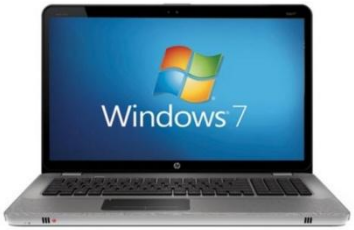
В сотрудничество с
проф. Dr. J. Kortus

В сотрудничестве с
проф. Dr. H.J. Seifert

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ИНТЕРКАЛЯЦИИ/ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ В СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦАХ КАТОДА ЛИТИЕВЫХ БАТАРЕЙ

С.Н. Поляков

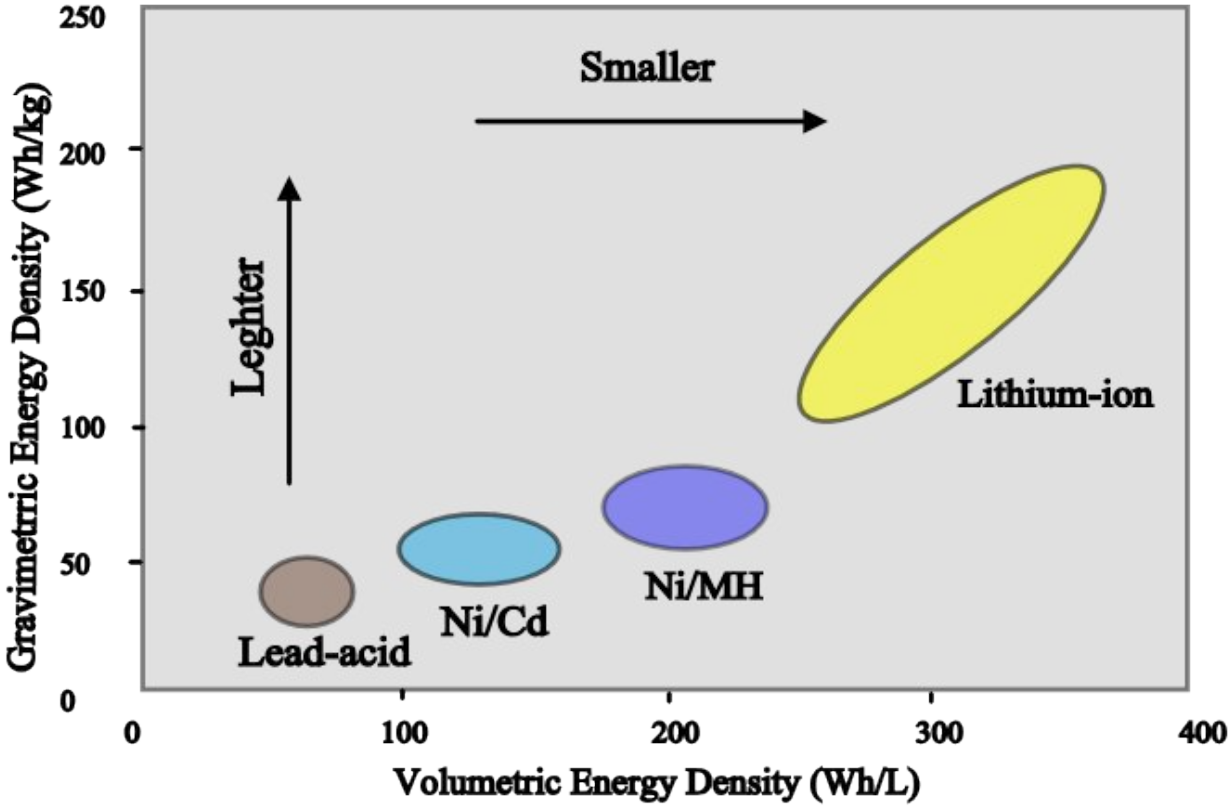
Мировое производство и области применения



Современные материалы катода литиевых аккумуляторов

Материал электрода	Средняя разность потенциалов	Удельная емкость	Удельная энергия
$LiCoO_2$	3.7 V	140 mA·h/g	0.518 kW·h/kg
$LiMn_2O_4$	4.0 V	100 mA·h/g	0.400 kW·h/kg
$LiNiO_2$	3.5 V	180 mA·h/g	0.630 kW·h/kg
$LiFePO_4$	3.3 V	150 mA·h/g	0.495 kW·h/kg
Li_2FePO_4F	3.6 V	115 mA·h/g	0.414 kW·h/kg
$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	3.6 V	160 mA·h/g	0.576 kW·h/kg
$Li(Li_aNi_xMn_yCo_z)O_2$	4.2 V	220 mA·h/g	0.920 kW·h/kg

Сравнительные характеристики удельной и объемной плотности энергии различных аккумуляторных систем[*]



[*] A. Manthiram, Lithium batteries, Edited by Gholam-Abbas Nazri, USA, Springer, 2009.

Принцип работы

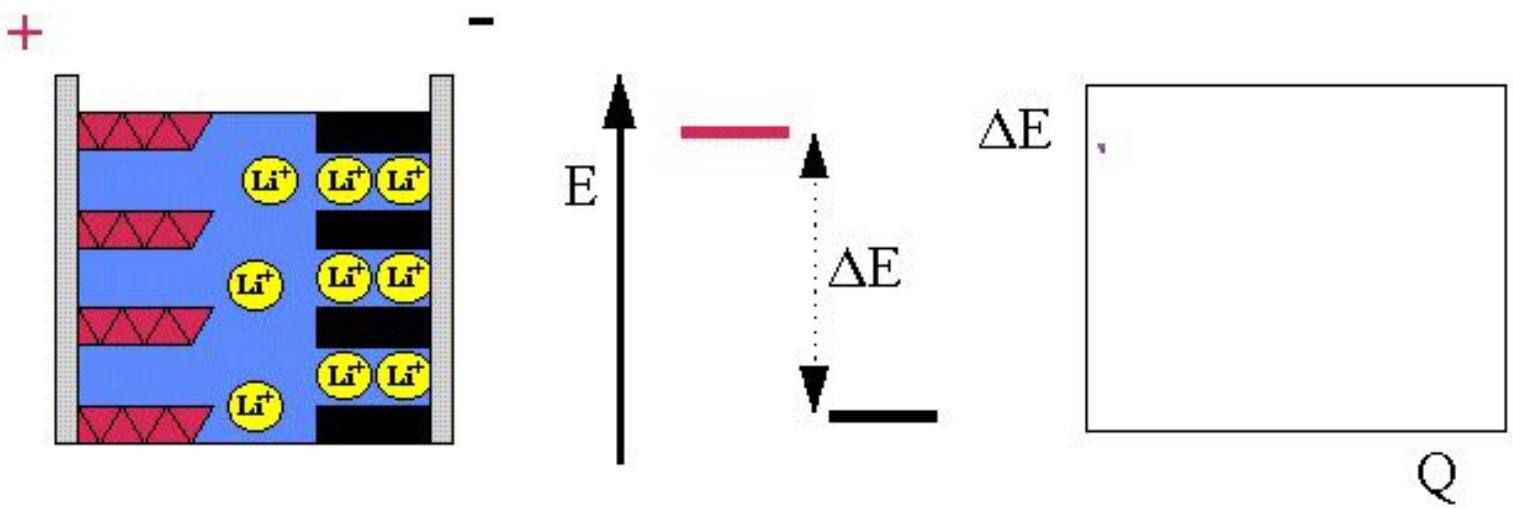
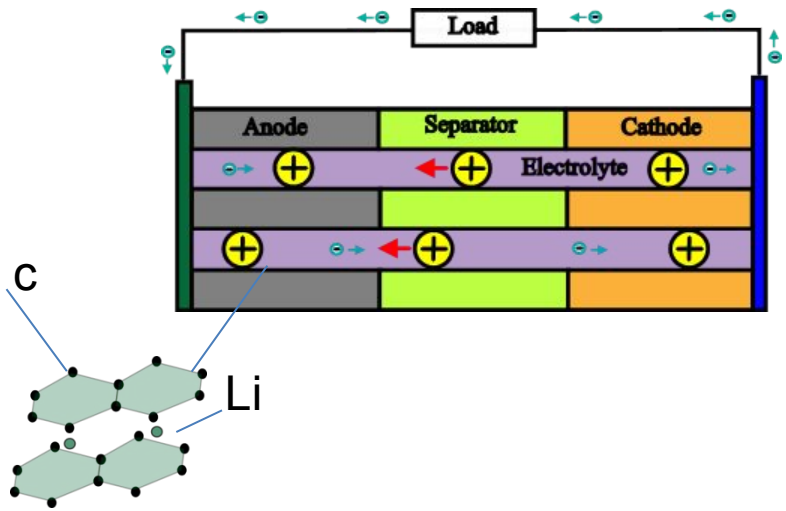
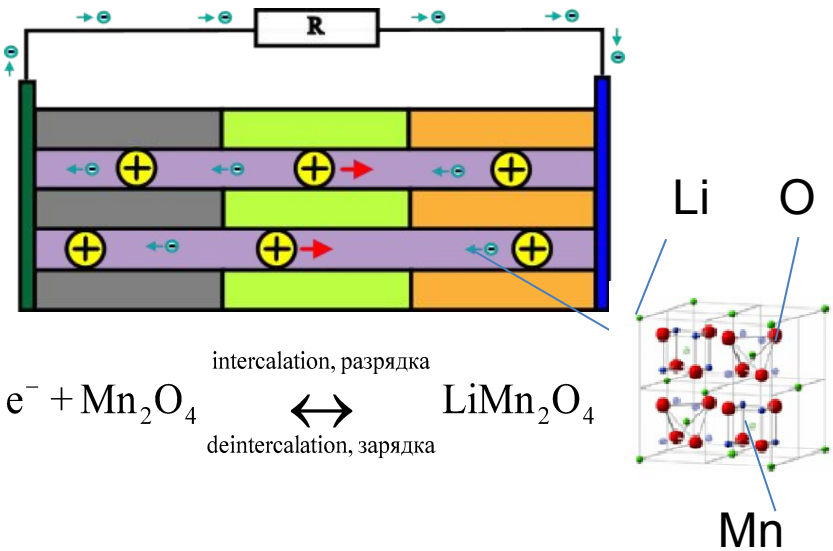


