

УДК 541.135.5;541.136;541.138

*В.В. Матвеев***ПРИНЦИПИ МОДЕЛЮВАННЯ ПОРИСТИХ РЕАГУЮЧИХ ЕЛЕКТРОДІВ
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Обсяги виробництва хімічних джерел струму та вимоги до них, зокрема відносно підвищення напруги, питомої ємності, струмів розряду-заряду та надійності, наростають і будуть наростати випереджаючими темпами. Сьогодні ясно, що стримуючим фактором їх розвитку є недостатньо глибоке розуміння процесів, що відбуваються в таких системах. В огляді обговорюються базові рівняння, які описують іонне та електронне перенесення, електрохімічні реакції і призводять до нерівномірного розподілу процесів в системі. Аналізується можливість отримання аналітичних і чисельних рішень в стаціонарному випадку, та у випадку, коли характеристики локальної ділянки електрода залежать від стану зарядженості. Показано, що велика кількість робіт спирається на модель Доуле-Фуллера-Ньюмана, що враховує як розподіл процесу в електроді, так і дифузю в кристали твердого реагенту активного компонента, що утворюється в результаті електрохімічної реакції на поверхні зерна. Відзначається, що моделі цього типу адекватно описують процеси лише при залученні емпіричних або напівемпіричних залежностей від стану зарядженості для локальної густини струму, рівноважного потенціалу та коефіцієнтів перенесення. Обговорюються роботи, що базуються на квантово-хімічних розрахунках потенціалів, враховують ентропійні фактори, а також розпад твердих розчинів. Проаналізовано моделі, що використовуються для моделювання хімічних джерел струму в електронних системах управління батареями. Наведена їх класифікація. Зроблено висновок про недостатнє розуміння процесів, які відбуваються на рівні зерен активного матеріалу, зокрема при фазових перетвореннях, що відбуваються в них.

Ключові слова: акумулятори, пористі реагуючі електроди, принципи моделювання, основні рівняння, модель Доуле-Фуллера-Ньюмана, розпад твердих розчинів, адекватність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-144-5-3-23***Вступ***

Тенденція прискореного розвитку і постійного зростання виробництва хімічних джерел струму (ХДС) простежується протягом всього останнього десятиліття. Пов'язана вона, передусім, з появою і широким поширенням нових портативних електронних пристроїв, таких як мобільні телефони, цифрові фотоапарати, ноутбуки, електронні книги. У зв'язку з екологічними проблемами і зростанням цін на паливо став швидко збільшуватись попит на потужні ХДС для електромобілів та інших транспортних

засобів. Розвиток сонячної і вітрової електроенергетики створює потребу у високоємних резервних накопичувачах енергії. Очікується, що ця тенденція зростання попиту на ХДС збережеться і в подальші роки.

Якщо щорічне збільшення світового валового внутрішнього продукту до 2030 року, що прогнозується експертами найбільшого банківського холдингу Великобританії (HSBC Holdings plc), очікується на рівні 3% [1], то сумарний попит на батареї та акумулятори згідно з дослідженням компанії Grand View Research, Inc.

© В.В. Матвеев, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

(США–Індія) в період з 2020 по 2027 рік може зрости з 113,4 до 310,8 мільярдів доларів (на 14,1% в рік) [2].

Постійно збільшуються й суми, що виділяються на дослідження та розробки в галузі ХДС. Розглянутий у березні 2011 року в Комітеті з науки й технологій палати представників Конгресу США проект фінансування наукових досліджень та розробок Міністерства енергетики США на 2012 рік («The Department of Energy Fiscal Year 2012 Research and Development Budget») передбачав збільшення фінансування з статті «Battery/Energy Storage R&D» на 78% у порівнянні з рівнем 2010 року (76,3 мільйонів \$ в 2010 р.; 136,0 млн. \$ в 2012 р.) [3]. Важливо, що в цьому проекті введена нова стаття бюджету «Energy Innovation Hub – Batteries and Energy» (34,0 млн. \$ у 2012 р.) [3], що передбачає фінансування п'яти пріоритетних напрямів, які були запропоновані на науковому семінарі, присвяченому фундаментальним дослідженням, необхідних для розвитку накопичувачів енергії (2007, Бетесда, Меріленд) [4]. Нині фінансування з цієї статті здійснюється в сумі 24,088 млн. \$ [5]. У бюджеті 2021 року на фундаментальні дослідження в області ХДС запланована така ж сума [6], хоча обсяг фінансування багатьох інших досліджень скорочено.

Перша проблема [3,4], що вважається ключовою, пов'язана з розробкою теорії, моделей та методів розрахунку, метою яких є розуміння комплексу фізико-хімічних процесів, що відбуваються в акумуляторах і електрохімічних конденсаторах. Необхідно зрозуміти та зв'язати процеси, що відбуваються на різних просторових рівнях, від нанометричного (активна речовина і її структурні елементи) до макроскопічного (електрод, елемент, батарея), та у різних часових масштабах.

Якщо раніше основна увага приділялася макрокінетиці процесів в електродах, то в останні роки стало ясно, що такі ефекти, як залежність ємності (коефіцієнта використання активного матеріалу) від струму не елімінуються при переході до тонкоплівкових електродів і мають більш глибоку природу.

До останнього десятиліття в цьому напрямі найбільш інтенсивно працювали дослідницькі групи в Каліфорнійському університеті, м. Берклі (John S. Newman та інші) й Університеті Південної Кароліни, Колумбія (Ralph E. White, John W. Weidner, Branko N. Popov та інші). Останні роки з'явилося багато нових груп, що займаються моделюванням ХДС. Методи моделювання про-

цесів в електродах елементів та акумуляторів, що були запропоновані зазначеними та іншими дослідниками базуються переважно на рівняннях макрокінетики. Вони дозволяють адекватно описати кінетику перетворень, але, як буде показано нижче, тільки при введенні емпіричних або напівемпіричних функцій. Зазвичай як таку функцію використовують залежність струму обміну електрохімічної реакції, рівноважного потенціалу або електропровідності фаз від ступеня зарядженості електродів.

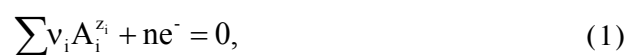
У цьому огляді розглянуто основні підходи, що застосовуються в даний час для математичного опису й розрахунків процесів, які відбуваються в електродах хімічних джерел струму, перш за все електродів акумуляторів. У більшості випадків такі електроди можна розглядати як електропровідні пористі матриці з включеннями твердих активних речовин, які в ході заряду-розряду зазнають хімічних і фазових перетворень і тому за класифікацією В.С. Багоцького [7] можуть називатися реагуючими.

Стаціонарна теорія пористих електродів

Стаціонарна теорія пористих електродів була розвинена в 50-60 рр. ХХ століття в роботах радянських електрохіміків: В.С. Даніель-Бека [8,9], О.С. Ксенжека [10–12], Ю.А. Чізмаджева [13] та інших. Досить повне відображення вона знайшла в монографіях [14–17] та оглядах [13,18]. Тому ми зупинимося лише на загальних принципах опису таких систем.

Більшість робіт з пористих електродів базується на уявленні, відповідно до якого електрод розглядається як гомогенне середовище. При цьому електрохімічні реакції вважаються об'ємними і характеризуються об'ємною густиною струму i_v . Величину i_v визначають як добуток питомої внутрішньої поверхні електрода S_v , на якій протікає електрохімічний процес, на його поляризаційну характеристику $i_s(\eta, \{c_i\})$. В теорії рідинних електродів в якості цієї характеристики використовують рівняння уповільненого розряду [7,19,20]. Процеси перенесення в електроді характеризуються ефективними коефіцієнтами, які визначаються дійсними коефіцієнтами й структурними факторами.

Нехай рівняння електрохімічної реакції має наступний вигляд:



де v_i – стехіометричний коефіцієнт речовини; n – число електронів, що переносяться через

межу розділу фаз.

Прийемо, що знак v_i від'ємний для відновлених речовин і додатний для окиснених сполук.

Загальну систему рівнянь, що описують стаціонарні процеси в пористій матриці та випадку розведеного електроліту, можна надати згідно з [12,16] у такому вигляді:

$$\nabla \mathbf{i}_s + i_v = 0; \quad (2)$$

$$\mathbf{i}_s = -\tilde{\kappa}_s \nabla \psi; \quad (3)$$

$$\nabla \mathbf{J}_i + \left(\frac{v_i}{nF} \right) i_v = 0, \quad i = 1, \dots, m; \quad (4)$$

$$\mathbf{J}_i = -\tilde{D}_i \nabla c_i - \tilde{u}_i \frac{z_i}{|z_i|} c_i \nabla \phi + \mathbf{V} c_i, \quad i = 1, \dots, m; \quad (5)$$

$$i_v = S_v i_s(\eta, \{c_i\}); \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^m z_i c_i = 0; \quad (7)$$

$$E = E_0 + \psi + \phi + \eta. \quad (8)$$

Тут (2) – це рівняння безперервності, яке відображає закон збереження електричного струму в електропровідній матриці пористого електрода; (3) – закон Ома в диференціальній формі для густини струму в твердій фазі (матриці); (4) – рівняння безперервності, які відображають закон збереження та перетворення речовин в електроліті; (5) – вираз для потоку будь-якого компонента розчину, що в загальному випадку включає три доданки: дифузійний, міграційний і конвекційний; (6) – об'ємна поляризаційна характеристика; (7) – умова електронейтральності; (8) – рівняння, що задає зв'язок потенціалу електрода E (потенціал, що вимірюється між струмовідводом та електродом порівняння) з перенапругою електрохімічного процесу $\eta(\mathbf{r})$ в точці \mathbf{r} пористого електрода, падінням напруги у твердій фазі матриці $\psi(\mathbf{r})$ між точкою \mathbf{r} та струмовідводом, а також падінням напруги в електроліті між електродом порівняння та внутрішньою точкою електрода $\phi(\mathbf{r})$.

У цих рівняннях: $\tilde{\kappa}_s$ – ефективна елект-

ропровідність електродної матриці; c_i – концентрація i -го компонента в розчині; \tilde{D}_i – ефективний коефіцієнт дифузії в пористій матриці; \tilde{u}_i – ефективна рухливість; V – швидкість потоку рідини; z_i – заряд іонів; E_0 – рівноважний потенціал електрода щодо електрода порівняння. Ефективні параметри $\tilde{\kappa}_s$, \tilde{D}_i , \tilde{u}_i враховують структуру матриці електрода i , зазвичай, є функцією пористості останнього. $\nabla \mathbf{J}_i$, $\nabla \mathbf{i}_s$ – дивергенції, а ∇c_i , $\nabla \psi$, $\nabla \phi$ – градієнти відповідних змінних.

Система (2)–(8) є складною, і її аналітичне рішення отримано лише в окремих випадках.

Найчастіше, оскільки електропровідність матриці $\tilde{\kappa}_s$ зазвичай вище електропровідності електроліту $\tilde{\kappa}_e$, нехтують падінням напруги в твердій фазі ψ , тобто рівняннями (2) і (3).

Якщо в системі немає концентраційних обмежень (активаційно-омічний режим), то основний внесок у струм вносить другий (міграційний) доданок рівняння (5). З урахуванням (7), (8) за умови $\psi = 0$ густина струму в електроліті \mathbf{i}_e надається у вигляді:

$$\mathbf{i}_e = \sum_{i=1}^m z_i F \mathbf{J}_i \cong \left[\sum_{i=1}^m \tilde{u}_i \frac{z_i^2}{|z_i|} F c_i \right] \nabla \eta \cong \tilde{\kappa}_e \nabla \eta, \quad \nabla \eta = -\nabla \phi. \quad (9)$$

При підстановці (9) у (6) в одновимірному випадку впливає відоме рівняння [14,16,17]:

$$\tilde{\kappa}_e \frac{d^2}{dx^2} \eta = S_v i_s(\eta). \quad (10)$$

Розв'язання широкого класу задач теорії пористого електрода зводиться до інтегрування цього рівняння. У разі напівнескінченного пористого електрода при лінійній поляризаційній характеристиці $i_s = k\eta$, рішення (10) має наступний вигляд [17]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right), \quad L_d = \sqrt{\frac{\tilde{\kappa}_e}{k S_v}}, \quad (11)$$

де $\eta_0 = \eta(x=0)$ – поляризація на поверхні електрода; x – координата в напрямку, що перпендикулярний межі розділу електроліт–електрод, та спрямована вглиб останнього; L_d – характерна глибина проникнення електрохімічного процесу в електрод.

Залежність габаритної густини струму елек-

трода від поляризації $\Delta E = E - E_0 = \eta(x=0)$ має такий вигляд [16]:

$$I_s = i(x=0) = \sqrt{\tilde{\kappa}_e k S_V \Delta E}. \quad (12)$$

Випадок розподілу струму в електроді при довільній залежності $i_s(\eta)$ проаналізовано в роботі [11]. Вираз для густини струму в цьому випадку знаходиться в квадратурах:

$$I_s = \sqrt{2 \tilde{\kappa}_e S_V \int_0^{\eta_0} i_s(\eta) d\eta}. \quad (13)$$

Розв'язання такої задачі для тонкого пористого електрода наведено в роботі [21].

