

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Сергеев Артем Вячеславович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА  
ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ЛИТИЙ-ВОЗДУШНОГО  
АККУМУЛЯТОРА, МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность 01.04.07 –  
«Физика конденсированного состояния»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:  
кандидат физико-математических наук  
**Чертович Александр Викторович**  
кандидат химических наук  
**Иткис Даниил Михайлович**

Москва – 2017

# Оглавление

Используемые сокращения .....	5
Список обозначений .....	6
Введение .....	7
Глава 1. Обзор литературы.....	12
1.1 Принципы работы ЛВА и их потенциальные преимущества.....	12
1.1.1 ЛВА с водным раствором электролита.....	13
1.1.2 ЛВА с апротонным раствором электролита.....	14
1.2 Фундаментальные проблемы разработки ЛВА .....	15
1.2.1 Пассивация поверхности электрода.....	16
1.2.2 Недостаточная скорость транспорта кислорода .....	18
1.2.3 Побочные реакции и деградация материалов .....	19
1.2.4 Рост дендритов и защита анода .....	22
1.3 Механизм реакции восстановления кислорода в ЛВА.....	23
1.3.1 Восстановление кислорода в апротонных растворах с фоновым электролитом.....	23
1.3.2 Восстановление кислорода в апротонных растворах в присутствии ионов щелочных металлов .....	25
1.3.3 Рост пероксида лития в катоде ЛВА.....	30
1.4 Сравнительный анализ достижений в разработке ЛВА .....	31
1.5 Моделирование ЛВА .....	35
1.5.1 Основные принципы построения макрокинетической модели ЛВА....	35
1.5.2 Варианты макрокинетической модели ЛВА .....	37
1.5.3 Моделирование пассивации поверхности электрода.....	40
1.5.4 Учёт структуры пор воздушного электрода.....	42
1.5.5 Моделирование процессов, протекающих в ЛВА на молекулярном масштабе .....	44
1.5.6 Актуальные задачи для компьютерного моделирования ЛВА .....	45

Глава 2. Методика моделирования.....	46
2.1 Теоретические основы макрокинетической модели.....	46
2.1.1 Массоперенос в растворе электролита .....	46
2.1.2 Электрохимическая реакция.....	49
2.1.3 Приближение эффективной среды.....	51
2.1.4 Полная система уравнений модели ЛВА.....	51
2.2 Численная реализация модели .....	53
2.2.1 Расчёт распределения потенциалов .....	55
2.2.2 Изменение величин во времени .....	56
2.2.3 Учёт распределения пор по размеру .....	59
2.2.4 Оценка полной массы ячейки.....	60
2.2.5 Перечень используемых параметров .....	61
2.3 Детали моделирования методом молекулярной динамики.....	62
Глава 3. Влияние свойств растворителя и структуры электрода на разрядные характеристики ЛВА.....	67
3.1 Моделирование ЛВА в приближении отсутствия пассивации.....	67
3.1.1 Характерное распределение реагентов в толще катод.....	67
3.1.2 Влияние растворителя на работу ЛВА .....	69
3.1.3 Оценка удельной энергии ЛВА .....	71
3.1.4 Чувствительность результатов моделирования к значениям параметров .....	76
3.2 Моделирование ЛВА с учётом пассивации и распределение пор по размерам. ....	77
3.2.1 Форма разрядной кривой .....	78
3.2.2 Роль больших и малых пор в процессе разряда.....	83
3.2.3 Оптимизация структуры пор катода для максимальной ёмкости.....	85
3.3 Валидация макрокинетической модели ЛВА.....	87
3.3.1 Критические допущения модели.....	87

3.3.2	Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными .....	89
Глава 4.	Моделирование границы раздела электрод/электролит методами молекулярной динамики .....	98
4.1	Влияния заряда поверхности на структуру ДЭС .....	98
4.1.1	Связь поверхностного заряда и потенциала электрода.....	98
4.1.2	Упорядочивание молекул растворителя у поверхности электрода .....	99
4.1.3	Распределение концентрации ионов вблизи электрода .....	102
4.2	Оценка свободной энергии и концентрации реагентов.....	103
4.2.1	Расчёт параметров молекулы супероксида лития .....	103
4.2.2	Расчёт потенциала средней силы .....	104
4.2.3	Оценка концентраций реагентов вблизи поверхности электрода.....	105
4.2.4	Способы замедление процесса пассивации.....	107
	Заключение и выводы.....	109
	Список использованной литературы .....	111

## Используемые сокращения

АН – ацетонитрил, MeCN

DMCO (DMSO) – диметилсульфоксид

DMЭ (DME) – диметоксиэтан

ДЭС – двойной электрический слой

ИК – инфракрасный (ИК спектроскопия)

ЛВА – литий-воздушный аккумулятор

МД – молекулярная динамика

МУРН – малоугловое рассеяние нейтронов

ПНЗ – потенциал нулевого заряда

ПСС – потенциал средней силы

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВЭ – стандартный водородный электрод

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТБА – тетрабутиламмоний

ТФП – теория функционала плотности

ХИТ – химический источник тока

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

SEI – solid electrolyte interphase (межфазный слой)

TFSI – бис-трифторметилсульфонилимид

## Список обозначений

$\beta$  – коэффициент Бруггемана

$c_i$  – концентрация компонента  $i$ , моль/м<sup>3</sup>

$D_i$  – коэффициент диффузии компонента  $i$ , м<sup>2</sup>/с

$\varepsilon$  – пористость среды

$F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль

$i$  – плотность электрического тока, А/м<sup>2</sup>

$i_0$  – плотность тока обмена, А/м<sup>2</sup>

$j_i$  – плотность потока компонента  $i$ , моль/(м<sup>2</sup> · с)

$k_b$  – постоянная Больцмана, Дж/К

$\eta$  – перенапряжение, В

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К)

$R_c$  – скорость реакции, моль/м<sup>3</sup>с

$r$  – радиус поры, нм

$\rho_{Li_2O_2}$  – удельное электрическое сопротивление пероксида лития, Ом · м

$S$  – удельная площадь поверхности электрода, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>

$\sigma$  – электропроводность, См/м

$t_+$  – коэффициент переноса катионов

$u_i$  – подвижность частиц  $i$ , (м/с)/(Н/моль)

$z_i$  – заряд частиц  $i$ , Кл

$\varphi$  – электрический потенциал, В

микропоры – менее 2 нм\*

мезопоры – от 2 до 50 нм\*

макропоры – более 50 нм\*

---

\* в соответствии со стандартом IUPAC: Rouquerol J. и др. Recommendations for the characterization porous solids // Pure Appl. Chem. 1994. Т. 66. № 8. С. 1739–1758.

## Введение

В течение нескольких последних десятилетий всё более востребованными становятся исследования и разработка технологий в области альтернативных источников энергии и так называемой «зелёной» энергетики [1]. В первую очередь это связано с негативным влиянием традиционной углеводородной энергетики на окружающую среду, которое проявляется как в виде локальных загрязнений (например, смог в Пекине [2]), так и в виде глобальных климатических изменений [3]. Кроме того, запасы ископаемого топлива конечны. И хотя их полное исчерпание является проблемой отдалённого будущего, истощение легкодоступных месторождений происходит уже в наши дни, что приводит к освоению экономически более затратных способов добычи, таких как, например, разработка сланцевой породы [4]. Увеличение себестоимости углеводородов делает «зеленую» энергетику более конкурентоспособной с экономической точки зрения.

Одним из сложнейших аспектов перехода к альтернативным источникам энергии является отказ от использования жидкого углеводородного топлива в сфере транспорта. Так, по данным ОПЕК чуть менее половины (44% на 2014 год [5]) от мирового объёма добываемой нефти расходуется на производство жидкого топлива для транспортных средств. На сегодняшний день наиболее вероятной альтернативой является переход к использованию электротранспорта [6] с автономными химическими источниками тока (ХИТ), такими как аккумуляторы или топливные элементы. На рынке уже существует несколько моделей электромобилей с литий-ионными аккумуляторами. Однако удельная энергия литий-ионных аккумуляторов зачастую оказывается недостаточно высокой для данного применения [7,8], из-за чего автопроизводителям приходится искать компромисс между малой длиной пробега без подзарядки и чересчур массивным аккумуляторным блоком. Для летательных аппаратов, в том числе для всё более востребованных беспилотных летательных аппаратов, масса аккумулятора имеет ещё большее значение.

Одной из наиболее привлекательных альтернатив литий-ионным аккумуляторам являются металл-воздушные ХИТ, в частности литий-воздушный аккумулятор (ЛВА) [8,9]. Активными компонентами в ЛВА являются кислород и литий. Благодаря малой массе как окислителя, так и восстановителя, возможно добиться высокой удельной энергии - до 1000 Вт·ч/кг [10,11,8] по некоторым оценкам. Это многократно превышает характерное значение удельной энергии литий-ионных аккумуляторов (200-250 Вт·ч/кг [12]), ограниченное

использованием положительного электрода из смешанных оксидов или фосфатов переходных металлов (например,  $\text{LiCoO}_2$ ).

Основным продуктом реакции в литий-кислородной электрохимической ячейке по результатам ряда исследований является пероксид лития  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [11,13] – твёрдый, нерастворимый осадок. Однако механизм протекания реакции восстановления кислорода в растворе соли лития до сих пор является предметом исследования [14]. При этом было установлено, что промежуточным продуктом реакции является надпероксид лития  $\text{LiO}_2$ , а механизм образования осадка пероксида лития зависит от свойств растворителя [13,15,16].

В типичных прототипах ЛВА положительный электрод представляет собой пористый слой из проводящего материала (чаще всего используется углеродная сажа или волокно), заполненный раствором электролита. Предполагается, что в процессе разряда объём пор должен заполняться продуктом реакции – пероксидом лития. Однако на практике, процесс разряда прекращается (напряжение резко падает) гораздо раньше, чем значимая часть объёма успеет заполниться продуктом. Как следствие, не удаётся достичь ёмкости ячейки достаточной для практического применения ЛВА.

В качестве двух основных причин преждевременного прекращения разряда ЛВА можно выделить недостаточную скорость диффузии кислорода [17–19] и пассивацию поверхности электрода [20–22] как пероксидом лития, так и продуктами побочных реакций. Толщина пористого воздушного электрода может составлять от десятков до сотен микрон. Экспериментальное исследование процессов, протекающих внутри электрода во время разряда крайне затруднительно. Чаще всего используются методики, дающие информацию о поверхности (РЭМ, РФЭС), или предоставляющие усреднённую по объёму образца информацию (ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ). При этом знание распределения реагентов и продуктов реакции в объёме электрода и их эволюции в процессе разряда помогло бы найти способы обойти возникающие ограничения ёмкости ЛВА.

**Цель настоящей работы** – установление взаимосвязи физико-химических процессов, протекающих внутри положительного электрода ЛВА при его разряде, с разрядными характеристиками при помощи методов компьютерного моделирования.

Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

- Разработка макрокинетической компьютерной модели пористого положительного электрода ЛВА, учитывающей массоперенос реагентов, протекание электрохимической реакции и образование нерастворимого продукта реакции.
- Оценка удельной энергии ЛВА и определение оптимальной толщины электрода в зависимости от плотности тока разряда для различных растворителей.
- Исследование влияния распределения пор в электроде по размеру на разрядные характеристики ЛВА при различных значения удельного сопротивления продукта реакции. Поиск оптимальной архитектуры электрода.
- Сравнение результатов моделирования с данными электрохимических экспериментов и анализа заполнения пор в электроде, проведенного методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Оценка эффективного значения удельного сопротивления продукта реакции, образующегося при разряде ЛВА.
- Моделирование границы раздела электрод/электролит в ЛВА при помощи методов молекулярной динамики (МД). Оценка распределения концентраций компонентов раствора (включая реагенты и возможные продукты реакции) при значениях концентрации электролита и поверхностного заряда электрода, приближенных к экспериментальным.

**Научная новизна** полученных результатов заключается в следующем:

- Впервые макрокинетическая модель ЛВА применена для оценки удельной энергии литий-кислородной ячейки и нахождения оптимальной толщины электрода
- Впервые с помощью макрокинетической модели исследовано влияние макроскопических пор на разрядные характеристики ЛВА, а также определена оптимальная доля макропор в объеме электрода.
- Впервые оценено эффективное значение удельного сопротивления продукта реакции, образующегося внутри пористого положительного электрода ЛВА с электролитом на основе ацетонитрила.
- Впервые методами МД проведено моделирование границы раздела электрод/электролит в ЛВА при заряде поверхности электрода, соответствующим рабочему потенциалу положительного электрода ЛВА. Предсказано вытеснение надпероксида аниона из первых двух молекулярных слоёв растворителя на границе

с электродом, что свидетельствует о том, что перенос второго электрона в процессе восстановления кислорода в литий-кислородной системе вероятен только для надпероксида лития, но не надпероксид-аниона.

**Практическая значимость** работы заключается в следующем:

Оценки удельной энергии ЛВА, полученные с учётом свойств широко используемых электролитов, и оптимизированные параметры положительного электрода, такие как толщина электрода и доля макроскопических пор, представляют ценность для проектирования прототипов ЛВА с лучшими разрядными характеристиками.

На основании МД моделирования границы раздела электрод/электролит сделан вывод, что именно надпероксид лития (ассоциат катиона лития и надпероксид-аниона) является промежуточным продуктом, подверженным дальнейшему электрохимическому восстановлению (переносу второго электрона), что приводит к пассивации поверхности электрода. Выдвинута гипотеза, что замедление ассоциации надпероксида-аниона и катиона лития вблизи поверхности электрода приведёт к уменьшению интенсивности пассивации и, таким образом, увеличит разрядную емкость ЛВА.

### **Объём и структура работы**

Содержание диссертационной работы изложено на 121 странице текста, включая 58 рисунков и 5 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 146 наименований. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе приведён обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены принципы работы ЛВА, существующие проблемы их разработки, гипотезы, описывающие механизм протекания реакции результаты тестирования экспериментальных образцов, полученные различными исследователями. Особое внимание уделено предшествующим работам, посвящённым компьютерному моделированию ЛВА.

Во второй главе подробно описана разработанная макрокинетическая модель ЛВА. Также приведены детали МД моделирования границы раздела электрод/электролит в литий-кислородной системе.

В третьей главе приводятся и обсуждаются результаты применения макрокинетической модели ЛВА и сравнение их с экспериментальными данными. Также производится анализ сходимости численной модели.

В четвёртой главе представлены результаты МД моделирования границы раздела электрод/электролит в литий-кислородной системе.

### **Личный вклад автора**

Макрокинетическая модель ЛВА была разработана, реализована и применена для получения представленных результатов лично А.В.Сергеевым. Автор также лично провёл серию расчётов методами МД и произвёл их обработку и анализ. Задачи диссертационной работы были поставлены научными руководителями при непосредственном участии А.В.Сергеева.

Эксперименты по разряду ячеек и анализу заполнения пор в электроде методом малоуглового рассеяния нейтронов были выполнены аспиранткой факультета наук о материалах МГУ Т.К.Захарченко и сотрудниками Объединенного института ядерных исследований А.И. Иваньковым и В.И. Петренко. При этом А.В.Сергеев принимал участие в планировании экспериментов и обсуждении результатов.

### **Апробация работы**

Результаты различных частей диссертационной работы докладывались и обсуждались на семинарах в МГУ им. М.В. Ломоносова, Ульмском Университете (Германия) и на международных конференциях: “Ulm ElectroChemical Talks” (23-26 июня 2014, Ульм, Германия); “7th School on Organic Electronics” (14 – 18 сентября 2015, Комо, Италия); “ Reaction Rate Theory: Faraday Discussion” (19 – 21 сентября 2016, Кембридж, Великобритания); “XXIX IUPAP Conference in Computational Physics” (9 – 13 июля 2017, Париж, Франция).

### **Публикации автора по теме диссертации**

1. Sergeev A. V., Chertovich A.V., Itkis D.M., Goodilin E.A, Khokhlov A.R. Effects of cathode and electrolyte properties on lithium–air battery performance: Computational study // J. Power Sources. Elsevier B.V, 2015. Vol. 279. P. 707–712.
2. Sergeev A. V., Chertovich A. V., Itkis D.M. Modeling of the lithium-air battery cathodes with broad pore size distribution // Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V., 2016. Vol. 660. P. 149–154.
3. Sergeev A. V., Chertovich A.V., Itkis D.M., Sen A., Gross A., Khokhlov A.R. Electrode/Electrolyte Interface in the Li–O<sub>2</sub> Battery: Insight from Molecular Dynamics Study // J. Phys. Chem. C. 2017. P. 14463-14469

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1 Принципы работы ЛВА и их потенциальные преимущества

Литий, будучи одним из сильнейших восстановителей с удельной ёмкостью, также является самым лёгким из щелочных металлов с удельной ёмкостью электрического заряда 3862 мАч/г<sub>Li</sub>, что обуславливает его привлекательность как активного компонента анода ХИТ. (т.к. в данной работе мы в первую очередь будем рассматривать разряд аккумулятора, мы будем использовать термин “анод” для обозначения отрицательного электрода, а “катод” – для положительного.) С другой стороны, кислород является сильным, лёгким и в высшей степени доступным окислителем.

Впервые идея создания ЛВА была высказана ещё в 70-х годах прошлого века [23], однако из-за технических трудностей остаётся не реализованной на практике до сих пор. Вместо этого широкое распространение получили литий-ионные аккумуляторы, коммерческое производство которых началось в 1991 году. Такие аккумуляторы состоят из двух интеркаляционных электродов: графитовый анод и катод из оксидов тяжёлых металлов (CoO<sub>2</sub>, реже Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и FePO<sub>4</sub>). В процессе разряда происходит извлечение ионов лития из графита, миграция и их интеркаляция в структуру оксида в катode. На сегодняшний день удельная энергия литий-ионного аккумулятора достигает 100-200 Втч/кг, а теоретический предел для пары Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> ↔ Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> составляет 387 Втч/кг[8]. Такое ограничение обусловлено в, первую очередь, высокой массой катодного материала (189 г/моль/e<sup>-</sup> для Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>).

На этом фоне большое преимущество потенциально имеют ЛВА, в которых литий в разряженном состоянии существует в форме лёгких соединений Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или LiOH, в зависимости от используемого растворителя. В ЛВА предполагается использование металлического лития (например, литиевой фольги) в качестве анода, тогда как катод должен состоять из пористого проводящего материала (в экспериментах чаще всего используется углеродная сажа) предоставляющего активную поверхность для электрохимического восстановления кислорода. Т.к. в процессе разряда расходуется кислород, в ЛВА должен быть предусмотрен либо газообмен с окружающей средой, либо баллон для хранения кислорода. Свойства различных катодных материалов (продуктов

реакции в случае ЛВА) приведены в таблице 1.1 [24]. По оценкам специалистов удельная энергия ЛВА может достигать 1000 Втч/кг [10,11,8].

Активный материал	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Удельная ёмкость (мА·ч/г)	Плотность ёмкости (мА·ч/см <sup>3</sup> )	$U_0$ , отн. металл. Li	Теор. удельная энергия* (кВт·ч/кг)	Теор. плотность энергии* (кВт·ч/л)
Li <sub>2</sub> O	2.01	1794	3606	2.91	5.22	10.49
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.31	1168	2698	2.96	3.46	7.99
LiOH·H <sub>2</sub> O	1.51	639	965	3.45	2.20	3.33
LiOH	1.46	1119	1634	3.45	3.86	5.60
LiMO <sub>2</sub> , M = Mn, Ni, Co	4.25	275	1169	3.75	1.03	4.36
LiFePO <sub>4</sub>	3.6	170	612	3.42	0.58	2.09
Li, металл.	0.534	3861	2062	0.0	-	-

Таблица 1.1 Свойства активных катодных материалов [24]. \*на основании разности потенциалов с литиевым анодом.

Существует несколько вариантов конструкции ЛВА. В основном их можно разделить по типу используемого в катоде раствора электролита на водные и апротонные. Состав электролита определяет механизм восстановления кислорода и итоговый продукт реакции.

### 1.1.1 ЛВА с водным раствором электролита

Т.к. металлический литий реагирует с водой, при использовании водного раствора электролита анод обязательно должен быть защищён либо искусственным ион-проводящим интерфейсом (оболочкой), либо посредством разбиения ячейки на анодный и катодный отсеки, разделённые ион-проводящей мембраной [25] (при этом анодный отсек заполняется раствором устойчивым к металлическому литию) (Рисунок 1.1). В качестве мембраны может быть использован материал типа LiSICON [26].

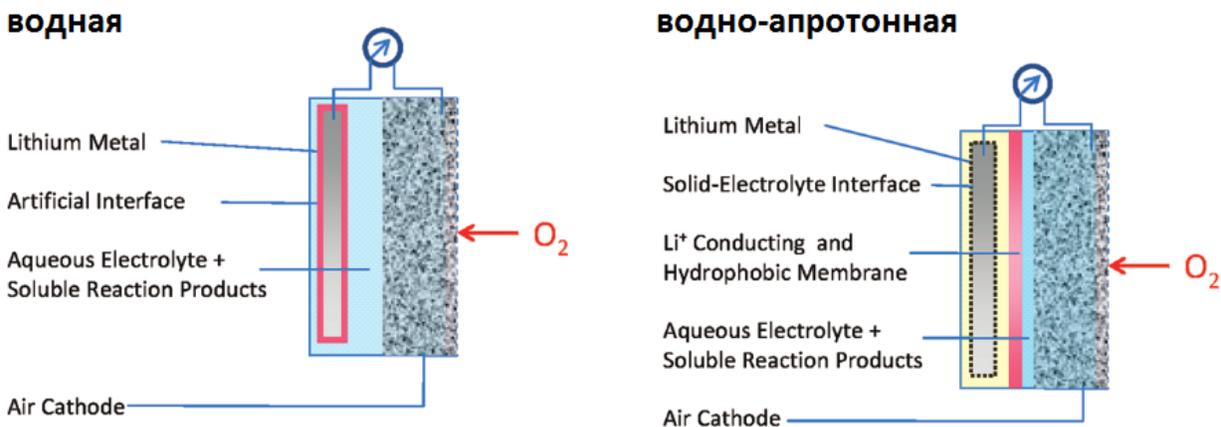


Рисунок 1.1 Схемы ЛВА с водным электролитом: с защищённым анодом (слева), с апротонным электролитом в анодном отсеке (справа) [27].

В водных растворах ход реакции и конечный продукт зависят от кислотности среды (pH). В щелочной среде реакция имеет вид:



Продукт реакции – гидроксид лития растворим в воде, но его растворимость при нормальных условиях составляет не более 5.25 М. Если концентрация превышает предельное значение, то при температуре ниже 382 К LiOH выпадает в осадок в виде моногидрата LiOH·H<sub>2</sub>O [28]. Таким образом, при глубоком разряде нерастворимый продукт должен занимать большую часть объёма катода, и его полное растворение при заряде является труднодостижимым.

В нейтральных и умеренно-кислых растворах электролита реакция имеет вид:



где А – кислотный остаток. Реакциям в кислых и нейтральных средах соответствуют меньшие значения удельной энергии, нежели таковые для щелочных сред. Кроме того, значительной сложностью является создание ион-проводящей мембраны стабильной в кислой среде. Поэтому среди систем с водным электролитом наиболее перспективными считаются водно-щелочные системы.

### 1.1.2 ЛВА с апротонным раствором электролита

Впервые использование неводного раствора электролита в ЛВА было предложено в 1996 году [29]. Хотя необходимость защиты лития от воздействия воды отсутствует, ион-

проводящая мембрана также может быть применена, чтобы исключить прямую диффузию кислорода к аноду.

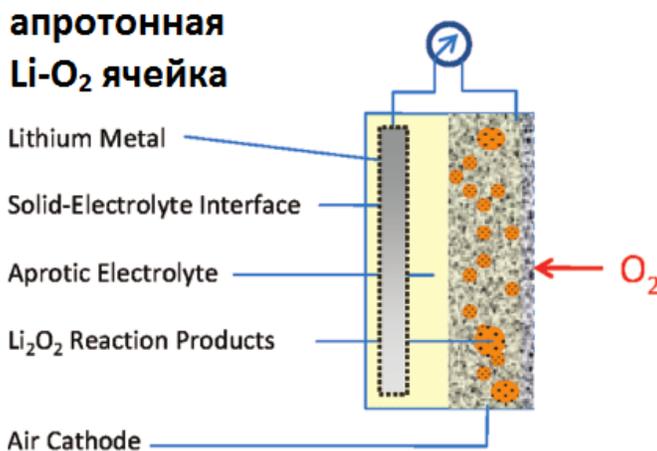


Рисунок 1.2 Схема ЛВА с апротонным электролитом [27].

В апротонной среде основными продуктами реакции являются оксид и пероксид лития [11], т.к. надпероксид лития термодинамически нестабилен при нормальных условиях [30–32].



Реакции с образованием оксида лития соответствует большая удельная энергия, однако более вероятным является образование пероксида лития [33]. Тем не менее, даже при образовании пероксида, ЛВА с апротонным электролитом значительно превосходят по удельной энергии и плотности энергии (см. Таблицу 1.1) ЛВА с водным электролитом (принимая LiOH·H<sub>2</sub>O за итоговый продукт реакции). По этой причине, далее работа будет в основном посвящена более перспективным ЛВА с апротонным раствором электролита.

## 1.2 Фундаментальные проблемы разработки ЛВА

Существует целый ряд проблем, препятствующих созданию практически применимого ЛВА. Их можно разделить на 2 класса: ограничивающие разрядные характеристики (ёмкость, напряжение) в рамках одного разряда и ограничивающие циклируемость (т.е. возможность многократного повторения цикла разряда-заряда). К

первому классу относятся проблемы пассивации поверхности электрода продуктом реакции, недостаточную скорость транспорта реагентов внутри ячейки, заполнение объёма ячейки нерастворимым продуктом и, наконец, медленную кинетику реакции восстановления кислорода. Ко второму классу в основном относятся проблемы, связанные с деградацией используемых материалов катодного материала, растворителя, электролита. Сюда же стоит отнести проблему роста дендритов на литиевом аноде. Наконец, попадание в систему влаги и углекислого газа приводит к разнообразным нежелательным побочным реакциям, ухудшающим характеристики ЛВА как в пределах одного цикла, так и долгосрочной перспективе.

### 1.2.1 Пассивация поверхности электрода

Согласно Таблице 1.1 идеальный катод должен был бы обладать объёмной ёмкостью 2698 мАч/см<sup>3</sup>. Принимая во внимание то, что 20-30% объёма занято катодным материалом (углерод и полимерная связка), максимально достижимая ёмкость должна быть около 1900-2200 мАч/см<sup>3</sup>. Это значение соответствует случаю, когда в конце разряда весь объём пор заполнен пероксидом лития. Однако в экспериментах ёмкость обычно в разы меньше, что означает, что лишь небольшая часть объёма пор заполняется продуктом, после чего напряжение ячейки резко падает.

Два предлагаемые в литературе причины такого ограничения ёмкости катода представлены на Рисунке 1.3: электропассивация поверхности [20–22] и зарастание пор катода [17–19], препятствующие транспорту кислорода.

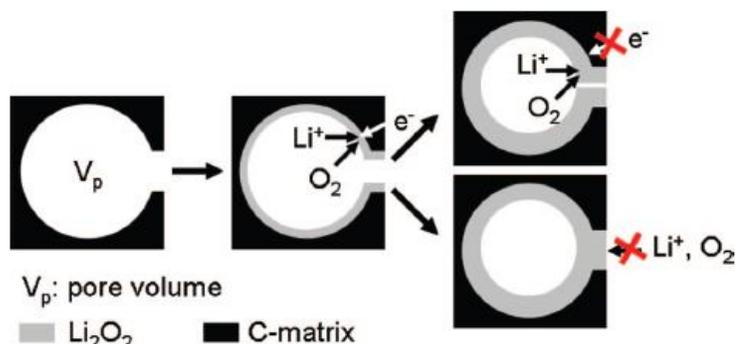


Рисунок 1.3 Возможные причины ограничения ёмкости катода [10].

Электропассивация предполагает, что активная поверхность углерода покрывается тонким слоем продукта, обладающим высоким электрическим сопротивлением. Из-за этого осложняется (или полностью прекращается) транспорт электронов к границе раздела фаз, где происходит реакция восстановления кислорода (первый этап цепочки реакций, приводящих к образованию  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , см. подраздел 1.3.2).

Объёмная фаза пероксида лития является изолятором [21,34] с шириной запрещённой зоны 4.91 эВ согласно ТФП расчётам [35]. Следовательно, пассивация может иметь место, даже в случае полного отсутствия побочных реакций. На основании электрохимических экспериментов с плоским электродом и расчётов в рамках ТФП авторы работы [21] утверждают, что проводимость слоя  $\text{Li}_2\text{O}_2$  осуществляется по туннельному механизму и при толщине 5-10 нм перенос электронов должен полностью прекратиться. В результате серии экспериментов с пористыми воздушными электродами также пришли к выводу, что электрохимические реакции прекращаются после нарастания 2-4 монослоёв пероксида лития [36].

К счастью, было показано, что богатые кислородом кристаллографические поверхности  $\text{Li}_2\text{O}_2$  обладают полупроводниковыми свойствами [37]. Таким образом аморфный и/или поликристаллический пероксид лития, образующийся при разряде ЛВА может обладать достаточной проводимостью, благодаря границам зёрен (кристаллитов) (Рисунок 1.4).

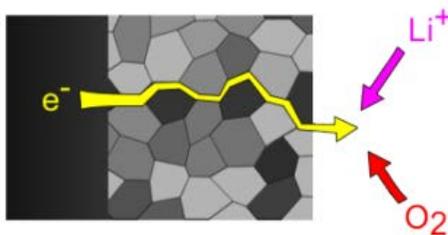


Рисунок 1.4 Механизм проводимости в поликристаллическом  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [34].

Причиной пассивации также может быть протекание побочных реакций с образованием карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [22].

### 1.2.2 Недостаточная скорость транспорта кислорода

Альтернативными причинами существенно заниженной ёмкости ЛВА могут являться недостаточная скорость транспорта кислорода вглубь катода [17–19] и зарастание пор продуктом реакции [10] (Рисунок 1.3).

В процессе разряда в объёме катода расходуется кислород, который должен восполняться за счёт диффузии от “открытой” стороны катода, контактирующей с атмосферой. Диффузионный поток обеспечивается градиентом концентрации кислорода. Чем выше ток разряда, тем больше градиент концентрации кислорода, и тем меньше толщина слоя катода, эффективно снабжаемая реагентом. Это может объяснить снижение ёмкости литий-кислородной ячейки при увеличении тока разряда.

Более того неоднородность распределения концентрации кислорода внутри пористого электрода должна означать неоднородность скорости электрохимической реакции и образования нерастворимого продукта. Таким образом, быстрое заполнение продуктом пор в поверхностном слое катода, хорошо снабжаемым кислородом, приведёт к значительному затруднению диффузии реагента в более глубокие слои катода, поры которых так и останутся незаполненными.

Данная гипотеза была подтверждена экспериментальном исследованием [17] зависимости ёмкости ЛВА от растворимости кислорода, вязкости раствора электролита и парциального давления кислорода в атмосфере (Рисунок 1.5).

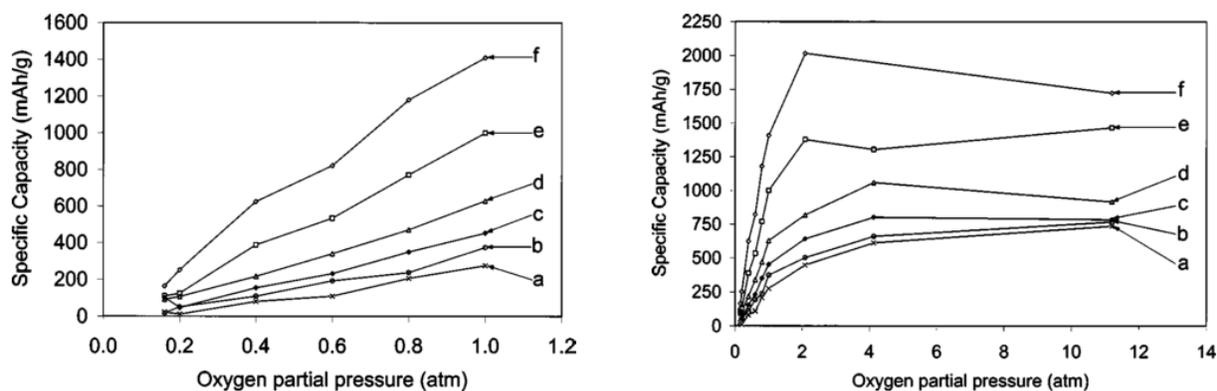


Рисунок 1.5 Зависимость ёмкости ЛВА от парциального давления кислорода в атмосфере [17].

Графики на Рисунке 1.5 получены при токах разряда 0.5 (a), 0.4 (b), 0.3 (c), 0.2 (d), 0.1 (e) и 0.05 (f) мА/см<sup>2</sup>. На промежутке от 0.2 до 1.2 бар емкость прямо пропорциональна давлению кислорода, после чего выходит на насыщение.

Помимо тривиального подбора растворителя с большими значениями коэффициентов диффузии и растворимости, в литературе были предложены и другие способы улучшить транспорт кислорода, например, частичное смачивание катода (неполное затопление) раствором электролита [10] для образования трёхфазных границ. Для создания устойчивых газовых каналов также предлагалось добавление в состав катодного материала гидрофобных фторированных соединений [38]. Высокую эффективность продемонстрировали фторированные добавки к раствору электролита для увеличения растворимости кислорода [39].

Ещё одним подходом является оптимизация структуры пор катода. Ряд работ [40–44] посвящён тестированию материалов с иерархической структурой пор и исследованию зависимости ёмкости ЛВА от объёма и размера пор.

Описание массопереноса в пористом электроде является подходящей задачей для компьютерного моделирования. Уже существует ряд теоретических работ, посвящённых численному моделированию работы ЛВА, о которых будет подробно рассказано далее.

### **1.2.3 Побочные реакции и деградация материалов**

В ЛВА могут протекать различные побочные реакции, связанные с разложением растворителя, электролита и катодного материала или с попаданием в систему загрязнения в виде, например, углекислого газа или влаги [45] (для ЛВА с апротонным электролитом).

Корнем проблемы является химически активный промежуточный продукт супероксид анион  $O_2^-$ , образующийся в результате электрохимического восстановления кислорода. Было показано [46,47], что супероксид анион реагирует с молекулами пропиленкарбоната, образуя карбонаты и алкилкарбонаты лития, пассивирующие поверхность электрода [22]. Предложенная схема реакции изображена на Рисунке 1.6.

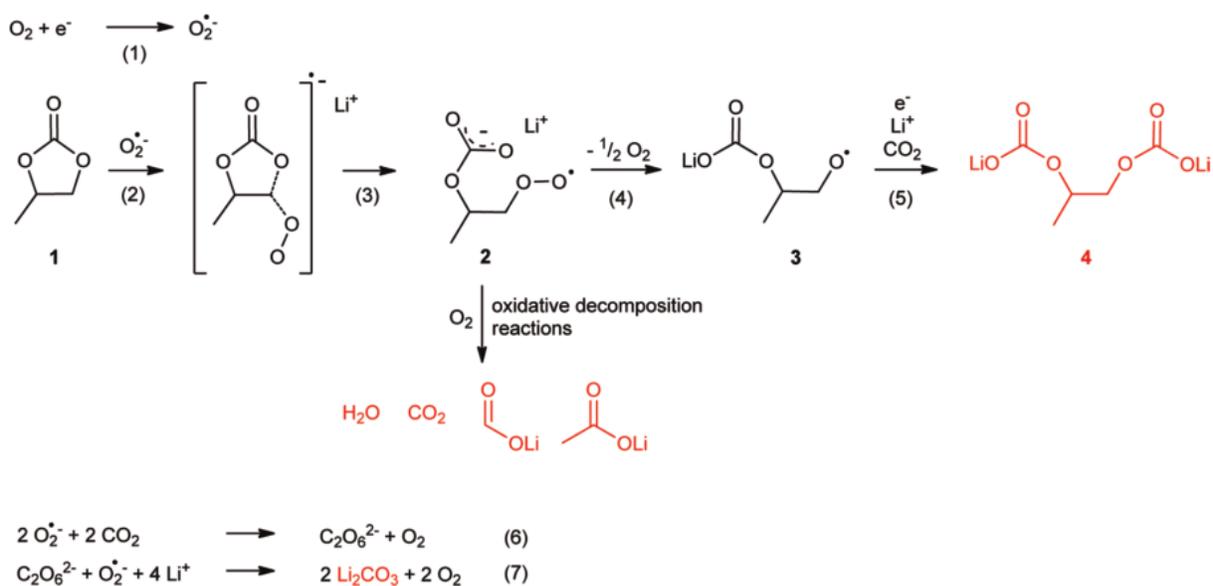


Рисунок 1.6 Схема разложения пропиленкарбоната в ЛВА [46].

