

**NEWS**

**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 28 – 38

UDC 541.135

**G.K. Bishimbayeva, D.S. Zhumabayeva**

<sup>1</sup> The D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan  
[g.bishimbayeva@ifce.kz](mailto:g.bishimbayeva@ifce.kz), [dzhs@mail.ru](mailto:dzhs@mail.ru)

**TECHNOLOGICAL METHODS OF RECEIVING NEW COMPONENTS  
OF CATHODIC MATERIALS BY DIRECT SULPHURATION  
OF INDUSTRIAL POLYMERS**

**Abstract:** This article is devoted to the review of methods of receiving new components of cathodic materials on the basis of industrial polymers by direct sulphuration. Approaches to synthesis of the polyinterfaced and polycondensed high-sulphurous oxidation-reduction polymers on the basis of a direct deep sulfurization of available polymers are considered (polyethylene, polystyrene, polyacetylene, polyaniline, etc.) element sulfur. Conditions of synthesis of polymers are described, influence of catalysts and additives is specified. The chemical composition of composites and correlation of the operated characteristics from an amount of sulfur in the received sample is considered. Methods of a cyclic voltammetry, TGA, studied electrochemical characteristics of the received cathodic materials.

**Key words:** active cathodic materials, sulphuration, polymers

УДК 541.135

**Г.К. Бишимбаева, Д.С. Жумабаева**

<sup>1</sup> -Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы

**ТЕХНОЛОГИЧНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ  
КОМПОНЕНТОВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРЯМЫМ  
ОСЕРНЕНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**Аннотация.** Данная статья посвящена обзору методов получения новых компонентов катодных материалов на основе промышленных полимеров прямым осернением. Рассмотрены подходы к синтезу полисопряженных и поликонденсированных высокосернистых окислительно-восстановительных полимеров на основе прямой глубокой сульфуризации доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, полианилина, и др.) элементной серой. Описаны условия синтеза полимеров, указано влияние катализаторов и добавок. Рассмотрен химический состав композитов и корреляция эксплуатируемых характеристик от количества серы в полученном образце. Методами циклической вольтамперометрии, ТГА, изучены электрохимические характеристики полученных катодных материалов.

**Ключевые слова:** активные катодные материалы, осернение, полимеры.

**Введение**

В последнее время во всем мире наблюдается тенденция к росту энергопотребления, что обусловлено стремительными темпами развития мировой экономики, ростом народонаселения, а также эволюцией образа жизни людей. Основным источником энергии в мире на сегодняшний день является так называемое ископаемое топливо: нефть, природный газ, торф и каменный уголь. Истощение запасов ископаемого топлива, монополизация отрасли, постоянно возрастающие цены

на энергоносители, а также серьезные последствия его использования, в частности, глобальное потепление, создали угрозу энергетической и экологической безопасности в мировом масштабе. На этом фоне насущной необходимостью становится освоение экологически безвредных, доступных и возобновляемых энергетических ресурсов. Возобновляемые источники энергии, такие как солнечная энергия, биомасса и энергия ветра становятся важной частью современного мира, обеспечивая гибкость и экологическое качество. Тем не менее, прерывистость возобновляемых источников энергии ограничивает их применение [1].

Индустрия химических источников тока с каждым днем приближается к решению проблем энергоснабжения. Сегодня химические источники электрической энергии обеспечивают питанием огромное количество технических устройств, которые применяются как в повседневной жизни общества (часы, фотоаппараты, фонари, игрушки, телефоны, компьютеры, автомобили и пр.), так и в промышленности, аэрокосмических, военных, а также медицинских целях. Мировой рынок химических источников тока растет из года в год и в настоящее время, по оценкам экспертов, составляет более 100 млрд. долларов США [1-2].

Литий-ионная технология – наиболее актуальная и передовая аккумуляторная технология в современном мире, на её развитие тратится больше средств, чем на все остальные вместе взятые. Объём средств, инвестированных в мире в научную работу по усовершенствованию литий-ионной технологии, исчисляется миллиардами долларов [3]. В результате этого литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали самыми мощными, энергоёмкими и долгоживущими вторичными источниками тока. Наряду с этим себестоимость их производства постоянно падает, проблемы с безопасностью применения успешно решаются. В настоящее время литированный оксид кобальта ( $\text{LiCoO}_2$ ) является самым распространённым катодным активным материалом для коммерческих литий-ионных аккумуляторов [4]. Он характеризуется пологой зарядно-разрядной кривой, высокой эффективностью, циклируемостью, приемлемой ёмкостью, малым саморазрядом и простотой производства.

Помимо перечисленных достоинств спрос обеспечивается также тем, что материал является традиционным для коммерческих ЛИА. Около 90% выпускаемых ЛИА работают на этом материале. Однако литированный оксид кобальта также обладает рядом существенных недостатков: высокая цена сырья (кобальта) [5]; проблема безопасности: экзотермическая реакция взаимодействия делиитированного оксида кобальта с электролитом [5]; высокий рабочий потенциал, ускоряющий разложение контактирующего электролита [6]; фазовые переходы при повышении напряжения или температуры, приводящие к необратимому снижению ёмкости [7]; невозможность обратимо извлечь все ионы лития [5]; токсичность кобальтсодержащих материалов [5].

Таким образом, необходимы альтернативные катодные материалы с высокой плотностью энергии и низкой стоимостью.

Это обуславливает широкое финансирование исследовательских работ с целью модификации  $\text{LiCoO}_2$  (оптимизация морфологии [8], замещение части атомов кобальта на другие элементы [9-11], нанесение защитных покрытий [6-7,12]), а также постепенного перехода на другие материалы. По мере развития новых материалов доля литированного оксида кобальта в используемых активных материалах для положительного электрода падает.

