

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 113–128

Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 113–128

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-113-128>, EDN: BAROQI

Научная статья

УДК 541.136/136.88

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЁМКОСТИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЦИКЛИРОВАНИЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е. В. Карасева, Д. В. Колосницын[✉], Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

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

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

Колосницын Дмитрий Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, Уфимский Институт химии, DKolosnitsyn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>

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

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

Аннотация. Изучено влияние содержания серы в положительных электродах (поверхностной ёмкости серных электродов) на характеристики литий-серных ячеек с электролитами на основе сульфолана – глубину электрохимического восстановления серы, изменение ёмкости и кулоновской эффективности в процессе циклирования. Показано, что причиной снижения ёмкости литий-серных ячеек на начальном этапе циклирования является вытеснение серы из тыльных областей пористого положительного электрода на лицевые (фронтальные). Установлено, что для достижения максимально возможной удельной энергии литий-серных аккумуляторов с электролитами на основе сульфолана поверхностная ёмкость положительных электродов должна лежать в диапазоне 2-3 мА·ч/см².

Ключевые слова: литий-серные ячейки (аккумуляторы), содержание серы в положительном электроде, поверхностная ёмкость серного электрода, полисульфиды лития, циклирование, электролиты на основе сульфолана

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии» и по теме № 121111900148-3 «Экспериментальные и теоретические исследования энергоёмких электродных и электролитных материалов для электрохимических накопителей энергии».

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия».

Для цитирования: Карасева Е. В., Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на длительность циклирования литий-серных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 3. С. 113–128. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-113-128>, EDN: BAROQI

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

Article

The effect of surface capacity of positive electrodes on cycle life of lithium-sulfur batteries

E. V. Karaseva, D. V. Kolosnitsyn[✉], E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry Ufa Federal Research Centre RAS
69 build Prospect Oktyabrya, 450054 Ufa city, Russia*

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

Dmitrii V. Kolosnitsyn, DKolosnitsyn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>

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

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

Abstract. The effect of sulfur content in positive electrodes (the surface capacity of sulfur electrodes) on the characteristics (such as the depth of sulfur electrochemical reduction, changes in capacitance and Coulomb efficiency during cycle life) of lithium-sulfur cells with electrolytes based on sulfolane was studied. It was shown that the reason for the capacitance decrease of the lithium-sulfur cells at the early stage of its cycle life is the displacement of sulfur of the porous positive electrode from the rear regions into the front ones. It was established that in order to achieve the maximum possible specific energy of the lithium-sulfur batteries with the electrolytes based on sulfolane, the surface capacitance of the positive electrodes should be in the range of 2-3 mA·h/cm².

Keywords: lithium-sulfur cells (batteries), sulfur content in a positive electrode, surface capacitance of sulfur electrode, lithium polysulfides, cycling, sulfolane-based electrolytes

Acknowledgment. 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” and topic No. 121111900148-3 “Experimental and theoretical studies of energy-intensive electrode and electrolyte materials for electrochemical energy storage devices.

The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use “Chemistry”.

For citation: Karaseva E. V., Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. The effect of surface capacity of positive electrodes on cycle life of lithium-sulfur batteries. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 113–128 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-3-113-128>, EDN: BAROQI

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

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых проблем, препятствующих коммерциализации литий-серных аккумуляторов (ЛСА), является быстрое снижение ёмкости в процессе циклирования. Как правило, длительность циклирования прототипов ЛСА ограничивается 250–450 циклами [1]. Наиболее быстрое снижение ёмкости ЛСА, почти на 20–50% от первоначального значения, происходит на начальном этапе циклирования, особенно в течение первых 10–30 циклов [2]. Затем скорость снижения ёмкости уменьшается и остаётся практически постоянной до окончания циклирования. Отличительной особенностью литий-серных аккумуляторов от аккумуляторов на основе других электрохимических систем является растворимость активных материалов положительного электрода, серы и продуктов её восстановления, полисульфидов лития, в электролитах. Поэтому литий-серные аккумуляторы относятся к аккумуляторам с жидким катодом [3]. Именно растворимость активных матери-

лов положительного электрода в электролитах определяет многие свойства ЛСА, например такие, как скорость снижения ёмкости в процессе циклирования, кулоновскую эффективность и скорость саморазряда.

Снижение ёмкости ЛСА в процессе циклирования может быть обусловлено одновременным действием нескольких факторов – перераспределением серы по объёму серного электрода, пассивацией поверхности углеродных частиц, входящих в состав серного электрода, нерастворимыми продуктами электрохимических реакций, капсулированием серы в микропорах углеродных частиц, деструкцией компонентов электролитных систем на отрицательном электроде и другими причинами. Наличие двух участков на кривых снижения ёмкости ЛСА в процессе циклирования указывает, по крайней мере, на две группы причин этого явления.

Положительный электрод литий-серных аккумуляторов является пористым электродом, в котором электрохимические

превращения серы и продуктов её восстановления осуществляются на поверхности углеродных частиц, входящих в его состав. Вследствие различий в омических сопротивлениях электролита и углеродной матрицы по толщине положительного электрода с наибольшей скоростью электрохимические процессы протекают в его лицевых (фронтальных) областях, т. е. областях, обращённых к отрицательному электроду, а с наименьшей – в тыльных областях, примыкающих к токовому коллектору. Из-за разницы в скоростях электрохимических реакций в лицевых и тыльных областях положительного электрода и нахождения активных материалов положительного электрода в растворенном состоянии в электролите в процессе зарядно-разрядного циклирования ЛСА может происходить перераспределение серы по толщине серного электрода. Конечные продукты электрохимических превращений – элементарная сера и сульфид лития – не растворимы в электролите и по мере образования осаждаются на поверхности углеродных частиц, что, в конечном итоге, приводит к пассивации их поверхности. Поэтому перераспределение серы и продуктов её восстановления по толщине положительного электрода является крайне нежелательным явлением, приводящим к пассивации лицевой поверхности положительного электрода нерастворимыми продуктами электрохимических реакций и, как следствие, к снижению его ёмкости.

Степень перераспределения продуктов электрохимических реакций по толщине положительного электрода будет зависеть от глубины проникновения электрохимических реакций в объём пористого электрода, которая определяется соотношением скоростей переноса заряда через объём электролита и фазовую границу электрод/электролит [4, 5]. Иначе говоря, определяется соотношениями удельной электропроводности электролитов и токов обмена электрохимических реакций [6]:

$$L = \sqrt{\frac{\kappa_3}{\kappa_k}}, \quad (1)$$

где L – характеристическая длина пористого электрода – параметр характеризующий глубину проникновения электрохимической реакции в объём электрода; κ_3 – ионная электропроводность электролита; $\kappa_k = \frac{2\alpha z F i_0}{RT}$ – кинетическая проводимость (величина обратная сопротивлению переноса заряда).

Твёрдофазные продукты электрохимических реакций – сера при заряде и сульфид лития при разряде – будут преимущественно образовываться в лицевых (фронтальных) областях положительного электрода. Поэтому одной из наиболее вероятных причин быстрого снижения ёмкости ЛСА на начальном этапе циклирования может быть пассивация лицевых областей положительного электрода твёрдофазными продуктами электрохимических реакций, приводящая, с одной стороны, к уменьшению величины рабочей поверхности положительного электрода, а с другой – к исключению из электрохимических процессов части активных материалов в результате их осаждения и накопления на электрохимически неактивных участках положительного электрода.

