

УДК 544.643

DOI: 10.20535/1810-0546.2016.5.79895

К.Д. Першина, В.А. Сірош, Н.І. Глоба

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна

### СПЕКТРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ СИСТЕМИ ЛІТІЙ–СІРКА–БІС(ТРИФТОРМЕТАН)СУЛЬФОНІМІД ЛІТІЮ: МОДЕЛЮВАННЯ Й АНАЛІЗ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ

**Background.** Lithium sulfur current sources are the most promising modern power sources. But their widespread application is limited by valid methods of troubleshooting of the formation of poorly soluble film on the electrode, and on the separator surfaces.

**Objective.** The purpose of this paper is to apply the method of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for diagnosis of the parameters impacting on the electrochemical properties of Li–S current sources.

**Methods.** The study and modeling of the electrochemical impedance spectra of the Li–S elements with LiTFSI in tetraethylene glycol dimethyl ether electrolyte is carried out. The calculated method of the capacitance change and analysis of the mechanisms of electrochemical processes with using of the EIS method are performed.

**Results.** It is determined that the using of several calculated methods and models of the EIS spectra can not only diagnose the condition of the degree of discharge and temperature in the Li–S current sources, but also enables to correct the quantitative composition of the electrolyte and cathode mass.

**Conclusions.** The paper describes the methods of calculation EIS spectra for analyzing the impact of the Li–S current sources component composition and structural characteristics on their status. The regions of the spectrum, responsible for the various processes implementation were identified in the studied electrochemical systems. This has created the possibility to establish the particular appearance of the charge effect when heated elements discharged due to an increasing of the sulfur nano-sized particles number as a result of the discharge process in the cathode space.

**Keywords:** lithium; sulfur; allotropy; electrochemical impedance; sulfides; polysulfides.

#### Вступ

Високі енергетичні характеристики літій-сірчаних джерел струму, що істотно вищі, ніж у матеріалів на основі оксидів, в поєднанні з дешевою та екологічною безпекою є основними причинами підвищеного наукового інтересу до них [1–7]. У таких системах літій розглядається як ідеальний анод, що характеризується високою теоретичною ємністю ( $3860 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}^{-1}$ ), низькою густиною та від'ємним електрохімічним потенціалом ( $-3,04 \text{ В}$  відносно нормального водневого електрода) [1–7]. Однак реалізація таких можливостей обмежена пасивацією літій малорозчинними сульфідними сполуками літій ( $\text{Li}_2\text{S}_2$  і  $\text{Li}_2\text{S}$ ), що істотно підвищують омичний опір електрохімічної системи впродовж розряду. Іншою причиною, що обмежує реалізацію потенційних можливостей системи, є утворення дендритів літій на поверхні сепаратора при взаємодії із сірковмісним електролітом при розряді.

Перелічені процеси є основною причиною зниження кулонівської ефективності та здатності до циклування літій-сірчаних джерел енергії [7–11]. У роботах [8–14] встановлено, що механізм пасивації залежить від складу електроліту

та діапазону температур, а також від кінетики утворення та руйнування розчинної полісульфідної компоненти Li–S джерела струму за участю іонів літій [10] та за участю різних алотропних сполук сірки [12].

Утворення дендритів металічного літій на сепараторі має подібний вплив [11] на електрохімічні параметри джерела струму, але за рахунок деградації сірковмісного електроліту в катодному просторі та відновлення іонів літій на поверхні сепаратора. В цьому разі керамічний сепаратор виконує роль біполярної мембрани з власним потенціалом, який формується як результат таких реакцій [10]: анодної  $\text{Li}^0 \rightarrow \text{Li}^+ + e$ ; катодної  $\text{Li}_x\text{S}_y - \text{електроліт} + e \rightarrow$  продукт деградації електроліту.

Таким чином, існує невизначеність у трактуванні механізмів дії електролітних систем Li–S джерел струму, що відображається на виявленні причин зниження ефективності їх роботи.

Найбільш інформативним методом кінетичного аналізу електрохімічних систем є спектроскопія електрохімічного імпедансу (CEI), оскільки з її допомогою за умови розділення часових сталих можна отримати дані опору кожної компоненти електрохімічної системи: електродів,

електроліту, пасиваційного шару, та визначити умови переносу заряду і дифузії [12–19]. Дослідження з використанням різних конструкцій комірок показали, що збільшення кількості електродів не вносить суттєвих змін у розуміння механізму процесів, але впливає на абсолютні значення кінетичних параметрів і електродних потенціалів [14]. Таким чином, навіть найбільш спрощений варіант (двоелектродний) є достатньо інформативним для розв'язання задач, пов'язаних з відносною оцінкою ефективності роботи Li–S електрохімічних систем. Проте питання ідентифікації області спектра, що відповідає за утворення твердих плівок  $\text{Li}_2\text{S}$  і  $\text{Li}_2\text{S}_2$ , а також механізму їх формування дотепер залишається дискусійним [14–19].

### Постановка задачі

Мета роботи – дослідження та моделювання механізмів роботи електрохімічної системи Li–S<sub>n</sub> в електролітах  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ /диметиловий ефір тетраетиленгліколю на основі аналізу спектрів імпедансу зібраного елемента (в системі двополюсника) за різних температур і ступенів розряду.

### Методика експерименту

Дослідження проводились у макетах елементів дискової конструкції у габариті CR2016, що були зібрані в сухих герметичних боксах в атмосфері аргону (Universal 2440/750).

Католи макетних зразків складалися з елементарної сірки марки ОСЧ 15-3 (ТУ 6-09-2546–77), порошок якої змішували з графітizzatoю сажею і зв'язуючим (Ф42Л) у масовому співвідношенні 30:50:20 %. Для отримання суспензії композиції сумішник розчиняли в ацетоні, а потім до отриманого розчину додавали суміш сірки та сажі, попередньо перетерті механічно. Отриману суміш гомогенізували з використанням ультразвукового диспергатора до утворення однорідної маси, яку наносили на струмознімач – сітку із нержавкої сталі марки X18H10T, приварену до корпусу елемента за допомогою точкового зварювання. Маса активного електродного матеріалу (сірки) в складі катодної композиції становила 0,85–0,9 мг/см<sup>2</sup>. Катодний блок і сепаратор (мікропорувата поліпропіленова плівка УФІМ товщиною 30 мкм з нанесеним по обидва боки шаром поруватого поліетилену низької щільності) попередньо просочували електролітом під вакуумом. Металічний літій використовували як протиелектрод, і його товщина забезпечувала не-

обхідні для герметизації елемента габарити й становила  $0,99 \pm 0,1$  мм.

Електролітом слугував розчин 0,5 мольної частки (м.ч.) біс(трифторметан)сульфоніміду літію (LiTFSI, Sigma-Aldrich) у диметиловому ефірі тетраетиленгліколю (ДМЭТЭГ Aldrich, чистотою 99 %).

Було проведено визначення впливу температури на в'язкість електролітного розчину з концентраціями LiTFSI у ДМЭТЭГ, що становили: 1 – 0,3, 2 – 0,4 і 3 – 0,5 м.ч. відповідно. Перед виготовленням електролітів сіль сушили у вакуумі за температури 120–130 °С протягом 7–8 год. Розчинник ДМЭТЭГ попередньо також сушили на молекулярних ситах марки NaA.

