

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 59–75

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 59–75

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-59-75>, EDN: UYAMCU

Научная статья

УДК 544.643+544.651

## ВЕРОЯТНОСТНЫЕ МОДЕЛИ ЁМКОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТОКОВЫХ НАГРУЗОК

А. В. Ушаков<sup>✉</sup>, К. С. Рыбаков, А. В. Хрыкина, И. М. Гамаюнова

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83*

**Ушаков Арсений Владимирович**, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, [arsenivushakov@ya.ru](mailto:arsenivushakov@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

**Рыбаков Кирилл Сергеевич**, ассистент кафедры физической химии Института химии, [rybakov-ks@ya.ru](mailto:rybakov-ks@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

**Хрыкина Анна Валериевна**, аспирант, ассистент кафедры физической химии Института химии, [khryckina2015@ya.ru](mailto:khryckina2015@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

**Гамаюнова Ирина Михайловна**, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, [gamay-irina@ya.ru](mailto:gamay-irina@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6958-6711>

**Аннотация.** Предлагается подход к построению математических моделей токовой зависимости ёмкости электродных материалов. Подход предполагает анализ вероятностей свершения благоприятных и неблагоприятных событий на элементах электрических эквивалентных схем, которыми можно моделировать электрод. Предложено несколько вероятностных моделей, соответствующих разным комбинациям конденсатора, элемента Варбурга, элемента постоянной фазы в электрической схеме. В качестве примеров иллюстрируется обоснование конкретных моделей для описания экспериментальных токовых зависимостей ёмкости композитных электродов на основе  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  или  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с углеродным наноматериалом. Подход позволяет аппроксимировать такие зависимости для широкого диапазона токовых нагрузок – от 0.1 до 50 С.

**Ключевые слова:** литий-ионный аккумулятор, Li-ion, моделирование ёмкости, уравнение Пейкертта, вероятность, фосфат ванадия-лития, титанат лития

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10091).

**Для цитирования:** Ушаков А. В., Рыбаков К. С., Хрыкина А. В., Гамаюнова И. М. Вероятностные модели ёмкости электродного материала в широком диапазоне токовых нагрузок // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 2. С. 59–75. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-59-75>, EDN: UYAMCU

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Probabilistic models of the capacity of the electrode material in a wide range of current loads

A. V. Ushakov<sup>✉</sup>, K. S. Rybakov, A. V. Khrykina, I. M. Gamayunova

*Saratov State University*

*83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia*

**Arseni V. Ushakov**, [arsenivushakov@ya.ru](mailto:arsenivushakov@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

**Kirill S. Rybakov**, [rybakov-ks@ya.ru](mailto:rybakov-ks@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

**Anna V. Khrykina**, [khryckina2015@ya.ru](mailto:khryckina2015@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

**Irina M. Gamayunova**, [gamay-irina@ya.ru](mailto:gamay-irina@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6958-6711>

**Abstract.** An approach for constructing mathematical models of the current dependence of the capacity of electrode materials is proposed. The approach involves analyzing the probabilities of favorable and unfavorable events occurring on the elements of electrical equivalent circuits that can be used to model the electrode. Several probabilistic models that correspond to different combinations of a capacitor, a Warburg element and a constant phase element in an electrical circuit are proposed. As an example, the validation of specific models to describe the experimental current dependences of the capacity of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  or  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  based composite electrodes with carbon nanomaterial is shown. The approach allows approximating such dependencies for a wide range of current loads – from 0.1 to 50 C.

**Keywords:** Li-ion battery, capacity modeling, Peukert's law, probability, lithium vanadium phosphate, lithium titanate

**Acknowledgments.** The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10091)

**For citation:** Ushakov A. V., Rybakov K. S., Khrykina A. V., Gamayunova I. M. Probabilistic models of the capacity of the electrode material in a wide range of current loads. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 59–75 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-59-75>, EDN: UYAMCU

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из особенностей химических источников тока следует считать существенную зависимость их электроёмкости от скорости заряда или разряда. Высокая скорость заряда и разряда критична для ряда применений [1].

Работа химического источника тока как электрохимической системы сопровождается переносом заряда через границы между проводником ионов и проводником электронов (фарадеевскими реакциями), через другие границы проводников и вдоль поверхности раздела фаз, а также переносом ионов или электронов внутри каждого проводника соответственно направлению электрического тока и знаку заряда заряженной частицы. Перенос заряда через границу проводников ионов и электронов часто сопровождается последовательными с ним химическими и фазовыми превращениями, а также физическими явлениями [2, 3].

В ряде случаев преобладающим является перераспределение носителей заряда вблизи межфазных границ без переноса заряда через саму границу (двойной электрический слой; почти на 100% отвечает за электроёмкость суперконденсаторов) [4].

Снижение ёмкости (а равно и полноты протекания процесса) с возрастанием токовой нагрузки связано с ограниченной скоро-

стью стадий процесса, протекающего в химическом источнике тока [2]. Каждой стадии можно отнести своё характеристичное время её протекания. Иногда в последовательной череде стадий можно выделить самую медленную, с самым большим характеристичным временем, которая будет лимитирующей, т. е. определять скорость всего процесса [5].

Моделирование зависимости ёмкости наиболее востребованных сегодня литий-ионных аккумуляторов от скорости (тока) заряда или разряда в широком их диапазоне представляет значительный интерес.

Наиболее известная эмпирическая модель Пейкerta (W. Peukert), часто применяемая в моделировании зависимости ёмкости  $Q$  свинцово-кислотного аккумулятора от тока разряда  $I$ , является двухпараметрической [6]:

$$Q = Q_0 / I^\alpha.$$

В этой модели показатель  $\alpha$  лишён строгого физического смысла, но характеризует наклон зависимости  $Q$  от  $I$  в логарифмических координатах, а  $Q_0$  соответствует ёмкости при единичном токе в выбранных единицах измерения (для соответствия размерности предполагается, что значение тока всегда поделено на единицу измерения).

Модель Пейккерта хорошо аппроксимирует токовую зависимость ёмкости и литий-ионных аккумуляторов в нешироком диапазоне токов. В случае расширенного диапазона токов удобно аппроксимировать отдельные участки зависимости вплоть до характерного резкого спада [7]. Интересным является обобщение уравнения Пейккерта, предложенное авторами [8]:

$$Q = \frac{Q_0}{\operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{\alpha}\right)} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\frac{I}{I_k} - 1}{\alpha}\right).$$

Это уравнение подкреплено статистическим и электрохимическим смыслом.  $Q_0$  – максимальная ёмкость аккумулятора;  $I_k$  – ток, при котором ёмкость аккумулятора в  $\left(\operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{\alpha}\right)\right)$  раз меньше, чем  $Q_0$ . Кроме этого,  $\alpha$  и  $I_k$  чётко связаны со статистическими параметрами распределения по переменной  $I$  – её математическим ожиданием и дисперсией.

Классическая модель М. Doyle и J. Newman [9] предполагает значительную роль стадий диффузии ионов лития в жидком электролите, заполняющем поры электрода, и в твёрдой фазе активного материала, а также омического сопротивления. В зависимости от того, характеристичное время какой стадии значительно преобладает, можно применять одну из трёх простых моделей, которые соответствуют ограниченной диффузии в фазе раствора, ограниченной диффузии в твёрдой фазе или ограниченной скорости собственно электрохимической реакции. Если характеристичные времена стадий близки, простые модели уже не применимы. Для коммерческих цилиндрических литий-ионных аккумуляторов М. J. Lain и E. Kendrick [10] показывают преобладание именно этих лимитирующих стадий при воздействии импульсов высокой мощности, при том, что анод также покрывается литием.

С. Neubner с соавторами предполагают лимитирующую роль для диффузии ионов лития в порах электродного композита [11, 12] и применяют термин «diffusion-limited

C-rate» (DLC) для обозначения граничной скорости заряда или разряда, выше которой наблюдается резкое снижение электроёмкости. Авторы учитывают несколько возможных факторов, влияющих не столько на электроёмкость активного материала, сколько на электроёмкость всего электродного композита, включающего связующую и электропроводящую добавки, токоотвод и электролит, заполняющий поры композита. В работе [13] рассматриваются преимущества и недостатки физических и полупырических моделей для моделирования ограничений в поведении электродных материалов.

