

负离子 PF_6^- 对还原解离反应的影响作用机理

巩颖颖¹, 吴延鸿¹, 尹昊天¹, 周华伟², 徐 振¹

(1. 齐鲁工业大学 化学与化工学院, 山东 济南 250399; 2. 聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘 要 采用密度泛函理论 DFT 在 B3PW91/6-311++G(2df,2p) 计算水平下研究了 (FEC) Li^+ (X) (X = PC, PF_6^- , PC- PF_6^- 和 PC_2 - PF_6^-) 电解液体系还原分解的微观机理。添加 PF_6^- 离子后计算得到的 (FEC) Li^+ (PF_6^-) 的还原电位 (0.70 V) 非常接近实验数值。同时还发现, Li^+ 与 PF_6^- 之间的距离从直接接触到被两个溶剂 PC 分隔, LUMO 轨道发生扩散, 轨道贡献由 18.79% 降低到 0.12%, 并且 PF_6^- 对解离反应还原能力的影响逐渐减弱。(FEC) Li^+ (PF_6^-) 解离后 Li^+ 与 PF_6^- 之间存在静电吸引和范德华力的共同作用, (FEC) Li^+ (PC)₂- PF_6^- 解离后 PF_6^- 朝着 FEC 发生弯曲造成大范围范德华吸引。 PF_6^- 位置的不同造成了电解液体系在还原解离过程存在不同的竞争溶剂化结果。

关键词 氟代碳酸乙烯酯; 密度泛函理论; 负离子 PF_6^- ; 还原机理

中图分类号 O646.1

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



The Effect Mechanism of Anion PF_6^- on Dissociation Reaction

GONG Yingying¹, WU Yanhong¹, YIN Haotian¹,
ZHOU Huawei², XU Zhen¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250399, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract To further understand PF_6^- and different electrolyte systems (FEC) Li^+ (X) (X = PC, PF_6^- , PC- PF_6^- and PC_2 - PF_6^-) on reduction decomposition, the density functional theory (DFT) B3PW91/6-311++G(2df,2p) level was used for comprehensively exploring the electroreduction mechanism. The reduction potential of (FEC) Li^+ (PF_6^-) is 0.70 V, which is in agreement with experimental reduction peak. As the distance increases from PF_6^- in direct contact with Li^+ to the separation of two PC solvent, the LUMO orbital diffuses, the contribution of LUMO orbital decreases from 18.79% to 0.12%, and the effect of reduction capacity becomes weaker and weaker. In addition, it is proved that the interaction between PF_6^- and Li^+ is caused by the electrostatic attraction and van der Waals through the analysis of model (FEC) Li^+ (PF_6^-). And the bending of PF_6^- towards FEC arouses wide range of van der Waals attraction on the model of separation (FEC) Li^+ (PC)₂- PF_6^- . The different bonding positions of PF_6^- lead to different competitive solvation

收稿日期: 2022-02-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(22073053); 山东省自然科学基金项目(ZR2019QB003)资助

通讯作者: 徐振, 男, 汉族, 副教授, 研究方向: 理论与计算化学, E-mail: xuzhen123@126.com; 周华伟, 男, 汉族, 副教授, 研究方向: 钙钛矿电池, E-mail: zhouhuawei@lcu.edu.cn.

results in the electrolyte system.

Key words fluoroethylene carbonate FEC; density functional theory DFT; anion PF_6^- ; reduction mechanism

0 引言

近年来,可充电锂离子电池在电化学储能市场占据了主导地位。拥有高能量密度和稳定循环性能的锂离子电池是人们不断追求的目标。其稳定性和安全性与负极表面固体电解质界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)的形成和稳定有很重要的关系。SEI膜的形成与生长机理一直是锂离子电池领域受到关注最多的问题。在电池首次充电循环时,电解液组分(包括电解液溶液、锂盐、添加剂)会在负极表面发生还原分解,形成SEI膜,造成电池的不可逆容量的损失^[1-3]。形成SEI膜的相关理论研究的重点是电解液组分的构成,成膜添加剂与有机电解液溶剂之间的作用机理也是探究成膜机理的重要方向^[4]。

