

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ РОЗРЯДУ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ З ПОРИСТИМ ЕЛЕКТРОДОМ

Проведено комп'ютерне моделювання процесу розряду джерела струму з урахуванням координатної залежності коефіцієнта пористості в електроді. Врахування цього процесу впливає на залежність різниці потенціалів від ступеня використання електрода. Показано, що при великих значеннях густини струму (>200 мА/см²) суттєво змінюється часова залежність концентраційного профілю іонів у електроліті для випадку, коли електрод складається з циліндричних або сферичних частинок.

Computer simulation of the current source discharge with the account for the porosity coefficient coordinate dependence are carried out. Dependence of the potential difference from the electrode utilization degree has been changed by this factor. It is shown that at high current densities (≥ 200 мА/см²) the time dependence of the concentration profile ions in electrolyte changes essentially in the case when the electrode consists of cylindrical or spherical particles.

У багатьох роботах [1-6] проводиться моделювання процесів, що відбуваються у джерелі струму під час його розряду. Зазвичай на базі системи рівнянь, що характеризують основні властивості джерела, за допомогою певної методики будуються часові та інші залежності параметрів моделі. Досі в існуючих моделях такий параметр, як коефіцієнт пористості, який визначається частиною пор у загальному об'ємі електрода, вважався постійним. Однак внаслідок різних факторів він може змінюватись.

Мета роботи – дослідження впливу пористості на процес розряду джерел струму. Вважаємо, що електроліт – ідеальний бінарний розчин, де є додатково заряджені іони Li^+ , від'ємні радикали та розчинник. Електрод складається з матеріалу (для визначеності вважаємо TiS_2), що має високу електричну провідність і певну геометрію, яка характеризується параметром L , зв'язаним з макроскопічними розмірами системи. Електрод може характеризуватись моделями, що описують різні мікроструктури рівновіддалених одна від одної пластинок товщиною $2r$, циліндрів або кульок радіуса r . Важливість врахування впливу геометричних факторів системи на фізичні параметри джерела струму доведено в [2]. Пористість матеріалу електрода є суттєвою для фізики процесу розряду. Провідну роль у переносі іонів Li відіграють пори на поверхні між електродом та електролітом, але нехтувати процесами, що

проходять у глибині матеріалу електрода, не можна. Вважається, що концентрація іонів в електроліті C_l залежить тільки від однієї координати $z \ll L$. Концентрація електронів у матеріалі електрода C_s залежить від його коефіцієнта дифузії D_s і насичуючої концентрації C_{s0} .

Враховуючи дифузію та міграцію, баланс мас для катіонів C_+ визначається таким рівнянням ($C(z)=C_+$)

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} + D_+ \frac{F}{RT} \left(\frac{\partial C(z)}{\partial z} \frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} + C(z) \frac{\partial^2 \Phi(z)}{\partial z^2} \right) + \frac{i(z)g(z)}{F}, \quad (1)$$

де T – температура, R – постійна Рідберга, F – число Фарадея, $g = n_g(1-P)/(rP)$ – геометричний фактор, P – пористість, $n_g = 1, 2, 3$ відповідно для плоских, циліндричних та сферичних частинок, з яких складається електрод. Останній доданок в (1) зв'язаний з густиною струму іонного переносу через поверхню електрод-електроліт. Коефіцієнти дифузії катіонів D_+ і аніонів D_- вважаємо постійними.

Для аніонів баланс має вигляд ($C(z)=C_-$)

$$\frac{\partial C(z)}{\partial t} = D_- \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} - D_- \frac{F}{RT} \left(\frac{\partial C(z)}{\partial z} \frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} + C(z) \frac{\partial^2 \Phi(z)}{\partial z^2} \right). \quad (2)$$

З умови електронейтральності концентрації аніонів та катіонів вважаємо рівними ($C_- = C_+ = C$). Граничні умови на дні та краю пор такі:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad C(L) = C_0, \quad \Phi(L) = \Phi_1, \quad (3)$$

де C_{lo} – початкова концентрація іонів в електроліті, Φ_1 – деяка залежна від часу функція.

