

**МД моделирование влияния морфологии углеродного катода на структуру
межфазной границы электрод/электролит**

С.В. Павлов^{1,2}, С.А. Кисленко²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Объединенный институт высоких температур РАН

Постоянно растущие потребности в электроэнергии требуют развития электрохимических аккумуляторов с улучшенными характеристиками. Особое место среди перспективных электрохимических аккумуляторов занимают Li-воздушные системы. Теоретически достижимый предел их энергоемкости составляет 5200 Вт·ч/кг, против 150 Вт·ч/кг для востребованных сегодня Li-ионных батарей [1]. Однако реализация теоретического потенциала таких систем требует, в частности, оптимизации гетерогенных процессов, происходящих на поверхности катода. Данная работа посвящена изучению влияния морфологии углеродного катода на структуру межфазной границы электрод/электролит и кинетику катодной реакции восстановления кислорода с целью поиска путей повышения эффективности Li-воздушных аккумуляторов.

В работе исследовались несколько модельных углеродных катодов: графит с разной ориентацией относительно поверхности (базальные плоскости параллельны либо перпендикулярны поверхности) и нанополоска графена (рис.1). Изучалась структура приэлектродного слоя электролита методом классической молекулярной динамики (МД). В качестве электролита рассматривался ацетонитрил.

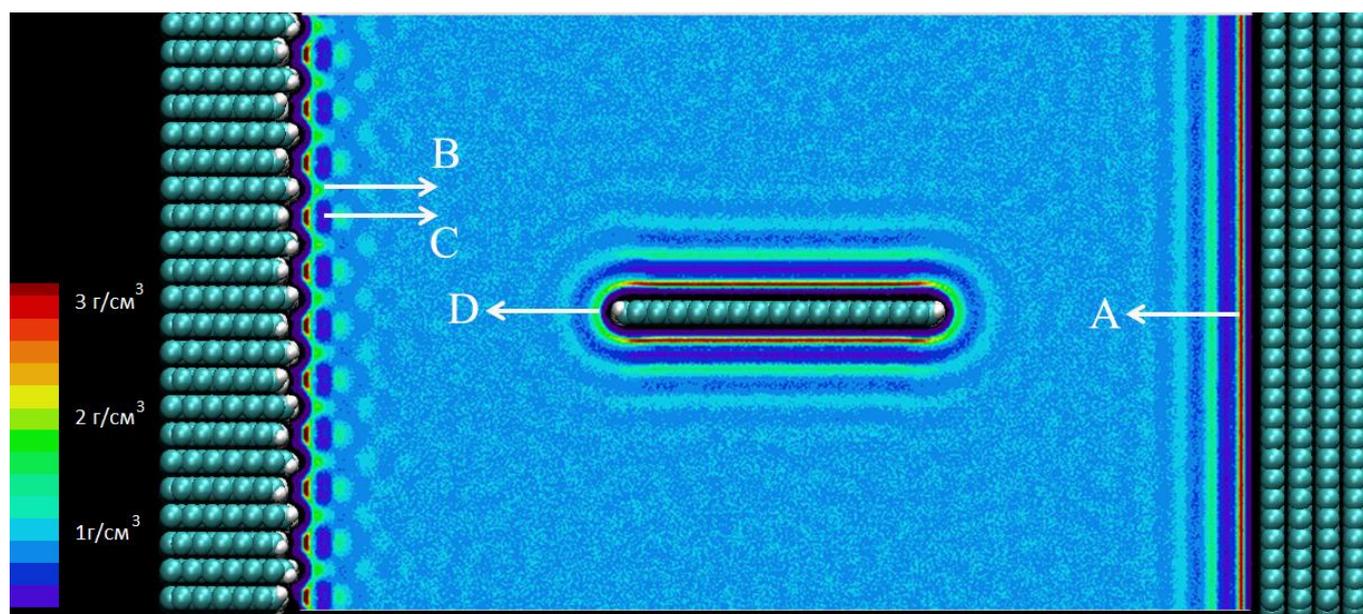


Рис.1 Контурная карта плотности электролита вблизи различных катодных поверхностей