Спектри електродного імпедансу знімали в двоелектродній комірці з використанням електрохімічного модуля Autolab-30 (PGSTAT302N Metrohm Autolab), оснащеного аналізатором FRA (Frequency Response Analyzer). Вимірювання проводили за стандартною процедурою з подальшою обробкою результатів з використанням програмного забезпечення ZView 2 (Scribner Associates).

Циклування в гальваностатичному режимі здійснювали на модулях УЗР-0,03-10 (Бустер, Росія). Діапазон потенціалів циклування становив 1,7–2,8 В відносно літєвого електрода.

Для забезпечення необхідного інтервалу температур упродовж циклування використовували електромеханічний середньотемпературний термостат (Україна), в якому температура підтримувалась із точністю  $\pm 1$  °С.

Розряд проводили струмом 100 мкА/см<sup>2</sup> за температури 50 °С до досягнення напруги 1,7 В. Перед початком розряду макетні зразки CR2016 витримували за вказаної температури протягом  $1,5 \pm 0,2$  год для встановлення температурної рівноваги в електрохімічній системі.

### Результати і їх обговорення

Виміряна величина напруги розімкнутого кола (НРК) за температури 25 °С на елементах після їх складання становила 3,17 В, що є типовим для електрохімічних систем з літєвим електродом. Спектри імпедансу комірок, що не брали участі в процесах розряду-заряду в інтервалі температур 15–50 °С, демонструють суттєві розбіжності, які спостерігаються в зміні не тільки вигляду спектрів та величин активного і реактивного опорів, але й у зміні моделей еквівалентних схем, що описують електрохімічну систему

і механізм її роботи. Аналіз вигляду отриманих спектрів в умовах підвищення температури від 15 до 45 °С показав пропорційну залежність як у зменшенні радіуса півкола у високочастотній області спектра, так і в збільшенні кута нахилу низькочастотної області в координатах Найквіста (рис. 1). Відповідна залежність знайдена і на спектрах у координатах ВД: з підвищенням температури спостерігається монотонне зниження  $|Z|$  та переміщення до високочастотної області максимуму кута зсуву фаз із  $10^3$  до  $10^4$  Гц (рис. 2).

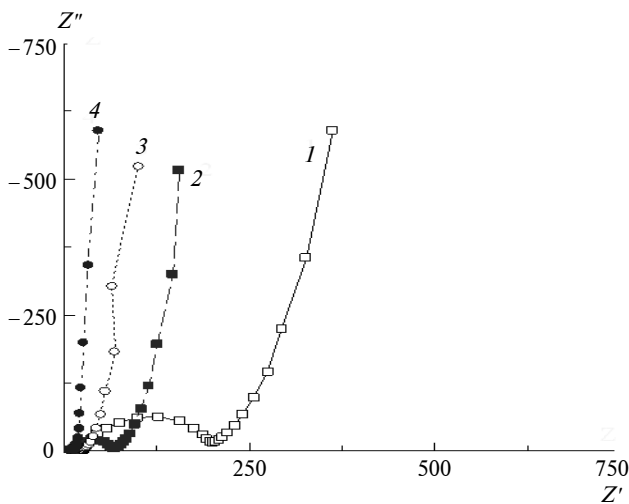


Рис. 1. Спектри імпедансу зарядженої Li-S-комірки в координатах Найквіста: 1 – 15 °С; 2 – 25 °С; 3 – 35 °С; 4 – 45 °С

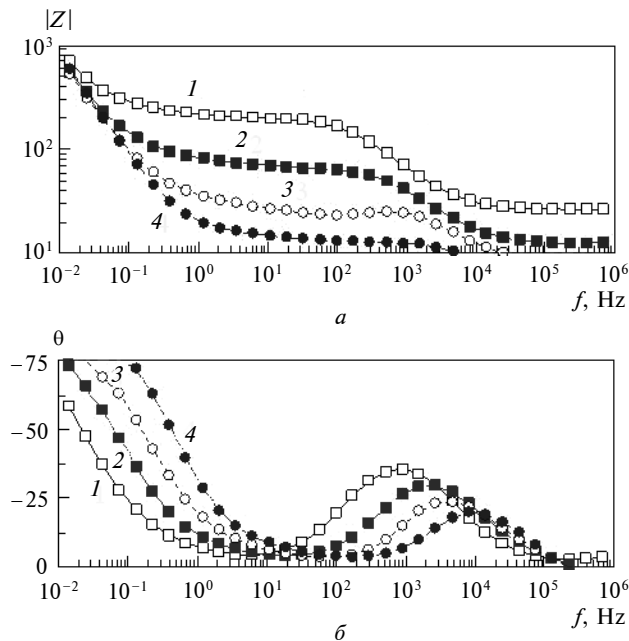


Рис. 2. Спектри імпедансу зарядженої Li-S-комірки в координатах ВД: 1 – 15 °С; 2 – 25 °С; 3 – 35 °С; 4 – 45 °С; а – залежність модуля  $Z$  від частоти; б – залежність зсуву фазового кута від частоти

Зі зростанням температури вигляд спектрів імпедансу в координатах Найквіста поступово наближається до вигляду спектрів імпедансу, характерних для іоністорів [20].

Отримані залежності зміни спектрів імпедансу корелюють зі збільшенням величини ефективної ємності від  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  Ф, розрахованої за спектрами імпедансу  $\left( C = \frac{1}{j\omega Z} \right)$  та зниженням активного опору дослідженої електродної Li-S-системи. Аналіз цих параметрів (рис. 3) дав змогу встановити наявність деякої критичної області температури, починаючи з  $27 \pm 1$  °С, у якій за незмінного або регресійного активного опору спостерігається зростання ємності електрохімічної системи.

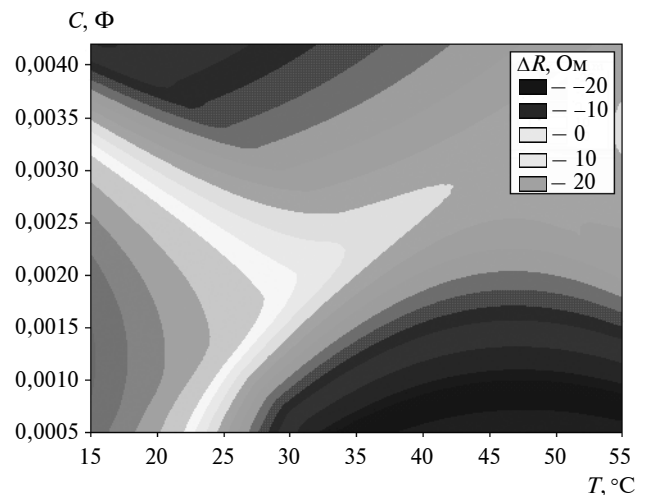


Рис. 3. Контурна діаграма зміни ефективної ємності й активного опору зарядженої системи Li-S з підвищенням температури

Ці ефекти призводять до зміни в еквівалентній схемі, що описує спектри імпедансу в інтервалі температур 35–55 °С (рис. 4, 5). В інтервалі температур 15–35 °С отримано еквівалентну схему, запропоновану для Li/S-комірок у [12], а за температур вище 35 °С – подібна еквівалентна схема притаманна іоністору [20].

