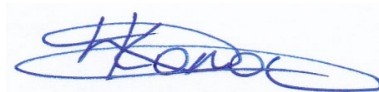


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(УФИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи



КОЛОСНИЦЫН ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭЛЕКТРОДОВ НА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И
МОДЕЛИРОВАНИЕ

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Кузьмина Елена Владимировна

Уфа – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Литий-серные аккумуляторы. Состояние исследований. Проблемы создания и пути решения	14
1.1 Общие представления об электрохимических процессах в литий-серных аккумуляторах	15
1.2 Электролиты литий-серных аккумуляторов	25
1.3 Состав и свойства положительного электрода литий-серных аккумуляторов	26
1.4 Процессы, протекающие на отрицательном электроде литий-серных аккумуляторов	28
1.5 Процессы, приводящие к уменьшению ёмкости литий-серных аккумуляторов при их зарядно-разрядном циклировании	30
1.6 Моделирование электрохимических аккумуляторов	31
1.6.1 Статистические модели	32
1.6.2 Эмпирические модели	32
1.6.3 Электрохимические модели	36
1.6.4 Модели эквивалентных схем замещения	37
1.6.5 Модели на основе нейронных сетей	38
1.7 Моделирование литий-серных аккумуляторов	40
1.7.1 Процессы в положительном электроде	40
1.7.2 Процессы на отрицательном электроде	41
1.7.3 Процессы в электролите	41
1.7.4 Осаждение и растворение осадков	42
1.7.5 Шаттл-эффект	42
1.7.6 Электрохимические модели литий-серных аккумуляторов	43
1.7.7 Модели литий-серных аккумуляторов на базе эквивалентных электрических цепей	50
1.7.8 Нейронно-сетевые модели литий-серных аккумуляторов	51

1.8 Заключение по литературному обзору	56
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	58
2.1 Объекты исследований	58
2.2 Приборы и оборудование	60
2.3 Методы подготовки реагентов и объектов исследований	61
2.4 Методы исследований	65
ГЛАВА 3. АВТОМАТИЗАЦИЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	66
3.1 Программа обработки экспериментальных данных электрохимических исследований. Структура данных и алгоритмы	70
3.2 Реализация программы. Основные расчётные формулы	76
3.2.1 Расчёт отданной / полученной ёмкости	76
3.2.2 Расчёт отданной / полученной энергии	76
3.2.3 Расчёт зарядового состояния ячейки (SoC)	77
3.2.4 Расчёт энергетического состояния ячейки (SoE)	77
3.2.5 Расчёт работоспособности аккумуляторной ячейки (SoH)	77
3.2.6 Расчёт поляризационного сопротивления ячейки	78
3.2.7 Расчёт тока саморазряда	83
3.2.8 Обработка данных дилатометрических исследований	84
3.2.9 Усреднение полученных функциональных зависимостей	85
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЫ И УДЕЛЬНУЮ ЭНЕРГИЮ ЛИТИЙ- СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	88
4.1 Оценка вклада веса электролита в энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов	89

4.2 Теоретическая оценка влияние состава электролита на его количество, необходимое для полного электрохимического восстановления серы	92
4.3 Влияние донорных свойств анионов и концентрации фоновых солей на глубину электрохимического восстановления серы и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов	95
4.4 Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на глубину электрохимического восстановления серы в литий-серных аккумуляторах	112
4.4.1 Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на электрохимическое поведение литий-серных ячеек с электролитом на основе LiClO_4	113
4.4.2 Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на электрохимическое поведение литий-серных ячеек с электролитом на основе LiSO_3CF_3 .	122
ГЛАВА 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	131
5.1 Описание модели литий-серного аккумулятора	133
5.2 Описание подмоделей	135
5.2.1 Подмодель отрицательного электрода	135
5.2.2 Подмодель положительного электрода	140
5.2.3 Подмодель электродного блока	146
5.2.4 Подмодель электролита	147
5.3 Расчёт основных параметров литий-серных аккумуляторов	150
5.3.1 Расчёт разрядного напряжения литий-серных аккумуляторов	150
5.3.2 Расчёт ёмкости литий-серного аккумулятора	151
5.3.3 Расчёт номинальной ёмкости и энергии аккумулятора	151
5.3.4 Расчёт практической ёмкости и энергии аккумулятора	152
5.4 Результаты моделирования	155

ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ	159
6.1 Моделирование влияние количества электролита на форму разрядных кривых литий-серных аккумуляторов	159
6.1.1 Моделирование влияние количества электролита на форму разрядной кривой литий-серного аккумулятора в процессе гальваностатического циклирования	166
6.2 Моделирование разрядных кривых и кривой деградации ёмкости литий-серных аккумуляторов	170
6.2.1 Моделирование разрядных кривых и кривой деградации ёмкости литий-серных аккумуляторов с помощью нейронно-нечёткой сети	170
6.2.2 Моделирование разрядных кривых и кривой деградации ёмкости литий-серных аккумуляторов с помощью нейронной сети прямого распространения	174
6.3 Оценка зарядового состояния литий-серных аккумуляторов с помощью нейронно-нечёткой сети	176
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	183
ВЫВОДЫ	184
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	186
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Электрохимические накопители энергии (электрохимические аккумуляторы) получили широкое распространение в самых разнообразных областях современной техники – портативной электронике, электротранспорте, сетевых системах хранения энергии и др. Сферы применения электрохимических аккумуляторов расширяются, а требования к их энергетическим и эксплуатационным характеристикам ужесточаются.

Основными характеристиками аккумуляторов являются удельные энергия и мощность, длительность циклирования, безопасность, стоимость. В настоящее время наилучшими характеристиками обладают литий-ионные аккумуляторы. Удельная энергия литий-ионных аккумуляторов достигла 250-270 Вт·ч/кг, а длительность циклирования 2000-6000 циклов [1]. Однако современные потребности в мобильных источниках энергии требуют создания аккумуляторов с более высокой удельной энергией.

Практическая удельная энергия электрохимических аккумуляторов, прежде всего, определяется теоретической удельной энергией используемой электрохимической системы. Обычно практически достижимая удельная энергия аккумуляторов составляет 30-50 % от теоретической удельной энергии электрохимической системы. Так, теоретическая удельная энергия литий-ионных электрохимических систем лежит в диапазоне 500-600 Вт·ч/кг, а практически достигнутая – в диапазоне 250-270 Вт·ч/кг [1].

Удельная энергия литий-ионных аккумуляторов достигла своего предела. Дальнейшее увеличение удельной энергии аккумуляторов может быть достигнуто либо применением новых энергоёмких электродных материалов, например, металлического лития в качестве активного материала отрицательного электрода и обогащенных литием катодных материалов, либо новых электрохимических систем, обладающих более высокой теоретической удельной энергией, чем литий-ионные системы.

Одной из перспективных электрохимических систем является система литий-сера, которая обладает теоретической энергией в 2600 Вт·ч/кг [2], что в 4-5 раз больше теоретической удельной энергии литий-ионных аккумуляторов. Исходя из общих оценок, можно ожидать, что на основе электрохимической системы литий-сера могут быть созданы аккумуляторы с удельной энергией, достигающей 500-700 Вт·ч/кг и выше. Активным материалом положительного электрода литий-серных аккумуляторов является элементарная сера - коммерчески доступное, дешевое, безопасное для окружающей среды и человека вещество.

Привлекательные характеристики системы литий-сера стимулировали исследования, направленные на разработку литий-серных аккумуляторов. Хотя первый патент на литий-серный аккумулятор был выдан в 1962 году [2], коммерчески приемлемые литий-серные аккумуляторы до сих пор не созданы. Основными недостатками разработанных прототипов литий-серных аккумуляторов, препятствующими их выходу на рынок, являются: низкая, по сравнению с ожидаемой, удельная энергия, быстрое снижение ёмкости в процессе циклирования, высокая скорость саморазряда и малый срок службы.

Привлекательность электрохимической системы литий-сера для создания электрохимических накопителей энергии вызывает огромный исследовательский интерес. Количество работ, направленных на решение проблем создания литий-серных аккумуляторов, растёт в геометрической прогрессии. Ежегодно публикуется около тысячи работ, посвящённых разработке новых электродных материалов и электролитов для литий-серных аккумуляторов, изучению закономерностей протекания электрохимических процессов на положительных и отрицательных электродах литий-серных аккумуляторов, моделированию как отдельных процессов, так и в целом литий-серных аккумуляторов.

Огромный информационный поток затрудняет анализ результативности и значимости выполненных исследований, важности полученных результатов для решения проблемы создания литий-серных аккумуляторов. Необходима разработка методов оценки достоверности и достижимости заявляемых в

публикациях результатов исследований свойств электродных и электролитных материалов и энергетических характеристик аккумуляторов на их основе [3, 4].

Другой проблемой является необходимость быстрой и квалифицированной обработки больших массивов экспериментальных данных. Основным методом изучения электрохимических аккумуляторных ячеек является их гальваностатическое циклирование в различных токовых режимах и при различных температурах. Особенностью этих экспериментов является их длительность и большой объем получаемой экспериментальной информации. Поскольку к современным аккумуляторам предъявляются жёсткие требования по количеству зарядно-разрядных циклов (порядка 500-6000 циклов), длительность эксперимента при заряде/разряде аккумуляторной ячейки током 0.2С (стандартный 5-ти часовой режим разряда/заряда) будет составлять от 200 до 1000 и более дней, т.е. достигать нескольких лет.

Сочетание экспериментальных, теоретических и расчётных методов исследований позволит максимально эффективно решить проблему создания литий-серных аккумуляторов.

Таким образом, актуальным является выявление факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на закономерности процессов электрохимических превращений серы, моделирование влияния свойств и состава электролитов и электродов на энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов. Не менее актуальной является и проблема быстрой и эффективной цифровой обработки больших массивов экспериментальной информации, квалифицированный анализ результатов исследований и их представление в удобной форме.

Степень разработанности темы. Привлекательность электрохимической системы литий-сера для создания электрохимических накопителей с высокой удельной энергией вызывает огромный исследовательский интерес. Ежегодно публикуется около тысячи работ, посвящённых изучению закономерностей протекания электрохимических и сопровождающих их физико-химических процессов на положительных и отрицательных электродах литий-серных

аккумуляторов, разработке новых электродных материалов и электролитов, моделированию как отдельных процессов, так и в целом литий-серных аккумуляторов. Основными недостатками разработанных прототипов литий-серных аккумуляторов, препятствующими их выходу на рынок, являются: низкая, по сравнению с ожидаемой, удельная энергия, быстрое снижение ёмкости в процессе циклирования, высокая скорость саморазряда и малый срок службы.

Несмотря на большой объём проведенных во всем мире исследований, до сих пор не ясно, каким образом и в какой степени содержание электролитов, их свойства и состав оказывают влияние на энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов и длительность их зарядно-разрядного циклирования. Остаётся открытым и вопрос о влиянии состава и свойств (поверхностной ёмкости, пористости) положительных электродов на удельную энергию и удельную мощность литий-серных аккумуляторов. Для решения этих вопросов требуется проведение как экспериментальных, так и теоретических исследований, направленных на раскрытие роли электролитов в литий-серных аккумуляторах, взаимосвязей свойств электролитов и электродов с закономерностями процессов, протекающих при заряде и разряде литий-серных аккумуляторов.

Цель и задачи диссертационной работы. Целью работы было установление взаимосвязей между составом электролитов и положительных электродов и закономерностями электрохимического восстановления серы, разработка модельных подходов, позволяющих на основе физико-химических и электрохимических свойств компонентов электрохимической системы (активных материалов положительного и отрицательного электродов, электролитов) оценить наиболее важные характеристики литий-серных аккумуляторов – удельную энергию, удельную мощность, длительность циклирования.

Для достижения поставленных целей были поставлены следующие **задачи**:

1. Экспериментальные исследования влияния состава электролитов, соотношения электролит/сера и поверхностной ёмкости серного электрода на глубину электрохимического восстановления серы.

2. Разработка методологии и программного обеспечения для обработки больших массивов экспериментальных данных электрохимических исследований.
3. Разработка различного типа моделей, позволяющих изучение энергетических характеристик литий-серных аккумуляторов в зависимости от свойств электролитов, соотношения электролит/сера, поверхностной ёмкости положительного электрода, плотности тока и других факторов.
4. Проведение расчётов влияния различных факторов на энергетические характеристики и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов. Оценка величины максимально возможной (достижимой) удельной энергии литий-серных аккумуляторов.
5. Оценка возможности применения технологий искусственных нейронных сетей для моделирования и прогнозирования характеристик литий-серных аккумуляторов.

Научная новизна. Впервые изучено влияние концентрации и природы аниона фоновых солей в электролитах литий-серных аккумуляторов на глубину электрохимического восстановления серы. Установлено, что для обеспечения полного электрохимического восстановления серы количества электролита должно быть достаточным для обеспечения полной сольватации ионов лития, входящих в состав фоновых солей и образующихся полисульфидов лития. Предложена формула для расчёта количества электролита, необходимого для обеспечения полного электрохимического восстановления серы при разряде литий-серных аккумуляторов.

Обнаружено, что скорость электрохимических превращений серы и продуктов её восстановления определяется природой аниона фоновых солей и уменьшается с увеличением их основности.

Установлено, что причиной начального снижения ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования является пассивация лицевой поверхности положительного электрода вследствие перераспределения серы по его объёму из-за подвижности промежуточных продуктов электрохимического восстановления серы и окисления сульфида лития – полисульфидов лития (Li_2S_n).

Глубина проникновения реакций электрохимических превращений серы в объём положительного электрода увеличивается с уменьшением их скорости.

Показана возможность прогнозирования характеристик литий-серных аккумуляторов с помощью искусственных нейронных сетей.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты выполненных исследований имеют важное теоретическое и практическое значение, поскольку раскрывают взаимосвязи между физико-химическими свойствами электролитных систем и удельной энергией литий-серных аккумуляторов и позволяют на основании результатов экспериментальных исследований оценить энергетические и эксплуатационные свойства прототипов литий-серных аккумуляторов. Разработанное программное обеспечение может быть использовано при конструировании литий-серных аккумуляторов с заданными энергетическими и эксплуатационными характеристиками. Методология обработки экспериментальных данных и созданное программное обеспечение позволяет уменьшить трудозатраты, повысить глубину анализа результатов электрохимических исследований и может быть широко использовано в исследовательской практике.

Методология и методы исследований. В ходе выполнения работы использовались современные методы и оборудования. Закономерности процессов электрохимического восстановления серы были изучены методами гальваностатического циклирования, спектроскопии электрохимического импеданса, вычислительного эксперимента.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методология и программа обработки результатов электрохимических исследований аккумуляторных ячеек.
2. Результаты экспериментальных исследований и моделирования влияния на энергетические характеристики и длительность зарядно-разрядного гальваностатического циклирования литий-серных аккумуляторов:
 - состава электролитов и весового соотношения электролит/сера;
 - поверхностной ёмкости положительного электрода;

- скорости электрохимической деструкции компонентов электролитной системы.

3. Результаты моделирования влияния количества и состава электролитов, состава положительных электродов и их поверхностной емкости на энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов.

4. Результаты моделирования методами нейронных сетей разрядных характеристик литий-серных аккумуляторов при длительном гальваностатическом зарядно-разрядном циклировании литий-серных аккумуляторов.

5. Заключение о факторах, оказывающих наиболее существенное влияние на энергетические характеристики и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен поиск и анализ современной литературы по теме исследования. Он совместно с научным руководителем к.х.н. Кузьминой Е.В. (УфИХ УФИЦ РАН, лаборатория электрохимии) сформулировал цель и задачи исследования, разработал методики и программное обеспечение для обработки результатов исследований гальваностатического зарядно-разрядного циклирования электрохимических ячеек, а также принимал участие в подготовке рукописей статей по теме диссертационной работы. Результаты диссертации получены лично автором или при его непосредственном участии. Исследования влияния природы аниона фоновой соли и свойств положительных электродов на закономерности электрохимического восстановления серы и длительность циклирования литий-серных ячеек были проведены совместно с к.х.н. Карасевой Е.В. (УфИХ УФИЦ РАН, лаборатория электрохимии) и к.х.н. Кузьминой Е.В. (УфИХ УФИЦ РАН, лаборатория электрохимии). Автор разработал программное обеспечение для моделирования энергетических и эксплуатационных характеристик литий-серных аккумуляторов и изучил расчетными методами влияние состава электролитов и электродов на энергетику литий-серных аккумуляторов. Автор диссертационной работы с помощью разработанных моделей различного типа изучил возможность применения нейро-сетевых технологий для моделирования характеристик литий-

серных аккумуляторов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 6th и 7th Workshops «Lithium-Sulfur-Batteries» (Дрезден, 2017, 2018 гг.), XV International Conference «Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems» (Санкт-Петербург, 2018 г.), Workshop «Materials for energy» (Дрезден, 2019 г.), Всероссийской молодёжной научно-практической конференции «Вершины науки – покорять молодым!» (Уфа, 2019 г.).

Публикации. Основные научные результаты диссертации изложены в 8 статьях в Российских и зарубежных журналах, из них 7 в рекомендуемых ВАК РФ и индексируемых в Web of Science, тезисах 7 докладов на Международных конференциях и тезисах 2 докладов на Российских конференциях.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-6), заключения, выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы (158 наименований). Работа изложена на 202 страницах машинописного текста, включая 77 рисунков и 13 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, старшему научному сотруднику лабораторией электрохимии УФИХ УФИЦ РАН к.х.н. Кузьминой Е.В. за неоценимую помощь в формулировке целей и задач диссертационной работы, научные консультации и помощь; старшему научному сотруднику лабораторией электрохимии УФИХ УФИЦ РАН к.х.н. Карасевой Е.В. за научные консультации, внимание и помощь, оказанные при выполнении работы, а также всем сотрудникам лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литий-серные аккумуляторы. Состояние исследований

Проблемы создания и пути решения

Литий-серными аккумуляторами (ЛСА) называют накопители электрической энергии на основе электрохимической системы металлический литий – элементарная сера. В литий-серных аккумуляторах в качестве активного материала положительного электрода используют элементарную серу, а отрицательного – металлический литий.

Элементарная сера является привлекательным материалом для положительных электродов химических источников тока, поскольку обладает высокой электрохимической ёмкостью – 1675 мА·ч/г [5]. Хотя стандартный электродный потенциал элементарной серы не очень высок (2.4 В относительно литиевого электрода сравнения), теоретическая удельная энергия системы литий-сера достигает 2600 Вт·ч/кг [6].

Преимуществами электрохимической системы литий-сера также являются доступность, низкая стоимость, нетоксичность серы [7]. Однако, несмотря на привлекательность электрохимической системы литий-сера, литий-серные аккумуляторы до сих пор не созданы. Основная причина – сложность химических, физико-химических и электрохимических процессов, протекающих при их заряде, разряде и хранении. Уникальные энергетические характеристики электрохимической системы литий-сера, многообразие и сложность процессов, протекающих при электрохимическом восстановлении серы и полисульфидов лития при разряде ЛСА и окислении сульфида лития при их заряде, побуждают множество исследователей из различных стран к проведению работ, направленных на решение проблем, препятствующих созданию ЛСА. Поэтому неудивительно, что объёмы исследований, посвящённых решению проблем создания ЛСА, неуклонно из года в год возрастают (рисунок 1.1).

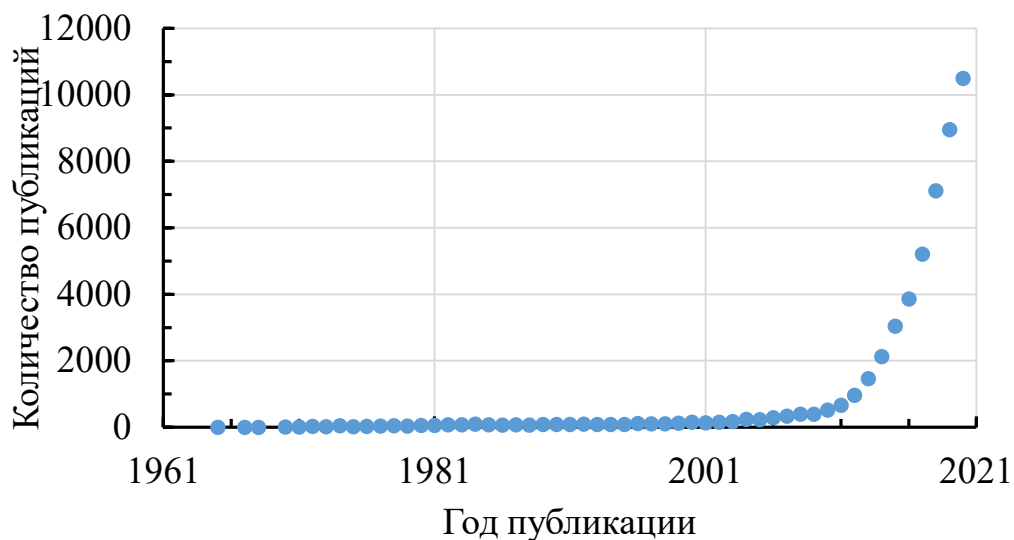


Рисунок 1.1 – Публикационная активность по литий-серным аккумуляторам.

Поисковые слова: «Lithium» and «sulfur» or «cell» or «battery». База данных Scopus. Дата обращения 17 мая 2021 [8]

1.1 Общие представления об электрохимических процессах в литий-серных аккумуляторах

Электрохимические свойства серы вызвали большой интерес начиная с конца 60-х годов прошлого века [9]. В середине 70-х годов были начаты исследования, направленные на создание вторичных химических источников тока на основе электрохимической системы литий-сера [10]. Но, несмотря на почти полувековую историю, коммерчески приемлемые электрохимические аккумуляторы на основе системы литий-сера до сих пор не созданы. Создание и разработка лабораторных прототипов литий-серных аккумуляторов сталкиваются с рядом препятствий: (а) изолирующая природа серы и продукта её полного восстановления – сульфида лития (Li_2S) – приводит к неполному использованию серы (т.е. разрядная ёмкость ячеек меньше $1675 \text{ мА} \cdot \text{ч/г(S)}$) [11-15]; (б) челночный окислительно-восстановительный механизм (shuttle mechanism) [16-19], обусловленный растворимостью полисульфидов лития в электролитных растворах, вызывает снижение емкости и снижение кулоновской эффективности

циклирования [12]; (в) объёмное расширение положительного электрода на ~80% [20, 21], что во время циклирования ячеек приводит к разрушению структуры электродов и создаёт мёртвые зоны из-за изоляции серы от её токопроводящей фазы и, таким образом, приводит к снижению ёмкости [16, 22]; (г) образование мелкодисперсных осадков лития (дендритов) в процессе зарядно-разрядного циклирования [23-25], что приводит к увеличению внутреннего объёма ячеек, увеличению риска внутреннего короткого замыкания, деструкции компонентов электролитной системы при взаимодействии с металлическим литием [26], увеличению внутреннего сопротивления [27, 28]; (д) саморазряд литий-серных ячеек (ЛСЯ), который ограничивает срок службы, приводит к быстрому снижению ёмкости и даже преждевременному выходу из строя ЛСЯ, что считается одним из основных препятствий для промышленного производства [29, 30].

В литий-серных аккумуляторах при их заряде, разряде и хранении протекают гораздо более сложные процессы, чем в аккумуляторах на основе других электрохимических систем.

Литий-серные аккумуляторы относят к аккумуляторам с жидким катодом, поскольку активные компоненты положительного электрода: сера и промежуточные продукты восстановления серы и окисления сульфида лития – полисульфиды лития – растворены в электролите [31-33].

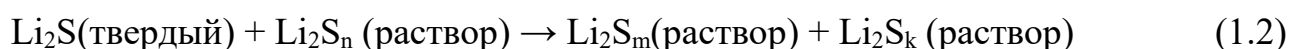
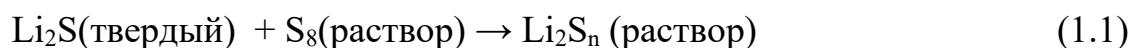
Активными материалами положительного электрода литий-серных аккумуляторов в заряженном состоянии является *элементарная сера*, а в разряженном – *сульфид лития*.

Элементарная сера представляет собой кристаллическое вещество светло-жёлтого цвета. Сера может существовать в различных молекулярных формах S_2 , S_4 , S_6 , S_8 (аллотропия серы) [34]. Для серы также характерно явление полиморфизма, т.е. способность к существованию в различных пространственных формах. В обычных условиях устойчивы две модификации серы – α и β . *α -модификация серы* – это обычная желтая сера с плотностью 2.07 г/см^3 , кристаллизующаяся в ромбической форме. *β -модификация серы* – это модификация серы, кристаллизующаяся в моноклинной форме и имеющая плотность 1.96 г/см^3 [35].

При температуре 95.6 °С α -модификация серы переходит в β -модификацию. Наиболее устойчивой аллотропной формой серы является циклическая молекула серы S_8 , а наиболее устойчивой полиморфной модификацией серы – ромбическая сера. Особенностью серы является то, что она способна к катенации, т.е. к образованию цепочечных структур. Способность серы к катенации во многом определяет химию серы и ее соединений.

Сульфид лития представляет собой светло-жёлтое или бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, спирте и некоторых других протонных растворителях. Плотность сульфида лития составляет 1.64 г/см³, температура плавления 1372 °С. Сульфид лития не образует кристаллогидратов. Во влажном воздухе сульфид лития гидролизуеться и окисляется до тиосульфата лития. Сульфид лития характеризуется гранецентрированной кубической решёткой типа флюорита ($a = 0.571$ нм, $z = 4$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$) [31].

И сера, и сульфид лития являются диэлектриками и в твёрдом состоянии не обладают электрохимической активностью. Однако сера достаточно хорошо растворима в апротонных диполярных растворителях (АДР) и электролитах на их основе. Сульфид лития в АДР не растворим, но в присутствии в электролитах растворенной серы или длинно- и среднецепных полисульфидов лития способен растворяться в виде полисульфидов лития более низкой размерности (уравнения 1.1 и 1.2).



где: $m+k=n+1$

Полисульфиды лития являются литиевыми солями полисульфановых кислот [36] и существуют только в растворах. Основность полисульфидов лития зависит от количества атомов серы в полисульфидной цепи и уменьшается с увеличением числа атомов серы.

Молекулы длинноцепных полисульфидов лития могут существовать в нескольких конформационных состояниях: наиболее устойчивые представляют собой: (а) зигзагообразные цепи из атомов серы, находящихся в sp^3 -гибридном

состоянии, с терминальными атомами лития и (б) цепи из атомов серы, замыкающиеся в «кольцо» атомами лития (рисунок 1.2) [37, 38]. Методами квантовой химии показано, что полисульфиды лития склонны к образованию кластеров [39, 40].

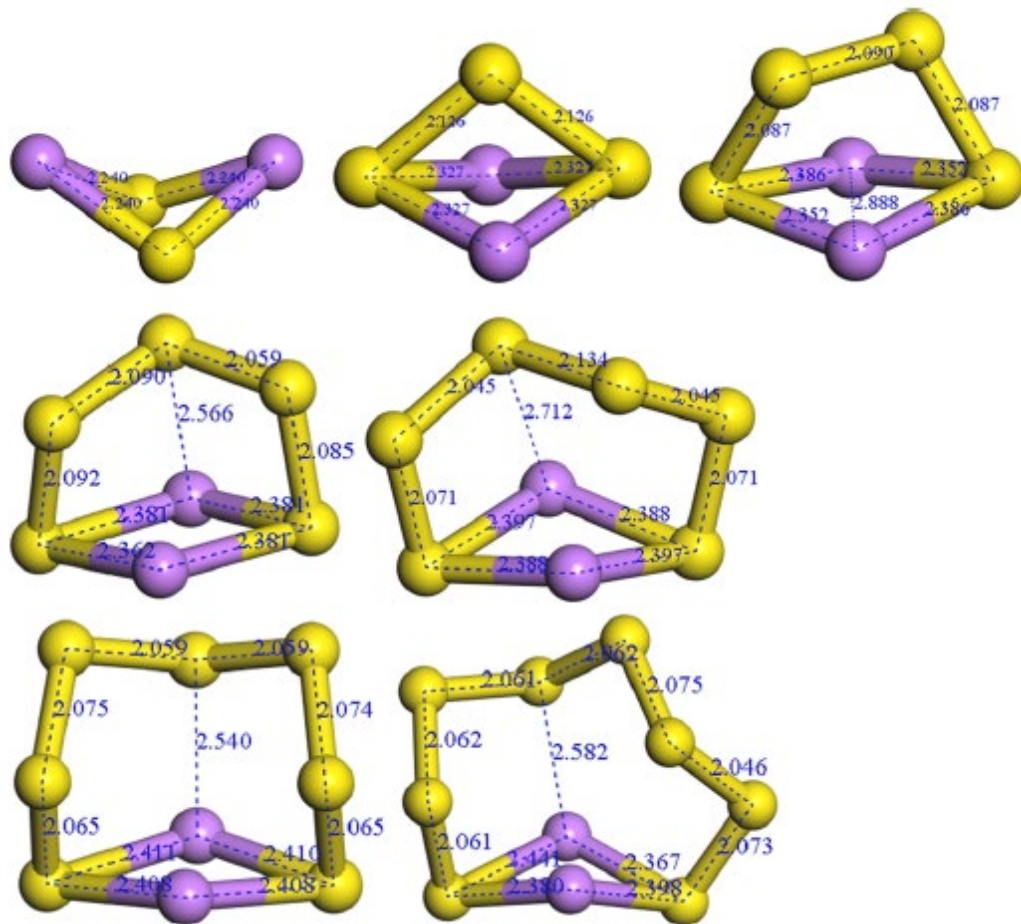


Рисунок 1.2 – Конфигурации полисульфидов лития Li_2S_n ($2 \leq n \leq 8$) с минимальной энергией, рассчитанные с W3X-L//CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ и WMS//CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ.

Фиолетовые шары обозначают литий, желтые – серу [33]

Полисульфиды лития характеризуют степенью полисульфидности, которая равна длине полисульфидной цепи (n) – количеству атомов серы в полисульфидной цепи. Все полисульфиды лития хорошо растворимы в апротонных диполярных растворителях. Растворимость полисульфидов лития во многом определяется основностью и полярностью растворителей [41]. Высокоосновные растворители, как правило, обладают лучшей растворяющей способностью по отношению к

полисульфидам лития по сравнению с низкоосновными растворителями. Растворители с высокими значениями диэлектрической проницаемости и высокими донорными свойствами обладают хорошей растворяющей и стабилизирующей способностью по отношению к полисульфидам лития низкого порядка. Растворители с низкими значениями диэлектрической проницаемости и высокими значениями донорных чисел (DN) хорошо растворяют полисульфиды лития с более длинной полисульфидной цепью. Слабополярные растворители обладают плохим сродством к полисульфидам лития.

В растворах АДР полисульфиды лития подвергаются гетеролитической диссоциации с образованием моно- (уравнение 1.3) или дианионов (уравнение 1.4):



Анионы полисульфидов в электролитных растворах могут подвергаться различным типам реакций [42]:

а) реакции гомолитической диссоциации:



с) реакциям диспропорционирования:



Растворимость серы и сульфида лития в виде полисульфидов лития делает возможным их вовлечение в электрохимические превращения. В электролитах сера и полисульфиды лития могут сорбироваться на поверхности материалов, обладающих электронной проводимостью, и в сорбированном состоянии вступать в электрохимические превращения.

Процессы заряда и разряда литий-серных аккумуляторов включают несколько стадий: диффузию к поверхности электрода активных материалов (серы или полисульфидов лития), растворенных в электролите, сорбцию активных материалов на поверхности токопроводящих компонентов электрода, перенос одного или несколько электронов между электродом и адсорбированными

активными материалами, десорбцию продуктов электрохимических превращений и их диффузию от поверхности электрода в объем электролита [43].

Брутто-реакция электрохимического восстановления серы описывается простым уравнением:



Однако, поскольку элементарная сера склонна к катенации с образованием молекул различного размера, а также к взаимодействию с сульфидом лития, процесс её электрохимического восстановления существенно сложнее и, как правило, осуществляется постадийно [44, 45].

На разрядных кривых литий-серных ячеек наблюдаются две площадки – высоковольтная и низковольтная (рисунок 1.3). Наличие двух площадок на разрядных кривых литий-серных ячеек указывает на существенные отличия в электрохимической активности серы и полисульфидов лития различной размерности.

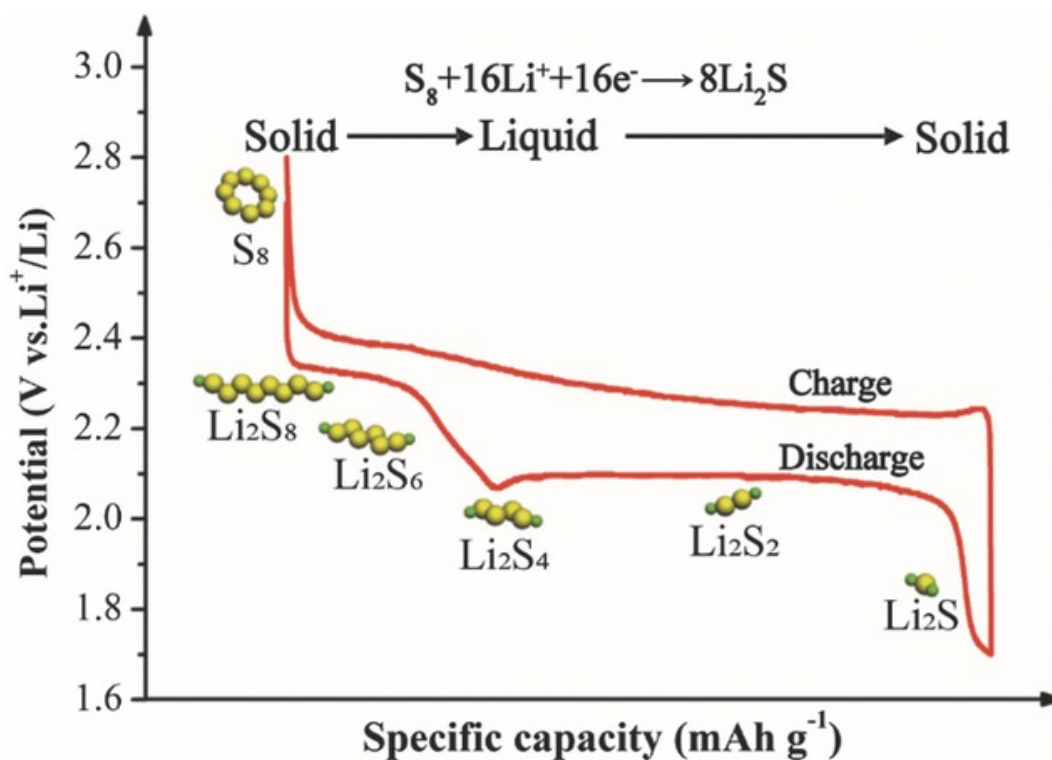


Рисунок 1.3 – Типичная зарядно-разрядная кривая литий-серных ячеек [46]

При разряде малыми токами ($C_{\text{rate}} \ll 0.01$) разрядная ёмкость литий-серных ячеек близка к теоретической и лежит в диапазоне 1600-1675 мА·ч/г(S). При

разряде умеренными токами ($0.2 < C_{\text{rate}} > 0.01$) разрядная ёмкость литий-серных ячеек снижается и составляет 1200-1300 мА·ч/г(S). По мере дальнейшего увеличения разрядных токов ($C_{\text{rate}} > 0.2$) разрядная ёмкость литий-серных ячеек начинает быстро уменьшаться.

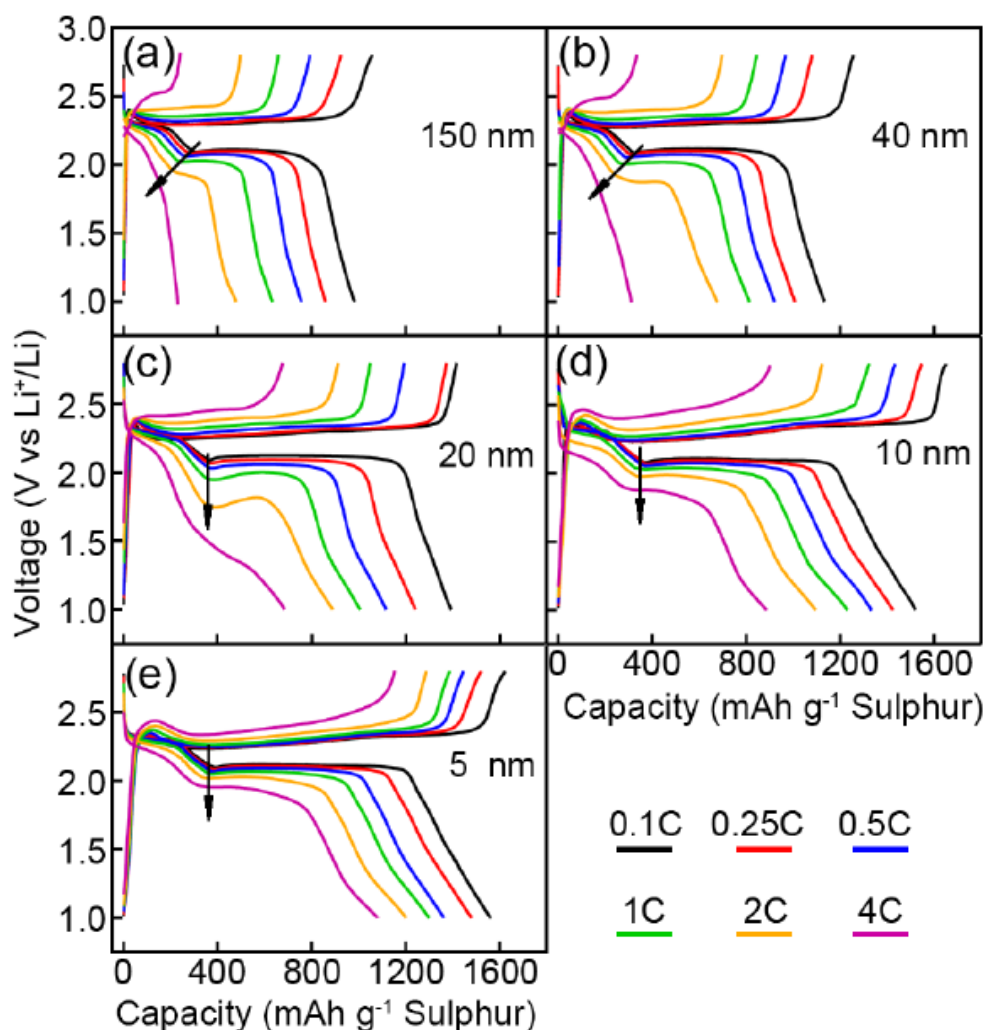


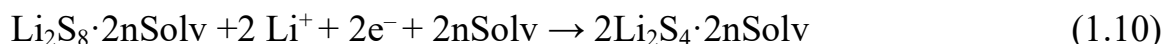
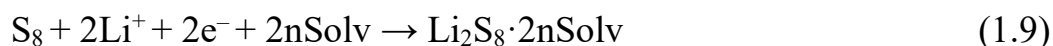
Рисунок 1.4 – Зарядно-разрядные кривые литий-серных ячеек с серой различной размерности (a) 150 нм, (b) 40 нм, (c) 20 нм, (d) 10 нм, (e) 5 нм при различных скоростях разряда. Кривые соответствуют 5, 15, 25, 35, 45 и 55 циклам процедуры тестирования на скорость разряда ячеек [47]

Несмотря на многочисленные исследования [48-50], механизм электрохимического восстановления серы и полисульфидов лития при разряде литий-серных ячеек до сих пор до конца не изучен. На механизм электрохимического восстановления серы и полисульфидов лития оказывают

влияние многие факторы, такие как: состав и свойства электролитных систем [51], токопроводящая матрица, количество электролита (соотношение серы и электролита) [52] и пр.

Одна из возможных схем электрохимического восстановления серы при разряде литий-серных ячеек представлена на рисунке 1.5 [53].

Высоковольтная стадия



Низковольтная стадия

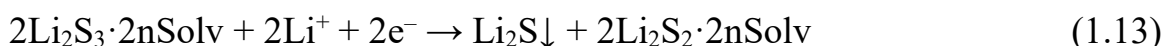
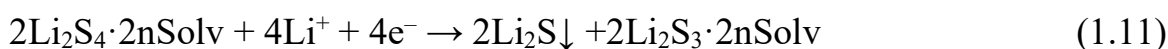


Рисунок 1.5 – Схема электрохимического восстановления серы при разряде литий-серных ячеек [49]

При разряде литий-серных ячеек электрохимическое восстановление серы протекает через ряд промежуточных стадий [54-57].

Наибольшей электрохимической активностью обладают элементарная сера и длиноцепные полисульфиды лития. При разряде литий-серных ячеек первоначально происходит электрохимическое восстановление серы до октасульфид лития (уравнение 1.9). Полисульфиды лития, промежуточные продукты электрохимического восстановления серы, – соединения, хорошо растворимые в сольватирующих растворителях и электролитах на их основе. Образование длиноцепных полисульфидов лития (Li_2S_n , $n > 4$) сопровождается связыванием свободных молекул растворителя (часть молекул растворителя связаны в сольватных оболочках ионов лития фоновых солей) в сольватных оболочках ионов лития, входящих в состав полисульфидов лития. Для полного восстановления серы до сульфид лития количество свободных молекул растворителей должно быть достаточным для сольватации образующихся

полисульфидов лития. Восстановление серы до тетрасульфида лития протекает на высоковольтной площадке, наблюдаемой на разрядных кривых литий-серных ячеек в диапазоне потенциалов 2.4-2.0 В.

При дальнейшем разряде литий-серных ячеек происходит последовательное электрохимическое восстановление тетрасульфида лития до полисульфидов лития более низкого порядка (уравнения 1.11, 1.12 и 1.13) и сульфида лития (уравнение 1.14). Электрохимическое восстановление тетрасульфида лития не приводит к изменению концентрации полисульфидов лития в электролитном растворе и, следовательно, не сопровождается связыванием или высвобождением молекул растворителя из сольватных оболочек иона лития в составе полисульфидов лития. Высвобождение молекул растворителя из сольватных оболочек происходит лишь при электрохимическом восстановлении дисульфида лития до сульфида лития. Поскольку по мере уменьшения степени полисульфидности электрохимическая активность полисульфидов лития снижается [58], электрохимическое восстановление полисульфидов с длиной полисульфидной цепи $n=4$ и менее происходит на низковольтной площадке в диапазоне потенциалов 2.0-1.9 В.

Следует отметить, что при практически значимых плотностях тока при разряде литий-серных аккумуляторов образуется смесь сульфида и дисульфида лития (уравнение 1.13). Глубокое восстановление серы (уравнение 1.14) возможно лишь при очень малых плотностях тока.

Полисульфиды лития склонны к реакциям диспропорционирования, в том числе и с образованием сульфида лития, поэтому сульфид лития может образовываться не только в электрохимических реакциях, но и в реакциях диспропорционирования. Так, в работах [59, 60] показано, что образование сульфида лития начинается при разряде литий-серных ячеек на глубину $100 \text{ мА} \cdot \text{ч/г(S)}$.

По мере разряда литий-серных ячеек первоначально происходит увеличение концентрации полисульфидов лития в электролитах, которое происходит до тех пор, пока не образуется тетрасульфид лития. Электрохимическое восстановление

тетрасульфида лития не сопровождается увеличением общей концентрации полисульфидов лития, поэтому концентрация полисульфидов лития стабилизируется и лишь на конечных этапах разряда начинает снижаться. К сожалению, в литературе не описано изменение фазового состояния электролитной системы литий-серных аккумуляторов при их заряде и разряде. Однако в ряде работ изучена растворимость полисульфидов в электролитах [61, 62] и показано, что она не превышает 0.3-0.5 М. Основываясь на этих результатах, можно предположить, что фазовое состояние электролитной системы изменяется в процессе заряда и разряда ЛСЯ. В полностью заряженных или полностью разряженных литий-серных ячейках электролитная система однофазна и представляет собой раствор фоновых солей и полисульфидов лития.

Поскольку по мере разряда и заряда ЛСЯ происходит увеличение концентрации полисульфидов лития в электролите, при достижении предела растворимости полисульфиды лития могут выделяться в отдельную фазу в виде сольватных комплексов. Соотношение жидкой электролитной фазы и фазы, образованной сольватными комплексами полисульфидов лития, определяется степенью заряда литий-серной ячейки. Максимальное содержание фазы, образованной сольватными комплексами полисульфидов лития, достигается при образовании тетрасульфидов лития. Изменение фазового состояния электролитных систем литий-серных ячеек при их заряде и разряде сопровождается изменением вязкости и электропроводности электролитной системы. Минимальная электропроводность электролитной системы наблюдается в точке пересечения высоковольтных и низковольтных участков на разрядных и зарядных кривых, соответствующих образованию тетрасульфида лития [63-66].

Растворение образующихся полисульфидов лития в электролите приводит к изменению его вязкости, полярности и электропроводности. Изменение свойств электролита оказывает существенное влияние на кинетику и механизмы электрохимических процессов, протекающих в литий-серных ячейках.

В процессе заряда выпавшие в осадок $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ окисляются до более длинных полисульфидов лития и растворяются в электролите.

1.2 Электролиты литий-серных аккумуляторов

Для любой аккумуляторной технологии достаточно важным моментом является выбор электролита. Электролит, прежде всего, должен обладать следующими свойствами:

- высокой ионной проводимостью;
- низкой электронной проводимостью;
- химической и электрохимической стабильностью в широком диапазоне электродных потенциалов;
- находиться в жидкофазном состоянии в широком температурном диапазоне;
- хорошей смачивающей способностью по отношению к компонентам положительных и отрицательных электродов и сепаратору;
- быть нетоксичным;
- иметь низкую стоимость и быть коммерчески доступным.

В отличие от ЛИА, где электролит обеспечивает только межэлектродный ионный перенос, в ЛСА электролит должен обеспечивать условия для протекания электрохимических реакций [67]. Электролит должен обладать оптимальной растворимостью (сольватирующей способностью) по отношению к сере и полисульфидам лития.

В ЛСА используют электролиты, которые представляют собой раствор одной или нескольких литиевых солей в индивидуальных апротонных диполярных растворителях или их смесях. В ряде случаев для улучшения электрохимических характеристик литий-серных ячеек в электролиты вводят некоторое количество специальных добавок. К электролитам для ЛСА существуют дополнительные требования, например, они должны быть химически инертными по отношению к образующимся полисульфидам лития. Поэтому в качестве электролитных растворителей для литий-серных аккумуляторов не применяют органические карбонаты, которые широко используются в литий-ионных аккумуляторах, так как они взаимодействуют с полисульфидами лития [68]. Еще одной проблемой при

использовании карбонатных растворителей является возможность образования высокотоксичного H_2S .

Вместо карбонатных растворителей в электролитах литий-серных аккумуляторов используют алифатические и циклические эфиры, диоксоланы, гликоли, сульфоны. Эти растворители не взаимодействуют с полисульфидами лития. Часто для оптимизации свойств электролитов в качестве электролитных растворителей используют смеси нескольких индивидуальных растворителей.

В качестве фоновых солей в электролитах для ЛСА применяют бис(трифторметансульфонил) имид лития (LiTFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), трифторметансульфонат лития (LiSO_3CF_3) и, реже, перхлорат лития (LiClO_4). Свойства электролитов, такие как электропроводность, вязкость, плотность, зависят от используемой соли и ее концентрации [69]. Наиболее часто в электролитах литий-серных аккумуляторов используют бис(трифторметансульфонил) имид лития.

Добавки, используемые в электролитах литий-серных аккумуляторов, применяют для достижения различных целей:

- создания или улучшения слоя межфазного твердого электролита (SEI, Solid Electrolyte Interface) на металлическом литиевом электроде;
- снижение воспламеняемости;
- нейтрализации продуктов от побочных реакций и пр.

Особенно часто для стабилизации металлического литиевого анода в качестве добавки в электролит для ЛСА используют нитрат лития (LiNO_3).

1.3 Состав и свойства положительного электрода литий-серных аккумуляторов

Положительный электрод ЛСА представляет собой слой активного материала, нанесённого на алюминиевую фольгу. Активный материал положительного электрода ЛСА состоит из смеси углерода, серы и связующего. В

ряде случаев в роли электрохимически активных компонентов активного материала используют сероуглеродные композиты и серосодержащие полимеры.

Поскольку активный компонент положительного электрода – элементарная сера – является диэлектриком, для обеспечения электронной проводимости используются углеродные материалы, обладающие высокой электропроводностью. Чаще всего применяют углеродные сажи, углеродные волокна и углеродные трубки. Для достижения высокой электронной проводимости содержание токопроводящего углеродного материала должно быть не менее 10 %. Содержание углеродного материала также определяется и его свойствами – электропроводностью, структурой, морфологией.

Связующее должно обеспечивать механическую связь всех компонентов активного слоя между собой и токовым коллектором. В качестве связующего используют различные полимеры, обладающие хорошей адгезией как к поверхности алюминиевой фольги, так и к остальным компонентам активного слоя. Обычно для обеспечения хорошей связки необходимо 10-20 % связующего. Таким образом, общее содержание серы в активном слое положительного электрода ЛСА составляет обычно 70-80 %.

Углеродный материал образует в объёме положительного электрода токопроводящую матрицу – фазу, обладающую электронной проводимостью. Поскольку электрохимическое восстановление серы и полисульфидов лития протекает с небольшой скоростью, для обеспечения высоких габаритных плотностей тока углеродные материалы должны обладать высокой удельной поверхностью. Обычно в положительных электродах литий-серных аккумуляторов используют углеродные материалы с удельной поверхностью в диапазоне 150-1500 м²/г. Для размещения необходимого количества электролита для полного электрохимического восстановления серы положительный электрод ЛСА должен обладать высокой пористостью. Обычно пористость положительных серных электродов составляет 30-60 %. Пористость положительного серного электрода складывается из объёма пор углеродного материала и структурной пористости электрода. Поры серного электрода заполнены электролитом, который образует

фазу, обладающую ионной проводимостью. Таким образом, положительный электрод литий-серного аккумулятора является пористым электродом с активным компонентом в его объёме.

Отличие пористого электрода от обычного «плотного» электрода состоит в том, что поверхность, на которой протекает электрохимическая реакция, распределена в объёме электрода и не является равнодоступной в отношении процессов переноса реагирующих веществ и тока. Действительная плотность тока на разноудалённых от поверхности противоиэлектрода участках пористого электрода различна.

При заряде и разряде ЛСА происходит растворение и осаждение труднорастворимых продуктов электрохимических реакций (серы и сульфида лития), поэтому морфология и площадь поверхности положительного электрода изменяются. Также происходит изменение состава и свойств электролита – фазы, обладающей ионной проводимостью. Образование в процессе заряда и разряда ЛСА полисульфидов лития, изменение их концентрации и длины вызывают изменения вязкости и электропроводности электролита.

Разработка электродов, которые удовлетворяли бы всем необходимым условиям, является сложной задачей [70]. Анализ литературных данных показывает, что наибольшее число публикаций в области литий-серных аккумуляторов посвящено решению именно этой задачи.

1.4 Процессы, протекающие на отрицательном электроде литий-серных аккумуляторов

Обычно в качестве отрицательного электрода в литий-серных аккумуляторах используют металлический литиевый электрод. При контакте с компонентами электролитной системы на поверхности литиевого электрода образуется поверхностная межфазная плёнка, обладающая литий-ионной проводимостью, которую принято называть Solid Electrolyte Interface (SEI) [71, 72]. Образовавшаяся поверхностная плёнка на литиевом электроде препятствует его дальнейшему

взаимодействию с компонентами электролитных систем, но не препятствует протеканию электрохимических реакций, поскольку обладает литий-ионной проводимостью. Свойства SEI являются достаточно важными факторами, определяющими циклируемость металлического литиевого электрода.

В электролитах литий-серных аккумуляторов присутствуют растворенные элементарная сера и полисульфиды лития – вещества, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к металлическому литию.

Растворенные в электролите сера и полисульфиды лития взаимодействуют с металлическим литием (уравнения 1.15 и 1.16) с образованием сульфида лития и снижением степени полисульфидности реагирующих полисульфидов лития:



Образование сульфида лития – соединения, нерастворимого в электролитах, приводит к изменению состава и свойств плёнок на поверхности литиевого электрода. В процессе длительного циклирования толщина поверхностной сульфидной плёнки не увеличивается, поскольку сульфид лития, взаимодействуя с длинноцепными полисульфидами лития, образует растворимые среднецепные полисульфиды лития (уравнение 1.17) [73]:



$$\text{где } k+m=n+1$$

Взаимодействие растворенных в электролите серы и полисульфидов лития с металлическим литиевым электродом приводит к возникновению градиента концентраций серосодержащих соединений, под действием которого происходит перенос длинноцепных полисульфидов лития с положительного электрода на отрицательный и короткоцепных полисульфидов с отрицательного электрода на положительный. Межэлектродный перенос полисульфидов принято называть челночным переносом или, иначе, шаттл-эффектом (Shuttle effect). Межэлектродный челночный перенос полисульфидов лития приводит к уменьшению кулоновской и энергетической эффективности и саморазряду литий-серных аккумуляторов. Для подавления челночного переноса серы предложено

добавлять в электролиты вещества, образующие на поверхности литиевого электрода плёнки, препятствующие прямому химическому взаимодействию металлического лития с полисульфидами лития. Наилучшими защитными свойствами обладают нитраты лития. Нитратный анион при взаимодействии с металлическим литием образует оксинитриды лития, которые обладают высокой литий-ионной проводимостью и хорошими защитными свойствами [74, 75].

Однако следует иметь в виду, что присутствие полисульфидов лития в электролитах замедляет процесс образования на поверхности литиевого электрода слоя мелкодисперсного лития вследствие его растворения в виде среднецепных полисульфидов лития при взаимодействии с длиноцепными полисульфидами лития. Октасульфид и тетрасульфид лития хорошо растворимы в электролите [76-79].

1.5 Процессы, приводящие к уменьшению ёмкости литий-серных аккумуляторов при их зарядно-разрядном циклировании

В процессе циклирования литий-серных аккумуляторов происходит постепенное уменьшение их ёмкости. Скорость снижения ёмкости ЛСА в процессе циклирования определяется свойствами электролитных систем, структурой, составом и свойствами компонентов положительного электрода, и процессами, протекающими на отрицательном электроде. Скорость снижения ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования и определяет срок их службы.

Причины снижения ёмкости ЛСА в процессе длительного циклирования до конца не ясны. Снижение ёмкости литий-серных аккумуляторов может быть обусловлено действием одной или нескольких причин:

- пассивацией поверхности углеродных частиц продуктами химических и электрохимических реакций;
- связыванием серы в виде сульфида лития и полисульфидов лития на отрицательном литиевом электроде;

- уменьшением количества электролита в ячейке вследствие деструкции его компонентов при взаимодействии с металлическим литиевым электродом;
- уменьшением количества электрохимически активной серы в результате её капсулирования в порах углеродных частиц.

1.6 Моделирование электрохимических аккумуляторов

Математическое моделирование является эффективным методом теоретических исследований, позволяющим понять механизмы процессов, происходящих в электрохимических аккумуляторах, проверить те или иные гипотезы, касающиеся этих процессов [80, 81], прогнозировать характеристики аккумуляторов и их изменения в процессе работы.

Важным элементом современной аккумуляторной батареи является система контроля и управления (СКУ или BMS – Battery Management System). Система управления должна обеспечивать защиту отдельных аккумуляторов от перезаряда и перегрева, оптимальный режим заряда и разряда, прогнозировать оставшийся срок службы аккумуляторной батареи и её остаточную ёмкость. Для решения этих задач и обеспечения эффективной работы BMS также необходимы модели аккумуляторов.

Модели электрохимических аккумуляторов можно разделить на несколько типов:

- статистические модели;
- эмпирические модели;
- электрохимические модели;
- модели эквивалентных схем замещения;
- модели на основе искусственных нейронных сетей (ИНС).

Каждый из типов моделей имеет свои преимущества и недостатки, и выбор типа модели зависит от задач, которые предполагается решать с использованием той или иной модели.

1.6.1 Статистические модели

Статистические модели используют в тех случаях, когда электрохимическая система, на базе которой создан аккумулятор, ещё мало изучена. Моделируемый объект рассматривается как «чёрный ящик» без какого-либо анализа процессов, проходящих в нем. Модели такого типа, как правило, строятся в виде функции регрессии с использованием имеющихся экспериментальных данных. Моделируемые характеристики аккумуляторов описываются степенными многочленами или какими-либо другими функциональными зависимостями [82]. Достоинством моделей такого типа является то, что они не требуют значительных вычислительных ресурсов, а недостатком – то, что они применимы только к тем условиям функционирования аккумуляторов, при которых получены экспериментальные данные. Дальнейшее развитие статистического типа моделей электрохимических аккумуляторов привело к появлению эмпирических моделей и компьютерных моделей с использованием нейронных сетей [83, 84].

1.6.2 Эмпирические модели

Эмпирические модели описывают полученные экспериментальные данные функциональными зависимостями, которые подбираются на основе тех или иных представлений о работе электрохимического аккумулятора. Например, важной задачей является определение зависимости ёмкости (времени разряда) аккумулятора от величины разрядного тока. Одним из первых аналитических уравнений, описывающих зависимость времени разряда аккумулятора от тока, была формула Пейкерта [85, 86]:

$$i^n t = D, \quad (1.18)$$

где: i – ток разряда;

t – время разряда;

n – постоянная величина, характеризующая тип аккумулятора;

D – постоянная, связанная с количеством активной массы в аккумуляторе.

Иногда уравнение Пейкерта записывают в другом виде:

$$C = \frac{A}{i^n} \quad (1.19)$$

где: i – ток разряда;

C – ёмкость аккумулятора;

A, n – эмпирические константы.

Долгое время считалось, что данная формула справедлива только для свинцовых аккумуляторов, однако в некоторых работах показано, что данное уравнение справедливо и для аккумуляторов на базе других электрохимических систем [87].

Исходя из уравнения (1.19), можно получить зависимость коэффициента использования активной массы от тока разряда [88]. Так как:

$$C = k\theta m \quad (1.20)$$

где: C – отдаваемая ёмкость;

k – электрохимический эквивалент;

θ – коэффициент использования активной массы;

m – вес активной массы.

