

ВЛИЯНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТА

© 2021 г. Ю. Г. Чирков^{a,*}, В. И. Ростокин^b, О. В. Корчагин^a,
В. Н. Андреев^a, В. А. Богдановская^{a,**}

^a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

^b Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), 115409 Москва, Россия

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

**e-mail: bogdanovsk@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 26.05.2021 г.

Представлено упрощенное модельное описание процесса разряда литий-кислородного аккумулятора (ЛКА). Положительный электрод ЛКА представлен как монопористая среда, характеризующаяся двумя параметрами – пористостью и радиусом пор, что позволяет изучать процесс образования пероксида лития в отдельной поре. Новизна данной работы, отличающая ее от представленных в литературе модельных представлений, заключается в моделировании разрядной кривой ЛКА в широком интервале значений проводимости электролита, содержащего литий. В качестве основных параметров при описании процесса разряда ЛКА рассмотрены плотность тока и проводимость электролита. Исследованы экспериментальные зависимости разрядной емкости ЛКА и электропроводности электролита от концентрации соли лития в апротонной среде. На основании модельных компьютерных расчетов и экспериментальных данных предположены причины, ограничивающие допустимую плотность разрядного тока ЛКА крайне низкими значениями.

Ключевые слова: разряд литий-кислородного аккумулятора, положительный электрод, монопористая модель активного слоя электрода, компьютерное моделирование, плотность тока, проводимость электролита

DOI: 10.31857/S0044453721120062

Значительный интерес к созданию литий-кислородного аккумулятора (ЛКА) – перспективного литиевого источника тока нового поколения – получил новый импульс в 1996 г. после публикации [1], в которой было предложено заменить водный электролит на неводный. Поскольку литий неустойчив в воде, основное направление развития ЛКА в настоящее время – создание систем с апротонными электролитами.

Теоретическая плотность энергии ЛКА составляет ~3500 Вт ч/кг, что, в частности, значительно превосходит характеристики ставших уже традиционными и получивших широкое распространение литий-ионных аккумуляторов [2–4]. Однако в настоящее время достигаемые величины разрядной емкости и плотности энергии ЛКА далеки от теоретических значений. Ключевая проблема ЛКА – высокие перенапряжения процессов разряда и заряда, что не только ограничивает энергетические характеристики системы, но и ускоряет деградацию электролита и электродных материалов. С целью

снижения перенапряжений при работе ЛКА обычно используют крайне низкие величины плотности тока (десятые доли мА/см²) [4–6], что увеличивает время получения требуемой мощности и последующего заряда устройства.

Процесс разряда ЛКА, исследование которого составляет предмет настоящей работы, сопровождается заполнением пор активного слоя (АС) положительного электрода (далее будем называть его катодом) нерастворимым и неэлектропроводным веществом – пероксидом лития Li₂O₂ [3, 7], являющимся конечным продуктом сложной реакции восстановления кислорода в апротонном электролите [8, 9]. Образующийся пероксид лития блокирует поверхность электрода и затрудняет дальнейшее поступление кислорода в поры его АС [10, 11]. В результате этого процесс образования Li₂O₂ осуществляется только в тонком поверхностном слое пор, что приводит к получению низких значений емкости из расчета на единицу поверхности катода. Ввиду малой толщины слоя,

в котором совершается генерация пероксида лития, концентрацию ионов лития здесь обычно принято считать практически постоянной [12].

Хотя в качестве основных факторов, лимитирующих разрядные характеристики, обычно рассматриваются пассивация поверхности катода и скорость диффузии кислорода [10], в ряде работ показано, что концентрация электролита также оказывает влияние на параметры ЛКА [13, 14]. Авторы [13], проводившие измерения в электролите LiTFSI/тетраглим, регистрировали увеличение емкости ЛКА с ростом концентрации соли до 0.4 М. Однако дальнейший рост концентрации LiTFSI в тетраглиме сопровождался снижением емкости, несмотря на увеличение электропроводности раствора. В работе [14] отмечалось замедление роста емкости ЛКА с увеличением концентрации электролита от 0.5 до 0.75 М, которое было объяснено снижением коэффициента диффузии кислорода вследствие увеличения вязкости электролита. При этом, как отмечено в [13], в электролите с высокой вязкостью также можно ожидать снижение скорости адсорбции и десорбции ионов лития. Характер зависимости емкости ЛКА от проводимости может изменяться в зависимости от природы соли лития и растворителя и условий проведения разряда. В работе [15] при использовании электролита LiNO₃/диметилацетамид была получена прямая зависимость $Q(C)$ в широком интервале концентраций соли (0.5–5 М). По заключению авторов, высокое содержание ионов NO₃⁻ способствует сольватации Li⁺, повышая растворимость интермедиата восстановления кислорода LiO₂. Эти эффекты приводят к росту осадка Li₂O₂ в виде крупных торроидальных частиц, которые в меньшей степени блокируют поры по сравнению с осадком пленочной структуры, образующимся при низких концентрациях LiNO₃. Как справедливо отмечают авторы [14], влияние концентрации соли лития и природы растворителя на характеристики ЛКА, – важнейшие факторы, которые в настоящее время исследованы недостаточно глубоко.

