

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 181–193

Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 181–193

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-181-193>, EDN: LBGSL S

Научная статья

УДК 544.643.076.2:(546.34+546.22)

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА УДЕЛЬНУЮ ЭНЕРГИЮ И ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЦИКЛИРОВАНИЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е. В. Карасева[✉], Е. В. Кузьмина, Н. В. Шакирова, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69*

Елена Владимировна Карасева, кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимии, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Елена Владимировна Кузьмина, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Надежда Васильевна Шакирова, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории электрохимии, shakirova.elchem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

Владимир Сергеевич Колосницын, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетики, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Изучено влияние структуры и величины удельной поверхности углеродных материалов, входящих в состав положительных электродов, на закономерности циклирования литий-серных ячеек – глубину электрохимического восстановления серы и полисульфидов лития, изменение емкости и кулоновской эффективности циклирования. Исследования показали, что глубина электрохимических превращений серы и полисульфидов лития определяется не только величиной удельной поверхности углеродного материала, входящего в состав положительных электродов, но и структурой и морфологией поверхности частиц углеродных материалов.

Ключевые слова: литий-серные аккумуляторы, углеродные материалы, удельная поверхность, углеродные сажи, углеродные нанотрубки, углеродные волокна, графит, графен

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии». Исследования частично были проведены при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-29-06190 «Разработка и исследования новых материалов на основе графена и его функционализированных производных для литий-серных аккумуляторов с высокой удельной энергией и мощностью». Работа выполнена на оборудовании Центр коллективного пользования «Химия».

Для цитирования: Карасева Е. В., Кузьмина Е. В., Шакирова Н. В., Колосницын В. С. Влияние свойств углеродных материалов на удельную энергию и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 181–193. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-181-193>, EDN: LBGSL S

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Effect of properties of carbon materials on specific energy and cycling of lithium-sulfur batteries

Е. В. Karaseva[✉], Е. В. Kuzmina, N. V. Shakirova, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS
69 Prospekt Oktyabrya, Ufa city 450054, Russia*

Elena V. Karaseva, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Elena V. Kuzmina, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Nadezhda V. Shakirova, shakirova.elchem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Abstract. The effect of the structure and the specific surface area of carbon materials, contained in positive electrodes, on the peculiarities of cycling of lithium-sulfur cells (the depth of electrochemical reduction of sulfur and lithium polysulfides, the changes in capacity and Coulomb efficiency of cycling) was studied. The studies showed that the depth of electrochemical transformations of sulfur and lithium polysulfides depended not only on the specific surface area of the carbon material contained in positive electrodes, but also on the structure and the surface morphology of the carbon material particles.

Keywords: lithium-sulfur batteries, carbon materials, specific surface area, carbon blacks, carbon nanotubes, carbon fibers, graphite, graphene

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state task on topic No.122031400252-2 “Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices”. The research was partly supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 16-29-06190 “Development and study of new materials based on graphene and its functionalized derivatives for lithium-sulfur batteries with high specific energy and power”. The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use “Chemistry”.

For citation: Karaseva E. V., Kuzmina E. V., Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S. Effect of properties of carbon materials on specific energy and cycling of lithium-sulfur batteries. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 181–193 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-181-193>, EDN: LBGSL

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая система литий-сера давно и заслуженно привлекает внимание множества исследователей как основа создания нового поколения энергоёмких накопителей энергии [1–5]. Хотя первый патент на литий-серный аккумулятор был получен в 1962 году, активные исследования, направленные на разработку литий-серных аккумуляторов (ЛСА), начались лишь в начале 2000-х годов. За прошедшие годы был выполнен большой объём исследований, однако коммерчески приемлемые литий-серные аккумуляторы до сих пор не созданы из-за нерешённости ряда проблем – низкой практической удельной энергии (250–350 Вт·ч/кг вместо ожидаемой 400–600 Вт·ч/кг), быстрого снижения ёмкости в процессе циклирования и высокой скорости саморазряда [6].

Сложность создания аккумуляторов на основе электрохимической системы литий-сера обусловлена физическими и химическими свойствами элементарной серы (активного материала положительного электрода в заряженном состоянии) и сульфид-

да лития (активного материала положительного электрода в разряженном состоянии). И сера, и сульфид лития в твёрдом состоянии являются диэлектриками и не обладают электрохимической активностью. Но сера и сульфид лития (в виде полисульфидов лития) растворимы в апротонных электролитных системах [7, 8]. Растворенные в электролитных растворах сера и полисульфиды лития способны сорбироваться на поверхности электрон-проводящих материалов и в сорбционном состоянии вступать в электрохимические реакции. Глубина и скорость электрохимических превращений серы и полисульфидов лития определяются свойствами электрон-проводящих материалов, такими как электропроводность, величина удельной поверхности, пористость и распределение пор по размерам, сорбционная способность по отношению к сере и полисульфидам лития, каталитическая активность по отношению к реакциям электрохимических превращений серы и полисульфидов лития и др.

В качестве электрон-проводящих компонентов положительных электродов ли-

тий-серных аккумуляторов предложено использовать различные углеродные материалы – углеродные сажи, волокна, нанотрубки, наносферы, графены и др. [9]. Поскольку электрохимические превращения серы и полисульфидов лития протекают на поверхности углеродных материалов, то углеродный материал становится ключевым компонентом положительных электродов литий-серных аккумуляторов. Именно свойства углеродных материалов, входящих в состав положительных электродов, во многом и определяют энергетические и эксплуатационные характеристики ЛСА [10].

Анализ научных и патентных публикаций, количество которых в последние несколько лет увеличивается почти экспоненциально, показывает, что пока нет чёткого понимания того, какой совокупностью свойств должны обладать углеродные материалы для обеспечения литий-серным аккумуляторам высоких энергетических и эксплуатационных характеристик. Возникают вопросы: каковы должны быть удельная поверхность, пористость, размер, геометрия и объём пор, структура порового пространства, химическая и физическая природа поверхности углеродных материалов.