碳酸丙烯酯(PC)以其较高的介电常数(~ 64)和宽温度范围(熔点 $-49\text{ }^\circ\text{C}$)成为锂电池中常用的低温电解质溶液^[5]。PC基电解液存在黏度大($2.513\text{ mPa}\cdot\text{s}$)的缺点,在实验中常加入低粘度的线性碳酸酯混合,如碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)等。最大的问题是无法在负极表面形成有效的SEI膜,与溶剂发生共嵌入石墨负极,造成石墨负极的剥离脱落^[6],降低可逆容量进而降低整个电池的循环寿命。最合适的方法是加入少量的成膜添加剂($2\%\sim 5\%$ 体积分数)促进SEI膜的形成^[7,8],提高锂电池的性能。

在最新的研究报道中,很多实验和理论计算都致力于研究适合在负极成膜的添加剂。不饱和碳化合物碳酸亚乙烯酯(VC)和含卤素的有机化合物氟代碳酸乙烯酯(FEC)^[8]、三氟代碳酸丙烯酯(TFPC)^[9]、4-氯甲基-1,3,2-二恶唑烷-2-氧化物(CMDO)^[10]被证明在负极界面形成有效的SEI膜^[11],抑制溶剂的分解。Aurbach等人^[12]报道,FEC添加剂分解后形成的LiF在SEI膜中占据主导作用。Wang等人^[13]研究表明VC还原电势高于溶剂,优先发生还原解离,分子间电子由VC转移到碳酸乙烯酯(EC),催化了EC的解离。一些基于在实验和理论上(密度泛函理论DFT和从头算分子动力学AIMD)也探究了含硫有机化合物包括亚硫酸乙酯(ES)^[14]、亚硫酸丙烯酯(PS)^[15]和亚硫酸二甲酯(DMS)^[16]以及含磷有机化合物三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯(TTFP)^[17]等多种添加剂对成膜的改善作用。综上所述,尽管已经有很多的理论 and 实验研究报道,但是SEI成膜机理仍未被完整的解释清晰,一直是锂电池开发和应用中的重要瓶颈。

为了避免仅在真空条件下模拟的缺陷,本文重点考虑了锂盐负离子 PF_6^- 参与形成SEI膜的作用,最大限度还原了溶剂化锂竞争体系(FEC) Li^+ 的微观环境,解释了分子水平上 PF_6^- 对界面成膜的系统的作用,通过DFT计算模拟(FEC) $\text{Li}^+(\text{X})$ ($\text{X}=\text{PC}, \text{PF}_6^-, \text{PC}-\text{PF}_6^-$ 和 $\text{PC}_2-\text{PF}_6^-$)电解液体系之间的竞争关系,进而对比了不同模型解离前后的差别,最终通过在热力学、动力学的角度以及离子之间相互作用程度上解释负离子效应。

1 实验部分

1.1 模拟体系和计算细节

考虑到负离子 PF_6^- 作用位置的不同,设计了5种模型,根据 Li^+ 与 PF_6^- 是否直接接触,将(FEC) Li^+ 设计为一般模型、(FEC) $\text{Li}^+(\text{PC})$ 为不含 PF_6^- 的对比模型、(FEC) $\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$ 为接触模型(ion contact)、(FEC) $\text{Li}^+(\text{PC}-\text{PF}_6^-)$ 为分享模型(solvent shared ion-pair)以及(FEC) $\text{Li}^+(\text{PC})_2-\text{PF}_6^-$ 为分隔模型(solvent separated ion-pair)。

