

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА: МОДЕЛЬ РАВНОВЕЛИКИХ ЗЕРЕН, ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ РАЗРЯДА, РАСЧЕТ ХАРАКТЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Ю.Г. Чирков, В.И. Ростокин\*, А.М. Скундин

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им.  
А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\* Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва,  
Россия

Проведено компьютерное моделирование работы отрицательного электрода (анода) литий-ионного аккумулятора. В соответствии с рекомендациями теории пористых электродов выполнена полная программа исследований: изучалась «модель равновеликих зерен двух типов», исследованы перколяционные свойства активного слоя анода, рассчитаны величины эффективных коэффициентов для электро- и массопереноса, представлена полная система уравнений, описывающих работу анода. Детально рассмотрены два частных гальваностатических режима разряда анода: «идеальный» анод и анод с наноразмерными зёрнами. Рассчитаны рабочие параметры анода: оптимальная объемная концентрация графита в активном слое, толщина активного слоя, время полного разряда анода, его удельная электрическая емкость и поляризация границы раздела графит/электролит на поверхности активный слой/межэлектродное пространство. Продемонстрирована желательность работы с анодами, имеющими наноразмерные зёрна и электролит с повышенной удельной проводимостью.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, отрицательный электрод (анод), «идеальный анод», анод с наноразмерными зёрнами, гальваностатический режим разряда, теория пористых электродов, компьютерное моделирование, модель равновеликих зерен, теория перколяции, кластерная проводимость, интерколирование

## Постановка проблемы

Основная трудность исследования механизма работы любого химического источника тока, будь то первичный источник, аккумулятор или топливный элемент [1], связана с необходимостью понимания того, как функционируют активные массы (активные слои) его электродов. Здесь помощь оказывают представления, развитые в особой дисциплине – теории пористых электродов. Эта теория своим бурным развитием обязана успехам в создании водородно-кислородных топливных элементов, когда

потребовалось приложить особые усилия по организации в активных слоях электродов (катодов, в первую очередь) так называемой «трехфазной границы» - области, где встречаются все участники электрохимического процесса: газ, жидкий электролит и металл (катализатор) [2].

Пористые электроды – важнейший элемент многих типов промышленных электрохимических устройств: топливных элементов, электролизеров, установок для электросинтеза и т.д. Для получения высоких габаритных токов или наработки достаточного количества целевого продукта в пористом электроде необходимо организовать каналы для непрерывной подачи в зону, где в основном и происходит электрохимический процесс, всех необходимых его участников – реагентов, ионов и электронов.

Как правило, пористый электрод представляет собой набор компонентов, случайным образом распределенных в активном слое. Эффективное функционирование пористого электрода требует образования в активной массе, как минимум, двух кластеров частиц, осуществляющих подвод/отвод ионов и электронов. Поэтому главным при теоретическом изучении механизма действия пористых электродов должно стать исследование связности в пространстве структурных элементов разной природы, участвующих в организации электрохимического процесса. Таким образом, на первый план выходит необходимость обращения к такому разделу математики и теоретической физики, как теория перколяции [3].

Компьютерное моделирование пористого электрода того или иного типа складывается из ряда последовательных этапов:

1. Необходимости учета характерных особенностей способа приготовления активной массы пористого электрода; четкого представления, как устроены каналы подачи в активную массу всех участников электрохимического процесса.
2. Создания компьютерной модели структуры пористого электрода.
3. Исследования перколяционных свойств такой компьютерной модели.
4. Определения величины эффективных коэффициентов (электронной и ионной проводимостей, коэффициента диффузии и т.д.) активного слоя.
5. Вывода системы уравнений, адекватно описывающих совокупность процессов, идущих в активном слое.
6. Расчета основных габаритных характеристик пористого электрода.
7. Проведения оптимизации работы исследуемого электрода.

С этих позиций в данном и последующих исследованиях будем проводить компьютерное моделирование работы отрицательного электрода (далее будем именовать его анодом) литий-ионного аккумулятора.

Конечная цель исследования – по имеющимся характеристикам основных компонентов анода литий-ионного аккумулятора и по заданной величине тока разряда определить оптимальные рабочие параметры анода литий-ионного аккумулятора.

В качестве рабочих параметров принимаются: оптимальная объемная концентрация графита в активном слое, толщина активного слоя, время полного разряда, отдаваемая электрическая емкость и поляризация. В качестве характеристик выступают: средний размер зерен графита, максимальная концентрация лития в графите, ток обмена системы  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , коэффициент диффузии атомов лития в графите и удельная проводимость электролита в активной массе.

### **Модель равновеликих зерен**

Литий-ионные аккумуляторы отсчитывают свою историю с начала девяностых годов прошлого века, и практически все это время продолжают исследования по математическому моделированию особенностей их работы. Моделирование литий-ионных аккумуляторов во всех случаях основывалось на общих представлениях об электрохимических системах с пористыми электродами (см., например, [4]).

В подавляющем большинстве работ литий-ионный аккумулятор представляют как сборку, состоящую из двух пористых электродов, между которыми заключен электролит (обычно, матричный). Как правило, электрохимически активные компоненты анода моделируют системой равновеликих шаров. В моделях чаще всего учитываются замедленная диффузия атомов лития в твердой фазе активного вещества, замедленная реакция разряда ионов (собственно электрохимическая стадия электродного процесса), омическое сопротивление электролита (как в электролитной матрице, так и в порах электродов).

В настоящей работе для простоты рассматривается вариант двухфазного электрода, содержащего только зерна активного вещества и электролит (т.е. наличие связующего агента не учитывается). Для определенности предполагается, что активным веществом отрицательного электрода является графит. Существенным в настоящей модели является также учет перколяции, как необходимого фактора, обеспечивающего функционирование анода.

Будем для активной массы анода пользоваться предложенной в работах по компьютерному моделированию катодов водородно-кислородных топливных элементов с

твердым полимерным электролитом моделью структуры активного слоя химического источника тока – моделью равновеликих зерен (рис.1) [5, 6].

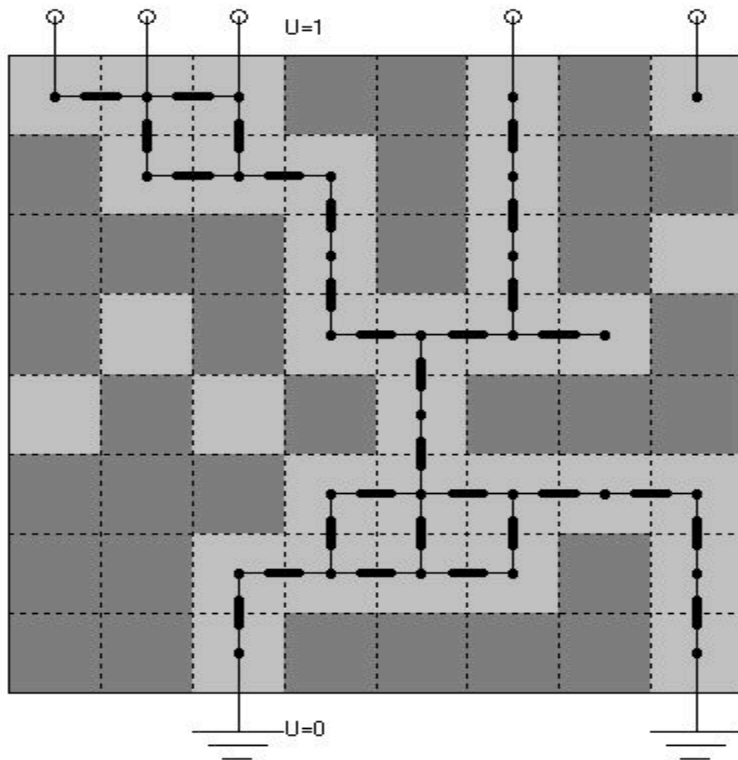


Рис.1

Рис.1. Модель равновеликих зерен. Зерна электролита – светло-серые, зерна графита с атомами лития – темно-серые.

