

РАЗРЯД ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА: ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ АКТИВНОГО СЛОЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

© 2020 г. Ю. Г. Чирков^{a, *}, В. И. Ростокин^{b, **}, В. Н. Андреев^{a, ***},
В. А. Богдановская^{a, ****}, О. В. Корчагин^{a, *****}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет (МИФИ)
Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: olga.nedelina@gmail.com

**e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

***e-mail: vandr@phyche.ac.ru

****e-mail: bogd@elchem.ac.ru

*****e-mail: oleg-kor83@mail.ru

Поступила в редакцию 22.08.2019 г.

После доработки 03.10.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Характерной особенностью процесса разряда катода литий-кислородного аккумулятора (ЛКА) с неводным электролитом является закупорка пор положительного электрода нерастворимым в электролите и неэлектропроводным веществом — пероксидом лития. Li_2O_2 “забивает” поры катода и препятствует поступлению в них кислорода. Это, в свою очередь, затрудняет дальнейшее протекающие реакции. Тема данной статьи — исследование двух вопросов, представляющих значительный интерес для теории разряда литий-кислородных источников тока. Первый вопрос: почему допустимая толщина активного слоя катода крайне низка? Второй вопрос: чем обусловлено снижение удельной емкости при увеличении толщины активного слоя? С помощью метода компьютерного моделирования рассчитаны основные характеристики потенциостатического разряда ЛКА: плотность тока, продолжительность разряда, удельная емкость и константа процесса расхода кислорода k^* . Показано, что необходимость использования низких величин плотности тока при разряде обусловлена малой толщиной области катода, примыкающей к границе раздела с газовой фазой, в которой преимущественно происходит образование Li_2O_2 . Увеличение толщины катода приводит к уменьшению плотности тока, что, в свою очередь, обуславливает возрастание параметра k^* и снижение разрядной емкости.

Ключевые слова: катод литий-кислородного источника тока, процесс разряда, теория монопористого катода, константа процесса расхода кислорода k , плотность тока ионов лития

DOI: 10.31857/S0424857020060043

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Одним из наиболее перспективных направлений развития литиевых источников тока является разработка литий-кислородных (воздушных) аккумуляторов и первичных элементов, удельная энергия которых значительно превосходит характеристики современных литий-ионных аккумуляторов [1]. Однако реализация теоретических преимуществ $\text{Li}-\text{O}_2$ -системы осложняется целым рядом факторов, среди которых определяющее значение имеют транспортные и омические потери на положительном электроде.

В настоящее время переход от первичных элементов к литий-кислородному аккумулятору (ЛКА) большинство исследователей связывает с использованием апротонных электролитов, обеспечивающих стабильность литиевого анода. В отличие от водных электролитов, которые позволяют сохранить протяженную систему газовых пор на кислородном электроде, апротонный электролит полностью затопливает поровое пространство электрода. В этих условиях поступление кислорода к электроннодоступным участкам поверхности ограничивается коэффициентом диффузии кислорода, его растворимостью, а также вязкостью электролита [2].

Омическое перенапряжение Li–O₂-системы обусловлено не только сопротивлением электролита, но также экстремально низкой проводимостью осадка пероксида лития, осаждающегося в порах электрода при разряде. При накоплении пероксида также затрудняется транспорт кислорода в объем положительного электрода. С точки зрения практической реализации ЛКА, важным показателем является емкость, отнесенная к геометрической поверхности электрода. В настоящее время лучшие показатели для ЛКА с неводным электролитом соответствуют ~30 мА ч/см² [3], что существенно уступает характеристикам первичных литий-кислородных элементов с водным электролитом, использующих защищенный литиевый анод [4].

Одной из центральных проблем повышения емкости ЛКА является оптимизация загрузки активного материала на положительном электроде. В работах [3, 5–9] среди прочих вопросов исследовано влияние толщины положительного электрода на емкость. При этом общей тенденцией является снижение емкости с ростом толщины электрода. Согласно [9], последний показатель достигает максимальных значений при загрузке активного материала 0.96 мг/см² и практически не изменяется при дальнейшем увеличении загрузки. Напротив, авторы [7] наблюдали выраженный рост емкости (мА ч/см²) при увеличении загрузки от 5 до 15 мг/см² и затем трехкратное снижение емкости при повышении загрузки до 25 мг/см². Данные работы [3] близки к результатам [7], однако характеризуются значительным разбросом в широком интервале загрузок активного материала. В работе [8] показано, что если толщину активного слоя (АС) катода увеличивать в последовательности 19.7, 65.5 и 219.2 мкм, то для величины снимаемой емкости получается такая убывающая последовательность значений: 2550, 1580, 350 мА ч/г.

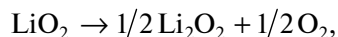
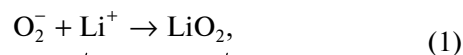
Качественное объяснение подобного рода фактов, на наш взгляд, достаточно простое. Ионам лития в межэлектродном пространстве с ростом толщины АС катода из-за возрастающих омических ограничений становится все труднее пробиться к тонкому слою у поверхности АС катода, разделяющей катод и газовую фазу. В этом слое в основном и идет образование пероксида лития. Очевидно, что дополнительно двигаться по кластеру из мелких пор уже не в электролите, заполняющем сепаратор, а в АС катода, к тому же в порах, частично заполненных нерастворимым пероксидом лития, становится все труднее. В результате, в узкой зоне протекания процесса образования пероксида лития концентрация ионов лития падает. Это и обуславливает неизбежное уменьшение разрядной емкости с ростом толщины АС катода.