Пропиленкарбонат широко применяется в качестве растворителя в литий-ионных аккумуляторах, и потому на ранних этапах исследований также часто применялся в экспериментах с ЛВА, что к сожалению, заставляет с осторожностью относиться к результатам этих экспериментов. Позднее начались систематические исследования различных растворителей, в том числе сульфоксидные, эфирные и нитрильные, на предмет химической стабильности в условиях литий-кислородной ячейки. С помощью анализа разряженных катодов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии было установлено, что простые эфиры также подвержены разложению с образованием карбонатов и алкилкарбонатов лития [48].

С помощью растворённого  $KO_2$  в качестве источника супероксида-аниона было показано, что ДМСО и некоторые ионные жидкости не подвержены разложению, по крайней мере на непродолжительных промежутках времени [49]. Однако при длительном контакте ДМСО с супероксидом калия были обнаружены следы деметилсульфона, что может свидетельствовать о разложении ДМСО [50]. На разряженных электродах в растворе ДМСО также были обнаружены следы  $LiOH$ ,  $Li_2SO_3$ ,  $Li_2SO_4$  [51].

Ионные жидкости могут служить альтернативой обычному раствору электролита, поэтому их химическая стабильность также представляет интерес. Было обнаружено, что

ионные жидкости на основе пирролидина и пиперидина являются стабильными, тогда как на основе имидазола – нет [52].

Для поиска стабильных растворителей также применялся и теоретический подход. Так, с помощью методов ТФП [53,54] было показано, что наибольшей стабильностью должны обладать нитрильные и амидные растворители.

Деградации в процессе разряда может подвергаться не только растворитель, но и соль. Фторсодержащих соли лития, такие как  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$  (бис-трифторметилсульфонимид лития) приводит к образованию  $\text{LiF}$  [55,56]. При этом  $\text{LiClO}_4$  оказывается относительно стабильным [56].

Наконец атакам супероксид-аниона может быть подвержен и сам электродный материал. Особой интерес представляет стабильность углеродных материалов в литий-кислородной ячейке, так как именно такие материалы чаще всего применяются для изготовления пористого электрода. Было обнаружено, что вне зависимости от стабильности компонентов раствора электролита, в продуктах разряда присутствует карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [22], что говорит о нестабильности углеродного материала. Образование карбоната крайне нежелательно, так как, во-первых, приводит к пассивации поверхности, что существенно уменьшает ёмкость ячейки в рамках одного цикла разряда-заряда. Во-вторых, расходует катодный материал, что становится одной из причин уменьшения ёмкости ЛВА от цикла к циклу, как на Рисунке 1.7.

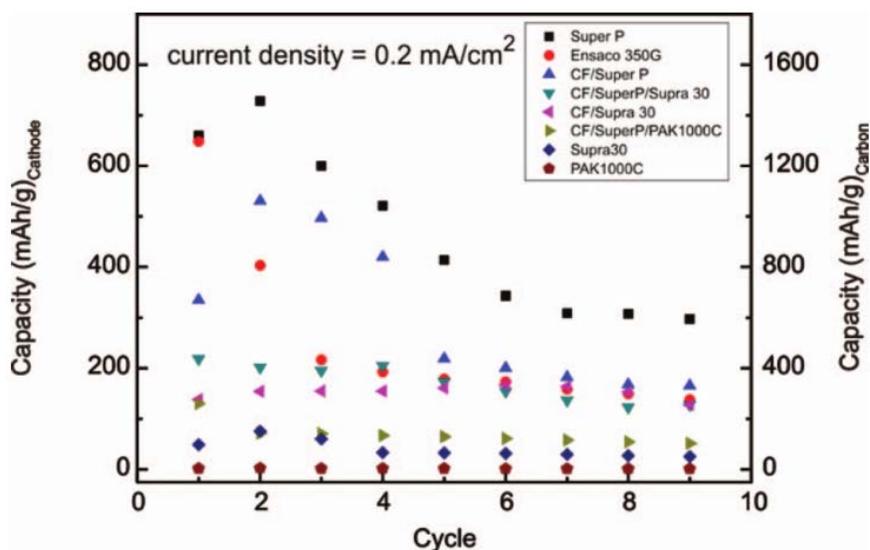


Рисунок 1.7 Зависимость удельной ёмкости катодов из различных углеродных материалов от номера цикла разряда-заряда [10].

С помощью РФЭС спектроскопии было установлено [57], что основной причиной деградации углеродного материала является его взаимодействие с супероксидом лития, тогда как, контакт с пероксидом  $\text{Li}_2\text{O}_2$  не несёт негативных последствий. Более того, было показано, что интенсивность образования карбоната лития пропорциональна количеству дефектов и функциональных групп на поверхности используемого углеродного материала. Т.е., что гипотетически есть возможность подобрать относительно стабильный в условиях ЛВА углеродный материал с малым количеством дефектов. Также решением проблемы может быть добавление в раствор специальных молекул [58], “связывающих” активный  $\text{LiO}_2$ .

#### **1.2.4 Рост дендритов и защита анода**

Литий, будучи щелочным металлом, является очень химически активным и склонным к окислению, что и обуславливает его выбор, как активного анодного материала. К сожалению, большинство апротонных растворителей реагирует с металлическим литием, что приводит к образованию пассивирующей плёнки [59], именуемой в литературе, как SEI (solid electrolyte interphase). Это плёнка состоит из разнообразных продуктов реакции растворителя с металлическим литием [60] и, с одной стороны, предупреждает дальнейшее разложение компонентов раствора, но с другой стороны многократно увеличивает электронное и ионное сопротивление границы раздела, что приводит к снижению напряжения и КПД ЛВА. Кроме того, произвольно образовавшийся слой является нестабильным и может изменяться при цикловании ЛВА. Поэтому важной задачей является разработка искусственной защиты литиевого анода. Для защиты анода могут быть применены керамические ион-проводящие мембраны типа LiSICON [25]. Подробнее про ион-проводящие мембраны можно узнать из обзора [61].

Другая фундаментальная проблема использования металлического лития в качестве анода заключается в росте дендритов при многократном переосаждении лития на поверхность электрода. Дендриты могут прорасти сквозь сепаратор и вызвать частичный саморазряд аккумулятора или даже короткое замыкание с последующим возгоранием. Кроме того, рост дендритов разрушает слой SEI [62]. Подавить рост дендритов можно с помощью специальных добавок к раствору электролита [63]. Также выдвигались гипотезы об использовании сплавов лития, например, с магнием [64].

Проблема роста дендритов также изучалась с помощью численных моделей, обзор которых приведён в работе [63]. В таких моделях обычно учитывается тот факт, что диффузия ионов к сферической выпуклости (зародыш дендрита) происходит быстрее, чем диффузия к плоской поверхности. Критерий возникновения дендритов при этом выводится из соотношения скорости диффузии ионов лития и скорости реакции их осаждения.

## 1.3 Механизм реакции восстановления кислорода в ЛВА

### 1.3.1 Восстановление кислорода в апротонных растворах с фоновым электролитом

Механизм электрохимического восстановления кислорода в апротонных средах значительно отличается от такового в водных растворах. В частности, в неводном растворе продукт первой стадии (1.5) восстановления супероксид-анион  $O_2^-$  оказывается относительно стабильным и в некоторых растворителях может иметь время жизни до нескольких суток.



Наиболее часто для изучения реакции электрохимического восстановления кислорода использовались методы полярографии на ртутном капельном электроде и методы вольтамперометрии и хронопотенциометрии на дисковых электродах из благородных металлов и стеклоуглерода. В ряде работ было установлено [65–67], что в некоторых растворителях при использовании солей крупных органических катионов в качестве фонового электролита (например, тетраалкиламмония) имеют место две последовательные стадии переноса электрона (как на Рисунке 1.8 [65]). Детектирование интенсивного ЭПР-сигнала во время регистрации первой стадии восстановления [66] свидетельствует о том, что в результате этой стадии действительно образуется супероксид. Такая реакция была обнаружена в ряде органических растворителей [68], в том числе в ацетоне, ацетонитриле, ДМФ и ДМСО. По сделанным оценкам [65] константа скорости первой стадии составляет примерно  $10^{-3}$  см/с и не зависит от материала электрода, что говорит в пользу внешнесферного механизма.

Исследование реакции на углеродных материалах в основном сводилось к экспериментам со стеклоуглеродными электродами. Обратимый окислительно-

восстановительный процесс  $O_2/O_2^-$  был обнаружен на стеклоуглеродной поверхности в апротонных растворителях [15,69,70] и в ионной жидкости на основе пирролидина [71].

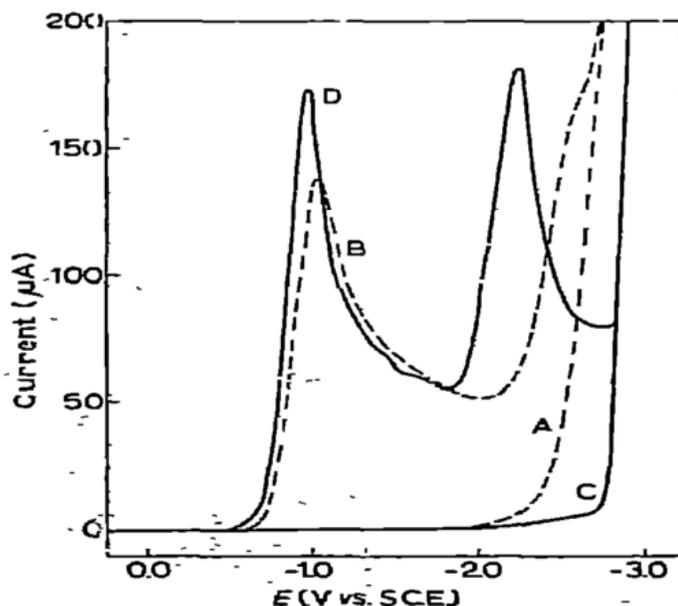


Рисунок 1.8 Вольтамперограммы восстановления кислорода в 0.05 М ТЭА  $ClO_4$  в ДМСО: А) Pt,  $N_2$ ; В) Pt,  $O_2$ ; С) Hg,  $N_2$ ; D) Hg,  $O_2$  [65].

Потенциал первой волны вольтамперограммы не зависит от материала электрода. Иначе дело обстоит со второй волной, которая например вовсе не была зарегистрирована на платиновом электроде [65]. Вторую стадию электрохимического восстановления кислорода приписывают реакции:



Вторая стадия восстановления была также зафиксирована на стеклоуглеродном электроде [69] в ацетонитриле.

Альтернативным путём разложения супероксид-аниона может быть химическая реакция диспропорционирования:



Однако в апротонном растворе соли ТБА оказались достаточно стабильными, так что при концентрациях порядка миллимоля скорость диспропорционирования незначительна и составляет около 3% в час [65].

### 1.3.2 Восстановление кислорода в апротонных растворах в присутствии ионов щелочных металлов

Использование солей щелочных металлов в качестве электролита принципиально меняет механизм восстановления кислорода в апротонном растворе и может приводить к образованию нерастворимого продукта. Так было замечено, что при проведении хронопотенциометрии в насыщенном кислородом растворе перхлората лития  $\text{LiClO}_4$  в ДМСО на поверхности ртутного электрода образуется пассивирующая плёнка [65], препятствующая дальнейшему протеканию электрохимической реакции. Подобный эффект не наблюдался в отсутствие кислорода.

В работе [72] полярография на ртутном капельном электроде была применена для исследования восстановления кислорода в присутствии различных ионов щелочных металлов. При добавлении ионов  $\text{K}^+$  или  $\text{Na}^+$  были зафиксированы две волны восстановления, первую из которых отнесли к одноэлектронному процессу (1.5). Вторую же волну авторы связали с реакцией образования пероксида:



Однако при добавлении ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  вторая волна больше не обнаруживалась. При увеличении концентрации этих катионов наблюдалось увеличение высоты первой волны и её смещение в сторону больших потенциалов (Рисунок 1.9). Это может свидетельствовать об образовании более стабильной формы супероксида, образующейся в результате ассоциации с катионами, в частности лития:



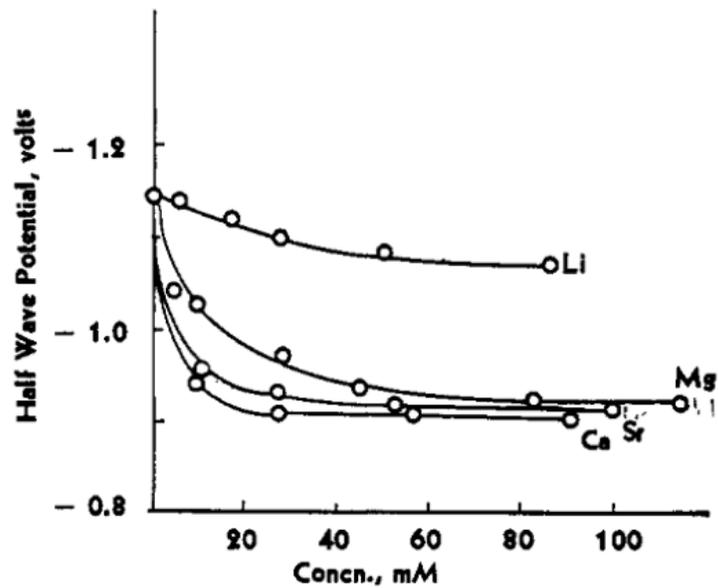


Рисунок 1.9 Потенциал первой полуволны восстановления кислорода в 0.1 М ТЭА ClO<sub>4</sub> в ДМСО с добавлением соли указанного металла [72].

По мнению авторов множества работ [15,22,69,73–78], образование супероксида лития происходит и при восстановлении кислорода на электродах их углеродного материала.

Электрохимическое восстановление кислорода в присутствии соли лития приводит в конечном итоге к выпадению осадка пероксида лития. В литературе предлагается два пути образования Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: электрохимический и химический. Первый путь соответствует электрохимическому довосстановлению LiO<sub>2</sub> (второму переносу электрона):



Подтверждения протекания этой реакции приводятся в работах [14,15,22] (на углеродных электродах) и [13] (на золотом электроде).

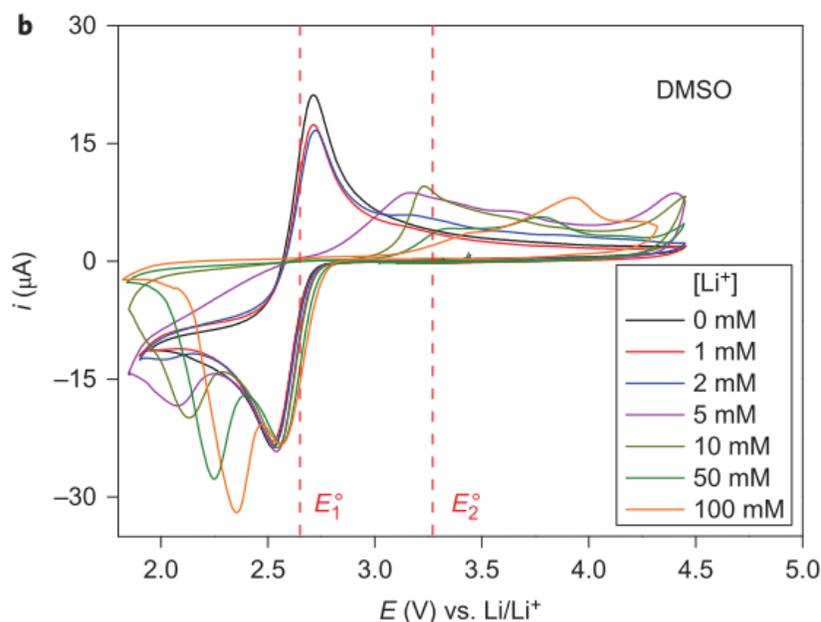


Рисунок 1.10 Восстановление кислорода на золотом электроде при различной доле соли лития (ДМСО, 100 мМ Li<sup>+</sup>/ТБА<sup>+</sup>:ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) [13].

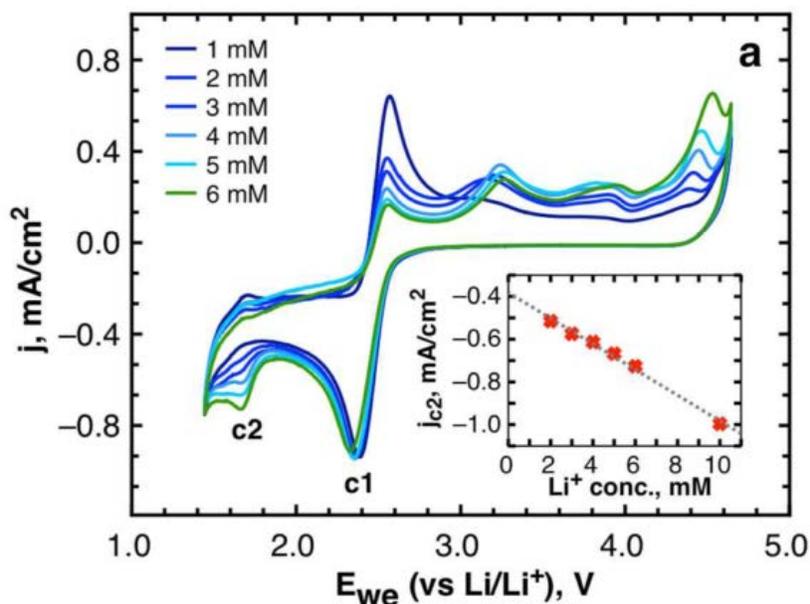


Рисунок 1.11 Восстановление кислорода на электроде из высокоориентированного пиролитического графита (ДМСО, 100 мМ ТБА<sup>+</sup>:ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) [14].

Особенно показательными являются циклические вольтамперограммы снятые при различных концентрациях добавленной соли лития, как изображённые на Рисунке 1.10 [13] и Рисунке 1.11 [14]. На них видно, что при увеличении концентрации соли лития растёт интенсивность второго пика, связанного с довосстановлением супероксида лития,

образовавшегося в результате ассоциации продукта первого восстановления ( $O_2^-$ ) с катионами  $Li^+$ . Логичным следствием увеличения концентрации  $LiO_2$  является и смещение 2-го катодного пика вправо (большие потенциалы). При этом в анодной части ЦВА, уменьшается пик окисления супероксид-аниона, и увеличивается интенсивность анодного процесса при ещё более высоких потенциалах (более 3 В отн.  $Li^+/Li$ ), что можно объяснить разложением  $Li_2O_2$  (продукта второго катодного процесса).

Вторым возможным путём образования пероксида лития является химическая реакция диспропорционирования:



Свидетельства протекания этой реакции также приведены во многих работах, таких как [79–81] (в объёме раствора) и [15,22] (на поверхности электрода). Образование супероксида лития и его последующее превращение химическим путём в пероксид было установлено методом *in situ* поверхностно усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния [32] (Рисунок 1.12). После подачи на золотой электрод потенциала 2.2 В отн.  $Li^+/Li$  наблюдается пик, соответствующий связи O-O в  $LiO_2$ , который не был виден в состоянии разомкнутой цепи. Спустя несколько минут супероксид лития начинает распадаться, чему свидетельствует уменьшение интенсивности пика, соответствующего связи O-O в молекуле  $Li^+O_2^-$ . Одновременно возрастает интенсивность пика, соответствующего связи O-O в  $Li_2O_2$ , что подтверждает протекание реакции диспропорционирования. Аналогичные эксперименты позже были проведены в ряде апротонных растворителей [13].

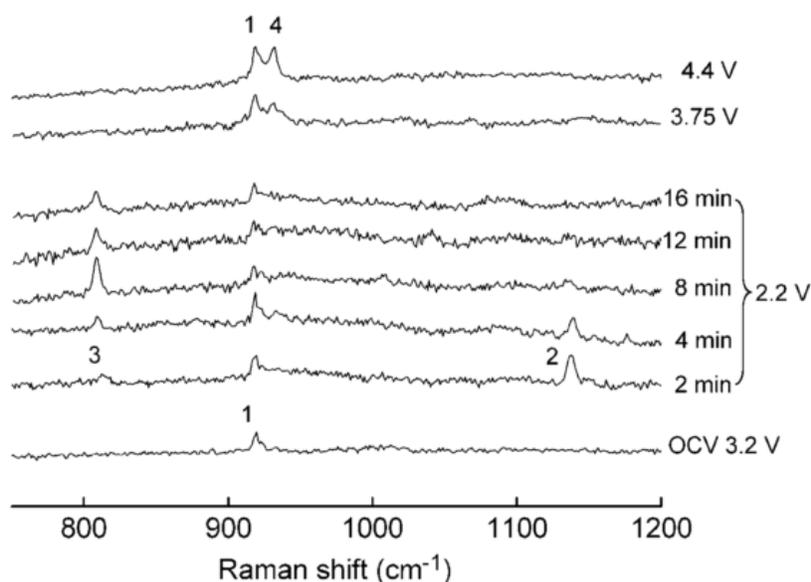


Рисунок 1.12 [32] Спектр КР поверхности золотого электрода при восстановлении кислорода в растворе 0.1 М LiClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>CN. 1 – связь C-C в CH<sub>3</sub>CN, 2 – связь O-O в Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 – связь O-O в Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4 – связь Cl-O в ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Неопровержимом доказательством диспропорционирования супероксида лития в объёме раствора стали результаты химического эксперимента [80], в котором KO<sub>2</sub> был использован в качестве источника супероксид аниона. При отсутствии электрохимических реакций как таковых в растворе соли лития наблюдалось выпадение твёрдого осадка Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Таким образом электрохимический и химический процессы образования Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> могут протекать в ЛВА одновременно, пусть и с разной интенсивностью. Однако с практической точки зрения важнее, где происходит образование Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: на поверхности электрода, или в объёме раствора. В рамках теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [82] была выдвинута гипотеза [15] связывающая механизм восстановления кислорода с донорным числом растворителя<sup>†</sup>, т.е. с его способностью сольватировать катионы (в частности, Li<sup>+</sup>). В соответствие с этой гипотезой в растворителях с низким донорным числом O<sub>2</sub><sup>-</sup> быстро связывается с Li<sup>+</sup> после чего супероксид лития превращается в пероксид. В растворителях с высоким донорным числом O<sub>2</sub><sup>-</sup> более стабилен в растворе и менее подвержен диспропорционированию, что позволяет ему отдалиться от поверхности электрода и распределиться по объёму раствора. Впоследствии, эта гипотеза была обобщена в работе

<sup>†</sup> Донорное число растворителя – это выраженная в ккал/моль энтальпия реакции между молекулой данного растворителя и пентахлоридом сурьмы SbCl<sub>5</sub>.

[13] из неё был сделан практический вывод о том, что при низком донорном числе растворителя  $\text{Li}_2\text{O}_2$  преимущественно образуется на поверхности электрода, что приводит к росту пассивирующей плёнки и ограничению ёмкости ЛВА, тогда как при высоком донорном числе преобладает образование пероксида в объёме раствора. Помимо этого было установлено [13,83], что при увеличении плотности тока разряда (уменьшении потенциала) также начинает преобладать поверхностный рост  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , приводящий к пассивации. Общая схема реакций представлена на Рисунке 1.13.

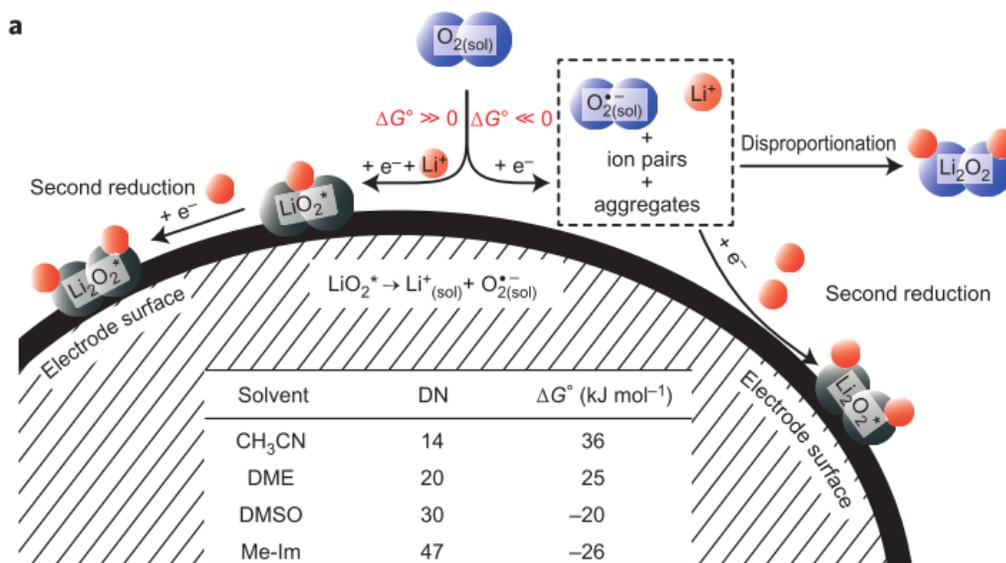


Рисунок 1.13 Общая схема реакций в ЛВА [13].

### 1.3.3 Рост пероксида лития в катод ЛВА

На макроскопическом масштабе образование продукта реакции восстановления кислорода – пероксида лития проявляется в виде роста частиц  $\text{Li}_2\text{O}_2$  на поверхности и внутри пустот пористого катода ЛВА. Зачастую наблюдаются частицы тороидальной формы, размер которых может достигать нескольких микрон (Рисунок 1.14). Морфология и процесс образования таких частиц исследовались в ряде работ [78,83–88]. Исследователи сходятся во мнении, что сначала идёт образование плоских кристаллитов толщиной около 10 нм [84], которые затем собираются в более крупные тороидальные и сферические частицы. Схема образования частиц  $\text{Li}_2\text{O}_2$  изображена на Рисунке 1.15.

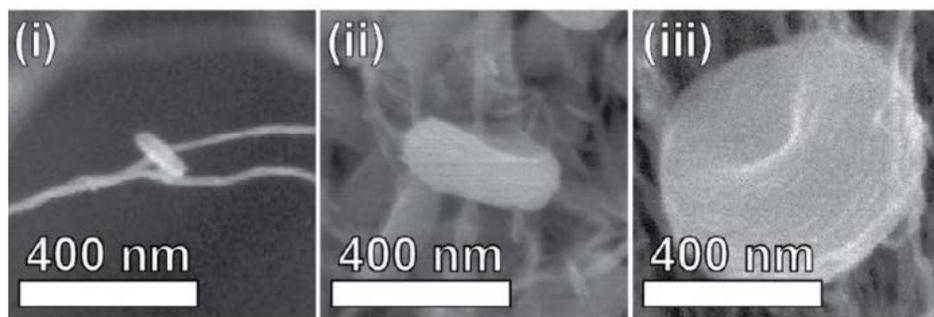


Рисунок 1.14 Рост тороидальных частиц  $\text{Li}_2\text{O}_2$  на углеродных волокнах [84].

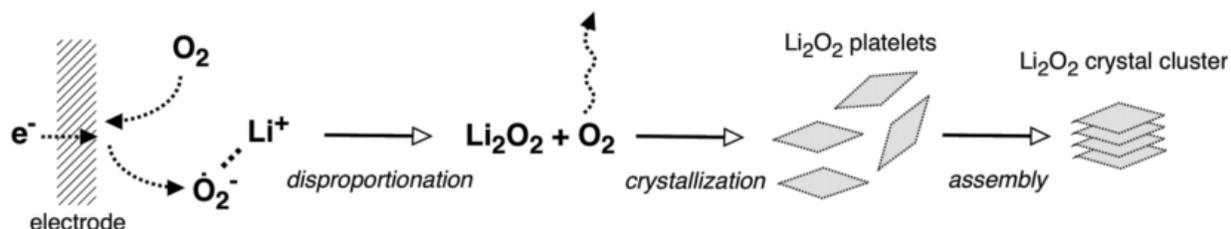


Рисунок 1.15 [80] Схема образования частиц пероксида лития в ЛВА

Из крупного размера наблюдаемых частиц можно сделать важный вывод о том, что в конечном итоге твёрдый продукт реакции может локализоваться на значительном удалении (несколько микрометров) от места первоначального переноса электрона. Следовательно, промежуточные продукты восстановления кислорода могут диффундировать из мелких пор катодного материала (диаметра 10-100 нм) в более крупные полости и пустоты в структуре электрода, не забивая таким образом мелкие поры и не уменьшая доступной для электрохимической реакции поверхности.

## 1.4 Сравнительный анализ достижений в разработке ЛВА

Множество групп исследователей пытались создать прототип литий-кислородной ячейки с характеристиками близкими к практически значимым (т.е. достичь значений удельной ёмкости и плотности тока разряда не меньших, чем у современных литий-ионных аккумуляторов). Было протестировано множество вариантов растворов электролита, катализаторов, катодных материалов, структур и дизайна электрода. Однако сравнить достигнутые результаты между собой оказывается чрезвычайно трудно.

В литературе при оценке основной характеристики литий-кислородной ячейки – её ёмкости, используются различные и иногда даже некорректные меры. В большинстве работ

измеряется удельная ёмкость, нормированная на массу катодного материала. Такая мера является адекватной для интеркаляционных электродов литий-ионных аккумуляторов, т.к. абсолютное количество вакантных мест для ионов лития (и абсолютная ёмкость) прямо пропорционально массе электрода. В ЛВА катодный материал не участвует непосредственно в образовании продукта реакции (не тратится и не преобразуется), а лишь предоставляет поверхность для протекания электрохимических стадий. Таким образом абсолютная ёмкость катода ЛВА пропорционально его площади поверхности и/или объёму пор, что может не коррелировать с его массой. Например, два катода со значениями пористости 80% и 90% обладают практически одинаковым объёмом пор и могут обладать одинаковой площадью поверхности, следовательно, их абсолютные ёмкости будут близки, но масса катодного материала, на которую нормируется ёмкость, отличается в 2 раза. Если же учесть, что поры заполнены раствором электролита ( $\approx 1 \text{ г/см}^3$ ), то для случая углеродного материала ( $\approx 2 \text{ г/см}^3$ ), с практической точки зрения массы смоченных катодов также будут близки. Т.е. ёмкость, нормированная на массу катодного материала, не позволяет адекватно сравнить эти два образца. В некоторых экспериментах производится нормировка на массу углерода, который является лишь одним из компонентов катода, или присутствует в небольшом количестве лишь в качестве катализатора реакции восстановления кислорода, из-за чего значения ёмкости оказываются многократно завышены. Примером этого служит работа [89], в которой тестировался электрод из оксида графита инкапсулированного в никелевую пену. Наиболее универсальными и объективными представляются нормировки на объём катода и геометрическую площадь катода.

В литературе толщина катода варьируется в диапазоне от 5 до 500 мкм. С инженерной точки зрения выгоднее использовать толстые электроды с большей абсолютной ёмкостью, т.к. в состав ячейки также входят пассивные компоненты фиксированной массы и объёма (на единицу геометрической площади), такие как сепаратор, ион-проводящая мембрана, токосъёмник, оболочка. Из-за диффузионных ограничений (см. подраздел 1.2.2) ёмкость, полученная на тонком катоде, не может быть линейно масштабирована на большую толщину. Кроме того в случае малой толщины электрода (менее 10 мкм), значительный вклад в ёмкость может составлять слой частиц  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (диаметр до 1-2 мкм, см. подраздел 1.3.3), выросших на внешней поверхности

электрода, который тоже не масштабируется. Поэтому для адекватного сравнения результатов, необходимо учитывать толщину катода и скептически относиться к значениям удельной ёмкости полученных на особо тонких электродах.

Наконец ёмкость катода сильно зависит плотности тока разряда, ввиду как диффузионных ограничений, так и зависимости механизма роста продукта реакции от потенциала [13,83].

Литературный данный о достигнутых значениях ёмкости литий-кислородных ячеек вместе с параметрами экспериментов приведены в таблице 1.2. К сожалению, далеко не во всех работах указывается масса и толщина тестируемого электрода, что не позволяет рассчитать ёмкость, нормированную на геометрическую площадь и объём электрода.

**Таблица 1.2** Сводная таблица ёмкостей катода ЛВА; “образец” – использованное в работе наименование образца, или материала; “Раствор.” – использованный растворитель; “ $L_c$ ” – толщина катода; “ $m_c$ ” – масса катода, нормированная на геометрическую площадь; “ $i$ ” – плотность тока разряда; “ $C_m$ ”, “ $C_A$ ”, “ $C_V$ ” – ёмкость нормированная на массу, геометрическую площадь и объём катода.

Лит.	Образец	Раствор.	$L_c$ , мкм	$m_c$ , мг/см <sup>2</sup>	$i$ , мкА/см <sup>2</sup>	$C_m$ , мАч/г	$C_A$ , мАч/см <sup>2</sup>	$C_V$ , мАч/см <sup>3</sup>	
[36]	Timcal Super C65	диметиловый эфир	11	0.34	40.8	51	0.026	24	
	Tanaka VA-type		14	0.40	48	87	0.052	37	
	Tanaka EA-type		18	0.41	49.2	116	0.071	40	
	Tanaka V-type		диэтилен-	11	0.38	45.6	122	0.070	63
	Tanaka BA-type		гликоля (диглим)	7	0.22	26.4	193	0.064	91
	Tanaka E-type		13	0.37	44.4	293	0.162	125	
	Tanaka B-type	14	0.34	40.8	345	0.176	126		
	Tanaka V-type	диметиловый эфир	11	0.38	45.6	515	0.293	267	
	Tanaka E-type	тетраэтилен-	13	0.37	44.4	1222	0.678	522	
	Tanaka B-type	гликоля	14	0.34	40.8	1445	0.737	527	
	Tanaka V-type	ДМЭ	11	0.38	45.6	135	0.077	70	

	Tanaka E-type		13	0.37	44.4	392	0.218	167
	Tanaka B-type		14	0.34	40.8	391	0.200	143
[90]	CSCNT	ионная жидкость PP13TFSA	150		20	195		
	CSCNT heated					122		
	VGGF fiber					43		
	SuperP					166		
	VX					295		
	KB					676		
	KB6					1079		
[40]	SuperP	пропилен-карбонат			100	1562		
	XC-72					686		
	AC					373		
	CNT					525		
	Graphite					504		
	Ball milled Graphite					1022		
	MCF-C					2250		
[10]	SuperP	пропилен-карбонат	50	2	200	700	2.8	560
	Ensaco 350G					650	2.6	520
	Supra30					50	0.2	40
[78]	Ketjenblack 600JD	диглим		0.7	100	7500	4.46	
[77]	Ketjen300	ДМСО	1-2			7200	6.5	
[44]	nanoporous graphene (PGE-2)	ДМСО		0.5	200	23500	14.7	
					500	17738	11.0	
					1000	9374	5.9	
					2000	4949	3.1	

Наибольшие значения ёмкости литий-кислородной ячейки были получены в экспериментах с использованием ДМСО в качестве растворителя [44,77]. Это согласуется с

описанной ранее теорией, связывающей объёмный механизм роста пероксида лития с высоким донорным числом растворителя. К сожалению, работ, посвящённых разработки ЛВА, в которых применялся бы ДМСО совсем немного.

Объёмная ёмкость  $\text{Li}_2\text{O}_2$  составляет примерно  $2700 \text{ мАч/см}^3$  (см. Таблицу 1.1), из чего можно сделать вывод, что в приведённых работах лишь небольшая часть объёма катода заполняется продуктом реакции (см. столбец “ $C_V$ ” в таблице 1.2). Полученные ранее теоретические оценки удельной энергии ЛВА многократно завышены потому, что в них предполагалось заполнение объёма пор катода продуктом более чем наполовину (в частности 65% [10]).

## 1.5 Моделирование ЛВА

### 1.5.1 Основные принципы построения макрокинетической модели ЛВА

Для исследования процессов, происходящих в Li-Air ячейке, применяются не только экспериментальные методы, но и компьютерное моделирование. Существует несколько работ, в которых использован такой подход. Все они в первую очередь описывают процессы переноса реагентов в воздушном электроде и кинетику образования продукта реакции. Математические модели (т.е. системы уравнений, описывающие Li-air ячейку) во всех работах близки друг к другу и основаны на теории пористого электрода, описанной в [91]. Однако, в каждой работе содержится либо уникальное усложнение модели, учитывающее некоторый дополнительный физический процесс, либо предсказание отклика системы на изменения ряда параметров, которое не было представлено ранее.