Следует отметить, что несмотря на многочисленность исследований свойств положительных электродов ЛСА на основе различных углеродных материалов, полученные результаты трудно сравнить, поскольку существенно различаются экспериментальные условия – состав электродов и электролитов, поверхностная ёмкость электродов, условия циклирования. Важность проведения исследований в сопоставительных условиях отмечена в работе [11].

Сопоставительные исследования свойств серных электродов с различными видами углеродов были выполнены в работах [12, 13]. Было изучено циклирование серных электродов на основе четырех типов саж, имеющих разные удельные площади поверхности, а именно Printex-A, Super C65, Printex XE-2 и Ketjenblack EC-600JD, и установлено, что удельная ёмкость и ад-

сорбционная способность по отношению к полисульфидам лития чётко коррелируют с площадью поверхности используемого углерода. Высокие удельные ёмкости ($> 1000 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ (серы) при C/5) достигаются при использовании углеродов с большой площадью поверхности. Катод, использующий Ketjenblack EC-600JD в качестве материала проводящей матрицы, вполне может конкурировать с углеродами, имеющими сложную архитектуру или добавки.

Целью настоящего исследования было установить, какими свойствами или совокупностью свойств должны обладать углеродные материалы для создания положительных электродов, обеспечивающих литий-серным аккумуляторам высокие значения удельной энергии, мощности и длительный срок эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве углеродной компоненты серных электродов были изучены углеродные сажи, углеродные волокна, графит, многослойный графен и углеродные нанотрубки.

• Углеродные сажи

1. Ketjenblack[®] EC-600JD (Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC).
2. PRINTEX[®] XE2 (Degussa AG).
3. Активированная сажа БАУ-МФ (ГОСТ 6217-74).
4. Monarch[®] 1300 (Cabot Corp.).
5. Monarch[®] 1400 (Cabot Corp.).
6. Super P[®] Li (TIMCAL Graphite & Carbon).

• Углеродные волокна, графит и графен

1. Nano fiber ENF 100AA-GFE (carbon nanofibers, Electrovac AG).
2. Pyrograf III[™] (carbon fiber HT grade, highly graphitic carbon nanofiber, Pyrograf Products, Inc.).
3. Графит Timrex[®] SLP50 (TIMCAL Graphite & Carbon).
4. Многослойный графен GLNP-0350 (GraphenLab).

• **Углеродные нанотрубки**

1. MWCNT Graphistrength® U100 (Arkema).
2. MWCNT Graphistrength® C100 (Arkema).
3. MWCNT BAYTUBES® C150P (Bayer AG).
4. MWCNT BAYTUBES® C150HP (Bayer AG).
5. MWCNT BAYTUBES® C70P (Bayer AG).
6. MWCNT LUCAN™ CP1001M (LG Chem.).

КР-спектры углеродных материалов были получены с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Horiba Jobin Yvon XploRa Plus (HORIBA, Япония) в диапазоне волновых чисел 500–3500 см⁻¹, длина волны лазерного излучения составляла 532 нм.

Серные электроды, использованные в работе, имели следующий состав: S (99.5%, Acros) – 70% вес., углеродный материал – 10% вес. и полиэтиленоксид (MW 4 × 10⁶, Aldrich) – 20% вес. Поверхностная емкость серных электродов составляла около 2 мА·ч/см², что эквивалентно содержанию серы 1.194 мг/см².

Все электрохимические исследования проводили в герметичных двухэлектродных дисковых ячейках типа Swagelok® cell, изготовленных из нержавеющей стали. Вспомогательные электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Cell, PRC), сепаратором служил один слой сепарационного материала Celgard® 3501. В качестве электролита использовали 1М раствор LiSO₃CF₃ (anhydrous, 99.99%, Sigma-Aldrich) в сульфолане в количестве 4 мкл/мА·ч (S), который вводили в поровое пространство серного электрода и сепаратора с помощью микрошприца объемом 50 мкл. Сульфолан (99%, Aldrich) очищали и осушали двойной вакуумной перегонкой. Содержание воды в электролитном растворе, определенное методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с помощью ав-

томатического титратора Titroline® 7500 KF trace (SI Analytics, Германия), составляло ≤ 50 ppm. Давление поджима электродного модуля в литий-серных ячейках составляло 0.3 кг/см².

Все операции по приготовлению электролитных растворов и сборке литий-серных ячеек были проведены в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (точка росы –45°C).

Циклирование литий-серных ячеек осуществляли при температуре +30°C в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В с помощью батарейного тестера BioLogic VCS-810 (Biologic, Франция). Плотность тока заряда составляла 0.1 мА/см², а разряда – 0.2 мА/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Токопроводящие углеродные материалы могут существовать в различных формах – графита, углеродных саж, углеродных волокон, углеродных нанотрубок. Свойства углеродных материалов определяются как их строением, так и способом изготовления. Наиболее важными свойствами токопроводящих углеродных материалов для положительных электродов литий-серных аккумуляторов являются удельная поверхность, пористость, размеры пор, электропроводность. Для оценки применимости в качестве углеродной компоненты положительных электродов ЛСА нами были изучены промышленно-доступные углеродные материалы различного строения – углеродные сажи, углеродные волокна и углеродные нанотрубки. Некоторые свойства изученных углеродных материалов суммированы в таблице. Наиболее широко по своим свойствам различаются углеродные сажи – так, их удельная поверхность варьируется от 1306 м²/г (Ketjenblack® EC-600JD) до 62 м²/г (Super P® Li). Углеродные нанотрубки различных производителей незначительно различаются по величине удельной поверхности и объёму пор. Удельная поверхность углеродных нанотрубок существенно меньше удельной поверхности уг-

