

І.М. Гасюк¹, В.В. Угорчук¹, Л.С. Кайкан^{1,2}, Б.Я. Депутат¹

Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
імені Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна,
e-mail: uhorchuk@rambler.ru

Показано, що для моделювання розрядних кривих літій-іонних джерел струму циклічного типу роботи з катодом на основі магнетиту Fe₃O₄ найбільш придатним аналітичним виразом можна вважати співвідношення Шеферда, а структурну модель електрохімічної комірки представити у вигляді чотирьох компонент, кожна з яких описує окремий етап у формуванні розрядної кривої. Зміна форми розрядної кривої визначається поляризаційним елементом, що відповідає за нахил її лінійної частини та релаксаційною компонентою, що є відповідальною за нелінійний характер початкової ділянки розрядної кривої.

Ключові слова: провідність, структурне моделювання, шпінель.

Стаття постуила до редакції 12.01.2010; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Методи структурного моделювання, які широко застосовуються при дослідженні різних електрохімічних процесів, можуть з успіхом використовуватись при моделюванні процесів розряду лужних і кислотних акумуляторів [1-4]. В загальному випадку рівняння, що описує розрядні характеристики хімічних джерел струму повинно мати вигляд [5]

$$u = E_0 - Ri - K f_p(i, q) + A f_3(q) \quad (1)$$

і є сумою чотирьох доданків, що відповідають чотирьом послідовно з'єднаним елементам структурної моделі акумулятора (рис.1)

Перший елемент схеми – це ідеальне джерело сталої електрорушійної сили (ЕРС). Другий елемент

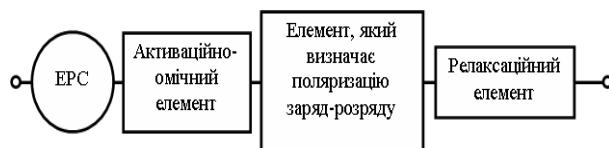


Рис.1. Блочна схема структурної моделі акумулятора.

описує активаційно-омічну частину в роботі акумулятора. Третій елемент перетворюється в нуль при $q=0$ і зростає за абсолютною величиною в міру

розряджання елемента, тобто цей доданок описує зміну напруги, пов'язану зі ступенем розрядженості акумулятора (так званий елемент, що визначає поляризацію розряду). Останній елемент описує перехідні процеси, що виникають в акумуляторі при його ввімкненні на розряд (релаксаційна поляризація).

Найбільш перевіреними емпіричними співвідношеннями, що описують зміну напруги на клеммах акумуляторів при їх розряді постійним струмом є співвідношення:

Шеферда [6]

$$u = E_0 - Ri - K \left[\frac{q}{Q-q} \right] i + A \left[\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right] \quad (2)$$

Хаскіної-Даниленко [7]

$$u = E_0 - Ri - K \left[\frac{q}{Q-q} \right] + A \left[\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right] \quad (3)$$

Романова [8]

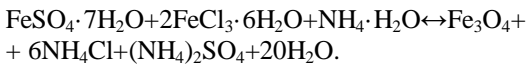
$$u = E_0 - Ri - K \left[1 - \exp \left(-\frac{qi}{Q-q} \right) \right] + A \left[\exp \left(-B \frac{q}{Q} \right) - 1 \right] \quad (4)$$

де E_0 – ЕРС акумулятора; R – його внутрішній опір; Q – ємність, яку він здатний віддати при повному розряді (повна ємність); i – струм розряду; K, A, B – експериментальні константи; q – кількість електрики, відданої акумулятором на момент вимірювання напруги u .

В даній роботі здійснена спроба моделювання процесу розряду для літій-іонного джерела струму циклічного режиму роботи з катодом на основі нанодисперсного магнетиту Fe_3O_4 , а також проведено аналіз емпіричних співвідношень (2-4) стосовно їх придатності для опису процесів розряду таких джерел струму.

