

УДК 541.136/.136.88:004.942

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ  
НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Д. В. Колосницын<sup>✉</sup>, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын**

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

<sup>✉</sup> E-mail: DKolosnitsyn@gmail.com

Поступила в редакцию: 20.02.2019 / Принята: 5.03.2018 / Опубликовано онлайн: 25.03.2019

Для моделирования характеристик литий-серных аккумуляторов на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов разработано программное обеспечение «Battery Designer», входящее в состав программного пакета «ElChemLab». Описаны возможности программного обеспечения. Проведено сравнение удельной энергии литий-серных аккумуляторов при различной поверхностной ёмкости положительного электрода и при различном количестве электролита. Показано, что для создания литий-серных аккумуляторов с более высокими удельными характеристиками по сравнению с литий-ионными аккумуляторами ёмкость положительного электрода литий-серных аккумуляторов должна быть в диапазоне 4.5–15 мА·ч/см<sup>2</sup>, количество заложенного электролита – не более 3 мкл/мА·ч.

*Ключевые слова:* моделирование, удельная энергия, литий-серный аккумулятор, литиевый аккумулятор, литий-ионный аккумулятор.

**Modeling of Characteristics of Lithium-Sulfur Batteries Based on Experimental Evaluation  
of Electrochemical Properties of Electrode Materials**

**Dmitry V. Kolosnitsyn<sup>✉</sup>**, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>, DKolosnitsyn@gmail.com  
**Elena V. Kuzmina**, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>, kuzmina@anrb.ru  
**Elena V. Karaseva**, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>, karaseva@anrb.ru  
**Vladimir S. Kolosnitsyn** <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>, kolos@anrb.ru

*Ufa Institute of Chemistry Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences  
69 October Avenue, Ufa 450054, Russia*

Received: 20.02.2019 / Accepted: 5.03.2018 / Published online: 25.03.2019

To model the characteristics of lithium-sulfur batteries based on the experimental evaluation of the electrochemical properties of electrode materials, the software "Battery Designer" included in the software package "ElChemLab", was developed. The possibilities of software are described. The specific energy of lithium-sulfur batteries is compared for different surface capacitances of a positive electrode and for different amounts of electrolyte. It is shown that to develop lithium-sulfur batteries with higher specific characteristics in comparison with lithium-ion batteries, the capacity of the positive electrode of lithium-sulfur batteries should be in the range of 4.5–15 m·A·h/cm<sup>2</sup>, the amount of loaded electrolyte – no more than 3 μl/mA·h.

*Keywords:* modeling, specific energy, lithium-sulfur battery, lithium battery, lithium-ion battery.

**DOI:** <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-48-59>

**ВВЕДЕНИЕ**

Электрохимические накопители энергии (электрохимические аккумуляторы) широко применяются в самых разнообразных

устройствах – сотовых телефонах, ноутбуках, фото- и телекамерах, электровелосипедах, электроскутерах, электромобилях. Номенклатура производимых аккумуляторов достаточно широка, и объемы их производ-

ства неуклонно возрастают. Развитие мобильной электроники, экологически чистых транспортных средств предъявляют к аккумуляторам все более высокие требования. Необходимы аккумуляторы с высокой удельной энергией, безопасностью для природы и человека, низкой стоимостью [1, 2].

Основной характеристикой аккумуляторов является удельная энергия, которая отражает количество запасенной энергии в расчете на единицу массы аккумулятора. В настоящее время наибольшей удельной энергией обладают литий-ионные аккумуляторы. Теоретическая удельная энергия литий-ионных электрохимических систем составляет 300–550 Вт·ч/кг, а удельная энергия коммерческих литий-ионных аккумуляторов – 150–260 Вт·ч/кг, что соответствует 40–50% теоретического значения. На сегодняшний день практическая удельная энергия коммерческих литий-ионных аккумуляторов достигла своего предела. Дальнейшее увеличение удельной энергии аккумуляторов возможно только при применении новых электрохимических систем, например, таких как: литий-сера (теоретическая удельная энергия 2600 Вт·ч/кг) [3] и литий-кислород (воздух) (5230 Вт·ч/кг) [4].

Большой интерес для разработки нового поколения энергоемких накопителей энергии представляет электрохимическая система литий-сера. Сера является одним из наиболее распространенных элементов в природе. Она находится в твердофазном состоянии при нормальных условиях, нетоксична и дешева. Ресурсы ее огромны. Значительная часть техногенной серы (миллионы тонн), являющейся побочным продуктом очистки природного газа и нефтепродуктов от серосодержащих соединений, в настоящее время не востребовано. Электрохимический эквивалент серы составляет 1.675 А·ч/кг, а электродный потенциал относительно водородного электрода сравнения +0.476 В [5]. Энергетические свойства серы позволяют создать на ее основе электродные материалы для электрохимических аккумуля-

торов с высокой удельной энергией – *литий-серных аккумуляторов*.

Уникальные энергетические характеристики электрохимической системы литий-сера стимулировали развитие исследований, направленных на создание литий-серных аккумуляторов [6]. Количество публикаций, посвященных различным аспектам проблемы создания литий-серных аккумуляторов, в последние годы экспоненциально возрастает (рис. 1).

Основное внимание в научной и патентной литературе уделяется разработке активных материалов на основе серы (сероуглеродных композитов) для положительных электродов литий-серных аккумуляторов и электролитов (рис. 2).

Актуальность этих направлений исследований обусловлена тем, что элементарная сера является диэлектриком и в твердом состоянии не обладает электрохимической активностью. Также в твердом состоянии не обладает электрохимической активностью и сульфид лития – конечный продукт электрохимического восстановления серы в литиевых системах. Однако элементарная сера и сульфид лития (в виде полисульфидов лития) растворимы во многих апротонных диполярных электролитах [7–9]. Кроме того, сера и полисульфиды лития способны сорбироваться на поверхности электрон-проводящих материалов и в сорбционном состоянии вступать в электрохимические реакции. Именно эти свойства серы и полисульфидов лития позволяют создать литий-серные аккумуляторы.

