

基于分子模拟的 Li-O_2 电池阴极反应路径分析

孙红,刘甲强,李洁,任海超

(沈阳建筑大学机械工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究 Li-O_2 电池阴极放电反应的具体路径,解决锂空气电池 ORR 反应路径不明确的问题. 方法 运用分子动力学原理,建立 Li-O_2 电池阴极催化剂 $\text{Pt}(111)$ 表面及氧分子模型;根据密度泛函理论和第一性原理,针对最有效的氧吸附模型进行反应路径分析. 结果 吸附模型 1 是氧分子吸附在 $\text{Pt}(111)$ 表面吸附的主要形式; Li 离子和 O_2 在阴极催化剂 $\text{Pt}(111)$ 表面遵循 $2e$ 反应路径. 结论 阴极催化剂 $\text{Pt}(111)$ 表面初始生成 Li_2O_2 ,溶解氧供应充足时会继续生成 Li_2O_2 团簇,溶解氧供应不足容易生成不可逆的 Li_2O 产物;研究结果对分析 Li-O_2 电池反应机理和改善 Li-O_2 电池的性能具有重要价值.

关键词 Li-O_2 电池;反应路径;还原反应;分子模拟

中图分类号 TM911

文献标志码 A

Analysis of Cathode Reaction Path of Li-O_2 Battery Based on Molecular Simulation

SUN Hong, LIU Jiaqiang, LI Jie, REN Haichao

(School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to study the specific pathway of cathode oxygen reduction in Li-O_2 battery, and solves the problem that the ORR reaction path of the lithium air battery is not clear, the surface of $\text{Pt}(111)$ cathode catalyst and oxygen molecular model for Li-O_2 battery was established based on the theory of molecular dynamics. The reaction path analysis was performed for the most efficient oxygen adsorption model according to the density functional theory and the first principle. The results show that adsorption model 1 is the main form of adsorption of oxygen molecules on the surface of $\text{Pt}(111)$; Li ion and O_2 follow the $2e$ reaction path on the cathode catalyst $\text{Pt}(111)$ surface. Conclusions for Li_2O_2 is initially generated on the surface of the cathode catalyst $\text{Pt}(111)$, continue to generate Li_2O_2 clusters when dissolved oxygen supply is sufficient, irreversible Li_2O products are easily generated when the supply of dissolved oxygen is insufficient. The research results are of great value for analyzing the reaction mechanism of Li-O_2 battery and improving the performance of Li-O_2 battery.

收稿日期:2018-05-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51776131, 51476107, XLYC1802045)

作者简介:孙红(1968—),男,教授,博士,主要从事新能源转化和应用等方面研究.

Key words: Li-O₂ battery; reaction path; reduction reaction; molecular simulation

与锂离子电池相比, Li-O₂ 电池具有更高的比能量密度(理论上高出 10 倍), 且具有更强的电动汽车驱动能力^[1-2]. 然而, Li-O₂ 电池正处于起步阶段, 在商业采用前, 面临诸多问题和挑战, 其中包括可循环性差和能量效率低^[3-4]. 为了提高 Li-O₂ 电池的可充电性和能量效率, 人们致力于开发合适的空气阴极催化剂. 目前 Li-O₂ 电池中的催化剂可分为两种: 一种是氧化还原反应 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) 催化剂, 可以通过提高 Li-O₂ 电池的放电电压来降低放电时的过电位, 并且提高电池容量; 另一种是析氧反应 (Oxygen Evolution Reaction, OER) 催化剂, 可以通过降低 Li-O₂ 电池的充电电压来降低充电时的过电位, 并提高电池容量. Pt, Pd, Ru, Au 等贵金属是 Li-O₂ 电池催化剂的首选.

大量理论研究表明, Li-O₂ 电池的过电位与阴极催化剂表面 ORR 中间产物 (如 LiO₂ 和 Li₂O₂) 的吸附能有很强的相关性, 在以贵金属基, 例如 Pt 及其合金为催化剂的情况下, LiO₂ 的吸附能是一个重要的因素, 因为 LiO₂ 的吸附是电荷过电位的决定性步骤^[5-7]. 在这里, LiO₂ 较弱的吸附能量引起 Li-O₂ 电池较小的电荷过电位. 有机体系 Li-O₂ 电池反应的已知途径: $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ (2e 途径) 和 $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow (2\text{Li}_2\text{O})$ (4e 途径)^[8], 但是其中间吸附过程和反应路径仍存在较大争议.

