

Л.С. Яблонь, О.М. Хемій, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, О.В. Морушко

Вплив лазерного опромінення на електрохімічні властивості композиту MoS_2/C

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57,
м. Івано-Франківськ, 76018*

У роботі представлено результати досліджень електрохімічних властивостей композиту MoS_2/C . Показано, що вклад у провідність композитів вносить як ємнісний характер накопичення заряду, притаманний високопровідному вуглецю, який, розташовуючись між шарами MoS_2 , покращує перенесення заряду під час процесів заряд/розряду, так і швидкі оборотні фарадеївські процеси, властиві дисульфіді молібдену. Виявлено, що найвищою розрядною питомою ємністю володіє лазерно опромінений композит MoS_2/C з вмістом вуглецю 70 % (209 Ф/г), що пов'язано з найкращим поєднанням двох механізмів накопичення заряду та зростанням дефектності структури і активацією носіїв заряду під впливом лазера.

Ключові слова: дисульфід молібдену, активований вуглець, композит, гальваностатичний та потенціодинамічний методи, накопичення заряду.

Стаття постуила до редакції 22.09.2016; прийнята до друку 15.12.2016.

Вступ

Потреби малої енергетики вимагають від дослідників і розробників високоефективних пристроїв генерування, перетворення та накопичення електричної енергії. Особлива увага в цьому ракурсі зосереджена на пристроях високої потужності, здатних за короткий час віддати споживачу значну енергію. Безперечно, що вирішення даної проблеми лежить в площині електродних матеріалів, які поряд з високою провідністю повинні володіти і рядом інших властивостей, необхідних для ефективного функціонування в електрохімічних пристроях (наявність гостьових позицій, хімічна стійкість, дешевизна, екологічна безпека і т. п.). Проте поєднання в одному матеріалі всіх основних характеристик є доволі проблематичним, тому для подолання означеної проблеми використовують струмопровідні добавки та формують різноманітні композити [1-4].

Як правило, одним з основних компонент композиту є пористий вуглецевий матеріал, який поряд із збільшенням провідності композиту вирішує проблему агломерації, що є вкрай важливо для нанокompозитів. Іншим компонентом композиту можуть служити шаруваті структури, характерною особливістю яких є сильна анізотропія властивостей, зокрема, велика різниця енергій зв'язку атомів, що належать до одного шару, і атомів різних шарів. Це дає можливість інтеркалювати між шари різні типи

йонів з метою отримання матеріалів з необхідною архітектурою та функціональними властивостями. Тому перспективним є дослідження електрохімічних властивостей композиту, створеного на основі одного з представників шаруватих структур – дисульфіді молібдену та нанопористого вуглецевого матеріалу (НВМ), оскільки ємність пристроїв, створених на їх основі, забезпечується не тільки ПЕШ, але і швидкими оборотними фарадеївськими реакціями за рахунок дифузії йонів електроліту в шарувату структуру, що сприяє підвищенню величини накопиченого заряду.

I. Опис об'єкту та методи дослідження

Для досліджень електрохімічної поведінки дисульфіді молібдену та композитів у водних електролітах використовували трьохелектродні електрохімічні комірки. В якості робочих електродів були досліджувані матеріали, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод Ag/AgCl . В якості електроліту використовувалися водні розчини оптимальних концентрацій (з найбільшою питомою електропровідністю) KOH , KCl , RbCl , Li_2SO_4 та Na_2SO_4 . Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2

гальваностатичним та потенціодинамічним методами.

II. Результати та їх обговорення

Як видно з рис. 1, всі досліджувані електрохімічні системи, в тій чи іншій степені, демонструють оборотні окислювально-відновні піки, що свідчить про псевдоємнісні властивості

дисульфиду молібдену [2].

Тут можна розглянути два можливих механізми накопичення заряду. Перший з них ґрунтується на псевдоємнісній поведінці у зв'язку з фарадеївським процесом перенесення заряду. У процесі швидких оборотних окислювально-відновних реакцій йони, такі як протони водню, катіони Li^+ , K^+ , Na^+ чи Rb^+ можуть дифундувати між шари структури MoS_2 :

