

УДК 531.19

Р. Н. Ласовский, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель (БГТУ);
В. С. Вихренко, доктор физико-математических наук, профессор (БГТУ)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛАБИЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ОБЛАСТИ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В рамках теории решеточных систем получена система уравнений для распределения концентрации лабильных частиц в области межзеренных границ электропроводящих керамик. Исследованы профили плотности заряда, получаемые при ступенчатом и экспоненциальном распределении кристаллического потенциала. Отмечено появление двух конденсаторных слоев, а также идентичность их амплитуд в обоих случаях. Показано, что при ступенчатом распределении кристаллического потенциала ширина конденсаторных слоев не зависит от вида ступеньки.

The system of equations describing the distribution of particle concentration in the area of inter-grain boundaries of conductive ceramics in the framework of the lattice systems theory is obtained. The charge density profiles obtained by stepwise and exponential distributions of the crystal potential are investigated. The appearance of two capacitor layers as well as the identity of their amplitudes in both cases is noted. It is shown with stepwise distribution of the crystalline potential width capacitor layers independent of the step form.

Введение. В области энергетики, связанной с вопросами создания химических источников тока, в настоящее время наблюдается значительный прогресс. Такая тенденция обусловлена возрастающей потребностью как в портативных источниках электрической энергии различного назначения, так и в системах сохранения и распределения электрической энергии, в частности для электромобильной техники и систем аварийной безопасности. Отмечается наиболее динамичное развитие рынка батарей для нужд микроэлектроники, вычислительной техники и средств связи [1].

Особое внимание потребителей к химическим источникам тока вызывает повышенные требования к их характеристикам. В частности, батареи должны иметь высокую плотность электрической энергии и большой срок ее хранения [1]. В этой связи представляют интерес твердотельные химические источники тока, использующие твердые ионные проводники.

В данной работе для вывода феноменологических уравнений, моделирующих перенос заряда в твердоэлектrolитной керамике, используются методы решеточных теорий [2, 3].

Уравнения эволюции решеточной системы.

Для учета базовых особенностей будем исходить из того, что ионные системы, подлежащие описанию, характеризуются наличием зарядов двух разных сортов [4]. Один из них – это высокоподвижные заряды (вакансии или ионы), обуславливающие процессы электропроводимости среды; вторые – малоподвижные заряды противоположного знака, создающие поляризирующий фон и соответствующую поляризацию среды, т. е. объемный заряд. Для построения описания, соответствующего поставленной цели, рассматривается двухкомпонентная система, состоящая из частиц сортов a и b , перемещающихся по узлам

соответствующих подрешеток, каждая из которых содержит N узлов (рис. 1).

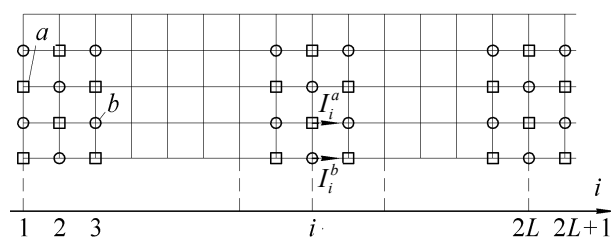


Рис. 1. Схема распределения частиц по узлам решетки

Для учета влияния границ зерен в рамках рассматриваемой модели естественным представляется моделирование границы через искажение характеристик подрешеток a и b , по которым перемещаются частицы обоих сортов. При этом исходное выражение для функции распределения модифицируем, добавляя кристаллический одночастичный потенциал в области межфазной границы.

В нашем случае изменение средней плотности и поля (из-за бесконечной плоской границы) будет иметь место только вдоль целочисленной оси i , показанной на рис. 1. Соответственно в дальнейшем ρ_i^a и ρ_i^b – значения средней заселенности i -х узлов подрешеток a и b , $i = 1, 2, \dots, L + 1$. Для описания в рамках решеточной теории межзеренной границы вводим массивы одноузельных кристаллических потенциалов ϵ_i^a и ϵ_i^b .

По заданному распределению средней плотности ρ_i^a и ρ_i^b определяем величины средних электрических потенциалов на каждом из узлов обеих подрешеток. Для этого воспользуемся разностным аналогом уравнения Пуассона. В строном соответствии с этим уравнением при условии однородности в направлении, перпендику-

лярном оси i , каждому ρ_i^α ($\alpha = a, b$) можно поставить в соответствие заряд плоской поверхности с поверхностной плотностью

$$\sigma_i^\alpha = \frac{q\rho_i^\alpha}{h^2}, \quad (1)$$

где q – заряд частицы; h – параметр решетки.

Поверхностная плотность заряда σ_i^α порождает однородное электрическое поле с напряженностью

$$E = \frac{1}{2\epsilon\epsilon_0} \sigma_i^\alpha \quad (2)$$

в обоих направлениях от рассматриваемой поверхности.

