На правах рукописи

ЗАГУЗИНА Алена Андреевна

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ MoS_2 ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2026

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

Научный руководитель:	доктор химических наук **Булушева Любовь Геннадьевна**
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, доцент **Уваров Николай Фавстович** ФГБУН Институт химии твердого тела Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией
	кандидат химических наук **Голубь Александр Семенович** ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва, старший научный сотрудник
Ведущая организация:	**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва**

Защита состоится «28» октября 2026 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

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

Автореферат разослан «10» сентября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор химических наук, доцент А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Растущая потребность в недорогих и долговечных системах хранения энергии стимулирует активную разработку химических источников тока. На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются доминирующей технологией для портативной электроники, электромобилей и резервных энергосистем. Дальнейшее повышение их эксплуатационных характеристик, прежде всего емкости и мощности, требует отказа от традиционного графитового анода, теоретическая емкость которого ограничена 372 мАч·г$^{-1}$. Параллельно возрастает внимание к натрий-ионным аккумуляторам (НИА), рассматриваемым как экономически выгодная и безопасная замена литию, особенно в области стационарного накопления энергии. Разработка, синтез и исследование анодных материалов, способных стабильно работать и достигать высоких значений емкости как в литиевых, так и в натриевых системах является актуальной темой исследования.

Дисульфид молибдена (MoS_2) является перспективным анодным материалом для металл-ионных аккумуляторов, поскольку имеет слоистую структуру с большим расстоянием между слоями (0,62 нм), способную интеркалировать как ионы лития, так и более крупные ионы натрия. В отличие от графита, он обладает более высокой теоретической емкостью (669 мАч·г$^{-1}$), которая обеспечивается процессами интеркаляции и конверсии. Несмотря на эти преимущества, практическое применение MoS_2 анодов сдерживается двумя критическими недостатками: невысокой собственной электронной проводимостью и значительным объемным расширением при взаимодействии с ионами щелочного металла, что приводит к механической деградации электрода и быстрому снижению емкости аккумулятора. Более того, при долговременной работе происходит уменьшение размера кристаллитов MoS_2 и разрушение структуры, что сопровождается образованием полисульфидов щелочного металла, которые растворяются в электролите, что значительно ускоряет деградацию анода при циклировании. Основными стратегиями для улучшения электрохимических свойств MoS_2 являются наноструктурирование, создание дефектов (вакансий, гетероатомных примесей) и синтез гибридных материалов с углеродным компонентом. Научная проблема заключается в установлении взаимосвязей между параметрами синтеза, структурой наноматериалов на основе MoS_2 (размер кристаллитов, число слоев, дефектность, наличие ковалентных связей на интерфейсе) и их электрохимическими свойствами в ЛИА и НИА. В данной диссертационной работе предложен метод быстрого термолиза аэрогеля тетратиомолибдата аммония $(NH_4)_2MoS_4$, который позволяет реализовать основные стратегии улучшения свойств анодного материала без использования многостадийных процедур синтеза.

Степень разработанности темы исследования. В литературе широко представлены стратегии улучшения электрохимических свойств MoS_2, в том числе, за счет образования гибридных материалов с восстановленным оксидом графена (ВОГ). Основными методами синтеза наноматериалов на основе MoS_2 являются гидротермальный, сольвотермальный, химическое осаждение из газовой фазы и термическое разложение (термолиз). Среди перечисленных методов синтеза термическое разложение $(NH_4)_2MoS_4$ выделяется простотой реализации и использованием прекурсора, содержащего оба целевых элемента. Морфология продукта термолиза зависит от макроструктуры $(NH_4)_2MoS_4$, которая может быть в виде кристаллитов, тонкой пленки на подложке или аэрогеля. Для синтеза электродных материалов наиболее эффективен термолиз аэрогеля, приводящий к образованию трехмерной структуры из наночастиц MoS_2. В литературе имеется только 2 работы по синтезу наноматериалов MoS_2/графен термолизом аэрогеля, содержащего $(NH_4)_2MoS_4$ и графен или альгиновую кислоту, в которых показано равномерное распределение наночастиц MoS_2 на поверхности графеновых слоев. К началу работы над диссертацией сообщения по синтезу MoS_2/ВОГ термолизом аэрогелей $(NH_4)_2MoS_4$/оксид графена (ОГ) отсутствовали. Также не было статей по систематическому исследованию влияния параметров термолиза аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$ на структуру MoS_2 и его электрохимические свойства в ЛИА и НИА.

В настоящей работе предложен синтез анодных наноструктурированных материалов на основе MoS_2 разложением аэрогелей $(NH_4)_2MoS_4$ и $(NH_4)_2MoS_4$/ОГ в условиях термоудара, который реализуется при помещении вещества в горячий реактор на короткое время.

Целью диссертационной работы является разработка методик синтеза наноструктурированных материалов на основе MoS_2 в условиях быстрого термолиза аэрогелей прекурсоров и установление взаимосвязей между параметрами синтеза, структурой, составом и электрохимическими характеристиками MoS_2 анодов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах (ЛИА и НИА).

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

1. Исследование влияния температуры термолиза аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$ и состава газовой среды (аргон, аммиак) на структуру и состав MoS_2;
2. Установление зависимостей между структурными параметрами анодов MoS_2 и N-MoS_2 и их электрохимическими характеристиками в ЛИА;
3. Исследование влияния состава аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$/ОГ и температуры его быстрого разложения на структуру гибридного наноматериала MoS_2/ВОГ;
4. Установление зависимостей между структурой и электрохимическими свойствами анодов MoS_2/ВОГ в ЛИА и НИА;

5. Конструирование электрохимической ячейки с оптическим окном для in situ и operando исследований наноматериалов методом рентгеновской спектроскопии поглощения и изучение электронной структуры анода MoS_2/ВОГ в НИА.

Научная новизна работы. Предложен и систематически исследован одностадийный метод синтеза наноструктурированных материалов на основе MoS_2 быстрым термолизом (10–15 секунд) аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$. Показано, что термолиз аэрогеля в предварительно нагретом проточном реакторе приводит к образованию микропластин из искривленных и переплетенных нанослоев MoS_2, средний латеральный размер которых возрастает с повышением температуры синтеза с 400 до 700 °C, а удельная площадь поверхности материала достигает 57 $м^2 \cdot г^{-1}$. Установлено, что термолиз в атмосфере NH_3 при 600 и 700 °C увеличивает содержание азота в MoS_2 до 5,3 и 2,8 ат.%, соответственно, и приводит к образованию вакансий по сере. Обратимая емкость интеркаляции литий-ионов для N-MoS_2 составила 189 $мАч \cdot г^{-1}$ при плотности тока 0,05 $А \cdot г^{-1}$, что превышает теоретическое значение 167 $мАч \cdot г^{-1}$ для MoS_2.

Показано, что быстрый термолиз аэрогелей $(NH_4)_2MoS_4$/ОГ в аргоне позволяет получать гибридные материалы MoS_2/ВОГ с ковалентным связыванием компонентов. Определено, что увеличение массового соотношения MoS_2:ВОГ (1:1, 2:1, 3:1) приводит к образованию дендритных структур MoS_2 на поверхности углерода и к росту числа слоев в стопках MoS_2 (с 3 до 5–6). Нанослои MoS_2 в гибридных материалах ориентированы параллельно и перпендикулярно плоскости графеновых листов, причем параллельная ориентация преобладает до 600 °C, а повышение температуры до 700 °C индуцирует переход к преимущественно вертикальной ориентации MoS_2. Определены температура термолиза и соотношение компонент MoS_2/ВОГ, обеспечивающие наилучшую удельную емкость анода: 400 °C, 2:1 для ЛИА (1730 $мАч \cdot г^{-1}$) и 600 °C, 3:1 для НИА (583 $мАч \cdot г^{-1}$) при плотности тока 0,1 $А \cdot г^{-1}$. Для НИА показано, что при длительном циклировании после 280 циклов при плотности тока 5 $А \cdot г^{-1}$ гибридный материал с параллельной ориентацией слоев MoS_2 стабильнее и превосходит образец с вертикальной ориентацией слоев MoS_2 по удельной емкости: 368 против 313 $мАч \cdot г^{-1}$.