Иллюстрация процесса зарядки/разрядки в элементарной ячейке литиевого аккумулятора

Зарядка (de-intercalation)



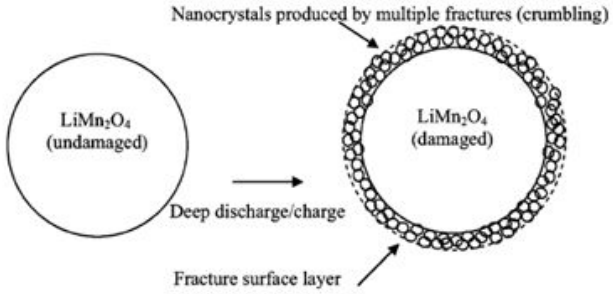
Разрядка (intercalation)



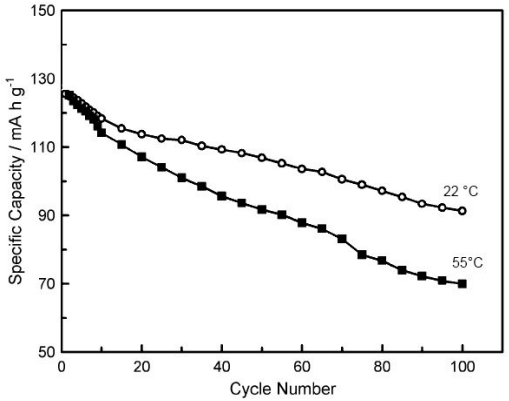
$$Li^{+} + e^{-} + Mn_2O_4 \underset{\text{deintercalation, зарядка}}{\overset{\text{intercalation, разрядка}}{\leftrightarrow}} LiMn_2O_4$$

$$LiMn_2O_4 + C_6 \leftrightarrow Li_{1-x}Mn_2O_4 + Li_xC_6$$

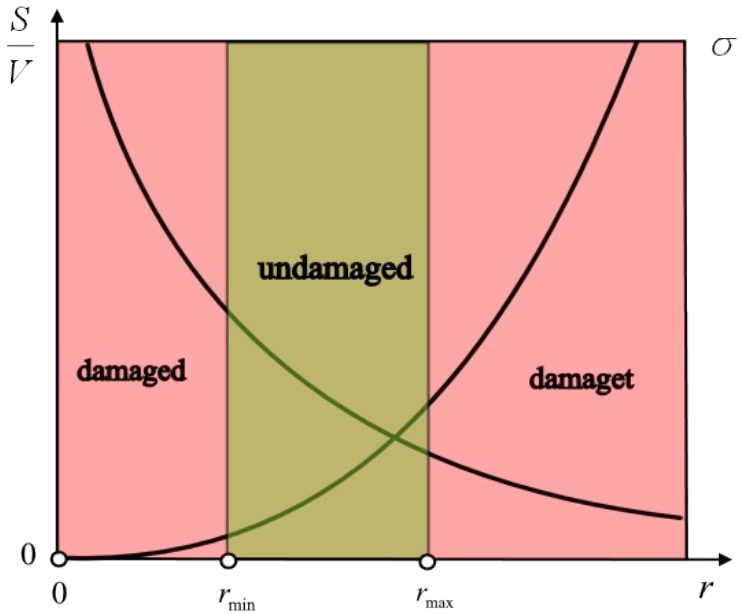
Проблема циклической стабильности (снижение функциональных свойств катодного материала)



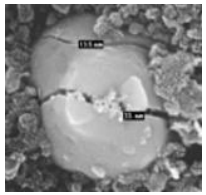
Выкрашивание поверхностного слоя частиц (химическая коррозия) [**]



Циклической нестабильность $LiMn_2O_4$ [***]



Рациональное распределения размера частиц катодного электрода



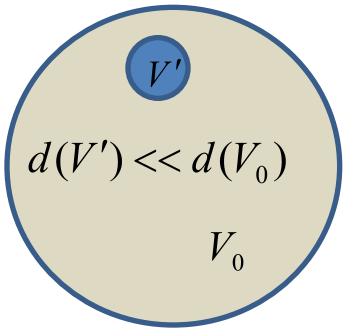
Циклическое разрушение [*]

[*] J. of Power Sources 140 (2005) 125-128

[**] J. of Power Sources 143 (2005) 203-211

[***] Solid State Ionics 167 (2004) 237-242

Термодинамика процесса интеркаляции и деинтеркаляции по теории Ларше-Кана



$$dG = -sdT - V'\varepsilon_{ij}d\sigma_{ij} + \mu_{Li}V'dc_{Li} \qquad (1)$$

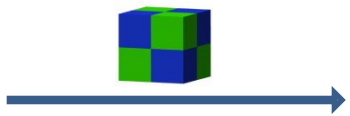
Соотношение Максвелла

$$\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial c_{Li}} = -\frac{\partial \mu_{Li}}{\partial \sigma_{ij}} \qquad (2)$$

Тензор деформации

$$\eta_{ij} = \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial c_{Li}}$$