Враховуючи наведені в [12] дані, за величиною специфічної ємності реакції відновлення  $S_8 \leftrightarrow S_4^{2-}$  ( $418 \text{ mA} \cdot \text{год} / \text{г}^{-1}$ ), утвореної в результаті обміну 0,5 електронів у 1 молі алотропної модифікації сірки на одиницю дійсної поверхні електродної системи, потенціал цієї системи можна подати у вигляді рівняння Нернста:

$$\Delta E_s = E_s^0 + \frac{RT}{0,5F} \ln \frac{S_8}{S_4^{2-}}$$

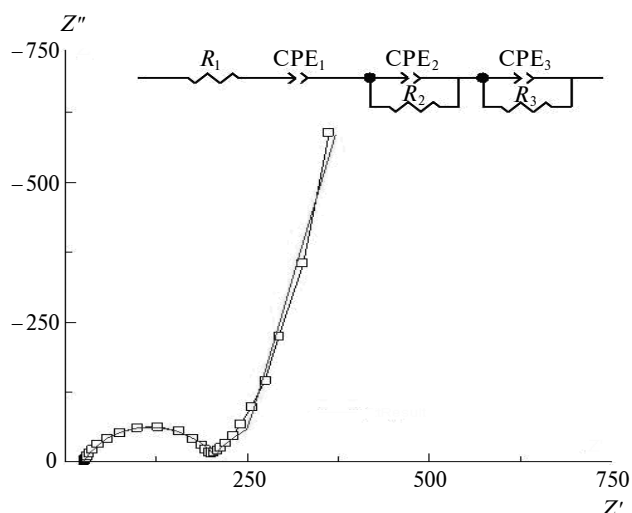


Рис. 4. Еквівалентна схема, виміряні та модельні спектри зарядженої Li-S-комірки в координатах Найквіста за температури 15 °С: — — FitResult

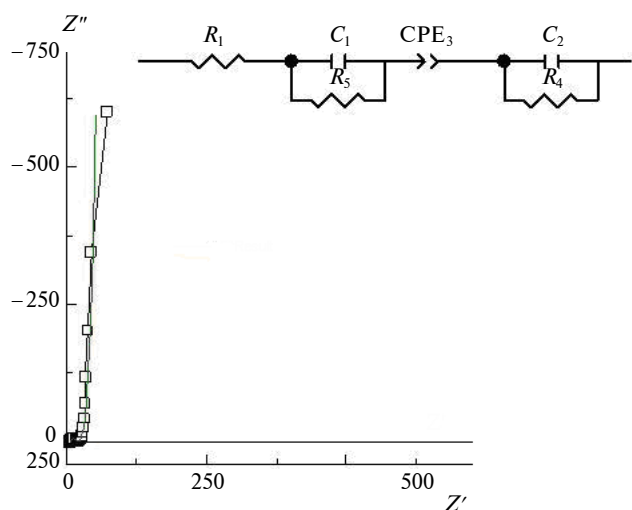


Рис. 5. Еквівалентна схема, вимірювання та модельні спектри зарядженої Li-S-комірки в координатах Найквіста за температури 35 °С: — — FitResult

Відповідно, зміна потенціалу з участю алотропних модифікацій елементарної сірки повинна відобразитися і на величинах ємності такої системи при нагріванні досліджених елементів і брати участь у переносі заряду.

Таким чином, у зарядженому стані поверхня електрода може мати декілька областей, що відповідають за реалізацію переносу заряду: 1 – за участю іонів літію (стадія розряду-іонізації); 2 – електроліту (адсорбція); 3 – за участю елементарної сірки (реалізація фізичного ланцюга). Відповідно до даних авторів [21], реакції за участю п'яти різних алотропних модифікацій елементарної сірки реалізуються за температури вище 27 °С, що за відсутності електрохімічної

реакції може призвести до значного збільшення ємності такої системи [12].

Основна відмінна особливість модельних еквівалентних схем у температурному діапазоні до 35 °С від еквівалентних схем, що обговорюються в праці [14], пов'язана з розміщенням елемента постійної фази  $CPE_1$  і його трактуванням (рис. 4). Послідовне з'єднання опору  $R_1$  й елемента постійної фази  $CPE_1$  вказує на наявність складної електрохімічної поведінки на межі електрод/електроліт [6, 15–20]. Це твердження базується на фізичному сенсі цього елемента, ґрунтованого з урахуванням відсутності еквіпотенціальності на межі розділу фаз, яка формує систему шарів у приелектродному просторі з різною провідністю і флуктуацією в часі. В цьому випадку кожна елементарна ланка системи елемента CPE складається з опору, що відображає кінцеву провідність об'ємного шару, і з паралельної ємності, що формує разом із опором часову сталу цього об'ємного шару. Наявність часової сталої дає змогу задавати закони розділення, що відповідають певним статистичним властивостям досліджуваного неоднорідного об'єкта. Якщо покласти, що для частоти  $\omega \rightarrow 0$  цей шар має кінцевий опір  $R_1$ , то модель представляється за допомогою ланцюга з  $N$  ланок (кількість шарів) з T-подібною структурою або елементом CPE-T [19]. При рівномірному розподілі початкового опору  $R_0$  опір горизонтальної гілки такого ланцюга дорівнює

$$r_0 = R_0 / 2N.$$

Ускладнення системи розподілу зарядів відповідно до принципу суперпозиції електричних полів неточкових об'єктів [22] призводить до появи складного вертикального елемента CPE-P, що описує імпеданс системи елементів CPE-T, яка враховує поверхневий і об'ємний розподіл зарядів [15–19, 22]:

$$X_i(j\omega) = ([Z_{iCPE}(j\omega) - r_0]^{-1} - [Z_{iCPE}(j\omega) + r_0]^{-1}). \quad (1)$$

При зміні хоча б одного з наявних компонентів такої системи змінюється значення векторної суми напруженості електричного поля, що зовні проявляється у вигляді зсуву фазового кута на спектрі імпедансу в координатах ВД:

$$\varphi_Z = -\frac{\pi\lambda}{2},$$

тоді

$$\lambda = -\frac{2\varphi_Z}{\pi}, \quad |Z| = \frac{1}{Z_{CPE}\omega^\lambda}.$$

За наявності послідовного з'єднання опору  $R$  із СРЕ-елементом (див. рис. 4) загальний імпеданс системи має вигляд

$$Z = R + \frac{1}{Z_{\text{СРЕ}}}$$

З урахуванням зсуву фазового кута і частотного чинника отримуємо, що повний імпеданс системи в цьому випадку дорівнює

$$Z = 1 + \frac{1}{RZ_{\text{СРЕ}}j\omega^\lambda}$$

Графічно, у координатах Найквіста, така залежність зображатиметься похилою прямою лінією [19] з кутом нахилу  $\alpha = \pm\lambda \frac{\pi}{2}$ , знак залежить від числових значень елементів у рівнянні (1). Тому така залежність визначатиме насамперед наявність енергетичних обмежень на шляху руху зарядів, викликаних зміною їх поверхневого і об'ємного розподілу. Таким чином, лінія похилої в низькочастотній області спектра відображатиме деякий фізичний процес, безпосередньо не пов'язаний із протіканням власне електрохімічної реакції.

