

РАЗРЯД ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА: ТЕОРИЯ МОНОПОРИСТОГО КАТОДА И РОЛЬ КОНСТАНТЫ ПРОЦЕССА РАСХОДА КИСЛОРОДА*

Ю.Г. Чирков¹, В.Н. Андреев¹, В.И. Ростокин², В.А. Богдановская¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
корп. 4, д. 31, пр. Ленинский, Москва, 119071, Россия
тел.: +7(495)955-40-31; факс: 8 (495) 952-08-46
e-mail: olga.nedelina@gmail.com; vandr@phyche.ac.ru; bogd@elchem.ac.ru

²Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)
д. 31, ш. Каширское, Москва, 115409, Россия
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.095-107

Заключение совета рецензентов: 31.01.18 Заключение совета экспертов: 05.02.18 Принято к публикации: 12.02.18

Анализируется характерная особенность процесса разряда литий-кислородного источника тока (ЛКИТ) с электролитом на основе апротонного растворителя, которая заключается в закупорке пор положительного электрода не растворимым в электролите и неэлектропроводным продуктом реакции – пероксидом лития, Li_2O_2 . Данный продукт образуется в результате многостадийной реакции, происходящей в процессе восстановления кислорода в присутствии ионов лития. При обратном (анодном) процессе – заряде ЛКИТ – происходит разложение накопленного при разряде пероксида лития на ионы лития, молекулы кислорода и электроны. При проведении разряда ЛКИТ желательно получить по возможности большое количество Li_2O_2 , однако Li_2O_2 «закрывает» поры катода, препятствует поступлению в них кислорода, что затрудняет его дальнейшую наработку.

Как показывают расчеты, катодный процесс разряда удается осуществить в основном в сравнительно тонком пористом слое, граничащем с газовой фазой. Поэтому, если не применять специальных мер, емкость, рассчитанная на квадратный сантиметр внешней поверхности катода, оказывается небольшой. Обычно при исследовании функционирования активного слоя катода выбирают для главной константы процесса заряда ЛКИТ – расход кислорода, который характеризуется параметром k , – одно определенное значение и работают с ним. В данной статье средствами компьютерного моделирования проводится варьирование параметра k в широких пределах. Показано, как при этом изменяются габаритные характеристики катода ЛКИТ. Объяснены причины происходящих в порах катода изменений. В результате проведенного исследования установлено, что с уменьшением константы k (что вело к снижению расхода кислорода, предназначенного для получения пероксида лития) и увеличением радиуса пор (при переходе от микропор к мезопорам) удельная емкость катода и количество накопленного Li_2O_2 уже не убывало, а возрастало.

Ключевые слова: катод литий-кислородного источника тока; процесс разряда; компьютерное моделирование; теория монопористого катода; константа процесса расхода кислорода k .

*Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И., Богдановская В.А. Разряд литий-кислородного источника тока: теория монопористого катода, роль константы процесса расхода кислорода // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(04-06):95-107.

DISCHARGE OF LITHIUM-OXYGEN POWER SOURCE: MONOPOROUS CATHODE THEORY AND ROLE OF CONSTANT OF OXYGEN CONSUMPTION PROCESS

Y.G. Chirkov¹, V.N. Andreev¹, V.I. Rostokin², V.A. Bogdanovskaya¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
31/4 Leninskiy Ave., Moscow, 119991, Russia
tel.: +7 (495) 955 40 31, fax: 8 (495) 952 08 46; e-mail: olga.nedelina@gmail.com
²National Research Nuclear University (MEPhY)
31 Kashirskoe Drive, Moscow, 115409, Russia
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.04-06.095-107

Referred 31 January 2018 Received in revised form 5 February 2018 Accepted 12 February 2018

The paper deals with a characteristic feature of the discharge process of the cathode of a lithium-oxygen current source (LOCS) with the electrolyte based of a nonaqueous solvent, which is the clogging the positive electrode pores with the insoluble electrolyte and nonconductive reaction product, lithium peroxide Li_2O_2 . Lithium peroxide is formed in a multistage complex reaction occurring in the course of oxygen reduction. In the reverse process, i.e., anodic LOCS charging, lithium peroxide accumulated in the course of discharge is decomposed with formation of lithium ions, oxygen molecules, and electrons. It is advisable to obtained as much as possible lithium peroxide during the LOCS discharge. However, it “clogs” the cathode pores, prevents the flow of oxygen into them, that, in turn, complicates the further lithium peroxide accumulation.

Thus, the calculations show that the cathode discharge process can be mainly carried out only in a relatively thin porous layer bordering on the gas phase. Therefore, in the absence of special measures, the capacity calculated per square centimeter of the outer cathode surface is small. Usually, when the functioning of the active cathode layer is studied, a certain value is assumed for the oxygen consumption that is the main constant of the LOCS charging process (its value is characterized by parameter k). This paper uses computer simulation with variation of k in a wide range. The corresponding variation of the overall characteristics of the LOCS cathode is demonstrated. The causes of the changes in the cathode pores are explained. The study shows that a decrease in constant k (which lead to a decrease in consumption of oxygen intended for formation of Li_2O_2) and an increase in the pore radius (at a transition from micropores to mesopores) result in an increase in the specific cathode capacitance and the amount of lithium peroxide accumulated in the cathode and not in their decrease.

Keywords: cathode of a lithium-oxygen power source; discharge process; computer modeling; monoporous cathode theory; constant k of the oxygen consumption process.



Юрий Георгиевич
Чирков
Yury Chirkov

Сведения об авторе: д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Образование: МИФИ по специальности «Теоретическая ядерная физика» (1960 г.).

Область научных интересов: теория пористых электродов в электрохимических технологиях (топливные элементы, литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, электролиз воды, литий-кислородные источники тока и другие).

Публикации: более 300, в том числе 1 монография.

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Leading Researcher at A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS.

Education: Moscow Engineering Physics Institute, “Theoretical nuclear physics”, 1960.

Research interests: theory of porous electrodes in electrochemical technologies (fuel cells, lithium-ion batteries, super capacitors, water electrolysis, and so on).

Publications: 300 including a monograph.



Владимир
Николаевич Андреев
Vladimir Andreev

Сведения об авторе: д-р хим. наук, заведующий лабораторией «Электрокатализ» Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Образование: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Область научных интересов: электрокатализ в процессах электрохимической энергетики; двойной электрический слой; адсорбция; граница раздела; полимерные материалы; углеродные материалы-носители; топливные элементы; солнечные батареи; литий-кислородные источники тока.

Публикации: более 350.

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Head of Laboratory of Electrocatalysis, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS).

Education: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (D. Mendeleev University, MUCTR).

Research interests: electrocatalysis; electrochemical energetic; double electrical layer; adsorption; interface; carbon materials; fuel cells; solar battery; lithium-oxygen power source.

Publications: more than 300.



Виктор Иванович
Ростокин
Victor Rostokin

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Общая физика» НИЯУ (МИФИ), стаж преподавательской работы 50 лет.

Образование: МИФИ по специальности «Теоретическая ядерная физика» (1960 г.).

Область научных интересов: теория пористых электродов в электрохимических технологиях (топливные элементы, литий-ионные аккумуляторы, электролиз воды, литий-кислородные источники тока), а также проблемы ядерной и атомной физики.

Публикации: более 100.

