

## مطالعه نظری واکنش انتقال الکترون در آند باتری لیتیوم-هوا با الکترولیت مایع یونی $C_n(mim)_2(NTF_2)$ : تاثیر طول زنجیره آلکیلی

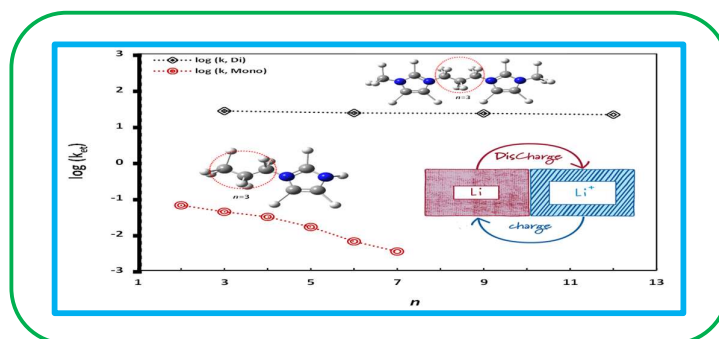
محمد مهدی مقتدایی، سعید یگانگی\* و عفت کیانپور

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ دریافت: ۲۱ خرداد، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۴ دی، ۱۴۰۱

**چکیده:** در این پژوهش، سرعت انتقال الکترون واکنش آندی لیتیوم-هوا در حضور  $C_n(mim)_2(NTF_2)$ ، مایع‌های یونی دو کاتیونی بر پایه ایمیدازولیوم، به عنوان الکترولیت به صورت نظری بررسی شد. برای این منظور، ثابت سرعت انتقال الکترون ( $k_{et}$ ) این فرایند بر اساس نظریه مارکوس محاسبه گردید. انرژی آزاد گیبس فرایند ( $\Delta G^0$ )، انرژی بازآرایی ( $\lambda$ ) و انرژی جفت‌شوندگی الکترونی ( $V_{RP}$ ) چندی‌های مورد نیاز برای تخمین  $k_{et}$  می‌باشند که با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی (DFT) محاسبه شدند. همه محاسبات با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی با عملگر تبادل-همبستگی B3LYP و مجموعه پایه  $6-311++G$  و با کمک نرم‌افزار NWchem انجام شد. نتایج نشان داد که  $k_{et}$  وابسته به ثابت دی الکترونیک حلال است و با افزایش طول زنجیره کربنی جانبی در ساختار مایع یونی، ثابت دی-الکترونیک و در نتیجه آن کاهش می‌یابد. مقدارهای  $\log(k_{et})$  محاسبه شده برای این ترکیب‌ها در محدوده ۱/۳۱۲ تا ۱/۴۱۶ قرار دارد، که از مقدارهای مربوط به مایع‌های تک کاتیونی بزرگتر می‌باشند. دستاوردهای این پژوهش برای طراحی مایع‌های یونی با ویژگی‌های مورد نظر حائز اهمیت است.

**کلید واژه:** انرژی آزاد گیبس، باتری لیتیوم-هوا، ثابت سرعت انتقال الکترون، مایع یونی دوکاتیونی، نظریه تابعی چگالی



### ۱- مقدمه

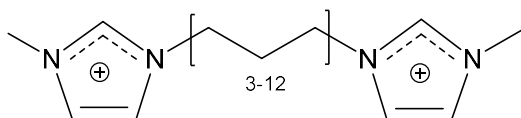
خودروهای الکتریکی توجه جهانی را به خود جلب کرد. باتری‌های لیتیوم-هوا در مقایسه با سایر باتری‌ها، چگالی انرژی بالایی داشته و همچنین خودروهای الکتریکی که از این باتری‌ها استفاده کنند، قابلیت رقابت با خودروهای بنزینی را دارند [۳]. پیش‌بینی می‌شود، با یکبار شارژ خودرو توسط باتری‌های لیتیوم-هوا بتوان مسافتی در حدود ۵۵۰ کیلومتر را طی کرد. البته دستیابی به این هدف در واقعیت با چالش‌هایی مواجه است. از جمله راهکارهای رفع این چالش‌ها می‌توان به معرفی الکترولیت‌های با قابلیت شارژ و تخلیه شارژ بالا و همچنین استفاده از کاتد مناسب جهت بهبود چرخه انتقال الکترون، اشاره کرد [۴]. به طور کلی، باتری‌های فلز-هوا به صورت «کاتد اکسیژن | الکترولیت | فلز آند» پیکربندی می‌شوند. این سامانه‌ها دارای

آلاینده‌های تولید شده از سوخت‌های فسیلی بر بخش‌های مختلف بدن به‌ویژه دستگاه تنفسی اثرگذار است و این ترکیب‌ها یکی از عوامل ایجاد سرطان در سامانه گوارشی می‌باشند [۱]. این در حالی است که گزارش‌های نگران-کننده‌ای در خصوص آلودگی هوا به واسطه استفاده بیش‌ازحد از خودروهای بنزینی وجود دارد. در همین راستا، به‌تازگی بسیاری از کشورها باهدف سوق‌دادن مردم به سمت خودروهای الکتریکی، اخذ مالیات از خودروهای با سوخت فسیلی را افزایش داده‌اند [۲]. در خودروهای الکتریکی انرژی مورد نیاز خودرو از باتری تأمین می‌گردد. در سال ۲۰۰۹ باتری‌های لیتیوم-هوا، که از دسته باتری‌های فلز-هوا می‌باشند، به عنوان یک گزینه برای استفاده در

های در مقایسه با مایع های یونی تک کاتیونی، با وجود داشتن نقطه ذوب بالاتر، به دلیل پایداری حرارتی بیشتر دارای محدوده مایع وسیعتری هستند [۱۷].

چگالی جریان محلی نشان دهنده چگالی جریان الکتریکی ناشی از واکنش بر روی سطح ذرات است که به شار نفوذی سطحی یون لیتیوم بستگی دارد. احتمال انتقال الکترون و عملکرد باتری ارتباط مستقیم با این ویژگی دارد به گونه ای که چگالی جریان بیشتر منجر به بهبود عملکرد باتری خواهد شد. بنابراین چگالی جریان در آند تابعی از ثابت سرعت و واکنش انتقال الکترون در فصل مشترک آند و الکترولیت است. در زمان استفاده از باتری این واکنش به صورت  $Li_{(s)} \rightarrow Li_{(sol)}^+ + e^-$  می باشد. تغییر ساختار شیمیایی الکترولیت می تواند بر سینتیک و ترمودینامیک این فرایند و در نتیجه عملکرد باتری اثرگذار باشد. درک عمیق مشکلات موجود در باتری های لیتیوم- فلز و نقش مایع های یونی، به عنوان الکترولیت، در آنها برای بهبود عملکرد این باتری ها اهمیت زیادی دارد [۱۸]. در سال های اخیر، محاسبات نظری متعددی با استفاده از نظریه تابعی چگالی برای درک سازوکار واکنش ها و طراحی مواد کارآمد برای باتری های لیتیوم- هوا انجام شده است [۱۹]. هدف اصلی این کار، بررسی نظری سرعت انتقال الکترون در واکنش آندی باتری لیتیوم- هوا در حضور الکترولیت غیرآبی از دسته مایع های یونی دو کاتیونی بر پایه ایمیدازولیوم، با استفاده از نظریه تابعی چگالی، می باشد. ترکیب های مورد بررسی در این پژوهش شامل مایع های یونی زیر می باشد [۲۰]:

۳،۱- بیس (۳-متیل ایمیدازولیوم-۱-ایل) پروپان بیس (تری-فلورومتیل سولفونیل) ایمید  $\{C_3(mim)_2(NTF_2)\}$ : (C<sub>3</sub>)  
۶،۱- بیس (۳-متیل ایمیدازولیوم-۱-ایل) هگزان بیس (تری-فلورومتیل سولفونیل) ایمید  $\{C_6(mim)_2(NTF_2)\}$ : (C<sub>6</sub>)  
۹،۱- بیس (۳-متیل ایمیدازولیوم-۱-ایل) نونان بیس (تری-فلورومتیل سولفونیل) ایمید  $\{C_9(mim)_2(NTF_2)\}$ : (C<sub>9</sub>)  
۱۲،۱- بیس (۳-متیل ایمیدازولیوم-۱-ایل) دودکان بیس (تری-فلورومتیل سولفونیل) ایمید  $\{C_{12}(mim)_2(NTF_2)\}$ : (C<sub>12</sub>).  
در این بررسی سعی شده است اثر ساختار کاتیون به لحاظ طول زنجیر آلکیلی مورد بحث قرار گیرد. بنابراین نوع آنیون این مایع های یونی یکسان و تفاوت آنها در طول زنجیره آلکیلی ( $n$ ) کاتیون می باشد. ساختار کلی کاتیون مایع های یونی مورد بررسی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار کلی کاتیون مایع های یونی دو کاتیونی  $C_n(mim)_2(NTF_2)$  مورد بررسی در این پژوهش. (جهت وضوح بیشتر اتم های هیدروژن نشان داده نشده اند.)

توانایی بالای ذخیره انرژی هستند و به دلیل استفاده از هوای موجود در جو، به عنوان منبع عظیم اکسیژن، نیازی به ذخیره ماده واکنش دهنده در کاند ندارند، در نتیجه فضای بیشتری برای آند فراهم می شود. نوع آند نقش کلیدی را در باتری های فلز- هوا ایفا می کند. از جمله آندهای پرکاربرد می توان به روی، آلومینیوم و لیتیوم اشاره کرد [۵]. باتری های لیتیوم- هوا، با توجه به الکترولیت آن ها به چهار دسته آبی، حالت جامد، هیبریدی و غیرآبی تقسیم بندی می شوند [۶]. بررسی های نظری نشان دادند که باتری های الکترولیت جامد چگالی انرژی پایینی دارند. همچنین این الکترولیت ها مقاومت بالایی در برابر انتقال یون لیتیوم از خود نشان می دهند [۷]. باتری های الکترولیت هیبریدی دارای وزن بالا و پایداری سطحی پایینی بوده و در برخی موارد روش سنتز دشواری دارند از این رو، استفاده از آنها با تردید مواجه است [۸]. در مورد باتری های لیتیوم- هوا بر پایه الکترولیت های آبی، غیر قابل اشتعال بودن حلال و عدم حساسیت به رطوبت یک برتری به حساب می آید. این در حالی است که باتری های لیتیوم- هوا بر پایه الکترولیت غیرآبی دارای ساختار ساده تری بوده و نسبت به باتری های آبی قابل شارژ، انرژی بیشتری دارند [۹]. اولین سامانه باتری های لیتیوم- هوا با الکترولیت غیرآبی در سال ۱۹۹۶ توسط آبراهام و همکاران با استفاده از الکترولیت پلیمری ارائه شد [۱۰]. یک الکترولیت غیرآبی آرمانی برای باتری های لیتیوم- هوا باید پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی بالایی داشته و همچنین دارای فشار بخار کم یا عدم نوسان برای تضمین عملکرد طولانی مدت باشد [۱۱].

مایع های یونی دسته ای از حلال های غیرآبی هستند که به دلیل ویژگی های منحصر به فرد از جمله پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و فشار بخار ناچیز می توانند جایگزین مناسبی برای حلال های فرار و خطرناک باشند. علاوه بر این، اغلب به عنوان "حلال قابل طراحی" شناخته می شوند، زیرا ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آن ها را می توان با تغییر کاتیون و آنیون تنظیم کرد [۱۲]. ویژگی های مهمی همچون غیر قابل اشتعال بودن، گستره پنجره الکتروشیمیایی مناسب و هدایت الکتریکی بالا، مایع های یونی را برای استفاده در کاربردهای الکتروشیمیایی از جمله به عنوان الکترولیت در باتری های لیتیومی ایده آل می کند [۱۳ و ۱۴]. کاتیون های به کار رفته در ساختار مایع های یونی از ترکیب های آلی هستند و آنیون ها می توانند از دسته مواد آلی یا معدنی باشند [۱۵]. یکی از کاتیون های بسیار پرکاربرد در سنتز مایع های یونی، کاتیون های ایمیدازولیومی است که به راحتی با آنیون های ساده مانند هالیدها ترکیب می شوند. مایع های یونی تهیه شده از این دسته کاتیون ها، دارای گرانش پایینی، مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا و روش سنتز آسان می باشند [۱۶]. مایع های یونی دو کاتیونی، دسته ای از مایع های یونی هستند که کاتیون آنها دارای دو بار مثبت است و به تازگی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. این ترکیب

## ۲- بخش نظری، الگوسازی و جزئیات محاسبات

ثابت سرعت فرایند انتقال الکترون در واکنش‌های شیمیایی بر اساس نظریه مارکوس طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{Rp}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda}} \exp\left(\frac{-(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (1)$$

در این رابطه  $\Delta G^0$  انرژی آزاد گیبس و واکنش مربوطه در حالت استاندارد،  $V_{Rp}$  انرژی اتصال الکترونی دهنده و گیرنده الکترون و  $\lambda$  انرژی بازآرایی (انرژی مورد نیاز برای آسایش ساختاری پس از انتقال الکترون) است.  $\hbar = h/2\pi$  ثابت پلانک کاهش یافته،  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای واکنش می‌باشد.

طبق نظریه مارکوس یکی از چندی‌های اثرگذار بر ثابت سرعت، انرژی آزاد گیبس و واکنش مربوطه می‌باشد. برای محاسبه این چندی، فرایند اکسایش فلز لیتیم در آند واکنش‌های زیر در نظر گرفته می‌شود:



این فرایند شامل فراورش فلز لیتیم و به دنبال آن یونش لیتیم و در پایان فرایند حل شدن یون لیتیم است. بر این اساس، می‌توان انرژی آزاد گیبس فرایند اکسایش فلز لیتیم در آند را از مجموع انرژی‌های آزاد واکنش‌های سازنده به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{(sub)}^0 + \Delta G_{(ion)}^0 + \Delta G_{(solv)}^0 \quad (5)$$

که در این رابطه  $\Delta G_{(sub)}^0$  انرژی آزاد فرازش فلز لیتیم،  $\Delta G_{(ion)}^0$  اولین انرژی یونش لیتیم و  $\Delta G_{(solv)}^0$  انرژی انحلال یون لیتیم می‌باشند که در ادامه شیوه محاسبه آنها تشریح می‌شود [۲۲].

در این بررسی، از نظریه تابعی چگالی پیاده‌سازی شده در بسته نرم‌افزاری NWchem [۲۳] استفاده شد. بهینه‌سازی شبکه تناوبی فلز لیتیم با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای و تابعی GGA/revPBE و مجموعه تابع-های پایه 6-311++G\*\* دیگر محاسبات شیمی

کوانتمی بر روی ساختارهای غیر تناوبی، با تابعی تبادل-همبستگی B3LYP و مجموعه تابع‌های پایه 6-311++G\*\* صورت گرفت. برای محاسبه اثر حلال از الگوی پوششی شبه-هادی (COSMO) استفاده شد [۲۴]. در این الگو، حلال به عنوان یک محیط پیوسته با گذردهی ثابت در نظر گرفته می‌شود و مولکول حل‌شونده درون یک حفره از آن محصور شده است.