Свойства углеродных материалов

Table 1

The properties of carbon materials

Углеродный материал	Удельная поверхность, м ² /г (BET)	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, Å
Углеродные сажи			
Ketjenblack® EC-600JD	1306	1.66	32
Printex® XE2	920	1.63	36
Активированная сажа БАУ-МФ	850	1.60	–
Monarch® 1300	535	0.78	34
Monarch® 1400	528	0.63	29
Super P® Li	62	–	–
Углеродные волокна и графиты			
Многослойный графен GLNP-0350	200	–	–
Nano Fibers ENF-100AA-GFE	90	0.21	47
Carbon Fibers Pyrograf™ III	10.6	0.035	66
Графит Timrex® SLP50	6	–	–
Углеродные нанотрубки (CNT)			
MWCNT LUCAN™ CP1001M	265	–	–
MWCNT Graphistrength® U100	260	0.94	76
MWCNT Graphistrength® C100	226	–	–
MWCNT BAYTUBES® C150HP	200	0.88	90
MWCNT BAYTUBES® C150P	200	0.88	90
MWCNT BAYTUBES® C70P	136	0.31	49

леродных саж и изменяется в диапазоне 136–265 м²/г. Наименьшими удельной поверхностью и объемом пор обладают углеродные волокна и графиты.

Электрохимическое восстановление серы и окисление сульфида лития осуществляется в 2 стадии [14], о чем свидетельствует наличие двух площадок на разрядно-зарядных кривых литий-серных ячеек (рис. 1).

При разряде ЛСА на поверхности углеродных частиц происходит электрохимическое восстановление серы до тетрасульфида лития (высоковольтная площадка на разрядной кривой), который затем восстанавливается до дисульфида и/или сульфида лития (низковольтная площадка на разрядной кривой) (схема).

Скорость электрохимического восстановления серы и длинноцепных полисуль-

фидов лития ($n < 4$) много выше скорости электрохимического восстановления тетрасульфида лития и других более короткоцепных полисульфидов лития [16]. Для обеспечения высоких габаритных плотностей тока при разряде ЛСА в составе серного электрода должны использоваться углеродные материалы с высокоразвитой поверхностью.

Применимость углеродных материалов в качестве компонентов положительного электрода литий-серных аккумуляторов оценивали по форме разрядных кривых и величине полученной ёмкости (глубине восстановления серы) при первом разряде.

Электрохимические исследования показали, что форма разрядных кривых литий-серных ячеек зависит не только от величины удельной поверхности углеродных материалов, входящих в состав положительных

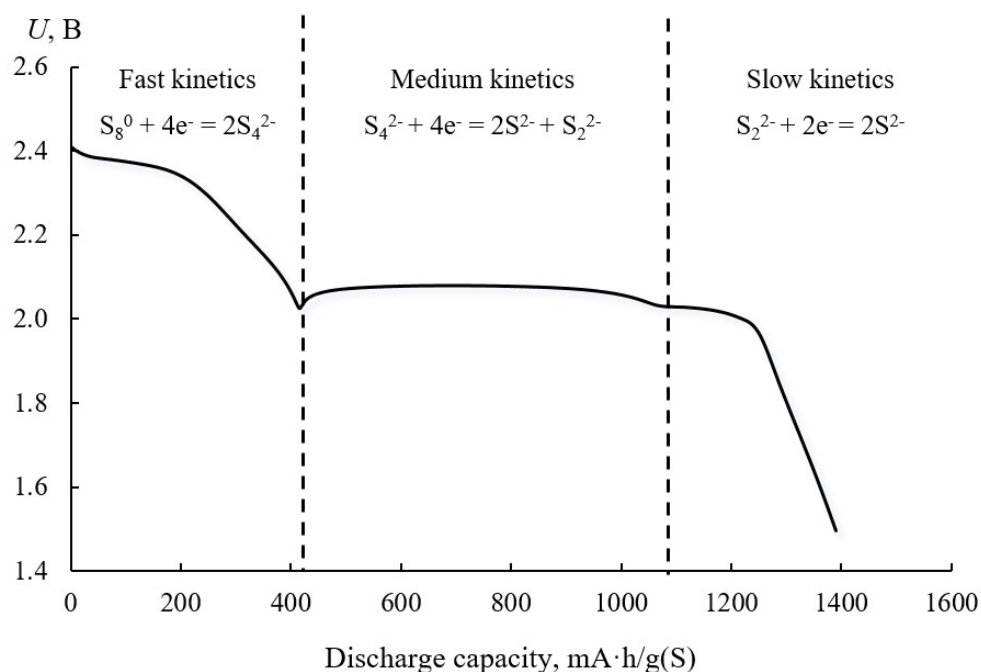
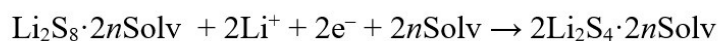


Рис. 1. Разрядная кривая литий-серной ячейки [15]

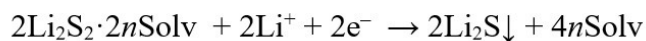
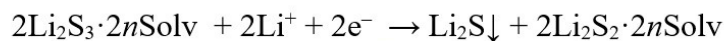
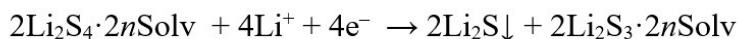
Fig. 1. The discharge curve of a lithium-sulfur cell [15]

Схема

Первая стадия разряда (высоковольтное плато)



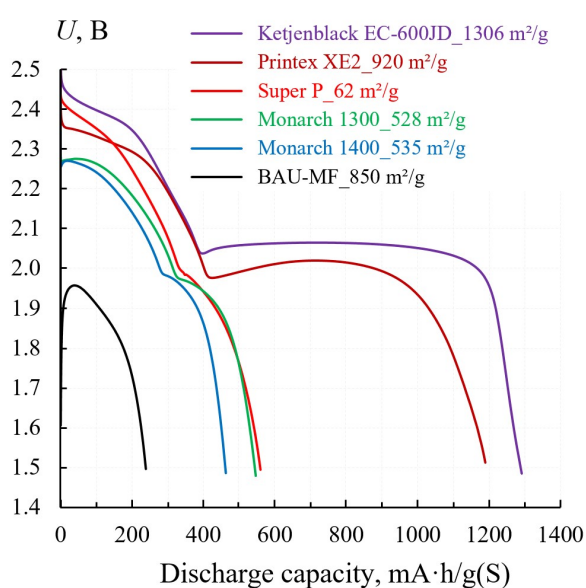
Вторая стадия разряда (низковольтное плато)



