«әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті»

УДК 544.6.076.2(043) Қолжазба құқығында

Жумашева Назерке Жанатқызы

Жақсартылған энергия сыйымдылығы бар литий-күкіртті аккумуляторларға арналған жаңа композициялық материалдар

6D072000-Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми жетекшісі:
Химия ғылымдарының доценті
Кудреева Л.К
Шет елдік жетекші:
Сент-Этьен микроэлектроника (Франция) орталығы профессоры
Дженизиан Т.

:

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2025

МАЗМҰНЫ

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР..... 3
КІРІСПЕ..... 4
1.ӘДЕБИЕТТЕРГЕ ШОЛУ
1.1 LiS батареясы туралы жалпы түсініктер..... 9
1.2 LiS аккумуляторлардың жұмыс істеуіне әсер ететін сипаттамалар..... 13
1.3. LiS аккумуляторлары катодты бөлігін модификациялаушы материалдар..... 23
1.4.Биомассадан алынатын көміртек-хост дизайны..... 24
1.5. Никель оксиді (NiO) және никель (Ni) қосылыстарының литий-күкіртті (Li-S) аккумуляторындағы қолданыстары..... 34
1.6.Литий сульфидті аккумуляторлардың жұмысын жақсарту үшін сепараторды модификациялаушы материалдар..... 39
2.ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

2.1. Материалдар мен әдістер..... 40
2.2.Қолданылған реагенттер мен жабдықтар..... 40
2.3. GPC-NiO композитін синтездеу..... 42
2.4.GPC@S катодтарын дайындау..... 43
2.5. Сепараторды модификациясы..... 43
2.6. Үлгілердің сипаттамасы..... 43
2.7. Электрохимиялық сипаттамалар..... 43
2.8. LixSy адсорбциялау тесті..... 44
2.9. Симметриялық ұяшықты тестілеу..... 44
2.10. Нуклеация тесті..... 45
3.1. GPC және GPC@S катодының сипаттамасы..... 45
3.2. GPC-NiO композиттің сипаттамасы және сепаратордың модификациясы..... 52
3.3. Дамытылған катод және модификацияланған сепараторлар қолданылған ұяшықтың электрохимиялық көрсеткіштері..... 56
3.4. Күкіртті сіңдіру үшін қол жетімді GPC кеуектерін есептеу..... 64
3.5.D_{Li^+} мәндерін есептеу..... 72
4. GPC@S катодынан және GPC-NiO сепараторынан тұратын LiS CR2032 типті ұяшыққа арналған жартылай өндірістік технологиялық сызбанұсқасы және материалдық баланс..... 80
Қорытынды..... 89
Пайдаланылған әдебиеттер..... 91

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

GPC- графен тәрізді кеуекті көміртек материалы
КҚ-күріш қауызы
CV- Циклдік вольтамперометрия
LiSA-литий күкірт аккумуляторы
EIS- электр кедергісі спектроскопиясы
LiPS-литий полисульфиді
PVDF-ПВДФ поливнилден фторид
NMP- N-метил-2-пирролидон
LiTIFSI- литий бис-(трифторметан сульфонил)имид
SEM- Сканерлеуші электронды микроскопия
SEM-EDS- Энергия дисперсиялық спектроскопиясы бар сканерлеуші электронды микроскоп
XRD- Рентген сәулелерінің дифракциясы
ЛКҰ- Литий-күкірт ұяшықтары
ТГА- Термогравиметриялық талдау
XPS- Фотоэлектронды спектроскопия
EDS,ЭДС- Энергия-дисперсиялық спектроскопия
BET- Брунауэр-Эмметт-Теллер талдауы
АДЕ- апротонды диполярлы еріткіштер
LiPS- литий полисульфиді
МОФ- металл-органикалық қаңқалар
PAN- полиакрилонитрил
DOL-1,3 диоксолан
DME-диметаксилен

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертация жұмысы биомассадан алынған графен тәрізді көміртекті материалдың синтезі және оны катод үшін күкіртті орналастыру агенті ретінде пайдалану, сондай-ақ сепараторды модификациялау үшін GPC-NiO композиттерін синтездеу,олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу мен GPC@S катодын және GPC-NiO композиттік модификацияланған сепараторды Li-S аккумуляторлары үшін қолдану және аккумулятордың тиімді электрохимиялық сипаттамаларын,өнімділігін зерттеуді қамтиды. Жоғары беттік ауданы бар графен тәрізді кеуекті көміртегі (GPC) сатылы карбонизация және термохимиялық белсендіру арқылы арзан және мол күріш қабығы қалдықтарынан оңтайлы синтезделді. Синтезделген графен тәрізді кеуекті көміртегіне күкіртті орналастыру үшін балқыма-диффузия әдісі пайдаланылды. GPC-NiO негізіндегі композиттер әртүрлі GPC және $Ni(NO_3)_2$ арақатынастарымен синтезделіп, тиімді құрамы анықталды. Зерттеу нәтижесінде GPC@S катодынан және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторынан тұратын ұяшықтың литий полисульфидінің (LiPS) тотығу-тотықсыздану реакцияларын жылдамдататыны көрсететіліп және шаттл әсерін басатынын көрсетті. Дайындалған графен тәрізді кеуекті көміртегі (GPC) айтарлықтай меншікті бетінің ауданы мен айқын мезокеуектілігінің арқасында күкірт ұстап тұрушы матрица ретінде жоғары тиімділік танытты. Сонымен қатар технологиялық есептеулері жасалып, жобаланды.

Жұмыстың өзектілігі

Литий-күкіртті батареялар жоғары теориялық энергия сыйымдылығы (1675 мАсағ $г^{-1}$) және теориялық энергия тығыздығына (2600 Вт сағ $кг^{-1}$) байланысты перспективті энергия сақтау жүйесі ретінде бағаланады. Дегенмен, олардың практикалық қолданылуын шектейтін кейбір кемшіліктер бар, олар күкірттің төмен электр өткізгіштігі (5×10^{-30} С/см) және оның тотықсыздану өнімдерінен туындайтын литий полисульфидтердің электролитте еруі әсерінен болатын шаттл эффектісі. Еріген полисульфидтердің кейіннен анод жағына диффузиясы, күкірт тотықсыздану кезінде түзілетін өнімдерінің тығыздығының айырмашылығынан туындайтын (күкірт 1,66 г $см^{-3}$ және Li_2S 2,03 г $см^{-3}$) көлемінің кеңеюі, бұлардың барлығы жанама реакцияларды, белсенді заттың қайтымсыз жоғалуын және анодтың деградациясын тудырады, нәтижесінде ұяшық сыйымдылығының тұрақтылығы тез төмендейді. Бұл зерттеудің өзектілігі литий-күкіртті аккумуляторларда кездесетін шаттл эффектісі мен көлемдік өзгерістер сияқты негізгі мәселелерді шешуге бағытталған. Биоқалдықтарды, әсіресе күріш қауызын, графен тәрізді кеуекті көміртек өндіруде қолдану – ғылыми, экологиялық және экономикалық тұрғыдан тиімді әдіс. Алынған GPC@S катоды мен GPC-NiO-20 сепараторы шаттл эффектісін азайтып, аккумулятордың электрохимиялық өнімділігін арттырады. Алайда, NiO-ның

төмен электр өткізгіштігі оның көміртекті материалдармен композиттерін жасауды қажет етеді.

Зерттеу жұмысының мақсаты:

Литий күкіртті аккумуляторлар үшін қалдық биомасса күріш қауызынан тұратын тиімді графен тәрізді көміртекті күкірт орналастырушы катод материалын және графен тәрізді көміртек пен никель оксидінен тұратын сепараторды модификациялауға арналған композитті материалдар синтездеу

Зерттеу мақсаттарына жету үшін қойылған міндеттер:

1.Био қалдық болып есептелетін күріш қауызынан графен тәрізді көміртек-GPC материалын синтездеу және оның қасиеттерін сипаттау.

2.Li-S аккумуляторлары үшін күріш қауызынан синтезделген графен тәрізді көміртектен және күкірттен тұратын GPC@S катодын дайындау және сипаттау.

3.Сепараторды модификациялау агенті ретінде графен тәрізді көміртектен және никель оксидінен тұратын GPC/NiO композитін синтездеу және сипаттау.

4.GPC@S катоды және GPC-NiO модификацияланған сепараторынан тұратын литий күкіртті аккумулятордың электрохимиялық көрсеткіштерін зерттеу.

5. GPC@S катоды және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторынан тұратын литий күкіртті аккумулятор жасаудың технологиялық сызба-нұсқасын, есептеулерін ұсыну.

Зерттеу әдістері

Энергия-дисперсиялық спектроскопиямен (EDS) жабдықталған сканерлеуші электронды микроскоп (SEM), трансмиссиялық электронды микроскопия (TEM), раман спектроскопия, XRD рентгендік дифракциялық әдісі,рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияны (XPS)термогравиметриялық талдау (TGA) , циклді вольтамперометрия (CV), электрхимиялық импеданстық спектроскопия (EIS), хроноамперометрия (CA)

Зерттеу нысаны

Күріш қауызынан синтезделген графен тәрізді көміртек- GPC материалы, GPC/NiO композиті, GPC@S катоды, және GPC@S катоды мен модификацияланған сепараторлары бар литий күкіртті ұяшықтары

Зерттеу пәні

Зерттеу пәні GPC@S катоды мен модификацияланған сепараторлары бар литий күкірт ұяшықтарының сыйымдылығы, өнімділігі, разрядталу/зарядталу потенциалы, өнімдер түзілуінің нуклеациясы, композиттің полисульфидтерді адсорбциялау қаблеті, тотығу-тотықсыздану потенциалы

Қорғауға шығарылған негізгі қағидаттар

1.Күріш қауызы биомассасынан синтезделген графен тәрізді кеуекті көміртек материал жоғары беттік ауданы (2143.5 м²/г), кеуек көлеміне(1.02 см³/г) (микро,мезо, макрокеуектер) және 29.13 % графиттену дәрежесіне байланысты күкіртті кеуектерге жүктеуге хост материал ретінде тиімділік көрсетеді. Күріш

қауызы биомассасынан синтезделген графен тәрізді кеуекті көміртек материалы жоғары меншікті беткі аумағы, үлкен кеуек көлемі және жақсы дамыған микро- және мезокеуекті құрылымы арқасында литий-күкірт аккумуляторларының катодтарын түзу үшін күкіртті тиімді түрде иммобилизациялайды.

2.GPC-ге никель оксидін NiO енгізу LiS ұяшықтағы активті материал полисульфидтердің тотығу және тотықсыздану жылдамдығын арттырып, каталиткалық әсер етеді. Сондай-ақ GPC полисульфидтердің еруіне физикалық барьер көрсетсе, никель оксиді полярлы қасиетіне байланысты химиялық барьер рөлін атқарады. Графен тәрізді кеуекті көміртек бетінде синтезделген никель (II) оксиді нанобөлшектері литий полисульфидтерінің тотығу және тотықсыздану жылдамдығын каталитикалық әсері арқылы арттырады.

3. GPC@S катоды және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторымен түрленген ұяшық, GPC@S катоды модификацияланбаған сепараторы бар ұяшыққа қарағанда жоғары бастапқы сыйымдылық (0,2C-де GPC-NiO-20 сепараторы үшін1519 мА·сағ/г, модификацияланбаған сепараторы бар ұяшық үшін 1190 мА·сағ/г бастапқы сыйымдылық)пен цикл бойынша тұрақтылықты(100 циклден кейін GPC-NiO-20 сепараторы үшін 870 мА·сағ/г, модификацияланбаған сепараторы бар ұяшық үшін 589 мА·сағ/г) жақсартады.

Зерттеудің негізгі нәтижелері

1.Жоғары меншікті беткі ауданы бар графентәрізді кеуекті көміртек (GPC) күріш қауызының биологиялық қалдықтарынан карбонизация және термохимиялық белсендіру процестері арқылы тиімді синтезделді.

2.GPC беті диаметрі 15-тен 30 мкм-ге дейінгі тесіктері бар жақсы дамыған макрокеуекті құрылымға ие екені анықталды.

3.Белсендірілген GPC-дегі графиттену деңгейі шамамен 29,13% деп есептелді. GPC-нің өлшенген меншікті беткі ауданы 2143,5 $м^2/г$, ал жалпы кеуек көлемі 1,020 $см^3/г$ құрады.

4.Алғаш рет балқыманы диффузиялау әдісі арқылы күкірт катодын жасау үшін графентәрізді кеуекті көміртек (GPC) қолданылды.

5.Әртүрлі құрамы мен GPC-нің $Ni(NO_3)_2$-ге қатынасы бар NiO нанобөлшектерімен модификацияланған GPC композиттері синтезделіп, олар сепаратор модификаторы ретінде тиімді екенін көрсетті.

6.NiO нанобөлшектерін GPC құрылымына қосу арқылы композиттің меншікті беткі ауданы едәуір ұлғайып, 2476,6 $м^2/г$-ге жеткені анықталды.

7.GPC@S катоды және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторы бар элемент литий полисульфидтерінің тотығу-тотықсыздану реакцияларын жеделдететіні және шаттл-эффектті төмендететіні көрсетілді. Атап айтқанда, GPC@S/GPC-NiO-20 элементі жоғары бастапқы разрядтық сыйымдылықты (0,2 C кезінде 1519 мА·сағ/г), ұзақ циклдік тұрақтылықты (400 цикл ішінде 1 C кезінде сыйымдылықтың 0,091% төмендеуі) және жоғары ток қарқындылығындағы өнімділікті (2 C кезінде 568 мА·сағ/г) көрсетті.

8.Алғаш рет GPC@S катоды мен GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторы бар литий-күкірт аккумуляторын жасауға арналған композициялық материалдарды өндірудің принциптік технологиялық сызбасы әзірленді.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу

Бұл жұмыс литий-күкіртті аккумуляторларда катодтық және сепараторлық материалдар ретінде пайдалану үшін күкірт пен NiO безендірілген графен тәрізді кеуекті көміртекті (GPC) композиттерінің алғашқы сәтті дамытуын ұсынады. Карбонизация және термохимиялық белсендіру арқылы күріш қауызы биомассасынан GPC синтезі литий-күкіртті аккумуляторларда электрохимиялық өнімділігін айтарлықтай арттыратын жаңа, экологиялық таза тәсіл болып табылады. Бұл әдіс күкіртті тиімді орналастыру үшін GPC бетінің жоғары ауданы мен мезокеуектілігін пайдаланады, нәтижесінде күкірт катодының жұмысын жақсартады.Сонымен қатар, жұмыс GPC-NiO композиттерін литий-күкіртті аккумуляторларда сепаратор модификаторлары ретінде пайдалануды ұсынады, бұл литий полисульфидтерінің шаттл әсерін азайтуға көмектесетін жаңа тұжырымдама. Бұл зерттеудің маңыздылығы тек жаңа материалдар мен әдістердің жаңашылдығында ғана емес, сонымен қатар биомасса қалдықтарын (күріш қабығы) озық аккумуляторлық материалдардың ресурсы ретінде пайдаланудың экологиялық тиімділігінде. Нәтижелер өнімділігі жоғары, экологиялық таза энергия сақтау шешімдерін әзірлеуге ықпал етеді және литий-күкіртті аккумуляторлар технологияларын дамытуда тиімді әдістердің бірін ұсынады.

Теориялық маңыздылығы

Бұл зерттеудің теориялық маңыздылығы күкірт орналастырушы матрица ретінде биомассадан алынған графен тәрізді кеуекті көміртекті (GPC) және сепаратор модификаторы ретінде NiO безендірілген GPC пайдалану арқылы литий-күкіртті батареялардың жұмысын жақсартудың жаңа тәсілін әзірлеуде жатыр. Бұл жұмыс күкіртті графен тәрізді материалдар және металл оксиді композиттерін қолдана отырып литий күкіртті аккумуляторда болатын шаттл эффектісі және көлемдік ұлғаюды азайту сияқты негізгі мәселелерді шешу арқылы электрохимиялық өнімділікті қалай жақсарта алатынын түсінуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, зерттеу тиімді энергия сақтау жүйелерін жобалаудың жаңа бағытын ұсына отырып, биомасса қалдықтарын жоғары өнімді батарея материалдарының тұрақты көзі ретінде пайдаланудың теориялық негізіне ықпал етеді.

Практикалық маңыздылығы

Бұл зерттеудің практикалық маңыздылығы литий-күкіртті аккумуляторлар үшін олардың электрохимиялық өнімділігін, айналу тұрақтылығын және жылдамдық қабілетін арттыратын тұрақты және тиімді күкірт хостын және сепаратор модификаторын әзірлеуде жатыр. Биомассадан алынған графен тәрізді

кеуекті көміртекті (GPC) пайдалану кәдімгі материалдарға үнемді және экологиялық таза балама ұсынады, бұл оны жоғары өнімді, экологиялық таза энергия сақтау жүйелерінің болашағы үшін перспективалы тәсіл етеді.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға (жобаларға) сәйкестігі

Жоба коды: OPFE2021001 «Қорғаныс және аэроғарыштық қолданбаларға арналған жаңа материалдар мен құрылғылар», 2021-2023, NLA Астана, энергетика және жаңа материалдар туралы ғылым орталығы зерттеу жобасы

Зерттеу авторының жеке үлесі диссертация тақырыбы бойынша әдеби деректерді дайындау және талдау, GPC@S катодын синтездеу, NiO безендірілген GPC синтездеу бойынша тәжірбиелер жүргізу, ұяшық жинау, нәтижелерді жинақтау және талдау

Жұмыстың сыннан өтуі

Диссертацияның негізгі тұжырымдары мен нәтижелері төмендегі Халықаралық және республикалық конференцияда ауызша баяндалды және талқыланды:

mESC-IS 2023-пен бірлескен10-шы Халықаралық конференция (INESS–2023)». 2023 жыл, 17–21 шілде, Түркия, Акияка қаласындағы Мугла университеті.

METE–2023 халықаралық ғылыми-техникалық конференциясы, 2023 жыл, 15–19 мамыр, Минск қаласы, Беларусь Республикасы.

11-ші Халықаралық конференция (INESS–2024)». 2024 жыл, 7–9 тамыз | Назарбаев университеті, Астана, Қазақстан

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы

1. Fail Sultanov, Nazerke Zhumasheva, Akmaral Dangaliyeva, Azhar Zhaisanova, Nurzhan Baikalov, Batukhan Tatykayev, Mukhtar Yeleuov, Zhumabay Bakenov, Almagul Mentbayeva, “Enhancing lithium-sulfur battery performance with biomass-derived graphene-like porous carbon and NiO nanoparticles composites”-Journal of Power Sources-2024-тәжірбие жүргізу,мақала түпнұсқасын жазу

2. Н. Жумашева.,М. Турсынбек, Ф. Султанов, А. Ментбаева, Л. Кудреева, Ж. Бакенов “Литий-күкіртті аккумуляторларға арналған никель оксидінің нанобөлшектері бар күріш қауызына негізделген кеуекті графен тәрізді көміртекті композит” Известия НАН-РК-2024№4- тәжірбие жүргізу,мақала түпнұсқасын жазу

Диссертацияның көлемі мен құрылымы

Диссертация кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындылардан және 101 беттен тұрады, 25 сурет, 10 кесте және 142 библиографиялық сілтемелерді қамтиды.

1. ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1. LiS батареясы туралы жалпы түсініктер

Уақыт өте келе халықтың санының өсуіне және экономикалық өсуге және өмір салтындағы жетістіктерге байланысты энергияға деген сұраныс тұрақты түрде артуда. Дүние жүзінде халық санының үнемі өсіп келе жатқанын және қазба отындардың жаппай тұтынылуын ескере отырып, біздің қазіргі өмір салтымызда энергияға деген артып келе жатқан сұранысты қанағаттандыру үшін жаңартылған және экологиялық таза энергия көздерін енгізудің маңызы аса зор[1]. Алайда, күн және жел энергиясына негізделген энергия көздерінің көрсеткіштері әрдайым құбылмалы және тұрақсыз болғандықтан, жаңартылатын энергия көздерінен өндірілетін электр энергиясын тиімді сақтау үшін және күнделікті өмірімізді үздіксіз энергиямен қамтамасыз ету үшін энергия сақтау жүйелерінің озық түрлерін пайдалану өте маңызды. Дәл осы жерде электрохимиялық энергияны сақтау және қайта зарядтала алу мүмкіндіктері бар аккумуляторлы батареялардың атқаратын рөлі үлкен екенін байқауға болады[2]. Сонымен қатар, қазба отынын тұтынудың көп бөлігі көлік үшін пайдаланылатындықтан, ішкі жану қозғалтқыштарынан электромобильдерге ауысу XXI ғасырда өте маңызды[3]. Дегенмен, соңғы үш онжылдықта портативті электроникада үстемдік еткен литий-ионды аккумуляторлар электромобильдер мен энергия сақтау құрылғыларының жаңа буындары үшін жоғары энергия қажеттіліктерін қанағаттандыра алмайды. Себебі кәдімгі литий-ионды батареялар интеркаляциялық типтегі электродтық материалдарға негізделген, ал литий иондарын тек топологиялық тұрғыдан белгілі бір жерлерге интеркалациялауға болады, бұл олардың зарядты сақтау сыйымдылығы мен энергия тығыздығын шектейді. Сондықтан қазіргі литий-ионды батареялардан тыс, жоғары энергия қажеттіліктерін қамтамасыз ете алатын басқа да батареяларды зерттеу үлкен сұранысқа ие [4-5].Қайта зарядталатын батареялар электр энергиясын сақтаудың ең өміршең нұсқаларының бірі болып табылады. Қорғасын-қышқыл, никель-кадмий, никель-металл гидриді және литий-ионды аккумуляторлар сияқты қайта зарядталатын аккумуляторлық жүйелер ғасырдан астам уақыт бойы әртүрлі қолданбаларда, мысалы, портативті электронды құрылғылар мен автомобильдерде қолданып келеді. Тасымалданатын электрониканың функционалдық мүмкіндіктері күрделене түскен сайын және электр көліктеріне және жаңартылатын көздерден электр энергиясын сақтауға сұраныс артқан сайын, жетілдірілген қайта зарядталатын батареяларды әзірлеу қажеттігі де артып келеді. Аккумуляторларға қойылатын маңызды критерийлер: құны, энергия, қуат, циклдің қызмет ету мерзімі, қауіпсіздік және қоршаған ортаға сәйкестігі [6-8].

Литий-сульфидті аккумуляторлар (ЛСА) деп металл литий және элементтік күкірттің электрохимиялық жүйесіне негізделген электр энергиясын сақтау

құрылғылары айтылады. Литий-күкіртті аккумуляторларда оң электродтың белсенді материалы ретінде элементтік күкірт, ал теріс электродтың белсенді материалы ретінде литий металы қолданылады[9]. Элементтік күкірт химиялық ток көздерінің оң электродтары үшін тиімді материал болып табылады, өйткені оның жоғары электрохимиялық сыйымдылығы 1675 мАсағ/г тең[10]. Элементтік күкірттің стандартты электродтық потенциалы аса жоғары болмаса да (литий эталондық электродқа қатысты 2,4 В), литий күкірт жүйесінің теориялық меншікті энергиясы 2600 Вт/кг жетеді[11] . Литий-сульфидті электрохимиялық жүйенің артықшылығы күкірттің қолжетімділігі, арзандығы және улы еместігі болып табылады. Дегенмен, литий-сульфидті электрохимиялық жүйенің тиімділігіне қарамастан, литий-сульфидті батареялар әлі қолданыс аясына енгізілмеген. Оның негізгі себебі – оларды зарядтау, разрядтау және сақтау кезінде болатын химиялық, физика-химиялық және электрохимиялық процестердің күрделілігіне байланысты[12]. Литий-сульфидті электрохимиялық жүйесінің бірегей энергетикалық сипаттамалары күкірт пен литий полисульфидтерінің ЛСА разрядында электрохимиялық тотықсызданууында және олардың зарядталу процесінде литий сульфидінің тотығуында жүретін процестердің әртүрлілігі мен күрделілігі арқылы сипатталады[13].Литий-йонды батареялар соңғы екі онжылдықта, әсіресе портативті электроника үшін танымал болды, өйткені олар басқа қайта зарядталатын жүйелерге қарағанда әлдеқайда жоғары энергия тығыздығын ұсынады. Энергия тығыздығын одан әрі арттыру үшін анод пен катод материалдарының зарядты сақтау сыйымдылығын арттыру ,ұяшық кернеуін арттыру немесе екеуін де арттыру арқылы қол жеткізу қажет. Дегенмен, қазіргі уақытта қол жетімді сұйық электролиттердің шектеулі электрохимиялық тұрақтылығы катод үшін кернеуді ~4,3 В-тан жоғары көтеруді қиындатады[14]. Литий-күкіртті (Li-S) батареялар энергияның жоғары тығыздығы 2600 Вткг$^{-1}$, теориялық сыйымдылығы 1675 мАсағг$^{-1}$, табиғи қолжетімділігі мен улы еместігінің арқасында болашақта потенциалды энергия сақтау құрылғысы ретінде көп назар аудартады. Катод ретінде күкірттің пайдасы анық, бірақ еңсеру қажет бірнеше негізгі қиындықтарға байланысты коммерциялық қолдану осы уақытқа дейін шектеулі болды [15]. Күкірт иондық және электрлік оқшаулағыш болып табылады, бұл бірінші маңызды мәселе. Сондай-ақ разряд өнімдері болып табылатын төменгі ретті литий полисульфидтері (Li_2S_2 және Li_2S) де оқшаулағыштар:. Разрядталу кезінде түзілетін жоғары ретті полисульфидтер (Li_2S_x, x=4-8) органикалық электролиттерде өте жақсы еритін күкіртті аралық өнімдер болып табылады. Зарядталу/разрядталу кезінде полисульфидтер анод пен катод арасында ауыса алады, бұл белсенді материалдың жоғалуына, Li анодының пассивациясына және кулондық тиімділіктің төмендеуіне алып келеді. Li-S батареяларының жоғарыда аталған мәселелерді шешу және электрохимиялық көрсеткіштерін жақсарту үшін әртүрлі әдістер ұсынылуда. Олардың қатарында күкірт пен литий

полисульфидтерінің өткізгіштігін жақсарту үшін өткізгіш агенттерді қосу, көлемнің кеңеюін басу үшін әртүрлі кеуекті көміртекті текстураларды және буферлеуші қоспаларды пайдалану, литий полисульфидтерінің шаттл эффекстісін болдырмау үшін физикалық шектеуді қолдану,полисульфидтерді химиялық адсорбциялау және еритін литий полисульфидтерінің аралық өнімдерін ұстауға арналған сепаратор дизайнын жасап пайдалану эффективтілікті арттырудың жолдары болып есептеледі[4 ,3б].

Кеуекті көміртекті материал күкіртті орналастыру үшін жоғары арнайы бет аймағын, сонымен қатар жоғары электр өткізгіштік пен инерцияны ұсына алады. Көміртекті кеуектер күкіртті кеуектерде орналастыра алады және күкірт пен литий полисульфиді арасындағы электрохимиялық түрлендіруге мүмкіндік береді. Дегенмен, көміртекті материалдар полярлы емес және полисульфидтер полярлы болғандықтан, көміртекті материалдардың литий полисульфидінің түрлерімен айтарлықтай фазааралық әрекеттесулері жоқ[16]. Шаттл эффектісін полярлы емес көміртегі композицияларымен полярлы литий полисульфидтері арасындағы әлсіз физикалық адсорбциялау арқылы басу мүмкін емес, ал полярлы емес көміртекті материалдар литий полисульфидінің конверсиясы мен Li_2S нуклеациясының кинетикасын жақсарту үшін электрокаталитикалық белсенділікке ие емес. Шаттл эффекстісін азайтуға бағытталған зерттеу жұмыстарында кеуекті көміртектер, көміртекті нанотүтіктер, көміртекті наноталшықтар, графен және графен туындылары, металл-органикалық құрылымдар (MOF) және металл оксидтері өткізгіш матрицалар ретінде зерттелген. Көміртекті полярлы гетероатомдармен (O, B, N, P және S) легирлеу, металл қоспаларын қосу және полимерлі қоспалар арқылы литий полисульфидтер адсорбциясына ықпалын арттыруға болады [17-20].

Күкіртті 1962 жылы Гербет пен Улам электрлік құрғақ элементтерде және аккумулятор батареяларында оң электрод материалы ретінде пайдаланған. Ол кезде қолданылған электролиттер біріншілік, екіншілік қаныққан алифаттық аминдерде (бутилді және амилді аминдерде) ерітілген сілтілі перхлорат, йодид, бромид немесе хлорат болды. Кейінірек Рао органикалық электролиттері бар жоғары энергиялық тығыздықты металл-күкіртті аккумуляторларды арнайы патенттеп, 1966 жылы металл-күкіртті элементтердің теориялық энергия тығыздығын ұсынды. Ұяшықтың ашық тізбектегі кернеуі есептелген мәнінен 2,52 В-тен төмен 2,35 және 2,5 В аралығында болған [21-22]. Ондаған жылдар бойы жүргізілген зерттеулерге қарамастан, Li-S аккумуляторлары ұзақ уақыт бойы төмен разряд сыйымдылығынан және циклдік пайдалану кезінде сыйымдылықтың тез төмендеуі салдарынан сәтсіздікке ұшырады. Сонымен қатар, Sony Co компаниясының литий-ионды батареяларды коммерцияландыруымен 1990 жылдары Li-S аккумуляторларын зерттеу біраз уақытқа тоқтады[23]. Тек 2000 жылдары электромобильдер мен желілік энергияны сақтау сияқты жаңа қосымшалардың қарқынды дамуы

аккумулятордың меншікті энергиясына деген сұраныстарды арттырды. Интеркаляциялық химияға негізделген дәстүрлі литий-ионды батареялардың энергия тығыздығы шегіне жеткенде, Li-S аккумуляторларын зерттеу қайта басталды [24].

Өздігінен разрядталу деңгейінің төмен болуы — энергия сақтау құрылғыларын тәжірибелік тұрғыда қолданудың тиімділігін бағалаудағы маңызды критерийлердің бірі болып табылады. Өкінішке орай, Li-S батареялары никель-кадмий немесе дәстүрлі никель-металл гидридті аккумуляторлары сияқты күшті өздігінен разрядқа ие. Кейбір органикалық электролиттерді пайдаланған кезде полисульфидтердің еруі Li−S ұяшықтарында сөзсіз болғандықтан, күкірт/жоғары ретті полисульфидтер зарядталғаннан кейін тыныш күйде де электролитте баяу ериді. Батареялар жұмыс істеп тұрған кезде, белсенді материал концентрация градиентіне байланысты бірте-бірте ериді және анодқа ауысады, содан кейін литий металымен әрекеттеседі, содан кейін жоғары ретті полисульфидтерге айналады, нәтижесінде ашық тізбектегі кернеу және разряд сыйымдылығы төмендейді[25]

Күкірт катодының теориялық сыйымдылығына байланысты (1675 мАсағ $г^{-1}$), бұл Li−S аккумулаторлары үшін 500 Втсағ $кг^{-1}$ гравиметриялық энергияны қамтамасыз етеді. Li-S аккумуляторларын коммерцияландыруға кедергі келтіретін қиындықтар күкірттің өзіндік қасиеттерінен туындайды. Күкірттің көптеген аллотропиялық түрөзгерістері бар, олардың ең тұрақты түрі орторомбты α-S_8 болып табылады және ол иілген сақина тәрізді сегіз күкірт атомынан тұрады [26].

Қорытындылай келе, литий-сульфидті аккумуляторлар (Li-S) жоғары теориялық энергия тығыздығы мен сыйымдылығы, сондай-ақ күкірттің табиғи қолжетімділігі мен улы еместігі арқасында перспективалы энергия сақтау жүйесі ретінде қарастырылады. Алайда, бұл жүйенің практикалық қолданысын шектейтін бірқатар мәселелер бар. Олардың қатарына күкірт пен литий сульфидтерінің өткізгіштігінің төмендігі, белсенді материалдың электролитте еруі нәтижесінде пайда болатын шаттл эффектісі және өздігінен разрядталу құбылысы жатады. Қазіргі таңда бұл мәселелерді шешу мақсатында көміртекті және полярлы материалдар негізінде катодтық архитектураны жетілдіру, сепаратор құрылымын оңтайландыру, сонымен қатар полисульфидтердің миграциясын шектеу әдістері белсенді түрде зерттелуде. Жалпы алғанда, Li-S аккумуляторларының тиімділігін арттыру бағытында жүргізіліп жатқан ғылыми ізденістер олардың болашақта жоғары энергия сыйымдылығын талап ететін салаларда кеңінен қолданылуына негіз бола алады.

1.2 Литий сульфидті аккумуляторлардың жұмыс істеуіне әсер ететін сипаттамалары

Күкірттің электрохимиялық қасиеттері өткен ғасырдың 60-жылдарының аяғынан бастап үлкен қызығушылық тудырды . 70-ші жылдардың ортасында литий-күкірт электрохимиялық жүйесі негізінде қайталама химиялық ток көздерін құруға бағытталған зерттеулер басталды[27]. Бірақ жарты ғасырға жуық тарихқа қарамастан, литий-күкірт жүйесіне негізделген коммерциялық қолайлы электрохимиялық аккумуляторлар әлі жасалмаған. Литий-күкіртті аккумуляторлардың зертханалық прототиптерін жасау және әзірлеу әрекеттері бірқатар кедергілерге тап болды [28]. Күкірттің оқшаулану табиғаты және оның толық тотықсыздану өнімі – литий сульфиді (Li_2S) - күкіртті толық пайдалануға мүмкіндік бермейді [29-30]. Екіжақты тотығу-тотықсыздану механизмі (shuttle mechanism) [31], литий полисульфидтерінің электролит ерітінділерінде ерігіштігінен туындаған механизмнің сыйымдылықтың төмендеуіне және Кулон циклінің тиімділігінің азаюына әкеледі[32] . Оң электродтың ~80% көлемдік кеңеюі, бұл ұяшықты циклдеу кезінде электрод құрылымының бұзылуына әкеледі және күкірттің оның өткізгіш фазасынан оқшауланууына байланысты тиімсіз аймақтарды тудырады, осылайша сыйымдылықтың төмендеуіне әкеледі [33-34]. Зарядтау-разрядтау циклі процесінде литийдің ұсақ дисперсті тұнбаларының (дендриттердің) пайда болуы[35] , бұл ұяшықтардың ішкі көлемінің ұлғаюына, ішкі қысқа тұйықталу қаупінің жоғарылауына, литий металымен әрекеттесу кезінде электролиттік жүйенің компоненттерінің жойылуына және ішкі кедергінің жоғарылауына[36] әкеледі. Литий-күкірт ұяшықтарының (ЛКҰ) өзін-өзі разрядтауы қызмет ету мерзімін шектейді, сыйымдылықтың тез төмендеуіне және тіпті өнеркәсіптік өндіріске негізгі кедергілердің бірі болып саналады [37].

Литий-күкірт аккумуляторын зарядтау, разрядтау және сақтау кезде басқа электрохимиялық жүйелерге негізделген батареялармен салыстырғанда әлдеқайда күрделі процестер жүреді. Сонымен қатар, литий-күркітті акуумуляторлардың басқа аккумуляторлармен салыстырғанда өзіне тән артықшылықтары бар. Ол келесі суретте көрсетілген (Сурет 1.):



Сурет 1 – Литий сульфидті аккумулятордың артықшылықтары

Литий металын анодты материал ретінде пайдаланған кезде литий анодын еріген полисульфидтер реакцияларынан және литий дендриттерінің өсуінен қорғаудың тиімді және үнемді әдісін жасау маңызды. LiS батареяларындағы электрохимиялық процесс барлық басқа қайта зарядталатын батареяларға қарағанда әлдеқайда күрделі. Батареяның құрам бөлігі литий-күкірт батареяларының циклдік жұмысына әсер етуде шешуші рөл атқарады [38-39]. Зарядталған күйдегі литий-күкірт батареяларының оң электродының белсенді материалдары элементар күкірт, ал разрядталған кезде литий сульфиді болып табылады. Элементар күкірт-ашық сары түсті кристалды зат. Күкірт S_2, S_4, S_6, S_8 (күкірт аллотропиясы) әртүрлі молекулалық формаларында болуы мүмкін[40]. Күкірт сонымен қатар полиморфизм құбылысымен сипатталады, яғни әр түрлі кеңістіктік формаларда өмір сүруге қабілетті. Қалыпты жағдайда күкірттің екі модификациясы тұрақты – α және β. Күкірттің α-модификациясының тығыздығы 2.07 г/см^3 , ромб тәрізді кристалданатын кәдімгі сары күкірт, күкірттің β-модификациясы – моноклинді түрде кристалданатын және тығыздығы 1.96 г/см^3 тең болатын күкірттің модификациясы. 95,6°С температурада күкірттің α-модификациясы β-модификацияға ауысады. Күкірттің ең тұрақты аллотропты түрі – S_8 циклдік күкірт молекуласы, ал күкірттің ең тұрақты полиморфты модификациясы – ромбтық күкірт. Күкірттің ерекшелігі – ол катенацияға, яғни тізбекті құрылымдардың құру қабілетінің болуы. Күкірттің катенация қабілеті күкірт пен оның қосылыстарының химиясын анықтайды [41-42].

Литий сульфиді – суда, спиртте және басқа да протонды еріткіштерде жақсы еритін ашық сары немесе түссіз кристалды зат. Литий сульфидінің тығыздығы 1.64 г/см^3, балқу температурасы 1372 °С. Литий сульфиді кристаллогидраттар

түзбейді. Ылғалды ауада литий сульфиді гидролизденеді және литий тиосульфатына дейін тотығады. Литий сульфиді фторит типіндегі бетке бағытталған текше тормен сипатталады [43-45].
Күкірт те, литий сульфиді де диэлектриктер болып табылады және қатты күйде электрохимиялық белсенділікке ие емес. Алайда күкірт апротонды диполярлы еріткіштерде (АДЕ) және олардың негізіндегі электролиттерде өте жақсы ериді[46]. АДЕ-тегі литий сульфиді ерімейді, бірақ электролиттерде еріген күкірт немесе ұзын және орташа тізбекті литий полисульфидтері болған кезде ол төменгі өлшемді литий полисульфидтері ретінде ери алады (1.1 және 1.2 теңдеулер):

$$Li_2S(\text{қатты}) + S_8(\text{ерітінді}) \rightarrow Li_2S_n\ (\text{ерітінді}) \quad (1.1)$$

$$Li_2S(\text{қатты}) + Li_2S_n\ (\text{ерітінді}) \rightarrow Li_2S_m(\text{ерітінді}) + Li_2S_k\ (\text{ерітінді}) \quad (1.2)$$

мұнда: m+k=n+1

Литий полисульфидтері –бұл полисульфан қышқылдарының литий тұздары [35] және тек ерітінділерде болады. Литий полисульфидтерінің негізділігі полисульфидтік тізбектегі күкірт атомдарының санына байланысты және күкірт атомдарының санының артуымен азаяды. Ұзын тізбекті литий полисульфидтерінің молекулалары бірнеше конформациялық күйлерде болуы мүмкін, олардың ең тұрақтылары:
(а) литий атомдары бар sp^3 гибридті күйдегі күкірт атомдарының зигзаг тізбектері және
(б) литий атомдарының "сақинасына" жабылатын күкірт атомдарының тізбектері [47-49].

