ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2020, том 56, № 4, с. 386–394

\_\_\_\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ \_\_\_\_\_ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ \_\_\_\_\_

УДК 546.34

# РЕГУЛЯРНАЯ БИПОРИСТАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА. РАСЧЕТ ГАБАРИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА

© 2020 г. Ю. Г. Чирков<sup>1, \*</sup>, В. И. Ростокин<sup>2, \*\*</sup>, В. Н. Андреев<sup>1, \*\*\*</sup>, В. А. Богдановская<sup>1, \*\*\*\*</sup>, О. В. Корчагин<sup>1, \*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия <sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия \*e-mail: olga.nedelina@gmail.com \*\*e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru \*\*\*e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru \*\*\*e-mail: vandr@phyche.ac.ru \*\*\*\*e-mail: bogd@elchem.ac.ru \*\*\*\*e-mail: oleg-kor83@mail.ru Поступила в редакцию 13.03.2019 г. После доработки 27.09.2019 г. Принята к публикации 03.10.2019 г.

Активный слой (AC) катода литий-кислородного аккумулятора (ЛКА) должен иметь сложную структуру из пор двух типов (макропор и мезопор). Для успешной работы AC катода при разряде ЛКА стараются создать два кластера пор: кластер из макропор обеспечивает транспорт кислорода в зону, где происходит образование конечного продукта – пероксида лития, и кластер из мезопор, который гарантирует доставку ионов лития. В модельных расчетах проводится оптимизация этой структуры AC катода, состоящей из двух кластеров. Однако даже после реального воплощения этих теоретических рекомендаций, как свидетельствуют данные экспериментов, габаритные характеристики ЛКА при разряде (в частности, плотность тока *i*, мА/см<sup>2</sup> и емкость катода *C*, Кл/см<sup>2</sup>) остаются модель. В такой модели каналы подачи в AC катода кислорода и ионов лития отделены друг от друга. Это позволяет одновременно и независимо улучшать функционирование каждого из двух каналов. Проведенные расчеты показали явное преимущество AC с новой структурой. В частности, плотность тока *i* и емкость катода и емкость катода *C* выросли до величин *i* ~ десятков мА/см<sup>2</sup> и *C* ~ примерно до тысячи Кл/см<sup>2</sup>.

*Ключевые слова:* литий-кислородный аккумулятор, процесс разряда, активный слой катода, регулярная бипористая модель, компьютерное моделирование, константа процесса расхода кислорода *k* **DOI:** 10.31857/S0044185620030110

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Литий-кислородные аккумуляторы (ЛКА) могут стать одной из самых перспективных технологий получения и хранения электроэнергии благодаря своей сверхвысокой плотности энергии. Интерес к ЛКА усилился после публикации [1], в которой было предложено заменить водный электролит неводным. Предполагается, что удельная энергия ЛКА будет примерно на порядок превышать характеристики получивших широкое распространение литий-ионных аккумуляторов [2].

Характерной особенностью процесса разряда катода ЛКА с неводным электролитом является "закупорка" пор положительного электрода нерастворимым в электролите и неэлектропроводным веществом — пероксидом лития  $Li_2O_2$  [3, 4], конечным продуктом сложной реакции, происходящей в процессе восстановления кислорода [5, 6]:

$$O_2 + e \rightarrow O_2^-, \quad O_2^- + Li^+ \rightarrow LiO_2,$$
  

$$2LiO_2 \rightarrow Li_2O_2 + O_2.$$
(1)

При заряжении ЛКА на аноде идет процесс регенерации кислорода:

$$\mathrm{Li}_2\mathrm{O}_2 \rightarrow 2\mathrm{Li}^+ + \mathrm{O}_2 + 2\mathrm{e}. \tag{2}$$

Существует много проблем, которые необходимо преодолеть для коммерческого применения ЛКА. Эти проблемы включают низкую эффективность процессов заряда и разряда, малую удельную емкость при разряде и реализуемую плотность энергии, невысокую циклируемость, большую длительность времени разряда, малую величину плотности тока. Все это в основном результат низкой эффективности работы АС катода ЛКА. Поэтому необходимо искать новые катодные материалы и специальные структуры АС, которые могли бы способствовать уменьшению катодного перенапряжения, особенно во время процесса разряда. К настоящему времени исследователями, разрабатывающими новые материалы для положительного электрода ЛКА, было рассмотрено огромное число композиций. Подробный анализ этих работ можно найти в обзорах [7, 8] и в работе [9].

В результате экспериментальных и теоретических исследований складывается качественное представление о том, какой в идеале должна быть оптимальная архитектура пористой структуры AC катода. Как следует из соотношения (1), процесс образования пероксида лития при разряде требует создания канала подачи в AC катода молекул кислорода, поступающих из газодиффузионного слоя, и канала потоков ионов лития, идущих из межэлектродного пространства ЛКА.