Экспериментально D. Parikh с соавторами [14, 15] устанавливают корреляцию массовой нагрузки, пористости и скорости заряда с удельной ёмкостью электродного материала. F. Wang и M. Tang [16] предлагают простую модель для прогнозирования скоростных характеристик аккумуляторов, в которых ограничивающим фактором при зарядке (разрядке) является ионный транспорт в электролите. При этом учитывается, что электродный материал может как характеризоваться двухфазным механизмом интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития ( $\text{LiFePO}_4$ ), так и нет (NMC). К. S. Mayilvahanan с соавторами уделяют детальное внимание тому, как извилистость пор сказывается на поведении электродного материала [17].

Нужно понимать, что любая стадия процесса в химическом источнике тока имеет свою специфику. Наиболее полный перечень особенностей, ограничивающих скорость заряда и разряда, рассматривают авторы обзора [18], предлагая подробные требования к материалам, обеспечивающим быструю зарядку. Диффузия ионов лития в активном материале является основным фактором, ограничивающим скорость заряда. В случае анодных материалов, если диффузия становится недостаточно быстрой, размер частиц становится важным фактором в обеспечении быстрого заряда. Для активных материалов с сильной анизотро-

пией диффузии, таких как слоистые соединения, морфология частиц становится ещё одним важным фактором. Это приводит к требованиям особой микроструктуры электрода с низкими коэффициентами извилистости и оптимизированной пористостью, уравнивающим как электронную, так и ионную проводимость. Для катода наблюдается несколько иное поведение. В случае катодных материалов на скорость процесса сильнее всего оказывают влияние изменение коэффициентов химической диффузии  $\text{Li}^+$  и их кристаллическая структура, а также фазовые изменения [18, 19]. Перенос в объёме жидкого электролита играет менее важную роль, но существенен для анода. Кроме того, представляет интерес совместимость электролита с активными материалами, поскольку деградация происходит как на анодной, так и на катодной стороне [18, 20].

При больших токах и развитой поверхности активных материалов или добавок существенным оказывается влияние ёмкости двойного электрического слоя. Применение соответствующих моделей (например, приведенных А. Kornyshev в [21]) особенно актуально для характеристики поведения электродов суперконденсаторов.

Обращают на себя внимание модели, представляющие собой уравнения, в которых в зависимости от лимитирующей стадии меняется значение одного из параметров. Например, авторами [22, 23] предлагается аналитическая модель, в соответствии с которой снижение ёмкости источника тока в сравнении с предельной максимальной ёмкостью пропорционально

$$(R\tau)^n \left(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}\right),$$

где  $R$  – ток, нормированный на реализованную ёмкость;  $\tau$  и  $n$  – соответственно характеристичное время стадии и показатель, зависящий от типа лимитирующей стадии. Данная модель привлекает своей универсальностью, и авторы развивают её в этой работе.

## 1. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Адаптируем формулу, предлагаемую в [23], к виду:

$$Q = Q_0 \left[1 - (R\tau)^n \left(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}\right)\right]. \quad (1)$$

Её можно интерпретировать так: ёмкость  $Q$ , реализуемая за время  $\frac{1}{R}$ , равна предельной ёмкости  $Q_0$ , умноженной на вероятность  $P = \left[1 - (R\tau)^n \left(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}\right)\right]$  осуществления электрохимического процесса, ответственного за накопление или отдачу ёмкости. Тогда вычитаемое  $\left[(R\tau)^n \left(1 - e^{-(R\tau)^{-n}}\right)\right]$  имеет смысл вероятности *неосуществления* процесса ( $\bar{P} = 1 - P$ ) из-за ограниченной скорости одной лимитирующей стадии [24]. Роль лимитирующей стадии при этом определяется характеристичным периодом (временем)  $\tau$  и показателем  $n$ . Например, принято, что в случае лимитирующей диффузионной стадии при фарадеевских процессах с электродными материалами в аккумуляторах,  $n = 0.5$ , характеристическое время –  $\tau_{dif}$ . В случае лимитирующей стадии заряда двойного электрического слоя в материалах суперконденсаторов  $n = 1$ , характеристическое время –  $\tau_{el}$  [23].

Проведём развитие этой модели на случай, когда нельзя выявить одну лимитирующую стадию, применяя свойства вероятностей.

Случаи с различными комбинациями стадий диффузии и заряда или разряда двойного электрического слоя сведены в табл. 1. Кроме этого, можем допустить параметр  $n$  также переменным, сделав его подобным параметру элемента постоянной фазы ( $CPE$ ) в моделях эквивалентных схем при интерпретации данных спектроскопии электрохимического импеданса. Соответствующие случаи представлены в табл. 2.

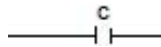
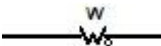
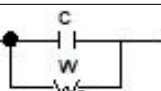

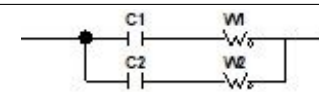
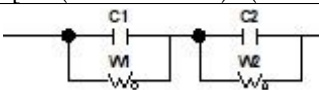
### 1.1. Параллельные стадии процесса

Если допустить, что в электроде накопление заряда возможно за счёт  $N$  параллельных процессов, то вероятность *неосуществления* целого процесса будет опреде-

Таблица 1 / Table 1

Соответствие распределения стадий моделируемого процесса, фрагментов эквивалентных схем и вероятностных моделей зависимости ёмкости от тока, нормированного на реализованную ёмкость

Correspondence of the distribution of stages of the simulated process, fragments of the equivalent circuits and the probabilistic models of the capacity dependence on the current normalized to the realized capacity

Обозначение модели Model identification	Эквивалентная схема* и вероятностная модель зависимости ёмкости от тока Equivalent circuit* and probabilistic model of capacity dependence on the current	Вероятности Probabilities
C	 $Q = Q_0 \cdot P_{el}$	$\bar{P}_{el} = (R\tau_{el}) \left(1 - e^{-(R\tau_{el})^{-1}}\right)$ $P_{el} = 1 - \bar{P}_{el}$ $\bar{P}_{dif} = (R\tau_{dif})^{0.5} \left(1 - e^{-(R\tau_{dif})^{-0.5}}\right)$ $P_{dif} = 1 - \bar{P}_{dif}$
W	 $Q = Q_0 \cdot P_{dif}$	
$C_p W_p$	 $Q = Q_0 [1 - \bar{P}_{dif} \cdot \bar{P}_{el}]$	
$C_s W_s$	 $Q = Q_0 \cdot P_{el} \cdot P_{dif}$	
$2p(C_s W_s)$	 $Q = Q_0 \cdot [1 - (1 - P_{el1} \cdot P_{dif1}) \cdot (1 - P_{el2} \cdot P_{dif2})]$	
$2s(C_p W_p)$	 $Q = Q_0 \cdot (1 - \bar{P}_{el1} \cdot \bar{P}_{dif1}) \cdot (1 - \bar{P}_{el2} \cdot \bar{P}_{dif2})$	


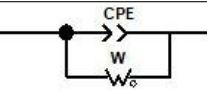
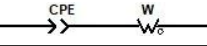
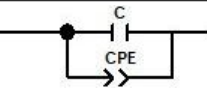
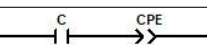
Примечание. \* C – конденсатор,  $W_o$  – элемент Варбурга.

Note. \* C – capacitor,  $W_o$  – Warburg element.

Таблица 2 / Table 2

Соответствие распределения стадий моделируемого процесса, фрагментов эквивалентных схем с элементом постоянной фазы и вероятностных моделей зависимости ёмкости от тока, нормированного на реализованную ёмкость

Correspondence of the distribution of stages of the simulated process, fragments of the equivalent circuits with the constant phase element and probabilistic models of the capacity dependence on the current normalized to the realized capacity

Обозначение модели Model identification	Эквивалентная схема* Equivalent scheme*	Вероятностная модель зависимости ёмкости от тока Probabilistic model of capacity dependence on the current	Вероятности Probabilities
CPE		$Q = Q_0 \cdot P_{CPE}$	$\bar{P}_{CPE} = (R\tau_{CPE})^{nCPE} \left(1 - e^{-(R\tau_{CPE})^{-nCPE}}\right)$ $P_{CPE} = 1 - \bar{P}_{CPE}$ $\bar{P}_{el}, P_{el}, \bar{P}_{dif}, P_{dif}$ – see Table 1
$CPE_p W_p$		$Q = Q_0 [1 - \bar{P}_{dif} \cdot \bar{P}_{CPE}]$	
$CPE_s W_s$		$Q = Q_0 \cdot P_{CPE} \cdot P_{dif}$	
$C_p CPE_p$		$Q = Q_0 [1 - \bar{P}_{CPE} \cdot \bar{P}_{el}]$	
$C_s CPE_s$		$Q = Q_0 \cdot P_{el} \cdot P_{CPE}$	

Примечание. \*CPE – элемент постоянной фазы, C – конденсатор,  $W_o$  – элемент Варбурга.