Электрохимия серы и её соединений в протонных электролитных системах представляет большой теоретический и практический интерес, так как на основе системы  $\text{Li-S}$  могут быть разработаны аккумуляторы с рекордной удельной энергией, в 1,5-3 раза превышающей удельную энергию литий-ионных аккумуляторов. Но, несмотря на привлекательность электрохимической системы  $\text{Li-S}$ , попытки создания коммерчески пригодных литий-серных аккумуляторов (ЛСА) до сих пор не увенчались успехом. Во многих исследованиях показано, что, действительно, лабораторные прототипы литий-серных аккумуляторов обладают достаточно высокой удельной энергией. Однако им присущи и весьма серьезные недостатки: быстрое снижение емкости в процессе длительного циклирования, высокая скорость саморазряда, заниженная, по сравнению с ожидаемой, практическая удельная энергия, большое изменение объема при интеркаляционных процессах, около 80% за счет сокращения от элементарной серы до  $\text{Li}_2\text{S}$  (плотность  $\text{S}$  -  $2,03 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , в то время как плотность  $\text{Li}_2\text{S}$  составляет  $1,66 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) [13-16]; и осаждение нерастворимого  $\text{Li}_2\text{S}$  на поверхности обоих катода и анода. Именно эти недостатки являются главным препятствием выхода на рынок литий-серных аккумуляторов [17-20].

Область применения электроактивных органических материалов простирается за пределы простой замены металлов и включает в себя использование их в качестве проводников, сверхпроводников, полупроводников, аккумуляторов, транзисторов, сенсоров, светоизлучательных диодов и родственных электрохромных материалов, что имеет большое коммерческое значение [21].

Новым направлением исследований в технологии полимерной серы является разработка электропроводящих, электрохимически активных композитов полимерной серы для их использования в современных литий-серных батареях [22-23].

### Методы осернения промышленных полимеров

С целью получения новых высокосернистых редокс-полимеров – перспективных активных связующих для катодных композиций литий-серных аккумуляторов нового поколения – изучена реакция олигомеров простых виниловых эфиров (на примере наиболее доступного олиго-*n*-бутилвинилового эфира) с элементной серой [24].

Авторами предпринята попытка использовать олигомеры простых виниловых эфиров в качестве макрономеров для синтеза полисульфидных полимеров путем взаимодействия за счет концевых двойных связей олиговиниловых эфиров с элементной серой. Предполагалось, что при повышенной температуре сера будет играть роль не только инициатора дальнейшей полимеризации, но и осерняющего реагента, при этом не исключалось и применение дополнительного катализатора. Это предположение подтвердилось [24].

Реакция олиго-*n*-бутилвинилового эфира с элементной серой была изучена в интервале 145-300°C при различном соотношении реагентов (табл. 1).

Таблица 1 – Реакция олиго-*n*-бутилвинилового эфира с элементной серой (1 масс.%  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Содержание S в реакционной смеси, %	T, °C	Время, ч	Выход, %	S, %	Продукт (ММ)
25	145	3	95	4.4	Смола (7600)
55	145	7	87	7.2	Эластичный материал
30	145	7	93	4.9	Смола (8300)
55	145	3	92	5.0	Смола (8700)
80	175	7	81	45.5	Эластичный материал
80	210	9	75	50.7	Черный порошок
60	220	7	67	54.6	Черный порошок
70	175	9	84	48.4	Черный порошок
80	260	9	49	55.6	Черный порошок
80	235	5	58	53.1	Черный порошок
80	300	4	43	56.7	Черный порошок

Установлено [24], что олигомер *n*-бутилвинилового эфира (ОБВ, ММ = 2800) реагирует с серой в присутствии каталитических количеств  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При этом сера входит в структуру макромолекул и не удаляется при переосаждении образцов или отмывании горячим бензолом в аппарате Сокслета. С ростом содержания серы увеличивается ММ модифицированных полимеров, консистенция образующихся полимеров изменяется от коричневых густых растворимых смол до эластичных нерастворимых материалов, далее до черных порошков. Сульфуризация олиго-*n*-бутилвинилового эфира сопровождается его дегидрированием, выделением сероводорода и встраиванием серы в макромолекулу.

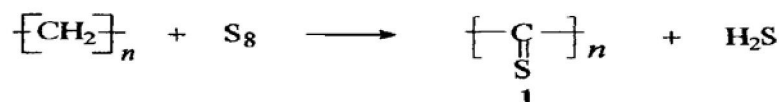
Методом циклической вольтамперометрии изучены их окислительно-восстановительные свойства и циклируемость в литиевых элементах дисковой конструкции. На циклической вольтамперограмме образца с содержанием серы 50.7% наблюдаются два катодных пика при потенциалах 2.36 и 2.00 В и один анодный при 2.5 В, характерных как для элементной серы, так и для полимеров с полисульфидными звеньями. Удельная разрядная емкость катода, содержащего этот полимер, составляет 395 и 299 мА·ч/г для 1 и 3 циклов соответственно. Эти электрохимические характеристики подтверждают перспективность применения

модифицированного серой олиго-н-бутилвинилового эфира в качестве активного катодного материала в литий-серных аккумуляторах нового поколения [24].

Учеными Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН [25] изучаются полимерные материалы для оптоэлектроники и литиевых аккумуляторов с высокой плотностью энергии, обладающие редокс-активностью и перспективные в качестве активных катодных материалов перезаряжаемых литиевых источников тока. Разработаны новые методы получения поликонденсированных тиофенов и родственных структур, обладающих редокс-активными свойствами, на основе осернения доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинилметилпиридина и др.) элементарной серой; созданы новые катодные материалы для литий-серных аккумуляторов.

Впервые осуществлена и систематически изучена реакция прямого осернения элементарной серой доступных полимеров и показано, что это может быть наиболее прямым путем к электроактивным и проводящим поликонденсированным тиофенам и родственными соединениям. В основу исследования положены известные факты о том, что элементарная сера при нагревании в присутствии катализатора или без него легко внедряется в связь С-Н различных органических соединений, давая наряду с сероводородом и сероуглеродом, в зависимости от условий реакции, полисульфиды, тиолы, тионы, сульфиды, тиофены, дитиолтионы, а также алкены, арены, асфальтены и др [26].

