

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 13–28

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 13–28

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-13-28>, EDN: NKNFTQ

Научная статья

УДК 541.136/.136.88

РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ ЭЛЕКТРОДОВ В ОБЩИЙ ИМПЕДАНС ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЕК С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИЙ

Д. В. Колосницын[✉], Н. В. Егорова, Р. В. Хасанова, 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>

Хасанова Регина Венеровна, младший научный сотрудник, khasanova.rv@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7520-1390>

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

Карасева Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующая 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. Анализ электрохимического импеданса литий-серных ячеек затруднен сложностью протекающих в них процессов. В ячейках одновременно происходят как электрохимические процессы, так и процессы массопереноса на литиевом и серном электродах, а также в объеме электролита. Проведен сравнительный анализ функций распределения времен релаксаций симметричных ячеек Li||Li, S||S и полной литий-серной ячейки. Этот метод, будучи модельно-независимым, позволяет объективно идентифицировать число релаксационных процессов и их времена релаксаций, а последующее сопоставление данных полной и симметричных ячеек позволяет сделать физически обоснованное соотношение пиков на функциях распределения времен релаксаций к конкретным электродам.

Ключевые слова: литий-серная ячейка (аккумулятор), симметричная ячейка, импеданс, метод распределения времен релаксаций, функция распределения времен релаксаций, литиевый электрод, серный электрод

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания: по теме № 12403260061-3 «Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства», по теме 125020601630-6 «Сольватные ионные жидкости – состав, строение, физико-химические и электрохимические свойства. Применение в энергоёмких накопителях энергии – литиевых и литий-ионных аккумуляторах». Работа частично выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Для цитирования: Колосницын Д. В., Егорова Н. В., Хасанова Р. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Разделение вкладов электродов в общий импеданс литий-серных ячеек с помощью функции распределения времен релаксаций // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 13–28. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-13-28>, EDN: NKNFTQ

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

Article

Differentiation of electrode contributions to the total impedance of lithium-sulfur cells using the distribution function of relaxation times

D. V. Kolosnitsyn[✉], N. V. Egorova, R. V. Khasanova, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, V. S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS
69 build Prospect Oktyabrya St., Ufa city 450054, Russia

Dmitry 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>

Regina V. Khasanova, khasanova.rv@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-7520-1390>

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 analysis of electrochemical impedance of lithium-sulfur cells is complicated by the complexity of the processes occurring inside them. Both electrochemical processes and mass transport processes simultaneously occur on the lithium and sulfur electrodes of the cells, as well as in the bulk electrolyte. A comparative analysis of the distribution functions of relaxation times of symmetric Li||Li, S||S and the full lithium-sulfur cell has been conducted. Being a model-independent approach, the distribution functions of relaxation times method lets us objectively identify the number of relaxation processes and their relaxation times. The subsequent comparison of the data from the full and the symmetrical cells enables us to make a physically reasonable correlation of peaks on the distribution functions of relaxation times to specific electrodes

Keywords: lithium-sulfur cell (battery), symmetrical cell, impedance, distribution of relaxation times, lithium electrode, sulfur electrode

Acknowledgments. The work was completed within the framework of a state assignment on the theme 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 theme 125020601630-6 “Solvate Ionic Liquids – Composition, Structure, Physicochemical, and Electrochemical Properties. Application in High-Energy Storage Devices – Lithium and Lithium-ion Batteries”.

The studies were partially carried out using the equipment from the Center of Collective Use “Chemistry” of Ufa Institute of Chemistry of the UFRC RAS and the Regional Center of Collective Use “Agidel” of the UFRC RAS.

For citation: Kolosnitsyn D. V., Egorova N. V., Khasanova R. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Differentiation of electrode contributions to the total impedance of lithium-sulfur cells using the distribution function of relaxation times. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 13–28 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-13-28>, EDN: NKNFTQ

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 обладает высокой теоретической удельной энергией (2600 Вт·ч/кг) и является одной из наиболее перспективных для создания электрохимических аккумуляторов с высокой удельной энергией [1].

Несмотря на значительный прогресс в исследованиях электрохимических, химических и физико-химических процессов, происходящих в литий-серных ячейках при их заряде, разряде и хранении [2], коммерчески приемлемые литий-серные аккумуляторы (ЛСА) до сих пор не созданы. Основные проблемы, препятствующие выходу ЛСА на коммерческий рынок, – низкая, по сравнению с ожидаемой, удельная энергия, малая длительность циклирования и высокая скорость саморазряда.

Литий-серные аккумуляторы относятся к аккумуляторам с жидким катодом, поскольку активные компоненты положительного электрода – сера и промежуточные продукты ее электрохимических превращений, полисульфиды лития – растворимы в электролите. При заряде, разряде и хранении ЛСА протекают различные электрохимические, химические и физико-химические процессы, приводящие к существенным изменениям свойств электродов.

Одним из наиболее простых в экспериментальном плане и информативным методом для исследований изменений свойств компонентов литий-серных ячеек (ЛСЯ) в процессе хранения и циклирования является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) [3–5]. Однако интерпретация получаемых данных, а именно разделе-

ние электрохимического импеданса на составляющие и отнесение этих составляющих к конкретным компонентам электрохимических систем (электродам, пассивным слоям на электродах, электролиту и др.), является сложной и неоднозначной задачей.

При анализе спектров электрохимического импеданса перед исследователем стоят две взаимосвязанные задачи – структурная идентификация и параметрическая идентификация.

Одним из наиболее распространенных методов структурной идентификации является метод эквивалентных электрических схем (ЭЭС). При использовании данного метода структурная идентификация осуществляется исходя из общих представлениях о структуре исследуемой электрохимической системы и/или исходя из формы экспериментального годографа импеданса. Затем осуществляется параметрическая идентификация с помощью различных математических методов (например, методом наименьших квадратов), и вычисляются параметры элементов ЭЭС. Данный метод имеет ряд существенных недостатков: в одних случаях затруднена структурная идентификация, в других – параметрическая.

В реальных системах, особенно в новых или малоизученных электрохимических системах, априорные сведения о числе и природе протекающих процессов могут отсутствовать. В таких условиях интерпретация годографа становится крайне затруднительной: элементы годографа, соответствующие разным физико-химическим процессам (например, формированию SEI и переносу заряда), часто перекрываются, сливаясь в одну широкую дугу. Без дополнительной информации исследователь не может однозначно определить, сколько именно процессов скрыто за наблюдаемой формой годографа импеданса.

Эта неопределенность напрямую влияет и на параметрическую идентификацию. Если физически в системе присутствуют два процесса (перенос заряда на положи-

тельном и на отрицательном электродах), их спектральный отклик может выглядеть как единая дуга. Попытка аппроксимировать такой спектр моделью с одной RC-цепочкой приведет к ошибке: рассчитанные параметры (сопротивление, емкость или показатели элемента постоянной фазы) не будут отражать ни один из реальных процессов, а лишь представлять собой их «усредненное» значение. В то же время подгонка модели ЭЭС с двумя RC-звеньями к спектру с одной дугой часто оказывается неустойчивой, приводя к нефизичным значениям параметров или плохой сходимости.

