

УДК 541.136/.136.88:004.942

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-100-105

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ВЫЗЫВАЮЩИХ СНИЖЕНИЕ ЕМКОСТИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЦИКЛИРОВАНИЯ**

© Д.В. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева

В настоящее время наиболее распространенными энергоемкими аккумуляторами являются литий-ионные аккумуляторы, обладающие удельной энергией 200–260 Вт·ч/кг и длительностью циклирования 500–2000 циклов. Литий-серные (Li-S) аккумуляторы являются одним из наиболее перспективных типов энергоемких аккумуляторов, с теоретической удельной энергией 2600 Вт·ч/кг и возможной практической удельной энергией 400–600 Вт·ч/кг. Описаны принципы работы Li-S аккумуляторов и основные причины, по которым Li-S аккумуляторы до сих пор не нашли коммерческого воплощения. Описаны процессы диспергации металлического лития, деструкции компонентов электролитной системы, межэлектродный перенос полисульфидов лития (shuttle effect), протекающие при зарядно-разрядном циклировании литий-серных аккумуляторов. Подробно рассмотрена работа положительного пористого электрода Li-S аккумуляторной ячейки.

Разработана модель литий-серного аккумулятора и программа, с помощью которой рассчитаны удельные характеристики Li-S аккумуляторов в зависимости от электрохимических свойств используемых электродных материалов и количества заложенного электролита. Показано, что для создания литий-серных аккумуляторов с более высокими удельными характеристиками, по сравнению с литий-ионными аккумуляторами, поверхностная емкость положительного электрода литий-серных аккумуляторов должна быть более  $4.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ , количество заложенного электролита – не превышать 3 мкл/(mA·ч).

Приведены результаты моделирования процессов снижения емкости Li-S аккумуляторов в процессе циклирования из-за деструкции электролита и диспергации лития (образования мелкодисперсных осадков) на отрицательном литиевом электроде. Установлено, что для приемлемой длительности циклирования (более 1000 циклов) скорость деструкции электролита не должна быть выше 0.008 мкл/(mA·ч).

Показано распределение скоростей электрохимических реакций, протекающих при разряде Li-S аккумуляторов, по глубине пористого положительного серного электрода Li-S аккумулятора.

Ключевые слова: литий-серный аккумулятор, моделирование, электролит пористый электрод.

Электрохимические накопители энергии (аккумуляторы) в настоящее время находят широкое применение во многих сферах: электро-транспортных средствах (электромобилях, электровелосипедах, электроскутерах), портативной электронике, в качестве стационарных сетевых накопителей и пр. Основными характеристиками аккумуляторов являются удельная емкость, удельная мощность, длительность циклирования, стоимость и безопасность. Наиболее энергоемкими аккумуляторами, выпускаемыми промышленностью, являются литий-ионные аккумуляторы (LIB). Лучшие образцы литий-ионных аккумуляторов обладают удель-

ной емкостью 200–260 Вт·ч/кг и длительностью циклирования порядка 500–2000 циклов. Однако современные потребности в мобильных источниках энергии требуют создания аккумуляторов с более высокой практической удельной энергией и большей длительностью циклирования. Удельная энергия аккумуляторов определяется теоретической удельной энергией электрохимической системы и соотношением веса основных и вспомогательных компонентов аккумулятора. Одной из наиболее перспективных электрохимических систем для аккумуляторов с высокой удельной энергией является система литий-сера, теоретическая удельная энергия

КОЛОСНИЦЫН Дмитрий Владимирович, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: DKolosnitsyn@gmail.com

КУЗЬМИНА Елена Владимировна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: kuzmina@anrb.ru

КАРАСЕВА Елена Владимировна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,  
e-mail: karaseva@anrb.ru

которой более чем в пять раз выше теоретической удельной энергии литий-ионных систем и составляет 2600 Вт·ч/кг [1]. Однако попытки создания коммерчески приемлемых Li-S аккумуляторов до сих пор не увенчались успехом из-за нерешенности ряда проблем. Одной из таких проблем является быстрое снижение их емкости в процессе циклирования. Быстрое снижение емкости обусловлено спецификой физико-химических и электрохимических процессов, протекающих в литий-серных аккумуляторах при их заряде и разряде.