Note. \*CPE – constant phase element, C – capacitor,  $W_o$  – Warburg element.

латься произведением вероятностей *неосуществления* каждой из параллельных компонент процесса, поэтому формула удельной ёмкости электродного материала, реализуемой за данное время, также может быть составлена путём анализа вероятностей событий [24]:

$$Q = Q_0 \left[ 1 - \prod_{i=1}^N \bar{P}_i \right], \quad (2)$$

где  $\bar{P}_i = (R\tau_i)^{n_i} (1 - e^{-(R\tau_i)^{-n_i}})$  – вероятность *неосуществления*  $i$ -той стадии с характеристическими параметрами  $\tau_i$  и  $n_i$ .

Для случая смешанного влияния диффузии и заряжения конденсатора в их параллельном сопряжении получим выражение

$$Q = Q_0 [1 - \bar{P}_{dif} \cdot \bar{P}_{el}], \quad (3)$$

где  $\bar{P}_{dif} = (R\tau_{dif})^{0.5} (1 - e^{-(R\tau_{dif})^{-0.5}})$ ,  $\bar{P}_{el} = (R\tau_{el}) (1 - e^{-(R\tau_{el})^{-1}})$ .

Такая модель, предполагающая поток носителей заряда *параллельно* через конденсатор (модель плотного двойного электрического слоя) и элемент с распределёнными параметрами (элемент Варбурга – модель диффузионной стадии, ограничивающей скорость фарадеевского процесса), может рассматриваться аналогичной применению одного из фрагментов эквивалентных схем при анализе электрохимического импеданса, в котором упомянутые элементы параллельно соединяются в электрической цепи [25].

В табл. 1 эта модель обозначена как « $C_p W_p$ ».

### 1.2. Последовательные стадии процесса

Если полагать, что в электроде накопление заряда возможно за счёт *последовательности* из  $N$  этапов, вероятность *осуществления* целого процесса будет определяться произведением вероятностей *осуществления* каждой из последовательных компонент процесса, поэтому формула удельной

ёмкости электродного материала, реализуемой за данное время, при анализе вероятностей событий [24] примет вид:

$$Q = Q_0 \cdot \prod_{i=1}^N P_i,$$

где  $P_i = [1 - (R\tau_i)^{n_i} (1 - e^{-(R\tau_i)^{-n_i}})]$  – вероятность успешного *осуществления*  $i$ -той стадии с характеристическими параметрами  $\tau_i$  и  $n_i$ .

Если двумя последовательными компонентами полагать заряд или разряд двойного электрического слоя и диффузию ионов, то влияние этих компонент будет учитываться выражением

$$Q = Q_0 \cdot P_{el} \cdot P_{dif}, \quad (4)$$

где  $P_{dif} = 1 - (R\tau_{dif})^{0.5} (1 - e^{-(R\tau_{dif})^{-0.5}})$ ,  $P_{el} = 1 - (R\tau_{el}) (1 - e^{-(R\tau_{el})^{-1}})$ .

Такая модель может рассматриваться аналогичной фрагменту эквивалентной схемы электрической цепи, в котором конденсатор и элемент Варбурга связаны последовательно [25].

В табл. 1 эта модель обозначена как « $C_s W_s$ ».

### 1.3. Смешанные последовательно-параллельные комбинации стадий процесса

Если допускать, что процесс представляет собой сложную совокупность стадий, связанных друг с другом и параллельно, и последовательно, мы также вправе применить математический аппарат теории вероятностей для моделирования процесса, поэтапно выделяя более простые комбинации событий.

Во всяком случае, ёмкость электродного материала определяется следующей формулой:

$$Q = Q_0 \cdot P, \quad (5)$$

где  $P$  – вероятность успешного осуществления всего процесса, зависящая от вероятностей успешного осуществления или неосуществления отдельных стадий или блоков этих стадий.

При построении математической вероятностной модели учитываем, что сумма вероятностей любого благоприятного и соответствующего ему противоположного событий равна 1.

При последовательной череде  $N$  стадий благоприятный исход для всего блока стадий возможен только при успешном совершении каждой из них. Вероятность благоприятного события для всего блока определяется произведением вероятностей  $P_i$  благоприятного события для каждой  $i$ -той стадии:

$$P_s = \prod_{i=1}^N P_i.$$

При параллельной совокупности  $N$  стадий благоприятный исход для всего блока возможен, когда хотя бы одна из стадий прошла успешно. Это равнозначно событию, противоположному неблагоприятному, когда каждая из стадий завершится неблагоприятно. Поэтому вероятность благоприятного события для блока параллельных стадий удобно представить через вероятности неблагоприятного исхода каждой из  $i$ -той стадии:

$$P_p = 1 - \bar{P}_p = 1 - \prod_{i=1}^N \bar{P}_i.$$

**Пример 1.3.1.** Допускаем, что процесс может быть смоделирован двумя *параллельными* блоками 1 и 2, каждый из которых включает *последовательные* диффузию и заряд конденсатора. Иллюстрация абстрактной эквивалентной схемы приведена в табл. 1, случай « $2p(C_s W_s)$ ». Тогда получаем цепочку тождеств:

$$\begin{aligned} P &= P_{p\ 1,2} = 1 - \bar{P}_{p\ 1,2} = 1 - \bar{P}_1 \cdot \bar{P}_2 = \\ &= 1 - (1 - P_1) \cdot (1 - P_2) = \\ &= 1 - (1 - P_{el1} \cdot P_{dif1}) \cdot (1 - P_{el2} \cdot P_{dif2}). \end{aligned}$$

Итоговая модель зависимости ёмкости для такой комбинации стадий имеет вид:

$$Q = Q_0 \cdot \left[ 1 - (1 - P_{el1} \cdot P_{dif1}) \cdot (1 - P_{el2} \cdot P_{dif2}) \right],$$

$$\begin{aligned} \text{где } P_{difi} &= 1 - (R\tau_{difi})^{0.5} \left( 1 - e^{-(R\tau_{difi})^{-0.5}} \right), \\ P_{eli} &= 1 - (R\tau_{eli}) \left( 1 - e^{-(R\tau_{eli})^{-1}} \right). \end{aligned}$$

Получаем пятипараметровую модель, параметрами являются  $Q_0$  и характеристическое время для каждой из четырех стадий.

**Пример 1.3.2.** Процесс моделируется двумя *последовательными* блоками 1 и 2, каждый из которых включает *параллельные* диффузию и заряд конденсатора. Иллюстрация абстрактной эквивалентной схемы приведена в табл. 1, случай « $2s(C_p W_p)$ ». Запишем цепочку тождеств с вероятностями событий:

$$\begin{aligned} P &= P_{s\ 1,2} = P_1 \cdot P_2 = (1 - \bar{P}_1) \cdot (1 - \bar{P}_2) = \\ &= (1 - \bar{P}_{el1} \cdot \bar{P}_{dif1}) \cdot (1 - \bar{P}_{el2} \cdot \bar{P}_{dif2}). \end{aligned}$$

Итоговая модель зависимости ёмкости для такой комбинации стадий имеет вид:

$$Q = Q_0 \cdot (1 - \bar{P}_{el1} \cdot \bar{P}_{dif1}) \cdot (1 - \bar{P}_{el2} \cdot \bar{P}_{dif2}),$$

$$\text{где } \bar{P}_{difi} = (R\tau_{difi})^{0.5} \left( 1 - e^{-(R\tau_{difi})^{-0.5}} \right),$$

$$\bar{P}_{eli} = 1 - (R\tau_{eli}) \left( 1 - e^{-(R\tau_{eli})^{-1}} \right).$$

Также получаем пятипараметровую модель, параметрами являются  $Q_0$  и характеристическое время для каждой из четырех стадий.