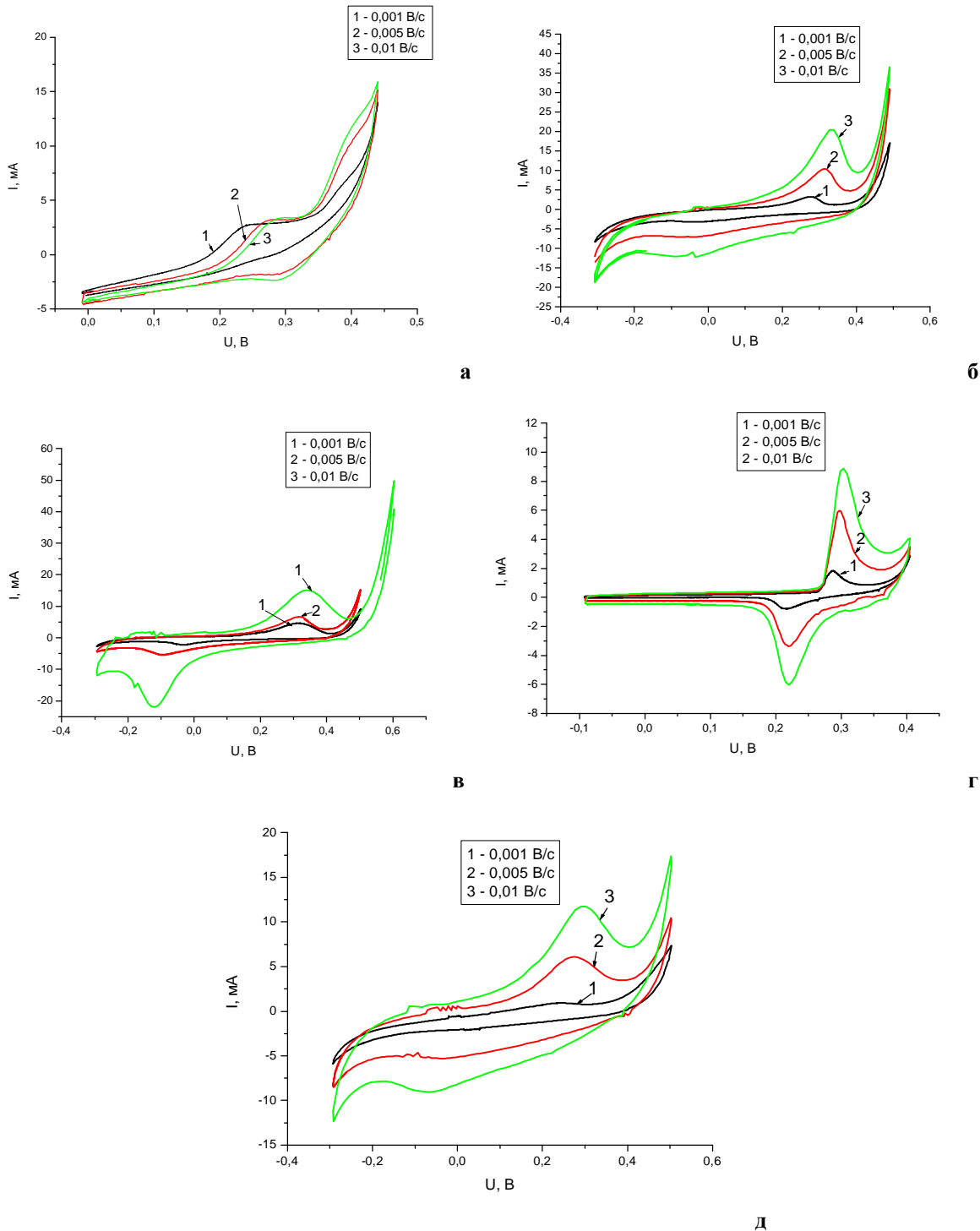
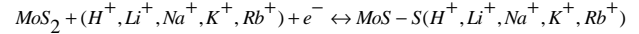


Fig. 1. Cyclical voltammograms MoS_2 in different electrolytes, a - KOH; б - KCl; в - RbCl; д - Li_2SO_4 ; е - Na_2SO_4

Table 1
Some characteristics of hydrogen ions and alkali metals [5]

Радіус йонів, нм				
H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺
0,054	0,068	0,098	0,133	0,149
Рухливість йонів, в.о.				
350	38,6	50,1	73,5	77,8

