

06

Алгоритм выбора соотношения масс электродов в литий-ионных аккумуляторах для режима быстрого заряда

© Д.С. Ильющенко, С.А. Гуревич, А.В. Платонов

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dmitry@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 октября 2024 г.

В окончательной редакции 15 марта 2025 г.

Принято к публикации 15 марта 2025 г.

Предложен алгоритм выбора оптимального баланса масс электродов литий-ионных аккумуляторов при работе в режиме быстрого заряда. Алгоритм основан на использовании численной модели, описывающей работу аккумуляторов с электродами на основе пористых материалов, заполненных жидким электролитом. В расчетах использовались данные о характеристиках электродных материалов, в том числе о величинах обратимой и необратимой емкости, определяемых на малых токах. Показано, что данная модель хорошо описывает поведение аккумуляторов с катодом на основе NCM622 и анодом из наноуглерода даже при быстром двухступенчатом режиме заряда большим током. С помощью разработанной модели можно определить оптимальное соотношение масс анода и катода для достижения максимального значения удельной энергии аккумулятора в любом заданном режиме работы без проведения трудоемких экспериментов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, быстрый заряд, аморфный наноструктурированный углерод, численное моделирование.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60491.20153

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) благодаря высокой энергоемкости и мощности занимают особое место в современной технике: они широко используются в качестве источников питания портативной электроники [1], занимают лидирующее положение в области источников питания для электротранспорта [2], применяются для накопления энергии в сетях [3]. Одна из важных задач, относящихся к технологии изготовления ЛИА, заключается в выборе оптимального соотношения масс активных материалов анода и катода, при котором в процессе работы ЛИА потенциалы обоих электродов изменяются в заданном диапазоне напряжений. При нарушении оптимального баланса масс происходит перезарядка электродов, что приводит к различным негативным эффектам, таким как разложение электролита, необратимые химические реакции, деградация активного материала электродов, снижающим емкость и срок службы батареи.

Поставленная задача может показаться тривиальной, поскольку для каждого активного материала электродов известно паспортное значение емкости, а также профиль квазиравновесной кривой заряда/разряда. Этого, казалось бы, достаточно для простого расчета соотношения масс анода и катода. Однако паспортные значения емкостей всегда измеряются на сверхмалых токах (10–20 часов на заряд), что не соответствует режиму реальной эксплуатации батарей. С ростом тока достижимое значение емкости и рабочее окно напряжений изменяются, причем на катоде и аноде это происходит по-разному. Например, для графита на аноде достижимая емкость при 30-минутном заряде снижается более чем в 3 раза по сравнению с емкостью на сверхмалых токах. В то

же время катодные материалы на основе оксидов и фосфатов теряют лишь десятки процентов своей емкости в режиме 30-минутного заряда. На практике это означает, что при использовании в режиме быстрого заряда баланса масс, определенного на малых токах, существенная часть емкости катода будет не задействована. Тем самым становится актуальной задача выбора оптимального баланса с учетом реального ожидаемого режима работы батарей. В настоящей работе предлагается алгоритм, позволяющий на основе расчета и экспериментальных данных о свойствах применяемых электродных материалов определять оптимальную массу электродов для произвольных режимов работы батарей. Для примера рассмотрен случай сверхбыстрого заряда с использованием анодного материала из созданного авторами аморфного наноструктурированного углерода (*nC*) [4]. Данный материал в отличие от графита допускает сверхбыстрый заряд, оставаясь при этом стабильным на протяжении тысяч циклов.

В работе рассматриваются ЛИА с анодом на основе *nC* и катодом из коммерчески доступного материала NCM622 (NCM). В качестве электролита используется одномолярный раствор соли LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (EC) и диэтилкарбоната (DEC) в соотношении 1:1. Для экспериментального определения параметров *nC* были изготовлены ячейки (в корпусе CR2032) с противозлектродом из металлического лития (*nC/Li*). Рабочий электрод формировался из суспензии, состоящей из 92 wt.% *nC*, 4 wt.% проводящей углеродной сажи (Super C65) и связующего из 1.7 wt.% карбоксиметилцеллюлозы и 2.3 wt.% бутадиен-стирольного каучука. Использовался стандартный сепаратор Celgard

