

А.Ю. Снегирев, А.С. Курчакова, Н.В. Ермоленко, Н.А. Кудрявцев, Ю.А. Быстров

ОАО Аккумуляторная компания «Ригель», Санкт-Петербург, Россия

РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИТИЙ-ИОННОЙ ЯЧЕЙКЕ С ПОМОЩЬЮ ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛИ

АННОТАЦИЯ

Диффузионная модель литий ионной электрохимической ячейки применена для моделирования заряда и разряда литий-ионного аккумулятора, разработанного ОАО АК «Ригель» (Санкт-Петербург). Сравнением результатов расчётов и данных измерений показано, что модель адекватно воспроизводит рабочие напряжения при заряде и разряде аккумулятора. Приведены результаты расчётов мощности тепловыделения в ходе заряда и разряда аккумулятора и изменения температуры ячейки.

1. ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее перспективными современными химическими источниками тока [1, 2]. Их отличают высокая удельная энергия и ёмкость, большое количество циклов заряда-разряда (500 – 1000) в широком диапазоне температур, низкий саморазряд и высокое рабочее напряжение (номинальное напряжение порядка 3.5 – 3.7 В), герметичность и отсутствие необходимости обслуживания. В то же время, остаются нерешёнными проблемы оптимизации работы ЛИА на стадии их проектирования, а также проблемы безопасности и надёжности на стадии эксплуатации. Особый интерес представляет оптимизация тепловых режимов работы ЛИА, геометрических параметров системы, поиск новых вариантов электродных материалов, возможность предсказания поведения электрохимической системы при нормальных и экстремальных условиях эксплуатации. Математическое моделирование теплофизических и электрохимических процессов, протекающих в ЛИА, является эффективным инструментом решения указанных проблем.

Целью данной работы является применение математической модели теплофизических и электрохимических процессов в литий-ионной ячейке для расчёта динамических характеристик (рабочее напряжение, мощность тепловыделения, температура) заряда и разряда аккумулятора ёмкостью 200 А·ч (разработан ОАО АК «Ригель», Санкт-Петербург).

2. СТРУКТУРА И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ЛИТИЙ-ИОННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Рассматриваемая в данной работе литий-ионная электрохимическая ячейка состоит из пяти слоёв, показанных на рис. 1.

1. Металлический токосъёмник анода (медь).

2. Пористый отрицательный электрод внедрения (графит).

3. Пористый сепаратор (полиэтилен, полипропилен).

4. Пористый положительный электрод внедрения (кобальтат лития).

5. Токосъёмник катода (алюминий).

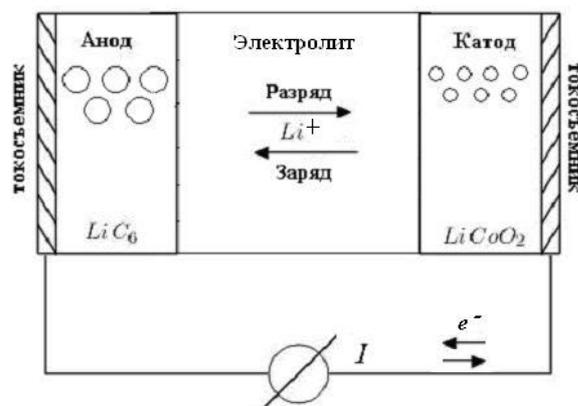
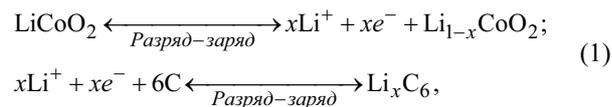


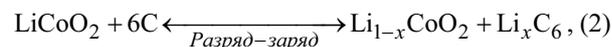
Рис. 1. Литий-ионная электрохимическая ячейка

Весь свободный объем ячейки, то есть поры обоих электродов и сепаратора, заполнен апротонным жидким электролитом с солями лития.

