

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ МОНТЕ-КАРЛО РАЗРЯДА ИСТОЧНИКА ТОКА

Monte-Carlo simulation results of current source in terms of lattice system are represented. Discharge current density and profile of particles distribution versus time are obtained.

**Введение.** Интеркаляционные соединения (например, водородосодержащие металлы или их оксиды, литийсодержащие оксиды металлов) широко используются в качестве аккумуляторов энергии и химических источников тока [1]. При эксплуатации интеркаляционные материалы подвергаются многократным процессам перезарядки. Поэтому исследование процессов заряда и разряда интеркаляционных систем представляет значительный интерес как с точки зрения понимания физико-химических основ этого процесса, так и возможности использования полученных результатов для усовершенствования технических устройств: повышения химической емкости, увеличения допустимых количеств циклов перезарядки, увеличения электродвижущей силы и т. п.

Рассмотрению процессов переноса заряда и диффузионных процессов в интеркаляционных системах посвящено большое количество работ. В частности, в работе [2] дан обзор исследований процесса деинтеркаляции водорода, где для интерпретации экспериментальных результатов в основном используются феноменологические уравнения диффузионного типа. В работе [3] для описания разряда литиевых батарей предпринята попытка применить феноменологические уравнения типа Коно – Хилларда, содержащие в выражениях для потоков слагаемые, пропорциональные не только первой, но и третьей производной концентрации интеркалянта по пространственной координате.

Вместе с тем процесс разряда батареи в значительной мере должен определяться кинетикой фазового перехода решетчатая жидкость – решетчатый газ, поскольку интеркаляционные материалы часто эксплуатируются при условиях, когда сосуществуют конденсированная и разреженная фазы. Использование макроскопических уравнений переноса для описания процесса «испарения» конденсированной фазы представляется мало обоснованным.

Поэтому в настоящей работе в рамках представлений взаимодействующего решетчатого газа выполнено моделирование по методу Монте-Карло (МК) процесса разряда системы типа литиевого источника тока.

**1. Алгоритм моделирования.** Рабочее тело источника тока представляет собой интеркаля-

ционную систему, состоящую из базисного вещества, например оксида металла, в кристаллическую решетку которого внедряются ионы активного вещества – интеркалянта. Изменение суммарной энергии системы, обусловленное изменением концентрации интеркалянта, может быть отнесено к эффективному взаимодействию между частицами интеркалянта. В результате приходим к модели взаимодействующего решетчатого газа – системе взаимодействующих частиц, расположенных в узлах, создаваемых решеткой базисного вещества.

Моделировались прямоугольные решетки (рис. 1) размером  $16 \times 32$ ,  $32 \times 32$  и  $32 \times 64$ , где первые сомножители определяют глубину, а вторые – ширину моделируемой ячейки, рассматриваемые как выделенный фрагмент реального источника тока. Разряд происходит через «граничный» слой, а «глубинный» слой контактирует с объемом системы.

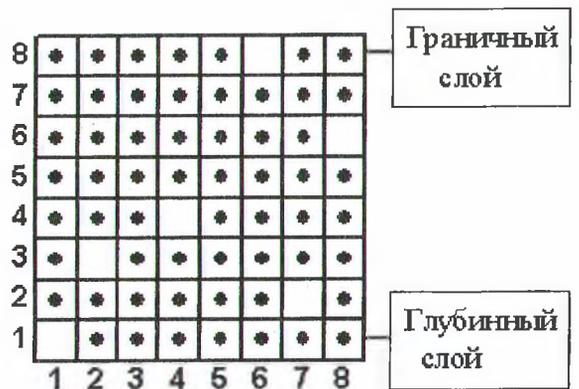


Рис. 1. Рассматриваемая модель

Для уменьшения влияния граничных эффектов, связанных с ограниченностью размера моделируемой системы, на правую и левую стороны рассматриваемой решетки наложены периодические граничные условия. Помимо этого, вероятность найти соседа снизу для «глубинного» слоя принималась равной концентрации частиц в системе, а за пределами «граничного» слоя частицы отсутствовали.

В работе рассматривалась система с притяжением ближайших соседей, термодинамика которой подробно изучена в [4]. В этой системе при температурах ниже некоторого критического значения  $T_c$  наблюдается фазовый пере-

ход первого рода, при котором система расслаивается на две фазы: жидкую и газообразную. При температурах выше  $T_c$  фазовый переход не происходит и система остается однородной при любых концентрациях.