Якщо в розчині присутній надлишок стороннього фоновому електроліту, систему можна вважати еквіпотенційною. В цьому випадку процеси в електроді визначаються розподілом концентрації активного компонента c_i (дифузійний режим) і описуються наступним рівнянням [10,16]:

$$\tilde{D}_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} = \left(-\frac{v_i}{nF} \right) S_V i_s(\eta, c_i), \quad (14)$$

де v_i – стехіометричний коефіцієнт, з яким у рівняння (1) входить дифундуючий реагент. Розв'язання (14) аналізуються в роботі [10].

Розглянуті вище рівняння описують безпосередньо поведінку простих двофазних пористих електродів. Більш складну трифазну систему представляють електроди паливних елементів. Матриці таких електродів заповнені частково газом, частково електролітом. Процеси в цій системі також описуються рівняннями (2)–(8) [14,16]. Однак, об'ємна густина струму i_v не зводиться до добутку дійсної питомої поверхні пор на поляризаційну кінетичну характеристику. Розрядному процесу в цьому випадку передують стадія розчинення газу в електроліті, його перенесення до місця реакції, адсорбція. Істотне значення має розподіл газових і рідинних пор. Для розгляду цих процесів доводиться аналізувати процеси не на рівні електрода, а на рівні окремих пор, зерен, для чого залучаються різні модельні уявлення: модель перехресних капілярів [16], модель укладених сфер [13], тощо.

У моделі перехресних капілярів припускається, що основні електрохімічні процеси локалізовані в рідинних порах поблизу їх контакту з газовими порами. При цьому об'ємна густина струму надається у вигляді

$$i_v = \int N_x(r_1, r_2) i_x(r_1, r_2, \eta) dr_1 dr_2, \quad (15)$$

де $N_x(r_1, r_2)$ – кількість перетинів в одиниці об'єму «рідинних» пор радіуса r_1 з газовими (r_2); $i_x(r_1, r_2, \eta)$ – поляризаційна характеристика одного перетину.

Число перетинів надано через добуток функцій розподілу газових і рідинних пор за величинами їх звивистості. Оскільки омичні втрати в порі (в матриці та в електроліті) зазвичай відносно малі і ними можна знехтувати, то обчислення i_x зводиться до розв'язання рівняння дифузії розчиненого газу в рідинних порах, на поверхні яких протікає електрохімічна реакція. Вважається, що газ у капіляр надходить з поверхні меніска, що відокремлює рідинну пору від газової. Як і в класичних роботах з розподілу струму в напівнескінченних порах, вводиться середня по перетину концентрація розчиненого газу, і задача зводиться до одновимірного рівняння типу (14).

В моделі укладених сфер [13] пористе тіло надається у вигляді сукупності упакованих зерен-куль, що мають внутрішню пористість. Газ заповнює простір між кулями. Електрохімічна реакція протікає в мікропорах зерна. Припускається, що концентрація газу на зовнішній поверхні зерна радіуса R_1 дорівнює його розчинності. Рівняння, що описує перенесення газу вглиб кулі, з урахуванням реакції записується в сферичних координатах як:

$$\tilde{D} \left(\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right) = \left(-\frac{v}{nF} \right) S_V i_s(\eta, c), \quad (16)$$

де $i_s = k(\eta)c$; S_V – внутрішня поверхня зерна.

З рішення (16) знаходиться струм, що генерується одним зерном:

$$i_1 = 4\pi R_1^2 \left(\frac{nF}{v} \right) \tilde{D} \left(\frac{dc}{dr} \right)_{r=R_1}. \quad (17)$$

Об'ємна густина струму знаходиться як $i_v = N i_1$, де N – число зерен в одиниці об'єму. Габаритна густина струму знаходиться за формулою (13), що враховує розподіл процесу в пористому електроді для активаційно-омичного режиму (10), з $i_v(\eta)$ замість $S_V i_s(\eta)$.

Як відзначається в роботі [16], обидві моделі приводять до еквівалентного результату. Відмінність лише в порядку усереднення. У мо-

делі перехресних капілярів спочатку розглядається процес в окремих порах, а потім проводиться підсумовування-усереднення по всіх порах. У моделі укладених сфер операція підсумовування-усереднення закладена в самому уявленні зерен як гомогенного пористого середовища, що має внутрішню пористість. В обох випадках основне рівняння зводиться до вигляду (14).

Розроблені моделі задовільно описують стаціонарні поляризаційні характеристики пористих електродів і їх зв'язок зі структурними особливостями системи.

Принципи математичного моделювання динамічних процесів в пористій матриці

Основи динамічної теорії пористих електродів, орієнтованої на аналіз роботи акумуляторів і гальванічних елементів, були закладені А. Вінзелем [22], Дж. Ньюменом [23–26], О.С. Ксенжеком [27,28], Л.Н. Сагояном і В.З. Барсуковим [29–33], Н. Міцкі та І. Роушаром [34–37], а також іншими авторами [18,38–43]. Як і у випадку стаціонарної теорії, в основі цих робіт лежить принцип розподілу процесів в об'ємі електрода. Аналіз рівнянь, що наводяться різними авторами, та їх зіставлення з рівняннями (2)–(8) стаціонарної теорії дозволяє записати систему, що узагальнює різні підходи до динаміки процесів у пористій матриці [26]:

$$\nabla \mathbf{i}_s + \mathbf{i}_v = 0; \quad (18)$$

$$\mathbf{i}_s = -\tilde{\kappa}_s(q) \nabla \psi; \quad (19)$$

$$\frac{\partial \gamma c_i}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_i + \left(\frac{v_i}{nF} \right) \mathbf{i}_v = 0, \quad (20)$$

$$i = 1, \dots, m;$$

$$\mathbf{J}_i = -\tilde{D}_i(q) \nabla c_i - \tilde{u}_i(q) \frac{z_i}{|z_i|} c_i \nabla \phi + \mathbf{V} c_i, \quad (21)$$

$$i = 1, \dots, m;$$

$$\mathbf{i}_v = S_v \mathbf{i}_s(\eta, \{c_i\}, q); \quad (22)$$

$$\sum_{i=1}^m z_i c_i = 0; \quad (23)$$

$$E = E_0 + \psi + \phi + \eta; \quad (24)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = F(i_v, q). \quad (25)$$

Рівняння (18)–(24) є узагальненням рівнянь (2)–(8) у випадку нестационарного процесу. До рівняння безперервності (4) додається доданок, що враховує зміну концентрації розчинених речовин у часі з урахуванням пористості матриці γ (див. рівняння (20)). Ефективні параметри $\tilde{\kappa}_s$, \tilde{D}_i , \tilde{u}_i та локальна об'ємна густина струму i_v , що характеризує електрохімічну реакцію, вважаються залежними від параметра q , який визначає стан локальної ділянки (ступінь зарядженості, окислення, тощо). Додаткове рівняння (25) враховує еволюцію параметра q у процесі заряду (розряду).

Найпростіший динамічний режим вперше розглянуто А. Вінзелем [22]. Надаючи електрод у вигляді паралельних одновимірних пор, він записав рівняння, які виходять із системи (18)–(25), якщо обмежитися стаціонарним наближенням $\partial c_i / \partial t = 0$ і міграційною складовою (омічне наближення) в рівнянні (21). При цьому перші три вирази зводяться до стаціонарного рівняння (10).

Передбачається, що до повного розряду, коли розряджені ділянки електрода вимикаються з роботи, електрохімічний процес є лінійною функцією поляризації і не залежить від ступеня розрядженості відповідної ділянки (ступінь розрядженості визначається як відношення заряду, який отримано з деякої ділянки електрода, до граничного значення цієї величини). Це відповідає уявленню рівняння (22) у вигляді:

$$i_v = G\theta[1 - q(x)]\eta, \quad (26)$$

$$G = \text{const}, \theta(1 - q) = \begin{cases} 1 & \text{при } q < 0 \\ 0 & \text{при } q \geq 0 \end{cases}$$

Рівняння (25) для ступеня розрядженості має наступний вигляд:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k i_v = kG\theta[1 - q(x)]\eta, \quad (27)$$

де k – постійна, яка визначається кількістю активної речовини, що припадає на одиницю об'єму електрода.

Як додаткова умова використовується умова сталості габаритної густини струму:

$$I_S = \int_{x_0}^h i_V(x) dx, \quad (28)$$

де x_0 – координата границі, що розділяє повністю використану й активну області електрода; h – товщина електрода.

Рівняння (10), де замість $S_V i_S(\eta)$ використовується i_V з (26), разом з (27), (28), зводиться до трансцендентного рівняння щодо функції $x_0(t)$, підстановка якої в розв'язок (10) для електрода товщиною $L-x_0(t)$ дає шуканий розподіл потенціалу електрохімічного процесу [22]. Наближене рішення цього трансцендентного рівняння дано в роботі [18].

Аналітичне рішення задачі про динаміку процесу в пористому електроді одержано також у роботі [40], автори якої обмежилися використанням омичного наближення для процесів перенесення по електроліту та лінійним наближенням для кінетичного рівняння (22). Опір електроліту покладалася лінійною функцією пористості, яка в даній роботі відігравала роль параметра q . Зміна q описувалася рівнянням типу (29), яке враховувало еволюцію розміру пор через різницю щільності продуктів і реагентів.

Розглянуті роботи дозволяють якісно проаналізувати особливості еволюції розподілу електрохімічного процесу, проте далекі від реальності, оскільки включають в себе дуже грубі наближення, зокрема щодо поляризаційної характеристики одиниці об'єму електрода i_V .

Велика група робіт, присвячених моделюванню процесів в ХДС (Л.Н. Сагоян, В.З. Барсуков; Г. Гу; К. Міцкі, І. Роушар та інші), будується на використанні емпіричних залежностей коефіцієнтів в рівняннях перенесення (21) й об'ємної густини струму електрохімічної реакції (22) від параметра стану локальної ділянки електрода q .

У роботах [29–33,41] величина i_V надається у вигляді лінійної функції поляризації:

$$i_V = G(q)[\eta - \eta_0(q)]. \quad (29)$$

Залежність параметрів G та η_0 від ступеня розрядженості q знаходилася або з експериментальних характеристик, отриманих на тонкому електроді, розподілом процесу в якому можна знехтувати [30,33,41], або на основі даних з електропровідності активної маси (окисно-нікелевий електрод) із залученням модельних уявлень про структуру електрода [29]. Рівняння перенесення

(21) розглядалися в омичному наближенні (9). При вирішенні задачі електрод замінюється системою ефективних резисторів і локальних джерел напруги. При цьому фактично здійснювався перехід від системи рівнянь (20)–(25) до спрощеної системи рівнянь Кірхгофа, яка вирішувалася чисельно.

К. Міцкі та І. Роушар [34–37] для розрахунку процесів в ХДС користувалися більш загальним виразом i_V , ніж інші автори:

$$i_V = G(q) \left\{ \begin{array}{l} \exp \left[\alpha \frac{nF}{RT} (\eta - \eta_0(q)) \right] - \\ - \exp \left[-\beta \frac{nF}{RT} (\eta - \eta_0(q)) \right] \end{array} \right\}, \quad (30)$$

де $\eta_0(q)$ – відхилення рівноважного потенціалу від вихідного значення.

Для визначення $G(q)$ та $\eta_0(q)$ залучалися залежності, отримані експериментально. В значенні параметра, що характеризує стан ділянок електрода, виступали пористість [34] і ступінь розрядженості [35–37]. Рівняння перенесення записувалися в загальному вигляді з урахуванням усіх складових. Рішення отримували чисельними методами.

Емпіричні залежності використовувалися в роботах [43,43] для опису процесів у пористому електроді з дисульфідом титану ($TiS_2/LiTiS_2$). Так, у роботі [43] при описі дифузії літію вглиб твердої фази TiS_2 , як граничну умову на поверхні матриці з активної речовини використовувався наступний вираз [44]:

$$\begin{aligned} \eta_0(q) &= \eta_0(q, i_V = 0) = \\ &= E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1-q}{q} \right) + \beta q + \dots, \end{aligned} \quad (31)$$

яким апроксимували дані [45] експериментальної залежності рівноважного потенціалу η_0 від ступеня перетворення активної речовини q (в [44] – θ). В рівнянні (31) E^0 – це стандартний потенціал. Сам параметр q в [43] виражається через відношення концентрації літію у твердій фазі c_s до відповідного максимального значення c_s^m ($q = c_s/c_s^m$).

Роботи цього напрямку добре описують розподіл процесу в матриці, дозволяють розрахувати заряд-розрядні характеристики товстих і великогабаритних елементів. Результати розра-

хунків можуть використовуватися для оптимізації габаритних розмірів електродів і ХДС в цілому. Однак напівемпіричний підхід погано відображає механізм перетворення активних речовин, структуру електродної маси та їх вплив на характеристики системи.

Теоретичні розрахунки динаміки процесів в електродній матриці, що використовують модельні уявлення про механізм реакції, надані в [23–28,40,42,43]. У роботі Дж. Данінга, Д. Біньена, Дж. Ньюмена [23] розглянуто розподіл процесів в електроді з важкорозчинними неелектропровідними реагентами (як в окисненій, так і в відновленій формі), які були осажені в електропровідній матриці. Поряд з розглядом процесу в масштабі електрода на основі рівнянь (20)–(25) в омічному наближенні, для знаходження i_v залучали модельні уявлення про електрохімічні процеси, що відбуваються в порах електрода. Вважалося, що електрохімічна реакція протікає на поверхні твердої електропровідної матриці й описується рівнянням уповільненого розряду. З урахуванням питомої поверхні матриці, об'ємна густина струму надається у вигляді:

$$i_v = S_v i_s = S_v i_0 \left[\begin{array}{l} \left(\frac{c_2}{c_2^0} \right) \exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) - \\ - \left(\frac{c_1}{c_1^0} \right) \exp \left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta \right) \end{array} \right], \quad (32)$$

де i_s – густина струму електрохімічної реакції на поверхні матриці; c_1 , c_2 – концентрація активної речовини в окисненій і відновленій формі в розчині біля поверхні матриці; c_1^0 , c_2^0 – відповідні розчинності.