Суммирование по слоям позволяет получить общую напряженность поля $E_{i\Sigma}$ на i -м слое, которая будет определяться формулой

$$E_{i\Sigma}^\alpha = \frac{q}{2h^2\epsilon\epsilon_0} \left(\sum_{k=1}^i \sigma_k^\alpha - \sum_{k=i+1}^{2L+1} \sigma_k^\alpha \right). \quad (3)$$

В кинетические уравнения, определяющие потоки, входят безразмерные электрические потенциалы. Потому преобразуем (3) к виду, содержащему эти потенциалы:

$$E_{i\Sigma}^\alpha h = \alpha_q \left(\sum_{k=1}^i \sigma_k^\alpha - \sum_{k=i+1}^{2L+1} \sigma_k^\alpha \right) = \theta_{i+1}^\alpha - \theta_i^\alpha = \Delta\theta_i^\alpha, \quad (4)$$

где

$$\alpha_q = \frac{q^2\beta}{2h\epsilon\epsilon_0}; \quad (5)$$

$\theta_i^\alpha = \beta q \varphi_i^\alpha$ – безразмерный потенциал на i -м узле α подрешетки.

Определенная по (4) и (5) разность потенциалов $\Delta\theta_i^\alpha$ позволяет найти значения потенциалов на узлах подрешеток:

$$\theta_i^\alpha = \sum_{k=1}^i \Delta\theta_k^\alpha. \quad (6)$$

Для нахождения распределения концентрации подвижного компонента в области межфазной границы используем систему кинетических уравнений, описывающих диффузионный процесс. Для решения поставленной задачи задается некоторое начальное распределение концентрации и решается система уравнений эволюции, которая ввиду ее диссипативного характера приводит через некоторое время к конечному равновесному распределению концентрации. Поскольку выход на равновесное распределение описывается экспоненциальной зависимостью от времени, то равновесное распределение устанавливается в течение времени порядка времени релаксации.

Полученный по (6) параметр θ_i^α входит в выражение для потока, вытекающего из узла $i+1$ в узел i через их общую границу:

$$I_i^{\alpha\alpha} = W_{\alpha\alpha}^0 F(0_i^\alpha, 0_{i+1}^\alpha) \left\{ \exp(-\theta_{i+1}^\alpha) \exp(\beta\mu_{i+1}^\alpha) - \exp(-\theta_i^\alpha) \exp(\beta\mu_i^\alpha) \right\}, \quad (7)$$

где $W_{\alpha\alpha}^0$ – частотный множитель; $F(0_i^\alpha, 0_{i+1}^\alpha)$ – вероятность того, что два соседних узла в слоях i и $i+1$ являются вакантными; μ_i^α – химический потенциал частиц сорта α в слое i .

Определив с помощью (7) поток I_i , находим изменение плотности за один шаг алгоритма:

$$\Delta\rho_i^\alpha = \Delta\tau(I_i^{\alpha\alpha} - I_{i-1}^{\alpha\alpha}), \quad (8)$$

где $\Delta\tau$ – шаг по времени, соответствующий одному циклу трансформации, приводящей к новым значениям плотности в узлах

$$\rho_i^\alpha(t + \Delta\tau) = \rho_i^\alpha(t) + \Delta\rho_i^\alpha. \quad (9)$$

Расчеты повторяются до установления состояния равновесия, дающего распределение плотности и заряда по объему материала.

Запишем формулы, по которым вычисляются функции $F(0_i^\alpha, 0_{i+1}^\alpha)$ и параметры $\exp(\beta\mu_i^\alpha)$, необходимые для вычисления потоков (7).

При заданных ρ_i^α согласно [5–7]

$$\exp(\beta\mu_i^\alpha) = \exp(-\beta\epsilon_i^\alpha) \frac{\rho_{1i}^\alpha}{\rho_{0i}^\alpha} \left(\prod_{j \neq i} \eta_{ji}^{\beta\alpha} \right)^{-1}; \quad (10)$$

$$F(0_i^\alpha, 0_j^\alpha) = \frac{\rho_{0i}^\alpha \rho_{0j}^\alpha}{\chi_j^\alpha(0_i^\alpha) \chi_i^\alpha(0_j^\alpha)} = \frac{\rho_{0i}^\alpha \rho_{0j}^\alpha}{K_{ji}^{\alpha\alpha}}, \quad (11)$$

$$K_{ij}^{\alpha\alpha} = \rho_{0j}^\alpha + \frac{\rho_{1j}^\alpha}{\eta_{ij}^{\alpha\beta}}. \quad (12)$$

Значения $\eta_{ij}^{\alpha\beta}$ находим как положительный корень уравнения:

$$\begin{aligned} (\eta_{ij}^{\alpha\beta})^2 + \eta_{ij}^{\alpha\beta} \frac{\rho_{1j}^\alpha - \rho_{0i}^\beta - W^{\alpha\beta}(\rho_{1i}^\beta - \rho_{1j}^\alpha)}{\rho_{0j}^\alpha} - \\ - \frac{W^{\alpha\beta} \rho_{1j}^\alpha}{\rho_{0j}^\alpha} = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Результаты вычислений и их обсуждение.

