УДК 621.396

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫМ МЕТОДОМ

## С.П. ХАЛЮТИН, Б.В. ЖМУРОВ, И.Е. СТАРОСТИН

Разрабатывается математическая модель в электрических параметрах физико-химических процессов в литий-ионных аккумуляторах. Идентифицируются из семейства разрядных кривых параметры разработанной модели (для режима разрядки). Используя параметры этой модели, получаем в численном виде модель литий-ионного аккумулятора.

**Ключевые слова**: литий-ионные аккумуляторы, физико-химические процессы, потенциально-потоковые модели.

В основе работы литий-ионного аккумулятора (или литий-полимерного аккумулятора) лежит принцип внедрения-извлечения ионов лития в обладающие определённой структурой матрицы (интеркалация ионов). Такие матрицы выступают в качестве «хозяина», предоставляющего свободные пространства своей структуры «гостю», которым является ион лития. При этом гость – ион лития,  $Li^+$  – при осуществлении как заряда, так и разряда аккумулятора одновременно внедряется в одну из матриц и уходит из другой. Это послужило основой для первоначального названия работы подобных структур «кресло-качалка». Средой, через которую происходит перенос иона лития, является твердый или жидкий электролит. Схема работы литий-ионных аккумуляторов приведена на рис. 1 [1; 2].

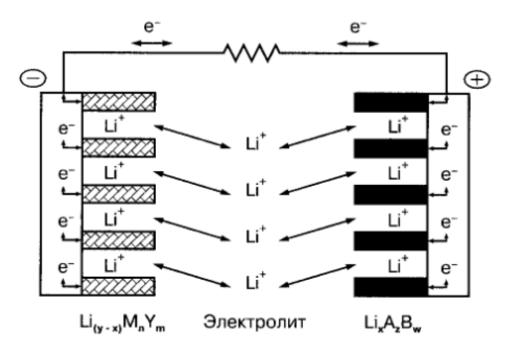


Рис. 1. Схема работы литий-ионного аккумулятора

Из этой схемы видно, что процесс не ограничивается переносом только иона лития. Одновременно в том же направлении происходит перенос электрона, так что убыль положительного заряда  $Li^+$  на положительном электроде компенсируется уходом электрона, а прибыль положительного заряда  $Li^+$  на отрицательном электроде – приходом электрона.

На положительном электроде в зависимости от его химического состава протекает одна из реакций [1; 2]:

$$Li_{1-z}CoO_2 + zLi^+ + ze^- \leftrightarrow LiCoO_2 \tag{1}$$

в случае положительных электродов первой группы;

$$Li_{1-z}Me_xCo_{1-x}O_2 + zLi^+ + ze^- \leftrightarrow LiMe_xCo_{1-x}O_2;$$
 (2)

$$Li_{1-z}Me_x^1Me_y^2Co_{1-x-y}O_2 + zLi^+ + ze^- \leftrightarrow LiMe_x^1Me_y^2Co_{1-x-y}O_2$$
 (3)

в случае положительных электродов второй группы;

$$Li_{1-z}NiO_2 + zLi^+ + ze^- \leftrightarrow LiNiO_2 \tag{4}$$

в случае положительных электродов третьей группы; случаи четвертой и пятой групп записываются аналогично (1) – (4), основываясь на вышеописанных процессах внедрения/извлечения ионов лития в положительную матрицу/из положительной матрицы (интеркалации/деинтеркалации) соотвественно. Основная токообразующая реакция на отрицательном электроде имеет вид [1; 2]

$$Li_zC_6 + zLi^+ + ze^- \leftrightarrow 6C$$
. (5)

В случае, если отрицательный электрод содержит еще и сплавы, то в этом электроде образование тока происходит еще и за счет металлического лития в соответствии с уравнением реакции [1; 3]

$$Me + zLi^+ + ze^- \leftrightarrow Li_zMe$$
. (6)

Прямое направление этой реакции соответствует разряду, а обратное – заряду [1; 4]. Более того, при заряде может иметь место и побочное выделение лития в соответствии с уравнением реакции

$$Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$$
 (7)

Прямое направление реакции (7) соответствует заряду, а обратное – разряду. Вследствие выделения лития имеют место реакции лития с органическим растворителем, а также с влагой [1].

Более того, при первом заряде аккумулятора на отрицательном электроде образуется карбонатная пленка в соответствии с реакциями, перечисленными в табл. 1 (в зависимости от вида электролита).