Процес інтеркаляції іонів Li в електрод описується рівнянням Фіка

$$\frac{\partial C_s(y)}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial y^2} + \frac{\beta}{y} \frac{\partial C_s}{\partial y} \right), \quad (4)$$

де $\beta=0,1,2$ для плоских, циліндричних та сферичних частинок відповідно. Граничні умови у центрі ($y=0$) і на поверхні мікрочастинок з характерним розміром r такі

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial y} \right|_{y=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial C_s}{\partial y} \right|_{y=r} = -\frac{i}{FD_s}. \quad (5)$$

Під час інтеркаляції іонів Li у тверду фазу на поверхні між електролітом та електродом потік цих іонів повинен дорівнювати швидкості електрохімічної реакції на поверхні. При цьому іони Li в електроліті будуть у рівновазі з інтеркальованими іонами у твердій фазі на її поверхні. Ця умова виконується, якщо припустити, що швидкість електрохімічної реакції дуже велика.

Внаслідок переміщення заряджених частинок у системі необхідно визначити характер взаємозв'язку між концентраціями іонів в електроді, електроліті та значенням електричного потенціалу Φ в актуальній області. Цей зв'язок має вигляд [2]

$$\frac{C(z)}{C_{lo}} = \frac{C_s}{C_{so} - C_s} \times \exp \left(\frac{F}{RT} (\Phi(z) - \Pi) + \phi \left(\frac{C_s}{C_{so}} - 0,5 \right) \right), \quad (6)$$

де Π – потенціал в електроді, який вважається незалежним від координати через високу провідність твердої фази, ϕ – постійна, що характеризує матеріал електроду, C_{so} – насичуюча концентрація для іонів, що дифундують з електроліта в електрод.

Потенціал для такої моделі залежить від концентрації іонів у рідкій та твердій фазах як

$$\Phi(Z) = \Pi + \frac{RT}{F} \times$$

$$\times \left(\ln \frac{C_{so} - C_s}{C_s} + \ln \frac{C(z)}{C_{lo}} - \phi \left(\frac{C_s}{C_{so}} - 0,5 \right) \right). \quad (7)$$

Для зручності доцільно ввести безрозмірні змінні для часу та координат всередині мікрочастинок електрода та електрода як цілого:

$$\tau = \frac{tD_s}{r_0^2}, \quad Y = \frac{y}{r}, \quad Z = \frac{z}{L}. \quad (8)$$

У розглядуваній системі дифузійні процеси у границях мікрочастинок завершуються значно швидше, ніж в електроліті, хоча коефіцієнти дифузії у рідкій фазі значно більші від аналогічних у твердій. Це дозволяє вважати концентрацію дифундуючої речовини у границях мікрочастинок з характерним розміром r постійною.

Електричний потенціал у цих змінних набуває вигляду

$$E = \ln \frac{1-X}{X} + \ln C - \phi(X - 0,5), \quad (9)$$

де $X = C_s/C_{so}$ – безрозмірна концентрація іонів на поверхні електрода, яка вважається незалежною від Y .

Рівняння (1) і (2) у нових змінних (8) мають вигляд

$$\frac{\partial C(Z)}{\partial \tau} = U_+ \cdot \left(\frac{\partial^2 C(Z)}{\partial Z^2} - \frac{\partial C(Z)}{\partial Z} \frac{\partial E}{\partial Z} - C(Z) \frac{\partial^2 E(Z)}{\partial Z^2} \right) + \frac{i(Z)g(Z)r^2}{FC_s^0 D_s}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial C(Z)}{\partial \tau} = U_- \cdot \left(\frac{\partial^2 C(Z)}{\partial Z^2} + \frac{\partial C(Z)}{\partial Z} \frac{\partial E(Z)}{\partial Z} + C(Z) \frac{\partial^2 E(Z)}{\partial Z^2} \right), \quad (11)$$