В качестве электрон-проводящих материалов в литий-серных аккумуляторах предложено использовать различные углеродные материалы – углеродные сажи, волокна, нанотрубки, наносферы, графены и др. [10]. Глубина и скорость электрохимических превращений серы и полисульфидов лития во многом определяются свойствами углеродных материалов – электропроводностью, величиной удельной поверхности, пористостью, сорбционной способно-

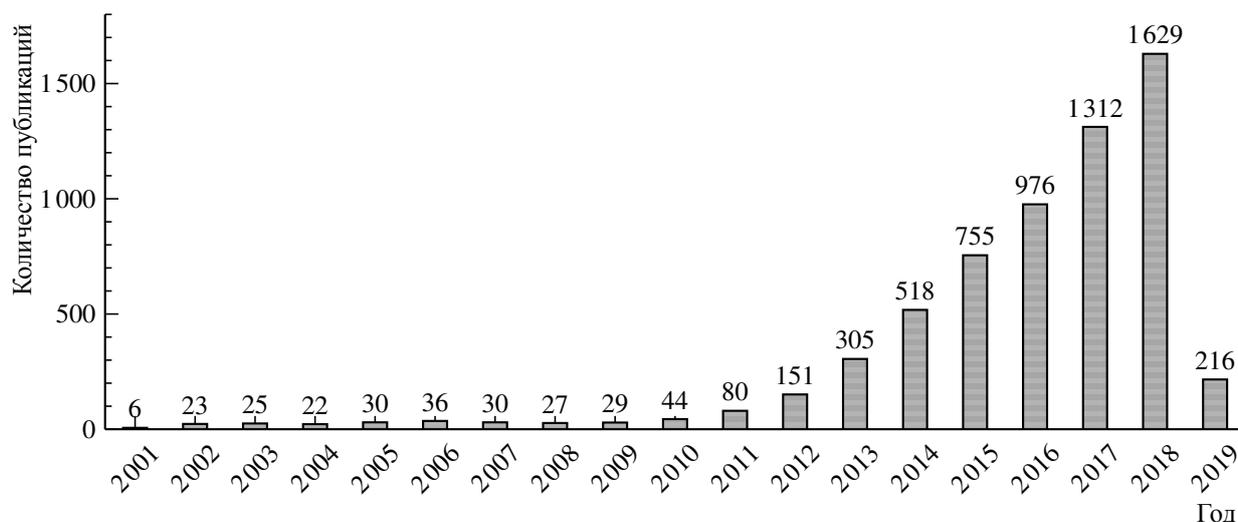


Рис. 1. Публикационная активность по литий-серным аккумуляторам. База данных Web of Knowledge (20.02.2019), ключевые слова: lithium sulfur battery

Fig. 1. Publication activity on lithium-sulfur batteries. Web of Knowledge database (20 February 2019). Keywords: lithium sulfur battery

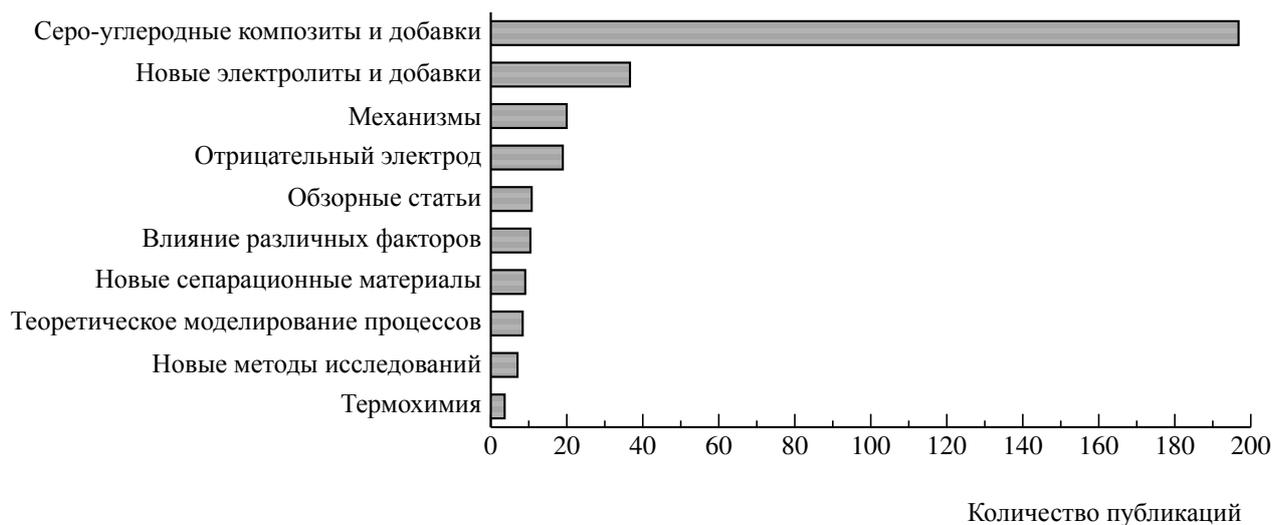


Рис. 2. Направления исследований в области литий-серных аккумуляторов, опубликованных в 2017 г. (21.12.2018). База данных Web of Knowledge, ключевые слова: lithium sulfur battery

Fig. 2. Studies in the area of lithium-sulfur batteries, published in 2017 (21 December 2018). Web of Knowledge database. Keywords: lithium sulfur battery

стью по отношению к сере и полисульфидам лития и др.

Для вовлечения серы в электрохимические реакции необходимо создание определенных условий, что достигается оптимизацией состава электролита и его количества, использованием вместо элементарной серы серо-углеродных композитов. Основной за-

дачей, которую ставят перед собой исследователи, является создание активных материалов и электролитов, обеспечивающих литий-серным аккумуляторам высокую удельную энергию.

