



В сотрудничестве 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

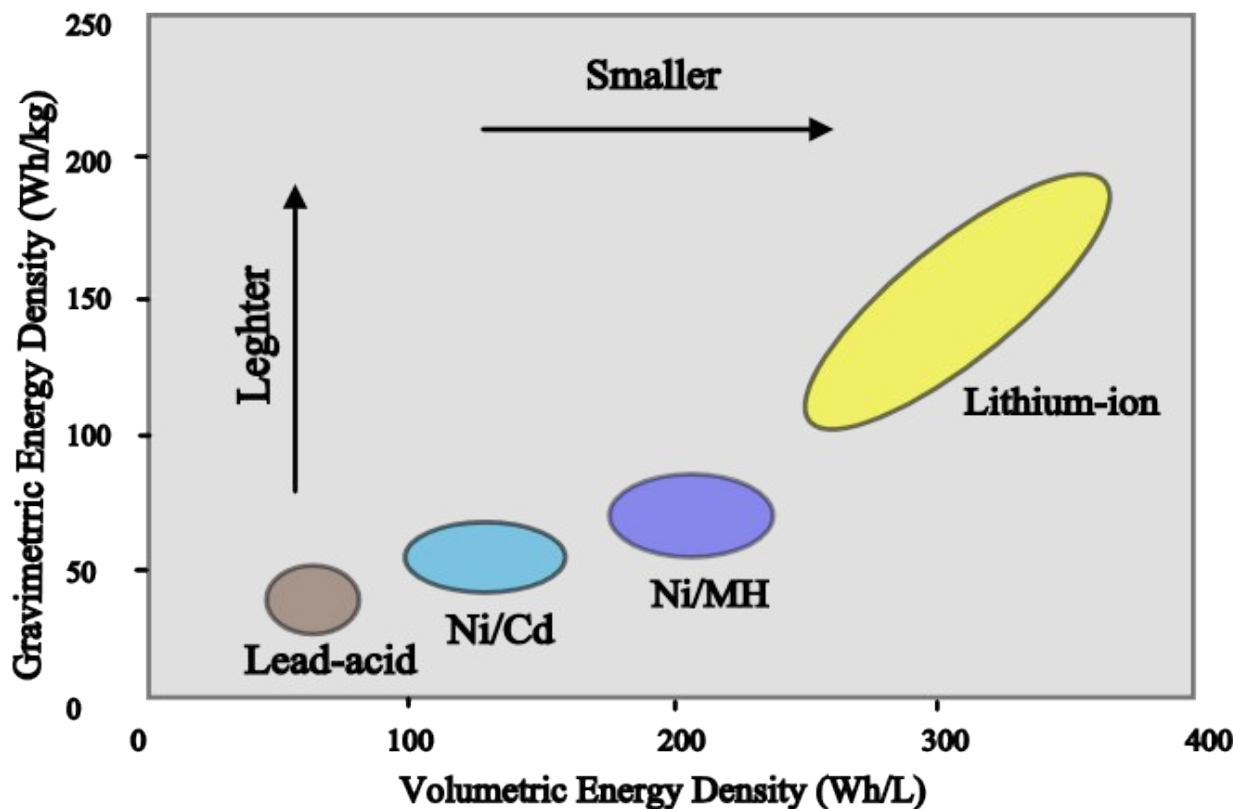
Мировое производство и области применения



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
$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$	3.6 V	115 mA·h/g	0.414 kW·h/kg
$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	3.6 V	160 mA·h/g	0.576 kW·h/kg
$\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$	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

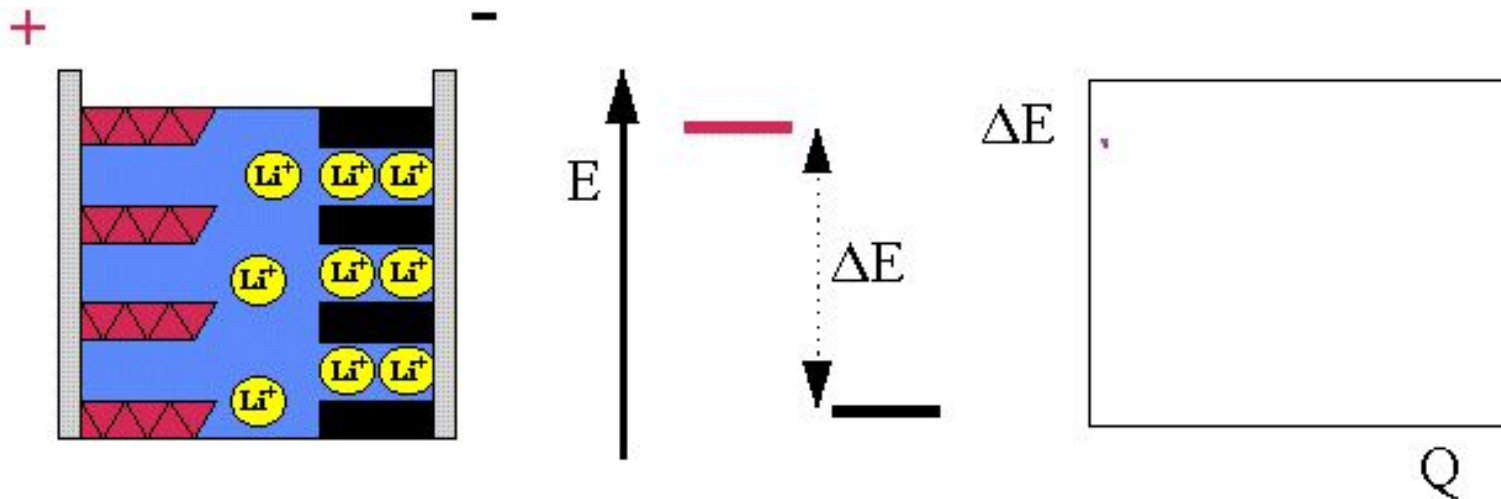
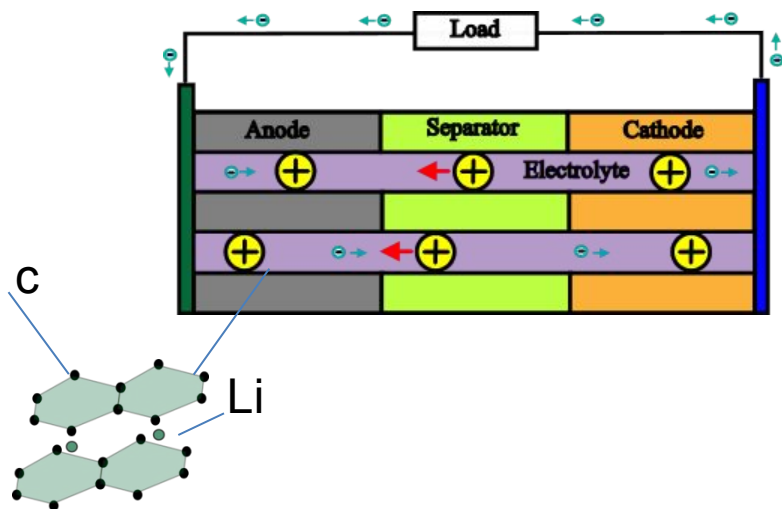
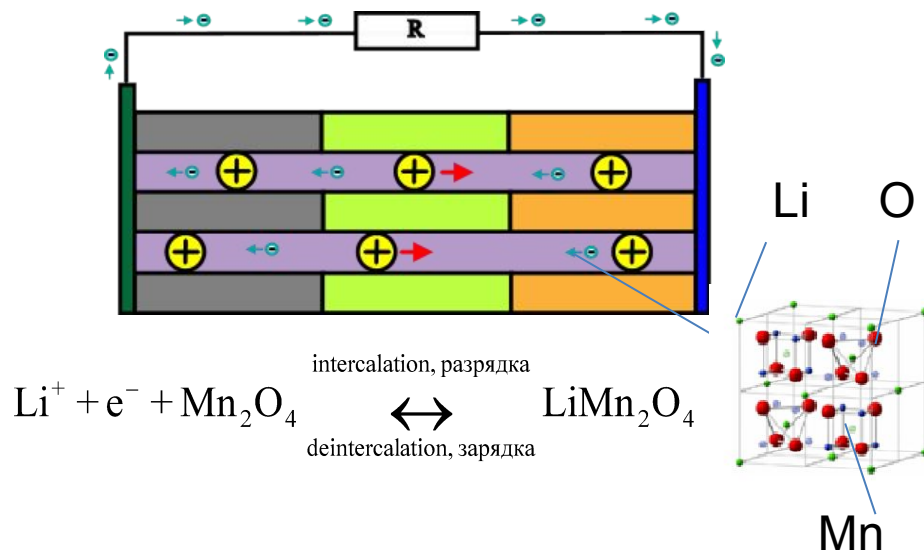