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Associate Professor at the General Physics department, National Research Nuclear University (MEPhI); experience of teaching work for 50 years.

Education: Moscow Engineering Physics Institute, "Theoretical nuclear physics", 1960

Research interests: theory of porous electrodes in electrochemical technologies (fuel cells, lithium-ion batteries, super capacitors), and problems of nuclear and atomic physics.

Publications: more than 100.



Вера Александровна
Богдановская
Vera Bogdanovskaya

Сведения об авторе: д-р хим. наук, главный научн. сотр. лаборатории «Электрокатализ» Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Образование: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Область научных интересов: электрокатализ и электрокатализаторы; биоэлектрокатализ; топливные элементы и электрохимические сенсоры и биосенсоры; кислородная реакция в водных и неводных средах; литий-кислородные источники тока; электрохимия широкого круга углеродных носителей, коррозия и деградационные процессы в топливных элементах.

Публикации: более 350.

Information about the author: D.Sc. in Chemistry, Chief Researcher at Laboratory of Electrocatalysis Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, (IPCE RAS).

Education: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (D. Mendeleev University, MUCTR).

Research interests: electrocatalysis; bioelectrocatalysis; carbon materials; fuel cells; electrochemical biosensors; oxygen redaction reaction; corrosion; lithium-oxygen power source; water and aprotic electrolytes.

Publications: more than 350.

Введение

Литий-кислородные батареи – чрезвычайно мощные устройства хранения энергии, и использование этих батарей может привести к значительному прогрессу во многих отраслях экономики (гибридные средства передвижения, возобновляемые источники энергии, портативная электроника) [1–3]. Концепция, предполагающая применение данных батарей в качестве источников питания для электромобилей, была предложена еще в 70-х гг. XX в., а интерес к созданию литий-кислородного источника тока (ЛКИТ) получил

импульс в 1996 г. после публикации [4], в которой было предложено заменить водный электролит неводным, поскольку литий неустойчив в воде. В связи с этим главным направлением развития ЛКИТ считается создание систем с апротонными электролитами. Полагают, что удельная энергия ЛКИТ будет примерно в 10 раз превышать характеристики ставших уже традиционными и получивших широкое распространение литий-ионных аккумуляторов [5], первая коммерциализация которых началась в 1991 г.

В результате экспериментальных и теоретических исследований постепенно складывается общее каче-

ственное представление о том, какой должна быть оптимальная архитектура пористой структуры активного слоя катода ЛКИТ, какие надо предъявлять требования к пористости катода, удельным поверхностям различных сегментов пор (микропоры, мезопоры, макропоры) и к общей удельной поверхности пор.

Данная тематика обсуждалась в работах экспериментального характера. Эти исследования показали, что пористость катода, его удельная поверхность существенно влияют на емкость катода при разряде.

Одновременно с экспериментальными работами велось и компьютерное моделирование пористой структуры катода и хода совершающихся в нем процессов [6, 7–9]. Особый интерес представляют теоретические работы [10, 11], в которых развивается новый многоуровневый (multiscale) подход к модельным исследованиям, при котором на характеристики катода при разряде оказывают влияние не отдельные группы пор, но вся совокупность микроструктуры пористого пространства катода. В статье [11] прямо указывается, что необходимо всемерно стремиться к увеличению общей пористости, что общая удельная поверхность пор должна составлять $3,5 \div 4,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, а в распределении пор по размерам должны присутствовать две группы: с разме-

рами $7 \div 8 \text{ нм}$ для мелких и $33 \div 110 \text{ нм}$ для крупных пор.

Для дальнейшего продвижения концепции ЛКИТ необходимо решить ряд проблем, одной из которых является закупорка пор положительного электрода нерастворимым в электролите и неэлектропроводным веществом – пероксидом лития (Li_2O_2) [12, 13].

Целью работы является установление влияния константы расхода кислорода и размера пор в активном слое положительного электрода на его удельную емкость. Внимание авторов настоящей статьи было сосредоточено на анализе процессов, проходящих в мелких порах в активном слое катода, и влияющих на процесс разряда ЛКИТ. Обычно при исследованиях функционирования активного слоя катода для главной константы процесса разряда ЛКИТ (расход кислорода, характеризуемого параметром k) выбирают какое-то определенное значение этой константы и с ним работают. В данной работе значение константы расхода кислорода будет варьироваться в широких пределах с анализом того, как при этом будут изменяться габаритные характеристики катода ЛКИТ: удельная емкость C , Кл/см² и генерируемое на катоде количество Li_2O_2 . Кроме того, будет предпринята попытка объяснить физические причины происходящих в порах катода изменений.

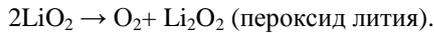


Список обозначений	
<u>Буквы греческого алфавита</u>	
τ	Извилистость пор
ρ	Плотность Li_2O_2 , г/см ³
<u>Буквы латинского алфавита</u>	
a^*	Растворимость кислорода в электролите
C	Удельная емкость, Кл/см ²
c	Приведенная концентрация в поре
D	Эффективный коэффициент диффузии кислорода
D^*	Истинный коэффициент диффузии кислорода в электролите
g	Доля объема активного слоя, приходящаяся на поры радиуса r
g_0	Начальная пористость
I	Сила тока, А
k	Константа скорости снижения расхода кислорода
L	Толщина активного слоя катода
M	Мольная масса, г/моль
$R(a, g, r_p)$	Убыль кислорода в результате образования Li_2O_2
r	Радиус поры
S	Общая удельная поверхность пор в катоде
T	Время окончания разряда
t	Данный момент времени
<u>Индексы нижние</u>	
p	Обозначения для типовых расчетных параметров
<u>Аббревиатуры</u>	
ЛКИТ	Литий-кислородный источник тока

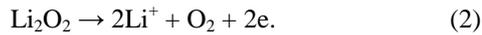
Теоретическая часть

Характерной особенностью процесса катодного разряда ЛКИТ с неводным электролитом является закупорка пор положительного электрода раство-

римым в электролите и неэлектропроводным веществом – пероксидом лития (Li_2O_2) [12, 13], который является конечным продуктом многоступенчатой сложной реакции, происходящей в процессе восстановления кислорода [14, 15]:



Образующийся в процессе разряда пероксид лития накапливается в порах положительного электрода и при заряде ЛКИТ (анодный процесс) разлагается на ионы лития, молекулы кислорода и электроны:



Накопление в порах положительного электрода Li_2O_2 препятствует дальнейшему поступлению в поры кислорода, что, согласно системе реакций (1), одновременно затрудняет наработку пероксида лития. Как показывают расчеты, катодный процесс удается осуществить в сравнительно тонком пористом слое, граничащем с газовой фазой, поэтому итоговая емкость, рассчитанная на квадратный сантиметр внешней поверхности катода, оказывается небольшой.