В ряде ранних работ по моделированию процесса разряда ЛКА авторы пренебрегали влиянием потерь напряжения, обусловленных транспортом ионов лития [12, 16], поскольку концентрация лития (обычно ~1 М) значительно превосходит концентрацию кислорода в аprotонном электролите (~10⁻³ М) [17]. Однако в дальнейшем были разработаны модели, напрямую учитывающие параметры, характеризующие транспорт ионов лития [18]. Вместе с тем, до настоящего времени не проводилось моделирования разрядной кривой ЛКА в условиях определяющего влияние концентрации катионов лития на разрядные характеристики. При этом особый интерес представляет анализ взаимосвязи допусти-

мой плотности разрядного тока и проводимости электролита. В настоящей работе предпринята попытка такого анализа в рамках модели монопористой структуры АС катода [11, 17, 19–21]. Принимая, что в АС имеется набор извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом. Таким образом, 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 стороны поверхности АС из межэлектродного пространства в него поступают ионы лития. Для проведения расчетов использовали предложенный в [22] упрощенный вариант теоретического описания процесса разряда ЛКА, в котором задействованы плотность тока и удельная проводимость ионов лития в электролите. Основная цель последующих компьютерных расчетов и экспериментальных исследований – установление ограничений, которые не позволяют проводить процесс разряда ЛКА при величинах плотности тока, превышающих значение ~10⁻⁴ А/см², используемое в большинстве работ по ЛКА [4, 23, 24].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРЯДА

Рассматривается монопористая структура АС катода, в которой g_0 – начальная пористость, r_0 – начальный радиус пор, L – толщина АС катода. Главные расчетные величины (их зависимость от координат x и времени t_p) – концентрация кислорода в электролите C_{O_2} , радиус пор r и пористость g . Последние две величины, как это уже отмечалось, также меняются со временем, так как поры постепенно заполняются молекулами пероксида лития.

Уравнения с размерными величинами

Проникновение кислорода в устье поры ($x=0$) и его постепенный расход на образование пероксида лития описывает уравнение диффузионного типа:

$$d(gC_{O_2})/dt_p = d(DdC_{O_2}/dx)/dx - \pi j/nF. \quad (1)$$

В правой части уравнения (1) первый член – приход кислорода за счет диффузии, второй – расход кислорода, идущего на образование пероксида лития. Граничные условия для уравнения (1): при $x=0$ (вход кислорода в АС катода) приведенная концентрация $c = C_{O_2}/a = 1$ (a – растворимость кислорода в электролите), при $x=L$ (тыльная сторона АС катода) $dc/dx = 0$. Предполагается также, что все поры АС катода заполнены электролитом, и при $t_p = 0$ концентрация кислорода в электролите тождественно равна нулю.

В уравнении (1) D коэффициент диффузии молекул кислорода в электролите, $\pi = 2g/r$ –

удельная поверхность поры, расход электронов на образование молекулы пероксида лития $n = 2$, F – постоянная Фарадея, j – плотность тока образования пероксида лития (электрохимический процесс). Уравнение для j может быть записано в виде уравнения Тафеля:

$$j = i_0 \exp(-\beta' \eta_{\text{эл}} F/RT), \quad (2)$$

где β' – коэффициент переноса заряда, i_0 – ток обмена, $\eta_{\text{эл}}$ – электрохимическое перенапряжение процесса, определяемое уравнением:

$$\eta_{\text{эл}} = V - V_0, \quad (3)$$

где V – значение напряжения, обусловленное электрохимическими потерями, V_0 – значение равновесного потенциала (2.96 В).

Наряду с электрохимическими потерями, общее снижение напряжения при прохождении тока включает транспортную составляющую, а также омические потери, связанные как с сопротивлением электролита, так и с сопротивлением осадка Li_2O_2 . По условиям проведения процесса разряда ЛКА, экспериментально задаваемая плотность тока i (из расчета на геометрическую поверхность положительного электрода) полагается постоянной. Согласно [10], в области низких плотностей тока (~ 0.1 мА/см²), влиянием транспортных потерь можно пренебречь, а основной причиной падения напряжения ЛКА является пассивация поверхности положительного электрода (блокировка электронно-доступных участков) осадком Li_2O_2 , что также вызывает рост электрохимического перенапряжения. Особый случай представляет проведение разряда ЛКА при низких концентрациях соли лития в электролите. До настоящего времени этот случай в работах по теоретическому моделированию процесса разряда ЛКА не рассматривался. Вместе с тем, как будет показано в экспериментальной части, в электролитах с низкой концентрацией Li^+ фактор проводимости становится определяющим для разрядных характеристик ЛКА.

Основные допущения в данной работе – соответствие общего перенапряжения разряда ЛКА величине $\eta_{\text{эл}}$ и возможность ее расчета с использованием уравнения вида:

$$\eta_{\text{эл}} = -(i/\chi)[(\Delta - L)/\Delta + (L - \delta)/\Delta\mu + \delta/\Delta\mu\beta], \quad (4)$$

где i – плотность тока, χ , См/см² – удельная проводимость электролита, Δ – толщина межэлектродного пространства ЛКА, L – толщина АС катода, δ – толщина граничащей с газовой фазой слоя, в котором в основном совершается процесс генерации пероксида лития. Предполагается последовательное соединение сопротивлений трех областей – части межэлектродного пространства ЛКА, заполненной электролитом с проводимостью, и двух областей, приходящихся на АС като-

да. Во второй и третьей областях ионы лития движутся уже по порам, поэтому здесь величина удельной проводимости электролита снижается. Она становится равной произведению $\chi\mu$, где безразмерный параметр $\mu < 1$.

