

ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНЫЙ (ВОЗДУШНЫЙ) АККУМУЛЯТОР:  
О ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПРОЦЕССА РАЗРЯДА

© 2022 г. Ю. Г. Чирков<sup>а,\*</sup>, В. И. Ростокин<sup>б,\*\*</sup>, В. Н. Андреев<sup>а,\*\*\*</sup>, В. А. Богдановская<sup>а,\*\*\*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), 115409 Москва, Россия

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

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

\*\*\*e-mail: vandr@phycbe.ac.ru

\*\*\*\*e-mail: bogdanovsk@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2021 г.

После доработки 13.07.2021 г.

Принята к публикации 24.11.2021 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования процесса образования пероксида лития, сопровождающего разряд литий-кислородного аккумулятора (ЛКА). Опираясь на опубликованные результаты проведенных ранее авторами данной статьи работ по компьютерному моделированию процесса разряда ЛКА, в данной публикации проведено сравнение результатов моделирования двух моделей структур активного слоя (АС) положительного электрода – бипористой и регулярной бипористой моделей. Выявлены явные преимущества использования регулярной бипористой модели. А также установлена роль влияния величины начального радиуса пор АС положительного электрода на характеристики разряда ЛКА. Они существенно улучшаются при возрастании величины начальных размеров пор. Совокупное использование для структуры АС положительного электрода ЛКА регулярной бипористой модели совместно с попыткой увеличения начального радиуса пор АС позволяют на порядки увеличить при разряде ЛКА плотность тока и удельную емкость положительного электрода ЛКА.

*Ключевые слова:* катод литий-кислородного аккумулятора, процесс разряда ЛКА, компьютерное моделирование, бипористая и регулярная бипористая модели, структура активного слоя катода, плотность тока

DOI: 10.31857/S0044453722050065

Концепция литий-кислородных аккумуляторов (ЛКА) была предложена еще в 70-х годах XX века в США [1]. В настоящее время во всем мире наблюдается большой интерес к созданию ЛКА. Он получил новый импульс в 1996 году после публикации [2], в которой было предложено заменить водный растворитель на неводный. Литий неустойчив в воде, поэтому главным направлением развития ЛКА ныне считается создание систем с апротонными растворителями. Полагают, что удельная энергия ЛКА будет примерно в 10 раз превышать характеристики ставших уже традиционными и получивших широкое распространение литий-ионных аккумуляторов [3], первая коммерциализация которых началась в 1991 году. Использование ЛКА, таких чрезвычайно мощных устройств, предназначенных для хранения энергии (теоретическая оценка – 5200 Вт ч/кг), может привести к значительному прогрессу во

многих отраслях экономики (портативная электроника, гибридные средства передвижения, возобновляемые источники энергии) [4–6].

Характерной особенностью процесса разряда положительного электрода ЛКА с неводным растворителем является закупорка пор активного слоя (АС) нерастворимым и неэлектропроводным веществом – пероксидом лития ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) [7, 8], которое является конечным продуктом многостадийной реакции [9, 10]. Пероксид лития препятствует поступлению в поры АС-катода кислорода, что затрудняет наработку новых порций пероксида лития. Поэтому процесс образования пероксида лития удается осуществить лишь в крайне тонком поверхностном слое пор АС-катода, в результате удельная величина емкости, рассчитанная на квадратный сантиметр поверхности катода, если не предпринимать каких-то дополнительных мер, оказывается крайне малой.

В настоящее время ЛКА пока все еще находятся на начальной стадии своего совершенствования. Крайне мала величина плотности тока (десятые доли  $\text{мА}/\text{см}^2$ ), что создает большие препятствия для коммерческих приложений. При разряде оказывается невысокой удельная емкость катода, невелика и плотность энергии ЛКА. При зарядке ЛКА значительное увеличение потенциала вызывает деструкцию материалов, из которых изготовлен катод. Процессы разряда и зарядки ЛКА занимают много времени.

Если теперь уделить больше внимания процессу разряда ЛКА, то здесь бросается в глаза то обстоятельство, что в АС-катода реальная толщина пористого слоя, где в основном протекает процесс образования пероксида лития, крайне мала, составляет лишь десятки мкм. Создается ощущение, что процессу образования пероксида лития не удается проникнуть далеко в глубину АС-катода. Ввиду чего, как результат, оказывается невысокой и величина получаемой удельной емкости катода. Она составляет всего лишь десятки  $\text{Кл}/\text{см}^2$ .

В данной статье на базе ранее проведенных нами исследований методами компьютерного моделирования процесса разряда ЛКА предлагается провести реорганизацию пористой структуры АС-катода. Новый вариант структуры положительного электрода ЛКА обещает значительное увеличение величин плотности тока и удельной емкости катодов ЛКА при разряде. Описанию предлагаемых новаций посвящены два следующих раздела этой статьи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Бипористая модель структуры активного слоя катода*

К настоящему времени исследователями, разрабатывающими приемы организации структуры АС-катода ЛКА, было перепробовано огромное число композиций различных материалов и методов их использования. Анализ результатов этих работ, механизмы функционирования пористых катодов различного типа можно найти, к примеру, в обзорах [11, 12].