Отдельного обсуждения требуют максимумы емкости, наблюдаемые экспериментально. Если толщина АС очень мала, то, очевидно, нехватка поступления ионов лития, необходимых для проведения сложного процесса образования пероксида лития, практически не наблюдается. Поэтому небольшое постепенное наращивание толщины АС, слабо влияя на плотность тока, все еще приводит к увеличению емкости катода. Однако это увеличение емкости может продолжаться лишь до некоторой критической толщины АС катода, когда начнут проявляться трудности с обеспечением процесса образования Li₂O₂ ионами лития. И тогда, после достижения небольшого максимума, начнется понятное снижение величины емкости.

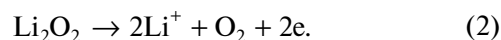
В настоящей статье мы будем анализировать только процессы, идущие в ЛКА на положительном электроде при разряде. Толщина АС катода мала – всего десятки мкм. Ввиду этого оказывается малой и величина емкости, рассчитанная на геометрическую поверхность катода. В свою очередь, все это естественным образом приводит к необходимости работать с малыми величинами плотности токов ионов лития. Цель данного исследования – дать уже не качественное, а количественное объяснение причин снижения удельной емкости по мере увеличения толщины АС катода, что обуславливает необходимость работать лишь с малыми толщинами АС с получением низких значений удельной разрядной емкости.

2. ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРОКСИДА ЛИТИЯ В АС КАТОДА

Процесс образования Li₂O₂ при восстановлении кислорода в Li⁺-содержащем апротонном электролите в общем случае можно описать следующей последовательностью реакций [10–13]:



Пероксид лития, накопленный в порах положительного электрода, может быть окислен при наложении анодного тока, что позволяет рассматривать литий-кислородный источник тока с неводным электролитом не только как первичный источник тока, но и в качестве перспективного аккумулятора. При зарядке ЛКА на положительном электроде образуются ионы лития, молекулы кислорода и электроны:



Термодинамическая ЭДС реакции $2\text{Li} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ составляет 2.96 В [14], что приблизительно

но соответствует установившемуся значению напряжения разомкнутой цепи ЛКА, согласно экспериментальным данным [15]. Разряд ЛКА можно проводить в гальваностатическом (наиболее часто используется на практике) или потенциостатическом режиме. В первом случае регистрируется снижение напряжения ЛКА во времени, во втором – падение разрядного тока. При этом в обоих случаях уменьшение характеристических показателей обусловлено преимущественно сопротивлениями протекания процесса (1) на положительном электроде. В условиях гальваностатического разряда важным параметром является среднее (установившееся) напряжение, на основании которого оцениваются удельная мощность разряда и эффективность функционирования ЛКА [15]. Это напряжение соответствует установившимся значениям составляющих поляризации (электрохимических, омических и транспортных) вплоть до их резкого увеличения при исчерпании возможности поддержания заданной скорости процесса. Разряд ЛКА обычно заканчивают после снижения напряжения до 2 В. При потенциостатическом разряде на зависимости тока от времени также может наблюдаться площадка, которая сменяется участком резкого падения тока [16].

В настоящей работе разряд ЛКА рассматривается как процесс, протекающий при постоянном значении напряжения. Это позволяет упростить расчеты по сравнению со случаем постоянного тока, в котором для интерпретации потерь напряжения требуется раздельное определение составляющих поляризации [17]. Анализ Li–O₂ системы, работающей в режиме гальваностатического разряда, будет проведен в следующих сообщениях.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРЯДА

В работе рассматривается простейший вариант модели пористого катода – монопористая модель. Эта модель предполагает, что в катоде имеется набор извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным начальным радиусом r_p , которые берут начало на фронтальной поверхности АС катода.

Положим толщину АС катода как L , его начальную пористость g_0 . Таким образом, мы фактически рассматриваем процессы, идущие в отдельной поре катода. Растворенный в электролите кислород (или воздух) путем диффузии поступает в поры АС катода с фронтальной поверхности при координате $x = 0$. С тыльной поверхности ($x = L$) в АС подаются ионы лития. Они мигрируют частично в межэлектродном пространстве, частично в порах АС катода.

Эксперименты показывают, что образование пероксида лития совершается в очень тонком (десятки мкм) слое, поэтому дальнейшее увеличение толщины АС катода не имеет смысла. Ввиду этого было принято следующее упрощение: предполагается, что концентрация ионов лития в заполняющей поре АС катода электролите остается практически постоянной [18].

При проведении компьютерного моделирования, следуя работам [18–22], будем полагать концентрацию кислорода в порах $a(x, t)$ основной величиной, определяющей процесс разряда катода. С учетом того, что при заполнении пор пероксидом лития в сечении каждой поры меняется не только доля объема свободного пространства g , но и реального, отличного от начального, радиуса поры r_p , можно составить систему уравнений, которые описывают ход процессов, протекающих в монопористом АС катоде при разряде ЛКА.

Учитывая, что эффективный коэффициент диффузии кислорода D в электролите непостоянен и пропорционален пористости g , имеем следующее соотношение:

$$D = D^*g/\tau, \quad \tau = g^{-1/2}, \quad (3)$$

где D^* – истинный коэффициент диффузии кислорода в электролите, τ – извилистость пор. Движение кислорода, растворенного в электролите, через пору описывается уравнением диффузионного типа с постепенным расходом кислорода:

$$\frac{\partial(ga)}{\partial t_p} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial a}{\partial x} \right) + R(a, g, r_p), \quad (4)$$

где $R(a, g, r_p)$ – это убыль кислорода в результате образования пероксида лития в данном сечении поры с пористостью g и радиусом поры r_p .