В формуле (4) присутствует также, кроме μ , и другой безразмерный множитель – $\beta < 1$. Его появление связано с тем, что в третьей области толщиной δ происходит постепенное заполнение пор АС катода пероксидом лития, сопровождающееся пассивацией поверхности электрода. Это обуславливает дополнительный рост перенапряжений в той части АС катода, где, собственно, и совершается процесс разряда. В дальнейшем для упрощения проводимых расчетов будем полагать, что в разряде участвует весь АС катода. Это значит, что $L = \delta$.

Полагаем, что извилистость пор

$$\tau = g^{-1/2}, \quad (5)$$

поэтому эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах

$$D = D^*g/\tau = D^*g^{3/2}, \quad (6)$$

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

Уравнение для процесса изменения пористости со временем имеет вид:

$$dg/dt_p = -(j/nF)M_{\text{Li}_2\text{O}_2}/\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}, \quad (7)$$

где $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}/\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$, см³/моль, – молярный объем, $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}$, г/моль, – молярная масса и $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$, г/см³ – плотность Li_2O_2 . Начальное условие для уравнения (5): $g = g_0$ при $t_p = 0$.

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

$$(g/g_0)^{3/2} = (r_p/r_0)^2, \quad (8)$$

что приводит к наличию очевидных формул:

$$g = g_0(r_p/r_0)^{4/3}, \quad r_p = r_0(g/g_0)^{3/4}. \quad (9)$$

Уравнения с приведенными величинами

Перейдем к приведенным величинам, удобным для компьютерных расчетов. В их число входят приведенная концентрация кислорода $c = C_{\text{O}_2}/a$, 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 удельная поверхность пор

$$\pi = 2g/r = (2g_0/r_0^{4/3})r^{1/3}. \quad (10)$$

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

$$g_0 d(r^{4/3} c)/dt = d(r^2 dc/dz)/dz - \alpha r^{1/3} c \exp(-\beta \eta_{эл} F/RT), \quad (11)$$

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. Другое описывающее процесс разряда уравнение относительно двух функций — c и r — имеет вид:

$$dr/dt = -\Omega c \exp(-\beta \eta_{эл} F/RT), \quad (12)$$

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.

В ходе совместного решения системы уравнений (11) и (12) необходимо также провести вычисление зависимости плотности габаритного тока разряда J (количества электронов, затраченных к данному моменту времени на образование пероксида лития) по формуле:

$$J(t) = (4g_0 L i_0 / r_0) \exp(-\beta \eta_{эл} F/RT) \int r^{1/3} c dz. \quad (13)$$

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

$$C(t) = \int_{от t=0 до t=t^*} J(\tau) d\tau, \quad (14)$$

где приведенное время момента окончания разряда имеет вид:

$$t^* = T / (L^2 / D^* (g_0)^{3/2}), \quad (15)$$

T — абсолютное время окончания разряда. В этот момент потенциал V по условиям расчета снижается до максимально допустимого по условиям расчетов значения $V = 2$ В.

В заключение следует отметить, что в данной работе проведено предварительное теоретическое рассмотрение факторов, ограничивающих допустимые значения токов в условиях максимального влияния ограничений, связанных с переносом Li^+ . В дальнейшем принятые допущения будут уточняться для более полного соответствия экспериментально полученным зависимостям.

ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТОВ

Растворитель. При расчетах в качестве растворителя солей лития был выбран сульфолан. Для сульфолана растворимость кислорода $a = 1.47 \times 10^{-6}$ моль/см³, а коэффициент диффузии кислорода в растворителе $D^* = 1.2 \times 10^{-5}$ см²/с [25]. Предполагалось также, что рассматриваются электролиты (сульфолан + соль лития) с тремя значениями удельной проводимости $\chi = 0.001, 0.01$ и 0.1 См/см².

Параметры структуры ЛКА и активного слоя. Толщина межэлектродного пространства ЛКА

$\Delta = 0.03$ см (300 мкм), толщина АС катода $L = \delta = 0.0006$ см (6 мкм), начальное (равновесное) значение потенциала межэлектродного пространства, $V_0 = 2.96$ В при $i = 0$.

Плотность тока $i = 1 \times 10^{-4}$ А/см².

Параметры монопористой структуры активного слоя. Начальная пористость АС монопористого катода $g_0 = 0.7$, начальный радиус пор $r_0 = 4 \times 10^{-6}$ см, проводимость АС катода $\chi \mu$, См/см² ($\mu = 0.1$).

Прочие параметры. При комнатных температурах полагаем, что порядок величины $RT/F = 3 \times 10^{-2}$ В, газовая постоянная $R = 8.314 \times 10^7$ эрг/(моль К), число Фарадея $F = 96485$ Кл/моль, $M_{Li_2O_2} / \rho_{Li_2O_2}$, см³/моль, — мольный объем, $M_{Li_2O_2} = 45.8768$ г/моль — мольная масса и $\rho_{Li_2O_2} = 2.3$ г/см³ — плотность Li_2O_2 .

Электрохимические параметры. Ток обмена в (2) $i_0 = 10^{-3}$ А/см², $\beta' \sim 1$.