Следует отметить, что процесс образования пероксида лития в электролите (1) не может идти полностью, если имеются трудности с осуществлением его первой стадии – получением молекул O_2^- . Эта стадия проходит на поверхности пор катода, которая служит источником поступления электронов. В данном случае помешать могут явления, создающие препятствия для непосредственного контакта диффундирующих из электролита молекул кислорода с поверхностью пор катода [16]. Можно назвать несколько основных причин этого явления. Во-первых, на поверхности пор может образоваться тонкий (порядка нескольких нанометров) слой из частиц пероксида лития (неэлектропроводный материал), поэтому в дальнейшем здесь не будет происходить восстановления кислорода [17, 18]. Во-вторых, «закупорка» поры Li_2O_2 препятствует поступлению в нее кислорода. Количество молекулярного кислорода максимально у входа в пору, следовательно, образование пероксида лития совершается здесь в наибольшей степени. Устье поры начинает быстро «зарастать» Li_2O_2 , поступление кислорода сокращается, и через определенное время устье «закрывается» для поступления кислорода. В результате образование в поре новых порций пероксида лития прекращается. Эти соображения принимались во внимание при моделировании процесса разряда ЛКИТ в пористых слоях во многих работах [6, 19–23]. Этой же версии будем придерживаться и в настоящей статье.

Многостадийный процесс образования пероксида лития (1) сложен, недостаточно хорошо изучен экспериментально и теоретически. При этом отсутствие возможности точно определить значение константы k для выбранного пористого материала положительного электрода (далее в тексте – катод при разряде ЛКИТ или анод при заряде ЛКИТ) существенно препятствует проведению теоретических расчетов.

Итак, совокупность приведенных выше экспериментальных и теоретических работ позволяет сформулировать общие требования к пористой структуре положительного электрода, способной обеспечить необходимые характеристики ЛКИТ:

1. Наличие в активном слое положительного электрода макропор с радиусами в сотни нм, которые практически не «зарастают» пероксидом лития и потому могут стать каналом для подачи кислорода вглубь активного слоя. Таким образом, можно заставить работать уже не тонкий поверхностный слой, где активный слой граничит с газовой фазой, а толстые пористые слои электрода.

2. Присутствие мезопор, которые имеют высокую удельную поверхность, необходимую для первой стадии электрохимического процесса (1), и значительные собственные объемы для запасаания в них большого количества образующегося на катоде Li_2O_2 .

3. Требования к мезопорам и макропорам: кластеры этих групп пор с точки зрения теории перколяции [24] должны быть полностью сформировавшимися, способными обеспечивать путем диффузии по кластеру из макропор транспорт молекул кислорода и подачу по кластеру из мезопор ионов лития из электролитной камеры. Согласно модельным данным, полученным в работах [25, 26], полноценный кластер из макропор и полноценный кластер из мезопор по отдельности должны занимать в катоде не менее 0,35 объема.

4. Последнее обстоятельство дает возможность примерно оценить оптимальную общую удельную поверхность пор в катоде, которая составляет примерно 10^6 см^{-1} при оценке с помощью уравнения: $S = 2g/r$, где g – доля объема активного слоя, приходящаяся на поры радиуса r .

Экспериментальная часть

Модель пористой структуры катода

Рассмотрим монопористую модель в простейшем варианте с определёнными характеристиками. В катоде имеется набор извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом $r_{\text{пор}}$, которые берут начало на фронтальной, граничащей с газовой фазой поверхности активного слоя катода (L – толщина; g_0 – начальная пористость). Фактически анализируются процессы, идущие в каждой отдельной поре катода. Кислород поступает в активный слой с фронтальной поверхности при координате $x = 0$, а с тыльной поверхности ($x = L$) в активный слой подаются ионы лития. Далее предполагается, что концентрация ионов лития в заполняющем все поры катода электролите остается практически постоянной [19]. Последнее обеспечивается за счёт достаточно тонких активных слоев катода, благодаря которым диффузионные ограничения по подаче ионов лития из электролитной камеры становятся незначительными.

Затем, в соответствии с работами [22, 26], в которых указывается достаточно высокая концентрация



ионов лития в порах, будем считать концентрацию кислорода в порах $a(x, t)$ основной величиной, определяющей процесс разряда на катоде. Поскольку при заполнении поры конечным продуктом процесса восстановления кислорода в каждом сечении поры меняется не только доля объема свободного пространства g , но и реальный, отличный от начального, радиус поры r_p , можно сформулировать систему уравнений, которые описывают ход совершающихся в катоде процессов при разряде ЛКИТ.

Следует также учитывать, что эффективный коэффициент диффузии кислорода D в электролите непостоянен и пропорционален пористости g :

$$D = D^* g / \tau, \quad (3)$$

где D^* – истинный коэффициент диффузии кислорода в электролите; τ – извилистость пор.

При этом будем полагать, что

$$\tau = g^{-\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

В итоге движение в поре растворенного в электролите кислорода описывается уравнением диффузионного типа с постепенным расходом кислорода на электрохимический процесс (1):

$$\frac{\partial(ga)}{\partial t_p} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial a}{\partial x} \right) + R(a, g, r_p). \quad (5)$$

Особое внимание необходимо уделить последнему слагаемому в правой части уравнения (5): $R(a, g, r_p)$ – это убыль кислорода в результате образования Li_2O_2 в данном сечении поры, которое характеризуется пористостью g и радиусом поры r_p . Поскольку точно неизвестно, как убыль кислорода зависит от типа электролита и особенностей пористой структуры взятого для катода ЛКИТ материала, обычно предлагается [13, 17] характеризовать сложный процесс убыли кислорода одним параметром интегрального характера – константой процесса расхода кислорода k :

$$R(a, g, r_p) = -2g \cdot k \cdot a(x, t_p) / r_p. \quad (6)$$

В правой части условия (6) $2g / r_p$ представляет собой удельную поверхность, на которой проходит первая стадия процесса (1); $a(x, t_p)$ – концентрация кислорода в данном сечении поры x в данный момент времени t_p ; k играет роль коэффициента пропорциональности, см/с. Далее необходимо принять во внимание то, что

$$\frac{\partial g}{\partial t_p} = R(a, g, r_p) \frac{M}{\rho}. \quad (7)$$

Смысл уравнения (7), описывающего изменение во времени пористости катода g , очевиден, если учесть, что M/ρ – молярный объем, при этом M – молярная масса, г/моль; ρ – плотность Li_2O_2 , г/см³.

Таким образом, с фронтальной поверхности в пористое пространство катода подается кислород. На стенках пор кислород восстанавливается и затем вступает во взаимодействие с ионами лития. Образующийся в процессе (1) Li_2O_2 откладывается в порах, постепенно заполняя их начальный объем (уменьшаются r_p и g). Процесс подачи кислорода в поры катода считается законченным, когда на фронтальной поверхности активного слоя остается незаполненными продуктом реакции всего 10 % начального объема поры.