由于计算的不受限制性, 研究者们通过计算探索 Li-O₂ 电池的 ORR/OER 机理. LU Yichun 等^[9] 通过第一性原理热力学计算确定了贵金属催化活性与 O₂ 吸附能的相关性; 朱金振等^[10] 基于第一性原理热力学计算确认了 Co₃O₄ 某些晶面有降低过电位与提高循环容量的催化作用, 证明了催化剂对动力学性能的促进作用; H. J. Kim 等^[11] 利用第一性原理方法系统研究了 PtCo (PtTi) 合金

团簇结构作为 Li-O₂ 电极阴极 OER 催化剂的催化性能, 揭示了 Li 与 LiO₂ 的吸附能作为 OER 催化活性的催化特征. LU Yichun 等^[12] 研究了通过 O₂ 分子的吸附可以预测 LiO₂ 电池的反应路径. 即当使用多孔碳阴极时, O₂ 的弱吸附或以 O₂ 关联形式的吸附引起 2e 途径; 当使用 Pt 阴极时, O₂ 的较强吸附或 O₂ 的分解导致 4e 反应途径. 由于反应途径决定了 Li-O₂ 电池的最终产物和接下来的平衡电位, 这可能会影响过电位的确定步骤, 因此掌握确切的反应途径以研究 Li-O₂ 电池的阴极催化剂是至关重要的. J. S. Hummelshøj 等^[13] 首先通过密度泛函理论 (DFT) 计算模拟 Li₂O₂ (100) 表面上的 ORR, 从而对非质子 Li-O₂ 电池阴极上的反应进行了研究. 他们通过估算不同中间体的自由能来揭示 ORR 机理, 然后确定了在放电过程中过电压可能的来源. G. Ceder 等^[14] 在 Li₂O₂ 的低指数表面上研究了 OER, 发现 O₂ 的产生是 OER 的决定性步骤. 在此基础上, 研究人员进行进一步探索 Au (1 1 1), Pt (1 1 1) 和 TiC (1 1 1) 等不同阴极表面的 ORR/OER 机理^[15-16]. 尽管在 Li-O₂ 电池中进行了 ORR/OER 过程和 Li₂O₂ 性质的计算, 却很少有研究解释催化阴极表面的反应. 由于放电产物 Li₂O₂ 不能溶解在非水电解质 Li-O₂ 电池的电解液中, 随着 ORR 的进行, Li₂O₂ 会积累在阴极表面^[17-18]. 非水 Li-O₂ 电池的 ORR 同时伴随着阴极表面 Li₂O₂ 的生长, 因此, 了解最初的 Li₂O₂ 成核对于理解 Li-O₂ 电池中的 ORR 机制是至关重要的.

综上, 尽管有少数学者分析了 Li-O₂ 电池阴极的 ORR 反应机理, 但是基于 Pt 的 ORR 机理以及其对 Li-O₂ 电池影响的研究仍然很少. 基于此, 笔者使用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算, 采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块, 研究在

Pt(1 1 1)表面上 Li-O₂ 电池的电化学反应路径,从而确定 ORR 的确切反应途径.

1 模型建立

笔者模拟所用的工具是 MS 软件中的 CASTEP 模块. CASTEP 是一种现代的量子力学基本程序,原理是使用密度泛函 (Density Functional Theory, DFT)^[19] 平面波赝势方法,来进行第一性原理量子力学计算. 根据定义计算各系统的吸附能:

$$\Delta E_{\text{adsorption}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{support}} + E_{\text{adsorbate}}).$$
 (1)
其中, E_{total} 为吸附后系统的总能量; E_{support} 为相应衬底的能量; $\Delta E_{\text{adsorption}}$ 为吸附物质在真空中的能量. 根据定义,吸附能是负值表示有利于吸附,而正值表示不利于吸附.

1.1 基础模型建立

首先,模拟需要从 MS 软件结构库中选取一个 Pt 原胞,在计算前,要对 Pt 原胞进行结构优化,用优化后的 Pt 原胞切出一个 Pt(1 1 1)面,然后在此基础上,设置为 4 层 Pt 原子,同时建立一个厚度为 2 nm 的真空层,构建一个 1×2×1 结构的超晶胞. 采用分数坐标的约束方式将超晶胞的下边两层 Pt 原子进行约束,并对约束后的模型进行结构最优优化运算,得到 Pt 优化后的晶胞参数: $a = 0.570\ 815\ \text{nm}$, $b = 0.987\ 537\ \text{nm}$, $c = 2.698\ 421\ \text{nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 建立 O₂ 分子晶胞,并对其进行结构最优优化运算,得到优化后的 O₂ 分子,其双键键长为 0.124 018 nm. 建立 Li 离子、Pt 原胞、优化后的超晶胞、优化后的 O₂ 分子、Li 离子如图 1 所示.