де введено позначення $C(Z) = C(z)/C_{lo}$, C_{lo} – початкова концентрація іонів в електроліті, а безрозмірні рухливості катіонів U_+ та аніонів U_- такого виду

$$U_+ = \frac{D_+}{D_s^0} \left(\frac{r}{L} \right)^2, \quad U_- = \frac{D_-}{D_s^0} \left(\frac{r}{L} \right)^2. \quad (12)$$

Граничні умови (5) у нових змінних такі

$$\left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{Z=0} = \left. \frac{\partial E}{\partial Z} \right|_{Z=0} = 0,$$

$$C(Z=1) = 1, \quad E(Z=1) = E_1, \quad (13)$$

де E_1 – різниця потенціалів між електродом і електролітом безпосередньо біля краю пори. Ця величина залежить певним чином від часу і може управлятися параметрами зовнішнього ланцюга.

Перетворення рівнянь (10), (11) разом з виразом для електричного потенціалу (9) з використанням зв'язку

$$J(z) = -\frac{\partial X}{\partial \tau}, \quad (14)$$

дає змогу отримати систему двох дифузійних рівнянь зі складними джерелами й ефективними коефіцієнтами дифузії

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = U_- \left(2 \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - A \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - B \frac{\partial X}{\partial z} \right), \quad (15)$$

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = A \frac{U_+ + U_-}{G} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \frac{B(U_+ + U_-)}{G} \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{2U_-}{G} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (16)$$

де використані позначення

$$A = \left(\Phi + \frac{1}{X(1-X)} \right) C,$$

$$B = \frac{\partial A}{\partial z} + (D-1) \frac{A}{z}, \quad G = \frac{(1-P(Z))C_s^0}{P(Z)C_l^0}. \quad (17)$$

Значення величини $D=1,2,3$ для електродів, що складаються з планарних, циліндричних та сферичних частинок відповідно.

Моделювання процесу розряду складається з чисельного розв'язку різницевих рівнянь, що відповідають системі (15), (16) з граничними умовами (13). Похідні по часу і координаті перетворювались у різницеві рівняння за методом Кранка-Нікольсона, для якого доведена безумовна стійкість. Лінійні алгебраїчні рівняння, що описуються тридіагональною матрицею, розв'язувались методом прогонки.

Результатом моделювання є побудова залежності розподілу концентрації іонів у електроді та електроліті від товщини електрода та часу. Для ситуації, що розглядається, суттєва також залежність пористості від координати Z , яка пов'язана з макроскопічним параметром $L \gg r$. Така залежність може виникати через різні причини, у тому числі через мікроскопічні властивості електрода. Моделювання проводилось для таких залежностей коефіцієнта пористості від координати – $P(Z)=P_0+0,1(Z^2-0,4)$ і $P(Z)=P_0-0,15(Z^2-0,4)$. Були використані параметри і постійні, наведені у таблиці 1.

Характерні залежності концентрацій іонів наведені на рис.1,2 для електрода, що складається з плоских частинок.

Таблиця 1 Параметри і постійні моделювання.

| Величина | Значення |
|----------|--|
| r | 0,0001 см |
| L | 0,05 см |
| C_l^0 | 0,001 моль/см ³ |
| C_s^0 | 0,025 моль/см ³ |
| D_s^0 | 10 ⁻⁹ см ² /с |
| D_+^0 | 1,61·10 ⁻⁶ см ² /с |
| D_-^0 | 6,45·10 ⁻⁶ см ² /с |
| R | 8,314 Дж/(моль·К) |
| F | 96487 С/моль |
| T | 300 К |
| Φ | 16,2 |
| Φ | 2,17 В |
| P_0 | 0,2 |