Ныне попытка увеличить степень проникновения процесса образования пероксида лития на значительную глубину в АС-катода ЛКА решается следующим образом. В результате многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [13–15] начало постепенно складываться общее качественное представление о том, какой должна быть желаемая архитектура пористой структуры АС-катода. Особый интерес тут представляют теоретические работы [16, 17]. В них развивается новый многоуровневый (multi-scale) подход к модельным исследованиям, при

котором на характеристики катода при разряде оказывают влияние уже не отдельные группы пор, но вся совокупность микроструктуры пористого пространства АС-катода. В [17], к примеру, показано, что надо всемерно стремиться к увеличению общей пористости, что общая удельная поверхность пор должна составлять величину  $3.5\text{--}4.5 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$ . А в распределении пор по размерам должны присутствовать два пика – группы пор с размерами 7–8 нм для мелких пор и 33–110 нм для крупных пор.

В целом принято считать, что признаки удачной микроструктуры пор АС-катода с точки зрения теории перколяции [18, 19] должны быть такими:

1. Наличие в катоде макропор с радиусами в сотни нм. Они практически не “зарастают” пероксидом лития и потому могут стать транспортным каналом подачи кислорода вглубь АС-катода. Совокупность таких связанных между собой пор образует *кислородный кластер*. Таким образом, появляется возможность заставить работать уже не тонкий поверхностный слой, где катод граничит с газовой фазой, а более толстые пористые слои АС-катода. И тем самым попробовать увеличить удельную емкость катода при разряде ЛКА. Следует отметить, что, согласно модельным данным, полученным в работе [20], оформление полноценного перколяционного кластера пор совершается, если доля объема, приходящаяся на поры того или иного класса пор, достигает величины порядка  $g = 0.35$ .

2. В то же время в АС-катоде необходимо присутствие микропор и мезопор. Они, получая из макропор кислород, необходимы для образования в них пероксида лития. Совокупность подобных мелких микропор и мезопор, связанных между собой, образуют уже *ионный кластер*. По нему в основном и осуществляется транспорт ионов лития в зону АС-катода, где и осуществляется генерация пероксида лития.

Анализ функционирования такой системы при разряде ЛКА методами компьютерного моделирования был осуществлен в работах [21, 22]. Объем АС-катода в [22] разбивали на мелкие равновеликие кубики двух типов. Один тип кубиков представлял собой пустоты (макропоры), заполненные растворителем с содержащимся в нем кислородом. Материалом для другого типа кубиков стала углеродная мелкопористая масса, пронизанная микро- и мезопорами. Предложенная модель пористой структуры АС-катода, которую можно назвать бипористой, включает два типа кластеров – кислородный и ионный.

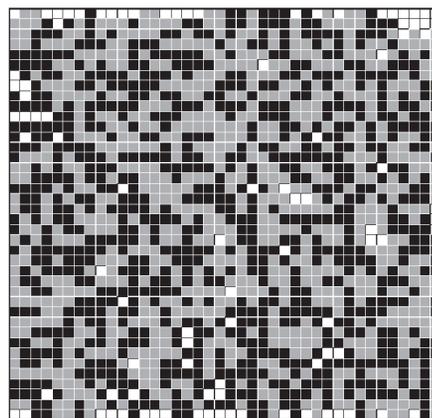
В модельном кубе объемом  $40 \times 40 \times 40$  кубиков двух типов (его разрез представлен на рис. 1) серые и черные кубики перемешаны случайным образом.

На рис. 1 видны кислородный (серые кубики) и ионный (черные кубики) кластеры. В точках их соприкосновения кислород из макропор проникает в микропоры и мезопоры, в которых идет процесс образования  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Если увеличивать толщину АС-катода и, соответственно, размеры модельного куба, то, ввиду наличия диффузионных (в кислородном кластере) и миграционных (в ионном кластере) ограничений, процесс генерации  $\text{Li}_2\text{O}_2$  в АС-катода будет снижаться, так как подача кислорода и ионов идет с противоположных сторон АС-катода к его центру. При изменении толщины АС-катода, можно установить ее оптимальную толщину, при которой будет получена при разряде ЛКА наибольшая величина удельной емкости. При дальнейшем уменьшении толщины АС-катода его емкость, естественно, будет снижаться до нуля.

Однако, как следует из экспериментальных данных, оптимальная толщина АС-катода при использовании бипористой модели АС-катода оказывается небольшой, всего десятки мкм, поэтому реализуемая удельная емкость АС-катода при разряде – всего лишь десятки Кл/см<sup>2</sup>. Как добиться большего и можно ли это сделать? Видимо, на это при использовании бипористой структуры АС-катода мало надежд. Трудно увеличить одновременно два перколяционных кластера – кислородный и ионный. Ибо кластеры связаны тем, что для образования молекул  $\text{Li}_2\text{O}_2$  молекулы  $\text{O}_2$  из кислородного кластера обязаны переходить в кластер ионный.