Тогда из 1.19 и 1.20 следует:

$$\theta = \frac{C_1}{i^{n-1}} \quad (1.21)$$

где: $C_1 = D/(km)$.

Как видно из уравнения (1.21), уравнение (1.18) справедливо лишь при больших плотностях тока, так как при $i \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow \infty$, что физически лишено смысла, поскольку коэффициент использования активной массы не может превышать 1.

Другими широко используемыми эмпирическими соотношениями, описывающими зависимость емкости аккумулятора от разрядного тока, являются соотношения:

Либенова [89]:

$$C = \frac{A}{1 + Bi} \quad (1.22)$$

Агуфова [84]:

$$C = a_0 + \frac{a_1}{i} + \frac{a_2}{i^2} + \frac{a_3}{i^3} + \dots \quad (1.23)$$

Коровина-Скундина [90]:

$$C = \frac{A}{i^n} \operatorname{th} \left(\frac{i^n}{B} \right) \quad (1.24)$$

В этих уравнениях:

C – отдаваемая емкость электрохимического аккумулятора;

i – ток разряда;

$A, B, n, a_0, a_1, a_2, a_3$ – эмпирические константы.

Уравнение (1.24) при больших токах разряда переходит в уравнение Пейкерта, а при малых стремится к постоянной величине.

Существуют и другие эмпирические зависимости, которые позволяют рассчитывать отдаваемую ёмкость электрохимического аккумулятора в зависимости от тока разряда.

Другой не менее важной задачей моделирования электрохимических аккумуляторов является описание зависимости напряжения на от зарядового состояния аккумулятора и количества прошедших зарядно-разрядных циклов.

Напряжение на электрохимическом аккумуляторе при разряде можно вычислить по следующей формуле [91]:

$$U = E - iR \quad (1.25)$$

где: E – ЭДС электрохимической системы¹;

i – ток разряда;

R – внутреннее сопротивление аккумулятора.

ЭДС электрохимической системы зависит только от температуры и не зависит от разрядного тока, зарядового состояния электрохимического аккумулятора, его возраста. Внутреннее сопротивление аккумулятора, наоборот, зависит от температуры, разрядного тока, зарядового состояния аккумулятора и его

¹ Существует некоторая путаница между понятиями ЭДС и НРЦ. Значение НРЦ связано с термодинамической электродвижущей силой (ЭДС) и, как правило, равно или меньше значения ЭДС.

возраста. В общем случае уравнение, описывающее напряжение на аккумуляторе при его разряде, должно выглядеть следующим образом [92, 93]:

$$U = E - i \cdot R_{\text{ом}} - K \cdot f(i, q) + A \cdot f(q) - D \cdot q \quad (1.26)$$

где: E – идеальный источник ЭДС;

i – разрядный ток;

$R_{\text{ом}}$ – активационно-омическая часть внутреннего сопротивления аккумулятора;

q – количество электричества, отданное аккумулятором ($q = i \cdot t$);

$f(i, q)$ – изменение напряжения, связанное с зарядовым состоянием аккумулятора, при $q = 0$ обращается в ноль;

$f(q)$ – изменение напряжения, связанное с переходными процессами при включении аккумулятора;

$D \cdot q$ – изменение концентрации электролита в процессе разряда аккумулятора;

K, A, D – эмпирические константы.

Наиболее часто применяемые эмпирические выражения, описывающие изменение напряжения электрохимического аккумулятора в процессе его разряда постоянным током, являются соотношения:

Шефферда [94]:

$$U = E - Ri - K \left(\frac{q}{C - q} \right) i + A \left[\exp \left(-B \frac{q}{C} \right) - 1 \right] \quad (1.27)$$

Хаскиной-Даниленко [95]:

$$U = E - Ri - K \left(\frac{q}{C - q} \right) + A \left[\exp \left(-B \frac{q}{C} \right) - 1 \right] \quad (1.28)$$

Романова [96]:

$$U = E_p + \frac{\psi_0}{C} (C - it) + \varphi_0 \exp \left(-\frac{3it}{C_\varphi} \right) - u_r \left\{ 1 + \beta \left[1 - \exp \left(-\frac{\alpha I_c}{C - it} \right) \right] \right\} \quad (1.29)$$

где: E – идеальный источник ЭДС;

R – внутреннее сопротивление аккумулятора;

C – разрядная емкость аккумулятора;

i – ток разряда;

$K, A, B, \varphi_0, \psi, \beta, \alpha$ – экспериментальные константы;

q – количество электричества, отданное аккумулятором;

I_c – коэффициент, показывающий, какую часть номинальной емкости аккумулятора составляет величина разрядного тока, т.е. $I_c = \frac{i}{C_H}$.

1.6.3 Электрохимические модели

Электрохимические модели аккумуляторов, которые также иногда называют динамическими моделями, потенциально обладают наибольшей информативностью. Предполагается, что данные модели должны описывать большинство процессов (или все процессы), протекающих в электрохимических аккумуляторах. Это, прежде всего, процессы транспорта ионов, электронов и других частиц, электрохимические процессы на электродах аккумулятора и др. Однако применение моделей такого типа требует знания значений многих параметров, которые зачастую трудно оценить экспериментальным путём. К таким параметрам часто относятся коэффициенты диффузии, токи обмена электродных реакций и др.

Электрохимические модели, как правило, представляют собой систему нелинейных дифференциальных уравнений, которые описывают термодинамические, кинетические и прочие процессы, происходящие в электрохимической ячейке. Обычно от системы нелинейных дифференциальных уравнений переходят к дифференциальным уравнениям с частными производными с большим количеством неизвестных параметров, что часто приводит к высоким требованиям к вычислительным ресурсам для их решения.

Модели данного типа наиболее применимы для изучения процессов, происходящих в электрохимических аккумуляторах. Невозможность определения некоторых параметров электрохимических моделей с достаточной точностью, их требовательность к вычислительным ресурсам делают электрохимические модели нежелательными для использования в BMS.

1.6.4 Модели эквивалентных схем замещения

В моделях такого типа аккумулятор рассматривается как электротехническая цепь, состоящая из генератора напряжения, активных и реактивных элементов. Каждый элемент такой цепи имеет свой физический смысл. Простейшая модель эквивалентной схемы замещения аккумулятора – модель с внутренним сопротивлением. Модель состоит из идеального источника ЭДС (идеальный источник ЭДС представляет собой активный элемент с двумя выводами, напряжение на которых не зависит от тока, проходящего через источник [97]) и резистора ($R1$), физический смысл которых – это ЭДС и внутреннее сопротивление аккумулятора.

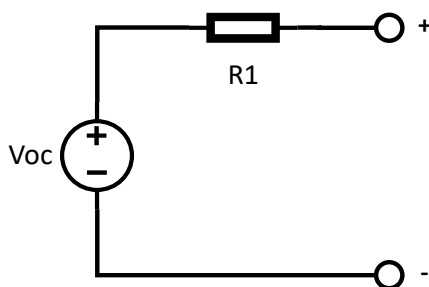


Рисунок 1.6 – Модель аккумулятора с внутренним сопротивлением

Добавление одной RC цепи в модель с внутренним сопротивлением позволяет учитывать поляризационные характеристики батареи. Такие модели называют моделями Тевенина, они показаны на рисунке 1.7.

Добавление дополнительных RC цепей, моделирующих границу электрод-электролит, т.е. частотно-независимую ёмкость двойного слоя и импеданс фарадеевского процесса, позволяет учитывать этот процесс, но ведёт к усложнению модели. Добавление большего количества RC цепей увеличивает точность модели и повышает требования к используемым вычислительным ресурсам.

После выбора схемы замещения необходимо провести параметризацию параметров схемы, т.е. подобрать значения всех сопротивлений, конденсаторов и

прочих элементов, исходя из имеющихся экспериментальных данных. Достаточно часто многие из элементов являются параметрическими, и их значения зависят от других параметров, таких как ток разряда, прошедшее время (или количество электричества) с начала разряда, температура и т.д. Также не стоит забывать о том, что при выборе схемы замещения и ее параметров не стоит вопрос о физической реализуемости предложенного решения.

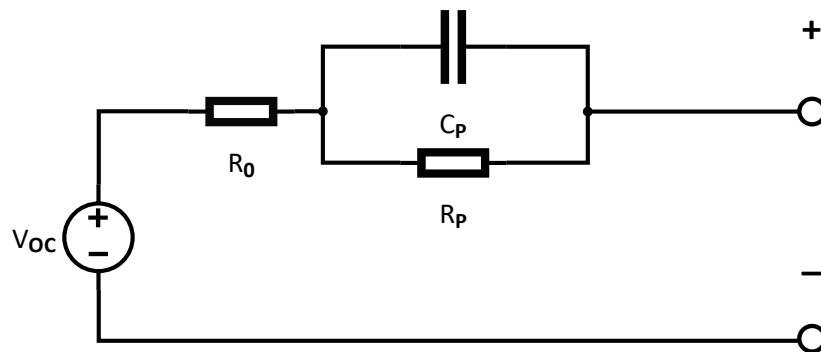


Рисунок 1.7 – Модель батареи с одной RC цепью (Модель Тевенина), где V_t – напряжение на клеммах; V_{oc} – напряжение разомкнутой цепи; IL – ток нагрузки; R_o – внутренне сопротивление; R_p и C_p эквивалентное поляризационное сопротивление и ёмкость, соответственно

Результатом подробного моделирования являются аналитические зависимости, полученные на основании выбранной схемы замещения и описывающие изменения напряжения и ёмкости аккумулятора в процессе циклирования.

Как правило, полученные зависимости не требуют значительных вычислительных ресурсов и поэтому могут быть использованы при разработке BMS.

1.6.5 Модели на основе нейронных сетей

В связи со стремительным увеличением вычислительной мощности современных компьютеров, развитием нейросетевых технологий появился новый

вид моделирования – моделирование с помощью искусственных нейронных сетей (ИНС) [98].

ИНС представляет собой систему соединённых и взаимодействующих между собой искусственных нейронов. Каждый нейрон сети имеет дело только с сигналами, которые он периодически получает, и сигналами, которые он периодически посылает другим нейронам. Все нейроны располагаются на нескольких слоях. Как правило, слои делят на входной, скрытые и выходной. Нейроны на входном слое принимают входной сигнал, нейроны на скрытых слоях осуществляют обработку сигнала, а нейроны на выходном слое выводят выходные параметры модели (количество нейронов на выходном слое равно количеству выводимых параметров).

Нейронные сети не программируются в привычном нам понимании, а обучаются. Именно способность нейронных сетей к обучению позволяет им устанавливать сложные зависимости между входными и выходными параметрами, проводить обобщение. В случае успешного обучения нейронная сеть может вычислить правильный выходной сигнал на основании зашумлённых или частично искажённых данных. По своей сути, нейронные сети являются универсальными аппроксиматорами и позволяют аппроксимировать многопараметрические зависимости на основе неполных или зашумлённых данных. Согласно теореме Цыбенко, ИНС прямой связи с одним скрытым слоем может аппроксимировать любую непрерывную функцию многих переменных с любой точностью [99].

Важным моментом при составлении и обучении ИНС является выбор правильных входных переменных и подготовка адекватной обучающей выборки. Для этого могут быть весьма полезны электрохимические модели, с помощью которых можно качественно, а иногда и количественно оценить влияние тех или иных параметров электрохимических аккумуляторов на их работу.

Модели на основе искусственных нейронных сетей требуют значительных вычислительных ресурсов для обучения, однако обученные модели для своей работы не требуют больших вычислительных ресурсов, что делает их пригодными

для использования при создании цифровых двойников электрохимических аккумуляторов и при разработке BMS.

Безусловно, возможны и другие принципы классификации моделей электрохимических аккумуляторов, также бывают модели, которые трудно отнести к какому-то конкретному типу моделей.

1.7 Моделирование литий-серных аккумуляторов

Моделирование литий-серных аккумуляторов является более сложным по сравнению с моделированием литий-ионных аккумуляторов. Процессы, протекающие в ЛСА, сложны и до конца не изучены. Поэтому до сих пор не созданы модели ЛСА аккумуляторов, которые описывали бы всю совокупность процессов, происходящих при их заряде, разряде и хранении.

Полная модель ЛСА должна учитывать:

- процессы в положительном электроде;
- процессы на отрицательном электроде;
- процессы в электролите;
- осаждение и растворение осадков;
- шаттл-эффект.

1.7.1 Процессы в положительном электроде

Восстановление и окисление серы протекает за несколько стадий на поверхности углеродного каркаса положительного электрода. В процессе циклирования параметры положительного электрода изменяются – уменьшается площадь поверхности, на которой протекают электрохимические реакции, и пористость углерода, происходит перераспределение серы по толщине пористого электрода. Из-за сложности реакций, протекающих в литий-серных аккумуляторах, при их моделировании, как правило, используют различные упрощения. При моделировании разрядного процесса часто используют две электрохимические

реакции: первая соответствует высоковольтному плато на разрядной зависимости, а вторая – низковольтному. Термодинамику протекающих электрохимических реакций, как правило, описывают, используя уравнение Нернста, а кинетику – уравнением Баттлера-Фольмера. Поскольку положительный электрод ЛСА является пористым электродом, реакции на разноудалённых от лицевой поверхности участках идут с разной скоростью. Различная скорость протекающих электрохимических реакций приводит к тому, что профиль распределения тока и напряжения по глубине электрода изменяется в течении разрядного/зарядного полуцикла. Изменение параметров положительного электрода приводит к изменению распределения тока по его объёму в течении всего циклирования. Для учета неравномерности распределения тока по толщине электрода очень часто электрод моделируют как цепь с распределёнными параметрами.

1.7.2 Процессы на отрицательном электроде

На литиевом электроде происходит растворение и осаждение металлического лития и взаимодействие металлического лития с электролитом. Взаимодействие компонентов электролитной системы с металлическим литием приводит к деструкции электролита и уменьшению его объёма. Осаждение лития при заряде ЛСА в виде мелкодисперсных осадков (мшистых или дендритных) приводит к образованию пористого слоя и, как следствие, к увеличению толщины литиевого электрода и появлению дополнительного порового пространства ячейки. Кроме того, вследствие потери электронного контакта мелкодисперсных частиц лития с электродом на литиевом электроде происходит образование электрохимически неактивного лития («мёртвого» лития). Также на литиевом электроде происходит необратимое осаждение серы в виде сульфида лития.

1.7.3 Процессы в электролите

При циклировании ЛСА при разряде происходит растворение серы в электролите и растворение продуктов восстановления серы при заряде. Таким

образом, в процессе циклирования происходит изменение состава электролита. Количественный состав полисульфидов лития в процессе циклирования изменяется, что ведёт к изменению физическо-химических свойств электролита, таких как электропроводность, вязкость, плотность. Химический состав электролита, его количество и физико-химические свойства во многом определяют характеристики ЛСА.

Влияние изменения электропроводности и вязкости электролита при моделировании учитывается путём изменения удельного сопротивления электролита; влияние количества электролита, как правило, не учитывается, либо учитывается с помощью какого-либо эмпирического уравнения.

1.7.4 Осаждение и растворение осадков

Осаждение и растворение серы и её конечного продукта восстановления, сульфида лития, является одной из ключевых особенностей ЛСА. Поскольку сульфид лития является диэлектриком, то его образование приводит к пассивации углеродной компоненты положительного электрода, т.е. к уменьшению величины поверхности, на которой протекают электрохимические реакции. Кроме того, при заряде ЛСА в зависимости от скорости (тока) заряда растворяется не весь образовавшийся сульфид лития, что ведёт к потере ёмкости ЛСА. Как правило, уменьшение доступной для электрохимических реакций поверхности моделируют каким-либо эмпирическим выражением.

1.7.5 Шаттл-эффект

Эффект челночного межэлектродного переноса полисульфидов лития является основной причиной саморазряда ЛСА и низкой кулоновской эффективности. Этот процесс может быть смоделирован как простая химическая реакция [96].

Моделирование химических и электрохимических реакций, процессов массопереноса, фазовых процессов требует знания соответствующих физических параметров, большинство из которых трудно измерить или оценить экспериментальным путём. Например, измерение коэффициента диффузии полисульфидов лития различной размерности является весьма сложной и трудоёмкой экспериментальной задачей. Также трудно определить равновесный потенциал и плотность тока обмена отдельной электрохимической реакции, поскольку во время заряда/разряда ячейки параллельно протекают несколько реакций. Следовательно, большинство параметров в существующих моделях ЛСА являются предполагаемыми величинами, и модели отражают только поведение ЛСА качественно, а не количественно.

1.7.6 Электрохимические модели литий-серных аккумуляторов

Первая модель литий-серного аккумулятора была предложена Y. Mikhaylik и R. Akridge в 2004 году [100]. Разработанная модель, главным образом, была предназначена для количественного анализа механизма челночного межэлектродного переноса полисульфидов лития (shuttle effect). Целью работы являлось доказательство того, что саморазряд и низкая кулоновская эффективность ЛСА являются следствиями одного и того же явления – челночного переноса полисульфидов лития.

В работе предполагалось, что при разряде ЛСА протекают две электрохимические реакции, одна – на высоковольтном плато (уравнение 1.30), другая – на низковольтном (уравнение 1.31):



Уравнения Нернста для этих реакций выглядят следующим образом:

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{n_H F} \ln \frac{[S_8^0]}{[S_4^{2-}]^2} \quad (1.32)$$

$$E_L = E_L^0 + \frac{RT}{n_L F} \ln \frac{[S_4^{2-}]}{[S^{2-}]^2 [S_2^{2-}]} \quad (1.33)$$

После первого заряда не все полисульфиды лития трансформируются в элементарную серу. В течении второго и последующих зарядов длиноцепные полисульфиды лития диффундируют к литиевому электроду, где вступают в прямую химическую реакцию с литием с образованием короткоцепных полисульфидов (эффект межэлектродного челночного переноса полисульфидов лития). Скорость восстановления длиноцепных полисульфидов на поверхности литиевого электрода – пропорциональна их концентрации. Изменение концентрации полисульфидов высшего порядка на 2-ом и последующих циклах авторами описывалось следующим выражением:

$$\frac{d[S_h]}{dt} = \frac{I}{q_H} - k_s [S_H] \quad (1.34)$$

где: $[S_H]$ – нормализованная по отношению к объему или площади ячейки концентрация длиноцепных полисульфидов;

t – время;

I – зарядный или разрядный ток, нормализованный по отношению к объёму или площади ячейки;

q_H – удельная ёмкость серы на высоковольтном плато;

k_s – скорость гетерогенной реакции или константа шаттл-эффекта.

Значение тока – положительно, $I = I_c$ при заряде и отрицательно при разряде, $I = -I_D$.

Решением дифференциального уравнения 1.34 будет:

$$\frac{I - q_H k_s [S_H]}{I - q_H k_s [S_H^0]} = e^{-k_s t} \quad (1.35)$$

Если заряд начинается в момент, когда ячейка полностью разряжена, то концентрация длиноцепных полисульфидов в начальный момент времени равна нулю ($[S_H^0] = 0$), и её изменение во времени может быть вычислено по следующему уравнению:

$$[S_H] = \frac{I_C}{k_S q_H} (1 - e^{-kt_C}) \quad (1.36)$$

где: t_C – время заряда на высоковольтном плато.

Уравнение (1.36) является интегральной формой уравнения (1.34).

Уравнения Нернста (1.32) и (1.33) для высоковольтного и для низковольтного плато в сочетании с уравнением (1.36) позволяют рассчитать зарядную кривую литий-серного аккумулятора. Для этого необходимо ввести три дополнительных условия. Первое касается материального баланса серы, находящейся в аккумуляторе во всех её формах:

$$[S_{total}] = \sum x[S_x] \quad (1.37)$$

Второе условие касается баланса заряда. Оно состоит в том, что общая ёмкость аккумулятора является суммой ёмкости, которую отдаёт сера на высоковольтном и на низковольтном плато.

$$Q_{ac} = [S_H](q_H + q_L) + [S_L]q_L \quad (1.38)$$

Третье условие говорит о непрерывности зарядно-разрядной кривой, то есть о том, что соблюдается равенство:

$$E_H^0 + \frac{RT}{n_H F} \ln \frac{[S_8^0]}{[S_4^{2-}]^2} = E_L^0 + \frac{RT}{n_L F} \ln \frac{[S_4^{2-}]}{[S^{2-}]^2 [S_2^{2-}]} \quad (1.39)$$

На основании уравнений (1.32), (1.33) и (1.36)-(1.39) можно рассчитать зарядную кривую аккумулятора. Для упрощения модели не учитывались:

- омическое сопротивление,
- сопротивление переноса заряда,
- диффузионная поляризация.

Напряжение на ячейке включало в себя только концентрационное перенапряжение, рассчитанное с использованием уравнения Нернста. Также было предположено, что эффективность заряда на низковольтном плато составляет 100 %. Рассчитанная зарядная кривая представлена на рисунке 1.8.

В зависимости от соотношения тока заряда и ёмкости на высоковольтном плато, общей концентрации серы, константы шаттл-эффекта возможны два режима

заряда. Это соотношение называется коэффициентом челночного переноса (charge-shuttle factor):

$$\frac{k_S q_H [S_{total}]}{I_C} = f_C$$

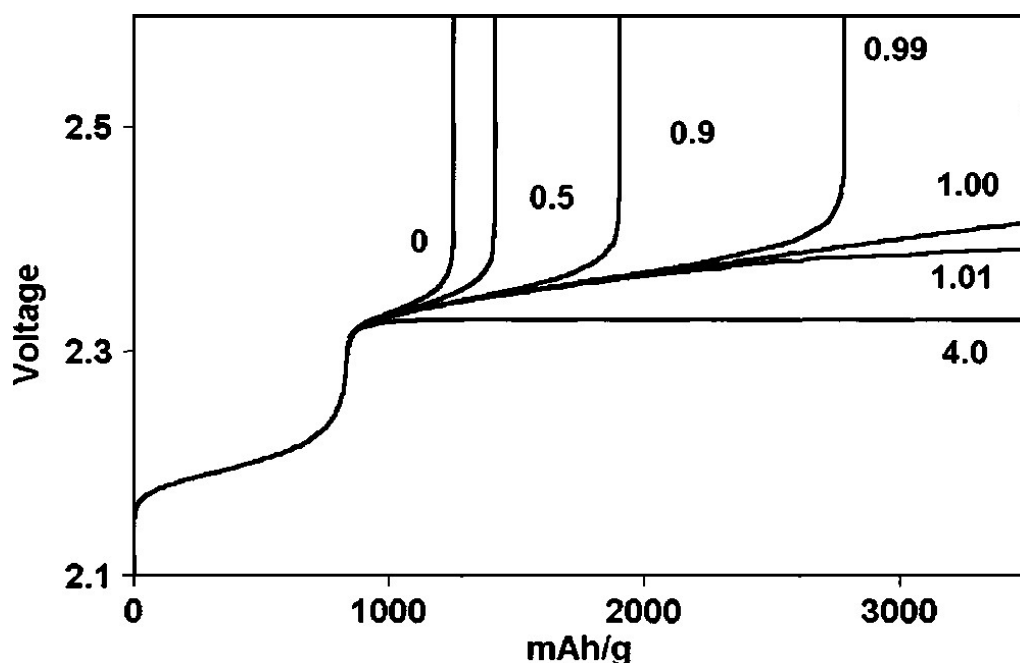


Рисунок 1.8 – Рассчитанная зарядная кривая при разном соотношении

$$k_S q_H [S_{total}] / I_C \text{ [96]}$$

При $\frac{k_S q_H [S_{total}]}{I_C} < 1$, когда либо значение зарядного тока велико, либо константа шаттл-эффекта – мала, ячейка может быть заряжена полностью. При условии $\frac{k_S q_H [S_{total}]}{I_C} > 1$ ячейка не может быть заряжена полностью.

В работе также проведён анализ влияния плотностей токов разряда на разрядную ёмкость литий-серных ячеек, влияние шаттл-эффекта на саморазогрев и саморазряд литий-серных ячеек.

Приведённая выше модель не учитывает диффузионное перенапряжение, изменение электропроводности и вязкости электролита в литий-серных ячейках, перераспределение серы по объёму ячейки и положительного электрода, изменение пористости и площади поверхности углеродных материалов положительного электрода и др.

Работа D. Moy и др. [101] также посвящена проблеме челночного межэлектродного переноса полисульфидов лития. Для оценки величины шаттл-эффекта авторы предложили простой прямой метод измерения скорости челночного переноса полисульфидов лития, так называемый «челночный ток». Суть метода заключается в предположении, что, если после заряда на ячейке поддерживать постоянный потенциал, равный НРЦ ячейки, то ток, проходящий через ячейку, будет уравнивать ток челночного межэлектродного переноса полисульфидов лития.

Авторы измерили скорость межэлектродного челночного переноса полисульфидов лития в разном зарядовом состоянии ячеек с электролитом без добавок и с добавкой нитрата лития. Было замечено, что с течением времени ток межэлектродного челночного переноса полисульфидов лития уменьшается. Авторы статьи объясняют это тем, что в результате шаттл-эффекта на аноде литий-серного аккумулятора образуются нерастворимые сульфид и дисульфид лития, которые пассивируют литиевый электрод и тем самым снижают скорость прямого взаимодействия металлического лития с растворенными в электролите полисульфидами лития. Образование нерастворимых продуктов восстановления серы на отрицательном электроде приводит к уменьшению ёмкости литий-серных аккумуляторов.

Предложенная модель способна предсказывать снижение ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования, учитывая и влияние добавок в электролите, предназначенных для подавления межэлектродного челночного переноса полисульфидов лития, и взаимодействия полисульфидов лития с металлическим литием. К недостаткам модели можно отнести то, что моделируется разряд и заряд токами порядка $C/20$, что в реальности не всегда так.

S. Risse предложил для расчёта уменьшения ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования использовать модель на основе цепей Маркова [102]. В модели предположено, что сера в литий-серной ячейке может находиться в четырёх состояниях, которые принадлежат трём «фазам». Первая фаза – «живая», сера в этой фазе может находиться в стабильном (f_{liv1}) и не стабильном состоянии (f_{liv2}).

Вторая фаза – «спящая», сера в этой фазе находится в спящем состоянии (f_{sleep}) и переходит в стабильное состояние f_{liv1} при циклировании. Третья фаза – «мёртвая», сера в этой фазе (f_{dead}) не принимает участие в электрохимических реакциях и не вносит свой вклад в емкость литий-серного аккумулятора. Переходы серы между этими состояниями определяются условными вероятностями переходов. По сути эта модель является эмпирической, и, будучи «обученной», может рассчитать уменьшение емкости литий-серных ячеек при циклировании в определённых условиях.

Ни одна из вышеописанных моделей не учитывает в полном объёме диффузионные ограничения, процессы осаждения/растворения сульфида лития и серы, кинетику электрохимических и сопутствующих химических реакций и многие другие факторы, которые оказывают влияние на работу (скорость снижения ёмкости) литий-серного аккумулятора.

Более комплексная модель, предложенная Kumaresan и др. [103], включает расчёт активационных перенапряжений, диффузионных ограничений в разбавленном электролите и осаждение частиц твердофазных продуктов химических и электрохимических реакций. Однако данная модель не учитывает межэлектродный челночный перенос полисульфидов лития. Модель позволяет проанализировать изменение концентрации различных полисульфидных анионов и катионов лития по толщине ячейки и времени (в пределах одного цикла), объясняет форму разрядной кривой.

Приведённые выше модели можно классифицировать как одномерные механистические модели. В предложенных моделях параметры литий-серной ячейки, такие как потенциалы электродов, концентрации веществ и др., изменяются только по одной оси (ось направлена перпендикулярно плоскости электродов) [99]. Краевые эффекты в данных моделях не учитываются. При механистическом подходе¹-процессы разряда/заряда литий-серной ячейки разбиты

¹ Для механистического подхода принципиальна теоретическая возможность (а иногда и необходимость) сведения всех изучаемых, пусть достаточно сложных, явлений к элементарным процессам, механизмам.

на отдельные элементарные явления. Подобные механистические одномерные модели весьма полезны для анализа процессов, протекающих в литий-серных ячейках при их разряде и заряде. Однако модели такого типа обладают рядом недостатков, уменьшающих их применимость. Во-первых, для них необходимо знать достаточное большое количество физических и химических параметров, таких как вязкость и электропроводность электролитов с различной концентрацией полисульфидов лития, скорости диффузии полисульфидов лития и многих других параметров, значение которых достаточно трудно измерить или оценить. Вторым недостатком является необходимость больших вычислительных мощностей для расчетов характеристик литий-серных аккумуляторов.

Некоторые авторы вносят изменения в предложенный подход для упрощения модели. Например, М. Marinescu и др. [104] предлагают 0-мерную модель литий-серного аккумулятора. Также для упрощения модели считается, что процесс разряда литий-серной ячейки состоит только из двух стадий. Предложенная модель направлена на изучение влияния процессов осаждения и растворения осадков, образующихся в процессе циклирования литий-серных аккумуляторов, на их емкость. Однако рассмотрение процессов идёт только в пределах одного цикла, и попытки спрогнозировать снижение ёмкости литий-серных ячеек в процессе длительного циклирования авторами не сделано. Достоинством модели является низкие вычислительные требования.

В последующей работе М. Marinescu и др. [105] предлагает модель, которая рассчитывает изменение ёмкости литий-серных аккумуляторов при циклировании из-за потери активного материала (серы) в виде нерастворимых осадков (Li_2S). Также в работе экспериментально показано, что ёмкость, потеря которой вызвана тем, что образовавшиеся осадки не успевают полностью раствориться при заряде, может быть частично восстановлена путём заряда литий-серного аккумулятора более малым током. С помощью модели рассчитывается ёмкость литий-серных аккумуляторов на каждом цикле. Предложенная модель схожа с моделью, рассматриваемой S. Risse [98], но в отличие от неё, переход серы из одного состояния в другое (из активной серы в спящую и наоборот и т.д.) рассчитывается

не как вероятность, полученная эмпирическим путём, а на основании физических явлений, происходящих в литий-серной ячейке.

1.7.7 Модели литий-серных аккумуляторов на базе эквивалентных электрических цепей

Другим достаточно простым и удобным типом моделей литий-серных аккумуляторов (так же, как и аккумуляторов других типов) являются модели на базе эквивалентных электрических цепей [106, 107]. Удобство моделей на базе эквивалентных электрических цепей заключается в том, что результат их работы легко сравнить с поведением реальной ячейки. Однако данные модели не всегда могут объяснить механизмы процессов, протекающих в литий-серных аккумуляторах, и в основном предназначены для моделирования уменьшения (снижения) ёмкости и саморазряда литий-серных аккумуляторов при различных токовых нагрузках и температуре.

Некоторые модели, описанные в литературе, моделируют не целиком литий-серный аккумулятор, а лишь какую-то его часть или отдельный процесс. Например, в работе [108] предложена электротехническая модель пористого углеродного электрода ЛСА. С помощью модели на основе электрической цепи с распределёнными параметрами были интерпретированы импедансные спектры пористых углеродных электродов, полученные экспериментально. В работе [109] моделируется влияние плотности тока на размер частиц образующихся осадков при разряде литий-серной ячейки. Показано, что по мере увеличения размера частиц образующихся осадков разрядная ёмкость литий-серных ячеек уменьшается.

Механизм окисления-восстановления серы в литий-серных аккумуляторах изучается и с помощью квантово-химического моделирования [110, 111]. Квантово-химические модели хотя и объясняют закономерности электрохимических превращений серы и полисульфидов лития, но с их помощью невозможно смоделировать многие процессы, происходящие в литий-серных ячейках, например, изменение их ёмкости в процессе циклирования.

1.7.8 Нейронно-сетевые модели литий-серных аккумуляторов

Поскольку процессы в ЛСА до конца не изучены, особый интерес при моделировании ЛСА представляют модели типа «чёрный ящик». Преимущество такого типа моделей перед математическими или электрохимическими моделями заключается в том, что они описывают систему, процессы в которой не могут быть точно описаны из-за недостатка информации об этих процессах или невозможности точного определения ряда параметров. Модель типа «чёрный ящик» строится на основе только отношения ввода-вывода системы. В этом случае знание того, что находится внутри «чёрного ящика» не представляет интереса, единственная важная вещь – это построение правильного отображения между входными и выходными параметрами. Примером моделей типа «чёрный ящик» являются искусственные нейронные сети.

Одним из видов нейронных сетей является адаптивная сеть на основе системы нечёткого вывода – ANFIS (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System) (рисунок 1.9). По своей сути ANFIS является самообучающейся экспертной системой, объединяющей принципы нечёткой логики с нейронными сетями. Основа ANFIS моделей – база знаний (FIS) в виде совокупности нечётких предикатных правил «если-то».

П1: Если $x=A1$, то $y=B1$;

П2: Если $x=A2$, то $y=B2$;

где: x – входная переменная, y – выходная переменная.

Нечёткие методы, основанные на теории нечётких множеств, используют лингвистические переменные вместо числовых переменных или в дополнение к ним, а отношения между переменными описываются с помощью нечётких высказываний (правил). Лингвистические переменные принимают значения из множества слов или словосочетаний некоторого естественного языка (так называемые «термы»).

Формально лингвистическая переменная описывается следующей пятёркой:

$$\langle x, T, E, G, M \rangle,$$

где: x – имя переменной;

T – терм-множество, каждый элемент которого задаётся нечётким подмножеством на универсальном множестве E ;

G – синтаксические правила, порождающие названия значений переменной или задающие функции принадлежности нечётких термов;

M – семантические правила, задающие физический смысл функции принадлежности нечётких термов [112].

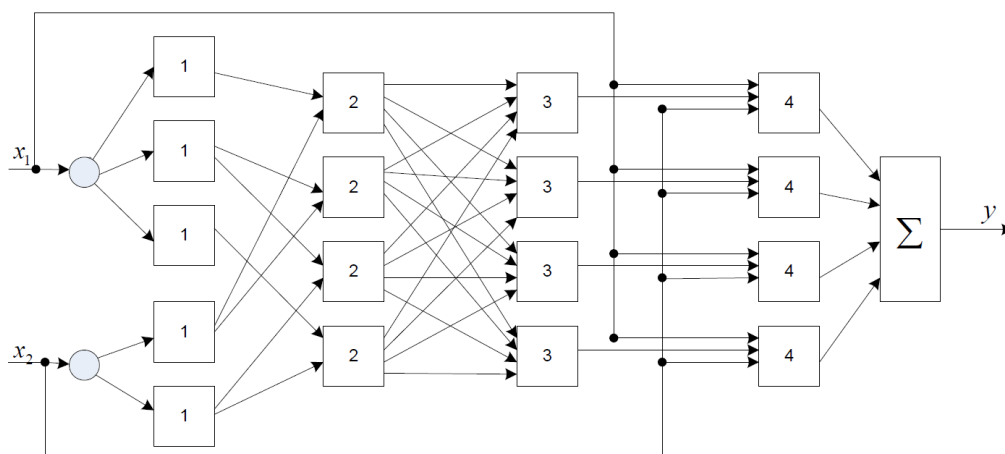


Рисунок 1.9 – Нечёткая нейронная сеть ANFIS с двумя входными параметрами

Для преобразования чёткого значения переменной в нечёткое используется процедура фаззификации (fuzzyfication). Преобразования чёткого значения в нечёткое осуществляется с использованием функции принадлежности, которая приписывает каждому элементу $x \in X$ степень принадлежности к нечёткому подмножеству A .

Например, напряжение (U) на аккумуляторе в рамках нечёткой логики может быть описано термами «низкое», «среднее» или «высокое», а зарядовое состояние аккумулятора можно описать термами «заряжен», «работоспособен», «разряжен». Пример функций принадлежности для переменной U приведён на Рисунке 1.10. При точном значении переменной $U=1.2$ В после фаззификации переменной

напряжения будет присвоено значение «низкое», а при точном $U=2.7$ В – «высокое».

Можно сформулировать базу правил:

- Если напряжение «высокое», то аккумулятор «заряжен»;
- Если напряжение «среднее», то аккумулятор «работоспособен»;
- Если напряжение «низкое», то аккумулятор «разряжен».

Очевидно, что приведённый выше пример нагляден, но бесполезен для реальных применений в силу его низкой точности.

В зависимости от задач, база правил ANFIS может быть:

- создана вручную;
- создана вручную, затем автоматически настроена;
- сгенерирована и настроена автоматически.

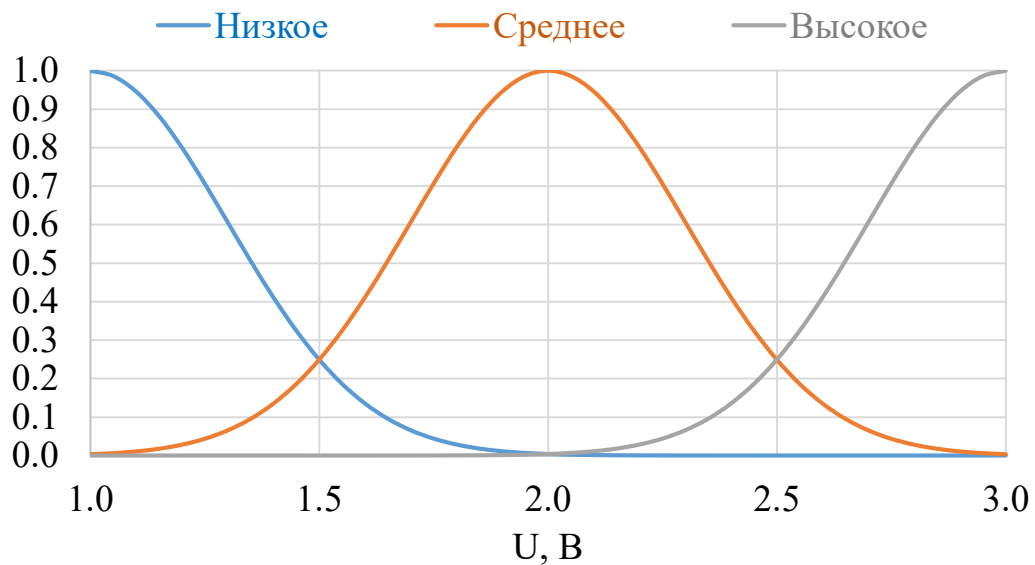


Рисунок 1.10 – Пример фаззификации переменной. Количество функций принадлежности – 3, тип функций принадлежности – gaussmf

Создание базы правил вручную возможно лишь при небольшом количестве лингвистических переменных и правил. В обучении сети в таком случае нет необходимости. На практике при построении ANFIS модели необходимо выбрать количество лингвистических переменных для каждой входной переменной, задать тип функции принадлежности и провести обучение. При обучении такой сети

происходит автоматическая настройка функций принадлежности и автоматический вывод или корректировка нечётких правил «если-то». В отличие от классических экспертных систем, где набор исходных правил составляется человеком-экспертом, в нейронно-нечётких системах правила выводятся автоматически с использованием алгоритмов нейронных сетей. Такой подход позволяет создать полный и непротиворечивый набор правил. Таким образом, система нечёткого вывода (FIS) – это инструмент для моделирования качественных аспектов человеческих знаний и процессов мышления без использования точного количественного анализа.

Важным моментом при составлении ANFIS моделей является правильный выбор входных переменных и формирование правильной обучающей выборки. Если говорить о составлении ANFIS моделей электрохимических аккумуляторов, то в выборе входных переменных для них могут помочь электрохимические модели, с помощью которых можно проанализировать, какие параметры аккумуляторов влияют на характеристики аккумуляторов в большей степени.

Несмотря на универсальность ИНС, на данный момент широкого распространения в моделировании аккумуляторов данный подход не получил. Так, на 20.04.2021 в базе Web of Science, по ключевым словам «ANFIS battery model» найдено всего 57 записей (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Анализ публикационной активности по моделированию аккумуляторов. Дата поиска 20.04.2020

Ключевые слова	Количество записей
ANFIS battery model	57
ANN battery model	164
electrochemical battery model	5 738
battery model	43 055

Впервые ANFIS применили для моделирования электрохимических аккумуляторов в 2003 году К.Т. Chau и др. Авторы предложили использовать

ANFIS для оценки остаточной ёмкости (SOAC¹) NiMH аккумуляторов [113]. В 2004 году тот же коллектив авторов использовал ANFIS для оценки остаточной ёмкости литий-ионного аккумулятора [114]. Для оценки SOAC литий-ионного аккумулятора авторы использовали более сложную ANFIS модель, в которой помимо разрядной ёмкости учитывалась также зарядная ёмкость, а температуру разбили на 2 интервала, до 20 °C и выше. После обучения нейронная сеть оценивала значение SOAC с ошибкой не более 1 %. С. Fleischer и др. в своей работе [115] использовали ANFIS в сочетании с другими алгоритмами для прогнозирования состояния доступной мощности (SoAP) литий-ионного аккумулятора с учётом температуры окружающей среды.

В 2018 А. Fotouhi и др. в своей работе [116] использовали ANFIS совместно с методом подсчёта ёмкости для определения зарядового состояния ЛСА. Они рассматривали зарядовое состояние ЛСА как функцию трёх переменных – внутреннего сопротивления ячейки, скорости изменения внутреннего сопротивления (первая производная внутреннего сопротивления по зарядовому состоянию) и напряжения на ячейке:

$$SoC = g\left(R_0, \frac{dR_0}{dSoC}, V_{oc}\right)$$

Предложенная авторами ANFIS модель соответственно имела три входа – V_{oc} , R_0 и $dR_0/dSoC$, количество функций принадлежности было 5, 3 и 2. Предложенная ими ANFIS модель определяла зарядовое состояние ячейки с ошибкой оценки 14 %.

К недостаткам данного подхода можно отнести то, что входными параметрами предложенной модели является внутреннее сопротивление ячейки и скорость его изменения. Измерение изменения внутреннего сопротивления аккумулятора в процессе его циклирования является сложной задачей. Также все приведённые выше модели не учитывали то, что в процессе циклирования электрохимических источников тока в них происходят процессы, которые ведут к

¹ SOAC - state of available capacity

изменению их характеристик – разрядной и зарядной ёмкости, внутреннего сопротивления и т.д.

Сложность измерения зарядового состояния именно литий-серных аккумуляторов заключается в сложности формы разрядных кривых (рисунок 1.3). На низковольтном плато напряжение на литий-серной ячейке практически не изменяется, и оценить зарядовое состояние ЛСА путём измерения напряжения на ячейке, как это делается для многих электрохимических аккумуляторов, невозможно.

Использование нейронных сетей позволяет описывать сложные объекты с учётом многих сложных процессов, протекающих в них, без понимания механизмов этих процессов. Применение ANFIS достаточно удобно, поскольку ANFIS модели достаточно просты для составления неспециалистами в области нейронных сетей, однако они обладают и рядом недостатков.

Так как с помощью ANFIS моделей достаточно сложно учитывать предыдущие состояния моделируемых объектов, представляет интерес моделирование изменения ёмкости электрохимических ячеек с помощью рекуррентных LSTM сетей. В отличие от традиционных рекуррентных нейронных сетей, LSTM-сеть хорошо приспособлена к обучению на задачах прогнозирования временных рядов в случаях, когда важные события разделены временными лагами с неопределённой продолжительностью и границами.

1.8 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных показал, что соотношение электролит/сера является ключевым фактором, который определяет удельную энергию литий-серных аккумуляторов и длительность их циклирования, однако теоретического обоснования количества электролита, необходимого для достижения максимальной удельной энергии, до сих пор нет. Также слабо изучено влияние состава электролитных систем и электродов на закономерности процессов

электрохимических превращений серы и полисульфидов лития в литий-серных аккумуляторах.

Важной является и задача разработки расчётных методов оценки возможных удельных энергетических характеристик и длительности циклирования литий-серных аккумуляторов исходя из их конструкции и свойств используемых материалов.

Таким образом, актуальным является определение факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на закономерности процессов электрохимических превращений серы, моделирование влияния свойств и состава электролитов и электродов на энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов, что и явилось целью данной работы.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследований

Материалы и реактивы:

1. Литий металлический, Battery grade, China Energy Ltd. (Китай);
2. Сера сублимированная (S), 99.5 %, Acros Organics;
3. Углеродная сажа Ketjenblack EC-600 JD, Akzo Nobel Polymer;
4. Полиэтиленоксид (ПЭО, ММ. 4 000 000), Sigma-Aldrich;
5. Алюминиевый токовый коллектор с двусторонним углеродным покрытием (Китай);
6. Сепарационный материал Celgard[®]3501;
7. Металлополимерный материал;
8. Трифторметансульфонат лития (LiSO_3CF_3), 99.99 %, Sigma-Aldrich;
9. Перхлорат лития (LiClO_4), Battery Grade;
10. Сульфолан ($\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$), battery grade, Gelon (Китай);
11. Спирт этиловый, 96 %, ГОСТ 7346-96;
12. Вода дистиллированная.

Объекты исследований. Объектами исследований были лабораторные литий-серные аккумуляторные ячейки (рисунок 2.1): призматические в корпусе, выполненном из металлополимерного материала, дисковые двухэлектродные в корпусе типа Swagelock[®] cell и двухэлектродные дилатометрические ячейки, изготовленные из нержавеющей стали и оснащенные датчиками линейного перемещения LVDT (Applied Measurements Limited, UK [117]).

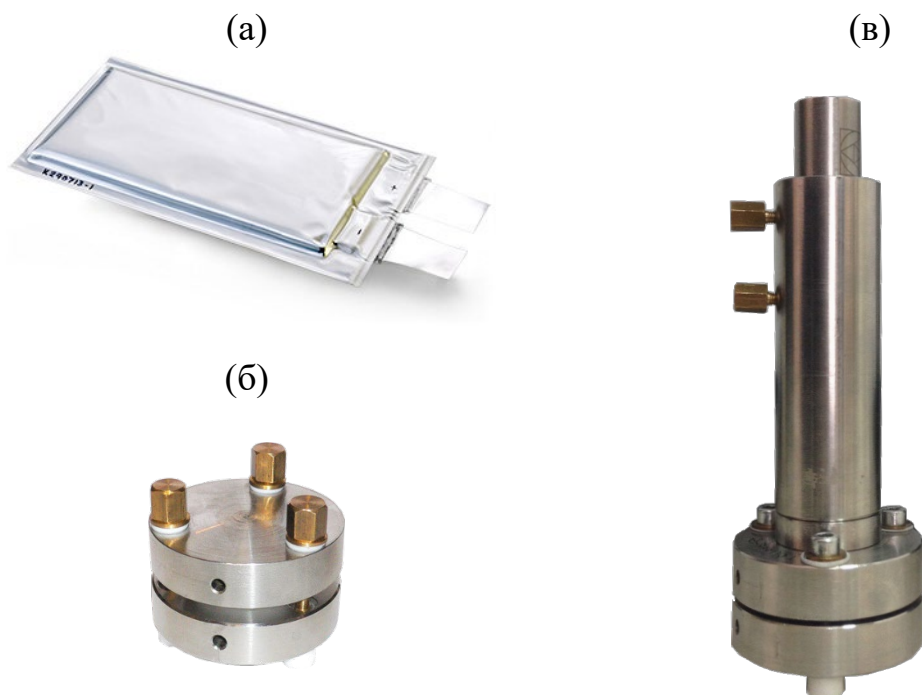


Рисунок 2.1 – Литий-серные ячейки: призматические в металлополимерном корпусе (а), дисковые двухэлектродные ячейки в корпусе типа Swagelock® cell (б) и дисковые двухэлектродные дилатометрические ячейки (в).

Призматические лабораторные литий-серные ячейки в металлополимерном корпусе. Электродный блок литий-серных ячеек представляет собой стопку чередующихся двухсторонних (первый и последний электрод в стопке – серные односторонние) положительных и отрицательных электродов в корпусе из металлополимерного ламината (рисунок 2.2) с сепаратором, размещенным между электродами.

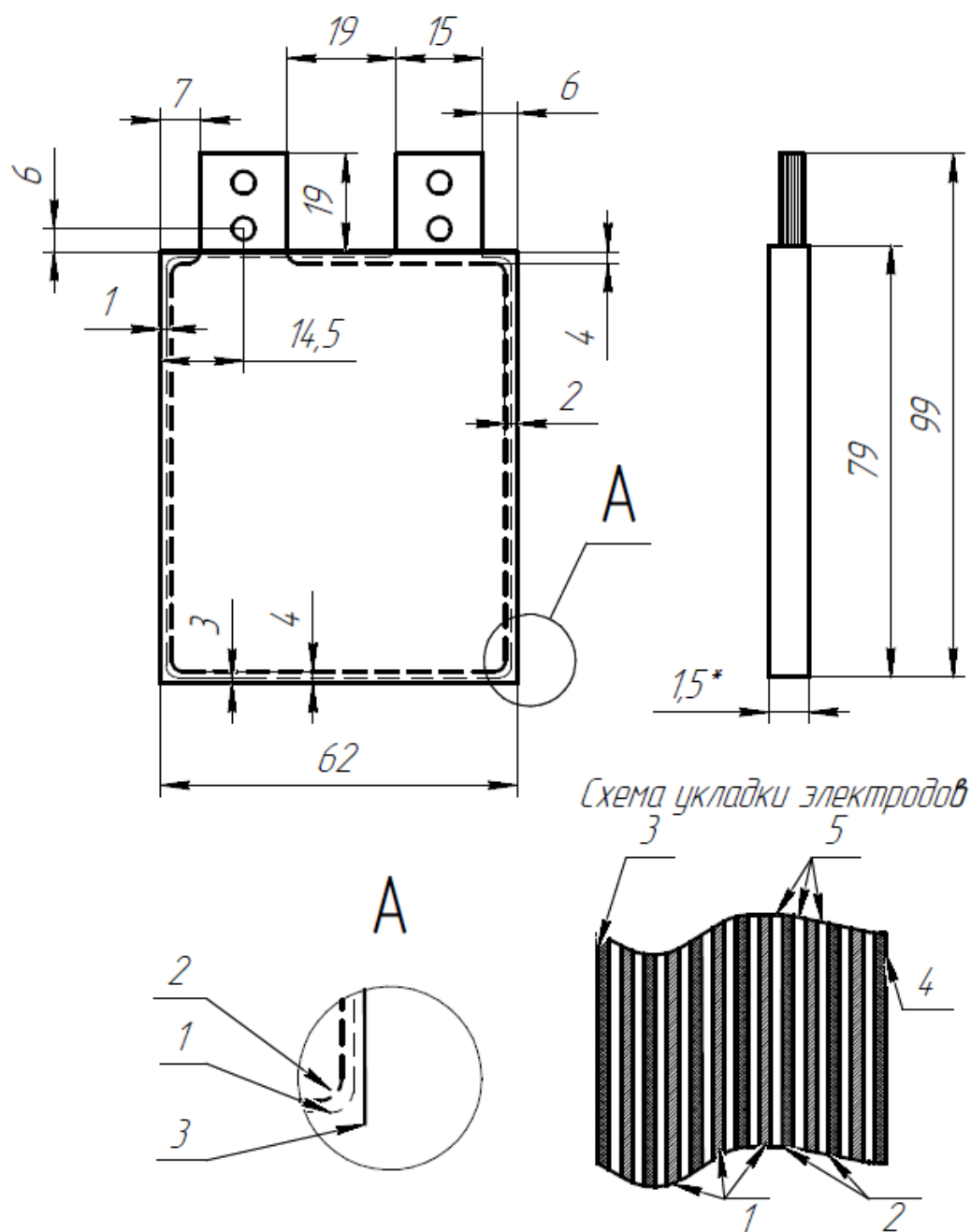


Рисунок 2.2 – Эскиз чертежа электродного блока литий-серного аккумулятора с примерными размерами. 1 – литиевый электрод, 2 – двусторонний серный электрод, 3, 4 – односторонний серный электрод, 5 – сепаратор

2.2 Приборы и оборудование

В работе использовали следующие приборы и оборудование:

1. Батарейный тестер ВТ4-1000 (УФИХ УФИЦ РАН);
2. Батарейный тестер BCS-810, BioLogic, Франция;

3. Потенциостат-гальваностат SP-200, BioLogic (Франция);
4. Лазерный маркер WATTSAN;
5. Высокоскоростная мельница Homogenising system MICROTRON MB 550-Kinematika ID;
6. Верхнеприводное перемешивающее устройство IKA EUROSTAR 40 STD S2;
7. Настольная намазная машина (УфИХ УФИЦ РАН);
8. Ролл-пресс для подпрессовки серных электродов MSK-HRP-MR100A, МТИ;
9. Разборные корпуса ячеек типа Swagelock® cell (УфИХ УФИЦ РАН);
10. Ячейки электрохимические дилатометрические, разборного типа (УфИХ УФИЦ РАН);
11. Перчаточный бокс 6БП1-НЖ;
12. Весы аналитические неавтоматического действия HR-250AG, точность 0.0001;
13. Машина для вакуумирования и заварки призматических ячеек в металлополимерном корпусе;
14. Воздушный термостат ТС-1/20 СПУ, ТУ 9452-002-00141-79897, Россия.

2.3 Методы подготовки реагентов и объектов исследований

Положительные пористые серные электроды. Серные электроды изготавливали методом намазки электродной суспензии, содержащей активный материал (серу), токопроводящую добавку (углерод) и связующее, на токовый коллектор. В качестве токового коллектора использовали алюминиевую фольгу с двухсторонним углеродным покрытием. Состав электродного слоя серных электродов был следующим: 70 % вес. – элементарной серы; 10 % вес. – углерода и 20 % вес. – связующего.

Изготовление серных электродов включало несколько стадий:

1. *Приготовление сухой электродной смеси.* Необходимые количества серы и углерода измельчали с одновременной гомогенизацией в высокоскоростной мельнице Homogenising system MICROTRON MB 550 - Kinematika ID в течение заданного периода времени. После гомогенизации смесь представляла собой мелкодисперсный порошок черного цвета с размером частиц 2-3 мкм.

2. *Приготовление раствора связующего.* Навеску ПЭО растворяли в дистиллированной воде при постоянном перемешивании (скорость перемешивания 50 об/мин) не менее 5 суток при комнатной температуре.

3. *Приготовление электродной суспензии.* Электродную суспензию готовили диспергированием сухой электродной смеси в растворе связующего в реакторе из нержавеющей стали. Перемешивание электродной суспензии осуществляли с помощью высокооборотного перемешивающего устройства ИКА EUROSTAR 40 STD S2 в течение 48 часов при скорости вращения стержня 50 об/мин.

4. *Намазка электродной суспензии на токовый коллектор.* Электродную суспензию наносили на алюминиевую фольгу с помощью пленочного аппликатора Elcometer (рисунок 2.3). Скорость движения пленочного аппликатора составляла 5 см/мин. После нанесения электродной суспензии растворитель испаряли на воздухе при 50 °С.

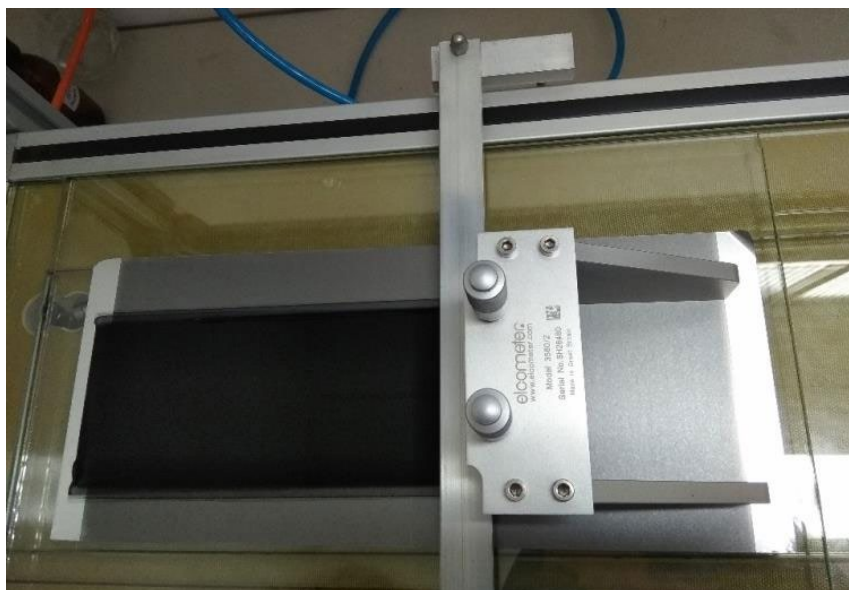


Рисунок 2.3 – Изготовление серных электродов. Намазка электродной суспензии на токовый коллектор

5. *Вырубка серных электродов.* Для проведения исследований из приготовленных электродных полотен лазерным маркером вырезали электроды необходимой конфигурации.

6. *Прессование серных электродов.* Серные электроды прессовали на ролл-прессе MSK-HRP-MR100A до заданной пористости. После прессования измеряли толщину серных электродов, затем подвергали их сушке в вакуумном шкафу при температуре $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов. После просушки электроды взвешивали на аналитических весах и рассчитывали плотность и пористость их активного слоя.



Рисунок 2.4 – Фотография серного электрода для призматической литий-серной ячейки

Приготовление растворов электролитов. Электролитные растворы готовили весовым методом растворением соответствующих навесок сухих литиевых солей в осушенных растворителях. Все работы проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного аргона. Точность приготовления электролитных растворов составляла 1-2 % масс. Содержание воды в приготовленных электролитах не превышала 50 ppm.

Отрицательные литиевые электроды. Отрицательные электроды изготавливались из литиевой фольги толщиной 100 мкм. Электроды необходимой конфигурации вырезали лазерным маркером в перчаточном боксе в атмосфере осушенного аргона.

Сборка дисковых литий-серных ячеек в корпусах типа Swagelock® cell. Сборку дисковых литий-серных ячеек осуществляли следующим образом. На

серный электрод, помещенный в пластиковую чашку, с помощью микро-шприца MICROLITER™ Syringe (Hamilton Company, USA) объемом 50 мкл наносили заданное количество электролита, электролит равномерно распределяли по всей поверхности электрода и выдерживали в герметичном реакторе в течение 24 часов. Затем электрод с нанесенным электролитом взвешивали и устанавливали в корпус ячейки. На электрод помещали сепаратор, фиксировали сепаратор изоляционным кольцом и далее устанавливали литиевый электрод. Герметизацию ячейки проводили с помощью крышки, снабженной уплотнительным кольцом.

Все операции по сборке ячеек выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 10 ppm).

После сборки ячейки измеряли ее НРЦ, электрическую емкость, внутреннее сопротивление и импеданс. Затем ячейки выдерживали при температуре 30 °С в течение 24 часов для установления равновесия в них и повторяли измерение всех вышеописанных характеристик. Точность стабилизации температуры составляла ± 0.1 °С.