На рис.1 зерна графита с атомами лития – темно-серые, зерна электролита – светло-серые. Будем далее считать, что

$$g + g_1 = 1, \tag{1}$$

где  $g$  – доля объема активного слоя, приходящаяся на зерна графита,  $g_1$  – доля объема активного слоя, приходящаяся на электролит.

Рассмотрим трехмерную модель. Будем считать, что плоскость, отделяющая коллектор тока от активного слоя, имеет координату  $y = \Delta$  ( $\Delta$  – толщина активного слоя анода), а плоскость, отделяющая активный слой от межэлектродного пространства, имеет координату  $y = 0$ .

Все зерна графита и зерна электролита одинаковы, представляют собой микрокубики с ребрами длиной  $L$ . Таким образом, с точки зрения теории перколяции [3] в модели равновеликих зерен приходится иметь дело с кубической решеткой узлов.

### Определение структурных параметров

Перколяционные свойства изучаемой компьютерной модели равновеликих зерен (третий пункт программы исследований пористого электрода, означенной при постановке проблемы) детально анализировались в [5, 6]. В аноде для его нормального функционирования должны быть организованы электронный (совокупность связанных между собой зерен графита) и ионный (совокупность связанных между собой зерен электролита) перколяционные кластеры.

Выведем формулы для расчета в активном слое анода всех входящих в уравнения эффективных коэффициентов (четвертый пункт программы исследований пористого электрода). Речь пойдет о приведенной удельной поверхности контакта электронного и ионного перколяционных кластеров  $SL$  (здесь совершается электрохимический процесс), о приведенной эффективной проводимости  $k^*$  ионного перколяционного кластера (зерна электролита) и приведенного эффективного коэффициента диффузии атомов лития  $D^*$  в электронном перколяционном кластере (зерна графита).

Очевидно, что до достижения в кубической решетке узлов порога перколяции ( $g_1^*$ ), до критической величины концентрации зерен электролита [7]

$$g_1 = g_1^* = [(1 + 2^{1/2})^{1/3} + (1 - 2^{1/2})^{1/3}]/2 = 0.298 \quad (2)$$

ионный перколяционный кластер еще не сформировался, поэтому в области  $0 \leq g_1 \leq 0.3$  параметры  $k^*$  и  $S$ , а вместе с ними и генерируемый в аноде ток  $I$  практически равны нулю; ток равен нулю и в области  $0.7 \leq g_1 \leq 1.0$ , так как здесь еще не сформирован электронный перколяционный кластер ( $g \leq 0.3$ ).

Специально проведенные исследования [5, 6] показали, что вблизи порога перколяции перколяционный кластер еще слабо развит. Он не способен охватить полностью весь объем активного слоя анода, и поэтому не может обеспечить полноценную подачу к зернам графита электронов или ионов.

Дело в том, что в транспорте электронов или ионов реально принимают участие не все зерна соответствующего перколяционного кластера, а лишь их часть. Известно, что в перколяционном кластере можно выделить его «ствол» (еще говорят о «скелете»), который и ответственен за транспорт ионов лития или электронов, и остальную часть элементов перколяционного кластера – его «крону».

Учитывая такую природу перколяционного кластера, область разумных значений для параметра  $g$ , значений, при которых ток анода становится уже отличным от нуля, должна быть заключена не в пределах  $0.3 < g < 0.7$ , а в выбранной с некоторой долей условности более узкой области

$$0.35 \leq g \leq 0.65. \quad (3)$$

Подчеркнем это важное обстоятельство еще раз: сформированными электронный и ионный перколяционные кластеры можно считать не при значении  $g = 0.3$  (для электронного кластера) и не при значении  $g_1 = 0.3$  (для ионного кластера), а соответственно при  $g = 0.35$  и при  $g_1 = (1 - 0.65) = 0.35$ .

Воспользуемся теперь результатами проведенных в [5, 6] компьютерных перколяционных расчетов в модели равновеликих зерен. Там проводилось моделирование структуры и изучение перколяционных свойств активного слоя пористого электрода из зерен двух типов. При этом определялись величины  $SL$ ,  $k^*$ ,  $D^*$ . Их зависимость от объемной доли зерен графита в активном слое анода представлена в табл.1.

Табл.1

**Таблица 1.** Зависимость эффективных коэффициентов электронного и ионного перколяционных кластеров от объемной доли зерен графита  $g$

$G$	$SL$	$k^*$	$D^*$
0.65	0.907	$6.1 \times 10^{-3}$	0.304
0.60	1.197	$2.6 \times 10^{-2}$	0.231
0.55	1.325	$6.1 \times 10^{-2}$	0.166
0.50	1.362	0.109	0.109
0.45	1.325	0.166	$6.1 \times 10^{-2}$
0.40	1.197	0.231	$2.6 \times 10^{-2}$
0.35	0.907	0.304	$6.1 \times 10^{-3}$

Как видно, удельная поверхность контакта электронного и ионного перколяционных кластеров  $S$  достигает максимума при  $g = 0.5$ . Естественно, приведенная эффективная проводимость в ионном перколяционном кластере  $k^*$  с уменьшением параметра  $g$  может возрасти до максимально возможного значения  $k^* = 1$  (при  $g = 0$ ), а приведенный эффективный коэффициент диффузии  $D^*$  в электронном перколяционном кластере при  $g = 0.3$  становится практически равным нулю.

### Система уравнений

Приступим теперь к пятому пункту программы исследований пористого электрода – к выводу уравнений, описывающих в пространстве и во времени ход идущих в активном слое анода процессов.

В начальный момент времени (при  $t = 0$ ) все зерна имеют концентрацию атомов лития  $c_0$ , затем, при разряде анода, концентрация атомов лития начинает снижаться. Приведенное значение концентрации лития в зернах графита  $\check{c} = c/c^*$ , где  $c^*$  - максимально возможная концентрация лития.

Будем полагать, что плотность тока  $j$ , генерируемого на границе ионного (совокупность связанных между собой зерен электролита) и электронного (совокупность связанных между собой зерен графита) перколяционных кластеров, имеет вид

$$j = i_0 [(1 - \dot{c}_s)^{1/2} \dot{c}_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (4)$$

где  $\dot{c}_s$  - приведенное значение концентрации лития на поверхности контакта зерен графита с зернами электролита,  $i_0$  – ток обмена, а

$$\eta = F[E - U]/2RT, \quad (5)$$

где  $E$  – потенциал анода при протекании тока  $j$ , а  $U$  – равновесный (бестоковый) потенциал, зависящий от концентрации атомов лития в зерне графита  $\check{c}$  по эмпирическому соотношению [8]

$$U = -0.16 + 1.32 \exp(-3\check{c}). \quad (6)$$

Обычно полагают, что концентрация атомов лития в зернах графита заключена в пределах  $0.0 \leq \check{c} \leq c_0 = 0.7$ .

