

УДК 531.19

Р. Н. Ласовский, Д. В. Гапанюк

Белорусский государственный технологический университет

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ТОКОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ**

Модифицированная система уравнений Нернста – Планка – Пуассона применяется для описания распределения электрического потенциала, напряженности электрического поля и заряда по пространству твердого электролита при стационарном переносе заряда. Свободная энергия рассматривается как функционал поля плотности и используется его разложение в ряд до квадратичных по градиенту слагаемых, вследствие чего выражение для химического потенциала дополняется градиентным слагаемым, и в уравнениях переноса появляется градиентная составляющая, вносящая определяющий вклад в области существования двойного слоя. Сформулирована система трех дифференциальных уравнений четвертого порядка для задачи о контакте трех твердотельных фаз и получено ее аналитическое решение, описывающее немонотонное распределение заряда. Для определения постоянных интегрирования используются условия сшивки, заключающиеся в требовании непрерывности функции, ее первой, второй и третьей производных на границах областей. Несмотря на наличие трех областей, распределения потенциала и заряда являются гладкими функциями ввиду принятых условий сшивки. Следует отметить, что полученное решение записывается сразу во всей области твердого электролита без его искусственного деления на отдельные зоны.

Ключевые слова: электропроводящая керамика, уравнения Нернста – Планка – Пуассона, химический потенциал, электропроводность, коэффициент диффузии, плотность заряда.

R. N. Lasovsky, D. V. Gapanjuk

Belarusian State Technological University

**SIMULATION OF ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS
OF ELECTROCONDUCTING CERAMICS**

The modified system of Nernst – Planck – Poisson equations is used to describe the distribution of electric potential, electric field and space charge of the solid electrolyte under a stationary charge transfer. The free energy is considered as the density field functional and its series decomposition up to quadratic in the gradient terms is used, resulting in the expression for the chemical potential that is complemented by a gradient term. The gradient component appears in the transport equations, making a decisive contribution to the area of a double layer. A system of three fourth-order differential equations for the problem of the contact of three solid phases is formulated, and its analytic solution describing nonmonotonic distribution of charge is obtained. To determine the constants of integration the cross-linking conditions requiring continuity of the electric field, its first, second and third derivatives on the boundary are used. Despite the presence of the three areas, the potential distribution and the charge density are smooth functions due to the conditions adopted by the cross-linking. It should be noted that the solution obtained is recorded in the entire region of the solid electrolyte without artificial division into separate zones.

Key words: conductive ceramics, Nernst – Planck – Poisson equations, chemical potential, electrical conductivity, diffusion coefficient, charge density.

Введение. В настоящее время наблюдается значительный интерес к области энергетики, связанной с твердотельными химическими источниками тока [1, 2]. Это обусловлено возросшей потребностью в портативных источниках электрической энергии различного назначения. Отмечается динамичное развитие рынка батарей для нужд мобильных устройств [3, 4].

В современных литиевых батареях в основном применяются жидкие полимерные материалы. Переход к твердым электролитам позволит повысить экологичность и безопасность источников энергии. Важной задачей

является теоретическое описание равновесного распределения и движения ионов в таких системах.

Одним из подходов считается решение системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона (НПП), позволяющее устанавливать механизмы электропереноса в различных случаях, опираясь на методы электрохимического импеданса, и исследовать кинетические характеристики электрохимических систем при различных термодинамических условиях в широком диапазоне характеристических частот или характерных масштабов времени.

Ранее рассматривались варианты решения линеаризованных уравнений. В соответствии с ними суммарный поток частиц в среде определяется градиентом электрохимического потенциала и состоит из двух составляющих, порождаемых движущими силами, пропорциональными градиентам электрического потенциала и концентрации числа частиц. Этот подход оказался успешным при анализе миграции частиц в пределах одной фазы и при малой неоднородности распределения плотности в системе.

В данной работе рассмотрен вариант модификации уравнений НПП [5, 6] для описания распределения заряда по пространству твердого электролита при стационарном переносе заряда. При этом химический потенциал рассматривается не как функция, а как функционал поля плотности. Вследствие этого в уравнениях переноса появляется градиентная составляющая, вносящая определяющий вклад в области существования двойного слоя.