برای محاسبه انرژی تصعید فلز لیتیم، ابتدا ساختار شبکه فلز لیتیم با استفاده از تابع GGA/revPBE و شرایط مرزی تناوبی بهینه شد. سپس یک سامانه شامل ۱۸ اتم لیتیم از ساختار تناوبی بهینه‌شده جدا شد و انرژی کل آن با استفاده از تابعی غیر تناوبی B3LYP برای تعیین انرژی هر اتم لیتیم در شبکه ( $E_s$ ) مورد استفاده قرار گرفت. انرژی یک اتم لیتیم آزاد در فاز گاز ( $E_g$ ) با استفاده از تابعی B3LYP محاسبه شد. انرژی تصعید لیتیم بر اساس رابطه ۶ محاسبه شد.

$$\Delta G_{(sub)}^0 = E_g - E_s \quad (6)$$

که در آن  $E_s$  انرژی یک اتم لیتیم فاز جامد در یک سامانه متشکل از ۱۸ اتم لیتیم خنثی به‌عنوان یک خوشه است و  $E_g$  انرژی یک اتم گازی لیتیم است.

انرژی یونش با محاسبه انرژی یون لیتیم در فاز گاز ( $E_{ion}$ ) و یافتن تفاوت بین این انرژی و انرژی یک اتم لیتیم آزاد در فاز گاز تعیین شد:

$$\Delta G_{(ion)}^0 = E_{ion} - E_g \quad (7)$$

سرانجام، برای تعیین انرژی انحلال یون لیتیم بر اساس رابطه (۸)، انرژی یون لیتیم در فاز محلول ( $E_{solv}$ ) با روش پوشش شبه-هادی [۲۳] محاسبه شد.

$$\Delta G_{(solv)}^0 = E_{solv} - E_{ion} \quad (8)$$

چنانچه در رابطه (۱) مشخص است، مقدار ثابت سرعت همچنین تابعی از انرژی بازآرایی کل ( $\lambda$ ) در طی واکنش انتقال الکترون می‌باشد. در مقدار این چندی دو جمله انرژی بازآرایی کره داخلی ( $\lambda_{in}$ ) و کره خارجی ( $\lambda_{out}$ ) به‌صورت زیر سهم دارند [۲۲]:

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (9)$$

متداول‌ترین روش برای محاسبه انرژی بازآرایی کره داخلی روش چهار نقطه‌ای نلسن بر مبنای گیرنده و دهنده الکترون است که به‌صورت زیر بیان می‌شود:

که برای محاسبه آن ساختار بهینه شبکه فلز لیتیوم شامل ۱۸ مکان تعیین می‌شود. سپس یکی از اتم‌های لیتیوم با یون لیتیوم جایگزین شده و انرژی یک سامانه حاوی ۱۷ اتم لیتیوم خنثی و یک یون لیتیوم محاسبه می‌شود ( $E_1$ ). در پایان یون لیتیوم موردنظر با یک مرکز ساختگی دارای بار مثبت (یون روح) جایگزین شده و مجدداً انرژی محاسبه می‌شود ( $E_2$ ). تفاضل  $E_2$  از  $E_1$  مقدار این عبارت را مشخص خواهد کرد. جمله  $E(Li^+|Li^+)$  نیز انرژی یون لیتیوم در مرحله انحلال و برابر  $E_{solv}$  است. انرژی بازآرایی کره خارجی را می‌توان، با استفاده از مدل الکترواستاتیک کلاسیک مبتنی بر نظریه مارکوس، به‌صورت زیر محاسبه کرد [۲۱ و ۲۵]:

$$\lambda_{out} = \frac{\Delta e N_A}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{2r} - \frac{1}{R_e} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (12)$$

که در این رابطه  $r$  شعاع یونی و  $R_e$  فاصله بین مراکز گونه‌های دهنده و گیرنده الکترون است [۲۱]. چنانچه پیش‌تر اشاره شد یک اتم لیتیوم در شبکه به‌عنوان دهنده الکترون و ۱۷ اتم باقیمانده به‌عنوان گیرنده عمل می‌کند. از طرفی در انجام محاسبات فرض می‌شود انتقال الکترون زمانی اتفاق می‌افتد که اتم لیتیوم دهنده در موقعیت بهینه خود در شبکه قرار دارد. بنابراین مقدار  $R_e$  برابر ثابت شبکه لیتیوم، مقدار  $3.7507 \text{ \AA}$ ، می‌باشد.  $\epsilon_s$  و  $\epsilon_{op}$  ثابت‌های دی-الکتریک نوری و استاتیک حلال است. ثابت دی-الکتریک نوری که گاهی ثابت دی-الکتریک بسامد بالا ( $\epsilon_\infty$ ) نیز نامیده می‌شود، نشان‌دهنده پاسخ الکترون‌ها به امواج الکترومغناطیس با بسامد بالا (محدوده نوری) است. ثابت دی-الکتریک استاتیک ( $\epsilon_s$ ) نشان‌دهنده اثر پوششی کل دی-الکتریک ناشی از پاسخ الکترونی و آسایش یون‌ها در شبکه در حضور یک میدان الکتریکی است.  $\Delta e$  مقدار بار منتقل‌شده،  $N_A$  عدد آووگادرو و  $\epsilon_0$  ضریب گذردهی‌خلا است.

ثابت دی الکتریک نوری برابر توان دوم ضریب شکست می‌باشد و می‌توان مقدار این چندی را بر اساس داده‌های گزارش‌شده در مراجع برای ضریب شکست مایع یونی محاسبه کرد [۲۶]. ثابت دی الکتریک استاتیک حلال نیز براساس رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۵]:

$$\epsilon_s = \frac{3}{1 - \frac{A}{M}\rho} \quad (13)$$

که در آن  $\rho$  چگالی،  $M$  جرم مولی حلال و  $A$  یک چندی

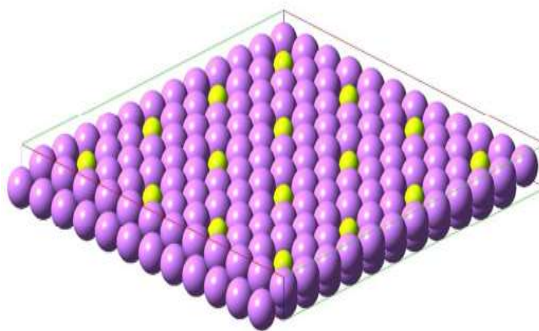
$$\lambda_{in} = [E(D^+|D) - E(D^+|D^+)] + [E(A^-|A) - E(A^-|A^-)] \quad (10)$$

عبارات  $E(D^+|D)$  و  $E(A^-|A)$  به ترتیب انرژی اجزای گیرنده ( $A^-$ ) و دهنده ( $D^+$ ) الکترون در ساختار بهینه‌شده شبکه خنثی می‌باشد. عبارات  $E(D^+|D^+)$  و  $E(A^-|A^-)$  به ترتیب انرژی گونه‌های گیرنده و دهنده الکترون در طی فرایند انحلال (جدا شدن گونه  $D^+$  از شبکه) می‌باشد. شکل ۲ الگوی سامانه‌ای را نشان می‌دهد که برای محاسبه انرژی بازآرایی کره داخلی استفاده‌شده است. از ۱۸ اتم لیتیوم در ساختار شبکه، یک اتم لیتیوم در شبکه به‌عنوان دهنده الکترون ( $D$ ) و ۱۷ اتم باقیمانده به‌عنوان گیرنده ( $A$ ) فرض شده‌اند. الکترون آزادشده توسط دهنده به‌صورت یک بار منفی اضافی بر روی این ۱۷ اتم توزیع می‌شود (تشکیل  $A^-$ ) و در نتیجه این انتقال الکترون، یک یون لیتیوم مثبت ( $D^+$ ) تشکیل می‌شود.