Из закона сохранения потоков ионов лития в электролите (в зернах ионного перколяционного кластера) можно получить уравнение для распределения поляризации  $\eta$  в активном слое анода

$$d^2 \eta / d\hat{y}^2 = [(1 - \dot{c}_s)^{1/2} \dot{c}_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (7)$$

где  $\hat{y} = y/L_{ohm}$  - приведенная координата, а  $L_{ohm}$  - характерная омическая длина

$$L_{ohm} = (2RTk^*k/FSi_0)^{1/2}, \quad (8)$$

$k$  - удельная проводимость электролита ( $k^*k$  - эффективная удельная проводимость активного слоя),  $S$  - удельная поверхность контакта электронного и ионного перколяционных кластеров. Граничные условия для уравнения (7) в случае гальваностатического режима разряда имеют вид:

$$-I_{ohm} d\eta / d\hat{y} = I = \text{const} \quad \text{при } y = 0, \quad (9)$$

$$d\eta / d\hat{y} = 0 \quad \text{при } y = \Delta, \quad (10)$$

$I$  – ток разряда, а характерный омический ток

$$I_{ohm} = (2RTk^*kSi_0/F)^{1/2}. \quad (11)$$

Массоперенос атомов лития в зернах графита (в электронном перколяционном кластере) описывает уравнение

$$d\check{c} / dt^* = \Omega d^2 \check{c} / d\hat{y}^2 - [(1 - \dot{c}_s)^{1/2} \dot{c}_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (12)$$

в котором  $\check{c}(y, t)$  – усредненная концентрация атомов лития в зерне графита в момент времени  $t$  в сечении активного слоя анода с координатой  $y$ . В уравнении (12) первое слагаемое справа ответственно за диффузионное выравнивание концентрации атомов лития в активном слое (обмен атомами лития между соседними зернами графита), второе

слагаемое характеризует убыль в активном слое атомов лития, превращающихся в ионы лития и переходящих в ионный перколяционный кластер. В уравнении (12) параметр

$$\Omega = (L_d/L_{\text{ohm}})^2 = gFD^*c^*/2RTk^*, \quad (13)$$

где  $y' = y/L_d$  - приведенная координата, а  $L_d$  - характерная диффузионная длина, определяемая выражением

$$L_d = (gFD^*c^*/Si_0)^{1/2}, \quad (14)$$

$D^*$  - эффективный коэффициент диффузии атомов лития в электронном перколяционном кластере, приведенное время имеет вид

$$t^* = t/\tau, \quad (15)$$

где  $t$  - время, а  $\tau$  - характерное время, определяемое выражением

$$\tau = gFc^*/Si_0. \quad (16)$$

Перечислим теперь начальное и граничные условия для уравнения (12). Имеем

$$\check{c} = c_0 \quad \text{при } t = 0, \quad (17)$$

$$d\check{c}/dy' = 0 \quad \text{при } y = 0, \quad (18)$$

$$d\check{c}/dy' = 0 \quad \text{при } y = L. \quad (19)$$

Условия (18) и (19) означают, что атомы лития могут покинуть зерна графита, лишь превратившись в ходе электрохимической реакции в ионы лития.

### Распределение концентрации лития в отдельном зерне графита

В уравнении (12) фигурируют две приведенные концентрации атомов лития в зернах графита: усредненная по объему зерна графита концентрация  $\check{c}$  и концентрация на поверхности зерна графита  $\check{c}_s$ . Чтобы установить соотношение между величинами  $\check{c}$  и  $\check{c}_s$ , необходимо рассмотреть имеющий диффузионный характер массоперенос атомов лития в отдельном зерне графита. Чтобы излишне не усложнять расчеты, предположим, что зерно графита можно также представить в виде шара радиуса

$$R = L/2. \quad (20)$$

Распределение приведенной концентрации  $\check{c}$  в зерне графита удовлетворяет уравнению

$$d\check{c}/dt^{**} = \{d^2\check{c}/dr^2 + (2/r)d\check{c}/dr\}, \quad (21)$$

где приведенный сферический радиус зерна

$$r' = r/R, \quad (22)$$

а приведенное время имеет теперь вид

$$t^{**} = t/\tau^*, \quad (23)$$

$\tau^*$  - характерное время, определяемое выражением

$$\tau^* = R^2/D, \quad (24)$$

$D$  - коэффициент диффузии атомов лития в зерне графита.



Перечислим начальное и граничные условия для уравнения (21). Имеем

$$\dot{c} \equiv c_0 \quad \text{при } t = 0, \quad (25)$$

в центре зерна графита

$$d\dot{c}/dr = 0 \quad \text{при } r = 0, \quad (26)$$

на поверхности сферического зерна графита при  $r = 1$  (условие равенства потоков атомов и ионов лития)

$$-\chi d\dot{c}/dr = [(1 - \dot{c}_s)^{1/2} \dot{c}_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (27)$$

где

$$\chi = F D c^* / \gamma R i_0, \quad (28)$$

а параметр

$$\gamma = S L / 3. \quad (29)$$

Введение такого множителя связано с попыткой отразить то обстоятельство, что реально каждое зерно графита лишь частично окружено контактирующими с ним зернами электролита. Параметр  $\gamma$  представляет собой долю поверхности, которая приходится на контакты электронного и ионного перколяционных кластеров, от общей удельной поверхности контакта всех зерен в единице объема активного слоя, равной  $3/L$ .

Имеется обширная литература, где сделаны попытки разработать метод приближенного решения уравнения (21). Обзор этих подобных работ представлен в [9]. В настоящей работе будем следовать «методу диффузионной длины», разработанному в [10, 11]. Согласно ему связь между концентрациями  $\dot{c}$  и  $\dot{c}_s$  задается следующей системой дифференциального и алгебраического уравнений, а именно

$$d\dot{c}/dt^{**} = -3\alpha [(1 - \dot{c}_s)^{1/2} \dot{c}_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (30)$$

$$\dot{c} - \dot{c}_s = (\beta/5) \{1 - \exp[-(20/3)(\alpha/\beta)^{1/2}(t^{**})^{1/2}]\} [(1 - \dot{c}_s)^{1/2} \dot{c}_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (31)$$

где константы  $\alpha$  и  $\beta$  определены следующим образом

$$\alpha = g/SR, \quad (32)$$

$$\beta = R i_0 / D F c^*. \quad (33)$$

Таким образом, совокупность уравнений (7), (12) и формул (30)-(33), устанавливающих связь между концентрациями  $\dot{c}$  и  $\dot{c}_s$ , вместе с условием (6), с начальными и граничными условиями (9), (10), (17)-(19) дает возможность проследить изменения приведенного потенциала анода

$$\psi = F E / 2 R T, \quad (34)$$

и усредненной концентрации  $\dot{c}$  атомов лития в зернах графита в активном слое анода.

### Частные режимы функционирования анода

Таблицы значений параметров, принятых для характеристики активного слоя анода ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ), можно найти во многих работах [8, 10, 12-16]. Наблюдается большой разброс представленных там величин. Так, например, коэффициент диффузии лития в графите  $D$  имеет следующие значения,  $\text{см}^2/\text{с}$ :  $3.9 \times 10^{-10}$  [10],  $5 \times 10^{-9}$  [12],  $1.6 \times 10^{-10}$  (при  $T = 298 \text{ K}$ ) [13],  $2 \times 10^{-10}$  [14],  $1 \times 10^{-11}$  [15].

С учетом данных табл.1 и выбранных нами в известной мере достаточно произвольных значений других определяющих параметров:  $k = 10^{-3} \text{ См/см}$  [16],  $D = 2 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  [14],  $i_0 = 2.1 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$  [14, 15],  $L = 5 \times 10^{-4} \text{ см}$  [15],  $c^* = 3 \times 10^{-2} \text{ г-моль/см}^3$  [15] можно оценить фигурирующие в расчетах величины: характерную омическую длину  $L_{\text{ohm}}$  (8), характерную диффузионную длину  $L_d$  (14), характерный омический ток  $I_{\text{ohm}}$  (11) и параметр  $\Omega$  (13). Эти данные представлены в табл. 2.

