

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 61–67

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 61–67

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-61-67>, EDN: АКВОХН

Научная статья

УДК 544.6:521.3

О МЕХАНИЗМЕ ДЕГРАДАЦИИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова^{1,2}, С. А. Ли², А. М. Скундин^{1,2✉}

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Россия, 111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, профессор кафедры Химии и электрохимической энергетики, заведующий лабораторией, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Ли Сергей Андреевич, аспирант, li.sergey99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, профессор кафедры Химии и электрохимической энергетики, главный научный сотрудник, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Аннотация. Методом нормированных гальваностатических кривых, а также на основании изменений потенциалов полужаряда и полуразряда электрода на основе композита серы с восстановленным оксидом графена установлено, что основной причиной деградации электрода при циклировании является потеря активного материала (за счёт челночного переноса полисульфидов и серы с положительного электрода на отрицательный литиевый электрод).

Ключевые слова: литий-серный аккумулятор, восстановленный оксид графена, нормированные гальваностатические кривые, деградация при циклировании, челночный перенос

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Кулова Т. Л., Ли С. А., Скундин А. М. О механизме деградации литий-серных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 61–67. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-61-67>, EDN: АКВОХН

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

Article

On degradation mechanism of lithium-sulfur batteries

T. L. Kulova^{1,2}, S. A. Li², A. M. Skundin^{1,2✉}

¹National Research University “MPEI”

14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

²A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

31-4 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

Tatiana L. Kulova, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Sergey A. Li, li.sergey99@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>

Alexander M. Skundin, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Abstract. Using the method of normalized galvanostatic curves, as well as taking into account the changes in the half-charge and half-discharge potentials of an electrode, the latter based on a sulfur composite with reduced graphene oxide, it was established that the main reason for electrode degradation during cycling was the loss of active material (due to the shuttle transfer of polysulfides and sulfur from the positive electrode to the negative lithium one).

Keywords: lithium-sulfur battery, reduced graphene oxide, normalized galvanostatic curves, degradation during cycling, shuttle transfer

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Kulova T. L., Li S. A., Skundin A. M. On degradation mechanism of lithium-sulfur batteries. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 61–67 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-61-67>, EDN: AKBOXH

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

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что разработка литий-серных аккумуляторов сталкивается с проблемой их деградации, т. е. падения ёмкости при циклировании. В литературе обсуждаются разные причины и механизмы деградации, в том числе, потеря активного материала, что эквивалентно саморазряду, а также различные пассивационные явления, приводящие к росту поляризации. Причинами потери активного материала могут быть челночный перенос полисульфидов, а также инкапсулирование серы и полисульфидов в порах положительного электрода и осаждение полисульфидов на отрицательном электроде [1–9]. Челночный перенос рассматривается как главный механизм потери активного материала, и он не приводит к росту поляризационного сопротивления. В то же время осаждение твёрдых полисульфидов лития как на положительном, так и на отрицательном электродах сопряжено с ростом поляризации (по крайней мере, омической) [2, 4, 6]. В работе [10] было установлено, что в челночном переносе (приводящем к саморазряду) наряду с полисульфидами может участвовать сера, имеющая заметную растворимость в электролите литий-серного аккумулятора. В этой работе проводилось вольтамперометрическое исследование электродов, представляющих из себя композит серы и сажи Ketjen Black EC300J (Arzo Nobel Chemical Inc., США). Деградация при циклировании таких электродов была значительной – удельная ёмкость со 2-го по 35-й цикл упала с 900 до 70 мА·ч/г.

В настоящей работе исследовалась деградация при циклировании более прогрессивных электродов на основе композита серы с восстановленным оксидом графена.

