

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 10–22

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 10–22

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-10-22>, EDN: KDCAEQ

Научная статья

УДК 541.136/.136.88

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАКЕТНЫХ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЕК. ВЛИЯНИЕ СИЛЫ СЖАТИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МОДУЛЕЙ

Д. В. Колосницын[✉], Н. В. Егорова, А. М. Ионина, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН

Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69

Колосницын Дмитрий Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, DKolosnitsyn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>

Егорова Надежда Васильевна, младший научный сотрудник, chydovanadya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8095-6832>

Ионина Алена Михайловна, младший научный сотрудник, aionina27@xmail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4842-7294>

Кузьмина Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Карасева Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимии, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетики, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Изучено влияние размеров электродов, конструкции ячеек, силы сжатия электродных модулей на импеданс и разрядные характеристики литий-серных ячеек. Показано, что лабораторные дисковые (Swagelok Cell) и пакетные (Pouch Cell) ячейки с идентичными электродами обладают различными электрохимическими характеристиками – сопротивлением переноса заряда, разрядной ёмкостью и длительностью циклирования. Установлено, что разрядная ёмкость на 1-м цикле у дисковых ячеек и пакетных ячеек различается примерно на 20%. В процессе циклирования уменьшение ёмкости ячеек пакетной конструкции происходит быстрее. Циклирование ячеек пакетной конструкции в сжатом состоянии (аналогично дисковым ячейкам) не приводит к улучшению электрохимических характеристик пакетных ячеек.

Ключевые слова: литий-серная ячейка (аккумулятор), пакетная ячейка, импеданс, циклирование, кулоновская эффективность

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 124032600061-3 «Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства», по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии» и по договору нанонаучно-исследовательские работы с ООО «РЭНЕРА» № 463/795-Д от 21.11.2022 «Разработка технологии производства литий-серного аккумулятора». Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Химия».

Для цитирования: Колосницын Д. В., Егорова Н. В., Ионина А. М., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Электрохимические характеристики пакетных литий-серных ячеек. Влияние силы сжатия электродных модулей // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 10–22. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-10-22>, EDN: KDCAEQ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Electrochemical characteristics of lithium-sulfur pouch cells. Effect of compression force of electrode modules

D. V. Kolosnitsyn[✉], N. V. Egorova, A. M. Ionina, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, V. S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS

69 build St. Prospect Oktyabrya, Ufa 450054, Russia

Dmitrii V. Kolosnitsyn, DKolosnitsyn@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>
Nadezhda V. Egorova, chydovanadya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8095-6832>
Alena M. Ionina, aionina27@xmail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4842-7294>
Elena V. Kuzmina, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>
Elena V. Karaseva, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>
Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Abstract. The effect of the electrode sizes, the cell design and the compression force of the electrode modules on the impedance and discharge characteristics of lithium-sulfur cells was studied. It was shown that Swagelok and pouch cells with identical electrodes have different electrochemical characteristics – charge transfer resistance, discharge capacity and cycling duration. It was found that the discharge capacity at the first cycle of Swagelok and pouch cells differs by 20% approximately. The capacity of pouch cells decreases faster during cycling. The cycling of pouch cells in a compressed state (similar to Swagelok cells) does not improve the electrochemical characteristics of pouch cells.

Keywords: lithium-sulfur cell (battery), pouch cell, impedance, cycling, Coulombic efficiency

Acknowledgments. The work is carried out according to the State assignment on the topics no. 124032600061-3 “Carbon materials and carbon-polymer composites as active components of positive and negative electrodes of promising energy storage devices. Synthesis, structure, properties” and no. 122031400252-2 “Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices” and under the contract for research and development work with RENERA LLC No. 463/795-D dated 21.11.2022 “Development of production technology of lithium-sulfur battery”. The work was performed on the equipment of the CCU “Chemistry”.

For citation: Kolosnitsyn D. V., Egorova N. V., Ionina A. M., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Electrochemical characteristics of lithium-sulfur pouch cells. Effect of compression force of electrode modules. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 10–22 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-10-22>, EDN: KDCAEQ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая система литий-сера является одной из наиболее перспективных для создания электрохимических аккумуляторов нового поколения, поскольку обладает высокой теоретической удельной энергией – 2600 Вт·ч/кг [1, 2].

Несмотря на существенные достижения в исследованиях химических, физико-химических и электрохимических процессов, протекающих в литий-серных ячейках при их заряде, разряде и хранении [3], коммерчески приемлемые литий-серные аккумуляторы (ЛСА) до сих пор не созданы.

Масштабирование электрохимических аккумуляторов от малогабаритных ячеек ёмкостью в несколько мА·ч до аккумуляторных ячеек ёмкостью в несколько А·ч и десятков А·ч требует решения множества технологических проблем [4, 5], одной из которых является проблема изготовления положительных и отрицательных электродов с большой единичной поверхностью, обладающих высо-

кой равномерностью распределения электрохимических свойств [6]. Другой проблемой является обеспечение равномерности прилегания положительных и отрицательных электродов.

Основные закономерности процессов, протекающих в ЛСА при их разряде, заряде и хранении, как правило, изучаются в лабораторных дисковых ячейках небольшой ёмкости типа CoinCell или Swagelok Cell. Площадь электродов в дисковых лабораторных ячейках не превышает 5–10 см², а общая ёмкость – 20–30 мА·ч. Коммерческие аккумуляторы, которые используются в бытовой электронике, электромобилях, БПЛА и прочих устройствах, имеют большую ёмкость. Коммерческие аккумуляторы выпускаются в различных форм-факторах – цилиндрические или призматические в твёрдом корпусе либо в мягком корпусе. Для максимизации удельной энергии наиболее удобны призматические ячейки в мягком корпусе – пакетные ячейки (pouch cell) [7].

Различия в конструкции лабораторных дисковых ячеек типа swagelok и пакетных ячеек приводят к различиям в их электрохимическом поведении при зарядно-разрядном циклировании. В дисковых ячейках типа Swagelok Cell электродный модуль, состоящий из положительного и отрицательного электродов, разделённых сепаратором, размещён между шайбами из нержавеющей стали и равномерно сжимается с помощью пружин. В литий-серных ячейках (ЛСЯ) пакетной конструкции электродный модуль состоит из чередующихся слоёв литиевых и серных электродов, разделённых сепараторами, сжатие которых происходит за счёт действия внешнего атмосферного давления. Поскольку в процессе циклирования ЛСЯ происходят существенные объёмные изменения как на литиевом электроде из-за образования мелкодисперсных объёмных осадков, так и на серном электроде вследствие растворения серы и полисульфидов лития и из-за разницы в плотности элементарной серы и сульфида лития [8, 9], изменяется степень сжатия электродов, что может оказывать существенное влияние на закономерности электрохимических процессов и свойства ЛСЯ.