Відповідно до розрахунків запропонованих моделей, в електроліті спостерігається висока вірогідність одночасної реалізації двох типів елементів СРЕ (див. рис. 4, 5, таблицю). Отже, електрохімічна система складається мінімум з двох енергетично незалежних компонент, одна з яких регулює перенесення заряду в нефарадеевському процесі. Найбільш вірогідним регулятором такого нефарадеевського процесу може бути електролітна система, яка може обернено взаємодіяти з алотропними модифікаціями сірки зі зміною в'язкості електроліту. Зміна в'язкості електроліту корелює зі зміною електропровідності та концентрації початкового електроліту (рис. 6, 7).

**Таблиця.** Середні значення елементів постійної фази модельної еквівалентної схеми Li-S-комірки в температурному діапазоні 15–35 °С

Елемент	Середнє значення, Ом	Середня похибка, %
СРЕ <sub>1</sub> -Т	0,01	6,06
СРЕ <sub>1</sub> -Р	0,84	3,07
СРЕ <sub>2</sub> -Т	0,02	2,30
СРЕ <sub>2</sub> -Р	0,51	4,21
СРЕ <sub>3</sub> -Т	0,01	3,70
СРЕ <sub>3</sub> -Р	0,72	5,50

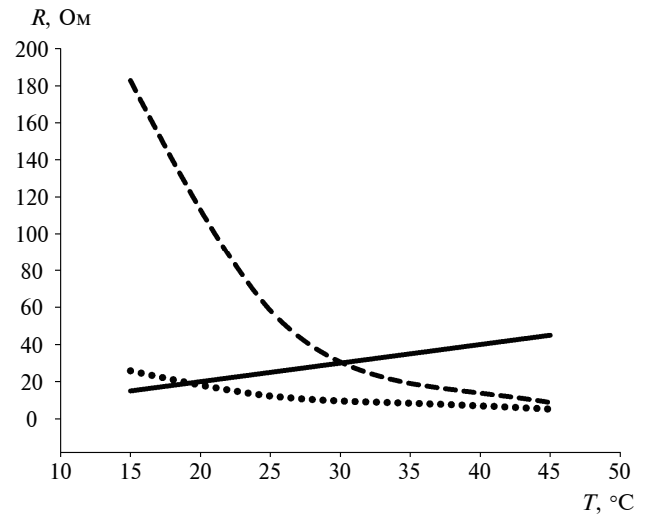


Рис. 6. Зміна опору модельної еквівалентної схеми залежно від температури в заряджених зразках: —  $R_1$ ; ●● —  $R_2$ ; - - -  $R_3$

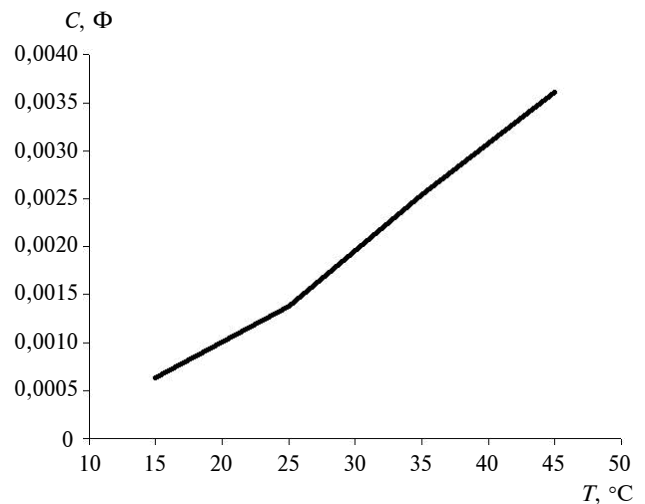


Рис. 7. Зміна ємності заряджених Li-S-елементів залежно від температури

Аналіз значень опорів запропонованої модельної еквівалентної схеми  $R_1$ ,  $R_2$  і  $R_3$  показав, що усі вони є функціями температури. Згідно з даними праці [14], опір  $R_1$  в еквівалентній схемі не підвищується, а знижується в 2 рази зі зниженням температури (див. рис. 6, 7). За даними авторів [23], це зумовлено зміною співвідношення кристалітів сульфідів літію і алотропних модифікацій елементарної сірки у поверхні електрода. Зміна значень опору  $R_1$  узгоджується з правилом Вант-Гоффа, тобто його значення підвищується в ~2 рази з підвищенням температури на кожні 10 °С. Таким чином, цей опір повинен характеризувати деяку хімічну реакцію взаємодії елементарної сірки з електролітною системою. З [24–26] відомо, що реакція прямого утворення

сульфідів і полісульфідів літію з металевого літію і елементарної сірки в зарядженому Li/S-елементі до 100 °С маловірогідна. Проте у середовищі сильного лугу Льюїса (подібного до рідкого аміаку) реакція такого утворення полісульфідів може реалізовуватися починаючи з -30 °С [26]. Зважаючи, що до основ Льюїса належать аміни ( $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$ ), спирти  $ROH$ , прості ефіри  $ROR$ , тіоли  $RSH$ , тіоестери  $RSR$ , аніони, сполуки, які мають  $\pi$ -зв'язки (у т.ч. ароматичні та гетероциклічні сполуки), особливо якщо їх донорна здатність посилена електронно-донорними замісниками, існує вірогідність утворення полісульфідів літію в таких системах [27]. Отже, опір  $R_1$  характеризуватиме реакції, що перебігають за участю елементарної сірки при зміні температурних режимів.

Поява двох шунтованих ємностей в еквівалентній схемі за температур вище 35 °С у заряджених зразках свідчить про утворення двох областей, що формують подвійний електричний шар (ПЕШ), і може бути зумовлена наведеними нижче чинниками.

1. Наявність двох фаз із самостійно існуючими зарядженими частинками (зокрема,  $S_4^{2-}$  іони й іони електроліту), які при зіткненні цих фаз викликають нееквівалентний перехід цих частинок із фази у фазу. Відповідно до рівняння Ліпмана, це буде головною причиною виникнення додаткової ємності:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \phi^2} = -\frac{dq}{d\phi} = -C.$$

У разі протилежно заряджених частинок збільшення ємності ПЕШ, що утворюється, можливе при зростанні поверхневого натягу рідкої фази, а одночасно заряджені частинки на поверхні цих фаз збільшуватимуть ємність ПЕШ при зниженні поверхневого натягу.

2. Можливість формування потенціалу протікання, який може з'явитися на сепараторі при механічному продавлюванні електроліту через мембрану при появі різниці тисків (див. рис. 4, 5), викликаних нелінійною залежністю зміни в'язкості рідини від температури [28].

