

05;06

Моделирование влияния размера частиц и скорости интеркаляции—деинтеркаляции катодного материала LiMn_2O_4 литиевых батарей на величину механических напряжений

© 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 7 июня 2010 г.

Представлена математическая модель процесса возникновения и развития интеркаляционных и деинтеркаляционных (ИД) механических напряжений в частицах электродного материала. Приведены результаты моделирования влияния размера частиц и скорости ИД на величину механических напряжений, в том числе и для субмикронных размеров. Получены аналитические выражения распределения механических напряжений в субмикронной частице в зависимости от безразмерной плотности тока ионов. Результаты иллюстрируются на примере катодного материала LiMn_2O_4 .

В процессе интеркаляции и деинтеркаляции (ИД) литиевых ионов в активных частицах электродного материала (агломератов изотропных поликристаллических зерен) возникают значительные механические напряжения, которые часто приводят к его постепенному разрушению и повышению электрического сопротивления в электродах. Использование субмикронных размеров частиц уменьшает эти напряжения. Однако для повышения эффективности батарей необходимы высокие скорости зарядки и разрядки, что снова приводит к повышению механических напряжений. Поэтому необходимо прогнозировать величины этих напряжений в зависимости от размеров частиц электродного материала и скорости ИД. Математическое моделирование позволяет эффективно решить эту задачу. В настоящее время существует определенный прогресс в создании необходимых математических моделей [1–6]. В ра-

ботах [2,3] была использована аналогия деформационных процессов ИД литиевых ионов и эффектов термического расширения-сжатия материалов. Авторы работы [4,5] применили уравнение Максвелла–Стефана для описания диффузии литиевых ионов в частице с учетом влияния давления. Настоящая работа основывается на термохимической теории Ларше–Кана [7], учитывающей влияние напряжений и деформаций в материале на изменение энергии Гиббса. Термохимическая теория Ларше–Кана является общим термодинамическим подходом к описанию взаимного влияния диффузии и упругонапряженного состояния в материалах и хорошо подходит для описания процессов ИД. При моделировании активной частицы катодного материала принимаются следующие допущения: а) частица изотропна; б) геометрически описывается сферой; в) константа скорости реакции на поверхности частицы не зависит от геометрии частицы; г) поток ионов лития направлен вдоль радиуса частицы; д) на поверхности частицы справедливо уравнение Батлера–Фолмера [1]; е) концентрация лития в электролите постоянна; ж) частица находится в эластичном состоянии, т.е. справедлив закон Гука.

Процесс диффузии ионов лития в матричной решетке LiMn_2O_4 опишем общим уравнением потока $J = -cM\nabla\mu_{\text{Li}}$, где c — концентрация лития, M — коэффициент подвижности и μ_{Li} — химический потенциал литиевых ионов. Влияние деформации матричной решетки на химический потенциал учтем на основе линейной теории термохимического равновесия Ларше–Кана [7]:

$$\mu_{\text{Li}}(\sigma_{ij}, c) = \mu_{\text{Li}}(0, c) - \Omega\sigma_h, \quad (1)$$

где $\mu_{\text{Li}}(\sigma_{ij}, c)$ — химический потенциал лития в матричной решетке с учетом тензора напряжений σ_{ij} и концентрации лития c , $\mu_{\text{Li}}(0, c)$ — химический потенциал лития при отсутствии напряжений, Ω — парциальный молярный объем лития, $\sigma_h = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ — гидростатическое напряжение.

С учетом (1) уравнение диффузии запишется в форме

$$\partial c/\partial t = \nabla D \nabla c - \nabla(cM\Omega\nabla\sigma_h), \quad (2)$$

где $D = cM(\partial\mu_{\text{Li}}/\partial c)$ — коэффициент диффузии лития в ненапряженной матричной решетке.

Начальные условия записываем для полностью интеркалированной литием частицы $c(0, r) = c_0$, где c_0 — начальная концентрация лития в матричной решетке, $r \in [0, r_0]$, r_0 — радиус частицы. Градиент концентрации в центре частицы равен нулю $\partial c / \partial r(t, 0) = 0$. Для описания кинетики процесса на границе частица–электролит используем уравнение Батлера–Фолмера: $i = i_0 \{ \exp[(1 - \beta F \eta / RT)] - \exp[\beta F \eta / RT] \}$, где $i_0 = F k c_1^{1-\beta} (c_0 - c_s)^{1-\beta} c_s^\beta$ — 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, k — константа скорости реакции (ИД) на поверхности частицы.