Table 2
Specific capacity for MoS₂ in different electrolytes

Шв. скан., В/с	KOH		KCl		RbCl	
	C _{зар.} Ф/г	C _{роз.} Ф/г	C _{зар.} Ф/г	C _{роз.} Ф/г	C _{зар.} Ф/г	C _{роз.} Ф/г
0,001	91,3	85,1	71,4	60,3	88,4	83,0
0,005	65,2	59,3	40,8	39,8	57,8	56,1
0,01	39,7	36,4	35,6	33,6	35,9	35,8
	Li ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄			
0,001	69,8	66,5	66,2	55,2		
0,005	39,8	35,9	30,2	28,7		
0,01	29,9	25,6	25,2	24,9		

Даний ряд катіонів вибрано не випадково, оскільки вони входять в одну групу періодичної системи Д.І. Менделєєва, а саме в групу лужних металів. Серед них йон Li⁺ характеризується найменшим радіусом (табл. 1), далі йде збільшення розмірів йонів, і найбільший серед них йон Rb⁺.

На перший погляд, відносно великий йон рубідію повинен проходити між молекулами води у електроліті набагато повільніше, ніж йон літію. Однак, як видно з табл. 1, рухливість катіона літію є найменшою. Це можна пояснити тим, що у розчині йони оточені молекулами розчинника. Не дивлячись на те, що заряд всіх цих катіонів однаковий і становить +1, напруженості полів, які створюють ці катіони, суттєво відрізняються: чим менший розмір зарядженого тіла, тим вища напруженість поля, яке він створює. Саме тому найменший із катіонів, йон літію, насправді є найбільшим, оскільки оточений великою кількістю шарів молекул води. Кількість молекул води, що оточують катіон натрію, дещо менша, відповідно менші і його розміри у водних розчинах. Ще тоншою є оболонка катіона калію, і найменшим розміром у водних розчинах характеризується найбільший катіон рубідію. Цікавим фактом є те, що у катіона водню (табл. 1) рухливість дуже висока, що викликано іншим способом «переміщення». Як відомо йонів H⁺ у воді немає, а є H₃O⁺ (ці йони, в свою чергу, можуть об'єднуватись з молекулами води, утворюючи H₅O₂⁺, H₇O₃⁺, H₉O₄⁺). «Переміщається» не сам йон H₃O⁺, а протон, перескакуючи з одної молекули води на іншу, переносячи при цьому додатний заряд за схемою (рис. 2):

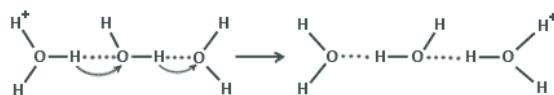


Fig. 2. Scheme of the hydrogen protons move.

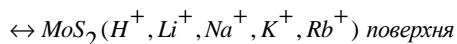
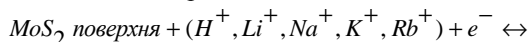
Так само «переміщається» і йон OH⁻ (рис. 3).



Fig. 3. Scheme moving ion OH⁻.

Таким чином, можна зробити припущення, що вклад швидких оборотних окислювально-відновних реакцій йонів у величину питомої ємності досліджуваних електрохімічних пристроїв може бути достатньо великим саме при застосуванні в якості електроліту KOH.

Другий, нефарадеївський процес пов'язаний з утворенням подвійного електричного шару на межі розділу електрод/електроліт при адсорбції протонів або катіонів на поверхні MoS₂:



За результатами ЦВА встановлено, що значення розрядної питомої ємності (табл. 2) є найбільшим (85,1 Ф/г) під час використання у якості електроліту 33 % розчину KOH, що може бути пов'язано з легкою доступністю йонів K⁺ до внутрішніх шарів дисульфиду молібдену, у порівнянні з іншими йонами.

Тому дослідження електрохімічних властивостей композиту проводилось із застосуванням даного електроліту. При вмісті у композиті MoS₂/C 90 % дисульфиду молібдену на циклічних вольтамперограмах (рис. 4), знятих при різних швидкостях сканування у діапазоні потенціалів -0,1–

0,45 В, явно виражені окислювально-відновні піки, причому характер анодного піку є складним з максимумами на 0,32 і 0,38 В. Це свідчить про те, що вклад у провідність композитів вносить як ємнісний характер накопичення заряду, притаманний високопровідному вуглецю, який, розташовуючись між шарами MoS₂, покращує перенесення заряду під час процесів заряд/розряду, так і швидкі оборотні фарадеївські процеси, властиві дисульфиду молібдену.