Обычно предлагается характеризовать сложный процесс убыли кислорода одним параметром интегрального характера – константой процесса расхода кислорода k [20, 21]. А именно, будем полагать, что

$$R(a, g, r_p) = -2gka(x, t_p)/r_p. \quad (5)$$

В правой части условия (5) $2g/r_p$ представляет собой удельную поверхность в поре, на которой совершается первая стадия процесса (1), $a(x, t_p)$ – концентрация кислорода в данном сечении поры x в данный момент времени t_p , а k – играет роль коэффициента пропорциональности, его размерность см/с.

Также приведем следующее уравнение, дополняющее условия (4), (5):

$$\partial g / \partial t_p = R(a, g, r_p) (M_{\text{Li}_2\text{O}_2} / \rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}). \quad (6)$$

Смысл уравнения (6), описывающего изменение пористости катода g во времени, очевиден, если учесть, что M/ρ – молярный объем. При

этом M , г/моль – мольная масса и ρ , г/см³ – плотность пероксида лития.

Суть происходящих в порах АС катода во времени процессов состоит в следующем. С фронтальной поверхности в монопористое пространство катода подается кислород. На стенках пор он присоединяет электрон, восстанавливается и затем вступает во взаимодействие с ионами лития. Образующийся в итоге всего процесса (1) конечный продукт Li₂O₂ откладывается в порах, постепенно заполняя их начальный объем (уменьшаются r_p и g).

Для определенности будем полагать, что процесс разряда (подачи кислорода в поры катода) будет считаться законченным, когда на фронтальной поверхности АС катода остается незаполненным продуктом реакции всего 10% начального объема поры. В этих условиях кислород уже практически перестает поступать в пору, процесс образования пероксида лития в ней прекращается.

Пока у нас имеются фактически два уравнения с тремя неизвестными – a , g и r_p . Однако очевидно, что последние две величины связаны соотношением:

$$(g/g_0)^{3/2} = (r_p/r_{po})^2, \quad (7)$$

где g_0 – начальная пористость, r_{po} – начальный радиус пор. Полагаем дальше, что вначале процесса разряда (при $t = 0$) вся пора свободна от продукта реакции и от растворенного в электролите кислорода. Тогда в области координат $0 \leq z = x/L \leq 1$, где L – толщина активного слоя катода, имеет место условие:

$$r_p/r_{po} = 1 \text{ и } a(z, t) = 0. \quad (8)$$

При этом на фронтальной поверхности АС катода для приведенной концентрации в поре, обозначим ее как c , имеем условие:

$$c = a/a^* = 1 \text{ при } z = 0, \quad (9)$$

где a^* – растворимость кислорода в электролите. На тыльной стороне АС катода примем условие

$$dc/dz = 0 \text{ при } z = 1. \quad (10)$$

Для проведения конкретных численных расчетов полезно теперь провести полное обезразмеривание системы уравнений и условий (4)–(6). Итак, положим

$$t = \frac{t_p D^* g_0^{1/2}}{L^2}, \quad r = \frac{r_p}{r_{po}}, \quad z = \frac{x}{L}, \quad c = \frac{a}{a^*}, \quad (11)$$

где t_p – текущее время, t – приведенное время, r – приведенный радиус поры, z – приведенная координата.

Тогда в области приведенных величин $0 \leq r, z$ и $c \leq 1$ можно переписать выражения (4)–(6) в виде

системы двух уравнений относительно двух главных переменных c и r :

$$\partial r^{4/3} c / \partial t = \partial (r^2 \partial c / \partial z) \partial z - \beta r^{1/3} c, \quad (12)$$

$$\partial r / \partial t = -\gamma c, \quad (13)$$

где параметры β и γ определены следующими выражениями:

$$\beta = k \left[2L^2 / D^* g_0^{1/2} r_{po} \right], \quad (14)$$

$$\gamma = k \left[(3L^2 a^* / 2D^* g_0 r_{po}) (M/\rho) \right].$$

Конечный итог проводимых дальше расчетов – оценка изменений во времени величины габаритного тока $I(t)$, А/см². Это суммарное количество накопленного в порах катода пероксида лития в данный момент времени, которое можно рассчитать согласно формуле:

$$I(t) = k \left[4Fg_0 a L / r_{po} \right] \int_{z=0}^{z=1} \left[r^{1/2}(z, t) c(z, t) \right] dz. \quad (15)$$

Конечную величину удельной емкости катода C (Кл/см²) можно определить по формуле:

$$C = \int_0^{t^*} I(\tau) d\tau, \quad (16)$$

в которой приведенное конечное время:

$$t^* = T/t_{po}, \quad (17)$$

T – время окончания разряда (в этот момент устья пор “зарастают” пероксидом лития на 90%, и при этом фактически прекращается доступ кислорода в пору), а характерное время продолжения разряда

$$t_{po} = \frac{L^2}{D^* g_0^{1/2}}. \quad (18)$$

Необходимо уточнить физический смысл фигурирующей в выражении (5) константы процесса расхода кислорода k . Этот множитель показывает, какая доля в схеме процесса (1) из множества молекул кислорода, присоединивших на поверхности поры электрон и превратившихся в супероксид-анион O₂⁻, способно соединиться затем с ионом лития (вторая строчка в схеме (1)) с образованием пероксида лития. Таким образом, величина k становится фактически пропорциональной концентрации ионов лития в поре. При нулевой концентрации ионов лития, очевидно, процесс образования пероксида лития(1) останавливается, и в этом случае следует считать, что $k = 0$. Отсюда следует, что при заданной толщине катодного АС константу k можно считать симбатной плотности тока i , мА/см², в ЛКА.

