

بررسی تأثیر استفاده از مولیبدن دی‌سولفید به عنوان الکتروکاتالیزگر در کاتد بر ظرفیت ویژه باتری لیتیوم-اکسیژن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

امیرمهدی همایونفرد^۱، مهدی ملکی^{۱*}، محمود غفاری^۲، زینب سنائی^۲

^۱ دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
^۲ آزمایشگاه ذخیره‌ی انرژی، دانشکده‌ی مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه تهران، تهران، ایران

* malekim@iust.ac.ir

چکیده:

باتری‌های لیتیوم-اکسیژن (Li-O₂) بیشترین دانسیته‌ی ویژه‌ی انرژی نظری را، در میان سایر سامانه‌ها ذخیره‌سازهای انرژی، در اختیار دارند و بنابراین می‌توانند پاسخی مناسب به نیاز روزافزون بشریت به این سامانه‌ها به شمار آیند. یکی از اجزای اصلی باتری‌های Li-O₂ کاتد است. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر حضور مولیبدن دی‌سولفید (MoS₂)، به عنوان الکتروکاتالیزگر در کاتد، بر ظرفیت‌ویژه‌ی باتری Li-O₂ با مورد آزمایش قرار دادن دو نمونه‌ی دارای MoS₂ فاقد آن بوده است. برای رسیدن به این مهم، کامپوزیت گرافیت/MoS₂ به روش گرمایی سنتز شد و از آنالیزهای پراش اشعه‌ی ایکس (X-ray diffraction, XRD)، طیف‌سنجی رامان (Raman spectroscopy)، طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)، جذب-واجذب نیتروژن (N₂ adsorption-desorption) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (scanning electron microscopy, SEM) برای مطالعه‌های فازی، پیوندی، حفره‌ای و مورفولوژی سطحی این نمونه استفاده شد. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌ی کامپوزیتی به عنوان کاتد باتری Li-O₂ به کار گرفته شد و ظرفیت ویژه‌ی برابر با ۹۱۲ mA h g⁻¹ از خود نشان داد که به نقش به سزای حضور MoS₂ در افزایش تقریبی ۱۷/۵ برابری ظرفیت باتری، نسبت به نمونه‌ی فاقد آن، اشاره دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳ بهمن ۱۴۰۲
پذیرش: ۱۷ اسفند ۱۴۰۲
صفحه ۹۳ تا صفحه ۱۰۵
در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir
زبان نشریه: فارسی
شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲
شاپا الکترونیکی:
۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

کاتد باتری Li-O₂، کامپوزیت C/MoS₂، سنتز گرمایی.

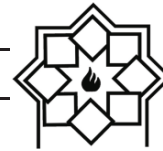
20.1001.1.23222352.1402.0.0.9.0

:DOR

۱- مقدمه

اکسیژن (Li-O₂)، که از طریق واکنش ساده‌ی اکسایش-کاهش (2Li⁺+O₂+2e⁻→Li₂O₂) عمل می‌کنند، بیش‌ترین دانسیته‌ی ویژه‌ی انرژی نظری را در اختیار دارند (۳۴۵۰ W h Kg⁻¹). این موضوع، باتری‌های Li-O₂ را به جایگزینی بالقوه به عنوان نسل بعدی دستگاه‌های ذخیره‌ساز

افزایش تقاضا برای دستگاه‌های با دانسیته‌ی انرژی بالا منجر به توسعه مبدل‌های پیشرفته‌ی انرژی الکتروشیمیایی و سامانه‌های ذخیره‌ساز انرژی شده است [۱]. در میان تمامی سامانه‌های موجود قابل شارژ، باتری‌های غیرآبی لیتیوم-

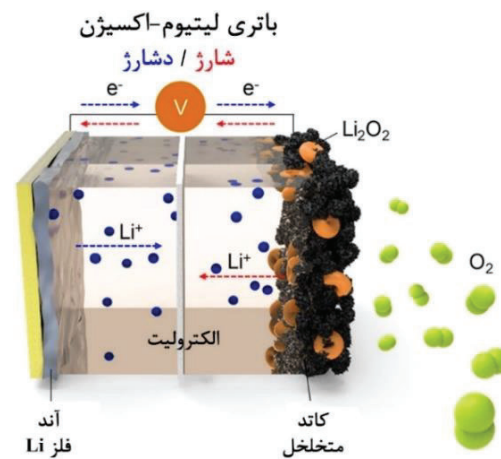


صورت می‌گیرد، در عین حال، ویژگی عایق بودن Li_2O_2 مانع انتقال الکترون می‌گردد. و همچنین تشکیل Li_2O_2 جامد می‌تواند موجب مسدود شدن راه‌های نفوذ گاز و یون شود. در نتیجه، این پدیده منجر به قطبیدگی قوی بین شارژ و دشارژ و بازدهی پایین رفت و برگشتی خواهد شد [۷].

از دیدگاه واکنش کاتالیزگری، افزودن الکتروکاتالیزگرهای اکسیژن، مانند واکنش تکامل اکسیژن (oxygen evolution reaction, OER) و واکنش کاهش اکسیژن (oxygen reduction reaction, ORR)، می‌تواند از اثر کینتیک کند تبدیل Li_2O_2 بکاهد و موجب تقویت پایداری اجزای اصلی باتری، از طریق کوتاه کردن طول عمر واسطه‌های فعال شود [۸]. سطح کاتد، به دلیل رخ دادن واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح سه فاز یعنی بین کاتد متخلخل، الکترولیت و اتمسفر گاز، نقش کلیدی را در عملکرد باتری‌های $\text{Li}-\text{O}_2$ بازی می‌کند. بنابراین، توسعه‌ی الکترودهای کاربردی دارای سطوح با ویژگی الکتروکاتالیزگری جهت تقویت بازده تبدیل برگشت‌پذیر Li_2O_2 ، راهی مؤثر برای غلبه بر کینتیک کند و مشکل خوردگی محسوب می‌شود [۹].

در دهه‌های گذشته، مواد کربنی مانند، گرافن، نانولوله‌های کربن، کربن نانو متخلخل و سایر مواد کربنی دارای ساختار متخلخل، به دلیل داشتن رسانایی الکتریکی عالی، تخلخل‌های قابل تنظیم و داشتن منابع فراوان، به طور گسترده به عنوان کاتد باتری‌های $\text{Li}-\text{O}_2$ مورد استفاده قرار گرفته‌اند و عملکرد الکتروشیمیایی قابل توجهی از خود نشان داده‌اند [۱۰-۱۲]. با توجه به فعالیت الکتروکاتالیزگری پایین مواد کربنی به لحاظ واکنش‌های OER و ORR، توسعه‌ی کاتدهای ترکیبی نوین از طریق ترکیب مواد متخلخل کربنی

انرژی بالا بدل ساخته‌است [۲]. به طور کلی این نوع باتری متشکل از فلز Li به عنوان آند، حلال الکترولیت دارای یون Li^+ و ساختارهای متخلخل به عنوان کاتد است. چیدمان ساختاری کلی باتری‌های $\text{Li}-\text{O}_2$ در شکل ۱ نمایش داده شده است [۳].