На рис. 1 показана контурная карта плотности электролита вблизи исследуемых поверхностей. Видно, что электролит вблизи поверхностей имеет упорядоченную структуру, причем морфология поверхности оказывает на нее существенное влияние. Вблизи поверхности графита с параллельной ориентацией базальных плоскостей структура ацетонитрила представляет собой параллельно расположенные мономолекулярные слои. Вблизи края нанополоски графена также наблюдается слоистая структура, однако плотность слоев значительно меньше. Вблизи графита с перпендикулярной ориентацией базальных плоскостей электролит образует более сложную “гофрированную” структуру. Количественные отличия в структуре электролита показаны на рис. 2, где приведены распределения плотности ацетонитрила вблизи исследуемых поверхностей вдоль различных направлений А, В, С и D моделируемой системы.

Рассчитан потенциал средней силы для иона Li^+ в зависимости от расстояния до графита с параллельной ориентацией базальных плоскостей относительно поверхности (рис.3) Потенциал средней силы имеет осциллирующий вид, при этом существует корреляция с локальной плотностью электролита. Энергетические барьеры при подводе иона Li^+ к поверхности соответствуют минимумам плотности и связаны с затратами энергии на перемещение иона из одного поверхностного слоя в другой. Т.о. структура межфазной границы оказывает влияние на распределение и кинетику адсорбции частиц, участвующих в катодной реакции.

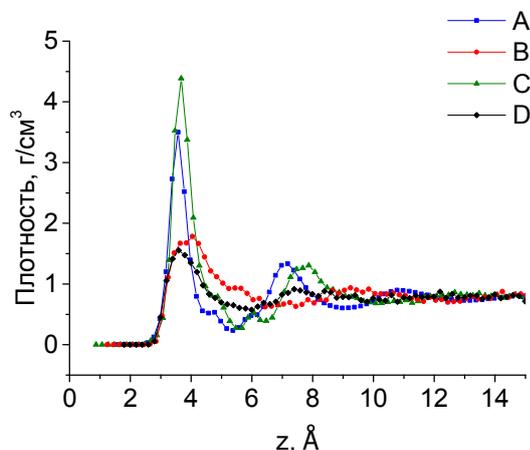


Рис.2 Графики зависимости плотности электролита вдоль направлений А, В, С и D (см. рис. 1)

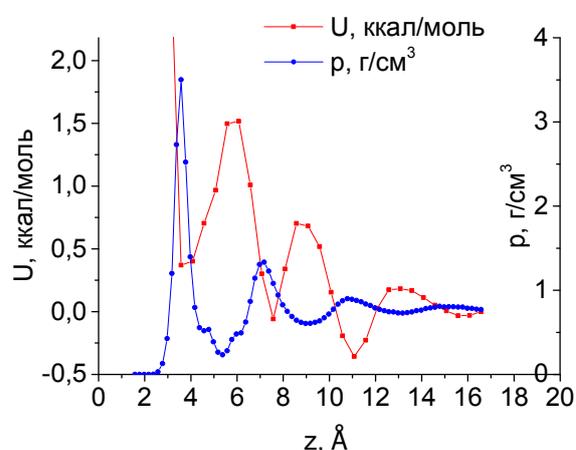


Рис. 3 Графики зависимости плотности электролита вблизи поверхности графита вдоль направления А (см. рис. 1) и потенциала средней силы для иона Li^+

Рис. 3 также показывает, что энергетический барьер тем больше, чем больше плотность преодолеваемого монослоя электролита. Т.к. вблизи края графена плотность приповерхностного слоя ацетонитрила минимальна (см. кривые В и D на рис. 2), можно ожидать ускоренную

кинетику адсорбции молекул кислорода и ионов Li^+ на такой поверхности и, как следствие, повышенную каталитическую активность для реакции восстановления кислорода. Это может объяснять повышенное образование продуктов реакции на краях графенов при разрядке Li -воздушных батарей, наблюдаемое в эксперименте [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-50-00124 "Фундаментальные основы энергетики будущего".

Литература:

- [1] Rahman M.A., Wang X., Wen C. // J. Appl. Electrochem. 2014. V. 44. P. 5-22.
- [2] Yongliang Li, Jiajun Wang, Xifei Li // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 9438–9440.