Табл.2

**Таблица 2.** Зависимость характерных параметров активной массы анода от объемной доли зерен графита  $g$

$G$	$L_{\text{ohm}}, \text{см}$	$L_d, \text{см}$	$I_{\text{ohm}}, \text{А/см}^2$	$\Omega$	$\tau, \text{с}$
0.65	$8.94 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-6}$	$3.41 \times 10^{-4}$	$3.88 \times 10^{-6}$	$4.94 \times 10^3$
0.50	$3.11 \times 10^{-3}$	$7.56 \times 10^{-7}$	$1.78 \times 10^{-3}$	$5.91 \times 10^{-8}$	$2.53 \times 10^3$
0.35	$6.32 \times 10^{-3}$	$5.64 \times 10^{-7}$	$2.40 \times 10^{-3}$	$7.96 \times 10^{-9}$	$2.66 \times 10^3$

Данные табл.2 свидетельствуют, что ввиду малости величины коэффициента диффузии атомов лития в зернах графита  $D$  характерная диффузионная длина  $L_d$  оказывается при любых разумных значениях объемной концентрации зерен графита в активном слое анода  $g$  много меньше характерной омической длины  $L_{\text{ohm}}$ . Значения параметра  $\Omega$  ничтожны, поэтому вкладом первого слагаемого в правой части уравнения (12) всегда можно пренебрегать. Физически это означает, что в электронном перколяционном кластере практически отсутствует обмен атомами лития между контактирующими друг с другом зернами графита.

Данные табл.2 говорят о том, что оптимальной, видимо, следует считать объемную концентрацию зерен графита в активном слое анода  $g = 0.5$ . При  $g = 0.65$  возникают трудности с отводом ионов лития из анода (характерная омическая длина  $L_{\text{ohm}}$  становится малой), а при  $g = 0.35$  значительно уменьшен запас атомов лития в аноде. Это достаточно произвольное заключение будет ниже уточнено в ходе точных расчетов.

Можно указать три частных случая гальваностатического режима разряда, когда нет необходимости вести расчет характеристик анода с помощью всех трех уравнений – (7), (12) и (21).

*Режим разряда 1 («идеальный» анод).* Введем понятие «идеального» анода. Слово «идеальный» означает следующее. Для такого анода можно получить аналитические выражения для зависимости его основных характеристик – наполненности зерен графита атомами лития  $\check{c}$  и зависимости величины  $\psi = FE/2RT$  от времени. И при этом значения величин  $\check{c}$  и  $\psi$  не будут зависеть от координаты  $y$ .

Активный слой «идеального» анода имеет особенности. Во-первых, он должен быть достаточно тонким. Это значит, что его толщина  $\Delta$  намного меньше характерной омической длины, другими словами, должно выполняться условие

$$\Delta \ll L_{\text{ohm}} = (2RTkk^*/FSi_0)^{1/2}. \quad (35)$$

Это неравенство усиливается тем больше, чем значительнее величина эффективной проводимости электролита  $k^*$  и чем меньше произведение удельной поверхности  $S$  на величину тока обмена  $i_0$ .

Во-вторых, в «идеальном» аноде размер зерен графита должен быть настолько мал, чтобы ограничения по диффузии атомов лития в них можно было бы считать пренебрежимо малыми. Формально это означает, что параметр  $\chi$  в соотношении (27) должен удовлетворять неравенству

$$\chi = FDc^*/\gamma Ri_0 \gg 1. \quad (36)$$

При выполнении условий (35), (36) процедура расчета характеристик активного слоя анода сильно упрощается. В «идеальном» аноде можно полагать приведенные поляризации  $\eta$  (5) и  $\psi$  (34) постоянными по толщине активного слоя. Они оказываются зависящими только от времени разряда. Кроме того, в зернах «идеального» анода ввиду выполнения условия (36) исчезает различие между концентрациями  $\check{c}$  и  $\check{c}_s$ . Поэтому отпадает необходимость вести расчеты по уравнению (21). Имеет место равенство

$$\check{c} = \check{c}_s. \quad (37)$$

Как показывают оценки, неравенство (36) и равенство (37) уверенно выполняются при переходе к анодам с наноразмерными зернами.

*Режим разряда 2 (анод с наноразмерными зернами).* При переходе к анодам с наноразмерными зернами, как только что было отмечено, различие между концентрациями лития в зернах графита  $\check{c}$  и  $\check{c}_s$  становится малым, выполняется условие (37). Поэтому теперь для нахождения величин  $\check{c}$  и  $\psi$  приходится пользоваться лишь системой уравнений (7) и (12). Отличие случая 2 от случая 1 состоит в том, что  $\check{c}$  и  $\psi$  уже являются функциями координаты  $y$ .

*Режим разряда 3 (аноды с тонким активным слоем).* Наконец, можно рассмотреть еще и случай анодов с очень тонкими активными слоями, когда выполняется только критерий (35). Теперь также можно полагать, что величины  $\check{c}$  и  $\psi$  постоянны по толщине активного слоя. Но зависимость этих величин от времени следует определять с помощью уравнений (12) и (21). Отметим, что при реализации режима 3 емкость анода, видимо, будет очень мала.

### Расчет характеристик «идеального» анода

Пусть  $g = 0.5$ . Тогда из табл.2 следует, что характерная омическая длина  $L_{ohm} = 31$  мкм. Следовательно, анод можно считать «идеальным», если толщина активного слоя не будет превышать примерно 3 мкм.

Отметим далее, что в граничном условии (27) для уравнения (21) при  $g = 0.5$  параметр  $\chi = FDc^*/\gamma Ri_0 = 24.3$  (данные табл.2). Это физически означает доминирование (при наличии не слишком больших токов разряда) процесса диффузии атомов лития в зерне графита над процессом замедленного разряда, действующего на поверхности зерен графита. Ввиду этого можно полагать, что концентрация атомов лития постоянна по толщине зерна графита. Таким образом, можно считать, что  $\check{c} = \check{c}_s$ . Это приводит к необходимости замены уравнения (12) на практически эквивалентное ему уравнение

$$-gFc^*d\check{c}/dt = Si_0 [(0.7 - \check{c})^{1/2} \check{c}^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}. \quad (38)$$

Физический смысл правой части уравнения (38) – величина разрядного тока  $I$ , деленная на толщину активного слоя анода  $\Delta$ . Ток  $I$  постоянен, так как рассматривается гальваностатический режим. Интегрируя (38) и полагая, что исходная концентрация атомов лития в зерне графита  $\check{c} = 0.7$ , найдем

$$\check{c} = 0.7 - t/\tau^{**}, \quad (39)$$

где

$$\tau^{**} = g\Delta Fc^*/I \quad (40)$$

представляет собой характерное время разряда. Оценки показывают, что для активного слоя толщиной 3 мкм и тока разряда  $I = 1$  мА/см<sup>2</sup> время  $\tau^{**} = 434$  с.

Из формулы (40) следует, что удельная емкость исследуемого нами анода  $C = I \tau^{**} = 0.7c^*g\Delta F = 0.7 \times 3 \times 10^{-2} \times 0.5 \times 3 \times 10^{-4} \times 9.65 \times 10^4 = 0.1$  Кл/см<sup>2</sup>.

Выражение (38) позволяет получить и формулу для расчета зависимости поляризации анода от времени. А именно, имеет место равенство

$$I^* = [(t/\tau^{**})^{1/2}(0.7 - t/\tau^{**})^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (41)$$

где характерный ток

$$I^* = I/\Delta Si_0. \quad (42)$$

Его величина при толщине активного слоя «идеального» анода  $L = 3$  мкм и токе разряда  $I = 1$  мА/см<sup>2</sup> равна  $I^* = 5.83$ .

Соотношение (41) позволяет получить зависимость «идеальной» величины  $\psi = FE/2RT$  от приведенного времени  $t/\tau^{**}$  в условиях, когда нет омических ограничений при движении ионов лития в электролите и нет диффузионных ограничений при реинтерколяции атомов лития в зернах графита. При расчетах необходимо учесть наличие еще одной очевидной формулы

$$\eta = \psi + 0.16 - 1.32 \exp[-3(0.7 - t/\tau^{**})]. \quad (43)$$

Уравнение (41) дает возможность получения аналитического выражения зависимости  $\psi$  от времени. Оно имеет вид

$$\psi = 1.32 \exp[-3(0.7 - t/\tau^{**})] - 0.16 + \ln \{A/2 + [A^2/4 + 1]^{1/2}\}, \quad (44)$$

где

$$A = I^*/[(t/\tau^{**})^{1/2}(0.7 - t/\tau^{**})^{1/2}]. \quad (45)$$

Рассчитанная по формулам (44), (45) зависимость  $\psi$  от приведенного времени  $t/\tau^{**}$  для ряда значений тока разряда  $I$  (0.1, 1 и 10 мА/см<sup>2</sup>) представлена на рис.2. В табл.3 даны значения параметров «идеального» анода (характерного тока  $I^*$ , характерного времени  $\tau^{**}$  и начального потенциала анода  $(2RT/F)\psi_0$ ) как функции величины тока разряда анода  $I$ .

