное обозначение приложенного давления (100 или 500 бар). Аналогичное обозначение имеют и образцы гибридов $x\text{MoS}_2/\text{ПГТа}$, где x – массовое содержание сульфида молибдена в гибриде, Т – температура синтеза образца ($400 - 600^{\circ}\text{C}$), а – обозначение того, что к образцу прикладывалось давление 100 бар в процессе синтеза. Для сравнения также был получен образец чистого MoS_2 при температуре 600°C и усиллии 100 бар, обозначение MoS_2600a .

2.3. Инструментальные методы исследования

Атомно-силовая микроскопия. Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были проведены при комнатной температуре с использованием сверхвысокого вакуумного микроскопа GPI-300.02 (разработка Института общей физики им. Прохорова РАН, Россия). В качестве наконечника использовалась проволока Pt диаметром 0.25 мкм. Изображения АСМ обрабатывались с использованием программного обеспечения WSxM. Регистрация и обработка изображений проводились в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Растровая электронная микроскопия. Исследование морфологии образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi S-3400N. Ускоряющее напряжение варьировалось от 2 до 20 кВ. Изображения были получены канд. хим. наук Максимовским Е.А. в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Образцы некоторых гибридов MoS₂/ПГ были сняты на микроскопе микроскопа 450S dualbeam FIB/SEM в Испании в центре Nanogune канд. хим. наук Коротеевым В.О.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия. Функциональные группы в образцах устанавливались по присутствующим в ИК-спектрах полосам, зарегистрированным на спектрометре IFS-85 «Bruker» при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Измерения проводились на образцах, запрессованных в таблетки KBr, по стандартной методике на просвет Алферовой Н.И. в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследование структуры образцов проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL 2010 в ИК СО РАН. Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, разрешающая способность – 1.4 Å. Метод позволяет оценить количество слоёв и особенности морфологии слоистых материалов. Некоторые образцы и, в частности, образец углеродного носителя (ПГ280-800), использовавшийся для синтеза гибридов, были исследованы на микроскопе Titan 60–300 в Испании в центре Nanogune канд. физ.-мат. Чувилиным А.Л. Для исследования структуры гибридов были получены **высокоугловые темнопольные изображения (HAADF-STEM)** со сканирующего просвечивающего микроскопа 450S dualbeam Fib/SEM канд. хим. наук Коротеевым В.О.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Размер бездефектных графеновых областей в исследованных образцах был оценен из спектров, полученных методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Исследование образцов методом спектроскопии КРС проводилось на двух приборах: спектрометр Spex 1877 Triple с использованием лазера с длинами волн $\lambda=488$ нм и 514 нм при мощности возбуждающего излучения лазера 60 мВт с диаметром пятна фокусировки 1 мм и спектрометр LabRAM HR Evolutiona, Horiba, снимающий в геометрии обратного рассеяния с использованием линии Ar^+ лазера в диапазоне длин волн от 488 и 514.5 нм с диаметром пятна ~ 2 мкм и мощностью 1 мВт. Измерения проводились в диапазоне от 100 до 3300 см^{-1} . КРС-спектры были сняты Кожемяченко С.И. и д-р. хим. наук Колесовым Б.А. в ИНХ СО РАН.

Спектры всех исследованных образцов представлены двумя пиками при 1360 и 1600 см^{-1} , так называемые D и G моды, соответственно. G мода характеризует колебания связей C–C в гексагональной плоскости, а D мода возникает при наличии дефектов. К таким дефектам относятся точечные вакансии и образование пяти и шести-членных циклов в графеновой сетке. Дефектность образцов была оценена из отношения интенсивностей D и G мод (I_D/I_G). Размер бездефектных областей (L_D) в литературе предлагается рассчитывать из выражения:

$$L_D = 2.4 \cdot 10^{-10} \lambda_{\text{laser}}^4 \cdot \frac{I_G}{I_D}, \quad (15)$$

где λ_{laser} – длина волны лазера в нм, I_D/I_G – отношение площадей D и G мод. Однако, она является корректной только в применении к слабо дефектным образцам с $L_D < 10$ нм [120]. Для образца ОГ2 и многослойных перфорированных графенов, в которых расстояние между дефектами по данным ПЭМ в среднем составляет 1–2 нм (рис. 11а, б), данная формула дает завышенные в 3–4 раза результаты относительно экспериментальных данных (Таблица 4). Если учесть высокое содержание дефектов в исследуемых образцах, радиус самого дефекта и размер области, которую дефект «активирует» (рис. 9в), то для определения размера бездефектных областей отношение D и G мод из литературных данных определяется следующим образом:

$$\frac{I_D}{I_G} = C_A \frac{r_A^2 - r_S^2}{r_A^2 - 2r_S^2} \left[\exp\left(-\frac{\pi r_S^2}{L_D^2}\right) - \exp\left(-\frac{\pi(r_A^2 - r_S^2)}{L_D^2}\right) \right] + c_S \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi r_S^2}{L_D^2}\right) \right] \quad [120, 121] \quad (16),$$

где C_A , C_S – минимальное и максимальное соотношение I_D/I_G , соответственно, r_A – радиус «активированной» области, r_S – радиус дефектной области.

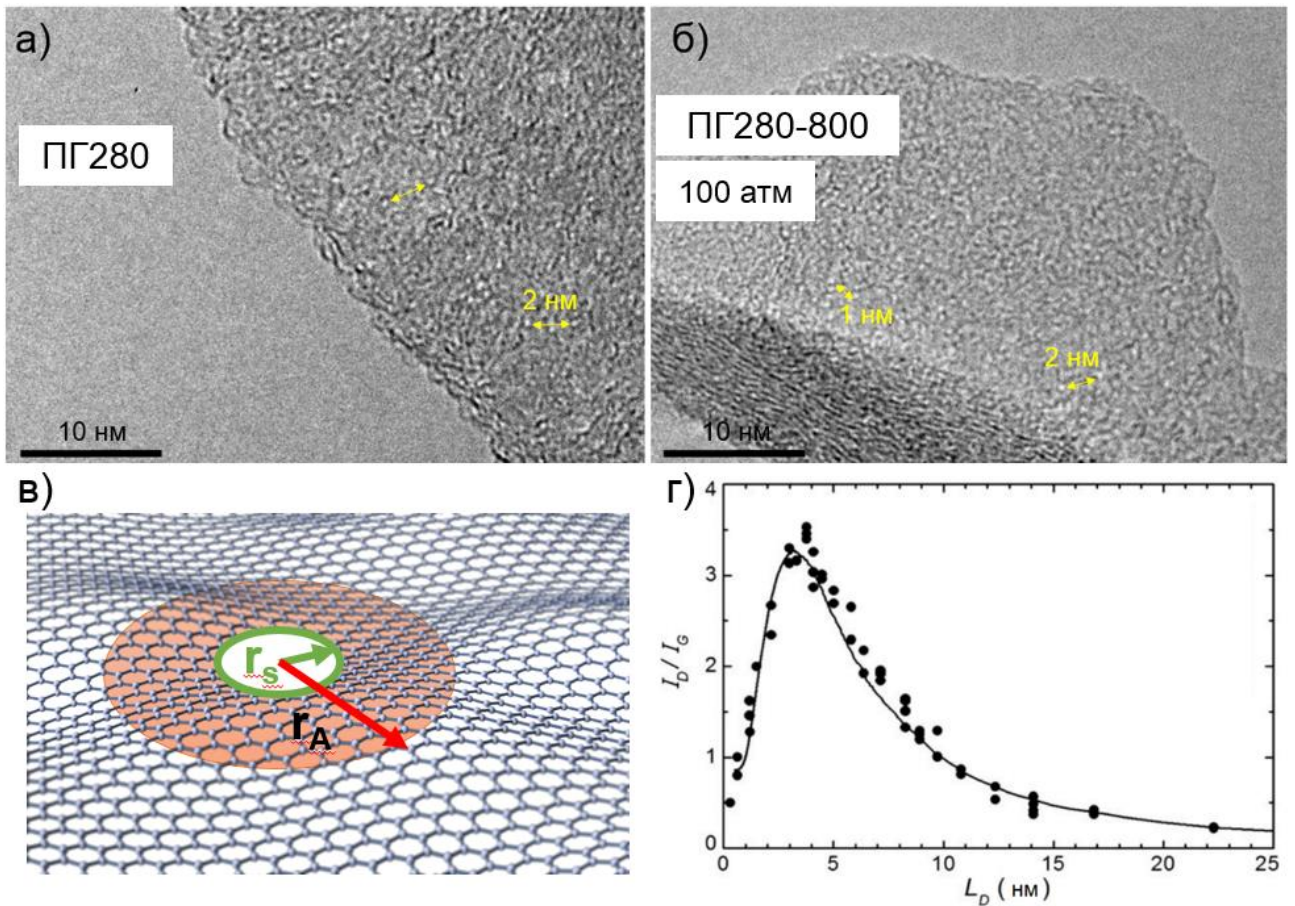


Рис. 11. ПЭМ изображения ПГ, полученного из ОГ2 при 280°C (ПГ280) (а), образец ПГ280 отожженный в аргоне при 800°C, а затем прессованный при 100 бар в УГП (б); схема образования дефекта и «активированной» области (в); график зависимости отношения интегральных интенсивностей I_D/I_G от размеров «бездефектных» областей (L_D^*) [121] для лазера с $\lambda=514$ нм (г).

Т а б л и ц а 4

Отношение площадей D и G мод для ОГ (ОГ2) и полученного из него ПГ при 280°C (ПГ280).

L_D^* рассчитан по уравнению 15, L_D оценен по уравнению (16)

Образец	I_D/I_G	L_D^* , нм	L_D , нм
ОГ2	1.2	11.2	1.6
ПГ280	2.4	6.2	2.4

График зависимости соотношения I_D/I_G от L_D имеет две ветви [120, 121]. Восходящая ветвь относится к сильнодефектному графену и с ее использованием далее определялся размер L_D (рис. 11г). Таким образом, значение бездефектной области для отожженного перфорированного равно 2.4 нм, что коррелирует с данными ПЭМ. Важно отметить, что увеличение соотношения интенсивностей в такой интерпретации будет соответствовать увеличению бездефектных областей в образцах.

Рентгенофазовый анализ. Для определения фазового состава и расчета межслоевого расстояния в полученных образцах использовался метод рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы порошков регистрировали на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-7000 Cu K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), Ni фильтр. Для идентификации фаз позиция и интенсивность наблюдаемых рефлексов сравнивалась с эталонными данными, полученными из базы данных JCPDS-PDF. По положению наиболее интенсивного рефлекса на дифрактограмме графитового материала, отвечающего плоскости (002), можно рассчитать межслоевое расстояние d с использованием формулы: $2d \cdot \sin\Theta = \lambda$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, используемого в эксперименте. Кроме того, на основе данных РФА можно рассчитать среднее количество слоёв в частицах графенового материала, используя уравнение Шерера: $L_c = 0.89\lambda / B_c \cdot \cos(\varphi_c)$, где B_c – ширина рефлекса, φ_c – положение максимума этого рефлекса, λ – длина волны рентгеновского излучения, используемого в эксперименте. Съёмка дифрактограмм, идентификация слоистой структуры, расчет параметров ячейки и областей когерентного рассеяния (ОКР) проводились д-р хим. наук Шубиным Ю.В., ИНХ СО РАН.

Рентгеновская спектроскопия. Исследование поверхностного элементного состава и электронного строения полученных материалов проводили методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure). При измерении РФЭС обзорных спектров энергия возбуждающих фотонов составляла 830 и 1486.7 эВ. Остаточное давление газов в аналитической камере спектрометра составляло 10^{-9} мбар. Измерение C $1s$ -спектров проводилось в интервале энергий 280–295 эВ, O $1s$ -спектров - 525–545 эВ, Mo $3d$ -спектров - 223–240 эВ, S $2p$ -спектров - 156–174 эВ, а спектров N $1s$ – 380-410 эВ. В процессе измерений не наблюдалось заметных эффектов зарядки образцов при их облучении пучком монохроматизированного ультрамягкого рентгеновского диапазона 280–310 эВ. Энергетическое положение спектров привязывалось по положению графитового максимума sp^2 при 284.5 эВ или по линии Au $4f_{7/2}$ -спектра при 84.0 эВ. Энергетическая привязка и нормировка спектров проводились с использованием программы Origin 9. Вычитание фона, разложение спектров на компоненты и расчет атомного состава по обзорным спектрам осуществлялось в рамках программы Casa XPS. Из полученных экспериментальных кривых вычитался фон по методу Ширли [122]. Аппроксимация спектров проводилась с учётом химически неэквивалентных атомов элемента.

Компоненты спектра представляли собой смесь Гауссовой и Лоренцевой функций, а обработка C 1s-спектров для образцов с малой степенью функционализации проводилась с использованием асимметричной функции Дониака-Санджика [123]. Элементный состав определялся или по обзорному РФЭС-спектру, либо по разложению РФЭС C 1s-спектра.

NEXAFS-спектры K-края поглощения углерода измерялись в диапазоне энергий 280–310 эВ, N K-спектры - в диапазоне 395–420 эВ. Энергетическое разрешение монохроматора составляло около 80 мэВ. Интенсивность спектров нормировалась на ток с золотой сетки, который измерялся одновременно с током с образца. Это было необходимо для учёта вклада углеродсодержащих загрязнений, которые осаждаются на оптических элементах в результате измерений, проводимых на станции. NEXAFS-спектры были получены путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. Все измерения спектров поглощения выполнены в сверхвысоком вакууме при давлении в измерительной камере не хуже 2×10^{-10} мбар. Энергетическое разрешение монохроматора в области C K-края поглощения углерода (~ 285 эВ) составляло ~ 0.1 эВ.

Спектры РФЭС с монохроматическим возбуждением Al K α -излучением (1486.7 эВ) были измерены канд. физ.-мат. наук И.П. Асановым на спектрометре SPECS в ИК СО РАН. Измерения РФЭС с энергией 830 эВ и NEXAFS спектров были выполнены на Русско-Германском канале Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY) сотрудниками лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

Теоретические расчеты для изучения связи MoS₂ с ПГ были проведены в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета Jaguar, версия 9.8, Schrödinger [124]. Кластер сульфида молибдена имел состав Mo₉S₂₀ и усеченную треугольную форму. Состав исходного графенового фрагмента был C₉₄H₂₄, дефект в сетке создавался удалением центральной зигзагообразной цепи из четырех атомов углерода. Все расчеты были выполнены с использованием гибридного функционала M06 [125] и учетом дисперсионных поправок Гримме D3 [126]. Атомные орбитали описывались базисным набором LACVP, который аналогичен базису 6-31G для легких элементов и включает эффективные остовные потенциалы для тяжелых элементов Mo и S.

Энергия взаимодействия между графеном и MoS₂ была определена как $E_{\text{int}} = E_{\text{tot}}(\text{MoS}_2) + E_{\text{tot}}(\text{графен}) - E_{\text{tot}}(\text{модель})$, где члены соответствуют полной энергии кластера MoS₂, фрагмента графена и модели MoS₂/графена соответственно. Атомные заряды были рассчитаны с помощью анализа Natural Bond Orbital (NBO). Расчеты были проведены д-р хим. наук Булушевой Л.Г.

Термический анализ. Для определения термической стабильности полученных углеродных и гибридных материалов были проведены термические измерения в интервале температур 25–850°C в атмосфере Ar на NETZSCH TG 209 F1. Данные были получены канд. хим. наук Плюсниным П.Е. в ИНХ СО РАН.

Удельная поверхность и пористость. Удельную поверхность и размер пор материалов измеряли на приборе Quantachrome NOVA® Surface Area Analyzer (ИК СО РАН) и «Сорбтометр – 3.1» (ИНХ СО РАН) методом низкотемпературной сорбции азота. Обычная навеска измеряемого образца составляла 10-15 мг. Общая площадь поверхности была рассчитана методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) на основе данных изотерм адсорбции. Данные были измерены и рассчитаны канд. хим. наук М.С. Мельгуновым (ИК СО РАН) и канд. хим. наук А.А. Галицким (ИНХ СО РАН).

Циклическая вольтамперометрия и спектроскопия электрохимического импеданса для образцов отожженного ПГ в части 3.1.2. была измерена Y. Dong (Пекинский университет химической технологии, Китай) на электрохимической станции CHI 660B для определения процессов, происходящих в ЛИА при циклировании. Спектры импеданса были измерены в диапазоне частот от 0.01 Гц до 1 МГц на готовых полужайках после 1, 3, 5, 20, 30 циклов работы полужайки.

2.4. Электрохимические измерения

2.4.1. Приготовление электродов на основе медной фольги

Навеску гибрида или другого исследуемого материала (~30–40 мг) смешивали с 10 масс.% поливинилдифторида (PVDF-2), необходимого для связывания материала с медной фольгой, и 2–3 мл N-метилпирролидона, использующийся в качестве растворителя и для дополнительного диспергирования частиц, и подвергали интенсивному перемешиванию стальными шариками на вибрационной мешалке в течение 1 ч. Полученную вязкую массу наносили методом прокатывания на матовую поверхность медной фольги и сушили от растворителя 14 ч при 100°C в динамическом вакууме.

Далее электроды диаметром 10 мм были вырезаны с помощью цилиндрического резака. Для исследования влияния проводящей углеродной добавки super P (сажа, полученная в результате частичного окисления нефтехимических продуктов) электроды готовились по аналогичной методике, где в смесь связующего PVDF-2 и исследуемого материала добавляли 10 масс.% super P. По разнице в массе между чистыми медными подложками и подложками с нанесенным материалом определялась масса активного электродного материала.

2.4.2. Приготовление электродов на основе пеноникеля

Исследования образцов ПГ до и после отжига в инертной атмосфере (см. раздел 3.1.2) проводили при нанесении электродной массы на токосъемник из пеноникеля. Навеску материала (~10–15 мг) смешивали с 10 масс.% поливинилдифторида (PVDF-2), добавляли ~0.5 мл N-метилпирролидона и растирали в агатовой ступке до получения однородной электродной смеси. Затем на предварительно взвешенные и нарезанные подложки из пеноникеля намазывалась готовая электродная масса. Электроды сушили при 100°C 12 ч, затем спрессовывались до плоского состояния, сушили при 100°C еще 3 ч и взвешивались.

2.4.3. Сборка и циклирование электрохимических ячеек

Ячейки собирались в перчаточном боксе, заполненном аргоном (рис. 12г). Содержание воды и кислорода составляло <1 ppm.

Сборка ячеек осуществлялась из готовых промышленных деталей для электрохимических ячеек плоского типа «rrouch» CR2032. Схема сборки электрохимической ячейки и изображение всех деталей представлены на рисунке 12а. Порядок сборки деталей указан стрелкой. Электролитом являлся 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1:1 по объему). Для исследования процессов, происходящих только с исследуемым материалом, в качестве противоэлектрода использовался металлический литий. Готовые ячейки (рис. 12б) исследовались в гальваностатическом режиме от 0.05 до 2.50 В относительно Li/Li^+ при разных плотностях тока ($0.1\text{--}10 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$) с использованием зарядно-разрядных станций NEWARE CT-3008 (рис. 12в).

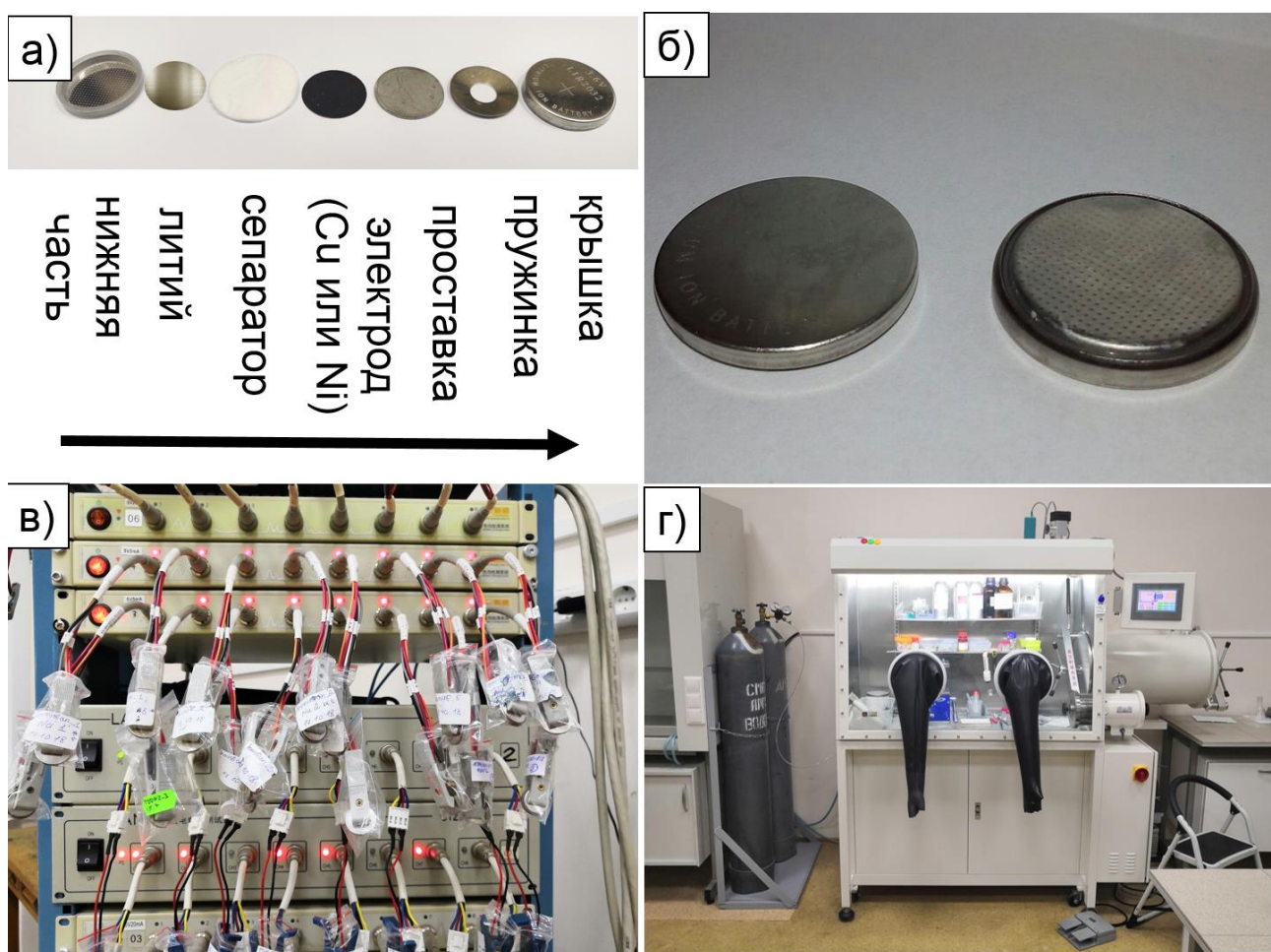


Рис. 12. Изображения элементов электрохимических ячеек CR2032 и их названия (а), направление стрелки указывает порядок сборки, готовых ячеек CR2032 (б), станций для циклирования ЛИИА (в), аргонового бокса (г).

Для изучения процессов, происходящих в литий-ионной полуячейке при циклировании, строились графики зависимости удельной емкости (C) от напряжения (U) для первых циклов (рис. 13а). Также для более четкого выявления в разрядно-зарядных кривых, были построены производные удельной ёмкости (dC/dU) от напряжения (U) (рис. 13б). Положения пиков в производных или плато в разрядно-зарядно кривых (обозначены стрелкой) соотносили с электрохимическими реакциями, происходящими в исследуемом материале. Такие производные аналогичны кривым ЦВА.

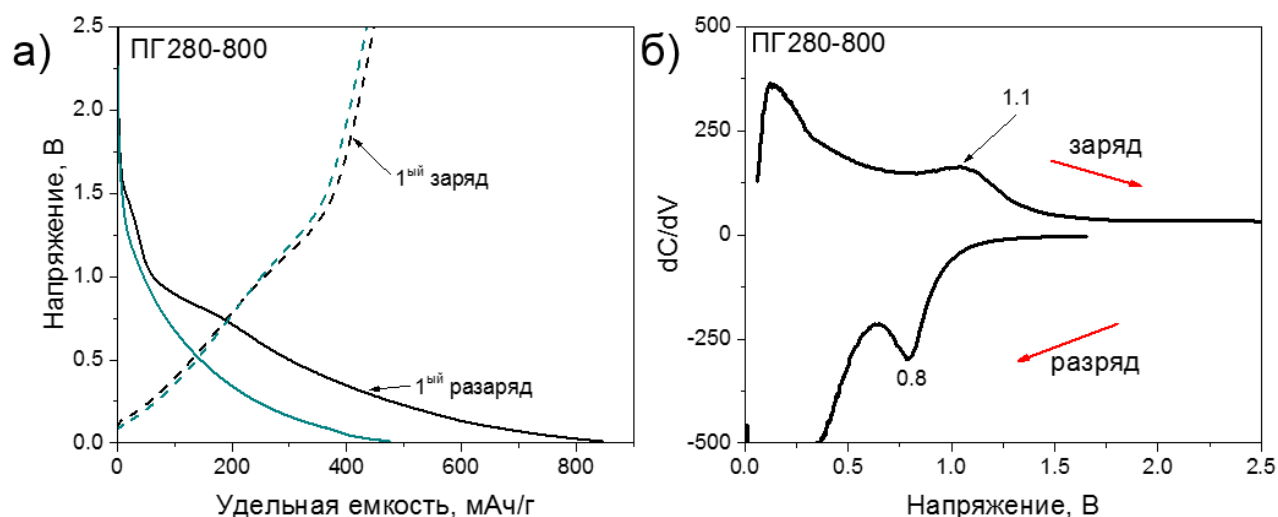


Рис. 13. Кривые заряда-разряда для отожженного ПГ (образец ПГ280-800) при плотности тока $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ (а), производная ёмкости по напряжению для первого цикла (б).

2.5. Спектроскопия электрохимического импеданса

Метод, при котором импеданс электрохимической ячейки измеряется как функция от частоты, называется, спектроскопией электрохимического импеданса и является наиболее простым методом определения транспортных свойств исследуемой системы. По закону Ома протекающий через проводник ток (I) между двумя точками прямо пропорционален разности потенциалов (U) между ними. Это постоянное отношение - сопротивление (R) проводника. Оно описывается уравнением:

$$R = \frac{U}{I} \quad (17).$$

Однако, если приложенный потенциал имеет синусоидальную форму, то формула 17 преобразуется в следующий вид:

$$Z = \frac{\Delta \bar{U}}{\Delta \bar{I}} = \frac{|\Delta U|}{|\Delta I|} e^{j\theta} = Z_r + jZ_j \quad (18),$$

где Z (импеданс), определяющийся как общее сопротивление устройства или схемы протеканию переменного тока на заданной частоте, $\Delta \bar{U}$ – входящий и $\Delta \bar{I}$ выходящий сигнал, Z_r – действительная, Z_j – мнимая составляющая импеданса. Спектры импеданса получаются при наличии откликов колебаний на каждой частоте в ответ на возмущение, которое является либо потенциостатическим, либо гальваностатическим.

Для интерпретации полученных спектров электрохимического импеданса исследуемых материалов было проведено моделирование, основанное на следующих понятиях и принципах.

Так как электрохимический потенциал представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то для моделирования спектров импеданса были использованы электротехнические элементы и эквивалентные схемы, а именно, в данной работе для описания импеданса применена модифицированная электрическая схема, представленная группой авторов для коммерчески доступных литий-ионных батарей [127]. Модифицирование электрической схемы осуществлялось по принципу «минимального количества элементов», необходимого для описания экспериментальной кривой [128]. В модели было использовано три структурных элемента – сопротивление, элемент постоянной фазы, конечный диффузионный импеданс.

Сопротивление (R) является классическим основным структурным элементом в импедансных моделях. В частотной области:

$$Z_R(j\omega) = R,$$

где $j = \sqrt{-1}$ - мнимая единица, ω – круговая частота сигнала

Физический смысл элемента состоит в моделировании пропорциональной зависимости между параметрами состояния – током и напряжением. В частотной области элемент отражает также и отсутствие задержки (отсутствие сдвига фаз) между этими параметрами. Элемент в виде сопротивления широко используется для моделирования сопротивления электролита, для изображения перехода зарядов через двойной электрический слой и для моделирования эффективной скорости этого перехода.

Элемент постоянной фазы (CPE) является обобщенным элементом для моделирования импеданса. CPE может представлять собой формальное описание, которое дает лишь внешнее, качественное подобие с импедансом объекта более сложной физической природы. Самое простое описание импеданса элемента с постоянной фазой можно выразить как

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n},$$

где A – фактор пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение.

Для целых значений $n=1, 0, -1$ CPE вырождается до классических элементов C (емкость) и R (сопротивление). Для $n=0.5$ CPE дает W (импеданс Варбурга) в чистом виде. Для промежуточных значений n CPE описывает различный тип частотного распределения, аппроксимирующего поведение C , R , и W с распределенными параметрами.

Конечный диффузионный импеданс (BW) моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. Решением этого процесса является уравнение:

$$Z_{BW} = R_{ct} k_f (j\omega D_o)^{-0.5} \text{th}(j\omega \delta_N^2 / D_o)^{0.5},$$

где R_{ct} – сопротивление переноса заряда, k_f – константа скорости окислительной реакции, D_o – коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества; δ_N – толщина диффузионного слоя Нернста. При $\omega \rightarrow \infty$ импеданс элемента BW стремится к импедансу Варбурга. При $\omega \rightarrow 0$ импеданс Z_{BW} стремится к конечному, вещественному значению.

Емкость (C) – еще один элемент, использующийся в модели. В частотной области это соотношение соответствует зависимости:

$$Z_C(j\omega) = (j\omega C)^{-1} = -j(\omega C)^{-1},$$

где Z содержит лишь действительную компоненту, который для положительных значений C отрицателен. При этом с увеличением частоты импеданс пропорционально уменьшается. Прямой физический смысл состоит в том, что напряжение на элементе пропорционально накопленному в нем заряду, т.е. элемент C моделирует накопление зарядов. В более общем смысле он моделирует аккумуляцию заряженных частиц или вещества, или задержку одного процесса по отношению к другому.

Выбор эквивалентной схемы для моделирования спектров импеданса определяется целью и задачами исследования, а также необходимостью сохранения физического смысла предложенной эквивалентной схемы, адекватно отражающей электрохимические процессы в ячейке. Так, в литературе для исследования спектров импеданса готовых полужеек с металлическим противоэлектродом – литием предлагается использовать схему, представленную на рисунке 14 [129].

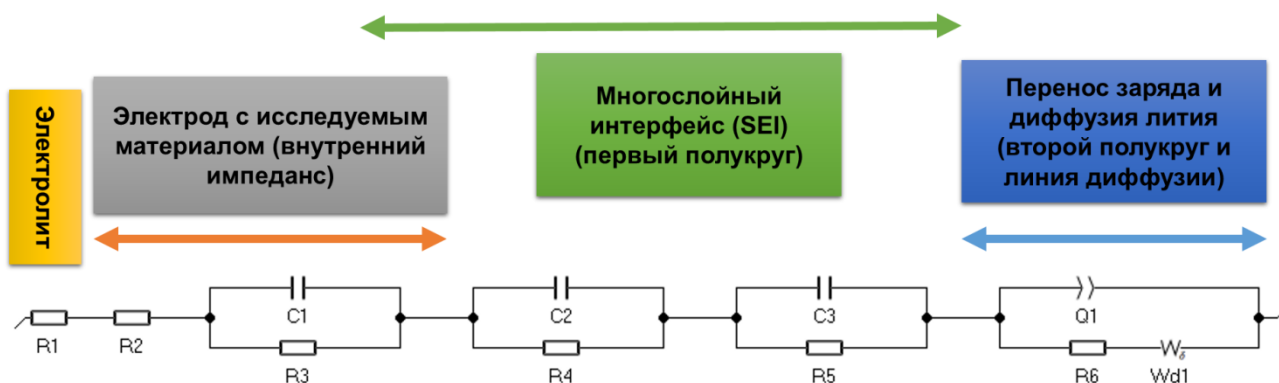


Рис. 14. Электрическая эквивалентная схема, используемая для моделирования спектров импеданса литиевых полужеек по схеме, предложенной в [96]. R_1 , R_2 – сопротивление электролита и исследуемого материала, R_3 - R_5 – сопротивление миграции ионов лития через несколько слоев SEI, при этом R_3 включает в себя сопротивление на границе исследуемый материал – SEI, а C_1 - C_3 – емкость SEI. Q_1 и R_6 - постоянный фазовый элемент и сопротивление заряда-разряда, связанного с двойным электрическим слоем, W_{d1} – конечный импеданс Варбурга для диффузии лития в твердый электродный материал.

Усложнение электрической эквивалентной схемы приводит к тому, что варьирование параметров в широком диапазоне не влияет на стандартное отклонение модели. Уменьшение количества элементов данной схемы и неучёт сопротивления на границе исследуемый материал - SEI приводит к увеличению стандартного отклонения до 1 и более. Обычно спектр импеданса для ЛИА представляет собой полукруглую дугу и следующую за ней прямую линию (рис. 15а). В простой интерпретации полукруг в высокочастотной области характеризует сопротивление в пленке SEI и соответствует контактному сопротивлению материала (R_1). Среднечастотная область полукруга соответствует сопротивлению переноса заряда (R_3), вызванному реакциями Фарадея и двухслойной емкостью на контактной границе между электродом и раствором электролита. R_3 может быть непосредственно измерен как диаметр полукруглой дуги. Прямая часть кривой в низкочастотной области представляет собой сопротивление Варбурга (W_d), которое является результатом частотной зависимости от концентрации частиц и коэффициента ионной диффузии/переноса в электролите к поверхности электрода. В случае сильно упрощенной модели ячейки на рис. 15б полученная кривая спектра импеданса плохо согласуется с экспериментальной кривой в области низких частот, (рис. 15а, зеленая кривая).

В данной работе для моделирования спектров импеданса была выбрана электрическая эквивалентная схема, представленная на рис. 15в, в которую включены такие

компоненты, как R_1 , R_3 , R_6 и W_{d1} . Спектр импеданса в координатах Найквиста, представленный красной линией на рис. 15в, имеет хорошую согласованность с экспериментом.

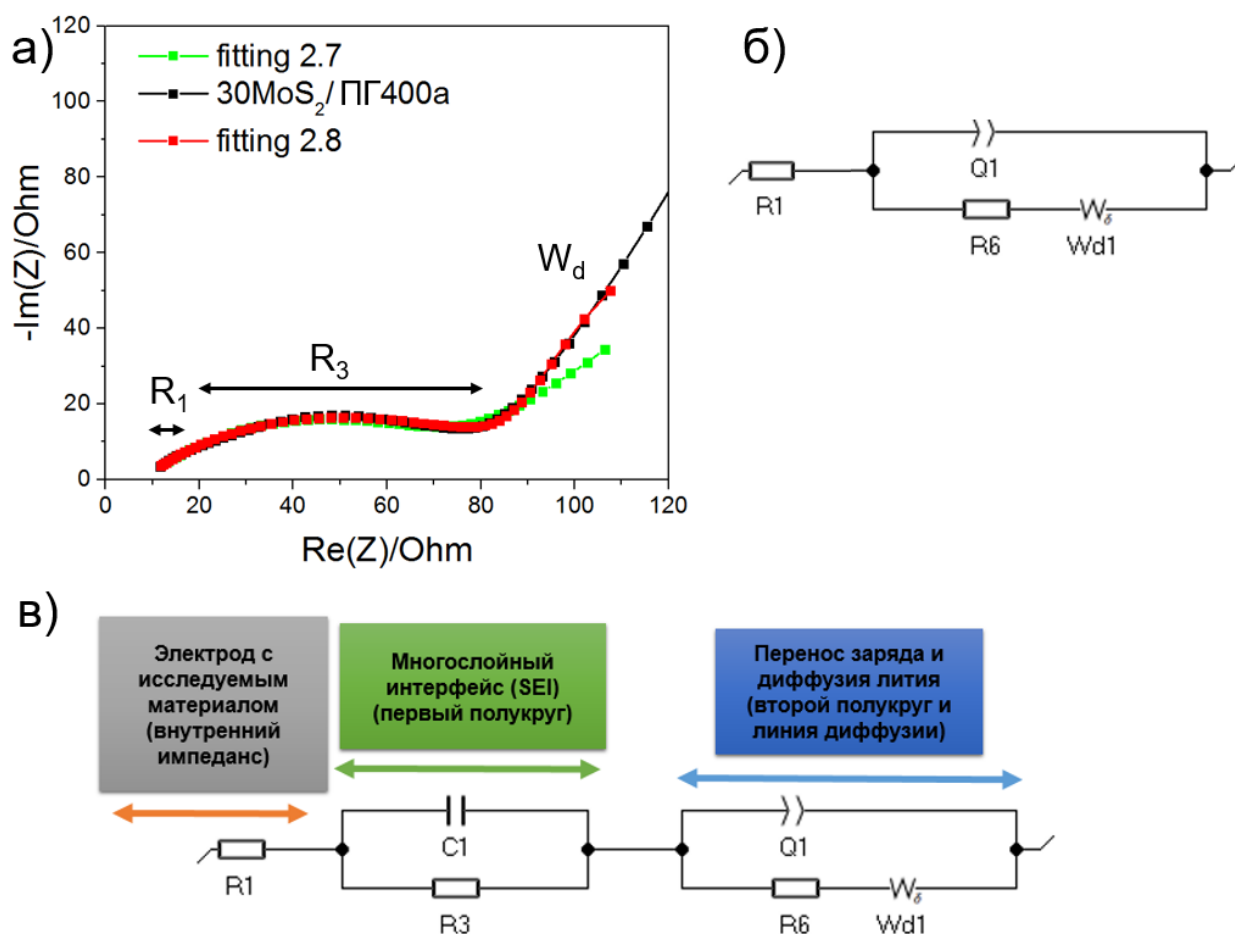


Рис. 15. график в координатах Найквиста для образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{a}$, и смоделированные кривые (fitting 2.7 – без учета SEI, fitting 2.8 – с учетом диффузии через SEI) (а). Упрощенная (б) и электрическая эквивалентная схема, используемая для моделирования спектров импеданса (в). R_1 – сопротивление электролита и исследуемого материала, R_3 – сопротивление миграции ионов лития через слой SEI, C_1 – емкость SEI, Q_1 и R_6 – постоянный фазовый элемент и сопротивление между частицами, W_{d1} – конечный импеданс Варбурга для диффузии лития в твердый электродный материал в слое конечной толщины;

Измерение электрохимического импеданса для ЛИА, где в качестве электрода использовались синтезированные в работе углеродные материалы или гибриды на их основе, проводились на электрохимической станции Bio-Logic SP-300 (рис. 16а) в диапазоне частот от 0.01 Гц до 100 КГц на заряженных до 1.5–2.5 В ячейках после не менее 60 циклов разряда/заряда. Данные были получены в виде спектра импеданса в

координатах Найквиста, стандартный вид которого представлен на рис. 16б. Моделирование спектров импеданса осуществлялось в программе EC-Lab software, а их анализ с целью получения информации о процессах транспорта носителей заряда был проведен согласно принципам, изложенным выше.

