

ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЙ РАЗРЯД ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА: ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ АКТИВНОГО СЛОЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

© 2022 г. Ю. Г. Чирков^{a, *}, В. И. Ростокин^{b, **}, О. В. Корчагин^{a, ***},
В. Н. Андреев^{a, ****}, В. А. Богдановская^{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: oleg-kor83@mail.ru

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

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

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 08.06.2021 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования процесса образования пероксида лития, сопровождающего разряд литий-кислородного аккумулятора (ЛКА). Активный слой (АС) положительного электрода описан простейшей монопористой моделью пористой среды (набор извилистых однотипных непересекающихся пор постоянного радиуса). Исследовано влияние толщины АС положительного электрода на габаритные характеристики положительного электрода в процессе разряда ЛКА в гальваностатическом режиме. Показано, что зависимость емкости разряда от толщины АС положительного электрода имеет экстремальный характер. Начальный участок увеличения расчетной емкости с ростом толщины АС положительного электрода сменяется участком снижения емкости. Установлено, что процесс генерации молекул пероксида лития идет в основном в узкой области, там, где устья пор соприкасаются с газовой фазой. Расчеты показывают, что оптимальная толщина АС положительного электрода очень мала, порядка десятков мкм.

Ключевые слова: положительный электрод литий-кислородного аккумулятора, процесс разряда, компьютерное моделирование, плотность тока, удельная проводимость электролита, ток обмена

DOI: 10.31857/S0424857022010042

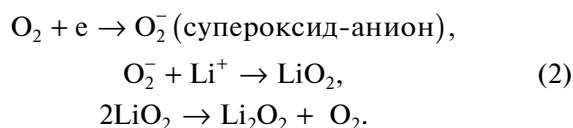
ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на активное развитие литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), которые остаются основным источником тока для электронных устройств и электромобилей [1–3], плотность энергии реализованных ЛИА приближается к пределу, определяемому емкостью интеркаляции ионов лития в известные активные материалы. Одним из наиболее исследуемых литиевых источников тока, в котором генерация тока не связана с процессами электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции, является литий-кислородный аккумулятор (ЛКА) с неводным электролитом. Теоретическая плотность энергии ЛКА

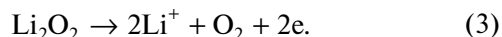
определяется термодинамическими параметрами суммарной реакции



и составляет ~3500 Вт ч/кг из расчета на массу твердого продукта (пероксида лития), что значительно превосходит теоретические характеристики ЛИА [3]. Критическим процессом, определяющим разрядные характеристики ЛКА, является реакция восстановления кислорода, протекающая в активном слое (АС) положительного электрода [4, 5]:



Заряд ЛКА сопровождается твердофазным окислением Li_2O_2 :



Крайне низкая электропроводность Li_2O_2 обуславливает высокие перенапряжения разряда и заряда ЛКА. При этом блокировка пор АС пероксидом лития дополнительно увеличивает сопротивление транспорта кислорода и ионов Li^+ . Высокие перенапряжения снижают энергетическую эффективность устройства, приводят к деградации электролита и материалов положительного электрода и ограничивают количество циклов разряда–заряда ЛКА [6, 7]. Снижение перенапряжений при разряде ЛКА может быть обеспечено применением ряда катализаторов [3], а также специальных добавок в электролит (редокс-медиаторов [7, 8]). Однако для достижения высокой плотности энергии ЛКА необходимо, в первую очередь, разработать активные материалы, сочетающие развитую поверхность с наличием крупных пор. В настоящее время лучшие результаты получены при использовании материалов с иерархической структурой, в которой крупные поры формируют незапирающиеся каналы транспорта кислорода и ионов лития, а мелкие поры предоставляют поверхность для накопления Li_2O_2 [9–11].

Одной из ключевых задач дальнейшего развития ЛКА, в том числе создания масштабированных макетов, является повышение емкости из расчета на площадь геометрической поверхности положительного электрода. При этом в литературе основным характеристическим параметром ЛКА остается величина емкости, отнесенная к массе активного материала. Достижение высоких значений гравиметрической емкости (до 40000 мА ч/г [8]) обычно соответствует низким нагрузкам активного материала (в статье [8] – 0.02–0.3 мг/см²) при удельной емкости¹ не более 8 мА ч/см², что близко к этому параметру для кобальтатных ЛИА (5.5 мА ч/см² [12]).

Оценка разрядной емкости ЛКА из расчета на единицу массы активного материала проводится по аналогии с ЛИА, для которых характерна линейная зависимость удельной емкости (C) от массы АС (m) [13]. Аналогичная по характеру зависимость $C(m)$ в широком интервале нагрузок активных материалов (от 1 до 50 мг/см²) типична и для суперконденсаторов, для которых определяющее значение имеет величина поверхности материала, доступная для образования двойного электрического слоя [14]. При разряде ЛКА в случае заполнения пероксидом лития всего объема пор АС

также можно было бы ожидать получение линейной зависимости $C(m)$. Однако на практике, как правило, кривая $C(m)$ для ЛКА проходит через максимум или выходит на предельное значение емкости. При этом в литературе наблюдается значительный разброс значений оптимальной загрузки материала (от 0.5 до 5 мг/см² [13, 15–18]). Этот разброс обусловлен различием природы исследуемых активных материалов и электролитов, а также использованием различных методов формирования АС и режимов испытания ЛКА. Зависимость емкости от толщины электрода имеет характер, аналогичный зависимости $C(m)$ [19]. По мнению авторов [19], АС малой толщины не обеспечивают достаточного количества центров протекания реакции, а при переходе к толстым АС (>80 мкм) увеличивается путь переноса реагентов и, соответственно, транспортное сопротивление. Кроме того, экспериментально установлено, что накопление пероксида лития происходит преимущественно на границе активного слоя с газовой фазой [13]. Этот вывод основан на результатах *post-mortem* исследований положительного электрода методом сканирующей электронной микроскопии, а также линейном характере зависимости емкости от площади отверстий для поступления кислорода в ячейку ЛКА. Блокировка поверхности электрода со стороны газовой фазы пероксидом лития дополнительно затрудняет транспорт кислорода, ограничивая емкость толстых АС.