Пока имеются фактически два уравнения с тремя неизвестными – a , g и r_p , однако последние две величины связаны соотношением:

$$(g / g_0)^{\frac{3}{2}} = (r_p / r_{p0})^2, \quad (8)$$

где g_0 – начальная пористость; r_{p0} – начальный радиус пор. Далее, при $t = 0$ вся пора свободна от продукта реакции и от растворенного в электролите кислорода, тогда в области приведенных координат $0 \leq z = x/L < 1$:

$$r_p / r_{p0} = 1 \text{ и } a(z, t) = 0. \quad (9)$$

При этом на фронтальной поверхности активного слоя катода для приведенной концентрации c в поре имеется условие:

$$c = a/a^* = 1 \text{ при } z = 0, \quad (10)$$

где a^* – растворимость кислорода в электролите. А для тыльной стороны активного слоя катода принимается условие:

$$dc / dz = 0 \text{ при } z = 1. \quad (11)$$

Для конкретных численных расчетов полезно провести полное обезразмеривание системы уравнений и условий (3)–(7). Итак, положим, что

$$t = \frac{t_p D^* g_0^{1/2}}{L^2}; \quad r = \frac{r_p}{r_{p0}}; \quad z = \frac{x}{L}; \quad c = \frac{a}{a^*}, \quad (12)$$

где t_p – текущее время; t – приведенное время; r – приведенный радиус поры; z – приведенная координата. Тогда при $0 \leq r, z$ и $c \leq 1$ можно переписать выражения (5)–(7) в виде системы двух уравнений относительно двух главных переменных c и r :

$$\frac{\partial r^{4/3} c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \beta \cdot r^{1/3} \cdot c, \quad (13)$$



$$\frac{\partial r}{\partial t} = -\gamma \cdot c, \quad (14)$$

$$C = \int_0^{t^*} I(\tau) d\tau, \quad (17)$$

где параметры β и γ определены следующими выражениями:

$$\beta = k \frac{2L^2}{D^* g_0^{1/2} r_{p0}}, \quad \gamma = k \frac{3L^2 a^*}{2D^* g_0^{1/2} r_{p0}} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (15)$$

Конечный итог проводимых дальше расчетов – оценка изменений во времени габаритного тока $I(t)$, А/см², ЛКИТ. Это фактически суммарное количество накопленного в порах катода пероксида лития, которое следует рассчитывать по формуле:

$$I(t) = \frac{4Fg_0 a^* L}{r_{p0}} \int_0^1 r^{1/3}(z,t) c(z,t) dz. \quad (16)$$

А конечную удельную емкость катода C , Кл/см², можно рассчитать по другой формуле:

в которой приведенное конечное время

$$t^* = T / t_{p0}, \quad (18)$$

а T – время окончания разряда (в этот момент устья пор «зарастают» Li₂O₂ на 90 %, и при этом фактически прекращается доступ O₂ в пору). Характерное время продолжения разряда

$$t_{p0} = \frac{L^2}{D^* g_0^{1/2}}. \quad (19)$$

Выбор параметров

Данные о растворимости кислорода и коэффициента диффузии для пяти растворителей, которые обычно используют в апротонных электролитах, предназначенных для ЛКИТ, приведены в табл. 1 [22].

Таблица 1

Характеристики растворителей (растворимости кислорода a^* и коэффициенты диффузии D^*)

Table 1

Characteristics of dissolvents (solubility of oxygen a^* and factors of diffusion D^*)

Растворители	$a^*/10^{-6}$ моль см ⁻³	$D^*/10^{-6}$ см ² с ⁻¹
PC (пропиленкарбонат)	3,20	2,24
TEGDME (тетраглим)	4,43	2,17
SL (сульфолан)	1,47	12,00
DMSO (диметилсульфоксид)	2,10	16,70
DME (диметоксизтан)	9,56	12,20

Значения параметров (табл. 2) для проведенных ниже расчетов взяты из работы [17].

Таблица 2

Параметры экспериментальной модели, принятой для расчетов

Table 2

Parameters of the experimental model accepted for calculations

Параметры	$r_{p0}/10^{-7}$ см	L /см	g_0	M/Γ моль ⁻¹	ρ/Γ см ⁻³	$I/\text{мА}$ см ⁻²
Значения	2,00	0,07	0,73	45,8768	2,3	0,1

Следует отметить, что значение плотности тока I , выбранное в табл. 2, типично для значений, полученных экспериментально в ряде работ [12, 13, 27, 28]. Этот ориентир дает возможность оценить значение k для ряда растворителей, воспользовавшись соотношением (16). При плотности тока $I = 0,1$ мА/см², параметры k , β и γ приобретут следующие значения:

- для PC – $k = 1,025 \cdot 10^{-8}$ см/с, $\beta = 262,5$, $\gamma = 1,26 \cdot 10^{-2}$;
- для DME – $k = 9,434 \cdot 10^{-10}$ см/с, $\beta = 4,435$, $\gamma = 6,34 \cdot 10^{-4}$;
- для SL – $k = 1,55 \cdot 10^{-8}$ см/с, $\beta = 73,96$, $\gamma = 1,63 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, значения параметра k оказались незначительными – в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-8} см/с.

Методика расчетов

Дифференциальные уравнения в частных производных (13)–(14) решали численным методом с помощью программного пакета Maple [29–30]. Предварительно, чтобы выделить искомые переменные $c(x,t)$ и $r(x,t)$, эти уравнения были заменены эквивалентной системой из трех уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(z,t) = r(z,t)^{2/3} \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(z,t) + \frac{2}{r(z,t)^{1/3}} \cdot \frac{\partial}{\partial z} r(z,t) \cdot \frac{\partial}{\partial z} c(z,t) + \frac{c(z,t) \cdot \left(\beta - \frac{4}{3} \gamma \cdot c(z,t) \right)}{r(z,t)};$$

$$\frac{\partial}{\partial z} r(z,t) = v(z,t);$$

$$\frac{\partial}{\partial t} r(z,t) = -\gamma \cdot c(z,t);$$

с граничными условиями:

$$c(0,t) = 1; \quad \frac{\partial}{\partial z} c(1,t) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial z} v(1,t) = 0$$

и с начальными условиями:

$$c(z,0) = \begin{cases} 1 & z = 0 \\ 0 & 0 < z \leq 1, r(z,0) = 1. \end{cases}$$

Результаты расчетов и их обсуждение

На практике обычно выбирают структуру пор катода таким образом, чтобы в ней присутствовали как макропоры (служат поставщиками кислорода), так и мезопоры (в них образуется Li_2O_2). В этом случае можно получить значительную удельную емкость катода, так как теперь процесс разряда можно распространить в катоде на большую глубину.

Но авторы данной статьи анализируют модель не бипористого, а монопористого катода, поскольку в первую очередь интерес вызывает процесс «зарастания» мезопор пероксидом лития. При этом будет варьироваться значение константы процесса расхода кислорода (k), входящей в выражение для потока расхода кислорода на стенках пор. При уменьшении k , при снижении потока кислорода к стенкам пор протекание процесса образования Li_2O_2 должно было бы ухудшаться и тем самым одновременно снижаться значение емкости C , Кл/см². Однако происходит прямо противоположное. Дальнейшие расчеты показывают, что уменьшение параметра k не снижает, а повышает суммарную емкость катода.

При проведении расчетов авторы настоящей статьи ориентировались на растворитель TEGDME. Согласно данным табл. 1, растворимость кислорода в TEGDME $a^* = 4,43 \times 10^{-6}$ моль см⁻³, а коэффициент диффузии кислорода $D^* = 2,17 \times 10^{-6}$ см² с⁻¹.

Другие параметры изучаемой модели пористого катода указаны в табл. 2. Толщина активного слоя катода $L = 0,07$ см; начальная пористость активного слоя $g_0 = 0,73$; молярная масса Li_2O_2 $M = 45,8768$ г моль⁻¹; плотность $\rho = 2,3$ г см⁻³.