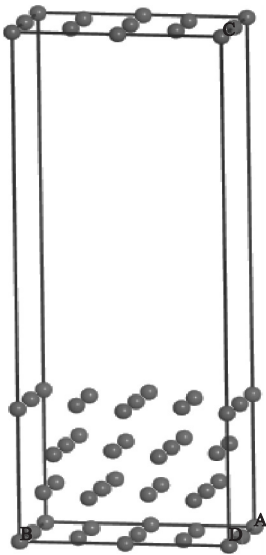
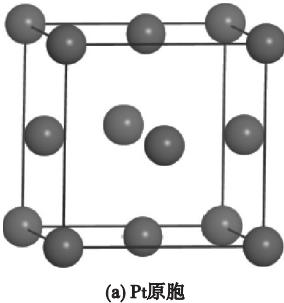


图 1 基础模型
Fig. 1 Basic model

1.2 吸附模型建立

将优化后的 O₂ 分子放置在距离 Pt(1 1 1)表面 0.24 nm 的真空层的位置(见图 2). 模拟条件为:温度 298 K,压强 0.1 MPa. 运用动力学计算,模拟 O₂ 在催化剂 Pt 上的吸附,将动力学计算后得到的结果进行结构优化,得到 O₂ 吸附于 Pt(1 1 1)表面的稳定结构. 在同样的模拟条件下,通过动力学计算,得到 O₂ 在 Pt(1 1 1)表面上的 3 种吸附方式(见图 3):①O₂ 的两个氧原子分别与两个 Pt 原子用单键相连,氧氧双键依旧相连,我们称之为吸附模型 1;②O₂ 的两个氧原子中,其中一个氧原子分别与两个 Pt 原子相连成单键,另外一个氧原子另外一个 Pt 原子相连成单键,氧氧双键依旧相连,称为吸附模型 2;③O₂ 的其中一个氧原子与一个 Pt 原子相连成单键上,氧氧双键依旧相连,称为吸附模型 3.

三种吸附方式系统的总能量变化曲线如图 4 所示. 通过式(1)的定义,可得到模型 1、模型 2、模型 3 的吸附能分别为 -2.477 eV、

-2.312 eV、-2.163 eV,模型1所展示的系统能量最小,达到稳定时消耗的时间也最短,故使用这种吸附方式研究反应机理.

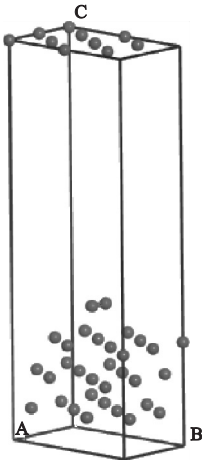


图2 O₂ 吸附前的结构

Fig. 2 The structure of O₂ before adsorption

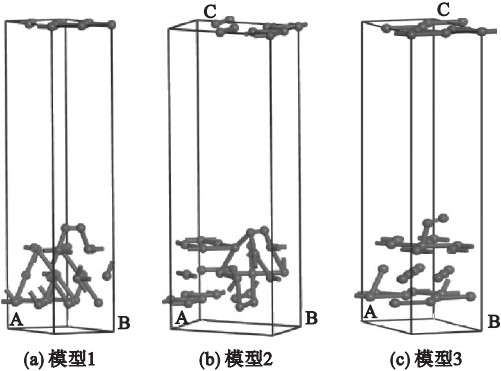


图3 O₂ 在 Pt(1 1 1)表面上吸附后的结构

Fig. 3 The structure of O₂ absorbed on Pt(1 1 1)

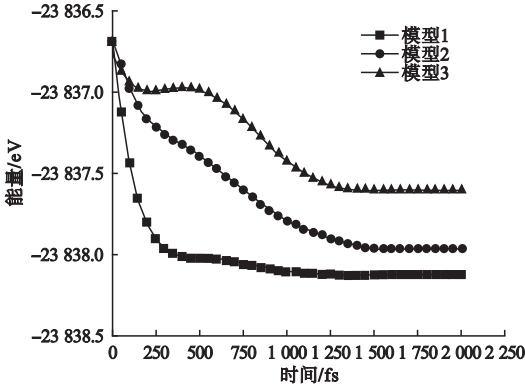
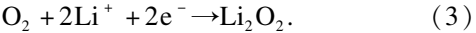
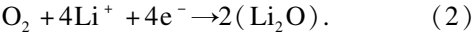


图4 O₂ 吸附于 Pt(1 1 1)表面的能量变化曲线

Fig. 4 The energy change curve of O₂ adsorption on Pt(1 1 1) surface

2 反应过程模拟

初步反应过程的生成物为 Li₂O₂, 发生在 Li-O₂ 电池阴极催化剂 Pt 上的氧气还原反应为



目前,有机体系 Li-O₂ 电池阴极还原反应机理主要有两种:2e 反应和 4e 反应. 2e 反应机理是两个锂离子和一个氧分子反应,生成一个过氧化锂分子. 4e 反应机理是四个锂离子和一个氧分子反应,生成两个氧化锂分子. 笔者针对氧气吸附模型 1 对接下来的反应路径进行了模拟.

