

ЛИТИЙ-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР, ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ РАЗРЯДА: РАСЧЕТ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ АНОДА С ВЫСОКИМИ И НИЗКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ АТОМОВ ЛИТИЯ

Ю.Г. Чирков¹, В.И. Ростокин*, А.М. Скундин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия
** Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Россия*

Рассмотрен литий-ионный аккумулятор, функционирующий в гальваностатическом режиме разряда. Показано, какими средствами можно облегчить расчет и анализ хода двух одновременно протекающих в активных слоях электродов (конкретно 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 основано на сопоставлении характерных времен двух главных процессов, совершающихся в электродах. Показано, что решающее значение тут имеет величина коэффициента диффузии атомов лития в зернах интеркалятора. Можно выделить две области значений коэффициента диффузии – высоких и низких. Для этих областей 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. Показаны плюсы и минусы функционирования анода в областях высоких и низких значений коэффициента диффузии атомов лития в активных зернах интеркалятора.

Lithium-ion battery in galvanostatic charge mode has been considered. Analytical treatment of two simultaneous processes taking place in active layers, specifically, lithium extraction from grains of an active material, and potential redistribution due to Ohmic losses in an electrolyte is developed. Simplification of working parameters calculation is based on comparison of characteristic times of these processes. Lithium diffusion coefficient in active material is shown to be a key factor. Working parameters, namely, optimal thickness of an active layer, time of complete discharge, specific capacity, and final potential at the active layer/electrolyte interface are calculated for high and low values of the diffusion coefficient. Advantages and drawbacks of functioning electrodes with high and low diffusion coefficients are shown

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, гальваностатический режим разряда, области высоких и низких значений коэффициента диффузии атомов лития в активных зернах интеркалятора, расчет рабочих параметров анодов

Key words: lithium-ion battery, galvanostatic discharge mode, ranges of high and low lithium diffusion coefficients, calculation of an electrode working parameters

1. Постановка проблемы

Существенной особенностью, затрудняющий расчет рабочих параметров активных слоев электродов литий-ионных аккумуляторов, является одновременное протекание в них двух взаимосвязанных процессов: вызванного омическими ионными ограничениями перераспределения по толщине активного слоя электрода потенциалов и наполнение или

опустошение зерен активного вещества (интеркалятора) атомами лития. В дальнейшем для определенности будем рассматривать гальваностатический разряд анода литий-ионного аккумулятора.

Существует значительная литература, посвященная методам расчетов характеристик электродов литий-ионных аккумуляторов (смотри, к примеру, обзорного характера статью [1]). К сожалению, эти методы (смотри также работы [2, 3]) достаточно сложны, и требуют расхода больших ресурсов машинного времени. В [4] нами была предложена упрощенная процедура расчета рабочих параметров электродов, позволяющая просто и быстро получать конечные результаты.

Программа изложенных в [4] процедур такова. Вначале необходимо задать величину основных параметров активной массы анода. Эти параметры представлены в табл. 1. В ней k - удельная проводимость электролита, i_0 - ток обмена электрохимической реакции, совершающейся на поверхности зерен

Таблица 1. Исходные параметры активной массы анода
Table 1. Initial parameters of anode active mass

k , Ом ⁻¹ см ⁻¹	i_0 , А/см ²	c^* , г.-м./см ³	c_0
10^{-3}	10^{-4}	3×10^{-2}	0.7

интеркалятора, c^* - максимально возможная концентрации атомов лития в зернах интеркалятора, c_0 – начальная степень наполненности зерен интеркалятора атомами лития. Затем необходимо выбрать величину оптимальной объемной концентрации (доли) зерен интеркалятора в активном слое, обозначим ее как g и положим, что $g = 0.4$.

Мы изучаем компьютерную модель активного слоя анода – модель равновеликих зерен (интеркалятора и электролита), имеющих форму микрокубиков с длиной ребер L . Тогда, как это было показано в [5], характерные параметры активного слоя анода таковы, как это указано в табл.2. В ней g^* ($g^* < g$) – доля активных зерен интеркалятора, k^* - проводимость (безразмерная) ионов лития в перколяционном

Таблица 2. Характерные параметры активного слоя анода
Table 2. Typical parameters of anode active layer

g	g^*	k^*	ζ	\tilde{n}
0.4	0.348	0.231	1.167	3.35

ионном кластере, $\zeta = SL$ – приведенная удельная поверхность контакта электронного и ионного перколяционных кластеров (S , см⁻¹- удельная поверхность контакта электронного и ионного перколяционных кластеров), \tilde{n} – среднее число электрохимически активных граней у активных зерен интеркалятора.

Основная трудность расчета рабочих параметров активных слоев электродов литий-ионных аккумуляторов состоит в наличии в них двух процессов, каждый из которых характеризуется своим характерным временем. Введем параметр

$$\alpha = \tau^* / \tau = (\zeta i_0 / g^* F c^*) (L/D), \quad (1)$$

здесь D - коэффициент диффузии атомов лития в зернах интеркалятора. Параметр α представляет собой отношение характерного времени диффузионного процесса в зернах интеркалятора τ^* к характерному времени процесса перестройки распределения потенциалов по толщине активного слоя τ .

Формулы для τ^* и τ будут указаны ниже, пока же, воспользовавшись определением (1), проведем численную оценку величины множителя $\zeta i_0/g^*Fc^*$. Приведенные в табл.1 и табл.2 данные свидетельствуют, что $\zeta i_0/g^*Fc^* \approx 10^{-7}$ см/с (точное значение: $\zeta i_0/g^*Fc^* = 1.16 \times 10^{-7}$). Таким образом, для выбранных нами для анода его основных параметров имеет место выражение

$$\alpha = 10^{-7} (L/D). \quad (2)$$

Теперь нас будут интересовать те области значений главных параметров задачи – L и D , при которых выполняются неравенства: либо $\alpha \ll 1$, либо $\alpha \gg 1$. Естественно считать, что ориентировочно величины L лежат в области $L \geq 10^{-6}$ см (10 мкм), а значения D располагаются в области $D \leq 10^{-8}$ см²/с. Тогда, как нетрудно установить с помощью соотношения (2),

$$\alpha \leq 0.1, \text{ если } D \geq 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}, \quad (3)$$