Процессы заряда и разряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. При заряде и разряде протекают следующие реакции:



где x изменяется от 0 до 1 и показывает глубину протекания процесса (степень заряда или разряда). В результате в системе протекает глобальная реакция следующего вида



и режим работы аккумулятора определяется направлением протекания реакции. Электроды допускают как диффузию и внедрение (интеркаляцию) ионов лития внутрь кристаллической решётки без её существенной деформации, так и обратимую деинтеркаляцию ионов лития при смене знака приложенного напряжения. Транспорт ионов лития между электродами осуществляется за счёт диффузии и градиента потенциала в слое электролита. Определяющими условиями работы ЛИА являются малое изменение удельного объема материала электродов

при внедрении достаточно большого количества лития, а также обратимость и, следовательно, многократность процессов интеркаляции-деинтеркаляции.

Следует отметить, что во время первого цикла заряда помимо интеркаляции ионов лития в графите происходит разложение электролита с образованием пассивной плёнки на частицах графита.

3. ДИФFUЗИОННАЯ МОДЕЛЬ

3.1. Основные уравнения

В наиболее общем случае модель электрохимической ячейки должна учитывать: перенос заряда в жидкой и твердой фазах, перенос заряда сквозь двойной электрический слой на поверхностях раздела электрод-электролит, энергетический баланс в системе, а также побочные реакции. Число рассматриваемых процессов можно сократить, если учесть, что лимитирующей стадией процессов, протекающих в ячейке ЛИА, является диффузия ионов лития в активном материале электродов. Таким образом, основой системы уравнений, моделирующей ячейку ЛИА, являются уравнения диффузии ионов лития, задающие распределение концентраций лития в твердых электродных зёрнах. Модели, использующие указанное допущение, будем называть *диффузионными*.

В данной работе используется «модель одиночной частицы» (single particle model) [3]. Помимо лимитирующей роли диффузии ионов лития в материале электродов, модель использует ряд упрощающих допущений.

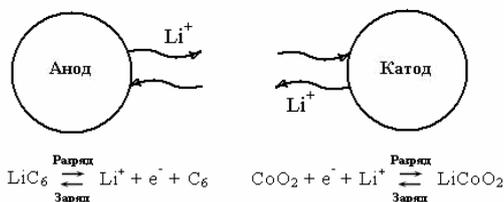


Рис. 2. Сферические зёрна электродов

Прежде всего, предполагается, что пористые слои электродов состоят из малых (по сравнению с толщиной слоя) сферических частиц с одинаковым диаметром (разным для анода и катода). Далее, пренебрегается градиентами величин поперёк слоёв электродов и электролита. В результате оказывается, что все частицы данного электрода находятся в одинаковых условиях. Следовательно, можно рассмотреть по одной частице для каждого электрода (рис. 2), что и объясняет название модели. Предполагаемая малость градиентов потенциала поперёк каждого из слоёв ячейки позволяет исключить из рассмотрения соответствующие уравнения для распределения потенциалов. Побочные реакции не учитываются.

Пусть задан режим заряда или разряда током I . Диффузионная модель позволяет определить зависимость рабочего напряжения от количества электричества, перенесённого через ячейку за время работы, то есть от степени разряда или заряда. Для решения этой задачи необходимо определить поля

концентраций и общее количество ионов лития в зёрнах электродов. Концентрация ионов лития C_j в сферических частицах электродов определяется уравнением диффузии

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_j \frac{\partial C_j}{\partial r} \right), \quad (3)$$

где индекс j соответствует аноду или катоду, D_j - коэффициент диффузии. Начальные условия

$$t = 0: \quad C_j = C_j^0 \quad (4)$$

определяются начальной степенью заряженности ячейки. Граничные условия для уравнения (3) имеют вид:

$$r = 0: \quad \frac{\partial C_j}{\partial r} = 0, \quad (5)$$

$$r = R_{p,j}: \quad -D_j \frac{\partial C_j}{\partial r} = I/a_j V_j F, \quad (6)$$

где $F = 96487$ Кл/моль – постоянная Фарадея. В правой части (6) поток ионов лития через поверхность зёрен активного материала электродов связан с током I , протекающим через ячейку. Поскольку площадь поверхности зёрен в единице объёма электрода и объёмная доля зёрен соответственно равны $a_j = S_{p,j} N_j / V_j$ и $\varepsilon = N_j V_{p,j} / V_j$, в предположении сферической формы зёрен будем иметь $a_j = 3\varepsilon_j / R_{p,j}$.