Отметим важное обстоятельство. Если средний размер зерен графита и зерен электролита в аноде снизить от значения  $L = 5 \times 10^{-4}$  см до нанометров, скажем, до величины  $L = 5 \times 10^{-6}$  см (50 нм), то значения характерного тока  $I^*$  в табл.3 уменьшатся на два порядка. Теперь даже для тока разряда  $I = 10$  мА/см<sup>2</sup> начальный потенциал анода будет уже не 3354 мВ, а, как это следует из формул (44) и (45) и из данных той же табл.3, окажется равным много меньшей величине – 192 мВ. Поэтому в целях существенного улучшения работы литий-полимерного аккумулятора с «идеальным» анодом следует уменьшать размер зерен в активном слое анода.

Рис.2  
Табл.3

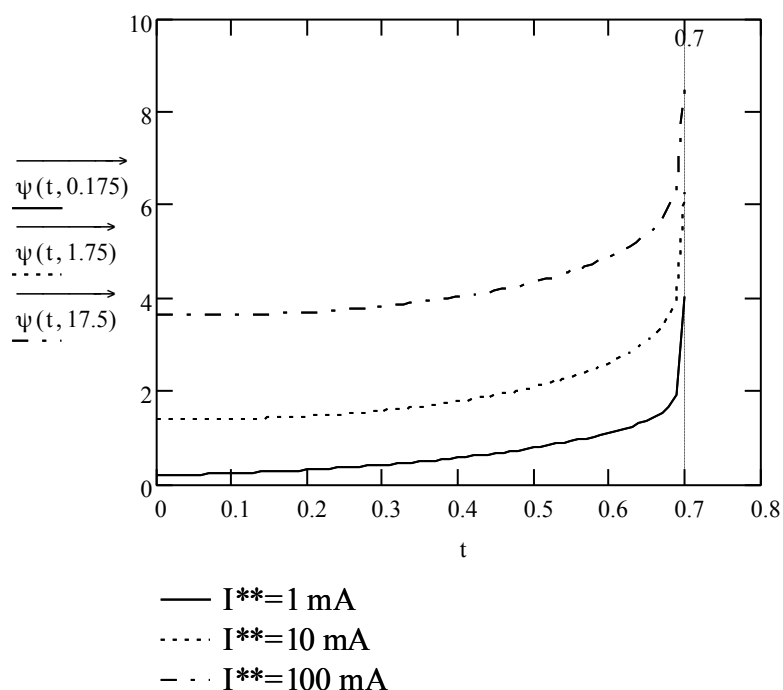


Рис.2. Зависимость приведенного потенциала «идеального» анода  $\psi$  от приведенного времени  $t/\tau^{**}$  для трех значений тока разряда  $I$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1 – 0.1, 2 – 1, 3 – 10.  $g = 0.5$ ,  $\Delta = 3$  мкм.

Таблица 3. Зависимость параметров «идеального» анода от величины тока разряда  $I$

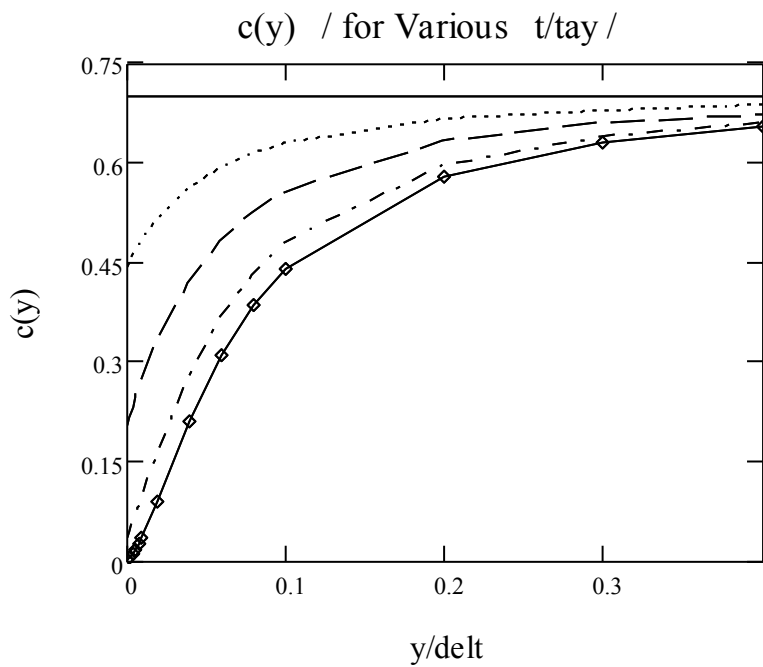
$I$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	$I^*$	$\tau^{**}$ , с	$(2RT/F)\psi_0$ , мВ
0	-	-	1.9
0.1	0.58	4340	192
1.0	5.83	434	1189
10	58.3	4.3	3354

### Характеристики анода с наноразмерными зёрнами

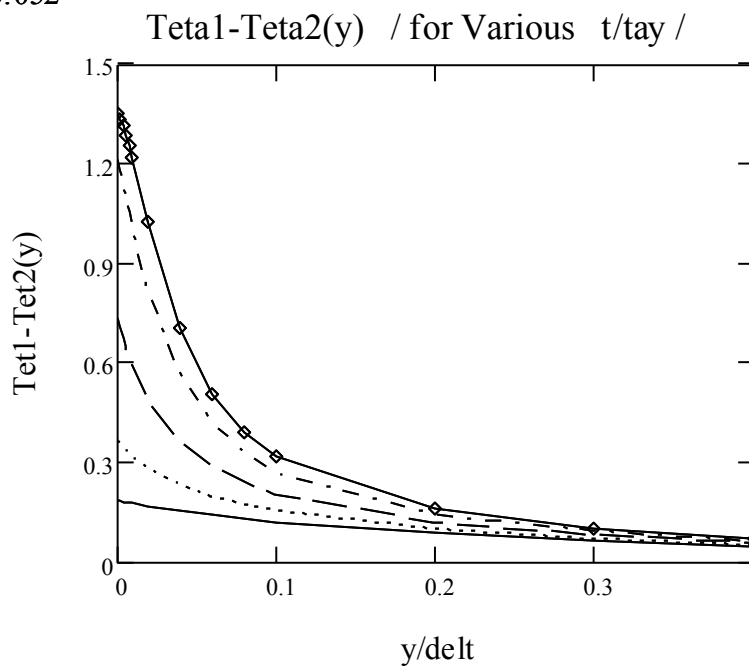
Изучим второй практически очень интересный частный случай разряда анода - режим разряда 2. По-прежнему будем считать, что объемная концентрация зерен графита в активном слое  $g = 0.5$ , и для определенности положим ток разряда  $I = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

Теперь величины  $\tilde{c}$  и  $\psi$  зависят не только от времени, но и от координаты. Результаты расчетов, выполненных по уравнениям (7) и (12), представлены на рис.3 (параметр  $\Delta$  на рисунке произволен, он должен быть достаточно велик, чтобы изначально выбранную толщину активного слоя можно было бы считать практически бесконечной). На рис.3 представлено распределение по толщине активного слоя приведенной концентрации атомов лития в зёрнах графита  $c/c^*$  (рис.3а) и потенциала анода  $E$  (рис.3б) на границе соприкосновения ионного и электронного кластеров в различные моменты времени. При этом характерное время  $\tau$  (16) оказалась равным 2530 с. Полное время разряда, таким образом, равно  $2530 \times 0.052 = 131.6$  с.