Метод распределения времен релаксаций (Distribution of Relaxation Times, DRT) представляет собой мощный инструмент параметрической идентификации в импедансной спектроскопии, позволяющий разделить сложные электрохимические спектры на вклады отдельных физико-химических процессов без априорного задания количества этих процессов. Благодаря своей высокой разрешающей способности, метод DRT особенно эффективен при анализе сложных электрохимических систем с процессами с перекрывающимися временными константами. Однако корректное применение метода DRT зависит от выбора параметра регуляризации: слишком слабая регуляризация приводит к чрезмерно осциллирующему, шумозависимому решению, тогда как чрезмерная регуляризация подавляет физически значимые пики, искажая интерпретацию. Таким образом, параметр регуляризации напрямую влияет на компромисс между точностью восстановления и устойчивостью к шуму.

Одним из способов разделения общего импеданса исследуемой электрохимической ячейки на импеданс положительного и импеданс отрицательного электрода является использование трехэлектродной (3E – 3 Electrode) схемы. При трехэлектродной схеме в экспериментальной ячейке, помимо исследуемых электродов, присутствует третий электрод – референсный (RE – Reference electrode), который позволяет независимо

контролировать потенциал рабочего электрода [6]. Благодаря такой схеме можно отдельно регистрировать СЭИ положительного и отрицательного электродов, получая более детальную информацию о процессах, происходящих на каждом из электродов.

Однако использование ЗЕ-схемы связано с определенными трудностями. Одна из проблем – выбор референсного электрода. Идеальный РЕ должен быть химически инертным к компонентам системы [6]. Вторая проблема – выбор геометрической формы и места расположения РЕ в ячейке.

Другим способом разделения вкладов импедансов электродов в общий импеданс ячейки – предварительный анализ СЭИ симметричных полуячеек. Этот подход основан на принципе аддитивности импеданса: импеданс полной ЛСЯ может быть аппроксимирован как сумма импедансов положительного и отрицательного электродов. Если удастся измерить импеданс каждого из этих компонентов отдельно, то их среднее значение должно давать хорошее представление об общем импедансе полной ячейки [7].

Для изучения импеданса ЛСЯ, как правило, используют симметричные Li||Li и S||S ячейки. С помощью симметричной Li||Li ячейки изучают сопротивление SEI и кинетику переноса заряда на литиевом электроде, а с помощью симметричной S||S ячейки – сопротивление электролита в порах серного электрода, кинетику реакций образования полисульфидов лития. После получения этих двух спектров импеданс полной литий-серной ячейки можно рассчитать по формуле

$$Z_{\text{ЛСЯ}}(\omega) = \frac{1}{2}Z_{\text{Li||Li}}(\omega) + \frac{1}{2}Z_{\text{S||S}}(\omega). \quad (1)$$

Исследование [7] показало, что такой подход действительно оправдан, экспериментально полученный спектр полной ячейки хорошо совпал с рассчитанным из экспериментальных спектров симметричных Li||Li и S||S полуячеек.

Однако следует учитывать то, что в процессе выдержки ЛСЯ свойства положительного и отрицательного электродов будут изменяться несколько иначе, чем свойства аналогичных электродов в симметричных ячейках. В ЛСЯ после сборки происходит растворение серы и ее сорбция на поверхности углеродной компоненты серного электрода. Также растворенная в электролите сера будет взаимодействовать с металлическим литиевым электродом с образованием сульфида лития и полисульфидов лития различной размерности. Вследствие этих процессов при выдержке литий-серных ячеек после сборки будут происходить изменения свойств положительного и отрицательного электродов. Изменение свойств электродов литий-серных ячеек в процессе их выдержки может осложнить интерпретацию их импедансов на основе импедансов симметричных литий-литиевых и сера-серных ячеек.

Целью настоящей работы была оценка возможности анализа импеданса двухэлектродных литий-серных ячеек на основе импедансов симметричных Li||Li и S||S ячеек с применением функции DRT.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования

Все электрохимические исследования проводились в герметичных двухэлектродных дисковых ячейках, изготовленных из нержавеющей стали. Давление поджима электродов в ячейках обеспечивали применением тарированных пружин и составляло 0.3 кг/см².

Литий-серные ячейки. В литий-серных ячейках использовали серные электроды состава: S (99.5%, Acros) – 70%, Ketjenblack EC-600JD (AkzoNobel) – 10% и полиэтиленоксид (ММ 4 · 10⁶, Aldrich) – 20%. Поверхностная емкость серных электродов составляла 2.13 мА·ч/см², что эквивалентно содержанию серы около 1.6 мг/см². Отрицательные электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм

(99.9%, ChinaCellEnergy, KHP). В качестве сепаратора использовали один слой Celgard[®]3501. В качестве электролита использовали 1М раствор LiSO₃CF₃ в сульфолане (LiSO₃CF₃, 99.995% battery grade, Aldrich). Содержание воды в растворе электролита не превышало 20 ppm. Содержание электролита в литий-серных ячейках было 4.42 мкл на 1 мА·ч (S).

Симметричные S||S ячейки. В симметричных ячейках S||S использовали серные электроды, аналогичные по составу и содержанию серы, что и в литий-серных ячейках. В качестве сепаратора использовали два слоя Celgard[®]3501. В качестве электролита также использовали 1 М раствор LiSO₃CF₃ в сульфолане в количестве 4.17 мкл на 1 мА·ч (S).

Симметричные Li||Li ячейки. В симметричных Li||Li ячейках использовали металлические литиевые электроды, изготовленные из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Cell Energy, PRC). В литий-литиевых ячейках сепаратором служили 2 слоя сепарационного материала Celgard[®]3501. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiSO₃CF₃ в сульфолане. Количество электролита составляло 20 мкл/см².

Приготовление растворов электролитов, а также сборку литий-серных симметричных ячеек S||S и Li||Li проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона (содержание воды и кислорода было < 0.1 ppm).

До начала эксперимента ячейки после сборки термостатировали в течение 24 ч при 30°C.

Импедансные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата с функцией измерения импеданса BioLogic SP-200 (BioLogic, Франция). Импеданс ячеек регистрировали в диапазоне частот от 7 МГц до 10 мГц с накладываемым токовым возмущением 0.5 мА с разрешением 15 точек на декаду.

Вычисление функции DRT [8] проводили с помощью программы DRTTools [9]. Параметры пиков на функции DRT вычис-

ляли с помощью программы DRTAnalyzer собственной разработки [10]. Разработанная программа позволяет рассчитывать площадь пиков (сопротивления элементов) и постоянные времена как по разложенной на составляющие DRT спектров, так и по самой функции DRT. В программе предусмотрен экспорт ЭЭС в ПО EC-Lab [11] для дальнейшего моделирования импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса ЛСЯ, симметричных S||S и Li||Li ячеек имеют схожую форму (аналогично [7]) – полуокружность различной степени деформации в среднечастотной и высокочастотной областях спектра (рис. 1, а, б, в) и ветвь в среднечастотной и низкочастотной областях (диффузионный хвост). Максимум на полуокружности наблюдается у ЛСЯ на частотах около 1 кГц, у симметричной S||S ячейки максимум находится на чуть более высоких частотах (~3 кГц), а у симметричной Li||Li – на более низких (~0.5 кГц). Низкочастотные ветви годографа импеданса ЛСЯ и симметричной S||S имеет схожий вид, а низкочастотная ветвь у симметричной Li||Li более короткая и начинается с более низких частот, т. е. у Li||Li ячейки механизм переноса заряда меняется с кинетического на диффузионный при более низких частотах.