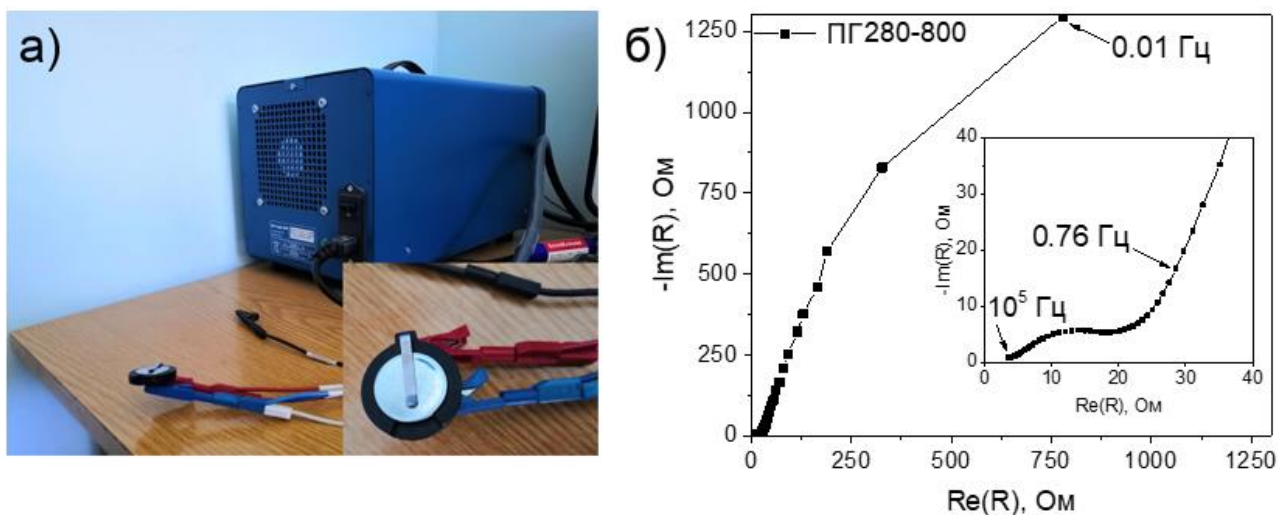


Рис. 16. Изображение ячейки (на увеличенном фрагменте) и станции Bio-Logic SP-300 для измерения импеданса (а), график в координатах Найквиста для образца ПГ280-800 (б). На вставке представлена высокочастотная область спектра с указанием некоторых частот при которых проводились измерения.

2.6. Заключение к главе 2

Во второй главе описаны методы синтеза ОГ, углеродной компоненты (перфорированного графена - ПГ) и материалов на его основе с сульфидом молибдена(IV), процедуры сборки и циклирования готовых модельных литий-ионных полужеек. Описаны методики исследования структуры, химического состава и морфологии получаемых материалов, такие как КРС-, ИК-, РФЭС- и NEXAFS-спектроскопия, методики измерения спектроскопии импеданса и моделирования полученных спектров.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура и электрохимические свойства многослойного перфорированного графена в литий-ионном аккумуляторе

В разделе 3.1. представлены исследования по синтезу ПГ и влиянию температуры отжига на структуру и электрохимические характеристик в ЛИА. Выбраны оптимальные условия обработки ПГ в лабораторном горячем прессе для синтеза $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$.

3.1.1. Влияние состава оксида графита и температуры его обработки в серной кислоте на строение и состав многослойного перфорированного графена

ОГ, высушенный в течении разного времени - 36 и 96 часов, отличается окраской и дисперсностью порошка (рис. 17). Образец ОГ1 имел темно-коричневый цвет, образец ОГ2 – желто-коричневый цвет. Более темный цвет образца в литературе связывают с наличием большего числа неокисленных графитовых областей [104]. Также изменение цвета может быть связано с переносом электронной плотности между интеркалированными молекулами (H_2O) и слоями ОГ [130]. Можно было бы предположить наличие различного количества воды между слоями оксида графита, однако, как далее будет показано, это не подтверждается данными ИК-спектроскопии и РФЭС, где в $\text{O } 1s$ спектрах отсутствует особенность на ~ 535 эВ, относящаяся к кислороду связанной воды [131, 132].

Электронное строение образцов ОГ было исследовано методом РФЭС при возбуждающей энергии 830 эВ. $\text{C } 1s$ спектры были разложены на четыре компоненты (рис. 18а). Наибольшую интенсивность имеет пик при ~ 287.5 эВ, относящийся к углероду графеновой сетки, образующему ковалентную связь с кислородом эпоксидных, гидроксильных и карбонильных групп (компонента C^*-O) [133]. Следующий по интенсивности пик расположен при ~ 285.5 эВ, и он соответствует углероду, находящемуся в непосредственной близости от окисленного атома углерода (компонента $\text{C}^*-\text{C}(\text{O})$) [134] (рис. 18а). Меньшая относительная интенсивность компоненты $\text{C}^*-\text{C}(\text{O})$, несмотря на высокое содержание кислорода в образце ОГ2, свидетельствует об агрегации кислородных групп при окислении с формированием участков, где каждый атом углерода связан с кислородом. Компонента при 284.5 эВ относится к неокисленным sp^2 -гибридизованным областям, а высокоэнергетическая компонента при 290.0 эВ относится к углероду карбоксильных групп (C^*OON) [133]. Из площадей компонент С

1s спектра было рассчитано содержание кислорода в ОГ1 и ОГ2, которое составило ~40 и ~44 ат.%, соответственно. Из расчетов площадей пиков в С 1s спектрах для углерода, связанного с кислородом, состав оксидов ОГ1 и ОГ2 можно представить в виде $C_{1.48}O$ и $C_{1.25}O$. Это подтверждает разную степень окисления графита, обусловленную продолжительностью стадии сушки продукта. О 1s рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ОГ были разложены на две компоненты с энергиями ~533.6 и 532.8 эВ (рис. 18б), относящиеся к кислороду, связанному с углеродом одинарной С–О или двойной С=О связью, соответственно [135].

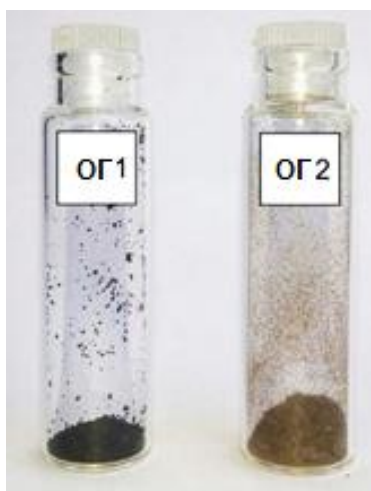


Рис. 17. Фотографии порошков исходных оксидов графита: ОГ1 – оксид с меньшим содержанием кислорода, высушенный в течении 36 часов; ОГ2 – оксид с большим содержанием кислорода, высушенный в течении 96 часов.

Можно предположить, что во время высушивания ОГ произошло дополнительное окисление поверхности образца молекулами H_2O из воздуха. Этому процессу может способствовать наличие различных функциональных групп, образовавшихся в процессе окисления графита.

Методика получения ПГ заключается в обработке ОГ в горячей концентрированной серной кислоте в течение 1 часа. Для исследования влияния состава ОГ на структуру ПГ была проведена обработка обоих оксидов при $200^\circ C$. Полученные образцы углеродного материала из оксидов ОГ1 и ОГ2 обозначены мПГ200, ПГ200, соответственно. Образец, полученный тем же методом из ОГ2 при $280^\circ C$, обозначен ПГ280.

РФЭС С 1s спектры образцов мПГ200, ПГ200 и ПГ280 значительно отличаются от спектров исходных ОГ (рис. 18а). Доминирующей компонентой в спектрах становится sp^2 -углерод и это свидетельствует об удалении кислородных групп с базальной

плоскости. Образцы, полученные при более низкой температуре из разных исходных ОГ, отличаются степенью восстановления углерода. Интенсивность высокоэнергетических компонент, относящихся к углероду, связанному с кислородом, выше в образце ПГ200, полученном из более окисленного графита ОГ2.

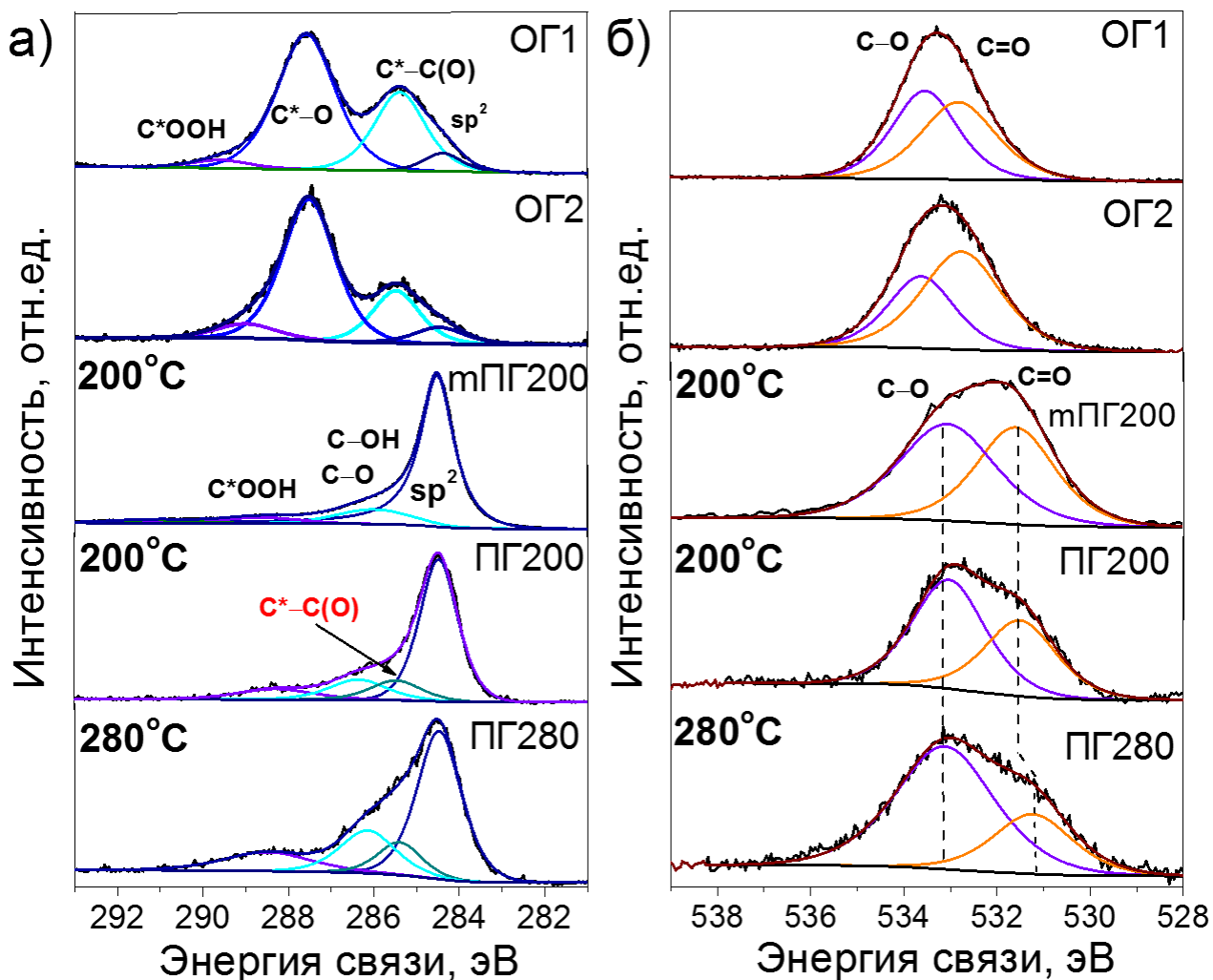


Рис. 18. РФЭС C 1s (а) и O 1s (б) спектры РФЭС образцов исходных ОГ (ОГ1 и ОГ2) и ПГ - продуктов их обработки в концентрированной H₂SO₄ при 200°C (mПГ200 и ПГ200) и 280°C (ПГ280).

Содержание кислорода в mПГ200 и ПГ200 составило ~19 и ~25 ат. %, соответственно. Большая ширина sp^2 пика в спектре образца ПГ200 указывает на более высокую дефектность графеновых участков [135] по сравнению с образцом mПГ200. Повышение температуры обработки ОГ2 до 280°C приводит к увеличению содержания кислорода в продукте на ~7% по сравнению с образцом ПГ200.

O 1s спектры выявили изменение электронного состояния кислорода в восстановленных образцах по сравнению с исходными ОГ (рис. 18б). Положения компонент

C–O и C=O в спектрах образцов mПГ200 и ПГ200 смещаются к 533.1 и 531.6 эВ, соответственно. Для образца ПГ280, содержащего наибольшее количество кислорода, компонента C=O имеет наименьшую энергию связи 531.2 эВ. Данные изменения можно отнести к различиям в распределении кислородных групп на графеновой плоскости. Большое число эпокси- и гидроксигрупп в ОГ1 способствует образованию между ними водородных связей [136], что может ослаблять C–O связи, смещая положение $1s$ уровней этих атомов кислорода к энергии $1s$ уровней кислорода, связанного с углеродом двойной связью. В образцах, обедненных кислородом, эти группы могут быть значительно удалены друг от друга. Аналогичный механизм термического восстановления ОГ с образованием вакансий был подтвержден в теоретической работе *A. Vagri с соавторами* [137]. Отличия в спектре образца ПГ, полученного при более высокой температуре, могут быть объяснены образованием карбоксильных групп на границах вакансий, формирующихся в графеновых сетках при обработке ОГ кипящими неорганическими кислотами [70, 76].

Изменения в тонкой структуре рентгеновского поглощения вблизи C K -края образцов mПГ200, ПГ200 и ПГ280 представлены на рис. 19. NEXAFS-спектры образцов ОГ и продуктов их восстановления при обработке горячей концентрированной H_2SO_4 , показали π^* -резонанс с энергией 285.1 эВ и резонанс с энергией 292.5 эВ, соответствующий $1s \rightarrow \sigma^*$ электронным переходам [138]. Большая интенсивность π^* -резонанса в ОГ2, соотносится с большей площадью sp^2 -пика в РФЭС C $1s$ спектре по сравнению с менее окисленным ОГ1. NEXAFS-спектр C K -края образца mПГ200, полученного из ОГ с меньшим содержанием кислорода (ОГ1), показал острый пик при 291.5 эВ, соответствующий σ^* экситону, и более высокую интенсивность π^* -резонанса по сравнению с образцами ПГ200 и ПГ280. Пики, присутствующие в диапазоне 287–290 эВ относят к атомам углерода связанным с кислородом [133]. Уменьшение интенсивности особенности при 288.2 эВ, относящейся к окисленному углероду, указывают на восстановление ОГ с сохранением кристалличности графеновых плоскостей. Спектры C K -края образцов ПГ200 и ПГ280, полученных из более окисленного графита ОГ2, показали уширение π^* - и σ^* -резонансов и подавление σ^* экситона. Такие спектральные особенности обусловлены образованием большого числа различных дефектов в графеновых плоскостях. Увеличение содержания кислородных групп в этих образцах по сравнению с образцом mПГ200 следует из высокой

интенсивности пика, расположенного между π^* - и σ^* -резонансами. Энергетическое положение этого пика ~ 288.6 эВ соответствует углероду карбоксильных групп (C^*OOH) [139].

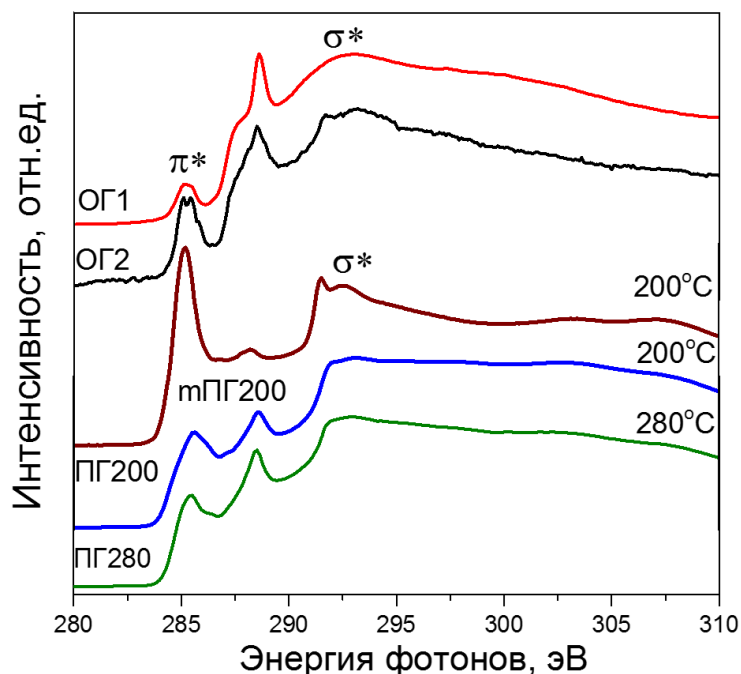


Рис. 19. NEXAFS-спектры С *K*-края образцов оксидов графита с различным содержанием кислорода (ОГ1 и ОГ2), и продуктов их восстановления в серной кислоте mПГ200, ПГ2 и ПГ280, полученных при обработке ОГ1 при 200°C и ОГ2 при 200 и 280°C.

Состав функциональных групп образцов ОГ1 и ОГ2 и продуктов их обработки в серной кислоте исследовался методом ИК-спектроскопии (рис. 20а). В спектрах исходных ОГ присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп $C=O$ при 1730 см^{-1} , $C-OH$ при 1410 см^{-1} , $C-O-C$ при 1230 см^{-1} и $C-O$ при 1050 см^{-1} , а также валентным колебания $-O-H$ (широкий пик на 3400 см^{-1}) и деформационным колебаниям воды при 1630 см^{-1} [67, 140]. Спектр образца ОГ2 показал полосы $C-N$ колебаний (2850 и 2920 см^{-1}), которые могут отнесены к группам гептана, используемого на последнем этапе очистки ОГ. В более окисленном образце ОГ2 колебания кислородных групп в диапазоне $1000-1500\text{ см}^{-1}$ менее выражены. ИК-спектры образцов mПГ200 и ПГ200, полученных из разных ОГ нагреванием в H_2SO_4 при $200^\circ C$, показали уменьшение интенсивности полос поглощения $C=O$ и $C-O$ связей и появление полосы, относящейся к $C=C$ колебаниям графитовой сетки при 1570 см^{-1} , акти-

вированным в результате удаления кислородных групп с базальной плоскости. Интенсивность колебаний C–O, C=O и C–H групп выше для образца ПГ200, что согласуется с данными РФЭС и NEXAFS спектроскопии. ИК-спектр образца ПГ280, полученного при 280°C, показал рост интенсивностей валентных C–H колебаний, относительно колебаний, наблюдаемых для образца ПГ200, синтезированного при меньшей температуре. Данный результат можно объяснить тем, что при нагревании происходит декарбокислирование группы C*–COOH, в процессе которого углерод уходит в виде CO₂, а протон присоединяется к C*.

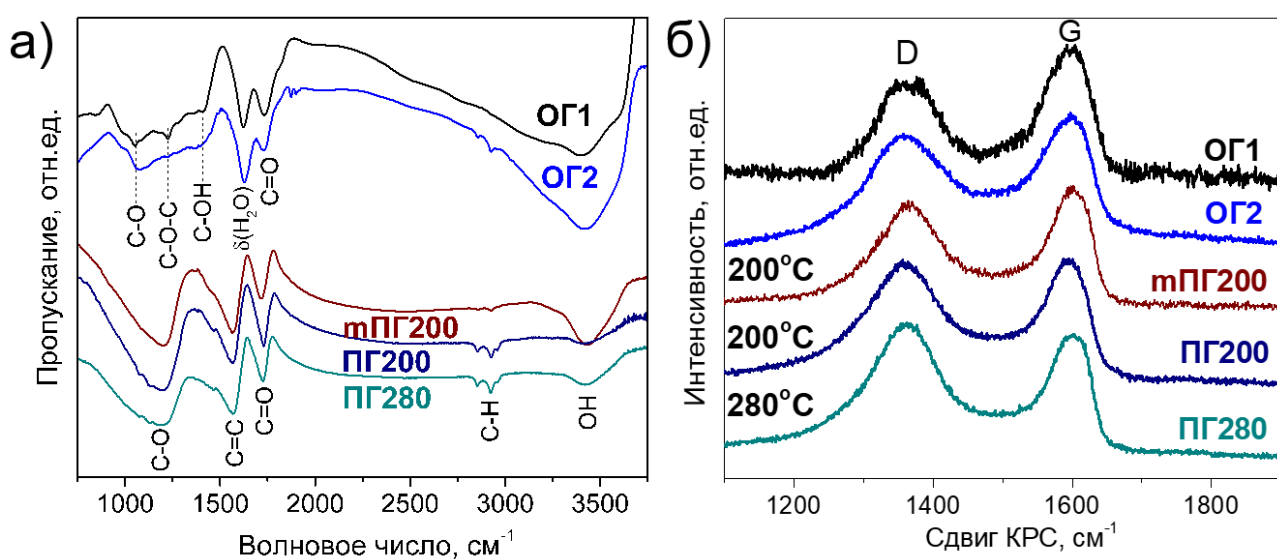


Рис. 20. ИК-спектры (а) и КРС спектры (б) образцов ОГ и продуктов их обработки в конц. H₂SO₄ при 200°C и 280°C.

Размер бездефектных графеновых областей в исследованных образцах был оценен из КРС-спектров. Спектры всех исследованных образцов представлены двумя пиками при 1358 и 1598 см⁻¹ (рис. 20б), относящимися к D- и G-модам колебаний графеновой сетки. G-мода характеризует колебания C–C связей в гексагональной плоскости, а D-мода возникает при наличии дефектов различной природы, например, топологические или sp³-дефекты. Дефектность всех образцов была оценена из отношения интегральных площадей пиков D- и G- мод. Размер бездефектных областей L_D был оценен по восходящей ветви графика зависимости интегральных интенсивностей от размеров бездефектных областей для сильно дефектных образцов [120, 121] по формуле (16). Он составил 1.3 для ОГ1 и 1.6 нм для ОГ2.

Значения I_D/I_G и L_D представлены в таблице 5. Большее значение L_D в ОГ2 связано с большим средним размером π-областей в графеновых слоях и согласуется с данными

NEXAFS спектроскопии и РФЭС об агрегации кислородных групп. При удалении кислородных групп с базальной плоскости следует ожидать увеличения интенсивности D-моды и размера графеновых участков, получающихся в процессе удаления эпокси- и гидроксильных групп.

Т а б л и ц а 5

Отношение интегральных интенсивностей пиков D- и G-мод и размер бездефектных областей в исследованных образцах, оцененный из КРС спектров

Образец	I_D/I_G	L_D, нм
ОГ1	0.8	1.3
ОГ2	1.2	1.6
mПГ200	1.6	1.8
ПГ200	1.9	1.9
ПГ280	2.4	2.4

Это подтверждается данными КРС-спектроскопии для образцов mПГ200, ПГ200 и ПГ280. L_D увеличивается с повышением температуры горячего раствора конц. H₂SO₄. При использовании ОГ с более низким содержанием кислорода (образец ОГ1) происходит более мягкое восстановление с сохранением большего количества регионов с π-системой, что согласуется с данными NEXAFS спектроскопии за счет наличия меньшего количества карбонильных групп.

Сравнивая ПЭМ изображения исходного оксида графита (ОГ2) и продукта его восстановления в конц. серной кислоте при 280°C (рис. 21а), можно отметить более мягкую структуру частиц ПГ280, что указывает на изменение структуры графеновых слоев. При большем увеличении (рис. 21г) видны светлые пятна по поверхности частиц ПГ280, соответствующие нанометровым отверстиям в графеновых плоскостях.

Возможный механизм образования вакансий в графеновых плоскостях при обработке ОГ горячей концентрированной H₂SO₄ схематически представлен на рис. 22а. На первом этапе происходит пинаколиновая перегруппировка эпокси-группы или двух находящихся рядом гидроксильных групп. В результате образуется кетон и два соединенных общей связью 5- и 7-членных кольца, которые менее стабильны, чем углеродный гексагон. Под воздействием окислителя связь между этими кольцами разрывается с образованием двух карбоксильных групп на границе вакансии. При

нагревании происходит отщепление CO_2 от карбоксильной группы. Оставшийся протон присоединяется к углероду на границе вакансии, и это подтверждается наличием С–Н колебаний в ИК-спектрах восстановленных ОГ (рис. 20а). Образование вакансий большого размера происходит в местах агрегации гидроксильных и эпокси-групп, что более вероятно для сильно окисленных графитов [139].

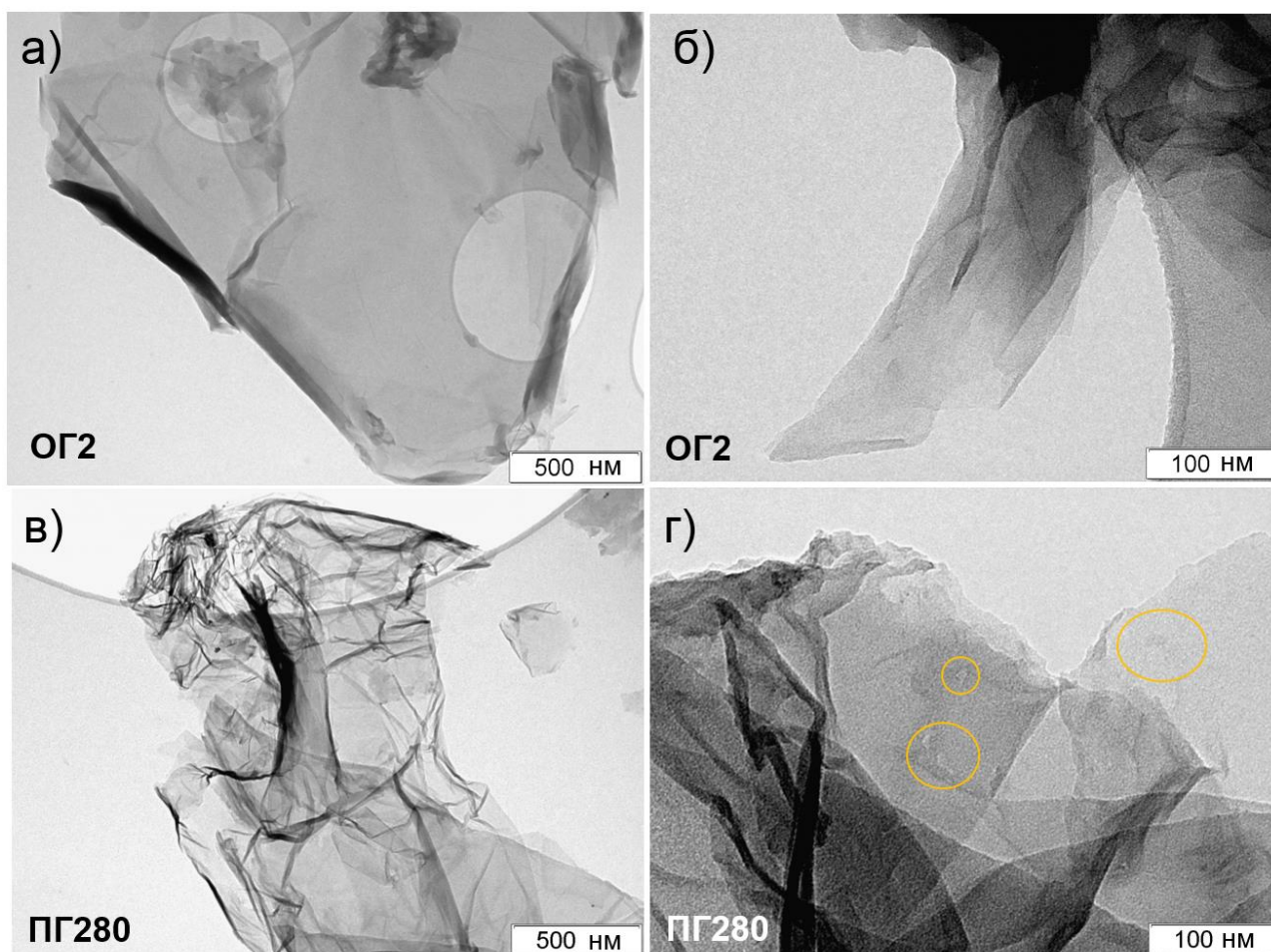


Рис. 21. ПЭМ изображения (а,б) ОГ с большим содержанием кислорода (ОГ2), и (в,г) продукта его обработки в серной кислоте при 280°C (ПГ280). Желтыми овалами отмечены области, где присутствуют скопления «дырок».

Изменение структуры продукта обработки ОГ горячей H_2SO_4 при разных температурах проиллюстрировано на рис. 22б для более окисленного образца ОГ2. При 200°C происходит частичное удаление кислородных групп с базальной плоскости и образование вакансий. Границы вакансий насыщаются водородом и карбоксильными группами. Увеличение температуры синтеза до 280°C приводит к увеличению размера вакансий, расстоянию между ними и окислению графеновых плоскостей.

Результаты, описанные в данном разделе опубликованы в статье [141].

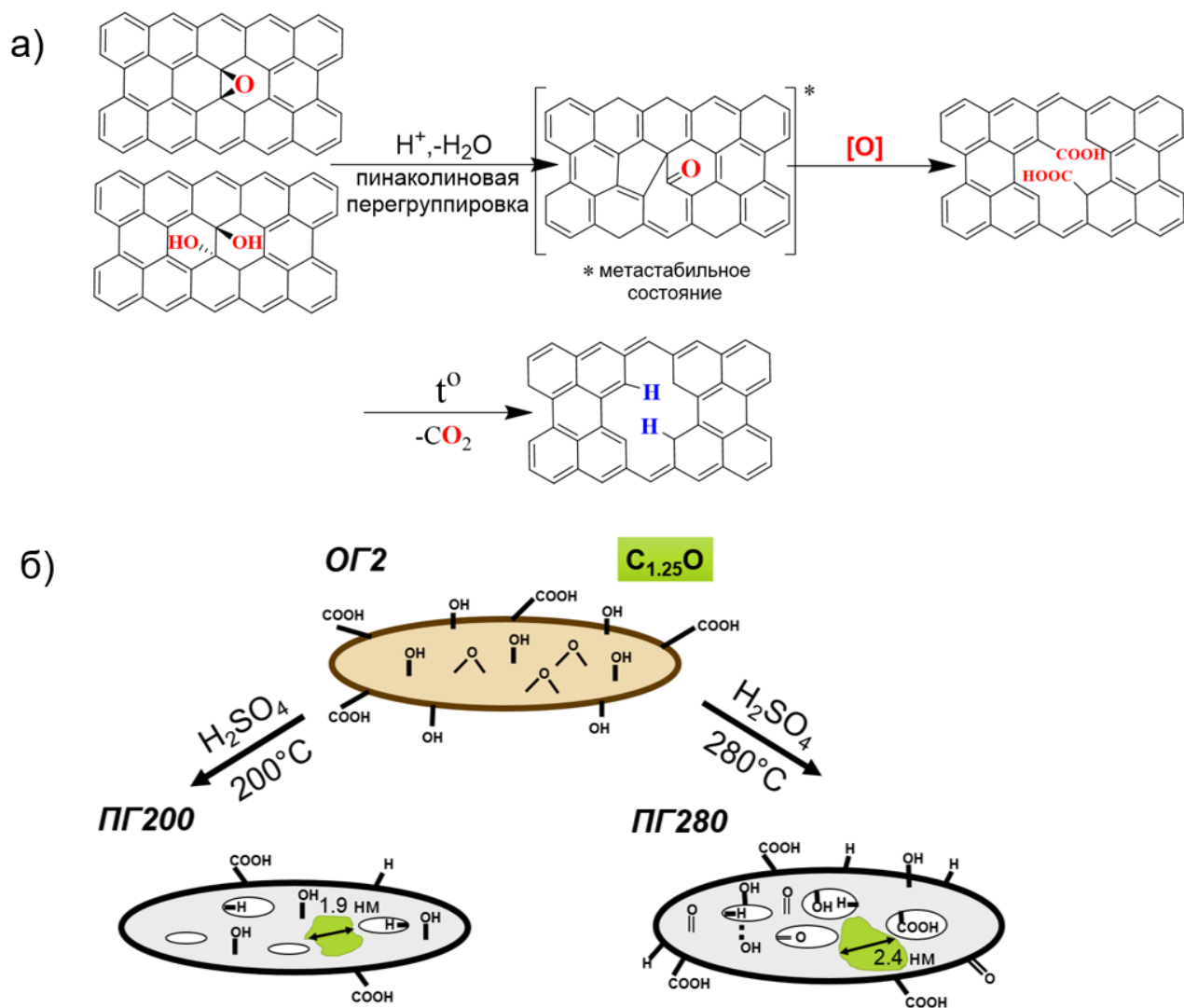


Рис. 22. Схематическое представление возможного механизма образования вакансий в процессе восстановления ОГ (а) и структуры продуктов его обработки ОГ (на примере образца с большим содержанием кислорода ОГ2) в концентрированной H_2SO_4 при повышенных температурах (б).

3.1.2. Влияние температуры отжига на структуру и состав перфорированного графена

Большое количество кислорода в углеродном материале является причиной большой необратимой емкости углеродного материала [111] из-за необратимых реакций происходящих при взаимодействии кислородных групп с литием, что в результате может приводить к образованию неэффективного поверхностного интерфейса или же к частичной деградации поверхности материала. Экранирование кислородсодержащими группами границ нанометровых вакансий также может привести к менее

эффективному взаимодействию ПГ с MoS_2 . Для уменьшения количества кислорода был проведен отжиг наиболее окисленного ПГ280 при двух различных температурах 800°C (ПГ280-800) и 1000°C (ПГ280-1000) в потоке аргона в течение 1 часа при атмосферном давлении.

Обзорные спектры РФЭС, полученные при энергии 1486.7 эВ, показали уменьшение содержания кислорода в ПГ280-800 и ПГ280-1000 по сравнению с исходными образцами ОГ2 и ПГ280 (рис. 23). Атомный состав образцов рассчитанный из площадей пиков $\text{C } 1s$ и $\text{O } 1s$ обзорного спектра составил 32 ат. % в ОГ2 и 13 ат. % в ПГ280. Отжиг образца ПГ280 при 800 и 1000°C снизил содержание кислорода до ~ 3 ат.% и ~ 1.6 ат.%, соответственно.

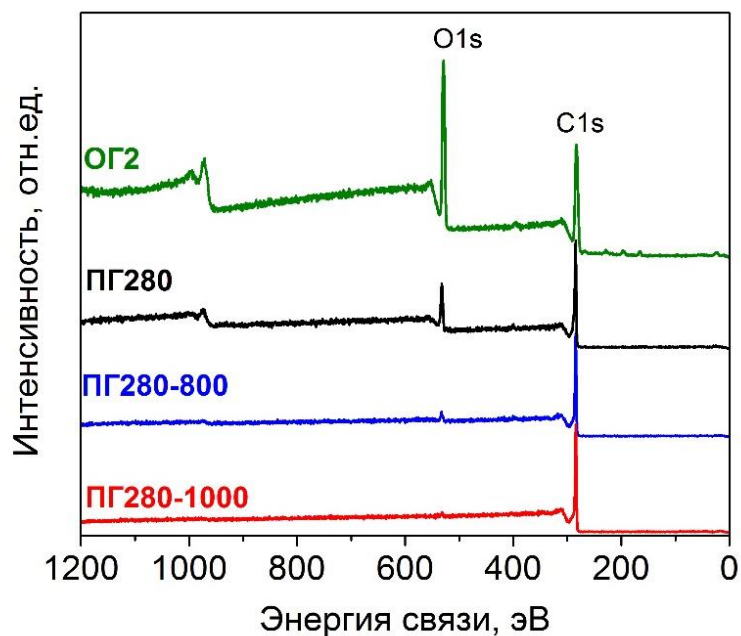


Рис. 23. Обзорные РФЭС-спектры исходного ОГ2 и продукта его обработки в H_2SO_4 при 280°C (ПГ280) с последующим отжигом в токе аргона при 800°C (ПГ280-800) или 1000°C (ПГ280-1000).

РФЭС $\text{C } 1s$ спектр ПГ280 был описаны пятью компонентами (рис. 24а первое изображение слева), относящимся к sp^2 углероду (~ 284.5 эВ); углероду, расположенному по соседству с окисленным углеродом ($\text{C}^* - \text{C}(\text{O})$ при ~ 285.5 эВ), и $\text{C}-\text{O}$ (~ 286.2 эВ), $\text{C}=\text{O}$ (288.3 эВ) и $-\text{COOH}$ (~ 289.4 эВ) [133] группам. Спектр РФЭС $\text{O } 1s$ зафиксировал по меньшей мере три различные химические состояния атомов кислорода в ПГ280 (рис. 24б первая картинка слева). Высокоэнергетические интенсивные компоненты при ~ 533.2 и ~ 531.6 эВ относятся к атомам кислорода, связанными с атомами углерода одинарной и двойной связью, соответственно. Компонента на ~ 530.4 эВ, соответствует изолированным карбонильным группам или группам на

границах частиц или «дырок» (C^*-O) [142]. В спектрах РФЭС $C\ 1s$ ПГ280-800 и ПГ280-1000 преобладает асимметричная компонента sp^2 – гибризованного углерода, вклад от окисленного углерода мал (рис. 24а, вторая и третья картинка).