شکل ۱- طرح‌واره‌ی باتری $\text{Li}-\text{O}_2$ [۴].

در حین فرآیند دشارژ، ابتدا اکسیژن به وسیله‌ی سطح کاتد جذب می‌شود و سپس با الکترون و یون لیتیوم واکنش می‌کند و در اثر این واکنش اکسید لیتیوم (Li_2O_2) تشکیل می‌شود و در نهایت بر روی ساختار متخلخل کاتد می‌نشیند [۵]. اکسید لیتیوم تولید شده حین فرآیند دشارژ، طی فرآیندی برگشت‌پذیر به Li^+ و O_2 تجزیه می‌شود تا بتواند طی فرآیند شارژ آتی انرژی الکتریکی را ذخیره کند. علارغم ساده‌بودن فرآیند کلی واکنش، همچنان عیوب قابل توجهی وجود دارند که مانع کاربرد عملی باتری‌های $\text{Li}-\text{O}_2$ می‌شوند [۶].

یکی از این چالش‌ها، کند بودن کینتیک تشکیل و پس از آن تجزیه‌ی Li_2O_2 است که بر روی فصل مشترک سه فاز کاتد



توانایی مواضع فعال موجود در لبه‌های لایه‌ی Mo، در جذب ذره‌های O₂ مشخص می‌گردد. بنابراین جذب بهتر O₂، Li₂O₂ و سایر واسطه‌ها از طریق مواضع موجود در لبه‌های ورقه‌های MoS₂، منجر به فعالیت بالای کاتالیزگری الکتروشیمیایی برای تبدیل برگشت‌پذیر Li₂O₂ خواهد شد [۱۸]. مزیت دیگر MoS₂، قابل تغییر بودن خواص آن از طریق مهندسی ترکیب شیمیایی، عملکرد سطحی و ساختار الکتریکی ذاتی، جهت تنظیم بهتر واکنش‌های شیمیایی برای تبدیل Li₂O₂ است. به عنوان مثال، چینش متفاوت لایه‌های MoS₂، مثل فازهای T و H، ۲ و ۱، خواص الکترونیکی متفاوتی از خود نشان می‌دهد و در نهایت عملکرد باتری‌های Li-O₂ را تحت تاثیر قرار خواهد داد. مهندسی عیوب و اتم‌های ناهمگن (heteroatom) نیز می‌تواند موجب تقویت فعالیت الکتروشیمیایی MoS₂ و در نتیجه بهبود عملکرد باتری‌های Li-O₂ گردد [۱۷].

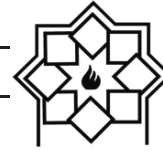
با عنایت به مطالب یاد شده و مزایای متعدد MoS₂، در قالب پژوهش‌های مختلف، از این ترکیب به عنوان الکتروکاتالیزگر مناسب برای به کارگیری در کاتد باتری‌های Li-O₂ استفاده شده است. در یکی از این پژوهش‌ها، نانوپولک‌های MoS₂ را به عنوان کاتد باتری Li-O₂ معرفی نمودند که توانست در چگالی جریان ۰/۱ mA cm⁻² ظرفیت ویژه‌ی برابر با ۵۰۰ mA h g⁻¹ را در چرخه‌ی اول به نمایش بگذارد [۱۹]. در پژوهشی دیگر، از نانورقه‌های فاز فلزی MoS₂ (۱ T) نشانده شده بر نانولوله‌ی کربنی، به عنوان الکتروکاتالیزور، در باتری لیتیوم-اکسیژن استفاده گردید. این باتری عملکرد خوبی را در چگالی جریان ۲۰۰ mA g⁻¹ با بیشینه ظرفیت ویژه‌ی برگشت‌پذیری معادل ۵۰۰ mA h g⁻¹ از خود نشان داد [۲۰].

بنابر آنچه گفته شد؛ در این پژوهش، MoS₂ به عنوان

با الکتروکاتالیزگرهای واکنشی می‌تواند راهی برای غلبه بر چالش ذکر شده باشد [۱۳].

برای رسیدن به این مهم، فلزهای نجیب، اکسیدها، نیتrideها و کاربیدها به عنوان الکتروکاتالیزگر تولید شده‌اند و کینتیک‌های واکنشی مطلوبی را از خود نشان داده‌اند. هر چند که عملکرد باتری‌های Li-O₂ همچنان به طور کامل راضی‌کننده نیست. بنابراین، جست‌وجو برای مواد الکتروکاتالیزگری دارای فعالیت بالا برای استفاده در کاتد، که در عین حال هزینه‌ی تمام‌شده‌ی پایینی هم داشته باشد، همچنان از اهمیت بالایی برخوردار است [۱۴، ۱۵]. اخیراً، سولفیدهای فلزهای انتقالی، توجه زیادی را برای استفاده در سامانه‌های الکتروشیمیایی مختلف مانند، واکنش تکامل هیدروژن (hydrogen evolution reaction, HER)، تبدیل کربن‌دی‌اکسید و واکنش‌های ORR، به دلیل پایداری شیمیایی و فعالیت الکتروکاتالیزگری بالا به خود جلب کرده‌اند [۱۶].

مولیبدن‌دی‌سولفید (MoS₂)، سولفید فلزی انتقالی با ساختار دوبعدی است که به صورت نظری و عملی، فعالیت بالای آن در سامانه‌های ذخیره‌ساز انرژی به اثبات رسیده است. تک لایه‌ی MoS₂ متشکل از دو لایه‌ی S و یک لایه‌ی Mo است؛ به این صورت که لایه‌ی Mo به وسیله‌ی دو لایه‌ی S ساندویچ شده است. این تک‌لایه‌ها می‌توانند لایه به لایه به وسیله‌ی نیروی واندروالس به یکدیگر بچسبند و تشکیل توده دهند [۱۷]. با انجام عملیات تورق، MoS₂ می‌تواند سطح ویژه‌ی بالایی را در اختیار ما قرار دهد؛ که این موضوع به معنای مواضع فعال بیشتر برای انجام واکنش کاهش خواهد بود. اساساً فعالیت الکتروکاتالیزگری MoS₂، به وسیله‌ی



شرکت مرک، با خلوص ۹۹٪، تهیه شدند. کاغذ فیلتر GF/D ساخت شرکت واتمن (Whatman)، به عنوان جداکننده (Separator)، استفاده شد. همچنین برای ساخت الکتروود از فوم نیکل با خلوص ۹۹٪ و تخلخل ۹۵٪ (۶۰ تخلخل در هر اینچ) از شرکت لاتک (Latech)، کربن بلک (CB) و پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)، دارای خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک استفاده شد.