Большинство исследователей в качестве основной причины перегиба зависимости $C(m)$ для ЛКА рассматривают увеличение сопротивления диффузии кислорода. С другой стороны, показано, что торможение переноса ионов лития также вносит вклад в снижение характеристик вследствие уменьшения концентрации Li^+ на границе электрод/газовая фаза с ростом толщины АС, хотя данный эффект пока еще недостаточно исследован [20–23]. Перспективным подходом к созданию толстых АС с высокой удельной емкостью является формирование сети постоянных непересекающихся каналов транспорта кислорода и ионов лития к реакционным зонам. В работе [12] предложена архитектура АС на основе геля, содержащего углеродные нанотрубки (УНТ), LiTFSI, тетраглим и полимерные добавки. Для формирования АС гель разрезали на гранулы размером 50–200 мкм, которые спрессовывали. За счет прессования обеспечивался ионный и электронный контакт в объеме АС при сохранении каналов для транспорта кислорода между гранулами. При толщине электрода 1 мм и нагрузке УНТ 1.2 мг/см² авторами получено рекордное значение удельной емкости 55 мА ч/см².

В предшествующих работах [21, 23] с помощью компьютерного моделирования исследовано влия-

¹ Здесь и далее под термином “удельная емкость” понимается величина емкости, отнесенная к площади геометрической поверхности положительного электрода (мА ч/см²).

ние массы (толщины) АС на удельную емкость и плотность тока в режиме потенциостатического разряда ЛКА. Показано, что экстремальный характер зависимости $C(m)$ связан как с торможением диффузии кислорода, так и с сопротивлением переноса Li^+ в объеме толстых АС вследствие низкого содержания макропор в АС. В настоящей работе рассматривается аналогичная задача для случая гальваностатического разряда. Поскольку при испытаниях литиевых источников тока наиболее часто используется именно разряд постоянным током, решение этой задачи представляет как научный, так и практический интерес.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРЯДА

Особенность функционирования АС положительного электрода (далее будем называть его катодом) ЛКА в том, что образующийся в его объеме нерастворимый и неэлектропроводный конечный продукт – пероксид лития Li_2O_2 – препятствует поступлению в поры АС кислорода, что затрудняет наработку новых порций пероксида лития. Таким образом, процесс образования Li_2O_2 удается осуществить лишь в тонком поверхностном слое пор АС катода, поэтому величина емкости, рассчитанная на квадратный сантиметр поверхности катода, оказывается малой.

В данной статье рассматривается монопористая модель АС катода. В этом слое имеется набор идентичных извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом. Фактически мы имеем возможность рассматривать процессы, идущие в отдельной поре. Кислород (или воздух) поступает в АС с его фронтальной поверхности, граничащей с газовой фазой. С тыльной поверхности в АС поступают из межэлектродного пространства ЛКА ионы лития. Вследствие малой толщины слоя, в котором образуется пероксид лития, концентрацию ионов лития здесь принято считать практически постоянной [24].

Модель монопористой структуры АС катода рассматривалась в работах [11, 21, 25–27]. В них при теоретическом описании разрядных процессов в явном виде не фигурировали плотность тока и удельная проводимость электролита. Хотя, как это видно из выражений (2), моделирование процесса образования пероксида лития требует теоретического описания не только диффузии кислорода в порах АС и переноса электронов на молекулы кислорода, но и описания процесса подачи в АС ионов лития. Скорость последнего в основном определяется выбранной величиной плотности тока и удельной проводимостью ионов лития в электролите. В ряде других теоретических работ [20, 28] по моделированию процесса разряда ЛКА, в которых структура АС катода была не

монопористой, а бипористой, предполагается, что транспорт кислорода осуществляется по макропорам, а процесс образования пероксида лития происходит в мезопорах. Однако и в этих условиях плотность тока и удельная проводимость ионов лития в электролите также отсутствовали в формулах. Отличительная и важная особенность настоящего исследования – создание нового подхода к теоретическому описанию процесса разряда ЛКА с исследованием влияния плотности тока и удельной проводимости ионов лития в электролите при различной толщине АС.

Рассматривается монопористая структура АС катода, в которой g_0 – начальная пористость, r_0 – начальные радиусы пор, L – толщина АС. Основные расчетные величины (и их зависимости от координаты x и времени t_p): концентрация кислорода в электролите c_{O_2} , радиус пор r и пористость g . Последние две величины также меняются со временем, так как поры постепенно наполняются пероксидом лития.

Уравнения с размерными величинами

Проникновение кислорода в устье поры ($x = 0$) и его постепенный расход при образовании пероксида лития описываются уравнением диффузионного типа:

$$d(gc_{\text{O}_2})/dt_p = d(Ddc_{\text{O}_2}/dx)/dx - \pi j/nF. \quad (4)$$

Первый член в правой части уравнения (4) – приход кислорода за счет диффузии, второй – расход кислорода, идущего на образование пероксида лития. Граничные условия для уравнения (4): при $x = 0$ (вход кислорода в АС катода со стороны, граничащей с газовой фазой) приведенная концентрация кислорода $c = c_{\text{O}_2}/a = 1$ (a – растворимость кислорода в электролите), при $x = L$ (тыльная сторона АС катода) $dc/dx = 0$. Также предполагается, что все поры АС катода изначально заполнены электролитом, и при $t_p = 0$ концентрация кислорода в электролите тождественно равна нулю.

В уравнении (4) D – коэффициент диффузии молекул кислорода в электролите, $\pi = 2g/r$ – удельная поверхность поры, n – расход электронов на образование молекулы пероксида лития ($n = 2$), F – постоянная Фарадея, j – плотность потока молекул кислорода, идущего на образование пероксида лития.

Первая стадия сложного процесса (2) – соединение молекулы кислорода с электроном. Это электрохимический процесс, который можно описать с помощью выражения

$$j = ni_0c \exp(-\eta nF/2RT), \quad (5)$$

где $c = c_{O_2}/a$, i_0 – ток обмена, η – перенапряжение (разность конечного V и начального V_0 значений потенциала).

$$\eta = V - V_0. \quad (6)$$

Вторая стадия, приводящая в итоге к образованию молекул пероксида лития, – это миграция ионов лития в зону реакции. Будем условно характеризовать эту стадию процесса плотностью тока миграции j_m . Эта стадия определяется плотностью тока i и величиной удельной проводимости ионов лития в электролите χ .