Оскільки вуглець, як пориста структура, характеризується великою питомою поверхнею, він може ефективно зменшувати дифузійний шлях йонів, що сприяє швидкому електронному перенесенню між електродом та електролітом і призводить до покращення питомих властивостей досліджуваних матеріалів. Однак, при збільшенні вмісту вуглецю у композиті до 80 % форма циклічних вольтамперограм наближається до прямокутної, притаманної вуглецю, а значення питомої ємності (табл. 3) зменшується, що, ймовірно, пов'язано з відсутністю швидких оборотних фарадеївських

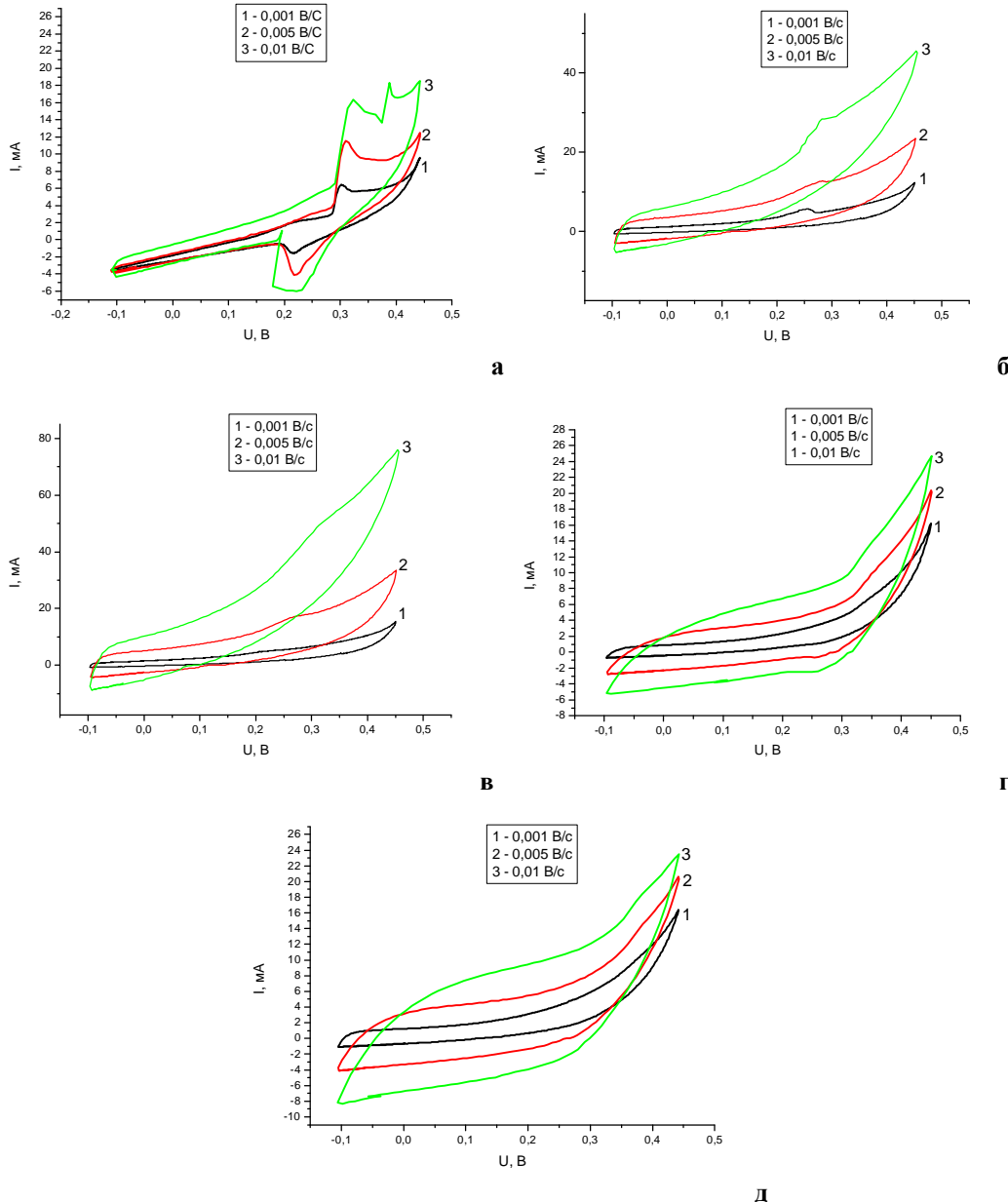


Fig. 4. Cyclic voltammograms composite MoS₂/C with different contents of NCM, a - 10%; б – 50 %; в – 70 %; д – 80 %; е – 90 %.