Для обработки импедансов по методу ЭЭС использовали схемы, состоящие из омического сопротивления для моделирования сопротивления электролита и прочих омических вкладов, одного или двух RQ звеньев для моделирования сопротивления переноса заряда в высокочастотной и среднечастотной областях СЭИ и элемента постоянной фазы для моделирования диффузии в области низких частот СЭИ (рис. 1, г).

Наилучшая точность была получена при моделировании с помощью ЭЭС, состоящей из одного RQ звена, что свидетельствует о том, что электрохимические пара-

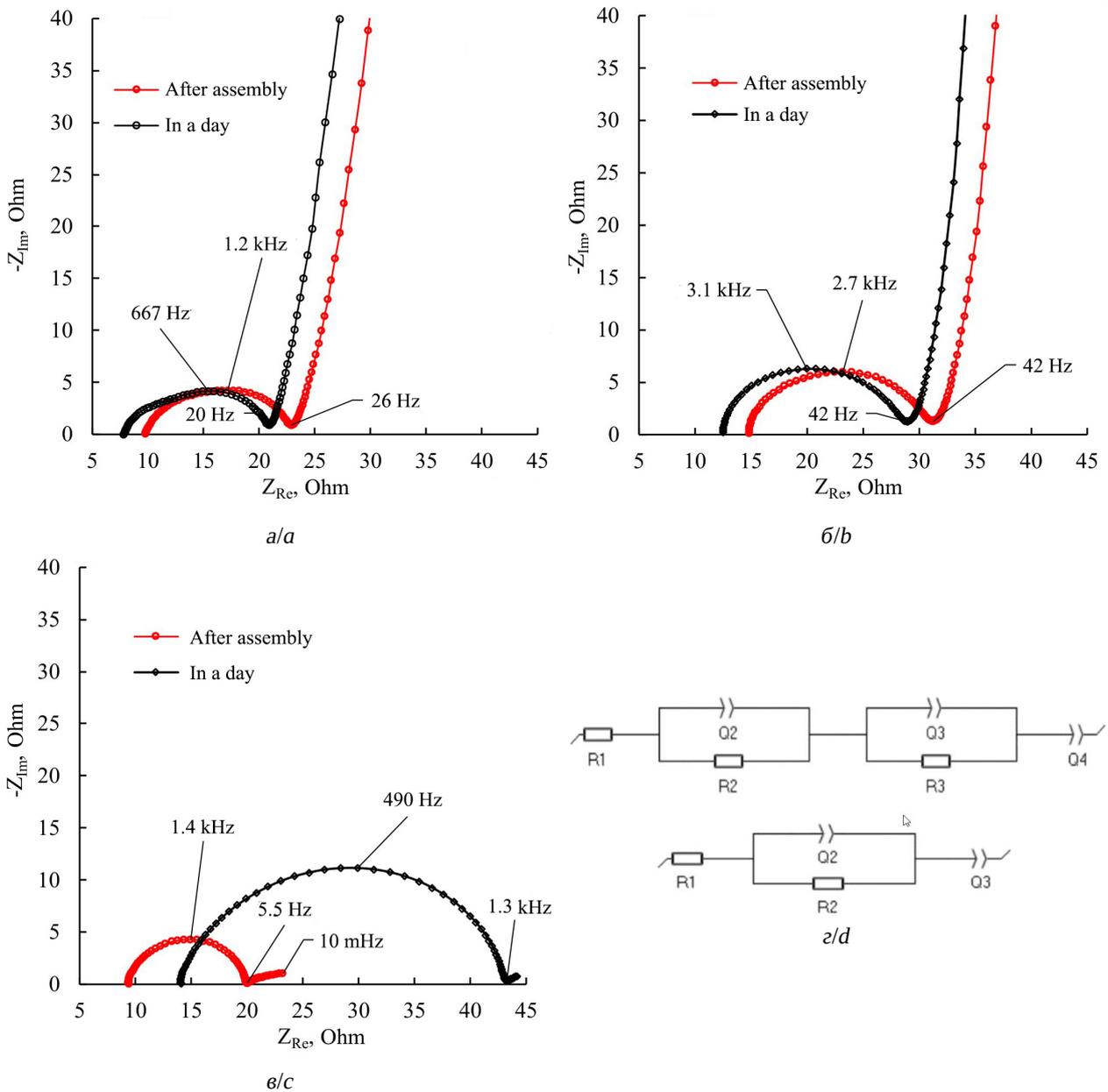


Рис. 1. Годографы импеданса ЛСЯ и симметричных S||S и Li||Li ячеек. Режим съемки импеданса – амплитуда: 0.5 мА, 7 МГц – 10 МГц, 15 точек на декаду. 30°C: а – годографы импеданса ЛСЯ; б – годографы импеданса симметричной S||S; в – годографы импеданса симметричной Li||Li ячейки; г – ЭЭС, использованные при обработке импеданса

Fig. 1. Impedance hodographs of the LSC and symmetrical S||S and Li||Li cells. Impedance acquisition mode-amplitude: 0.5 mA, 7 MHz – 10 MHz, 15 points per ten days. 30°C: a – LSC impedance hodographs; b – the impedance hodographs of the symmetrical S||S; c – impedance hodographs of the symmetrical Li||Li cell; d – equivalent electric circuit used while impedance processing

метры серного и литиевого электрода в ЛСЯ близки (табл. 1) и при обработке СЭИ методом ЭЭС разделить их невозможно.

При моделировании импеданса симметричных ячеек наилучшая точность была

достигнута также при использовании ЭЭС с одним RQ звеном (табл. 2, 3).

В процессе выдержки как ЛСЯ, так и симметричной S||S ячейки происходит уменьшение омической составляющей

Таблица 1 / Table 1

Параметры ЭЭС ЛСЯ после сборки и через сутки
Parameters of the EEC LSC after assembly and 24 hours later

Параметры ЭЭС	После сборки	Через сутки
R1, Ом	9.6	7.6
R2, Ом	13.9	13.8
A2	$110 \cdot 10^6$	$198 \cdot 10^6$
n2	0.705	0.678
A4	0.037	0.042
n4	0.902	0.903
X ²	317.8	285.4
X ² / Z	1.405	0.027
X ² /N	1.546	1.618

Таблица 2 / Table 2

Параметры ЭЭС S||S ячейки после сборки и через сутки

Parameters of the EEC of S||S cell after assembly and 24 hours later

Параметры ЭЭС	После сборки	Через сутки
R1, Ом	14.3	12
R2, Ом	17.8	17.6
A2	$35.98 \cdot 10^{-6}$	$24.62 \cdot 10^{-6}$
n2	0.758	0.800
A4	0.016	0.017
n4	0.945	0.947
X ²	2489	1667
X ² / Z	0.053	0.060
X ² /N	4.823	3.966

импеданса и небольшое уменьшение сопротивления переноса заряда (см. табл. 1 и 2).

В процессе выдержки симметричной Li||Li ячейки происходят сильные изменения – годограф импеданса смещается вправо, диаметр полуокружности увеличивается примерно в 3 раза (см. табл. 3), точка перегиба между среднечастотной частью и диффузионным хвостом смещается с 5.5 до 1.3 Гц. Смещение частоты перегиба свидетельствует о снижении коэффициента диффузии ионов в SEI ($D \downarrow$), например, из-за формирования более плотной, менее пористой, богатой неорганическими фазами (LiF/Li₂CO₃)

структуры. Увеличение омического сопротивления и сопротивления переноса заряда также говорит об увеличении сопротивления слоя SEI.