Зміна значень опору  $R_3$  корелює із залежностями в'язкості й електропровідності електролітної системи від температури (рис. 8, 9). Максимальне значення питомої електропровідності відповідає області концентрацій 0,2–0,3 м.ч. солі. Практично цьому ж діапазону концентрацій відповідає і мінімальне значення в'язкості елек-

тролітів. Отже, якнайповніше електролітну систему описуватиме блок еквівалентної схеми, пов'язаний із елементом  $CPE_3$ . Наближення вигляду спектрів до вигляду спектрів іоністорів (див. рис. 4, 5) у повністю заряджених зразках з підвищенням температури підтверджує наявність нефарадеевських процесів на катоді та сепараторі. Наслідком реалізації цих явищ є лінійне підвищення потенціалу і ємності елемента (див. рис. 7) [20]. Таким чином, джерелом додаткової енергії може слугувати відмінність у фізичному стані двох однакових за своїм хімічним складом електродів, зокрема наявність декількох метастабільних алотропних модифікацій сірки ( $S_4^{2+}$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ) за температур близько 30 °С, які при подальшому підвищенні температури переходять у стійкіший стан [21], а також нелінійна зміна в'язкості електроліту в певному температурному діапазоні.

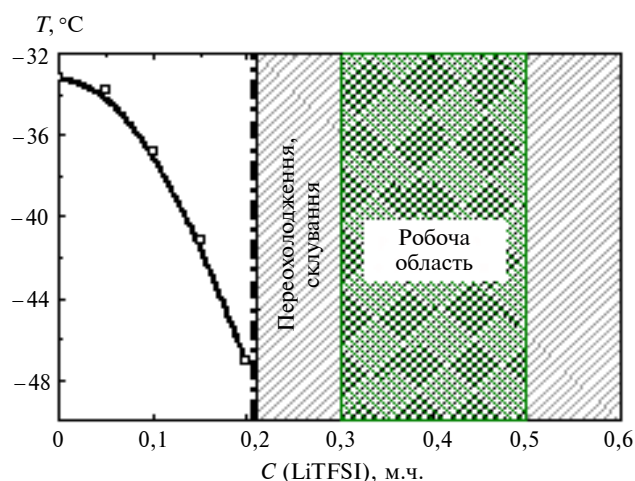


Рис. 8. Діаграма плавкості, отримана для розчинів тетраглім- $LiN(CF_3SO_2)_2$

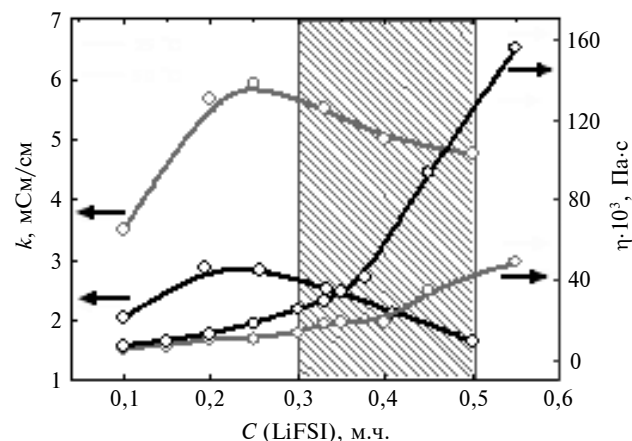


Рис. 9. Температурна залежність в'язкості й електропровідності для розчинів тетраглім- $LiN(CF_3SO_2)_2$ : — — 25 °С; - - - 50 °С



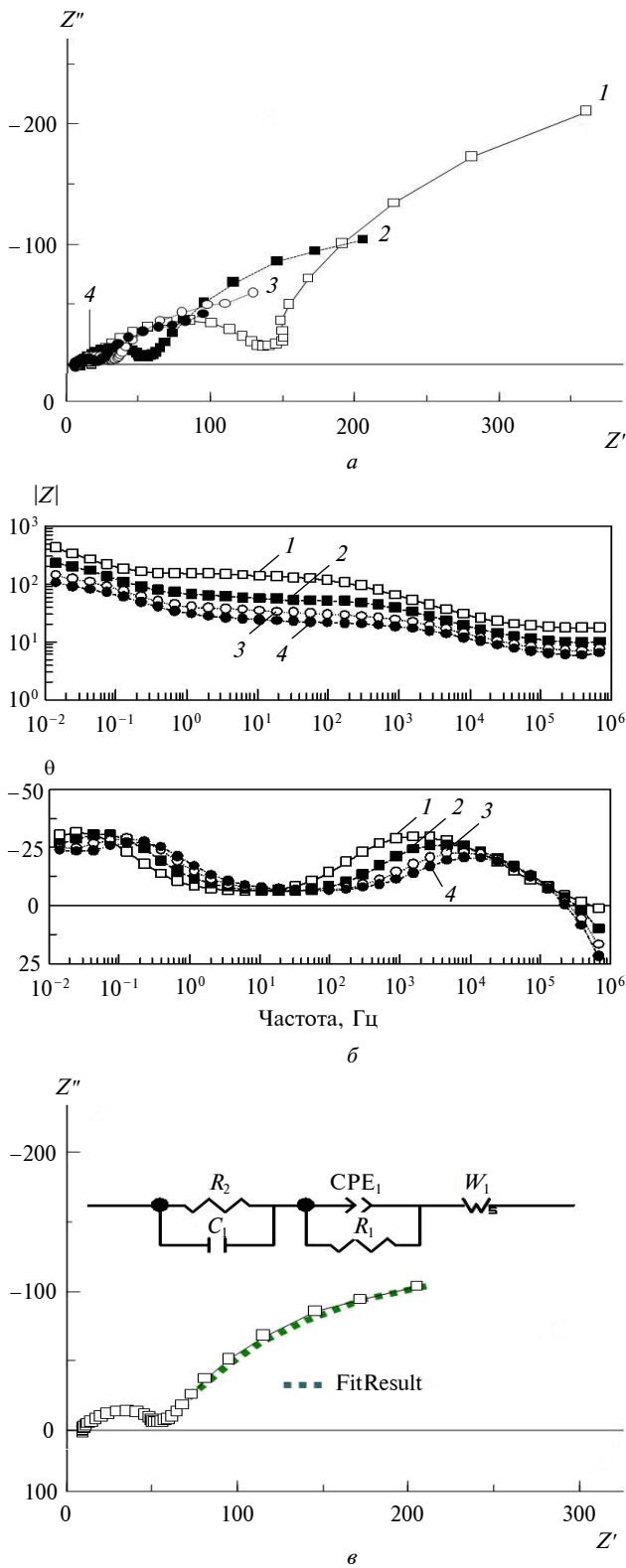


Рис. 10. Спектри імпедансу розрядженої Li-S-комірки: 1 – 15 °C; 2 – 25 °C; 3 – 35 °C; 4 – 45 °C; а – у координатах Найквіста; б – у координатах ВД; в – вимірний і модельний спектри імпедансу розряджених зразків при нагріванні та їх еквівалентна схема

Монотонне зменшення радіуса півкола і практично стабільне значення опору  $R_2$  (див. рис. 6) при елементі  $CPE_2$ , сумарне значення якого ( $CPE-P$ ) знаходиться в межах  $0,5 \pm 0,1$  Ом (див. таблицю), характерне для дифузії іонів літію в результаті електродної реакції [14]. Слабка і лінійна температурна залежність опору при  $CPE_2$ -елементі характеризує рівень інтеркаляції активного матеріалу і, згідно з [14, 19, 22], відповідає стадії перенесення заряду.