#### 1.4. Учёт возможного несовершенства двойного электрического слоя или нелинейности диффузии

Поведение двойного электрического слоя может отличаться от поведения обычного конденсатора, если его обкладки не идеально гладки или если соответствующий слой неоднороден в распределении активных электрохимических центров по толщине, по составу. В аналогичном случае следует ожидать и отклонение от строгой линейности диффузии ионов. В интерпретации данных спектроскопии электрохимического импеданса в таких случаях используют элемент постоянной фазы ( $CPE$ ) [25]. Это соответствует тому, что в наших вероятностных моделях показатель  $n$  принят переменным, а не фиксированным на конкретном значении. В таком случае этот переменный параметр может принять любое значение, но чёткий физический смысл для  $CPE$  будет только в четырёх случаях:

- а) если  $n_{CPE} = 1$ , то CPE – обычный конденсатор;
- б) если  $n_{CPE} = 0.5$ , то CPE – элемент Варбурга;
- в) если  $n_{CPE} = 0$ , то CPE – активное сопротивление;
- г) если  $n_{CPE} = -1$ , то CPE – индуктивность.

Построение вероятностной модели ёмкости электродного материала при учёте заряжения CPE вместо диффузии ионов или заряжения конденсатора осуществляется аналогично тому, как это сделано в пп. 1.1–1.3. Избранные модели приводятся в табл. 2.

### 1.5. Дополнительное замечание

В приводимых выше формулах  $R$  – скорость заряда или разряда, выражаемая отношением тока к реализованной ёмкости:  $R = \frac{I}{Q}$  [20]. Часто при испытаниях электродных материалов задаётся ток, нормированный на теоретическую ёмкость. В таком случае значения  $R$ , которые необходимо принять в моделировании, отличаются от тех значений, которые задаются экспериментатором. Для пересчёта необходимо воспользоваться соотношением

$$R = \frac{I}{Q} = \frac{Q_{theor}}{Q} \cdot C,$$

где  $Q_{theor}$  – теоретическая ёмкость электродного материала или ёмкость, принятая за номинальную;  $Q$  – практически реализованная ёмкость электродного материала при токе, нормированном на теоретическую ёмкость,

$$C = \frac{I}{Q_{theor}}.$$

## 2. АПРОБАЦИЯ ВЕРОЯТНОСТНЫХ МОДЕЛЕЙ

### 2.1. Методика эксперимента

Для получения данных о зависимости удельной ёмкости электродного материала от тока заряда или разряда проводили гальваностатическое циклирование при 30°C с применением одноканального потенциостата Р-45Х (Элинс, Россия) в фикси-

рованном для данного вида материала диапазоне потенциалов разными токами, нормированными на теоретическую ёмкость. Для электродов на основе  $Li_3V_2(PO_4)_3$  или  $Li_4Ti_5O_{12}$  применяли диапазон потенциалов от 3 до 4.6 В или от 1 до 2.5 В относительно литиевого электрода соответственно.

Применялись трёхэлектродные ячейки с рабочим электродом на основе композита  $Li_3V_2(PO_4)_3$  или  $Li_4Ti_5O_{12}$  с углеродным наноматериалом и с литиевыми электродами – вспомогательным и сравнения. В качестве электролита применялся 0.67 М раствор  $LiClO_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (соотношение 7:3 по объёму) (АО «Литий-элемент», Россия). Электролит в тестируемых ячейках был в избытке. Сборка электрохимических ячеек осуществлялась в перчаточном боксе в атмосфере аргона высокой чистоты (ООО «Праксайр Волгоград», Россия), высушенного с применением  $P_2O_5$  и насыщенного парами используемого электролита.

Рабочие электроды представляли собой композит из  $Li_3V_2(PO_4)_3$  или  $Li_4Ti_5O_{12}$  с углеродными нанотрубками и связующим (PVDF, поливинилиденфторид; Solef®), закреплённый на одной стороне алюминиевой подложки. Соотношение компонентов по массе – 80:10:10 соответственно. Уровень нанесения составлял от 4.0 до 4.5 мг  $Li_3V_2(PO_4)_3$  или  $Li_4Ti_5O_{12}$  на 1 см<sup>2</sup>.

Изготовление рабочего электрода включало гомогенизацию суспензии порошков в растворе PVDF в N-метилпирролидоне (хч, АО «ЭКОС-1», Россия), нанесение на алюминиевую подложку толщиной 0.40 мм, сушку в вакуумном шкафу при температуре стенок не более 110°C в течение не менее 12 ч, прокат заготовки на вальцах В-6П (ООО «Юмо», Россия) с зазором 0.15–0.30 мм.

Синтез материалов  $Li_3V_2(PO_4)_3$  и  $Li_4Ti_5O_{12}$  осуществляли по ранее описанным методикам [20]. В качестве углеродного наноматериала использовали углерод наноструктурированный активированный «Арт-



нано» марки НСУ «С», модифицированный диметилформамидом (ООО «Перспективные исследования и технологии», Республика Беларусь).

## 2.2. Результаты и их обсуждение

В табл. 3–5 представляем экспериментальные данные, результаты анализа в соответствии с избранными моделями по табл. 1, 2 и расчётные данные. Рис. 1–3 иллюстрируют экспериментальные зависимости удельной ёмкости от удельных токов разряда и модельные кривые, соответствующие традиционной модели Пейкерта и разным вероятностным моделям.

В соответствии с табл. 3 и рис. 1 для электродов на основе  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  наблюдаем, что зависимость удельной ёмкости от тока разряда при малом (0.2 C) токе заряда хорошо аппроксимируется двухпараметровой моделью  $C$ . Вариация третьего параметра, реализованная в модели  $CPE$ , не приводит к значимому улучшению согласия. Вариация трёх параметров в  $C_s W_s$  приводит к модели, для которой сумма квадратов отклонений расчётных значений от экспериментальных несколько снижается (с 4.9 до 4.4 (мА·ч/г)<sup>2</sup>). Вариация четырёх параметров в модели типа  $C_s CPE_s$  приводит к ещё более хорошему согласию с экспериментальными данными, однако к модели следует относиться с осторожностью: значение  $Q_0 = 324$  мА·ч/г, к которому должна стремиться ёмкость при малых токах, выше теоретического.

Другие модели при аппроксимации экспериментальных данных дают либо меньшее согласие ( $W$ ,  $C_p W_p$ ,  $CPE_s W_s$ ), либо из-за незначимости нового параметра возвращают нас к уже рассмотренным моделям ( $CPE_p W_p$ ,  $C_p CPE_p$ ). С учётом вышесказанного токовую зависимость удельной ёмкости электродов на основе  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  при одинаковом малом (0.2 C) токе заряда мы можем уверенно аппроксимировать моделями  $C$ ,  $CPE$ ,  $C_s W_s$ .

Случай, проиллюстрированный табл. 3 и рис. 1, является сравнительно простым – удельная разрядная ёмкость в широком диа-

пазоне токов разряда меняется мало (для тока, нормированного на теоретическую ёмкость, при его увеличении в 250 раз фактическая ёмкость уменьшается примерно в 1.5 раза).

При рассмотрении поведения того же материала в условиях симметричного по току заряда и разряда наблюдаем более резкое снижение фактической разрядной ёмкости при росте тока разряда (табл. 4, рис. 2). Ни одна из двухпараметровых моделей ( $C$  или  $W$ ) не даёт удовлетворительного согласия рассчитываемой и экспериментальной зависимости. Из трёхпараметровых ( $CPE$ ,  $C_p W_p$  или  $C_s W_s$ ) лучше показывает себя  $C_s W_s$ . Среди четырёхпараметровых выделяется модель  $C_s CPE_s$ , однако, подобно тому, как было в предыдущем примере, мы сталкиваемся с сильно завышенной предельной удельной ёмкостью (760 мА·ч/г). На рис. 2, *e* видим, что модельная кривая имеет необоснованную экспериментальными данными кривизну в области больших токов. Поэтому при имеющихся экспериментальных данных отдаем предпочтение модели  $C_s W_s$ .

В случае с электродами на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в условиях симметричного по току заряда и разряда (табл. 5, рис. 3) подобный анализ приводит нас к предпочтительным моделям  $CPE_p W_p$  и  $C_p CPE_p$ .

Допускаем, что на основе различий в аппроксимирующих моделях можно высказать суждение о том, как перераспределяются роли лимитирующих стадий электродного процесса для разных случаев, но этот вопрос остается открытым.