Вважається, що електродний процес підтримується за рахунок надходження речовин від кристала, що розчиняється. Цей потік до поверхні матриці та потік продуктів реакції задається у вигляді:

$$j_i = \frac{D_i}{\delta_i} (c_i^0 - c_i) = K_i (c_i^0 - c_i), \quad (33)$$

$i = 1, 2,$

При цьому

$$i_v = S_v i_s = \frac{nF}{v_i} S_v j_i, \quad (34)$$

де v_i – стехіометричний коефіцієнт.

Оскільки розміри частинок реагентів і продуктів змінюються в часі, дифузійні довжини δ_i і, відповідно, коефіцієнти масоперенесення K_i повинні змінюватися. З огляду на те, що з вичерпанням речовини, що розчиняється, реакція повинна припинитися, автори [23] припустили, що коефіцієнт масоперенесення є функцією кількості активної речовини або ступеня його окислення та записали його в вигляді:

$$K_i(q) = K_i^0 q^p. \quad (35)$$

При розрахунку показник ступеня p покладалася рівним одиниці. З урахуванням рівняння (25) чисельним способом була розрахована еволюція розподілу електрохімічного процесу по товщині електрода, проаналізовано характер зміни заряд-розрядних кривих у процесі циклування.

О.С. Ксенжек, О.М. Шембель, В.З. Московський [27,28] застосували подібну модель для аналізу поведінки електрода з суміші графіту (електропровідна матриця) і хлоранілу (активна речовина). На відміну від роботи [23], при розгляді розподілу процесу в електроді, автори [27,28] не обмежилися омічним наближенням, а врахували як міграційне, так і дифузійне перенесення іонів водню, що беруть участь у реакції. Опором електропровідної матриці знехтували. Еволюція коефіцієнтів масоперенесення активної речовини в процесі його використання в цих роботах не враховувалася. Вважали лише, що з вичерпанням активної речовини реакція припиняється.

У роботах Дж. Ньюмена і співробітників [24,25], які розвивають ідеї [23], розглянуто електрод ($Ag/AgCl$, $Cd/Cd(OH)_2$), в якому в ході реакції електропровідна матриця розчиняється, а неелектропровідний продукт, що утворюється, адсорбується на поверхні металевої основи або на зростаючих кристалах нової фази. Припускалось, що реакція протікає на вільній електропровідній поверхні й описується рівнянням уповільненого розряду (32). Густина струму обміну i_0 вважали пропорційною частці вільної (не покритою сіллю) поверхні металу θ . Перенесення продукту реакції від місця утворення до місця адсорбції описували лінійним рівнянням (33). Коефіцієнт масоперенесення в різних роботах записувався по-різному.

В роботі [24] використовували наступний вираз:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_0 \frac{1-2\theta}{\ln\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right)}} + \frac{1}{K_n(1-\theta)}. \quad (36)$$

Тут перший доданок, як вважають автори, враховує зміну дифузійної довжини в процесі наростання солі в циліндричній порі. Логарифмічний характер залежності зумовлюється циліндричною симетрією пори. Другий доданок враховує кінетичні обмеження швидкості розчинення і кристалізації солі.

В дослідженні [25] використовували вираз:

$$K = K_0 \sqrt{\theta(1-\theta)} + K_n \theta. \quad (37)$$

Тут перший доданок використовується для урахування еволюції масоперенесення в процесі росту плівки солі, а другий враховує стадію зародкоутворення. При розрахунку вважали, що θ є функцією ступеня розрідженості q :

$$\theta = (1-q)^p, \quad (38)$$

де p залежить від морфології зростаючих кристалів. Малі p відповідають кристалам голчастої форми, великі – плоскої. Для металеві матриці $p=0$. Макрокінетика в об'ємі електрода описувалася на основі рівнянь (20)–(25) з урахуванням зміни складу електроліту і пористості системи. Проведені розрахунки показали істотну залежність еволюції розподілу електрохімічного процесу та заряд-розрядних характеристик від виду і значень коефіцієнтів масоперенесення. Однак послідовні моделі, що обґрунтовують функціональну залежність $K[\theta(q)]$, запропоновані не були, так само, як і для $i_v(q)$.

Урахування мікроструктури

Більш реалістичні моделі, що враховують перетворення твердої фази, з'явилися в 90-і роки минулого століття. Однією з перших була модель Доуле-Фуллера-Ньюмана [46], в якій було враховано процес впровадження іонів літію в кристали TiS_2 в системі Li /полімерний електроліт/ TiS_2 . Процес на літєвому електроді описувався, як і в попередніх роботах, рівнянням уповільненого розряду. Кристали дисульфиду титану розглядалися як сферичні частинки з радіусом R_s , в які з поверхні дифундують іони Li . Рівняння дифузії для концентрації літію в

кристалі записувалися в сферично-симетричному вигляді:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right), \quad (39)$$

з граничними умовами:

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad j_n = -D_s \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R_s}. \quad (40)$$

Нормальна складова потоку Li в кристал j_n за допомогою (34) була пов'язана з рівнянням уповільненої розряду (32) на поверхні зерен. В останньому, як і в (30), враховували залежність (31) рівноважного потенціалу $\eta_0(q, i_v = 0)$ від стану електрода $q = \langle c_s \rangle / c_s^m$, де $\langle c_s \rangle$ – середня, а c_s^m – максимальна концентрація літію в зерні активної речовини.

Макроперенесення іонів в електроліті та перенесення електронів по електропровідній матриці розглядали, використовуючи трохи змінену систему рівнянь (18)–(25). Замість рівнянь для потоків компонентів електроліту (20), (21), справедливих для розведених розчинів, і рівняння електронейтральності (23) автори [46] використовували рівняння перенесення для концентрованих розчинів, які детально розглянуті в монографії Дж. Ньюмена [47]. У випадку, коли в електрохімічному процесі бере участь тільки i -й іон, а електроліт повністю дисоціює, відповідні рівняння записуються як:

$$\begin{aligned} \mathbf{i}_e &= -(\tilde{\kappa}_e \nabla \phi + \tilde{\kappa}_D \nabla c_e), \\ \tilde{\kappa}_D &= \frac{2RT}{F} (t_i^0 - 1) \tilde{\kappa}_e \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_e} \right); \end{aligned} \quad (41)$$

$$\nabla \mathbf{i}_e + \mathbf{i}_v = 0; \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\gamma c_e)}{\partial t} + \nabla(\tilde{D}_e \nabla c_e) - \\ - \frac{(\mathbf{i}_e \nabla t_i^0)}{z_i v_i^0 F} + \left(\frac{v_i}{nF} \right) \frac{1-t_i^0}{v_i^0} \mathbf{i}_v = 0. \end{aligned} \quad (43)$$

Тут c_e , f_{\pm} – концентрація і коефіцієнт ак-

тивності електроліту; t_i^0 , z_i , v_i^0 – число перенесення, заряд і стехіометричний коефіцієнт в рівнянні дисоціації для активного іона, відповідно.

Ефективні параметри в рівняннях перенесення: електропровідність твердої $\tilde{\kappa}_s$ і рідинної $\tilde{\kappa}_e$ фази, коефіцієнт дифузії електроліту в порах електрода \tilde{D}_e , надані як функції пористості γ (часто позначається також як ε):

$$\begin{aligned} \tilde{\kappa}_s &= \kappa_s \gamma^\alpha, & \tilde{\kappa}_e &= \kappa_e \gamma^\beta, \\ \tilde{D}_e &= D_e \gamma^\beta, \end{aligned} \quad (44)$$

де $\alpha = 1,5$; $\beta = 0,5$. Таке значення показників степенів було запропоновано Д. Бруггманом [48] і відповідає випадку електрода зі спресованих сферичних часток. Електропровідності κ_s , κ_e відносяться до суцільної твердої речовини і електроліту, відповідно. Величина D_e виражається через коефіцієнти дифузії іонів D_i і заряди іонів z_i . Для бінарного електроліту [19,47]:

$$D_e = \frac{(z_i - z_j) D_i D_j}{z_i D_i - z_j D_j}, \quad (45)$$

$z_i > 0, z_j < 0$.

Коефіцієнт f_{\pm} в [46] та інших роботах вважається постійним. Число перенесення t_i^0 залежить від концентрації електроліту. Для розрахунків використовується аналітичний вираз $t_i^0(c_e)$, отриманий при апроксимації експериментальних даних. Способи експериментального визначення електропровідності електролітів і коефіцієнтів переносу окремих іонів детально розглянуті в монографії [49]. Густина струму в електроді дорівнює:

$$\mathbf{I} = \mathbf{i}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{i}_e(\mathbf{r}), \quad (46)$$

тому що $\nabla[\mathbf{i}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{i}_e(\mathbf{r})] = 0$.

Загальну систему рівнянь в [46] вирішували чисельно.

Запропонований підхід послужив відправною точкою для великої кількості теоретичних робіт виконаних, перш за все, групами Дж. Ньюмена (Каліфорнійський університет) [50–52] і Уайта-Вейднера-Попова (Університет Південної Кароліни) [53–59] та іншими авторами.

У роботі [50] запропонована схема була за-

стосована до обох електродів (рис. 1) системи $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$. При розрахунку передбачалося, що на поверхні частинок активних матеріалів реакція описується рівнянням (32). Рівноважні значення потенціалів електродів, від яких відраховується поляризація η , вважали функцією q , в значенні якої використовували значення x та y , що характеризують вміст Li в активній речовині негативного і позитивного електрода, відповідно. Залежності задавали у вигляді лінійної комбінації функцій, у тому числі експонент. Невідомі коефіцієнти знаходили, апроксимуючи експериментальні дані. Будь-якого обґрунтування вибору функцій автори [50] не дали. Аналогічний підхід для системи $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ був використаний у роботі [60].

Для спрощення розрахунків потоку іонів в тверду фазу j_n , аналогічно тому, як це робиться для дифузії до плоского електрода з розчину, що перемішується [61], в роботі [62] вводиться товщина дифузійного шару δ_1 (рис. 1). При цьому для сферичного зерна радіуса R_s маємо:

$$\begin{aligned} \delta_s &\approx \frac{R_s}{5}, \\ j_n &= -\frac{D_s}{\delta_s} (c_s^s - \langle c_s \rangle) = -\frac{5D_s c_s^m}{R_s} \left(\frac{c_s^s}{c_s^m} - q \right). \end{aligned} \quad (47)$$

Оскільки величини $c_s^s, \langle c_s \rangle \leq c_s^m$ обмежені, а δ_s і D_s приблизно фіксовані, то струм, що йде на окиснення (відновлення) окремого зерна $i_1 = (nF/v_s) j_n$, виявляється лімітованим. З формули (47) видно, що граничний струм залежить від зарядженості (ступеня окиснення) активної

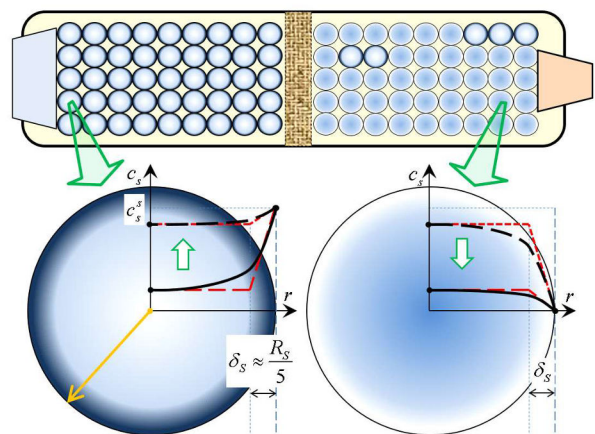


Рис. 1. Типова модель акумулятора і розподіл концентрацій активних компонентів, що дифундують у зерні

речовини q . Наприкінці процесу впровадження іонів у зерно різниця в дужках (47) і, відповідно, граничний струм прямує до нуля. При гальваностатичному режимі заряду-розряду це приводить до залежності максимальної ємності від струму (зі збільшенням струму ємність падає). В роботі [62] також докладно розглянуті питання усереднення й переходу від локальних рівнянь перенесення до загальних рівнянь макрокінетики.

В роботі [53] описаний підхід застосовано до акумулятора $\text{Li(C)-Li}_2\text{CO}_3$. Як і в інших роботах, тут використані багаточленні вирази, що апроксимують емпіричні залежності рівноважного потенціалу від ступеня зарядженості позитивного й негативного електродів. Розглядається гальваностатичний режим при різних струмах.

У випадку, коли електронна та іонна провідності значні, зокрема при великій концентрації індиферентного електроліту [19], ефектом міграції можна знехтувати. Тоді рівняння макрокінетики зводяться до рівняння (43) без доданка $(\mathbf{i}_e \nabla t_i^0) / (z_i v_i^0 F)$. У гальваностатичному випадку, при $\varepsilon = \text{const}$, $t_i^0 = \text{const}$, це рівняння, а також рівняння (39), можна вирішити аналітично. Рішення $c_s(r,t)$, $c_e(x,t)$ цих рівнянь методом перетворення Лапласа наведено в дослідженні [63].