Иллюстрация процесса зарядки/разрядки в элементарной ячейке литиевого аккумулятора

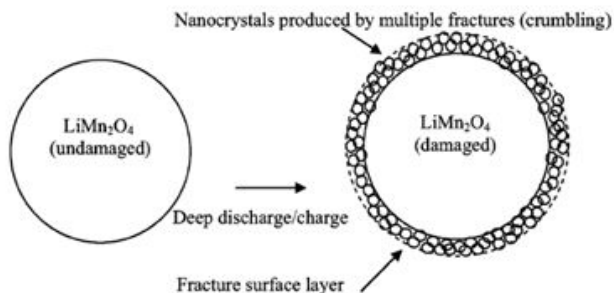
Зарядка (de-intercalation)



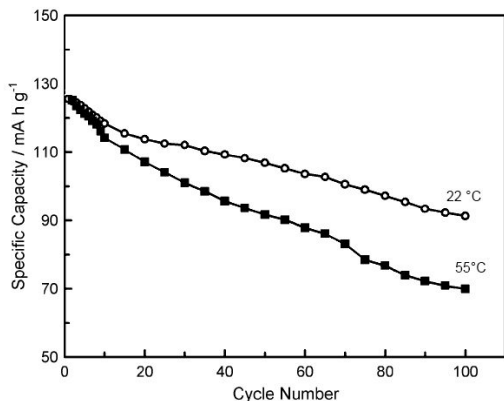
Разрядка (intercalation)



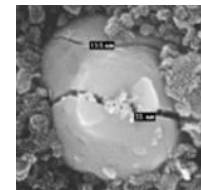
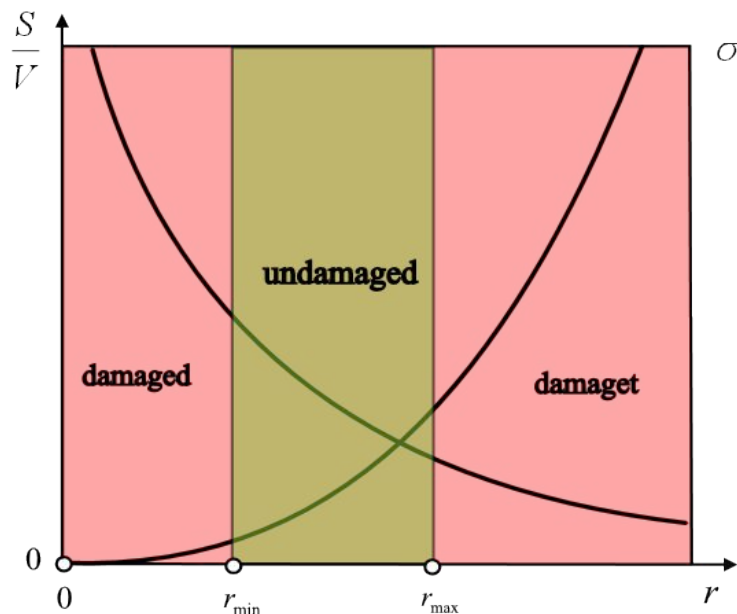
Проблема циклической стабильности (снижение функциональных свойств катодного материала)



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



Циклической нестабильность LiMn_2O_4 [***]



Циклическое разрушение [*]

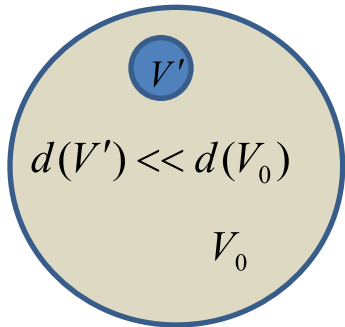
Рациональное распределения размера частиц катодного электрода

[*] 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



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

Соотношение Максвелла

Тензор деформации

Кубическая ячейка LiMn₂O₄

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

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



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

$\alpha = \Omega/3$ - для малых деформаций, где

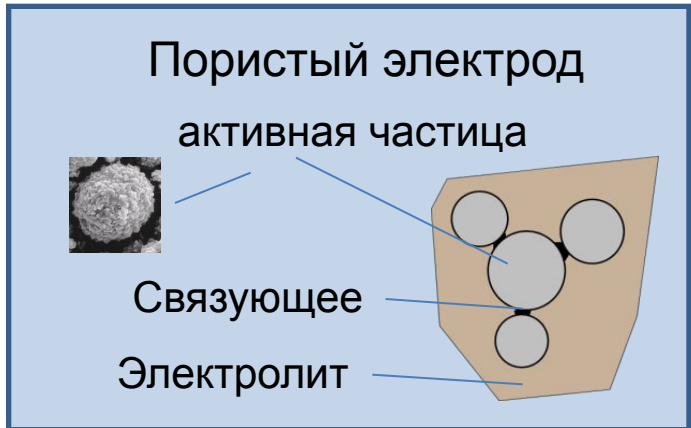
$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$$

