

Получение и исследование композита на основе пористого графеноподобного углерода с наночастицами нитрида титана для литий-серных аккумуляторов

А. Дангалиева^{1,2}, Т. Керимкул^{1,2}, М. Кенжебек^{1,2}, М. Турсынбек^{1,2},
Н. Жумашева², А. Ментбаева³, Ф. Султанов^{1,2*}

¹ ТОО «Институт аккумуляторов», пр. Кабанбай батыра, 53, Астана, Казахстан

² National Laboratory Astana, пр. Кабанбай батыра, 53, Астана, Казахстан

³ Назарбаев Университет, пр. Кабанбай батыра, 53, Астана, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА) являются одними из перспективных систем хранения энергии благодаря их чрезвычайно высоким значениям плотности энергии (2600 Втч/кг) и теоретической удельной емкости (1675 мАч/г), а также из-за низкой стоимости и широкой доступности серы, которая наряду с этим экологически безопасна и нетоксична. Однако коммерциализация ЛСА и их промышленное применение затруднены низкой электропроводностью серы, эффектом «шаттла» полисульфидов лития и значительным объемным расширением электрода при длительном заряд-разрядном циклировании. Перечисленные проблемы ведут к потере активного материала, быстрому снижению разрядной емкости и низкой стабильности ячейки ЛСА при длительном циклировании. Для устранения этих проблем в рамках данного исследования был разработан, исследован и опробирован композит на основе графеноподобного пористого углерода (GPC), полученного из отходов биомассы и частиц нитрида титана (TiN). Данный композит использовался в качестве пористой проводящей матрицы для иммобилизации серы и формирования серных катодов. При исследовании электрохимических характеристик разработанные катоды на основе GPC-TiN@S продемонстрировали высокое значение начальной разрядной емкости (1154 мАч/г) с ее средним снижением на 0,1% за цикл в течение 100 циклов при плотности тока 0,2 С. Полученные результаты подтверждают, что композит на основе углерода, полученного из биомассы с нанесенными частицами TiN, является перспективным материалом для формирования серных катодов высокой производительности.

Ключевые слова: графеноподобный пористый углерод, нитрид титана, сера, литий-серные аккумуляторы, полисульфиды лития

1. Введение

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА) вызывают широкий интерес ученых в качестве перспективной альтернативы литий-ионным аккумуляторам благодаря их высокой теоретической разрядной емкости в 1675 мАч/г и плотности энергии в 2600 Втч/кг, а также низкой стоимости и доступности основного катодного материала – серы [1]. Несмотря на очень хорошие электрохимические параметры, их широкомасштабное применение по сей день крайне ограничено ввиду ряда существенных недостатков: (1) сера и ее продукты

имеют низкую электрическую проводимость; (2) для ЛСА характерно значительное изменение объема катода (80%) при заряд-разрядном циклировании из-за высокой разницы плотностей элементарной серы и продуктов электрохимической реакции – полисульфидов лития; (3) образующиеся промежуточные продукты электрохимической реакции, в частности, полисульфиды лития способны растворяться в электролите и диффундировать в анодную часть, тем самым пассивируя поверхность анода из металлического лития [2-4]. Этот феномен в литературе имеет название как «шаттл» эффект. Все эти недостатки ведут к потере активного материала, коротким замыканиям, резкому снижению разрядной емкости и Кулоновской эффективности (КЭ), низ-

**Ответственный автор*

E-mail: fail.sultanov@nu.edu.kz

кой стабильности ячейки ЛСА при длительном заряд-разрядном циклировании, тем самым значительно снижая потенциал их промышленного применения [5-6].

Для устранения недостатков ЛСА основные исследования ученых направлены на разработку композитных пористых и проводящих матриц с добавлением полярных частиц для иммобилизации серы [7], модификацию сепаратора и создание свободностоящих мембран-интерлееров [8-10], разработку добавок к электролитам и создание гелевых-полимерных и твердых электролитов [11-13] с целью увеличения общей электропроводности, снижения «шаттл» эффекта полисульфидов лития и объемного расширения электрода. В области разработки композитных пористых и проводящих матриц для иммобилизации серы и формирования серных катодов были опробованы многочисленные соединения, включая графен, максены (MXene), углеродные нанотрубки, пористый углерод, функциональные полимеры, оксиды, сульфиды, карбиды металлов и др. [14-17]. Среди них пористый углерод, полученный из биомассы, является наиболее эффективным и экономически обоснованным вариантом для формирования серных катодов. В частности, пористый углерод способен задерживать серу и полисульфиды лития как за счет физической адсорбции ввиду его высокой удельной площади поверхности и микро- и мезопористости, так и за счет химического взаимодействия при его модификации полярными добавками. Помимо его доступности, низкой стоимости и экологичности, углерод, выделенный из биомассы, обладает природной морфологией поверхности с развитой системой пор [18]. Учитывая вышеизложенное, интересным является исследование возможности применения графеноподобного пористого углерода, выделенного из отходов рисовой шелухи путем ее постадийной карбонизации и термохимической активации, в качестве эффективной матрицы-носителя серы для формирования катодов.