В отличие от литий-ионных аккумуляторов, принцип работы которых основан на процессах интеркаляции/деинтеркаляции катионов лития в кристаллическую решетку активных материалов положительного и отрицательного электродов, принцип работы Li-S аккумулятора основан на реакциях окисления/восстановления серы и металлического лития.

На отрицательном электроде Li-S аккумулятора при разряде происходит анодное растворение, а при заряде – катодное осаждение металлического лития. Катодное осаждение металлического лития происходит как в виде компактного осадка, так и в виде мелкодисперсных осадков (дендритных и мшистых), плохо сцепленных с материнским литием. Частицы мелкодисперсного лития теряют электронный контакт с материнским литием, что приводит к образованию так называемого «электрохимически мертвого» лития. Поскольку литий является химически активным веществом, при взаимодействии с компонентами электролитной системы на его поверхности образуется поверхностная ионопроводящая пленка, получившая название Solid Electrolyte Interface (SEI). Образовавшаяся поверхностная литий-ион-проводящая пленка защищает литиевый электрод от дальнейшего взаимодействия с компонентами электролитной системы, но не препятствует протеканию электрохимических реакций. При катодной и анодной поляризации литиевого электрода происходит частичное разрушение SEI, в результате чего металлический литий вновь вступает во взаимодействие с компонентами электролитной системы. Образование мелкодисперсных осадков металлического лития приводит к образованию на поверхности литиевого электрода пористого слоя. Взаимодействие компонентов электролитной системы с металлическим литием ведет к уменьшению количества электролита и, как следствие, к уменьше-

нию емкости и длительности циклирования литий-серных аккумуляторов. Кроме того, образование пористого слоя на поверхности литиевого электрода приводит к увеличению объема реакторной части литий-серного аккумулятора и при ограниченном содержании электролита может привести к нарушению сплошности электролитной системы, что также негативно скажется на емкости и длительности циклирования литий-серных аккумуляторов.

В положительном серном электроде при разряде происходит восстановление элементарной серы до сульфида и дисульфида лития через ряд промежуточных стадий. Образующиеся в процессе восстановления серы полисульфиды лития могут существовать только в растворах. Конечный продукт восстановления серы – сульфид лития – нерастворим, и выпадает в осадок, что приводит к уменьшению поверхности углеродной компоненты серного электрода, доступной для электрохимической реакции в результате пассивации осадком сульфида лития. При заряде Li-S аккумуляторов первоначально происходит химическое растворение сульфида лития с образованием растворимых полисульфидов лития. На заключительной стадии заряда длинноцепные полисульфиды лития восстанавливаются до элементарной серы, которая выпадает в осадок на поверхности углеродной компоненты положительного электрода и также ее пассивирует. Пассивация углеродной компоненты положительного электрода также является одной из причин уменьшения емкости и длительности циклирования Li-S аккумуляторов.

Поскольку полисульфиды лития растворены в электролите и обладают подвижностью, часть из них диффундирует к металлическому литиевому электроду, и химически восстанавливается с уменьшением степени полисульфидности. Восстановленные полисульфиды лития переносятся к положительному электроду и подвергаются электрохимическому окислению при заряде аккумулятора с увеличением степени полисульфидности. Этот процесс называется челночным межэлектродным переносом полисульфидов лития (shuttle effect).

Поскольку положительный электрод Li-S аккумулятора является пористым, скорость электрохимических процессов различается по толщине электрода. Наиболее интенсивно электрохимические реакции идут в лицевой области положительного электрода, а наименее интенсивно – на тыльной. Неравномерное распреде-

ление тока по объему серного электрода и подвижность полисульфидов лития – активных компонентов положительного электрода – в конечном итоге приводят к тому, что при циклировании Li-S аккумуляторов происходит перераспределение серы как по объему серного электрода, так и по объему реакторной части аккумулятора.

