

**LITHIUM-ION BATTERIES: COMPUTER SIMULATION AND CAPACITY  
DEPENDENCE ON CHARGE AND DISCHARGE RATES**

**<sup>1</sup>A.M.SKUNDIN, <sup>1</sup>YU.G.CHIRKOV, AND <sup>2</sup>V.I.ROSTOKIN**

<sup>1</sup>*A.N. FRUMKIN INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY, RAS  
31/5 LENINSKIY AVE., MOSCOW, 119991, RUSSIA  
TEL.: 8 (495) 955-40-31, FAX: 8 (495) 952-08-46, E-MAIL: OLGA.NEDELINA@GMAIL.COM*  
<sup>2</sup>*NATIONAL RESEARCH NUCLEAR UNIVERSITY (MEPHU)  
31 KASHIRSKOE SH., MOSCOW, 115409, RUSSIA*

Results of computer simulation of negative and positive electrodes of lithium-ion batteries are summarised. Key importance of lithium diffusion coefficient  $D$  in active grains are stressed. Pluses and minuses of electrode functioning in the ranges of high and low  $D$  are revealed. It is shown that computer simulation gives a possibility of quantitative evaluation of capacity dependence on discharge rate.

Key words: lithium-ion battery, galvanostatic discharge mode, ranges of high and low lithium diffusion coefficients, capacity dependence on discharge rate.

**ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И  
ПРОБЛЕМЫ ЗАВИСИМОСТИ ЁМКОСТИ ОТ ТОКОВ ЗАРЯДА И РАЗРЯДА**

**<sup>1</sup>А.М. СКУНДИН, <sup>1</sup>Ю.Г. ЧИРКОВ, <sup>2</sup>В.И. РОСТОКИН\***

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, 119071 Ленинский просп., 31, корп. 4, +7(495)9554031, e-mail: olga.nedelina@gmail.com*  
<sup>2</sup>*Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Россия  
Москва, Россия, 115409 Каширское шоссе, д. 31*

Обобщены результаты компьютерного моделирования положительных и отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, функционирующих в гальваностатическом режиме разряда. Показано, какое решающее значение имеет коэффициент диффузии ( $D$ ) атомов лития в зернах активного вещества. Выявлены плюсы и минусы функционирования анода в областях высоких и низких значений  $D$ . Отмечается, что с помощью компьютерного моделирования можно было бы провести количественную оценку зависимости ёмкости электродов при гальваностатическом разряде от интенсивности (тока) разряда.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, гальваностатический режим разряда, области высоких и низких значений коэффициента диффузии атомов лития, зависимость ёмкости от тока разряда

В серии статей [1-6] были изложены результаты компьютерного моделирования положительных и отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, функционирующих в гальваностатическом режиме разряда. Главная задача моделирования состояла в том, чтобы создать в компьютере адекватный реальности образ литий-ионного пористого электрода, который бы позволил проводить компьютерные эксперименты и выявить с их помощью центральные проблемы, связанные с функционированием данного типа пористых электродов.

В результате этой серии работ было показано, какими средствами можно облегчить расчет и анализ хода двух одновременно протекающих в активных слоях электродов (в основном изучался анод) в пространстве и во времени процессов: извлечение из зерен активного вещества (интеркалятора) атомов лития и вызванное омическими ограничениями в электролите перераспределение во времени по толщине активного слоя потенциалов электрода. Упрощение расчетов рабочих параметров было основано на сопоставлении характерных времен двух главных процессов, совершающихся в электродах.

Итоги этих исследований были фактически суммированы в работе [7]. В ней было продемонстрировано, какое решающее значение имеет величина коэффициента диффузии ( $D$ ) атомов лития в зернах интеркалятора. Можно выделить две области значений коэффициента диффузии - высоких и низких (различать высокие значения коэффициента диффузии от низких значений следует по процедурам, указанным в [7]). Для этих областей были проведены расчеты рабочих параметров анода – оптимальной толщины активного слоя, времени разряда, удельной емкости анода и величины конечного потенциала на границе активный слой анода/межэлектродное пространство. В результате удалось выявить плюсы и минусы функционирования анода в областях высоких и низких значений коэффициента диффузии атомов лития в активных зернах интеркалятора.

В области высоких значений  $D$  процедура расчетов проста (необходимо решить систему из двух уравнений с дополнительным условием). Показано, что величина удельных емкостей анода  $C$  тут не может превысить двух десятков Кл/см<sup>2</sup>, но плотности тока разряда оказываются значительными, ~ единиц мА/см<sup>2</sup>. При этом толщины активных слоев составляют десятки мкм, а время полного разряда от часов до суток.