## 2.3. Апробация за пределами данной статьи

В п. 2.2 адаптируем вероятностные модели к описанию эмпирического поведения электродного материала без учёта его морфологии. Соответствие с электрохимически эквивалентными схемами позволяет допустить, что такой же подход может быть развит и для аппроксимации зависимостей ёмкости химических источников тока также

Таблица 3 / Table 3

Параметры вероятностных моделей, аппроксимирующих экспериментальные зависимости удельной ёмкости  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  от тока разряда, результаты оценки ёмкости и суммы квадратов разностей. Ток заряда 0.2 С

The parameters of the probabilistic models approximating experimental dependences of the specific capacity of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  on discharge current, the results of estimation of the capacity and the sum of squares of differences. The charge current is 0.2 С

Model type (Table 1, 2)	C	W	CPE	$C_p W_p$	$C_s W_s$	$CPE_p W_p$	$CPE_s W_s$	$C_p CPE_p$	$C_s CPE_s$
Model parameters	119.10	125.32	119.16	125.32	119.53	119.16	117.54	119.12	324.46
$Q_0, \text{mA}\cdot\text{h/g}$	-	0.00113	-	0.00113	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$[4.0 \cdot 10^7]$	$[4.8 \cdot 10^{-16}]$	-	-
$\tau_{diff}, \text{h}$	0.00319	-	-	$[3.78 \cdot 10^5]$	0.00302	-	-	4.38	0.0373
$\tau_{el}, \text{h}$	-	-	0.991	-	-	0.992	1.47	0.991	0.0034
$n_{CPE}$	-	-	0.00316	-	-	0.00316	0.00449	0.00316	1.090
$\tau_{CPE}, \text{h}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Experimental Data ( $Q_{theor} = 197.26 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ) Calculation Data

$I$ to $Q_{theor}, 1/\text{h}$	$Q, \text{mA}\cdot\text{h/g}$	$R = I$ to $Q, 1/\text{h}$	$Q_{calc}, \text{mA}\cdot\text{h/g}$							
0.2	119.5	0.330	118.97	122.90	119.02	122.90	119.26	119.02	117.53	119.54
0.5	119.7	0.824	118.79	121.49	118.83	121.49	118.99	118.83	117.51	119.09
0.7	119.0	1.161	118.66	120.78	118.70	120.78	118.83	118.70	117.49	118.86
1	118.8	1.661	118.47	119.88	118.50	119.88	118.59	118.50	117.46	118.58
2	117.1	3.37	117.82	117.58	117.84	117.58	117.83	117.84	117.30	117.74
5	114.8	8.59	115.84	112.95	115.82	112.95	115.68	115.82	116.56	115.55
7	113.6	12.2	114.49	110.61	114.45	110.61	114.26	114.45	115.91	114.14
10	112.2	17.6	112.43	107.64	112.37	107.64	112.14	112.37	114.74	112.05
20	106.1	37.2	104.99	99.78	104.89	99.78	104.68	104.89	109.10	104.66
50	72.4	136	72.55	79.92	72.61	79.92	72.76	72.61	67.75	72.82
The sum of squares of differences $\Sigma(Q - Q_{calc})^2$			4.9	149.6	4.9	149.6	4.4	4.9	57.8	3.9

Примечание. Значения статистически незначимых параметров приведены в квадратных скобках.  
 Note. Values of the statistically insignificant parameters are given in square brackets.

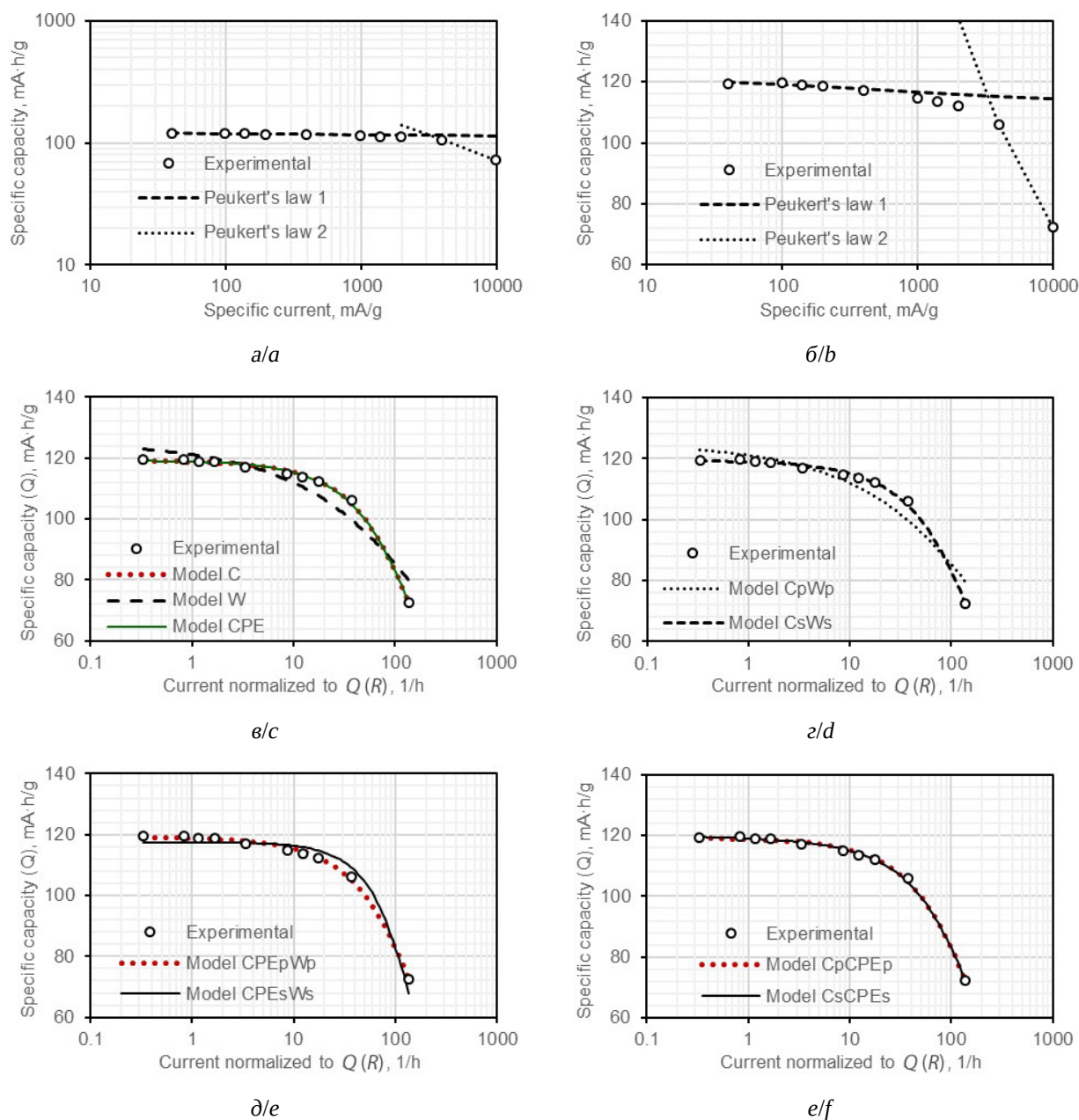


Рис. 1. Результаты аппроксимации экспериментальной зависимости удельной ёмкости электродного материала  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  от тока разряда разными моделями (ток заряда 0.2 C): а, б – представление экспериментальных данных в логарифмических и полулогарифмических координатах с иллюстрацией участков, к которым можно применить модель Пейкерта; в, г, д, е – иллюстрация применимости вероятностных моделей в соответствии с табл. 1–3, а именно: в – моделей C, W, CPE; г – моделей  $C_pW_p$  и  $C_sW_s$ ; д – моделей  $CPE_pW_p$  и  $CPE_sW_s$ ; е – моделей  $C_pCPE_p$  и  $C_sCPE_s$

Fig. 1. The results of approximation of experimental dependence of the specific capacity of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  electrode material on the discharge current by different models (the charge current is 0.2 C): a, b – presentation of the experimental data in logarithmic and semi-logarithmic coordinates, illustrating the areas to which the Peukert's law can be applied; c, d, e, f – Illustration of applicability of the probabilistic models according to Tables 1–3 (c – C, W, CPE models; d –  $C_pW_p$  and  $C_sW_s$  models; e –  $CPE_pW_p$  and  $CPE_sW_s$  models; f –  $C_pCPE_p$  and  $C_sCPE_s$  models)