Вывод аналитического выражения, связывающего k и i , является сложной задачей. Для ее ре-

шения необходимо учесть множество факторов: толщину монопористого АС катода, радиус пор, физико-химические свойства растворителя, величину плотности тока i и др. На данном этапе исследований абсолютная величина одного из важнейших параметров, входящих в расчетные уравнения, – константы процесса расхода кислорода k – остается определенной не строго. Однако, изменяя параметр k в сторону уменьшения или увеличения, мы фактически меняем величину плотности тока i в том же направлении.

Кроме того, отметим, что все же имеется возможность примерной численной оценки параметра k . Если рассчитанную величину емкости C , Кл/см² (формула (16)) разделить на время разряда T , с (формулы (17) и (18)), то результат этого деления C/T , А/см², уже можно будет сопоставлять с плотностью тока i , А/см². В процессе разряда ионы лития необходимо постоянно подавать в АС катода, чтобы в нем шло непрерывное образование молекул пероксида лития. Таким образом, поскольку емкость C и плотность тока $I(t)$ (формулы (15)–(16)) пропорциональны параметру k , это обстоятельство и позволяет количественно оценить величину константы процесса расхода кислорода.

4. СВЯЗ ПЛОТНОСТИ ТОКА С ТОЛЩИНОЙ АКТИВНОГО СЛОЯ

Эффективная удельная проводимость электролита в межэлектродном пространстве κ заметно больше, чем проводимость электролита в порах АС катода. Если обозначить степень уменьшения проводимости ионов лития в АС катода через множитель η , то очевидно, что с увеличением толщины АС катода L плотность тока i_L , зависящая от толщины активного слоя в межэлектродном пространстве, частично заполненном АС катода, начнет убывать.

Введем следующие обозначения: V – заданная разность потенциалов между электродами, Δ – суммарная ширина катода и слоя электролита, $(\Delta - L)$ – толщина межэлектродного пространства, заполненного электролитом с проводимостью κ . АС катода толщиной L из-за присутствия мелких пор характеризуется меньшей проводимостью, равной $\eta\kappa$. Плотность тока в такой комбинированной системе может быть рассчитана по формуле:

$$i_L = \eta V \kappa / [\eta(\Delta - L) / \Delta + L / \Delta]. \quad (19)$$

Положим начальную плотность тока $i_{L=0} = 0.1$ мА/см² и $V = 1$ В.

Из формулы (19) следует, что при отсутствии АС катода в межэлектродном пространстве (при $L = 0$ и $\eta = 1$) плотность тока максимальна, $i_{L=0} = V\kappa$. Это позволяет определить величину про-

водимости κ , которая составит 10^{-4} Ом⁻¹ см⁻². Другой предельный случай – все межэлектродное пространство заполнено АС катода, тогда $L = \Delta$. В этом случае эффективная проводимость снижается до величины $\eta\kappa$ (Ом⁻¹ см⁻²), а величина плотности тока уменьшается до значения $i_{L=\Delta} = \eta 0.1$ мА/см².

5. МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

При расчетах в качестве растворителя был выбран тетраглим, растворимость кислорода $c_0 = 4.43 \times 10^{-6}$ моль см⁻³, коэффициент диффузии $D = 2.17 \times 10^{-6}$ см² с⁻¹ [12, 13]. Начальный радиус пор в пористых слоях $r_0 = 2$ нм, начальная пористость слоев $g_0 = 0.73$, $M_{Li_2O_2} = 45.8768$ г/моль, плотность пероксида лития $\rho_{Li_2O_2} = 2.3$ г/см³.

Дифференциальные уравнения в частных производных (12)–(13) решались численным методом с помощью программного пакета Maple [23–25]. Предварительно, чтобы выделить явно искомые переменные $c(x, t)$ и $r(x, t)$, эти уравнения были заменены эквивалентной системой из трех уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c(z, t) &= r(z, t)^{2/3} \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(z, t) + \frac{2}{r(z, t)^{1/3}} \times \\ &\times \frac{\partial}{\partial z} r(z, t) \frac{\partial}{\partial z} c(z, t) + \frac{c(z, t) \left(\beta - \frac{4}{3} \gamma c(z, t) \right)}{r(z, t)}, \quad (20) \\ \frac{\partial}{\partial z} r(z, t) &= v(z, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} r(z, t) &= -\gamma c(z, t), \end{aligned}$$

с граничными условиями:

$$c(0, t) = 1, \quad \frac{\partial}{\partial z} c(1, t) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial z} v(1, t) = 0 \quad (21)$$

и с начальными условиями:

$$c(z, 0) = \begin{cases} 1 & z = 0, \\ 0 & 0 < z \leq 1, \end{cases} \quad r(z, 0) = 1. \quad (22)$$

6. РАСЧЕТ РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Главный параметр проводимых дальше расчетов – толщина АС катода L . Проведем расчет i_L в интервале значений L от 0.005 до 0.03 см по формуле (19) при $\Delta = 0.03$ см. При разности потенциалов $V = 1$ В и начальной плотности тока $i_{L=0} = 0.1$ мА/см² построим зависимости $i_L(L)$ для значений параметра $\eta = 0.1$ и 0.3 (рис. 1).

