

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Уфа – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории электрохимии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН))

Научный руководитель:

Кузьмина Елена Владимировна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Бушкова Ольга Викторовна

доктор химических наук, заведующая лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук

Иткис Даниил Михайлович

кандидат химических наук, заведующий лабораторией химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится 15 сентября 2021 года в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69, (УФИХ УФИЦ РАН, конференц-зал). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу:

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2021/06/2021_7_kolosnytsyndv_dissertatsiya-0.pdf

Автореферат разослан 7 июля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Цыпышева И.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Электрохимические накопители энергии (электрохимические аккумуляторы) получили широкое распространение в самых разнообразных областях современной техники – портативной электронике, электротранспорте, сетевых системах хранения энергии и других отраслях. Сферы применения электрохимических аккумуляторов постоянно 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 (ЛИА). Удельная энергия ЛИА достигла 250-270 Вт·ч/кг, а длительность циклирования – 2000-6000 циклов. Однако современные потребности в мобильных источниках энергии требуют создания аккумуляторов с более высокой удельной энергией. Поскольку удельная энергия ЛИА достигла своего предела, дальнейшее увеличение удельной энергии аккумуляторов может быть обеспечено применением 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. Исходя из общих оценок, можно ожидать, что на основе электрохимической системы Li-S могут быть созданы аккумуляторы с удельной энергией, достигающей 500-700 Вт·ч/кг и выше. Однако удельная энергия разработанных прототипов литий-серных аккумуляторов (ЛСА) лежит в диапазоне 200-400 Вт·ч/кг, а длительность циклирования не превышает нескольких сотен циклов. Увеличение удельной энергии ЛСА требует проведения как экспериментальных, так и расчётных исследований, направленных на выявление факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на их энергетические и эксплуатационные характеристики. Сочетание экспериментальных, теоретических и расчётных методов исследований позволит максимально эффективно решить проблему создания ЛСА с высокой удельной энергией, мощностью и длительным циклированием. Другой проблемой, возникающей при проведении исследований, направленных на разработку аккумуляторов с высокой удельной энергией, является необходимость быстрой и квалифицированной обработки больших массивов экспериментальных данных, полученных при циклировании аккумуляторных ячеек при различных условиях. Квалифицированная обработка массивов получаемой информации требует больших временных и трудовых затрат.

Таким образом, *актуальным* является выявление факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на закономерности и глубину протекания 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, полученной при исследованиях электрохимических свойств аккумуляторных ячеек, квалифицированный анализ результатов исследований и их представление в удобной для анализа форме.

Степень разработанности темы исследования. Привлекательность электрохимической системы литий-сера для создания электрохимических накопителей с высокой удельной энергией вызывает огромный исследовательский интерес. Ежегодно публикуются около тысячи работ, посвящённых изучению закономерностей протекания электрохимических и сопро-

обладающих их физико-химических процессов на положительных и отрицательных электродах ЛСА, разработке новых электродных материалов и электролитов, моделированию как отдельных процессов, так и в целом ЛСА. Однако, несмотря на большой объём проведённых 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 ЛСА. 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 ЛСА.

Целью работы было установление взаимосвязей между составом электролитов и 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**:

- экспериментальные исследования влияния состава электролитов, соотношения электролит/сера и поверхностной ёмкости серного электрода на глубину электрохимического восстановления серы;
- разработка методологии и программного обеспечения для обработки больших массивов экспериментальных данных электрохимических исследований;
- 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;
- проведение расчётов влияния различных факторов на энергетические характеристики и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов. Оценка величины максимально возможной (достижимой) удельной энергии ЛСА.
- оценка возможности применения технологий искусственных нейронных сетей для моделирования и прогнозирования характеристик ЛСА.

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 (ПС). Предложена формула для расчёта количества электролита, необходимого для обеспечения полного электрохимического восстановления серы при разряде ЛСА.

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 ЛСА в процессе циклирова-

ния 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.

Впервые 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. 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 ёмкости 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.

Степень достоверности и апробация результатов. 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.

Диссертант принимал участие в работах, выполнявшихся в лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН в рамках государственного задания по тем. карте № 0246-2018-0031, 0246-2019-0035 «Развитие методов повышения эффективности аккумулирования электрической энергии в электрохимических системах различного типа. Разработка новых электролитов и электродных материалов для суперконденсаторов, литиевых и литий-ионных аккумуляторов, повышающих их удельную энергию, мощность и длительность эксплуатации», а также при выполнении проектов РФФИ №16-29-06190 «Разработка и исследования новых материалов на основе графена и его функционализированных производных для литий-серных аккумуляторов с высокой удельной энергией и мощностью», РФФИ №17-73-20115 «Экспериментальные и теоретические исследования механизмов необратимых процессов в литий-серных аккумуляторах», ФПИ «Заряд А».

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 самостоятельно разработал программное обеспечение для моделирования энергетических и эксплуатационных характеристик литий-серных аккумуляторов и изучил расчётными методами влияние состава электролитов и электродов на энергетику ЛСА. Автор диссертационной работы с помощью разработанных моделей различного типа изучил возможность применения нейро-сетевых технологий для моделирования характеристик ЛСА.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-6), заключения, выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 216 страницах машинописного текста, включая 71 рисунок и 9 таблиц. Список литературы содержит 153 наименования.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, старшему научному сотруднику лаборатории 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 лаборатории 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновываются актуальность исследования, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования. **Глава 1** – литературный обзор «Влияние состава и физико-химических свойств электролитных систем на закономерности электрохимического восстановления серы и удельную энергию литий-серных аккумуляторов. Экспериментальные исследования и моделирование» посвящён анализу научной литературы о современных представлениях об основных электрохимических и физико-химических процессах, протекающих в литий-серных аккумуляторах при их разряде и заряде. Описаны свойства растворов ПС, электролитов и составы положительных электродов ЛСА. Рассмотрены процессы, приводящие к уменьшению ёмкости ЛСА в процессе циклирования. Также рассмотрены подходы к моделированию электрохимических аккумуляторов в целом и ЛСА в частности. Описаны статистические, эмпирические электрохимические модели аккумуляторов, модели на основе эквивалентных схем замещения, модели на основе искусственных нейронных сетей. **Глава 2** – описаны использованные реактивы и реагенты, электрохимические ячейки, приборы, оборудование и методы исследований. Во всех исследованиях, если не оговорено специально, состав положительных электродов литий-серных ячеек был 70% вес. S, 10% вес. углеродная сажа Ketjenblack® EC-600JD и 20% вес. полиэтиленоксид (ПЭО, ММ 4×10^6). Содержание серы соответствовало ~ 2 мА·ч/см². Все эксперименты выполнены при 30 °С.

В **третьей главе** описана методология и разработанное программное обеспечение «ElChemLab, Data Analyzer» для обработки экспериментальных данных, полученных при циклировании электрохимических аккумуляторов с помощью батарейных тестеров различных производителей.

1. Влияние состава и физико-химических свойств электролитных систем на закономерности электрохимического восстановления серы и удельную энергию литий-серных аккумуляторов

Теоретическую удельную энергию ЛСА обычно рассчитывают, исходя из веса компонентов, непосредственно участвующих в электрохимических реакциях, т.е. веса S и Li. Однако, и элементарная сера и сульфид лития не обладают электрохимической активностью, и для их вовлечения в электрохимические реакции необходим растворитель. Ранее было показано, что минимальное количество растворителя, необходимого для полного электрохимического восстановления серы, определяется составом сольватного комплекса Li₂S₄. Расчёты показали (Таблица 1), что учёт веса растворителя существенно снижает значение удельной энергии электрохимической системы Li-S.

Минимальное количество электролита, необходимого для полного электрохимического восстановления серы, определяется концентрацией фоновых солей, входящих в состав электролита, составом сольватов фоновых солей и составом сольватных комплексов ПС, образующихся в электрохимических реакциях.

