

06

## Моделирование влияния размера частиц катодного материала $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ литиевых батарей на пиковые значения плотности тока

© С.Н. Поляков

Технический Университет Горная Академия Фрайберг, Германия  
TU Bergakademie Freiberg, 09599, Freiberg, Akademiestrasse 6  
E-mail: polyakov,serguei@googlemail.com

Поступило в Редакцию 2 сентября 2010 г.

Математическое моделирование токовых характеристик субмикронных и наноразмерных объектов позволяет прогнозировать некоторые свойства структурированного электродного материала. Представлены диффузионная модель процесса интеркаляции и деинтеркаляции (ИД) и результаты моделирования значений плотности тока внутри катодных нанокристаллитов (частиц), выводится уравнение плотности тока при нулевой диффузионной поляризации. Разработанные модели могут быть использованы для оптимизации процесса ИД с целью повышения функциональных свойств материала и увеличения срока службы катодов. Результаты иллюстрируются на примере катодного материала  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

В настоящее время разработаны достаточно подробные математические модели, например [1–4], описывающие процессы интеркаляции–деинтеркаляции (ИД) литиевых ионов в матричной решетке. Эти модели основаны на описании двух процессов, протекающих в частице: транспорт литиевых ионов внутри частицы, описываемый уравнением диффузии, и переход литиевых ионов через границу электрод–электролит, который часто описывают уравнением Батлера–Фолмера [2]. Среди множества перспективных катодных материалов относительно недорогой — литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  — обладает хорошими функциональными и экологическими характеристиками. При переходе к субмикронным частицам этого материала существенно увеличивается активная реакционная поверхность катода, что ведет к ускорению неблагоприятных реакций растворения

марганца в фазу электролита и его осаждения на аноде, снижающему функциональные свойства батареи. Поэтому необходимо определить минимально возможный размер частиц и значения максимально допустимых скоростей ИД, для которых негативные явления на поверхности катода не приведут к превышению допустимых значений. Это требует, в свою очередь, исследования ряда эффектов, в том числе и токовых характеристик частиц. Высокие пиковые значения тока вызывают повышение температуры, что приводит к ускорению нежелательных реакций и, как следствие, к преждевременному выходу батареи из строя.

Исходная модель диффузии строится на следующих основных допущениях: а) активная частица изотропна; б) геометрически описывается сферой; в) коэффициент диффузии и константа скорости реакции на поверхности частицы не зависят от геометрии частицы; г) поток ионов лития направлен вдоль радиуса частицы; д) на поверхности частицы справедливо уравнение Батлера–Фолмера, е) концентрация лития в электролите постоянна. Процесс диффузии ионов лития в матричной решетке литий-марганцевой шпинели опишем уравнением диффузии

$$\partial c / \partial t + \operatorname{div}(J) = 0, \quad (1)$$

где  $c = c(t, r)$  — концентрация ионов лития,  $t$  — время,  $J = -D(\partial c / \partial r)$  — поток ионов лития в частице,  $D$  — коэффициент диффузии ионов лития в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (в настоящей работе принимается независимым от концентрации ионов лития),  $r$  — текущая координата вдоль радиуса частицы.

Начальные условия записываем для полностью заполненной литием частицы  $c(0, r) = c_0$ , где  $c_0$  — начальная концентрация лития в решетке  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $r \in [0; r_0]$ ,  $r_0$  — радиус частицы. Градиент концентрации в центре частицы равен нулю:  $\partial c / \partial r(t, 0) = 0$ . На границе частицы плотность тока ионов лития  $i = FJ$  описывается уравнением Батлера–Фолмера:  $i = i_0 \{ \exp[(1 - \beta)F\eta/RT] - \exp[-\beta F\eta/RT] \}$ , где  $i_0 = Fk c_l^{1-\beta} c_\theta^{1-\beta} c_s^\beta$  — плотность обменного тока между электролитом и частицей,  $F$  — постоянная Фарадея,  $\eta = U_a - U_0$  — перенапряжение на катодной частице,  $U_0$  — равновесный потенциал на электроде (равен равновесному потенциалу на поверхности частицы),  $U_a$  — потенциал зарядки/разрядки батареи,  $\beta \in [0; 1]$  — коэффициент симметрии (обычно считается  $\beta = 0.5$ ),  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $c_s$  — концентрация лития на поверхности частиц,  $c_\theta = c_0 - c_s$ ,  $k$  — константа реакции (ИД) на поверхности частицы.