Первой работой, в которой метод макрокинетического моделирования был применён к ЛВА является [92]. В ней пористый воздушный электрод представлен как плоскопараллельный слой твёрдой фазы катодного материала (углерода), пронизанный цилиндрическими пораами фиксированного радиуса, перпендикулярными к плоскости поверхности слоя. Поры полностью заполнены жидкой фазой раствора электролита, в которой имеет место процесс диффузии кислорода. Концентрация растворённого кислорода на открытой грани электрода имеет постоянное значение (граничное условие первого рода), определяемое законом Генри (линейная зависимость растворимости газа в жидкости от его давления над поверхностью). Система уравнений, описывающих массоперенос, является одномерной, соответствующей оси перпендикулярной плоскости

катода. Такое описание воздушного электрода (Рисунок 1.16, более удачная иллюстрация взята и другой работы [93]) было сохранено в большинстве последующих работ.

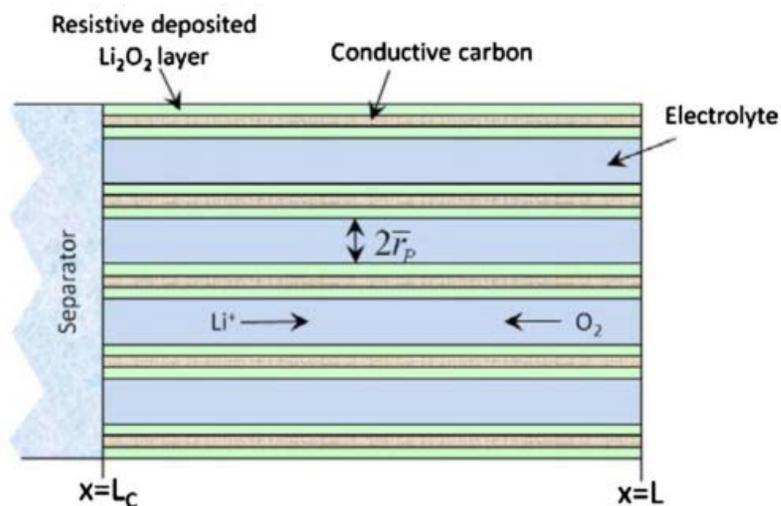


Рисунок 1.16 [93] Модельное представление воздушного катода ЛВА

Протекающая электрохимическая реакция описывается тафелевской зависимостью (экспоненциальный рост тока при увеличении перенапряжения). Потенциал твёрдой фазы (и перенапряжение) считается постоянными во всём катоде (не зависимо от координаты), что справедливо ввиду высокой проводимости материала электрода и относительно малой плотности протекающего в нём тока. Важно, что ток реакции прямо пропорционален локальной концентрации кислорода. Образовавшийся продукт (которым считается чистый  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) осаждается на поверхности пор однородной плёнкой. При этом уменьшается поперечное сечение поры и, соответственно, эффективный коэффициент диффузии, пропорциональный в данной работе локальной пористости – объёмной доле жидкой фазы (что также эквивалентно доле поперечного сечения, приходящегося на жидкую фазу). При уменьшении радиуса поры до нуля прекращается транспорт кислорода, его концентрация быстро падает, что приводит к резкому падению потенциала (при гальваностатическом режиме разряда), что расценивается как прекращение работы ЛВА.

Такая модель хорошо описывает возникающие в ЛВА диффузионные ограничения. Были предсказаны неоднородное распределение концентрации кислорода внутри электрода и неоднородное заполнение продуктом реакции (характерные результаты представлены на Рисунке 1.17). Было проанализировано влияние парциального давления кислорода, тока разряда и толщины электрода.

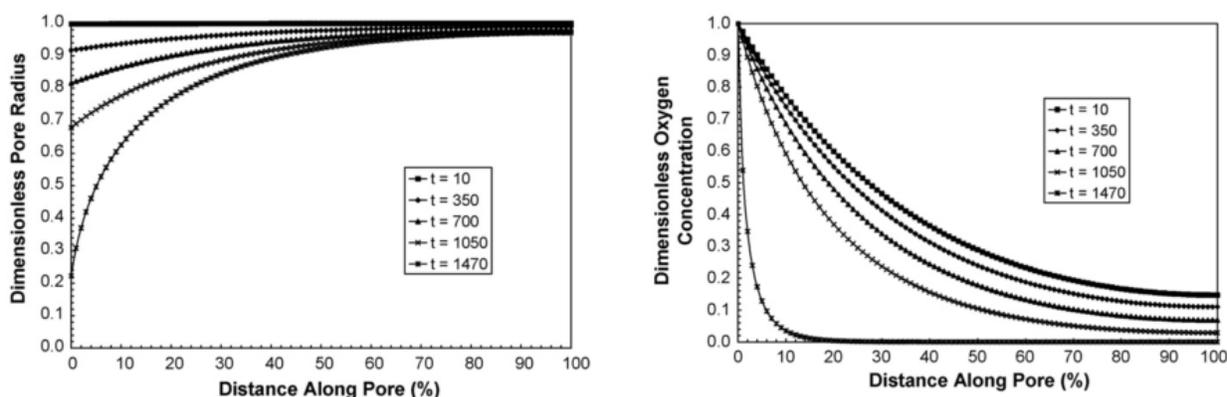


Рисунок 1.17 Распределения радиуса пор (слева) и концентрации кислорода (слева) в различные моменты разряда [92].

### 1.5.2 Варианты макрокинетической модели ЛВА

В следствие были созданы модели с различными усовершенствованиями. В работе [93] был принят во внимание массоперенос не только кислорода, но и ионов электролита. Также были учтены проводимости как электролита, так и твёрдой фазы (углерода). Это позволило рассчитывать потенциал и перенапряжение, как функцию координаты. Однако характерная концентрация соли электролита в экспериментах 100-1000 мМ, что на 2-3 порядка выше растворимости кислорода, из-за чего ограничений, связанных с транспортом  $\text{Li}^+$  не возникает, и его концентрация в катоде практически одинакова. Проводимость раствора электролита также оказывается достаточно велика, чтобы нивелировать градиент потенциала. Таким образом, введённые усложнения не оказали существенного влияния на результаты.

Было, однако, сделано одно уточняющее изменение в описании эффективного коэффициента диффузии. В реальном электроде поры имеют сложную структуру, внутри которой молекулы диффундируют по извилистому пути, а не прямолинейному. Извилистость (относительное удлинение диффузионного пути) было принято обратно пропорциональным корню из пористости [94]. Таким образом эффективный коэффициент диффузии в пористой среде равен объёмному, помноженному на пористость в степени 1.5, (а не 1.0). Позднее, в работе посвящённой описанию диффузии в пористой среде [95], было показано, что такой подход является достаточной точной аппроксимацией.

В работе [93] также пришли к выводу об ограничении ёмкости ЛВА вследствие недостаточного транспорта кислорода. В качестве возможных решений проблемы было предложено использование частично смоченного электрода (создание газовых каналов) и неоднородного распределения катализатора, компенсирующего неоднородность распределения концентрации кислорода.

В работе [96] сделана попытка реализовать двумерную модель Li-Air ячейки. Однако, структура пористого катода, как и в других работах, описывается в приближении эффективной среды. Минимальный пространственный шаг 6 мкм слишком велик для учёта извилистости каналов в воздушном электроде. Фактически, двухмерность модели используется только для предсказания ситуации, в которой часть поверхности катода закрыта воздухонепроницаемой перегородкой. На Рисунке 1.18 представлен ожидаемый результат, заключающийся в том, что часть объёма катода, находящаяся под воздухонепроницаемой перегородкой практически не заполняется продуктом реакции. Аналогичная двумерная модель реализована в работе [97].

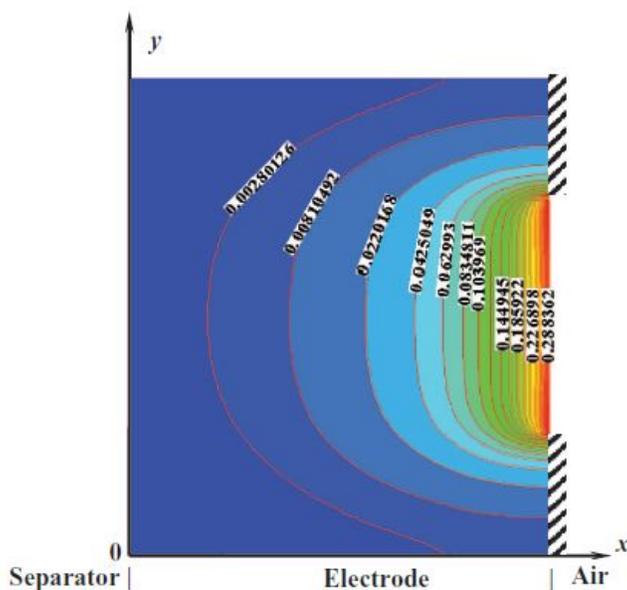


Рисунок 1.18 Объёмная доля  $\text{Li}_2\text{O}_2$  в катоде толщиной 800 мкм после разряда при токе  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  [96].

В модели [96] также произведён учёт эффектов тепловыделения и теплопереноса. Максимальное локальное увеличение температуры составило менее чем 0.01 К. Этот результат также является ожидаемым и может быть получен с помощью простой аналитической оценки.

Отличием работы [98] является то, что смоделирован не только процесс разряда, но и процесс заряда. При этом учтена конечная растворимость  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (0.09 мМ), но диффузия растворённого продукта не учитывается. Как показывает модель (Рисунок 1.19), увеличение растворимости  $\text{Li}_2\text{O}_2$  уменьшает перенапряжение при заряде (т.е. может увеличить КПД Li-Air аккумулятора), что является наиболее интересным выводом данной работы.

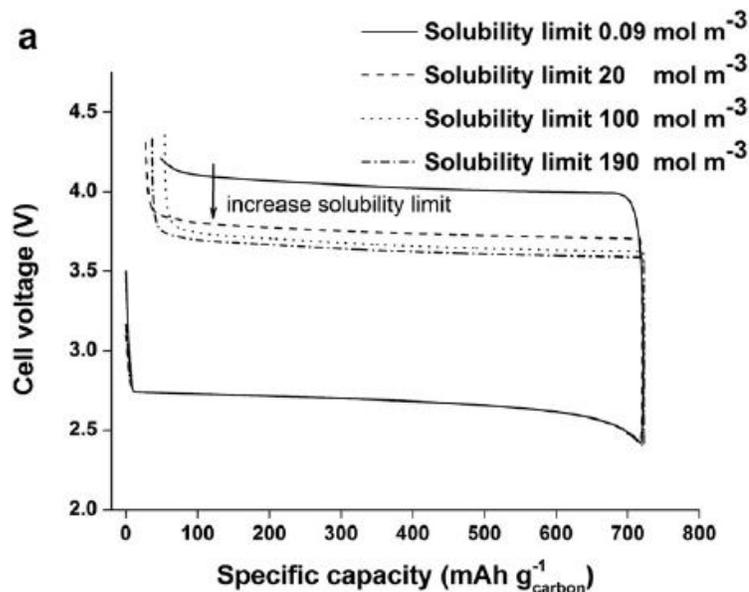


Рисунок 1.19 Влияние растворимости  $\text{Li}_2\text{O}_2$  на процесс заряда [98].

Учёт растворимости  $\text{Li}_2\text{O}_2$  также осуществлён в [99]. При этом используется уравнение Кельвина, связывающее растворимость вблизи искривлённой поверхности с радиусом её кривизны (т.е. с размером поры), чтобы учесть отличие значения растворимости в пористой среде от значения для объёма раствора.

Другой важной модификацией модели является учёт сложного многостадийного механизма реакции. В первую очередь речь идёт о различии роста продукта на поверхности электрода, что может приводить к пассивации, и в объёме раствора, что лишь косвенно влияет на эффективный коэффициент диффузии кислорода. Наиболее детально механизм реакции реализован в модели [100] созданной совсем недавно. Реализованная в ней схема реакций приведена на Рисунке 1.20 [100] и предусматривает как электрохимический, так и химический пути образования  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . К сожалению такие сложные модели затруднительно применять на практике, т.к. данные о константах скорости отдельных стадий реакции либо

слишком неточны, либо ещё отсутствуют. В данной модели спорным также является предположение, что электрохимические стадии протекают только после адсорбции реагента на поверхность электрода, тогда как первая стадия скорее всего является внешнесферной [65]. Кроме того, хотя токи электрохимических стадий и описываются функцией гиперболического синуса от перенапряжения, что видимо имитирует уравнение Батлера-Фольмера, они не зависят от концентрации продукта. Это означает, что, например, накопление в растворе продукта первой электрохимической стадии  $\text{LiO}_2$  не замедляет протекания этой стадии.

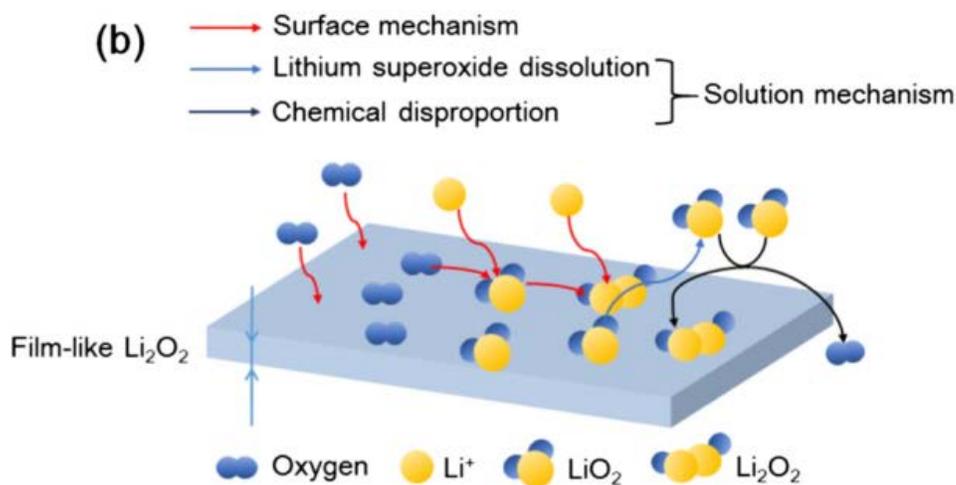


Рисунок 1.20 Реализованная в модели схема реакций [100].

Разделение поверхностного и объёмного механизмов роста продукта также реализовано в работе [101], о которой ещё будет рассказано ниже в связи с использованной в ней модели структуры пор электрода.

Наиболее важными усовершенствованиями простой электрохимической модели являются учёт сопротивления образующейся пассивирующей плёнки и учёт структуры пор, приближённой к реальной.

### 1.5.3 Моделирование пассивации поверхности электрода

Судя по результатам экспериментов (см. подраздел 1.2.1) пассивация поверхности положительного электрода является на данный момент главным фактором, ограничивающим ёмкость ЛВА. Её влияние также было проанализировано с использованием макрокинетической модели в работе [20]. Для описания пассивирующих

свойств слоя продукта предварительно были проведены эксперименты с плоским электродом. На основании их результатов был выведен эмпирический закон, согласно которому сопротивление слоя продукта пропорционально экспоненте его толщины, что можно ассоциировать с туннельной природой проводимости. Был сделан вывод, что при малой плотности тока разряда пассивация является доминирующим фактором ограничивающим ёмкость, однако уже при  $0.47 \text{ mA/cm}^2$  диффузионные ограничения существенно сказывается на ёмкости литий-кислородной ячейки (Рисунок 1.21 [20]).

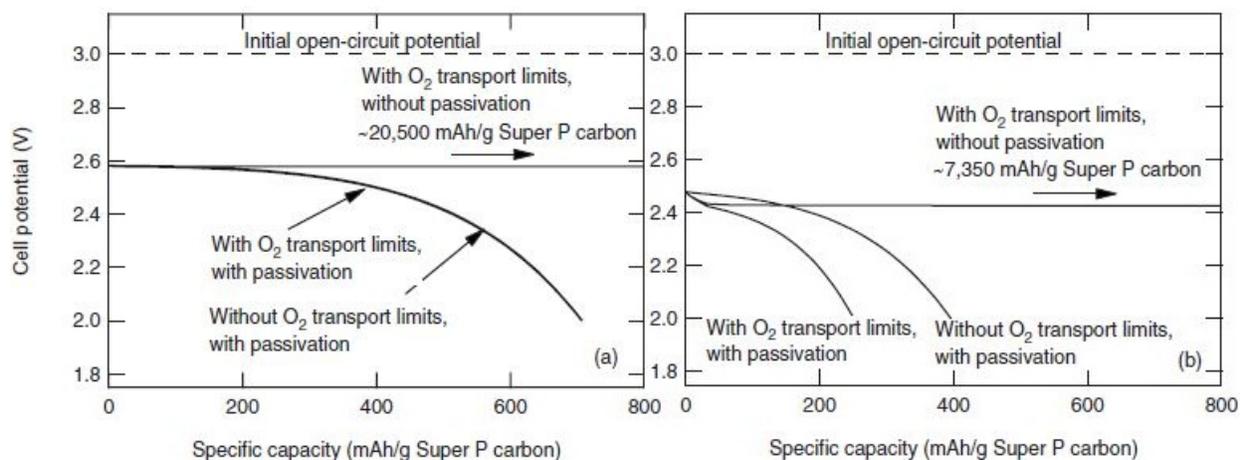


Рисунок 1.21 Разрядные кривые ЛВА смоделированные с/без учёта диффузионных ограничений и пассивации, для тока  $0.08 \text{ mA/cm}^2$  (слева) и  $0.47 \text{ mA/cm}^2$  (справа) [20].

Более простое приближение с удельным сопротивлением продукта разряда независимым от толщины слоя было также было использовано в ряде работ [102–104]. Это приближение имеет право на существование, т.к. аморфный или поликристаллический слой  $\text{Li}_2\text{O}_2$  может обладать достаточно проводимостью благодаря наличию дефектов и границ зёрен [37].

Наконец для учёта пассивации поверхности использовали модель, в которой может нарастать лишь слой определённой толщины (в частности  $7 \text{ nm}$ ) [100,101,105]. Авторы утверждают, что таким образом моделируется туннельная проводимость, однако по факту использованная модель сводится к сокращению эффективной площади поверхности в соответствии с функцией ошибок ( $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ ). Такая модель сама по себе не позволяет воспроизвести постоянный наклон плато разрядной кривой, связанный с ростом

омических потерь при увеличении толщины слоя продукта, поэтому авторы [101] были вынуждены одновременно использовать и закон Ома.

#### **1.5.4 Учёт структуры пор воздушного электрода**

Используемые в прототипах ЛВА воздушные электроды имеют сложную структуру пор, которая к сожалению, редко исследуется в экспериментальных работах. Основными её характеристиками являются объём пор и их распределение по размерам.

Общую пористость можно легко рассчитать исходя из массы и объёма катода, хотя даже эти данные далеко не всегда присутствуют в публикациях. Характерные значения рассчитанной таким способом пористости находятся в диапазоне 0.7-0.85, т.е. 1.1-2.5 см<sup>3</sup>/г(катода) [10,36]. С другой стороны, на основании измерений методами адсорбции азота (ВЕТ, ВЈН), типичный объём пор углеродных материалов, обычно используемых для изготовления катода ЛВА, составляет 0.1-1.1 см<sup>3</sup>/г [106]. Это несоответствие объясняется тем, что адсорбционные методы учитывают только поры размером до 100 нм (микро- и мезопористость), однако в готовом электроде имеется множество пустот и трещин размером более десятка микрон (макропористость). Особенно велик объём макропор в катодах на основе углеродных нанотрубок, волокна, бумаги или полученные напылением сажи на основу из металлической сетки. Наличие таких макропор может улучшить транспорт кислорода и предоставить дополнительный объём для осаждения нерастворимого продукта реакции.

В работах [100,102,103,105] произведён учёт распределения пор по размеру, но только в диапазоне до 100 нм (мезопористость). Влияние формы распределений в таком случае сводится к влиянию удельной площади активной поверхности (т.к. при фиксированной пористости площадь поверхности обратно пропорциональна размеру пор). Поэтому такая модификация модели не даёт результатов, значительно отличающихся от варианта с порами одного размера.

Были сделаны попытки [107,108] учесть реальную структуру пор на основе 3х-мерной модели микрообъёма пористой структуры (Рисунок 1.22). Полученная топология пор была использована для расчёта эффективных коэффициентов диффузии в пористой среде и средних площади поверхности и толщины слоя осаждённого продукта. Эти параметры в дальнейшем использовались в макроскопической макрокинетической модели. Был сделан вывод, что разрядные характеристики ЛВА могут значительно отличаться из-за

случайности реализации микроструктуры пор даже при одинаковых значениях макроскопических параметров, таких как пористость и площадь поверхности [108].

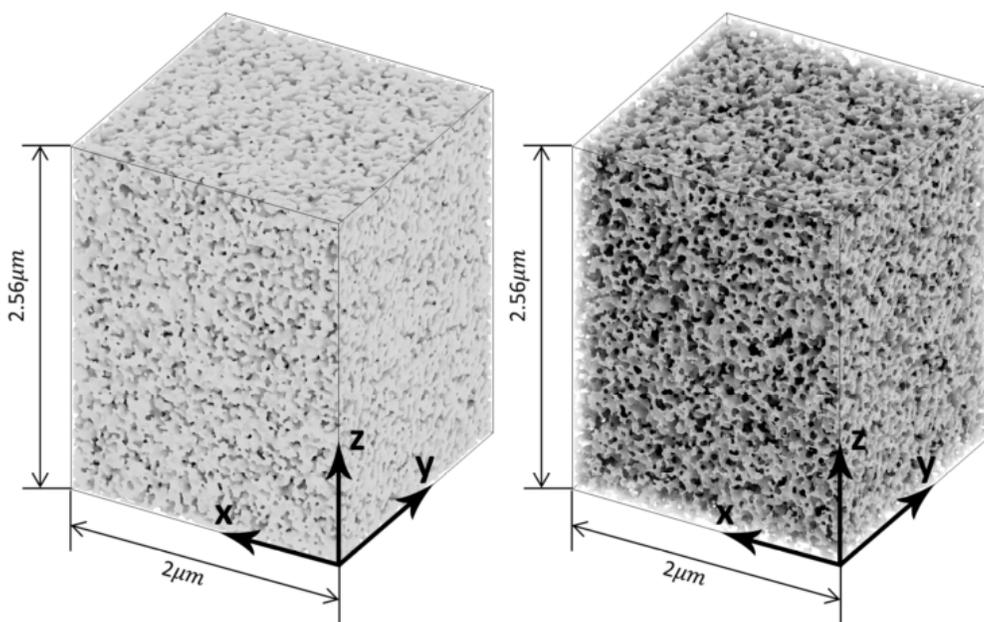


Рисунок 1.22 3x-мерная модель пористого электрода: объём твёрдой фазы (слева), объём пор (справа) [107].

Оригинальный подход к описанию структуры пор был применён в работе [101]. В этой модели поры различного размера сообщались между собой в соответствии с иерархическим графом (Рисунок 1.23). При этом была задана вероятность диффундирования продуктов первой электрохимической стадии восстановления кислорода (супероксид) в пору большего размера. Особенно важно, что помимо пор нанометрового размера, в модель введён “резервуар”, представляющий собой объём раствора вне пористого материала (макроскопические пустоты в структуре электрода). Хотя в этом объёме не протекает электрохимических реакций, в нём может идти формирование  $\text{Li}_2\text{O}_2$  из молекул супероксида выплывших из малых пор. Этой ситуации соответствует наблюдаемое в экспериментах рост крупных (1-2 мкм) частиц продукта (см. подраздел 1.3.3) в воздушном электроде ЛВА.

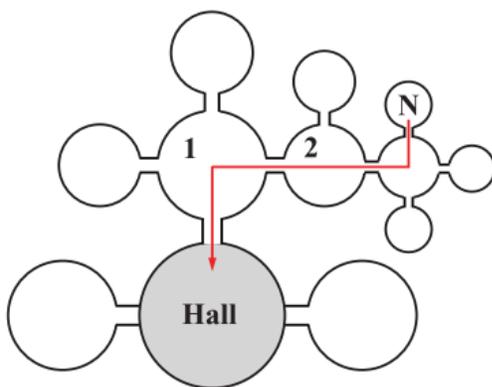


Рисунок 1.23 Схема иерархической модели пор [101].

### 1.5.5 Моделирование процессов, протекающих в ЛВА на молекулярном масштабе

Для моделирования различных стадий реакции восстановления кислорода в присутствии ионов лития ряд исследователей применяли теоретические методы в рамках ТФП. Расчёты были проведены для реакций в газовой фазе (в отсутствие окружающих молекул растворителя) [30]. Были рассчитаны энергии взаимодействия продуктов реакции [109] и их кластеров [42] с углеродной поверхностью. По результатам расчётов энергия взаимодействия выше в областях дефектов и функциональных групп, что говорит об их уязвимости к промежуточным продуктам реакции. Элементарные реакции моделировались и на поверхности  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [110,35]. Также методы ТФП были применены для расчёта электронных свойств самого пероксида лития [21,34,37].

Ряд работ посвящён взаимодействию реагентов и продуктов реакции с молекулами растворителя [111,112,53,54], в частности был произведён расчёт энергий сольватации.

Атомистическое моделирование границы раздела электрод/электролит в ЛВА пока можно найти лишь в одной публикации [113]. В ней с помощью методов МД было исследовано структурирование молекул ацетонитрила вблизи различных углеродных поверхностей. Также в этой работе были рассчитаны потенциалы средней силы для реагентов: иона лития и молекулы кислорода. Было установлено, что упорядоченная структура жидкой фазы характерная для границы с плоской поверхностью электрода нарушается вблизи атомарно-неровной поверхности, что оказывает существенное влияние

на свободную энергию реагентов в этой области. К сожалению, в моделируемом растворе отсутствовали ионы электролита, концентрация которых в экспериментах высока – 100-1000 мМ. Наличие же такой высокой концентрации электролита в значительной степени влияет на структуру границы раздела и профили потенциала средней силы, особенно для ионов (в результате ион-ионного взаимодействия). Не были учтены рабочий потенциал и/или поверхностный заряд электрода, от которых также влияют на ориентацию молекул полярного растворителя и на свободную энергию ионов вблизи поверхности.

### **1.5.6 Актуальные задачи для компьютерного моделирования ЛВА**

Несмотря на наличие множества работ, посвящённых моделированию ЛВА и протекающих в них процессов, остаётся ещё ряд задач, которые предстоит решить методами компьютерного моделирования. Макрокинетические модели использовались для исследования влияния ограниченной скорости диффузии кислорода на процесс разряда и для оценки ёмкости воздушного электрода. Однако более практическими результатами применения таких моделей были бы оценки удельной энергии ЛВА и оптимальных параметров катода, в частности, его толщины.

Стоит отметить, что в большинстве работ не принимается во внимание реалистичная структура пор. И лишь в работе [101] учитывалось наличие в электроде макроскопических пустот, которые значительно влияют на транспорт кислорода. Таким образом, ещё одной актуальной задачей является нахождение оптимального объёма макроскопических пор (что соотносится с плотностью упаковки электродного материала).

Касаемо исследований физико-химических процессов, протекающих в ЛВА, на микроскопическом уровне, практически отсутствуют работы, посвящённые моделированию границы раздела электрод/электролит, хотя именно в этой области и происходят электрохимические реакции, как желаемые, так и побочные (приводящие к пассивации поверхности электрода). Несмотря на трудность описания подобного рода объектов, моделирование границы раздела при реалистичных значениях концентрации электролита и потенциала электрода необходимо для полного понимания механизма реакции.

## Глава 2. Методика моделирования

В данной главе подробно представлены методики компьютерного моделирования, использованные в работе. В раздел 2.1 на основе общих физических законов выводится система уравнений, представляющая собой математическую макрокинетическую модель ЛВА. В разделе 2.2 континуальная математическая модель преобразуется в конечноразностную схему, пригодную для численного решения, и обсуждаются детали компьютерной реализации модели. Раздел 2.3 посвящён методам МД, использованным для моделирования границы раздела электрод/электролит на микроскопическом уровне.

### 2.1 Теоретические основы макрокинетической модели

Основные принципы макрокинетической модели совпадают с описанными в подразделе 1.5.1. Далее приводятся уравнения, с помощью которых в модели описываются процессы массопереноса, электрохимическая реакция и образования нерастворимого продукта реакции.

#### 2.1.1 Массоперенос в растворе электролита

Сначала обратимся к описанию процессов переноса в жидком электролите. Плотность потока частиц каждого из растворённых компонентов выражается следующим образом:

$$\mathbf{j}_i = -z_i u_i F c_i \nabla \varphi - D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v} \quad (2.1)$$

Плотность потока  $i$ -ого компонента является векторной величиной. Первый член в (2.1) описывает миграцию частиц, второй – диффузионный перенос, и третий – конвекционный поток, связанный с упорядоченным движением жидкости. Величина  $u_i$  называется *подвижностью* и равна средней скорости частицы в растворе под воздействием силы 1 Н/моль. Необходимо отметить, что такое определение подвижности несколько отличается от принятого в отечественной литературе, где под подвижностью понимается средняя скорость заряженной частицы под воздействием поля единичной напряжённости. Важным следствием этого является то, что уравнение Нернста-Эйнштейна принимает следующий вид:

$$D_i = RTu_i \quad (2.2)$$

Плотность тока в растворе, связанная с движением заряженных частиц, может быть выражена как:

$$\mathbf{i} = F \sum_i z_i \mathbf{j}_i \quad (2.3)$$

Следующие уравнение выражает закон сохранения массы:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \mathbf{j}_i + R_i \quad (2.4)$$

где  $R_i$  – скорость порождения частиц в результате химической реакции.

Наконец выразим предположение электронейтральности раствора:

$$\sum_i z_i c_i = \sum_i z_i v_i c = 0 \quad (2.5)$$

где  $v_i$  – количество частиц типа  $i$ , образовавшихся в результате растворения одной молекулы электролита (соли).

Уравнения (2.1)-(2.5) являются базовыми положениями теории, на основании которых далее будет выведена система уравнений, описывающая процессы переноса в моделируемой системе.

В данной работе, мы рассмотрим бинарный электролит, катионами которого являются ионы  $\text{Li}^+$ . Пока не будем определять анионы (например, это могут быть  $\text{PF}_6^-$ ). Сначала запишем уравнения для потоков частиц, основываясь на (2.1) и полагая, что конвекция отсутствует.

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_+ &= -u_+ z_+ F c_+ \nabla \varphi - D_+ \nabla c_+ \\ \mathbf{j}_- &= -u_- z_- F c_- \nabla \varphi - D_- \nabla c_- \end{aligned} \quad (2.6)$$

Далее перейдём к выражениям для плотностей тока:

$$\begin{aligned} \mathbf{i}_+ &= -u_+ z_+^2 F^2 c_+ \nabla \varphi - F z_+ D_+ \nabla c_+ \\ \mathbf{i}_- &= -u_- z_-^2 F^2 c_- \nabla \varphi - F z_- D_- \nabla c_- \end{aligned} \quad (2.7)$$

Для бинарного электролита справедливо

$$c = \frac{c_+}{v_+} = \frac{c_-}{v_-} \quad (2.8)$$

и в силу электронейтральности

$$z_+ v_+ = -z_- v_- = q \quad (2.9)$$

где  $q$ , введённое нами для удобства обозначение.

Теперь введём число переноса, как

$$t_+ = \frac{u_+ z_+}{u_+ z_+ - u_- z_-} \quad (2.10)$$

Общий ток электролита можно записать в виде

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_+ + \mathbf{i}_- = -k\nabla\varphi - k_D \frac{1}{c} \nabla c \quad (2.11)$$

где  $k$  – проводимость раствора электролита

$$k = F^2(u_+ z_+^2 c_+ + u_- z_-^2 c_-) \quad (2.12)$$

Применив уравнение Нернста-Эйнштейна, получим для  $k_D$ :

$$k_D = Fcq(D_+ - D_-) = \frac{RTk(t^+/z^+ + t^-/z^-)}{F} \quad (2.13)$$

Закон сохранения электрического заряда в рассматриваемой системе имеет вид:

$$-\nabla\mathbf{i} - R_c = \nabla\left(k\nabla\varphi + k_D \frac{1}{c} \nabla c\right) - R_c = 0 \quad (2.14)$$

где  $R_c$  – скорость катодной реакции, выраженная в  $\text{А}/\text{м}^3$ .

Теперь запишем закон сохранения массы:

$$\frac{\partial c_+}{\partial t} = u_+ z_+ F \nabla(c_+ \nabla\varphi) + \nabla(D_+ \nabla c_+) - R_c / z_+ F \quad (2.15)$$

Катионы поглощаются в ходе реакции, т.к. предполагается, что продуктом является  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Анионы же не принимают участия в реакции.

$$\frac{\partial c_-}{\partial t} = u_- z_- F \nabla(c_- \nabla\varphi) + \nabla(D_- \nabla c_-) \quad (2.16)$$

Используя (3.8) в выражениях (3.15) и (3.16) можно перейти от  $c_+$  и  $c_-$  к  $c$ .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = u_+ z_+ F \nabla(c \nabla\varphi) + \nabla(D_+ \nabla c) - R_c / z_+ v_+ F \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = u_- z_- F \nabla(c \nabla\varphi) + \nabla(D_- \nabla c) \quad (2.18)$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем

$$0 = (u_+ z_+ - u_- z_-) F \nabla(c \nabla\varphi) + \nabla((D_+ - D_-) \nabla c) - R_c / z_+ v_+ F$$

откуда следует, что

$$F \nabla(c \nabla\varphi) = \frac{\nabla((D_- - D_+) \nabla c) + R_c / z_+ v_+ F}{(u_+ z_+ - u_- z_-)} \quad (2.19)$$

Подставим (3.19) в (3.17)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = u_+ z_+ \frac{\nabla((D_- - D_+) \nabla c) + R_c / z_+ v_+ F}{(u_+ z_+ - u_- z_-)} + \nabla(D_+ \nabla c) - R_c / z_+ v_+ F$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D_+ \nabla c) - \frac{R_c(1 - t_+)}{z_+ v_+ F} + t_+ \nabla((D_- - D_+) \nabla c) \quad (2.20)$$

Приняв, во внимание то, что  $t^+$  может изменяться [91]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D_+ \nabla c) - \frac{R_c(1 - t_+)}{z_+ v_+ F} + t_+ \nabla((D_- - D_+) \nabla c) - \frac{i \nabla t_+}{z_+ v_+ F} \quad (2.21)$$

Учитывая моновалентность  $D_- - D_+ = D_+ \frac{1-2t_+}{t_+}$ . Тогда

$$t_+ \nabla((D_- - D_+) \nabla c) = (1 - 2t_+) \nabla(D_+ \nabla c) - \frac{\nabla t_+}{t_+} D_+ \nabla c - \frac{i \nabla t_+}{F}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 2(1 - t_+) \nabla(D_+ \nabla c) - \frac{R_c(1 - t_+)}{z_+ v_+ F} - \frac{\nabla t_+}{t_+} D_+ \nabla c - \frac{i \nabla t_+}{F} \quad (2.22)$$

### 2.1.2 Электрохимическая реакция

Катодная реакция, под которой понимается восстановление кислорода, протекает на поверхности пор электрода и её скорость является функцией от координаты  $x$ . В данной работе для её количественной характеристики используется уравнение Батлера-Фольмера. Предполагается, что реакция имеет первый порядок по кислороду и нулевой порядок по катионам лития, т.е. что скорость реакции зависит от концентрации кислорода в первой степени и не зависит от концентрации ионов лития (т.к. их концентрация избыточна и в случае рассматриваемой системы на 2 порядка превышает концентрацию кислорода).

$$R_c = i_{0c} S \frac{c_{O_2}}{c_{O_2ref}} \left( e^{(1-\gamma)\eta_c F/RT} - e^{-\gamma\eta_c F/RT} \right) \quad (2.23)$$

где  $\gamma = 0.5$ ;  $i_{0c}$  – обменный ток катодной реакции [ $A/m^2$ ];  $S$  – площадь поверхности электрода, выраженная в  $m^2$  активной поверхности, приходящейся на единицу объёма электрода (т.е. [ $1/m$ ]);  $\frac{c_{O_2}}{c_{O_2ref}}$  – концентрация кислорода, нормированная на стандартное значение ( $c_{O_2ref} = 1$  моль/литр);  $\eta_c$  – перенапряжение в данной точке катода.

$$\eta_c = \varphi_e - \varphi_c - U_{0c} - U_{product} \quad (2.24)$$

где  $\varphi_e$  – электрический потенциал электролита;  $\varphi_c$  – электрический потенциал углеродной основы;  $U_{0c}$  – стандартный потенциал катодной реакции;  $U_{product}$  – омическое падение

напряжения на слое продукта реакции. Все из вышеперечисленных величин, кроме  $U_c$ , являются функциями от координаты  $x$ .