Исходное состояние системы задавалось посредством равновероятного заполнения узлов решетки до равновесной концентрации плотной фазы, которая определялась из фазовой диаграммы системы.

Для более эффективной эквализации системы рассматривались «дальние» перескоки частиц. Случайным образом выбирались два узла, не являющихся ближайшими соседями, с отличающимися числами заполнения  $n_{ij}$  ( $i$  и  $j$  – номера горизонтали и вертикали узла на решетке, соответственно;  $n_{ij} = 1$ , если узел занят частицей и  $n_{ij} = 0$  в противоположном случае). Затем вычислялось изменение энергии системы, отнесенное к ее температуре, при переходе частицы из занятого узла в вакантный:

$$\Delta U = -\beta J_c (z_2 - z_1), \quad (1)$$

где  $\beta = T_c / T$  – обратная температура в единицах критической;  $J_c = J / k_B T_c$ ;  $J$  – параметр взаимодействия между ближайшими соседями;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $z_{1,2}$  – число ближайших соседей занятого и вакантного узлов, соответственно. В общем случае межчастичному притяжению соответствует  $J < 0$ , однако для удобства последующих выкладок принимается  $J > 0$  и в уравнение (1) вводится знак «минус». При  $\Delta U < 0$  переход частицы из занятого узла в вакантный принимался. В противоположном случае определялась вероятность перехода  $P$ :

$$P = \exp(-\Delta U), \quad (2)$$

которая сопоставлялась со случайной величиной, равномерно распределенной на интервале  $[0, 1]$ , и в случае  $P \geq X$  переход частицы принимался, а в случае  $P < X$  – отвергался.

Повторение этой процедуры количество раз, равное числу частиц в системе, формирует один МКШ. На процесс эквализации отводилось 1000 МКШ.

После завершения эквализации начиналось моделирование собственно процесса разряда системы. Случайно выбирались узел, пока не находился занятый частицей, и направление прыжка частицы в один из четырех ближайших узлов. Если этот соседний узел был не занят, подсчитывалась вероятность перехода частицы: из «граничного» в «граничный + 1» слой:

$$P = \exp(-\beta J_c z) \exp(-\beta J_c R), \quad (3)$$

во всех остальных случаях

$$P = \exp(-\beta J_c z), \quad (4)$$

где  $z$  – число ближайших соседей выбранного узла;  $R$  – коэффициент высоты барьера «граничного» слоя, моделирующий сопротивление внешней цепи и уменьшающий интенсивность вылета частиц из системы.

Частица при переходе из «граничного» в «граничный + 1» слой изымалась из системы и в дальнейшем не рассматривалась. В связи с этим продолжительность МКШ уменьшалась с течением времени ввиду уменьшения частиц в системе.

Усреднение результатов моделирования производилось по ансамблю, состоящему из 1000 систем. Системы ансамбля отличались друг от друга начальным распределением частиц по узлам решетки ввиду случайного характера формирования начального состояния.

**2. Результаты моделирования.** По результатам моделирования определялись: 1) интенсивность вылета частиц из системы; 2) распределение плотности частиц по глубине системы (профиль плотности частиц по глубине) как функция времени.

После усреднения по указанному ансамблю интенсивность вылета частиц испытывала сильные флуктуации в зависимости от времени. Для экономии машинного времени дополнительное сглаживание производилось по каждому 50 МКШ, что эквивалентно усреднению интенсивности вылета частиц по 50 000 траекториям.

Зависимость интенсивности вылета частиц (количество частиц, покинувших систему, отнесенное к одному МКШ) от времени (время измеряется в МКШ) для системы размером  $32 \times 32$  узлов при относительной температуре  $t = T / T_c = 0.95$  представлена на рис. 2.

Интенсивность вылета сначала растет практически линейно со временем, а затем выходит на некоторый установившийся режим. Это связано с тем, что вначале система содержит большое количество частиц, взаимодействие которых увеличивает высоту активационного барьера, и вероятность вылета частица из системы небольшая. Со временем вблизи свободной границы формируется разреженный слой, концентрация частиц в котором мала, и интенсивность вылета увеличивается, постепенно выходя на установившийся режим, который наблюдается при условии, что вблизи границы концентрация частиц становится близкой к равновесной концентрации разреженной фазы.