В области низких значений  $D$  процедура расчетов заметно усложняется (необходимо решать систему из трех уравнений). Теперь величину удельных емкостей анода  $C$  можно сделать очень большой (до сотен Кл/см<sup>2</sup>). К сожалению, при этом величина плотности тока разряда становится крайне малой, до ~ нескольких единиц 10<sup>-6</sup> мА/см<sup>2</sup> (при  $C \sim 100$  Кл/см<sup>2</sup>). При этом толщины активных слоев анода могут достигать мм и даже см, а время полного разряда колебаться от часов (при  $C \sim 1$  Кл/см<sup>2</sup>) до 10<sup>3</sup> лет (при  $C \sim 100$  Кл/см<sup>2</sup>). В связи со всем вышесказанным представляет интерес выявить, какие величины коэффициента диффузии атомов лития реализуются на практике.

Здесь надо отметить, что все электроды литий-ионных аккумуляторов представляют собой соединения внедрения. Токообразующие реакции в таких аккумуляторах сводятся к внедрению и экстракции ионов лития в твёрдый активный электродный материал. Скорость токообразующих процессов, таким образом, чаще всего контролируется скоростью диффузии лития в твёрдой фазе. Ясно, что кинетика твердофазной диффузии определяется значениями коэффициента диффузии лития.

Коэффициенты диффузии лития в разных материалах различаются очень сильно (на несколько порядков), но даже для одного и того же электродного материала литературные данные по коэффициентам диффузии лития также сильно различаются. Например, для разных углеродных материалов отрицательного электрода приводятся значения от 10<sup>-12</sup> до 10<sup>-6.4</sup> см<sup>2</sup>/с [8]. Столь большой разброс определяется, прежде всего, различием в природе углеродных материалов, исследованных в разных работах, а также отмеченной во многих работах зависимостью коэффициента диффузии от потенциала.

Экспериментальные данные для других материалов отрицательного электрода очень скудны. Коэффициент диффузии лития в нанотитанате лития составляет около 2·10<sup>-8</sup> см<sup>2</sup>/с по данным [9], 3·10<sup>-12</sup> см<sup>2</sup>/с по данным [10] и от 10<sup>-12</sup> до 10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с по данным [11]. В литературе можно найти описания материалов с довольно высокими и очень низкими значениями коэффициентов диффузии.

К первой группе относятся, например, олово, цинк и кадмий, для которых коэффициент диффузии лития находится в пределах от 10<sup>-9</sup> до 10<sup>-7</sup> см<sup>2</sup>/с [12–14], или

оксиды кобальта с коэффициентом диффузии лития  $10^{-9} - 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с [15, 16]. Во вторую группу попадают аморфный кремний с коэффициентом диффузии лития от  $10^{-13}$  до  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с [17–20], борфосфат олова ( $\text{Sn}_2\text{BP}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_6$   $0 < x < 0.3$ ) с коэффициентом диффузии лития  $(0.3-2.6) \times 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с [21], нанокристаллический  $\text{CeO}_{2-\delta}$  (коэффициент диффузии лития около  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с) [22], нанокристаллический  $\text{CdSnO}_3$  (коэффициент диффузии лития  $(0.1-3.5) \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с) [23],  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , легированный  $\text{ZrO}_2$  (коэффициент диффузии лития  $3 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с) [24].

В заключение затронем еще один важный вопрос, который, вероятно, можно было бы попытаться решить с помощью компьютерного моделирования. Речь идет о количественной оценке зависимости ёмкости электродов при гальваностатическом разряде от интенсивности (тока) разряда.

Электроды литий-ионных аккумуляторов представляют собой системы с распределёнными параметрами, поэтому распределение интенсивности процесса по глубине электрода или по другому линейному параметру неравномерно, и эта неравномерность увеличивается с увеличением токовой нагрузки. Именно это обстоятельство объясняет известный факт снижения реализуемой ёмкости с ростом тока заряда или разряда. Очевидно, что для систем с диффузионным контролем снижение коэффициента диффузии при прочих равных условиях приводит к увеличению неравномерности распределения интенсивности процесса.

Количественные данные о влиянии тока нагрузки на ёмкость электродов литий-ионных аккумуляторов очень противоречивы. Часто, зависимость ёмкости электрода  $Q$  связана с током нагрузки  $I$  известным уравнением Пейкерта (см. напр., [25]):

$$Q = Q^0 / I^\alpha \quad (1)$$

где  $Q^0$  и  $\alpha$  – константы.

Конечно, уравнение (1) выполняется только в определённой области значений токов: по физическому смыслу при очень малых нагрузках ёмкость равна или близка к теоретической, и следовательно, не зависит от тока, при токах, приближающихся к току короткого замыкания ёмкость может быть меньше, чем предписывает уравнение (1).