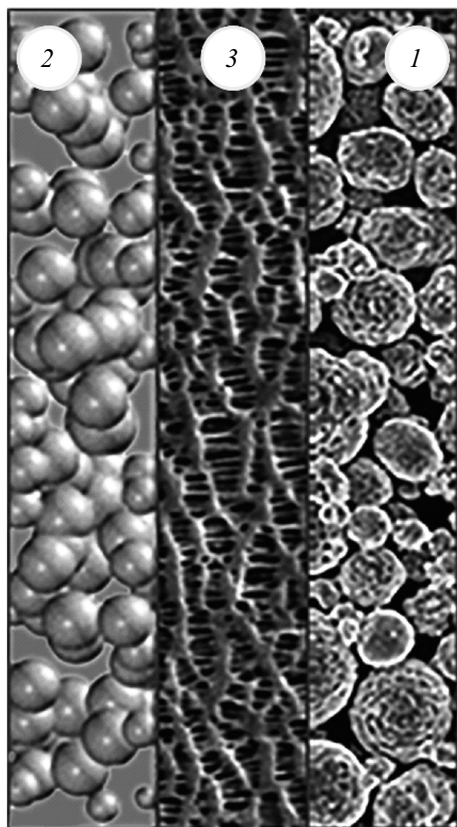


Рис. 1. Схема литий-ионного аккумулятора. 1 — катод из пористого материала NCM622, 2 — анод из аморфного наноструктурированного углерода, 3 — сепаратор.

2325 с пористостью 39%. Изготовленные ячейки циклировались в гальваностатическом режиме в диапазоне токов от 0.1С до 3С (ток 0.1С соответствует заряду/разряду в течение 10 h, ток 3С — заряду/разряду за 20 min). Циклирование на малых токах позволило определить величины обратимой и необратимой емкости nC , которые оказались равными 440 и 40 $mA \cdot h/g$ соответственно. Циклирование на больших токах позволило оценить сопротивление ячейки и величины перенапряжения на рабочем электроде. Анализ полных заряд-разрядных кривых показал наличие гистерезиса потенциала nC , для описания которого потребовалось определить различные величины эффективного равновесного потенциала для заряда и разряда.

Материальные параметры NCM определялись из экспериментов по гальваностатическому циклированию ячеек NCM/Li (также в корпусе CR2032) в диапазоне токов от 0.1С до 3С. В данном случае рабочий электрод формировался из суспензии следующего состава: NCM622 — 96 wt.%, проводящая сажа (Super C65) — 2 wt.%, связующее (поливинилиденфторид) — 2 wt.%. Измеренная на малом токе удельная обратимая емкость NCM составила 175 $mA \cdot h/g$, необратимая емкость — 40 $mA \cdot h/g$. Полученные параметры NCM согласуются с паспортными данными этого материала. По результатам

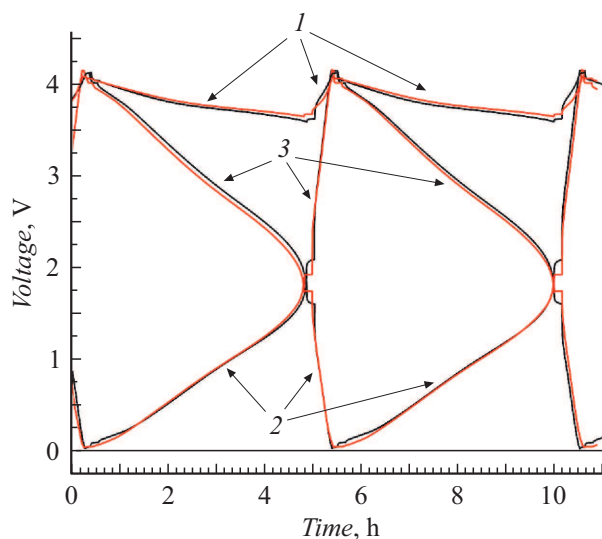


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных (черные кривые) и численного расчета (красные кривые) для трехэлектродной ячейки NCM/ nC . Изменение во времени потенциала катода (относительно Li/Li^+) (1), потенциала анода (2), напряжения на ячейке (3). Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

циклирования на большом токе определялись сопротивление ячейки и перенапряжение на рабочем электроде.