LiS аккумуляторында разрядталу/зарядталу кезінде көпэлектронды тасымалдау процесін қамтитын жоғары және төменгі ретті полисульфидтер түзілуімен жүретін процестер элементтік күкірт пен литий арасындағы электрохимиялық реакцияға негізделген [39, 50-51]. Зарядталу/разрядталу кезінде электрлік оқшаулағыш өнімдер(S_8, Li_2S_2, Li_2S) мен литий полисульфидтері аралық өнімдер түзілуінің баяу кинетикасы мен күрделі түрлену процестері жүреді. Сонымен қатар, бұл аралық өнімдер ұзын тізбекті полисульфидтер органикалық сұйық электролиттердің көпшілігінде жақсы ериді және катод пен анод арасында қозғала алады, нәтижесінде белсенді материалдардың аз пайдаланылуына әкеледі. Сонымен қатар, S_8, Li_2S_2, Li_2S түрлендіру өнімдері түзілулері кезінде көлемнің ұлғаюы (80%) катодтың механикалық қасиеттерінің нашарлауына әкеледі. Бұған қоса, литий дендриттерінен туындаған қауіпсіздік мәселелері мен еритін жоғары ретті полисульфидтер және электролиттер арасындағы жағымсыз реакциялар,

тұрақсыз қатты электролит интерфейсі (SEI) қосымша назар аударуды қажет етеді [8, 52-53].

Күкірт пен төменгі ретті литий сульфидтері оқшаулағыш болып табылады, бұл электродтарға өткізгіш қоспаларды енгізуді қажет етеді. Конверсия реакциясы кезінде түзілген аралық литий полисульфидтері қазіргі уақытта қолданылатын сұйық электролиттерде ериді. Осының барлығы қайтымды, тұрақты және тиімді күкірт катодтарын жасауда үлкен қиындықтар туғызады. Дегенмен, соңғы жылдары жаңа нанокомпозиттерді, тиімді электролиттер мен жаңа ұяшық конфигурацияларын әзірлеу арқылы қайта зарядталатын Li-S аккумуляторларын жасауда айтарлықтай прогреске қол жеткізілді. Li-S аккумуляторлары ең перспективалы жаңа буынның жоғары қуатты тығыздығы бар қайта зарядталатын батарея химияларының бірі болып саналғанымен, оларды практикалық қолданбаларда пайдалану үшін циклдің қызмет ету мерзімі мен тиімділігін арттыру қажет [46,54-55].

Li-S аккумулятор ұяшығы литий металды аноды, органикалық электролит, күкіртті композициялық катод сепаратордан тұрады. Күкірт аккумуляторында алдымен разрядталу жүреді. Литий металы разряд реакциясы кезінде теріс электродта тотығады, литий иондары мен электрондарын түзеді. Өндірілген литий иондарының оң электрод ішіндегі электролит арқылы қозғалуы және оң электродқа жету үшін сыртқы электр тізбегі арқылы қозғалатын электрондар нәтижесінде электр тогы пайда болады. Оң электродта күкірт литий иондары мен электрондарды қабылдау арқылы литий сульфидін түзу үшін тотықсызданады. Анодтағы литий металл разряд процесі кезінде электрондарды жоғалту арқылы литий иондарына (Li^+) айналады және бұл иондар катодқа өту үшін электролит арқылы диффузияланады. Литий электрондарды жоғалтады, олар катодқа сыртқы тізбек арқылы жіберіледі. Электролитте еритін ұзын тізбекті литий полисульфидінің (LiPS) аралық өнімдерінің тізбегі, атап айтқанда Li_2S_x, мұнда x = 4–8, электрондар мен Li^+ иондары күкірт катодына жеткенде түзіледі. Бұл аралық өнімдер одан әрі ерімейтін қысқа тізбекті литий сульфидтерге айналады (Li_2S_x; x = 1-2). Қысқа тізбекті литий сульфидтер зарядтау процесі кезінде қайтадан кері айналу арқылы ұзын тізбекті литий полисульфидтерге ауысады[56]. Күкірт пен қысқа тізбекті литий сульфидтері оқшаулағыш қасиеттерінен туындаған поляризация мен өнімділіктің төмен жылдамдығы, ,ұзын тізбекті полисульфидтердің шаттл әсерінен туындаған қайтымды сыйымдылықтың айтарлықтай жоғалуы батареяның қызмет ету мерзімін қысқартады. Батареяның литий металына байланысты туындайтын дендриттерден туындаған қауіпсіздік мәселесі де бар. Негізгі құрамдас ретінде күкірт катоды LiS акуумуляторларының электрохимиялық өнімділігінде шешуші рөл атқарады. Сондықтан, күкірт катодтарының ақауларын LiS акуумуляторларында коммерциялық мақсатта қолданар алдында шешу керек. Күкірт катодын жақсарту үшін зерттеулердің көпшілігі полисульфидтердің

шаттл әсерін тежеу арқылы литий полисульфидтері (LiPS-тің) еруін немесе түзілуін шектеуге бағытталған. Сондай-ақ күкірт тікелей ерімейтін қысқа тізбекті сульфидтерге айналуы үшін еритін ұзын тізбекті полисульфидтердің түзілуін болдырмауға бағытталған зерттеулер бар, осылайша катодтың өнімділігін арттыру үшін литий-күкірт реакциясының механизмін өзгертеді.[57] Ол LiPS-тердің еруін тежеу немесе болдырмау арқылы жасалған жоғары тұрақтылық пен қауіпсіздікке байланысты смартфондар, камералар, электрлік велосипедтер және төмен жылдамдықты электр көліктері сияқты шағын электронды құрылғыларды қуаттандыруға жарамды. Жоғары өнімділікке қол жеткізу үшін литий полисульфидтері әсерінен туындайтын шаттл эффект мәселесі шешілуі керек[53][58][59]. Зерттеудің басты назары еритін LiPS-терді жылдам түрлендіруге аударылуы керек, ал аралық өнімдердің сұйық пен қатты денеге айналу жылдамдығын және күкіртті қалпына келтіру реакциясының кинетикасын жеделдететін катализаторларды қолдану арқылы жоғарылату керек. Демек, LiS-тегі LiPS-тердің еритін немесе ерімейтін күйі болашақта нақты қолдану сценарийлері негізінде жобалануы керек. Күкіртті қаптау және бекіту үшін күкіртті катодты материалдарды модификациялаудың әртүрлі физикалық және химиялық әдістер әзірленіп зерттелуде. Зерттеу кезінде назарға алынуы тиіс шаралар литий полисульфидінің еруін тежеу, еріген литий полисульфидінің жылдам түрленуіне ықпал ету және литий-күкірт реакциясының механизмін реформалау болып табылады [55-60].

Бастапқы разряд кезінде күкірттің элементарлы молекулалары (S_8) электрондарды қабылдап, электроактивті Li-полисульфидтер тізбегін құрайды, олар жиі қолданылатын еріткіштерде ериді және ұяшық бойымен анодқа қарай еркін қозғалады. Әдетте бөлме температурасында сыналған Li-S ұяшығының разрядтық қисықтары жоғары және төмен кернеулі екі иілу қисықтарын көрсетеді. 2,3 В шамасында кернеу S_8-дің ұзын тізбекті литий полисульфидтеріне (Li_2S_x, мұнда $4 < x < 8$) тотықсызануына сәйкес келеді, ал 2,1 В-қа жақын кейінгі плато бұл полисульфидтердің Li_2S_2 және Li_2S-ке одан әрі тотықсызануын білдіреді [53, 61-62]. Күкірт 25 °C температурада төмен өткізгіштікке ие, ал оның Li_2S/Li_2S_2 разрядтық өнімдері де нашар өткізгіштер. Сондықтан белсенді материалдардың ток коллекторынан электрондарды тез алуы немесе жоғалтуы қиын, бұл электронды кедергінің жоғарылауына және төмен жылдамдық өнімділігіне әкеледі. Сонымен қатар, оқшауланған Li_2S күкірт катодында және литий анодында тұнбаға түскенде, одан әрі литийлеу айтарлықтай кедергі болады немесе тіпті тоқтатылады. Демек, разряд сыйымдылығы төмендеген кезде белсенді материалды пайдалану төмен болады. Күкірт (2,03 гсм $^{-3}$) мен Li_2S (1,66 г см$^{-3}$) арасындағы массалық тығыздықтың айырмашылығына байланысты күкірт толығымен Li_2S-ке ауысқанда көлемнің кеңеюі шамамен 80%-ға дейін жетуі мүмкін [63-65]. Бұл қайталанатын цикл кезінде электрод құрылымының бұзылуына әкелуі мүмкін. Қауіпсіздік мәселелеріне қатысты, ішкі электрлік

қысқа тұйықталу сияқты жағымсыз факторлар маңызды қауіпсіздік мәселелерін тудыруы ықтимал. Литий металы кремний және көміртегі сияқты басқа балама анодтық материалдарға қарағанда жоғары теориялық меншікті сыйымдылықты (3860 мАсағг$^{-1}$) және төмен потенциал (3,045 В) көрсететініне қарамастан, литий металды анодын пайдалану дендриттің өсуімен сепараторды тесіп кетуі мүмкін, нәтижесінде қысқа тұйықталу немесе өрт тудыру қаупі бар. Полисульфидтердің шаттл әсері, разряд процесі жоғарыда айтылғандай қарапайым емес, бірақ LiS аккумуляторлары үшін жиі қолданылатын эфир негізіндегі электролитте түзілетін аралық ұзын тізбекті полисульфидтер (Li_2S_4, Li_2S_6, Li_2S_8) қатарымен жүретін күрделірек екі электронды қосып алумен жүретін тотықсыздану процестеріне жатады [66]. Ұзын тізбекті полисульфидтер электролитте оңай ериді, нәтижесінде белсенді материалдың қайтымсыз жоғалуы және осылайша сыйымдылықтың тез төмендеуі болады, сондай-ақ концентрация градиентінің әсерінен катодтан анодқа дейін, анодтан катодқа дейін полисульфидтердің электродтар арасында алға және артқа қозғалысы электр өрісін тудырып, бұл ұзақ заряд-разрядқа, өздігінен разрядталу құбылысына, демек кулондық тиімділіктің төмендеуіне әкеледі. Сонымен қатар, қысқартылған қысқа тізбекті полисульфидтер электродтың бетінде электрохимиялық белсенді емес қабаттар түзуі мүмкін. Бұл белсенді материалдардың біркелкі таралуына байланысты кедергіні/қарсылықты жоғарылатады, яғни батареяның өнімділігін одан әрі нашарлатады. Осы қиындықтарды шешу үшін жарияланған жұмыстардың көпшілігі күкіртті иммоболизациялауға арналған негізгі материалдарды жобалауға және жасауға бағытталған (әр түрлі көміртекті материалдар қолданысы) іргелі зерттеулер [67-70].

S_8-дің Li_2S-ке дейін тотықсыздануы еритін полисульфидті аралық өнімдерінің сериясы арқылы жүреді. Олардың еруі негізгі конверсиялық реакцияларды жеңілдету үшін қажет болса да, катодтан полисульфидтер диффузиясы қайтымсыз S активті материалдың жоғалуына әкеледі және осылайша ұяшықтың жұмысына зиян келтіреді. Физикалық барьермен мұндай диффузияның алдын алу немесе С көміртек және полисульфид арасындағы химиялық әрекеттесулерді күшейту қарқынды зерттеу тақырыбы болып табылады. Разрядтың соңында Li_2S-тің кейінгі электродтың тұрақсыздануын болдырмау үшін үлкен көлемді кеңейтуді (80%) сыйдыра алатын немесе жұмсарта алатын механикалық көміртек қорғағышын қажет етеді. Тұндырылған Li_2S электрондарды тиімді тасымалдауға мүмкіндік беру үшін көміртекпен жеткілікті түрде байланысқан болуы керек; екінші жағынан, Li_2S оқшаулағыш пленкамен біркелкі жабу электродты тиімді пассивтендіреді, нәтижесінде өнімділік төмендейді. Әдетте бұл мәселелер әртүрлі микро- және мезокеуекті көміртектерді қолдану арқылы немесе ерімейтін S түрлерін кеуектерге жүктеу үшін икемді/өзін-өзі қалпына келтіретін матрицаларды пайдалану арқылы шешілуде, бірақ жиі хабарланған жоғары өнімділікке тек төмен S мөлшері және

жоғары электролит жүктемесі арқылы қол жеткізілуде [50,59,71]. Li–S технологиясы коммерциялық тұрғыдан маңызды болуы үшін ұяшықтың меншікті энергиясы барынша жоғары болуы керек. Катодты жобалауға қатысты бұл мақсатқа жету белсенді емес компоненттердің (көміртек, байланыстырғыш және ток жинағыш) мөлшерін азайтуды және жеткілікті өткізгіштікті, құрылымдық тұрақтылықты және күкіртті пайдалануды сақтай отырып, аймақтық күкірт жүктемелерін арттыруды білдіреді. Толық ұяшықты ескере отырып, электролит көлемін азайту жалпы энергия тығыздығына ең үлкен әсер етеді, бірақ зарядтың барабар тасымалдануы үшін катод әлі де жеткілікті электролит мөлшерін арттыру керек болады. Жоғары ток тығыздықтарында толық емес S пайдалану негізінен баяу кинетика мен зарядтың нашар тасымалдануына байланысты қуаттың айтарлықтай төмендеуіне әкеледі [72-73].

Күкіртті катодты хост дизайны Li-S батареяларының өнімділігін жақсартудың ең тиімді стратегияларының бірі күкіртті және оның аралық LiPS-терін физикалық шектеуге немесе күкіртті химиялық байланыстыруға қабілетті басқа өткізгіш матрицалар ішінде оқшаулау болып табылады. Құрамы мен қасиеттеріне қарай матрицаларды көміртекті материалдарға, органикалық материалдарға, металл оксидтеріне, металл-органикалық қаңқаларға (МОФ), металл гидроксидтеріне, металл сульфидтеріне, металл нитридтеріне, металл карбидтеріне, металл фосфидтеріне, металл боридтеріне және тағы басқа жіктеуге болады [18, 35, 74-75].

Li-S батареяларының негізгі қиындықтары жоғары энергиялық артықшылықтарға және Li-S жүйелерінің дамуындағы үлкен жетістіктерге қарамастан, электрохимиялық өнімділікті жақсарту және болашақта коммерцияландыруға мүмкіндік беру үшін бірнеше негізгі мәселелер шешілуі керек. «Шаттл эффектісі» еритін полисульфидтердің электролитке (қатты-сұйық қос фазалық реакция жүйесі) еруінен туындайды [16, 74, 76]. Зарядтау процесі кезінде қатты Li_2S/Li_2S_2 бөлшектері ұзын тізбекті полисульфидтерге тотығады. Ерте заряд күйінде катод жағында ұзын тізбекті полисульфидтердің концентрациясы төмен, бұл электрлік өріс күшімен салыстырғанда нашар диффузиялық градиенттерге әкеледі. Заряд күйі тереңдегенде ұзын тізбекті полисульфидтердің концентрациясы айтарлықтай артады. Зарядтау процесінің соңында диффузиялық күш электр өріс күшінен күштірек болады, бұл ұзын тізбекті полисульфидтердің анод жағына таралуына әкеледі. Li металл анодының күшті қалпына келтіретін қасиетін ескере отырып, ұзын тізбекті полисульфидтер диспропорциялану реакциясы арқылы Li-мен әрекеттесе алады. Өнімдердің бір бөлігі қысқа тізбекті полисульфті аралық өнімдерге айналады, олар кейін электр өрісінің әсерінен катод жағына қайта оралады, ал қалған полисульфидтер Li металының бетін жабатын ерімейтін Li_2S/Li_2S_2 бөлшектеріне дейін тікелей тотықсызданады [8]. Келесі өзекті мәселе: үлкен көлемдік кеңею Li_2S және S (1,66 және 2,07 г $см^{-3}$) арасындағы тығыздықтың айтарлықтай айырмашылығына

байланысты үлкен көлемдік кеңею күкірттің төменгі ретті сульфид түзілуімен бірге жүреді, бұл катодты материалдардың ұнтақталуына және катод құрылымының ыдырауына әкеледі. S және Li_2S өткізгіштігінің төмендігі, бөлме температурасында S және Li_2S табиғи электр өткізгіштіктері сәйкесінше 5×10^{-30} және $3{,}6\times10^{-7}$ S $см^{-1}$ ғана . Сонымен қатар, S және Li_2S-де Li^+ тасымалдау өте баяу жүреді [52, 77]. Бұл S және Li_2S қайтымды трансформациясын қиындатады және одан әрі белсенді материалдардың төмен пайдаланылуына әкеледі. Сонымен қатар, цикл кезінде анодтың да, катодтың да беттерінде пассивті жабын ретінде Li_2S түзілуі шамадан тыс потенциалдың жоғарылауына және разрядтың шектеулі қуатының шығуына әкеледі. Литий дендриттерінің өсуі өзекті назар аудару керек мәселе болып есептеледі. Литий дендриттері қатты-электролитаралық фазаға (SEI) еніп, үздіксіз цикл кезінде SEI реформасы үшін электролиттің үздіксіз жұмсалуына және фазааралық кедергінің жоғарылауымен бірге кулондық тиімділіктің төмендеуіне әкеледі. Электролит таусылғаннан кейін батареяның қызмет ету мерзімінің қысқаруын күтуге болады. Сонымен қатар, литий дендриттері сепараторға еніп, ішкі қысқа тұйықталуларды тудыру мүмкіндігіне ие. Литий мен электролит арасындағы жанама реакциялар жүруі мүмкін. Li-дің электролитпен жоғары белсенділігіне байланысты электролит пен Li металл анодының интерфейсінде күрделі жанама реакциялар пайда болады, олар айтарлықтай мөлшерде газ тәрізді жанама өнімдерді тудыруы мүмкін. Li–S батареялары жабық жүйе болып табылады және ішкі көлемі бекітіледі. Бір жағынан, газдар электродтардың қашықтығын арттыруы мүмкін, бұл кедергіні арттырады немесе тіпті тізбектердің үзілуіне әкеледі. Екінші жағынан, батареялардың ішкі қысымының жоғарылауы тығыздалған қаптаманы бұзуы мүмкін, бұл ашық Li металының ауамен әрекеттесуінен болатын қауіптерге әкеледі [78-79]. Жоғарыда аталған негізгі мәселелер аккумулятордың қызмет ету мерзімін және энергия тығыздығын айтарлықтай шектейді және осылайша жетілдірілген Li-S батареяларын іс жүзінде қолдануға кедергі келтіреді. Li–S батареяларының өнімділігі жағдайға байланысты екені белгілі. Күкірттің әртүрлі жүктемелері және электролит/күкірт жүктемесі арақатынастары сияқты әртүрлі сынақ жағдайларында электрохимиялық өнімділік айтарлықтай ерекшеленеді. Демек, электрохимиялық есептерді шешуден бұрын жоғары энергиялы Li-S батареяларының инженериясына қойылатын талаптарды нақтылау қажет. Сандық жағдайларда Li-S аккумуляторларының инженериясына байланысты мәселелерді шешудің тиімді стратегияларын ұсыну неғұрлым орынды. Li-S батареялары перспективалы энергия сақтау жүйесі ретінде электр көліктері мен портативті электронды құрылғыларды қуатпен қамтамасыз етуге бағытталған. Бұған қоса, құрылғының құны коммерцияландыруға қол жеткізе алатынын анықтауда тағы бір маңызды фактор болып табылады[80].

Жоғары катодқа төзімділік мәселесін шешуде электр өткізгіш пен белсенді материал арасында біркелкі электронды тасымалдауды қамтамасыз ететін тиісті

электр өткізгішті (өткізгіш көміртекті/полимерлі қоспалар) қосу және белсенді материалда жақсы дисперсті таралуын қамтамасыз ету қажет. Шамамен 10 жыл бұрын өткізгіш көміртектер мен өткізгіш полимерлер күкірт катодтарына қосылып, S−C композиттерін және күкіртті өткізгіш полимер композиттерін түзді. Өткізгіш көміртегі S−C композиттеріне күкірт катодының өткізгіштігін және белсенді материалды пайдалануын жақсарту үшін қосылады. Мысалы, белсенді материал қоспасының пастасын дайындау үшін өте жиі қолданылатын қара көміртек катод кедергісін төмендетеді, жоғары электр өткізгіштігі бар. Белсенді көміртектің жоғары бетінің ауданы және белсенді материалды сіңіру үшін көп микрокеуектері бар, бұл полисульфидті ерітуді шектейді. Күкіртті өткізгіш полимерлі композиттер полиакрилонитрилді (PAN) қолданудан басталды [81-82]. Соңғы онжылдықта күкіртке өткізгіш/кеуекті көміртекті материалдардың және өткізгіш полимерлердің әртүрлі түрлері енгізілді. Осы өткізгіш қоспалардың ішінінен кеуекті/өткізгіш көміртегі кеуекті құрылымы мен жоғары электрлік қасиетіне байланысты үлкен назар аударды. Катодтың өткізгіштігі екі морфологиялық жолмен арттыруға болады: өткізгіш көміртегі желісінің қалыптасуы, мысалы, көміртекті нанобөлшектердің кластерлері немесе өткізгіш қаңқа мен оқшаулағыш күкірт арасындағы тығыз байланыс. Сонымен қатар, жобаланған кеуекті көміртегі, мезокеуекті көміртегі және макрокеуекті желілері күкірттің сақталуына ықпал етіп қана қоймайды, сонымен қатар композиттердегі заряд тасымалдануын күшейтеді. Осы уақытқа дейін композиттік конфигурацияны оңтайландыруға арналған әртүрлі көміртегі материалдары мен синтез жолдары Li-S жасушаларының циклдік өнімділігін айтарлықтай жақсартуды қамтамасыз етті [60,83].

Электрохимиялық процесте күкірт молекуласы зарядты сақтау реакциясына қатысу үшін қолданылады. Сондықтан Li-S аккумуляторларының электрохимиялық көрсеткіштеріне күкіртті молекулаларының өлшемдерінің әсерін түсіну өте қажет. Бөлме температурасындағы жалғыз құрылымдық тұрақты күкірт ретінде, максималды өлшемі 0,69 нм және минималды өлшемі 0,55 нм болатын орторомбты күкірт молекуласы (α-S_8) Li-S батареяларында белсенді материал ретінде кеңінен қолданылады. α-S8 жоғары температурада кристалдық құрылымның өзгеруіне ұшырайды, мысалы, ол 95,5 °C температурада моноклиникалық β- S_8-ге айналады, бірақ қатты күйінде қалады. Температура жоғарылаған сайын қатты күкірт 120 °C температурада ери бастайды, ал S_8 сақинасы үзіліссіз температура ≈160 °C дейін көтерілгенде сызықтық құрылымды жасау үшін үзіледі. Сызықтық S_8 сұйықтығы 150–160 °C температурада ең төмен тұтқырлық пен жоғары өтімділікті көрсететіндіктен, әдетте күкіртті композиттерді катод ретінде алу үшін осы температура режимі таңдалады [56,84-85]. Негізгі материалдың микрокеуектері еріткіш молекулаларының енуіне және Li-S батареяларының зарядсыздану процесі кезінде ұзын тізбекті күкірт түрлерінің пайда болуына қарсы тұру үшін жеткілікті

тар. Негізгі материалдың өлшемдік әсері S_2-S_4 белсенді материалдар ретінде бақылау үшін пайдаланылған кезде, полисульфидтердің пайда болуын түбегейлі болдырмауға болады, осылайша полисульфидтің әсер ету әсерін жоюға болады. Шағын молекулалы күкірт аллотроптары разрядтау кезінде полисульфидтердің шаттл әсерінің жоқтығына кепілдік бере алатынына қарамастан, Li-S батареяларының көпшілігі күкірт катодының жоғары сыйымдылық сипаттамаларын толық көрсету үшін белсенді зат ретінде циклдік S_8 тиімді. [3]

Шаттл эффектісін азайту үшін жиі қолданылатын әдістердің бірі әртүрлі құрылымды жоғары беттік көміртекті материалдарды пайдалана отырып, композиттік күкірт катодтарын алу болып табылады. Көміртекті материалдар полисульфидтермен оларды физикалық адсорбциялайтын әлсіз физикалық Ваан-дер-Вааль күштері арқылы байланыстыра алады. Полисульфидтердің химиялық сіңірілуі көміртекті полярлық қосылыстармен, металл оксидтерімен, металл сульфидтерімен және т.б. модификациялау арқылы немесе шаттл әсерін басу арқылы полисульфидтерді химиялық түрде сіңіре алатын хост агенті беттік полярлығын арттыратын атомдармен легирлеу арқылы да мүмкін болады [86-87]. Биомассадан алынатын көміртегі материалдары күкіртті иммобизациялаушы композиттер жоғары беттік аймақ, кеуекті құрылымы, өткізгіштігі, арзан материал көзі сияқты себептерге байланысты литий-күкіртті (Li-S) батареяларында маңызды рөл атқарады. Биомассадан алынған көміртекті материалдар көбінесе күкіртті жүктеуге арналған кең алаңдарды қамтамасыз ететін жоғары беттік ауданға ие. Бұл жоғары беттік аймақ зарядтау-разряд процесі кезінде күкірт түрлерін орналастыруға көмектеседі, осылайша белсенді материалдың жоғалуын болдырмайды және батареяның жалпы жұмысын жақсартады[88]. Биомассадан алынған көміртегі материалдарының кеуекті табиғаты электролиттің жақсы инфильтрациясына мүмкіндік береді және литий иондарының диффузиясын жеңілдетеді. Бұл күкіртті пайдалануды жақсартады және Li-S батареяларында жиі кездесетін полисульфидті ерітуге қатысты мәселелерді азайтуға көмектеседі. Сондай-ақ,биомассадан алынған көміртекті материалдар әдетте жақсы электр өткізгіштігін көрсетеді. Бұл өткізгіштік зарядтау-разряд циклдері кезінде электронды тиімді тасымалдау үшін өте маңызды, батареяның тиімділігі мен тұрақтылығын арттырады. Тұрақты және жаңартылатын ресурс ретінде, биомассадан алынған көміртегі материалдары жаңартылатын көздерден алынады, бұл оларды мұнай негізіндегі прекурсорлар сияқты дәстүрлі көміртегі көздеріне қарағанда экологиялық таза балама етеді. Биомассаны көміртегі көзі ретінде пайдалану тұрақтылық принциптеріне сәйкес келеді және батарея өндірісінің қоршаған ортаға әсерін азайтады[89]. Экономикалық жағынан биомассадан алынатын көміртекті материалдар көбінесе синтетикалық көміртекті материалдармен салыстырғанда төмен бағамен өндірілуі мүмкін. Бұл үнемділік оларды ауқымды коммерциялық қолданбалар үшін тартымды етеді және Li-S батарея технологиясының экономикалық

өміршеңдігіне ықпал етеді. Биомассадан алынған көміртегі иелері жоғары бетінің ауданы, кеуектер құрылымы, өткізгіштік, тұрақтылық және үнемділік комбинациясын ұсынады, бұл оларды литий-күкіртті батареялардың өнімділігі мен қоршаған ортадағы ізін жақсарту үшін бағалы материалдарға айналдырады[57].

Қорыта келгенде, соңғы жылдары биомассадан алынған кеуекті көміртекті материалдар жоғары беттік ауданы, өткізгіштігі және экологиялық артықшылықтарына байланысты перспективалы катодтық хост ретінде кеңінен зерттелуде. Li–S аккумуляторлары жоғары энергия тығыздығына ие болғанымен, олардың кеңінен қолданылуына шаттл эффектісі, белсенді материалдың жоғалуы, күкірттің төмен өткізгіштігі және литий дендриттерінің түзілуін шешу үшін өткізгіш және полярлы хост материалдарды қолдану арқылы полисульфидтерді физикалық немесе химиялық әдіспен шектеу маңызды стратегия болып табылады.

1.3 LiS аккумуляторлардың катодты бөлігін модификациялаушы материалдар

ЛКА-дың оң электроды алюминий фольгаға енгізілген белсенді материал қабаты болып табылады. ЛКА-дың оң электродының белсенді материалы көміртегі, күкірт және байланыстырғыш қоспасынан тұрады. Бірқатар жағдайларда материалдың электрохимиялық белсенді компоненттері ретінде күкіртті көміртегі композиттері мен күкіртті полимерлер қолданылады[90].

Оң электродтың белсенді компоненті элементтік күкірт диэлектрик болғандықтан, электронды өткізгіштікті қамтамасыз ету үшін жоғары электр өткізгіштігі бар көміртекті материалдар қолданылады. Ең жиі қолданылатын материалдар - көміртекті күйелер, көміртекті талшықтар және көміртекті түтіктер[71]. Жоғары электронды өткізгіштікке жету үшін өткізгіш көміртекті материалдың мөлшері кем дегенде 10% болуы керек. Көміртекті материалдың құрамы оның қасиеттерімен – электр өткізгіштігімен, құрылымымен, морфологиясымен де анықталады [91-92].

Байланыстырғыш белсенді қабаттың барлық құрамдас бөліктері мен ток коллекторы арасындағы механикалық байланысты қамтамасыз етуі керек. Байланыстырғыш ретінде алюминий фольганың бетіне де, белсенді қабаттың басқа компоненттеріне де жақсы адгезиясы бар әртүрлі полимерлер қолданылады. Жақсы байланысты қамтамасыз ету үшін әдетте 10-20% байланыстырғыш қажет. Осылайша, ЛСА-дың оң электродының белсенді қабатындағы күкірттің жалпы мөлшері әдетте 70-80% құрайды [93-94].

Көміртекті материал оң электродтың көлемінде өткізгіш матрицаны – электронды өткізгіштігі бар фазаны құрайды. Күкірт пен литий полисульфидтерінің электрохимиялық тотықсыздануы төмен жылдамдықпен жүретіндіктен, жоғары жалпы ток тығыздығын қамтамасыз ету үшін көміртекті

материалдар жоғары меншікті бетке ие болуы керек. Әдетте литий-күкіртті аккумуляторлардың оң электродтарында 150-1500 $м^2/г$ диапазонында көміртекті материалдар қолданылады. Олардың ішінде Ketjenblack EC600JD (KJ600) LiS катодын дайындау үшін көміртекті қосылыс ретінде кеңінен қолданылады. Күкіртті толық электрохимиялық қалпына келтіру үшін электролиттің қажетті мөлшерін орналастыру үшін ЛСА-дағы оң электродтың кеуектілігі жоғары болуы керек. Әдетте оң күкірт электродтарының кеуектілігі 30-60% құрайды. Оң күкірт электродының кеуектілігі көміртекті материалдың кеуек көлемінен және электродтың құрылымдық кеуектілігінен тұрады. Күкірт электродының кеуектері иондық өткізгіштігі бар фазаны құрайтын электролитпен толтырылған. Осылайша, литий-күкірт аккумуляторының оң электродының көлемінде белсенді компоненті бар кеуекті электрод болып табылады[95].

Кеуекті электродтың кәдімгі "тығыз" электродтан айырмашылығы-электрохимиялық реакция жүретін бет электрод көлемінде бөлінеді және реактивті заттар мен токтың тасымалдау процестеріне қатысты бірдей қол жетімді болмайды. Кеуекті электродтың бетінен әр түрлі электродқа қарсы бөліктеріндегі нақты ток тығыздығы әр түрлі мәндерге ие.

ЛКА заряды мен разрядында электрохимиялық реакциялардың (күкірт және литий сульфиді) еруі қиын өнімдерінің еруі және тұндырылуы жүреді, сондықтан оң электродтың морфологиясы мен бетінің ауданы өзгереді. Сондай – ақ, электролиттің құрамы мен қасиеттерінің өзгеруі иондық өткізгіштігі бар фазада байқалады. Литий полисульфидтерінің ЛКА-дың заряды мен разряды процесінде түзілуі, олардың концентрациясы мен ұзындығының өзгеруі электролиттің тұтқырлығы мен электр өткізгіштігінің өзгеруіне әкеледі [78]. Литий-күкірт (Li-S) батареяларын практикалық дамытудың маңызды міндеті-қолайлы катодты материалдарды табу. Бұл жүйенің күрделілігіне байланысты соңғы жылдары катодты материалдарды өзгерту бойынша көптеген зерттеулер жүргізілді. Негізгі катод материалы ретінде ең перспективалы материал - жоғары өткізгіштігі мен жеңіл салмағы бар кеуекті көміртекті наноматериалдар. [11].

1.4 Биомассадан алынатын көміртек - хост дизайны

Биомассадан алынатын көміртектердің дизайны, активтенуі, физика-химиялық қасиеттері тұрақты энергия сақтау құрылғыларының дамуында серпіліс туғызды. Биомасса көміртектің бай көзі болып табылады және алынған биокөміртектің жоғары меншікті беті мен кеуек көлемі, кеуек өлшемдерінің иерархиялық таралуы, жақсы өткізгіштігі, қолжетімділігі және қарапайым синтез әдістері бар. Көміртекті нанотүтіктер, көміртекті наноталшықтар, көміртекті аэрогельдер, графен, графен оксиді және реттелген мезокеуекті көміртектер сияқты арнайы морфологиясы бар басқа жобаланған көміртекті материалдардың пайда болуына қарамастан, басқалардың арасында кеуекті көміртектер (С) немесе белсендірілген көмірлер алынған [96]. Талданған зерттеулердің

көпшілігінде авторлар биомассадан белсендірілген көмірлерді күкіртті орналастыру үшін тірек ретінде пайдаланады. Белсендендіруші агент ретінде KOH пайдаланылады. Айнымалы токтар үшін жоғарыда айтылған барлық сәйкес сипаттамаларға қоса, тиімді және біртекті активтендірілген көміртек композиттерін дайындау үшін олардың экологиялық тазалығы мен элементтік күкіртпен үйлесімділігі зерттелуі керек. Li-S батареяларының болашақтағы бірнеше қосымшаларда Li-йонды батареяларына балама энергия сақтау жүйесі ретінде қызмет ету үшін керемет әлеуеті бар екені анық байқалады. Li–S батареяларында биокөміртекті енгізуді қарастырмас бұрын, келесі аспектілерді ескере отырып, бірқатар ойлар мен қосымша аспектілерді қарастыру керек. Шикізат биомассаның қалдықтары болғандықтан, арзан болғанымен, олар өте көп және көп жағдайда олар зауыттарда немесе полигондарда жай ғана сақталады, өйткені олардың арнайы қолданбасы жоқ [89,97]. Дегенмен, оларды коммерциялық Li-S батареяларында қолданудың орындылығы туралы экономикалық зерттеулер жоқ. Айнымалы токты дайындау белсендіруші агенттерді тұтынуды және қосымша термиялық өңдеуді талап етеді, бұл қосымша шығындар мен қоршаған ортаға әсерді білдіреді. Ең көп қолданылатын белсендіруші агенттер, KOH немесе H_3PO_4, жоғары коррозиялық болып табылады. Арнайы құрылымдары бар биомассаны қолданудан басқа, KOH (немесе $KHCO_3$ немесе NaCl, немесе $ZnCl_2$, немесе KCO_3 немесе H_3PO_4) көмегімен белсендіру қадамы биомасса материалдарының көпшілігі үшін икемді және қолданылатын әдіс болып табылады [11,57,69]. Сондықтан физикалық белсендіру жүйелері сияқты зияндылығы аз агенттерді қолданған жөн. Екінші жағынан, кейбір қалдықтардың құрамында N және басқа элементтерге негізделген қоспалар бар, олар LiPS-тің сіңуін, тіпті айнымалы ток өткізгіштігін арттырады, бұл биомассадан алынған көміртегілерге артықшылықтар қосады. Бұл мәселе көміртегіге айналғанға дейінгі қалдық құрамындағы элементтерді және олардың концентрациясын білуді талап етеді. Бұл гетероатомдарды тиісті түрде пайдалану, әрине, белсендіру стратегиясын басшылыққа алуы керек. Биомасса қалдықтарының жаһандық қолжетімділігі күмән тудырмайды. Дегенмен, осы қолданба үшін тағайындалуы мүмкін қалдықтардың көлемінің сандық бағасы жоқ. Биомасса қалдықтарын жіктеуге болатын әртүрлі санаттар бар және пайда болған қалдықтардың мөлшері шығу тегіне байланысты әртүрлі. Мысалы, тұрмыстық масштабта немесе жануарлардан алынатын қалдықтардың көлемі орманды кесуден, ауылшаруашылық немесе агроазық-түлік процестерінен немесе өнеркәсіптерде пайда болғаннан әлдеқайда төмен. Осы салада жеуге жарамсыз ауылшаруашылық-азық-түлік өнеркәсібінің қалдықтарын пайдалану тартымды нұсқа. Қалдықтарды қайта пайдалануды өнеркәсіптік масштабтау бағалауға болатын тағы бір мәселе болады[4].