В структуре пористого AC катода ЛКА имеет смысл выделить пять основных элементов, перечислим их. Во-первых, в катоде требуется присутствие макропор с радиусами в сотни нм. Они практически не "зарастают" пероксидом лития и потому не препятствуют прохождению через них кислорода. В [10] было показано, как быстро с ростом радиусов пор катода возрастает время окончания разряда, обусловленное "зарастанием" устья этих пор. Ввиду этого макропоры, если их сравнивать с микропорами и мезопорами, могут стать "газовым" каналом для подачи кислорода вглубь AC катода.

Во-вторых, в AC катода также необходимо присутствие мезопор. Они обладают высокой удельной поверхностью, необходимой для протекания процесса (1). При этом в отличие от микропор мезопоры имеют значительный собственный объем, необходимый для запасания в них значительного количества пероксида лития.

В-третьих, в АС катода необходимо добиваться большого числа встреч мезопор с макропорами, тех локусов пористой структуры, где кислород из макропор поступает в мезопоры, и где в основном сосредоточен процесс образования пероксида лития. В устьях мезопор концентрация кислорода наиболее велика, поэтому процесс образования пероксида лития идет здесь наиболее активно. Вход в мезопору из макропоры быстро "зарастает" пероксидом лития. При полном "зарастании" устья мезопоры процесс образования в ней пероксида лития полностью прекращается.

В-четвертых, в структуре АС катода должен быть сформирован с точки зрения теории перколяции [11] перколяционный кластер, способный обеспечивать путем диффузии в макропорах транспорт молекул кислорода в мезопоры. Кластер из макропор дальше будем называть "кислородным кластером".

В-пятых, в структуре АС катода требуется создание и перколяционного "ионного кластера" из мезопор. Крайне важно подчеркнуть, что "зарастание" устьев мезопор ограничивает не только поступление кислорода из макропор, но также и поступление из них ионов лития. Поэтому можно с большой степенью точности полагать, что в основном ионы лития должны поступать в мезопоры не из макропор, а с "противоположной" стороны, из кластера заполненных электролитом мезопор, которые питаются в свою очередь ионами лития из межэлектродного пространства ЛКА.

Для успешной работы катода необходимо совместное слаженное функционирование двух перколяционных кластеров - кислородного и ионного. Первый определяет величину эффективного коэффициента диффузии молекул кислорода в АС катода, второй обязан создать приемлемую величину эффективной подачи ионов лития в АС катода. Таким образом, успеха в повышении характеристик ЛКА можно добиться, улучшая одновременно функционирование двух кластеров кислородного и ионного. Так можно увеличить потоки кислорода и ионов лития в АС катода, а также значительно развить суммарное число контактов макропор с мезопорами. Однако с помощью методов компьютерного моделирования структуры и механизма функционирования АС катода удается убедительно показать, что принципиально невозможно одновременно стремиться к улучшению характеристик сразу двух перколяционных кластеров. Совершенствуя кислородный кластер, мы одновременно ухудшаем характеристики кластера ионного, и наоборот, улучшая ионный кластер, затрудняем процесс подачи молекул кислорода в АС катода.

Поскольку объем AC катода конечен и на 100% заполнен структурными элементами вышеперечисленных двух типов пор (макропорами и мезопорами), то при увеличении концентрации макропор характеристики кислородного кластера могут улучшиться, но при этом автоматически уменьшится доля объема AC катода, приходящаяся на материал с мезопорами. Это приводит к тому, что характеристики ионного кластера становятся хуже.

Что же надо делать, чтобы устранить присущие пока недостатки в работе катода при разряде и последующем заряжении ЛКА? Необходимо вести поиск таких новых структур АС катода, в которых каналы подачи кислорода и ионов лития были бы *взаимно независимы*. Только в этом случае можно одновременно порознь совершенствовать функционирование этих каналов и добиваться улучшения габаритных характеристик ЛКА. И цель данного исследования — продемонстрировать возможности предложенной нами в [12] качественно новой пористой структуры АС катода, обеспечивающей более высокие габаритные характеристики ЛКА.

#### РЕГУЛЯРНАЯ БИПОРИСТАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим предложенную нами модель структуры АС катода ЛКА. Она регулярна и бипориста. Изучаемая модель представлена на рис. 1. Она максимально проста. Имеется регулярный набор равновеликих крупных щелей толщиной б (эти "макропоры" не "зарастают" пероксидом лития. поэтому это постоянно действующий канал для подачи в катод кислорода на большую глубину). Щели разделены между собой монопористыми слоями толщиной 21, в мезопорах которых и происходит образование пероксида лития. С одной из сторон, назовем ее фронтальной, АС катода граничит с газовой фазой, с поступающим из нее в катод кислородом, с противоположной, тыльной стороны АС катода граничит с электролитной камерой.

Все поры в катоде — и крупные, и мелкие полностью заполнены электролитом — растворителем с ионами лития. В начальный момент процесса разряда ЛКА концентрация кислорода в электролите, находящемся в порах, нулевая. Затем начинается диффузионное проникновение кислорода в щели с последующим поступлением его в мезопоры пористых слоев. Будем полагать, что толщина пористого катода L, его высота H = 1 см (рис. 1).