На рис. 1 для выбранных трех значений начального радиуса пор r_{p0} представлены рассчитанные зависимости удельной емкости C , Кл см⁻², катода от параметра k , который варьировался в диапазоне значений от 10^{-5} см/с до 10^{-10} см/с. Видно, что с уменьшением k емкость не убывала, а росла, причём тем сильнее, чем больше был начальный размер пор r_{p0} . Значения емкости достигают очень больших значений – порядка нескольких сотен Кл/см².

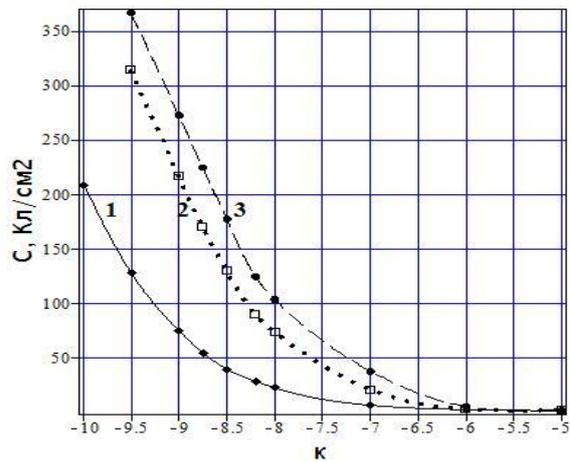


Рис. 1 – Зависимость при разряде ЛКИТ конечной удельной емкости катода от значения параметра k .

Fig. 1 – Dependence at discharge of the finite specific capacity of the cathode on the value of the parameter k . Pore radius r_{p0} , nm: 1 – 2; 2 – 20; 3 – 40

Для объяснения этого результата были проведены дополнительные расчеты. В выражении (6) был определен поток кислорода к стенкам пор, идущий на образование пероксида лития. Этот поток пропорционален параметру k . При фиксированных значениях g , r_p и k убывь кислорода, идущего на образование Li_2O_2 , тем значительнее, чем больше в данном сечении поры концентрация кислорода $a(x,t)$. Значит, желательно, чтобы концентрация кислорода была как можно более высокой и, второе, чтобы кислород мог проникать из устья поры (с фронтальной поверхности активного слоя катода, при $x = 0$) в пору на большую глубину.



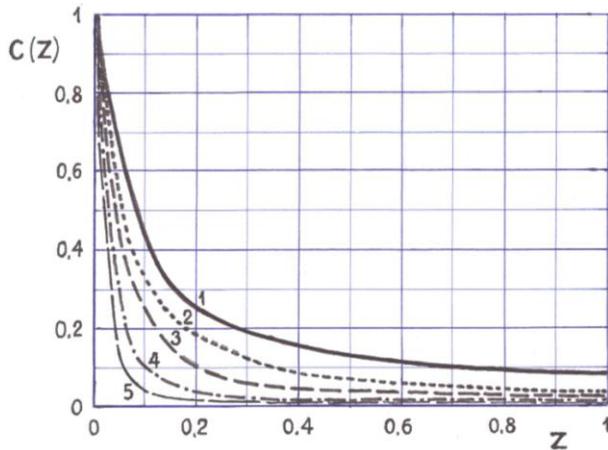


Рис. 2a – Конечное распределение концентрации кислорода по толщине активного слоя катода литий-кислородного элемента.

$r_{p0} = 2 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8; 5 – -7

Fig. 2a – The final distribution of oxygen concentration by thickness of the active layer of the cathode of the lithium-oxygen element.

$r_{p0} = 2 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8; 5 – -7

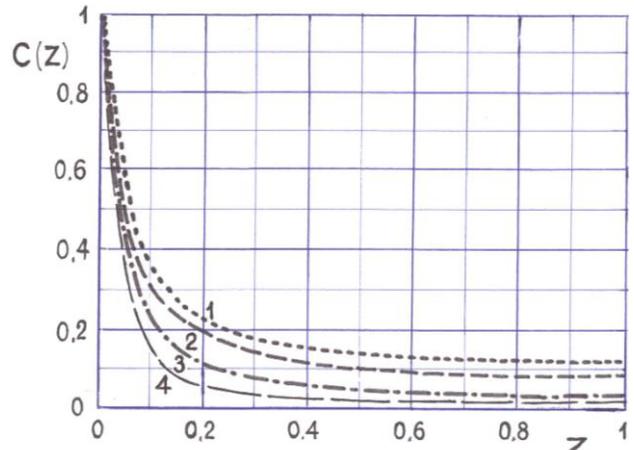


Рис. 2b – Конечное распределение концентрации кислорода по толщине активного слоя катода литий-кислородного элемента.

$r_{p0} = 40 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8

Fig. 2b – The final distribution of oxygen concentration by thickness of the active layer of the cathode of the lithium-oxygen element.

$r_{p0} = 40 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8

Расчеты показали, как кислород реально распределен по глубине поры. На рис. 2a и 2b представлены конечные распределения концентрации кислорода по толщине пор. Эти распределения зафиксированы в момент фактического закрывания устья пор для доступа в них кислорода, то есть когда входные устья пор практически «зарастают» пероксидом лития. Показано (рис. 2a и 2b), что при $k = 10^{-7}$ см/с кислород способен проникнуть в пору лишь на малое расстояние. Однако степень проникновения кислорода в пору начинает постепенно расти при уменьшении параметра k : до значений $10^{-9,5}$ и ниже для кислорода становится доступной уже вся внутренняя

поверхность пор. При этом происходит постепенный рост концентрации кислорода в пору, что и приводит к большей емкости (см. рис. 1). При этом поверхность, на которой образуется пероксид лития, захватывает все новые участки поверхности поры вдали от ее устья.

Кроме того, необходимо отметить, что размеры радиусов пор на рис. 2a и 2b различаются. На рис. 2a $r_{p0} = 2 \text{ nm}$, на рис. 2b $r_{p0} = 40 \text{ nm}$. Сравнение данных рис. 2a с данными рис. 2b показывает, что с ростом диаметра пор предельная концентрация кислорода в них возрастает. При этом образующийся пероксид лития распределяется по толщине поры (рис. 3a и 3b).

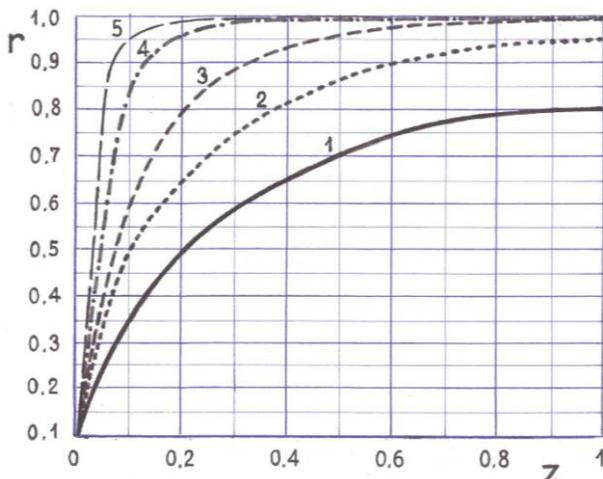


Рис. 3a – Распределение конечного продукта восстановления кислорода по толщине активного слоя катода литий-кислородного элемента.

$r_{p0} = 2 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8; 5 – -7

Fig. 3a – Distribution of the final product of oxygen reduction by thickness of the active layer of the cathode of the lithium-oxygen element.