Компьютерное моделирование структуры и механизма функционирования АС катода ЛКА убедительно показало [22], что *принципиально невозможно* одновременно стремиться к улучшению характеристик *сразу двух перколяционных кластеров*. Совершенствуя кислородный кластер (увеличивая концентрацию серых кубиков, усиливая подачу в АС-катода кислорода (рис. 1)), мы одновременно ухудшаем характеристики ионного кластера (черные кубики (рис. 1)), затрудняем подачу в АС-катода ионов лития, и тем самым снижаем образование пероксида лития. И наоборот, улучшая ионный кластер (увеличивая концентрацию черных кубиков (рис. 1)), затрудняем подачу в АС-катода  $\text{O}_2$ .

Собственно, причина неудач подобных манипуляций, проста: объем АС-катода конечен и на 100% заполнен структурными элементами двух типов: макропорами и материалом, в котором имеются микропоры и мезопоры. Если мы увеличим концентрацию макропор, то характеристики кислородного кластера могут улучшиться, но при этом автоматически уменьшится доля объема АС-катода, приходящегося на материал с микропорами и мезопорами, в которых образуется пероксид лития.



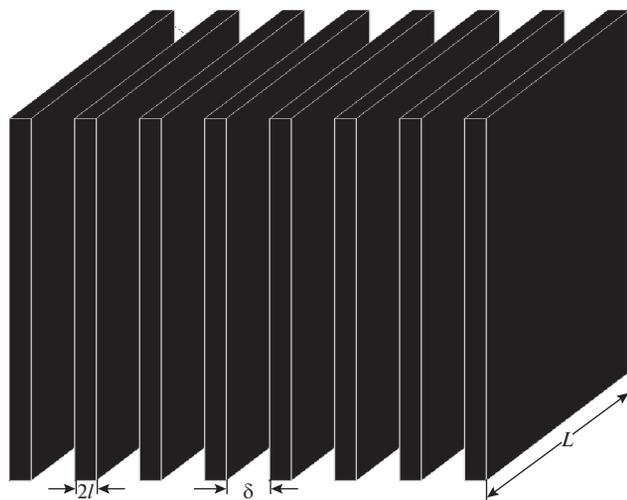
**Рис. 1.** Сечение модельного куба размером  $40 \times 40 \times 40$  кубиков плоскостью, параллельной его фронтальной (со стороны газовой фазы) и тыльной поверхностям. Углеродные кубики с микропорами и мезопорами помечены черным цветом, кубики-пустоты (макропоры) помечены серым цветом. Концентрация черных кубиков  $\omega = 0.50$ , доля кубиков-пустот –  $\omega = 0.50$ . Белым цветом помечены кубики, которые не входят ни в один из двух кластеров – кислородный и ионный.

Необходимо подчеркнуть принципиальный момент – трудности оптимизации структуры АС-катода носят не внешний, привнесенный извне, а сугубо органичный, присущий самой бипористой структуре АС характер, и в рамках принятой практики формирования пористой структуры АС-катода не могут быть преодолены.

Чтобы устранить присущие пока недостатки в работе катода при разряде ЛКА, необходимо вести поиск пористых структур АС-катода, в которых каналы подачи  $\text{O}_2$  и  $\text{Li}^+$  были бы *независимы*. В этом случае можно одновременно отдельно совершенствовать условия функционирования сразу двух каналов и добиваться улучшения габаритных характеристик ЛКА за счет расширения в АС-катода размеров области, где совершается процесс образования  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Одна из первых попыток это сделать была предпринята нами в работе [23]. В ней был предложен качественно новый тип структуры АС-катода. Он получил название – *регулярная бипористая модель*.

#### *Регулярная бипористая модель структуры активного слоя катода*

Рассмотрим предложенную в работе [23] новую модель структуры АС-катода ЛКА. Представленная на рис. 2 модель максимально проста. Имеется регулярный набор равновеликих крупных щелей-пор толщиной  $\delta$  (эти “макропоры” не “зарастают”  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , поэтому являются постоянно действующим каналом для подачи в катод кислорода на практически любую глубину). Щели раз-



**Рис. 2.** Регулярная бипористая модель структуры АС-катада литий-кислородного аккумулятора. Имеет место регулярное чередование пористых слоев, в которых идет образование  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , толщиной  $2l$ , разделенных щелями шириной  $\delta$ , обеспечивающими подачу кислорода. Толщина АС-катада  $L$ , его высота  $H = 1$  см.

делены между собой монопористыми (все поры имеют одинаковый начальный радиус) слоями толщиной  $2l$ , в микропорах или мезопорах которых происходит образование  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

С одной из сторон (фронтальной), регулярная бипористая модель катада граничит с газовой фазой, с поступающим из нее в катод кислородом. С противоположной (тыльной) стороны АС-катада граничит с камерой, заполненной растворителем с ионами лития, из которой они поступают в поры. Все поры в катодe заполнены растворителем с ионами лития. В начальный момент разряда ЛКА концентрация  $\text{O}_2$  в электролите, находящемся в порах, нулевая. Затем начинается диффузионное проникновение кислорода в щели с последующим поступлением его в микропоры или мезопоры АС и образованием там молекул  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Принимаем, что толщина АС-катада –  $L$ , его высота  $H = 1$  см.