Поясним теперь, каковы преимущества предложенной нами модели AC катода. Кислород попадает в AC катода по щелям, образование пероксида лития идет в пористых слоях. При этом функционирование каналов подачи кислорода по щелям и ионов лития по пористым слоям происходит совершенно независимо друг от друга. Увеличивая ширину щели δ, можно увеличить количество кислорода, подаваемого в AC катода.

Еще можно по желанию развивать поверхность встречи кислорода в щелях с мезопорами в монопористых слоях. АС катода теперь представляет собой набор однотипных элементарных ячеек — щели и два примыкающих к ним монопористых полуслоя.

Размер каждой ячейки  $\delta$  + 2l, а поверхность в ней, на которой молекулы кислорода из щели могут попасть в поры полуслоя 2HL, таким образом,



**Рис. 1.** Регулярная бипористая модель структуры активного слоя катода литий-кислородного аккумулятора. Имеет место регулярное чередование пористых слоев толщиной 2l, разделенных шелями размером  $\delta$ . Толщина активного слоя L, его высота H = 1 см.

полная удельная поверхность, приходящаяся на 1 см<sup>2</sup> видимой поверхности AC катода, равна, очевидно,  $2HL/(\delta + 2l)$ . Если, допустим, толщина AC катода L = 1 см, H = 1 см, ширина ячеек  $\delta = 1$  мкм, толщина полуслоя l = 5 мкм, то удельная приведенная поверхность встречи "газовой" среды (пространство щелей) с мезопорами будет равным  $2/(11 \times 10^{-4}) = 1818$  см.

### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ В АКТИВНОМ СЛОЕ КАТОДА

В представленной на рис. 1 модели AC катода совершаются два процесса — диффузия растворенного в электролите кислорода по щелям и процесс образования пероксида лития в мезопорах монопористых слоев. Вывод уравнений, описывающих эти два процесса по отдельности, был выполнен в [12] и основан на системе уравнений.

Полагаем, что в начальный момент (при  $t^* = 0$ ) все щели в катоде и все поры в пористых слоях свободны от растворенного в электролите кислорода. Обозначим через  $a = a^*/c_0$  – приведенную концентрацию кислорода в электролите в щелях, где  $c_0$  – растворимость кислорода в электролите. Тогда в области приведенных координат  $0 \le x = x^*/L \le 1$  в начальный момент в щелях

$$a = 0$$
 при  $0 < x \le 1$ . (3)

При этом на фронтальной поверхности AC катода в любой момент времени имеет место условие

$$a = 1$$
 при  $x = 0.$  (4)

А на тыльной стороне AC катода (при  $x^* = L$ ) в щелях положим

$$da/dx = 0 \quad \text{при} \quad x = 1. \tag{5}$$

После проведения процесса обезразмеривания диффузионное уравнение примет вид

$$da/dt = d^{2}a/d^{2}x - \tau I(x,t), \qquad (6)$$

где  $t = t^*/t^{**}$  — приведенное время, а  $t^{**} = L^2/D$  — характерное время для процесса диффузии в щелях,  $\tau = 2L^2/F\delta Dc_0$ , D — коэффициент диффузии кислорода в электролите, I(x, t),  $A/cm^2$  — габаритный ток, характеризующий расход кислорода в полуслоях (он будет определен позднее). Таким образом, процесс диффузии кислорода в щелях существенным образом зависит от процессов, идущих в двух пористых полуслоях.

Теперь рассмотрим процессы, идущие в пористых слоях. Будем рассматривать монопористую модель пористых слоев в ее простейшем варианте. А именно полагаем, что в пористом слое толщиной 2l с начальной пористостью  $g_0$  имеется набор извилистых непересекающихся капилляров с постоянным начальным радиусом  $r_0$ . Кислород (или воздух) поступает в два пористых полуслоя из щелей. Далее не очевидное, но важное замечание: считаем, что концентрация ионов лития в заполняющем поры катода электролите остается практически постоянной [13–15].

Трехступенчатый процесс образования пероксида лития (1) сложен, он еще недостаточно хорошо изучен экспериментально и теоретически. В целом этот процесс обычно характеризуют величиной константы, обозначим ее как k (ее размерность – см/с), которая в качестве коэффициента пропорциональности входит в выражение для потока расходуемого кислорода, идущего на создание пероксида лития. Отметим, что отсутствие возможности количественно оценивать константу k, знать ее точную численную величину для выбранного материала катода и типа электролита, который обеспечивает ионную проводимость, все это существенно препятствует проведению теоретических расчетов и практических оценок. Поэтому в дальнейшем мы будем величину k произвольно варьировать.

В начальный момент при  $t^* = 0$  все поры в пористых слоях полностью свободны от кислорода. Процесс образования в поре пероксида лития начинается лишь тогда, когда в том сечении щели, к которому примыкает данная пора, в электролите впервые возникает кислород. После этого начинается диффузия кислорода в пору, и в ней начинает совершаться образование пероксида лития.