Авторам многих работ удается достичь определенных успехов по созданию новых материалов, обеспечивающих высо-

кую степень конверсии серы при больших плотностях тока (режимы  $0.2C-1C$ ,  $1C = 1675 \text{ мА/г(S)}$ ), длительную циклируемость [11, 12], безопасность [13, 14].

При разработке аккумуляторов на основе новых электродных материалов, предлагаемых различными исследователями, важной проблемой является быстрая оценка их энергетических характеристик [15, 16]. Оценка ожидаемых энергетических характеристик аккумуляторов – достаточно сложная и трудоемкая задача, поскольку требуется учет свойств множества активных и конструкционных материалов, параметров электродов и электролитов, конструкционных особенностей аккумуляторных ячеек. Поэтому целями работы являлось:

- разработка простого и удобного в применении программного продукта для быстрой и точной оценки энергетических характеристик литий-серных аккумуляторов на основе свойств активных компонентов положительных и отрицательных электродов;
- оценка параметров, оказывающих наиболее сильное влияние на энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов.

## ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Для быстрой оценки энергетических характеристик литий-серных аккумуляторов на основе результатов лабораторных исследований различных материалов (электролитов, активных материалов положительного и отрицательного электродов) было разработано специальное программное обеспечение «Battery Designer» [17], входящее в состав программного пакета «EChemLab».

Разработанное программное обеспечение позволяет рассчитать удельную массовую и объемную энергию электродных прототипов литий-серных аккумуляторов различной ёмкости на основе электрохимических характеристик активных материалов положительного и отрицательного электродов, состава электродов, состава и количе-

ства электролита. При расчетах используются свойства типовых конструкционных материалов, используемых в прототипах литий-серных аккумуляторов.

При расчетах в качестве исходных параметров задаются характеристики:

- электродного блока (длина и ширина электродов, количество электродных пар);
- положительного электрода (толщина токового коллектора, плотность материала токового коллектора, содержание компонентов (серы, углерода и связующего), теоретическая поверхностная ёмкость электрода, ожидаемая ёмкость положительного электрода исходя из результатов лабораторных исследований свойств активных электродных материалов, толщина электрода, пористость углеродного материала и электродного слоя);
- отрицательного электрода (толщина токового коллектора, плотность материала токового коллектора, толщина литиевой фольги);
- электролита (состав электролита, молекулярные массы растворителей, молекулярные массы солей, плотность электролита, количество заложенного электролита в расчёте на единицу поверхностной ёмкости или количества серы на единицу поверхности);
- сепаратора (толщина сепаратора, плотность материала сепаратора, пористость сепаратора);
- скорость снижения ёмкости в процессе циклирования.

На основе введенных параметров программное обеспечение рассчитывает характеристики:

- положительного электрода (масса серы, углерода и связующего, коэффициент использования серы, расчетная плотность электродного слоя, масса и удельная ёмкость активного материала, ожидаемая ёмкость электрода, объем пор электродного слоя и углерода, общий поровый объем ячейки);

- отрицательного электрода (масса активного материала (металлического лития), энергоёмкость, толщина активного слоя, масса электрода);
- электролита (масса и объем электролита в положительном электроде и сепараторе, общая масса электролита в ячейке, отношение электролит/сера);
- сепаратора (масса);
- электродного блока (толщина электродной сборки, масса электродной сборки, плотность электродной сборки);
- корпуса (масса);
- ячейки (масса, удельная объемная и массовая ёмкость, удельная объемная и массовая энергия, отношение объемной и массовой ёмкостей).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что в большинстве работ при исследованиях свойств новых активных материалов положительного электрода поверхностная ёмкость электродов экспериментальных литий-серных ячеек лежит в диапазоне 1–5 мА·ч/см<sup>2</sup> или от 0.8 до 3 мг (S)/см<sup>2</sup> [18, 19]. Количество электролита в ячейках колеблется в широком диапазоне – от 3–4 мкл/мА·ч до 20 мкл/мА·ч [20]. В качестве материалов

отрицательного электрода используется литиевая фольга толщиной от 60 до 120 мкм.

Нами были проведены модельные расчеты ожидаемых характеристик литий-серных аккумуляторов на основе результатов опубликованных исследований. Объектом расчета был литий-серный аккумулятор ёмкостью 20 А·ч, с электродным модулем стекловой конструкции, в корпусе из металлополимерного ламината (Rouch cell\*). При расчетах использовали средние значения характеристик положительного электрода и различные количества электролита.

Свойства материалов, использованных в расчетах, представлены в табл. 1. Параметры рассчитываемых ячеек и некоторые результаты расчетов суммированы в табл. 2.

Из результатов проведенных расчётов (рис. 3, 4) следует, что для достижения коммерчески приемлемых значений удельной энергии (350–450 Вт·ч/кг) поверхностная ёмкость положительного электрода должна быть не менее 4.5 мА·ч/см<sup>2</sup>, а содержание электролита – не более 2 мкл/мА·ч.

Даже при небольшом количестве вклад массы электролита в суммарную массу литий-серного аккумулятора составляет 45% при содержании электролита 2 мкл/мА·ч и 29% при содержании электролита 1 мкл/мА·ч (рис. 5), что существенно больше вклада массы активных компонентов

Таблица 1 / Table 1

Свойства конструкционных материалов, использованных при расчетах параметров литий-серных ячеек  
Properties of constructional materials used in the calculations of lithium-sulfur cell parameters

Конструкционный элемент ячейки	Материал	Толщина, мкм	Плотность материала, г/см <sup>3</sup>	Масса единицы поверхности, г/см <sup>2</sup>
Токовый коллектор положительного электрода	Алюминиевая фольга	14	2.7	0.00378
Сепаратор	Полипропилен	21	1.1	0.00231
Материал корпуса	Металлополимерный ламинат	110	1.4	0.0154
Литиевая фольга	Металлический литий	60	0.534	0.00320

\*Rouch cell – общепринятое англоязычное название ячеек в корпусах из металлополимерного материала.