(Графен или восстановленный оксид графена становится в последнее время популярным видом углеродной добавки в серный электрод [3, 8, 11–15].) Для диагностики механизма деградации был использован метод нормированных гальваностатических зарядных и разрядных кривых, предложенный в работе [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активные массы серных электродов получались двумя способами. В первом случае восстановленный оксид графена (ВОГ) смешивали с порошком серы (Sigma-Aldrich, США) в соотношении 1:3.5 по массе, помещали в тефлоновый реактор в атмосфере сухого аргона, герметично закрывали и помещали в печь на 12 ч при 155°C. Полученный композит соединяли с полимерным связующим PVDF Kynar LGB-2 (Arkema, Франция), предварительно растворённым в N-метилпирролидоне (Sigma-Aldrich, США). Во втором случае смешивали 70% порошка серы, 20% сажи Ketjen Black EC300J (Sigma-Aldrich, США) и 10% PVDF, предварительно растворённого в N-метилпирролидоне. Более подробно метод приготовления активной массы из серы и сажи Ketjen Black EC300J (Sigma-Aldrich, США) описан в [10]. Массовая загрузка серы в обеих массах составляла 70%.

Полученные активные массы наносили на электроды из нержавеющей стали размерами 15×15 мм, высушивали до испарения N-метилпирролидона, прессовали давлением 2000 кг/см² и сушили под вакуумом при температуре 50°C в течение 16 ч для удаления остатков воды.

Для электрохимических испытаний собирались трёхэлектродные ячейки с сер-

ным рабочим электродом, литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. Электроды разделялись между собой сепаратором из нетканного полипропилена толщиной 20 мкм. Схема электрохимической ячейки показана на рис. 1.

В собранную ячейку через отверстие с винтовой пробкой заливали 0.3 см^3 1 М раствора $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ в смеси диоксолана и диметоксиэтана в соотношении 1:1 по объему в качестве электролита.

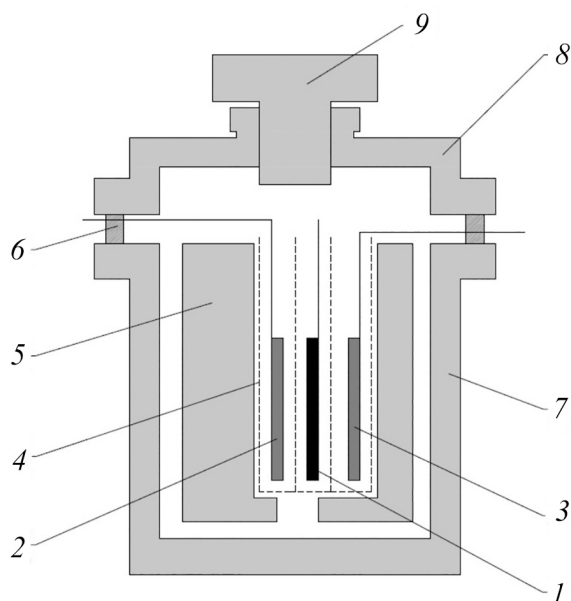


Рис. 1. Схема трёхэлектродной электрохимической ячейки: 1 – рабочий электрод, 2 – вспомогательный электрод, 3 – электрод сравнения, 4 – сепаратор, 5 – вкладыш, 6 – резиновая прокладка, 7 – корпус ячейки, 8 – крышка, 9 – винтовая пробка

Fig. 1. The scheme of a three-electrode electrochemical cell: 1 – main electrode, 2 – auxiliary electrode, 3 – reference electrode, 4 – separator, 5 – insert, 6 – rubber gasket, 7 – cell body, 8 – cover, 9 – screw type plug

Зарядно-разрядные гальваностатические кривые измерялись на многоканальном потенциостате-гальваностате Р-20Х8 (Electro Chemical Instruments, Россия) удельным током 208 мА/г серы в диапазоне потенциалов 1400–2800 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зарядные (анодные) и разрядные (катодные) кривые сер-

ного электрода на основе композита серы и ВОГ, полученные при токе 1.8 мА. В расчёте на исходную навеску активного материала это составляет 208 мА/г серы. Зарядные и разрядные кривые серного электрода с использованием Ketjen Black EC300J приведены в предыдущей публикации [10], и здесь их форма не рассматривается.