Параметр β заслуживает особенного рассмотрения. Аналогично тому, как был введен эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах (формула (6)), будем также считать, что в области толщиной δ АС катода эффективная удельная проводимость имеет вид $\chi \mu \beta$, где безразмерная величина β , в согласии с формулой (6), рассчитывается как

$$\beta = [g_0]^{3/2} r^{*2}. \quad (16)$$

Мы полагаем, что проводимость пропорциональна размеру площади сечения пор, которая остается не заполненной пероксидом лития. В начале процесса разряда все поры свободны от пероксида лития, поэтому здесь тождественно $r = r_p / r_0 = 1$, но в полностью заполненном пероксидом лития сечении поры, очевидно, $r = r_p / r_0 = 0$. Трудность определения величины r^* состоит в том, что в порах, в различных их сечениях, заполнение пероксидом лития неравномерное: наибольшее заполнение у устьев пор, наименьшее — у тыльной стороны АС катода. Расчеты показывают, что в основном процесс образования пероксида лития сосредоточен у устьев пор. Поэтому, чтобы не усложнять расчеты, разумно в качестве характерного радиуса r^* положить такую величину:

$$r^*(t) = r(t, x = 0). \quad (17)$$

Последнего критерия (формула (17)) мы и будем придерживаться в дальнейшем при проведении расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Представленное теоретическое описание процесса разряд ЛКА показало, что плотность тока i входит только в формулу (4) в виде дроби i/χ , где

χ – удельная проводимость электролита. Параметры i и χ оказываются неразрывно связанными. Их отношение и определяет все габаритные характеристики процесса разряда ЛКА. Ввиду этого мы будем проводить модельные расчеты следующим образом. При постоянной плотности тока $i = 10^{-4}$ А/см² будем варьировать величину удельной проводимости. Выберем три условных значения проводимости $\chi = 0.001, 0.01$ и 0.1 См/см², которые соответствуют диапазону концентраций соли лития от условно низких до высоких значений. Таким образом, отношение i/χ будет принимать значения: 0.1, 0.01 и 0.001 В.

На рис. 1 представлены зависимости потенциалов разряда ЛКА (V) от времени t при различных значениях проводимости электролита. Согласно экспериментальным данным, процесс разряда ЛКА заканчивается, когда потенциал V достигает величины 2 В [4]. Однако, если учесть затруднения по подаче кислорода в зону реакции, процесс образования пероксида лития может завершиться уже в области перехода горизонтального участка V, t -кривой на рис. 1 в вертикальный участок.

Предложенная теоретическая модель пока не позволяет рассчитать точное значение потенциала, при котором разряд заканчивается, но дает возможность оценить его примерное значение. Будем считать, что проводимость электролита в ЛКА $\chi = 0.1$ См/см² (кривая 2 на рис. 1). Предположим теперь, что разряд ЛКА заканчивается не при потенциале $V = 2$ В, а при $V = 2.7$ В. В этом случае емкость оказывается равной величине $C = 1.58 \times 10^{10}$ Кл/см², что на много порядков превосходит обычно получаемые на практике (десятки Кл/см²). Если разряд заканчивается при потенциале 2.8 В, емкость снижается до величины $C = 418.49$ Кл/см², которая представляется уже разумной.

Разброс в оценке величины емкости объясняется особенностями проведения расчетов. Строго говоря, процесс разряда ЛКА должен быть закончен, если прекращается доступ молекул кислорода в поры АС катода из газовой фазы, если, согласно условию (17), $r(t = T, x = 0) = 0$. При этом следует отметить, что само понятие радиуса поры, меняющегося во времени, достаточно условно. Области объема поры, незаполненные молекулами пероксида лития, при проведении расчетов объединяются и рассматриваются как пустое пространство, ограниченное радиусом, равным произведению rr_0 . Эта произвольная операция представляется вполне допустимой, если степень заполнения сечения пор молекулами Li₂O₂ мала. Однако она может оказаться не вполне корректной при приближении процесса разряда ЛКА к завершению, когда близкие к газовой фазе сечения поры на 90% и выше оказываются закрытыми. Поэтому крайне затруднительно точно опре-

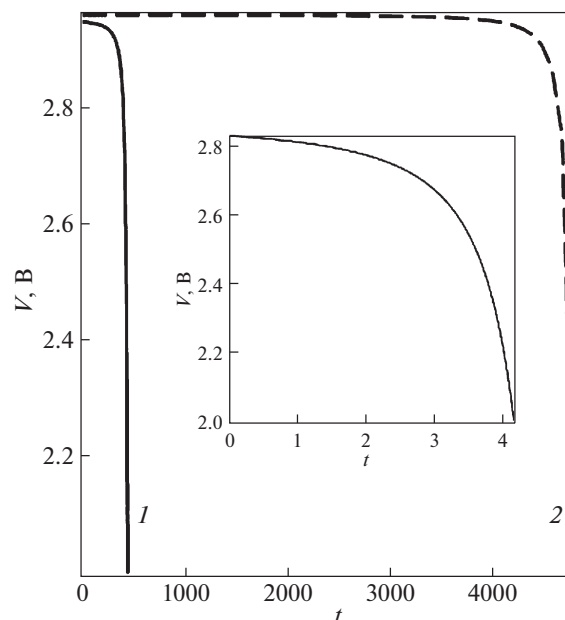


Рис. 1. Зависимости потенциалов ЛКА (V , В) от времени (t , с) при различных значениях проводимости электролита χ : 1 – 0.01, 2 – 0.1 См/см², врезка – 0.001 См/см². Плотность тока $i = 1 \times 10^{-4}$ А/см².