Таблица 2 / Table 2

Исходные параметры для расчётов энергетических характеристик литий-серных ячеек  
Baseline parameters for calculations of the energy characteristics of lithium-sulfur cells

Параметр	Значение
Положительный электрод	
Длина, мм	200
Ширина, мм	150
Поверхностная ёмкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$	3–9
Электролит	
Количество электролита, $\text{мкл}/\text{mA}\cdot\text{ч}$	1–24
Электродный модуль	
Количество положительных электродов	9–22
Количество отрицательных электродов	9–22
Эффективность использования серы, %	75
Литий-серная ячейка	
Ёмкость ячейки, А·ч	18–20

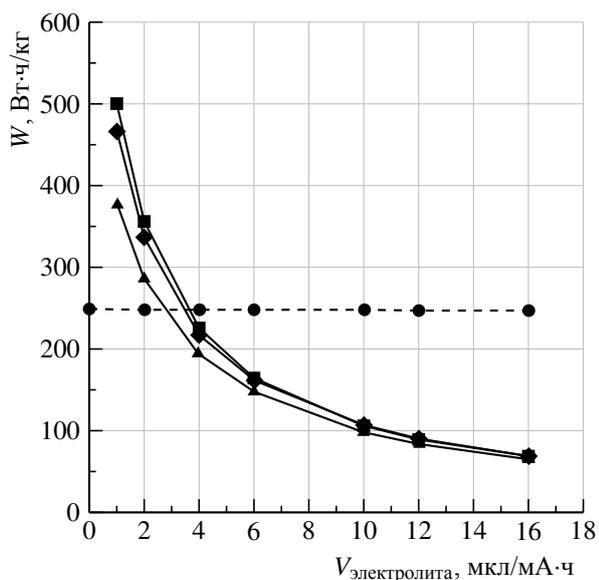


Рис. 3. Зависимость удельной массовой энергии литий-серного аккумулятора от количества электролита при различной поверхностной ёмкости положительного электрода. Ёмкость положительного электрода:  $\blacktriangle$  –  $2.2 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ,  $\blacklozenge$  –  $4.4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ,  $\blacksquare$  –  $6.7 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ;  $\bullet$  – удельная массовая энергия литий-ионного аккумулятора

Fig. 3. The dependence of the specific mass energy of the lithium-sulfur battery on the amount of electrolyte at different surface capacity of the positive electrode. Positive electrode capacitance:  $\blacktriangle$  –  $2.2 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ,  $\blacklozenge$  –  $4.4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ,  $\blacksquare$  –  $6.7 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ;  $\bullet$  – specific mass energy of lithium-ion battery

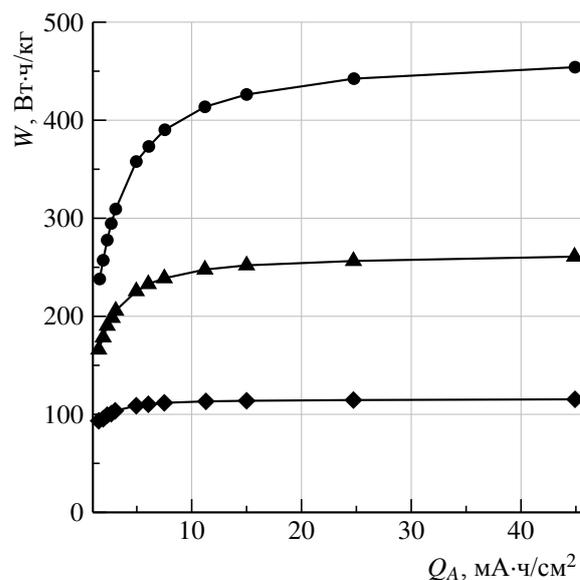


Рис. 4. Зависимость удельной массовой энергии литий-серного аккумулятора от поверхностной ёмкости положительного электрода при различном количестве электролита. Состав положительного электрода: 75 мас. % сера, 13 мас. % связующее, 12 мас. % углерод. Количество электролита,  $\mu\text{л}/\text{mA}\cdot\text{ч}$ :  $\bullet$  – 2,  $\blacktriangle$  – 4,  $\blacklozenge$  – 10

Fig. 4. The dependence of the specific mass energy of the lithium-sulfur battery on the surface capacity of the positive electrode with a different amount of electrolyte. The composition of the positive electrode: 75% of the mass. sulfur, 13% of the mass. binder, 12% of the mass. carbon. The amount of electrolyte,  $\mu\text{l}/\text{mA}\cdot\text{h}$ :  $\bullet$  – 2,  $\blacktriangle$  – 4,  $\blacklozenge$  – 10