Таким образом, основными причинами, приводящими к снижению емкости и длительности циклирования литий-серных аккумуляторов, являются:

- деструкция компонентов электролитной системы на металлическом литиевом электроде;
- диспергация металлического литиевого электрода;
- пассивация углеродной компоненты серного электрода;
- перераспределение серы по объему ячейки и по объему серного электрода.

Скорость этих процессов не линейна и изменяется в процессе циклирования. Кривую снижения емкости Li-S аккумулятора можно условно разбить на 4 участка (рис. 1). На первом участке (~1–2 цикла) снижение емкости обусловлено растворением серы в электролите. На втором участке (15–25 циклов) снижение емкости вызвано связыванием твердофазных соединений (серы и сульфида лития) в микропорах углеродных частиц, перераспределением серы по объему ячейки и положительного электрода. На третьем участке снижение емкости Li-S ячеек практически линейно и происходит из-за деструкции компонентов электролитной системы и пассивации углеродной компоненты

положительного электрода твердофазными продуктами электрохимических реакций. На четвертом участке происходит резкий спад емкости литий-серных ячеек из-за нарушения сплошности электролитной системы, потери (разрушения) электронных и ионных контактов.

Одной из важных проблем при разработке Li-S аккумуляторов является подбор состава [2] и количества электролита [3]. В отличие от Li-ion аккумуляторов, где электролит обеспечивает только ионный перенос, в Li-S аккумуляторах электролит должен обеспечивать условия для протекания электрохимических реакций. Электролита в Li-S аккумуляторе должно хватать для сольватации всех образующихся полисульфидов лития и для заполнения всего порового пространства в аккумуляторе. Поскольку при циклировании Li-S аккумулятора происходит уменьшение количества электролита вследствие деструкции на металлическом литиевом электроде, количество электролита должно быть взято с запасом. Однако излишнее количество электролита ведет к увеличению веса Li-S аккумулятора и, соответственно, к ухудшению его удельных характеристик.

Одним из способов изучения процессов, протекающих в Li-S аккумуляторах, и прогнозирования их поведения, является математическое моделирование. Полная модель литий-серного аккумулятора должна описывать следующие процессы: 1) процессы на отрицательном электроде; 2) процессы в положительном электроде; 3) процессы в электролите; 4) шаттл эффект; 6) осаждение и растворение осадков.