Рассмотрим, каковы преимущества предложенной регулярной бипористой модели АС-катада. Кислород попадает в АС-катада по щелям, образование же пероксида лития происходит в порах. При этом функционирование каналов подачи кислорода по щелям и ионов лития по пористым слоям происходит совершенно независимо друг от друга. Увеличивая, к примеру, ширину щели  $\delta$  можно увеличивать количество кислорода, подаваемого в АС-катада. Но это никак не скажется на возможности функционирования прилегающих к этой же щели двух монопористых полуслоев с их микропорами и мезопорами.

АС-катада с регулярной бипористой структурой теперь представляет собой набор большого числа однотипных элементарных ячеек – щелей и двух примыкающих к ним монопористых полуслоев. Размер каждой ячейки  $\delta + 2l$ , а поверхность в ней, на которой молекулы кислорода из щели могут попасть в поры полуслоя равна  $2HL$ , таким образом, полная удельная поверхность, приходящаяся на  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности АС-катада, равна, очевидно,  $2HL/(\delta + 2l)$ . Если, толщина АС-катада  $L = 1$  см,  $H = 1$  см, ширина щелей  $\delta = 1$  мкм, толщина пористого полуслоя  $l = 5$  мкм, то поверхность с которой поступает в АС-катада кислород уже не  $1 \text{ см}^2$ . Теперь удельная приведенная поверхность встречи “газовой” среды (пространство щелей) с микропорами или мезопорами, находящимися в пористых полуслоях, будет гораздо большей величины  $2/11 \times 10^{-4} = 1818$  – увеличится на два порядка. Уже одно это обстоятельство позволяет надеяться на увеличение количества собираемого пероксида лития при разряде ЛКА.

В предыдущем разделе отмечено, что в АС-катада ЛКА с бипористой структурой, не удается независимо друг от друга улучшать параметры каналов подачи реагентов ( $\text{O}_2$  и  $\text{Li}^+$ ) в область, где происходит образование  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Но этого можно добиться в предложенной в работе [23] структуре – регулярная бипористая модель АС-катада ЛКА. После проведения серии предварительных модельных компьютерных расчетов [24], связанных с процессом разряда ЛКА при наличии в АС-катада регулярной бипористой модели, показана возможность увеличения плотности тока от прежних величин порядка десятых долей  $\text{мА/см}^2$  (для структур АС-катадов с бипористой моделью) до десятков  $\text{мА/см}^2$  в АС с регулярной бипористой структурой. Есть вероятность поднять удельную емкость катодов ЛКА при разряде в АС-катада с регулярной бипористой моделью от прежних десятков  $\text{Кл/см}^2$  до сотен  $\text{Кл/см}^2$ .

Отметим еще одно дополнительное обстоятельство. Рассматривая процесс разряда ЛКА, мы преследовали цель № 1 – добиться увеличения размеров области, где совершается процесс генерации пероксида лития, на большие величины по сравнению с тем, что наблюдается на практике сейчас. Однако, кроме этого, имеется еще и другая цель № 2 – по возможности, интенсифицировать процесс образования пероксида лития в микропорах и мезопорах.

Среди параметров, характеризующих структуру микропор и мезопор, выделяется величина начального значения радиуса пор  $r_0$ . Возникает необходимость методами компьютерного моделирования процесса разряда ЛКА повaryировать величину этого параметра для того, чтобы выяснить, как это может сказаться на итоговой вели-

чине процесса разряда (удельной емкости  $C$ , Кл/см<sup>2</sup>).

*Варьирование начального радиуса пор  
в АС-катода ЛКА*

Рассмотрим монопористую модель АС-катода при разряде ЛКА. В ней все поры имеют одинаковый размер, поэтому АС-катода представляет собой набор однотипных извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом. Таким образом, фактически возникает удобная для проведения исследований возможность рассматривать процессы разряда ЛКА, идущие в отдельной поре. Кислород поступает в поры АС-катода с фронтальной поверхности, граничащей с газовой фазой. С тыльной поверхности в поры АС-катода поступают из межэлектродного пространства ЛКА ионы лития. Ввиду малой толщины слоя, в котором совершается генерация пероксида лития, концентрацию ионов лития здесь обычно принято считать практически постоянной [25]. Более того, процесс транспорта ионов лития к области, где идет генерация  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , нами никак не будет учитываться.

Особенность изложенного дальше приема моделирования разряда ЛКА состоит в том, что в состав фигурирующих в теоретических формулах разрядных характеристик ЛКА введены, два параметра – плотность тока и удельная проводимость электролита. Такое нововведение позволяет проводить более полное описание особенностей разряда ЛКА и предоставляет ряд возможностей для дальнейшей оптимизации данного процесса.

Главные величины и параметры, использованные в расчетах:  $g_0$  – начальная пористость,  $r_0$  – начальные радиусы пор,  $L$  – толщина АС-катода и входящих в него пор. Расчетные величины (их зависимость от координат  $x$  и времени  $t_p$ ) – концентрация кислорода в электролите  $C_{\text{O}_2}$ , приведенный радиус пор  $r$  (отношение условного радиуса поры к начальному значению  $r_0$ ) и пористость  $g$ . Последние две величины также меняются со временем, так как поры постепенно наполняются нерастворимым продуктом разряда ЛКА – пероксидом лития.