۲-۲- سنتز کامپوزیت C/MoS₂

به منظور سنتز کامپوزیت C/MoS₂، ابتدا، ۰/۳ gr سدیم مولیبدات، به عنوان پیش‌ماده‌ی مولیبدنی، در ۶۰ ml آب حل شد. سپس ۰/۱۹ gr گوگرد و ۰/۳ gr گرافیت (نمونه‌ی Gr) به آب افزوده شد و درون اتوکلاو قرار داده شد. اتوکلاو به مدت ۱۲ h در دمای ۲۴۰°C قرار داده شد. کامپوزیت حاصله به منظور شست‌وشو به مدت ۱ h در دمای ۷۰°C در مخلوط آب و الکل هم‌زده شد و در نهایت با استفاده از آب دی‌یونیزه شست‌وشو شد. نمونه‌ی به دست آمده Gr/MoS₂ نام‌گذاری شد.

۲-۳- تهیه‌ی الکتروود

برای تهیه‌ی الکتروود مناسب برای استفاده به عنوان کاتد در باتری Li-O₂ فعالیت‌هایی به شرح زیر صورت پذیرفت: در مرحله‌ی اول فوم نیکل و جداکننده به وسیله‌ی پانچ به شکل سل سکه‌ای در آمدند. بستر نیکل اسیدشویی شده و پس از شست‌وشو با آب و اتانول و خشک‌شدن توزین گردید. ماده‌ی انتخاب‌شده به عنوان کاتد (در این پژوهش، نمونه‌های Gr و Gr/MoS₂) با نسبت ۸۰-۱۰-۱۰ با کربن بلک و بایندر PVDF مخلوط شد. در مرحله‌ی بعد حلال بایندر NMP، به صورت

ماده‌ای با ویژگی الکتروکاتالیزگری مناسب بر روی بستر گرافیتی، برای تأمین رسانایی مناسب، به روش گرمایی پوشش داده شد. آنالیزهای پراش اشعه‌ی ایکس (X-ray diffraction, XRD)، طیف‌سنجی رامان (Raman spectroscopy) برای مشخصه‌یابی فازی، طیف‌سنجی فروسخ تبدیل فوریه (transform infrared spectrometer, FTIR Fourier) مطالعه‌ی پیوندهای کووالانسی، جذب-واجذب نیتروژن (adsorption-desorption N₂) به منظور بررسی مساحت سطح ویژه و نوع حفره‌ها و میکروسکوپ الکترونی روبشی (scanning electron microscopy, SEM) برای مشاهده مورفولوژی سطحی این نمونه‌ی کامپوزیتی استفاده گردید. این کامپوزیت پس از پوشش داده شدن بر روی فوم نیکل، به روش رنگ‌آمیزی، به عنوان کاتد در باتری Li-O₂ به کار گرفته شد. در نهایت، سل سکه‌ای بسته‌شده با کامپوزیت سنتز شده (Gr/MoS₂) در دانسیته‌ی جریان ۱۰ mA g⁻¹ مورد آزمایش قرار گرفت و برای ارزیابی تأثیر حضور MoS₂ به عنوان الکتروکاتالیزگر در کاتد، با نمونه‌ی گرافیت (Gr) مقایسه گردید.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

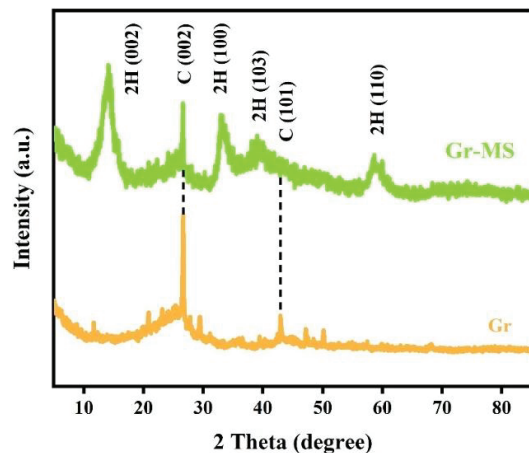
برای سنتز MoS₂، سدیم مولیبدات دوآبه (Na₂MoO₄.2H₂O) و گوگرد (S)، با خلوص ۹۹٪، از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. گرافیت از شرکت صابابتری تهیه شد. برای تهیه‌ی الکتروولیت، لیتیوم بیس (تری‌فلورومتان سولفونیل) ایمید (LiTFSi) و تترا‌تیلن گلیکول دی‌متیل اتر (TEGDME) از



دستگاه مدل Bruker D8 advance ساخت شرکت (آلمان) و طیف‌سنجی رامان، با استفاده از دستگاه 532 eco شرکت Teksan (ایران) انجام پذیرفت. طیف‌سنجی FTIR با استفاده از دستگاه PerkinElmer Spectrom RX I (آمریکا) انجام شد. برای مشاهده مورفولوژی سطحی نمونه از دستگاه ساخت شرکت TESCAN (جمهوری چک) و مدل VEGA/XMU استفاده شد. آنالیز جذب-واجذب N_2 به وسیله دستگاه Belsorp mini ساخت شرکت Microtrac (ژاپن) انجام شد. برای آزمون باتری از دستگاه ساخت شرکت AOT (چین) مدل AOT-BTS-5V50mA استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

برای شناسایی فازی کامپوزیت سنتز شده از آنالیزهای XRD و رامان استفاده شد. شکل ۲ نشان‌دهنده الگوی XRD کامپوزیت سنتز شده (Gr/MoS_2) در مقایسه با گرافیت به کار برده شده به عنوان ماده‌ی اولیه (Gr) است.



شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌های Gr/MoS_2 و Gr

همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، به علت تفرق اشعه‌ی ایکس صفحه‌های بلوری، در نمونه‌ی Gr ، در زوایای

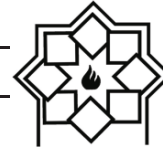
قطره‌ای، تا به دست‌آمدن دوغابی با غلظت مناسب به مخلوط ساخته‌شده‌ی مرحله‌ی قبل اضافه شد دوغاب به مدت ۲ h بر روی استیرر با سرعت ۷۵۰ rpm قرار داده شد و سپس برای یکساخت‌تر شدن، به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. دوغاب به دست آمده به روش رنگ‌آمیزی (Painting)، با استفاده از قلمو بر روی بستر فوم نیکل پوشش داده شد و در مرحله‌ی آخر در دمای $80^\circ C$ به مدت ۱۲ h حرارت داده شد. پس از خشک شدن، نمونه‌ی حاصل مجدداً برای به دست آوردن مقدار ماده‌ی فعال پوشش داده شده، توزین گردید.