Запишем граничное условие на поверхности частицы в виде — $D \partial c / \partial r(t, r_0) = i / F$. Малые относительные деформации матричной решетки могут быть описаны через значения парциального молярного объема лития Ω : $\varepsilon_c = \Omega(c - c_0) / 3$, где ε_c — относительная деформация решетки, возникающая в результате внедрения ионов лития, c_0 — начальная концентрация лития в ненапряженной решетке. Уравнение механического равновесия в сферической частице записывают в форме

$$d\sigma_r / dr + 2(\sigma_r - \sigma_t) / r = 0, \quad (3)$$

где σ_r , σ_t — радиальные и тангенциальные напряжения, r — текущая радиальная координата в частице. Граничные условия запишем в виде

$$\begin{aligned} \sigma_t(r = 0) &= \sigma_r(r = 0), \\ \sigma_r(r = r_0) &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

На основе допущения эластичности материала частицы запишем:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= (\sigma_r - 2\nu\sigma_t) / E + \varepsilon_c, \\ \varepsilon_t &= [\sigma_t - \nu(\sigma_t + \sigma_r)] / E = \varepsilon_c, \end{aligned} \quad (5)$$

где ε_r , ε_t — относительные радиальные и тангенциальные деформации в частице соответственно, E — модуль Юнга и ν — коэффициент

Пуассона. Система уравнений (3)–(5) имеет аналитическое решение [8]:

$$\begin{aligned}\sigma_r(r) &= \frac{2\Omega E}{3(1-\nu)}[p(r_0) - p(r)], \\ \sigma_t(r) &= \frac{\Omega E}{3(1-\nu)}[2p(r_0) + p(r) - (c - c_0)], \\ \sigma_h(r) &= (\sigma_r + 2\sigma_t)/3 = \frac{2\Omega E}{9(1-\nu)}[3p(r_0) - (c - c_0)],\end{aligned}\quad (6)$$

где

$$p(r) = \frac{1}{r^3} \int_0^r (c - c_0)r^2 dr.$$

Таким образом, уравнение диффузии (2) и уравнения (6) представляют собой математическое описание процессов возникновения и развития напряжений и деформаций при интеркаляции и деинтеркаляции в изотропной сферической частице электродного материала. На рис. 1 представлен результат моделирования напряженного состояния катодной частицы на основе LiMn_2O_4 для двух значений радиуса: 10 и $0.5 \mu\text{m}$. Зависимости $\sigma_r(r/r_0)$ и $\sigma_t(r/r_0)$ показывают, что частица в процессе ИД пребывает в неоднородно-напряженном состоянии. При этом деинтеркаляция вызывает напряжения сжатия (радиальные и тангенциальные) в центре частицы и тангенциальные напряжения растяжения на поверхности частицы. Обратная ситуация возникает при интеркаляции частицы: тангенциальные и радиальные напряжения растяжения в центре частицы и тангенциальные напряжения сжатия на поверхности частицы. Отчетливо заметно снижение напряжений для субмикронной частицы (рис. 1, *b*). Это объясняется тем, что при уменьшении размера частицы снижаются концентрационные градиенты, которые и вызывают механические напряжения в материале. Величина механических напряжений возрастает при повышении скорости ИД (рис. 2). Ситуация ухудшается еще и тем, что эти напряжения носят циклический характер (зарядка/разрядка), что, как известно, существенно снижает прочностные свойства материала. Предельные напряжения разрушения катодных частиц–агломератов поликристаллических зерен, обычно не больше предельных напряжений для самих зерен. С учетом типичных напряжений разрушения керамических материалов ($\sim 100 \text{MPa}$), к