Для расчёта весового количества электролита, необходимого для полного электрохимического восстановления серы в ЛСА, нами предложено уравнение 1:

$$G_{\text{Solv}} = \frac{Q \cdot n_{\text{PS}} \cdot \text{MM}_{\text{Solv}}}{n \cdot F} \cdot \left(\frac{\rho \cdot 1000}{\rho \cdot 1000 - (C \cdot \text{MM}_{\text{Salt}} + C \cdot n_{\text{Salt}} \cdot \text{MM}_{\text{Solv}})} \right) \quad (1)$$

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_{Solvent} – молекулярная масса электролитного растворителя, г/моль; MM_{Salt} – молекулярная масса фоновой соли, г/моль; C – концентрация соли в электролите, моль/л; n_{Salt} – сольватное число иона лития фоновой соли; F – постоянная Фарадея (26.8 А·ч); n – число атомов серы в тетрасульфиде лития; ρ – плотность электролита, г/мл.

Таблица 1 – Удельная энергия электрохимической системы Li-S с учётом веса растворителя, Вт·ч/кг

	1,3-Диоксолан	1,2-Диметоксиэтан	Сульфолан	Диметиловый эфир триэтиленгликоля
	Молекулярная масса растворителя в сольватном комплексе $Li_2S_4 \cdot n \text{ Solvent}$			
n	74.08	90.1	120	178.2 (44.5 на одну сольватирующую группу)
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

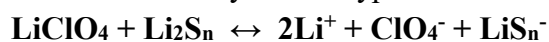
Расчёты показали, что и молекулярная масса электролитных растворителей, и молекулярная масса и концентрация фоновой соли оказывают существенное влияние на количество электролита, необходимого для полного восстановления серы (Таблица 2).

Таблица 2 – Влияние состава электролита на его количество, необходимое для полного электрохимического восстановления серы

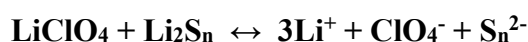
Концентрация соли в электролите, М	Молекулярная масса соли, г/моль	Молекулярная масса растворителя, г/моль	Сольватное число иона лития		Количество электролита, г/А·ч
			в сольватном комплексе фоновой соли	в сольватном комплексе тетрасульфида лития	
<i>Раствор $LiClO_4$ в сульфолане</i>					
1.0	106.9	120	4	2	3.94
0.5					2.85
0.1					2.34
<i>Раствор $LiSO_3CF_3$ в сульфолане</i>					
1.0	156	120	4	2	5.31
0.5					3.15
0.1					2.38
<i>Раствор $LiClO_4$ в 1,3-диоксолане</i>					
1.0	106.9	74.1	4	2	2.18
0.5					1.69
0.1					1.44
<i>Раствор $LiClO_4$ в 1,2-диметоксиэтаноле</i>					
1.0	106.9	90.1	4	2	2.92
0.5					2.13
0.1					1.76

Важным вопросом является вопрос об оптимальной концентрации фоновой соли в электролитах ЛСА. 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 1М. 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 лития 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 ЛСА, показывает, что выбор оптимальной концентрации фоновой соли в электролите представляет собой сложную и неоднозначную задачу. Важным является и вопрос о выборе вида фоновой соли для электролитов ЛСА. Для достижения максимальной электропроводности в качестве фоновых солей выбирают соли с объёмными анионами, которые хорошо диссоциируют в апротонных диполярных растворителях. Обычно, также, как и в электролитах ЛИА, концентрацию фоновой соли в электролитах ЛСА выбирают исходя из достижения максимальной электропроводности электролитного раствора. Однако при выборе оптимальной концентрации фоновой соли в электролитах ЛСА необходимо учитывать и влияние солей на процессы электролитической диссоциации полисульфидов лития. В электролитных растворах ЛСА, содержащих как фоновые соли, так и полисульфиды лития, существуют сложные равновесия, которые могут быть описаны следующими уравнениями:



или



Из этих уравнений следует, что формы существования полисульфидов лития в электролитных растворах определяются концентрациями фоновых солей, концентрацией ПС и степенью их полисульфидности, а также и донорными свойствами анионов фоновых солей. Поскольку реакционная способность ПС 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 ПС. Таким образом, одним из наиболее важных вопросов при разработке электролитов для ЛСА является вопрос о выборе фоновой соли и её концентрации в электролитном растворе.

1.1 Влияние природы аниона и концентрации фоновой соли

Электролит в ЛСА играет более существенную роль, чем в ЛИА. Он не только обеспечивает протекание электрохимических реакций и межэлектродный ионный перенос, но и является растворителем S и Li_2S_n , образующихся при электрохимическом восстановлении серы (разряде ЛСА) и окислении сульфида лития (заряде ЛСА). Электрохимические процессы, протекающие в ЛСА при их заряде и разряде, сопровождаются сопутствующими физико-химическими процессами – переноса серы и полисульфидов лития (транспортными процессами), диспропорционирования, электролитической и гомолитической диссоциации ПС, фазовыми про-

цессами (процессами осаждения и растворения серы и сульфида лития). 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. Для решения вопроса о наиболее предпочтительной концентрации фоновых солей в электролитах ЛСА нами было изучено влияние концентрации фоновых солей на основные закономерности циклирования ЛСА.

В качестве объектов исследований были выбраны две соли LiClO_4 ($\text{DN}=8.4$) и LiSO_3CF_3 ($\text{DN}=16.9$), т.е. соли с анионами, существенно различающимися по своим донорным свойствам. Результаты исследований влияния природы и концентрации фоновых солей на закономерности процессов, происходящих при разряде литий-серных ячеек суммированы на рисунке 1.

Как следует из полученных экспериментальных данных (Рисунок 1), и природа аниона фоновой соли и концентрация фоновой соли оказывают влияние как на глубину электрохимического восстановления серы, так и разрядное напряжение литий-серных ячеек (ЛСЯ). Наибольшая глубина восстановления серы наблюдаются в электролитах на основе трифторметансульфоната (трифлата) лития.

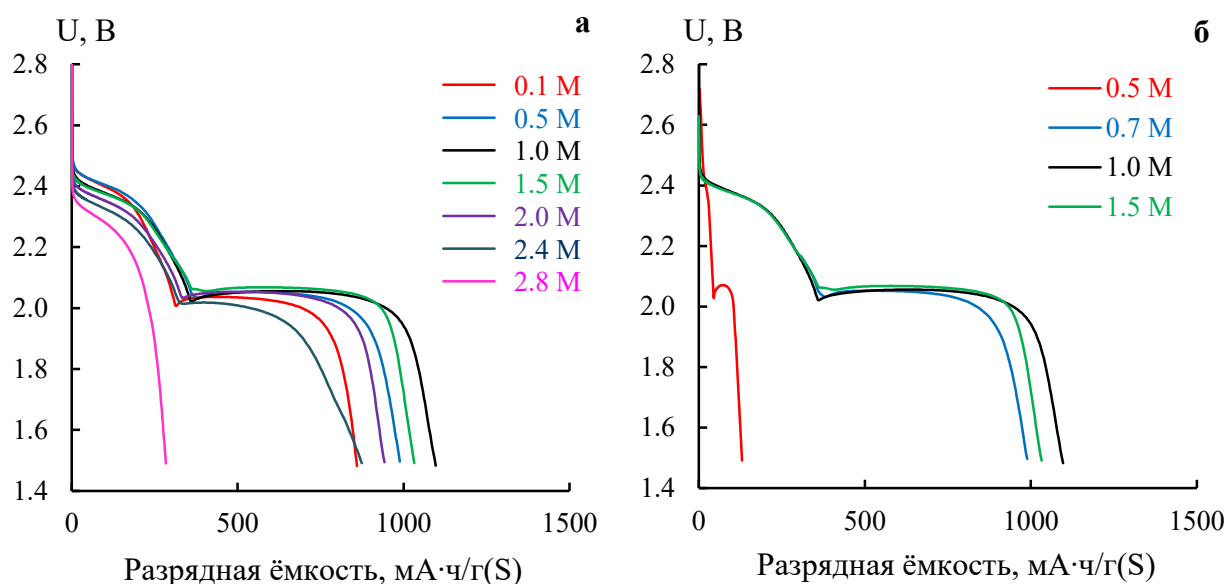


Рисунок 1 – Влияние концентрации соли на разрядные кривые 2-го цикла литий-серных ячеек с электролитами на основе растворов перхлората (а) и трифлата (б) лития в сульфолане. Концентрация солей указана в легенде.