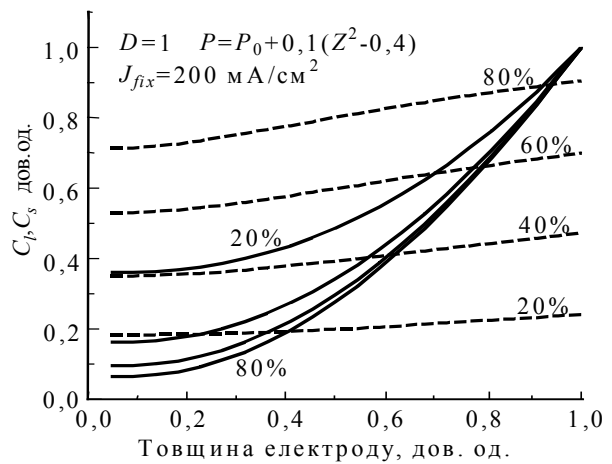


Рис.1. Залежність концентрації іонів від товщини електрода у рідкій (C_l) і твердій (C_s) фазах для різних ступенів утилізації електрода (C_s – штрихові, C_l – суцільні лінії).

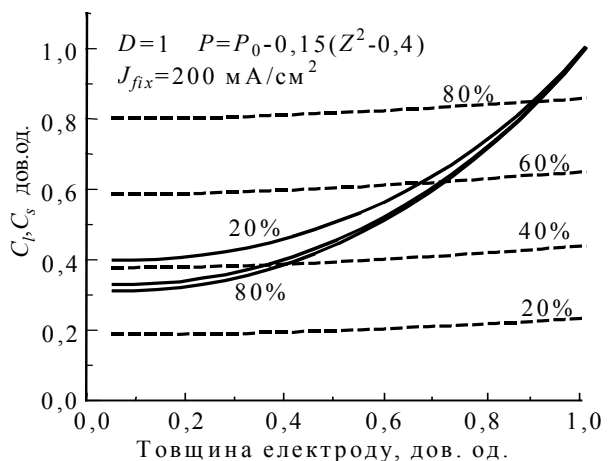


Рис.2. Залежність концентрації іонів від товщини електрода у рідкій (C_l) і твердій (C_s) фазах для різних ступенів утилізації електрода (C_s – штрихові, C_l – суцільні лінії).

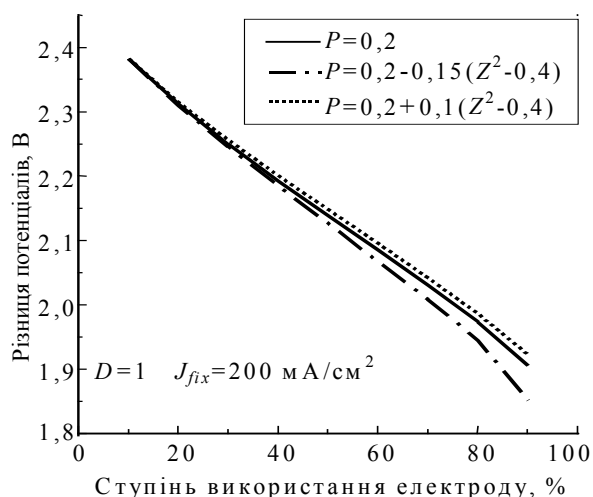


Рис.3. Залежність різниці потенціалів від ступеня використання електроду, що складається з плоских частинок, для різних залежностей пористості від координати.