Помимо тестовых ячеек с противоэлектродом из лития, которые использовались для определения свойств материалов, изготавливались также полные ячейки NCM/ nC . Эти ячейки содержали дополнительный референсный литиевый электрод, который располагался между двумя слоями сепаратора (и закрывал небольшую, $\sim 10\%$, часть площади электродов). В такой трехэлектродной ячейке имелась возможность измерять не только напряжение между катодом и анодом, но и потенциал каждого электрода относительно лития. Результаты экспериментов по циклированию полных ячеек NCM/ nC сопоставлялись с результатами моделирования, что позволяло оценить применимость используемой модели для описания работы ЛИА.

Расчеты характеристик ЛИА производились с помощью псевдодвумерной модели, в рамках которой внутренняя структура батареи представлена в виде трех областей (слоев), соответствующих положительному электроду, отрицательному электроду и сепаратору между ними (рис. 1). Все три области являются пористыми средами, заполненными жидким электролитом. Активные материалы электродов представлены в виде твердых сферических частиц микронного размера. Одно измерение модели соответствует линии, перпендикулярной слоям в структуре аккумулятора, а другое (псевдоизмерение) — радиусу частиц электродов. Основные уравнения модели включают законы сохранения для плотности тока в электродах и электролите, баланс массы соли лития в электролите и баланс массы ионов лития в твердофазных частицах, описываемый законом

Таблица 1. Параметры электродов, используемые в модели

Параметр	nC	NCM622
Равновесный потенциал	Экспериментальные данные при циклировании на 0.1C	Экспериментальные данные при циклировании на 0.1C
Емкость обратимая, mA · h/g	440	175
Емкость необратимая, mA · h/g	40	40
Пористость электрода	0.52	0.49
Размер частиц, μm	5.0	12.5
Коэффициент диффузии, cm ² /s	4 · 10 ⁻¹⁰	1.5 · 10 ⁻¹⁰
Электронная проводимость активного материала, mS/cm	50	1.7
Ток обмена, mA/cm ²	0.2	0.2
Коэффициент переноса анодного процесса	0.5	0.5
Коэффициент переноса катодного процесса	0.5	0.5
Омическое сопротивление на интерфейсе, Ω · cm ²	10	10
Емкость двойного слоя, μF/cm ²	20	20

Таблица 2. Параметры электролита 1M LiPF₆ в EC/DEC (1:1)

Параметр	Значение
Коэффициент диффузии, cm ² /s	1.4 · 10 ⁻⁶
Ионная проводимость, mS/cm	7.9
Число переноса катионов	0.16
Коэффициент активности	0.63

Фика в рамках ограниченной диффузии. Плотность тока обмена электрохимической реакции на интерфейсе электрод–электролит описывается кинетическим уравнением Батлера–Фольмера. Потенциал активации учитывает разницу потенциалов между твердой и жидкой фазами пористого электрода, равновесный потенциал активного вещества электрода, а также омические потери и перенапряжение на интерфейсе электрод–электролит. Модель, аналогичная используемой в настоящей работе, подробно описана в [5].

В расчетах на основе рассматриваемой модели полная емкость электродов представлялась в виде суммы обратимой емкости, необратимой емкости, связанной с блокированием лития, и необратимой емкости, связанной с блокированием доступных для интеркаляции лития свободных сайтов в материале электрода. Учитывалась также возможность как прелитирования электрода, так и блокирования части его емкости литием при недостатке емкости на противоположном электроде. Численное моделирование на основе данной модели выполнялось с помощью пакета программ Comsol Multiphysics® с использованием расчетного интерфейса Lithium–Ion Battery при помощи нелинейного метода Ньютона и линейного решателя PARDISO.

Алгоритм моделирования работы ЛИА заключался в следующем. При моделировании работы полных ячеек NCM/nC предполагалось, что в начальном состоянии литий сосредоточен в катодном материале NCM. Далее запускался заданный режим циклирования ячейки, в котором периодически повторяются стадии протекания постоянного тока (заряда или разряда) в заданном диапазоне по напряжению, паузы в режиме постоянного напряжения или разомкнутой цепи.

В качестве примера применения модели на рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные зависимости потенциалов на аноде и катоде и полное напряжение ячейки, полученные при гальваностатическом циклировании трехэлектродной ячейки NCM/nC. В рассматриваемом примере отношение масс активных материалов катода и анода $m_{\text{NCM}}/m_{\text{nC}} = 3.6$. Циклирование проводилось в следующем режиме: заряд на постоянном токе 2C, последующий дозаряд при постоянном напряжении 4.2 V до падения тока до 0.2C и разряд на токе 0.2C до напряжения 1.8 V с 15-минутными интервалами между зарядами и разрядами. Основные параметры материала электродов и электролита, использованные при численном моделировании, приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Видно, что разработанная модель хорошо описывает поведение батареи при разряде и заряде, несмотря на сложный двухступенчатый режим заряда.