۲-۴- تهیه‌ی سل $Li-O_2$

برای آزمون باتری $Li-O_2$ سل‌های سکه‌ای مخصوص این باتری‌ها، دارای مجرای عبوری اکسیژن در قسمت قرارگیری کاتد، استفاده شد. در ادامه اجزای دیگر باتری $Li-O_2$ یعنی آنُد، جداکننده و الکترولیت با استفاده از منابع گوناگون انتخاب شدند. برای انتخاب این موارد، معیار میزان تکرار استفاده از آن‌ها در پژوهش‌های مرتبط پیشین و همچنین بازدهی آن‌ها مد نظر قرار داده شد [۲۱]. در نتیجه‌ی این بررسی‌ها، فلز لیتیوم با پانچ ۱۶ میلی‌متر به عنوان آنُد، محلول ۱ مولار $LiTFSi$ در TEGDME به عنوان الکترولیت و کاغذ فیبر شیشه‌ای واتمن GF/D به عنوان گزینه‌های مناسب برای استفاده به عنوان جداکننده انتخاب شدند. در قدم بعدی سل سکه‌ای با استفاده از اجزای ذکر شده، در گلاو باکس با میزان رطوبت کم‌تر از ۱ ppm، بسته شد. پس از بستن سل، برای اطمینان از اتصال کوتاه نبودن سل بسته شده، ولتاژ دو سر باتری با استفاده از اهم‌متر اندازه‌گیری گردید.

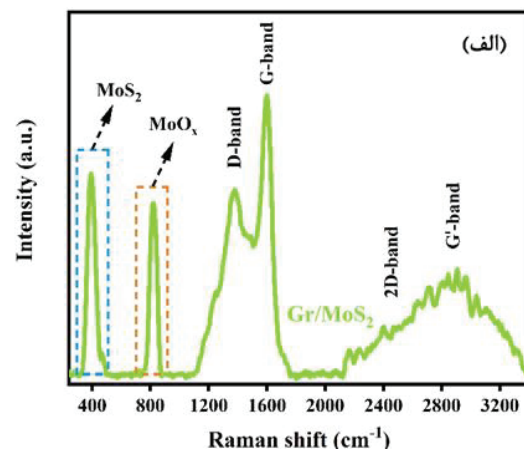
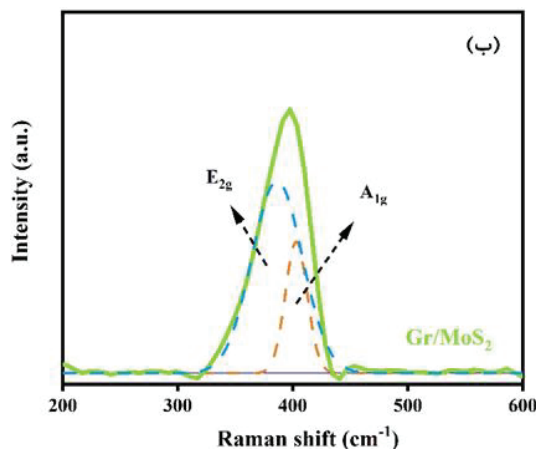
۲-۵- دستگاه‌های مشخصه‌یابی

مشخصه‌یابی فازی نمونه‌ها، با آنالیز XRD و به وسیله‌ی



بستر نمونه‌ی کامپوزیتی، از آنالیز رامان کمک گرفته شد. شکل ۳ (الف) و (ب) طیف به دست آمده از آنالیز رامان نمونه‌ی Gr/MoS₂ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ (الف) مشخص شده‌است؛ پیک‌های موجود در محدوده‌ی ۴۰۰ cm⁻¹ و ۸۰۰ cm⁻¹، به ترتیب، مربوط به حضور MoS₂ و MoO_x در نمونه هستند [۲۶، ۲۷]. حضور پیک مربوط به اکسید مولیبدن مربوط اکسایش بخشی از MoS₂ موجود در نمونه در اثر حرارت ناشی از تابش لیزر رامان می‌باشد [۲۶]. پیک‌های به وجود آمده در حوالی رامان شیفت‌های ۱۳۴۰ و ۱۵۹۰ cm⁻¹، به ترتیب، به باند D و G و برآمدگی‌های قابل مشاهده در رامان شیفت‌های حوالی ۲۶۷۰ و ۲۷۲۰ cm⁻¹، به ترتیب، به باند ۲D و G' کربن نسبت داده می‌شوند [۲۸]. باند D و G کربن، به ترتیب، به بی‌نظمی‌های ساختاری و عیوب برخوردار از SP³ کربن و ارتعاشات درون صفحه‌ای ناشی از SP² کربن هیبریدیزه در شبکه شش‌ضلعی نسبت داده می‌شود. بنابراین نسبت شدت پیک D به G (I_D/I_G) می‌تواند بیانگر درجه‌ی گرافیت بودن در نمونه‌های پایه کربنی باشد [۲۹].

۲θ برابر با ۲۶° و ۴۳° پیک‌هایی قابل مشاهده است که به ترتیب مربوط به دسته صفحه‌های (۰۰۲) و (۱۰۱) گرافیت هستند [۲۲]. در نمونه‌ی Gr/MoS₂ در زوایای ۱۴°، ۲۴°، ۳۳°، ۳۹° و ۵۹° پیک‌هایی ظاهر شده‌است. پیک‌های ظاهر شده در نزدیکی زوایای ۱۴°، ۳۳°، ۳۹° و ۵۹° به ترتیب به صفحه‌های (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۳) و (۱۱۰) دی‌سولفید مولیبدن همگراگونا (JCPDS card no. 65-1951)، فاز 2H MoS₂ نسبت داده می‌شود و پیک قابل مشاهده در زاویه‌ی ۲θ برابر با ۲۴°، مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) گرافیت است [۲۳، ۲۴]. پیک‌های مربوط به گرافیت در نمونه‌ی Gr/MoS₂ به دلیل حضور مقدار قابل توجه MoS₂، به طور نسبی، از شدت کم‌تری برخوردارند. پیک مربوط به صفحه‌ی (002) در نمونه‌ی مرجع MoS₂ در زاویه‌ی ۲θ برابر با ۱۴/۴° گزارش شده است، ولی این پیک در نمونه‌های سنتز شده با جابه‌جایی همراه است. این جابه‌جایی می‌تواند به علت افزایش فاصله‌ی بین صفحه‌های بلوری رخ داده باشد [۲۵]. برای مشخصه‌یابی بهتر فازهای موجود در نمونه و بررسی میزان گرافیت بودن صنعتی استفاده شده به عنوان



شکل ۳- طیف رامان نمونه‌ی Gr/MoS₂ (الف) در رامان شیفت ۳۰۰ تا ۳۳۰۰ cm⁻¹ و (ب) در رامان شیفت ۲۰۰ تا ۶۰۰ cm⁻¹.