Рис.3



- $t=0$
- .....  $t=0.015$
- · —  $t=0.030$
- · - ·  $t=0.045$
- ◆◆◆  $t=0.052$



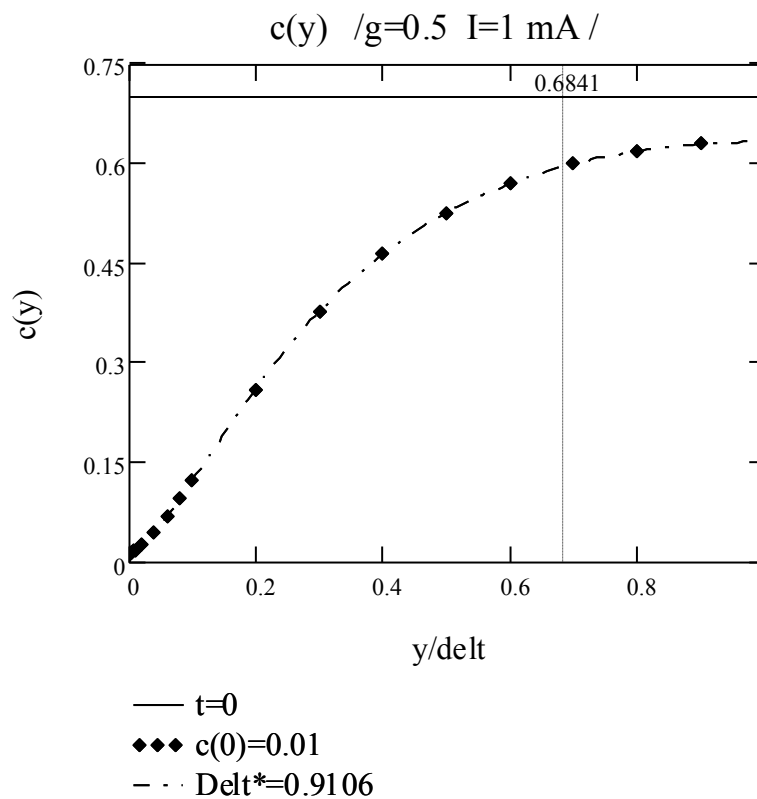
- $t=0$
- .....  $t=0.015$
- · —  $t=0.030$
- · - ·  $t=0.045$
- ◆◆◆  $t=0.052$

Рис.3. Изменение распределения по толщине активного слоя анода приведенной концентрации атомов лития в зернах графита (а) и потенциала (б) со временем  $t/\tau$ : 1 – 0, 2 – 0.015, 3 – 0.030, 4 – 0.045, 5 – 0.052.  $g = 0.5, I = 10 \text{ mA/cm}^2$ .

Очевидно, процесс разряда в активном слое произвольной толщины должен быть прекращен, когда зерна графита, расположенные на плоскости активный слой/межэлектродное пространство, практически лишены атомов лития. Будем в дальнейшем полагать, что концентрация атомов лития в графите может уменьшаться лишь до величины  $c = 0.01 c^*$ . Это одновременно и момент окончания процесса разряда анода.

Приступим к систематической оценке рабочих параметров литий-ионного анода с наноразмерными зёрнами. Приведем пример такого расчета (опять положим  $g = 0.5$  и будем считать, что ток разряда  $I = 1 \text{ mA/cm}^2$ ). Нас интересует только судьба зёрен графита, расположенных на границе активный слой/межэлектродное пространство (эта плоскость имеет координату  $y = 0$ ). По мере разряда анода концентрация атомов лития в графите опускается до отметки  $c/c^* = 0.01$ , как это демонстрирует рис.4а (в других слоях активного слоя концентрация атомов лития всегда более высокая).

Рис.4





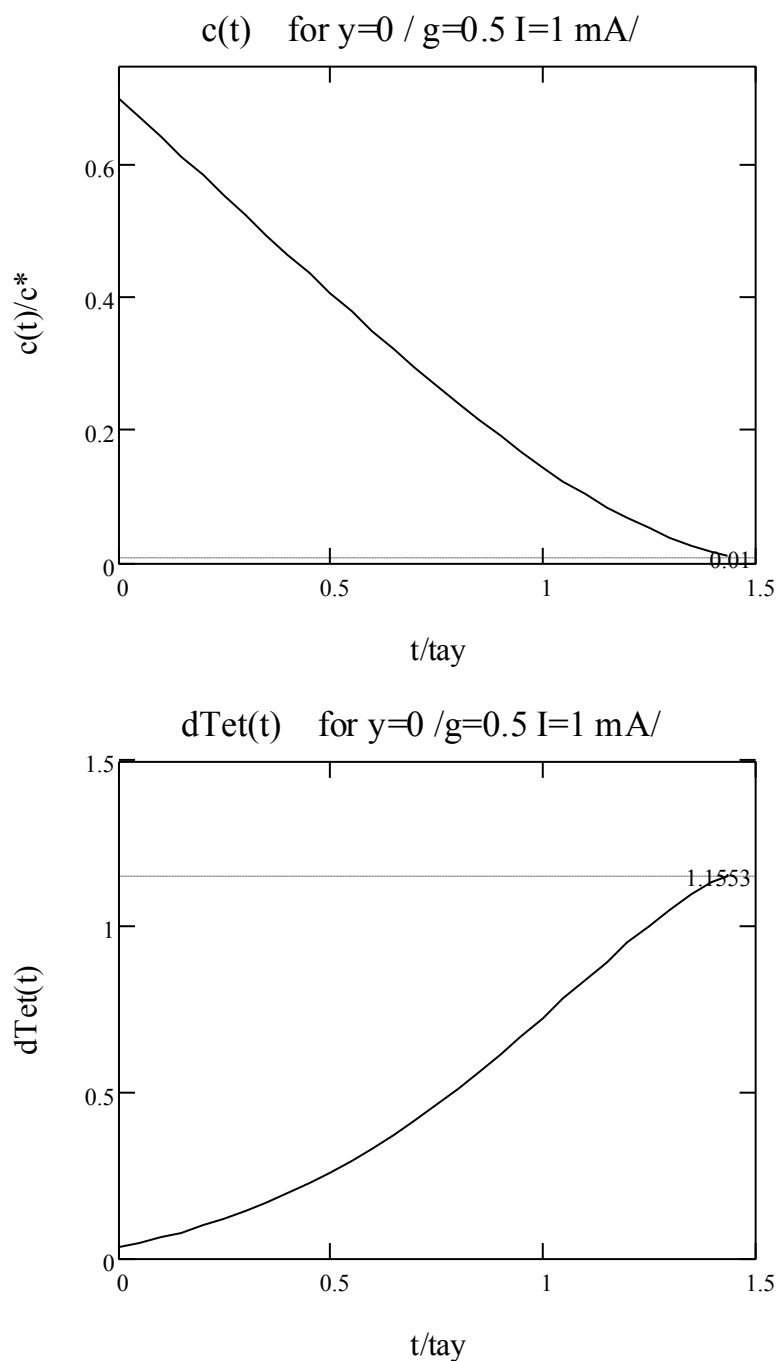


Рис.4. а - Профиль концентрации атомов лития в активном слое анода в момент, когда на поверхности активный слой/межэлектродное пространство концентрация  $c/c^* = 0.01$ . б - Уменьшение во времени концентрации атомов лития в графите на поверхности активный слой/межэлектродное пространство. в - Увеличение потенциала анода со временем.  $g = 0.5$ ,  $I = 1 \text{ mA/cm}^2$ .