Условия циклирования: $i_{\text{заряд}} = 0.3 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{разряд}} = 0.3 \text{ mA/cm}^2$, $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Величина разрядного напряжения позволяет судить о скорости электрохимических процессов. Из полученных результатов следует, что скорость электрохимического восстановления длинноцепных ПС (Li_2S_n , $n>4$) (высоковольтная площадка на разрядных кривых) не зависит от природы фоновых солей и уменьшается с ростом их концентрации (Рисунок 2). Судя по характеру изменения разрядного напряжения, скорость восстановления средне- и короткоцепных ПС ($n\leq 4$) (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 LiClO_4 выше, чем в электролитах на основе LiSO_3CF_3 .

Полученные результаты неожиданны и требуют тщательного осмысления. LiClO_4 хорошо диссоциирует в электролитных растворах и сдвигает равновесие электролитической диссоциации ПС в сторону образования молекулярных форм. Молекулярные формы Li_2S_n более легко подвергаются электрохимическому восстановлению, чем анионные формы. Поскольку скорость электрохимического восстановления серы уменьшается по мере увеличения степени её восстановления, следовало бы ожидать, что бóльшая глубина восстановления серы и более высокая скорость электрохимических процессов будут достигаться в ячейках с электролитами на основе LiClO_4 . Однако, бóльшая глубина электрохимического восстановления серы достигается в электролитах на основе LiSO_3CF_3 . Кажущиеся противоречия между ожидаемыми и экспериментально наблюдаемыми закономерностями электрохимического восстановления серы могут быть объяснены следующим образом. Положительный электрод ЛСА - пористый. 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, обращённой к отрицательному электроду). Так как в процессе электрохимического восстановления серы образуются растворимые ПС, в процессе разряда может происходить перераспределение серы по объёму пористого положительного электрода. Вследствие бóльшей скорости электрохимических реакции на лицевой поверхности электрода концентрация растворенных форм ПС будет изменяться в бóльшей степени, чем в глубине электрода. В результате этого будет происходить вытеснение S на лицевую поверхность электрода. Конечные продукты электрохимических превращений - S и Li_2S - 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 ПС по объёму положительного электрода является крайне нежелательным явлением, приводящим к пассивации лицевой поверхности положительного электрода и снижению его ёмкости.

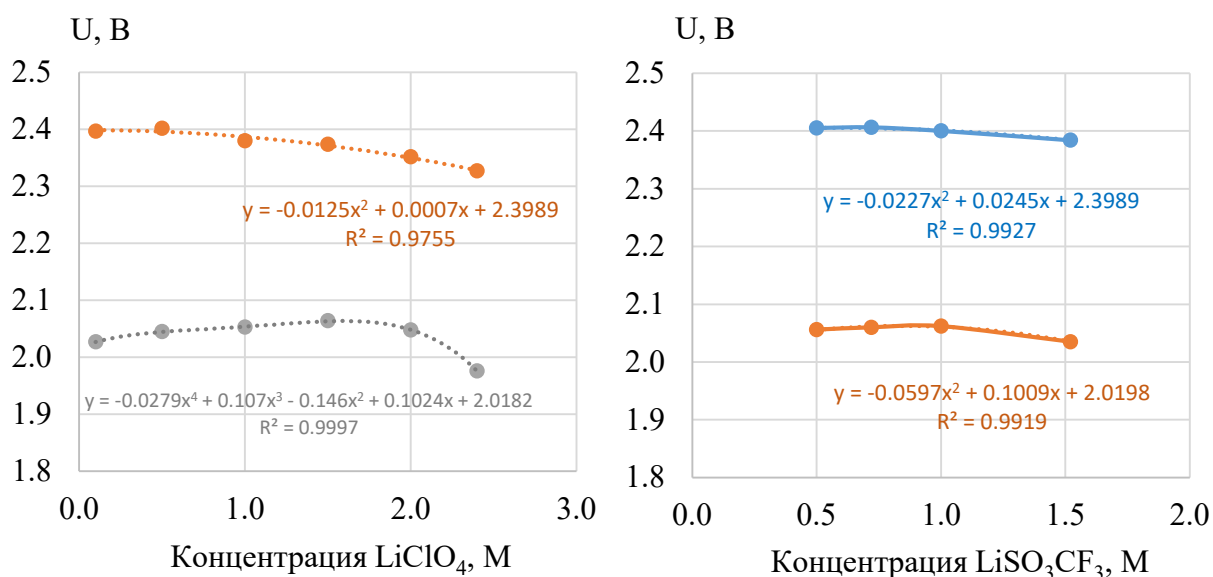


Рисунок 2 – Зависимости разрядного напряжения на высоковольтной и низковольтной площадке от концентрации фоновой соли

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что скорость электрохимического восстановления ПС в электролитах на основе сульфолановых растворов LiSO_3CF_3 меньше, чем

растворов LiClO_4 . Поскольку скорость электрохимического восстановления серы в электролитах на основе LiSO_3CF_3 существенно ниже, чем в электролитах на основе LiClO_4 , глубина проникновения электрохимических реакций восстановления серы в объём пористого электрода в трифлатных электролитных системах выше, чем в перхлоратных. Поэтому реакции электрохимического восстановления ПС 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 ЛСЯ с электролитами на основе различных солей. В процессе циклирования ёмкость ЛСЯ с электролитами на основе LiClO_4 снижается быстрее, чем с электролитами на основе LiSO_3CF_3 (Рисунок 3). 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. Быстрое уменьшение ёмкости ЛСЯ на начальных этапах циклирования обусловлено в основном перераспределением серы по объёму положительного электрода.

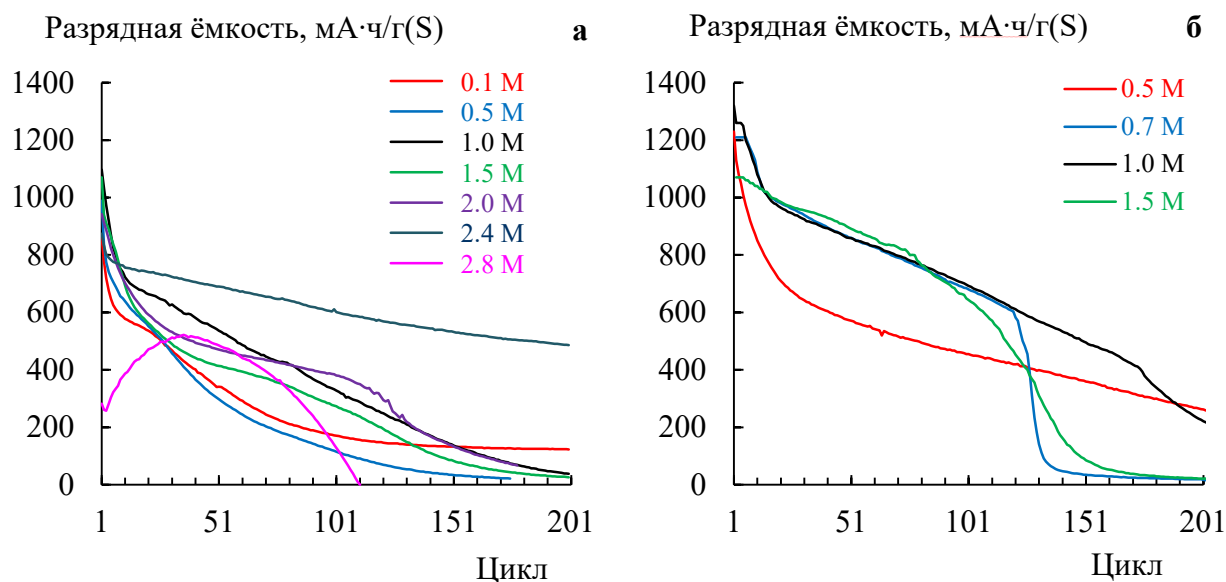


Рисунок 3 – Влияние концентрации соли на изменение разрядной ёмкости литий-серных ячеек с электролитами на основе растворов перхлората (а) и трифлата (б) лития в сульфолане в процессе циклирования

1.2 Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на глубину электрохимического восстановления серы

Удельная энергия электрохимических аккумуляторов, в том числе и ЛСА, определяется соотношением веса активных и вспомогательных компонентов. Уменьшить это соотношение можно путём увеличения поверхностной ёмкости электродов. Однако увеличение поверхностной ёмкости электродов может привести к снижению глубины восстановления серы.