 Таблица 1

 Реакции растворителей некоторых жидких электролитов [1; 4; 5]

Название и условное обозначение	Формула	Уравнения сопряженных химических реакций
Пропиленкарбонат (PC)		$PC + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow Li_{2}CO_{3} + CH_{2} = CH - CH_{3};$ $2PC + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow CH_{2} = CH - CH_{2} - OCO_{2}Li +$ $+ CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - OCO_{2}Li;$ $2PC + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $CH_{3} - CH - CH_{2} - OCO_{2}Li$ $\leftrightarrow \qquad  $ $CH_{3} - CH - CH_{2} - OCO_{2}Li$

# Продолжение табл. 1

$\gamma$ -бутиролактон ( $\gamma$ BL)	o	$2\gamma BL + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow CH_{2} = CH - CH_{2} - CO_{2}Li +$ $+ CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CO_{2}Li;$ $2\gamma BL + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CO_{2}Li$ $\leftrightarrow \mid$ $CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CO_{2}Li$
Диметилкарбонат (DMC)	0	$DMC + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow Li_{2}CO_{3} + CH_{3} - CH_{3};$ $DMC + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow CH_{3} - OCO_{2}Li + LiCH_{3};$ $DMC + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow CH_{3} - OCOLi + LiOCH_{3}$
Этилацетат (ЕА)	0	$EA + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow CH_{3} - CO_{2}Li + LiCH_{2} - CH_{3};$ $EA + 2Li^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow CH_{3} - COLi + LiO - CH_{2} - CH_{3}$

Также имеют место процессы диффузии ионов лития через электролит.

Следует также отметить, что при разрядке аккумулятора имеют место процессы разрушения положительного электрода, но мы эту уже побочную электрохимическую реакцию здесь не рассматриваем. Также мы не рассматриваем здесь побочные процессы взаимодействия лития с электролитом и соответственно процессы взаимодействия реагентов, образующихся в результате взаимодействия лития с электролитом.

Итак. рассмотрели основные физико-химические процессы литий-ионном аккумуляторе. Рассмотрим теперь математическое моделирование ЭТИХ процессов. Математическое моделирование производится на основе потенциально-потокового метода, разработанного в работах [6-9], основанного на современной неравновесной термодинамике. Сущность этого метода заключается в том, что определяются термодинамические силы, действующие в рассматриваемой системе (движущие неравновесные процессы) [6 - 11], методами современной термодинамики, а также восприимчивости системы к этим силам [6-9]; 11]. Зная термодинамические силы, движущие неравновесные процессы и восприимчивости системы к этим силам, строим на основе потенциально-потокового метода математическую модель. В работах [12; 13] потенциально-потоковый метод вышеописанным способом применяется к химическим превращениям. Электрохимия моделируется потенциальнопотоковым методом аналогично химии [7; 13], более того, в соответствии с законом Фарадея [14; 15] от мер химических реакций мы переходим к перенесенному в результате этой реакции заряду, а разложив электрохимический потенциал на электрическую и неэлектрическую составляющие, получим связь химического средства (термодинамической силы, движущей химические [15], в том числе и электрохимические [14; 15] превращения) с разностью потенциалов и ЭДС [7; 14; 16]. Перейдя в случае электрохимии от химических величин потенциально-потоковых уравнений к электрохимическим, получим уравнения замещения электрохимической системы [7].

Применив потенциально-потоковый метод к электрохимическим процессам в литийионных аккумуляторах, получим схему замещения, изображенную на рис. 2. Эта схема замещения описывается следующей системой уравнений:

- уравнения переноса электрического заряда:

$$\begin{split} r^{+} \frac{\delta \Delta q^{+}}{dt} + \frac{\Delta q^{+} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{+}} &= \varepsilon^{+}; \ r_{o}^{-} \frac{\delta \Delta q_{o}^{-}}{dt} + \frac{\Delta q^{-} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{-}} &= \varepsilon_{o}^{-}; \ r_{_{M}} \frac{\delta \Delta q_{_{M}}}{dt} + \frac{\Delta q_{_{M}} - \Delta q}{C_{_{M}}} &= 0; \\ r_{_{Li}}^{-} \frac{\delta \Delta q_{_{Li}}^{-}}{dt} + \frac{\Delta q^{-} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{-}} &= \varepsilon_{_{Li}}^{-}; \ r_{_{Li_{2}Me}}^{-} \frac{\delta \Delta q_{_{Li_{2}Me}}^{-}}{dt} + \frac{\Delta q^{-} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{-}} &= \varepsilon_{_{Li_{2}Me}}^{-}; \\ r_{_{Li_{2}CO_{3}}} \frac{\delta \Delta q_{_{Li_{2}CO_{3}}}^{-}}{dt} + \frac{\Delta q^{-} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{-}} &= \varepsilon_{_{Li_{2}CO_{3}}}^{-} + \varepsilon_{_{Li_{2}CO_{3}}}^{nep_{-}}; \varepsilon_{_{Li_{2}CO_{3}}}^{nep_{-}} &= \sum_{_{j=1}}^{N_{c,p,}} K_{_{nepj-}}^{nep_{-}} \left( \varepsilon_{_{\tilde{c}nepj-}} - \frac{\Delta q^{-} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{-}} \right); \\ r_{_{nepi-}} \frac{\delta \Delta q^{_{nepi-}}}{dt} + \frac{\Delta q^{-} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{-}} &= \varepsilon_{_{\tilde{c}nepi-}} + \varepsilon_{_{nepi-}}^{Li_{2}CO_{3}}; \varepsilon_{_{nepi-}}^{Li_{2}CO_{3}} &= K_{_{nepi-}}^{Li_{2}CO_{3}} \left( \varepsilon_{_{Li_{2}CO_{3}}} - \frac{\Delta q^{-} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{-}} \right) + \\ + \sum_{_{j=1}}^{N_{c,p,}} K_{_{nepij-}} \left( \varepsilon_{_{\tilde{c}nepj-}} - \frac{\Delta q^{-} - \Delta q}{C_{o_{6}}^{-}} \right), i = 1, N_{_{c,p,}}; \\ \left( \varphi_{a}^{+} - \varphi_{a}^{-} \right) &= \varepsilon^{+} + \varepsilon_{o}^{-} - r^{+} \frac{\delta \Delta q^{+}}{dt} - r_{o}^{-} \frac{\delta \Delta q_{o}^{-}}{dt} - r_{_{M}} \frac{\Delta q_{_{M}}}{dt}; \\ \Delta q^{-} &= \Delta q_{o}^{-} + \Delta q_{_{Li}}^{-} + \Delta q_{_{Li_{2}Me}}^{-} + \Delta q_{_{Li_{2}CO_{3}}^{-}} + \sum_{_{i=1}}^{N_{c,p,}} \Delta q^{_{nepi-}}. \end{split}$$

Полученные уравнения описывают схему замещения, изображенную на рис. 3;

- уравнения для ЭДС:

$$\varepsilon^{+} = \varepsilon_{0}^{+} \left( 1 - \left( \frac{\frac{\Delta q^{+}}{q_{0}^{+}} - 1}{e^{\frac{\Delta q^{+}}{q_{0}^{+}}} - 1} \right)^{n^{+}} \right); \ \varepsilon^{-} = \varepsilon_{0}^{-} \left( 1 - \left( \frac{\frac{\Delta q^{-}}{q_{0}^{-}} - 1}{e^{\frac{\Delta q^{-}}{q_{0}^{-}}} - 1} \right)^{n^{-}} \right);$$

- уравнения для сопротивлений перехода электрод-электролит:

$$r^{+} = \frac{r^{\circ +} S^{\circ +}}{S^{+}}; \ r_{o}^{-} = \frac{r_{o}^{\circ -} S^{\circ -}}{S^{-}}; \ r_{Li}^{-} = \frac{r_{Li}^{\circ -} S^{\circ -}}{S^{-}}; \ r_{Li_{z}Me}^{-} = \frac{r_{Li_{z}Me}^{\circ -} S^{\circ -}}{S^{-}};$$

$$r_{Li_{2}CO_{3}}^{-} = \frac{r_{Li_{2}CO_{3}}^{\circ -} S^{\circ -}}{S^{-}}; \ r_{nepi-} = \frac{r_{nepi-}^{\circ -} S^{\circ -}}{S^{-}}, \ i = 1, N_{c.p.};$$