I. Методика досліджень

Синтез катодного матеріалу. Синтез магнетиту нанодисперсної фракції здійснювався методом хімічного осадження із суміші водних розчинів сульфату заліза (II), хлориду заліза (III) шляхом додавання отриманої суміші до водного розчину із надлишком аміаку. Хімічна реакція, яка при цьому відбувається, може бути виражена наступним рівнянням:



Формування фази магнетиту контролювали рентгенофазовим аналізом.

Електрохімічні дослідження. Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи катоду на основі Fe_3O_4 / електроліт / металічний літій здійснювався за двоелектродною схемою. Електрохімічна комірка, сформована у герметичному скляному боксі, містила літєвий анод і катод. Анод виготовляли із металічного літію, напесованого на очищену нікелеву сітку розмірами 10×10 мм. До сітки попередньо приварювали молібденові стержні діаметром 0,5 мм, які служили струмовиводами. При виготовленні катоду використовували ту ж нікелеву сітку із молібденовим електродом, на яку наносили гомогенізовану пульпу із досліджуваної речовини з додаванням ацетиленової сажі (10 % мас.) як струмопровідної добавки і 2 % мас. ацетиленової суспензії тефлону у ролі зв'язуючої речовини. Для довготривалих досліджень процесу циклювання отриманого матеріалу був вибраний електроліт – 1 М розчин $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні, завдяки високій оборотності заряд-розрядного процесу в цьому електроліті [9-13]. Комірки герметизувалися гумовими притертими корками, через які назовні виводилися молібденові електроди. Всі технологічні операції з виготовлення комірок здійснювалися в осушеному рукавичному боксі з аргоною атмосферою. Після герметизації джерела струму витримувались за кімнатної температури протягом 24 год., а тоді розряджались в гальваностатичному режимі розряджались при наступних значеннях струму: 1 – 100 мкА, 2 – 80 мкА, 3 – 60 мкА, 4 – 40 мкА. Гальваностатичні заряд-розрядні криві автоматично реєстрували за допомогою спеціально сконструйованої багатоканальної комп'ютеризованої установки для циклювання джерел струму [14-16]. Макети циклювали в інтервалі потенціалів електродів 1,50-4,00В при температурі 20°C. Отримані розрядні криві моделювалися за

співвідношеннями (2-4).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Розрядні криві, отримані від літєвої електрохімічної комірки з катодом на основі синтезованого нанодисперсного магнетиту Fe_3O_4 при різних струмах розряду наведені на рис.2. Згідно результатів роботи [2], якщо поляризація розряду описується співвідношенням Хаскіної-Даниленко (3), то лінійні ділянки кривих при різних струмах розряду повинні бути майже паралельними, оскільки при заданому $q = q_0$ точки на різних розрядних кривих відрізняються тільки на значення падіння напруги на активаційно-омічному опорі (R_i). Якщо ж нахил

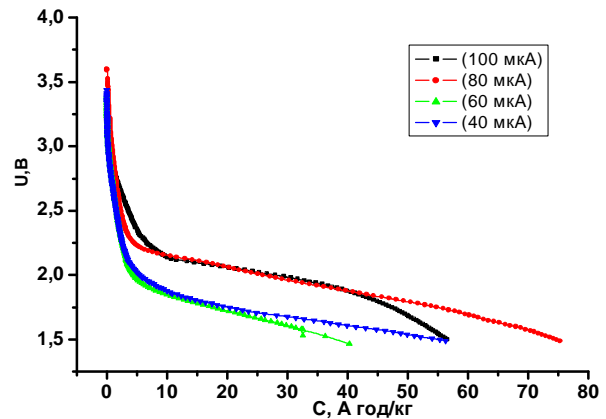


Рис. 2. Співставлення розрядних кривих електрохімічної комірки з катодом на основі нанодисперсного магнетиту при різних струмах розряду.