Нитриды переходных металлов со своими отличными механическими свойствами, высокой химической стабильностью и электропроводностью, наряду с углеродом, также способны значительно усиливать электрохимические характеристики ЛСА. Благодаря их способности химически улавливать полисульфиды лития они могут значительно продлить срок и улучшить стабильность работы серных катодов даже с высокой удельной загрузкой серы (более 4 мг/см²). При этом систе-

матическое понимание роли нитридов переходных металлов в ЛСА все еще требует дальнейших глубоких теоретических и экспериментальных исследований [19-21].

Учитывая вышеизложенное, в рамках данного исследования были разработаны композиты на основе графеноподобного пористого углерода (GPC), полученного из отходов рисовой шелухи и нитрида титана (TiN). Данный композит применялся в качестве пористой проводящей матрицы для формирования серных катодов (GPC-TiN@S) путем ее иммобилизации методом диффузии из расплава. Разработанный катодный материал GPC-TiN@S продемонстрировал высокое значение начальной разрядной емкости (1154 мАч/г) с ее средним снижением на 0,1% за цикл в течение 100 циклов при плотности тока 0,2 С. Полученные результаты подтверждают перспективность применения пористого углерода из биомассы с добавками полярных частиц TiN в качестве эффективных матриц для формирования серных катодов.

2. Экспериментальная часть

2.1 Получение GPC-TiN для катодного материала

Процедура синтеза GPC карботермическим методом была подробно описана в ранее опубликованной работе [22]. При изготовлении композита GPC-TiN использовали метод карботермической нитридации. Для этого 0,25 мл TiCl₄ растворяли в 20 мл H₂O₂ при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч до получения однородного раствора. Полученный раствор и GPC смешивали и переносили в нержавеющей автоклав с тефлоновой прокладкой в соотношении 1:3, герметично закрывали и выдержали при 120 °С в течение 24 часов. После охлаждения до комнатной температуры осадок собирали, промывали деионизированной водой и высушивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Далее композит подвергали термической обработке при 1400 °С в течение 4 ч в атмосфере азота.

2.2 Приготовление катода на основе GPC-TiN@S и сбор ячеек

Серу иммобилизовали на модифицированный GPC методом диффузии из расплава. Определенное количество серы смешивали с композитом GPC-TiN в соотношении 6:4 в агатовой ступке до формирования однородной смеси. Далее смесь подвергали термической обработке при 160 °С в

течение 16 ч в инертной атмосфере (аргон). Катоды на основе GPC-TiN@S изготавливали путем нанесения тонкого слоя катодной суспензии на подложку из алюминиевой фольги при помощи Doctor Blade. Для приготовления катодной суспензии смешивали 80% активного вещества с 10% ацетиленовой сажи и 10% поливинилиденфторида (PVDF), растворенного в N-метил-2-пирролидоне (NMP). Поливинилиденфторид – связующий материал, а ацетиленовую сажу использовали для создания дополнительных проводящих центров в структуре катода. Полученную смесь наносили тонким слоем на алюминиевую фольгу с углеродным покрытием и сушили при температуре 60 °C в течение 30 мин, далее сушили под вакуумом при той же температуре в течение 6 часов.

Сборку литий-серной ячейки проводили в атмосфере аргона в перчаточном шкафу, используя элементы типа 2032. Катоды вырезали в виде дисков диаметром 15 мм, которые затем помещали в катодную часть ячейки с добавлением 30 мкл электролита, содержащего литий бис-(трифторметансульфонил)имид (LiTFSI) с 2% LiNO₃. Затем на катод укладывали диск-сепаратор Celgard 2400 диаметром 19 мм и наносили на него еще 30 мкл электролита. В качестве анода использовали металлический литиевый диск. Ячейку плотно закрывали на сборочном прессе.

2.3 Исследование образцов

Морфологию поверхности полученных образцов исследовали сканирующим электронным микроскопом Quanta 3D 200i (FEI, США) с ускоряющим напряжением 15 кВ. Структурные характеристики образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония). Изучение химического состава полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре (MiniFlex600). Для исследования общего элементного анализа на содержание азота, углерода и серы в синтезированном композите применяли элементный анализатор марки MicroCube, Elementar. Для измерения удельной площади поверхности использовали анализатор удельной поверхности марки Micromeritics TriStar II Plus. Содержание серы в иммобилизованном композите исследовали методом термогравиметрического анализа (STA 6000). Электрохимические характеристики ячеек исследовали с использованием потенциостата-гальваностата BioLogic VMP3 и тестера для батарей Neware BT8.0.0.464.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Исследование GPC-TiN и катодных материалов на основе GPC-TiN@S

В таблице 1 представлены результаты элементного анализа синтезированного композита GPC-TiN. Из результатов проведенного анализа видно, что в полученном композите наблюдается значительное содержание углерода (72,3%) и азота (2,9%), что соответствует исходному соотношению 3:1 реагентов при его синтезе.

Таблица 1. Элементный анализ CHNS композита GPC-TiN

Образец	C, %	H, %	N, %	S, %
GPC-TiN	72,3	0,1	2,9	0,3

Морфология поверхности полученного композита была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Из снимков (рис. 1 (а-г)) видно, что поверхность синтезированного образца представлена развитой системой пор и наличием многочисленных агломератов. При этом на поверхности отчетливо выделяются белые мелкие сферические формирования, представленные микро- и наночастицами TiN.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была изучена микроструктура композита на основе углерода и нитрида титана. На полученных изображениях отчетливо видна поверхность углерода, которая представлена двумерной слоистой структурой (рис. 2). Также на поверхности углерода видно формирование сферических наночастиц TiN со средним диаметром 50 нм, которые имеют сферическую форму.