فرض می‌شود که ساختار و سنج‌های شبکه فلز لیتیوم در طی این انتقال الکترون تغییر نمی‌کند و فقط اتم‌های آزاد سطح اکسید می‌شوند. بنابراین  $A^-$  و  $A$  دارای ساختار شبکه‌ای یکسانی هستند و در نتیجه  $E(A^-|A)$  با  $E(A^-|A^-)$  برابر فرض می‌شود. به عبارتی سهم مربوطه به اختلاف انرژی بین حالت‌های گونه پذیرنده در انرژی بازآرایی کره داخلی بسیار ناچیز است و می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. با این فرض رابطه (۱۰) برای به‌دست آوردن انرژی بازآرایی کره داخلی در طی فرایند اکسایش فلز لیتیوم در آند، به‌صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\lambda_{in} = [E(Li^+|Li) - E(Li^+|Li^+)] \quad (11)$$

که در این رابطه عبارت  $E(Li^+|Li)$  انرژی یون لیتیوم در ساختار بهینه‌شده یک شبکه خنثی از اتم‌های لیتیوم است



شکل ۲. پیکربندی سامانه، شامل اتم‌های لیتیوم خنثی و یک یون لیتیوم در هر واحد (اتم‌های زرد: یون‌های لیتیوم).

که در آن  $S_{a,b} = \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle$  همپوشانی محصول-واکنش دهنده،  $H$  هامیلتونی الکترونی کل،  $H_{a,b} = \langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle$  انرژی برهمکنش واکنشگرها و فراورده‌ها و  $H_{i,i} = \langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle$  انرژی الکترونی واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- محاسبه ثابت دی الکتریک

مقدار ثابت دی الکتریک نوری  $\epsilon_{op}$  برابر توان دوم ضریب شکست حلال می‌باشد. مقدار این چندی بر اساس داده‌های موجود در مراجع [۲۰] محاسبه و در جدول شماره ۲ ارائه شد. ثابت‌های دی الکتریک نوری ( $\epsilon_{op}$ ) و استانتیک ( $\epsilon_s$ ) برای مایع‌های یونی مورد بررسی بر اساس داده‌های موجود در مرجع [۲۰] محاسبه و در جدول ۲ گزارش شده است. همچنین  $\epsilon_s$  حلال‌ها بر اساس معادله (۱۳) و روش ارائه شده در مرجع [۲۷] محاسبه (جدول شماره ۲) و تغییرات این دو چندی بر حسب تعداد کربن‌های موجود در زنجیره آلکیلی کاتیون مایع یونی ( $n$ ) در شکل ۳ ترسیم گردید. علی‌رغم اینکه مایع‌های یونی مورد مطالعه دارای

است که وابسته به ساختار مولکول حلال می‌باشد و می‌توان مقدار آن را با استفاده از روشی که توسط ژو و همکارانش گزارش شده است [۲۷]، به صورت زیر محاسبه کرد:

$$A = \sum_{i=1}^k n_i A_i \quad (14)$$

که در این رابطه سنج  $A_i$  با توجه به نوع گروه‌های موجود در ساختار ترکیب و با در نظر گرفتن موقعیت آن‌ها (داخل یا بیرون حلقه)، طبق داده‌های موجود در جدول ۱ [۲۷]، مقداردهی می‌شود.

سنج دیگری که برای محاسبه ثابت انتقال الکترون ضروری است، انرژی جفت‌شوندگی الکترونی ( $\nu_{RP}$ ) می‌باشد که با استفاده از روش انتقال اوربیتال متناظر و با بهره‌گیری از تابع‌های موج مواد اولیه ( $\Psi_a$ ) و فراورده‌ها ( $\Psi_b$ ) طبق رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۲۸]:

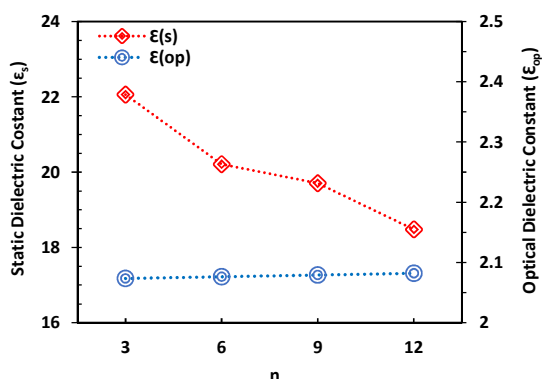
$$\nu_{RP} = (1 - S_{a,b}^2)^{-1} \left| H_{a,b} - \frac{1}{2} S_{a,b} (H_{a,a} + H_{b,b}) \right| \quad (15)$$

جدول ۱. مقادیر چندی  $A_i$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) به کار رفته برای محاسبه ثابت دی الکتریک استانتیک ( $\epsilon_s$ ) در معادله (۱۴) [۲۷]

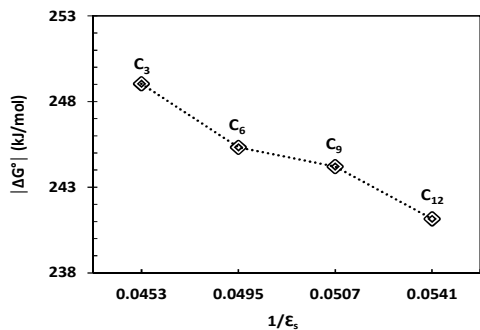
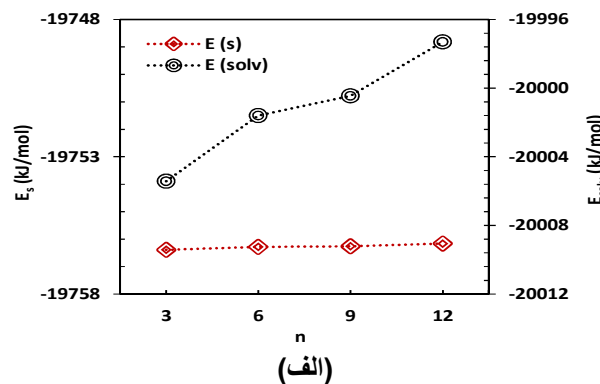
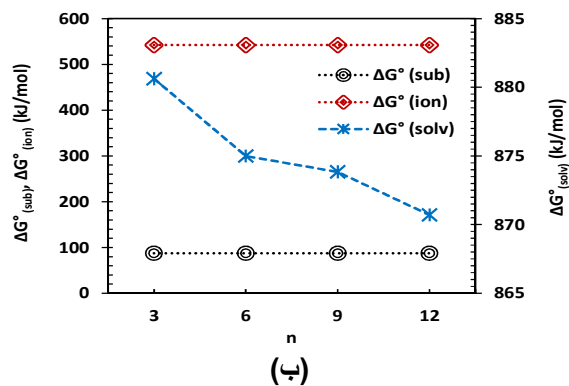
$A_i$	گروه	$A_i$	گروه
۰/۱۰	$[\text{—NH}_3]^+$	۴۹/۶۹	$\text{—SO}_2\text{—}$
۱۸/۵۵	$\text{>CH—}$	۲۹/۴۶	$\text{—O—}$
۴۲/۵۴	$\text{>C=O}$	۳/۳۲	$\text{—CH}_3$
۵۶/۹۹	$\text{—COOH}$	۱۴/۰۲	$\text{—CH}_2\text{—}$
۰/۱۰	$\text{—OH}$	۱۰/۷۸	$[\text{>N—}]/[\text{—N—}]/[\text{>N}]^+$
۵۹/۶۲	$\text{P=O}$	۱۹/۸۰	$\text{>C<}$
۱۸/۲۷	$[\text{>S—}]^+$	۱/۰۷	$\text{—F}$
۲۲/۸۸*	$[\text{=N<}]^+ / [\text{—N=}]$	۳۱/۹۸	$\text{—CN}$
۰/۱۰*	$\text{=CH—}$	۱۰/۱۶	$[\text{>NH—}]^+$
۱۱/۴۴*	$\text{>C=}$	۰/۱۰	$\text{N=O}$
۵/۳۵*	$[\text{>N<}]^+ / [\text{>N—}]$	۱۲/۵۶	$\text{CH}_2=\text{CH—}$
۷/۰۸*	$\text{—CH}_2\text{—}$	۷۱/۵۳	$\text{—B}$
۷/۷۳*	$\text{—O—}$	۸۸/۹۹	$\text{—P}$