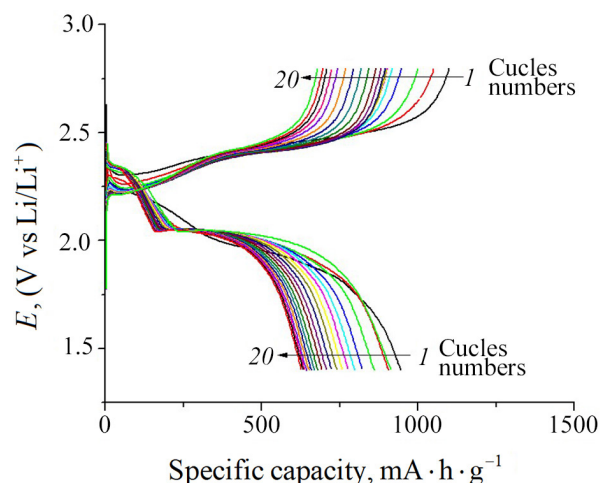


Рис. 2. Зарядные и разрядные гальваностатические кривые серного электрода на основе композита серы и ВОГ в натуральных координатах. Ток 1.8 мА. Ёмкость рассчитана на массу серы. Указаны номера циклов (цвет онлайн)

Fig. 2. Charge and discharge galvanostatic curves of the sulfur electrode based on sulfur composite and rGO in natural coordinates. The current is 1.8 mA. The specific capacity is calculated for the mass of sulfur. The numbers of the cycles are indicated (color online)

Характер гальваностатических кривых, показанных на рис. 2, в общем типичен для серного электрода. Видно, что по мере циклирования ёмкость электрода уменьшается. Абсолютные значения ёмкости, полученные в настоящей работе для электрода на основе композита серы с восстановленным оксидом графена, оказались заметно выше, чем для электрода на основе смеси серы с сажей, описанного в работе [10]. На рис. 3 приводится сравнение спада ёмкости при циклировании для двух упомянутых электродов. Следует подчеркнуть, что в обоих случаях использовался

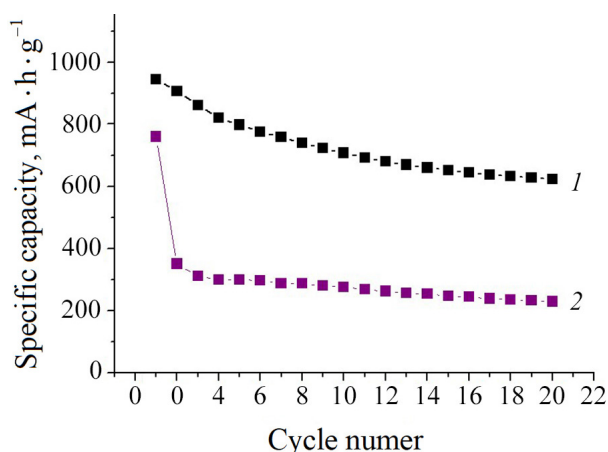


Рис. 3. Изменение разрядной (катодной) ёмкости при циклировании для электродов на основе композита серы с восстановленным оксидом графена (1) и для электрода на основе смеси серы с сажей (2). Кривая (2) построена по данным рис. 1, а из [10]

Fig. 3. Evolution of the discharge (cathode) capacity during cycling for the electrodes based on sulfur reduced graphene oxide composite (1) and for the electrode based on the mixture of sulfur and carbon black (2). The curve (2) is drawn according to the data in Fig. 1, a in [10]

один и тот же электролит и одна и та же конструкция ячейки, так что различие в гальваностатическом поведении было связано именно с различием в составе электрода.

На рис. 4 приведены гальваностатические кривые, перестроенные в относитель-

ных координатах. Здесь для каждой кривой за единицу ёмкости принято максимальное значение, достигнутое в конце анодного или катодного хода. Для удобства восприятия приведены отдельные графики для катодных и анодных кривых. Первый цикл, форма кривых которого сильно отличается от формы кривых последующих циклов, здесь не учтён.