Таблица 3 / Table 3

Параметры ЭЭС Li||Li ячейки после сборки и через сутки

Parameters of the EEC of Li||Li cells after assembly and 24 hours later

Параметры ЭЭС	После сборки	Через сутки
R1, Ом	9.3	13.9
R2, Ом	10.5	29.3
A2	$29.89 \cdot 10^{-6}$	$39.5 \cdot 10^{-6}$
n2	0.875	0.825
A4	0.956	1.045
n4	0.341	0.405
X ²	5.64	5.433
X ² / Z	0.014	$5.2 \cdot 10^{-3}$
X ² /N	0.232	0.226

Характер изменения импедансов ячеек в процессе выдержки указывает на принципиально различную природу процессов, протекающих на поверхности металлического лития в симметричных Li||Li ячейках и ЛСЯ.

Вероятный механизм такой динамики связан с отличием в химическом составе и эволюции SEI [12], формирующегося на поверхности металлического лития. В симметричной Li||Li ячейке SEI возникает исключительно за счет химического восстановления компонентов электролита [13] – в данном случае аниона трифторметансульфоната лития (LiCF₃SO₃) и растворителя (сульфолана). Продукты такого разложения – преимущественно неорганические соединения, такие как LiF, Li₂CO₃, а также сульфиды и сульфонаты – обладают низкой ионной проводимостью и склонны к постепенному утолщению и уплотнению, что естественным образом приводит к росту межфазного сопротивления и замедлению диффузии ионов лития через границу раздела.

В отличие от этого в свежесобранной литий-серной ячейке сразу после сбор-

ки запускается дополнительный, термодинамически выгодный процесс: элементарная сера (S_8), содержащаяся в положительном электроде, частично растворяется в полярном сульфолане с образованием высших полисульфидов (Li_2S_8 , Li_2S_6), которые, благодаря своей растворимости и подвижности, диффундируют через объем электролита к поверхности литиевого электрода. Там они восстанавливаются до низших полисульфидов и в конечном счете до нерастворимых Li_2S_2/Li_2S . Ключевым обстоятельством является то, что получаемые сульфидные фазы, в особенности в нанокристаллическом или аморфном состоянии, формируют на литии слой SEI принципиально иного типа: более тонкий, однородный и, что особенно важно, обладающий значительно более высокой ионной проводимостью для Li^+ по сравнению с фторидно-карбонатными аналогами.

Таким образом, растворенная сера и продукты ее восстановления выполняют функцию *in situ* модификаторов SEI: они «вытесняют» электрохимически пассивные компоненты разложения электролита, обеспечивая формирование слоя SEI с благоприятными транспортными свойствами. В результате, несмотря на идентичный базовый состав электролита, динамика изменения импеданса литиевого электрода в ЛСЯ кардинально отличается от таковой в симметричной $Li||Li$ ячейке.

Это позволяет сделать вывод, что доминирующий вклад в эволюцию импеданса ЛСЯ в условиях статической выдержки обусловлен, главным образом, процессами, происходящими на серном электроде, тогда как состояние литиевого электрода остается относительно стабильным.

DRT-спектр ЛСЯ (рис. 2, табл. 4) имеет сложную форму, содержащую 8–10 пиков, охватывающих весь диапазон времен релаксаций – от наносекунд ($\tau = 5.4 \cdot 10^{-6}$ с) до десятков секунд ($\tau = 91.1$ с). Это подтверждает, что ЛСЯ – сложная электрохимическая система, где одновременно протекают

процессы на обоих электродах и в объеме электролита.

Высокочастотные пики ($\tau = 5.4 \cdot 10^{-6}$, $2.2 \cdot 10^{-5}$, $1.6 \cdot 10^{-4}$ с) (см. табл. 4) отражают:

- 1) омический отклик (аналогично другим ячейкам);
- 2) быстрые релаксации на границах фаз в композитном серном электроде (S/C, C/электролит);
- 3) перенос заряда при восстановлении $S_8 \rightarrow Li_2S_8/Li_2S_6$, который происходит при относительно высоких потенциалах и характеризуется быстрой кинетикой.

Среднечастотные пики ($\tau = 1.4 \cdot 10^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{-2}$, $9.9 \cdot 10^{-2}$ с) соответствуют:

- 1) восстановлению средних полисульфидов лития ($Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4$) и их адсорбции/десорбции на углеродном носителе;
- 2) формированию и релаксации слоев SEI, образованными при взаимодействии серы и полисульфидов лития с металлическим литием (Li_2S/Li_2S_2 – содержащие слои);
- 3) переносу заряда на границе Li/SEI , модифицированной сульфидными фазами.

Низкочастотные пики ($\tau = 1.17$, 91.1 с) отражают макроскопические процессы массопереноса:

- 1) $\tau \approx 1.17$ с – диффузия полисульфидов в порах серного электрода и в тонком слое у литиевого электрода;
- 2) $\tau \approx 91$ с – медленное изменение химического состава электролита в результате непрерывного обмена полисульфидами лития между электродами, а также диффузия в объеме ячейки.

На функции DRT (рис. 3, табл. 5) импеданса $S||S$ ячейки наблюдается наименьшее по сравнению с функциями DRT импеданса $Li||Li$ ячейки и ЛСЯ количество пиков – всего четыре хорошо разделимых пика, что свидетельствует о протекании 4-х независимых процессов на серном электроде. Такое четкое разделение возможно при низкой неоднородности электрода и электроли-