- уравнение для сопротивления мембраны

$$r_{_{M}} = \frac{1}{\sigma_{_{Ij^{+}}}} \frac{2d_{_{9}}}{S^{+} + S^{-}}.$$

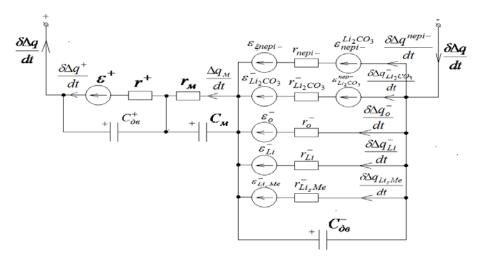


Рис. 2. Схема замещения электрохимических процессов в литий-ионных аккумуляторах

Используя схему замещения, показанную на рис. 2, рассмотрим разрядку аккумулятора. Для процесса разрядки аккумулятора схема замещения, изображенная на рис. 2, примет вид, показанный на рис. 3. Отсюда уравнения для разряжающегося аккумулятора примут вид:

$$I_{p} = \frac{\delta \Delta q}{dt}; \tag{1}$$

$$r_{\scriptscriptstyle M} \frac{\Delta q_{\scriptscriptstyle M}}{dt} + \frac{\Delta q_{\scriptscriptstyle M} - \Delta q}{C_{\scriptscriptstyle M}} = 0 \; ; \; U_{\scriptscriptstyle p} = \varepsilon^{\scriptscriptstyle +} + \varepsilon_{\scriptscriptstyle o}^{\scriptscriptstyle -} - \left(r^{\scriptscriptstyle +} + r_{\scriptscriptstyle o}^{\scriptscriptstyle -}\right) I_{\scriptscriptstyle p} - r_{\scriptscriptstyle M} \frac{\delta \Delta q_{\scriptscriptstyle M}}{dt} \; , \tag{2}$$

где  $U_p$  - напряжение разряжающегося аккумулятора ( $U_p = \varphi_a^+ - \varphi_a^-$ ). Рассмотрим мембрану. Введя заряд на обкладках емкости в схеме замещения  $C_{_M}$   $\Delta q_{_{C_M}}$ 

$$\Delta q_{C_M} = \Delta q_{M} - \Delta q, \qquad (3)$$

получим согласно (1) и (2)

$$r_{\scriptscriptstyle M} \frac{\Delta q_{\scriptscriptstyle CM}}{dt} + \frac{\Delta q_{\scriptscriptstyle CM}}{C_{\scriptscriptstyle M}} = -r_{\scriptscriptstyle M} I_{\scriptscriptstyle p} \,. \tag{4}$$

Полагая электропроводность мембраны постоянной и емкость мембраны тоже, а также к моменту начала разрядки аккумулятора концентрацию электролита равномерно распределенной, а значит,  $\Delta q_{C_{\rm M}}$  к моменту начала разрядки равным нулю, получим решение уравнения (4) в виде

$$\Delta q_{C_M} = -e^{-\frac{t}{r_M C_M}} \int_{0}^{t} I_p e^{\frac{t'}{r_M C_M}} dt'.$$
 (5)

Согласно (1), (3), (5) имеем

Рис. 3. Схема замещения разряжающегося аккумулятора

Согласно (2) и (6) имеем

$$U_{p} = \varepsilon^{+} + \varepsilon_{o}^{-} - (r^{+} + r_{o}^{-})I_{p} - \frac{e^{-\frac{t}{r_{M}C_{M}}}}{C_{M}} \int_{0}^{t} I_{p} e^{\frac{t'}{r_{M}C_{M}}} dt'.$$
 (7)

Согласно уравнениям для ЭДС уравнение (7), учитывая  $\Delta q^+ = \Delta q$ ,  $\Delta q^- = \Delta q$ , примет вид

$$U_{p} = \varepsilon_{0}^{+} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{q_{0}^{+}} - 1}{\frac{\Delta q_{\max}^{+}}{q_{0}^{+}} - 1} \right)^{n^{+}} \right) + \varepsilon_{0}^{-} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{q_{0}^{-}} - 1}{\frac{\Delta q_{\max}^{-}}{q_{0}^{-}} - 1} \right)^{n^{-}} \right) - \left( r^{+} + r_{o}^{-} \right) I_{p} - \frac{e^{-\frac{t}{r_{n}C_{M}}}}{C_{M}} \int_{0}^{t} I_{p} e^{\frac{t'}{r_{n}C_{M}}} dt', \quad (8)$$

