

УДК: 51-72

## Центрально-симметричные стационарные состояния в одной модели электродиффузии

Р. Н. Кузьмин<sup>1</sup>, Д. С. Максимов<sup>1</sup>, Н. П. Савенкова<sup>2</sup>, А. В. Шобухов<sup>2,а</sup>,

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,  
Россия, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, факультет ВМК,  
Россия, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, 2-ой учебный корпус, ком. 592

E-mail: <sup>а</sup>shobukhov@cs.msu.su

Получено 16 мая 2011 г.,  
после доработки 19 января 2012 г.

Изучается математическая модель электродиффузии в центрально-симметричном случае. Эта модель в частности описывает перенос ионов  $\text{Li}^+$  в некоторых электрохимических источниках тока. Нами показано, что при заданных на внешней границе значениях концентрации ионов и электрического потенциала в модели существует единственное стационарное решение, которое является устойчивым аттрактором нестационарных решений при различных распределениях начальных значений.

Ключевые слова: электродиффузия, центральная симметрия, стационарное решение

### Centrally symmetric steady states in a model of electrodiffusion

R. N. Kuzmin<sup>1</sup>, D. S. Maximov<sup>1</sup>, N. P. Savenkova<sup>2</sup>, A. V. Shobukhov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, MSU, Leninskiye Gory, Building 2, House 1, Moscow, 119991, Russia

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Comput. Mathem. and Cybern., room 592, 2-nd Educat. Building, Moscow, 119991, Russia

**Abstract.** – We study the centrally symmetric mathematical model of electrodiffusion. This model describes in particular the transport of the  $\text{Li}^+$  ions in certain electrochemical current sources. We demonstrate that the steady state solution of the considered model exists and is unique if the boundary values of the ion concentration and electric potential are given. This solution also proves to be the stable attractor of the time-dependent solutions with different initial value distributions.

Keywords: electrodiffusion, central symmetry, steady state solution

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 99–104 (Russian).

## Введение

Одной из наиболее актуальных задач последнего десятилетия в электрохимии является исследование процессов, протекающих в литий-ионных источниках тока [Bazant, Thornton, Ajdari, 2004]. Появившиеся в 1990 году, эти источники обладают самыми высокими энергетическими характеристиками среди аналогичных устройств: накапливаемая удельная энергия и номинальное рабочее напряжение литий-ионных аккумуляторов примерно в три раза выше, чем у никель-кадмиевых и никель-металлогибридных. В то же время литий-ионные источники тока имеют низкую устойчивость к перезаряду, что связано с осаждением на поверхности анода металлического лития, который может вступать в экзотермическую реакцию с электролитом, что может привести к разогреву и даже взрыву [Таганова, 2005].

Пористые углеродные электроды литий-ионных батарей представляют собой рыхлые конгломераты округлых частиц, накапливающих ионы лития из окружающего их электролита. Происходящие при этом интеркаляция и деинтеркаляция лития – это наиболее важные процессы для работы батарей; их математические модели рассмотрены в многочисленных работах, например, в [Doyle, Fuller, Newman, 1993; Sikha, White, Popov, 2005; Botte, White, 2001; Verbrugge, Liu, 2005]. В то же время намного меньше внимания уделяется распределению ионов  $\text{Li}^+$  в диффузионном слое, граничащем с поверхностью частицы, хотя для начала интеркаляции очень важно предварительное образование ионных скоплений вокруг электродных частиц [Verbrugge, Koch, 1999; Thomas, Newman, Darling, 2002; Wang, Aoki, 2007].

Плотность ионов внутри пористого электрода сильно зависит от его структуры. В экспериментах установлено, что углеродные частицы могут образовывать внутри электрода плоские слои, нити или бесформенные сгустки [Verbrugge, Koch, 1999; Thomas, Newman, Darling, 2002; Wang, Aoki, 2007]. Соответственно возможны три варианта модели уединённой частицы [Rubinstein, 1990]: начало координат помещается в некую случайно взятую электродную частицу, и она как бы становится представителем всех частиц этого электрода. В настоящей работе мы аналитически и численно изучаем эволюцию начального распределения ионов в окрестности электродной частицы в полярных координатах, что соответствует цилиндрической симметрии, или скоплению в форме нити, перпендикулярной плоскости  $(r, \varphi)$ .