Подальше дослідження цих же зразків в умовах розряду підтвердило наявність температурних ефектів у досліджуваних зразках. У цьому випадку зберігається пропорційна залежність у зменшенні радіуса півкола високочастотної області спектра в координатах Найквіста. Але підвищення кута нахилу прямолінійної ділянки (низькочастотної області спектра) не виявлено (рис. 10, а). Також на діаграмах на спектрах імпедансу в координатах ВД відзначаються дві області зсуву фазового кута: низькочастотна ( $10^{-1} - 10^0$  Гц) і в кілогерцовому діапазоні ( $10^3 - 10^4$  Гц) (рис. 10, б). Виявлені відмінності позначаються на вигляді еквівалентної схеми досліджуваних елементів (рис. 10, в), яка значно відрізняється від схем заряджених елементів. Наявність шунтованого ємнісного елемента добре співвідноситься з представленнями, що описують ПЕШ на поверхні електрода (катода), і корелює з монотонним зменшенням радіуса півкола високочастотної області в координатах Найквіста і зі зсувом фазового кута у кілогерцовому діапазоні від  $10^3$  до  $10^4$  Гц з підвищенням температури. Наявність низькочастотної області зсуву фазового кута дає підстави припускати участь іонів сірки й електроліту в збереженні впливу нефарадеевської компоненти після розряду Li-S-елементів. Це підтверджується наявністю і числовими значеннями елемента  $CPE-P = 0,58 \pm 0,017$  Ом, що характеризує дифузію в тонкому шарі. А появу в еквівалентній схемі короткозамкненого елемента Варбурга можна віднести до реалізації редокс-реакції, лімітованої дифузією іонів літію, тобто участю полісульфідної компоненти.

Аналіз даних, розрахованих за вимірними спектрами імпедансу (рис. 11), показав зміну залежності ємності від зміни активного опору з підвищенням температури в розряджених елементах, що характеризуються двома областями з різним характером зміни опору зі зростанням ємності системи в діапазоні температур до 25 °C і від 25 до 55 °C.

Зважаючи, що зниження ефективної ємності Li-S-елемента при розряді має характер адитивної суми ємнісних втрат під час переходу еле-

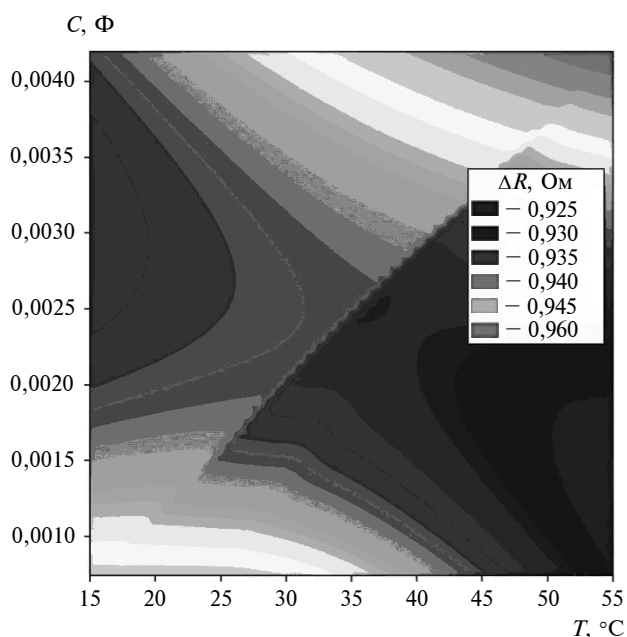


Рис. 11. Контурна діаграма зміни ефективної ємності й активного опору розрядженої системи Li-S з підвищенням температури

ментарної сірки в електроліт – при утворенні непровідних плівок  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  на поверхні обох електродів (що інгібують подальше літування/делітування), при неповній конверсії з  $\text{Li}_2\text{S}_2$  до  $\text{Li}_2\text{S}$  у процесі розряду і при утворенні елементарної сірки з довголанцюгових полісульфідів у процесі заряду [12, 25], – можна зробити висновок, що втрата ємності при розряді за рахунок переходу елементарної сірки в електроліт і в пори графіту має зворотний характер і при нагріванні за рахунок зниження в'язкості електроліту можлива інфільтрація сірки з поверхні графітової компоненти катодної маси в електроліт [23, 29].

Це призводить до збільшення її концентрації і зменшення розмірів частинок у катодному просторі та до зміни розподілу зарядів. Цей процес описується шунтованим СРЕ-елементом. Наявність двох областей з різним розподілом зарядів повинна призводити до реалізації ефекту дискретності (скін-ефекту) за рахунок появи нових частинок маленького розміру. В цьому випадку робота перенесення іона сорту  $i$  на внутрішню площину Гельмгольца виявляється меншою, ніж електростатична робота перенесення такого ж іона на площину з таким же, але рів-

номірним, зарядом, що має зумовлювати зростання потенціалу та ємності ПЕШ [30]. Цей процес відповідає шунтованій ємності на спектрах імпедансу. Поява заряду ініціює зв'язану реакцію утворення елементарної сірки з довголанцюгових полісульфідів літію і тим самим реалізує редокс-реакцію, що характеризується елементом Варбурга [15–17].

Висунуте припущення узгоджується з експериментально виявленим збільшенням НРК у досліджуваних системах (НРК після нагріву при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  упродовж 60 хв досягає свого значення в заряджених елементах  $3 \pm 0,1\text{ В}$ ) і ємності при нагріванні розряджених елементів.

### Висновки

Дослідження температурних залежностей спектрів імпедансу в системі двополюсника і моделювання механізмів роботи електрохімічної системи Li-S<sub>n</sub> в електролітах  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{ефір}$  диметилу тетраетиленгліколю зібраного елемента в зарядженому і розрядженому стані дали змогу ідентифікувати області спектра, що відповідають за реалізацію різних процесів у досліджуваній електрохімічній системі. Аналіз спектрів встановив, що електролітна система складається мінімум з двох енергетично незалежних компонентів, обумовлених наявністю різних алотропних модифікацій сірки, що існують у температурному діапазоні вище  $27\text{ }^\circ\text{C}$ , і здатністю електроліту до нелінійної зміни в'язкості при нагріванні. Встановлено особливості появи ефекту заряду при нагріванні розряджених елементів, що зумовлені збільшенням кількості нанорозмірних частинок сірки в результаті розрядного процесу в катодному просторі.

Використання декількох методів обчислювання та моделювання спектрів СЕІ дає змогу не тільки діагностувати стан Li-S джерел струму за ступенем розряду й впливом температури (визначення умов збереження), але й корегувати кількісний склад катодної маси й електроліту.