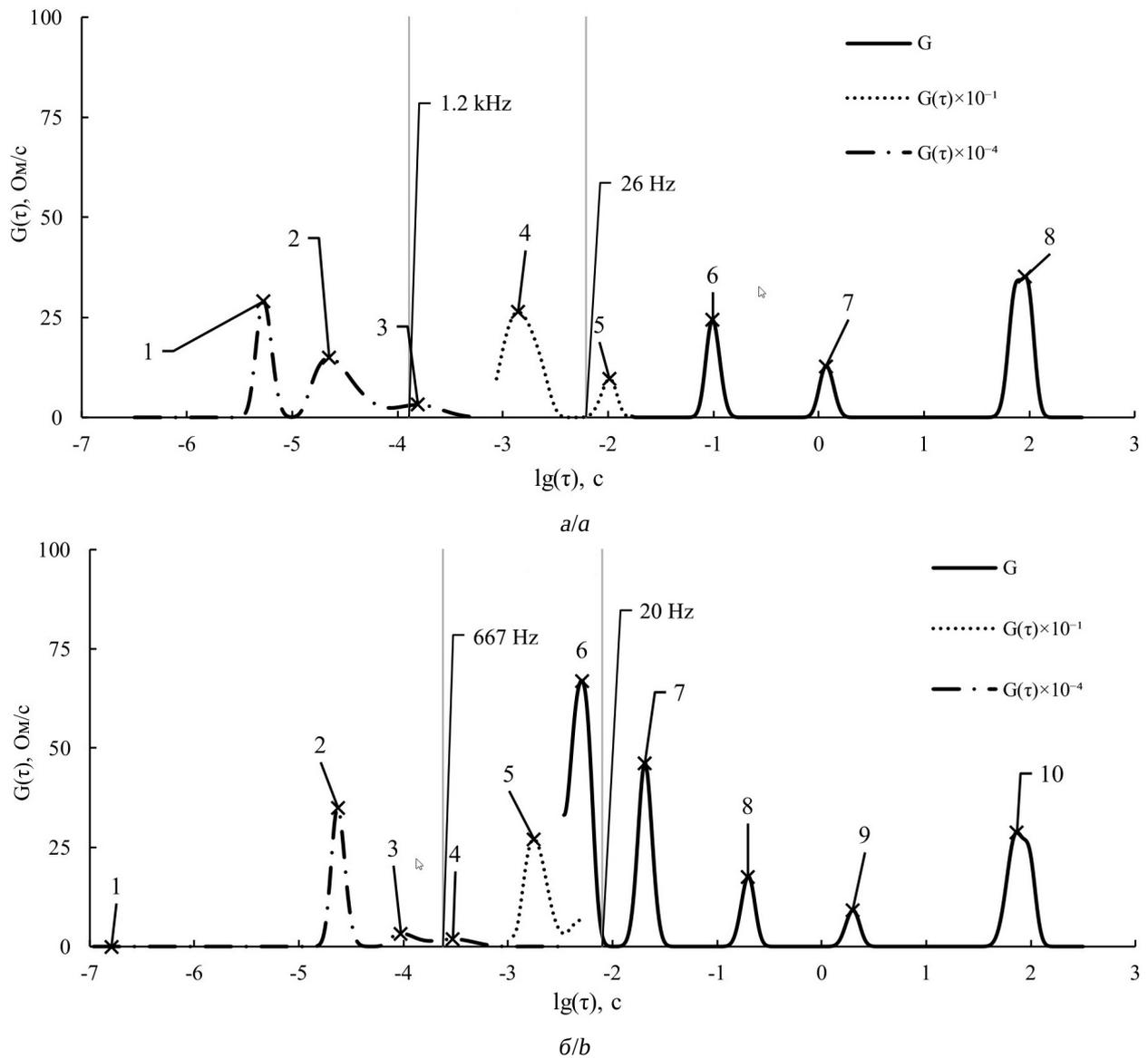


Рис. 2. Функция распределения времен релаксаций импеданса ЛСЯ после сборки (а) и через сутки (б). Режим съемки импеданса – амплитуда: 0.5 мА, 7 МГц – 10 МГц, 15 точек на декаду, 30°C

Fig. 2. DRT impedance function of the LSC after assembly (a) and 24 hours later (b). Impedance acquisition mode – amplitude: 0.5 mA, 7 MHz – 10 MHz, 15 points per ten days, 30°C

та, а также при отсутствии сильных лимитирующих факторов (например, пассивации, закупорке пор).

1. Пик при $\tau_1 \approx 1.4 \cdot 10^{-7}$ с соответствует высокочастотным процессам, вероятно, омическому отклику электролита и контактными сопротивлениям (границы токосъемник/углеродный каркас, частицы S/C).

2. Пики при $\tau_2 \approx 2.3 \cdot 10^{-5}$ с и $\tau_3 \approx 8.2 \times 10^{-5}$ с свидетельствуют о двух независи-

мых процессах переноса заряда на серном электроде. Пик при $\tau_2 \approx 2.3 \cdot 10^{-5}$ с соответствует переносу заряда на высокоактивных участках углеродного каркаса (дефектах, краях графеновых плоскостей), а пик с $\tau_3 \approx 8.2 \cdot 10^{-5}$ с – электрохимическому восстановлению элементарной серы до высших полисульфидов ($S_8 \rightarrow Li_2S_8$) на менее активных или частично экранированных участках композита. Хорошая разре-

Таблица 4 / Table 4

Параметры элементов ЛСЯ, рассчитанные из функций DRT
Parameters of the LSC elements calculated from the DRT functions

Номер пика	После сборки, $R_{el} = 9.6 \text{ Ом}$			После выдержки 24 часа, $R_{el} = 8.18 \text{ Ом}$		
	τ , с	R , Ом	C , Ф	τ , с	R , Ом	C , Ф
1	$5.4 \cdot 10^{-6}$	0.67	$7.99 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$1.11 \cdot 10^{-20}$	$1.7 \cdot 10^{-14}$
2	$2.2 \cdot 10^{-5}$	4.92	$4.56 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	3.18	$3.5 \cdot 10^5$
3	$1.6 \cdot 10^{-4}$	6.81	$2.30 \cdot 10^{-5}$	$9.5 \cdot 10^{-5}$	2.61	$3.3 \cdot 10^4$
4	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.38	$3.63 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	6.31	$1.9 \cdot 10^4$
5	–	–	–	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.32	$2.7 \cdot 10^2$
6	–	–	–	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.19	66.98
Σ	–	12.78	–	–	12.61	–
	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.41	$2.49 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	0.37	46.21
	$9.9 \cdot 10^{-2}$	0.91	0.11	0.20	1.31	17.64
	1.17	5.95	0.20	1.97	6.93	9.12
	91.10	1 777.07	0.05	73.78	1522.07	28.83

шенность пиков указывает на низкую степень перекрытия процессов, что характерно для однородных электродов с эффективной пропиткой электролитом.

3. Пик при $\tau_4 \approx 94.6$ с соответствует низкочастотному диффузионному/массопереносному процессу: диффузия полисульфидов лития в объеме электролита и в порах или перераспределение серы при (де)сорбции на поверхности углерода. Длительное время релаксации указывает на макроскопический масштаб переноса, лимитируемый вязкостью сульфолана и сложной морфологией электрода.

DRT-спектр Li||Li ячейки содержит девять выраженных пиков (рис. 4, табл. 6), что указывает несколько межфазных процессов на границе Li/электролит [14, 15].

Пик при $\tau \approx 1.4 \cdot 10^{-7}$ с, аналогично S||S, отражает омический отклик системы электролит + контакты.

Пики в диапазоне $\tau \sim 10^{-5}$ – 10^{-3} с (6.8×10^{-5} , $1.9 \cdot 10^{-4}$, $1.5 \cdot 10^{-3}$ с) соответствуют процессам переноса зарядов и релаксации двойного слоя на различных слоях SEI:

- наружный (преимущественно органический, пористый) слой SEI – более быстрые процессы (10^{-5} – 10^{-4} с);

- внутренний (преимущественно неорганический, плотный) слой – более медленные процессы (10^{-4} – 10^{-3} с).

Наличие нескольких близко расположенных пиков отражает неоднородность SEI по толщине, составу и проводимости, что согласуется с известными представлениями о «слоистой» структуре SEI на литии.

Пики при $\tau \sim 10^{-2}$ – 10^{-1} с ($8.6 \cdot 10^{-3}$, 4.1×10^{-2} , $1.7 \cdot 10^{-1}$ с) могут быть ассоциированы с медленной диффузией ионов Li^+ через утолщающийся SEI, а также с локальной релаксацией на объемных дефектах (микротрещины, «мертвый» литий, включения продуктов коррозии).

Пики при $\tau \sim 0.8$ – 7.2 с принадлежат к низкочастотной, диффузионно-ограниченной области:

- 1) $\tau \approx 0.83$ с – диффузия в приэлектродной области (ограниченная пористостью SEI);
- 2) $\tau \approx 7.2$ с – макроскопическая диффузия в объеме электролита/в приграничном слое.

Заметим, что после 24-часовой выдержки разброс по интенсивности пиков возрос, что говорит об увеличении неоднородности SEI.