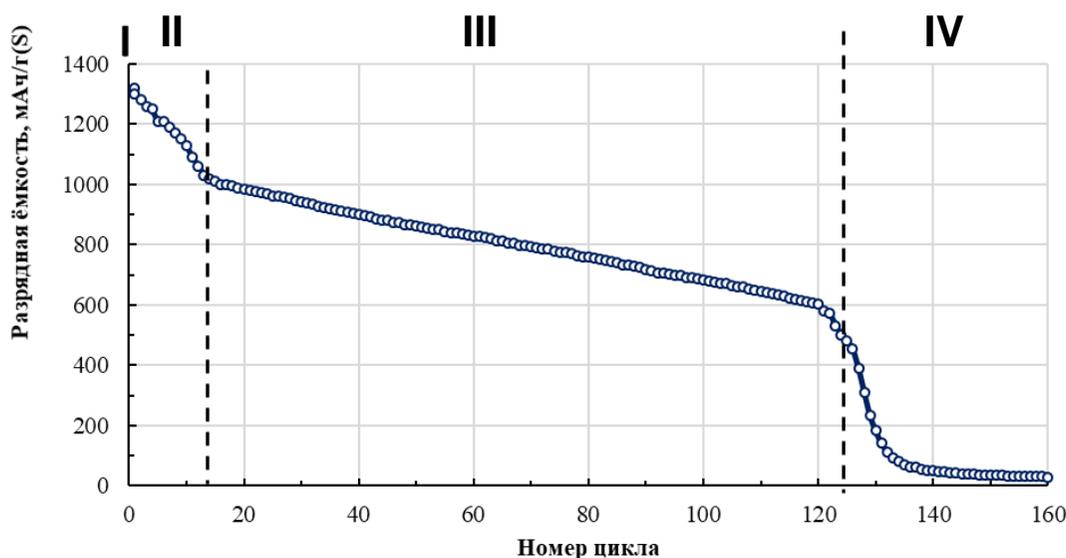


Рис. 1. Снижение емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования

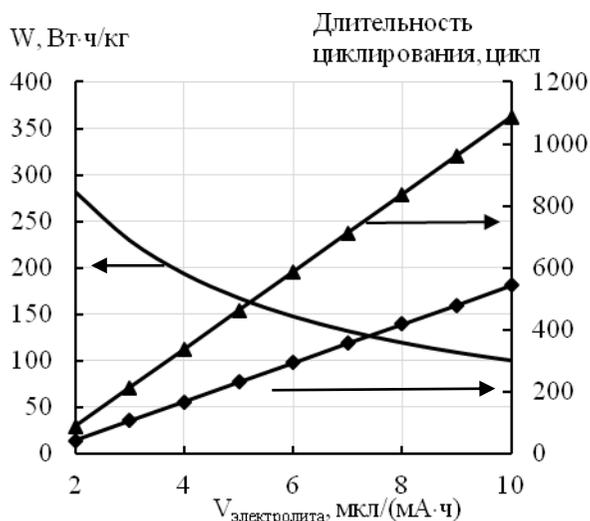


Рис 2. Зависимость удельной энергии и длительности циклирования Li-S аккумулятора от скорости разложения электролита: скорость разложения электролита:  $\blacktriangle$  0.008 мкл/(мА·ч),  $\blacklozenge$  0.016 мкл/(мА·ч)

Разработана модель Li-S аккумулятора, которая на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов, свойств электролита позволяет рассчитывать снижение емкости в процессе циклирования из-за деструкции электролита и диспергации лития на отрицательном электроде (рис. 2), удельные характеристики Li-S аккумулятора (рис. 3) [4]. На основании модели разработано программное обеспечение «Battery Designer», входящее в состав программного пакета «ElChemLab» [5].

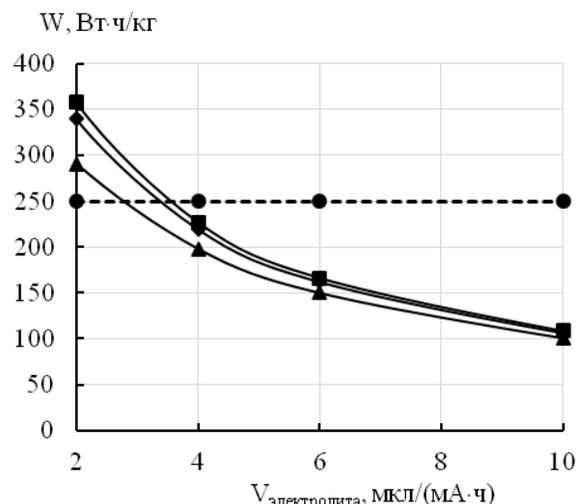


Рис 3. Зависимость удельной энергии Li-S аккумулятора от количества электролита при различной поверхностной емкости положительного электрода: емкость положительного электрода:  $\blacktriangle$  2.2 мА·ч/см<sup>2</sup>,  $\blacklozenge$  4,4 мА·ч/см<sup>2</sup>,  $\blacksquare$  6,7 мА·ч/см<sup>2</sup>,  $\bullet$  удельная весовая энергия литий-ионного аккумулятора

Другой важной проблемой при разработке Li-S аккумулятора является правильная конфигурация положительного серного электрода. Его особенностью является то, что распределение тока неравномерно по глубине электрода и меняется как из-за того, что в процессе заряда и разряда протекают различные электрохимические реакции с разными токами обмена, так и из-за того, что в процессе циклирования