Если эта гипотеза справедлива, то следует ожидать, что величина начального снижения ёмкости литий-серных ячеек (ЛСЯ) в процессе циклирования будет зависеть от толщины активного слоя положительного электрода, состава и свойств электролитов. С увеличением толщины положительного электрода степень снижения ёмкости на начальном этапе циклирования ЛСЯ должна увеличиваться. Кроме того, величина начального снижения ёмкости должна зависеть и от удельного сопротивления электролитной системы, и от кинетики электрохимических процессов, протекающих при заряде и разряде ЛСА.

Для подтверждения этой гипотезы нами было изучено влияние на скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования поверхностной ёмкости (толщины) положительных электродов и свойств электролитов, поскольку они определяют кинетику электрохимических

превращений серы и полисульфидов лития, а следовательно, и характер распределения электрохимически активных компонентов положительного электрода по его объёму (толщине). В случае справедливости выдвинутой гипотезы с уменьшением содержания серы в положительном электроде и увеличением отношения ионной проводимости к току обмена скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек на начальном этапе циклирования будет уменьшаться.

Для выяснения возможных причин быстрого снижения ёмкости на начальных этапах циклирования литий-серных ячеек нами было изучено влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на глубину электрохимического восстановления серы. В качестве электролитов использовали 1 М растворы LiClO_4 и LiSO_3CF_3 в сульфолане, обладающие различной электропроводностью и степенью электролитической диссоциации электролитных солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования проводили в герметичных двухэлектродных дисковых ячейках собственной разработки, изготовленных из нержавеющей стали. Отрицательные электроды были изготовлены из литиевой фольги (99.9%, China Energy Lithium, Китай) толщиной 100 мкм, сепаратором служил сепарационный материал Celgard® 3501 (Celgard, США).

Серные электроды, использованные в работе, имели следующий состав: S (99.5 мас.%, Acros, Бельгия) – 70 мас.%, Ketjenblack® EC600-JD (Akzo Nobel, Нидерланды) – 10 мас.% и полиэтиленоксид ($\text{MW } 4 \times 10^6$, Aldrich, США) – 20 мас.%.

В качестве электролитных растворов были изучены 1М растворы перхлората лития (LiClO_4 , battery grade, 99.995%, Aldrich, США) и трифторметансульфоната лития (LiSO_3CF_3 , 99.995%, battery grade, Aldrich, США) в сульфолане. Сульфолан – растворитель, обладающий высокой ионизирующей способностью, хорошо растворяющий

литиевые соли различной природы, в том числе и полисульфиды лития. Следует отметить, что сульфолан имеет высокую температуру вспышки ($> 166^\circ\text{C}$ [7]); кроме того, при реакции сульфолана с металлическим литием не образуются газообразные продукты. Электролит вводили в ячейку с помощью микрошприца MICROLITER™ Syringe (Hamilton Company, США) объёмом 50 мкл. Точность дозирования электролита в ячейках составляла $\pm 5\%$. Содержание серы и электролита в положительных электродах литий-серных ячеек суммировано в таблице.

Все операции по приготовлению электролитных растворов и сборке литий-серных ячеек были проведены в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха.

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование литий-серных ячеек осуществляли в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В при температуре $+30^\circ\text{C}$ с помощью батарейного тестера BT-05PG (разработка Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) [8–10]. Плотность тока заряда составляла 0.1 mA/cm^2 , плотность тока разряда – 0.2 mA/cm^2 .

Обработку результатов электрохимических исследований производили с помощью программы Data Analyzer (Россия), входящей в состав специализированного программного пакета ElChemLab V2.0 (Россия) [11, 12]. Программа Data Analyzer предназначена для построения зарядно-разрядных кривых, расчёта энергетических характеристик батареи (ёмкости, энергии, кулоновской эффективности, КПД), внутреннего сопротивления батареи, тока утечки (коррозии), обработку сигналов с внешних датчиков (дилатометрического, температурного). Программа позволяет обрабатывать файлы с экспериментальными данными, представленными в табличном виде, содержащими информацию по изменению во времени силы тока, напряжения на ячейке, потенциала рабочего электрода относительно электро-

Table 1

Содержание серы (Q_s) и электролита в положительных электродах литий-серных ячеек
The content of sulfur (Q_s) and electrolyte in the positive electrodes of lithium-sulfur cells

1M LiClO ₄ в сульфолане			1M LiSO ₃ CF ₃ в сульфолане		
Q_s , мА·ч/см ²	Q_s , мг(S)/см ²	$V_{\text{электролита}}$, μл/мА·ч	Q_s , мА·ч/см ²	Q_s , мг(S)/см ²	$V_{\text{электролита}}$, μл/мА·ч
0.51	0.30	4.8 ¹	0.55	0.33	4.8 ¹
1.47	0.88	4.0	1.60	0.96	4.0
2.08	1.24	4.0	2.24	1.34	4.0
3.27	1.95	4.0	3.34	1.99	4.0
4.89	2.92	3.0 ²	4.52	2.70	2.8 ³

Примечание. ¹Электролита в литий-серной ячейке в количестве 4 мкл/мА·ч было недостаточно для заполнения пор сепаратора.

²Электролит в количестве более 3.0 мкл/мА·ч не впитывался в серный электрод.

³Электролит в количестве более 2.8 мкл/мА·ч не впитывался в серный электрод.

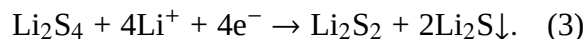
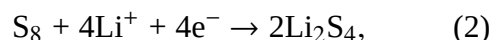
Note. ¹The electrolyte in the lithium-sulfur cell in the amount of 4 μl/mA·h was not enough to fill the pores of the separator.

²The electrolyte in an amount of more than 3.0 μl/mA·h was not absorbed into the sulfuric electrode.

³The electrolyte in an amount of more than 2.8 μl/mA·h was not absorbed into the sulfuric electrode.

да сравнения и другую информацию (например, данных с внешних датчиков).

смесь сульфида и дисульфида лития:



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние толщины электродов и фоновой соли на разрядные зависимости ЛСЯ

Проведённые исследования показали, что как поверхностная ёмкость положительных электродов, так и природа анионов фоновых солей оказывают влияние на форму разрядных кривых литий-серных ячеек (рис. 1). На разрядных кривых ЛСЯ наблюдаются две площадки. На высоковольтной площадке происходит электрохимическое восстановление серы и длинноцепных полисульфидов лития (уравнение (2)), а на низковольтной – средне- и короткоцепных полисульфидов лития (уравнение (3)) [13–16]. В рабочем диапазоне напряжений при приемлемой плотности тока (в режиме более 0.1 С) из-за низкой скорости электрохимического восстановления дисульфида лития полного восстановления серы до сульфида лития не происходит, а образуется