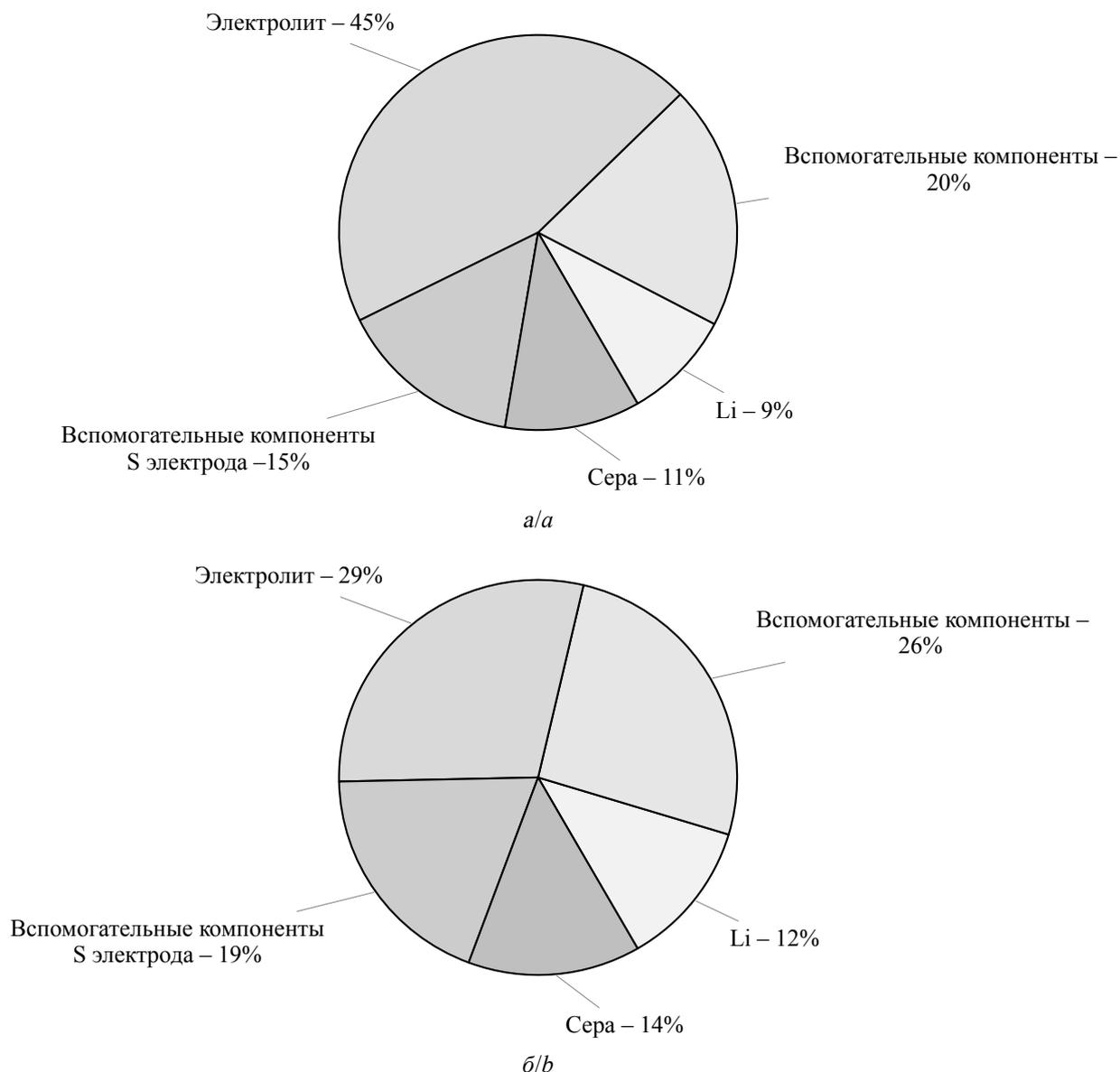


Рис. 5. Распределение массы компонентов литий-серного аккумулятора. Теоретическая ёмкость положительного электрода  $3 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$ . Состав положительного электрода: 75 мас.% сера, 13 мас.% связующее, 12 мас.% углерод. Количество электролита,  $\mu\text{l}/\text{mA}\cdot\text{ч}$ :  $a - 2$ ,  $b - 1$

Fig. 5. Mass distribution of lithium-sulfur battery components. The theoretical capacity of the positive electrode is  $3 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ . The composition of the positive electrode: 75 of the mass. % sulfur, 13 of the mass. % binder, 12 of the mass. % carbon. The amount of electrolyte,  $\mu\text{l}/\text{mA}\cdot\text{h}$ :  $a - 2$ ,  $b - 1$

(элементарной серы и металлического лития). В отличие от литий-ионных аккумуляторов, где масса электролита составляет 10–20% от общей массы ячейки, вклад массы электролита в общую массу литий-серной ячейки гораздо значительнее.

Различия в массе электролита объясняются более широкими функциями элек-

тролита в литий-серных аккумуляторах по сравнению с литий-ионными аккумуляторами. В литий-ионных аккумуляторах электролит обеспечивает лишь межэлектродный перенос ионов лития. В литий-серных аккумуляторах электролит не только обеспечивает межэлектродный перенос ионов лития, но и выступает в качестве рас-

творителя серы и полисульфидов лития – промежуточных продуктов электрохимического восстановления серы (при разряде литий-серных аккумуляторов) и окисления сульфида лития (при заряде литий-серных аккумуляторов).

При разряде литий-серных аккумуляторов происходит электрохимическое восстановление серы, которое осуществляется через ряд последовательных стадий [21, 22].

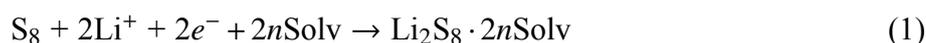
На разрядной зависимости литий-серных ячеек наблюдаются две, а при малых плотностях тока ( $\approx C/100$ ) – три площадки (рис. 6). Электрохимическое восстановление серы и длинноцепных полисульфидов

лития ( $\text{Li}_2\text{S}_n, n > 4$ ) до тетрасульфида лития происходит в диапазоне потенциалов 2.4–2.0 В.

Восстановление короткоцепных полисульфидов лития до дисульфида лития и сульфида лития осуществляется в диапазоне 2.0–1.5 В. Длина полисульфидной цепи влияет на кинетику электрохимического восстановления полисульфидов лития. С наибольшей скоростью восстанавливаются длинноцепные полисульфиды лития, с наименьшей – короткоцепные.