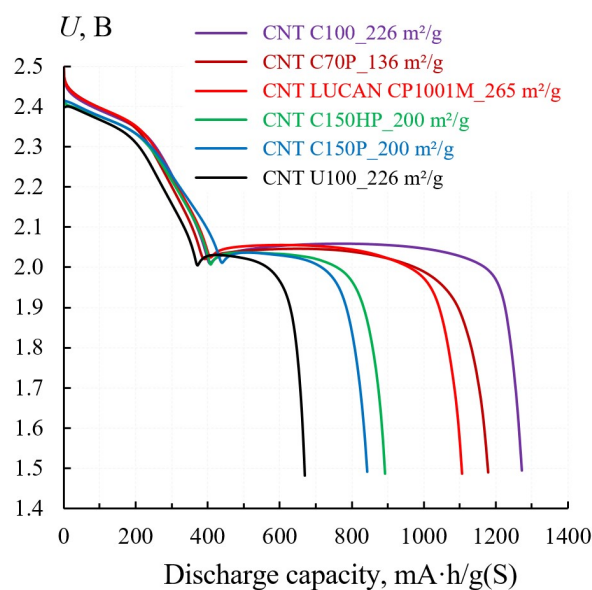
электродов, но и структуры и морфологии поверхности углеродных частиц (рис. 2).

На разрядных кривых 1-го цикла литий-серных ячеек с серными электродами, содержащими углеродные сажи (рис. 2, а), наблюдаются по две площадки, однако фор-

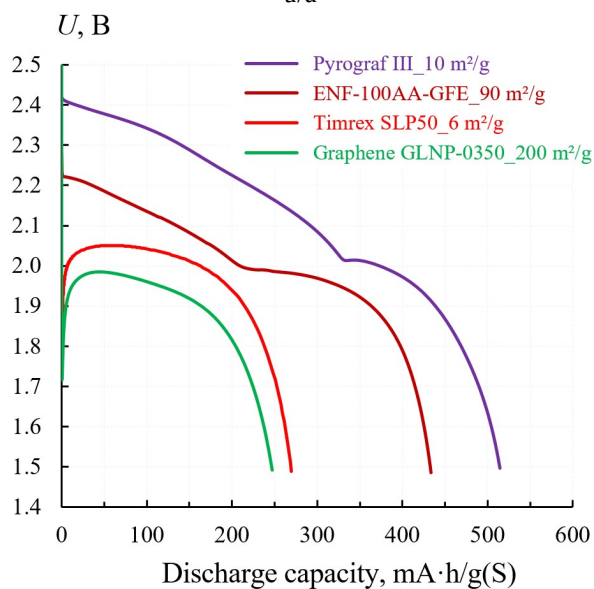
ма разрядных кривых существенно различается – по мере уменьшения удельной площади поверхности сажи длина и разрядное напряжение низковольтных площадок уменьшаются. Исключение составляет активированная сажа БАУ-МФ, удельная поверхность



a/a



б/б



в/с

Рис. 2. Влияние структуры и удельной поверхности углеродных материалов на форму разрядных кривых и глубину электрохимического восстановления серы в литий-серных ячейках (1-й цикл): а – углеродные сажи, б – углеродные нанотрубки, в – углеродные волокна и графиты (цвет online)

Fig. 2. The effect of the structure and the specific surface area of carbon materials on the shape of the discharge curves and the depth of electrochemical reduction of sulfur in lithium-sulfur cells (1st cycle): a – carbon blacks, b – carbon nanotubes, c – carbon fibers and graphites (color online)

которой составляет 850 m^2 , а электрохимическое восстановление серы осуществляется с большим перенапряжением в одну стадию и лишь на 14% от теории ($239 \text{ mA}\cdot\text{ч/г(S)}$). Наилучшими свойствами обладают серные электроды на основе Ketjenblack[®] EC-600 ($1292 \text{ mA}\cdot\text{ч/г(S)}$, 77% от теории) и Printex[®] EX2 ($1190 \text{ mA}\cdot\text{ч/г(S)}$, 71% от теории).

На разрядных кривых 1-го цикла литий-серных ячеек с серными электродами на основе углеродных нанотрубок также наблюдаются две площадки (рис. 2, б), однако

корреляции между удельной площадью поверхности и длинами высоковольтных и низковольтных площадок не наблюдается. Различия значений удельной разрядной емкости литий-серных ячеек с серными электродами на основе углеродных нанотрубок ($670\text{--}1272 \text{ mA}\cdot\text{ч/г(S)}$), произведенных различными компаниями, но обладающих близкими значениями удельной поверхности – $136\text{--}265 \text{ m}^2/\text{г}$, могут быть объяснены различиями в морфологии и химического состава поверхности углеродных нанотрубок.

Электрохимическое восстановление серы в литий-серных ячейках с положительными электродами на основе графита TIMREX® SLP50 с удельной площадью поверхности 6 м²/г – 270 мА·ч/г(S) – и многослойного графена GLNP-0350 с удельной площадью поверхности 200 м²/г – 246 мА·ч/г(S) – осуществляется в одну стадию (рис. 2, в), но более глубоко и с меньшим перенапряжением, чем с электродами на основе активированной сажи БАУ-МФ с удельной площадью поверхности 850 м²/г (239 мА·ч/г(S)). Низкое разрядное напряжение (значительно ниже ожидаемого значения в 2.4 В) может указывать на значительные за-

труднения протекания реакции электрохимического восстановления серы. В случае серных электродов, содержащих углеродные нановолокна ENF-100AA-GFE и Pyrograf™ III, происходит электрохимическое восстановление и серы, и полисульфидов лития.