采用密度泛函理论DFT^[18],在 $\omega\text{B97XD}/6-311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ 和 $\text{B3PW91}/6-311++\text{G}(2\text{df},2\text{p})$ 水平下,所有模型在介电常数为31.0的混合溶剂 $\text{PC}:\text{DMC}=1:1(\text{v/v})$ 条件下^[19]进行优化。优化后在同一计算级别下进行振动分析得到零点能ZPE和吉布斯自由能G,并确认过渡态搜索没有虚频。原子电荷采用了静电势拟合方法CHELPG。所有计算采用Gaussian 09计算软件包^[20]和使用考虑泡利Pauling半径的隐式溶剂模型SMD^[21]。最低未占据轨道(LUMO),独立梯度模型(IGM)和分子中的原子(AIM)分析图通过Multiwfn

3.7(dev)软件^[22]分析再导入 Visual Molecular Dynamics(VMD)软件^[23]渲染得到。

2 结果与讨论

2.1 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{X})$ 的前线轨道及轨道贡献分析

为了预测团簇分子的还原解离能力,计算了 5 种溶剂化锂模型的最低未占据轨道(LUMO)。基于前线轨道理论,LUMO 值越低,代表着分子接受电子能力强,即具有较高的还原能力^[24]。图 1 展示了 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{X})$ 5 种模型的 LUMO 轨道,轨道图的绿色代表正相位,蓝色代表负相位。随着 $(\text{FEC})\text{Li}^+$ 在溶剂团簇中占的比重减少,LUMO 从 $(\text{FEC})\text{Li}^+$ 分散出去,由图 1(b,d)可知,距离 $(\text{FEC})\text{Li}^+$ 最近的 PC 溶剂承载了分散 LUMO,而图 1(e)两个 PC 分离 $(\text{FEC})\text{Li}^+$ 与 PF_6^- 的团簇的 LUMO 却将这种分散减轻。图 1(c)所示的 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$ 模型中,离子直接接触的 Li^+ 与 PF_6^- 上的 LUMO 分布都比其他模型更加明显,说明负离子所在溶剂团簇的位置影响 $(\text{FEC})\text{Li}^+$ 的还原能力。

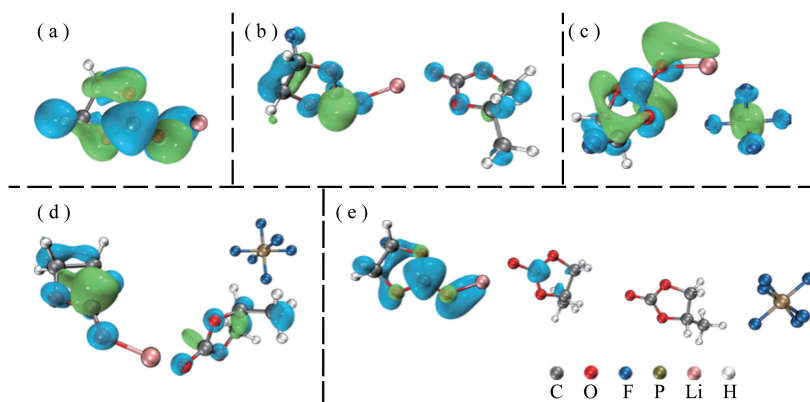


图 1 (a)为 $(\text{FEC})\text{Li}^+$; (b)为 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})$; (c)为 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$; (d)为 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC-PF}_6^-)$ 以及 (e)为 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$ 模型使用 SMD-B3PW91/6-311++G(2df,2p)完全优化的 LUMO(eV)轨道图(isovalue=0.02),其中绿色蓝色分别为正负相位

表 1 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{X})$ 在 LUMO 轨道的整体及 PF_6^- 的轨道离域指数(ODI), PF_6^- 的轨道贡献率(Contribution of PF_6^-)以及 HOMO,LUMO 和 gap 数值,能量单位为 eV

Structures	ODI of total	ODI of PF_6^-	Contribution of PF_6^-	HOMO	LUMO	gap
$(\text{FEC})\text{Li}^+$	17.63			-9.37	-0.19	9.18
$(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})$	18.73			-8.73	-0.18	8.54
$(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$	17.06	20.26	18.79%	-9.28	-0.14	9.14
$(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC-PF}_6^-)$	15.27	23.23	4.34%	-8.68	-0.14	8.53
$(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$	15.31	23.37	0.12%	-8.46	-0.15	8.32