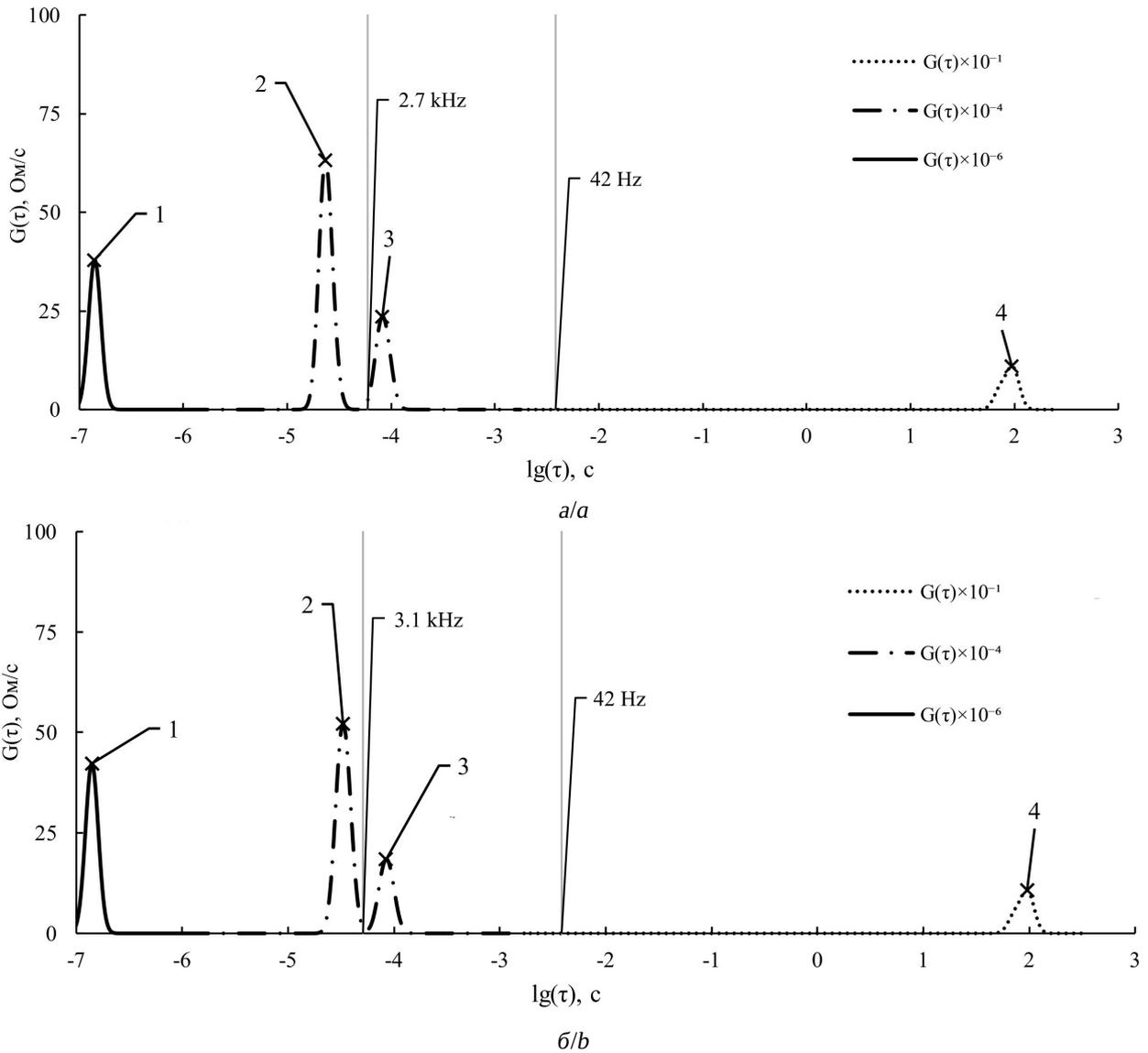


Рис. 3. Функция распределения времен релаксаций импеданса симметричной S||S ячейки после сборки (а) и через сутки (б). Режим съемки импеданса – амплитуда: 0.5 мА, 7 МГц – 10 МГц, 15 точек на декаду, 30°C

Fig. 3. DRT impedance function of a symmetrical S||S cell after assembly (a) and 24 hours later (b). Impedance-acquisition mode: amplitude: 0.5 mA, 7 MHz – 10 MHz, 15 points per ten days, 30°C

Таблица 5 / Table 5

Параметры элементов симметричной S||S ячейки, рассчитанные из функций DRT
Parameters of the elements of a symmetric S||S cell calculated from DRT functions

Номер пика	После сборки, $R_{el} = 13.64 \text{ Ом}$			После выдержки 24 часа, $R_{el} = 11.14 \text{ Ом}$		
	$\tau, \text{ с}$	$R, \text{ Ом}$	$C, \text{ Ф}$	$\tau, \text{ с}$	$R, \text{ Ом}$	$C, \text{ Ф}$
1	$1.4 \cdot 10^{-7}$	1.86	$7.5 \cdot 10^{-8}$	$1.41 \cdot 10^{-7}$	2.09	$6.72 \cdot 10^{-8}$
2	$2.3 \cdot 10^{-5}$	5.74	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$3.30 \cdot 10^{-5}$	7.12	$4.64 \cdot 10^{-6}$
3	$8.2 \cdot 10^{-5}$	7.99	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$8.45 \cdot 10^{-5}$	6.46	$1.31 \cdot 10^{-5}$
Σ	–	15.59	–	–	15.67	–
	94.57	4887.68	0.02	95.41	4711.44	0.02