где Q - емкость, отданная во внешнюю цепь к текущему моменту разрядки аккумулятора ( $Q = \Delta q$ ). Отсюда согласно (1)

$$Q = \int_{0}^{t} I_{p} dt'. \tag{9}$$

Рассмотрим сопротивления  $r^+$ ,  $r_o^-$ . Эти сопротивления зависят от поляризации (перераспределения) электролита. Будем полагать, что эта зависимость линейная:

$$r^{+} = r_{0}^{+} + \frac{\overline{r}_{no\sigma}^{+} - r_{0}^{+}}{\left|\Delta \overline{q}_{C_{M}}\right|} \left|\Delta q_{C_{M}}\right|; \ r_{o}^{-} = r_{o0}^{-} + \frac{\overline{r}_{o.no\sigma}^{-} - r_{o0}^{-}}{\left|\Delta \overline{q}_{C_{M}}\right|} \left|\Delta q_{C_{M}}\right|, \tag{10}$$

где  $r_0^+$ ,  $r_{o0}^-$  - сопротивления электродных реакций на положительном и отрицательном электродах неполяризованного электролита;  $\bar{r}_{non}^+$ ,  $\bar{r}_{o,non}^-$  - сопротивления электродных реакций на положительном и отрицательном электродах поляризованного электролита при условии заряда на  $C_{_M}$ , равного  $\Delta \bar{q}_{C_M}$ . Согласно (5), (8), (10) имеем

$$U_{p} = \varepsilon_{0}^{+} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{e^{q_{0}^{+}} - 1}}{\frac{\Delta q_{\max}^{+}}{e^{q_{0}^{+}} - 1}} \right)^{n^{+}} \right) + \varepsilon_{0}^{-} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{e^{q_{0}^{-}} - 1}}{\frac{\Delta q_{\max}^{-}}{q_{0}^{-}} - 1} \right)^{n^{-}} \right) - \frac{e^{-\frac{t}{r_{m}C_{M}}} \int_{0}^{t} I_{p} e^{\frac{t'}{r_{m}C_{M}}} dt' - \left( r_{0}^{+} + r_{o0}^{-} + \frac{\overline{r}_{non}^{+} + \overline{r}_{o.non}^{-} - r_{0}^{+} - r_{o0}^{-}}{|\Delta \overline{q}_{C_{M}}|} e^{-\frac{t}{r_{m}C_{M}}} \int_{0}^{t} I_{p} e^{\frac{t'}{r_{m}C_{M}}} dt' \right) I_{p}.$$

$$(11)$$

Согласно (11) получим для разрядки постоянным током

$$U_{p} = \varepsilon_{0}^{+} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{e^{\frac{1}{q_{0}^{+}}} - 1}}{\frac{\Delta q_{\max}^{+}}{q_{0}^{+}} - 1} \right)^{n^{+}} \right) + \varepsilon_{0}^{-} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{e^{\frac{1}{q_{0}^{-}}} - 1}}{\frac{\Delta q_{\max}^{-}}{q_{0}^{-}} - 1} \right)^{n^{-}} \right) + r_{M} I_{p} e^{-\frac{Q}{r_{M} C_{M} I_{p}}} - \left( 1 - \left( \frac{e^{\frac{1}{q_{0}^{-}}} - 1} \frac{\Delta q_{\max}^{-}}{q_{0}^{-}} - 1} \right)^{n^{-}} \right) + r_{M} I_{p} e^{-\frac{Q}{r_{M} C_{M} I_{p}}} - \left( 1 - e^{-\frac{Q}{r_{M} C_{M} I_{p}}} \right) \right) I_{p}.$$

$$(12)$$

В случае разрядки постоянным током согласно (5) получим выражения для заряда  $\Delta q_{C_M}$  и максимального заряда  $\Delta \overline{q}_{C_M}$ :

$$\Delta q_{C_M} = -C_{M} r_{M} I_{p} \left( 1 - e^{-\frac{Q}{r_{M} C_{M} I_{p}}} \right); \ \Delta \overline{q}_{C_M} = C_{M} r_{M} I_{p}. \tag{13}$$