На рис. 3 представлена полученная с помощью численного моделирования зависимость удельной энергии батареи NCM/nC при заряде и разряде от соотношения масс активных материалов анода и катода. Заряд и разряд осуществлялись в следующем режиме: заряд на постоянном токе 4C, последующий дозаряд при постоянном напряжении 4.2 V до падения тока до 1C, выдержка в режиме холостого хода 10 min и затем разряд на токе 0.2C до напряжения 1.8 V с 10-минутной выдержкой в

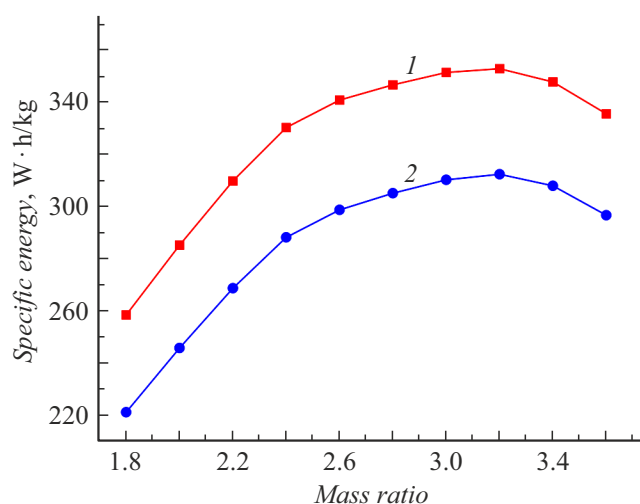


Рис. 3. Результаты численного расчета зависимости удельной плотности энергии при заряде (1) и разряде (2) ячейки NCM/nC в зависимости от соотношения масс электродов (режим заряда-разряда см. в тексте).

режиме холостого хода. Выбранный режим может быть актуальным для сверхбыстрого заряда батареи электро-мобиля. Зависимость на рис. 3 демонстрирует наличие оптимального соотношения масс анода и катода, при котором достигается максимальное значение удельной энергии батареи, что впоследствии было подтверждено экспериментально при циклировании ячеек с различными значениями соотношения масс электродов. Отметим, что отношение энергий разряда и заряда на рис. 3 имеет смысл КПД работы батареи в данном режиме. Видно, что во всем диапазоне соотношения масс величина КПД близка к 90 %.

В заключение отметим, что использование предложенного алгоритма для определения оптимального соотношения масс электродов для заданного режима заряда и разряда батареи позволяет избежать большого количества трудоемких экспериментов, что особенно важно при использовании активных материалов, допускающих работу на больших токах, таких как аморфный наноструктурированный углерод.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН № 0040-2019-0010.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Liang, C.-Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J.-Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M.-M. Titirici, Y.-L. Chueh, H. Yu, Q. Zhang, *InfoMat*, **1** (1), 6 (2019). DOI: 10.1002/inf2.12000

- [2] A. Masias, J. Marcicki, W.A. Paxton, *ACS Energy Lett.*, **6** (2), 621 (2021). DOI: 10.1021/acseenergylett.0c02584
- [3] A.A. Kebede, T. Kalogiannis, J.V. Mierlo, M. Berecibar, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **159**, 112213 (2022). DOI: 10.1016/j.rser.2022.112213
- [4] S. Ahn, M. Lagnoni, Y. Yuan, A. Ogarev, E. Vavrinyuk, G. Voynov, E. Barrett, A. Pelli, A. Atrashchenko, A. Platonov, S. Gurevich, M. Gorokhov, D. Rupasov, A.W. Robertson, R.A. House, L.R. Johnson, A. Bertei, D.V. Chernyshov, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6** (16), 8455 (2023). DOI: 10.1021/acsaem.3c01280
- [5] Y. Li, K. Li, W. Shen, J. Huang, X. Qu, Y. Zhang, Y. Lin, *J. Energy Storage*, **86** (A), 111165 (2024). DOI: 10.1016/j.est.2024.111165