Реакция полиэтилена (ПЭ) с элементарной серой проводилась в интервале температур 160-365 °С при фиксированном соотношении S/ПЭ, равном 2 моля серы на каждую CH<sub>2</sub> группу в расчете на исчерпывающее осернение по уравнению:



Продолжительность реакции варьировалась от 0.5 до 6 ч. Исследовано влияние каталитических добавок, таких как 2-меркаптобензотиазол, дифенилгуанидин, дихлорид кобальта и дисульфид ванадила, которые позволили снизить продолжительность реакции и температуру (до 160-170 °С).

В результате получены черные, не растворимые в органических растворителях порошки с металлическим блеском и содержанием серы до 80%. На основе данных элементного анализа, ИК спектроскопии (включая фотоакустические ИК спектры), ЭПР спектров, электропроводности, ДСК-ТГА и циклической вольтамперометрии установлено, что полученные соединения содержат блоки полимерного сульфида углерода, его полиенполисульфидных таутомеров, лестничного поликонденсированного (тиено[3,2-*b*]тиофена) и родственных паркетных полинафтотиено-тиофеновых блоков.

Соотношение этих структур зависит от условий реакции. Выходы продуктов составляют 29-90%.

Согласно данным ТГА, продукты являются стабильными по сравнению с известными полимерами с высоким содержанием серы и при нагревании до ~560 °С за 1 ч теряют лишь ~15% своей массы.

По данным циклической вольтамперометрии электрохимическое восстановление полученных соединений происходит в две стадии при потенциалах 2.4 и 1.9 В (Li/Li<sup>+</sup>).

Удельные емкости разрядно — зарядных процессов коррелируют с содержанием серы в полимерах. Разрядные характеристики катодов на основе полученных материалов свидетельствуют об их способности к циклированию (емкость катода на основе осерненного ПЭ составляет 330 мАч/г) [25].

Известен способ осернения полиацетилена (ПА) [25], полученного дегидрохлорированием товарного суспензионного поливинилхлорида в сверхосновной системе NaOH – ДМСО, проведен элементарной серой в температурном диапазоне 120-300 °С.

Соотношение реагентов соответствовало 1-2 атомам серы на атом углерода. Реакция протекает гораздо легче, чем в случае полиэтилена: выделение сероводорода начинается уже при 120 °С (без использования катализатора). Выходы продуктов составляют 63-96%.

Полученные соединения представляют собой черные или темно-серые порошки с металлическим блеском, не растворимые в органических растворителях и содержащие 56-80% серы. Циклические вольтамперограммы полученных материалов указывают на их высокую редокс-активность и подтверждают наличие полисульфидных связей. Циклирование катодов на их основе в литиевых элементах в гальваностатическом режиме свидетельствуют о том, что увеличение содержания серы в полимере с 57 до 80% приводит к значительному росту электроемкости батареи [27].

Процесс осернения полистирола (ПС) проводили в интервале температур 190-370 °С в течение 2-4 ч при различном мольном соотношении ПС и серы с выделением сероводорода и образованием продуктов, содержащих 60-67% серы. Применение катализаторов (дифенилгуанидин или меркаптобензотиазол, 1 мас%) позволяет снизить время реакции до 1 ч. В результате реакции [25] получены черные, с металлическим блеском, не растворимые в органических растворителях порошки. Фотоакустические ИК спектры полимеров позволили исследователям увидеть, что молекулярная структура их поверхностного слоя отличается от структуры в массе и, главным образом, состоит из поликонденсированных бензотиофеновых блоков с пониженным содержанием связей S-S и C-S.

Циклические вольтамперограммы полученных поликонденсированных тиофенов имеют два пика восстановления при потенциалах 1.98 В и 2.38 В и один пик окисления при 2.4 В, положение, характер и интенсивность которых подтверждают наличие в полимерах редокс-активных полисульфидных связей. Разрядная емкость катода на основе полученного продукта составляет 330 мАч/г.

Осернение поли(5-винил-2-метилпиридина) (ПВМП) элементной серой проводилось при 140-320°С в течение 2-7 ч при различном мольном соотношении исходных реагентов с выделением сероводорода.

В результате получены черные, с металлическим блеском порошки, не растворимые в воде и органических растворителях, содержащие 16-45% серы, обладающие электропроводностью порядка  $10^{-7}$ - $10^{-11}$  См/см.

Электрохимическое поведение дважды осерненного ПВМП подтверждает присутствие редокс-активных тиольных, тионовых и дисульфидных функций в образце: на циклических вольтамперограммах наблюдаются характерные пики восстановления при потенциалах 2.36, 2.12, 1.92 В и один пик окисления при 2.62 В. При циклировании катодов на основе осерненного ПВМП в литиевых элементах наблюдается корреляция значений разрядной емкости батареи от содержания серы в образце.

Таким образом, в результате комплексного исследования исследователями установлено [25], что осерненный ПВМП представляет собой шитые изомерные поли(метилтиенопиридиновые) и поли(тиеноазепиновые) структуры, функционализированные тиольными, тионными, дисульфидными и полисульфидными группами.

Разработан общий метод синтеза поликонденсированных тиофенов и родственных структур, основанный на прямом осернении полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинилметилпиридина) элементной серой [28-30].

Одним из активных катодных компонентов является полипиррол (ПП), представляющий собой проводящий полимер (в зависимости от его морфологии и методики синтеза) с высокой способностью поглощения, изучался как материал для катода в литий-серных батареях [31-33].

Было показано, что наряду с улучшением проводимости, ПП выступает в качестве агента равномерного распределения серы в композите [32]. Сан и др. [32] синтезировали нанопроволоку сера/ПП с разветвленной структурой с помощью термообработки. Лян и др. [33] сообщили, что сера проникает в трубчатые волокна ПП с помощью капиллярных сил в процессе совместного нагрева. Композит, содержащий 30% масс. серы сохранил удельную ёмкость около 650 мАч/г после 80 циклов. Хотя комбинация серы с полипирролом показала значительное улучшение электрохимических характеристик по сравнению с порошком серы, стадия термообработки в этих исследованиях усложняет процесс, увеличивает время и расход энергии. Более того, при термообработке композита уменьшается выход продукта за счет выпаривания [33].