Фазовый состав и кристаллическая структура образцов были исследованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD). Как показано на рис. 3, три характерных пика при 36,6°, 42,6°, 61,7°, 73,9° и 77,8° соответствуют плоскостям (111), (200), (220), (311), (222) кристаллического TiN (PDF#01-074-8388) [23]. Дифракционный пик (002) при 26,3° соответствует разрыву межплоскостных C-связей и отшелушиванию графена [24]. Расщепленный пик при 45,2° (101) свидетельствует о наличии графитизированного углерода [25].

Содержание серы в образце GPC-TiN@S определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА). Согласно результатам ТГА (рис. 4 (а)), 60% серы было иммобилизовано в поры GPC-TiN, что соответствует первоначальному количеству серы, использованному при приготовлении катодного материала на основе GPC-TiN@S.

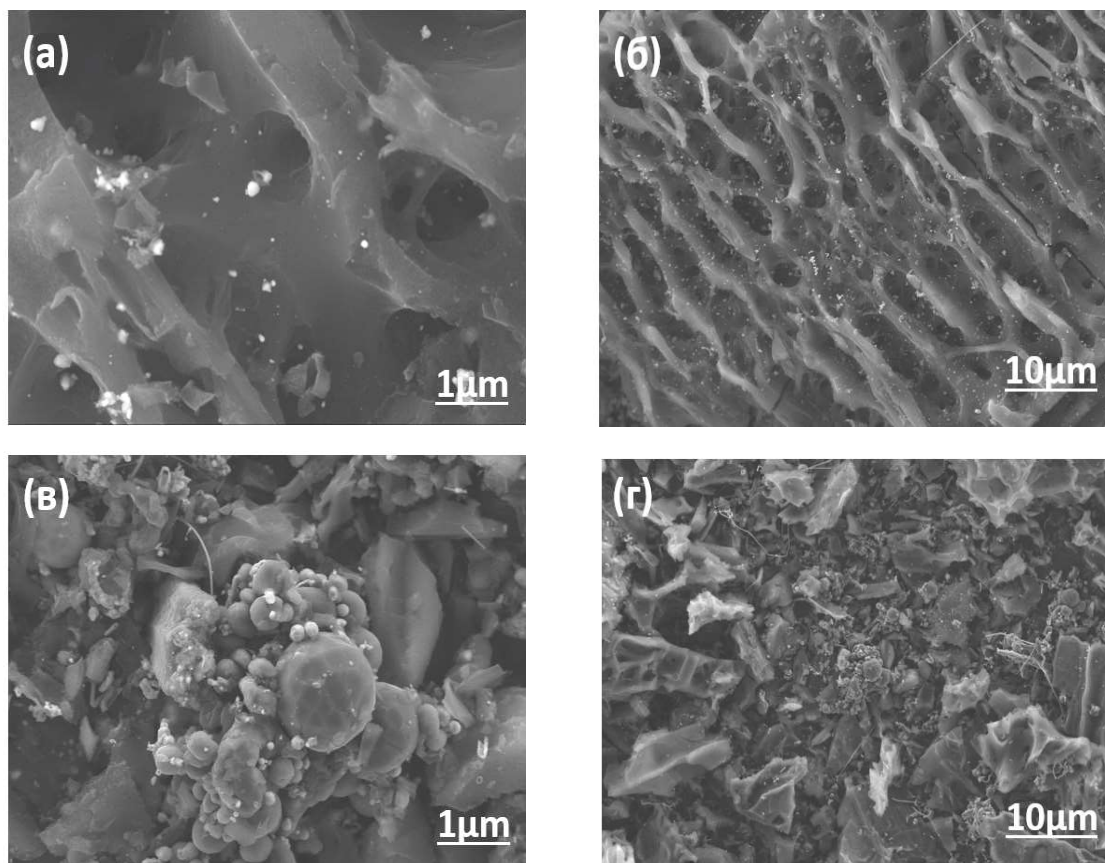


Рис. 1. СЭМ-снимки композита GPC-TiN.