и соответственно

$$\alpha \geq 10, \text{ если } D \leq 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}, \text{ а } L \geq 10^{-5} \text{ см}. \quad (4)$$

Неравенства (3) и (4) замечательны тем, что величины коэффициента диффузии атомов лития в зернах интеркалятора разбиваются на две области: на область *высоких* значений коэффициента диффузии ($10^{-8} \geq D \geq 10^{-12}$ см²/с) и область *низких* значений коэффициента диффузии ($D \leq 10^{-13}$ см²/с). Конечно, если анод имеет другие значения параметров ζ , i_0 , g^* , F , c^* и множитель $\zeta i_0/g^*Fc^*$ в равенстве (1) может существенно отличаться от значения 10^{-7} см/с, и деление коэффициентов диффузии на область высоких и низких значений будет иным. Поэтому-то и следует начинать проведение расчетов рабочих параметров электрода с оценки величины параметра $\zeta i_0/g^*Fc^*$.

Теперь о том, что дает установление границ областей высоких и низких значений коэффициента диффузии. В каждой из этих областей появляется возможность вести расчеты, ориентируясь лишь на одно -наиболее продолжительное характерное время: на τ , если $\alpha \leq 0.1$ (область высоких значений коэффициента диффузии), и на τ^* , если $\alpha \geq 10$ (область низких значений коэффициента диффузии). При этом правда, следует отметить, что проводимые расчеты будут иметь приближенный характер, однако с усилением неравенств, либо при $\alpha \ll 1$, либо при $\alpha \gg 1$, расчеты будут становиться все более и более точными.

Цель данной публикации – проведение большого массива расчетов, которые дают возможность оценить для выбранного нами анода величины рабочих параметров, как в области высоких, так и в области низких значений коэффициента диффузии. И проанализировать особенности функционирования анода в этих двух областях.

2. Область высоких значений коэффициента диффузии

Начнем со случая анодов, у которых параметр $\alpha \ll 1$. Это неравенство физически означает то, что имеет место согласно определению (1) условие

$$\tau^* \ll \tau. \quad (5)$$

Характерное время диффузионного процесса в зернах интеркалятора τ^* много меньше характерного времени процесса перестройки распределения потенциалов по толщине активного слоя τ . Диффузионный процесс в зернах интеркалятора – процесс быстрый, процесс перестройки распределения потенциалов в активном слое – процесс медленный. Он, собственно, и определяет ход происходящих в активном слое анода изменений.

Напишем систему уравнений, описывающих ход идущих в активном слое электрода литий-ионного аккумулятора процессов. Мы рассматриваем гальваностатический режим разряда анода, поэтому в начальный момент времени (при $t = 0$) все зерна интеркалятора заполнены атомами лития до концентрации c_0 , затем, при разряде анода, концентрация атомов лития начинает снижаться. Приведенное среднее

значение концентрации лития в зернах интеркалятора $\check{c} = c/c^*$, где c^* - максимально возможная концентрация. $\check{c}(t=0) = c_0$.

Плотность тока электрохимической реакции j , генерируемого на стыке ионного (совокупность связанных между собой зерен электролита) и электронного (совокупность связанных между собой зерен интеркалятора) перколяционных кластеров, имеет вид:

$$j = i_0 [(1 - a_s)^{1/2} a_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (6)$$

где a_s – приведенное значение концентрации атомов лития в активных зернах интеркалятора у поверхности их контакта с зернами электролита, i_0 – ток обмена электрохимической реакции. Приведенная поляризация электрода

$$\eta = F[E - U]/2RT, \quad (7)$$

где E – потенциал электрода, а потенциал при разомкнутой цепи, в частности, может иметь вид [7]

$$U = -0.16 + 1.32 \exp(-3\check{c}). \quad (8)$$

Для анода будем полагать, что концентрация атомов лития в активных зернах интеркалятора заключена в пределах $0 \leq \check{c} \leq c_0 = 0.7$ [7].

Из закона сохранения потоков ионов лития в электролите (в зернах ионного перколяционного кластера) можно получить уравнение для поляризации η в активном слое электрода

$$d^2\eta/d\check{y}^2 = [(1 - a_s)^{1/2} a_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (9)$$

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

$$L_{ohm} = (2RTk^*k/FSi_0)^{1/2}. \quad (10)$$

Граничные условия для уравнения (9) в случае гальваностатического режима разряда анода имеют вид:

$$-I_{ohm}d\eta/d\check{y} = I = \text{const} \quad \text{при } y = 0, \quad (11)$$

$$d\eta/d\check{y} = 0 \quad \text{при } y = \Delta, \quad (12)$$

где Δ - толщина активного слоя анода, I – плотность тока разряда, а характерный омический ток

$$I_{ohm} = (2RTk^*kSi_0/F)^{1/2}. \quad (13)$$

Процесс убывания атомов лития в активных зернах интеркалятора описывается уравнением

$$d\check{c}/dt^{**} = -[(1 - a_s)^{1/2} a_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}. \quad (14)$$

Приведенное текущее время разряда t^{**} имеет вид

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

τ – характерное время разряда, определенное выражением

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

Начальное условие для уравнения (14)

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

Таким образом, совокупность уравнений (9) и (14), казалось бы, дает возможность проследить изменения во времени и в каждой точке активного слоя анода приведенного потенциала

$$\psi = FE/2RT, \quad (18)$$

и концентрации атомов лития \check{c} , усредненных по объему активных зерен интеркалятора. Однако нам остается неизвестной фигурирующая в уравнениях (9) и (14) величина a_s . И вот здесь условие (5), как это было показано в [4], позволяет установить связь между a_s и \check{c} . Она имеет вид:

$$\check{c} = a_s + (\lambda j/i_0) \{1/3 - (2/\pi^2) \Sigma[\exp(-k^2\pi^2 t^{**}/\alpha)/k^2]\}, \quad (19)$$

где параметр

$$\lambda = (\tilde{n}i_0/Fc^*)(L/D). \quad (20)$$

Займемся теперь расчетом рабочих параметров активного слоя анода, руководствуясь совокупностью формул (6)-(20). Рабочие параметры – это величины оптимальной толщины активного слоя, времени разряда, удельной емкости анода и конечного потенциала на границе активный слой анода/межэлектродное пространство. Методика расчета рабочих параметров изложена в [6]. Будем полагать, что процесс разряда анода заканчивается, когда концентрация атомов лития a_s в активных зернах интеркалятора, расположенных на границе активный слой анода/межэлектродное пространство, достигает величины 0.01. Удельная емкость анода рассчитывается по формуле

$$C = I t^{***} \tau, \quad (21)$$

где t^{***} - приведенное время разряда анода. Методика оценки времени разряда t^{***} изложена в [6].