У роботі [64] розглянуто процес впровадження іонів літію в вуглецеве волокно. Рівняння дифузії (39) замінюється рівнянням перенесення в циліндричних координатах, причому в ролі рушійної сили переносу розглядається не градієнт концентрації, а градієнт хімічного потенціалу, що еквівалентно заміні D_s на $D_s [1 + (d \ln f_s) / (d \ln c_s)]$. Надаючи вільну енергію волокна, відповідно до роботи [65], у вигляді ряду $G = \sum \Omega_k \theta^k$ по ступенях заповнення вуглецю літієм $\theta = c_s / c_s^m$, автори виражають через цей ряд коефіцієнт активності f_s та рівноважний потенціал літірованого волокна:

$$\begin{aligned} \eta_0(\theta) &= E_0(\theta) = \\ &= E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) - \frac{1}{F} \sum \Omega_k k \theta^{k-1}, \end{aligned} \quad (48)$$

де E^0 – стандартний потенціал реакції.

Слід зазначити, що в рівнянні (48) доданок з логарифмом виникає з ентропійної складової вільної енергії (хімічного потенціалу) і пов'язаний з умовою рівноваги окисленої та відновленої фаз, що знаходяться у розчиненому (рідко-

му або твердому) стані.

Із зіставлення формули (48) з емпіричним виразом для рівноважного потенціалу (31) знаходяться коефіцієнти Ω_k і залежність $f_s(c_s)$. Далі чисельно вирішується задача переносу літію в вуглеці при врахуванні, що потік Li через границю визначається рівнянням уповільненого розряду з рівноважним потенціалом (48). Розраховуються потенціодинамічні характеристики.

Розвитком цієї роботи є робота Г. Ботте та Р. Уайта [54], де додатково враховані теплові ефекти. Вперше теплові процеси в рамках даного підходу були розглянуті Дж. Ньюманом в роботі [51].

При моделюванні окисно-нікелевого електрода для узгодження з експериментом, доводиться вводити й інші функціональні залежності параметрів моделі від ступеня зарядженості. Зокрема, у роботі [52] та інших враховується залежність коефіцієнта дифузії водню в гідроксиді нікелю D_s на різних стадіях зарядженості:

$$D_s = D_1 \left[q + \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{1/2} (1-q) \right]. \quad (49)$$

Тут D_1 – коефіцієнт дифузії H у чистому Ni(OH) ($3,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); D_2 – в Ni(OH)_2 ($6,4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Такою функцією були інтерпольовано результати визначення D_s імпедансним методом, які наведені в [55].

В [56] наведена модель, яка розглядає впровадження літію в кристал при впливі на систему змінної напруги невеликої амплітуди. Результати розрахунків можуть бути використані для оцінки коефіцієнтів дифузії літію в тверду фазу на основі імпедансних вимірювань. Досліджено розряд при постійному струмі, режим імпульсного розряду та розряду на опір.

Процес деградації ємності в акумуляторі системи $\text{Li}_y\text{C}-\text{Li}_x\text{CoO}_2$ при гальваностатичному циклуванні був змодельований на основі підходу, що розглянуто в роботі [57]. У роботі враховувалася додаткова електрохімічна реакція відновлення розчинника електроліту – етиленкарбонату/ethylenecarbonate (EC), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$:



Густина струму цієї побічної реакції i_{ps} на поверхні часток Li_yC визначається як:

$$i_{ps} = -i_{p0} \exp \left(-\beta_p \frac{n_p F}{RT} \eta \right). \quad (50)$$

При цьому на Li_xC наростає шар продукту відновлення ЕС товщиною δ_p й росте додаткова поляризація $\Delta\eta_p$, що враховується наступними рівняннями:

$$\frac{d\delta_p}{dt} = -\frac{v_p M_p}{n_p F \rho_p} i_{ps},$$

$$\Delta\eta_p = \frac{\delta_p}{\kappa_p} i, \quad i = i_{ps} + i_s. \quad (51)$$

Тут n_p , v_p – число електронів, що беруть участь в побічній реакції і стехіометричний коефіцієнт продукту, відповідно; M_p , ρ_p , κ_p – молекулярна маса, щільність і електропровідність продукту реакції, відповідно; i_s – густина струму основного процесу.

Аналіз впливу різних факторів на деградацію ємності літій-іонних систем у рамках цього підходу зроблено у роботі [53]. В огляді [58] аналізується застосування розглянутого підходу [46] к літєвим і окисно-нікелевим ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) електродам та акумуляторам. Алгоритми чисельних розрахунків за даною схемою обговорюється в роботах [59,66].

Розрахунки «з перших принципів» та інші роботи

Протягом останніх п'ятнадцяти років став інтенсивно розвиватися новий напрям, пов'язаний з *ab initio* квантово-хімічними розрахунками кристалів активних сполук. Найбільш цікаві роботи виконані Г. Цедером (G. Ceder) з колегами. У роботах [67,68] були розраховані, з хорошою точністю щодо експериментальних значень (0,1–0,2 В), редокс-потенціали E_0 олівинів Li_xMPO_4 ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), шаруватих сполук Li_xMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}$), а також шпінелей $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Mn}, \text{Co}$). Розрахунки виконували за наступною формулою:

$$E_0 = -\frac{G[\text{Li}_{x_2}\text{Host}] - G[\text{Li}_{x_1}\text{Host}] - (x_2 - x_1)G[\text{Li}]}{x_2 - x_1}, \quad (52)$$

де G – вільна енергія Гіббса молекул «господарів» (Host) з різним ступенем x_2 , x_1 літування. При розрахунках вільної енергії використовувалася метод, що базується на теорії функціонала щільності [69,70]. Обчислення виконувались за допомогою програмного пакета «Vienna Ab initio

Simulation Package» (VASP) [71].

В [72] виконано розрахунок процесу літування шаруватої системи Li_xFePO_4 . Розглядався кластер з $2 \times 3 \times 3$ елементарних комірок. Змінювалась кількість літію x між шарами та їх розподіл.

З використанням методу Монте-Карло (див., наприклад, [73]) розраховувалася рівноважна вільна енергія Гіббса при даному x і заданій температурі. Особливістю розрахунку було те, що автори враховували конфігураційну електронну ентропію, пов'язану з наявністю x і відсутністю $1-x$ атомів Li у відповідній підгратці:

$$S_e = -k_B [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)], \quad (53)$$

де k_B – константа Больцмана.

Наявність S_e пов'язана з локалізованими поблизу Li^+ електронами та «дірками», що концентруються поблизу літєвих вакансій. Зауважимо, що такий же вигляд має ентропія суміші (див., наприклад, [74,75]) двох рідин або суміші окисленої і відновленої фаз в розчиннику (частина S , що змінюється в процесі реакції). В останньому випадку саме пов'язаний з ентропією доданок вільної енергії Гіббса G дає внесок у зміну хімічного потенціалу $\Delta\mu$ і, відповідно, рівноважного потенціалу $\Delta\eta_0 \equiv \Delta E_0$ у ході реакції, які обчислюються як:

$$\Delta\eta_0(x) = \Delta E_0(x) = -\Delta\mu(x) = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x}\right)_T. \quad (54)$$

У випадку редокс-реакції в Li_xFePO_4 , як і у випадку електрохімічної реакції у розчині, приходимо до характерної залежності рівноважного потенціалу від ступеня перетворення речовини q (31) (зарядженості θ (48), ступеня літування x : $RT \ln [x / (1-x)] / (nF)$, тобто до рівняння Нернста.

Результати розрахунків [72] докладно обговорювалися в роботі [76] і огляді [77]. Відповідні криві для залежності ΔG і рівноважного потенціалу від ступеня літування x надані на рис. 2 (пунктирна крива 3 побудована за даними [76]). Цікаво, що розрахована енергія слабо залежить від ступеня літування і має величину ~ 10 MeV на формульну одиницю в діапазоні

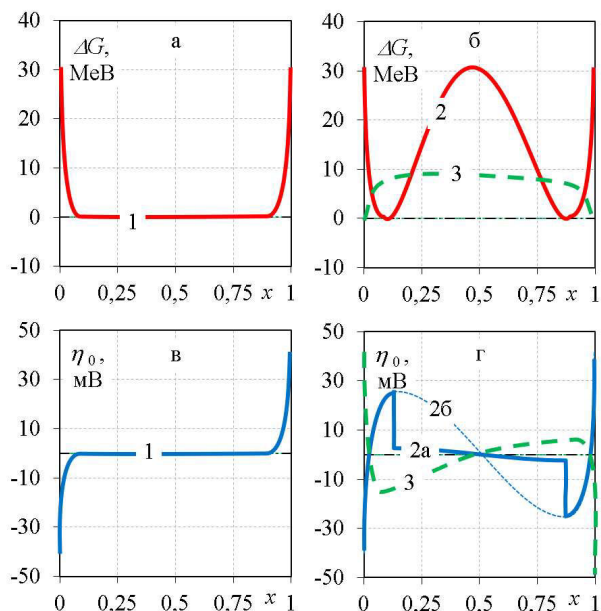


Рис. 2. Залежність зміни вільної енергії Гіббса, що припадає на формульну одиницю реагенту (а, б), і рівноважного потенціалу (в, г), від ступеня перетворення (літування) реагентів x : 1 – для випадку рівноважного співіснування *ox-red* кристалів; 2 – у випадку твердого розчину і його розпаду (2а); 3 – при літуванні Li_xFePO_4 (чисельна відповідність даним розрахунків з роботи [76])

$\sim 0,05 < x < 0,9$, що менше енергії $k_B T \sim 25$ MeV при кімнатній температурі. Тобто розрахунок показує, що малі частинки Li_xFePO_4 легко утворюють тверді розчини, у всьому діапазоні x . Автори [76,77] вважають, що ці нанорозмірні частинки при прямому контакті одна з одною і завдяки електрохімічному процесу релаксують до двофазної системи, що складається з частинок LiFePO_4 та FePO_4 . У ході цього процесу, як вважають Г. Цедер і співавтори, частинкам доводиться долати потенційний бар'єр, який для процесу окиснення та відновлення відрізняється на ~ 30 мВ (рис. 2,в, крива 3). Це пояснює розходження рівноважних потенціалів (гістерезис) [78], до яких прагне електрод після розрядного й зарядного процесів.

Інші криві, наведені на рис. 2, відповідають таким процесам, що обговорюються в [77], як зародкоутворення та кристалізація в розчині або твердій фазі при квазірівноважному співіснуванні кристалів (крива 1), а також у випадку розпаду твердих розчинів (крива 2).

Теорія розпаду твердих розчинів була вперше запропонована Каном (J.W. Sahn) і Хільярдом (J.E. Hilliard) [79] і базується на аналізі функціонала вільної енергії твердої фази при наяв-

ності в ній розчиненого компонента з концентрацією $c(\mathbf{r})$:

$$F_s = \int \left\{ f_0(c(\mathbf{r})) + \tilde{K} [\nabla c(\mathbf{r})]^2 \right\} dV, \quad (55)$$

де f_0 – вільна енергія одиниці об'єму кристала без урахування взаємодії розчинених часток; $\tilde{K} [\nabla c(\mathbf{r})]^2$ описує додаткову енергію взаємодії, яка пов'язана з градієнтом концентрації.

З рівняння (55) знаходиться хімічний потенціал розчиненого компонента $\mu(\mathbf{r})$ і пов'язаний з ним потік $\mathbf{j}(\mathbf{r})$:

$$\mu(\mathbf{r}) = \frac{\delta F_s}{\delta c(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial c} \right)_T - \tilde{K} \nabla^2 c, \quad (56)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\tilde{M} \nabla \mu(\mathbf{r}).$$

Було показано (див., наприклад [80,81]), що в результаті потоків і флуктуацій, які виникають в системі, розчин розпадається на фази, розподілені з певною періодичністю.

Прив'язка цієї теорії до електрохімічного процесу була зроблена в роботі [82] через узгодження потоку (56) з рухом продукту електрохімічної реакції.

Оцінювання зміни вільної енергії кристала й рівноважного потенціалу в процесі виникнення та просування межі розділу фаз через кристал було зроблено в роботі [83]. Розглядалася поведінка межі фаз в кристалах різної форми: сферичної, кубічної, алмазоподібної. Характер отриманих залежностей відповідає кривій 2а, наданій на рис. 2,г.

Найбільш повна теорія в рамках підходу Кана-Хільярда була розвинена в дослідженні [84]. Поряд зі звичайними доданками у виразі для вільної енергії (55) була врахована електрохімічна енергія, напруги на межі фаз та поверхнева енергія. В рамках цієї моделі розраховувалася зміна вільної енергії Гіббса і розподіл Li в процесі літування кристала Li_xFePO_4 нанометричних розмірів. Показано, що процес поширюється уздовж площин FePO_4 . На початку процесу спостерігається чітка межа розділу фаз LiFePO_4 і FePO_4 , яка по мірі просування, особливо на останній стадії, сильно розмивається. Це пов'язано зменшенням поверхні розділу фаз і, відповідно, граничної енергії, а також тим, що сформувався зовнішня оболонка фази LiFePO_4 перешкоджає руйнуванню структури внутрішнього ядра FePO_4 . При цьому залежність потенціалу від ступеня літування x добре узгоджується з

даними квантовохімічного моделювання [72] й близька до кривої 3 (рис. 2,г). У цій роботі наведені рівняння, які дозволяють описувати динаміку процесу літування в нанокристали.