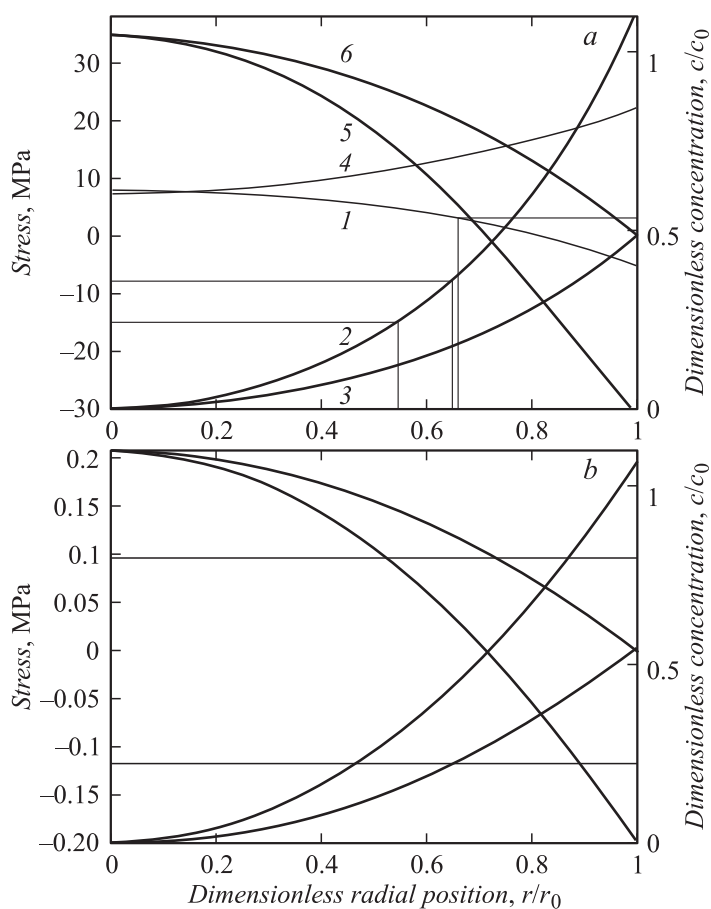


Рис. 1. Результаты моделирования диффузионного и механического состояния частиц при деинтеркаляции и интеркаляции со скоростью 1 мВ/с: *a* — интеркаляция–деинтеркаляция частицы с радиусом 10 μm , *b* — интеркаляция–деинтеркаляция частицы с радиусом 0.5 μm . Номера линий 1, 2, 3 соответствуют деинтеркаляции; 4, 5, 6 — интеркаляции. Тонкой линией (1, 4) показано распределение концентраций литиевых ионов в частице, толстыми линиями — распределение тангенциальных (2, 5) и радиальных (3, 6) напряжений.

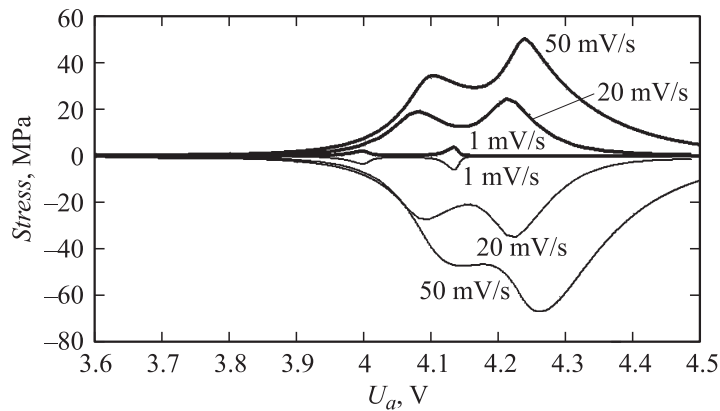


Рис. 2. Величины гидростатических напряжений в частице с радиусом $2\ \mu\text{m}$ в зависимости от скорости деинтеркаляции. Тонкой линией показаны гидростатические напряжения на поверхности, толстой в центре частицы.

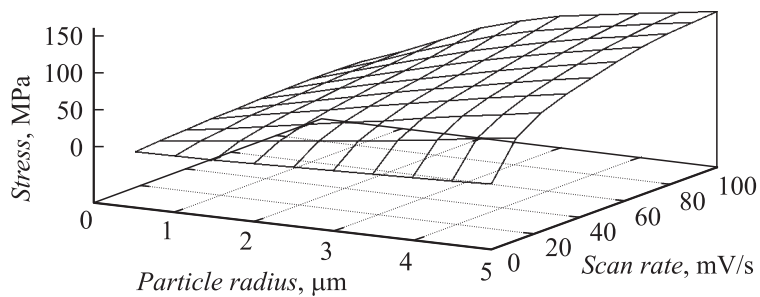


Рис. 3. Максимальные абсолютные гидростатические напряжения на поверхности частицы при деинтеркаляции.