Сборка призматических литий-серных ячеек в металлополимерном корпусе. На серный электрод, закрепленный на вакуумном столике, с помощью специального устройства наносили заданное количество электролита, затем на электрод помещали сепаратор. Электрод с нанесенным электролитом и сепаратором переворачивали и наносили заданное количество электролита и сепаратор на другую сторону электрода. Необходимое для сборки ячейки количество электродов с нанесенным электролитом и сепаратором выдерживали в герметичном реакторе в течение 24 часов. Затем электроды взвешивали и рассчитывали массу нанесенного электролита.

Электродный модуль собирали согласно схеме, представленной на рисунке 2.2. Собранный электродный модуль помещали в корпус из металлополимерного материала, вакуумировали и герметизировали его.

Все операции по сборке ячеек выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 10 ppm).

После сборки ячейки измеряли ее НРЦ, электрическую емкость, внутреннее сопротивление и импеданс. Затем ячейки выдерживали при температуре 30 °С в течение 24 часов для установления равновесия в них и повторяли измерение всех вышеописанных характеристик. Точность стабилизации температуры составляла ± 0.1 °С.

2.4 Методы исследований

Гальваностатическое циклирование. Гальваностатическую поляризацию литий-серных ячеек осуществляли с помощью батарейных тестеров ВТ 4-1000 [118] и ВТ 2-100. Диапазон потенциалов ограничивали значениями 2.8 и 1.5 В. Экспериментальные данные обрабатывали в программе «Data Analyzer» (Функционал программного обеспечения подробно описан в Главе 3).

Для оценки воспроизводимости результатов исследований проводили не менее трех параллельных экспериментов. Обычно разброс результатов исследований не превышал ± 10 %.

Регистрация годографов импеданса. Импедансные спектры снимали с помощью потенциостата-гальваностата Biologic SP-200. При измерении импеданса на ячейку накладывался синусоидальный измерительный токовый сигнал. Импедансные спектры ячеек регистрировали в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц с амплитудой возмущения 10 мА. Элементы эквивалентных схем определяли численно с помощью компьютерной программы EC-Lab (Biologic).

ГЛАВА 3. АВТОМАТИЗАЦИЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для понимания механизмов и закономерностей протекания электрохимических процессов в аккумуляторах различного типа, в том числе и литий-серных, необходимо проведение большого объема экспериментальных исследований и получение корректных экспериментальных данных. Особенно важно получение корректных экспериментальных данных при разработке моделей аккумуляторов, предназначенных для использования в системах контроля и управления аккумуляторными батареями, а также для разработки цифровых аналогов аккумуляторов.

Основным методом изучения процессов, протекающих в электрохимических аккумуляторных ячейках и в литий-серных ячейках в том числе, является циклирование в гальваностатическом, потенциостатическом или смешанных режимах при разных токовых нагрузках, которое имитирует разряд и заряд аккумулятора. Данный метод является простым в техническом исполнении и, при квалифицированной обработке полученных экспериментальных данных, высокоинформативным.

Результатом подобных экспериментов является набор значений тока, протекающего через электрохимическую ячейку, и напряжения на ней в определенные моменты времени (рисунок 3.1). Обычно полученные экспериментальные данные представляют в графической форме, в виде так называемых зарядно-разрядных кривых. Зарядно-разрядные кривые представляют собой зависимость напряжения на ячейке от времени, прошедшего с начала полуцикла (рисунок 3.2), либо от зарядового состояния ячейки (рисунок 3.3). По изменениям формы зарядно-разрядных кривых судят о процессах, происходящих в электрохимических ячейках при их зарядно-разрядном циклировании. Обработка зарядно-разрядных кривых позволяет получить данные, характеризующие электрохимическую ячейку и процессы, протекающие в ней при циклировании [119] – зарядную и разрядную ёмкости, скорость деградации

ёмкости в процессе циклирования, удельную весовую ёмкость, удельную поверхностную ёмкость, кулоновскую эффективность, изменение поляризационного сопротивления электрохимической ячейки в зависимости от зарядового состояния, скорость саморазряда электрохимической ячейки, среднее зарядное и разрядное напряжение на ячейке и т.д.

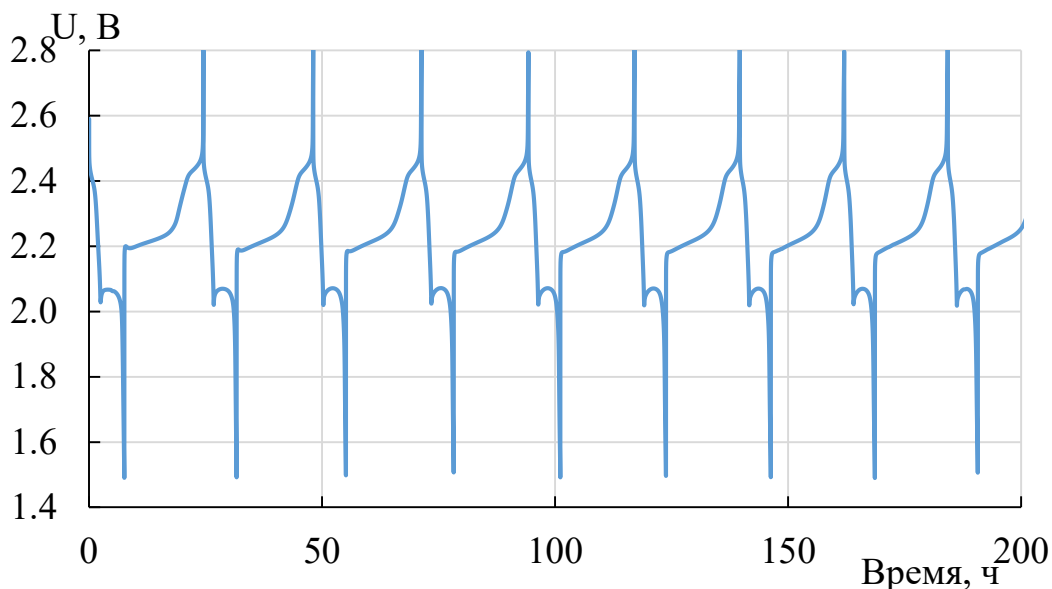


Рисунок 3.1 – Зависимость напряжения от времени на литий-серном аккумуляторе при циклировании в гальваностатическом режиме

Отличительной особенностью экспериментальных исследований процессов в аккумуляторных электрохимических ячейках является их длительность. Как правило, электрохимическую ячейку поляризуют токами $0.1 \div 0.3 \text{ С}^1$. В таком режиме один цикл процесса разряда-заряда длится от 6 до 20 часов. Поскольку к современным аккумуляторам выдвигаются требования к длительности циклирования – $800 \div 3000$ циклов, то эксперименты могут продолжаться месяцами и даже годами. За один цикл заряда-разряда, как правило, регистрируется не менее 400 результатов измерений. Файлы данных, полученные в таких экспериментах, могут содержать сотни тысяч и даже миллионы экспериментальных точек.

1. С - от английского *saracity* - "ёмкость". Параметр, используемый для обозначения зарядного тока, С, является числовым выражением ёмкости аккумулятора.

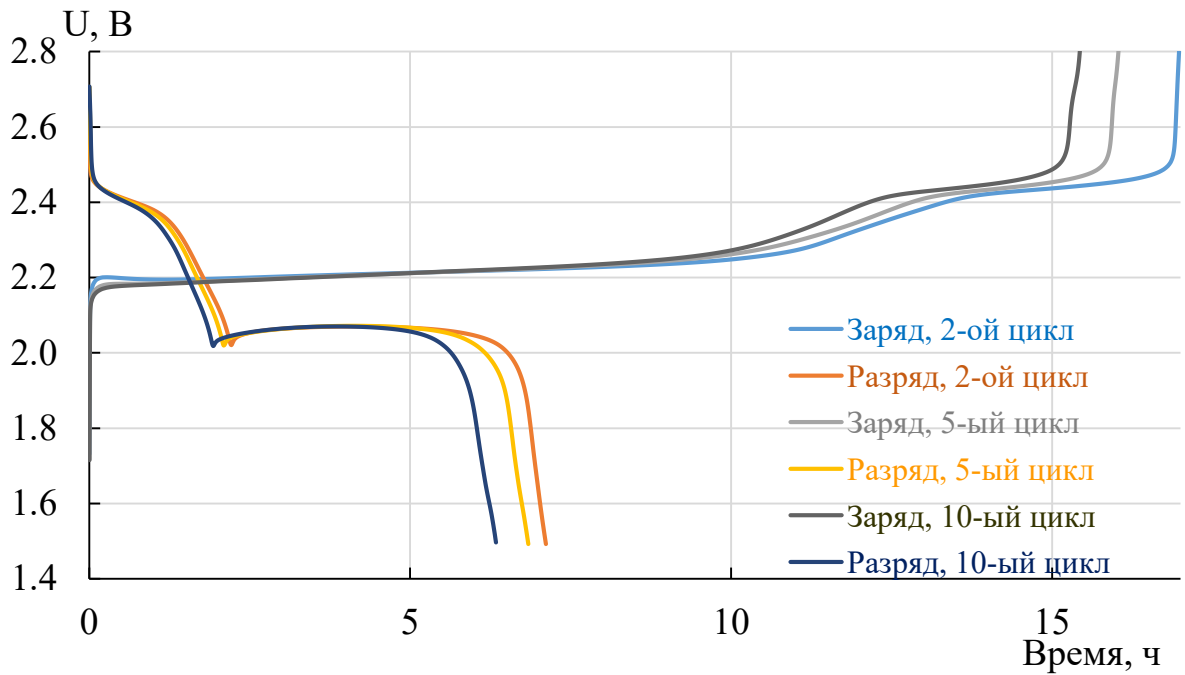


Рисунок 3.2 – Зависимости напряжения на литий-серном аккумуляторе от времени с начала полуцикла (Зарядные и разрядные кривые). Условия циклирования: ток заряда – 0.5 mA/cm^2 , ток разряда – 1.1 mA/cm^2

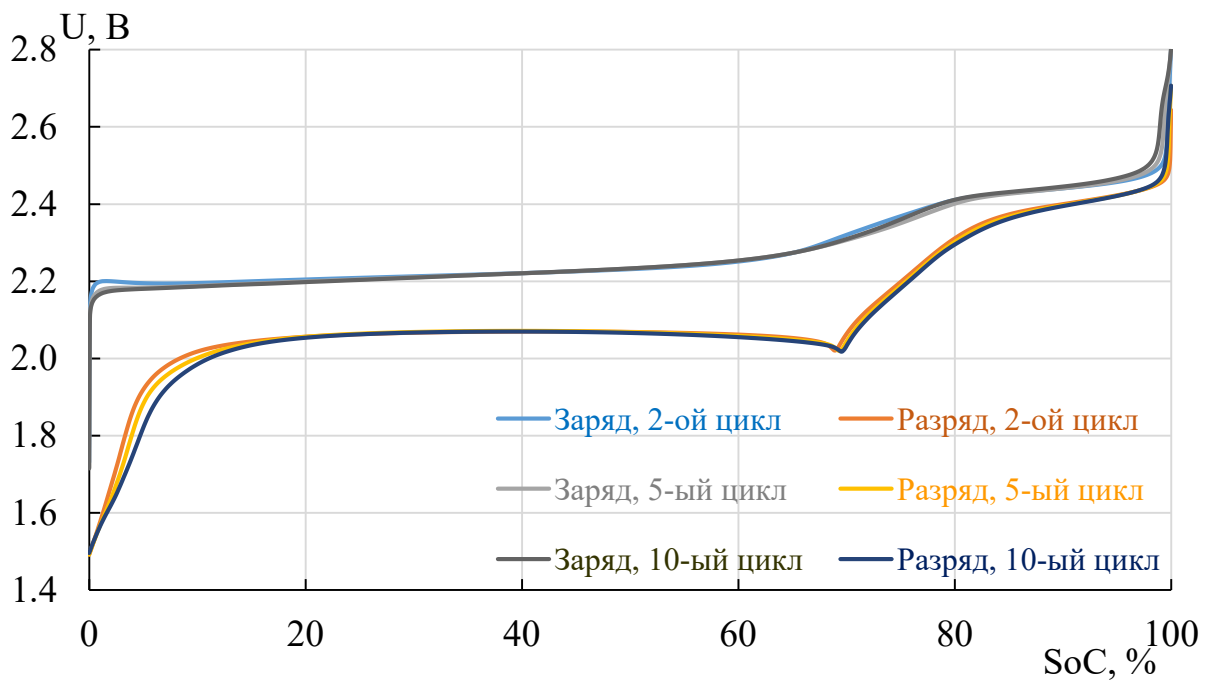


Рисунок 3.3 – Зависимости напряжения на ячейки от ее зарядового состояния (Зарядные и разрядные кривые). Условия циклирования: ток заряда – 0.5 mA/cm^2 , ток разряда – 1.1 mA/cm^2

Для характеристики аккумуляторных электрохимических ячеек и их состояния используют различные параметры. Наиболее употребимыми характеристиками аккумуляторных электрохимических ячеек являются ёмкость (Q) и энергия (E), которую они могут запасти, среднее разрядное напряжение. Характеристиками, описывающими состояние ячейки, являются зарядовое состояние ячейки, SoC (State of Charge), энергетическое состояние ячейки SoE (State of Energy) и работоспособность аккумуляторной ячейки SoH (State of Health) [120, 121].

Исследования электрохимических свойств аккумуляторных ячеек производят с помощью специализированных многоканальных приборов, получивших название «батареинные тестеры» (battery cycler или battery tester). Батареинный тестер представляет собой устройство, включающее в себя несколько плат потенциостатов¹-гальваностатов² (по количеству каналов) и управляющий компьютер. Современные батареинные тестеры [122-124] имеют интерфейс с персональным компьютером и позволяют осуществлять эксперимент по программе, заданной пользователем, производить визуализацию данных и осуществлять первичную обработку данных [125].

Программное обеспечение, поставляемое совместно с батареинными тестерами, как правило, позволяет вычислять лишь основные параметры электрохимической ячейки, такие как зарядная и разрядная ёмкости, кулоновская эффективность циклирования и скорость снижения ёмкости в процессе циклирования. Например, в программном обеспечении батареинных тестеров BioLogic [126] не вычисляется ток саморазряда, среднее зарядное и разрядное напряжение и пр., отсутствует возможность визуального сравнения зарядно-разрядных кривых на разных циклах, вычисление параметров, усредненных по данным нескольких экспериментов. Необходимость усреднения данных

¹ Потенциостат – это электронный прибор, цель которого - автоматический контроль потенциала электрода и поддержка заранее заданной величины этого потенциала.

² Гальваностат (известен также как амперстат) - это прибор, который поддерживает постоянный ток в определенной ячейке, причем независимо от разности потенциала электродов.

нескольких параллельных экспериментов крайне важна при проведении систематических исследований.

Таким образом, для квалифицированной обработки экспериментальных данных, полученных при циклировании аккумуляторных ячеек, и повышения информативности исследований необходим инструментарий, который обеспечивал бы:

- работу с файлами данных, полученных с батарейных тестеров различных производителей;
- вычисление максимально возможного количества параметров аккумуляторных электрохимических ячеек;
- усреднение данных из нескольких параллельных экспериментов;
- построение различного типа функциональных характеристик электрохимических ячеек;
- экспорт обработанных данных в популярные офисные программы.

3.1 Программа обработки экспериментальных данных электрохимических исследований. Структура данных и алгоритмы

Для разработки программы была выбрана интегрированная среда разработки ПО для Microsoft Windows, Mac OS, iOS и Android – Delphi 10.2 [127]. Данная среда предназначена для быстрой разработки программного обеспечения и имеет средства для быстрого визуального проектирования оконных форм, простой язык программирования – Delphi (ранее называвшийся Object Pascal).

Разработанная программа имеет интуитивно понятный интерфейс, который приведен на рисунке 3.4.

Главное окно программы состоит из нескольких элементов:

1. меню;
2. область выбора функциональной зависимости для отображения;
3. выбор номера цикла, по которому строится функциональная зависимость;

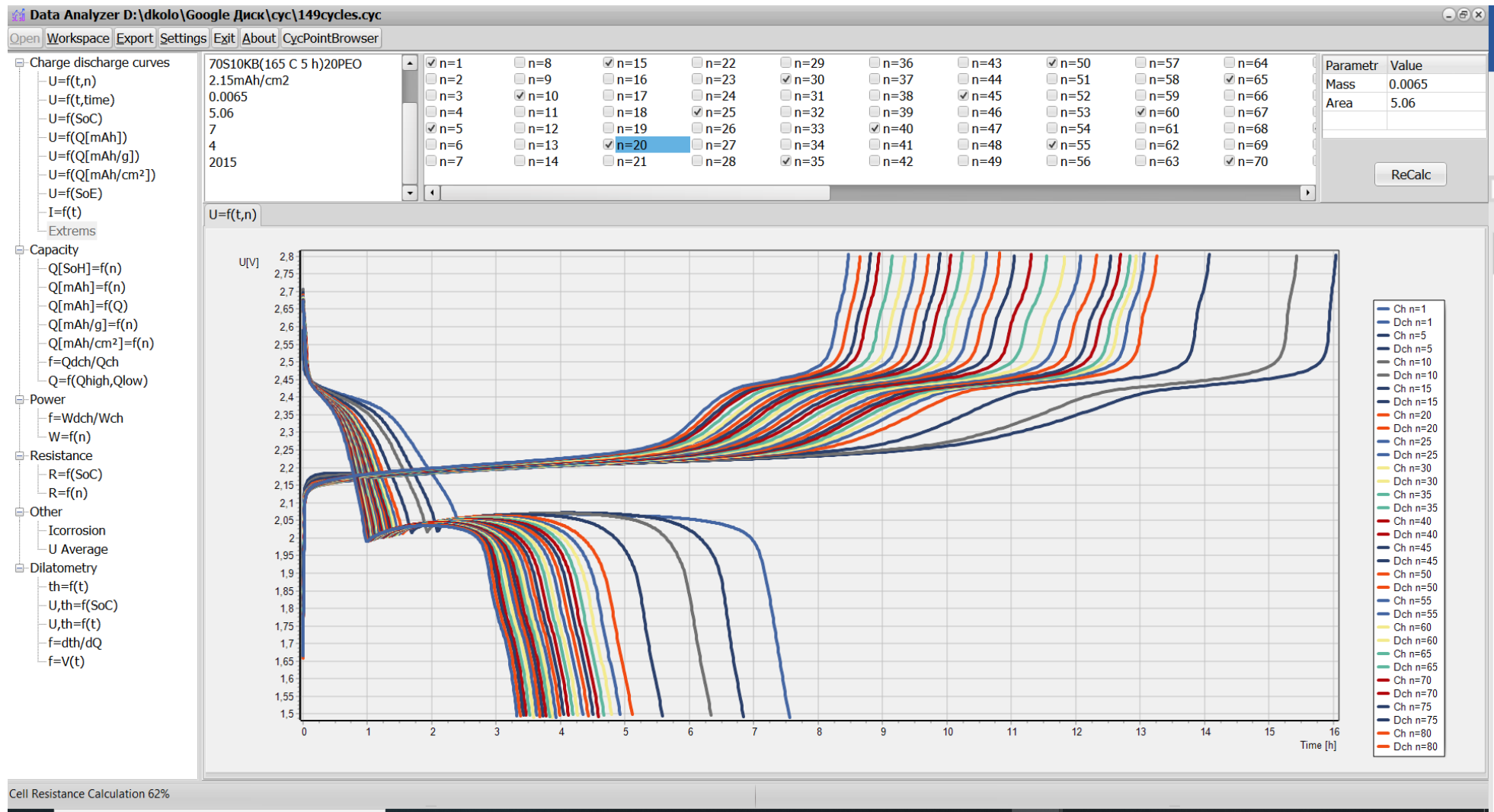


Рисунок 3.4 – Внешний вид интерфейса программы для обработки данных циклирования электрохимических ячеек

4. окно с графиком выбранной функциональной зависимостью;
5. строка состояний;
6. окно с заголовком обрабатываемого файла;
7. окно с параметрами ячейки.

При запуске процедуры открытия файла с экспериментальными данными, полученного с батарейного тестера, в зависимости от типа файла, запускается та или иная процедура парсинга файла. Файл с экспериментальными данными состоит из двух частей – заголовочной и основной.

В заголовочной части файла циклирования содержится описание циклируемой ячейки: состав положительного и отрицательного электродов и электролита, масса ячейки, площадь электродов и др.

Основная часть файла содержит набор экспериментальных точек. Каждая точка характеризуется номером цикла – n , характером полуцикла – ch/dch (заряд/разряд), временем, прошедшим с начала эксперимента – t (сек), потенциалом – u (мВ), током, проходящем через ячейку – i (мА).

В ряде случаев при проведении экспериментов могут быть подключены различные датчики для измерения температуры, толщины ячейки и т.д. В таком случае файл с данными будет также содержать данные измерений, регистрируемых подключенными датчиками.

Для удобства дальнейшей обработки данных в программе реализованы два структурных типа данных (класса) – `TCycPoint` и `TNormalizedPoint` для хранения информации об экспериментальной точке. Класс `TCycPoint` предназначен для хранения параметров в зависимости от времени, а класс `TNormalizedPoint` используется для хранения параметров в зависимости от зарядового состояния ячейки.

Поскольку часть расчетов является весьма ресурсоёмкой, для обеспечения многопоточности реализован класс `TCalc`, который является наследником класса `TThread` и осуществляет расчёты в отдельном потоке для исключения «подвисания» интерфейса программы.

Блок схема программы, представлена на рисунке 3.5.

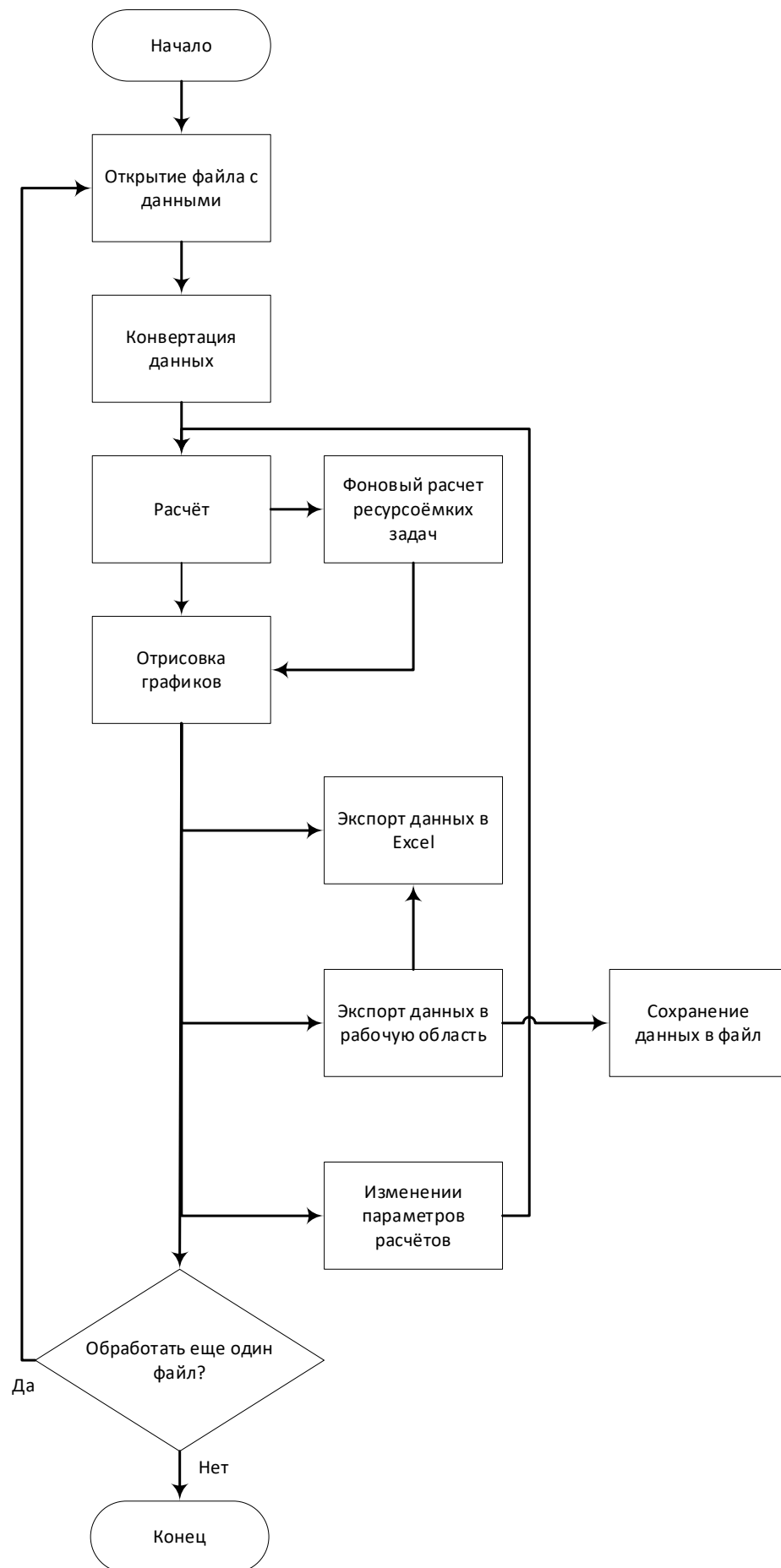


Рисунок 3.5 – Блок схема программы

Разработанное ПО позволяет рассчитывать:

1. отданную и полученную ёмкость на единицу массы активного вещества или на единицу площади электрода;
2. поляризационное сопротивление электрохимической ячейки в различных зарядовых состояниях на различных циклах;
3. кулоновскую эффективность циклирования;
4. среднее зарядное и разрядное напряжение;
5. изменение ёмкости при циклировании в обычных и логарифмических координатах;
6. ток саморазряда;
7. соотношение длин высоковольтной и низковольтной площадок разрядных и зарядных кривых;
8. изменение толщины ячейки в зависимости от количества пропущенного электричества (при наличии соответствующих данных в обрабатываемом файле);
9. проводить усреднение различных данных, полученных при выполнении параллельных экспериментов, по различным алгоритмам.

Все данные визуализируются, доступны несколько видов графиков. Для удобства графики в интерфейсе программы разбиты на несколько групп:

1. Группа «Зарядно-разрядные кривые»:

- 1.1. Зависимость напряжения на ячейке от времени циклирования;
- 1.2. Зависимость напряжения на ячейке от зарядового состояния ячейки (SoC);
- 1.3. Зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости в расчёте на ячейку;
- 1.4. Зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости на единицу массы активного материала;
- 1.5. Зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости на единицу поверхности электрода;

1.6. Зависимость тока, проходящего через ячейку, от времени.

2. Группа «Ёмкость»:

2.1. Степень работоспособности (SoH) от цикла;

2.2. Отданная и полученная ёмкость на цикле;

2.3. Кулоновская эффективность;

2.4. Соотношение ёмкостей на высоковольтной и низковольтной площадках.

3. Группа «Энергия»:

3.1. Зависимость отданной и полученной энергии на цикле;

3.2. Эффективность преобразования энергии на цикле.

4. Группа «Сопротивление»:

4.1. Зависимость поляризационного сопротивления ячейки от SoC на разных циклах;

4.2. Изменение поляризационного сопротивления ячейки при заданных значениях SoC на разных циклах.

5. Группа «Дилатометрия»:

5.1. Зависимость изменения толщины ячейки от времени циклирования (или количества циклов);

5.2. Зависимость изменения толщины ячейки от количества прошедшего через ячейку электричества.

6. Группа «Разное»:

6.1. Среднее разрядное напряжение на цикле;

6.2. Ток саморазряда.

Все построенные в программе графики могут быть экспортированы как в виде рисунков, так и в виде табличных данных в Microsoft Excel, Microsoft Word или другие аналогичные программы. Также возможен экспорт данных в MatLAB для последующей обработки и обучения, а также верификации различных типов моделей электрохимических ячеек.

3.2 Реализация программы. Основные расчетные формулы

3.2.1 Расчет отданной / полученной ёмкости

Количество электричества Q (мА·ч) в k -ой точке, прошедшее через ячейку с начала полуцикла, рассчитывается как интеграл тока по времени [119]. Численное интегрирование осуществляется методом трапеций. Расчет ведется со второй точки в полуцикле. В первой точке полуцикла $Q_1=0$:

$$Q_k = \int_0^{t_k} i(t)dt = \sum_{k=1}^N \frac{(t_k - t_{k-1}) \cdot (i_k + i_{k-1})}{2 \cdot 3600}, \quad (3.1)$$

где: Q_{k-1} – ёмкость в мА·ч предыдущей точке;

t_k, t_{k-1} – время в секундах, в точке расчета и в предыдущей точке;

i_k, i_{k-1} – ток в миллиамперах, в точке расчета и в предыдущей точке.

Ёмкость в последней точке полуцикла считается общей ёмкостью полуцикла (Q_{total}).

3.2.2 Расчёт отданной / полученной энергии

Энергия, отданная/полученная аккумулятором W (Вт) в k -ой точке, прошедшей с начала полуцикла, рассчитывается как интеграл мощности по времени [119, 128]. Численное интегрирование осуществляется методом трапеций. Расчет ведется со второй точки в полуцикле. В первой точке полуцикла $W_1=0$:

$$W_k = \int_0^{t_k} i(t) \cdot u(t)dt = \sum_{k=1}^N \frac{(t_k - t_{k-1}) \cdot (u_k \cdot i_k + u_{k-1} \cdot i_{k-1})}{2 \cdot 3600}, \quad (3.2)$$

где: W_{k-1} – мощность в мВт, отданная или полученная в предыдущей точке;

t_k, t_{k-1} – время в секундах, в точке расчёта и в предыдущей точке;

i_k, i_{k-1} – ток в миллиамперах, в точке расчета и в предыдущей точке;

u_k, u_{k-1} – напряжение в милливольтках, в точке расчета и в предыдущей точке.

Энергия в последней точке полуцикла считается общей мощностью полуцикла (W_{total}).

3.2.3 Расчёт зарядового состояния ячейки (SoC)

Зарядовое состояние ячейки в каждой точке определяется как количество отданной/полученной ёмкости в этой точке к общей разрядной или зарядной ёмкости.

Расчет SoC (%) осуществляется по формуле:

$$SoC_k = \frac{Q_k}{Q_{total}} \cdot 100\%, \quad (3.3)$$

где: SoC_k – значение SoC в k -ой точке;

Q_k – значение ёмкости в мА·ч в k -ой точке;

Q_{total} – общая ёмкость в мА·ч на данном полуцикле.

3.2.4 Расчёт энергетического состояния ячейки (SoE)

Энергетическое состояние ячейки (SoE) в каждой точке определяется как количество отданной/полученной энергии в этой точке к общей энергии, отданной/полученной ячейкой на полуцикле.

Расчет SoE (%) осуществляется по формуле:

$$SoE_k = \frac{W_k}{W_{total}} \cdot 100\%, \quad (3.4)$$

где: SoE_k – значение SoE в k -ой точке;

W_k – значение энергии в мВт в k -ой точке;

W_{total} – общая мощность в мВт на данном полуцикле.

3.2.5 Расчёт работоспособности аккумуляторной ячейки (SoH)

Работоспособность аккумуляторной ячейки на каждом цикле рассчитывается как отношение разрядной ёмкости на данном цикле к разрядной ёмкости на первом цикле.

$$SoH_k = \frac{Q_k}{Q_1} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

где: SoH_k – работоспособность аккумуляторной ячейки на i -ом цикле;

Q_k – разрядная ёмкость в мА·ч на k -м цикле точки;

Q_1 – разрядная ёмкость в мА·ч на 1-ом цикле точки.

3.2.6 Расчёт поляризационного сопротивления ячейки

Величина внутреннего сопротивления является одним из важнейших параметров ХИТ, поскольку именно от его значения зависят потери при поляризации.

Согласно ГОСТ 15596-82 [129], различают внутреннее сопротивление химического источника тока, омическое сопротивление химического источника тока и поляризационное сопротивление электрода химического источника тока:

«Внутреннее сопротивление химического источника тока – сумма омического сопротивления химического источника тока и поляризационных сопротивлений его электродов;

Омическое сопротивление химического источника тока – сумма активных составляющих комплексного электрического сопротивления электролита, электродов и токоведущих деталей химического источника тока;

Поляризационное сопротивление электрода химического источника тока – величина, численно равная отношению поляризации электрода к значению проходящего через электрод тока».

Омическая составляющая сопротивления аккумулятора зависит от физических свойств электролита и материалов электродов. Поляризационное сопротивление электродов зависит от соотношения величины поляризующего тока и величин токов обмена протекающих электрохимических реакций, концентрации реагентов и площади, доступной для электрохимических реакций.

Существует несколько методов измерения внутреннего сопротивления аккумуляторов [130, 131]. Как правило, все они основываются на законе Ома и определяют сопротивление аккумулятора из отклика тока на возмущение потенциала или из отклика потенциала на возмущения тока. Возмущение может

быть создано постоянным, импульсным или переменным сигналом. Существуют методы оценки сопротивления ХИТ, основывающиеся на других принципах, например, калориметрический метод, при котором измеряется выделенное аккумулятором тепло [132] при поляризации заданным током, а внутренне сопротивление ХИТ рассчитывается по закону Джоуля-Ленца.

Согласно ГОСТ Р МЭК 62620-2016 [133], для измерения внутреннего сопротивления аккумуляторов может применяться два метода – метод измерения внутреннего сопротивления на переменном токе и метод измерения внутреннего сопротивления на постоянном токе.

Суть первого метода заключается в том, что измеряется переменное среднеквадратичное напряжение U_a на аккумуляторе при приложении к нему переменного среднеквадратичного тока I_a на частоте 1 кГц с небольшой амплитудой в течении от 1 до 5 секунд.

Внутреннее сопротивление рассчитывается по формуле:

$$R_{ac} = U_a / I_a, \quad (3.6)$$

где: R_{ac} – внутреннее сопротивление на переменном токе, Ом;

U_a – переменное среднеквадратичное напряжение, В;

I_a – переменный среднеквадратичный ток, А.

При измерении внутреннего сопротивления на постоянном токе аккумулятор разряжают в течении 30 секунд постоянным током I_1 , затем ток разряда скачкообразно увеличивают до значения I_2 .

Внутренне сопротивление вычисляется по формуле:

$$R_{dc} = \frac{U_1 - U_2}{I_1 - I_2}, \quad (3.7)$$

где: R_{dc} – внутреннее сопротивление на постоянном токе, Ом;

U_1, U_2 – значения напряжения, измеренные во время разряда, В;

I_1, I_2 – значения постоянного тока разряда, А.

Измерение внутреннего сопротивления подобными способами при проведении исследований не очень удобны, так как требуют остановки эксперимента и проведения дополнительных измерений. Поскольку внутреннее

сопротивление аккумулятора зависит от его зарядового состояния, для измерений внутреннего сопротивления потребуется только на одном полуцикле делать несколько остановок для измерений, что не удобно с практической точки зрения. Поэтому нами предложен следующий метод расчета внутреннего сопротивления аккумулятора при циклировании. Суть метода заключается в том, что внутреннее сопротивление ячейки рассчитывается исходя из значений токов и напряжений в одинаковых зарядовых состояниях при заряде и разряде ячейки.

При расчетах мы делаем допущение, что перенапряжение анодных и катодных процессов одинаково по значению (при условии, что зарядный и разрядный токи одинаковы по значению) и противоположно по знаку в одинаковых зарядовых состояниях электрохимической ячейки. Безусловно, это допущение не совсем корректно и его применение оправдано лишь при небольших поляризациях, тем не менее, оценки поляризационных сопротивлений таким образом бывают весьма полезны.

Напряжение ХИТ при разряде можно описать следующим формулой [134]:

$$U_{dch} = HPЦ - I_{dch} \cdot R, \quad (3.8)$$

где: U_{dch} – напряжение ХИТ при разряде;

$HPЦ$ – напряжение разомкнутой цепи;

I_{dch} – ток разряда;

R – поляризационное сопротивление ХИТ.

Соответственно напряжение ХИТ при заряде можно описать следующей формулой:

$$U_{ch} = HPЦ + I_{ch} \cdot R, \quad (3.9)$$

где: U_{ch} – напряжение ХИТ при заряде;

$HPЦ$ – напряжение разомкнутой цепи;

I_{ch} – ток заряда;

R – поляризационное сопротивление ХИТ.

Вычтя уравнение 3.8 из уравнения 3.9, получим:

$$U_{ch} - U_{dch} = I_{ch} \cdot R + I_{dch} \cdot R \quad (3.10)$$

или:

$$R = \frac{|U_{ch} - U_{dch}|}{|I_{ch}| + |I_{dch}|}, \quad (3.11)$$

В тех случаях, когда известна зависимость НРЦ от зарядового состояния ячейки, поляризационное сопротивление зарядного или разрядного процессов вычисляется по формулам:

$$R_{dch} = \frac{|\text{НРЦ} - U_{dch}|}{|I_{dch}|} \quad (3.12)$$

$$R_{ch} = \frac{|\text{НРЦ} - U_{ch}|}{|I_{ch}|} \quad (3.13)$$

Поляризационное сопротивление электрохимической ячейки рассчитывается в заданных зарядовых состояниях ячейки (SoC от 0 % до 100 % с шагом 0.5 %). Для вычисления значения SoC необходимы значения тока и напряжения в дополнительных точках, т.к. в экспериментальных данных значения SoC не будут кратны 0.5. Для вычисления параметров точки с заданным значением SoC ищутся две последовательные точки, для которых соблюдается условие $\text{SoC}_k < \text{SoC} < \text{SoC}_{k+1}$. Для крайних точек ($\text{SoC}=0\%$, $\text{SoC}=100\%$) берутся крайние экспериментальные точки полуциклов. Параметры в заданной точке вычисляются по следующим формулам:

$$U = U_k + (U_{k+1} - U_k) \cdot \frac{\text{SoC} - \text{SoC}_k}{\text{SoC}_{k+1} - \text{SoC}_k}, \quad (3.14)$$

где: U – напряжение в точке с заданным значением SoC;

U_k – напряжение в мВ в k -ой точке;

U_{k+1} – напряжение в мВ в $k+1$ -ой точке;

SoC – значение SoC в искомой точке;

SoC_k – значение SoC в k -ой точке;

SoC_{k+1} – значение SoC в $k+1$ -ой точке.

$$I = I_k + (I_{k+1} - I_k) \cdot \frac{\text{SoC} - \text{SoC}_k}{\text{SoC}_{k+1} - \text{SoC}_k}, \quad (3.15)$$

где: I – ток в точке с заданным значением SoC;

I_k – ток в мА в k -ой точке;

I_{k+1} – ток в мА в $k+1$ -ой точке;

SoC – значение SoC в искомой точке;

SoC_k – значение SoC в k -ой точке;

SoC_{k+1} – значение SoC в $k+1$ -ой точке.

Сопротивление ячейки при заданном SoC рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{|U_{ch} - U_{dch}|}{|I_{ch}| + |I_{dch}|} \quad (3.16)$$

где: R – рассчитываемое сопротивление в Ом/см²;

U_{ch}, U_{dch} - напряжение в милливольтках при заряде и разряде при заданном значении SoC, мВ;

I_{ch}, I_{dch} - ток в миллиамперах, отнесенный к площади электрода, при заряде и разряде при заданном значении SoC, мА/см².

Примеры расчета изменения внутреннего сопротивления литий-серной ячейки при циклировании представлены на рисунках 3.6 и 3.7.

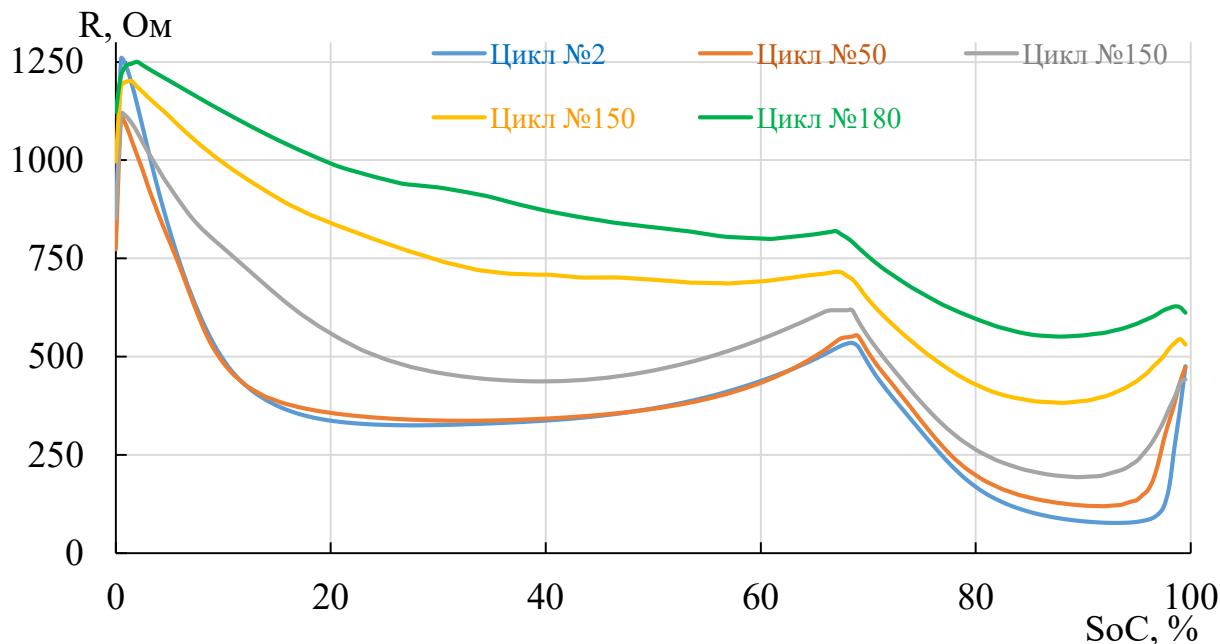


Рисунок 3.6 – Пример расчета изменения внутреннего сопротивления литий-серной ячейки на разных циклах при гальваностатическом циклировании. Ток заряда и разряда – 0.3 мА/см²

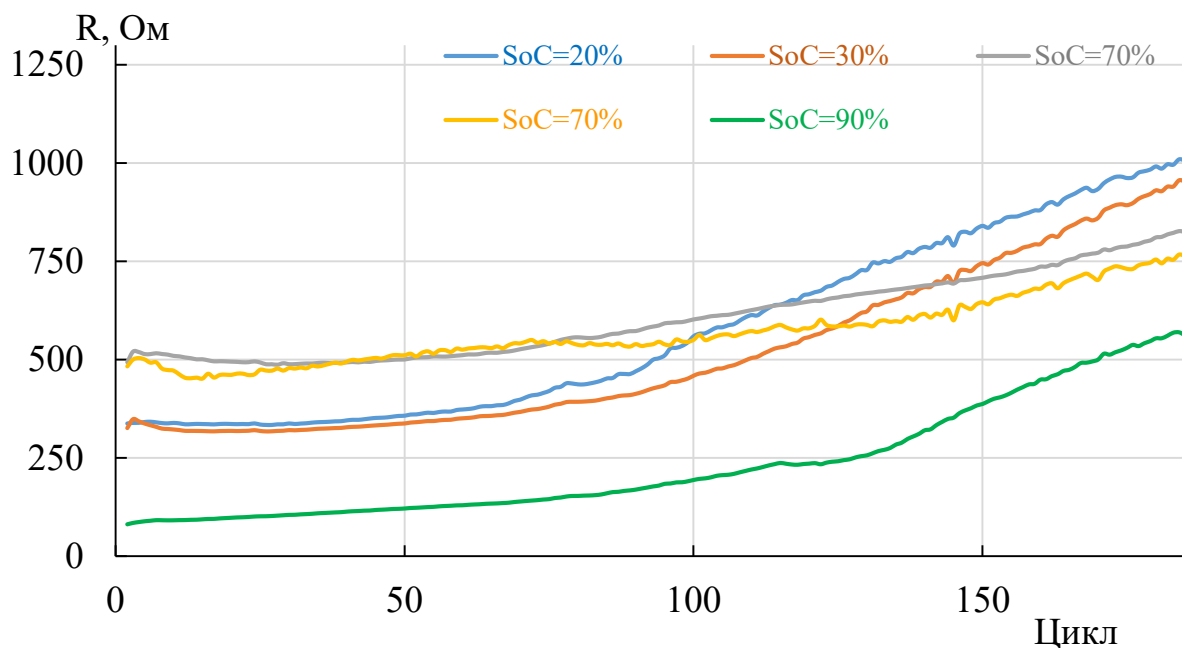


Рисунок 3.7 – Пример расчета изменения внутреннего сопротивления литий-серной ячейки при одинаковых зарядовых состояниях ячейки на разных циклах при гальваностатическом циклировании. Ток заряда и разряда – 0.3 мА/см^2

3.2.7 Расчёт тока саморазряда

Ток саморазряда вычисляется как разница зарядной и разрядной ёмкости, делённая на время цикла:

$$I_{selfdisch}[n] = \frac{Q_{ch}[n] - Q_{dch}[n]}{t}, \quad (3.17)$$

где: $I_{selfdisch}[n]$ – ток саморазряда в мА на n -ом цикле;

$Q_{ch}[n]$ – зарядная ёмкость в мА·ч на n -ом цикле;

$Q_{dch}[n]$ – разрядная ёмкость в мА·ч на n -ом цикле;

t – длительность цикла в часах.

Пример расчета тока саморазряда приведен на рисунке 3.8.

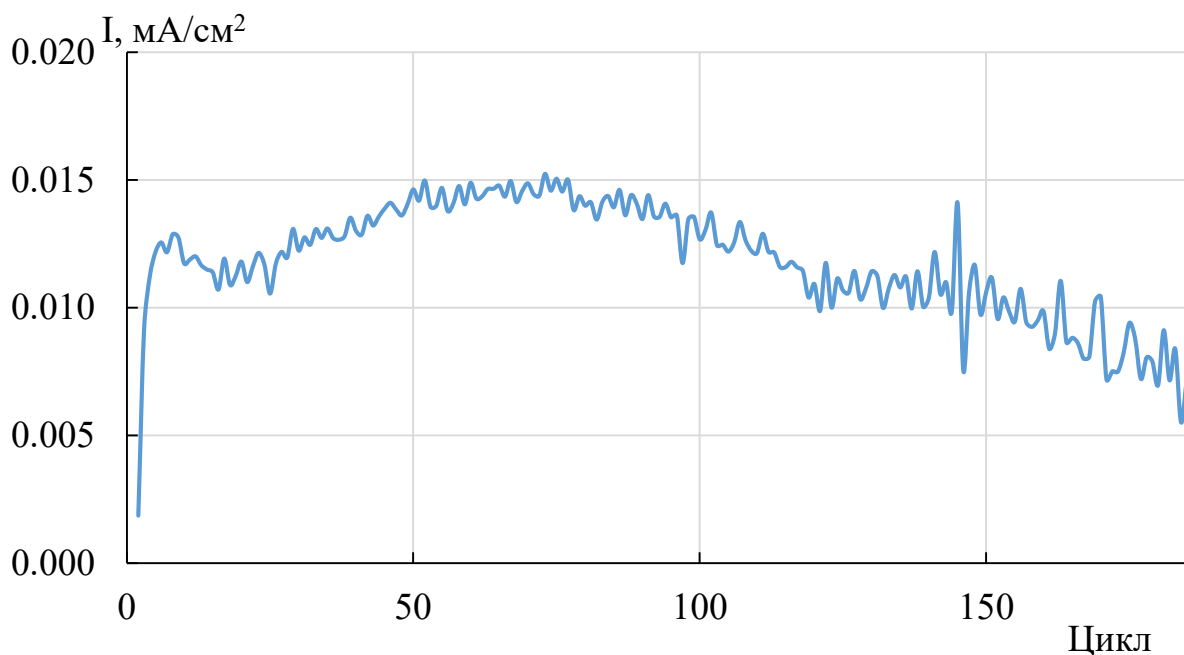


Рисунок 3.8 – Пример расчета тока саморазряда литий-серной ячейки при циклировании. Ток заряда и разряда – 0.3 mA/cm^2

3.2.8 Обработка данных дилатометрических исследований

При проведении дилатометрических исследований в каждой точке эксперимента записываются данные u_2 (напряжение в милливольтках) с датчика толщины. Преобразование напряжения u_2 в толщину осуществляется по следующей формуле:

$$th_i = k \cdot (u2_j - u2_0), \quad (3.18)$$

где: th_i – изменение толщины, мкм;

k – коэффициент для преобразования напряжения, поступающего с датчика, в толщину в микрометрах (исходя из паспортных данных датчика);

$u2_j$ – значение u_2 в j -ой точке, мВ;

$u2_0$ – значение u_2 в первой точке цикла в случае, если строится график изменения толщины в пределах одного цикла; если строится график изменения толщины в процессе всего эксперимента, то значение в первой точке эксперимента.

При изучении литий-серных ячеек возникает задача по анализу изменения толщины ячейки от количества пропущенного электричества. Для этого

реализованы графики зависимости изменения толщины на полуцикле, отнесенной к количеству пропущенного электричества на полуцикле, от цикла [мкм/(мА·час)]:

$$\frac{\Delta th}{\Delta Q} = \frac{th_n - th_0}{Q_{total}}, \quad (3.19)$$

где: th_n - значение толщины в последней точке полуцикла в мкм;

th_0 - значение толщины в первой точке полуцикла в мкм;

Q_{total} – количество электричества, пройденного через ячейку в полуцикле в мА·ч.

3.2.9 Усреднение полученных функциональных зависимостей

Для обработки данных, полученных при выполнении параллельных экспериментов, в разработанном программном обеспечении реализован функционал усреднения данных. Поскольку по оси абсцисс могут откладываться различные типы координат (нормированные (рисунок 3.9) и ненормированные (рисунок 3.10)), в программе реализовано несколько алгоритмов усреднения.

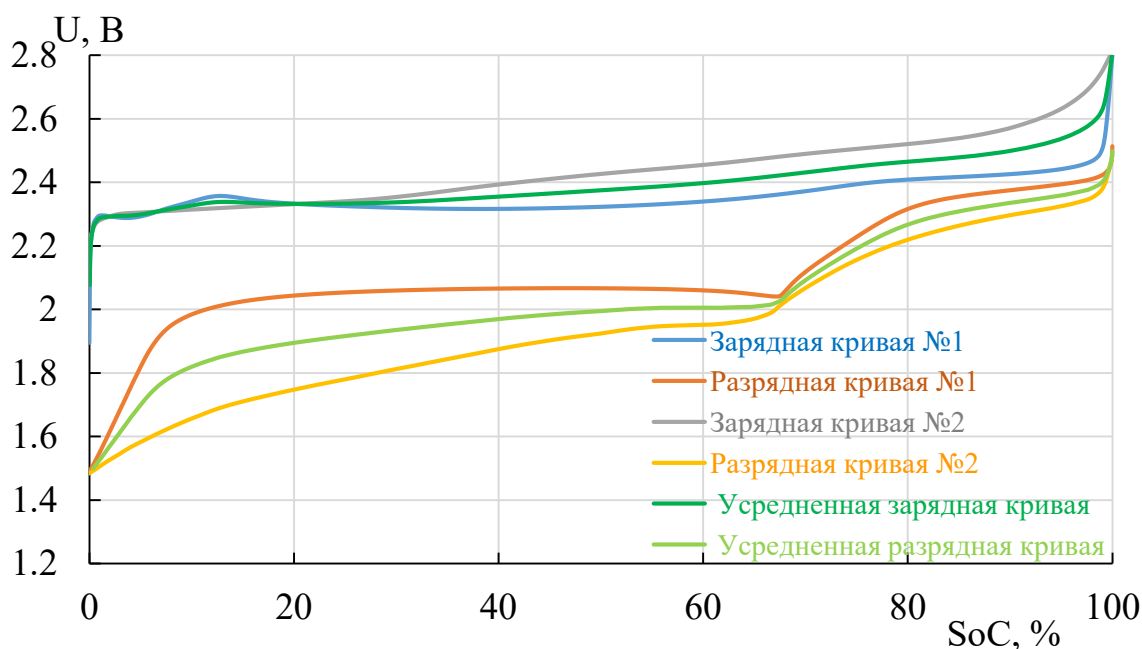


Рисунок 3.9 – Пример усреднения разрядно-зарядных кривых литий-серных ячеек при параллельных экспериментах

Если осуществляется усреднение данных, представленных на графике с нормированной осью абсцисс (по оси абсцисс отложено зарядовое состояние ячейки – SoC), то значение в каждой точке вычисляется по следующей формуле:

$$y[i] = \frac{\sum_{j=0}^n y[i]_j}{n}, \quad (3.20)$$

где: i – номер точки;

n – количество усредняемых кривых;

j – номер экспериментальной кривой;

$y[i]$ – значение функции в i -ой точке.

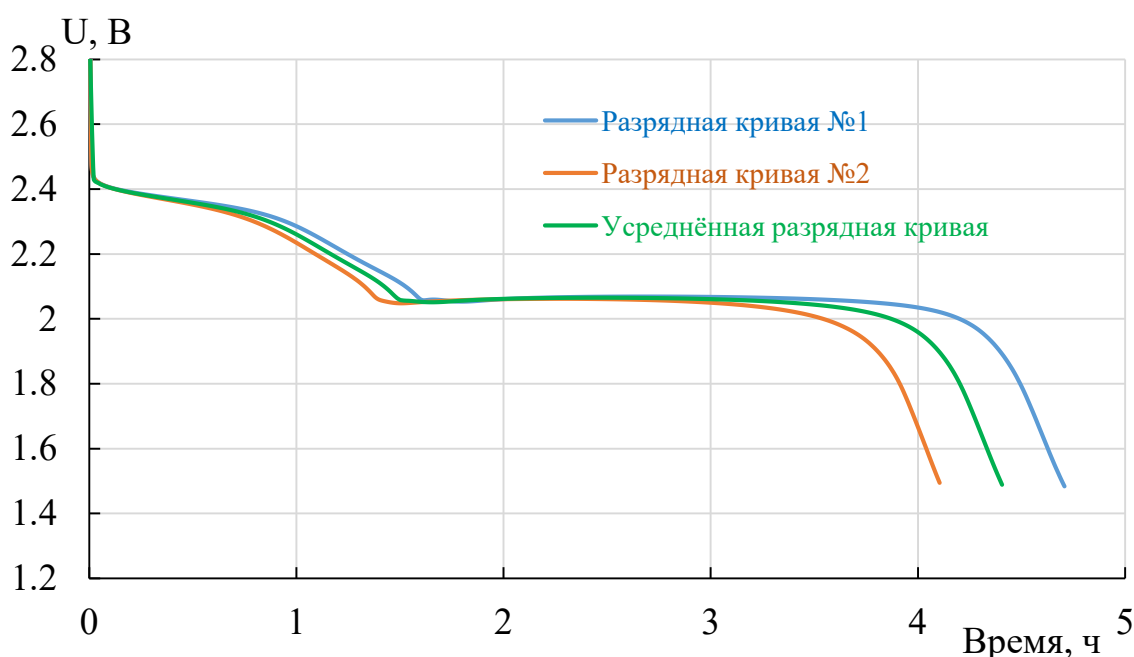


Рисунок 3.10 – Пример усреднения экспериментальных данных с последующим нормированием

Возможны графики, где ось абсцисс – не нормирована (например, зависимость разрядного напряжения на ячейке от времени разряда ячейки). В таких случаях усреднение может производиться по двум алгоритмам:

- с нормированием;
- без нормирования.

Усреднение с нормированием целесообразно применять, когда по оси абсцисс отложено время, если же по оси абсцисс отложен номер цикла, то при нормировке будет теряться физический смысл зависимости.

Усреднение с нормированием осуществляется по следующему алгоритму:

1. Первоначально выбранные кривые нормируются по оси ОХ, т.е. выставляются значения Х равные от 0 до 100 (%) с шагом 0.5 (всего 201 точка);
2. Для значений Y, соответствующих значениям на оси ОХ, вычисляется среднее значение по формуле (3.20);
3. Затем по коэффициенту расширения, найденному по разнице последних значений X выбранных кривых, происходит масштабирование графика по оси ОХ. Коэффициент масштабирования рассчитывается по следующей формуле:

$$K_x = \frac{\sum x_{last}[i]}{count}, \quad (3.21)$$

где: $x_{last}[i]$ – максимальное значение по x в i -ой кривой,

count – количество усредняемых кривых.

Таким образом, разработано программное обеспечение для обработки экспериментальных данных, полученных с батарейных тестеров различных производителей (Biologic, BT2-100PG [135]). Программное обеспечение позволяет рассчитывать параметры аккумуляторных ячеек, такие как зарядную и разрядную ёмкости, скорость деградации ёмкости, удельную весовую ёмкость, удельную поверхностную ёмкость, кулоновскую эффективность, поляризационное сопротивление электрохимических ячеек при различных зарядовых состояниях и на различных циклах, скорость саморазряда электрохимической ячейки, среднее зарядное и разрядное напряжение на ячейке и т.д.

Разработанное ПО может использоваться не только для обработки экспериментальных данных электрохимических исследований, но и для подготовки численных данных для моделирования характеристик аккумуляторов. Например, с помощью разработанного программного обеспечения можно формировать выборки для обучения и проверки моделей на основе искусственных нейронных сетей.

Программа обладает функционалом, отсутствующим у стандартных программ для батарейных тестеров, – усреднением данных из параллельных экспериментов, расчетом внутреннего сопротивления при поляризации аккумулятора и т.д.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЫ И УДЕЛЬНУЮ ЭНЕРГИЮ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Для любой аккумуляторной технологии достаточно важным моментом является выбор электролита. В отличие от литий-ионных аккумуляторов, в которых основной функцией электролита является обеспечение межэлектродного ионного переноса, в литий-серных аккумуляторах функции электролита более широки. Электролит не только обеспечивает протекание электрохимических реакций и межэлектродный ионный перенос, но и является растворителем серы и промежуточных соединений (полисульфидов лития), образующихся при электрохимическом восстановлении серы (разряде литий-серных аккумуляторов) и окислении сульфида лития (заряде литий-серных аккумуляторов). Для достижения максимального использования серы количество электролита в литий-серных ячейках должно быть достаточным для полной сольватации ионов лития, входящих в состав как фоновых солей, так и полисульфидов лития.