Согласно (13) уравнения (11) и (12) примут вид:

$$U_{p} = \varepsilon_{0}^{+} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{q_{0}^{+}} - 1}{\frac{\Delta q_{\max}^{+}}{q_{0}^{+}} - 1} \right)^{n^{+}} \right) + \varepsilon_{0}^{-} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{q_{0}^{-}} - 1}{\frac{\Delta q_{\max}^{-}}{q_{0}^{-}} - 1} \right)^{n^{-}} \right) - \frac{e^{-\frac{t}{r_{M}C_{M}}}}{C_{M}} \int_{0}^{t} I_{p} e^{\frac{t'}{r_{M}C_{M}}} dt' - \left( r_{0}^{+} + r_{o0}^{-} + \frac{\overline{r}_{non}^{+} + \overline{r}_{o,non}^{-} - r_{0}^{+} - r_{o0}^{-}}{C_{M}} e^{-\frac{t}{r_{M}C_{M}}} \int_{0}^{t} I_{p} e^{\frac{t'}{r_{M}C_{M}}} dt' \right) I_{p};$$

$$(14)$$

$$U_{p} = \varepsilon_{0}^{+} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{q_{0}^{+}} - 1}{\frac{\Delta q_{\max}^{+}}{q_{0}^{+}} - 1} \right)^{n^{+}} \right) + \varepsilon_{0}^{-} \left( 1 - \left( \frac{\frac{Q}{q_{0}^{-}} - 1}{\frac{\Delta q_{\max}^{-}}{q_{0}^{-}} - 1} \right)^{n^{-}} \right) + r_{M} I_{p} e^{-\frac{Q}{r_{M} C_{M} I_{p}}} - \left( r_{0}^{+} + r_{M} + r_{o0}^{-} + \left( \overline{r}_{non}^{+} + \overline{r}_{o.non}^{-} - r_{0}^{+} - r_{o0}^{-} \right) \left( 1 - e^{-\frac{Q}{r_{M} C_{M} I_{p}}} \right) \right) I_{p}.$$

$$(15)$$

Используя разрядные кривые, идентифицируем параметры, входящие в (15), а значит, и получим в численном виде уравнение (14).

Рассмотрим пример аккумулятора QL079KM. Семейство разрядных кривых этого аккумулятора показано на рис. 4.

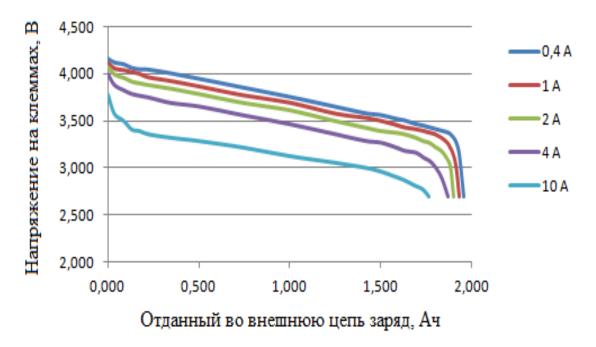


Рис. 4. Семейство разрядных кривых при различных токах разряда

На основе этого семейства кривых получены параметры, входящие в уравнение (15), а также сопротивления переходов электрод-электролит таким образом, чтобы кривые, построенные в соответствии с (15), совпали с экспериментальными кривыми, показанными на рис. 4. Эти данные приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2
Параметры литий-ионного аккумулятора QL079KM, не зависящие от тока разрядки

Номинальная емкость, Ач	2,000	
Сопротивление мембраны $r_{_{\scriptscriptstyle M}}$ , Ом	0,060	
Емкость мембраны $C_{\scriptscriptstyle M}$ , Ф	0,120	
Максимальная зарядовая емкость	2,000	
положительного электрода $\Delta q_{ m max}^+$ , Ач		
Максимальная зарядовая емкость	2.000	
отрицательного электрода $\Delta q_{ m max}^-$ , Ач	2,000	
Зарядовая постоянная положительного		
рлектрода $q_0^+$ , Ач		
Зарядовая постоянная отрицательного	0,070	
электрода $q_0^-$ , Ач		
Степенная константа положительного	1,000	
электрода $n^+$		
Степенная константа отрицательного	1,500	
электрода n-		
ЭДС положительного электрода, В	0,910	
ЭДС отрицательного электрода, В	3,290	
Суммарная ЭДС электродов, В	4,200	

Таблица 3 Параметры аккумулятора, зависящие от тока разряда

Ток разряда $I_{p}$ , A	Суммарное сопротивление переходов электрод-электролит неполяризованного электролита $r_0^+ + r_{o0}^-$ , Ом	Суммарное сопротивление переходов электрод-электролит поляризованного электролита $\bar{r}_{non}^+ + \bar{r}_{o.non}^-$ , Ом
0,400	0,115	0,055
1,000	0,085	0,102
2,000	0,062	0,059
4,000	0,050	0,033
10,000	0,042	0,017

Подставив в уравнение (12) параметры аккумулятора QL079КМ, приведенные в табл. 2, 3, получим разрядные кривые, совпадающие с соответствующими кривыми, показанными на рис. 4.

