

## ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

The model for obtaining the particle distribution profile at battery discharging is described. Diffusion coefficient and distribution functions are investigated.

## Введение

В качестве систем, способных аккумулировать электрическую энергию, широко используются интеркаляционные соединения (например, литийсодержащие оксиды металлов) [1–4]. Изучение процесса разряда интеркаляционных систем представляет интерес ввиду возможности использования полученных результатов для усовершенствования применяемых устройств: повышения емкости, увеличения количества циклов перезарядки без ухудшения характеристик и т. п. Одним из наиболее важных параметров для понимания физико-химических основ процесса является распределение частиц интеркалянта по глубине системы.

В работе [5] рассматривалось моделирование разряда интеркаляционного источника тока в рамках решеточной модели. В процессе моделирования по описанному в этой работе алгоритму решетка заполнялась частицами интеркалянта до высокой концентрации ( $c \approx 0,92$ ), соответствующей равновесному значению конденсированной фазы. В результате моделирование требовало больших затрат машинного времени.

В данной работе предлагается модифицированная модель, позволяющая получить профиль плотности (распределение концентрации частиц по глубине системы), практически совпадающий с профилем, полученным в работе [5]. Преимущество предлагаемой модели состоит в том, что средняя концентрация на решетке оказывается на порядок ниже ( $c = 0,05 \pm 0,1$ ), это приводит к значительному сокращению времени моделирования, и возможностью изучить явление более детально.

## Алгоритм моделирования

Рассматривается прямоугольная решеточная система с притяжением ближайших соседей, состоящая из трех частей: буфер с «высокой» концентрацией, буфер с «низкой» концентрацией и исследуемая ячейка (рис. 1).

Начальное заполнение решетки производилось случайным образом. Концентрация частиц в буфере с «высокой» концентрацией была на 1% выше, чем в исследуемой ячейке, а в буфере с «низкой» концентрацией – на 1% ниже. В дальнейшем концентрации в буферах с «высо-

кой» и «низкой» концентрациями поддерживались не ниже или не выше начальной, соответственно. Для этого частицы добавлялись в буфер или изымались из него по мере необходимости.

Кроме того, взаимодействие частиц в буфере с «высокой» концентрацией составляло 10% от взаимодействия в исследуемой ячейке. Это позволяло сформировать в исследуемой ячейке слой, концентрация в котором была близка к равновесной.

Для уменьшения влияния граничных эффектов, обусловленных малым размером моделируемой системы, на верхнюю и нижнюю стороны рассматриваемой решетки наложены периодические граничные условия. Помимо этого, вероятность найти соседа слева для буфера с «высокой» концентрацией и справа для буфера с «низкой» концентрацией принимались равными концентрациям частиц в этих областях.

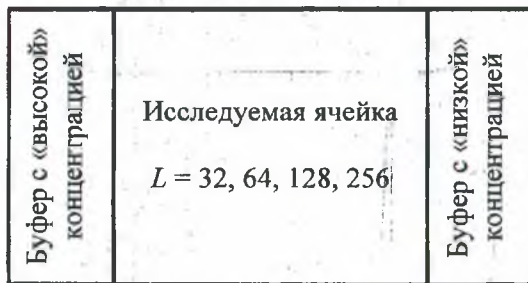


Рис. 1. Исследуемая модель

Моделирование состояло в том, что случайно выбирались: 1) узел, пока не находился занятый частицей; 2) направление прыжка частицы в один из четырех ближайших узлов. Если этот соседний узел был не занят, подсчитывалась вероятность перехода частицы из занятого узла в свободный:

$$P = \exp(-\beta J_c z), \quad (1)$$

где  $\beta = 1/k_B T$  – обратная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $J_c = J/k_B T_c$ ;  $J$  – параметр взаимодействия между ближайшими соседями;  $T_c$  – критическая температура;  $z$  – число ближайших соседей выбранного узла. Эта вероятность сопоставлялась со случайной величиной  $X$ , равномерно распределенной на интервале  $[0,1]$ , и в случае  $P \geq X$  перескок частицы принимался, а в случае  $P < X$  – отбрасывался.