С увеличением поверхностной ёмкости положительных электродов глубина электрохимического восстановления серы первоначально увеличивается, а затем снижается. Наибольшая глубина электрохимического восстановления серы в ЛСЯ с электролитом на основе LiSO₃CF₃ составляет около 1350 мА·ч/г(S) и достигается при поверхностной ёмкости серного электрода 2.5 мА·ч/см² (рис. 1, б и рис. 2, з). Максимальная глубина электрохимического восстановления серы в ЛСЯ с электролитами на основе LiClO₄ составляет 1250 мА·ч/г(S) при поверхностной ёмкости 2.75 мА·ч/см² (рис. 1, а и 2, в). Вне зависимости от природы фоновой соли изменение ёмкости ЛСЯ происходит за счёт ёмкости, отдаваемой на низковольтной разрядной площадке. Первоначально, по мере увеличения поверхностной ёмкости серных электродов, длина низковольтной площадки увеличивается, а затем начинает снижаться. Исключение

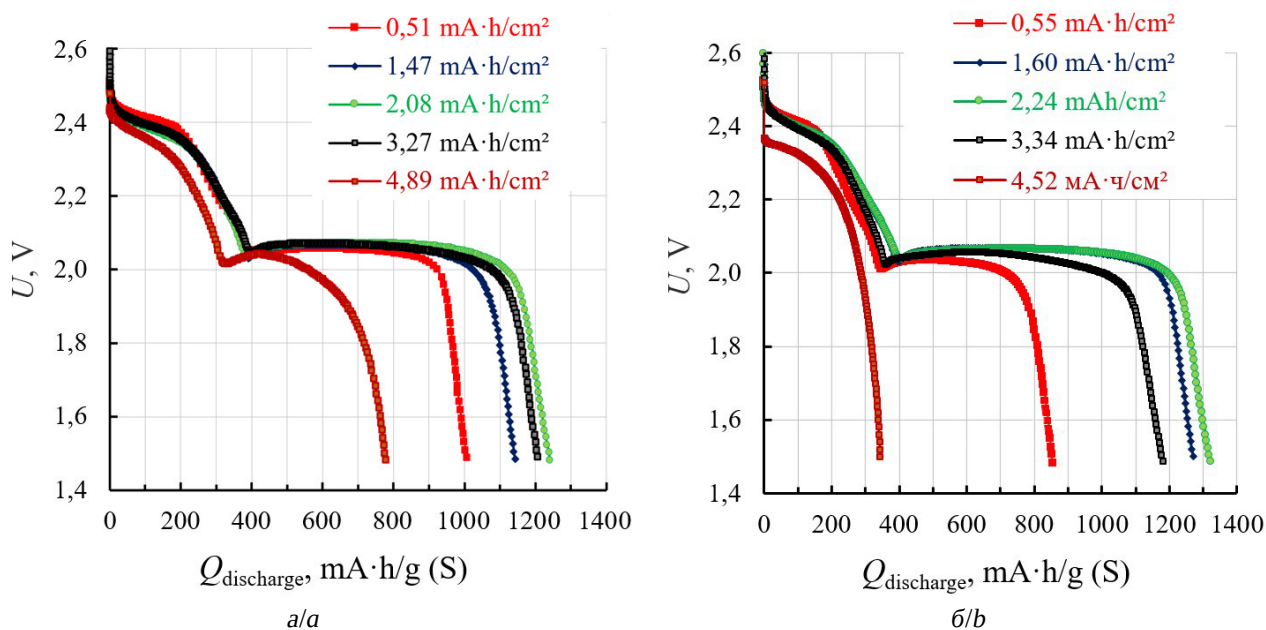


Рис. 1. Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на форму разрядных кривых литий-серных ячеек и глубину электрохимического восстановления серы (1-й цикл): а – 1М LiClO₄ в сульфолане, б – 1М LiSO₃CF₃ в сульфолане

Fig. 1. The effect of the surface capacitance of the positive electrode on the shape of the discharge curves of lithium-sulfur cells and the depth of the electrochemical reduction of sulfur (1st cycle): а – 1M LiClO₄ in sulfolane, б – 1M LiSO₃CF₃ in sulfolane

составляют ЛСЯ с положительными электродами с поверхностной ёмкостью более 4.5 mA·ч/cm².

Разрядное напряжение как на высоковольтной, так и низковольтной разрядных площадках ЛСЯ с положительными электродами большой ёмкости ($Q > 4.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$) и электролитом на основе перхлората лития существенно ниже, чем для ЛСЯ с электродами меньшей ёмкости (см. рис. 1, а). Также увеличение поверхностной ёмкости положительного электрода приводит и к изменению формы разрядной кривой – на низковольтной площадке она становится более полой.

Разрядное напряжение ЛСЯ с положительными электродами большой ёмкости и электролитом на основе трифторметансульфоната лития также существенно ниже по сравнению с разрядным напряжением ЛСЯ с электродами меньшей ёмкости (см. рис. 1, б). Кроме того, на разрядной кривой

этих ячеек низковольтная площадка отсутствует.

Зависимости разрядной ёмкости ЛСЯ от поверхностной ёмкости положительных электродов имеют колоколообразную форму (см. рис. 2). Первоначальное увеличение глубины восстановления серы является следствием переноса образовавшихся полисульфидов лития из положительного электрода в электролит, размещённый в порах сепаратора. Перенос полисульфидов лития из положительного электрода в электролит, размещённый в порах сепаратора, снижает их содержание в положительном электроде, что и приводит к уменьшению его ёмкости по сравнению с теоретически ожидаемой. Характер распределения полисульфидов лития между сепаратором и положительным электродом изменяется по мере увеличения его поверхностной ёмкости. С увеличением поверхностной ёмкости положительных электродов доля полисульфидов лития, переносимая из положительного