Как видно, гальваностатические кривые в нормированных координатах для всех циклов практически совпадают, что может служить подтверждением вывода о том, что основной причиной деградации при циклировании является убыль активного материала, а не рост поляризации. В пользу этого вывода говорит также и непосредственное измерение поляризации при гальваностатических измерениях. В качестве меры поляризации были приняты значения потенциала в середине разрядных и зарядных кривых $E_{1/2}$. На рис. 5, а приведены эти значения для анодных и катодных кривых (исключая 1-й цикл). Видно, что эти потенциалы незначительно изменяются на первых пяти-шести циклах, а затем остаются практически постоянными. Ещё нагляднее это положение видно на рис. 5, б, где показано изменение разности потенциалов полужаря-

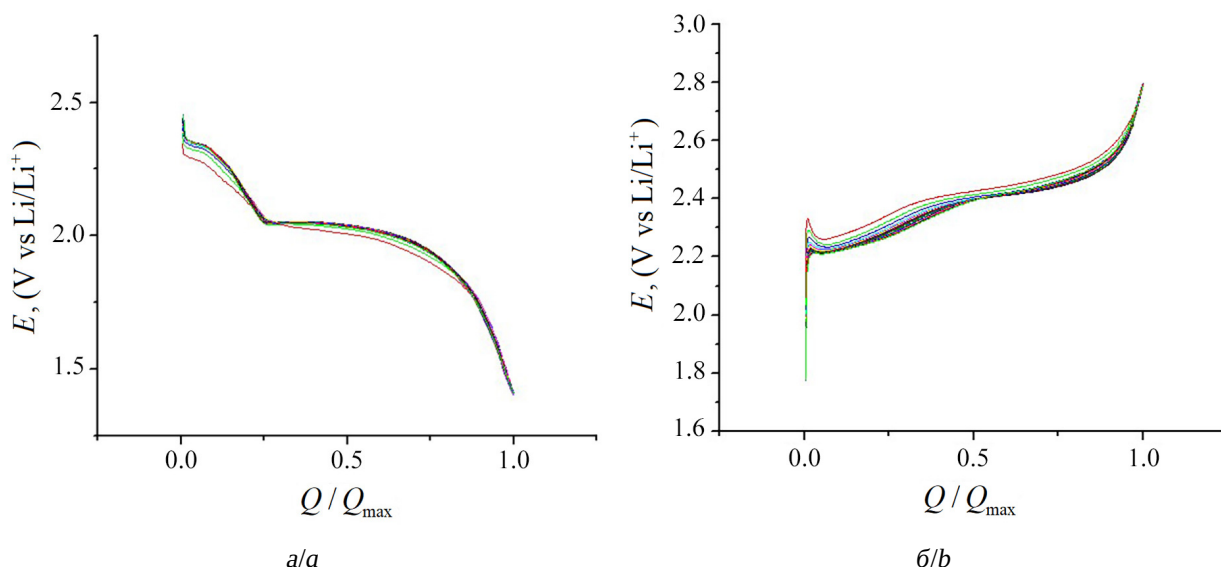


Рис. 4. Гальваностатические разрядные (а) и зарядные (б) кривые в нормированных координатах (цвет онлайн)

Fig. 4. Galvanostatic discharge (a) and charge (b) curves in normalized coordinates (color online)