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

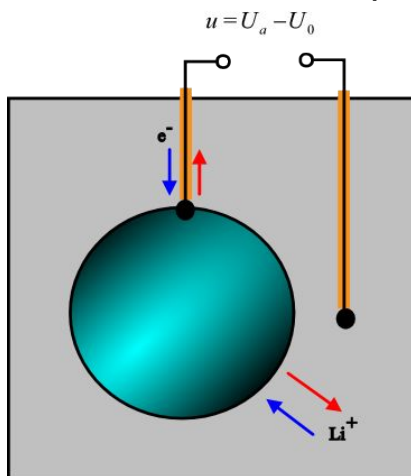
$$\mu_{Li}(\sigma_{ij}, c_{Li}) = \mu_{Li}(0, c_{Li}) - \Omega \sigma_h \quad (4)$$

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

Кинетика ионов лития в электроде



Кинетическая модель активной частицы



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

$$M_{Li} \quad \text{- подвижность ионов Li}$$

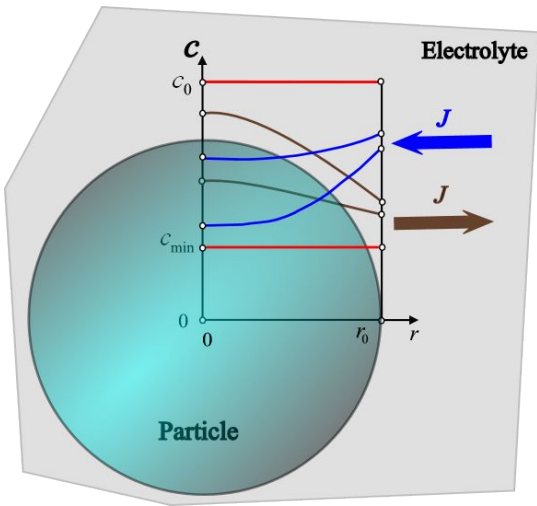
$$J_{Li} = -c_{Li} M_{Li} [\nabla \mu_{Li}(0, c_{Li}) - \Omega \nabla \sigma_h] \quad (5)$$

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

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

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

Диффузия литиевых ионов в сферической частице активного материала



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

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

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

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

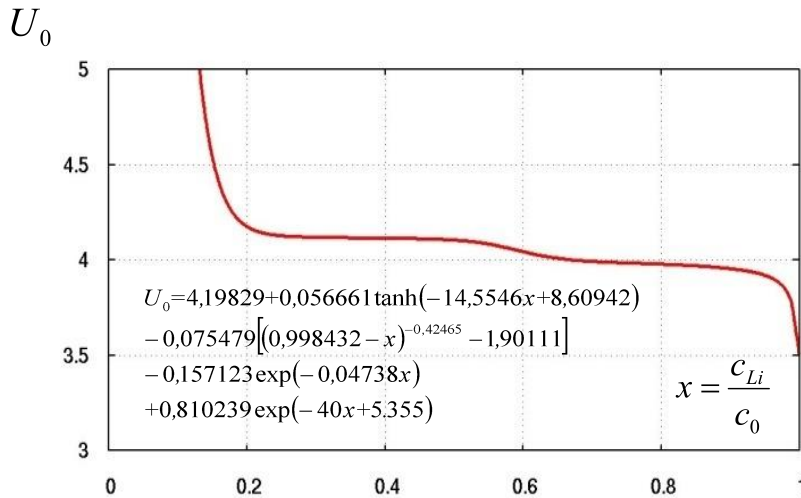
U_0, U_a – равновесный потенциал и зарядки/разрядки батареи, соответственно

T, R – температура и универсальная газовая постоянная

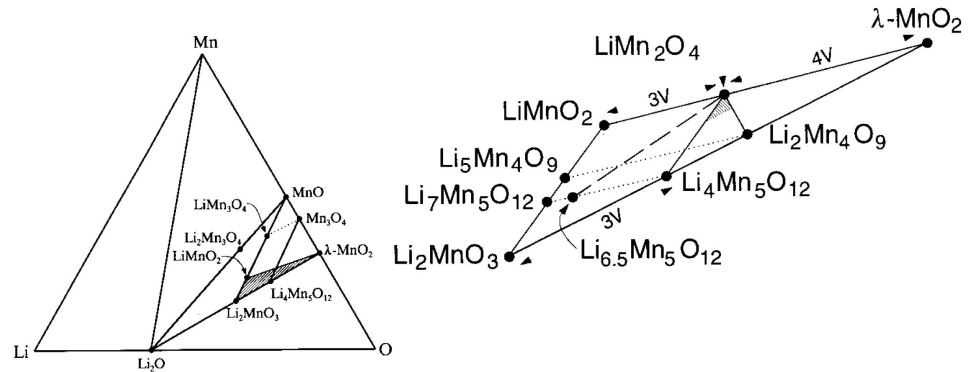
Равновесный потенциал электрода (РПЭ)

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

Эксперимент [*]



Calphad-Метод [**]



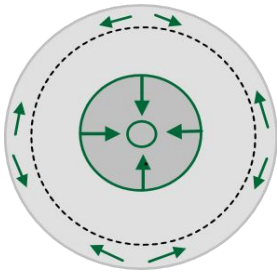
[**] J. Electrochem. Soc., 143, 1890 (1996)

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

Интеркаляционные/деинтеркаляционные механические напряжения в сферической частице

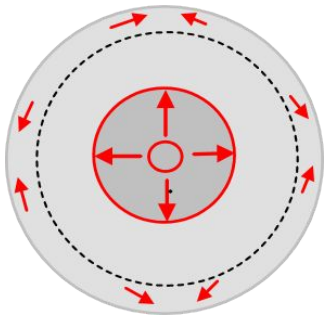
Зарядка

внешние слои - сжатие
внутренние слои - расширение



Разрядка

внешние слои - сжатие
внутренние слои - расширение



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

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

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

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

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

E - модуль упругости Юнга

ν - коэффициент Пуассона

Диффузия в механически напряженной сферической частице активного материала

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

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

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

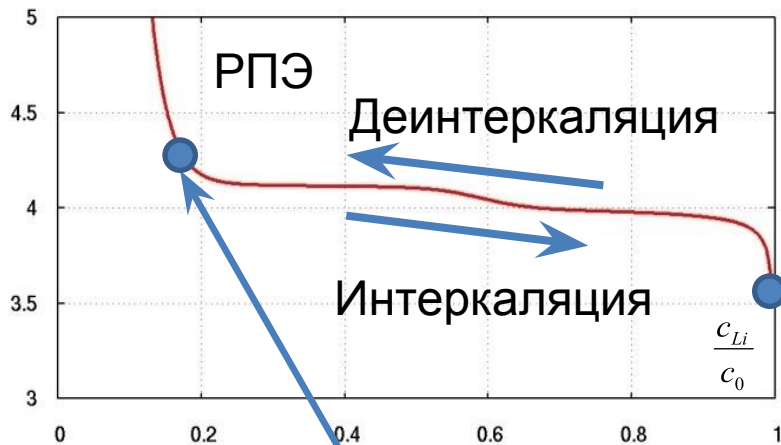
→ (5)