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

$$d(gC_{\text{O}_2})/dt_p = d(DdC_{\text{O}_2}/dx)/dx - \pi j/nF. \quad (1)$$

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 кислорода  $c = C_{\text{O}_2}/a = 1$  ( $a$  – рас-

творимость кислорода в электролите), при  $x = L$  (тыльная сторона АС-катода)  $dc/dx = 0$ . Предполагается, 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,  $\pi = 2g/r_0$  – удельная поверхность поры, расход электронов на образование молекулы  $\text{Li}_2\text{O}_2$   $n = 2$ ,  $F$  – постоянная Фарадея,  $j$ , А/см<sup>2</sup> – плотность тока образования  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (электрохимический процесс). Протекание процесса (1) при наличии уже в начале процесса разряда ЛКА достаточно высокого перенапряжения позволяет пренебречь вкладом обратного процесса и записать для  $j$  уравнение Тафеля в виде:

$$j = i_0 c \exp(-\eta F/(RT)), \quad (2)$$

где  $i_0$  – ток обмена,  $\eta$  – перенапряжение (разность конечного, установившегося после включения плотности тока  $V$  и начального  $V_0$  значения потенциала  $V_0 = 2.96$  В):

$$\eta = V - V_0. \quad (3)$$

В настоящей работе принято допущение, что общее перенапряжение при разряде ЛКА  $\eta$ , включающее различные источники потерь, может быть описано следующим уравнением:

$$\eta = -(i/\chi)[(\Delta - L)/\Delta + (L - \delta)/\Delta\mu + v/\Delta\mu\beta], \quad (4)$$

где  $i$ , А/см<sup>2</sup> – плотность тока,  $\chi$ , Ом<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup> – удельная проводимость раствора ионов лития,  $\Delta$  – полная толщина межэлектродного пространства ЛКА,  $L$  – толщина АС-катода,  $v$  – толщина граничащего с газовой фазой слоя, в котором совершается процесс генерации  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Имеет место последовательное соединение сопротивлений трех областей – части межэлектродного пространства ЛКА, заполненного раствором ионов лития с проводимостью  $\chi$ , и двух областей в составе АС-катода. Во второй и третьей области ионы лития движутся уже по системе пор, поэтому здесь величина удельной проводимости снижается. Она становится равной произведению  $\chi\mu$ , где безразмерный параметр  $\mu < 1$ .

В формуле (4) присутствует также и другой безразмерный множитель –  $\beta < 1$ . Его появление связано с тем, что в третьей области толщиной  $v$  происходит постепенное заполнение пор АС-катода нерастворимым  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Это обуславливает дополнительный рост перенапряжения. В дальнейшем для упрощения проводимых расчетов будем полагать, что в разряде участвует весь АС-катода. Это значит, что  $L = \delta$  (второе слагаемое в правой части условия (4) отсутствует).

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 ионов лития в растворителе.

Уравнение для процесса изменения пористости  $g$  со временем имеет вид:

$$dg/dt_p = -(2gi/nFr_p)M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}. \quad (7)$$

В нем  $t_p$  – абсолютное время,  $M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}$ , см<sup>3</sup>/моль – молярный объем  $Li_2O_2$ . Начальное условие для уравнения (7): при  $t_p = 0$  величина  $g = g_0$ .

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

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

Что приводит к наличию очевидных формул:

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

#### Теоретическое описание процесса разряда ЛКА

Для удобства компьютерных расчетов будем использовать приведенные величины. В их число входят приведенная концентрация кислорода в растворителе  $c = C_{O_2}/a$ , приведенное время  $t = t_p D^*(g_0)^{3/2}/L^2$ , приведенный радиус пор  $r = r_p/r_0$  и приведенная координата  $z = x/L$ . Можно показать, что совокупность двух уравнений относительно двух искомым величин – приведенной концентрации  $c$  ( $z$ ,  $t$ ) и приведенного радиуса пор  $r$  ( $z$ ,  $t$ ) имеют следующий вид:

$$g_0 d(r^{4/3}c)/dt = d(r^2 dc/dz)/dz - \alpha r^{1/3} c \exp(-\eta nF/(2RT^*)), \quad (10)$$

где параметр  $\alpha = 2L^2 i_0/aD^*(g_0)^{1/2}Fr_0$ ,  $R$  – газовая постоянная,  $F$  – число Фарадея,  $T^*$  – абсолютная температура. Граничные условия для концентрации кислорода:  $c(z=0) = 1$ ,  $dc/dz(z=1) = 0$ . При  $t = 0$  концентрация кислорода  $c$  равна нулю.

$$dr/dt = -\Omega c \exp(-\eta nF/(2RT)), \quad (11)$$

где параметр  $\Omega = (M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2})(3L^2 i_0/(2D^*r_0F))$ . При  $t = 0$  приведенный радиус пор  $r$  равен 1.