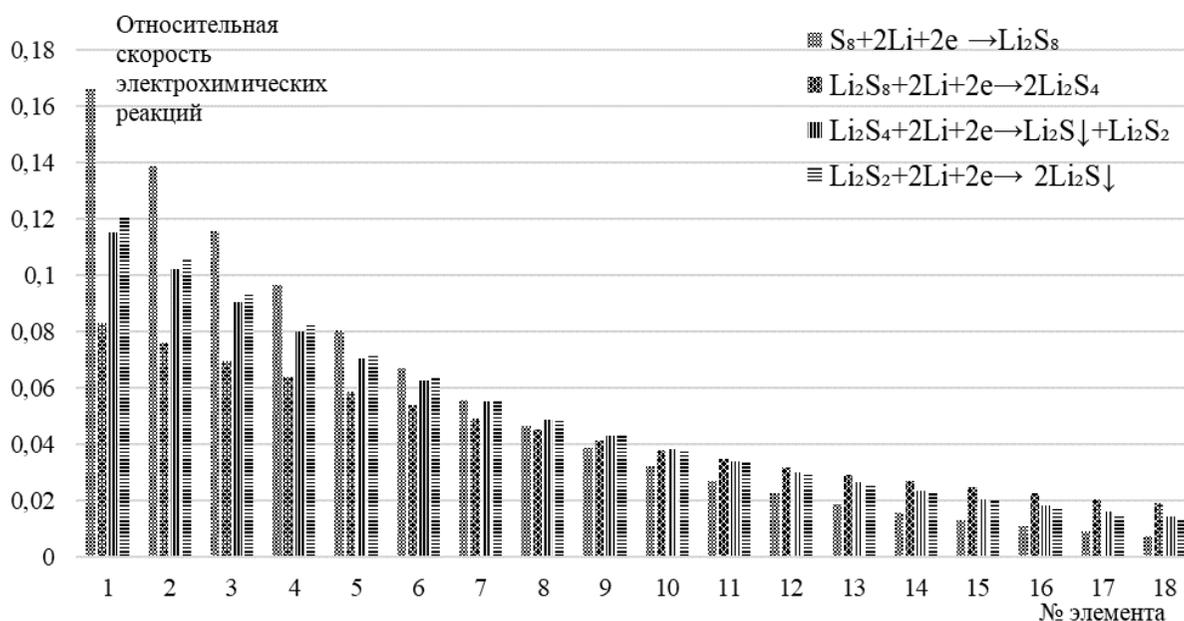


Рис. 4. Распределение скорости электрохимических реакций по элементам (толщине) пористого электрода

происходит изменение конфигурации электрода из-за неравномерной по глубине электрода пассивации углеродного каркаса. Поскольку толщина электрода составляет несколько десятков микрометров, оценить экспериментальным путем распределения тока по глубине электрода затруднительно. Разработана модель, которая позволяет рассчитывать распределение тока по глубине пористого электрода в зависимости от состава электрода и свойств используемого углеродного материала (рис. 4).

**Заключение.** Разработана модель Li-S аккумуляторной ячейки, позволяющая оценивать ее энергетические характеристики и рассчитывать снижение емкости в процессе циклирования вследствие деструкции компонентов электролитной системы. Из результатов моделирования следует, что наиболее значительное влияние на удельные характеристики Li-S аккумуляторов оказывает количество электролита и его физико-химические свойства. Для создания коммерчески приемлемых литий-серных аккумуляторов количество электролита в Li-S аккумуляторной ячейке не должно превышать 3 мкл/(мА·ч), а скорость разложения не должна быть выше 0.008 мкл/(мА·ч).

Разработана модель положительного пористого электрода Li-S аккумуляторной ячейки, которая позволяет рассчитывать распределение тока по глубине пористого электрода в зависимости от состава электрода и свойств используемого углеродного материала.