делить время t окончания разряда (фактическое прекращение подачи кислорода в пору), а, следовательно, и конечные значения потенциала V и удельной емкости C .

Далее будем достаточно произвольно полагать, что при любых принятых нами величинах удельной проводимости ионов лития процесс разряда оканчивается при достижении потенциала $V = 2.8$ В. Соответствующие зависимости габаритного тока разряда ЛКА (J) и емкости C от времени представлены на рис. 2 и 3. Необходимо отметить, что при увеличении удельной проводимости электролита на порядок (от 0.01 до 0.1) также примерно на порядок увеличивается и продолжительность процесса разряда ЛКА: от 443.77 до 4786 с.

Малость расчетных времен продолжительности разряда в сравнении с реально наблюдаемыми в экспериментах, объясняется тем, что при расчетах в целях ускорения счета мы выбирали для плотности тока обмена большое значение $i_0 = 10^{-3}$ А/см². При значительно более малых величинах для i_0 качественная картина изменения во времени главных габаритных параметров ЛКА, как мы убедились в пробных расчетах, сохраняется неизменной.

Зависимости плотности габаритного тока разряда J на рис. 2, как и на рис. 1 носят сложный характер – горизонтальный участок сменяет участок вертикальный. Совокупность формул (3), (13), (15)–(17) позволяют объяснить, почему на J, t -кривых рис. 2 возникает столь резкий излом.

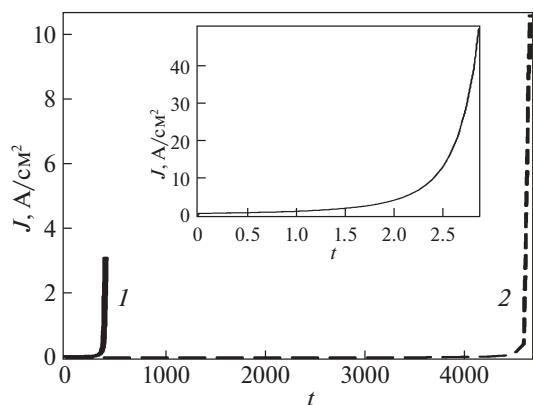


Рис. 2. Зависимости плотности габаритного тока разряда ЛКА (J) от времени (t , с) при различных значениях проводимости электролита χ : 1 – 0.01, 2 – 0.1 См/см², врезка – 0.001 См/см². Плотность тока $i = 1 \times 10^{-4}$ А/см².

Устья пор (при $x = 0$, с газовой стороны), согласно формуле (17), достаточно быстро “зарастают” пероксидом лития. По формуле (16), “зарастание” идет по квадратичному закону. При условно больших (близких к 1) значениях параметра β перенапряжение $\eta_{эл}$ остается долгое время незначительным. В формуле (13) экспоненциальный множитель практически неизменен и мал, и поэтому наблюдается лишь медленный рост плотности габаритного тока разряда ЛКА J (горизонтальные участки на кривых рис. 2). Однако при достижении условно малых значений параметра β (меньше и много меньше 1), точнее, при некотором критическом значении параметра $\beta = \beta^*$ перенапряжение $\eta_{эл}$ становится больше 1, и начинается бурный экспоненциальный рост плотности габаритного тока разряда ЛКА J (наблюдаются вертикальные участки на кривых на рис. 2).

Рассмотрим теперь рис. 3. При увеличении удельной проводимости ионов лития на порядок (от 0.01 до 0.1 См/см²) при условии, что разряд ЛКА в том и другом случае оканчивается при потенциале $V = 2.8$ В, емкость ЛКА возрастает от $C = 52.46$ Кл/см² (кривая 1 на рис. 3) до уже упоминавшейся величины 443.77 Кл/см² (кривая 2 на рис. 3).

Параметр i/χ , как мы уже убедились, (см. формулы (2)–(4)) оказывает решающее влияние на характер габаритных характеристик ЛКА при разряде; i/χ представляет собой примерную начальную величину перенапряжения $\eta_{эл}$. Стоящий в формуле (2) множитель экспоненциального характера может начать быстро увеличиваться с ростом $\eta_{эл}$. Одновременно начинается и резкое снижение потенциала ЛКА.

Из представленных результатов становится очевидной значимость выбора порядка величины

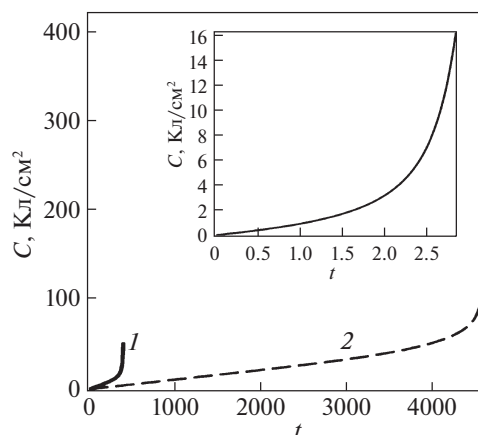


Рис. 3. Зависимости разрядной емкости ЛКА (C , Кл/см²) от времени (t , с) при различных значениях проводимости электролита χ : 1 – 0.01, 2 – 0.1 См/см², врезка – 0.001 См/см². Плотность тока $i = 1 \times 10^{-4}$ А/см².