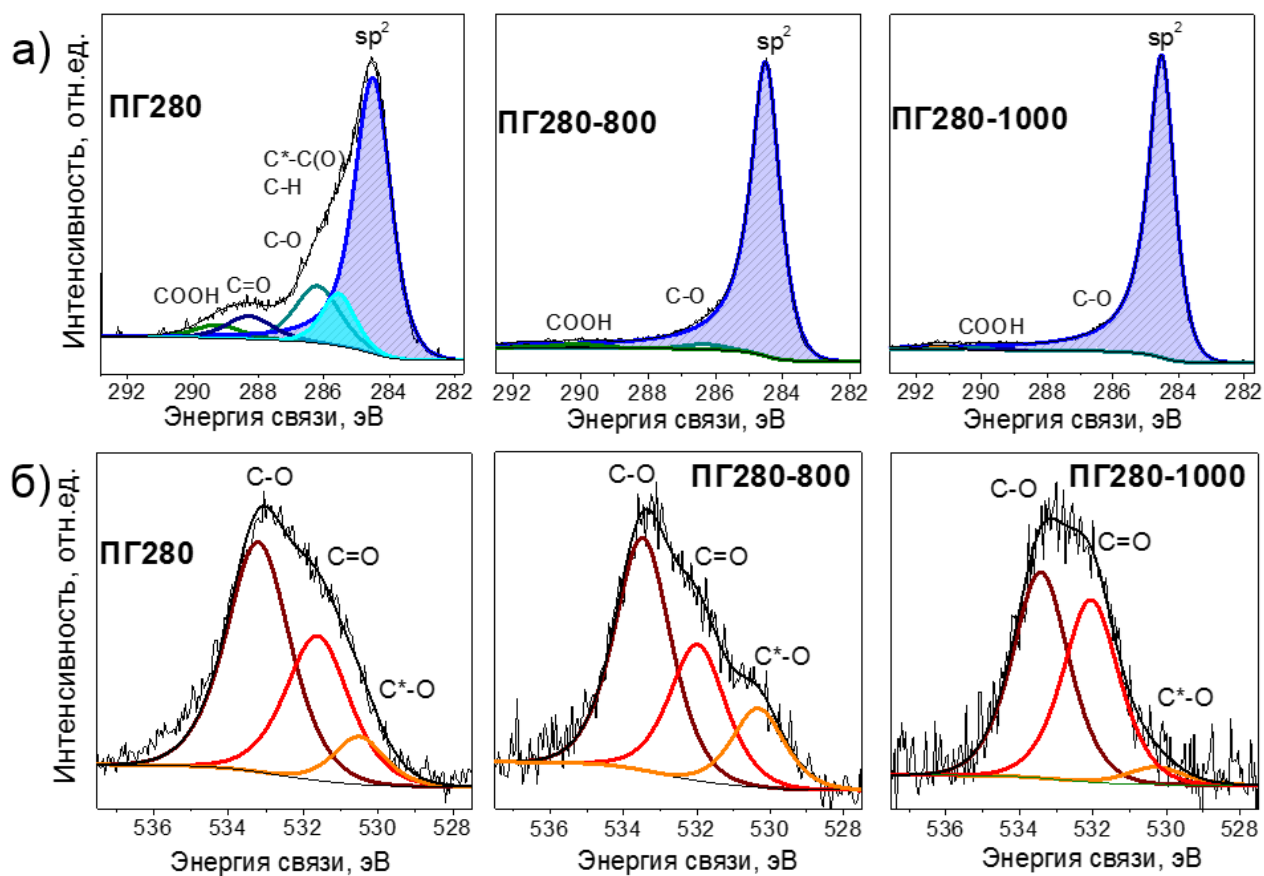


Рис. 24. РФЭС $C\ 1s$ спектры (а) и $O\ 1s$ спектры (б) ПГ, синтезированного в конц. серной кислоте при $280^\circ C$ (ПГ280) и отожженного при $800^\circ C$ (ПГ280-800) и $1000^\circ C$ (ПГ280-1000).

РФЭС-спектры $O\ 1s$ были описаны тремя компонентами с энергией $530.2\ эВ$ от кислорода $COOH$ групп, и 533.5 и $532.0\ эВ$ от $C-O$ и $C=O$ связей, соответственно (рис. 24б). После отжига в обоих образцах уменьшилось содержание $C-O$ связей. Для образца ПГ280-1000 также значительно уменьшилось содержание карбоксильных групп. Приняв во внимание термическую стабильность различных групп кислорода на поверхности углерода [143], можно заключить, что большая часть остаточного кислорода в ПГ280-1000 представлена эфирными и кетонными группами, которые вносят вклад в пики при $\sim 533.5\ эВ$ и $\sim 532.0\ эВ$.

Наличие наноразмерных дефектов – «дырок» в графеновых плоскостях после отжига было подтверждено исследованиями АСМ и ПЭМ, проведенными на образце ПГ280-800. Анализ рельефа поверхности чешуйки углеродного материала показал наличие множественных темных пятен, соответствующих углублениям (рис. 25а),

размер которых варьировался от 1.5 до 7 нм (рис. 25б). Вертикальный профиль изображения (рис. 25в) показал, что типичная глубина пор или отверстий составляет 3–5 нм (рис. 25г). Однако, она может достигать 13 нм, то есть порядка 38 графитовых слоев при стандартном межслоевом расстоянии (3.35\AA), что можно использовать как максимальное значение при оценке толщины стопок графена.

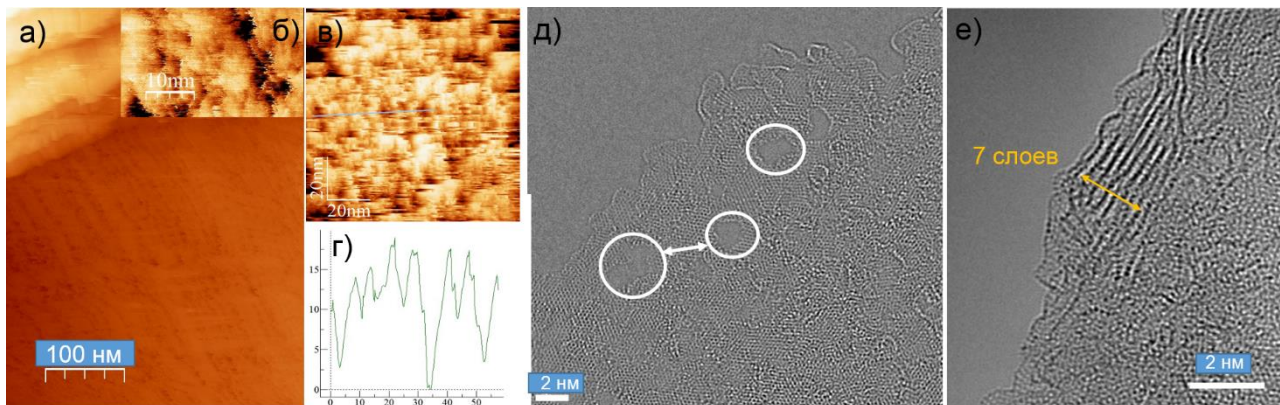


Рис. 25. АСМ изображение поверхности ПГ280-800 с различным разрешением (а–в) и (г) профиль рельефа поверхности вдоль голубой линии на рисунке 25 в. Измерения АСМ получены при напряжении на кантилере 200 мВ и токе 0.5 нА; (д), (е) ПЭМ изображения ПГ280-800. Некоторые отверстия на (д) выделены овалами, стрелкой указано расстояние между ними.

Изображение ПЭМ высокого разрешения подтверждает перфорированную структуру слоев (рис. 25д). Характерный размер отверстий составляет ~ 2 нм и расчетное расстояние между ними составляет около 2 нм. Хорошо видна упорядоченная гексагональная структура графена между отверстиями. Число слоев в чешуйках по данным ПЭМ (рис. 25е) составляет в среднем 6–7.

Анализ дифрактограмм показал сдвиг пика, относящегося к (002) рефлексу графита, с $2\Theta = 25^\circ$ для ПГ280 до $2\Theta = 26.3^\circ$ для отожжённых образцов ПГ280-800, ПГ280-1000 (рис. 26а). Это соответствует уменьшению межслоевого расстояния с 0.355 до 0.333 нм при отжиге. Изменение межплоскостного расстояния связано с удалением кислородсодержащих групп, оставшихся после обработки ОГ горячей конц. H_2SO_4 . Значительное наличие таких групп в образце ПГ280 и уменьшение их количества в отожженных образцах следует из данных РФЭС (табл. 6).

Кроме того, высокотемпературный отжиг ПГ приводит к уширению и асимметрии дифракционного пика (002). Уширение пика связано с наличием топологических и вакансионных дефектов в слоях графена, что вызывает неравномерное распределение

расстояний между слоями и, следовательно, наблюдение меньшего количества слоев, участвующих в дифракции.

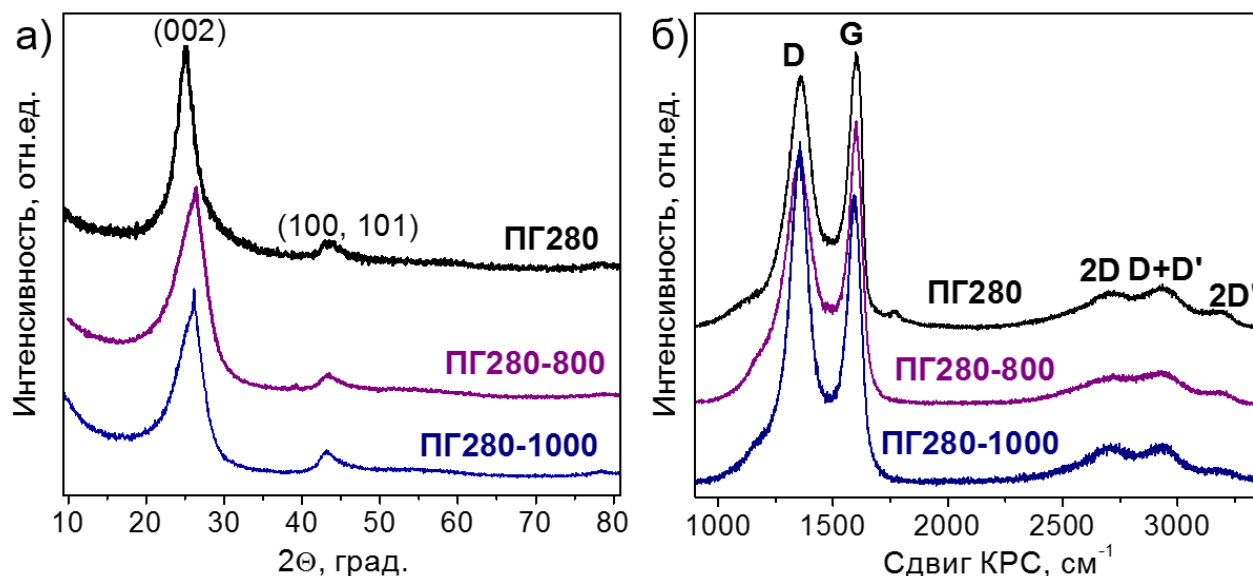


Рис. 26. Дифрактограммы (а) и спектры КРС (б) продуктов восстановления ОГ в H_2SO_4 при $280^\circ C$ (ПГ280) с последующим отжигом в токе аргона при $800^\circ C$ (ПГ280-800) и $1000^\circ C$ (ПГ280-1000).

Значения ширины на полувысоте (ПШПВ) для пика (002) представлены в таблице 6. ПШПВ уменьшается при возрастании температуры отжига с 800 до $1000^\circ C$, и, кроме того, изменяется форма пика (рис. 26а). Хорошо различимый узкий максимум при 26° в образце ПГ280-1000 может указывать на увеличение доли упорядоченных графитовых стопок с увеличением температуры отжига.

Т а б л и ц а 6

Содержание кислорода, определенное из данных РФЭС, и структурные параметры для ПГ, полученного при $280^\circ C$ (ПГ280) и отожженных ПГ при $800^\circ C$ (ПГ280-800) и $1000^\circ C$ (ПГ280-1000), полученные из данных методов РФА, спектроскопии КРС и низкотемпературной сорбции азота

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
ПШПВ (002) пика ($^\circ$)	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
Удельная площадь поверхности ($m^2 g^{-1}$)	13 ± 2	78 ± 2	16 ± 2

Спектры КРС демонстрируют увеличение соотношения интенсивностей пиков D- и G- мод (I_D/I_G) с увеличением температуры отжига с ~ 1.9 до ~ 2.0 и до ~ 2.7 в ряду ПГ280 \rightarrow ПГ280-800 \rightarrow ПГ280-1000 (рис. 26б). Согласно восходящей ветви уравнения (16), предложенного Луккезом и соавторами [121], размер бездефектных графеновых участков (L_D) составляет ~ 2.2 нм в образцах ПГ280 и ПГ280-800 и ~ 2.8 нм в образце ПГ280-1000. Увеличение температуры отжига от 800 до 1000°C приводит к небольшому увеличению площади гексагональных участков графена в слоях за счет «залечивания» вакансий малого размера. Рост отношения I_D/I_G в КРС-спектре образца ПГ280-1000 можно объяснить увеличением дефектных участков на краях отверстий в результате удаления кислорода с краев, что согласуется с результатами работы, где исследование краев графита обнаружило высокую интенсивность D моды для графенового края в конформации кресла [144].

Удельная площадь поверхности, определенная методом БЭТ по кривым адсорбции-десорбции N_2 (рис. 27а) изменяется немонотонно в последовательности образцов ПГ280 <ПГ280-800> ПГ280-1000 (табл. 6), что коррелирует с данными РФА по межплоскостному расстоянию.

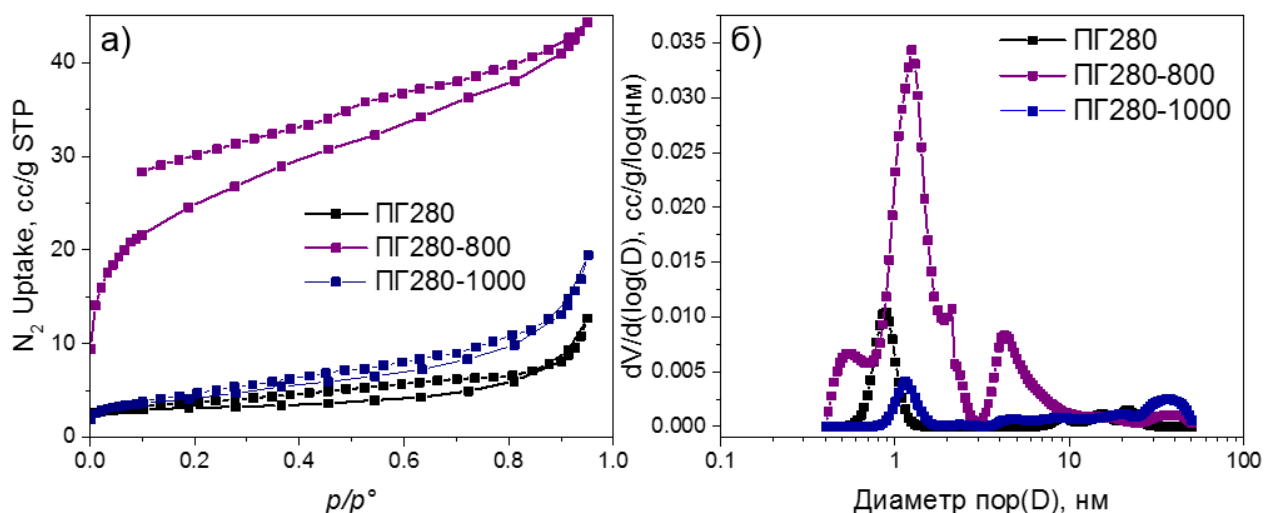


Рис. 27. Кривые адсорбции-десорбции азота (а), Распределения пор по размеру (PVSD) (б), определенные для продуктов восстановления ОГ в конц. H_2SO_4 при 280°C (ПГ280) с последующим отжигом в токе аргона при 800°C (ПГ280-800) и 1000°C (ПГ280-1000).

В частности, образец ПГ280-800 с самым высоким разупорядочением графеновых слоев (ПШПВ 4.92°) обладает наибольшей удельной поверхностью. Согласно распределению размеров пор по диаметру (рис. 27б), образец ПГ280-800 содержит

микропоры со средним размером ~ 1.3 нм, и мезопоры размером от 3 до 10 нм, что коррелирует с данными, полученными методами АСМ (рис. 27а-г) и ПЭМ (рис. 27д).

В образцах ПГ280 и ПГ280-1000 мезопоры не были обнаружены. Изотерма адсорбции-десорбции образца ПГ280-800 имеет необычную форму, которая не позволяет установить его основной тип (рекомендованный ИЮПАК). По всей вероятности, изотермы можно рассматривать как комбинацию типов I и II, в то время как капиллярный конденсационный испарительный гистерезис оказывается незакрытым, что может служить признаком либо активированной адсорбции, либо зависящих от давления структурных изменений.

Основываясь на проанализированных данных, структурную трансформацию ОГ во время нагревания в серной кислоте с последующим отжигом в инертной атмосфере можно схематически представить следующим образом (рис. 28).

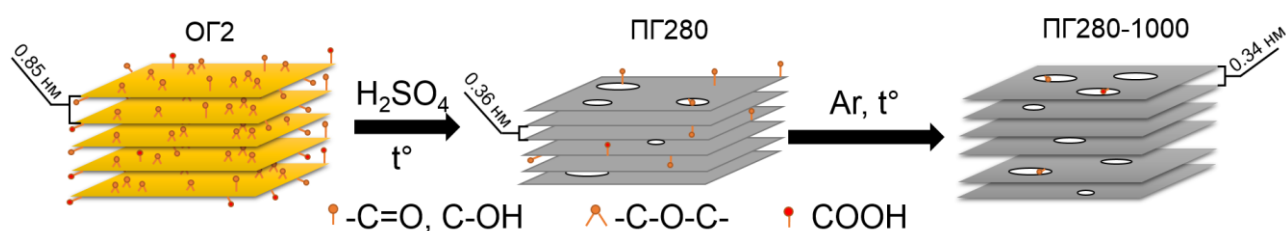


Рис. 28. Схематическое представление структурной трансформации ОГ в процессе обработки в горячей конц. серной кислоте с последующим отжигом в токе аргона.

Обработка ОГ в горячей конц. H_2SO_4 приводит к удалению большинства функциональных групп с базальных плоскостей графита и созданию отверстий в графеновых плоскостях, границы которых декорированы кислородными группами. Согласно исследованиям АСМ и ПЭМ, расстояние между порами в графеновых чешуйках составило около 2 нм. Отжиг ПГ280 в потоке аргона при температурах 800–1000°C приводит к дополнительному удалению кислородных групп, что сопровождается уменьшением межслоевого расстояния до 0,34 нм. Неоднородность структуры ПГ, в том числе расположение отверстий в графеновых плоскостях и толщина стопок, проявляется как уширение и асимметрия пика (002). Например, отсутствие части графенового слоя в одной области частицы приведет к меньшему размеру области когерентного рассеяния (ОКР) вдоль направления (002) по сравнению с бездефектной областью. Таким образом,

образцы ПГ представляет собой смесь частиц с различными межплоскостными расстояниями. При увеличении температуры от 800 до 1000°C улучшается упорядочение слоев и происходит удаление кислородсодержащих групп с границ отверстий.

3.1.3. Влияние температуры отжига на электрохимические свойства перфорированных графенов в ЛИА

Анализ зарядно-разрядных кривых, полученных с использованием исходного ПГ (ПГ280) и отожженных перфорированных графеновых материалов (ПГ280-800, ПГ280-1000) в ЛИА, позволил исследовать процессы, происходящие в ней. Первые три профиля зависимости напряжения от удельной ёмкости для каждого материала, измеренные при $0.05 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$, представлены на рисунках 29а–в. Во время первого цикла удельная ёмкость ПГ280 уменьшается вдвое (с 886 до $430 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$) (рис. 29а) из-за SEI, формирующегося на поверхности электрода в результате разложения электролита и взаимодействия ионов лития с поверхностью электрода с образованием различных соединений (Li_2O , Li_2CO_3) [145].

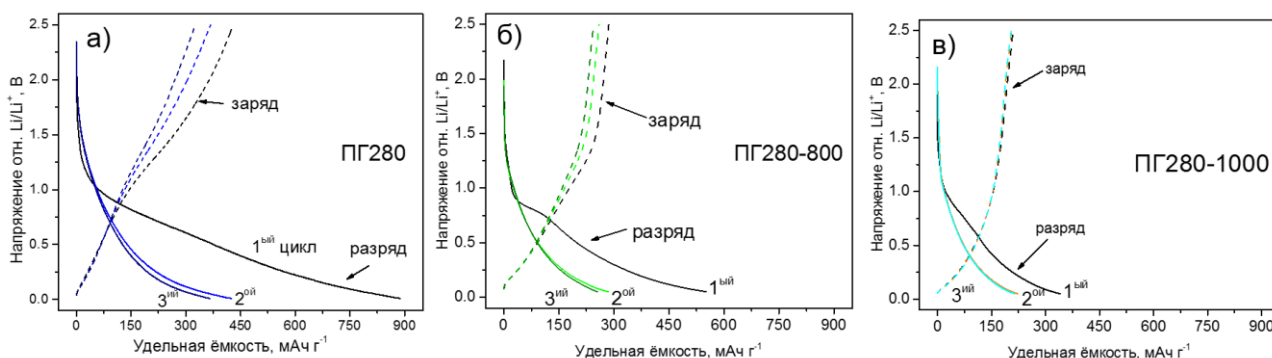


Рис. 29. Зарядно-разрядные кривые для исходного перфорированного графена (ПГ280) (а), и отожженных образцов при 800°C (б), 1000°C (в) при плотности тока $0.05 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ для первых трех циклов.

Большая необратимая ёмкость свидетельствует о наличии множества дефектов в этом материале, которые адсорбируют на себе часть ионов. Постепенный наклон первой разрядной кривой между 1.3 и 0.5 В без наличия четко определенных плато может быть обусловлен разнообразием этих дефектов, например, наличием кислородных групп на графеновой плоскости и по краям отверстий. Ниже потенциала 0.5 В, ёмкость исследуемых материалов в основном обусловлена интеркаляцией ионов Li в межслоевое пространство [103]. Отжиг ПГ280 при 800°C приводит к появлению четко выраженного короткого плато при $\sim 0.8 \text{ В}$ на кривой первого разряда ячейки (рис.

29б), что может быть связано с образованием однородной пленки SEI на кристаллических графеновых участках. Уменьшение количества кислородных функциональных групп и структурных дефектов при отжиге значительно снижает необратимую ёмкость образца ПГ280-800 по сравнению с образцом ПГ280. Для образца ПГ280-1000 наблюдается дальнейшее снижение потери ёмкости до 30% от исходного значения (рис. 29в). Эта потеря относится только к формированию тонкого слоя SEI. Несущественные различия в кривых разряда-заряда для первых трех циклов подтверждают незначительное количество кислорода в образце ПГ, отожженном при 1000°C (ПГ280-1000).

Кривые ЦВА исследуемых образцов имеют похожую форму (рис. 30а,б,в). Широкий катодный пик при 0.5–0.65 В обусловлен образованием SEI только на первом цикле. Интенсивность этого пика уменьшается в последовательности образцов ПГ280 > ПГ280-800 > ПГ280-1000, и эта тенденция согласуется с поведением профилей заряда-разряда (рис. 29а,б,в). Интенсивный пик при ~0 В относительно Li/Li⁺ объясняется интеркаляцией лития между графеновыми слоями. Основной анодный пик расположен при ~0.2 В, что соответствует деинтеркаляции лития из графитового анода. Во втором и третьем циклах, когда вклад от SEI уменьшается, появляется широкий катодный пик при ~0.9 В и анодный пик при ~1.3 В на ЦВА всех образцов. Аналогичные пики были обнаружены в пористых материалах, в которых были специально созданы нанометровые отверстия [118]. Также авторами этой работы было показано, что пики относятся к реакции взаимодействия лития с дефектами в структуре.

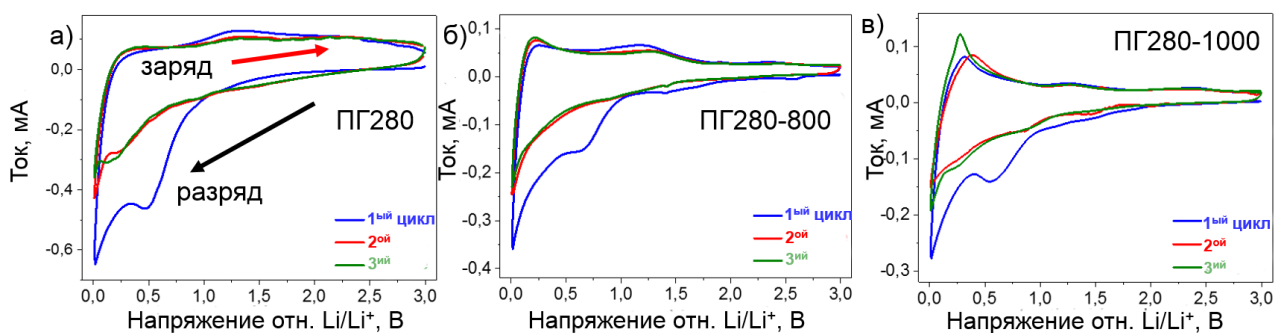


Рис. 30. Кривые ЦВА для исходного ПГ280 (а), и отожженных образцов при 800°C (б), 1000°C (в) для первых трех циклов разряда-заряда ячейки.

Зависимость удельной ёмкости ПГ от скорости разряда-заряда исследовались при плотностях тока 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 и 2 А·г⁻¹. Плотность тока увеличивалась ступенчато, и данные собирались в течение 10 циклов при каждой плотности (рис. 31а).

Образец ПГ280 постепенно теряет ёмкость в течение первых 15 циклов до ~ 220 мАч·г⁻¹, в то время как при повторном циклировании при 0.05 А·г⁻¹ ёмкость стабилизируется на значении 210 мАч·г⁻¹. Данное значение характерно для обратимой ёмкости графенового материала [103].

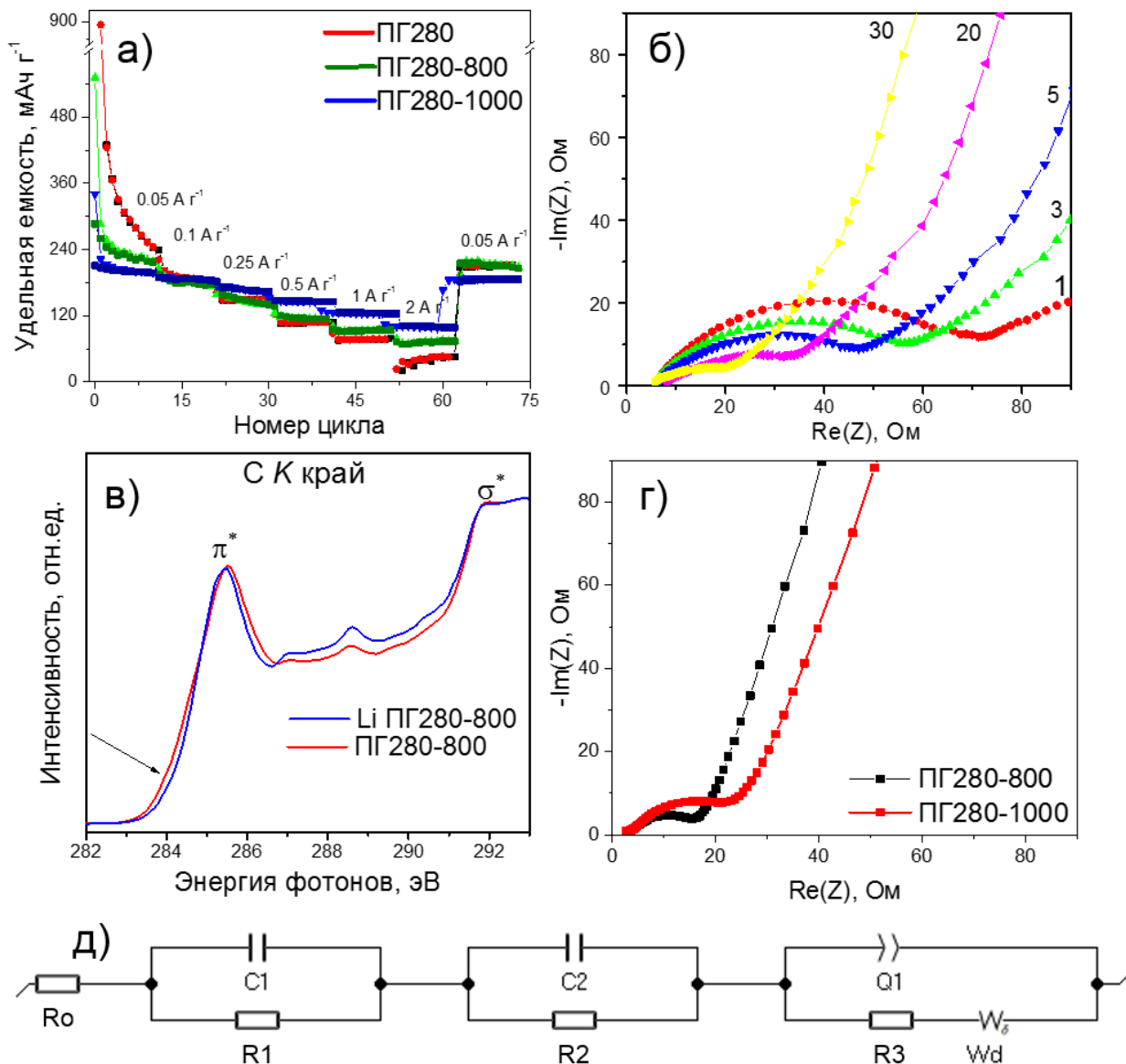


Рис. 31. Зависимость удельной ёмкости от плотности тока 0.05 – 2 А·г⁻¹ для ПГ (ПГ280), и отожженных образцов при 800°C (ПГ280-800), 1000°C (ПГ280-1000) (а). Высоочастотные области спектров электрохимического импеданса электрода из ПГ280-800 после 1-го, 3-го, 5-го, 20-го и 30-го цикла (б). NEXAFS-спектры С К-края ПГ280-800, измеренные до и после осаждения паров лития (в). Графики Найквиста для образцов отожженного ПГ (ПГ280-800, ПГ280-1000) после 60 циклов работы (г) и схема, используемая для их моделирования (д).

При высокой плотности тока 2 А·г⁻¹ исходный ПГ280 способен поддерживать ёмкость ЛИА 44 мАч·г⁻¹. Эти значения близки к характеристикам образца восстановленного ОГ, который был получен при нагревании ОГ в потоке аргона при 700°C и имел

функциональный состав аналогичный нашему материалу [103]. Отжиг образца ПГ280 существенно улучшает его электрохимическое поведение, уменьшая значение необратимой ёмкости и увеличивая ёмкость при высоких плотностях тока. Удаление кислородных групп с границ отверстий, вероятно, способствует процессам обратимого взаимодействия ионов Li с графеновой матрицей, что вызывает небольшое изменение ёмкости с увеличением плотности тока, особенно для образца ПГ280-1000. При $2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ этот образец сохраняет удельную ёмкость $102 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, что составляет более половины ёмкости этого же образца при плотности тока $0.05 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$.

Влияние высокотемпературного отжига на процессы, происходящие в ЛИА, было изучено методом импеданса на примере образца ПГ280-800. На рисунке 29б представлена высокочастотная область графиков в координатах Найквиста, измеренная после определенных циклов разряда/заряда электрода. Полукруг графика соответствует сопротивлению переноса заряда на границе раздела электролит/электрод [117]. Радиус полукруга постепенно уменьшается от первого к тридцатому циклу, что указывает на улучшение кинетики реакции ионов Li со временем циклирования ЛИА. *Yamada et al.* показали, что количество ориентированных краев, т.е. частицы параллельные поверхности электрода своей базальной плоскостью или ему перпендикулярной, на поверхности графитового электрода является фактором, влияющим на быструю передачу заряда на границе раздела [146].

Наши перфорированные графеновые материалы имеют много отверстий («дырок») на их поверхности, которые работают как места интеркаляции для ионов Li, подобно краям графита. Снижение сопротивления переноса заряда в процессе циклирования указывает на снижение энергии, необходимой для удаления сольватной оболочки иона лития [147]. Это может обеспечиваться, во-первых, за счет наличия отверстий, ненасыщенные связи на краях которых могут способствовать взаимодействию с литием, что позволяет более эффективно удалять сольватную оболочку. Во-вторых с циклированием может происходить увеличение электропроводности графитового материала [148].

Изменение электронной структуры ПГ было выявлено при сравнении спектров NEXAFS, измеренных вблизи C K-края образца ПГ280-800 до и после осаждения Li (рис. 31в). Напыление лития было выполнено непосредственно в вакуумной камере

рентгеновского спектрометра без контакта образца с воздушной средой. После литирования образца на NEXAFS спектрах было выявлено уменьшение интенсивности π^* -резонанса при 284.2 эВ, куда вносят вклад электроны атомов углерода на границах нанометровых вакансий [149]. Насыщение связей углерода при его взаимодействии с атомами лития повышает поляризуемость графенового слоя за счет повышения носителей заряда в системе [150], что должно способствовать удалению сольватированной оболочки с Li-иона при его приближении к «отверстиям» на графеновой поверхности электрода. Тот факт, что этот фактор определяет скорость переноса заряда в наших образцах, следует из электрохимического поведения образца ПГ280-1000 (рис. 31а). Этот образец показал наименьшее падение ёмкости при увеличении плотности тока, что может быть связано с существованием большого количества атомов углерода с ненасыщенными связями. Этот вывод подтверждается и результатами моделирования спектров импеданса (рис. 31г) при сравнении образцов ПГ, отожженных при разных температурах (табл. 7). Отжиг при более высокой температуре 1000°C приводит к уменьшению сопротивления материала (R_1) до 1 Ома и времени диффузии до 0.06 с.

Т а б л и ц а 7

Параметры, полученные моделированием спектров импеданса, для отожженных образцов ПГ280-800, ПГ280-1000, представленных на рис. 31г

	R_0 , Ом	C_1 , Ф	R_1 , Ом	C_2 , Ф	R_2 , Ом	R_3 , Ом	t_D , с
ПГ280-800	2.0	$1 \cdot 10^{-4}$	4.5	$6 \cdot 10^{-3}$	191.5	16.6	0.09
ПГ280-1000	1.0	$3 \cdot 10^{-3}$	561.8	$8 \cdot 10^{-5}$	9.1	603.9	0.06

Результаты, описанные в разделах 3.1.2 и 3.1.3, опубликованы в статье [151].

3.1.4. Влияние статического давления на строение отожженного перфорированного графена

Для исследования процессов, происходящих при горячем прессовании с исходным носителем, и выбора оптимальных условий синтеза MoS₂/ПГ без ухудшения свойств носителя был проведен нагрев с/без прессования ПГ в герметичной камере под вакуумом 10⁻⁴ бар (Схема УГП представлена на рис. 10). В качестве исходного образца был выбран перфорированный отожженный образец ПГ280-800, обладающий хорошей ёмкостью при разных плотностях тока (рис. 31а). Он был обработан в горячем прессе (1) без нагрева при приложении усилия 100 бар (далее будет обозначен, как ПГа) и (2) при нагревании до

600°C без сдвливания (далее будет обозначен, как ПГ600) для исследования влияния давления и температуры. Образец, обозначенный как ПГ600а, отжигался в камере при 600°C при приложении усилия 100 бар. Образцы, обозначенные как ПГ800а и ПГ800а_5, отжигались при 800°C при приложении усилия 100 и 500 бар, соответственно.

Визуальное сравнение образцов одинаковой массы (10.3 ± 0.5 мг) показывает уменьшение объема после прессования (рис. 32). Обработка под давлением 100 бар без нагрева приводит к компактированию исходного образца, и его объемная плотность возрастает с повышением температуры и давления обработки и сопровождается уменьшением площади поверхности материала. Согласно данным, полученными из изотерм адсорбции азота, площадь удельной поверхности меняется от $\sim 77 \pm 2$ м²г⁻¹ в исходном образце ПГ280-800 до $\sim 25 \pm 2$ м²г⁻¹ в образце ПГа.

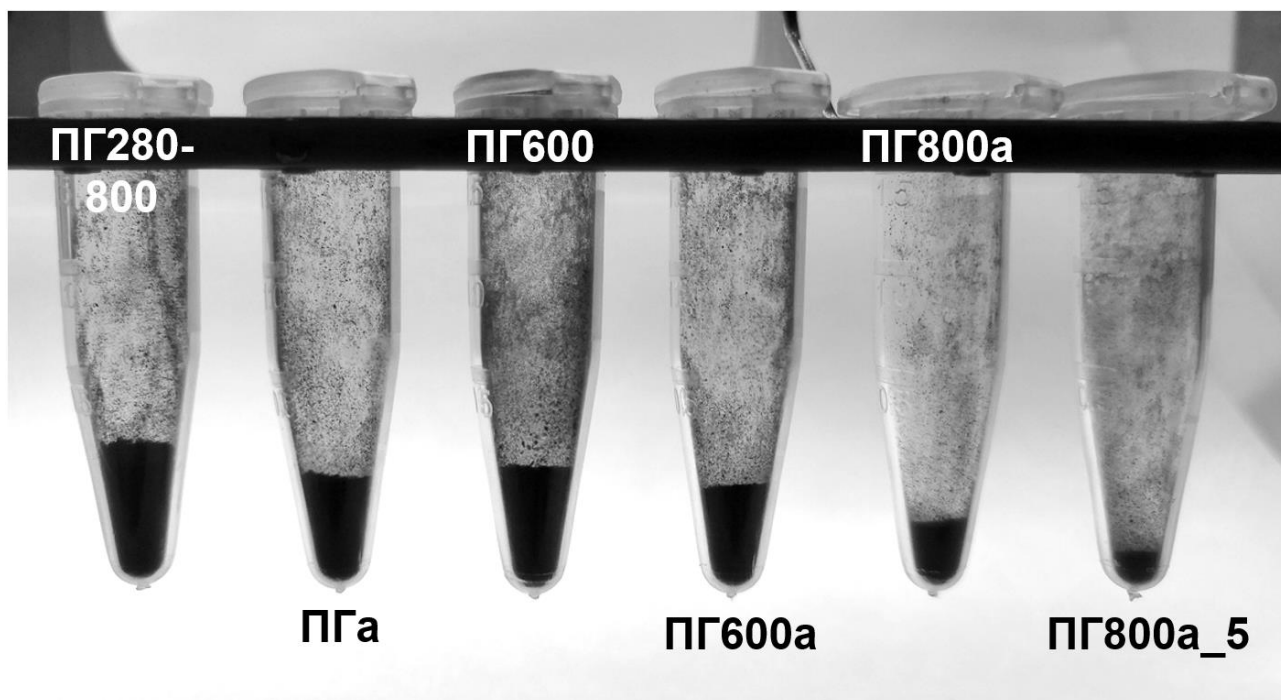


Рис. 32. Изображение образцов одинаковой массы: исходный ПГ280-800, обработанный при давлении 100 бар без нагрева – ПГа, отожженный при 600°C без приложения давления – ПГ600, одновременно обработанный при 600°C и 100 бар – ПГ600а, полученный при 100 бар и 800°C – ПГ800а, полученный 500 бар и 800°C – ПГ800а_5.