Кубическая ячейка $LiMn_2O_4$



$$\eta_{ij} = \alpha\delta_{ij} \qquad (3)$$

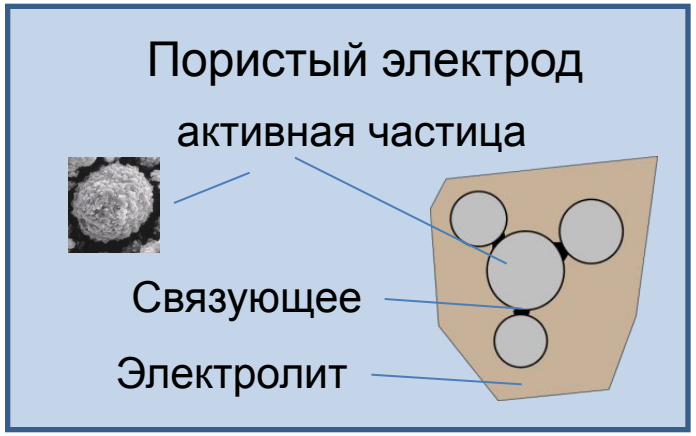
$\alpha = \Omega/3$ - для малых деформаций, где $\delta_{ij} = \begin{cases} 0, i \neq j \\ 1, i = j \end{cases}$

$\Omega = \Omega(c_{Li}, T)$ - парциальный молярный объем лития в базисной решетке

$$\mu_{Li}(\sigma_{ij}, c_{Li}) = \mu_{Li}(0, c_{Li}) - \Omega\sigma_h \qquad (4)$$

$\sigma_h = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ - гидростатическое напряжение

Кинетика ионов лития в электроде



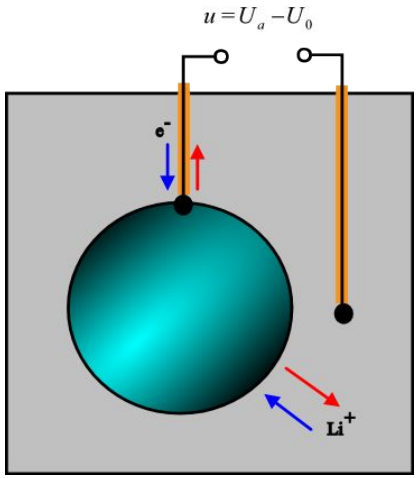
$J_{Li} = -c_{Li} M_{Li} \nabla \mu_{Li}$ - плотность потока ионов Li

M_{Li} - подвижность ионов Li

$$J_{Li} = -c_{Li} M_{Li} \left[\nabla \mu_{Li}(0, c_{Li}) - \Omega \nabla \sigma_h \right] \quad (5)$$

Введем $D_{Li} = c_{Li} M_{Li} \dfrac{\partial \mu_{Li}(0, c_{Li})}{\partial c_{Li}}$

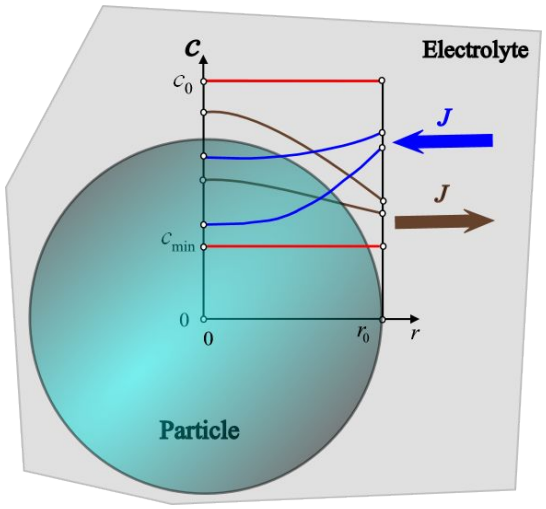
Кинетическая модель активной частицы



$$\frac{\partial c_{Li}}{\partial t} = \nabla D_{Li} \nabla c_{Li} - \nabla \left(c_{Li} M_{Li} \Omega \nabla \sigma_h \right) \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} \left[(1+\nu)\sigma_{ij} - \nu \sigma_{kk} \right] + \alpha (c_{Li} - c_0) \delta_{ij} \quad (7)$$

Диффузия литиевых ионов в сферической частице активного материала



$$\frac{\partial c_{Li}}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\nabla\left(r^2 D_{Li}\right)\nabla c_{Li} - \nabla\left(c_{Li} M_{Li} \Omega \nabla \sigma_h\right) \quad (8)$$

$$J = -D_{Li}\frac{\partial c_{Li}}{\partial r}(r_0, t) = \frac{j}{F} \quad (9)$$

Уравнением Батлера - Фолмера

$$j = j_0\left\{\exp\left(\frac{(1-\beta)F(U_0 - U_a)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta F(U_0 - U_a)}{RT}\right)\right\} \quad (10)$$

где *j* – плотность заряда ионов на поверхности частицы, *F* – константа Фарадея

$j_0 = Fkc_l^{1-\beta}c_\theta^{1-\beta}c_s^{\beta}$ - плотность обменного тока, $\beta = 0.5$ - коэффициент симметрии

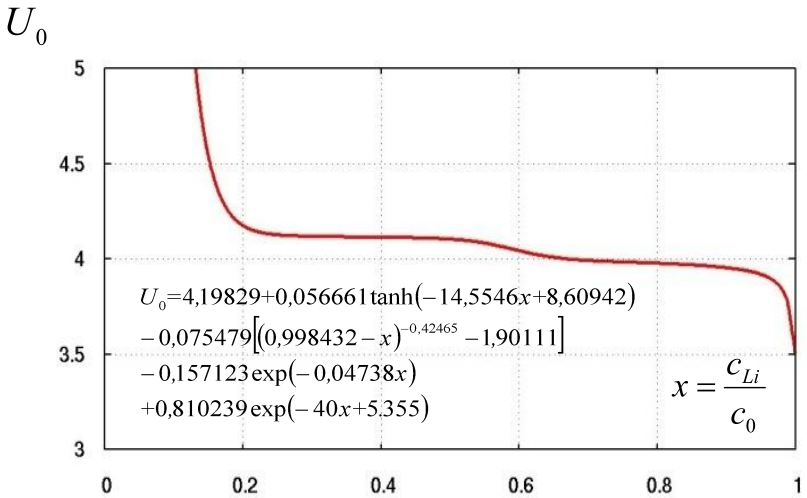
U_0, U_a – равновесный потенциал и зарядки/разрядки батареи, соответственно

T,R – температура и универсальная газовая постоянная

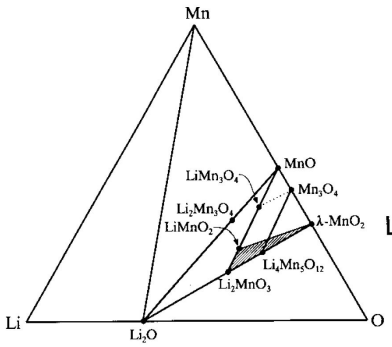
Равновесный потенциал электрода (РПЭ)

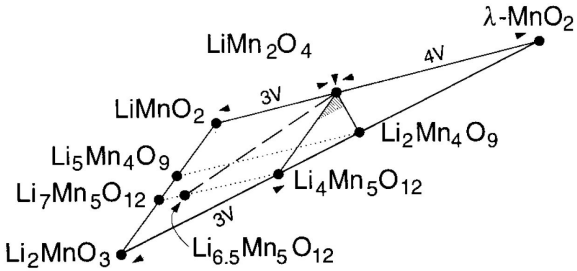
$$U_0(c_{Li},T) = -\frac{\mu_{LiMn_2O_4}(c_{Li},T) - \mu_{Li}(T)}{F} \qquad (11)$$

Эксперимент [*]



Calphad-Метод [**]





[**] J. Electrochem. Soc., 143, 1890 (1996)

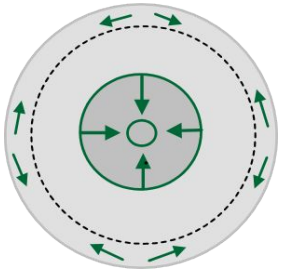
[*] Solid State Ionics, 69 (1994) 59.