Запишем граничное условие на поверхности частицы в виде —  $D\partial c/\partial r(t, r_0) = i/F$ . При известном потенциале  $U_a = U_a(t)$  и эмпирической зависимости равновесного потенциала от концентрации лития на границе частица–электролит [2]:

$$U_0(x) = 4.19829 + 0.056661 \tanh(-14.5546x + 8.60942) \\ - 0.0275479[(0.998432 - x)^{-0.492465} - 1.90111] \\ - 0.157123 \exp(-0.04738x^8) + 0.810239 \exp(-40x + 5.355),$$

где  $x = c_s/c_0$ , уравнения (1) с приведенными начальными и граничными условиями полностью описывают прогресс диффузии иона лития в частице. Для примера на рис. 1 показаны расчетные данные для частицы в  $10 \mu\text{m}$  и частицы  $0.5 \mu\text{m}$ . Для расчетов использовалась оригинальная программа на  $C^{++}$  под Linux, неявная трехточечная разностная схема для решения уравнения диффузии и итерационная процедура Ньютона решения нелинейных уравнений на границе частицы. Расчетные данные показывают однозначную тенденцию уменьшения градиентов концентрации и пиковых токов в субмикронной частице в процессе ИД. Потенциал  $U_a = U_a(t)$  задавался модельной линейной зависимостью вида  $U_a = U_0 + ut_0 - |u(t - t_0)|$ , где  $U_0 = 3.5 \text{ V}$  и  $U_{\text{max}} = 4.5 \text{ V}$  — начальное и предельное значения равновесного потенциала,  $t_0 = (U_{\text{max}} - U_0)/u$  — время достижения предельного равновесного потенциала,  $u$  — скорость ИД. Для оценки величины плотности тока применялась безразмерная форма записи  $j = ir_0/c_0FD$  по работе [3], а также безразмерная форма, не содержащая радиуса частицы и коэффициента диффузии  $j_e = 3i/(kFc_0^{3/2})$ . Коэффициент диффузии, начальная концентрация лития, концентрация в электролите и константа скорости реакции на поверхности частицы принимались соответственно:  $D = 2.2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $c_0 = 23.7 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $c_l = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $k = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{5/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  [3].

Для анализа поведения плотности тока при уменьшении размера сферической частицы удобно перейти к безразмерной форме уравнения (1):

$$\partial y/\partial \tau = (1/x^2)\partial/\partial x(x^2\partial y/\partial x), \quad (2)$$

где  $\tau = tD/r_0^2$  — безразмерное время,  $x = r/r_0$  — безразмерная координата,  $y = c/c_0$  — безразмерная концентрация.

Следуя данным работы [3], введем безразмерный критерий оценки диффузионного и поверхностного сопротивления транспорту ионов лития в активной частице  $\omega = s_D/s_l$ , где  $s_D = r_0/D$  — диффузионное сопротивление и  $s_l = 1/kc_l^{1-\beta}$  — поверхностное сопротивление. Малые значения этого критерия соответствуют преобладанию поверхностного сопротивления транспорту ионов, а большие значения соответствуют сильной диффузионной поляризации частицы.

Граничные условия на поверхности частицы преобразуются к виду:

$$\partial y/\partial x(\tau, 1) + \omega(1 - y(\tau, 1))^{1-\beta} y^\beta(\tau, 1) \chi = 0,$$

где  $\chi = \exp[(1 - \beta)F\eta/RT] - \exp[-\beta F\eta/RT]$ , а граничные условия в центре частицы примут вид  $\partial y/\partial x(\tau, 0) = 0$ . При этом начальные условия запишем как  $y(0, x) = 1$ ,  $x \in [0; 1]$ . При  $\omega \rightarrow 0$  из граничного условия следует:  $|y(0, \tau) - y(\tau, 1)| \rightarrow 0$ . Это означает, что перепады концентрации между центром частицы и поверхностью должны стремиться к нулю при уменьшении размера частиц или увеличении коэффициента диффузии (рис. 1).