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

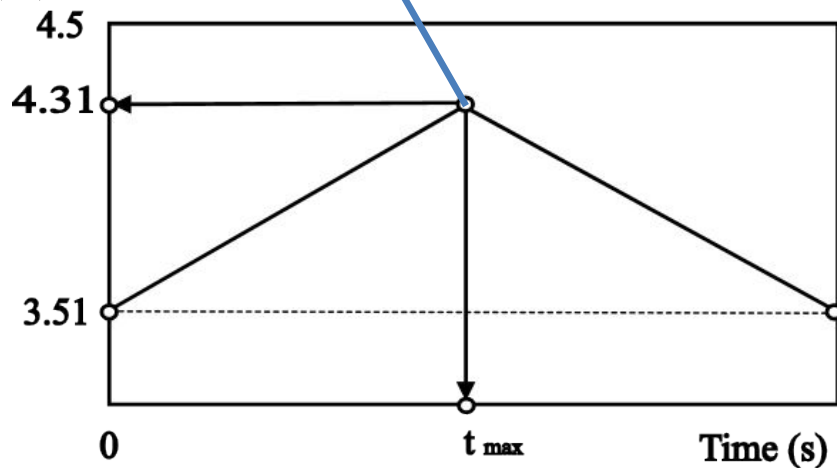
$$J_{Li} = -c_{Li} M_{Li} \nabla \mu_{Li} = -(D + c_{Li} \theta) \frac{\partial c_{Li}}{\partial r} \quad (18)$$

Свойства LiMn_2O_4 и параметры процесса интеркаляции/деинтеркаляции

$U_a(V)$



$U_a(V)$



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

Численная схема решения уравнения диффузии

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

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

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

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

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

where

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

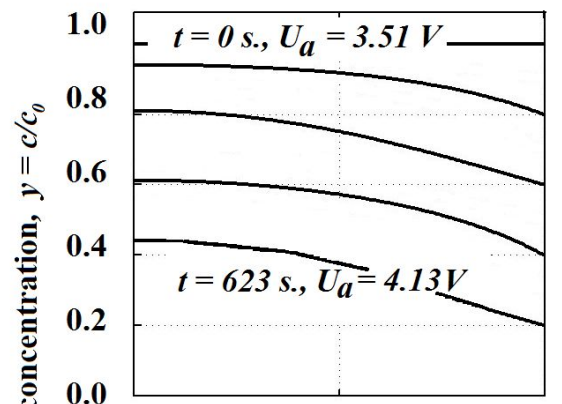
(20)

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

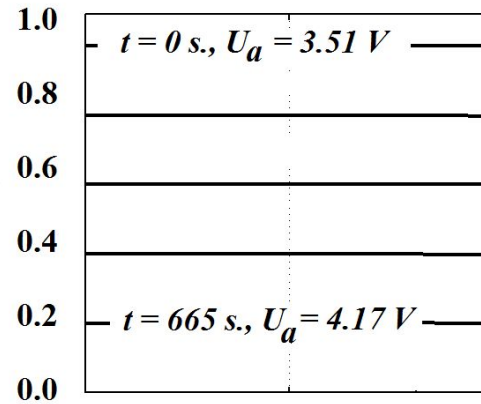
Численное решение для поля концентраций в частице 10 и 0.5 микрон

Деинтеркаляция

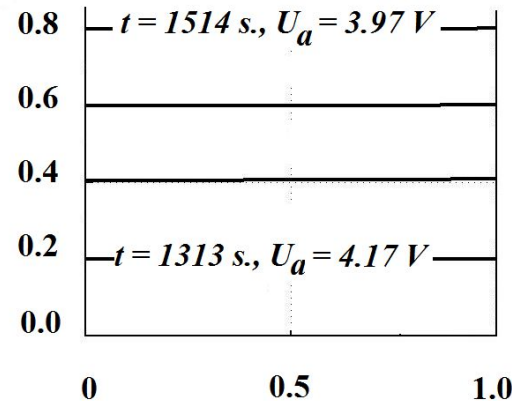
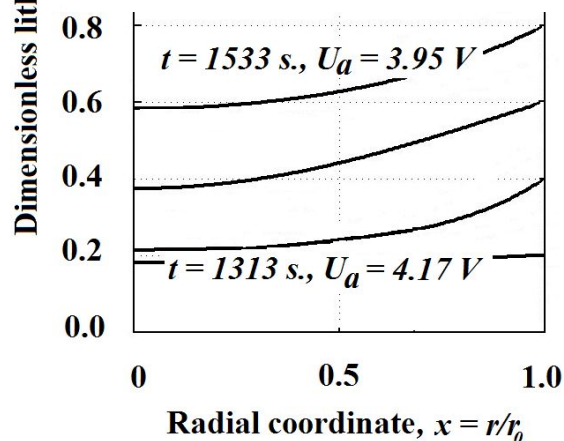
$$r_0 = 10 \mu\text{m}, \quad v = 1 \text{ mV/s.}$$