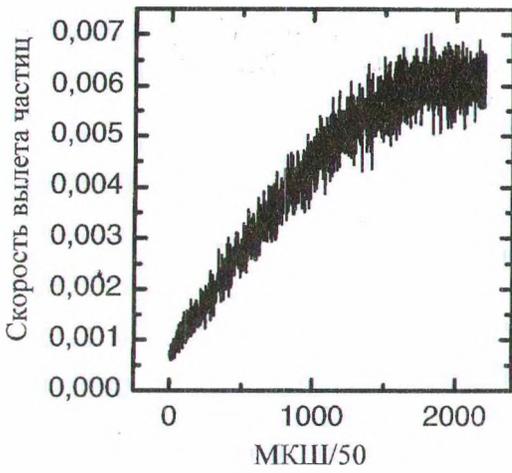


Рис. 2. Зависимость интенсивности вылета частиц от времени

Плотность тока разряда рассматриваемой системы можно представить в следующей форме:

$$I = vei / S, \quad (5)$$

где  $v$  — характерная частота термоактивированных перескоков:

$$v = v_0 \exp(-U / k_B T), \quad (6)$$

$v_0 \approx 10^{-13} \text{ с}^{-1}$  — характерная частота колебаний частицы вблизи узла,  $U \approx 0.25 \text{ эВ}$  — характерная высота барьера, преодолеваемого частицей в результате перескока;  $e$  — элементарный заряд;  $i$  — установившаяся интенсивность вылета частиц;  $S = lb$  — площадь разряда;  $l = Lb$  — ширина рассматриваемой системы;  $L$  — число узлов системы;  $b \approx 0.4 \text{ нм}$  — характерная величина параметра решетки.

В результате были получены зависимости плотности тока разряда от размера системы, приведенной температуры, и коэффициента высоты барьера «граничного» слоя, показанные на рис. 3, 4 и 5.

В рассмотренном интервале изменения параметров плотность тока практически линейно убывает с увеличением размера системы, примерно линейно растет с увеличением температуры системы. Кроме этого, по мере уменьшения высоты барьера на границе системы плотность тока начинает быстро расти, что соответствует уменьшению сопротивления внешней цепи, и стремится к величине тока коротко замкнутого контура.

Зависимость плотности тока от размера системы может быть связана с тем, что граница раздела фаз не является плоской. Частицы преимущественно отрываются от плотной фазы при условии, что имеют минимальное число соседей.

Как было показано ранее [5], форма поверхности раздела фаз зависит от размера системы.

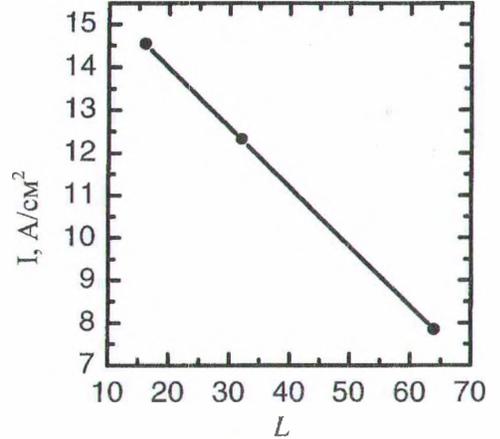


Рис. 3. Зависимость плотности тока разряда от размера системы (точки — результаты МК моделирования)