В случае сферических частиц допустимо применить интегрирование уравнения (1) по объему в соответствии с теоремой Остроградского–Гаусса:

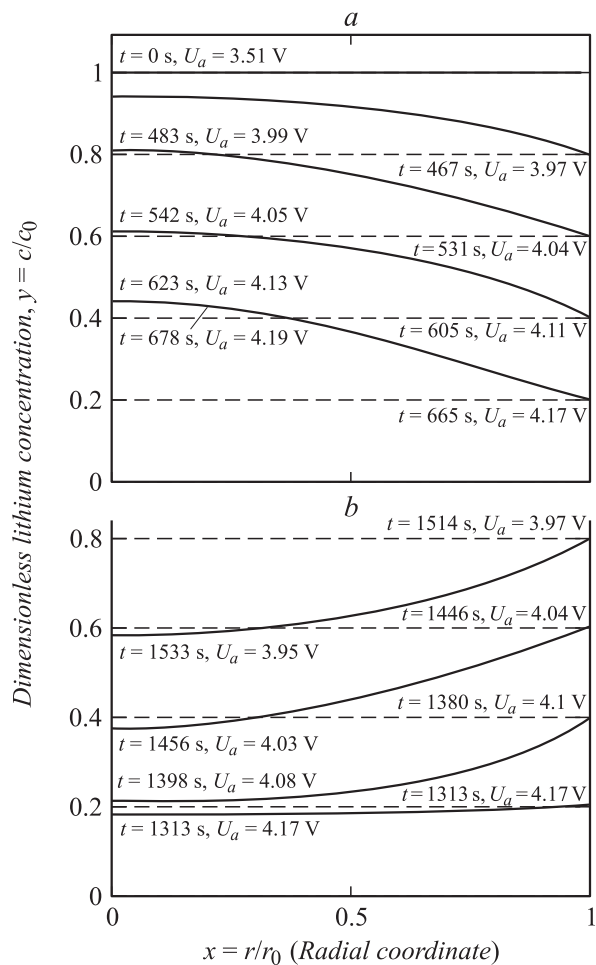
$$\iiint_{V_0} (\partial c/\partial t) dv = \iiint_{V_0} \operatorname{div}(D \operatorname{grad}(c)) dv = \iint_{S_0} D \operatorname{grad}(c) \vec{ds},$$

где  $V_0$ ,  $S_0$  — объем и поверхность частицы соответственно,  $\vec{ds}$  — направленный дифференциал поверхности частицы. Учитывая малую разницу в концентрациях между центром частицы и поверхностью в субмикронной области размеров, частная производная концентрации по времени может быть заменена на полную, и левая часть последнего выражения запишется в форме

$$\iiint_{V_0} (\partial c/\partial t) dv = \iiint_{V_0} (dc/dt) dv = (dc/dt) \iiint_{V_0} dv = V_0 (dc/dt).$$

Введем средний поток ионов лития с поверхности частицы

$$\vec{J} = -(1/S_0) \iint_{S_0} D \operatorname{grad}(c) \vec{ds}.$$



**Рис. 1.** Моделирование процесса ИД для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  со скоростью  $1 \text{ mV/s}$ : *a* — концентрации лития при деинтеркаляции в частице диаметром  $10 \mu\text{m}$  (сплошная линия) и диаметром  $0.5 \mu\text{m}$  (пунктирная линия), *b* — концентрации лития при интеркаляции, *c* — вольт-амперные характеристики процесса ИД. Стрелками показано направление изменения потенциала  $U_a$ . Положительному значению плотности тока соответствует процесс деинтеркаляции, а отрицательному — интеркаляции;  $j = ir_0/c_0FD$  — безразмерная плотность тока.