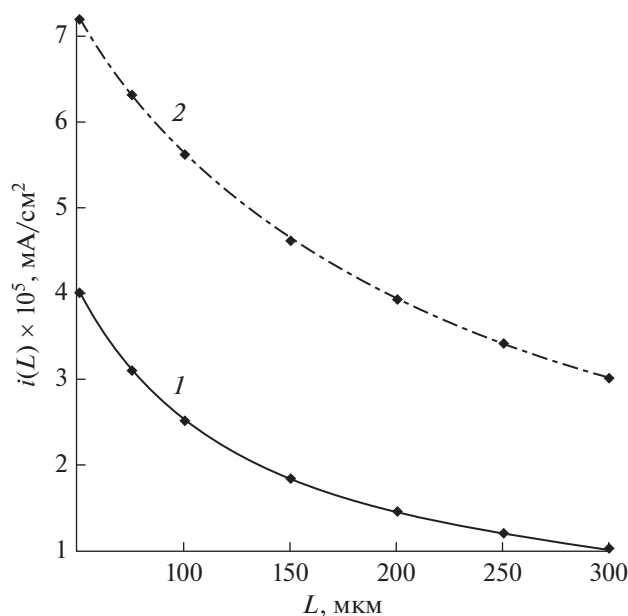


Рис. 1. Зависимость плотности тока i_L от толщины активного слоя катода L : 1 – $\eta = 0.1$; 2 – $\eta = 0.3$.

Рисунок 1 демонстрирует снижение плотности тока с ростом толщины АС катода. При этом пока остаются неопределенными константа процесса расхода кислорода k (см/с), емкость катода C (Кл/см²) и время разряда T (с). Для нахождения искомых показателей оценим с помощью формул, приведенных в разделе 3, влияние константы процесса расхода кислорода k на C , k - и T , k -зависимости. Величину параметра k будем свободно варьировать в интервале от 10^{-9} до 10^{-7} см/с. Это необходимо для получения зависимости величины I^* от k . Величина I^* представляет собой среднее количество пероксида лития, накопленное в порах АС катода, и определяемое формулой:

$$I^* (\text{mA/cm}^2) = C/T. \quad (23)$$

Отметим, что для поддержания этой величины в процессе разряда необходим постоянный подвод ионов лития, который соответствует плотности тока i_L (mA/cm²). Таким образом, имеем

$$i_L = I^* = C/T. \quad (24)$$

Это условие дает возможность найти все основные параметры процесса разряда, которые бы соответствовали выбранной толщине АС катода L и величине плотности тока i_L .

Зависимость отношения C/T от k представлена на рис. 2. Ось ординат на рис. 2 служит для отчета не только величины C/T , но также и плотности тока i_L . Пересечение пунктирных горизонтальной и вертикальной линий с C/T , k – кривой опреде-

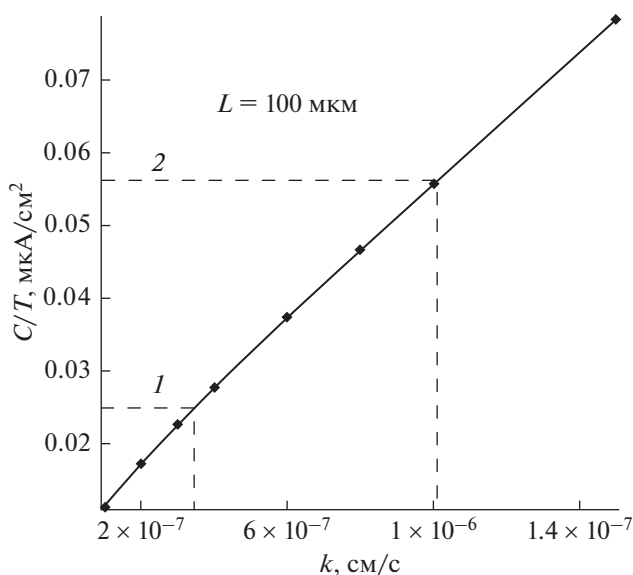


Рис. 2. Расчетная $C/T, k$ -кривая, позволяющая связать толщину АС катода L с величиной константы процесса расхода кислорода $k = k^*$ ($L = 100$ мкм, для пересечения, обозначенного цифрой 1, параметр $\eta = 0.1$, а $C/T = 2.5 \times 10^{-5}$ мА/см², для пересечения 2 $\eta = 0.3$, а $C/T = 5.625 \times 10^{-5}$ мА/см²).

ляет искомую величину $k = k^*$ для заданного значения i_L .

На рис. 2 выбрана толщина АС катода $L = 100$ мкм и два значения параметра η – 0.1 (нижнее пересечение пунктирных кривых) и 0.3 (верхнее пересечение пунктирных кривых).

Две вертикальные пунктирные линии указывают два значения для k^* , см/с – 3.459×10^{-7} и 10.112×10^{-7} , соответствующие $\eta = 0.1$ и 0.3. В свою очередь, это дает возможность оценить величины двух основных параметров разряда ЛКА – времени разряда T и полученной емкости C . Совокупность всех параметров, определенных при изменении толщины АС катода от $L = 0$ до максимально возможного значения $L = 300$ мкм представлена в табл. 1 и на рис. 3–5.

При расчете данных в табл. 1 рассматривались две величины проводимости электролита в АС катода. В сравнении с проводимостью электролита в межэлектродном пространстве $\kappa = 10^{-4}$ Ом⁻¹ см⁻² она составляла $\kappa = 10^{-5}$ Ом⁻¹ см⁻² (вариант $\eta = 0.1$) и $\kappa = 3 \times 10^{-5}$ Ом⁻¹ см⁻² (вариант $\eta = 0.3$). При возрастании толщины АС катода, как показывают данные 2 и 3 столбцов, плотность тока i_L снижалась до конечных значений $i_L = 10^{-5}$ мА/см² (вариант $\eta = 0.1$) и $i_L = 3 \times 10^{-5}$ мА/см² (вариант $\eta = 0.3$).