Таблица 4 / Table 4

Параметры вероятностных моделей, аппроксимирующих экспериментальные зависимости удельной ёмкости  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  от тока разряда, результаты оценки ёмкости и суммы квадратов разностей. Ток заряда равен току разряда

The parameters of the probabilistic models approximating experimental dependences of the specific capacity of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  on the discharge current, the results of estimation of the capacity and the sum of squares of differences. The charge current is the same as the discharge current

Model type (Table 1, 2)	C	W	CPE	$C_p W_p$	$C_s W_s$	$CPE_p W_p$	$CPE_s W_s$	$C_p CPE_p$	$C_s CPE_s$
Model parameters	118.51	126.51	123.89	125.48	125.77	123.89	123.57	123.41	759.60
$Q_0, \text{mA}\cdot\text{h/g}$	–	0.00316	–	0.00303	0.00277	$[1.5\cdot 10^9]$	$[4.8\cdot 10^{-16}]$	–	–
$\tau_{diff}, \text{h}$	0.0077	–	–	4.09	0.00023	–	–	4.38	0.00346
$\tau_{el}, \text{h}$	–	–	0.590	–	–	0.590	0.621	0.585	0.0479
$n_{CPE}$	–	–	0.00399	–	–	0.00399	0.00449	0.00387	$[3.6\cdot 10^9]$
$\tau_{CPE}, \text{h}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Experimental Data ( $Q_{theor} = 197.26 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ) Calculation Data

$I$ to $Q_{theor}, 1/\text{h}$	$Q, \text{mA}\cdot\text{h/g}$	$R = I$ to $Q, 1/\text{h}$	$Q_{calc}, \text{mA}\cdot\text{h/g}$								
0.1	129.4	0.152	118.37	123.74	122.32	124.14	123.18	122.32	122.22	122.58	128.03
0.2	123.7	0.319	118.22	122.50	121.46	122.75	122.03	121.46	121.44	121.66	124.02
0.5	118.5	0.833	117.75	120.03	119.61	120.01	119.71	119.61	119.72	119.65	118.86
0.7	115.8	1.192	117.42	118.75	118.60	118.66	118.51	118.60	118.75	118.58	116.91
1	114.1	1.729	116.93	117.17	117.31	117.00	117.03	117.31	117.51	117.23	114.85
2	110.0	3.59	115.24	113.05	113.77	112.83	113.15	113.77	114.03	113.62	110.60
5	104.5	9.44	109.90	104.74	106.00	104.57	105.26	106.00	106.20	105.84	103.91
7	101.6	13.6	106.11	100.52	101.77	100.41	101.20	101.77	101.85	101.64	100.77
10	97.9	20.2	100.16	95.21	96.22	95.18	96.06	96.22	96.07	96.14	96.71
20	82.9	47.6	77.95	81.20	80.65	81.35	82.13	80.65	79.65	80.76	83.71
50	0.77	12809	0.60	9.45	5.89	9.55	1.51	5.89	4.87	6.08	0.88
The sum of squares of differences $\sum (Q - Q_{calc})^2$			271.2	150.4	126.0	144.2	74.6	126.0	129.2	121.0	7.3

Примечание. Значения статистически незначимых параметров приведены в квадратных скобках.  
 Note. Values of the statistically insignificant parameters are given in square brackets.

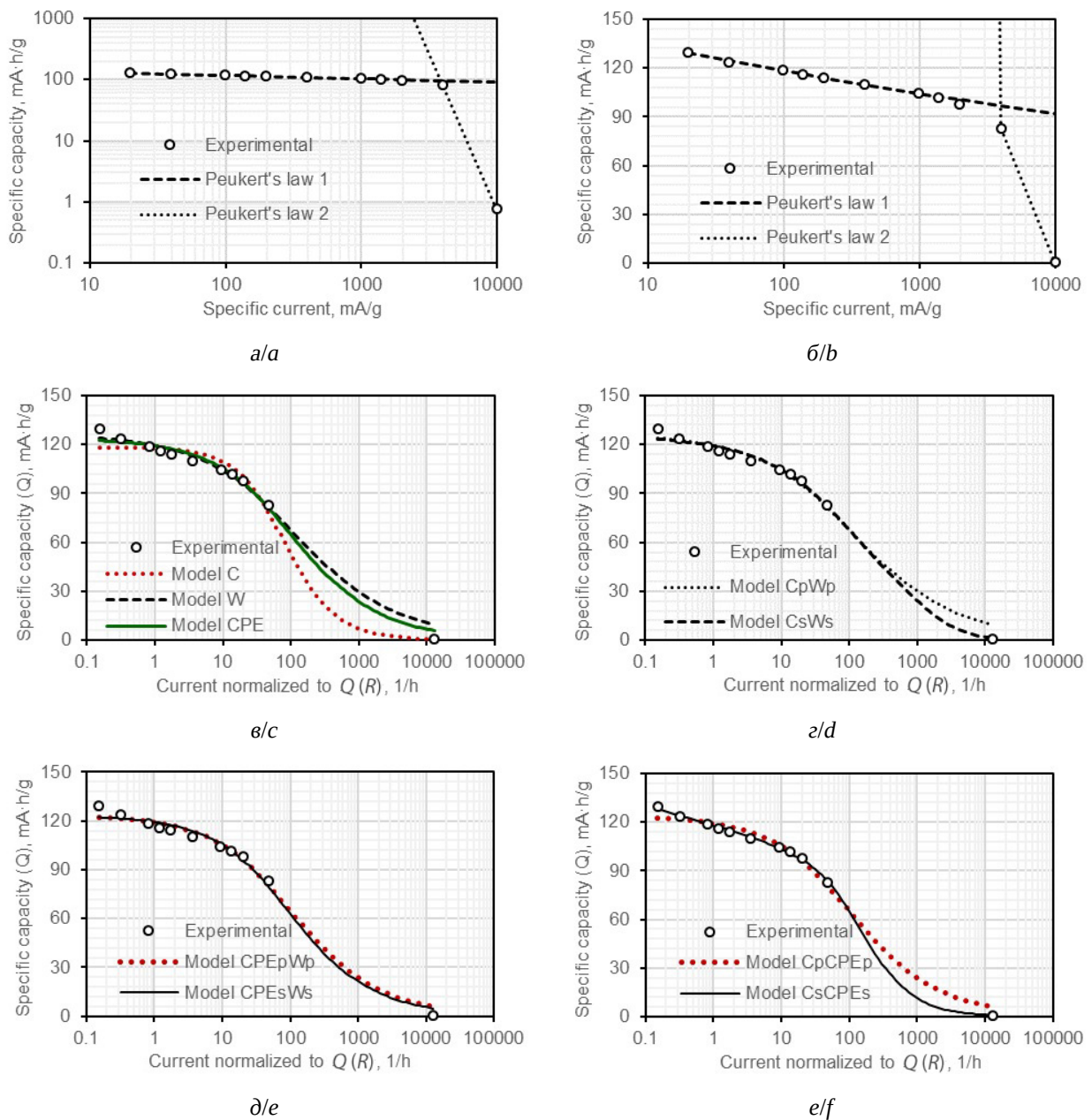


Рис. 2. Результаты аппроксимации экспериментальной зависимости удельной ёмкости электродного материала  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  от тока разряда разными моделями (ток заряда равен току разряда): а, б – представление экспериментальных данных в логарифмических и полулогарифмических координатах с иллюстрацией участков, к которым можно применить модель Пейкерта; в, г, д, е – иллюстрация применимости вероятностных моделей в соответствии с табл. 1–3, а именно: в – моделей C, W, CPE; г – моделей  $C_p W_p$  и  $C_s W_s$ ; д – моделей  $C_p CPE_p$  и  $C_s CPE_s$ ; е – моделей  $C_p CPE_p$  и  $C_s CPE_s$

Fig. 2. The results of approximation of experimental dependence of specific capacity of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  electrode material on the discharge current by different models (the charge current is the same as the discharge current.): а, б – presentation of the experimental data in logarithmic and semi-logarithmic coordinates, illustrating the areas to which the Peukert's law can be applied; в, г, д, е – Illustration of the applicability of the probabilistic models according to Tables 1–3 (с – C, W, CPE models; д –  $C_p W_p$  and  $C_s W_s$  models; е –  $C_p CPE_p$  and  $C_s CPE_s$  models)