Интеркаляционные/деинтеркаляционные механические напряжения в сферической частице

Зарядка

внешние слои - сжатие

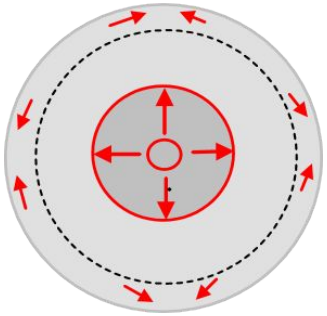
внутренние слои - расширение



Разрядка

внешние слои - сжатие

внутренние слои - расширение



$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{2}{r}(\sigma_r - \sigma_t) = 0 \qquad (12)$$

$$\sigma_t(r=0) = \sigma_r(r=0)$$

$$\sigma_r(r=r_0) = 0$$

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E}(\sigma_r - 2\nu\sigma_t) + \alpha(c_{Li} - c_0) \qquad (13)$$

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E}(\sigma_t - \nu(\sigma_t + \sigma_r)) + \alpha(c_{Li} - c_0) \qquad (14)$$

E - модуль упругости Юнга

ν - коэффициент Пуассона

Диффузия в механически напряженной сферической частице активного материала

$$\sigma_r(r) = \frac{2\alpha E}{1-\nu}\left[p(r_0) - p(r)\right] \quad (15) \qquad \sigma_t(r) = \frac{\alpha E}{1-\nu}\left[2p(r_0) + p(r) - (c - c_0)\right] \quad (16)$$

$$\sigma_h(r) = (\sigma_r + 2\sigma_t)/3 = \frac{2\alpha E}{3(1-\nu)}\left[3p(r_0) - (c - c_0)\right] \quad (17) \qquad p(r) = \frac{1}{r^3}\int_0^r (c_{Li} - c_0) r^2 dr$$

$$\frac{\partial \sigma_h}{\partial r}(r) = -\frac{2\alpha_{Li} E}{3(1-\nu)}\frac{\partial c_{Li}}{\partial r}$$

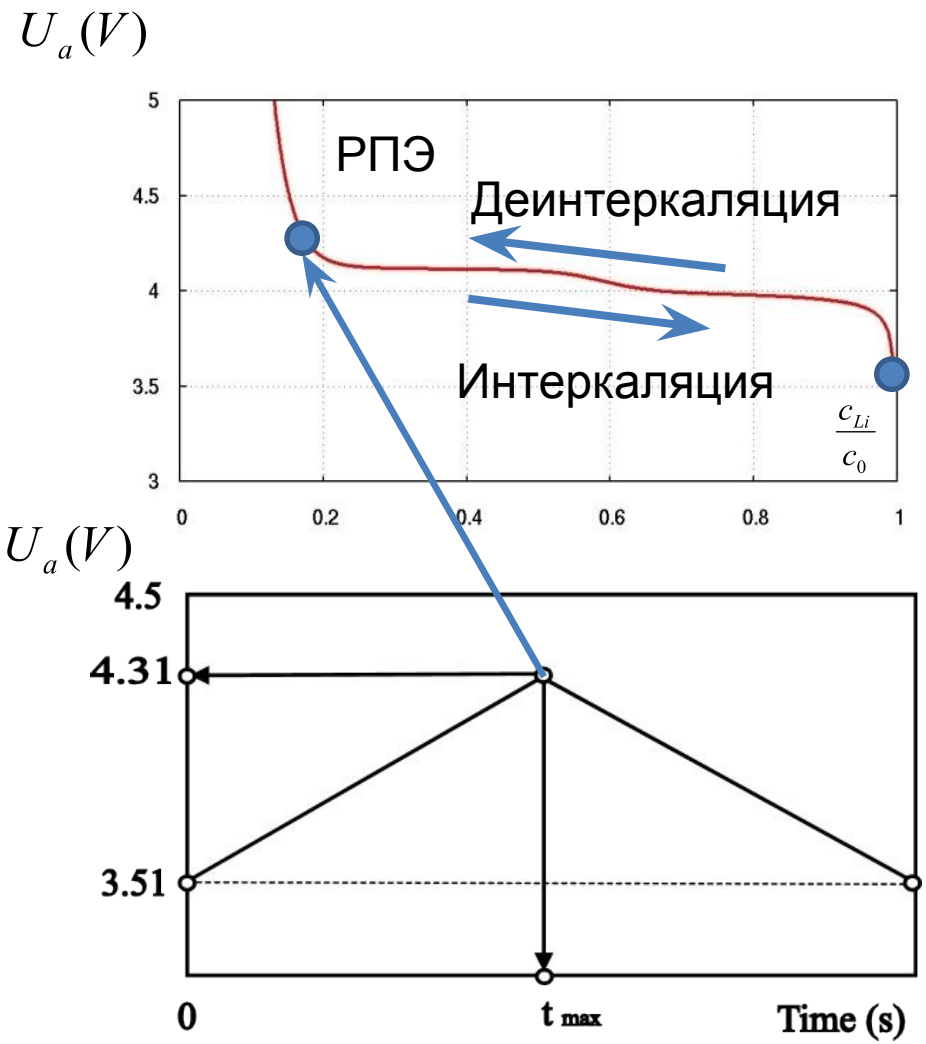
(5)

$$\theta = \frac{2\Omega_{Li}^2 E}{9(1-\nu)} M_{Li}$$

$$J_{Li} = -c_{Li} M_{Li} \nabla \mu_{Li} = -(D + c_{Li}\theta)\frac{\partial c_{Li}}{\partial r}$$

(18)

Свойства $LiMn_2O_4$ и параметры процесса интеркаляции/деинтеркаляции



$D(cm^{-2}s^{-1})$	$10^{-13}-10^{-9}$
β	0.5
$c_l(mol\ dm^{-3})$	1.0
$r_0(\mu m)$	0.1-10.0
$c_0(mol/m^3)$	$2.29\cdot10^4$
$k(cm^{5/2}s^{-1}mol^{-1/2})$	0.00019
$\Omega(m^3/mol)$	$3.497\cdot10^{-6}$
$E(GPa)$	10
ν	0.3

Численная схема решения уравнения диффузии

$$\frac{c_i^{n+1}-c_i^n}{\Delta t}=\frac{1}{r_i^2}\frac{D_{i+1/2}r_{i+1/2}^2\dfrac{c_{i+1}^{n+1}-c_i^{n+1}}{\Delta r}-D_{i-1/2}r_{i-1/2}^2\dfrac{c_i^{n+1}-c_{i-1}^{n+1}}{\Delta r}}{\Delta r}\quad i=1,2...m-1 \qquad (19)$$

$$\frac{c_m^{n+1}-c_{m-1}^{n+1}}{\Delta x}=-\left(\frac{kc_e}{D}\right)\left(c_m^{n+1}\right)^{\beta}\left(c_0-c_m^{n+1}\right)^{1-\beta}\left\{\exp\left[\frac{u_i^{n+1}(1-\beta)}{RT}\right]-\exp\left[-\frac{u_i^{n+1}\beta}{RT}\right]\right\}$$

$$c_0^{n+1}=c_1^{n+1} \qquad u_i^{n+1}=U_0+vt_n-U\left(\frac{c_i^{n+1}}{c_0}\right)$$

$$f(x)=x-\frac{\Delta r}{1-\alpha_{m-1}}\left\{-\left(\frac{kc_e}{D}\right)(x)^{\beta}(c_0-x)^{1-\beta}\left\{\exp\left[\frac{\eta_i^{n+1}(1-\beta)}{RT}\right]-\exp\left[-\frac{\eta_i^{n+1}\beta}{RT}\right]\right\}\right\}+\frac{\beta_{m-1}}{1-\alpha_{m-1}}$$

$$f'(x)=1-\frac{\Delta r}{1-\alpha_{m-1}}\frac{d}{dx}\Phi(x)$$

where

$$\Phi(x)=-\left(\frac{kc_e}{D}\right)(x)^{\beta}(c_0-x)^{1-\beta}\left\{\exp\left[\frac{\eta_i^{n+1}(1-\beta)}{RT}\right]-\exp\left[-\frac{\eta_i^{n+1}\beta}{RT}\right]\right\} \qquad (20)$$