лінійних ділянок розрядних кривих зростає із зростанням величини розрядного струму, то це означає, що для моделювання такого виду розрядних кривих слід застосовувати рівняння Шеферда (2), оскільки в цьому співвідношенні K є функцією струму розряду:

$$-K \frac{iq}{Q - q} = -kq \quad (5)$$

Нами проведено структурне моделювання розрядних кривих (рис. 2) та знайдено емпіричні коефіцієнти, представлені в таблиці. Як приклад, на рис. 3 наведено результати апроксимації кривої, отриманої для струмів розряду за формулами (2-4). Хоча хороше узгодження апроксимаційних кривих з експериментальними точками спостерігається для всіх моделей, розрахунок емпіричних коефіцієнтів показав розбіжності в їх значеннях для різних

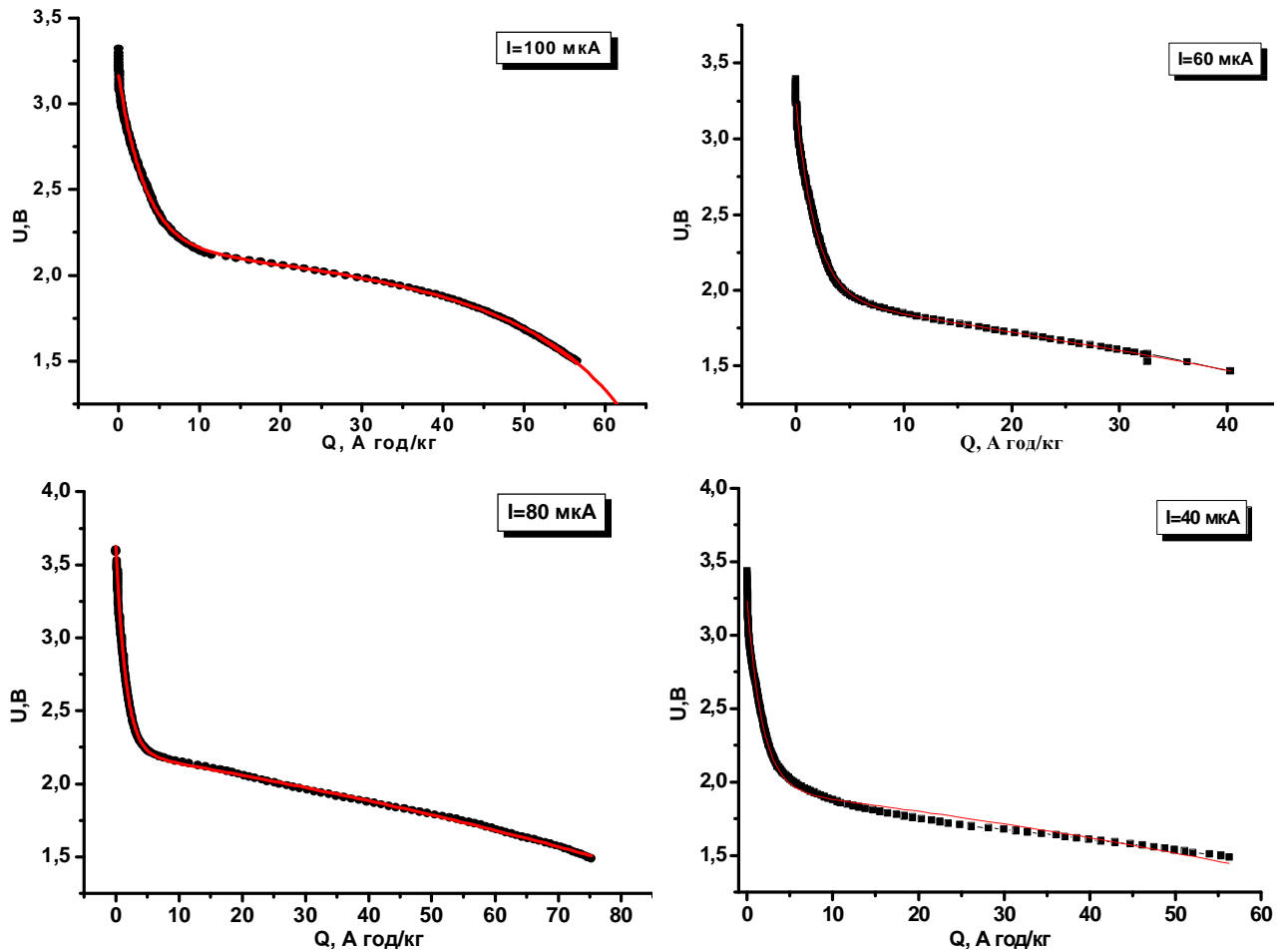


Рис. 3. Апроксимація розрядних кривих за моделями Шеффера (2).