$$r_0 = 0.5 \mu\text{m}, \quad v = 1 \text{ mV/s.}$$

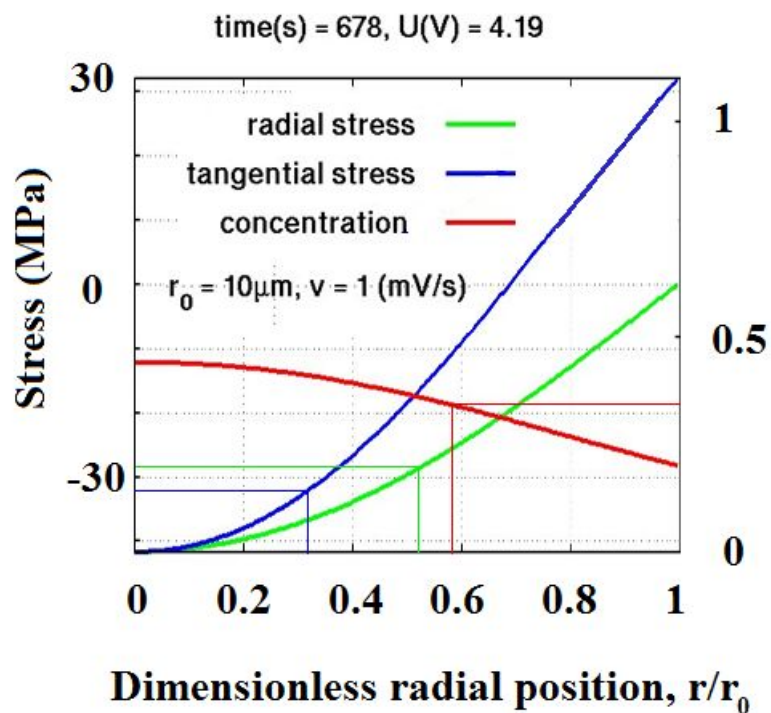


Интеркаляция

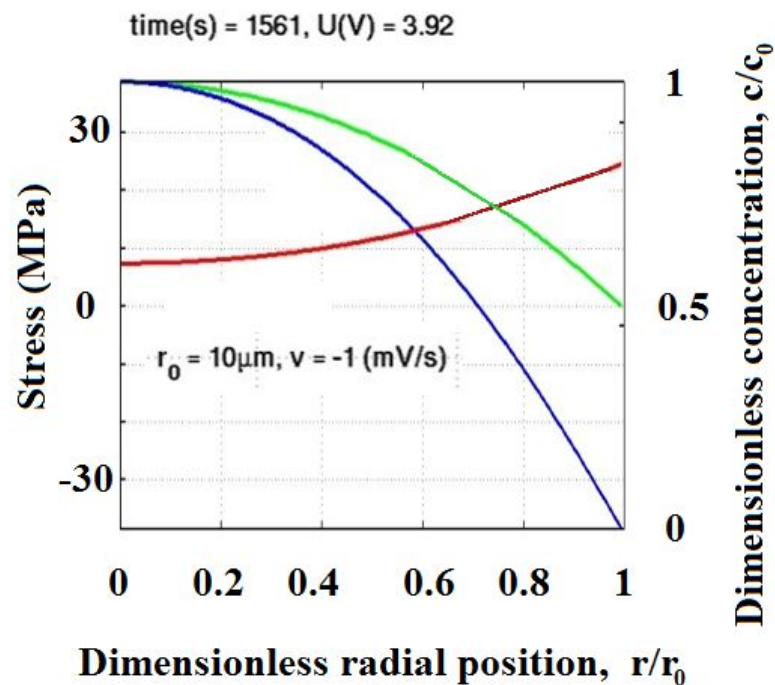


Моделирование механических напряжений и концентраций в сферической частице в процессе интеркаляции/деинтеркаляции

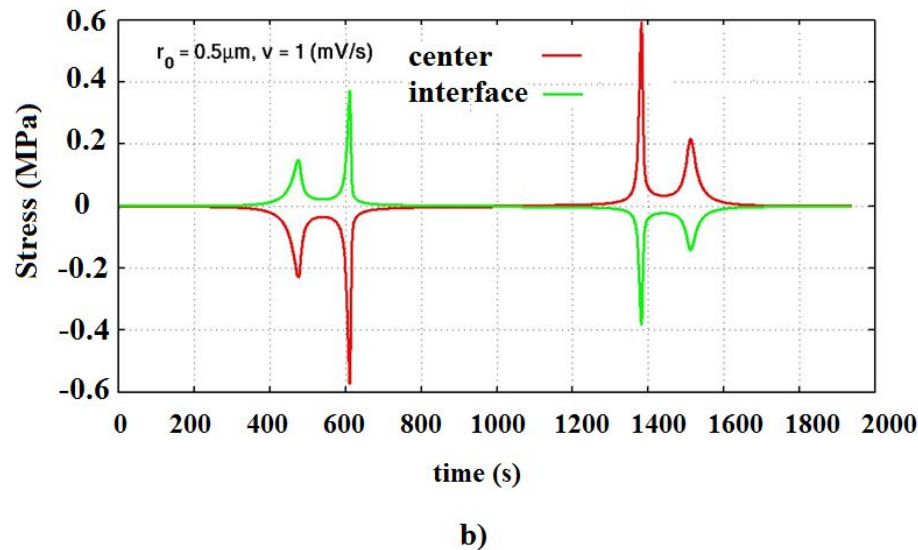
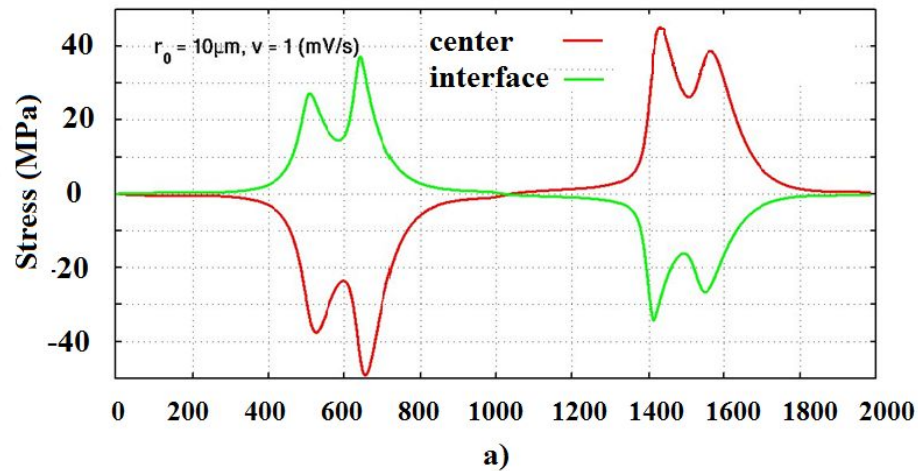
Деинтеркаляция