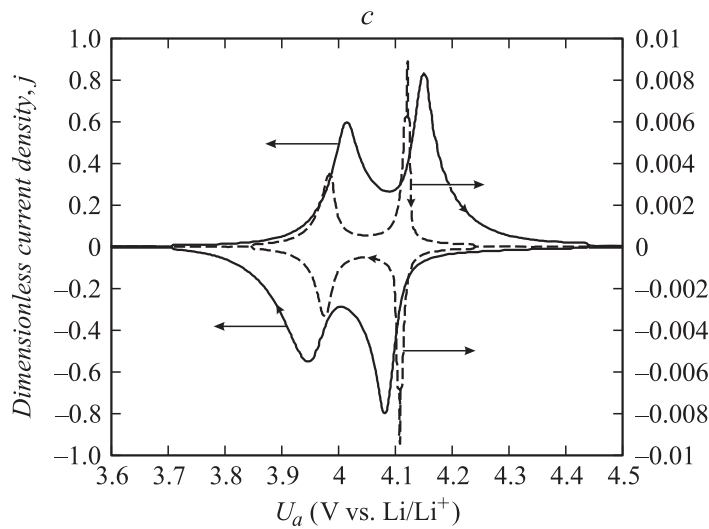


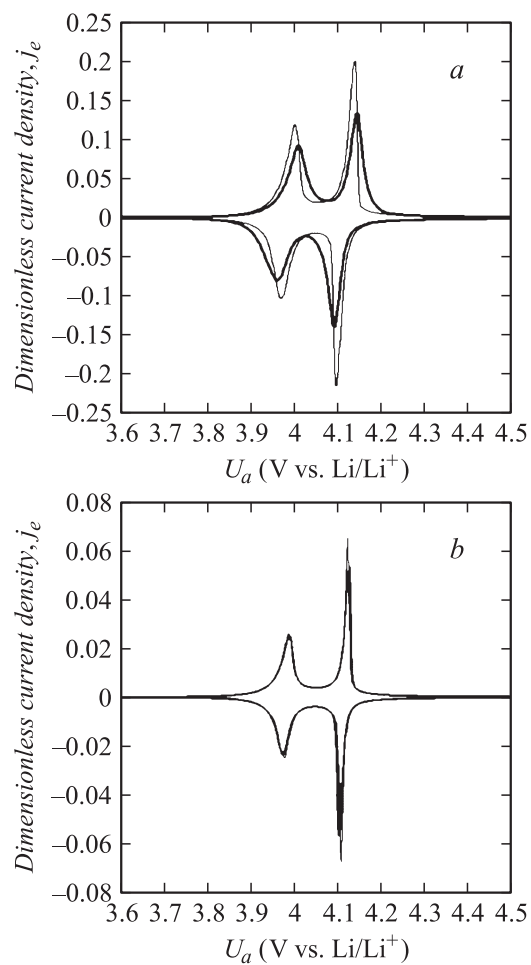
Рис. 1 (продолжение).

В этом случае можно записать уравнение (3) в подходящем для описания ИД виде, при малых значениях  $r_0$  или  $\omega$ :

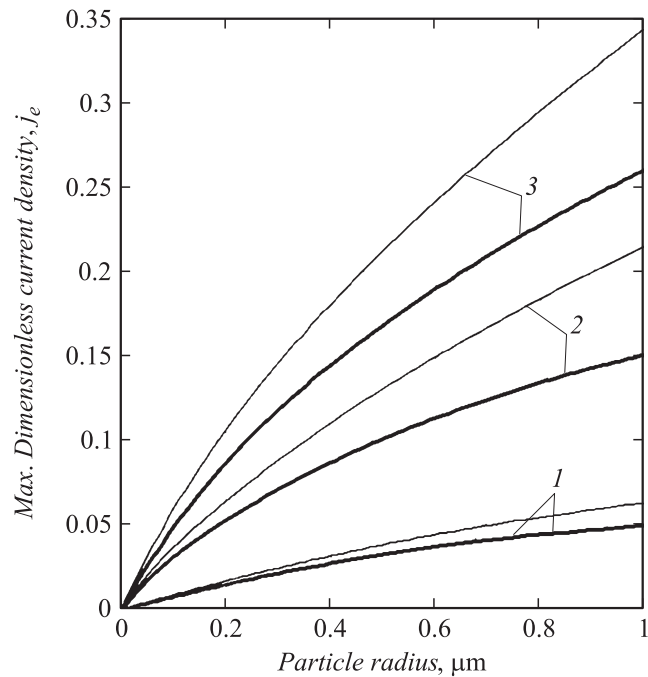
$$(V_0/S_0)(dc/dt) + \bar{J} = 0, \quad (3)$$

где  $V_0/S_0$  — отношение, характеризующее геометрию частицы (для сферических частиц  $V_0/S_0 = r_0/3$ ).