χ (0.1, 0.01 или 0.001 См/см²). Если при $\chi = 0.1$ и 0.01 См/см² в течение продолжительного времени потенциал почти равен начальной величине, близкой к $V = 2.96$ В, то при $\chi = 0.001$ См/см² (рис. 1, врезка) потенциал сразу же начинает быстро уменьшаться. Сравним теперь кривые 1, 2 и врезку на рис. 2. На кривых 1, 2 в течение долгого времени плотность габаритного тока разряда ЛКА J практически не растет, на втором наблюдается прямо противоположное – уже на участке, близком к горизонтальному, наблюдается заметный рост J . Происходит это потому, что в первом случае множитель $\exp(-\beta'\eta_{эл}F/RT)$ (формула (13)), стоящий перед интегралом на первом этапе разряда ЛКА, тождественно равен 1, во втором же случае он заметно увеличивается.

Значение экспоненциального множителя влияет и на величину времени разряда (4638.4 с для кривой 2 на рис. 1 и считанные секунды на врезке к рис. 1) и величину полученной емкости при разряде ($C = 418.49$ Кл/см² на рис. 3, кривая 2 и $C = 52.46$ Кл/см² на врезке к рис. 3). Следует также отметить, что при расчетах была использована очень малая толщина АС пористого электрода ($L = \delta = 6$ мкм), которая, тем не менее, обеспечивает достаточно высокие величины получаемой емкости ЛКА при разряде.

Из представленного описания модели разряда ЛКА следует необходимость использования малых значений параметра i/χ где i – плотность тока разряда, а χ – удельная проводимость ионов лития. Как уже было отмечено выше, при моделировании предполагалось, что катод имеет идеальную гомопористую структуру, и процесс разряда протекает фактически в отдельной извилистой поре с постоянным радиусом. Возникает право-

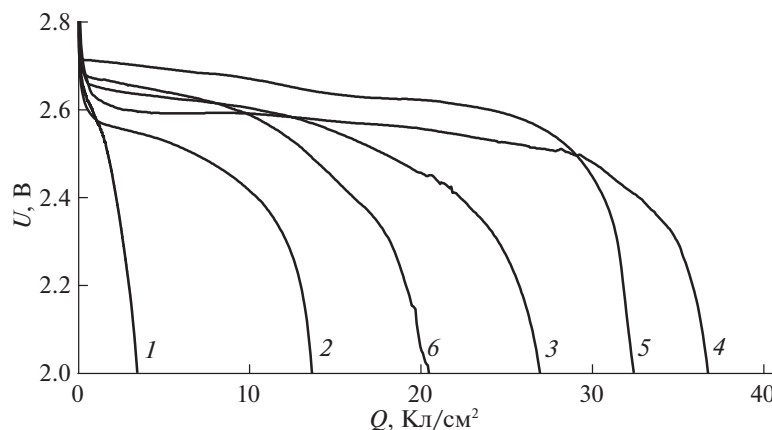


Рис. 4. Разрядные кривые ЛКА, записанные при различных концентрациях LiClO_4 в тетраглиме: 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.5, 5 – 1.0, 6 – 1.25 М. Активный материал положительного электрода – УНТ_{ОН} (0.6 мг_С/см²). Плотность тока 0.12 мА/см².

мерный вопрос, сохранятся ли рекомендации, полученные для изученной выше отдельной поры, в гораздо более сложно устроенной реальной пористой структуре катода, в которой имеются два типа пор – макропоры и мезопоры. Первые поставляют в катод кислород, вторые обеспечивают объемы для накопления пероксида лития. Соответственно, пористая структура катода сложена из двух кластеров макропор и мезопор [26]. При этом мезопоры, в которых накапливается пероксид лития, могут иметь различные длины, а структура мезопор может быть устроена сложным неординарным образом. Ответ на этот только что поставленный вопрос изложен в следующем разделе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты проведенного моделирования были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при разряде ЛКА типа “Swagelok” с жидким апротонным электролитом. В качестве материала положительного электрода были выбраны углеродные нанотрубки, обработанные раствором щелочи (УНТ_{ОН}), ранее показавшие высокие характеристики при испытаниях в составе ЛКА [5, 6, 24]. В качестве электролита на основании данных [6] использовали раствор LiClO_4 /тетраглим, который готовили из перхлората лития (сухой, для батарей 99.99%) в различных концентрациях и тетраглима, предварительно осушенного с помощью молекулярных сит до содержания воды менее 20 ppm. Анодом служила литиевая фольга. Структура УНТ_{ОН}, методика формирования положительного электрода, сборки и испытаний ячейки ЛКА “Swagelok” подробно описаны в [5, 6, 23].