С целью проверки высказанной гипотезы 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).

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

Исследования показали, что поверхностная ёмкость положительных электродов вне зависимости от состава электролита оказывает влияние на глубину восстановления серы. В 1М растворе LiClO_4 максимальная глубина восстановления серы достигается при поверхностной ёмкости положительного серного электрода около $2 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ (Рисунок 4).

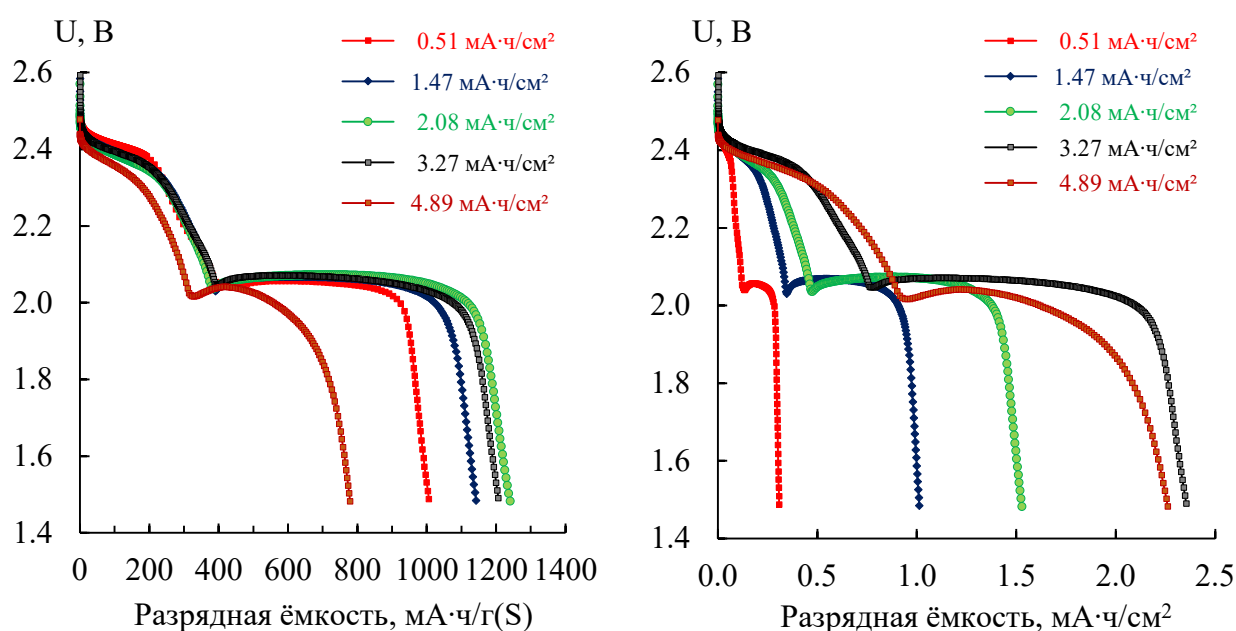


Рисунок 4 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы (1 цикл). Удельная поверхностная ёмкость положительного электрода указана в легенде. Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане.

Условия циклирования: $i_{\text{заряд}} = 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $i_{\text{разряд}} = 0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Зависимость разрядной ёмкости ЛСЯ от поверхностной ёмкости положительного электрода имеет колоколообразную форму (Рисунок 5). Максимальная разрядная ёмкость положительных электродов ЛСЯ составляет около $2.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ и достигается при поверхностной ёмкости положительных электродов $4.0 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$, т.е. при максимальной ёмкости эффективность использования серы составляет примерно 62.5%. Максимальная эффективность использования серы (~75%) достигается при поверхностной ёмкости около $2.8 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ и составляет $1250 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г(S)}$. Разрядное напряжение на высоковольтной площадке линейно уменьшается, а на низковольтной площадке проходит через максимум при увеличении поверхностной ёмкости серного электрода (Рисунок 6).

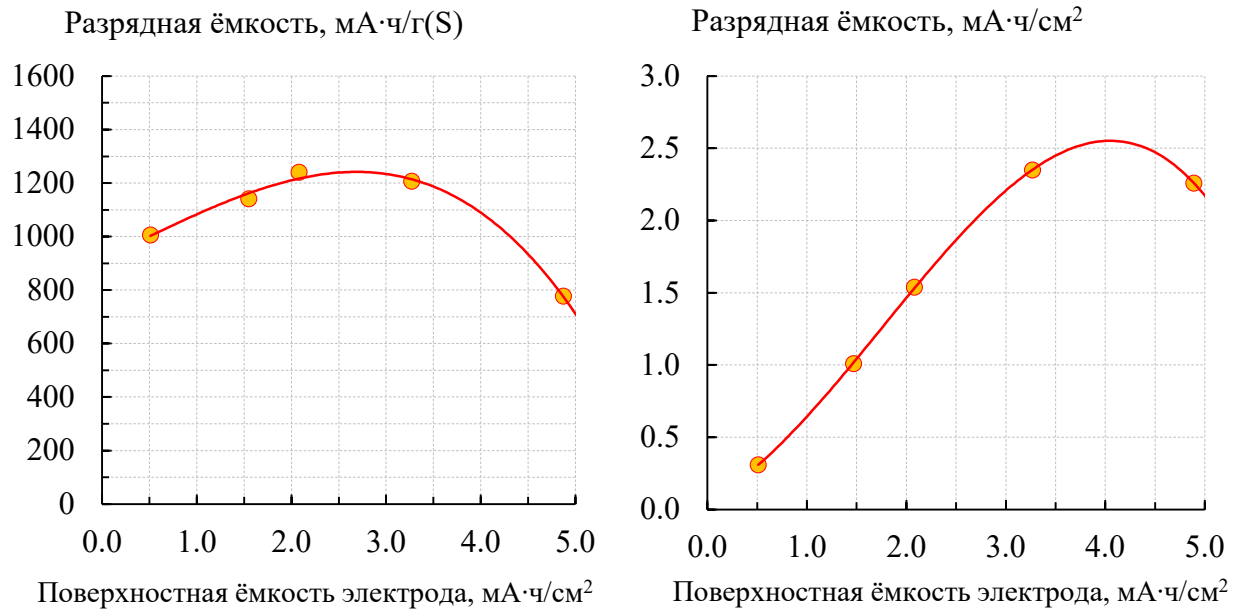


Рисунок 5 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы (1 цикл). Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Условия циклирования: $i_{\text{заряд}} = 0.1 \text{ mA/cm}^2$; $i_{\text{разряд}} = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

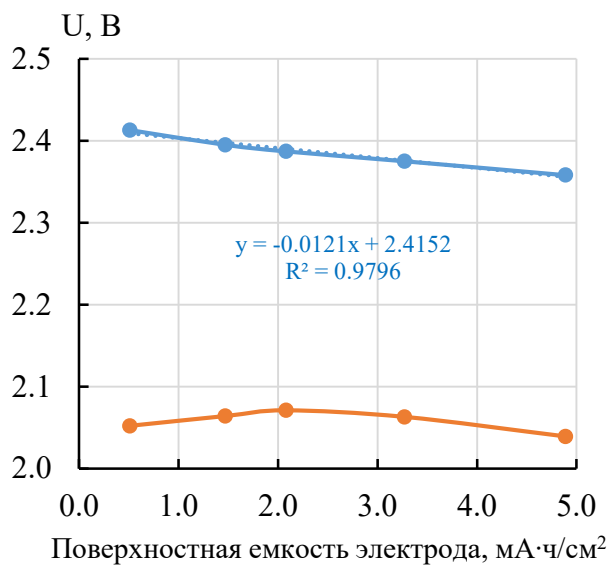


Рисунок 6 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на разрядные потенциалы высоковольтной и низковольтной площадок на разрядных кривых ЛСЯ (1 цикл) Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Условия циклирования: $i_{\text{заряд}} = 0.1 \text{ mA/cm}^2$; $i_{\text{разряд}} = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Линейное уменьшение разрядного напряжения на высоковольтной площадке может быть вызвано увеличением перенапряжения процесса электрохимического восстановления S и длиноцепных полисульфидов лития (Li_2S_n , $n > 4$) вследствие увеличения омического сопротивления слоя электролита в электроде.