Так что разработка новых методов получения композита сера – полипиррол без термической обработки является актуальной.

Результатом совместных работ казахстанских и канадских ученых [34] является получение и наноструктурированного композита сера - полипиррол с помощью одноступенчатого измельчения в шаровой мельнице, без термической обработки, а также исследование его физических и электрохимических свойств в качестве катода для литиевых вторичных батарей.

Полипиррол синтезировали, как описано в работе Ву и др. [35], с некоторыми изменениями в процедуре подготовки. Синтез был проведен в диапазоне температур от 0 до 5 °С. Конечный осадок ПП отделяли фильтрацией, тщательно промывали деионизованной водой и этанолом, а затем сушили в вакуумной печи в течение 12 ч при 70 °С.

ПП смешивали с серой (100 меш, размер частиц порошка) в массовом соотношении ПП: S = 1: 2, измельчали в течение 3 ч при 600 оборотах в минуту.

Электрохимические свойства композитных образцов исследовали с помощью ячеек монетного типа (CR2032). Ячейка была составлена из металлического анода - лития и полученного композита - катода, катодное и анодное пространство разделено микропористой полипропиленовой мембраной. Электролит приготовлен на основе солевого компонента литий бис(трифторметилсульфонил)имида и апротонного растворителя *диметилового эфира тетраэтиленгликоля*.

Составной катод был приготовлен путем смешивания 80% по массе S/ПП, 10% по массе поливинилиденфторид в качестве связующего и 10 % масс ацетиленовой сажи.

В случае составного катода S/ПП, сложные обратимые окислительно-восстановительные пики отчетливо наблюдаются около 2 и 2.5 В, что возможно благодаря многоступенчатой электрохимической реакции из S с Li<sup>+</sup> [36, 37].

Это приводит к высокой пропускной способности композита катод, который стабилизировался после 25 циклов около 600 мАч/г и сохранил о 500 мАч/г после 40 циклов. S/ПП композит состоял из разветвленной проводящей матрицы полипиррола, равномерно покрывающей серу, что позволило улучшить электрохимические характеристики составного катода в литиевой батарее через расширенный перенос заряда в электроде. Кроме того, разветвленная структура нанокompозита и высокая пористость матрицы может вместить механические напряжения, вызванные изменениями объема при процессе заряда-разряда, и препятствует растворению полисульфида. Композитный катод показал повышенную электрохимическую производительность и позволило обеспечить стабильное заикливание лития полуэлемента с высоким использованием серы выражается в высокой мощности разряда и кулоновской эффективности аккумуляторной батареи литий / S. Исследования импеданса показали рост сопротивления во время стадии заряда-разряда, что может быть вызвано, главным образом, агломерацией серы. Исследования, проведенные в данной работе, позволили получать высокопроизводительный двухкомпонентный сера/ПП композитный катод с трехмерной разветвленной структурой [34].

Результатом следующей совместной работы исследователей Китая, Канады и Казахстана [38] явился новый трехкомпонентный композит, состоящий из серы / полипиррола / многослойной углеродной нанотрубки (МУНТ), полученный путем полимеризации пиррольного мономера с нано-серой и водной суспензией МУНТ с последующей низкотемпературной термообработкой.

Постадийный процесс получения композита (а) и его схематичная модель (b) представлены на рисунке 1.

Полипиррол синтезируют из мономера пиррола путем химического окислительного синтеза [39] в присутствии FeCl<sub>3</sub> в качестве окислителя. 3,3 г водной суспензии МУНТ смешивают с 6 г суспензии нано-серы (10% по весу) и тщательно перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. 0,2 г пиррола добавляют к суспензии сера – МУНТ и перемешивают в течение 0,5 ч. 15 мл 0,5 моль<sup>-1</sup> раствора FeCl<sub>3</sub> добавляли по каплям к суспензии. После этого смесь обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч. Окончательное осаждение S / ПП / МУНТ проводили с помощью центрифуги, тщательно промывали деионизованной водой, а затем высушивали в вакуумной печи в течение 12ч при 70°С. И, наконец, приготовленную смесь нагревали до 150°С и выдерживали в течение 3 ч в атмосфере аргона. В полученном композите содержание серы составило 55.2%.

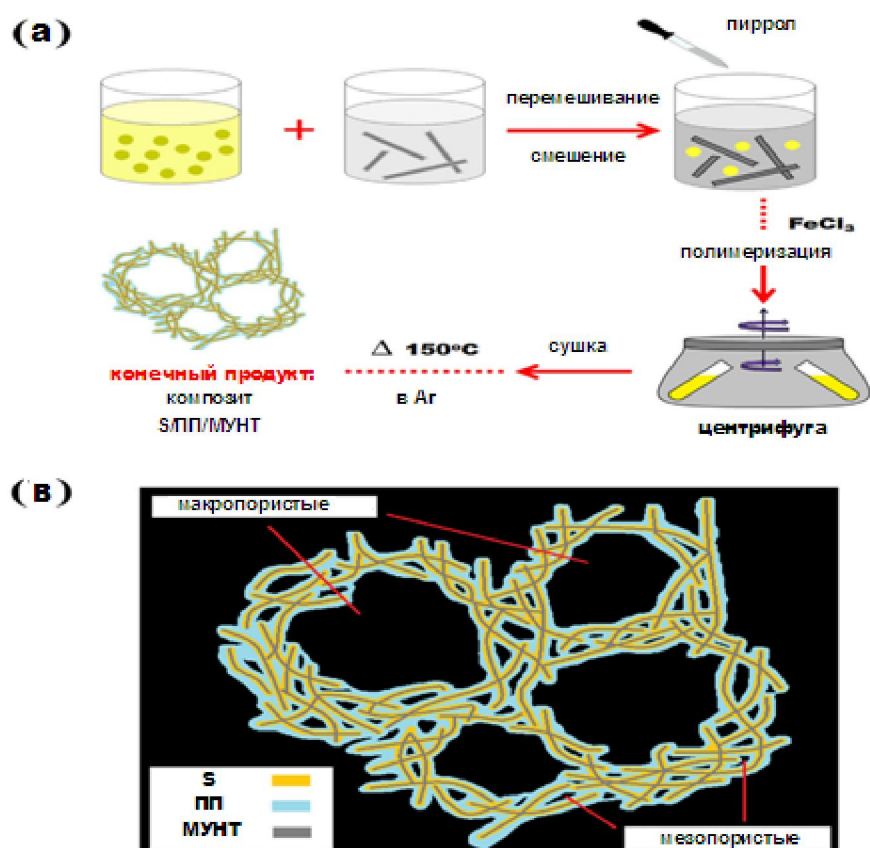


Рисунок 1 - Поставдийный процесс получения композита (а) и его схематичная модель (б)