Возможны два предельных случая. Случай № 1. Значения четырех параметров: тока обмена i_0 , перенапряжения η , плотности тока i и проводимости χ – таковы, что величина j (в формуле (5)) \leq плотности тока миграции j_m . Тогда, очевидно, для расчета всех габаритных характеристик разряда ЛКА достаточно формул (4)–(6). В этом случае можно полагать, что никаких проблем с обеспечением ионами лития процесса образования молекул пероксида не существует.

Однако возможна и реализация случая № 2. Комбинация значений четырех параметров – i_0 , η , i и χ – такова, что плотность тока j в формулах (4), (5) значительно превосходит плотность тока миграции ионов лития j_m . В этом случае, очевидно, будет наблюдаться торможение образования пероксида лития.

Предположим сначала, что имеет место случай № 1, когда $j \leq j_m$. По условиям проведения процесса разряда ЛКА плотность тока i полагается постоянной, поэтому рассчитать величину перенапряжения можно по следующей формуле (закон Ома):

$$\eta = -(i/\chi)[(\Delta - L)/\Delta + (L - \alpha)/\Delta\mu + \alpha/\Delta\mu\beta], \quad (7)$$

где i , А/см² – плотность тока, χ , Ом⁻¹ см⁻² – удельная проводимость электролита, Δ – толщина межэлектродного пространства ЛКА, L – толщина АС катода, α – толщина той части АС катода, где в основном протекает процесс образования пероксида лития. Имеет место последовательное соединение сопротивлений трех областей. Первая часть межэлектродного пространства ЛКА, заполненная электролитом, ее толщина $\Delta - L$, часть АС катода, где пероксид лития не образуется, ее толщина $(L - \alpha)$, и тонкая область в АС катода, где образуется пероксид лития, ее толщина α . В первой области проводимость электролита равна χ , во второй и третьей областях АС катода ионы лития движутся по порам, поэтому здесь величина удельной проводимости электролита снижается. Она становится равной произведению $\chi\mu$, где безразмерный параметр $\mu < 1$.

В формуле (7) присутствует также и другой безразмерный множитель β . Его появление связано с тем, что в третьей области межэлектродного пространства происходит постепенное заполнение пор АС катода пероксидом лития. Это обу-

словливает дополнительное снижение проводимости в АС катода в той области, где реально совершается процесс разряда, поэтому $\beta < 1$. В свою очередь, это приводит, согласно формуле (7), к увеличению абсолютного значения перенапряжения η , т.е. к дальнейшему падению потенциала V (формула (6)).

Будем считать, что извилистость пор

$$\tau = g^{-1/2}, \quad (8)$$

поэтому эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах

$$D = D^* g/\tau = D^* g^{3/2}, \quad (9)$$

где D^* – коэффициент диффузии в электролите (растворитель плюс соль лития).

Уравнение для процесса изменения пористости во времени имеет вид:

$$dg/dt_p = -(j/nF) M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}, \quad (10)$$

где $M_{Li_2O_2}$, г/моль – молярная масса и $\rho_{Li_2O_2}$, г/см³ – плотность Li_2O_2 , а их отношение $M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}$, см³/моль – молярный объем. Начальное условие для уравнения (10): при $t_p = 0$ $g = g_0$.

Можно показать, что имеется следующая связь пористости g с текущим радиусом пор r_p :

$$(g/g_0)^{3/2} = (r_p/r_0)^2. \quad (11)$$

Это приводит к очевидным соотношениям:

$$g = g_0 (r_p/r_0)^{4/3}, \quad r_p = r_0 (g/g_0)^{3/4}. \quad (12)$$

Уравнения с приведенными величинами

Далее будем оперировать удобными для компьютерных расчетов приведенными величинами. В их число входят приведенная концентрация кислорода $c = c_{O_2}/a$, приведенное время $t = t_p D^* (g_0)^{3/2} / L^2$, приведенный радиус пор $r = r_p / r_0$ и приведенная координата $z = x/L$. Тогда, по аналогии с формулой (9), удельная поверхность пор

$$\pi = 2g/r = 2g_0 r^{1/3}. \quad (13)$$

Можно показать, что совокупность двух уравнений относительно искомым величин – приведенной концентрации $c(x, t)$ и приведенного радиуса пор $r(x, t)$ – имеет следующий вид:

$$g_0 d(r^{4/3} c) / dt = d(r^2 dc/dz) / dz - \alpha r^{1/3} c \exp(-\eta n F / 2RT), \quad (14)$$

где параметр $\alpha = 2L^2 i_0 / a D^* (g_0)^{1/2} F r_0$. Граничные условия для концентрации c ($z = 0$) = 1, dc/dz ($z = 1$) = 0. При $t = 0$ концентрация кислорода c тождественно равна нулю.

$$dr/dt = -\Omega c \exp(-\eta n F / 2RT), \quad (15)$$

где параметр $\Omega = (M_{Li_2O_2} / \rho_{Li_2O_2}) (3L^2 i_0 / 2D^* r_0 F)$. При $t = 0$ приведенный радиус пор r тождественно

равен 1. Перенапряжение η , фигурирующее в формулах (14) и (15), следует рассчитывать согласно формуле (7).

В ходе решения системы уравнений (14) и (15) необходимо также провести расчет зависимости плотности габаритного тока разряда J (количества электронов, затраченных в данный момент времени на образование пероксида лития) по формуле:

$$J(t) = (4g_0Li_0/r_0) \exp(-\eta nF/2RT) \int_0^1 r^{1/3} cdz. \quad (16)$$

Затем проводится оценка зависимости удельной емкости катода C , Кл/см² от времени:

$$C(t) = \int_{t=0}^{t=t^*} J(t) dt, \quad (17)$$

где приведенное время момента окончания разряда

$$t^* = T / \left(L^2 / D^* (g_0)^{3/2} \right), \quad (18)$$

T – абсолютное время окончания разряда. К этому моменту времени потенциал V по условиям расчета снижается до максимально допустимого по условиям расчетов значения $V = 2$ В, которое соответствует напряжению окончания разряда, устанавливаемому в экспериментальных работах [3, 7].

ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТОВ

Растворитель

При расчетах в качестве растворителя соли лития был выбран сульфолан. Растворимость кислорода в растворителе $a = 1.47 \times 10^{-6}$ моль см⁻³, а коэффициент диффузии кислорода $D^* = 1.2 \times 10^{-5}$ см² с⁻¹ [29]. Предполагалось также, что удельная проводимость электролита (сульфолан + соль лития) $\chi = 10^{-2}$ Ом⁻¹ см⁻².

Геометрические параметры ЛКА и активного слоя

Толщина межэлектродного пространства ЛКА $\Delta = 0.03$ см (300 мкм). Толщина АС катода L варьировалась и выбиралась следующим образом. Сначала в ходе предварительных расчетов было установлено, что примерная ширина слоя α , в котором в основном осуществлялось образование пероксида лития, для выбранных нами параметров составляет примерно $\alpha = 6$ мкм. Поэтому для величины АС катода L были выбраны три значения: L , мкм = 6, 12 и 18.

Монопористая структура активного слоя катода

Начальная пористость АС монопористого катода $g_0 = 0.7$, начальный радиус пор $r_0 = 4 \times 10^{-6}$ см,

проводимость АС катода $\chi\mu = 10^{-3}$ Ом⁻¹ см⁻² ($\mu = 0.1$).

Прочие параметры

Газовая постоянная $R = 8.314$ Дж/(моль К), число Фарадея $F = 96485$ Кл/моль, $M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}$, см³/моль – молярный объем, $M_{Li_2O_2}$, г/моль = 45.8768 – молярная масса и $\rho_{Li_2O_2}$, г/см³ = 2.3 – плотность Li₂O₂. При температуре 298 К порядок величины $RT/F = 3 \times 10^{-2}$ В.

Электрохимические параметры

Рабочая плотность тока i , А/см² = 1×10^{-5} . При $i = 0$ разность потенциалов $V_0 = 2.96$ В. Ток обмена $i_0 = 10^{-3}$ А/см², число электронов, необходимое чтобы сформировать молекулу пероксида лития, $n = 2$.

Параметр β

Параметр β следует рассмотреть отдельно. Аналогично тому, как было получено выражение для эффективного коэффициента диффузии кислорода в порах (формула (9)), для эффективной удельной проводимости, характеризующей проводимость в области катода α , можно написать выражение $\chi\mu\beta$. Будем полагать, что в согласии с формулой (9), безразмерный множитель β имеет вид:

$$\beta = [g_0]^{3/2} r^{*2}. \quad (19)$$

Мы полагаем, что проводимость пропорциональна площади сечения части поры, которая остается незаполненной пероксидом лития. В начале процесса разряда все поры свободны от пероксида лития, поэтому $r = r_p/r_0 = 1$, но в полностью заполненном пероксидом лития сечении поры, очевидно, $r = r_p/r_0 = 0$. Трудность определения величины r^* состоит в том, что в различных сечениях пор заполнение пероксидом лития неравномерно: наибольшее заполнение у устьев пор, наименьшее – у тыльной стороны АС катода.

Предварительные модельные расчеты показывают, что образование пероксида лития сосредоточено в основном у устьев пор. Тогда разумно в качестве характерного радиуса r^* положить следующую величину:

$$r^*(t) = r(t, x = 0). \quad (20)$$

Последнего критерия (формула (20)) мы и будем придерживаться при проведении дальнейших конкретных расчетов.

Перечисленные в данном разделе статьи параметры можно условно разбить на две категории: безусловно допустимые, как, например, $\Delta = 0.03$ см – расстояние между электродами ЛКА, и те параметры, вид и смысл которых следовало бы обсуждать и, возможно, уточнять.

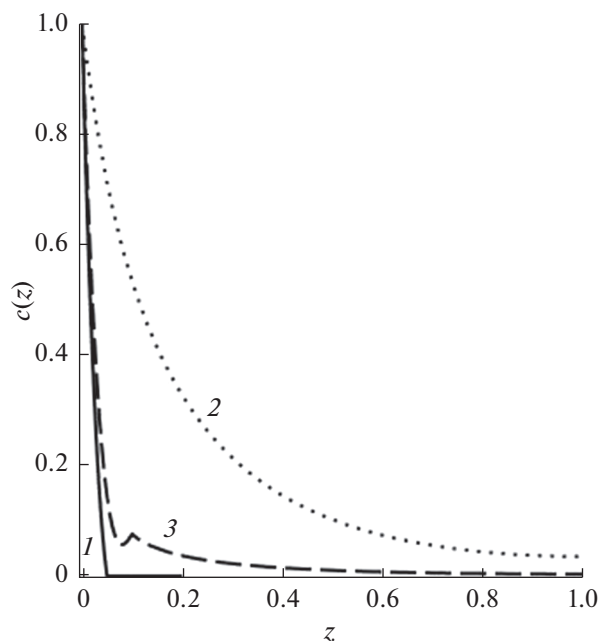


Рис. 1. Зависимость приведенной концентрации кислорода $c(z)$ от приведенной координаты $z = x/L$ в различные моменты приведенного времени $t = t_p/(L^2/D^*)$: кривая 1 – 1.0 (начало разряда), кривая 2 – 2381 (середина процесса), кривая 3 – 4786 (окончание разряда). Плотность тока $i = 1 \times 10^{-5}$ А/см². $L = \alpha = 6$ мкм.

Во-первых, нам точно неизвестна величина удельной проводимости для электролита с растворителем сульфоланом, которая была нами выбрана достаточно произвольно. Во-вторых, в ходе предварительных модельных расчетов должна уточняться правильность выбора активного участка АС катода толщиной $L = 6$ мкм. Отметим также, что формула (7) написана в предположении, что толщина АС катода больше или равна толщине зоны, где в основном происходит генерация пероксида лития.