Комп'ютерне моделювання акумуляторних систем. Класифікація

В останні п'ять років спостерігається помітне збільшення числа робіт, в яких надані результати комп'ютерних розрахунків акумуляторних систем: електродів, простих і складних (наприклад, рулонних) акумуляторів і навіть батарей. Причина такого зростання обумовлена використанням моделей і результатів розрахунків в електронних системах управління батареями (Battery Management System (BMS)) [85,86], до завдання яких входить контроль стану акумуляторів, відстеження напруги-температури, управління струмами заряду-розряду, відключення елементів при перевищенні заданих значень параметрів, тощо.

Сучасний аналіз моделей акумуляторів і їх класифікація наводиться, наприклад, у вступі роботи [87].

Найбільш прості розрахунки базуються на методі еквівалентних схем (Equivalent-Circuit Models (ECM)), коли електроди представляються системою індуктивностей, резисторів, конденсаторів і локальних елементів. Щоб уявити динаміку процесів, параметри цих елементів описуються емпіричними функціями стану (ступеня) заряду (State of Charge (SoC, θ)) і температури. Перші роботи цього напрямку представлені вище, сучасні – у статтях [88–92] та в книзі [93]. З огляду на простоту ці моделі часто використовуються при програмуванні мікроконтролерів систем управління батареями.

Огляд сучасних розрахунків «з перших принципів», включаючи квантовохімічні методи, метод молекулярної динаміки і Монте-Карло, а головне, шляхи використання цих результатів для аналізу макроскопічних властивостей електродів, надано в статті [94]. В роботі також розглянуті деякі моделі, що випадають із традиційного підходу.

Більшість сучасних моделей процесів в ХДС класифікуються як електрохімічні (Electrochemical Models (EM)) [95]. Власне, теоретичні основи саме цих моделей розглянуті вище.

У найпростіших одночастинкових (EM) моделях (Single Particle Models (SPM)) зазвичай ігнорується розподіл процесу в електроді, і розглядається тільки процес впровадження компонентів електроліту вглиб зерен, тобто рівняння

(39) [96,97].

До найбільш поширеної групи моделей відносяться так звані псевдо-двовимірні моделі (Pseudo-two dimension (P2D)), які, по суті, є модифікаціями концепції Доуле-Фуллера-Ньюмана (Doyle-Fuller-Newman (DFN)) [46], що докладно обговорювалася вище. Термін «псевдо» вказує на те, що процеси тривимірної дифузії в зерні розглядається в сферично-симетричному наближенні і зводиться до одновимірної задачі. Розподіл процесу враховується тільки по товщині електродів. Огляд цих моделей можна знайти в статті [98], де також класифікуються спрощення (Simplified P2D (SP2D)), що використовуються. Зазвичай спрощення стосуються профілю концентрацій іонів в зерні або електроді, а також розподілу потенціалу.

У роботі [99] розглянута модель, в якій враховано зміну розмірів частинок у процесі літування зерен вихідної речовини, а також контактні напруги, що виникають при цьому.

Модель, коли зерно складається з більш дрібних частинок (кристалів) з простою морфологією (сфери, кубики, еліпсоїди обертання), між якими може знаходитися електроліт і через контакти яких можуть переноситися електрони, розглядається в роботі [100]. Автори називають такий підхід тривимірною моделлю кінцевих елементів (3D Finite Element (3DFE)). Модель дозволяє враховувати складну форму й дисперсний склад зерен, механічні напруги в зерні й електроді, тепловиділення та інші фактори. Однак на рівні мікрозерен вона зберігає недоліки DFN моделі [46].

В роботі [101], яка присвячена проблемі безпеки акумуляторів при механічному навантаженні, розглядаються теоретичні та модельні підходи, що дозволяють аналізувати їх поведінку при спільному урахуванні електрохімічних, термічних і механічних процесів. В основу також покладено P2D модель. Розглянуто підходи, що дозволяють розраховувати теплові процеси, зокрема, тепловий розгін акумулятора. Обговорюються шляхи моделювання впливу як внутрішніх напружень, так і зовнішніх навантажень, а також сумісний вплив всіх розглянутих факторів.

Модельні розрахунки електрохімічних характеристик електрода, засновані на теорії розпаду твердих розчинів, описані в роботі [102]. Автори врахували дифузю літію всередину зерна. Реакцію на поверхні вони розглянули не просто в рамках теорії сповільненого розряду (рівняння Батлера-Фольмера), але і заклали мож-

ливість розрахунку цього процесу в рамках квантовохімічної кінетики Р. Маркуса та інших [103,104]. Для розрахунку переносу в електроліті використовували теорію концентрованих розчинів [47]. В роботі досить детально описана методика чисельного розрахунку, наведено результати моделювання гальваностатичних та інших характеристик, на яких можна спостерігати сплески, що обумовлені розпадом твердого розчину.

У більшості розглянутих комп'ютерних розрахунків використовуються десятки параметрів. Це вже само по собі вказує на можливість штучно підібрати їх таким чином, щоб домогтися узгодження моделі з експериментом. Самі параметри мають різну точність. Деякі враховують кілька значущих цифр, точність інших не перевищує порядку. Оскільки аналітичні вирази для більшості характеристик відсутні, навіть найпростіші оцінки похибок [105] не проводяться. Природно виникають питання щодо достовірності результатів розрахунків.

Нещодавно в роботі [106] з метою оцінити вплив окремих параметрів на найважливіші характеристики акумулятора були отримані наближені аналітичні вирази для похідних по ряду параметрів. Аналіз значимості варіації тих чи інших параметрів автори планують дати в наступній статті, яка на момент написання даної роботи ще не опублікована.

Деякі кроки в напрямку оцінювання впливу окремих параметрів на електрохімічні властивості електродів було зроблено автором даного огляду в роботах [107–111]. В основу підходу покладено схему: розчинення – електрохімічна реакція – кристалізація продукту. Система основних рівнянь (18)–(25) була спрощена і приведена до безрозмірного виду, що дало змогу отримати аналітичний вираз для $i_v(\eta, \{c_i\}, q)$ та пояснити залежність рівноважного потенціалу від стану q локальної ділянки електрода [111].

Висновки

В цілому сучасний макрокінетичний підхід дозволяє успішно описувати динаміку процесів на макрорівні (рівні електрода) при відомих локальних характеристиках $i_v(q)$, $\eta_0(q)$, $D_i(q)$, $\tilde{y}_i(q)$. Моделі, які використовуються для розрахунку самих характеристик, особливо локальної об'ємної поляризаційної характеристики $i_v(\eta, \{c_i\}, q)$, залишають бажати кращого. У розрахунках часто використовуються емпіричні залежності рівноважного потенціалу електродів від ступеня зарядженості q , природа яких не з'ясована. Самі моделі включають занадто багато

параметрів, деякі з яких погано визначені і можуть варіюватися в широких межах, що відкриває можливість підганяти їх, домагаючись узгодження моделі з експериментом.

Для більш глибокого розуміння електрохімічної поведінки електродів з твердими реагентами, на наш погляд, потрібно більш детальний аналіз процесів, що протікають на рівні окремих зерен активного матеріалу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Henry J., Pomero J. The world in 2030. Our long-term projections for 75 countries. – London: HSBC Bank plc., 2018. – 46 p.
2. Battery market size, share & trends analysis report by product (lead acid, Li-ion, nickel metal hydride, Ni-Cd), by application (automotive, industrial, portable), by region, and segment forecasts, 2020-2027 (Report ID: 978-1-68038-846-6). – San Francisco: Grand View Research, Inc., 2020. – 130 p.
3. Department of energy FY 2012. Congressional budget request. Science. DOE CF-0060, Vol.4. – Washington, USA: DOE, 2011. – 464 p.
4. Goodenough J.B., Abruna H.D., Buchanan M.V. Basic research needs for electrical energy storage // Report of the basic energy sciences workshop for electrical energy storage. – Bethesda, Maryland, USA: DOE, 2007. – 186 p.
5. Department of energy FY 2020. Congressional budget request. Science. DOE CF-0154, Vol.4. – Washington, USA: DOE, 2019. – 471 p.
6. Department of energy FY 2021. Congressional budget request. Science. DOE CF-0165, Vol.4. – Washington, USA: DOE, 2020. – 568 p.
7. Bagotsky V.S. Fundamentals of electrochemistry. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. – 722 p.
8. Даниэль-Бек В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов. I. О распределении тока и потенциала внутри электрода // Ж. физ. хим. – 1948. – Т.22. – № 6. – С.697-711.
9. Даниэль-Бек В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов. IV. Влияние сопротивления твердой фазы на распределение потенциала и тока в электроде // Электрохимия. – 1966. – Т.2. – № 6. – С.672-677.
10. Ксенжек О.С. Диффузионный режим работы пористых электродов // Ж. физ. хим. – 1962. – Т.36. – № 2. – С.243-249.
11. Ксенжек О.С. Распределение тока в пористом электроде // Докл. АН СССР. – 1959. – Т.107. – № 2. – С.280-287.
12. Ksenzhek O.S. Macrokinetics of processes on porous electrodes // Electrochim. Acta. – 1964. – Vol.9. – No. 9. – P.629-637.
13. Чизмаджев Ю.А. Некоторые вопросы теории газо-

- вых пористых электродов // *Электрохимия*. – 1966. – Т.2. – № 1. – С.3-43.
14. *Гуревич И.Г., Вольфович Ю.М., Багоцкий В.С.* Жидкостные пористые электроды. – Минск: Наука и техника, 1974. – 246 с.
15. *Дасоян М.А., Агуф И.А.* Современная теория свинцового аккумулятора. – Л.: ВНИАИ, Энергия, 1975. – 312 с.
16. *Макрокинетика* процессов в пористых средах (топливные элементы) / Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. – М.: Наука, 1971. – 364 с.
17. *Электрохимические* процессы в системах с пористыми матрицами / Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Шустов В.А. – К.: Вища школа, 1983. – 219 с.
18. *Агуф И.Д.* Некоторые вопросы теории пористого электрода и процессы протекающие в свинцовом аккумуляторе // Сб. работ по хим. источникам тока. – 1968. – № 3. – С.87-100.
19. *Дамаскин Б.Б.* Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1975. – 416 с.
20. *Vetter K.J.* Electrochemical kinetics: theoretical and experimental aspects. – New York: Academic Press, 1967. – 822 p.
21. *Ксенжек О.С.* Поляризация тонких пористых электродов // *Ж. физ. хим.* – 1962. – Т. 32. – № 3. – С.633-637.
22. *Winsel A.* Beitrage zur Kenntnis der Stromverteilung in porosen Elektroden // *Z. Electrochem.* – 1962. – В.66. – No. 4. – S.287-304.
23. *Dunning J.S., Newman J.* Analysis of porous electrodes with sparingly soluble reactant // *J. Electrochem. Soc.* – 1971. – Vol.118. – No. 8. – P.1251-1256.
24. *Dunning J.S., Bennion D.N., Newman J.* Analysis of porous electrodes with sparingly soluble reactant. II. Variable solution properties, convection and complexing // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – Vol.120. – No. 7. – P.906-913.
25. *Newman J., Teedemann W.* Porous electrode theory with battery application // *AICHE J.* – 1975. – Vol.21. – No. 1. – P.25-41.
26. *Gu H., Bennion D.N., Newman J.* Analysis of porous electrodes with sparingly soluble reactants. III. Short time transients // *J. Electrochem. Soc.* – 1976. – Vol.123. – No. 9. – P.1364-1370.
27. *Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Московский В.З.* Исследование работы пористого электрода со слабо растворимым реагентом // *Электротехн. промышл. Сер. Хим. и физ. источники тока*. – 1977 – № 4(55). – С.3-4.
28. *Ксенжек О.С., Шембель Е.М., Московский В.З.* Распределение процесса в пористом электроде со слабо растворимым реагентом // *Электрохимия*. – 1978. – Т.14. – № 4 – С.510-516.
29. *Барсуков В.З., Сагоян Л.Н.* К расчету емкости металлокерамических электродов химических источников тока // *Электрохимия*. – 1973. – Т.9. – № 9. – С.1253-1257.
30. *Барсуков В.З., Сагоян Л.Н.* К расчету емкости металлокерамических электродов химических источников тока. II. Учет стационарного потенциала // *Электрохимия*. – 1973. – Т.9. – № 10. – С.1480-1483.
31. *Распределение* электрохимического процесса по глубине металлокерамического окисно-никелевого электрода / Барсуков В.З., Ксенжек О.С., Эрпетр А.М., Л.Н. Сагоян / *Электрохимия*. – 1974. – Т.10. – № 2. – С.237-243.
32. *Принципы* построения теоретической модели для описания макрокинетики электрохимического процесса по высоте электродов в аккумуляторах плотной сборки / Барсуков В.З., Мороз В.П., Милютин Н.Н., Сагоян Л.Н. // Сб. работ по хим. источникам тока. – Вып.12. – Л.: ВНИАИ, Энергия, 1978. – С.38-41.
33. *Barsukov V.Z.* Methods of macrokinetics simulation, calculation and optimization of the design of electrochemical systems with distributed parameters under the conditions of limited date availability about the mechanism and local kinetics of electrode // *Extended Abstracts of the 32nd ISE meeting*. – Vol. 2. – Dubrovnik/Cavtat, Yugoslavia: IES, 1981. – P.1093-1096.
34. *Micka K., Rousar I.* Theory of porous electrodes. XII. The negative plate of the lead-acid battery // *Electrochim. Acta*. – 1974. – Vol.19. – No. 8. – P.499-502.
35. *Micka K., Rousar I.* Theory of porous electrodes. XVI. The nickel hydroxide electrode // *Electrochim. Acta*. – 1980. – Vol.25. – No. 8. – P.1085-1090.
36. *Micka K., Rousar I.* Theory of porous electrodes. XVII. Correction for anodic and cathodic reaction rates for nickel hydroxide electrode // *Electrochim. Acta*. – 1982. – Vol.27. – No. 6. – P.765-769.
37. *Micka K., Rousar I.* Theory of porous electrodes. XVIII. The iron electrode // *Electrochim. Acta*. – 1984. – Vol.29. – No. 10. – P.1411-1417.
38. *Alkire R.C., Grens E.A., Tobias C.W.* A theory for porous electrodes undergoing structural change by anodic dissolution // *J. Electrochem. Soc.* – 1969. – Vol.116. – No. 10. – P.1328-1333.
39. *Alkire R.C., Plichta R.* Natural convection within porous electrodes during electrolysis // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – Vol.120. – No. 8. – P.1060-1066.
40. *Gidaspow D., Baker B.S.* A model for discharge of storage batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – Vol.120. – No. 8. – P.1005-1010.
41. *Gu H.* Mathematical analysis of a Zn/NiOOH cell // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – Vol.130. – No. 7. – P.1459-1464.
42. *The composite* insertion electrode. Theoretical part. Equilibrium in the insertion compounds and linear potential dependence / Atlung S., Zachau-Christiansen B., West K., Jacobsen T. // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – Vol.131. – No. 5. – P.1200-1207.
43. *West K., Jacobsen T., Atlung S.* Modeling of porous insertion electrodes with liquid electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – Vol.129. – No. 7. – P.1480-1485.
44. *Jacobsen T., West K., Atlung S.* Electrochemical potential spectroscopy: a new electrochemical measurement // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – Vol.126. – No. 12. – P.2169-2171.