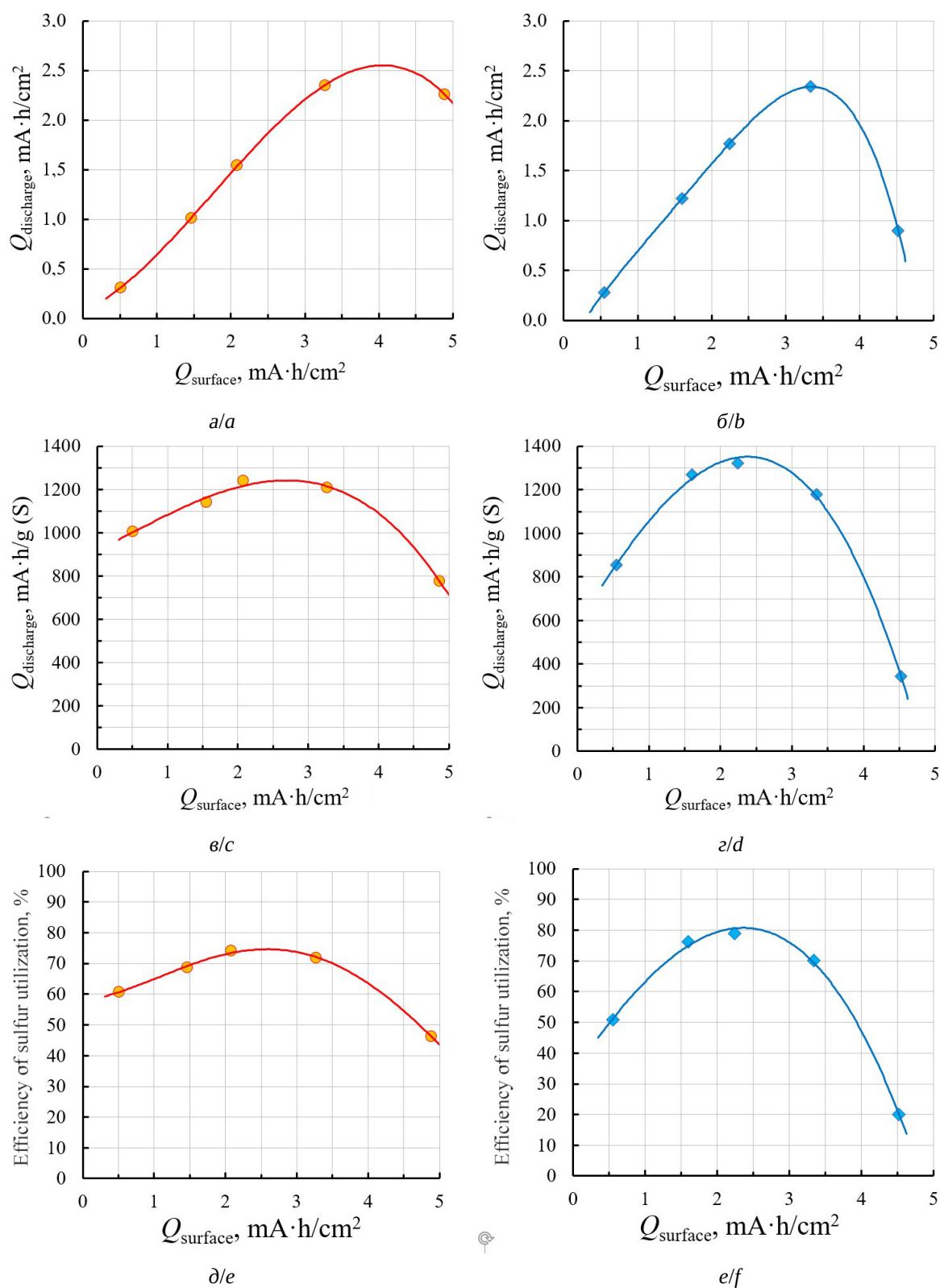


Рис. 2. Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы (1-й цикл): а, в, д – 1M LiClO₄ в сульфолане, б, г, е – 1M LiSO₃CF₃ в сульфолане

Fig. 2. The effect of the surface capacitance of the positive electrode on the depth of the electrochemical reduction of sulfur (1st cycle): a, c, e – 1M LiClO₄ in sulfolane, b, d, f – 1M LiSO₃CF₃ in sulfolane

электрода в сепаратор, уменьшается. В результате этого и происходит увеличение эффективности использования образовавшихся полисульфидов лития.

Однако при дальнейшем увеличении поверхностной ёмкости серных электродов перенос полисульфидов лития из тыльных областей в лицевые области положительного электрода приводит к их пассивации, что затрудняет электрохимические превращения полисульфидов лития и, как следствие, снижает разрядную ёмкость литий-серных ячеек.

Таким образом, колоколообразная форма зависимостей глубины электрохимического восстановления серы и эффективности её использования от величины поверхностной ёмкости положительных электродов, с одной стороны, является следствием перераспределения полисульфидов лития между сепаратором, лицевыми и тыльными областями положительного электрода, а с другой стороны, пассивации лицевых областей положительного электрода труднорастворимыми в электролите твердофаз-

ными продуктами электрохимических реакций.

Влияние поверхностной ёмкости электродов на разрядное напряжение ЛСЯ

При увеличении поверхностной ёмкости серных электродов разрядное напряжение ЛСЯ на высоковольтной площадке практически линейно уменьшается, а на низковольтной площадке проходит через максимум (рис. 3). Природа аниона фоновой соли оказывает влияние на зависимости изменения разрядных напряжений на высоковольтных и низковольтных площадках разрядных кривых ЛСЯ. На фоне перхлората лития разрядное напряжение на высоковольтной площадке с увеличением поверхностной ёмкости серных электродов изменяется сильнее, чем на фоне трифторметансульфоната лития. На низковольтной площадке с увеличением поверхностной ёмкости положительного электрода разрядное напряжение ЛСЯ с электролитами на основе трифторметансульфоната лития изменяется сильнее, чем

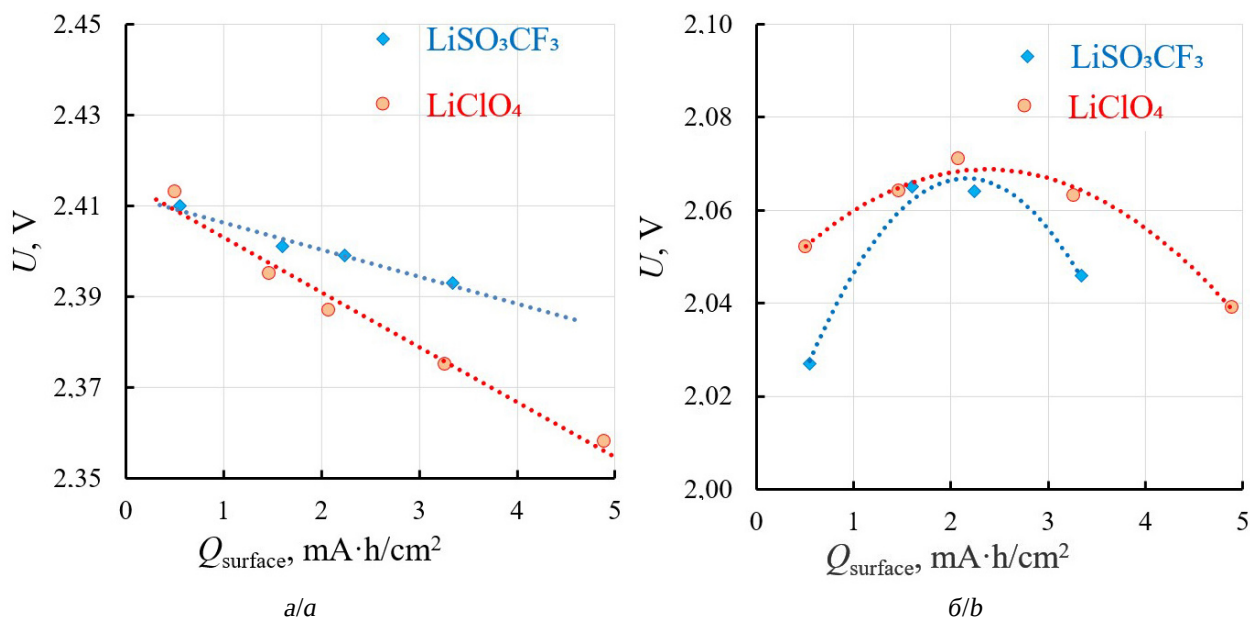


Рис. 3. Влияние поверхностной ёмкости серного электрода на потенциалы высоковольтной (а) и низковольтной (б) площадок на разрядных кривых ЛСЯ (1-й цикл)

Fig. 3. The effect of the surface capacitance of the sulfur electrode on the potentials of the high-voltage (a) and low-voltage (b) pads on the discharge curves of the LSC (1st cycle)

с электролитами, содержащими перхлорат лития.