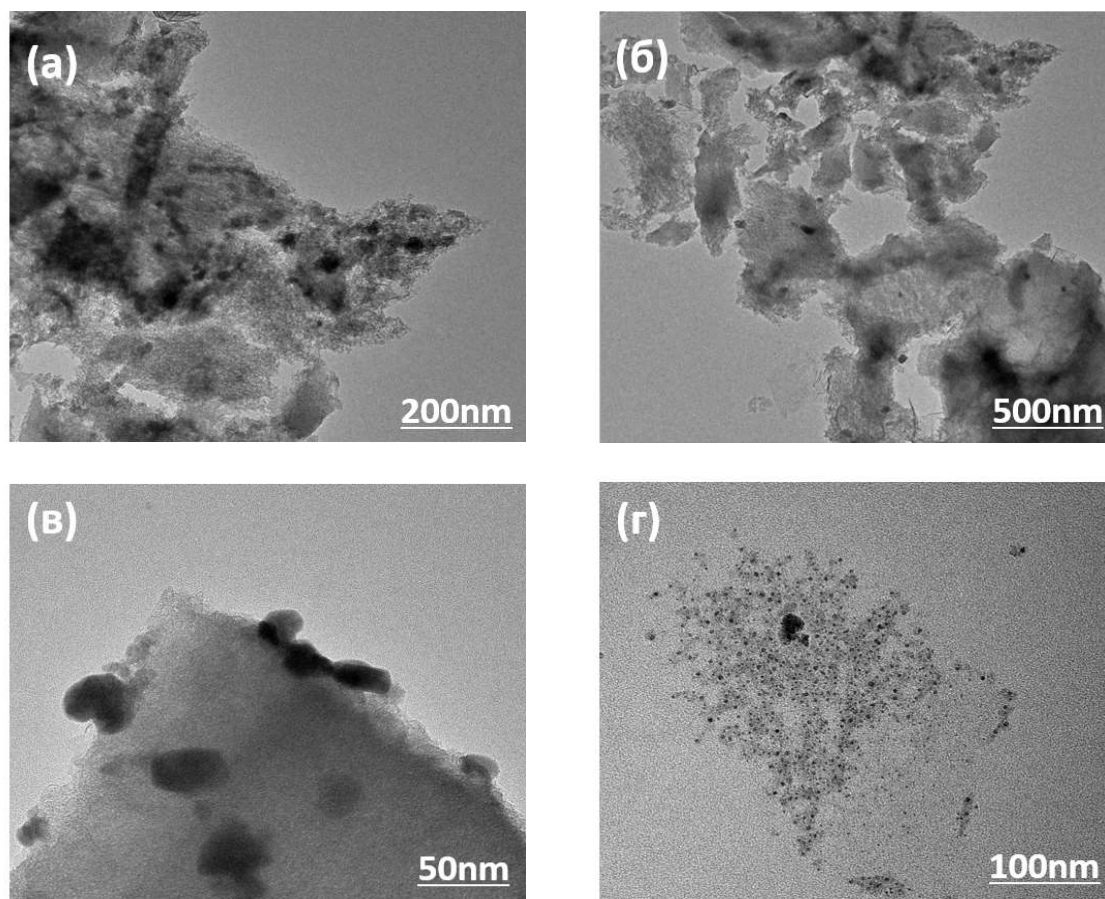


Рис. 2. Снимки ПЭМ композита GPC-TiN.

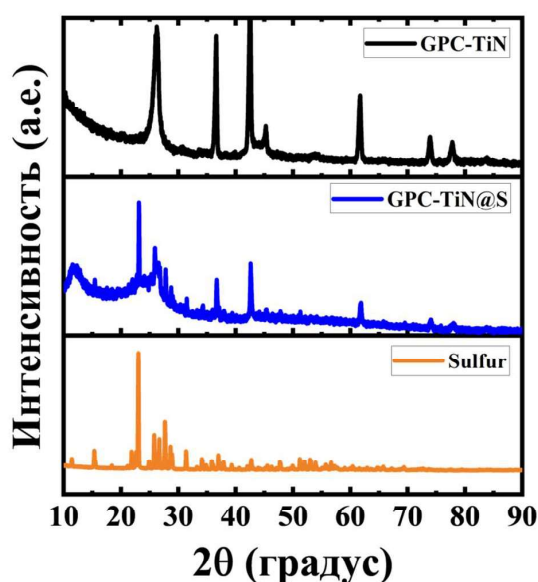


Рис. 3. Рентгеноструктурный анализ композитов GPC-TiN, GPC-TiN@S и серы.

Для изучения пористой структуры полученного образца определяли его удельную площадь поверхности на основе измерений изотермы БЭТ. По результатам анализа (рис. 4 (б)), удельная площадь поверхности GPC-TiN@S составляет 4,4369 м²/г, которая значительно ниже по сравнению с GPC@S (7,8812 м²/г).

3.2 Исследование электрохимических характеристик GPC-TiN@S

Как описано ранее в экспериментальной части, катодный материал на основе GPC-TiN@S, нанесенный на алюминиевую фольгу, разрезали на диски диаметром 15 мм и помещали в ячейку из нержавеющей стали типа 2032. На поверхность

катода наносили электролит (LiTFSI с 2% LiNO₃), после чего сверху укладывали коммерческий сепаратор Celgard 2400, на который также добавляли слой электролита. В качестве анода использовали диск из металлического лития.

Циклическая заряд-разрядная производительность ячеек при плотности тока 0,2 С, содержащих катоды GPC@S и GPC-TiN@S с различным соотношением тетрахлорида титана и GPC, использованных при синтезе композита, представлена на рис. 5 (а). Данные композиты указаны как GPC-TiN(10%)@S, GPC-TiN(20%)@S, GPC-TiN(25%)@S, GPC-TiN(30%)@S и GPC-TiN(40%)@S, где цифры 10, 20, 25, 30 и 40 обозначают соответствующие количества (мас.%) тетрахлорида титана, использованного при синтезе композита GPC-TiN. Удельная нагрузка серы в катоды в среднем составляла 1,0 мг/см². Из полученных результатов следует, что ячейка GPC@S с коммерческим сепаратором продемонстрировала отличную начальную разрядную емкость около 1190 мАч/г. Однако было замечено значительное снижение разрядной емкости в последующих циклах заряд-разрядных испытаний ячейки. Это уменьшение емкости объясняется полисульфидным «шаттл»-эффектом, то есть растворением серы и ее продуктов в электролите, что свидетельствует о недостаточной физической сорбции серы углеродной матрицей. В то же время ячейка GPC-TiN(25%)@S с коммерческим сепаратором, имеющая начальную разрядную емкость 1154 мАч/г, продемонстрировала наилучшие результаты в циклировании на протяжении 100 циклов. При этом наблюдается медленное снижение разрядной емкости, особенно в первых 10 циклах, когда емкость батареи упала до 888 мАч/г.