Система определяющих уравнений.

Рассмотрим процесс стационарного переноса заряда в электрохимической среде при условии суммарной электронейтральности среды. При этом полагаем, что исследуется фрагмент среды, моделирующий токопроводящую керамику, состоящую из трех областей: приэлектродная, объемная фаза и межзеренная.

Неравновесное состояние среды описывается электрохимическим потенциалом [6]:

$$\mu(x) = \mu_{\text{ch}} + q\varphi + \alpha \frac{\partial^2 \delta\rho}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где μ_{ch} – химический потенциал; q – заряд частицы; φ – электрический потенциал; α – параметр взаимодействия; $\delta\rho$ – отклонение плотности заряда от равновесного значения.

Рассматривается случай одномерной неоднородной вариации плотности $\delta\rho$, возникающей в среде под действием внешней разности потенциалов $2\Delta\varphi$, приложенной к электродам, расположенным на расстоянии $2L$ друг от друга вдоль оси x . Ширину межфазной области примем равной $2l$, а начало координат выберем по центру этой области. В условиях стационарности, учитывая симметрию, можно утверждать, что распределение потенциала и плотности заряда вдоль оси x антисимметрично.

Для получения плотности распределения заряда выразим электрохимический потенциал через отклонение плотности:

$$\mu_{\text{ch}}(x) = \mu_{\text{eq}} + \gamma\delta\rho(x) \quad (2)$$

и используем уравнение Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\varepsilon} \delta\rho(x), \quad (3)$$

где μ_{eq} – значение химического потенциала, соответствующее выбранному равновесному состоянию среды; $\gamma = \partial\mu_{\text{eq}} / \partial\rho$ – термодинамический фактор; ε – диэлектрическая проницаемость среды.

Соотношения (1)–(3) позволяют записать вариацию электрохимического потенциала в форме

$$\delta\mu(x) = -\frac{\alpha\varepsilon}{q} \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} + q\varphi - \frac{\gamma\varepsilon}{q} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Уравнение для плотности тока имеет вид

$$J = -qD \frac{\partial}{\partial x} \delta\mu, \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии.

При стационарных условиях ($J = \text{const}$) соотношение (5) после интегрирования по x с учетом выражения (4) приобретает вид

$$\frac{Jx}{qD} = \frac{\alpha\varepsilon}{q} \varphi^{(4)} + \frac{\gamma\varepsilon}{q} \varphi^{(2)} - q\varphi + A, \quad (6)$$

где A – постоянная, учитывающая граничные условия на левой границе участка (ось x предполагается направленной вправо, при этом рассматривается область $x > 0$, поскольку распределение потенциала электрического поля считается антисимметричным), а верхний индекс при φ указывает порядок производной по пространственной переменной.

Из уравнения (6) следует, что φ удовлетворяет неоднородному линейному дифференциальному уравнению со специальной правой частью, которое для трех участков запишется в виде системы трех уравнений в стандартной форме:

$$\varphi^{(4)} + a_1\varphi^{(2)} + b_1\varphi = d_1x, \quad x \leq l, \quad (7)$$

$$\varphi^{(4)} + a_2\varphi^{(2)} + b_2\varphi = d_1l + d_2(x-l), \quad x > l, \quad (8)$$

$$\varphi^{(4)} + a_2\varphi^{(2)} + b_2\varphi = d_1l + d_2(L-l), \quad x \geq L, \quad (9)$$

где

$$a_1 = \frac{\gamma_1}{\alpha_1} < 0; \quad b_1 = -\frac{q^2}{\alpha_1\varepsilon_1} > 0, \quad (10)$$

$$a_2 = \frac{\gamma_2}{\alpha_2} < 0; \quad b_2 = -\frac{q^2}{\alpha_2\varepsilon_2} > 0, \quad (11)$$

$$d_1 = \frac{J}{D_1\alpha_1\varepsilon_1}, \quad d_2 = \frac{J}{D_2\alpha_2\varepsilon_2}. \quad (12)$$

Индексы 1 и 2 обозначают номер участка в порядке следования уравнений (7)–(9), при-