Снижение разрядного напряжения на высоковольтной площадке указывает на то, что увеличение поверхностной ёмкости положительного электрода приводит к уменьшению скорости электрохимического восстановления длиноцепных полисульфидов лития ($n > 4$). Вероятно, это вызвано двумя причинами – увеличением омического сопротивления слоя электролита, размещенного в углеродном каркасе положительного электрода, и возрастанием перенапряжения процесса электрохимического восстановления длиноцепных полисульфидов лития вследствие пассивации поверхности углеродных частиц в лицевой области положительного электрода труднорастворимыми продуктами электрохимических реакций (серой и сульфидом лития) в результате вытеснения электрохимических процессов из тыльных областей электрода в лицевые.

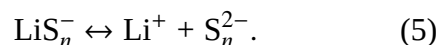
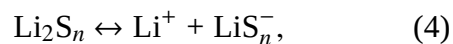
Более существенное уменьшение разрядного напряжения ЛСЯ с электролитом на основе перхлората лития указывает на меньшую глубину проникновения электрохимической реакции в объём серного электрода по сравнению с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. В целом, как следует из величин разрядных напряжений ЛСЯ, на высоковольтных площадках увеличение поверхностной ёмкости положительных электродов приводит к уменьшению средней скорости электрохимического восстановления длиноцепных полисульфидов лития. Наиболее быстро она уменьшается для ячеек с электролитами на основе перхлората лития.

Колоколообразная зависимость изменения разрядного напряжения ЛСЯ на низковольтных площадках указывает на действие, по крайней мере, двух факторов. Первоначальное увеличение разрядного напряжения на низковольтной площадке, происходящее по мере увеличения поверхностной ёмкости серных электродов, может быть объяснено возрастанием концентрации средне- и короткоцепных полисульфидов лития в ли-

цевых областях положительного электрода в результате их переноса из тыльных областей. Последующее уменьшение разрядного напряжения на низковольтных площадках, вероятно, вызвано увеличением степени пассивации лицевых областей положительных электродов по мере увеличения их поверхностной ёмкости. Более пологая зависимость изменения разрядного напряжения ЛСЯ на низковольтной площадке с электролитами на основе перхлората лития, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития, возможно, обусловлена меньшей подвижностью полисульфидов лития в молекулярной форме по сравнению с ионной.

Различия в глубине проникновения электрохимических реакций в объём положительного электрода может быть объяснено различиями в формах существования полисульфидов лития в электролитных растворах перхлората и трифторметансульфоната лития, поскольку именно формы существования полисульфидов лития в растворах определяют их реакционную способность. Наибольшей реакционной способностью обладают длиноцепные полисульфиды лития в молекулярной форме. По мере уменьшения длины полисульфидной цепи реакционная способность полисульфидов лития снижается. В моно- и дианионной форме полисульфиды лития обладают меньшей реакционной способностью, чем в молекулярной форме.

Полисульфиды лития являются солями полисульфановых кислот и в полярных средах подвергаются электролитической диссоциации по первой или второй ступеням:



Степень электролитической диссоциации полисульфидов лития определяется длиной полисульфидной цепи, полярностью и сольватирующей способностью растворителей, присутствием в системе других литиевых солей.

Перхлорат лития хорошо диссоциирует в сульфолановых электролитных растворах [17] и сдвигает равновесие электролитической диссоциации полисульфидов лития в сторону образования молекулярных форм. Поскольку трифторметансульфонат лития в сульфолановых растворах диссоциирует в меньшей степени, чем перхлорат лития, полисульфиды лития в электролитных системах на основе трифторметансульфоната лития в большей степени присутствуют в анионных формах.

Молекулярные формы полисульфидов лития более легко подвергаются электрохимическому восстановлению, чем анионные формы вследствие частичной компенсации отрицательного заряда на концевых атомах серы катионами лития. Поскольку скорость электрохимического восстановления серы уменьшается по мере увеличения степени её восстановления (плотности отрицательного заряда на атоме серы), следовало бы ожидать, что и большая глубина восстановления серы, и более высокая скорость процессов электрохимических превращений полисульфидов лития будут достигаться в ячейках с электролитами на основе перхлората лития, чем на основе трифторметансульфоната лития. Однако исходя из уравнения (1) можно полагать, что глубина проникновения в пористый электрод реакций электрохимических превращений полисульфидов лития в электролитах на основе трифторметансульфоната лития выше, чем перхлората лития. Это означает, что в электролитных системах на основе трифторметансульфоната лития процессы электрохимических превращений полисульфидов лития распределены по объёму положительного электрода более равномерно, чем в электролитных системах на основе перхлората лития.

Вследствие более низкой скорости электрохимического восстановления короткоцепных полисульфидов лития ($n < 4$) по сравнению со скоростью восстановления длинноцепных полисульфидов лития, глубина проникновения процесса их восстанов-

ления в объём положительного электрода больше, чем в случае длинноцепных полисульфидов лития. По мере увеличения поверхностной ёмкости положительных электродов концентрация короткоцепных полисульфидов лития в лицевой области положительного электрода в процессе разряда ЛСЯ увеличивается, что и приводит к увеличению скорости их электрохимического восстановления и увеличению разрядного напряжения на низковольтной площадке. При достижении поверхностной ёмкости более 2.2–2.3 мА·ч/см² концентрация короткоцепных полисульфидов лития в реакционной зоне становится критической, что приводит к интенсивной пассивации поверхности углеродных частиц, входящих в состав положительного электрода, труднорастворимыми продуктами – дисульфидом и сульфидом лития – и, как следствие, снижению разрядного напряжения.

Влияние поверхностной ёмкости серных электродов на скорость снижения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования

В процессе зарядно-разрядного циклирования ёмкость литий-серных ячеек снижается (рис. 4). На зависимостях ёмкости ЛСЯ от количества зарядно-разрядных циклов можно выделить два участка, различающихся скоростью снижения ёмкости. На первом участке наблюдается более быстрое снижение ёмкости ЛСЯ, чем на втором. Кроме того, скорость и глубина снижения ёмкости на первом участке зависят как от поверхностной ёмкости положительных электродов, так и природы фоновой соли. На втором участке скорость снижения ёмкости слабо зависит от толщины электрода и свойств фоновой соли.

Скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек на начальном этапе циклирования с электролитами на основе растворов перхлората лития в сульфолане выше, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. С увеличением толщины серного электрода глубина падения их ёмкости на начальном участке увеличивается.