Биомасса қалдықтарынан көміртек композитттерін синтездеуде пиролиз немесе гидротермиялық карбонизация сияқты термохимиялық түрлендіру

технологиялары кеңінен таралған. Пиролизде биомасса жоғары температурада термохимиялық бұзылады, әдетте инертті жағдайда 300-650°C аралығында.атмосфера, ал екінші жағдайда биомассаны түрлендіруде сулы ортада (180–260°C) температура диапазонында қысыммен жүреді.[98] Биомассадан алынған көміртекті материал композицияларын күкіртті жүктеуші агент ретінде қолданған зерттеу жұмыстары жетерлік. Манфанг Чен зерттеу тобы биомассадан алынған N, S қос қоспаланған иерархиялық кеуекті көміртектерді жеңіл пиролиз және гидротермиялық тәсілдер арқылы сәтті дайындаған, оларда тиокарбамид бір уақытта азот пен күкірт көздері ретінде пайдаланылды және жоғары энергия тығыздығы үшін күкіртті жүктеуге қолданылған. Ұяшық тәрізді құрылымы бар дайындалған композит NSHPC-7 жоғары меншікті бетінің ауданы 2488,04 $м^2г^1$ және кеуектерінің өлшемі 2,49 нм болған, бұл электролиттің енуіне және электрон мен Li^+ жылдам тасымалдануына пайдалы. Сонымен қатар, N, S қосарлы қоспалардың болуы күшті хемосорбциялық қабілеті мен белсенді аймақтар санының ұлғаюын қамтамасыз етеді. Осы жұмыста биомассадан синтезделген көміртек композизиясы 1С-де 1204 мАсағ $г^{-1}$ жоғары бастапқы разрядтау сыйымдылығын және 0,5С ток күшінде 300 циклден кейін 952 мАсағ $г^{-1}$ үлкен қайтымды сыйымдылықты көрсеткен[99].

Цинхуицян Сяо зерттеу жұмыстарында, күкірт катодына арналған жетілдірілген негізгі материал ретінде жоғары кеуекті көміртек қарапайым карбонизация арқылы биомасса помело жемісі қабығын қосарлы белсендіру арқылы дайындаған. Бұл жұмыста өнімділігі жоғары Li-S батареялары үшін озық негізгі материалдарды дайындаудың үнемді, тиімді және қарапайым стратегиясын ұсынады. Li-S батареяларына арналған күкіртті негізгі материал ретінде биомасса помело қабығынан алынған азот қосылған кеуекті көміртекті қолданылған. Көміртекті активтеуші агент ретінде калий гидрокисді қолданылған. N-допинг арқылы енгізілген иерархиялық кеуекті архитектура және полярлық бет физикалық және химиялық күкірт шектеулерінің қолайлы үйлесімін, сондай-ақ электронды/ионды тасымалдауды жылдамдатқан, бұл жеңілдетілген және тұрақтандырылған күкірт электрохимиясына ықпал етеді. Күкіртті биомассадан алынған көміртек кеуектеріне жүктеу балқыту диффизия әдісімен 155^0С температурада 10 сағат бойы жүргізілген. Алынған нәтиже күкіртті композиттік электродтар 1534,6 мАсағ $г^{-1}$ жоғары бастапқы сыйымдылықты, 300 циклде 98%-дан жоғары кулондық тиімділікті және 2 С-ге дейін тұрақты жылдамдықты қамтамасыз еткен[100]. Бұл жұмыста, биомассадан көміртек композиті прекарбонизация және гидротермиялық әдістермен дайындалған. Гидротермиялық процестер көміртегі прекурсорының активтенуінде маңызды рөл атқарды, ол меншікті бетінің ауданын (4420 $м^2$ $г^{-1}$) және жалпы кеуек көлемін (2,02 $см^3$ $г^{-1}$) арттырып қана қоймай, сонымен қатар өзара байланысты кеуекті құрылымды қамтамасыз еткен. Күкірт мөлшері 87,6 масса% құрайтын GPC/HT-S87.6 ұяшық 0,1 С ток күші мәнінде 1087 мАсағ $г^{-1}$

жоғары бастапқы разрядтау сыйымдылығын және 0,5 С-да 400 циклден кейін 72,2% цикл тұрақтылығын көрсеткен. Жоғары электрохимиялық өнімділікті авторлар күкірт бөлшектерінің біркелкі таралуы Li иондарының тасымалдануын жеңілдетіп, жоғары электр өткізгіштікке әкелді деп түсіндірген. Сондай-ақ, үлкен меншікті бетінің ауданы мен кеуек көлемі композиттегі белсенді тізбек тәрізді күкірт молекуласы ретінде салыстырмалы түрде жоғары күкіртті сақтауға мүмкіндік берді деп санайды. Көміртегі матрицасында бөлінген кеуектер еритін LPS сіңіру арқылы циклдің тұрақтылығын қамтамасыз ете алады. Күкірттің қалыпты мөлшерінің жүктелуі электронды өткізгіштіктің айтарлықтай төмендеуіне және электродтың қосымша поляризациясына жол бермеуі мүмкін. Биомасса қалдықтары сарымсақ қабығын пайдаланып синтезделген[101].

Өсімдік қалдықтарынан алынған, күкіртті инкапсуляциялауға арналған азот қосылған қуыс көміртекті композит (NHCF) қарапайым термиялық жолмен алынған . Алынған композит NHCF полисульфидтер мен электрохимиялық заттарды тиімді шектей алатыны көрсетілген. Жұмыста ұсынылған методика арқылы күкірттің белсенді жүктемесі 80% қол жеткізілген, сондай-ақ күкіртті жоғары пайдалануды жүзеге асыруға болатыны көрсетілген. Зертеу нәтижесінде NHCF/S 0,5 С ток жылдамдығымен 950 мАсағ $г^{-1}$ бастапқы сыйымдылықты көрсеткен, 500-ден циклден кейін 0,049% сыйымдылығының төмендеуі байқалған. Сонымен қатар, орташа қайтымды аумақтық сыйымдылық шамамен 5мАсағ $см^{-2}$ күкірттің 5,5 мг $см^{-2}$ массалық жүктемесі кезінде жүзеге асырылған. Авторлар алынған нәтижені жоғары электрохимиялық энергияны сақтау үшін биомассадан алынған көміртегі жүктеуші композитті құны төмен қайта зарядталатын батареяны қолдану үшін перспективалық әлеуеті бар деп тұжырымдаған[75].

Осы зерттеу жұмысында иерархиялық жоғары кеуекті көміртекті Li-S батареясын қолдану үшін күкірт жүктеуге қалдық қарбыз қабығынан (WMC) алынған кеуек құрылымы зерттелген. Қалдық қарбыз қабығынан кеуекті көміртек карбонизация арқылы синтезделді, содан кейін активтендіргіш агент ретінде калий гидроксиді (KOH) арқылы химиялық белсендірілді. Қарбыз қабығы жемістің шамамен 40% құрайтын биомасса және дүние жүзіндегі қарбыз өндірісі жылына 100 млн тонна құрайды. Көміртегі өндірісі үшін осындай көп қол жетімді биомасса прекурсорларын пайдалану оны тиімді қолдануға мүмкіндік береді. Кеуекті көміртегі беті жоғары және иерархиялық кеуекті құрылымдары күкірт катодын орналастыра алады және электрондардың тезірек тасымалдануы мен ұсталуын жеңілдетеді. Алынған зерттеу нәтижелері бойынша, Li-S жасушасы күкіртпен инфильтрацияланған кеуекті жинақталған көміртекті электрод 0,5С жылдамдықта жоғары бастапқы 1176 мАсағ $г^{-1}$ разрядтық сыйымдылықты берген, 500 циклден кейін ұяшықтың тұрақтылығы төмен сыйымдылықтың төмендеу жылдамдығы 0,057% құраған[102].

Әртүрлі кеуекті құрылымдары бар биокөмір жеткілікті күкіртті сыйдыра алады, бірақ оның кеуекті құрылымына металл иондарының едәуір мөлшерін енгізу өте қиын. Джи Ванг зерттеу жұмысында биокөмірдің ішкі арналарына CoO бөлшектерінің жүктемесін тиімді арттыру үшін микротолқынды пеш көмегімен диффузия әдісін қолданған. Li-S батареяларына арналған өтпелі металдар мен көміртегі бар басқа функционалды материалдардан айырмашылығы, CoO нанобөлшектерінің болуы зарядтау процесінде Li^+ диффузиясын жеңілдетеді, бұл Li-S батареяларына жылдам зарядтау мүмкіндігін беруі мүмкін. Микротолқынды пештің көмегімен диффузия әдісін қолдана отырып, Li-S батареялары үшін жоғары өнімді катодты материал ретінде CoO нанобөлшектерімен жоғары жүктелген C@CoO-S композиті жасалынды. C@CoO-S құрамындағы жоғары дисперсті CoO нанобөлшектері электролиттегі полисульфидтердің еруі кезінде полисульфидтерді адсорбциялау үшін ғана емес, сонымен қатар полисульфидтер мен оқшаулағыш Li_2S_2 арасындағы конверсия кинетикасын жеделдету үшін белсенді аймақтар ретінде жұмыс істей алатыны айтылған. Күкірт электродының айналу тұрақтылығы мен жылдамдығының мүмкіндігі биокөмір мен CoO нанобөлшектерінің қосарлы функционалдық болуымен айтарлықтай жақсарады. C@CoO-S материалы зарядтау процесінде тамаша жоғары жылдамдықты өнімділікті көрсетеді, бұл ең алдымен CoO нанобөлшектері арқылы жеңілдетілген Li^+ диффузиясына әсер етеді. C@CoO-S электродының электрохимиялық өнімділігі 1C жылдамдықта 930,5 мАсағ $г^{-1}$ бастапқы разрядтың жоғары меншікті сыйымдылығы және 800 цикл кезінде төмен сыйымдылықтың ыдырау жылдамдығы 0,069 % шаманы көрсеткен[103].

K_2FeO_4 сіңдірілген шай қалдықтарынан күкіртті жүктеу үшін хост ретінде қызмет ететін бірегей нанобөлшектерге енгізілген кеуекті биомассадан алынған көміртек композит Fe_3C-PBC синтезделген. Fe_3C-PBC белсенді аудандары мол, тосқауыл қою үшін тиімді иммобилизатор ретінде жұмыс істейді, полисульфидтердің тотығу-тотықсыздануын жеделдету үшін тиімді деп көрсетілген. Сондықтан, әзірленген Fe_3C-PBC/S электроды полисульфидтердің тотығу-тотықсыздану кинетикасы жақсартатыны тәжірибелік түрде расталған. Алынған нәтижелер бойынша Fe_3C-PBC/S электроды 0,5C-да бастапқы разрядты сыйымдылығы 988 мАсағ $г^{-1}$, 500 циклден астам 2C кезінде сыйымдылықты сақтау бойынша 82,7% көрсеткен[104]. Зерттеушілер Rhizopus hyphae өсімдік шарларын мұздату арқылы кептіру және көміртектеу нәтижесінде пайда болған химиялық байланыстарды пайдаланып, өзін-өзі қамтамасыз ететін және көп функциялы биомассадан алынған әмбебап электродты сәтті жасады. Өзін-өзі ұстайтын PtHCNB (платина қуыс көміртекті наношар) жұқа пленкасынан тұратын бұл электрод тамаша электронды және иондық өткізгіштігінің арқасында тиімді ток жинағыш ретінде қызмет етеді. Ол сондай-ақ күкірттің жоғары мөлшерін тиімді қамтиды. Маңыздысы, шағын платина нанобөлшектерін қосу оттегі, азот және фосфор атомдарының электрондық қасиеттерін

айтарлықтай өзгертеді, нәтижесінде литий полисульфидтерінің конверсиясында бірлескен каталитикалық әсерге әкеледі. Дайындалған бұл катодтар күкірт түрлерінің тотығу-тотықсыздану кинетикасын жылдамдатып, LiPS конверсиясын айтарлықтай катализдейді, осылайша күкірттің жоғары жүктемелері кезінде литий-күкіртті батареялардың жұмысын жақсартады. Толық құрастырылған кезде Li-S құрылғылары төмен жылдамдықпен (0,1 C) шаршы сантиметрге 9,8 миллиампер-сағат (мАсағ $см^{-2}$) жоғары аумақтық сыйымдылыққа қол жеткізілген, тіпті 60 циклден кейін де 7,3 мАсағ $см^{-2}$ сыйымдылықты сақтай отырып, тұрақтылық көрсеткен. Бұл әдіс күкірт түрлерінің тотығу-тотықсыздану кинетикасын жеделдететін және LSB циклінің қызмет ету мерзімін ұзартатын гетероатомдардан күшейтілген каталитикалық әсерлері бар күкірт негізгі материалдарын жобалаудың жаңа тәсілін ұсынады[87].

Герметикалық алдын ала карбонизация әдісін қолдана отырып, үгітілген күріштен алынған жұқа көміртек кең бетінің ауданын, кең мезокеуекті құрылымды және мол азот пен оттегі гетероатомды екенін көрсетті. Литий-күкіртті аккумуляторларда катодты материалдар ретінде қолданылған кезде, бұл көміртек құрылымы артықшылықтармен жеңілдетілген физикалық ұстау және химиялық адсорбция арқасында полисульфидтің еру әсерін тиімді түрде азайтады. Сонымен қатар, олардың жақсы дамыған иерархиялық кеуекті құрылымы және ультра жұқа профилі электрод ішіндегі массалық диффузияны күшейтеді деп атап көрсетілген, осылайша көміртегі шеңберінде ион өткізгіштігін жақсартады. Алынған катод күкірттің жоғары жүктемелері, 0,2C жылдамдықпен 100 циклден кейін бір грамм үшін 920,8 миллиампер-сағат (мАсағ $г^{-1}$) елеулі қайтымды қуатқа қол жеткізген. Сонымен қатар, 1C жылдамдықта ұзақ уақытқа созылған тұрақтылық сынағы кезінде катод 300 циклден кейін 702,1 мАсағ $г^{-1}$ елеулі қайтымды сыйымдылығын сақтаған, оның минималды ыдырау жылдамдығы бір циклде тек 0,07% құраған. Жиі қолданылатын бір сатылы алдын ала карбонизация процесімен салыстырғанда, ұсынылған екі сатылы тәсіл биомасса прекурсорлары микроқұрылымды және гетероатомдарды болған. Азотпен және оттегімен легирлеу нәтижесінде алынған ультра жұқа көміртекті парақтар үлкен беттік ауданды, жақсы дамыған кеуекті құрылымдарды және гетероатомды қоспалау алаңдарын көрсеткен, бұл оларды күкірттің жоғары жүктемелерін (75 масса) орналастыру үшін тамаша үміткерлер етеді[105].

Бұл зерттеуде 3D күкіртті негізгі материал ретінде қызмет ететін бірегей «желі-сфера» құрылымы жасалған. Бұл құрылым екі сатылы термиялық өңдеу процесі арқылы көміртекті бактериялық целлюлоза (CBC) кеуекті наноталшықты желі (CBC@SnO2-Sn) ішінде қалайы оксиді (SnO2) наносфераларына біріккен қалпына келтірілген қалайы (Sn) енгізуді қамтиды. CBC компоненті көлемнің өзгеруін жеңілдетуде және электрондар мен иондардың тасымалдануын жеңілдетуде шешуші рөл атқарады. Сонымен қатар, in-situ төмендетілген Sn бар

біркелкі дисперсті SnO_2 наносфералары полисульфидтердің хемосорбциясы үшін көптеген белсенді активті аудандарды ұсынады және полисульфидтердің конверсиясын катализдейді, осылайша тотығу-тотықсыздану кинетикасын жеделдетеді және цикл кезінде шаттл әсерін азайтады.Алынған CBC@SnO2-Sn/S катоды 0,1 ампер/грамм (А $г^{-1}$) , 1573,6 миллиампер-сағат (мА сағ $г^{-1}$) жоғары бастапқы разряд сыйымдылығымен, ерекше электрохимиялық өнімділікті көрсеткен. 500 циклден кейін 564,6 мА сағ $г^{-1}$, кулондық тиімділік тұрақты 99%-дан жоғары болған[106].

Литий-күкіртті (Li-S) батареяларының жұмысын жақсарту үшін жоғары электронды өткізгіштігі, күшті полярлығы және кеуекті желі құрылымы бар күкірт катодтары үшін тиімді хост құру маңызды мәселе болып қала береді. 1T MoS2@C композиттерінің бірегей өткізгіш желісі қарапайым солвотермиялық стратегия арқылы ұтымды түрде құрастырылған және Li-S батареялары үшін күкірт хосты ретінде пайдаланылған. Пайдаланылған кеуекті көміртегі (C) табиғи шынар талшықтарынан алынған. 1T MoS2@C ішіндегі 1T MoS2 нанопарақтарының бағдарлануының өсуі полисульфидті аралық өнімдердің химиялық адсорбциясы мен каталитикалық түрлендіруін жеңілдете отырып, мол белсенді учаскелер мен жылдам электронды тасымалдау жолдарын қамтамасыз еткен. Адсорбциялық тәжірибелер 1T MoS2@C литий полисульфидтері үшін жоғары адсорбциялық қабілетті екенін көрсетеді. 1T MoS2@C/S электроды 0,2 C температурада 1090,3 мА сағ $г^{-1}$ жоғары сыйымдылықты және 1 C жылдамдықта 300 циклден астам цикл үшін сыйымдылықтың азаюы небәрі 0,059% болатын жоғары цикл тұрақтылығын көрсеткен[107].

Бұл зерттеуде кокос қабығынан алынған бумен белсендірілген көмір күкіртпен біріктіріліп, композициялық катодты материал ретінде қызмет еткен. Кокос қабығының тазалығын арттыру үшін HF қышқылымен өңделген. Бұл зерттеу тиімді Li-S жасушаларын жобалау үшін күкірт пен биомассадан алынатын, бумен белсендірілген көмірден (AC) тұратын композиттік катодтың және аралық қабат ретінде қызмет ететін көміртекті нанотүтіктердің еркін, икемді қабықшасының әлеуетін зерттеуге бағытталған. Белсендірілген көмір-күкірт (ACS) деп аталатын композит, максималды тазалықты қамтамасыз ету үшін мұқият қышқылмен жуу процедураларынан өтіп, кокос қабығынан алынған бумен белсендірілген көмірдің кеуектеріне күкірт бөлшектерін сіңдіру арқылы синтезделген. Белсенді катод материалы ретінде ACS композитімен және қабат аралық қабат ретінде CNTF қосылған Li-S ұяшықтары әсерлі разряд сыйымдылығы мен айналу тұрақтылығын көрсеткен. Бұл ұяшықтар 0,05 C жылдамдықпен 1562 мА сағ $г^{-1}$ бастапқы разрядтау сыйымдылығын көрсетіп, 200 циклден кейін 1 C жылдамдықпен бастапқы сыйымдылықтың 71% сақтап қалған [108].

Бұл зерттеуде никель (Ni) нанобөлшектері бар бірегей үш өлшемді өзара байланысты макрожасушалы кеуекті көміртектің (PC) құрылымы қарапайым әдіс

арқылы синтезделген [68]. Кеуекті көміртек шикі жүгері дәнінен дайындалған шикізатты қыздыру арқылы дайындалған. Литий полисульфидтерін тиімді ұстау үшін және электрохимиялық процесс кезінде олардың жылдам түрленуін жеңілдетуде алынған Ni/PC композиті көміртегі қаңқасының өткізгіштік қасиетін және никельдің жоғары адсорбциялық мүмкіндіктерін пайдаланады. Бұл синергетикалық артықшылықтар композиттің жақсы циклдік тұрақтылығын, 1 C жылдамдықта 1000 циклден кейін 512,3 мА сағ $г^{-1}$, цикл үшін 0,03% өте төмен сыйымдылық жоғалту жылдамдығымен және жоғары жылдамдық мүмкіндігін (2 C кезінде 747, мА сағ $г^{-1}$) көрсеткен. Никель нанобөлшектерін қарапайым және тиімді әдіс арқылы жүгеріден алынған жаңартылатын көміртегіге енгізу өнімділігі жоғары Li-S батареяларын құрудың тиімді тәсілі болып табылады [68].

Бұл жұмыста, азот қосылған көміртектер жаңартылатын биомасса қалдықтарын пайдалана отырып, еріткішсіз, механикохимиялық индукцияланған бір қазандық синтез әдісі арқылы өндірілген. Бұл процесс көміртегі көзі ретінде үгінділерді, азот көзі ретінде мочевина және/немесе меламинді және белсендіру агенті ретінде калий карбонатын пайдаланған. Азот қосылған кеуекті көміртекті материалдар лигнин , танин қышқылы , целлюлоза , ксилан немесе көміртегі көзі ретінде ағаш қалдықтарынан өндірілген. Алынған азот қосылған кеуекті көміртектер 3000 $м^2г^{-1}$-ге дейінгі ерекше жоғары меншікті бетінің ауданын және 2 $см^3г^{-1}$-ге дейінгі айтарлықтай кеуек көлемін көрсеткен. Бұл азот қосылған көміртектер 95% кулондық тиімділікпен 1300 мА сағ $г^{-1}$ дейінгі бастапқы разрядтау сыйымдылықтарын көрсететіп, Li-S батареялары үшін катодты материалдар ретінде өте қолайлы екені көрсетілген. Сонымен қатар, төмен электролит мөлшері жағдайында да олар алғашқы 50 цикл ішінде 75%-дан астам сыйымдылықты сақтаған[109].

Табиғи ресурстарды тұрақты прекурсорлар ретінде зерттеу экологиялық таза материалдарды әзірлеуге мүмкіндік береді. Бұл зерттеуде оңай қол жетімді және арзан лигноцеллюлозды биоқалдық болып табылатын күріш қабығын пайдалана отырып, иерархиялық микро-/мезопоралары бар көміртекті материал синтезделген. Лигноцеллюлозды құрамдастың карбонизациясы микрокеуектің түзілуіне әкеледі, ал күріш қабығындағы табиғи кремний диоксидін жою мезопораның дамуына мүмкіндік береді. Синтез шарттарын реттеу арқылы күкірттің кеуекті көміртектерге инфильтрациясынан кейін Li-S батареяларында оңтайлы өнімділікке қол жеткізу үшін микрокеуектердің мезокеуектерге қатынасын басқаруға болатыны айтылған. Li–S батареяларына арналған оңтайландырылған катодты тірек 0,1 C ток тығыздығында 1032 мА сағ $г^{-1}$ жоғары сыйымдылықты, циклде 0,055% өте төмен ыдырау жылдамдығы көрсеткен. Үлкен беттік ауданы бар микрокеуектердің көптігі күкірттің полисульфидтерге дейінгі жоғары бастапқы сыйымдылығына ықпал етеді. Дегенмен,

мезопоралардың жеткілікті көлемінің болуы циклдік ыдырауды азайту үшін өте маңызды, бұл қатты өнімдерді генерациялау және иондардың тегіс диффузиясын жеңілдету үшін өте маңызды екені аталып өткен [96].

Күріш қабығын пайдалана отырып, экологиялық таза бір сатылы пиролиз процесі арқылы Li-ion батареялары үшін сыйымдылығы жоғары және цикл тұрақты SiOx/C композиттік анодтарын синтездеу әдісі әзірленген. Бұл жұмыста күріш қабығының құрамындағы кремнеземді де, органикалық компоненттерді де барынша пайдалануды көздеген [110]. Процесс параметрлері, материал қасиеттері және батарея өнімділігі арасындағы байланыс мұқият зерттелген.Күріш қабығын жоғары температурада (1000 °C) пиролиздеу төмен бетінің ауданы, жоғары электронды өткізгіштігі және тамаша литийлеу белсенділігін көрсететін енгізілген SiO_x нанобөлшектері бар көміртекті тіректерді берген. SiOx/C композиттік анодтары Li металсыз Li-ионды күкіртті аккумуляторлар үшін айтарлықтай әлеуетті көрсеткен. Алдын ала тазартылған SiOx/C анодымен және S-PAN катодымен жинақталған толық ұяшықты электрохимиялық сынау бірінші циклдің қайтымды сыйымдылығын 1500 мА сағ $г^{-1}$ көрсеткен. Бұл нәтижелер Li металы жоқ күкіртті аккумуляторларда пайдалану үшін күріш қабығынан алынған SiOx/C композиттерінің әлеуетін көрсетеді [110].

Танх-Тунг Май зерттеу жұмысында күріш қабығын көміртектендіру және оны K_2CO_3-пен өңдеу арқылы микро/мезо кеуектілігі бар жоғары кеуекті белсендірілген көмір материалдарын жасау көрсетілген. Күріш қабығынан белсендірілген көмірдің иерархиялық микро/мезокеуекті құрылымын K_2CO_3 белсендіруімен біріктірілген қарапайым карбонизация процесі арқылы жасалған. Кейіннен күріш қабығынан алынған белсендірілген көмір (RHAC)@S композиттік материалдарын жасау үшін ерітінді инфильтрация әдісі арқылы микрокеуектерге элементтік күкірт жүктелген. Күкірт жүктемесі 0,25 мг $см^{-1}$ және 0,38 мг $см^{-1}$ болатын RHAC@S композиттері литий-күкірт (Li-S) батареялары үшін катодтар ретінде қолданылған. 0,25 мг $см^{-1}$ күкірт жүктемесі бар үлгі 0,1 C жылдамдықта 1080 мА сағ $г^{-1}$ бастапқы разрядтау қабілетін көрсетіп, ток тығыздығы 0,2 C болған кезде 50 зарядтау/разрядтау циклінен кейін қайтымды қуат 312 мА сағ $г^{-1}$ деңгейінде қалған. Сонымен қатар, RHAC материалы 1,7 C ток тығыздығында 300 мА сағ $г^{-1}$ астам сыйымдылықты қамтамасыз етті. Бұл нәтижелер RHAC кеуекті материалдарының өнімділігі жоғары Li-S батареялары үшін тиімді катодты материалдар ретіндегі әлеуетін көрсетеді[111].

Кесте 1 – Әртүрлі табиғи биомассадан синтезделген көміртекті катод хосты

Биомасса	Катод	Күкірт мөлшері	Бастапқы сыйымдылық	С жылдамдығы	Пайдаланылған әдебиеттер
Биомасса	Катод	Күкірт мөлшері	Бастапқы сыйымдылық	С жылдамдығы	Пайдаланылған әдебиеттер
Табиғи лотос	C@S	60 %	1С-де 1204 мАсағ $г^{-1}$		[99]
Помело қабығынан	C@S	53.8 %	1534.6 мАсағ $г^{-1}$	0.1 С	[100]
Сарымсақ қабығы	GPC/HT-S	87.6 wt.%	1087 мАсағ $г^{-1}$	0.1 С	[101]
Бақбақ өсімдігі	азот қосылған қуыс көміртекті қаңқа (NHCF)/S		950 мАсағ $г^{-1}$	0.5 С	[75]
Қарбыз қабығы	WMC/S	70 %	1176 мАсағ $г^{-1}$	0.5 С	[102]
Күріш сабаны	C@CoO-S	75 %	930.5 мАсағ $г^{-1}$	1С	[103]
Шай қалдықтары	Fe_3C-PBC/S; PBC/S; BC/S	Fe_3C-PBC/S (71%) and PBC/S (73 %); BC/S (52 %)	800 мАсағ $г^{-1}$	0.5С	[104]
Ризопустың гифальды шарлары	PtHCNB/MWNCT/S	49.3 %	1289 мАсағ $г^{-1}$	0.1 С	[87]
Мамықталған күріштен	S/NOCS-1000	75 %	920.8 мАсағ $г^{-1}$	0.2С	[105]
Бактериялық целлюлоза	CBC@SnO_2-Sn/S	76.9%	1573.6 мАсағ $г^{-1}$1	0.1 С	[106]
Шынардың табиғи мамығы	1T MoS_2@C/S	-	1090.3 мАсағ $г^{-1}$ (0,2 С);896 мАсағ $г^{-1}$ (1С)	0.2С;1,0 С	[107]
Кокстелген жаңғақ қабығы	ACS	80%	542 мАсағ $г^{-1}$	1С	[108]
Прекурсорлық шикі жүгері дәнінен жасалған	S@Ni/PC	74.4 %	1115.7 мАсағ $г^{-1}$	0.2 С	[68]
Ағаштың әртүрлі компоненттері	LUPC/S және WWUPC/S (ағаш қалдықтары(ww); лигнин (l) мочевина (U)және K_2CO_3(КК))	-	1302 мАсағ $г^{-1}$(95 % КТ, КТ) WWUPC/S және 1124 мАсағ $г^{-1}$ (99 % КТ) LUPC/S	0,2 С	[109]
Күріш қауызы	RHC/S	56%	1032 мАсағ $г^{-1}$	0,1 С	[96]
Күріш қауызы	RH-G SiOx/C	-	-	-	[110]
Күріш қауызы	RHAC@S	-	1080 мАсағ $г^{-1}$	0.1 С	[111]

Қорыта келе,биомассадан алынатын көміртекті материалдар Li–S аккумуляторларына арналған катодтық хост ретінде үлкен әлеуетке ие. Олардың иерархиялық кеуекті құрылымы, жоғары меншікті беті, жақсы өткізгіштігі және экологиялық қауіпсіздігі күкірттің жоғары жүктемесін, тиімді инкапсуляциясын және тұрақты циклдік жұмысын қамтамасыз етеді. Зерттеулер көрсеткендей,

полярлы қоспалар полисульфидтердің сіңірілуі мен конверсия кинетикасын жақсартады. Сонымен қатар, металл нанобөлшектерімен біріктіру арқылы көміртекті хосттардың каталитикалық белсенділігі артып, батарея өнімділігі жоғарылайды. Осылайша, биомассадан алынған көміртекті хосттар – тиімді, үнемді және тұрақты энергия сақтау шешімдерін ұсынатын келешегі зор бағыт.

1.5 Никель оксиді (NiO) және никель (Ni) қосылыстары литий-күкіртті (Li-S) аккумуляторындағы қолданыстар

Никель оксиді (NiO) және никель (Ni) қосылыстарын литий-күкіртті (Li-S) батареяларында қолдану батарея жүйесінің жалпы өнімділігі мен тұрақтылығына ықпал етеді. Ni және Ni қосылыстары полисульфидтерді (разряд процесінде түзілетін) ерімейтін өнімдерге айналдыруға қатысты каталитикалық белсенділікті көрсете алады. Бұл полисульфидтер электролитке еритін, литий анодына ауысатын және сыйымдылықты жоғалтуға және батарея өнімділігін төмендетуге әкелетін паразиттік реакцияларға ұшырайтын «шаттл әсерін» азайтуға көмектеседі. Ni түрлерінің каталитикалық белсенділігі полисульфидтерді иммобилизациялауға және Li-S батареясының жалпы тиімділігін арттыруға көмектеседі [112-113]. NiO және Ni қосылыстары зарядтау және разряд процестері кезінде электрондардың тасымалдануын жеңілдете отырып, катодтың электронды өткізгіштігін күшейте алады. Бұл Li-S батареясының қуат өнімділігінің жақсаруына әкелетін жылдамдық мүмкіндігінің жақсаруына және ішкі кедергінің төмендеуіне әкеледі. Катодта NiO және Ni қосылыстарының болуы электрод/электролит интерфейсінің тұрақтылығы мен механикалық қасиеттеріне ықпал етуі мүмкін. Олар жанама реакцияларды азайтуға және қажет емес химиялық әрекеттесулерді пассивациялауға көмектесе алады, осылайша Li-S батареясының циклінің және жұмыс тұрақтылығын ұзартады. Li-S батареяларындағы өнімділігін оңтайландыру үшін NiO және Ni қосылыстары құрамы, морфологиясы және наноқұрылымы бойынша бейімделуі керек. Золь-гель, гидротермиялық немесе химиялық буларды тұндыру сияқты әртүрлі синтез әдістерін осы материалдардың қасиеттерін бақылау және олардың арнайы батарея қолданбалары үшін жарамдылығын арттыру үшін қолдануға болады [114-115]. Тұтастай алғанда, Li-S батареяларына NiO және Ni қосылыстарының қосылуы олардың энергия тығыздығын, айналу тұрақтылығын, жылдамдық қабілетін және жалпы өнімділігін арттыруға ықпал етеді, бұл оларды энергия сақтау жүйелеріне тиімді үміткер етеді.

Толық қатты күйдегі литий-күкіртті аккумулятор күкірттен алынатын жоғары теориялық меншікті энергияға, сонымен қатар қауіпсіздік мүмкіндіктеріне және полисульфидті шаттл эффектісі сияқты мәселелерді жеңілдету қабілетіне байланысты энергия сақтаудағы перспективалы прогресс болып саналады. Ғалымдар бұл зерттеу жұмысында NiO@NSP/S катод, қатты электролит Li_6PS_5Cl және Li анодынан тұратын ұяшық жұмысын зерттеген.

Алынған нәтижелер жоғары қайтымды сыйымдылықты және күкірттің жоғары жүктеме деңгейінде де күшейтілген жылдамдық мүмкіндігін көрсеткен. Жиналған ұяшық 0,05C ток жылдамдығында жоғары қайтымды сыйымдылық 1845 мАсағ $г^{-1}$ көрсеткен. NiO катализаторының рөлі аккумулятордың эффективті жұмысына әсерін байқауға болады[116].

Нанопарақ құрылымды никель гидроксидінен жасалған қуыс микросфералар глициннің қатысуымен гидротермиялық әдіс арқылы синтезделген. Ауада 400°C-қа дейін қыздырған кезде алтыбұрышты b-Ni(OH)2 текше NiO-ға айналған. Бетінің сыртқы түрі айтарлықтай өзгеріссіз қалғанымен, $Ni(OH)_2$ нанопарақтарының ішкі құрылымы 400°C күйдіруден кейін өзара байланысты нанобөлшектерден және мезокеуектерден тұратын NiO нанопарақтарына айналған. 400°C температурада өндірілген күкірт толтырылған қуыс мезокеуекті NiO микросфералары литий-күкіртті батареялар үшін катодтар (NiO/S) ретінде көміртекті қағазға біріктірілген. NiO/S катоды көміртекті қағазда жүктелген жалаң күкіртпен салыстырғанда 0,2C ток жылдамдығында 1300 мАсағ/г жоғары сыйымдылықты көрсеткен. NiO/S жоғары өнімділігін мезокеуекті нанопарақтары бар өткізгіш NiO микросфераларына жатқызуға болады, бұл тығыз электрлік байланысты жеңілдетіп, осылайша литий иондары мен күкірт материалдары арасындағы зарядты тасымалдау реакцияларына ықпал еткен. Сонымен қатар, олар полисульфидті шаттл әсерін шектеді және зарядтау және разрядтау циклдері кезінде көлемдік кеңеюді/таралуды азайтты деп тұжырымдаған[117].

Бұл зерттеу жұмысы электр иіру әдісі арқылы жасалған көп функционалды Ni/NiO ендірілген көміртекті наноталшықтарды (Ni/NiO@CNFs) перспективті бос ток жинағыштар ретінде термиялық өңдеуден кейін пайдалануды ұсынады. Бұл коллекторлар LiPS тотығу-тотықсыздану реакцияларының кинетикасын жақсартуға және белсенді материалдарды тиімдірек пайдалануға мүмкіндік беру арқылы циклділігін ұзартуға бағытталған. 0,5 және 1,0C ток тығыздығында шамамен 2,0 мг $см^{-2}$ күкіртпен жүктелген Ni/NiO@CNF бар Li-S батареяларының электрохимиялық өнімділігі 0,5C-де 1335,1 мА сағ $г^{-1}$ және 1C-де 1190,4 мА сағ $г^{-1}$ бастапқы меншікті сыйымдылықты берген. Бұл батареялар 100 және 200 циклден кейін сәйкесінше 77% және 70% жоғары сыйымдылықты сақтау мүмкіндігін көрсеткен. Зерттеуде металл және металл оксидінің нанобөлшектерін көміртекті наноталшық кілемшелеріне енгізудің тиімді синергетикалық әсері көрсетілген [112].

Келесі зерттеу жұмысында кеуекті графит көміртегі мен биметалдық кобальт-никель оксидтерінен (C/NiCo2O4) тұратын катод жұмысы қарастырылған. Кеуекті көміртегі және $NiCo_2O_4$ полисульфидтерді физикалық және химиялық жолмен тиімді ұстап қана қоймай, сонымен қатар күкірт үшін жоғары өткізгіш матрица қызметінде қолданылған. Композиттегі күкірт мөлшері 68,9% болғанда композиттік катод 977 мА сағ $г^{-1}$ меншікті сыйымдылыққа қол

жеткізген және 500 циклде 0,5C -да 673 мА сағ $г^{-1}$ сыйымдылықты сақтап қалған[118].

S/C композиттік катодын металл гидроксидтерімен модификациялау күкірт катодының өнімділігін жақсартудың тиімді әдісі екенін көрсетілген. Зерттеуде S/CCB композитінің бетіне мықтап бекітілген өлшемі 1 және 2 нм аралығындағы $Ni(OH)_2$ нанобөлшектерін қолданған. Бұл ерекше өзек/қабық конфигурациясы заряд тасымалдауды жеделдету үшін электр өткізгіштігін арттырып қана қоймай, сонымен қатар полисульфидтердің электролитке диффузиясын болдырмау үшін физикалық және химиялық беттік адсорбцияны жақсартқан. Ni(OH)2@S/CCB жақсартылған электрохимиялық қасиеттерді көрсетіп, S/CCB электродымен салыстырғанда 0.5C-де жоғары сыйымдылықты 897 мАсағ/г көрсеткен[119].

Бұл зерттеуде литий күкіртті аккумуляторлар үшін катодты негізгі материал ретінде биметалдық никель кобальт оксиді ($NiCo_2O_x$) және CeO_2 қолданылған[120]. Бұл комбинация адсорбция мен катализде қосарлы синергияны ұсынады, полисульфидтердің шаттлдарын тиімді тежейді және полисульфидтердің конверсиясы үшін тотығу-тотықсыздану реакциясын жеделдетеді деп көрсетілген. Полярлық CeO_2 нанобөлшектері, беттік ақауларда литий полисульфидтеріне қарай хемосорбцияны, ал NiCo2Ox нанокластерлерінің тамаша электрокаталитикалық белсенділігі литий полисульфидтерінің жылдам түрленуін жеңілдетеді. Электрохимиялық сынақтар $NiCo_2O_x/CeO_2$ пайдаланатын батареялардың жоғары разрядтық сыйымдылықты, тұрақты циклді, төмен вольтты поляризацияны және жоғары күкіртті пайдалануды көрсетеді. Атап айтқанда, $NiCo_2O_x/CeO_2$ наношоғырлары бар аккумуляторлар 0,2C ток жылдамдығында 1236 мА сағ г-1 жоғары сыйымдылық, 100 циклден кейін циклына небәрі 0,09% сыйымдылықтың минималды төмендеуін көрсеткен. Сонымен қатар, күкірттің жоғары жүктеме деңгейінде де (>5 мг $см^{-2}$) жақсы өнімділік байқалады [120].

