



УДК 541.64

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ДИСУЛЬФІДІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ З ГРАФЕНОМ

Студ. Н.В. Гаврильчик, гр.МгТЕ-16

Наукові керівники: проф. В.З. Барсуков¹

пров. н.с. О.Ю. Посудієвський²

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Мета роботи: Розробка електродних матеріалів на основі наноконкомпозитів графену з його неорганічними аналогами – сульфідами молібдену та вольфраму, які завдяки сукупності привабливих структурних, електронних та електрохімічних властивостей можуть забезпечити суттєве покращення характеристик хімічних джерел струму.

Об'єкти дослідження – графен, графеноподібні одношарові MoS_2 та WS_2 , електродні матеріали на основі графену і одношарових MoS_2 та WS_2 , наноконкомпозити на основі графенів з дисульфідами молібдену та вольфраму.

Графен, одноатомний шар графіту, володіє багатьма унікальними фізичними та хімічними властивостями [1]. Однією з важливих областей застосування графену можуть бути електродні матеріали для хімічних джерел струму, зокрема для вторинних літєвих джерел струму (акумуляторів), оскільки графен може проявляти досить високі значення питомої ємності (540-1264 мА·год/г) [2]. На жаль, графени мають і суттєві недоліки, такі як великі значення необоротної ємності, низьку початкову кулонівську ефективність і низьку стабільність [2].

Ще одними перспективними електродними матеріалами для літєвих акумуляторів можуть бути дисульфіди молібдену та вольфраму, які мають шарувату будову для ефективної інтеркаляції іонів літію. Структура масивних MoS_2 та WS_2 сформована тришаровими листами ковалентно зв'язаних атомів молібдену або вольфраму та сірки, а взаємодія між листами забезпечується в основному силами Ван-дер-Ваальса, що може забезпечувати швидку дифузію іонів літію без значних змін об'єму елементарної комірки. Раніше MoS_2 в основному розглядався як активний компонент катодів літєвих акумуляторів. Однак, густина енергії такого катоду має невисоке значення через відносно низьке значення робочого потенціалу [3]. Нещодавно було показано, що MoS_2 може також використовуватись в ролі перспективного аноду літєвих акумуляторів. Однак стабільність при тривалому циклуванні заряду-розряду масивного MoS_2 недостатня для застосування його в комерційних цілях.

Завдяки своїй будові MoS_2 та WS_2 подібно графену також можуть бути розшаровані на нанорозмірні шари [4]. В літературі відомо декілька способів отримання одношарових MoS_2 і WS_2 – механічне розшарування, ультразвукове диспергування у волі літійованих чи індивідуальних масивних MoS_2 і WS_2 в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР), а також хімічні підходи. Недоліками вказаних методів є невеликий вихід, забруднення небажаними добавками, використання високих температур і агресивних середовищ.

Було показано, що розшарований MoS_2 проявляє виключно високе значення питомої ємності (~800 мА·год/г) та високу стабільність при циклуванні заряду/розряду [5]. Однак запропонований при цьому процес ексfolіації MoS_2 був достатньо складний та потребував великої кількості органічних реагентів і багато часу. Внаслідок взаємодії за рахунок Ван дер Ваальсових сил, розшарований MoS_2 схильний до агрегації та

складання листів не тільки протягом багаторазового циклування, а й в процесі висушування електродів. Це призводить до втрати високих характеристик графеноподібних наночарів MoS_2 та до негативного впливу на його властивості. Якщо графеноподібні наночари MoS_2 рівномірно розподілити у середовищі, такому як вуглецеві матеріали або полімери, їх агрегація може бути значно сповільнена що може призвести до покращення електрохімічних властивостей. Тому пошук більш зручного та ефективного методу для синтезу графеноподібних MoS_2 та WS_2 являється актуальною задачею.

В даній роботі показана можливість первинного розшарування графіту, MoS_2 та WS_2 за допомогою механохімічної обробки у відсутності розчинників під дією твердих хімічно інертних розшарувальників. Двовимірна форма листів у дисперсіях графенів та дисульфідів молібдену та вольфраму підтверджена спектральними даними та результатами мікроскопічних досліджень. Встановлено, що одержані зразки графену в якості аноду літійового акумулятору при достатній стабільності циклуванні заряду-розряду проявляють менше значення питомої ємності порівняно з комерційним графітом. При цьому показано, що на відміну від графену зразки розшарованого MoS_2 мають достатньо високі початкові значення питомої ємності, які поступово зменшуються при тривалому циклуванні заряду-розряду порівняно з масивним аналогом. Зниження електрохімічних характеристик графену та розшарованого MoS_2 в порівнянні з їх масивними аналогами можуть бути обумовлені наявністю великої кількості дефектів в їх структурі.

Показана можливість механохімічного одержання нанокompозитів на основі нанострукторваних графіту та дисульфідів перехідних металів (MoS_2 та WS_2) з різним вмістом вуглецевої компоненти. Також показана можливість утворення нанокompозитів зі стабільних дисперсій одношарових матеріалів в різних розчинниках. Встановлено, що одержані нанокompозити набувають значно кращої електропровідності порівняно з індивідуальними дисульфідами. Очікується, що графен в таких нанокompозитах може грати роль структурного чинника та суттєво покращувати їх електрохімічні властивості.

Ключові слова: графен, одношаровий MoS_2 , одношаровий WS_2 , механохімія, нанокompозити, електродні матеріали.

ЛІТЕРАТУРА:

1. A.K. Geim. Graphene: Status and Prospects // Science. – 2009. – vol. 324. – p.1530-1534.
2. P. Lian, X. Zhu, S. Liang et al. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta. – 2010. – vol. 55, N 12. – p. 3909-3914.
2. A.V. Murugan, M. Quintin, M.H. Delville et al. Exfoliation-induced nanoribbon formation of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) PEDOT between MoS_2 layers as cathode material for lithium batteries // J. Power Sources. – 2006. – vol. 156, N 2. – p. 615-619.
3. J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials // Science. – 2011 – vol. 331. – p. 568-571.
4. G. Du, Z. Guo, S. Wang et al. Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries // Chem. Commun. – 2010. – vol. 46. – p. 1106–1108.