При небольшой поверхностной ёмкости положительного электрода существенная доля образующихся при разряде ПС растворяется в электролите, находящемся в порах сепаратора. Вследствие этого концентрация ПС в положительном электроде уменьшается, что приводит в конечном итоге к увеличению концентрационного перенапряжения, а, следовательно, и к уменьшению разрядного напряжения. По мере увеличения поверхностной ёмкости (толщины) положительного электрода доля ПС, находящихся в электроде, увеличивается, концентрационное перенапряжение снижается и увеличивается разрядное напряжение на низковольтной площадке. Дальнейшее увеличение

поверхностной ёмкости положительного электрода приводит к увеличению омического сопротивления электрода и снижению разрядного напряжения.

Поверхностная ёмкость положительного электрода оказывает влияние на закономерности изменения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования (Рисунок 7).

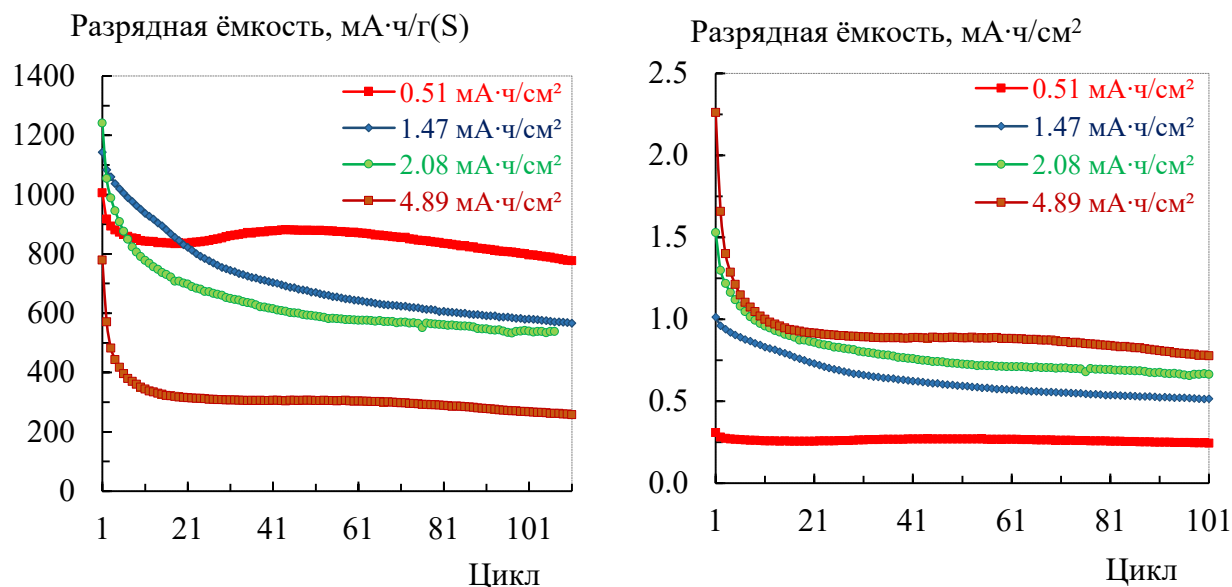


Рисунок 7 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на изменение удельной разрядной ёмкости литий-серных ячеек с в процессе циклирования.

Удельная поверхностная ёмкость положительного электрода указана в легенде.

Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане.

Условия циклирования: $i_{\text{заряд}} = 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $i_{\text{разряд}} = 0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$, $t=30 \text{ }^\circ\text{C}$

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, 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. На втором участке зависимости изменения ёмкости в процессе циклирования уменьшение ёмкости ЛСЯ происходит в результате капсулирования серы в нано- и микропорах углеродных материалов, уменьшения количества электролита вследствие деструкции, разрушения структуры электрода и др. Анализируя полученные зависимости изменения ёмкости ЛСЯ в процессе циклирования, нетрудно заметить, что с увеличением толщины серного электрода скорость и глубина снижения их ёмкости на первом участке увеличивается. Особенно существенно, до 60% от начального значения, снижается ёмкость электродов с поверхностной ёмкостью примерно $5 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$. 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 объёму. Скорость снижения ёмкости на втором участке зависимостей Ёмкость – Цикл 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.



Рисунок 8 – Зависимость кулоновской эффективности циклирования литий-серных ячеек от поверхностной ёмкости положительных электродов (21 цикл).

Электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Режимы циклирования: $i_{\text{заряд}}=0.1$ мА/см²; $i_{\text{разряд}}=0.2$ мА/см²; $\Delta U=1.5-2.8$ В, $t=30$ °С

Кулоновская эффективность циклирования литий-серных ячеек также зависит от поверхностной ёмкости положительных электродов (Рисунок 8). В наших экспериментах разряд и заряд литий-серных ячеек производился в гальваностатическом режиме при одних и тех же значениях разрядного и зарядного тока вне зависимости от поверхностной ёмкости положительных электродов. Поэтому время заряда и разряда литий-серных ячеек увеличивалось по мере увеличения поверхностной ёмкости электродов. Кулоновская эффективность циклирования литий-серных ячеек 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 циклирования снижалась практически линейно.

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

Максимальная глубина электрохимического восстановления серы в литий-серных ячейках с электролитами на основе LiSO_3CF_3 составляет около 1350 мА·ч/г(S) (80.6% от теоретического значения) и достигается при поверхностной ёмкости электрода 2.5 мА·ч/см² (Рисунок 9б). Наибольшая разрядная ёмкость положительных электродов наблюдается при поверхностной ёмкости 3.3 мА·ч/см² (Рисунок 9а). Разрядное напряжение на высоковольтной площадке по мере увеличения поверхностной ёмкости положительного электрода ($Q_{\text{пов.}}$) снижается практически линейно, а затем при $Q_{\text{пов.}} > 3.5$ мА·ч/см² резко уменьшается. Разрядное напряжение на низковольтной площадке с ростом поверхностной ёмкости положительного электрода первоначально возрастает, а при $Q_{\text{пов.}} > 2.3$ 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 длинноцепных полисульфидов лития ($n > 4$). Вероятно, это вызвано пассивацией поверхности углеродных частиц вследствие вытеснения электрохимических процессов влицевую область положительного электрода.

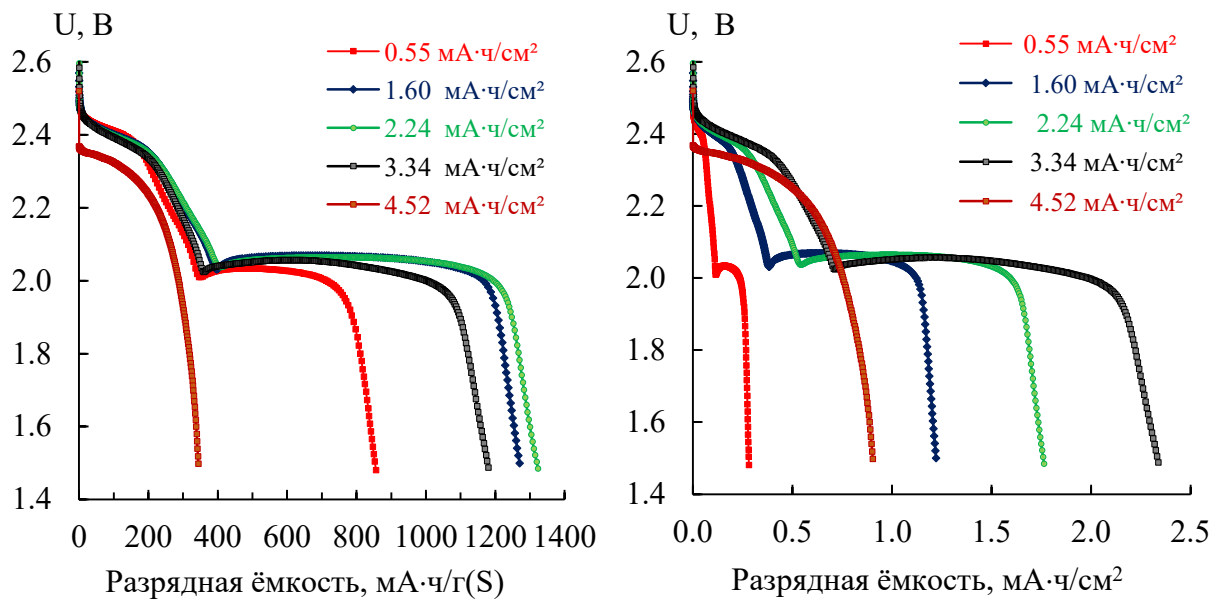


Рисунок 9 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на глубину электрохимического восстановления серы в (1 цикл). Удельная поверхностная ёмкость положительного электрода указана в легенде. Электролит: 1М раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане. Условия циклирования: $i_{\text{заряд}} = 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $i_{\text{разряд}} = 0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Вследствие более низкой скорости электрохимического восстановления короткоцепных полисульфидов лития ($n \leq 4$) 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 $2.3 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ концентрация короткоцепных полисульфидов лития в реакционной зоне становится критической, что приводит к интенсивной пассивации поверхности углеродных частиц, входящих в состав положительного электрода, труднорастворимыми продуктами – Li_2S_2 и Li_2S – и, как следствие, снижению разрядного напряжения.