$$x_{i+1}=x_i-\frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$$

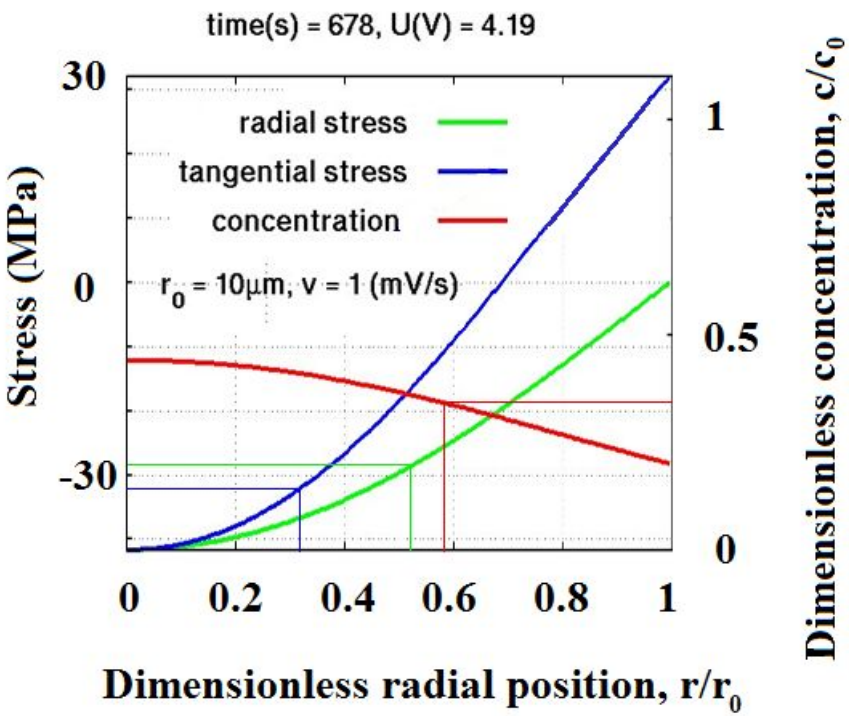
Численное решение для поля концентраций в частице 10 и 0.5 микрон

Деинтеркаляция

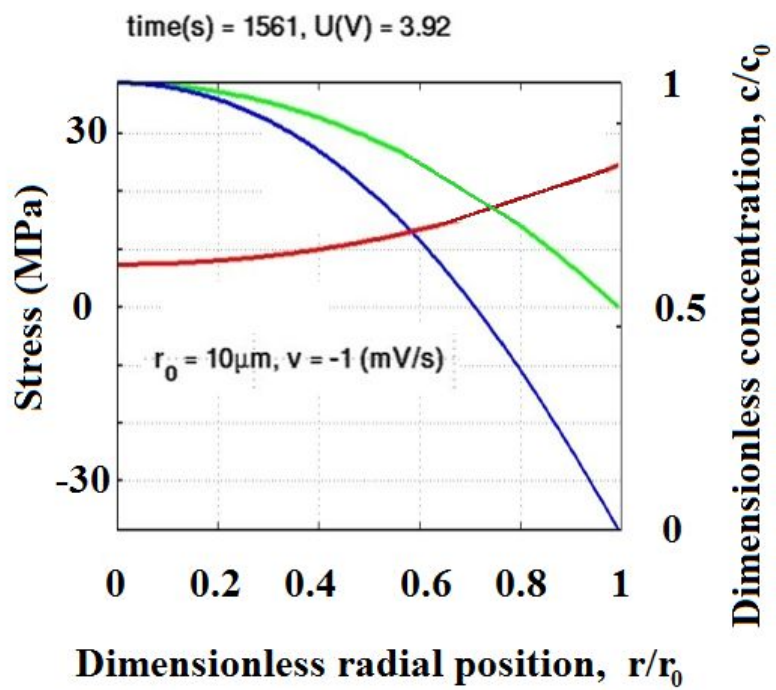
$r_0 = 10\mu m,\ v = 1mV/s.$ $r_0 = 0.5\mu m,\ v = 1mV/s.$

Моделирование механических напряжений и концентраций в сферической частице в процессе интеркаляции/деинтеркаляции

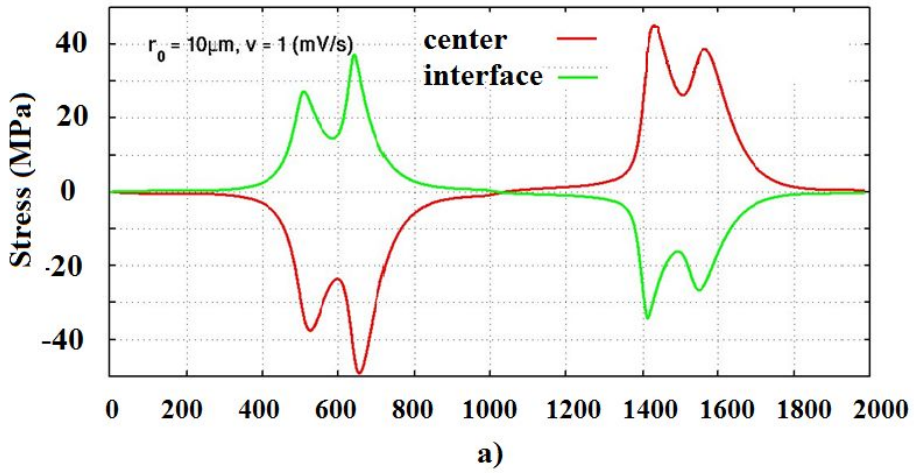
Деинтеркаляция



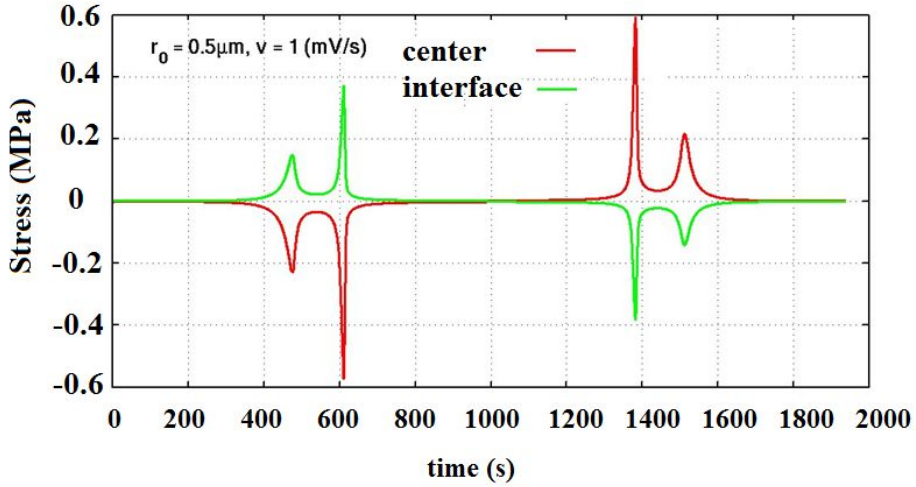
Интеркаляция



Моделирование гидростатических напряжений в центре и на поверхности частицы



a)