Электрохимические процессы, протекающие в литий-серных аккумуляторах при их заряде и разряде, сопровождаются сопутствующими физико-химическими процессами – процессами переноса серы и полисульфидов лития (транспортными процессами), процессами диспропорционирования, электролитической и гомолитической диссоциации полисульфидов лития, фазовыми процессами (процессами осаждения и растворения). Закономерности протекания физико-химических процессов всецело определяются свойствами среды, т.е. свойствами электролитных систем – вязкостью, плотностью, полярностью (диэлектрической проницаемостью), молекулярной массой, молекулярным объёмом, донорными и акцепторными свойствами растворителей и фоновых солей.

Целью этой главы было исследовать вклад электролита в энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов.

4.1 Оценка вклада веса электролита в энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов

Теоретическую удельную энергию литий-серных аккумуляторов обычно рассчитывают, исходя из веса компонентов, непосредственно участвующих в электрохимических реакциях, т.е. веса элементарной серы и металлического лития. Однако электрохимическое восстановление серы и длинноцепных полисульфидов лития (Li_2S_n , где $n > 4$) сопровождается связыванием молекул растворителей в сольватных оболочках ионов лития, входящих в состав полисульфидов лития. Связывание молекул растворителей происходит до образования тетрасульфида лития. Электрохимическое восстановление средне- и короткоцепных полисульфидов лития (Li_2S_n , где $n \leq 4$) происходит без связывания молекул растворителей. Таким образом, максимальное количество электролита, необходимого для электрохимического восстановления серы, определяется составом сольватного комплекса тетрасульфида лития. Для оценки влияния состава сольватного комплекса тетрасульфида лития и молекулярной массы сольватирующего растворителя мы рассчитали значение теоретической удельной энергии электрохимической системы литий-сера с учётом связывания растворителя (таблица 4.1). Расчёты показали, что учёт веса растворителя существенно снижает значение удельной энергии электрохимической системы литий-сера. При сольватном числе сольватного комплекса тетрасульфида лития равном 8, т.е. при сольватном числе иона лития равном 4, удельная энергия системы Li-S становится соизмеримой с удельной энергией литий-ионных систем. Наилучшие энергетические характеристики достигаются при использовании низкомолекулярных или полидентатных растворителей.

Сольватное число иона лития в сольватном комплексе тетрасульфида лития будет определяться соотношением сольватирующих свойств растворителей и полисульфидного аниона, т.е. дианиона тетрасульфида. Сольватирующие свойства АДР и анионов, как правило, характеризуются их донорными числами. Однако следует иметь ввиду, что при рассмотрении сольватирующих свойств нейтральных

и кислотных лигандов следует учитывать не только донорные числа, но и их размеры и структуру. Для обеспечения преимущественной сольватации иона лития полисульфидной цепью донорные числа АДР должны иметь минимально возможные значения. Рассмотрение физико-химических свойств апротонных диполярных растворителей, применение которых возможно в составе электролитов для литий-серных аккумуляторов (таблица 4.2), показывает, что наименьшими донорными свойствами обладают ацетонитрил ($DN=14.1$), диметиловый эфир триэтиленгликоля (триглим) ($DN=14.2$) и сульфолан ($DN=14.8$). Невысокими донорными свойствами обладают и органические карбонаты, однако они способны взаимодействовать с длиноцепными полисульфидными анионами и поэтому не могут быть использованы в качестве компонентов электролитов для ЛСА [136].

Таблица 4.1 – Удельная энергия электрохимической системы литий-сера с учетом веса растворителя, Вт·ч/кг

n	Молекулярная масса растворителя в сольватном комплексе $Li_2S_4 \cdot nSolvent$			
	1,3-диоксолан	1,2-диметоксиэтан	Сульфолан	Диметиловый эфир триэтиленгликоля
	74.08	90.1	120	178.2 ¹
0	2950	2950	2950	2950
2	1631	1487	1277	1986
4	1127	994	815	1496
6	861	745	598	1201
8	697	598	473	1002

Стандартный электродный потенциал литиевого электрода, В -3.045

Стандартный электродный потенциал серы, В -0.524

¹ 44.5 на одну сольватирующую группу

Таблица 4.2 – Физико-химические свойства апротонных диполярных растворителей

Растворитель	ММ, г/моль	$V_m \cdot 10^6$, м ³ /моль	ϵ [138]	μ, D [136]	$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³ [136]	η , Н·с/м ² [136]	DN [136]	AN [136]
N,N-Диметилацетамид	87.12	–	37.78 38.9 [139]	3.81	0.9366	0.919	27.8 [136]	13.6
Ацетонитрил	41.05	52.84	35.95 38.0 [139]	3.45	0.7768	0.341	14.1	19.3
1,2-Диметоксэтан (глим)	90.12	104.6	7.07	1.72	0.8612	0.408	24	10
Диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим)	134.18	–	7.2	1.97 [140]	0.9398	1.011	≈24 19.5 [141]	10.2 9.9 [141]
Диметиловый эфир триэтиленгликоля (триглим)	178.23	189.65 ¹	7.5 [140]	–	0.981	2.16	14.2 [141]	10.5 [141]
Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (тетраглим)	222.28	–	–	–	1.007	3.67	16.7 [141]	11.7 [141]
Тетрагидрофуран	72.1	81.7	7.4 [138]	1.71	0.882 [140]	0.46	20.0	8.0
2-Метил- тетрагидрофуран	86	–	6.2	1.6	0.850	0.47	–	–
1,3-Диоксолан	74.1	68.6	9.8 7.13 [140]	1.47 [140]	1.080 1.065 [140]	0.714 0.589	18.0	–
Диметилсульфоксид	78.13	–	46.5	4.02	1.096	1.998	29.8	19.3 [140]
Сульфолан	120.2	95.4	43.3	4.81	1.2630	10.29	14.8	19.2

Для минимизации количества сольватирующих молекул в координационной сфере катиона лития мольный объём АДР должен быть достаточно большим. Максимальным мольным объёмом среди наиболее перспективных растворителей обладает сульфолан. Однако при рассмотрении весового вклада растворителя в

¹ 47.4 на одну донорную группу

энергетику электрохимической системы литий-сера следует также учитывать суммарный вес молекул растворителя, которые могут быть размещены в координационной сфере катиона лития. С этой точки зрения перспективным растворителем может быть ацетонитрил, но ацетонитрил реагирует с металлическим литием, и поэтому его применение в качестве компонента электролитов для ЛСА проблематично.

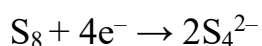
Таким образом, рассмотрение проблемы достижения максимально возможной удельной энергии ЛСА показывает, что одним из наиболее перспективных растворителей для электролитов литий-серных аккумуляторов является сульфолан. Он обладает низкими донорными свойствами и большим молярным объёмом, что позволяет минимизировать степень сольватации катиона лития в сольватном комплексе тетрасульфида лития. Действительно, как показали исследования, при электрохимическом восстановлении серы в сульфолановых электролитах образуются дисольваты тетрасульфида лития [53, 137].

4.2 Теоретическая оценка влияния состава электролита на его количество, необходимое для полного электрохимического восстановления серы

Минимальное количество электролита, необходимое для полного электрохимического восстановления серы, будет определяться концентрацией фоновых солей, входящих в состав электролита, составом сольватов фоновых солей и составом сольватных комплексов полисульфидов лития, образующихся в электрохимических реакциях.

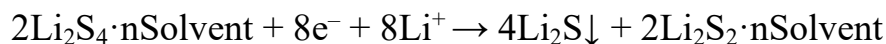
Процесс разряда литий-серных ячеек можно разделить на 3 стадии (рисунок 4.1).

На первой стадии происходит электрохимическое восстановление элементарной серы до тетрасульфида лития. Этот процесс сопровождается связыванием молекул растворителей, входящих в состав электролитной системы, в сольватных оболочках катионов лития тетрасульфида лития:





На второй стадии тетрасульфид лития восстанавливается до дисульфида (Li_2S_2) и сульфида лития (Li_2S) с выпадением последнего в осадок:



Поскольку концентрация полисульфидов лития в электролите на этой стадии не изменяется, количество молекул растворителя, связанных в сольватных оболочках ионов лития, остаётся неизменным.

На третьей стадии происходит восстановление дисульфида лития до сульфида лития, сопровождающееся высвобождением молекул растворителей из сольватных оболочек катионов лития, входящих в состав полисульфидов лития:

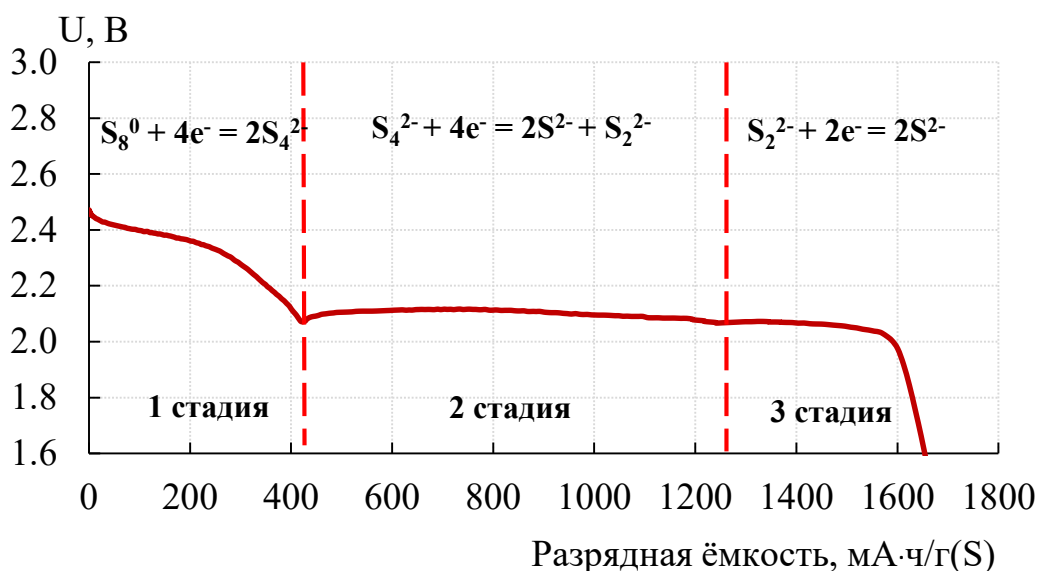
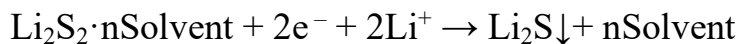


Рисунок 4.1 – Стадии электрохимического восстановления серы при разряде литий-серных ячеек

Таким образом, количество электролита, необходимого для обеспечения полного электрохимического восстановления серы, определяется составом сольватного комплекса тетрасульфида лития с электролитным растворителем, образующегося в конце первой стадии разряда. Минимальное количество электролита, необходимого для полной сольватации образующегося тетрасульфида лития, можно рассчитать, зная сольватные числа катиона лития в

составе тетрасульфида лития, концентрацию фоновых солей и состав сольватных комплексов фоновых солей с электролитным растворителем.

Для расчёта весового количества электролита, необходимого для полного электрохимического восстановления серы в литий-серном аккумуляторе, нами предложено следующее уравнение (уравнение 4.1):

$$G_{\text{Solv}} = \frac{Q \cdot n_{\text{PS}} \cdot \text{MM}_{\text{Solv}}}{n \cdot F} \cdot \left(\frac{\rho \cdot 1000}{\rho \cdot 1000 - (C \cdot \text{MM}_{\text{Salt}} + C \cdot n_{\text{Salt}} \cdot \text{MM}_{\text{Solv}})} \right) \quad (4.1)$$

где: G_{Solv} – количество электролита в литий-серном аккумуляторе, г;

Q – ёмкость литий-серного аккумулятора, А·ч;

n_{PS} – сольватное число иона лития в тетрасульфиде лития;

MM_{Solv} – молекулярная масса электролитного растворителя, г/моль;

MM_{Salt} – молекулярная масса фоновой соли, г/моль;

C – концентрация фоновой соли в электролите, моль/л;

n_{Salt} – сольватное число иона лития фоновой соли;

F – постоянная Фарадея (26.8 А·ч/моль);

n – число атомов серы в тетрасульфиде лития;

ρ – плотность электролита, г/мл.

Как видно из этого уравнения, весовое количество электролита, необходимого для полного электрохимического восстановления серы, определяется сольватными числами иона лития, входящего в состав сольватных комплексов тетрасульфида лития и фоновых солей, концентрацией и молекулярной массой фоновой соли, молекулярной массой электролитного растворителя.

Расчёты показали, что и молекулярная масса электролитных растворителей, и молекулярная масса и концентрация фоновой соли оказывают существенное влияние на количество электролита, необходимого для полного восстановления серы (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Влияние состава электролита на его количество, необходимое для полного электрохимического восстановления серы в литий-серном аккумуляторе

Концентрация соли в электролите, моль/л	Молекулярная масса соли, г/моль	Молекулярная масса растворителя, г/моль	Сольватное число иона лития		Количество электролита, г/А·ч
			в сольватном комплексе фоновой соли	в сольватном комплексе тетрасульфида лития	
Раствор LiClO ₄ в сульфолане					
1.0	106.9	120	4	2	3.94
0.5					2.85
0.1					2.34
Раствор LiSO ₃ CF ₃ в сульфолане					
1.0	156	120	4	2	5.31
0.5					3.15
0.1					2.38
Раствор LiClO ₄ в 1,3-диоксолане					
1.0	106.9	74.1	4	2	2.18
0.5					1.69
0.1					1.44
Раствор LiClO ₄ в 1,2-диметоксиэтане					
1.0	106.9	90.1	4	2	2.92
0.5					2.13
0.1					1.76

4.3 Влияние донорных свойств анионов и концентрации фоновых солей на глубину электрохимического восстановления серы и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов

Расчётные оценки (таблица 4.3) показывают, что состав электролита (растворитель, фоновая соль, концентрация фоновой соли) оказывают существенное влияние на количество электролита, необходимого для полного восстановления серы, а, следовательно, и на удельную энергию ЛСА. Для достижения максимальной удельной энергии ЛСА необходимо использовать электролиты на основе растворителей с минимальной молекулярной массой и с

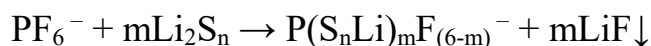
минимально возможной концентрацией фоновых солей. Однако следует иметь в виду, что низкомолекулярные органические растворители имеют невысокие температуры кипения, что ограничивает верхний температурный диапазон их применения и повышает пожаро- и взрывоопасность аккумуляторов. Поскольку литий-серные аккумуляторы обладают высокой удельной энергией и в качестве отрицательного электрода используется металлический литиевый электрод, склонный к образованию мелкодисперсного лития при длительном циклировании, требования безопасности к электролитным системам ужесточаются.

Выбор растворителя ограничен его химическими и физико-химическими свойствами, поэтому в качестве базового растворителя в наших исследованиях был изучен сульфолан. Сульфолан обладает высокой температурой кипения и вспышки, хорошо растворяет литиевые соли и образует электролитные растворы с умеренной электропроводностью [142].

Важным вопросом является вопрос об оптимальной концентрации фоновой соли в электролитах литий-серных аккумуляторов. Обычно концентрация фоновых солей в электролитах для аккумуляторов выбирается исходя из максимума удельной электропроводности. Изотермы электропроводности литиевых солей в апротонных растворителях, как правило, представляют собой колоколообразные кривые с максимумом при концентрации соли около одного моль на литр. Поскольку в литий-серных аккумуляторах при их заряде и разряде происходит связывание молекул растворителей в сольватных оболочках ионов лития, входящих в состав образующихся полисульфидов лития, общая концентрация солей (фоновой соли и полисульфидов лития) в электролите по мере изменения зарядового состояния ЛСА изменяется, первоначально увеличивается, а затем – снижается. Растворение полисульфидов в электролите приводит не только к изменению концентрации солей, но и к увеличению вязкости электролитных растворов, что также вызывает снижение электропроводности электролитных растворов. Таким образом, рассмотрение физико-химических процессов, сопровождающих разряд и заряд литий-серных аккумуляторов, показывает, что

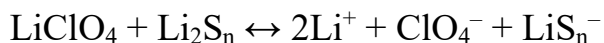
выбор оптимальной концентрации фоновой соли в электролите представляет собой сложную и неоднозначную задачу.

Также важным является и вопрос о выборе фоновой соли для электролитов литий-серных аккумуляторов. Для достижения максимальной электропроводности в качестве фоновых солей выбирают соли с объёмными анионами, которые хорошо диссоциируют в апротонных диполярных растворителях. Наиболее часто в электролитах литий-ионных аккумуляторах используют гексафторфосфат лития (LiPF_6). В литий-серных аккумуляторах эта соль не применима, поскольку возможно взаимодействие растворённых в электролите полисульфидов лития с гексафторфосфатным анионом. Это взаимодействие может быть описано следующим уравнением:

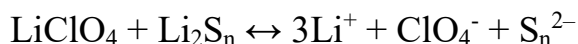


Наиболее часто в качестве фоновой соли в электролитах ЛСА используют бис(трифторсульфонил)имид лития ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$).

Обычно, как и в электролитах ЛИА, так и в электролитах ЛСА концентрацию фоновой соли выбирают, исходя из достижения максимальной электропроводности электролитного раствора. Однако при выборе оптимальной концентрации фоновой соли в электролитах ЛСА необходимо учитывать и влияние фоновых солей на процессы диссоциации полисульфидов лития. В электролитных растворах ЛСА, содержащих как фоновые соли, так и полисульфиды лития, существуют сложные равновесия, которые могут быть описаны, например, следующими уравнениями:



или



Положение этих равновесий определяется концентрацией фоновых солей, концентрацией полисульфидов лития и донорными свойствами анионов.

Из этих уравнений следует, что формы существования полисульфидов лития в электролитных растворах определяются концентрациями фоновых солей, полисульфидов лития и степенью их полисульфидности, а также и донорными свойствами анионов фоновых солей.

Поскольку реакционная способность полисульфидов лития определяется формой их существования в электролитных растворах, концентрация и природа анионов фоновых солей оказывают влияние не только на электропроводность электролитных растворов, но и на реакционную способность полисульфидов лития.

Таким образом, одним из наиболее важных вопросов при разработке электролитов для ЛСА является вопрос о выборе фоновой соли и её концентрации в электролитном растворе.

Для решения вопроса о наиболее предпочтительной концентрации фоновых солей в электролитах ЛСА нами было изучено влияние концентрации фоновых солей на основные закономерности циклирования литий-серных аккумуляторов. В качестве объектов исследований были выбраны две соли – LiClO_4 и LiSO_3CF_3 , т.е. соли с анионами, существенно различающимися по своим донорным свойствам (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Физико-химические свойства различных анионов

Анион	DN	$r_{\text{аниона}}, \text{\AA} [143]$	$V, \text{\AA}^3 [144]$
PF_6^-	2.5	3.10	69
AsF_6^-	2.5	—	—
$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)^{2-}$	5.4	4.5[145]	147
BF_4^-	6.0	3.10	49
ClO_4^-	8.4	3.05	55
SO_3CF_3^-	16.9	3.33	—
NO_3^-	21.1 [146]	2.87 [147]	—

Физико-химические свойства растворов перхлората и трифторметансульфоната лития представлены на рисунке 4.2 [148]. Как и следовало ожидать, растворы перхлората лития обладают большей электропроводностью, чем растворы трифторметансульфоната лития. Поскольку вязкость растворов обеих солей имеет близкие значения, более высокая

электропроводность растворов LiClO_4 обусловлена более высокой степенью электролитической диссоциации этой соли. На это указывает и более высокая коррелированная электропроводность растворов перхлората лития по сравнению с растворами трифлата лития.

Результаты исследований влияния природы и концентрации фоновых солей на закономерности процессов, происходящих при разряде литий-серных ячеек, суммированы на рисунках 4.3-4.9.

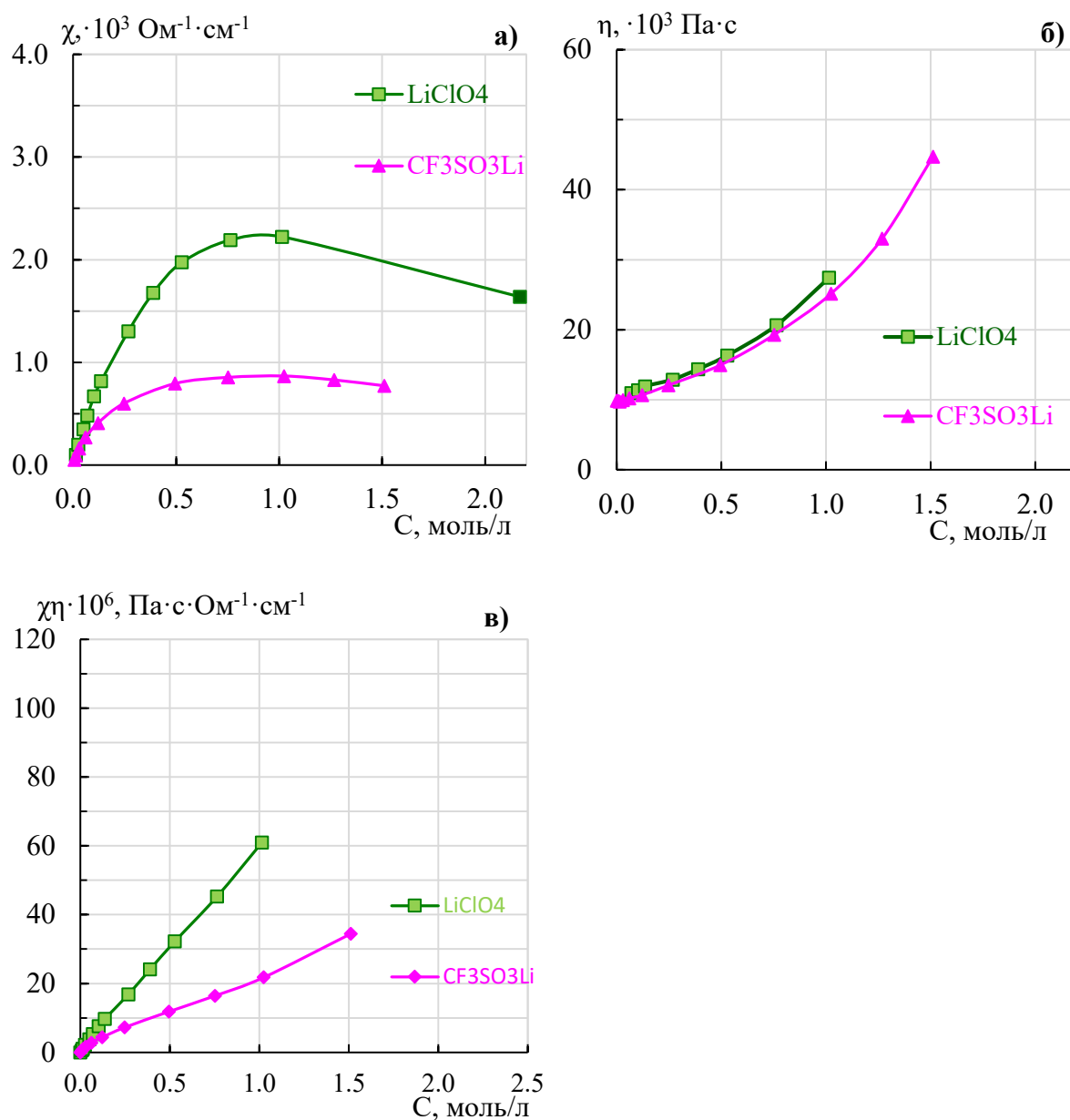


Рисунок 4.2 – Изотермы (30 °C) удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и коррелированной электропроводности (в) растворов литиевых солей в сульфолане [148]

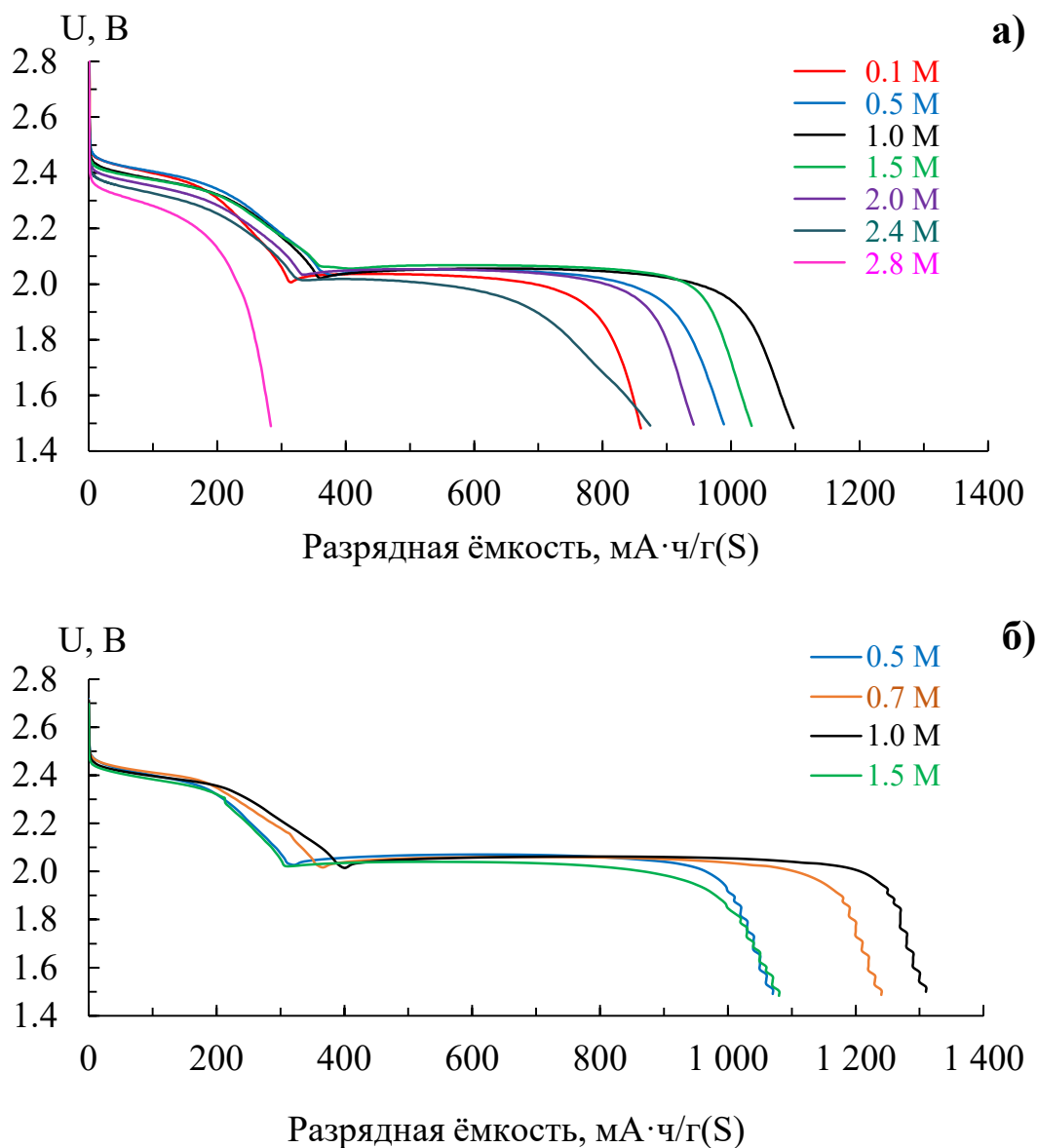


Рисунок 4.3 – Влияние концентрации соли на разрядные кривые 2-го цикла ЛСЯ с электролитами на основе растворов перхлората (а) и трифторметансульфоната (б) лития в сульфолане. Концентрация солей указана в легенде. Условия циклирования: $i_{\text{заряда}} = +0.3 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{разряда}} = -0.3 \text{ mA/cm}^2$, $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ В}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

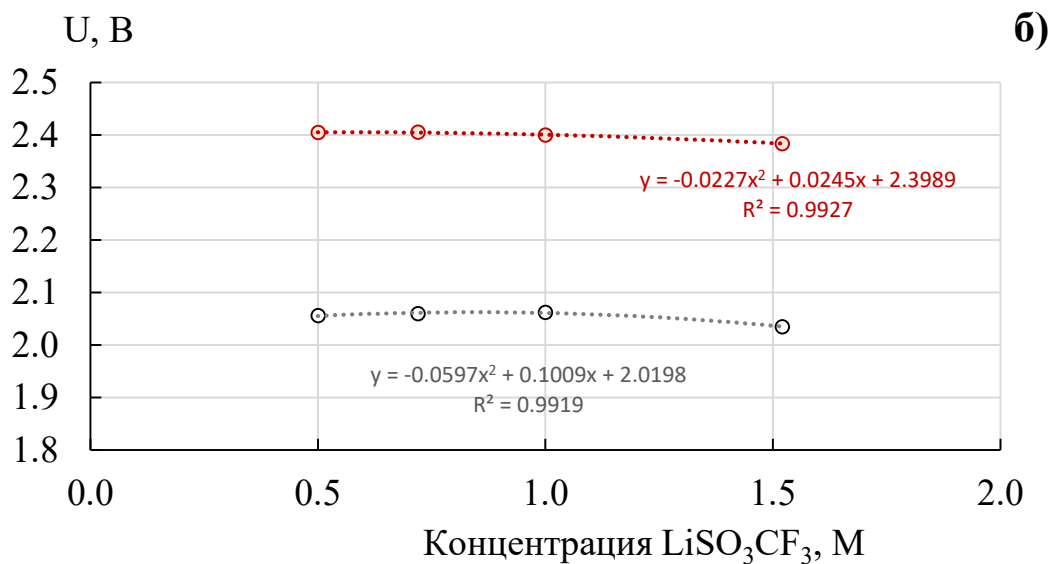
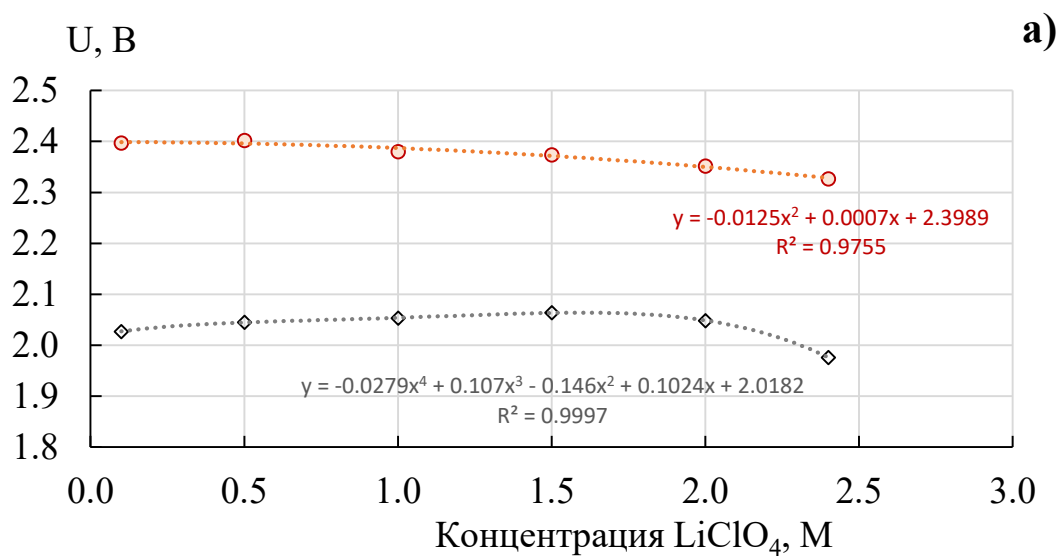


Рисунок 4.4 – Зависимости разрядного напряжения на высоковольтной и низковольтной площадке от концентрации фоновой соли. Электролит: сульфолановые растворы LiClO_4 (а) и LiSO_3CF_3 (б)

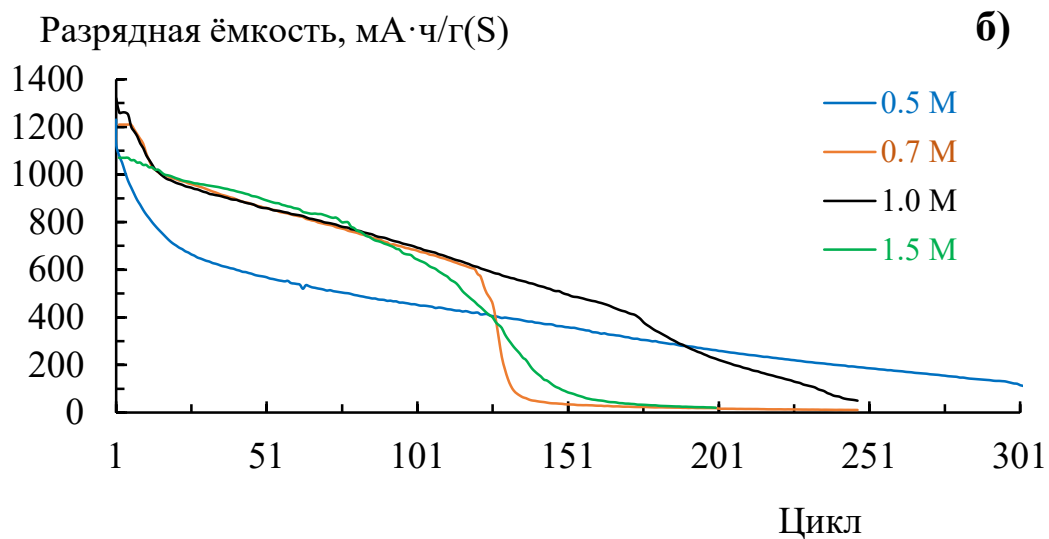
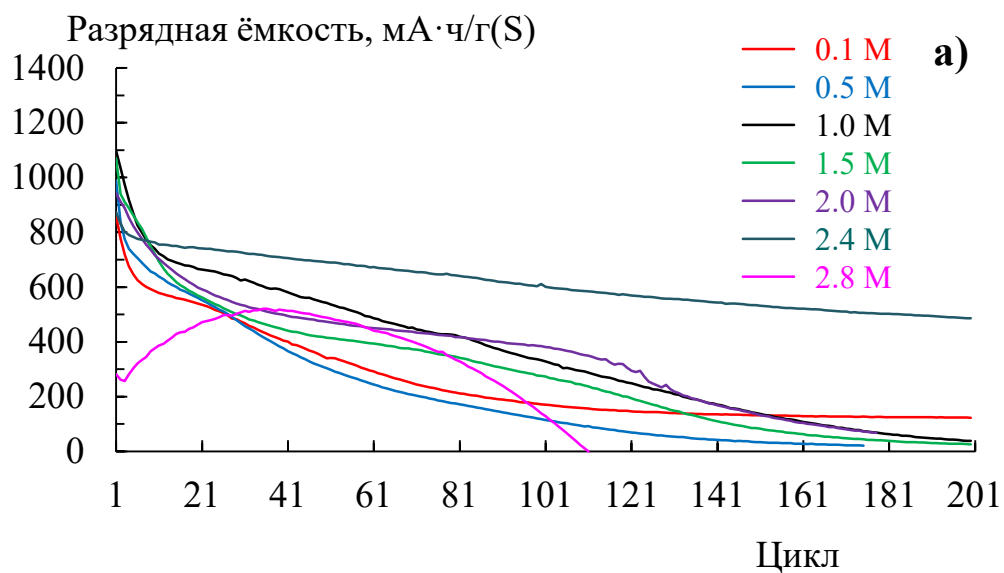


Рисунок 4.5 – Влияние концентрации соли на изменение разрядной ёмкости литий-серных ячеек с электролитами на основе растворов перхлората (а) и трифторметансульфоната (б) лития в сульфолане в процессе циклирования

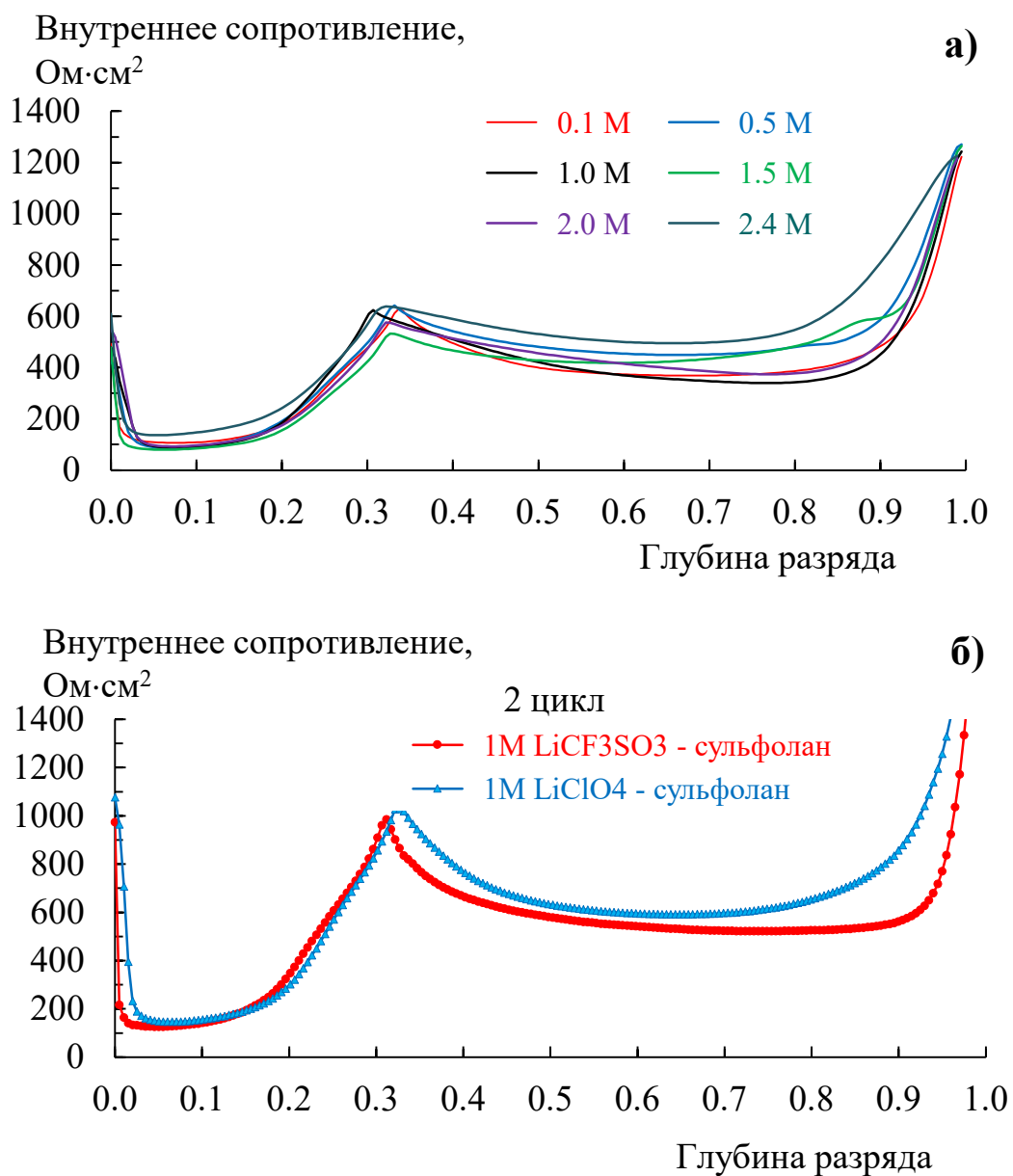


Рисунок 4.6 – Влияние концентрации перхлората лития (а) и природы фоновой соли (б) на внутреннее сопротивление ЛСЯ в зависимости от глубины разряда

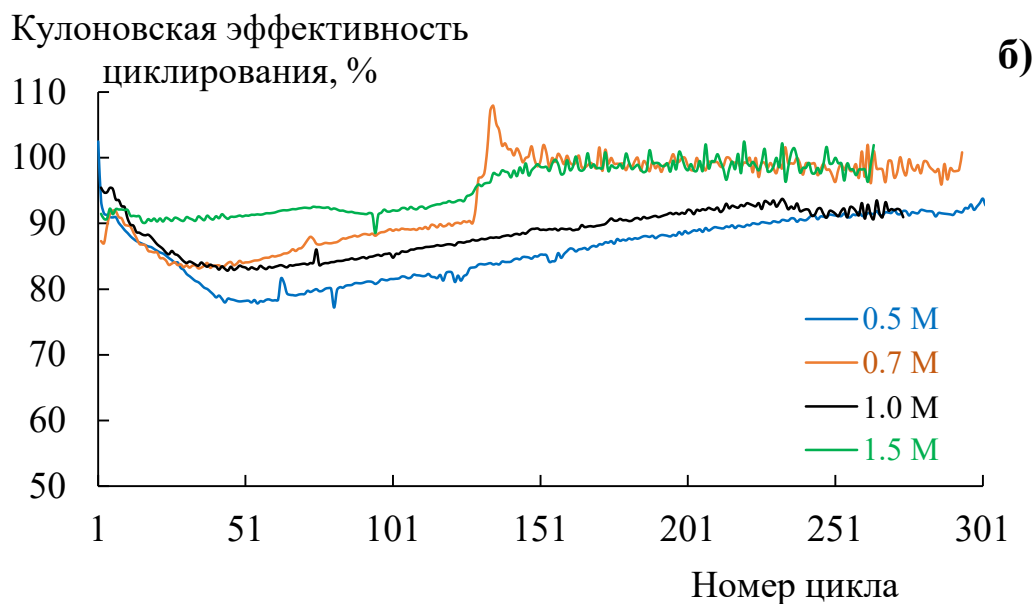
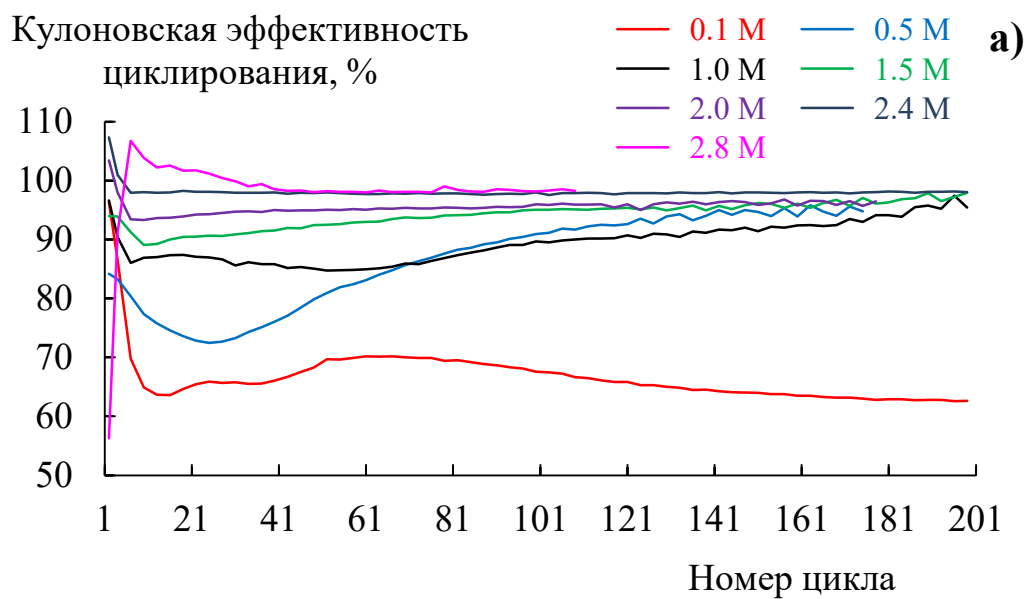


Рисунок 4.7 – Влияние концентрации соли на изменение кулоновской эффективности циклирования литий-серных ячеек с электролитами на основе растворов перхлората (а) и трифторметансульфоната (б) лития в сульфолане в процессе циклирования

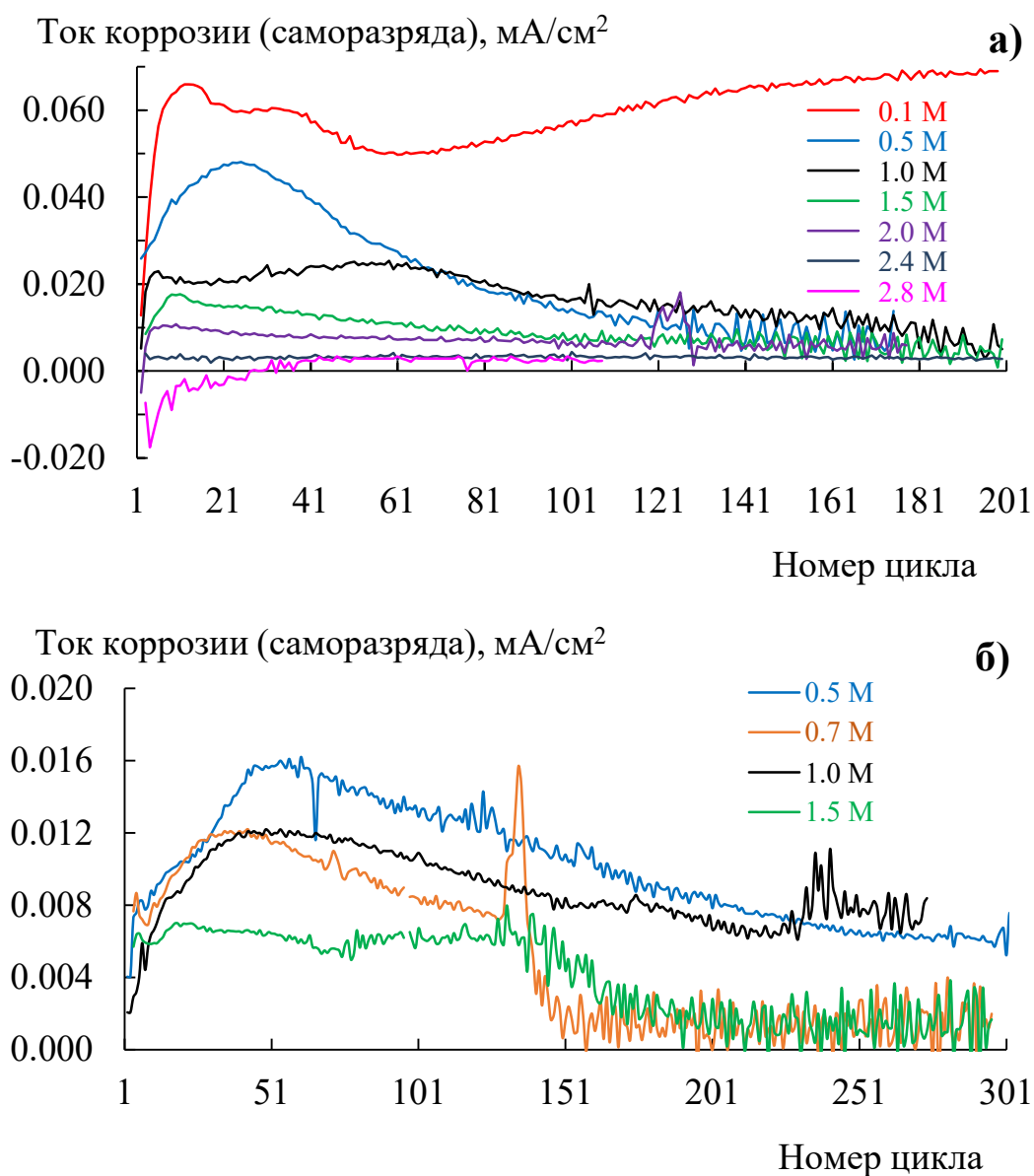


Рисунок 4.8 – Влияние концентрации соли на изменение скорости саморазряда (величину тока «челночного» переноса серы) литий-серных ячеек с электролитами на основе растворов перхлората (а) и трифторметансульфоната (б) лития в сульфолане в процессе циклирования

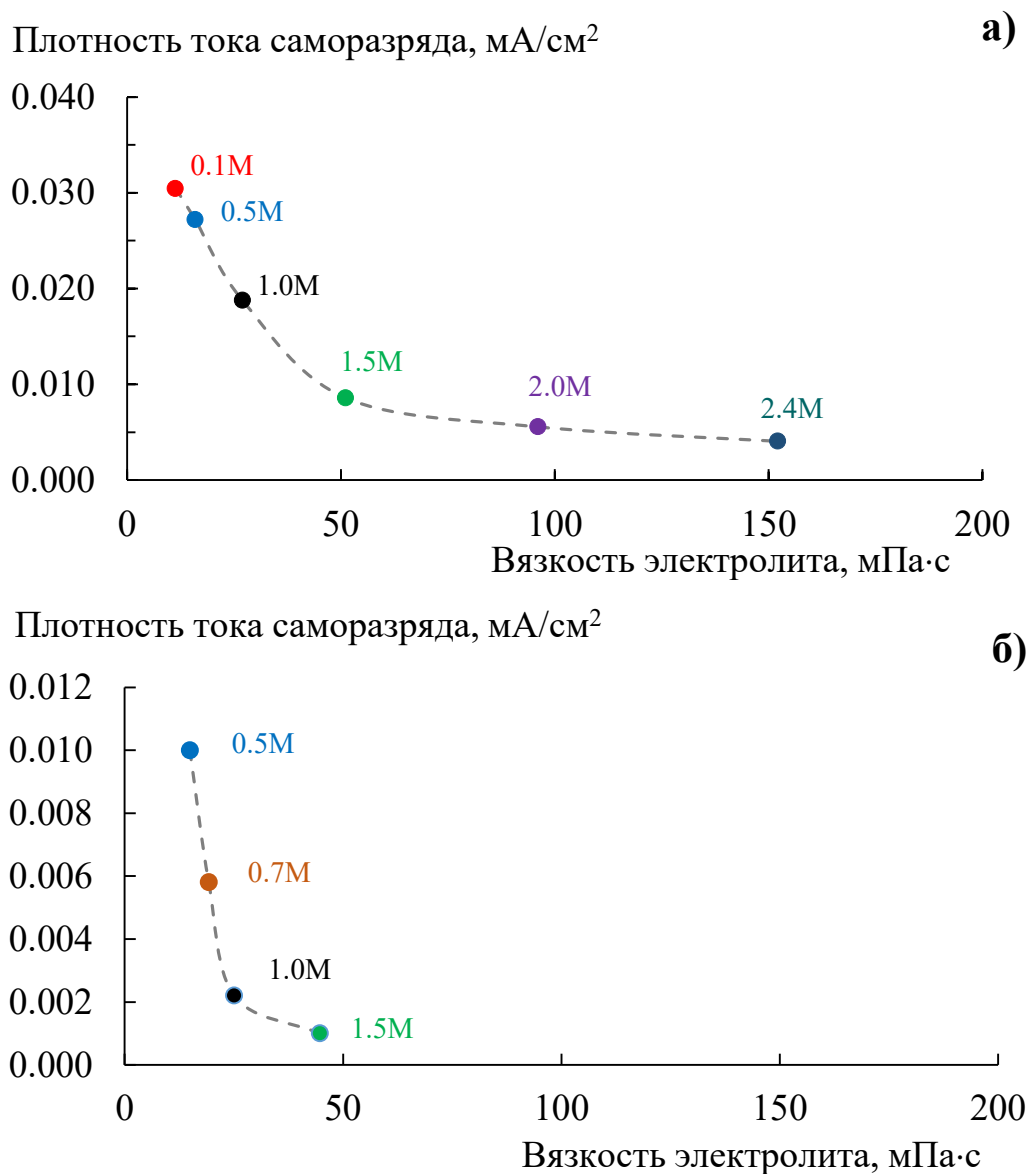


Рисунок 4.9 – Влияние вязкости растворов перхлората (а) и трифторметансульфоната (б) лития в сульфолане на плотность тока саморазряда литий-серных ячеек (3-й цикл). Вязкость электролитов представлена для 30 °С.

Концентрация фоновой соли указана на рисунках

О влиянии концентрации и природы фоновой соли на глубину и скорость электрохимического восстановления серы наиболее удобно судить по форме разрядных кривых литий-серных ячеек на начальных этапах циклирования.

Как следует из полученных экспериментальных данных (рисунок 4.3), природа аниона и концентрация фоновой соли оказывают влияние как на глубину

электрохимического восстановления серы, так и на разрядное напряжение литий-серных ячеек.

Наибольшая глубина восстановления серы наблюдаются в электролитах на основе трифторметансульфоната лития. Следует отметить, что более глубокое электрохимическое восстановление серы достигается за счёт восстановления короткоцепных полисульфидов лития. Также и скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования с электролитами на основе трифторметансульфоната лития ниже, чем ячеек с электролитами на основе перхлората лития.

Величина разрядного напряжения позволяет судить о скорости электрохимических процессов. Из полученных результатов следует, что скорость электрохимического восстановления длиноцепных полисульфидов лития ($n > 4$) (высоковольтная площадка на разрядных кривых) не зависит от природы фоновых солей и уменьшается с ростом их концентрации (рисунок 4.4). Судя по характеру изменения разрядного напряжения, скорость восстановления средне- и короткоцепных полисульфидов лития ($n \leq 4$) (низковольтная площадка на разрядных кривых) с ростом концентрации фоновых солей первоначально увеличивается, а затем снижается. В целом, как следует из величин разрядных напряжений, скорость электрохимического восстановления полисульфидов лития в электролитах на основе перхлората лития выше, чем в электролитах на основе трифторметансульфоната лития.

Полученные результаты неожиданны и требуют тщательного осмысления. Перхлорат лития хорошо диссоциирует в электролитных растворах и сдвигает равновесие электролитической диссоциации полисульфидов лития в сторону образования молекулярных форм. 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

бóльшая глубина восстановления серы и более высокая скорость электрохимических процессов будут достигаться в ячейках с электролитами на основе перхлората лития. Однако бóльшая глубина электрохимического восстановления серы достигается в электролитах на основе трифторметансульфоната лития.

Кажущиеся противоречия между ожидаемыми и экспериментально наблюдаемыми закономерностями электрохимического восстановления серы могут быть объяснены следующим образом.

Положительный электрод литий-серных аккумуляторов является пористым электродом. Электрохимическое восстановление серы осуществляется на поверхности углеродных частиц, входящих в состав серного электрода. С наибольшей скоростью электрохимическое восстановление серы происходит на лицевой поверхности положительного электрода (поверхности электрода, обращенной к отрицательному электроду). Так как в процессе электрохимического восстановления серы образуются растворимые соединения (полисульфиды лития), в процессе разряда положительного электрода может происходить перераспределение серы по его объему. Вследствие большей скорости электрохимических реакций концентрация растворенных форм полисульфидов лития будет изменяться в бóльшей степени на лицевой поверхности электрода, чем в глубине электрода. В результате этого будет происходить перенос серы из объёма положительного электрода на его поверхность, т.е. будет происходить вытеснение серы на лицевую поверхность электрода. Конечные продукты электрохимических превращений (элементарная сера и сульфид лития) – не растворимы в электролите и по мере их образования осаждаются на поверхности углеродных частиц, что в конечном итоге приводит к пассивации их поверхности. Поэтому перераспределение серы в виде полисульфидов лития по объёму положительного электрода является крайне нежелательным явлением, приводящим к пассивации лицевой поверхности положительного электрода и снижению его ёмкости.

Глубина проникновения электрохимической реакции в объём пористого электрода определяется соотношением скоростей переноса заряда через объём

электролита и через фазовую границу электрод/электролит, иначе говоря определяется соотношениями удельной электропроводности электролитов и токов обмена электрохимических реакций:

$$L = \sqrt{\frac{\kappa_э}{\kappa_k}}$$

где: L – характеристическая длина пористого электрода – параметр, характеризующий глубину проникновения электрохимической реакции в объём электрода;

$\kappa_э$ – проводимость электролита;

$\kappa_k = \frac{2\alpha z F i_0}{RT}$ – кинетическая проводимость (величина, обратная сопротивлению переносу заряда).

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что скорость электрохимического восстановления полисульфидов лития в электролитах на основе сульфолановых растворов LiSO_3CF_3 меньше, чем растворов LiClO_4 . Электропроводность растворов трифторметансульфоната лития меньше, чем растворов перхлората лития (рисунок 4.2). Однако при разряде литий-серных ячеек происходит растворение образующихся полисульфидов лития, в результате чего электропроводность электролитных растворов снижается и определяется в основном не природой и концентрацией фоновой соли, а концентрацией образовавшихся полисульфидов лития (рисунок 4.6). Поэтому глубина проникновения в электрод реакции электрохимического восстановления полисульфидов лития в электролитах на основе трифторметансульфоната лития выше, чем перхлората лития.

Поскольку скорость электрохимического восстановления серы в электролитах на основе трифторметансульфоната лития существенно ниже, чем в электролитах на основе перхлората лития, глубина проникновения электрохимических реакций восстановления серы 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 более глубокое восстановление серы в ЛСЯ с электролитами на основе LiSO_3CF_3 , чем с LiClO_4 .

Подтверждением высказанной гипотезы являются закономерности снижения ёмкости литий-серных ячеек с электролитами на основе различных солей. В процессе циклирования ёмкость литий-серных ячеек с электролитами на основе перхлората лития снижается быстрее, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития (рисунок 4.4). Этот факт может быть объяснён следующим образом.

Уменьшение ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования обусловлено несколькими процессами – перераспределением серы по объёму положительного электрода (вытеснением электрохимических реакций на лицевую поверхность серного электрода), капсулированием серы в нано- и микропорах серного электрода и деструкцией компонентов электролитной системы (растворителей и фоновых солей).

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 бóльшей степени вытесняются на поверхность литиевого электрода, чем в электролитах на основе трифторметансульфоната лития, скорость снижения ёмкости ЛСЯ в перхлоратных растворах выше, чем в трифторметансульфонатных (рисунок 4.5).

Неравномерное распределение электрохимических реакций по объёму положительного электрода приводит и к неравномерному распределению и твёрдофазных продуктов 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. 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.

Из анализа зависимостей изменения ёмкости литий-серных ячеек с электролитами на основе растворов перхлората и трифторметансульфоната лития в сульфолане различной концентрации (рисунок 4.4) можно сделать несколько заключений.

Скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования с электролитами на основе растворов перхлората лития в сульфолане выше, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. Концентрация фоновой соли в бóльшей степени влияет на изменение разрядной ёмкости ЛСЯ с электролитами на основе перхлората лития, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития.

Кулоновская эффективность циклирования (рисунок 4.7) и скорость саморазряда (рисунок 4.8) ЛСЯ определяются в бóльшей степени концентрацией фоновой соли, чем природой аниона фоновой соли. Скорость саморазряда хорошо коррелирует с вязкостью электролитных систем (рисунок 4.9). С ростом концентрации фоновой соли кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ увеличивается, а скорость саморазряда уменьшается.