Вначале отметим тот факт, что параметр λ (формула (20)) мал. Что неудивительно, так как сопоставление выражений (1) и (20) показывает (смотри также данные табл. 1 и табл. 2): $\lambda = (\tilde{n}g^*/\zeta) \alpha = 0.999\alpha$. Таким образом, параметры λ и α практически тождественны, а так как $\alpha \ll 1$, то, скорее всего, в выражении (19) $\check{c} \approx a_s$.

Наиболее интересным рабочим параметром для нас будет величина удельной емкости C . Примерно оценить ее можно с помощью очевидной формулы

$$C = Fc^*g^*c_0L_{ohm} \sim (L)^{1/2}. \quad (22)$$

И, казалось бы, добиться больших величин C можно, просто наращивая размер зерен L . Однако увеличивать L удается лишь до некоторого предела. Согласно определениям (2) и (3) L достигает максимума ($L = L_{max}$), если $\alpha = \alpha_{max} = 0.1$. Нетрудно сообразить, что

$$L_{max} = 0.1 D (\zeta i_0/g^*Fc^*)^{-1} \approx 10^6 D. \quad (23)$$

Теперь для проведения расчетов необходимо выбрать величину D . Обзор литературных источников показывает, что если в качестве активного вещества на аноде выбран графит (Li_xC_6), то коэффициент диффузии лития в графите D (cm^2/s) охарактеризован большим разбросом величин. К примеру, в [7] $D = 5 \times 10^{-9} cm^2/s$, в [8] - 1.6×10^{-10} (при $T = 298^0K$), в [9] - 2×10^{-10} , в [10] - 3.9×10^{-10} , в [1] - 1×10^{-11} . В целом можно считать, что в среднем $D = 10^{-10} cm^2/s$, тогда согласно формуле (23) $L_{max} = 10^{-4} cm$. Микронные размеры для зерен интеркалятора обычно и выбираются на практике (смотри, к примеру, [1]).

Результаты расчета рабочих параметров для анода с $D = 10^{-10} cm^2/s$ и $L = 10^{-4} cm$ представлены в табл. 3. Варьировалась величина тока разряда I литий-ионного аккумулятора: от 10 до $1 \times 10^{-3} mA/cm^2$. При больших токах разряда зерна интеркалятора перестают отдавать атомы лития. При снижении I достигается момент, когда рабочие параметры выходят на предельные значения. Данные последней строки табл. 3 нуждаются в уточнении: видимо, при очень малых I требуется значительно повысить точность расчета рабочих параметров.

Таблица 3. Зависимость величин рабочих параметров активного слоя анода от плотности тока разряда I при $D = 10^{-10} cm^2/s$, $L = 10^{-4} cm$ ($\alpha = 0.116$)

Table 3. The effect of discharge current density on working parameters of anode active layer. $D = 10^{-10} cm^2/s$, $L = 10^{-4} cm$ ($\alpha = 0.116$)

$I, mA/cm^2$	$\Delta^*, \mu m$	$t^{***}\tau, c$	$C, Кл/cm^2$	$E^*, В$
10	63.8	158	1.58	1.23
5	70.1	444	2.22	1.18
1	73.4	2.67×10^3	2.67	1.13
0.1	73.1	2.67×10^4	2.67	1.12

1×10^{-3}	46.4	2.45×10^6	2.45	1.12
--------------------	------	--------------------	------	------

Расчеты характеристик анода с $D = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ и $L = 10^{-4} \text{ см}$, как это показывает рис. 1, позволяют подтвердить высказанное выше предположение о том, что средняя концентрация атомов лития в активных зернах интеркалятора в области высоких значений коэффициента диффузии ($\alpha \ll 1$) \bar{c} мало отличается от концентрации на электрохимически активной поверхности этих зерен a_s , действительно $\bar{c} \approx a_s$.

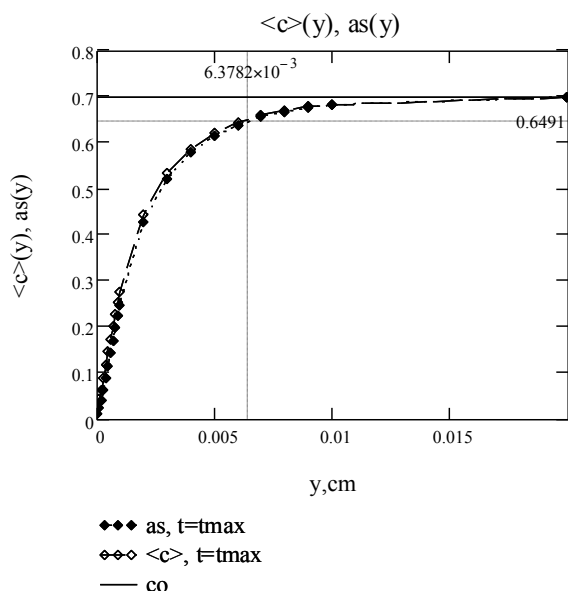


Рис. 1. Конечные (в момент окончания процесса разряда литий-ионного аккумулятора) распределения по толщине активного слоя анода концентраций атомов лития в активных зернах интеркалятора: 1 - средняя концентрации \bar{c} , 2 - и концентрации на электрохимически активной поверхности. $D = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-4} \text{ см}$, $I = 10 \text{ мА}/\text{см}^2$, $c_0 = 0.7$.