В-третьих, мы условно считаем, что удельная проводимость в АС катода на порядок меньше удельной проводимости в электролите ($\mu = 0.1$). Последнее предположение надо подтверждать или же опровергать в ходе экспериментов.

В-четвертых, величина тока обмена в формуле (6) $i_0 = 10^{-3}$ А/см² выбрана нами также достаточно произвольно.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Переходим к обсуждению результатов проведенных расчетов. Вначале рассмотрим случай, когда толщина АС катода $L = \alpha = 6$ мкм. Это примерная ширина области, где в основном происходит образование пероксида лития. На рис. 1 представлено распределение приведенной concentra-

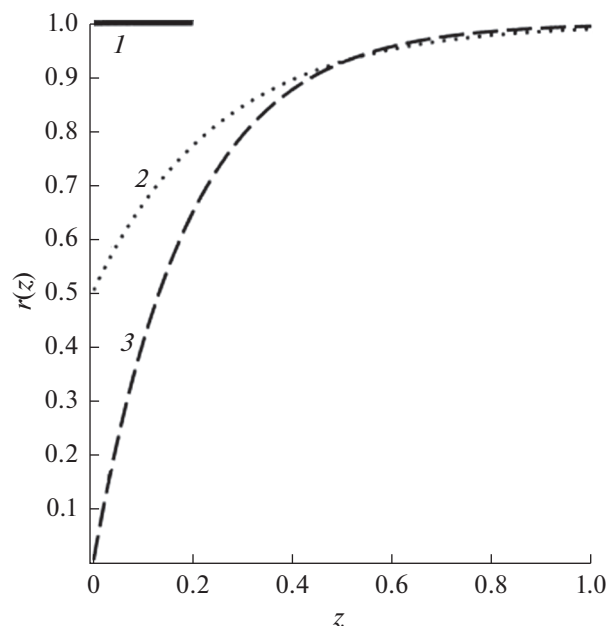


Рис. 2. Зависимость приведенного радиуса пор $r(z)$ от приведенной координаты $z = x/L$ в различные моменты приведенного времени $t = t_p/(L^2/D^*)$: кривая 1 – 1.0 (начало разряда), кривая 2 – 2381, кривая 3 – 4786 (окончание разряда). Плотность тока $i = 1 \times 10^{-5}$ А/см², $L = \alpha = 6$ мкм.

ции кислорода c по приведенной длине пор $z = x/L$. Были выбраны три приведенных момента времени: начало разряда – $t = 1$, его середина – $t = 2381$ и окончание разряда – $t = 4786$.

Следует отметить, что процесс генерации пероксида лития, как это и предполагалось, охватывает узкую область вблизи устьев пор, контактирующих с плоскостью, отделяющей АС катода от газовой фазы. Видно, что процесс образования пероксида лития охватывает примерно 40% от общей длины поры.

Кривые 1 и 2 показывают, что с увеличением продолжительности разряда возрастает глубина проникновения кислорода в пору. Однако, образующийся пероксид лития создает преграду для проникновения кислорода. Поэтому на рис. 1 кривая 3 лежит значительно левее кривой 2.

На рис. 2 показано распределение содержания пероксида лития по длине пор. Напомним, что приведенный радиус пор $r = r_p/r_0$ представляет собой отношение реального радиуса поры, частично заполненной пероксидом лития в данный момент времени процесса разряда, к исходному радиусу поры. При $z > 0.4$, приведенный радиус r начинает приближаться к 1. Это означает, что в этой части поры пероксид лития практически отсутствует.

Расчеты характеристик катода при разряде ЛКА проводились при трех значениях толщины АС катода L , мкм: 6, 12 и 18. На рис. 3 представле-

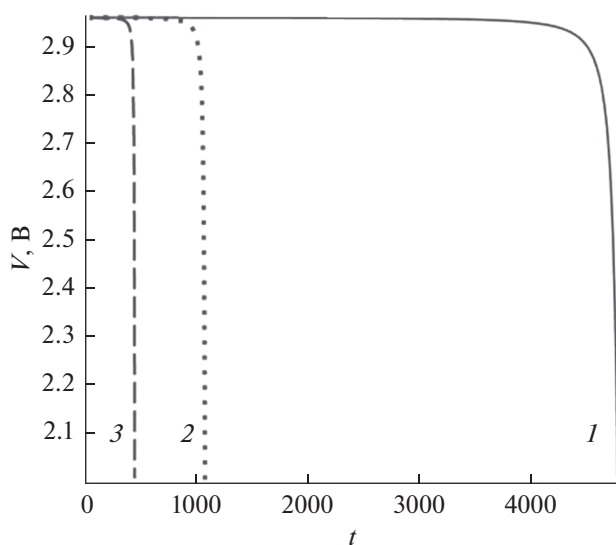


Рис. 3. Зависимости потенциала V от приведенного времени t при трех толщинах активного слоя литий-кислородного аккумулятора L , мкм: кривая 1 – 6, кривая 2 – 12, кривая 3 – 18. Плотность тока $i = 1 \times 10^{-5}$ А/см².

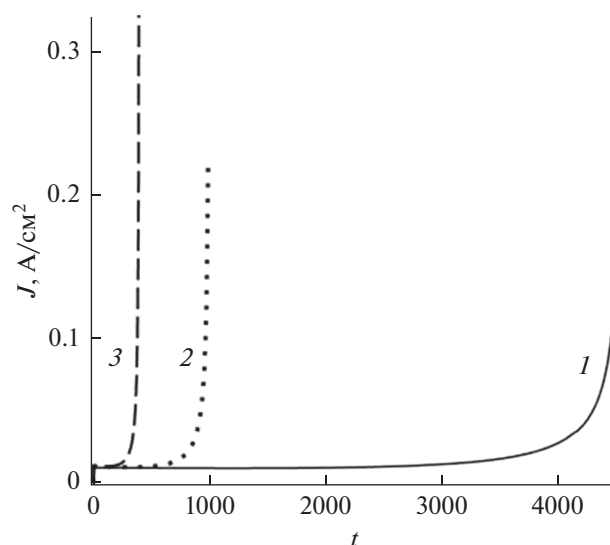


Рис. 4. Зависимости плотности габаритного тока разряда ЛКА J от приведенного времени t при трех толщинах активного слоя литий-кислородного аккумулятора L , мкм: кривая 1 – 6, кривая 2 – 12, кривая 3 – 18. Плотность тока $J = 1 \times 10^{-5}$ А/см².