Из полученных данных следует, что, хотя величина площади удельной поверхности и оказывает влияние на разрядную емкость литий-серных ячеек (рис. 3), этот параметр не является единственным параметром, определяющим глубину электрохимического восстановления серы. В ряде случаев углеродные материалы почти с 10-кратной разницей в величинах удельной поверхности –

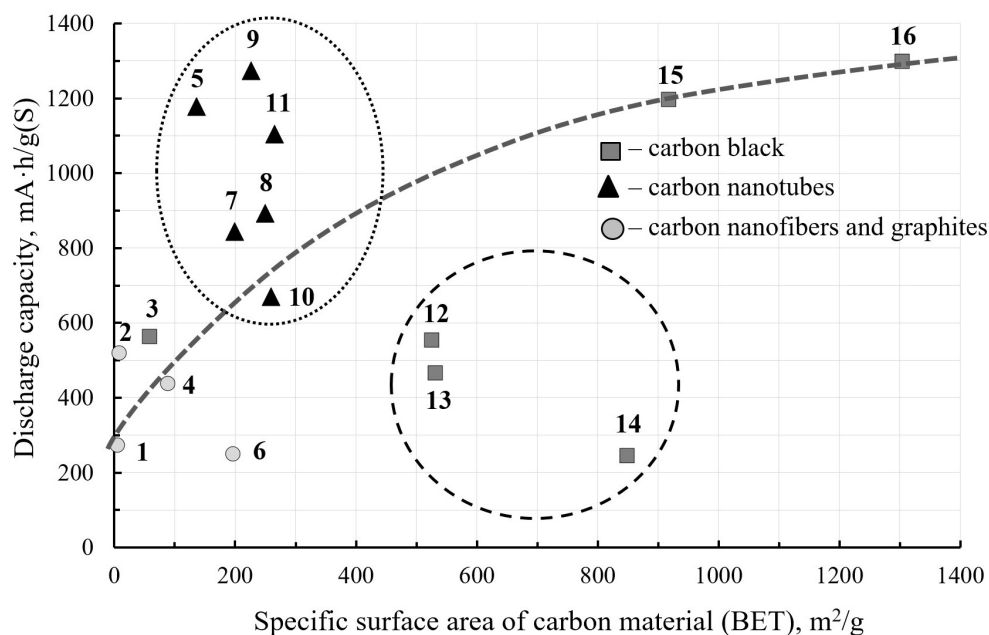


Рис. 3. Влияние удельной поверхности углеродных материалов в составе положительных электродов на глубину восстановления серы в литий-серных ячейках (1-й цикл): 1 – графит TIMREX® SLP50; 2 – углеродные волокна Pyrograf™ III; 3 – углеродная сажа Super® Li P; 4 – углеродные нановолокна ENF-100AA-GFE; 5 – MWCNT Baytubes® C70P; 6 – многослойный графен GLNP-0350; 7 – MWCNT Baytubes® C150P; 8 – MWCNT Baytubes® C150HP; 9 – MWCNT Graphistrength® C100; 10 – MWCNT Graphistrength® U100; 11 – MWCNT LUCAN™ CP1001M; 12 – Monarch® 1300; 13 – Monarch® 1400; 14 – активированная сажа БАУ-МФ; 15 – углеродная сажа PRINTEX® XE2; 16 – углеродная сажа Ketjenblack® EC-600JD

Fig. 3. The effect of the specific surface area of carbon materials, contained in the positive electrodes, on the depth of sulfur reduction in lithium-sulfur cells (1st cycle):: 1 – graphite TIMREX® SLP50; 2 – carbon fibers Pyrograf™ III; 3 – carbon black Super® Li P; 4 – carbon nanofibers ENF-100AA-GFE; 5 – MWCNT Baytubes® C70P; 6 – multilayer graphene GLNP-0350; 7 – MWCNT Baytubes® C150P; 8 – MWCNT Baytubes® C150HP; 9 – MWCNT Graphistrength® C100; 10 – MWCNT Graphistrength® U100; 11 – MWCNT LUCAN™ CP1001M; 12 – carbon black Monarch® 1300; 13 – carbon black Monarch® 1400; 14 – activated carbon black BAU-MF; 15 – carbon black PRINTEX® XE2; 16 – carbon black Ketjenblack® EC-600JD

1306 м²/г (Ketjenblack® EC-600) и 136 м²/г (MWCNT BAYTUBES® C70P) – обеспечивают практически одинаковую глубину восстановления серы – 77% и 70% соответственно.

Природа углеродных материалов оказывает влияние и на скорость изменения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования (рис. 4). Влияние свойств углеродных материалов на скорость снижения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования наиболее удобно проследить по нормированным относительно начального значения зависимостям снижения емкости от количества зарядно-разрядных циклов.

Из полученных нами данных видно, что скорость уменьшения емкости литий-серных ячеек с серными электродами на основе углеродных нанотрубок примерно одинаковая, за исключением углеродных нанотрубок Graphistrength® U100 (рис. 4, б). Емкость литий-серных ячеек с положительными электродами на основе углеродных нанотрубок Graphistrength® U100 до 70-го цикла увеличивается, а затем начинает уменьшаться.

Емкость литий-серных ячеек с серными электродами на основе графита TIMREX® SLP50 и многослойного графена GLNP-0350 после 2-го цикла уменьшается примерно в 2.5 раза и далее на протяжении всего циклирования практически не изменяется (рис. 4, в).

Для углеродных нановолокон ENF-100AA-GFE до 50-го цикла емкость снижается быстрее, чем для углеродных нановолокон Pyrograf™ III, а далее наблюдается противоположная зависимость (рис. 4, в).

Анализ полученных нами результатов показывает, что величина поверхности углеродных материалов серных электродов не является главным фактором, обеспечивающим эффективную и длительную работу литий-серных ячеек. Структура и свойства поверхности углеродных материалов также существенным образом влияют на характеристики литий-серных ячеек.

Эффективным методом изучения свойств углеродных поверхностей является спектроскопия комбинационного рассеяния.