чем параметры среды предполагаются одинаковыми для участков 2 и 3. Правые части этих уравнений сформированы определением константы A последовательным интегрированием левой части исходного уравнения (6) при условии, что $\delta\mu(0) = 0$:

$$A_1 = 0 \quad \text{для} \quad 0 \leq x < l, \quad (13)$$

$$A_2 = \frac{Jl}{qD_1} \quad \text{для} \quad l \leq x < L, \quad (14)$$

$$A_3 = \frac{Jl}{qD_1} + \frac{J(L-l)}{qD_2} \quad \text{для} \quad x \geq L. \quad (15)$$

Кроме того, в системе уравнений (7)–(9) учтено, что ток протекает между электродами, и, следовательно, на третьем участке ток равен нулю.

Ввиду характера правой части и граничных условий уравнение (7) должно удовлетворять следующему условию симметрии:

$$\varphi(x) = -\varphi(-x). \quad (16)$$

Корни характеристических уравнений (значения величин a и b выбираются согласно уравнениям (10) с параметрами, соответствующими рассматриваемому участку):

$$k_{1,2}^2 = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b} > 0 \quad \text{при} \quad -\alpha < \frac{\gamma^2 \varepsilon}{4q^2}. \quad (17)$$

Следовательно, с учетом свойства симметрии (16) решение уравнения (7) должно содержать лишь нечетные функции координаты x :

$$\varphi_1(x) = C_1 \text{sh}(k_1 x) + C_2 \text{sh}(k_2 x) + \frac{d_1}{b_1} x. \quad (18)$$

В объемной области решение уравнения (8) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi_2(x) = & C_3 e^{-k_3(x-l)} + C_4 e^{k_3(x-l)} + C_5 e^{-k_4(x-l)} + \\ & + C_6 e^{k_4(x-l)} + \frac{d_1 l}{b_1} + \frac{d_2(x-l)}{b_2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Также с учетом ограниченности потенциала на бесконечности решение уравнения (9) записывается в виде

$$\begin{aligned} \varphi_3(x) = & C_7 e^{-k_3(x-L)} + C_8 e^{-k_4(x-L)} + \\ & + \frac{d_1 l}{b_2} + \frac{d_2(L-l)}{b_2}. \end{aligned} \quad (20)$$

Для определения постоянных интегрирования C_j ($j = 1, \dots, 8$) используются условия сшивки, заключающиеся в требовании непре-

рывности функции, ее первой, второй и третьей производных на границах областей, что дает 8 условий для 8 коэффициентов.

Решение в явном виде достаточно громоздкое и здесь не приводится, а конкретные вычисления выполнены в программном пакете Mathcad.

В результате распределения потенциала φ , напряженности поля E , плотности заряда ρ выражаются зависимостями

$$\varphi(x) = \begin{cases} \varphi_1(x) & \text{при} \quad 0 \leq x \leq l, \\ \varphi_2(x) & \text{при} \quad l < x \leq L, \\ \varphi_3(x) & \text{при} \quad x > L, \end{cases} \quad (21)$$

$$E(x) = \frac{d\varphi}{dx}, \quad \rho(x) = \frac{d^2\varphi}{dx^2}. \quad (22)$$

Функции (21) и (22) описывают распределение электрических характеристик при перетекании постоянного тока из точки $x = -L$ в точку $x = L$.

Результаты вычислений и их анализ.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости электрического потенциала, напряженности электрического поля и плотности заряда от координаты, полученные по формулам (21) и (22) при $k_1 = 0,1$, $k_2 = 0,3$, $k_3 = 0,5$, $k_4 = 0,6$, $d_1 = 0,5$, $b_1 = b_2 = 2$, $d_2 = 0,3d_1$, с различной шириной межфазной области.

На рисунках приведена лишь область $x > 0$, поскольку распределение потенциала электрического поля и заряда антисимметрично, а напряженности поля симметрично по пространственной координате.

Графики указанных зависимостей показывают, что, несмотря на наличие трех областей, распределения потенциала и заряда являются гладкими функциями ввиду принятых условий сшивки.