ны зависимости потенциала V от приведенного времени t для выбранных значений L . С ростом L вертикальный участок спада V , t -кривой смещается влево. Это обстоятельство указывает на то, что с ростом толщины АС катода происходит заметное снижение получаемой при разряде ЛКА емкости.

К рис. 3 необходимо дать еще два комментария. Во-первых, следует отметить, что при $t = 0$ (начало разряда) величины потенциалов V только приблизительно соответствуют 2.96 В. Реально, с увеличением толщины АС катода начальное значение напряжения V начинает снижаться. Для набора выбранных нами толщин L , мкм: 6, 12 и 18, величины начальных потенциалов составляют 2.95868, 2.95850, 2.95832 В соответственно.

Кроме того, выбранные нами и указанные на рисунках приведенные времена окончания разряда t фиксировались при достижении условного потенциала $V = 2.9$ В. Для трех кривых на рис. 3 набор этих времен – 4507, 990 и 392. Следует отметить малый порядок значений времени проведения разряда. Согласно формуле (18), характерное время разряда $L^2/D^*(g_0)^{3/2}$. Поэтому при $L = 6$ мкм оно оказывается равным примерно 0.5 с. Таким образом, время окончания разряда в секундах для $L = 6$ мкм (кривая 1 на рис. 3) $T = 2500$ с ≈ 0.7 ч.

Необходимо отметить, что экспериментальные значения времени T обычно составляют порядка десятков часов [11]. Причину наблюдаемого расхождения между расчетными и экспериментальными данными можно объяснить. Это может быть связано с тем, что в проведенных рас-

четах было выбрано очень большое значение тока обмена $i_0 = 10^{-3}$ А/см², что сократило продолжительность времени проведения разряда ЛКА. Кроме того, экспериментальная разрядная кривая обычно выходит на плато при напряжении 2.6–2.7 В, в то время как расчетная кривая характеризуется площадкой напряжения, близкой к величине ЭДС (рис. 3). Таким образом, необходима коррекция условного потенциала, при котором фиксируется приведенное время разряда. Наряду с торможением стадии разряда (первое уравнение процесса (2)) следует также учитывать замедленность доставки ионов лития в зону реакции (вторая стадия общего процесса образования пероксида лития), что начинает влиять на перенапряжение процесса по мере роста осадка Li_2O_2 .

Все эти замечания указывают на необходимость дальнейшей модификации теоретических формул, описывающих процесс (2). Для получения разумных значений для емкости с помощью предложенных формул пока приходится достаточно произвольно обрывать процесс разряда ЛКА при потенциалах, близких к равновесному значению 2.96 В.

На рис. 4 представлены зависимости плотности габаритного тока разряда ЛКА J от приведенного времени t при трех толщинах активного слоя ЛКА L , мкм: кривая 1 – 6, кривая 2 – 12, кривая 3 – 18. Каждая из кривых имеет два четко выраженных участка. Наблюдается довольно резкий переход от горизонтального участка к вертикальному.

Совокупность формул (7), (16), (19) и (20) позволяет объяснить резкий излом J , t -кривых на рис. 3. Согласно формуле (20), устья пор (при $x = 0$,

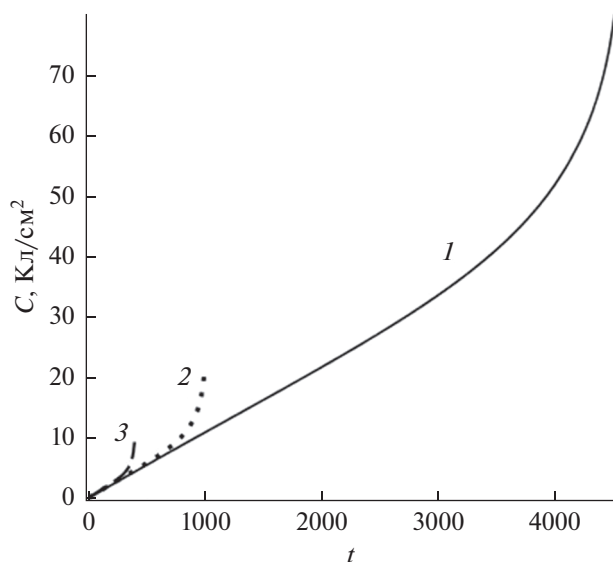


Рис. 5. Зависимость разрядной емкости ЛКА C от приведенного времени t при трех толщинах активного слоя литий-кислородного аккумулятора L , мкм: кривая 1 — 6, кривая 2 — 12, кривая 3 — 18. Плотность тока $i = 1 \times 10^{-5}$ А/см².

с газовой стороны) достаточно быстро “зарастают” пероксидом лития. По формуле (19) “зарастание” идет по квадратичному закону. При условно больших (близких к 1) значениях параметра β перенапряжение η , определяемое формулой (7), остается незначительным. Поэтому в формуле (16) экспоненциальный множитель остается практически неизменным, при этом наблюдается медленный рост плотности габаритного тока разряда ЛКА J (горизонтальные участки на кривых 1–3). Однако при достижении условно малых значений параметра β (много меньше 1), точнее при некотором критическом значении параметра $\beta = \beta^*$, перенапряжение η становится больше 1. При этом начинается быстрый экспоненциальный рост (вертикальные участки на кривых рис. 3 и 4) плотности габаритного тока разряда ЛКА J .