Мұнда күкіртті пайдалануды жоғарылату және адсорбцияны химиялық шектеу арқылы аккумулятор өнімділігін оңтайландыру күтілетін Li-S батареяларына, яғни Ni_3S_2/(N, S)-RGO типті гибридті материалдарға бірегей катод кандидатын зерттеу туралы хабарланған. Ni_3S_2-нің N/S қосылатын RGO-мен интеграциясы батарея өнімділігіне қатысты сынақтардың барлық аспектілерінде өзін тиімді көрсеткен. Күкірттің 61% және 81% пайызы жүктелген кезде разряд сыйымдылығы 0,2 С кезінде 1664,5 мА сағ $г^{-1}$ және 1346,8 мА сағ $г^{-1}$ көрсеткен [121].

Бұл зерттеуде жоғары кеуекті азот қосылған графиттік көміртегілерге Ni енгізілген. Жоғары кеуекті азот қосылған графиттік көміртекке (NiSA-N-PGC) енгізілген Ni бір атомды катализаторлар жеңіл және арзан стратегиямен синтезделген және Li-S батареяларының сепараторларын өзгерту үшін қолданылған. Li-S батареясы 600-ден астам циклмен және цикл сайын 0,5 С

жылдамдықпен бар болғаны 0,069% сыйымдылық ыдырауымен тұрақты өнімділігін көрсеткен. NiSA-N-PGC композитін пайдаланатын Li-S ұяшығының бастапқы сыйымдылығы 0,2 C жылдамдықта 1299 мА сағ $г^{-1}$ тең болған [122].

Осы зерттеу жұмысында, NiO бөлшектерін Li-S батареясында катод композитіне біріктіру полисульфидтерді ұстауда, әсіресе сепаратордың катод жағындағы жұқа көміртекті пленкамен жұптастырылған кезде өте тиімді болған. NiO кеуекті желі құрылымы оның күкіртпен әрекеттесуімен бірге батареяның жұмысын одан әрі жақсартқан. Атап айтқанда, сепаратордың катодтық жағына жұқа көміртекті қабаттың қосылуы полисульфидтің еруіне айтарлықтай кедергі келтірді, ал желілік NiO нанопарақтарын қосу жылдамдық мүмкіндігін де, ұзақ мерзімді тұрақтылықты да жақсартқан. 80 % күкірт жүктемесінде 0,2 C жылдамдықпен 1100 мА сағ $г^{-1}$ бастапқы меншікті сыйымдылықты берді [123].

Бұл катод құрылымында ішкі Ni металл желісі заряд-разряд реакцияларын жеңілдете отырып, электрондарды тасымалдау жолдары ретінде әрекет етеді, ал кең кеуекті кеңістіктер күкірттің жоғары жүктелуіне мүмкіндік береді және белсенді материалдан көлемдік өзгерістерді қамтамасыз етеді. Күкірт жүктемесі шамамен 4,0 мг/$см^2$ болатын Ni/Ni_3S_2/S катоды Ni_3S_2 қабаты жоқ күкірт катодтарымен салыстырғанда жақсартылған қуаттарды, төмендетілген поляризацияны, жылдам реакция кинетикасын және жоғары жылдамдық мүмкіндігін көрсеткен. Мысалы, 4 мА/$см^2$ жоғары ток тығыздығында бұл катод 150 циклден кейін 441 мА сағ $г^{-1}$ разрядтау сыйымдылығын берген, бұл Ni_3S_2 жоқ катодтардан айтарлықтай жоғары [124].

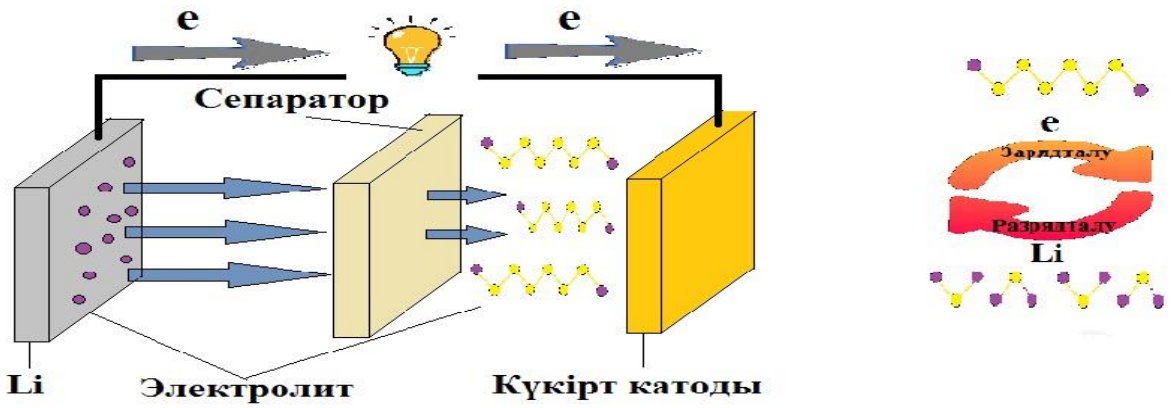
Кесте 2 – Никель және никель оксидінің LiS ұяшықтарында қолданылуы

Катод	Күкірт мөлшері	Никель қосылысы	Алғашқы разряд сыйымдылығы, мАсағ $г^{-1}$	С-жылдамдығы	Никель қосылысы синтез әдісі	электролит	Әдебиеттер
никель оксиді/ легирленген көміртегі/S NiO@NSP/S	1:1 2.26мг/$см^2$	никель оксиді (NiO ~7 wt%) N-легирленген көміртегімен	1845	0.05C, 60 ◦C	450 °C ю ,термиялық өңдеу	Li_6PS_5Cl қатты электролит	[116]
NiO/S Super P	7:3	никель оксиді микросфералары	1300	0.2C	b-$Ni(OH)_2$ 400 C дейін қыздыру	1 M LiTFSI 1:1 DOL:DME 0.2 M $LiNO_3$	[117]
Ni/NiO енгізілген көміртекті наноталшықтар Li_2S_6 каталит	2.0 мг/$см^2$	Ni/NiO	1335	0.5C	электроспиннинг және термиялық өңдеу 700 °C, 2 сағат	1 M LiTFSI 1:1 DOL:DME 2% M $LiNO_3$	[112]
C/NCO-450-A@S	68.9%	$NiCo_2O_4$ нанобөлшектер	977	0.5C	450°C, 250°C термиялық өңдеу	0.5 M Li_2S_6 DOL/DME (v/v=1:1) 1M LiTFSI 0.1 M LiNO3	[118]
$(Ni(OH)_2$@S/C CB	59.06 %.	$Ni(OH)_2$	897	0.5C	химиялық тұндыру әдісі	1 M LiTFSI 1:1 DOL:DME 1% M $LiNO_3$	[119]
$NiCo_2Ox/CeO_2$ NR литий полисульфидті католит	1.33 мг/$см^2$	$NiCo2O_x/CeO_2$	1236	0.2 C	400 °C термиялық өңдеу	1 M LiTFSI 1:1 DOL:DME 1% $LiNO_3$	[120]
Ni_3S_2/(N, S)-RGO/S	61%	Ni_3S_2	1664.5	0.2 C	800 термиялық өңдеу	1 M $LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSI) 1:1 DOL:DME, 1% M $LiNO_3$	[121]
C/S NiSA-N-PGC/PP сепаратор	70%	Никель атомының катализаторлары	1299	0.2 C	850°C термиялық өңдеу	1 M LiTFSI 1:1 DOL:DME 1% $LiNO_3$	[122]
NiO/S	80 %	NiO нанопарақтары	1100	0.2C	500 °C термиялық өңдеу	1 M LiTFSI 1:1 DOL:DME 2% M $LiNO_3$	[123]
Ni/Ni_3S_2/S	71 %	Ni/Ni_3S_2	700	1 мА/$см^2$	гидротермиялық әдіс	1 M LiTFSI 1:1 DOL:DME 0,2 M $LiNO_3$	[124]

Бөлімді қорыта келе, никель оксиді (NiO) және никельдің басқа қосылыстары литий-күкіртті аккумуляторлардағы катод материалдарының өнімділігі мен тұрақтылығын едәуір жақсартуға қабілетті. Бұл материалдар полисульфидтердің ерімеуін қамтамасыз етіп, шаттл әсерін азайту арқылы ұзақ циклді тұрақтылық пен жоғары меншікті сыйымдылық береді. Сонымен қатар, олардың каталитикалық белсенділігі және электронөткізгіштігі заряд-разряд реакцияларының кинетикасын жақсартады. Әртүрлі морфологияға ие наноқұрылымдар мен композиттік жүйелер батарея сипаттамаларын оңтайландыруға мүмкіндік береді.

1.6 Литий сульфидті аккумуляторлардың жұмысын жақсарту үшін сепараторды модификациялаушы материалдар

Литий – күкірт батареяларындағы сепараторлар олардың жұмысында маңызды рөл атқарады. Олар батарея ішіндегі анод пен катодты бөлетін жұқа полимерлі немесе керамикалық пленкалар қолданылады[125]. Сепаратордың негізгі қызметі-екі электрод арасындағы қысқа тұйықталуды болдырмау және олардың арасындағы литий иондарының өтуін қамтамасыз ету. Келесі суретте литий сульфидті аккумулятордың құрамы мен жұмыс істеу принципі көрсетілген (**Сурет 2**) :



Сурет 2 – Литий сульфидті аккумулятордың құрамы және жұмыс істеу принципі

Литий – күкіртті аккумуляторларда сепараторлар батареяны зарядтау және разрядтау кезінде болатын химиялық процестердің ерекшеліктеріне байланысты әртүрлі маңызды рөл атқарады[126]. Литий – күкірт батареяларындағы сепараторларға қойылатын негізгі талаптарға мыналар жатады: иондардың жоғары өткізгіштігі, механикалық тұрақтыллық, химиялық тұрақтылық, термиялық тұрақтылық. Сепаратор батареяны тиімді зарядтау және зарядтау үшін анод пен катод арасында литий иондарының еркін ағынын қамтамасыз етуі

керек. Сепаратор батареяның ішіндегі механикалық кернеулерге жыртылмай немесе зақымдалмай төтеп бере алатындай қасиеттерге йе болуы керек. Сепаратор аккумулятор ішіндегі электролитпен немесе белсенді компоненттермен әрекеттеспеуі қажет және оның қасиеттерін ұзаққа сақтау үшін химиялық тұрақты болуы керек. Сепаратор қарқынды жұмыс немесе төтенше жағдайлар нәтижесінде аккумуляторда пайда болуы мүмкін жоғары температураға төтеп бере алуы керек және батареяның өртенуіне ықпал етпеуі керек. Литий – күкірт батареяларындағы сепараторлар көбінесе полиэтилен немесе полипропилен сияқты полимерлі материалдардан жасалады, бірақ керамикалық материалдарды да қолдануға болады. Литий – күкірт батареяларының өнімділігі мен қауіпсіздігін жақсарту үшін олардың дизайны мен химиялық құрамы үнемі жетілдіріліп отырады. Литий – күкірт батареяларындағы сепараторлардың модификациясында оның тиімділігі мен батареяның қауіпсіздігін арттыру үшін сепаратордың материалы жақсартылып отырады. Литий-ионды аккумуляторлардағы сепаратор анод пен катод арасындағы қысқа тұйықталудың алдын алу және олардың арасындағы литий иондарының өтуін қамтамасыз ету арқылы шешуші рөл атқарады[127].

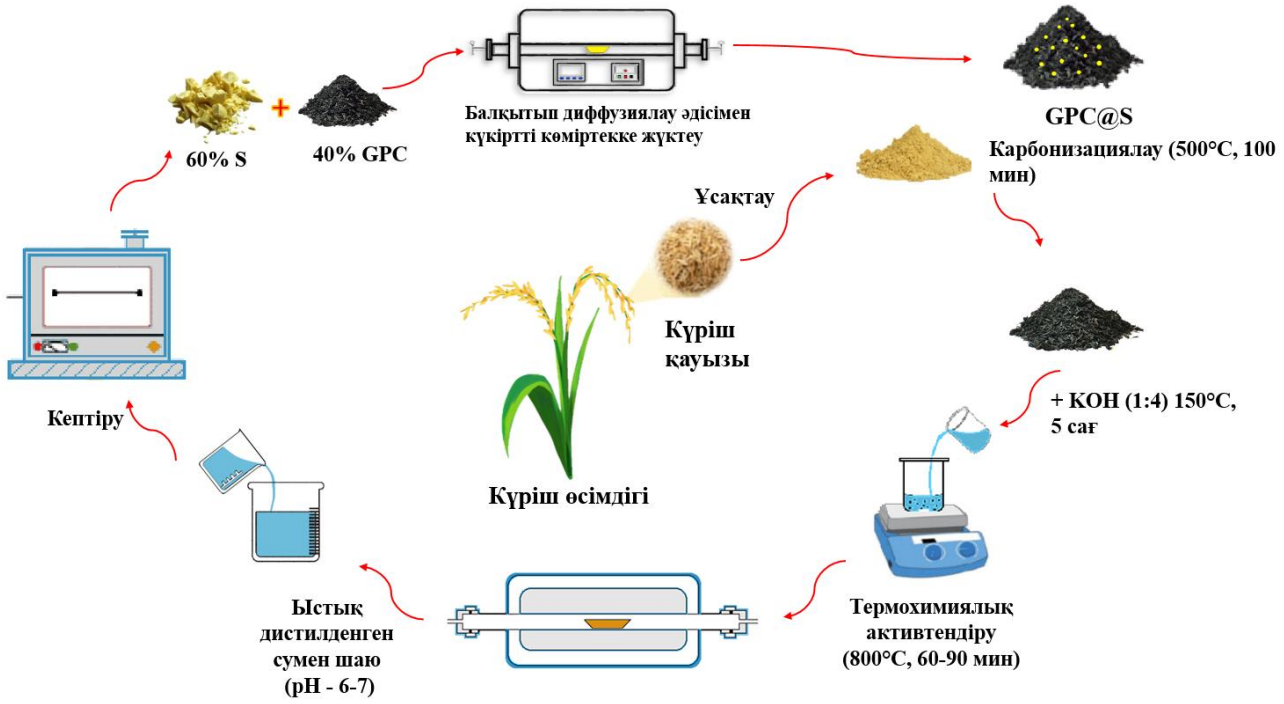
Литий – күкірт батареяларындағы сепараторлардың кейбір модификацияларына мыналар жатады: наноқұрылымды материалдарды сепараторларға енгізу олардың механикалық және электрохимиялық қасиеттерін жақсартады, сонымен қатар кеуектілігін арттырады, бұл литий иондарының жақсы өткізгіштігіне ықпал етеді. Химиялық құрылымның модификациясы, сепараторлардың химиялық құрылымын өзгерту олардың химиялық тұрақтылығы мен термиялық қасиеттерін жақсартады, бұл батареялардың қауіпсіздігін арттырады. Сепараторларды жабу- сепараторлардың бетіне әртүрлі [128]жабындарды қолдану олардың электр өткізгіштігін, тотығуға төзімділігін және жанама қысқа тұйықталудан қорғауды жақсарта алады. Электролиттік қоспаларды қолдану, электролитке белгілі бір заттарды қосу сепаратордың бетінде қорғаныс қабатының пайда болуына ықпал етеді, бұл оның өнімділігін жақсартады. Литий – күкіртті аккумуляторлардағы сепараторларды өзгерту батареялардың тиімділігін, қауіпсіздігін арттыруға бағытталған, бұл қазіргі заманғы энергетикалық технологияларды дамытудың маңызды аспектісі болып табылады [8, 52,127,129].

2. ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

2.1 Материалдар мен әдістер

2.2 Химиялық реагенттер мен жабдықтар Күкірт ұнтағы (S, ≥99,0 %), күкірт көміртегі (CS_2 сусыз, ≥99,0 %), калий гидроксиді (KOH, ≥85,0 %), никель нитраты ($Ni(NO_3)_2$, ≥99,0) Сигма-Олдричтен сатып алынды. Аргон (99,993%) «Ихсан газ» компаниясынан сатып алынды. Барлық эксперименттерде өте таза дистильденген су (DI) қолданылды.

Күріш қауызынан графен тәрізді көміртекті GPC синтездеу процесі осы әдебиеттің әдістемесі арқылы жасалған[130]. Бастапқыда, Қазақстандағы Қызылорда облысынан алынған күріш қауызы (КҚ-GPC) биомасса қалдықтарының прекурсоры ретінде пайдаланылды. Күріш қауызы, табиғи қоспаларды тиімді жоя отырып, су мөлдір болғанша ыстық деионизацияланған (DI) суда қайталап жібіту арқылы тазартудан өткізілді. Кейіннен тазартылған КҚ вакуумдық пеште (VacuTherm) 110°C температурада 5 сағат бойы кептірілді. Осыдан кейін КҚ көміртектендірілуі цилиндрлік тот баспайтын болаттан жасалған реакторда 500 ° C температурада 120 минут бойы, аргон (Ar) газ ағынында (160 ссм) орташа қыздыру жылдамдығы минутына 5 ° C/мин жүргізілді. Алынған көміртекті өнім өлшеніп, 1:4 қатынасында калий гидроксидімен (KOH) араластырылды. Бұл қоспаны жақсылап ұнтақтап, тот баспайтын болаттан жасалған реакторға салып, көміртекті өнімнің KOH-ты толық сіңдіруін қамтамасыз ету үшін ауаның қатысуымен 12 сағат бойы 150°C температурада қыздырылды. Кейіннен көміртекті өнімді термохимиялық активтендіру 800°C температурада орташа қыздыру жылдамдығы минутына 5°C/мин Ar ортасында (250 ссм) 90 минут бойы жүргізілді. Шығарылған GPC ұнтағы сілтілі қоспаларды жою үшін шамамен 6–7 pH мәніне жеткенше DI суымен бірнеше рет шаюдан өткізіліп, содан кейін вакуумдық пеште 150°C температурада 12 сағат бойы кептірілді. (Мәліметтер 3-сурет және 4 кестеде берілген). 3-суретте GPC дайындаудың технологиялық сызбанұсқасы көрсетілген.



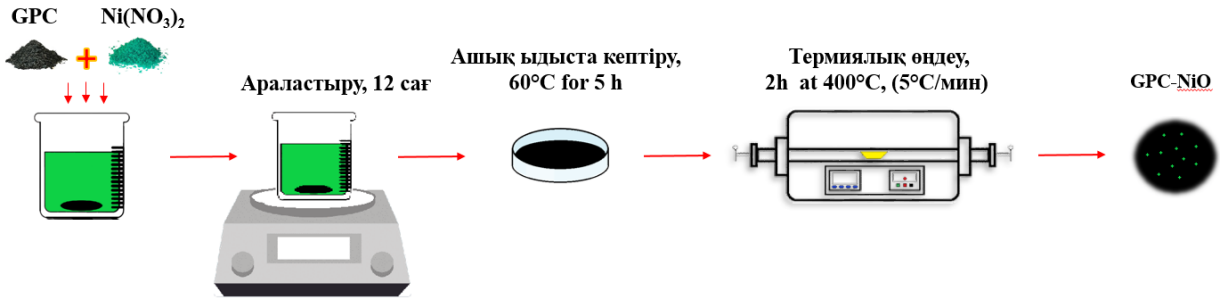
Сурет 3 – GPC дайындау технологиясы

Кесте 3 - Термохимиялық активтендіруден кейінгі сатыда алынған көміртекті өнімнің құрамындағы қоспалар

Элементтер	Si	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Cu	Sr	Ba	Pb
Концентрациялар	(w.%)														
Жуу алдында	5.1323	0.0312	0.6376	0.0142	4.4036	16.5949	0.1525	0.0011	0.0045	0.2820	0.0006	0.0013	0.0021	0.0024	0.0005
Жуғаннан кейін	0.2031	0.0006	0.0227	0.0053	0.0544	0.5418	0.1010	0.0007	0.0004	0.0502	0.0001	0.0002	0.0016	0.0018	0.0002

2.3 GPC-NiO композитін дайындау

GPC-NiO композитін дайындау үшін, 10 мл ионсыздандырылған суда GPC-ді никель нитратымен ($Ni(NO_3)_2$) үш түрлі салмақ қатынасында 90:10, 80:20 және 70:30 сәйкесінше араластыру арқылы синтезделді. Қоспа компоненттердің біркелкі таралуын қамтамасыз ету үшін магниттік араластырғышты қолданылып, 12 сағат бойы үздіксіз араластырылды. Осыдан кейін композитті ионсыздандырылған судан арылту үшін кептіруден өтті. Кейін кептірілген ұнтақ 400°C температурада аргон атмосферасында 2 сағат бойы күйдірілді, қыздыру жылдамдығы минутына 5°C/мин құрады, нәтижесінде GPC-NiO композиті түзілді. Содан кейін термиялық өңдеу кезінде пайда болған қоспалар мен жанама өнімдерді кетіру үшін композит тазартылған сумен бірнеше рет жуылып, ары қарай кептірілді. 5-суретте әдістің сызбанұсқасы көрсетілген.



Сурет 5 - GPC-NiO композиттін дайындаудың технологиясы

2.4 GPC@S катодтарын дайындау

GPC@S катодтарын дайындау үшін күкіртті GPC көміртегі матрицасына тікелей балқыту-диффузия әдісі арқылы иммобилизациялау әдісі қолданылды. Бастапқыда күкірттің белгілі бір мөлшері күкірт көміртегі (CS_2) және изопропанол (IPA) қоспасында 7:3 қатынасында үздіксіз араластыру арқылы ерітілді. Күкірт толығымен ерігеннен кейін, GPC ұнтағы ерітіндіге қосылды, күкірттің графен тәрізді көміртекке қатынасы 6:4 болды. Содан кейін қоспа 20 минут бойы ультрадыбыстық өңдеуді қолдану арқылы гомогенизацияланды, содан кейін CS_2/IPA қоспасы толық буланғанша қосымша араластырылды. Буланудан кейін алынған катодты материал құбырлы пешке ауыстырылды және аргон атмосферасында (250 ссм) минутына 2,5 ° C/мин қыздыру жылдамдығымен 12 сағат бойы 155 ° C дейін қыздырылды. Кейіннен композиттік матрицаның бетінен капсулаланбаған күкірт қалдықтарын жою үшін үлгілер 200°C температурада 1 сағат бойы қосымша қыздыру процесінен өтілді.

2.5 Сепараторды модификациялау Коммерциялық Celgard 2400 сепараторын модификациялау дәстүрлі суспензияны құю әдісмен дайындалды. Коммерциялық Celgard 2400 сепараторының беті GPC-NiO композитімен модификациялау үшін суспензияны құю әдісі қолданылды. Сузпензия дайындау үшін GPC-NiO массасының 90%-ы N-метил пирролидонда (NMP) ерітілген 10% поливинилиденді фторидпен (PVDF) біртекті түрде араластырылды, содан кейін бақыланатын қабат қалыңдығымен Doctor Blade әдісімен сепараторға жағылды. Дайындалған модификацияланған сепаратор вакуумдық пеште 60 ◦C температурада 12 сағат бойы кептірілді.

2.6 Үлгілердің сипаттамасы

Алынған үлгілер әртүрлі аналитикалық әдістер арқылы сипатталды. Бетінің морфологиясы мен элементтік құрамы энергия-дисперсиялық спектроскопиямен (EDS) жабдықталған сканерлеуші электрондық микроскоп (SEM) Crossbeam 540 көмегімен бағаланды. Құрылымдық ерекшеліктері трансмиссиялық электронды микроскоп (TEM) арқылы зерттелді (JEOL JEM - 1400 Plus, 120 кВ). Раман спектроскопиясы 473 нм толқын ұзындығы бар Раман спектрометрі (LabRAM, Хориба) арқылы жүргізілді. Рентгендік дифракция (XRD) талдауы CuKα сәулеленуі бар SmartLab (Rigaku) - рентгендік дифракция жүйесі арқылы жүргізілді. Химиялық байланыстар мен өзара әрекеттесулер монохромдалған төмен қуатты Al Ka рентгендік көзі (1486,6 эВ) бар рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияның (XPS, NEXSA, Thermo Scientific) көмегімен зерттелді. GPC@S композиттік матрицасындағы күкірт мөлшері азот атмосферасында бір уақыттағы термиялық анализатор (STA) 6000 көмегімен термогравиметриялық талдау (TGA) арқылы анықталды. Дайындалған катодты материалдардағы күкірт құрамын анықтау үшін элементтік химиялық талдау (CHNS, Vario Micro Cube, Elementar) қолданылды. Арнайы бет ауданы мен кеуек сипаттамалары азоттық порозиметрдің көмегімен азот адсорбция-десорбция

изотермалары негізінде бағаланды, меншікті бет ауданы Брунауэр-Эмметт-Теллер (BET) теңдеуімен есептелді.

$$\frac{P}{V(P_0 - P} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.6.1)$$

P - газ қысымы (адсорбция кезінде),P_0 - газдың қаныққан бу қысымы (сол температурада),V - адсорбцияланған газ көлемі (қалыпты жағдайға келтірілген),V_m - бір қабат түзуге қажетті газ көлемі, C - БЕТ тұрақтысы (адсорбция мен десорбция энергиясына байланысты).

2.7 Электрохимиялық сипаттамалар

Жаңадан әзірленген катодтардың электрохимиялық қасиеттері CR-2032 типті монета ұяшығы көмегімен бағаланды. Біртекті суспензия массалық үлестері бойынша: 80% GPC@S, 10% ацетилен қара және 10% PVDF (NMP-де) араластыру арқылы дайындалды. Бұл суспензия көміртегімен қапталған алюминий (Al) фольгаға біркелкі жайылып, қабат қалыңдығын бақылау үшін Doctor Blade қолданылды. Содан кейін қапталған суспензия пеште 60 ° C температурада 12 сағат бойы вакуумда кептірілді. Бірлік аудандағы күкірттің мөлшері шамамен 1,7-1,8 мг $см^{-2}$ деңгейінде сақталуын қамтамасыз ете отырып, диаметрі 15 мм дөңгелек дискілік электродтар фольгадан кесіліп алынды. GPC@S катодынан, GPC-NiO модификацияланған коммерциялық Celgard сепараторынан және анод ретінде Li металл дискінен тұратын CR-2032 типті монета ұяшықтары аргон толтырылған қолғап қорапшасында жиналды. Электролит ретінде литий бис-(трифторметан) сульфаниламидінен (LiTFSI, 1 M) және литий нитратынан ($LiNO_3$, масса 2%) тұратын электролит 1,3-диоксоланда (DOL) және 1,2-диметоксиэтанда (DME) ,1:1 көлем қатынасында ерітілді. Циклдік-волтамметрия (CV) өлшемдері VMP3 потенциостат/галваностат, Bio-Logic Instruments көмегімен Li/Li^+ қарсы 1,75 В - 2,8 В кернеу диапазонында 0,1 $мВс^{-1}$ сканерлеу жылдамдығында жүргізілді. Жартылай ұяшықтардың гальваностатикалық заряд-разряд сынақтары, (1 C = 1675 мА сағ $г^{-1}$) Neware аккумуляторлық сынақ құралы (BTS 7.5.4) көмегімен зерттелді. Электрохимиялық кедергі спектроскопиясының (EIS) өлшемдері 100 кГц пен 10 МГц жиілік диапазонында VMP3 потенциостат/гальваностат (BioLogic) көмегімен орындалды.

2.8 LixSy адсорбция тесті

Li_2S_6 полисульфидінің GPC-NiO композиттеріне сіңірілуі УК-спектрофотометр көмегімен зерттелді. Бұл зерттеуде 10 мг дайындалған үлгілер көлемдік қатынасы 1:1 болатын 1,2-диметоксиэтан (DME) және 1,3-диоксолан (DOL) қоспасында ерітілген 3 мл 5 мМ Li_2S_6 ерітіндісіне батырылды.. Бұл үлгілер

Li_2S_6 ерітіндісінде 18 сағатқа қалдырылды. Кейіннен ерітінді ішіндегі ұнтақтар, яғни Li_2S_6 сіңірген қатты үлгілер, XPS талдауы үшін алынып, кептірілді.

2.9 Симметриялық ұяшықты тестілеу

Екі түрлі белсенді заты бар симметриялық ұяшықтар жиналды. Симметриялық ұяшық сынақтарын жүргізуге электродтарды дайындау үшін белсенді материалдар (GPC-NiO-20 және GPC-NiO-0) суспензия қалыптастыру үшін NMP-де дисперсті араластырылды. Содан кейін бұл қоспа көміртекті қағаздан жасалған дөңгелек ток жинағыштарға жағылып, 6 сағат бойы 60 ° C температурада вакуумда кептірілді. Кейіннен симметриялық ұяшық коммерциялық Celgard 2400 сепараторымен бөлінген екі бірдей электродты пайдаланып жиналды. Көлемі 50 мкл 0,3 M Li_2S_6 ерітіндісі электролит ретінде электродтар арасына қойылды. Литий полисульфидтерінің әрекеті циклдік вольтамметрия (CV) арқылы Biologic VMP3 потенциостат/галваностат арқылы 20 мВ $с^{-1}$ және 1 мВ $с^{-1}$ потенциал берілу жылдамдығымен Li/Li^+-қа қатысты -1,0 В-тан 1,0 В-қа дейінгі потенциал диапазонында зерттелді.

2.10 Нуклеация тесті

Нуклеация сынағы үшін тәжірибелік қондырғы келесідей конфигурацияда ұяшық әзірленіп жиналды: композиттер көміртекті қағазға жағылып, жұмысшы электродтар ретінде пайдаланылды, ал металл Li дискі қарсы/анықтамалық электрод ретінде пайдаланылды. Катодқа тетраглимде ерітілген 20 мкл 0,2 M Li_2S_8 жүктеліп, ал анод жаққа 20 мкл DOL: DME (1:1) қоспасында ерітілген 1 M LiTFSI , 2% $LiNO_3$ бар электролит тамызылды. CR-2032 типті монета ұяшықтары жиналып, гальваностатикалық режимде 2,06 В-те разрядталды , содан кейін Li_2S нуклеациясын бастау үшін ток 10^{-5} А-дан төмен түскенше 2,05 В деңгейінде ұсталды.

3 Нәтижелер және талқылау

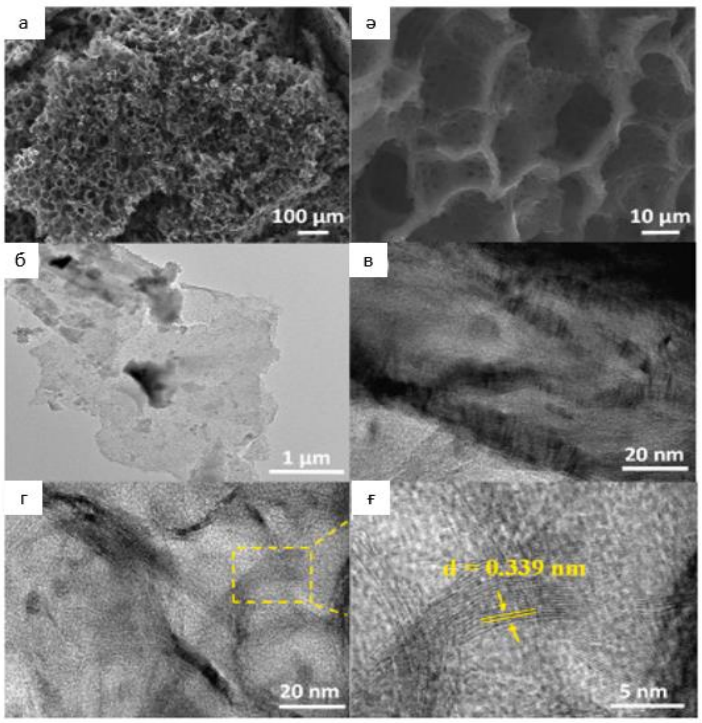
3.1 GPC және GPC@S катодының сипаттамасы

GPC активтендіру агенті KOH-ты пайдалану арқылы күріш қауызы (КҚ) қалдықтарын карбонизациялау және термохимиялық белсендіру арқылы синтезделді. Бастапқыда ұнтақталған және жуылған КҚ инертті Ar газ атмосферасында 500 ° C температурада карбонизациядан өтті, содан кейін 800 ° C температурада KOH-пен әрекеттесу арқылы термохимиялық белсендірілді. Алынған графен тәрізді көміртек материалынан (GPC) қоспаларды жою үшін ыстық тазартылған сумен бірнеше рет жуылды, содан кейін кептірілді. GPC бетінің морфологиясы мен микроқұрылымы SEM және TEM көмегімен талданды (6-сурет).

SEM нәтижелері GPC бетінде 15-тен 30 мкм-ге дейінгі кеуектер диаметрі бар жоғары дамыған макрокеуекті құрылымды анықтады (6 а-сурет). Жақынырақ тексерген кезде үлкенірек макрокеуектер ішінде диаметрі 1 және 2 мкм арасындағы кішірек кеуектер байқалды (6 ә -сурет). Бұл кеуектер термохимиялық

белсендіру процесі кезінде KOH булануының нәтижесінде пайда болады деп болжанды. KOH булану кезінде ол бос орындарды қалдырады, бұл GPC ішіндегі иерархиялық кеуектер құрылымына ықпал етеді.

TEM талдауы нәтижелерінен ашық және қараңғы аймақтарды байқауға болады, бұл GPC-нің қабыршақ тәрізді графен құрылымын растайды. Ашық аймақтар бір қабатты графен тәрізді құрылымға сәйкес келеді деп болжанды, ал күңгірт аймақтар бірнеше қабатты құрылымды құрайтын графен парақтарының қабаттасуынан қалыптасады деп болжам жасалды (Сурет 6б-г). 6ғ-суретте бейнеленген GPC-де бағдарланған торлы жиектердің болуы оның күшті кристалдылығын растайды. GPC үшін анықталған жазықаралық аралық шамамен 0,339 нм құрайды, бұл көп қабатты графендегі жазықаралық аралықпен (0,33 нм) сәйкес келеді.



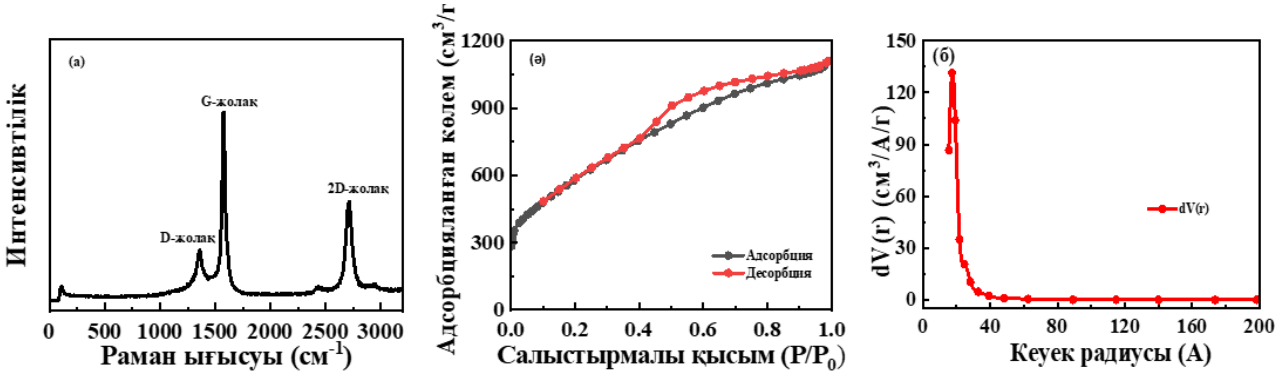
Сурет 6 - Дайындалған GPC композитінің (а, ә) SEM және (б–ғ) TEM кескіндері

Раман спектроскопиясы I(2D)/I(G) деп белгіленген 2D және G жолақтары арасындағы ең жоғары қарқындылықтардың қатынасын зерттеу арқылы атомдық графен қабаттарының санын бағалаудың қарапайым әдісі ұсынылды. Бұл әдіс алдыңғы зерттеулерде эмпирикалық түрде расталған (Kalsoom et al., 2017) 1361 $см^{-1}$ шамасында D-жолағының және 2712 $см^{-1}$-де 2D-диапазонының болуы ретсіз көміртекке жатады, ал 1580 $см^{-1}$-дегі G-жолағы sp^2 жазықтықтағы сипаттамасына сәйкес келеді. 7 а-суретте графеннің тербеліс жолағы көрсетілген. Ferrari және т.б.[131], Раман спектрінде 2D диапазонын қоса алғанда, осы ерекше

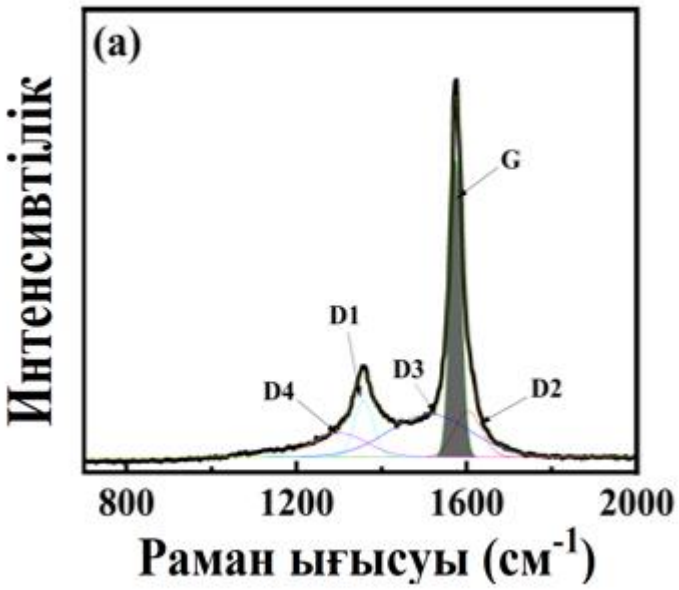
жолақтардың болуы синтезделген GPC тазамен салыстырғанда сәл ерекшеленген құрылымына байланысты графенге немесе дәлірек айтқанда, графен тәрізді материалға тиімді ауысқанының дәлелі болып табылады. Әрі қарай талдау жолақтар қарқындылығының (I_D/I_G) және (I_{2D}/I_G) қатынасына (R) негізделген GPC сипаттамаларын бағалауы қарастырылды. Чжан т.б.[132] I_D/I_G және I_{2D}/I_G мәндері таза графеннің сәтті синтезінің негізгі көрсеткіштері болып табылады. Таза графенге қол жеткізу үшін GPC үшін D диапазонының төмен қарқындылығын және G диапазонының жоғары қарқындылығын көрсеткен жөн. Берілген Раман спектрінде I_D/I_G қатынасы 0,37 болып, графиттенудің жоғары дәрежесін және реттелген, кристалдық құрылымды көрсетеді. 2D және G жолақтары арасындағы қарқындылық қатынасы 0,58 құрайды, бұл GPC құрылымында шамамен төрт графен қабатының болуын болжайды. GPC Раман спектріндегі 250 $см^{-1}$ төмен қарқындылық шыңы графиттегі графен қабаттарының қабаттасуына сезімталдықты көрсететін ығысу режимдері [131] деп аталатын қабат аралық тербелістерге жатады. Бұл шыңдардың нақты позициялары мен қарқындылығы қабаттардың саны, ақаулардың болуы және карбонизация/белсендіру параметрлері (температура, ұзақтық және белсендіру агенті) сияқты айнымалыларға байланысты. 2450 $см^{-1}$ (D+2D) және ~2950 $см^{-1}$ (D + G) төмен қарқындылық шыңдары біріктірілген Раман жолақтарынан туындайды. D+2D шыңы D шыңын (графен ақауларына қатысты) екінші ретті 2D шыңымен біріктіреді. Бұл алтыбұрышты тордағы жазықтықтағы көміртегі атомының тербелістерімен байланысты. Ақаулардың саны артқан сайын, 2D-ге қатысты D шыңының қарқындылығы жоғарылайды, бұл графен торының бұзылуы мен жалпы діріл сипаттамалары туралы түсінік береді. Осылайша, D+2D шыңының жоғары қарқындылығы графен құрылымындағы бұзылыстың немесе ақаулардың жоғарылауын көрсетеді. Сонымен қатар, D + G шыңының қарқындылығы ақаудың тығыздығымен сәйкес келеді, бұл графендегі ақаулардың жоғарылауын немесе тығыздығын білдіреді. 7а-суретте төмен қарқындылықтағы D + G және D+2D шыңдары оның құрылымында ең аз ақаулары мен бұзылуы бар GPC-ді көрсетеді. Сонымен қатар, GPC графиттену дәрежесі 500 $см^{-1}$-ден 2200 $см^{-1}$ аралығындағы спектрдің жалпы ауданына G шыңының ауданы қатынасын есептеу арқылы анықталды[133-136].