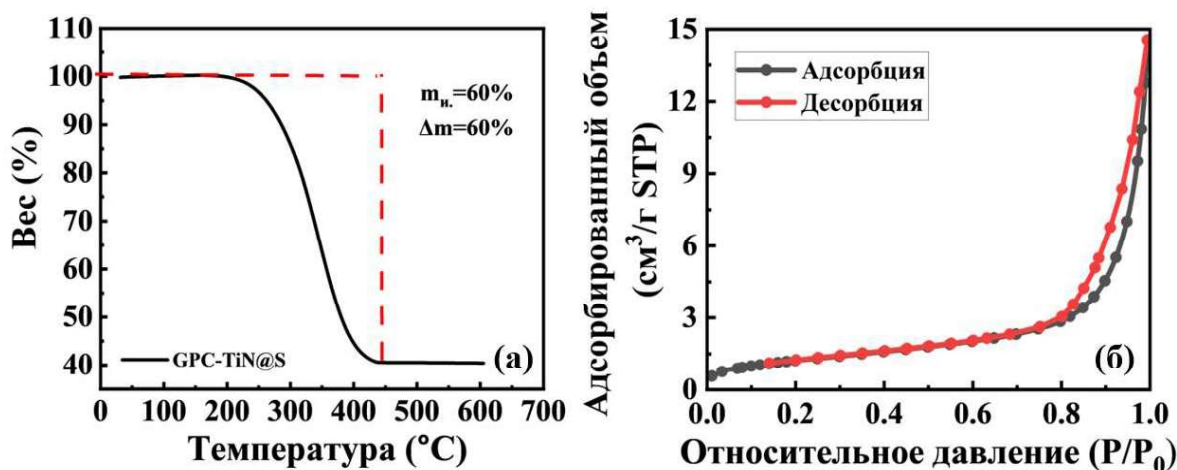


Рис. 4. (а) Термогравиметрический анализ и (б) изотермы адсорбции-десорбции N₂ композита GPC-TiN@S.

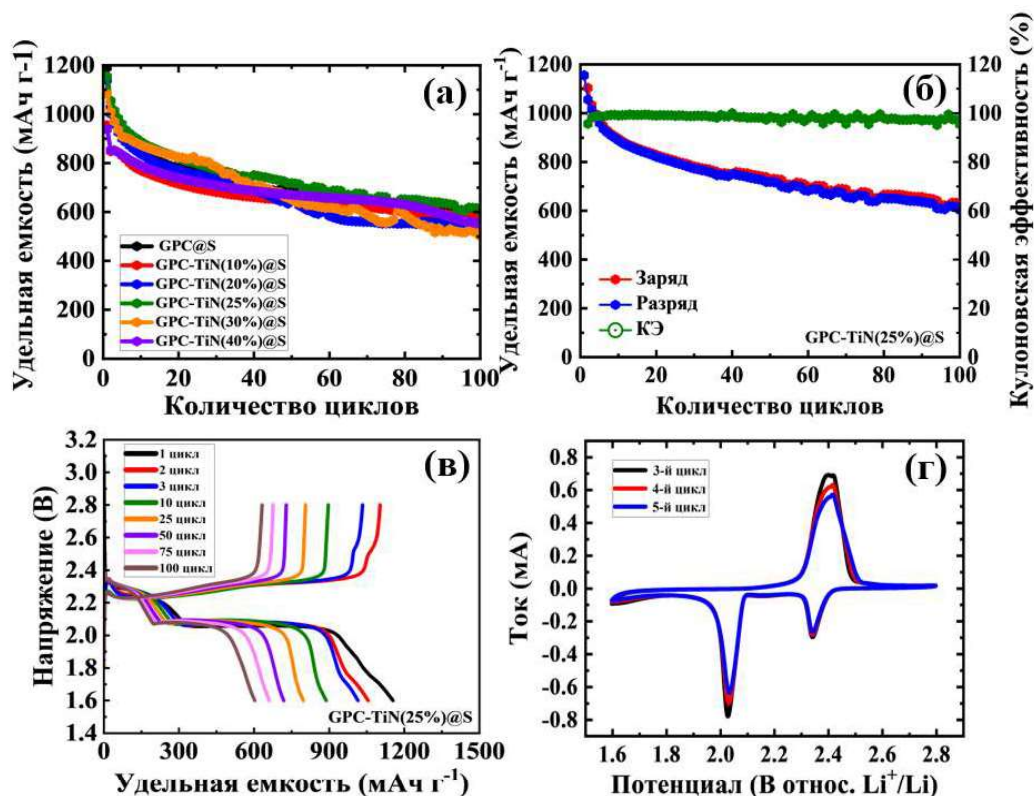


Рис. 5. (а) Циклическая заряд-разрядная производительность собранных ячеек; (б) циклические заряд-разрядные характеристики катодов GPC-TiN(25%)@S; (в) гальваностатические заряд-разрядные кривые катодов GPC-TiN(25%)@S; (г) вольтамперные характеристики катодов GPC-TiN(25%)@S.