Подальші дослідження будуть орієнтовані на удосконалення і теоретичне розвинення методу СЕІ для on-line діагностики та розробки нових потужних електрохімічних джерел струму нового покоління.

### Список літератури

1. *Developments of electrolyte systems for lithium-sulfur batteries: a review* / G. Li, Z. Li, B. Zhang, Z. Lin // *Frontiers in Energy Res.* – 2015. – 3. – P. 1–12.
2. *On the electrode potentials in lithium-sulfur batteries and their solvent-dependence* / H. Schneider, C. Gollub, T. Weiß et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – 161, № 9. – P. A1399–A1406.



3. *Poux T., Novák P., Trabesinger S.* Pitfalls in Li-S rate-capability evaluation // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – **163**, № 7. – P. A1139–A1145.
4. *Hassoun J., Scrosati B.* Moving to a solid-state configuration: a valid approach to making lithium-sulfur batteries viable for practical applications // *Adv. Mater.* – 2010. – **22**, № 45. – P. 5198–5201.
5. *Rechargeable lithium batteries, using sulfur-based cathode materials and Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass-ceramic electrolytes / A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno et al.* // *Electrochimica Acta.* – 2004. – **50**, № 2-3. – P. 893–897.
6. *On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li–sulfur batteries / D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari et al.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – **156**, № 8. – P. A694–A702.
7. *Scheers J., Fantini S., Johansson P.* A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries // *J. Power Sources.* – 2014. – **255**. – P. 204–218.
8. *Operando characterization of intermediates produced in a lithium-sulfur battery / Y. Gorlin, A. Siebel, M. Piana et al.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – **162**, № 7. – P. A1146–A1155.
9. *The effect of interactions and reduction products of LiNO<sub>3</sub>, the anti-shuttle agent, in Li-S battery systems / A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra et al.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – **162**, № 3. – P. A470–A473.
10. *Mikhaylik Y.V., Akridge J.R.* Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – **151**, № 11. – P. A1969–A1976.
11. *Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery / Y. Li, H. Zhan, S. Liu et al.* // *J. Power Sources.* – 2010. – **195**, № 9. – P. 2945–2949.
12. *Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium/sulfur battery: modeling and analysis of capacity fading / Z. Deng, Z. Zhang, Y. Lai et al.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – **160**, № 4. – P. A553–A558.
13. *A study of the electrochemical processes in lithium–sulphur cells by impedance spectroscopy / V.S. Kolosnitsyn, E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva, S.E. Mochalov* // *J. Power Sources.* – 2011. – **196**, № 3. – P. 1478–1482.
14. *New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell / C. Barchasz, J.C. Leprêtre, F. Alloin, S. Patoux* // *J. Power Sources.* – 2012. – **199**. – P. 322–330.
15. *Investigations of lithium-sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy / N.A. Cañas, K. Hirose, B. Pascucci et al.* // *Electrochimica Acta.* – 2013. – **97**. – P. 42–51.
16. *Wang C., Appleby A.J., Little F.E.* Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders // *Electrochimica Acta.* – 2001. – **46**, № 12. – P. 1793–1813.
17. *Comparison between Na-Ion and Li-Ion cells: understanding the critical role of the cathodes stability and the anodes pretreatment on the cells behavior / E. de la Llave, V. Borgel, K.-J. Park et al.* // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2016. – **8**, № 3. – P. 1867–1875.
18. *Zhang S.S., Xu K., Jow T.R.* Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries // *Electrochimica Acta.* – 2004. – **49**, № 7. – P. 1057–1061.
19. *Ning G., Haran B., Popov B.N.* Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates // *J. Power Sources.* – 2003. – **117**. – P. 160–169.
20. *Guo J., Xu Y., Wang C.* Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries // *Nano Letters.* – 2011. – **11**, № 10. – P. 4288–4294.
21. *Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes / J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno et al.* // *J. Electroanalytical Chem.* – 1998. – **452**, № 2. – P. 229–234.
22. *Analysis of electrical equivalent circuit of metal-insulator-semiconductor structure based on admittance measurements / S. Kocho-wski, M. Szydłowski, R. Paszkiewicz, B. Paszkiewicz* // *Materials Science-Poland.* – 2008. – **26**, № 1. – P. 63–69.
23. *Juan Y.M., Kaxiras E., Gordon R.G.* Use of the generalized gradient approximation in pseudopotential calculations of solids // *Physical Review B.* – 1995. – **51**, № 15. – P. 9521–9525.
24. *Potential application of metal dichalcogenides double-layered heterostructures as anode materials for Li-Ion batteries / D. Wang, L.M. Liu, S.J. Zhao et al.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – **120**, № 9. – P. 4779–4788.
25. *Park H., Koh H.S., Siegel D.J.* First-principles study of redox end members in lithium-sulfur batteries // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – **119**, № 9. – P. 4675–4683.
26. *Lithium sulfur battery oxidation/reduction mechanisms of polysulfides in THF solutions / H. Yamin, A. Gorenshstein, J. Penciner et al.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – **135**, № 5. – P. 1045–1048.
27. *Meyer B.* Elemental sulfur // *Chemical Rev.* – 1976. – **76**, № 3. – P. 367–388.
28. *Honeycomb-like porous gel polymer electrolyte membrane for lithium ion batteries with enhanced safety / J. Zhang, B. Sun, X. Huang, Sh. Chen* // *Sci. Rep.* – 2014. – № 4. – P. 6007–6011.
29. *Kubo R., Kawabata A., Kobayashi S.* Electronic properties of small particles // *Annual Rev. Mater. Sci.* – 1984. – **14**, № 1. – P. 49–66.
30. *Yongming Y., Mo Y., Quandi W.* Research on high frequency model of hybrid vehicle battery // *Res. J. Appl. Sci, Eng. Technol.* – 2013. – **6**, № 14. – P. 2601–2606.