Из-за бóльшей площади положительных электродов в пакетных ячейках (площадь одной стороны электрода порядка 50 см^2 и более) по сравнению с площадью электродов в дисковых ячейках ($\approx 5 \text{ см}^2$) в процессе изготовления положительных электродов большой площади в лабораторных условиях трудно обеспечить равномерность толщины и однородность активного слоя серного электрода и, как следствие, равномерное распределение тока по поверхности электрода в процессе зарядно/разрядного циклирования. Неравномерность распределения тока по поверхности серных электродов приводит к снижению эффективности использования серы с обычных 70–75% до 50–60% и менее [10]. Однако для достижения высокой плотности энергии ЛСЯ – более 300 Вт·ч/кг – эффективность использования серы должна быть более 70% для положительных электродов с поверхностной ёмкостью $4\text{--}6 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$ и более [11].

С целью оценки действия различных факторов на характеристики литий-серных ячеек различной конструкции нами были проведены сопоставительные исследования влияния размеров электродов, конструкции ячеек, силы сжатия электродных модулей на их импеданс и разрядные характеристики ЛСЯ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований были литий-серные ячейки дисковой (Swagelok Cell) и пакетной (Pouch Cell) конструкции.

Отрицательные электроды как дисковых, так и пакетных ячеек были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium, КНР), поверхность электродов была механически зачищена щеткой, сепаратором служил сепарационный материал Celgard®3501 (Celgard LCC, США).

В дисковых ячейках площадь положительного и отрицательного электрода составляла 5 см^2 .

Электродный модуль пакетной ячейки состоял из двух односторонних серных электродов, между которыми был размещён электрод из литиевой фольги толщиной 100 мкм. Поверхностная ёмкость положительных электродов составляла $2.2 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$, суммарная площадь двух односторонних положительных электродов – 90 см^2 . Площадь литиевого электрода с обеих сторон была равна 96 см^2 .

Положительные электроды содержали элементарную серу – 70% вес., углеродную сажу (Ketjenblack EC600-JD (Nouryon, Китай)) – 10% вес., связующее (полиэтиленоксид, ММ $4\cdot 10^6$) – 20% вес.

В качестве электролита использовали 1М раствор LiCF_3SO_3 в сульфолане. Количество электролита составляло 3 мкл/мА·ч (S).

Все ячейки собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха, остаточное содержание воды не превышало 20 ppm.

Условия циклирования пакетных ячеек: ток разряда и заряда – 0.05 С на первых трёх циклах, ($0.103 \text{ мА}/\text{см}^2$), затем

0.1 С (0.2 мА/см²) в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В.

Условия циклирования дисковых ячеек: ток разряда и заряда – 0.1 С (0.2 мА/см²) в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В.

Циклирование и измерение импеданса проводили при 30°C, точность термостатирования ±0.1°C.

Съёмку импеданса ячеек осуществляли с помощью потенциостатов – гальваностатов с функцией измерения импеданса Р-45Х (SmartStat, Россия). Режим съёмки – возмущение потенциалом, амплитуда – 3 мВ относительно НРЦ, частотный диапазон – от 500 кГц до 100 мГц.

Для моделирования годографов импеданса ЛСЯ, как правило, используют электрические цепи, состоящие из последовательно соединённых сопротивлений, одной или нескольких RQ цепочек (параллельно соединённых сопротивлений и элемента постоянной фазы) и элемента постоянной фазы (рис. 1) [12–14].

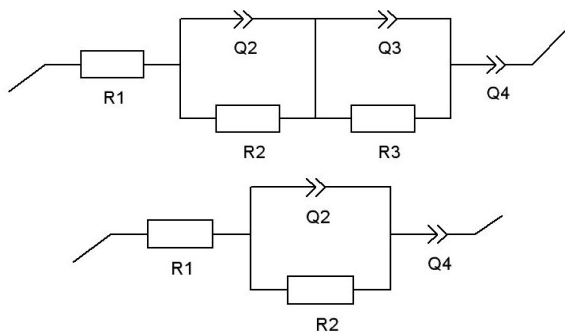


Рис. 1. Эквивалентные схемы для моделирования литий-серных ячеек

Fig. 1. The equivalent circuits for modeling of lithium-sulfur cells

Омическая часть импеданса, соответствующая сопротивлению электролита, моделируется сопротивлением (R1), полукруглость, характеризующая свойства положительного и отрицательного электродов, моделируется одной или несколькими, чаще всего двумя RQ цепочками (R2/Q2 и R3/Q3), низкочастотная ветвь годографа импеданса, характеризующая транспортные свойства электродов, моделируется элементом постоянной фазы (Q4).

Для сравнения значений параметров эквивалентных схем ЛСЯ различной конструкции, вычисленных из спектров электрохимического импеданса, их пересчитывали на единицу площади поверхности электродов. Поскольку площади поверхностей положительного и отрицательного электрода в пакетной ячейке различны (площадь отрицательного электрода с двух сторон – 96 см², суммарная площадь двух положительных электродов – 90 см²), для расчёта удельного поверхностного сопротивления использовали площадь наименьшего электрода:

$$R_{\text{пов}} = R_{\text{общ}} \cdot S_{\text{электрода}},$$

где $R_{\text{пов}}$ – сопротивление на единицу поверхности, Ом·см²; $R_{\text{общ}}$ – сопротивление ячейки, Ом; $S_{\text{электрода}}$ – площадь электрода, см².

Поскольку экспоненциальный показатель элемента постоянной фазы принимал различные значения (0.24–0.93), пересчитывать его значения было бы не совсем корректно.

Исследования влияния степени сжатия электродного модуля на свойства ЛСЯ проводили в специальных контейнерах, оснащённых пружинным механизмом сжатия электродных модулей ячеек (рис. 2).