Электрохимические свойства композитных образцов исследовали с помощью ячеек монетного типа (CR2032). Ячейка составлена из металлического анода - лития и полученного композита - катода, катодное и анодное пространство разделено микропористой полипропиленовой мембраной. Электролит приготовлен на основе солевого компонента литий бис(трифторметилсульфонил)имида и диметлового эфира тетраэтиленгликоля.

Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена структура полученного композита, частицы одинаковой дисперсности, что свидетельствует об однородности композита. В данном композите полипиррол с высокой адгезионной способностью к УМНТ действует в качестве связующего для соединения серы и МНТ матрицы, а также поглощает полисульфиды в свою пористую структуру, что в целом позитивно влияет на составную производительность в качестве катода в ячейке литий/сера. Полученный композитный катод показал высокую удельную ёмкость после 100 циклов 751 мАч/г.

Приготовленный сера/ПП /МУНТ композит состоит из высокоорганизованной структуры мезопор и макропор, взаимосвязанных друг с другом. Полученный композитный катод обладает высокой электрохимической активностью, электропроводностью и парамагнетизмом, являющиеся перспективными компонентами катодов перезаряжаемых литий-серных источников тока [38].

Неорганические керамические наполнители, такие как  $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$  [40],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [41-42],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [43], и  $\text{TiO}_2$  [44] применяются для дальнейшего улучшения проводимости катода и для предотвращения проникновения полисульфидов в органические электролиты.

Было показано [45], что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может эффективно «ловить» полисульфиды и повышать эффективность электрохимической ячейки литий/сера. Начальная разрядная ёмкость катода с добавлением оксида алюминия была 1171 мАч/г, а после 50 циклов составила 585 мАч/г при силе тока 0,25 мА /см<sup>-2</sup>.

Синтез  $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$  проводили с помощью метода высокотемпературного синтеза, как описано в предыдущей работе авторов [40]. Сера (100 меш размер частиц порошка), полианилина (20 мас.%

полианилина на саже) и  $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$  (подготовленный) или  $Al_2O_3$  смешивают в массовом соотношении 4: 1: 0,25 в мокрой шаровой мельнице при 800 оборотах в минуту в течение 3 ч с этанолом в качестве диспергатора. Для получения бинарной системы сера / полианилин смешивали таким же образом, в массовом соотношении 4: 1.

Получившиеся композиты высушивают в воздушной вентилируемой печи в течение 2 ч при 60 °С для удаления оставшегося этанола; и, наконец, подвергают тепловой обработке в две стадии в течение 3 ч при 160 °С, а затем в течение 3 ч при 300 °С в атмосфере аргона в трубчатой печи.

Композиты на основе серы/полианилина (ПА) были приготовлены простым измельчением в шаровой мельнице с частицами  $Al_2O_3$  и  $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$  в качестве добавки на основе оксидов металлов с последующей термической обработкой. Добавление  $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$  привело к уменьшению поляризации и улучшило характеристики. Для трехкомпонентного композита сера / ПА /  $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ , начальная удельная ёмкость составила 1448 мАч/г и после 100 циклов равна ~ 900 мАч/г. Было показано, что добавление  $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$  к композиту сера / ПА улучшило кинетические и электрохимические характеристики ячейки. Добавление  $Al_2O_3$  также улучшили электрохимические характеристики композита сера / ПА, обеспечивая начальную разрядную ёмкость 1392 мАч/г с удерживаемой ёмкостью 612 мАч/г после 100 циклов, что было ниже, чем для добавки  $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ .

Эти результаты указывают на то, что оксиды металлов повысили электрохимические характеристики из осерненных электродов. Композиционные материалы с добавками оксидов металлов имели более однородную морфологию по сравнению с исходным сера / ПА катодом. Тем не менее, добавка оксида алюминия оказала меньшую эффективность на композит сера / ПА по сравнению с добавкой  $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ . Полученные новые композиты на основе серы и полимеров обладают высокой редокс-активностью, термо- и хемостойкостью, полупроводниковыми свойствами, парамагнетизмом [46].

Группой исследователей разработан [47] общий подход к синтезу полисопряженных и поликонденсированных гетероароматических высокосернистых окислительно-восстановительных полимеров на основе прямой глубокой сульфуризации доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинил- метилпиридина, полидиалкилсилоксана) элементной серой. Полимеры содержат конденсированные политиофеновые, полинафтотиофеновые, полинафто- тиенотиофеновые и родственные структуры; и являются перспективными активными катодными материалами для современных перезаряжаемых литиевых источников тока. Предложен простой и эффективный метод синтеза новых редокс-полимеров, основанный на глубокой термодаталитической сульфуризации поли-н-бутилвинилового эфира элементной серой в присутствии каталитических количеств  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , сопровождающейся дегидрированием полимера, встраиванием серы в полимерную цепь, с последующим формированием полиацетиленовых и политиенотиофеновых структур. Показано, что осерненные полимеры поли-н-бутилвинилового эфира улучшают рабочие характеристики катодных композиций литий-серных аккумуляторов нового поколения [48, 49].