با توجه به طیف به دست آمده، مقدار I_D/I_G نمونه تقریباً برابر با ۰/۶۶ اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده‌ی نظم ساختاری بالای گرافیت صنعتی استفاده شده در نمونه‌ی کامپوزیتی دارد [۲۹]. این موضوع می‌تواند نویدبخش رسانایی مناسب کامپوزیت سنتز شده باشد.

شکل ۳ (ب) طیف بزرگنمایی شده رامان نمونه را در محدوده‌ی حضور پیک‌های مربوط به فاز MoS₂ (۲۰۰ تا ۶۰۰ cm⁻¹) نمایش می‌دهد. مطابق شکل، پیک‌های قابل مشاهده در محدوده‌ی ۳۸۶ و ۴۰۳ cm⁻¹ این نمونه نشان‌دهنده‌ی تشکیل دی‌سولفیدمولیبدن با فاز بلوری 2H MoS₂ است. این پیک‌ها به ترتیب به E_{12g} و A_{1g} این فاز نسبت داده می‌شود [۲۶، ۳۰].

برای بررسی پیوندهای شیمیایی موجود در نمونه‌ها از آنالیز FTIR استفاده شد. شکل ۴ نتایج حاصل از آنالیز FTIR نمونه‌ی کامپوزیتی Gr/MoS₂ را در مقایسه با گرافیت مورد استفاده به عنوان منبع کربنی را نشان می‌دهد.

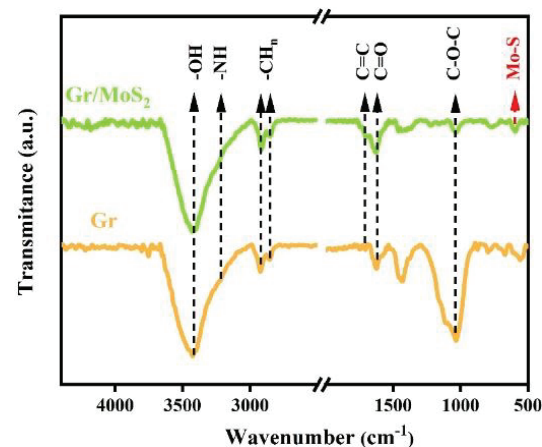
در ادامه‌ی پژوهش، برای بررسی مساحت سطح ویژه‌ی کامپوزیت و مطالعه‌ی نوع حفره‌های این نمونه، آنالیز جذب-واجذب N₂ به کار گرفته شد. نمودار هم‌دمای حاصل از آنالیز جذب-واجذب N₂ نمونه‌ی Gr/MoS₂ (شکل ۵ الف))، طبقه‌بندی اتحادیه‌ی بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC)، از نوع V است؛ که نشان‌دهنده‌ی صورت‌گرفتن جذب توسط میکرو و یا مزوتخلخل‌های موجود در نمونه در حالتی است که فعل و انفعالات میان جذب و واجذب نسبتاً ضعیف است. همچنین نمونه هیستریزیسی از نوع H3 از خود نشان می‌دهد [۳۳]. مساحت سطح ویژه‌ی نمونه، با استفاده از روش BET، ۶ m²g⁻¹ محاسبه شد. همچنین قابل ذکر است که میانگین قطر تخلخل‌ها و حجم کل تخلخل‌های نمونه به ترتیب ۴۷ nm و ۰/۰۷ cm³g⁻¹ به دست آمد. نحوه‌ی توزیع اندازه‌ی تخلخل‌ها در نمودارهای BJH و MP، به ترتیب، در شکل‌های ۵ (ب) و (پ) قابل رویت است.

مورفولوژی سطحی نمونه‌ی کامپوزیتی سنتز شده به کمک آنالیز SEM مشاهده شد. شکل ۶ (الف) تا (ت) نشان‌دهنده‌ی تصاویر گرفته‌شده از نمونه‌ی Gr/MoS₂ در بزرگنمایی‌های مختلف است.

با توجه به طیف به دست آمده، مقدار I_D/I_G نمونه تقریباً برابر با ۰/۶۶ اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده‌ی نظم ساختاری بالای گرافیت صنعتی استفاده شده در نمونه‌ی کامپوزیتی دارد [۲۹]. این موضوع می‌تواند نویدبخش رسانایی مناسب کامپوزیت سنتز شده باشد.

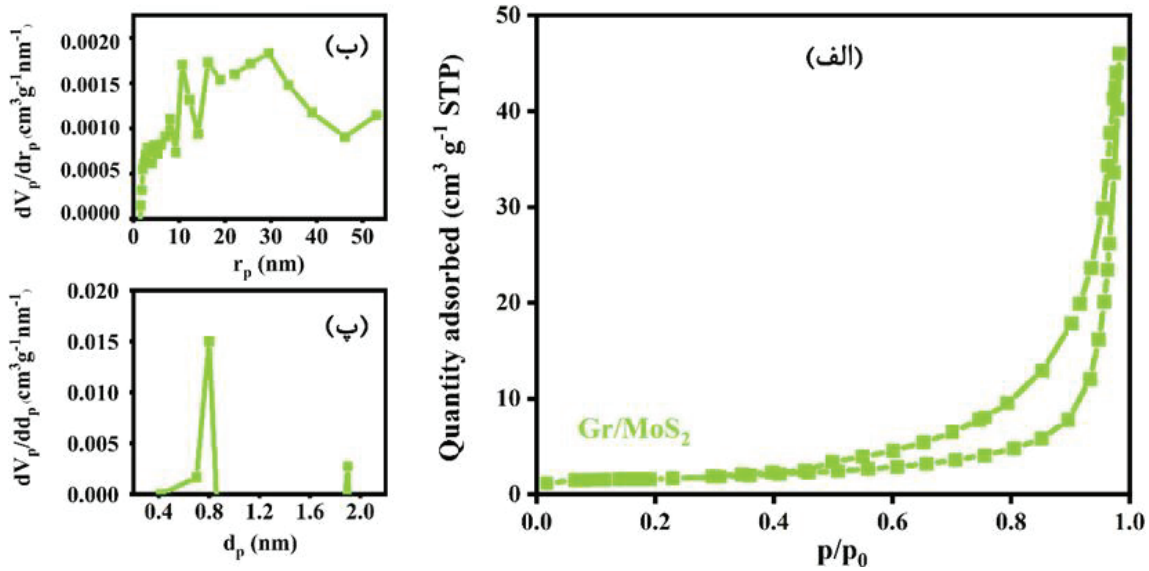
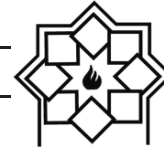
شکل ۳ (ب) طیف بزرگنمایی شده رامان نمونه را در محدوده‌ی حضور پیک‌های مربوط به فاز MoS₂ (۲۰۰ تا ۶۰۰ cm⁻¹) نمایش می‌دهد. مطابق شکل، پیک‌های قابل مشاهده در محدوده‌ی ۳۸۶ و ۴۰۳ cm⁻¹ این نمونه نشان‌دهنده‌ی تشکیل دی‌سولفیدمولیبدن با فاز بلوری 2H MoS₂ است. این پیک‌ها به ترتیب به E_{12g} و A_{1g} این فاز نسبت داده می‌شود [۲۶، ۳۰].