К 100-му циклу разрядная емкость составила 602 мАч/г (рис. 5 (б)), при этом средняя Кулоновская эффективность составила 98%. Среднее снижение разрядной емкости батареи за один цикл заряда-разряда составило 0,1%. Гальваностатические кривые заряда и разряда, представленные на рис. 5, показывают, что первое плато разряда наблюдается при 2,4 В, второе плато – при 2,1 В, что указывает на процесс восстановления серы до полисульфидов лития высшего и низшего порядков, соответственно. Плато заряда наблюдается в интервале 2,2-2,3 В, что свидетельствует об обратном восстановлении полисульфидов лития до элементарной серы в ходе электрохимической реакции. Для подробного изучения электрохимических реакций во время циклов заряд-разряд были исследованы вольт-амперные характеристики (CV) катода на основе GPC-TiN(25%)@S при скорости сканирования 0,1 мВ/с в диапазоне от 1 до 3,3 В относительно потенциала Li/Li⁺. На рисунке 5 г представлены кривые с двумя катодными и двумя анодными пиками. Первый катодный пик, расположенный примерно при 2,34 В, свидетельствует о восстановлении открытого кольца при превращении циклической S₈ в растворимый длинноцепочечный полисульфид лития, тогда как

второй катодный пик, расположенный примерно при 2,04 В, соответствует дальнейшему превращению растворимого полисульфида лития в нерастворимый Li₂S₂/Li₂S. При соответствующем анодном сканировании наблюдаются два соседних пика при 2,39 и 2,44 В, что объясняется обратным окислением, связанным с превращением Li₂S₂/Li₂S в Li₂S₈/S₈ [26-27].

4. Заключение

В рамках проведенного исследования был синтезирован композит на основе графеноподобного пористого углерода, полученного из биомассы и нитрида титана с помощью карботермической нитридации. Полученный композит GPC-TiN обладает хорошо развитой пористой структурой. Сера была иммобилизована в композит GPC-TiN методом диффузии расплава с соотношением композита к сере 4:6. Ячейки, собранные на основе катодных материалов, продемонстрировали начальную разрядную емкость 1154 мАч/г при 0,2 С и средней удельной загрузке серы 1,0 мг/см². В процессе циклирования было установлено, что на 100-м цикле разрядная емкость батареи с катодом GPC-TiN(25%)@S составила 602 мАч/г, при этом

среднее снижение емкости за один цикл – 0,1%. Кулоновская эффективность в среднем составила 98%. Эти результаты подтверждают перспективность использования углерода в комбинации с нитридом титана в качестве матрицы для осаждения серы и формирования эффективных серных катодов для литий-серных аккумуляторов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МНВО РК по грантовому проекту AP19677708 «Разработка твердотельных полных литий-серных ячеек на основе наноструктурированного углерода, полученного из отходов растительного сырья».