## References

1. G. Li *et al.*, “Developments of electrolyte systems for lithium-sulfur batteries: a review”, *Frontiers in Energy Res.*, vol. 3, no. 5, pp. 1–12, 2015.
2. H. Schneider *et al.*, “On the electrode potentials in lithium-sulfur batteries and their solvent-dependence”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 9, pp. A1399–A1406, 2014.
3. T. Poux *et al.*, “Pitfalls in Li-S rate-capability evaluation”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 7, pp. A1139–A1145, 2016.
4. J. Hassoun and B. Scrosati, “Moving to a solid-state configuration: a valid approach to making lithium-sulfur batteries viable for practical applications”, *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 45, pp. 5198–5201, 2010.
5. A. Hayashi *et al.*, “Rechargeable lithium batteries, using sulfur-based cathode materials and  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass-ceramic electrolytes”, *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2-3, pp. 893–897, 2004.
6. D. Aurbach *et al.*, “On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-sulfur batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 8, pp. A694–A702, 2009.
7. J. Scheers *et al.*, “A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries”, *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 204–218, 2014.
8. Y. Gorlin *et al.*, “Operando characterization of intermediates produced in a lithium-sulfur battery”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 7, pp. A1146–A1155, 2015.
9. A. Rosenman *et al.*, “The effect of interactions and reduction products of  $\text{LiNO}_3$ , the anti-shuttle agent, in Li-S battery systems”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 3, pp. A470–A473, 2015.
10. Y. Mikhaylik and J. Akridge, “Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 11, pp. A1969–A1976, 2004.
11. Y. Li *et al.*, “Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery”, *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2945–2949, 2010.
12. Z. Deng *et al.*, “Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium/sulfur battery: modeling and analysis of capacity fading”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 4, pp. A553–A558, 2013.
13. V. Kolosnitsyn *et al.*, “A study of the electrochemical processes in lithium-sulphur cells by impedance spectroscopy”, *J. Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 1478–1482, 2011.
14. C. Barchasz *et al.*, “New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell”, *J. Power Sources*, vol. 199, no. 1, pp. 322–330, 2012.
15. N. Cañas *et al.*, “Investigations of lithium-sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, vol. 97, pp. 42–51, 2013.
16. C. Wang *et al.*, “Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders”, *Electrochimica Acta*, vol. 46, no. 12, pp. 1793–1813, 2001.
17. E. de la Llave *et al.*, “Comparison between Na-Ion and Li-Ion cells: understanding the critical role of the cathodes stability and the anodes pretreatment on the cells behavior”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 1867–1875, 2016.
18. S.S. Zhang *et al.*, “Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 7, pp. 1057–1061, 2004.
19. G. Ning *et al.*, “Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates”, *J. Power Sources*, vol. 117, pp. 160–169, 2003.
20. J. Guo *et al.*, “Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries”, *Nano Letters*, vol. 11, no. 10, pp. 4288–4294, 2011.
21. J. Bisquert *et al.*, “Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes”, *J. Electroanalytical Chem.*, vol. 452, no. 2, pp. 229–234, 1998.
22. S. Kochowski *et al.*, “Analysis of electrical equivalent circuit of metal-insulator-semiconductor structure based on admittance measurements”, *Materials Science-Poland*, vol. 26, no. 1, pp. 63–69, 2008.
23. Y.M. Juan *et al.*, “Use of the generalized gradient approximation in pseudopotential calculations of solids”, *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 15, pp. 9521–9525, 1995.
24. D. Wang *et al.*, “Potential application of metal dichalcogenides double-layered heterostructures as anode materials for Li-ion batteries”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 9, pp. 4779–4788, 2016.
25. H. Park *et al.*, “First-principles study of redox end members in lithium-sulfur batteries”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 9, pp. 4675–4683, 2015.
26. H. Yamin *et al.*, “Lithium sulfur battery oxidation/reduction mechanisms of polysulfides in THF solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 5, pp. 1045–1048, 1988.
27. B. Meyer, “Elemental sulfur”, *Chemical Rev.*, vol. 76, no. 3, pp. 367–388, 1976.
28. J. Zhang *et al.*, “Honeycomb-like porous gel polymer electrolyte membrane for lithium ion batteries with enhanced safety”, *Sci. Rep.*, no. 4, pp. 6007–6011, 2014.

29. R. Kubo *et al.*, "Electronic properties of small particles", *Annual Rev. Mater. Res.*, vol. 14, no. 1, pp. 49–66, 1984.
30. Y. Yongming *et al.*, "Research on high frequency model of hybrid vehicle battery", *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 6, no. 14, pp. 2601–2606, 2013.

К.Д. Першина, В.А. Сірош, Н.І. Глоба

#### СПЕКТРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ СИСТЕМИ ЛІТІЙ–СІРКА–БІС(ТРИФТОРМЕТАН)СУЛЬФОНІМІД ЛІТІУ: МОДЕЛЮВАННЯ Й АНАЛІЗ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ

**Проблематика.** Літій-сірчані джерела струму є найбільш перспективними сучасними джерелами струму. Але їх широке використання обмежується відсутністю надійних методів, що діагностують утворення малорозчинних плівок на поверхні електрода та сепаратора.

**Мета дослідження.** Метою роботи є використання методу спектроскопії електрохімічного імпедансу (CEI) для діагностики параметрів, що впливають на електрохімічні властивості Li–S джерел струму.

**Методика реалізації.** Проведено дослідження та моделювання спектрів електрохімічного імпедансу Li–S-елемента з LiTFSI в диметилвому естері тетраетиленгліколю як електроліті. Запропоновано метод розрахунку зміни ємності й аналіз механізмів електрохімічних процесів із використанням методу CEI.

**Результати дослідження.** Визначено, що використання декількох методів обчислювання та моделювання спектрів CEI дає змогу не тільки діагностувати стан Li–S джерел струму за ступенем розряду й температури, а й корегувати кількісний склад катодної маси та електроліту.

**Висновки.** У статті подано методи розрахунків спектрів CEI, завдяки яким можливо аналізувати вплив складу компонентів та конструкційних особливостей на стан Li–S джерел струму. Ідентифіковано області спектрів, які відповідають за реалізацію різних процесів у досліджуваній електрохімічній системі, що дало змогу встановити особливості появи ефекту заряду при нагріванні розряджених елементів за рахунок збільшення кількості нанорозмірних частинок сірки в результаті розрядного процесу в катодному просторі.

**Ключові слова:** літій; сірка; алотропія; електрохімічний імпеданс; сульфід; полісульфід.

Е.Д. Першина, В.А. Сірош, Н.И. Глоба

#### СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА СИСТЕМЫ ЛИТИЙ–СЕРА–БИС(ТРИФТОРМЕТАН)СУЛЬФОНИМИД ЛИТИЯ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

**Проблематика.** Литий-серные источники тока являются наиболее перспективными современными источниками тока. Но их широкое использование ограничивается отсутствием надежных методов, которые диагностируют образование малорастворимых пленок на поверхности электрода и сепаратора.

**Цель исследования.** Целью работы является использование метода спектроскопии электрохимического импеданса (CEI) для диагностики параметров, которые влияют на электрохимические свойства Li–S источников тока.

**Методика реализации.** Проведены исследование и моделирование спектров электрохимического импеданса Li–S-элемента с LiTFSI в диметилвом эфире тетраэтиленгликоля в качестве электролита. Предложены метод расчета изменения емкости и анализ механизмов электрохимических процессов с использованием метода CEI.

**Результаты исследования.** Определенно, что использование нескольких методов расчета и моделирования спектров CEI позволяет не только диагностировать состояние Li–S источников тока от степени разряда и температуры, но и корректировать количественный состав катодной массы и электролита.

**Выводы.** В статье представлены методы расчетов спектров CEI, позволяющие анализировать влияние компонентного состава и конструкционных особенностей на состояние Li–S источников тока. Идентифицированы области спектров, которые отвечают за реализацию разных процессов в исследуемой электрохимической системе, что позволило установить особенности появления эффекта заряда при нагревании разряженных элементов за счет увеличения количества наноразмерных частиц серы в результате разрядного процесса в катодном пространстве.

**Ключевые слова:** литий; сера; аллотропия; электрохимический импеданс; сульфиды; полисульфид.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ "КПІ ім. І. Сікорського"

Надійшла до редакції  
05 вересня 2016 року