На рис.4а между горизонталью  $c/c^* = 0.7$  (это исходная концентрация атомов лития в зернах графита) и конечной кривой разряда заключен весь подлежащий разряду запас атомов лития. Оптимальная толщина активного слоя анода  $\Delta^*$  определяется следующим образом. Путем интегрирования рассчитывается весь подлежащий разряду литий, а затем определяется сечение активного слоя  $\Delta^*$ , которому (от сечения  $y = 0$  до сечения  $y = \Delta^*$ )

отвечает 90% от расчетной величины. Это значение  $\Delta^*$  и представляет собой разумную оптимальную толщину, которую должен иметь активный слой.

Следующий шаг – определение времени разряда анода  $t$ . Вновь нас интересует лишь то, что происходит с литием на границе активный слой/межэлектродное пространство. На рис.4б показано как на этой границе во времени уменьшается приведенная концентрация. Момент достижения ею значения 0.01 определяет время разряда. Со временем растет и потенциал  $E$ , как это демонстрирует рис.4в; в момент окончания разряда фиксируется значение  $E^*$ . Емкость анода оценивается по простой формуле:  $C = I t^*$ .

Вся эта расчетная процедура была многократно повторена для ряда значений объемной концентрации графита в активном слое  $g$  и для различных величин тока разряда  $I$ . Частично результаты этой работы отражены в табл.4.

Табл.4

**Таблица 4.** Оптимальные рабочие параметры анода при различных  $g$

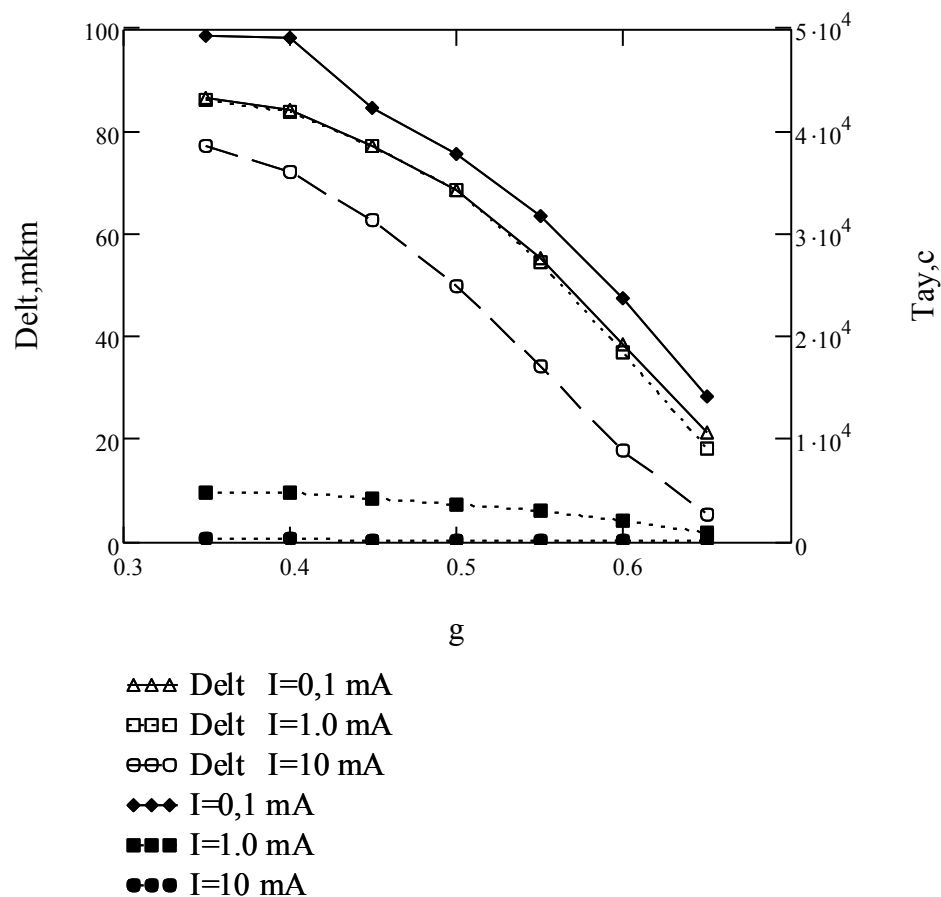
$g$	$I$ , мА/см <sup>2</sup>	$\Delta^*$ , мкм	$t^{***}$ , с	$C$ , Кл/см <sup>2</sup>	$E^*$ , В
0.65	0.1	21.3	$1.41 \times 10^4$	1.41	1.14
	1	18.3	798	0.8	1.25
	10	5.1	9.6	$9.6 \times 10^{-2}$	1.48
0.50	0.1	68.7	$3.78 \times 10^4$	3.78	1.13
	1	68.4	3612	3.61	1.16
	10	50.0	123.6	1.24	1.31
	100	9.4	1.3	0.13	1.54
0.35	0.1	86.5	$4.93 \times 10^4$	4.93	1.12
	1	86.3	$4.82 \times 10^3$	4.82	1.15
	10	77.0	220.4	2.2	1.29

В заключение необходимо сделать следующее существенное замечание. Формула (11), определяющая характерный омический ток  $I_{ohm}$ , фактически указывает верхний предел для токов разряда. В самом деле, оценки показывают, что величины характерного омического тока составляют единицы мА/см<sup>2</sup>. Поэтому неудивительно, что емкость в табл.4-6 начинает быстро падать при токах разряда, превышающих 10 мА/см<sup>2</sup>. Значительно поднять ток разряда удастся, если уменьшить размер зерен. Для зерен с размером  $L = 50$  нм характерный омический ток возрастает на порядок, до десятков

мА/см<sup>2</sup>. Достигнуть же амперных токов разряда можно будет, если дополнительно удастся резко поднять величину удельной проводимости электролита, например, до значения  $k = 0.1$  См/см.

Теперь определим значение оптимальной объемной концентрации графита  $g^*$  в активном слое. Для этого построим зависимости от  $g$  всех оптимальных рабочих параметров анода литий-ионного аккумулятора. Такие кривые представлены на рис.5.