В ходе совместного решения системы уравнений (10) и (11) необходимо провести вычисление зависимости плотности габаритного тока разряда  $J$  (количества электронов, затраченных к данному моменту времени на образование молекул  $Li_2O_2$ ) по формуле:

$$J(t) = (4g_0 Li_0/r_0) \exp(-\eta nF/(RT)) \int r^{1/3} c dz. \quad (12)$$

Затем оценим зависимость удельной емкости катода  $C$ , Кл/см<sup>2</sup> от времени по формуле:

$$C(t) = \int_{(от t = 0 до t = t^*)} J(\tau) d\tau, \quad (13)$$

где приведенное время момента окончания разряда имеет вид:

$$t^* = T/(L^2/D^*(g_0)^{3/2}), \quad (14)$$

$T$  – абсолютное время окончания разряда. Обычно принято считать, что в этот момент потенциал  $V$  снижается до максимально допустимого значения  $V = 2$  В.

Представим параметры, необходимые при проведении расчетов.

**Растворитель.** При расчетах в качестве растворителя соли лития был выбран сульфолан. Для него растворимость кислорода –  $a = 1.47 \times 10^{-6}$  моль см<sup>-3</sup>, а коэффициент диффузии кислорода в растворителе  $D^* = 1.2 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> [26]. Предполагалось также, что значение удельной проводимости  $\chi = 0.01$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup>.

#### Параметры структуры ЛКА и активного слоя

Толщина межэлектродного пространства ЛКА  $\Delta = 0.03$  см (300 мкм), толщина АС-катода  $L = v = 0.0006$  см (6 мкм), начальное (равновесное) значение потенциала ЛКА  $V_0 = 2.96$  В.

**Плотность тока.**  $i$ , А/см<sup>2</sup> =  $1 \times 10^{-4}$ .

**Параметры монопористой структуры активного слоя.** Начальная пористость АС монопористого катода  $g_0 = 0.7$ , значения начального радиуса пор будут варьироваться, принимая последовательно значения:  $r_0 = 4 \times 10^{-7}$ ,  $4 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-4}$  см, проводимость АС-катода  $\chi$  м, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup> ( $\mu = 0.1$ ).

**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,  $M_{Li_2O_2}$ , г/моль = 45.8768 – молярная масса, плотность  $Li_2O_2 - \rho_{Li_2O_2}$ , г/см<sup>3</sup> = 2.3.

#### Электрохимические параметры

Ток обмена, характеризующий состояние равновесия реакции (1),  $i_0 = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>.

**Параметр  $\beta$ .** Параметр  $\beta$  заслуживает особенного рассмотрения. Аналогично тому, как был введен эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах (6), будем также считать, что в АС-катода толщиной  $v$  безразмерная величина  $\beta$  рассчитывается как

$$\beta = [g_0]^{3/2} r^{*2}. \quad (15)$$

Полагая, что проводимость в поре на участке толщиной  $v$ , где происходит генерация пероксида лития, пропорциональна размеру площади сече-

ния пор, которая остается в данный момент времени не заполненной  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . В начале процесса разряда все поры свободны от пероксида лития, поэтому здесь  $r = r_p/r_0 = 1$ , но в полностью заполненном  $\text{Li}_2\text{O}_2$  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 в устьях пор, наименьшее – у тыльной стороны АС-катода. Расчеты показывают, что в основном процесс образования  $\text{Li}_2\text{O}_2$  сосредоточен у устьев пор. Поэтому, чтобы не усложнять расчеты, в качестве характерного радиуса  $r^*$  выбрана величина:

$$r^*(t) = r(t, x = 0). \quad (16)$$

Последнего критерия (16) мы и придерживались при расчетах.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Цель проведенных расчетов состояла в том, чтобы проследить как удельная емкость катода  $C$ , Кл/см<sup>2</sup> и другие величины, характеризующие разряд ЛКА, изменяются с увеличением начального радиуса поры  $r_0$ . Этот параметр принимал при расчетах четыре значения:  $r_0 = 4 \times 10^{-7}$ ,  $4 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-4}$  см.

На рис. 3 показаны распределения приведенной концентрации кислорода  $c$  по длине поры для трех значений начальных радиусов поры  $r_0$  в моменты окончания разряда ЛКА. Видно, что в основном процесс образования пероксида лития сконцентрирован там, где пора соприкасается с газовой фазой. Однако с ростом величины начального радиуса  $r_0$  процесс образования  $\text{Li}_2\text{O}_2$  начинает захватывать большую часть длины поры или даже ее всю (кривая 3, рис. 3).

Аналогичные данные получены для зависимости приведенного радиуса поры  $r$  по приведенной толщине поры. С увеличением толщины поры при плотности тока  $i = 1 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> и увеличении радиуса поры на два порядка от  $4 \times 10^{-6}$  до  $4 \times 10^{-4}$  время окончания процесса разряда растет от 6 до 600 с. Отметим, что времена разряда оказались очень небольшими, десятки и сотни секунд, но это лишь потому, что нами при расчетах была выбрана большая величина тока обмена,  $i_0 = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Реально токи обмена меньше на порядки. Дополнительные расчеты показали, что с уменьшением величины тока обмена длительность расчетов сильно растет, хотя качественная картина зависимостей при этом сохраняется.