为了得到不同模型上 LUMO 的轨道的空间离域程度,采用 Hirshfeld 方法计算了轨道离域指数(Orbital delocalization index, ODI)。ODI 值越小,说明轨道平摊到越多的原子上,轨道的离域性就越强,在表 1 中整理和总结了 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{X})$ 的 LUMO 轨道的 ODI 和 PF_6^- 所占 LUMO 的 ODI 以及 HOMO、LUMO 和 HOMO-LUMO gap 能量值。 PF_6^- 在 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$ 的 ODI 为 20.26,低于 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC-PF}_6^-)$ 和 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$ 的 ODI(分别为 23.23 和 23.37),说明 PF_6^- 在 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$ 的离域性更强,这与图 1 中 LUMO 轨道图分布呈现一致。在整个团簇的 ODI 中, $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC-PF}_6^-)$ 和 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$ 分别为 17.06、15.27 和 15.31,均低于不含 PF_6^- 的 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{X})$,说明 PF_6^- 的存在降低了团簇的 ODI,团簇 LUMO 轨道的离域性增强。其中, $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC-PF}_6^-)$ 与 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$ 的 ODI 相近(~ 15.3),说明两个 PC 的距离足以削弱了 PF_6^- 对团簇整体 LUMO 轨道离域程度的影响。轨道贡献率是对原子轨道贡献值做归一化处理,得到每个原子或者分子片段在整体轨道中的贡献大小。 PF_6^- 在 $(\text{FEC})\text{Li}^+$

(PF₆⁻)、(FEC)Li⁺(PC-PF₆⁻)和(FEC)Li⁺(PC)₂-PF₆⁻的LUMO轨道贡献分别为18.79%、4.34%和0.12%，可知在(FEC)Li⁺(PC)₂-PF₆⁻模型由于两个PC的分隔，PF₆⁻对于LUMO轨道的贡献值很低，可忽略其贡献，(FEC)Li⁺(PC-PF₆⁻)模型仍能够产生约4%的轨道贡献。LUMO数值上PF₆⁻的参与大约升高了0.04 eV，使得还原能力略微下降。

2.2 不同理论方法下(FEC)Li⁺(X)还原分解热力学与动力学分析

根据负离子PF₆⁻影响和改变了LUMO轨道的贡献，初步推测出负离子效应可能会在溶剂化锂(FEC)Li⁺还原解离过程中产生一定的影响。考虑到负离子产生的微弱效应，采用ωB97XD/6-311++G(d,p)和B3PW91/6-311++G(2df,2p)计算水平对5种溶剂模型的还原解离过程进行模拟，考虑到溶剂效应，采用介电常数为31.0模拟经典的电解液实验环境(1 mol/L LiPF₆溶解在PC:DMC(1:1,v/v)的混合溶剂中)。如图2所示，(FEC)Li⁺在得到一个电子还原后形成闭环中间体c-(FEC)Li⁺，越过能垒发生开环反应，形成开环阴离子自由基o-[(FEC)Li⁺]，自由基之间以及自由基和溶剂之间的碰撞和终止反应形成锂电池SEI膜的主要成分。在前期的解离过程中，O₄-C₆键逐渐由初始的0.141 nm拉长到过渡态TS的0.176 nm，最后断开形成阴离子自由基。自旋密度sd显示(FEC)Li⁺得到的电子从C₁跑到C₆，o-[(FEC)Li⁺]的还原吉布斯自由能ΔG_{red}(-66.3 kcal/mol)明显比c-(FEC)Li⁺(-47.5 kcal/mol)更加稳定。