$r_{p0} = 2 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -10; 2 – -9,5; 3 – -9; 4 – -8; 5 – -7

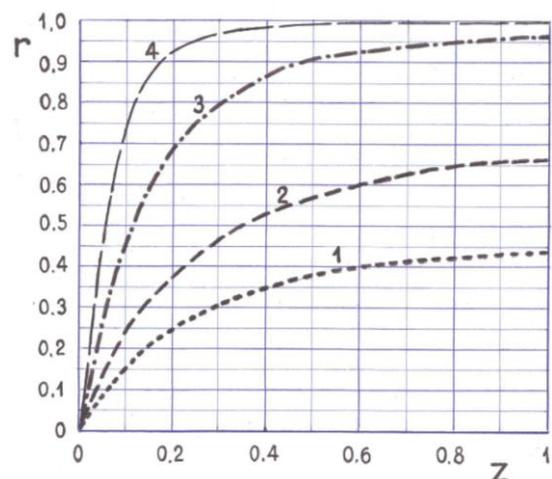


Рис. 3b – Распределение конечного продукта восстановления кислорода по толщине активного слоя катода литий-кислородного элемента.

$r_{p0} = 40 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -9,5; 2 – -9; 3 – -8; 4 – -7

Fig. 3b – Distribution of the final product of oxygen reduction by thickness of the active layer of the cathode of the lithium-oxygen element.

$r_{p0} = 40 \text{ nm}$, $\log_{10}(k)$: 1 – -9,5; 2 – -9; 3 – -8; 4 – -7

В модели монопористого катода степень заполнения любого данного сечения поры Li_2O_2 по окончании процесса разряда ЛКИТ представлена приведенным радиусом $r = r_p/r_{p0}$. Условие $r = 1$ означает, что в данном сечении поры пероксид лития полностью отсутствует. Напротив, при $r < 1$ сечение поры уже частично заполнено пероксидом лития. Наименьшее же значение параметра r имеет в устье поры – при $x = 0$. Здесь параметр r становится практически равным нулю.

Рис. 3а и 3б демонстрируют, что при $k = 10^{-7}$ см/с, пероксидом лития «зарастает» (кривая 5 на рис. 3а) лишь узкая область поры, примыкающая к ее устью. В остальной части поры Li_2O_2 полностью отсутствует.

При постепенном уменьшении значения k ширина области «зарастания» поры пероксидом лития начинает расширяться (кривые 4 и 3 на рис. 3а). И, наконец, при очень малых значениях параметра k (до наименьшего значения $k = 10^{-10}$ см/с) – кривые 2 и 1 на рис. 3а – область частичного «зарастания» поры пероксидом лития уже охватывает всю толщину поры. Сравнение данных рис. 3а и 3б демонстрирует, что процесс частичного «зарастания» поры Li_2O_2 можно существенно ускорить, если начать увеличивать диаметр поры: из области микропор ($r_{p0} = 2$ нм, рис. 3а) в область мезопор ($r_{p0} = 40$ нм, рис. 3б). Этот

результат легко объяснить. При увеличении радиуса поры при фиксированном значении параметра k , естественно, увеличивается время достижения того момента, когда устье поры, где приведенная концентрация кислорода максимальна (на фронтальной поверхности, где $c = a/a^* = 1$), фактически полностью «зарастает» пероксидом лития, перекрывая доступ кислорода в пору. В связи с этим время для возможности поступления кислорода в пору и, следовательно, количество образовавшегося в такой поре Li_2O_2 с увеличением диаметра поры растут.

Количество образовавшегося в порах пероксида лития, его увеличение с уменьшением параметра k изображено на рис. 4а и 4б. Показано, как при разряде катода со временем изменяется плотность тока заряда $I(t)$ (16), при том что распределение $I(t)$ – это фактически распределение количества наработанного в порах пероксида лития. В момент включения процесса разряда кислород быстро распространяется по толщине поры, поэтому идет быстрый рост $I(t)$ – начальные участки $I(t), t$ -кривых на рис. 4а и 4б. Следующий этап процесса разряда – начало постепенного уменьшения количества поступающего в поры кислорода из-за постепенного «зарастания» сечений поры Li_2O_2 . Поэтому на $I(t), t$ -кривых возникает второй участок – медленное снижение количества образующегося в порах пероксида лития.

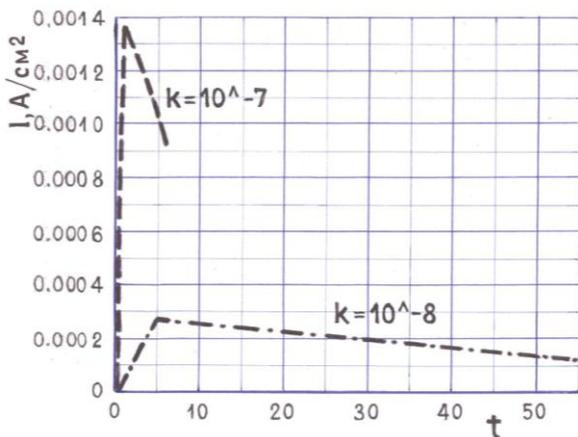


Рис. 4а – Зависимость плотности габаритного тока разряда литий-кислородного элемента от времени: $r_{p0} = 2$ нм

Fig. 4a – The dependence of the dimensional discharge current density of the lithium-oxygen element on the time: $r_{p0} = 2$ nm

На рис. 4а и 4б были выбраны два значения параметра $k - 10^{-7}$ и 10^{-8} см/с. Суммарная площадь под кривыми, согласно формуле (17), представляет собой полную емкость, которая достигается при проведении процесса разряда катода ЛКИТ. Даже без точных расчетов заметно, что на рис. 4а площадь под кривой с $k = 10^{-7}$ см/с гораздо меньше площади под кривой с $k = 10^{-8}$ см/с. Именно поэтому на кривых рис. 1 емкость при $k = 10^{-8}$ см/с заметно превышает емкость при $k = 10^{-7}$ см/с.

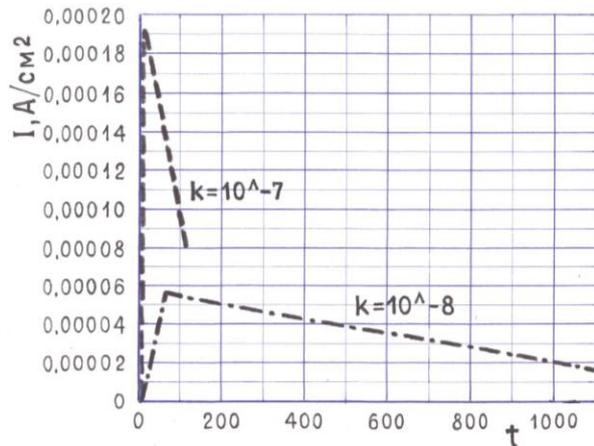


Рис. 4б – Зависимость плотности габаритного тока разряда литий-кислородного элемента от времени: $r_{p0} = 40$ нм

Fig. 4b – The dependence of the dimensional discharge current density of the lithium-oxygen element on the time: $r_{p0} = 40$ nm

При сравнительном анализе рис. 4а и 4б видно, что они различаются диаметрами пор. Кроме того, рис. 4а и 4б позволяют понять, почему на рис. 1 при переходе значения k от 10^{-7} к 10^{-8} см/с рост зависимости емкости от параметра k становится более заметным на кривой 3, чем на кривой 1 (см. рис. 1).