Приведенные данные в табл. 2, 3 подставим в уравнение (14), получив в численном виде модель литий-ионного аккумулятора для произвольно меняющегося во времени тока разряда.

#### ЛИТЕРАТУРА

- **1.** Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Литий-ионные аккумуляторы. Красноярск: «Платина», 2002.
- **2.** Попова С.С., Денисов А.В., Денисова Г.П. Химические источники тока // Литий-ионные аккумуляторы пленочной конструкции. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2009.
- **3. Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Киселёва И.Г.** Электрохимическое внедрение щелочных металлов // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 10. С. 1813-1830.

- **4. Талалаева Т.В., Кочешков К.А.** Методы элементоорганической химии: литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971. Т. 1.
- **5.** Aurbach D., Daroux M.L., Faguy P.W., Yeager E. // Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions / J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134, No 7. pp. 1611-1620.
- **6. Халютин С.П., Старостин И.Е.** Потенциально-потоковый метод моделирования неравновесных процессов // Известия высших учебных заведений. Физико-математические науки. 2012. Т. 2. С. 25 35.
- **7. Халютин С.П., Тюляев М.Л., Жмуров Б.В., Старостин И.Е.** Моделирование сложных электроэнергетических систем летательных аппаратов. - М.: Изд-во ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», 2010.
- **8.** Старостин И.Е. Потенциально-потоковые (квазиградиентные) имитационные математические модели неравновесных процессов // Моделирование неравновесных систем: материалы тринадцатого всероссийского семинара. Красноярск, 2010.
- **9. Быков В.И., Старостин И.Е., Халютин С.П.** Построение для простых подсистем сложной системы матрицы восприимчивостей потенциально-потоковых уравнений // Сложные системы. 2013. № 3(8). С. 83 106.
- **10. Жоу** Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика. М. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006.
  - 11. Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии). СПб.: Наука, 2008.
- **12. Быков В.И., Старостин И.Е.** Квазиградиентные модели динамики закрытых химических систем // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 1. С. 38 42.
- **13. Быков В.И., Старостин И.Е.** Квазиградиентные модели динамики химических превращений в закрытых химически-реагирующих системах // Сложные системы. 2012. № 4(5). С. 59 77.
  - 14. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988.
  - 15. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Изд-во «Наука», 1966.

# MATHEMATICAL MODELING OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN LITHIUM-ION BATTERIES POTENTIALLY STREAMING METHOD

Halutin S.P., Zhmurov B.V., Starostin I.E.

Mathematical models in the electrical parameters of physico-chemical processes in lithium-ion batteries are developed. The developed model parameters (discharge mode) are identified out of family of discharging curve. By using of the parameters of this model we get the numerically model of lithium-ion battery.

**Key words:** lithium-ion batteries, physico-chemical processes, potential-flow models.

## Сведения об авторах

**Халютин Сергей Петрович,** 1968 г.р., окончил Рижское ВВАИУ им. Я. Алксниса (1990), МГУ им. М.В. Ломоносова (1993), доктор технических наук, профессор МГТУ ГА, начальник кафедры электрооборудования (и метрологии) Военного учебно-научного центра ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», автор более 110 научных работ, область научных интересов – авиационная электроэнергетика, анализ и проектирование сложных электроэнергетических систем.

**Жмуров Борис Владимирович,** 1974 г.р., окончил ВВИА им. проф. Н.Е. Жуковского (2004), кандидат технических наук, доцент, начальник научно-производственного отдела ООО «Экспериментальная мастерская НаукаСофт», автор более 50 научных работ, область научных интересов – системы энергоснабжения летательных аппаратов.

**Старостин Игорь Евгеньевич,** 1987 г.р., окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана (2011), старший научный сотрудник ООО «Экспериментальная мастерская НаукаСофт», автор 25 научных работ, область научных интересов – моделирование неравновесных процессов в физических и химических системах.