Разрядная ёмкость литий-серных ячеек с электролитами на основе LiSO_3CF_3 также быстро снижается на начальном этапе циклирования (Рисунок 10). Однако глубина снижения ёмкости существенно ниже, чем в случае электролитов на основе LiClO_4 . Увеличение поверхностной ёмкости электродов приводит к возрастанию глубины её снижения. Скорость снижения разрядной ёмкости литий-серных ячеек с электролитами на основе трифторметансульфоната лития на втором этапе циклирования не зависит от поверхностной ёмкости положительных электродов.

Кулоновская эффективность циклирования литий-серных ячеек с электролитом на основе LiSO_3CF_3 с увеличением поверхностной ёмкости положительных электродов уменьшается не линейно и достигает 65 % при $Q_{\text{пов.}} = 4.52 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ (Рисунок 11).

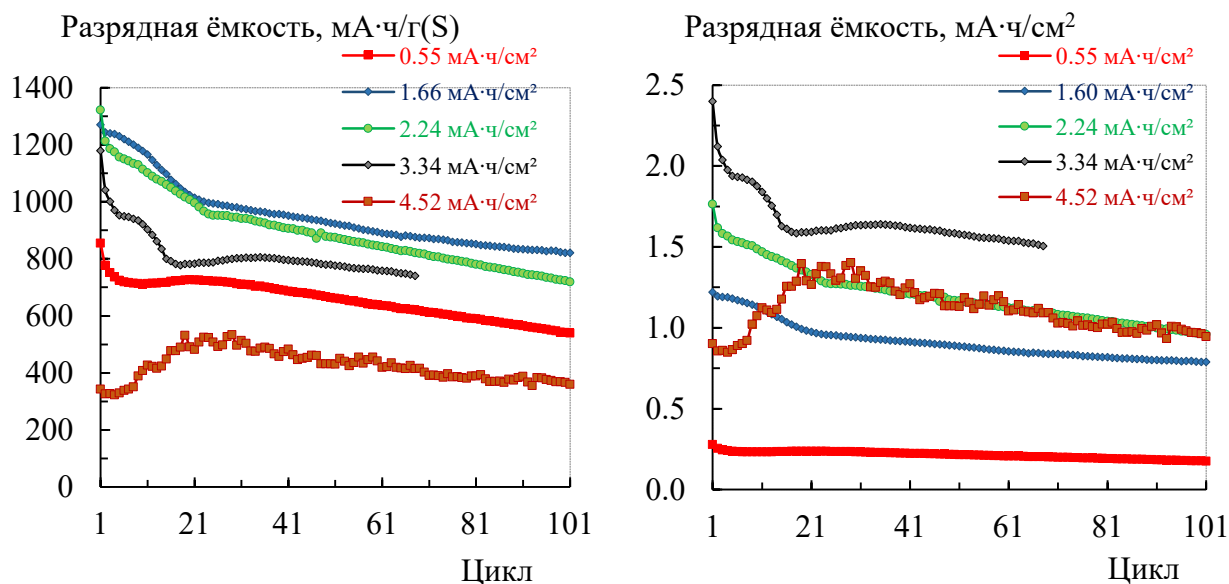


Рисунок 10 – Влияние поверхностной ёмкости положительного электрода на изменение удельной разрядной ёмкости литий-серных ячеек с в процессе циклирования. Электролит: 1М раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане.

Условия циклирования: $i_{\text{заряд}} = 0.1 \text{ mA/cm}^2$; $i_{\text{разряд}} = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

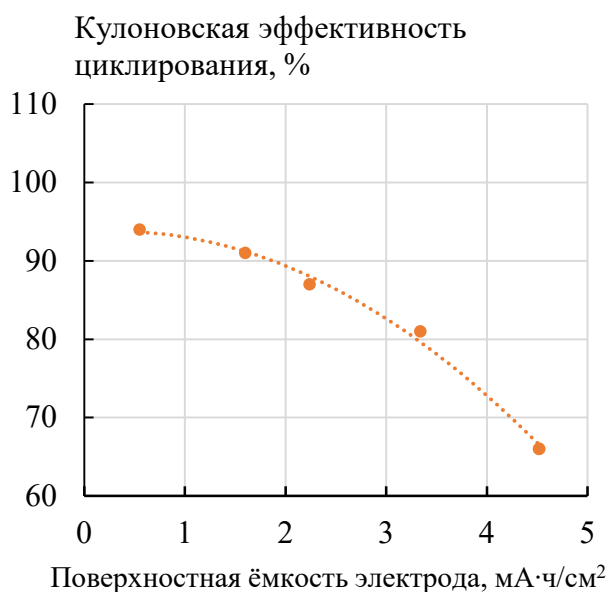


Рисунок 11 – Зависимость кулоновской эффективности циклирования литий-серных ячеек от поверхностной ёмкости положительных электродов.

Электролит: 1М раствор LiCF_3SO_3 в сульфолане. Режимы циклирования: $i_{\text{заряд}} = 0.1 \text{ mA/cm}^2$; $i_{\text{разряд}} = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1.5\text{-}2.8 \text{ V}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

тельного электрода.

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 длительности зарядно-разрядных циклов.

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 $\text{mA}\cdot\text{h/cm}^2$. При выборе электролитной соли необходимо иметь в виду, что природа аниона фоновой соли оказывает существенное влияние на скорость электрохимического восстановления ПС, а, следовательно, и на равномерность распределения электрохимических процессов по объёму положительного электрода.

2. Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов

Для оценки энергетических и некоторых эксплуатационных характеристик была разработана электрохимическая структурная модель литий-серных аккумуляторов. Разработанная модель состоит из нескольких подмоделей: подмодели отрицательного электрода, подмодели положительного электрода, подмодели электродного блока, подмодели электролита, подмодели сепаратора, подмоделей токовых коллекторов.

2.1 Описание подмоделей

Подмодель отрицательного электрода рассчитывает: площадь отрицательных электродов, суммарный вес отрицательных электродов, поверхностную ёмкость отрицательного электрода, суммарную ёмкость отрицательных электродов, объем образующегося при циклировании литий-серных аккумуляторов порового пространства, образующегося в следствии диспергации литиевого электрода при длительном циклировании.

Кинетика электродных процессов, протекающих на отрицательном электроде, описывается согласно теории замедленного разряда (Уравнение Баттлера-Фольмера). Поскольку моделируется разряд литий-серных аккумуляторов в гальваностатическом режиме, перенапряжение на литиевом электроде рассчитывается по уравнению 2:

$$\eta_{ne} = \frac{R \cdot T}{0.5 \cdot F} \cdot \operatorname{asinh}\left(\frac{I}{2 \cdot i_{0,ne}}\right) \quad (2)$$

где: η_{ne} – электрохимическое перенапряжение, В; α_{ne} – коэффициент переноса; R – универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); T – температура, К; F – постоянная Фарадея ($96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$); I – плотность габаритного тока, $\text{А}/\text{см}^2$; $i_{0,ne}$ – плотность тока обмена, $\text{А}/\text{см}^2$.