Для описания процесса переноса заряда через поверхность раздела фаз электрод-электролит используется кинетическое уравнение Батлера-Уолмера [1, 3]:

$$I = a_j V_j i_{0,j} \left[\exp \left(\frac{\alpha_{a,j} F}{RT} \eta_j \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{c,j} F}{RT} \eta_j \right) \right], \quad (7)$$

где ток обмена $i_{0,j}$ зависит от концентрации ионов лития на поверхностях зёрен C_j^{surf} и в электролите C_{el} :

$$i_{0,j} = k_j \left(C_j^{\max} - C_j^{surf} \right)^{1/2} \left(C_j^{surf} \right)^{1/2} C_{el}^{1/2}. \quad (8)$$

Величины η_j (перенапряжения) соответствуют разности между рабочим потенциалом данного электрода и его потенциалом в условиях равновесия при разомкнутой цепи:

$$\eta_j = \Phi_j - \Phi_{j,eq}. \quad (9)$$

Рабочее напряжение ячейки U рассчитывается, как разность между потенциалами правой и левой границ ячейки. В данной модели градиенты потенциалов отсутствуют, поэтому:

$$U = \Phi_c - \Phi_a = \eta_c - \eta_a + \Phi_{c,eq} - \Phi_{a,eq} = \eta_c - \eta_a + U_{OCV}, \quad (10)$$

где величина U_{OCV} определяется экспериментально как функция степени заряженности ячейки x .

Следовательно, для расчёта рабочего напряжения необходимо в каждый момент работы ячейки определять перенапряжения по уравнению (7). В свою очередь, для этого требуется определение концентраций ионов лития на поверхности зёрен, и,

следовательно, решение уравнения диффузии (3) с условиями однозначности (4), (5) и (6).

В данной работе, следуя [4], получали приближённое аналитическое решение уравнений диффузии (3) для обоих электродов, предполагая параболический профиль концентрации лития в зернах.

3.2. Мощность тепловыделения и температура

Мощность тепловыделения в ячейке определяли из соотношения

$$\dot{Q} = \sum_j a_j i_j \eta_j + \sum_j a_j i_j T \frac{\partial \Phi_{j,eq}}{\partial T}, \quad (11)$$

где первое слагаемое порождается отклонением потенциалов электродов от равновесных значений (так называемое «необратимое» тепловыделение), а второе связано с изменением энтропии («обратимое» тепловыделение) [3]. Обратимая часть тепла соответствует изменению энтропии реакции интеркаляции (деинтеркаляции) ионов лития, а необрати-

мая – нагреву поверхности раздела электрод-электролит во время переноса заряда. При низких скоростях разряда аккумулятора (до 1С) основной вклад в общее тепловыделение вносит изменение энтропии, связанное со структурной перестройкой материалов электродов внедрения. В данной работе для расчёта тепловыделения использовали результаты измерений [5], которые показали, что величина $\partial \Phi_{j,eq} / \partial T$ зависит от глубины разряда x .

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Численные расчеты проведены для опытного образца литий-ионного аккумулятора с номинальной ёмкостью 200 А·ч.

Численные значения параметров, использованные в расчётах, приведены в табл. 1. В расчётах использовали напряжение разомкнутой цепи, измеренное для рассматриваемого аккумулятора.