которым можно отнести LiMn_2O_4 , этот рисунок дает представление о допустимой области соотношений для рациональных размеров и скоростей зарядки-разрядки активных частиц батареи. Величина максимальных абсолютных значений гидростатических напряжений на поверхности частицы показана на рис. 3. В данной работе использовалась эмпирическая зависимость $U_0 = U_0(c_s/c_0)$ для LiMn_2O_4 [1]. Потен-

циал $U_a = U_a(t)$ задавался модельной линейной зависимостью вида: $U_a = U_0 + ut_0 - |u(t - t_0)|$, где $U_0 = 3.5$ В и $U_{\max} = 4.5$ В — начальное и предельное значения равновесного потенциала, t_0 — время достижения предельного равновесного потенциала, u — скорость ИД. Коэффициент диффузии, начальная концентрация лития, концентрация в электролите и константа скорости реакции на поверхности частицы принимались соответственно: $D(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 2.2 \cdot 10^{-13}$, $c_0(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) = 23.7 \cdot 10^3$, $c_1(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) = 10^3$, $k(\text{m}^{5/2} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1/2}) = 6.0 \cdot 10^{-6}$ [6]. Модуль Юнга $E = 10$ ГПа и коэффициент Пуассона $\nu = 0.3$ принимались по работе [4].

При нулевых градиентах концентрации напряжения ИД равны нулю. При малых градиентах концентраций, характерных для субмикронных частиц, желателно дать оценку механическим напряжениям в зависимости от величины плотности тока ионов лития. Максимальный градиент концентраций возникает на поверхности частицы и для субмикронных частиц определяется в основном диффузионным сопротивлением поверхности раздела электролит-частица $\partial c / \partial r(t, r_0) = -i / DF$. Разложим в ряд Тейлора распределение концентраций $\tau(r, t) = c - c_0$ литиевых ионов вблизи состояния с абсолютным отсутствием диффузионного сопротивления. Это распределение в силу условия $\partial c / \partial r(t, 0) = 0$ не будет содержать линейного члена, а следовательно при малых значениях отклонений от этого состояния имеем: $\tau(r, t) = c - c_0 = A(t)r^2 + B(t)$, где A и B — некоторые величины: зависящие только от времени: при этом $A = \partial c / \partial r(t, r_0) = -i / 2r_0DF$. Подстановка этого распределения концентраций в уравнения (6) для безразмерного тока ионов $j = ir_0 / (c_0DF)$ и относительной координаты $x = r / r_0$ дает: $\sigma_r(x) = \frac{0.2\Omega c_0 E}{3(1-\nu)} j(1 - x^2)$, $\sigma_t(x) = \frac{0.2\Omega c_0 E}{3(1-\nu)} j(1 - 2x^2)$, $\sigma_h(x) = \frac{0.2\Omega c_0 E}{9(1-\nu)} j(3 - 5x^2)$. Уменьшение безразмерной плотности тока j при уменьшении размеров частицы ведет к пропорциональному уменьшению механических напряжений. Для субмикронных частиц эти уравнения позволяют оценивать величины максимальных (по модулю) механических напряжений в зависимости от величины безразмерной плотности тока, что важно при конструировании электродов из субмикронных частиц.

Таким образом, в статье представлена модель возникновения и развития напряжений ИД. На ее основе проведен численный анализ влияния размеров частиц и скорости ИД на возникающие напряжения.

Показаны расчетные данные снижения напряжений при уменьшении размера частиц. Выведены формулы для расчета механических напряжений в субмикронной частице в зависимости от безразмерной плотности тока литиевых ионов. Представлена диаграмма влияния размера частиц и скоростей ИД на максимальные значения гидростатических напряжений в частице.

Список литературы

- [1] *Doyle M., Newman J., Gozdz A.S., Schmutz C.N., Tarascon J.-M.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N 6. P. 1890–1903.
- [2] *Zhang X., Shyy W., Sastry A.M.* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. N 10. P. A910–A9.
- [3] *Yang-Tse Cheng, Mark W. Verbuge.* // J. Power Sources. 2009. V. 190. P. 453–460.
- [4] *Christensen J.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. N 3. P. A366–A380.
- [5] *Renganatan S., Sikha G., Santhanagopalan S., White R.E.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. N 2. P. A155–A163.
- [6] *Zhang D., Popov B.N., White R.E.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. N 3. P. 831–838.
- [7] *Larche F., Cahn J.W.* // Acta Metallurgica. 1985. V. 33. N 3. P. 331–357.
- [8] *Boley B.A., Weiner J.H.* // Columbia University of Flight Structures. 1960. John Wiley & Sons, Printed in the USA. 586 p.