Исследования РЭМ показывают, что исходный ПГ280-800 состоит из беспорядочно ориентированных изогнутых чешуек (рис. 33а). Толщина чешуйки, оцененная по РЭМ-изображению сложенного края кромки, составляет ~ 2 нм (рис. 33б), что соответствует толщине стопки из 6 слоев графена.

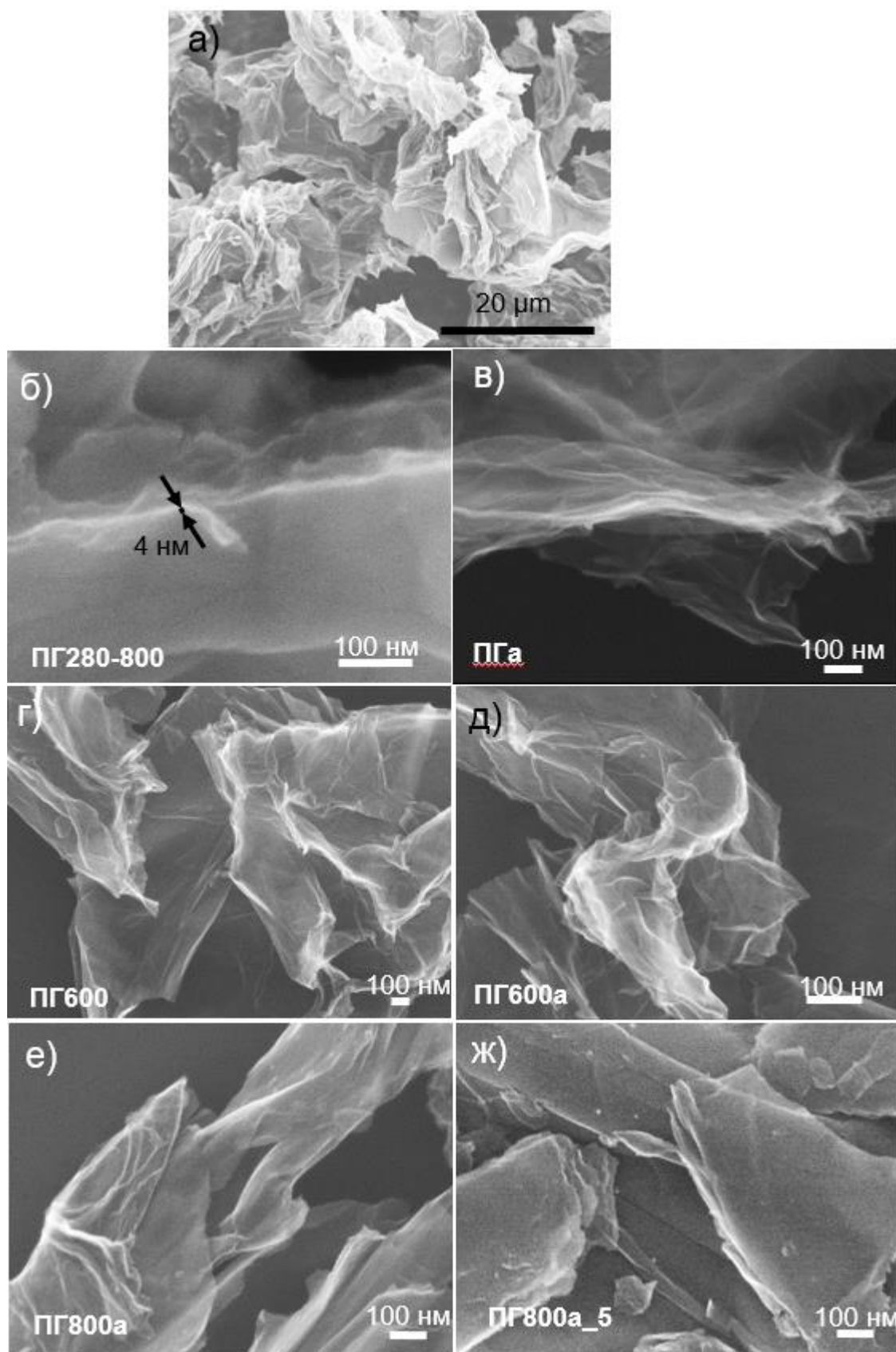


Рис. 33. РЭМ-изображения образцов: исходный образец ПГ280-800 (а), (б), ПГа – обработанный при давлении 100 бар и комнатной температуре (в), ПГ600 – отожженный при 600°C без приложения давления (г), ПГ600а – обработанный при 100 бар и 600°C (д), ПГ800а – обработанный при 100 бар и 800°C (е), ПГ800а_5 – обработанный при 500 бар и 800°C (ж).

Используемые различные условия горячего прессования не оказывают заметного влияния на морфологию образцов ПГ, что следует из сравнения изображений РЭМ (рис. 33в–е). Только для образца, полученного в условиях 800°C и 500 бар (ПГ800а_5), можно отметить утолщение частиц по сравнению с другими образцами (рис. 33ж).

ПЭМ-изображения образцов ПГа (рис. 34а) и ПГ600а (рис. 34б) показывают, что после обработки под давлением структура сложенных мятых листов сохраняется. При более высоком разрешении видно, что на графеной плоскости присутствуют отверстия со средним размером 1.3 нм (рис. 34в,г), и это соответствует данным, полученным методом адсорбции-десорбции азота. Следовательно, воздействие давлением 100 бар на образцы ПГ без или с нагревом при 600°C не приводит к «залечиванию» дефектов большого размера.

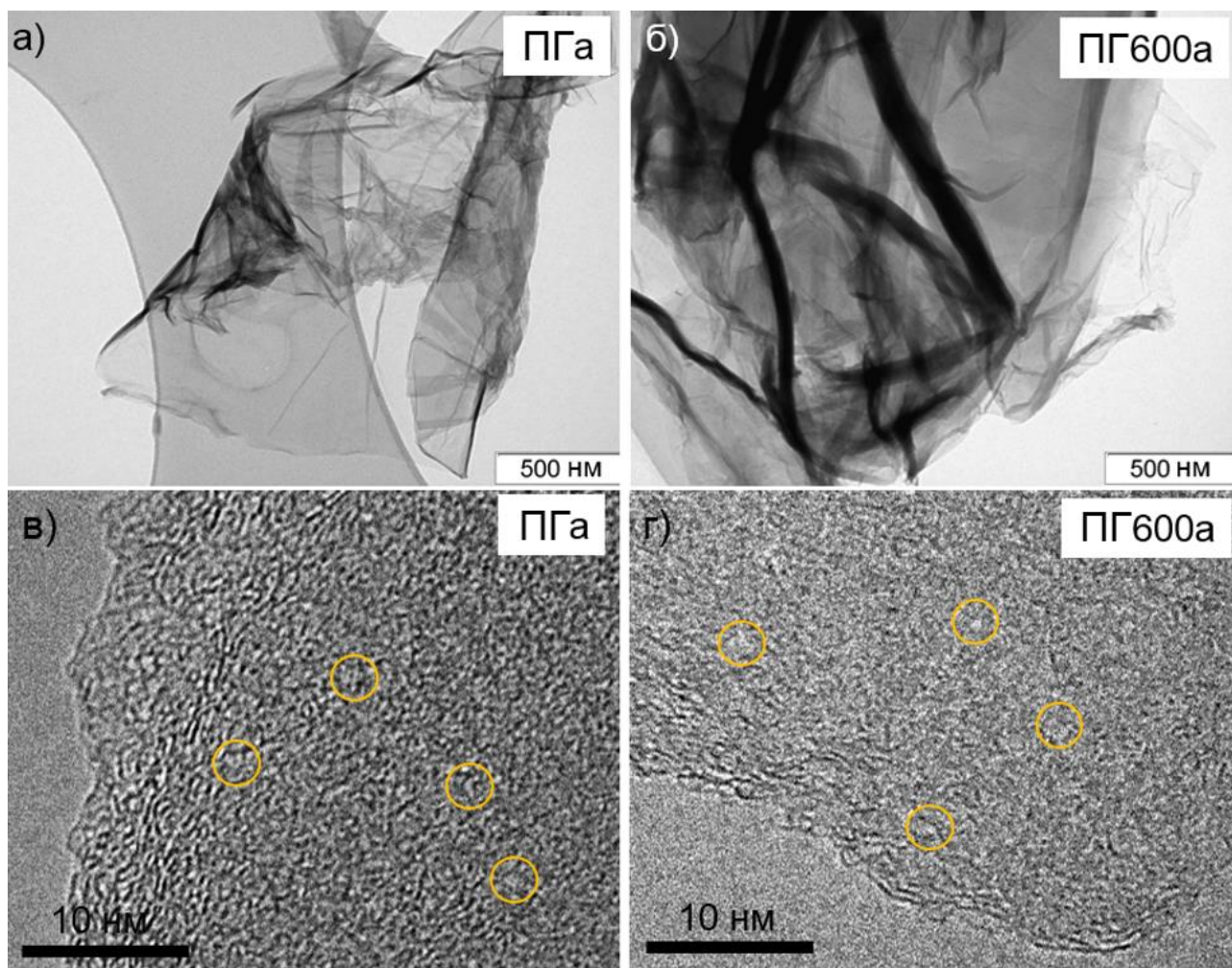


Рис. 34. ПЭМ изображения для образца ПГ: (а), (б) прессованный при 100 бар ПГа; (в), (г) обработанный при 600°C и 100 бар ПГ600а.

Метод РФА использовался для определения изменения в укладке и толщине графеновых слоев в образцах ПГ при термической обработке и воздействии давлением. Дифрактограмма исходного ПГ показала асимметричный (002) пик из-за неравномерного распределения дефектов в слоях графена (рис. 35а). Пик слегка расширяется после нагревания ПГ при 600°C и сужается для образцов, к которым прикладывалось давление.

Значения среднего межслоевого расстояния и толщины графеновых стопок в исследуемых образцах, оцененные по положению и ПШПВ пика (002), собраны в табл. 8. Одновременное воздействие температурой и давлением на образец не меняет расстояние между графеновыми слоями. Небольшое увеличение значения, наблюдаемого для образца ПГ600, можно объяснить частичным отшелушиванием частиц непрессованного ПГ аналогично процессам, происходящим в результате терморасширения при нагревании в горячих конц. минеральных кислотах. Однако приложение давления увеличивает толщину частиц ПГ, что проявляется как увеличение ОКР вдоль направления (002) (табл. 8).

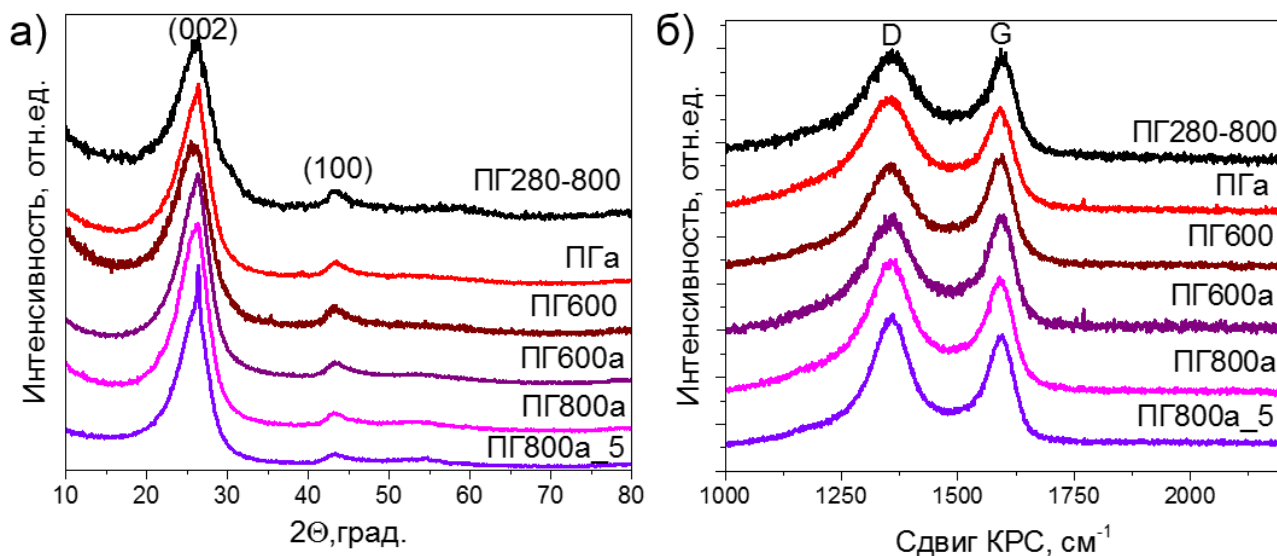


Рис. 35. Дифрактограммы (а) и спектры КРС (б) исходного и обработанных в прессе образцов ПГ при различных температурах и давлениях.

Химическое состояние кислорода оценивали по O 1s спектрам РФЭС. Спектры были описаны тремя компонентами с энергией ~ 533.4 эВ, ~ 531.9 эВ и ~ 530.1 эВ (рис. 36), которые относятся к атомам кислорода, связанным с атомами углерода одинарной и двойной связями [152] и к атомам кислорода карбонильных групп, находящимся на краю многоатомных дефектов [153], соответственно. Структурные модификации ПГ

после предложенной в данной работе обработки температурой и/или давлением могут коррелировать с содержанием остаточного кислорода в исходном материале. Атомное содержание кислорода, рассчитанное по обзорным спектрам РФЭС, показано в табл. 8. Увеличение содержание кислорода в образце ПГ600 связано с остаточными газами в камере при отжиге образцов (давление 10^{-4} бар). Вероятно, кислород взаимодействует с базальными графеновыми плоскостями, вызывая их расширение, что согласуется с данными РФЭС. Все образцы, к которым было приложено давление 100 бар, содержат кислород, уровень которого близок к его содержанию в исходном образце ПГ280-800. Увеличение давления до 500 бар приводит к уменьшению концентрации кислорода (см. данные табл. 8 для образца ПГ800a_5).

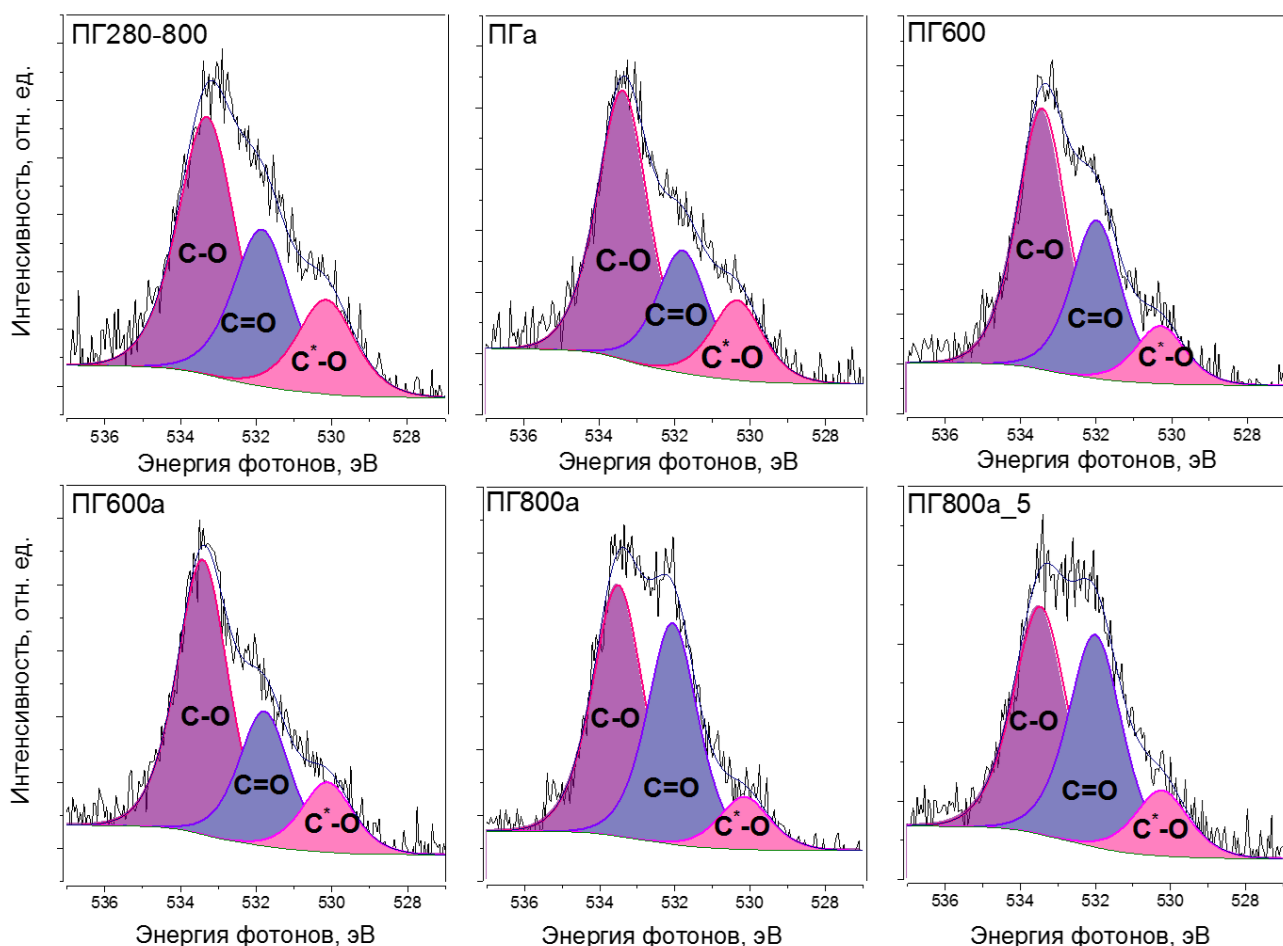


Рис. 36. РФЭС O 1s спектры исходного ПГ280-800 и обработанных образцов ПГ (ПГа - обработанный при давлении 100 бар и комнатной температуре, ПГ600 - отожженный ПГ при 600°C без приложения давления, ПГ600a - обработанный при 100 бар и 600°C, ПГ800a - обработанный при 100 бар и 800°C, ПГ800a_5 - обработанный при 500 бар и 800°C).

Изменение плотности дефектов в ПГ в результате обработки давлением и/или температурой оценивали по соотношению интенсивностей пиков D- и G-мод (I_D/I_G), проявившихся в спектрах КРС (рис. 35б). По сравнению с исходным образцом I_D/I_G значение немного увеличивается только в образцах, полученных горячим прессованием (табл. 8). Отжиг при 600°C (образец ПГ600) и прессование при комнатной температуре при 100 бар (образец ПГа) не влияют заметным образом на концентрацию дефектов в ПГ. Увеличение отношения I_D/I_G в КРС спектрах образцов прямо пропорционально увеличению температуры и давления и связано с увеличением бездефектных графеновых областей (L_D), посчитанных по формуле (16), представленной в разделе 2.3, особенно в образцах ПГ800а и ПГ800а_5 (табл. 8).

Давление вместе с нагревом может способствовать реакции восстановления углерода, сопровождающейся высвобождением CO и CO₂, или реконструкции границ дырок. Анализ спектров РФЭС показал уменьшение содержания кислорода только для образца ПГ800а_5 (табл. 8). Высокое давление ограничивает тепловую энергию внутри слоев ПГ [152], снижая тем самым температурный порог процессов разложения кислород-содержащих групп.

Т а б л и ц а 8

Содержание кислорода, рассчитанное из РФЭС-спектров, межслоевое расстояние и ОКР (D), определенные из пика (002) РФА, и отношение I_D/I_G , рассчитанное по спектрам КРС исходных и обработанных образцов ПГ

образцы	ПГ	ПГ600	ПГа	ПГ600а	ПГ800а	ПГ800а_5
O, ат. %	3.0±0.2	3.7±0.2	2.9±0.2	3.1±0.2	3.2±0.2	2.7±0.2
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_D/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

3.1.5. Влияние горячего прессования на электрохимические параметры многослойного перфорированного графена в ЛИА

На рисунке 37 показаны первые две разрядно-зарядные кривые, измеренные при плотности тока 100 мАг⁻¹ для образцов исходного и обработанных ПГ. Все образцы демонстрируют схожее поведение. В течение первого цикла удельная емкость всех

образцов уменьшается на половину из-за образования пленки SEI на поверхности электрода [9]. Наличие многих дефектов в этом материале влияет на большую необратимую емкость. Наблюдается большой гистерезис напряжения заряда/разряда по сравнению с графитом, так как в перфорированной структуре присутствуют многочисленные активные дефекты. Это подтверждается наличием постепенного наклона первых кривых разряда от 1.2 до 0.5 В без четко определенных плато, что может быть связано с неоднородностью структуры дефектов в графеновых плоскостях. Плохая графитизация и наличие отверстий в плоскости привели к появлению не ярко выраженного плато при малых потенциалах <0.5 В. Основная ёмкость графитовых электродов объясняется, главным образом, интеркалированием ионов Li в межслоевое пространство [103].

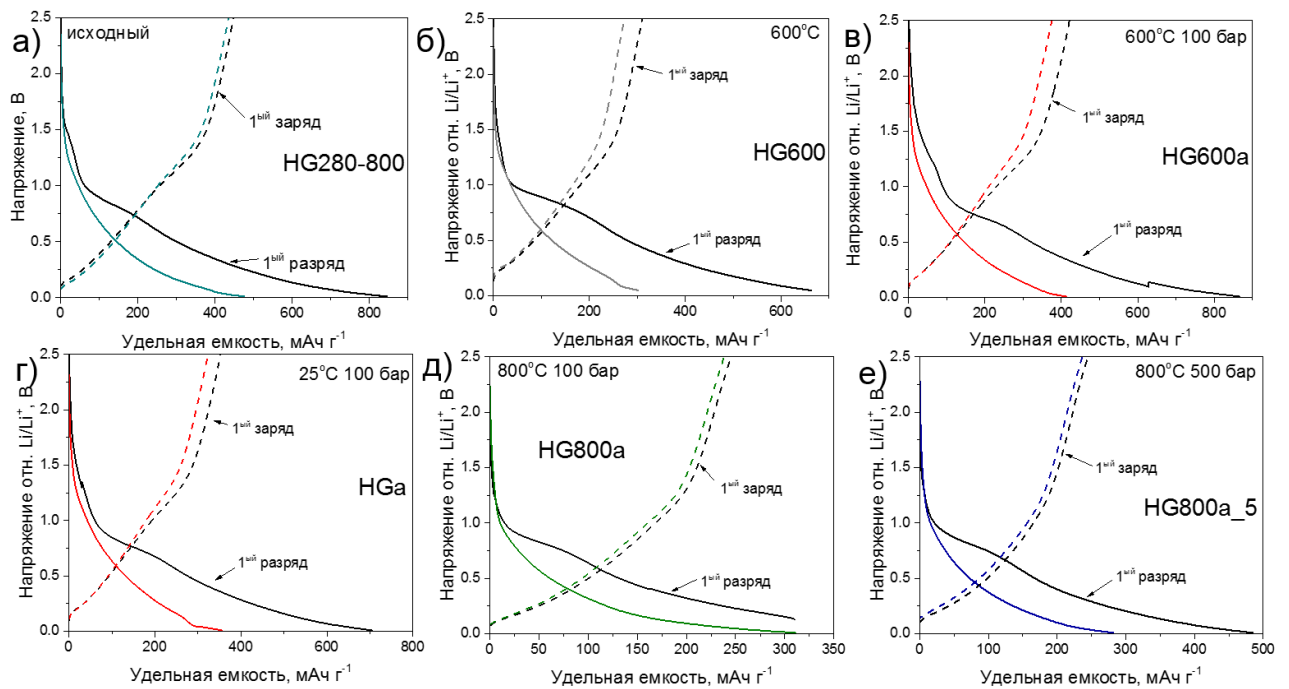


Рис. 37. Кривые разряда-заряда для первых двух циклов при плотности тока 0.1 мАч г^{-1} для исходного ПГ280-800 (а) и обработанных образцов ПГ: (б) ПГа – обработанный при давлении 100 бар и комнатной температуре, (в) ПГ600 – отожженный ПГ при 600°C без приложения давления, (г) ПГ600а – обработанный при 100 бар и 600°C , (д) ПГ800а – обработанный при 100 бар и 800°C , (е) ПГ800а_5 – обработанный при 500 бар и 800°C .

Для выявления различий в полученных кривых были рассчитаны производные удельной ёмкости по напряжению (рис. 38). Реакция ионов Li с активными дефектами поверхности в процессе разряда происходит при низких напряжениях с образованием

относительно сильных связей, для разрушения которых в процессе зарядки необходимы более высокие напряжения. Уменьшение содержания кислорода в ПГ800a_5 значительно снижает необратимую ёмкость обработанных образцов ПГ по сравнению с исходным образцом. Исходный и обработанные ПГ во всех случаях имеют четко выраженный пик при 0.8–0.9 В в первом цикле разряда ячейки, что может быть связано с ростом однородной пленки SEI на упорядоченных графеновых областях (рис. 38а). Присутствие пика при ~ 1.2 эВ на третьем и последующих циклах подтверждает наличие активных дефектов (рис. 38б). Для образцов ПГ800а и ПГ800a_5 положение пика, соответствующего взаимодействию ионов Li с дефектами в плоскости графена, сдвигается в более низкие значения потенциала 0.9 В, что указывает на их большую дефектность по сравнению с исходным образцом и реструктуризацию кислородных групп на краю «дырок». Увеличение толщины графеновых чешуек в ПГ800 и ПГ800а [153] может препятствовать диффузии ионов Li⁺ через отверстия в графеновых плоскостях и привести к снижению обратимой емкости.

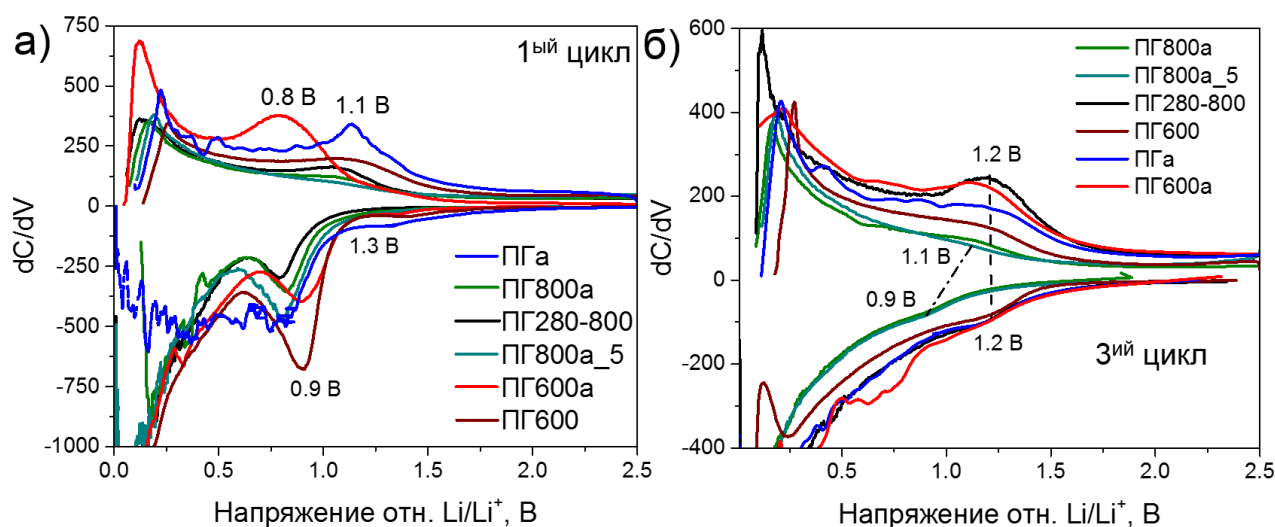


Рис. 38. Производные удельной емкости по напряжению для, первого (а) и третьего цикла (б) для исходного и обработанных образцов ПГ.

Удельные ёмкости электродов были исследованы при плотностях тока 0.1, 0.25, 0.5, 1 А г⁻¹ (рис. 39). Электроды постепенно теряют ёмкость в течение первых 10 циклов при 0.1 А · г⁻¹, затем плотность тока повышается ступенчато до 1 А · г⁻¹, а затем на 45 цикле работы ЛИА возвращается на 0.1 А · г⁻¹. Максимальное значение удельной ёмкости, равное 356 мАч · г⁻¹, показал образец ПГ600а при плотности тока 0.1 А · г⁻¹ и минимальное – 198 мАч · г⁻¹ наблюдалось для образца ПГ, отожжённого при 800°С. В

некоторых исследованиях было предположено, что увеличение ёмкости углеродных материалов связано с наличием большего числа С=О групп [142, 143]. Однако, образец ПГ600 по данным РФЭС, содержащий С=О группы в большем количестве, чем ПГ600а, обладает меньшей ёмкостью. На основании чего можно сделать вывод о несостоятельности данного предположения.

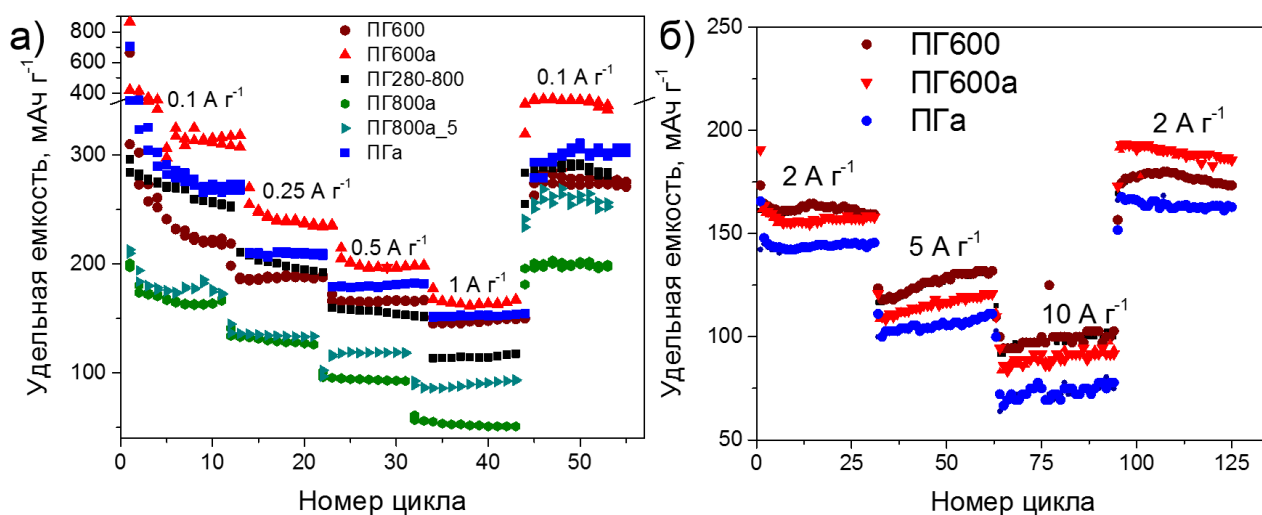


Рис. 39. Зависимости удельной ёмкости от цикла при разной плотности тока $0.1\text{--}1\text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ для исходного ПГ280-800 и обработанных образцов: ПГа - обработанный при давлении 100 бар и комнатной температуре, ПГ600 - отожженный ПГ при 600°C без приложения давления, ПГ600а - обработанный при 100 бар и 600°C , ПГ800а - обработанный при 100 бар и 800°C , ПГ800а_5 - обработанный при 500 бар и 800°C (а), зависимости удельной ёмкости от цикла при высоких плотностях тока $2\text{--}10\text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ для обработанных образцов ПГ (б).

При высокой плотности тока $1\text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ ЛИА с такими электродными материалами, как ПГ600а, ПГ600, ПГа, способен поддерживать ёмкость $\sim 160\text{ mAh}\cdot\text{г}^{-1}$, и только $52\text{ mAh}\cdot\text{г}^{-1}$ при использовании ПГ800а. По данным РФА образцы, обработанные при более низких температурах (ПГ600а, ПГ600 и ПГа) состоят из чешуек из четырех слоев в среднем, а ПГ800а – из пяти. Из этого можно сделать вывод, что меньшее количество слоев приводит к более быстрой диффузии ионов Li, более стабильной работе при плотности тока $0.5\text{--}1\text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$. Можно предположить, что в нашем случае существуют два различных процесса диффузии ионов лития: диффузия Li в графеновые чешуйки через многоатомные вакансии в графеновой плоскости и по краям чешуек. Наилучшая комбинация обработки исходного образца ПГ280-800 – это использование низкого давления (100 бар) и температуры (600°C), что позволяет достичь максимальной производительности при высокой ($1\text{--}2\text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$) и низкой плотности тока ($0.1\text{--}0.25\text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$).

По данным КРС (табл. 8) уменьшение дефектности в образцах ПГ800а и ПГ800а_5, которое мы прежде всего связываем с наличием нанометровых вакансий в слоях, приводит к снижению обратимых ёмкостей (рис. 39а) [153].

Для оценки влияния дефектности углеродной структуры, которая представляет собой области кристалличности различного размера, на скорость диффузии ионов Li были исследованы образцы ПГа, ПГ600 и ПГ600а при больших плотностях тока в диапазоне 2-10 А·г⁻¹. Лучшую удельную ёмкость при 5 и 10 А·г⁻¹ имеет образец ПГ600, а самое низкое значение наблюдается для образца ПГа (рис. 39б). Как было ранее показано, по данным РФА наибольшее межплоскостное расстояние 3.44 Å имеет образец ПГ600. Увеличение расстояния между графеновыми слоями будет способствовать быстрой диффузии лития при высоких плотностях тока 1–10 А·г⁻¹.

Наблюдаемое увеличение значений удельной емкости для образцов ПГа, ПГ600 и ПГ600а при высоких плотностях тока возможно происходит из-за изменения строения данных образцов в процессе циклирования. Например, возможно образование SEI в порах или ранее недоступных участках, увеличение расстояния между слоями при циклировании. При подаче большего тока возможно протекание реакции электрохимического окисления ПГ, приводящее или к разрушению чешуек графита или к растравливанию отверстий.

Результаты, описанные в разделах 3.1.4 и 3.1.5, опубликованы в статье [154].

3.1.6. Заключение к разделу

В разделе 3.1. описаны результаты экспериментов по синтезу ПГ и исследованию его физико-химических свойств после воздействия давления и/или температуры в лабораторном горячем прессе. В работе показано, что взаимодействию ОГ с горячей конц. серной кислотой приводит к удалению кислородных групп с базальной плоскости. Степень перфорирования графеновых слоев зависит от концентрации кислородных групп в исходном ОГ. Границы образовавшихся вакансий декорируются атомами водорода и кислородными группами. По данным РФЭС и NEXAFS было показано, что при увеличении температуры обработки ОГ до 280°C происходит дополнительное окисление краев нанометровых вакансий и увеличение размера бездефектных областей. Предложен механизм образования вакансий в базальной плоскости

через пинаколиновую перегруппировку с удалением карбоксильных групп при нагревании.

Присутствие кислорода в ПГ является причиной большой необратимой ёмкости электрода, наблюдаемой в первом цикле заряда-разряда ЛИА, и заметной потери удельной ёмкости в течение следующих нескольких циклов. Отжиг материала в потоке аргона значительно снижает содержание кислорода и сопровождается уменьшением межслоевого расстояния. Такая структурная трансформация позволяет улучшить электрохимические характеристики ПГ из-за увеличения скорости диффузии лития при больших плотностях тока (более $2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$). Зарядно-разрядные кривые показали, что многоатомные вакансии размером ~ 2 нм являются каналами для обратимой литиевой интеркаляции в чешуйки ПГ. Удаление кислорода с границ отверстий и упорядочение графеновых участков между дефектами при отжиге 1000°C обеспечивают стабильную работу материала с повышением плотности тока в течение 100 циклов.

Продемонстрировано влияние параметров процесса горячего прессования на структурное упорядочение и электрохимическое поведение многослойного ПГ в ЛИА. Обработка материала ПГ280-800 при статическом давлении 100 или 500 бар и температуре 800°C вызывает увеличение толщины упорядоченных графеновых листов и удаление части кислорода. В результате, полученные образцы ПГ800а и ПГ800а_5 имеют очень низкую необратимую ёмкость на первом цикле разряда, но самую низкую удельную ёмкость по сравнению с исходным материалом. Мягкие условия обработки ПГ, а именно, давление 100 бар и температура не более 600°C , приводят к небольшому упорядочению слоев в ПГ, и эта структурная модификация заметно улучшает удельную ёмкость образцов при плотностях тока больше $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$. Наилучшее значение удельной ёмкости $356 \text{ mAч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ и $92 \text{ mAч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $10 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ показал образец ПГ600а, полученный обработкой при 100 бар и 600°C . Данные условия обработки, используемые для модификации материала, могут быть рекомендованы при приготовлении гибридов на основе ПГ.

3.2. Гибриды MoS₂/многослойный перфорированный графен

В разделе исследовано влияние соотношения компонентов в MoS₂/ПГ и температуры горячего прессования на электрохимические характеристики материала в ЛИА. Показано влияние использования давления при синтезе на взаимодействие компонентов MoS₂/ПГ.

3.2.1. Влияние массового содержания сульфида молибдена(IV) на состав и строение гибридных материалов xMoS₂/ПГ

Многие работы по композиционным материалам MoS₂/С посвящены исследованиям зависимости их удельной емкости от соотношения компонентов. Структура углеродного носителя, метод, используемый для синтеза, и процедура сборки электродов, в частности, использование проводящей добавки, влияют на характеристики материала в ЛИА. Литературные данные, представленные в таблице 2 не показывают четкой зависимости удельной ёмкости ЛИА от массового содержания компонентов в MoS₂/С. Тем не менее, на основании представленных данных был выбран диапазон массового содержаниями MoS₂ от 5 до 50% в гибриде и проведены синтезы с целью исследования емкостных характеристик MoS₂/ПГ в ЛИА и выявления оптимального состава анодного материала.