Поскольку уравнение (3) не содержит производных по координате, то для малых частиц геометрические особенности конфигурации, влияющие на процессы диффузии ионов лития, выражаются только через отношение объема к поверхности. Следовательно, уравнение (3), первоначально выведенное для сферических частиц, будет справедливо и для всех других форм. При этом частицы, имеющие равные значения этих величин, будут вести себя в отношении диффузионных процессов одинаково. Условие  $\omega \rightarrow 0$  можно интерпретировать как условие стремления диффузионной поляризации к нулю, т.е. к полному отсутствию диффузионного сопротивления. Следовательно, уравнение (3) описывает процесс ИД в отсутствие диффузионной поляризации частиц. Для оценки токовых характеристик удобно рассматривать безразмерный



**Рис. 2.** Влияние размера частицы на безразмерную плотность тока: *a* — диаметр частицы  $2\ \mu\text{m}$ , *b* — диаметр частицы  $1\ \mu\text{m}$ . Тонкой линией показаны расчеты без диффузионного сопротивления по уравнению (3). Толстая линия соответствует расчетам с учетом диффузионного сопротивления по уравнению (1). Ясно просматривается снижение плотности тока при уменьшении размера частицы и уменьшении различия между поляризованной и не поляризованными частицами.



**Рис. 3.** Влияние размера частиц на максимальную безразмерную плотность тока. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют скорости ИД 1, 5 и 10 мВ/с. Тонкой линией показаны расчеты без диффузионного сопротивления.

ток литиевых ионов с поверхности частицы, отнесенный к единице объема. Для сферической частицы можно использовать выражение  $j_e = 3i/(kFc^{3/2})$ . Эта величина не имеет размерности, не зависит от радиуса частицы и от коэффициента диффузии. На рис. 2 приведены результаты моделирования  $j_e$  для частиц с диаметром 2.0 и 1.0  $\mu\text{m}$  соответственно. Здесь легко заметить эффект снижения диффузионной поляризации при уменьшении размера частиц. На рис. 3 представлены результаты моделирования плотности тока при полном отсутствии диффузионного сопротивления и при обычной ИД.

Следует отметить, что предельный переход  $\omega \rightarrow 0$  предполагает сохранение свойств непрерывности вплоть до бесконечно малых



размеров частицы. На практике это, конечно, не выполняется, так как размер кубической ячейки шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  составляет  $\approx 0.8$  nm. Естественно, возникает вопрос о минимальном размере частицы, для которой приведенные уравнения диффузии еще верны с достаточной для практики точностью. Ответ на этот вопрос связан с расчетом статистической оценки точности выполнения уравнения Эйнштейна–Смолуховского для малого количества диффундирующих ионов [5,6].

Таким образом, проведенные исследования выявили зависимости плотности тока от размеров и скорости ИД для частицы катодного материала. Получено уравнение плотности тока при нулевой диффузионной поляризации. Показано уменьшение диффузионной поляризации для субмикронных размеров частиц. Оценено влияние размера частицы на максимальные значения плотности тока. Эти данные необходимы для определения оптимального сочетания размера частиц и скорости ИД при минимизации тепловых эффектов процесса ИД, ограничивающих работоспособность литиевой батареи.

## Список литературы

- [1] *Kumaresan K., Sikha G., White R.E.* // J. Electrochem Soc. 2008. V. 155. N 2. P. A164–A171.
- [2] *Doyle M., Newman J., Gozdz A.S., Schmutz C.N., Tarascon J.-M.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 6. P. 1890–1903.
- [3] *Zhang D., Popov B.N., White R.E.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. N 3. P. 831–838.
- [4] *Chia-Wei Wang, Ann Marie Sastry* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. N 11. P. A1035–A1047.
- [5] *Биндер К., Хеерман Д.В.* Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике / Пер. с англ. М., 1995.
- [6] *Sung-Woo Kim, Su-Il Pyun* // J. Electrochemica Acta. 2001. V. 46. P. 987–997.