برای بررسی پیوندهای شیمیایی موجود در نمونه‌ها از آنالیز FTIR استفاده شد. شکل ۴ نتایج حاصل از آنالیز FTIR نمونه‌ی کامپوزیتی Gr/MoS₂ را در مقایسه با گرافیت مورد استفاده به عنوان منبع کربنی را نشان می‌دهد.

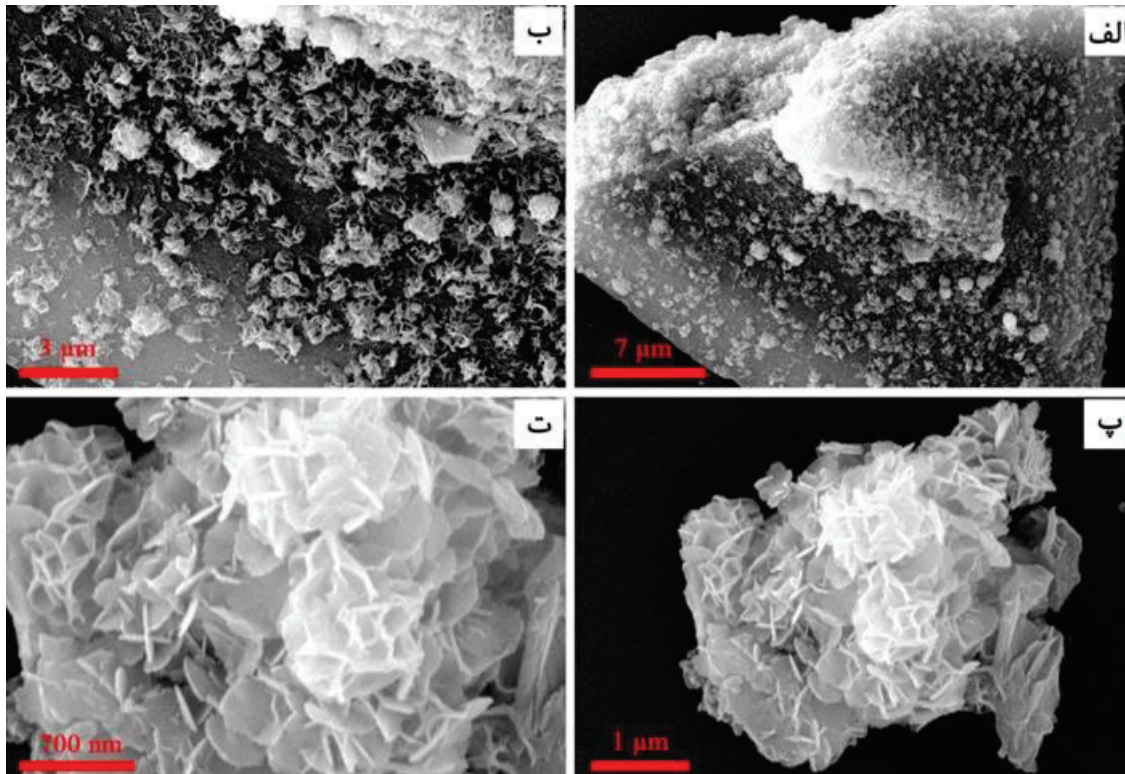


شکل ۴- طیف FTIR نمونه‌های Gr/MoS₂ و Gr

مطابق شکل، هر دو نمونه پیوندهای -OH، -NH، -CH_n



شکل ۵- (الف) نمودار جذب-واجذب N_2 ، (ب) نمودار BJH و (پ) نمودار Mp نمونه‌ی Gr/MoS_2 .



شکل ۶- تصاویر SEM نمونه‌ی کامپوزیت Gr/MoS_2 در بزرگنمایی‌های مختلف.



همان‌طور که این نمودار نشان می‌دهد؛ نمونه Gr/MoS_2 فلات ولتاژی را در $2/5 \text{ V}$ در حالت شارژ و در حدود $3/1 \text{ V}$ ولت در حالت شارژ از خود نشان داده است. در طرف مقابل، نمونه Gr ، نتوانسته است، در این دانسیته‌ی جریان، فلات ولتاژی از خود نشان دهد. همچنین مطابق شکل، نمونه Gr ظرفیت ویژه‌ای معادل 52 mA h g^{-1} از خود نشان داده است در حالی که نمونه Gr/MoS_2 ظرفیت ویژه‌ای برابر با 912 mA h g^{-1} از خود نشان داده است که این مقدار تقریباً $17/5$ برابر ظرفیت ویژه‌ی به دست آمده از نمونه‌ی بستر گرافیتی استفاده شده در کامپوزیت است. بنابراین با عنایت به نتایج حاصل از این آزمایش، نقش به سزای الکتروکاتالیزگر MoS_2 در کاهش مازاد پتانسیل و در نتیجه افزایش قابل توجه ظرفیت باتری Li-O_2 غیرقابل چشم‌پوشی است.

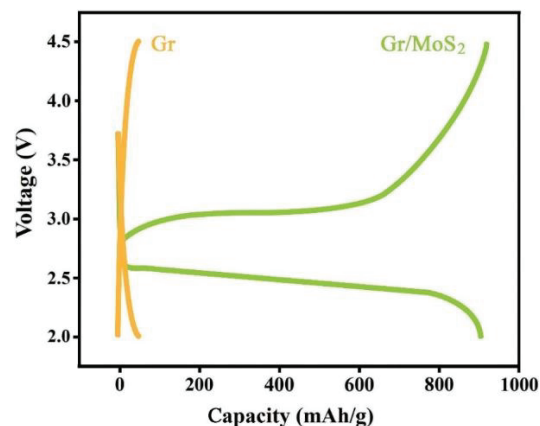
۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، دی‌سولفید مولیبدن به روش گرمایی بر روی بستر گرافیتی سنتز شد. نتایج آنالیزهای XRD و طیف‌سنجی رامان حاکی از تشکیل فاز 2H MoS_2 بر روی بستر کربنی بود. همچنین آنالیز FTIR نیز حضور پیوند مربوط به MoS_2 را نشان داد. آنالیز جذب-واجذب N_2 نمونه‌ی کامپوزیتی برای بررسی مساحت سطح ویژه و نوع حفره‌های نمونه مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه، تصاویر به دست آمده با استفاده از آنالیز SEM حضور نانورقه‌های MoS_2 را بر روی بستر گرافیتی نشان داد. در انتها نمونه‌ی کامپوزیتی Gr/MoS_2 به عنوان کاتد باتری Li-O_2 مورد استفاده قرار گرفت و توانست در دانسیته‌ی جریان 10 mA g^{-1} ظرفیت ویژه‌ای معادل 912 mA h g^{-1} از خود نشان دهد که این میزان حدوداً $17/5$