Теперь введем для пор набор приведенных величин: приведенной координаты z = y/l, при этом координата z находится в пределах  $0 \le z = y/l \le 1$ . Так как в поры кислород может поступать только из щели, то если в данном сечении щели, к которому примыкает пора, концентрация кислорода a = 0 (кислород отсутствует), то во всех сечениях рассматриваемой поры выполняются условия:

$$r = r^*/r_0 = 1$$
 и  $c = c^*/c_0 = 0$  при  $0 < z \le 1$ , (7)

где r — приведенный радиус мезопоры (радиус поры  $r^*$  с накоплением в поре пероксида лития уменьшается), c — приведенная концентрация кислорода. При этом на фронтальной (примыкающей к щели) поверхности поры для концентрации имеем условие

$$c = a(x,t)$$
 при  $z = 0.$  (8)

А на тыльной стороне активного пористого полуслоя катода примем условие

$$dc/dz = 0 \quad \text{при} \quad z = 1. \tag{9}$$

Итак, считаем, что

$$t = t^*/t^{***}, \ r = r^*/r_0, \ z = y/l, \ c = c^*/c_0,$$
 (10)

где  $t^{***} = l^2/D[g_0]^{1/2}$  — характерное время для процесса образования пероксида в порах.

В системе двух взаимно согласованных процессов – диффузия с оттоком кислорода из щели и притоком кислорода в мезопоры, ведущего к образованию пероксида лития – мы имеем два характерных времени: большое для щели  $t^{**} = L^2/D$ и малое для пор  $t^{***} = l^2/D[g_0]^{1/2}$ . Однако процессы в щели и в порах идут одновременно, поэтому естественно взять за основу более значительное по величине характерное время  $L^2/D$ , полагая процесс образования пероксида лития в пористых полуслоях гораздо более быстрым процессом, нежели диффузия кислорода в щелях.

С учетом сказанного, для процессов, совершающихся в пористом слое (диффузия кислорода и его убыль в результате образования в мезопоре полуслоя нерастворимого пероксида лития), можно написать систему двух уравнений относительно двух главных переменных *с* и *r*:

$$d(r^{4/3}c)/dt = \alpha d(r^2 dc/dz) - 2\beta r^{1/3}c, \qquad (11)$$

$$dr/dt = -\gamma c \tag{12}$$

в них параметры α, β, γ имеют вид

$$\alpha = (L/l)^2 g_0^{1/2}, \quad \beta = kL^2/Dr_0, \gamma = k(3L^2 c_0/2Dr_0)(M_{\text{Li},0_2}/\rho_{\text{Li},0_2}),$$
(13)

где  $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}/\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$  – молярный объем, приходящийся на пероксид лития,  $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ , г/моль – его мольная масса и  $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ , г/см<sup>3</sup> – плотность Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Конечный итог расчетов — оценка изменений во времени t в зависимости от концентрации кислорода в щели a(x, t) величины габаритного тока I(x, t), его следует рассчитывать по формуле

$$I(x,t) = k[4Fg_0c_0l/r_0] \int (\text{от } z = 0 \text{ до } z = 1)$$
  
[ $r^{1/3}(x,z,t)c(x,z,t)]dz.$  (14)

А зависимость от времени количества накопленного в каждой элементарной ячейке заряда *Q* при окончании процесса разряда ЛКА можно рассчитать по формуле

$$Q = 2LHl^2 / D[g_0]^{1/2} \iint I(x,\tau) \text{ (or } t = 0 \text{ до } T)$$
  
$$d\tau (\text{ or } x = 0 \text{ до } x = 1) dx,$$
 (15)

где T — момент окончания процесса разряда, приведенное время разряда  $t^* = T/(l^2/D[g_0]^{1/2})$ .

Также следует рассчитать, как со временем меняется распределение концентрации a(x) по толщине щели и как меняется со временем по толщине щели распределение габаритного тока I(x, t).

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

При расчетах, проведенных в [12], в качестве растворителя был выбран тетраглим (ТГМ). Растворимость кислорода в нем  $c_0 = 4.43 \times 10^{-6}$  моль см<sup>-3</sup>, коэффициент диффузии  $D = 2.17 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. Другие параметры: начальный радиус мезопор в пористых слоях  $r_0 = 2$  нм, толщина АС катода L = 0.07 см, начальная пористость слоев 0.73,  $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ , г/моль = 45.8768 г моль<sup>-1</sup>, плотность пероксида лития  $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ , г/см<sup>3</sup> = 2.3, ширина щелей  $\delta = 1$  мкм, половина толщины пористого слоя l = 5 мкм.