Сконструирована электрохимическая ячейка с оптическим окном для исследований методом рентгеновской спектроскопии поглощения XANES. Показано, что при интеркаляции ионов Na^+ в анод MoS_2/ВОГ в процессе первого разряда не происходит реакции конверсии с образованием сульфида натрия и металлического молибдена. Анализ РФЭС спектров электрода выявил частичный фазовый переход гексагональной фазы в тетрагональную после первого полного разряда НИА. Сохранение

кристаллической структуры MoS_2 объяснено стабилизирующим эффектом ковалентных связей с графеновым компонентом на интерфейсе MoS_2/ВОГ.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенный метод быстрого термолиза аэрогеля позволяет варьировать структуру и состав наноматериалов MoS_2 и MoS_2/ВОГ. Показано влияние температуры (400–700 °C) и газовой атмосферы (Ar, NH_3) на морфологию, кристалличность, дефектность и химический состав MoS_2. Обнаружено, что синтез в NH_3 приводит к легированию азотом (до 5 ат.%) и образованию вакансий по сере, что улучшает кинетику интеркаляции Li^+ за счет сужения запрещенной зоны и увеличения межслоевого расстояния в MoS_2. С использованием комплекса инструментальных методов показано, что быстрый термолиз прекурсоров приводит к образованию прочных связей между компонентами, а изменение температуры синтеза позволяет изменять ориентацию слоев MoS_2 и ВОГ. После долговременной работы в течение более 180 циклов в ЛИА анод MoS_2/ВОГ, синтезированный при 600 °C с номинальным массовым соотношением компонент 3:1, показал лучшую удельную емкость 1576, 970, 710 и 492 мАч·г$^{-1}$ при плотности тока 0,1, 2, 5 и 10 А·г$^{-1}$, соответственно. Удельная емкость данного гибридного материала в НИА составила 583, 434 и 368 мАч·г$^{-1}$ при 0,1, 2 и 5 А·г$^{-1}$, соответственно. Достигнутые значения удельной емкости являются одними из лучших, представленных в литературе. Установленные взаимосвязи между параметрами синтеза (температура, атмосфера, соотношение компонентов), структурой и электрохимическими свойствами могут быть использованы в качестве методических указаний для дизайна наноматериалов на основе сульфидов переходных металлов, в том числе для анодов ЛИА и НИА. Сконструирована ячейка с рентгенопрозрачным окном для исследований методом спектроскопии XANES, что позволило зафиксировать распределение в MoS_2 электронной плотности, перенесенной с интеркалированного Na. Разработанная ячейка может быть использована для operando-исследований широкого круга электродных материалов в металл-ионных аккумуляторах, включая системы на основе других сульфидов, оксидов и фосфидов переходных металлов.

Методология и методы диссертационного исследования. Для приготовления аэрогелей использовали $(NH_4)_2MoS_4$, синтезированный пропусканием газа H_2S через аммиачный раствор тетрагидрата гептамолибдата аммония, и ОГ, синтезированный модифицированным методом Хаммерса. Водный раствор $(NH_4)_2MoS_4$ или его суспензию с ОГ подвергали лиофильной сушке, быстрый термолиз полученных аэрогелей проводили в проточном реакторе. Для этого вертикальный трубчатый кварцевый реактор продували газом (Ar или NH_3) и одновременно нагревали до рабочей температуры (400–700 °C). Навеску аэрогеля помещали в горячий реактор на 10–15 секунд, продукт синтеза охлаждали в

потоке газа до комнатной температуры и извлекали из реактора. Для образцов без углерода изучено влияние температуры (400–700 °C) и атмосферы (Ar, NH_3) на структуру и свойства MoS_2 в ЛИА. Для гибридных материалов MoS_2/ВОГ изучено влияние массового соотношения компонентов (MoS_2:ВОГ = 1:1, 2:1, 3:1) и температуры (400, 600 и 700 °C) разложения смешанного аэрогеля на структуру, состав и электрохимические свойства анодов в ЛИА и НИА.

Диагностика полученных материалов проводилась с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), синхронного термического анализа (СТА) с масс-спектрометрией, рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), CHNS элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии XANES.

Исследование электрохимических свойств материалов проводили в гальваностатическом режиме при циклировании при разных плотностях тока (0,05–10 $А \cdot г^{-1}$) и в потенциостатическом режиме, методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС). С использованием деталей элемента CR2023 разработана и собрана электрохимическая ячейка с рентгенопрозрачным майларовым окном для in situ и operando исследований наноматериалов методом спектроскопии XANES.

Положения, выносимые на защиту:

1. Быстрый термолиз (10–15 секунд) аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$ в инертной атмосфере при 400–700 °C приводит к образованию пористых микропластин, состоящих из искривленных и переплетенных нанослоев MoS_2 с расстоянием между слоями 0,62–0,64 нм. Повышение температуры синтеза увеличивает кристалличность и количество слоев в стопке с 3 до 7, а использование атмосферы NH_3 обеспечивает легирование азотом (до 5 ат.%) и образование вакансий по сере.
2. Наноструктурированный MoS_2, синтезированный при 700 °C в атмосфере Ar, обеспечивает стабильность ЛИА в течение 70 циклов и удельную емкость 1139 $мАч \cdot г^{-1}$ при плотности тока 0,1 $А \cdot г^{-1}$ и 817 $мАч \cdot г^{-1}$ при 2 $А \cdot г^{-1}$. Легирование азотом при 600 °C увеличивает интеркаляционную емкость MoS_2 по литию с 167 $мАч \cdot г^{-1}$ (теоретическое значение) до 189 $мАч \cdot г^{-1}$ при плотности тока 0,05 $А \cdot г^{-1}$.
3. Быстрый термолиз аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$/ОГ позволяет получать гибридные материалы MoS_2/ВОГ с ковалентными связями на интерфейсе. Повышение температуры синтеза до 700 °C приводит к переходу от преимущественно параллельной ориентации слоев MoS_2 к вертикальной ориентации относительно графеновых листов.

4. Оптимальными параметрами синтеза гибридного материала MoS_2/ВОГ, обеспечивающими высокие электрохимические характеристики анода в ЛИА и НИА, являются температура 600 °C и массовое номинальное соотношение MoS_2:ВОГ = 3:1. Достигнутые значения удельной емкости в ЛИА и НИА составляют 1576 и 583 мАч·г$^{-1}$, соответственно, при плотности тока 0,1 А·г$^{-1}$ после 180 циклов работы ячейки и являются одними из лучших, представленных в литературе.
5. Анализ данных operando XANES и ex situ РФЭС исследований анода MoS_2/ВОГ в НИА показал, что электрохимическая интеркаляция ионов Na^+ сопровождается равномерным перераспределением электронной плотности между атомами серы и молибдена, а реакция конверсии с образованием Mo и Na_2S в первом цикле разряда НИА не происходит. Частичное сохранение 2H-MoS_2 наряду с образовавшейся 1T-фазой обусловлено стабилизирующим эффектом ковалентных связей между компонентами MoS_2/ВОГ.