Отметим теперь очень важный момент. На рис. 3 горизонтальный участок сменяется быстрым падением до потенциала $V = 2$ В. По мере падения потенциала растет и перенапряжение η (по абсолютной величине, формула (6)). Вследствие этого начинает экспоненциально расти и поток супероксид-анионов (формула (5)). Кажется бы, это должно вести к бурному росту количества молекул супероксида лития. Однако, в образовании супероксида и пероксида лития (вторая и третья стадии процесса (2)) также участвуют ионы Li^+ . Величина потока этих ионов (j_m) ограничена заданными значениями величин плотности тока i и удельной проводимости χ . Таким образом, как показано выше, величина плотности потока (j) с увеличением времени разряда будет приближаться к величине потока ионов лития (j_m). При этом,

должны быть достигнуты максимальные значения плотности тока разряда J , а также конечное значение достигнутой емкости C .

Эти выводы означают, что процесс образования пероксида лития имеет предел, определяемый достижением критической степени заполнения поры молекулами Li_2O_2 (критическая величина параметра $\beta = \beta^*$). Согласно формуле (7), при $\beta = \beta^*$ реализуется и критическая величина перенапряжения $\eta = \eta^*$ и, соответственно, критическая величина потенциала $V = V^*$. Эти параметры соответствуют перегибу кривых на рис. 3. Разработанная модель процесса разряда ЛКА пока не позволяет рассчитать точное значение потенциала V^* , при котором выполняется равенство $j = j_m$. При расчетах кривых на рис. 4 и рис. 5 условно выбрали для потенциала V^* величину 2.9 В, которая, однако, превышает экспериментальные величины V , соответствующие перегибу разрядных кривых (2.5–2.6 В [11]).

Характер поведения кривых на рис. 5 обусловлен видом хода кривых на рис. 4. Наличие двух областей: вначале почти горизонтального участка плотности габаритного тока разряда ЛКА, здесь емкость растет со временем практически линейно, и второго участка вертикального подъема габаритного тока. Причина общей нелинейности — наличие в расчетах замедленного разряда (формула (5)). Его экспоненциальный характер, резкая зависимость расчетных величин от малейших изменений потенциала V и, соответственно, перенапряжения и приводит отклонение изменения емкости со временем от линейного характера.

Рисунок 5 демонстрирует значительное уменьшение удельной емкости при увеличении толщины АС катода L . По трем рассчитанным выше значениям емкости (конечные точки на трех кривых рис. 5), можно построить оценочную кривую зависимости удельной емкости C от толщины АС катода. Соответствующая кривая представлена на рис. 6. Таким образом, показано, что зависимость емкости от толщины активного слоя имеет экстремум. При этом ширина области, где в основном происходит образование пероксида лития, составляет порядка 10 мкм.

Характер кривой, представленной на рис. 6, допускает достаточно простое физическое объяснение. В правой части формулы (7) множитель $[(\Delta - L)/\Delta + (L - \alpha)/\Delta\mu + \alpha/\Delta\mu\beta]/\chi$ имеет размерность удельного сопротивления Ом⁻¹ см⁻². При толщинах АС катода L , превышающих толщину зоны α , где в основном идет генерация пероксида лития, это удельное сопротивление начинает расти. При постоянной плотности тока i начинает увеличиваться и перенапряжение η . Хотя увеличение удельного сопротивления невелико, однако даже небольшое его увеличение, согласно формуле (5), приводит к быстрому (экспоненциальному) возрастанию плотности тока j . Это, в

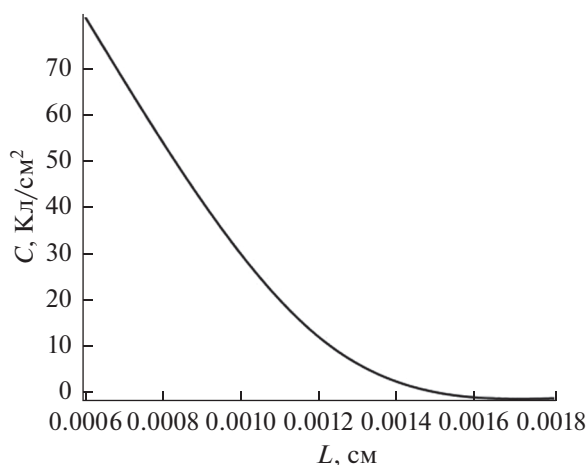


Рис. 6. Зависимость разрядной емкости ЛКА C от толщины активного слоя катода L . Плотность тока $i - 1 \times 10^{-5}$ А/см².

свою очередь, сокращает время заполнения поры пероксидом лития и достижения критических значений параметров β^* и V^* . Сокращение времени проведения разряда при увеличении L (рис. 3) обуславливает снижение параметров J и C (данные рис. 4–6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в данной статье новый подход к теоретическому описанию процесса гальваностатического разряда ЛКА с жидким апротонным электролитом отличается от представленных в литературе аналогичных модельных представлений тем, что в нем впервые явно фигурируют плотность тока и удельная проводимость ионов лития в электролите. Это предоставляет дополнительные возможности для более полного понимания особенностей разряда ЛКА и дальнейшей оптимизации этого процесса.

Основной целью настоящей работы являлось исследование зависимости габаритных характеристик АС катода от его толщины. В качестве модели катода выбрана модель монопористой среды, позволяющая проводить анализ процесса разряда ЛКА в отдельной извилистой поре постоянного радиуса.

При проведении расчетов предполагалось, что образование молекул пероксида лития совершается в условиях, когда скорость электрохимической стадии ионизации кислорода не превышает скорость миграции ионов лития в зону реакции. При этом торможение процесса разряда ЛКА обусловлено снижением ионной проводимости в узкой части поры. Установлено, что характерный режим падения напряжения до 2 В объясняется достижением критической степени заполнения пероксидом лития части поры, активной по отно-

шению к процессу его образования. Это соответствует предельному снижению величины удельной проводимости данного участка поры. Процесс генерации Li_2O_2 протекает преимущественно в области АС вблизи устьев пор, контактирующих с газовой фазой. При увеличении толщины АС катода выше толщины его части, приходящейся на зону реакции, возникают дополнительные факторы, вызывающие падение напряжения при разряде ЛКА и, как следствие, снижение емкости.

Следует отметить определенное качественное согласие результатов расчета с экспериментальными данными, показывающими снижение емкости с ростом толщины АС катода или загрузки активного материала, экстремальный характер рассматриваемой зависимости [15–18]. С другой стороны, оптимальные толщины АС, достигаемые на практике, обычно превосходят величину, полученную в настоящей работе (менее 10 мкм). Причина этого разногласия в том, что для тока обмена при расчетах было выбрано завышенное значение $i_0 = 10^{-3}$ А/см².