Fig. 1. Lithium concentration distribution along an electrode thickness at the end of discharge. \bar{c} is average concentration, c is concentration at electrochemically active surface, $D = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-4} \text{ см}$, $I = 10 \text{ мА}/\text{см}^2$, $c_0 = 0.7$.

Рис. 1 свидетельствует еще об одном важном обстоятельстве. Он показывает, что, снижая величину тока разряда, можно полностью извлечь атомы лития из активных зерен интеркалятора в «тонких» активных слоях (если $\Delta \ll L_{\text{ohm}}$). В «толстых» же активных слоях атомы лития извлекаются практически полностью лишь из слоев зерен интеркалятора, непосредственно прилегающих к границе активный слой анода/межэлектродное пространство (при $y \approx 0$, рис. 1). Следующие же слои активного слоя отдают атомы лития лишь частично.

Связано это с тем, что с ростом координаты y плотность тока электрохимической реакции j (формула (6)), которая и обуславливает при разряде извлечение атомов лития из активных зерен интеркалятора, быстро спадает до нуля, как это показывает рис. 2.

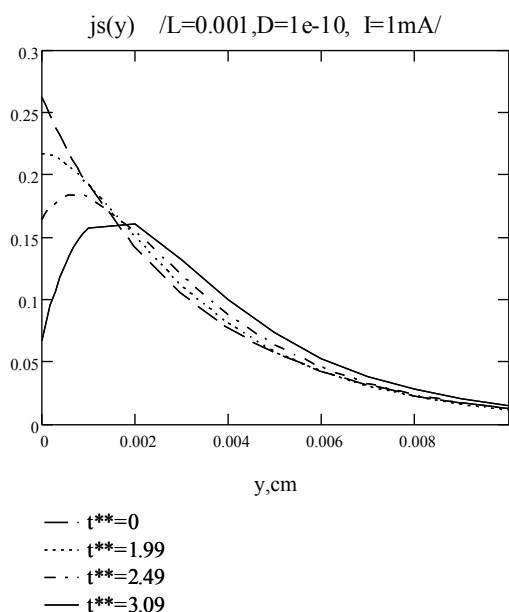


Рис. 2. Изменение со временем распределения по толщине активного слоя анода литий-ионного аккумулятора плотности тока электрохимической реакции. Приведенное текущее время для процесса разряда анода $t^{**} = t/\tau$: 1 – 0, 2 – 1.99, 3 – 2.49, 4 – 3.09 (конец разряда). $D = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-4} \text{ см}$, $I = 1 \text{ мА}/\text{см}^2$, $c_0 = 0.7$.

Fig. 2. Distribution of current density along electrode active layer thickness at various time moments. Normalized time of discharge $t^{**} = t/\tau$: 1 – 0, 2 – 1.99, 3 – 2.49, 4 – 3.09 (end of discharge). $D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 10^{-4} \text{ cm}$, $I = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $c_0 = 0.7$.

Таблица 4. Зависимость величин рабочих параметров активного слоя анода от плотности тока разряда I при $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-2} \text{ см}$ ($\alpha = 0.116$)
 Table 4. The effect of discharge current density on working parameters of anode active layer. $D = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 10^{-2} \text{ cm}$ ($\alpha = 0.116$)

$I, \text{ мА}/\text{см}^2$	$\Delta l^*, \text{ мкм}$	$t^{***}\tau, \text{ с}$	$C, \text{ Кл}/\text{см}^2$	$E^*, \text{ В}$
5	330	778	3.89	1.27
1	640	1.59×10^4	15.9	1.20
0.5	700	4.44×10^4	22.2	1.18
0.1	730	2.67×10^5	26.7	1.13
0.01	730	2.67×10^6	26.7	1.12
1×10^{-3}	570	2.57×10^7	25.7	1.12

В табл.3 максимальная удельная емкость анода $C = 2.67 \text{ Кл}/\text{см}^2$. Чтобы ее увеличить согласно формуле (22), необходимо размер зерен интеркалятора и электролита L делать более значительным. В области $\alpha \ll 1$ абсолютного максимума L , как показывает формула (23), можно достичь, выбрав для коэффициента диффузии наибольшую возможную величину: $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Тогда $L = L_{\text{max}} = 10^{-2} \text{ см}$. Результаты расчета рабочих параметров для анода с $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $L = 10^{-2} \text{ см}$ представлены в табл. 4.

Удельная емкость анода возросла до значения $C = 26.7 \text{ Кл}/\text{см}^2$, достигнув своего максимума. Можно, конечно, увеличивать размер зерен и дальше, полагая по-прежнему $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, но тогда произойдет рост параметра α (формула (2)), и критерий $\alpha \leq 0.1$

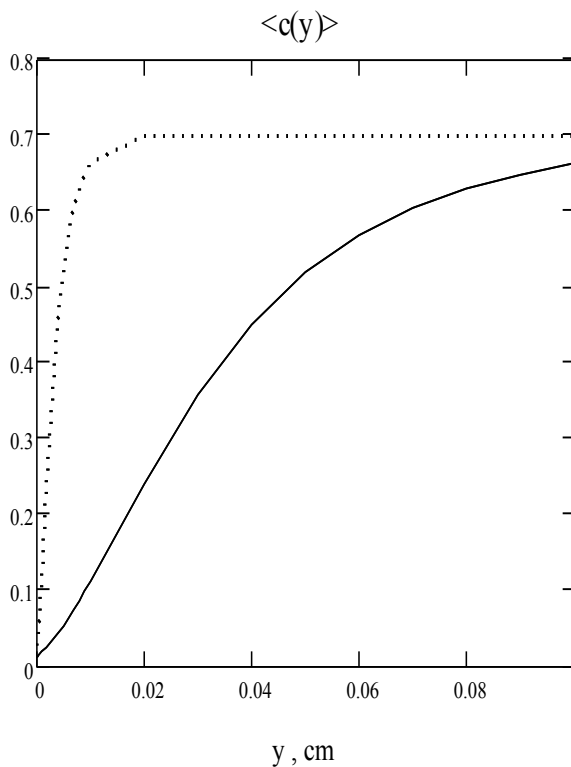
(область высоких значений коэффициента диффузии) будет нарушен. Увеличение L сверх меры приведет к тому, что параметр α станет много больше 1, и тут уже необходимо будет вести расчеты рабочих параметров анода по правилам, о которых будет рассказано в следующем разделе статьи.