Личный вклад автора. Синтезы всех описанных в диссертации материалов с подбором оптимальных условий, сборка электрохимических ячеек, измерение и анализ электрохимических свойств, обработка данных РФЭС и КРС-спектроскопии, конструирование ячейки для in situ и operando XANES экспериментов выполнены диссертантом. Автор принимала непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных различными физико-химическими методами. Планирование экспериментов, постановка задач, решаемых в диссертации, обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Подготовка научных статей к печати проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях: Первая Балтийская школа по наноуглеродным материалам «Получение и применение мезо- и наноструктурированных функциональных углеродных материалов» (Калининград, Россия); Пятая и Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, Россия, Диплом I степени); «Наноуглерод и Алмаз'2024» (НиА'2024, Санкт-Петербург, Россия); IV Всероссийская с международным участием Школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Киров, Россия, Диплом III степени); 15-я и 14-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (CFPMST 2023, 2022, Москва, Россия); X International Scientific Conference «Actual problems of solid state physics» (APSSP-2023, Минск, Беларусь); Вторая и Первая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, Россия); Школа молодых ученых по

синхротронным методам исследования в материаловедении (Новосибирск, Россия, Диплом I степени); VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, Россия); 15th International Conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS'2021, Online Conference); 59-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2021 (Новосибирск, Россия); Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-3) (Online Conference); Термодинамика и материаловедение (Российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures») (Новосибирск, Россия).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статьей в зарубежных рецензируемых журналах и 16 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов и выводов диссертации определяется воспроизводимостью экспериментальных данных и согласованностью результатов исследования, полученных различными физико-химическими 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 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Структура и объем работы. Работа изложена на 191 страницах, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (235 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 поддержана грантами Российского научного фонда (№ 16-13-00016, 23-73-00048 и 24-23-20115). Результаты исследования были отмечены премией имени академика А.В. Николаева за успехи в научной работе (2023-2024 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, степень достоверности и апробация результатов диссертационной работы.

Первая глава диссертационной работы является обзором литературы по теме исследования и состоит из четырех разделов. В *первом разделе* описан принцип работы, компоненты и основные электрохимические параметры ЛИА и НИА. *Второй раздел* посвящен MoS_2. В нем описаны структура, методы синтеза, включая термолиз $(NH_4)_2MoS_4$, и электрохимические свойства MoS_2. Показано, что морфология прекурсора и параметры термолиза (газовая атмосфера, температура и время) влияют на структурные особенности MoS_2, а именно на размер кристаллитов, количество и ориентацию слоев, дефектность. *Третий раздел* посвящен гибридным материалам MoS_2 и ВОГ. В нем приведено обоснование выбора углеродного компонента, рассмотрено влияние метода синтеза на структуру получаемого материала, выделены исследования, показывающие образование ковалентных связей между компонентами. Описаны основные процессы при взаимодействии ионов Li^+, Na^+ с гибридным материалом MoS_2/ВОГ. В *четвертом разделе* представлено краткое заключение на основе анализа литературы.

Во второй главе приведен перечень используемых в работе реактивов и материалов. Описаны методики синтеза $(NH_4)_2MoS_4$ и ОГ, а также конструкция и технические характеристики проточного высокотемпературного реактора для быстрого термолиза. Описаны способы получения наноструктурированного MoS_2 в инертной и восстановительной атмосферах, а также гибридных материалов MoS_2/ВОГ. Представлено описание физико-химических методов исследования, используемых в работе. Описаны методики изготовления электродов, сборки ячеек с литием и натрием, электрохимические методы для проведения измерений в гальваностатическом и потенциостатическом режимах, а также конструирование и сборка электрохимической ячейки с рентгенопрозрачным окном для in situ и operando XANES исследований анодного материала.

Кристаллы $(NH_4)_2MoS_4$ были синтезированы при пропускании H_2S через аммиачный раствор $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ и промыты холодным раствором этанола. ОГ был получен по модифицированному методу Хаммерса из очищенного природного графита при окислении в смеси $NaNO_3$, H_2SO_4 и $KMnO_4$ при 60–70 °C в течение 12 часов. Из $(NH_4)_2MoS_4$ готовили раствор концентрацией 0,038 М для синтеза MoS_2. Для синтеза гибридного материала смешивали $(NH_4)_2MoS_4$ с ОГ в воде, навески соединений

рассчитывали для получения MoS_2/ВОГ с номинальным соотношением масс компонент в конечном продукте – 1:1, 2:1 и 3:1. Лиофильную сушку проводили при температуре ниже –50 °С и давлении ~0,002 мбар в течение 7 дней. Наноматериалы на основе MoS_2 синтезировали быстрым термолизом аэрогелей прекурсоров в проточном высокотемпературном кварцевом реакторе. Для этого ~50 мг аэрогеля помещали в реактор, заполненный аргоном или аммиаком и нагретый до рабочей температуры, на 10−15 сек. Полученный материал остужали до комнатной температуры без доступа воздуха. Разложение $(NH_4)_2MoS_4$ происходит по реакциям: $(NH_4)_2MoS_4 \rightarrow MoS_3 + H_2S\uparrow + 2NH_3\uparrow$; $MoS_3 \rightarrow MoS_2 + S\uparrow$. Образцы, полученные в атмосфере Ar при температурах 400−700 °С, обозначены как АТМ400, АТМ500, АТМ600, АТМ700. Образцы, синтезированные в атмосфере NH_3 при 600 и 700 °С, получили название N-MoS_2-600 и N-MoS_2-700. Гибридные материалы MoS_2/ВОГ с номинальным массовым соотношением компонентов 1:1, 2:1 и 3:1 были синтезированы быстрым термолизом аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$/ОГ в аргоне при 400 °С и обозначены 1MoS_2/G, 2MoS_2/G и 3MoS_2/G. Образцы с номинальным массовым соотношением компонентов 2:1 и 3:1, полученные при температуре 600 и 700 °С, обозначены соответственно T_2MoS_2/G и T_3MoS_2/G, где T − температура синтеза.

Морфология образцов исследована методами РЭМ на микроскопах FEI Helios 450S DualBeam FIB, JEOL JSM-6700F и SEM5000 и ПЭМ на приборах JEOL 2010, Titan 60-300 и JEM-2200FS. Фазовый состав и структурные характеристики образцов определялись методами РФА на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu Kα) и спектроскопии КРС на приборе LabRAM HR Evolution с использованием Ar^+ лазера с длиной волны 488 нм. Состав функциональных групп аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$ и ОГ исследовали методом ИК спектроскопии на спектрометре IFS-85 «Bruker». Удельная площадь поверхности контрольных образцов определена методом низкотемпературной (–196 °С) адсорбции N_2 с использованием анализаторов Quantachrome QuadraSorb Evo и Sorbi MS. Термическая стабильность аэрогелей $(NH_4)_2MoS_4$ и $(NH_4)_2MoS_4$/ОГ исследовалась при нагреве до 800 °С в гелии на приборе NETZSCH STA 449F1 Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403D Aëolos. Содержание S, C, H и N определено на анализаторе Vario MICRO cube. РФЭС-спектры при возбуждении Al Kα-излучением (1486,7 эВ) регистрировали на лабораторных спектрометрах SPECS UNI-SPECS и FlexPS. РФЭС при энергии 830 эВ и XANES-спектры (S K-край и Mo L_3-край) измерены с использованием синхротронного излучения на станциях BESSY II (Берлин, Германия) и «Космос» (ИЯФ СО РАН, Новосибирск), соответственно.

Электроды изготавливали из исследуемого материала с 10 масс.% Super P, 10 масс.% поливинилиденфторида и медной фольги. Ячейки типа

CR2032 собирали в перчаточном аргоновом боксе с содержанием воды и кислорода менее 1 ppm. Электролитом служил 1 М раствор $LiPF_6$ (для ЛИА) или $NaClO_4$ (для НИА) в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1:1) с добавкой 5 об.% фторэтиленкарбоната. В качестве противоэлектрода использовали металлический литий или натрий. Готовые ячейки исследовали в гальваностатическом режиме от 0,01 до 2,50 В или от 1,1 до 2,5 В при плотностях тока 0,05–10 $А \cdot г^{-1}$ с использованием зарядно- разрядных станций NEWARE CT-3008. Исследование в потенциостатическом режиме проводили методами ЦВА и ЭИС.