Рисунок 4 показывает, что кривые роста плотности габаритного тока разряда  $J$  ЛКА имеют два четких участка (рис. 4б) – горизонтальный уча-

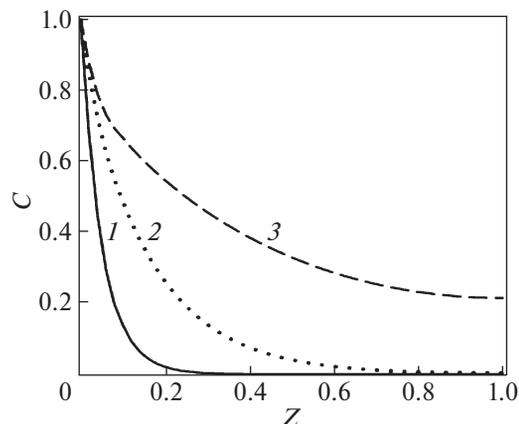


Рис. 3. Распределение приведенной концентрации кислорода  $c(z)$  по приведенной толщине поры  $z = x/L$  с начальным радиусом поры  $r_0$  в моменты  $T$  окончания процесса разряда ЛКА: 1 –  $r_0 = 4 \times 10^{-6}$  см,  $T = 6$  с, 2 –  $r_0 = 4 \times 10^{-5}$  см,  $T = 60$  с, 3 –  $r_0 = 4 \times 10^{-4}$  см,  $T = 600$  с. Плотность тока  $i = 1 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>.

сток в своем конце переходит в вертикальный участок. Объяснение этому явлению дает формула (12). В ее правой части содержится произведение экспоненты на интеграл. До тех пор, пока перенапряжение  $\eta$  (4) невелико, а потенциал катода  $V$  мало отличается от начального значения (кривая 3 рис. 4а), величина экспоненты в формуле (12) практически постоянна, а интегральный множитель какое-то время медленно нарастает (горизонтальный участок 3, рис. 4а). Однако там, где перенапряжение  $\eta$  начинает расти (быстро спускающийся участок, рис. 4), возникает быстрый, экспоненциальный рост плотности габаритного тока  $J$ .

Рассмотрим итоговый рис. 5, на рост со временем удельной емкости  $C$ , Кл/см<sup>2</sup> (расчеты по формуле (13)). При варьировании начального радиуса пор  $r_0$  в АС-катода ЛКА, удельная емкость при разряде ЛКА (рис. 5), значительно возрастает.

О быстром росте разрядной удельной емкости ЛКА при увеличении начального значения пор в АС-катода красноречиво свидетельствуют и данные таблицы 1.

Таким образом, в данной статье сделана попытка указать на возможности улучшения главных характеристик разряда ЛКА. Чтобы работать с более высокими значениями плотности тока  $i$ , и

Таблица 1. Зависимость разрядной удельной емкости ЛКА от начального значения пор в АС-катода

$r_0$ , см	$4 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-4}$
$C$ , Кл/см <sup>2</sup>	0.16	0.6	3.0	15.0

Обозначения:  $r_0$  – радиус пор,  $C$  – емкость.

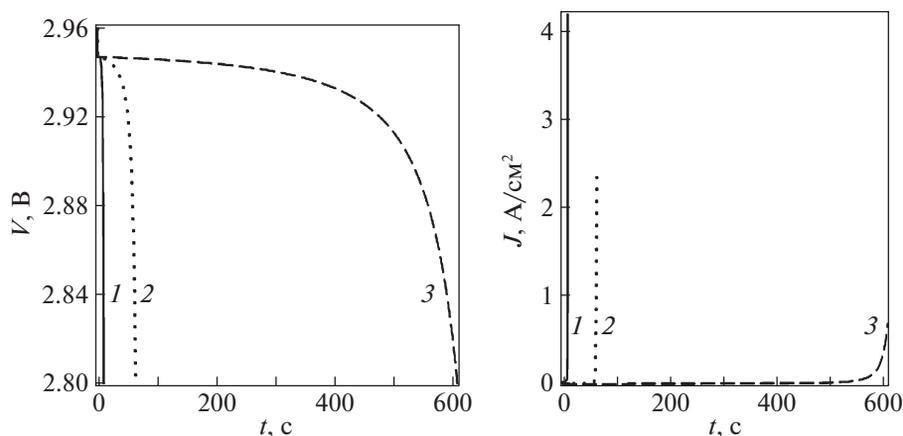


Рис. 4. Зависимости потенциала ( $V$ ) АС-катода ЛКА-а и плотности габаритного тока разряда ( $J$ ) ЛКА – б от времени  $t$  при плотности тока  $i = 1 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>: 1 – начальный радиус поры  $r_0 = 4 \times 10^{-6}$  см, время окончания разряда  $T = 6$  с, 2 –  $r_0 = 4 \times 10^{-5}$  см,  $T = 60$  с, 3 –  $r_0 = 4 \times 10^{-4}$  см,  $T = 600$  с.

существенно (на порядок) увеличить удельную емкость, предлагается использовать АС-катоды с *бипористой структурой* (см. выше), заменить на специально изготовленные АС-катоды с *регулярной бипористой структурой* (см. выше).