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang, X.-Q., Zhao, C.-Z., Huang, J.-Q., and Zhang, Q., Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries, *Engineering*, 2018, vol. 4, p. 831.
- Shu, C., Wang, J., Long, J., Liu, H.-K., and Dou, S.-X., Understanding the Reaction Chemistry during Charging in Aprotic Lithium–Oxygen Batteries: Existing Problems and Solutions, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1804587.
- 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. С. 3. [Tarasevich, M.R., Andreev, V.N., Korchagin, O.V., and Tripachev, O.V., Lithium–Oxygen (air) batteries (state-of-the-art and perspectives), *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, vol. 53, p. 1.]
- 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, p. 20127.
- Liu, C., Sato, K., Han, X.-B., and Ye, S., Reaction mechanisms of the oxygen reduction and evolution reactions in aprotic solvents for Li–O₂ batteries, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, vol. 14, p. 151.

6. Ottakam Thotiyil, M.M., Freunberger, S.A., Peng, Z., and Bruce, P.G., The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 494.
7. Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В., Трипачев, О.В. Сравнительный анализ особенностей кислородной реакции (ионизация и выделение молекулярного кислорода) в водных и неводных растворах электролитов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 3. [Tarasevich, M.R., Korchagin, O.V., and Tripachev, O.V., Comparative Study of Special Features of the Oxygen Reaction (Molecular Oxygen Ionization and Evolution) in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1.]
8. Liu, T., Leskes, M., Yu, W., Moore, A.J., Zhou, L., Bayley, P.M., Kim, G., and Grey, C.P., Cycling Li–O₂ batteries via LiOH formation and decomposition, *Science*, 2015, vol. 350, p. 530.
9. Gao, J., Cai, X., Wang, J., Hou, M., Lai, L., and Zhang, L., Recent progress in hierarchically structured O₂-cathodes for Li–O₂ batteries, *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 352, p. 972.
10. Wang, H., Wang, H., Huang, J., Zhou, X., Wu, Q., Luo, Z., and Wang, F., Hierarchical Mesoporous/Macroporous Co-doped NiO Nanosheet Arrays as Free-standing Electrode Materials for Rechargeable Li–O₂ Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 44556.
11. 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., Chirkov, Y.G., Rostokin, V.I., Yemetz, V.V., Korchagin, O.V., Andreev, V.N., and Tripachev, O.V., The Effect of the Structure of a Positive Electrode on the Process of Discharge of a Lithium–Oxygen Power Source. The Monoporous Cathode Theory, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54, p. 1015.]
12. Chen, W., Yin, W., Shen, Y., Huang, Z., Li, X., Wang, F., Zhang, W., Deng, Z., Zhang, Z., and Huang, Y., High areal capacity, long cycle life Li–O₂ cathode based on highly elastic gel granules, *Nano Energy*, 2018, vol. 47, p. 353.
13. Jiang, J., Deng, H., Li, X., Tong, S., He, P., and Zhou, H., Research on Effective Oxygen Window Influencing the Capacity of Li–O₂ Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 10375.
14. Spencer, M.A. and Augustyn, V., Free-standing transition metal oxide electrode architectures for electrochemical energy storage, *J. Mater. Sci.*, 2019, vol. 54, p. 13045.
15. Nomura, A., Ito, K., and Kubo, Y., CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 45596.
16. 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.
17. 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.
18. Lin, Y., Moitoso, B., Martinez-Martinez, C., Walsh, E.D., Lacey, S.D., Kim, J.-W., Dai, L., Hu, L., and Connell, J.W., Ultrahigh-Capacity Lithium–Oxygen Batteries Enabled by Dry-Pressed Holey Graphene Air Cathodes, *Nano Lett.*, 2017, vol. 17, p. 3252.
19. Li, J., Su, Z., Zhang, T., Li, Q., Yu, M., Zhang, X., and Sun, H., Highly Efficient Li–Air Battery Using Ultra-Thin Air Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. A3606.
20. 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, p. 14851.
21. Chirkov, Y.G., Korchagin, O.V., Andreev, V.N., Bogdanovskaya, V.A., and Rostokin, V.I., *Discharge of Lithium–Oxygen Power Source: Effect of Active Layer Thickness and Current Density on Overall Characteristics of Positive Electrode*, in *Advances in Intelligent Systems and Computing*, Silhavy, R., Silhavy, P., and Prokopova, Z., Eds, Springer, 2019, vol. 1047, p. 52.
22. Chirkov, Y.G., Rostokin, V.I., Andreev, V.N., and Bogdanovskaya, V.A., Digital Simulation of the Structure and Operation Mechanisms for the Active layer of Lithium–Oxygen Battery Cathode, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 230.
23. Чирков, Ю.Г., Ростокин, В.И., Андреев, В.Н., Богдановская, В.А., Корчагин, О.В. Разряд литий-кислородного источника тока: влияние толщины активного слоя на характеристики положительного электрода. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 649.
24. Sandhu, S., Fellner, J., and Brutchten, G., Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte, *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, p. 365.
25. Dabrowski, T., Struck, A., Fenske, D., Maaß, P., and Colombi, 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, p. A2796.
26. 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. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A1351.
27. Чирков, Ю.Г., Андреев, В.Н., Ростокин, В.И., Богдановская, В.А. Разряд литий-кислородного источника тока: теория монопористого катода и роль константы процесса расхода кислорода. *Альтернативная энергетика и экология*. 2018. № 4–6. С. 95. [Chirkov, Y.G., Andreev, V.N., Rostokin, V.I., and Bogdanovskaya, V.A., Discharge of Lithium–Oxygen Power Source: The Monoporous Cathode Theory and Role of Constant of Oxygen Consumption Process, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2018, № 4–6, p. 95.]
28. 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, p. E3499.
29. Louis, C. and Benoit, R.L., The electrochemical reduction of oxygen in sulpholane, *Electrochim. Acta*, 1973, vol. 18, p. 7.