

УДК 544.643.076.2: 621.3.011.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЕК В ПРОЦЕССЕ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ**В. С. Колосницын, Е. В. Кузьмина, С. Э. Мочалов***Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Россия*

E-mail: kolos@anrb.ru, kuzmina@anrb.ru

Поступила в редакцию 08.07.2013 г.

В работе изучена возможность определения внутреннего сопротивления аккумуляторов импульсным методом с последующим Фурье-преобразованием переходной характеристики. Предложенным методом исследовано изменение внутреннего сопротивления литий-серных ячеек (ЛСЯ) в зависимости от степени заряда и разряда и при длительном зарядно-разрядном циклировании. Показано, что внутреннее сопротивление ЛСЯ максимально в точке, соответствующей переходу между высоковольтной и низковольтной площадками как на зарядных, так и на разрядных кривых. Наиболее сильное увеличение внутреннего сопротивления ЛСЯ происходит на начальных этапах циклирования. Обнаружено, что внутреннее сопротивление ЛСЯ в одном и том же зарядовом состоянии определяется способом достижения данного зарядового состояния. Это связано с различием плотностей продуктов электрохимических реакций, образующихся в положительном электроде при заряде ($\rho(S) = 2.07 \text{ г/см}^3$) и разряде ($\rho(\text{Li}_2\text{S}) = 1.63 \text{ г/см}^3$).

Ключевые слова: импеданс, внутреннее сопротивление, прямое Фурье-преобразование, импульс, литий серная ячейка.

In this paper, we investigated the possibility of determining the internal resistance of the battery by pulsed method with followed Fourier transformation in transition characteristics. The changes of internal resistance of lithium sulfur cells were studied in dependence on the discharge and charge depths during continuous cycling by proposed method. It was shown that the internal resistance of lithium sulfur cell was maximal at the point corresponding to the transition between high-voltage and low-voltage plateaus both at the charge curves and at the discharge curves. The most significant increase in the internal resistance of lithium sulfur cells occurs at the initial stages of cycling. It was found that the internal resistance of lithium sulphur cell is governed by the way the state of charge is achieved. This is due to the difference in densities of products, generated in positive electrodes by electrochemical reactions at charge ($d(S)=2.07 \text{ g/cm}^3$) and discharge ($d(\text{Li}_2\text{S})=1.63 \text{ g/cm}^3$).

Key words: impedance, internal resistance, direct Fourier transform, pulse, lithium sulphur cell.

ВВЕДЕНИЕ

Внутреннее сопротивление (импеданс) является одной из наиболее важных характеристик аккумуляторов, поскольку оно ограничивает мощность аккумуляторов и определяет тепловые потери при их заряде/разряде. Внутреннее сопротивление зависит от зарядового состояния аккумуляторов, так как при их заряде и разряде происходят изменения химического состава и электрофизических свойств активных материалов электродов. Поэтому при проектировании батарей, особенно для электро- и гибридного транспорта, необходима информация об изменении внутреннего сопротивления аккумуляторов в зависимости от степени заряда/разряда.

Особенно сильно зарядовое состояние сказывается на внутреннем сопротивлении аккумуляторов с жидкими катодами. В отличие от аккумуляторов с нерастворимыми в электролите активными материалами электродов при заряде и разряде аккумуляторов с жидкими катодами (например, литий-серных аккумуляторов) изменяется состав не только электродов, но и электролитов. Поэтому изменение внутреннего сопротивления аккумуляторов с жидкими катодами может быть существенно больше, чем

для аккумуляторов с твёрдыми электродными активными материалами.

Внутреннее сопротивление аккумуляторов можно измерять различными методами, но весьма привлекателен калориметрический метод. В этом методе измеряется тепло, выделяющееся в электрохимической ячейке при поляризации известным током, и внутреннее сопротивление рассчитывается в соответствии с законом Джоуля—Ленца [1]. Однако применение этого метода труднореализуемо.

Наиболее приемлемы методы определения сопротивления аккумуляторов по закону Ома из отклика потенциала на токовое возмущение или отклика тока на возмущение потенциала. Воздействующий сигнал может быть постоянным (DC), переменным (AC) или импульсным [2–4].

Поскольку электрохимические ячейки проявляют ёмкостные и индуктивные свойства, их внутреннее сопротивление не является чисто омическим. Вследствие этого DC методы для измерения внутреннего сопротивления аккумуляторов неприменимы. При использовании AC методов измерений большое значение имеет частота, на которой производятся измерения, так как она значительно влияет на получаемый результат. Часто в качестве меры внутреннего сопротивления аккумулятора принима-

ют его активное сопротивление, измеренное на некоторой фиксированной частоте, обычно это 1000 Гц. Такой простой и универсальный подход при существующем многообразии типов электрохимических систем и конструкций источников тока нельзя считать правильным.

Частота измерений должна быть достаточно низкой, чтобы независимо от состояния аккумулятора полностью определялись сопротивление электролита и сопротивление электродных реакций. Но следует иметь в виду, что неоправданное понижение частоты приводит к увеличению времени измерений.