Список литературы

- [1]. 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. – P. 13186-13200.
- [2]. Manthiram A., Chung S.H., Zu C. Lithium-sulfur batteries: Progress and prospects // *Adv. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – P. 1980-2006.
- [3]. Zhao M., Li B.Q., Zhang X.Q., Huang J.Q., Zhang Q. A perspective toward practical Lithium-Sulfur Batteries // *ACS Cent. Sci.* – 2020. – Vol. 6(7).
- [4]. Qie L., Manthiram A. High-Energy-Density Lithium-Sulfur Batteries Based on Blade-Cast Pure Sulfur Electrodes // *ACS Energy Lett.* – 2016. – Vol. 1. – P. 46-51.
- [5]. Seh Z.W. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4.
- [6]. Peled E., Shekhtman I., Mukra T., Goor M., Belenkaya I., Golodnitsky D. Improving the Durability and Minimizing the Polysulfide Shuttle in the Li/S Battery // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – Vol. 165. – P. A6051-A6057.
- [7]. Zhou G., Paek E., Hwang G.S., Manthiram A. Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge // *Nat. Commun.* – 2015. – Vol. 6.
- [8]. Lei T. Inhibiting Polysulfide Shuttling with a Graphene Composite Separator for Highly Robust Lithium-Sulfur Batteries // *Joule.* – 2018. – Vol. 2. – P. 2091-2104.
- [9]. Shen Q., Huang L., Chen G., Zhang X., Chen Y. One-step synthesis of titanium nitride/nitrogen-doped graphene nanocomposite as separator modifying material for advanced lithium-sulfur batteries // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 845. – P. 155543.
- [10]. Xu G., Yan Q., Bai P., Dou H., Nie P., Zhang X. Nano-sized Titanium Nitride Functionalized Separator Improves Cycling Performance of Lithium Sulfur Batteries // *Chemistry Select.* – 2019. – Vol. 4. – P. 698-704.
- [11]. Qian J., Jin B., Li Y., Zhan X., Hou Y., Zhang Q. Research progress on gel polymer electrolytes for lithium-sulfur batteries // *J. Energy Chem.* – 2021. – Vol. 56. – P. 420-437.
- [12]. Yang Z., Li R., Deng Z. Polyelectrolyte Binder for Sulfur Cathode to Improve the Cycle Performance and Discharge Property of Lithium-Sulfur Battery // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – Vol. 10. – P. 13519-13527.
- [13]. Li G. Acacia senegal-inspired bifunctional binder for longevity of Lithium-Sulfur Batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – Vol. 5. – P. 1-8.
- [14]. Benítez A., Amaro-Gahete J., Chien Y.C., Caballero A., Morales J., Brandell D. Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2022. – Vol. 154.
- [15]. Zhang Y. MXene and MXene-based materials for lithium-sulfur batteries // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* – 2021. – Vol. 31. – P. 501-513.
- [16]. Liu X., Huang J.Q., Zhang Q., Mai L. Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium-Sulfur Batteries // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29.
- [17]. Zhu J., Zhu P., Yan C., Dong X., Zhang X. Recent progress in polymer materials for advanced lithium-sulfur batteries // *Prog. Polym. Sci.* – 2019. – Vol. 90. – P. 118-163.
- [18]. Liu P., Wang Y., Liu J. Biomass-derived porous carbon materials for advanced lithium sulfur batteries // *J. Energy Chem.* – 2019. – Vol. 34. – P. 171-185.
- [19]. Chen Z., Lv W., Kang F., Li J. Theoretical investigation of the electrochemical performance of transition metal nitrides for Lithium-Sulfur Batteries // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – P. 25025-25030.
- [20]. Sun L. Transition metal nitrides embedded in N-doped porous graphitic carbon: Applications as electrocatalytic sulfur host materials // *J. Colloid Interface Sci.* – 2024. – Vol. 653. – P. 1694-1703.
- [21]. Zha C. Facet-tailoring five-coordinated Ti sites and structure-optimizing electron transfer in a bifunctional cathode with titanium nitride nanowire array to boost the performance of Li₂S₆-based lithium-sulfur batteries // *Energy Storage Mater.* – 2020. – Vol. 26. – P. 40-45.
- [22]. Daulbayev C. et al. Bio-waste-derived few-layered graphene/SrTiO₃/PAN as efficient photocatalytic system for water splitting // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – Vol. 549. – P. 149-176.
- [23]. Gray B.M., Hector A.L., Jura M., Owen J.R.,

- Whittam J. Effect of oxidative surface treatments on charge storage at titanium nitride surfaces for supercapacitor applications // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 4550-4559.
- [24]. Stobinski L. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 2014. – Vol. 195. – P. 145-154.
- [25]. Zhang X. Porous and graphitic structure optimization of biomass-based carbon materials from 0D to 3D for supercapacitors: A review // *Chem. Eng. J.* – 2023. – Vol. 460. – P. 141607.
- [26]. Peng H.J. Strongly coupled interfaces between a heterogeneous carbon host and a sulfur-containing guest for highly stable lithium-sulfur batteries: Mechanistic insight into capacity degradation // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 1. – P. 1-10.
- [27]. Wei W., Du P., Liu D., Wang Q., Liu P. Facile one-pot synthesis of well-defined coaxial sulfur/polypyrrole tubular nanocomposites as cathodes for long-cycling lithium-sulfur batteries // *Nanoscale.* – 2018. – Vol. 10. – P. 13037-13044.
- [11]. Qian J, Jin B, Li Y, Zhan X, Hou Y, Zhang Q (2021) *J. Energy Chem* 56: 420-437. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.026>
- [12]. Yang Z, Li R, Deng Z (2018) *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10: 13519-13527. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01163>
- [13]. Li G (2015) *AdvEnergyMater* 5: 1-8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500878>
- [14]. Benítez A, Amaro-Gahete J, Chien YC, Caballero A, Morales J, Brandell D (2022) *Renew. Sustain. Energy Rev* 154. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111783>.
- [15]. Zhang Y (2021) *Prog.Nat.Sci.Mater.Int* 31: 501-513. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.07.003>
- [16]. Liu X, Huang JQ, Zhang Q, Mai L (2017) *Adv. Mater* 29. <https://doi.org/10.1002/adma.201601759>
- [17]. Zhu J, Zhu P, Yan C, Dong X, Zhang X (2019) *Prog. Polym* 90: 118-163. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.12.002>
- [18]. Liu P, Wang Y, Liu J (2019) *J.EnergyChem* 34: 171-185. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.005>
- [19]. Chen Z, Lv W, Kang F, Li J (2019) *JPhysChemC* 123: 25025-25030. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04670>
- [20]. Sun L (2024) *J. Colloid Interface Sci* 653: 1694-1703. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.167>
- [21]. Zha C (2020) *Energy Storage Mater* 26: 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.032>
- [22]. Daulbayev C (2021) *Appl.Surf.Sci* 549: 149-176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149176>
- [23]. Gray BM, Hector AL, Jura M, Owen JR, Whittam J (2017) *J.Mater.Chem.A.* 5: 4550-4559. <https://doi.org/10.1039/C6TA08308K>
- [24]. Stobinski L (2014) *J.ElectronSpectros. Relat.Phenomena* 195: 145-154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- [25]. Zhang X (2023) *ChemEngJ* 460: 141607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141607>
- [26]. Peng HJ (2014) *AdvMaterInterfaces* 1: 1-10. <https://doi.org/10.1002/admi.201400227>
- [27]. Wei W, Du P, Liu D, Wang Q, Liu P (2018) *Nanoscale* 10: 13037-13044. <https://doi.org/10.1039/C8NR01530A>