45. *Thompson A.H.* Electrochemical potential spectroscopy: a new electrochemical measurement // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – Vol.126. – No. 4. – P.608-616.
46. *Doyle M., Fuller T.F., Newman J.* Modeling of galvanostatic charge and discharge of the Lithium/polymer/insertion cell // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol.140. – No. 6. – P.1526-1533.
47. *Newman J., Thomas-Alyea K.E.* Electrochemical systems. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. – 647 p.
48. *Bruggeman D.A.G.* Calculation of various physics constants in heterogenous subst. I. Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances // *Annal. Phys.* – 1935. – Vol.24. – No. 7. – P.636-664.
49. *Robinson R.A., Stokes R.H.* Electrolyte solution. – New York: Dover Publications, Inc., 2013. – 590 p.
50. *Fuller T.F., Doyle M., Newman J.* Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – Vol.141. – No. 1. – P.1-10.
51. *Pals C.R., Newman J.* Thermal modeling of the lithium/polymer battery. I. Discharge behavior of a single cell // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol.142. – No. 10. – P.3274-3281.
52. *Paxton B., Newman J.* Modeling of nickel/metal hydride batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – Vol.144. – No. 11. – P.3818-3881.
53. *Development of first principles capacity fade model for Li-ion cells / Ramadass P., Haran B., Gomadam P.M., White R., et al.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol.151. – No. 2. – P.A196-A203.
54. *Botte G.G., White R.E.* Modeling lithium intercalation in a porous carbon // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol.148. – No. 1. – P.A54-A66.
55. *Motupally S., Streinz C.C., Weidner J.W.* Proton diffusion in nickel hydroxide films. Measurement of the diffusion coefficient as a function of state of charge // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol.142. – No. 5. – P.1401-1408.
56. *Estimation of diffusion coefficient of lithium in carbon using AC impedance technique / Guo Q., Subramanian V.R., Weidner J.W., White R.E.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol.149. – No. 3. – P.A307-A318.
57. *Ning G., White R.E., Popov B.N.* A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol.51. – No. 10. – P.2012-2022.
58. *Mathematical modeling of lithium ion and nickel battery systems / Gomadam P.M., Weidner J.W., Dougal R.A., White R.E.* // *J. Power Sources.* – 2002. – Vol.110. – No. 2. – P.267-284.
59. *Santhanagopalan S., White R.E.* Online estimation of the state of charge of a lithium ion cell // *J. Power Sources.* – 2006. – Vol.161. – No. 2. – P.1346-1355.
60. *Doyle M., Fuentos Y.* Computer simulations of a lithium-ion polymer battery and implications for higher capacity next-generation battery designs // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – Vol.150. – No. 6. – P.A706-A717.
61. *Levich V.G.* Physicochemical hydrodynamics. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1962. – 700 p.
62. *Wangt C.Y., Gu W. B., Liaw B.Y.* Micro-macroscopic coupled modeling of batteries and fuel cells. I. Model development // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – Vol.145. – No. 10. – P.3407-3417.
63. *Hashim Ali S.A., Hussin A., Arof A.K.* Short- and long-time solutions for material balance equation in lithium-ion batteries by Laplace transform // *J. Power Sources.* – 2002. – Vol.112. – No. 2. – P.435-442.
64. *Verbrugge M.W., Kocht B.J.* Modeling lithium intercalation of single-fiber carbon microelectrodes // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – Vol.143. – No. 2. – P.600-608.
65. *Wohl K.* Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems // *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* – 1946. – Vol.42. – No. 2. – P.215-249.
66. *Subramanian V.R., Boovaragavan V., Diwakar V.D.* Toward real-time simulation of physics based lithium-ion battery models // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2007. – Vol.10. – No. 11. – P.A255-A260.
67. *The Li intercalation potential of LiMPO₄ and LiMSiO₄ olivines with M = Fe, Mn, Co, Ni / Zhou F., Cococcioni M., Kang K., Ceder G.* // *Electrochem. Commun.* – 2004. – Vol.6. – No. 11. – P.1144-1148.
68. *First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U / Zhou F., Cococcioni M., Marianetti C.A., Morgan D., Ceder G.* // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol.B70. – No. 12. – P.235121-235129.
69. *Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol.140. – No. 4A. – P.A1133-A1138.
70. *Allen S.M., Cahn J.W., Hilliard J.E.* A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening // *Acta. Metall.* – 1979. – Vol.27. – No. 6. – P.1085-1095.
71. *VASP – Vienna Ab initio Simulation Package. – RocketTheme, LLC. 2009.*
72. *Zhou F., Maxisch T., Ceder G.* Configurational electronic entropy and the phase diagram of mixed-valence oxides: The case of Li_xFePO₄ // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol.97. – No. 15. – P.155704-155707.
73. *Иванов В.А., Рабинович А.Л., Хохлов А.П.* Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. – М.: КД Либроком, 2009. – 696 с.
74. *Landau L.D., Lifshic E.M.* Statistical physics. Part 1. – Course of Theoretical Physics. – Vol. 5. – Oxford: Pergamon Press, 1980. – 544 p.
75. *Веденов А.А.* Физика растворов. – М.: Наука, 1984. – 112 с.
76. *Malik R. Zhou F., Ceder G.* Kinetics of non-equilibrium lithium incorporation in LiFePO₄ // *Nat. Mater.* – 2011. – Vol.10. – No. 7. – P. 587-590.
77. *Malik R., Abdellahi A., Ceder G.* A critical review of the Li insertion mechanisms // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. –

Vol.160. – No. 5. – P.A3179-A3197.

78. *Srinivasan V., Newman J.* Existence of path-dependence in the LiFePO₄ electrode // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2006. – Vol.9. – No. 3. – P.A110-A114.

79. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // *J. Chem. Phys.* – 1958. – Vol.28. – No. 2. – P.258-267.

80. *Биндер К.* Кинетика расслоения фаз // *Синергетика*. Сб. стат. – М.: Мир, 1984. – С.64-79.

81. *Устиновичков Ю.И.* Выделение второй фазы в твердых растворах. – М.: Наука, 1988. – 172 с.

82. *Electrochemical* modeling of intercalation processes with phase field models / *Han B.C., Van der Ven A., Morgan D., Ceder G.* // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol.49. – No. 26. – P.4691-4699.

83. *Wagemaker M., Mulder F.M., Van der Ven A.* The role of surface and interface energy on phase stability of nanosized insertion compounds // *Adv. Mater.* – 2004. – Vol.21. – No. 25-26. – P.2703-2709.

84. *Cogswell D.A., Bazant M.Z.* Theory of coherent nucleation in phase-separating nanoparticles // *Nano Lett.* – 2013. – Vol.13. – No. 7. – P.3036-3041.

85. *Plett G.L.* Battery management systems, Vol. I: Battery Modeling. – Boston: Artech House, 2015. – 327 p.

86. *Xiong R., Shen W.* Advanced battery management technologies for electric. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2019. – 280 p.

87. *Kemper P., Li S. E., Kum D.* Simplification of pseudo two dimensional battery model using dynamic profile of lithium concentration // *J. Power Sources.* – 2015. – Vol.286. – P.510-525.

88. *Junping W., Jingang G., Lei D.* An adaptive Kalman filtering based state of charge combined estimator for electric vehicle battery pack // *Energy Convers. Manage.* – 2009. – Vol.50. – No. 12. – P.3182-3186.

89. *Seaman A., Dao T.-S., McPhee J.* A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation // *J. Power Sources.* – 2014. – Vol.256. – P.410-423.

90. *Genetic* optimization and experimental validation of a test cycle that maximizes parameter identifiability for a Li-ion equivalent-circuit battery model / *Rothenberger M.J., Docimo D.J., Ghanaatpishe M., Fathy H.K.* // *J. Energy Storage.* – 2015. – Vol.4. – P.156-166.

91. *Assessment* of all-solid-state lithium-ion batteries / *Braun P., Uhlmann C., Weiss M., et al.* // *J. Power Sources.* – 2018. – Vol.393. – P.119-127.

92. *Ringbeck F., Garbade M., Sauer D.U.* Uncertainty-aware state estimation for electrochemical model-based fast charging control of lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2020. – Vol.470. – Art. No. 228221.

93. *Plett G.L.* Battery management systems, Vol. II: Equivalent circuit methods. – Boston: Artech House, 2015. – 316 p.

94. *Boosting* rechargeable batteries R&D by multiscale modeling: myth or reality? / *Franco A.A., Rucci A., Brandell D., Frayret C., Gaberscek M., Jankowski P., et al.* // *Chem. Rev.* – 2019. – Vol.119. – No. 7. – P.4569-4627.

95. *A review* on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries / *Zhao Y., Stein P., Bai Y., Al-Siraj M., Yang Y., Xu B.X.* // *J. Power Sources.* – 2019. – Vol.413. – P.259-283.

96. *Evaluating* the impact of transport inertia on the electrochemical response of lithium ion battery single particle models / *Maiza M., Mammari Y., Nguyen D.A., Legrand N., Desprez P., Franco A.A.* // *J. Power Sources.* – 2019. – Vol.423. – P.263-270.

97. *Generalised* single particle models for high-rate operation of graded lithium-ion electrodes: Systematic derivation and validation / *Richardson G., Korotkin I., Ranom R., Castle M., Foster J.M.* // *Electrochim. Acta.* – 2020. – Vol.339. – Art. No. 135862.

98. *Review* of simplified pseudo-two-dimensional models of lithium-ion batteries / *Jokar A., Rajabloo B., Desilets M., Lacroix M.* // *J. Power Sources.* – 2016. – Vol.327. – P.44-55.

99. *Wu B., Lu W.* A battery model that fully couples mechanics and electrochemistry at both particle and electrode levels by incorporation of particle interaction // *J. Power Sources.* – 2017. – Vol.360. – P.360-372.

100. *Mai W., Yang M., Soghrafi S.* A particle-resolved 3D finite element model to study the effect of cathode microstructure on the behavior of lithium ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2019. – Vol.294. – P.192-209.

101. *Safety* issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: a review / *Liu B., Jia Y., Yuan C., Wang L., Gao X., Yin S., et al.* // *Energy Storage Mater.* – 2020. – Vol.24. – P.85-112.

102. *Smith R.B., Bazant M.Z.* Multiphase porous electrode theory // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – Vol.164. – No. 11. – P.E3291-E3310.

103. *Marcus R.A.* Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment // *Rev. Mod. Phys.* – 1993. – Vol.65. – No. 3. – P.599-610.

104. *Theory* of coupled ion-electron transfer kinetics / *Fraggedakis D., McEldrew M., Smith R.B., Krishnan Y., Zhang Y., Bai P., et al.* // *Electrochim. Acta.* – 2021. – Vol.367. – Art. No. 137432.

105. *Kotulski Z.A., Szczepinski W.* Error analysis with applications in engineering. Solid mechanics and its applications. Vol.169. – Dordrecht: Springer, 2010. – 270 p.

106. *Analytical* derivation and analysis of parameter sensitivity for battery electrochemical dynamics / *Lai Q., Jangra S., Ahn H.J., Kim G., Joe W.T., Lin X.* // *J. Power Sources.* – 2020. – Vol.472. – Art. No. 228338.

107. *Matveev V.V.* The theory of porous electrodes with nonconducting reactants of low solubility // *Abstracts of the 44th ISE meeting.* – Berlin, Germany: DECHMA, 1993. – P.638.