Тенденции развития современных производств связаны с интенсификацией технологических процессов, оптимизацией их параметров, исключением ручного труда, возможно большей механизацией и автоматизацией производства. Это непосредственно относится и к производству современного поколения химических источников тока. Следствием автоматизации их производства является не только снижение себестоимости источников тока, но и повышение стабильности характеристик электродов и источников тока в целом при снижении брака, уменьшении потерь дорогостоящих материалов и улучшении экологических характеристик производства.

Но какими бы функциями и характеристиками не обладали современные химические источники тока, остается очень весомый недостаток - недостаточная ёмкость батарей для обеспечения продолжительной работы прибора в автономном режиме. Проблема создания химических источников тока, которые будут обеспечивать продолжительную работу приборов в автономном режиме, остается актуальной и позитивно решаемой. Над этой проблемой работают ученые всего мира [2]. Каждый год в научных лабораториях создаются более совершенные химические источники тока, которые успешно внедряются в промышленное производство.



Органические соединения, синтезируемые посредством экологически безвредных методик и способов, позиционируются рядом исследователей как основа эффективных электродных материалов, призванных в значительной мере снизить негативное воздействие, оказываемое химическими источниками электрической энергии на окружающую среду.

Таким образом, анализ литературы свидетельствует о наличии различных путей синтеза редокс-полимеров и широких возможностях по их реализации. Однако при всем их разнообразии актуальными остаются проблемы, связанные с вопросами экологичности синтезов, минимизирующих техногенную нагрузку на окружающую среду.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930–2946.
- [2] Опра Д. П. Органические полимерные катодные материалы для первичных литиевых источников тока: физико-химические исследования //автореферат дис.... кандидата хим. наук. – Т. 2. – №. 04.
- [3] Тарнопольский В. А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов //Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8. – №. 1. – С. 3-11.
- [4] Chung K., Yoon W., Lee H., McBreen J., Yang X., Oh S., Ryu W., Lee J., Cho W., Cho B. // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163. P. 185.
- [5] Goodenough J. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P.449.
- [6] Опра Д. П. и др. Высокоэнергоемкие литиевые источники тока на основе гидролизного лигнина //Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2012. – №. 2 162.
- [7] Chen Z., Dahn J. // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49 P. 1079.
- [8] Tan S., Reddy M., Subba Rao G., Chowdari B. // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 147. P. 241.
- [9] Lee S. // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163. P.274.
- [10] Ma M., Chernova N., Toby B., Zavalij P., Whittingham M. // *J. Power Sources*. 2007. Vol.165. P.517.
- [11] Gong Z., Liu H., Guo X., Zhang Z., Yang Y. // *J. Power Sources*. 2004. Vol.136. P.139.
- [12] Cho J., Kim Y., Park B. // *Chem. Mater.* 2000. N12. P. 3788.
- [13] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3018.
- [14] L. Chen, L.L. Shaw, *J. Power Sources* 267 (2014) 770.
- [15] X. Ji, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9821.
- [16] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I.R. Gentle, G.Q.M. Lu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9382.
- [17] Шакирова Н.В. Влияние природы электролитных систем на механизмы электрохимических процессов, протекающих на серном электроде: Дис. канд. хим. наук. Уфа. - 2008. - 170 с.
- [18] H. Kawamoto, *Science and Technology Trends* 36/July 20, 2011.
- [19] P. Bruce, S. Freunberger, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19.
- [20] P.U. Munshi, J. Pichel, E.S. Kwei, P. Jaffray, *Invest. Res.* (2009) 41.
- [21] Ефанова В. В. Особенности твердофазного электрохимического и химического синтеза органических полупроводников р-типа для преобразователей энергии и информации / В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко, А. М. Михайлова // Интеллектуальный потенциал высшей школы – железнодорожному транспорту: сб. науч. тр. / под ред. проф. В. Т. Гуськова. –Саратов: Научная книга, 2006. – Т. 1. – С. 29–33.
- [22] Chung, W.J, Griebel, J.J, Kim, E.T, Yoon, H.S, Simmonds, A.G, Pyun.; *Utilization of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials: Synthesis, Processing & Electrochemistry*//*Journal "Nature Chemistry"* 2012
- [23] Sun, Z., Xiao, M., Wang, S., Han, D., Song, S., Chen, G., Meng, Y. ; *Sulfur-rich polymeric materials with semi-interpenetrating network structure as a novel lithium-sulfur cathode* //*Journal of Materials Chemistry*, Volume 2, Issue 24, 28 June 2014, Pages 9280-9286.
- [24] Татарина И.В. Новые полимеры некоторых производных ацетилена: дис. – Иркутск [Иркут. ин-т химии им. АЕ Фаворского СО РАН], 2007.
- [25] Коржова С. А. Новые поликонденсированные тиофены и родственные структуры: синтез и электрохимические свойства: дис. – Иркутск : [Иркут. ин-т химии им. АЕ Фаворского СО РАН], 2005.
- [26] Myachina G.F., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Korzhova S.A., Mikhaleva A.I., Skotheim T.A., Mikhailik Yu.V., Trofimov B.A. Poly(vinylene polysulphide), Poly(thienothiophene) and Related Polymers from Polyacetylene and Elemental Sulfur // Abstracts: 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. Flagstaff, Arizona, USA., 2002. - P. PR4.
- [27] Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Nosyreva V.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Skotheim T.A., and Mikhailik Yu.V. New Active Cathode Materials based on Sulfurized Polyethylene, Polystyrene and Poly(5-vinyl-2-methylpyridine) // Abstracts: VI Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials". - Novosibirsk, 2002. - P. 22.
- [28] Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Стоянов Е.С., Ковалев И.П. Сульфуризация полимеров. Сообщение 2. Политиенотиофен и родственные структуры из полиэтилена и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2000. - № 5. - С. 865-871.
- [29] Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В. Сульфуризация полимеров. Сообщение 4. Поли(4,5,6,7-

тетратионо-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-2,3-диол) и родственные структуры из полистирола и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2001. - № 2. - С. 245-251.