Скорость саморазряда несколько выше в ЛСЯ с электролитами на основе перхлората лития, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. Влияние природы фоновой соли на скорость саморазряда указывает на то, что она определяется не только скоростью межэлектродного переноса полисульфидов лития, растворенных в электролите, но и скоростью их химического взаимодействия с металлическим литиевым электродом.

4.4 Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на глубину электрохимического восстановления серы в литий-серных аккумуляторах

Удельная энергия электрохимических аккумуляторов, в том числе и ЛСА, определяется соотношением веса активных компонентов и веса вспомогательных компонентов. Уменьшить это соотношение можно путём увеличения поверхностной ёмкости электродов. Однако увеличение поверхностной ёмкости электродов может привести к снижению эффективности использования активных материалов. Особенно сильно влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на эффективность использования серы может проявиться в литий-серных аккумуляторах, поскольку промежуточные формы активного материала положительного электрода – полисульфиды лития различной размерности – растворимы в электролите и способны перераспределяться по объёму положительного электрода в процессе их циклирования.

Одной из ключевых проблем литий-серных аккумуляторов, препятствующей их коммерческому использованию, является быстрое снижение ёмкости в процессе циклирования. Как правило, длительность циклирования прототипов литий-серных аккумуляторов ограничивается 250-450 циклами.

Снижение ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования обусловлено одновременным действием нескольких факторов, таких как перераспределение серы по объёму серного электрода, пассивация поверхности серного электрода нерастворимыми продуктами электрохимических реакций, капсулирование серы в микропорах углеродной компоненты электрода и другими факторами.

Наиболее быстрое снижение ёмкости литий-серных аккумуляторов происходит на начальном этапе циклирования, особенно в течение первых 10-30 циклов. Быстрое снижение ёмкости на начальном этапе циклирования может быть обусловлено перераспределением активного материала (серы и полисульфидов лития) по объёму положительного электрода. Сера и полисульфиды лития

переносятся из объёма положительного электрода на его фронтальную поверхность, вследствие чего происходит быстрая пассивации его фронтальной поверхности нерастворимыми продуктами электрохимических реакций. Пассивация фронтальной поверхности положительных электродов приводит к снижению разрядной ёмкости литий-серных аккумуляторов. В случае справедливости выдвинутой гипотезы с уменьшением содержания серы в положительном электроде 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 1М растворы LiClO_4 и LiSO_3CF_3 в сульфолане, обладающие различной рассеивающей способностью (обеспечивающие различную глубину проникновения электрохимических реакций в объём пористого электрода).

4.4.1 Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на электрохимическое поведение литий-серных ячеек с электролитом на основе LiClO_4

Содержание серы в положительных электродах и электролита (1М раствора LiClO_4 в сульфолане) в ЛСЯ приведено в таблице 4.5. Поверхностное содержание серы вне зависимости от состава электролита оказывает влияние на глубину её восстановления (рисунки 4.10-4.15). В 1М растворе перхлората лития максимальная глубина восстановления серы достигается при поверхностной ёмкости положительного серного электрода около $2 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$ (рисунок 4.10б). Зависимость разрядной ёмкости литий-серных ячеек от поверхностной ёмкости положительного электрода имеет колоколообразную форму (рисунок 4.11). Максимальная разрядная ёмкость положительных электродов ЛСЯ составляет около $2.5 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$ и достигается при поверхностной ёмкости положительных

электродов $4.0 \text{ мА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$, т.е. при максимальной ёмкости эффективность использования серы составляет примерно 62.5 %. Максимальная эффективность использования серы ($\sim 75 \%$) достигается при поверхностной ёмкости около $2.8 \text{ мА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$ и составляет $1250 \text{ мА} \cdot \text{ч}/\text{г}(\text{S})$.

Таблица 4.5 – Содержание серы в положительных электродах и электролита в литий-серных ячейках

1M LiClO₄ в сульфолане		
Q_s, мА·ч/см²	Q_s, мг(S)/см²	V_{электр}, мкл/мА·ч
0.51	0.30	4.8 ¹
1.47	0.88	4.0
2.08	1.24	4.0
3.27	1.95	4.0
4.89	2.92	3.0 ²

Разрядное напряжение на высоковольтной площадке линейно уменьшается, а на низковольтной площадке – проходит через максимум при увеличении поверхностной ёмкости серного электрода (рисунок 4.12). Уменьшение разрядного напряжения на высоковольтной площадке может быть обусловлено увеличением перенапряжения процесса электрохимического восстановления длинноцепных полисульфидов лития вследствие увеличения омического сопротивления слоя электролита в электроде. Колоколообразная форма зависимости разрядного напряжения от поверхностной ёмкости может быть объяснена следующим образом. При небольшой поверхностной ёмкости положительного электрода часть образовавшихся полисульфидов лития растворена в электролите, находящимся в порах сепаратора. Вследствие этого концентрация полисульфидов лития в положительном электроде уменьшается, что приводит в конечном итоге к

¹ Электролита в литий-серной ячейке в количестве $4 \text{ мкл}/\text{мА} \cdot \text{ч}$ было недостаточно для заполнения пор сепаратора

² Электролит в количестве более $2.8 \text{ мкл}/\text{мА} \cdot \text{ч}$ не впитывался в серный электрод

увеличению концентрационного перенапряжения, а, следовательно, и к уменьшению разрядного напряжения. По мере увеличения толщины положительного электрода доля полисульфидов лития, находящихся в электроде, увеличивается, концентрационное перенапряжение снижается и увеличивается разрядное напряжение на низковольтной площадке. Дальнейшее увеличение толщины положительного электрода приводит к увеличению омического сопротивления электрода и снижению разрядного напряжения.

Поверхностная ёмкость положительного электрода оказывает влияние и на закономерности изменения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования (рисунки 4.13-4.14). Кривые снижения ёмкости ЛСЯ условно можно разделить на два участка. На первом участке длительностью до 20-40 циклов ёмкость ЛСЯ быстро снижается, на втором участке снижение ёмкости более медленное и плавное. Мы полагаем, что наличие двух участков на зависимостях снижения ёмкости от количества зарядно-разрядных циклов обусловлено различными процессами.

На первом участке снижение ёмкости происходит в результате перераспределения серы по объёму электрода. В процессе циклирования сера из тыльных областей положительного электрода вытесняется на его лицевую поверхность. Это приводит, с одной стороны, к пассивации активной поверхности углеродной компоненты электрода, а, с другой стороны, к исключению из электрохимических реакций серы, осадившейся в микропорах электрода вследствие медленной кинетики её растворения. И то и другое приводит к снижению ёмкости положительных электродов.

На втором участке зависимости изменения ёмкости в процессе циклирования уменьшение ёмкости ЛСЯ происходит в результате действия нескольких причин – капсулирования серы в нано- и микропорах углеродных материалов, разрушения структуры электрода, потери электролита и др.

Анализируя полученные зависимости изменения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования, нетрудно заметить, что с увеличением толщины серного электрода скорость и глубина уменьшения их ёмкости на первом участке увеличивается. Особенно существенно, до 60 % от начального значения, снижается ёмкость

электродов с поверхностной ёмкостью примерно $5 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$. 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 перераспределение серы по его толщине.

Скорость снижения ёмкости на втором участке зависимостей Q-n практически не зависит от толщины электродов. Этот факт подтверждает гипотезу, что на втором участке ёмкость снижается в результате микрокапсулирования серы, разрушения структуры электрода и деструкции компонентов электролитных систем, поскольку эти процессы не зависят от поверхностной ёмкости и всецело определяются удельным количеством электричества, прошедшем через электрод в процессе циклирования.

Кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ также зависит от поверхностной ёмкости положительных электродов (рисунок 4.14). 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 растворенных в электролите полисульфидов лития с металлическим литиевым электродом. Поскольку по мере увеличения поверхностной ёмкости положительных электродов время заряда и разряда увеличивалось, кулоновская эффективность снижалась практически линейно (рисунок 4.15).

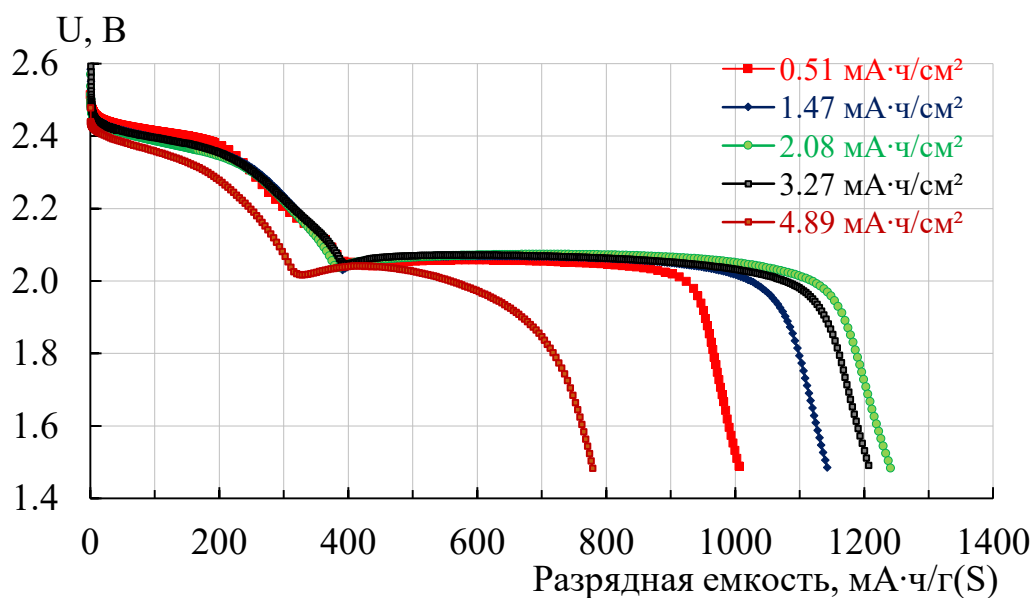
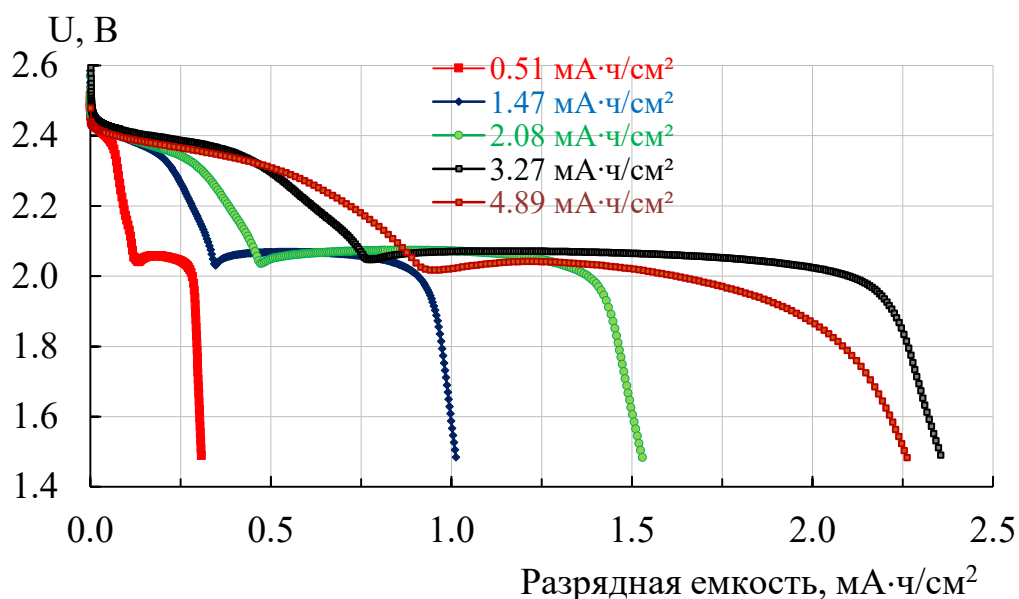


Рисунок 4.10 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы (1 цикл).

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО($\text{MM } 4 \times 10^6$)-20%

Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA} / \text{см}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA} / \text{см}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$;

$t = +30 \text{ } ^\circ\text{C}$

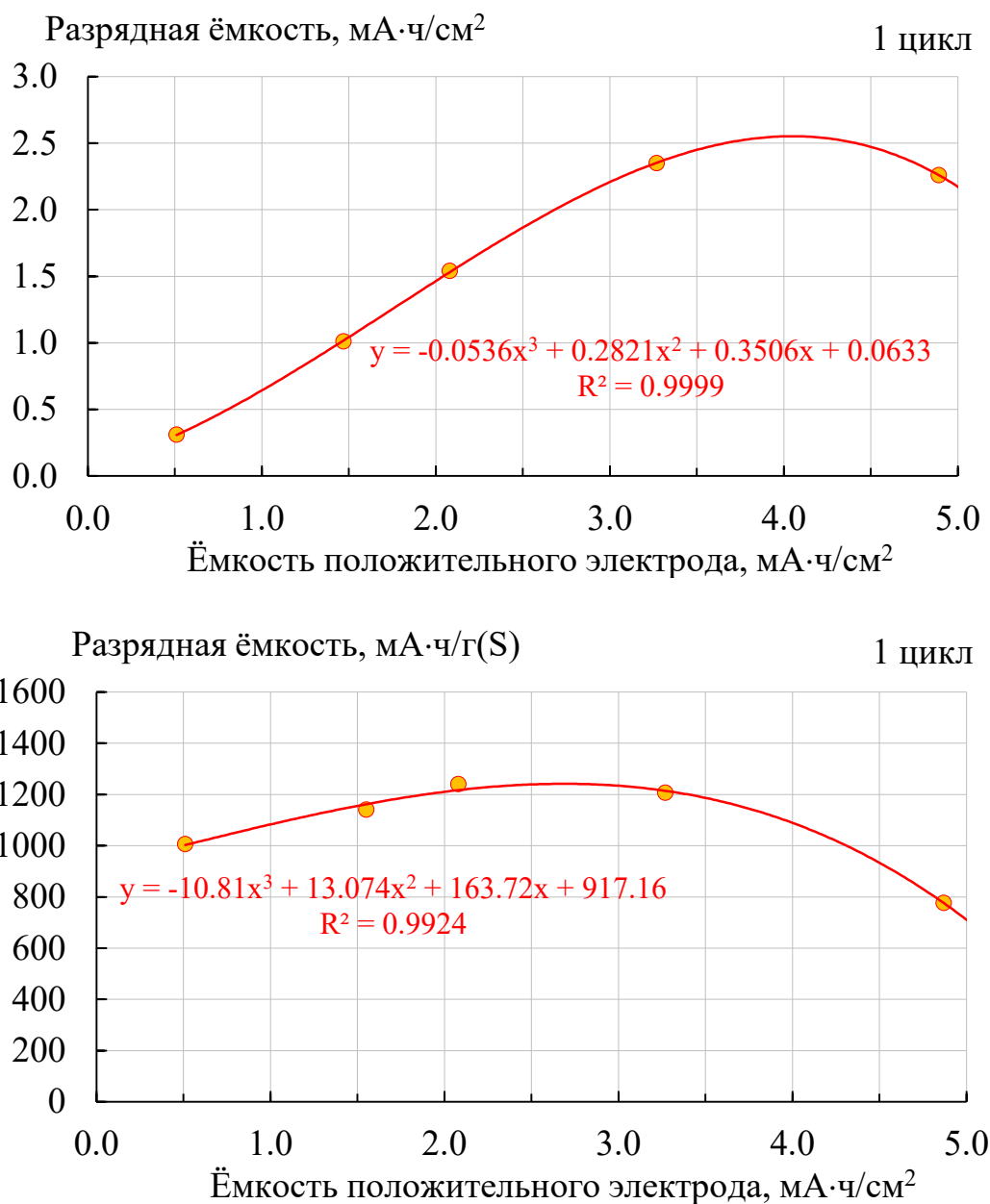


Рисунок 4.11 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы (1 цикл).

Серные электроды: S-70% Ketjenblack® EC600-JD-10% ПЭО(ММ 4×10^6)-20%

Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Сепаратор: Celgard®3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA/cm}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$;

$t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

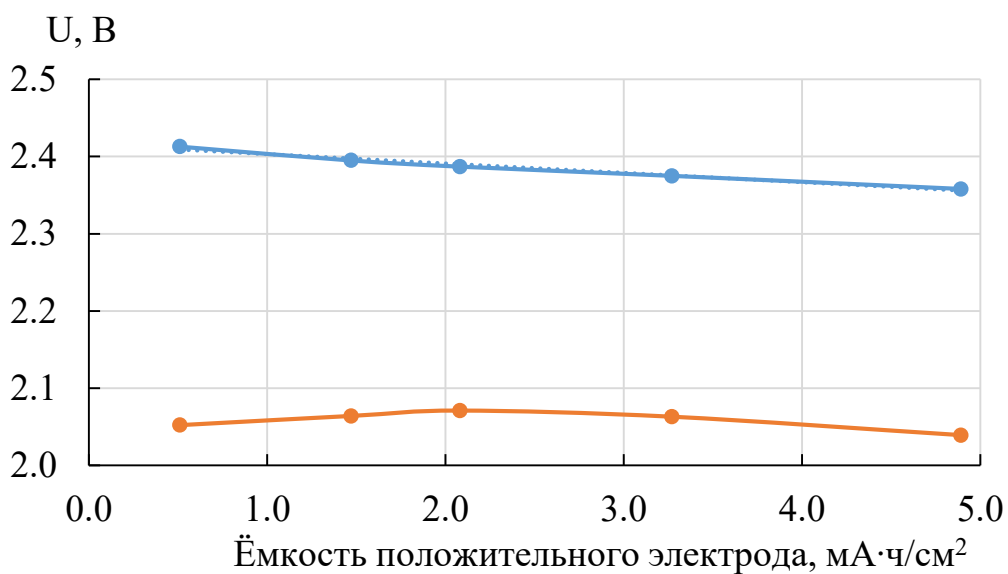


Рисунок 4.12 – Влияние поверхностной ёмкости серного электрода на разрядные потенциалы высоковольтной и низковольтной площадок на разрядных кривых ЛСЯ (1 цикл)

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО($\text{MM } 4 \times 10^6$)-20%

Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$;

$t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

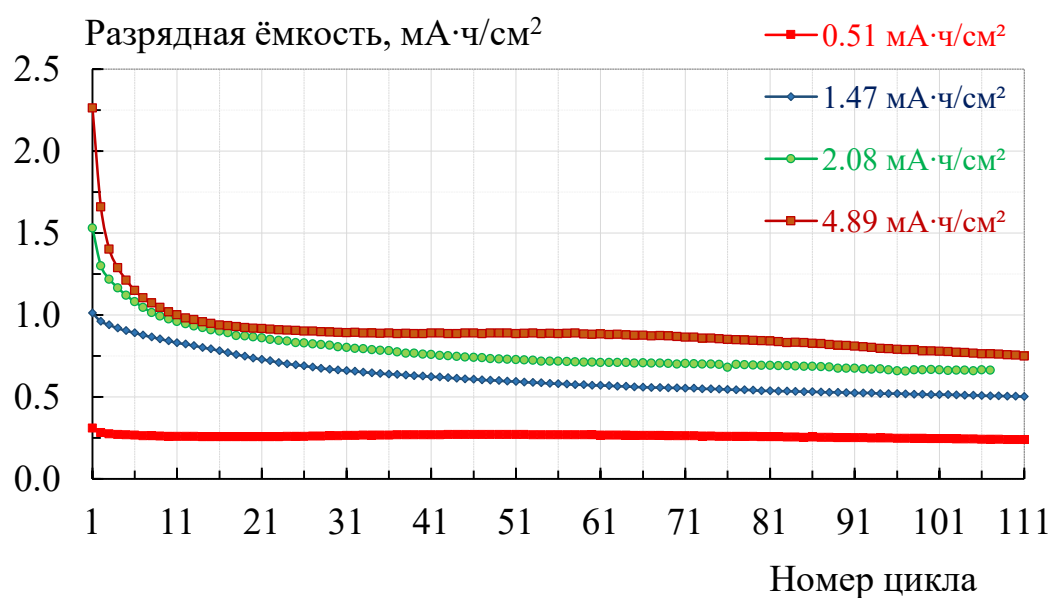
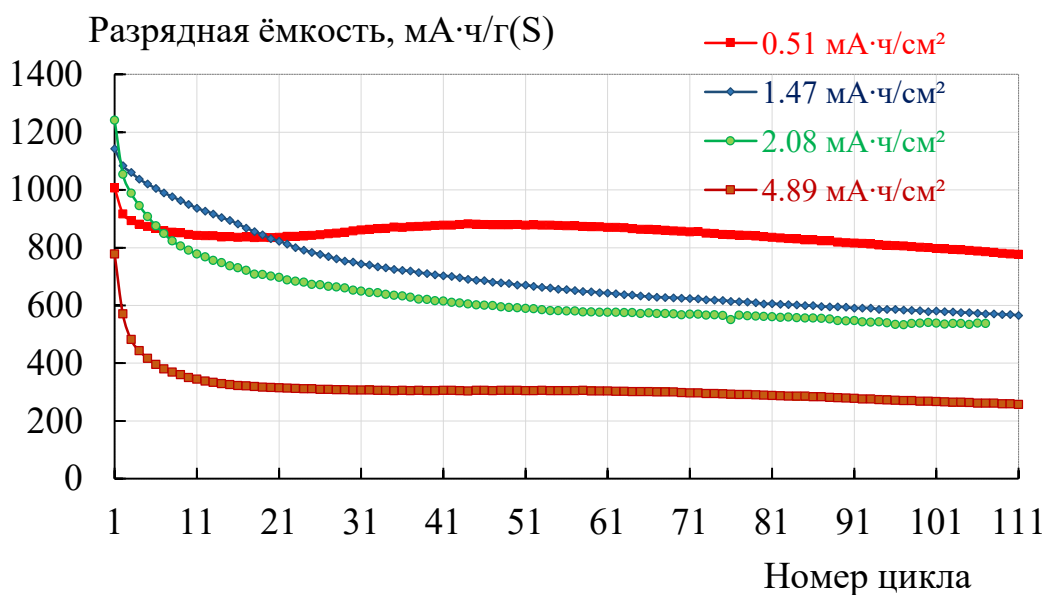


Рисунок 4.13 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на изменение удельной разрядной ёмкости ЛСЯ с в процессе циклирования

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО($\text{MM } 4 \times 10^6$)-20%

Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA/см}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA/см}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$;

$t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

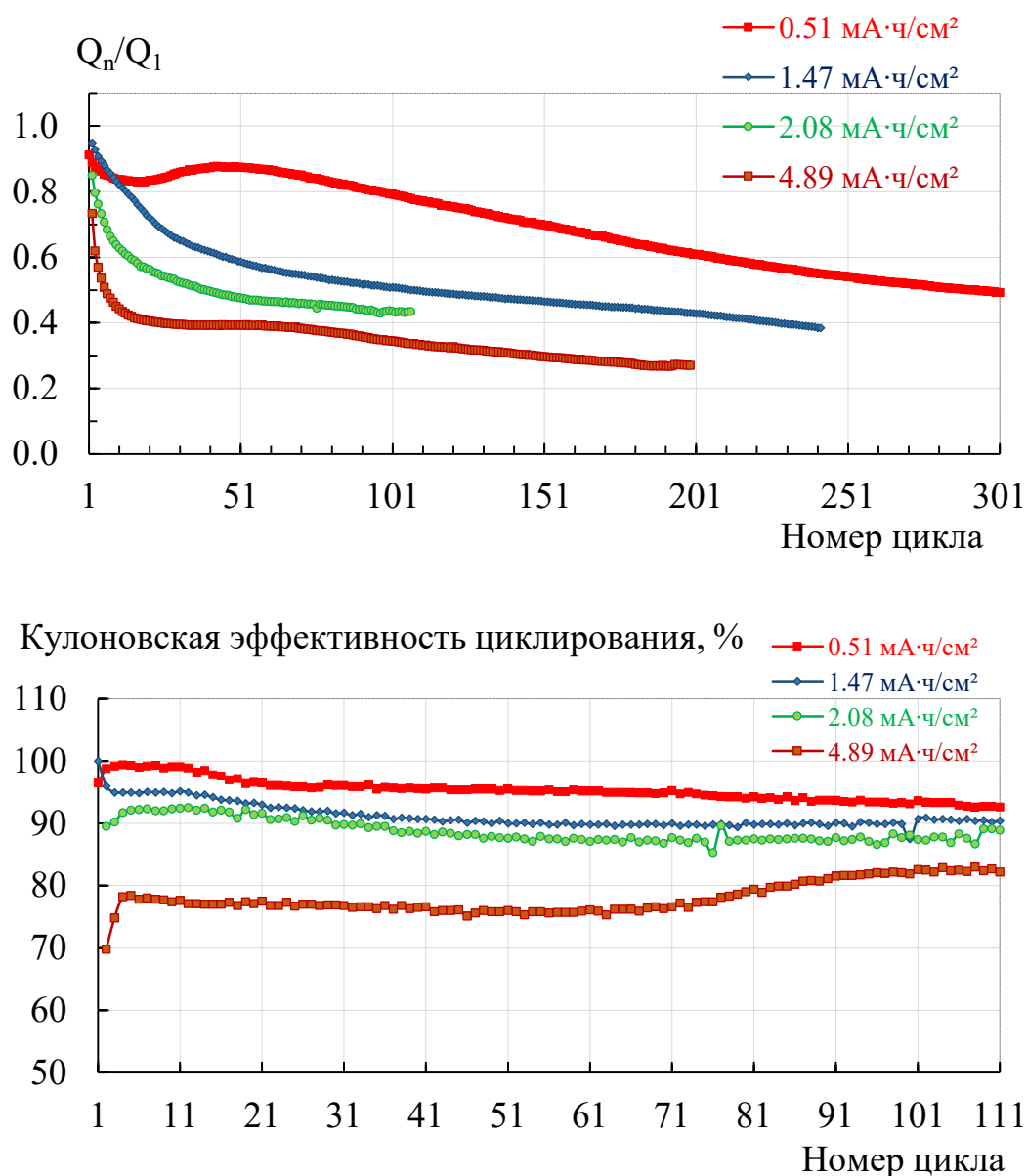


Рисунок 4.14 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на нормированную ёмкость и кулоновскую эффективность циклирования ЛСЯ
 Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО(ММ 4×10^6)-20%
 Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501
 Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ В}$;
 $t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

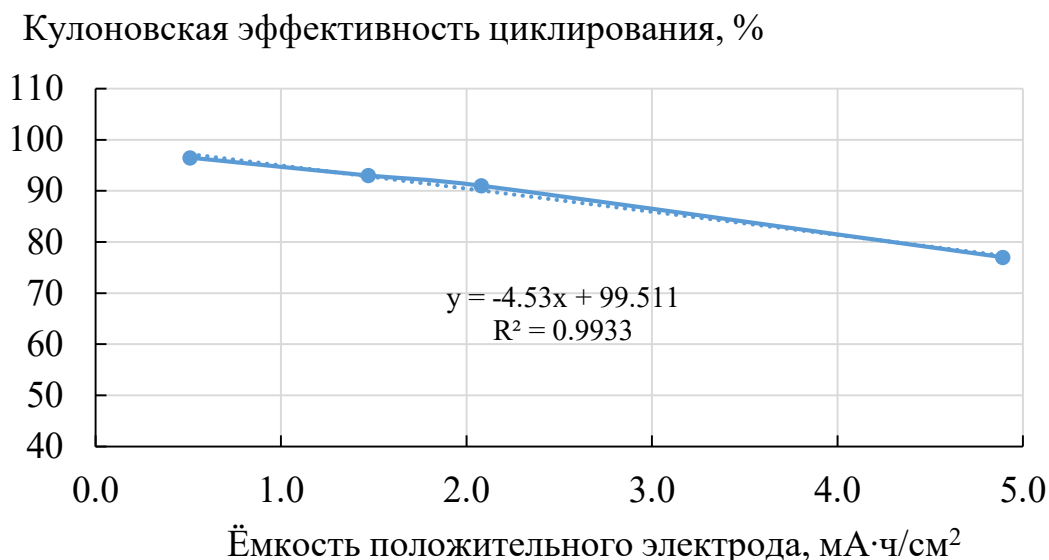


Рисунок 4.15 – Зависимость кулоновской эффективности циклирования литий-серных ячеек от поверхностной ёмкости положительных электродов (21 цикл).

Серные электроды: S-70% Ketjenblack® EC600-JD-10% ПЭО(ММ 4×10^6)-20%

Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане

Сепаратор: Celgard®3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ мА/см}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ мА/см}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ В}$;

$t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

4.4.2 Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на электрохимическое поведение литий-серных ячеек с электролитом на основе LiSO_3CF_3

В таблице 4.6 приведено поверхностная ёмкость и содержание серы в положительных электродах и электролита (1М раствора LiSO_3CF_3 в сульфолане) в ЛСЯ. Проведённые нами исследования показали, что на закономерности поведения ЛСЯ с положительными электродами с различной поверхностной ёмкостью существенное влияние оказывает и природа фоновой соли. Природа аниона фоновой соли оказывает влияние как на глубину электрохимического восстановления серы (рисунки 4.16-4.17), так и на скорость снижения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования (рисунки 4.19-4.20). Максимальная глубина

электрохимического восстановления серы составляет около 1350 мА·ч/г(S) (80.6 % от теоретического значения) и достигается при поверхностной ёмкости электрода 2.5 мА·ч/см² (рисунок 4.17б). Наибольшая разрядная ёмкость положительных электродов наблюдается при поверхностной ёмкости 3.3 мА·ч/см² (рисунок 4.17а).

Таблица 4.6 – Содержание серы в положительных электродах и электролита в литий-серных ячейках

1M LiSO₃CF₃ в сульфолане		
Q_s, мА·ч/см²	Q_s, мг(S)/см²	V_{электр}, мВ/мА·ч
0.55	0.33	4.8 ¹
1.60	0.96	4.0
2.24	1.34	4.0
3.34	1.99	4.0
4.52	2.70	2.8 ²

Разрядное напряжение на высоковольтной площадке по мере увеличения поверхностной ёмкости положительного электрода снижается практически линейно, а затем при Q_{пов.} > 3.5 мА·ч/см² резко уменьшается (рисунок. 4.18). Разрядное напряжение на низковольтной площадке с ростом поверхностной ёмкости положительного электрода изменяется колоколообразно, т.е. первоначально возрастает, а при Q_{пов.} > 2.3 мА·ч/см² начинает снижаться. Снижение разрядного напряжения на высоковольтной площадке указывает на то, что увеличение поверхностной ёмкости положительного электрода приводит к уменьшению скорости электрохимического восстановления длинцепных (n > 4) полисульфидов лития. Вероятно, это вызвано пассивацией поверхности углеродных частиц вследствие вытеснения электрохимических процессов в лицевую область положительного электрода.

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

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

Вследствие более низкой скорости электрохимического восстановления короткоцепных ($n < 4$) полисульфидов лития по сравнению со скоростью восстановления длиноцепных полисульфидов лития глубина проникновения процесса их восстановления в объём положительного электрода больше, чем в случае длиноцепных полисульфидов лития. По мере увеличения поверхностной ёмкости положительных электродов концентрация короткоцепных полисульфидов лития в лицевой области положительного электрода увеличивается, что и приводит к увеличению скорости их электрохимического восстановления и увеличению разрядного напряжения на низковольтной площадке. При достижении поверхностной ёмкости более $2.3 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$ 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.

Разрядная ёмкость ЛСЯ с электролитами на основе трифторметансульфоната лития также быстро снижается на начальном этапе циклирования (рисунок 4.19). Однако глубина снижения ёмкости существенно ниже, чем в случае электролитов на основе перхлората лития. Увеличение поверхностной ёмкости электродов приводит к возрастанию степени её снижения. Скорость снижения разрядной ёмкости ЛСЯ с электролитами на основе трифторметансульфоната лития на втором этапе циклирования не зависит от поверхностной ёмкости положительных электродов (рисунки 4.19-4.20).

Кулоновская эффективность циклирования ЛСЯ с электролитом на основе LiSO_3CF_3 с увеличением поверхностной ёмкости положительных электродов уменьшается нелинейно и достигает 65 % при $Q_{\text{пов}} = 4.52 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$ (рисунки 4.20-4.21). Поскольку в наших исследованиях разряд литий-серных ячеек мы проводили в гальваностатическом режиме при одних и тех же значениях разрядных и зарядных токов вне зависимости от поверхностной ёмкости положительных электродов снижение кулоновской эффективности циклирования ЛСЯ по мере

увеличения $Q_{\text{пов.}}$ электродов объясняется увеличением количества зарядно-разрядных циклов.

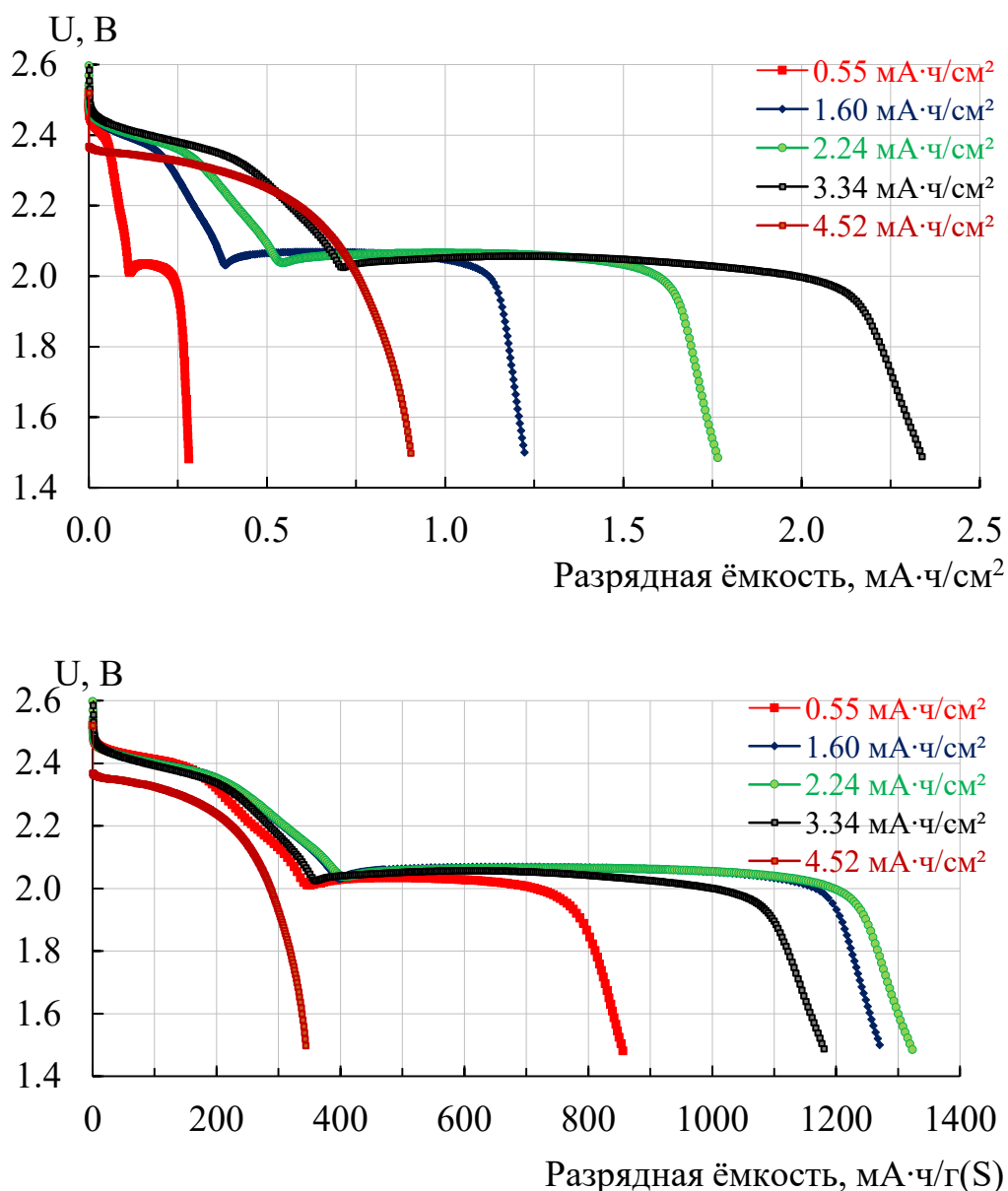


Рисунок 4.16 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы в (1 цикл)

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО($\text{MM } 4 \times 10^6$)-20%

Электролит: 1M раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$;

$t = +30 \text{ } ^\circ\text{C}$

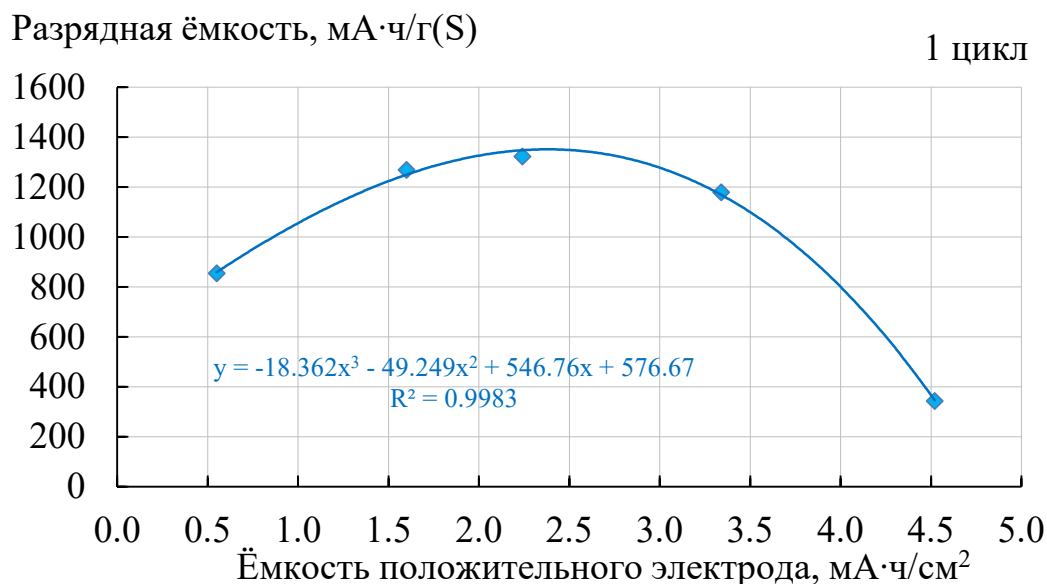
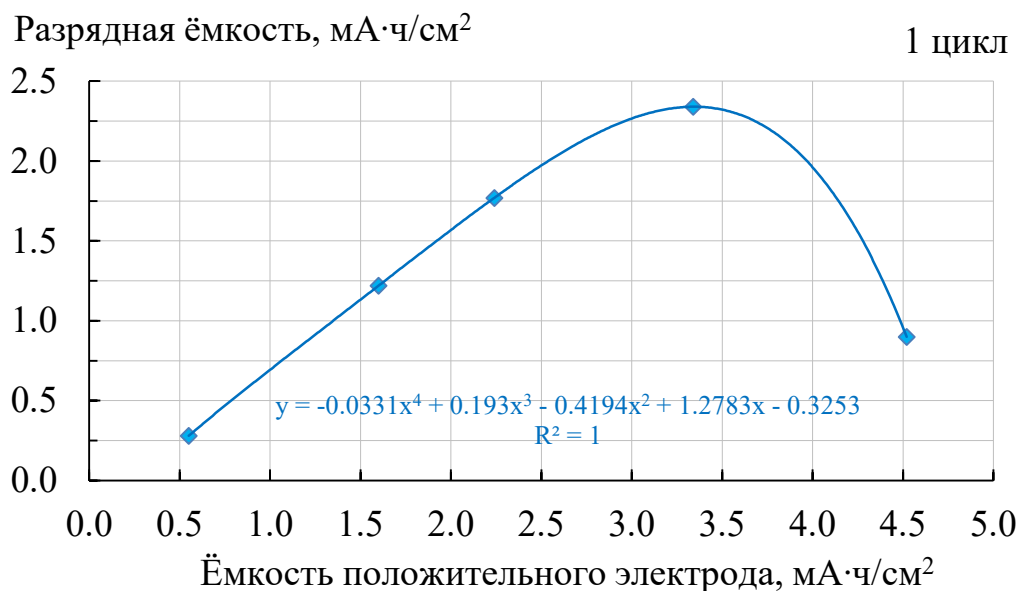


Рисунок 4.17 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы в (1 цикл)

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО($\text{MM } 4 \times 10^6$)-20%

Электролит: 1М раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$;

$t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

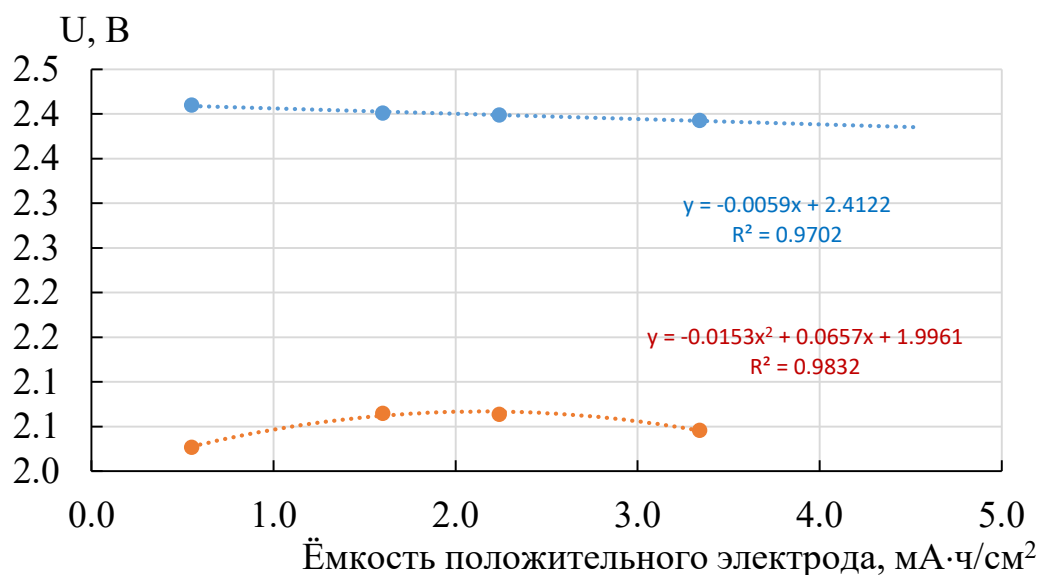


Рисунок 4.18 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на разрядные напряжения на высоковольтной и низковольтной площадках разрядных кривых.

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО(ММ 4x10⁶)-20%

Электролит: 1М раствор LiSO₃CF₃ в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ мА/см}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ мА/см}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ В}$;

$t = +30 \text{ } ^\circ\text{C}$

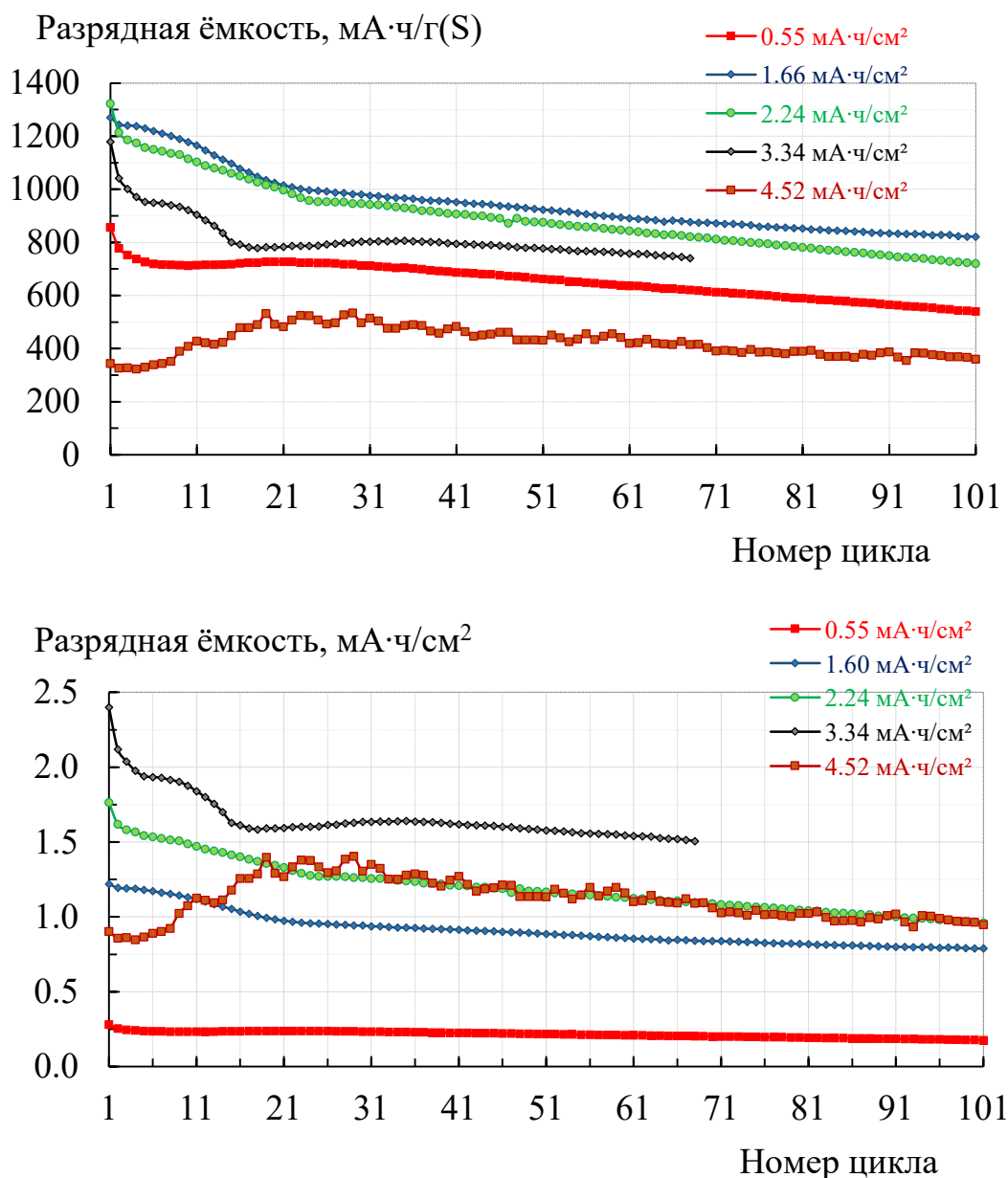


Рисунок 4.19 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на изменение удельной разрядной ёмкости литий-серных ячеек с в процессе циклирования

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО($\text{MM } 4 \times 10^6$)-20%

Электролит: 1M раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA}/\text{см}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA}/\text{см}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$;

$t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

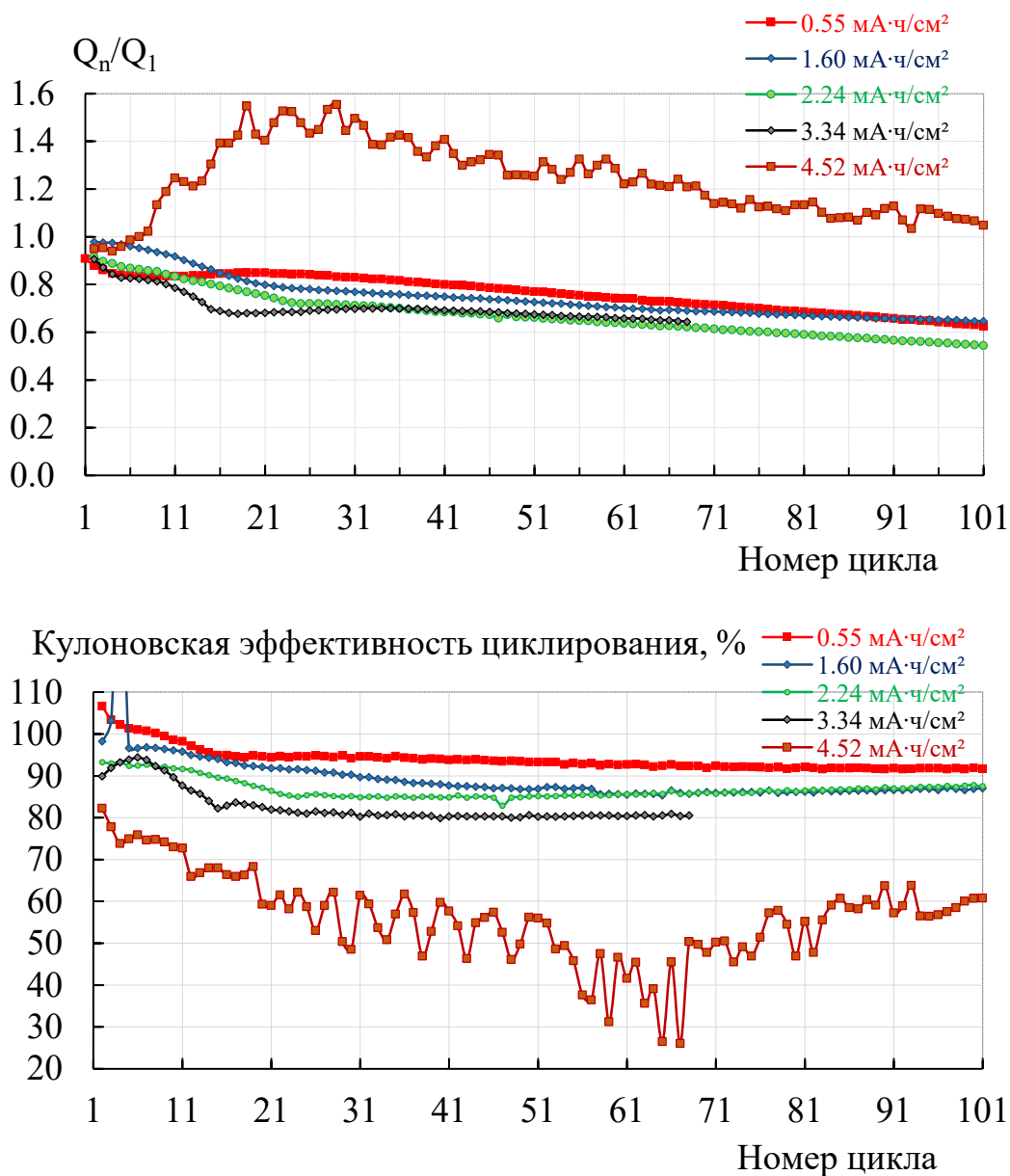


Рисунок 4.20 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на изменение нормированной ёмкости и кулоновской эффективности циклирования литий-серных ячеек.

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО(ММ 4x10⁶)-20%

Электролит: 1М раствор LiSO₃CF₃ в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ mA/cm}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ В}$;

$t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

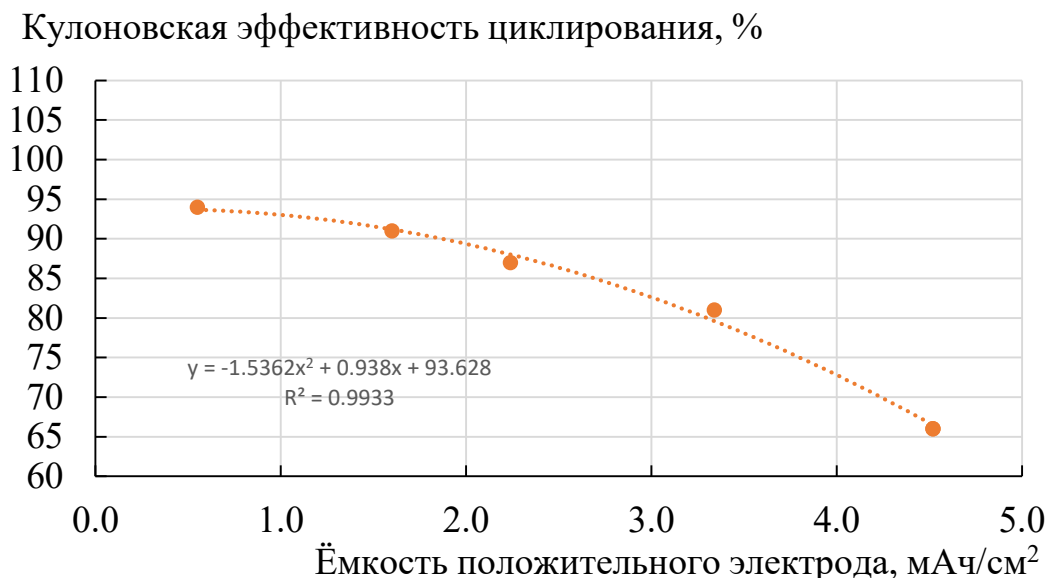


Рисунок 4.21 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на кулоновскую эффективность циклирования литий-серных ячеек.

Серные электроды: S-70% Ketjenblack[®] EC600-JD-10% ПЭО(ММ 4х10⁶)-20%

Электролит: 1М раствор LiSO₃CF₃ в сульфолане. Сепаратор: Celgard[®]3501

Режимы циклирования: $i_{\text{заряда}} = 0.1 \text{ мА/см}^2$; $i_{\text{разряда}} = 0.2 \text{ мА/см}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ В}$;

$t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, проведённое исследование показало, что для достижения максимально возможной удельной энергии литий-серных аккумуляторов поверхностная ёмкость положительных электродов должна находиться в диапазоне 2-3 мА·ч/см². При выборе электролитной соли необходимо иметь ввиду, 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.

ГЛАВА 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Важной задачей при разработке аккумуляторов является быстрая оценка с приемлемой точностью их энергетических характеристик и длительности работы. Оценка может быть произведена либо экспериментально, либо расчётными методами с помощью моделирования. Экспериментальная оценка удельных характеристик и длительности циклирования аккумуляторов требует проведения серии длительных и трудоёмких экспериментов. Моделирование позволяет быстро и с достаточной точностью оценить энергетические и эксплуатационные характеристики аккумуляторов. Поэтому целью работы была разработка модели, которая, используя в качестве параметров легко измеряемые физические величины, могла бы с приемлемой точностью оценивать удельные характеристики и длительность работы литий-серных аккумуляторов при различных токовых нагрузках.

Модель должна позволять рассчитывать важнейшие характеристики аккумуляторов такие как:

- ёмкость;
- вес;
- среднее разрядное напряжение;
- энергию;
- удельные энергетические характеристики (удельную и объёмную ёмкость и мощность);
- длительность циклирования.

Энергетические характеристики аккумуляторов определяются не только энергетикой электрохимической системы, но и их конструкцией и форм-фактором. В настоящей работе описана модель аккумулятора в «мягком» корпусе, изготовленном из металлополимерного ламината (Pouch Cell). Использование корпуса из металлополимерного ламината позволяет существенно снизить вес аккумулятора, поэтому такой тип аккумуляторов получил широкое

распространение. Фотографии литий-серных аккумуляторов в корпусах из металлополимерного ламината приведены на рисунке 5.1, а эскиз моделируемого литий-серного аккумулятора – на рисунке 5.2.

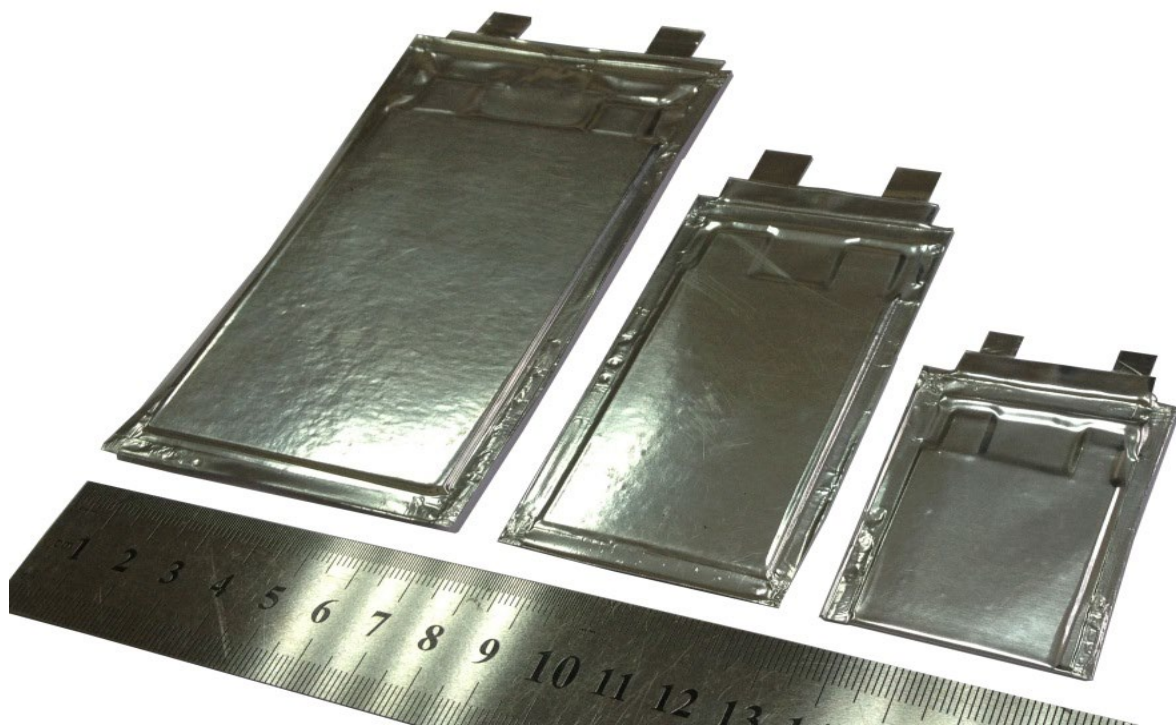


Рисунок 5.1 – Фотография литий-серных ячеек в металлополимерных корпусах (pouch cell)

Моделируемые ЛСА представляют собой электродный блок, помещённый в металлополимерный корпус. Электродный блок – стопка чередующихся положительных и отрицательных электродов, между которыми размещён сепаратор, пропитанные электролитом. Крайними электродами всегда являются положительные серные электроды. Положительный серный электрод представляет собой токовый коллектор (алюминиевую фольгу), на который с одной или двух сторон нанесена активная масса (смесь серы, углерода и связующего). Первый и последний электроды в стопке – односторонние, внутренние – двухсторонние. Отрицательный (литиевый) электрод представляет собой литиевую фольгу. Геометрические размеры (длина и ширина) положительного и отрицательного электродов и сепаратора не совпадают. Как правило, отрицательный электрод чуть

больше, чем положительный. Размеры сепаратора немного больше размеров отрицательного электрода.