Белсендірілген GPC-де графиттенудің есептелген деңгейі шамамен 29,13% құрайды (8- сурет). GPC бетінің меншікті ауданын, кеуек өлшемдерінің таралуын және кеуек көлемін дәл анықтау үшін ұнтақ N_2 адсорбция және десорбция изотермалары (BET) арқылы талдаудан өтті. Нәтижелер GPC адсорбция/десорбция I-типті изотерманы көрсетті, бұл әдетте мезокеуекті материалдарда кездесетін сипатты белгі (7 ә-сурет). GPC меншікті бетінің ауданы 2143,5 $м^2\ г^{-1}$ екені өлшенді, жалпы кеуек көлемі 1,020 $см^3\ г^{-1}$. Барретт-Джойнер-Халенда (BJH) үлгісін пайдалана отырып, кеуектер өлшемін бөлу қисықтарының талдауы GPC орташа кеуек диаметрі 2-ден 4 нм-ге дейінгі диапазонда болатынын

көрсетті (7 б-сурет). GPC тән мезо кеуектіліктігі үлкен спецификалық беттік ауданды қамтамасыз етуде шешуші рөл атқарады, бұл өз кезегінде күкірт үшін көптеген өткізгіш адсорбция және реакция алаңдарын ұсынады. Бұл сипаттама литий полисульфидтерінің еруін шектеуде және ЛКА-дегі электрохимиялық процестер кезінде белсенді материалдың жоғалуын азайту үшін өте маңызды. Сонымен қатар, GPC құрылымында мезопоралардың болуы қосымша артықшылықтар береді. Бұл мезокеуектер литий полисульфидтерін сақтау үшін кең орын қамтамасыз етеді, олардың жағымсыз миграциясын болдырмайды және күкірт катодтарының циклдік тұрақтылығын жақсартуға ықпал етеді. Сонымен қатар, мезопоралардың болуы литий иондарының тасымалдануын жеңілдетеді, тиімді иондық диффузияға ықпал етеді және LiS аккумуляторының жалпы электрохимиялық өнімділігін арттырады.



Сурет 7- (а) Раман спектрі, (ә) N2 адсорбция/десорбция изотермалары және (б) синтезделген GPC кеуектерінің көлемінің таралуы



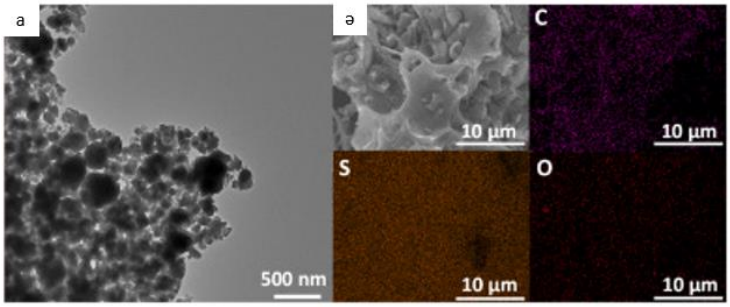
8-сурет - GPC Раман спектрінің деконволюциясы

Графиттену дәрежесі (3.1.1) формула бойынша есептеледі:

$$G_f = \frac{A(G)}{\sum_{500}^{2200} A} * 100 \qquad 3.1.1$$

мұндағы G шыңының ауданы A(G) – 87116,3467; спектрдің толық ауданы ∑A— 25375,5822; Gf – графиттену дәрежесі

Алынған GPC өзінің ерекше үлкен спецификалық бетінің ауданы мен мезокеуектілігінің нәтижесінде, күкіртті орналастыруға, ұяшықтың көлемдік кеңеюін тиімді жеңілдетуге және үздіксіз цикл кезінде полисульфидтердің шаттл эффектісін басуға перспективалы үміткер ретінде қолданыла алады. Күкірт катодтарын дайындау үшін күкірт балқыту-диффузия әдісі арқылы GPC-ге бекітілді. 6 (а, ә) және (б–ғ) суреттерде көрсетілген SEM және TEM кескіндері сәйкесінше дайындалған GPC морфологиясын көрсетеді. GPC@S катодты материалында (9а-сурет) күкірт агломераттары анық байқалады, бұл GPC бетінің күкіртпен толық жабылғанын көрсетеді. Элементтік карталау нәтижелері (9ә-сурет) күкірттің GPC беті бойынша біркелкі таралуын растайды, оның көміртегі матрицасына сәтті иммобилизациясын байқауға болады. Сонымен қатар, EDS талдауы GPC@S композитінде қалдық оттегі атомдарының болуын анықтады, бұл балқыманың диффузиясы кезінде орын алатын тотығу процестерінен болуы мүмкін.

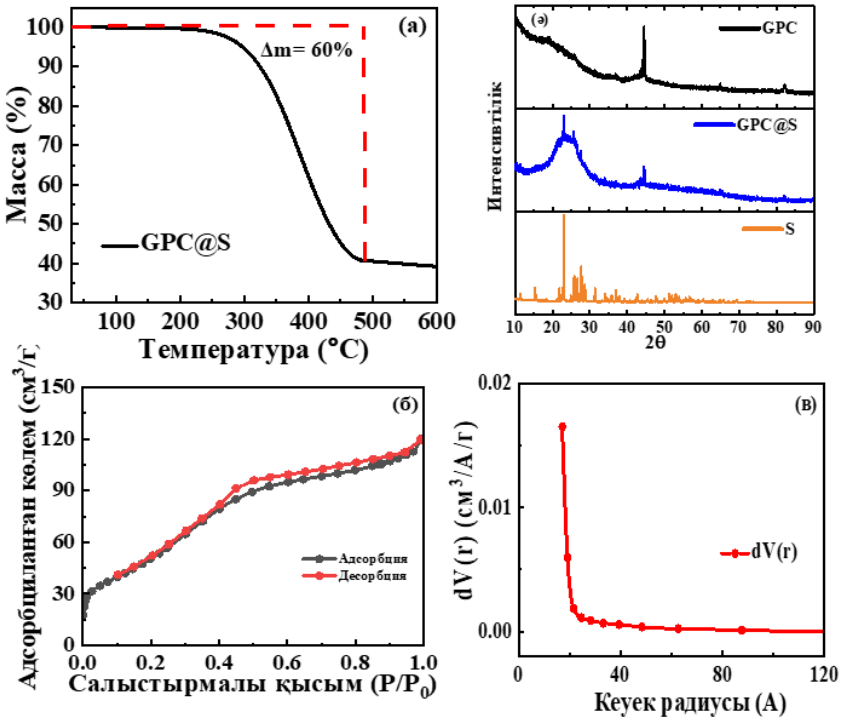


Сурет 9 - (a) TEM кескіні және (b) GPC@S катодтық материалының SEM-EDS картасы.

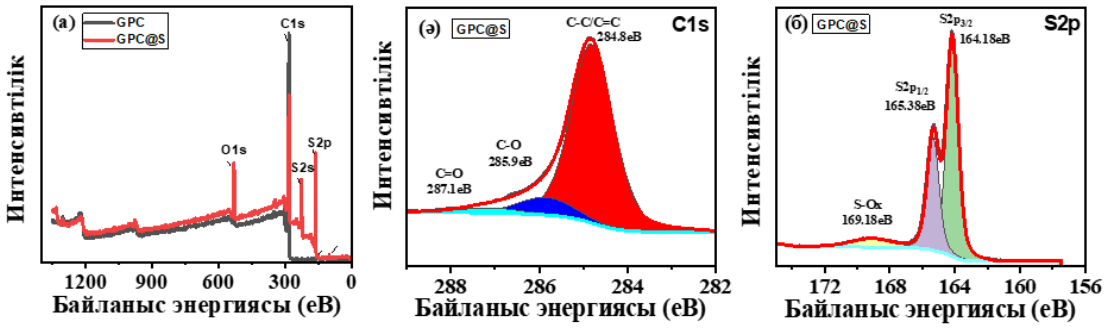
GPC@S үлгісіндегі күкірттің мөлшерін анықтау үшін TGA қолданылды. TGA нәтижелеріне сәйкес (10 а-сурет), күкірттің мөлшері 60%-ы құрады, бұл GPC@S дайындау процесі кезінде бастапқы қолданылған күкірт мөлшерімен сәйкес келеді, яғни GPC-ге иммобилизацияланғанын көрсетеді. 10 ə-суретте GPC, GPC@S және элементтік күкірттің XRD үлгілері берілген. GPC XRD үлгісі жазықаралық көміртек байланыстарының үзілуіне және графен қабыршақтануына сәйкес келетін дифракция шыңын (002) 26°-та көрсетеді. 44°-та бөліну шыңы графиттік көміртегіне (101) жатады. Бұл нәтижелер GPC-де кристалдылықтың жоғары дәрежесін көрсетеді.

Таза күкірттің XRD үлгісі 2θ = 15-60 диапазонында орторомбты күкіртке тән қарқынды өткір шыңдарды көрсетті. GPC@S композитінің XRD үлгісі балқу және диффузия процестері кезінде GPC кеуектеріне күкірттің тиімді инкапсуляцияланғанын растайды, кристалдық күкіртпен байланысты төмендетілген ең жоғары қарқындылықтарды көрсетеді. Сонымен қатар, GPC@S бетінің меншікті ауданы 204,7 $м^2$ $г^{-1}$ дейін төмендеген, кеуектер көлемі 0,093 $см^3$ $г^{-1}$ дейін азайған (10 б, в-сурет), бұл күкірттің сәтті иммобилизациясының қосымша дәлелін береді. GPC-дегі қол жетімді тесіктердің шамамен 75-77% күкіртті иммобилизациялау үшін пайдаланылғанын төмендегі есептеулерден көруге болады. GPC хостының және иммобилизацияланған күкірттің бетінің құрамы мен химиялық әрекеттесуі туралы қосымша түсініктер XPS талдауынан алынды. Зерттеу спектрі GPC@S композитінде көміртегі, оттегі және күкірт элементтерінің болуын растайды (11 а-сурет). C 1s XPS спектрі (11 ə-сурет) C–C/C—C, C–O/C–S және C– сәйкес келетін 284,4 эВ, 285,9 эВ және 287,1 эВ үш негізгі шыңға бөлінді. C–S байланысының болуы күкірт пен дамыған көміртегі матрицасы арасындағы химиялық әсерлесуді көрсетеді. S 2p спектрі (11 б-сурет) элементтік күкірттің S $2p^{3/2}$, S $2p^{1/2}$ және S-Ox (сульфат) көрсеткіштеріне жататын 164,18 эВ, 165,38 эВ және 169,18 эВ үш түрлі байланыс энергиясының шыңдарын көрсетті. S-O_x болуы балқыту-диффузия процесі кезінде күкірттің тотығуынан

және кейіннен GPC@S композитінің бетінде сульфатты топтардың түзілуінен болуы мүмкін.



Сурет 10 - (а) TGA, (ә) XRD, (б) N2 адсорбция/десорбция изотермалары және (в) дайындалған GPC@S кеуектерінің көлемінің таралуы.



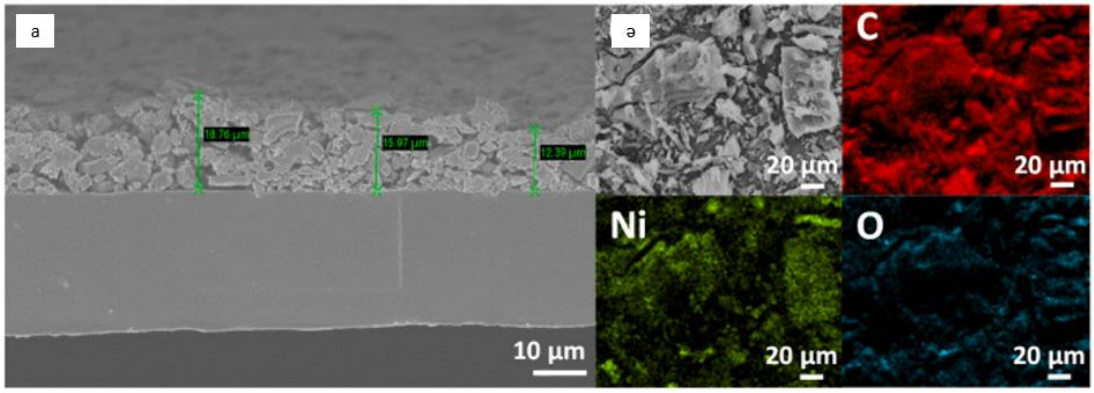
Сурет 11 GPC@S композитінің XPS спектрлері: (а) GPC және GPC@S жалпы XPS шолуы; (ә) C 1s негізгі деңгейдегі XPS спектрі; (б) S 2p негізгі деңгейдегі XPS спектрі.

Бұл бөлімде күріш қауызы негізінде KOH-пен термохимиялық белсендірілген графен тәрізді көміртек (GPC) материалы сәтті синтезделіп, оның құрылымдық және морфологиялық сипаттамалары жан-жақты зерттелді. GPC

жоғары меншікті бет ауданы (2143,5 м²/г), айқын иерархиялық кеуектілік және графиттенудің жоғары дәрежесімен (29,13%) ерекшеленді. SEM, TEM, Раман және XRD деректері материалдың графен тәрізді құрылымын және кристалдылығын растады. BET талдаулары мезокеуектіліктің басымдығын көрсетті, бұл күкірттің тиімді иммобилизациясына және Li–S аккумуляторларындағы полисульфидтердің ерімелігін шектеуге септігін тигізеді. Күкіртті балқыту-диффузия әдісімен енгізу нәтижесінде GPC@S композитінде күкірттің біркелкі таралуы, 60% жүктелу дәрежесі және химиялық байланысуы расталды. Нәтижелер алынған GPC материалын жоғары өнімділікті литий-сульфид аккумуляторларына арналған перспективалы катодтық хост ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

3.2 GPC-NiO композиттік сипаттамасы және сепаратордың модификациясы

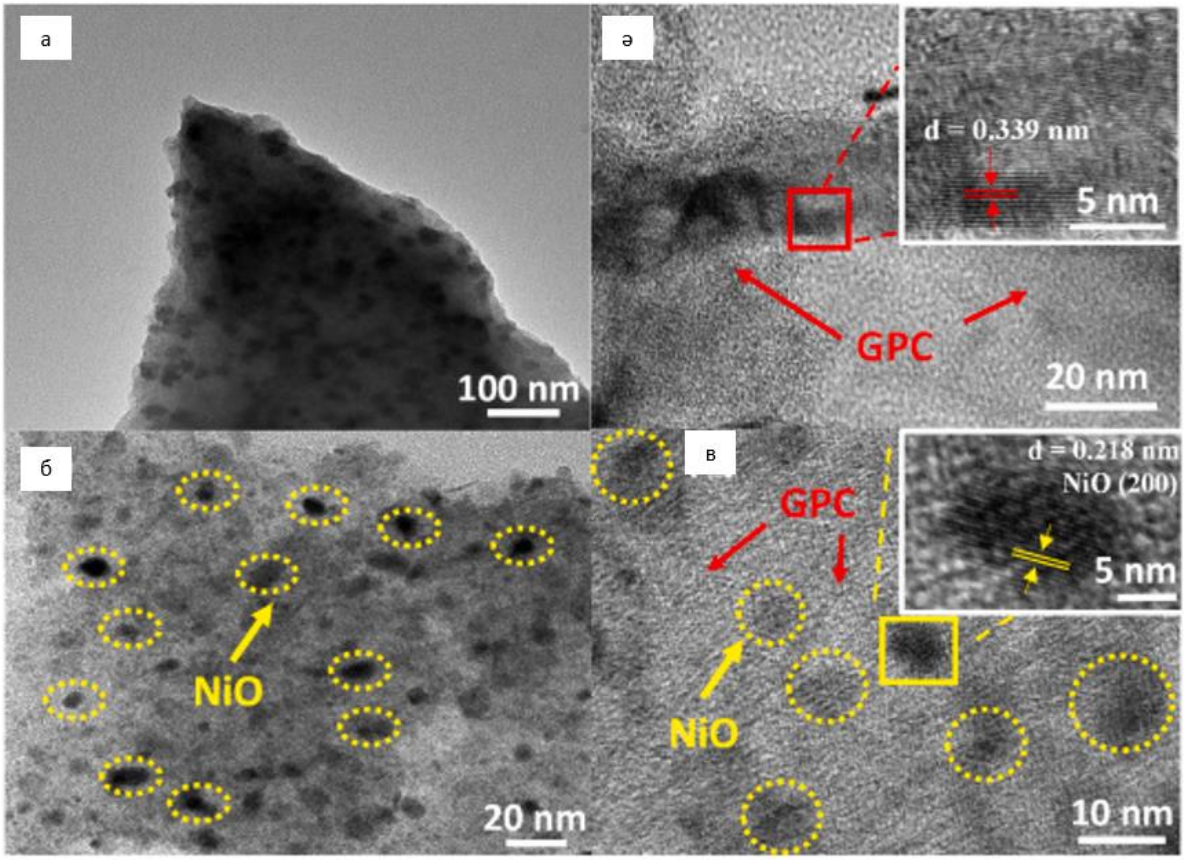
Сепаратор LiS аккумулятор құрылғыларында құрамдас ретінде маңызды рөл атқарады, бұл олардың электрохимиялық өнімділігі мен тұрақтылығына айтарлықтай әсер етеді. Физикалық тосқауыл ретінде әрекет ете отырып, ол катод пен анод арасындағы алшақтықты тиімді сақтайды, осылайша осы электродтар арасындағы тікелей жанасуды және ықтимал қысқа тұйықталуды болдырмайды. Жақсы жобаланған сепаратордың полисульфидтерге көшуін шектеу арқылы LiS аккумулятор құрылғыларында жиі кездесетін маңызды мәселе болып табылатын шаттл әсерін тиімді шешу мүмкіндігі бар. Бұл күкіртті ұяшықтың сыйымдылықты жоғары ұстауға және циклдік тұрақтылығын жақсартуға ықпал етеді. Бұл зерттеуде біздің мақсатымыз GPC-NiO модификацияланған сепараторды жасау арқылы сепаратордың литий полисульфидтерін ұстау қабілетін арттыру, олардың конверсия жылдамдығын арттыру және ұяшықтың жалпы электр өткізгіштігін жақсарту болды. Бұл модификация күкіртті жан-жақты пайдалануды қамтамасыз ету және LiS аккумулятор құрылғыларындағы анодты қорғауды қамтамасыз ету үшін жүргізілді. GPC-NiO композиті GPC-ті $Ni(NO_3)_2$ сулы ерітіндісімен әртүрлі қатынаста араластыру арқылы синтезделді, содан кейін GPC парақтарының бетінде NiO нанобөлшектерінің түзілуін бастау үшін инертті ортада кептірілген композиттер термиялық өңдеуден өтті. GPC-NiO композитінің беткі морфологиясы SEM көмегімен талданды. Модификацияланған сепаратордағы құйылған GPC-NiO қабаты қалыңдығы 15-16 мкм-ге дейінгі орташа қалыңдығын көрсететіні байқалды (12-сурет).



Сурет 12 - (а) GPC-NiO модификацияланған сепаратордың көлденең қимасы SEM кескіні және (ә) GPC-NiO композитінің EDS картасы

SEM кескіні композиттік қабат бойына біркелкі таралған кіші NiO бөлшектерімен қиылысатын үлкен GPC бөлшектерінің болуын бейнеледі (12 а-сурет). EDS нәтижелері C (81,5 масса%), Ni (5,7 масса%) және O (масс. 12,8%) элементтерінің GPC-NiO композитінің беті бойынша біркелкі таралуын растады (12 ә-сурет).

GPC-NiO композитінің микроқұрылымы TEM көмегімен зерттелді (13-сурет).TEM кескіндері GPC бетінің өлшемдері бірнеше нанометрден 20 нм-ге дейін болатын NiO нанобөлшектерімен біркелкі безендірілгенін анық көрсетеді (13 а, ә, б-сурет). Атап айтқанда, GPC үшін өлшенген жазықаралық аралық шамамен 0,339 нм (13 ә-суретке енгізілген), бұл оның жақсы кристалдылығын көрсетеді. d-аралықтары шамамен 0,218 нм (13 в-суретте кірістірілген) байқалған торлы жиектер NiO (200) кристаллографиялық жазықтықтарына сәйкес келеді, бұл текше тәрізді NiO тұзының құрылымының сипаттамаларын растайды.



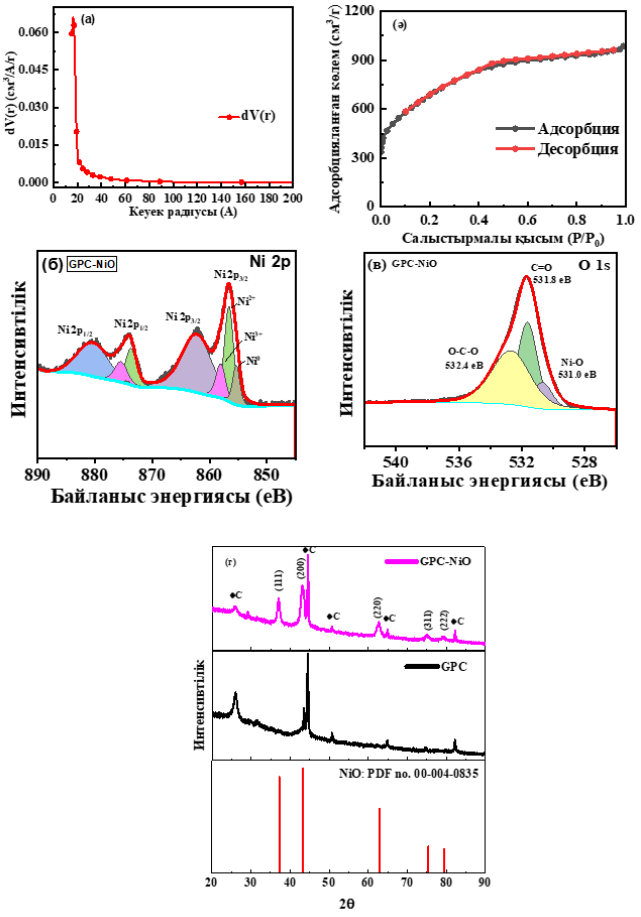
Сурет 13 - (а–в) GPC-NiO композитінің TEM кескіндері.

GPC-NiO композитінің азот атмосферасындағы адсорбция/десорбция изотермалары 14 а-суретте көрсетілген. Нәтижелер GPC құрылымына NiO нанобөлшектерінің қосылуы есебінен 2476,6 $м^2$ $г^{-1}$ дейін жететін композиттің меншікті бетінің айтарлықтай ұлғайғанын көрсетеді. Меншікті беттік ауданның бұл ұлғаюын композиттің жалпы бетінің кедір-бұдырлығын арттыратын NiO нанобөлшектерінің әсеріне жатқызуға болады. Сонымен қатар, реакцияның жанама өнімі ретінде пайда болған газдар GPC-NiO композитіндегі мезокеуектерді одан әрі арттырған деп болжанды. Сонымен қатар, NiO нанобөлшектері көміртекті материалдармен күшті байланыстар құра алады, химиялық реакциялар үшін көптеген белсенді аудандар қамтамасыз етеді және көміртекті композиттің жалпы кеуектілігі мен меншікті бетінің ауданын арттырады.

Кеуек өлшеміне келетін болсақ, GPC-NiO композитінің орташа кеуек өлшемі 2–3 нм дейін аздап төмендеді (14 ә-сурет). GPC-NiO композитінің беттік құрамы мен тотығу күйлері XPS талдауы арқылы әрі қарай зерттелді. Ni 2p XPS спектрі (сурет 14 б) 2p3/2, 2p1/2 Ni 2p-ге сәйкес келетін шыңдарды көрсетеді, сәйкесінше 856,6 эВ, 874,1 эВ, 862,3 эВ және 880,2 эВ шамасында байланысу энергиясы бар. Ең жоғары қарқындылығы 856,5 эВ шыңы Ni^{2+} тотығу дәрежесін

көрсетеді, NiO нанобөлшектерінің сәтті түзілуін растайды. Сонымен қатар, 855,3 эВ және 858,1 эВ төмен қарқындылық шыңдары композиттегі Ni^0 және Ni^{3+} күйлерінің пайда болуына байланысты, бұл синтез процесі кезінде көміртегімен әрекеттесу кезінде NiO-ның тотықсыздануынан және-тотығуынан деп болжанды.

O 1s спектрі (14 в-сурет) Ni–O байланысына сәйкес 529,8 эВ шыңдарын көрсетеді, ал 530,2 эВ, 531,5 эВ және 533,5 эВ байланыс энергияларындағы шыңдар C–O–Ni, C–O-ға жәнеNi–O, және сәйкесінше C–OH/O–C–O байланыстарына сәйкес. Көміртегі негізіндегі материалдардың бетінде болатын құрамында оттегі бар функционалдық топтар металл катализаторларының дисперсиясын күшейтуде және металл компоненттерімен синергетикалық каталитикалық реакцияларды ынталандыруда қосарлы рөл атқарады. Бұл топтар каталитикалық процесс кезінде Ni-нің LiPS-ке айналуын жеңілдетеді. GPC-NiO композитінің XRD үлгісі (сурет 14 г) текше NiO сәйкес келетін сипаттамалық шыңдарды көрсетеді. GPC-тен шыққан көміртегі шыңдарына қосымша, 37,1°, 43,1°, 62,6°, 75,0° және 79,0°-та байқалса NiO XRD дифракция шыңдары (111), (200), (220) (311) және (222) сәйкес келеді.



(а) N_2 адсорбция/десорбция изотермалары және (ә) дайындалған GPC-NiO композитінің кеуек өлшемдерінің таралуы; GPC-NiO композитінің XPS

спектрлері: (б) Ni 2p негізгі деңгейдегі XPS спектрі және (в) O 1s негізгі деңгейдегі XPS спектрі; (г) GPC-NiO-20 композитінің XRD үлгісі.

Сурет 14 - GPC-NiO композитінің физика-химиялық сипаттамалары

Бұл бөлімде GPC-NiO композитімен модификацияланған сепаратордың құрылымы мен морфологиясы зерттеліп, SEM және TEM нәтижелері бойынша, NiO нанобөлшектері GPC бетінде біркелкі таралғанын, композиттің жоғары кеуектілігі мен белсенді бет ауданын қамтамасыз еткенін көруге болады. BET және XPS деректері бойынша полисульфидтердің адсорбциясы мен конверсиясын жеңілдететін физикалық және химиялық белсенді ортаның қалыптасқанын растайды. Бұл ерекшеліктер модификацияланған сепаратордың полисульфидтердің таралуын тежеп, аккумулятордың циклдік тұрақтылығын арттыруға қабілетті екенін дәлелдейді.

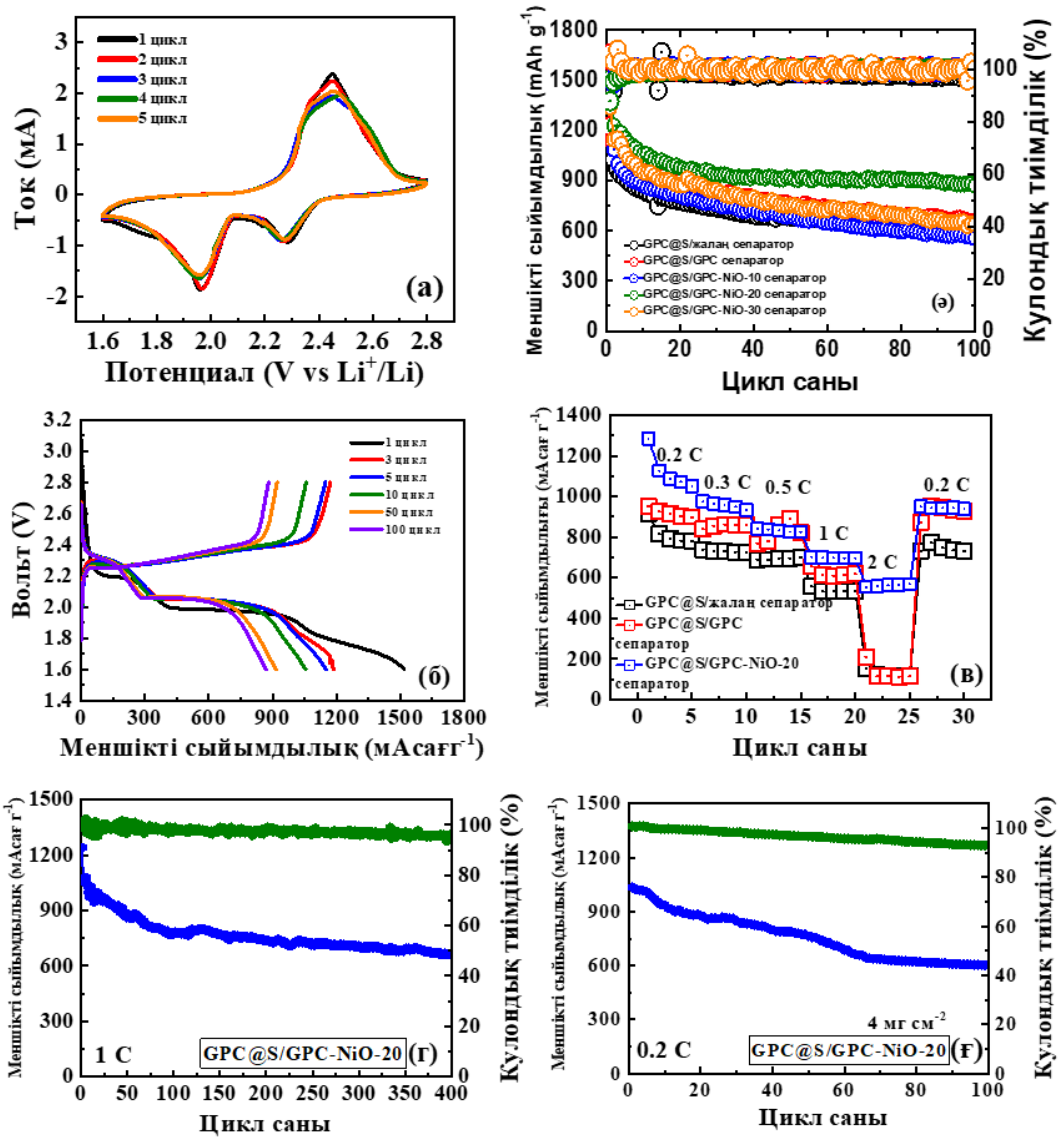
3.3 GPC@S/GPC-NiO модификацияланған ұяшықтардың электрохимиялық өнімділігі

GPC@S катодының және GPC-NiO модификацияланған сепараторының электрохимиялық өнімділігі CR-2032 типті монета ұяшықтары арқылы бағаланды. 15 а суретінде GPC@S/GPC-NiO ұяшығының 0,1 мВ $с^{-1}$ сканерлеу жылдамдығымен алғашқы бес циклге арналған қайтымды CV қисықтары көрсетілген. Катодтық сканерлеуде элементар күкірттің (S_8) ұзын тізбекті полисульфидтерге және Li_2S_2/Li_2S тотықсызданауына сәйкес шамамен 2,3 В және 1,9 В шамасында екі тотықсыздану шыңы пайда болды. Анодтық сканерлеу Li_2S_2/Li_2S-тің S_8-ге қайтымды электрохимиялық түрленуіне жататын 2,4 В шамасында кең жалғыз шыңды көрсетеді. Бес цикл бойынша қайталанатын CV қисығы жасушаның жақсы электрохимиялық тұрақтылығын және электрохимиялық процестердің қайтымдылығын көрсетеді. 1,7–1,8 мгсм$^{-2}$ аумақтық күкірт жүктемесі бар GPC@S катодын және композиттік синтез кезінде никель нитратының GPC-ге әртүрлі қатынасы бар GPC-NiO модификацияланған сепараторлар қолданылған 0,2 С ток жылдамдығындағы ұяшықтардың циклдік өнімділігі, 15 ә суретте көрсетілген. Композиттер GPC-NiO-0, GPC-NiO-10, GPC-NiO-20, GPC-NiO-30 ретінде белгіленді және жалаң сепаратор бар, композиттік синтез үшін қолданылатын никель нитратының сәйкес мөлшерін (масса.%) көрсететін модификацияланған сепаратор ретінде белгіленді. GPC@S/GPC-NiO-20% ұяшығы 1519 мАсағ $г^{-1}$ ең жоғары бастапқы разряд сыйымдылығын көрсетті. Дегенмен, электролиттердің ыдырауына байланысты қайтымсыз жоғалтулар мен шаттл әсерінен туындаған активті күкірттің жоғалуына байланысты алғашқы үш циклде разрядтық қуаттың айтарлықтай төмендеуі байқалды. 0,2 С температурада 100 циклден кейін GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығы үшінші циклден бастап 100 циклде шамамен 73% сыйымдылықты сақтау

мүмкіндігімен 870 мАсағ $г^{-1}$ разряд сыйымдылығын сақтап қалды. Сондай-ақ, ұяшық осы циклдік кезеңде 98%-дан жоғары орташа кулондық тиімділікті көрсетті. Салыстырмалы түрде GPC@S/GPC-NiO-20 жасушасы циклдік тұрақтылық бойынша басқа ұяшықтардан қарағанда жақсы электрохимиялық көрсеткіштер көрсетсе, соның ішінде GPC@S/GPC-NiO-0, GPC@S/GPC-NiO-10, GPC@S/GPC- NiO-30 және GPC@S/жалаң сепаратор ұяшықтары, 0,2 C температурада 100 циклден кейін сәйкесінше 645, 557, 639 және 589 мАсағ $г^{-1}$ разрядтық қуат мәндерін көрсетті.

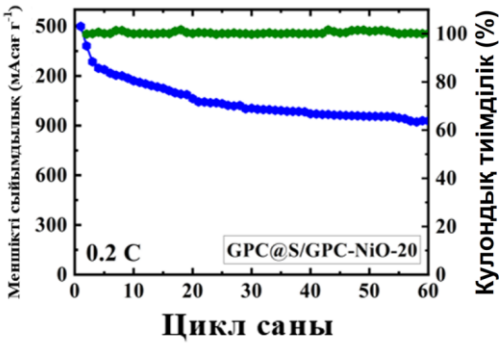
GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығының гальваностатикалық заряд-разряд профильдері 0,2 C жылдамдықта әртүрлі циклдар кезінде күкірттің жоғары ретті полисульфидтерге және төменгі ретті сульфидтерге дейін тотықсыздануына сәйкес шамамен 2,3 В және 2,0 В екі айқын тотықсыздану үстірттерін анықтады. 2,4 В кернеудегі заряд платосы LiPSs элементтік күкіртке кері тотығуын көрсетеді.

Жиналған LiS аккумулятор құрылғыларында практикалық қолдану үшін GPC@S катодтарындағы күкірт мөлшері 82 масса % дейін ұлғайтылды. GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшықтарының циклдік өнімділігі жүйелі түрде зерттелді, ол 0,2 C ток жылдамдығында 1498 мАсағ $г^{-1}$ бастапқы разрядтау сыйымдылығын көрсетті және 98% кулон эффекивтілігімен 60 циклден астам 928 мАсағ $г^{-1}$ сыйымдылығын көрсетті. 1 C ток жылдамдығында жоғары ток жылдамдығы кезінде, GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығы 1142 мАсағ $г^{-1}$ бастапқы разрядтау сыйымдылығын көрсетіп, 200 циклден кейін де 98% тиімділікпен, 629 мАсағ $г^{-1}$ разрядтау сыйымдылығын көрсетті.