Интеркаляция



Моделирование гидростатических напряжений в центре и на поверхности частицы

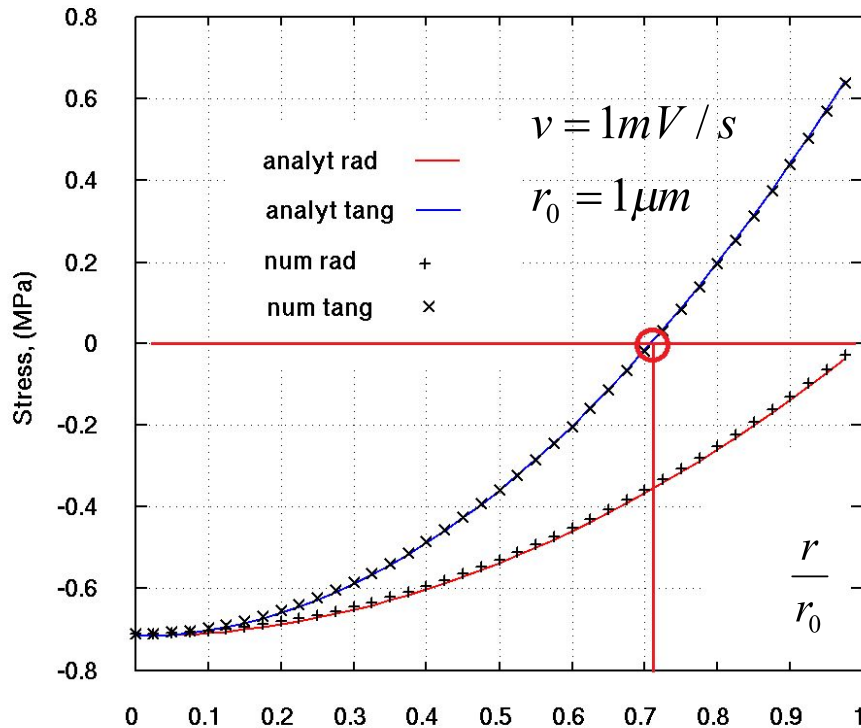


Приближенное решение для механических напряжений в субмикронной частице

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

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

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



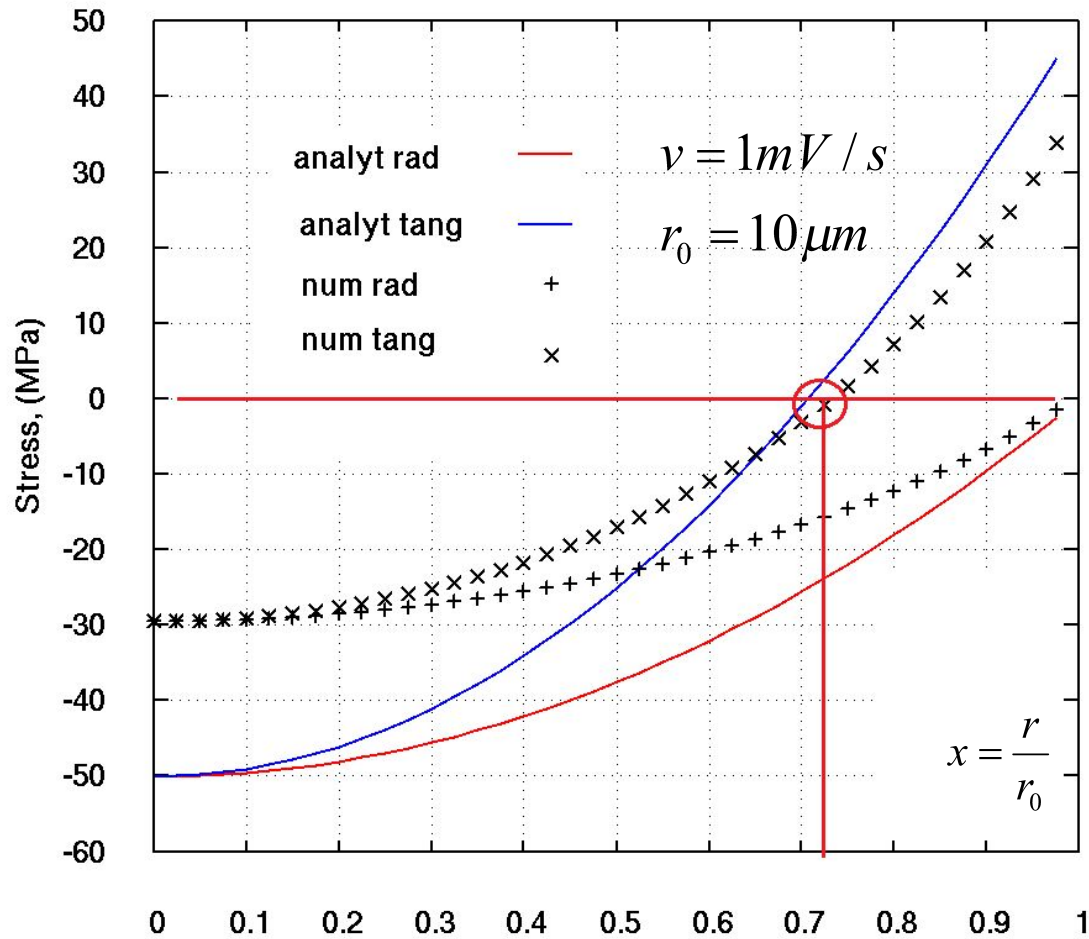
$$\sigma_r(x) = \frac{0.2\Omega c_0 E}{3(1-\nu)} j(1-x^2) \quad (21)$$

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

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

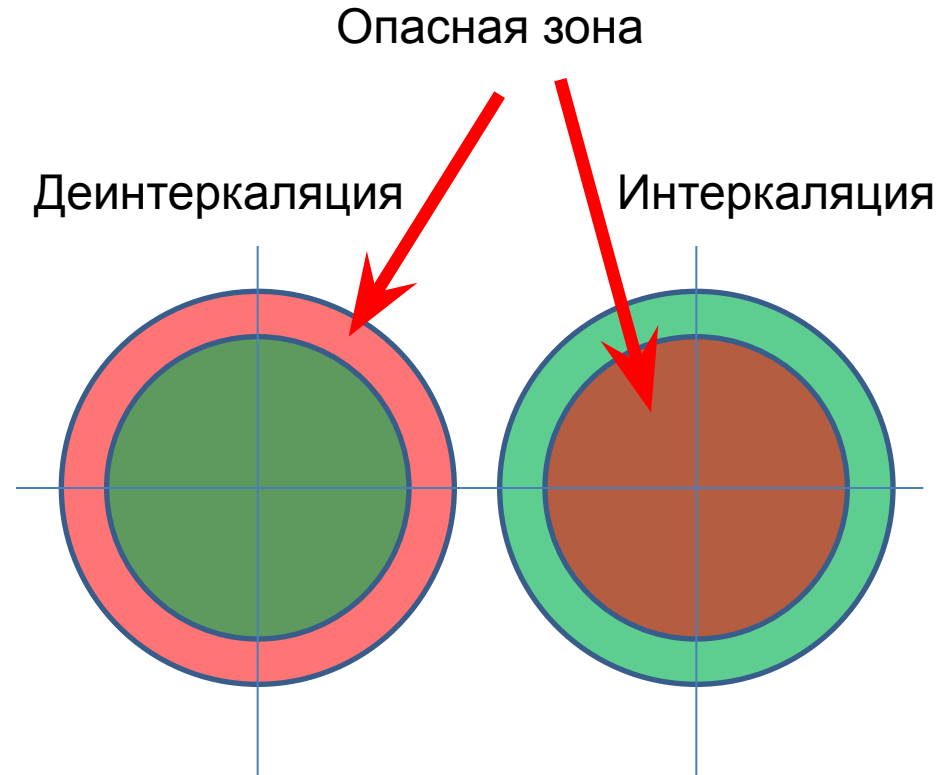
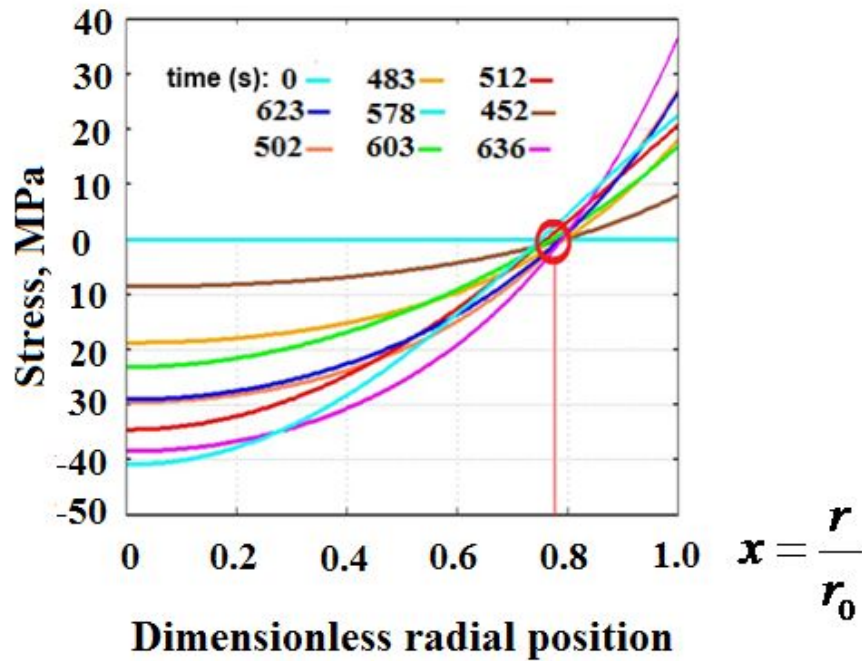
$$x = \frac{r}{r_0}$$