(1) 第一步反应的模拟

采用氧气吸附模型 1, 首先将第一个锂离子 Li1 置于与氧原子 O1 和 O2 上方等距的 0.24 nm 处(见图 5), 温度设置为 298 K、压强为 0.1 MPa, 反应步长为 1 fs, 时长为 1.5 ps, 进行分子动力学模拟. 在模拟过程中, 模型 1 的 2e 反应路径为: Li1 离子依次与 O1 原子和 O2 原子形成单键, 形成生成物 Li*O₂; (见图 6(a), *表示吸附在 Pt 上). 第一步反应中 2e 反应方程式为

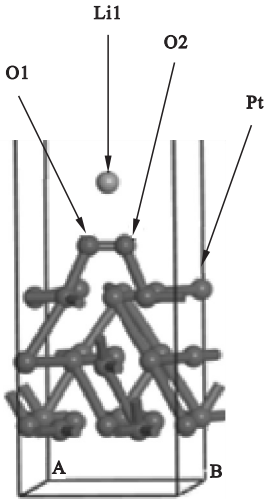
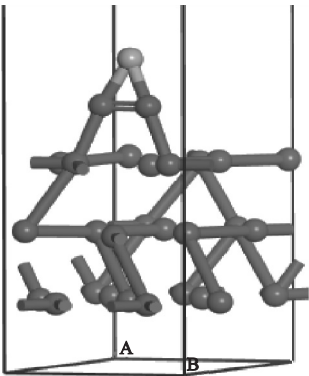
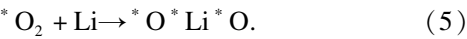


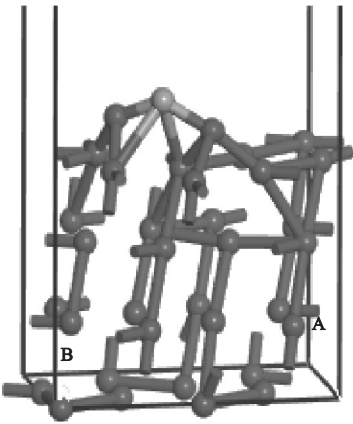
图5 模型1 第一步的反应物

Fig. 5 The first step reactants of model 1

模型1的4e反应路径为:Li1 离子依次向 O1 原子和 O2 原子靠近,并与之分别形成单键,随着反应的进行,O1、O2 与 Pt 之间的键依次断裂,随后,氧氧双键断裂,O2、O1 和 Li1 也随后依次吸附到 Pt 上,Li1 与两个 Pt 原子分别形成单键,氧氧双键断裂后,O1、O2 与 Pt 之间分别形成两个键和三个键,最后生成中间产物*O*Li*O(见图6(b),*表示吸附在Pt上).反应方程式为



(a) 模型1的2e反应产物



(b) 模型1的4e反应产物

图6 模型1 第一步的产物

Fig. 6 The first step products of model 1

图7为氧气吸附模型1中锂离子第一步反应中的2e和4e反应路径的系统能量对比图.由图中曲线可知,4e反应路径由于氧氧双键断裂吸收的能导致其反应速度比2e反应要慢,虽然最终系统能量趋于一致,但是2e反应系统能量趋于平衡稳定的速度要快

的多,所以在这步反应中2e反应更容易发生,接下来我们针对更容易发生的2e反应进行模拟计算.