С использованием деталей коммерческого элемента CR2023 разработана и собрана электрохимическая ячейка с рентгенопрозрачным майларовым окном. Размер отверстия в верхней крышке диаметром 8 мм определен пятном рентгеновского пучка 6×4 $мм^2$ на линии ВЭПП-4 синхротронного источника «Космос» (Новосибирск, Россия). Использовали майларовую пленку марки «ЭКОХИМ» толщиной 5 мкм, на которую напыляли слой алюминия ~20 нм методом магнетронного распыления на установке производства ОАО «Вакуумные системы» при мощности магнетрона ~150 Вт и температуре подложки 150 °С в течение 60 секунд.

Третья глава посвящена описанию полученных результатов, их обсуждению и состоит из двух частей. **В первой части работы** была реализована стратегия синтеза наноструктурированного MoS_2 и создания различных типов дефектов на наноразмерном уровне для улучшения электрохимических свойств анода в ЛИА.

На первом этапе было проведено исследование влияние температуры термолиза на структуру и состав MoS_2 и его свойства в ЛИА. Исследование образцов ATM400, ATM500, ATM600 и ATM700 методами РЭМ и ПЭМ показало, что морфология не изменяется при изменении температуры. Быстрый нагрев аэрогеля приводит к образованию вытянутых пористых пластин разного размера, средняя длина которых составляет 4 мкм, а толщина 0,7 мкм (Рис. 1а). При 400 °С образуются пластины

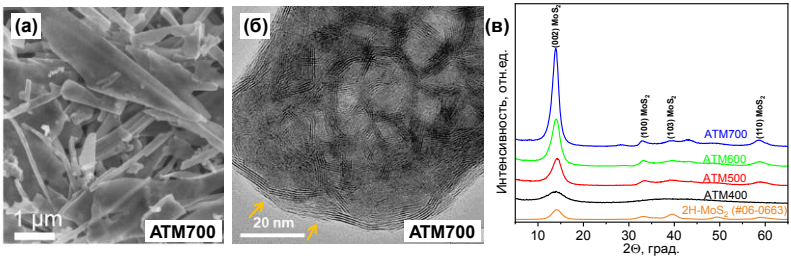

Рисунок 1. РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения ATM700. Желтыми стрелками обозначен углерод на поверхности пластин. Рентгеновские дифрактограммы (в) образцов, полученных термолизом аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$ при температурах 400, 500, 600, 700 °С, и стандарт 2H-MoS_2 из международной базы данных ICDD PDF-2 #06-0663

преимущественно из аморфного MoS_2. При повышении температуры до 500 °C происходит образование малослойных частиц MoS_2 с латеральным размером 3–7 нм и числом слоев от 2 до 4. При 600 °C и 700 °C на поверхности пластин образуются протяженные слои MoS_2, а в объеме искривленные и переплетенных слои MoS_2 (Рис. 1б), что объясняется температурным градиентом от поверхности к внутренней части пластины и высоким давлением газообразных продуктов разложения H_2S и NH_3 во время синтеза. Из переплетенных слоев MoS_2 образуются поры размером от 2 до 35 нм с большим количеством мезопор размером 4–5 нм. Удельная площадь поверхности образца, полученного при 600 °C, рассчитанная по методу БЭТ, составила 57 $м^2 \cdot г^{-1}$, что в ~16 раз больше значения для кристаллического MoS_2 (~3,7 $м^2\ г^{-1}$). По данным РФА, на дифрактограммах всех образцов присутствует рефлекс (002) при углах 2θ ~13,9−14,2° от гексагонального MoS_2 (ICDD PDF-2 #06-0663) (Рис. 1в). Расстояние между слоями MoS_2 во всех образцах было определено из положения рефлекса (002) по закону Вульфа-Брэгга и составило 0,62−0,64 нм. При анализе уширения данного дифракционного максимума был установлен размер области когерентного рассеяния (ОКР) по уравнению Шеррера. Среднее число слоев в стопках MoS_2 рассчитано из d_{002} и ОКР. По данным РФА с повышением температуры происходит увеличение среднего числа слоев от 3 до 7.

Состав полученных материалов был определен из обзорных РФЭС спектров. Содержание кислорода составило 12–24 ат.%, углерода 29–47 ат.%, серы 15–36 ат.% и молибдена 11–21 ат.%. РФЭС является поверхностно-чувствительным методом, и глубина анализа составляет около 5 нм для углерода и ~2,5 нм для MoS_2 при энергии возбуждения 1486,7 эВ. По данным CHNS-анализа образцы в объеме содержат не более ~2 ат.% углерода. Это в совокупности с данными РФЭС указывает на образование тонкого слоя углерода на поверхности пластин MoS_2, что подтверждают ПЭМ изображения (Рис. 1б). Данное покрытие формируется из продуктов разложения этанола, адсорбированного на поверхности мелкодисперсных кристаллитов $(NH_4)_2MoS_4$. Компоненты в РФЭС спектре S 2p были описаны $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ дублетами (Рис. 2а). Дублет с энергиями связи компонент 161,9 и 163,1 эВ соответствует S^{2-} в MoS_2. Дублет при 163,2/164,4 эВ относится к элементной сере (S^0) или краевой сере (S_2^{2-}) на поверхности частиц MoS_2. Высокоэнергетический дублет связан с образованием окисленных форм серы в образцах АТМ400 и АТМ600. По данным РФЭС в ряду образцов от АТМ400 до АТМ700 содержание S_2^{2-}/S^0 на поверхности уменьшается с 44% до 0,3% (ошибка определения). В образце АТМ700 соотношение S/Mo составляет 1,7, что указывает на дефицит по сере и образование слоев с Mo-терминированными краями.

Определение электрохимических процессов, протекающих в электродных материалах, проводилось из анализа кривых разряда-заряда. Во всех образцах в процессе первых трех циклов происходит частично обратимая интеркаляция Li^+ при напряжениях 1,1–1,7 В между слоями MoS_2 и конверсия интеркалатов до Mo и Li_2S при 0,8–0,6 В. Для образцов ATM400 и ATM500 выделяется дополнительное плато на первой кривой разряда при напряжении ~1,9 В от взаимодействия Li^+ с избытком серы на поверхности пластин. На кривой заряда протяженное плато при 2,2−2,6 В относится к образованию полисульфидов более высокого порядка (Li_2S_n, где n=4, 6, 8) и серы из Li_2S. Наилучшие значения удельной емкости (1139 мАч·г$^{-1}$ при 0,1 А·г$^{-1}$ и 817 мАч·г$^{-1}$ при 2 А·г$^{-1}$, Рис. 2б) и стабильность при циклировании в течении 70 циклов показал образец, полученный при 700 °С. Моделирование спектров электрохимического импеданса показало, что образец ATM700 обладает низким сопротивлением переноса заряда (R2= 8 Ом) и наибольшим углом наклона линейного участка в высокочастотной области (57,9°). Высокая емкость и стабильность ATM700 в ЛИА обусловлена пористой структурой пластин, упорядоченностью слоев MoS_2 в кристаллитах, наличием вакансий по сере и формированием углеродной оболочки, ограничивающей диффузию полисульфидов, что предотвращает потерю активной серы при длительном циклировании.