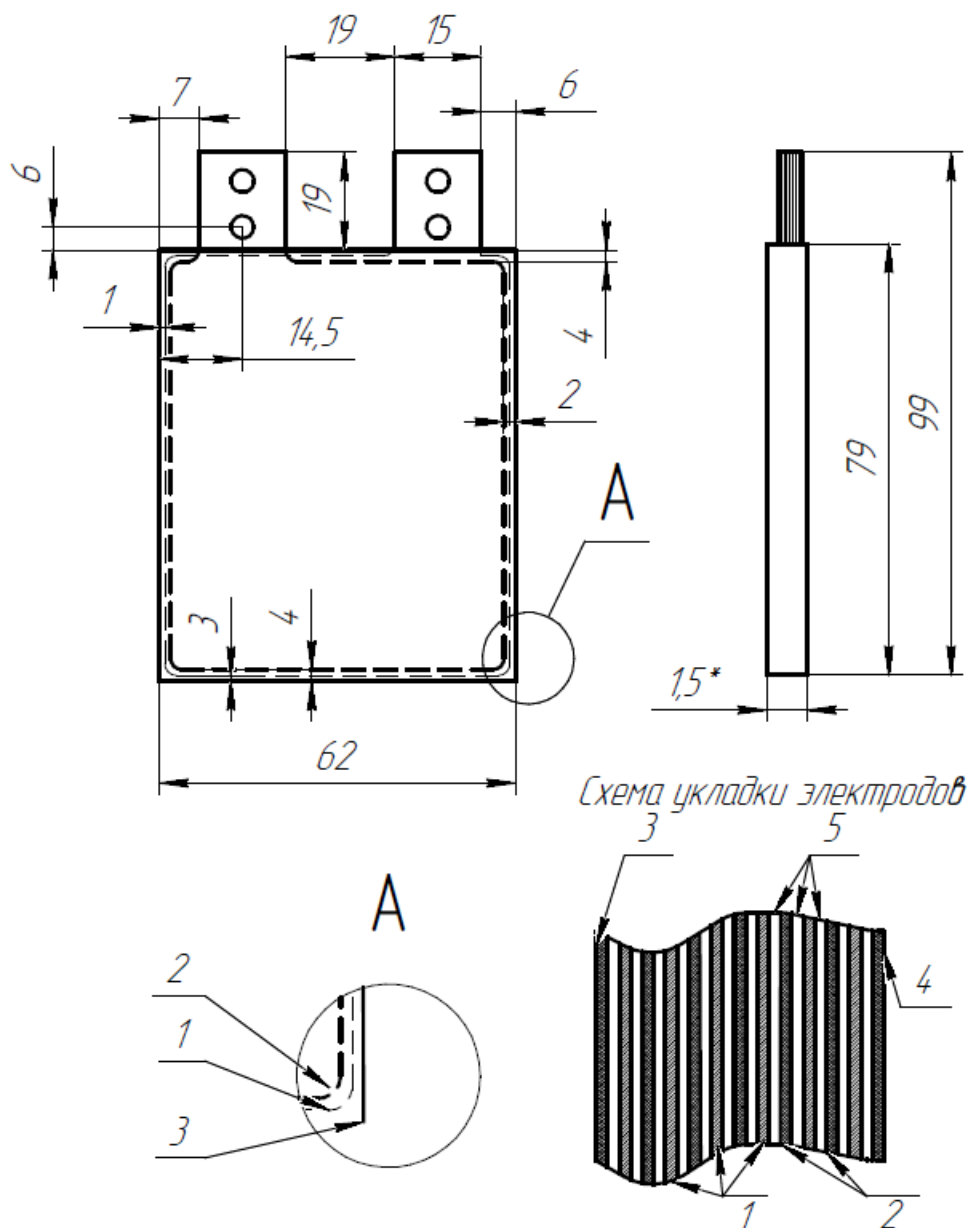


Рисунок 5.2 – Эскиз моделируемого литий-серного аккумулятора

5.1 Описание модели литий-серного аккумулятора

Энергетические характеристики аккумуляторов определяются весом активных компонентов положительных и отрицательных электродов, эффективностью их использования и весом вспомогательных компонентов. Вес всех компонентов аккумулятора легко рассчитывается исходя из заданных параметров аккумулятора. Для расчёта характеристик аккумулятора, зависящих от

токовых нагрузок, например, разрядного напряжения, энергии, длительности циклирования, необходимо знание характеристик электрохимических процессов, протекающих на положительных и отрицательных электродах аккумулятора. Эти характеристики должны быть определены экспериментально в условиях, идентичных условиям в работающем аккумуляторе.

Для оценки энергетических и некоторых эксплуатационных характеристик нами была разработана электрохимическая структурная модель литий-серного аккумулятора, которая состоит из нескольких подмоделей:

- подмодели отрицательного электрода;
- подмодели положительного электрода;
- подмодели электродного блока;
- подмодели электролита;
- подмодели сепаратора;
- подмоделей токовых коллекторов.

С помощью подмоделей отрицательного и положительного электродов, электролита рассчитываются основные характеристики моделируемого аккумулятора – ёмкость, разрядное напряжение и энергия. Подмодели электродного блока, сепаратора и токовых коллекторов используются, в основном, для расчёта вклада их веса в общий вес аккумулятора.

Разработанная модель рассчитывает характеристики литий-серных аккумуляторов при разряде в гальваностатическом режиме.

Параметры каждой из подмоделей можно разбить на 3 типа:

- конструкционные параметры – длина, ширина и т.д.;
- параметры используемых материалов – плотность, пористость и т.д.;
- параметры, характеризующие электрохимические процессы, которые используются для расчётов в этой подмодели – ток обмена и т.д.

Часть параметров является входными, часть – выходными, некоторые параметры могут быть либо входными, либо выходными, в зависимости от решаемой задачи. Например, толщина литиевого электрода может рассчитываться

исходя из ёмкости положительного электрода, эффективности циклирования литиевого электрода и коэффициента запаса, а может быть задана¹.

5.2 Описание подмоделей

5.2.1 Подмодель отрицательного электрода

Подмодель отрицательного электрода рассчитывает:

- площадь отрицательных электродов;
- суммарный вес отрицательных электродов;
- поверхностную ёмкость отрицательного электрода;
- ёмкость отрицательных электродов;
- объем порового пространства, образующегося вследствие диспергации литиевого электрода при длительном циклировании ЛСА;
- перенапряжение, возникающее на отрицательном электроде при разряде и заряде ЛСА.

Параметры подмодели отрицательного электрода приведены в таблице 5.1.

В случае, когда толщина литиевой фольги, используемой для отрицательного электрода, не задаётся, удельная поверхностная ёмкость и толщина литиевого электрода рассчитываются, исходя из удельной поверхностной ёмкости положительного электрода, эффективности циклирования и необходимой длительности циклирования:

$$Q_{ne.spec} = \frac{Q_{pe.spec}}{k_{ce}^n}, \quad (5.1)$$

где: $Q_{ne.spec}$ – удельная поверхностная ёмкость отрицательного электрода $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$;

$Q_{pe.spec}$ – удельная поверхностная ёмкость положительного электрода, $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$;

k_{ce} – эффективность циклирования;

n – длительность циклирования, циклов.

¹ Очень часто в аккумуляторах с металлическим литиевым электродом используют коммерчески доступную литиевую фольгу определённой толщины.

Таблица 5.1 – Параметры подмодели отрицательного электрода

Наименование параметра	Единица измерения
<i>Входные параметры:</i>	
Длина	см
Ширина	см
Толщина литиевой фольги	мкм
Плотность материала активного слоя отрицательного электрода	г/см ³
Вес эквивалента деполяризатора отрицательного электрода	г
Ток обмена	мА/см ²
Скорость изменения толщины электрода в процессе циклирования	мкм/цикл
<i>Выходные параметры:</i>	
Вес активного материала отрицательного электрода	г/см ²
Энергоемкость отрицательного электрода (лития)	мА·ч/см ²

Расчёт образующегося порового пространства на литиевом электроде. В процессе циклирования литий-серных аккумуляторов при заряде происходит осаждение лития на поверхность отрицательного электрода в виде мелкодисперсных осадков – дендритов. Литиевый электрод из «гладкого» электрода превращается в пористый электрод. Образующееся поровое пространство заполняется электролитом. С какого-то момента электролита становится недостаточно для заполнения всего порового пространства литий-серных аккумулятора. Происходит нарушение равномерности распределения тока по поверхности электродов, что приводит к увеличению локальной плотности тока на центральных участках электродов.

Образование на поверхности литиевого электрода слоя из мелкодисперсных осадков приводит к увеличению толщины электрода (рисунок 5.3). По скорости изменения толщины литиевого электрода можно оценить скорость увеличения порового пространства литиевого электрода.

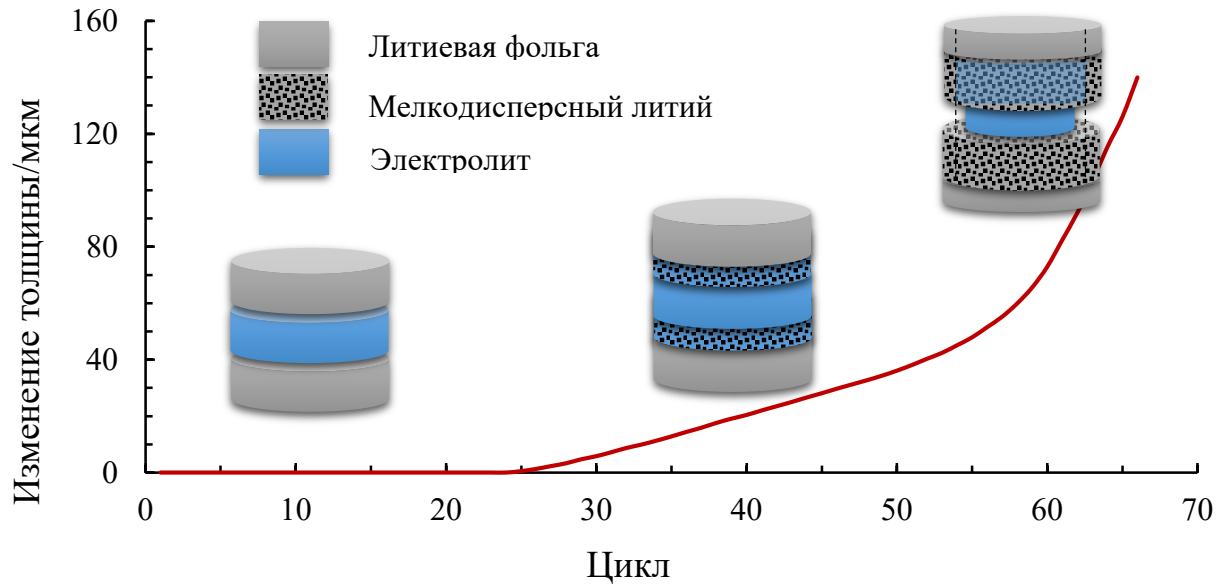


Рисунок 5.3 – Изменение толщины литиевого электрода в процессе циклирования симметричной Li-Li ячейки. Электролит 1M LiClO₄ в сульфолане

Объём образующегося порового пространства на отрицательных электродах рассчитывается по формуле:

$$V_{ne.por}(n) = A_{ne} \cdot dh_{ne} \cdot Q, \quad (5.2)$$

где: $V_{ne.por}$ – объём порового пространства отрицательного электрода на n-ом цикле, см³;

A_{ne} – площадь отрицательных электродов, см²;

dh_{ne} – скорость изменения толщины отрицательного электрода, см/(мА·ч);

Q – количество электричества, прошедшего через литий-серный аккумулятор до n-го цикла, мА·ч.

Расчёт перенапряжения на отрицательном электроде. Кинетика электродных процессов, протекающих на отрицательном электроде, описывается согласно теории замедленного разряда (Уравнение Баттлера-Фольмера) [149, 150]:

$$I = i_{0,ne} \left(e^{\frac{(1-\alpha_{ne})F}{RT}\eta_{ne}} - e^{\frac{-\alpha_{ne}F}{RT}\eta_{ne}} \right) \quad (5.3)$$

где: I – плотность габаритного тока, А/см²;

$i_{0,ne}$ – плотность тока обмена, А/см²;

α_{ne} – коэффициент переноса;

F – постоянная Фарадея ($96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$);

R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$);

T – температура, К;

η_{ne} – электрохимическое перенапряжение, В.

Принимая равными скорости анодного и катодного процесса (коэффициент переноса равен 0,5), получаем:

$$I = i_{0,ne} \left(e^{\frac{0,5 \cdot F}{RT} \eta_{ne}} - e^{\frac{-0,5 \cdot F}{RT} \eta_{ne}} \right) \quad (5.4)$$

Уравнение 5.4 можно преобразовать к виду:

$$I = i_{0,ne} \cdot 2 \cdot \sinh \left(\frac{0,5 \cdot F}{RT} \eta_{ne} \right) \quad (5.5)$$

Поскольку моделируется разряд ЛСА в гальваностатическом режиме, перенапряжение на литиевом электроде можно рассчитать по формуле:

$$\eta_{ne} = \frac{R \cdot T}{0,5 \cdot F} \cdot \operatorname{asinh} \left(\frac{I}{2 \cdot i_{0,ne}} \right) \quad (5.6)$$

Расчётные зависимости перенапряжений на литиевом электроде от плотности поляризующего тока при различных значениях тока обмена представлены на рисунке 5.4.

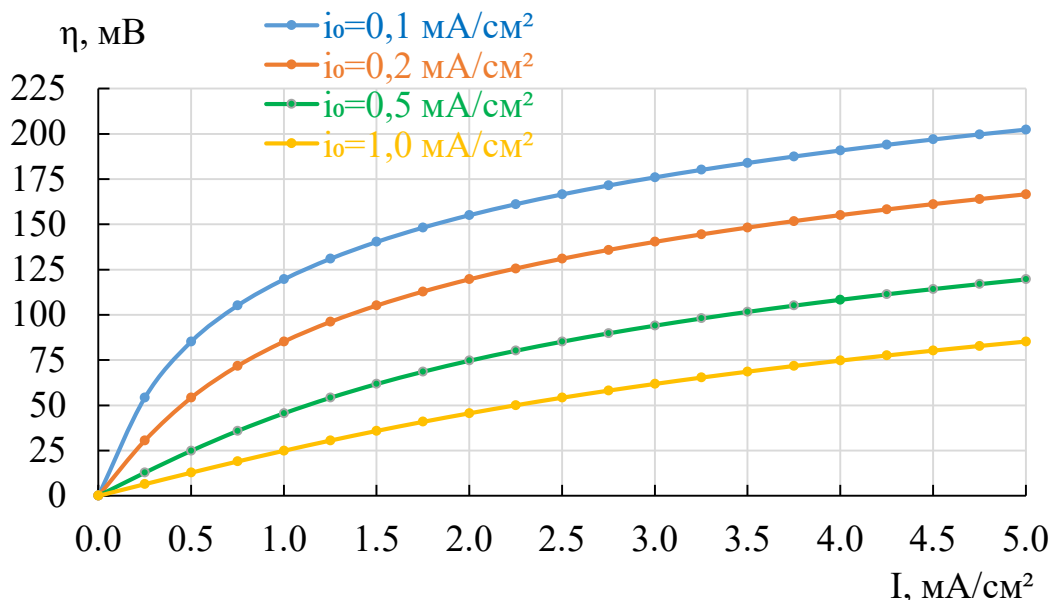


Рисунок 5.4 – Расчётные зависимости перенапряжений на литиевом электроде от плотности тока при различных значениях тока обмена

Для оценки величины перенапряжения, возникающего на отрицательном электроде при разряде литий-серных аккумуляторов, оценим габаритный ток, протекающий через электрод. Поверхностная ёмкость положительного электрода, как правило, находится в диапазоне $1\text{--}5\text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$, и при разряде литий-серных аккумуляторов в режиме 1С плотность габаритного тока составит от 1 до $5\text{ мА}/\text{см}^2$. В зависимости от состава электролита и состояния поверхности литиевого электрода ток обмена литиевого электрода будет находиться в диапазоне от $0.2\text{ мА}/\text{см}^2$ до $1\text{ мА}/\text{см}^2$ [151]. Перенапряжение в этом случае составит 80-120 мВ. При разряде в режиме 0.2 С габаритный ток составит $1\text{ мА}/\text{см}^2$, а перенапряжение будет находиться в диапазоне от 25 до 120 мВ.

Как видно из экспериментальных данных (рисунок 5.5), в зависимости от плотности тока, перенапряжение на литиевом электроде при циклировании литиевых симметричных полу-ячеек составляет от 20 до 100 мВ.

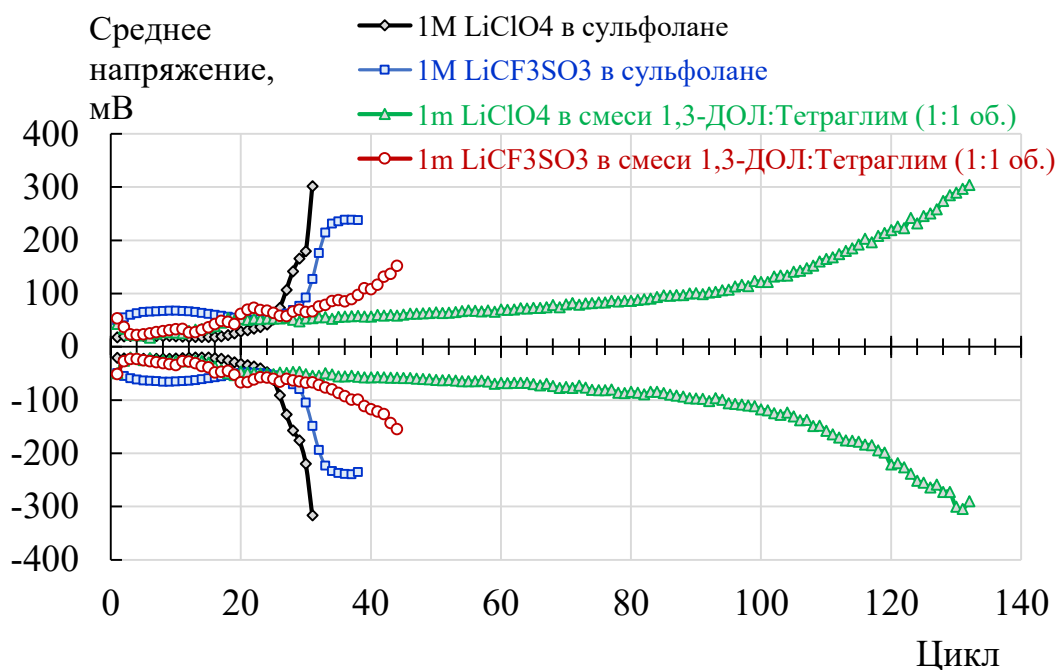


Рисунок 5.5 – Влияние растворителя и фоновой соли на среднее напряжение литиевых симметричных полу-ячеек при электрохимическом растворении/осаждении лития в гальваностатическом режиме [152]

5.2.2 Подмодель положительного электрода

Подмодель положительного электрода рассчитывает:

- вес компонентов положительных электродов;
- суммарный вес положительных электродов;
- теоретическую и практическую ёмкости положительных электродов;
- объем порового пространства положительных электродов;
- перенапряжение, возникающее на положительном электроде при разряде литий-серных аккумуляторов.

Параметры подмодели положительного электрода приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Параметры подмодели положительного электрода

Наименование параметра	Единица измерения
<i>Входные параметры</i>	
Массовая доля серы	%
Массовая доля связующего	%
Пористость углеродного материала	см ³ /г
Структурная пористость	%
ε – пористость	%
Плотность связующего	г/см ³
a – удельная электрохимически активная площадь углеродного материала	см ² /г
$i_{0,pe}$, ток обмена	А/см ²
κ , ионная проводимость (электролита)	См/см
<i>Выходные параметры</i>	
Массовая доля углерода	%
Масса серы	г
Масса углерода	г
Масса связующего	г

Расчёт поверхностной ёмкости положительного электрода. Поскольку полное восстановление серы возможно только при разряде литий-серных аккумуляторов малыми токами, то различают теоретическую поверхностную ёмкость положительного электрода, рассчитываемую из содержания серы в электроде, и ожидаемую поверхностную ёмкость электрода при заданной плотности тока разряда. Для расчёта ожидаемой поверхностной ёмкости положительного электрода задаётся теоретическая поверхностная ёмкость и предполагаемая глубина восстановления серы:

$$Q_{pe.spec} = Q_{pe.theor} \cdot \frac{Q_{real}}{1675}, \quad (5.7)$$

где: $Q_{pe.spec}$ – ожидаемая поверхностная ёмкость положительного электрода, мА·ч/см²;

$Q_{pe.theor}$ – теоретическая поверхностная ёмкость положительного электрода, мА·ч/см²;

Q_{real} – глубина восстановления серы, мА·ч/г (при разряде в режиме 0,2С - 1250 мА·ч/г);

1675 – теоретическая удельная электрохимическая ёмкость серы, мА·ч/г.

Поскольку скорость восстановления серы, входящей в состав полисульфидов лития, уменьшается по мере увеличения глубины восстановления, полное восстановление серы возможно лишь только при разряде токами ~0.02 С. На практике, глубина восстановления серы при циклировании ЛСА составляет 800-1200 мА·ч/г.

Также следует иметь ввиду то, что положительный серный электрод является пористым. Отличие пористого электрода от «плотного» электрода состоит в том, что поверхность, на которой протекает электрохимическая реакция, распределена в объёме электрода (объёмная поверхность) и не является равнодоступной в отношении процессов переноса реагирующих веществ и тока. Распределение скоростей электрохимических реакций по толщине электрода будет зависеть от физической структуры электрода, проводимости углеродной матрицы и электролита, а также от параметров, характеризующих сами электродные

процессы. Характеристическая длина² пористого электрода зависит от соотношения эффективной проводимости электролита и кинетической проводимости [153] и при небольших плотностях тока может быть рассчитана по следующей формуле [154]:

$$L = \sqrt{\frac{\kappa_3}{\kappa_k}} = \sqrt{\frac{RT\kappa_3}{2\alpha z F i_0 S_v}} \quad (5.8)$$

где: κ_3 – проводимость электролита;

$\frac{2\alpha z F i_0}{RT} = \kappa_k$ – кинетическая проводимость (величина, обратная сопротивлению переноса заряда).

Для электрода ёмкостью 4 мА·ч/см², содержащего 70 % вес. серы и 10 % вес. углерода (сажа Printex XE2, имеющая удельную поверхность 920±170 м²/г) и толщиной 18 мкм характеристическая длина будет составлять 14.4 мкм. Использование более толстых электродов приведёт к уменьшению эффективности использования серы. В процессе циклирования литий-серных аккумуляторов происходит изменение параметров как электрода (уменьшение площади углеродного материала из-за пассивации нерастворимыми продуктами деструкции серы), так и электролита (эффективная проводимость будет уменьшаться из-за изменения состава электролита вследствие деструкции его компонентов и изменения макроструктуры электрода), поэтому, для упрощения расчётов, эффективность использования серы учитывать не будем.

Расчёт порового пространства положительного электрода. Поровое пространство положительного электрода складывается из порового пространства используемого углеродного материала и объёма структурных пор электродного слоя. Объём порового пространства углеродного материала рассчитывается по формуле:

$$V_{pe.C.por} = m_c \cdot P_c, \quad (5.9)$$

где: $V_{pe.C.por}$ – объём порового пространства углеродного материала, см³;

² Характеристическая длина или глубина проникновения процесса (отрезок, на котором скорость процесса уменьшается в e раз ($\approx$ в 2,7 раза))

m_C – масса углерода, г;

P_C – пористость углерода, см³/г.

Объём структурных пор рассчитывается по следующей формуле:

$$V_{pe.struct.por} = A_{pe} \cdot th_{pe} \cdot \frac{P_{pe.struct}}{100}, \quad (5.10)$$

где: $V_{pe.struct.por}$ – объём структурных пор активного материала положительного электрода, см³;

$th_{pe.am}$ – толщина активного слоя положительного электрода, см;

A_{pe} – площадь положительных электродов, см²;

$P_{pe.struct}$ – пористость углерода, %.

Общий объём порового пространства положительного электрода рассчитывается как сумма объёма порового пространства углеродного материала и объёма структурных пор электрода:

$$V_{pe.por} = V_{pe.C.por} + V_{pe.struct.por} \quad (5.11)$$

Расчёт перенапряжения на положительном электроде. Кинетика электрохимических реакций на серном электроде рассматривается согласно теории пористых электродов Ньюмана и Тобиаса [155, 156]. Согласно данной теории, в пористом электроде существует 2 фазы – фаза с ионной проводимостью (электролит) и фаза с электронной проводимостью (углеродный материал). Электрохимические реакции в этих фазах описываются плотностями тока i_1 и i_2 и потенциалами φ_1 и φ_2 соответственно. Для описания соотношения токов и потенциалов используется либо Тафелевская кинетика, либо линейная аппроксимация. Линейная аппроксимация используется в том случае, если поляризующий ток на единицу истинной поверхности соизмерим с током обмена электрохимической реакции.

Для обоснованного выбора способа расчёта перенапряжения на положительном электроде необходимо провести оценочные расчёты истинной плотности тока на поверхности углеродных частиц, входящих в состав электрода.

Обычно в активную массу положительного электрода входит 10-20 % вес. углерода. В положительных электродах литий-серных аккумуляторов используют углеродные материалы с высокой удельной поверхностью 10^2 - 10^3 м²/г.

При содержании углерода в положительном электроде 10% вес. и удельной поверхности углерода 10^2 м²/г площадь поверхности углерода на 1 мА·ч ёмкости положительного электрода составит – 75 см². При разряде в режиме 1С истинная плотность тока на поверхности углеродных частиц составит $\approx 1.3 \cdot 10^{-2}$ мА/см².

Наиболее медленные электрохимические реакции соответствуют низковольтной площадке на разрядных кривых литий-серных аккумуляторов. По различным оценкам ток обмена на низковольтной площадке находится в диапазоне 10^{-2} - 10^{-4} мА/см². Сравнение величин токов обмена и плотностей тока на поверхности углеродных частиц показывает, что они соизмеримы. О линейной зависимости перенапряжения на положительном электроде от плотности тока также свидетельствуют и экспериментальные данные (рисунок 5.6).

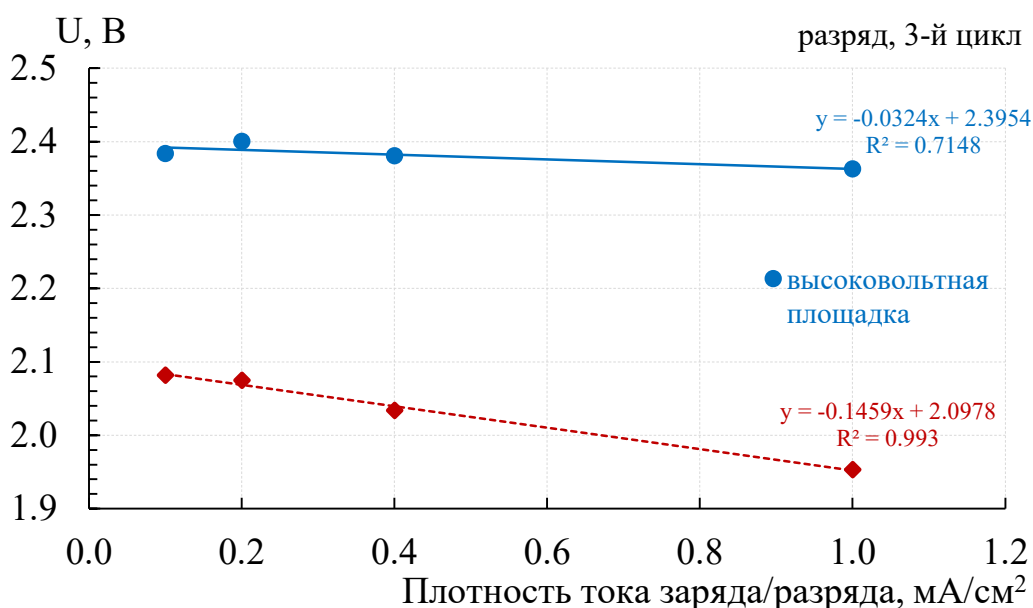


Рисунок 5.6 – Влияние плотности тока разряда на потенциалы площадок (3 цикл).

Состав положительного электрода: S-70% вес., Ketjenblack EC-600JD-10% вес., ПЭО (4×10^6)-20% вес.

$Q_s \approx 2.23$ - 2.33 мА·ч/см². Электролит: 1M LiCF₃SO₃ в сульфолане (4 мкл/мА·ч)

Сепаратор: Celgard®3501. $\Delta U = 1.5$ - 2.8 В, $t = +30$ °C

Таким образом, для расчёта величин перенапряжений на положительном электроде литий-серных аккумуляторов можно воспользоваться линейной аппроксимацией:

$$\eta_{pe} = \frac{I \cdot L_{pe}}{\kappa_{eff} + \sigma_{eff}} \left[1 + \frac{2 + \left(\frac{\sigma_{eff}}{\kappa_{eff}} + \frac{\kappa_{eff}}{\sigma_{eff}} \right) \cdot \cosh v}{v \cdot \sinh v} \right] \quad (5.12)$$

где: I – плотность габаритного тока, А/см²;

L_{pe} – толщина электрода, см;

κ_{eff} – эффективная проводимость электролита, См/см;

σ_{eff} – эффективная проводимость углеродного материала, См/см;

v – безразмерный коэффициент, характеризующий ток обмена в пористом электроде.

$$v = L_{pe} \cdot \sqrt{(\alpha_{a.pe} + \alpha_{c.pe}) \frac{F \cdot a \cdot i_{0.pe}}{R \cdot T} \left(\frac{1}{\kappa_{eff}} + \frac{1}{\sigma_{eff}} \right)} \quad (5.13)$$

Принимая равными скорости анодного и катодного процессов, $\alpha_{a.pe}=0.5$ и $\alpha_{c.pe}=0.5$:

$$v = L_{pe} \cdot \sqrt{\frac{F \cdot a \cdot i_{0.pe}}{R \cdot T} \left(\frac{1}{\kappa_{eff}} + \frac{1}{\sigma_{eff}} \right)} \quad (5.14)$$

где: L_{pe} – толщина электрода, см;

a – удельная площадь поверхности см⁻¹(см²/см³)

$i_{0.pe}$ – ток обмена, А/см²;

R – постоянная Фарадея (96487 Кл·моль⁻¹);

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹);

T – температура, К;

κ_{eff} – эффективная проводимость электролита, См/см;

σ_{eff} – эффективная проводимость углеродного материала, См/см.

Оценочные расчёты показывают, что расчётная зависимость перенапряжений на серном электроде от плотности тока при различных значениях

тока обмена соответствует результатам экспериментальных исследований (рисунок 5.7).

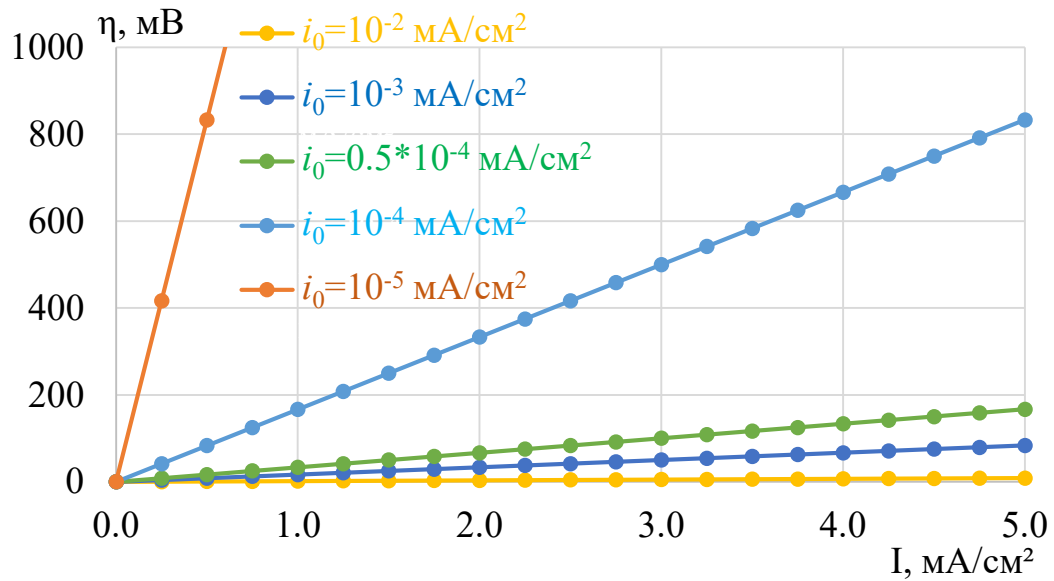


Рисунок 5.7 – Расчётная зависимость перенапряжений на серном электроде от плотности тока при различных значениях тока обмена

5.2.3 Подмодель электродного блока

Подмодель электродного блока используется для расчёта веса и объёма корпуса литий-серного аккумулятора, количества электродных пар. Параметрами подмодели электродного блока являются его геометрические размеры, плотность используемого ламината (Таблица 5.3).

Количество электродных пар может быть заданным, а может рассчитываться исходя из желаемой ёмкости литий-серных аккумулятора, удельной поверхностной ёмкости положительного электрода и его геометрических размеров:

$$N_{ep} = \frac{Q_{cell}}{Q_{pe.spec} \cdot w_{pe} \cdot l_{pe}}, \quad (5.15)$$

где: N_{ep} – количество электродных пар, шт.;

Q_{cell} – номинальная ёмкость аккумулятора, мА·ч;

$Q_{pe.spec}$ – практическая удельная ёмкость положительного электрода, мА·ч/см²;

l_{pe} – длина положительного электрода, см;

w_{pe} – ширина положительного электрода, см.

Полученное значение округляется вверх до ближайшего целого чётного числа.

Таблица 5.3 – Параметры подмодели электродного блока

Наименование параметра	Единица измерения
Количество электродных пар	шт.
<i>Входные параметры:</i>	
Длина корпуса	см
Ширина корпуса	см
Ширина сварного шва	см
Толщина корпусного ламината	мкм
Плотность корпусного ламината	г/см ³
Среднее разрядное напряжение	В
<i>Выходные параметры:</i>	
Масса корпуса	г
Толщина электродной сборки	мкм

5.2.4 Подмодель электролита

Подмодель электролита рассчитывает:

- общий объем электролита в ячейке;
- общий вес электролита в ячейке;
- количество электролита, необходимого для сольватации образующегося тетрасульфида лития, исходя из физико-химических свойств компонентов электролита;
- изменение объёма электролита при циклировании литий-серного аккумулятора из-за деструкции его компонентов.

Таблица 5.4 – Параметры подмодели электролита

Наименование параметра	Единица измерения
<i>Входные параметры</i>	
Молекулярная масса растворителя	г/моль
Молекулярная масса соли	г/моль
Концентрация соли	моль/л
Плотность электролита	г/см ³
Сольватное число лития в тетрасульфиде лития	
Сольватное число лития в фоновой соли	
Количество заложенного электролита	мкл/(мА·ч)
Скорость разложения электролита	мкл/(мА·ч)

Поскольку на начальном этапе разряда литий-серных аккумуляторов (высоковольтная площадка на разрядной зависимости) происходит связывание электролита в сольватных оболочках ионов лития, входящих в состав образующихся полисульфидов лития, для достижения максимального использования серы количество электролита в литий-серных ячейках должно быть достаточным для полной сольватации образующихся полисульфидов лития и для заполнения всего порового пространства положительного электрода и ячейки.

Минимальное количество электролита, необходимого для эффективного функционирования литий-серных аккумуляторов, будет определяться составом сольватов фоновых солей, входящих в состав электролита, и составом сольватных комплексов полисульфидов лития, образующихся в электрохимических реакциях, а также объёмом порового пространства ячейки.

Количество электролита начинает влиять только тогда, когда электролита не хватает либо на заполнение порового пространства ячейки, либо на полную сольватацию всех образующихся полисульфидов лития. При нехватке электролита для заполнения порового пространства ячейки происходит изменение геометрии электролитного слоя, нарушается равномерность распределения тока по

поверхности электродов. Нехватка электролита для заполнения порового пространства может возникнуть из-за двух факторов – изменения количества самого электролита из-за его деструкции при циклировании и изменения объёма порового пространства ячейки. Поровое пространство в литий-серной ячейке может увеличиваться из-за увеличения толщины литиевого электрода, вследствие диспергации металлического литиевого электрода.

Для расчёта минимального количества молекул растворителя, требуемого для сольватации катионов лития, нужно знать, какое количество молекул растворителя необходимо для обеспечения полного электрохимического восстановления серы. Исходя из схемы процесса электрохимического восстановления серы [49], связывание молекул растворителей происходит до образования тетрасульфида лития. Поэтому максимальное количество молекул растворителей определяется составом сольвата тетрасульфида лития в электролитной системе конкретного состава. Для расчёта количества электролита, необходимого для полного электрохимического восстановления серы, необходимо экспериментальное или теоретическое определение сольватного числа тетрасульфида лития.

Расчёт количества электролита, необходимого для сольватации тетрасульфида лития, осуществляется по формуле (5.16):

$$V_{\text{Solv}} = \frac{Q \cdot 0,25 \cdot 2 \cdot n_{PS} \cdot MM_{\text{Solv}}}{26,8} * \left(\frac{\rho \cdot 1000}{\rho \cdot 1000 - (C \cdot MM_{\text{Salt}} + C \cdot n_{\text{Salt}} \cdot MM_{\text{Solv}})} \right) \quad (5.16)$$

где: V_{Solv} – количество электролита, необходимого для сольватации тетрасульфида лития;

Q – ёмкость аккумулятора, А·ч;

n_{PS} – сольватное число катиона лития в полисульфиде лития;

MM_{Solv} – молекулярная масса растворителя, г/моль;

MM_{Salt} – молекулярная масса фоновой соли, г/моль;

C – концентрация фоновой соли в электролите, моль/л;

n_{Salt} – сольватное число катиона лития фоновой соли;

ρ – плотность электролита, г/мл.

При расчёте предполагается, что сольватные числа иона лития в электролитном растворе и тетрасульфиде лития не совпадают. Различие сольватных чисел ионов лития в сольватах полисульфидов лития и литиевых солей обусловлено существенными различиями в свойствах кислотных лигандов – анионов полисульфидов лития и анионов фоновых литиевых солей.

В процессе циклирования происходит деструкция электролита, текущее количество электролита вычисляется исходя из скорости его деструкции и количества прошедших циклов.

5.3 Расчёт основных параметров литий-серных аккумуляторов

5.3.1 Расчёт разрядного напряжения литий-серных аккумуляторов

Разрядное напряжение литий-серного аккумулятора рассчитывается по формуле:

$$U_{dish} = U_{OCV} - \eta_{ne} - \eta_{pe} - I \cdot R_{sep}, \quad (5.17)$$

где: U_{dish} – разрядное напряжение, В;

U_{OCV} – напряжение разомкнутой цепи, В;

η_{ne} – перенапряжение на отрицательном электроде, В;

η_{pe} – перенапряжение на положительном электроде, В;

I – разрядный ток, А;

R_{sep} – сопротивление электролита, Ом.

Как видно из рисунка 5.8, перенапряжение на литий-серном аккумуляторе в процессе циклирования изменяется в диапазоне от 15 до 25 мВ на высоковольтной стадии и от 100 до 600 мВ на низковольтной стадии. Перенапряжение на литиевом электроде при поляризации током 0.6 мА/см² (0.2 С при поверхностной ёмкости 4 мА·ч/см²) составляет по расчётам от 12 до 90 мВ (рисунок 5.4). Перенапряжение на серном электроде при данной плотности тока составляет от 1 до 800 мВ в зависимости от плотности тока обмена протекающей реакции (рисунок 5.7).

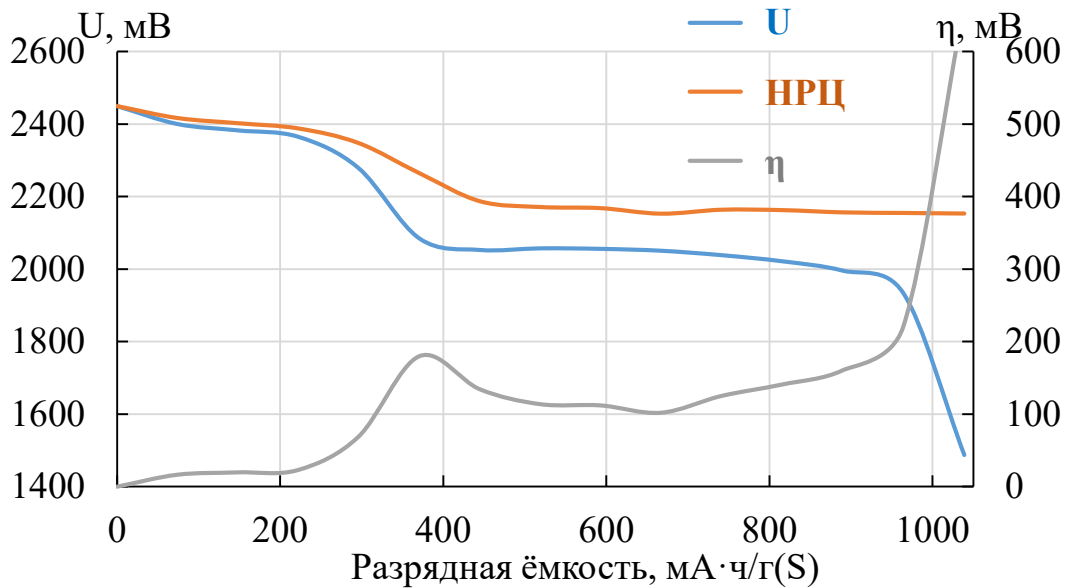


Рисунок 5.8 – Изменения напряжения, НРЦ и перенапряжения литий-серного аккумулятора в процессе гальваностатического разряда

5.3.2 Расчёт ёмкости литий-серного аккумулятора

Как правило, из-за различия в кулоновской эффективности электрохимических процессов, ёмкости положительных и отрицательных электродов в аккумуляторах не совпадают. Поскольку кулоновская эффективность электрохимических процессов на отрицательном электроде меньше, чем на положительном, в литий-серных аккумуляторах ёмкость положительного электрода меньше, чем отрицательного. Поэтому в разработанной модели ёмкость аккумулятора рассчитывается исходя из суммарной ёмкости положительных электродов.

5.3.3 Расчёт номинальной ёмкости и энергии аккумулятора

Под номинальной ёмкостью аккумулятора подразумевается ёмкость, которую может отдать аккумулятор при разряде в режиме 0.2 С, т.е. при длительности разряда 5 часов [158].

Номинальная ёмкость рассчитывается по формуле:

$$Q_{cell} = Q_{pe.spec} \cdot A_{pe}, \quad (5.18)$$

где: Q_{cell} – номинальная ёмкость аккумулятора, мА·ч;

$Q_{pe.spec}$ – поверхностная ёмкость положительного электрода, мА·ч/см²;

A_{pe} – суммарная рабочая площадь положительных электродов, см².

Энергия аккумулятора рассчитывается по формуле:

$$W_{cell} = Q_{cell} \cdot U_{dish}, \quad (5.19)$$

где: W_{cell} – энергия аккумулятора, мВт·ч;

Q_{cell} – ёмкость аккумулятора, мА·ч;

U_{dish} – среднее разрядное напряжение, В (При разряде током 0.2 С среднее разрядное напряжение составляет ~2.1 В).

5.3.4 Расчёт практической ёмкости и энергии аккумулятора

При расчёте реальной ёмкости литий-серных аккумулятора, помимо ёмкости положительных электродов, необходимо учитывать и количество электролита, содержащегося в ячейке. В процессе циклирования литий-серных аккумулятора происходит постепенное уменьшение количества электролита из-за деструкции компонентов электролитной системы и увеличения порового пространства электродного модуля в результате диспергации металлического литиевого электрода. В результате протекания этих процессов наступает момент, когда электролита не хватает для заполнения всего порового пространства ячейки и/или для сольватации образующегося тетрасульфида лития.

В случае, когда электролита не хватает для заполнения всего порового пространства, электрохимическая реакция протекает не во всём объёме электродов, а только в объёме, заполненном электролитом, соответственно уменьшается количество серы, способной участвовать в электрохимических реакциях, что приведёт в конечном итоге к уменьшению ёмкости литий-серных аккумулятора.

Также ёмкость в процессе циклирования литий-серных аккумулятора будет уменьшаться, если электролита окажется недостаточно для сольватации всех

катионов лития в тетрасульфиде лития, образующегося в процессе восстановления серы.

Для учёта этих факторов расчёт изменения ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования осуществляется по следующему алгоритму (рисунок 5.9):

1. Исходя из заложенного в литий-серный аккумулятор количества электролита, скорости его деструкции и количества прошедших циклов вычисляется текущий объём электролита в литий-серном аккумуляторе;
2. Сравнивается рассчитанный объём электролита в литий-серном аккумуляторе и объём порового пространства литий-серного аккумулятора;
 - a. Если электролита в литий-серном аккумуляторе больше, чем объём порового пространства, то считается, что электроды работают полностью;
 - b. Если электролита в литий-серном аккумуляторе меньше, чем объём порового пространства, то считается, что электроды работают не полностью, и рассчитывается часть электродов, которая заполнена электролитом;
3. Исходя количества серы, находящейся в рабочей части электродов, вычисляется объём электролита, необходимого для сольватации образующегося тетрасульфида лития;
4. Сравнивается объём электролита в литий-серных аккумуляторах и объём электролита, который необходим для сольватации образующегося тетрасульфида лития;
 - a. Если электролита хватает для сольватации тетрасульфида лития, то ёмкость рассчитывается исходя из количества серы, находящейся в рабочем объёме электродов;
 - b. Если электролита не хватает для сольватации всего образующегося тетрасульфида лития, то ёмкость рассчитывается исходя из количества тетрасульфида лития, который может быть сольватирован тем количеством электролита, который находится в ячейке.

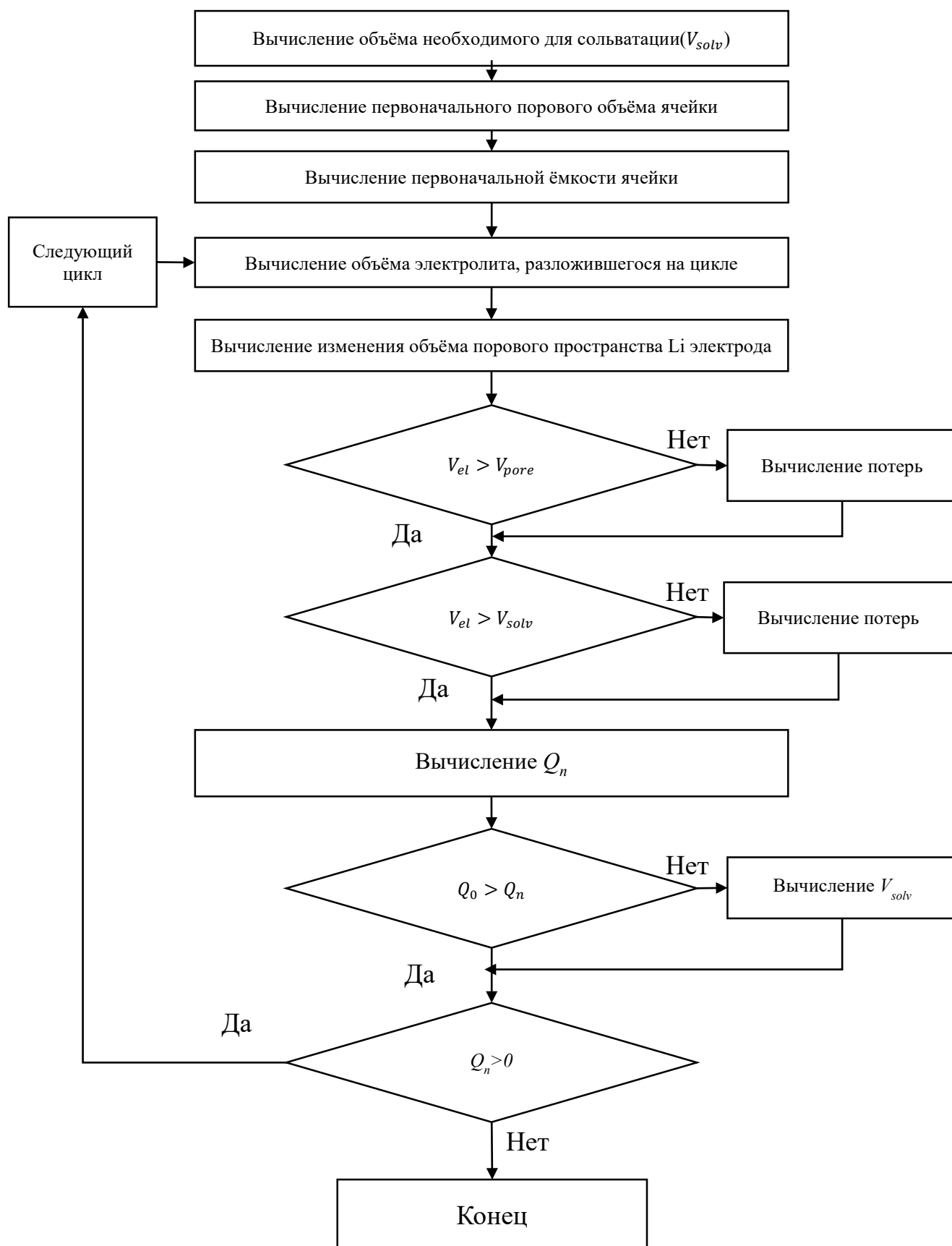


Рисунок 5.9 – Алгоритм расчёта ёмкости литий-серных аккумуляторов

Энергия литий-серных аккумуляторов рассчитывается по следующей формуле:

$$W_{cell} = Q_{cell} \cdot U_{dish}, \quad (5.20)$$

где: W_{cell} – энергия литий-серного аккумулятора, Вт·ч;

Q_{cell} – ёмкость литий-серного аккумулятора А·ч;

U_{disch} – разрядное напряжение, В.

Удельная ёмкость литий-серных аккумуляторов рассчитывается по формуле:

$$Q_{spec} = \frac{Q_{cell}}{m_{cell}}, \quad (5.21)$$

где: Q_{spec} – удельная ёмкость литий-серного аккумулятора, А·ч/кг;

Q_{cell} – ёмкость литий-серного аккумулятора, А·ч;

m_{cell} – масса литий-серного аккумулятора, кг.

Удельная энергия литий-серных аккумуляторов рассчитывается по формуле:

$$W_{spec} = \frac{W_{cell}}{m_{cell}}, \quad (5.22)$$

где: W_{spec} – удельная энергия литий-серного аккумулятора, Вт·ч/кг;

W_{cell} – энергия литий-серного аккумулятора, Вт·ч;

m_{cell} – масса литий-серного аккумулятора, кг.

5.4 Результаты моделирования

Нами были проведены модельные расчёты ожидаемых характеристик литий-серных аккумуляторов на основе результатов опубликованных исследований [157]. Объектом расчёта был литий-серный аккумулятор ёмкостью 20 А·ч с электродным модулем стековой конструкции в корпусе из металлополимерного ламината (Rouch cell). Результаты расчётов приведены на рисунках 5.10 и 5.11, также для удобства сравнения, на рисунках приведена удельная энергия литий-никель-марганец-кобальт-оксидных аккумуляторов (Li-NMC), которые имеют максимальную удельную энергию среди литий-ионных аккумуляторов и литий-железофосфатных аккумуляторов (Li-FePO₄), которые являются наиболее распространёнными литий-ионными аккумуляторами.

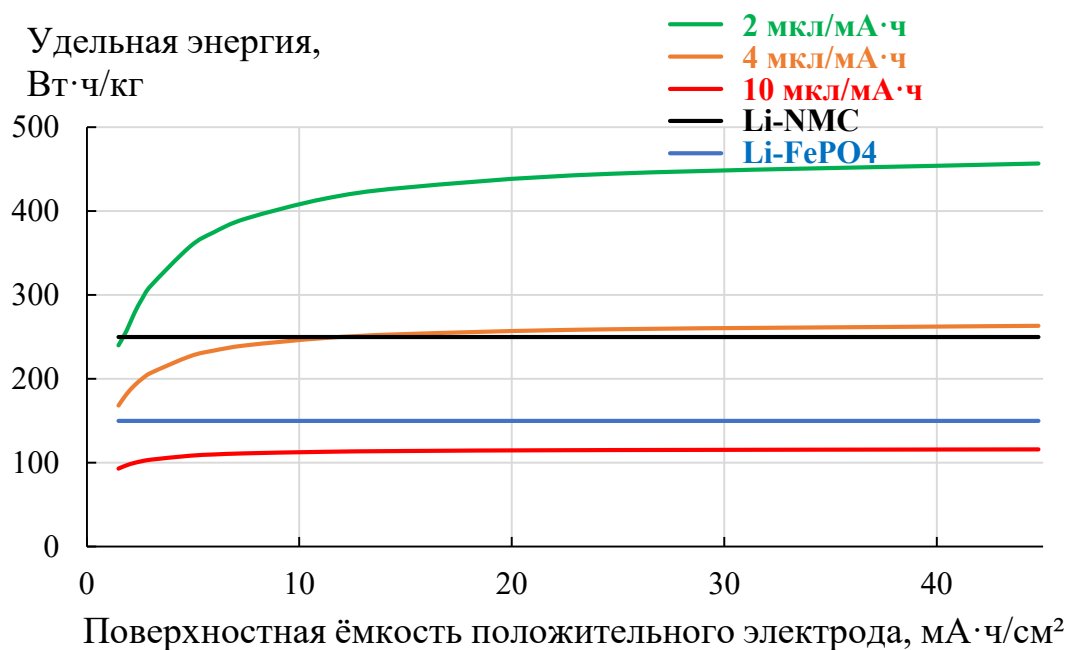


Рисунок 5.10 – Зависимость удельной энергии литий-серного аккумулятора от поверхностной ёмкости положительного электрода при различном количестве электролита и удельная весовая энергия литий-ионных аккумуляторов

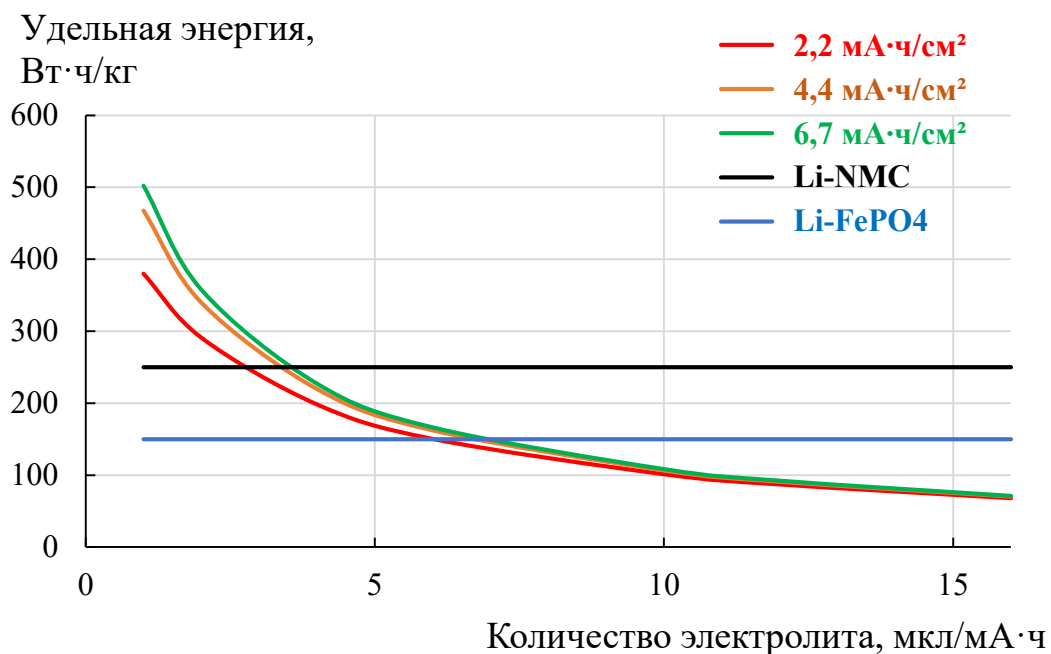


Рисунок 5.11 – Зависимость удельной энергии литий-серного аккумулятора от количества электролита при различной поверхностной ёмкости положительного электрода и удельная весовая энергия литий-ионных аккумуляторов

Распределение веса между компонентами литий-серных аккумуляторов

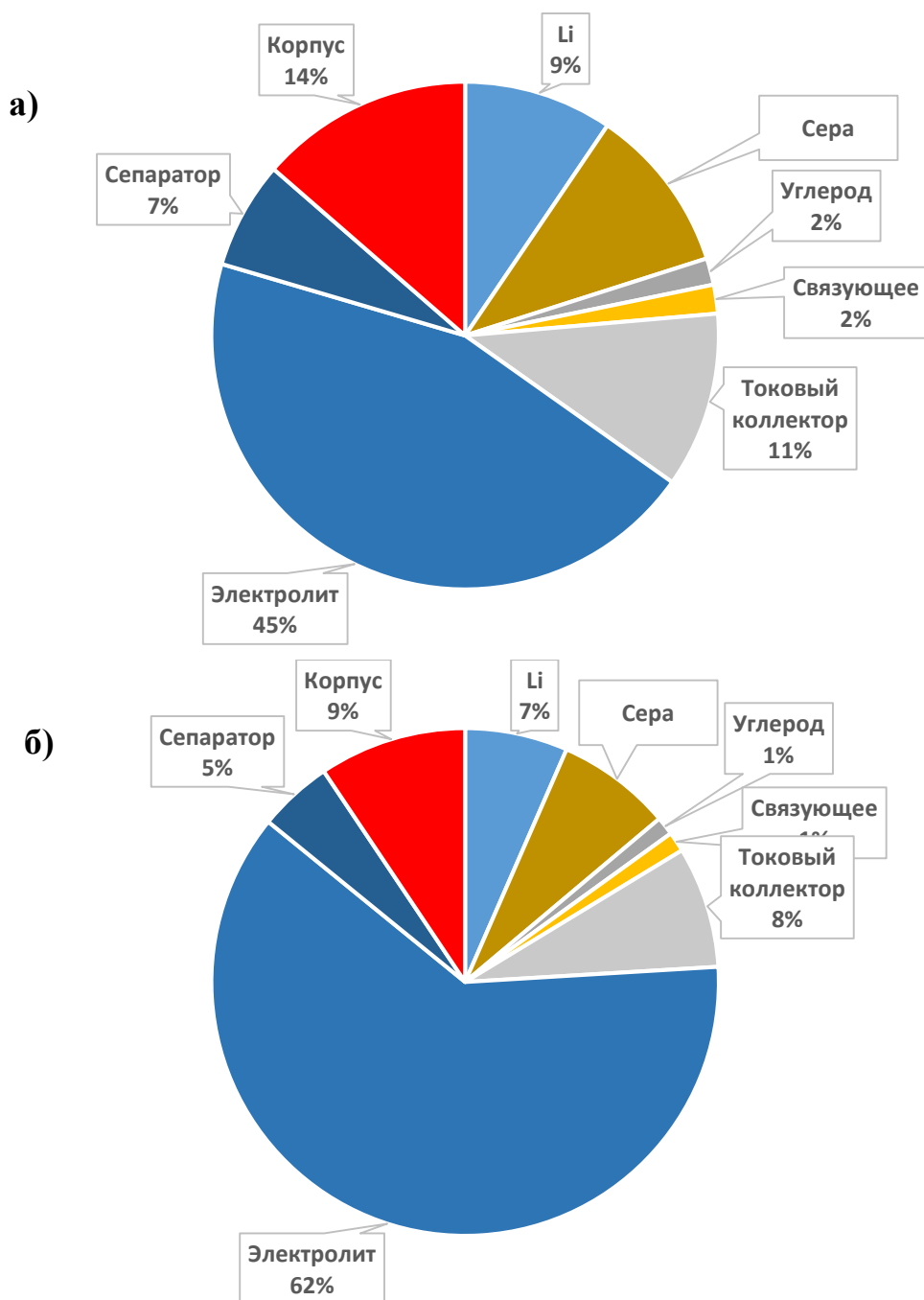


Рисунок 5.12 – Распределение массы компонентов литий-серного аккумулятора.