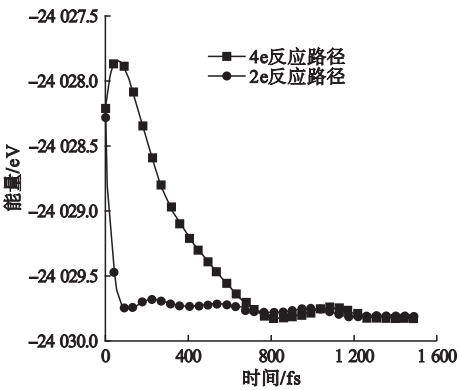


图7 2e和4e反应路径能量对比图

Fig. 7 The energy contrast diagram of the reaction path of 2e and 4e

(2)2e反应路径的第二步反应

将第一步中进行2e反应路径的结构进行优化作为2e反应路径第二步反应的模型.将第二个锂离子Li2置于O1、O2、Li1等距0.24 nm处(见图8),对模型进行分子动力学模拟.在模拟过程中,Li2离子逐渐与O1、O2形成单键.然后,Li1、Li2逐渐靠近Pt表面,并吸附在Pt表面分别与Pt原子形成单键,氧氧之间依旧是双键连接,此时生成Li₂O₂分子.随着反应时间的推移,Li₂O₂分子吸附在Pt(111)表面,系统趋于稳定(见

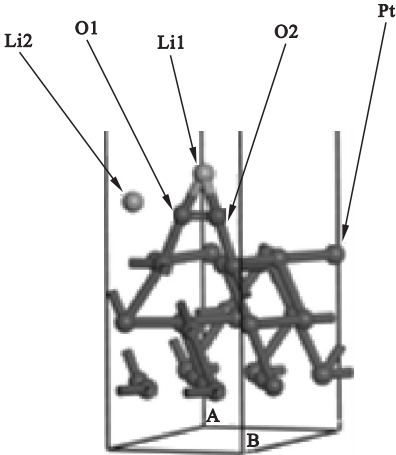


图8 第二步反应中的反应物

Fig. 8 Reactants of the second step

图9)。图10为模型1进行2e反应时,第二步的系统能量随时间变化的曲线图。第二步的反应方程式为

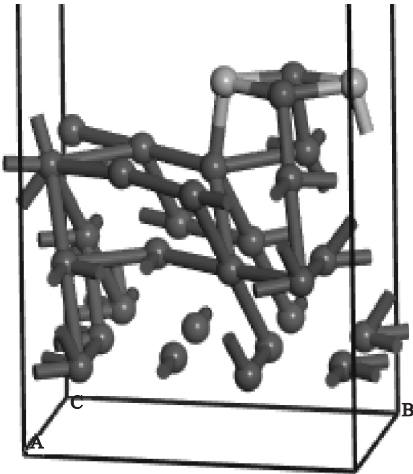
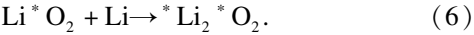


图9 模型1 第二步反应的生成物
Fig.9 Products of the second step

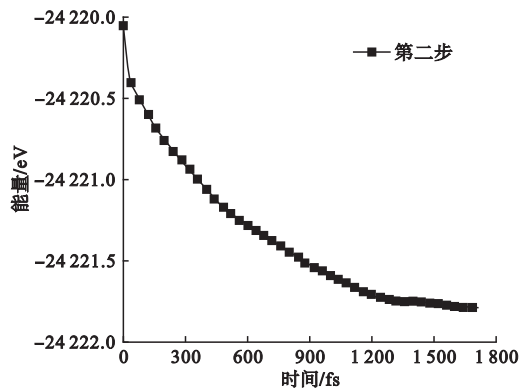


图10 2e 反应路径第二步反应的能量变化曲线图
Fig. 10 Energy curve of the second step reaction

3 后续反应过程的模拟

后续反应过程的生成物为 Li2O2 团簇和 Li2O 团簇,模拟 Li2O2 后续的反应,对 2e 反应路径的反应产物^{*}Li₂^{*}O₂ 进行结构优化,作为接下来 2e 反应第三步反应的模型。将 Li3 置于 O1 0.24 nm 处(见图11),Li3 首先靠近 O1 与之形成单键,随后 Li3 向 L1 靠近形成单键,然后 O2 与 Pt 之间的单键断裂,并迅速和 Li3 形成单键,O1 与 Pt 之间的单

键同样随后断裂,最后生成中间产物^{*}Li₂^{*}O₂^{*}Li 此时,氧氧双键未断裂,Li1 和 Li2 与 Pt 之间分别以两个单键相连(见图12),系统能量变化曲线见图13。