Table 3
Specific capacity of composite MoS₂/C at the speed of scanning 0,001 V/s.

Матеріал	C _{зар.} , Ф/г	C _{роз.} , Ф/г
MoS ₂	91,3	85,1
MoS ₂ /C=90/10	101,1	90,5
MoS ₂ /C=50/50	112,9	92,6
MoS ₂ /C=30/70	137,4	107,6
MoS ₂ /C=20/80	106,6	94,8
MoS ₂ /C=10/90	93,9	82,0

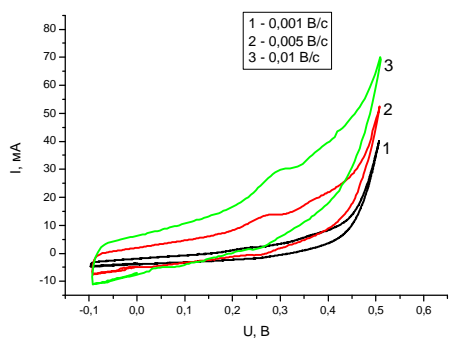
процесів, оскільки зменшується кількість дисульфиду молібдену.

Як видно з табл. 3, найвищою питомою ємністю володіє композит MoS₂/C з вмістом вуглецю 70 %, що пов'язано з найкращим поєднанням двох описаних вище механізмів накопичення заряду, і

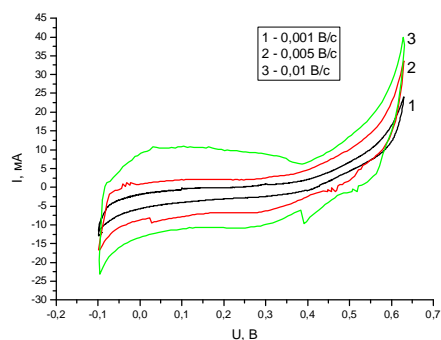
підтверджується авторами [1], де вказано, що композит C/MoS₂ у співвідношенні вихідних компонент 2:1 демонструє найкращі електрохімічні характеристики, як анодний матеріал у літєвих джерелах струму.

Як видно з наведених у табл. 4 значень питомих ємностей, обчислених з ЦВА для чистого сульфиду молібдену (рис. 5) та композиту MoS₂/C=30/70 (рис. б), лазерне опромінення приводить до покращення питомих електрохімічних властивостей. Зокрема, при опроміненні MoS₂ протягом 7 хв. значення розрядної питомої ємності зростає у 2–5 раз у залежності від швидкості сканування, а для композиту воно досягає 218 Ф/г, що у 2 рази більше від значення питомої ємності неопроміненого композиту і в 3 рази – від неопроміненого чистого сульфиду молібдену. Ймовірно, це можна пояснити тим, що швидкі оборотні фарадєєвські процеси під дією лазерного опромінення інтенсифікуються, про що свідчать

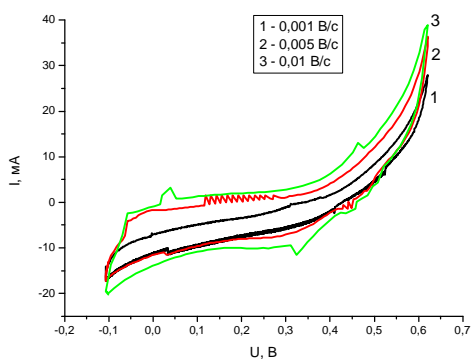
катодні і анодні піки, які появляються на ЦВА зі збільшенням часу опромінення композиту (рис. 6).



а



б



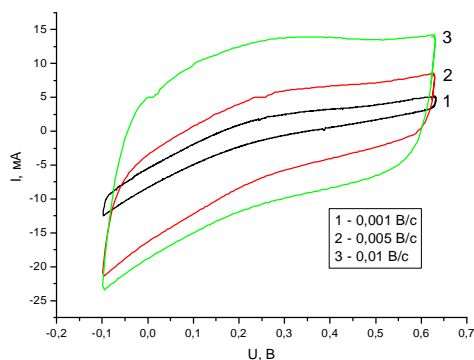
в

Fig. 5. Cyclic voltammograms MoS₂, irradiated by laser (a - 3 min.; b - 5 min.; c - 7 min.).