Таблица 5. Изменение величин рабочих параметров анода литий-ионного аккумулятора при варьировании коэффициента диффузии атомов лития D и размера зерен L (область высоких значений коэффициента диффузии)

Table 5. An anode working parameters at various diffusion coefficients and grain sizes (high diffusion coefficient)

$D, \text{cm}^2/\text{c}$	L, cm	$I, \text{mA}/\text{cm}^2$	$\Delta^*, \text{мкм}$	$t^{***}\tau, \text{c}$	$C, \text{Кл}/\text{cm}^2$	$E^*, \text{В}$
1×10^{-10}	1×10^{-4}	1	73.4	2.67×10^3	2.67	1.13
1×10^{-8}	1×10^{-2}	0.1	730	2.67×10^5	26.7	1.13

На рис.3 и в табл.5 проведено итоговое сопоставление только что рассмотренных двух вариантов параметров анода: случаев $D = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-4} \text{ см}$ и $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-2} \text{ см}$. Стоит обратить внимание на тот факт, что хотя во втором случае удельная емкость возрастает на порядок, в первом случае на порядок больше токи разряда (те их значения, при которых емкости анода достигают своего максимума).



— / $L=0.01, D=1e-8, I=0.1 \text{ mA Delt}=1 \text{ cm}$ /
 / $L=1e-4, D=1e-10, I=1 \text{ mA Delt}=0.1 \text{ cm}$ /

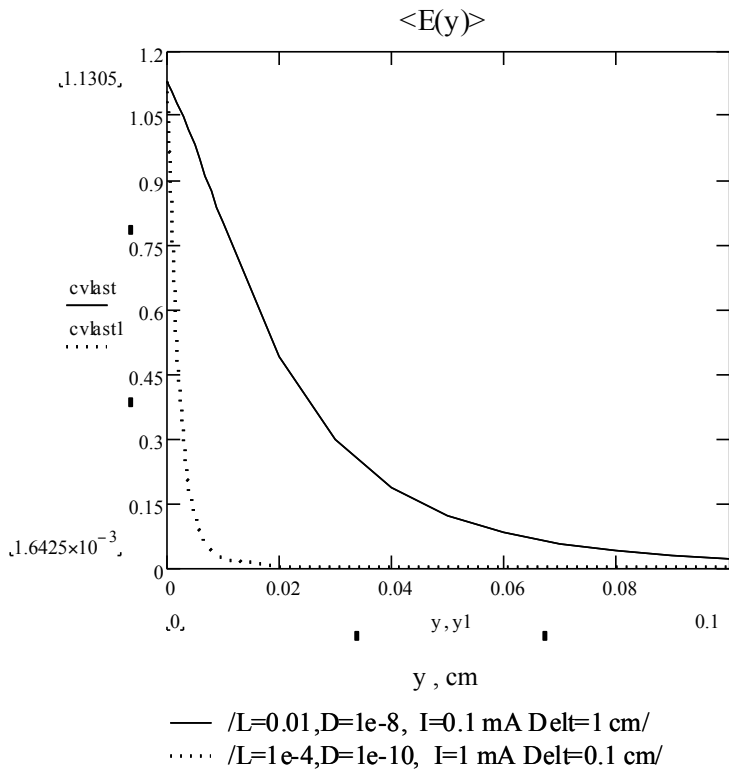


Рис. 3. Конечные (в момент окончания процесса разряда литий-ионного аккумулятора) распределения по толщине активного слоя анода усредненной концентрации атомов лития в активных зернах интеркалятора \check{c} (а) и потенциала E (б): кривые 1 - $D = 10^{-10}$ см²/с, $L = 10^{-4}$ см, $I = 1$ мА/см², кривые 2 - $D = 10^{-10}$ см²/с, $L = 10^{-4}$ см, $I = 0.1$ мА/см². $c_0 = 0.7$.

Fig. 3. Final distribution of (a) lithium average concentration \check{c} and (b) potential E along active layer thickness. Curves 1 - $D = 10^{-10}$ cm²/s, $L = 10^{-4}$ cm, $I = 1$ mA/cm², curves 2 - $D = 10^{-10}$ cm²/s, $L = 10^{-4}$ cm, $I = 0.1$ mA/cm², $c_0 = 0.7$

3. Область низких значений коэффициента диффузии

В области низких значений коэффициента диффузии атомов лития в активных зернах интеркалятора (при $\alpha \geq 10$) уже нельзя вести расчет рабочих параметров анода, руководствуясь системой уравнений (6)-(20). Ибо теперь, в отличие от условия (5) имеет место согласно определению (1) условие

$$\tau^* \gg \tau. \quad (24)$$

Характерное время диффузионного процесса в зернах интеркалятора τ^* много больше характерного времени процесса перестройки распределений потенциалов по толщине активного слоя τ . Диффузионный процесс в зернах интеркалятора – процесс медленный, и теперь именно он определяет ход происходящих в активном слое анода изменений.