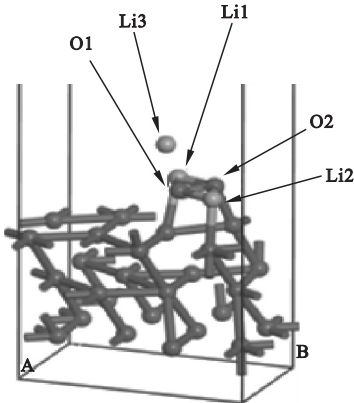


图11 第三步反应中的反应物
Fig. 11 Reactants of the third step

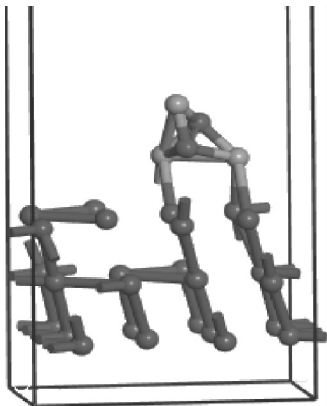


图12 第三步反应的生成物
Fig. 12 Products of the third step

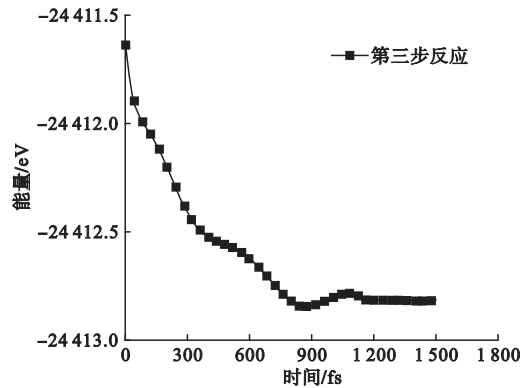


图13 2e 反应路径第三步反应能量变化曲线
Fig. 13 The energy curve of 2e reaction path in the third step reaction

针对第三步反应的产物做结构优化,做下一步反应,当Li-O₂电池阴极溶解氧还富足时,模拟反应路径1:将第二个O₂分子置于距离Li3为0.24 nm的位置(见图14),O₂分子逐渐与Li3形成单键形成中间产物LiO₂*Li₂*O₂(见图15),系统能量变化曲线如图16所示。

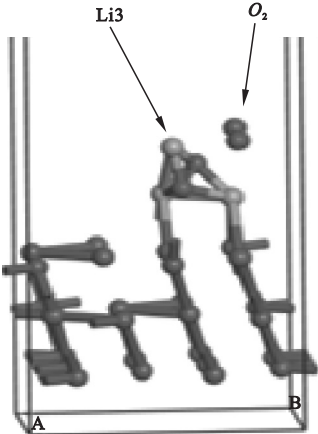


图14 反应路径1的反应物

Fig. 14 Reactants of the first reaction path

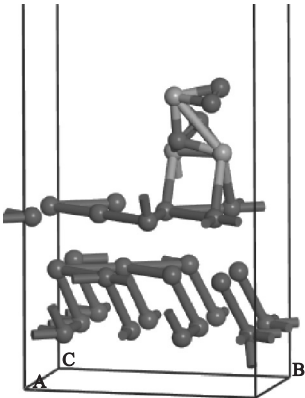


图15 反应路径1的生成物

Fig. 15 Products of the first reaction path

针对反应路径1第一步的产物做结构优化,做下一步反应,将Li4放在距离第2个O₂分子0.24 nm的位置(见图17),Li4逐渐与O₂分子结合,并与两个O原子分别形成单键,随后Li4快速吸附到Li2上,最终形成稳定的2(Li₂O₂)团簇结构(见图18),系统能量变化曲线如图19所示,反应路径1的反应方程式为

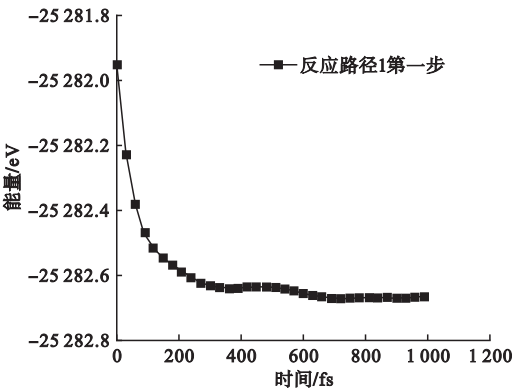
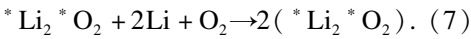