References

Литий-күкіртті батареяларына арналған био-массадан алынған графен тәрізді көміртек пен титан нитридінен тұратын композитті зерттеу

А. Дангалиева^{1,2}, Т. Керимкул^{1,2}, М. Кенжебек^{1,2},
М. Турсынбек^{1,2}, Н. Жумашева², А.Ментбаева³,
Ф. Султанов^{1,2*}

¹ТОО «Институт аккумуляторов», Кабанбай батыра даңғылы, 53, Астана, Қазақстан

²National Laboratory Astana, Кабанбай батыра даңғылы, 53, Астана, Қазақстан

³Назарбаев университетінің, Кабанбай батыр даңғылы 53, Астана, Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Литий-күкіртті аккумуляторлар (ЛКА) өте жоғары энергетикалық мәндеріне (2600 Втсағ/кг) және теориялық меншікті сыйымдылығына (1675 мАсағ/г) байланысты перспективті энергия сақтау жүйелерінің бірі болып табылады. Олардың перспективалық болуы экологиялық таза және улы еместігі, сондай-ақ күкірттің төмен құны мен кең қолжетімділігіне байланысты. Дегенмен, ЛКА-ның коммерциялануы және олардың өнеркәсіптік қолданылуы күкірттің төмен электр өткізгіштігімен, литий полисульфидтерінің «шаттл» эффектісі және ұзақ мерзімді заряд-разряд циклі кезінде электродтың айтарлықтай көлемдік кеңеюімен қиындайды. Көрсетілген мәселелер белсенді материалдың жоғалуына, разрядтық сыйымдылықтың тез төмендеуіне және ұзақ мерзімді цикл кезінде ЛКА ұяшығының төмен тұрақтылығына әкеледі. Бұл мәселелерді шешу мақсатында осы зерттеу жұмысында биомасса қалдықтарынан және титан нитриді (TiN) бөлшектерінен алынған графен тәрізді кеуекті көміртек (GPC) негізінде композит әзірленді, зерттелді және сынақтан өткізілді. Бұл композит күкірт иммобилизациясы және күкіртті катодтар қалыптастыру үшін кеуекті өткізгіш матрица ретінде пайдаланылды. Электрохимиялық сипаттамаларын зерттеу кезінде GPC-TiN@S негізінде әзірленген катодтар 0,2 С ток тығыздығында 100 цикл барысында әр циклге орташа есеппен 0,1% төмендеуімен жоғары бастапқы разрядтық сыйымдылықты (1154 мАсағ/г) көрсетті. Алынған нәтижелер биомассадан алынып, кейін TiN бөлшектері қондырылған көміртегі негізіндегі композиттің жоғары өнімді күкірт катодтарын қалыптастыру үшін перспективалы материал екенін растайды.

Түйін сөздер: графен тәрізді көміртек, титан нитриді, күкірт, литий-күкіртті батареялар, литий полисульфидтері

Obtaining and investigating a composite based on porous graphene-like carbon with titanium nitride nanoparticles for lithium-sulfur batteries

A. Dangaliyeva^{1,2}, T. Kerimkul^{1,2}, M. Kenzhebek^{1,2},
M. Tursynbek^{1,2}, N. Zhumasheva², A. Mentbaeva³,
F. Sultanov^{1,2*}

¹Institute of Batteries LLP, Kabanbay Batyr Ave. 53, Astana, Kazakhstan

²National Laboratory Astana, Kabanbay Batyr Ave. 53, Astana, Kazakhstan

³Nazarbayev University, Kabanbay Batyr Ave. 53, Astana, Kazakhstan

ABSTRACT

Lithium-sulfur batteries (LSBs) are one of the promising energy storage systems due to their extremely high energy density (2600 Wh/kg) and theoretical specific capacity (1675 mAh/g). Their promise is also due to the low cost and wide availability of sulfur, which is also environmentally friendly and non-toxic. However, the commercialization of LSBs and their industrial application are hampered by the low electrical conductivity of sulfur, the shuttle effect of lithium polysulfides, and significant volumetric expansion of the electrode during long-term charge-discharge cycling. These problems lead to the loss of active material, rapid decrease in discharge capacity, and low stability of the LSB cell during long-term cycling. To overcome these problems, a composite based on graphene-like porous carbon (GPC) obtained from biomass waste and titanium nitride (TiN) particles was developed, investigated, and tested in this study. This composite was used as a porous conductive matrix for sulfur immobilization and preparation of sulfur cathodes. When studying the electrochemical characteristics, the developed cathodes based on GPC-TiN@S demonstrated a high value of the initial discharge capacity (1154 mAh/g) with its average decrease by 0.1% per cycle for 100 cycles at a current density of 0.2 C. The obtained results confirm that the composite based on carbon obtained from biomass with deposited TiN particles is a promising material for the preparation of high-performance sulfur cathodes.

Keywords: graphene-like porous carbon, titanium nitride, sulfur, lithium-sulfur batteries, lithium polysulfides