При каждом фиксированном значении L определяли величину константы процесса расхо-

Таблица 1. Зависимость основных характеристик процесса разряда ЛКА – плотности тока i_L , времени разряда T , удельной емкости C и константы процесса расхода кислорода k^* – от толщины АС катода L для начальной плотности тока $i = 0.1$ мА/см² и двух значений параметра $\eta = 0.1$ и 0.3

| L , мкм | i_L , мА/см ² | | T , с | | C , Кл/см ² | | $k^* \times 10^7$, см/с | |
|-----------|----------------------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|--------------------------|--------------|
| | $\eta = 0.1$ | $\eta = 0.3$ | $\eta = 0.1$ | $\eta = 0.3$ | $\eta = 0.1$ | $\eta = 0.3$ | $\eta = 0.1$ | $\eta = 0.3$ |
| 50 | 4.00×10^{-5} | 7.20×10^{-5} | 14376.5 | 5054.7 | 0.573 | 0.358 | 0.950 | 2.725 |
| 75 | 3.08×10^{-5} | 6.32×10^{-5} | 5873.6 | 2038.7 | 0.185 | 0.128 | 2.245 | 6.733 |
| 100 | 2.50×10^{-5} | 5.63×10^{-5} | 3927.4 | 1128.5 | 0.098 | 0.057 | 3.459 | 10.112 |
| 150 | 1.82×10^{-5} | 4.62×10^{-5} | 2721.6 | 760.7 | 0.049 | 0.032 | 4.995 | 14.334 |
| 200 | 1.43×10^{-5} | 3.91×10^{-5} | 2358.2 | 628.9 | 0.034 | 0.023 | 5.763 | 16.797 |
| 250 | 1.18×10^{-5} | 3.40×10^{-5} | 2206.5 | 764.7 | 0.026 | 0.025 | 6.158 | 18.466 |
| 300 | 1.00×10^{-5} | 3.00×10^{-5} | 2129.2 | 553.0 | 0.021 | 0.017 | 6.405 | 19.719 |

да кислорода $k = k^*$ (данные 8 и 9 столбцов табл. 1), соответствующую достигнутой величине плотности тока i_L (данные 2 и 3 столбцов табл. 1), согласно приведенному выше описанию. Для найденных значений k^* уже можно было восстановить значения времени разряда T (данные 4 и 5 столбцов табл. 1) и удельной емкости C (данные 6 и 7 столбцов табл. 1).

Как следует из данных, представленных в табл. 1, с увеличением толщины АС катода L плотность тока в межэлектродном пространстве i_L падает. При этом величина константы процесса расхода кислорода k^* возрастает примерно на порядок, а время разряда T и емкость C значительно снижаются. Последний факт соответствует данным работы [21], в которой было показано, что с ростом параметра k величина емкости C и время разряда T убывают.

Проведем анализ влияния параметра η на основные характеристики ЛКА при разряде. На основании данных табл. 1 построим рис. 3–5, на которых приведены зависимости константы процесса расхода кислорода $k = k^*$, времени проведения разряда ЛКА T и величины полученной емкости C от толщины АС катода.

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что для очень тонких активных слоев катода различие в величинах параметра k^* незначительно. При увеличении L параметр k^* начинает расти, и этот рост происходит быстрее при большем значении η .

Как было показано в работе [22], рост параметра k^* приводит к уменьшению времени разряда T . Поэтому кривая 2 на рис. 4, отвечающая большим величинам k^* (рис. 3), лежит ниже кривой 1.

Согласно расчетам, проведенным в [21], емкость ЛКА также должна снижаться при возрастании параметра k^* , что подтверждается зависимостями, приведенными на рис. 5. Таким образом, увеличение толщины АС катода приводит к уменьшению плотности тока (рис. 1), что, в свою очередь, обуславливает, как было показано в предыдущем разделе, возрастание параметра k^* и снижение разрядной емкости.

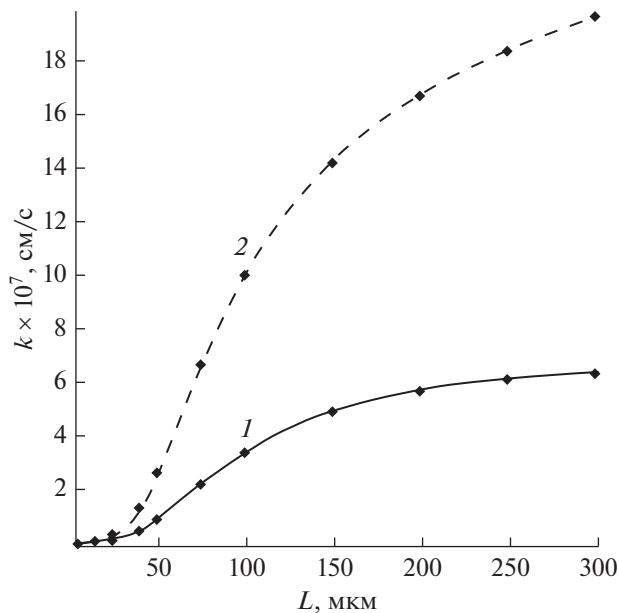


Рис. 3. Зависимость константы процесса расхода кислорода k^* от толщины активного слоя катода L для двух значений параметра $\eta = 0.1$ (кривая 1) и 0.3 (кривая 2).