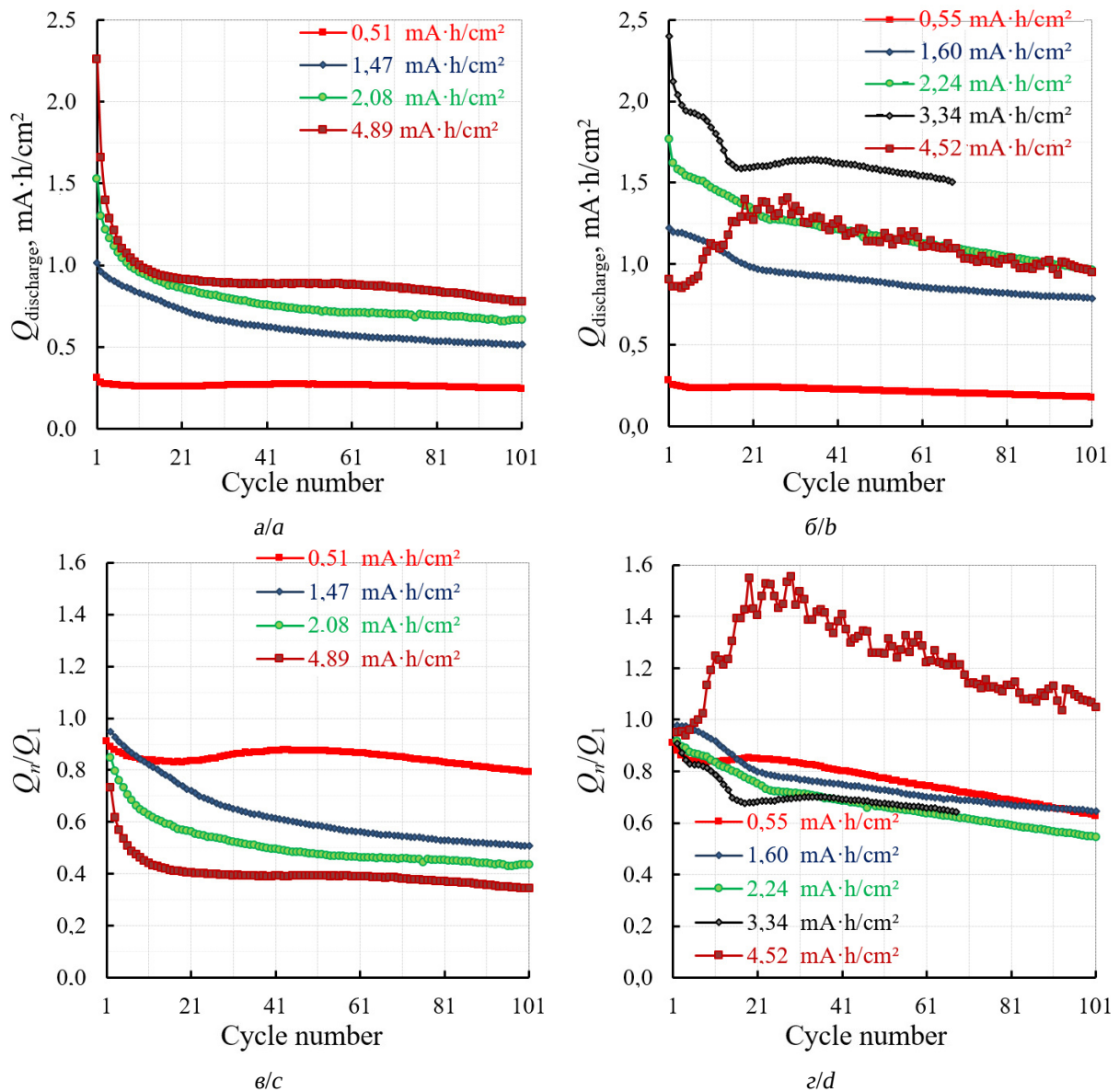


Рис. 4. Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на изменение удельной разрядной ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования: а, в – 1M LiClO₄ в сульфолане, б, г – 1M LiSO₃CF₃ в сульфолане
 Fig. 4. The effect of the surface capacitance of the positive electrode on the change in the specific discharge capacitance of lithium-sulfur cells during cycle life: a, c – 1M LiClO₄ in sulfolane, b, d – 1M LiSO₃CF₃ in sulfolane

Особенно существенно – до 60% от начального значения – снижается ёмкость электродов с поверхностной ёмкостью более 4-5 mA·ч/cm². Сильная зависимость глубины снижения ёмкости ЛСЯ на начальных этапах циклирования от поверхностной ёмкости положительных электродов подтверждает гипотезу перераспределения серы по объёму электрода в процессе циклирования.

Чем больше поверхностная ёмкость, тем толще электрод и тем сильнее происходит вытеснение серы из тыльных областей положительного электрода в его лицевые области в процессе циклирования ЛСЯ.

Скорость снижения ёмкости на втором, более пологом, участке слабо зависит от толщины электродов и природы аниона фоновой соли. Этот факт подтверждает гипоте-

зу о том, что на втором участке зависимостей $Q - n$ ёмкость ЛСЯ снижается в результате микрокапсулирования серы в порах углеродных частиц, разрушения структуры электрода и деструкции компонентов электролитных систем, поскольку эти процессы не зависят от поверхностной ёмкости, а всецело определяются удельным количеством электричества, прошедшем через электрод в процессе циклирования.

Быстрое уменьшение ёмкости ЛСЯ на начальных этапах циклирования обусловлено в основном перераспределением серы по объёму положительного электрода. Поскольку в электролитных системах на основе перхлората лития электрохимические реакции в большей степени вытесняются на поверхность положительного электрода, чем в электролитах на основе трифторметансульфоната лития, скорость снижения ёмкости ЛСЯ в перхлоратных растворах выше, чем в трифторметансульфонатных (см. рис. 4).

Разрядная ёмкость ЛСЯ с электролитами на основе трифторметансульфоната лития также быстро снижается на начальном этапе циклирования (см. рис. 4, б). Однако глубина снижения ёмкости существенно ниже, чем в случае электролитов на основе перхлората лития. Увеличение поверхностной ёмкости электродов приводит к возрастанию глубины её снижения на начальном этапе циклирования. Скорость снижения разрядной ёмкости ЛСЯ с электролитами на основе трифторметансульфоната лития на втором этапе циклирования не зависит от поверхностной ёмкости положительных электродов.

Влияние природы аниона фоновой соли на скорость снижения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования наиболее ярко проявляется на нормированных кривых зависимостей ёмкости ЛСЯ от количества циклов (см. рис. 4, в, г).

Неравномерное распределение электрохимических реакций по объёму положительного электрода приводит и к неравномерному распределению и твёрдофазных про-

дуктов реакций – серы и сульфида лития. В результате этого происходит пассивация части поверхности положительных электродов и исключение серы и сульфида лития, осадившихся на запассивированных поверхностях положительных электродов, из электрохимических реакций. И пассивация поверхности положительных электродов, и исключение активного материала положительного электрода из электрохимических реакций – все это приводит, в конечном итоге, к уменьшению ёмкости литий-серных ячеек.

Влияние поверхностной ёмкости серных электродов на кулоновскую эффективность циклирования ЛСЯ и их саморазряд

Кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ также зависит от поверхностной ёмкости положительных электродов (рис. 5). Этот факт можно объяснить следующим. В наших экспериментах разряд и заряд ЛСЯ производился в гальваностатическом режиме при одинаковых значениях разрядного и зарядного тока вне зависимости от поверхностной ёмкости положительных электродов. Поэтому время заряда и разряда ЛСЯ увеличивалось по мере увеличения поверхностной ёмкости электродов. Кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ определяется скоростью и временем взаимодействия растворённых в электролите полисульфидов лития с металлическим литиевым электродом. Поскольку по мере увеличения поверхностной ёмкости положительных электродов время заряда и разряда увеличивалось, кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ снижалась с электролитами на основе перхлората лития практически линейно и не линейно с электролитом на основе LiSO_3CF_3 (см. рис. 5). Более высокая кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ с электролитами на основе LiClO_4 объясняется лучшей пассивирующей способностью по отношению к металлическому литию перхлоратных анионов по сравнению с трифторметансульфонатными.