## Постановка задачи

Математическое моделирование электродиффузии в приближении сплошной среды наиболее часто бывает основано на решении смешанной задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона [Biler, Nadzieja, 1997; Дамаскин, Петрий, Цирилина, 2006]. При этом из-за сложности процессов, протекающих на границе электрода и электролита, особую важность приобретает правильная постановка краевых условий.

В настоящей статье мы рассматриваем круг  $\Omega$  на плоскости  $(r, \varphi)$ :  $\Omega = \{0 \leq r \leq R_{\max}; 0 \leq \varphi \leq 2\pi\}$ . Искомые функции  $c=c(t, r, \varphi)$  и  $u=u(t, r, \varphi)$ , определённые в  $[0; +\infty) \times \Omega$ , должны удовлетворять внутри этой области системе Нернста–Планка–Пуассона; они имеют смысл концентрации ионов и потенциала электрического поля соответственно.

Дополнительно предполагается, что эти функции зависят от времени  $t$  и от радиуса  $r$ , но не зависят от угла  $\varphi$ :  $c=c(t, r)$ ,  $u=u(t, r)$ , т. е. модель центрально симметрична. Это влечёт за собой краевое условие при  $r=0$ : производные  $c$  и  $u$  по  $r$  в центре области должны быть равны нулю. Значения  $c$  и  $u$  на внешней границе при  $r=R_{\max}$  будем считать заданными и постоянными.

Для качественного понимания динамики электродиффузионного процесса прежде всего необходимо знание стационарных состояний исследуемой модели. Настоящая статья содержит доказательство существования и единственности такого состояния. Мы строим в явном виде стационарное решение, не зависящее от начальных условий, а затем численно исследуем нестационарные решения той же модели при разных начальных распределениях концентрации ионов

и потенциала электрического поля. Сходные задачи рассматривались в [Doyle, Fuller, Newman, 1993; Sikha, White, Popov, 2005], но только с однородными граничными условиями.

Рассматривается следующая система уравнений:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( \frac{\partial c}{\partial r} + a \cdot c \cdot \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right], \quad t > 0, \quad 0 < r < R_{\max}, \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial u}{\partial r} \right] = -b \cdot c(t, r), \quad t > 0, \quad 0 < r < R_{\max} \quad (1.2)$$

с краевыми условиями:

$$\frac{\partial c}{\partial r}(t, 0) = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial r}(t, 0) = 0, \quad (1.3)$$

$$c(t, R_{\max}) = C^* = \text{const}, \quad u(t, R_{\max}) = U^* = \text{const} \quad (1.4)$$

и начальными условиями:

$$c(0, r) = c_0(r), \quad u(0, r) = u_0(r). \quad (1.5)$$

Эта система описывает электродиффузию ионов внутрь круга радиуса  $R_{\max} = 10^{-3}$  см, заполненного диэлектрической средой [Botte, White, 2001; Verbrugge, Liu, 2005]. На его границе поддерживаются постоянная концентрация этих ионов  $C^*$  и постоянный электрический потенциал  $U^*$ . В (1.1)–(1.2) введены обозначения:

$$a = \frac{nF}{RT}, \quad b = 4\pi \frac{nF \cdot C_{\max}}{\varepsilon},$$

где  $n = 1$  – заряд иона;  $F = 9.6485 \cdot 10^4$  Кл·моль<sup>-1</sup> – константа Фарадея;  $R = 8.31$  Дж·(град·моль)<sup>-1</sup> – универсальная газовая постоянная;  $T = 300$  град – абсолютная температура среды;  $C_{\max} = 2.5 \cdot 10^{-2}$  моль·см<sup>-3</sup> – максимальная концентрация ионов в среде;  $\varepsilon = 5.0$  – диэлектрическая проницаемость среды. Концентрация ионов  $c(t, r)$  нормирована на  $C_{\max}$ , поэтому  $0 \leq c(t, r) \leq 1$ .