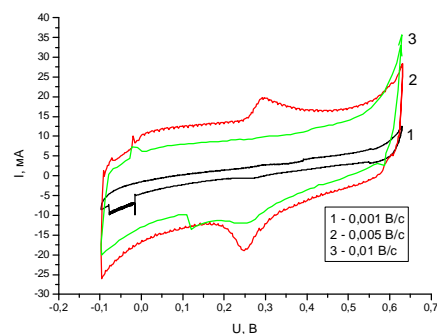
Table 4

Discharge specific capacity (calculated using CVA)

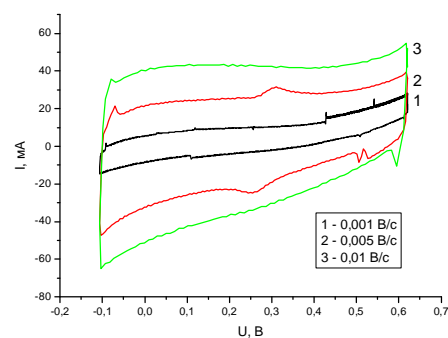
Шв. скан., В/с Час опром., хв.	0,001	0,005	0,01	0,001	0,005	0,01
	MoS ₂			MoS ₂ /C = 30/70		
0	80,1	22,3	9,4	107,6	55,0	35,5
3	137,8	85,4	30,6	125,3	99,5	47,7
5	140,8	95,2	39,1	162,4	128,5	77,3
7	150,9	99,5	47,7	218,5	140,8	108,4



а



б



в

Fig. 6. Cyclic voltammograms composite MoS₂/C = 30/70, the irradiated laser (a - 3 min.; b - 5 min.; c - 7 min.).

Хід розрядних кривих, наведених на рис. 7, на яких спостерігається деякий спад напруг ΔU , що визначає внутрішній опір R даного матеріалу чи еквівалентну серію опорів ESR [6], підтверджує отримані дані з циклічної вольтамперометрії про те, що лазерне опромінення композиту MoS₂/C приводить до покращення ємнісних характеристик даних матеріалів, що, ймовірно, пов'язано зі зростанням дефектності структури та активацією носіїв заряду під впливом лазера.

Питома ємність даних матеріалів (табл. 5) практично співпадає з обчисленими величинами питомої ємності з ЦВА.

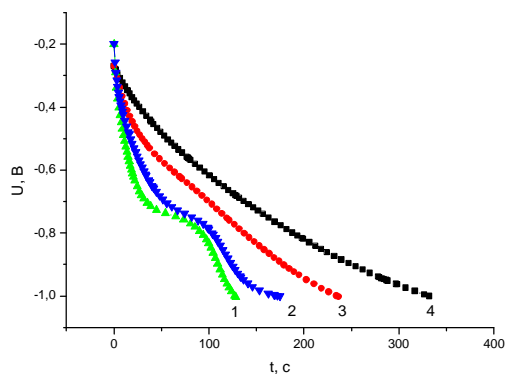


Fig. 7. The discharge curves for: MoS₂ (1), MoS₂/C = 30/70 (2), the laser irradiated MoS₂ (3) laser irradiated MoS₂/C = 30/70 (4) (7 min exposure time).

Table 5

Discharge specific capacity (calculated using galvanostatic method)

Зразки	MoS ₂	лаз. опр. MoS ₂	MoS ₂ /C= 30/70	лаз. опр. MoS ₂ /C= 30/70
Питома ємність, Ф/г	78	147	106	209

На рис. 8, а подано діаграми Найквіста для чистого сульфиду молібдену, та його композиту до і після лазерного опромінення, які складаються з двох півкіл в областях високої та середньої частоти з подальшим нахилом лінії Варбурга в області низьких частот. Еквівалентну модель відгуку імпедансу зображено на рис. 8, б. Високочастотне півколо (рис. 8, а) відповідає опору перенесення заряду (ланка R1 – CPE1 на еквівалентній схемі Найквіста) через сформовану твердотільну плівку на межі електрод/електроліт, середньочастотне півколо – опору переносу заряду хімічної реакції на електроді (ланка R2 і CPE2), а нахил лінії в низькочастотній області – дифузії йонів K⁺.