Описание того, как во времени ведут себя два сопряженных диффузионных процесса (система уравнений (6) и (11), (12)) – задача сложная. Характерное время процесса диффузии в щелях катода  $t^{**} = L^2/D$  на порядки больше характерного времени процесса диффузии в пористых слоях  $l^2/D[g_0]^{1/2}$ . Поэтому при решении указанной системы уравнений для получения оценочных результатов можно прибегнуть к приближенному методу расчетов.

Считаем, что процесс диффузии совершается в пористых слоях, в сравнении с диффузией в щели, практически "мгновенно". И так как в любом сечении щели происходит, по мере заполнения щели кислородом, увеличение концентрации кислорода в электролите от 0 и выше, вплоть до 1, то вначале следует создать массив следующих данных. Постепенно увеличивая концентрацию кислорода от 0 до 1, каждый раз фиксировать возникающую при этом величину габаритного тока двух пористых полуслоев (пространство элементарной ячейки катода с регулярной бипористой структурой).

Решение уравнений проводилось последовательно дискретными временными шагами. Для каждого интервала времени, процесс диффузии кислорода в пористых полуслоях и процесс заполнения кислородом щели можно рассматривать последовательно. Алгоритм численного решения выполняли следующим образом:

1. Выбирали достаточно малый интервал  $\Delta t_1$  безразмерного времени, ток полагали I = 0 (согласно начальным условиям), численно решали уравнение (6) и определяли распределение концентрации  $a(x, t_1)$  вдоль щели, удовлетворяющее граничным условиям (4), (5) и начальному условию (3).

2. Пространство щели разделено на N областей, каждое шириной  $\Delta x = 1/N$ , в пределах каждой из которых  $a(x_i, t_1)$ , взятое в середине данной области, задает граничное условие (17) на фронтальной поверхности полуслоя.

3. Для каждой цилиндрической поры, имеющей контакт со щелью в точке  $x_i$  (i = 1...N), решаем уравнения (11)–(12), предварительно преобразовав их к виду:

$$\frac{\partial}{\partial t}c_{i}(z,t) = r_{i}(z,t)^{2/3}\frac{\partial^{2}c_{i}(z,t)}{\partial z^{2}} + \frac{2}{r_{i}(z,t)^{1/3}} \times \frac{\partial r_{i}(z,t)}{\partial z}\frac{\partial c_{i}(z,t)}{\partial z} + \frac{c_{i}(z,t)\left(\beta - \frac{4}{3}\gamma c_{i}(z,t)\right)}{r_{i}(z,t)}, \quad (16)$$
$$\frac{\partial}{\partial t}r_{i}(z,t) = -\gamma c_{i}(z,t), \quad \frac{\partial}{\partial z}r_{i}(z,t) = v_{i}(z,t)$$

с граничными условиями:

$$c_{i}(0,t) = a^{*}(x_{i}^{*},t), \quad \frac{\partial}{\partial z}c_{i}(1,t) = 0,$$
  

$$v_{i}(1,t) = 0 \quad (0 \le t \le t_{1})$$
(17)

и начальными условиями:

$$c_i(z,0) = 0; \quad r_i(z,0) = 1; \quad (0 \le z \le 1).$$
 (18)

4. Найдя распределения величин  $c_i(z, t_1)$  и  $r_i(z, t_1)$ в поре, вычисляем значение габаритного тока  $I(x_i, t_1)$ в каждой поре и путем сплайн-интерполяции определяем функцию  $I(x, t_1)$  согласно формуле (14). На этом 1-й шаг вычислений завершается.

5. Далее, на каждом очередном интервале  $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$  решается уравнение (6) уже с учетом габаритного тока, а начальными условиями для амплитуд служат значения  $a(x_i, 0) = a(x_i, t_{n-1})$ , полученные на предыдущем шаге.

6. Затем находим распределение концентрации  $c_i(z, t_n)$  и радиусов пор  $r_i(z, t_n)$  в момент времени  $t_n$ , решая систему уравнений (16) для каждой *i*-й поры с начальными условиями:

$$c_i(z,0) = c_i(z,t_{n-1}); \quad r_i(z,0) = r_i(z;t_{n-1}).$$
 (19)

Вычисляем габаритный ток  $I(x, t_n)$  и повторяем численное решение для следующего интервала времени.

**Таблица 1.** Зависимость габаритных характеристик при разряде ЛКА с регулярной бипористой моделью активного слоя катода от константы процесса расхода кислорода k

<i>k</i> , см/с	<i>C</i> , Кл/см <sup>2</sup>	<i>t</i> , c	<i>i</i> , мА/см <sup>2</sup>
$10^{-7}$	240.1	21136	16.1
$10^{-6}$	397.7	9900	82.7
$10^{-5}$	537.7	6500	152.7

Когда радиус  $r_i(0, t)$  устья поры становится меньше 0.1, считаем ее неактивной, не дающей вклад в габаритный ток, и потому исключаем ее из рассмотрения. Процесс вычисления габаритного тока и остальных параметров заканчивается, когда "закрывается" последняя (*N*-я) система пор. Это означает, что процесс разряда ЛКА завершен.