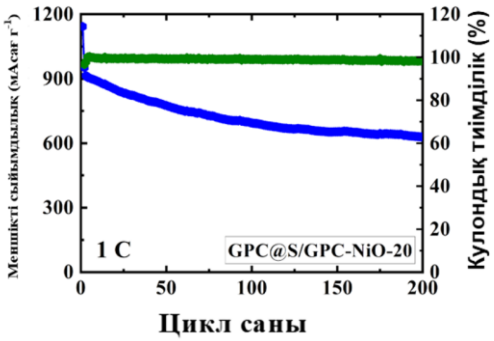


(а) GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшығының CV қисығы; (ә) 0,2 С температурада жасушалардың циклдік өнімділігі; (б) GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшығының гальваностатикалық заряд-разряд профильдері; (в) Жиналған ұяшықтардың өнімділігінің жылдамдығы; (г) GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшығының 1 С ток жылдамдығы ұзақ мерзімді циклдік өнімділігі; (ғ) GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшығының 0,2 С ток жылдамдығы күкірттің аумақтық жүктемесі 4 мг $см^{-2}$ болғандағы циклдік өнімділігі

Сурет 15 - GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшығының электрохимиялық сипаттамалары



Сурет 16 - Күкірт мөлшері 82 масса% 0,2 С температурада GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығының циклдік өнімділігі (күкірттің нақты жүктемесі 1,5 мг см^2)

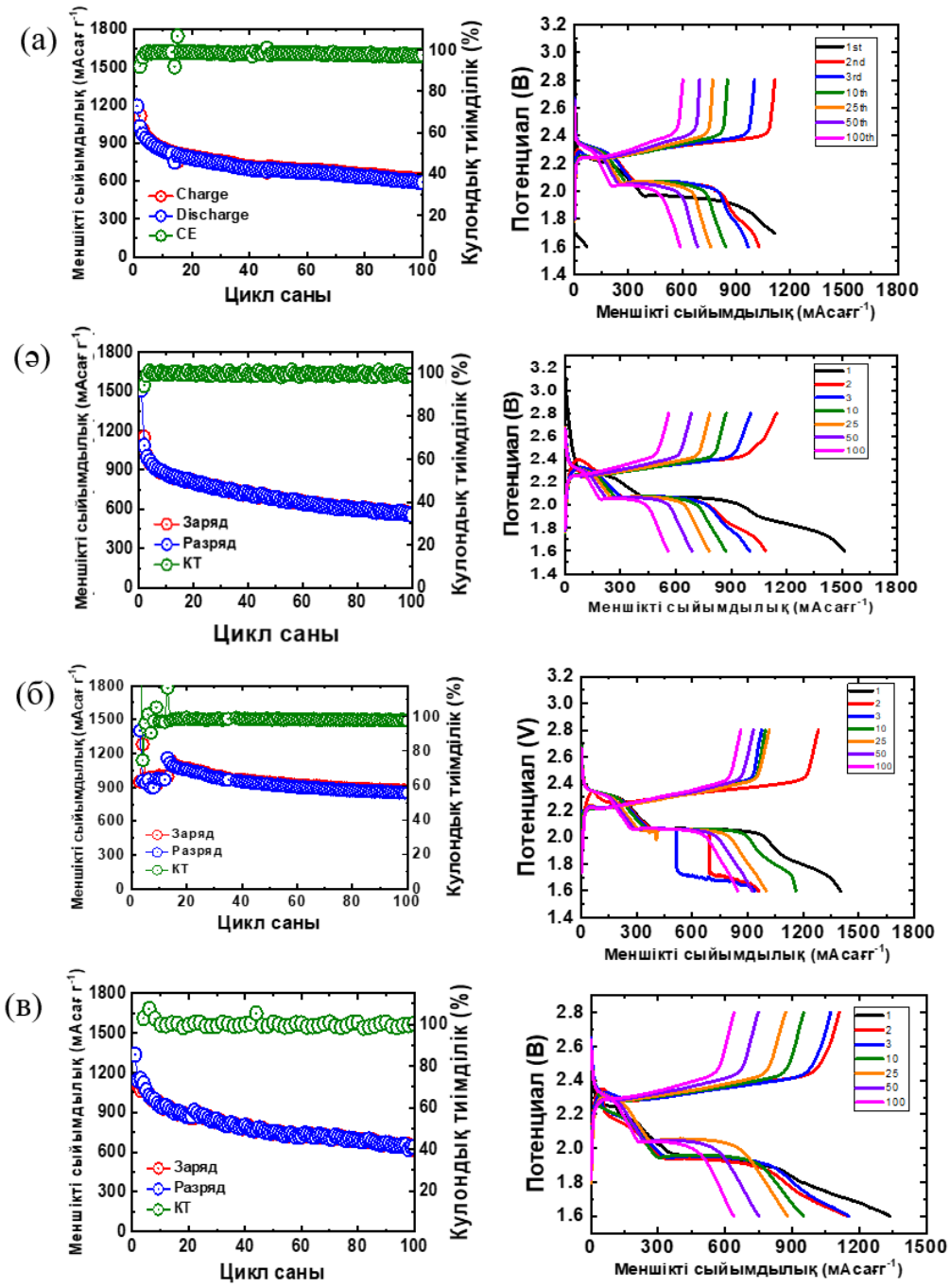


Сурет 17 - 1 С жылдамдықта күкірт мөлшері 82 масса% құрайтын GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығының циклдік өнімділігі (күкірттің нақты жүктемесі 1,5 мг см^2)

Li-SA-дың электрохимиялық өнімділігін жақсарту үшін сепаратор GPC көміртекті материалмен және никель оксидімен модификацияланды. Әртүрлі сепараторлары бар LiS аккумуляторы ұяшықтарының электрохимиялық өнімділігі анод ретінде Li дискі және GPC@S (мөлшері 60% күкірт) катод ретінде монета тәрізді ұяшықтарды құрастыру арқылы тексерілді. Электролит ретінде 2% $LiNO_3$ бар LiTFSI, ал сепаратор ретінде Celgard 2400 PP пайдаланылды. Әртүрлі сепараторларды қолдануға қатысты жиналған монета ұяшықтары: жалаң, GPC, GPC-NiO (10%), GPC-NiO (20%) және GPC-NiO (30%).

0,2 С ток жылдамдығында 1,6–2,8 В арасындағы Li/Li^+ арасындағы таза және модификацияланған сепараторлары бар ұяшықтардың разряд-зарядтау қисықтары мен циклдық өнімділігі 18 (а-в) суретте көрсетілген. Барлық разряд-заряд қисықтары екі жақсы анықталған үстірттерді көрсетеді. 2,3 В шамасында жоғарғы разрядтық плато күкірттің ұзын тізбекті полисульфидтерге айналу процесінің жылдам кинетикасын көрсетеді. Төменгі разрядтық плато шамамен 2,1 В ұзақ тізбекті еритін полисульфидтің ерімейтін төменгі ретті Li_2S_2, содан

кейін Li_2S дейін айтарлықтай ыдырауымен байланысты. GPC-NiO (20%) сепараторы бар ұяшық 1402,02 мАсағ$^{-1}$ бастапқы разрядтау сыйымдылығын көрсетті, бұл таза сепараторы бар ұяшықтың разряд сыйымдылығынан (1190,63 мАсағ$^{-1}$) жоғары. 100 циклден кейін GPC-NiO (20%) разряд сыйымдылығы 850,06 мАсағ$^{-1}$ болып қалды, бұл барлық басқа сепараторларға қарағанда жоғары, бұл GPC-NiO (20%) модификацияланған сепаратор полисульфидтердің шаттлдарын басуға тиімдірек болғанын көрсетеді. Әртүрлі сепараторлармен 0,2 С ток жылдамдығында Li-S батареяларының электрохимиялық көрсеткіштерін салыстыру 5-кестеде көрсетілген. Кестеден GPC- NiO (20%) сепараторы бар ұяшық 0,2 С ток жылдамдығында 100 циклден кейін жоғарырақ разрядтау сыйымдылығын 850,06 мАсағ$^{-1}$ көрсеткенін байқауға болады. Тиісінше жалаң, GPC, GPC/NiO (10%) және GPC/NiO (30%) модификацияланған сепараторлары бар ұяшықтар үшін 589,27, 641,93, 557,39 және 638,39 мАсағ$^{-1}$ көрсетті.



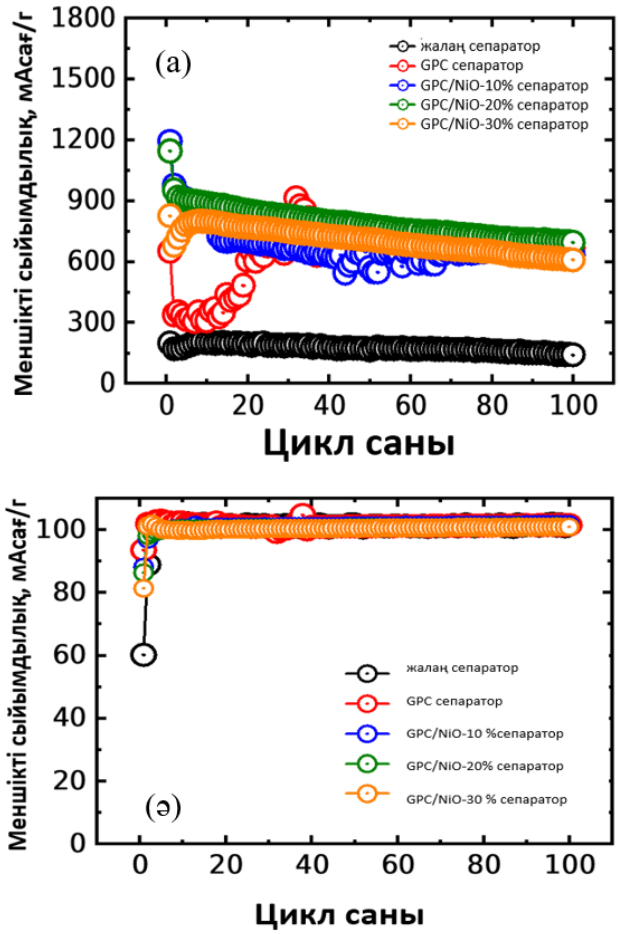
(а) жалаң, (ә) GPC/NiO(10%), (б) GPC /NiO(20%) және (в) GPC-/NiO(30%) сепараторлары бар Li-S ұяшықтарының электрохимиялық өнімділігі 0,2 С

Сурет 18 - GPC@S катодты ұяшықтардың цикл бойынша өнімділігі мен разряд/заряд қисықтары

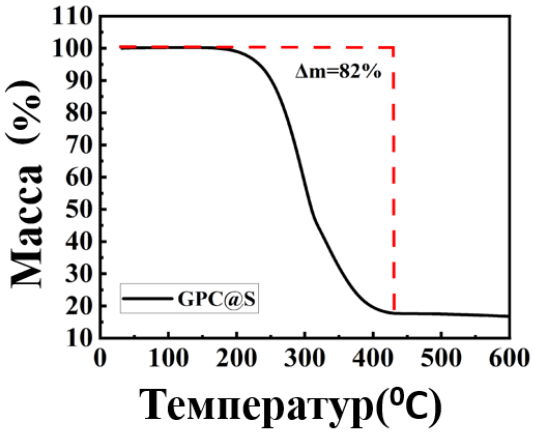
Кесте 4 - 0,2С ток жылдамдығында батареялардың циклдік көрсеткіштерін салыстыру кестесі

Аты	1ші цикл	2ші цикл	3ші цикл	10шы цикл	25ші цикл	50ші цикл	100ші цикл
GPC@S (катод) жалаң сепаратормен	1191±100	1026±14	967±7	843±9	759±10	686±5	589±5
GPC @S (катод) RH-G сепаратормен	1653±62	1224±17	1135±16	978±24	845±12	744±8	642±5
GPC @S(катод) RH-G/NiO(10%) сепаратормен	1512±48	1085±12	999±11	871±21	781±7	687±8	557±8
GPC @S(катод) RH-G/NiO(20%) сепаратормен	1402±31	957±15	938±13	1160±16	1009±12	923±8	850±10
GPC @S(катод) GPC /NiO(30%) сепаратормен	1337±82	1144±25	1152±24	949±26	879±35	751±40	638±50

Токтың жоғары тығыздықтағы (1 С) ұяшықтардың циклдік көрсеткіштері 19-суретте (а-ә) берілген, ал разряд сыйымдылығының мәндері 6-кестеде жинақталған. GPC /NiO (20%) модификацияланған сепараторы бар ұяшық 1142,57 мАсағг$^{-1}$ бастапқы разряд сыйымдылық мәнді, ал жалаң, GPC, GPC /NiO (10%) және GPC/NiO (30%) сепараторлары бар ұяшықтардың бастапқы разрядтық сыйымдылық мәндері сәйкесінше 196,03, 650,32, 1191,14 және 824,48 мАсағг$^{-1}$ құрады. GPC /NiO (20%) модификацияланған сепараторы бар ұяшық 100 циклден астам 694 мАсағг-1 басқалармен салыстырғанда 1 С-да 100 циклден астам ең жақсы цикл тұрақтылығын көрсетті. Жалаң сепараторы бар ұяшық 100 циклден кейін 139,85 мАсағг$^{-1}$ төмен сыйымдылықты сақтады. 19(ә) суретінен барлық сепараторлары бар Li–S ұяшықтарының орташа кулондық тиімділігі 98-99% жоғары екені байқалады. Сыйымдылықтың тез әлсіреуі күкірттің анод жағына шаттлдың әсерінен қатты жоғалуына байланысты. Дегенмен, GPC, GPC/NiO модификацияланған сепараторларды LiSA-ге қосқаннан кейін бұл ұяшықтардың сыйымдылықтарын сақтау айтарлықтай жақсарды.



Сурет 19 - (а) циклдік өнімділік және (ə) GPC@S катоды және 1 С-де әртүрлі сепараторы бар Li-S ұяшығының кулондық тиімділігі



Сурет 20 - күкірт мөлшері жоғары GPC@S катодтарының TGA анализі

3.4. Күкіртті сіңдіру үшін қол жетімді GPC кеуектерін есептеу

Дайындалған катодтарда жүргізілген TGA талдауы бойынша күкірттің жалпы мөлшері 60% құрайтыны анықталды. GPC@S катодтарын синтездеу процесінде көміртегі-күкірттің 4:6 тұрақты қатынасын сақтау үшін әдейі шаралар жасалды.

Берілген:

TGA талдауындағы күкірттің жалпы мөлшері = 60%;

Синтез кезіндегі көміртегінің күкіртке қатынасы = 4:6;

GPC кеуек көлемі = 1,02 $см^3$ $г^{-1}$;

GPC@S кеуек көлемі = 0,093 $см^3$ $г^{-1}$;

S күкірттің тығыздығы = 1,96 г $см^{-3}$;

6:4 S және C қатынасын ескере отырып, есептеулер үшін 1,5 г S және 1 г GPC массалық қатынасы қарастырылады. Демек, 1,5 г S көлемі оның массасын тығыздыққа бөлу арқылы 0,765 $см^3$ ретінде анықталады:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,5}{1,96} = 0,765\ см^3 \qquad (3.4.1)$$

Күкіртті сіңдіру үшін қол жетімді кеуектерді есептеу күкірт көлемін (S) GPC бастапқы кеуек көлеміне бөлуді қамтиды:

$$x = \frac{0,765}{1,02} \times 100\% = 75\% \qquad (3.4.2)$$

Күкіртті сіңдіру үшін қол жетімді кеуектерді есептеу күкіртті сіңдіруге дейін және одан кейінгі GPC үшін N_2 адсорбция және десорбция изотермаларынан алынған кеуектер көлемінің мәндері қолданылды. Бастапқыда GPC кеуек көлемі 1,02 см³ г⁻¹ ретінде өлшенеді, ал күкіртті сіңдіруден кейінгі GPC@S кеуек көлемі 0,093 см³ г⁻¹ болады. 6:4 S және C қатынасын ескере отырып, біз мынаны қорытындылай аламыз:

$$0{,}093\ cm^3\ g^{-1} – 0{,}4\ g\ of\ GPC$$
$$x – 1\ g\ of\ GPC$$

$$x= \frac{0{,}093}{0{,}4} \times 100\% = 23{,}3\% \qquad (3.4.3)$$

23,3% күкіртпен толтырылмаған GPC кеуектерінің бөлігін білдіреді, бұл сіңдірілмеген фракцияны көрсетеді. Керісінше, күкіртпен сіңдірілген кеуектердің пайызы шамамен 76,7% құрайды.

Демек, біздің жуықтауымыз бойынша, GPC кеуектерінің шамамен 75-77% күкіртті сіңдіру үшін қол жетімді болып саналады.

Жылдамдық қабілеттілік сынақтары GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығының басқа ұяшықтармен салыстырғанда жоғары жылдамдық өнімділігін көрсетті (сурет 15 в). Атап айтқанда, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 және 2,0 С ағымдағы жылдамдықтарда GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығы шамамен 1285, 975, 842, 701 және 568 мАсағ г$^{-1}$ разрядтық сыйымдылықтарын көрсетті. Қайтадан токтың жылдамдығы мәні 0,2 С-қа дейін өзгерген кезде де, ұяшық 951 мАсағ г$^{-1}$ разрядтық сыйымдылығын сақтап қалды. Керісінше, жалаң, GPC-NiO-0 және GPC-NiO-30 модификацияланған сепараторларымен жабдықталған GPC@S ұяшықтары жоғары ток тығыздығында айтарлықтай төмен өнімділікті көрсетті. Атап айтқанда, олардың нақты разрядтық қуаттары жалаң сепаратор және GPC-NiO-0 модификацияланған сепараторлар үшін 2,0 С кезінде шамамен 150 мАсағг$^{-1}$ болды. GPC-NiO-30 модификацияланған сепараторлары ұқсас өнімділікті көрсетті. Дегенмен, GPC-NiO-10 модификацияланған сепараторы 2,0 С –де 470 мАсағ г$^{-1}$ шамасындағы салыстырмалы жоғары разрядтық сыйымдылықты көрсетті.

Алдыңғы сынақтардың электрохимиялық сипаттамаларын талдағаннан кейін, GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторымен жабдықталған ұяшыққа ерекше назар аудара отырып, қосымша электрохимиялық зерттеулер жүргізілді. GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығының 1 С ток жылдамдығындағы ұзақ мерзімді циклдік өнімділігі 15 г-суретте бейнеленген. Композиттің сыртқы беттеріндегі күкірттің электролиттік шығынымен байланысты бірінші циклден екінші циклге дейін разрядтық қуаттың айтарлықтай төмендеуі байқалды. Бақыланған бастапқы разрядтау сыйымдылығы 1241 мАсағ г$^{-1}$ болды, тіпті 400 циклден кейін де

сыйымдылық 661 мАсағ $г^{-1}$ деңгейінде қалды, орташа кулондық тиімділік 97 % асты. Атап айтқанда, екінші циклден бастап, жасуша тұрақтанғаннан кейін ол циклде шамамен 0,091% сыйымдылықтың төмен ыдырауын көрсетті. Бұдан басқа, күкірттің шамамен 4,0 мг $см^{-2}$ жоғары аумақтық жүктемесінде GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығы 0,2 C, 100 циклден кейін 603 мАсағ $г^{-1}$ сақтай отырып, 1035 мАсағ $г^{-1}$ бастапқы разрядтау сыйымдылығын көрсетті. C (15 д-сурет). Сонымен қатар, 4,0 мг $см^{-2}$ аумақтық күкірт жүктемесі бар GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығына гравиметриялық энергия тығыздығы есептелді. Бұл есептеу 2032 типті монета ұяшығы корпусының салмағын, аралық бөлшектерді және серіппелі салмақтарды қоспағанда, ұяшықты құрайтын компоненттердің (Li анод, модификацияланған сепаратор, электролит, GPC@S катоды, күкірт массасы) нақты массасын өлшеуді қамтыды. GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшығының күкірттің практикалық сыйымдылығы орташа есеппен 1020 мАсағ $г^{-1}$ деңгейінде 2–5 циклдері кезінде 0,2 C ток жылдамдығында байқалған разряд сыйымдылығына негізделген. Демек, GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшық 205,4 Втсағ $кг^{-1}$ гравиметриялық энергия тығыздығын көрсетті, бұл модификацияланбаған сепараторы бар ұяшықпен (163,3 Втсағ $кг^{-1}$) салыстырғанда жоғары. GPC@S-GPC-NiO-20 бақыланатын орташа гравиметриялық энергия тығыздығы, ең алдымен, қалың Li-анодты (41 мг) және электролиттің артық мөлшерін (20 мг) пайдаланумен байланысты болуы мүмкін, бұл оның жалпы салмағына айтарлықтай ықпал етеді. Екінші жағынан, GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшығының есептелген аумақтық сыйымдылығы 4,27 мАсағ $см^{-2}$ болды. GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығының тамаша электрохимиялық өнімділігі жоғары кеуекті көміртегі құрылымының бірегей үйлесімі мен оның бетіндегі полярлы NiO нанобөлшектерінің біркелкі таралуынан туындайтын синергетикалық әсеріне жатқызуға болады. Бұл синергиялық комбинация литий полисульфидтерімен физикалық және химиялық әрекеттесулерді жақсартады, осылайша ұяшықтың жалпы электрохимиялық өнімділігін де жақсартады. Сонымен қатар, GPC-NiO-20 композитіне NiO нанобөлшектерінің қосылуы күкірт түрлерін электрохимиялық түрлендіруде каталитикалық рөлді көрсетеді. Бұл каталитикалық әсер GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығының жылдамдығын айтарлықтай арттырады, әсіресе жоғары ток тығыздығы кезінде. Демек, GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығының электрохимиялық өнімділігі биомассадан алынған көміртегі және сепаратор модификациялары бар көптеген күкірт катодтарымен тең және белгілі бір аспектілерде олардың электрохимиялық сипаттамаларынан асып түседі (5 кесте) [137].

Кесте 5-Күріш қабығынан синтезделген көміртекті LiS қолдануын салыстыру

№	Биомасса көзі	Күкірт мөлшері, % / алаңдық күкірт жүктемесі, мг см$^{-2}$	Бастапқы разряд сыйымдылығы, мАсағ г$^{-1}$	Өнімділік жылдамдығы, мАсағ г$^{-1}$	Соңғы сыйымдылық, мАсағ г$^{-1}$	Күкірттің ең жоғары аймақтық жүктемесі / сәйкес электрохимиялық өнімділік
Күкірт жүктеудегі биомасса көміртегі						
1	Күріш қабығы	23/0.31-0.79	1352 at 0.1 C	426 at 2 C	518, 100 циклден кейін 49 % сыйымдылық сақталуы	-
2	Күріш қабығы	33/0.25	1080 at 0.1 C	300 at 1.7 C	312 50 циклден кейін 0.2 C ,47.7 % сыйымдылық сақталуы	-
3	Жүгері дәндері (Ni/PC)	75/0.74	1103.6 at 0.5 C	554.3 at 10 C	579.9 , 500 циклден кейін 0.5 C, 52.5% сыйымдылық сақталуы	1.96 / 201.4 мАсағ г$^{-1}$ 64 циклден кейін 0.5 C
4	(HPBC/Ni)	79.3 / 1.6	907.3, 0.5 C	-	610.6 ,200 циклден кейін ,0.5 C ,67 % сыйымдылық сақталуы	-
5	(NNH/PC-$Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$)	53.1/1.56	1203, 0.5 C	583.9, 5 C	521.3 ,700 циклден кейін 0.5 C ,43% сыйымдылық сақталуы	-

Кесте 5- жалғасы (67 бет)						
№	Биомасса көзі	Күкірт мөлшері, % / алаңдық күкірт жүктемесі, мг $см^{-2}$	Бастапқы разряд сыйымдылығы, мАсағ $г^{-1}$	Өнімділік жылдамдығы, мАсағ $г^{-1}$	Соңғы сыйымдылық, мАсағ $г^{-1}$	Күкірттің ең жоғары аймақтық жүктемесі / сәйкес электрохимиялық өнімділік
6	Күріш сабаны (C@CoO)	74/1.1	1081.5, 0.1 C	545.8 , 2 C	412.6 ,800 циклден кейін 1 C ,44.8 % сыйымдылық сақталуы	5.28 / 583 мАсағ $г^{-1}$ 90 циклден кейін 0.1 C
7	Шай қалдықтары (Fe_3C-PBC)	71 / 5.2	988, 0.5 C	686, 5 C	677 , 500 циклден кейін 2 C ,82.7 % сыйымдылық сақталуы	-
8	Сикамор тұқымдары ($Ti_3C_2T_x$@C)	71 / 1.2-1.4	1100, 0.1 C	519, 2 C	590 ,400 циклден кейін ,1 C , 85.2% сыйымдылық сақталуы	-
9	(NS-PACs)	87 / 2.37	1477.8, 0.1 C	1011.3, 2 C	803.4 ,500 циклден кейінғ 2 C ,79.4% сыйымдылық сақталуы	-
10	Шынар ағашының қабығы (1T MoS2@C/S)	73 / 1.2	1090.3, 0.2 C	669.7 2 C	600.7 300 циклден кейінғ 1 C ,82.3 % сыйымдылық сақталуы	-
11	Макадамия жаңғағының қабығы	70.1 / 1.5	942.4 , 0.1 C	-	690.9 200 циклден кейін ,1 C , 70.2	-

	(OCNT@OPC-1)				сыйымдылық сақталуы	
Кесте 5- жалғасы (68 бет)						
№	Биомасса көзі	Күкірт мөлшері, % / алаңдық күкірт жүктемесі, мг $см^{-2}$	Бастапқы разряд сыйымдылығы, мАсағ $г^{-1}$	Өнімділік жылдамдығы, мАсағ $г^{-1}$	Соңғы сыйымдылық, мАсағ $г^{-1}$	Күкірттің ең жоғары аймақтық жүктемесі / сәйкес электрохимиялық өнімділік
Биомасса көміртегімен модификацияланған сепаратор						
12	N, O қоспаланған хлорелла көміртегі (CBBC)	79.6 / 1.5-2.0	1540 , 0.05 C	918 , 2 C	656 , 600 циклден кейін ,0.5 C, 59.8 % сыйымдылық сақталуы	-
13	TiO_2@Chlorella (TiO_2@CBBC)	79.5 / 1.5-2.0	1011 , 2 C	865 , 2 C	736 , 250 циклден кейін ,2 C, 69.5 % сыйымдылық сақталуы	3.2 / 900 мАсағ $г^{-1}$ 50 циклден кейін 0.5 C
14	Ginkgo Folium (HDGF)	79.8/1.5	1150 , 0.5 C	972 , 2 C	780 , 200 циклден кейін ,1 C, 78.2 % сыйымдылық сақталуы	3.32 / 860.6 мАсағ $г^{-1}$ 120 циклден кейін 0.5 C
15	Сабан (MnO_2 / carbon)	- / 6	1495 , 0.1 C	334 , 5 C	604 ,500 циклден кейін ,1 C , 55 % сыйымдылық сақталуы	-
16	Жүгері жібек (PC)	81.2 / 1.3	1290 , 0.1 C	549 , 1 C	746 , 100 циклден кейін , 0.1 C, 58 % сыйымдылық сақталуы	-

Кесте 5- жалғасы (69 бет)						
№	Биомасса көзі	Күкірт мөлшері, % / алаңдық күкірт жүктемесі, мг $см^{-2}$	Бастапқы разряд сыйымдылығы, мАсағ $г^{-1}$	Өнімділік жылдамдығы, мАсағ $г^{-1}$	Соңғы сыйымдылық, мАсағ $г^{-1}$	Күкірттің ең жоғары аймақтық жүктемесі / сәйкес электрохимиялық өнімділік
17	Фундук қабығы (AHC)	63.6 / -	1318 , 0.2 C	501.3 , 5 C	611.2 500 циклден кейін ,1 C, 60.9 % сыйымдылық сақталуы	-
18	Кептірілген жүгері көміртегі (APCC)	- / 1.0-1.2	1045.5 , 1 C	693 , 1 C	471.6 , 500 циклден кейін ,1 C, 54.8 % сыйымдылық сақталуы	-
19	Жүгері сабағы (NiSe@CSC)	80 / 1.2	1285 , 0.1 C	720.5 , 3 C	629.4 ,800 циклден кейін ,1 C , 63.2 % сыйымдылық сақталуы	2.7 / 800 мАсағ $г^{-1}$ 100 циклден кейін 0.2 C
20	Қалдық бал (INHPC)	73 / 2.3	872 , 0.2 C	481 , 2 C	304.4 ,800 циклден кейін ,1 C ,54.4 % сыйымдылық сақталуы	-
21	Соя өскіндері (S, N, P CoSe)	70 / 1.2	1153 , 0.2 C	694 , 4 C	420 ,700 циклден кейін , 4 C , 58 % сыйымдылық сақталуы	5.13 / 5.07 мАсағ $см^{-2}$ 60 циклден кейін 0.2 C
22	Ашытқы (C-MnO)	79.6 / 2.0	800.2 , 1600 мА $г^{-1}$	771.4 , 1600 мА $г^{-1}$	642.7 , 100 циклден кейін ,1600 mA	-

					g^{-1} ,80.3 % сыйымдылық сақталуы	
Кесте 5- жалғасы (70 бет)						
№	Биомасса көзі	Күкірт мөлшері, % / алаңдық күкірт жүктемесі, мг $см^{-2}$	Бастапқы разряд сыйымдылығы, мАсағ $г^{-1}$	Өнімділік жылдамдығы, мАсағ $г^{-1}$	Соңғы сыйымдылық, мАсағ $г^{-1}$	Күкірттің ең жоғары аймақтық жүктемесі / сәйкес электрохимиялық өнімділік
23	Коллаген талшықтары (WN/Mo_2C - C)	63.1 / 2.0	672.1 , 2 C	552.8 , 10 C	734.9 ,500 циклден кейін ,2 C , 91.5 % сыйымдылық сақталуы	-
24	Соя өскіндері котиледон (N, S-co-doped SSCC)	- / 1.2	1238.7 , 0.1 C	682.8 , 1 C	334.9 , 1000 циклден кейін ,1 C , 37.7 % сыйымдылық сақталуы	-
25	Күріш қабығы (GPC@S-GPC-NiO-20)	60 / 1.8	1519 , 0.2 C	568, 2 C	661 , 400 циклден кейін ,1 C , 63.6 % сыйымдылық сақталуы	4.0 / 603 мАсағ $г^{-1}$ 100 циклден кейін 0.2 C

GPC@S катодымен бірге қолданылатын модификацияланған сепаратордың нақты түріне байланысты тотығу-тотықсыздану реакциясының кинетикасын бағалау үшін қосымша зерттеулер жүргізілді. 0,1-ден 0,4 мВ $с^{-1}$ әртүрлі сканерлеу жиіліктерінде 21 (а–б) суреттерде GPC@S-GPC-NiO-20, GPC@S-GPC-NiO-0 және GPC@S ұяшықтарының профильдері көрсетілген. Рандлес-Севчик теңдеуіне сәйкес, тотығу-тотықсыздану шыңдары тогы мен сканерлеу жылдамдығының квадрат түбірі арасында сызықтық корреляция бар. Бұл сызықтық қатынас электродтар ішіндегі литий иондарының диффузиясын есептеуді жеңілдетеді.

$$I_p = 2.69 * 10^5 A * n^{1.5} * D^{0.5}{}_{Li^+} C_{Li^+} * v^{0.5} \quad 3.4.1$$

мұндағы Ip – шектік ток; n – электрондар саны; A - электрод ауданы (1,77 см2); D_{Li^+} - Li^+ диффузия коэффициенті; C_{Li^+} – электролиттегі литий иондарының концентрациясы; v - сканерлеу жылдамдығы

3.5 D_{Li}^+ мәндерін есептеу

Әдебиеттерде [138-140] сипатталған реакция механизмін пайдалана отырып, тиісті әдебиеттердегі ұқсас нәтижелерге сәйкес келетін Li^+ диффузиясының жылдамдығы есептелді, қатысты есептеулер үшін тотығу-тотықсызануға қатысатын электрон саны 2 деп, тұрақты саны пайдаланылды.

Ұяшық конфигурациясы GPC@S катодынан, Celgard 2400 PP сепараторынан (жалаңаш, GPC-NiO-0 (NiO нанобөлшектері жоқ GPC) немесе GPC-NiO-20), анод ретінде қызмет ететін Li металы және 1M LiTFSI бар, 2% $LiNO_3$,DOL-DME(1:1)электролит ретінде қолданылды.

Әртүрлі сепараторларды (жалаң, GPC-NiO, GPC-NiO-20) пайдалана отырып, GPC@S жасушасының реакция кинетикасын және литий-ионды диффузия сипаттамаларын зерттеу үшін сканерлеу жылдамдығының әртүлі диапазонында 0,1-0,4 мВ/с, 1,6 – 2,8 В потенциал диапазонында циклдік вольтметрия (CV) сынақтары жүргізілді. Литий-күкіртті батареялардың CV сканерлеуінде үш ерекше шың байқалады. Бастапқы разряд процесі (В шыңы) 2 электрон тұтынатын қатты S_8 –дің Li_2S_8 ге дейін тотықсызануынан басталады:

$$S_8\,(s) + 2Li^+ + 2e = Li_2S_8 \quad 3.5.1$$

Екінші шың (С шыңы) сонымен қатар сұйық LiPS-тің қатты өнімдерге (Li_2S_2/Li_2S) айналуын қамтиды.

Бұл жағдайда екі өнімнің түзілуіне 2 электрон жұмсалады:

$$Li_2S_{4\,(l)} + 2e + 2Li^+ = 2Li_2S_{2\,(s)} \quad 3.5.2$$

$$Li_2S_{2\,(l)} + 2e + 2Li^+ = 2Li_2S_{\,(s)} \quad 3.5.3$$

А шыңы күкірттің регенерациясына сәйкес келеді. Бұл процесс Li_2S/Li_2S_2 (s) қысқа тізбегінен LiPS түзілуін, полисульфидті тізбектердегі күкірттің Li_2S_8 (l) түзілуіне дейін одан әрі көбеюін қамтиды. Соңғы қадам 2 электронның қатысуымен қатты күкірттің түзілуі болып табылады:

$$Li_2S_{8\,(l)} = S_{8\,(s)} + 2Li^+ + 2e \quad 3.5.4$$

21a-с суреттерінде көрсетілген CV қисықтары сканерлеу жылдамдығының артуына сәйкес келетін тотығу-тотықсыздану реакциясының позициялары мен ең жоғары ток шыңдарының тұрақты ығысуын көрсетеді. Атап айтқанда, анодтық шың А деп белгіленеді, ал жоғары және төмен кернеулердегі катодтық шыңдар сәйкесінше В және С деп белгіленеді. Цифрлардан байқалғандай, сканерлеу жылдамдығының жоғарылауы ең жоғары токтардың жоғарылауымен байланысты. Тотықсыздану және тотығу шыңдары үшін барлық ағымдағы мәндер сканерлеу жылдамдығының квадрат түбірімен сызықтық қатынасты көрсетеді, бұл диффузиямен шектелген процесті көрсетеді. Осы сызықтық қатынасты орнату арқылы жылдамдықты шектейтін түрлердің диффузиялық константасы, атап айтқанда литий иондары D(Li^+) диффузиясы Рэндлес-Севчик теңдеуін пайдалана отырып есептелді:

$$I_p = (2.69x10^5)n^{1.5}SC_{Li^{2+}}D_{Li^+}^{0.5}\ \mathrm{v}^{0.5} \qquad 3.5.5$$

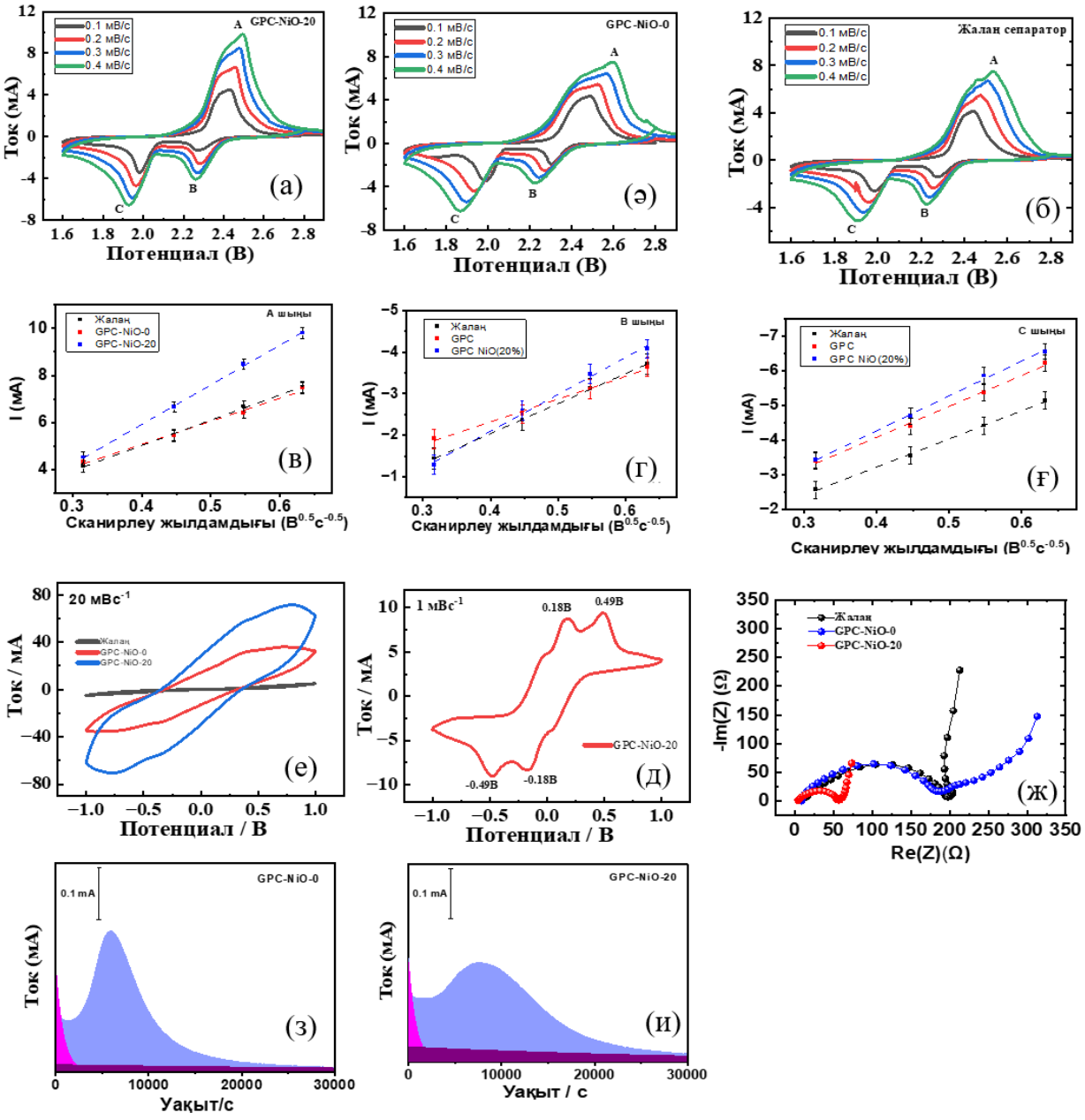
мұндағы Ip – шектік ток; n – электрондар саны (LSB үшін 2-ге тең); A - электрод ауданы (1,77 $см^2$); D_{Li}^+ - Li^+ диффузия коэффициенті; C_{Li}^+ – электролиттегі литий иондарының концентрациясы; v - сканерлеу жылдамдығы.

n, S және C тұрақты болып қалатындықтан, диффузия коэффициентін I_p=f($\mathrm{v}^{0.5}$). қисықтарының еңістерінен анықтауға болады. Қисықтардың еңістері $(2.69x10^5)n^{1.5}SC_{Li^{2+}}$. мәніне бөлінеді.