Приближенное решение для частицы $10\mu m$



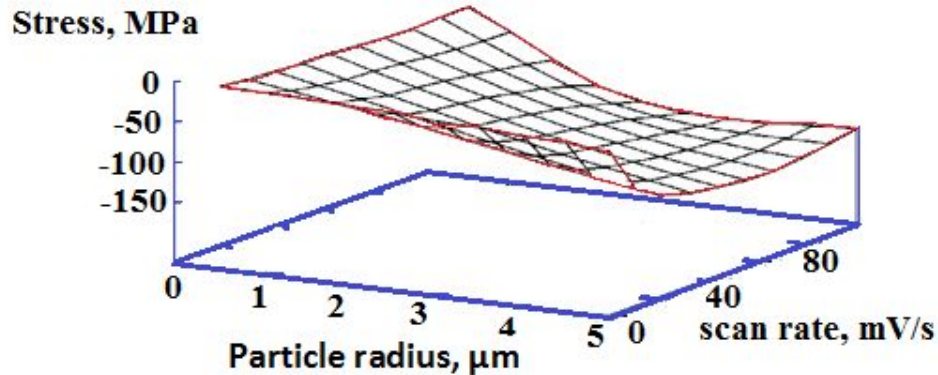
Распределение гидростатических напряжений в активной частице

$r = 10\mu m$
(деинтеркаляция, $v = 1\ \mu V/s$)

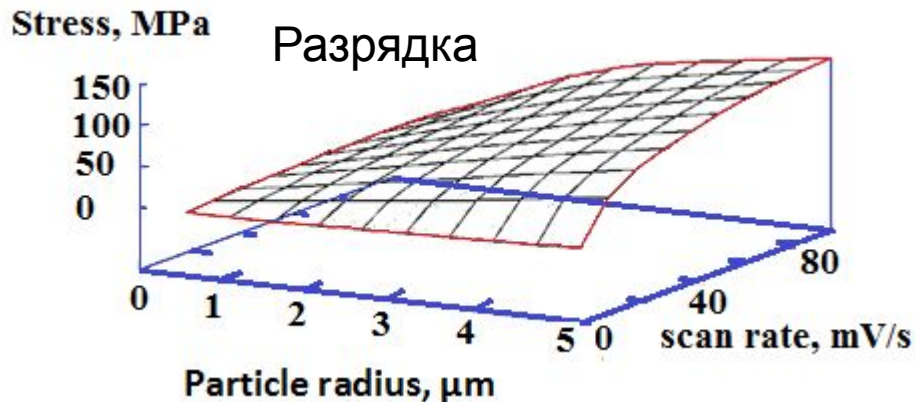


Экстремальные значения гидростатического напряжения на поверхности частицы (влияние размера частицы и скорости зарядки/разрядки)

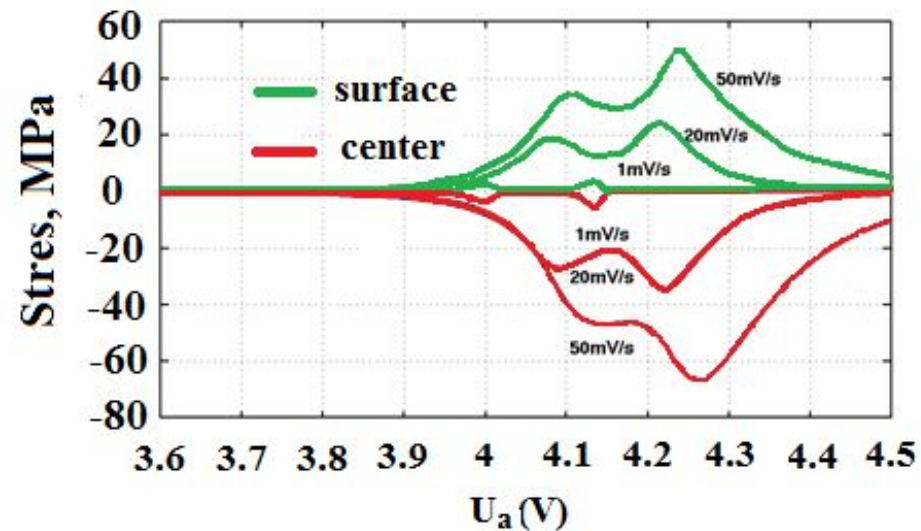
Зарядка



Разрядка

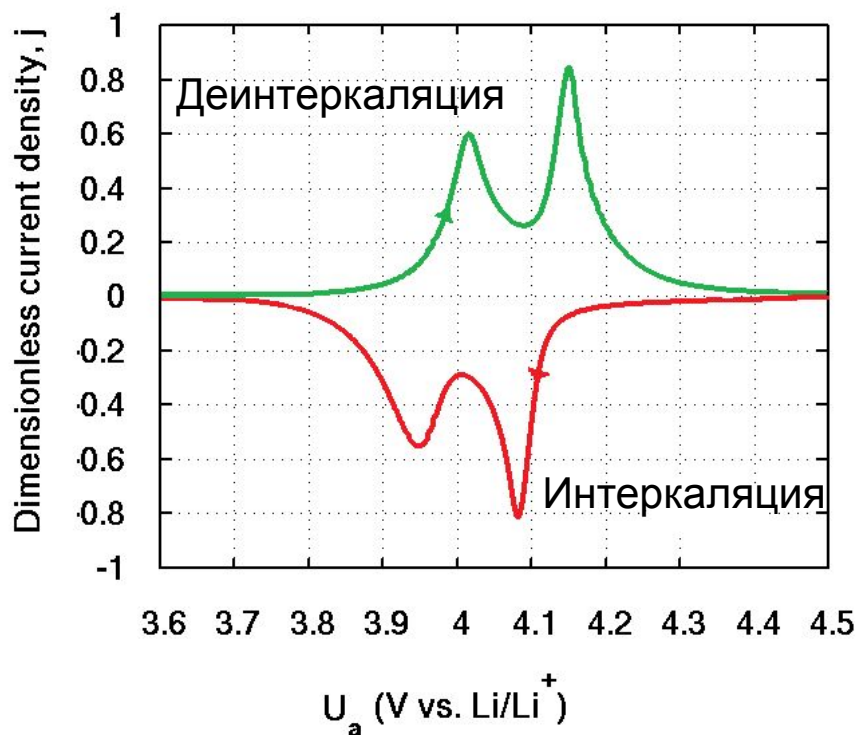


Гидростатические напряжения в частице радиусом $2 \mu\text{m}$ в центре и на поверхности в зависимости от скорости зарядки/разрядки