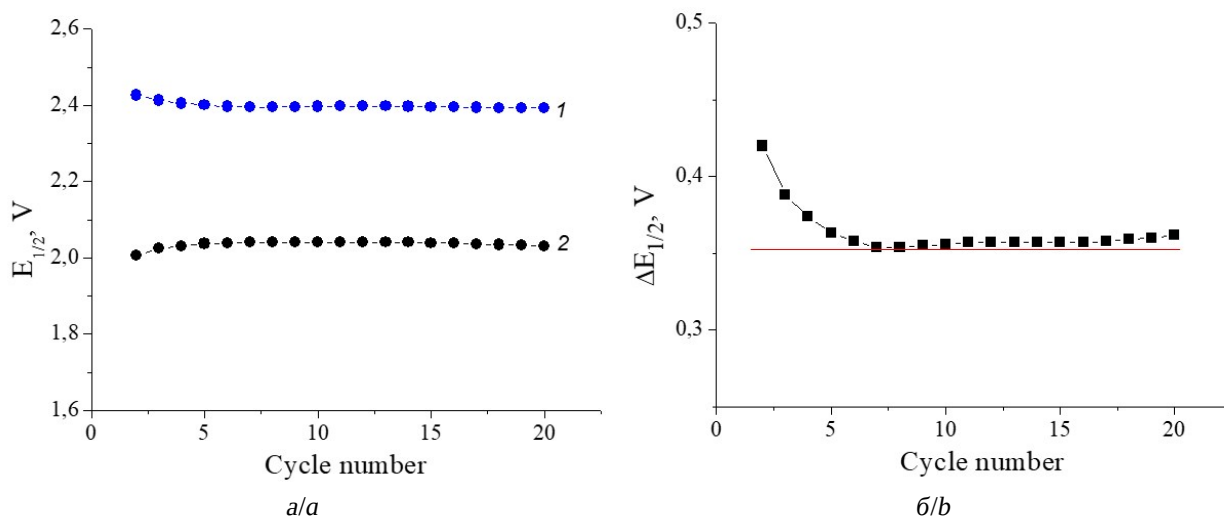


Рис. 5. Изменение потенциалов полузаряда (1) и полуразряда (2) при циклировании (а); изменение разности потенциалов полузаряда и полуразряда (б)

Fig. 5. Evolution of “half-charge” (1) and “half-discharge” (2) potentials during cycling (a); evolution of potentials difference (b)

да и полуразряда при циклировании. Здесь для удобства сравнения проведена горизонтальная черта, позволяющая оценить незначительный рост разности потенциалов после 7-го цикла.

За период с 7-го по 20-й цикл разрядная ёмкость снизилась с 757 до 622 мА·ч/г, т. е. примерно на 18%. За это же время разность потенциалов полузаряда и полуразряда возросла всего на 4 мВ, т. е. на 1%, что подтверждает ничтожность вклада изменения поляризации в деградацию серного электрода при циклировании. За период со 2-го по 7-й цикл разность потенциалов полузаряда и полуразряда снизилась с 0.420 до 0.354 В, т. е. на 66 мВ, что не может приводить к деградации ёмкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено циклическое гальваностатическое исследование положительного электрода на основе композита серы с вос-

становленным оксидом графена. Установлено, что такой электрод обеспечивает более высокую ёмкость, чем электрод на основе смеси серы с сажей Ketjen Black EC300J. Причины благоприятного влияния графена (восстановленного оксида графена) как углеродной составляющей серного электрода до конца не ясны, хотя обсуждаются в литературе (см., например, обзор [3]). Можно предполагать, что такое влияние связано не столько с особой структурой графена, сколько с наличием поверхностных групп на его поверхности. Методом нормированных гальваностатических кривых, а также на основании изменений потенциалов полузаряда и полуразряда установлено, что основной причиной деградации электрода при циклировании является потеря активного материала (за счёт челночного переноса полисульфидов и серы с положительного электрода на отрицательный литиевый электрод).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосницын В. С., Карасёва Е. В. Литий-серные аккумуляторы. Проблемы и решения // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 548–552.

2. Ji X., Nazar L. F. Advances in Li–S batteries // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 9821–9826. <https://doi.org/10.1039/B925751A>

3. Yang Y., Zheng G., Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 3018–3032. <https://doi.org/10.1039/C2CS35256G>
4. Song M., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 2186–2204. <https://doi.org/10.1039/C2NR33044J>
5. Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H., Zu C., Su Y.-S. Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
6. Wild M., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescu M., Offer G. J. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8, iss. 12. P. 3477–3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>
7. Kang W., Deng N., Ju J., Li Q., Wu D., Ma X., Li L., Naebe M., Cheng B. A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. P. 16541–16588. <https://doi.org/10.1039/C6NR04923K>
8. Li G., Wang S., Zhang Y., Li M., Chen Z., Lu J. Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. Art. 1705590. <https://doi.org/10.1002/adma.201705590>
9. Zhu L., Zhang X., Zhang J., Ren H., Yao Y., Wang M., Song Y. A review on sulfur-based composite cathode materials for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects // *J. Alloys Compd.* 2025. Vol. 1010. Art. 178282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178282>
10. Кулова Т. Л., Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Возможные причины деградации литий-серных аккумуляторов // *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 203–210. <https://doi.org/10.31857/S0424857022050085>
11. Ji L., Rao M., Zheng H., Zhang L., Li Y., Duan W., Guo J., Cairns E. J., Zhang Y. Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. P. 18522–18525. <https://doi.org/10.1021/ja206955k>
12. Evers S., Nazar L. F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: A cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 1233–1235. <https://doi.org/10.1039/C2CC16726C>
13. Li N., Zheng M., Lu H., Hu Z., Shen C., Chang X., Ji G., Cao J., Shi Yi. High-rate lithium–sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 4106–4108. <https://doi.org/10.1039/C2CC17912A>
14. Zhao M., Zhang Q., Huang J., Tian G., Nie J., Peng H., Wei F. Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium–sulphur batteries // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. Art. 3410. <https://doi.org/10.1038/ncomms4410>
15. Yu M., Wang A., Tian F., Song H., Wang Y., Li C., Hong J., Shi G. Dual-protection of a graphene-sulfur composite by a compact graphene skin and an atomic layer deposited oxide coating for a lithium-sulfur battery // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 5292–5298. <https://doi.org/10.1039/C5NR00166H>
16. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2011-11-4-171-178>