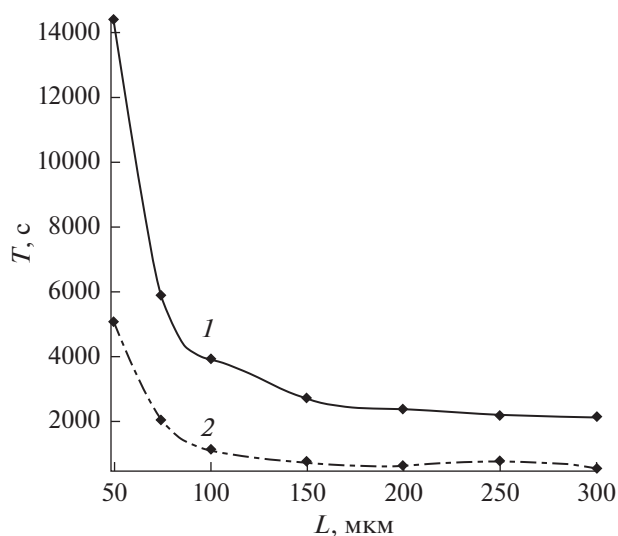


Рис. 4. Зависимость продолжительности времени разряда T , с от толщины активного слоя катода L для двух значений параметра η – 0.1 (кривая 1) и 0.3 (кривая 2).

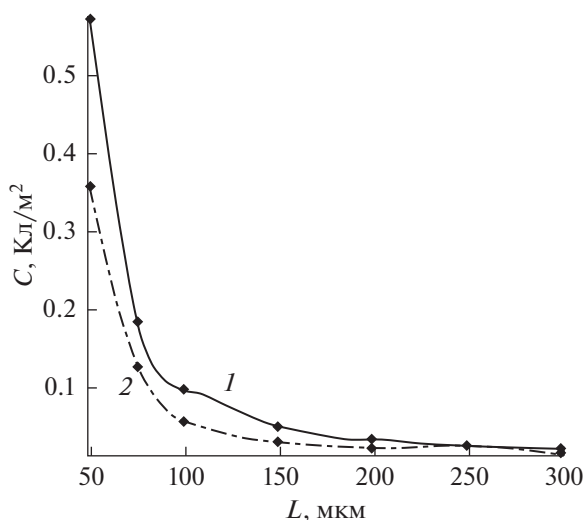


Рис. 5. Зависимость емкости разряда C , Кл/см² от толщины активного слоя катода L для двух значений параметра η – 0.1 (кривая 1) и 0.3 (кривая 2).

Отметим, что на рис. 5 не показана зависимость удельной емкости C от толщины АС катода L в области от $L = 0$ до $L = 50$ мкм. Расчет C , L -кривых в этой области требует существенных изменений в разработанной методике расчета и выходит за рамки настоящей работы. При этом, как показывают экспериментальные данные, в области малых значений толщины АС катода наблюдается возрастание удельной емкости ЛКА при разряде [26, 27]. Затем C , L -зависимость проходит через максимум и приобретает убывающий ха-

рактер. Участок спада емкости удалось количественно оценить в данной статье.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерного моделирования исследованы причины снижения разрядной емкости ЛКА, работающего в режиме потенциостатического разряда, с ростом толщины АС катода L . Показано, что потери в емкости ЛКА обусловлены снижением плотности тока при увеличении L . Скорость этого снижения замедляется при увеличении размера межэлектродного пространства, что может быть количественно показано с помощью формулы (19).

Проведенное исследование позволяет объяснить необходимость использования при разряде ЛКА плотностей тока, обычно не превышающих десятых долей мА/см². Низкая величина плотности тока обусловлена малой толщиной области АС катода, примыкающей к границе раздела с газовой фазой, в которой в основном и происходит образование пероксида лития. Снижение емкости при плотностях тока, больших, чем 0.1 мА/см², можно объяснить ускорением процесса образования пероксида лития преимущественно в устьях пор у границы с газовой фазой. Это приводит к быстрому закрытию пор для поступления в них кислорода. Как результат, с увеличением плотности тока емкость при разряде ЛКА начинает уменьшаться.

С другой стороны, использование плотностей тока значительно ниже 0.1 мА/см² при возрастании толщины АС катода приведет при разряде ЛКА, во всяком случае при реализации потенциостатического режима, к более раннему и резкому уменьшению тока ионов лития (i_L), что не позволяет получить значения емкости, которые достигаются при более высоких плотностях тока.

Результаты данной работы позволили объяснить экспериментальные факты снижения величины емкости с ростом толщины АС катода, наблюдаемые для случая проведения разряда ЛКА в потенциостатическом режиме. Что же касается режима гальваностатического разряда, то в этом случае установление количественного соответствия между экспериментальными и расчетными данными осложнено необходимостью определения составляющих напряжений при работе ЛКА. Подходы к решению этой задачи будут обсуждаться в следующих сообщениях.

Еще одно крайне важное замечание общего характера. Очевидно, что только достаточная работоспособность отрицательного (металлического литиевого) электрода позволяет добиться полноценного функционирования ЛКА. Поэтому в теоретических расчетах в явном виде обязательно должна фигурировать плотность тока i (в нашей