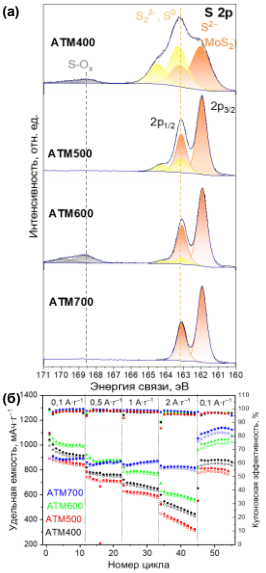

Рисунок 2. РФЭС S 2p спектры образцов ATM400, ATM500, ATM600 и ATM700 (а) и их удельная емкость и кулоновская эффективность в ЛИА при плотностях тока 0,1– 2 А·г$^{-1}$ (б)

Следующем этапам работы было исследование влияния аммиачной атмосферы на состав и электрохимические свойства N-MoS_2, синтезированного при температурах 600 и 700 °С. Изучение образцов методами РЭМ и ПЭМ показало, что образуются тонкие пластины длиной 3,4–3,8 мкм и шириной 0,3–0,6 мкм, состоящие из изогнутых и переплетенных слоев (Рис. 3а, б). Данные структурные особенности характерны и для MoS_2, синтезированного в атмосфере аргона. Дифрактограммы всех образцов показали рефлексы (002), (100), (103), (105) и (110), соответствующие гексагональному MoS_2. Среднее число слоев в N- MoS_2-600 и N-MoS_2-700 составило 6–7 с расстоянием между слоями около 0,63 нм. КРС спектры показали пики E^1_{2g} и A_{1g} при 379−382 и

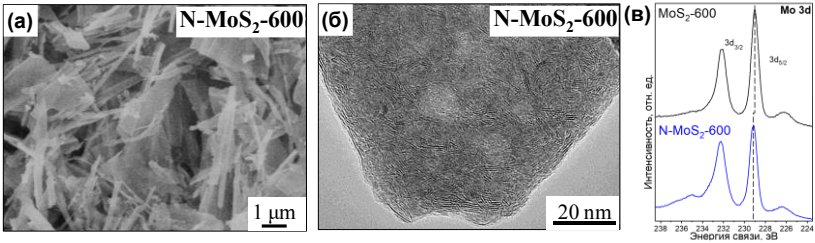

Рисунок 3. РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения образца N-MoS_2-600. Сравнение РФЭС Mo 3d спектров образцов MoS_2-600 и N-MoS_2-600 (в)

402−405 $см^{-1}$ от деформационных и валентных колебаний атомов серы в базальной плоскости (перпендикулярно оси c) и перпендикулярно плоскости (вдоль оси c). Сравнение спектров образцов MoS_2 и N-MoS_2, полученных при одинаковой температуре, продемонстрировало смещение положений пиков в сторону больших значений КРС сдвига. Это связано с деформацией связей между Mo и S, вызванной введением азота.

По данным CHNS-анализа количество азота составило 0,7 и 1,1 ат.% в MoS_2 и 5,3 и 3 ат.% в N-MoS_2, синтезированных при 600 и 700 °C, соответственно. Повышение температуры синтеза до 700 °C снижает способность азота встраиваться в кристаллическую решетку MoS_2. Увеличение содержания азота в N-MoS_2-600 и N-MoS_2-700 сопровождается потерей серы. Количество серы составило 69,8, 71,2, 65,8 и 70,2 ат.% в образцах MoS_2-600, MoS_2-700, N-MoS_2-600 и N-MoS_2-700.

Электронное состояние элементов в образцах MoS_2-600 и N-MoS_2-600 было изучено с помощью РФЭС на источнике синхротронного излучения BESSY II. РФЭС спектры S 2p и Mo 3d были аппроксимированы дублетами от основных состояний Mo^{4+} и S^{2-} и дублетами от краевой серы S_2^{2-} и серы, связанной с кислородом. Сравнение РФЭС S 2p и Mo 3d спектров MoS_2-600 и N-MoS_2-600 (Mo 3d спектры представлены на Рис. 3в) показало сдвиг спектров последнего образца на 0,2 эВ в сторону больших энергий связи, что указывает на легирование n-типа.

Исследование реакции интеркаляции ионов лития в диапазоне от 1,1 до 2,5 В (Рис. 4) выявило начальную удельную емкость 330 мАч·$г^{-1}$ для MoS_2-600, 268 мАч·$г^{-1}$ для N-MoS_2-600, 253 мАч·$г^{-1}$ для MoS_2-700 и 231 мАч·$г^{-1}$ для N-MoS_2-700. Для образцов N-MoS_2 после первого цикла потеря емкости составила 4−8%, а для MoS_2 48−37%. Уменьшение невозвратной

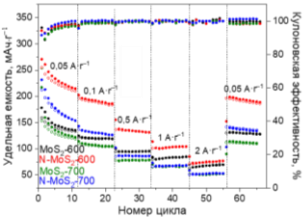

Рисунок 4. Удельная емкость и кулоновская эффективность MoS_2 и N-MoS_2 в ЛИА в диапазоне напряжений 1,1–2,5 В при плотности тока 0,1–2 А·$г^{-1}$

емкости связано с уменьшением кислорода на поверхности при использовании восстановительной атмосферы NH_3 в синтезе. Образец N-MoS_2-600 показал лучшую стабильность и удельную емкость 189 мАч·г$^{-1}$ при плотности тока 0,05 А·г$^{-1}$ после 45 циклов работы ЛИА. Полученные значения превышают теоретическую емкость реакции интеркаляции для MoS_2 167 мАч·г$^{-1}$.

Вторая часть третьей главы посвящена реализации стратегии синтеза гибридных материалов MoS_2/ВОГ для анодов ЛИА и НИА. Были изучены две линейки образцов, синтезированных в атмосфере Ar при температуре образования MoS_2 (400 °C) для получения как можно более мелких кристаллитов и при температурах 600 и 700 °C для исследования свойств упорядоченного MoS_2, закрепленного на тонких слоях графита.

При температуре синтеза 400 °C определяли оптимальное соотношение компонент MoS_2/ВОГ для анодов ЛИА. Исследование образцов методом РЭМ показало, что при номинальном массовом соотношении компонент 1 к 1, наночастицы MoS_2 равномерно распределены на поверхности тонких слоев графена, а при увеличении соотношения MoS_2/ВОГ до 2:1 и 3:1 между слоями графена образуются дендритные структуры (Рис. 5а). CHNS-анализ показал увеличение содержания S при сохранении содержания Mo+O с увеличением доли MoS_2 в образцах (Таблица 1). Удельная площадь поверхности, рассчитанная методом БЭТ, уменьшается от ~57 м^2·г$^{-1}$ в 1MoS_2/G до ~6 м^2·г$^{-1}$ в 2MoS_2/G и ~5 м^2·г$^{-1}$ в 3MoS_2/G. Отношение S/Mo, определенное из обзорных РФЭС спектров, увеличивается при использовании большего количества $(NH_4)_2MoS_4$ в синтезе по отношению к ОГ (Таблица 1). ПЭМ исследование образца 2MoS_2/G показало наличие пор, которые образованы вертикально ориентированными и переплетенными слоями MoS_2, а также сэндвич-подобных структур MoS_2/ВОГ и наноразмерных дефектов в графеновых листах. Из данных РФА обнаружено уменьшение относительной интенсивности графитового рефлекса (002), расположенного в диапазоне углов 2θ от 20 до 30°, с увеличением количества MoS_2 в образце (Рис. 5б), что свидетельствует о высокой степени расслоения графеновых слоев. Рефлекс при углах 2θ ~14,4° соответствует межслоевому расстоянию 0,62 нм в MoS_2. Существенно более низкая интенсивность это рефлекса для 1MoS_2/G указывает на меньшее количество слоев MoS_2. Наличие рефлексов

Таблица 1. Концентрации элементов в образцах MoS_2/G, определенные методами CHNS- анализа (ошибка ~10%) и РФЭС (ошибка ~10%)

Образец	CHNS, масс.%				РФЭС, масс.%			
	C	S	N	Mo+O	C	S	Mo	O
1MoS_2/G	33,3	22,6	1,8	42,3	45,1	18,8	22,5	13,6
2MoS_2/G	22,9	31,1	1,5	44,5	43,7	20,2	20,4	15,7
3MoS_2/G	15,9	39,5	1,2	43,4	30,6	28,2	23,6	17,6