Общую схему восстановления серы при разряде литий-серных аккумуляторов можно описать следующими реакциями [23]:

Высоковольтная площадка на разрядной кривой



Низковольтная площадка на разрядной кривой

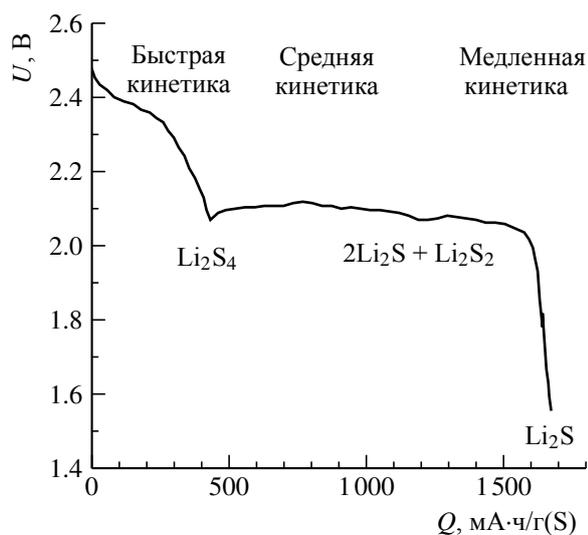
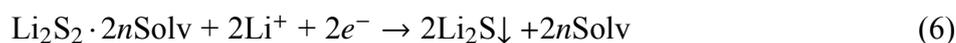
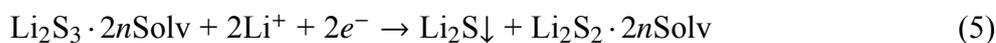
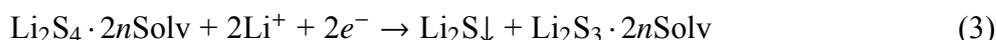


Рис. 6. Разрядная кривая литий-серного аккумулятора при медленной скорости разряда ( $C/100$ )

Fig. 6. Discharge profile of lithium-sulfur cell at low discharge rate ( $C/100$ )

Первоначально элементарная сера восстанавливается до октасульфида лития (уравнение 1) – соединения, хорошо растворимого в электролитах литий-серных аккумуляторов. Затем октасульфид лития через ряд промежуточных стадий электрохимически восстанавливается до тетрасульфида лития (уравнение 2).

Образование и растворение полисульфидов лития сопровождается связыванием молекул растворителей (Solv) в сольватных оболочках ионов лития, входящих в состав полисульфидов лития. По мере восстановления длинноцепных полисульфидов лития ( $n > 4$ ) происходит увеличение общей концентрации полисульфидов лития различной размерности в электролитах, а следовательно, и увеличение количества молекул растворителей, связанных в сольватных обо-

лочках ионов лития. Увеличение концентрации полисульфидов лития в электролитах происходит до образования тетрасульфида лития ( $\text{Li}_2\text{S}_4$ ). Электрохимическое восстановление тетрасульфида лития (уравнения (3)–(6)) не сопровождается увеличением концентрации полисульфидов лития в электролитах, поскольку происходит образование и выпадение в твердую фазу нерастворимого в электролитах сульфида лития. Высвобождение связанных в сольватных оболочках ионов лития молекул растворителей происходит лишь при восстановлении дисульфида лития до сульфида лития (уравнение (6)).

Молекулы растворителей, входящих в состав электролита, сольватируют ионы лития образующихся полисульфидов лития. Поскольку увеличение концентрации растворимых полисульфидов лития происходит до образования тетрасульфида лития, для обеспечения полного электрохимического восстановления серы количество электролита должно быть достаточным для полной сольватации тетрасульфида лития. Минимально возможное сольватное число ионов лития, входящих в состав полисульфидов лития, равно 2. Отсюда следует, что для обеспечения полного восстановления серы мольное отношение сера : свободный растворитель должно быть не менее 1. Поскольку молекулярная масса апротонных органических растворителей, используемых в составе электролитов литий-серных аккумуляторов, лежит в диапазоне 72 г/моль (1,3-диоксолан) – 90 г/моль (1,2-диметокситан), массовое отношение сера : электролит с учетом растворителей, связанных в сольватных оболочках ионов лития фоновых солей, должно быть не менее 1 : 3. Расчеты показывают, что такое массовое соотношение достигается при содержании электролита в литий-серных ячейках 3-4 мл/А·ч.

Таким образом, удельная энергия литий-серных ячеек в значительной мере ограничивается количеством электролита, необходимого для сольватации тетрасульфида

лития и обеспечения полного использования серы. Проблема «количества электролита» может быть решена при разработке электролитов, обеспечивающих эффективное образование сульфида лития при электрохимическом восстановлении длинноцепных полисульфидов лития.

Удельная энергия литий-серных аккумуляторов может быть увеличена за счет снижения массы вспомогательных компонентов – сепараторов, токовых коллекторов положительного и отрицательного электродов. Это может быть достигнуто за счет увеличения поверхностной ёмкости электродов. Как следует из результатов проведенных расчётов (см. рис. 4), для достижения коммерчески приемлемой удельной энергии литий-серных аккумуляторов поверхностная ёмкость электродов должна быть не менее  $4.5 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$ .

Однако следует иметь в виду, что увеличение поверхностной ёмкости пористых положительных электродов ограничивается глубиной проникновения электрохимической реакции в объем электродов. Кроме того, увеличение поверхностной ёмкости электродов при сохранении одних и тех же скоростных режимов заряда и разряда ведет к увеличению габаритной плотности тока, что вызывает интенсивное дендритообразование на литиевом электроде и быстрое разложение электролита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов на основе результатов экспериментальных исследований электрохимических свойств электродных материалов позволяет сделать быструю оценку перспективности их применения.