108. Matveev V.V. Porous electrode with weakly soluble nonelectroconducting reagents: Polarization characteristic of an elementary cell // *Rus. J. Electrochem.* – 1997. – Vol.33. – No. 8. – P.839-846.

109. Матвеев В.В. Расчет электрохимических характеристик пористых электродов с полидисперсным кристаллическим составом // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2001. – № 3. – С.96-100.

110. Matveyev V.V. Modeling of electrochemical processes in the electrodes based on solid active reagents and conductive carbon additives // *New promising electrochemical systems for rechargeable batteries. NATO science series II. Mathematics, physics and chemistry.* – Dordrecht: Springer, 2006. – Vol.229. – P.453-471.

111. Матвеев В.В. Теория электрохимической перекристаллизации твердых реагентов пористых электродах // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2011. – № 4(2). – С.55-57.

Надійшла до редакції 06.09.2021

PRINCIPLES OF POROUS REACTING ELECTRODES MODELING (A REVIEW)

V.V. Matveev

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

e-mail: vvm2@i.ua

The production volume of rechargeable batteries and requirements for them, in particular with respect to increasing voltage, specific capacity, charge-discharge currents and reliability, are growing and will grow more rapidly. Today it is clear that the limiting factor of their development is insufficient understanding of processes which taking place there. The review discusses basic equations that describe ion and electron transfers and electrochemical reactions which lead to an uneven distribution of processes in the system. The possibility of obtaining analytical and numerical solutions is analyzed for the stationary case and for the case when characteristics of the local electrode area depend on the state of charge. A large number of works are based on the Doyle-Fuller-Newman model, which considers both the distribution of the process in the electrode and the diffusion into the solid phase of the active component which formed as a result of an electrochemical reaction on the crystals surface. It is noted that such models adequately describe the processes only when empirical or semi-empirical dependences on the state of charge for local current density, equilibrium potential or transfer coefficients are used. Papers based on quantum-chemical calculations of potentials, estimating entropy factors, as well as the decomposition of solid solutions are discussed. A modern classification of approaches applied in battery modeling with the aim of using them in electronic battery management systems is presented. It is concluded that there is insufficient understanding of the processes occurring at the level of active material grains during phase transformations.

Keywords: rechargeable batteries; porous reacting electrodes; principles of modeling; basic equations; Doyle-Fuller-Newman model; decomposition of solid solutions; adequacy.

REFERENCES

1. Henry J, Pomero J. *The world in 2030. Our long-term projections for 75 countries* [Internet]. London: HSBC Bank plc.; 2018. 46 p. Available from: <https://enterprise.press/wp-content/uploads/2018/10/HSBC-The-World-in-2030-Report.pdf>.
2. *Battery market size, share & trends analysis report by product (lead acid, Li-ion, nickel metal hydride, Ni-Cd), by application (automotive, industrial, portable), by region, and segment forecasts, 2020-2027* [Internet]. San Francisco: Grand View Research, Inc.; 2020. 130 p. Report ID: 978-1-68038-846-6. Available from: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/battery-market>.
3. *Department of Energy FY 2012. Congressional budget request. Science.* DOE CF-0060, Vol. 4. Washington, USA: DOE, 2011. 464 p.
4. Goodenough JB, Abruna HD, Buchanan MV. *Basic research needs for electrical energy storage. Report of the basic energy sciences workshop for electrical energy storage*; April 2-4, 2007; Bethesda, Maryland. United States: DOE/ESC; 2007. 186 p. Available from: <https://www.osti.gov/servlets/purl/935429>. doi: 10.2172/935429.
5. *Department of Energy FY 2020. Congressional budget request. Science.* DOE CF-0154, Vol.4. Washington, USA: DOE; 2019. 471 p.
6. *Department of Energy FY 2021. Congressional budget request. Science.* DOE CF-0165, Vol.4. Washington, USA: DOE; 2020. 568 p.
7. Bagotsky VS. *Fundamentals of electrochemistry.* Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2006. 722 p.
8. Daniel'-Bek BC. K voprosu o polarizatsii poristykh elektrodov. I. O raspredelenii toka i potentsiala vnutri elektroda [On the question of the polarization in porous electrodes. I. About the current and potential distribution inside the electrode]. *Zh Fiz Khim.* 1948; 22(6): 697-711. (in Russian).
9. Daniel'-Bek BC. K voprosu o polarizatsii poristykh elektrodov. IV. Vliyanie soprotivleniya tverdoi fazy na raspredelenie potentsiala i toka v elektrode [On the question of the polarization in porous electrodes. IV. Effect of solid phase resistance on frequency and current in an electrode]. *Elektrokhimiya.* 1966; 2(6): 672-677. (in Russian).
10. Ksenzhek OS. Diffuzionnyi rezhim raboty poristykh elektrodov [Diffusion mode of operation of porous electrodes]. *Zh Fiz Khim.* 1962; 36(2): 243-249. (in Russian).
11. Ksenzhek OS. Raspredelenie toka v poristom elektrode [Current distribution in the porous electrode]. *Dokl Akad Nauk SSSR.* 1959; 107(2): 280-287. (in Russian).
12. Ksenzhek OS. Macrokinetics of processes on porous electrodes. *Electrochim Acta.* 1964; 9(9): 629-637. doi: 10.1016/0013-4686(64)80035-9.
13. Chizmadzhev YuA. Nekotorye voprosy teorii gazovykh poristykh elektrodov [Some questions of the theory of gas porous electrodes]. *Elektrokhimiya.* 1966; 2(1): 3-43. (in Russian).
14. Gurevich IG, Vol'fkovich YuM, Bagotsky VS. *Zhidkostnye poristye elektrody* [Liquid porous electrodes]. Minsk: Nauka i Tekhnika; 1974. 246 p. (in Russian).
15. Dasoyan MA, Aguf IA. *Sovremennaya teoriya svintsovogo akkumulyatora* [Modern lead-acid theory]. Leningrad: VNIIE, Energiya; 1975. 312 p. (in Russian).
16. Chizmadzhev YuA, Markin VS, Tarasevich MR, Chirkov YuG. *Makrokinetika protsessov v poristykh sredakh (Toplivnye elementy)* [Macrokinetics of processes in porous media (fuel cells)]. Moscow: Nauka; 1971. 364 p. (in Russian).
17. Ksenzhek OS, Shembel' EM, Kalinovskii EA, Shustov VA. *Elektrokhimicheskie protsessy v sistemakh s poristymi matritsami* [Electrochemical processes in systems with porous matrices]. Kiev: Vyscha Shkola; 1983. 219 p. (in Russian).

18. Aguf ID. *Nekotorye voprosy teorii poristogo elektroda i protsessy, protekayushshie v svintsovom akkumulyatore* [Some questions of the theory of a porous electrode and the processes occurring in a lead battery]. Sbornik Rabot po Khimicheskim Istochnikam Toka. Leningrad: VNI AI, Energiya; 1968; (3): 87-100. (in Russian).
19. Damaskin BB. *Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku* [Introduction to electrochemical kinetics]. Moscow: Vysshaya Shkola; 1975. 416 p. (in Russian).
20. Vetter KJ. *Electrochemical kinetics: theoretical and experimental aspects*. New York: Academic Press; 1967. 822 p.
21. Ksenzhek OS. Poliarizatsiya tonkikh poristykh elektrodov [Polarization of thin porous electrodes]. *Zh Fiz Khim*. 1962; 32(3): 633-637. (in Russian).
22. Winsel A. Beitrage zur Kenntnis der Stromverteilung in porosen Elektroden [Contributions to the knowledge of the current distribution in porous electrodes]. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*. 1962; 66(4): 287-304. (in German). doi: 10.1002/bbpc.19620660403.
23. Dunning JS, Newman J. Analysis of porous electrodes with sparingly soluble reactant. *J Electrochem Soc*. 1971; 118(8): 1251-1256. doi: 10.1149/1.2408300.
24. Dunning JS, Bennion DN, Newman J. Analysis of porous electrodes with sparingly soluble reactants: II. Variable solution properties, convection, and complexing. *J Electrochem Soc*. 1973; 120(7): 906-913. doi: 10.1149/1.2403596.
25. Newman J, Tiedemann W. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE J*. 1975; 21(1): 25-41. doi: 10.1002/aic.690210103.
26. Gu H, Bennion DN, Newman J. Analysis of porous electrodes with sparingly soluble reactants: III. Short time transients. *J Electrochem Soc*. 1976; 123(9): 1364-1370. doi: 10.1149/1.2133076.
27. Ksenzhek OS, Shembel' EM, Moskovskii VZ. Issledovanie raboty poristogo elektroda so slaborastvorimym reagentom [Study of the operation of a porous electrode with a poorly soluble reagent]. *Elektrotehnicheskaya Promyshlennost'. Seriya: Khimicheskie i Fizicheskie Istochniki Toka*. 1977; 4(55): 3-4. (in Russian).
28. Ksenzhek OS, Shembel' EM, Moskovskii VZ. Raspredelenie protsessy v poristom elektrode so slaborastvorimym reagentom [Distribution of the process in a porous electrode with a poorly soluble reagent]. *Elektrokhimiya*. 1978; 14(4): 510-516. (in Russian).
29. Barsukov VZ, Sagoyan LN. K raschetu emkosti metallokeramicheskikh elektrodov khimicheskikh istochnikov toka. [On the calculation of cermet electrodes of chemical power sources]. *Elektrokhimiya*. 1973; 9(9): 1253-1257. (in Russian).
30. Barsukov VZ, Sagoyan LN. K raschetu emkosti metallokeramicheskikh elektrodov khimicheskikh istochnikov toka. II. Uchet statsionarnogo potentsiala [On the calculation of cermet electrodes of chemical power sources. II. Taking into account the stationary potential]. *Elektrokhimiya*. 1973; 9(10): 1480-1483. (in Russian).
31. Barsukov VZ, Ksenzhek OS, Erpetr AM, Sagoyan LN. Raspredelenie elektrokhimicheskogo protsessy po glubine metallokeramicheskogo oksino-nikelevogo elektroda [Distribution of the electrochemical process over the depth of the cermet oxide-nickel electrode]. *Elektrokhimiya*. 1974; 10(2): 237-243. (in Russian).
32. Barsukov VZ, Moroz VP, Milyutin NN, Sagoyan LN. *Printsipy postroeniya teoreticheskoi modeli dlya opisaniya makrokinetiki elektrokhimicheskogo protsessy po vysote elektrodov v akkumulyatorakh plotnoi sborki* [Principles of constructing a theoretical model for describing the macrokinetics of an electrochemical process along the height of electrodes in tightly assembled batteries]. Sbornik Rabot po Khimicheskim Istochnikam Toka. Leningrad: VNI AI, Energiya; 1978; (12): 38-41. (in Russian).
33. Barsukov VZ. Methods of macrokinetics simulation, calculation and optimization of the design of electrochemical systems with distributed parameters under the conditions of limited data availability about the mechanism and local kinetics of electrode. In: *Extended abstracts of the 32nd ISE meeting*. Dubrovnik/Cavtat, Yugoslavia: IES, 1981; 2: 093-1096.
34. Micka K, Rousar I. Theory of porous electrodes. XII. The negative plate of the lead-acid battery. *Electrochim Acta*. 1974; 19(8): 499-502. doi: 10.1016/0013-4686(74)87031-3.
35. Micka K, Rousar I. Theory of porous electrodes – XVI. The nickel hydroxide electrode. *Electrochim Acta*. 1980; 25(8): 1085-1090. doi: 10.1016/0013-4686(80)87020-4.
36. Micka K, Rousar I. Theory of porous electrodes XVII. Correction for anodic and cathodic reaction rates for nickel hydroxide electrode. *Electrochim Acta*. 1982; 27(6): 765-769. doi: 10.1016/0013-4686(82)85072-X.
37. Micka K, Rousar I. Theory of porous electrodes. XVIII. The iron electrode. *Electrochim Acta*. 1984; 29(10): 1411-1417. doi: 10.1016/0013-4686(84)87020-6.
38. Alkire RC, Grens EA, Tobias CW. A theory for porous electrodes undergoing structural change by anodic dissolution. *J Electrochem Soc*. 1969; 116(10): 1328-1333. doi: 10.1149/1.2411505.
39. Alkire RC, Plichta R. Natural convection within porous electrodes during electrolysis. *J Electrochem Soc*. 1973; 120(8): 1060-1066. doi: 10.1149/1.2403628.
40. Gidaspow D, Baker BS. A model for discharge of storage batteries. *J Electrochem Soc*. 1973; 120(8): 1005-1010. doi: 10.1149/1.2403617.
41. Gu H. Mathematical analysis of a Zn/NiOOH cell. *J Electrochem Soc*. 1983; 130(7): 1459-1464. doi: 10.1149/1.2120009.
42. Atlung S, Zachau-Christiansen B, West K, Jacobsen T. The composite insertion electrode. Theoretical part. Equilibrium in the insertion compounds and linear potential dependence. *J Electrochem Soc*. 1984; 131(5): 1200-1207. doi: 10.1149/1.2115778.
43. West K, Jacobsen T, Atlung S. Modeling of porous insertion electrodes with liquid electrolyte. *J Electrochem Soc*. 1982; 129(7): 1480-1485. doi: 10.1149/1.2124188.
44. Jacobsen T, West K, Atlung S. Electrochemical potential spectroscopy: a new electrochemical measurement. *J Electrochem Soc*. 1979; 126(12): 2169-2171. doi: 10.1149/1.2128906.
45. Thompson AH. Electrochemical potential spectroscopy: a new electrochemical measurement. *J Electrochem Soc*. 1979; 126(4): 608-616. doi: 10.1149/1.2129095.
46. Doyle M, Fuller TF, Newman J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *J Electrochem Soc*. 1993; 140(6): 1526-1533. doi: 10.1149/1.2221597.
47. Newman J, Thomas-Alyea KE. *Electrochemical systems*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2012. 647 p.
48. Bruggeman DAG. Calculation of various physics constants in heterogenous subst. I. Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances. *Ann Phys*. 1935; 24(7): 636-664.
49. Robinson RA, Stokes RH. *Electrolyte solution*. New York: Dover Publications, Inc.; 2013. 590 p.
50. Fuller TF, Doyle M, Newman J. Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell. *J Electrochem Soc*. 1994; 141(1): 1-10. doi: 10.1149/1.2054684.
51. Pals CR, Newman J. Thermal modeling of the lithium/polymer battery. I. Discharge behavior of a single cell. *J Electrochem Soc*. 1995; 142(10): 3274-3281. doi: 10.1149/1.2049974.