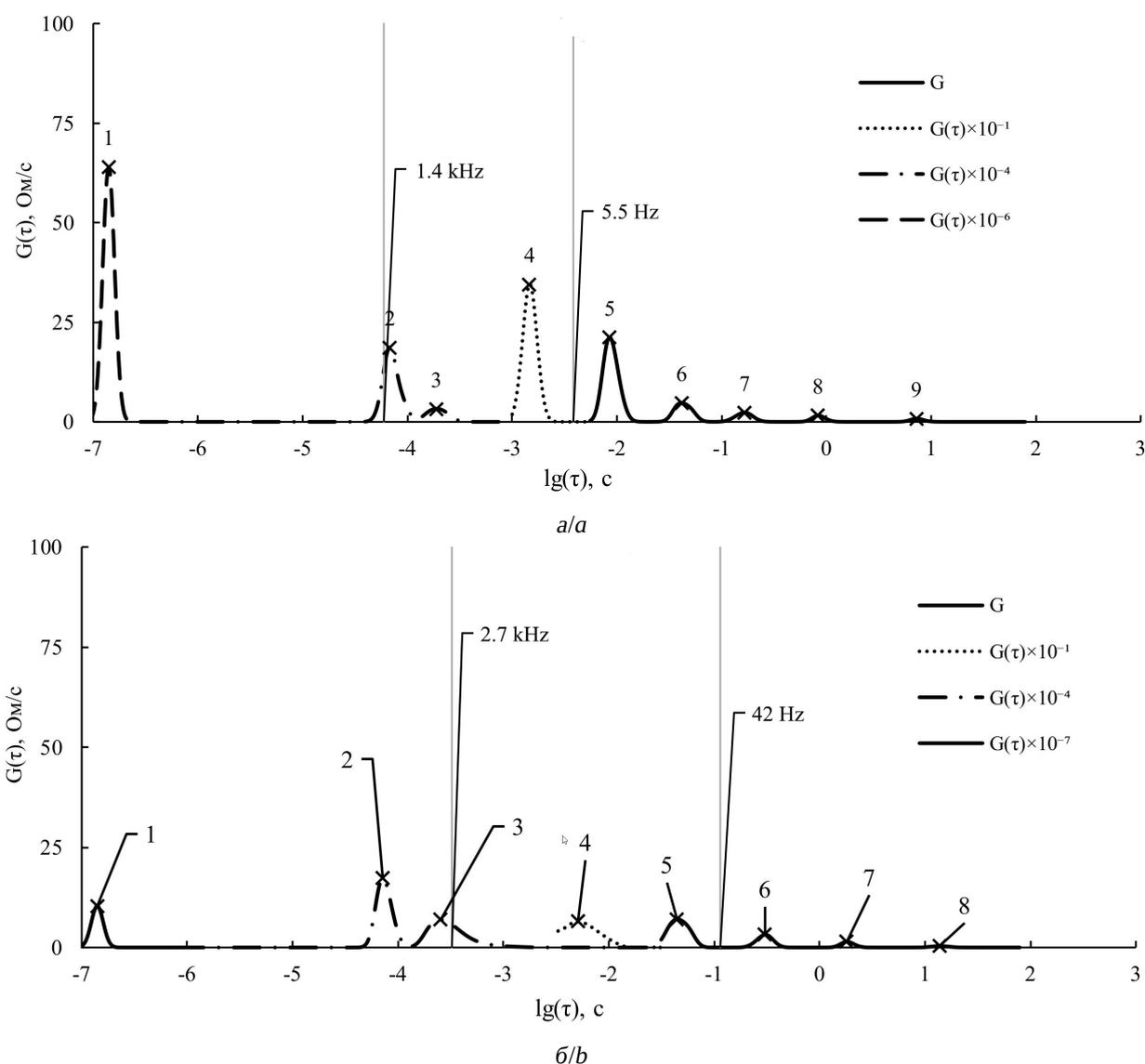


Рис. 4. Функция распределения времен релаксаций импеданса симметричной Li||Li ячейки после сборки (а) и через сутки (б). Режим съемки импеданса – амплитуда: 0.5 мА, 7 МГц – 10 МГц, 15 точек на декаду, 30°C
 Fig. 4. DRT impedance function of a symmetrical Li||Li cell after assembly (a) and after 24 hours later (b). Impedance-acquisition mode: amplitude: 0.5 mA, 7 MHz – 10 MHz, 15 points per 10 days, 30°C

Анализ электрохимического импеданса ЛСЯ ставит перед исследователями фундаментальную задачу: восстановить из интегрального отклика $Z(\omega)$ количество, природу и параметры релаксационных процессов, протекающих одновременно на положительном электроде, отрицательном электроде и в объеме электролита. Основным методом является метод эквивалентных электрических схем (ЭЭС), т. е. подбор комбинации сопротивлений, элементов

постоянной фазы диффузионных элементов (конечного элемента Варбурга, элемента Гершера и т. п.), минимизирующий отклонение расчетного спектра от экспериментального. Однако применительно к ЛСЯ, где одновременно протекают окислительно-восстановительные превращения серы, образование/растворение полисульфидов лития, формирование SEI на литии и их взаимное влияние, классический подход сталкивается с принципиальными ограничениями.

Таблица 6 / Table 6

Параметры элементов симметричной Li||Li ячейки, рассчитанные из функций DRT

Parameters of the elements of a symmetric Li||Li cell calculated from DRT functions

Номер пика	После сборки, $R_{el} = 7.10$ Ом			После выдержки 24 часа, $R_{el} = 10.08$ Ом		
	τ , с	R , Ом	C , Ф	τ , с	R , Ом	C , Ф
1	$1.4 \cdot 10^{-7}$	2.98	$4.7 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	4.80	$2.9 \cdot 10^{-8}$
2	$6.8 \cdot 10^{-5}$	5.88	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	5.56	$1.3 \cdot 10^{-5}$
3	$1.9 \cdot 10^{-4}$	3.78	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	22.26	$1.1 \cdot 10^{-5}$
4	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.21	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.36	0.01
5	–	–	–	$4.4 \cdot 10^{-2}$	0.20	0.22
Σ	–	9.86	–	–	33.18	–
	$8.6 \cdot 10^{-3}$	0.08	0.11	0.30	0.43	0.71
	$4.1 \cdot 10^{-2}$	0.10	0.40	1.81	0.97	1.87
	0.17	0.18	0.91	13.74	2.37	5.79
	0.83	0.48	1.72	–	–	–
	7.24	2.14	3.38	–	–	–

Главное из них – невозможность однозначно определить даже количество процессов по виду спектра. На годографе импеданса ЛСЯ, как правило, наблюдается одна широкая асимметричная полуокружность, плавно переходящая в наклонный диффузионный хвост. Такую форму можно аппроксимировать как одним RQ-звеном (если принять, что все процессы «усреднены»), так и несколькими RQ-звеньями. Однако, чаще всего, попытка аппроксимации спектра ЛСЯ приводит к некорректным значениям большинства RQ-цепей. В результате интерпретация остается субъективной: один и тот же спектр может трактоваться по-разному.

Эта неоднозначность обусловлена ограниченной разрешающей способностью метода ЭЭС, которая, в свою очередь, определяется двумя факторами:

- 1) спектральным перекрытием процессов с близкими постоянными времени релаксации $\tau = RC$;
- 2) неравномерностью вкладов процессов с сильно различающимися сопротивлениями.

Что касается первого, то для разрешения двух идеальных процессов ($n = 1$) метод ЭЭС требует отношения $\tau_2/\tau_1 > 3-5$, тогда как метод DRT способен разделить пи-

ки при $\tau_2/\tau_1 \approx 1.5-2$. В реальных ЛСЯ, где параметры элементов постоянной фазы (n) обычно лежат в диапазоне 0.7–0.9 (из-за шероховатости, пористости, неоднородности фаз), ширина отклика каждого процесса возрастает, и требуемое τ_2/τ_1 для разрешения увеличивается до 5–10 для ЭЭС и до 3–4 для DRT.

В наших экспериментах, например, процессы восстановления $S_8 \rightarrow Li_2S_6$ $\tau \approx 1.6 \cdot 10^{-4}$ и переноса через внутренний слой SEI $\tau \approx 1.9 \cdot 10^{-4}$ имеют $\tau_2/\tau_1 \approx 1.2$ – процессы неразличимы в импедансной плоскости, но четко разделяются в DRT-спектре.

Не менее критичным оказывается влияние соотношения сопротивлений. Рассмотрим два процесса:

- процесс А: восстановление среднецепных полисульфидов лития ($Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4$) и их адсорбции/десорбции на углеродном носителе, $R_A = 0.38$ Ом;
- процесс Б: перенос заряда при восстановлении $S_8 \rightarrow Li_2S_8/Li_2S_6$, $R_B = 6.81$ Ом.

Даже при заметном различии в τ ($\tau_A \approx 1.4 \cdot 10^{-3}$, $\tau_B \approx 1.6 \cdot 10^{-4}$) вклад процесса А на годографе импеданса проявляется лишь как слабое искривление в части дуги, формируемой процессом Б. При соотношении $R_B/R_A > 2-3$ слабый процесс маскиру-

ется – его сигнал «тонет» в шуме или принимается за часть неидеальности элемента постоянной фазы.