Следует при этом отметить, что для ЛКА АС-катоды с регулярной бипористой структурой, предложенные в работе [23], пока реально еще не созданы. И модельные теоретические расчеты ЛКА с АС-катодом, имеющего регулярную бипористую структуру, фактически только начаты. Стоит также отметить, что задача эта непростая. Ведь требуется оптимизировать систему с большим числом параметров, таких как: ширина подающих в АС-катод кислород щелей  $\delta$ , толщина АС-катода  $L$ , и ширина монопористых слоев толщиной  $2l$ , где идет синтез  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и другие. Плот-

ность тока  $i$  в этих условиях должна быть довольно значительной.

Результаты, полученные в последних разделах нашей статьи, могут также представить интерес для тех, кто использует в АС-катод ЛКА *бипористую структуру* (см. выше). Ведь, увеличивая начальные радиусы пор, в которых идет синтез пероксида лития, можно попытаться поднять значение удельной емкости при разряде ЛКА. Хотя, в таком случае необходимо отдавать себе отчет в том, что начальные радиусы макропор, по которым движется кислород, также придется поневоле увеличивать.

Более благоприятная картина вырисовывается для АС-катода с *регулярной бипористой структурой*. Здесь ограничения на увеличение размеров начального радиуса пор  $r_0$  полностью отсутствуют. Можно надеяться на получение еще больших эффектов в получении величины удельной емкости и увеличении плотности тока при работе АС-катода ЛКА с *регулярной бипористой структурой*. Кстати, в работе [24] удельные емкости порядка сотен Кл/см<sup>2</sup> были получены при радиусе совсем мелких пор  $r_0 = 2$  нм. Это позволило получить тогда лишь наименьшее значение для возможных величин удельной емкости при разряде ЛКА с *регулярной бипористой структурой*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

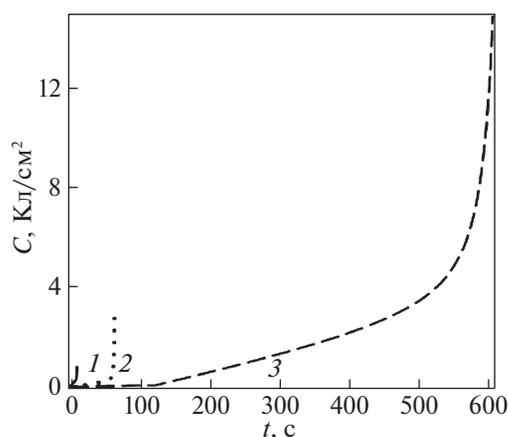


Рис. 5. Зависимости разрядной удельной емкости ЛКА  $C$  от времени  $t$  при плотности тока  $i = 1 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>: 1 – начальный радиус поры  $r_0 = 4 \times 10^{-6}$  см, время окончания разряда  $T = 6$  с, 2 –  $r_0 = 4 \times 10^{-5}$  см,  $T = 60$  с, 3 –  $r_0 = 4 \times 10^{-4}$  см,  $T = 600$  с.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toni J.E.A., McDonald G.D., Elliott W.E. Lithium-moist air battery. 1966. Fort Belvoir, Virginia.
2. Abraham K.M., Jiang Z. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1.
3. Bruce P.G. // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 19.

4. *Christensen J., Albertus P., Sanchez-Carrera R. S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 159 (2). P. R1–R30.
5. *Luntz A.C., McCloskey B.D.* // Chemical Reviews. 2014. V. 114. № 23. P. 11721.
6. *Imanishi N., Luntz A.C., Bruce P.* The Lithium Air Battery: *Fundamentals*, Springer, Berlin, 2014.
7. *Tran C., Yang X.-Q., Qu D.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 7. P. 2057.
8. *Yang X.-H., P. He, Xia Y.-Y.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. № 6. P. 1127.
9. *Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. et al.* // J. Physical Chemistry C. 2009. V. 113. № 46. P. 20127.
10. *Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. et al.* // J. Physical Chemistry C. 2010. V. 114. № 19. P. 9178.
11. *Ma Z., Yuan X., Li L. et al.* // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 2144.
12. *Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Корчагин О.В., Трипанчев О.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 3.
13. *Li X.* // J. Power Sources. 2016. V. 332. P. 420.
14. *Bevara V., Andrei P.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 14. P. 12.
15. *Andersen C.P.* // Ibid. 2015. V. 162. № 7. P. A1135.
16. *Bao J., Hu W., Bhattacharya P. et al.* // J. Physical Chemistry C. 2015. V. 119. № 27. P. 14851.
17. *Pan W., Yang X., Bao J., Wang M.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 11. P. E3499.
18. *Тарасевич Ю.Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / М.: Эдиториал УРСС.
19. *Чирков Ю.Г.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1449.
20. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М.* // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 77.
21. *Богдановская В.А., Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. P. 549.
22. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Андреев В.Н., Богдановская В.А.* // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 3. С. 246.
23. *Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А.* // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 9. С. 1080.
24. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Андреев В.Н., Богдановская В.А., Корчагин О.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. V. 56. № 4. P. 716.
25. *Sandhu S., Fellner J., Brutchen G.* // J. Power Sources. 2007. V. 164. № 1. P. 365.
26. *Louis C., Benoit R.L.* // Electrochim. Acta. 1973. V. 18. № 1. P. 7.