Відзначимо, що моделювалась ситуація, коли струм, який проходить через джерело, фіксований і має густину 200 mA/cm^2 . Це зроблено для того, щоби можна було порівняти результати для різних геометричних факторів, тобто для тих випадків, коли електрод складається не тільки з плоских, але і з циліндричних або сферичних частинок. На відміну від ситуації, коли пористість є постійною величиною, характер концентраційного профілю в електроді для рідкої фази при $D=2,3$ практично не залежить від часу (рис.4). Як видно з рисунків, ефект від урахування координатної залежності коефіцієнта пористості – відчутний. Досить явно це видно на залежності різниці потенціалів від утилізації електроду, зображеній на рис.3. Суттєво змінюється також часова залежність концентраційного профілю іонів у електроліті для випадків, коли матеріал електроду складається з циліндричних частинок (рис.4). Аналогічний характер концентраційних профілів відповідає також тому випадку, коли електрод складається зі сферичних частинок.

Зауважимо, що у роботі [6] відмічена можливість залежності коефіцієнту пористості від координати, де різний характер залежності пористості від координати пов'язується з наявністю або відсутністю надлишку електроліту в джерелі струму. У даній роботі координатна залежність коефіцієнта пористості вводиться як властивість моделі і може бути пов'язана також і зі структурою та фізичними властивостями матеріалу електроду. Врахування цієї залежності може допомогти у виборі матеріалу електроду для оптимізації конструкції джерела струму і досягненні більшої величини самого струму.

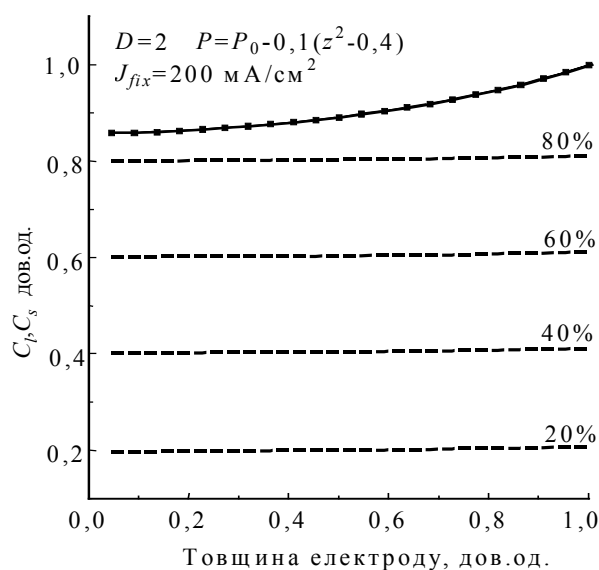


Рис.4. Залежність концентрації іонів від товщини електроду у рідкій (C_l) і твердій (C_s) фазах для різних ступенів утилізації електроду у випадку, коли він складається з циліндричних частинок (C_s – штрихові, C_l – суцільні з символами лінії).

Дана робота виконана в рамках проекту №591 Українського науково-технологічного центру. Автори висловлюють подяку УНТЦ за фінансову і матеріальну підтримку досліджень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. West K, Jakobsen T., Atlung S. Modeling of porous insertion electrodes with liquid electrolyte // J. Electrochem. Soc. - 1982. - **129**, No.7. - P.1480-1485.
2. Atlung S., Zachau-Christiansen B., West K., Jakobsen T. The composite insertion electrode. Theoretical part. Equilibrium in the insertion compound and linear potential dependence // J. Electrochem. Soc. - 1984. - **131**, No.5. - P.1200-1207.
3. Doyle M., Fuller T.F., Newman J. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell // J. Electrochem. Soc. - 1993. - **140**, No.6. - P.1526-1533.
4. Darling R., Newman J. Modeling a Porous Intercalation Electrode with Two Characteristic Particle Sizes // J. Electrochem. Soc. - 1997. - **144**, No.12. - P.4201-4208.
5. Поляков І.О., Дугаєв В.К., Ковалюк З.Д., Литвинов В.І. Моделирование процесса разряда источника тока // Электрохимия. - 1997. - **33**, №1. - С.26-30.
6. Jain M, Weidner J.W. Material Balance Modification in One-Dimensional Modeling of Porous Electrodes // J. Electrochem. Soc. - 1999. - **146**, No.4. - P.1370-1374.