Согласно предложенной в [5] модели активного зерна интеркалятора распределение приведенной концентрации атомов лития $a = c/c^*$ по координате x в активном зерне удовлетворяет уравнению

$$da/dt^* = d^2a/dz^2, \quad (25)$$

где z - приведенная координата

$$z = x/L, \quad (26)$$

а приведенное текущее время имеет вид

$$t^* = t/\tau^*, \quad (27)$$

где τ^* - характерное время, определенное выражением

$$\tau^* = L^2/D. \quad (28)$$

Перечислим начальное и граничные условия для уравнения (25). Имеем

$$\dot{c} \equiv c_0 \quad \text{при } t = 0, \quad (29)$$

на закрытой для обмена атомами лития поверхности зерна интеркалятора

$$da/dz = 0 \quad \text{при } z = 0, \quad (30)$$

на контактирующей с зернами электролита поверхности зерна интеркалятора

$$da/dz = -\lambda j/i_0 = B, \quad \text{при } z = 1. \quad (31)$$

Таблица 6. Зависимость величин рабочих параметров активного слоя анода от плотности тока разряда I при $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-5} \text{ см}$ ($\alpha = 11.6$)

Table 6. The effect of discharge current density on working parameters of anode active layer. $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-5} \text{ см}$ ($\alpha = 11.6$)

$I, \text{ мА}/\text{см}^2$	$\Delta^*, \text{ мкм}$	$t^{***}\tau^*, \text{ с}$	$C, \text{ Кл}/\text{см}^2$	$E^*, \text{ В}$
10	24	5.4	0.054	0.07
1	26	880	0.88	0.73
0.1	23.5	8500	0.85	1.07

Для анодов с $\alpha \geq 10$ расчет величин рабочих параметров следует вести с помощью формул (6)-(18), переписав уравнение (14) в виде

$$d\dot{c}/dt^* = -\alpha [(1 - a_s)^{1/2} a_s^{1/2}] \{e^{\eta} - e^{-\eta}\}, \quad (32)$$

а вместо дополнительного условия (19) необходимо пользоваться формулами (25)-(31). Методика подобных достаточно сложных расчетов изложена в [11].

Важное отличие анодов с $\alpha \geq 10$ от анодов с $\alpha \leq 0.1$ состоит в том, что теперь отсутствуют ограничения на величину размера зерен L . При фиксированной величине D увеличение L только усиливает (формула (2)) условие $\alpha \gg 1$. Поэтому емкость анода, увеличивая L , можно сделать сколь угодно большой (формула (22)).

Проводя расчеты рабочих параметров анода, будем считать, что $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, а для L выберем три значения: 10^{-5} , 10^{-3} и 10^{-1} см . При этом для всех трех пар значений параметров D и L величину тока разряда I будем варьировать, ибо в области низких значений D условие $\dot{c} \approx a_s$ выполняется далеко не всегда.

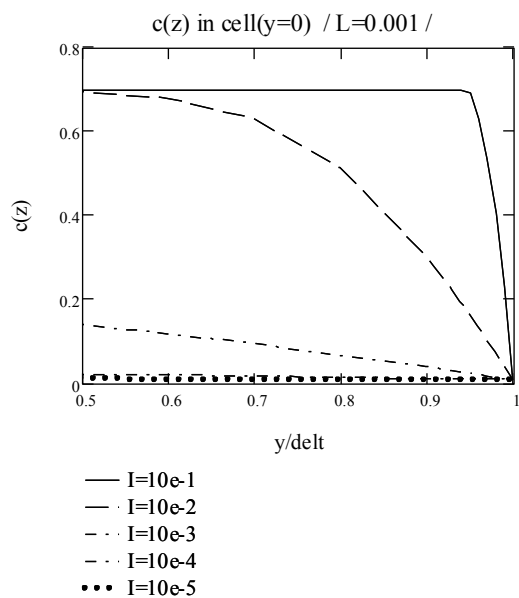
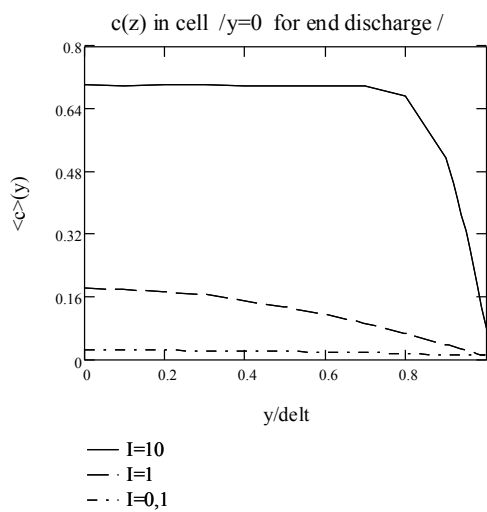
Таблица 7. Зависимость величин рабочих параметров активного слоя анода от плотности тока разряда I при $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-3} \text{ см}$ ($\alpha = 116$)

Table 7. The effect of discharge current density on working parameters of anode active layer. $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-3} \text{ см}$ ($\alpha = 116$)

$I, \text{ мА}/\text{см}^2$	$\Delta^*, \text{ мкм}$	$t^{***}\tau^*, \text{ с}$	$C, \text{ Кл}/\text{см}^2$	$E^*, \text{ В}$
0.1	239	210	0.021	7.910^{-3}
0.01	229	5.5×10^4	0.55	0.024
0.001	233	8.5×10^6	8.5	0.72
10^{-4}	209	8.1×10^7	8.1	1.06
10^{-5}	207	8.1×10^8	8.1	1.10

Распределения по толщине активных зерен интеркалятора, расположенных на границе активный слой анода/межэлектродное пространство, концентраций атомов лития, представлена на рис. 4. С уменьшением величины тока разряда достигается полное опустошение зерен (кривая 3 на рис.4а, кривые 4 и 5 на рис.4б, кривая 4 на рис.4в). При этих токах разряда и достигается предельно возможная величина емкости анода C , Кл/см².

Зависимость величин рабочих параметров активного слоя анода от плотности тока разряда I при $D = 10^{-13}$ см²/с для трех значений L - 10^{-5} , 10^{-3} и 10^{-1} см – представлена в табл.6-8. А изменение