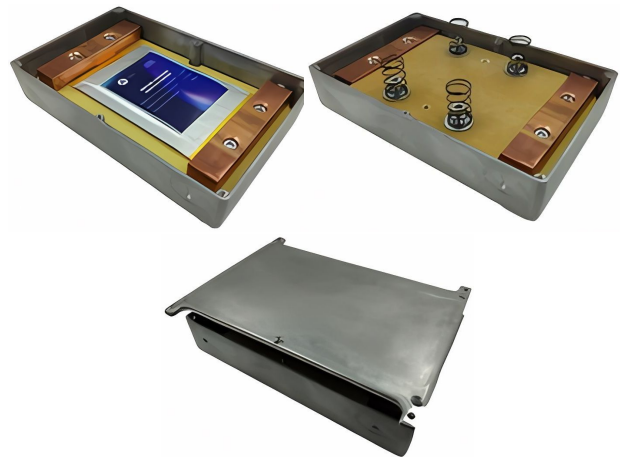


Рис. 2. Контейнер для ячеек пакетной конструкции с пружинным механизмом сжатия электродного модуля (цвет онлайн)

Fig. 2. The container for pouch cells with a spring mechanism for compression of the electrode module (color online)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса литий-серных ячеек как дисковой, так и пакетной конструкции после сборки и после выдержки в течение нескольких десятков часов представляли собой деформированные полуокружности с низкочастотной ветвью (рис. 3).

Влияние времени хранения на импеданс литий-серных ячеек

После выдержки в течение суток форма годографов импеданса ячеек незначительно изменилась (рис. 3, б-в, табл. 1). Точки отсечки на высокочастотных частях годографов импеданса ЛСЯ после хранения смеща-

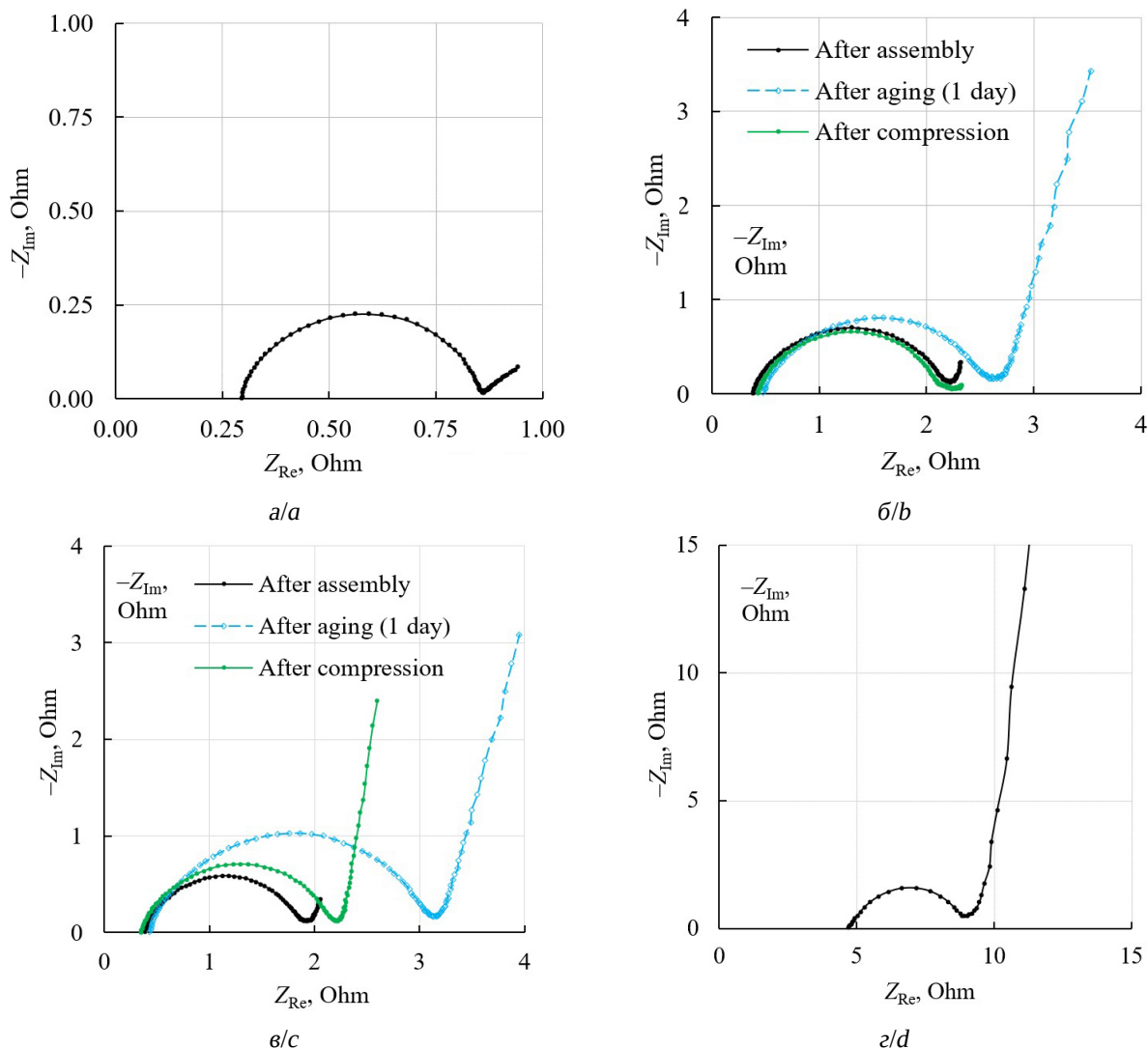


Рис. 3. Годографы импеданса ЛСЯ: а – пакетной конструкции без дополнительного сжатия; б – пакетной конструкции, пакетная ячейка помещена между двумя пластинами, сжатыми с помощью четырех пружин с усилием сжатия 0.3 кг/см^2 ; в – пакетной конструкции, пакетная ячейка помещена между двумя пластинами, сжатыми с помощью четырех пружин с усилием сжатия 1 кг/см^2 ; г – дисковой конструкции, усилие сжатия 0.3 кг/см^2 (цвет онлайн)

Fig. 3. Impedance hodographs of lithium-sulfur cells: а – a pouch cell without additional compression; б – a pouch cell, where the cell is placed between two plates compressed by 4 springs with the compression force of 0.3 kg/cm^2 ; в – pouch cell, where the cell is placed between two plates compressed by 4 springs with the compression force of 1 kg/cm^2 ; г – Swagelok cell, where the cell is placed between two plates compressed by 4 springs with a compression force of 0.3 kg/cm^2 (color online)

Таблица 1 / Table 1

Влияние времени хранения на параметры импеданса литий-серных ячеек пакетной конструкции

The effect of the storage time on the impedance parameters of lithium-sulfur pouch cells

Параметр	Отнесение	Рис. 3, б		Рис. 3, в	
		После сборки	Через сутки	После сборки	Через сутки
R1	Омическое сопротивление электролита и токовыводов	0.382, Ом	0.476, Ом	0.394, Ом	0.428, Ом
R2	Сопротивление переноса заряда на электродах	1.769, Ом	2.139, Ом	1.44, Ом	2.691, Ом
A2		$0.457 \cdot 10^{-3}$	$0.402 \cdot 10^{-3}$	$0.410 \cdot 10^{-3}$	$0.416 \cdot 10^{-3}$
n2		0.860	0.839	0.881	0.840
A4	Диффузия	0.844	0.415	0.915	0.464
n4		0.614	0.82	0.538	0.823

лись вправо, размер полуокружности и длина низкочастотной ветви увеличивались.