Методом КР спектроскопии можно оценить тип гибридизации поверхностных атомов углерода и соотношение атомов углерода с различным типом гибридизации. Обычно по интенсивности D полос судят о количестве sp^3 гибридизованных атомов углерода, а по интенсивности G полос – sp^2 гибридизованных. Соотношение интенсивности D и G полос в КР-спектрах является удобным критерием для оценки соотношения количества атомов углерода, находящихся в различных состояниях гибридизации и степени разупорядочения углеродных поверхностей. Кроме того, о степени разупорядоченности (дефектности) углеродных поверхностей можно судить и по ширине D и G полос в спектрах комбинационного рассеяния.

Исследования показали (рис. 5), что глубина электрохимического восстановления серы на графеновой поверхности, практически не содержащей по данным КР спектроскопии sp^3 гибридизованных атомов углерода, не превышает 18 %, в то время как на поверхности углеродных нанотрубок или углеродной сажи, содержащих гибридизованные атомы углерода, достигает 60–75 %.

Сопоставление полученных нами КР-спектров различных типов углеродных материалов с разрядными кривыми серных электродов на основе этих материалов показало, что глубокое восстановление серы происходит на поверхности углеродных материалов, для которых в КР спектрах наблюдаются широкие D и G полосы и соотношение интенсивности которых составляет не менее 0.5–0.8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что глубина электрохимических превращений серы и полисульфидов лития определяется не только величиной удельной поверхности углеродного материала, входящего в состав серных электродов, но и степенью дефектности поверхности частиц углеродных материалов. Удобным критерием для оценки применимости углеродных материалов в составе поло-

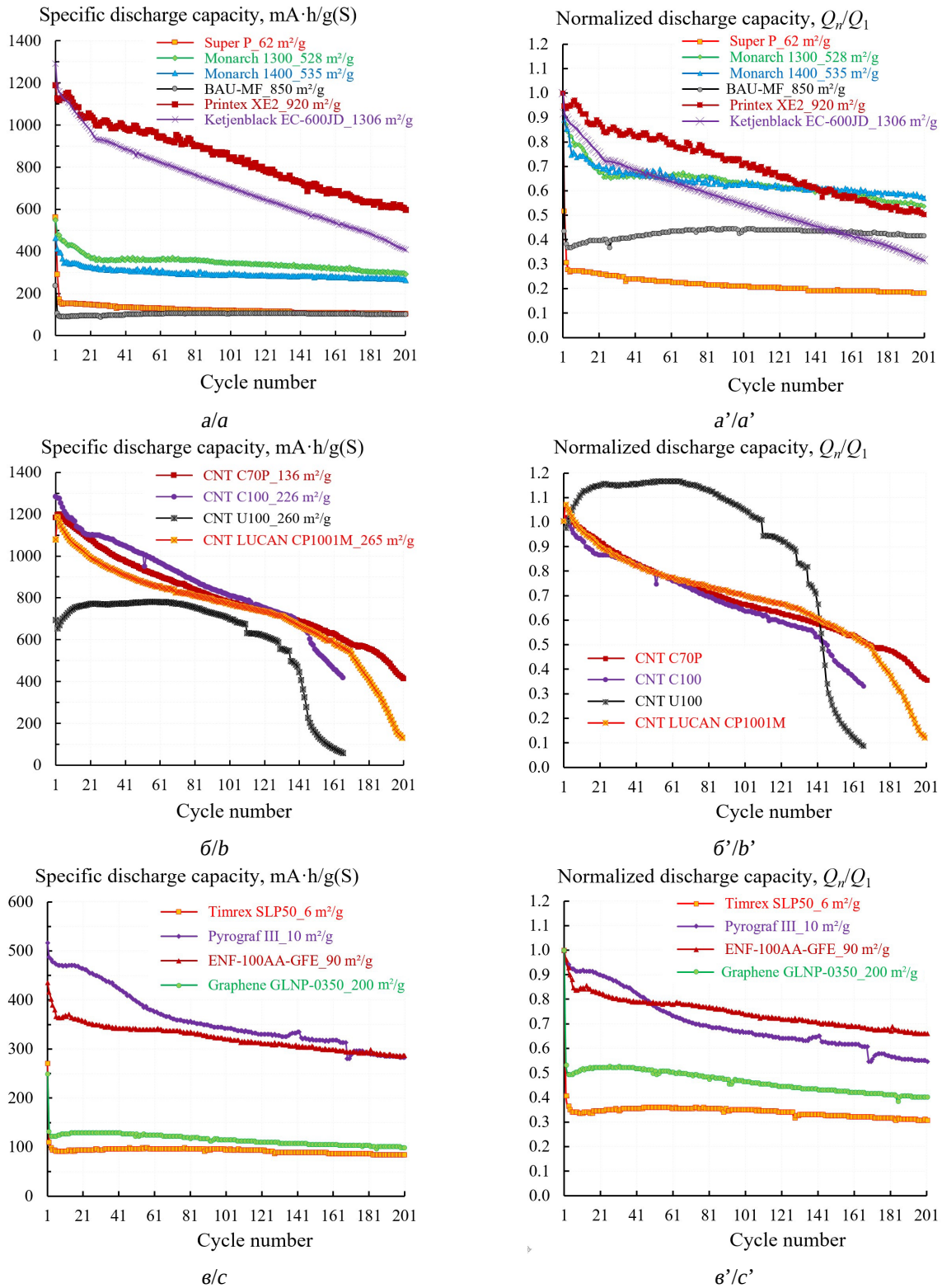


Рис. 4. Влияние удельной поверхности углеродных материалов (ВЕТ) в составе положительных электродов на изменение удельной (a , b , c) и нормированной (a' , b' , c') разрядной емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования: a , a' – углеродные сажи, b , b' – углеродные нанотрубки, c , c' – углеродные волокна и графиты (цвет online)

Fig. 4. The effect of the specific surface area of carbon materials (BET), contained in the positive electrodes, on the change in the specific (a , b , c) and normalized (a' , b' , c') discharge capacity of lithium-sulfur cells during cycling: a , a' – carbon blacks, b , b' – carbon nanotubes, c , c' – carbon fibers and graphites (color online)