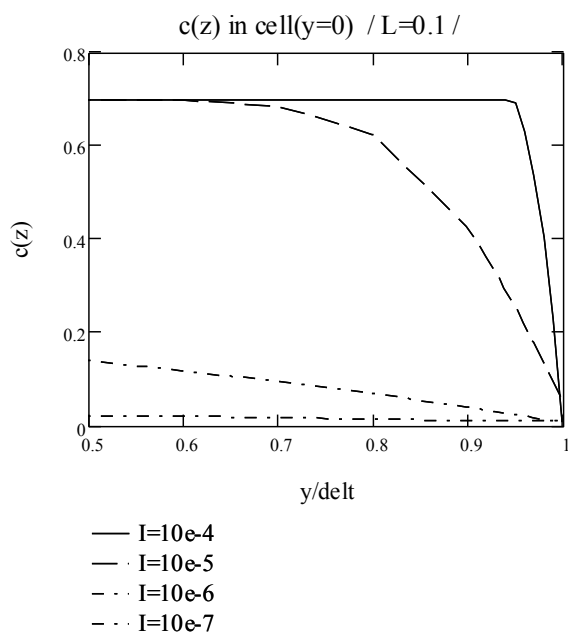


Рис. 4. Распределения по толщине активных зерен интеркалятора, расположенных на границе активный слой анода/межэлектродное пространство, приведенных концентраций атомов лития a . x/L – приведенная толщина зерна интеркалятора. $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. а - $L = 10^{-5} \text{ см}$, I , $\text{мА}/\text{см}^2$: 1 – 10, 2 – 1, 3 – 0.1. б - $L = 10^{-3} \text{ см}$, I , $\text{мА}/\text{см}^2$: 1 – 0.1, 2 – 0.01, 3 – 0.001, 4 – 10^{-4} , 5 - 10^{-5} . в - $L = 10^{-1} \text{ см}$, I , $\text{мА}/\text{см}^2$: 1 – 10^{-4} , 2 – 10^{-5} , 3 – 10^{-6} , 4 – 10^{-7} . $c_0 = 0.7$.

Таблица 8. Зависимость величин рабочих параметров активного слоя анода от плотности тока разряда I при $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-1} \text{ см}$ ($\alpha = 1160$)
 Table 8. The effect of discharge current density on working parameters of anode active layer. $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $L = 10^{-1} \text{ см}$ ($\alpha = 0.1160$)

I , $\text{мА}/\text{см}^2$	Δl^* , мкм	$t^{***}\tau^*$, с	C , $\text{Кл}/\text{см}^2$	E^* , В
10^{-4}	2103	1.97×10^6	0.197	2.48×10^{-3}
10^{-5}	2296	9×10^8	9	0.033
10^{-6}	2328	8.45×10^{10}	84.5	0.73
10^{-7}	2091	8.1×10^{11}	81	1.06

величин рабочих параметров анода литий-ионного аккумулятора при варьировании размера зерен L (при полном опустошении активных зерен интеркалятора, расположенных на границе активный слой анода/межэлектродное пространство) представлено для $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ в табл.9 и на рис.5.

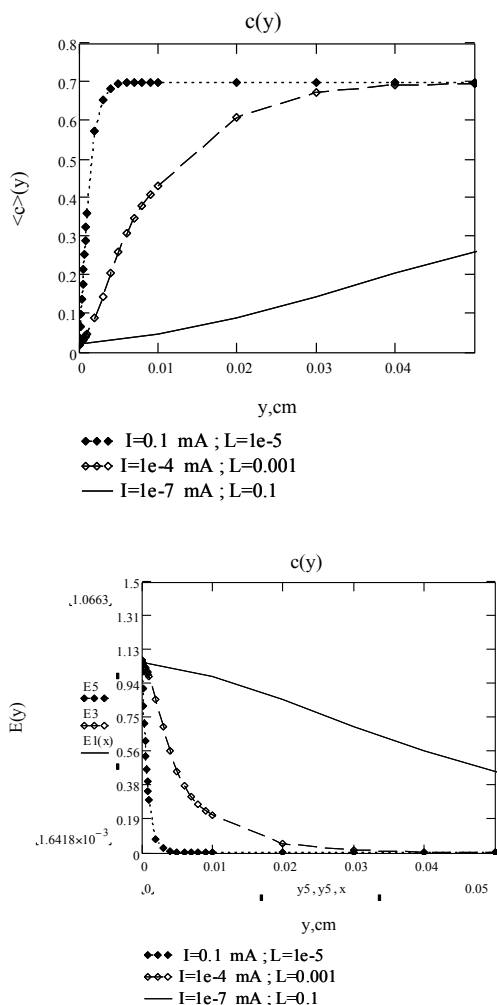


Рис. 5. Конечные (в момент окончания процесса разряда литий-ионного аккумулятора) распределения по толщине активного слоя анода усредненные концентрации атомов лития в активных зернах интеркалятора \check{c} (а) и потенциала E (б): $D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, кривые 1 - $L = 10^{-5} \text{ cm}$, $I = 1 \text{ mA/cm}^2$, кривые 2 - $L = 10^{-3} \text{ cm}$, $I = 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, кривые 3 - $L = 10^{-1} \text{ cm}$, $I = 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$. $c_0 = 0.7$.

Fig. 5. Final distribution of (a) lithium average concentration \check{c} and (b) potential E along active layer thickness. $D = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Curves 1 - $L = 10^{-5} \text{ cm}$, $I = 1 \text{ mA/cm}^2$, curves 2 - $L = 10^{-3} \text{ cm}$, $I = 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, curves 3 - $L = 10^{-1} \text{ cm}$, $I = 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$, $c_0 = 0.7$

Таблица 9. Изменение величин рабочих параметров анода литий-ионного аккумулятора при варьировании размера зерен L (область низких значений коэффициента диффузии), $D = 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$

Table 9. n anode working parameters at various grain sizes, $D = 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$

$L, \text{ cm}$	$I, \text{ mA/cm}^2$	$\Delta^*, \text{ мкм}$	$t^{***}\tau^*, \text{ с}$	$C, \text{ Кл/cm}^2$	$E^*, \text{ В}$
10^{-5}	1	26	880	0.88	0.73
10^{-3}	1×10^{-3}	233	8.5×10^6	8.5	0.72
10^{-1}	1×10^{-6}	2328	8.45×10^{10}	84.5	0.73

Увеличение размера зерен интеркалятора и электролита дает возможность (данные табл.9) достичь высоких значений емкости анода (до сотни и выше Кл/см²) и разряд анода может длиться многие годы, но при этом приходится работать с толстыми активными

слоями (мм и см, рис.5а) и, главное, при этом стремительно падает величина тока разряда (данные второго столбца в табл.9).