Рассмотрим ситуацию, когда распределение кристаллического потенциала ϵ_i^α имеет ступенчатый вид (рис. 2), т. е. потенциал отличен от нуля в слоях $40 \leq i \leq 60$. При таком распределении потенциала равновесный профиль плотности заряда σ имеет вид, показанный на рис. 3.

Как и следовало ожидать, ступенчатое распределение кристаллического потенциала приводит к появлению двух конденсаторных слоев

на профиле плотности заряда. Следует отметить, что ширина этих слоев практически не зависит от ширины ступеньки и ее величины.

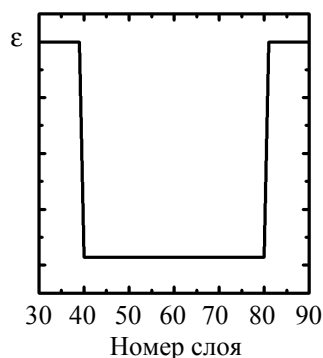


Рис. 2. Ступенчатое распределение кристаллического потенциала

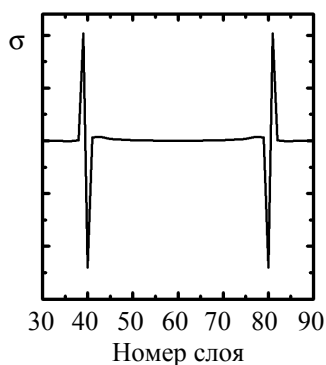


Рис. 3. Профиль плотности заряда при ступенчатом распределении кристаллического потенциала

На рис. 4 и 5 показано распределение кристаллического потенциала ε_i^α по экспоненциальным функциям Больцмана и соответствующий ему профиль плотности заряда.

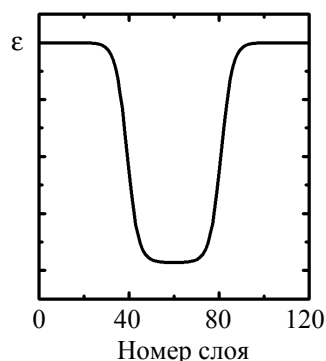


Рис. 4. Экспоненциальное распределение кристаллического потенциала

В этом случае ширина конденсаторных слоев практически идентична ширине переходной области в распределении кристаллического потенциала. Помимо того, амплитуды плотности заряда практически идентичны в обоих случаях.

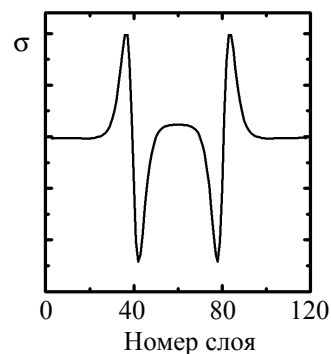


Рис. 5. Профиль плотности заряда при экспоненциальном распределении кристаллического потенциала

Заключение. В рамках теории решеточных систем получена система уравнений для описания электродиффузионных свойств проводящих керамик.

Исследованы профили плотности заряда, получаемые при ступенчатом и экспоненциальном распределении кристаллического потенциала. Отмечено появление двух конденсаторных слоев, а также идентичность их амплитуд в обоих случаях. Показано, что при ступенчатом распределении кристаллического потенциала ширина конденсаторных слоев не зависит от вида ступеньки.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, грант № X13ЛИТ-002.

Литература

1. Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications / B. Scrosati [et al.] // New York: John Wiley & Sons, 2013. 392 p.
2. Вихренко В. С., Грода Я. Г., Бокун Г. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей: монография. Минск: БГТУ, 2008. 326 с.
3. Allnatt A. R., Lidiard A. B. Atomic transport in solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 572 p.
4. Бокун Г. С. Диффузионный импеданс твердого электролита в рамках решеточной модели // Труды БГТУ. 2013. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 27–30.
5. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P. 15–20.
6. Lasovsky R. N., Bokun G. S., Vikhrenko V. S. Concentration kinetics of intercalation systems // Russian Journal of Electrochemistry. 2010. Vol. 46, No. 4. P. 389–400.
7. Bokun G. S., Lasovsky R. N., Vikhrenko V. S. Nanostructurization caused by first order phase transitions in systems with hopping dynamics // Solid State Ionics. 2013. Vol. 251. P. 51–54.

Поступила 02.03.2014