Перед испытаниями ячейку ЛКА продували кислородом (“ос.ч.”) до установления стабильного напряжения разомкнутой цепи, затем измеря-

ли высокочастотное сопротивление системы (R_s), обусловленное преимущественно сопротивлением электролита. Величину R_s определяли с помощью стандартного метода спектроскопии электрохимического импеданса [27]. На основании R_s [Ом] рассчитывали электропроводность χ [См/см²] по следующей формуле:

$$\chi = 1/R_s S, \quad (18)$$

где S – геометрическая площадь поверхности положительного электрода (1.13 см²).

Испытания ЛКА проводили путем регистрации разрядной кривой в гальваностатическом режиме, останавливая эксперимент при снижении напряжения до 2 В. На рис. 4, 5 представлены результаты испытаний ЛКА и измерения удельной электропроводности. Как видно, наибольшая емкость достигается при концентрации LiClO_4 0.5 М и соответствует продолжительности разряда 85 ч. Величина χ растет с увеличением концентрации соли от 0.05 до 1 М и далее практически не изменяется (рис. 4). Разрядная емкость снижается при увеличении концентрации соли от 0.5 до 1.25 М.

Можно отметить определенную близость полученных результатов к экспериментальным данным, описанным в [13, 14]. В цитируемых работах также наблюдалось увеличение разрядной емкости ЛКА с ростом концентрации Li^+ от 0.1 до 0.4–0.75 М. Дальнейший рост концентрации сопровождался выходом на плато или снижением разрядной емкости. При этом в отличие от [13], в настоящей работе не наблюдалось снижения проводимости электролита при концентрации Li^+ выше 1 М (рис. 5). Как показано в [13], при увеличении концентрации литиевой соли выше 1 М не происходит снижения растворимости кислорода, с другой стороны, коэффициент диффузии кислорода уменьшается вследствие возрастания вяз-

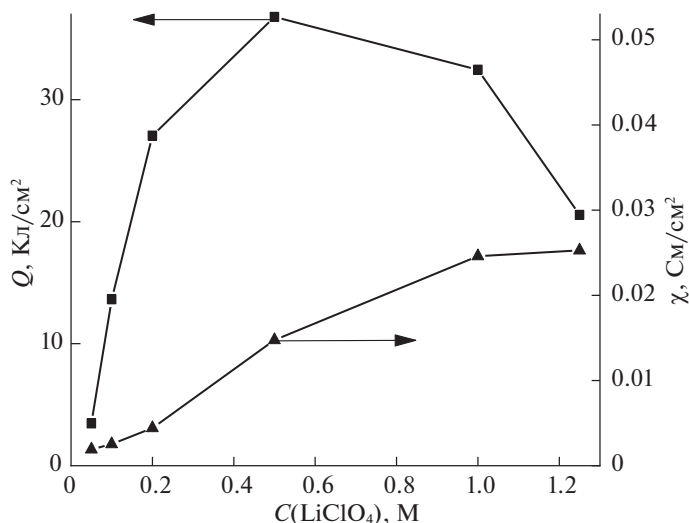


Рис. 5. Зависимости разрядной емкости ЛКА и электропроводности от концентрации LiClO_4 в тетраглиме.

кости электролита [14]. Это позволяет предположить, что снижение емкости ЛКА при концентрации Li^+ выше 1 М (рис. 5) обусловлено транспортными затруднениями по доставке кислорода. Другой возможной причиной снижения емкости, согласно [13], может быть изменение структуры осадка: при низких концентрациях соли образуются крупные сферические частицы Li_2O_2 , а при высоких концентрациях — осадок пленочной структуры с более выраженными пассивирующими свойствами.

При сопоставлении расчетных и экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, необходимо еще раз отметить, что описанная модель разряда ЛКА ограничена рассмотрением реакции образования Li_2O_2 как процесса, протекающего в отдельной поре монопористого материала. При этом УНТ_{ОН}, использованные в экспериментах, характеризуются сложной структурой, близкой к бимодальному типу, включающей как крупные, так и мелкие поры [6, 24]. Кроме того, при моделировании не учитывалось возможное изменение структуры Li_2O_2 при варьировании концентрации соли, а также увеличение сопротивления транспорта ионов лития и кислорода в зону образования Li_2O_2 по мере роста осадка. Эти факторы, вероятно, могут объяснить расхождение в значениях продолжительности разряда и напряжения его окончания в расчетных и экспериментальных данных. С другой стороны, увеличение емкости с ростом концентрации LiClO_4 от 0.05 до 0.5 М сопровождается снижением параметра i/χ , что согласуется с результатами моделирования. При концентрации соли 1–1.25 М достигается предельное значение χ и, соответственно, минимальное значение i/χ . Согласно разработанной модели разряда ЛКА, в этих условиях емкость должна достигать предельного значения. Однако, как следует из рис. 5, увеличе-

ние концентрации соли от 0.5 до 1.25 М приводит к заметному снижению емкости. Очевидно, необходимо дальнейшее совершенствование предложенной модели с учетом влияния природы растворителя, концентрации электролита на скорость диффузии кислорода и структуру осадка Li_2O_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблемы разработки литий-кислородных аккумуляторов (ЛКА), высокоемких устройств хранения энергии (теоретическая энергоемкость — 3500 Вт ч/кг [4]), привлекают повышенное внимание исследователей. Однако в настоящее время $\text{Li}-\text{O}_2$ батареи пока еще находятся на стадии лабораторных испытаний. Реальные величины разрядной емкости и плотности энергии ЛКА остаются далеки от теоретических. Заряд сопровождается резким ростом потенциала положительного электрода, что ускоряет деградацию электролита и катодных материалов. Процессы заряжения и разряда занимают много времени, что обусловлено необходимостью использования крайне малой величины плотности тока (десятые доли mA/cm^2).