## Построение точного стационарного решения

Ищем решения (1.1)–(1.4), не зависящие от времени. Пусть  $c = c(r)$  и  $u = u(r)$ , тогда  $\partial c / \partial t = 0$ , и:

$$\frac{d}{dr} \left[ r \left( \frac{dc}{dr} + a \cdot c(r) \cdot \frac{du}{dr} \right) \right] = 0, \quad 0 < r < R_{\max}, \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[ r \frac{du}{dr} \right] = -b \cdot c(r), \quad 0 < r < R_{\max}, \quad (2.2)$$

$$\frac{dc}{dr}(0) = 0, \quad \frac{du}{dr}(0) = 0, \quad (2.3)$$

$$c(R_{\max}) = C^*, \quad u(R_{\max}) = U^*. \quad (2.4)$$

Проинтегрировав обе части (2.1) от 0 до  $r$ , получим

$$r \left( \frac{dc}{dr} + a \cdot c(r) \cdot \frac{du}{dr} \right) = 0. \quad (2.5)$$

Любая другая константа в правой части не подойдёт при  $r = 0$ . Следуя [Biler, Nadzieja, 1997], введём функцию  $s(r) = \int_0^r c(\rho) \cdot \rho d\rho$ ; легко видеть, что  $s(0) = 0$ . Из (2.2) и из определения  $s(r)$

вытекает:

$$\frac{du}{dr} = -\frac{b}{r} \cdot s(r), \quad \frac{ds}{dr} = c(r) \cdot r, \quad \frac{d^2s}{dr^2} = \frac{dc}{dr} \cdot r + c(r). \quad (2.6)$$

Из (2.6) выражаем  $c(r)$ ,  $dc/dr$ ,  $du/dr$  через  $s(r)$ ,  $ds/dr$ ,  $d^2s/dr^2$  и подставляем в (2.5). Получаем задачу относительно  $s = s(r)$ . После замены  $r = \sqrt{\rho}$  эта задача принимает вид:

$$4\rho \frac{d^2s}{d\rho^2} = 2 \cdot a \cdot b \cdot s(\rho) \cdot \frac{ds}{d\rho}, \quad 0 < \rho < R_{\max}^2, \quad s(0) = 0.$$

Интегрируем обе части от 0 до  $\rho$ , понижаем степень уравнения и разделяем переменные:

$$\frac{ds}{g \cdot s^2 + s} = \frac{d\rho}{\rho}, \quad 0 < \rho < R_{\max}^2, \quad s(0) = 0, \quad g = \frac{ab}{4}. \quad (2.7)$$

Это уравнение можно проинтегрировать. Сделав обратную замену  $\rho = r^2$ , мы получаем:

$$s(r) = \frac{C \cdot r^2}{1 - g \cdot C \cdot r^2}, \quad C = \text{const} > 0. \quad (2.8)$$

Вернёмся обратно к функциям  $c = c(r)$  и  $u = u(r)$ . Из (2.6) и (2.8) следует:

$$c(r) = \frac{2C}{(1 - g \cdot C \cdot r^2)^2}, \quad u(r) = U + \frac{2}{a} \ln(1 - g \cdot C \cdot r^2). \quad (2.9)$$

Теперь становится ясен смысл констант интегрирования:  $C = \frac{1}{2}c(0)$ ,  $U = u(0)$ . Определим значения  $C$  и  $U$  через  $C^*$  и  $U^*$ . Рассмотрим (2.9) при  $r = R_{\max}$ :

$$C^* = \frac{2C}{(1 - g \cdot C \cdot R_{\max}^2)^2}, \quad U^* = U + \frac{2}{a} \ln(1 - g \cdot C \cdot R_{\max}^2). \quad (2.10)$$

Для  $C$  из (2.10) мы получаем квадратное уравнение с положительным дискриминантом; его корни таковы:

$$C_{\pm} = \frac{(C^* \cdot g \cdot R_{\max}^2 + 1) \pm \sqrt{2C^* \cdot g \cdot R_{\max}^2 + 1}}{C^* \cdot g \cdot R_{\max}^4}. \quad (2.11)$$

Для существования  $c(r)$  и  $u(r)$ , определяемых (2.9), необходимо и достаточно выполнения неравенства:  $C < \frac{1}{g \cdot R_{\max}^2}$ . Из (2.11) видно, что оно выполнено для  $C_-$  и не выполнено для  $C_+$ .