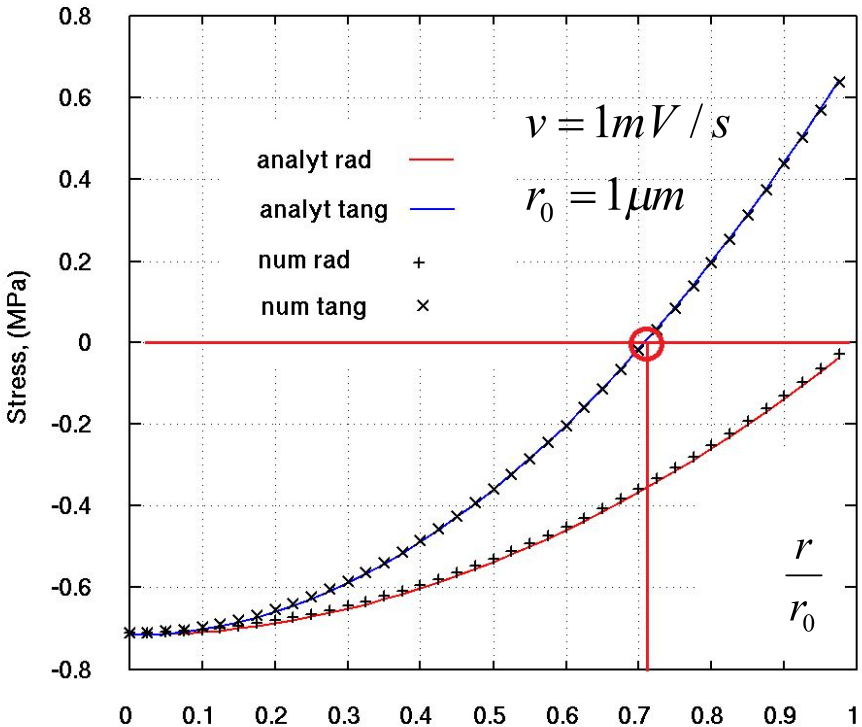
b)

Приближенное решение для механических напряжений в субмикронной частице

$$\tau(r,t) = c - c_0 = A(t)r^2 + B(t)$$

$$A = \partial c/\partial r(t, r_0) = -(i/2r_0)DF$$

$$j = ir_0/(c_0 DF)$$



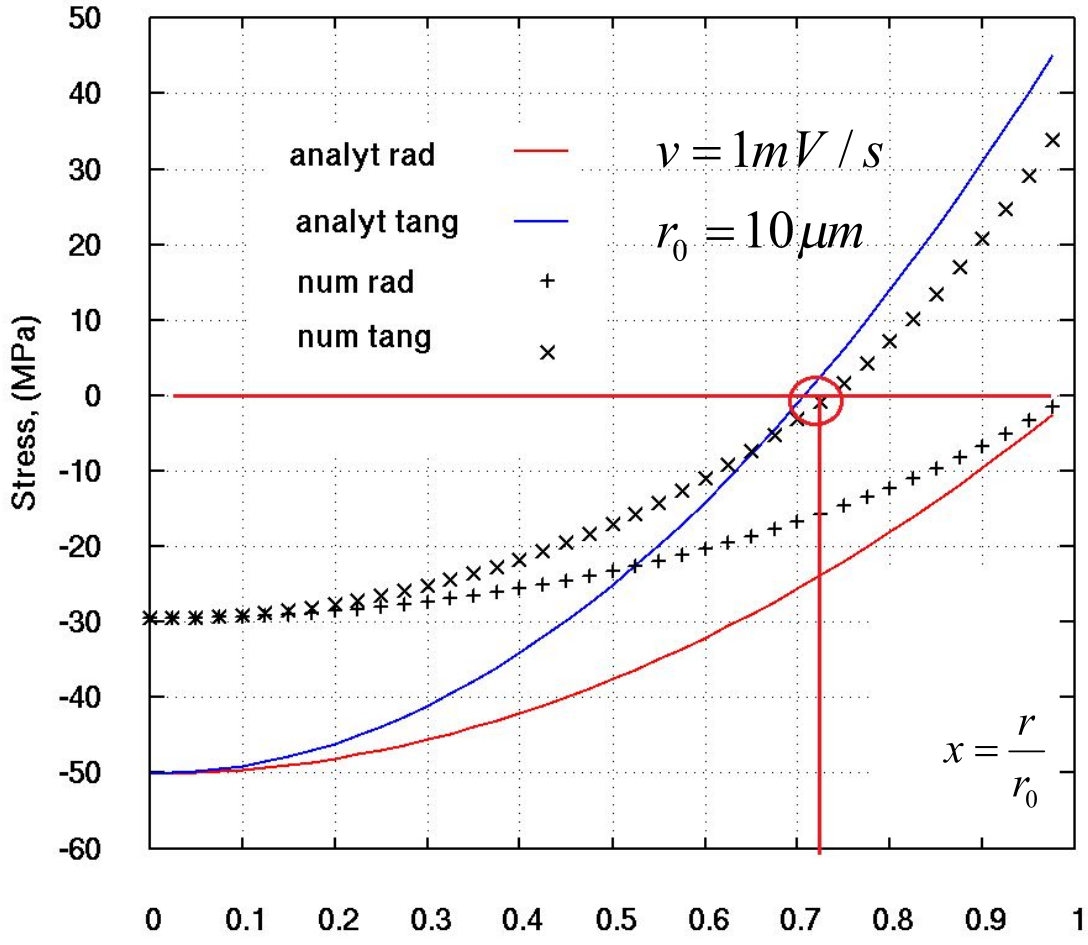
$$\sigma_r(x) = \frac{0.2\Omega c_0 E}{3(1-\nu)} j(1-x^2) \quad (21)$$