апроксимації (див. табл.). Найбільш чутливим до вибору моделі виявився коефіцієнт K , що описує процес поляризації заряду-розряду. Для перевірки адекватності застосування аналітичних співвідношень до експериментальних даних ми використали методику [7], згідно якої сталі коефіцієнти знаходяться таким чином, щоб, по-перше, дане співвідношення найбільш точно описувало хід експериментальної залежності і, по-друге, якщо оптимальні коефіцієнти в цілому не змінюються в залежності від режимів розряду, то дане співвідношення в цілому не вимагає удосконалення і вірно описує досліджуваний об'єкт. Цим критерієм, в основному, задовольняє співвідношення Шеффера, яке можна, очевидно, успішно використовувати для структурного моделювання процесів розряду не тільки нікель-кадмієвих акумуляторів [1,2], а й літій-іонних джерел струму циклічного типу роботи з катодом на основі нанодисперсного магнетиту.

Повертаючись до аналізу компонентів структурної схеми, і, зокрема поляризації, оскільки перший елемент являє собою ідеальне джерело сталої ЕРС, описується константою і не вимагає детального обґрунтування, а другий – характеризує омичний спад напруги, що пов'язаний з структурою матеріалу катоду і особливостями його електропровідності, слід відзначити, що для даного типу джерел в широкому

інтервалі струмів розряду справедливе співвідношення:

$$u_p = -K \frac{iq}{Q-q} \quad (6)$$

Це співвідношення можна представити як розряд деякого псевдоконденсатора

$$u_p = -\frac{q}{C} \quad (7)$$

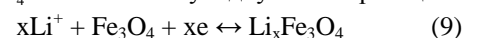
де

$$C = C_0 \left(1 - \frac{q}{Q}\right); C_0 = \frac{Q}{K} \quad (8)$$

C – ємність псевдоконденсатора, яка зменшується по мірі розряду.

Незважаючи на те, що електрохімічні і фізичні процеси, що відбуваються при розряді акумулятора і конденсатора різні, однак, з електричної точки зору ці процеси схожі.

При розряді літійового джерела струму з катодом на основі Fe_3O_4 на останньому відбувається реакція



яка є основною струмотворчою реакцією. Оскільки при $q \rightarrow Q$ поляризація розряду різко зростає за абсолютною величиною, а напруга комірки різко падає, то це свідчить про вичерпання ресурсу реакції (9). Дійсно, оскільки саме реакція (9) утримує

Таблиця 1

Оптимальні параметри для розрядних кривих джерела струму на основі магнетиту

Струм розряду, мкА	E, В	R, Ом	K, Ом (В*)	A, В	B	Q, А·год/кг	χ ²
Співвідношення Шеферда							
100	3,520	358,285	283,134	1,010	24,491	80,712	0,00092
80	4,635	126,349	294,799	1,410	212,616	326,944	0,00051
60	3,939	117,839	298,930	1,295	103,000	191,431	0,00146
40	3,860	105,528	300,005	1,281	256,350	145,880	0,0032
Співвідношення Хаскіної-Даниленко*							
100	3,510	348,252	0,283	1,010	24,492	80,713	0,00092
80	4,623	124,854	2,358	1,410	212,593	326,911	0,00051
60	3,917	114,122	4,821	1,283	242,992	446,362	0,00146
40	3,926	173,443	2,230	1,273	172,441	300,000	0,00325
Співвідношення Романова*							
100	3,332	170,258	282,963	1,010	24,477	80,670	0,00092
80	4,725	137,577	293,561	1,410	211,731	325,586	0,00051
60	3,927	115,816	698,227	1,284	213,677	392,991	0,00146
40	4,457	306,189	557,855	1,273	172,430	300,00	0,00325

потенціал позитивного електроду приблизно на однаковому рівні (під час розрядження комірки), то її вичерпування повинно призвести потенціал електроду до інших, більш низьких значень. Отже, з інтерпретації поляризації розряду (6) у вигляді розряду псевдоконденсатора (7) впливає висновок про те, що ресурс струмотворчої реакції для літєвих джерел струму можна коректно описати зменшенням ємності C псевдоконденсатора (8) під час розряду.