Численное решение дифференциальных уравнений в частных производных (6), (16) проводили с помощью математического пакета Maple [16, 17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В работе [18] для АС катода ЛКА с растворителем пропиленкарбонатом была проведена оценка порядка величин параметра k. Результат —  $k = 1.025 \times 10^{-8}$  см/с. Однако следует оговориться, что, скорее всего, приемы, примененные в [18] для оценки величины параметра k, непригодны для АС катода с регулярной бипористой моделью.



**Рис. 2.** Зависимость от времени разряда катода ЛКА величины габаритного тока *I* в отдельной элементарной ячейке (щель плюс два примыкающих к ней пористых полуслоя). k, см/с:  $1 - 10^{-5}$ ,  $2 - 10^{-6}$ ,  $3 - 10^{-7}$ .

Исходя из этого, для катода с регулярной бипористой структурой в работе [12] достаточно произвольно было выбрано три значения для параметра  $k: 10^{-7}, 10^{-6}$  и  $10^{-5}$  см/с. Результаты проведенных в [12] расчетов представлены в табл. 1. В первом столбце табл. 1 выбранный набор значений параметра k, во втором — величины соответствующих удельных емкостей, в третьем — продолжительность времени разряда ЛКА, примерно от 2 до 6 ч, очевидно, что при уменьшении k это время может только расти. И в четвертом столбце даны примерные плотности тока, необходимые для проведения разряда.

Плотности тока в межэлектродном пространстве ЛКА і оценивали следующим образом. На рис. 2 показано, как во времени для катодов с тремя значениями параметра k в каждой отдельной элементарной ячейке АС катода с регулярной бипористой структурой растет габаритный ток I (количество образующегося в ячейках пероксида лития, формула (14)). Видно, что в начальные моменты разряда габаритный ток стремительно растет, так как по мере быстрого проникновения кислорода в щель в создание пероксида лития вовлекается все большее и большее количество пор в пористых слоях. Затем габаритный ток достигает своего максимума. А из-за последующего возрастающего "зарастания" пор в пористых слоях начинается неизбежный спад габаритного тока до нуля.

Выберем в качестве ориентира для оценки величины плотности тока *i* максимумы на кривых рис. 2. Затем принимаем, что  $i = I_{max}$ , толщина AC катода L = 0.07 см, а также то, что на квадратном сантиметре AC размещается  $1/(\delta + 2l) = 1/(1 + 10) \times 10^{-4}$  ячеек. С учетом этих допущений получим, например, для кривой *l* на рис. 2 (у нее максимум плотности тока равен ~2.4 мA/см<sup>2</sup>) такой результат:  $i = 2.4 \times 10^{-3} \times 0.07 \times 1/11 \times 10^{-4} = 152.7$  мA/см<sup>2</sup>. Данные последнего столбца в таблице 1 показывают, что AC катода со структурой регулярной бипористой модели способен значительно (на порядки) увеличить плотности тока в ЛКА.

Все главные параметры регулярной бипористой модели – толщина AC L = 0.07 см, ширина щели  $\delta = 1$  мкм, толщины пористых полуслоев l == 5 мкм, начальные радиусы пор в пористых слоях  $r_0 = 2$  нм, а также значения параметра k при расчетах, результаты которых были собраны в табл. 1, выбраны нами произвольно. Представляется, что наибольшее для функционирования AC катода ЛКА значение имеют два параметра структуры AC – радиус пор в монопористых слоях  $r_0$  и толщина пористых полуслоев l. Будем варьировать эти два параметра, оставив неизменными значения для величин L,  $\delta$  и положив вначале для определенности, что  $k = 10^{-6}$  см/с. Это необходимо для оценки влияния радиусов пор и толщины

*С*, Кл/см<sup>2</sup>

735

730

725

720

715

710

705

2.0

**Рис. 3.** Регулярная бипористая модель. Зависимость емкости активного слоя катода ЛКА от размеров начального радиуса пор  $r_0$  в пористых слоях. Остальные параметры активного слоя катода: L = 0.07 см,  $\delta = 1$  мкм,  $k = 10^{-6}$  см/с, l = 5 мкм.

слоя на величину удельной емкости *C*, Кл/см<sup>2</sup> при разряде ЛКА.

Таким образом, так же, как это было при расчетах, выполненных в [12], вначале принимаем l = 5 мкм, а  $r_0$  будет произвольно варьироваться в окрестностях значения  $r_0 = 2$  нм. Затем проведем расчеты для емкости катода C, Кл/см<sup>2</sup>. Результат этих расчетов представлен на рис. 3. Видно, что варьирование радиуса пор при фиксированном значении параметра l = 5 мкм дает возможность для роста емкости. Для радиуса  $r_0 = 2$  нм на рис. 3 емкость примерно такая, как и в табл. 1 – 395.36 Кл/см<sup>2</sup>, а вот для  $r_0 = 1.3$  нм емкость возрастает до величины C = 463.94. Видно, что при отклонении радиуса пор от значения  $r_0 = 1.3$  вправо или влево емкость катода начинает быстро снижаться.