Сдвиг точек отсечки высокочастотных частей годографов импеданса свидетельствует об увеличении омического сопротивления ячеек, что может быть вызвано возрастанием вязкости электролита из-за растворения в нём серы и полиэтиленоксида, содержащихся в положительном электроде, при хранении ячеек.

Растворение серы и набухание полиэтиленоксида, содержащихся в положительном электроде, приводит к изменениям транспортных свойств положительного электрода, чем, скорее всего, и объясняется увеличение длины и формы низкочастотных ветвей импеданса. Если после сборки ячеек экспоненциальный показатель элемента постоянной фазы, моделирующий низкочастотную ветвь импеданса, был в диапазоне 0.5–0.6, что близко к идеальной диффузии (элемент постоянной фазы моделирует импеданс Варбурга при $n = 0.5 \pm 0.2$), то после хранения ячеек в течении суток экспоненциальный показатель принимал значение 0.8–0.9, что близко к ёмкостному поведению элемента постоянной фазы (см. табл. 1).

Увеличение диаметра полуокружности годографов импеданса ЛСЯ может быть следствием увеличения сопротивления SEI на поверхности литиевых электродов в результате образования слоя сульфида

лития при взаимодействии металлического лития с растворенной в электролите серой.

Влияние площади электродов и конструкции литий-серных ячеек на их импеданс

В лабораторной дисковой литий-серной ячейке электродный модуль сжат пружиной между двумя дисками из нержавеющей стали. Это приводит к равномерному прилеганию положительных и отрицательных электродов.

В литий-серных ячейках пакетной конструкции электродные модули сжаты силами внешнего атмосферного давления. Из-за возможных неравномерностей по толщине и деформаций положительных и отрицательных электродов прилегание электродов может быть неравномерным, что может привести и к неравномерному распределению тока на различных участках электродов при их поляризации.

Площади электродов в дисковой и пакетной ячейках различаются почти на порядок – в дисковой ячейке активная площадь электродов составляла 5 см², а в пакетной ячейке – около 90 см².

Годографы импедансов дисковых и пакетных ячеек имеют схожую форму, но низкочастотная ветвь у дисковых ячеек более длинная и имеет бóльший угол наклона к оси абсцисс (см. рис. 3, з). Омическое сопротив-

ление на единицу поверхности (R1) пакетных ячеек (табл. 2) в 1.5 раза больше, чем дисковых (≈ 24 и ≈ 35 Ом·см²), что может быть объяснено вкладом сопротивлений токовых выводов в общее сопротивление (сопротивление электролита и токовых выводов) пакетных ячеек.

Поверхностное сопротивление переноса заряда на электродах (R2) в пакетных ячейках на порядок выше по сравнению с дисковыми ячейками (см. табл. 2).

Столь большое различие в сопротивлении переноса заряда может быть объяснено высокой степенью неоднородности поверхности электродов с большой площадью. Кроме того, в ячейках с электродами дисковой формы будет менее заметен краевой эффект, так как соотношение площади электрода к его периметру у дисковых ячеек меньше, чем у ячейки с электродами прямоугольной формы (1.25 у дисковых электродов диаметром 5 см и 1.66 у прямоугольных электродов размером 5.8×7.8 см). Отметим, что проблема возникновения различий в значениях импеданса литий-серных ячеек с дисковыми и прямоугольными электродами требует проведения дополнительных исследований.

Влияние давления сжатия электродных модулей на импеданс литий-серных ячеек

При сжатии пакетных ячеек отсечки на высокочастотных частях годографов импеданса (см. рис. 3, б и 3, в) сместились влево, что свидетельствует об уменьшении омического сопротивления ячеек. У ячейки с давлением сжатия 0.3 кг/см² омическое сопротивление уменьшилось на 0.05 Ом – с 0.48 до 0.43 Ом, а у ячейки с давлением сжатия 1 кг/см² – на 0.8 Ом – с 0.43 до 0.35 Ом. Уменьшение омического сопротивления, вероятнее всего, связано с уменьшением толщины слоя электролита между электродами вследствие улучшения их прилегания.

Также после сжатия пакетных ячеек на годографах их импеданса уменьшился диаметр полуокружности, что свидетельствует о снижении сопротивления переноса заряда на электродах, возможно, из-за улучшения контактов между частицами углерода, входящих в состав положительного электрода (углеродной сажи Ketjenblack EC600-JD).

Выдержка ячейки и её сжатие также влияют и на низкочастотную ветвь импеданса, которая отражает транспортные свойства

Таблица 2 / Table 2

Параметры годографов импеданса ЛСЯ
The parameters of the impedance hodographs of lithium-sulfur cells

Параметр	Отнесение	Дисковая ячейка (рис. 3, з)		Пакетная ячейка (рис. 3, б) Сила сжатия электродов – 0.3 кг/см ²		Пакетная ячейка (рис. 3, в) Сила сжатия электродов – 1 кг/см ²	
		На ячейку	На см ²	На ячейку	На см ²	На ячейку	На см ²
R1	Омическое сопротивление	4.7 Ом	23.7 Ом·см ²	0.382 Ом	34.6 Ом·см ²	0.394 Ом	35.6 Ом·см ²
R2	Сопротивление переноса заряда на электродах	4.3 Ом	21.4 Ом·см ²	1.769 Ом	160 Ом·см ²	1.44 Ом	130 Ом·см ²
A2		$0.139 \cdot 10^{-3}$	–	$0.457 \cdot 10^{-3}$	–	$0.410 \cdot 10^{-3}$	–
n2		0.792	–	0.860	–	0.881	–
R3		0.58 Ом	2.9 Ом·см ²	–	–	–	–
A3		0.049	–	–	–	–	–
n3	0.828	–	–	–	–	–	
A4	Диффузия	0.039	–	0.844	–	0.915	–
n4		0.928	–	0.614	–	0.538	–

положительных электродов. Кроме изменения длины низкочастотной ветви изменяется и её форма (см. рис. 3, б, в), о чем свидетельствует и изменение значения экспоненциального коэффициента элемента постоянной фазы, используемого для моделирования низкочастотной части импеданса (табл. 3, 4).