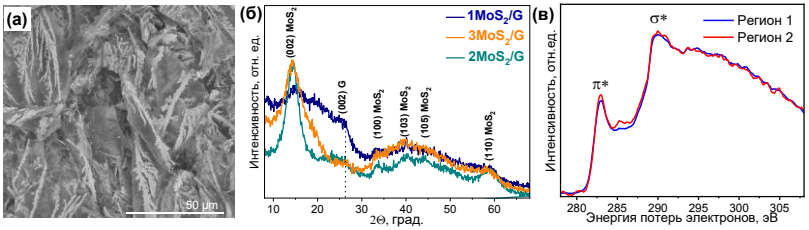

Рисунок 5. РЭМ изображение образца $2MoS_2/G$, полученное в режиме обратно-рассеянных электронов (а). Рентгеновские дифрактограммы образцов $1MoS_2/G$, $2MoS_2/G$ и $3MoS_2/G$ (б). EELS спектры C K-края, измеренные для участков $2MoS_2/G$ с малым содержанием наночастиц MoS_2 (Регион 1) и полностью покрытых MoS_2 (Регион 2)

(hkl) при углах 2θ 33,5°, 40,1° и 58,9° на дифрактограммах всех образцов свидетельствует об атомном упорядочении в слоях MoS_2. КРС спектры показали пики E^1_{2g} и A_{1g} при 379,3–380,1 $см^{-1}$ и 403,2–403,9 $см^{-1}$, соответственно. Эти значения меньше, чем 383 и 408 $см^{-1}$, характерные для объемного MoS_2. Такое смещение может быть обусловлено взаимодействием MoS_2 с подложкой и деформацией слоев. Для образцов $2MoS_2/G$ и $3MoS_2/G$ расстояние между E^1_{2g} и A_{1g} пиками составляет ~24,3 $см^{-1}$, а для образца $1MoS_2/G$ оно уменьшается до ~23,1 $см^{-1}$. Поскольку данный параметр зависит от числа слоев, то согласно литературным данным, толщина стопки MoS_2 в среднем составляет 3 слоя в $1MoS_2/G$ и 5−6 слоев в $2MoS_2/G$ и $3MoS_2/G$. Соотношение интегральных интенсивностей D и G пиков, расположенных при 1359 и 1591 $см^{-1}$ и характерных для графеновых материалов, составило около 1, что объясняется наличием складок, атомных вакансий и топологических дефектов в графеновых листах, а также образованием sp^3-связей с остаточными атомами водорода и кислорода.

Для участков $2MoS_2/G$ с малым содержанием наночастиц MoS_2 (Регион 1) и полностью покрытых MoS_2 (Регион 2) были измерены спектры C K-края методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS). Увеличение интенсивности между π* и σ* резонансами в спектре, измеренном для региона 2 (Рис. 5в), указывает на образование ковалентных связей на интерфейсе между MoS_2 и ВОГ.

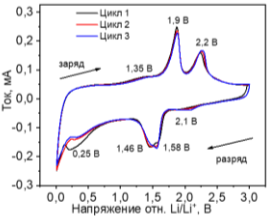

Рисунок 6. ЦВА кривые для $1MoS_2/G$ для первых трех циклов разряда-заряда ЛИА при скорости развертки потенциала 0,1 мВ·$с^{-1}$

Анализ ЦВА кривых, измеренных для трех первых циклов работы ЛИА с анодом $1MoS_2/G$, выявил четыре основных электрохимических процесса (Рис. 6). Первый процесс при 1,8−2,2 В относится к взаимодействию Li^+

ионов с серой. Второй протекает при напряжениях 1,35−1,58 В и соответствует интеркаляции лития в слоистую структуру MoS_2. Далее интеркалированные соединения Li_xMoS_2 разлагаются до Mo и Li_2S при 0,25−0,6 В. Третий процесс связан с интеркаляцией лития между слоями графена при 0,01−0,2 В. Четвертый процесс, которому соответсвуют ЦВА пики при 1,35 В на кривой заряда и 1,46 В на кривой разряда, был связан со взаимодействием Li^+ ионов с вакансионными дефектами графеновых слоев и интерфейсом между графеновыми листами и MoS_2. Образец $2MoS_2$/G продемонстрировал наиболее высокие значения удельной емкости 1044, 924, 868 и 817 мАч·г$^{-1}$ при плотностях тока 0,1, 0,5, 1 и 2 А·г$^{-1}$ (Рис. 7а), соответственно. При высокой плотности тока 5 и 10 А·г$^{-1}$ его удельная емкость составила 717 и 564 мАч·г$^{-1}$ (Рис. 7б). Увеличение емкости до ~1730 мАч·г$^{-1}$ при долговременном циклирование при 0,1 А·г$^{-1}$ (Рис. 7б) обьяснено активацией графенового компонента за счет расширения вакансионных дефектов. Количественная оценка вкладов механизмов накопления зарядов в материале MoS_2/G была изучена на основе анализа ЦВА кривых, измеренных при скоростях развертки потенциала от 0,1 до 1 мВ·с$^{-1}$, с помощью уравнения $i(v) = k_1 \cdot v + k_2 \cdot v^{1/2}$, в котором первое слагаемое относится к емкостным и/или псевдоемкостным процессам, а второе слагаемое к току, ограниченному диффузией. Определенно, что для четырех основных окислительно-восстановительных процессов преобладает емкостной и/или псевдоемкостной механизм накопления заряда (Рис. 7в).

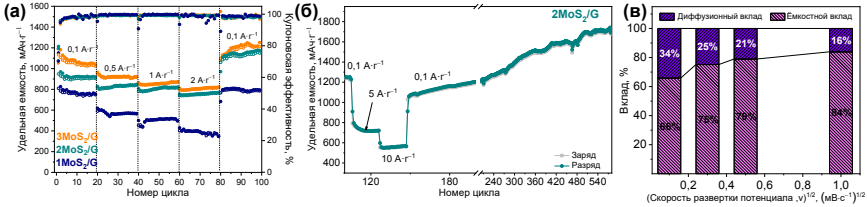

Рисунок 7. Удельная емкость и кулоновская эффективность образцов $1MoS_2$/G, $2MoS_2$/G и $3MoS_2$/G при 0,1−2 А·г$^{-1}$ (а). Циклирование $2MoS_2$/G в ЛИА при высоких плотностях тока 5, 10 А·г$^{-1}$ и долговременное циклирование при 0,1 А·г$^{-1}$ (б). Гистограмма отношения емкостного и диффузионного вкладов в емкость $2MoS_2$/G при скоростях развертки потенциала от 0,1 до 1 мВ·с$^{-1}$ (в)

Проведено исследование влияния повышенной температуры синтеза (600 и 700 °С) на структуру MoS_2/ВОГ наноматериалов с оптимальным номинальным массовым соотношением компонент 2:1 и 3:1 и их свойства в ЛИА и НИА. Изображения ПЭМ для образцов 600_$3MoS_2$/G (Рис. 8а) и 700_$3MoS_2$/G (Рис. 8б) показали, что при 600 °С слои MoS_2 преимущественно ориентированы параллельно поверхности графена, а при 700 °С – перпендикулярно этой поверхности. В первом случае расстояние

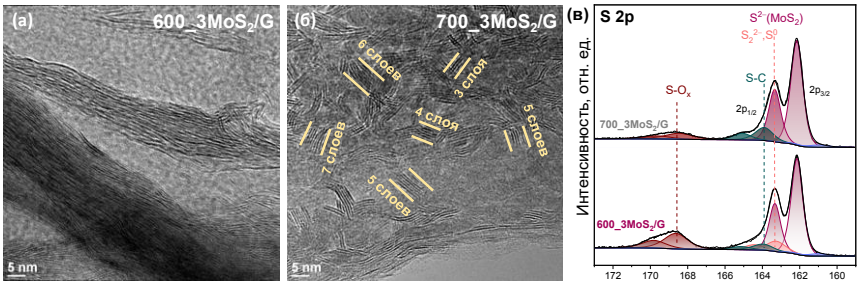

Рисунок 8. ПЭМ изображения образцов 600_3MoS_2/G (а) и 700_3MoS_2/G (б). РФЭС S 2p спектры образцов 600_3MoS_2/G и 700_3MoS_2/G (в)

между слоями составляет 0,83–1,11 нм, что значительно больше значения 0,62 нм, характерного для MoS_2. Увеличение расстояния может быть связано с включением графеновых слоев между слоями MoS_2. Во втором случае количество слоев в стопках варьируется от 3 до 7, а расстояние между слоями составляет 0,62–0,68 нм. Вертикально ориентированные слои в стопках изогнуты и переплетены, что приводит к образованию пор. Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, составила 75 $м^2 \cdot г^{-1}$ для 600_3MoS_2/G и 89 $м^2 \cdot г^{-1}$ для 700_3MoS_2/G. Сравнение данных ТГ и РФЭС показало, что в отличие от 600_3MoS_2/G, большая часть MoS_2 в образце 700_3MoS_2/G локализована на поверхности графеновых листов. В РФЭС S 2p и C 1s спектрах образцов 600_3MoS_2/G и 700_3MoS_2/G были выделены компоненты от ковалентных связей S–C при 163,9 и 286,1 эВ, соответственно. Большая интенсивность S–C дублета в S 2p спектре образца 700_3MoS_2/G (Рис. 8в) указывает на образование большего числа связей на интерфейсе MoS_2/ВОГ.