Теперь учтём особенности принятой в модели геометрии. Плоскопараллельный слой катод пронизан цилиндрическими трубками радиуса  $r$ , общая объёмная доля которых составляет  $\varepsilon$  (см. Рисунок 1.16 подраздела 1.5.1). Предполагается, что по мере разряда на стеках равномерным слоем оседает продукт реакции, в результате чего  $r$  и  $\varepsilon$  уменьшаются. Изначальные значения этих параметров:  $r_0$  и  $\varepsilon_0$ . Т.к. трубки цилиндрические

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \quad (2.25)$$

Количество трубок, приходящихся на единицу поперечной площади, постоянно

$$H = \frac{\varepsilon_0}{\pi r_0^2} \quad (2.26)$$

Площадь поверхности электрода равна

$$S = H 2\pi r = 2\varepsilon_0 \frac{r}{r_0^2} = 2\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{1}{r_0} \quad (2.27)$$

Сопротивление слоя продукта в трубке единичной длины равно

$$Res_t = \int_r^{r_0} \frac{\rho_{Li_2O_2}}{2\pi\xi} d\xi = \frac{\rho_{Li_2O_2}}{2\pi} \ln \frac{r_0}{r} = \frac{\rho_{Li_2O_2}}{2\pi} \ln \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}}$$

где  $\rho_{Li_2O_2}$  – удельное сопротивление продукта реакции. Тогда

$$U_{product} = R_c \frac{1}{H} Res_t = R_c \frac{r_0^2}{\varepsilon_0} \frac{\rho_{Li_2O_2}}{2} \ln \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}} \quad (2.28)$$

Здесь необходимо отметить, что  $U_{product}$  зависит от  $R_c$ . Таким образом, подставив (2.28) в (2.23) (использовав (2.24)), получим нелинейное уравнение для  $R_c$ . В данной работе это уравнение решалось численно, методом Ньютона для каждой итерации расчёта распределения электрического потенциала (см. подраздел 2.2.1).

Скорость анодной реакции определяется уравнением

$$i|_{x=0} = -i_{0a} \left( e^{(1-\gamma)\eta_a F/RT} - e^{-\gamma\eta_a F/RT} \right) \quad (2.29)$$

где,  $i_{0a}$  – анодный ток обмена;  $\eta_a$  – перенапряжение на аноде.

$$\eta_a = \varphi_M - \varphi_e - U_{0a} \quad (2.30)$$

где  $U_{0a}$  – стандартный потенциал реакции восстановления лития, а  $\varphi_M$  – потенциал металлического лития, который мы примем равным 0.

### 2.1.3 Приближение эффективной среды

Все уравнения в пункте 2.1.1 приведены в предположении, что всё пространство заполнено раствором электролита. Однако в работе моделируется пористый электрод, часть объёма которого занимает углеродная основа. Если представить поперечный срез электрода, то только доля равная  $\varepsilon$  от его площади будет заполнена жидким электролитом, т.е. будет доступна для процессов переноса. Этот факт можно учесть домножив все коэффициенты диффузии и проводимости на  $\varepsilon$ .

В реальном электроде, поры отличны от цилиндрических трубок и имеют сложную структуру. Поэтому, при упорядоченном движении от точки **A** к точке **B**, частицы проходят путь  $S$  больший, чем расстояние между **A** и **B**. Величина  $\tau = \frac{S}{\rho(AB)}$  называется извилистостью. Для пористых структур извилистость обычно оценивается как  $\tau = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$  [94,95].

В приближении эффективной среды, одним из методов описания перколирующих структур является переход к эффективным коэффициентам диффузии и проводимостей.

$$\begin{aligned} k &\rightarrow k_{eff} = k\varepsilon^{\beta_k} \\ \sigma &\rightarrow \sigma_{eff} = \sigma(1 - \varepsilon_0)^{\beta_c} \\ D_+ &\rightarrow D_{+eff} = D_+\varepsilon^{\beta_+} \\ D_{O_2} &\rightarrow D_{O_2eff} = D_{O_2}\varepsilon^{\beta_{O_2}} \end{aligned} \quad (2.31)$$

где  $\sigma$  – проводимость углеродной основы;  $D_{O_2}$  – коэффициент диффузии кислорода;  $\beta_*$  – коэффициенты Бруггемана, которые в данной работе примем равными 1.5 [94,95].

### 2.1.4 Полная система уравнений модели ЛВА

Учтя моновалентность перепишем (2.13) в виде:

$$k_D = \frac{RTk_{eff}(2t^+ - 1)}{F} \quad (2.32)$$

Теперь составим полную систему уравнений, описывающую модель ЛВА.

$$\nabla \left( k_{eff} \nabla \varphi_e + k_D \frac{1}{c_e} \nabla c_e \right) - R_c = 0 \quad (2.33)$$

$$\nabla (\sigma_{eff} \nabla \varphi_c) + R_c = 0 \quad (2.34)$$

$$R_c = i_{0c} S \frac{c_{O_2}}{c_{O_2ref}} \left( e^{(1-\gamma)\eta_c F/RT} - e^{-\gamma\eta_c F/RT} \right) \quad (3.23)$$

Эти три уравнения связывают величины  $\varphi_e$ ,  $\varphi_c$  и  $R_c$  в любой момент времени  $t$ . Уравнение (3.33) является законом сохранения электрического заряда для углеродной основы. Следующие три уравнения описывают изменение величин во времени.

Обозначив за  $c_e$  концентрацию электролита, перепишем (3.22):

$$\frac{\partial \varepsilon c_e}{\partial t} = 2(1 - t_+) \nabla (D_{+eff} \nabla c_e) - \frac{R_c(1 - t_+)}{z_+ \nu_+ F} - \frac{\nabla t_+}{t_+} D_{+eff} \nabla c_e - \frac{i \nabla t_+}{F} \quad (2.35)$$

Для концентрации кислорода справедливо:

$$\frac{\partial \varepsilon c_{O_2}}{\partial t} = \nabla (D_{O_2eff} \nabla c_{O_2}) - \frac{R_c}{2F} \quad (2.36)$$

Наконец для пористости:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\frac{R_c}{2F} V_{Li_2O_2} \quad (2.37)$$

где  $V_{Li_2O_2}$  – объём занимаемый одним молем продукта реакции.

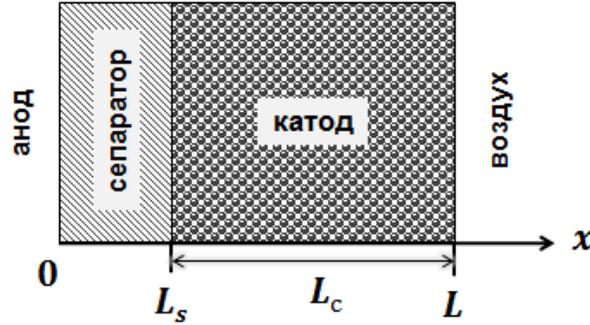


Рисунок 2.1 Координаты моделируемых областей

Чтобы решить такую систему необходимо задать начальные и граничные условия. В момент времени  $t = 0$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0, \forall x \quad (2.38)$$

$$c_e = c_{e0}, \forall x \quad (2.39)$$

$$c_{O_2} = \begin{cases} 0, & 0 \leq x < L_s \\ c_{O_2,0}, & L_s \leq x < L \end{cases} \quad (2.40)$$

где  $c_{O_2,0}$  – предельная растворимость  $O_2$  в растворе при заданном внешнем давлении кислорода.

На границе анод/сепаратор:

$$i|_{x=0} = i_{\text{out}} \quad (2.41)$$

$$c_e|_{x=0} = c_{e0} \quad (2.42)$$

где  $i_{\text{out}}$  – ток внешней цепи. Используя (3.29) можно получить граничное условие для  $\varphi_e$ .

На границе сепаратор/катод:

$$i_c|_{x=L_s} = 0 \quad (2.43)$$

$$N_{O_2}|_{x=L_s} = 0 \quad (2.44)$$

где  $i_c$  – плотность электронного тока в углеродной основе;  $N_{O_2}$  – плотность потока молекул кислорода.

На границе катод/воздух:

$$i_c|_{x=L} = i_{\text{out}} \quad (2.45)$$

$$i|_{x=L} = 0 \quad (2.46)$$

$$c_{O_2}|_{x=L} = c_{O_20} \quad (2.47)$$

## 2.2 Численная реализация модели

Описанная выше система уравнений решается численными методами, путём перехода к конечно-разностной аппроксимации.

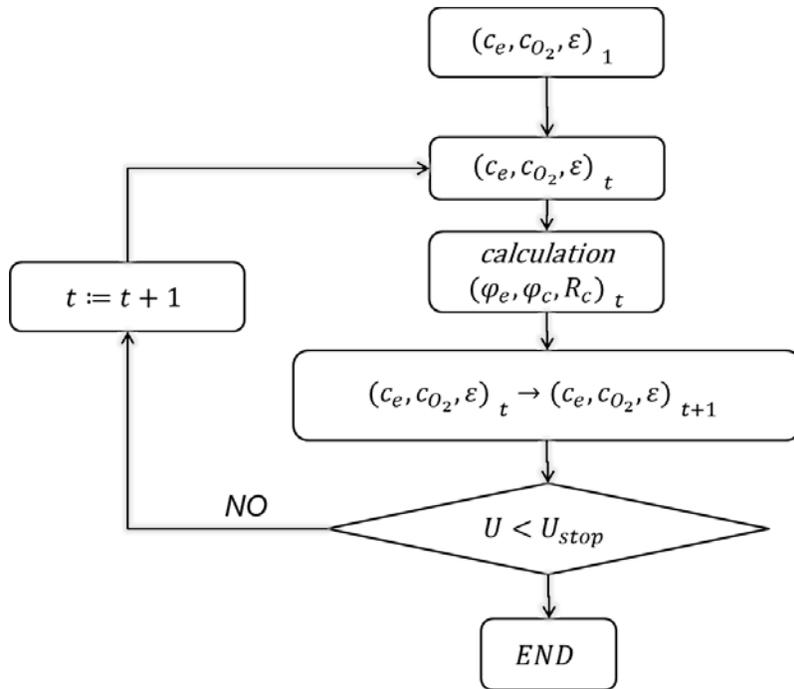
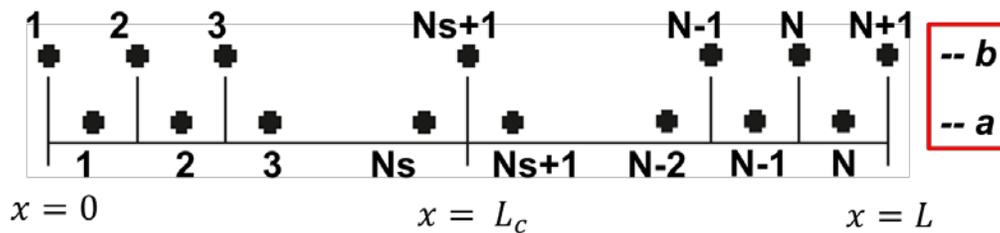


Рисунок 2.2 Общая блок-схема расчёта

На основании значений  $c_e, c_{O_2}, \epsilon$  для данного временного шага путём решения уравнений (2.33)(2.34)(2.23) получаются значения  $\varphi_e, \varphi_c, R_c$ . Далее с помощью уравнений (2.35)(2.36)(2.37) находятся значения  $c_e, c_{O_2}, \epsilon$  для следующего временного шага.

Для решения системы численными методами перейдём от пространственных координат  $x, L_s, L_c, L$  к целочисленным индексам  $n, N_s, N_c, N$  с шагом между узлами  $h$ .



- ⊙ **a** переменные:  $c_\alpha, \epsilon, \varphi_\alpha, R_c, t^+ \dots$
- ⊙ **b** переменные:  $j_\alpha, k_\alpha, D_\alpha \dots$
- ⊙  $\frac{\partial \{b\}}{\partial x} = \{a\}; \frac{\partial \{a\}}{\partial x} = \{b\};$
- ⊙  $b_n = \frac{a_n - a_{n-1}}{h}; a_k = \frac{b_{n+1} - b_n}{h};$

Рисунок 2.3 Дискретизация величин в пространстве

При этом разделим все переменные на два класса, как это показано на Рисунке 2.3. К классу **a** относятся “основные” величины, такие как концентрация, электрический потенциал и т. д. К классу **b** относятся величины, полученные дифференцированием величин класса **a** и соответствующие им коэффициенты. Это сделано для того чтобы снизить погрешность при взятии производных.

### 2.2.1 Расчёт распределения потенциалов

Расчёт распределения потенциалов также является итеративным процессом. Из (2.30) получаем:

$$\varphi_e[1] = U_a - 2 \frac{RT}{F} \operatorname{arsh} \left( \frac{i_{out}}{2i_{0a}} \right) \quad (2.48)$$

На первой итерации предположим, что  $\varphi_c[1]$  имеет некое значение, меньшее, чем  $\varphi_e[1]$ . Тогда, по (2.23) можно вычислить  $R_c[1]$ . Дискретным аналогом граничного условия (3.41) является  $i[1] = i_{out}$ .

Нижеуказанные операции выполняются последовательно для  $n$  от 1 до  $(N - 1)$ .

$$i[n + 1] = i[n] - R_c[n]h \quad (2.49)$$

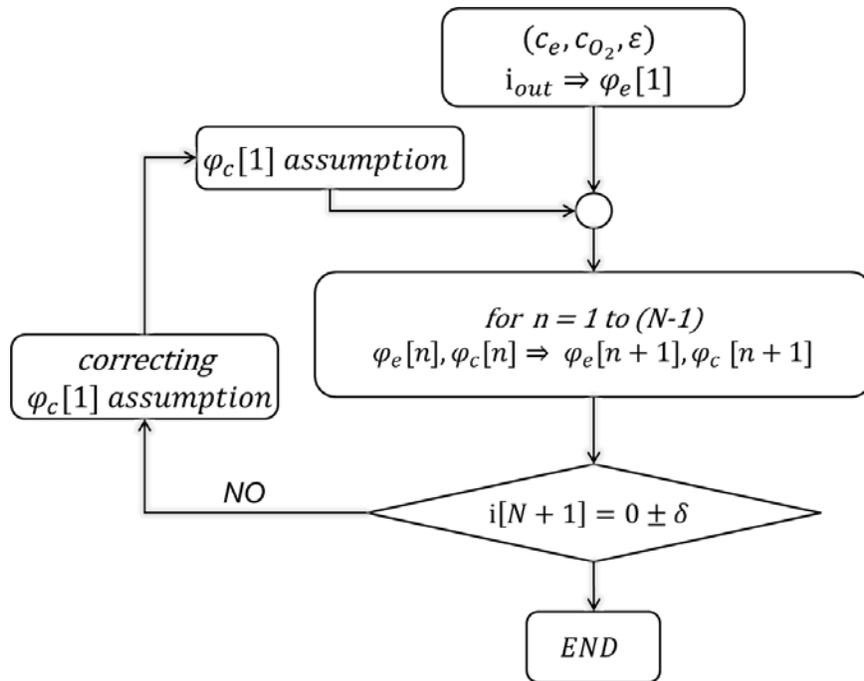
$$i_D[n + 1] = -k_{D,eff}[n + 1] \frac{c_e[n + 1] - c_e[n]}{h} \quad (2.50)$$

$$\varphi_e[n + 1] = \varphi_e[n] - (i[n + 1] - i_D[n + 1])h/k_{eff}[n + 1] \quad (2.51)$$

$$i_c[n + 1] = i_c[n] + R_c[k]h \quad (2.52)$$

$$\varphi_c[n + 1] = \varphi_c[k] - i_c[n + 1]h/\sigma_{eff}[n + 1] \quad (2.53)$$

Если  $i[N + 1] > 0 \pm \delta$ , то на следующей итерации  $\varphi_c[1]$  необходимо уменьшить и наоборот. Верное значение  $\varphi_e[1]$  подбирается методом деления отрезка пополам. Однако, т.к. большая часть разряда проходит в квазистационарном режиме, использование  $\varphi_e[1]$  с предыдущего временного шага позволяет снизить среднее количество требуемых итераций до 1-3.



2.54 Схема расчёта распределений потенциалов

## 2.2.2 Изменение величин во времени

Имея значения потенциалов в каждой точке, а, следовательно, и скорости реакции, можно совершить переход на следующий временной шаг. Уравнения (2.35)(2.36) являются квазилинейными параболическими уравнениями, для численного решения которых целесообразно использовать нелинейную неявную схему, описанную в [114].

В соответствии с этой схемой, на каждом временном шаге будет выполняться несколько итераций (номера которых будут обозначаться верхним индексом  $s$ ), на каждой из которых значения всех потенциалов и коэффициентов, зависящих от  $c_e$  или  $c_{O_2}$ , будут пересчитываться. Для перехода от одной итерации к другой составляется линейная система уравнений размера  $N \times N$ , неизвестными в которой являются значения концентрации (электролита или кислорода) в узлах сетки на следующем временном шагу.

Найдём коэффициенты системы линейных уравнений для концентрации кислорода основываясь на уравнении (2.36). Для краткости здесь опустим нижние индексы, т.е.  $c_{O_2} \rightarrow c$ ;  $D_{O_2,eff} \rightarrow D$ ;  $R_c \rightarrow R$ .

Значения со следующего временного шага отметим с помощью  $\hat{\phantom{x}}$ . Раскрывая производную  $\frac{\partial \epsilon c_{O_2}}{\partial t}$  и используя (2.37), получаем:

$$\begin{aligned}
\frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} (\hat{c}_n^{(s)} - c_n) &= \\
&= \left( D_{n+1}^{(s-1)} (\hat{c}_{n+1}^{(s)} - \hat{c}_n^{(s)}) + D_n^{(s-1)} (\hat{c}_{n-1}^{(s)} - \hat{c}_n^{(s)}) \right) \frac{1}{h^2} \quad (2.55) \\
&\quad - \hat{c}_n^{(s)} \frac{\hat{P}_n^{(s-1)}}{2F} + \hat{c}_n^{(s)} \hat{R}_n^{(s-1)} \frac{V_{Li_2O_2}}{2F} + g
\end{aligned}$$

где введено обозначение  $P \equiv R_c/c_{O_2}$ , а  $\tau$  – временной шаг.

Перепишем в виде:

$$\begin{aligned}
\hat{c}_{n-1}^{(s)} \left( -\frac{D_n^{(s-1)}}{h^2} \right) + \hat{c}_n^{(s)} \left( \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} + \frac{D_n^{(s-1)} + D_{n+1}^{(s-1)}}{h^2} + \frac{\hat{P}_n^{(s-1)}}{2F} - \hat{R}_n^{(s-1)} \frac{V_{Li_2O_2}}{2F} \right) \\
+ \hat{c}_{n+1}^{(s)} \left( -\frac{D_{n+1}^{(s-1)}}{h^2} \right) = c_n \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau}; (N_s + 2) \leq n \leq (N - 1) \quad (2.56)
\end{aligned}$$

Множители перед  $\hat{c}_n$  и будут являться коэффициентами в линейной системе уравнений.

Поток кислорода через границу сепаратор/катод равен нулю.

$$x = L_c, n = N_s + 1, (j_{n-\frac{1}{2}})_{O_2} = 0 \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}
\frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} (\hat{c}_n^{(s)} - c_n) &= D_{n+1}^{(s-1)} (\hat{c}_{n+1}^{(s)} - \hat{c}_n^{(s)}) \frac{1}{h^2} - \hat{c}_n^{(s)} \frac{\hat{P}_n^{(s-1)}}{2F} + \hat{c}_n^{(s)} \hat{R}_n^{(s-1)} \frac{V_{Li_2O_2}}{2F} \\
\hat{c}_n^{(s)} \left( \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} + \frac{D_{n+1}^{(s-1)}}{h^2} + \frac{\hat{P}_n^{(s-1)}}{2F} - \hat{R}_n^{(s-1)} \frac{V_{Li_2O_2}}{2F} \right) &+ \hat{c}_{n+1}^{(s)} \left( -\frac{D_{n+1}^{(s-1)}}{h^2} \right) \quad (2.57) \\
&= c_n \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau}; n = N_s + 1
\end{aligned}$$

На открытой грани катода:  $\hat{c}_n^{(s)} = c_{O_2,0} = const; n = N$ . Для всех  $n \in (1, N_s)$   $c_{O_2}$  тождественно равно нулю.

Получившаяся система линейных уравнений является трёхдиагональной, что позволяет использовать метод прогонки для её решения.

Аналогичным образом составим линейную систему уравнений для концентрации электролита, используя (2.35). Для удобства сделаем замену обозначений:

$$c_{Li} \rightarrow c; D_{Li,eff} \rightarrow D; R_c \rightarrow R; \frac{1-t^+}{F} R_c \rightarrow a;$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} (\hat{c}_n^{(s)} - c_n) \\
&= 2(1-t^+) \left( D_{n+1}^{(s-1)} (\hat{c}_{n+1}^{(s)} - \hat{c}_n^{(s)}) + D_n^{(s-1)} (\hat{c}_{n-1}^{(s)} \right. \\
&\quad \left. - \hat{c}_n^{(s)}) \right) \frac{1}{h^2} + \hat{c}_n^{(s)} \hat{R}_n^{(s-1)} \frac{V_{Li_2O_2}}{2F} - \hat{a}_n^{(s-1)}
\end{aligned} \tag{2.58}$$

$$\begin{aligned}
& \hat{c}_{n-1}^{(s)} 2(1-t^+) \left( -\frac{D_n^{(s-1)}}{h^2} \right) \\
&+ \hat{c}_n^{(s)} \left( \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} + 2(1-t^+) \frac{D_n^{(s-1)} + D_{n+1}^{(s-1)}}{h^2} - \hat{R}_n^{(s-1)} \frac{V_{Li_2O_2}}{2F} \right) \\
&+ \hat{c}_{n+1}^{(s)} 2(1-t^+) \left( -\frac{D_{n+1}^{(s-1)}}{h^2} \right) = c_n \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} - \hat{a}_n^{(s-1)} - \hat{b}_n^{(s-1)};
\end{aligned} \tag{2.59}$$

$$2 \leq n \leq (N-1)$$

$$\begin{aligned}
& \hat{c}_{n-1}^{(s)} 2(1-t^+) \left( -\frac{D_n^{(s-1)}}{h^2} \right) \\
&+ \hat{c}_n^{(s)} \left( \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} + 2(1-t^+) \frac{D_n^{(s-1)}}{h^2} - \hat{R}_n^{(s-1)} \frac{V_{Li_2O_2}}{2F} \right) \\
&= c_n \frac{\varepsilon_n^{(s-1)}}{\tau} - \hat{a}_n^{(s-1)}; n = N
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Граничным условием является  $\hat{c}_n^{(s)} = c_{e,0} = const; n = 1$ .

### 2.2.3 Учёт распределения пор по размеру

В данной работе распределение пор по размеру моделируется с помощью дискретного набора сообщающихся подсистем цилиндрических пор различного диаметра. Концентрации кислорода и электролита в порах одинаковы, т.к. они заполнены одним и тем же раствором. Ввиду проводимости как раствора электролита, так и твёрдой фазы электрода, значения электрических потенциалов в подсистемах пор также приняты одинаковыми (для заданной координаты  $x$ ). Однако, пористость, толщина и сопротивление слоя продукта для подсистем пор рассчитываются независимо друг от друга. Т.е. уравнение (2.23) для  $R_c$  решается отдельно для каждой подсистемы пор.

Теперь однако, при расчёте распределения электрических потенциалов (подраздел 2.2.1) необходимо использовать сумму скоростей реакций для всех подсистем пор  $R_c^p$ . Таким образом при верно выбранных значениях потенциалов должно выполняться условие:

$$h \sum_{n=1}^N \sum_{p=1}^{nP} R_{cp} [n] = i_{out} \quad (2.61)$$

где  $nP$  = количество подсистем пор, т.е. количество различных значений диаметра пор.

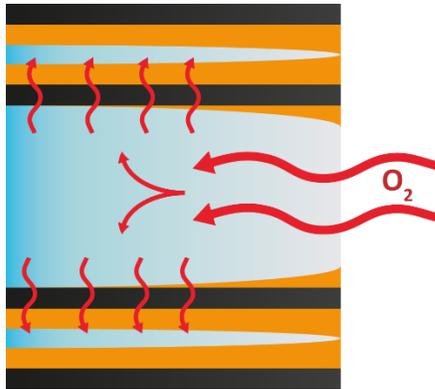


Рисунок 2.4 Схема модели с бимодальным распределением пор

Далее для простоты будем рассматривать бимодальное распределение пор по размеру (см. Рисунок 2.4), для которого условия равенства концентраций выглядят как:

$$\forall x, \quad c_{O_2,1} = c_{O_2,2}, \quad c_{e1} = c_{e2} \quad (2.62)$$

Т.к. для перехода на следующий временной шаг используется неявная схема, требуется сконструировать систему линейных уравнений, включающую в себя распределения концентрация для обеих подсистем и удовлетворяющую условию (2.62). Пусть матрица  $A$

размерности  $N \times N$  и столбец свободных  $\bar{a}$  членов описывают систему линейных уравнений первой подсистемы. Аналогично  $B$  и  $\bar{b}$  – для второй. Введём ещё  $N$  неизвестных, соответствующих количествам растворённого вещества перетёкшего из второй подсистемы в первую (диагональные матрицы справа). Условие равенства концентраций позволяет записать ещё  $N$  уравнений (единичные матрицы внизу). Искомая система линейных уравнений будет иметь вид:

$$\|C\| = \left\| \begin{array}{ccc} A & & 0 \\ & & \\ 0 & & B \\ & & \\ \begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1/\varepsilon_1[1] & & 0 \\ & \ddots & \\ -1/\varepsilon_2[1] & & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & & & -1/\varepsilon_2[N] \end{bmatrix} \end{array} \right\| \quad (2.63)$$

$$= \left\| \begin{array}{c} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ 0 \end{array} \right\|$$

Размерность получившейся разреженной матрицы  $C$  –  $3N \times 3N$ . Для того чтобы реализовать модель, в которой обмен растворёнными веществами между подсистемами происходит не в каждой точке  $x$ , достаточно просто заменить в матрице  $C$  соответствующие единицы на нули.

#### 2.2.4 Оценка полной массы ячейки

Полная масса литий-кислородной ячейки может быть разделена на масштабируемую и немасштабируемую части. Масштабируемая часть, т.е. зависящая от толщины катода, включает массы запаса лития, катодного материала, раствора электролита и кислорода, поглощаемого при разряде. В данной работе, предполагается что запас лития достаточен, чтобы заполнить весь объём пор катода пероксидом лития. Плотность катодного материала (углерода) была принята равной  $2.26 \text{ г/см}^3$ , а плотность раствора –  $1.2 \text{ г/см}^3$ . Масса раствора зависит от объёма пор и, следовательно, от пористости катода.

Не масштабируемая часть массы ячейки включает массы слоя твёрдого электролита, пористого полимерного сепаратора, наполняющего его жидкого электролита, и анодного и катодного токосъёмников. Характерное значение плотности стеклокерамического твёрдого

электролита равно  $3 \text{ г/см}^3$ . При толщине слоя  $50 \text{ мкм}$ , твёрдый электролит составляет основную часть немасштабируемой массы –  $15 \text{ мг/см}^2$ . Толщина полипропиленового сепаратора принята равной  $20 \text{ мкм}$ , при плотности  $0.85 \text{ г/см}^3$  это выражается в  $1.7 \text{ мг/см}^2$ . Сепаратор смачивается  $5 \text{ мг/см}^2$  жидкого электролита. В качестве анодного токосъёмника предполагается алюминиевая фольга толщиной  $5 \text{ мкм}$  ( $1.35 \text{ мг/см}^2$ ), а катодного медная фольга ( $5 \text{ мкм}$ ,  $4.45 \text{ мг/см}^2$ ). В итоге немасштабируемая часть массы ячейки составляет  $27.5 \text{ мг/см}^2$ .

### 2.2.5 Перечень используемых параметров

Чтобы завершить описание разработанной модели приведём список значений параметров, использованных в расчетах.

Таблица 2.1 Параметры, использованные в расчетах

Параметр	Значение	Источник	
Температура, $T$	293 К		
Стандартный потенциал анодной реакции, $U_a$	3,045 В		
Стандартный потенциал катодной реакции, $U_c$	0,086 В		
Концентрация электролита ( $x = 0$ ), $c_{e,0}$	1 моль/л		
Ток обмена анодной реакции, $i_{0a}$	20 А/м <sup>2</sup>	[115]	
Ток обмена катодной реакции, $i_{0c}$	1 А/м <sup>2</sup>		
Коэффициенты Бруггемана, $\beta_k, \beta_c, \beta_+, \beta_{O_2}$	1.5	[95]	
Проводимость электролита, $k$	9,5 мСм/см	[116]	
Коэффициент диффузии лития, $D_+$	$1,2 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	[116]	
Число переноса, $t_+$	0,26	[116]	
Коэффициент диффузии кислорода, $D_{O_2}$	$\times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$		
	АН	4.64	[15]
	ДМСО	16.7	[15]
	ДМЭ	12.2	[15]

Растворимость кислорода при 1 атм., $c_{O_2O}$	моль/м <sup>3</sup>	
АН	8.1	[117]
ДМСО	2.1	[117]
ДМЭ	9.57	[17]
Проводимость углерода, $\sigma$	1 См/см	
Плотность углерода	2,26 г/см <sup>3</sup>	
Молярный объём $Li_2O_2$ , $V_{Li_2O_2}$	19,86 см <sup>3</sup> /моль	

В созданной модели может учитываться влияние слоя твёрдого электролита (сепаратора), что является полезным для инженерных расчетов при конструировании ячейки. Наличие сепаратора увеличивает омические потери и снижает рабочее напряжение ячейки. Однако в данной работе нас в первую очередь интересует процесс заполнения пор продуктами реакции, поэтому толщина сепаратора была принята равной нулю.

Т.к. концентрация электролита в процессе разряда меняется слабо, мы пренебрегаем зависимостью коэффициента диффузии ионов лития и числа переноса от концентрации.

### 2.3 Детали моделирования методом молекулярной динамики

В данной работе всё моделирование методом МД было выполнено с помощью программного пакета LAMMPS (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [118]. Программа VMD [119] была использована для визуализации результатов. Кроме того дополнительный модуль для VMD “PME electrostatics” [120] был применён для постобработки результатов, в частности для расчёта профиля электрического потенциала. Ячейка моделирования была спроектирована в виде плоско-параллельного конденсатора (Рисунок 2.5), заполненного раствором электролита.

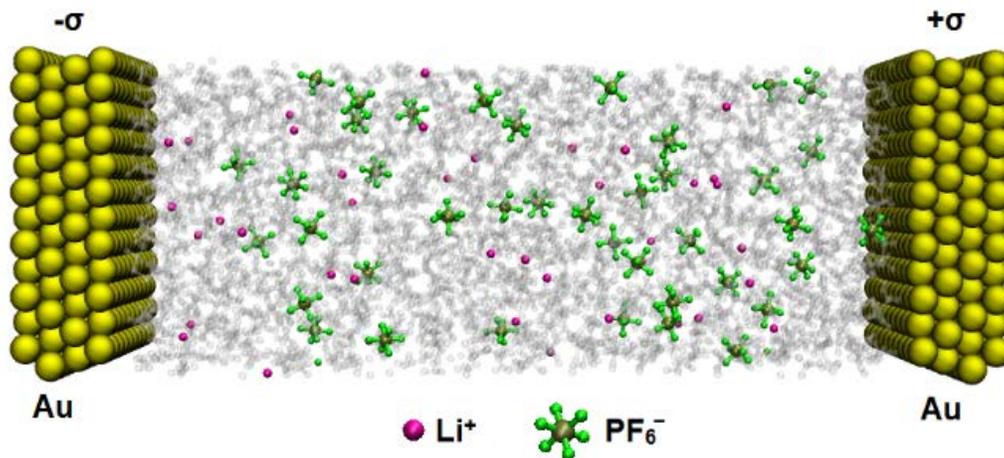


Рисунок 2.5 Мгновенный снимок ячейки моделирования. Молекулы растворителя изображены полупрозрачно серым. Плотность поверхностного заряда электрода составляет  $9.7 \text{ мкКл/см}^2$ .

Обкладки расположены перпендикулярно оси  $z$  на расстоянии  $80 \text{ \AA}$  друг от друга. Размеры ячейки в плоскости  $x$ - $y$  зафиксированы и равны  $29.30 \times 30.45 \text{ \AA}$ . Объем ячейки был выбран так, чтобы в срединном слое жидкости толщиной  $20 \text{ \AA}$  воспроизводилась плотность ( $1.176 \pm 0.006 \text{ г/см}^3$ ), полученная в результате предварительного моделирования объема раствора.

Моделирование проводилось с периодическими граничными условиями. Чтобы избежать нежелательного взаимодействия между изображениями ячейки по оси  $z$ , между ними был добавлен слой вакуума толщиной  $220 \text{ \AA}$ , а диполь-дипольное взаимодействие было исключено с помощью специальных опций пакета LAMMPS [121,122]. Для расчёта кулоновского взаимодействия на расстоянии более  $12 \text{ \AA}$  был использован аналогичный схеме Эвальда метод rppm (particle-particle-particle-mesh, [123]). Ван-дер-Ваальсово взаимодействие моделировалось потенциалом Леннарда-Джонса с радиусом обрезки  $12 \text{ \AA}$ . Все продуктивные расчёты были выполнены в каноническом ансамбле с использованием термостата Нозе-Гувера.

Объем раствора состоит из 512 молекул ДМСО, 40 ионов  $\text{Li}^+$  и 40 ионов  $\text{PF}_6^-$ , что соответствует концентрации соли  $1000 \text{ мМ}$ . Параметры силового поля для молекулы ДМСО были взяты из работы [124]. Для ионов соли использовались параметры специально разработанные для условий органического растворителя [125]. Значения параметры потенциала Леннарда-Джонса для взаимодействия атомов различных типов определялись как среднее от значений для этих типов: среднее геометрическое – для радиуса взаимодействия и среднее арифметическое – для энергии взаимодействия.

Хотя для изготовления катода ЛВА чаще всего предполагается углеродный материал, в данной работе мы используем модель электрода из благородного металла (золота), т.к. такие электроды часто используются в электрохимических экспериментах [126,127,13], посвящённых исследованию реакции восстановления кислорода. Для описания электрода была выбрана модель «GoIP» [128,129] поверхности золота (111). Это модель эффективно имитирует электронную поляризацию и эффект заряда-изображения. Золотые электроды были сконструированы из четырёх атомных слоёв. В случае ненулевого заряда поверхности, относительно небольшой заряд был добавлен к каждому поверхностному атому. Заряд одного электрода компенсируется противоположным по знаку зарядом на другом электроде.

Расчёт потенциала средней силы был произведён для ряда молекул:  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $LiO_2$ ,  $Li^+$ . Сила, действующая на тестовую молекулу, была рассчитана для набора точек на различных расстояниях от поверхности электрода (до плоскости, содержащей поверхностные атомы золота). Для каждого значения расстояния тестовая молекула была прикреплена гармоническим потенциалом (с жёсткостью  $k = 1500$  ккал/моль/Å<sup>2</sup>) к плоскости параллельной плоскости электрода (см. Рисунок 2.6). В среднем, сила с которой молекулы раствора действуют на тестовую молекулу компенсируется силой, налагаемой гармоническим потенциалом. Таким образом, сила воздействия гармонического потенциала использовалась для определения средней силы воздействия среды. При расчёте средней силы для каждого расстояния система сначала уравнивалась в течение 0.5 нс, затем производился сбор данных в течение 1 нс. После этого тестовая молекула перетаскивалась на новую позицию посредством континуального смещения минимума гармонического потенциала. Точки расчёта располагались на расстояниях от 3.2 Å до 20 Å с шагом 0.5 Å и меньшим шагом 0.2 Å на расстояниях менее 8 Å. Как минимум расчёта было проведено для каждого исследуемого случая: с перемещением тестовой молекулы к и от электрода. Для получения ПСС данные о средней силе были интерполированы и проинтегрированы.