3.2.1.1. Выбор условий синтеза гибридных структур

Синтез гибридов MoS₂/ПГ проводился с использованием ПГ280-800 в качестве углеродной компоненты по методике, описанной в разделе 2.1.5. Разложение тиомолибдата аммония в кислой среде приводит к осаждению MoS₃ на поверхности ПГ. РФЭС Mo 3d, S 2p и C 1s спектры смеси MoS₃/ПГ и C 1s спектры исходного носителя были получены при возбуждающей энергии 830 эВ и представлены на рис. 40. Спектр в регионе Mo 3d был описан пятью состояниями. В спин-орбитальных дублетах Mo 3d_{5/2}–3d_{3/2} соотношение интенсивностей компонент 3:2 и расстоянием между ними 3.13 эВ (рис. 40а). Первый дублет с энергией компонент 3d_{5/2} и 3d_{3/2} 229.9 и 233.0 эВ относится к молибдену, связанному с S²⁻ и S₂²⁻, их близкие энергии с разницей в 0.2 эВ не разрешаются на спектре [155, 156]. Второй дублет с энергией компонент 232.7 и 235.9 эВ относится к окисленному молибдену [46]. В спектре Mo 3d также присутствуют пики при 226.0 эВ, 227.7 эВ и 232.4 эВ, которые относятся к состояниям серы 2s, а именно к мостиковой сере S₂²⁻ и S²⁻ в MoS₃ и к окисленной сере S-O_x,

соответственно. S 2p спектр был описан тремя дублетами S 2p_{3/2}–2p_{1/2} с расстоянием между компонентами 1.18 эВ и соотношением площадей пиков 2:1 (рис. 40б). Компоненты S 2p_{3/2} с энергиями 163.6 и 164.2 эВ относятся к мостиковой S₂²⁻ и S²⁻ в MoS₃. Энергия 168.2 эВ соответствует компоненте S 2p_{3/2} от окисленной серы [155, 156]. Полученные спектры являются характерными для MoS₃ [155, 156], что подтверждает образование трисульфида молибдена в смеси MoS₃/ПГ.

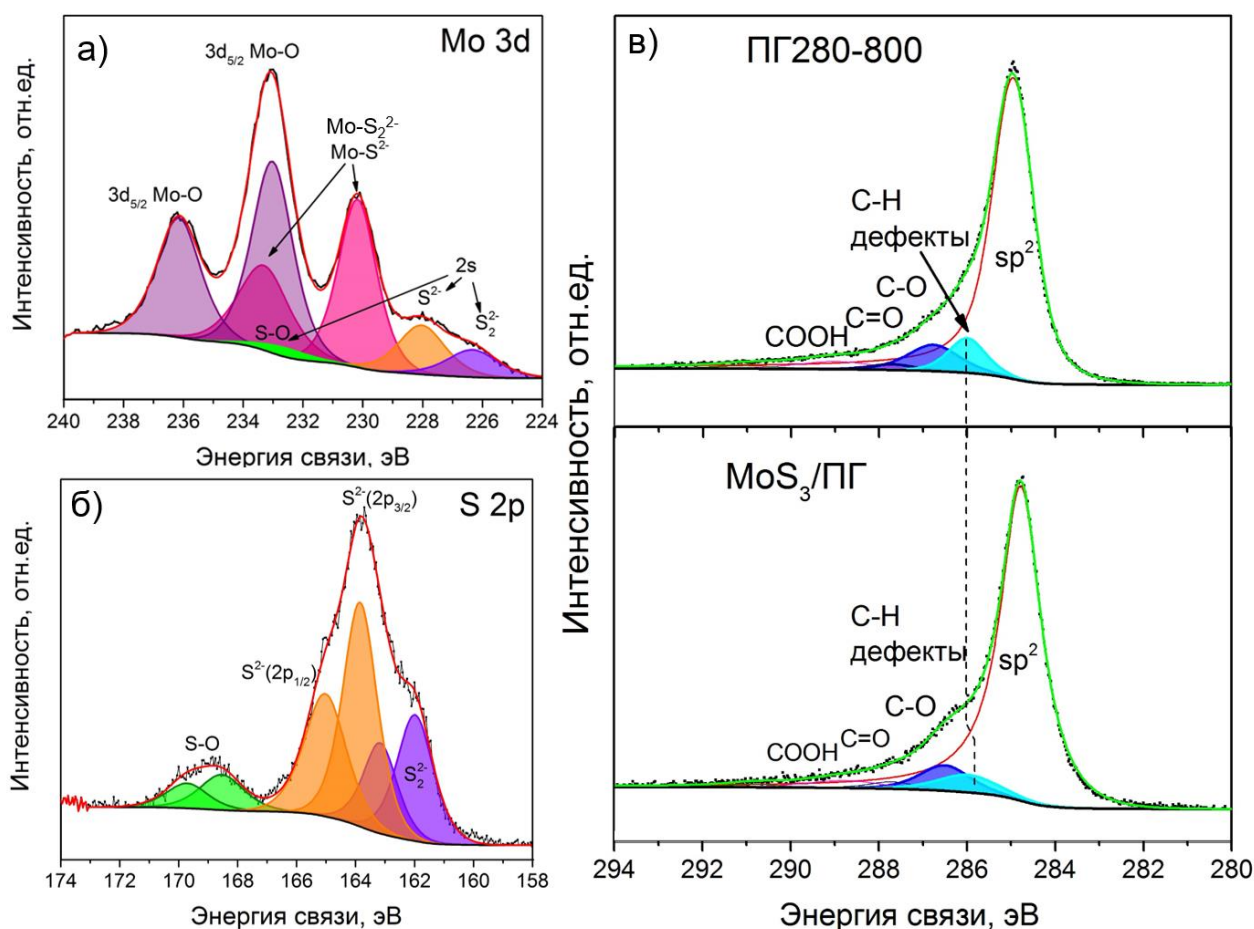


Рис. 40. РФЭС Mo 3d (а) и S 2p (б) спектры MoS₃/ПГ и сравнение C 1s спектров MoS₃/ПГ и исходного ПГ (в).

Для выявления взаимодействия между компонентами смеси MoS₃/ПГ при разложении C 1s спектров была дополнительно введена компонента при ~286 эВ, которая описывает дефекты и C–Н связи в материале (рис. 40в) [157–159]. Сравнение C 1s спектров гибрида MoS₃/ПГ и исходной углеродной компоненты (перфорированного отожжённого графена ПГ280-800) показало, что содержание всех кислородсодержащих групп практически одинаково в образцах. Однако, для смеси MoS₃/ПГ площадь компоненты от дефектов меньше на 1.5% из-за возможного образования связей с MoS₃. Положение этой компоненты смещено на 0.2 эВ в сторону меньших

энергий связи. Можно предположить, что такой эффект обусловлен изменением локального окружения атомов дефектных областей при наличии MoS_3 на поверхности ПГ.

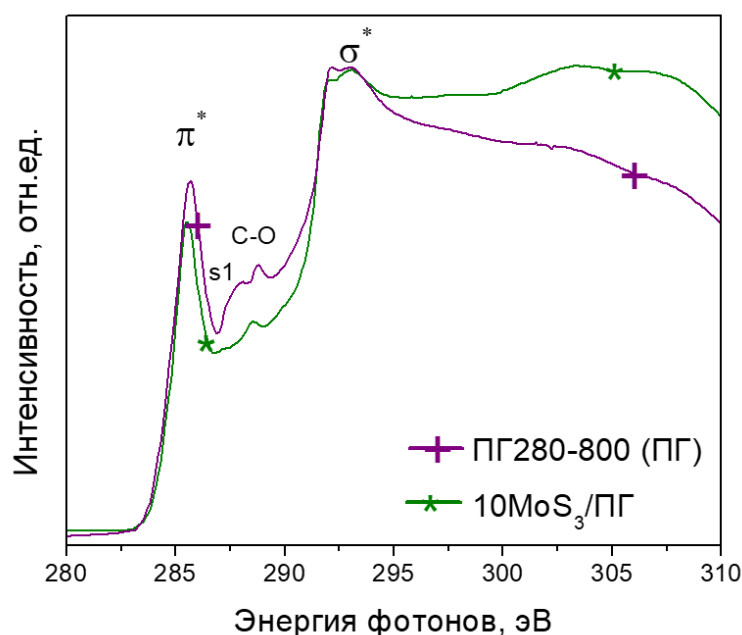


Рис. 41. NEXAFS-спектры С К-края образцов исходного отожженного ПГ280-800 и $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$ 280-800.

Сравнение NEXAFS спектров С К-края исходного носителя ПГ280-800 и образца $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$ (рис. 41) показало уменьшение соотношения интенсивности резонансов π^*/σ^* в спектре композиционного образца, что указывает на перенос электронной плотности между компонентами [45]. Это свидетельствует о том, что взаимодействие компонентов происходит уже на первом этапе синтеза при получении $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$. Этот результат опубликован в статье [160].

Для исследования процесса разложения трисульфида молибдена в материале $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$ был использован метод ТГ с анализом выделяющихся газов с помощью масс-спектрометрии. Полученная кривая ТГ и ее производная (ДТГ) и ионные токи для образца с рассчитанным массовым содержанием MoS_3 42.5% представлены на рис. 42. Постепенная потеря массы образца при низких температурах (до 400°C) обусловлена удалением кислородсодержащих групп, всегда присутствующих на поверхности наноструктурированных материалов. Отсутствие эндотермических эффектов до 300°C указывает на полное разложение $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ до MoS_3 [49]. Выше 200°C наблюдается появление токов ионов со значениями m/z 64 и 48, соответствующих SO_2 и SO , что свидетельствует о начале процесса разложения MoS_3 . Ионный ток со значением $m/z=44$

указывает на выделение CO_2 . Пик на ДТГ при 420°C соответствует эндотермической реакции $\text{MoS}_3 \rightarrow \text{MoS}_2 + \text{S}\uparrow$. Потеря массы, начиная с реакции разложения при 377°C и до ее окончания при 457°C , составила 7.1% и она соответствует 42.2 % MoS_3 в образце. Таким образом, температура разложения MoS_3 , осажденного на ПГ280-800, составила 420°C , однако выделение серы продолжалось до $\sim 600^\circ\text{C}$. Возможно, при этом происходит разложение до MoS_{2-x} с недостатком по сере. Выше 760°C заметно выделение большого количества CO_2 , что относится к восстановлению углеродной компоненты. Таким образом, 600°C – температура, при которой происходит окончание реакции разложения MoS_3 , а структура ПГ не изменяется, так как еще не начинается активное выделение CO_2 при окислении ПГ. Этот результат опубликован в статье [161].

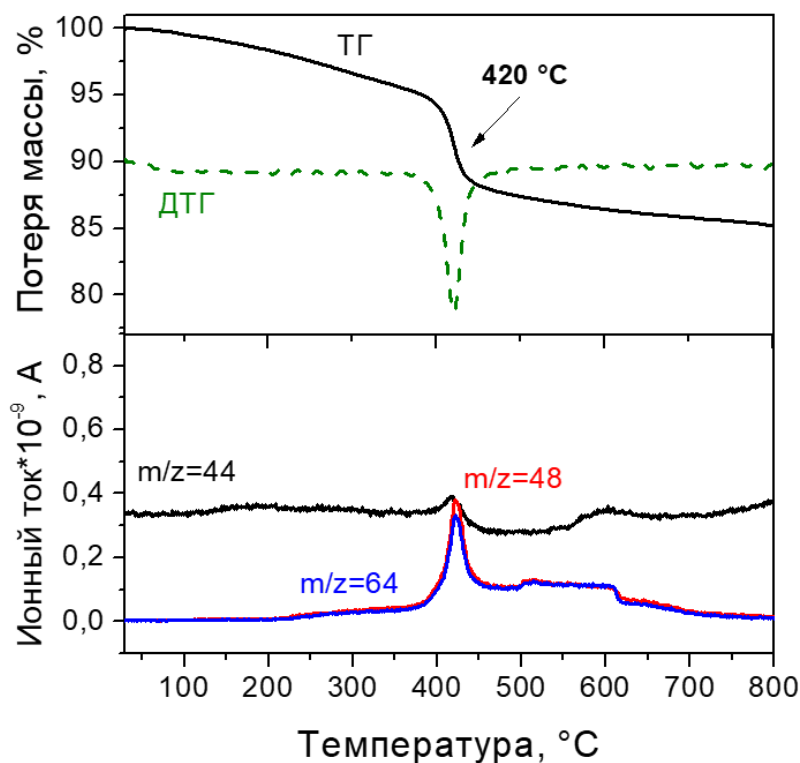


Рис. 42. Кривые ТГ и ДТГ (верхняя часть) и кривые ионных токов выделившихся газов (нижняя часть), измеренные для $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$ (42 масс.% MoS_3) в гелии. Скорость нагрева $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Синтез гибридных структур $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ с различным соотношением компонентов осуществляли нагреванием при 600°C при приложении усилия в 100 бар в горячем прессе подобно условиям обработки образца перфорированного графита ПГ600а, описанным в разделе 2.2. Полученные образцы были обозначены как $x\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$, где x – теоретическое массовое содержание MoS_2 в материале, варьирующееся в диапазоне от 5 до 50 масс. %.

3.2.1.2. Структура и состав гибридов с различным соотношением компонентов

По данным РЭМ при малых концентрациях MoS_2 5 и 10 масс. % частицы сульфида на поверхности графеновых чешуек имеют размер меньше 1 мкм (рис. 43). Морфология гибридов внешне не отличается от исходного носителя ПГ280-800 состоящего из разориентированных «мятых» графеновых чешуек (рис. 33а,д).

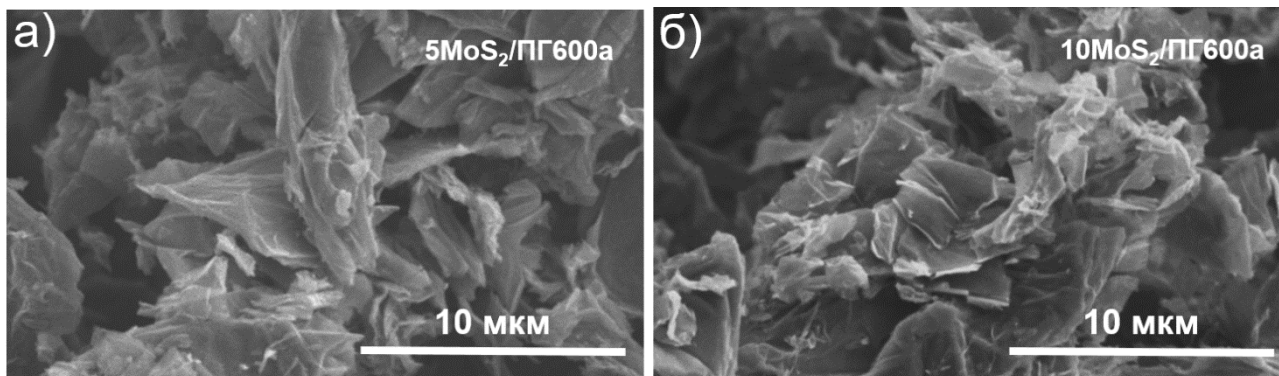


Рис. 43. РЭМ-изображения $x\text{MoS}_2/\text{ПГ}$, полученных при 600°C и 100 бар с 5 масс. % (а) и 10 масс. % (б) MoS_2 .

При увеличении содержания MoS_2 в гибриде до 30% наблюдается образование агломератов MoS_2 (рис. 44а), которые хорошо визуализируются в режиме обратно рассеянных электронов (рис. 44б).

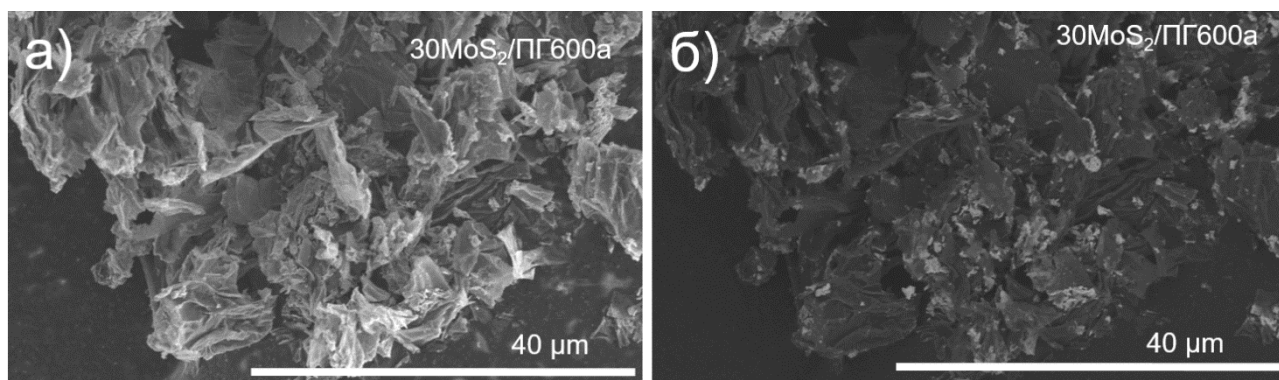


Рис. 44. РЭМ-изображения гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$, полученных при 600°C и 100 бар, с 30% массовым содержанием MoS_2 (а) и изображение в режиме обратно-рассеянных электронов (б).

Размер агломератов в среднем достигает 1–2 мкм. Элементный состав образцов был оценен методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и по обзорным спектрам РФЭС (табл. 9). Завышение содержания MoS_2 в РФЭС связан с тем, что Mo и S по сравнению с углеродом обладает большим коэффициентом поглощения рентгеновского излучения. Это приводит к тому, что с увеличением концентрации MoS_2 уменьшается глубина слоя, с которого детектируются электроны. По данным РФЭС с

ростом заложенного количества MoS_2 растёт и его содержание. Результаты, полученные методом ЭДС коррелируют с заложенными значениями для образцов с содержанием 5–30 масс.% MoS_2 . При более высоких значениях содержание MoS_2 занижено. Такие различия обусловлены неоднородностью образца, возможным изменением шероховатости поверхности и тем, что пики от серы и молибдена имеют близкую энергию и накладываются друг на друга. Суммарно, полученные результаты по данным ЭДС, РФЭС и ТГ указывают на то, что содержание MoS_2 коррелирует с заложенным.

Т а б л и ц а 9

Элементный состав образцов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ с разным содержанием компонентов

расчет по реакции (10)	содержание, полученное методом ЭДС				
	MoS_2 масс., %	Mo, масс.%	S, масс.%	C, масс.%	O, масс.%
5	3±5	2±5	89±5	6±5	
10	5±2	4±5	82±5	9±5	
20	11±5	8±5	76±5	5±5	
30	14±5	10±5	68±5	8±5	
40	16±5	10±5	67±5	7±5	
50	16±5	11±5	67±5	6±5	
	содержание, полученное методом РФЭС				
5	2.0±0.2	2.0±0.2	89±2	7.0±0.8	
10	4.0±0.4	3.0±0.3	87±2	6.0±0.5	
20	30±3	20±2	43±4	7.0±0.7	
30	50±5	18±2	29±3	3.0±0.3	
40	47±5	17±2	30±3	6.0±0.6	
50	54±5	21±2	22±2	3.0±0.3	

Электронное строение гибридов $x\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ в зависимости от соотношения компонентов было изучено методом РФЭС. S $2p$, Mo $3d$ и C $1s$ спектры представлены на рисунке 45 а–в. Спектры Mo $3d$ имеют интенсивный спин-орбитальный дублет с отношением интенсивностей компонент 3:2, где компонента $3d_{5/2}$ при 229.5 эВ соответствует молибдену, связанному с S^{2-} в MoS_2 . Спин-орбитальный дублет от окисленного молибдена расположен для всех образцов на энергиях ~232 и ~235 эВ [162].

Количество окисленного молибдена составляет примерно 10% относительно молибдена, связанного с серой. В спектре Mo $3d$ также присутствуют пики от S $2s$ при 226.5 эВ. В спектрах S $2p$ (рис. 45б) образцов доминирует дублет $2p_{3/2}$ – $2p_{1/2}$ с энергиями компонент 162.6 эВ и 163.8, которые относятся к состояниям S^{2-} в дисульфиде молибдена [155].

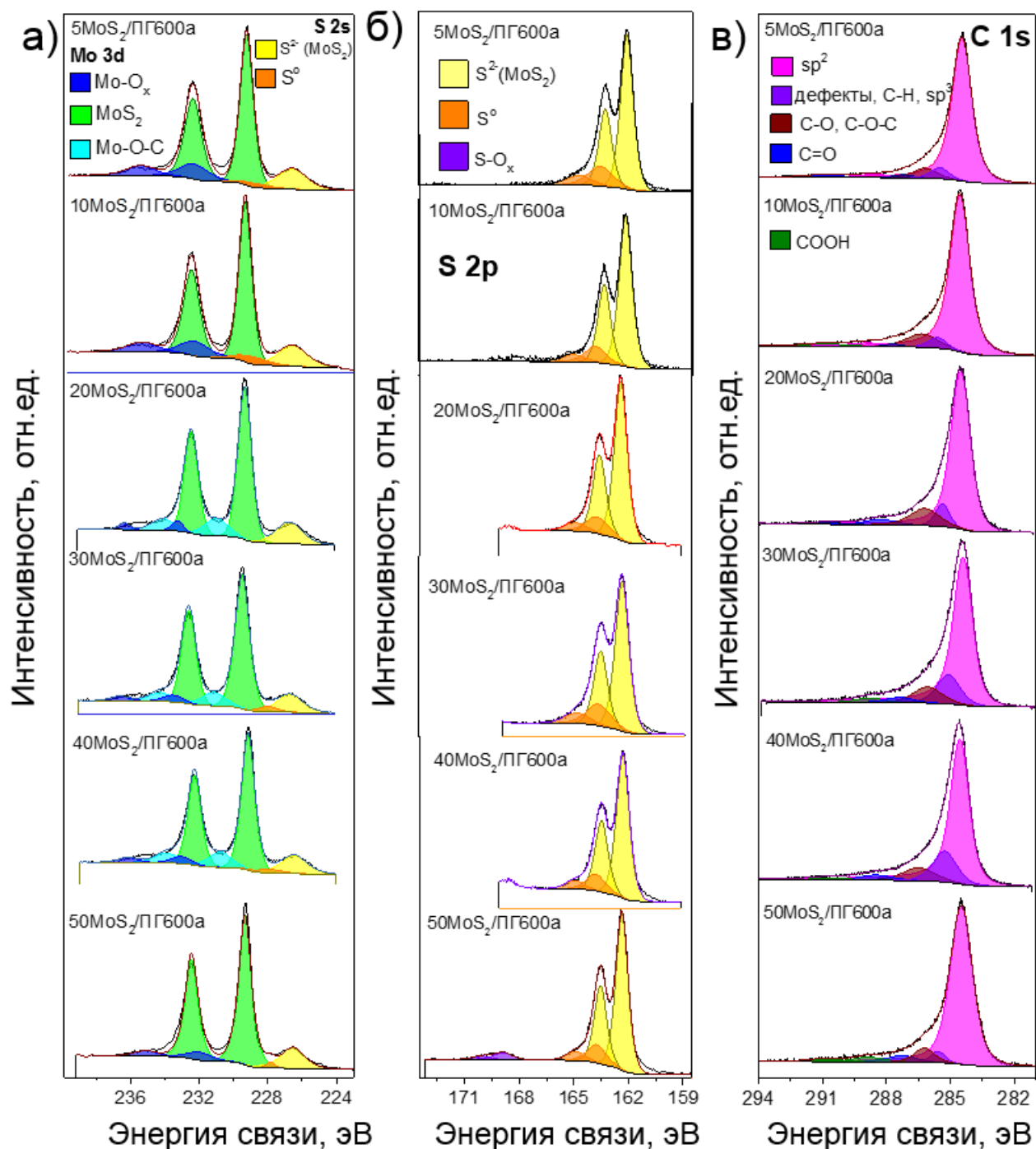


Рис. 45. РФЭС Mo 3d (а), S 2p (б), C 1s (в) спектры гибридов MoS₂/ПГ, синтезированных при 600°С и 100 бар с массовым содержанием сульфида от 5 до 50%.

В некоторых образцах для лучшего описания формы экспериментальных кривых для молибдена Mo 3d был добавлен дублет с энергиями компонент 231.1 и 234.2 эВ, который по разным источникам относят к частично окисленному молибдену, например, Mo⁵⁺ в MoO_x [163] или Mo-O-C [48].

В спектрах C 1s (рис. 45в) во всех образцах доминирует пик при 284.7 эВ, характерный для sp²-гибридизованного углерода. Количество окисленного углерода на

поверхности носителя практически не меняется в гибридах с разным содержанием сульфида молибдена. Однако, интенсивность пика при ~ 285 эВ, который принято относить к дефектам в структуре (C-H, C-N, C-S связи и sp^3 -гибридизованный углерод), имеет максимальную интенсивность для образцов с 30 и 40 масс. % MoS_2 . Можно предположить, что в этих образцах реализуется лучшее взаимодействие компонентов за счет образования связей между ПГ и MoS_2 и, как следствие, оптимальное соотношение компонентов для максимальной ёмкости гибрида.

Для дополнительного исследования стабильности и состава гибридов был проведен ТГ анализ образца $50\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ (рис. 46).

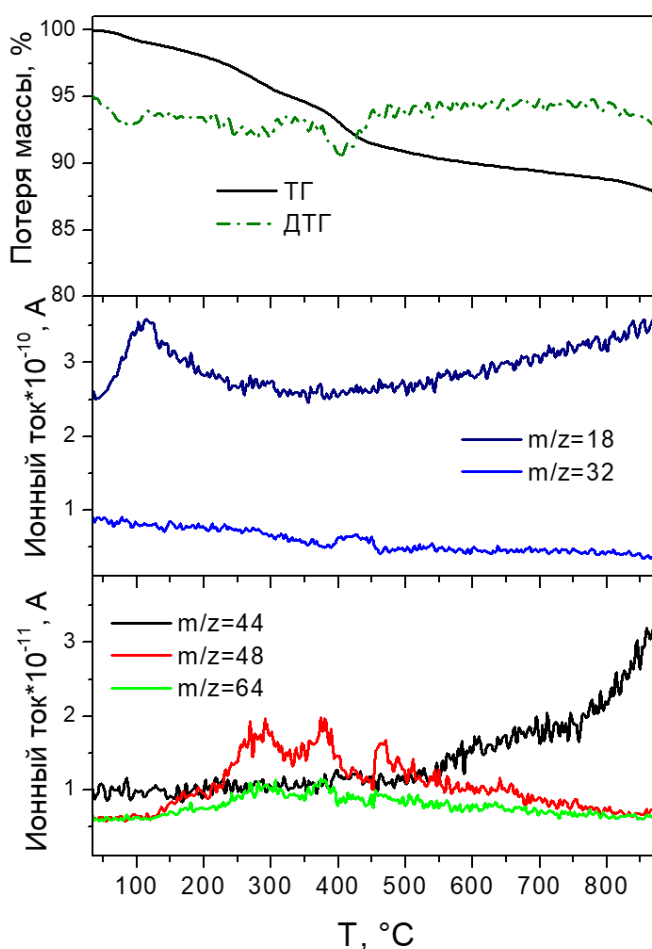


Рис. 46. Кривые ТГ и ДТГ и кривые ионных токов выделившихся газов (внизу), измеренные для $50\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ в гелии. Скорость нагрева $10^\circ\text{C мин}^{-1}$.

Кривая ДТГ при температуре $\sim 85^\circ\text{C}$ показывает уменьшение массы образца за счет удаления адсорбированной воды, что подтверждается появлением сигнала с $m/z=18$ от H_2O . Выше 150°C появляются интенсивные сигналы от SO , SO_2 ($m/z=48$, 64), что говорит о начале окисления MoS_2 [164, 165]. Следующая потеря массы на 2.1%

происходит при 405°C, при этом появляется сигнал от серы ($m/z=32$). Это согласуется с данными РФЭС, где фиксируется наличие S°. Выше 450°C появляется сигнал от CO₂ ($m/z=44$) от процессов окисления ПГ. Такая низкая температура окисления по сравнению с графитом [166] подтверждает сохранение более дефектной структуры ПГ в гибридных материалах.

3.2.1.3. Электрохимические свойства

Для образцов с самым низким массовым содержанием MoS₂ 5% и 10% кривые заряда-разряда незначительно отличаются от ПГ280-800, обработанного в прессе в тех же условиях (образец ПГ600а) по значению удельной ёмкости (рис. 47). Электрохимическая реакция ионов Li с материалом электрода MoS₂ происходит при напряжении около 1.1 В по сравнению с Li/Li⁺ с образованием интеркалата Li_xMoS₂ [25]. Первые кривые разряда xMoS₂/ПГ600а (x = 5, 10) не имеют очевидных соответствующих плато при этом напряжении (рис. 47б, в) из-за низкой концентрации компоненты MoS₂. Фактически, теоретическая удельная зарядная ёмкость реакции составляет 167 мАч·г⁻¹ по реакции (5), и 5 масс.% MoS₂ в материале электрода оценочно будет давать около 8 мА·г⁻¹. Такой небольшой прирост ёмкости трудно обнаружить как ступень на кривой разряда. Следующий процесс, соответствующий преобразованию Li_xMoS₂ в Mo и Li₂S по реакции (8) четко виден на первой кривой разряда в виде изменения наклона около 0.6 В. На кривых заряда есть плато при 2.3 В, соответствующее деинтеркаляции ионов Li из сульфидов. Короткая длина плато обусловлена небольшим количеством слоев MoS₂ в гибридах. Тестирование остальных полученных гибридов xMoS₂/ПГ600а в ЛИА проводили при плотностях тока 0.1 А·г⁻¹, 0.25 А·г⁻¹, 0.5 А·г⁻¹ и 1 А·г⁻¹ (рис. 48).

При всех используемых плотностях тока материал 30MoS₂/ПГ600а имеет самую высокую удельную ёмкость 595 мАч·г⁻¹. Материалы, содержащие 50 масс.% MoS₂ и чистый MoS₂600а, полученный в тех же условиях без углеродного носителя, имеют самую низкую удельную ёмкость (159 и 119 мАч·г⁻¹ при 0.1 А·г⁻¹). Образцы 20MoS₂/ПГ600а и 40MoS₂/ПГ600а характеризуются близкими значениями ёмкости при 1 А г⁻¹. При плотности тока 0.1 А·г⁻¹ образец 40MoS₂/ПГ600а обладает ёмкостью 447 мАч·г⁻¹ против 376 мАч·г⁻¹ при 20 масс.% MoS₂ в гибриде. Уменьшение удельной

ёмкости гибридной структуры с увеличением массового содержания MoS_2 в нем может быть связано с уменьшением проводимости материала $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ [27].

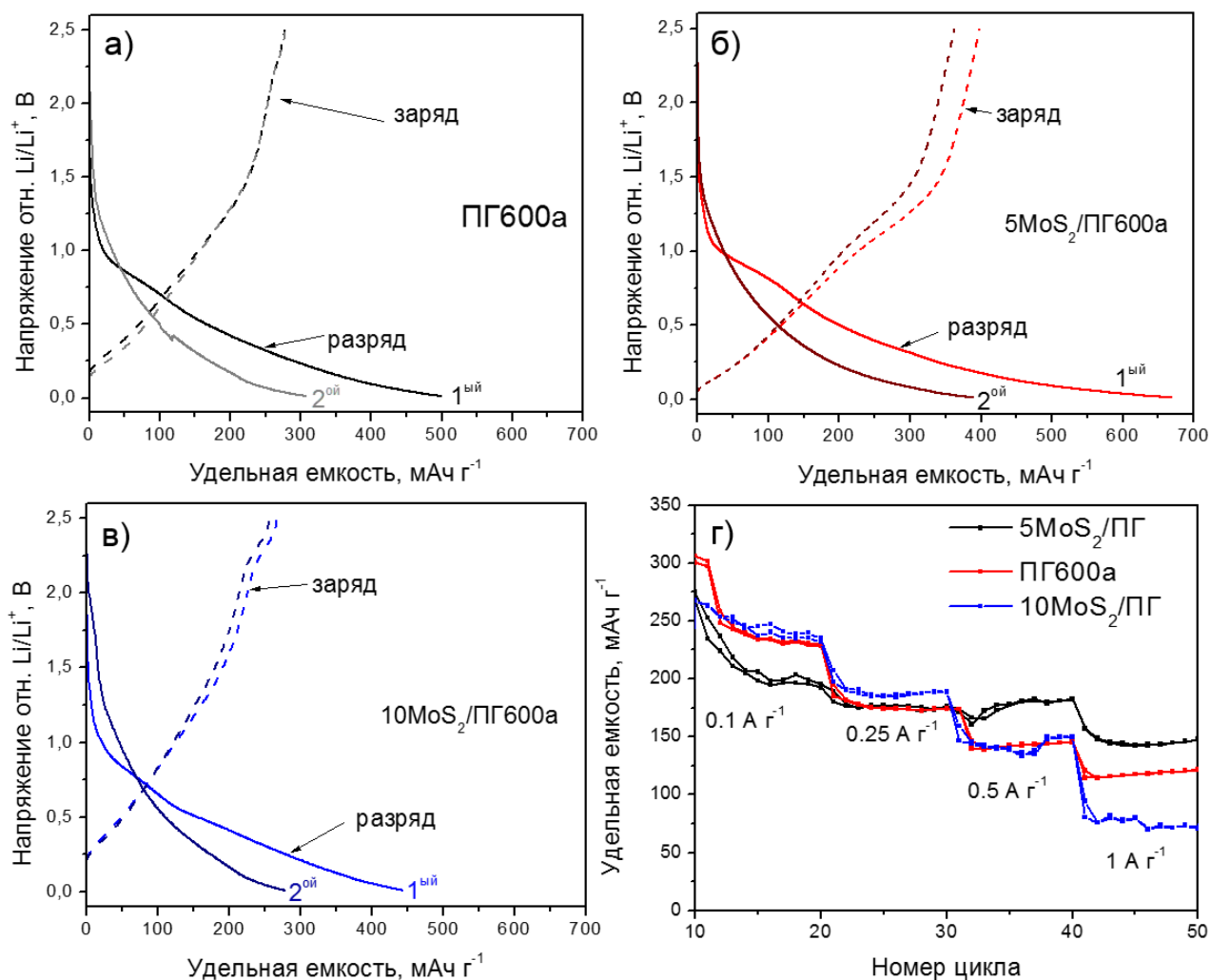


Рис. 47. Кривые заряда-разряда для первых двух циклов (а) исходного носителя, прессованного при условиях синтеза гибридов, - ПГ600а; материалов $x\text{MoS}_2/\text{ПГ600a}$ с (б) 5 масс.% и (в) 10 масс.% сульфида при плотности тока $50 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$. Зависимость удельной ёмкости от плотности тока при циклировании образцов (г).

Для гибридных материалов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ оптимальное значение содержания MoS_2 в гибриде составляет 30 масс.% относительно углерода. Если сложить 30% от удельной ёмкости прессованного MoS_2 без ПГ ($36 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$) и 70% от удельной ёмкости ПГ600а ($249 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$), то получим значение в $285 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ против $595 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ в синтезируемом гибриде. Это действительно демонстрирует выигрыш в ёмкости при добавлении углеродной компоненты, который можно объяснить тем, что при этой концентрации сульфид максимально стабилизирован на поверхности ПГ. По теоретическим расчетам наиболее стабильная суперячейка $\text{MoS}_2/\text{графен}$ состоит из 99 атомов С, 27 атомов Мо и 54 атомов

серы [24]. Учитывая, что ПГ состоит в среднем из 7 слоев, то в идеальном случае, где MoS_2 представлен монослоем, массовое содержание составит 35%, что коррелирует с нашими выводами. По результатам данной части работы были выбраны материалы именно с таким соотношением компонентов для дальнейших исследований.

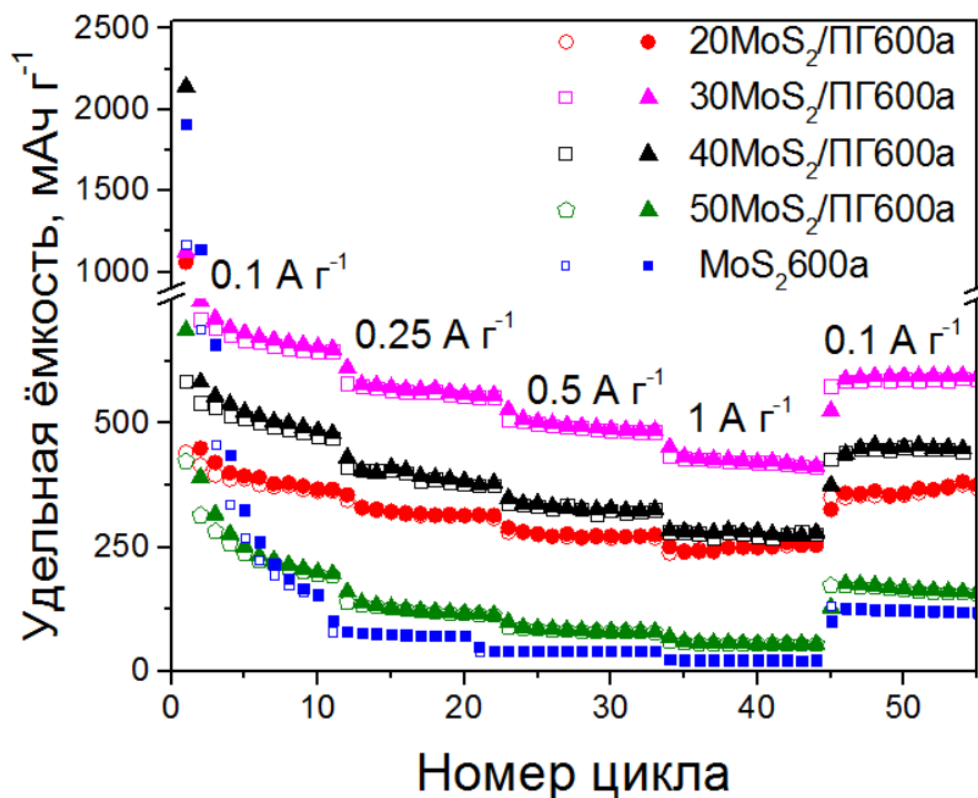


Рис. 48. Зависимость удельной ёмкости от плотности тока при циклировании гибридов $x\text{MoS}_2/\text{ПГ600a}$ с x от 20 до 50 масс.% MoS_2 . Для сравнения представлены данные циклирования для $\text{MoS}_2/600a$ без носителя, синтезированного в тех же условиях горячего прессования.

3.2.2. Роль давления в синтезе гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$

Влияние давления было исследовано путем сравнения образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600}$, приготовленного с или без приложения нагрузки 100 бар во время отжига смеси в горячем прессе. На ПЭМ изображениях исследуемых образцов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600}$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600a}$ на фоне серой углеродной подложки обнаружены темные контрастные слои MoS_2 (рис. 49).