Таблица 5 / Table 5

Параметры вероятностных моделей, аппроксимирующих экспериментальные зависимости удельной ёмкости  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  от тока разряда, результаты оценки ёмкости и суммы квадратов разностей. Ток заряда равен току разряда

The parameters of the probabilistic models approximating experimental dependences of the specific capacity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  on the discharge current, the results of estimation of the capacity and the sum of squares of differences. The charge current is the same as the discharge current

Model type (Table 1, 2)	C	W	CPE	$C_p W_p$	$C_s W_s$	$CPE_p W_p$	$CPE_s W_s$	$C_p CPE_p$	$C_s CPE_s$
Model parameters	137.90	164.78	148.85	141.69	157.46	144.61	148.85	143.38	148.85
$Q_0$ , mA·h/g	–	0.0648	–	0.0945	0.0376	0.811	$[4.8 \cdot 10^{-16}]$	–	–
$\tau_{diff}$ , h	0.0530	–	–	0.274	0.0073	–	–	1.011	$[6.6 \cdot 10^{-9}]$
$\tau_{el}$ , h	–	–	0.691	–	–	0.714	0.691	0.652	0.691
$n_{CPE}$	–	–	0.0572	–	–	0.0902	0.0572	0.0594	0.0572
$\tau_{CPE}$ , h	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Experimental Data ( $Q_{theor} = 175.14$  mA·h/g) Calculation Data

$I$ to $Q_{theor}$ , 1/h	$Q$ , mA·h/g	$R = I$ to $Q$ , 1/h	$Q_{calc}$ , mA·h/g								
0.1	141.6	0.124	137.00	150.04	143.99	141.17	146.59	142.85	143.99	142.66	143.99
0.2	142.6	0.246	136.11	144.00	141.03	140.24	142.07	140.82	141.03	141.16	141.04
0.5	135.1	0.648	133.17	131.28	133.57	135.60	132.30	134.30	133.57	134.60	133.58
0.7	128.9	0.951	130.96	124.62	128.95	131.25	126.96	129.73	128.95	129.73	128.95
1	121.6	1.44	127.38	116.35	122.41	123.96	120.04	122.95	122.41	122.66	122.41
2	104.1	3.36	113.43	96.90	103.28	101.22	102.27	102.78	103.28	102.42	103.28
5	56.6	15.5	58.26	60.58	58.12	55.83	61.89	57.44	58.12	57.63	58.11
7	41.0	29.9	35.68	47.26	41.33	41.17	43.58	41.27	41.33	41.40	41.33
10	28.2	62.0	19.02	35.05	27.11	28.97	25.07	27.66	27.11	27.62	27.11
20	10.6	332	3.85	16.56	9.32	12.65	3.69	10.33	9.32	9.98	9.32
The sum of squares of differences $\sum(Q - Q_{calc})^2$			352.9	322.4	16.9	30.9	134.2	10.7	16.9	9.9	16.9

Примечание. Значения статистически незначимых параметров приведены в квадратных скобках.  
Note. Values of the statistically insignificant parameters are given in square brackets.

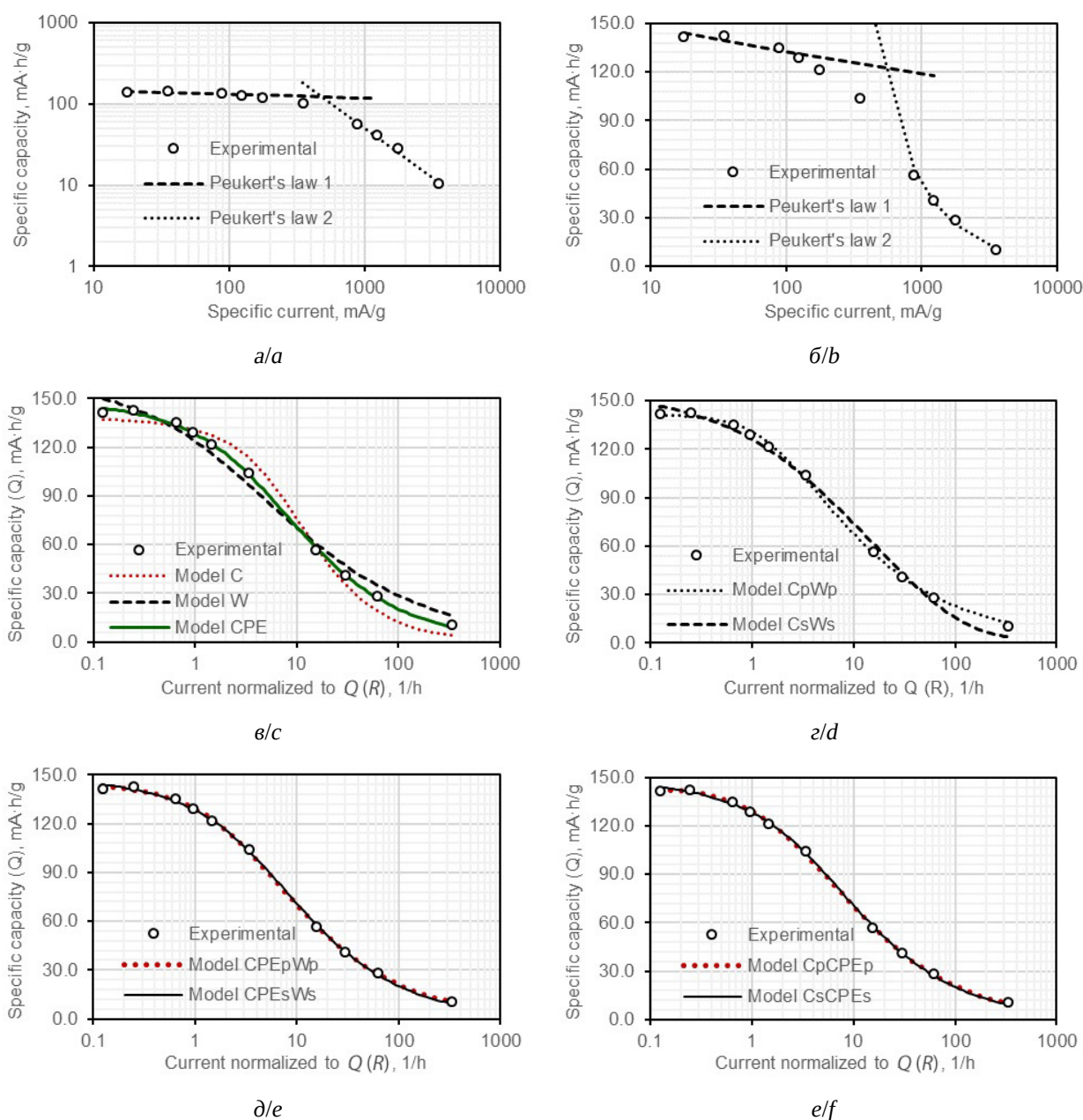


Рис. 3. Результаты аппроксимации экспериментальной зависимости удельной ёмкости электродного материала  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  от тока разряда разными моделями (ток заряда равен току разряда): а, б – представление экспериментальных данных в логарифмических и полулогарифмических координатах с иллюстрацией участков, к которым можно применить модель Пейкерта; в, г, д, е – иллюстрация применимости вероятностных моделей в соответствии с табл. 1–3, а именно: в – моделей  $C$ ,  $W$ ,  $CPE$ ; г – моделей  $C_p W_p$  и  $C_s W_s$ ; д – моделей  $CPE_p W_p$  и  $CPE_s W_s$ ; е – моделей  $C_p CPE_p$  и  $C_s CPE_s$

Fig. 3. The results of approximation of experimental dependence of the specific capacity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode material on the discharge current by different models (the charge current is the same as the discharge current.): а, б – presentation of the experimental data in logarithmic and semi-logarithmic coordinates, illustrating the areas to which the Peukert's law can be applied; в, г, д, е – Illustration of the applicability of the probabilistic models according to Tables 1–3 (с –  $C$ ,  $W$ ,  $CPE$  models; д –  $C_p W_p$  and  $C_s W_s$  models; е –  $CPE_p W_p$  and  $CPE_s W_s$  models; ф –  $C_p CPE_p$  and  $C_s CPE_s$  models)

в целом без учёта его внутренних особенностей.