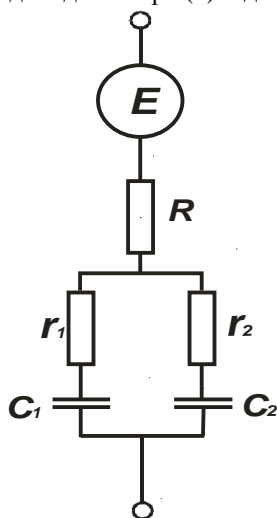


Рис. 4. Повна структурна модель акумулятора.

З рис. 3 видно, що нахил лінійних ділянок розрядних кривих зростає із збільшенням струму розряду. Таку поведінку розрядних кривих можна

пояснити з огляду на те, що при збільшенні струму розряду зменшується глибина проникнення електрохімічного процесу всередину катоду і, як наслідок, зменшується ємність, оскільки зменшується ефективна катодна маса.

Останній елемент блочної схеми (рис.1) описує перехідні процеси, що виникають в акумуляторі при його ввімкненні на розряд. Аналогічні співвідношення, що описують роботу цього елемента мають однаковий вигляд у рівняннях (2-4), а саме:

$$u_r = A \left(\exp \left(-\frac{Bq}{Q} - 1 \right) \right) \quad (10)$$

В роботі [3] показано, що у випадку нікель-кадмієвого акумулятора структурно цей елемент можна представити у вигляді декількох псевдоконденсаторів, розміщених паралельно. Найпростіша структурно схема такого елемента наведена на рис.4, де R – опір електроліту, C₂ – основний псевдоконденсатор, що відповідає основній струмотворчій реакції (9); r₁, r₂, C₂ – елементи релаксаційного блоку; E – ідеальне джерело струму. Ця модель має доволі наочну електрохімічну інтерпретацію. Вона описує дві паралельні електрохімічні реакції, причому r₂ і C₂ – опір активації і псевдоємність основної струмотворчої реакції (9), а r₁ і C₁ – опір активації і псевдоємність

паралельної (невідомої) електрохімічної реакції. Оскільки розрядні криві літій-іонного акумулятора з катодом на основі магнетиту з високою точністю

моделюються рівняння Шефєрда (2), то можна припустити, що наявність релаксаційної компоненти у структурній моделі однозначно свідчить про існування електрохімічної реакції, що йде паралельно з основною струмотворчою реакцією при розряді комірки, причому ця паралельна електрохімічна реакція є відповідальною за появу початкової нелінійної ділянки розрядної кривої. У результаті заряду літій-іонного акумулятора на поверхні катоду будуть утворюватись нестійкі активні комплекси, що містять літій і вільні радикали розчинника електроліту. Завдяки розпаду цих комплексів і перерозподілу ступеня зарядження з глибиною електроду спостерігається спад напруги комірки зразу після її ввімкнення на розряд.

З аналізу результатів моделювання, найбільш придатним аналітичним виразом можна вважати співвідношення Шефєрда (2), а структурну модель електрохімічної комірки представити у вигляді чотирьох компонент, кожна з яких описує окремий етап у формуванні розрядної кривої. Показано, що зміна форми розрядної кривої в залежності від величини струму розряду визначається поляризаційним елементом (відповідає за нахил лінійної її частини) та релаксаційною компонентою, що є відповідальною за нелінійний характер початкової ділянки.

Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2 -9200 – IF - 08) та МОН України (М/130 – 2009).