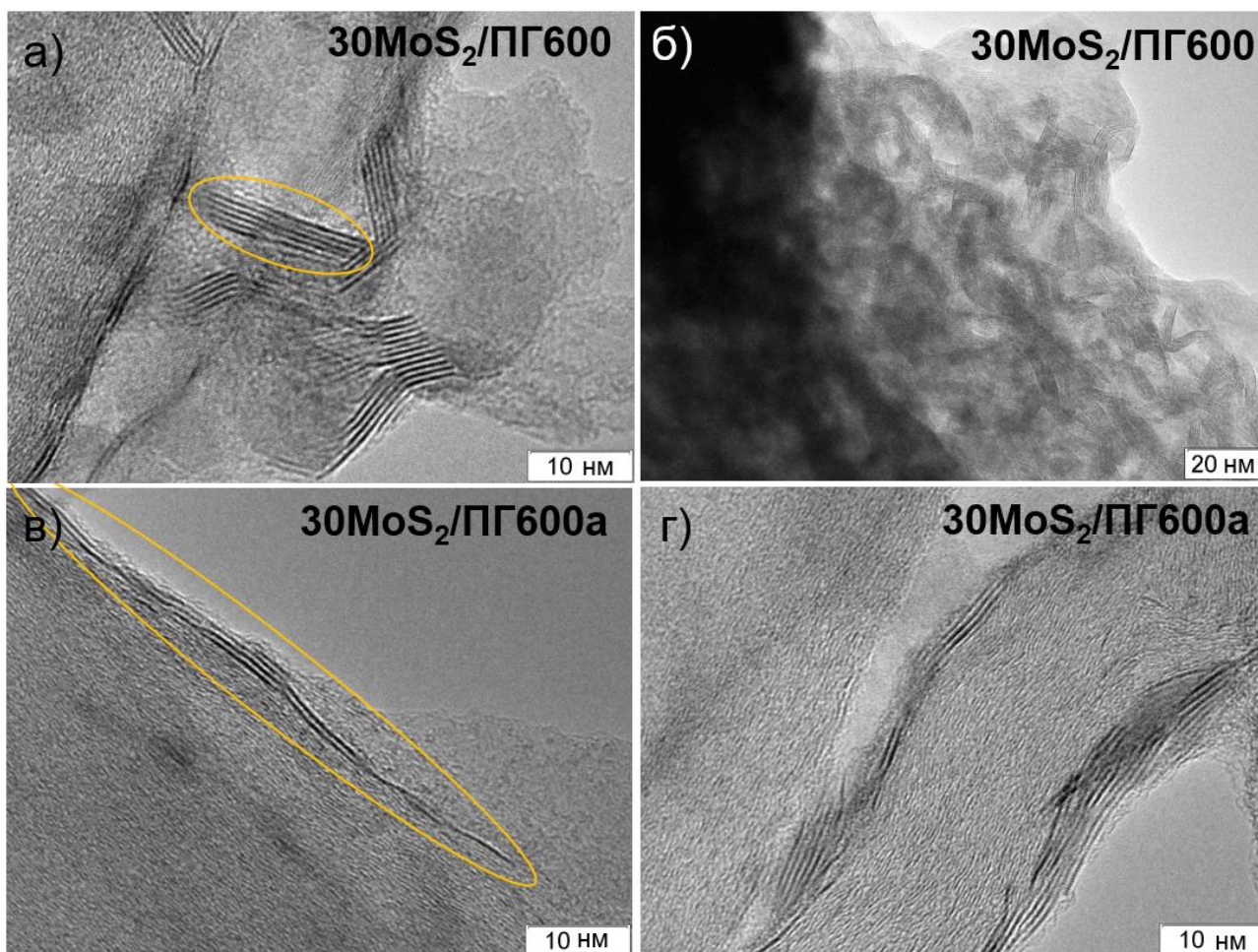


Рис. 49. Изображения ПЭМ гибридов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600}$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600a}$.

Наночастицы MoS_2 выделены желтыми овалами.

Для образца без сжатия в процессе синтеза $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600}$ латеральный размер составляет в среднем 20 нм (рис. 49а, б), а для наночастиц MoS_2 в $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600a}$ он может превышать 60 нм (рис. 49в, г). Поскольку содержание MoS_2 одинаково в обоих образцах, разница в поперечном размере сопровождается изменением количества слоев MoS_2 . Наночастицы MoS_2 в образце $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600a}$ состоят из 1–3 слоев, при этом они объединены в кристаллиты, состоящие из нескольких отдельных частиц. В образце $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600}$ число слоев достигает десяти. Рентгеноструктурный анализ гибридов показал, что на дифрактограммах присутствуют рефлексы как от исходного ПГ, так и от гексагонального MoS_2 (рис. 50а).

Расчет ОКР для рефлекса (100) MoS_2 показал, что образец $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600a}$ характеризуется большой длиной 5.1 нм против 4.7 нм в $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600}$, синтезированного без давления. Рамановское рассеяние в объемной гексагональной решетке MoS_2 приводит к двум пикам при ~ 382 и ~ 408 см^{-1} , соответствующим модам E'_{2g} и A_{1g} ,

активированным из-за плоских и неплоских колебаний атомов Mo и S (рис. 50б) [167]. Расстояние между пиками от таких колебаний связано с количеством слоев MoS₂ [167]. Большее значение 23 см⁻¹ в образце 30MoS₂/ПГ600, полученном простым нагревом, указывает на большее количество слоев MoS₂ в нем. Совокупность полученных данных согласуется с нашим предположением, что приложение усилия в процессе синтеза способствует образованию более тонкослойного покрытия MoS₂. Исследования NEXAFS и РФЭС обнаружили, что образцы имеют различия в электронной структуре. В дополнение к дублету S 2p_{3/2}-2p_{1/2}, связанному с MoS₂ [168], спектры РФЭС S 2p показали высокоэнергетический дублет с компонентой 2p_{3/2} при 163.8 эВ (рис. 51а). Этот дублет относится к S⁰ [169].

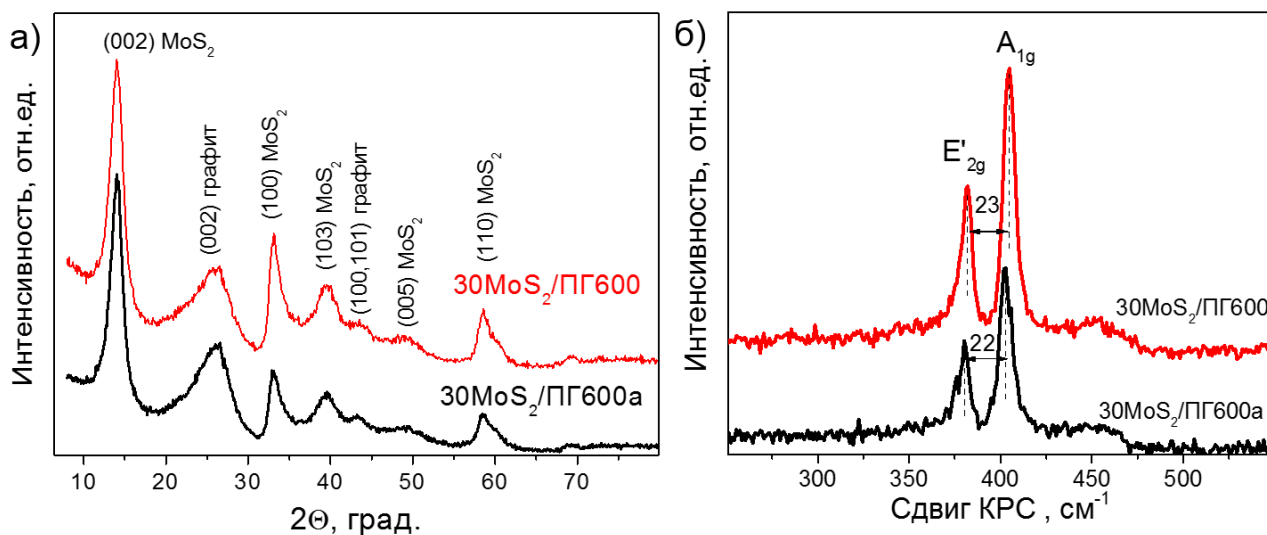


Рис. 50. Дифрактограммы (а) и КРС-спектры (б) гибридов 30MoS₂/ ПГ600, синтезированных без и с нагрузкой 100 бар.

Измерения ТГ образца 50MoS₂/ПГ600а также выявили ионный ток, соответствующий выделению частиц S₂ в диапазоне температур 400 и 450°C (рис. 46). Доля состояний S⁰ больше в образце 30MoS₂/ПГ600а, что установлено из разложения спектров S 2p. Это может быть связано с более высоким парциальным давлением паров серы над образцом в пресс-форме под воздействием внешней нагрузки. Газ задерживается в порах углеродного носителя и конденсируется с образованием элементарной серы в процессе охлаждения.

Термодинамические исследования системы Mo-S при соотношении Mo:S 1:3 показали, что размер выращенных частиц MoS₂ зависит от температуры, давления и материала подложки [170]. Увеличении давления паров серы в системе вызывает рост более длинных однослойных частиц MoS₂ вместо увеличения количества слоев MoS₂ в

направлении кристаллографической оси c . Это согласуется с нашими результатами, показывающими большую длину MoS_2 , когда давление паров серы было выше во время синтеза, т.е. при приложении нагрузки к образцу. Таким образом, механическая нагрузка, приложенная к смеси $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$, способствует покрытию поверхности ПГ тонкими протяженными чешуйками MoS_2 .

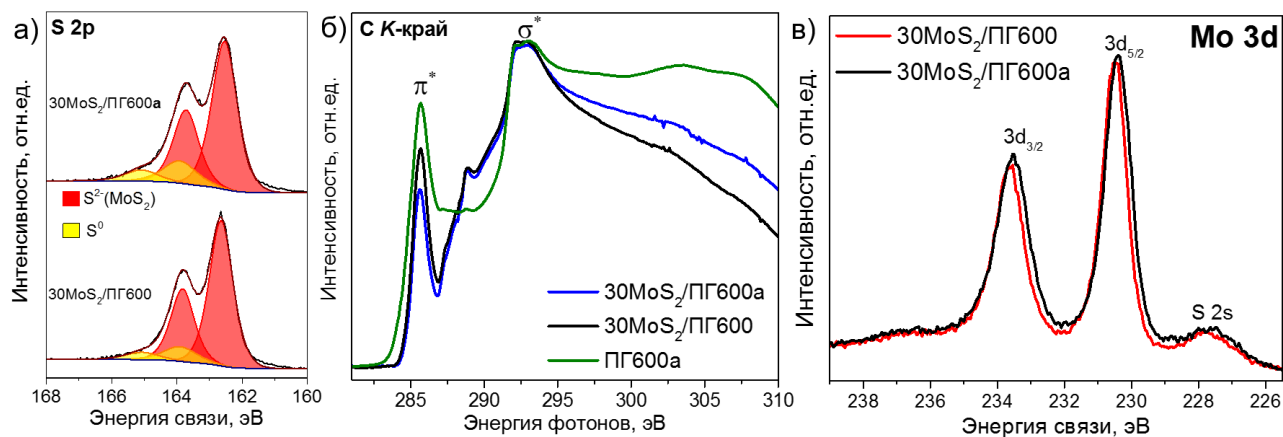


Рис. 51. Спектры РФЭС $S\ 2p$ (а) и спектры NEXAFS $C\ K$ -края (б) $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$, синтезированных без и с нагрузкой 100 бар. Для сравнения на (б) показан спектр $C\ K$ -края ПГ600а. Спектры РФЭС $\text{Mo}\ 3d$ (в).

Результаты NEXAFS спектроскопии были использованы для изучения влияния давления на электронное состояние углеродной компоненты гибрида. На рисунке 51б сравниваются спектры, измеренные вблизи $C\ K$ -края для гибридов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$, $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600a$ и углеродной компоненты ПГ600а. Все спектры имеют два основных пика, расположенных при 285.5 и 292.8 эВ и соответствующих электронным переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$, соответственно. Пики, возникающие между этими резонансами, обычно приписывают функционализированным атомам углерода. Они имеют незначительную интенсивность в спектре ПГ600а, что указывает на то, что отжиг в горячем прессе приводит к удалению кислородных групп, которые присутствовали в исходном образце ПГ280-800 (рис. 40в). Спектры $C\ K$ -края образцов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600a$ показали присутствие интенсивного пика при 288.8 эВ и двух особенностей при 287.7 и 290.5 эВ. Анализ РФЭС, как было показано ранее в части 3.2.2 на рисунке 45в, обнаружил, что доля углерод-кислородных связей ниже 12%. Эта величина не может объяснить высокую относительную интенсивность в области 287.7–290.5 эВ. Таким образом, эти особенности гибридных образцов в NEXAFS спектре $C\ K$ -края проявились в результате осаждения MoS_2 и относятся к связи, образовавшейся между углеродом и MoS_2 . NEXAFS-спектры $C\ K$ -края Mo_2C

характеризуются интенсивным пиком при 288.5 эВ [171]. Пик с близкой энергией присутствует в спектрах полученных нами гибридных образцов MoS₂/ПГ600 и MoS₂/ПГ600а. Теоретические расчеты показали, что взаимодействие в гибридах MoS₂/графен, где кластер MoS₂ связан с графеном через атомы по краям отверстия в графене через связи Mo–C (рис. 52а), приводит к переносу электронной плотности с графена на MoS₂, что должно сопровождаться уменьшением интенсивности π*-резонанса. Сравнение Mo 3d-спектров (рис. 51в) показало, что образец 30MoS₂/ПГ600а имеет большую ширину компонент 3d_{5/2} и 3d_{3/2} от Mo⁴⁺, что указывает на присутствие восстановленного состояния молибдена при образовании связей Mo–C [172, 173].

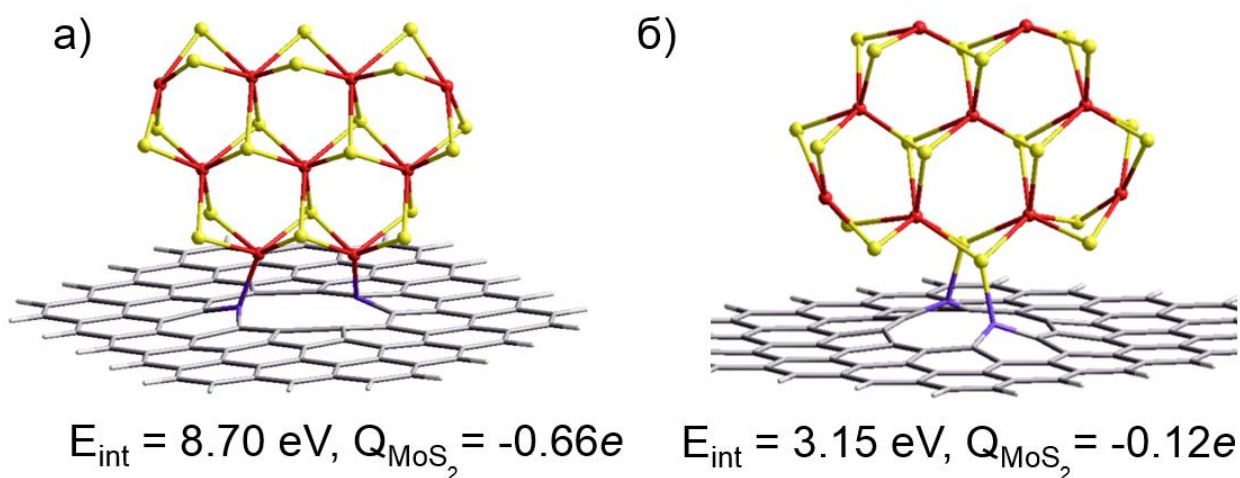


Рис. 52. Оптимизированные структуры наногрибидов MoS₂/ПГ, где кластер MoS₂ связывается с атомами углерода (фиолетовыми) на границе отверстия в графене через краевые атомы молибдена (а) и серы (б). Указаны энергии взаимодействия между компонентами и заряд на MoS₂.

В области энергий менее 285 эВ лежат незанятые состояния атомов углерода с ненасыщенными связями на краях отверстий [174]. В гибридах MoS₂/ПГ по сравнению с ПГ π*-резонанс сужается и снижается его интенсивность (рис. 51б), что в сумме с появлением особенностей в области 287–290 эВ, указывает на насыщение связей таких атомов путем ковалентного связывания. Расчеты показывают, что кластеры MoS₂ могут взаимодействовать с графеновыми отверстиями через атомы серы (рис. 52б). Однако энергия взаимодействия при этом вдвое ниже, чем при ориентации MoS₂ атомами молибдена к отверстию. Взаимодействие между компонентами MoS₂ и ПГ дополнительно подтверждается уменьшением отношения резонансных интенсивностей π*/σ* в спектрах гибридов 30MoS₂/ПГ600 и 30MoS₂/ПГ600а по сравнению со

спектром обработанного носителя ПГ600а и указывает на перенос электронной плотности на MoS₂. Также снижение интенсивности π*-резонанса характерно при образовании Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий на бездефектных упорядоченных участках [45]. Более низкое соотношение π*/σ* особенностей для 30MoS₂/ПГ600а подтверждает, что нагрузка в 100 бар, приложенная во время синтеза, способствует более эффективному взаимодействию между компонентами.

На основании проведенных исследований была предположена следующая модель строения гибридов на разных этапах синтеза (рис. 53а).

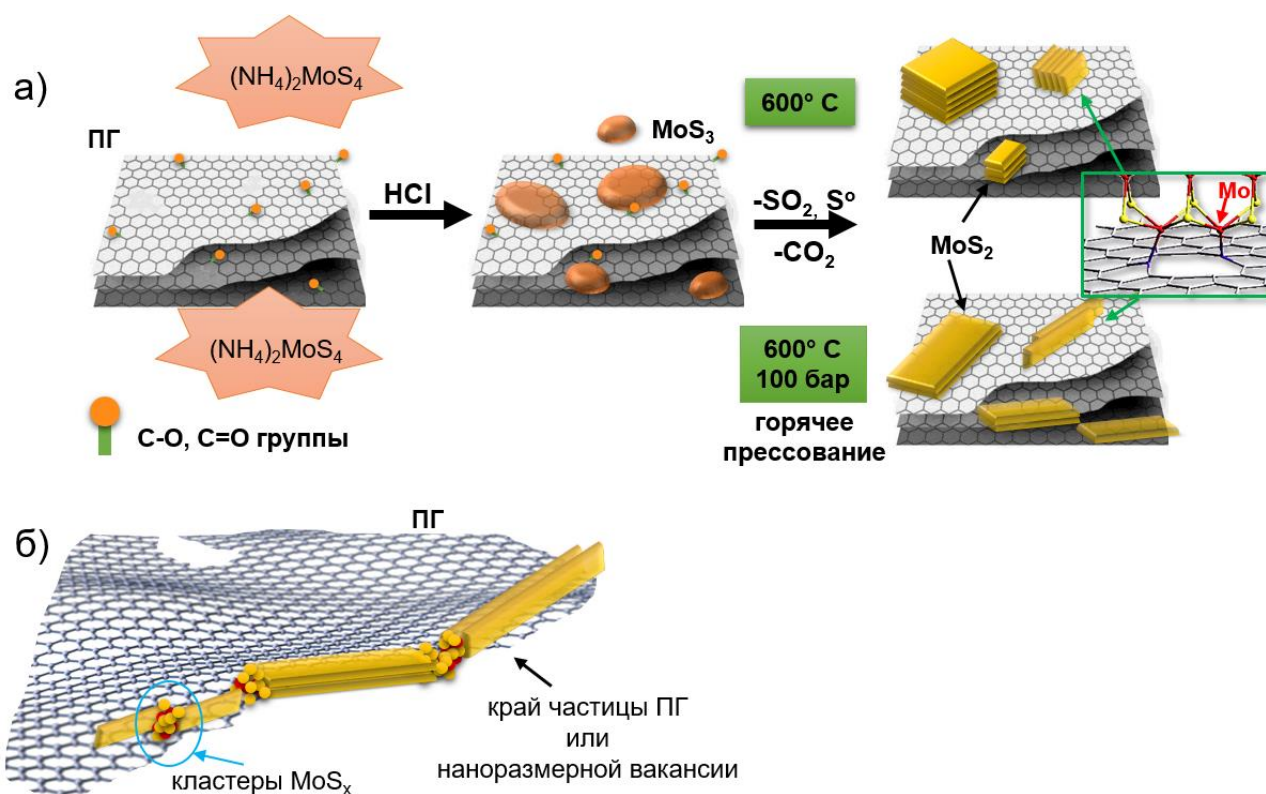


Рис. 53. Общая схема этапов синтеза и строения гибридов MoS₂/ПГ(а), фрагмент модели структуры кристаллитов MoS₂ на поверхности ПГ для гибрида 30MoS₂/ПГ600а (б).

На первом этапе разложения тиомолибдата аммония соляной кислотой наличие нанометровых вакансий в слоях ПГ позволило образовать связь между MoS₃ и углеродной компонентой. Нагрев полученной смеси привел к разложению MoS₃ до MoS₂, при этом часть кислородсодержащих групп удаляется в процессе в виде SO₂ и CO₂. Образовавшиеся частицы MoS₂ связываются с атомами углерода на краях отверстий через образование связи Mo–C, а на бездефектных участках реализуются слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия слоев сульфида и ПГ. Приложение давления в процессе синтеза повышает давление паров серы в системе, из-за чего в системе протекают

газотранспортные реакции переноса молибдена в совокупности с возможным пластическим течением слоистых ПГ и MoS_2 относительно друг друга. Это приводит к образованию более тонкослойного покрытия MoS_2 , которое по данным РФЭС более эффективно взаимодействует со слоями углеродной компоненты. По данным ПЭМ покрытие MoS_2 представляет собой совокупность нескольких наночастиц, объединенных общим направлением роста вдоль краев вакансий или поверхности ПГ. Можно предположить, что эти наночастицы соединены между собой кластерами MoS_x , образование которых при отжиге было обнаружено в работе [168].

3.2.2.1. Влияние давления на электрохимические свойства гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$

Профили первых трех кривых разряда-заряда, измеренные при плотности тока 0.1 mA g^{-1} для гибридных образцов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$, представлены на рисунках 54а, б. При первом процессе разряда профили имеют плато при $\sim 1.2 \text{ В}$, что соответствует интеркаляции ионов Li между слоями MoS_2 по реакции (7). Это плато более выражено для $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$ (рис. 54а) из-за большего количества слоев в наночастицах MoS_2 в образце. В диапазоне напряжений от 1 до 0.8 В молекулы электролита взаимодействуют с поверхностью ПГ, не связанного с MoS_2 , с образованием SEI [9]. Плато около 0.6 В обусловлено разложением Li_xMoS_2 на Mo и Li_xS , реакция (8) [25]. При потенциалах ниже 0.5 В ионы Li интеркалируются в ПГ. Разница между ёмкостью первого и второго цикла на разряде ячейки приводит к потере $\sim 30\%$ от начальной емкости. Плато при $\sim 2.3 \text{ В}$ на первых кривых заряда относится к реакции $\text{Li}_x\text{S} \rightarrow x\text{Li}^+ + \text{S} + xe^-$ [175]. Эта реакция обратима, о чем свидетельствует появление плато при $\sim 1.9 \text{ В}$ на разрядных кривых для второго и третьего цикла для обоих исследуемых образцов.

Чтобы выявить различия в электрохимическом поведении образцов, были рассчитаны производные разрядно-зарядных кривых для третьего цикла, на котором SEI уже полностью сформирован. Эти производные в зависимости от потенциала дают информацию о протекании электрохимических реакций во время циклирования, по аналогии с методом ЦВА [176]. Большая площадь между кривыми заряда и разряда для образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ указывает на то, что этот материал обладает большей ёмкостью при плотности тока 0.1 A g^{-1} . В эту разницу основной вклад вносят пики при $1.3/1.7 \text{ В}$ на разрядно-зарядных ветках, что соответствует интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li в/из MoS_2 .

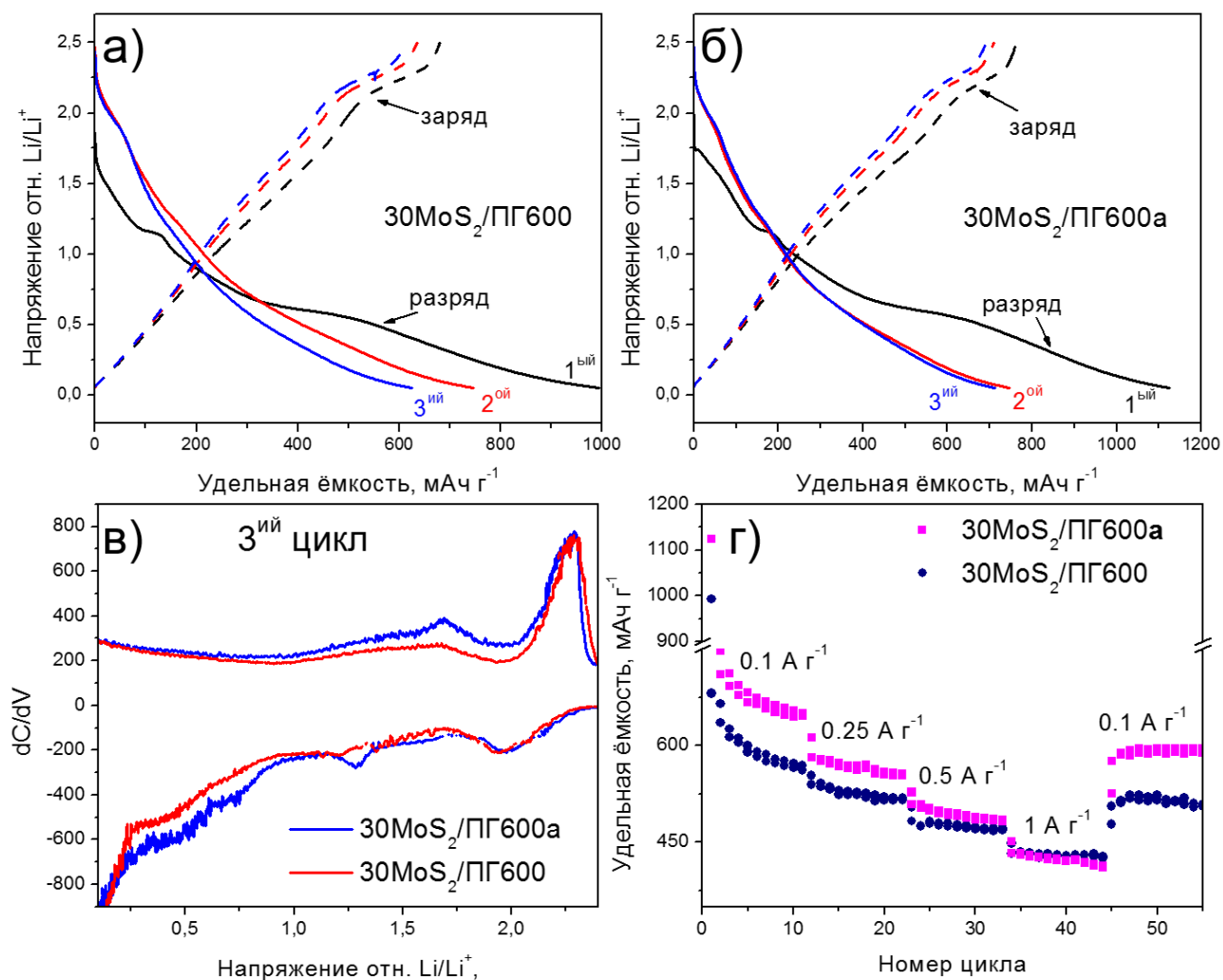


Рис. 54. Первые три кривые разряда-заряда, измеренные при $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ для (а) $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$ и, (б) $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{а}$; (в) кривые производной удельной ёмкости по напряжению для третьего цикла; (г) зависимость удельной ёмкости образцов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{а}$ от плотности тока $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$, $0.25 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$, $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ и $1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$.

Эти пики практически не выражены для гибрида $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$, полученного простым нагревом. Этот результат свидетельствует о том, что давление, приложенное во время синтеза, обеспечивает образование прочной связи между слоями MoS_2 и ПГ, что предотвращает разрушение сульфидной компоненты при повторяемой разрядке-зарядке электрода. После 50 циклов образец $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{а}$ сохраняет преимущество в ёмкости перед своим непрессованным аналогом $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600$, показывая удельную ёмкость $596 \text{ mAh} \cdot \text{г}^{-1}$ против $514 \text{ mAh} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 54г). При плотности тока $1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ ёмкость гибридов одинакова и составляет $420 \text{ mAh} \cdot \text{г}^{-1}$. Такое поведение гибрида $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{а}$ можно объяснить большей длиной кристаллитов MoS_2 , что создает бóльший путь для диффузии лития по сравнению с образцом

30MoS₂/ПГ600. Таким образом, необходимо уменьшить размер наночастиц MoS₂ для улучшения емкостных характеристик гибрида, для чего можно понизить температуру синтеза.

3.2.3. Влияние температуры синтеза на строение и свойства гибридов MoS₂/ПГ

Исследование методом ТГ анализа образца MoS₃/ПГ280-800 (42 масс.% MoS₃) показало, что в интервале между 377–457°C MoS₃ превращается в MoS₂ (рис. 42). Чтобы выявить влияние температуры синтеза на строение гибридов, мы провели дополнительные синтезы при температурах 400°C, 500°C и приложении нагрузки 100 бар во всех случаях.

Анализ дифрактограмм РФА гибридов 30MoS₂/ПГ400а, 30MoS₂/ПГ500а и 30MoS₂/ПГ600а выявил рефлексы от многослойной графеновой компоненты ПГ280-800 и гексагонального MoS₂ (рис. 55а). Это подтверждает кристаллизацию частиц MoS₂ при всех температурах.

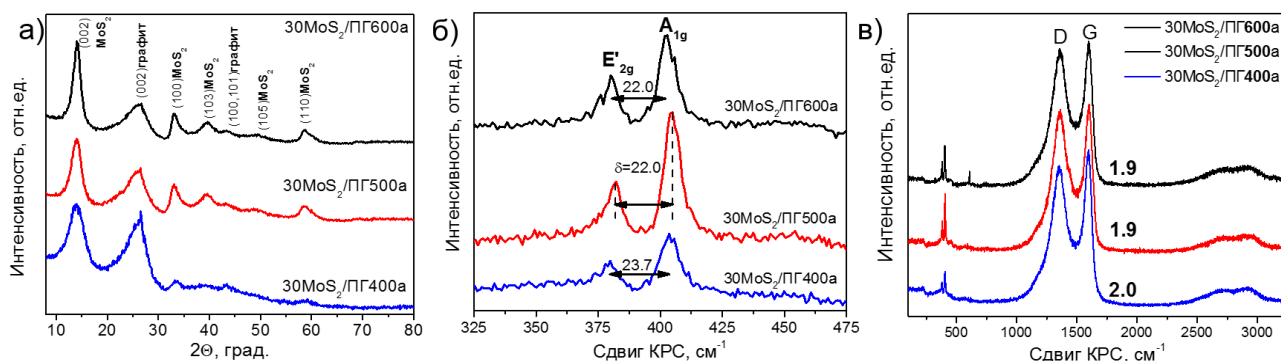


Рис. 55. Дифрактограммы РФА (а) и КРС спектры в области до 500 см⁻¹ (б) и в области до 3500 см⁻¹ (в) образцов 30MoS₂/ПГ, синтезированных при температурах 400, 500 и 600°C при приложении нагрузки 100 бар.

Приложенная нагрузка ограничивает потерю тепловой энергии внутри пресс-формы и поэтому процесс кристаллизации происходит даже при такой низкой температуре как 400°C [177]. Полуширина рефлекса (002) MoS₂ уменьшается с ростом температуры синтеза, что указывает на увеличение числа слоев в наночастицах MoS₂ вдоль оси *c*. Размер частиц в плоскости был охарактеризован по рефлексу (110). Значения ПШПВ этого пика сравнимы для образцов 30MoS₂/ПГ500а и 30MoS₂/ПГ600а. Однако, в случае синтеза при 400°C данное значение наибольшее среди рассмотренных образцов, что говорит об уменьшении длины наночастиц MoS₂.

КРС-спектры образцов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$, $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}500\text{а}$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{а}$ показали рост интенсивностей пиков от MoS_2 относительно графитовых D- и G-пиков с температурой синтеза (рис. 55в). Это подтверждает данные РФА, которые показали увеличение степени кристалличности MoS_2 в этой серии образцов с ростом температуры синтеза.

В спектрах КРС образцов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$, $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}500\text{а}$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{а}$ присутствуют особенности, характерные как для сульфида молибдена, так и для углеродных материалов. КРС-спектры гексагонального MoS_2 показывают два пика при 382 и 408 см^{-1} , которые соответствуют модам E'_{2g} и A_{1g} , активируемым из-за колебаний атомов Mo и S в плоскости слоя и в перпендикулярном направлении. Важным параметром для оценки количества слоев MoS_2 является разница между этими двумя пиками (δ) в спектре КРС. Согласно литературным данным рост числа слоев вдоль оси c приводит к увеличению δ [167]. Значение δ одинаково для гибридных образцов, полученных при 500°C и 600°C, и увеличивается для образца, полученного при 400°C (рис. 55б). Однако, это противоречит данным РФА, которые не показывают увеличения числа слоев в наночастицах MoS_2 , синтезированных при 400°C. Другим фактором, влияющим на увеличение расстояния между пиками E'_{2g} и A_{1g} , является взаимодействие MoS_2 с подложкой [178, 179]. Соответственно, для гибрида $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$ наблюдается отличное от других образцов взаимодействие с ПГ.

Изменение структуры образцов в зависимости от температуры синтеза было исследовано методом ПЭМ высокого разрешения (рис. 56). Как видно из рис. 49а гибрида $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{а}$ состоит из длинных кристаллитов MoS_2 на поверхности графеновых чешуек. Снижение температуры до 500°C приводит к появлению коротких, до 10 нм, двухслойных частиц MoS_2 (рис. 56б). На типичном ПЭМ-изображении образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{а}$ наблюдаются кристаллизованные слои MoS_2 , размер которых обычно не превышает 10 нм (рис. 56г) и наличие большого количества монослойного MoS_2 .

Высокоугловое темнопольное изображение со сканирующего просвечивающего микроскопа (HAADF-STEM) этого гибрида обнаружило покрытие поверхности слоев ПГ (серое изображение) аморфным веществом (рис. 56в). Яркий контраст покрытия указывает на то, что оно состоит из более тяжелых по сравнению с углеродной подложкой атомов серы и молибдена, что позволяет заключить, что это плохо кристаллизованный или аморфный MoS_2 . Резкое изменение структуры MoS_2

происходит тогда, когда температура синтеза становится выше, чем температура плавления серы (444°C). Ниже этой температуры сера, вероятно, находится в жидком состоянии и способствует более равномерному распределению частичек MoS₂. Таким образом, особенность образца 30MoS₂/ПГ400а заключается в том, что большая часть поверхности носителя ПГ контактирует непосредственно с малослойным MoS₂ по сравнению с образцами, полученными при более высоких температурах.

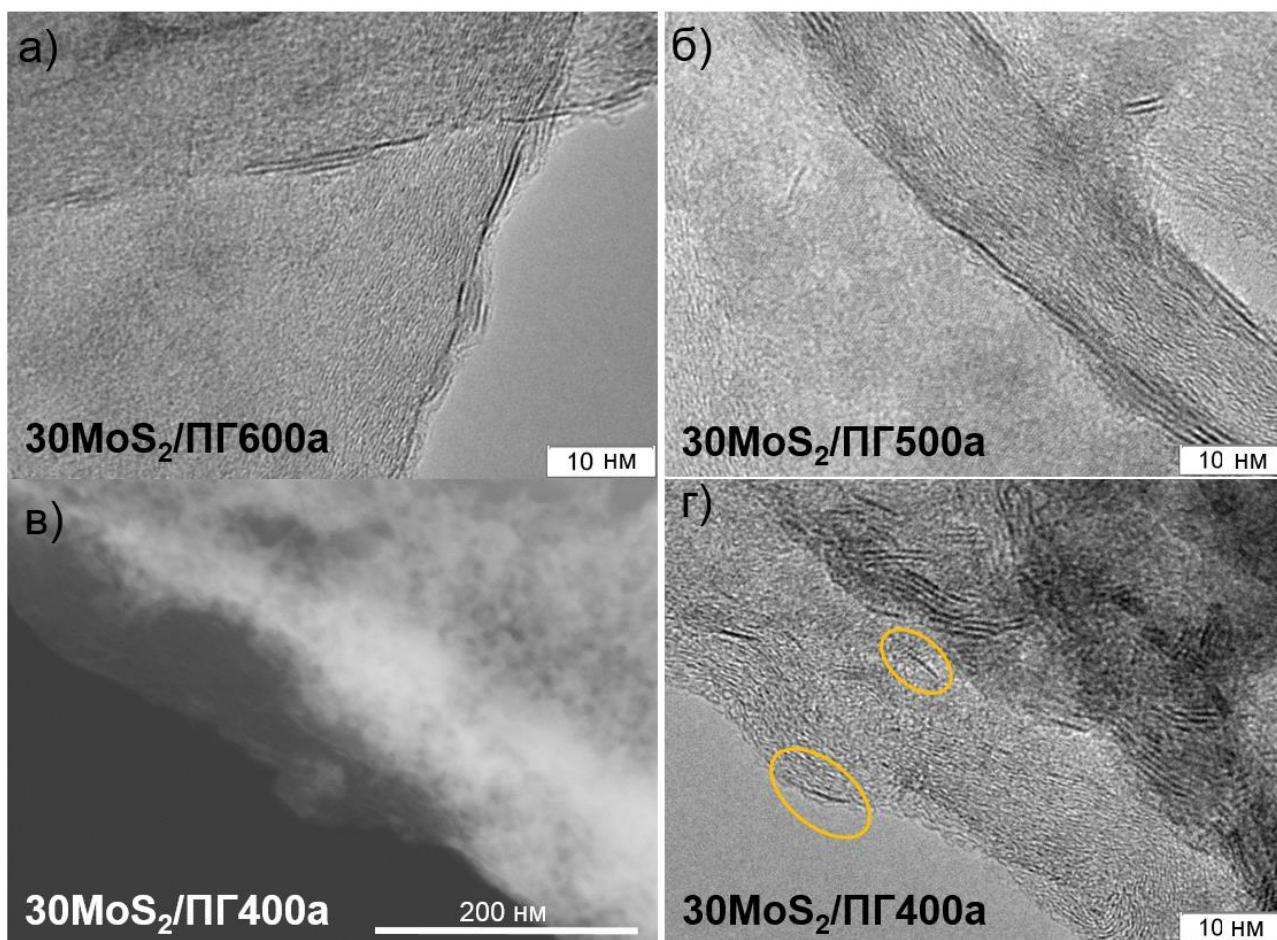


Рис. 56. ПЭМ-изображения гибридных структур, синтезированных при приложении нагрузки 100 бар и температурах (а) 600°C, (б) 500°C и (в, г) 400°C (30MoS₂/ПГ400а). Частицы MoS₂ показаны желтыми овалами. в) HAADF-STEM изображение гибрида 30MoS₂/ПГ400а.