Идея применения вероятностного подхода изначально рассматривается в других работах, в которых решающая роль отводится морфологии частиц активного материала  $\text{LiFePO}_4$  и избранные модели применялись не к электроду, как это осуществляется нами в этой работе, или электрохимической цепи в целом, как мы предполагаем возможным, а к физически малому объёму кристаллита твёрдого электродного материала [26, 27]. Характеристика электрода в целом получается интегрированием соответствующей аналитической зависимости по объёму кристаллитов и суммированием по их трёхмерному распределению. В упомянутых работах модель  $C_p W_p$ , предполагающая параллельный перенос заряда через двойной электрический слой и с диффузионными ограничениями внутри каждого физически малого объёма кристаллита электродного материала, не объясняет наклон кривой зависимости удельной ёмкости от времени разряда при быстром течении процесса (в области малых времён или больших токов). Применение же модели  $C_s W_s$  к физически малому объёму кристаллита электродного материала с последующим интегрированием по объёму кристаллитов и суммированием по их трёхмерному распределению даёт лучшее согласие с экспериментальными данными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К зарекомендовавшей себя модели для описания зависимости ёмкости электродного материала химического источника тока или суперконденсатора [22, 23] мы подошли как к функции распределения вероятностей свершения благоприятного события – отдачи или накопления заряда при соответствующей лимитирующей роли диффузии ионов или заряжения/разряжения двойного электрического слоя. Такой взгляд открывает возможность анализировать случаи, в которых нельзя выделить единственную лимитирующую стадию, что актуально для материалов аккумуляторов, способных функционировать в широком диапазоне токовых нагрузок.

Подход предполагает применение ясных эквивалентных схем, включающих конденсаторы, элементы Варбурга, элементы постоянной фазы и, вероятно, других элементов к выстраиванию вероятностной модели для интерпретации токовой зависимости ёмкости электродных материалов. С учётом возможности и более сложных комбинаций элементов в эквивалентных схемах, чем мы рассмотрели в данной работе, подход считаем применимым к моделированию поведения не только отдельного электрода, но и химического источника тока (электрохимической системы) в целом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. *Potential Benefits of High-Power, High-Capacity Batteries* (January 2020). United States Department of Energy. Washington, DC 20585. Available at: <https://www.energy.gov/oe/downloads/potential-benefits-high-power-high-capacity-batteries-january-2020> (accessed February 01, 2024).

2. Bagotsky V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006. 722 p.

3. Biesheuvel P. M., Dykstra J. E. *Introduction to Physics of Electrochemical Processes*. 2020. Available at: <http://www.physicsofelectrochemicalprocesses.com> (accessed February 01, 2024).

4. Biesheuvel P. M., Porada S., Dykstra J. E. The difference between Faradaic and non-Faradaic elec-

trode processes. *arXiv:1809.02930v4* [physics.chem-ph]. Available at: <https://arxiv.org/pdf/1809.02930v4.pdf> (accessed February 01, 2024).

5. Atkins P., De Paula J., Keeler J. *Atkins' physical chemistry*. 11th ed. Oxford University Press, 2017, 928 p.

6. Korovin N. V., Skundin A. M., eds. *Химически источники тока: справочник* [Electrochemical Power Sources: handbook]. Moscow, MEI Publ., 2003. 740 p. (in Russian).

7. Alviev Kh. Kh. The effect of discharge current upon battery capacity. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 225–227 (in Russian).



8. Yazvinskaya N. N., Galushkin D. N., Galushkin N. E. Generalization of Peukert's equation to build practical models of batteries. *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskiy region. Technical Science*, 2019, no. 2, pp. 60–68 (in Russian). <https://doi.org/10.17213/0321-2653-2019-2-60-68>
9. Doyle M., Newman J. Analysis of capacity-rate data for lithium batteries using simplified models of the discharge process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, vol. 27, pp. 846–856. <https://doi.org/10.1023/A:1018481030499>
10. Lain M. J., Kendrick E. Understanding the limitations of lithium ion batteries at high rates. *Journal of Power Sources*, 2021, vol. 493, article no. 229690. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229690>
11. Heubner C., Schneider M., Michaelis A. Diffusion-Limited C-Rate: A Fundamental Principle Quantifying the Intrinsic Limits of Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, article no. 1902523. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902523>
12. Heubner C., Reuber S., Seeba J., Marcinkowski P., Nikolowski K., Schneider M., Wolter M., Michaelis A. Application-oriented modeling and optimization of tailored Li-ion batteries using the concept of Diffusion Limited C-rate. *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 479, article no. 228704. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228704>
13. Heubner C., Nikolowski K., Reuber S., Schneider M., Wolter M., Michaelis A. Recent Insights into Rate Performance Limitations of Li-ion Batteries. *Batteries & Supercaps*, 2020, vol. 4, iss. 2, pp. 268–285. <https://doi.org/10.1002/batt.202000227>
14. Parikh D., Christensen T., Li J. Correlating the influence of porosity, tortuosity, and mass loading on the energy density of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathodes under extreme fast charging (XFC) conditions. *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 474, article no. 228601. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228601>
15. Parikh D. *Understanding the Limitations in Battery Components for Improving Energy Density under Extreme Fast Charging (XFC) Conditions*, PhD diss., University of Tennessee, 2021. [https://trace.tennessee.edu/utk\\_graddiss/6504](https://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/6504) (accessed December 16, 2021).
16. Wang F., Tang M. A Quantitative Analytical Model for Predicting and Optimizing the Rate Performance of Battery Cells. *Cell Reports Physical Science*, 2021, vol. 1, no. 9, article no. 100192. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100192>
17. Mayilvahanan K. S., Hui Z., Hu K., Kuang J., McCarthy A. H., Bernard J., Wang L., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Takeuchi E. S., West A. C. Quantifying Uncertainty in Tortuosity Estimates for Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, vol. 168, no. 7, article no. 070537. <https://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/ac1316>
18. Weiss M., Ruess R., Kasnatscheew J., Levarovsky Y., Levy N. R., Minnmann P., Stolz L., Waldmann T., Wohlfahrt-Mehrens M., Aurbach D., Winter M., Ein-Eli Y., Janek J. Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects. *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, article no. 2101126. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101126>
19. Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Churikov A. V., Mironov A. V., Fedotov S. S., Khasanova N. R., Antipov E. V. Structural and electrochemical study of fast Li diffusion in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrode material. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 230, pp. 479–491. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.009>
20. Ushakov A. V., Makhov S. V., Gridina N. A., Ivanishchev A. V., Gamayunova I. M. Rechargeable lithium-ion system based on lithium-vanadium(III) phosphate and lithium titanate and the peculiarity of it functioning. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*, 2019, vol. 150, pp. 499–509. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2374-4>
21. Kornyshev A. A. Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 5545–5557. <https://doi.org/10.1021/jp067857o>
22. O'Hanlon S., McNulty D., Tian R., Coleman J., O'Dwyer C. High Charge and Discharge Rate Limitations in Ordered Macroporous Li-ion Battery Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, article no. 140532. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc6cb>
23. Tian R., Park S.-H., King P. J., Cunningham G., Coelho J., Nicolosi V., Coleman J. N. Quantifying the factors limiting rate performance in battery electrodes. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, article no. 1933.
24. Triola M. F., ed. *Elementary statistics technology update*. 12th ed. Pearson, 2016. 840 p.
25. Lvovich V. F. Distributed Impedance Models. In: *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., 2012. 368 p. <https://doi.org/10.1002/9781118164075>
26. Bobyl A., Nam S.-C., Song J.-H., Ivanishchev A., Ushakov A. Rate Capability of  $\text{LiFePO}_4$  Cathodes and the Shape Engineering of Their Anisotropic Crystallites. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2022, vol. 13, pp. 438–452. <https://doi.org/10.33961/jecst.2022.00248>
27. Agafonov D., Bobyl A., Kamzin A., Nashchekin A., Ershenko E., Ushakov A., Kasatkin I., Levitskii V., Trenikhin M., Terukov E. Phase-Homogeneous  $\text{LiFePO}_4$  Powders with Crystallites Protected by Ferric-Graphite-Graphene Composite. *Energies*, 2023, vol. 16, no. 3, article no. 1551. <https://doi.org/10.3390/en16031551>