### Литература

1. Benveniste G., Rallo H., Casals L.C., Merino A., Amante B. Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility // *J. of Environmental Management*. 2018. V. 226. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.008.
2. Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn D.V., Shakirova N.V., Sheina L.V., Kolosnitsyn V.S. The mechanism of effect of support salt concentration in electrolyte on performance of lithium-sulfur cells // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 296. P. 1102–1114, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.019

3. Kolosnitsyn V.S., Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Ivanov A.L. Reasons for the effect of the amount of electrolyte on the performance of lithium-sulfur cells // *Russian J. of Electrochemistry*. 2016. V. 52, № 3. P. 315–325.

4. Колосницын Д. В., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Колосницын В.С. Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов // *Elektrohimicheskaya energetika*. 2019. V. 19, № 1. P. 48–59.

5. Свид. 2019611983 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. "ElChemLab, Battery Designer" / Д.В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Опубл. 07.02.2019, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.

### References

1. Benveniste G., Rallo H., Casals L.C., Merino A., Amante B. Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility. *Journal of Environmental Management*, 2018, vol. 226, pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.008.
2. Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn D.V., Shakirova N.V., Sheina L.V., Kolosnitsyn V.S. The mechanism of effect of support salt concentration in electrolyte on performance of lithium-sulfur cells. *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 296, pp. 1102–1114. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.019
3. Kolosnitsyn V.S., Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Ivanov A.L. Reasons for the effect of the amount of electrolyte on the performance of lithium-sulfur cells. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016, vol. 52, no. 3, pp. 315–325.
4. Kolosnitsyn D.V., Kuzmina E.V., Karaseva E.V., Kolosnitsyn V.S. Modeling of characteristics of lithium-sulfur batteries based on experimental evaluation of electrochemical properties of electrode materials. *Elektrohimicheskaya energetika*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 48–59.
5. Certificate 2019611983 Russian Federation. Certificate on official registration of the computer program "ElChemLab, Battery Designer." D.V. Kolosnitsyn; right holder Ufa Federal Research Centre, RAS (RU). Publ. February 7, 2019. List of computer programs. 1 с.



**MODELING OF PROCESSES CAUSING A DECREASE  
IN THE CAPACITY OF LITHIUM-SULFUR CELLS DURING CYCLING**

© **D.V. Kolosnitsyn, E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva**

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Currently, the most common high energy density batteries are lithium-ion batteries with a specific energy of 200–260 W·h/kg and a cycling duration of 500–2000 cycles. Lithium-sulfur (Li-S) batteries are one of the most promising types of energy-intensive batteries, with theoretical specific energy of 2600 W·h/kg and possible practical specific energy of 400–600 W·h/kg. The article describes the principles of operation of Li-S batteries and the main reasons why Li-S batteries have not yet been commercialized. Dispersion processes of metallic lithium, destruction of the components of the electrolyte system, interelectrode transfer of lithium polysulfides (shuttle effect), occurring during charge-discharge cycling of lithium-sulfur batteries, are described. The operation of the positive porous electrode of the Li-S battery cell is examined in detail.

A model of lithium-sulfur battery and a program were developed with the help of which the specific characteristics of Li-S batteries are calculated depending on the electrochemical properties of the electrode materials used and the amount of embedded electrolyte. It was shown that to develop lithium-sulfur batteries with higher specific characteristics, in comparison with lithium-ion batteries, the surface capacity of the positive electrode of lithium-sulfur batteries should be more than 4.5 mAh/cm<sup>2</sup>, the amount of electrolyte should not exceed 3 μl/(mA·h).

The results of modeling the processes of reducing the capacity of Li-S batteries during cycling due to the destruction of the electrolyte and dispersion of lithium (the formation of fine deposits) on the negative lithium electrode are presented. It was found that for an acceptable duration of cycling (more than 1000 cycles), the rate of electrolyte destruction should not be higher than 0.008 μl/(mA·h).

The distribution of the rates of electrochemical reactions occurring during the discharge of Li-S batteries over the depth of the porous positive sulfur electrode of the Li-S battery is shown.

Key words: Li-S batteries, modelling, electrolyte, porous electrode.