[30] Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Скоттгейм Т.А., Михайлик Ю.В. Осерненный поли(5-винил-2-метилпиридин): синтез и электрохимические свойства // Электрохимическая энергетика. - 2001.-Т.1, №3.-С.26-32.

[31] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G.X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4634–4638.

[32] M.M. Sun, S.C. Zhang, T. Jiang, L. Zhang, J.H. Yu, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1819–1822.

[33] X. Liang, Y. Liu, Z.Y. Wen, L.Z. Huang, X.Y. Wang, H. Zhang, *J. Power Sources* 196. (2011) 6951–6955.

[34] Y. Zhang et al. / *Journal of Power Sources* 208 (2012) 1–8.

[35] A. Wu, H. Kolla, S.K. Manohar, *Macromolecules* 38 (2005) 7873–78 D.

[36] Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, F.R. McLarnon, J. Hou, E.J. Cairns, *J. Power Sources* 89 (2000) 219–226.

[37] D.H. Han, B.S. Kim, S.J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 151. (2004) E283–E290.

[38] Y. Zhang et al. / *Electrochimica Acta* 143 (2014) 49–55.

[39] M.M. Chehimi, E. Abdeljalil, A study of the degradation and stability of polypyr-ole by inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and conductivity measurements, *Synth. Met.* 145 (2004) 15–22.

[40] X. Han, Y. Xu, X. Chen, Y.-C. Chen, N. Weadock, J. Wan, H. Zhu, Y. Liu, H. Li, G. Rubloff, C. Wang, L. Hu, *Nano Energy* 2 (2013) 1197.

[41] Z. Zhang, Y. Lai, Z. Zhang, K. Zhang, J. Li, *Electrochim. Acta* 129 (2014) 55.

[42] K. Dong, S. Zhang, H. Zhang, J. Wu, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2079.

[43] Y.J. Choi, B.S. Jung, D.J. Lee, J.H. Jeong, K.W. Kim, H.J. Ahn, K.K. Cho, H.B. Gu, *Phys. Scr.* T129 (2007) 62.

[44] Y. Zhang, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, H. Feng, X. Wu, P. Du, *Solid State Ionics.* 181 (2010) 835.

[45] J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 615.

[46] A. Yermukhambetova, et al., Examining the effect of nanosized Mg<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>O and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on S/polyaniline cathodes for lithium–sulphur batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.032>

[47] Мячина Г.Ф. Электропроводящие, фоточувствительные и редокс-активные полимеры: дис. ... докт. хим. наук. – Иркутск, 2004. – 291 с.

[48] Морозова Л.В., Михалева А.И., Татарина И.В. и др. Взаимодействие полибутилвинилового эфира с элементной серой // Высокомолек. соед. Б. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1088-1092.

[49] Trofimov B.A., Morozova L.V., Markova M.V. etc. Vinyl ethers with polysulfide and hydroxyl functions and polymers therefrom as binders for lithium-sulfur batteries // *Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 101. – P. 4051–4055

## REFERENCES

[1] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, **2008**, 2930–2946. (in Eng.).

[2] Opra D. P. Organicheskie polimernye katodnye materialy dlja pervichnyh litievnyh istochnikov toka: fiziko-himicheskie issledovanija // avtoreferat dis.... kandidata him. nauk. T. 2. №. 04. (In Russ).

[3] Tarnopol'skij V. A. *Jelektrohimicheskaja jenergetika*. **2008**, 8, 1, 3-11. (In Russ).

[4] Chung K., Yoon W., Lee H., McBreen J., Yang X., Oh S., Ryu W., Lee J., Cho W., Cho B. *J. Power Sources*. **2006**, 163, 185 (in Eng.).

[5] Goodenough J. *J. Power Sources*. **2007**, 174, 449 (in Eng.).

[6] Opra D. P. i dr. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk*. **2012**, 2, 162. (In Russ).

[7] Chen Z., Dahn J. // *Electrochim. Acta*. **2004**. Vol. 49 P. 1079 (in Eng.).

[8] Tan S., Reddy M., Subba Rao G., Chowdari B. *J. Power Sources*. **2005**, 147, 241 (in Eng.).

[9] Lee S. *J. Power Sources*. **2006**, 163, 274 (in Eng.).

[10] Ma M., Chernova N., Toby B., Zavalij P., Whittingham M. *J. Power Sources*. **2007**, 165, 517 (in Eng.).

[11] Gong Z., Liu H., Guo X., Zhang Z., Yang Y. *J. Power Sources*. **2004**, 136, 139 (in Eng.).

[12] Cho J., Kim Y., Park B. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3788. (in Eng.).

[13] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3018. (in Eng.).

[14] L. Chen, L.L. Shaw, *J. Power Sources* 267 (2014) 770 (in Eng.).

[15] X. Ji, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9821 (in Eng.).

[16] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I.R. Gentle, G.Q.M. Lu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9382. (in Eng.).

[17] Shakirova N.V. Vlijanie prirody jelektrolitnyh sistem na mehanizmy jelektrohimicheskijh processov, protekajushih na sernom jelektrode: Dis. kand. him. nauk. Ufa. - **2008**. - 170 s. (In Russ).

[18] H. Kawamoto, *Science and Technology Trends* 36/July 20, **2011**. (in Eng.).

[19] P. Bruce, S. Freunberger, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19 (in Eng.).

[20] P.U. Munshi, J. Pichel, E.S. Kwei, P. Jaffray, *Invest. Res.* (2009) 41. (in Eng.).

[21] V. V. Efanova, N. I. Vasil'chenko, A. M. Mihajlova // Intellektual'nyj potencial vysshej shkoly – zhelezodorozhnomu transportu: sb. nauch. tr. / pod red. prof. V. T. Gus'kova. *Saratov: Nauchnaja kniga*, **2006**, 1, 29–33. (In Russ).

[22] Chung, W.J, Griebel, J.J, Kim, E.T, Yoon, H.S, Simmonds, A.G, Pyun.; *Journal "Nature Chemistry"* **2012** (in Eng.).