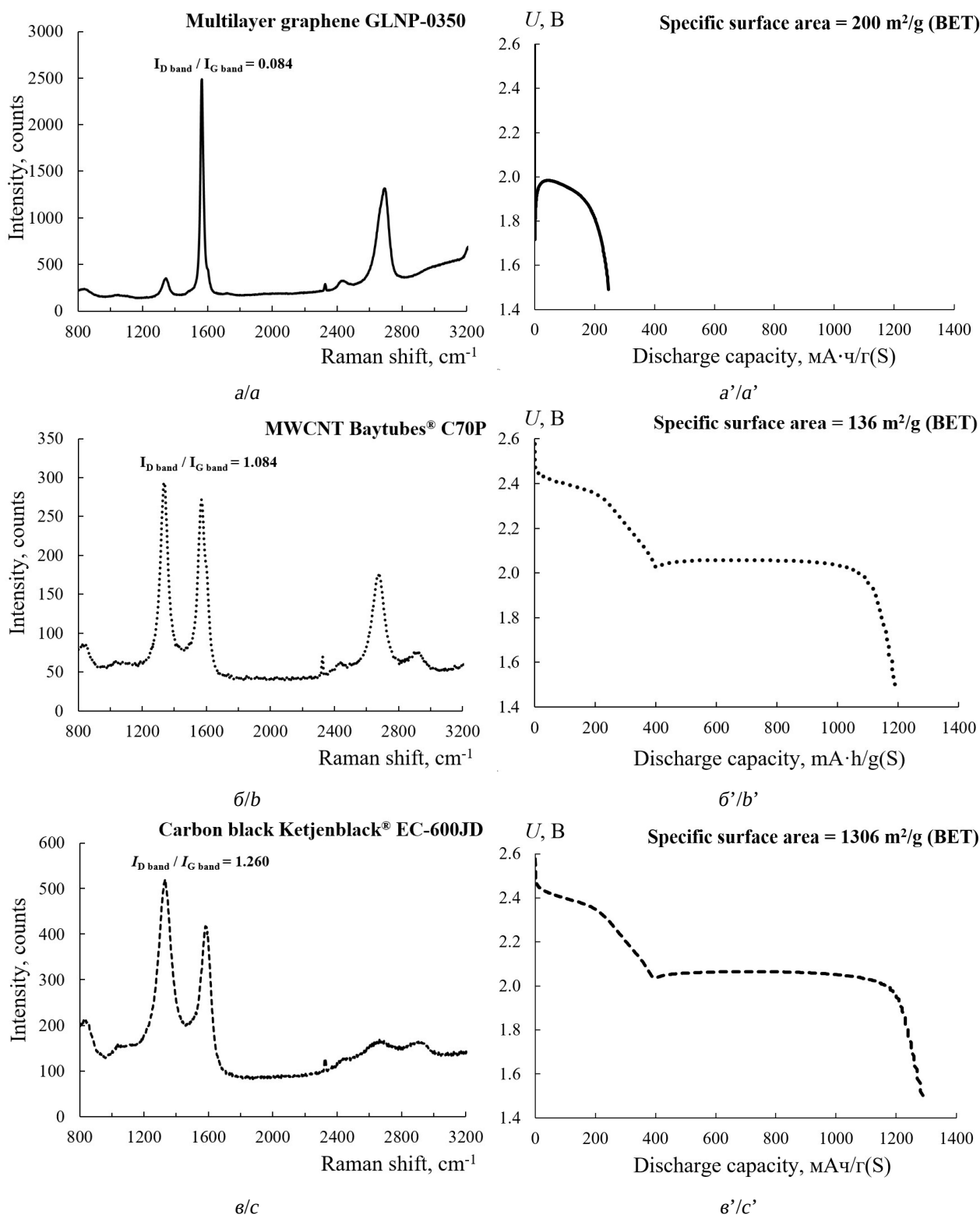


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния (а, б, в) и разрядные кривые (а', б', в') (1-й цикл) литий-серных ячеек с положительными электродами на основе углеродных материалов различного типа: многослойный графен GLNP-0350 (а, а'), MWCNT Baytubes® C70P (б, б'), углеродная сажа Ketjenblack® EC-600JD (в, в')

Fig. 5. Raman scattering spectra (a, b, c) and the discharge curves (a', b', c') (1st cycle) of lithium-sulfur cells with positive electrodes based on various carbon materials: multilayer graphene GLNP-0350 (a, a'), MWCNT Baytubes® C70P (b, b'), carbon black Ketjenblack® EC-600JD (c, c')