Выбор оптимальной частоты измерительного сигнала может быть сделан на основании спектров импеданса аккумулятора, измеренных как в бестоковом режиме, так и при поляризации. Однако измерение и анализ импедансного спектра аккумулятора, а тем более каждого элемента аккумуляторной батареи — сложная техническая задача.

Измерения спектра электрохимического импеданса обычно проводят для каждой частоты спектра отдельно. По мере уменьшения частоты, на которой производят измерение, увеличивается время измерений. Поэтому измерения в широкой полосе частот, особенно в инфранизкочастотной области и при высоком разрешении, приводят к большим временным затратам.

Кроме того, в этом случае возможно нарушение одной из исходных гипотез метода электрохимического импеданса — стационарности объекта измерений [5]. Для обеспечения неизменности параметров электрохимической системы время измерения спектра должно быть минимальным. Наиболее быстро спектр импеданса можно получить импульсным методом [6], регистрируя отклик потенциала на импульс тока или отклик тока на импульс потенциала.

Для измерения сопротивлений аккумуляторов широко применяются импульсные методы с поляризацией аккумуляторной ячейки прямоугольным импульсом тока заданной длительности и амплитуды. Например, для литий-ионных аккумуляторов электромобилей используется метод VDA (Verband der Automobilindustrie) [2] и его модификации [4]. Реакция электрохимической системы на токовое возмущение в виде изменения потенциала записывается и далее анализируется во **временной** области. При таком анализе возникают трудности с нелинейной экстраполяцией кривой изменения потенциала на нулевое время. Несмотря на это, как показано в обзоре [4], определяемые таким способом величины внутреннего сопротивления близки к резуль-

татам, полученным калориметрическими измерениями.

Исключить проблемы, связанные с нелинейной экстраполяцией, можно, обрабатывая результаты аналогичного эксперимента в **частотной** области. Отклик потенциала на ступенчатое токовое возмущение есть переходная характеристика. Из неё с помощью преобразования Фурье можно получить частотные характеристики импеданса (спектр).

Целью настоящей работы была оценка возможности использования импульсного метода с обработкой отклика в частотной области для определения внутреннего сопротивления аккумуляторов, а также изучение изменения внутреннего сопротивления лабораторных прототипов литий серных аккумуляторов (ячеек) при длительном зарядно-разрядном циклировании.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования закономерностей изменения импеданса литий-серных ячеек (ЛСЯ) проводили в герметичных двухэлектродных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали. Конструкция электродных блоков экспериментальных ячеек была максимально приближена к конструкции реальных литий серных аккумуляторов.

1.1. Подготовка образцов

Серные электроды содержали 70% серы (99.5% Acros), 10% углерода (Ketjenblack EC-600JD, Akzo Nobel) и 20% полиэтиленоксида (ММ. 4000000, Aldrich). Диаметр серного электрода составлял 28.5 мм. Литиевые электроды были изготовлены из литиевой фольги (99.9%) толщиной ≈ 100 мкм и диаметром 25 мм. Сепаратором служил один слой сепарационного материала Celgard 3501 толщиной 25 ± 1 мкм. Электролит готовили растворением навески трифторметансульфоната лития ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, безводный, 99.9%, Sigma Aldrich) в сульфолане. Содержание влаги в электролитном растворе, определенное методом биамперометрического титрования в среде реактива Фишера, не превышало 0.003–0.004%.

Все операции по приготовлению электролита и сборки ячеек осуществляли в атмосфере сухого воздуха (содержание воды ниже 0.002%).

1.2. Электрохимические измерения

Гальваностатическую поляризацию и импульсное измерение импеданса проводили с помощью потенциостата, специально разработанного и изго-

товленного в лаборатории электрохимии ИОХ УНЦ РАН. Относительная погрешность стабилизации тока составляла 0.1%. Погрешность измерения потенциала — 10 мкВ. Максимальная частота выборки — 200 Гц.

Циклирование ячеек осуществляли в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В. Плотность зарядного тока составляла 0.1 мА/см², разрядного — 0.2 мА/см². Эксперимент выполняли при температуре 30 ± 0.1 °С.

Классические переменноточковые измерения импеданса ЛСЯ проводили с помощью анализатора Solartron 1250 [7] и потенциостата. Импеданс ячеек регистрировали в диапазоне частот от 10 мГц до 65 кГц с разрешением 5 точек на декаду.

1.3. Измерение импеданса импульсным методом

Отклик физической системы на входное воздействие произвольной формы можно представить в виде передаточной функции, представляющей собой отношение преобразования Лапласа выходного сигнала к преобразованию Лапласа входного сигнала. При переходе от комплексных частот к вещественным используются соответствующие Фурье-преобразования [5, 8]:

$$H(j\omega) = \frac{F(y(t))}{F(x(t))}. \quad (1)$$

Так же передаточную функцию системы $H(j\omega)$ можно получить из её переходной характеристики $a(t)$ с помощью прямого преобразования Фурье [6]:

$$H(j\omega) = \int_0^{\infty} d/dt(a(t)) \exp(-j\omega t) dt, \quad (2)$$

где $a(t)$ — переходная характеристика, или реакция системы на ступенчатое воздействие.