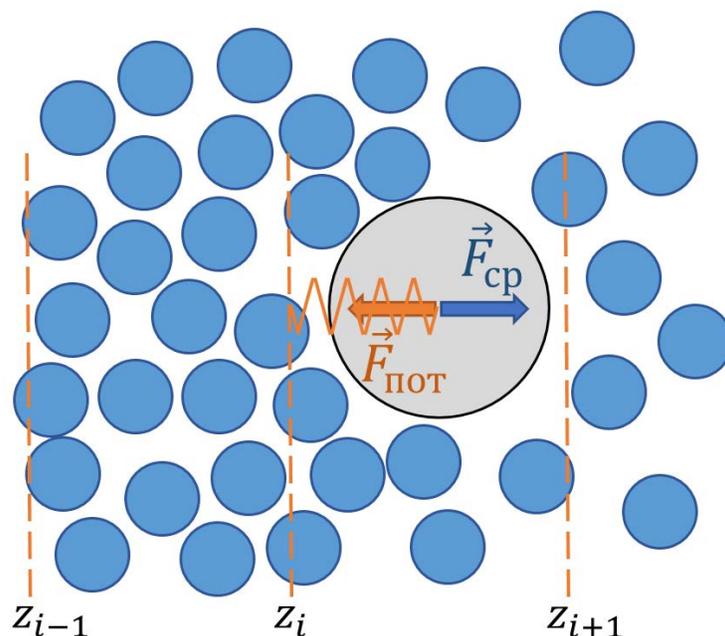


Рисунок 2.6 Схема измерения средней силы. Тестовая молекула – большая серая сфера, молекулы среды – малые голубые сферы. Тестовая молекула привязана гармоническим потенциалом к одной из плоскостей с дискретным значением координаты  $z$ . Равнодействующая сила взаимодействия со средой компенсируется силой, развиваемой наложенным потенциалом в результате отклонения тестовой молекулы от заданной координаты.

Длина связи O-O в молекулах  $O_2$  и  $O_2^-$  была установлена равной  $1.21 \text{ \AA}$  в соответствии с экспериментальными [130]. Жёсткость связи равная  $1694 \text{ кал/мол/\AA}^2$  была выведена из экспериментально полученных колебательных частот [130]. Параметры потенциала Леннарда-Джонса для атомов кислорода в молекулах  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $LiO_2$  взяты равными значениям для кислорода в амидах из универсального силового поля CHARMM [131]. Параметры для лития в  $LiO_2$  были установлены такими же, как для иона лития.

Т.к. в стандартных силовых полях нет набора параметров для надпероксида лития, геометрия, жёсткости связей и парциальные заряды атомов молекулы  $LiO_2$  были получены методами ТФП с помощью программного пакета «Gaussian 09» [132]. Оптимизация геометрии проводилась с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31++G\*\* за которыми следовали расчёты энергии и колебательных частот с более полным базисным набором aug-cc-pVTZ. Парциальные заряды атомов были подобраны для воспроизведения электрического потенциала вокруг молекулы. Жёсткость связи была оценена на основе рассчитанных частот колебаний. Набор параметров был рассчитан для

молекулы в газовой фазе и в окружении растворителя. В последнем случае был использован метод «IEFPCM» на основе приближения поляризуемой сплошной среды.

## **Глава 3. Влияние свойств растворителя и структуры электрода на разрядные характеристики ЛВА**

В этой главе приведены результаты применения разработанной макрокинетической модели ЛВА. Проанализирована зависимость удельной ёмкости пористого воздушного электрода от различных параметров, таких как: плотность тока разряда, коэффициент диффузии, растворимость и парциальное давление кислорода, толщина и структура пор электрода, удельное сопротивление продукта реакции. Сделаны оценки удельной энергии ЛВА и оптимальных значений толщины катода и объёма макроскопических пор в его структуре.

### **3.1 Моделирование ЛВА в приближении отсутствия пассивации**

В первом разделе макрокинетическая модель ЛВА используется с применением двух важных приближений. Во-первых, перенос электрона (электрохимическая реакция) ни коем образом не затрудняется в процессе образования продукта реакции, т.е. отсутствует пассивация поверхности электрода. Во-вторых, все поры в модели электрода представлены цилиндрами одного размера (радиус равен 30 нм).

#### **3.1.1 Характерное распределение реагентов в толще катод**

Рассмотрим результаты моделирования катода толщиной 100 мкм с пористостью 0.85, заполненного раствором ДМСО (значения коэффициентов диффузии и растворимости кислорода в трех растворителях, использованные в данной работе, указаны подразделе 2.2.4), при плотности тока разряда  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ .

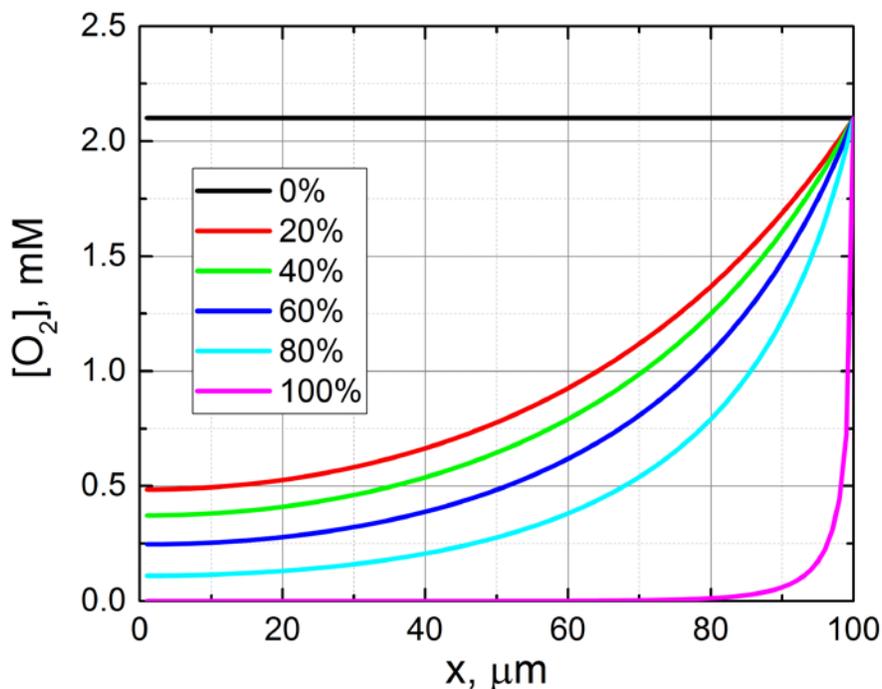


Рисунок 3.1 Распределение концентрации кислорода внутри катода на различных стадиях разряда (от 0 до 100%)

На Рисунке 3.1 представлено распределение концентрации кислорода внутри пористого катода. Концентрация очень быстро падает в глубине катода, тогда как её среднее значение в поверхностном слое лишь медленно уменьшается вплоть до разряда на 80%. Уже при разряде на 20% средняя концентрация в приповерхностном слое (толщиной 20 мкм) более чем в 3 раза больше, чем в глубине. Неоднородность концентрации реагента обуславливает также сильную неоднородность скорости реакции и образования продукта. Такая картина характерна для ЛВА. Причиной является недостаточная скорость диффузии кислорода (см. подраздел 1.2.2), что подтверждается и другими работами по моделированию ЛВА (например [92,93]).

Концентрация соли (концентрация ионов лития и противоионов равны по причине электронейтральности раствора) на два-три порядка выше чем концентрация кислорода. Из-за этого не возникает сколько-нибудь значимой относительной разницы, что иллюстрирует Рисунок 3.2.

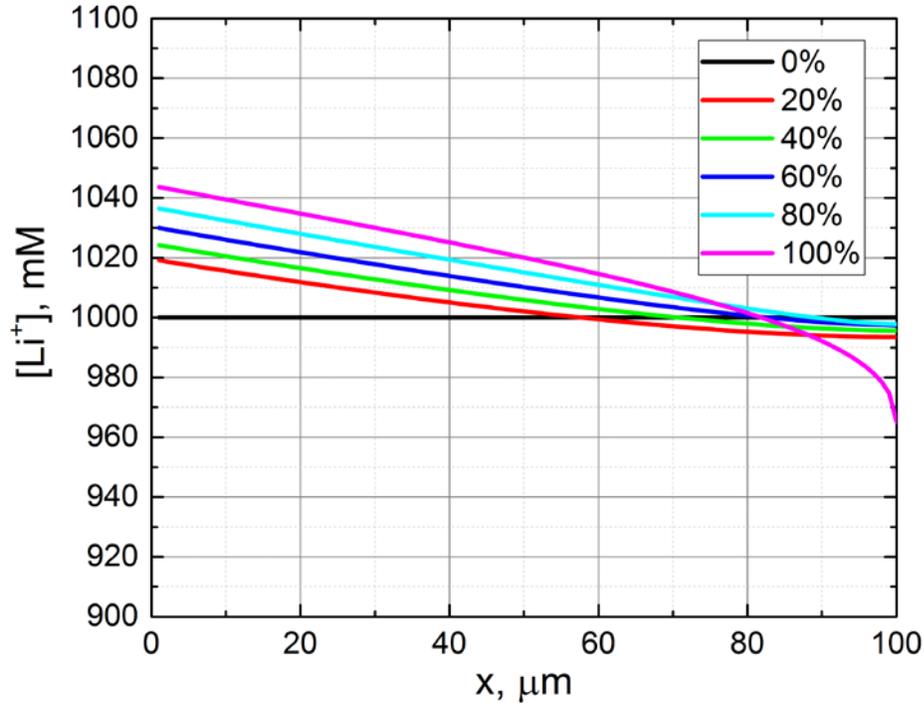


Рисунок 3.2 Распределение концентрации катионов лития внутри катода на различных стадиях разряда от (0 до 100%).

Таким образом, учёт диффузии/миграции ионов соли в модели ЛВА действительно необходим, лишь в тех случаях, когда рассматривается многократно ускоренный транспорт кислорода, например частичное смачивание пор или использование фтор-содержащих добавок, увеличивающих растворимость кислорода [39].

### 3.1.2 Влияние растворителя на работу ЛВА

Рассмотрим, как влияет выбор растворителя на разрядные характеристики ЛВА на примере ряда: АН (MeCN), ДМСО, ДМЭ. Здесь мы учитываем лишь коэффициент диффузии и растворимость кислорода, отвлекаясь от свойств, влияющих на механизм реакции (например, донорное число). Рисунок 3.3 изображает смоделированные разрядные кривые катода толщиной 50 мкм, при токе разряда  $1 \text{ mA/cm}^2$ , и парциальном давлении кислорода в окружающей среде 1.0 и 0.21 атм. (что соответствует содержанию кислорода в воздухе).

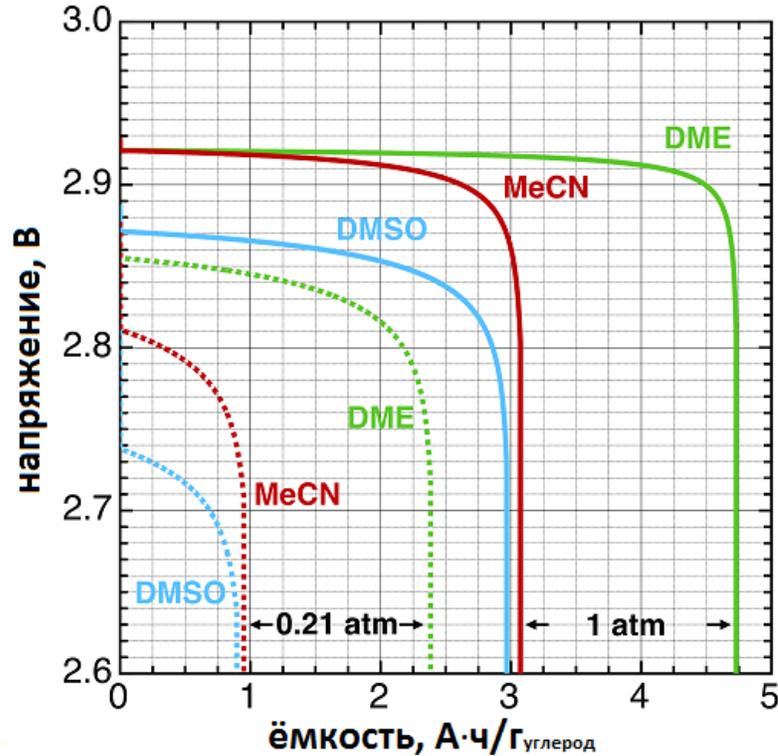


Рисунок 3.3 Разрядные кривые для трёх растворителей при различных значениях парциального давления кислорода в атмосфере.  $1 \text{ Ач/г} = 339 \text{ мАч/см}^3$ .

Для MeCN и ДМСО предсказываются практически одинаковые значения ёмкости, т.к. относительно высокая растворимость  $\text{O}_2$  в MeCN компенсируется относительно малым коэффициентом диффузии и наоборот для ДМСО. При этом потенциал разряда в ДМСО ниже, из-за меньшей концентрации кислорода, приводящей к большему значению перенапряжения. Огромное влияние оказывает внешнее давление кислорода, что согласуется с результатами экспериментов [17].

Чем лучше транспорт кислорода, тем более равномерными оказывается распределения концентрации кислорода, скорости реакции, количества образовавшегося продукта, и тем большая доля объёма пор оказывается в итоге заполнена продуктом реакции, что демонстрирует Рисунок 3.4.

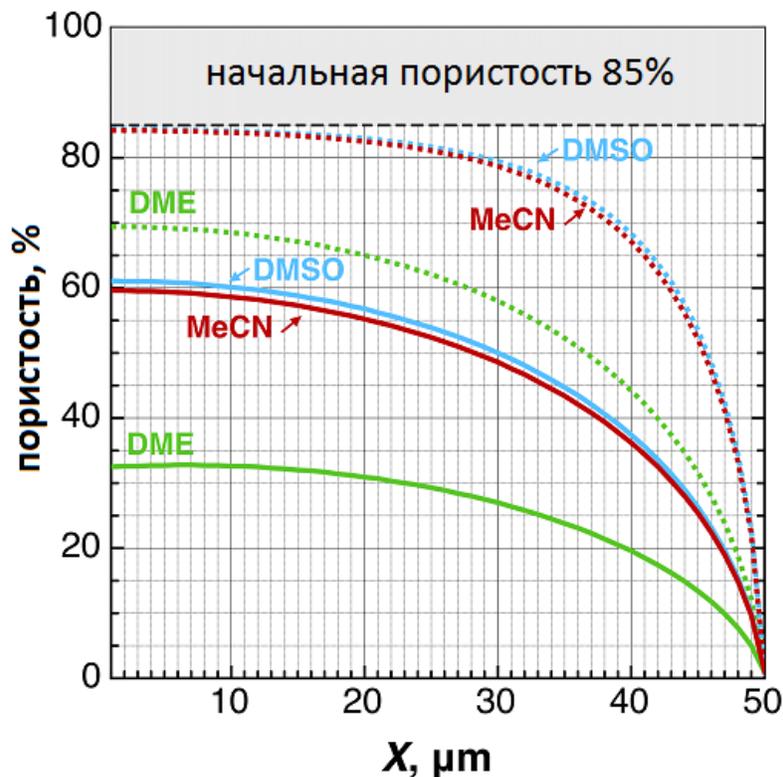


Рисунок 3.4 Профили заполнения пор продуктом реакции при внешнем давлении кислорода 1.0 (сплошные линии) и 0.21 атм. (штрихованные).

Можно сделать вывод, что ДМЭ, благодаря относительно высоким значениям одновременно и коэффициента диффузии и растворимости кислорода, является наиболее привлекательным растворителем с точки зрения снабжения катода кислородом. Однако, ёмкости, полученные для разных растворителей, находятся в пределах одного порядка, из-за чего решающую роль могут сыграть особенности механизма реакции в этих растворителях и интенсивность пассивации.

### 3.1.3 Оценка удельной энергии ЛВА

Рассмотрим влияние толщины катода на ёмкость литий-воздушной ячейки. Соответствующие зависимости изображены на Рисунке 3.5, для плотности тока разряда 1 мА/см<sup>2</sup>. Ёмкость резко возрастает при уменьшении толщины катода, т.к. при этом кислородом может быть насыщен весь (уменьшенный) объём электрода.

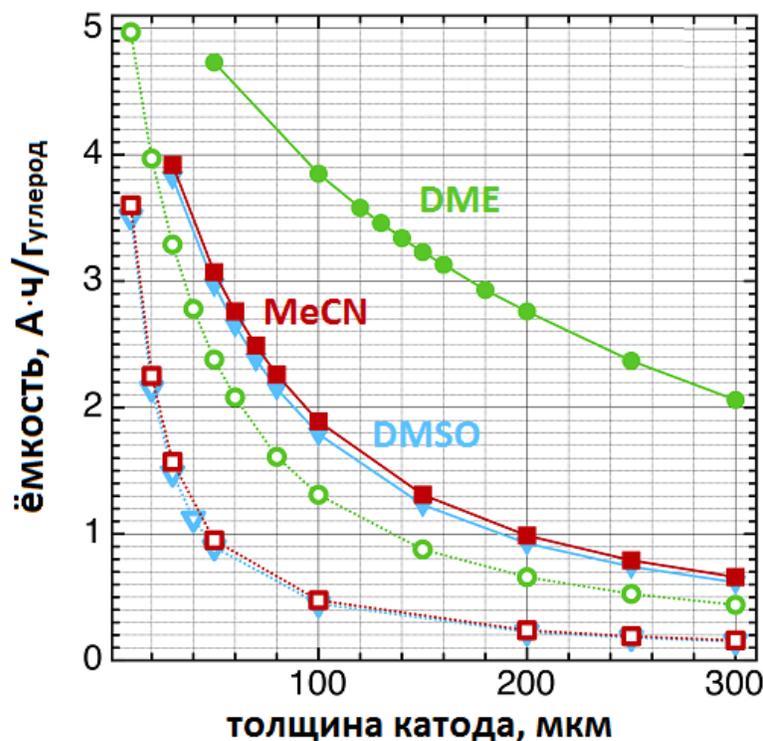


Рисунок 3.5 Зависимость удельной ёмкости катода, от его толщины при внешнем давлении кислорода 1.0 (сплошные линии) и 0.21 атм. (штрихованные).

Однако, с практической точки зрения важность представляет не ёмкость катода, нормированная на массу катодного материала, а удельной энергии литий-воздушной ячейки целиком. При этом необходимо учесть массу раствора, заполняющего поры, твёрдого электролита и т. д. (см подраздел 2.2.5). Подобные оценки делались в литературе [10], но они не основывались на результатах макрокинетического моделирования, учитывающего диффузионные ограничения, что приводило к чересчур оптимистичным завышенным результатам.

Т.к. масса пассивных элементов постоянна (не зависит от толщины катода), то желательным является использование катодов с большей абсолютной ёмкостью (на  $\text{см}^2$ ), т.е. с большей толщиной. Оценка удельной энергии литий-воздушной ячейки в зависимости от толщины катода приведена на Рисунке 3.6. Действительно, при малых значениях толщины, наблюдается резкое уменьшение удельной энергии, обусловленное преобладанием массы пассивных элементов. Наибольшее значение удельной энергии достигается в случае ДМЭ при толщине катода 150 мкм и внешнем давлении кислорода равным 1 атм. – около 650 Втч/кг, что более в чем три раза превышает характерные значения

удельной энергии современных литий-ионных аккумуляторов. ДМСО и MeCN демонстрируют максимум 350 Втч/кг при меньшей толщине катода около 70 мкм. Однако, при работе в воздухе (0.21 атм.) прогнозируемые удельные энергии уменьшаются более чем в 2 раза. Так в ДМЭ максимум составляет примерно 270 Втч/кг, что уже вполне может быть достигнуто в рамках усовершенствованной литий-ионной технологии. А при использовании ДМСО и MeCN в условиях воздуха, ЛВА становится вовсе неконкурентоспособным.

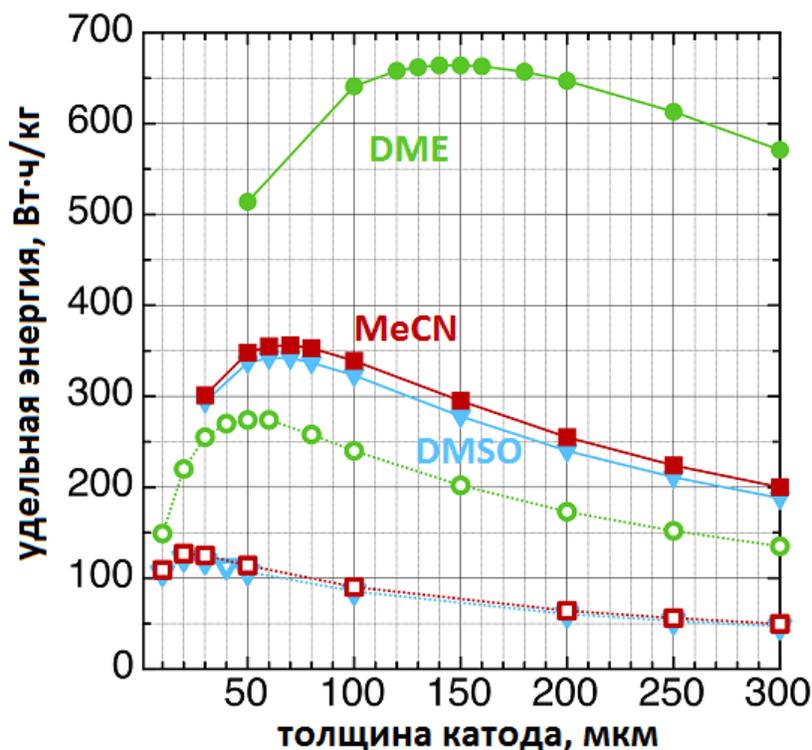


Рисунок 3.6 Зависимость удельной энергии ЛВА, от толщины катода при внешнем давлении кислорода 1.0 (сплошные линии) и 0.21 атм. (штрихованные); 1 мА/см<sup>2</sup>.

Одним из важнейших параметров эксплуатации аккумулятора является ток разряда. Стандартный литий-ионный аккумулятор типа 18650 (C/LiCoO<sub>2</sub>) [12], обладающий ёмкостью 1.6 Ач при массе примерно 42 г, может разряжаться на токе 1.65 А (1С) и больше. Удельная масса литий-кислородной ячейки с катодом толщиной 50 мкм составляет 0.046 г/см<sup>2</sup>. Следовательно при равных массах ячейки, плотность тока разряда литий-кислородной ячейки должна составлять как минимум 1.8 мА/см<sup>2</sup>. (Отметим, что

абсолютное большинство экспериментов с ЛВА проводится на плотности тока менее 1.0 мА/см<sup>2</sup>, чаще всего около 0.1 мА/см<sup>2</sup> (см. раздел 1.4)).

Полученные с помощью применения макрокинетической модели зависимости максимальной удельной энергии (с указанием оптимальной толщины катода) литий-кислородной ячейки от плотности тока разряда изображены на Рисунке 3.7.

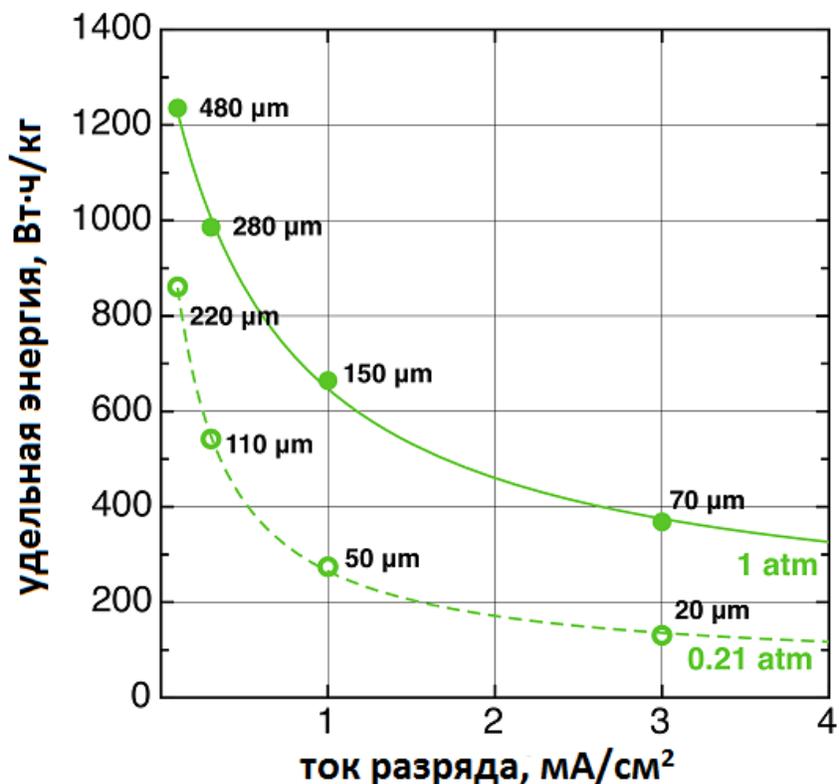


Рисунок 3.7 Зависимость максимальной удельной энергии ЛВА с ДМЭ от тока разряда. Указаны соответствующие оптимальные значения толщины воздушного катода. Внешнее давление кислорода 1.0 атм. (сплошная линия) и 0.21 атм. (штрихованная).

При практически значимых плотностях тока более 2 мА/см<sup>2</sup> даже использование растворителя с наибольшими значениями коэффициента диффузии (ДМЭ) ЛВА, работающий в воздухе, не превосходит по удельной энергии современные литий-ионные аккумуляторы. Следовательно, даже если будет полностью исключена проблема пассивации поверхности воздушного катода, диффузионные ограничения по кислороду останутся критическими для технологии ЛВА. Увеличение внешнего давления O<sub>2</sub>, может значительно повысить удельную энергию ЛВА, но это означает добавление в систему баллона или компрессора, что утяжелит аккумуляторный блок. Более перспективные пути

решения проблемы недостаточной скорости диффузии кислорода представлены в подразделе 1.2.2, в частности это оптимизация структуры пор воздушного электрода.

Наконец приведём оценки удельной энергии ячейки ЛВА в зависимости от плотности и общей пористости катодного материала (Рисунок 3.8) для случая разряда катода толщиной 50 мкм, заполненного ДМЭ, при плотности тока 1 мА/см<sup>2</sup> в воздухе (0.21 атм. O<sub>2</sub>).

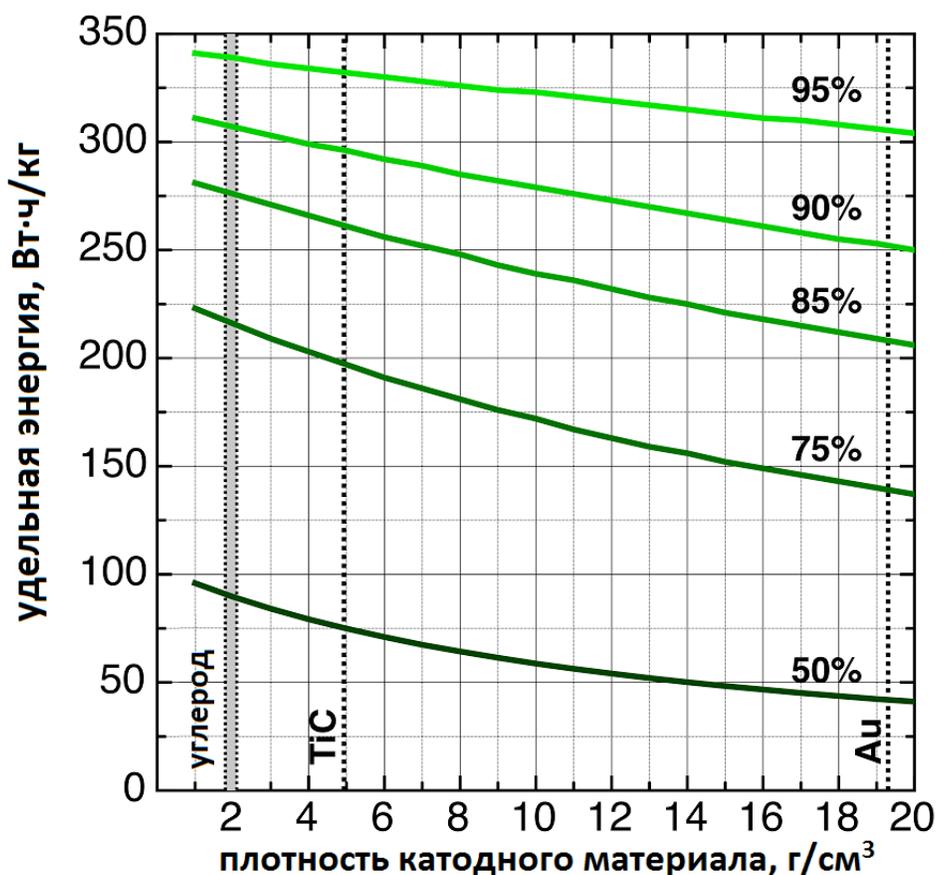


Рисунок 3.8 Удельная энергия ЛВА как функция плотности катодного материала при различных значениях пористости катода. Разряд электрода 50 мкм в ДМЭ, 1 мА/см<sup>2</sup>, 0.21 атм. O<sub>2</sub>.

Оказывается, что увеличение плотности катодного материала в несколько раз (относительно углерода), не столь сильно уменьшает удельную энергию ЛВА. Большее значение имеет пористость структуры. Таким образом, использование альтернативных материалов, например TiC [133] или металлических сеток является вполне оправданным.

### 3.1.4 Чувствительность результатов моделирования к значениям параметров

Наконец, необходимо изучить сходимость численной модели и чувствительность результатов к значению некоторых входных параметров. В частности, во всех расчётах, для всех растворителей, было использовано одно и то же значение проводимости раствора электролита  $k = 1$  См/м. Однако, как уже было показано в подразделе 3.1.1, ионная проводимость раствора достаточно высока, чтобы не возникало существенных градиентов концентрации электролита. Это подтверждается и результатами, приведёнными в Таблице 3.1. Так, при изменении проводимости раствора на  $\pm 20\%$ , итоговая ёмкость меняется менее чем на 1%. Модель оказывается более чувствительна к коэффициентам Бруггемана, истинное значение которого зависит от конкретной структуры электрода (в частности от формы и распределения по размеру частиц катодного материала). Однако в диапазоне разумных значений этого параметра от 1.2 до 1.8 изменения ёмкости остаются в пределах  $\pm 15\%$ , что не нарушают сделанных выводов. Уменьшение пространственного и временного шагов также лишь незначительно меняют рассчитанное значение ёмкости, что значит, что использованные в работе значения шагов достаточно малы.

Таблица 3.1 Чувствительность рассчитанной ёмкости катода к значению параметров

Параметр	Ёмкость, мАч/г	Относительная ёмкость, %
Проводимость раствора электролита ( $k$ ), См/м		
0.8	1792.0	100.09
0.9	1790.8	100.02
0.95	1790.8	100.02
1	1790.4	100.00
1.05	1789.6	99.95
1.1	1789.6	99.95
1.2	1788.8	99.91
Коэффициент Бруггемана ( $\beta$ ), 1		
1	2320.6	129.61
1.2	2085.4	116.48
1.4	1881.4	105.08
1.5	1790.4	100.00
1.6	1705.6	95.26
1.8	1552.8	86.73
2	1419.2	79.27
Пространственный шаг ( $dx$ ), мкм		
1	1790.4	100
0.1	1724.0	96.29
Временной шаг ( $dt$ ), с		
5	1790.4	100
0.5	1790.3	99.995

### 3.2 Моделирование ЛВА с учётом пассивации и распределение пор по размерам.

В данном разделе в модели учитываться процесс пассивации поверхности электрода. Предполагается, что пассивация является результатом омического падения напряжения в слое продукта реакции, образующегося на поверхности электрода по мере разряда ЛВА.

Проведено сравнения разрядных кривых для ряда значений удельного сопротивления продукта реакции, в том числе и для нулевого значения, что соответствует отсутствию эффекта пассивации.

### 3.2.1 Форма разрядной кривой

До этого момента при использовании модели ЛВА не принимались во внимание пассивация поверхности воздушного электрода и структура его пор. Наиболее очевидно влияние этих факторов (важность которых обозначена ранее в подразделах 1.2.1 и 2.2.3) проявляется в значении ёмкости литий-кислородной ячейки и качественно в форме разрядной кривой.

Рассмотрим результаты моделирования разряда при  $1 \text{ мА/см}^2$  катода толщиной от 50 до 400 мкм с общей пористостью 0.75, удельной площадью поверхности  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ . На Рисунке 3.9 приведены разрядные кривые для случая нулевого значения удельного сопротивления (пунктирные) продукта и  $\rho_{Li_2O_2} = 10^{10} \text{ Ом}$  (сплошные). В отсутствие пассивации большая часть разряда проходит при практически постоянном потенциале (горизонтальное плато), после чего происходит резкое падение потенциала. Однако, при учёте эффекта пассивации, плато приобретает наклон, а падение потенциала в конце разряда становится более плавным. Такая форма разрядной кривой часто наблюдалась в экспериментах [17,20,21,36,40]. Кроме того, при глубоком разряде (здесь, 2.4 В) ёмкость ячейки даже выше (примерно на 20%) чем в приближении нулевого сопротивления продукта реакции. Это объясняется тем, пассивация в большей степени затрудняет электрохимическую реакцию в той области электрода, где образуется более толстый слой продукта, т.е. со стороны доступа кислорода. Таким образом эффект пассивации способствуют более равномерному распределению интенсивности электрохимической реакции в толще катодного слоя и замедляет полное закупоривание пор со стороны доступа кислорода. Однако, чем больше удельное сопротивление продукта реакции, тем меньше потенциал разряда ЛВА, и тем больше запасённой энергии теряется в виде тепла. Кроме того, по результатам моделирования, 20% - это максимальный прирост ёмкости ячейки за счёт эффекта пассивации, и дальнейшее увеличение удельного сопротивления продукта приводит к падению ёмкости.

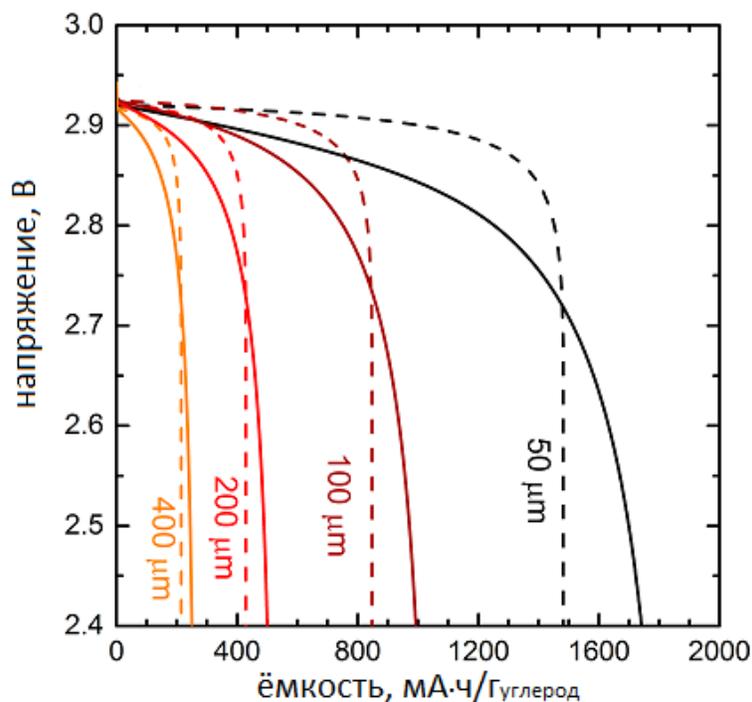


Рисунок 3.9 Разрядные кривые катода ЛВА при токе  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Значение удельного сопротивления продукта реакции: 0 (пунктирные) и  $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  (сплошные).

Теперь рассмотрим случай широкого распределения пор по размеру в диапазоне от 1 нм до 30 мкм с однородной плотностью распределения в логарифмическом масштабе размера поры (т.е., например, общий объём пор с диаметром в диапазоне 10-100 нм равен объёму пор с диаметром в диапазоне 1-10 мкм). Подобное распределение соответствует тому факту, что объём макроскопических пустот в электроде сравним с объёмом микро-/мезопор (см. подраздел 2.2.3). При этом общая пористость и площадь поверхности такая же, как и ранее, а объёмом пор радиуса менее 100 нм составляет  $0.6 \text{ см}^3/\text{г}$ , что является характерным значением для углеродных материалов. Смоделированные при таких условиях разрядные кривые представлены на Рисунке 3.10, для сравнения, вместе с разрядными кривыми для случая единого размера пор (такими же, как на предыдущем рисунке). Видно, что широкое распределение пор по размеру оказывает на форму разрядной кривой то же влияние, что учёт эффекта пассивации. Таким образом наклон разрядной кривой не обязательно свидетельствует о процессе пассивации поверхности электрода, как говорится в [20,21], а может также являться следствием структуры катода.