Следует также отметить немонотонный характер изменения плотности заряда в каждой из фаз при приближении к границе, их разделяющей (появление «крыльев»).

Как и следовало ожидать, ширина межфазной прослойки не влияет на ширину «крыльев» распределения заряда (которая определяется волновыми числами k_j) или быстроту изменения характеристик электрического поля по длине системы, а меняет лишь их местоположение, если только «крылья» не перекрываются. При этом напряженность поля имеет четко выраженные горизонтальные участки в областях нулевого заряда.

Локальные плотности заряда отличаются от нуля на границах участков вследствие скачков электрофизических характеристик среды либо присутствия электродов.

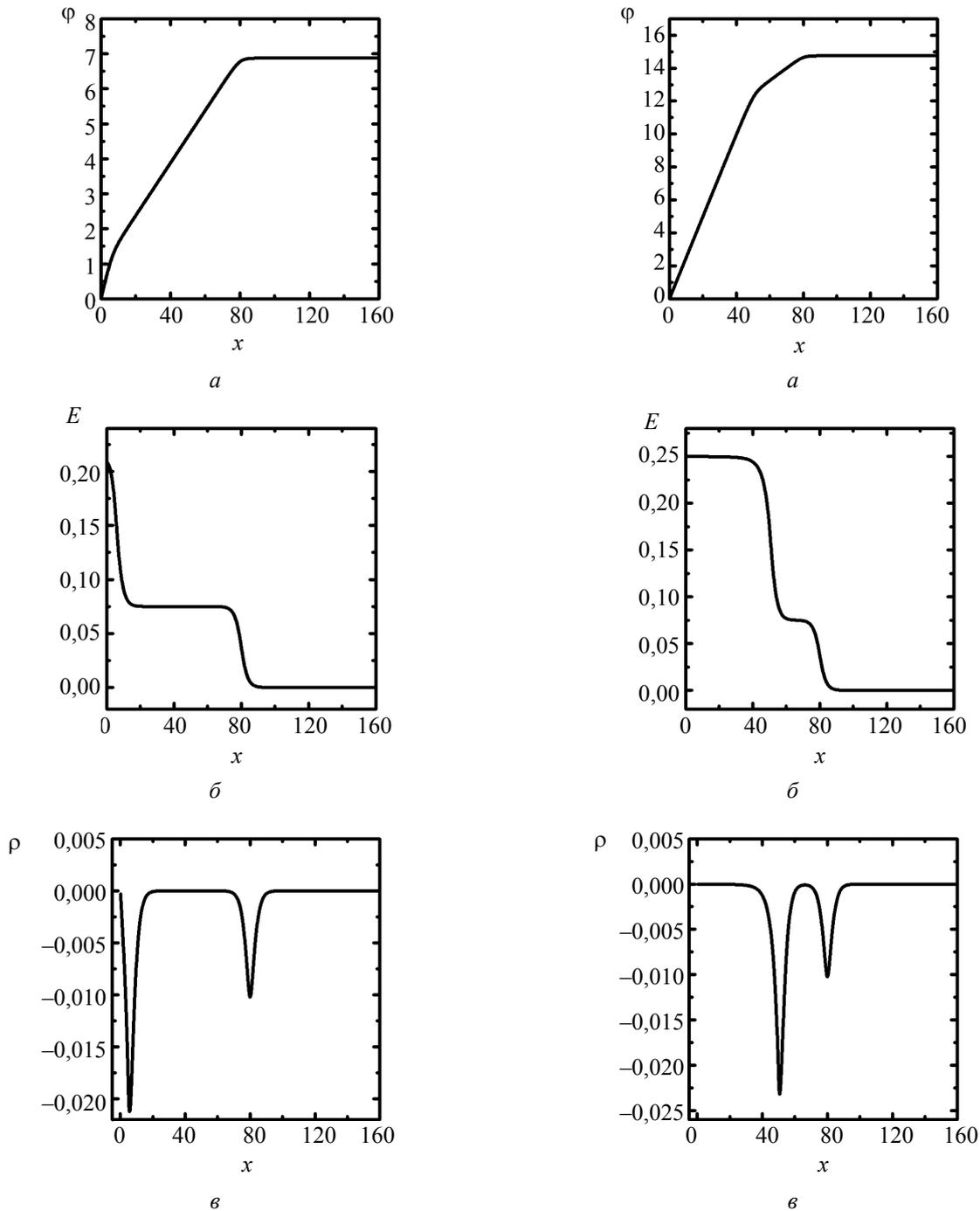


Рис. 1. Зависимости электрического потенциала φ (а), напряженности электрического поля E (б) и плотности заряда ρ (в) от координаты при $l = 5$ и $L = 80$