Таблица 1. Параметры литий-ионной ячейки

Параметр	Анод LiC ₆	Катод LiCoO ₂
Коэффициент диффузии лития в твердой фазе электрода D_j , м ² /с [3, 4]	$3.9 \cdot 10^{-14}$	$1.0 \cdot 10^{-14}$
Радиус зерна электрода $R_{p,j}$, м	$22 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Плотность материала электрода ρ_j , кг/м ³ [3, 4]	1400	2500
Объемная доля твердой фазы в объеме электрода, ε_j [3, 4]	0.49	0.59
Толщина электрода L_j , м	$80 \cdot 10^{-6}$	$74 \cdot 10^{-6}$
Площадь поверхности электрода S_j , м ²	0.0200	0.0200
Молекулярная масса материала электрода, кг/моль	0.079	0.098
Максимальная концентрация лития в электродном зерне C_j^{max} , моль/м ³ [3, 4]	30555	51555
Константа скорости электрохимической реакции, k_j , (А/м ²)/(моль/м ³) ^{3/2}	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Анодный и катодный коэффициенты переноса, $\alpha_{a,j} = \alpha_{c,j}$ [3, 4]	0.5	0.5
Концентрация лития в электролите C_{el} , моль/м ³ [3, 4]	1000	

Отметим, что константа скорости электрохимической реакции k_j , характеризующая скорость конкретной электрохимической реакции при равновесном обмене, трудно поддаётся измерению, а литературные данные о её численном значении сильно различаются. В связи с этим в данной работе константа скорости электрохимической реакции подбиралась таким образом, чтобы получить наилучшее соответствие результатов расчётов и данных измерений. Такая калибровка модели была выполнена для режима разряда аккумулятора током $I = 40$ А, для которого наилучшее согласование получено при значениях константы скорости, приведённых в табл. 1. Дальнейшие расчёты показали, что данное значение константы скорости можно применять в широком диапазоне токов заряда и разряда.

Апробация модели выполнена при сравнении расчётных и измеренных значений рабочего напряжения при разных токах разряда и заряда аккумулятора.

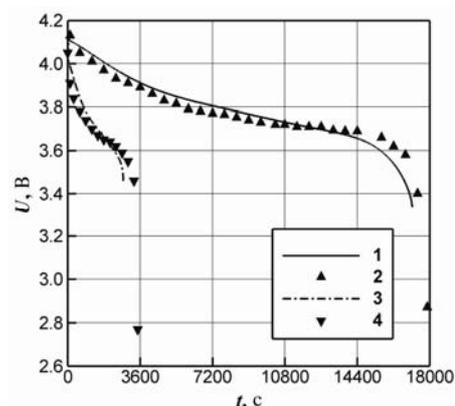


Рис. 3. Сравнение расчётных и измеренных значений рабочего напряжения при разряде аккумулятора постоянным током: 1 – расчёт по данной модели ($I = 40$ А); 2 – измерения ($I = 40$ А); 3 – расчёт по данной модели ($I = 200$ А); 4 – измерения ($I = 200$ А)

На рис. 3 и 4 приведено изменение рабочего напряжения по мере разряда (рис. 3) и заряда (рис. 4) аккумулятора разными токами. Сравнение показывает, что данная модель позволяет адекватно воспроизводить рабочее напряжение при скоростях заряда и разряда, по крайней мере, не менее 1С (исчерпание полной ёмкости за 1 час).

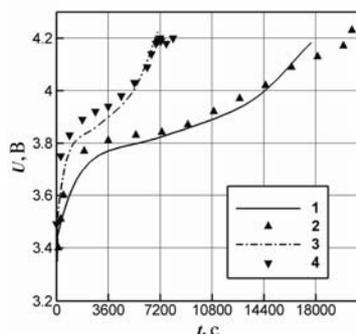


Рис. 4. Сравнение расчётных и измеренных значений рабочего напряжения при заряде аккумулятора: 1 – расчёт по данной модели ($I = 40$ А); 2 – измерения ($I = 40$ А, падение тока до 6 А в конце заряда); 3 – расчёт по данной модели ($I = 95$ А); 4 – измерения ($I = 95$ А, падение тока до 20 А в конце заряда)

Расчёт мощности тепловыделения в ячейке и её температуры выполнен с использованием (11) для адиабатических условий (рис. 5).