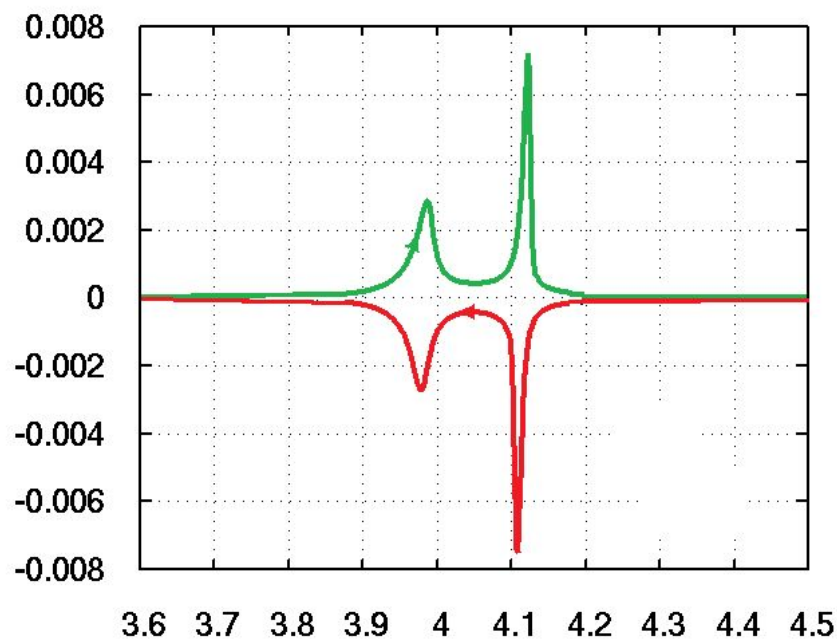


Численное решение для плотности тока в частице 10 и 0.5 микрон

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



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



Анализ плотности тока в субмикронной частице в безразмерных переменных

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

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

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

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

$$\omega \rightarrow 0$$

$$|y(0, \tau) - y(\tau, 1)| \rightarrow 0$$

Уравнение плотности тока для субмикронных частиц

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

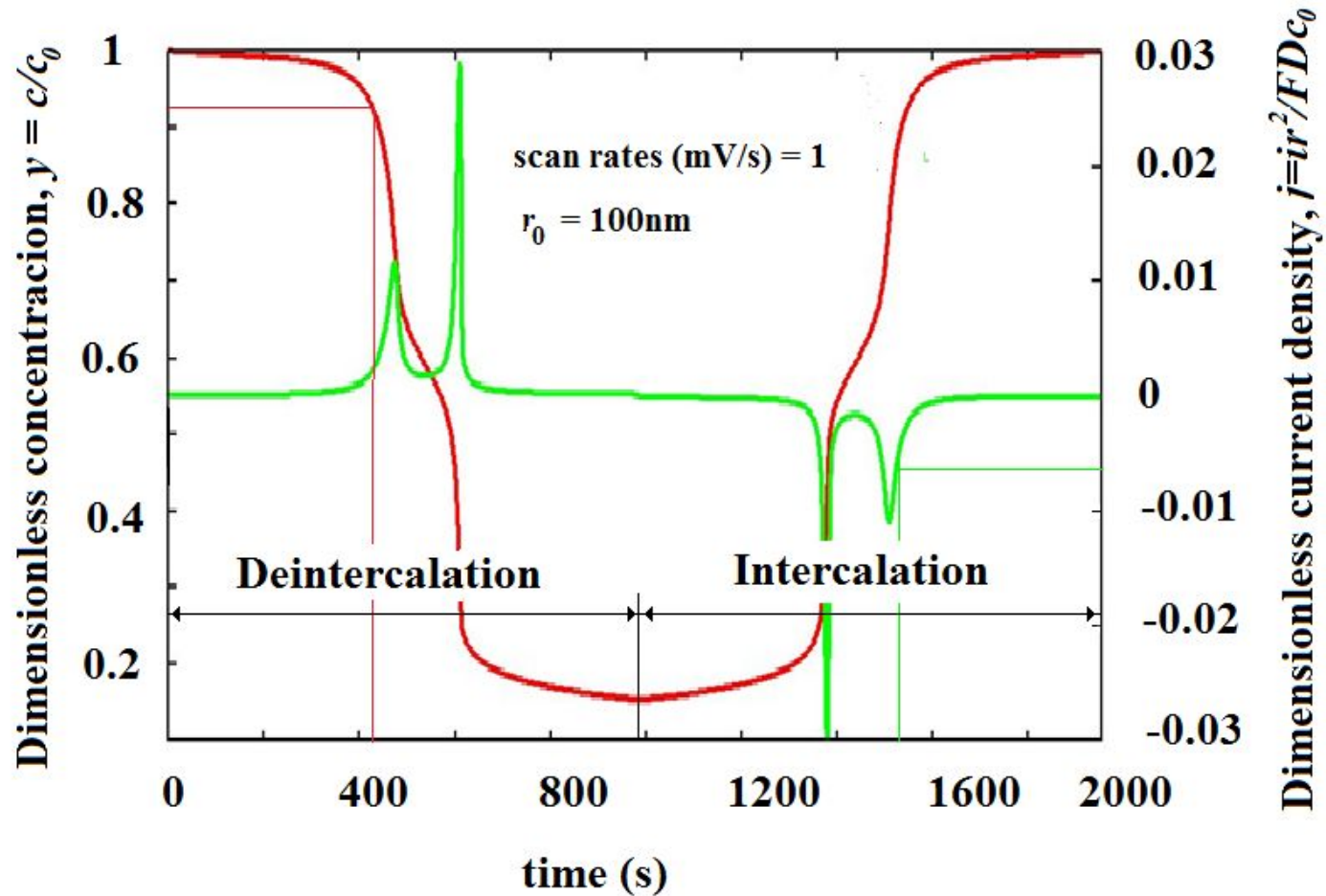
$$\iiint_{V_0} \operatorname{div}(D \cdot \operatorname{grad}(c)) dv = \iint_{S_0} D \cdot \operatorname{grad}(c) ds^{\boxtimes}$$

$$\bar{J} = - (1 / S_0) \iint_{S_0} D \cdot \operatorname{grad}(c) ds^{\boxtimes}$$

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

(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!