Рис. 2. Зависимости электрического потенциала φ (а), напряженности электрического поля E (б) и плотности заряда ρ (в) от координаты при $l = 50$ и $L = 80$

В целом система остается электронейтральной, поскольку в области межзеренной прослойки формируется двойной электрический слой, причем при достаточной ширине слоя положительная и отрицательная части заряда пространственно разделены (рис. 2), тогда как при малой ширине (по сравнению с обратными величинами волновых чисел k_1 и k_2) они образуют компактный двойной слой.

Заключение. Выполнен анализ распределения плотности заряда в неоднородных многофазных системах, которыми являются керамические ионные проводники. В таких системах изменение распределения плотности заряда в каждой из фаз при приближении к границе, их разделяющей, должно быть немонотонным. Однако изучение решений линейаризованной системы уравнений (НПП) при

стационарных условиях показало, что они носят монотонный характер и, следовательно, эта система неприменима для описания выше-названных систем.

Разработан вариант модификации уравнений НПП, устраняющий отмеченный недостаток. В результате в уравнениях переноса появляется градиентная составляющая, вносящая определяющий вклад в области межфазных слоев.

Сформулирована система трех дифференциальных уравнений четвертого порядка

для задачи о контакте трех твердотельных фаз и получено ее аналитическое решение, описывающее немонотонное распределение заряда.

Следует отметить, что полученное решение записывается сразу во всей области твердого электролита без его искусственного деления на отдельные зоны (приэлектродная область, область объема зерна, прослойка между зернами и т. п.) и четко отражает наличие неоднородностей в системе.

Литература

1. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries // *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 652–657.
2. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry / E. J. Berg [et al.] // *Journ. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, no. 14. P. A2468–A2475.
3. The Industry Review 2013. URL: <http://fuelcelltoday.com/analysis/industry-review/2013/the-industry-review-2013> (date of access: 27.09.2015).
4. Tarascon J.-M. Key challenges in future Li-battery research // *Phil. Trans. Royal Soc. A.* 2010. Vol. 368. P. 3227–3241.
5. Бокун Г. С. Асимптотическое решение уравнений Нернста – Планка – Пуассона для ионного кристалла // *Труды БГТУ*. 2014. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 32–34.
6. Бокун Г. С., Вихренко В. С. Химический потенциал в форме функционала плотности для описания импеданса электрохимической системы // *Труды БГТУ*. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 43–47.

References

1. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*, 2008, vol. 451, pp. 652–657.
2. Berg E. J., Villevieille C., Streich D., Trabesinger S., Novák P. Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry. *Journ. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 14, pp. A2468–A2475.
3. The Industry Review 2013. Available at: <http://fuelcelltoday.com/analysis/industry-review/2013/the-industry-review-2013> (accessed 27.09.2015).
4. Tarascon J.-M. Key challenges in future Li-battery research. *Phil. Trans. Royal Soc. A.*, 2010, vol. 368, pp. 3227–3241.
5. Bokun G. S. Asymptotic solution of the Nernst – Planck – Poisson equation for the ionic crystal. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 32–34 (In Russian).
6. Bokun G. S., Vihrenko V. S. Chemical potential in the form of density functional for description of inhomogeneous electrochemical system. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 43–47 (In Russian).

Информация об авторах

Ласовский Руслан Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lasovsky@tut.by

Гапанюк Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gapdm@mail.ru

Information about the authors

Lasovsky Ruslan Nikolaevich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lasovsky@tut.by

Gapanjuk Dmitry Vladimirovich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gapdm@mail.ru

Поступила 10.03.2016