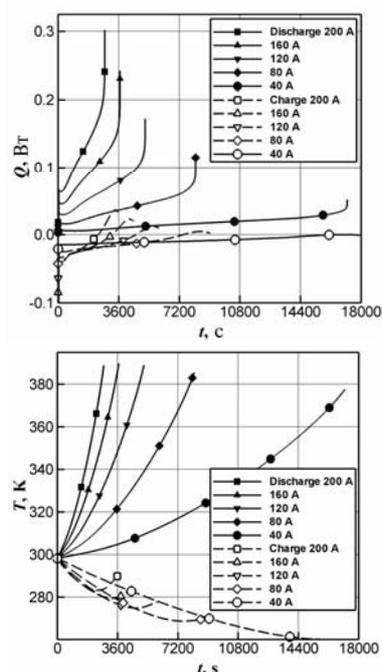


Рис. 5. Мощность тепловыделения \dot{Q} (вверху) и температура (внизу) литий-ионной ЛИА при заряде и разряде токами от 40 до 200 А

Видно, что в ходе разряда возможен значительный разогрев. Если отсутствует теплоотвод из блока электродов, то его температура приближается к значениям, при которых возможно начало термической деградации материалов, прежде всего сепаратора. В то же время, заряд ячейки ЛИА сопровождается сильным поглощением тепла. В конце заряда

возрастает вклад тепловыделения, связанного с нагревом поверхности раздела фаз, что компенсирует эндотермический эффект. Ещё раз отметим, что приведённые расчёты предполагают идеальную теплоизоляцию блока электродов аккумулятора, которую трудно обеспечить в течение всего процесса.

Для изотермических условий сделана попытка определить влияние температуры ячейки на её рабочее напряжение при разряде током 40 А. Оказалось, что модель предсказывает весьма слабое влияние температуры, несмотря на то, что на практике отмечено заметное снижение рабочего напряжения при низкой температуре (в том числе – минимум в начале разряда) и уменьшение разрядной ёмкости [2]. Очевидно, что данная упрощённая модель не содержит адекватных механизмов для описания указанных явлений. Одним из механизмов, которые следует учесть, является зависимость проводимости электролита и коэффициентов диффузии ионов лития от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе упрощённая диффузионная модель литий-ионной электрохимической ячейки (модель одиночной частицы) применена для моделирования заряда и разряда литий-ионного аккумулятора, разработанного ОАО АК «Ригель» (Санкт-Петербург). Сравнением результатов расчётов и данных измерений показано, что модель адекватно воспроизводит рабочие напряжения при заряде и разряде аккумулятора со скоростями, по крайней мере, до 1С (данный диапазон скоростей соответствует исчерпанию полной ёмкости за 1 час и более).

Модель позволяет оценить мощность тепловыделения в ходе заряда и разряда аккумулятора и изменение температуры ячейки. Показана возможность значительного нагрева ячейки при разряде и охлаждения при заряде. В ходе расчётов установлено, что требуется совершенствование модели для более адекватного учёта влияния температуры на рабочие характеристики аккумулятора.

Авторы благодарят сотрудников НЭК-4 Аккумуляторной компании «Ригель» за предоставленные результаты измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В., Скундин А.М. (ред.). Химические источники тока. М.: Издательство МЭИ, 2003. 740 с.
2. Таганова А.А., Бубнов Ю.И., Орлов С.Б. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации. СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. 262 с.
3. Gomadam P.M., Weidner J.W., Dougal R.A., White R.E. Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems. // J. Power Sources. 2002. Vol. 110. P. 267—284.
4. Santhanagopalan S., Guo Q., Ramadass P., White R.E. Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries. // J. Power Sources (in press).
5. Al Hallaj S., Prakash J., Selman J.R. Characterization of commercial Li-ion batteries using electrochemical calorimetric measurements // J. Power Sources. 2000. Vol. 87. P. 186—194.