Влияние площади электродов и конструкции литий-серных ячеек на разрядные кривые

Для оценки влияния давления сжатия электродного модуля ЛСЯ пакетной конструкции на его электрохимические характеристики нами были протестированы ячейки,

которые при циклировании сжимались с различной силой (0.3 и 1 кг/см²).

Разрядные кривые ЛСЯ различной конструкции (пакетных с различной силой сжатия электродных модулей и дисковой) имеют одинаковую форму (рис. 4). На 1-м цикле (рис. 4, а) наибольшая разрядная ёмкость, 1314 мА·ч/г(S), была получена для дисковой ячейки, а наименьшая, 1059 мА·ч/г(S), – для пакетной ячейки со сжатием 0.3 кг/см². Пакетные ячейки без сжатия электродных модулей и со сжатием с усилием 1 кг/см² выдали примерно одинаковую ёмкость. Следует отметить, что пакетные ячейки со сжатием электродных модулей первые 3 цикла разряжались током 0.05 С (формовочные циклы),

Таблица 3 / Table 3

Параметры ЛСЯ пакетной конструкции, вычисленные из импеданса.
Сила сжатия электродного модуля 0.3 кг/см²

The parameters of the lithium-sulfur pouch cell, calculated from the impedance.
The compression force of the electrode module is 0.3 kg/cm²

Параметр	Отнесение	После сборки		После выдержки		После сжатия	
		на ячейку	на см ²	на ячейку	на см ²	на ячейку	на см ²
R1	Омическое сопротивление электролита и токовыводов	0.382 Ом	34.6 Ом·см ²	0.476 Ом	43.1 Ом·см ²	0.42 Ом	38 Ом·см ²
R2	Сопротивление переноса заряда на электродах	1.769 Ом	160 Ом·см ²	2.139 Ом	193 Ом·см ²	1.66 Ом	150 Ом·см ²
A2		$0.457 \cdot 10^{-3}$	–	$0.402 \cdot 10^{-3}$	–	$0.350 \cdot 10^{-3}$	–
n2		0.860	–	0.839	–	0.865	–
A4	Диффузия	0.844	–	0.415	–	4.124	–
n4		0.614	–	0.82	–	0.247	–

Таблица 4 / Table 4

Параметры ЛСЯ пакетной конструкции, вычисленные из импеданса.
Сила сжатия электродного модуля 1 кг/см²

The parameters of the lithium-sulfur pouch cell, calculated from the impedance.
The compression force of the electrode module is 1 kg/cm²

Параметр	Отнесение	После сборки		После выдержки		После сжатия	
		на ячейку	на см ²	на ячейку	на см ²	на ячейку	на см ²
R1	Омическое сопротивление	0.394 Ом	35.6 Ом·см ²	0.428 Ом	38.7 Ом·см ²	0.350 Ом	31.7 Ом·см ²
R2	Сопротивление переноса заряда на электродах	1.44 Ом	130 Ом·см ²	2.691 Ом	243 Ом·см ²	1.849 Ом	167 Ом·см ²
A2		$0.410 \cdot 10^{-3}$	–	$0.416 \cdot 10^{-3}$	–	$0.488 \cdot 10^{-3}$	–
n2		0.881	–	0.840	–	0.849	–
A4	Диффузия	0.915	–	0.464	–	0.606	–
n4		0.538	–	0.823	–	0.877	–

а дисковая ячейка и пакетная ячейка без сжатия электродных модулей разряжались током 0.1 С.

На 4-м цикле (см. рис. 4, б) наибольшую ёмкость также выдала дисковая ячейка, а наименьшую – пакетная ячейка со сжатием с усилием 1 кг/см². Формаразрядных кривых у дисковой ячейки и у пакетных ячеек стала различна. В конце разряда, после низковольтного плато, уменьшение потенциала на дисковой ячейке идёт медленнее, чем у пакетных ячеек.

Влияние площади электродов и конструкции литий-серных ячеек на изменение внутреннего поляризационного сопротивления ячейки в процессе заряда/разряда

Величина внутреннего сопротивления является одним из важнейших параметров химических источников тока (ХИТ), поскольку именно от внутреннего сопротивления зависят потери при поляризации, особенно при больших токах.