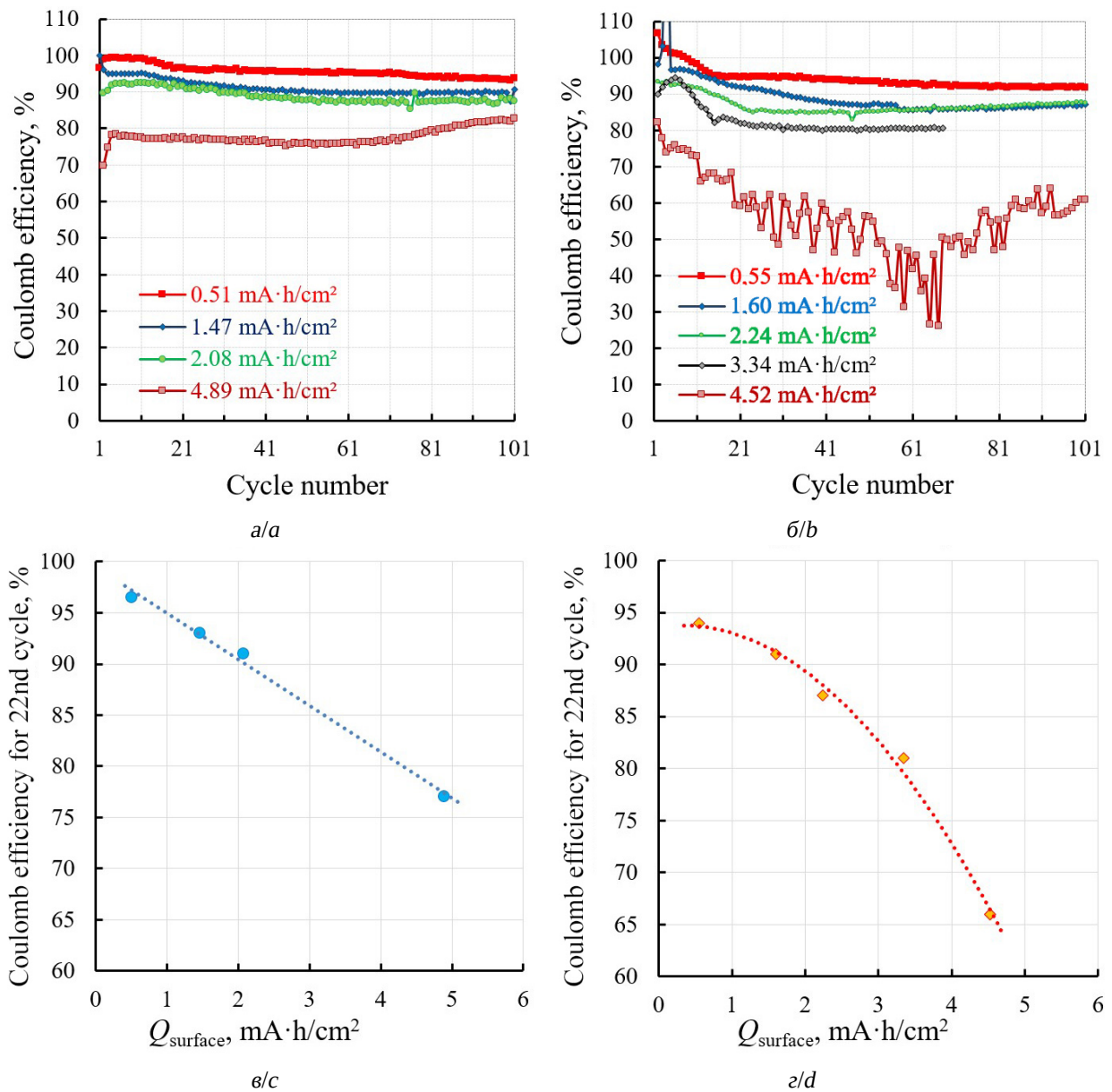


Рис. 5. Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на кулоновскую эффективность циклирования литий-серных ячеек: а, в – 1M LiClO_4 в сульфолане, б, г – $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$ в сульфолане

Fig. 5. The effect of the surface capacitance of the positive electrode on Coulomb efficiency of the cycle life of lithium-sulfur cells: а, с – 1M LiClO_4 in sulfolane; б, д – $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$ in sulfolane

Скорость саморазряда несколько выше в ЛСЯ с электролитами на основе перхлората лития, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. Влияние природы аниона фоновой соли на скорость саморазряда указывает на то, что она определяется не только скоростью межэлектродного переноса полисульфидов лития, рас-

творенных в электролите, но и скоростью их химического взаимодействия с металлическим литиевым электродом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литий-серные аккумуляторы являются аккумуляторами с жидким катодом, по-

сколькx активные материалы положительного электрода – сера и промежуточные продукты её электрохимического восстановления, полисульфиды лития, – растворены в электролите. Электрохимические превращения серы и полисульфидов лития происходят на поверхности углеродных частиц пористого положительного электрода. Проведённое исследование показало, что причиной снижения ёмкости ЛСЯ на начальном этапе циклирования является вытеснение серы из тыльных областей пористого положительного электрода на лицевые. В результате этого процесса в лицевых областях пористого положительного электрода происходит пассивация поверхности углеродных частиц труднорастворимыми продуктами электрохимических реакций – серой и сульфидом лития. Пассивация поверхности углеродных частиц приводит к уменьшению общей рабочей поверхности положительного электрода и исключению серы и сульфида лития, осадившихся на запассивированных поверхностях, из электрохимических реакций.

Степень пассивации поверхности углеродных частиц определяется глубиной проникновения электрохимических реакций в объём пористого серного электрода, которая зависит от электропроводности электролитного раствора и скоростей электрохимических превращений серы и полисульфидов лития различной размерности.

Скорость электрохимических превращений полисульфидов лития определяется длиной полисульфидной цепи и степенью их ионизации. Наибольшей скоростью электрохимических превращений обладают длиноцепные полисульфиды лития, находящиеся в электролитных растворах в молекулярной форме.

Степень ионизации полисульфидов лития в электролитных растворах определяется концентрацией и константами электролитической диссоциации электролитных солей. С увеличением концентрации и констант диссоциации литиевых солей степень

ионизации полисульфидов лития уменьшается.

В сульфолановых растворах перхлорат лития диссоциирует сильнее, чем трифторметансульфонат лития. Поэтому полисульфиды лития, особенно средне- и короткоцепные, в электролитных растворах на основе перхлората лития обладают бóльшей электрохимической активностью, чем в растворах на основе трифторметансульфоната лития.

Поскольку скорость электрохимических превращений полисульфидов лития в электролитах на основе трифторметансульфоната лития ниже, чем в электролитах на основе перхлората лития, глубина проникновения реакций электрохимических превращений полисульфидов лития в объём пористого электрода в трифторметансульфонатных электролитных системах выше, чем в перхлоратных. Поэтому реакции электрохимического восстановления полисульфидов лития в литий-серных ячейках с электролитами на основе LiSO_3CF_3 более равномерно распределяются по объёму положительного электрода, чем в ячейках с электролитами на основе LiClO_4 . Следствиями этого являются меньшая скорость снижения ёмкости на начальных этапах циклирования и более глубокое восстановление серы в ЛСЯ с электролитами на основе LiSO_3CF_3 по сравнению с LiClO_4 .