В измерениях авторы статьи использовали метод с возмущением образца импульсом тока ступенчатой формы и последующей регистрацией изменения потенциала на образце [9, 10]. Если учитывать, что в качестве входного воздействия выбран ток, а переходной характеристикой является изменение потенциала ячейки, приведённое к величине токовой ступени, передаточная функция $H(j\omega)$ имеет смысл импеданса. Тогда выражение (2) будет выглядеть следующим образом:

$$Z(j\omega) = a(0) + \int_0^{\infty} [(d/dt)(a(t))] \exp(-j\omega t) dt, \quad (3)$$

где $a(0)$ — начальный скачок переходной характеристики, не зависящий от частоты.

Измерения проводили следующим образом. В определённый момент времени на ток заряда или разряда ячейки накладывали измерительный биполярный токовый сигнал прямоугольной формы (рис. 1). Такая форма аналогична одному полному периоду при переменноточковых измерениях и предпочтительнее одиночного монополярного импульса, так как суммарное количество заряда, переносимое через ячейку за одно измерение, равно нулю, т. е. образец подвергается минимальному воздействию. Величина токового возмущения ΔI выбиралась таким образом, чтобы амплитуда отклика не превышала нескольких единиц милливольт. Отклик образца в виде изменения потенциала регистрировался дискретными отсчётами $U^+[i]$, $U^-[i]$ с заданным периодом Δt .

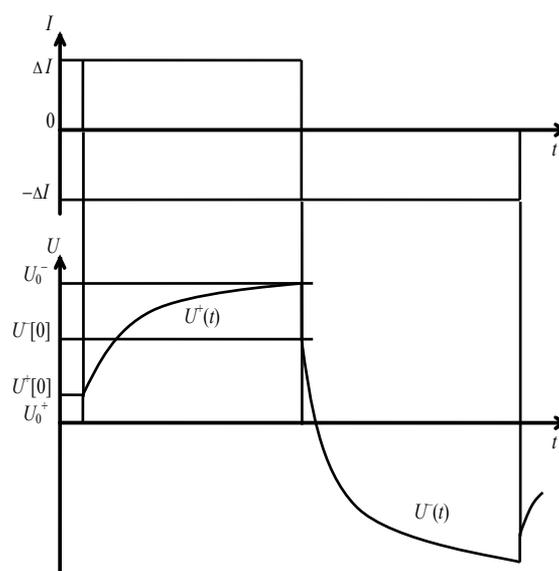


Рис. 1. Импульсный метод измерения импеданса: $I(t)$ — сигнал воздействующий, $U(t)$ — сигнал отклика

Результирующая переходная характеристика формировалась из двух полупериодов откликов усреднением соответствующих отсчётов:

$$a[i] = \left(\frac{U^+[i] - U_0^+}{\Delta I} + \frac{U^-[i] - U_0^-}{-2\Delta I} \right) / 2. \quad (4)$$

При интегрировании переходной характеристики, заданной дискретными отсчётами, интегрирование по уравнению (3) заменяется соответствующим суммированием. В этом случае $a(0)$ равно $a[0]$.

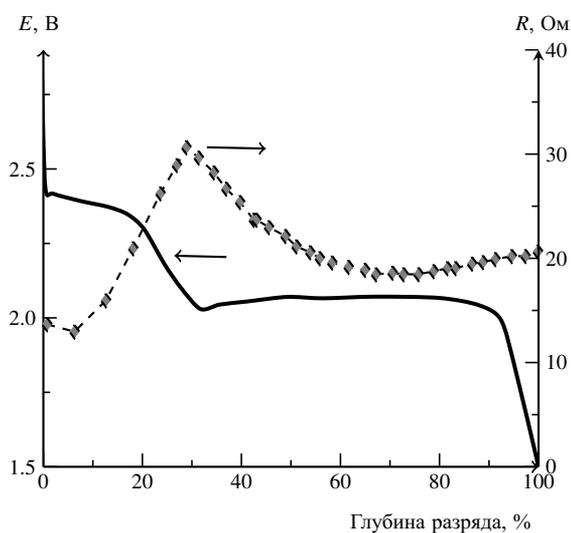
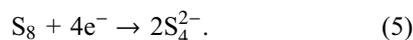
В качестве верхнего предела интегрирования обычно используется длительность поляризующего импульса и регистрации отклика. Более точные результаты получаются при ограничении верхнего предела интегрирования величиной $T = 1/2f = \pi/\omega$, определяемой частотой, на которой рассчитывается импеданс, что соответствует расчёту импеданса на

первой гармонике. Понятно, что использовать алгоритмы расчёта, основанные на быстром преобразовании Фурье, в этом случае невозможно, однако при современных вычислительных возможностях не является проблемой прямое вычисление дискретного преобразования при произвольном количестве точек.