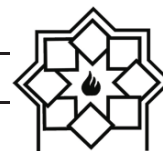
شکل ۶ (الف) و (ب) به خوبی نانورقه‌های MoS_2 پخش شده بر روی بستر گرافیت را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود این نانورقه‌ها به صورت یکنواخت در نواحی بستر نمونه توزیع شده‌اند. MoS_2 به صورت نانورقه‌های پیوسته و غیرکروی شکل در سرتاسر نمونه به چشم می‌خورند. با استفاده از نرم‌افزار Image J میانگین ضخامت نانورقه‌های MoS_2 ، از شکل ۶ (ت)، 32 nm اندازه‌گیری شد.

در مرحله‌ی آخر نمونه به روش توضیح داده شده در قبل، به عنوان کاتد باتری لیتیوم-هوا Li-O_2 در سل سکه‌ای مختص به این نوع باتری بسته شد. به سل سکه‌ای آماده شده ابتدا به مدت ۲ ساعت، در محیط خلاء استراحت داده شد. سپس تحت اتمسفر O_2 با خلوص آزمایشگاهی قرار گرفت و چرخه‌ی شارژ-شارژ را در بازه‌ی ولتاژی اعمالی ۲ تا $4/5 \text{ V}$ را و در دانسیته‌ی جریان انتخابی 10 mA g^{-1} طی نمود.

شکل ۷ نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت حاصل از این آزمایش را برای هر دو نمونه Gr و Gr/MoS_2 به معرض نمایش قرار داده است.



شکل ۷- نمودار پتانسیل بر حسب ظرفیت نمونه‌های Gr و Gr/MoS_2 در دانسیته‌ی جریان 10 mA g^{-1} و در اتمسفر اکسیژن برای اولین چرخه.

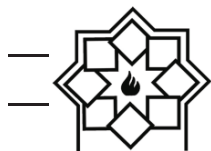


- Zeng, "Mesoporous ultrafine Ta₂O₅ nanoparticle with abundant oxygen vacancies as a novel and efficient catalyst for non-aqueous Li-O₂ batteries", *Electrochimica Acta*, 2018, 271, 232-241.
- [8]. J. Gao, X. Cai, J. Wang, M. Hou, L. Lai, L. Zhang, "Recent progress in hierarchically structured O₂-cathodes for Li-O₂ batteries", *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352, 972-995.
- [9]. K.X. Wang, Q.C. Zhu, J.S. Chen, "Strategies toward high-performance cathode materials for lithium-oxygen batteries", *Small*, 2018, 14, 1800078.
- [10]. X. Cui, Y. Luo, Y. Zhou, W. Dong, W. Chen, "Application of functionalized graphene in Li-O₂ batteries", *Nanotechnology*, 2021, 32, 132003.
- [11]. Y.S. Cho, H. Kim, M. Byeon, D.Y. Kim, H. Park, Y. Jung, Y. Bae, M. Kim, D. Lee, J. Park, K. Kang, D. Im, C.R. Park, "Enhancing the cycle stability of Li-O₂ batteries via functionalized carbon nanotube-based electrodes", *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8, 4263-4273.
- [12]. T. Zhao, Y. Yao, Y. Yuan, M. Wang, F. Wu, K. Amine, J. Lu, "A universal method to fabricating porous carbon for Li-O₂ battery", *Nano Energy*, 2021, 82, 105782.
- [13]. M. Zhang, L. Zou, C. Yang, Y. Chen, Z. Shen, C. Bo, "An all-nanosheet OER/ORR bifunctional electrocatalyst for both aprotic and aqueous Li-O₂ batteries", *Nanoscale*, 2019, 11, 2855-2862.
- [14]. J. Kang, J. Kim, S. Lee, S. Wi, C. Kim, S. Hyun, S. Nam, Y. Park, B. Park, "Breathable Carbon-Free Electrode: Black TiO₂ with Hierarchically Ordered Porous Structure for Stable Li-O₂ Battery", *Advanced Energy Materials*, 2017, 7, 1700814.
- [15]. Q. Xia, D. Li, L. Zhao, J. Wang, Y. Long, X. Han, Z. Zhou, Y. Liu, Y. Zhang, Y. Li, A.A.A. Adam, S. Chou, "Recent

برابر ظرفیت ویژه‌ی (۵۲ mA h g⁻¹) به دست آمده از آزمون مشابه صورت گرفته بر روی Gr بود.

مراجع

- [1]. D. Du, Z. Zhu, K.-Y. Chan, F. Li, J. Chen, "Photoelectrochemistry of oxygen in rechargeable Li-O₂ batteries", *Chemical Society Reviews*, 2022, 51, 1846-1860.
- [2]. L.-N. Song, L.-J. Zheng, X.-X. Wang, D.-C. Kong, Y.-F. Wang, Y. Wang, J.-Y. Wu, Y. Sun, J.-J. Xu, "Aprotic Lithium-Oxygen Batteries Based on Nonsolid Discharge Products", *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146, 1305-1317.
- [3]. W.-J. Kwak, Rosy, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L.R. Johnson, P.G. Bruce, L.F. Nazar, Y.-K. Sun, A.A. Frimer, M. Noked, S.A. Freunberger, D. Aurbach, "Lithium-Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future", *Chemical Reviews*, 2020, 120, 6626-6683.
- [4]. W.-J. Kwak, Rosy, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L.R. Johnson, P.G. Bruce, L.F. Nazar, Y.-K. Sun, A.A. Frimer, "Lithium-oxygen batteries and related systems: potential, status, and future", *Chemical Reviews*, 2020, 120, 6626-6683.
- [5]. S.T. Plunkett, A. Kondori, D.Y. Chung, J. Wen, M. Wolfman, S.H. Lapidus, Y. Ren, R. Amine, K. Amine, A.U. Mane, M. Asadi, S. Al-Hallaj, B.P. Chaplin, K.C. Lau, H.-H. Wang, L.A. Curtiss, "A New Cathode Material for a Li-O₂ Battery Based on Lithium Superoxide", *ACS Energy Letters*, 2022, 7, 2619-2626.
- [6]. S. Ding, X. Yu, Z.-F. Ma, X. Yuan, "A review of rechargeable aprotic lithium-oxygen batteries based on theoretical and computational investigations", *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9, 8160-8194.
- [7]. R. Zhang, T. Zhao, M. Wu, H. Jiang, L.