Однако, наличие аморфного сульфида молибдена приводит к слабому взаимодействию Mo–S и, как следствие, должно привести к разрушению этих связей при первом введении ионов Li в электрод при разряде ячейки. Это подтверждается результатами электрохимических испытаний, которые показали заметное плато при ~2 В на первой кривой разряда, относящееся к взаимодействию ионов Li с серой (рис. 57а). На этой же кривой присутствует плато при потенциале 1.6 В, что выше значения, характерного для

образования интеркалатов Li_xMoS_2 . Теоретические исследования показали, что гетеро-структуры, состоящие из MoS_2 и графена, могут образовывать структуры с литием между слоями [60, 180, 181]. Такие интеркалаты $\text{MoS}_2/x\text{Li}$ /графен более стабильны (на 0.41 эВ) по сравнению с интеркалатами Li_xMoS_2 [180, 182]. Принимая во внимание расчетные данные о том, что оптимальное количество лития на ячейку MoS_2 /графен составляет два атома [181] участие двух электронов в реакции $x\text{Li}^+ + \text{MoS}_2/\text{графен} + xe^- \rightarrow \text{MoS}_2/x\text{Li}/\text{графен}$ даст увеличение потенциала на 0.2 В, что согласуется с нашими данными. Однако, уже на втором и последующих циклах, данная реакция практически не происходит, и остается небольшое плато на 1.4 В. При этом основная ёмкость обеспечивается процессами взаимодействия лития с ПГ, интеркаляции лития через дефекты при 1.2 В и в графеновые слои при <0.5 В.

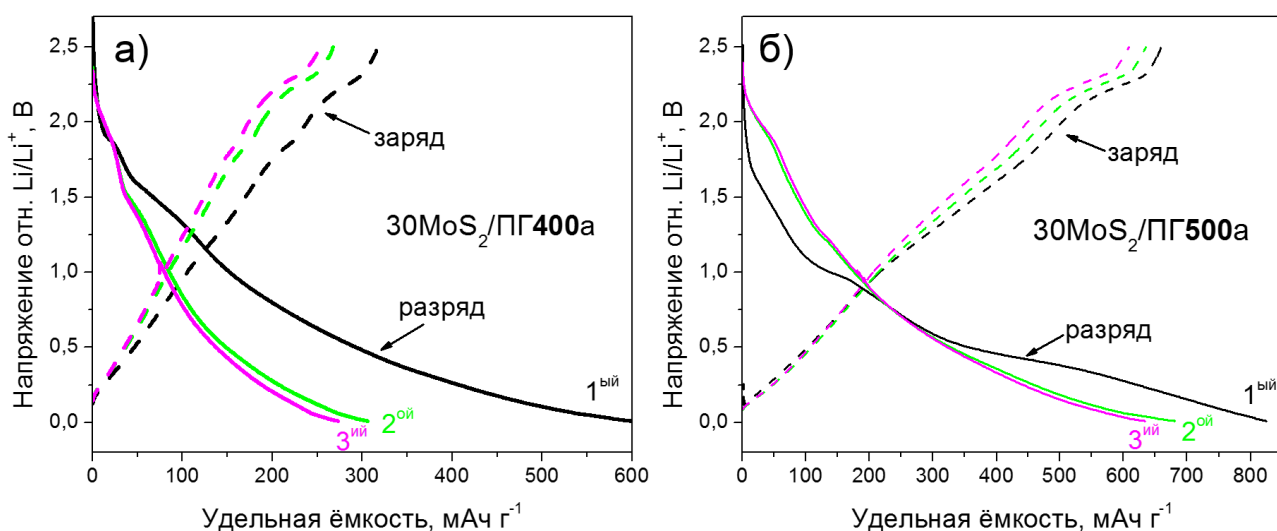


Рис. 57. Первые три кривые разряда-заряда при плотности тока $0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ гибридов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}$, синтезированных при приложении усилия 100 бар и температурах (а) 400°C и (б) 500°C .

Для образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ на первой кривой разряда, как было показано ранее на рис. 54б, присутствует только плато от интеркаляции лития между слоями MoS_2 . Предположительно большая длина интерфейса $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ и большее число связей в нем не позволяет литию интеркалироваться в него. Образец, полученный при 500°C ($30\text{MoS}_2/\text{ПГ}500\text{a}$), демонстрирует на первой разрядной кривой плато при ~ 1.6 и 1.4 В (рис. 57 б), что соответствует интеркаляции Li в гетероструктуру MoS_2 /графен и между слоями MoS_2 . Таким образом, этот образец комбинирует в себе структурные элементы, характерные для образцов, синтезированных при более низкой (400°C) и более высокой (600°C) температурах. Это отразилось на ёмкостных характеристиках образца,

который имеет удельную емкость 488 мАч·г⁻¹ при 0.1 А·г⁻¹ – это среднее значение между данными для гибридов 30MoS₂/ПГ400а (309 мАч·г⁻¹) и 30MoS₂/ПГ600а (594 мАч·г⁻¹) (рис. 58а).

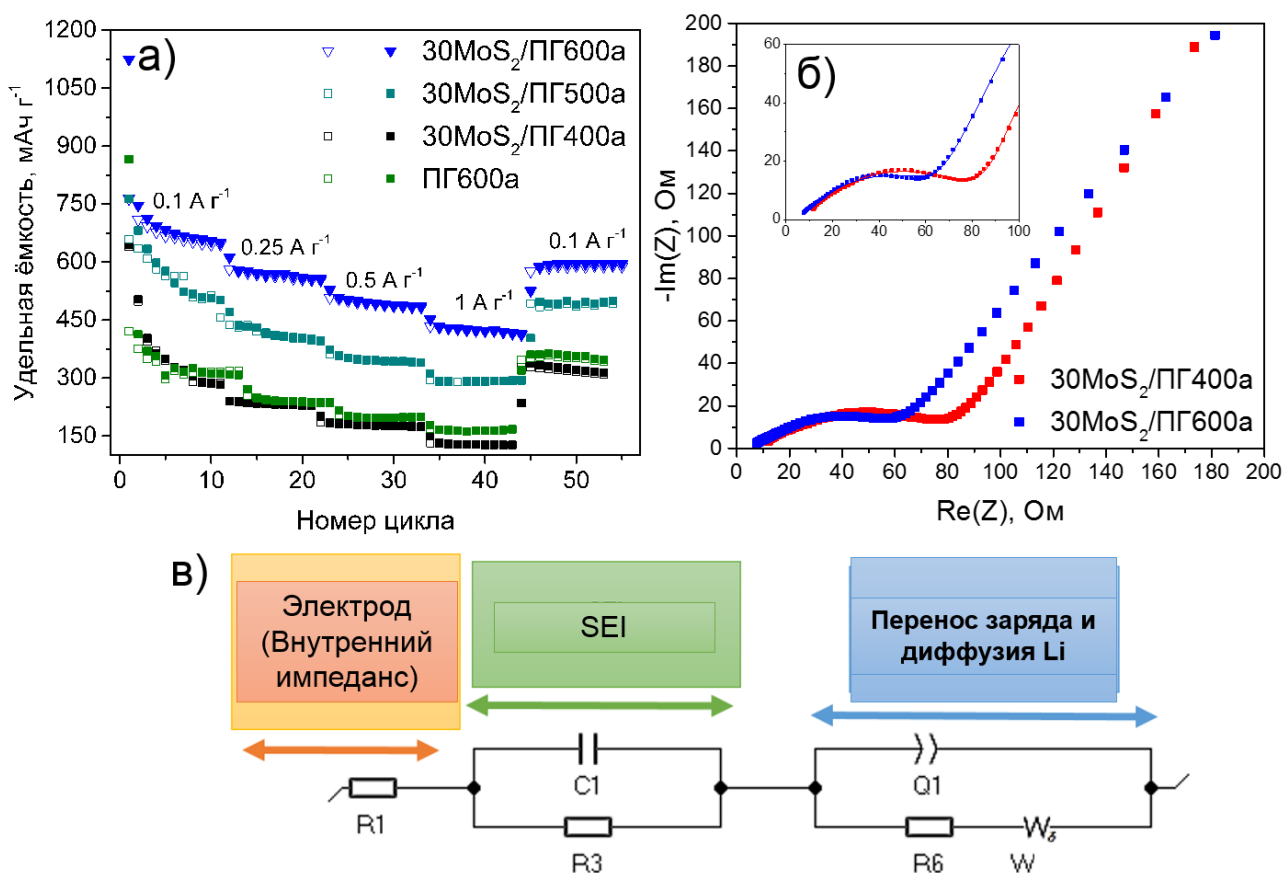


Рис. 58. Зависимость удельной ёмкости от плотности тока для гибридов 30MoS₂/ПГ, синтезированных при 100 бар и температурах 400°С, 500°С и 600°С по сравнению с углеродным носителем ПГ600а, отожженным при 600°С и 100 бар (а). Спектры импеданса в координатах Найквиста для образцов 30MoS₂/ПГ после 60 циклов разрядки-зарядки, синтезированных при 400°С и 600°С и 100 бар (б). Сплошные кривые на вставке к (б) были получены при моделировании спектров импеданса. Модель эквивалентной схемы, используемая для моделирования графиков (в).

В течение первых 10 циклов удельная емкость образцов 30MoS₂/ПГ500а и 30MoS₂/ПГ400а снижается более значительно по сравнению с емкостью 30MoS₂/ПГ600а. Ёмкость образца 30MoS₂/ПГ400а близка к ёмкости для перфорированного графена ПГ600а, не смотря на наличие монослойных частиц MoS₂, образование которых обычно положительно влияет на ёмкость гибридов за счет уменьшения длины диффузии для лития [183]. Для подробного изучения причины этого поведения были измерены спектры электрохимического импеданса на полужайках с исследуемыми электродами после 60 циклов разрядки-зарядки.

На рисунке 58б сравниваются графики импеданса в координатах Найквиста для образцов 30MoS₂/ПГ600а и 30MoS₂/ПГ400а. На рисунке 58в приведена эквивалентная схема, использованная для моделирования экспериментально полученных спектров [127, 184]. Модель описывает последовательные процессы, происходящие на границе раздела электрод/электролит. Элемент R₁ соответствует внутреннему импедансу электрода, и является суммой сопротивлений токоъемника, электролита, сепаратора и электрода [185]. Сопротивление R₃ и емкость C₁ относятся к пленке, образованной при разложении электролита (SEI). Перенос заряда в твердые электродные материалы описывается параллельным соединением элемента с постоянной фазой (CPE) и элемента Варбурга (W_d), что является результатом частотной зависимости ионной диффузии/переноса в электролите и к поверхности электрода [186]. Сопротивление R₆ относится к сопротивлению переноса заряда и диффузии Li в однородный слой с конечной толщиной. Время диффузии лития (t_d) в материале определяется уравнением $t_d = L^2/D$, где L - эффективная толщина диффузии, а D - коэффициент диффузии. Значения, определенные из моделирования импеданса, представлены в таблице 10.

Т а б л и ц а 10

Собственное сопротивление (R₁), сопротивление поверхностной пленки электрода (R₂), сопротивление переноса заряда (R₆) и время диффузии лития (t_d) для электродов на основе гибридов, полученных при 600°C, 400°C и 100 бар. Параметры были рассчитаны с использованием модели эквивалентной схемы, показанной на рисунке 58в

образец	R ₁ , Ом	R ₃ , Ом	R ₆ , Ом	t _d , с
30MoS ₂ /ПГ600а	5.0	217.3	71.8	0.12
30MoS ₂ /ПГ400а	7.3	188.0	82.9	0.09

Различия в R₁ для 30MoS₂/ПГ600а и 30MoS₂/ПГ400а можно объяснить различным сопротивлением в материалах электродов. Покрытие чешуек ПГ аморфным MoS₂ в 30MoS₂/ПГ400а привело к увеличению сопротивления R₁ и сопротивления переноса заряда R₆. Однако, равномерное распределение коротких частиц малослойного MoS₂ в MoS₂/ПГ400а привело к созданию слоя SEI с более низким сопротивлением R₃. Более короткое время диффузии t_d для лития в этом материале обусловлено наименьшим количеством слоев в наночастицах MoS₂.

3.2.4. Эффект проводящей добавки

Огромная часть работ посвящена исследованию электродных материалов с добавлением 10 масс. % проводящей добавки при их приготовлении. Такая добавка является стандартной в технологии приготовления электродного материала в промышленности [187]. Ожидается, что добавление проводящей добавки (Super P) при приготовлении электродного материала позволит снизить его собственное сопротивление и сопротивление переноса заряда в ячейке. Как было показано выше, гибриды $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ имеют высокое сопротивление материала, но обладают малым временем диффузии лития, что важно для аккумуляторов с высокой плотностью энергии. Для выявления эффекта влияния добавки «Super P» было исследовано два гибридных образца, на основе которых были приготовлены электроды: $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400}$. Последний образец аналогичен $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$, но получен без приложения давления во время синтеза.

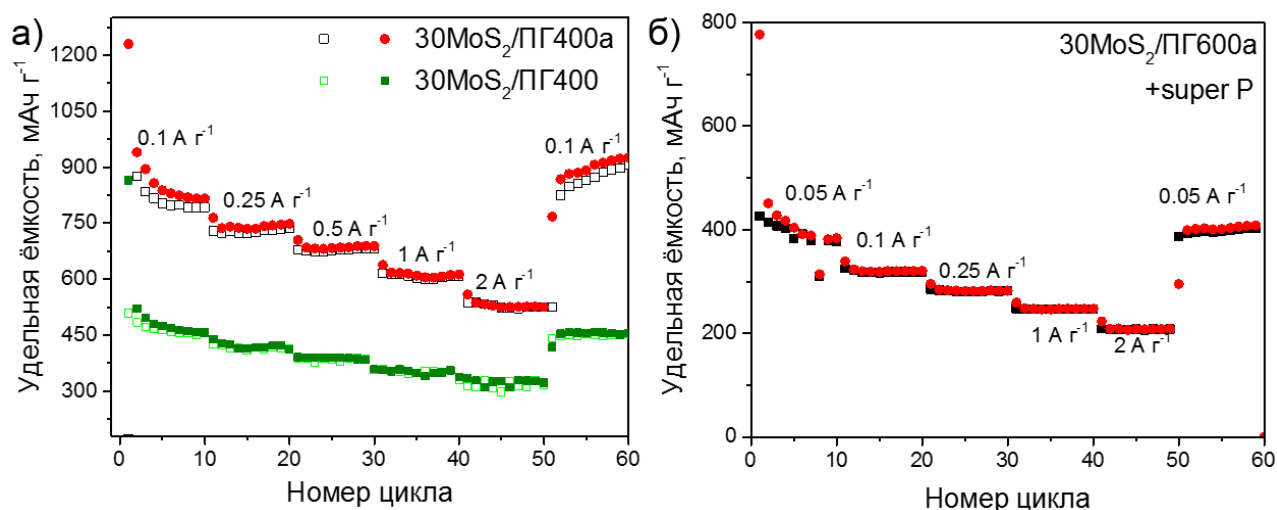


Рис. 59. Зависимость удельной ёмкости от плотности тока образцов с добавкой Super P в электродный материал (а) $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$, $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400}$ и (б) $30\text{MoS}_2/\text{ПГ600a}$.

Добавка увеличивает удельную емкость электрода $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ в три раза по сравнению с удельной ёмкостью в $312 \text{mAh} \cdot \text{г}^{-1}$ для этого же образца, но без проводящей добавки в электродный материал (рис. 58а). Необходимость прикладывания давления при синтезе образцов четко видна на рис. 59а, где удельная ёмкость гибрида $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ при всех плотностях тока ($912 \text{mAh} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $0.1 \text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ и $525 \text{mAh} \cdot \text{г}^{-1}$ при $2 \text{A} \cdot \text{г}^{-1}$) превышает в два раза ёмкость образца, полученного без сжатия $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400}$ ($468 \text{mAh} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0.1 \text{A} \cdot \text{г}^{-1}$ и $275 \text{mAh} \cdot \text{г}^{-1}$ при $2 \text{A} \cdot \text{г}^{-1}$). В тоже время

добавка super P к гибриднему материалу $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$, в котором не было аморфного MoS_2 (см. подраздел 3.2.3) привела к уменьшению удельной ёмкости на всех плотностях тока в два раза до 320 и 247 $\text{мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ при 0.1 и 1 $\text{А}\cdot\text{г}^{-1}$. Это подтверждает, что для таких материалов достаточно ПГ в исходном гибриде для обеспечения общей проводимости материала. На основании этого можно также сделать вывод, что эта добавка не вносит дополнительной ёмкости за счет взаимодействия Li с Super P.

Наличие проводящей добавки Super P сильно повлияло на процессы, происходящие при циклировании $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{a}$ (рис. 60а). На первой разрядной кривой имеется более четко выраженное плато между ~1.6 и 1.4 В, указывающие на интеркаляцию лития в интерфейс $\text{MoS}_2/\text{графен}$ и слои MoS_2 . Последний процесс был незначительным без добавления супер P (разд. 3.2.3, рис. 57а).

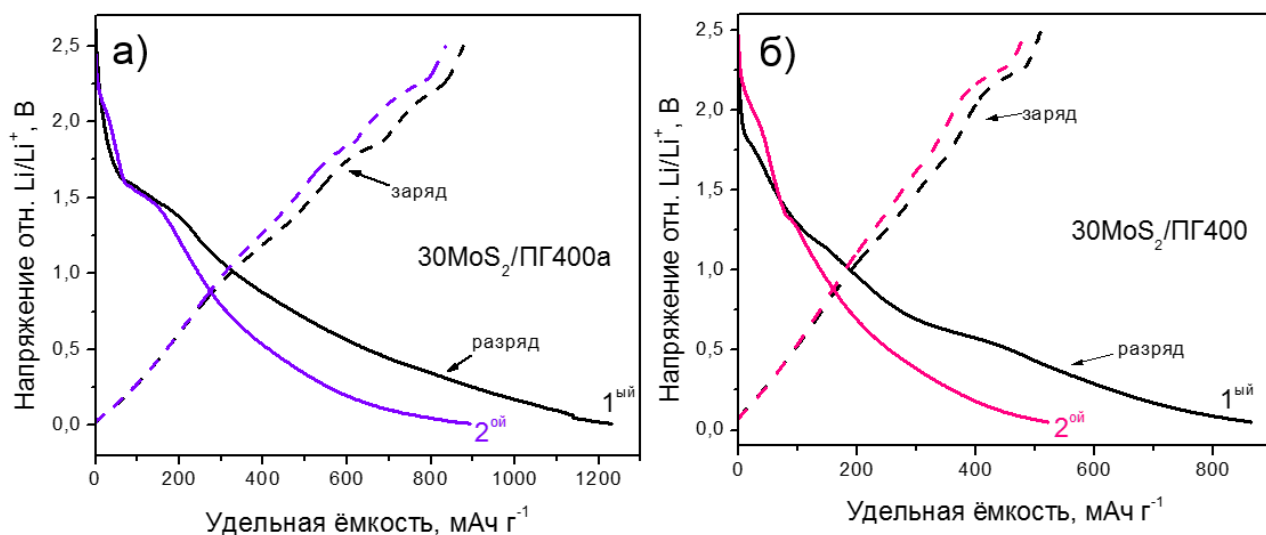


Рис. 60. Первые две кривые разряда-заряда, измеренные при плотности тока 0.1 $\text{А}\cdot\text{г}^{-1}$ для электродов на основе гибридов с добавкой Super P, (а) $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{a}$, (б) $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400$.

Вероятно, добавка создает проводящие каналы между наночастицами MoS_2 и способствует интеркаляции лития между аморфным MoS_2 и ПГ. Кривые заряда $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{a}$ показывают наличие процессов $\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_n$ ($2 < n < 8$) при 2.1 В и $\text{Li}_2\text{S}_n \rightarrow \text{S}_8$ при 2.3 В [25]. Образец $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400$ продемонстрировал, что первые две кривые заряда-разряда практически не отличаются от соответствующих кривых для образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ (рис. 60б). Для установления времени работы (время жизни ЛИА) синтезируемых электродных материалов, полужайка с гибридом $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}400\text{a}$, продемонстрировавшим лучшую удельную ёмкость, была проциклирована 1000 циклов при плотности тока 0.5 $\text{А}\cdot\text{г}^{-1}$.

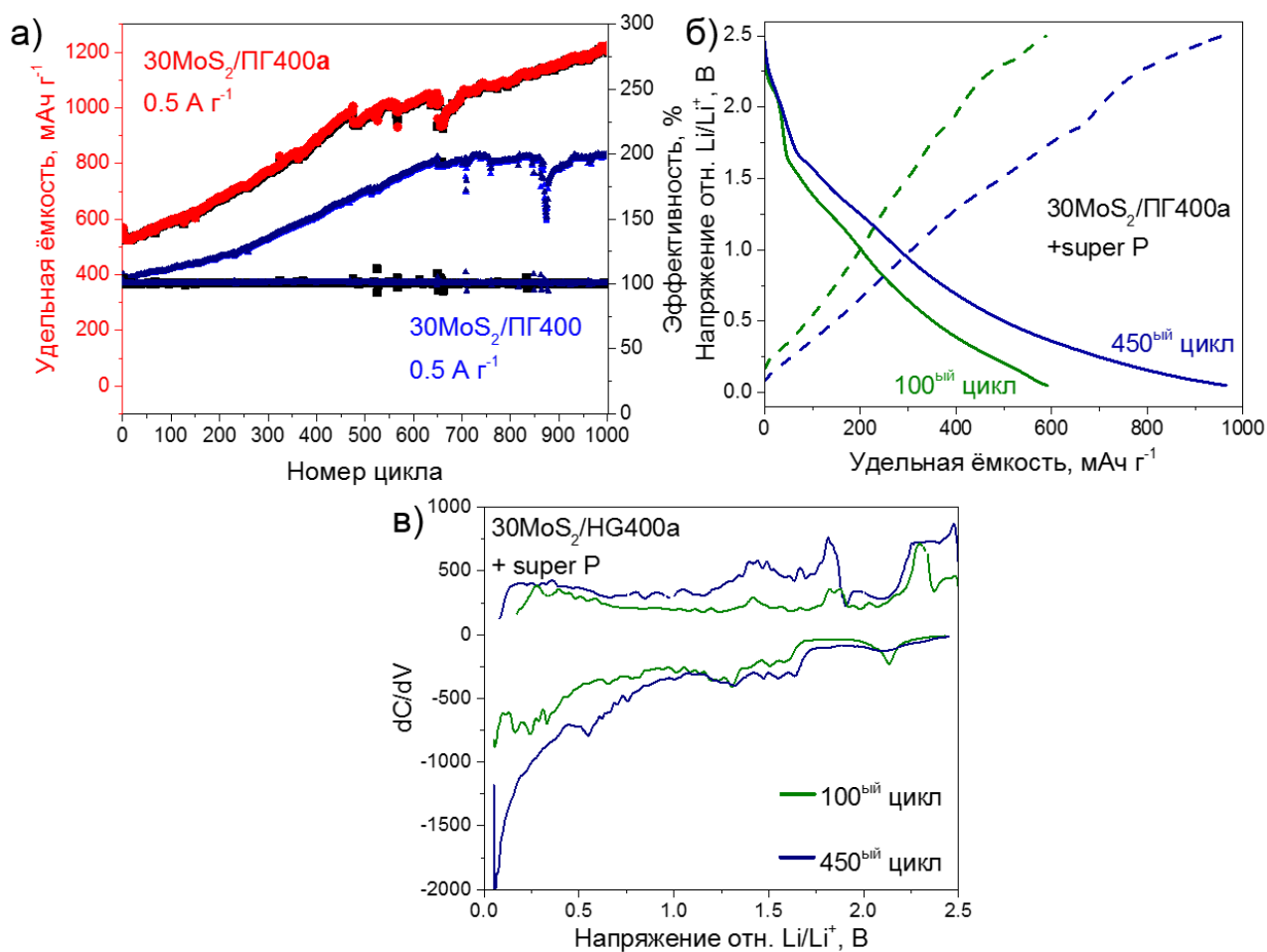


Рис. 61. Длительное циклирование электродных материалов с проводящей добавкой при плотности тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ (а), кривые разряда-заряда для 100-го и 450-ого циклов при длительном циклировании (б) образца $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ и их производные по напряжению (в).

По результатам циклирования оказалось, что с увеличением длительности работы ЛИА ее удельная ёмкость растет вплоть до $1200 \text{ mAh} \cdot \text{г}^{-1}$ на 1000-ом цикле (рис. 61а). Перепады ёмкости, наблюдаемые на кривой, связаны с перепадами или отсутствием напряжения в сети электропитания. В современных устройствах для предотвращения этого к аккумулятору прилагаются контроллеры защиты.

Рост ёмкости в процессе циклирования может быть связан с изменением строения как ПГ, так и сульфидной компоненты. Небольшой рост ёмкости (на 18%) при длительном циклировании и больших плотностях тока ($2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$) был зафиксирован для образца ПГ600а (рис. 39б). Отметим, что оба образца гибридов $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$ и $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400}$ демонстрируют увеличение ёмкости с ростом цикла (рис. 61а). Однако, для образца, полученного без давления, значения удельной ёмкости выходят на плато на ~600 цикле и составляет $825 \text{ mAh} \cdot \text{г}^{-1}$. На рис. 61б представлены кривые разряда-заряда для 100-ого цикла ЛИА с $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$, где ёмкость электрода составляла 560

мАч·г⁻¹ и для 450-ого с ёмкостью 980 мАч·г⁻¹. До 0.5 В при разряде ячейки удельная ёмкость составила ~400 мАч·г⁻¹, что обеспечивается процессами, происходящими при интеркаляции/деинтеркаляции лития в MoS₂/ПГ и MoS₂. Ниже этого напряжения происходит интеркаляция лития в углеродный носитель на разрядной кривой, и ёмкость от этого процесса составляет всего 250 мАч·г⁻¹ на 100-ом цикле и 400 мАч·г⁻¹ на 450-ом цикле. На производных зарядно-разрядных кривых (рис. 61в) также видно, что с увеличением числа циклов увеличиваются площади пиков при 0/0.2 и 1.2/1.5 В. Первая пара относится к интеркаляции лития в слои ПГ, а вторая - к взаимодействию лития с дефектами, нанометровыми вакансиями в ПГ. Такое поведение наблюдается в пористых материалах [188] за счет активации закрытых пор.

На производных зарядно-разрядных кривых при более высоких потенциалах >1.5 В также виден рост площадей пиков, что может быть уже связано с изменением строения частиц MoS₂. Так, авторами работы [189] было показано, что при длительном циклировании происходит уменьшение размеров наночастиц MoS₂ за счет чего появляются дополнительные места для взаимодействия с литием. Можно предположить, что и в нашем случае происходит разрушение частиц, а постоянный рост ёмкости указывает на то, что и исходные, и частично разрушенные частицы стабилизированы на поверхности ПГ. Таким образом, наноразмерные отверстия в углеродной компоненте и сильные межфазные взаимодействия между ПГ и MoS₂ способствуют устойчивому росту ёмкости разработанных гибридов MoS₂/ПГ в ЛИА.

3.2.5. Заключение к разделу

В разделе 3.2. описаны результаты экспериментов по синтезу, исследованию физико-химических свойств и влиянию условий синтеза (температура, давление) и соотношения компонентов на структуру, состав и электрохимические свойства гибридов MoS₂/ПГ. Для стабилизации наночастиц MoS₂ и эффективного взаимодействия между MoS₂ и поверхностью графена в работе были синтезированы гибриды MoS₂/перфорированный графен (ПГ). Гибриды были получены отжигом смеси MoS₃/ПГ в вакууме с прикладыванием механического усилия или без него.

Показано, что в процессе отжига MoS₃/ПГ происходит образование нанокристаллов MoS₂ на поверхности ПГ, чешуйки которого сохраняют исходную морфоло-

гию «мятой бумаги». По результатам ТГ анализа смеси $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$ была выбрана температура синтеза 600°C , при которой происходит полное разложение MoS_3 . РФЭС-спектры гибридных материалов с разным массовым содержанием показали схожее электронное строение всех образцов с содержанием кислорода <10 ат.%. Электрохимические исследования гибридов с различным соотношением компонентов показали, что оптимальное содержание MoS_2 для условий синтеза (600°C , 100 бар) составляет 30 масс. %. При этом гибрид $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ продемонстрировал лучшие емкости 591 и $408 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотностях тока 0.1 и $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$.

По данным ПЭМ, РФА и КРС-спектроскопии установлено, что приложение давления в процессе синтеза гибридов приводит к образованию более тонкослойного покрытия MoS_2 на поверхности графеновых чешуек, по сравнению с образцами, полученными без давления, в которых количество слоев достигает десяти. Теоретические расчеты взаимодействия кластера Mo_9S_{20} и графенового фрагмента $\text{C}_{94}\text{H}_{24}$ показали, что более выгодно образование связи $\text{Mo}-\text{C}$ между компонентами. Наличие особенностей в NEXAFS-спектрах C K -края, появляющиеся только в гибридах $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$, были отнесены к образованию связи $\text{Mo}-\text{C}$. Взаимодействие между компонентами MoS_2 и ПГ дополнительно подтверждается уменьшением отношения интенсивностей резонансов π^*/σ^* в спектрах гибридов по сравнению со спектром носителя за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий слоев графена и MoS_2 . Более низкое соотношение π^*/σ^* и уширение пиков от MoS_2 в РФЭС-спектре $\text{Mo } 3d$ для гибрида ($30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$), полученного при 600°C и давлении 100 бар, подтверждает, что нагрузка, приложенная во время синтеза, способствует более эффективному взаимодействию между компонентами. Тестирование в ЛИА показало, что только в образце $30\text{MoS}_2/\text{ПГ}600\text{a}$ на третьем цикле работы сохраняется реакция интеркаляции лития между слоями MoS_2 , что указывает на его стабилизацию на ПГ при использовании давления во время синтеза.

По данным РФА было показано, что во всем температурном диапазоне синтеза гибридов ($400\text{--}600^\circ\text{C}$) происходит образование MoS_2 . Понижение температуры синтеза до 400°C позволяет существенно уменьшить длину нанокристаллов MoS_2 до 10 нм. Уменьшение длины, а также образование однослойных частиц MoS_2 приводит к уменьшению времени диффузии лития по данным спектроскопии электрохимического

импеданса, однако, частичное образование аморфного MoS_2 приводит к низкой ёмкости гибрида $\sim 300 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ в ЛИА. Использование проводящей добавки (Super P) в процессе приготовления электродного материала позволяет увеличить ёмкость материала в три раза до $900 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$. Длительное циклирование при $0.5 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ такого образца показывает рост ёмкости до $1200 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ на 1000 цикле работы ЛИА. Из сравнения зарядно-разрядных кривых для 100 и 450 циклов, было предположено, что рост ёмкости обеспечивается большей интеркаляцией лития в слои ПГ и возможным уменьшением размера частиц MoS_2 в результате их необратимого разложения при взаимодействии с литием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы взаимосвязи между параметрами синтеза, составом, строением многослойного перфорированного графена (ПГ) и гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ и их электрохимическими характеристиками в литий-ионном аккумуляторе (ЛИА). Впервые были синтезированы гибридные материалы $\text{MoS}_2/\text{С}$ с ПГ в качестве углеродной компоненты методом горячего прессования.

Было показано влияние условий синтеза, параметров отжига и условий термообработки в горячем прессе на содержание кислорода, размер дефектов и морфологию ПГ. Варьирование условий синтеза (температура и приложение давление) показало возможность изменения протяженности и количества слоев наночастиц MoS_2 . По данным циклирования гибридов в ЛИА было показано, что образование ковалентной связи $\text{Mo}-\text{С}$ между MoS_2 и ПГ и более тонкослойное распределение слоев MoS_2 приводит к увеличению емкости гибрида за счет стабилизации на углеродной компоненте.

На основании полученных результатов можно предложить следующую общую методику по разработке гибридных материалов на основе углеродной и металлсульфидной компонент для ЛИА (рис. 62). Она включает в себя три основных этапа: выбор углеродной компоненты (УК), синтез гибридного материала и приготовление электрода. Для получения УК с необходимыми свойствами необходимо провести оптимизацию условий или разработку методики синтеза. В некоторых случаях необходимо удалить кислород, так как его высокое содержание в УК приводит к большой необратимой емкости в ЛИА или к нежелательному взаимодействию с сульфидной компонентой. Выбор условий синтеза гибридного материала необходимо начинать с подбора таких условий синтеза, при которых не будет происходить ухудшение свойств УК.

Второй этап относится к созданию гибридного материала. Его строение, а, следовательно, и электрохимические свойства определяются соотношением компонент и условиями синтеза. Оптимальное содержание УК позволяет максимально стабилизировать сульфидную компоненту за счет уменьшения размеров частиц и создания проводящих каналов между ними. Третий этап включает в себя разработку методики, в том числе состава электродного материала, для сохранения преимуществ полученных гибридов и исключения недостатков, например, недостаточной проводимости.

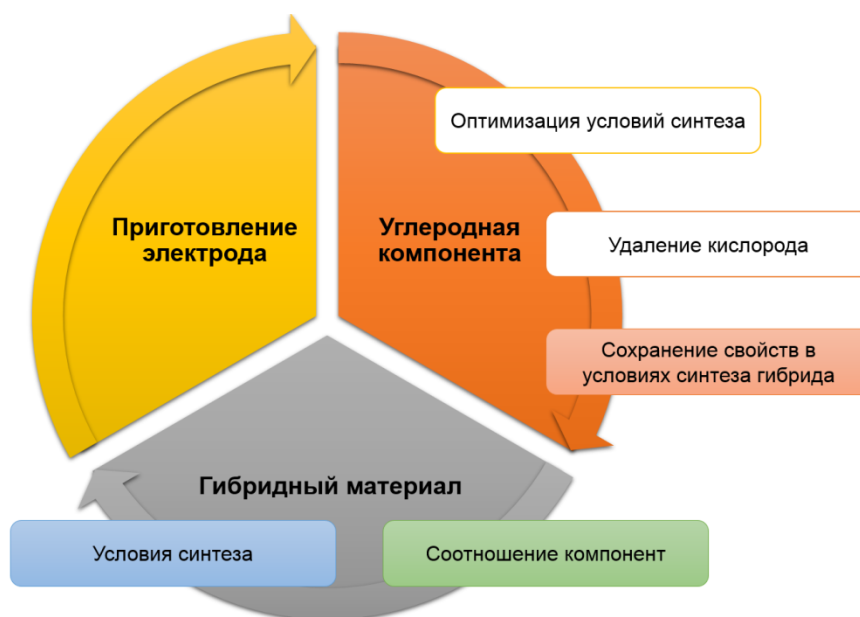


Рис. 62. Схема методики приготовления эффективного гибридного материала.

Данные рекомендации особенно полезны для синтеза гибридов на основе других сульфидов переходных металлов, обладающих большой теоретической ёмкостью (SnS_2 , VS_2 , VS_4). Используемые подходы к тестированию, сборке и методам характеристики ЛИА можно использовать для исследования ионных аккумуляторов на основе других щелочных металлов (Na, K), что будет использовано нами при дальнейшем развитии данной темы исследования.

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 ~ 2 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. Найдены 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 ~ 1.2 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 MoS_2 на поверхности ПГ по сравнению с синтезом в тех же условиях без давления. Более тонкослойное покрытие MoS_2 и образование связей между MoS_2 и ПГ обеспечивает интеркаляцию/деинтеркаляцию лития в интерфейс $\text{MoS}_2/\text{графен}$ при потенциалах $1.6/1.8$ В в течение нескольких циклов работы ЛИА.

5. Определены оптимальное соотношение компонент (MoS_2 : ПГ $1:3$), температура (600°C) и давление (100 бар) для синтеза методом горячего прессования электродного материала $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ с удельными ёмкостями 595 и 410 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ при плотностях тока 0.1 и 1 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$.

6. Показано, что при температуре синтеза 400°C происходит частичная кристаллизация MoS_2 в гибридном материале и для его эффективной работы в ЛИА требуется дополнительная электропроводящая добавка. Материал показал рост ёмкости в течение 1000 циклов от 680 до 1200 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ при плотности тока 0.5 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blomgren G.E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V. 164. – N. 1. – P. A5019-A5025.
2. Armand M. Materials for Advanced Batteries. – New York, 1980. – 145 p.
3. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // J. Power Sources – 2010. – V. 195. – N. 9. – P. 2419-2430.
4. Guerard D., Herold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons // Carbon – 1975. – V. 13. – N. 4. – P.337-345.
5. Cheng X.B., Peng H.J., Huang J.Q., Wei F., Zhang Q. Dendrite-free nanostructured anode: Entrapment of lithium in a 3D fibrous matrix for ultra-stable lithium-sulfur batteries // Small – 2014. – V. 10. – N. 21. – P.4257-4263.
6. From Wikipedia the free encyclopedia Lithium-ion battery [Электронный ресурс]. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery#cite_note-142.
7. Qi W., Shapter J.G., Wu Q., Yin T., Gao G., Cui D. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: Principle, recent progress and future perspectives // J. Mater. Chem. A – 2017. – V. 5. – N. 37. – P. 19521-19540.
8. Aurbach D. The Role of Surface Films on Electrodes in Li-Ion Batteries - Boston: Kluwler Academic/Plenum Publishers, 2002. Springer – 1-71 P.
9. Bai L.Z., Zhao D.L., Zhang T.M., Xie W.G., Zhang J.M., Shen Z.M. A comparative study of electrochemical performance of graphene sheets, expanded graphite and natural graphite as anode materials for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta – 2013. – V. 107. – P. 5-55.
10. Guo Y.-G., Hu J.-S., Wan L.-J. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices // Adv. Mater. – 2008. – V. 20 – N. 15. – P. 2878-2887.
11. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4. – N. 9. – P. 3243-3262.
12. Choi J.W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // Nat. Mater. – 2016. – V. 1. – N. 4. – P.16013.
13. Duduta M., Ho B., Wood V.C., Limthongkul P., Brunini V.E., Carter W.C., Chiang Y. Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery // Adv. Energy Mater. – 2011. – V. 1. – N. 4. – P.1-6.