[23] Sun, Z., Xiao, M., Wang, S., Han, D., Song, S., Chen, G., Meng, Y. *Journal of Materials Chemistry, Volume 2, Issue 24, 28 June 2014*, 9280-9286 (in Eng.).

- [24] Tatarinova I.V. Novye polimery nekotoryh proizvodnyh acetilena: dis. – Irkutsk [Irkut. in-t himii im. AE Favorskogo SO RAN], **2007**. (In Russ).
- [25] Korzhova S. A. Novye polikondensirovannye tiofeny i rodstvennye struktury: sintez i jelektrohimicheskie svoystva : dis. – Irkutsk : [Irkut. in-t himii im. AE Favorskogo SO RAN], **2005**. (In Russ).
- [26] Myachina G.F., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Korzhova S.A., Mikhaleva A.I., Skotheim T.A., Mikhailik Yu.V., Trofimov B.A. *Abstracts: 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. - Flagstaff, Arizona, USA., 2002*, PR4. (in Eng.).
- [27] Trofimov V.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Nosyreva V.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Skotheim T.A., and Mikhailik Yu.V. *Abstracts: VI Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials". - Novosibirsk, 2002*. 22(in Eng.).
- [28] Trofimov B.A., Skotgejm T.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Stojanov E.S., Kovalev I.P. *Izv. AN. Ser. him. 2000*, 5, 865-871. (In Russ).
- [29] Trofimov B.A., Skotgejm T.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Vakul'skaja T.I., Klyba L.V., Stojanov E.S., Kovalev I.P., *Izv. AN. Ser. him. 2001*, 2, 245-251.
- [30] Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Nosyreva V.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaja T.I., Skotgejm T.A., Mihajlik Ju.V. *Jelektrohimicheskaja jenergetika. 2001*, 1, 3, 26-32. (In Russ).
- [31] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G.X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu, *Electrochim. Acta 51. 2006*, 4634–4638 (in Eng.).
- [32] M.M. Sun, S.C. Zhang, T. Jiang, L. Zhang, J.H. Yu, *Electrochem. Commun. 10 2008*, 1819–1822(in Eng.).
- [33] X. Liang, Y. Liu, Z.Y. Wen, L.Z. Huang, X.Y. Wang, H. Zhang, *J. Power Sources 196. 2011*, 6951–6955(in Eng.).
- [34] Y. Zhang et al. *Journal of Power Sources 208. 2012*, 1–8 (in Eng.).
- [35] A. Wu, H. Kolla, S.K. Manohar, *Macromolecules 38, 2005*, 7873–78 D (in Eng.).
- [36] Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, F.R. McLamon, J. Hou, E.J. Cairns, *J. Power Sources 89, 2000*, 219–226 (in Eng.).
- [37] D.H. Han, B.S. Kim, S.J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc. 151, 2004*, E283–E290. (in Eng.).
- [38] Y. Zhang et al. *Electrochimica Acta 143, 2014*, 49–55(in Eng.).
- [39] M.M. Chehimi, E. Abdeljalil, A study of the degradation and stability of polypyr-ole by inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and conductivity measurements, *Synth. Met. 145, 2004*, 15–22. (in Eng.).
- [40] X. Han, Y. Xu, X. Chen, Y.-C. Chen, N. Weadock, J. Wan, H. Zhu, Y. Liu, H. Li, G. Rubloff, C. Wang, L. Hu, *Nano Energy 2, 2013*, 1197 (in Eng.).
- [41] Z. Zhang, Y. Lai, Z. Zhang, K. Zhang, J. Li, *Electrochim. Acta 129, 2014*, 55(in Eng.).
- [42] K. Dong, S. Wang, H. Zhang, J. Wu, *Mater. Res. Bull. 48, 2013*, 2079(in Eng.).
- [43] Y.J. Choi, B.S. Jung, D.J. Lee, J.H. Jeong, K.W. Kim, H.J. Ahn, K.K. Cho, H.B. Gu, *Phys. Scr. T129, 2007*, 62. (in Eng.).
- [44] Y. Zhang, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, H. Feng, X. Wu, P. Du, *Solid State Ionics 181, 2010*, 835 (in Eng.).
- [45] J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol. 13, 2002*, 615(in Eng.).
- [46] A. Yermukhambetova, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.032> (in Eng.).
- [47] Mjachina G.F. *Jelektroprovodjashhie, fotochuvstvitel'nye i redoks-aktivnye polimery: dis. ... dokt. him. nauk. – Irkutsk, 2004. – 291 p.* (In Russ).
- [48] Morozova L.V., Mihaleva A.I., Tatarinova I.V. *Vysokomolek soed. B. 2004*, 46, 6, S. 1088-1092. (In Russ).
- [49] Trofimov B.A., Morozova L.V., Markova M.V. etc. *Applied Polymer Science. 2006*, 101, 4051-4055 (in Eng.).

Г.К. Бишимбаева, Д.С. Жумабаева

Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты

### ӨНЕРКӘСІП ПОЛИМЕРЛЕРІН ТІКЕЛЕЙ КҮКІРТТЕНДІРУ АРҚЫЛЫ КАТОД МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ЖАҢА КОМПОНЕНТЕРІН АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ТИІМДІ ӘДІСТЕРІ

**Аннотация.** Бұл шолу катод материалдардың жаңа компоненттерін өнеркәсіп полимерлерінің негізінде тікелей күкірттену алу әдістеріне арналады. Тікелей терең күкірттену негізінде политүйіндес және поликонденсациялық жоғарыкүкіртті тотығу-тотықсыздану полимерлерін (полиэтилен, полистирол, полиацетилен, полианилин және де басқа) элементті күкіртпен синтездеу тәсілдері қарастырылды. Синтез жағдайлары, катализатор мен қоспалардың әсері қарастырылды. Композиттердің химиялық құрамы мен синтезделген үлгідегі күкірт мөлшерінің әсері қаралды. Циклдік вольтамперометрия және ТГА әдістерімен алынған катод материалдарының электрохимиялық сипаттамалары зерттелді.

**Түйін сөздер:** актив катод материалдары, күкірттену, полимерлер.