Согласно ГОСТ 15596-82, различают внутреннее сопротивление ХИТ, омическое

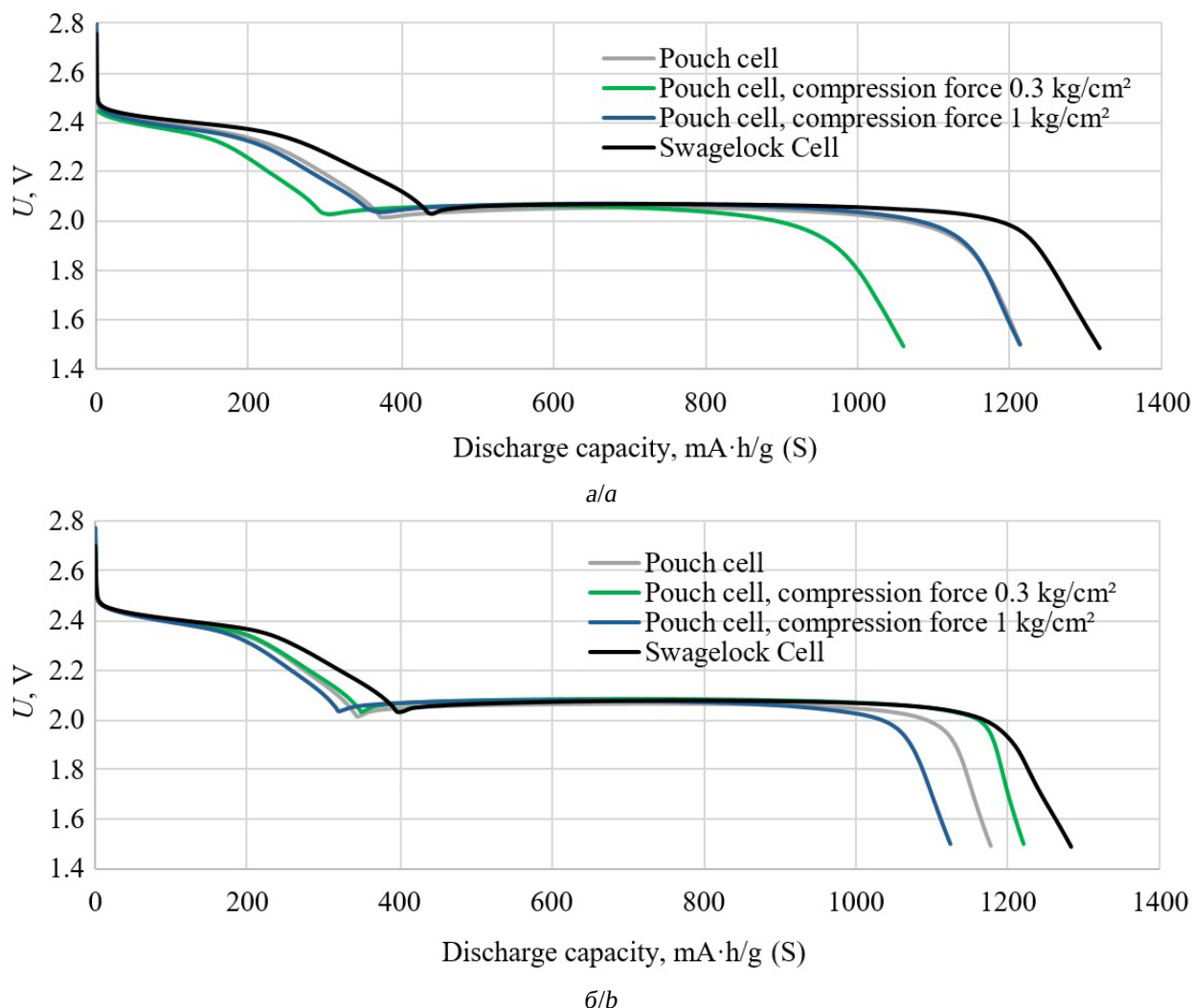


Рис. 4. Влияние силы сжатия ЛСЯ дисковой и пакетной конструкции на их разрядную ёмкость на 1-м (а) и 4-м (б) циклах (цвет онлайн)

Fig. 4. The influence of the compression force of the lithium-sulfur Swagelok cell and pouch cell on their discharge capacity at the 1st (a) and 4th (b) cycles (color online)

сопротивление ХИТ и поляризационное сопротивление электрода ХИТ.

Внутреннее сопротивление химического источника тока – сумма омического сопротивления ХИТ и поляризационных сопротивлений его электродов.

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

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

Омическая составляющая сопротивления аккумулятора зависит от физических свойств электролита и материалов электродов.

Поляризационное сопротивление электродов зависит от соотношения величины поляризующего тока и величин токов обмена протекающих электрохимических реакций,

концентрации реагентов и площади, доступной для электрохимических реакций.

Удельное внутреннее сопротивление источников тока, т. е. сопротивление, отнесённое к единице поверхности электродов, может быть вычислено по уравнению

$$R = \frac{|U_{ch} U_{dch}|}{|I_{ch}| + |I_{dch}|} S,$$

где U_{ch} – напряжение ХИТ при заряде; U_{dch} – напряжение ХИТ при разряде; I_{ch} – ток заряда; I_{dch} – ток разряда; S – площадь электродов, см^2 .

При разряде литий-серных ячеек первоначальное удельное внутреннее сопротивление всех исследуемых ячеек (дисковой и пакетных ячеек с различным давлением сжатия) находилось в диапазоне 100–150 Ом·см² (рис. 5), что хорошо согласуется с данными, полученными методом спектроскопии электрохимического импеданса. При разряде ячеек примерно на 30% внутреннее сопротивление плавно увеличивается. Затем при дальнейшем разряде ячеек примерно до 80% сопротивление плавно уменьшается, а при разряде ячеек более

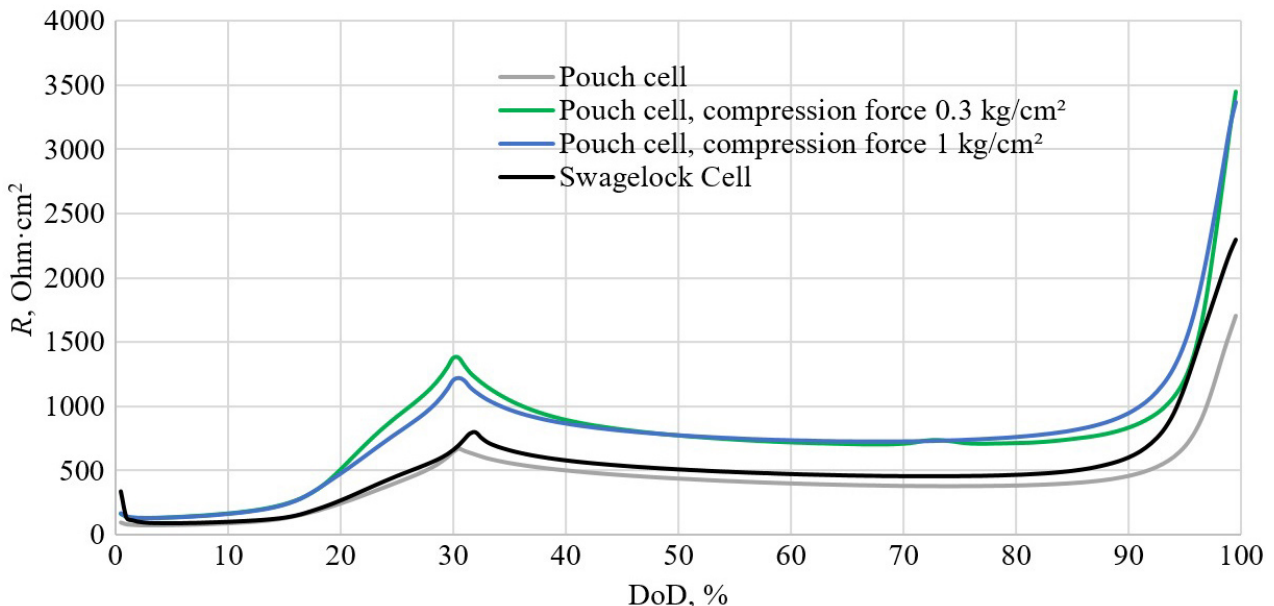


Рис. 5. Изменение внутреннего сопротивления пакетных ячеек с различной силой сжатия и дисковой ячейки на 2-м цикле (цвет онлайн)

Fig. 5. The change in the internal resistance of pouch cells with different compression force and Swagelok cell during the 2nd cycle (color online)

чем на 80% – увеличивается по экспоненте до 1.5–3.5 кОм·см².