14. Broussely M., Biensan P., Bonhomme F., Blanchard P., Herreyre S., Nechev K., Staniewicz R.J. Main aging mechanisms in Li ion batteries // *J. Power Sources* – 2005. – V. 146. – N. 1. – P. 90-96.
15. Wang C.Y., Zhang G., Ge S., Xu T., Ji Y., Yang X.G., Leng Y. Lithium-ion battery structure that self-heats at low temperatures // *Nature* – 2016. – V. 529. – N. 7587. – P. 515-518.
16. Leng F., Tan C.M., Pecht M. Effect of Temperature on the Aging rate of Li Ion Battery Operating above Room Temperature // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P.1-12.
17. Kumar R.V. Introduction to Electrochemical Cells / Kumar R.V., Sarakonsri T. // *Introduction to Electrochemical Cells/* –Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2012. – 48-51 P.
18. Mauger A., Xie H., M. Julien C. Composite anodes for lithium-ion batteries: status and trends // *AIMS Materials Science* – 2016. – V. 3. – N. 3. – P. 1054-1106.
19. Su X., Wu Q., Li J., Xiao X., Lott A., Lu W., Sheldon B.W., Wu J. Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries // *Chin. Sci. Bull.* – 2012. – V. 57. – N. 32. – P. 4104-4110.
20. Kamali Heidari E., Kamyabi-Gol A., Heydarzadeh Sohi M., Ataie A. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review // *J. ultrafine grained nanostructured mater.* – 2018. – V. 51. – N. 1. – P. 1-12.
21. Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures // *Nature* – 2013. – V. 499 – N. 7459. – P. 419-25.
22. Novoselov K.S., Mishchenko A., Carvalho A., Castro Neto A.H. 2D materials and van der Waals heterostructures // *Science* – 2016. – V. 353. – N. 6298. – P. 1-25.
23. Ghobadi N. A comparative study of the mechanical properties of multilayer MoS₂ and graphene/MoS₂ heterostructure: effects of temperature, number of layers and stacking order // *Curr. Appl. Phys.* – 2017. – V. 17. – N. 11. – P. 1483-1493.
24. Jiang J.W. Mechanical properties of MoS₂/graphene heterostructures / Jiang J.W., Park H.S. // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V. 105. – N. 3. – P. 3–8.
25. Stephenson T., Li Z., Olsen B., Mitlin D. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7. – N. 1. – P. 209-231.

26. Jiang L., Lin B., Li X., Song X., Xia H., Li L., Zeng H. Monolayer MoS₂-Graphene Hybrid Aerogels with Controllable Porosity for Lithium-Ion Batteries with High Reversible Capacity // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2016. – V. 8 – N. 4 – P. 2680-2687.
27. Chang K., Chen W. L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries // ACS Nano – 2011. – V. 5. – N. 6. – P. 4720-4728.
28. Yang T., Liang J., Sultana I., Rahman M.M., Monteiro M.J., Chen Y., Shao Z., Silva S.R.P., Liu J. Formation of hollow MoS₂/carbon microspheres for high capacity and high rate reversible alkali-ion storage // J. Mater. Chem. A – 2018. – V. 6. – N. 18. – P. 8280-8288.
29. Sun W., Hu Z., Wang C., Tao Z., Chou S.L., Kang Y.M., Liu H.K. Effects of Carbon Content on the Electrochemical Performances of MoS₂-C Nanocomposites for Li-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2016. – V. 8. – N. 34. – P. 22168-22174.
30. Shao J., Qu Q., Wan Z., Gao T., Zuo Z., Zheng H. From Dispersed Microspheres to Interconnected Nanospheres: Carbon-Sandwiched Monolayered MoS₂ as High-Performance Anode of Li-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2015. – V. 7. – N. 41. – P. 22927-22934.
31. Fu W., Du F.H., Su J., Li X.H., Wei X., Ye T.N., Wang K.X., Chen J.S. In situ catalytic growth of large-area multilayered graphene/MoS₂ heterostructures // Sci. Rep. – 2014. – V. 4. – P. 1-7.
32. Cheng T., Xu J., Tan Z., Ye J., Tao Z., Du Z., Wu Y., Wu S., Ji H., Yu Y., Zhu Y. A spray-freezing approach to reduced graphene oxide/MoS₂ hybrids for superior energy storage // Energy Storage Mater. – 2018. – V. 10. – P. 282-290.
33. Fleischauer P.D. Fundamental aspects of the electronic structure, materials properties and lubrication performance of sputtered MoS₂ films // Thin Solid Films – 1987. – V. 154. – P. 309–322.
34. Benavente E., Santa Ana M.A., Mendiza'bal F., Gonza'lez G. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide // Coord. Chem. Rev. – 2002. – V. 224. – P. 87-109.
35. Bensch W., Bredow T., Ebert H., Heitjans P., Indris S., Mankovsky S., Wilkening M. Li intercalation and anion/cation substitution of transition metal chalcogenides: Effects on crystal structure, microstructure, magnetic properties and Li⁺ ion mobility // Prog. Solid State Chem. – 2009. – V. 37. – P. 206-225.

36. Xia J., Wang J., Chao D., Chen Z., Liu Z., Kuo J., Yan J., Shen Z.X. Phase evolution of lithium intercalation dynamics in 2H-MoS₂ // *Nanoscale* – 2017. – V. 9. – P. 7533-7540.
37. Krishnan U. A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications / Krishnan U., Kaur M., Singh K., Kumar M., Kumar A. // *Superlattices Microstruct.* – 2019. – V. 128. – P. 274-297.
38. Stephenson T., Li Z., Olsen B., Mitlin D. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7. – N. 1. – P. 209-231.
39. Zhao Y., Zhang Y., Yang Z., Yan Y., Sun K. Synthesis of MoS₂ and MoO₂ for their applications in H₂ generation and lithium ion batteries: A review // *Science and Technology of Adv. Mater.* – 2013. – V. 14. – N. 4. – P. 043501.
40. Liu X., Balla I., Bergeron H., Campbell G.P., Bedzyk M.J., Hersam M.C. Rotationally Commensurate Growth of MoS₂ on Epitaxial Graphene // *ACS Nano* – 2015. – V. 10. – N. 1. – P. 1067-1075.
41. Mao S., Wen Z., Ci S., Guo X., Ostrikov K., Chen J. Perpendicularly oriented MoSe₂/graphene nanosheets as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution // *Small* – 2015. – V. 11. – N. 4. – P. 414-419.
42. Thanh T.D., Chuong N.D., Hien H. Van, Kshetri T., Tuan L.H., Kim N.H., Lee J.H. Recent advances in two-dimensional transition metal dichalcogenides-graphene heterostructured materials for electrochemical applications // *Prog. Mater. Sci.* – 2018. – V. 96. – P. 51-85.
43. Kumar N.A., Dar M.A., Gul R., Baek J.B. Graphene and molybdenum disulfide hybrids: Synthesis and applications // *Mater. Today* – 2015. – V. 18. – N. 5. – P. 286–298.
44. Ma X., Liu X., Zhao J., Hao J., Chi C., Liu X., Li Y., Liu S., Zhang K. Improved cycling stability of MoS₂-coated carbon nanotubes on graphene foam as flexible anodes for lithium-ion batteries // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41. – N. 1. – P. 588-593.
45. Koroteev V.O., Bulusheva L.G., Asanov I.P., Shlyakhova E. V, Vyalikh D. V, Okotrub A. V. Charge Transfer in the MoS₂/Carbon Nanotube Composite // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – V. 115. – P. 21199-21204.
46. Koroteev V.O., Kuznetsova I. V., Kurenaya A.G., Kanygin M.A., Fedorovskaya E.O., Mikhlin Y.L., Chuvilin A.L., Bulusheva L.G., Okotrub A. V. Enhanced supercapacitance of

- vertically aligned multi-wall carbon nanotube array covered by MoS₂ nanoparticles // *Phys. Status Solidi B* – 2016. – V. 253. – N. 12. – P. 2451-2456.
47. Xue H., Wang J., Wang S., Muhammad S., Feng C., Wu Q., Li H., Shi D., Jiao Q., Zhao Y. Core-shell MoS₂@graphene composite microspheres as stable anodes for Li-ion batteries // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 18. – P. 15340-15345.
48. Firmiano E.G.S., Cordeiro M.A.L., Rabelo A.C., Dalmaschio C.J., Pinheiro A.N., Pereira E.C., Leite E.R. Supercapacitor Electrodes Obtained by Directly Bonding 2D MoS₂ on Reduced Graphene Oxide // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 4. – N. 6. – P. 1301380.
49. Wang H.W., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C. Synthesis and characterization of molybdenum disulphide formed from ammonium tetrathiomolybdate // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V. 32. – N. 2. – P. 497-502.
50. Walton R.I., Hibble S.J. In situ investigation of the thermal decomposition of ammonium tetrathiotungstate using combined time-resolved X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9. – N. 6. – P. 1347-1355.
51. Koroteev V.O., Okotrub A.V., Shubin Y.V., Bulusheva L.G. Formation of Mo₂S₃ Layers on the Surface of Graphitic Platelets // *Key Eng. Mater.* – 2012. – V. 508. – P. 56-60.
52. Hu Y., Li X., Lushington A., Cai M., Geng D., Banis M.N., Li R., Sun X. Fabrication of MoS₂-Graphene Nanocomposites by Layer-by-Layer Manipulation for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2013. – V. 2. – N. 10. – P. M3034-M3039.
53. Enyashin A.N., Seifert G. Density-functional study of Li_xMoS₂ intercalates (0 ≤ x ≤ 1) // *Comput. Theor. Chem.* – 2012. – V. 999. – N. 343. – P. 13-20.
54. Liu Y., Wang X., Song X., Dong Y., Yang L., Wang L., Jia D., Zhao Z., Qiu J. Interlayer expanded MoS₂ enabled by edge effect of graphene nanoribbons for high performance lithium and sodium ion batteries // *Carbon* – 2016. – V. 109. – P. 461.
55. Wang Z., Chen T., Chen W., Chang K., Ma L., Huang G., Chen D., Lee J.Y. CTAB-assisted synthesis of single-layer MoS₂-graphene composites as anode materials of Li-ion batteries // *J. Mater. Chem. A* – 2013. – V. 1. – N. 6. – P. 2202.
56. Wang H., Ren D., Zhu Z., Saha P., Jiang H., Li C. Few-layer MoS₂ nanosheets incorporated into hierarchical porous carbon for lithium-ion batteries // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 288. – P. 179-184.

57. Chang K., Chen W. In situ synthesis of MoS₂/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – N. 14. – P. 4252-4254.
58. Hieu N.N., Phuc H.V., Ilyasov V. V., Chien N.D., Poklonski N.A., Hieu N. Van, Nguyen C. V. First-principles study of the structural and electronic properties of graphene/MoS₂ interfaces // *J. Appl. Phys.* – 2017. – V. 122. – N. 10. – P. 104301.
59. Ma Y., Dai Y., Guo M., Niu C., Huang B. Graphene adhesion on MoS₂ monolayer: An ab initio study // *Nanoscale* – 2011. – V. 3. – N. 9. – P. 3883-3887.
60. Jiang H., Ren D., Wang H., Hu Y., Guo S., Yuan H., Hu P., Zhang L., Li C. 2D Monolayer MoS₂-Carbon Interoverlapped Superstructure: Engineering Ideal Atomic Interface for Lithium Ion Storage // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27 – N. 24 – P. 3687-3695.
61. Wang T., Zhao G., Sun C., Zhang L., Wu Y., Hao X., Shao Y. Graphene-Assisted Exfoliation of Molybdenum Disulfide to Fabricate 2D Heterostructure for Enhancing Lithium Storage // *Adv. Mater. Interfaces* – 2017. – V. 4. – N. 14. – P. 1601187.
62. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. // *Science* – 2004. – V. 306. – P. 666-669.
63. Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material // *Nature Nanotech.* – 2008. – V. 3. – N. 5. – P. 270-274.
64. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L. ZnO - nanostructures, defects, and devices // *Mater. Today* – 2007. – V. 10. – N. 5. – P. 40-48.
65. Lin Y., Liao Y., Chen Z., Connell J.W. Holey graphene: a unique structural derivative of graphene // *Mater. Res. Lett.* – 2017. – V. 5 – N. 4 – P.209-234.
66. Liang C., Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – N. 20. – P. 3696-3717.
67. Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Kanygin M.A., Plyusnin P.E., Kovalenko K.A., Senkovskiy B.V., Okotrub A.V. Synthesis of nitrogen-containing porous carbon using calcium oxide nanoparticles // *Phys. Status Solidi B* – 2014. – V. 251. – N. 12. – P. 2607-2612.
68. Terrones H., Lv R., Terrones M., Dresselhaus M.S. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons // *Rep. Prog. Phys.* – 2012. – V. 75 – N. 6. – P. 062501.

69. Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Y., Duan X. Graphene nanomesh // *Nature Nanotech.* – 2010. – V. 5. – N. 3. – P. 190-194.
70. Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Kinaret J. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale* – 2015. – V. 7. – N. 11. – P. 4598-4810.
71. Ивановский А.Л. Графеновые и графеноподобные материалы // *Успехи химии* – 2012. – N. 81. – Т. 7. – С. 571-605.
72. Bang G.S., Shim G.W., Shin G.H., Jung D.Y., Park H., Hong W.G., Choi J., Lee J., Choi S. Pyridinic-N-Doped Graphene Paper from Perforated Graphene Oxide for Efficient Oxygen Reduction // *ACS Omega* – 2018. – V. 3. – P. 5522-5530.
73. Peng L., Fang Z., Zhu Y., Yan C., Yu G. Holey 2D Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – V. 8. – N. 9. – P. 1-19.
74. Xu Y., Lin Z., Zhong X., Huang X., Weiss N.O., Huang Y., Duan X. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 4554.
75. Song B., Schneider G.F., Xu Q., Pandraud G., Dekker C., Zandbergen H. Atomic-scale electron-beam sculpting of defect-free graphene nanostructures // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – N. 6. – P. 2247-2250.
76. Standop S., Lehtinen O., Herbig C., Lewes-Malandrakis G., Craes F., Kotakoski J., Michely T., Krashennnikov A.V., Busse C. Ion impacts on graphene/Ir(111): Interface channeling, vacancy funnels, and a nanomesh // *Nano Lett.* – 2013. – V. 13. – N. 5. – P. 1948-1955.
77. Goriachko A., Over H. Modern nanotemplates based on graphene and single layer h-BN // *Z. Phys. Chem.* – 2009. – V. 223. – N. 1-2. – P. 157-168.
78. Sinitskii A., Tour J.M. Patterning graphene through the self-assembled templates: Toward periodic two-dimensional graphene nanostructures with semiconductor properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 42. – P. 14730-14732.
79. Eroms J., Weiss D. Weak localization and transport gap in graphene antidot lattices // *New J. Phys.* – 2009. – V. 11. – N. 9. – P. 095021.
80. Liang X., Jung Y.S., Wu S., Ismach A., Olynick D.L., Cabrini S., Bokor J. Formation of bandgap and subbands in graphene nanomeshes with sub-10 nm ribbon width fabricated via nanoimprint lithography // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – N. 7. – P. 2454-2460.

81. Kim M., Safron N.S., Han E., Arnold M.S., Gopalan P. Fabrication and characterization of large-area, semiconducting nanoporated graphene materials // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – N. 4. – P. 1125-1131.
82. Safron N.S., Kim M., Gopalan P., Arnold M.S. Barrier-guided growth of micro- and nano-structured graphene // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – N. 8. – P. 1041-1045.
83. Bulusheva L.G., Tur V.A., Fedorovskaya E.O., Asanov I.P., Pontiroli D., Riccò M., Okotrub A.V. Structure and supercapacitor performance of graphene materials obtained from brominated and fluorinated graphites // *Carbon* – 2014. – V. 78. – P. 137-146.
84. Pinakov D.V., Chekhova G.N., Okotrub A.V., Asanov I.P., Shubin Y.V., Fedorovskaya E.O., Plyusnin P.E., Bulusheva L.G. Structure and supercapacitor properties of few-layer low-fluorinated graphene materials // *J. Mater. Sci.* – 2018. – V. 53. – N. 18. – P. 13053-13066.
85. Gao W. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 228-240.
86. Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite // *Philos. Trans. Roy. Soc. London* – 1859. – V. 149. – P. 249-259.
87. Pei S., Wei Q., Huang K., Cheng H.M., Ren W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – N. 1. – P. 1-9.
88. Mao S., Pu H., Chen J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – N. 7. – P. 2643-2662.
89. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrice C.A., Ruoff R.S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy // *Carbon* – 2009. – V. 47 – N. 1. – P. 145-152.
90. Махорин, К.Е. Заяц, Н.Н. Анализ дериватограмм окисленного и вспученного графита // *Хим. технология* – 1990. – № 3. – С. 44-47.
91. Huang Q., Sun H.J., Peng T.J. The Influence of Temperature and Oxidation Time on the Preparation of Graphite Oxide // *Adv. Mater. Research* – 2011. – V. 366. – P. 291–295.
92. Marcano D., Kosynkin D., Berlin J. Improved synthesis of graphene oxide // *ACS Nano* – 2010. – V. 4. – N. 8. – P. 4806-4814.

93. Acik M., Mattevi C., Gong C., Lee G., Cho K., Chhowalla M., Chabal Y.J. The role of intercalated water in multilayered graphene oxide // *ACS Nano* – 2010. – V. 4. – N. 10. – P. 5861-5868.
94. Hong Y., Wang Z., Jin X. Sulfuric acid intercalated graphite oxide for graphene preparation. // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 3439.
95. Tien H.N., Luan V.H., Lee T.K., Kong B.S., Chung J.S., Kim E.J., Hur S.H. Enhanced solvothermal reduction of graphene oxide in a mixed solution of sulfuric acid and organic solvent // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 211–212. – P. 97-103.
96. Tur V.A., Okotrub A.V., Shmakov M.M., Fedorovskaya E.O., Asanov I.P., Bulusheva L.G. Functional composition and super-capacitor properties of graphite oxide reduced with hot sulfuric acid // *Phys. Status Solidi B* – 2013. – V. 250. – N. 12. – P. 2747-2752.
97. Chen D., Li L., Guo L. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. // *Nanotechnology* – 2011. – V. 22. – N. 32. – P. 325601.
98. Er E., Çelikkan H. An efficient way to reduce graphene oxide by water elimination using phosphoric acid // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – N. 55. – P. 29173-29179.
99. Юданов Н.Ф., Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Шубин Ю.В., Юданова Л.И., Алферова Н.И., Соколов В.В., Гаврилов Н., Тур В.А. Слоистые соединения на основе перфорированных графенов // *Журнал структурной химии* – 2011. – Т. 52 – № 5 – С. 932-938.
100. Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids // *Carbon* – 2010. – V. 48. – N. 15. – P. 4466-4474.
101. Wang X., Xing W., Yu B., Feng X., Song L., Hu Y. A facile and cost-effective approach to the reduction of exfoliated graphite oxide using sodium hypophosphite under acidic conditions // *J. Mater. Chem. C* – 2013. – V. 1. – N. 4. – P. 690-694.
102. Fan Z., Zhao Q., Li T., Yan J., Ren Y., Feng J., Wei T. Easy synthesis of porous graphene nanosheets and their use in supercapacitors // *Carbon* – 2012. – V. 50. – N. 4. – P. 1699-1703.
103. Zhao X., Hayner C.M., Kung M.C., Kung H.H. Flexible holey graphene paper electrodes with enhanced rate capability for energy storage applications // *ACS Nano* – 2011. – V. 5. – N. 11. – P. 8739-8749.

104. Chen J.-L., Yan X.-P. A dehydration and stabilizer-free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – N. 21. – P. 4328-4332.
105. Okotrub A.V., Yudanov N.F., Tur V.A., Asanov I.P., Shubin Y.V., Vyalikh D.V., Bulusheva L.G. Perforation of graphite in boiling mineral acid // *Phys. Status Solidi B* – 2012. – V. 249. – N. 12. – P. 2620-2624.
106. Lin Y., Han X., Campbell C.J., Kim J.W., Zhao B., Luo W., Dai J., Hu L., Connell J.W., Peng Y.Y., Liu Y.M., Chang J.K., Wu C.H., Ger M. Der, Pu N.W., Chang C.L. A facile approach to produce holey graphene and its application in supercapacitors // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – V. 81. – N. 19. – P. 2920-2927.
107. Davies R.P., Lickiss P.D., Brandon N.P., Hewa H.M. Investigation of the Thermal Stability of the Carbon Framework of Graphene Oxide // *Chem.: Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N. 4. – P. 984-989.
108. Peng Y.Y., Liu Y.M., Chang J.K., Wu C.H., Ger M. Der, Pu N.W., Chang C.L. A facile approach to produce holey graphene and its application in supercapacitors // *Carbon* – 2015. – V. 81. – N. 1. – P. 347-356.
109. Koinuma M., Ogata C., Kamei Y., Hatakeyama K., Tateishi H., Watanabe Y., Taniguchi T., Gezuhara K., Hayami S., Funatsu A., Sakata M., Kuwahara Y., Kurihara S., Matsumoto Y. Photochemical engineering of graphene oxide nanosheets // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – V. 116. – N. 37. – P. 19822-19827.
110. Lin Y., Watson K.A., Kim J.W., Baggett D.W., Working D.C., Connell J.W. Bulk preparation of holey graphene via controlled catalytic oxidation // *Nanoscale* – 2013. – V. 5. – N. 17. – P.7814-7824.
111. Alsharaeh E., Ahmed F., Aldawsari Y., Khasawneh M., Abuhimd H., Alshahrani M. Novel synthesis of holey reduced graphene oxide (HRGO) by microwave irradiation method for anode in lithium-ion batteries // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 1-13.
112. Palaniselvam T. An efficient oxygen reduction electrocatalyst from graphene by simultaneously generating pores and nitrogen doped active sites / Palaniselvam T., Aiyappa H.B., Kurungot S. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22 – N. 45 – P. 23799-23805.
113. Xiaohui L., Wei L., Wei W., Xiaoyu Z., Chen Z., Linjie Z., Quan-Hong Y. A hybrid of holey graphene and Mn_3O_4 and its oxygen reduction reaction performance // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – N. 18. – P. 3911-3914.

114. Shim J.H., Lee S. Characterization of graphite etched with potassium hydroxide and its application in fast-rechargeable lithium ion batteries // *J. Power Sources* – 2016. – V. 324. – P. 475-483.
115. Tan Z. Carbon-Based Supercapacitors Produced by the Activation of Graphene // *Nanocarbons for Advanced Energy Storage* / Tan Z., Chen G., Zhu Y. – Wiley-VCH Verlag GmbH&co, 2015. – P. 211–225.
116. Wu C.H., Pu N.W., Liu Y.M., Chen C.Y., Peng Y.Y., Cheng T.Y., Lin M.H., Ger M. Der Improving rate capability of lithium-ion batteries using holey graphene as the anode material // *J. Taiwan Inst. Chem. E* – 2017. – V. 80. – P. 511-517.
117. Jiang Z., Pei B., Manthiram A. Randomly stacked holey graphene anodes for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance // *J. Mater. Chem. A* – 2013. – V. 1. – N. 26. – P. 7775-7781.
118. Zhao D., Wang L., Yu P., Zhao L., Tian C., Zhou W., Zhang L., Fu H. From graphite to porous graphene-like nanosheets for high rate lithium-ion batteries // *Nano Research* – 2015. – V. 8. – N. 9. – P. 2998-3010.
119. Xiao X., Liu P., Wang J.S., Verbrugge M.W., Balogh M.P. Vertically aligned graphene electrode for lithium ion battery with high rate capability // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13. – N. 2. – P. 209-212.
120. Cañado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C., Cañado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – N. 8. – P. 3190-3196.
121. Lucchese M.M., Stavale F., Ferreira E.H.M., Vilani C., Moutinho M.V.O., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene // *Carbon* – 2010. – V. 48. – N. 5. – P. 1592-1597.
122. Shirley D.A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 5. – N. 12. – P. 4709-4714.
123. Doniach S., Sunjic M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals // *J. Phys. Condens. Matter* – 1970. – V. 3. – N. 2. – P. 285-291.
124. Bochevarov A.D., Harder E., Hughes T.F., Greenwood J.R., Braden D.A., Philipp D.M., Rinaldo D., Halls M.D., Zhang J., Friesner R.A. Jaguar: A high-performance quantum

chemistry software program with strengths in life and materials sciences // *Int. J. Quantum Chem.* – 2013. – V. 113. – N. 18. – P. 2110-2142.

125. Stefan G., Jens A., Stephan E., Helge K. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *Neoplasma* – 2010. – V. 132. – P. 154104.

126. Goerigk L., Grimme S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions // *PCCP* – 2011. – V. 13. – N. 14. – P. 6670-6688.

127. Osaka T., Momma T., Mukoyama D., Nara H. Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery // *J. Power Sources* – 2012. – V. 205. – P. 483-486.

128. Стойнов З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин / под ред. К.Б. Будевски, В.Е. Казаринов. – Москва, 1991. Вып. “Наука” – 336с.

129. Wang C., Appleby A.J., Little F.E. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders // *Electrochim. Acta* – 2001. – V. 46. – N. 12. – P. 1793-1813.

130. Ang P.K., Wang S., Bao Q., Thong J.T.L., Loh K.P. High-throughput synthesis of graphene by intercalation-exfoliation of graphite oxide and study of ionic screening in graphene transistor // *ACS Nano* – 2009. – V. 3. – N. 11. – P. 3587-3594.

131. Zielke U., Hutting K.J., Hoffman W.P. Surface-Oxidized Carbon Fibers : I . Surface Structure and Chemistry // *Carbon* – 1996. – V. 34 – N. 8 – P. 983-998.

132. Haubner K., Morawski J., Olk P., Eng L.M., Ziegler C., Adolphi B., Jaehne E. The route to functional graphene oxide // *ChemPhysChem* – 2010. – V. 11. – N. 10. – P. 2131-2139.

133. Fedoseeva Y.V., Pozdnyakov G.A., Okotrub A.V., Kanygin M.A., Nastaushev Y.V., Vilkov O.Y., Bulusheva L.G. Effect of substrate temperature on the structure of amorphous oxygenated hydrocarbon films grown with a pulsed supersonic methane plasma flow // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 385. – P. 464-471.

134. Федоровская Е.О., Булушева Л.Г., Куреня А.Г., Асанов И.П., Окотруб А.В. Влияние Окислительной Обработки На Электрохимические Свойства Ориентированных Многослойных Углеродных Нанотрубок // *Электрохимия* – 2016. – Т. 52 – № 5 – С. 497-505.

135. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Asanov I.P., Fonseca A., Nagy J.B. Comparative Study on the Electronic Structure of Arc-Discharge and Catalytic Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B* – 2001. – V. 105. – P. 4853-4859.
136. Yan J.A., Chou M.Y. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties // *Phys. Rev. B: Condens. Matter* – 2010. – V. 82. – N. 12. – P. 21-24.
137. Bagri A., Mattevi C., Acik M., Chabal Y.J., Chhowalla M., Shenoy V.B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide // *Nature Chem.* – 2010. – V. 2. – N. 7. – P. 581-587.
138. Brandes J.A., Cody G.D., Rumble D., Haberstroh P., Wirick S., Gelinas Y. Carbon K-edge XANES spectromicroscopy of natural graphite // *Carbon* – 2008. – V. 46. – N. 11. – P. 1424-1434.
139. Hunt A., Dikin D.A., Kurmaev E.Z., Boyko T.D., Bazylewski P., Chang G.S., Moewes A. Epoxide speciation and functional group distribution in graphene oxide paper-like materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – N. 18. – P. 3950-3957.
140. Jeong H.K., Noh H.J., Kim J.Y., Jin M.H., Park C.Y., Lee Y.H. X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide // *Europhys. Lett.* – 2008. – V. 82. – N. 6. – P. 67004.
141. Stolyarova S.G., Kobeleva E.S., Asanov I.P., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Effect of the graphite oxide composition on the structure of products obtained by sulfuric acid treatment at elevated temperatures // *J. Struct. Chem.* – 2017. – V. 58. – N. 6. – P. 1180-1186.
142. Barinov A., Gregoratti L., Dudin P., Rosa S.L., Kiskinova M. Imaging and spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes during oxidation: Defects and oxygen bonding // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – N. 19. – P. 1916-1920.
143. Kuznetsov V.L. Diamond phase transitions at nanoscale in Untracrystalline Diamond / V.L. Kuznetsov, Y.V. Butenko // *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition* /ed. O. Shenderova, D. Gruen – Elsevier, 2012 – 181-244 P.
144. Cançado L.G., Pimenta M.A., Neves B.R.A., Dantas M.S.S., Jorio A. Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – N. 24. – P. 5-8.
145. Goriparti S., Miele E., Angelis F. De, Fabrizio E. Di, Proietti Zaccaria R., Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries // *J. Power Sources* – 2014. – V. 257. – P. 421-443.

146. Yamada Y., Miyazaki K., Abe T. Role of edge orientation in kinetics of electrochemical intercalation of lithium-ion at graphite // *Langmuir* – 2010. – V. 26. – N. 18. – P. 14990-14994.
147. Xu K., Cresce A. Von, Lee U. Differentiating contributions to “ion transfer” barrier from interphasial resistance and Li⁺ desolvation at electrolyte/graphite interface // *Langmuir* – 2010. – V. 26. – N. 13. – P. 11538-11543.
148. Ren L., Hui K.N., Hui K.S., Liu Y., Qi X., Zhong J., Du Y., Yang J. 3D hierarchical porous graphene aerogel with tunable meso-pores on graphene nanosheets for high-performance energy storage // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P. 1-12.
149. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kuznetsov V.L., Vyalikh D.V. Soft X-ray spectroscopy and quantum chemistry characterization of defects in onion-like carbon produced by nanodiamond annealing // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – N. 4. – P. 1222-1226.
150. Okamoto Y. Density Functional Theory Calculations of Lithium Adsorption and Insertion to Defect-Free and Defective Graphene // *J. Phys. Chem. C* – 2016. – V. 120. – N. 26. – P. 14009-14014.
151. 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., Chen X., Song H., Okotrub A.V. Creation of nanosized holes in graphene planes for improvement of rate capability of lithium-ion batteries // *Nanotechnology* – 2018. – V. 29. – N. 13. – P. 134001.
152. Uthaisar C., Barone V., Fahlman B.D. On the chemical nature of thermally reduced graphene oxide and its electrochemical Li intake capacity // *Carbon* – 2013. – V. 61. – P. 558-567.
153. Uthaisar C., Hicks D.J., Barone V. Li adsorption on edge-oxidized graphene nanoribbons predicted by DFT calculations // *Surf. Sci.* – 2014. – V. 619. – P. 105-113.
154. 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. – N. 12. – P. 1800202.
155. Weber T., Muijsers J.C., Niemantsverdriet J.W. Structure of amorphous MoS₃ // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99 – N. 22. – P. 9194-9200.
156. Vrubel H., Merki D., Hu X. Hydrogen evolution catalyzed by MoS₃ and MoS₂ particles // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – N. 3. – P. 6136-6144.

157. Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2015. – V. 6. – N. 1. – P. 177-192.
158. Larciprete R., Lacovig P., Gardonio S., Baraldi A., Lizzit S. Atomic oxygen on graphite: Chemical characterization and thermal reduction // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – V. 116. – N. 18. – P. 9900–9908.
159. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // *Physics Reports* – 2005. – V. 409. – N. 2. – P. 47-99.
160. 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. – N. 1. – P. 1700262.
161. 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.
162. Xu L., Jiao Z., Hu P., Wang Y., Wang Y., Zhang H. Three-Dimensional Molybdenum Disulfide Nanoflowers Decorated on Graphene Nanosheets for High-Performance Lithium-Ion Batteries // *ChemElectroChem* – 2016. – V. 3. – N. 9. – P. 503-1512.
163. Wei Z.B.Z., Grange P., Delmon B. XPS and XRD studies of fresh and sulfided Mo₂N // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – V. 135 – N. 1–4 – P. 107-114.
164. Yang Z., Gao D., Zhang J., Xu Q., Shi S., Tao K., Xue D. Realization of High Curie Temperature Ferromagnetism in Atomically Thin MoS₂, WS₂ Nanosheets with Uniform and Flower-like Morphology // *Nanoscale* – 2015. – V. 7. – N. 2. – P. 650-658.
165. Xiong X., Luo W., Hu X., Chen C., Qie L., Hou D., Huang Y. Flexible membranes of MoS₂/C nanofibers by electrospinning as binder-free anodes for high-performance sodium-ion batteries // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P. 9254.
166. Shemet V.Z., Pomytkin A.P., Neshpor V.S. High-temperature oxidation of carbon materials in air // *Carbon* – 1993. – V. 31. – N. 1. – P. 1-6.
167. Lee C., Yan H., Brus L.E., Heinz T.F., Hone J., Ryu S. Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS₂ // *ACS Nano* – 2010. – V. 4. – N. 5. – P. 2695.

168. Koroteev V.O., Bulushev D.A., Chuvilin A.L., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Nanometer-sized MoS₂ clusters on graphene flakes for catalytic formic acid decomposition // ACS Catal. – 2014. – V. 4. – N. 11. – P. 3950.
169. Peisert H., Chassé T., Streubel P., Meisel A., Szargan R. Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. – 1994. – V. 68. – P. 321-328.
170. Shang S.L., Lindwall G., Wang Y., Redwing J.M., Anderson T., Liu Z.K. Lateral Versus Vertical Growth of Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides: Thermodynamic Insight into MoS₂ // Nano Lett. – 2016. – V. 16. – N. 9. – P. 5742-5750.
171. Berhault G., Mehta A., Pavel A.C., Yang J., Rendon L., Yácaman M.J., Araiza L.C., Moller A.D., Chianelli R.R. The Role of Structural Carbon in Transition Metal Sulfides Hydrotreating Catalysts // J. Catal. – 2001. – V. 198. – N. 1. – P. 9-19.
172. Huang Y., Wang C., Song H., Bao Y., Lei X. Carbon-coated molybdenum carbide nanosheets derived from molybdenum disulfide for hydrogen evolution reaction // Int. J. Hydrogen Energy – 2018. – V. 43. – N. 28. – P. 12610-12617.
173. Li J. Sen, Wang Y., Liu C.H., Li S.L., Wang Y.G., Dong L.Z., Dai Z.H., Li Y.F., Lan Y.Q. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution // Nat. Commun. – 2016. – V. 7. – P. 11204.
174. Warner J.H., Lin Y., He K., Koshino M., Suenaga K. Atomic Level Spatial Variations of Energy States Along Graphene Edges // Nano Lett. – 2014. – V. 14. – P. 6155-6159.
175. Fang X., Guo X., Mao Y., Hua C., Shen L., Hu Y., Wang Z., Wu F., Chen L. Mechanism of lithium storage in MoS₂ and the feasibility of using Li₂S/Mo nanocomposites as cathode materials for lithium-sulfur batteries // Chem. Asian J. – 2012. – V. 7. – N. 5. – P. 1013-1017.
176. Xie J., Oudenhoven J.F.M., Harks P.R.M.L., Li D., Notten P.H.L. Chemical Vapor Deposition of Lithium Phosphate Thin-Films for 3D All-Solid-State Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. – 2015. – V. 162. – N. 3. – P. 249-254.
177. Viswanathan V., Laha T., Balani K., Agarwal A., Seal S. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques // Mater. Sci. Eng. R Rep. – 2006. – V. 54. – N. 5–6. – P. 121-285.
178. Frey G.L., Tenne R., Matthews M.J., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Raman and resonance Raman investigation of MoS₂ nanoparticles // Phys. Rev. B: Condens. Matter – 1999. – V. 60. – N. 4. – P. 2883-2892.

179. Liu Q., Cook B., Gong M., Gong Y., Ewing D., Casper M., Stramel A., Wu J. Printable Transfer-Free and Wafer-Size MoS₂/Graphene van der Waals Heterostructures for High-Performance Photodetection // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2017. – V. 9 – N. 14 – P. 12728-12733.
180. Shao X., Wang K., Pang R., Shi X. Lithium Intercalation in Graphene/MoS₂ Composites: First-Principles Insights // J. Phys. Chem. C – 2015. – V. 119. – N. 46. – P. 25860-25867.
181. Gong F., Ding Z., Fang Y., Tong C.J., Xia D., Lv Y., Wang B., Papavassiliou D. V., Liao J., Wu M. Enhanced Electrochemical and Thermal Transport Properties of Graphene/MoS₂ Heterostructures for Energy Storage: Insights from Multiscale Modeling // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2018. – V. 10. – N. 17. – P. 14614-14621.
182. Miwa R.H., Scopel W.L. Lithium incorporation at the MoS₂/graphene interface: An ab initio investigation // J. Phys. Condens. Matter – 2013. – V. 25. – N. 44. – P. 445301
183. Chen J., He Y., Li M., Li X., Wang T., Li W., Jiang B., Mai L., Wu G. Low-crystallinity molybdenum sulfide nanosheets assembled on carbon nanotubes for long-life lithium storage: Unusual electrochemical behaviors and ascending capacities // Appl. Surf. Sci. – 2016. – V. 392. – P. 297-304.
184. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kurennya A.G., Zhang H., Zhang H., Chen X., Song H. Electrochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotube anode in Li-ion batteries // Carbon – 2011. – V. 49. – N. 12. – P. 4013-4023.
185. Sun C., Feng Y., Li Y., Qin C., Zhang Q., Feng W. Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries // Nanoscale – 2014. – V. 6. – N. 5. – P. 2634-2641.
186. Xu K., Zhang S., Jow R. Electrochemical impedance study of graphite/electrolyte interface formed in LiBOB/PC electrolyte // J. Power Sources – 2005. – V. 143. – N. 1–2. – P. 197-202.
187. Huang J., Wang X., Li J., Cao L., Xu Z., Wei H. WS₂-Super P nanocomposites anode material with enhanced cycling stability for lithium ion batteries // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 673. – P. 60-66.
188. Chen Y., Shi L., Li A., Zhang S., Guo M., Chen X., Zhou J., Song H. Capacity Enhancement of Porous Carbon Electrodes during Long-Term Cycling in Lithium-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V. 164. – N. 9. – P. A2000-A2006.

189. Wang L., Zhang Q., Zhu J., Duan X., Xu Z., Liu Y., Yang H., Lu B. Nature of extra capacity in MoS₂ electrodes: Molybdenum atoms accommodate with lithium // Energy Storage Mater. – 2019. – V. 16. – P. 37-45.

Благодарности

Выражаю особую благодарность научному руководителю д-ру хим. наук Булушевой Любови Геннадьевне и д-ру физ.-мат. наук, профессору Окотрубю 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., канд. хим. наук Е. В. Шляховой, 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. Чувиллина 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. Я хотела бы поблагодарить 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.