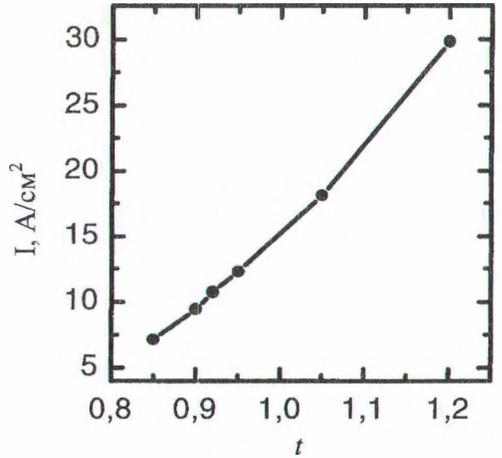


Рис. 4. Зависимость плотности тока разряда от приведенной температуры

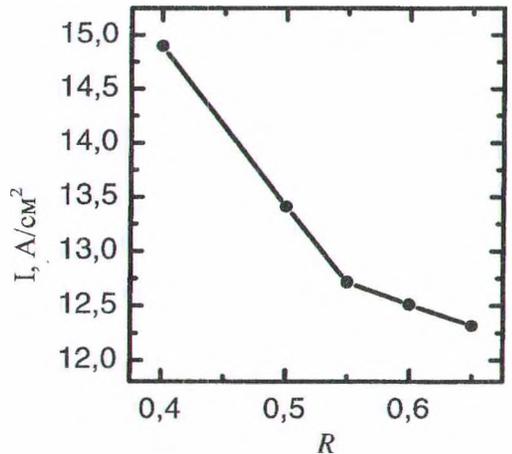


Рис. 5. Зависимость плотности тока разряда от коэффициента высоты барьера «граничного» слоя

На рис. 6 показана плотность распределения частиц для системы размером  $32 \times 32$  узлов при температурах  $t = 0.95$  и  $t = 1.5$ .

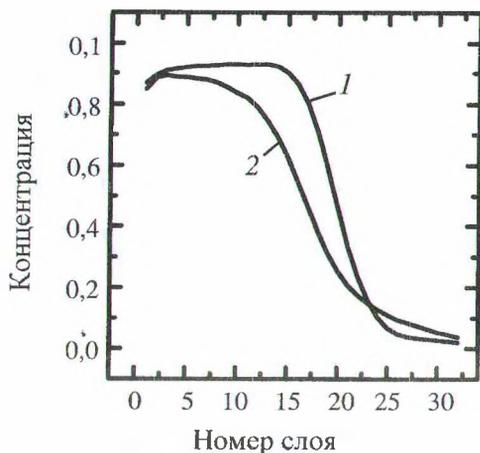


Рис. 6. Плотность распределения частиц  
1 –  $t = 0.95$ , 2 –  $t = 1.5$

При температуре ниже критической (кривая 1) отчетливо наблюдается наличие переходного слоя, и при умеренных токах разряда, определяемых коэффициентом граничного барьера  $R$ , участки системы до и после переходного слоя находятся в условиях, близких к квазиравновесным, чего нельзя сказать о поведении системы при температурах, значительно превосходящих критическую (кривая 2). Следует также отметить, что ширина переходного слоя как функция температуры остается практически постоянной при температурах ниже критической.

Как показано в работе [5], при постоянном числе частиц в системе структурные характеристики переходного слоя сильно зависят от размера решетки вследствие его искривления. Вместе с тем в данной работе ширина переходного слоя мало зависит от размера моделируемой системы. Таким образом, можно сде-

лать вывод, что поток частиц из плотной фазы и разреженную в значительной мере стабилизирует переходной слой.

**Заключение.** Анализ результатов моделирования процесса разряда интеркаляционного источника тока показал, что в рассматриваемом диапазоне измерения параметров плотность тока разряда практически линейно растет с увеличением температуры системы. С ростом размера моделируемой решетки плотность тока линейно уменьшается. Кроме этого, с увеличением сопротивления внешней цепи (увеличением коэффициента высоты барьера «граничного» слоя) величина плотности тока быстро уменьшается и стремится к величине тока короткозамкнутой цепи.

Следует также отметить, что при температурах системы, которые ниже критической, отчетливо наблюдается наличие переходного слоя, чего нельзя сказать о системах при температурах, значительно превосходящих критическую.

В дальнейших работах планируется исследование интеркаляционных систем большего размера, а также трехмерных систем.

## Литература

1. New trends in intercalation compounds for energy storage / Julien C., Pereira-Ramos J.P. and Momchilov A. – eds. – London: Kluwer, 2002.
2. Lee Jong-Won and Pyun Su-II. // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50, no. 9. – P. 1777.
3. Han B.C., Van der Ven A., Morgan D. and Ceder G. // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49, no. 26. – P. 4691.
4. Bokun G.S., Groda Ya. G., Belov V.V. et al. // *Euro. Phys. Journ. B*. – 2000. – V. 15, no. 2. – P. 297.
5. Ласовский Р.Н., Вихренко В.С. // *Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информ.* – 2003. – Вып. XI. – С. 78.