Значение  $U$  определяется из (2.10) однозначно по найденному  $C = C_-$ . Таким образом, формулы (2.9)–(2.11) однозначно определяют решение (2.1)–(2.4), являющееся стационарным и при этом пространственно-неоднородным решением (1.1)–(1.4).

## Построение численных нестационарных решений

Для численного решения (1.1)–(1.5) мы используем неявную симметричную разностную схему, абсолютно устойчивую, имеющую 2-ой порядок аппроксимации по  $t$  и по  $r$ . Эта схема также является консервативной: для получаемых численных решений справедливы разностные аппроксимации закона сохранения вещества и теоремы Гаусса.

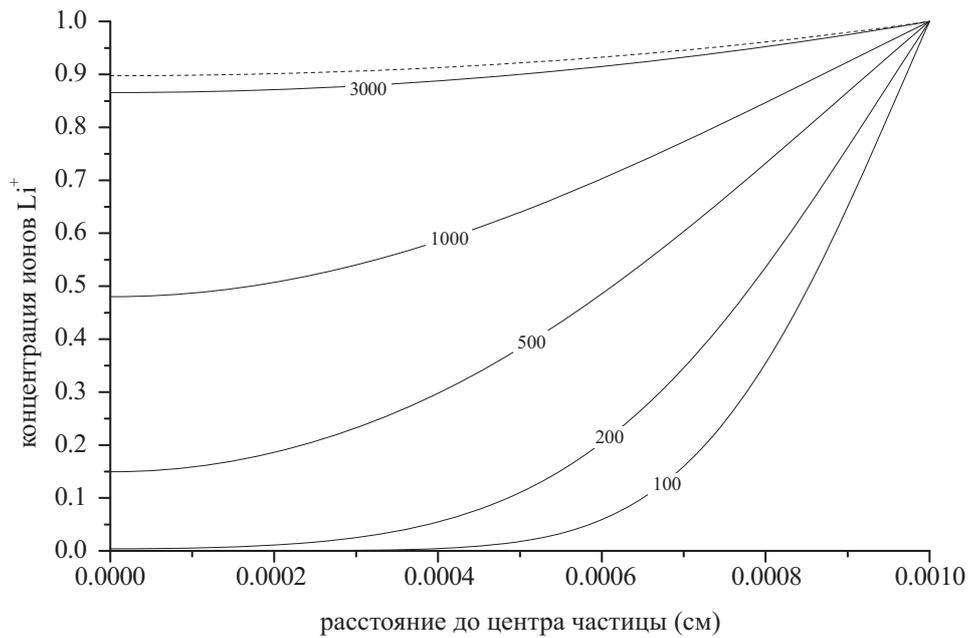


Рис. 1. Эволюция нулевого начального распределения плотности

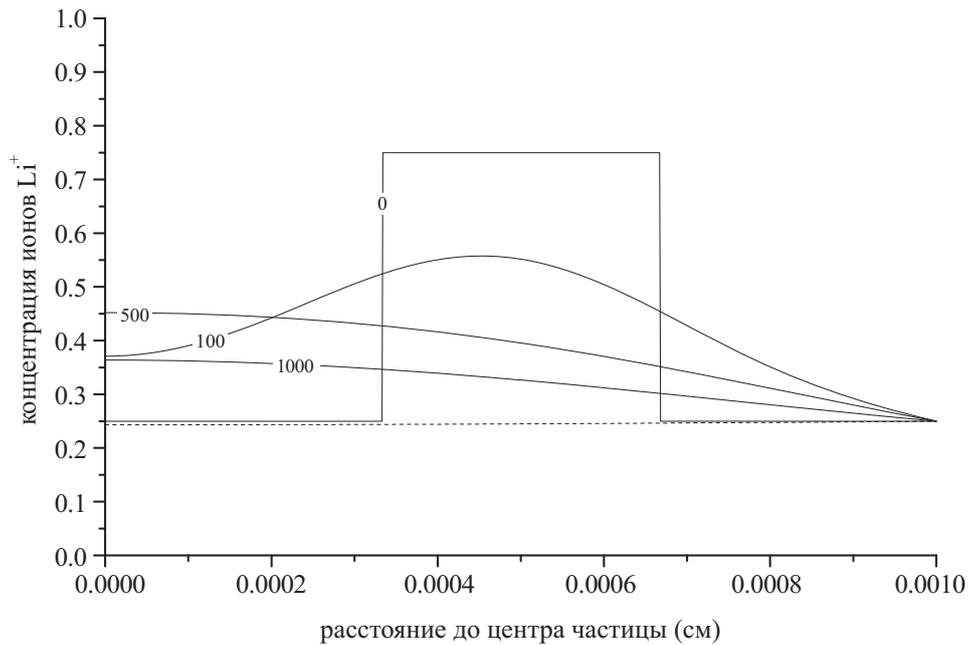


Рис. 2. Эволюция начального распределения плотности «симметричная ступенька»

На рис. 1 и 2 показана эволюция двух начальных распределений концентрации  $c_0(r)$ : нулевого и имеющего форму симметричной ступеньки. Первая ситуация соответствует, например, заполнению исходно пустого диффузионного слоя вблизи частицы пористого электрода ионами  $\text{Li}^+$ , перемещающимися из электролита при зарядке литий-ионной батареи. Вторая же ситуация отвечает эволюции внутреннего скопления тех же ионов, образовавшегося в процессе разряда батареи. Сплошными линиями на рис. 1 и 2 обозначены получаемые численные решения; метки на кривых указывают время в секундах. Пунктирными линиями показаны точные стационарные решения, определяемые формулой (2.9). Легко видеть, что в обоих случаях чис-

ленные решения стремятся с ростом времени к этому конечному распределению, слабо неравномерному по  $r$ .

Таким образом, мы показали, что процесс электродиффузии ионов лития вблизи электрода литий-ионной батареи сравнительно быстро выходит на стационарный режим независимо от их начального распределения. В дальнейшем решение системы Нернста–Планка–Пуассона притягивается к пространственно-неоднородному постоянному решению, которое в данном случае может быть найдено аналитически.