Из результатов моделирования следует, что для создания коммерчески приемлемых литий-серных аккумуляторов необходимо решить несколько взаимосвязанных задач, а именно разработать:

- положительные электроды с поверхностной ёмкостью  $4.5\text{--}15 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$

и высокой степенью использования серы (> 75%);

- электролиты, обеспечивающие эффективное образование сульфида лития при небольших степенях восстановления

серы и обладающие высокой восстановительной устойчивостью;

- литиевые электроды, способные к длительному циклированию при высоких плотностях токов 4–15 мА/см<sup>2</sup>.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910031-7 госзадания Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (2017–2019 гг.), а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-20115) и РФФИ (проект № 16-29-06190).

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed as Government Order Theme No. АААА-А17-117011910031-7, Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences and was also financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 17-73-20115) and by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-29-06190).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aneke M., Wang M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review // *Applied Energy*. 2016. Vol. 179. P. 350–377.
2. Benveniste G., Rallo H., Canals L., Merino A., Amante B. Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility // *J. Environ. Manage.* 2018. Vol. 226. P. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.008>
3. Kim P. J., Fontecha H. D., Kim K. K., Pol V. G. Toward high-performance lithium–sulfur batteries: upcycling of LDPE plastic into sulfonated carbon scaffold via microwave-promoted sulfonation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 17. P. 14827–14834. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03959>
4. Brucel P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J.-M. Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage // *Nature materials*. 2012. Vol. 11, № 1. P. 19–29. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3191>
5. Handbook of chemistry and physics / ed. D. R. Lide. 85<sup>th</sup> ed. Boca Raton; London; New York; Washington: CRS Press, 2005. 2712 p.
6. Cleaver T., Kovacic P., Marinescu M., Zhang T., Offerb G. Perspective-commercializing lithium sulfur batteries: Are we doing the right research? // *Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, iss. 1. P. 6029–6033. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0071801jes>
7. Hannauer J., Scheers J., Fullenwarth J., Fraisse B., Stievano L., Johansson P. The quest for polysulfides in lithium–sulfur battery electrolytes: An operando confocal raman spectroscopy study // *ChemPhysChem*. 2015. Vol. 16. P. 2755–2759. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.~201500448>
8. Cuisinier M., Cabelguen P.-E., Evers S., He G., Kolbeck M., Garsuch A., Bolin T., Balasubramanian M., Nazar L. F. Sulfur speciation in Li-S batteries determined by operando X-ray absorption spectroscopy // *Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4. P. 3227–3232. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz401763d>
9. Yu X. Q., Pan H. L., Zhou Y. N., Northrup P., Xiao J., Bak S., Liu M. Z., Nam K. I., Qu D. Y., Liu J., Wu T. P., Yang X. Q. Direct observation of the redistribution of sulfur and polysulfides in Li–S batteries during the first cycle by *in situ* X-Ray fluorescence microscopy // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, iss. 16. 1500072. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500072>
10. Rezan Demir-Cakan. Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, and Future Perspectives. New Jersey: World Scientific Publishing Europe Ltd., 2017. 372 p.
11. Xi K., Kidambi P. R., Chen R., Gao C., Peng X., Ducati C., Hofmann S., Kumar R. V. Binder free three-dimensional Sulphur. Few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, № 11. P. 5557–6188.
12. Mikhaylik Yu. V., Kovalev I., Schock R., Kumaresan K., Xu J., Affinito J. High energy rechargeable Li-S cells for EV application: Status, remaining problems and solutions // *ECS Transactions*. 2010. Vol. 25, iss. 35. P. 23–34. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3414001>
13. Oxis Energy. Our Cell and Battery Technology Advantages. URL: <https://oxisenergy.com/technology/> (дата обращения: 01.02.2019).
14. Hunt I. A., Patel Y., Szczygielski M., Kabacik L., Offer G. J. Lithium sulfur battery nail penetration test under load // *J. Energy Storage*. 2015. Vol. 2. P. 25–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.05.007>
15. Chung S.-H., Chang C.-H., Manthiram A. Progress on the critical parameters for lithium-sulfur batteries to be practically viable // *Adv. Funct. Mater.*

2018. Vol. 28, iss. 28. 1801188(1-20). DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201801188>

16. 1D isothermal lithium-ion battery. URL: <https://www.comsol.ru/model/1d-isothermal-lithium-ion-battery-686> (дата обращения: 01.02.2019).

17. Свидетельство 02019611983 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.

18. Li M., Zhang Y., Hassan F., Ahn W., Wang X., Liu W., Jianga G., Chen Z. Compact high volumetric and areal capacity lithium sulfur batteries through rock salt induced nano-architected sulfur hosts // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5, iss. 40. P. 21435–21441. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ta06657k>

19. Sun Q., Fang X., Weng W., Deng J., Chen P. N., Ren J., Guan G. Z., Wang M., Peng H. S. An aligned and laminated nanostructured carbon hybrid cathode for high-performance lithium–sulfur batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54. P. 10539–10544. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201504514>

20. McCloskey B. D. Attainable gravimetric and volumetric energy density of Li–S and Li-Ion battery cells with solid separator-protected Li metal anodes // *Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 22. P. 4581–4588. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01814>

21. Song M.-K., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium-sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 2186–2204. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr33044j>

22. Assary R. S., Curtiss L. A., Moore J. S. Toward a molecular understanding of energetics in Li–S batteries using nonaqueous electrolytes: a high-level quantum chemical study // *Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, № 22. P. 11545–11558. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp5015466>

23. Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn D. V., Sheina L. V., Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S. Sulfur redistribution between positive and negative electrodes of lithium-sulfur cells during cycling // *J. Power Sources*. 2018. Vol. 400. P. 511–517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.045>

## REFERENCES

1. Aneke M., Wang M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. *Applied Energy*, 2016, vol. 179, pp. 350–377.

2. Benveniste G., Rallo H., Canals L., Merino A., Amante B. Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility. *J. Environ. Manage*, 2018, vol. 226, pp. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.008>

3. Kim P. J., Fontecha H. D., Kim K. K., Pol V. G. Toward high-performance lithium–sulfur batteries: upcycling of LDPE plastic into sulfonated carbon scaffold via microwave-promoted sulfonation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 17, pp. 14827–14834. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03959>

4. Brucel P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J.-M. Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage. *Nature materials*, 2012, vol. 11, no. 1, pp. 19–29. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3191>

5. *Handbook of chemistry and physics* / ed. D. R. Lide. 85<sup>th</sup> ed. Boca Raton, London, New York, Washington, CRS Press, 2005. 2712 p.