图16 反应路径1第一步的能量变化曲线

Fig. 16 The energy curve of the first step in the first reaction path

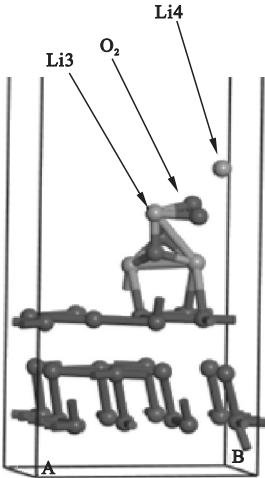


图17 第二步的反应物

Fig. 17 Reactants of the second step

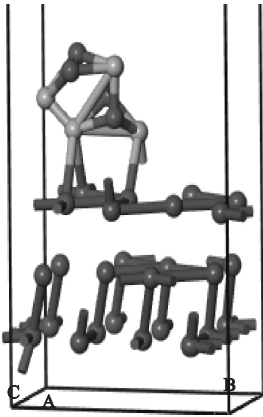


图18 第二步的生成物

Fig. 18 Products of the second step

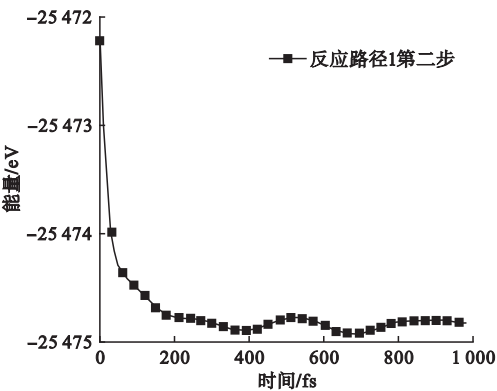


图 19 反应路径 1 第二步的能量变化曲线
Fig. 19 Energy curve of the second step in the first reaction path

由于氧气较难溶解于电解液中,当Li-O₂ 电池阴极溶解氧不足时,氧气不能及时到达Pt 阴极催化剂界面层,而锂离子在电解液中比较富足,针对这种情况下,模拟反应路径 2:将 Li4 置于 O2 上方 0.24 nm 的位置(见图 20),Li4 首先和 O2 形成单键,随后 Li2 向 Li3 靠近,两者形成单键,氧氧双键迅速断裂,O1 与 Pt 之间的单键也随之断裂,最终形成稳定结构 2(Li₂O)的团簇结构(见图 21),系统能量变化曲线如图 22 所示,反应路径 2 的反应方程式为

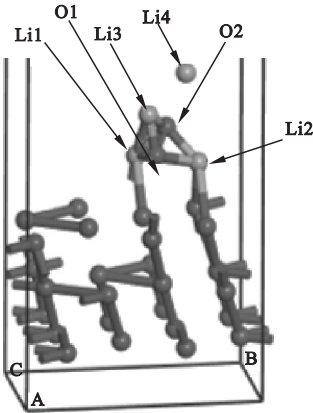
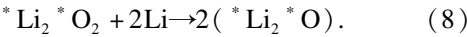


图 20 反应路径 2 中的反应物
Fig. 20 Reactants of the second reaction path

由于生成物 Li₂O 在 Li-O₂ 电池中是一种不可逆的物质,不能像 Li₂O₂ 一样通过充电进行 OER 反应^[20]. 故在以 Pt 做催化剂的 Li-O₂ 电池中,如果在深度放电或者溶解氧不足的情

况下,使得原本生成的可逆产物 Li₂O₂ 进一步生成 Li₂O,降低 Li-O₂ 电池的可逆性.

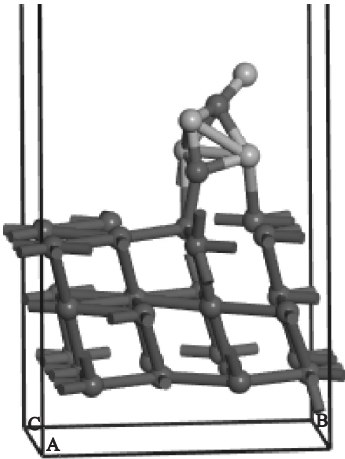


图 21 反应路径 2 的生成物
Fig. 21 Products of the second reaction path

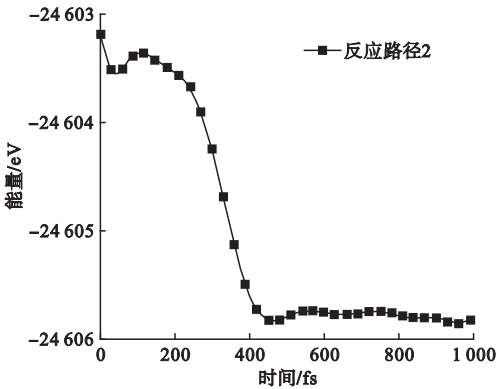


图 22 反应路径 2 能量变化曲线
Fig. 22 Energy curve of the second reaction path

4 结 论

- (1)在 Pt(1 1 1) 表面的三种吸附模型中,模型 1 的吸附方式最容易发生;模型 1 中吸附的氧气在与锂离子反应的第一步反应中主要遵循 2e 反应过程.
- (2)在反应路径的各个步骤模拟反应中,O₂ 在 Pt(1 1 1) 表面的吸附消耗时间最长,说明氧气吸附对氧气的还原反应有重要影响.
- (3)2e 反应路径初始生成 Li₂O₂,在溶解氧富足时,在 Li₂O₂ 上会继续生成下一个 Li₂O₂,构成 Li₂O₂ 团簇;溶解氧不足时,