Максимум удельного внутреннего сопротивления при разряде на 30% вызван растворением образующихся полисульфидов лития в электролите, в результате чего электропроводность электролитного раствора снижается и определяется в основном электропроводностью концентрированных растворов образовавшихся полисульфидов лития в электролите. Однако если в диапазоне разряда от 0 до 10% внутреннее сопротивление у всех ячеек близко по значению, то при дальнейшем разряде скорость

изменения сопротивления у ячеек различной конструкции отличается. Величина максимального сопротивления различается практически в 2 раза – 700 Ом·см² у пакетной ячейки без сжатия электродного модуля и 1375 Ом·см² у пакетной ячейки с давлением сжатия 0.3 кг/см².

Поскольку внутреннее сопротивление ячейки является суммой омического сопротивления и поляризационных сопротивлений её электродов, а сжатие ячейки оказывает влияние прежде всего на параметры положительного электрода, можно предположить, что разница в значениях внутренне-

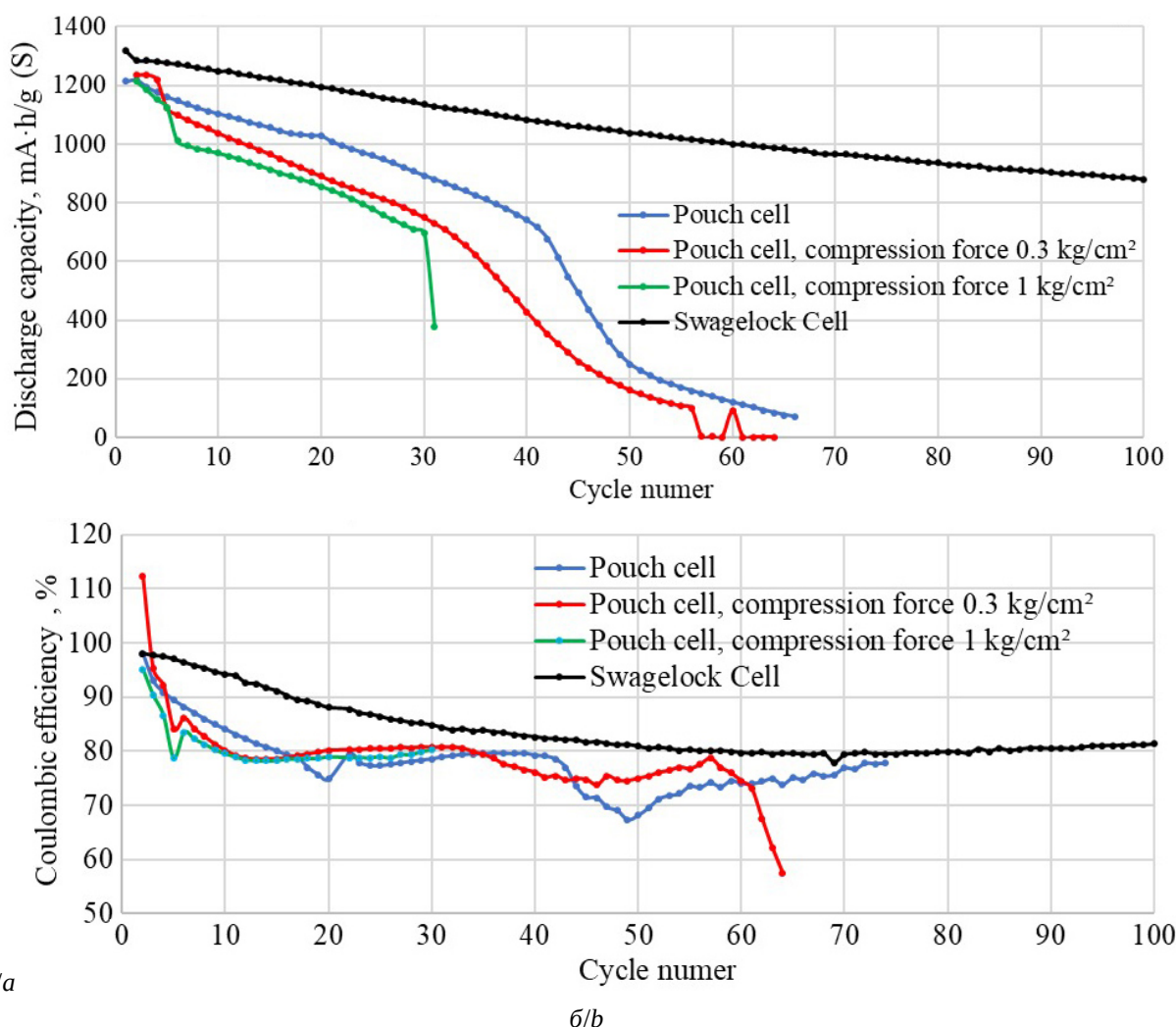


Рис. 6. Влияние величины поверхности электродов и конструкции литий-серных ячеек на снижение разрядной ёмкости (а) в процессе циклирования и на кулоновскую эффективность циклирования (б) (цвет онлайн)

Fig. 6. The influence of the electrode surface area and the design of lithium-sulfur cells on the decrease of the discharge capacity (a) during cycling and on the Coulombic efficiency (b) (color online)

го сопротивления ячеек вызвана различными значениями перенапряжения на положительном электроде.

Влияние величины площади поверхности электродов и конструкции литий-серных ячеек на снижение разрядной ёмкости и кулоновскую эффективность в процессе циклирования

Наибольшая длительность циклирования (рис. 6, а) была достигнута для дисковой ячейки (47 циклов до снижения до 80% от первоначальной ёмкости). Более медленный спад ёмкости у дисковой ячейки, скорее всего, обусловлен большим количеством электролита (4 мкл/мА·ч у дисковой ячейки и 3 мкл/мА·ч у пакетных ячеек) и более равномерным прилеганием положительного и отрицательного электрода друг к другу. На зависимости ёмкости пакетных ячеек с поджимом электродных модулей от количества зарядно-разрядных циклов наблюдается резкое уменьшение ёмкости после увеличения зарядного тока с 0.05 до 0.1 С на 4-м цикле (см. рис. 6). Уменьшение ёмкости пакетных ячеек в процессе циклирования происходит быстрее по сравнению с дисковой ячейкой. Также следует отметить, что более быстрый спад ёмкости наблюдается у ячейки с максимальным усилием сжатия (1 кг/см²), а самый медленный – у ячейки без сжатия электродного модуля.