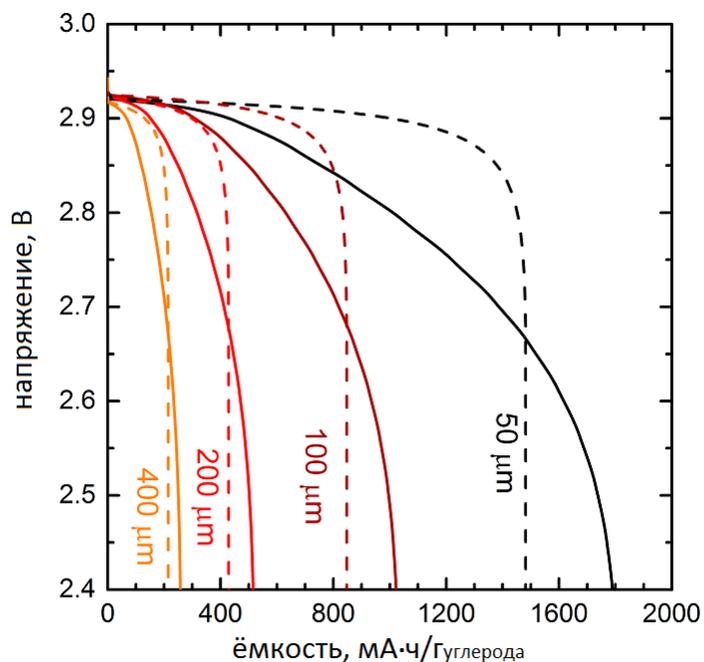


Рисунок 3.10 Разрядные кривые катода ЛВА при токе 1 мА/см<sup>2</sup> с порами одного размера (пунктирные) и с широким распределением пор по размеру в диапазоне от 1 нм до 30 мкм (сплошные). Удельное сопротивление продукта реакции равно нулю.

Наконец рассмотрим специфическое бимодальное распределение пор по размеру. Т.е. в катоде присутствуют “малые” поры радиуса 25 нм, на которые приходится 25% объема электрода, и “большие” поры радиуса 10 мкм, занимающие 50% объема. Разрядные кривые (опять в сравнении со случаем мономодального распределения пор) представлены на Рисунке 3.11. Разрядные кривые приобретают специфический ступенчатый вид с двумя отчётливыми плато.

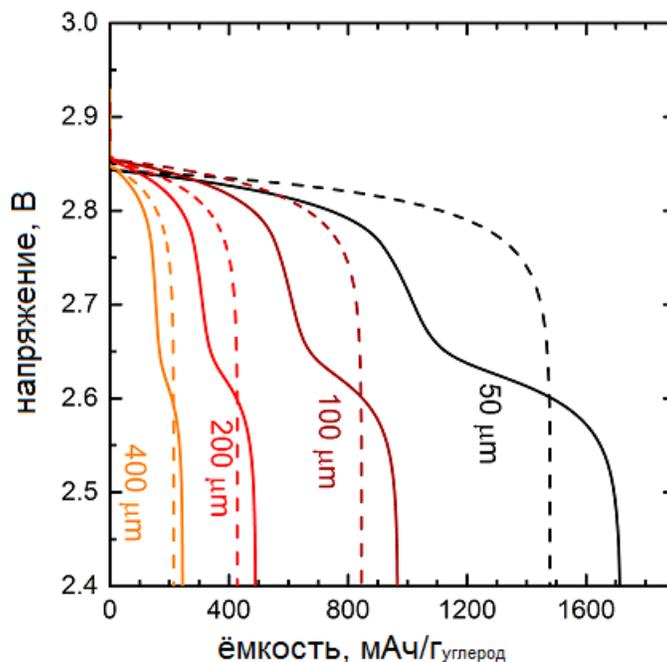


Рисунок 3.11 Разрядные кривые катода ЛВА при токе 1 мА/см<sup>2</sup> с порами одного размера (пунктирные) и с бимодальным распределением пор (сплошные). Удельное сопротивление продукта реакции равно нулю.

Подобная ступенчатая форма разрядных кривых действительно была зафиксирована в некоторых экспериментах работах [19,20,40,41], при этом одна из них была посвящена разработке особого катодного материала с распределением пор по размеру близким к бимодальному [40]. Наблюдаемые в эксперименте (Рисунок 3.12) особенности разрядной кривой гораздо менее выражены, т.к. отношение размеров больших и малых пор составляет лишь 10, а не 200 как было принято в нашем моделировании бимодального распределения. Поэтому была сделана попытка воспроизвести результата эксперимента с помощью моделирования разряда катода со структурой близкой к экспериментальной, т.е. поры радиуса 5 нм – 5% объёма и поры радиуса 40 нм – 70% объёма. Действительно, полученные разрядные кривые (Рисунок 3.13) по форме и величине итоговой ёмкости близки к экспериментальным. В обоих случаях увеличение тока разряда приводит к тому, что второе плато становится короче и менее выраженным.

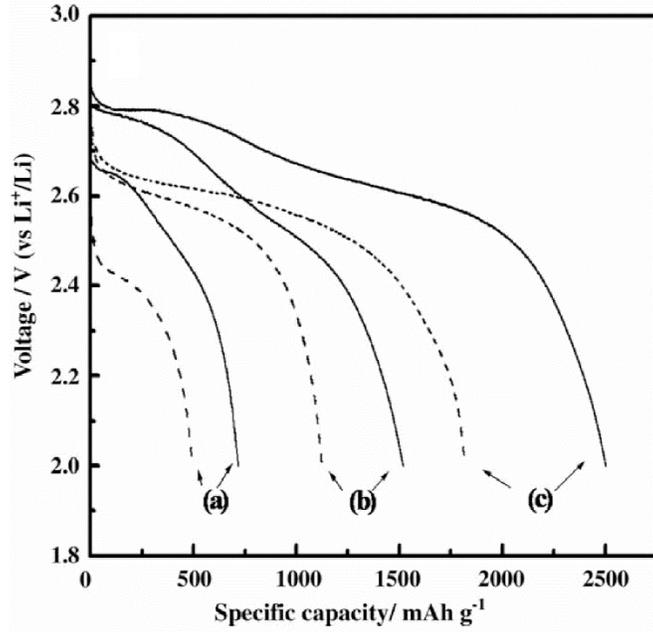


Рисунок 3.12 Экспериментальные разрядные кривые воздушного катода, изготовленного из мезопористой углеродной пены (сплошные) и сажи “Super P”, при токах разряда 0.5 (a), 0.2 (b) и 0.1 (c) mA/cm<sup>2</sup> [40].

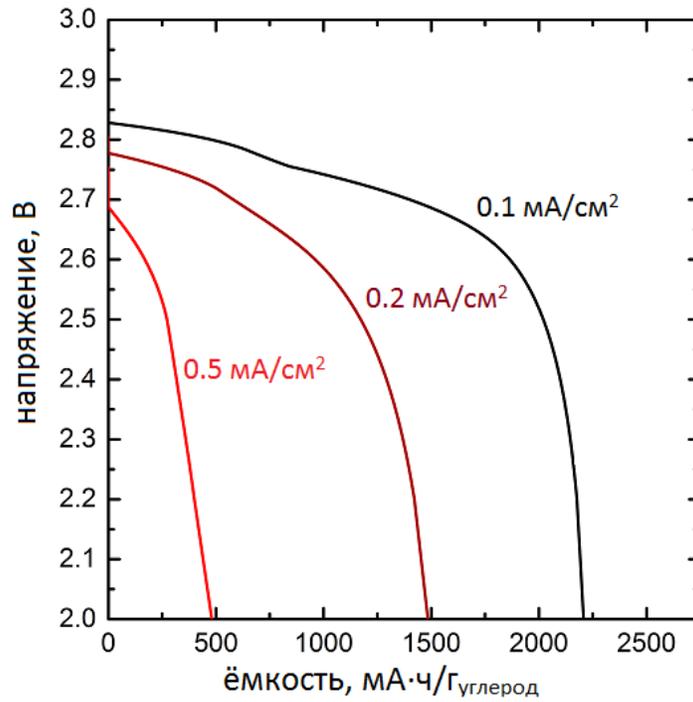


Рисунок 3.13 Смоделированные разрядные кривые для случая бимодального распределения пор по размеру близкого к экспериментальному.

### 3.2.2 Роль больших и малых пор в процессе разряда

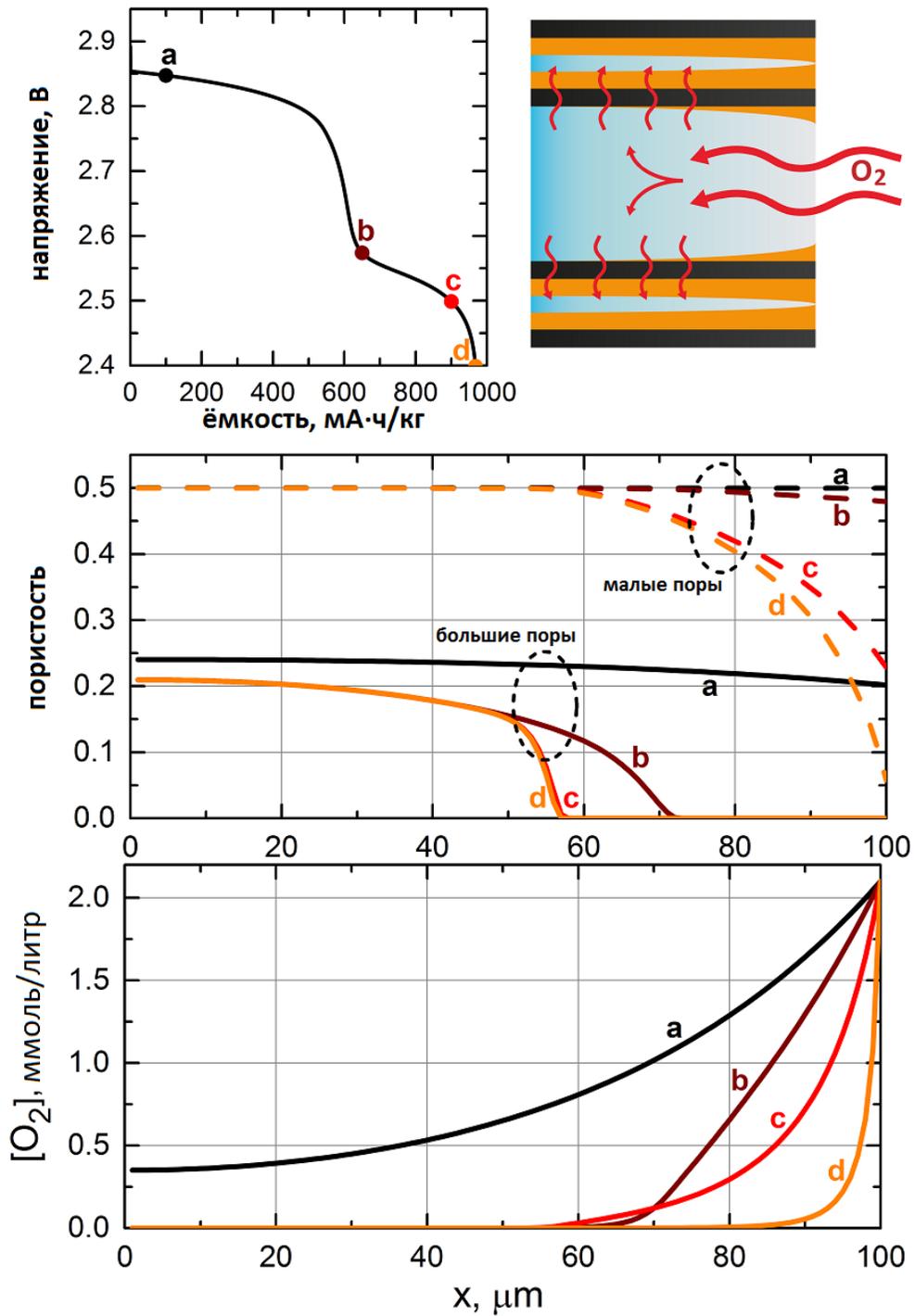


Рисунок 3.14 (Сверху) разрядная кривая ( $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) катода с бимодальным распределением пор по размеру и схема, поясняющая процесс разряда в больших и малых порах. (Посередине) заполнение больших (пунктирные) и малых (сплошные) пор продуктом в разные моменты разряда. (Внизу) распределения концентрации  $\text{O}_2$ .

Чтобы понять, как наличие пор различного размера влияет на процесс разряда ЛВА, удобнее всего проанализировать случай бимодального распределения с большим отношением размеров больших и малых пор. На Рисунке 3.14 приведён пример разряда катода толщиной 100 мкм со структурой: 25 нм – 25%, 10 мкм – 50%; при плотности тока разряда 1 мА/см<sup>2</sup>. В течение первой стадии разряда (между точками (а) и (b)) заполняются практически только поры малого размера. На момент окончания этой стадии малые поры в толстом слое уже полностью закупорены продуктом реакции. Тем не менее, кислород всё ещё поступает вглубь катода благодаря свободным крупным порам. Второе плато разряда соответствует образованию продукта преимущественно в больших порах, вплоть до уменьшения пористости у внешней поверхности электрода до нуля, когда О<sub>2</sub> перестаёт проникать внутрь. Потенциал второго плато значительно ниже, т.к. площадь поверхности больших пор на несколько порядков меньше.

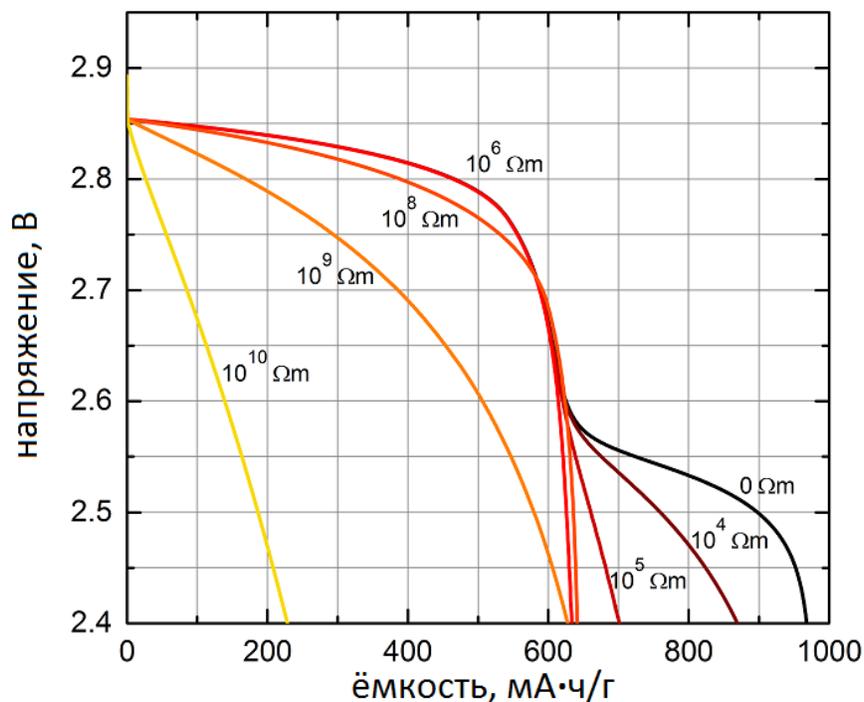


Рисунок 3.15 Разрядные кривые катода с бимодальным распределением пор по размеру (1 мА/см<sup>2</sup>).

Теперь рассмотрим результаты моделирования разряда такого же катода при различных значениях удельного сопротивления продукта (Рисунок 3.15). Второе плато оказывается более чувствительным к значению сопротивления и уже полностью исчезает при 10<sup>6</sup> Ом·м. С другой стороны, наличие пассивации начинает сказываться на первом

плато только при значениях сопротивления более  $10^8$  Ом·м. Это объясняется тем, что уже при относительно небольших значениях удельного сопротивления максимально допустимая толщина слоя продукта оказывается много меньше радиуса больших пор, но всё ещё больше радиуса малых пор. Однако, даже если крупные поры совсем не заполняются продуктом, их наличие может быть полезным, так-как они обеспечивают лучший транспорт кислорода вглубь ячейки, что обеспечивает более полное заполнение малых пор продуктом реакции.

### 3.2.3 Оптимизация структуры пор катода для максимальной ёмкости

Воздушный электрод обычно изготавливается из углеродной сажи или другого катодного материала в форме порошка с добавлением небольшого количества полимерного связующего, такого как поливинилиденфторид. Как уже было описано в подразделе 1.5.4, катодному материалу присуще наличие пор с размером порядка десятков нм или меньше и определённый объём пор (примерно 0.1 - 1.1 см<sup>3</sup>/г). Однако в готовом катоде также часто присутствуют различные пустоты или трещины размером порядка мкм или более, возникший, например, в процессе сушки/спекания.

В данном подразделе мы рассмотрим, как ёмкость катода зависит объёмной доли таких крупных пустот. В качестве параметра примем объёмную загрузку катодного материал, т.е. его долю по отношению к общему объёму электрода. Таким образом, плотно спрессованному электроду, не имеющему в своей структуре пустот, соответствует значение параметра равное единице, а чем более рыхлая структура катода, тем меньше значение загрузки. Общая пористость складывается из объёма крупных пустот и объёма мезопор катодного материала. Моделирование было проведено для трёх значений пористости катодного материала: 0.25 (0.15 см<sup>3</sup>/г), 0.50 (0.45 см<sup>3</sup>/г) и 0.75 (1.35 см<sup>3</sup>/г); что примерно соответствует значениям пористости реальных материалов: ацетиленовая сажа (0.16 см<sup>3</sup>/г), “Super P” (0.32 см<sup>3</sup>/г) и “Ketjen black” (1.17 см<sup>3</sup>/г). Т.к. уже при относительно небольших значениях удельного сопротивления продукта реакции (от  $10^6$  Ом·м), образования продукта в крупных порах не происходит, то при оценке ёмкости катода учитывалась только ёмкость, соответствующая разряду в малых порах, с напряжением отсечки 2.7 В. Для объективности (см. раздел 1.4) ёмкость катода была рассчитана в двух шкалах: объёмная плотность ёмкости и удельная ёмкость на полную массу катода (масса катодного материала плюс масса раствора электролита). Результаты демонстрирует Рисунок 3.16.

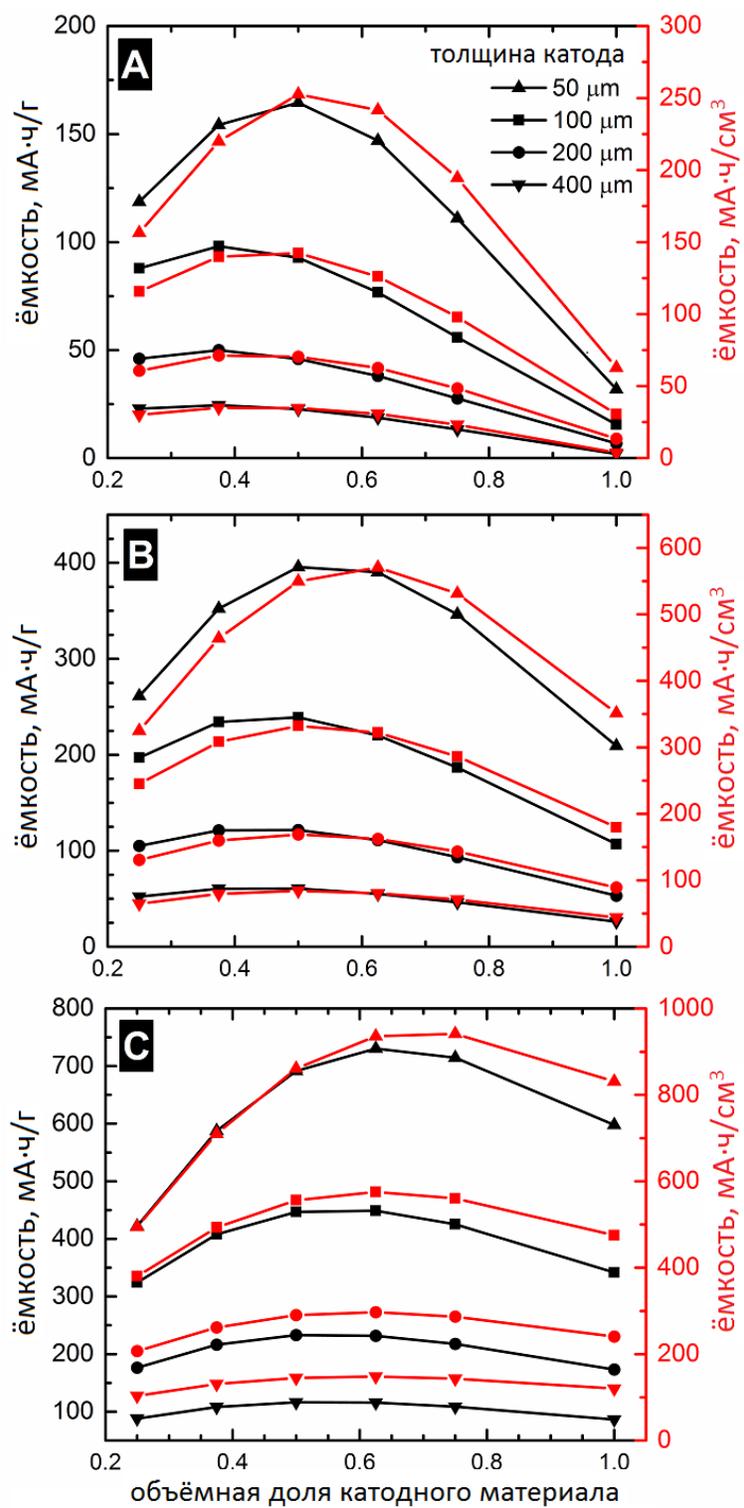


Рисунок 3.16 Ёмкость катода, как функция объёмной доли катодного материала для трёх значений пористости катодного материала: 0.25 (А), 0.50 (В) и 0.75 (С). Ёмкость нормирована на полную массу электрода (левая шкала) и его объём (правая шкала).

Оказывается, что оптимальная загрузка катодного материала заметно меньше 1. При этом чем меньше пористость самого катодного материала, тем меньше должна быть его объёмная доля в катоде. Таким образом, введение в структуру пор крупных пустот, играющих роль незакупоривающихся каналов транспорта кислорода позволяет увеличить ёмкость воздушного электрода. При этом максимально увеличение относительно случая плотно спрессованного катодного материала (загрузка равна 1) составляет 530, 130 и 30% для значений пористости катодного материала 0.25, 0.50 и 0.75 соответственно.

### 3.3 Валидация макрокинетической модели ЛВА

#### 3.3.1 Критические допущения модели

Одним из наиболее важных предположений принят при создании данной модели ЛВА является локальность образования продукта реакции, т.е. продукт реакции образуется непосредственно в том месте, где произошёл перенос электрона. Следовательно, модель не описывает ситуацию, при которой электрохимическая реакция протекает на поверхности, пор одного размера, а твёрдый продукт реакции формируется внутри пор другого размера в результате диффузии промежуточных продуктов реакции.

Другим важным аспектом макрокинетической модели является способ описания сопротивления слоя продукта реакции. Как уже было разобрано в подразделе 1.2.1 слой пероксида лития может обладать проводимостью благодаря наличию дефектов, в том числе границ между зёрнами (кристаллитами) поликристаллического образца. С другой стороны, по результатам экспериментов с плоским электродом [21], были сделаны выводы, что перенос электрона вероятно осуществляется по туннельному механизму, что согласуется с широкой запрещённой зоной кристаллического  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Таким образом, то какой механизм переноса электрона будет преобладать должен зависеть от структуры слоя пероксида лития, а, следовательно, и от условий его образования (состав раствора, поверхность электрода, потенциал и плотность тока разряда), и может отличаться от эксперимента к эксперименту.

Чтобы понять, как механизм переноса электрона скажется на виде разрядной кривой, запишем выражение для катодного тока в соответствие с законом Тафеля:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\gamma n F (U_0 - U - i R_{\text{product}}(d))}{RT}\right)$$

где  $U$  – напряжение ячейки,  $U_0$  – потенциал разомкнутой цепи, а  $R_{\text{product}}(d)$  – сопротивление слоя продукта реакции, как функция толщины слоя  $d$ . При гальваностатическом разряде

ток, а, следовательно, и подэкспоненциальное выражение, остаются постоянными. Тогда  $U = \eta^*(i) - iR_{product}(d)$ , где  $\eta^*(i)$  – перенапряжение при нулевом сопротивлении слоя продукта.

В предположении омического сопротивления продукта (как принято в разработанной модели ЛВА), сопротивление слоя будет определяться по линейному закону, т.е.  $R_{product}(d) = \rho d$ . Следовательно, разрядная кривая будет иметь линейный наклон до тех пор, пока не начнёт сказываться затрудняющее диффузию кислорода заполнение объёма пор продуктом реакции. При этом остаётся возможным полное заполнение объёма пор продуктом (по крайней мере в той части электрода, которая хорошо снабжается кислородом).

Если же предположить, что перенос электрона осуществляется по туннельному механизму, то сопротивление слоя продукта следует описывать экспоненциальной зависимостью от толщины:  $R_{product}(d) = A \cdot \exp(a \cdot d)$ , включающей два неизвестных параметра. Для иллюстрации приведём график  $U$  в безразмерных координатах ( $\eta^*(i) = 1$ ,  $i = 1$ ) – Рисунок 3.17.

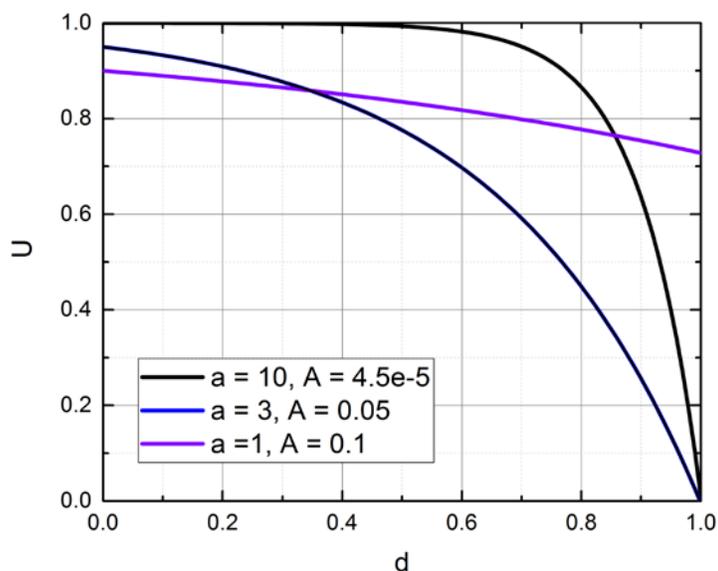


Рисунок 3.17 Зависимость потенциала от толщины пассивирующего слоя (в безразмерных величинах) в случае экспоненциальной модели сопротивления.

Видно, при различных значениях параметров, экспоненциальное выражение для сопротивления пассивирующего слоя может как приводить к резкому падению потенциала, похожее на результат диффузионных ограничений по кислороду, так и вырождаться в

практически линейный наклон. Туннелированию соответствуют наборы параметров приводящие к резкому падению потенциала при толщине слоя превышающей характерное значение, которое по результатам экспериментов должно находиться в диапазоне 5-10 нм [21]. Т.к. возможная толщина слоя продукта меньше характерного радиуса пор электрода, то полное заполнение пор продуктом реакции невозможно даже в отсутствие диффузионных ограничений по кислороду.

Экспоненциальный вид зависимости обладает большей обобщающей силой, т.к. имеет два независимых параметра, подстройкой которых возможно добиться лучшего совпадения между смоделированными и экспериментальными разрядными кривыми. Однако, такое совпадение может оказаться ложным. Например, падение потенциала в конце разряда обусловленное диффузионными ограничениями может быть ошибочно истолковано подобным видом зависимости сопротивления толщины слоя продукта. По этой причине в данной работе был использован линейный вид зависимости.

### **3.3.2 Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными**

Для валидации макрокинетической модели и определения границ её применимости было проведено сравнение результатов моделирования работы ЛВА с данными электрохимических экспериментов по гальваностатическому разряду пористого воздушного электрода из углеродной бумаги, а также результатами анализа заполнения объема пор электрода продуктом реакции с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН).

В качестве воздушного электрода был использован лист углеродной бумаги толщиной 350 мкм, в межволоконное пространство которой было добавлено небольшое количество углеродной сажи. Таким образом электрод представлял собой каркас с крупными пустотами между углеродными волокнами, на которые был нанесен тонкий слой сажей, обладающей мезопористостью (Рисунок 3.18). По результатам МУРН объем малых пор сажи (диаметра 1-100 нм), смоченных электролитом, составил всего 3% от всего объема электрода, что во много раз меньше объема межволоконных пустот, заполненных раствором. При этом из-за относительно большого диаметра углеродного волокна площадь его поверхности пренебрежимо мало по сравнению с площадью развитой поверхности сажи.

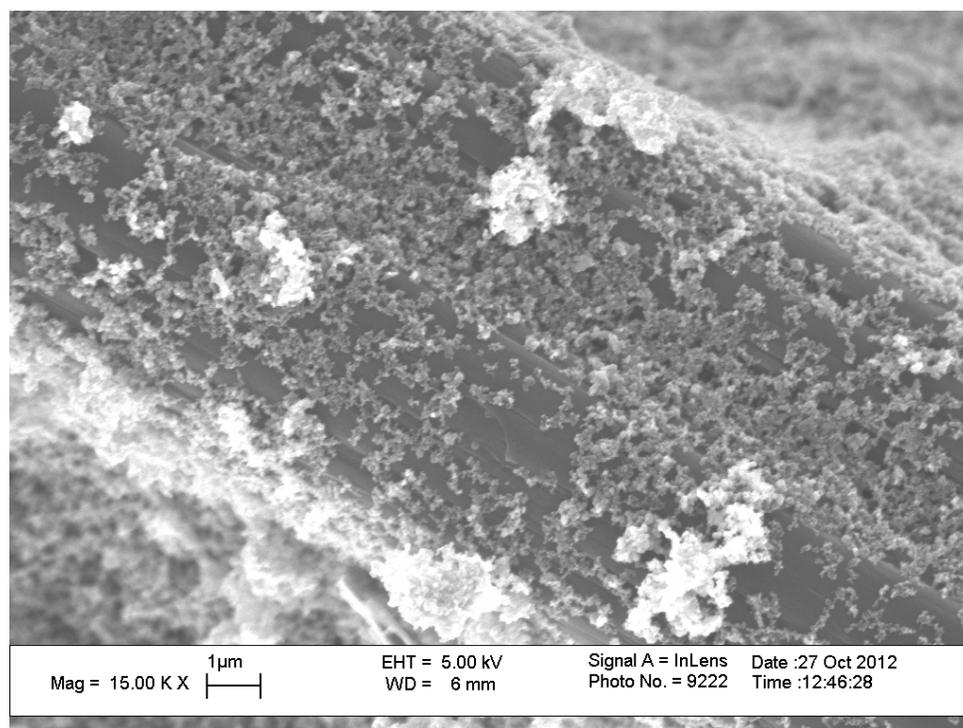
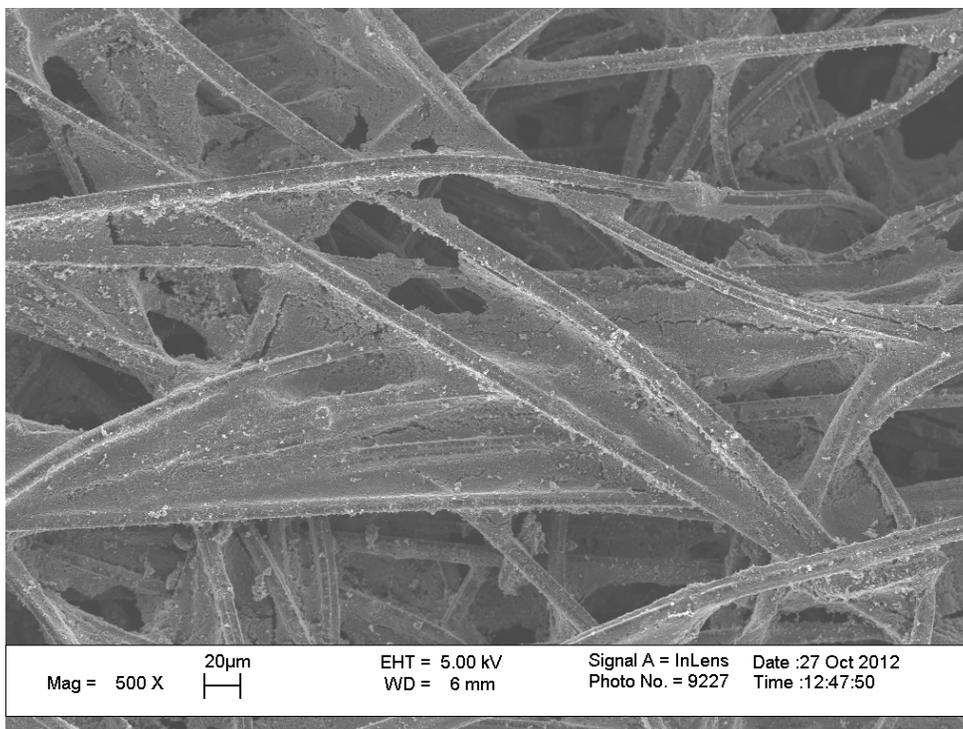


Рисунок 3.18 СЭМ микрофотографии воздушного электрода.

Для описания такого электрода была использована модификация макрокинетической модели ЛВА с бимодальным распределением пор. “Малые” поры диаметра 30 нм и объёмом 3% представляли собой поры сажи, в то время как поры бесконечно большого размера (т.е. с нулевой площадью поверхности) представляли объём раствора электролита, заключенный между волокнами в крупных пустотах. В соответствии с предположением о локальности образования продукта реакции, описанном в предыдущем подразделе, образование продукта может происходить только внутри малых. При этом максимально возможное значение ёмкости обуславливается полным заполнением малых пор продуктом и составляет  $3.24 \text{ мАч/см}^2$ .

Гальваностатический разряд электродов для серии значений плотности тока проводили в 1 М растворах LiTFSI в ацетонитриле и в ДМСО. Как показано в работе [134] растворимость кислорода в концентрированных растворах соли лития на 30-60% ниже, чем в чистом растворителе. Поэтому в данном случае при моделировании разряда в АН, растворимость была принята равной 6 мМ (а не 8.1 мМ, что характерно для чистого растворителя). Как оказалось, это значение действительно обеспечивает лучшее совпадение с результатами электрохимических экспериментов, являясь более правдоподобной оценкой. Значение удельного сопротивления продукта реакции в модели являлось настраиваемым параметром, а его значение обеспечивающее наилучшее совпадение с экспериментом оказалось равным  $5 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Экспериментальные и полученные моделированием разрядные кривые для раствора на основе АН представлены на Рисунке 3.19.

Отметим, что каждый экспериментальный катод использовался лишь единожды, т.е. для проведения серии разрядов был использован набор различных образцов, которые, хотя и были изготовлены по одной технологии, могли несколько отличаться. Было показано, что отличия в микроструктуре воздушного электрода могут существенно влиять на его ёмкость [108]. Однако, воспроизвести в модели такие случайные отклонения параметров образца не представляется возможным, равно как и не требуется для исследования зависимости разрядных характеристик ЛВА от свойств растворителя и структуры катода. Отметим также, что экспериментальные разрядные кривые для двух различных значений тока 400 и  $500 \text{ мкА/см}^2$  неправдоподобно близки друг к другу, что мы связываем с погрешностью

эксперимента. По этой причине, при подборе значения удельного сопротивления продукта, результаты эксперимента при  $500 \text{ мкА/см}^2$  не учитывались (считались выбросом).