4. Заключение

В статье выполнен большой массив расчетов характеристик активных слоев анода литий-ионного аккумулятора, функционирующего в режиме гальваностатического разряда. Оценивались величины рабочих параметров анода - оптимальной толщины активного слоя, времени разряда, удельной емкости анода и величины конечного потенциала на границе активный слой анода/межэлектродное пространство. Расчеты велись как в области высоких (параметр $\alpha \ll 1$), так и в области низких (параметр $\alpha \gg 1$) значений коэффициента диффузии атомов лития D в активных зернах интеркалятора.

Программа расчетов должна начинаться с установления границы между областями высоких и низких значений коэффициента диффузии. Положение этой границы можно определить путем сопоставления характерных времен двух основных процессов, идущих в активных слоях анода – процесса уменьшения концентрации атомов лития в активных зернах интеркалятора (характерное время τ^*) и вызванного омическими ограничениями в электролите процесса перераспределения во времени по толщине активного слоя потенциалов анода (характерное время τ). Если $\tau^* \ll \tau$ и $\alpha = \tau^*/\tau \leq 0.1$, то реализована область высоких значений D . Если же $\tau^* \gg \tau$ и $\alpha = \tau^*/\tau \geq 10$, то реализована область низких значений D .

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 пары десятков Кл/см², но плотности тока разряда оказываются значительными, ~ единиц мА/см². 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/см²). К сожалению, при этом величина плотности тока разряда становится крайне малой, до $\sim 10^{-6}$ мА/см² (при $C \sim 100$ Кл/см²). При этом толщины активных слоев анода могут достигать мм и даже см, а время полного разряда колебаться от часов (при $C \sim 1$ Кл/см²) до 10^3 лет (при $C \sim 100$ Кл/см²).

Показано, что в области как высоких, так и низких значений D , неограниченно снижая величину тока разряда, удастся полностью извлечь атомы лития из активных зерен интеркалятора лишь в «тонких» активных слоях (если толщина активного слоя много меньше характерной омической длины). В «толстых» же активных слоях атомы лития извлекаются практически полностью лишь из нескольких слоев зерен интеркалятора, непосредственно прилегающих к границе активный слой анода/межэлектродное пространство. Поэтому степень использования активной массы анода оказывается малой.

Обозначения для параметров активного слоя анода литий-ионного аккумулятора

Внешние параметры

t^* = t/τ^* - приведенное текущее время для процесса извлечения атомов лития из активного зерна интеркалятора

τ^* - характерное время для процесса извлечения атомов лития из активного зерна интеркалятора

t^{**} = t/τ – приведенное текущее время для процесса разряда анода (активный слой в целом)

τ – характерное время разряда анода (активный слой в целом)

t^{***} - приведенное время разряда анода

C , Кл/см² – удельная электрическая емкость анода
 $T = 293$ °К – рабочая температура анода
 Δ - толщина активного слоя анода, принятая для проведения расчетов
 Δ^* - оптимальная толщина активного слоя анода, принятая для проведения расчетов
 \bar{n} – среднее число электрохимически активных граней у активных зерен интеркалятора
Параметры электрохимической кинетики
 $F = 9.65 \times 10^4$ Кл/моль - число Фарадея
 I , А/см² – плотность тока разряда анода
 j , А/см² – плотность тока электрохимической реакции
 i_0 - ток обмена
 η – приведенная поляризация
 ψ - приведенный потенциал анода
 E – потенциал анода
 U – потенциал зерна интеркалятора при разомкнутой цепи
 L_{ohm} - характерная омическая длина
 I_{ohm} , А/см² - характерный омический ток
 y – координата активного слоя анода
 $\hat{y} = y/L_{ohm}$ - приведенная координата в активном слое анода
Параметры структуры активного слоя анода
 g - объемная концентрация (доля) зерен интеркалятора активного слоя
 g^* ($g^* < g$) – доля активных зерен интеркалятора в активном слое
 L - размер зерен интеркалятора и электролита
 S , см⁻¹ - удельная поверхность контакта электронного и ионного перколяционных кластеров
 $\zeta = SL$ – приведенная удельная поверхность контакта электронного и ионного перколяционных кластеров
Параметры структуры зерна интеркалятора
 c - усредненная по объему зерна интеркалятора концентрация атомов лития
 c^* - максимально возможная концентрации атомов лития в зерне интеркалятора
 $\check{c} = c/c^*$ - приведенная усредненная по объему зерна интеркалятора концентрация атомов лития
 $\check{c} = c_0$ – начальная степень наполненности зерен интеркалятора атомами лития
Параметры, определяющие ход диффузионных процессов в зерне интеркалятора
 a - приведенная концентрация атомов лития в активном зерне интеркалятора
 a_s - приведенная концентрация атомов лития у электрохимически активной поверхности зерна интеркалятора
 $z = x/L$ – приведенная координата в зерне интеркалятора
 $\alpha = \tau^*/\tau$ - константа, определяющий режим извлечения атомов лития из зерен интеркалятора
 B - константа, определяющий режим извлечения атомов лития из зерна интеркалятора
Параметры, определяющие процессы массо- и электропереноса
 D - коэффициент диффузии атомов лития в зернах интеркалятора
 k - удельная проводимость электролита
 k^* - проводимость (безразмерная) ионов лития в перколяционном ионном кластере
 $k k^*$ - удельная проводимость активного слоя анода

Список литературы

1. Zhang Q., White R.E. // J. Power Sources. 2008. Vol. 179. P. 793.
2. Doyle M., Fuller T.F., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 1526.

3. *Doyle M., Newman J., Gozdz A.S., Schmutz C.N., Tarascon J.-M.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1890.
4. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.* // Электрохимия. 2011. Т.47. 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.* // Электрохимия. 2011. Т.47. С.310. [*Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M.*] // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 288]
6. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.* // Электрохимия. 2011. Т.47. С.65. [*Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M.*] // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 59]
7. *Fuller T.F., Doyle M., Newman J.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. P. 1.
8. *Botte G.G., Johnson B.A., White R.E.* // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146. P. 914.
9. *Arora P., Doyle M., White R.E.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 3543.
10. *Wang C.Y., Gu W.B., Liaw B.Y.* // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. P. 3407.
11. *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. Электрохимия, статья послана в печать.