Висновки

В даній роботі ми показали, що емпіричні співвідношення, отримані для нікель-кадмієвих і свинцевих акумуляторів, можна з успіхом використати для моделювання розрядних кривих літій-іонних джерел струму циклічного типу роботи з катодом на основі магнетиту Fe_3O_4 , незважаючи на суттєві відмінності процесів, що в них відбуваються.

Гасюк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Угорчук В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант;
Кайкан Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Депутат Я.Б. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

- [1] Н.Н. Галушкіна, Д.Н. Галушкін. Структурная модель щелочного аккумулятора. Релаксационная поляризация. // *Электрохимическая энергетика*, **6**(1) сс.41-45 (2005).
- [2] Н.Е. Галушкін, Н.Н. Галушкіна Анализ эмпирических зависимостей, описывающих разряд щелочных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*, **5**(1) сс. 43-50 (2005).
- [3] Д.Н. Галушкін, Н.Н. Галушкіна. Структурное моделирование процесса саморазряда в щелочных аккумуляторах // *Электрохимическая энергетика*, **6**(1) сс. 36-40 (2005).
- [4] Д.Н. Галушкін Н.Е. Галушкін. Разряд щелочных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*, **7** (2) сс. 99-102 (2007).
- [5] E.A. Numan //U.S.Department of Energy. p.65. (1987)/
- [6] С.М. Shepherd. Design of Primary and Secondary Cells // *J. Electrochem. Soc.*, **112**(7), pp. 657-664 (1965).
- [7] С.М. Хаскіна, И.Ф. Даниленко // *Сб. работ по ХИТ*. энергия, Л. с.34. (1981).
- [8] В.В. Романов, Ю.М. Хашев. Химические источники тока. М. *Сов. радио*, **2-е** изд., с. 315 (1978).
- [9] В.С. Дубасова, Е.В. Махонина, В.С. Первов и др. Исследование поведения литий-марганцевых шпинелей в качестве материала литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*, **2**(3) сс.111-115 (2002).
- [10] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчук. Термодинамічні властивості електрохімічного кола Li / LiBF₄ (γ -бутиролактон) / SiO₂ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(4), сс. 767-773 (2004).
- [11] S.S. Zhang. K. Xu, T.R. Jow. Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF₄-PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB // *Journal of Power Sources*, **156**(2), pp 629-633 (2006).
- [12] Y. Matsuda, M. Morita, T. Yamashita. Conductivity of LiBF₄/mixed ether electrolytes for secondary lithium cells. *Electrochemical Society Journal*, **131**, pp. 2821-2827 (1984).
- [13] Е.С. Юрина, Т.М. Варламова, В.М. Овсянников. Плотность и электропроводимость растворов LiClO₄, LiBF₄ и LiPF₆ в смесях диэтилкарбонат-пропиленкарбонат. *Электрохимическая энергетика*, **3**(2) сс. 75-79 (2003).
- [14] И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий, В.В. Бачук. Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, **115**(3), сс. 8-10 (2007).
- [15] И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий, В.В. Бачук, Ю.Г. Матейшина. Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек // *Датчики и системы*, **97**(6) сс. 39-40 (2007).

- [16] Ю.И. Стрилецкий И. М. Гасюк, В.В. Угорчук. Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах*: Материалы IX Международной конференции. Уфа, 14–18 августа 2006 г. – Уфа. Россия, 2006. – с. 315.

I.M. Gasyuk¹, L.S. Kaykan^{1,2}, V.V. Ugorchuk¹, B. J. Deputat¹

The Structural Modeling Discharge Processes in Lithium-Ionic Batteries

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

²*A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, tel. 80-487-662398, Fax: 80-487-659602, E-mail: uhorchuk@rambler.ru*

The structural model discharge curves in lithium-ionic batteries with cathode on the basic magnetite Fe_3O_4 most correctly describes empirical dependences by Shepherd, and structural model electrochemical cell may be presentation in the form of four components, which of this describe single stage in the formation discharge curves. Change shape of discharge curves is defined element of polarization which is responsible for slope linear part and relaxation component part which is responsible for nonlinear disposition initial region of discharge curves.

Key words: conductivity, structural modeling, spinel.