$$\sigma_t(x) = \frac{0.2\Omega c_0 E}{3(1-\nu)} j(1-2x^2) \quad (22)$$

$$\sigma_h(x) = \frac{0.2\Omega c_0 E}{9(1-\nu)} j(3-5x^2) \quad (23)$$

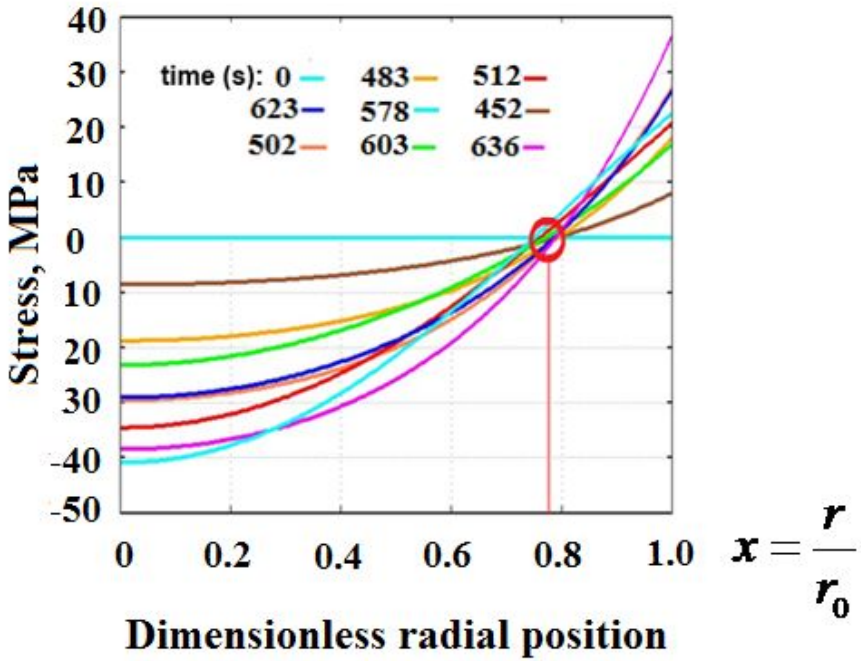
$$x = \frac{r}{r_0}$$

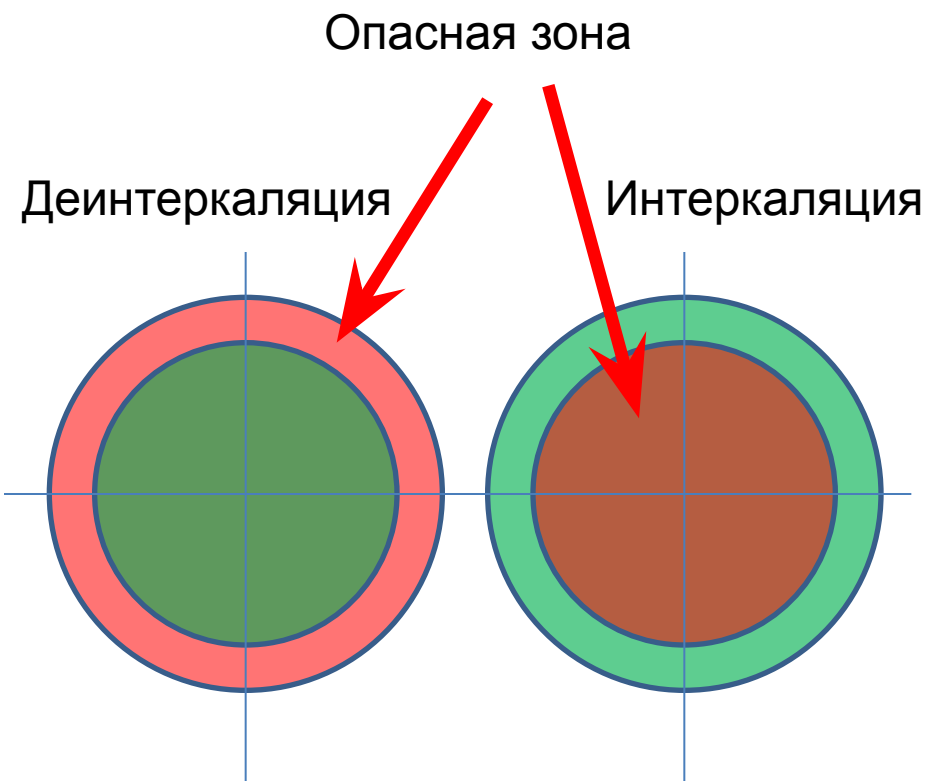
Приближенное решение для частицы 10μm



Распределение гидростатических напряжений в активной частице

r = 10*μm*
(деинтеркаляция, *v* = *1 μV/s*)

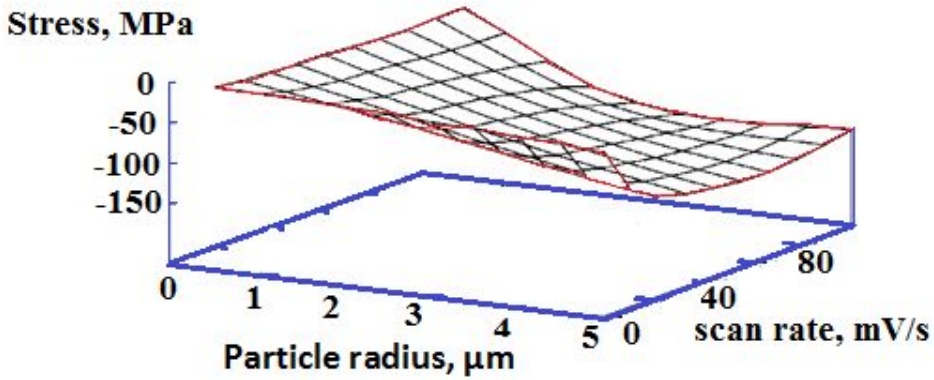




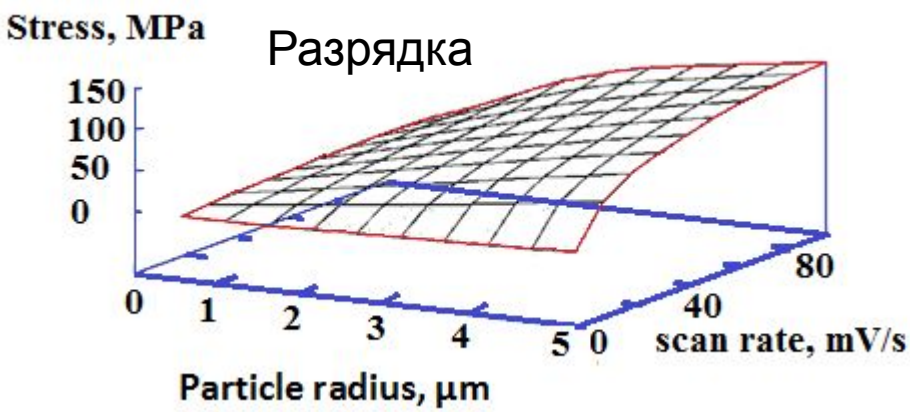
Экстремальные значения гидростатического напряжения на поверхности частицы

(влияние размера частицы и скорости зарядки/разрядки)

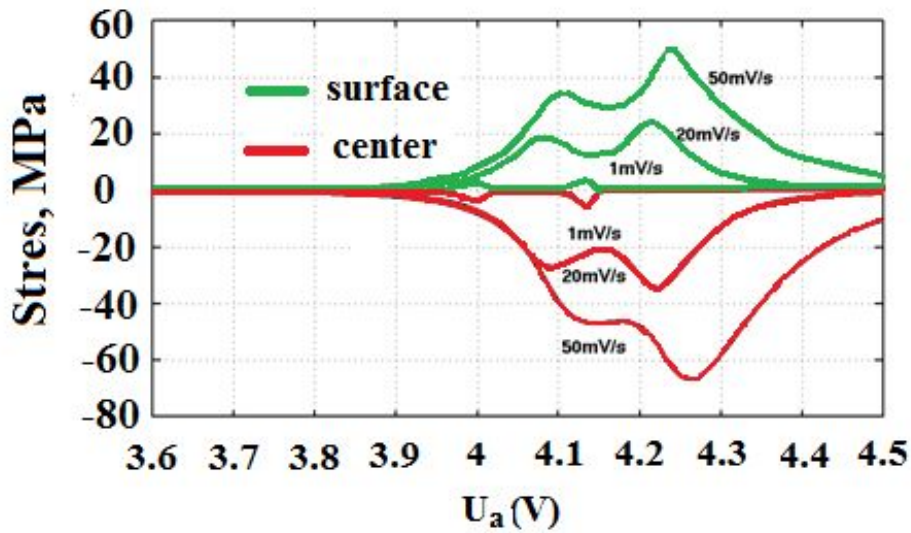
Зарядка



Разрядка

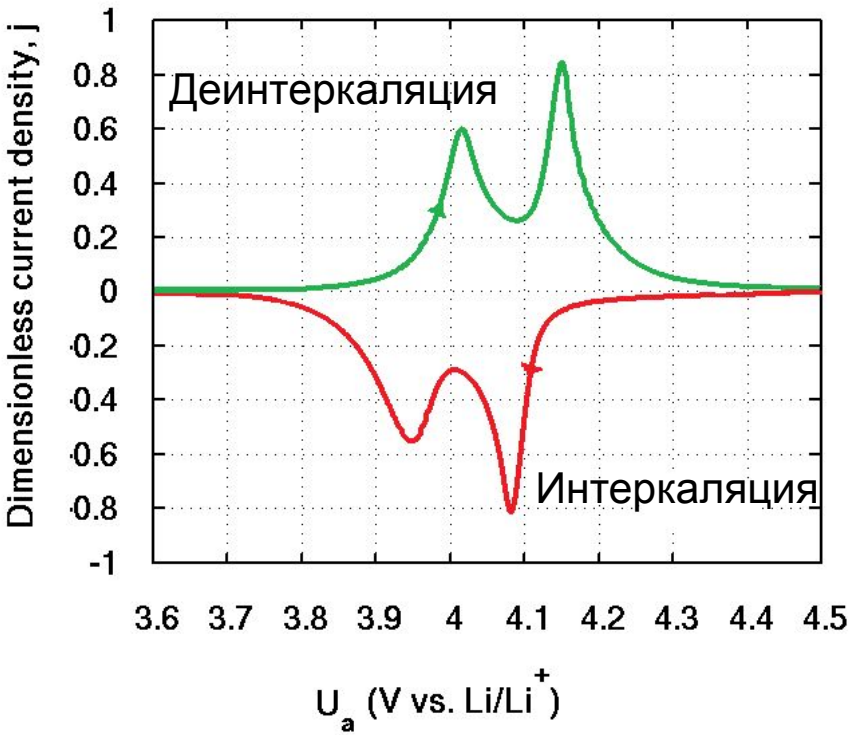


Гидростатические напряжения в частице радиусом 2 µm в центре и на поверхности в зависимости от скорости зарядки/разрядки