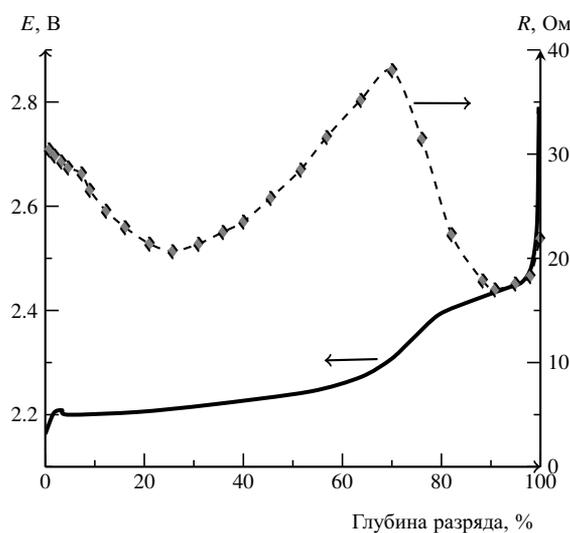
Спектры импеданса измеряли в двух–трёх десятках точек на зарядных и разрядных кривых. Отсчёты переходной характеристики снимали через 15 миллисекунд, величина выборки — от 500 до 4 тысяч точек на одну переходную характеристику. Спектры рассчитывали в полосе частот 0.035–5 Гц с разрешением 15 частот на декаду.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

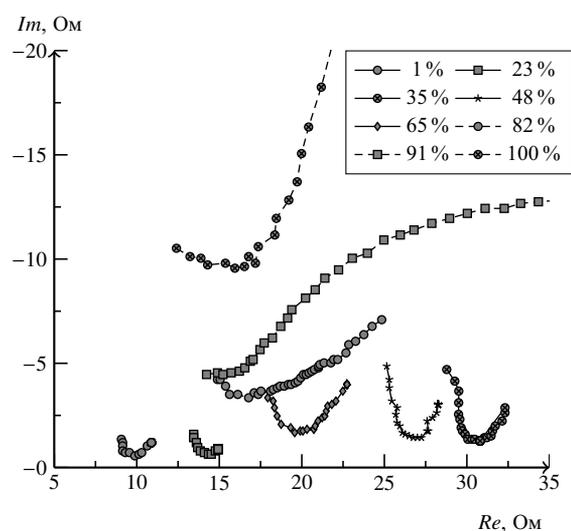
На зарядно-разрядных кривых ЛСЯ (рис. 2, а, б) наблюдаются две площадки (≈ 2.4 и ≈ 2.2 В), соответствующие электрохимическому превращению молекулярной серы и полисульфидов лития. При разряде ЛСЯ сначала происходит электрохимическое восстановление молекулярной серы до полисульфидов лития, например до Li_2S_4 (уравнение (5)). Этому процессу соответствует высоковольтная площадка на разрядной кривой (см. рис. 2, а):



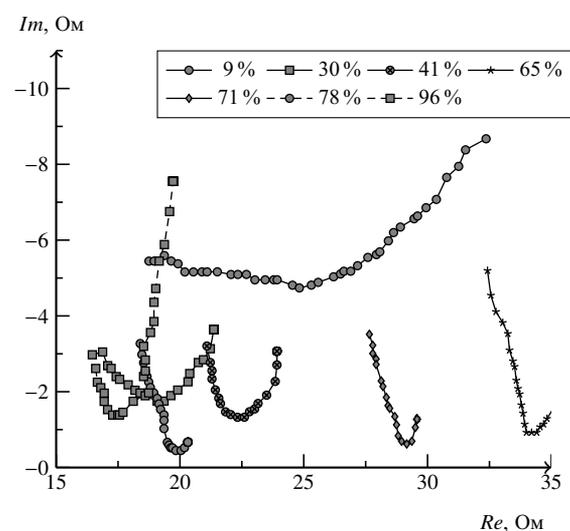
а



б



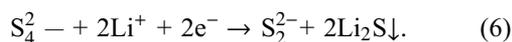
в



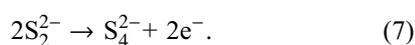
з

Рис. 2. Нормированные разрядная (а) и зарядная (б) кривые. Изменение внутреннего сопротивления ячеек при разряде (а) и заряде (б). Фрагменты годографов импеданса ЛСЯ (в, з) в диапазоне частот 0.035–5.0 Гц. В легенде указаны глубины разряда (в) и заряда (з)

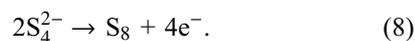
Далее образовавшиеся полисульфиды лития электрохимически восстанавливаются до дисульфида и сульфида лития (уравнение (6)). Этому процессу соответствует низковольтная площадка (см. рис. 2, а):



При заряде ЛСЯ протекают обратные процессы. Первоначально короткоцепные полисульфиды лития электрохимически окисляются до длинноцепных полисульфидов лития (уравнение (7)), низковольтная площадка, см. рис. 2, б). Например:



После израсходования короткоцепных полисульфидов лития образовавшиеся длинноцепные полисульфиды лития электрохимически окисляются до элементарной серы (уравнение (8)), высоковольтная площадка, рис. 2, в):



Годографы импеданса ЛСЯ, полученные импульсным методом (диапазон частот 0.035–5 Гц), вне зависимости от зарядового состояния ячеек имеют V-образную форму (рис. 2, в, г). Для интерпретации данных, полученных импульсным методом, нами был зарегистрирован годограф импеданса аналогичной ЛСЯ классическим переменноточковым методом в широком диапазоне частот 10 мГц–65 кГц (рис. 3).