Li₂O₂ 会进一步与锂离子发生反应,生成不可逆的团簇状 Li₂O 结构。

参考文献

- [1] ABRAHAM K M, JIANG Z A. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery[J]. *Cheminform*, 1996, 27(19): 1-5.
- [2] LI F, KITAURA H, ZHOU H. The pursuit of rechargeable solid-state Li-air batteries [J]. *Energy & environmental science*, 2013, 6(8): 2302-2311.
- [3] THAPA A K, ISHIHARA T. Mesoporous α -MnO₂/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium-air battery[J]. *Journal of power sources*, 2011, 196(16): 7016-7020.
- [4] THAPA A K. Pd/MnO₂ Air electrode catalyst for rechargeable lithium/air battery [J]. *Electrochemical & solid state letters*, 2010, 13(11): A165-A167.
- [5] CHOI R, JUNG J, KIM G, et al. Ultra-low overpotential and high rate capability in Li-O₂ batteries through surface atom arrangement of PdCu nanocatalysts [J]. *Energy & environmental science*, 2014, 7(4): 1362-1368.
- [6] KIM B G, KIM H J, BACK S, et al. Improved reversibility in lithium-oxygen battery: understanding elementary reactions and surface charge engineering of metal alloy catalyst[J]. *Scientific reports*, 2014, 4(7489): 4225.
- [7] LEE M, HWANG Y, YUN K H, et al. Greatly improved electrochemical performance of lithium-oxygen batteries with a bimetallic platinum-copper alloy catalyst[J]. *Journal of power sources*, 2015, 288: 296-301.
- [8] LU Y C, GASTEIGER H A, PARENT M C, et al. The influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li-oxygen batteries [J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2010, 13(6): A69-A72.
- [9] LU Y C, GASTEIGER H A, YANG S H. Catalytic activity trends of oxygen reduction reaction for nonaqueous Li-air batteries [J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 133(47): 19048-19051.
- [10] ZHU J, REN X, LIU J, et al. Unraveling the catalytic mechanism of Co₃O₄ for the oxygen evolution reaction in a Li-O₂ Battery [J]. *ACS catalysis*, 2015, 5(1): 73-81.
- [11] KIM H J, JUNG S C, HAN Y K, et al. An atomic-level strategy for the design of a low overpotential catalyst for Li-O₂ batteries [J]. *Nano energy*, 2015, 13: 679-686.
- [12] LU Y C, GASTEIGER H A, CRUMLIN E, et al. Electrocatalytic activity studies of select metal surfaces and implications in Li-air batteries [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2010, 157(9): A1016-A1025.
- [13] HUMMELSHOJ J S, BLOMQUIST J, DATTA S, et al. Communications: elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery [J]. *Journal of chemical physics*, 2010, 132(7): 071101.
- [14] MO Y, ONG S P, CEDER G. First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery [J]. *Physical review b condensed matter*, 2011, 84(20): 5446.
- [15] XU Y, SHELTON W A. O₂ reduction by lithium on Au(111) and Pt(111) [J]. *Journal of chemical physics*, 2010, 133(2): 4521.
- [16] WANG Z, SUN J, CHENG Y, et al. Adsorption and deposition of Li₂O₂ on TiC{111} surface [J]. *Journal of physical chemistry letters*, 2016, 5(21): 3919-3923.
- [17] SHAO Y, DING F, XIAO J, et al. Making Li-air batteries rechargeable: material challenges [J]. *Advanced functional materials*, 2013, 23(8): 987-1004.
- [18] ZHANG Z, BAO J, HE C, et al. Hierarchical carbon-nitrogen architectures with both mesopores and macrochannels as excellent cathodes for rechargeable Li-O₂ batteries [J]. *Advanced functional materials*, 2015, 24(43): 6826-6833.
- [19] JIANG Y, CAN-HUI X U, LAN G Q. First-principles thermodynamics of metal-oxide surfaces and interfaces: a case study review [J]. *Transactions of nonferrous metals society of China (English edition)*, 2013, 23(1): 180-192.
- [20] RADIN M D, RODRIGUEZ J F, TIAN F, et al. Lithium peroxide surfaces are metallic, while lithium oxide surfaces are not [J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 134(2): 1093-1103.

(责任编辑:刘春光 英文审校:范丽婷)