\* مقدار چندی  $A_i$  برای گروه‌های داخل حلقه. دیگر مقدارها برای گروه‌های بدون حلقه می‌باشد.

محاسبه کرد. شکل (۴-الف) انرژی کل فاز جامد یک اتم لیتیم را در یک سامانه شامل ۱۸ اتم لیتیم خنثی در ساختار شبکه مکعبی مرکز پر را در حضور مایع های یونی مختلف به عنوان محیط حلال نشان می دهد. نتایج به صورت تابعی از طول زنجیره آلکیلی در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳. ثابت های دی الکتریک نوری ( $\epsilon_{op}$ ) و استاتیک ( $\epsilon_s$ ) محاسبه شده برای مایع های یونی  $C_n(\text{mim})_2\text{2}(\text{NTF}_2)$  در دمای ۲۹۸/۱۵ K به صورت تابعی از طول زنجیره کربنی ( $n$ ).



شکل ۴. (الف) انرژی یک اتم لیتیم در فاز جامد ( $E_s$ ), انرژی یک یون لیتیم در فاز محلول ( $E_{solv}$ ), (ب) تغییر انرژی آزاد فرایندهای فرازش ( $\Delta G_{(sub)}^0$ ), یونش ( $\Delta G_{(ion)}^0$ ) و حلال پوشی ( $\Delta G_{(solv)}^0$ ) و (ج) قدر مطلق انرژی آزاد گیبس کل ( $|\Delta G^0|$ ) با تغییر طول زنجیره کربنی کاتیون.

جدول ۲. مقدار های ثابت دی الکتریک نوری و استاتیک مایع های یونی مورد مطالعه

مایع یونی	$\epsilon_s$	$\epsilon_{op}$ [%]
$C_3(\text{mim})_2\text{2}(\text{NTF}_2)$	۲۲/۰۶	۲/۰۷۳۶
$C_6(\text{mim})_2\text{2}(\text{NTF}_2)$	۲۰/۲۱	۲/۰۷۶۴
$C_9(\text{mim})_2\text{2}(\text{NTF}_2)$	۱۹/۷۱	۲/۰۷۹۳
$C_{12}(\text{mim})_2\text{2}(\text{NTF}_2)$	۱۸/۴۸	۲/۰۸۲۲

مقدار های  $\epsilon_{op}$  تقریباً یکسانی هستند اما مقدار  $\epsilon_s$  حلال با تغییر طول زنجیره آلکیلی کاتیون به شدت تغییر می کند به گونه ای که با افزایش  $n$  مقدار این چندی کاهش یافته است. این تغییرات می تواند تاثیر قابل توجهی بر مقدار های انرژی های محاسبه شده و در نتیجه مقدار ثابت سرعت واکنش انتقال الکترون داشته باشد.

۳-۲- محاسبه انرژی آزاد گیبس فرایند اکسایش فلز لیتیم در آند ( $\Delta G^0$ )

گام اول در محاسبه انرژی آزاد گیبس انتقال الکترون در فصل مشترک آند/الکترولیت باتری لیتیم-هوا، تعیین انرژی فرازش اتم لیتیم می باشد. برای این منظور ابتدا باید انرژی هر اتم لیتیم در ساختار شبکه بهینه شده ( $E_s$ ) را

وجود حلال‌های قطبی باعث ایجاد برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین اتم‌های لیتیوم و مولکول‌های حلال می‌شود. اگرچه شبکه لیتیوم خنثی است، اما اتم‌های لیتیوم در ساختار شبکه مکعبی مرکز پر دارای بارهای جزئی هستند که منجر به برهمکنش الکترواستاتیک با میدان الکتریکی ناشی از دوقطبی‌های حلال می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود، با افزایش طول زنجیره آلکیلی و به تبع آن اندازه کاتیون مقدار  $E_s$  افزایش یافته به گونه‌ای که مایع یون  $C_3(mim)_2(NTF_2)$  (به اختصار  $C_3$ ) دارای منفی‌ترین مقدار برای  $E_s$  است. براساس داده‌های جدول ۲، روند مشاهده شده در شکل ۴-الف را می‌توان ناشی از تغییر  $\epsilon_s$  با تغییر طول زنجیره آلکیلی کاتیون دانست. به گونه‌ای که با افزایش اندازه طول زنجیره آلکیلی و به دنبال آن کاهش  $\epsilon_s$ ، برهمکنش الکترواستاتیک با اتم‌های لیتیوم کاهش یافته است. بنابراین فاز جامد در حضور مایع یونی با طول زنجیره آلکیلی کوتاه‌تر و در نتیجه اندازه کاتیون کوچک‌تر پایدارتر بوده و دارای منفی‌ترین سطح انرژی می‌باشد. اگرچه پایداری فاز جامد در مایع‌های یونی با طول زنجیره آلکیلی بزرگتر، کمتر است اما باید توجه داشت که بیشینه تفاوت بین داده‌های به‌دست آمده برای  $E_s$ ،  $0.23/0.011$  کیلوژول برمول می‌باشد که تنها معادل  $0.011$  درصد متوسط مقدارهای  $E_s$  است. بنابراین، می‌توان گفت انرژی فاز جامد اتم‌های لیتیوم خنثی در مایع‌های یونی مختلف تقریباً ثابت است.

