

УДК 541.136

А.С.Курчакова (6 курс, каф. КТиЭТ), Н.В.Ермоленко (4 курс, каф. КТиЭТ),  
А.Ю.Снегирев, д.т.н.

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Среди современных химических источников тока наиболее перспективными являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), имеющие высокие значения плотности энергии, напряжения разряда, а также допускающие большое количество циклов заряда-разряда в широком интервале рабочих температур. До сих пор аккумуляторы данного типа в Российской Федерации серийно не выпускались, и систематические работы по моделированию теплофизических и электрохимических процессов в них не проводились.

При проектировании современных ЛИА ставится задача улучшения их рабочих характеристик (ёмкость, плотность энергии, циклируемость, расширение температурного диапазона), а также обеспечение безопасности их работы [1]. Особый интерес представляет оптимизация тепловых режимов работы, геометрических параметров системы, поиск новых вариантов электродных материалов, возможность предсказания поведения электрохимической системы при различных условиях эксплуатации. Без математического моделирования это невозможно. Данная работа включает в себя разработку математической модели электрохимических и теплофизических процессов в ЛИА.

Процессы заряда и разряда ЛИА сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой через слой электролита, одновременно с внедрением (интеркаляцией) и освобождением (деинтеркаляцией) ионов в зернистом материале электродов. Режим работы аккумулятора (заряд или разряд) определяется направлением движения ионов. При этом скорость процесса лимитируется скоростью диффузии ионов лития в материале электродов, прежде всего – анода (графит). Соответственно, моделирование работы ячейки ЛИА сводится к определению нестационарных концентраций лития в объеме электролита и в твердых электродных зернах в условиях приложенного электрического поля и при наличии электрохимических реакций на границах раздела фаз.

Указанные процессы протекают с выделением тепла. Тепловыделение внутри ячейки определяется омическим сопротивлением твердой и жидкой фаз (Джоулево тепло); тепловыделением в результате переноса заряда через поверхность раздела фаз электролит/электрод; фазовыми переходами. Известно, что рост температуры выше допустимых значений приводит к необратимой самоускоряющейся реакции. Помимо основных реакций интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития могут иметь место побочные реакции (восстановление электролита на поверхности электродных частиц, в основном – графита при заряде). Учет влияния побочных реакций необходим для прогнозирования падения емкости аккумулятора с течением времени, и в данной части работы не рассматривается.

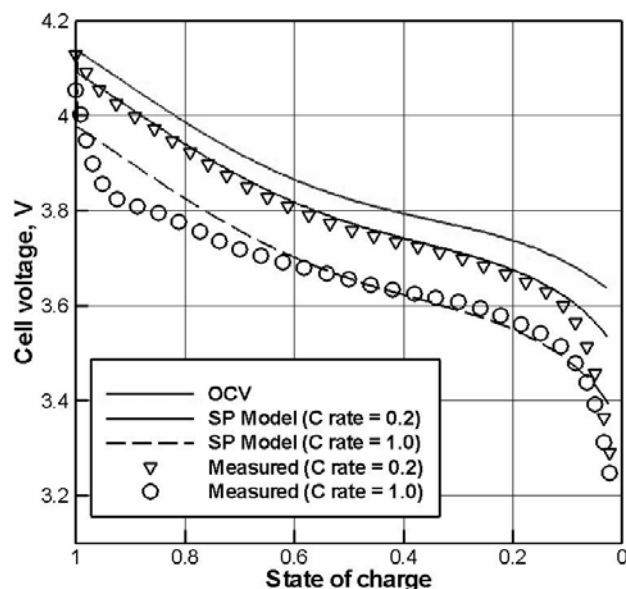


Рис. 1. Зависимость напряжения ячейки ЛИА от времени при разряде постоянным током. Длительность разряда: 5 ч – скорость разряда C rate = 0.2; 1 ч – скорость разряда C rate = 1. OCV – open-circuit voltage (напряжение разомкнутой цепи)

В данной работе рассматривается упрощённая диффузионная модель ячейки ЛИА, в которой приближённо (интегральным методом) решаются уравнения диффузии ионов лития в зёрнах материалов электродов, граничное условие на поверхности которых описывает поток ионов через границу раздела фаз под действием электрических сил. При этом предполагается, что зёрна активного материала электрода имеют форму сферических частиц одинакового радиуса. Пространственное распределение всех параметров системы не включается в рассмотрение (т.е. предполагается их равномерное распределение по объёму). Модели данного типа в зарубежной литературе носят название The Single Particle Model [2,3]. Указанное допущение позволило получить аналитическое решение для разности потенциалов между электродами в зависимости от времени в условиях разряда и заряда ЛИА постоянным током. Напряжения ячейки, полученные с помощью данной модели, и результаты измерений показаны на рис. 1 для двух скоростей разряда. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что приближённая диффузионная модель ячейки ЛИА позволяет с приемлемой точностью моделировать разряд со скоростью, по крайней мере, до 1С.

Кроме того, данная модель позволяет рассчитать тепловыделение в ячейке ЛИА в адиабатическом приближении.

Таким образом, в работе построена приближённая математическая модель ячейки литий-ионного аккумулятора и показана её работоспособность.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Перспективы развития и применения литий-ионных источников тока. Материалы научно-практической конференции 17-18 февраля 2004 г. ОАО АК «Ригель», С.-Петербург.
2. P.M. Gomadam, J.W. Weidner, R.A. Dougal, R.E. White. J. Power Sources 110 (2002) 267-284.
3. S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, R.E. White. J. Power Sources (2005).