Исследование анодных материалов в ЛИА выявило наличие четырех основных окислительно-восстановительных процессов, которые были описаны выше для низкотемпературных гибридов. В НИА интеркаляция между слоями графена не обратима (вклад ~1−2%) и емкость обеспечивается взаимодействием Na^+ с MoS_2 и серой. Лучшие

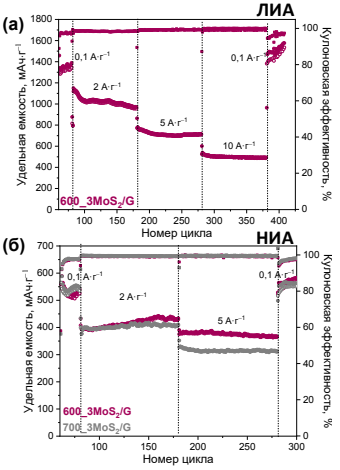

Рисунок 9. Удельная емкость и кулоновская эффективность образцов 600_3MoS_2/G и 700_3MoS_2/G в ЛИА (а) и НИА (б) при разных плотностях тока

характеристики продемонстрировал анод 600_3MoS_2/G. Его удельная емкость составила 1576, 970, 710, и 492 мАч·г$^{-1}$ при плотности тока 0,1, 2, 5, и 10 А·г$^{-1}$, соответственно, в ЛИА (Рис. 9а) и 583, 434, и 368 мАч·г$^{-1}$ при плотности 0,1, 2, и 5 А·г$^{-1}$, соответственно, в НИА (Рис. 9б) после работы аккумулятора более 180 циклов.

Лучший анодный материал MoS_2/ВОГ, синтезированный при 600 °С, с номинальным соотношением компонент 3 к 1, исследован методами XANES и РФЭС. XANES спектры S K- и Mo L_3-края были измерены для исходного порошка и для электрода на его основе в собранной электрохимической ячейке при напряжении холостого хода 2,3 В. Ячейка содержала металлический натрий в качестве противоэлектрода и электролит. XANES спектры S K-края продемонстрировали интенсивный пик от S^{2-} в MoS_2 при 2470,5 эВ и пик от окисленных форм серы (SO_x) при 2482,1 эВ (Рис. 10). Отношение интенсивностей пиков S^{2-} к SO_x возрастает с 0,40 до 0,43 при переходе от порошка к ячейке, что указывает на небольшое поверхностное окисление серы. Сравнение XANES спектров Mo L_3-края показало сдвиг незанятых 4d состояний молибдена примерно на 0,3 эВ в сторону меньших энергий фотонов для электродного материала в ячейке. Это говорит о том, что при потенциале 2,3 В происходят реакции между металлическим натрием, молекулами электролита и MoS_2.

Первая кривая разряда разработанной ячейки была измерена на потенциостате и представлена на Рис. 11а. Плато при напряжении 0,9 В соответствует внедрению ионов натрия между слоями MoS_2. XANES спектры в режиме operando были измерены в процессе первого разряда при напряжениях 0,6 и 0,1 В. Положение основного пика при разряде в спектрах S K- и Mo L_3-краев (Рис. 11б) смещается на 0,3 эВ в область меньших энергий. Это означает, что энергия незанятых состояний в зоне проводимости (3p для S, 4d для Mo) понизилась, то есть атом получает дополнительную электронную плотность. Одинаковая величина энергетического сдвига в спектрах S K- и Mo L_3-краев объясняется равномерным перераспределением заряда на атомах серы и молибдена от интеркалированного натрия и, вероятно, связана с изменением локального координационного окружения обоих атомов при разряде ячейки до 0,1 В. В XANES спектре Mo L_3-края, измеренном при 0,1 В, не наблюдается пика при ~2521 эВ от металлического молибдена. Для ex situ РФЭС исследования MoS_2/ВОГ после полного первого

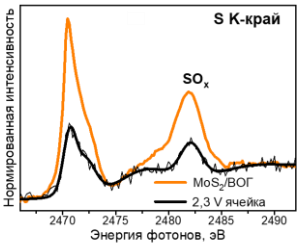

Рисунок 10. Сравнение спектров XANES S K-края MoS_2/ВОГ и электрода MoS_2/ВОГ в разработанной ячейке при напряжении 2,3 В

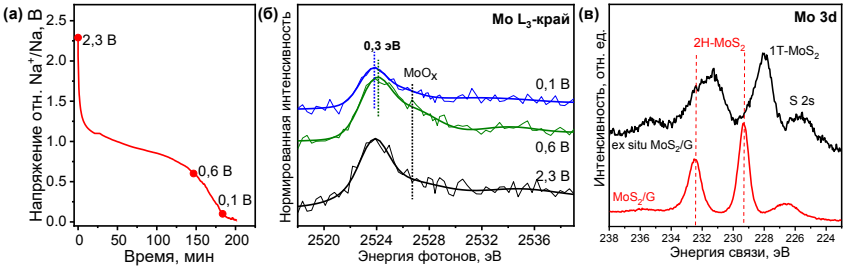

Рисунок 11. Первая кривая разряда НИА с электродом MoS_2/ВОГ и майларовым окном в верхней крышке, измеренная при 0,1 А·г$^{-1}$ (а). XANES спектры Mo L_3-края, измеренные при режиме operando (б). Сравнение РФЭС Mo 3d спектров порошка MoS_2/ВОГ и электрода, извлеченного из ячейки после ее первого полного разряда (в)

разряда НИА, электрод извлекали из ячейки в перчаточном боксе и промывали избытком диэтилкарбоната. Сравнение S 2p и Mo 3d спектров электрода (Mo 3d спектры представлены на Рис. 11в) со спектрами исходного порошка выявило уширение сигналов и сдвиг в сторону меньших энергий связи, что объясняется образованием дополнительной метастабильной 1T-MoS_2 фазы. Это свидетельствует о частичном фазовом переходе после первого цикла разряда и согласуется с operando XANES данными. Сохранение кристаллической структуры MoS_2 объясняется стабилизирующим эффектом ковалентных связей с графеновым компонентом на интерфейсе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Предложен одностадийный метод синтеза наноструктурированных материалов MoS_2 при быстром (10–15 секунд) разложении аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$ в предварительно нагретом реакторе. Установлено, что в инертной атмосфере формируются пористые микропластины из искривленных и переплетенных нанослоев MoS_2. Повышение температуры синтеза от 400 до 700 °C приводит к переходу от аморфной структуры к нанокристаллической; среднее число слоев в кристаллитах MoS_2 увеличивается от 3 до 7 при 500–700 °C. Синтез в атмосфере NH_3 при 600 и 700 °C приводит к внедрению в MoS_2 ~ 5 ат.% и ~ 3 ат.% азота, соответственно, и образованию вакансий по сере.
2) Наилучшие электрохимические характеристики в ЛИА показал MoS_2, синтезированный при 700 °C. Высокая удельная емкость (1139 мАч·г$^{-1}$ при плотности тока 0,1 А·г$^{-1}$ и 817 мАч·г$^{-1}$ при 2 А·г$^{-1}$) и стабильность работы в течение 70 циклов разряда-заряда обусловлены пористой структурой материала и дефицитом серы, что способствует быстрой диффузии ионов лития и низкому сопротивлению переноса заряда в ячейке.