Будем по-прежнему варьировать величину радиуса и дополнительно изменим толщину AC, пусть *l* будет на этот раз не 5 мкм, как в [12], а 15 мкм (рис. 4). В этом случае на *C*,  $r_0$  – кривой максимум наблюдается при  $r_0 = 2.5$  нм. При достижении этого максимума имеется более высокое значение емкости *C* = 738.23 Кл/см<sup>2</sup>, чем *C* = = 463.94 Кл/см<sup>2</sup>, как это показано на рис. 3.

Рассмотрим, к чему приведет увеличение толщины пористого полуслоя. Увеличим ее до l = 25 мкм. И вновь будем варьировать величину начального радиуса пор. Результат этих новых расчетов представлен на рис. 5. Кривая на рис. 5 имеет максимум, на этот раз уже в точке  $r_0 = 6$  нм. Однако мак-



2.3

2.4

 $r_0$ , HM

2.6

2.7

2.5

2.2

2.1

симальная величина емкости на рис. 5 по сравнению с данными рис. 4 стала ниже и составляет C =685.58 Кл/см<sup>2</sup> (C = 738.23 Кл/см<sup>2</sup> на рис. 4). Чтобы исключить негативное снижение емкости, изменим тактику подбора параметров  $r_0$  и *l*. Зафиксируем величину начального радиуса пор  $r_0$  и будем наращивать толщины пористых слоев *l*.

Будем считать, что  $r_0 = 2.5$  нм (точка максимума кривой на рис. 4), а толщину пористых слоев будем постепенно увеличивать. Результат этих расчетов представлен на рис. 6. В этом случае кривая имеет максимум в точке l = 30 мкм, который свидетельствует, что дальнейшее увеличение толщины AC катода ЛКА уже не имеет смысла. Кроме того, видно, что на рис. 6 при l = 15 мкм мы имеем, как это и должно было быть, то же значение емкости, которое было максимумом на рис. 4. Главная особенность рис. 6 состоит в том, что для емкости AC катода ЛКА на этот раз получено наибольшее значение – C = 1117.0 Кл/см<sup>2</sup>.

До сих пор при расчетах предполагали, что параметр  $k = 10^{-6}$  см/с. Увеличим эту величину на порядок, до значения  $k = 10^{-5}$  см/с, и проведем расчет на одном примере при l = 25 мкм, а величину начального радиуса пор  $r_0$  будем произвольно варьировать. Результаты расчетов представлены на рис. 7. Вновь наблюдается кривая с максимумом, который свидетельствует, что нет необходимости для дальнейшего увеличения радиуса пор. Удивительным на рис. 7 является то, что максимум емкости теперь приходится на очень





**Рис. 5.** Регулярная бипористая модель. Зависимость емкости активного слоя катода ЛКБ от размеров начального радиуса пор  $r_0$  в пористых слоях. Остальные параметры активного слоя катода: L = 0.07 см,  $\delta = 1$  мкм,  $k = 10^{-6}$  см/с, l = 25 мкм.

большие радиусы мезопор  $r_0 = 45$  нм! И величина удельной емкости опять принимает очень большое значение. При  $r_0 = 45$  нм и l = 25 мкм емкость составляет 956.42 Кл/см<sup>2</sup>. Величины получаемых при разряде ЛКА емкостей, видимо, можно еще значительно увеличить. Действительно, не существует никаких ограничений на толщину АС катода *L*. До сих пор мы полагали L = 700 мкм. Видимо, если взять величину L = 1 см, скорее всего, величина емкости при этом возрастет.

Проведенные расчеты указывают на необходимость оптимизации набора из пяти параметров – L,  $\delta$ , l,  $r_0$  и k. Это самостоятельная большая и трудная задача. Не только потому, что она потребует большого расхода машинного времени, но может возникнуть ряд ограничений на величину параметров, подлежащих оптимизации. К примеру, для обеспечения больших потоков ионов лития будут необходимы значительные величины толщин пористых слоев (регулярная бипористая модель), а получаемая при оптимизации величина lбудет рекомендовать не столь значительные толщины пористых слоев для получения больших величин емкости катода при разряде.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для создания AC катодов ЛКА испробовано огромное количество композиций различных материалов. Однако пока экспериментально полученные габаритные характеристики ЛКА все же продолжают оставаться низкими. Ведутся и попытки компьютерного моделирования процессов



**Рис. 6.** Регулярная бипористая модель. Зависимость емкости активного слоя катода ЛКА от размеров полутолщины пористых слоев *l*. Остальные параметры активного слоя катода: L = 0.07 см,  $\delta = 1$  мкм,  $k = 10^{-6}$  см/с,  $r_0 = 2.5$  нм.