### ۳-۳- محاسبه انرژی بازآرایی ( $\lambda$ )

با توجه به رابطه (۱)، یکی دیگر از چندی‌های مورد نیاز جهت محاسبه  $k_{et}$ ، انرژی بازآرایی ( $\lambda$ ) می‌باشد که در این بخش به آن پرداخته می‌شود. بر اساس رابطه (۹)، ابتدا باید انرژی‌های بازآرایی کره داخلی ( $\lambda_{in}$ ) و کره خارجی ( $\lambda_{out}$ ) محاسبه گردند. در مورد  $\lambda_{in}$ ، محاسبات نشان داد اگرچه مقدارهای  $E_1$  و  $E_2$  با تغییر طول زنجیره آلکیلی الکترواستاتیک تغییر می‌کند، اما تفاضل آنها، که عبارت از  $E(Li^+|Li)$  را جهت محاسبه  $\lambda_{in}$  نتیجه می‌دهد، مقداری تقریباً ثابت و برابر  $18883$  کیلوژول برمول می‌باشد. همچنین طبق رابطه (۱۰)، برای محاسبه  $\lambda_{in}$ ، نیاز به جمله  $E(Li^+|Li^+)$  می‌باشد که چنانچه گفته شد، برابر  $E_{solv}$  (شکل ۴-الف) است. به این ترتیب مقدارهای  $\lambda_{in}$  برای الکترواستاتیک‌های مورد بررسی محاسبه و در شکل ۵ نشان داده شده است. داده‌های  $\lambda_{out}$  طبق آنچه در بخش قبل گفته شد، با کمک رابطه (۱۲) محاسبه گردید. در پایان مقدار انرژی بازآرایی کل محاسبه و نحوه تغییرات این سه چندی بر حسب وارونه ثابت دی‌الکتریک استاتیک حلال در شکل ۵ ترسیم شده است. نتایج حاصله نشان می‌دهد که هر دو چندی  $\lambda_{in}$  و  $\lambda_{out}$  با وارونه ثابت دی‌الکتریک مایع‌های یونی رابطه خطی با شیبی منفی دارند. به‌گونه‌ای که با کاهش ثابت دی‌الکتریک (در نتیجه افزایش طول زنجیره آلکیلی الکترواستاتیک) مقدار هر دو کاهش یافته است. شیب تغییرهای انرژی بازآرایی کره داخلی تقریباً ۳ برابر بیشتر از انرژی بازآرایی کره خارجی است. در نتیجه، تأثیر انرژی بازآرایی داخلی در تغییر انرژی بازآرایی کل ( $\lambda$ )، به طور قابل‌توجهی بیشتر خواهد بود. در این شکل همچنین مشاهده می‌شود که تغییرهای  $\lambda$  کل بر حسب معکوس ثابت دی‌الکتریک نیز خطی با شیب منفی است. بنابراین می‌توان گفت افزایش طول زنجیره آلکیلی و به تبع آن کاهش ثابت

برای محاسبه  $\Delta G^0$ ، نیاز به محاسبه انرژی اتم ( $E_g$ ) و یون ( $E_{ion}$ ) لیتیوم در فاز گازی است. به علت عدم وجود حلال در فاز گازی مقدار این چندی‌ها مستقل از نوع حلال می‌باشد و به ترتیب برابر  $19668/921$  و  $19126/612$  کیلوژول برمول محاسبه گردید. در پایان با استفاده از این داده‌ها و رابطه‌های (۶) و (۷) انرژی آزاد فرازش و اولین یونش لیتیوم به ترتیب برابر  $87/35$  و  $542/31$  کیلوژول برمول محاسبه شد. آخرین مرحله جهت تعیین  $\Delta G^0$  فرایند انتقال الکترون، محاسبه انرژی یون لیتیوم در فاز محلول ( $E_{solv}$ ) برای تخمین  $\Delta G^0_{(solv)}$  (رابطه ۸) می‌باشد. با توجه به این‌که برای محاسبه این چندی باید برهمکنش‌های الکترواستاتیک حلال و حل‌شونده در نظر گرفته شود، برای این منظور ثابت دی‌الکتریک حلال و شعاع یونی حل‌شونده (یون لیتیوم) در پوشه ورودی افزوده شد. داده‌ها در شکل ۴-الف نشان می‌دهند که روند تغییرات  $E_{solv}$  با تغییر طول زنجیره آلکیلی در کاتیون الکترواستاتیک مشابه  $E_s$  است. یعنی با افزایش طول زنجیره آلکیلی و به دنبال آن کاهش  $\epsilon_s$  حلال، برهمکنش الکترواستاتیک با یون‌های لیتیوم کاهش یافته و در نتیجه این امر سطح  $E_{solv}$  مثبت‌تر می‌شود. البته گفتنی است که وابستگی  $E_{solv}$  به تغییر طول زنجیره آلکیلی بسیار بیشتر از  $E_s$  می‌باشد. در پایان این بخش از محاسبات، از مقایسه داده‌های به‌دست آمده برای  $\Delta G^0_{(sub)}$ ،  $\Delta G^0_{(ion)}$

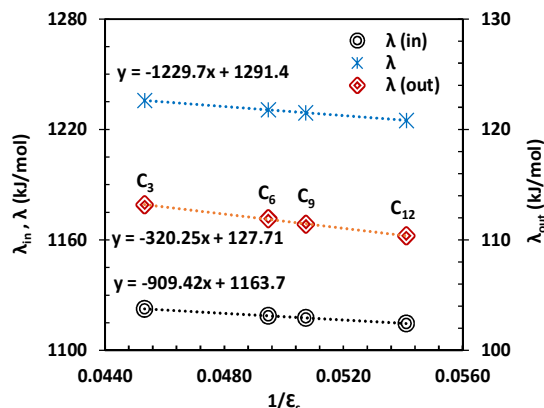
**جدول ۳.** مقدارهای چندی‌های محاسبه شده جهت تخمین انرژی جفت شونده‌گی الکترونی

پارامتر	مقادیر محاسبه شده
$H_{a,a}(\text{kJ mol}^{-1})$	-۴۰۲۲۶/۰۷۳
$H_{b,b}(\text{kJ mol}^{-1})$	-۴۰۲۲۶/۰۷۰
$H_{a,b}(\text{kJ mol}^{-1})$	-۱۴/۸۵۴
$S_{a,b}$	$1/23 \times 10^{-3}$
$v_{RP}$	۱/۶۴۴

اخیرا کاظمی و همکارانش [۲۲] مقدار ثابت سرعت واکنش انتقال الکترون در سطح آند باتری لیتیوم-هوا را در حضور الکترولیت‌های مایع یونی تک کاتیونی برپایه ایمیدازولیوم (۱-کیل-۳-متیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلورومتیل سولفونیل) ایمید:  $C_n\text{mim TFSI}$ ) محاسبه کردند. این بررسی نشان داد در مورد مایع-های یونی تک کاتیونی برپایه ایمیدازولیوم با افزایش طول زنجیره کیل از ۲ به ۷ کربن، مقدار  $k_{et}$  کاهش می‌یابد. به گونه‌ای که بزرگترین و کوچکترین مقدار  $\log k_{et}$  برای مایع‌های یونی  $C_2\text{mim TFSI}$  و  $C_7\text{mim TFSI}$  به ترتیب برابر ۱/۱۵- و ۲/۵- محاسبه شد [۲۲]. نتایج (شکل ۶-الف) نشان می‌دهد که در مورد مایع‌های یونی دوکاتیونی برپایه ایمیدازولیوم نیز روند مشابهی مشاهده شده است. مایع یونی دوکاتیونی  $C_3(\text{mim})_22(\text{NTF}_2)$  دارای بزرگترین مقدار  $\log k_{et}$  (برابر ۱/۴۱۶) می‌باشد و با افزایش طول زنجیره آلکیلی به ۱۲ کربن مقدار  $\log k_{et}$  به ۱/۳۱۲ کاهش یافت.