3) Легированный азотом образец N-MoS_2-600 в диапазоне напряжений 1,1–2,5 В показал обратимую емкость 189 мАч·$г^{-1}$ при плотности тока 0,05 А·$г^{-1}$ после 65 циклов работы ЛИА, что превышает теоретическую емкость MoS_2 167 мАч·$г^{-1}$ в реакции интеркаляции Li^+. Улучшение связано с уменьшением запрещенной зоны благодаря внедрению азота и образованию вакансий серы в решетке MoS_2.
4) Предложен одностадийный метод синтеза гибридных материалов MoS_2/ВОГ быстрым термолизом смешанного аэрогеля $(NH_4)_2MoS_4$ и оксида графена. Установлено, что повышение температуры синтеза до 700 °С приводит к изменению преимущественно параллельной ориентации слоев MoS_2 относительно графеновых листов на вертикальную ориентацию. Оптимальными параметрами синтеза, обеспечивающими высокие электрохимические характеристики в ЛИА и НИА, являются температура 600 °С и массовое соотношение компонент MoS_2 и ВОГ 3 к 1. Совокупность структурных факторов (нанокристаллиты MoS_2, тонкие дефектные графеновые слои, ковалентные связи между компонентами), обеспечила удельную емкость анода в ЛИА 1576, 970, 710, и 492 мАч·$г^{-1}$ при плотности тока 0,1, 2, 5, и 10 А·$г^{-1}$, соответственно, а в НИА – 583, 434, и 368 мАч·$г^{-1}$ при 0,1, 2, и 5 А·$г^{-1}$ после циклирования более 180 циклов.
5) Сконструирована и собрана электрохимическая ячейка с рентгенопрозрачным окном для in situ и operando XANES-исследований анодов на основе MoS_2 в НИА. Из анализа XANES спектров S K-края и Mo L_3-края MoS_2/ВОГ установлено, что электронная плотность, перенесенная на MoS_2 с интеркалированного натрия, равномерно распределяется между атомами серы и молибдена. Образование металлического Mo и Na_2S в результате первого полного разряда ячейки не зафиксировано. Ex situ измерения методом РФЭС подтвердили сохранение структуры MoS_2, что связано со стабилизирующим эффектом ковалентных связей на интерфейсе MoS_2/ВОГ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1) Stolyarova S. G., Kotsun (Zaguzina) A. A., Shubin Yu. V., Koroteev V. O., Plyusnin P. E., Mikhlin Yu. L., Mel'gunov M. S., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Synthesis of porous nanostructured MoS_2 materials in thermal shock conditions and their performance in lithium-ion batteries // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – V. 3. – №. 11. – P. 10802–10813.
2) Koroteev V. O., Stolyarova S. G., Kotsun (Zaguzina) A. A., Modin E., Makarova A. A., Shubin Yu., Plyusnin P. E., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Nanoscale coupling of MoS_2 and graphene via rapid thermal decomposition of ammonium tetrathiomolybdate and graphite oxide for

boosting capacity of Li-ion batteries // Carbon. – 2021. – V. 173.–P. 194–204.
3) Kotsun (Zaguzina) A. A., Alekseev V. A., Stolyarova S. G., Makarova A. A., Grebenkina M. A., Zubareva A. P., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Effect of molybdenum disulfide doping with substitutional nitrogen and sulfur vacancies on lithium intercalation // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 947. – 169689.
4) Bulusheva L. G., Zaguzina A. A., Fedorenko A. D., Semushkina G. I., Gusel'nikov A. V., Shubin Yu. V., Nikolenko A. D., Okotrub A. V. X-Ray absorption and X-Ray emission spectroscopy study of a molybdenum disulfide anode in a sodium-ion half-cell // Physica Status Solidi b. – 2025. – V. 262. – №. 3. – 2400272.
5) Vorfolomeeva A. A., Zaguzina A. A., Maksimovskiy E. A., Gusel'nikov A. V., Plyusnin P. E., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Molybdenum disulfide and reduced graphene oxide hybrids as anodes for low-temperature lithium- and sodium-ion batteries // Nanomaterials. – 2025. – V. 15. – №. 11. – 824.
6) Коцун (Загузина) А.А., Столярова С.Г., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Изучение электрохимических свойств наноструктурированного материала MoS_2/rGO в Na-ионных аккумуляторах // Первая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии». – г. Новосибирск, Россия, 2021. С. 8.
7) Коцун (Загузина) А.А., Столярова С.Г., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 и восстановленного оксида графена и их электрохимические свойства в литий- и натрий-ионных аккумуляторах // Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении. – г. Новосибирск, Россия, 2022. С. 83.
8) Kotsun (Zaguzina) A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Electrochemical properties of nanostructured hybrids based on MoS_2 and graphene // X International Scientific Conference «Actual problems of solid state physics» (APSSP-2023). – Минск, Беларусь, 2023. С. 512.
9) Коцун (Загузина) А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Электрохимические свойств наноструктурированного материала MoS2/rGO в НИА // Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл». – г. Новосибирск, Россия, 2023. С. 42.
10) Загузина А.А., Ворфоломеева А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Материалы на основе MoS_2 и rGO для анодов Li- и Na-ионных аккумуляторов // Международная конференция «Наноуглерод и Алмаз'2024» (НиА'2024). – Санкт-Петербург, Россия, 2024. С. 224.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д-ру хим. наук Булушевой Любови Геннадьевне за помощь в постановке целей и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, за развитие профессиональных навыков и переданный опыт, за поддержку и терпение на всем протяжении выполнения данной работы.

Автор выражает глубокую признательность за помощь в проведении физико-химических исследований и интерпретации полученных данных: Шаповаловой А.А. канд. хим. наук. Максимовскому Е. А., канд. хим. наук Ищенко А. В., д-ру хим. наук Шубину Ю.В., канд. хим. наук Зубаревой А.П., канд. хим. наук Плюснину П.Е., канд. хим. наук Мельгунову М.С., канд. хим. наук Шляховой Е. В., канд. физ.-мат. наук Асанову И.П., канд. физ.-мат. наук Николенко А. Д., канд. физ.-мат. наук, проф. Чувилину А. Л., д-ру хим. наук Колесову Б. А., д-ру хим. наук Михлину Ю.Л.

Отдельную благодарность хотелось бы выразить канд. хим. наук Столяровой С.Г. и канд. хим. наук Коротееву В.О. за неоценимый вклад, переданные знания и обсуждение результатов.

Автор благодарит сотрудников лаборатории физикохимии наноматериалов канд. физ.-мат. наук Гусельникова А.В. за помощь в работе с установками, канд. физ.-мат. наук Федоренко А.Д. за измерение и помощь в интерпретации рентгеноэлектронных спектров. А также автор выражает искреннюю благодарность всему коллективу лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН и отдельно ее заведующему, д-ру физ.-мат. наук, профессору Окотрубу А.В. за помощь и поддержку в работе, за приобретенный годами опыт и комфортные условия работы.

Особую благодарность выражаю своему мужу за поддержку в трудные моменты, терпение, веру и заботу на всем пути. Автор также благодарит своих родителей за воспитание и образование, поддержку и любовь в самые ответственные моменты. Автор сердечно благодарит свою сестру за искреннюю веру в успех и теплые слова.

ЗАГУЗИНА Алена Андреевна

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ MoS_2 ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 27.08.2026
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 100. Заказ № 128
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090