в ЛКА. Результаты модельных расчетов показывают, что в целях оптимизации процесса образования пероксида лития необходимо выполнение ряда условий. В [9], к примеру, прямо указывается, что для структуры АС катода надо стремиться к увеличению общей пористости. Общая удель-



**Рис.** 7. Регулярная бипористая модель. Зависимость емкости активного слоя катода ЛКА от размеров начального радиуса пор  $r_0$  в пористых слоях. Остальные параметры активного слоя катода: L = 0.07 см,  $\delta = 1$  мкм,  $k = 10^{-5}$  см/с, l = 25 мкм.

ная поверхность пор должна составлять величину  $3.5-4.5 \times 10^6$  см<sup>-1</sup>. В распределении пор по размерам должны присутствовать два пика групп пор с размерами 7–8 нм для мелких пор и 33–110 нм для пор крупных.

Однако, на наш взгляд, даже при выполнении всех этих и подобных им рекомендаций. что. впрочем, сделать практически совсем не просто, габаритные характеристики ЛКА вряд ли удастся существенно изменить. Возникшие здесь трудности носят органический характер и в рамках принятой ныне практики конструирования АС катода ЛКА не могут быть преодолены. Необходим новый взглял на старые проблемы. Слелует признать, что пока нет возможности совершенствовать работу каналов подачи в АС катода кислорода и ионов лития независимо. При попытке улучшить функционирование любого из этих двух каналов ухудшается работа другого канала. И не видно возможности, как можно преодолеть эти принципиальные трудности.

Поэтому и предлагается для АС катода ЛКА новая модель структуры — регулярная бипористая модель. Ее основное достоинство состоит в том, что в ней каналы подачи в АС катода кислорода и ионов лития разъединены, никак не зависят друг от друга. И это позволяет совершенствовать характеристики сразу двух каналов, независимо. Что все это дает? В данной статье после проведения серии компьютерных расчетов показано, что удается увеличить плотность тока от величин порядка десятых долей мА/см<sup>2</sup> (при прежних методах создания структур АС катодов) до десятков мА/см<sup>2</sup>. И поднять емкость катодов ЛКА при разряде в АС катода с регулярной бипористой моделью от прежних десятков  $K_{J}/c_{M}^{2}$  до величин  $C \sim$ ~ 1000 Кл/см<sup>2</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Abraham K.M. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1.
- 2. Bruce P.G. // 2012. V. 11. P. 19.
- 3. Tran C. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 2057.
- 4. Yang X.-h., He P., Xia Y.-y. // 2009. V. 11. P. 1127.
- 5. Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. // J. Physical Chemistry C. 2009. V. 113. P. 20127.
- Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. // J. Physical Chemistry C. 2010. V. 114. P. 9178.

- Ma Z., Yuan X., Li L., Ma Z-F., Wilkinson D.P., Zhang L., Zhang J. // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 2144.
- Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Корчагин О.В., Трипачев О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2017. Т. 53. С. 3. [Tarasevich M.R., Andreev V.N., Korchagin O.V., Tripachev O.V. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. P. 1].
- Pan W., Yang X., Bao J., Wang M. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. E3499.
- Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2018. № 4-6. С. 95. [Chirkov Yu.G., Andreev V.N., Rostokin V.I., Bogdanovskaya V.A. // Alternative Energy and Ecology (ISJAEE) (In Russian). 2018. № 4-6. Р. 95].
- Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы, М.: Эдиториал УРСС, 2011. 112 с. [*Tarasevich Yu.Yu.* Percolation: Theory, Applications, Algorithms (In Russian). Moscow: Editorial URSS, 2011].
- 12. Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А. // Электрохимия. 2019, в печати. [Chirkov Yu.G., Andreev V.N., Rostokin V.I., Bogdanovskaya V.A. // Russ. J. Electrochem., 2019, In press.]
- 13. Sandhu S., Fellner J., Brutchen G. // J. Power Sources. 2007. V. 164. P. 365.
- Dabrowski T., Struck A., Fenske D., Maaß P., Colombi Ciacchi L. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. A2796–A2804.
- Read J., Mutolo K., Ervin M., Behl W., Wolfenstine J., Driedger A., Foster D. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A1351.
- 16. Эдвардс Ч.Г., Пенни Д.Э. Дифференциальные уравнения и краевые задачи: моделирование и вычисление с помощью Mathematica, Maple и MATLAB, 3-е издание. Киев: Диалектика-Вильямс, 2007 [Edwards C.H., Penny D.E. Differential Equations and Boundary Value Problems: Computing and Modeling (3rd Ed.), Moscow, 2008].
- Голоскоков Д.П. Уравнения математической физики. Решение задач в системе Maple, С-Пб: Питер, 2004. 539 с. [Goloskokov D.P. Equations of mathematical physics. Solving problems in *the Maple system* (In Russian). St. Petersburg: Peter, 2004. 539 p.].
- Богдановская В.А., Андреев В.Н., Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Емец В.В., Корчагин О.В., Трипачев О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 549. [Bogdanovskaya V.A., Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Yemetz V.V., Korchagin O.V., Andreev V.N., Tripachev O.V. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. P. 1015].