Як видно з рис. 8, а, діаметр півкола на високих частотах помітно скорочується для композиту, в порівнянні з чистим MoS₂, вказуючи на те, що значно зменшується опір перенесення заряду на межі розділу електрод/електроліт, із-за присутності нанопористого вуглецю. Для лазерно опроміненого композиту MoS₂/C два півкола переходять в одне в області високих частот, діаметр якого різко зменшується, що свідчить про активацію зарядів, та покращення провідних характеристик даного матеріалу. Таке покращення параметрів, ймовірно, можна пояснити самоорганізацією наночастинок у композиті, спричиненою лазерним опроміненням.

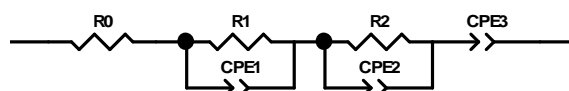
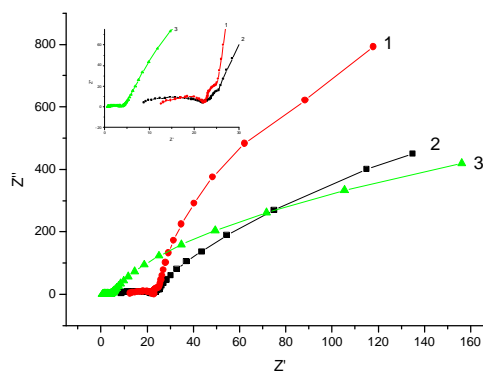


Fig. 8. Diagram Nyquist for: 1 - MoS₂; 2 - composite MoS₂/C = 30/70; 3 - laser irradiated composite MoS₂/C = 30/70.

Висновки

1. Встановлено, що значення розрядної питомої ємності для чистого дисульфиду молібдену є найбільшим (85,1 Ф/г) під час використання у якості електроліту 33 % розчину KOH, що може бути пов'язано з легкою доступністю йонів K⁺ до внутрішніх шарів дисульфиду молібдену, у порівнянні з іншими йонами.

2. Показано, що найвищою питомою ємністю володіє композит MoS₂/C з вмістом вуглецю 70 %, що пов'язано з оптимальним поєднанням ємнісного та фарадєївського характерів накопичення заряду при наявності швидких оборотних фарадєївських процесів, які властиві дисульфиду молібдену.

3. Виявлено, що лазерне опромінення композиту MoS₂/C приводить до збільшення його ємнісних характеристик (209 Ф/г), що пов'язано зі зростанням дефектності структури та активацією носіїв заряду під впливом лазера.

Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики;

Хемій О.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Остафійчук Б.К. – член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Морушко О.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

[1] Shan Hu, Wen Chen, Jing Zhou, Fei Yin, Evan Uchaker, Qifeng Zhang and Guozhong Cao, J. Mater. Chem. A 2, 7862 (2014).

- [2] Bingling Hu, Xiaoyun Qin, Abdullah M. Asiri, Khalid A. Alamry, Abdulrahman O. Al-Youbib, Xuping Suna, *Electrochimica Acta* 100, 24 (2013).
- [3] Koroteev V., Bulusheva L., Asanov I., Shlyakova E., Vyalikh D., Okotrub A., *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 21199 (2011).
- [4] O. E. Beqqali, I. Zorkani, F. Rogemond, H. Chermette, R. Ben Chaabane, M. Gamoudi, G. Guillaud, *Synthetic Metals* 90, 165 (1997).
- [5] N.L. Glinka. *Obshhaja himija: uchebnoe posobie dlja vuzov* (pod red. A.I. Ermakova. – izd. 30-e, ispr) (Integral-Press, Moskva, 2003).
- [6] Halper M. S., Ellenbogen J. C. *Supercapacitors: A brief overview*. The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 1–34 p. (2006).

L.S. Yablon, O.M. Khemiy, I.M. Budzulyak, B.K. Ostafiychuk, O.V. Morushko

Effect of laser irradiation on Electrochemical Properties of composite MoS₂/C

¹ *Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The paper presents the results of studies of electrochemical properties of composite MoS₂/C. It is shown that the contribution to the conductivity of composites makes a charge accumulation capacitive nature inherent in high-conductive carbon, which is situated between the layers of MoS₂, improved charge transfer processes during charge / discharge, and quick turnaround faradeyivski processes inherent molybdenum disulphide. Found that the highest discharge specific capacity has laser irradiated composite MoS₂/C with a carbon content of 70% (209 F/g), due to the best combination of two mechanisms of charge accumulation and activation of charge carriers under the influence of laser.

Keywords: molybdenum disulfide, activated carbon, composite, galvanostatic and potentiodynamic methods, the accumulation of charge.