Анықтамада[56] егжей-тегжейлі берілген реакция механизмін пайдалана отырып, күкіртті тотықсыздандыру-тотықсыздану процесінің әрбір фазасына орта есеппен 2 электрон қатысады деп болжанған. GPC@S-GPC-NiO-20 ұяшығы үшін анодтық (A) және катодтық (B, C) шыңдары үшін есептелген диффузия коэффициенттері (D_{Li}^+) 1,2 × 10^{-9}, 3,3 × 10^{-10} және тиісінше 4,2 × 10^{-10} мәнін көрсетті. Бір қызығы, бұл диффузиялық коэффициенттер GPC@S-GPC-NiO-0 ұяшығы үшін де, модификацияланбаған сепараторы бар ұяшық үшін де байқалғандардан асып түседі (8- кестесін қараңыз). Сонымен қатар, бұл ұяшықтар үшін A, B және C тотығу-тотықсыздану шыңдарын орнатудан алынған көлбеу мәндері сканерлеу жылдамдығының квадрат түбірімен сызықтық корреляцияны көрсетеді, бұл диффузиямен шектелген процесті көрсетеді (21сурет, 6-кесте). GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторының LiPSs адсорбциясын жақсартуы және катализделген тотығу-тотықсыздану түрлендіруі арқылы шаттл әсерін тиімді азайтуға байланысты Li^+ диффузиясын айтарлықтай арттырады.

Сонымен қатар, Li_2S_6 бар симметриялық ұяшықтар GPC-NiO-0, GPC-NiO-20 және жалаң көміртекті талшықты қағаздардан жасалған бірдей электродтармен зерттелді. Жалаң электрод үшін 20 мВ $с^{-1}$ алынған CV қисықтары минималды ток

реакциясын көрсетеді, ал GPC-NiO-20 композиті ең жоғары ток тығыздығын көрсетеді, бұл оның электрод бетінде LiPS-тің сұйықтық-сұйықтыққа жылдам түрленуін білдіреді.[141]. Сонымен қатар, төмен сканерлеу жылдамдығында (1 мВ $с^{-1}$) GPC-NiO-20 электродының CV қисығы сәйкесінше −0,18 В, −0,49 В, 0,18 В және 0,49 В шамасында төрт түрлі шыңды көрсетеді (Сурет 21). −0,49 В және −0,18 В шыңдары жұмыс электродында Li_2S_6 ,Li_2S (немесе Li_2S_2) дейін тотықсызданууына және оның катодтық сканерлеу кезінде қарсы электродтағы күкіртке дейін тотығуына сәйкес келеді. Демек, жұмыс электродында -0,49 В шыңында байқалған Li_2S_6 тотықсызданууы қарсы электродтағы Li_2S_6 тотығуымен теңестірілді. Анодтық сканерлеу кезінде 0,18 В және 0,49 В шыңдарының болуын жұмыс электродында Li_2S (немесе Li_2S_2) тотығуы арқылы Li_2S_6 регенерациясына жатқызуға болады [142] . CV тәжірибелері кезінде байқалған әрбір тотықсыздану жұп шыңдардың анықтығы мен тар бөлінуі LiPS-тердің тотығу-тотықсыздану кинетикасын жеңілдетуде GPC-NiO-20 жақсартылған каталитикалық белсенділігін көрсетеді.



(а-ғ) әртүрлі сканерлеу жылдамдығындағы GPC@S-GPC-NiO-20 және GPC@S-GPC-NiO-0 катодты ұяшықтары үшін CV қисықтары мен ток шыңдары сызықтық сәйкестіктері, (е-ж) әртүрлі электродтары бар Li_2S_6 симметриялық ұяшықтарының CV қисықтары; 1 мВ $с^{-1}$ кезінде CV қисығы; (з)EIS профильдері; (з-и) GPC-NiO-20 және GPC-NiO-0 композиттерінің 2,05 В кернеуіндегі потенциостатикалық разряд қисықтары,нуклеация қисықтары

Сурет 21- GPC@S-GPC-NiO-20 және GPC@S-GPC-NiO-0 катодты ұяшықтарының электрохимиялық сынамалары

Кесте 6 - Модификацияланған сепараторлар үшін литий иондарының диффузия коэффициенттері

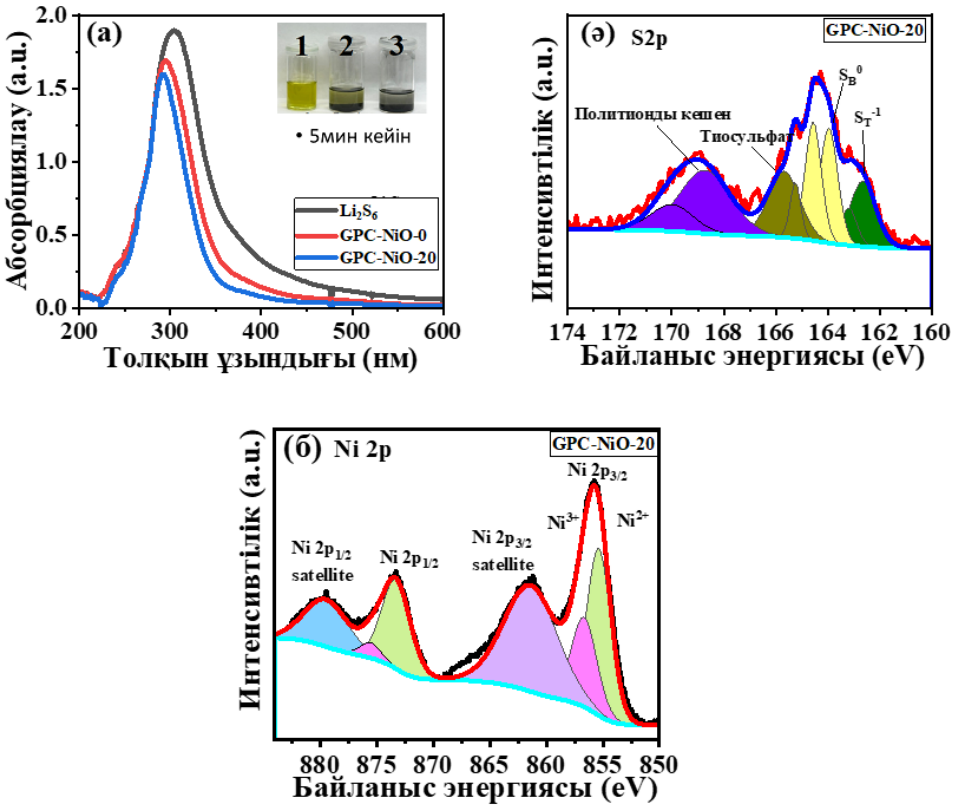
	Бөлгіш модификация түрі	Литий иондарының диффузия коэффициенті (D_{Li^+}), $см^2 с^{-1}$		
		А шыңы	В шыңы	С шыңы
1	GPC-NiO-20	$1.17\times10^{-9}\pm0.09$	$3.25\times10^{-10}\pm0.09$	$4.15\times10^{-10}\pm0.09$
2	GPC-NiO-0	$3.96\times10^{-10}\pm0.11$	$1.20\times10^{-10}\pm0.11$	$3.27\times10^{-10}\pm0.11$
3	Жалаң сепаратор	$4.80\times10^{-10}\pm0.05$	$2.14\times10^{-10}\pm0.05$	$2.70\times10^{-10}\pm0.05$

Сонымен қатар, электрохимиялық кедергі спектроскопиясы (EIS) талдауы барлық үш ұяшық үшін бастапқы күйлерінде жүргізілді (21 з-суретті қараңыз). Әрбір кедергі қисығы жоғары жиілікті аймақта айқын жартылай шеңберлермен және төмен жиілік аймағында көлбеу сызықпен сипатталады. Жоғары жиілікті жартылай шеңберлер электрод-электролит интерфейсіндегі (Rct) зарядты тасымалдау процесін білдіреді және реакция кинетикасын көрсетеді, ал төмен жиілікті көлбеу сызық (Варбург кедергісі (W)) электрод ішіндегі Li^+ ионының диффузиясына сәйкес келеді. GPC-NiO-0 жалаң сепаратормен салыстырғанда, GPC-NiO-20 жоғары жиілік аймағында жартылай шеңбері айтарлықтай кіші диаметр (54 Ом) көрсетеді, бұл электрондар мен Li^+ иондарының жылдам тасымалдануын, тотығу-тотықсыздану процесінің жақсартылған кинетикасын көрсетеді [79]. Сонымен қатар, GPC-NiO-20 электроды GPC-NiO-0 модификацияланған және жалаң сепараторлар қолданылған ұяшықтармен салыстырғанда Warburg кедергісін айтарлықтай төмендетеді, бұл GPC-NiO-20 электродының Li-ионды жоғары диффузиялау қасиеттерін көрсетеді.

GPC-NiO-20 және GPC-NiO-0 электродтарының беттеріндегі Li_2S тұнба түзілуін зерттеу үшін 2,05 В-та Li_2S_8 католитінің потенциостатикалық режимде разряд қисықтары алынды. 21 з-и суретте көрсетілгендей, екі ұяшық те өзінің шыңына әртүрлі уақытта жетеді, GPC-NiO-20 ұяшығы оған шамамен 7400 с және GPC-NiO-0 ұяшығы шамамен 6300 секундта жетеді. GPC-NiO-20 және GPC-NiO-0 ұяшықтары үшін ағымдағы шыңдардың интегралды аймақтары айтарлықтай айырмашылықтарды көрсетеді. Электролиттегі күкірттің салмағына негізделген есептеулерді жүргізу арқылы екі ұяшық үшін Li_2S тұнуы сәйкесінше 129,2 мАсағ $г^{-1}$ және 108,1 мАсағ $г^{-1}$ болғаны анықталды. GPC-NiO-20 жасушасының жоғары Li_2S нуклеациялану қабілеті бұл сепаратор модификациясы жалаң GPC-NiO-0 ұяшығымен салыстырғанда Li_2S нуклеациясын және тұндыруын едәуір жеңілдететінін көрсетеді. Бұл Li_2S нуклеациясының жоғарылау қабілетін түрлендірілген сепаратордағы NiO нанобөлшектері қамтамасыз ететін каталитикалық әсерге және жақсартылған бет қасиеттеріне жатқызуға болады, олардың литий полисульфидтері тотығу-тотықсыздану реакцияларын

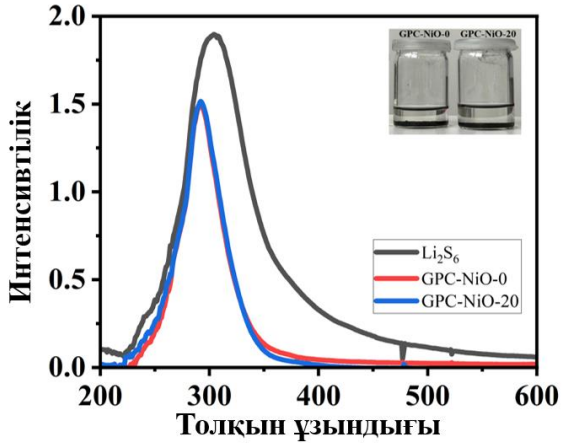
жылдамдататын және күкірт түрлерінің Li_2S-ге айналуын жеңілдететін белсенді аймақтары бар.

Әзірленген композиттердің, атап айтқанда GPC-NiO-20 және GPC-NiO-0, литий полисульфидтерге адсорбциялық қабілеті Li_2S_6 ерітіндісіне (5 мМ, 3 мл) әрбір ұнтақтан 10 мг батыру арқылы әрі қарай зерттелді. 22 а-суреттің көрсетілгендей, 5 минуттан кейін GPC-NiO-20 ұнтағы бар құтыдағы Li_2S_6 ерітіндісі түссіз болды, бұл композитпен литий полисульфидтерге айтарлықтай адсорбциясы мен конверсиясын көрсетеді. Керісінше, GPC-NiO-0 ұнтағы бар құтыдағы сұйықтық сарғыш болып қалды, бұл осы композиттің литий полисульфидтерге адсорбциялық қабілетінің төмендігін көрсетеді. Бұл NiO нанобөлшектерімен модификацияланған GPC таза GPC-мен салыстырғанда литий полисульфидтерге адсорбциялық қабілетін едәуір арттырғанын растайды. Li_2S_6 ерітінділерінің УК- спектрлері, өңделген көміртекті композиттермен өңдеуге дейін де, одан кейін де литий полисульфидтерге адсорбциясында айтарлықтай айырмашылықтарды көрсетеді. Бір қызығы, GPC-NiO-20 ұнтағы бар Li_2S_6 ерітіндісі ең төменгі адсорбция шыңын көрсетті, бұл оның литий полисульфидтердің физикалық және химиялық адсорбциясы үшін жоғары сыйымдылығын растады. Бір қызығы, 18 сағаттан кейін GPC-NiO-20 және GPC-NiO-0 үшін адсорбция шыңдарының қарқындылығы тең болды (23-а суретті қараңыз). Бұл бақылау таза GPC литий полисульфидтерге адсорбциялық қабілетін және GPC-NiO-20 жылдам адсорбциялық кинетикасын атап көрсетеді. GPC-NiO-20-де литий полисульфидтерге адсорбциясы бөлінген қатты заттардың XPS зерттеуін жүргізу арқылы қосымша тексерілді. GPC-NiO-20@Li_2S_6 S 2p негізгі деңгейдегі XPS спектрі (22 ә-сурет) төрт түрлі шыңды көрсетті.



(а) өңделген көміртекті композиттермен өңделген L_2S_6-ның УК-визиялық спектрлері және оптикалық кескіні (кіргізу: L_2S_6 адсорбциялық сынағының сандық кескіні, мұнда (1) Li_2S_6 ерітіндісі, (2) GPC-NiO-0 бар Li_2S_6 ерітіндісі және (3) GPC-NiO-20 бар Li2S6 ерітіндісі); (ә) Li_2S_6 адсорбциясынан кейінгі S 2p негізгі деңгейдегі XPS спектрі және (б) Ni 2p негізгі деңгейдегі XPS спектрі.

Сурет 20 –Адсорбциялау тесті

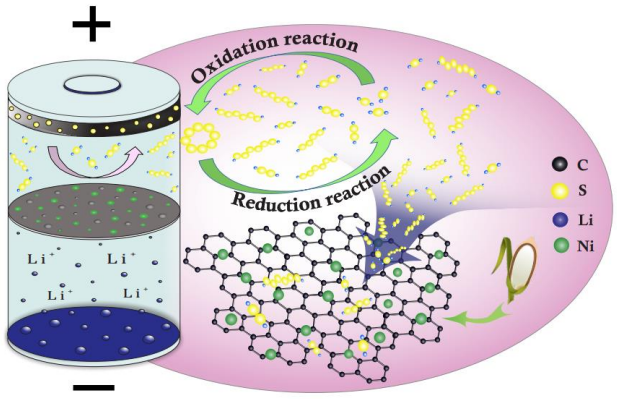


Сурет 23 - 18 сағаттан кейін өңделген көміртекті композиттермен өңделген L_2S_6-ның УК-визиялық спектрлері және оптикалық кескіні

GPC-NiO-20@Li_2S_6 XPS спектрі (22 ә-сурет) төрт айқын шыңды көрсетеді. Олардың ішінде екі шыңға сәйкесінше шамамен 162,4 эВ және 163,8 эВ орналасқан (ST^{-1}) S терминалы және S көпірі (SB^0) жатады. Бұл шыңдар NiO және S− арасындағы химиялық әрекеттесуді растайды. Атап айтқанда, GPC-NiO20@Li_2S_6 спектрінде 165,3 эВ және 168,9 эВ шамасында екі қосымша шың пайда болды, бұл тиісінше политионат пен тиосульфаттың сульфат тұздарының байланыс энергияларына сәйкес келеді. Бұл шыңдардың болуы сульфат тұздарының түзілуін білдіреді, олар литий полисульфид шаттл тежегіштері ретінде әрекет етеді, осылайша олардың тасымалдануын тежейді. Сонымен қатар, Ni 2p деңгейдегі XPS спектрі (22 б-сурет) GPC-NiO-20-ның Li_2S_6-мен әрекеттесуінде Ni^{3+} және Ni^{2+}-ке сәйкес келетін шыңдар байланыстыру энергиясының 856,9 эВ және 854,7-ге дейін төмендейтінін көрсетеді. GPC-NiO-20 композитінің литий полисульфидтерді ұстау қабілеті шаттл әсерін тиімді түрде басады. GPC-NiO-20 жылдамдығының жоғарылауы ең алдымен оның бетіндегі жақсы дисперсті NiO нанобөлшектерімен GPC-пег оңтайлы үйлесімімен байланысты. Бұл комбинация литий полисульфидтермен физикалық және химиялық өзара әрекеттесуді жақсартады, олардың тотығу-тотықсыздану реакцияларын катализдейді және осылайша LiS аккумуляторларының электрохимиялық өнімділігін және ұзақ мерзімді циклдік тұрақтылығын айтарлықтай жақсартады. Демек, GPC-NiO-20 композиті энергия сақтау жүйелерінде практикалық енгізу үшін өте перспективалы үміткер ретінде қолдануға болады.

GPC@S/GPC-NiO-20 ұяшығы қол жеткізген ерекше электрохимиялық өнімділік, ең алдымен, GPC иерархиялық кеуекті құрылымы мен полярлы NiO нанобөлшектерінің болуы арасындағы бірегей синергияға байланысты. GPC цикл кезінде катодтың көлемдік кеңеюін жеңілдете отырып, күкіртті орналастыру үшін кең спецификалық бетінің ауданы мен кеуектілігін ұсына отырып, өткізгіш хост ретінде қызмет етеді. Бұған қоса, ол литий полисульфидтердің көшуіне физикалық кедергі келтіреді, олардың жағымсыз шаттлдарын тиімді азайтады. Бір мезгілде GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторы электронды және иондардың тиімді тасымалдануын жеңілдете отырып, жасушаның жалпы электр өткізгіштігін арттырады. Сонымен қатар, NiO нанобөлшектерінің қосылуы тотығу-тотықсыздану реакцияларын катализдейді және литий полисульфидтермен химиялық әрекеттеседі, олардың анод жағына өтуін тиімді жояды. 24-суретте көрсетілгендей, GPC және NiO нанобөлшектерінің бұл синергетикалық комбинациясы GPC@S/GPC-NiO20 ұяшығының ерекше электрохимиялық өнімділігі мен циклдік тұрақтылығына әкеледі, бұл оны LiS

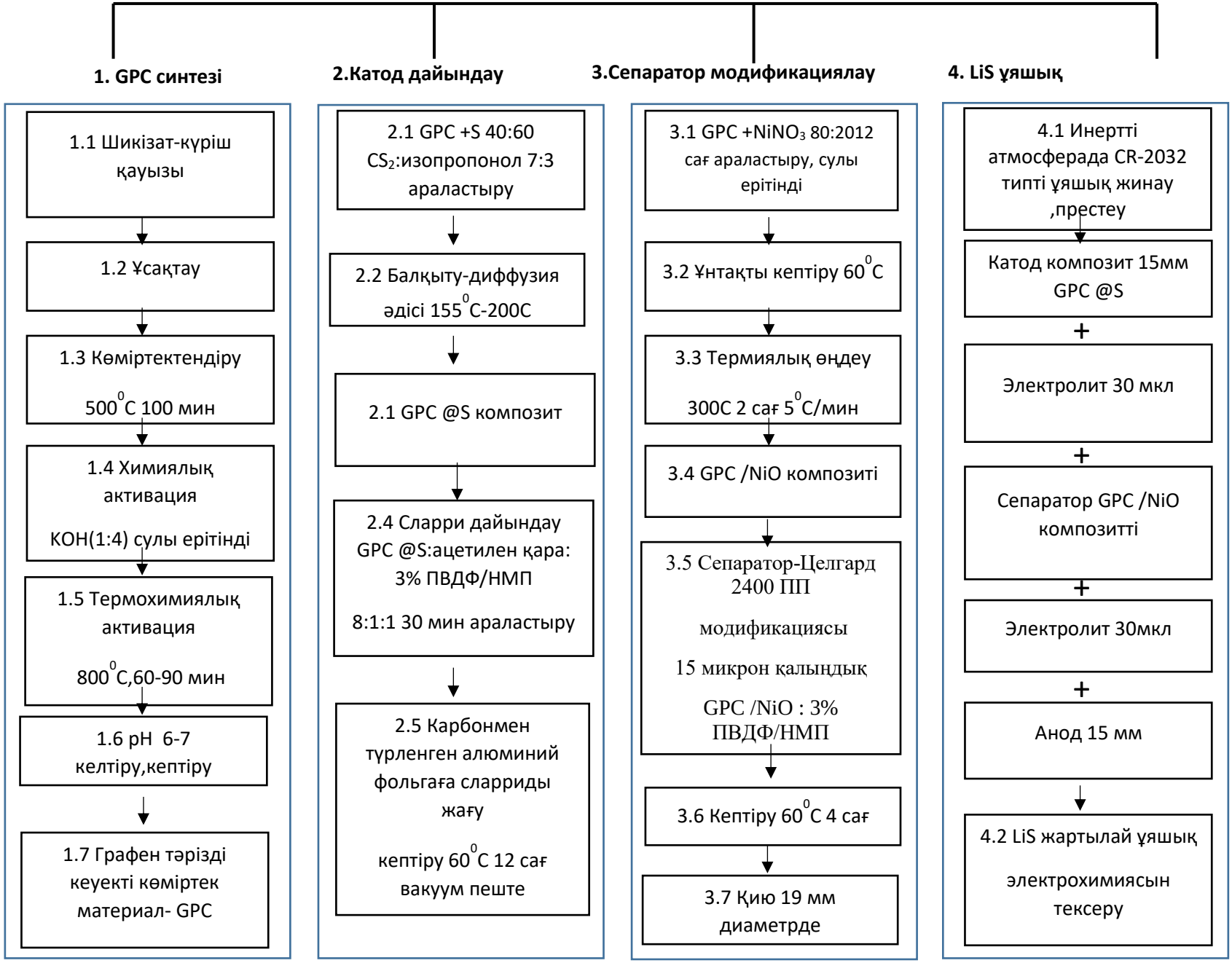
аккумуляторлары қосымшалары үшін жоғары перспективалы таңдау ретінде перспективті етеді.



Сурет 24 - GPC@S катоды және LiPSs сіңірілуі мен жылдам тотығу-тотықсыздану кинетикасы үшін GPC-NiO модификацияланған сепараторы бар LSB ұяшығының схемалық суреті.

4 GPC@S катоды мен GPC-NiO сепараторынан тұратын LiS CR2032 типті ұяшыққа арналған жартылай өндірістік технологиялық сызбанұсқасы және материалдық баланс

GPC@S катодты және GPC/NiO композитімен модификацияланған сепараторды қолдана отырып, CR2032 типті литий-күкірт аккумуляторлық ұяшықтарын дайындау қазіргі заманғы жоғары энергиялы жүйелерге қойылатын талаптарға сай инновациялық бағыттардың бірі болып табылады. Бұл технология күріш қауызы негізіндегі көміртек материалдарын және металл оксидтерімен модификацияны тиімді үйлестіру арқылы жүзеге асырылады. Жартылай өндірістік деңгейде мұндай ұяшықтарды жинау бірнеше сатылы процестер тізбегінен тұрады, олардың әрқайсысы жоғары дәлдік пен арнайы жабдықтарды қажет етеді. Әрбір кезеңде қолданылатын әдістер мен құралдар аккумулятор өнімділігін арттыруға және тұрақты жұмысын қамтамасыз етуге бағытталған.


1. GPC синтезі
1.1 Шикізат-күріш қауызы
1.2 Ұсақтау
1.3 Көміртектендіру 500°С 100 мин
1.4 Химиялық активация КОН(1:4) сулы ерітінді
1.5 Термохимиялық активация 800°С,60-90 мин
1.6 pH 6-7 келтіру,кептіру
1.7 Графен тәрізді кеуекті көміртек материал- GPC
2.Катод дайындау
2.1 GPC +S 40:60 CS2:изопропонол 7:3 араластыру
2.2 Балқыту-диффузия әдісі 155°С-200С
2.1 GPC @S композит
2.4 Сларри дайындау GPC @S:ацетилен қара: 3% ПВДФ/НМП 8:1:1 30 мин араластыру
2.5 Карбонмен түрленген алюминий фольгаға сларриды жағу кептіру 60°С 12 сағ вакуум пеште
3.Сепаратор модификациялау
3.1 GPC +NiNO3 80:2012 сағ араластыру, сулы ерітінді
3.2 Ұнтақты кептіру 60°С
3.3 Термиялық өңдеу 300С 2 сағ 5°С/мин
3.4 GPC /NiO композиті
3.5 Сепаратор-Целгард 2400 ПП модификациясы 15 микрон қалыңдық GPC /NiO : 3% ПВДФ/НМП
3.6 Кептіру 60°С 4 сағ
3.7 Қию 19 мм диаметрде
4. LiS ұяшық
4.1 Инертті атмосферада CR-2032 типті ұяшық жинау ,престеу
Катод композит 15мм GPC @S
+
Электролит 30 мкл
+
Сепаратор GPC /NiO композитті
+
Электролит 30мкл
+
Анод 15 мм
4.2 LiS жартылай ұяшық электрохимиясын тексеру

1.



1.GPC@S синтезі

2.

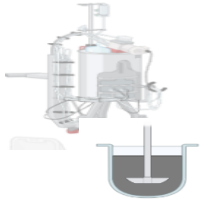


2. GPC /NiO синтезі

3.



3.Автоматтандырылған электрод, сепаратор кесу құрылғысы



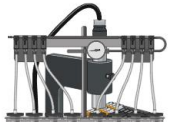
1.1 GPC@S ацетлен қара 3%ПВДФ/НМП 8:1:1 ерітіндісін араластыру



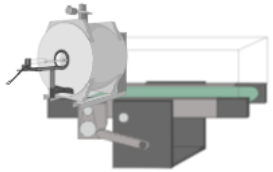
2.2 GPC/NiO 3%ПВДФ/НМП

9:1 араластыру

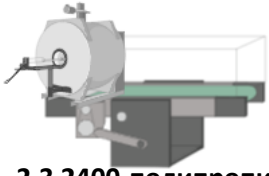
4.



4. Ұяшықты құрғақ инертті атмосферада құрастыруға арналған гидравликалық құрылғы

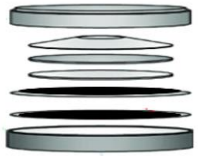


1.2 GPC@S карбон көмкерілген фольгаға жаймалау процесі



2.3 2400-полипропилен сепараторына

2.2 ертіндіні жаймалау



4.1 Ұяшық құрылысы



1.3 Вакуум пеште 60С

12 сағат кептіру



2.4 Вакуум пеште 60С

4 сағат кептіру

5.



5 Тестілеу

Сурет 25 - LiS CR2032 типті ұяшыққа арналған жартылай өндірістік технологиялық сызбанұсқасы

25-суретте келтірілген, зерттелген GPC@S катоды және GPC/NiO композитімен модификацияланған сепаратор негізінде жасалған CR2032 типті ұяшықтың жартылай өндірістік деңгейде жинақталу технологиясы бірнеше сатылы процестен тұрады.

1. GPC@S катодтық материалын балқыту-диффузия әдісімен синтездеу

Бірінші кезеңде күріш қауызы негізінде алынған графен тәрізді кеуекті көміртек (GPC) пен күкірттен тұратын GPC@S катод материалы балқыту-диффузия әдісі арқылы синтезделеді. Бұл үшін:

1.1. Алдымен, GPC мен күкірт қоспасынан тұратын шлам арнайы тот баспайтын болаттан жасалған ыдыста вакуум жағдайында араластырылады. Бұл жағдайда оттек пен ылғалдылықтың болмауы үшін вакуумдық сорғы қолданылады.

1.2. Дайындалған шлам автоматтандырылған аккумуляторлық электрод қаптау жүйесіне жіберіліп, мұнда шламды бергіш арқылы беріледі, электрод бетіне қапталады, одан кейін автоматты түрде орамдалады және кептіріледі. Бұл кезеңнен кейін қапталған электродтар прессteліп, тығыздығы артады.

1.3. Соңында катодтық электродтар вакуумдық пеште толық кептіріледі.

2. GPC/NiO композитін термиялық синтездеу

Екінші кезеңде сепараторды модификациялауға арналған GPC/NiO композиті синтезделеді:

2.1. GPC және никель нитраты негізіндегі шлам тот баспайтын болат ыдыста, вакуум жағдайында араластырылады.

2.2. Дайын шлам автоматты сепаратор қаптау жүйесіне беріліп, сепаратор бетіне қапталады, кептіріледі және прессteледі.

2.3. Модификацияланған сепаратор үлгілері де вакуумдық пеште соңғы кептіруден өтеді.

3. Электродтар мен сепараторларды дайындау

Барлық қапталған электродтар мен модификацияланған сепараторлар арнайы автоматтандырылған құрылғы арқылы дәл өлшемде кесіледі. Бұл қадам CR2032 типті ұяшық стандартына сәйкес компоненттерді дайындауға мүмкіндік береді.

4. Аккумулятор ұяшығын жинақтау

Ұяшықты жинау процесі құрғақ және инертті атмосферада жүргізіледі. Жинақтау үдерісінде төмендегі жабдықтар пайдаланылады:

4.1. Арнайы гидравликалық құрылғы көмегімен литий-күкірт аккумуляторларының компоненттері біріктіріледі. Жинақталған CR2032 типті ұяшық келесі конфигурациядан тұрады:

Катод: GPC@S

Сепаратор: GPC/NiO композитімен модификацияланған

Анод: литийленген графит

Электролит: стандартты Li–S жүйесіне арналған электролит

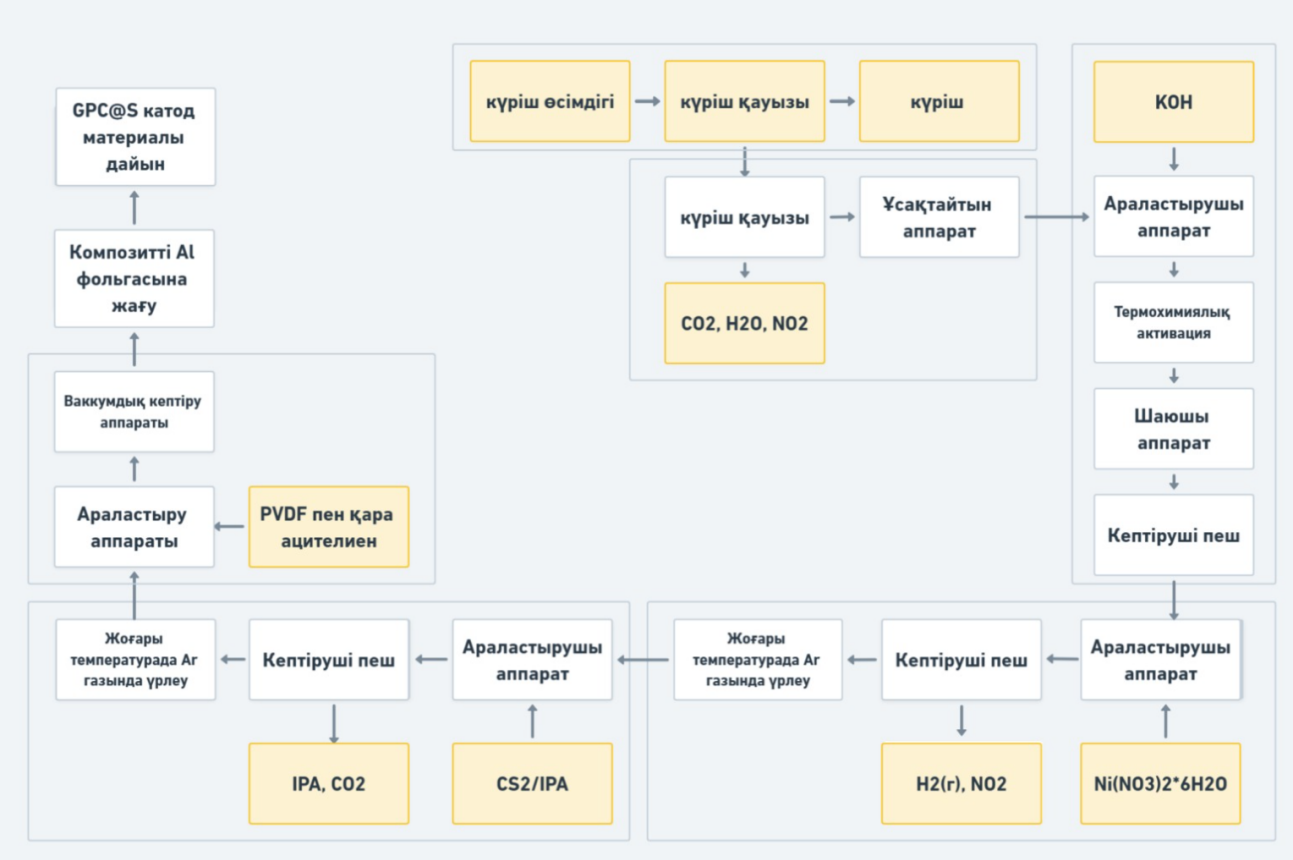
Соңғы кезеңде ұяшық ықшам гидравликалық қысқыш машина арқылы жабылып, тығыздалады.

5. Электрохимиялық сипаттамаларды сынау

Жиналған аккумуляторлық ұяшықтар арнайы компьютерлік бағдарламалық құралмен жабдықталған батарея анализаторы арқылы тестіленеді. Электрохимиялық сынақтар нәтижесінде аккумулятор ұяшықтарының бастапқы разряд сыйымдылығы, циклдік тұрақтылығы мен токқа сезімталдығы анықталады.

GPC@S негізіндегі электрод материалының синтезі

GPC@S композиті күріш қауызынан алынған графен тәрізді көміртекті материал (GPC) негізінде дайындалады. (25-сурет)



Сурет 26- Бастапқы зат күріш қауызынан соңғы өнім GPS@S композитін алудағы материалдық процесс сызбасы

Карбонизация (көмірлендіру):

Күріш қауызынан 1 т GPC синтездеу үшін өнім шығымы 20% екенін ескеру қажет, 9-кестеде карбонизация процессінің шығымы берілген. Бірінші кезеңде карбонизациядан кейінгі шығыс (500 °C, 2 сағат): шамамен 1,5 т көміртекті материал (30%) болып есептеледі.

$$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 6C + 5H_2O \text{ (500 °C, Ar)} \qquad 4.1$$

(целлюлозаның(күріш қауызы) көмірге айналуы)

Активтендіру (белсендендіру):

Жартылай өнімді ары қарай активтендіру үшін KOH-пен араластыру (1:4 қатынасында → 1,5 т : 6 т KOH) қажет болады (кесте 7).

$$6KOH + 2C \rightarrow GPC+\text{қалған өнімдер} \qquad 4.2$$

Кесте 7 - Карбонизация процессінің шығымы:

Кезеңдері	**Масса (кг)**	**Шығым (%)**
Күріш қауызы	5	-
Карбонизациядан кейін	1.5	30%
Активациядан соң (GPC)	1	20%

GPC/NiO түзілуі:

GPC-NiO композиті модификацияланған сепаратор үшін 80:20 (GPC:$Ni(NO_3)_2$) қатынасы қолданылады.Синтездеу үшін 1 т GPC үшін 0.25 т $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ қажет (судағы тұзды есепке алғанда). Бұл қоспалар 1000 л деионизацияланған суда дайындалады. Қоспа 12 сағат бойы үздіксіз араластырылып, компоненттердің толық әрі біркелкі таралуы қамтамасыз етіледі. Осыдан кейін, қоспа құрғатылып, деионизацияланған су толығымен жойылады. Құрғақ ұнтақ аргон атмосферасында 400 °C температурада 2 сағат бойы күйдірілді, қыздыру жылдамдығы – орташа есеппен минутына 5 °C. Бұл термиялық өңдеу кезінде GPC-NiO композиті түзілгеннен кейін бірнеше рет дистильденген сумен шайып, термиялық өңдеу кезінде түзілген қоспалар мен жанама өнімдерден тазартылады және қайта құрғатылады.

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow NiO + NO_2 + H_2O \text{ (қыздырғанда)}$$

GPC+NiO→GPC/NiO

Ары қарай, 800 °C температурада активациядан кейін көміртектің қалдық ретінде шығысында шамамен 1 т GPC алынады.