- the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 2023, 237, 2068-2082.
- [23]. Y.T. Baheri, M. Maleki, H. Karimian, J. Javadpoor, S.M. Masoudpanah, "Well-distributed 1T/2H MoS₂ nanocrystals in the N-doped nanoporous carbon framework by direct pyrolysis", Scientific Reports, 2023, 13, 7492.
- [24]. M.A. Hedayati, M. Maleki, H. Ghanbari, "Growth of molybdenum disulfide nanostructures on carbon foam by hydrothermal method", JCSE, 2021, 17, 81-86.
- [25]. A.M. Homayounfard, M. Maleki, H. Ghanbari, M.H. Kahnamouei, B. Safaei, "Growth of few-layer flower-like MoS₂ on heteroatom-doped activated carbon as a hydrogen evolution reaction electrode", International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 55, 1360-1370.
- [26]. P. Negi, A. Kumar, "MoS₂ nanoparticle/activated carbon composite as a dual-band material for absorbing microwaves", Nanoscale Advances, 2021, 3, 4196-4206.
- [27]. A. Mohseni Ahangar, M.A. Hedayati, M. Maleki, H. Ghanbari, A. Valanezhad, I. Watanabe, "A hydrophilic carbon foam/molybdenum disulfide composite as a self-floating solar evaporator", RSC Advances, 2023, 13, 2181-2189.
- [28]. P. Dubey, P.H. Maheshwari, V. Shrivastav, S. Sundriyal, "Effect of nitrogen and sulphur co-doping on the surface and diffusion characteristics of date seed-derived porous carbon for asymmetric supercapacitors", Journal of Energy Storage, 2023, 58, 106441.
- [29]. Y. Yang, D. Chen, W. Han, Y. Cheng, B. Sun, C. Hou, G. Zhao, D. Liu, G. Chen, J. Han, "Nature-inspired self-activation method for the controllable synthesis of highly porous carbons for high-performance supercapacitors", Carbon, 2023, 205, 1-9.
- [30]. Y.T. Baheri, M.A. Hedayati, M. Maleki, H. Karimian, "A vapor-liquid-solid advances in heterostructured cathodic electrocatalysts for non-aqueous Li-O₂ batteries", Chemical Science, 2022, 13, 2841-2856.
- [16]. Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, H. Zhang, "2D transition-metal-dichalcogenide-nanosheet-based composites for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions", Advanced Materials, 2016, 28, 1917-1933.
- [17]. Y. Liu, Y. Zang, X. Liu, J. Cai, Z. Lu, S. Niu, Z. Pei, T. Zhai, G. Wang, "Three-Dimensional Carbon-Supported MoS₂ with Sulfur Defects as Oxygen Electrodes for Li-O₂ Batteries", Frontiers in Energy Research, 2020, 8, 109.
- [18]. Z. Sun, J. He, M. Yuan, L. Lin, Z. Zhang, Z. Kang, Q. Liao, H. Li, G. Sun, X. Yang, R. Long, Y. Zhang, "Li⁺-clipping for edge S-vacancy MoS₂ quantum dots as an efficient bifunctional electrocatalyst enabling discharge growth of amorphous Li₂O₂ film", Nano Energy, 2019, 65, 103996.
- [19]. M. Asadi, B. Kumar, C. Liu, P. Phillips, P. Yasaei, A. Behranginia, P. Zapol, R.F. Klie, L.A. Curtiss, A. Salehi-Khojin, "Cathode Based on Molybdenum Disulfide Nanoflakes for Lithium-Oxygen Batteries", ACS Nano, 2016, 10, 2167-2175.
- [20]. Z. Sadighi, J. Liu, L. Zhao, F. Ciucci, J.-K. Kim, "Metallic MoS₂ nanosheets: multifunctional electrocatalyst for the ORR, OER and Li-O₂ batteries", Nanoscale, 2018, 10, 22549-22559.
- [21]. Z. Zhu, A. Mosallanezhad, D. Sun, X. Lei, X. Liu, Z. Pei, G. Wang, Y. Qian, "Applications of MoS₂ in Li-O₂ Batteries: Development and Challenges", Energy & Fuels, 2021, 35, 5613-5626.
- [22]. S. Manokaran, K. Manikkavasagan, S. Nesappan, H. Meenakshisundaram, "Synthesis of chemically exfoliated reduced graphene oxide from as-grated graphite rods recovered from used household batteries for utilization in tribological applications", Proceedings of



- mechanism for in-situ deposition of ultra-small hollow MoS₂ nanoparticles in N-doped carbon foam as an anode of lithium-ion batteries", *Journal of Energy Storage*, 2023, 68, 107682.
- [31]. M.E.M. Ali, R. Mohammed, S.M. Abdel-Moniem, M.A. El-Liethy, H.S. Ibrahim, "Green MoS₂ nanosheets as a promising material for decontamination of hexavalent chromium, pharmaceuticals, and microbial pathogen disinfection: spectroscopic study", *Journal of Nanoparticle Research*, 2022, 24, 191.
- [32]. M.A. Hedayati, A.M. Ahangar, M. Maleki, H. Ghanbari, "Low-temperature hydrothermal growth of MoS₂ nanostructures on carbon foam for hydrogen evolution reaction", *Diamond and Related Materials*, 2023, 139, 110342.
- [33]. F.J. Sotomayor, K.A. Cychosz, M. Thommes, "Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies", *Acc. Mater. Surf. Res.*, 2018, 3, 34-50.

Study on the Effect of Utilizing Molybdenum Disulfide as an Electrocatalyst in Cathode on the Specific Capacitance of Lithium-Oxygen Battery

Amir Mahdi Homayounfard¹, Mahdi Maleki^{1*}, Mahmoud Ghafari², Zeinab Sanaee²

¹ School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

² Energy storage Laboratory, School of Electrical and Computer Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

* malekim@iust.ac.ir

Abstract: Lithium-oxygen (Li-O₂) battery is considered the system with the highest theoretical specific energy density among all other energy storage devices. Therefore, it can be a suitable response to the increasing demand for the energy. Due to the fact that the cathode is one of the key components, this research represents a practical investigation on the impact of utilizing molybdenum disulfide as an electrocatalyst in the cathode on specific capacitance of Li-O₂ battery.

To do so, at the first step, graphite/MoS₂ composite was synthesized via one-pot hydrothermal approach. Then, different analysis of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), N₂ adsorption-desorption, and scanning electron microscopy (SEM) were applied to study phase characteristics, covalent bonds, porous structure, and to observe the surface morphology of the synthesized composite. Finally, it was employed as the cathode of the Li-O₂ battery and could exhibit the specific capacitance of 912 mA h g⁻¹, which illustrates the significant effect of using MoS₂ on increasing the specific capacitance by about 17.5 times than the sample without it.

Keywords: Li-O₂ battery cathode, MoS₂/C composite, Hydrothermal synthesis.