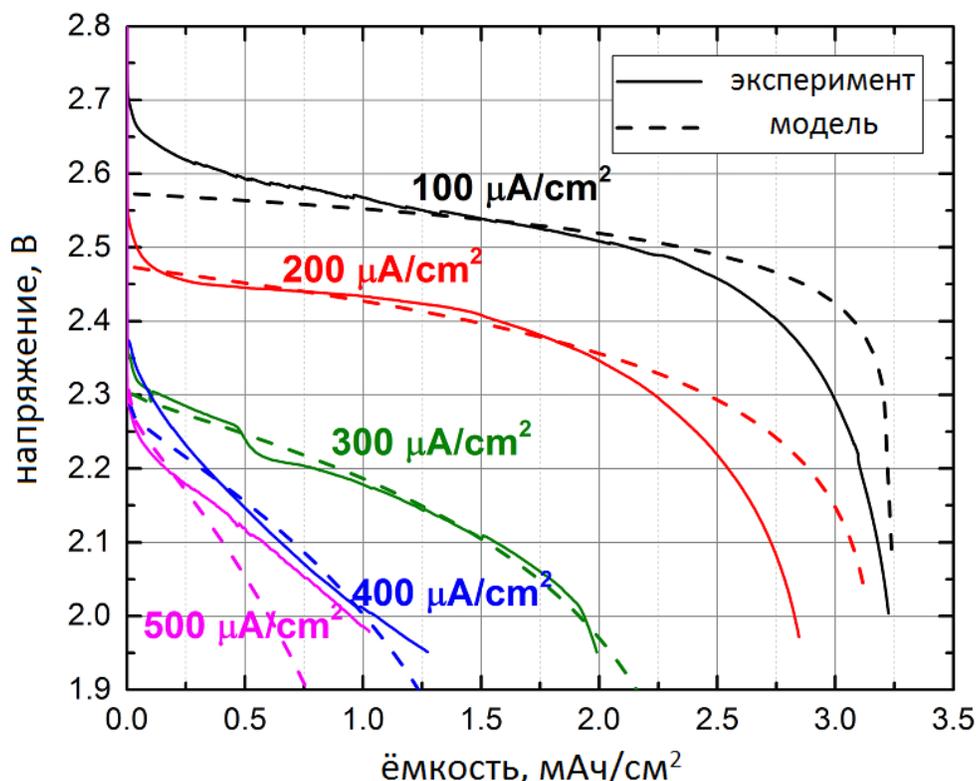


Рисунок 3.19 Разрядные кривые воздушного электрода из углеродной бумаги в растворе на основе АН. Сплошные линии - эксперимент, пунктирные - моделирование.

Как видно из Рисунка 3.19, хорошее совпадение между результатами моделирования и эксперимента достигается для серии плотностей тока (за исключением  $500 \text{ мкА/см}^2$ ). Для плотности тока  $100 \text{ мкА/см}^2$  по результатам моделирования достигается максимально возможная ёмкость, т.е. реализуется ситуация, при которой благодаря относительно малому значению тока разряда диффузионные ограничения по кислороду не проявляются и объём малых пор заполняется продуктом реакции на 100%. Экспериментальное значение ёмкости ограничивается значением  $3.25 \text{ мАч/см}^2$ , что хорошо согласуется с результатами моделирования.

При плотностях тока свыше  $100 \text{ мкА/см}^2$  модель предсказывает недостаточное снабжение кислородом внутренней части катода, из-за чего часть пор остаётся незаполненной продуктом реакции, а ёмкость оказывается меньше. В эксперименте,

ёмкость изменятся похожим образом, что подтверждает верность представлений о процессах, протекающих в ЛВА, которые положены в основу нашей модели.

Согласие также достигается и между значениями наклона экспериментальных и рассчитанных разрядных кривых (Рисунок 3.20), что свидетельствует о том, что выбранная линейная модель зависимости сопротивления слоя продукта от толщины соответствует действительности (для данного растворителя). Использованное в моделировании значение удельного сопротивления  $5 \cdot 10^9$  Ом  $\cdot$  находится между диапазонами значений характерных для диэлектриков и полупроводников, что и следовало ожидать для пероксида лития, обладающего проводимостью только за счёт наличия дефектов [37].

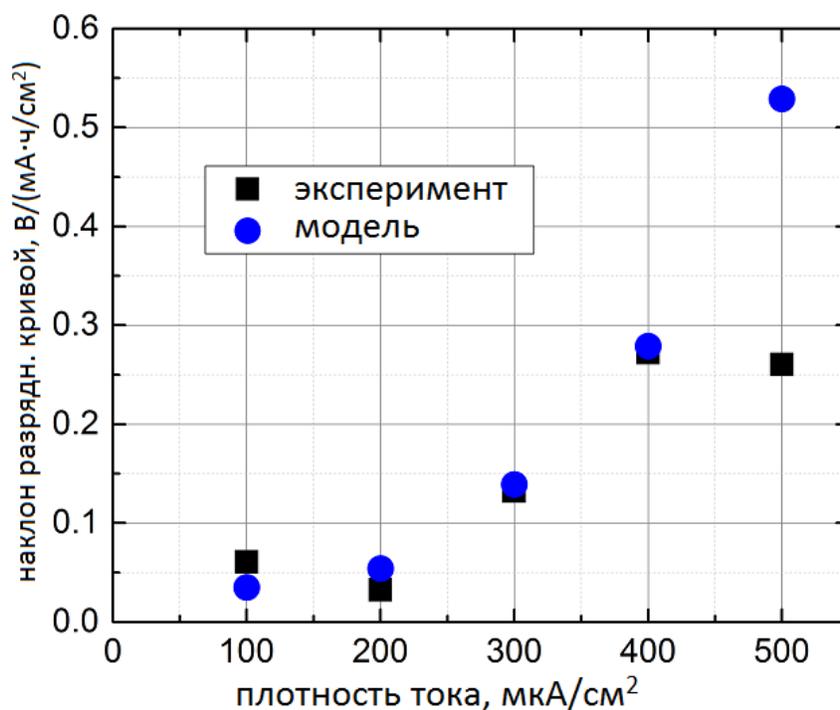


Рисунок 3.20 Зависимость наклона разрядной кривой от плотности тока. Экспериментальные точки изображены чёрным, результаты моделирования - синим.

Для расчёта значений наклона разрядной кривой, указанных на Рисунке 3.20, экспериментальные кривые были аппроксимированы прямой по методу наименьших квадратов на линейном участке. В качестве начала линейного участка была взята точка  $0.5$  мАч/см<sup>2</sup> для значений тока  $100$  и  $200$  мкА/см<sup>2</sup> и  $0.25$  мАч/см<sup>2</sup> для остальных. В качестве окончания линейного участка выбирали точку, в которой локальное значение тангенса угла наклона (производной) начинало привышать среднее значение наклона на этом участке

более чем на  $0.1 \text{ В}/(\text{мАч}/\text{см}^2)$ . Линейную аппроксимацию смоделированных разрядных кривых проводили на тех же участках, что и для экспериментальных.

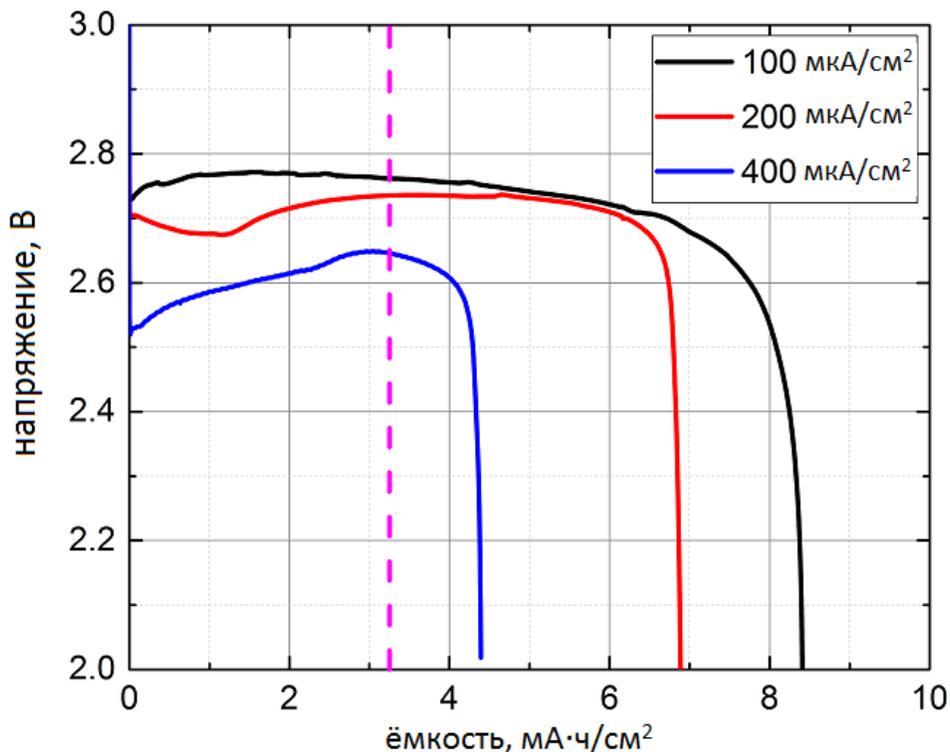


Рисунок 3.21 Разрядные кривые воздушного электрода из углеродной бумаги в растворе на основе ДМСО. Вертикальной пунктирной линией обозначена ёмкость, обусловленная заполнением пор сажи пероксидом лития.

Теперь рассмотрим результаты разряда электродов в растворе электролита в ДМСО, приведённые на Рисунке 3.21. Очевидно, что для всех значений плотности тока ёмкость превышает максимальное значение, обусловленное полным заполнением объёма пор сажи. Следовательно, продукт образуется не только внутри, но и снаружи пор в саже, что подтверждается микрофотографиями (Рисунок 3.22), на которых запечатлены крупные частицы (тороиды) пероксида лития. Это говорит о том, что значительная часть продукта реакции сформировалась в соответствии с объёмным механизмом (диспропорционирование  $\text{LiO}_2$ ), который не реализован в разработанной модели ЛВА.

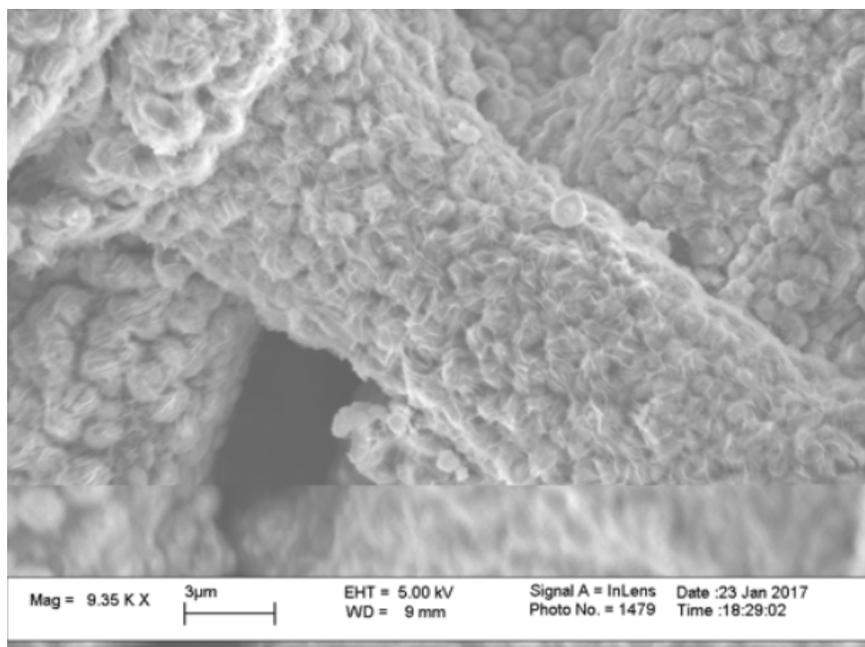


Рисунок 3.22 СЭМ микрофотография электрода, разряженного в электролите на основе ДМСО.

Наконец, произведём сравнение с данными о заполнении объёма пор пероксидом лития, полученным с помощью МУРН. Метод МУРН основывается на том, что поток нейтронов рассеивается на границах между средами с различной плотностью длины рассеяния. В нашем случае речь идёт о границах между углеродом (электродным материалом) и пустым объёмом поры и между раствором электролита и пероксидом лития. Плотность рассеяния для материалов составляет  $\approx 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  для углерода и раствора (между ними контраст практически отсутствует),  $\approx 2.5 \text{ см}^{-2}$  для  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и 0 для пустого пространства поры. В экспериментах был использован дейтерированный ДМСО, т.к. у обычного растворителя плотность рассеяния близка к нулю, т.е. отсутствует контраст с незаполненными порами. Рассеяние также зависит от радиуса кривизны границы раздела, что позволяет оценить размер и суммарный объём частиц (вкраплений с отличающейся плотностью рассеяния). Подробно детали обработки данных МУРН описаны в [135]. Объём пор, заполненных раствором, был определён на основе сравнения рассеяния на сухом электроде и на электроде, смоченном раствором электролита, а доля пор, заполнившихся продуктом реакции, была оценена путём сравнения рассеяния на смоченном электроде до и после разряда.

Графики заполнения объёма пор пероксидом лития, полученные с помощью МУРН представлены на (Рисунке 3.23). В растворе на основе АН при плотности тока  $100 \text{ мкА/см}^2$

(при котором достигается максимальная ёмкость) наблюдается заполнение пор сажи близкое к 100%, а по мере увеличения плотности тока (и уменьшения результирующей ёмкости) заполнение пор уменьшается, что соответствует модельному представлению о системе.

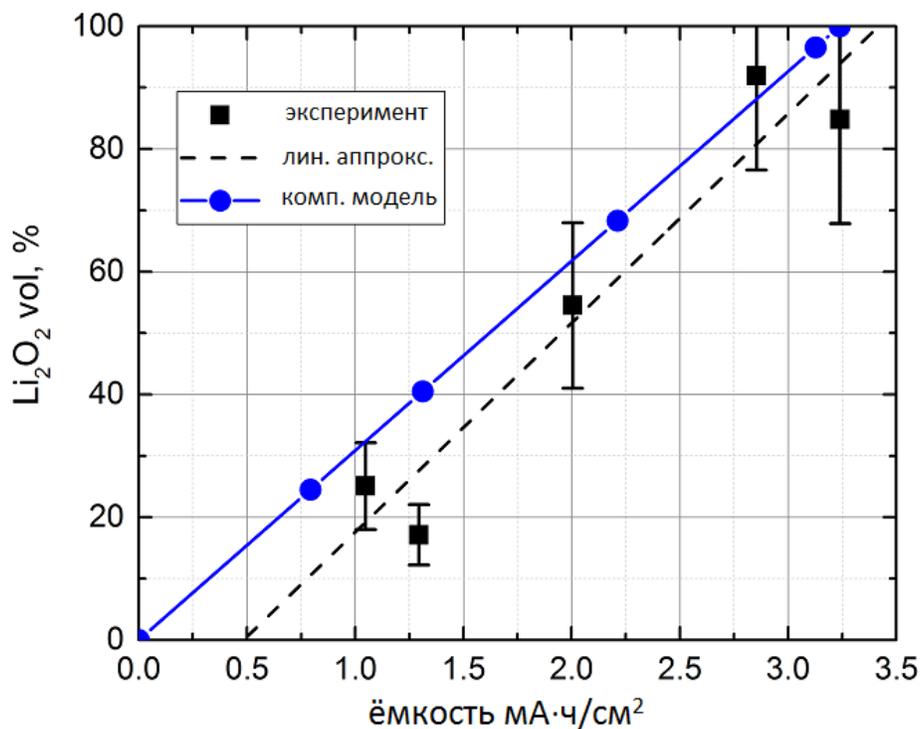


Рисунок 3.23 Заполнение объёма пор сажи (в процентах) пероксидом лития в зависимости от тока разряда. Растворителей – ацетонитрил.

В случае же раствора на основе ДМСО, заполнение пор сажи пероксидом лития практически не зависит от тока разряда (в диапазоне 100 – 400 мкА/см<sup>2</sup>) и составляет 45-55%. Следовательно, примерно лишь 1.5 МАч/см<sup>2</sup> обеспечивается продуктом реакции, образовавшимся внутри пор сажи, а оставшиеся 3-7 МАч/см<sup>2</sup> (см. Рисунок 3.21) приходятся на частицы Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, сформировавшиеся в объёме между углеродными волокнами. Независимость заполнения от плотности тока разряда говорит о том, что недостаточный доступ кислорода не является в данном случае основным фактором, ограничивающим ёмкость ячейки.

Растворители АН и ДМСО принципиально отличаются по энергии сольватации катионов лития (что косвенно отражается в значениях донорного числа – 14 и 30, соответственно). Предположительно, в растворителях, обладающих высокой энергией

сольватации  $\text{Li}^+$ , таких как ДМСО (высокое донорное число), превалирует объёмный механизм образования частиц  $\text{Li}_2\text{O}_2$  включающий реакцию диспропорционирования, тогда как в растворителях, слабо сольватирующих  $\text{Li}^+$  (низкое донорное число) продукт образуется преимущественно на поверхности электрода.

Стоит отметить, что в эксперименте использовали электрод со специфической структурой, в котором присутствовало очень небольшое количество сажи (объём пор сажи всего 3%), а более 90% объёма приходилось на межволоконное пространство, заполненное раствором электролита. Однако в электродах, предназначенных для практического применения, в целях максимизации удельной ёмкости ячейки, объём пористого катодного материала должен составлять около 50% (см. подразделы 1.5.4 и 3.2.3). Т.е. объём пор сажи и площадь их поверхности в катоде прототипа ЛВА должны быть примерно на порядок больше, чем в данном эксперименте, тогда как объём макроскопических пустот – примерно в 2 раза меньше. Следовательно, пропорционально должно измениться и соотношение между долями продукта реакции, образовавшимися на поверхности электрода (внутри пор сажи), и сформировавшегося в виде частиц в объёме раствора. В таком случае большая часть ёмкости ЛВА всё же будет обеспечиваться пероксидом лития, образовавшимся внутри пор катодного материала, что соответствует предположению, положенному в основу нашей модели.

Исходя из сравнения с результатами экспериментов, можно сделать вывод, что разработанная макрокинетическая модель ЛВА хорошо описывает разряд воздушного электрода в растворах на основе растворителей с низким донорным числом. Модель, однако, может давать заниженную оценку ёмкости ЛВА с растворителем с высоким донорным числом (как ДМСО). Для более точного описания процесса разряда ЛВА в последнем случае требуется учёт как электрохимического, так и химического механизма образования  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Чтобы определить соотношение интенсивностей этих двух процессов, необходимо обладать достоверной информацией о множестве параметров, таких как коэффициенты диффузии промежуточных продуктов, константы скорости ассоциации и диспропорционирования. Также требуется знание распределения концентраций промежуточных продуктов реакции ( $\text{LiO}_2$  и  $\dot{\text{O}}_2^-$ ) вблизи поверхности электрода.

## **Глава 4. Моделирование границы раздела электрод/электролит методами молекулярной динамики**

Как уже обсуждалось ранее, для полного понимания механизма реакции и корректного учёта в макрокинетической модели ЛВА одновременно электрохимического и химического процессов образования пероксида лития требуется знание структуры границы раздела электрод/электролит. Интерес представляют распределения концентрации реагентов и продуктов реакции восстановления кислорода, а также ионов электролита. Методы МД оказались эффективными для исследования подобного рода объектов [136,137]. В данной главе представлены результаты МД моделирования границы раздела электрод/электролит в ЛВА при значениях потенциала электрода и концентрации электролита близких к экспериментальным.

### **4.1 Влияния заряда поверхности на структуру ДЭС**

#### **4.1.1 Связь поверхностного заряда и потенциала электрода**

Известно, структура границы раздела электрод/электролит сильно зависит от потенциала электрода [138,139]. В данной работе мы рассматриваем систему, состоящую из золотого электрода и концентрированного раствора соли  $\text{LiPF}_6$  в ДМСО. По экспериментальным данным потенциал нулевого заряда (ПНЗ) золотого электрода в ДМСО составляет +0.39 В отн. СВЭ (+3.43 В отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Стандартный потенциал окислительно-восстановительной реакции  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  равен -0.78 В отн. СВЭ [117] (+2.50 В отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), характерный диапазон потенциалов воздушного электрода при разряде ЛВА составляет 2.4-2.8 В отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Таким образом, интересующее нас значение потенциала электрода (далее «рабочий потенциал») примерно на 1 В меньше ПНЗ. Поэтому для достоверности результатов МД моделирования необходимо сначала установить поверхностный заряд электрода, соответствующий рабочему потенциалу.

Для того, чтобы установить релевантное значение поверхностного заряда, была проведена серия расчётов с различными значениями заряда в диапазоне от 0 до -10.8 мкКл/см<sup>2</sup> (до -0.05  $e_0$  на каждый поверхностный атом золота), и для каждого случая был построен профиль электрического потенциала вблизи поверхности электрода – Рисунок 4.1. Электрический потенциал сходится к своему объёмному значению на расстоянии примерно

15 Å (около 3 молекулярных слоёв) от поверхности электрода. Поверхностный заряд  $-\sigma = -0.045 e_0/\text{Au} = -9.7 \text{ мкКл/см}^2$  по результатам расчётов создаёт разность потенциалов между объёмом раствора и электродом около 1 В, что соответствует разнице ПНЗ и рабочим потенциалом катода ЛВА. В дальнейшем результаты моделирования будут приводиться для этого значения заряда и, для сравнения, для нулевого заряда поверхности.

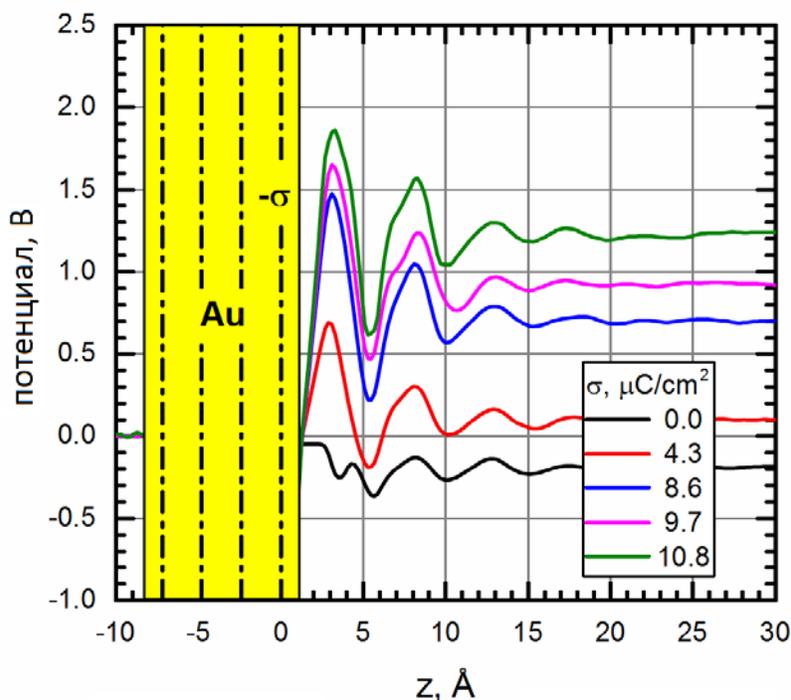


Рисунок 4.1 Профили электрического потенциала вблизи электрода при различных значениях отрицательного заряда поверхности. Атомные плоскости золота обозначены пунктирными линиями.

#### 4.1.2 Упорядочивание молекул растворителя у поверхности электрода

Сравним распределения плотности и ориентацию молекул растворителя (ДМСО), при наличии и отсутствии заряда поверхности, чтобы оценить его влияние. Рисунок 4.2 иллюстрирует распределение концентрации молекул растворителя (рассчитанную на основании центра масс молекул), нормированную на её объёмное значение. Осцилляция плотности вблизи твёрдой поверхности ожидаема и была ранее обнаружена и в других работах [139,140]. При этом нет существенной разности между случаями заряженной и незаряженной поверхности.

На Рисунке 4.2 также изображены зависимости от координаты параметров порядка  $P_1 = \langle \cos(\theta) \rangle$  и  $P_2 = \langle 3/2 \cos^2(\theta) - 1/2 \rangle$ , где  $\theta$  – угол между нормалью к поверхности электрода (ось  $z$ ) и нормалью к плоскости, содержащей атомы S и метильные группы молекулы ДМСО (см. поясняющий Рисунок 4.3). В случае отрицательного заряда поверхности была зафиксирована ярко выраженная ориентация молекул растворителя таким образом, что атомы серы и углерода лежат на поверхности, тогда как атомы кислорода направлены в объём раствора (т.е.  $\langle \theta \rangle \rightarrow 0$ ). Этот эффект присутствует, но намного слабее в случае незаряженной поверхности электрода. Следовательно, ориентация в первом молекулярном слое является (хотя бы частично) результатом кулоновского взаимодействия поверхности электрода с положительно заряженными атомами серы и метильными группами и отрицательно заряженными атомами кислорода. Отметим, что строго ориентированные молекулы растворителя могут потерять возможность экранировать (сольватировать) заряд ионов, что должно сказаться на протекании электрохимических реакций.

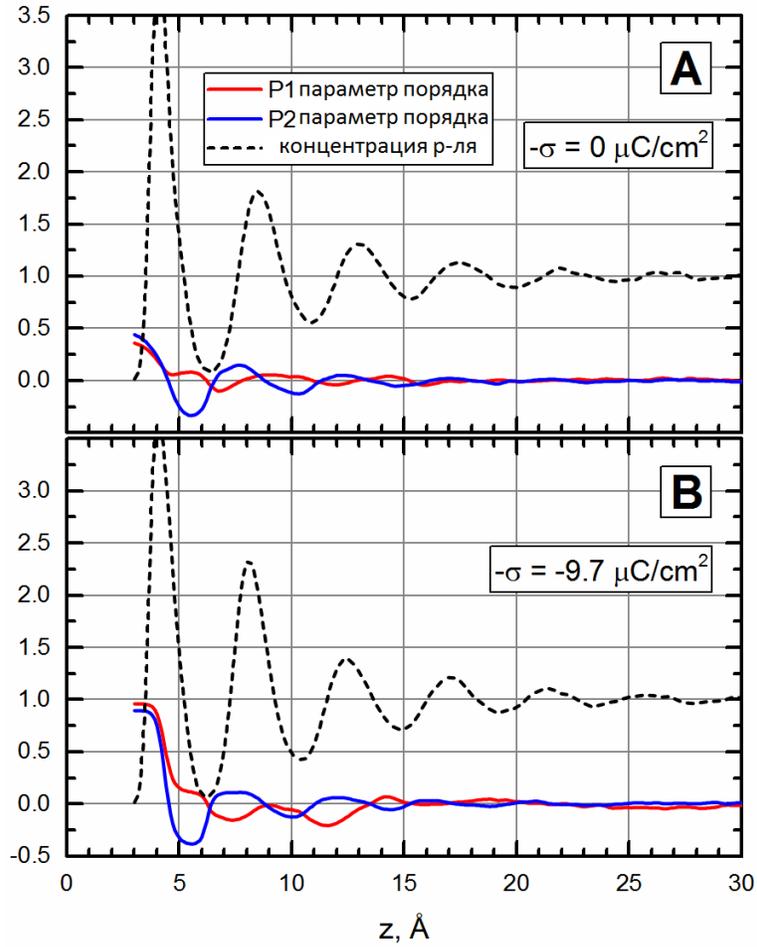


Рисунок 4.2 Профили параметров порядка (красная и синяя сплошные линии) и нормированной концентрации растворителя (чёрная пунктирная) вблизи незаряженной (А) и отрицательно заряженной (В) поверхностей электрода.

$$P_1 = \langle \cos(\theta) \rangle$$

$$P_2 = \langle 3/2 \cos^2(\theta) - 1/2 \rangle$$

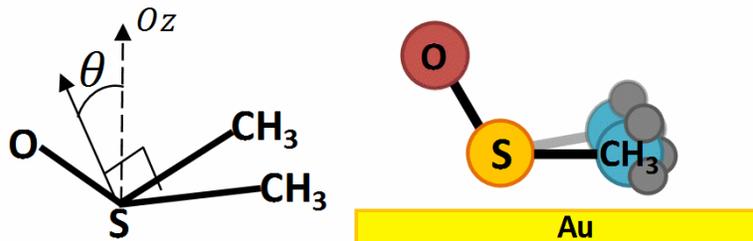


Рисунок 4.3 Схема поясняющая ориентацию молекул растворителя.

### 4.1.3 Распределение концентрации ионов вблизи электрода

Рассмотрим теперь распределение ионов соли в приповерхностном слое раствора (Рисунок 4.4). В случае незаряженной поверхности вблизи неё наблюдаются лишь колебания концентраций с малой амплитудой. Отметим, что значительная количество анионов  $\text{PF}_6^-$  присутствует в первом молекулярном слое (на расстоянии примерно  $4 \text{ \AA}$ ). На расстоянии ближе  $3 \text{ \AA}$  концентрация во всех случаях равна нулю, что обусловлено отталкиванием электронных оболочек атомов, описываемым в данной работе потенциалом Леннарда-Джонса. В случае отрицательного заряда поверхности наблюдается сильный пик концентрации катионов  $\text{Li}^+$ . Этот пик располагается на расстоянии  $6 \text{ \AA}$  от поверхности электрода, между первым и вторым молекулярными слоями (см. пики концентрации молекул ДМСО на Рисунке 4.2), а не непосредственно у отрицательно заряженной поверхности, как можно было бы предположить исходя из кулоновского взаимодействия. При этом анионы практически полностью вытеснены за пределы второго слоя молекул растворителя ( $z$  больше  $10 \text{ \AA}$ ).

Исходя из этих результатов можно сделать вывод, что из-за взаимодействия молекул ДМСО с заряженной поверхностью электрода и их фиксированной ориентации (см. Рисунок 4.2 и Рисунок 4.3), свободная энергия заряженных частиц в первом молекулярном слое не может быть снижена за счёт переориентации молекул растворителя. Как будет показано далее, этот вывод справедлив и для аниона  $\text{O}_2^-$ , и для полярной молекулы  $\text{LiO}_2$ .

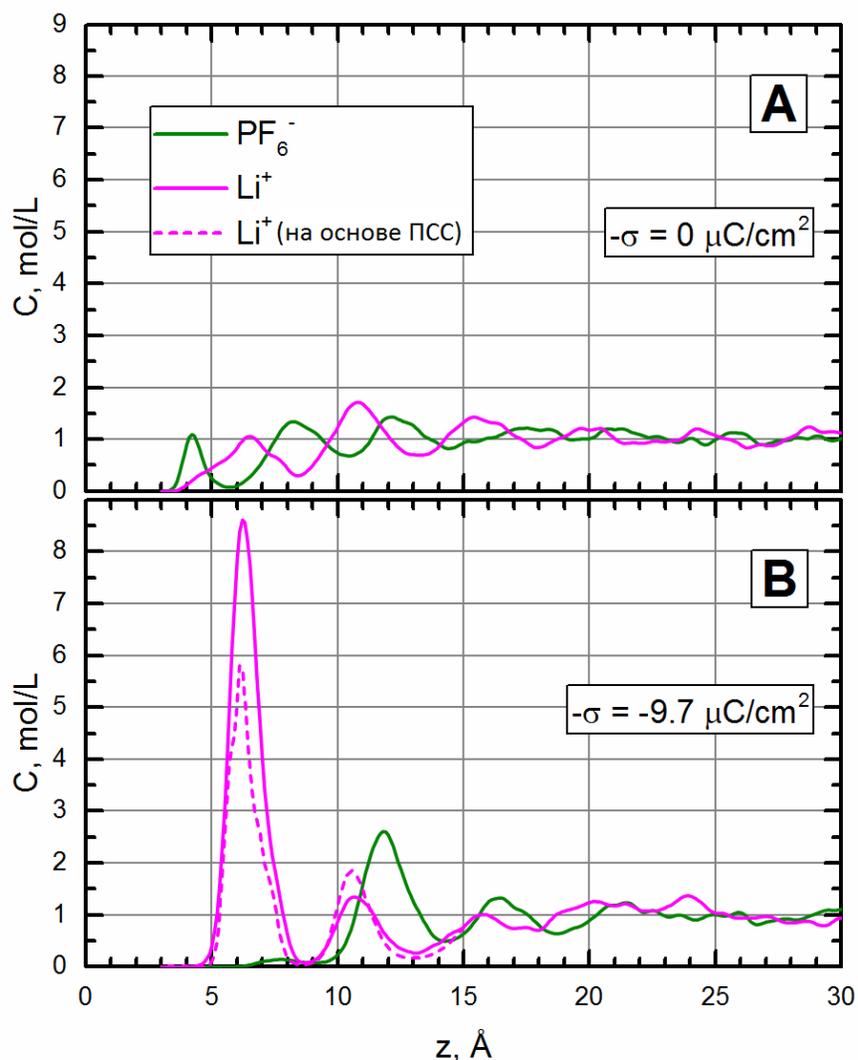


Рисунок 4.4 Распределение концентраций ионов электролита вблизи незаряженной (А) и отрицательно заряженной (В) поверхностей. Пунктиром обозначена оценка концентрации катионов лития, основанная на расчёте ПСС.

## 4.2 Оценка свободной энергии и концентрации реагентов

### 4.2.1 Расчёт параметров молекулы супероксида лития

Прежде чем проводить МД моделирование с молекулами реагентов было необходимо рассчитать недостающие параметры для  $\text{LiO}_2$ , в частности парциальные заряды, длину связи  $\text{Li-O}$ , жёсткость связей  $\text{Li-O}$  и  $\text{O-O}$ . Для этих целей были применены методы ТФП. Результаты расчётов представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 Наборы параметров силового поля для молекулы LiO<sub>2</sub>, полученные из ТФП расчётов, проведённых в вакууме (LiO<sub>2\_vac</sub>) и с использованием неявной модели растворителя (LiO<sub>2\_DMSO</sub>).

	LiO <sub>2_vac</sub>	LiO <sub>2_DMSO</sub>
О-О длина, Å	1.35	1.35
О-О k <sub>b</sub> , kcal/mol/Å <sup>2</sup>	1810	1600
Li-О длина, Å	1.77	1.91
Li-О k <sub>b</sub> , kcal/mol/Å <sup>2</sup>	175	82
О заряд, e <sub>0</sub>	-0.365	-0.45
Li заряд, e <sub>0</sub>	+0.73	+0.90

Расчёты в условиях вакуума показали, что ассоциированные ионы O<sub>2</sub><sup>-</sup> и Li<sup>+</sup> обмениваются частью заряда, что существенно снижает общий дипольный момент. В случае, когда окружающий растворитель учитывался в неявной форме с помощью приближения сплошной поляризуемой среды ( $\epsilon = 46.7$ ), ионы сохранили большую часть своего заряда. Приближение сплошной среды хорошо описывает взаимодействие с объёмной фазой растворителя, однако вблизи границы раздела диэлектрические свойства жидкой среды могут значительно отличаться [141]. Логично предположить, что фиксированная ориентация молекул ДМСО в первом молекулярном слое, отрицательно скажется на их способности экранировать заряд иона, что означает локальное снижение эффективной диэлектрической проницаемости. По этой причине мы провели две серии МД расчётов профиля ПСС для супероксида лития, используя как набор параметров, полученный из ТФП расчётов в условиях вакуума (LiO<sub>2\_vac</sub>), так и полученный в приближении сплошной среды (LiO<sub>2\_DMSO</sub>).

#### 4.2.2 Расчёт потенциала средней силы

Полученные методами МД моделирования профили ПСС для ряда реагентов и промежуточных продуктов реакции представлены на Рисунке 4.5. Видно, что нейтральная молекула O<sub>2</sub> может достигнуть поверхности электрода, преодолев небольшой потенциальный барьер равный примерно 2.5 к<sub>B</sub>T. С другой стороны, ПСС ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup> и Li<sup>+</sup> резко возрастает, начиная с расстояния примерно 6 Å (граница между первым и вторым молекулярными слоями растворителя). Это означает, что внедрение катионов лития в первый слой ДМСО и их непосредственная адсорбция на поверхность электрода – маловероятны. То же верно и для супероксида лития, описываемого набором параметров LiO<sub>2\_DMSO</sub>. При использовании же набора LiO<sub>2\_vac</sub> отталкивание оказалось значительно

слабее из-за уменьшенных парциальных зарядов. ПСС супероксид аниона  $O_2^-$  в случае нулевого заряда поверхности (отмечен пунктирной линией на Рисунок 4.5) оказался почти таким же, как и у нейтральной  $O_2$  при отрицательном заряде поверхности. Это означает, что выталкивание ионов из первого молекулярного слоя растворителя является следствием заряда поверхности. А так как этот эффект наблюдается для ионов с зарядом обоих знаков, его непосредственной причиной видимо является фиксированная ориентация молекул ДМСО, не позволяющая им эффективно экранировать заряд иона.