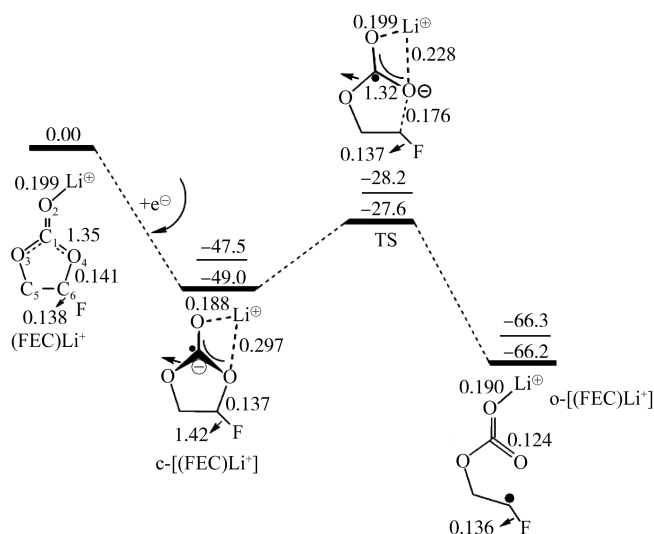


图2 (FEC)Li⁺分别在ωB97XD/6-311++G(d,p)和B3PW91/6-311++G(2df,2p)(下划线数据)水平下完全优化的单电子还原解离路径的吉布斯自由能示意图,能量以kcal/mol为单位,键长以nm为单位

通过比较两种泛函下的还原解离能垒ΔE_a(零点能校正的电子能量)和还原电势φ vs Li⁺/Li,发现B3PW91/6-311++G(2df,2p)高基组水平下展示出更加精准的能量数据。根据表2中B3PW91泛函下的能量变化(/后面的数据),(FEC)Li⁺(PC-PF₆⁻)表现出最低的ΔE_a(18.2 kcal/mol),(FEC)Li⁺与(FEC)Li⁺(PF₆⁻)的ΔE_a约为19 kcal/mol,从整体上看,5种模型的ΔE_a差距在0.9 kcal/mol,说明PF₆⁻对解离造成翻越能垒的能力并不明显。还原电势φ的计算由溶剂条件下(FEC)Li⁺(X)还原到c-[(FEC)Li⁺(X)]的吉布斯自由能求解得到的,公式如

$$\Delta G = G(c-[(FEC)Li^+(X)]) - G((FEC)Li^+(X)), \quad (1)$$

$$\varphi = -\Delta G/F - 1.39. \quad (2)$$

结果表明,Li⁺与PF₆⁻的直接接触模型(FEC)Li⁺(PF₆⁻)的还原电势φ vs Li⁺/Li是最接近实验上测得FEC还原电位的0.70 V,常用的计算模型(FEC)Li⁺为0.67 V略低于实验中的还原电位,说明考虑负离子PF₆⁻很好的修正了实验和计算数据上的误差。此外,发现L Li⁺与PF₆⁻共享一个PC溶剂的模型(FEC)Li⁺(PC-PF₆⁻)达到了最高的还原电位(0.85 V),而在Li⁺与PF₆⁻被两个PC分隔的模型(FEC)Li⁺(PC)₂-PF₆⁻表达出来的还原电位(0.81 V)与没有PF₆⁻的模型(FEC)Li⁺(PC)的还原电位(0.79 V)接近,说明负离子PF₆⁻所带来的还原电位影响因为两个PC的分隔消失了。

表 2 $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311++\text{G(d,p)}$ 和 $\text{B3PW91}/6\text{-}311++\text{G(2df,2p)}$ (//后数据) 水平下 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{X})$ 的活化能 (ΔE_a , kcal/mol) 以及解离还原电势 (φ vs Li^+/Li , V)

Structures	activation energy ΔE_a	φ vs Li^+/Li
$(\text{FEC})\text{Li}^+$	21.1/19.0	0.74/0.67
$(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})$	20.8/18.6	0.70/0.79
$(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$	21.7/19.1	0.64/0.70
$(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC-PF}_6^-)$	18.6/18.2	0.67/0.85
$(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$	10.4/18.6	0.72/0.81

2.3 负离子 PF_6^- 对 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{X})$ 解离前后弱相互作用分析