Таким образом, в модели монопористого катода возможность уменьшать значение параметра k может быть весьма желательной, так как это дает возможность получать гораздо большую емкость при разряде. Однако следует отметить и недостаток: умень-

шение k и стремление перейти к мезопорам все большего радиуса ведет к значительному увеличению времени для проведения процесса разряда. На

рис. 5а и 5b изображена зависимость времени разряда T , с от $\log(k)$ – видно, как быстро растет T по мере уменьшения значения параметра k .

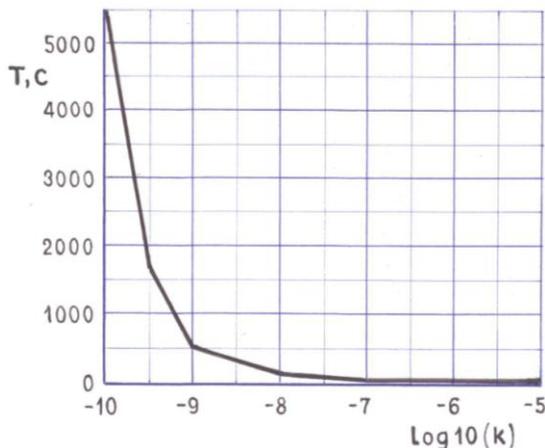


Рис. 5а – Зависимость роста конечного времени разряда T от константы k : $r_{p0} = 2$ нм

Fig. 5a – The dependence of the finite time growth of the discharge T on the value of the constant k : $r_{p0} = 2$ nm

Для пор с радиусом $r_{p0} = 2$ нм (рис. 5а) при $k = 10^{-9.5}$ см/с время T составляет примерно 5 000 с (примерно полтора часа), для пор с радиусом $r_{p0} = 40$ нм (рис. 5b) при $k = 10^{-9.5}$ см/с требуется уже гораздо больше времени $T = 35$ 000 с (примерно 10 ч). Это и является, видимо, главным фактором, влияющим на значительный рост удельной ёмкости катода при разряде ЛКИТ.

Заключение

В настоящее время отсутствует единое мнение о той роли, которую играет электрокатализ кислородной реакции на габаритные параметры в условиях разрядного процесса литий-кислородных источников тока (ЛКИТ). В будущих исследованиях должна быть установлена связь природы выбранного апротонного растворителя и материала, из которого изготовлен пористый активный слой катода, со значением коэффициента пропорциональности k , который интегрально характеризует получение при разряде ЛКИТ продукта – Li_2O_2 .

В результате проведенных модельных расчетов выяснилось, что добиться получения при разряде ЛКИТ намного большего количества пероксида лития и, следовательно, значительного роста удельной емкости можно, не увеличивая, а уменьшая значение константы процесса расхода кислорода k . Этот вывод был получен теоретически при использовании модели монопористого активного слоя катода: его поры представляют собой набор извилистых, не пересекающихся между собой капилляров постоянного радиуса. Однако очевидно, что возникающие тут эффекты – забивание пор пероксидом лития, который блокирует поступление в поры катода молекул

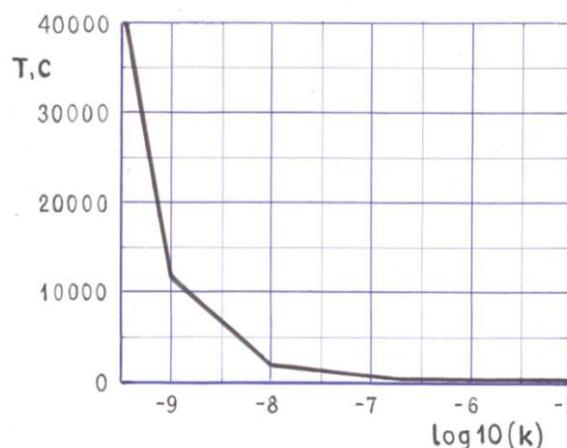


Рис. 5b – Зависимость роста конечного времени разряда T от константы k : $r_{p0} = 40$ нм

Fig. 5b – The dependence of the finite time growth of the discharge T on the value of the constant k : $r_{p0} = 40$ nm

кислорода – будут, скорее всего, проявлять себя в любой другой модели пористой структуры катода.

Проведенные расчеты показали, что с увеличением радиуса пор (наличие мезопор) и уменьшением константы k удельная емкость катода и количество накопленного Li_2O_2 возрастают. При уменьшении k и получении большей удельной емкости необходимо будет потратить на процесс разряда значительно большее время, которое быстро возрастает при уменьшении k и увеличении начального радиуса пор. Поэтому в дальнейшем потребуются решать задачу о нахождении оптимального сочетания двух величин – времени разряда T и емкости C , Кл/см².

Список литературы

- [1] Christensen, J. A critical review of Li/air batteries [Text] / J. Christensen [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. – Vol. 159 (2). – P. R1–R30.
- [2] Luntz, A.C. Nonaqueous Li-air batteries: a status report [Text] / A.C. Luntz, B.D. McCloskey // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114 (23). – P. 11721–11750.
- [3] Imanishi, N. The Lithium Air Battery: Fundamentals [Text] / N. Imanishi [et al.]. – Springer, Berlin, 2014.
- [4] Abraham, K.M. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery [Text] / K.M. Abraham, Z.A. Jiang // Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – Vol. 143. – P.1–5.
- [5] Bruce, P.G. Li-O-2 and Li-S batteries with high energy storage [Text] / P.G. Bruce [et al.] // Nature Materials. – 2012. – Vol. 11. – P. 19–29
- [6] Andrei, P. Some possible approaches for improving the energy density of Li-air batteries [Text] / P. Andrei [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157 (12). – P. A1287–A1295.