## Список литературы

- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.* Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006.
- Таганова А. А.* Литий-ионные источники тока для портативной электронной аппаратуры // Современная электроника. – 2 (2005) 20–25.
- Bazant M. Z., Thornton K., Ajdari A.* Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems, *Physics Review E*, 70 (2004), 021506–021532.
- Biler P., Nadzieja T.* A Singular Problem in Electrolytes Theory, *Mathematical Methods in the Applied Sciences*. 20 (1997), 767–782.
- Botte G. G., White R. E.* Modeling Lithium Intercalation in a Porous Carbon Electrode, *Journal of The Electrochemical Society*. 148 (2001), A54–A66.
- Doyle M., Fuller T. F., Newman J.* Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium / Polymer / Insertion Cell, *Journal of The Electrochemical Society*. 140 (1993), 1526–1533.
- Rubinstein I.* *Electrodifusion of Ions*. N.Y., SIAM Publishers, 1990.
- Sikha G., White R. E., Popov B. N.*, A Mathematical Model for a Lithium-Ion Battery / Electrochemical Capacitor Hybrid System, *Journal of The Electrochemical Society*. 152 (2005), A1682–A1693.
- Thomas K. E., Newman J., Darling R. M.* Mathematical modeling of Lithium Batteries, pp.345–392 in: *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer, 2002.
- Verbrugge M. W., Liu Ping* Microstructural Analysis and Mathematical Modeling of Electric Double-Layer Supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*. 152 (2005), D79–D87.
- Verbrugge M. W., Koch B. J.* Electrochemistry of Intercalation Materials: Charge-Transfer Reaction and Intercalate Diffusion in Porous Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*. 146 (1999), 833–839.
- Wang Xiaoxia, Aoki Koichi* Transition of current of lithium intercalation from solution to graphite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 604 (2007), 101–108.