52. Paxton B, Newman J. Modeling of nickel/metal hydride. *J Electrochem Soc.* 1997; 144(11): 3818-3881. doi: 10.1149/1.1838098.
53. Ramadass P, Haran B, Gomadam PM, White R, Popov BN. Development of first principles capacity fade model for Li-ion cells. *J Electrochem Soc.* 2004; 151(2): A196-A203. doi: 10.1149/1.1634273.
54. Botte GG, White RE. Modeling lithium intercalation in a porous carbon. *J Electrochem Soc.* 2001; 148(1): A54-A66. doi: 10.1149/1.1344517.
55. Motupally S, Streinz CC, Weidner JW. Proton diffusion in nickel hydroxide films. Measurement of the diffusion coefficient as a function of state of charge carbon. *J Electrochem Soc.* 1995; 142(5): 1401-1408. doi: 10.1149/1.2048589.
56. Guo Q, Subramanian VR, Weidner JW, White RE. Estimation of diffusion coefficient of lithium in carbon using AC impedance technique. *J Electrochem Soc.* 2002; 149(3): A307-A318. doi: 10.1149/1.1447224.
57. Ning G, White RE, Popov BN. A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries. *Electrochim Acta.* 2006; 51(10): 2012-2022. doi: 10.1016/j.electacta.2005.06.033.
58. Gomadam PM, Weidner JW, Dougal RA, White RE. Mathematical modeling of lithium ion and nickel battery systems. *J Power Sources.* 2002; 110(2): 267-284. doi: 10.1016/S0378-7753(02)00190-8.
59. Santhanagopalan S, White RE. Online estimation of the state of charge of a lithium ion cell. *J Power Sources.* 2006; 161(2): 1346-1355. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.146.
60. Doyle M, Fuentes Y. Computer simulations of a lithium-ion polymer battery and implications for higher capacity next-generation battery designs. *J Electrochem Soc.* 2003; 150(6): A706-A717. doi: 10.1149/1.1569478.
61. Levich VG. *Physicochemical hydrodynamics*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall; 1962. 700 p.
62. Wangt CY, Gu WB, Liaw BY. Micro-macroscopic coupled modeling of batteries and fuel cells. I. Model development. *J Electrochem Soc.* 1998; 145(10): 3407-3417. doi: 10.1149/1.1838820.
63. Hashim Ali SA, Hussin A, Arof AK. Short- and long-time solutions for material balance equation in lithium-ion batteries by Laplace transform. *J Power Sources.* 2002; 112(2): 435-442. doi: 10.1016/S0378-7753(02)00420-2.
64. Verbrugge MW, Kocht BJ. Modeling lithium intercalation of single-fiber carbon microelectrodes. *J Electrochem Soc.* 1996; 143(2): 600-608. doi: 10.1149/1.1836486.
65. Wohl K. Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. *Trans Am Inst Chem Eng.* 1946; 42(2): 215-249.
66. Subramanian VR, Boovaragavan V, Diwakar VD. Toward real-time simulation of physics based lithium-ion battery models. *Electrochem Solid State Lett.* 2007; 10(11): A255-A260. doi: 10.1149/1.2776128.
67. Zhou F, Cococcioni M, Kang K, Ceder G. The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines with $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$. *Electrochem Commun.* 2004; 6(11): 1144-1148. doi: 10.1016/j.elecom.2004.09.007.
68. Zhou F, Cococcioni M, Marianetti CA, Morgan D, Ceder G. First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U. *Phys Rev B.* 2004; 70(12): 235121-235129. doi: 10.1103/PhysRevB.70.235121.
69. Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev.* 1958; 140(4A): A1133-A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
70. Allen SM, Cahn JW, Hilliard JE. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. *Acta Metall.* 1979; 27(6): 1085-1095. doi: 10.1016/0001-6160(79)90196-2.
71. *VASP—Vienna ab initio simulation package*. RocketTheme, LLC; 2009. Available from: <http://www.vasp.at>.
72. Zhou F, Maxisch T, Ceder G. Configurational electronic entropy and the phase diagram of mixed-valence oxides: The case of Li_xFePO_4 . *Phys Rev Lett.* 2006; 97(15): 155704-155707. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.155704.
73. Ivanov VA, Rabinovich AL, Hohlov AR. *Metody komp'yuternogo modelirovaniya dlya issledovaniya polimerov i biopolimerov* [Computer modeling methods for the study of polymers and biopolymers]. Moscow: KD Librokom; 2009. 696 p. (in Russian).
74. Landau LD, Lifshic EM. *Statistical physics. Part I. Course of theoretical physics*. Vol. 5. Oxford: Pergamon Press; 1980. 544 p.
75. Vedenov AA. *Fizika rastvorov* [Physics of solutions]. Moscow: Nauka; 1984. 112 p.
76. Malik R, Zhou F, Ceder G. Kinetics of non-equilibrium lithium incorporation in LiFePO_4 . *Nat Mater.* 2011; 10(7): 587-590. doi: 10.1038/nmat3065.
77. Malik R, Abdellahi A, Ceder G. A critical review of the Li insertion mechanisms. *J Electrochem Soc.* 2013; 160(5): A3179-A3197. doi: 10.1149/2.029305jes.
78. Srinivasan V, Newman J. Existence of path-dependence in the LiFePO_4 electrode. *Electrochem Solid State Lett.* 2006; 9(3): A110-A114. doi: 10.1149/1.2159299.
79. Cahn JW, Hilliard JE. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J Chem Phys.* 1958; 28(2): 258-267. doi: 10.1063/1.1744102.
80. Binder K. *Kinetika rassloeniya faz* [Phase separation kinetics]. Moscow: Mir; 1984. p. 64-79. (in Russian).
81. Ustinovshnikov YuI. *Vydelenie vtoroi fazy v tverdykh rastvorakh* [Isolation of the second phase in solid solutions]. Moscow: Nauka; 1988. 172 p. (in Russian).
82. Han BC, Van der Ven A, Morgan D, Ceder G. Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models. *Electrochim Acta.* 2004; 49(26): 4691-4699. doi: 10.1016/j.electacta.2004.05.024.
83. Wagemaker M, Mulder FM, Van der Ven A. The role of surface and interface energy on phase stability of nanosized insertion compounds. *Adv Mater.* 2004; 21(25-26): 2703-2709. doi: 10.1002/adma.200803038.
84. Cogswell DA, Bazant MZ. Theory of coherent nucleation in phase-separating nanoparticles. *Nano Lett.* 2013; 13(7): 3036-3041. doi: 10.1021/nl400497t.
85. Plett GL. *Battery management systems, Vol. I: battery modeling*. Boston: Artech House; 2015. 327 p.
86. Xiong R, Shen W. *Advanced battery management technologies for electric*. Automotive series. Hoboken: John Wiley & Sons; 2019. 280 p.
87. Kemper P, Li SE, Kum D. Simplification of pseudo two dimensional battery model using dynamic profile of lithium concentration. *J Power Sources.* 2015; 286: 510-525. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.134.
88. Junping W, Jingang G, Lei D. An adaptive Kalman filtering based state of charge combined estimator for electric vehicle battery pack. *Energy Convers Manage.* 2009; 50(12): 3182-3186. doi: 10.1016/j.enconman.2009.08.015.
89. Seaman A, Dao TS, McPhee J. A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation. *J Power Sources.* 2014; 256: 410-423. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.057.

90. Rothenberger MJ, Docimo DJ, Ghanaatpishe M, Fathy HK. Genetic optimization and experimental validation of a test cycle that maximizes parameter identifiability for a Li-ion equivalent-circuit battery model. *J Energy Storage*. 2015; 4: 156-166. doi: 10.1016/j.est.2015.10.004.
91. Braun P, Uhlmann C, Weiss M, Weber A, Ivers-Tiffée E. Assessment of all-solid-state lithium-ion batteries. *J Power Sources*. 2018; 393: 119-127. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.111.
92. Ringbeck F, Garbade M, Sauer DU. Uncertainty-aware state estimation for electrochemical model-based fast charging control of lithium-ion batteries. *J Power Sources*. 2020; 470: 228221. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228221.
93. Plett GL. *Battery management systems, Vol. II: equivalent circuit methods*. Boston: Artech House; 2015. 316 p.
94. Franco AA, Rucci A, Brandell D, Frayret C, Gaberscek M, Jankowski P, et al. Boosting rechargeable batteries R&D by multiscale modeling: myth or reality? *Chem Rev*. 2019; 119(7): 4569-4627. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00239.
95. Zhao Y, Stein P, Bai Y, Al-Siraj M, Yang Y, Xu BX. A review on modeling of electro-chemo-mechanics in lithium-ion batteries. *J Power Sources*. 2019; 413: 259-283. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.011.
96. Maiza M, Mammeri Y, Nguyen DA, Legrand N, Desprez P, Franco AA. Evaluating the impact of transport inertia on the electrochemical response of lithium ion battery single particle models. *J Power Sources*. 2019; 423: 263-270. doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.004.
97. Richardson G, Korotkin I, Ranom R, Castle M, Foster JM. Generalised single particle models for high-rate operation of graded lithium-ion electrodes: Systematic derivation and validation. *Electrochim Acta*. 2020; 339: 35862. doi: 10.1016/j.electacta.2020.135862.
98. Jokar A, Rajabloo B, Desilets M, Lacroix M. Review of simplified pseudo-two-dimensional models of lithium-ion batteries. *J Power Sources*. 2016; 327: 44-55. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.036.
99. Wu B, Lu W. A battery model that fully couples mechanics and electrochemistry at both particle and electrode levels by incorporation of particle interaction. *J Power Sources*. 2017; 360: 360-372. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.115
100. Mai W, Yang M, Soghrati S. A particle-resolved 3D finite element model to study the effect of cathode microstructure on the behavior of lithium ion batteries. *Electrochim Acta*. 2019; 294: 192-209. doi: 10.1016/j.electacta.2018.10.072.
101. Liu B, Jia Y, Yuan C, Wang L, Gao X, Yin S, et al. Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: a review. *Energy Storage Mater*. 2020; 24: 85-112. doi: 10.1016/j.ensm.2019.06.036.
102. Smith RB, Bazant MZ. Multiphase porous electrode theory. *J Electrochem Soc*. 2017; 164(11): E3291-E3310. doi: 10.1149/2.0171711jes.
103. Marcus RA. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev Mod Phys*. 1993; 65(3): 599-610. doi: 10.1103/RevModPhys.65.599.
104. Fraggadakis D, McEldrew M, Smith RB, Krishnan Y, Zhang Y, Bai P, et al. Theory of coupled ion-electron transfer kinetics. *Electrochim Acta*. 2021; 367: 137432. doi: 10.1016/j.electacta.2020.137432.
105. Kotulski ZA, Szczepinski W. *Error analysis with applications in engineering. Solid mechanics and its applications. Vol. 169*. Dordrecht: Springer; 2010. 270 p. doi: 10.1007/978-90-481-3570-7.
106. Lai Q, Jangra S, Ahn HJ, Kim G, Joe WT, Lin X. Analytical derivation and analysis of parameter sensitivity for battery electrochemical dynamics. *J Power Sources*. 2020; 472: 228338. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228338.
107. Matveev VV. The theory of porous electrodes with nonconducting reactants of low solubility In: *Abstracts of the 44th ISE meeting*; September 5-10, 1993; Berlin. Berlin, Germany: DECHMA; 1993. p. 638.
108. Matveev VV. Porous electrode with weakly soluble nonelectroconducting reagents: Polarization characteristic of an elementary cell. *Russ J Electrochem*. 1997; 33(8): 839-846.
109. Matveev VV. Raschet elektrokhimicheskikh kharakteristikporistykh elektrodov s polidispersnym kristallicheskim sostavom [Calculation of the electrochemical characteristics of porous electrodes with a polydisperse crystalline composition]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2001; (3): 96-100. (in Russian).
110. Matveyev VV. Modeling of electrochemical processes in the electrodes based on solid active reagents and conductive carbon additives. In: *New carbon based materials for electrochemical energy storage systems: batteries, supercapacitors and fuel cells. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*; Vol. 229. Dordrecht: Springer; 2006; 453-471. doi: 10.1007/1-4020-4812-2_36.
111. Matveev VV. Teoriya elektrokhimicheskoi perekristallizatsii tverdykh reagentov dlya poristykh elektrodov [Theory of electrochemical recrystallization of solid reagents for porous electrodes]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2011; (4.2): 55-57.