В противоположность этому метод распределения времен релаксаций, будучи преобразованием из частотной во временную область, обладает значительно более высокой разрешающей способностью и устойчивостью к маскировке. Он не предполагает заранее заданную структуру модели, а восстанавливает распределение $\gamma(\tau)$ как решение интегрального уравнения Фредгольма I рода. В результате в спектрах ЛСЯ удается разрешить до 8–10 независимых релаксационных пиков, многие из которых оказываются уникальными – отсутствующими в симметричных Li||Li и S||S ячейках и напрямую связанными с межэлектродным переносом полисульфидов лития (шаттл-эффект).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное сопоставление функций распределения времен релаксаций симметричных ячеек Li||Li, S||S и полной ЛСЯ показало, что метод позволяет без априорного задания эквивалентной схемы разделить общий импеданс ЛСЯ на вклады литиевого и серного электродов.

Вследствие растворения серы и образования полисульфидов лития состав электролита в ЛСЯ и в симметричных Li||Li и S||S ячейках различается. В присутствии

в электролите серы и продуктов ее восстановления, на литиевом электроде формируется слой SEI, отличающийся по своим свойствам от слоя SEI, формирующегося в электролите, не содержащем серу и полисульфиды лития, поэтому СЭИ ЛСЯ не является суперпозицией СЭИ симметричных Li||Li и S||S ячеек.

Применение метода DRT для анализа СЭИ позволяет выявить специфические для ЛСЯ пики, не присутствующие в спектрах DRT симметричных ячеек Li||Li и S||S, например, пика при $\tau \approx 1.4 \cdot 10^{-3}$ с, отвечающего за формирование сульфидного SEI на литиевом электроде при его взаимодействии с растворенными в электролите серой и полисульфидами лития. Именно такие пики и позволяют отличить пассивацию поверхности литиевого электрода в электролитных системах, содержащих и не содержащих растворенные серу и полисульфиды лития.

Можно предположить, что динамика изменения положения и интенсивности пиков в спектрах DRT в ходе циклирования ЛСЯ может служить количественным индикатором эволюции SEI на литиевом электроде, активности межэлектродного переноса полисульфидов лития, накопления нерастворимых сульфидов на электродах и в поровом пространстве ЛСЯ и изменения стехиометрии окислительно-восстановительных реакций полисульфидов лития различной размерности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. P. 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.07.035>
2. 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. Art. 101516. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101516>
3. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. М. : Наука, 1991. 336 с.
4. Иванищев А. В., Чуриков А. В., Иванищев И. А. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов // *Электрохимия*. 2008. Т. 44, № 5. С. 553–568.
5. 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. P. 1478–1482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.105>
6. Raccichini R., Amores M., Hinds G. Critical Review of the Use of Reference Electrodes in Li-Ion Batteries: A Diagnostic Perspective // *Batteries*. 2019. Vol. 5. Art. 12. <https://doi.org/10.3390/batteries5010012>

7. Waluś S., Barchasz C., Bouchet R., Alloin F. Electrochemical impedance spectroscopy study of lithium–sulfur batteries: Useful technique to reveal the Li/S electrochemical mechanism // *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 359. Art. 136944. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136944>

8. Гаврилюк А. Л., Осинкин Д. А., Бронин Д. И. О применении метода регуляризации Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 6. С. 651–655.

9. Wan T. H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F. Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 184. P. 483–499.

10. ElChemLab, DRT Analyzer : свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2022665869 Рос. Федерация / Д. В. Колосницын ; правообладатель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. № 2022665158 ; заяв. 15.08.2022 ; зарегистр. 23.08.2022, Бюл. 9. 1 с.

11. EC-Lab Software. URL: <https://www.biologic.net/software/ec-lab-software/> (дата обращения: 01.12.2025).

12. Aurbach D., Daroux M., McDougall G., Yeager E. B. Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system // *J. Electroanal. Chem.* 1993. Vol. 358. P. 63–76. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80431-G](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80431-G)

13. Zaban A., Zinigrad E., Aurbach D. Impedance Spectroscopy of Li Electrodes. A General Simple Model of the Li-Solution Interphase in Polar Aprotic Systems // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 3089–3101.

14. Kolosnitsyn D. V., Osipova D. A., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Analysis of Impedance Spectra of a Lithium Electrode by the Distribution of Relaxation Times // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2023. Vol. 59, № 7. P. 524–537. <https://doi.org/10.1134/s1023193523070054>

15. Chen X., Li L., Liu M., Huang T., Yu A. Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 496. Art. 229867. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229867>

REFERENCES

1. 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.enstm.2022.07.035>

2. 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, art. 101516 <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101516>

3. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Savova-Stojnova B., Elkin V. V. *Elektrokhimicheskij impedans* [Electrochemical impedance]. Moscow, Nauka, 1991. 336 p. (in Russian).

4. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A. Impedance spectroscopy of lithium-carbon electrodes. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2009, vol. 44, no. 5, pp. 553–568 (in Russian).

5. 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>

6. Raccichini R., Amores M., Hinds G. Critical Review of the Use of Reference Electrodes in Li-Ion Batteries: A Diagnostic Perspective. *Batteries*, 2019, vol. 5, art. 12. <https://doi.org/10.3390/batteries5010012>

7. Waluś S., Barchasz C., Bouchet R., Alloin F. Electrochemical impedance spectroscopy study

of lithium–sulfur batteries: Useful technique to reveal the Li/S electrochemical mechanism. *Electrochimica Acta*, 2020, vol. 359, art. 136944. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136944>

8. Gavriľuk A. L., Osinkin D. A., Bronin D. I. On the application of Tikhonov’s regularization method to the calculation of the relaxation time distribution function in impedance spectroscopy. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2017, vol. 53, no. 6, pp. 651–655 (in Russian).

9. Wan T. H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F. Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 184, pp. 483–499.

10. Kolosnitsyn D. V. *Program for computer “ElChemLab, DRTAnalyzer”*, certificate 2022665869 RF. Owner Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (RU). Published 23 August, 2022. 1 p.

11. *EC-Lab Software*. Available at: <https://www.biologic.net/software/ec-lab-software/> (accessed December 1, 2025).

12. Aurbach D., Daroux M., McDougall G., Yeager E. B. Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 358, pp. 63–76. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80431-G](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80431-G)

13. Zaban A., Zinigrad E., Aurbach D. Impedance Spectroscopy of Li Electrodes. 4. A General Simple

Model of the Li-Solution Interphase in Polar Aprotic Systems, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, pp. 3089–3101.

14. Kolosnitsyn D. V., Osipova D. A., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Analysis of Impedance Spectra of a Lithium Electrode by the Distribution of Relaxation Times. *Russian Journal*

of Electrochemistry, 2023, vol. 59, no. 7, p. 524–537. <https://doi.org/10.1134/s1023193523070054>

15. Chen X., Li L., Liu M., Huang T., Yu A. Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times. *J. Power Sources*, 2021, vol. 496, art. 229867.

Поступила в редакцию 04.12.2025; одобрена после рецензирования 11.01.2026;
принята к публикации 30.01.2026; опубликована 31.03.2026
The article was submitted 04.12.2025; approved after reviewing 11.01.2026;
accepted for publication 30.01.2026; published 31.03.2026