Кулоновская эффективность циклирования дисковой ячейки также выше по сравнению с пакетными ячейками (рис. 6, б). Первые 70 циклов кулоновская эффективность дисковой ячейки снижается до ~80%, затем наблюдается увеличение кулоновской эффективности до ~90%. У пакетных ячеек первые 15 циклов идёт резкое уменьшение кулоновской эффективности с последующим замедлением её уменьшения и даже небольшим ростом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лабораторные дисковые (Swagelok Cell) и пакетные (Pouch Cell) ячейки с идентичны-

ми электродами обладают различными электрохимическими характеристиками – сопротивлением переноса заряда на электродах, разрядной ёмкостью и длительностью циклирования.

В процессе хранения сопротивление электролита и сопротивление переноса заряда увеличиваются. Увеличение сопротивления электролита может быть вызвано изменением физических свойств электролита – увеличением вязкости из-за растворения связующего и серы, находящихся в положительном электроде и, как следствие, уменьшением проводимости. Сопротивление переноса заряда, вероятнее всего, увеличивается из-за формирования на поверхности литиевого электрода пассивной плёнки, образующейся при взаимодействии металлического лития с компонентами электролитной системы и растворёнными серой и полисульфидами лития, а также из-за изменений свойств положительного электрода, вызванных набуханием связующего и частичным растворением серы. Оценить вклады отрицательных и положительных электродов в общий импеданс при импедансных исследованиях по двухэлектродной схеме не удаётся.

Разрядная ёмкость на 1-м цикле у дисковых и пакетных ячеек различается примерно на 20%. Разрядная ёмкость на 1-м цикле у пакетной ячейки лежит в диапазоне 1000–1200 мА·ч/г(S), а у дисковой – 1300 мА·ч/г(S). Различия в разрядной ёмкости дисковых и пакетных ячеек, вероятнее всего, вызваны неоднородностью свойств положительных электродов с большой поверхностью.

С увеличением силы сжатия ячеек пакетной конструкции омическое сопротивление и сопротивление переноса заряда на электродах ЛСЯ незначительно уменьшается.

В процессе длительного циклирования уменьшение ёмкости ячеек пакетной конструкции происходит быстрее (10–25 циклов до уменьшения ёмкости на 20%), чем дисковых (50 циклов до уменьшения ёмкости на 20%).

Циклирование ячеек пакетной конструкции в сжатом состоянии (аналогично дисковым ячейкам) не приводит к улучшению электрохимических характеристик пакетных ячеек. Скорее всего, худшие характеристики пакетных ячеек, по сравнению с дисковыми, вызваны неоднородностью положительных

электродов большой площади. Для достижения необходимых энергетических характеристик литий-серных аккумуляторов необходимо усовершенствовать состав положительных серных электродов и технологию их изготовления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Deng W., Phung J., Li G., Wang X. Realizing high-performance lithium-sulfur batteries via rational design and engineering strategies. *Nano Energy*, 2021, vol. 82, pp. 2211–2234. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105761>
- Chen Z. X., Hou L. P., Bi C. X., Cheng Q., Zhang X. Q., Li B. Q., Huang J. Q. Failure analysis of high-energy-density lithium-sulfur pouch cells. *Energy Storage Materials*, 2022, vol. 53, pp. 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.07.035>
- Privaldos O. L. A., Lee C., Kim J. W., Lee J. Exploring failure mechanism studies for lithium-sulfur battery pouch cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2024, vol. 45, article no. 101516. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101516>
- Dörfler S., Althues H., Härtel P., Abendroth Th., Schumm B., Kaskel S. Challenges and Key Parameters of Lithium-Sulfur Batteries on Pouch Cell Level. *Joule*, 2020, vol. 4, pp. 539–554. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.02.006>
- Jie Y., Tang C., Xu Y., Guo Y., Li W., Chen Y., Jia H., Zhang J., Yang M., Cao R., Lu Y., Cho J., Jiao S. Progress and Perspectives on the Development of Pouch-Type Lithium Metal Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, vol. 63, iss. 7, article no. e202307802. <https://doi.org/10.1002/anie.202307802>
- Pathak A. D., Eunho C., Wonbong C. Towards the commercialization of Li-S battery: From lab to industry. *Energy Storage Materials*, 2024, vol. 72, article no. 103711. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103711>
- Das S., Gupta N., Okpowe O., Choi A., Sweeny J., Olawale, Pol V. G. Optimization of the Form Factors of Advanced Li-S Pouch Cells. *Small*, 2024, vol. 20, iss. 31, article no. 202311850. <https://doi.org/10.1002/smll.202311850>
- Chen Y., Choi S., Su D., Gao X., Wang G. Self-standing sulfur cathodes enabled by 3D hierarchically porous titanium monoxide-graphene composite film for high-performance lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, 2018, vol. 47, pp. 331–339.
- Yang Y., Zheng G., Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 3018–3032.
- Feng X., Tan S., Xin S. Critical material and device parameters for building a beyond-500-Wh/kg lithium-sulfur battery. *Next Materials*, 2025, vol. 6, article no. 100395. <https://doi.org/10.1016/j.nxm.2024.100395>
- Ding N., Yang J., Li X., Liu Z., Zong Y. Engineering High-Performance Sulfur Electrode from Industrial Conductive Carbons. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, iss. 5, pp. 5515–5523.
- Canas N. A., Hirose K., Pascucci B., Wagner N., Friedrich K. A., Hiesgen R. Investigations of lithium-sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 97, pp. 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.101>
- Capkova D., Knap V., Strakova Fedorkova A., Stroe D.-I. Analysis of 3.4 Ah lithium-sulfur pouch cells by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, vol. 72, pp. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.05.026>
- Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Mochalov S. E. A study of the electrochemical processes in lithium-sulphur cells by impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 1478–1482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.105>

Поступила в редакцию 22.11.2024; одобрена после рецензирования 25.11.2024; принята к публикации 20.01.2025; опубликована 28.02.2025
The article was submitted 22.11.2024; approved after reviewing 25.11.2024; accepted for publication 20.01.2025; published 28.02.2025