REFERENCES

1. Kolosnitsyn V. S., Karaseva E. V. Lithium–Sulfur Batteries: Problems and Solutions. *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 44, pp. 548–552. <https://doi.org/10.1134/S1023193508050029>
2. Ji X., Nazar L. F. Advances in Li–S batteries. *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, pp. 9821–9826. <https://doi.org/10.1039/B925751A>
3. Yang Y., Zheng G., Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 3018–3032. <https://doi.org/10.1039/C2CS35256G>
4. Song M., Cairns E. J., Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 2186–2204. <https://doi.org/10.1039/C2NR33044J>
5. Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H., Zu C., Su Y.-S. Rechargeable lithium–sulfur batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
6. Wild M., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescu M., Offer G. J. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, iss. 12, pp. 3477–3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>
7. Kang W., Deng N., Ju J., Li Q., Wu D., Ma X., Li L., Naebe M., Cheng B. A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 16541–16588. <https://doi.org/10.1039/C6NR04923K>
8. Li G., Wang S., Zhang Y., Li M., Chen Z., Lu J. Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, art. 1705590. <https://doi.org/10.1002/adma.201705590>
9. Zhu L., Zhang X., Zhang J., Ren H., Yao Y., Wang M., Song Y. A review on sulfur-based composite cathode materials for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *J. Alloys Compd.*, 2025,

vol. 1010, art. 178282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178282>

10. Kulova T. L., Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. Possible causes of lithium–sulfur battery degradation. *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, pp. 391–397. <https://doi.org/10.1134/S102319352205007X>

11. Ji L., Rao M., Zheng H., Zhang L., Li Y., Duan W., Guo J., Cairns E. J., Zhang Y. Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, pp. 18522–18525. <https://doi.org/10.1021/ja206955k>

12. Evers S., Nazar L. F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: A cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content. *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, pp. 1233–1235. <https://doi.org/10.1039/C2CC16726C>

13. Li N., Zheng M., Lu H., Hu Z., Shen C., Chang X., Ji G., Cao J., Shi Yi. High-rate lithium–sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide

coating. *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, pp. 4106–4108. <https://doi.org/10.1039/C2CC17912A>

14. Zhao M., Zhang Q., Huang J., Tian G., Nie J., Peng H., Wei F. Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium–sulphur batteries. *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, art. 3410. <https://doi.org/10.1038/ncomms4410>

15. Yu M., Wang A., Tian F., Song H., Wang Y., Li C., Hong J., Shi G. Dual-protection of a graphene–sulfur composite by a compact graphene skin and an atomic layer deposited oxide coating for a lithium–sulfur battery. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 5292–5298. <https://doi.org/10.1039/C5NR00166H>

16. Kulova T. L., Skundin A. M. The simple tool for diagnostics of electrode degradation causes upon cycling of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian) <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2011-11-4-171-178>

Поступила в редакцию 27.03.2025; одобрена после рецензирования 20.04.2025;
принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 27.03.2025; approved after reviewing 20.04.2025;
accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025