6. Cleaver T., Kovacic P., Marinescu M., Zhang T., Offerb G. Perspective-commercializing lithium sulfur batteries: are we doing the right research? *Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, iss. 1, pp. 6029–6033. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0071801jes>

7. Hannauer J., Scheers J., Fullenwarth J., Fraise B., Stievano L., Johansson P. The quest for polysulfides in lithium–sulfur battery electrolytes:

an operando confocal raman spectroscopy study. *ChemPhysChem*, 2015, vol. 16, pp. 2755–2759. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.~201500448>

8. Cuisinier M., Cabelguen P.-E., Evers S., He G., Kolbeck M., Garsuch A., Bolin T., Balasubramanian M., Nazar L. F. Sulfur speciation in Li-S batteries determined by operando X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, pp. 3227–3232. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz401763d>

9. Yu X. Q., Pan H. L., Zhou Y. N., Northrup P., Xiao J., Bak S., Liu M. Z., Nam K.I., Qu D. Y., Liu J., Wu T. P., Yang X. Q. Direct observation of the redistribution of sulfur and polysulfides in Li–S batteries during the first cycle by *in situ* X-Ray fluorescence microscopy. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, iss. 16. 1500072. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500072>

10. Rezan Demir-Cakan. *Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, and Future Perspectives*. New Jersey, World Scientific Publishing Europe Ltd., 2017. 372 p.

11. Xi K., Kidambi P. R., Chen R., Gao C., Peng X., Ducati C., Hofmann S., Kumar R. V. Binder free three-dimensional Sulphur. Few-layer graphene foam cathode with enhanced high-rate capability for rechargeable lithium sulphur batteries. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, no. 11, pp. 5557–6188.

12. Mikhaylik Yu.V., Kovalev I., Schock R., Kumaresan K., Xu J., Affinito J. High energy rechargeable Li-S cells for EV application: Status, remaining problems and solutions. *ECS Transactions*,

2010, vol. 25, iss. 35, pp. 23–34. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3414001>

13. *Oxis Energy. Our Cell and Battery Technology Advantages*. Available at: <https://oxisenergy.com/technology/> (accessed 1 February 2019).

14. Hunt I. A., Patel Y., Szczygielski M., Kabacik L., Offer G. J. Lithium sulfur battery nail penetration test under load. *J. Energy Storage*, 2015, vol. 2, pp. 25–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.05.007>

15. Chung S.-H., Chang C.-H., Manthiram A. Progress on the critical parameters for lithium–sulfur batteries to be practically viable. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, vol. 28, iss. 28, 1801188(1–20). DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201801188>

16. *1D isothermal lithium-ion battery*. Available at: <https://www.comsol.ru/model/1d-isothermal-lithium-ion-battery-686> (accessed 1 January 2019).

17. Program for computer “EChemLab, Battery Designer”, certificate 2019611983 RF. D. V. Kolosnitsyn. Owner Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (RU). Published 07 February 2019.

18. Li M., Zhang Y., Hassan F., Ahn W., Wang X., Liu W., Jianga G., Chen Z. Compact high volumetric and areal capacity lithium sulfur batteries through rock salt induced nano-architected sulfur hosts. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, iss. 40, pp. 21435–21441. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ta06657k>

19. Sun Q., Fang X., Weng W., Deng J., Chen P. N., Ren J., Guan G. Z., Wang M., Peng H. S. An aligned and laminated nanostructured carbon hybrid cathode for high-performance lithium–sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, pp. 10539–10544. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201504514>

20. McCloskey B. D. Attainable gravimetric and volumetric energy density of Li–S and Li-Ion battery cells with solid separator-protected Li metal anodes. *Phys. Chem. Lett.*, 2015, vol. 6, no. 22, pp. 4581–4588. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01814>

21. Song M.-K., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium-sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 2186–2204. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr33044j>

22. Assary R. S., Curtiss L. A., Moore J. S. Toward a molecular understanding of energetics in Li–S batteries using nonaqueous electrolytes: a high-level quantum chemical study. *Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, no. 22, pp. 11545–11558. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp5015466>

23. Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn D. V., Sheina L. V., Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S. Sulfur redistribution between positive and negative electrodes of lithiumsulfur cells during cycling. *J. Power Sources*, 2018, vol. 400, pp. 511–517. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.045>

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Колосницын Дмитрий Владимирович** – ведущий инженер лаборатории электрохимии, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Служебный тел.: +7 (347) 235-58-00, мобильный тел.: +7(962) 542-04-64, e-mail: [DKolosnitsyn@gmail.com](mailto:DKolosnitsyn@gmail.com)

**Кузьмина Елена Владимировна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Служебный тел.: +7(347) 235-58-00, e-mail: [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru)

**Карасева Елена Владимировна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Служебный тел.: +7(347) 235-58-00, e-mail: [karaseva@anrb.ru](mailto:karaseva@anrb.ru)

**Колосницын Владимир Сергеевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией электрохимии, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. Служебный тел.: +7(347) 235-58-00, e-mail: [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru)

#### Библиографическое описание статьи

Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Моделирование характеристик литий-серных аккумуляторов на основе экспериментальной оценки электрохимических свойств электродных материалов // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19, № 1. С. 48–59. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-48-59>

#### For citation

Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Modeling of Characteristics of Lithium-Sulfur Batteries Based on Experimental Evaluation of Electrochemical Properties of Electrode Materials. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 48–59 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-1-48-59>