В процессе циклирования ЛСА, при заряде осаждение лития на поверхность отрицательного электрода происходит как в компактной форме, так и в виде мелкодисперсных осадков различного типа (дендритных, мшистых). Литиевый электрод в процессе циклирования постепенно превращается из «гладкого» в пористый электрод. Образующееся поровое пространство заполняется электролитом. С какого-то момента электролита начинает не хватать для заполнения всего порового пространства ЛСА. Происходит нарушение равномерности распределения тока по поверхности электродов, что приводит к увеличению локальной плотности тока обычно на центральных участках электродов. В разработанной модели учитывается изменение порового пространства отрицательного электрода ЛСА. Объем образующегося порового пространства на отрицательных электродах рассчитывается по уравнению 3:

$$V_{ne,por}(n) = A_{ne} \cdot dh_{ne} \cdot Q, \quad (3)$$

где: $V_{ne,por}$ – объем порового пространства отрицательного электрода на n -ом цикле, см^3 ; A_{ne} – площадь отрицательных электродов, см^2 ; dh_{ne} – скорость изменения толщины отрицательного электрода, $\text{см}/\text{мА} \cdot \text{ч}$; Q – количество электричества, прошедшего через ЛСА до n -го цикла, $\text{мА} \cdot \text{ч}$.

Подмодель положительного электрода позволяет рассчитывать: 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 ЛСА. Так как положительный серный электрод ЛСА является пористым, кинетика электрохимических реакции рассматривается согласно теории пористых электродов Ньюмана и Тобиаса. 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 (истинная плотность тока) соизмерим с током обмена электрохимической реакции. Оценочные расчёты показали, что 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 протекают на 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. Таким образом для расчёта величин перенапряжений на положительном электроде ЛСА можно воспользоваться линейной аппроксимацией зависимости перенапряжения от поляризующего тока.

$$\eta_{pe} = \frac{I \cdot L_{pe}}{\kappa_{eff} + \sigma_{eff}} \left[1 + \frac{2 + \left(\frac{\sigma_{eff}}{\kappa_{eff}} + \frac{\kappa_{eff}}{\sigma_{eff}} \right) \cdot \cosh v}{v \cdot \sinh v} \right] \quad (4)$$

где: I – плотность габаритного тока, А/см²; L_{pe} – толщина электрода, см; κ_{eff} – эффективная проводимость электролита, Ом⁻¹·см⁻¹; σ_{eff} – эффективная проводимость углеродного материала, Ом⁻¹·см⁻¹; v – безразмерный коэффициент, характеризующий ток обмена в пористом электроде.

$$v = L_{pe} \cdot \sqrt{(\alpha_{a.pe} + \alpha_{c.pe}) \frac{F \cdot a \cdot i_{0.pe}}{R \cdot T} \left(\frac{1}{\kappa_{eff}} + \frac{1}{\sigma_{eff}} \right)} \quad (5)$$

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

$$v = L_{pe} \cdot \sqrt{\frac{F \cdot a \cdot i_{0.pe}}{R \cdot T} \left(\frac{1}{\kappa_{eff}} + \frac{1}{\sigma_{eff}} \right)} \quad (6)$$

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, Ом⁻¹·см⁻¹; σ_{eff} – эффективная проводимость углеродного материала, Ом⁻¹·см⁻¹.

Сравнение расчётных (Рисунок 12б) и найденных экспериментально (Рисунок 12а) величин перенапряжений показывает применимость линейной аппроксимацией зависимости перенапряжения от поляризующего тока.

Подмодель электролита рассчитывает: объем электролита в ячейке исходя из объема порового пространства, количество электролита, необходимого для сольватации образующего тетрасульфида лития исходя из физико-химических свойств компонентов электролита, изменение веса электролита при циклировании ЛСА вследствие его деструкции, общий вес электролита в ячейке. Расчёт количества электролита, необходимого для сольватации тетрасульфида лития, осуществляли по формуле 1. При расчёте предполагается, что сольватные числа иона лития в фоновой соли и Li₂S₄ не совпадают. Различие сольватных чисел ионов лития в сольватах ПС и литиевых солей обусловлено существенными различиями в свойствах кислотных лигандов – анионов полисульфидов лития и анионов фоновых литиевых солей.

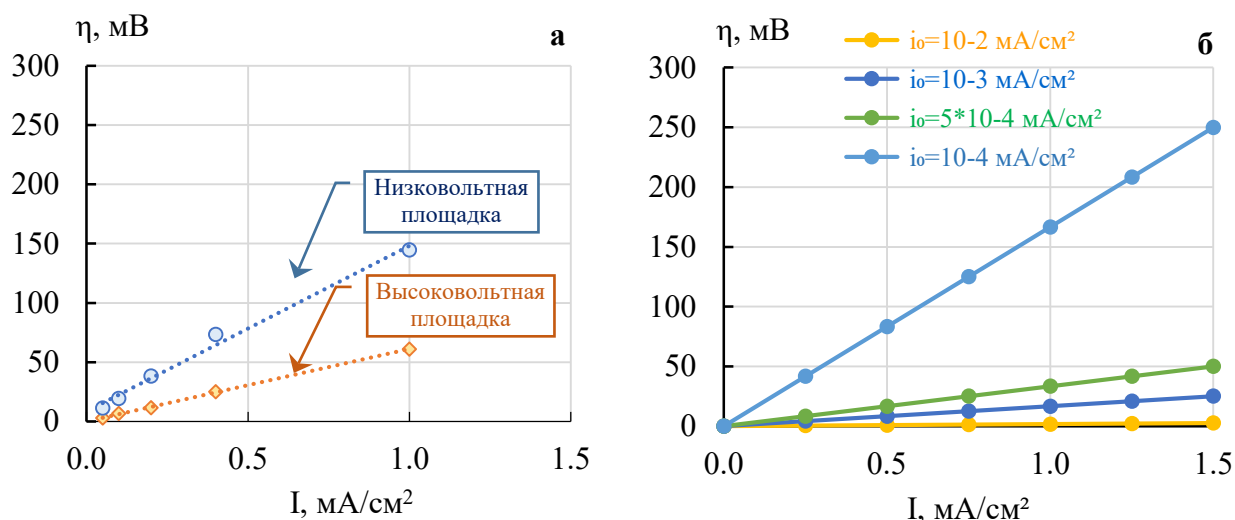


Рисунок 12 – Экспериментальная (а) и расчётная (б) зависимости перенапряжений на серном электроде от плотности тока при различных значениях тока обмена

2.2 Результаты моделирования

Удельная энергия литий-серных аккумуляторов рассчитывается исходя из ёмкости, среднего разрядного напряжения на аккумуляторе и веса всех компонентов. С помощью программы моделирования было изучено влияние различных параметров на удельную энергию литий-серных аккумуляторов. Из результатов моделирования следует, что для достижения удельной энергии ЛСА, превышающей удельную энергию литий-ионных аккумуляторов, поверхностная емкость положительных электродов должна быть не менее 3-4 мА·ч/см² (Рисунок 13а), а содержание электролита - менее 2 мкл/мА·ч (Рисунок 13б).