همچنین تغییرات  $\log k_{et}$  با  $|\Delta G^0|$  و  $\lambda$  برای مایع‌های یونی دو کاتیونی با  $n$  متفاوت به ترتیب در شکل‌های ۶-ب و ج ترسیم شده است. با توجه به اینکه شیب تغییرات  $\log k_{et}$  برحسب  $|\Delta G^0|$  تقریباً ۱/۵ برابر شیب در نمودار ۶-ج می‌باشد می‌توان نتیجه گرفت تأثیر انرژی آزاد گیبس کل در تغییرات ثابت سرعت بیشتر از تأثیر انرژی بازآرایی کل است. چنانچه پیش‌تر مشاهده شد  $|\Delta G^0|$  با افزایش ثابت دی الکتریک (کاهش  $n$ ) افزایش یافته (شکل ۴-ج) و به عبارتی انرژی آزاد گیبس کل منفی‌تر می‌شود. این درحالی است که مشاهده شد که  $\lambda$  نیز در اثر این تغییرات روند افزایشی دارد (شکل ۵). اگرچه  $\Delta G^0$  نیروی پیشران فرایند بوده و افزایش آن عامل مطلوبی است اما افزایش  $\lambda$ ، طبق تعریف این چندی، نامطلوب می‌باشد. براساس شیب نمودارهای ۶-ب و ج، چون تأثیر تغییرات  $\Delta G^0$  بر  $\log k_{et}$  بیشتر از  $\lambda$  می‌باشد، مشاهده می‌شود که در مجموع با افزایش ثابت دی الکتریک استاتیک حلال (کاهش  $n$ )، ثابت سرعت فرایند افزایش یافته است.

دی الکتریک در این حلال‌ها منجر به کاهش انرژی بازآرایی کل خواهد شد. به گونه‌ای که برای مایع یونی  $C_3(\text{mim})_22(\text{NTF}_2)$ ، که بزرگترین  $\epsilon_s$  را دارد، بزرگترین مقدار  $\lambda$  بدست آمد.



**شکل ۵.** انرژی بازآرایی حوزه داخلی، خارجی و کل در مایع‌های یونی  $C_n(\text{mim})_22(\text{NTF}_2)$  برحسب وارونه ثابت دی الکتریک استاتیک حلال.

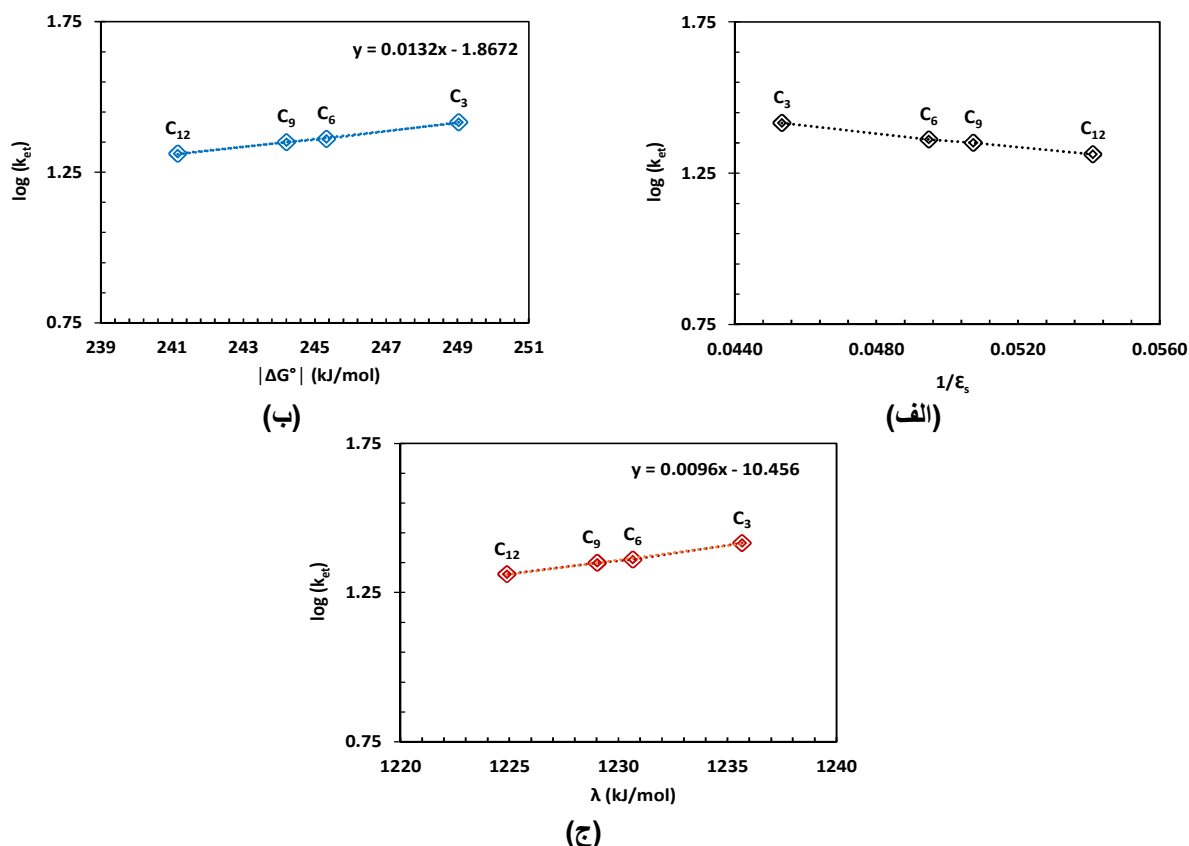
### ۴-۳- محاسبه انرژی جفت‌شونده‌گی الکترونی ( $v_{RP}$ )

یکی دیگر از چندی‌های مورد نیاز جهت محاسبه ثابت سرعت طبق معادله (۱)، انرژی جفت‌شونده‌گی الکترونی ( $v_{RP}$ ) می‌باشد. برای محاسبه این سنج، که به همپوشانی اوربیتالی بین حالت آغازی و نهایی اشاره دارد، پوشه ورودی شامل مختصات حالت اولیه لیتیوم و تعداد الکترون منتقل شده در حالت پایانی می‌باشد. داده‌های حاصل در جدول ۳ خلاصه شده‌است. چنانچه نتایج این پژوهش نیز نشان می‌دهد، معمولاً  $v_{RP}$  در واکنش‌های انتقال الکترون کوچک است. همچنین از آنجا که در روش تبدیل اوربیتال متناظر، انرژی الکترونی واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها، همپوشانی محصول و واکنش‌دهنده و انرژی برهم‌کنش کل در حضور انرژی پتانسیل خارجی (مانند انرژی ایجاد شده توسط میدان الکترواستاتیک مولکول‌های حلال) محاسبه نمی‌شود، وجود حلال این انرژی‌ها را تحت تأثیر قرار نداده و در نتیجه انرژی اتصال الکترونی با تغییر حلال ثابت می‌ماند.

### ۵-۳- محاسبه ثابت سرعت واکنش انتقال الکترون در فصل مشترک آند/الکترولیت ( $k_{et}$ )

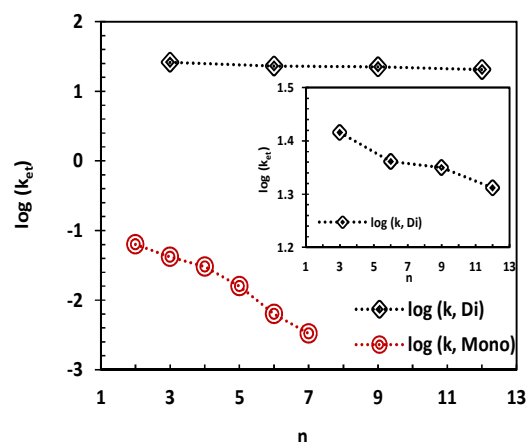
با مشخص شدن مقدار چندی‌های  $\lambda$ ،  $\Delta G^0$  و  $v_{RP}$ ، اکنون می‌توان مقدار ثابت سرعت واکنش انتقال الکترون در سطح آند باتری لیتیوم-هوا را، در حضور الکترولیت‌های مورد بررسی، به صورت نظری (رابطه ۱) محاسبه کرد.