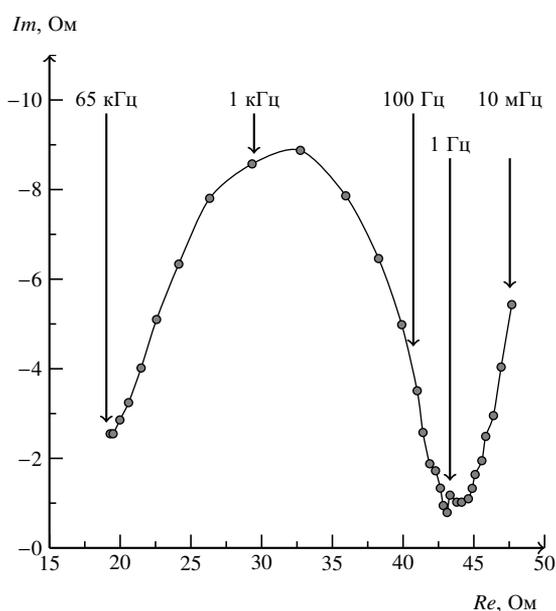


Рис. 3. Годограф импеданса неполяризованной ЛСЯ в полосе частот 10 мГц – 65 кГц

Форма полученного годографа импеданса ЛСЯ характерна для годографов импеданса ЛСЯ различного состава [11–13] и представляет собой комбинацию вырожденной полуокружности и прямолинейного участка в низкочастотной области.

Высокочастотную полуокружность годографа импеданса ЛСЯ обычно связывают с сопротивлением переноса заряда. Экстраполяция полуокружности на бесконечно большую частоту соответствует сопротивлению электролита, содержащегося в межэлектродном пространстве. Низкочастотную ветвь относят к диффузии в катоде.

Согласно литературным данным формы годографов импеданса ЛСЯ практически не зависят от химического состава электролита [12, 14–17] и положительного электрода [14, 17–22], модификации поверхности положительного электрода [23, 24], природы связующего [11, 14, 24], температуры [25, 26] и т. д.

Единственным фактором, оказывающим влияние на формы годографов импеданса ЛСЯ, является глубина её разряда (DoD) [11–14, 22, 25]. Годограф импеданса ЛСЯ, разряженных до 30–40% DoD, представляет собой комбинацию вырожденной полуокружности и диффузионной ветви [11–13]. Для ячеек разряженных свыше 30–40% DoD годограф импеданса состоит из двух вырожденных полуокружностей и диффузионной ветви [11–13, 22]. Важно отметить, что независимо от глубины разряда ЛСЯ в области частот 0.01–100 Гц при переходе от полуокружности к диффузионной ветви наблюдается характерный минимум (V-образный участок).

Таким образом, из сопоставления годографов импеданса, измеренных импульсным методом (см. рис. 2, в, г) и классическим переменноточковым методом (см. рис. 3), следует, что положение минимумов на годографах импеданса, полученных импульсным методом, соответствует сумме сопротивлений электролита и электродных реакций ЛСЯ.

Анализируя рис. 3 и данные, приведённые в статьях [11–13, 16], можно сделать два важных вывода.

1. Традиционной частоте 1000 Гц, на которой обычно производятся измерения внутреннего сопротивления ХИТ, на комплексной плоскости соответствует достаточно произвольная точка, которая не отражает реальное внутреннее сопротивление ячейки. Импеданс, измеряемый на этой частоте, гораздо меньше суммы сопротивлений электролита и электродных реакций. Для корректного определения внутреннего сопротивления ЛСЯ измерения необходимо проводить на гораздо более низких частотах. Кроме того, понижение частоты измерений

соответствует приближению к постоянноточковому режиму, в котором реально работает ячейка.

2. Низкочастотная часть спектра сосредоточена в очень малой области на комплексной плоскости, т. е. при частотах 0.01–100 Гц импеданс ячейки слабо зависит от частоты, и измерения в этой полосе дают устойчивое значение внутреннего сопротивления, наиболее адекватно описывающее поведение ячейки на постоянном токе. Именно этот участок авторы статьи регистрируют импульсным методом. В этой полосе частот импеданс ячейки является практически активным, реактивная составляющая пренебрежимо мала, тангенс угла сдвига фаз не превышает 0.2 для всех степеней заряда. Величину импеданса в этой точке более обоснованно можно считать внутренним сопротивлением ячейки.