Теоретическая ёмкость положительного электрода $3 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$

Состав положительного электрода: 75 % масс. сера, 13 % масс. связующее, 12 % масс. углерод. Количество электролита: а – 2 мкл/(мА·ч), б – 4 мкл/(мА·ч).

**Зависимость удельной энергии и длительности циклирования
литий-серных аккумуляторов от скорости разложения электролита**

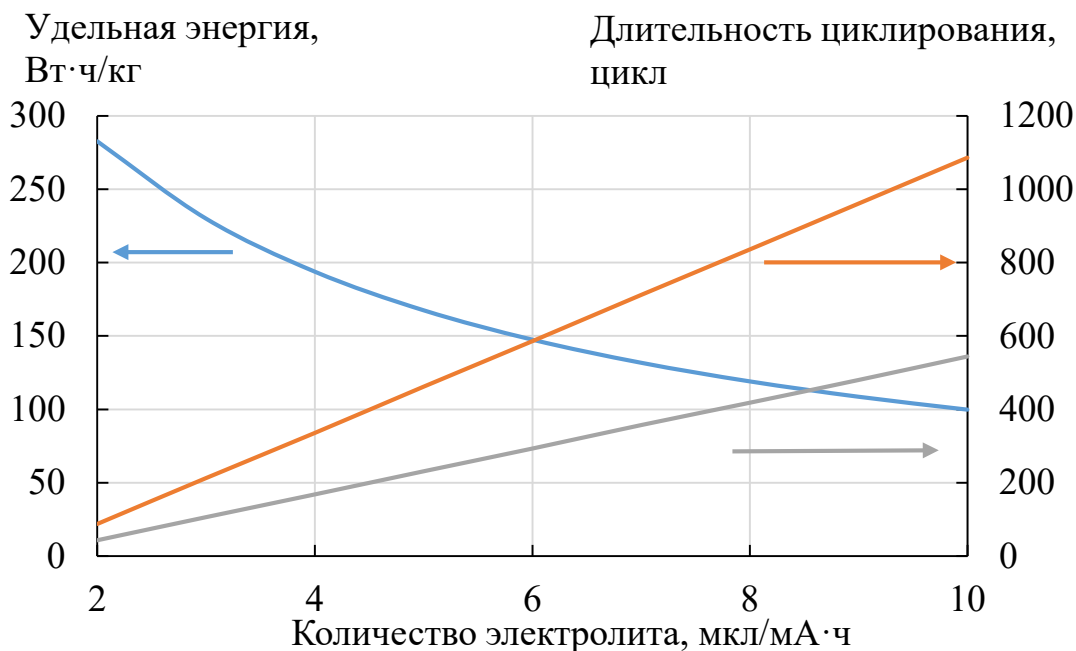


Рисунок 5.13 – Зависимость удельной энергии и длительности циклирования литий-серных аккумуляторов от скорости разложения электролита.

Скорость разложения электролита: ■ 0.008 мкл/(мА·ч), ■ 0.016 мкл/(мА·ч)

Таким образом, разработана методология расчёта и программное обеспечение для расчёта удельных характеристик и длительности циклирования литий-серных аккумуляторов. Результаты расчётов показали, что для достижения удельной энергии выше, чем у лучших образцов литий-ионных аккумуляторов (>250 Вт·ч/кг), ёмкость положительных электродов литий-серных аккумуляторов должна составлять от 3 до 15 мА·ч/см², а количество электролита не должно превышать 2 мкл/(мА·ч). Для достижения длительности циклирования 500 циклов и более, скорость деструкции электролита в литий-серных аккумуляторах не должна превышать 0.008 мкл/(мА·ч).

ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

Одной из целей моделирования электрохимических аккумуляторов является разработка моделей, предсказывающих максимально точно поведение аккумуляторов при их эксплуатации. Сложность и многообразие процессов, протекающих в литий-серных аккумуляторах при их работе, а также трудность определения значений некоторых параметров (например, коэффициентов диффузии катионов лития, анионов фоновых солей, полисульфидов лития, скоростей реакций электрохимических превращений серы и полисульфидов лития различного порядка и ряда других), необходимых для описания этих процессов, затрудняют создание аналитических моделей, корректно описывающих характеристики аккумуляторов. Подходом, позволяющим преодолеть эту проблему, является моделирование характеристик аккумуляторов на основе методологии искусственных нейронных сетей. При достаточном количестве экспериментальных данных нейронные сети с приемлемой точностью могут предсказывать характеристики сложных объектов. Мы попытались использовать технологии искусственных нейронных сетей для моделирования некоторых характеристик литий-серных аккумуляторов [158].

Моделирование выполняли в математическом пакете MATLAB R2020a (студенческая версия) на компьютере с процессором Intel® Core™ i7 6700HQ 6-го поколения и 8 ГБ оперативной памяти.

6.1 Моделирование влияния количества электролита на форму разрядной кривой литий-серных аккумуляторов

Для оценки возможности моделирования литий-серных аккумуляторов с помощью нейронно-нечёткой сети ANFIS мы смоделировали влияние количества электролита на форму разрядной кривой литий-серных аккумуляторов (рисунок 6.1) и оценили точность моделей с различным количеством и типом

функций принадлежности входных переменных. Для этого нами были созданы несколько ANFIS моделей с разным количеством и типом функций принадлежности. В качестве входных параметров моделей использовали количество электролита (q) и время (t) с начала цикла, выходным параметром было напряжение на литий-серных аккумуляторах. Значения переменной q находились в диапазоне от 1 до 4, значения переменной t – в диапазоне от 14800 до 26800. Количество функций принадлежности для входной переменной q было 2, 3 и 4, для переменной t – от 25 до 75. Тип функций принадлежности – треугольная (*trimf*) и гауссова (*gaussmf*). Тип выходной функции принадлежности – *linear* и *const*. Количество эпох обучения – 10. В качестве обучающей выборки были использованы данные 10-го цикла литий-серного аккумулятора с количеством электролита 1 мкл/мА·ч, 2 мкл/мА·ч, 3 мкл/мА·ч, 4 мкл/мА·ч. В качестве проверочных данных использовали данные 1-го цикла ячейки с количеством электролита 1.5 мкл/мА·ч.

Как видно из результатов оценки точности (рисунки 6.2-6.5), с ростом количества параметров ANFIS модели (количество которых пропорционально произведению количества функций принадлежности для каждой входной переменной и также зависит от типа функций принадлежности входных и выходных переменных) точность прогноза, как правило, увеличивается. Однако из-за того, что обучающая выборка небольшая (423 точки), в некоторых случаях её становится недостаточно для настройки ANFIS. Это видно на рисунках 6.2в, 6.3в, 6.4в и 6.5в, где с ростом количества функций принадлежности переменной t ошибка на проверочных данных возрастает.

Как следует из расчётов (рисунки 6.2-6.5), лучшие результаты были получены при использовании треугольной функции принадлежности входных переменных и при количестве функций принадлежности 3 у параметра q (количество электролита) и 65 у параметра t (время). Среднеквадратическая ошибка (RMSE) при этих параметрах составляет 6.0 мВ на обучающих данных и 76.8 мВ на тестовой выборке. Средняя абсолютная ошибка (MAE) в этом случае составит 57.2 мВ.

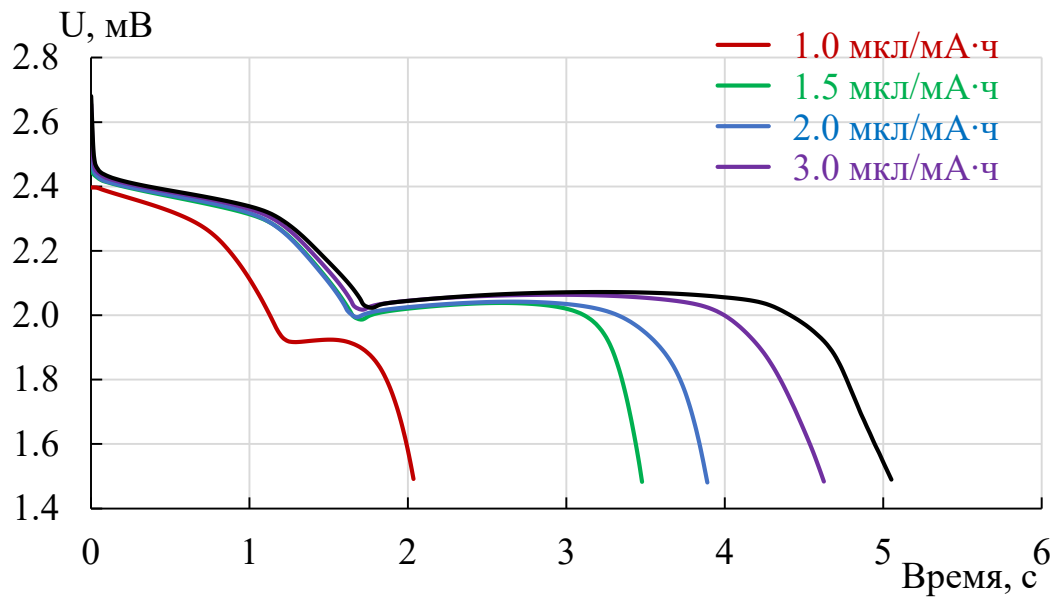


Рисунок 6.1 – Разрядные кривые 10-го цикла литий-серных аккумуляторов с разным количеством электролита

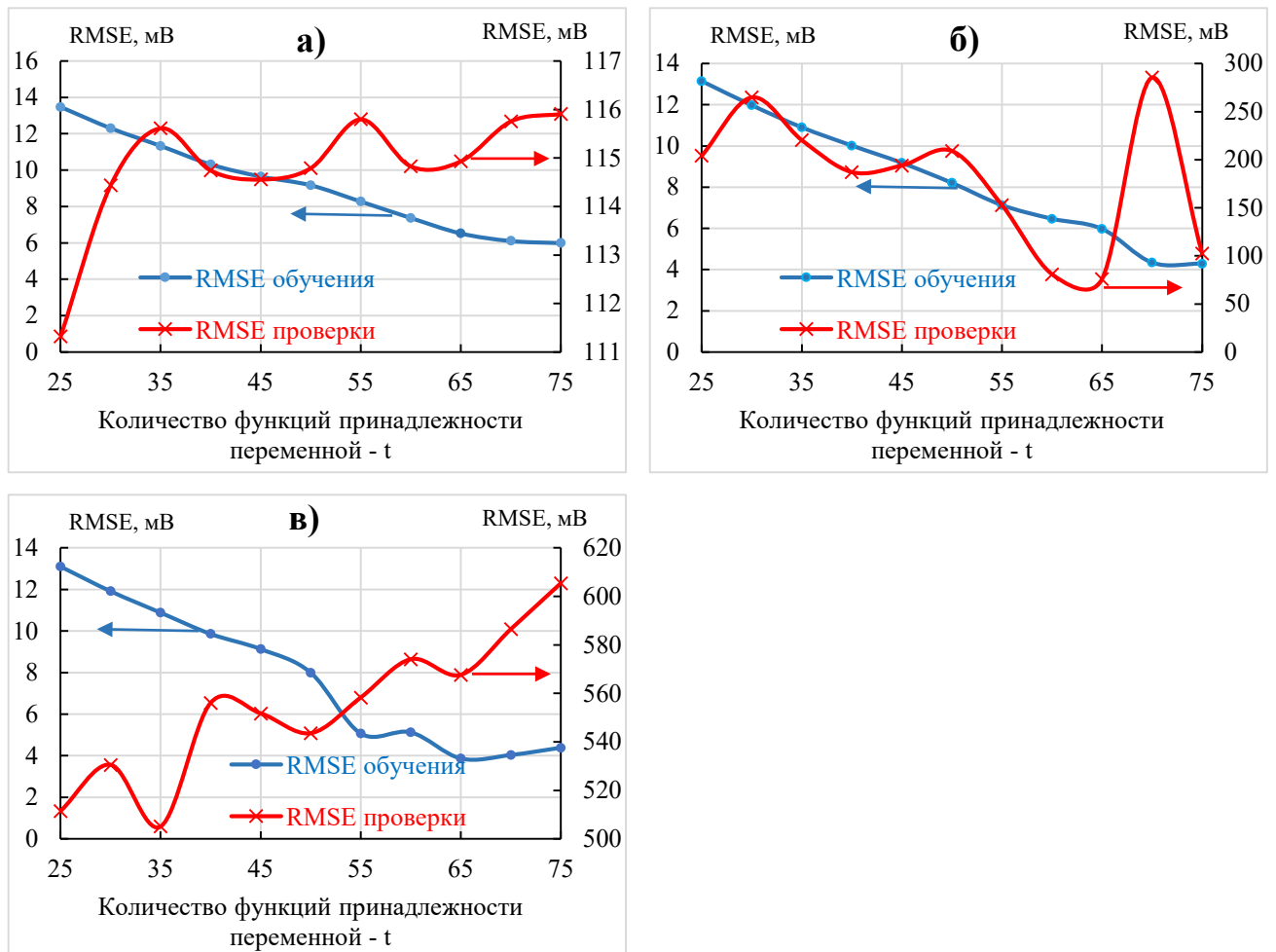


Рисунок 6.2 – Оценка точности прогноза.

Тип входных функций принадлежности – кусочно-линейные (треугольные).

Тип функции принадлежности выходной переменной – linear.

Количество функций принадлежности переменной q: а – 2, б – 3, в – 4

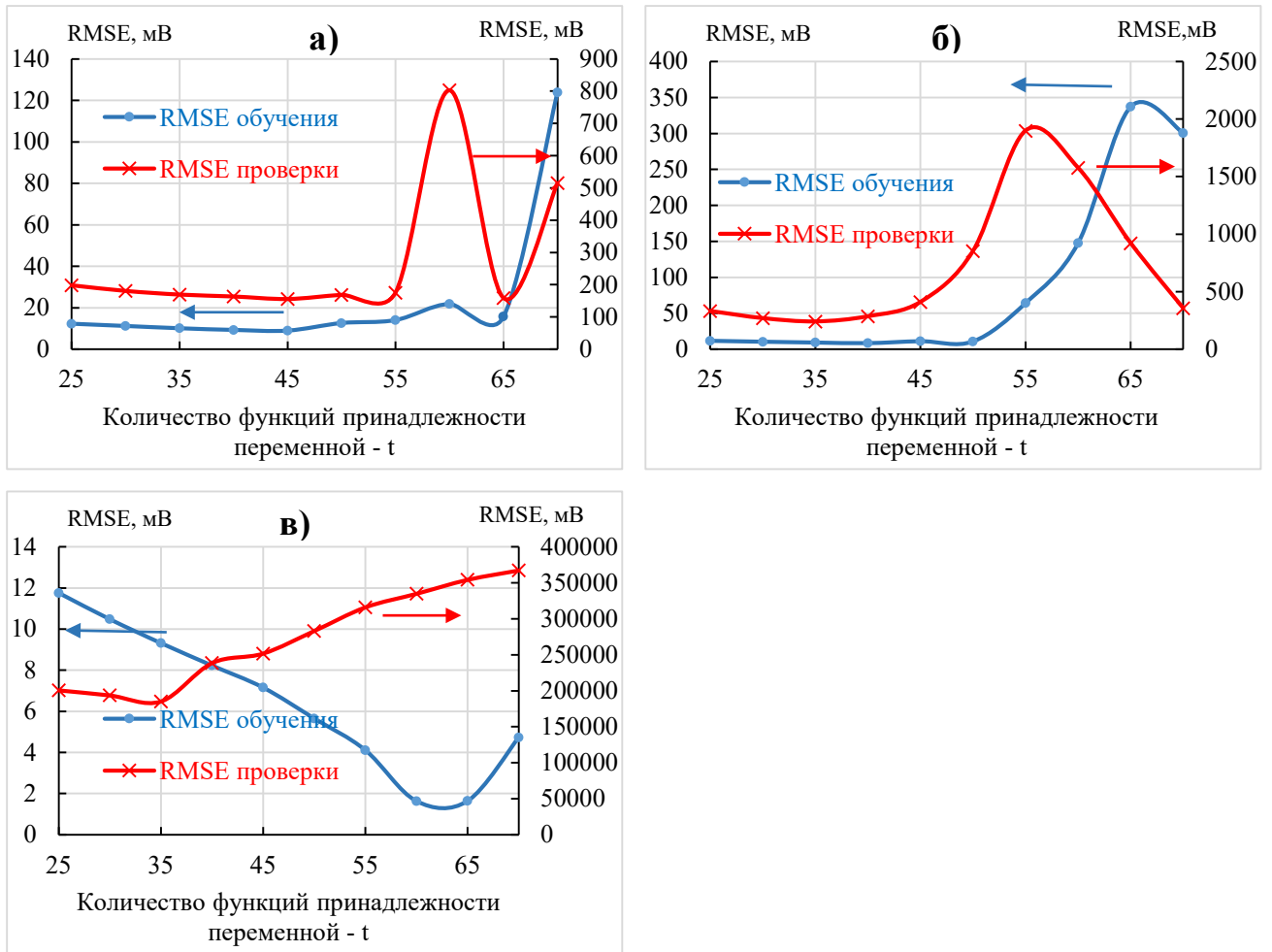


Рисунок 6.3 – Оценка точности прогноза. Тип входных функций принадлежности – гауссовы. Тип функции принадлежности выходной переменной – linear. Количество функций принадлежности переменной q : а – 2, б – 3, в – 4

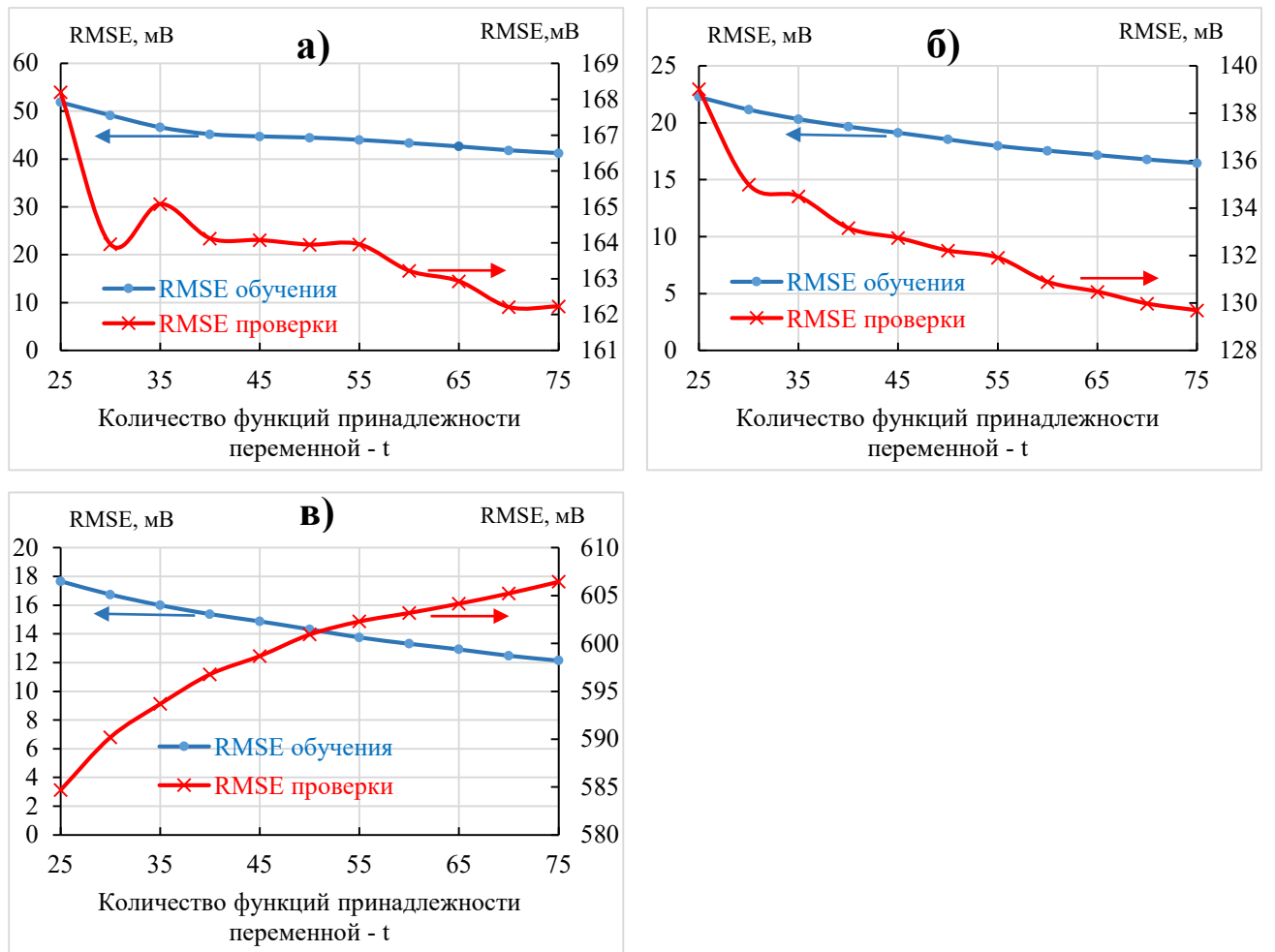


Рисунок 6.4 – Оценка точности прогноза.

Тип входных функций принадлежности – кусочно-линейные (треугольные).

Тип функции принадлежности выходной переменной – constant. Количество функций принадлежности переменной q: а – 2, б – 3, в – 4

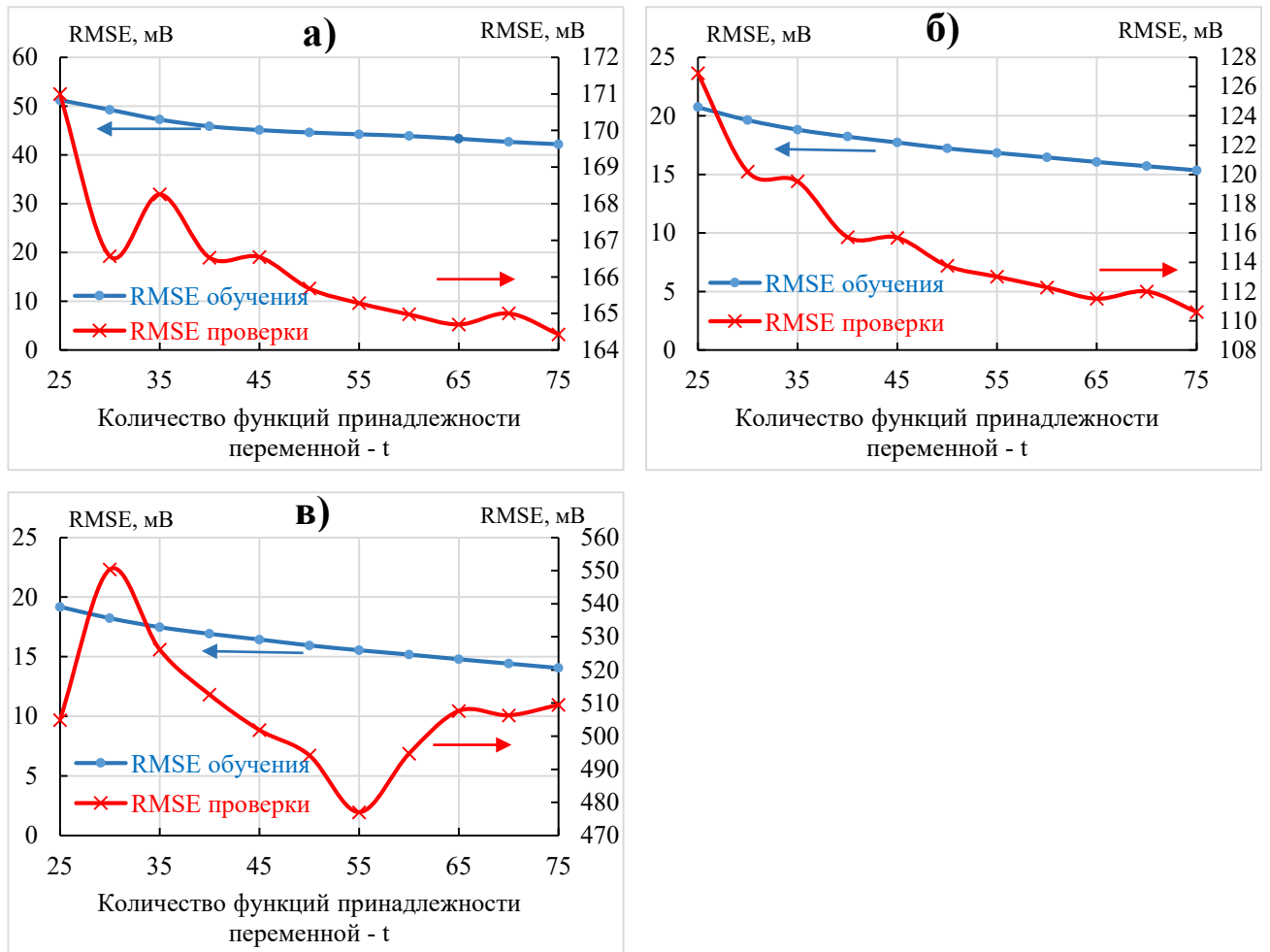


Рисунок 6.5 – Оценка точности прогноза.

Тип входных функций принадлежности – гауссовы.

Тип функции принадлежности выходной переменной – constant.

Количество функций принадлежности переменной q: а – 2, б – 3, в – 4

Для увеличения точности моделирования нами была предпринята попытка увеличения количества эпох обучения до 100 у модели, которая показала наилучшую точность. Расчёты показали, что с увеличением количества эпох обучения ошибка на проверочных данных уменьшалась и достигла минимума при 40 эпохах обучения. При количестве эпох обучения больше 40 ошибка обучения оставалась на том же уровне, а ошибка на проверочных данных возрастала, что свидетельствует о переобучении модели (рисунок 6.6).

Результаты моделирования разрядной кривой литий-серных аккумуляторов с помощью ANFIS модели (количество функций принадлежности 3 и 65, тип функций принадлежности – треугольные, количество эпох обучения – 40) представлены на рисунке 6.7.

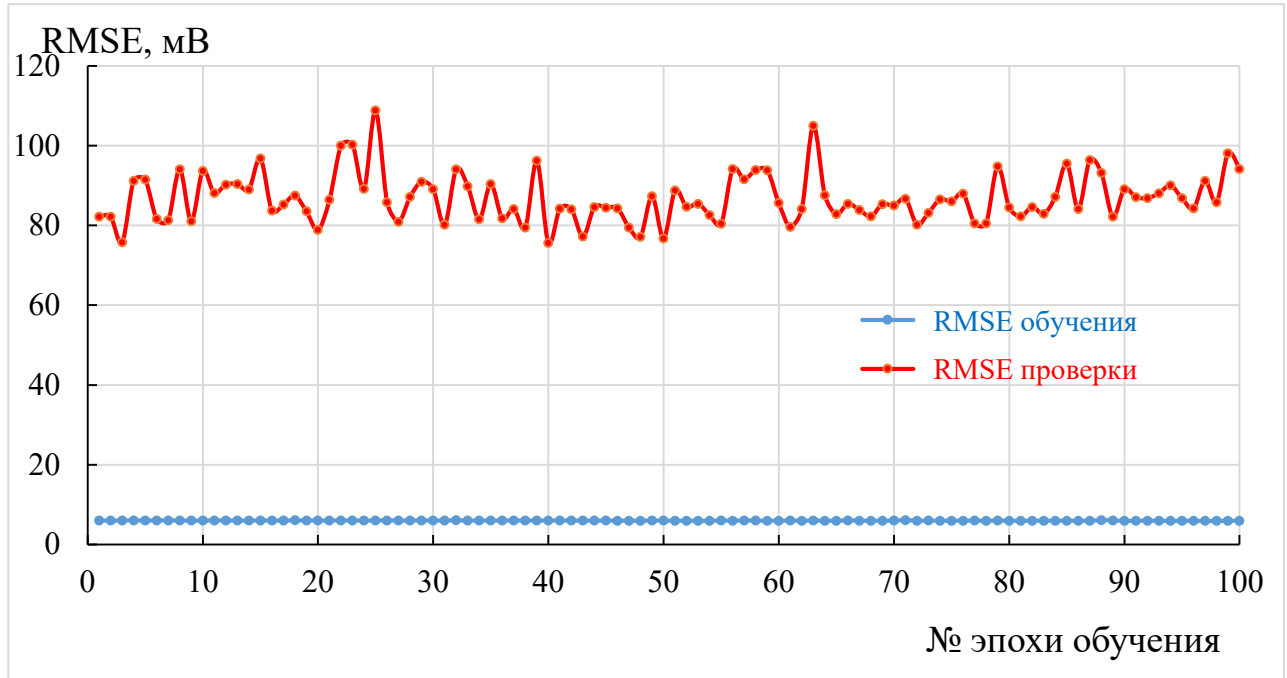


Рисунок 6.6 – Зависимость RMSE от количества эпох обучения

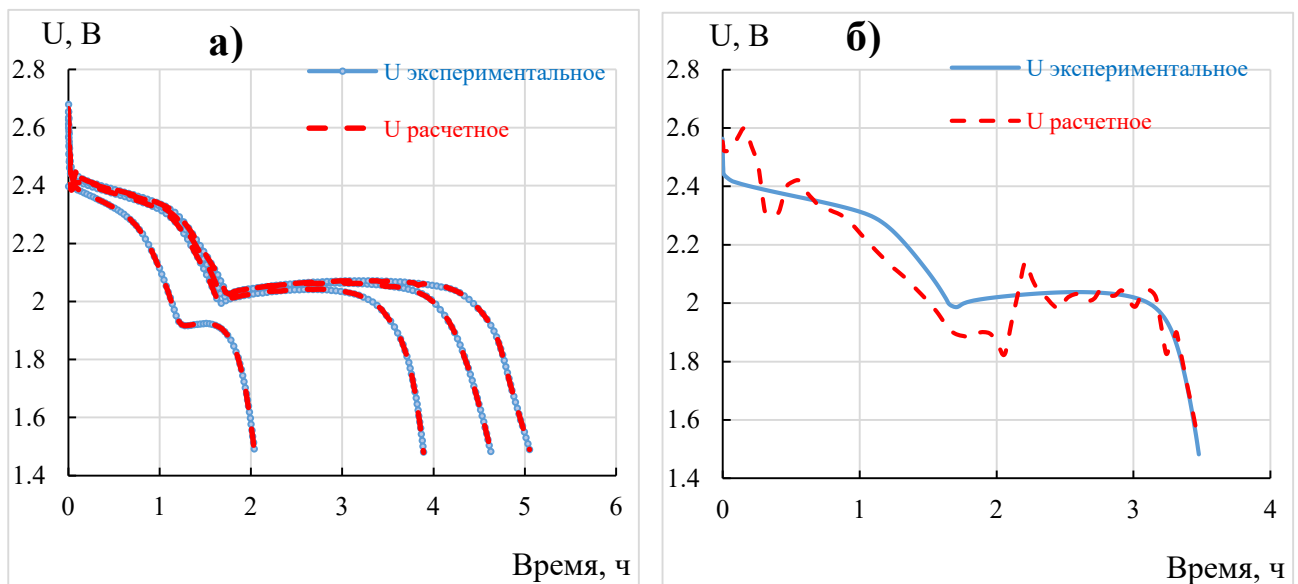


Рисунок 6.7 – Результаты моделирования. Тип входных функций принадлежности – кусочно-линейные (треугольные).

Тип функции принадлежности выходной переменной – linear.

Количество функций принадлежности переменной q – 3, t – 65.

а – обучающая выборка, б – проверочная выборка

Из расчётов также следует, что для использования ANFIS только в качестве аппроксиматора для моделирования разрядных кривых литий-серных аккумуляторов в качестве типа функций принадлежности лучше выбирать функции на основе гауссова распределения, в этом случае RMSE составляет менее 2 мВ (рисунок 6.3в).

6.1.1 Моделирование влияние количества электролита на форму разрядной кривой литий-серного аккумулятора в процессе гальваностатического циклирования

Поскольку в процессе циклирования происходит деструкция электролита, а количество электролита, подвергнувшегося деструкции, пропорционально количеству прошедшего через ячейку электричества, а количество прошедшего через ячейку электричества пропорционально количеству прошедших циклов, для моделирования изменения разрядных кривых литий-серных аккумуляторов с разным количеством электролита в процессе циклирования мы дополнили модель, которая была создана на предыдущем этапе ещё одним входным параметром – номером цикла. С математической точки зрения, моделирование влияния количества электролита на форму разрядной кривой литий-серного аккумулятора в процессе гальваностатического циклирования является задачей аппроксимации¹, интерполяции² и экстраполяции³ функции (напряжение на литий-серном аккумуляторе) трёх переменных (количества электролита, количества прошедших зарядно-разрядных циклов и времени с начала цикла).

¹ Аппроксимация - научный метод, состоящий в замене одних объектов другими, в каком-то смысле близкими к исходным, но более простыми.

² Интерполяция - способ нахождения промежуточных значений величины по имеющемуся дискретному набору известных значений.

³ Экстраполяция - особый тип аппроксимации, при котором функция аппроксимируется вне заданного интервала, а не между заданными значениями.

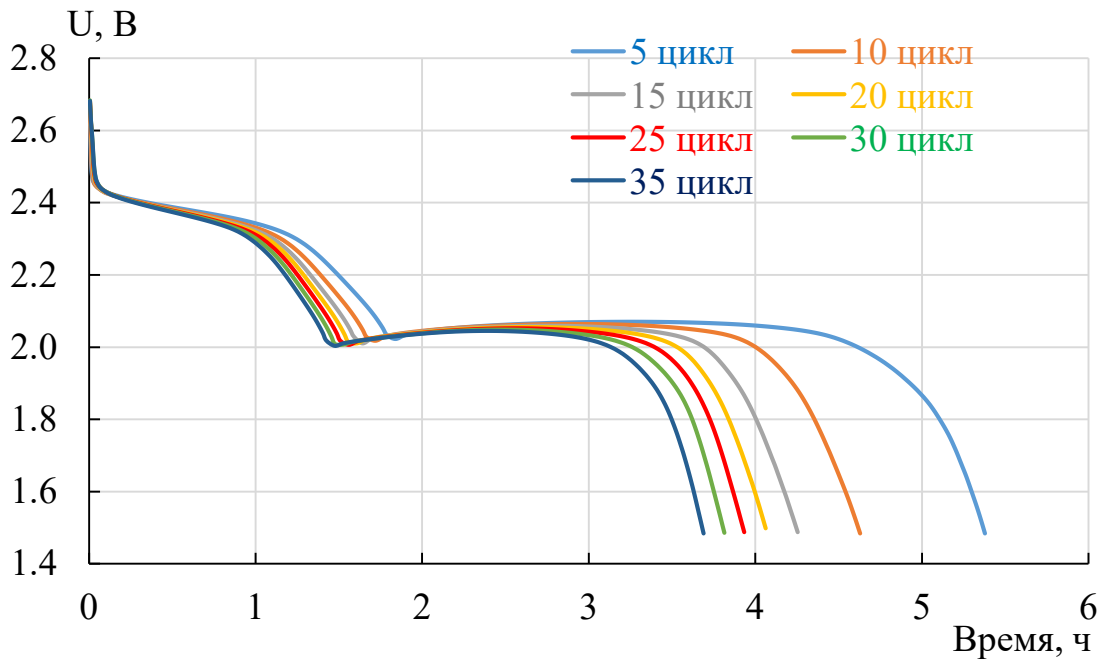


Рисунок 6.8 – Изменение формы разрядной кривой литий-серного аккумулятора при гальваностатическом циклировании

Разработанная ANFIS модель имеет 3 входных параметра – количество электролита, номер цикла, время с начала цикла – и один выходной параметр – напряжение. Количество функций принадлежности для входных параметров было 2, 4 и 50, соответственно. Тип функций принадлежности – гауссовы (gaussmf).

Для оценки точности аппроксимации, интерполяции и экстраполяции экспериментальные данные разбили на 3 диапазона. Данные по циклированию литий-серных аккумуляторов с количеством электролита 1.5, 2 и 4 мкл/мА·ч на 10-ом, 15-ом, 20-ом, 25-ом циклах использовали только для обучения ANFIS модели. Данные по циклированию литий-серного аккумулятора с количеством электролита 3 мкл/мА·ч (рисунок 6.8) на 10-ом и 15-ом цикле использовали для проверки аппроксимирующих возможностей модели (т.е. эти данные также были включены в обучающую выборку), данные на 20-ом и 25-ом цикле использовались для оценки точности экстраполяции по одной переменной (количеству прошедших зарядно-разрядных циклов), данные на 30-ом, 35-ом и 40-ом циклах использовались для оценки точности экстраполяции по двум переменным (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Разбиение данных на обучающие и проверочные диапазоны

Количество электролита, мкл/мА·ч	Номер цикла						
	10	15	20	25	30	35	40
1.0	A	A	A	A			
1.5	A	A	A	A			
2.0	A	A	A	A			
3.0	A	A	I	I	E	E	E
4.0	A	A	A	A			

A – обучающие данные (аппроксимация)

I – экстраполяция по одной переменной

E – экстраполяция по двум переменным

После обучения модели были смоделированы 10-ый, 15-ый, 20-ый, 25-ый, 30-ый, 35-ый, 40-ый циклы ячейки с количеством 3 мкл/мА·ч. Как видно из рисунка 6.9, полученная модель достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальные данные. Моделирование 10-го и 15-го цикла в данном случае является аппроксимацией данных, 20-го и 25-го – экстраполяцией по одной переменной, а 30-го, 35-го, 40-го – экстраполяцией по обоим переменным. Как видно из графиков, при аппроксимации (рисунок 6.9а) экспериментальная и смоделированная кривые практически совпадают. При экстраполяции по одной переменной (количество прошедших зарядно-разрядных циклов, рисунок 6.9б) видно расхождение экспериментальной и смоделированной кривой на конечном низковольтном участке.

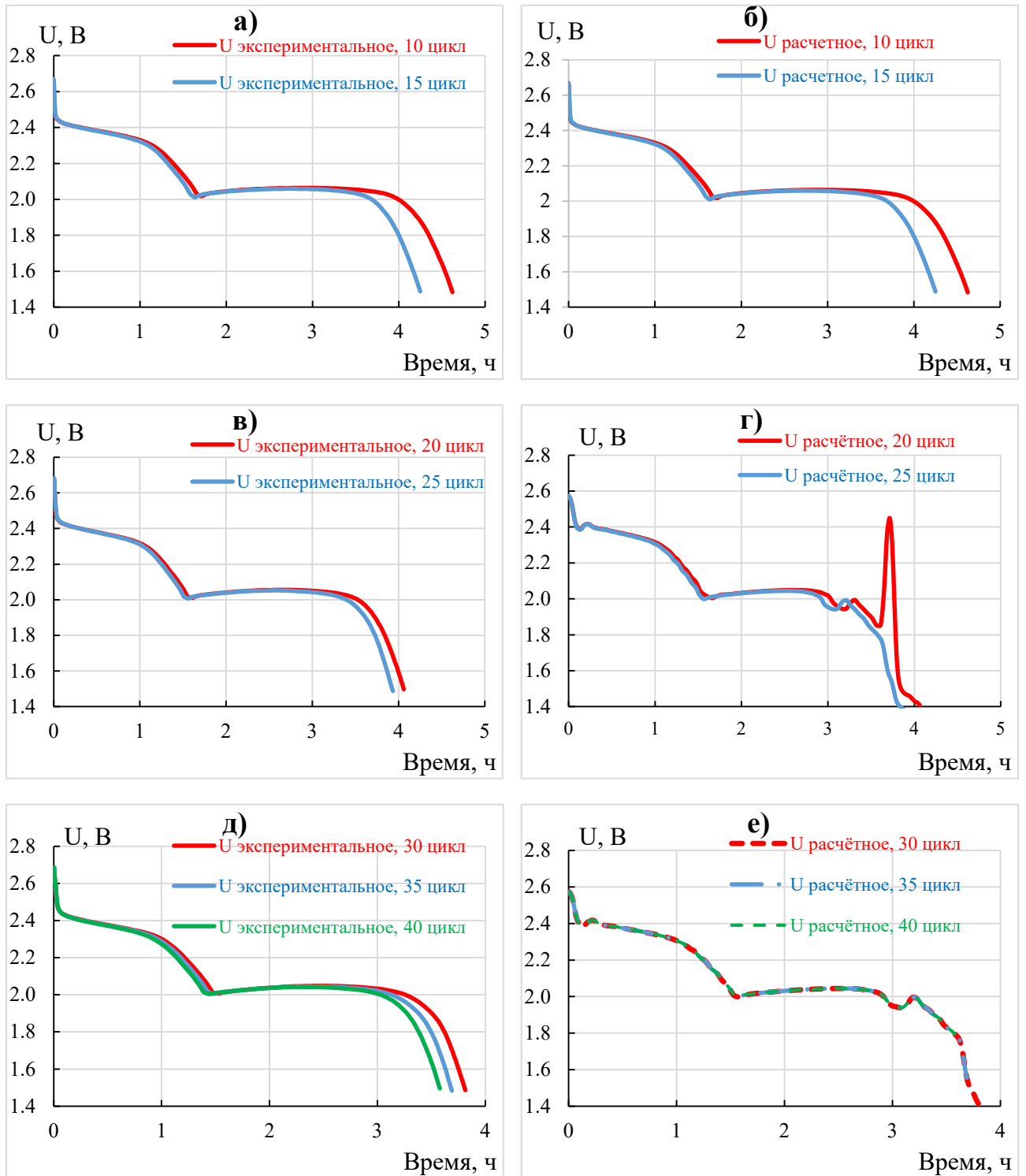


Рисунок 6.9 – Результаты моделирования. Тип входных функций принадлежности – кусочно-линейные (треугольные). Тип функции принадлежности выходной переменной – linear. Количество функций принадлежности переменной q – 3, t – 65. а, в, д – экспериментальные данные, б – обучающие данные (аппроксимация), г – проверочные данные (интерполяция по переменной n , экстраполяция по переменной q), е – проверочные данные (экстраполяция по переменным n и q)

6.2 Моделирование разрядных кривых и кривой деградации ёмкости литий-серных аккумуляторов

6.2.1 Моделирование разрядных кривых и кривой деградации ёмкости литий-серных аккумуляторов с помощью нейронно-нечёткой сети

Для оценки возможности моделирования с помощью искусственных нейронных сетей изменения характеристик литий-серных аккумуляторов в процессе длительного циклирования мы смоделировали с помощью ANFIS изменение формы их разрядных кривых и кривую деградации ёмкости в процессе гальваностатического циклирования.

Для моделирования изменения формы разрядных кривых и кривой деградации ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе гальваностатического циклирования была разработана сеть ANFIS с алгоритмом вывода Сугэно, имеющая два входных параметра – номер цикла (n) и время (t), и один выходной параметр – разрядное напряжение (U).

В качестве обучающих данных и данных для валидации модели использовали выборку из экспериментальных данных первых 160 циклов циклирования литий-серных ячеек (за это время ёмкость циклируемого литий-серных ячеек уменьшилась на 25 % от его первоначальной ёмкости). Экспериментальные данные разбили на два диапазона – с 1-го цикла до 100-го и со 101-го до 160-го. Данные из первого диапазона использовали для обучения модели и оценки точности интерполяции (для обучения использовали данные каждого 5-го цикла с 10-го по 95-ый цикл, за исключением 50-го цикла, данные которого использовали для оценки точности интерполяции), данные из второго диапазона использовали для оценки точности экстраполяции.

Исходя из данных в обучающей выборке, параметр n может принимать значение от 1 до 160 (количество циклов). Параметр t может принимать значение от 0 до 27500 секунд (длительность самого длинного разрядного полуцикла). Количество функций принадлежности для первого параметра было принято равным 20, а для второго – 100. База правил составила соответственно 2000

записей. При использовании меньшего количества функций принадлежности смоделированные и экспериментальные кривые имели сильное расхождение. Бóльшее количество функций принадлежности приводило к тому, что обучение модели не заканчивалось более суток и было прервано.

Полученная модель представляет собой функцию в MatLab, вычисляющую значение напряжения как функцию двух переменных – n и t (уравнение 6.1).

$$U = f(n, t) \quad (6.1)$$

где: U – напряжение, В;

n – номер цикла;

t – время с начала разрядного полуцикла, сек.

Блок-схема алгоритма построения разрядных кривых и кривой деградации ёмкости представлена на рисунке 6.10.

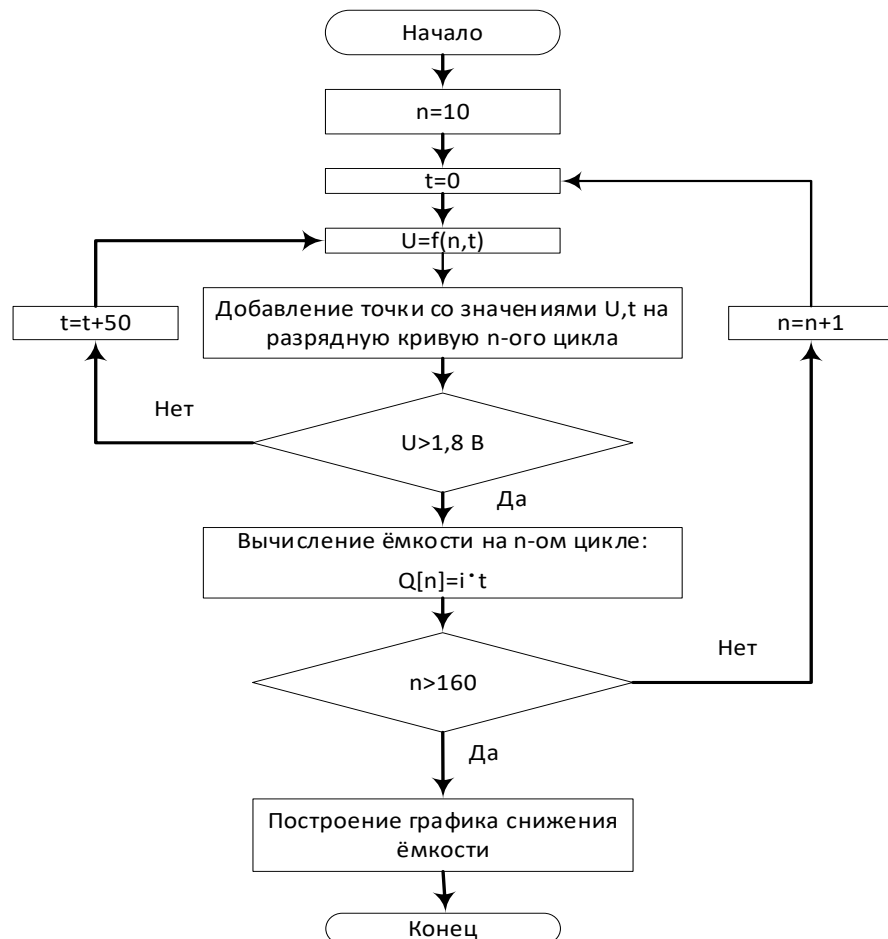


Рисунок 6.10 – Блок-схема алгоритма построения разрядных кривых и графика снижения ёмкости литий-серных ячеек (аккумуляторов)

На каждом цикле симулировалась разрядная кривая в диапазоне потенциалов выше 1.8 В. Шаг по времени был принят равным 50 секунд (как правило, измерение параметров ячейки в реальном эксперименте происходит через этот промежуток времени).

Разрядную ёмкость на цикле рассчитывали по уравнению 6.2:

$$Q_n = i \cdot t_n \quad (6.2)$$

где: Q_n – ёмкость на n-ом цикле, мА·ч;

i – разрядный ток, мА;

t_n – длительность полуцикла разряда, ч.

После обучения ANFIS модели были смоделированы разрядные кривые на 50-м, 100-м, 140-м и 160-м циклах (рисунок 6.11). Как видно из рисунка 6.11а, при интерполяции моделируемая разрядная кривая (50-ый цикл) практически полностью повторяет экспериментальную кривую. При экстраполяции (100-ый, 140-ой и 160-ый цикл) видно постепенное «расхождение» между экспериментальными и расчётными данными.

Построенная на основе симулированных разрядных кривых кривая деградации ёмкости также хорошо совпадает с экспериментальной кривой (рисунок 6.12). На 140-м цикле разница между симулированной и экспериментально измеренной ёмкостью составляет 5 %.

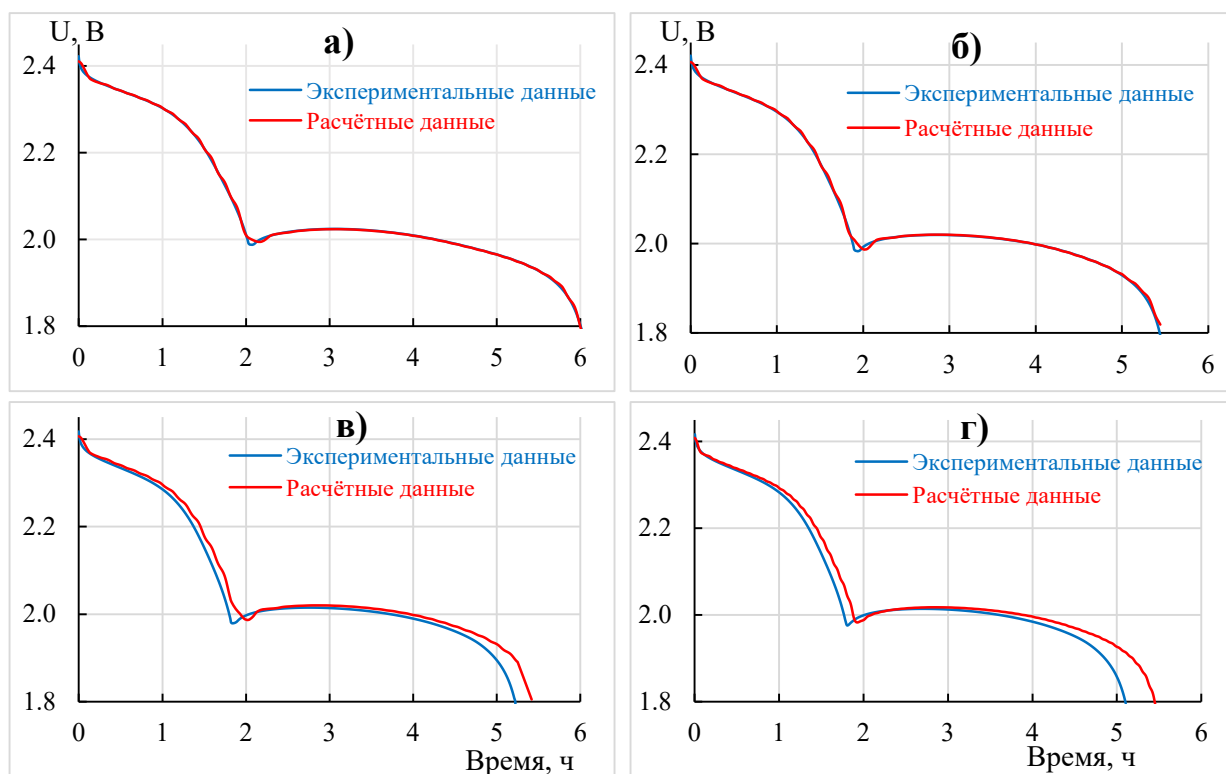


Рисунок 6.11 – Экспериментальные и смоделированные разрядные кривые литий-серных ячеек. а – 50 цикл; б – 100 цикл; в – 140 цикл; г – 160 цикл

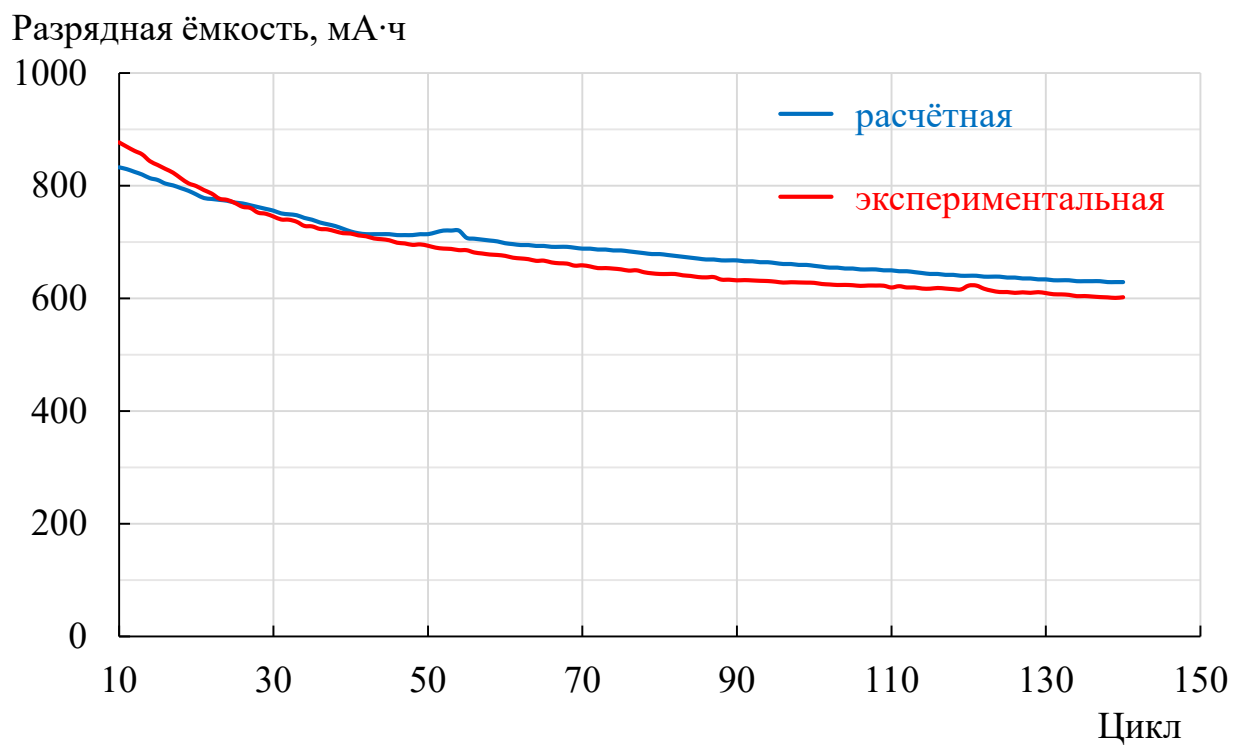


Рисунок 6.12 – Изменение экспериментально полученной и смоделированной разрядной ёмкости в процессе циклирования литий-серной ячейки

6.2.2 Моделирование разрядных кривых и кривой деградации ёмкости литий-серных аккумуляторов с помощью нейронной сети прямого распространения

Для оценки возможности моделирования изменения формы разрядных кривых и кривой деградации ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе гальваностатического циклирования с помощью искусственных нейронных сетей прямого распространения была создана сеть прямого распространения с одним скрытым слоем, имеющим 400 нейронов (рисунок 6.13). Для обучения использовали экспериментальные данные (разрядные кривые) с 20-го по 49-ый цикл и с 51-го по 99-ый цикл.

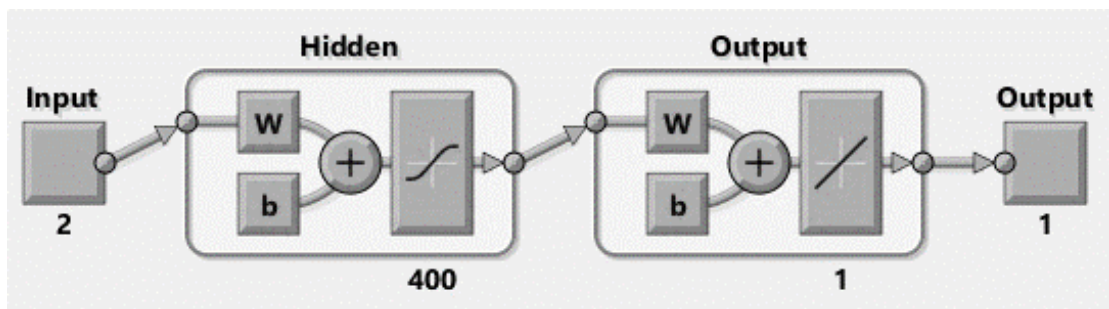


Рисунок 6.13 – Архитектура используемой искусственной нейронной сети прямого распространения

Для оценки возможности моделирования разрядной кривой были смоделированы разрядные кривые литий-серных ячеек на 50-м, 100-м, 120-м и 140-м циклах (рисунок 6.14). Как видно из рисунков 6.14а и 6.14б, моделируемые кривые на 50-м и 100-м цикле практически полностью повторяют экспериментальные кривые. Хорошее совпадение на данных циклах можно объяснить тем, что они находятся в диапазоне обучающей выборки. На смоделированных кривых 120-го и 140-го цикла видно, что моделируемые кривые достаточно сильно отличаются от экспериментальных кривых. Это связано с тем, что нейронные сети прямого распространения в силу своей структуры могут

хорошо описывать данные, лежащие в диапазоне обучающей выборки, однако плохо описывают данные, лежащие вне её.