- [7] Li, X. A critical review of macroscopic modeling studies on Li-O and Li-air batteries using organic electrolyte: Challenges and opportunities [Text] / X. Li [et al.] // *The Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 332. – P. 420–446.
- [8] Bevara, V. Changing the cathode microstructure to improve the capacity of Li-air batteries: Theoretical predictions [Text] / V. Bevara, P. Andrei // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161(14). – P.12–17.
- [9] Andersen, C.P. Pore-scale transport resolved model incorporating cathode microstructure and peroxide growth in lithium-air batteries / C. P. Andersen [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162 (7). – P. A1135–A1145.
- [10] Bao, J. Discharge performance of Li-O₂ batteries using a multiscale modeling approach [Text] / J. Bao [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119 (27). – P. 14851–14860.
- [11] Pan, W. Optimizing discharge capacity of Li-O₂ Batteries by design of air-electrode porous structure: Multifidelity modeling and optimization [Text] / W. Pan [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164 (11). – P. E3499–E3511.
- [12] Tran, C. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity [Text] / C. Tran [et al.] // *The Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195 (7). – P. 2057–2063.
- [13] Yang, X.-H. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for Lithium/Air Battery [Text] / X.-H. Yang [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – Vol. 11. – No 6. – P. 1127.
- [14] Laoire, C.O. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications [Text] / C.O. Laoire [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113(46). – P. 20127–20134.
- [15] Laoire, C.O. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery [Text] / C.O. Laoire [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114(19). – P. 9178–9186.
- [16] Jones, R.E. A simple model for interpreting the reaction-diffusion characteristics of L-air batteries [Text] / R.E. Jones [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164 (1). – P. A6422–A6430.
- [17] Chen, X.J. Combined effects of oxygen diffusion and electronic resistance in l-air batteries with carbon nanofiber cathodes [Text] / X.J. Chen [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161(12). – P. A1877–A1883.
- [18] Xue, Kan-Hao. Impact of the cathode microstructure on the discharge performance of lithium air batteries model [Text] / Kan-Hao Xue [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161 (8). – P. E3028–E3035.
- [19] Sandhu, S.S. Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte [Text] / S.S. Sandhu [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 164 (1). – P. 365–371.
- [20] Flbertus, P. Identifying capacity limitations in the Li/oxygen battery using experiments and modeling [Text] / P. Flbertus [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158 (3). – P. A343–A351.
- [21] Xianglin, I. Optimization of the cathode structure of Lithium-air batteries based on a two-dimensional, transient, non-isothermal model [Text] / I. Xianglin, Amir Faghri // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – Vol. 159 (10). – P. A1747–A1754.
- [22] Dabrowski, T. Optimizatio of Catalytically Active Sites Positioning in Porous Cathodes of Lithium/Air Batteries Filled with Different Electrolytes [Text] / T. Dabrowski [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162 (14) – P.A2796–A2804.
- [23] Wang, Yun. Discharge oxide storage capacity and voltage loss in Li-air battery [Text] / Yun Wang [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 180. – P. 382–393.
- [24] Тарасевич, Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы [Текст] / Тарасевич Ю.Ю. – М.: Эдиториал УРСС, 2011, – 112 с.
- [25] Чирков, Ю.Г. Теория пористых электродов: перколяция, расчет линий перколяции [Текст] / Ю.Г. Чирков // *Электрохимия*. – 1999. – Т. 35. – С. 1449–1458 [ChirkovYu.G. // *Russ. J. Electrochem.* – 1999. – Vol. 35. – P. 1281].
- [26] Чирков, Ю.Г. Компьютерное моделирование работы положительного электрода литий-ионного аккумулятора: модель равновеликих зерен, перколяционные расчеты [Текст] / Ю.Г. Чирков [и др.] // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47 (1). – С. 77–89 [ChirkovYu.G., [etc]. // *Russ. J. Electrochem.* – 2011. – Vol. 47. – P. 71].
- [27] Read, J. Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery [Text] / J. Read [et al.] // *Journal of Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150. – P. A1351–A1356.
- [28] Read, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery [Text] / J. Read // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149. – P. A1190–A1195.
- [29] Дьяконов, В.П. Maple 10/11/12/13/14 в математических расчетах [Текст] / В.П. Дьяконов. – М.: Изд-во ДМК-Пресс, 2011. 800 с.
- [30] Davis, J.H. Differential Equations with Maple: An Interactive Approach [Text] / J.H. Davis. – ISBN 0-8176-4181-5.

References

- [4] Abraham K.M., Jiang Z.A. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996;143:P.1–5.
- [5] Bruce P.G. *et al.* Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*. 2012;11:19–29.
- [6] Andrei P. *et al.* Some possible approaches for improving the energy density of Li-air batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010;157(12):A1287–A1295.
- [7] Li X. *et al.* A critical review of macroscopic modeling studies on Li-O and Li-air batteries using organic electrolyte: Challenges and opportunities. *The Journal of Power Sources*, 2016;332:420–446.
- [8] Bevara V., Andrei P. Changing the cathode microstructure to improve the capacity of Li-air batteries: Theoretical predictions. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014;161(14):12–17.
- [9] Andersen C.P. *et al.* Pore-scale transport resolved model incorporating cathode microstructure and peroxide growth in lithium-air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015;162(7):A1135–A1145.
- [10] Bao J. *et al.* Discharge performance of Li-O₂ batteries using a multiscale modeling approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015;119(27):14851–14860.
- [11] Pan W. *et al.* Optimizing discharge capacity of Li-O₂ Batteries by design of air-electrode porous structure: Multifidelity modeling and optimization. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017;164(11):E3499–E3511.
- [12] Tran C. *et al.* Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity. *The Journal of Power Sources*, 2010;195(7):2057–2063.
- [13] Yang X.-H. *et al.* Preparation of mesocellular carbon foam and its application for Lithium/Air Battery. *Electrochemistry Communications*, 2009;11(6):1127.
- [14] Laoire C.O. *et al.* Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009;113(46):20127–20134.
- [15] Laoire C.O. *et al.* Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010;114(19):9178–9186.
- [16] Jones R.E. *et al.* A simple model for interpreting the reaction-diffusion characteristics of L-air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017;164(1):A6422–A6430.
- [17] Chen X.J. *et al.* Combined effects of oxygen diffusion and electronic resistance in l-air batteries with carbon nanofiber cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014;161(12):A1877–A1883.
- [18] Xue Kan-Hao *et al.* Impact of the cathode microstructure on the discharge performance of lithium air batteries model. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014;161(8):E3028–E3035.
- [19] Sandhu S.S. Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2007;164(1):365–371.
- [20] Fibertus P. *et al.* Identifying capacity limitations in the Li/oxygen battery using experiments and modeling. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011;158(3):A343–A351.
- [21] Xianglin I., Faghri A. Optimization of the cathode structure of Lithium-air batteries based on a two-dimensional, transient, non-isothermal model. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012;159(10):A1747–A1754.
- [22] Dabrowski T. *et al.* Optimization of Catalytically Active Sites Positioning in Porous Cathodes of Lithium/Air Batteries Filled with Different Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015;162(14):A2796–A2804.
- [23] Wang Yun *et al.* Discharge oxide storage capacity and voltage loss in Li-air battery. *Electrochimica Acta*, 2015;180:382–393.
- [24] Tarasevich Yu.Yu. Percolation: theory, supplementary, algorithm (Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy). Moscow, Editorial URCC/ 2011(112 p.) (in Russ.).
- [25] Chirkov Yu.G. Theory porous electrode: percolation, calculation of lines of percolation (Teoriya poristyykh elektrodov: perkoliatsiia, raschet linii perkoliatsii). *Russian Journal of Electrochemistry*, 1999;35:1449–1458 (in Russ.).
- [26] Chirkov Yu.G. *et al.* Computer modelling of work of a positive electrode lithium-ionic of the accumulator: model of equal-sized grains, percolation calculations (Komp'yuternoe modelirovanie raboty polozhitel'nogo elektroda litii-ionnogo akkumulyatora: model' ravnovelikikh zeren, perkolyatsionnye raschety). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011;47(1):71–83 (in Russ.).
- [27] Read J. *et al.* Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery. *Journal of Electrochemical Society*, 2003;150:A1351–A1356.
- [28] Read J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002;149:A1190–A1195.
- [29] Diakonov V.P. Maple 10/11/12/13/14 in Mathematical calculations (Maple 10/11/12/13/14 v matematicheskikh raschetakh). Moscow, DMK-Press, 2011 (in Russ.).
- [30] Davis J.H. Differential Equations with Maple: An Interactive Approach: ISBN 0-8176-4181-5.

Транслитерация по BSI