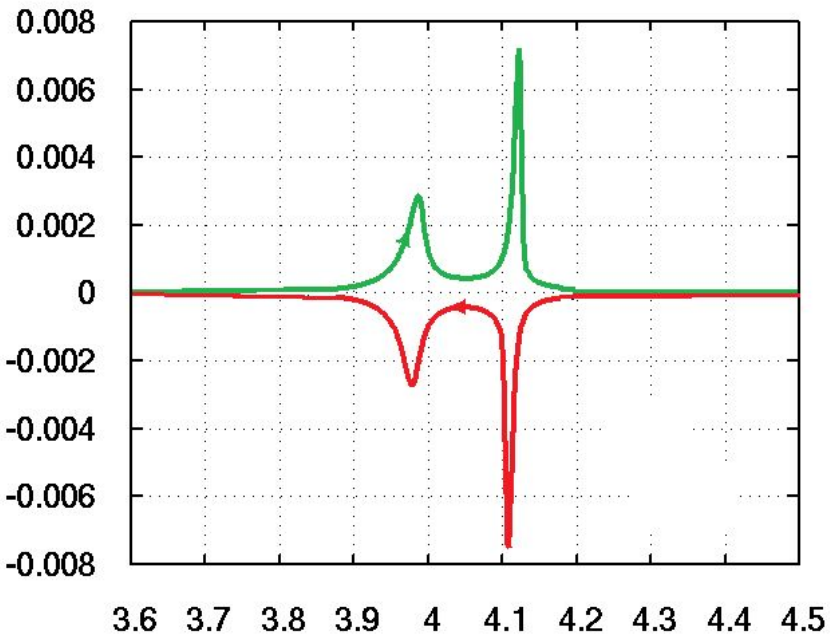


Численное решение для плотности тока в частице 10 и 0.5 микрон

$r_0 = 10\mu m,\ v = 1mV/s$



$r_0 = 0.5\mu m,\ v = 1mV/s$



Анализ плотности тока в субмикронной частице в безразмерных переменных

$$\partial y/\partial x(\tau,1)+\omega(1-y(\tau,1))^{1-\beta}y^{\beta}(\tau,1)\chi=0 \qquad (24)$$

$$\chi=\exp[(1-\beta)F\eta/RT]-\exp[-\beta F\eta/RT]$$

$$\tau=tD/r_0^{\,2} \qquad x=r/r_0 \qquad y=c/c_0 \qquad \partial y/\partial x(\tau,0)=0$$

$$\omega=(r_0/D)/(1/kc_l^{1-\beta})$$

$$\omega\to 0 \qquad |y(0,\tau)-y(\tau,1)|\to 0$$

Уравнение плотности тока для субмикронных частиц

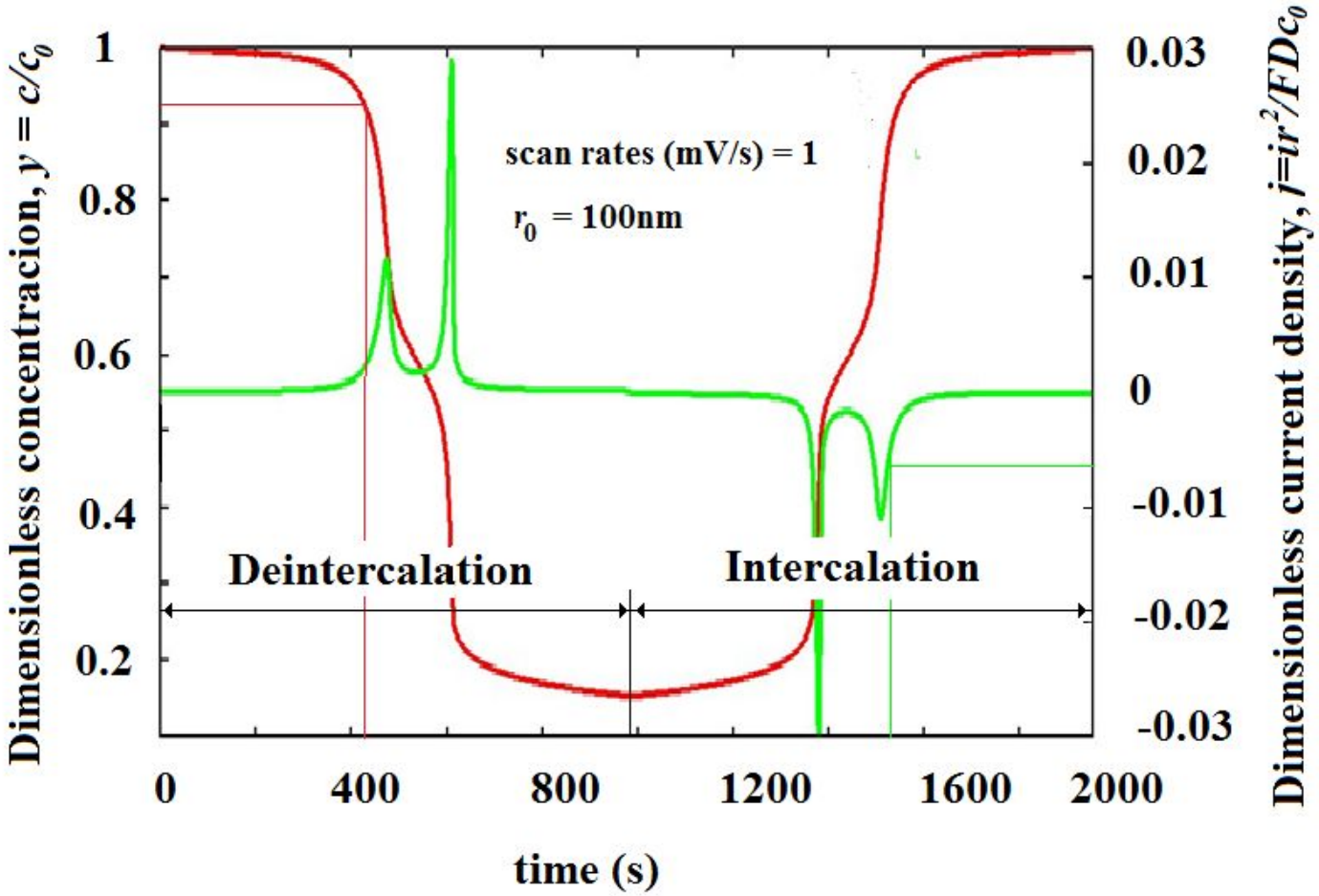
$$\iiint_{V_0} (\partial c/\partial t)\,dv = \iiint_{V_0} (dc/dt)\,dv = (dc/dt)\iiint_{V_0} dv = V_0 (dc/dt)$$

$$\iiint_{V_0} div(D \cdot grad(c))\,dv = \iint_{S_0} D \cdot grad(c)\,d\vec{s}$$

$$\bar{J} = -(1/S_0)\iint_{S_0} D \cdot grad(c)\,d\vec{s}$$

$$(V_0/S_0)(dc/dt) + \bar{J} = 0 \qquad (25)$$

Плотность тока в субмикронной частице



Результаты исследования

- Изучено возникновение и развитие напряжений и деформаций в катодном материале на основе $LiMn_2O_4$ в процессе зарядки и разрядки с применением термомеханической теории Ларше-Кана.

- Получено кинетическое уравнение механических напряжений для субмикронных частиц катодного материала.

- Получена зависимость плотности тока литиевых ионов от размера активных частиц катода и скорости зарядки/разрядки.

- Получено кинетическое уравнение плотности тока при отсутствии диффузионной поляризации. Показано уменьшение диффузионной поляризации у субмикронных частиц вплоть до нуля на нано-уровне.

- Исследовано влияние субмикронных частиц на уменьшение максимальных (пиковых) значения плотности тока.

Большое спасибо за внимание!