жителей электродов литий-серных аккумуляторов является ширина и соотношение

интенсивностей D и G полос, наблюдаемых в КР спектрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng W., Phung J., Li G., Wang X. Realizing high-performance lithium-sulfur batteries via rational design and engineering strategies // *Nano Energy*. 2021. Vol. 82. Article number 105761. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105761>
2. Lopez C. V., Maladeniya C. P., Smith R. C. Lithium-Sulfur Batteries: Advances and Trends // *Electrochem.* 2020. Vol. 1. P. 226–259. <https://doi.org/10.3390/electrochem1030016>
3. Dörfler S., Walus S., Locke J., Fotouhi A., Auger D. J., Shateri N., Abendroth T., Härtel P., Althues H., Kaskel S. Recent Progress and Emerging Application Areas for Lithium-Sulfur Battery Technology // *Energy Technol.* 2021. Vol. 9. Article number 2000694. <https://doi.org/10.1002/ente.202000694>
4. Chung S.-H., Manthiram A. Current Status and Future Prospects of Metal-Sulfur Batteries // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31. Article number 1901125. <https://doi.org/10.1002/adma.201901125>
5. Ely T. O., Kamzabek D., Chakraborty D., Doherty M. F. Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. Vol. 1, № 5. P. 1783–1814. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00153>
6. Leonet O., Doñoro Á., Fernández-Barquín A., Kvasha A., Urdampilleta I., Blázquez J. A. Understanding of Crucial Factors for Improving the Energy Density of Lithium-Sulfur Pouch Cells // *Front. Chem.* 2022. Vol. 10. Article number 888750. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.888750>
7. Hannauer J., Scheers J., Fullenwarth J., Fraisse B., Stievano L., Johansson P. The Quest for Polysulfides in Lithium-Sulfur Battery Electrolytes: An Operando Confocal Raman Spectroscopy Study // *ChemPhysChem.* 2015. Vol. 16, № 13. P. 2755–2759. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500448>
8. Harks P. P. R. M. L., Robledo C. B., Verhallen T. W., Notten P. H. L., Mulder F. M. The Significance of Elemental Sulfur Dissolution in Liquid Electrolyte Lithium Sulfur Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 7, № 3. Article number 1601635. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601635>
9. Rezan D.-C. Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, and Future Perspectives. 1st ed. World Scientific Publishing Europe Ltd, 2017. 372 p.
10. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries – Ten Critical Questions // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. P. 7324–7351. <https://doi.org/10.1002/chem.201600040>
11. Zheng J., Lv D., Gu M., Wang C., Zhang J.-G., Liu J., Xiao J. How to Obtain Reproducible Results for Lithium Sulfur Batteries? // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160, № 11. P. A2288–A2292. <https://doi.org/10.1149/2.106311jes>
12. Jozwiuk A., Sommer H., Janek J., Brezesinski T. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium-sulfur batteries with practical mass loadings – Simple design competes with complex cathode architecture // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 296. P. 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.070>
13. Jeong B. O., Kwon S. W., Kim T. J., Lee E. H., Jeong S. H., Jung Y. Effect of Carbon Black Materials on the Electrochemical Properties of Sulfur-Based Composite Cathode for Lithium-Sulfur Cells // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2013. Vol. 13. P. 7870–7874. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.8111>
14. Kumaresan K., Mikhaylik Yu., White R. E. A Mathematical Model for a Lithium-Sulfur Cell // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155, № 8. P. A576–A582. <https://doi.org/10.1149/1.2937304>
15. Wild M., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescu M., Offer G. J. Lithium Sulfur Batteries, A Mechanistic Review // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 3477–3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>
16. Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Karaseva E. V. On the reasons for low sulphur utilization in the lithium-sulphur batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 274. P. 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.029>

REFERENCES

1. Deng W., Phung J., Li G., Wang X. Realizing high-performance lithium-sulfur batteries via rational design and engineering strategies. *Nano Energy*, 2021, vol. 82, article no. 105761. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105761>
2. Lopez C. V., Maladeniya C. P., Smith R. C. Lithium-Sulfur Batteries: Advances and Trends. *Electrochem.*, 2020, vol. 1, pp. 226–259. <https://doi.org/10.3390/electrochem1030016>
3. Dörfler S., Walus S., Locke J., Fotouhi A., Auger D. J., Shateri N., Abendroth T., Härtel P., Althues H., Kaskel S. Recent Progress and Emerging Application Areas for Lithium-Sulfur Battery Technol-

ogy. *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, article no. 2000694. <https://doi.org/10.1002/ente.202000694>

4. Chung S.-H., Manthiram A. Current Status and Future Prospects of Metal–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article no. 1901125. <https://doi.org/10.1002/adma.201901125>

5. Ely T. O., 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. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00153>

6. Leonet O., Doñoro Á., Fernández-Barquín A., Kvasha A., Urdampilleta I., Blázquez J. A. Understanding of Crucial Factors for Improving the Energy Density of Lithium-Sulfur Pouch Cells. *Front. Chem.*, 2022, vol. 10, article no. 888750. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.888750>

7. Hannauer J., Scheers J., Fullenwarth J., Fraisse B., Stievano L., Johansson P. The Quest for Polysulfides in Lithium–Sulfur Battery Electrolytes: An Operando Confocal Raman Spectroscopy Study. *ChemPhysChem*, 2015, vol. 16, no. 13, pp. 2755–2759. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500448>

8. Harks P. P. R. M. L., Robledo C. B., Verhallen T. W., Notten P. H. L., Mulder F. M. The Significance of Elemental Sulfur Dissolution in Liquid Electrolyte Lithium Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 7, no. 3, article no. 1601635. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601635>

9. Rezan D.-C. *Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, and Future Perspectives*. 1st ed. World Scientific Publishing Europe Ltd, 2017. 372 p.

10. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries – Ten Critical

Questions. *Chem. Eur. J.*, 2016, vol. 22, pp. 7324–7351. <https://doi.org/10.1002/chem.201600040>

11. Zheng J., Lv D., Gu M., Wang C., Zhang J.-G., Liu J., Xiao J. How to Obtain Reproducible Results for Lithium Sulfur Batteries? *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 11, pp. A2288–A2292. <https://doi.org/10.1149/2.106311jes>

12. Jozwiuk A., Sommer H., Janek J., Brezesinski T. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium-sulfur batteries with practical mass loadings – Simple design competes with complex cathode architecture. *J. Power Sources*, 2015, vol. 296, pp. 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.070>

13. Jeong B. O., Kwon S. W., Kim T. J., Lee E. H., Jeong S. H., Jung Y. Effect of Carbon Black Materials on the Electrochemical Properties of Sulfur-Based Composite Cathode for Lithium-Sulfur Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 13, pp. 7870–7874. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.8111>

14. Kumaresan K., Mikhaylik Yu., White R. E. A Mathematical Model for a Lithium-Sulfur Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, no. 8, pp. A576–A582. <https://doi.org/10.1149/1.2937304>

15. Wild M., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescu M., Offer G. J. Lithium Sulfur Batteries, A Mechanistic Review. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 3477–3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>

16. Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Karaseva E. V. On the reasons for low sulphur utilization in the lithium-sulphur batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.029>

Поступила в редакцию 01.12.2022; одобрена после рецензирования 09.12.2022; принята к публикации 12.12.2022
The article was submitted 01.12.2022; approved after reviewing 09.12.2022; accepted for publication 12.12.2022