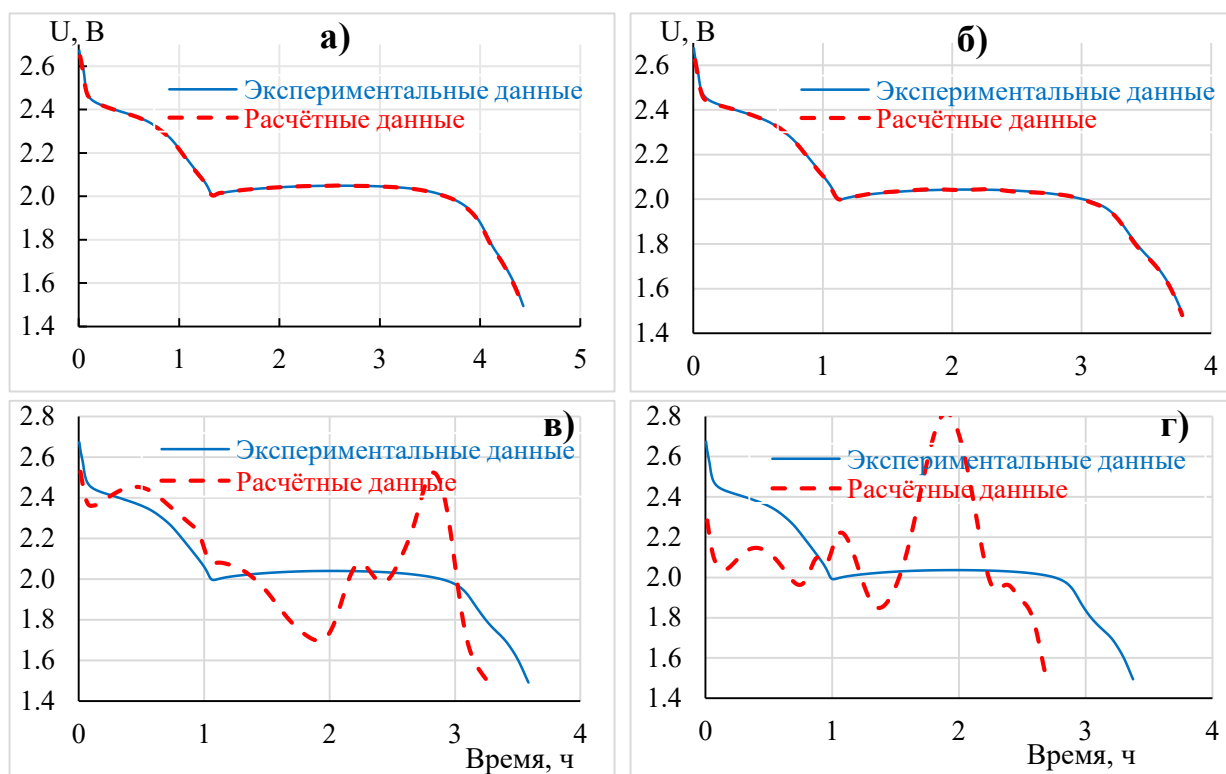


Рисунок 6.14 – Экспериментальные и смоделированные разрядные кривые литий-серных ячеек. а – 50 цикл; б – 100 цикл; в – 120 цикл; г – 140 цикл

Симулированная кривая уменьшения ёмкости литий-серных ячеек также хорошо совпадает с экспериментальной кривой (рисунок 6.15) в диапазоне обучающей выборки. Вне диапазона обучающей выборки наблюдается постепенно расхождение между экспериментальной и смоделированной кривыми. На 140-м цикле разница между смоделированной и экспериментально измеренной ёмкостью составляет 23 %.

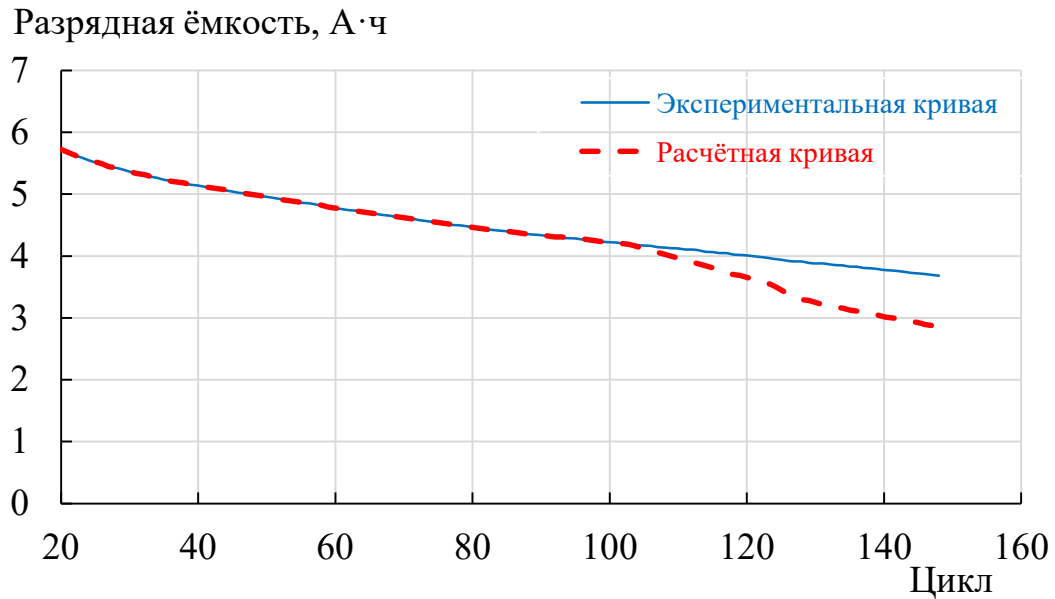


Рисунок 6.15 – Изменение практической и смоделированной разрядной ёмкости в процессе циклирования литий-серной ячейки

6.3 Оценка зарядового состояния литий-серных аккумуляторов с помощью нейронно-нечёткой сети

Учитывая сложную форму разрядных и зарядных кривых литий-серных аккумуляторов и изменение их формы при длительном циклировании (рисунок 6.16), необходима разработка удобных моделей, позволяющих оценить зарядовое состояние литий-серных аккумуляторов при различных уровнях заряда, разряда и степени их деградации в процессе длительного циклирования. К моделям, предназначенным для оценки зарядового состояния литий-серных аккумуляторов, можно сформулировать следующие требования:

- в качестве входных параметров модели должны быть использованы легко измеримые на практике параметры аккумулятора;
- модель должна учитывать деградацию литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования (учитывать SoH литий-серных аккумуляторов);
- модель должна учитывать условия эксплуатации аккумуляторов (температуру, величины зарядных и разрядных токов и др.).

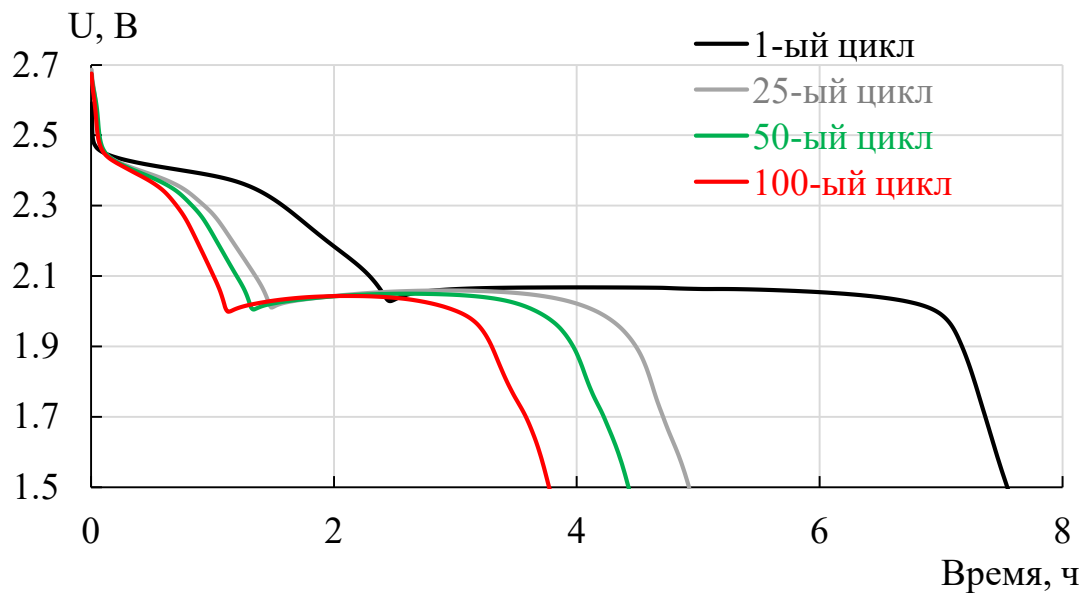


Рисунок 6.16 – Изменения формы разрядной кривой литий-серного аккумулятора в процессе циклирования

Для оценки зарядового состояния литий-серных аккумуляторов нами разработана ANIFS модель, использующая в качестве входных параметров напряжение на ячейке, скорость его изменения и количество прошедших разрядных циклов. Первые два параметра (U и dU) необходимы для определения участка разрядной кривой, а третий параметр (номер цикла) – для учёта изменения формы разрядной кривой литий-серных аккумуляторов при циклировании. Скорость изменения напряжения рассчитывали, как левую производную напряжения по времени (уравнение 6.3). Зависимость скорости изменения напряжения от времени разряда представлена на рисунке 6.17.

$$\frac{dU}{dt} = \frac{U_i - U_{i-1}}{t} \quad (6.3)$$

где: $\frac{dU}{dt}$ – скорость изменения напряжения;

U_i – значение напряжения в i -ой точке;

U_{i-1} – значение напряжения в $(i-1)$ -ой точке;

t – прошедшее время.

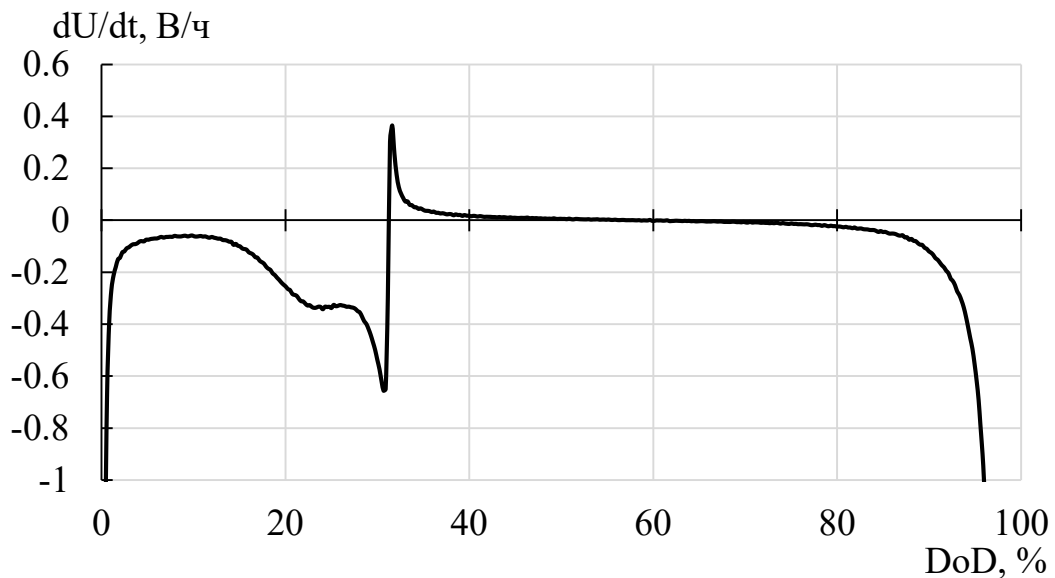


Рисунок 6.17 – Скорость изменения напряжения литий-серного аккумулятора в процессе гальваностатического циклирования

Для выбора оптимальных параметров ANFIS модели нами была произведена оценка влияния количества и типа функций принадлежности на точность определения зарядового состояния литий-серных аккумуляторов с помощью ANFIS модели (таблица 6.2). В качестве функций принадлежности использовали линейные (треугольные) и нелинейные (гауссовы) функции. Количество функций принадлежности для каждой из входных переменных было взято 5 и 10. Количество эпох обучения в каждом случае было равным 10. В качестве данных для обучения и проверки использовали экспериментальные данные, полученные при гальваностатическом циклировании лабораторных литий-серных ячеек. Для обучения были взяты данные каждого 5-го цикла, начиная с 5-го, а для проверки использованы данные 7-го, 26-го, 74-го, 108-го и 132-го циклов. Всего экспериментальные данные содержали 150 циклов.

Как видно из результатов расчётов (таблица 6.2), наилучшая точность была получена при использовании гауссовых функций принадлежности и при количестве функций принадлежности 5 для переменной n и 10 для переменных U и dU . На обучающих данных RMSE составила 1 % SoC, а на проверочных – 4.15 % SoC. Обучение модели длилось примерно 22.5 минуты.

Увеличение количества функций принадлежности до 10 для каждой переменной привело к улучшению точности модели на обучающих данных, но ухудшило точность модели на проверочных данных. Это связано с тем, что при количестве функций принадлежности 10 для каждой переменной, количество правил (1000 правил) становится соизмеримым с количеством точек в данных для обучения (1651 точка). Меньшее количество функций принадлежности приводило к ухудшению точности прогноза и к увеличению скорости обучения ANFIS модели. С практической точки зрения, скорость обучения не так важна (в разумных пределах), поскольку обучение модели проводится один раз.

Таблица 6.2 – Результаты оценки точности ANFIS модели с разным количеством и типом функций принадлежности входных переменных

Количество функций принадлежности переменной			Количество правил	Тип функций принадлежности	RMSE обучения, SoC %	RMSE проверки, SoC %	Время обучения, сек
n	U	dU					
5	5	5	125	trimf	5.15	7.12	39.56
5	5	10	250	trimf	5.11	7.42	209.33
5	10	10	500	trimf	3.41	10.15	1157.42
10	10	10	1000	trimf	2.96	202.22	5176.64
5	5	5	125	gausmf	4.13	6.51	47.75
5	5	10	250	gausmf	2.18	5.30	256.71
5	10	10	500	gausmf	1.01	4.15	1339.40
10	10	10	1000	gausmf	0.68	143.64	6589.55

Для увеличения точности прогноза нами было произведено обучение ANFIS модели с параметрами, которые дали наилучшую точность (количество функций принадлежности 5, 10 и 10, тип функций принадлежности – гауссовы) в течении 100 эпох (рисунок 6.18). Как видно из рисунка 6.18, на обучающих данных RMSE

уменьшается с ростом количества эпох обучения. На проверочных данных RMSE уменьшается до 71 эпохи, а затем начинает расти, что свидетельствует о переобучении модели.

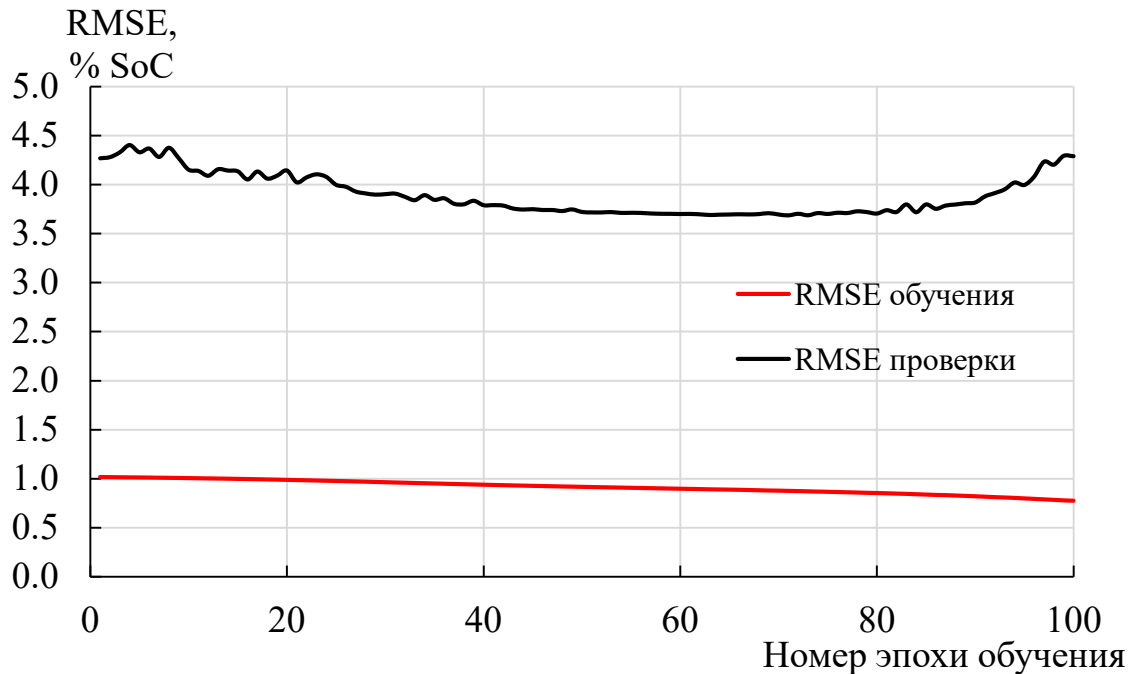


Рисунок 6.18 – Точность ANFIS модели в зависимости от количества эпох обучения

При разряде постоянным током зависимость зарядового состояния от времени разряда представляет собой прямую (рисунок 6.19).

Как видно из результатов расчётов, на обучающих данных (рисунки 6.19а, 6.19б, 6.19в и 6.19г) наибольшая точность определения зарядового состояния литий-серных аккумуляторов достигается на высоковольтном участке разрядной кривой (высоковольтная площадка) и в конце разряда на низковольтном участке разрядной кривой. На низковольтном участке разрядной кривой, которая представляет собой почти горизонтальную прямую, точность расчетов уменьшается, однако видно, что значение ошибки распределено равномерно по всей части кривой, и не наблюдается резких выбросов.

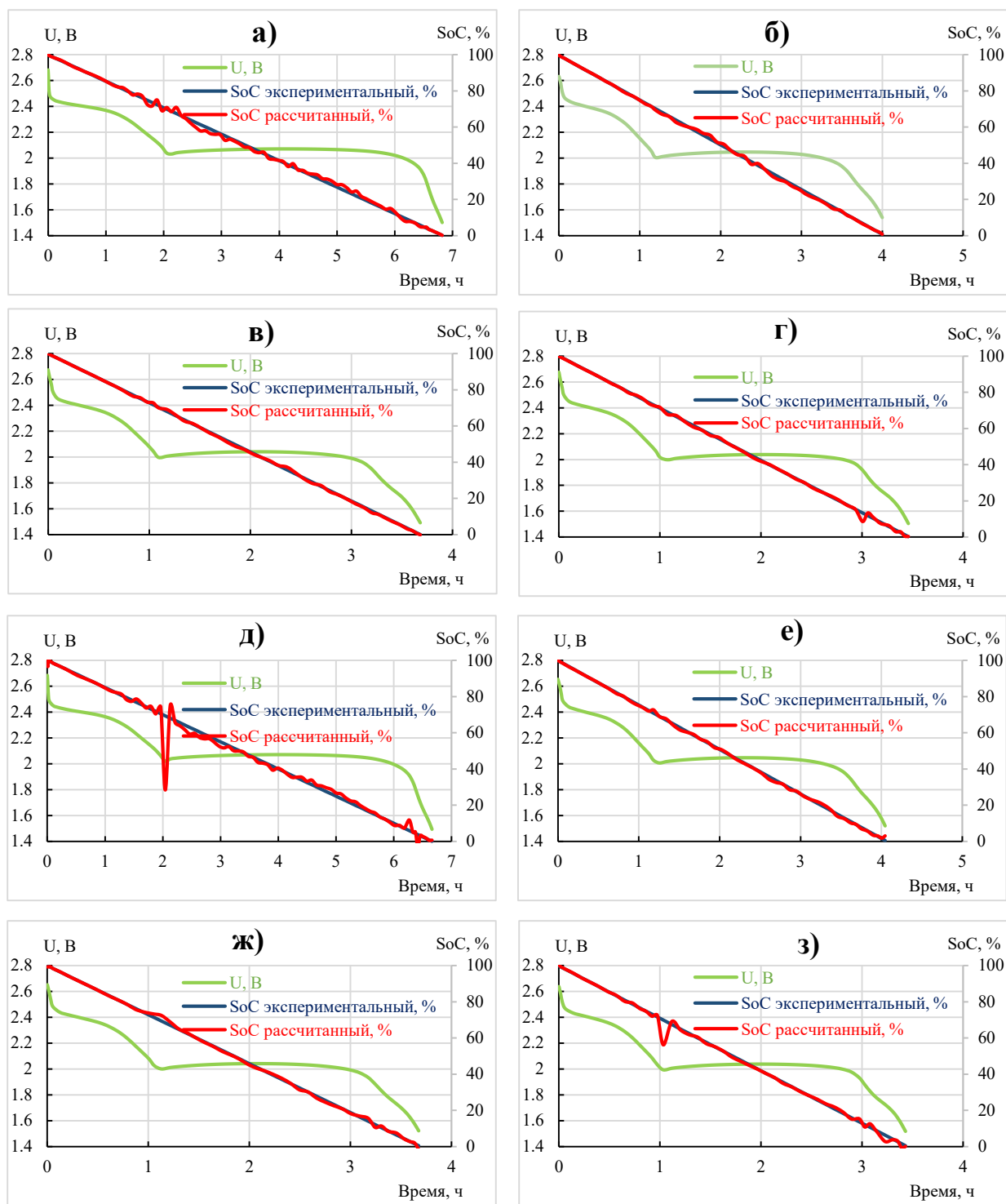


Рисунок 6.19 – Экспериментальные и расчётные значения зарядового состояния ячейки на разных циклах. Обучающие данные: а – 5 цикл; б – 75 цикл; в – 110 цикл; г – 135 цикл. Проверочные данные: д – 7 цикл; е – 74 цикл; ж – 108 цикл; з – 132 цикл. Поверхностная ёмкость – $2 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$, электролит – 1 М LiClO_4 в сульфолане

На проверочных данных, на 7 цикле замечен выброс на перегибе между высоковольтным и низковольтным участками кривой, на 132, 108 и 74 циклах выбросы не столь большие – рисунки 6.19д, 6.19е, 6.19ж и 6.19з. Сильный выброс на 7-ом цикле, по-видимому, связан с тем, что скорость снижения ёмкости на первых 20-25 циклах больше, чем скорость снижения ёмкости на последующих циклах.

Из результатов расчётов следует, что ANFIS модель при использовании в качестве входных параметров лишь напряжение на аккумуляторе, скорость его изменения в процессе разряда и номер цикла позволяет оценить зарядовое состояние литий-серного аккумулятора с достаточно хорошей точностью. Точность модели можно увеличить путём более тщательного подбора количества функций принадлежности и их параметров для переменных U и dU и/или путём увеличения объёма обучающей выборки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационной работы были изучены основные факторы, оказывающие влияние на удельные характеристики литий-серных аккумуляторов. Рассчитаны зависимости удельной энергии литий-серных аккумуляторов от физико-химических и электрохимических свойств активных материалов положительного и отрицательного электродов, электролитов. Впервые рассчитана максимальная возможная практически достижимая удельная энергия литий-серных аккумуляторов. Результаты моделирования изменения характеристик ЛСА с помощью искусственных нейронных сетей показали перспективность моделей данного типа для использования в системах управления аккумуляторами.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методология и программное обеспечение, позволяющее на основании экспериментальных данных полученных с батарейных тестеров различных производителей рассчитывать параметры аккумуляторов – разрядную и зарядную ёмкость, среднее разрядное напряжение, внутреннее сопротивление, кулоновскую и энергетическую эффективность, длительность циклирования, скорость изменения толщины электродов в процессе циклирования, производить визуализацию результатов исследований, построение функциональных зависимостей, усреднение экспериментальных данных параллельных исследований.

2. Изучено влияние природы анионов фоновых солей на глубину электрохимического восстановления серы. Установлено, что природа фоновой соли оказывает влияние как на глубину электрохимического восстановления серы, так и на скорость снижения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования. Наибольшая глубина восстановления серы и наименьшая скорость снижения емкости ЛСЯ в процессе циклирования достигается в электролитах с фоновыми солями, анионы которых обладают высокими донорными свойствами. Влияние аниона фоновых солей на закономерности процессов в ЛСЯ объяснено влиянием фоновых солей на степень диссоциации полисульфидов лития в электролитных растворах и их электрохимическую активность.

3. Изучено влияние поверхностной ёмкости серных электродов на глубину электрохимического восстановления серы и скорость снижения емкости ЛСЯ в процессе циклирования. Установлено, что с ростом поверхностной емкости глубина электрохимического восстановления серы первоначально увеличивается, а затем снижается. Зависимость глубины электрохимического восстановления серы от поверхностной емкости серных электродов объяснено вытеснением реакций электрохимического восстановления серы и полисульфидов лития из тыльных областей электродов на их лицевую поверхность.

4. Показано, что основными параметрами, влияющими на удельные характеристики ЛСА являются поверхностная ёмкость положительного электрода и количество электролита, максимально возможная удельная энергия литий-серных аккумуляторов с жидкими электролитами составляет 400-450 Вт·ч/кг и достигается при поверхностной ёмкости серных электродов 3-4.5 мА·ч/см² и количестве электролита не более 2 мкл/(мА·ч);

5. Установлено, что технологии искусственных нейронных сетей могут быть использованы для прогнозирования изменения характеристик литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования и применены в системах контроля и управления батареями на основе литий-серных аккумуляторов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АДР – Апротонный диполярный растворитель

ИНС – Искусственная нейронная сеть

ЛИА – Литий-ионный аккумулятор

ЛСА – Литий-серный аккумулятор

ЛСЯ – Литий-серная ячейка

НРЦ – Напряжение разомкнутой цепи

ПО – Программное обеспечение

ПЭО – Полиэтиленоксид

СКУ – Система контроля и управления

ХИТ – Химический источник тока

ЭДС – Электродвижущая сила

ANFIS – Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System

BMS – Battery Management System

SEI – Solid Electrolyte Interface

SoC – State of Charge

SoE – State of Energy

SoH – State of Health

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beyond Li-Ion High Energy & Power Cells Market : [презентация] / Shmuel De-Leon. 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: 8.04.2021).
2. Патент US 3,043,896, США / D. Herbert and J. Ulam; заявитель и патентообладатель Electric Techniques Corporation; заявл. 26.11.1957; опубл. 10.07.1962. – 3 с. – Текст : непосредственный.
3. Chung, S.-H. Progress on the critical parameters for lithium–sulfur batteries to be practically viable / S.-H. Chung, C.-H. Chang, A. Manthiram // Adv. Funct. Mater. – 2018. – Article No. 1801188. – 20 p.
4. 1D Isothermal lithium-ion battery : [сайт]. – 2021. – URL: <https://www.comsol.ru/model/1d-isothermal-lithium-ion-battery-686> (дата обращения: 20.03.2021).
5. 2021 Roadmap on Lithium Sulfur Batteries / J. B. Robinson, K. Xi, R. V. Kumar [et al.] // Journal of Physics-Energy. – 2021. – V. 3.
6. Realizing high-performance lithium-sulfur batteries via rational design and engineering strategies / W. Deng, J. Phung, G. Li [et al.] // Nano Energy. – 2021. – V. 82. – P. 2211-2234.
7. Approaching energy-dense and cost-effective lithium–sulfur batteries: from materials chemistry and price considerations / C. Yang, P. Li, J. Yu [et al.] // Energy. – 2020. – V. 201. – Article No. 117718. – 29 p.
8. scopus.com: библиографическая и реферативная база данных: сайт. – 2004. – URL: <https://www.scopus.com/> (дата обращения: 17.05.2021).
9. Merritt, M. V. / Electrochemical reduction of elemental sulfur in aprotic solvents / M. V. Merritt, D. T. Sawyer // Inorg. Chem. – 1970. – V. 9. – N. 2. – P. 211-215.
10. B. Brummer, R. D. Rauh, J. M. Marston, F. S. Sbuker Low temperature lithium/sulfur secondary battery. Annual Progress Report for Period December 1, 1974 - December 1, 1975 EIC Corporation 55 Chapel Street Newton, Massachusetts 02158

11. Carbon with hierarchical pores from carbonized metal–organic frameworks for lithium sulphur batteries / K. Xi, S. Cao, X. Peng [et al.] // Chem. Comm. – 2013. – V. 49. – Article No. 2192. – P. 2192-2194.
12. Binder free three-dimensional sulphur/few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries / K. Xi, P. R. Kidambi, R. Chen [et al.] // Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 5746-5753.
13. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries / R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch [et al.] // Adv. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 5641-5644.
14. High-performance all-solid-state lithium–sulfur battery enabled by a mixed-conductive Li₂S nanocomposite / F. Han, J. Yue, X. Fan [et al.] // Nano Lett. – 2016. – V. 16. – P. 4521-4527.
15. Addressing passivation in lithium–sulfur battery under lean electrolyte condition / H. Pan, K. S. Han, M. H. Engelhard [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2018. – V. 28. – No. 38. – Article No. 1707234.
16. Anode interface engineering and architecture design for high-performance lithium–sulfur batteries / Y. Zhao, Y. Ye, F. Wu [et al.] // Adv. Mater. – 2019. – V. 31. – Article No. 1806532.
17. Self-supported and flexible sulfur cathode enabled via synergistic confinement for high-energy-density lithium–sulfur batteries / Z. Wang, J. Shen, J. Liu [et al.] // Adv. Mater. – 2019. – V. 31. – Article No. 1902228.
18. Designing a highly efficient polysulfide conversion catalyst with paramontroseite for high-performance and long-life lithium-sulfur batteries / S. Wang, J. Liao, X. Yang [et al.] // Nano Energy. – 2019. – V. 57. – P. 230-240.
19. Revisiting the role of polysulfides in lithium–sulfur batteries / G. Li, S. Wang, Y. Zhang [et al.] // Adv. Mater. – 2018. – V. 30. – Article No. 1705590.
20. Self-standing sulfur cathodes enabled by 3D hierarchically porous titanium monoxide-graphene composite film for high-performance lithium-sulfur batteries / Y. Chen, S. Choi, D. Su [et al.] // Nano Energy. – 2018. – V. 47. – P. 331-339.

21. Yang, Y. Nanostructured sulfur cathodes / Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 3018-3032.
22. In situ assembly of 2D conductive vanadium disulfide with graphene as a high-sulfur-loading host for lithium–sulfur batteries / X. Zhu, W. Zhao, Y. Song [et al.] // *Adv. Energy Mater.* – 2018. – V. 8. – Article No. 1800201.
23. Suppressing the Shuttle Effect and Dendrite Growth in Lithium–Sulfur Batteries / J. Wang, S. Yi, J. Liu [et al.] // *ACS Nano.* – 2020. – V. 14. – No. 8. – P. 9819-9831.
24. Strategies for inhibiting anode dendrite growth in lithium–sulfur batteries / Y. Luo, L. Guo, M. Xiao [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. – V. 8. – P. 4629-4646.
25. The suppression of lithium dendrite growth in lithium sulfur batteries: A review / X.-L. Xu, S. Wang, H. Wang [et al.] // *Journal of Energy Storage.* – 2017. – V. 13. – P. 387-400.
26. Towards stable lithium-sulfur batteries: Mechanistic insights into electrolyte decomposition on lithium metal anode / X. Chen, T.-Zh. Hou, B. Li, [et al.] // *Energy Storage Materials.* – 2017. – V. 8. – P. 194-201.
27. Anode interface engineering and architecture design for high-performance lithium–sulfur batteries / Y. Zhao, Y. Ye, F. Wu [et al.] // *Adv. Mater.* – 2019. – V. 31. – Article No. 1806532.
28. Rational design of spontaneous reactions for protecting porous lithium electrodes in lithium–sulfur batteries / Y. X. Ren, L. Zeng, H. R. Jiang [et al.] // *Nat. Commun.* – 2019. – V. 10. – P. 3249-3277.
29. To mitigate self-discharge of lithium–sulfur batteries by optimizing ionic liquid electrolytes / L. Wang, J. Liu, S. Yuan [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – V. 9. – P. 224-231.
30. On the Factors Affecting Aging and Self-Discharge of Lithium–Sulfur Cells. Effect of Positive Electrode Composition / E. Kuzmina, E. Karaseva, A. Ivanov [et al.] // *Energy Technol.* – 2019. – Article No. 1900134.
31. Zhang, S. S. A proof-of-concept lithium/sulfur liquid battery with exceptionally high capacity density / S. S. Zhang, D. T. Tran // *Journal of Power Sources.* – 2012. – V. 211. – P. 169-172.

32. Fingerprinting Mean Composition of Lithium Polysulfide Standard Solutions by Applying High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-ray Absorption Spectroscopy / A. Robba, C. Barchasz, K. Bučar [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2020. – V. 11. – P. 5446-5450.
33. Confining Sulfur Species in Cathodes of Lithium–Sulfur Batteries: Insight into Nonpolar and Polar Matrix Surfaces / S. Li, T. Mou, G. Ren [et al.] // *ACS Energy Lett.* – 2016. – V. 1. – P. 481-489.
34. Eckert, B. Molecular Spectra of Sulfur Molecules and Solid Sulfur Allotropes / B. Eckert, R. Steudel // *Top Curr Chem.* – 2003. – V. 231. – P. 31-97.
35. Угай, Я. А. Неорганическая химия: учебное пособие / Я. А. Угай. – Москва: Высшая школа, 1989. – 316 с.
36. Karchmer, J. H. The Analytical chemistry of sulfur and its compounds: a series of monographs on analytical chemistry and its applications / J. H. Karchmer. – N. Y.: A Division of John Wiley and Sons, 1970. – T. 1. – 534 p.
37. Accurate Binding Energies for Lithium Polysulfides and Assessment of Density Functionals for Lithium–Sulfur Battery Research / Q. He, X. Liao, L. Xia [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2019. – V. 123. – No. 34. – P. 20737-20747.
38. Kamphaus, E. P. First Principles Investigation of Lithium Polysulfide Structure and Behavior in Solution / E. P. Kamphaus, P. B. Balbuena // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 39. – P. 121-140.
39. Structural and Transport Properties of Li/S Battery Electrolytes: Role of the Polysulfide Species // C. Park, A. Ronneburg, S. Risse [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – P. 10167-10177.
40. Influence of Lithium Polysulfide Clustering on the Kinetics of Electrochemical Conversion in Lithium–Sulfur Batteries / A. Gupta, A. Bhargav, J.-P. Jones [et al.] // *Chem. Mater.* – 2020. – V. 32. – No. 5. – P. 2070-2077.
41. Formation of lithium polysulfides in aprotic media / R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston [et al.] // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – V. 39. – P. 1761-1766.
42. La reduction du soufre en milieu organique / J. Badoz-Lambling, R. Bonnaterret, G. Cauquist [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 1976. – V. 21. – P. 119-131.

43. Accelerating Redox Kinetics of Lithium-Sulfur Batteries / Y. Chen, X. Gao, D. Su [et al.] // Trends in Chemistry. – 2020. – Vol. 2. – No. 11. – P. 1020-1033.
44. Electrolyte solvation chemistry for lithium-sulfur batteries with electrolyte-lean conditions / L. Kong, L. Yin, F. Xu [et al.] // Journal of Energy Chemistry. – 2021. – V. 55. – P. 80-91.
45. Electrochemical Reduction of Elemental Sulfur in Acetonitrile / T. Fujinaga, T. Kuwamoto, S. Okazaki [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1980. – V. 253 – P. 2851-2855.
46. More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects / R. Fang, S. Zhao, Z. Sun [et al.] // Advanced Materials. – 2017. – V. 29. – No. 48. – Article No. 1606823.
47. Monodispersed Sulfur Nanoparticles for Lithium-Sulfur Batteries with Theoretical Performance / H. Chen, C. Wang, W. Dong [et al.] // Nano Lett. – 2015. – V. 15. – No. 1. – P. 798-802.
48. The Progress of Li-S Batteries—Understanding of the Sulfur Redox Mechanism: Dissolved Polysulfide Ions in the Electrolytes / D. Zheng, G. Wang, D. Liu [et al.] // Adv. Mater. Technol. – 2018. – V. 3. – No. 9. – Article No. 1700233.
49. Теоретическое исследование электрохимического восстановления серы в литий-серных ячейках: образование октасульфида лития / Э. М. Хамитов, Е. В. Кузьмина, Д. В. Колосницын [и др.] // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 6. – С. 895-899.
50. Schön, P. Revealing the complex sulfur reduction mechanism using cyclic voltammetry simulation / P. Schön, U. Krewer // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 373. – No. 12. – Article No. 137523.
51. Zou, Q. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-vis Spectroscopic Study / Q. Zou, Y.-C. Lu // J. Phys. Chem. Lett. – 2016. – V. 7. – P. 1518-1525.
52. Investigation of the Li-S Battery Mechanism by Real-Time Monitoring of the Changes of Sulfur and Polysulfide Species during the Discharge and Charge / D. Zheng, D. Liu, J. B. Harris [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2017. – V. 9. – P. 4326-4332.

53. Почему количество электролита влияет на характеристики литий-серных ячеек / В. С. Колосницын, Е. В. Карасева, Е. В. Кузьмина [и др.] // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – № 3. – С. 315-325.
54. Song, M.-K. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities / M. -K. Song, E. J. Cairns, Zhang Y. // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 2186-2204.
55. A review of recent developments in rechargeable lithium-sulfur batteries / W. Kang, N. Deng, J. Ju [et al.] // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – P. 16541-16588.
56. Assary, R. S. / Toward a Molecular Understanding of Energetics in Li-S Batteries Using Nonaqueous Electrolytes: A High-Level Quantum Chemical Study / R. S. Assary, L. A. Curtiss, J. S. Moore // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – No. 22. – P. 11545-11558.
57. Моделирование процессов, вызывающих снижение ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования / Д.В. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева / Известия уфимского научного центра РАН – 2020. – Т. – № 1. – С. 100-105.
58. Kolosnitsyn, V. S. On the Reasons for Low Sulphur Utilization in the Lithium-Sulphur Batteries / V. S. Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 274 – P. 203-210.
59. Lowe, M. A. Mechanistic insights into operational lithium–sulfur batteries by in situ x-ray diffraction and absorption spectroscopy / M. A. Lowe, J. Gao, H. D. Abruña // *Rsc Adv*. – 2014. – V. 4. – P. 18347-18353.
60. Simultaneous Monitoring of Crystalline Active Materials and Resistance Evolution in Lithium–Sulfur Batteries / Y.-C. Chien, A. S. Menon, W. R. Brant [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – No. 3. – P. 1449-1456.
61. Polysulfide species in various electrolytes of Li-S batteries – a chromatographic investigation / Urban Košir, Irena Kralj Cigic, Jernej Markelj [et al.] // *Electrochimica Acta*. -2020. – V. 363.
62. Formation of lithium polysulfides in aprotic media / R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston [et al.] // *J. inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – V.39. – P. 1761-1766.

63. A study of the electrochemical processes in lithium-sulphur cells by impedance spectroscopy / V. S.Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, E. V.Karaseva [et al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – No. 3. – P. 1478-1482.
64. Electrochemical Impedance Spectroscopy study of a Lithium / Sulfur battery: modeling and analysis of capacity fading / Z. Deng, Z. Zhang, Y. [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2013. – V. 160. – No. 4. – P. 553-558.
65. Investigations of Lithium–Sulfur Batteries using Electrochemical Impedance Spectroscopy / N. A. Cañas, K. Hirose, B. Pascucci [et al.] // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 97. – P. 42-51.
66. Study of the discharge/charge process of Lithium–Sulfur Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy / X. Qiu, Q. Hua, L. Zheng [et al.] // RSC Adv. – 2020. – V. 10. – P. 5283-5293.
67. Scheers, J. A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries / J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 255. – P. 204-218.
68. Effects of Liquid Electrolytes on the Charge Discharge Performance of Rechargeable Lithium / Sulfur Batteries Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies / J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – P. 25132-25137.
69. Колосницын, В. С. / Электрохимия литиевого электрода в растворах полисульфидов лития / В. С. Колосницын, Е.В. Карасева, А.Л. Иванов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 5. – С. 609-614.
70. Engineering High-Performance Sulfur Electrode from Industrial Conductive Carbons / N. Ding, J. Yang, X. Li [et al.] // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2019. – V. 7 (5). – P. 5515-5523.
71. Effect of electrolyte on the nanostructure of the solid electrolyte interphase (SEI) and performance of Lithium metal anodes / S. Jurng, Z. L. Brown, J. Kim [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2018. – V. 11. – P. 2600-2608.
72. Bieker, G. Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode / G. Bieker, M. Winter, P. Bieker // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – P. 8670-8679.

73. Sulfur redistribution between positive and negative electrodes of lithium-sulfur cells during cycling / E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, D. V. Kolosnitsyn [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 400. – P. 511-517.
74. Zhang, S. S. Role of LiNO_3 in rechargeable lithium/sulfur battery / S. S. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 70. – P. 344-348.
75. Properties of surface film on lithium anode with LiNO_3 as lithium salt in electrolyte solution for lithium-sulfur batteries / S. Xiong, K. Xie, Y. Diao [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 83. – No. 12. – P. 78-86.
76. Zhang, S. S. / Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions / S. S. Zhang // *J. Power Sources*. – 2013. – V. 231. – P. 153-162.
77. Kolosnitsyn, V. S. Influence of Lithium Salts on Physicochemical Properties of Lithium Polysulphide Solutions in Sulfolane / V. S. Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva // 215th ECS Meeting, Abstract № 184. The Electrochemical Society – San Francisco, CA, 24 – 29 May 2009.
78. Karaseva E.V., The mechanism of effect of support salt concentration in electrolyte on performance of lithium-sulfur cells / E.V. Karaseva, E.V. Kuzmina, D.V. Kolosnitsyn, N.V. Shakirova, L.V. Sheina, V.S. Kolosnitsyn // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 296. – P. 1102-1114
79. Кузьмина, Е. В. Физико-химические свойства растворов полисульфидов лития в органических растворителях: диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / Кузьмина Елена Владимировна. – Уфа, 2009. – 184 с.
80. Нелинейная структурная модель аккумулятора, исследование процессов релаксации после заряда / Н. Е. Галушкин, Н. Н. Язвинская, Д. Н. Галушкин [и др.] // *Электрохимическая энергетика*. – 2014. – Т. 14. – № 1. – С. 45–50.
81. Моделирование зарядно-разрядных процессов на кадмиевом электроде никель-кадмиевого аккумулятора / М. В. Аксютенок, А. А. Москвичев, Ю. Л. Гунько [и др.] // *Химия и химическая технология*. – 2012. – Т. 55. – № 4. – С. 96-99.

82. Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries / I. D. Michelis, F. Ferella, E. Karakaya [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2007. – № 172 (2). – P. 975-983.
83. Battery Aging Prediction Using Input-Time-Delayed Based on an Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System and a Group Method of Data Handling Techniques / O. Rahbari, C. Mayet, N. Omar [et al.] // *Applied Sciences*. – 2018. – № 8. – P. 1301-1316.
84. Design and implementation of state-of charge estimation based on backpropagation neural network for smart uninterruptible power system / S. Li, S. Li, H. Zhao [et al.] // *International Journal of Distributed Sensor Networks*. – 2019. – V. 15(12).
85. Peukert, W. Über die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke bei Bleiakkumzalatoren / W. Peukert // *Elektrotechn. Z.* – 1987. – № 20. – P. 251-345.
86. Романов, В. В. Химические источники тока / В. В. Романов, Ю. М. Хашев. – М.: Сов. Радио, 1978. – 383 с.
87. Варыпаев, В. Н. Химические источники тока / В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский. – М.: Высшая школа, 1990. – 239 с.
88. Агуф, И. А. Некоторые вопросы теории пористого электрода и процессы, протекающие в свинцовом аккумуляторе: сб. работ по ХИТ. / И. А. Агуф. – Л.: Энергия, 1968. – 312 с.
89. Дасоян, М. А. Основы расчета конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов / М. А. Дасоян, И. А. Агуф. – Л.: Энергия, 1978. – 152 с.
90. Коровин, Н. В. Химические источники тока: справочник / Н. В. Коровин, А. М. Скундин. – М.: МЭИ, 2003. – 733 с.
91. Фёдоров, А. Внутреннее сопротивление химических источников тока и его измерение / А. Фёдоров, С. Сарапов // *Компоненты и технологии*. – 2013. – №3. – С. 230-232.
92. Галушкин Н. Е. Анализ эмпирических зависимостей, описывающих разряд щелочных аккумуляторов / Н. Е. Галушкин, Н. Н. Галушкина // *Электрохимическая энергетика*. – 2005. – Т. 5. – № 1. – С. 43-50.

93. Дасоян, М. А. Современная теория свинцового аккумулятора / М. А. Дасоян, И. А. Агуф – Л.: Энергия, 1975. – 312 с.
94. Shepherd, C. M. Design of Primary and Secondary cells / C. M. Shepherd // J. Electrochem. Soc. – 1965. – V. 112. – № 7. – P. 657-664.
95. Хаскина, С. М. Математическое моделирование разрядных кривых химических источников тока: сб. работ по ХИТ. / С. М. Хаскина, И. Ф. Даниленко. – Л.: Энергия, 1981. – С. 34-38.
96. Романов, В. В. Химические источники тока / В. В. Романов, Ю.М. Хашев. – М.: Советское радио. – 1978.
97. Атабеков, Г. И. Теоретические основы электротехники. Линейные электрические цепи: учебное пособие / Г. И. Атабеков. – СПб.: Лань, 2009. – 592 с.
98. Копылов, А. Н. Моделирование одного класса временных рядов с использованием искусственных нейронных сетей / А. Н. Копылов // Вестник воронежского института МВД России. – 2018. – № 4. – С. 51-56.
99. Cybenko, G. Approximation by Superpositions of a Sigmoidal Function / G. Cybenko // Math. Control Signals Systems. – 1989. – № 2. – P. 303-314.
100. Mikhaylik, Y. V. Polysulfide Shuttle Study in the Li-S Battery System / Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge/ Journal of The Electrochemical Society. – 2004. – № 151 (11). – P. 1969-1976.
101. Moy, D. Direct Measurement of Polysulfide Shuttle Current: A Window into Understanding the Performance of Lithium-Sulfur Cells / D. Moy, A. Manivannan, S. R. Narayanan // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – № 162 (1). – A. 1-7.
102. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model / S. Risse, S. Angioletti-Uberti, J. Dzubiella [et al.] // Journal of Power Sources. – 2014. – № 267. – P. 648-654.
103. Kumaresan, K. A Mathematical Model for a Lithium-Sulfur Cell / K. Kumaresan, Y. Mikhaylik, R. E. White. // Journal of the Electrochemical Society. – 2008. – № 155 (8). – P. 576-582.

104. Marinescu, M. A zero dimensional model of lithium–sulfur batteries during charge and discharge / M. Marinescu, T. Zhang, G. J. Offer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – № 18. – P. 584-593.
105. Irreversible vs Reversible Capacity Fade of Lithium-Sulfur Batteries during Cycling: The Effects of Precipitation and Shuttle / M. Marinescu, L. O'Neill, T. Zhang [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2018. – № 165 (1). – P. 6107-6118.
106. Parfitt, C. E. Characterisation modelling and management of lithium-sulphur batteries for spacecraft applications: thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Spacecraft Engineering / Claire Elizabeth Parfitt; University of Warwick, School of Engineering. – Warwick, 2012. – 242 p.
107. Electrochemical impedance spectroscopy-based electric circuit modeling of lithium-sulfur batteries during a discharging state / D.-I. Stroe, V. Knap, M. Swierczynski [et al.] // *IEEE Transactions on Industry Applications.* – 2019. – № 55 (1). – P. 631-637.
108. Impedance response of porous carbon cathodes in polysulfide redox system / S. D. Talian, J. Moskon, R. Dominko [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2019. – P. 169-179.
109. Modeling of lithium-sulfur batteries incorporating the effect of Li₂S precipitation / Y. X. Ren, T. S. Zhao, M. Liu [et al.] // *Journal of Power Sources.* – 2016. – № 336. – P. 115-125.
110. Adiabatic and Nonadiabatic Charge Transport in Li–S Batteries / H. Park, N. Kumar, M. Melander [et al.] // *Chem. Mater.* – 2018. – № 30 (3). – P. 915-928.
111. Modeling and theoretical design of next-generation lithium metal batteries / Y. Fana, X. Chenb, D. Legutic [et al.] // *Energy Storage Materials.* – 2019. – № 16. – P. 169-193.
112. Хижняков, Ю. Н. Алгоритмы нечёткого, нейронного и нейронечеткого управления в системах реального времени: учебное пособие / Ю. Н. Хижняков. – Пермь: изд-во ПНИПУ, 2013. – 160 с.
113. A new battery capacity indicator for nickel–metal hydride battery powered electric vehicles using adaptive neuro-fuzzy inference system / K. T. Chau, K. C. Wu,

- C. C. Chan [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2003. – № 44. – P. 2059-2071.
114. Chau, K.T. A new battery capacity indicator for lithium-ion battery powered electric vehicles using adaptive neuro-fuzzy inference system / K. T. Chau, K. C. Wu, C. C. Chan // Energy Conversion and Management. – 2004. – № 45. – P. 1681-1692.
115. Adaptive On-line State-of-available-power Prediction of Lithium-ion Batteries / C. Fleischer, W. Waag, Z.Bai [et al.] // Journal of power electronics. – 2013. – № 13. – P. 516-527.
116. Lithium-Sulfur Battery State-of-Charge Observability Analysis and Estimation / A. Fotouhi, D. J. Auger, S. Longo [et al.] // IEEE transactions on power electronics. – 2018. – V. 33. – № 7. – P. 5847-5859.
117. appmeas.co.uk : сайт. – Aldermaston, 2004. – URL: <http://www.appmeas.co.uk/> (дата обращения: 1.04.2021).
118. Multichannel potentiostat-galvanostat for cycling of batteries and electrochemical cells / S. E. Mochalov, A. V. Antipin, A. R. Nurgaliev [et al.] // Electrochemical energy (in Russian). – 2015. – V. 13. – No. 3. – P. 144.
119. Rubenbauera, H. Definitions and reference values for battery systems in electrical power grids / H. Rubenbauera, S. Henningerb // Journal of Energy Storage. – 2017. – V.12. – P. 87-107.
120. Living, G. Control of Hybrid Electrical Vehicles, Electric Vehicles / G. Living, V. Horga, M. Raoi, M. Albu // Modeling and Simulations : book / Dr. Seref Soylu [ed.]. – ISBN 978-953-307-477-1. – Izmit: InTech. – P. 41-66.
121. An Inverse Method for Estimating the Electrochemical Parameters of Lithium-Ion Batteries I. Methodology / A. Jokar, B. Rajabloo, M. Desilets [et al.] // Journal of the electrochemical society. – 2016. – V.163. – P. A2876-A2886.
122. BioLogic.net : сайт. – Seyssinet-Pariset, 2019. – URL: [https://www.biologic.net/products/potentiostat-galvanostateis/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.biologic.net/products/potentiostat-galvanostateis/?filter[division]=ec-lab) (дата обращения: 1.04.2021).
123. Maccor.com : сайт. – Tulsa, 2018. – URL: <http://www.maccor.com/Products/LabEquipment.aspx> (дата обращения: 30.03.2021).

124. Arbin.com : сайт. – College Station, 2016. – URL: <https://www.arbin.com/> (дата обращения: 30.03.2021).
125. BioLogic.net : сайт. – Seyssinet-Pariset, 2019. – URL: [https://www.biologic.net/software/ec-lab-software/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.biologic.net/software/ec-lab-software/?filter[division]=ec-lab) (дата обращения: 1.04.2021).
126. BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS. URL: [https://www.biologic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.biologic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter[division]=ec-lab) (дата обращения: 1.04.2021).
127. embarcadero.com : сайт. – Austin, 2021. – URL: <https://www.embarcadero.com/ru/products/delphi> (дата обращения: 4.04.2021).
128. ISO/IEC, 62600-1:2011, Marine energy – Wave, tidal and other water current converters, Part 1: Terminology, International Organization for Standardization. – Geneva, Switzerland, 2011. – 83 p.
129. ГОСТ 15596-82 Источники тока химические. Термины и определения. Официальное издание. – Москва : Издательство стандартов, 1982. – 14 с.
130. Антонишен, И. В. Способ измерения внутреннего сопротивления химических источников тока / И. В. Антонишен, В. И. Туев, М. В. Южанин // Доклады ТУСУР. – 2010. – № 2(22). – Ч. 2. – С. 183-186.
131. Precise Analysis of Resistance Components and Estimation of Number of Particles in Li-Ion Battery Electrode Sheets Using LiCoO₂ Single-Particle Electrochemical Properties / T. Saito, K. Nishikawa, T. Nakamura [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 2020. – V. 124. – №31. – P. 16758-16762.
132. Электрохимический калориметр теплового потока / С. Э. Мочалов, А. Р. Нургалиев, А. В. Антипин [и др.] // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – С. 506-513.
133. ГОСТ Р МЭК 62620-2016 Аккумуляторы и батареи литиевые для промышленных применений. Официальное издание. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 24 с.
134. Фёдоров, А. Внутреннее сопротивление химических источников тока и его измерение / А. Фёдоров, С. Сарапов // Компоненты и технологии. – 2013. – №3. – С. 230-232.

135. Многоканальный потенциостат-гальваностат для циклических испытаний аккумуляторов и электрохимических ячеек / С. Э. Мочалов, А. В. Антипин, А. Р. Нургалиев [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15. – № 1. – С. 45-50.
136. Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies / J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – No. 50. – P. 25132–25137.
137. Carbon- Based Anodes for Lithium Sulfur Full Cells with High Cycle Stability / J. Bruckner, S. Thieme, F. Bottger-Hiller [et al.] // Advanced functional materials– 2014. – V. 24. – No. 9. – P. 1284–1289.
138. Карапетян, Ю. А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю. А. Карапетян, В. Н. Эйчис. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
139. Conway, B. E. Electrochemical supercapacitors / B. E. Conway. – N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 685 P.
140. Nazri, G.-A. Pistoia G. Lithium batteries. Science and technology / G.-A. Nazri. – New York, 2004. – 708 p.
141. Brouillette, D. Effect of viscosity and volume on the specific conductivity of lithium salts in solvent mixtures / D. Brouillette, G. Perron, J. E. Desnoyers // J. Electrochimica Acta. – 1999. – V. 44. – P. 4721-4742.
142. Physicochemical and Electrochemical Properties of Sulfolane Solutions of Lithium Salts / V. S.Kolosnitsyn, L. V. Sheina, S. E. Mochalov // Rus. J. Electrochemistry. – 2008. – V. 44. – No. 5. – P. 620-623.
143. Ion salvation in carbonate-based lithium battery electrolyte solutions / R. Nae-jus, R. Coudert, P. Willmann [et al.] // Electrochimica Acta . – 1998. – V. 43. – N. 3-4. – P. 275-284.
144. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties / H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J.Zhang [et al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – P. 3623-3632.

145. Structure-conductivity relationship in divalent polymer electrolytes / M. D. Glasse, R. J. Latham, R. G. Linford [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 53-56. – P. 1111-1117.
146. Linert, W. Donor Numbers of Anions in Solution: the Use of Solvatochromic Lewis Acid-Base Indicators / W. Linert, R. F. Jameson, A. Taha // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1993. – V. 23. – P. 3181-3186.
147. De, R. Ion Association and Solvation Behavior of Some 1-1 Electrolytes in 2-Ethoxyethanol Probed by a Conductometric Study / R. De, C. Guha, B. Das // *J. Solution. Chem.* – 2006. – V. 35. – P. 1505-1514.
148. Колосницын, В. С. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане / В. С. Колосницын, Л. В. Шеина, С. Э. Мочалов // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. – № 5. – С. 620-623.
149. Hamann C. H., Hamnett A., Vielstich W. *Electrochemistry*. – Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998. – X P.
150. Есин О. // *Acta physicochim. USSR*. – 1940. – V.13. – P. 429.
151. Иванов, А. Л. Электрохимия литиевого электрода в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / Иванов Алексей Леонидович. – Уфа, 2011. – 185 с.
152. Экспериментальные и теоретические исследования механизмов необратимых процессов в литий-серных аккумуляторах: отчёт по проекту РНФ № 17-73-20115 / Е. В. Кузьмина и др. – Уфа : УФИХ УФИЦ РАН, 2020. – 75 с.
153. Ксенжек, О. С. Пористые электроды. Теория, методы исследования, некоторые вопросы применения: диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук / Ксенжек Октавиан Станиславович. – Днепропетровск, 1965. – 298 с.
154. Основы инженерных расчётов электрохимических систем с распределёнными параметрами: задачник / И. Б. Мурашова, В. М. Рудой, Т. Н. Останина, А. Б. Даринцева, А. Е. Новиков. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – 96 с.

155. Newman, J. S. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes / J. S. Newman, C. W. Tobias // J. Electrochem. Soc. – 1962. – V. 109. — P. 1183-1191.
156. Newman, J. Electrochemical System: book / J. Newman, E. K. Thomas-Alyea. – 3rd ed. – Canada: John Wiley & Sons, 2014. – 641 p.
157. Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов / Д. В. Колосницын, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын // Электрохимическая энергетика. –2019. –Т. 19, – № 1. – С. 48–59
158. О возможности моделирования разрядных характеристик литий-серных аккумуляторов с использованием нечётких нейронных сетей / Д. В. Колосницын, Е. В. Карасева, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын // Электрохимия. – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 190-194.