GPC@S синтезі (күкіртпен модификациясы):

Күкірт әзірленген GPC көміртекті матрицаға қарапайым балқыту-диффузиялық әдісі арқылы иммобилизацияланады. Атап айтқанда, белгілі бір мөлшердегі күкірт көміртек дисульфиді (CS_2) мен изопропанолдың (IPA) 7:3 қатынасындағы қоспасында үздіксіз араластыру арқылы ерітіледі. Күкірт толық ерігеннен кейін, GPC ұнтағы ерітіндіге енгізілді, мұндағы GPC мен күкірттің массалық қатынасы – 4:6. Қоспа ультрадыбыстық өңдеу арқылы 20 минут бойы гомогенизацияланып, кейін CS_2/IPA қоспасы толық буланғанға дейін араластыру жалғастырылады. CS_2/IPA толық буланғаннан кейін, алынған катод материалы түтіндік пешке ауыстырылып, 155 °C температурада 12 сағат бойы қыздырылады. Қыздыру жылдамдығы – орташа есеппен минутына 2.5 °C, атмосфера – аргон (250 ссм). Осы кезең аяқталғаннан кейін үлгілер 200 °C температурада 1 сағат бойы қосымша күйдіріледі, бұл композит матрицасының беткі қабатынан капсулаға енбеген күкірт қалдықтарын жою үшін жасалады.

GPC@S синтезі (күкіртпен модификациясы) - GPC мен CS_2/IPA қоспасы арасында болатын модификация. Мұндағы GPC мен күкірттің массалық қатынасы – 4:6. IPA толық буланғаннан кейін, күкірт композит матрицасының беткі қабатынан капсулаға енбеген күкірт қалдықтарын жоюылуы мүмкін. Жалпы процесс кезінде кезіндегі практикалық шығым шамамен 85-90%-ды құрайды деп болжануда (Кесте 8).

Кесте 8-Күкіртті жүктеу процесінің шығымы

Қадам	Шығым (%)	Ескерту
GPC	~90–93%	Реагент жоғалуы, қалдықтар
Күкірттендіру CS_2/IPA	~75–85% (S)	Күкірттің ену тиімділігі
Жалпы шығым GPC@S	~85–90%	Практикалық жағдайда

Композиттке Ацетилен қарасын жағу үшін:

GPC@S – 80 масс. %, ацетилен қарасы – 10 масс. % PVDF (поливинилиденфторид) – 10 масс. % алынады.

Компоненттер NMP (N-метилпирролидон) еріткішінде араластырылып, біртекті паста алынады. Ацетилен қарасы – электрөткізгішті арттырушы, ал PVDF – байланыстырғыш полимер рөлін атқарады. Катодты жаймалау процесінің шығыны Кесте 9-да көрсетілген.

Кесте 9 - Катодты жаймалау процесінің шығыны

Кезең	Орташа шығын (%)	Түсініктеме
Қоспа дайындау (араластыру)	~1–2%	Шаң/адсорбция кезінде
Еріткіште паста жасау	~1%	NMP
Жағу (coating) және кептіру	~2–5%	Материалдың бетте қалмауы немесе булану
Престеу және кесу	~3–5%	Шетінен шығу, механикалық шығын

Дайын паста алюминий фольгасына (қуыс электродты негіз ретінде) біркелкі жағылып, 60°C температурада вакуумды пеште кептіріледі (6–12 сағат). Содан кейін материал роликпен престеліп, қажетті қалыңдыққа дейін тығыздалады. Құрғақ электродтар дөңгелек немесе тікбұрыш пішінде кесіледі (батарея форматына байланысты). Кесу кезінде 5% шамасында шығын болуы мүмкін.

Нарықтағы коммерциялық Кетчен қарасы (Ketjen Black) 50грамы 48600 тг(Sigma Aldrich), ал арнайы мезокеуекті көміртегі шамамен 372 мың теңге тұрады. 5 кг күріш қауызы қауызынан 1 кг GPC синтезделетінін ескерсек, активтендіру, жуу, кептіру сатыларындағы шығын құны 9000 тг құрайды. GPC көміртегін алу үшін материалдар мен коммерциялық көміртектердің бағасын салыстыру кесте 10-да көрсетілген. Экономикалық жағынан күріш қауызын көміртектендіру әлдеқайда тиімді екенін көруге болады.

Кесте 10 - GPC көміртегін алу үшін материалдар мен коммерциялық көміртектердің бағасын салыстыру

№	**Компонент**	**Өлшем бірлігі**	**Түсіндірме**	**Бағасы, тг**
1	Күріш қауыздары	кг	Бастапқы биомасса шикізаты ретінде қолданылады	11
2	Калий гидроксиді (KOH)	кг	Активтелген көмірді (GPC) алу үшін қажет.	1310
3	Су	м³	Активтендірілген көміртекті шаюға	60
4	Аргон	м³	Инертті атмосфера үшін, көмірлендіру	5000

			және күйдіру кезеңдерінде.	
Кесте 10 жалғасы, 88 бет				
№	**Компонент**	**Өлшем бірлігі**	**Түсіндірме**	**Бағасы, тг**
5	Электр энергиясы	кВт·сағ	Барлық жылу өңдеу сатылары үшін қажет.	2000
6	Кетчен қарасы	г	Коммерциялық көміртек	48610/50г
7	Мезокеуекті көміртек	г	Коммерциялық көміртек	372 363/25г

Жоғарыда сипатталған жартылай өндірістік технология негізінде GPC@S катоды мен GPC/NiO модификацияланған сепараторы бар CR2032 типті литий-күкірт аккумуляторларына технологиялық сызбанұсқа дайындалды. Биомасса негізіндегі көміртектік материалды қолдану арқылы өндіріс шығындарын айтарлықтай төмендетуге және материалдың экологиялық тиімділігін арттыруға болады. Автоматтандырылған жүйелерді қолдану электрод дайындау мен ұяшық жинау үдерісінің дәлдігін және қайталанғыштығын қамтамасыз етеді. Бұл технология масштабты өндіріс үшін ұсынылады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеу мақсаттарына сәйкес келесі міндеттер орындалды және соған сәйкес қорытындылар алынды:

1.Күріш қауызы негізінде графен тәрізді көміртек (GPC) материалы синтезделіп, сипатталды: күріш қауызы биомассасын карбонизация және термохимиялық белсендіру әдістері арқылы графен тәрізді кеуекті көміртек (GPC) алынды. GPC материалының меншікті беткі ауданы 2143,5 м²/г, ал жалпы кеуек көлемі 1,020 см³/г құрады. GPC-де диаметрі 15–30 мкм аралығындағы макрокеуектер және олардың ішінде диаметрі 1–2 мкм шамасындағы микрокеуектер анықталды. Белсендірілген көміртектің графиттену дәрежесі шамамен 29,13% деп есептелді. Бұл материал қабыршақ тәрізді құрылым түзіп, графен тәрізді морфологияға ие екені дәлелденді.

2. GPC негізіндегі күкірт катоды (GPC@S) дайындалып, сипатталды: алғаш рет графен тәрізді кеуекті көміртек (GPC) күкіртті жүктеуге арналған матрица ретінде балқыту-диффузия әдісі арқылы пайдаланылды. Бұл катод материалы Li-S аккумуляторларына арналған жоғары тиімділікке ие композициялық электрод ретінде қолдануға жарамды екені көрсетілді.

3. GPC/NiO композиті синтезделіп, сипатталды: әртүрлі құрамдағы және GPC:$Ni(NO_3)_2$ қатынасындағы композиттер синтезделіп, олардың сепаратор модификациялау агенті ретіндегі тиімділігі зерттелді. NiO нанобөлшектерімен модификацияланған GPC композитінің меншікті беткі ауданы 2476,6 м²/г дейін артқаны анықталды. GPC-NiO композиті литий полисульфидтерімен химиялық және физикалық әрекеттесіп, шаттл эффектіні төмендетуге және тотығу-тотықсыздану процестерін жылдамдатуға септігін тигізді.

4. GPC@S катоды мен GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторы бар литий-күкірт аккумуляторын дайындалды және сипатталды: құрамында GPC@S катоды және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторы бар Li-S аккумуляторлық ұяшық жасалды. Бұл ұяшық 0,2C ток тығыздығында 1519 мА·сағ/г бастапқы разрядтық сыйымдылық көрсетті. 1C кезінде 400 цикл бойы тек 0,091% сыйымдылық жоғалту арқылы жоғары циклдік тұрақтылық байқалды. 2C жағдайында 568 мА·сағ/г өнімділік көрсеткіші тіркелді. Жасалған материалдар негізінде литий-күкірт аккумуляторын құрастыруға арналған технологиялық сызбанұсқа әзірленді.

Осы зерттеу барысында күріш қауызынан алынған арзан әрі экологиялық таза шикізат негізінде жоғары меншікті беткі ауданы мен кеуектілігі бар GPC материалы синтезделді. GPC негізіндегі GPC@S катоды және GPC-NiO композитімен модификацияланған сепаратор өзара тиімді жұмыс істеп, шаттл эффектіні төмендетіп, электрохимиялық өнімділікті айтарлықтай жақсартты. Бұл әзірленген композиттер тек литий-күкірт аккумуляторлары үшін ғана емес, басқа да энергия сақтау жүйелері мен функционалды материалдар жасау саласында қолдануға болатынын көрсетті.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. D. W. Wang et al. Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: Status and prospects// J. Mater. Chem. A - 2013. Vol. 1. – P. 9382–9394.
2. X. Ji, K. T. Lee, and L. F. Nazar. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries// Nat. Mater-2009. Vol. 8. – PP. 500–506.
3. Z. Li et al.Insight into the electrode mechanism in lithium-sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode// Adv. Energy Mater- 2014. – PP.1-8.
4. A. Benítez, J. Amaro-Gahete, Y. C. Chien, Á. Caballero, J. Morales, and D. Brandell. Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host// Renew. Sustain. Energy Rev-2021.PP.1-30.
5. M. Wang et al.Porous Carbon Hosts for Lithium–Sulfur Batteries// Chemistry - A European Journal-2019. – PP. 3710–3725
6. X. Chen, T. Hou, K. A. Persson, and Q. Zhang Combining theory and experiment in lithium–sulfur batteries: Current progress and future perspectives// Materials Today-2019 – PP. 142–158.
7. H. J. Peng, J. Q. Huang, X. B. Cheng, and Q. Zhang. Review on High-Loading and High-Energy Lithium–Sulfur Batteries// Advanced Energy Materials-2017. – PP.1-54.
8. J. Li et al. Engineering Strategies for Suppressing the Shuttle Effect in Lithium–Sulfur Batteries//Nano-Micro Letters -2024. – PP.1-35.
9. E. V. Karaseva, E. V. Kuzmina, B. Q. Li, Q. Zhang, and V. S. Kolosnitsyn. Effect of the anionic composition of sulfolane based electrolytes on the performances of lithium-sulfur batteries// J. Energy Chem-2024. PP. 231–240.
10. F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, and J. Chen. Template-directed materials for rechargeable lithium-ion batteries// Chem. Mater-2008. – PP. 667–681.
11. H. Yuan et al. A review of biomass materials for advanced lithium-sulfur batteries// Chem. Sci-2019. – PP. 7484–7495.
12. S. H. Chung, C. H. Chang, and A. Manthiram. Progress on the Critical Parameters for Lithium–Sulfur Batteries to be Practically Viable// Advanced Functional Materials-2018. – PP.1-20.
13. W. Deng, J. Phung, G. Li, and X. Wang. Realizing high-performance lithium-sulfur batteries via rational design and engineering strategies//Nano Energy-2021.PP.1-23.
14. A. Manthiram, Y. Fu, S. H. Chung, C. Zu, and Y. S. Su. Rechargeable lithium-sulfur batteries," Chemical Reviews-2014. – PP. 11751–11787.
15. L. Zhang, Y. Wang, Z. Niu, and J. Chen. Advanced nanostructured carbon-based materials for rechargeable lithium-sulfur batteries// Carbon-2019. – PP. 400–416.

16. Y. Wang et al.Polar and conductive iron carbide@N-doped porous carbon nanosheets as a sulfur host for high performance lithium sulfur batteries// Chem. Eng-2019. – PP. 962–968.
17. J. Li, F. Xie, W. Pang, Q. Liang, X. Yang, and L. Zhang. Regulate transportation of ions and polysulfides in all-solid-state Li-S batteries using ordered-MOF composite solid electrolyte// 2024. – PP.1-14
18. X. Liang et al. Tuning Transition Metal Oxide-Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The 'goldilocks' Principle//Adv. Energy Mater-2016.-PP.1-9
19. Fan X., Sun W., Meng F., Xing A., Liu J. Advanced chemical strategies for lithium–sulfur batteries: A review // Green Energy Environ. – 2018. – Vol. 3. – PP. 1-18
20. Zhang S. S. Heteroatom-doped carbons: Synthesis, chemistry and application in lithium/sulphur batteries // Inorg. Chem. Front. – 2015. – Vol. 2. – PP. 1059–1069.
21. Yin Y. X., Xin S., Guo Y. G., Wan L. J. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects // Angew. Chem., Int. Ed. – 2013. – Vol. 52. – PP. 13186–13200.
22. Li H., Wang Z., Chen L., Huang X. Research on advanced materials for Li-ion batteries // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21, No. 45. – PP. 4593–4607.
23. Goodenough J. B., Park K. S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135, No. 4. – PP. 1167–1176.
24. Chu R., Nguyen T. T., Bai Y., Kim N. H., Lee J. H. Uniformly controlled treble boundary using enriched adsorption sites and accelerated catalyst cathode for robust lithium–sulfur batteries // Adv. Energy Mater. – 2022. – Vol. 12, No. 9. – PP.1-14.
25. Huang J. Q., Zhang Q., Wei F. Multi-functional separator/interlayer system for high-stable lithium-sulfur batteries: Progress and prospects // Energy Storage Mater. – 2015. – Vol. 1. – PP. 127–145.
26. Ould Ely T., Kamzabek D., Chakraborty D., Doherty M. F. Lithium-Sulfur batteries: State of the art and future directions // ACS Appl. Energy Mater. – 2018. – Vol. 1, No. 5. – PP. 1783–1814.
27. Liu Y. T., Liu S., Li G. R., Yan T. Y., Gao X. P. High volumetric energy density sulfur cathode with heavy and catalytic metal oxide host for lithium–sulfur battery // Adv. Sci. – 2020. – Vol. 7, No. 12. – PP.1-9.
28. Liao H., Zhang H., Hong H., Li Z., Lin Y. Novel flower-like hierarchical carbon sphere with multi-scale pores coated on PP separator for high-performance lithium-sulfur batteries // Electrochim. Acta. – 2017. – Vol. 257. – PP. 210–216.
29. Eom M., Son S., Park C., Noh S., Nichols W. T., Shin D. High performance all-solid-state lithium-sulfur battery using a Li_2S-VGCF nanocomposite // Electrochim. Acta. – 2017. – Vol. 230. – PP. 279–284.

30. Ma S., Yu Z., Wang L., Zuo P. Selenium-doped sulfurized polyacrylonitrile hybrid cathodes with ultrahigh sulfur content for high-performance solid-state lithium sulfur batteries // Langmuir. – 2024. – PP.9255-9264.
31. Wu M. et al. Theoretical investigation of nonmetallic single-atom catalysts for polysulfide immobilization and kinetic enhancement in lithium-sulfur batteries // J. Phys. Chem. C. – 2024. – Apr. – PP.6551-6261.
32. Yao W., Liao K., Lai T., Sul H., Manthiram A. Rechargeable metal-sulfur batteries: Key materials to mechanisms // Chem. Rev. – 2023. – Apr. 24. – PP.4935-5118
33. Peng X. et al. Conformational preference of lithium polysulfide clusters Li_2S_x (x = 4–8) in lithium-sulfur batteries // Inorg. Chem. – 2024. – Vol. 63, No. 10. – PP. 4716–4724.
34. Selvan R. K. et al. Biomass-derived porous carbon modified glass fiber separator as polysulfide reservoir for Li-S batteries // J. Colloid Interface Sci. – 2018. – Vol. 513. – PP. 231–239.
35. Zhao M., Peng H. J., Li B. Q., Huang J. Q. Kinetic promoters for sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries // Acc. Chem. Res. – 2023. – PP.545-557.
36. Yang L. et al. A review of cathode materials in lithium-sulfur batteries // Ionics (Kiel). – 2020. – Vol. 26, No. 11. – PP. 5299–5318.
37. Chen Y. et al. Advances in lithium–sulfur batteries: From academic research to commercial viability // Adv. Mater. – 2021. – Vol. 33, No. 29. – PP.1-67.
38. Si J., Ma Y. Ab initio molecular dynamics simulations of amorphous metal sulfides as cathode materials for lithium-sulfur batteries // J. Phys. Chem. C. – 2023. – Vol. 127, No. 49. – PP. 23541–23550.
39. Zhu K. et al. How far away are lithium-sulfur batteries from commercialization? // Front. Energy Res. – 2019. – Vol. 7, No. November. – PP. 1–12.
40. Whang G., Zeier W. G. Transition metal sulfide conversion: A promising approach to solid-state batteries // ACS Energy Lett. – 2023. – Vol. 8, No. 12. – PP. 5264–5274.
41. Cheng L. et al. Small things make a big difference: Conductive cross-linking sodium alginate@MXene binder enables high-volumetric-capacity and high-mass-loading Li–S battery // Nano Lett. – 2023. – Vol. 23, No. 22. – PP. 10538–10544.
42. Miao Q. et al. Electrolyte engineering for long-life Li-SPAN batteries // ACS Energy Lett. – 2023. – Vol. 8, No. 11. – PP. 4818–4830.
43. Jia X., Bai L., Zhang M., Niu L. Transition metal-doped boron phosphide monolayer in lithium-sulfur batteries with anchoring ability and catalytic performance: A first-principles study // J. Phys. Chem. C. – 2023. – Vol. 127, No. 40. – PP. 19963–19972.

44. Zhao C., Amine K., Xu G. L. Nontraditional approaches to enable high-energy and long-life lithium-sulfur batteries // Acc. Chem. Res. – 2023. – Vol. 56, No. 19. – PP. 2700–2712.
45. Rahimi S. et al. Single-atomic dispersion of Fe and Co supported on reduced graphene oxide for high-performance lithium-sulfur batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2023. – Vol. 15, No. 38. – PP. 44932–44941.
46. Matsidik R. et al. On the effect of sulfur strand length on the electrochemical performance of dual-redox-active sulfur-naphthalene diimide cathode materials // ACS Appl. Energy Mater. – 2023. – Vol. 6, No. 18. – PP. 9466–9474.
47. Mu P. et al. Dual network electrode binder toward practical lithium-sulfur battery applications // ACS Energy Lett. – 2023. – Vol. 8, No. 9. – PP. 3733–3741.
48. Torres R. M., Bhargav A., Manthiram A. Poly(vinylferrocene) as an ionomer and sulfur-confining additive for lithium-sulfur batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2023. – Vol. 15, No. 33. – PP. 39245–39252.
49. Han X., Xu X. Indirect modulation of Cu atoms supported on black phosphorus for fast kinetic Li-S batteries: A theoretical study // ACS Mater. Lett. – 2023. – Vol. 5, No. 8. – PP. 2114–2120.
50. Robinson J. B. et al. 2021 roadmap on lithium sulfur batteries // JPhys Energy. – 2021. – Vol. 3, No. 3. – PP.1-67.
51. Liu B. et al. Revisiting scientific issues for industrial applications of lithium–sulfur batteries // Energy Environ. Mater. – 2018. – Vol. 1, No. 4. – PP. 196–208.
52. Jan W. et al. Recent advancements and challenges in deploying lithium sulfur batteries as economical energy storage devices // J. Energy Storage. – 2023. – Vol. 72. – PP.1-18.
53. Rosenman A. et al. Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective // Adv. Energy Mater. – 2015. – Vol. 5, No. 16. – PP.1-21.
54. Wang Z. et al. Recent progress of flexible sulfur cathode based on carbon host for lithium-sulfur batteries // J. Mater. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 55. – PP. 56–72.
55. Xu R. et al. Facile and powerful in situ polymerization strategy for sulfur-based all-solid polymer electrolytes in lithium batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2021. – Vol. 13, No. 29. – PP. 34274–34281.
56. Wild M. et al. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review // Energy Environ. Sci. – 2015. – Vol. 8, No. 12. – PP. 3477–3494.
57. Zhao Y. et al. Biomass waste inspired highly porous carbon for high performance lithium/sulfur batteries // Nanomaterials. – 2017. – Vol. 7, No. 9. – PP.
58. Fan F. Y., Carter W. C., Chiang Y. M. Mechanism and kinetics of Li_2S precipitation in lithium-sulfur batteries // Adv. Mater. – 2015. – Vol. 27, No. 35. – PP. 5203–5209.
59. Hu L. et al. Double-shelled NiO-$NiCo_2O_4$ heterostructure@carbon hollow nanocages as an efficient sulfur host for advanced lithium–sulfur batteries // Adv. Energy Mater. – 2018. – Vol. 8, No. 23. – PP.1-8.

60. Zhou Z. et al. A hollow $Co_{0.12}Ni_{1.88}S_2$/NiO heterostructure that synergistically facilitates lithium polysulfide adsorption and conversion for lithium-sulfur batteries // Energy Storage Mater. – 2022. – Vol. 51. – PP. 486–499.
61. Dörfler S., et al. Recent Progress and Emerging Application Areas for Lithium–Sulfur Battery Technology // Energy Technol. – 2021. – Vol. 9, № 1.-PP.1-14.
62. Zhang K., et al. Nickel foam as interlayer to improve the performance of lithium-sulfur battery // J. Solid State Electrochem. – 2014. – Vol. 18, № 4. – P. 1025–1029.
63. Tonoya T., et al. Microporous activated carbon derived from azulmic acid precursor with high sulfur loading and its application to lithium-sulfur battery cathode // Electrochem. Commun. – 2022. – Vol. 140. – Art. № 107333.-P.1-6.
64. Yuan H., et al. Facilitation of sulfur evolution reaction by pyridinic nitrogen doped carbon nanoflakes for highly-stable lithium-sulfur batteries // Energy Storage Mater. – 2018. – Vol. 10. – P. 1–9.
65. Yang K., et al. Biomass-Derived Porous Carbon with Micropores and Small Mesopores for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries // Chem. – A Eur. J. – 2016. – Vol. 22, № 10. – P. 3239–3244.
66. Bosubabu D., et al. Facile approach to prepare multiple heteroatom-doped carbon material from bagasse and its applications toward lithium-ion and lithium−sulfur batteries // Energy Fuels. – 2021. – Vol. 35, № 9. – P. 8286–8294.
67. Gupta A., et al. Influence of Lithium Polysulfide Clustering on the Kinetics of Electrochemical Conversion in Lithium-Sulfur Batteries // Chem. Mater. – 2020. – Vol. 32, № 5. – P. 2070–2077.
68. Wang W., et al. Nickel embedded porous macrocellular carbon derived from popcorn as sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries // J. Mater. Sci. Technol. – 2021. – Vol. 74. – P. 69–77.
69. Yuan H., et al. A review of biomass materials for advanced lithium-sulfur batteries // Chem. Sci. – 2019. – Vol. 10, № 32. – P. 7484–7495.
70. Li Y., et al. Recent progress in sulfur cathodes for application to lithium–sulfur batteries // Particuology. – 2021. – Vol. 58. – P. 1–15.
71. Zhou T., et al. Boosting Polysulfide Conversion in Lithium-Sulfur Batteries via Palladium-Based Environmentally Friendly Porous Catalyst // Chem. Mater. – 2023. – Vol. 35, № 14. – P. 5362–5367.
72. Yu K., et al. Effect of Electrolyte Chemistry and Sulfur Content in Li||Sulfurized Polyacrylonitrile (SPAN) Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2023. – Vol. 15, № 37. – P. 43724–43731.
73. Oesten R., et al. Advanced electrolytes // Solid State Ionics. – 2002. – P. 391–397.
74. Liu P., et al. Suppressed shuttling effect of polysulfides using three-dimensional nickel hydroxide polyhedrons for advanced lithium-sulfur batteries // J. Colloid Interface Sci. – 2021. – Vol. 593. – P. 89–95.

75. Song Y., et al. Dandelion Derived Nitrogen-Doped Hollow Carbon Host for Encapsulating Sulfur in Lithium Sulfur Battery // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2019. – Vol. 7, № 3. – P. 3042–3051.
76. Liu H., et al. Coordinated Immobilization and Rapid Conversion of Polysulfide Enabled by a Hollow Metal Oxide/Sulfide/Nitrogen-Doped Carbon Heterostructure for Long-Cycle-Life Lithium-Sulfur Batteries // Small. – 2023. – Vol. 19, № 32.-P.1-14.
77. Yan R., et al. Towards stable lithium-sulfur battery cathodes by combining physical and chemical confinement of polysulfides in core-shell structured nitrogen-doped carbons // Carbon N. Y. – 2020. – Vol. 161. – P. 162–168.
78. Meng L., et al. CO2-Activation Nanofiber Carbon Paper as a High-Performance Interlayer for Trapping Polysulfides in Li-S Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2023. – Vol. 15, № 17. – P. 21585–21594.
79. Cañas N. A., et al. Investigations of lithium-sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 97. – P. 42–51.
80. Liu G., et al. Electrolyte Issues in Lithium-Sulfur Batteries: Development, Prospect, and Challenges // Energy Fuels. – 2021. – Vol. 35, № 13. – P. 10405–10427.
81. Li M., et al. Solid-State Lithium–Sulfur Battery Enabled by Thio-LiSICON/Polymer Composite Electrolyte and Sulfurized Polyacrylonitrile Cathode // Adv. Funct. Mater. – 2020. – Vol. 30, № 14.-P.1-9.
82. Sun Z., et al. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with electrochemical and structural tuning for high capacity all-solid-state lithium-sulfur batteries // Sustain. Energy Fuels. – 2021. – Vol. 5, № 21. – P. 5603–5614.
83. Gao H., et al. Overview of the Latest Developments and Perspectives about Noncarbon Sulfur Host Materials for High Performance Lithium-Sulfur Batteries // Energy Fuels. – 2022. – Vol. 36, № 14. – P. 7284–7320.
84. Tan J., et al. Lithium Sulfur Batteries: Insights from Solvation Chemistry to Feasibility Designing Strategies for Practical Applications // Energy Environ. Mater. – 2024.-P.1-23.
85. Liu Z., et al. Revealing reaction mechanisms of nanoconfined Li2S: Implications for lithium-sulfur batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 20, № 17. – P. 11713–11721.
86. Kang X., et al. Size Effect for Inhibiting Polysulfides Shuttle in Lithium-Sulfur Batteries // Small. – 2024. – Vol. 20, № 8.-P.1-32.
87. Han F., et al. Conversion of LiPSs Accelerated by Pt-Doped Biomass-Derived Hyphae Carbon Nanobelts as Self-Supporting Hosts for Long-Lifespan Li–S Batteries // Energy Environ. Mater. – 2023.-P.1-10.

88. Chabu J. M., et al. Biomass-Derived N, O, and S-Tridoped Hierarchically Porous Carbon as a Cathode for Lithium−Sulfur Batteries // ChemNanoMat. – 2019. – Vol. 5, № 5. – P. 612–618.
89. Yang J., et al. A biomass-based cathode for long-life lithium-sulfur batteries // Electrochem. Commun. – 2022. – Vol. 140. – Art. № 107325.-P.1-11.
90. Zhang J., et al. Space-Confined Electrochemical Reactions and Materials for High-Energy-Density Batteries // Accounts Mater. Res. – 2023. – Vol. 4, № 7. – P. 580–590.
91. Greenburg L. C., et al. Ni Anchored to Hydrogen-Substituted Graphdiyne for Lithium Sulfide Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries // Nano Lett. – 2023. – Vol. 23, № 13. – P. 5967–5974.
92. Sivaraj J., et al. Cobalt Vanadate (Co3V2O8) Hollow Microspheres as a Polysulfide Adsorption and Conversion Catalyst for Li-S Batteries // Energy Fuels. – 2023. – Vol. 37, № 13. – P. 9672–9681.
93. Bao W., et al. Facile Synthesis of Crumpled Nitrogen-Doped MXene Nanosheets as a New Sulfur Host for Lithium–Sulfur Batteries // Adv. Energy Mater. – 2018. – Vol. 8, № 13.-P.1-11.
94. Yu H., et al. Construction of high sulfur loading electrode with functional binder of polyacrylic acid polymer grafted with polyethylene glycol for lithium/sulfur batteries // Int. J. Energy Res. – 2022. – Vol. 46, № 15. – P. 24565–24577.
95. Kannan S. K., et al. Review and Perspectives on Advanced Binder Designs Incorporating Multifunctionalities for Lithium-Sulfur Batteries // Energy Fuels. – 2023. – Vol. 37, № 9. – P. 6302–6322.
96. Rybarczyk M. K., et al. Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro-/mesoporous hierarchy in hosting active species for lithium-sulphur batteries // Green Chem. – 2016. – Vol. 18, № 19. – P. 5169–5179.
97. Benítez A., et al. Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2022. – Vol. 154.
98. Imtiaz S., et al. Biomass-derived nanostructured porous carbons for lithium-sulfur batteries // Sci. China Mater. – 2016. – Vol. 59, № 5. – P. 389–407.
99. Chen M., et al. Honeycomb-like Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Hierarchical Porous Biomass-Derived Carbon for Lithium–Sulfur Batteries // ChemSusChem. – 2017. – Vol. 10, № 8. – P. 1803–1812.
100. Xiao Q., et al. Biomass-derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon as efficient sulfur host for lithium–sulfur batteries // J. Energy Chem. – 2020. – Vol. 44. – P. 61–67.
101. Lee S. Y., Choi Y., Kim J. K., Lee S. J., Bae J. S., Jeong E. D. Biomass-garlic-peel-derived porous carbon framework as a sulfur host for lithium-sulfur batteries // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – Vol. 94. – P. 272–281.

102. Nema P. K., Mohanty K., Thangavel R. Bio-mass derived hierarchically porous and high surface area carbon as an efficient sulfur host for lithium-sulfur batteries // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2023. – Vol. 121. – P. 235–241.
103. Wang J., et al. CoO embedded porous biomass-derived carbon as dual-functional host material for lithium-sulfur batteries // Journal of Colloid and Interface Science. – 2023. – Vol. 640. – P. 415–422.
104. Zhao T., et al. Boosted polysulfides regulation by iron carbide nanoparticles-embedded porous biomass-derived carbon toward superior lithium–sulfur batteries // Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 605. – P. 129–137.
105. Wu D., et al. Sealed pre-carbonization to regulate the porosity and heteroatom sites of biomass derived carbons for lithium-sulfur batteries // Journal of Colloid and Interface Science. – 2020. – Vol. 579. – P. 667–679.
106. Zhao X., et al. Bifunctional tin modified SnO_2 nanospheres embedded biomass-derived carbon network for polysulfides adsorption-conversion in lithium-sulfur batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 895.-P.1-11.
107. Chen R., Shen J., Chen K., Tang M., Zeng T. Metallic phase MoS_2 nanosheet decorated biomass carbon as sulfur hosts for advanced lithium–sulfur batteries // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 566.-P.1-9.
108. Manoj M., et al. Biomass-derived, activated carbon-sulfur composite cathode with a bifunctional interlayer of functionalized carbon nanotubes for lithium-sulfur cells // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 535. – P. 287–299.
109. Schneidermann C., et al. Nitrogen-doped biomass-derived carbon formed by mechanochemical synthesis for lithium–sulfur batteries // ChemSusChem. – 2019. – Vol. 12, № 1. – P. 310–319.
110. Huang S. S., et al. Engineering rice husk into a high-performance electrode material through an ecofriendly process and assessing its application for lithium-ion sulfur batteries // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7, № 8. – P. 7851–7861.
111. Mai T. T., Vu D. L., Huynh D. C., Wu N. L., Le A. T. Cost-effective porous carbon materials synthesized by carbonizing rice husk and K_2CO_3 activation and their application for lithium-sulfur batteries // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2019. – Vol. 4, № 2. – P. 223–229.
112. Rakhimbek I., Baikalov N., Konarov A., Mentbayeva A., Zhang Y., Bakenov Z. Nickel and nickel oxide nanoparticle-embedded functional carbon nanofibers for lithium sulfur batteries // Nanoscale Advances. – 2023. – Vol. 6, № 2. – P. 578–589.
113. Zhang L., et al. Single nickel atoms on nitrogen-doped graphene enabling enhanced kinetics of lithium–sulfur batteries // Advanced Materials. – 2019. – Vol. 31, № 40. – P. 1–9.
114. Liu W. W., et al. Highly-dispersed nickel on 2D graphitic carbon nitrides (g-C_3N_4) for facilitating reaction kinetics of lithium-sulfur batteries // Applied Surface Science. – 2023. – Vol. 609.-P.1-10.

115. Chen Y., et al. Nickel-decorated TiO_2 nanotube arrays as a self-supporting cathode for lithium-sulfur batteries // Frontiers of Materials Science. – 2020. – Vol. 14, № 3. – P. 266–274.
116. Kang S. H., Lim W. G., Xu L., Son D., Lee Y. G., Lee J. Approaching high rate all-solid-state lithium-sulfur batteries via promoted sulfur conversion with nickel oxide nanoparticle electrocatalyst // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 490.-P.1-9.
117. Guo J. W., Wu M. S. Carbon paper with attached hollow mesoporous nickel oxide microspheres as a sulfur-hosting material for rechargeable lithium-sulfur batteries // Electrochimica Acta. – 2019. – Vol. 327.-P.1-10.
118. Zhang X., et al. Co−Ni binary-metal oxide coated with porous carbon derived from metal-organic framework as host of nano-sulfur for lithium-sulfur batteries // Batteries & Supercaps. – 2020. – Vol. 3, № 1. – P. 108–116.
119. Niu X. Q., et al. Nickel hydroxide-modified sulfur/carbon composite as a high-performance cathode material for lithium sulfur battery // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7, № 30. – P. 16715–16722.
120. Azam S., Wei Z., Wang R. Adsorption-catalysis design with cerium oxide nanorods supported nickel-cobalt-oxide with multifunctional reaction interfaces for anchoring polysulfides and accelerating redox reactions in lithium sulfur battery // Journal of Colloid and Interface Science. – 2023. – Vol. 635. – P. 466–480.
121. Guo D., Zhang Z., Xi B., Yu Z., Zhou Z., Chen X. Ni_3S_2 anchored to N/S co-doped reduced graphene oxide with highly pleated structure as a sulfur host for lithium-sulfur batteries // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – Vol. 8, № 7. – P. 3834–3844.
122. Ma Y., et al. Single nickel atom catalysts enable fast polysulfide redox for safe and long-cycle lithium–sulfur batteries // Small. – 2022. – Vol. 18, № 51.-P.1-9.
123. Wang J., et al. Coordination effect of network NiO nanosheet and a carbon layer on the cathode side in constructing a high-performance lithium-sulfur battery // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Vol. 6, № 15. – P. 6503–6509.
124. Li Z., et al. Three-dimensionally hierarchical Ni/Ni_3S_2/S cathode for lithium-sulfur battery // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9, № 44. – P. 38477–38485.
125. Yue X. Y., et al. Multifunctional α-MoO_3 nanobelt interlayer with the capacity compensation effect for high-energy lithium-sulfur batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15, № 10. – P. 13064–13072.
126. Fang X., Cheng P., Sun K., Fu Y., Liu D., He D. Zn-N codoped carbon nanofiber interlayer for anchor and catalysis of polysulfides in lithium-sulfur batteries // ACS Applied Energy Materials. – 2022. – Vol. 5, № 7. – P. 8189–8197.
127. Kim A., Oh S. H., Adhikari A., Sathe B. R., Kumar S., Patel R. Recent advances in modified commercial separators for lithium-sulfur batteries // Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – Vol. 11, № 15. – P. 7833–7866.

128. Deng N., et al. A review on separators for lithium–sulfur battery: Progress and prospects // Journal of Power Sources. – 2016. – Vol. 331. – P. 132–155.
129. Xiang Y., et al. Advanced separators for lithium-ion and lithium–sulfur batteries: A review of recent progress // ChemSusChem. – 2016. – Vol. 9, № 21. – P. 3023–3039.
130. Daulbayev C., et al. Bio-waste-derived few-layered graphene/$SrTiO_3$/PAN as efficient photocatalytic system for water splitting // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 549.-P.1-11.
131. Ferrari A. C., et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 97, № 18.-P.1-4.
132. Neelam, Chhillar A. K., Rana J. S. Enzyme nanoparticles and their biosensing applications: A review // Analytical Biochemistry. – 2019. – P. 113345.
133. Destyorini F., et al. Formation of nanostructured graphitic carbon from coconut waste via low-temperature catalytic graphitisation // Engineering Science and Technology, an International Journal. – 2021. – Vol. 24, № 2. – P. 514–523.
134. Nazhipkyzy M., Maltay A. B., Askaruly K., Assylkhanova D. D., Seitkazinova A. R., Mansurov Z. A. Biomass-derived porous carbon materials for Li-ion battery // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, № 20.-P.1-10.
135. Wang Y. M., Zhang C. H. Study on structural evolution of synthetic graphite derived from lignite prepared by high temperature–high pressure method // Crystals. – 2022. – Vol. 12, № 4.-P.1-14.
136. Xing Z., et al. Identify the removable substructure in carbon activation // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29, № 17. – P. 7288–7295.
137. Sultanov F., et al. Enhancing lithium-sulfur battery performance with biomass-derived graphene-like porous carbon and NiO nanoparticles composites // Journal of Power Sources. – 2024. – Vol. 593.-P.1-15.
138. Yang F., Ma X., Cai W. B., Song P., Xu W. Nature of oxygen-containing groups on carbon for high-efficiency electrocatalytic CO_2 reduction reaction // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – Vol. 141, № 51. – P. 20451–20459.
139. Zhang H., et al. Cobalt nitride nanoparticles embedded in porous carbon nanosheet arrays propelling polysulfides conversion for highly stable lithium–sulfur batteries // Energy Storage Materials. – 2019. – Vol. 21. – P. 210–218.
140. Gu H., Zhang R., Wang P., Xie S., Niu C., Wang H. Construction of three-dimensional ordered porous carbon bulk networks for high performance lithium-sulfur batteries // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 533. – P. 445–451.
141. Zhang C., et al. Combined high catalytic activity and efficient polar tubular nanostructure in urchin-like metallic $NiCo_2Se_4$ for high-performance lithium–sulfur batteries // Advanced Functional Materials. – 2019. – Vol. 29, № 34.

142. Lin H., et al. Electrocatalysis of polysulfide conversion by sulfur-deficient MoS_2 nanoflakes for lithium-sulfur batteries // Energy & Environmental Science. – 2017. – Vol. 10, № 6. – P. 1476–1486.-P.1-11.