Повторение процедуры перескока количество раз, равное числу частиц в системе, формирует один Монте-Карло шаг (МКШ). Усреднение результатов моделирования производилось по ансамблю, состоящему из 1000 систем с 200 000 МКШ.

### Результаты моделирования

В результате моделирования был получен профиль распределения частиц для исследуемой системы шириной 16 ячеек и глубиной 256, показанный на рис. 2. В отличие от моделирования разряда источника тока в полученном профиле можно выделить лишь две области: разреженную и «переходную». Однако этого достаточно, т.к. изучение конденсированной фазы не вызывает интереса, поскольку профиль распределения частиц в ней представляет собой горизонтальную прямую [5].

Коэффициент диффузии в разреженной области определялся законом Фика:

$$J = -D_{ch} \nabla c, \quad (2)$$

где  $J$  – поток частиц;  $D_{ch}$  – химический коэффициент диффузии;  $\nabla c$  – градиент концентрации.

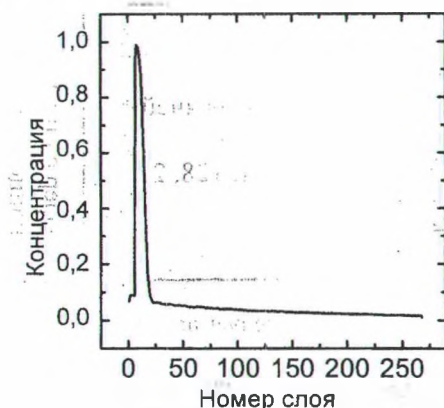


Рис. 2. Распределение плотности частиц интеркалянта для системы 256×16

Поток частиц определялся как количество частиц, перешедших из исследуемой ячейки в буфер с «низкой» концентрацией в единицу времени (за один Монте-Карло шаг), отнесенный к ширине системы.

Для вычисления градиента концентрации в разреженной области распределение плотности аппроксимировалось экспоненциальной функцией (рис. 3), после чего бралась производная концентрации по пространственной координате.

Распределение плотности с хорошей степенью точности соответствует зависимости

$$c = 0,00934 + 0,06189 \exp\left(-\frac{x}{133,5807}\right), \quad (3)$$

где  $x$  – пространственная координата (в нашем случае номер слоя).

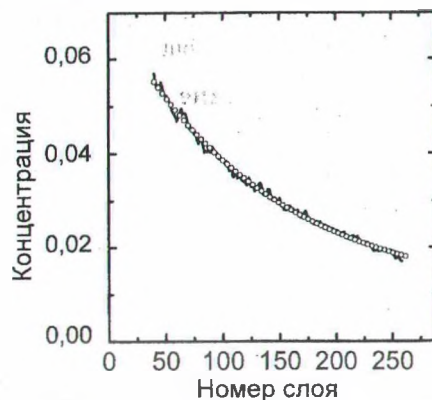


Рис. 3. Распределение плотности частиц в разреженной области (светлыми кружками показана экспоненциальная аппроксимация)

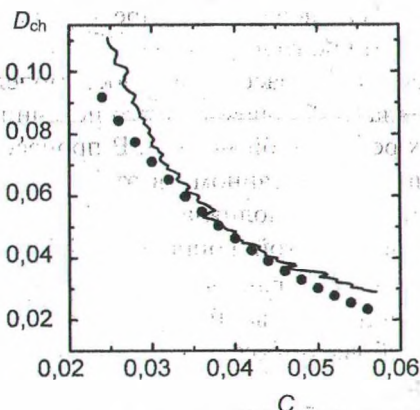


Рис. 4. Зависимость химического коэффициента диффузии от концентрации. Сплошная линия – коэффициент, вычисленный по формуле (2), кружочки – по формуле Жданова

На рис. 4 проведено сравнение полученного коэффициента диффузии с коэффициентом, вычисленным по формуле Жданова:

$$D_{ch} = D_0 \chi \frac{\exp(\beta\mu)}{c} F(0,0), \quad (4)$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии Ленгмюровского (невзаимодействующего) газа;  $\mu$  – химический потенциал;  $\chi = \beta(\partial\mu/\partial \ln c)$  – термодинамический фактор;  $c$  – решеточная концентрация;  $F(0,0)$  – вероятность двум соседним узлам быть вакантными.