В настоящей работе исследованы факторы, ограничивающие допустимую плотность тока при разряде ЛКА. Ключевым параметром при теоретическом моделировании процесса разряда в области низких значений проводимости оказалось отношение плотности тока к удельной проводимости ионов лития в электролите — i/χ . Модельные расчеты показывают, что добиться высоких характеристик разряда удается лишь при малых значениях параметра i/χ (0.001 В и ниже). Следовательно, для электролита с фиксированной проводимостью χ невозможно увеличивать плотность тока i в широких пределах.

Одним из возможных путей решения этой проблемы могло бы стать увеличение концентрации соли лития в электролите. Однако, как было показано в экспериментальной части, при возрастании концентрации солей лития быстро достигается предельная величина проводимости электролита. Другими возможными эффектами роста концентрации соли могут быть торможение диффузии кислорода и образование осадка Li_2O_2 в виде пленки, пассивирующей поверхность электрода. Вследствие одновременного влияния этих факторов на практике обычно используют низкую плотность тока $\sim 10^{-4}$ А/см² и электролиты с концентрацией соли лития, не превышающей 1 М.

Причина выбора при разряде ЛКА плотности тока $\sim 10^{-4}$ А/см² требует дополнительных пояснений. Существует значительное количество работ [10, 28–33], где с помощью модельных расчетов и экспериментов делались попытки проводить разряд ЛКА с плотностями тока, отличными от принятой величины $i^* = 10^{-4}$ А/см². Если брались плотности тока $i > i^*$, то при этом существенно уменьшалась полученная конечная удельная емкость разряда ЛКА. Если же, напротив, рассматривался случай $i < i^*$, то это неожиданно приводило к некоторому возрастанию емкости (причина этого явления была объяснена в [20]), но при этом при дальнейшем уменьшении величины плотности тока i начиналось резкое увеличение продолжительности времени разряда ЛКА. Так что использование величины $i^* = 10^{-4}$ А/см² на практике представляет собой как бы результат своеобразной оптимизации проведения процесса разряда ЛКА.

Однако на повестке будущих исследований процесса разряда ЛКА остается нерешенным вопрос о том, почему выбирается именно величина $i^* = 10^{-4}$ А/см², а не какое-то иное значение плотности тока.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abraham K.M., Jiang Z.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1.
2. *Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J. et al.* // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 19.
3. *Tran C., Yang X.-Q., Qu D.* // J. Power Sources. 2010. V. 195 (7). P. 2057.
4. *Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Корчагин О.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 3.
5. *Богдановская В.А., Корчагин О.В., Тарасевич М.Р. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 232.
6. *Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Tripachev O.V. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 209. № 115164.
7. *Yang X.-h., He P., Xia Y.-y.* // Electrochem. Comm. 2009. V. 11 (6). P. 1127.
8. *Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113 (46). P. 20127.
9. *Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114 (19). P. 9178.
10. *Albertus P., Girishkumar G., McCloskey B. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158 (3). P. A343.
11. *Chirkov Y.G., Korchagin O.V., Andreev V.N. et al.* // Advances in Intelligent Systems and Computing. 2019. P. 52.
12. *Sandhu S., Fellner J., Brutchen G.* // J. Power Sources. 2007. V. 164 (1). P. 365.
13. *Jingwen Chen, Chunguang Chen, Tao Huang et al.* // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 20708.
14. *Mohazabrad F., Fangzhou Wang, Xianglin Li* // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. A2623.
15. *Eunjoo Yoo, Yu Qiao, Haoshen Zhou* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 18318.
16. *Williford R.E., Zhang J.* // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 1164
17. *Read J., Mutolo K., Ervin M. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A1351.
18. *Peng Tan, Wei Kong, Zongping Shao et al.* // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. V. 62. P. 155.
19. *Dabrowski T., Struck A., Fenske D. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162 (14). P. A2796.
20. *Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И. и др.* // Альтернативная энергетика и экология. 2018. № 4–6. С. 95.
21. *Богдановская В.А., Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 549.
22. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Андреев В.Н. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021 (в печати).
23. *Корчагин О.В., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 345.
24. *Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Radina M.V. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 873. № 114393.
25. *Louis C., Benoit R.L.* // Electrochimica Acta. 1973. V. 18 (1). P. 7.
26. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Андреев В.Н. и др.* // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 3. С. 246.
27. *Nelson R., Weatherspoon M.H., Gomez J. et al.* // Electrochem. Comm. 2013. V. 34. P. 77.
28. *Andrei P., Zheng J.P., Hendrickson M. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157 (12), A1287.
29. *Jie Li, Zipeng Su, Tianyu Zhan et al.* // J. Electrochem. Soc. 2019 V. 166 (15). P. A3606.
30. *Yun Wang* // Electrochim. Acta. 2012. V. 75. P. 239.
31. *Girishkumar G., McCloskey B., Luntz A.C. et al.* // J. Phys. Chem. Letters. 2010. V. 1. P. 2193.
32. *Jung C.Y., Zhao T.S., An L.* // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 440.
33. *Read J.* // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. A1190.