Рис.5



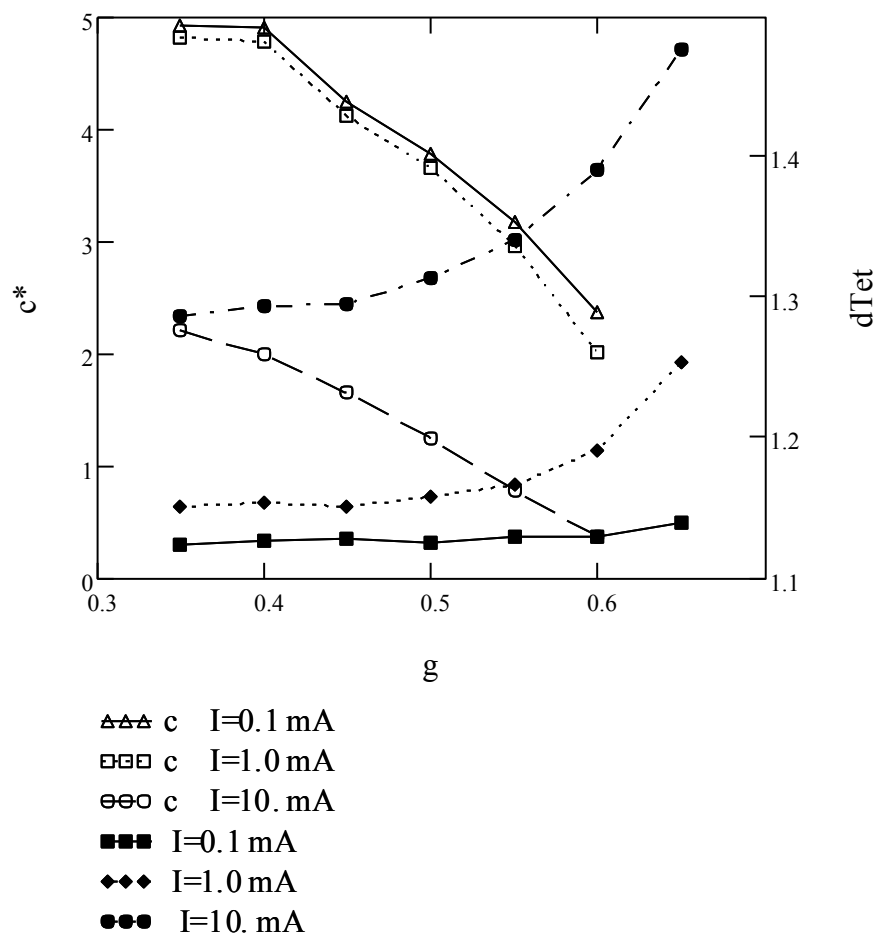


Рис.5. Зависимость основных рабочих параметров анода от объемной концентрации графита в активном слое. а – оптимальная толщина активного слоя ( $l' - 3'$ ) и время разряда ( $l - 3$ ), б – электрическая емкость ( $l - 3$ ) и конечный потенциал анода ( $l' - 3'$ ) при  $I$ , mA:  $l$ ,  $l' - 0.1, 2, 2' - 1, 3, 3' - 10$ .

С ростом  $g$  оптимальная толщина активного слоя  $\Delta^*$ , имеющая порядок десятков мкм, монотонно падает (кривые  $l' - 3'$  рис.5а), примерно тот же характер имеет и зависимость времени разряда  $t^{***}$  от  $g$  (кривые  $l-3$  рис.5а). Емкость анода максимальна в области  $0.35 < g < 0.4$ , затем начинает снижаться (кривые  $l - 2$  рис.5б). Уменьшается она и при увеличении величины тока разряда (кривая  $3$  рис.5б). Потенциал  $E^*$  вначале относительно слабо меняется с ростом  $g$  (кривые  $l' - 3'$  рис.5а), затем начинается его ускоренный рост. В целом же величина  $E^*$  остается в пределах 1.1-1.5 В.

### Заключение

Проведено компьютерное моделирование работы отрицательного электрода (анода) литий-ионного аккумулятора. Изучена модель равновеликих зерен: активного вещества (графита) и электролита. Зерна представляли собой микрокубики с одинаковыми длинами ребер.

В соответствии с рекомендациями теории пористых электродов исследованы перколяционные свойства активного слоя анода: установлены пороги перколяции – критические объемные концентрации зерен графита и зерен электролита, начиная с которых в активном слое возникают два перколяционных кластера – электронный (из зерен графита) и ионный (из зерен электролита). Такие кластеры обеспечивают подачу в активный слой участвующих в электрохимической реакции электронов и ионов лития.

Рассчитаны величины эффективных коэффициентов, характеризующих активную массу анода - эффективной электропроводности по ионам лития (их подача в активный слой осуществляется по ионному перколяционному кластеру) и эффективного коэффициента диффузии атомов лития (их перераспределение в зернах графита в активном слое анода осуществляется по электронному перколяционному кластеру). Показано, что величина эффективного коэффициента диффузии атомов лития пренебрежимо мала. Рассчитана также удельная поверхность, на которой в активном слое осуществляется электрохимический процесс.

Представлена полная система уравнений, описывающих функционирование активного слоя анода. Рассмотрены как общий случай, так и частные режимы разряда анода. Особое внимание уделено двум режимам разряда: на «идеальном» аноде и на аноде с наноразмерными зернами.

Рассчитаны рабочие параметры всех указанных типов анода: оптимальная объемная концентрация графита в активном слое, толщина активного слоя, время полного разряда анода, его удельная электрическая емкость и потенциал анода.

В качестве характеристик активной массы анода выступают: средний размер зерен графита и зерен электролита, максимальная концентрация лития в графите, ток обмена системы  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , коэффициент диффузии атомов лития в графите и удельная проводимость электролита.

Продемонстрирована желательность работы с анодами, имеющими наноразмерные зерна, и с электролитом, обладающим повышенной удельной проводимостью.

## **Обозначения для параметров активного слоя анода литий-ионного аккумулятора**

---

### *Внешние параметры*

$t$  – время разряда анода

$t^*$  – приведенное время разряда анода

$t^{**}$  - приведенное характерное время для процесса извлечения атомов лития из зерна графита

$t^{***}$  - время разряда анода с наноразмерными зернами

$\tau$  – характерное время разряда анода

$\tau^*$  - характерное время для процесса извлечения атомов лития из зерна графита

$\tau^{**}$  - характерное время разряда для «идеального» анода

$C$ , Кл/см<sup>2</sup> – удельная емкость анода

$T = 293$  К – рабочая температура анода

$\Delta$  - толщина активного слоя анода

$\Delta^*$  - оптимальная толщина активного слоя

*Параметры электрохимической кинетики*

$n = 1$  - число участвующих в электрохимическом процессе электронов

$F = 9.65 \times 10^4$  Кл/моль - число Фарадея

$I$ , А/см<sup>2</sup> - ток разряда

$I^*$  - приведенный характерный ток «идеального» анода

$j$ , А/см<sup>2</sup> – плотность тока на границе контакта электронного перколяционного кластера с ионным

$i_0$  - ток обмена

$\eta$  - поляризация

$\psi$  - приведенный потенциал

$E$  – потенциал анода

$E^*$  - конечный потенциал анода

$L_{ohm}$ , см - характерная омическая длина

$L_d$ , см - характерная диффузионная длина

$I_{ohm}$ , А/см<sup>2</sup> - характерный омический ток

$y$  – координата

*Параметры структуры активного слоя*

$g$  - объемная концентрация зерен графита

$g_1$  - объемная концентрация зерен электролита

$L$  - средний размер зерен графита и зерен электролита

$S$ , см<sup>-1</sup> - удельная поверхность контакта электронного и ионного перколяционных кластеров

$c^*$  - максимальная концентрация атомов лития в графите

$\check{c} = c/c^*$  - приведенная усредненная концентрация атомов лития в зернах графита

$c_0$  – исходная концентрация атомов лития в зернах графита

$\acute{c}_s$  - приведенная концентрация лития на поверхности зерна графита

$\acute{c}(r)$  - приведенная концентрация лития в зерне графите

$r$  – приведенный сферический радиус зерна графита

$R$  – средний радиус шарообразных зерен графита

$\gamma$  - доля поверхности контакта зерен графита с зернами электролита при условии, что все они входят в состав электронного и ионного перколяционных кластеров

$\chi$  - параметр, определяющий режим извлечения атомов лития из зерен графита

*Параметры, определяющие процессы массо- и электропереноса*

$D$  - коэффициент диффузии атомов лития в зернах графита

$k$  - удельная проводимость электролита

$k^*$ - приведенная эффективная удельная проводимость электролита в активном слое анода

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360с.
2. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). М.: Наука, 1971. 363с.
3. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с.
4. Newman J.S. Electrochemical Systems. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1991.
5. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 1036.
6. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 799.
7. Чирков Ю.Г. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1449.
8. Doyle M., Newman J., Gozdz A.S., Schmutz C.N., Tarascon J.-M. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.1890.
9. Zhang Q., White R.E. // J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 880.
10. Wang C.Y., Gu W.B., Liaw B.Y. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3407.
11. Wang C.Y., Srinivasan V. // J. Power Sources. 2002. V. 110. P. 364.
12. Fuller T.F., Doyle M., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. P.1.
13. Botte G.G., Johnson B.A., White R.E. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.914.
14. Arora P., Doyle M., White R.E. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.3543.
15. Zhang Q., White R.E. // J. Power Sources. 2008. V. 179. P.793.
16. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Успехи химии. 2002. Т.71. №4. С. 378.