Анализ полученных результатов показал, что глубина разряда ячейки (величина DoD) оказывает влияние на форму годографов импеданса, измеренных импульсным методом (см. рис. 2). При высоких степенях разряда (DoD > 80%) минимум на годографе импеданса размыт, а при более низких степенях разряда (DoD < 80%) он чётко.

Известно, что при заряде и разряде ЛСЯ происходит изменение составов электролита и положительного электрода [27–31]. В полностью заряженных ЛСЯ, электролит содержит небольшое количество растворённых длинноцепных полисульфидов лития, а серный электрод – элементарную серу, которая размещена в макропорах электрода, а также микро- и мезопорах углерода, входящего в состав серного электрода. Годограф импеданса заряженной ЛСЯ представляет собой чётко выраженную V-образную кривую с минимумом, положение которого определяет внутреннее сопротивление ячейки (см. рис. 2, в).

По мере разряда ЛСЯ V-образный годограф импеданса постепенно уширяется, а положение минимума смещается в область больших значений сопротивлений. Такие изменения в форме и положении годографа импеданса отражают изменения в свойствах электролита и положительного электрода ЛСЯ.

Как было сказано выше, на начальной стадии разряда ЛСЯ (DoD ≈ 0–30%) происходит восстановление серы до длинноцепных полисульфидов лития (высоковольтная площадка на разрядной кривой), которые хорошо растворяются в электролитном растворе. Растворение полисульфидов лития в электролите увеличивает его вязкость и снижает электропроводность. Именно снижением электропроводности электролита и объясняется смещение положения годографа импеданса в область высоких значе-

ний сопротивлений. Уширение годографа импеданса ЛСЯ также, вероятно, связано с изменением транспортных свойств электролита, приводящим к снижению скорости переноса заряда и внутриэлектродным диффузионным затруднениям.

После того как вся элементарная сера восстановится до среднецепных полисульфидов лития (степень полисульфидности 3–4) начинается восстановление серы, входящей в состав полисульфидов лития (низковольтная площадка на разрядной кривой). При восстановлении среднецепных полисульфидов лития происходит образование дисульфида и сульфида лития. Сульфид лития в электролитах не растворим и поэтому осаждается в порах положительного электрода и на поверхности углеродных частиц. Содержание полисульфидов лития в электролите снижается, вследствие чего его электропроводность увеличивается.

Происходящие изменения в составах электролита и серного электрода отражаются на годографах импеданса. По мере разряда ЛСЯ на низковольтной площадке годограф импеданса продолжает смещаться в область меньших сопротивлений, а его форма становится всё более «размытой». Смещение годографа в область низких сопротивлений обусловлено увеличением электропроводности электролитного раствора по мере восстановления растворённых полисульфидов лития. Уширение годографа импеданса отражает ухудшение транспортных свойств положительного электрода и границы углерод–электролит из-за осаждения сульфида лития.

При заряде ЛСЯ происходят аналогичные изменения в форме годографов импеданса, но в обратном порядке.

Для иллюстрации возможности применения описанного метода в диагностике состояния ЛСЯ на рис. 4 приведены зависимости внутреннего сопротивления ячейки, определённые в точке минимума мнимой составляющей импеданса, от степени заряда и разряда ячейки для нескольких циклов. Аналогичные зависимости были получены переменноточковым методом в работах [11–13] для ЛСЯ, различающихся составами электролитов и положительных электродов.

Максимум внутреннего сопротивления ячеек воспроизводится от цикла к циклу на протяжении всего зарядно-разрядного циклирования и соответствует такому зарядовому состоянию ячейки, в котором концентрация полисульфидов лития в электролите максимальна. Также можно отметить, что сопротивление ЛСЯ, соответствующее высоковольтным участкам на разрядных кривых