شکل ۶. تغییرهای لگاریتم ثابت سرعت انتقال الکترون در مایع های یونی  $C_n(\text{mim})_{22}(\text{NTF}_2)$  برحسب (الف) وارونه ثابت دی الکتریک حلال، (ب) قدر مطلق انرژی آزاد گیبس کل و (ج) انرژی بازآرایی کل.

شیب تغییرات ثابت سرعت با افزایش تعداد کربن در مایع های یونی دوکاتیونی مورد بررسی، کمتر از گزارش مربوط به نمونه های تک کاتیونی  $(C_n\text{mim TFSI})$  می باشد [۲۲]. اما نکته جالب توجه، مقایسه مقدارهای به دست آمده برای ثابت سرعت در حضور این مایع های یونی با نتایج گزارش شده [۲۲] برای نمونه های تک کاتیونی (شکل ۷) می باشد. چنانچه مشاهده می شود،  $k_{et}$  برای مایع های یونی دوکاتیونی در مقایسه با نمونه های تک کاتیونی عدد بزرگتری می باشد. بررسی گزارش قبلی [۲۲] نشان می دهد که ثابت دی الکتریک مایع های یونی دو کاتیونی مورد بررسی به مراتب بزرگتر از نمونه های تک کاتیونی است. چنانچه پیش تر مشاهده شد، افزایش ثابت دی الکتریک حلال باعث افزایش  $k_{et}$  می شود و در واقع این ویژگی مایع های یونی دو کاتیونی باعث شده که در حضور مایع های یونی مورد بررسی، با وجود داشتن زنجیره های آلکیلی بزرگتر از نمونه های تک کاتیونی، ثابت سرعت فرایند ( $k_{et}$ ) مطلوبتر (۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر بزرگتر) باشد. این دستاورد از این جهت که با افزایش طول زنجیره و در



شکل ۷. لگاریتم ثابت سرعت انتقال الکترون واکنش آندی محاسبه شده در حضور مایع های یونی دوکاتیونی  $C_n(\text{mim})_{22}(\text{NTF}_2)$  و تک کاتیونی  $C_n(\text{mim})(\text{TFSI})$  برپایه [۲۲] ایمیدازولیوم.

- [3] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2193.
- [4] K. Yoo, S. Banerjee, J. Kim, P. Dutta, Energies 10 (2017) 1748.
- [5] Q. Liu, Z. Chang, Z. Li, X. Zhang, Small Methods 2 (2017) 1700231.
- [6] J.-M. Tarascon, M. Armand, Mater. Renew. Sustain. Energy 171 (2010).
- [7] X.-B. Cheng, C.-Z. Zhao, Y.-X. Yao, H. Liu, Q. Zhang, Chem. 5 (2019) 74.
- [8] E. Rangasamy, G. Sahu, J.K. Keum, A.J. Rondinone, N.J. Dudney, C. Liang, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 4111.
- [9] A.S. Lakhnot, T. Gupta, Y. Singh, P. Hundekar, R. Jain, F. Han, N. Koratkar, Energy Storage Mater. 27 (2019) 506.
- [10] K.M. Abraham, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1.
- [11] F. Li, T. Zhang, H. Zhou, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 1125.
- [12] J. Read, J. Electrochem. Soc. 14 (2002) A1190.
- [13] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Mater. Renew. Sustain. Energy 129 (2010).
- [14] H. Yang, Y. Liu, H. Ning, J. Lei, G. Hu, RSC Adv. 7 (2017) 33231.
- [15] T. Welton, Chem. Rev. 99 (1999) 2071.
- [16] C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li, S. Dai, Green Chem. 12 (2010) 2019.
- [17] A. Nusaibah Masri, A. Mutalib, J.M. Leveque, Industrial Engineering & Management 05 (2016).
- [18] K. Liu, Z. Wang, L. Shi, S. Jungstuwong, Sh. Yuan, J. Energy Chem. 59 (2021) 320.
- [19] Sh. Ding, X. Yu, Z. Ma, X. Yuan, J. Mater. Chem. A 9 (2021) 8160.
- [20] J.L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, D.W. Armstrong, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 593.
- [21] R.A. Marcus, Pure Appl. Chem. 69 (1997) 13.
- [22] S. Kazemiabnavi, P. Dutta, S. Banerjee, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 27183.
- [23] E. Aprà, E.J. Bylaska, W.A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, J. Anchell, J. Chem. Phys. 152 (2020) 184102.
- [24] D.M. York, M. Karplus, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 11060.
- [25] Christopher J. Cramer, Essential computational chemistry/theories and models, Wiley; 2nd edition, 2004.
- [26] J. Robertson, Semicond Sci. Technol. 132 (2011).
- [27] Y. Zhou, Z. Lin, K. Wu, G. Xu, C. He, Chin. J. Chem. Eng. 22 (2014) 79.
- [28] N. Koga, K. Sameshima, K. Morokuma, Am. J. Phys. Chem. 97 (1993) 13117.

نتیجه افزایش اندازه کاتیون مقاومت حرارتی حلال نیز افزایش می‌یابد، حائز اهمیت است.

#### ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، سرعت انتقال الکترون در واکنش آندی باتری‌های لیتیوم-هوا در حضور مایع‌های یونی دو کاتیونی بر پایه ایمیدازولیوم به‌عنوان الکترولیت به صورت نظری بررسی شد. بر این منظور، ثابت سرعت انتقال الکترون ( $k_{et}$ ) فرایند گفته شده بر اساس نظریه مارکوس محاسبه گردید. انرژی آزاد گیبس فرایند ( $\Delta G^0$ )، انرژی بازآرایی ( $\lambda$ ) و انرژی جفت شوندهگی الکترونی ( $V_{Rp}$ ) کمیت‌های موردنیاز برای تخمین ثابت سرعت بود که با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی محاسبه شدند. مدل حلال‌پوشی COSMO برای بررسی اثر حلال مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که ثابت دی‌الکتریک ( $\epsilon_s$ ) مایع‌های یونی مورد بررسی با افزایش طول زنجیره کربنی ( $n$ ) و در نتیجه افزایش اندازه کاتیون، کاهش می‌یابد. این امر منجر به کاهش  $|\Delta G^0|$  و واکنش آندی و همچنین  $\lambda$  با افزایش  $n$  شد. در این بررسی، وجود حلال انرژی اتصال الکترونی را تحت تاثیر قرار نداده و این چندی با تغییر حلال ثابت ماند. نتایج نشان داد با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال (کاهش  $n$ )، مقدار  $k_{et}$  افزایش می‌یابد. در واقع منفی‌تر شدن انرژی آزاد گیبس در اثر افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال نیروی پیشران فرایند بوده و با وجود اثر نامطلوب ناشی از افزایش مقدار  $\lambda$ ، منجر به افزایش ثابت سرعت انتقال الکترون شده است. بررسی‌ها نشان داد که  $k_{et}$  محاسبه‌شده برای واکنش آندی باتری‌های لیتیوم-هوا در حضور مایع‌های یونی دو کاتیونی بر پایه ایمیدازولیوم به‌عنوان الکترولیت، در مقایسه با نمونه‌های تک کاتیونی عدد بزرگتری می‌باشد. دستاوردهای این پژوهش از آن جهت که مایع‌های یونی حلال‌های سبز با خواص قابل تنظیم می‌باشند بسیار حائز اهمیت است.

#### سپاسگزاری

از دانشگاه مازندران به دلیل حمایت از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

#### \*عده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، استان مازندران، شهر بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک

#### مراجع

- [1] M. Kampa, Castanas, E. Environ. Pollut. 151 (2008) 362.
- [2] E. Ferrero, S. Alessandrini, A. Balanzino, Appl. Energy 169 (2016) 450.