Для достижения максимально возможной удельной энергии литий-серных аккумуляторов с электролитами на основе сульфолана поверхностная ёмкость положительных электродов должна лежать в диапазоне 2-3 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$. При выборе электролитной соли необходимо иметь в виду, что природа аниона фоновой соли оказывает существенное влияние на скорость электрохимического восстановления полисульфидов лития, а следовательно, и на равномерность распределения электрохимических процессов по объёму положительного электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beyond Li-Ion High Energy & Power Cells Market: [презентация] / Shmuel De-Leon Energy, Ltd. 2018. URL: <https://www.sdle.co.il/wp-content/uploads/2018/12/27-Beyond-Li-Ion-battery-High-Energy-and-Power-Cells-Market2018-for-conferences.pdf> (дата обращения: 26.09.2022).
2. Risse S., Angioletti-Uberti S., Dzubiella J., Ballauff M. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model // *J. Power Sources*. 2014. № 267. P. 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.076>
3. Mikhaylik Y. V., Akridge J. R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 11. P. A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>
4. Newman J. S., Tobias C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1962. Vol. 109. P. 1183–1191.
5. Newman J., Thomas-Alyea E. K. *Electrochemical System*. 3rd ed. Canada : John Wiley & Sons, 2014. 641 p.
6. Ксенжек О. С. Пористые электроды. Теория, методы исследования, некоторые вопросы применения: дис. ... д-ра хим. наук. Днепропетровск, 1965. 298 с.
7. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries* / eds. T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue. Springer, 2014. Vol. 58. 476 p. (Modern Aspects of Electrochemistry). <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
8. Мочалов С. Э., Антипин А. В., Нургалиев А. Р., Колосницын В. С. Многоканальный потенциостат-гальваностат для циклических испытаний аккумуляторов и электрохимических ячеек // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 1. С. 45–50.
9. Мочалов С. Э., Антипин А. В., Колосницын В. С. Многоканальное устройство тестирования вторичных химических источников тока и электрохимических ячеек // *Научное приборостроение*. 2009. Т. 19, № 3. С. 88–92.
10. Мочалов С. Э., Антипин А. В., Нургалиев А. Р., Колосницын Д. В., Колосницын В. С. Аппаратно-программный комплекс для исследования зарядно-разрядных характеристик вторичных химических источников тока // *Приборы и техника эксперимента*. 2021. № 4. С. 133–140. <https://doi.org/10.31857/S0032816221040078>
11. Свид. 2021668129 РФ. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. «ElChemLab, DATA Analyzer ver. 2.0» / Д. В. Колосницын ; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Оpubл. 10.11.2021. Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
12. Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В. Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19, № 4. С. 186–197. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>
13. Zheng D., Wang G., Liu D., Si J., Ding T., Qu D., Yang X., Qu D. The Progress of Li-S Batteries – Understanding of the Sulfur Redox Mechanism: Dissolved Polysulfide Ions in the Electrolytes // *Advanced Material Technologies*. 2018. Vol. 3, № 9. Article number 1700233. <https://doi.org/10.1002/admt.201700233>
14. Хамитов Э. М., Кузьмина Е. В., Колосницын Д. В., Колосницын В. С. Теоретическое исследование электрохимического восстановления серы в литий-серных ячейках: образование октасульфида лития // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93, № 6. С. 895–899.
15. Schön P., Krewer U. Revealing the complex sulfur reduction mechanism using cyclic voltammetry simulation // *Electrochimica Acta*. 2021. Vol. 373, № 12. Article number 137523. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137523>
16. Zou Q., Lu Y.-C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-vis Spectroscopic Study // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7. P. 1518–1525. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00228>
17. Колосницын В. С., Шеина Л. В., Мочалов С. Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане // *Электрохимия*. 2008. Т. 44, № 5. С. 620–623.

REFERENCES

1. Beyond Li-Ion High Energy & Power Cells Market: [Presentation]. Shmuel De-Leon Energy, Ltd. 2018. Available at: <https://www.sdle.co.il/wp-content/uploads/2018/12/27-Beyond-Li-Ion-batteryHigh-Energy-and-Power-Cells-Market2018-for-conferences.pdf> (accessed 26 September 2022).
2. Risse S., Angioletti-Uberti S., Dzubiella J., Ballauff M. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model. *J. Power Sources*, 2014, no. 267, pp. 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.076>
3. Mikhaylik Y. V., Akridge J. R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 11, pp. A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>
4. Newman J. S., Tobias C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1962, vol. 109, pp. 1183–1191.

5. Newman J., Thomas-Alyea E. K. *Electrochemical System*. 3rd ed. Canada, John Wiley & Sons, 2014. 641 p.
6. Ksenzhek O. S. Porous electrodes. Theory, research methods, some questions of application: Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences. Dnepropetrovsk, 1965. 298 p.
7. Jow T. R., Xu K., Borodin O., Ue M., eds. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Springer, 2014, vol. 58, 476 p. (Modern Aspects of Electrochemistry). <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
8. Mochalov S. E., Antipin A. V., Nurgaliev A. R., Kolosnitsyn V. S. Multichannel potentiostat-galvanostat for battery and electrochemical cells cycling. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 45–50 (in Russian).
9. Mochalov S. E., Antipin A. V., Kolosnitsyn V. S. Multichannel test system for secondary chemical current sources and electrochemical cells. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2009, vol. 19, no. 3, pp. 88–92 (in Russian).
10. Mochalov S. E., Antipin A. V., Nurgaliev A. R., Kolosnitsyn D. V., Kolosnitsyn V. S. A hardware and software complex for studying the charge and discharge characteristics of secondary chemical current sources. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instruments and Experimental Techniques], 2021, no. 4, pp. 133–140 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0032816221040078>
11. Program for computer “*EIChemLab, DATA Analyzer ver. 2.0*”, certificate 2021668129 RF. D. V. Kolosnitsyn. Owner Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (RU). Published 10 November 2021. 1 p.
12. Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V. Automation of Data Processing of Electrochemical Studies of Battery Cells. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 186–197 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>
13. Zheng D., Wang G., Liu D., Si J., Ding T., Qu D., Yang X., Qu D. The Progress of Li-S Batteries – Understanding of the Sulfur Redox Mechanism: Dissolved Polysulfide Ions in the Electrolytes. *Advanced Material Technologies*, 2018, vol. 3, no 9, article no. 1700233. <https://doi.org/10.1002/admt.201700233>
14. Khamitov E. M., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn D. V., Kolosnitsyn V. S. Theoretical study of the electrochemical reduction of sulfur in lithium–sulfur cells: The formation of lithium octasulfide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, vol. 93, no. 6, pp. 1111–1115.
15. Schön P., Krewer U. Revealing the complex sulfur reduction mechanism using cyclic voltammetry simulation. *Electrochimica Acta*, 2021, vol. 373, no. 12, article number 137523. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137523>
16. Zou Q., Lu Y.-C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-vis Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, vol. 7, pp. 1518–1525. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00228>
17. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of solutions of lithium salts in sulfolan. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2008, vol. 44, no. 5, pp. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>

Поступила в редакцию 13.10.22; одобрена после рецензирования 24.10.2022; принята к публикации 18.11.2022
The article was submitted 13.10.22; approved after reviewing 24.10.2022; accepted for publication 18.11.2022