статье роль плотности тока фактически берет на себя константа процесса расхода кислорода k). На деле этого не происходит (см., к примеру, работы [28, 29]). Обычно утверждается [30], что при разряде ЛКА самое важное обеспечить диффузию кислорода, распространяющуюся на как можно большую толщину активного слоя катода. А концентрация ионов лития в зоне, где в основном происходит генерация пероксида лития, всегда достаточна для поддержания этого процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич, М.Р., Андреев, В.Н., Корчагин, О.В., Трипачев, О.В. Литий-кислородные (воздушные) источники тока (современное состояние и перспективы), *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 1. С. 3.
2. Mohazabrad, F., Wang, F., and Li, X., Experimental Studies of Salt Concentration in Electrolyte on the Performance of Li–O₂ Batteries at Various Current Densities, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 13, p. A2623.
3. Nomura, A., Ito, K., Kubo, Y., CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium–Air Batteries, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, p. 45596.
4. *The Lithium–Air Battery: Fundamentals*, Ed. Imanishi, N., Luntz, A.C., Bruce, P.G., Springer, New York, 2014.
5. Abraham, K.M., and Jiang, Z., A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium/Oxygen Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 1.
6. Beattie, S.D., Manolescu, D.M., and Blair, S.L., High-Capacity Lithium–Air Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A44.
7. Xiao, J., Wang, D., Xu, W., Wang, D., Williford, R.E., Liu, J., and Zhang, J.-G., Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A487.
8. Zhang, G.Q., Zheng, J.P., Liang, R., Zhang, C., Wang, B., Hendrickson, M., and Plichta, E.J., Lithium–Air Batteries Using SWNT/CNF Buck papers as Air Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A953.
9. Landa-Medrano, I., Pinedo, R., Ruiz de Larramendi, I., Ortiz-Vitoriano, N., and Rojo, T., Monitoring the Location of Cathode-Reactions in Li–O₂ Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A3126.
10. Tran, C., Yang, X.-Q., and Qu, D., Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 7, p. 2057.
11. Yang, X.-h., He, P., and Xia, Y.-y., Preparation of meso-cellular carbon foam and its application for Lithium/Air Battery, *Electrochem. Commun.* 2009, vol. 11, no. 6, p. 1127.
12. Laoire, C.O., Mukerjee, S., Abraham, K.M., Plichta, E.J., and Hendrickson, M.A., Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 46, p. 20127.
13. Laoire, C.O., Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, no. 19, p. 9178.
14. Chase, M.W., NIST-JANAF, Jr., Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr.* 1998, 9, 1510.
15. Богдановская, В.А., Корчагин, О.В., Тарасевич, М.Р., Андреев, В.Н., Нижниковский, Е.А., Радина, М.В., Трипачев, О.В., Емец, В.В. Мезопористые наноструктурированные материалы для положительного электрода литий-кислородного аккумулятора. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. С. 232. [Bogdanovskaya, V.A., Korchagin, O.V., Tarasevich, M.R., Andreev, V.N., Nizhnikovskii, E.A., Radina, M.V., Tripachev O.V., and Emets V.V. Mesoporous Nanostructured Materials for the Positive Electrode of a Lithium–Oxygen Battery. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54, p. 373.]
16. Hase, Y., Komori, Y., Kusumoto, T., Harada, T., Seki, J., Shiga, T., Kamiya, K., and Nakanishi, S., Negative differential resistance as a critical indicator for the discharge capacity of lithium-oxygen batteries, *Nat. Comm.*, 2019, vol. 10, p. 596.
17. Tan, P., Ni, M., Shao, Z., Chen, B., and Kong, W., Numerical investigation of a non-aqueous lithium-oxygen battery based on lithium superoxide as the discharge product, *Appl. Energy*, 2017, vol. 203, p. 254.
18. Sandhu, S.S., Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte, *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, no. 1, p. 365.
19. Read, J., Mutolo, K., Ervin, M., Behl, W., Wolfenshtine, J., Driedger, A., and Foster, D., Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery, *J. Electrochemical Society*, 2003, vol. 150, p. A1351.
20. Dabrowski, T., Struck, A., Fenske, D., Maaß, P., and Ciacchi, L.C., Optimization of Catalytically Active Sites Positioning in Porous Cathodes of Lithium/Air Batteries Filled with Different Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 14, p. A2796.
21. Chirkov, Yu.G., Andreev, V.N., Rostokin, V.I., and Bogdanovskaya, V.A., Discharge of Lithium-Oxygen Power Source: Monoporous Cathode Theory and Role of Constant of Oxygen Consumption Process, *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2018, no. 4–6, p. 95.
22. Богдановская, В.А., Чирков, Ю.Г., Ростокин, В.И., Емец, В.В., Корчагин, О.В., Андреев, В.Н., Трипачев, О.В. Влияние структуры положительного электрода на процесс разряда литий-кислородного (воздушного) источника тока. Теория монопористого катода, *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. С. 549. [Bogdanovskaya, V.A., Andreev, V.N., Chirkov, Yu.G., Rostokin, V.I.,

- Emets, V.V., Korchagin, O.V., Tripachev, O.V. Effect of Positive Electrode Structure on Process of Discharge of Lithium–Oxygen (Air) Power Source. Theory of Monoporous Cathode, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54, p. 549.]
23. Дьяконов В. П. *Maple 10/11/12/13/14 in mathematical calculations*. М.: ДМК-Press-Пресс, 2011, p. 800.
24. Davis, Jon H., *Differential Equations with Maple: An Interactive Approach*. ISBN.
25. Edwards, Charles Henry, Penny, David E., *Differential Equations and Boundary Value Problems: Computing and Modeling*. 2008. 3-e ed. М.: Williams Publ.g House, 1104 p.
26. Xiao, J., Wang, D., Xu, W., Wang, D., Williford, R.E., Liu, J., and Zhang, J.-G., Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A487.
27. Landa-Medrano, I., Pinedo, R., Ruiz de Larramendi I., Ortiz-Vitoriano, N., and Rojo, T., Monitoring the Location of Cathode-Reactions in Li–O₂ Batteries, *Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A3126.
28. Bao, J., Hu, W., Bhattacharya, P., Stewart, M., Zhang, J.-G., and Pan, W., Discharge performance of Li–O₂ batteries using a multiscale modeling approach, *J. Phys. Chem. C.*, 2015, vol. 119, no. 27, p. 14851.
29. Pan, W., Yang, X., Bao, J., and Wang, M., Optimizing discharge capacity of Li–O₂ Batteries by design of air-electrode porous structure: Multifidelity modeling and optimization, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 11, p. E3499.
30. Gaya, C., Yin, Y., Torayev, A., and Mammeri, Y., Franco Investigation of bi-porous electrodes for lithium oxygen batteries, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 279, p. 118.