Значения тока, при котором происходит переход от независимости ёмкости к зависимости (1), сильно различаются в разных работах, столь же сильно различаются литературные данные о значении показателя  $\alpha$ . Так, в [26] для электродов из терморасширенного графита получено  $Q^0 < 20$  мА/г и  $\alpha$  около 0.4, причём значение  $\alpha$  несколько возрастает по мере циклирования.

В [27] для электродов из композитов кремния с углеродом получены значения  $Q^0$  около 50 мА/г (режим C/10) и  $\alpha = 0.42$ . В [28] для электродов из композитов оксикарбида кремния с углеродными нанотрубками приведены значения  $\alpha = 0.29$  и  $Q^0 < 500$  мА/г (около C/2). В [29] для электродов из нанотитаната лития получено  $\alpha = 0.4$  и  $Q^0$  около 120 мА/г (около 0.7C). В [30] для таких же электродов из нанотитаната лития получено  $\alpha = 0.13$  и  $Q^0$  около 1000 мА/г (около 6 C).

В некоторых случаях зависимость  $Q$  от  $I$  ни в каких диапазонах нагрузок не описывается уравнением (1). См. напр., [31] для электродов из  $\text{LiFePO}_4$ , [32] для электродов из  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  и др.

## Литература

1. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: модель равновеликих зерен, гальваностатический режим разряда, расчет характерных параметров. // Электрохимия. 2011. Т.47 (1). С.65. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 59]
2. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: гальваностатический разряд,

- активные зерна интерколятора, роль диффузионных ограничений. // Электрохимия. 2011. Т.47 (3). С.310. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 288]
3. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: гальваностатический разряд, модель пористого электрода и пленочная модель. // Электрохимия. 2011. Т.47 (3). С.321. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 299 ]
  4. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. Компьютерное моделирование работы отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора: гальваностатика, проблема расчета рабочих параметров. // Электрохимия. 2011. Т.47 (7). С.820. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 768]
  5. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. / Компьютерное моделирование работы литий-ионного аккумулятора: гальваностатика, центральная проблема теории, расчет характеристик тонких активных слоев с низкими значениями коэффициента диффузии. // Электрохимия. 2011. Т.47 (11). С.1323. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 1239]
  6. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. Литий-ионный аккумулятор, гальваностатика: компьютерное моделирование и расчет характеристик активных слоев анода произвольной толщины с низкими значениями коэффициента диффузии атомов лития. // Электрохимия. 2013. Т.49 (6). С.614. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. P.545-556]
  7. Ю.Г. Чирков, В.И. Ростокин, А.М. Скундин. Литий-ионный аккумулятор, гальваностатический режим разряда: расчет рабочих параметров анода с высокими и низкими значениями коэффициента диффузии лития. // Альтернативная энергетика и экология, 2012, № 9, С. 142-151.
  8. Чуриков А.В. Хроноамперометрическое определение скорости переноса лития в углеродных электродах // Электрохимия. 2002. Т. 38. С.126-132. [A.V.Churikov. Chronoamperometric Determination of the Lithium Transfer Rate in Carbon Electrodes – Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 103-108]
  9. K. Zaghbi, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier. Electrochemical study of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries// J. Power Sources. - 1999. - V. 81–82. - P. 300–305.
  10. S. Bach, J. P. Pereira-Ramos and N. Baffier. Electrochemical properties of sol–gel  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ // J. Power Sources, - 1999. – V. 81-82. – P. 273-276.
  11. Y. Rho, K. Kanamura.  $\text{Li}^+$  ion diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  thin film electrode prepared by PVP sol–gel method // J. Solid State Chem. - 2004. - V. 177. - I. 6. - P. 2094-2100.
  12. Huggins R.A. Lithium alloy negative electrodes // J. Power Sources. 1999. V. 81. P. 13-19.
  13. Zhang T., Fu L.J., Gao J., Wu Y.P., Holze R., Wu H.Q. Nanosized tin anode prepared by laser-induced vapor deposition for lithium ion battery // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 770-773 .
  14. Hamon Y., Brousse T., Jousse F., Topart P. Buvat P., Schleich D.M. Aluminium negative electrode in lithium ion batteries // J. Power Sources. 2001. V. 97. P. 185-187.
  15. Liu Y., Mi C., Su L., Zhang X. Hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  microspheres as anode material for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta.. 2008. V. 53. P. 2507-2513.
  16. Liu Y., Zhang X. Effect of calcination temperature on the morphology and electrochemical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for lithium-ion battery// Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 4180-4185.
  17. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Коньков О.И., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. С. 473-475. [[Т. Л. Kulova, А. М. Skundin, Yu. V. Pleskov, O. I. Kon'kov, E. I. Terukov, I. N. Trapeznikova. Lithium intercalation into amorphous silicon thin films – Semiconductors, 2006, V. 40, No. 4, P. 468–470]

18. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Теруков Е.И., Коньков О.И. Исследование интеркаляции лития в тонкие пленки аморфного кремния // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 414-420. [T.L.Kulova, A.M.Skundin, Yu.V.Pleskov, E.I.Terukov, and O.I.Kon'kov. Lithium Intercalation in Thin Amorphous-Silicon Films // Russ. J. Electrochem. 2006, V. 42, No. 4, P. 363–369]
19. Кулова Т.Л., Плесков Ю.В., Скундин А.М., Теруков Е.И., Коньков О.И. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния: исследование методом спектроскопии электрохимического импеданса // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 791-798. [T. L. Kulova, Yu. V. Pleskov, A. M. Skundin, E. I. Terukov, and O. I. Kon'kov. Lithium Intercalation into Amorphous-Silicon Thin Films: An Electrochemical-Impedance Study– Russian Journal of Electrochemistry, 2006, V. 42, No. 7, P. 708–714]
20. Kulova T.L., Skundin F.M., Pleskov Yu.V., Terukov E.I., Kon'kov O.I. Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2007. V. 600. P. 217-225.
21. Shenuoda A.Y., Hua Kun Liu Electrochemical behaviour of tin borophosphate negative electrodes for energy storage systems // J. Power Sources. 2008. V. 185. P. 1386-1391.
22. Макаев С. В., Иванов В. К., Кулова Т. Л., Полежаева О. С., Брылев О. А., Скундин А.М., Третьяков Ю. Д. Электрохимическая интеркаляция лития в нанокристаллический диоксид церия // Журн. Неорг. Химии. 2010. Т. 55. С. 1059-1062. [S. V. Makaev, V. K. Ivanov, T. L. Kulova, O. S. Polezhaeva, O. A. Brylev, A. M. Skundin, and Yu. D. Tre't'yakov Electrochemical Intercalation of Lithium into Nanocrystalline Ceria – Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010, V. 55, No. 7 P. 991–994]
23. Sharma Y., Sharma N., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. Lithium-storage and cycleability of nano-CdSnO<sub>3</sub> as an anode material for lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2009. V. 192. P. 627-635.
24. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Трубникова Л.В., Майзелис А.А. Исследование внедрения лития в оксид кобальта как материал отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. // Вопросы химии и химической технологии. 2011. № 4 (1). С. 303-305.
25. В.С.Багоцкий, А.М.Скундин. Химические источники тока. М. Энергоиздат. 1981. 360 с
26. Т.Л.Кулова, А.М.Скундин, Е.А.Нижниковский, В.М.Ганшин, А.В.Чебышев, А.В.Фесенко Сравнительное изучение модифицированного оксидного графита как материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика, 2004, Т. 4, С. 84–89.
27. Y. Eker, K. Kierzek, E. Raymundo-Piñero, J. Machnikowski, F. Béguin Effect of electrochemical conditions on the performance worsening of Si/C composite anodes for lithium batteries // Electrochim. acta. 2010. V. 55. P. 729–736
28. J. Shen, D. Ahn, R. Raj C-rate performance of silicon oxycarbide anodes for Li<sup>+</sup> batteries enhanced by carbon nanotubes// J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 2875-2878
29. Zhang Jiwei, Zhang Jingwei, Cai Wei, Zhang Fenli, Yu Laigui, Wu Zhishen, Zhang Zhijun Improving electrochemical properties of spinel lithium titanate by incorporation of titanium nitride via high-energy ball-milling // J. Power Sources. 2012. V. 211. P. 133–139
30. Zaghbi K., Dontigny M., Guerfi A., Trottier J., Hamel-Paquet J., Gariepy V., Galoutov K., Hovington P., Mauger A., Groult H., Julien C.M. An improved high-power battery with increased thermal operating range: C-LiFePO<sub>4</sub>//C-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>// J. Power Sources. 2012. V. 216. P. 192–200
31. K. Zaghbi, P. Charest, M. Dontigny, A. Guerfi, M. Lagace, A. Mauger, M. Kopeck, C.M. Julien LiFePO<sub>4</sub>: From molten ingot to nanoparticles with high-rate performance in Li-ion batteries// J. Power Sources 2010. V. 195 P. 8280–8288
32. Youyuan Huang, Jitao Chen, Fuquan Cheng, Wang Wan, Wen Liu, Henghui Zhou, Xinxiang Zhang A modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating process to enhance the electrochemical performance of Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> and its comparison with traditional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating process// J. Power Sources 2010. V. 195 P. 8267–8274