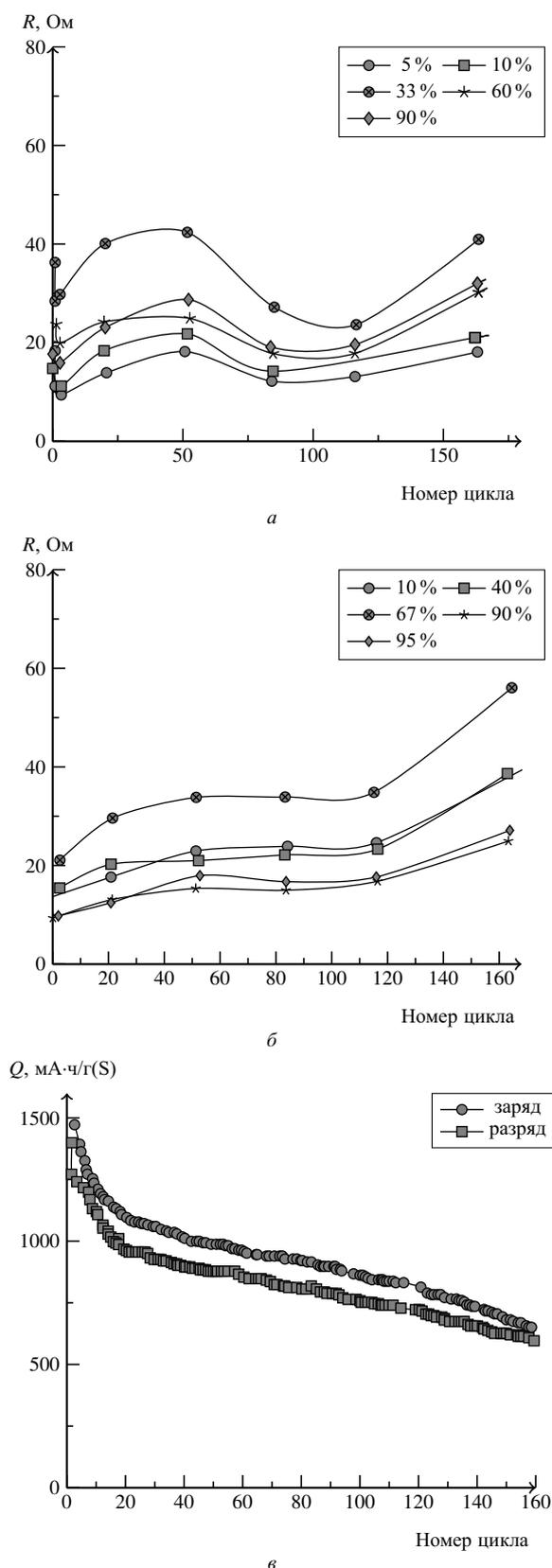


Рис. 4. Кривые изменения внутреннего сопротивления ячейки, найденного при разряде (а) и заряде (б), а также ёмкости ЛСЯ от количества циклов (в). В легенде указана глубина разряда (а) и заряда (б) ячейки

(электрохимическим превращениям серы), ниже, чем сопротивление, соответствующее низковольтным площадкам (электрохимическим превращениям полисульфидов лития). Это указывает на более высокие константы скоростей электрохимического окисления и восстановления серы, чем полисульфидов лития.

Для ЛСЯ характерно снижение ёмкости и изменение внутреннего сопротивления (рис. 4) в процессе длительного зарядно-разрядного циклирования [32, 33]. Формы кривых изменения внутренних сопротивлений ЛСЯ в зависимости от количества циклов измеренных в одном и том же зарядовом состоянии на стадии разряда (рис. 4, а) и на стадии заряда (рис. 4, б) существенно различаются.

Первоначальный (до 15–20-го цикла) спад разрядной ёмкости ЛСЯ (0.7–1.5% за цикл относительно разрядной ёмкости на 1-м цикле, рис. 4, в) сопровождается увеличением их внутреннего сопротивления, измеренного на стадии разряда и заряда (рис. 4, а, б). Внутреннее сопротивление ячейки, измеренное при разряде на первом цикле, выше, чем измеренное при разряде на втором цикле.

Вероятно, что первоначальное увеличение сопротивления ЛСЯ обусловлено формированием поверхностной пассивирующей плёнки на литиевом электроде, а также перераспределением активного компонента по объёму положительного электрода.

После 15–20-го цикла скорость снижения ёмкости стабилизируется и составляет примерно 0.2–0.4% за цикл относительно разрядной ёмкости на первом цикле. При этом внутреннее сопротивление ячеек, измеренное в процессе заряда и разряда, слабо увеличивается. С 60-го цикла внутреннее сопротивление, измеренное на стадии разряда (рис. 4, а), несколько понижается и со 120-го цикла начинает вновь возрастать. Внутреннее сопротивление, измеренное на стадии заряда, постоянно увеличивается, отличается только скорость его изменения (рис. 4, б).

Различия в динамике изменения сопротивлений ЛСЯ при разряде и заряде (см. рис. 4), вероятно, обусловлены различиями в свойствах твёрдых продуктов, образующихся при заряде и разряде, и характере их распределения по объёму положительного электрода. При разряде образуется сульфид лития, который обладает меньшей плотностью (1.63 г/см^3), чем элементарная сера (2.07 г/см^3). Поэтому сульфид лития занимает больший электродный объём, чем сера, и сильнее пассивирует положительный электрод. Особенно сильно пассивация сказывается на свойствах положительного электрода после продолжительного циклирования, так как

при длительном циклировании протекают процессы, необратимо ухудшающие физические свойства электрода.

При заряде образуется элементарная сера, которая благодаря своей большей плотности в меньшей степени пассивирует положительный электрод. Поэтому свойства заряженного положительного электрода в процессе длительного циклирования изменяются незначительно.

ВЫВОДЫ

Показана возможность измерения внутреннего сопротивления ЛСЯ по точке характерного минимума на годографе импеданса (0.035–5 Гц), полученного импульсным методом с гальваностатическим возмущением образца.

Установлено, что для ЛСЯ независимо от степени заряда импеданс в полосе частот 0.035–5 Гц слабо зависит от частоты, является практически активным и соответствует сумме сопротивлений электролита и электродных реакций.