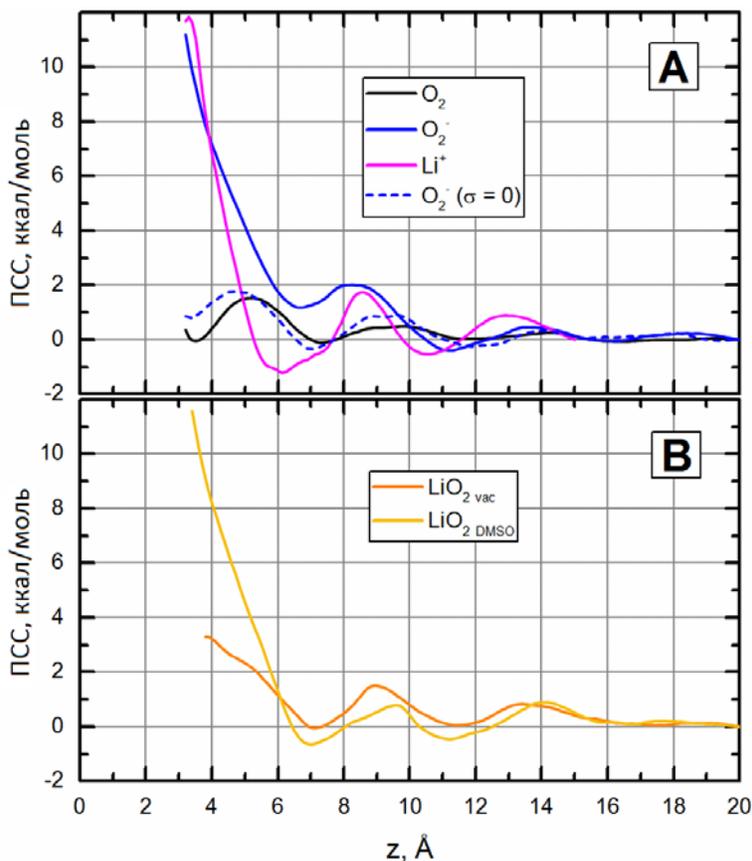


Рисунок 4.5 Профили ПСС реагентов и продуктов реакции вблизи отрицательно заряженной поверхности (сплошные линии) и ПСС супероксид аниона вблизи незаряженной поверхности (пунктирная).

#### 4.2.3 Оценка концентраций реагентов вблизи поверхности электрода.

Так как непосредственный расчёт профилей концентрации реагентов на основании МД моделирования невозможен из-за их маленькой концентрации (порядка мМ, т.е. менее 1 молекулы в ячейке моделирования), мы, используя полученные данные о ПСС, применили для оценки концентрации распределение Больцмана  $(c_X(z)/c_{X,bulk} =$

$\exp(-PMF_X(z)/k_bT)$ , где  $c_{X,bulk}$  – объемное значение концентрации компонента X, а  $PMF_X$  – его ПСС). Для проверки достоверности результатов, полученных таким способом, был рассчитан профиль концентрации  $Li^+$  (пунктирная линия на Рисунке 4.4). Результат находится в хорошем количественном соответствии с профилем концентрации, непосредственно рассчитанным из координат атомов, полученных в МД моделировании.

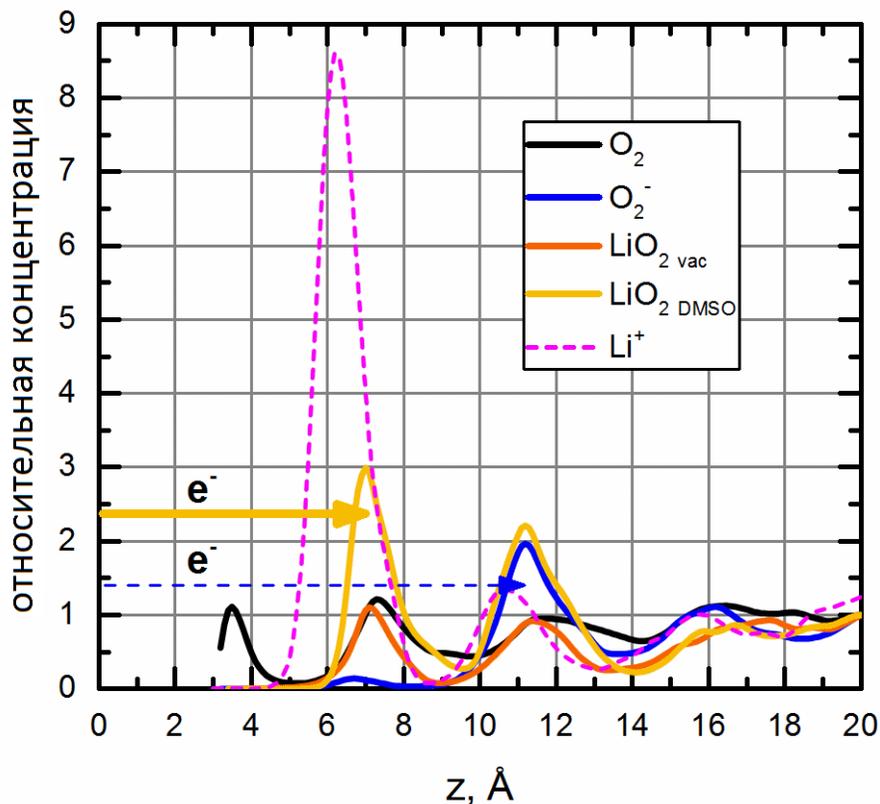


Рисунок 4.6 Оценка нормированной концентрации реагентов, основанная на ПСС (сплошные линии), и концентрация  $Li^+$ , полученная непосредственно из МД моделирования. Вероятность переноса электрона падает с расстоянием до электрода.

Рассчитанные концентрации, нормированные на объемное значение, представлены на Рисунке 4.6. Существенные пики концентрации супероксида лития (как в случае набора параметров  $LiO_{2\_vac}$ , так и  $LiO_{2\_DMSO}$ ) находятся на расстоянии  $7 \text{ \AA}$ , тогда как концентрация  $O_2^-$  много меньше на расстоянии до  $10 \text{ \AA}$ . Вероятность переноса электрона падает экспоненциально с расстоянием:  $\kappa_{et}(z) = \kappa_0 \exp(-z/\lambda_{et})$ , где  $\lambda_{et}$  – характерная длина порядка  $1 \text{ \AA}$  [142,143]. Наличие пика концентрации  $LiO_2$  на  $3 \text{ \AA}$  ближе к поверхности говорит о том, что восстановление супероксида лития более вероятно сточки зрения

кинетики, чем вторичное восстановление супероксид аниона ( $O_2^- + e^- \rightleftharpoons O_2^{2-}$ ). Изменение свободной энергии при реакции восстановления нейтрального  $LiO_2$  должно быть меньше, чем при восстановлении  $O_2^-$  до  $O_2^{2-}$ . Это подтверждается экспериментально зафиксированным сдвигом второго пика восстановления при добавлении в раствор соли лития [13]. Таким образом и кинетический, и термодинамический аспекты свидетельствуют о том, что второй перенос электрона гораздо более вероятен после того, как произойдет ассоциация аниона  $O_2^-$  с катионом  $Li^+$ . Данный вывод согласуется с опубликованными результатами экспериментов [14].

#### 4.2.4 Способы замедление процесса пассивации

На основании, полученных в результате МД моделирования данных можно предложить некоторые способы замедления процесса пассивации электрода, что крайне положительно скажется на работе ЛВА. Здесь мы будем предполагать, что пассивация (т.е. образование пероксида лития непосредственно на поверхности электрода) происходит в результате электрохимического процесса – вторичного восстановления. По результатам моделирования вторичному восстановлению пожелит преимущественно надпероксид лития (а не надпероксид анион). Замедление химической реакции ассоциации надпероксид аниона с катионом лития должно снизить концентрацию надпероксида лития вблизи поверхности электрода, где возможно вторичное восстановление, и таким образом замедлить процесс пассивации.

Ассоциация  $O_2^-$  и  $Li^+$  может быть замедлена с помощью использование растворителей с высоким донорным числом, т.к. в такой среде катионы лития сильнее взаимодействуют со своей сольватной оболочкой, что уменьшает вероятность ассоциации. Предполагаемое в таком случае замедление пассивации согласуется с эмпирически обоснованными гипотезой о влиянии донорного числа растворителя на процесс восстановления кислорода в апротонном растворе соли лития [13,15].

Другим возможным путём замедления реакции ассоциации  $O_2^-$  и  $Li^+$  (а, следовательно, и процесса пассивации) является уменьшение пика концентрации ионов лития у поверхности электрода (см. Рисунок 4.4 и Рисунок 4.6). Этот пик выражает собой экранирование отрицательного заряда поверхности электрода катионами электролита. От избытка ионов лития можно избавиться, заменив их катионами другого типа, не вступающими в реакции с  $O_2^-$ . Для того, чтобы эти вспомогательные катионы эффективно

замещали ионы лития, необходимо, чтобы они дополнительно притягивались к поверхности за счёт дисперсионного взаимодействия. Это может быть осуществлено при использовании органических катионов, например на основе имидазольного кольца [144–146].

## Заключение и выводы

В данной работе с помощью методов компьютерного моделирования было проведено исследование физико-химических процессов, протекающих на положительном электроде ЛВА при его разряде. Процессы были проанализированы как на макроскопическом уровне с помощью разработанной для этих целей макрокинетической модели ЛВА, так и на микроскопическом уровне посредством моделирования границы раздела электрод/электролит методами молекулярной динамики.

Макрокинетическая модель была использована для исследования влияния ограниченной скорости диффузии кислорода, эффекта пассивации поверхности электрода и распределения пор по размеру на ёмкость литий-кислородной ячейки. Были также сделаны оценки максимальной удельной энергии ЛВА и соответствующих оптимальных параметров катода, таких как его толщина и объём макроскопических пустот в его структуре. Сравнение с результатами экспериментов показало, что разработанная модель хорошо описывает процесс разряда в растворителях, которые слабо сольватируют ионы лития (растворители с низким донорным числом), способствуя, таким образом, электрохимическому формированию конечного продукта разряда – пероксида лития – из интермедиатов. Однако модель может давать заниженную оценку ёмкости для ЛВА с сильно сольватирующими растворителями (с высоким донорным числом) в случае, если в структуре катода присутствует значительный объём макроскопических пор.

Для установления механизма, приводящего к пассивации поверхности, было выполнено моделирование границы раздела электрод/электролит методами МД. Эти вычисления были выполнены при близких к экспериментальным значениям потенциала электрода и концентрации электролита. При этом были рассчитаны распределения концентрации реагентов и возможных продуктов электрохимической реакции в приэлектродном слое толщиной 30 Å. На основании полученных данных, были предложены способы замедления процесса пассивации электрода.

По итогам данной работы можно сделать следующие **выводы:**

1. Разработана макрокинетическая компьютерная модель пористого положительного электрода ЛВА. Модель учитывает массоперенос реагентов, протекание

электрохимической реакции и образование нерастворимого продукта реакции. Также модель позволяет учесть произвольное распределение пор по размеру.

2. С помощью разработанной модели произведена оценка удельной энергии ЛВА и найдены оптимальные толщины положительного электрода в зависимости от тока разряда для трёх растворителей (ацетонитрил, ДМЭ и ДМСО). Установлено, что из-за недостаточной скорости диффузии кислорода лишь относительно тонкий электрод (50-150 мкм) может быть эффективно использован в ЛВА.
3. Установлено что оптимальная доля объёма макроскопических пор в структуре положительного электрода ЛВА составляет 35-50% в зависимости от пористости используемого катодного материала.
4. Посредством сравнения результатов моделирования и данных электрохимических экспериментов найдено эффективное значение удельного сопротивления продукта реакции, образующегося в пористом электроде ЛВА с электролитом на основе ацетонитрила, равное  $5 \cdot 10^9$  Ом  $\cdot$  м.
5. С помощью моделирования методами МД границы раздела электрод/электролит в ЛВА рассчитаны распределения концентрации компонентов раствора, включая реагенты и возможные продукты реакции, при приближенных к экспериментальным значениям концентрации электролита и поверхностного заряда электрода. Установлено, что происходит выталкивание надпероксид-аниона из приповерхностного слоя раствора толщиной 10 Å. Сделан вывод, что вторичное электрохимическое восстановление, приводящие к образованию пассивирующего слоя пероксида лития, вероятно только для надпероксида лития, но не для надпероксид-аниона. Таким образом, интенсивность пассивации поверхности электрода может быть уменьшена путём замедления ассоциации надпероксид-аниона с катионом лития.

## Список использованной литературы

1. Guo K.W. Green nanotechnology of trends in future energy: a review // *Int. J. Energy Res.* 2012. Т. 36. № 1. С. 1–17.
2. Sun Y. и др. The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources // *Atmos. Environ.* 2004. Т. 38. № 35. С. 5991–6004.
3. Höök M., Tang X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review // *Energy Policy.* 2013. Т. 52. С. 797–809.
4. Behar A., Ritz R.A. OPEC vs US shale: Analyzing the shift to a market-share strategy // *Energy Econ.* 2017. Т. 63. С. 185–198.
5. OPEC Secreteriat. Oil demand and transportation: an overview // *OPEC Energy Rev.* 2015. Т. 39. № 4. С. 349–375.
6. Eberle D.U., Helmolt D.R. von. Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview // *Energy Environ. Sci.* 2010. Т. 3. № 6. С. 689.
7. Lamp P. Advanced Materials for Future Generations of Automotive Batteries: Potential and Limits // 18th International Meeting on Lithium Batteries. Chicago, USA: , 2016.
8. Bruce P.G. и др. Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage // *Nat. Mater.* 2011. Т. 11. № 1. С. 19–29.
9. Choi J.W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // *Nat. Rev. Mater.* 2016. Т. 1. № 4. С. 16013.
10. Christensen J. и др. A Critical Review of Li/Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Т. 159. № 2. С. R1.
11. Lu Y.-C. и др. Lithium-oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance // *Energy Environ. Sci.* 2013. Т. 6. № 3. С. 750–768.
12. Handbook Of Batteries / под ред. D. Linden, T.B. Reddy. : McGraw-Hill Professional, 2001. Вып. 3rd.
13. Johnson L. и др. The role of LiO<sub>2</sub> solubility in O<sub>2</sub> reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O<sub>2</sub> batteries. // *Nat. Chem.* 2014. Т. 6. № 12. С. 1091–9.
14. Belova A.I. и др. On the Mechanism of Oxygen Reduction in Aprotic Li-Air Batteries: The Role of Carbon Electrode Surface Structure // *J. Phys. Chem. C.* 2017. С. acs.jpcc.6b12221.
15. Laoire C.O. и др. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium–Air Battery // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Т. 114. № 19. С.

9178–9186.

16. Kwabi D.G. и др. Controlling Solution-Mediated Reaction Mechanisms of Oxygen Reduction Using Potential and Solvent for Aprotic Lithium–Oxygen Batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Т. 7. № 7. С. 1204–1212.

17. Read J. и др. Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Т. 150. № 10. С. A1351.

18. Kowalczyk I., Read J., Salomon M. Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities // *Pure Appl. Chem.* 2007. Т. 79. № 5.

19. Zhang S.S., Foster D., Read J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O<sub>2</sub> battery // *J. Power Sources.* 2010. Т. 195. № 4. С. 1235–1240.

20. Albertus P. и др. Identifying Capacity Limitations in the Li/Oxygen Battery Using Experiments and Modeling // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Т. 158. № 3. С. A343.

21. Viswanathan V. и др. Electrical conductivity in Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and its role in determining capacity limitations in non-aqueous Li-O<sub>2</sub> batteries // *J. Chem. Phys.* 2011. Т. 135. № 21. С. 214704.

22. McCloskey B.D. и др. Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O<sub>2</sub> batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Т. 3. № 8. С. 997–1001.

23. Galbraith A.D. The lithium-water-air battery for automotive propulsion // 4th International Electric Vehicle Symposium. Duesseldorf, West Germany: , 1976.

24. Haynes W.M. Physical Constants of Organic Compounds // CRC handbook of chemistry and physics. : CRC Press, 2010. Вып. 91st editi.

25. Visco S.J. и др. Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture // 2007.

26. Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview // *Solid State Ionics.* 2009. Т. 180. № 14–16. С. 911–916.

27. Girishkumar G. и др. Lithium-air battery: Promise and challenges // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. Т. 1. № 14. С. 2193–2203.

28. Gierszewski P.J., Finn P.A., Kirk D.W. Properties of LiOH and LiNO<sub>3</sub> aqueous solutions // *Fusion Eng. Des.* 1990. Т. 13. № 1. С. 59–71.

29. Abraham K.M. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Т. 143. № 1. С. 1.

30. Bryantsev V.S., Blanco M., Faglioni F. Stability of lithium superoxide LiO<sub>2</sub> in the gas phase: Computational study of dimerization and disproportionation reactions // *J. Phys. Chem. A*. 2010. T. 114. № 31. С. 8165–8169.
31. Lu Y.-C. и др. The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li–Oxygen Batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2010. T. 13. № 6. С. A69.
32. Peng Z. и др. Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li<sup>+</sup> Electrolyte // *Angew. Chemie*. 2011. T. 123. № 28. С. 6475–6479.
33. Read J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery // *J. Electrochem. Soc.* 2002. T. 149. № 9. С. A1190.
34. Radin M.D., Siegel D.J. Charge transport in lithium peroxide: relevance for rechargeable metal–air batteries // *Energy Environ. Sci.* 2013. T. 6. № 8. С. 2370.
35. Hummelshøj J.S. и др. Communications: Elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery // *J. Chem. Phys.* 2010. T. 132. № 7. С. 71101–71101.
36. Meini S. и др. Effect of Carbon Surface Area on First Discharge Capacity of Li-O<sub>2</sub> Cathodes and Cycle-Life Behavior in Ether-Based Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2012. T. 159. № 12. С. A2135–A2142.
37. Radin M.D. и др. Lithium Peroxide Surfaces Are Metallic, While Lithium Oxide Surfaces Are Not // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. T. 134. № 2. С. 1093–1103.
38. Xiao J. и др. Hybrid Air-Electrode for Li/Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2010. T. 157. № 3. С. A294.
39. Wan H. и др. Influence of Enhanced O<sub>2</sub> Provision Achieved with Fluoroether Incorporation on the Discharge Performance of Li-air Battery // *ChemSusChem*. 2017.
40. Yang X., He P., Xia Y. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery // *Electrochem. commun.* 2009. T. 11. № 6. С. 1127–1130.
41. Tran C., Yang X.-Q., Qu D. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity // *J. Power Sources*. 2010. T. 195. № 7. С. 2057–2063.
42. Xiao J. и др. Hierarchically Porous Graphene as a Lithium–Air Battery Electrode // *Nano Lett.* 2011. T. 11. № 11. С. 5071–5078.
43. Lim H.-D. и др. Enhanced Power and Rechargeability of a Li–O<sub>2</sub> Battery Based on a Hierarchical-Fibril CNT Electrode // *Adv. Mater.* 2013. T. 25. № 9. С. 1348–1352.

44. Sun B. и др. Porous graphene nanoarchitectures: An efficient catalyst for low charge-overpotential, long life, and high capacity lithium-oxygen batteries // *Nano Lett.* 2014. Т. 14. № 6. С. 3145–3152.
45. Meini S. и др. The Role of Electrolyte Solvent Stability and Electrolyte Impurities in the Electrooxidation of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in Li-O<sub>2</sub> Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Т. 161. № 9. С. A1306–A1314.
46. Freunberger S.A. и др. Reactions in the Rechargeable Lithium–O<sub>2</sub> Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Т. 133. № 20. С. 8040–8047.
47. McCloskey B.D. и др. Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. Т. 2. № 10. С. 1161–1166.
48. Freunberger S.A. и др. The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. Т. 50. № 37. С. 8609–8613.
49. Takechi K. и др. Stability of Solvents against Superoxide Radical Species for the Electrolyte of Lithium-Air Battery // *ECS Electrochem. Lett.* 2012. Т. 1. № 1. С. A27–A29.
50. Leo D., Calvo E.J. Infrared Spectroscopy Studies on Stability of Dimethyl Sulfoxide for Application in a Li – Air Battery // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Т. 117. № 36. С. 18375–18380.
51. Sharon D. и др. Oxidation of Dimethyl Sulfoxide Solutions by Electrochemical Reduction of Oxygen // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Т. 4. № 18. С. 3115–3119.
52. Hayyan M. и др. Long term stability of superoxide ion in piperidinium, pyrrolidinium and phosphonium cations-based ionic liquids and its utilization in the destruction of chlorobenzenes // *J. Electroanal. Chem.* 2012. Т. 664. № May. С. 26–32.
53. Bryantsev V.S. и др. The Identification of Stable Solvents for Nonaqueous Rechargeable Li-Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Т. 160. № 1. С. A160–A171.
54. Bryantsev V.S. и др. Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li-air batteries: Nucleophilic substitution by the superoxide anion radical ( $\text{O}_2^{\cdot -}$ ) // *J. Phys. Chem. A.* 2011. Т. 115. № 44. С. 12399–12409.
55. Chalasani D., Lucht B.L. Reactivity of Electrolytes for Lithium-Oxygen Batteries with  $\text{Li}_2\text{O}_2$  // *ECS Electrochem. Lett.* 2012. Т. 1. № 2. С. A38–A42.
56. Nasybulin E. и др. Effects of Electrolyte Salts on the Performance of Li-O<sub>2</sub> Batteries Discharge performance in tetraglyme // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Т. 117. С. 1–15.
57. Itkis D.M. и др. Reactivity of Carbon in Lithium–Oxygen Battery Positive Electrodes

// Nano Lett. 2013. T. 13. № 10. C. 4697–4701.

58. Lopez N. и др. Reversible Reduction of Oxygen to Peroxide Facilitated by Molecular Recognition // Science (80-. ). 2012. T. 335. № 6067. C. 450–453.

59. Dey A.N. Lithium anode film and organic and inorganic electrolyte batteries // Thin Solid Films. 1977. T. 43. № 1–2. C. 131–171.

60. Littauer E.L. Anodic Behavior of Lithium in Aqueous Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1976. T. 123. № 6. C. 771.

61. Fergus J.W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2010. T. 195. № 15. C. 4554–4569.

62. Winter M. и др. Studies on the Anode/Electrolyte Interface in Lithium Ion Batteries // Monatshefte fuer Chemie/Chemical Mon. 2001. T. 132. № 4. C. 473–486.

63. Li Z. и др. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries // J. Power Sources. 2014. T. 254. C. 168–182.

64. Richardson T.J., Chen G. Solid solution lithium alloy cermet anodes // J. Power Sources. 2007. T. 174. № 2. C. 810–812.

65. Sawyer D.T., Roberts J.L. Electrochemistry of oxygen and superoxide ion in dimethylsulfoxide at platinum, gold and mercury electrodes // J. Electroanal. Chem. 1966. T. 12. № 2. C. 90–101.

66. Maricle D.L., Hodgson W.G. Reduction of Oxygen to Superoxide Anion in Aprotic Solvents. // Anal. Chem. 1965. T. 37. № 12. C. 1562–1565.

67. Toni J.E.A. Linear Sweep Studies of the Oxygen Electrode in Nonaqueous Media Kinetics Studies on Smooth Platinum Electrodes C. 212–217.

68. Peover M.E., White B.S. The formation of the superoxide ion by electrolysis of oxygen in aprotic solvents // Chem. Commun. 1965. T. 11. № 10. C. 183.

69. Laoire C.O. и др. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications // J. Phys. Chem. C. 2009. T. 113. № 46. C. 20127–20134.

70. Andrieux C.P., Hapiot P., Saveant J.M. Mechanism of superoxide ion disproportionation in aprotic solvents // J. Am. Chem. Soc. 1987. T. 109. № 12. C. 3768–3775.

71. Herranz J., Garsuch A., Gasteiger H.A. Using Rotating Ring Disc Electrode Voltammetry to Quantify the Superoxide Radical Stability of Aprotic Li–Air Battery Electrolytes // J. Phys. Chem. C. 2012. T. 116. № 36. C. 19084–19094.

72. Johnson E.L., Pool K.H., Hamm R.E. Polarographic Reduction of Oxygen in Dimethylsulfoxide // *Anal. Chem.* 1966. Т. 38. № 2. С. 183–185.
73. Abraham K.M. Electrolyte-Directed Reactions of the Oxygen Electrode in Lithium-Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Т. 162. № 2. С. A3021–A3031.
74. Lu Y.-C. и др. Electrocatalytic Activity Studies of Select Metal Surfaces and Implications in Li-Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Т. 157. № 9. С. A1016.
75. Yang J. и др. Evidence for lithium superoxide-like species in the discharge product of a Li–O<sub>2</sub> battery // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Т. 15. № 11. С. 3764.
76. Zhai D. и др. Raman Evidence for Late Stage Disproportionation in a Li–O<sub>2</sub> Battery // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Т. 5. № 15. С. 2705–2710.
77. Trahan M.J. и др. Studies of Li-Air Cells Utilizing Dimethyl Sulfoxide-Based Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Т. 160. № 2. С. A259–A267.
78. Xia C. и др. Evolution of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Growth and Its Effect on Kinetics of Li–O<sub>2</sub> Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Т. 6. № 15. С. 12083–12092.
79. Black R. и др. Screening for Superoxide Reactivity in Li–O<sub>2</sub> Batteries: Effect on Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /LiOH Crystallization // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Т. 134. № 6. С. 2902–2905.
80. Zakharchenko T.K. и др. Lithium peroxide crystal clusters as a natural growth feature of discharge products in Li–O<sub>2</sub> cells // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2013. Т. 4. С. 758–762.
81. Allen C.J. и др. Oxygen Electrode Rechargeability in an Ionic Liquid for the Li - Air Battery // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. Т. 2. С. 2420–2424.
82. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. Т. 85. № 22. С. 3533–3539.
83. Adams B.D. и др. Current density dependence of peroxide formation in the Li–O<sub>2</sub> battery and its effect on charge // *Energy Environ. Sci.* 2013. Т. 6. С. 1772.
84. Mitchell R.R. и др. Mechanisms of Morphological Evolution of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Particles during Electrochemical Growth // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Т. 4. № 7. С. 1060–1064.
85. Gallant B.M. и др. Influence of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li–O<sub>2</sub> batteries // *Energy Environ. Sci.* 2013. Т. 6. № 8. С. 2518.
86. Kwabi D.G. и др. Chemical Instability of Dimethyl Sulfoxide in Lithium–Air Batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. Т. 5. № 16. С. 2850–2856.
87. Aetukuri N.B. и др. Solvating additives drive solution-mediated electrochemistry and

enhance toroid growth in non-aqueous Li–O<sub>2</sub> batteries // *Nat. Chem.* 2014. Т. 7. № 1. С. 50–56.

88. Tan P. и др. Morphology of the Discharge Product in Non-aqueous Lithium-Oxygen Batteries: Furrowed Toroid Particles Correspond to a Lower Charge Voltage // *Energy Technol.* 2016. Т. 4. № 3. С. 393–400.

89. Wang Z.-L. и др. Graphene Oxide Gel-Derived, Free-Standing, Hierarchically Porous Carbon for High-Capacity and High-Rate Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Т. 22. № 17. С. 3699–3705.

90. Nakanishi S. и др. Influence of the carbon surface on cathode deposits in non-aqueous Li–O<sub>2</sub> batteries // *Carbon N. Y.* 2012. Т. 50. № 13. С. 4794–4803.

91. Newman J., Thomas-Alyea K.E. *Electrochemical systems*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. Вып. 3й.

92. Sandhu S.S., Fellner J.P., Brutchon G.W. Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte // *J. Power Sources*. 2007. Т. 164. № 1. С. 365–371.

93. Andrei P. и др. Some Possible Approaches for Improving the Energy Density of Li-Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Т. 157. № 12. С. A1287.

94. Chung D.-W. и др. Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2013. Т. 21. № 7. С. 74009.

95. Ebner M. и др. Tortuosity Anisotropy in Lithium-Ion Battery Electrodes // *Adv. Energy Mater.* 2014. Т. 4. № 5. С. 1301278.

96. Li X., Faghri A. Optimization of the Cathode Structure of Lithium-Air Batteries Based on a Two-Dimensional, Transient, Non-Isothermal Model // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Т. 159. № 10. С. A1747–A1754.

97. Wang Y., Cho S.C. Analysis and Multi-Dimensional Modeling of Lithium-Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Т. 162. № 1. С. A114–A124.

98. Sahapatombut U., Cheng H., Scott K. Modelling the micro–macro homogeneous cycling behaviour of a lithium–air battery // *J. Power Sources*. 2013. Т. 227. С. 243–253.

99. Nimon V.Y. и др. Modeling and Experimental Study of Porous Carbon Cathodes in Li-O<sub>2</sub> Cells with Non-Aqueous Electrolyte // *ECS Electrochem. Lett.* 2013. Т. 2. № 4. С. A33–A35.

100. Ren Y.X. и др. Modeling of an aprotic Li-O<sub>2</sub> battery incorporating multiple-step reactions // *Appl. Energy*. 2017. Т. 187. С. 706–716.

101. Xue K.-H. и др. A Comprehensive Model for Non-Aqueous Lithium Air Batteries Involving Different Reaction Mechanisms // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Т. 162. № 4. С. A614–A621.
102. Chen X.J. и др. Combined Effects of Oxygen Diffusion and Electronic Resistance in Li-Air Batteries with Carbon Nanofiber Cathodes // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Т. 161. № 12. С. 1877–1883.
103. Bevara V., Andrei P. Changing the Cathode Microstructure to Improve the Capacity of Li-Air Batteries: Theoretical Predictions // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Т. 161. № 14. С. A2068–A2079.
104. Wang Y. Modeling discharge deposit formation and its effect on lithium-air battery performance // *Electrochim. Acta.* 2012. Т. 75. С. 239–246.
105. Xue K.-H.H., Nguyen T.-K.K., Franco a. a. Impact of the Cathode Microstructure on the Discharge Performance of Lithium Air Batteries: A Multiscale Model // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Т. 161. № 8. С. E3028–E3035.
106. Ding N. и др. Influence of carbon pore size on the discharge capacity of Li – O<sub>2</sub> batteries † // 2014. С. 12433–12441.
107. Bao J. и др. Discharge Performance of Li-O<sub>2</sub> Batteries Using a Multiscale Modeling Approach // *J. Phys. Chem. C.* 2015. С. 150610045358000.
108. Mehta M., Zhu C., Andrei P. Statistical Analysis of Li-Oxygen Batteries // *ECS Trans.* 2017. Т. 75. № 22. С. 35–45.
109. Xu Y., Shelton W. a. Oxygen Reduction by Lithium on Model Carbon and Oxidized Carbon Structures // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Т. 158. № 10. С. A1177–A1184.
110. Hummelshøj J.S., Luntz a. C., Nørskov J.K. Theoretical evidence for low kinetic overpotentials in Li-O<sub>2</sub> electrochemistry // *J. Chem. Phys.* 2013. Т. 138. № 3. С. 34703.
111. Bryantsev V.S. Calculation of solvation free energies of Li<sup>+</sup> and O<sub>2</sub> – ions and neutral lithium–oxygen compounds in acetonitrile using mixed cluster/continuum models // *Theor. Chem. Acc.* 2012. Т. 131. № 7. С. 1250.
112. Kwabi D.G. и др. Experimental and Computational Analysis of the Solvent-Dependent O<sub>2</sub> /Li<sup>+</sup> + -O<sub>2</sub> – Redox Couple: Standard Potentials, Coupling Strength, and Implications for Lithium-Oxygen Batteries // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. Т. 55. № 9. С. 3129–3134.

113. Pavlov S., Kislenko S. Effects of carbon surface topography on the electrode/electrolyte interface structure and relevance to Li-air batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016.
114. Калиткин Н. Численные методы. : БХВ-Петербург, 2011.
115. Albertus P., Christensen J., Newman J. Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Т. 156. № 7. С. А606.
116. Nyman A., Behm M., Lindbergh G. Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF<sub>6</sub>-EC-EMC electrolyte // *Electrochim. Acta.* 2008. Т. 53. № 22. С. 6356–6365.
117. Sawyer D.T. и др. Effects of media and electrode materials on the electrochemical reduction of dioxygen // *Anal. Chem.* 1982. Т. 54. № 11. С. 1720–1724.
118. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comput. Phys.* 1995. Т. 117. № 1. С. 1–19.
119. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics // *J. Mol. Graph.* 1996. Т. 14. № 1. С. 33–38.
120. Aksimentiev A., Schulten K. Imaging  $\alpha$ -Hemolysin with Molecular Dynamics: Ionic Conductance, Osmotic Permeability, and the Electrostatic Potential Map // *Biophys. J.* 2005. Т. 88. № 6. С. 3745–3761.
121. Yeh I.-C., Berkowitz M.L. Ewald summation for systems with slab geometry // *J. Chem. Phys.* 1999. Т. 111. № 7. С. 3155.
122. Ballenegger V., Arnold A., Cerdà J.J. Simulations of non-neutral slab systems with long-range electrostatic interactions in two-dimensional periodic boundary conditions // *J. Chem. Phys.* 2009. Т. 131. № 9. С. 94107.
123. Hockney R.W., Eastwood J.W. *Computer Simulation Using Particles.* New York, NY: Adam Hilger, 1988.
124. Strader M.L., Feller S.E. A flexible all-atom model of dimethyl sulfoxide for molecular dynamics simulations // *J. Phys. Chem. A.* 2002. Т. 106. № 6. С. 1074–1080.
125. Kumar N., Seminario J.M. Lithium-Ion Model Behavior in an Ethylene Carbonate Electrolyte Using Molecular Dynamics // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Т. 120. № 30. С. 16322–16332.
126. Khan A., Zhao C. Oxygen reduction reactions in aprotic ionic liquids based mixed

electrolytes for high performance of Li-O<sub>2</sub> batteries // ACS Sustain. Chem. Eng. 2015. C. 150927110811006.

127. Aurbach D. и др. The electrochemistry of noble metal electrodes in aprotic organic solvents containing lithium salts // J. Electroanal. Chem. 1991. Т. 297. № 1. С. 225–244.

128. Wright L.B. и др. GolP-CHARMM: First-Principles Based Force Fields for the Interaction of Proteins with Au(111) and Au(100) // J. Chem. Theory Comput. 2013. Т. 9. № 3. С. 1616–1630.

129. Iori F., Corni S. Including image charge effects in the molecular dynamics simulations of molecules on metal surfaces // J. Comput. Chem. 2008. Т. 29. № 10. С. 1656–1666.

130. Huber K.-P. Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules. : Springer Science & Business Media, 2013.

131. Vanommeslaeghe K. и др. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields // J. Comput. Chem. 2009. С. NA-NA.

132. Frisch M.J. и др. Gaussian 09 Revision E.01.

133. Kozmenkova A.Y. и др. Tuning Surface Chemistry of TiC Electrodes for Lithium–Air Batteries // Chem. Mater. 2016. Т. 28. № 22. С. 8248–8255.

134. Gittleson F.S. и др. Oxygen solubility and transport in Li–air battery electrolytes: establishing criteria and strategies for electrolyte design // Energy Environ. Sci. 2017. Т. 10. № 5. С. 1167–1179.

135. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Москва: «НАУКА», 1986.

136. Burt R., Birkett G., Zhao X.S. A review of molecular modelling of electric double layer capacitors // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Т. 16. № 14. С. 6519.

137. Hughes Z., Walsh T.R. Computational Chemistry for Graphene-based Energy Applications: Progress and Challenges // Nanoscale. 2015.

138. Vatamanu J., Borodin O., Smith G.D. Molecular insights into the potential and temperature dependences of the differential capacitance of a room-temperature ionic liquid at graphite electrodes. // J. Am. Chem. Soc. 2010. Т. 132. № 42. С. 14825–14833.

139. Kislenco S.A., Amirov R.H., Samoylov I.S. Molecular dynamics simulation of the electrical double layer in ionic liquids // J. Phys. Conf. Ser. 2013. Т. 418. С. 12021.

140. Xing L. и др. Electrode/Electrolyte Interface in Sulfolane-Based Electrolytes for Li Ion Batteries: A Molecular Dynamics Simulation Study // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Т. 116. № 45. С. 23871–23881.

141. Bonthuis D.J., Gekle S., Netz R.R. Dielectric profile of interfacial water and its effect on double-layer capacitance // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Т. 107. № 16. С. 1–5.

142. Khoshtariya D.E., Dolidze T.D., Eldik R. van. Multiple Mechanisms for Electron Transfer at Metal/Self-Assembled Monolayer/Room-Temperature Ionic Liquid Junctions: Dynamical Arrest versus Frictional Control and Non-Adiabaticity // *Chem. - A Eur. J.* 2009. Т. 15. № 21. С. 5254–5262.

143. Nikitina A. и др. Ferrocene/ferrocenium redox couple at Au(111)/ionic liquid and Au(111)/acetonitrile interfaces: A molecular-level view at the elementary act // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Т. 118. № 12. С. 6151–6164.

144. Pensado A.S. и др. Interactions and structure of ionic liquids on graphene and carbon nanotubes surfaces // *RSC Adv.* 2014. Т. 4. № 35. С. 18017–18024.

145. Carstens T., Gustus R. Combined STM, AFM, and DFT Study of the Highly Ordered Pyrolytic Graphite/1-Octyl-3-methyl-imidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide Interface // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Т. 118. С. 10833.

146. Shakourian-Fard M. и др. Meta-Hybrid Density Functional Theory Study of Adsorption of Imidazolium- and Ammonium-Based Ionic Liquids on Graphene Sheet // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Т. 119. № 13. С. 7095–7108.