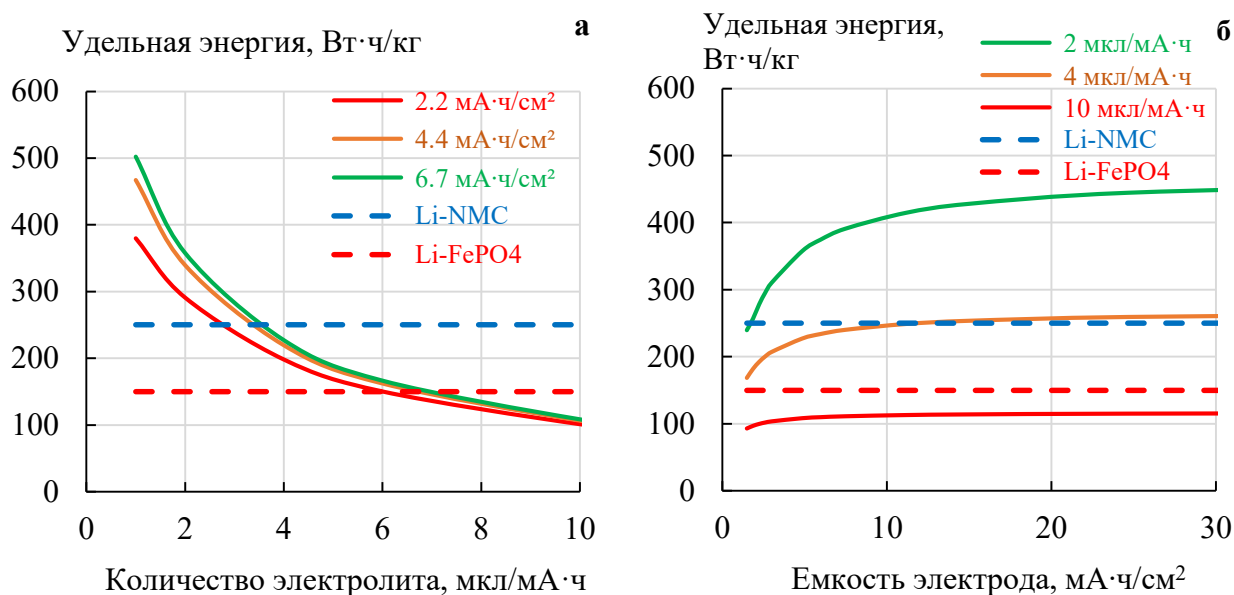


Рисунок 13 – Зависимость удельной весовой энергии литий-серных аккумуляторов: а) от поверхностной ёмкости положительного электрода при различном количестве электролита и б) от количества электролита при различной поверхностной ёмкости положительного электрода.

3. Моделирование литий-серных аккумуляторов с помощью искусственных нейронных сетей

Для моделирования изменения характеристик ЛСА использовали сеть прямого распространения и адаптивную нейронно-нечёткую сеть ANFIS (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System). Сеть прямого распространения является одним из самых простых типов нейронных сетей и может аппроксимировать любую непрерывную функцию нескольких переменных с заданной точностью. ANFIS по своей сути является самообучаемой экспертной системой.

С помощью сети прямого распространения было смоделировано изменение разрядных кривые литий-серных аккумуляторов в процессе гальваностатического циклирования и была построена кривая изменения ёмкости ЛСА (Рисунок 14б). С помощью ANFIS было также смоделировано изменение разрядных кривые ЛСА в процессе гальваностатического циклирования, была построена кривая изменения ёмкости ЛСА (Рисунок 14а), а также был предложен способ оценки зарядового состояния ЛСА. В диапазоне обучающей выборки лучшие результаты были получены при применении сети прямого распространения, однако вне диапазона обучающей выборки точность прогнозирования у ANFIS была выше. Предложенный способ оценки зарядового состояния ЛСА отличается тем, что в качестве параметров для определения зарядового состояния ЛСА используются легко измеримые параметры – напряжение, скорость его изменения и количество прошедших циклов.

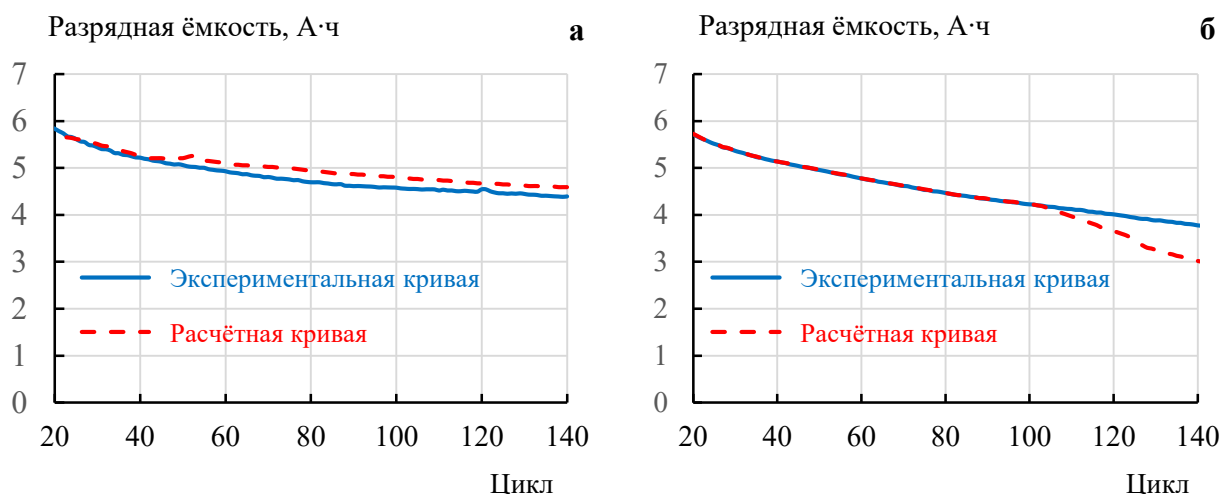


Рисунок 14 – Экспериментальные и смоделированные с помощью сети прямого распространения разрядные кривые литий-серных ячеек.
а – сеть ANFIS; б – сеть прямого распространения.

Результаты моделирования характеристик литий-серных аккумуляторов с помощью нейронных сетей показали, что искусственных нейронных сетей могут быть использованы для прогнозирования изменений характеристик литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования и могут быть использованы в системах контроля и управления аккумуляторными батареями.

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 литий-серных аккумуляторов с помощью искусственных нейронных сетей показали перспективность моделей данного типа для использования в системах управления аккумуляторами.

В дальнейших исследованиях планируется уделить внимание разработке состава электролитных систем, обеспечивающих литий-серным аккумуляторам максимально возможную удельную энергию. Также планируется оптимизировать состав и структуру положительного электрода для минимизации скорости уменьшения разрядной ёмкости в процессе циклирования литий-серных аккумуляторов.

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, строить функциональные зависимости, усреднять экспериментальные данные параллельных исследований.

2. Изучено влияние природы анионов фоновых солей на глубину электрохимического восстановления серы. Установлено, что природа фоновой соли оказывает влияние на глубину электрохимического восстановления серы и на скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования. Наибольшая глубина восстановления серы и наименьшая скорость снижения ёмкости 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 ПС в электролитных растворах и их электрохимическую активность.

3. Изучено влияние поверхностной ёмкости серных электродов на глубину электрохимического восстановления серы и скорость снижения ёмкости литий-серных ячеек в процессе циклирования. Установлено, что с ростом поверхностной ёмкости электродов глубина электрохимического восстановления серы первоначально увеличивается, а затем снижается. Зависимость глубины электрохимического восстановления серы от поверхностной ёмкости 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 литий-серных аккумуляторов, 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 3.0-4.5 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Kuzmina, E.V. Sulfur redistribution between positive and negative electrodes of lithium-sulfur cells during cycling / E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva, **D.V. Kolosnitsyn**, L.V. Sheina, N.V. Shakirova, V.S. Kolosnitsyn // Power Sources. – 2018. – V. 400. – P. 511-517.
2. 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
3. Хамитов, Э. М. Теоретическое исследование электрохимического восстановления серы в литий-серных ячейках: Образование октасульфида лития / Э.М. Хамитов, Е.В. Кузьмина, **Д.В. Колосницын**, В.С. Колосницын // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 6. – С. 895-899.
4. **Колосницын, Д.В.** 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.
5. **Колосницын, Д.В.** Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек / **Д.В. Колосницын**, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева // Электрохимическая энергетика. – 2019. – Т. 19, № 4. – С. 186-197.
6. Kuzmina, E.V. Mitigating strategy in lithium dendrite formation in a Li-S cell in accelerated cycling tests / E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva, A.L. Ivanov, **D.V. Kolosnitsyn**, S.E. Mochalov, R.V. Kumar, V.S. Kolosnitsyn // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 327. – P. 135007
7. **Колосницын, Д.В.** Моделирование процессов, вызывающих снижение ёмкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования / **Д.В. Колосницын**, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2020. №1. – С. 100-105
8. **Колосницын, Д.В.** О возможности моделирования разрядных характеристик литий-серных аккумуляторов с использованием нечётких нейронных сетей / **Д.В. Колосницын**, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын // Электрохимия. – 2021. – Т.57. № 3. – С. 190-194.

Свидетельства о регистрации программ:

1. Свид. 2019611773 Рос. Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. «ElChemLab, Data Analyzer» / Д.В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Оpubл. 04.02.2019, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
2. Свид. 2019611983 Рос. Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. «ElChemLab, Battery Designer» / Д.В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Оpubл. 07.02.2019, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.