Предложенным методом изучено изменение внутреннего сопротивления ЛСЯ в зависимости от степени заряда и разряда. Показано, что внутреннее сопротивление ЛСЯ максимально в точке, соответствующей переходу между высоковольтной и низковольтной площадками как на зарядных, так и на разрядных кривых. Наиболее сильное увеличение внутреннего сопротивления ЛСЯ происходит на начальных этапах циклирования.

Обнаружено, что внутреннее сопротивление ЛСЯ в одном и том же зарядовом состоянии определяется способом достижения данного зарядового состояния. Это связано с различием в свойствах продуктов электрохимических реакций, образующихся в положительном электроде при заряде (сера, $\rho = 2.07 \text{ г/см}^3$) и разряде (сульфид лития, $\rho = 1.63 \text{ г/см}^3$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobayashi Y., Miyashiro H., Kumai K., Takei K., Iwahori T., Uchid, I. // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149. P. A978–A982.
2. Verband der Automobilindustrie. URL: <http://www.vda.de> (дата обращения: 27.05.2013).
3. Min G. G., Ko Y., Kim T.-H., Song H.-K., Kim S. B., Park S.-M. // J. Electrochem. Soc. 2011. V158. P. A1267–A1274.
4. Schweiger H.-G., Obeidi O., Komesker O., Raschke A., Schiemann M., Zehner C., Gehnen M., Keller M., Birke P. // Sensors. 2010. Vol. 10. P. 5601–5625.
5. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
6. Гольденберг Л. М., Матюшкин Б. Д., Поляк М. Н. Цифровая обработка сигналов. М.: Радио и связь, 1985.
7. Solatron Analytical. URL: www.solatronanalytical.com (дата обращения: 27.05.2013).
8. Goldman S. Transformation calculus and electrical transient. New York: Prentice-Hall, 1949. 439 p.
9. Barsoukov E., Ryu S. H., Lee H. // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 536. P. 109–122.
10. Мочалов С. Э., Колосницын В. С. // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 1. С.60–63.
11. Yuan L., Qiu X., Chen L., Zhu W. // J. Power Sources. 2009. Vol. 189. P. 127–132.
12. Ahn W., Kim K.-N., Jung K.-N., Shin K.-H., Jin C.-S. // J. Power Sources. 2012. Vol. 202. P. 394–399.
13. Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Мочалов С. Э. // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 7. С. 845–850.
14. Choi J.-W., Kim J.-K., Cheruvally G., Ahna J.-H., Ahn H.-J., Kim K.-W. // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 2075–2082.
15. Zheng W., Liu Y. W., Hua X. G., Zhang C. F. // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 1330–1335.
16. Rao M., Geng X., Li X., Hua S., Li W. // J. Power Sources. 2012. Vol. 212. P. 179–185.
17. Wang J., Chen J., Konstantinov K., Zhao L., Ng S. H., Wang G. X., Guo Z. P., Liu H. K. // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 4634–4638.
18. Zhang B., Lai B. C., Zhou Z., Gao X. P. // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 3708–3713.
19. Chen J. J., Jia X., She Q. J., Wang C., Zhang Q., Zheng M. S., Dong Q. F., Chen J. J. // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. P. 8062–8066.
20. Yuan L., Yuan H., Qiu X., Chen L., Zhu W. // J. Power Sources. 2009. Vol. 189. P. 1141–1146.
21. Wang J. Z., Lu L., Choucair M., Stride J. A., Xu X., Liu H. K. // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 7030–7034.
22. Rao M., Song X., Cairns E. J. // J. Power Sources. 2012. Vol. 205. P. 474–478.
23. Agostini M., Latini A., Panero S., Sun Y. K., Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. iss. 4. P. A390–A395.
24. Choi Y. J., Chung Y. D., Baek C. Y., Kim K. W., Ahn H. J., Ahn J. H. // J. Power Sources. 2008. Vol. 184. P. 548–552.
25. Liang X., Wen Z., Liu Y., Zhang H., Huang L., Jin J. // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 3655–3658.
26. Ryu H. S., Ahn H. J., Kim K. W., Ahn J. H., Cho K. K., Nam T. H., Kim J. U., Cho G. B. // J. Power Sources. 2006. Vol. 163. P. 201–206.
27. Dominiko R., Demir-Cakan R., Morcrette M., Tarascon J. M. // Electrochem. Comm. 2011. Vol. 13. P. 117–120.
28. Kumaresa K., Mikhaylik Y., White R. E. // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. iss. 8. P. A576–A582.
29. Diao Y., Xie K., Xiong S., Hong X. // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. iss. 4. P. A421–A425.
30. Hagen M., Schiffels P., Hammer M., Dörfler S., Tübke J., Hoffmann M. J., Althue H., Kaskel S. // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. iss. 8. P. A1205–A1214.
31. Li Y., Zhan H., Liu S., Huang K., Zhou Y. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 2945–2949.
32. Колосницын В. С., Карасева Е. В. // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 5. С. 548–552.
33. Zhang S. S. // J. Power Sources. 2013. Vol. 231. P. 153–162.