Результаты, полученные для химического коэффициента диффузии по формуле (2), находятся в хорошем согласии с теоретическими данными (формула Жданова).

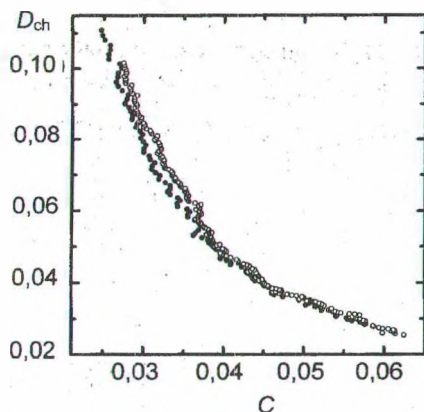


Рис. 5. Зависимость химического коэффициента диффузии от концентрации. Темные кружочки – результаты для системы  $256 \times 64$ , светлые кружочки –  $128 \times 32$

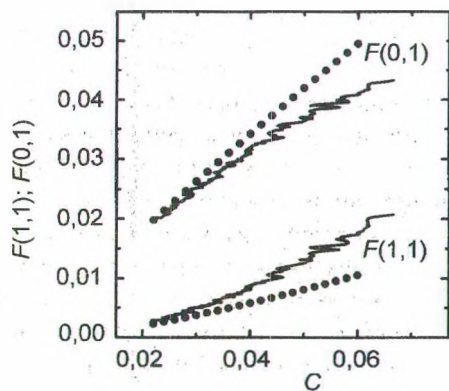


Рис. 6. Зависимость функций распределения от концентрации. Кружками показаны результаты ССДП

Кроме того, стоит отметить, что поведение химического коэффициента диффузии практически не зависит от размера моделируемой системы (рис. 5). Это говорит о стабильности профиля распределения частиц в разреженной области.

Представляет интерес моделирование функций распределения  $F(1,1)$  и  $F(0,1)$ , определяющих вероятность найти занятыми два ближайших узла и один занятым, а другой свободным, соответственно. Результаты моделирования

были сопоставлены с теоретическими данными (рис. 6), полученными с помощью самосогласованного диаграммного приближения (ССДП) [6–7].

Из рис. 6 видно, различия между результатами невелики и увеличиваются с ростом концентрации. Незначительное различие можно объяснить тем, что ССДП не учитывает неравновесности системы, рассматриваемой при моделировании.

### Заключение

Анализ результатов моделирования описанной в данной работе системы показал, что она вполне пригодна для изучения профиля распределения частиц интеркалянта, получаемого при моделировании разряда батареи.

Кроме того, диффузионные характеристики разреженной области близки к теоретическим равновесным характеристикам.

### Литература

1. Lee Jong-Won and Pyun Su-II. // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50, N 9. – P. 1777.
2. Han B. C., Van der Ven A., Morgan D. and Ceder G. // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49, N 26. – P. 4691.
3. Vlachos D. G. et al. // *Phys. Rev. Letters*. – 2000. – V. 85, N 18. – P. 3898–3901.
4. Lam R. et al. // *Journ. of Chem. Phys.* – 2001. – V. 115, N 24. – P. 11 278–11 288.
5. Ласовский Р. Н. Моделирование по методу Монте-Карло разряда источника тока // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информатики. – 2005. – Вып. XIII. – С. 49–52.
6. Bokun G. S., Groda Ya. G., Belov V. V. // *Euro. Phys. Journ. B*. – 2000. – V. 15, N 2. – P. 297.
7. Грода Я. Г., Ласовский Р. Н. Диффузия газа в двухуровневой решеточной системе // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук и информатики. – 2005. – Вып. XIII. – С. 44–48.
8. New trends in intercalation compounds for energy storage / Julien C., Pereira-Ramos J. P. and Momchilov A. – eds. – London: Kluwer, 2002.