为了进一步的研究 PF_6^- 在 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{X})$ 中与其他分子之间的弱相互作用,采用独立梯度模型(IGM)将分子之间的作用力用色彩图形化的形式展现出来^[25]。如图 3 所示,色彩条的红色代表强排斥作用,绿色代表范德华作用而蓝色代表着强相互吸引。发现 Li^+ 与 FEC 之间都存在明显的 1/3 的蓝色区域,说明 Li^+ 与 FEC 间的结合作用是一部分静电吸附与范德华作用的共同结果。图 3(d,f) 的 PC 上同时存在与 Li^+ 的相互吸引和位阻效应,说明溶剂的存在使得解离后发生一定程度的变形。有意思的是,模型 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$ 解离前后(图 3(a,b))和 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC-PF}_6^-)$ 解离前后(图(c,d))偏向于从弯曲状态向开环直线状态转变,而 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$ 解离前后(图(e,f))正好相反,由直线反应后转变为成环状的结构,说明随着 PC 数目的增加, PF_6^- 对 FEC 的作用不会仅仅存在 PC 上,会向着 FEC 靠近,在两个 PC 隔离后(图 3(f)), PF_6^- 直接与开环后的 FEC 发生大区域明显的范德华作用,同时与两个 PC 各自之间也存在范德华作用,说明 Li^+ 与 PF_6^- 距离越远,对 Li^+ 产生的竞争溶剂化更加偏向 FEC。

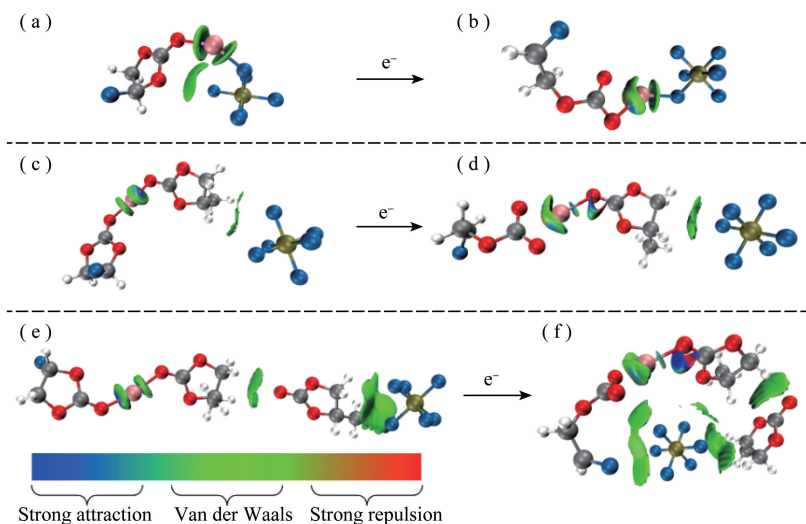


图 3 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$ 解离前(a)解离后(b), $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC-PF}_6^-)$ 解离前(c)解离后(d) 以及 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$ 解离前(e)解离后(f)的 IGM 图(isovalue=0.001)

根据 IGM 初步分析出离子间相互作用的强度和类型,为了获得更详细的具体哪些原子间相互作用,通过搜索键临界点 BCP 展现键径进行分子中的原子(AIM)分析。图 4 所示,桔黄、黄、绿色分别代表的是电子密度 $(3, -1)$ 、 $(3, +1)$ 和 $(3, +3)$ 的临界点,桔黄色的曲线对应的是键径。发现 PF_6^- 的 F 离子与体系的其他组分都有相互作用,尤其是图 4(f) 中 PF_6^- 的 5 个 F 离子都在解离后直接与 FEC 开环阴离子自由基发生作用,明显的键径出现在 FEC 的 F、O 与 PF_6^- 的 F⁻ 上,这直观的展现了 PF_6^- 对 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PC})_2\text{-PF}_6^-$ 电解液体系在图 3 中出现大面积的绿色范德华吸引。而图 4(b,d) 中,解离反应后的 PF_6^- 的 F 离子仅有 1-2 个 F 与邻近的 Li^+ 和 PC 产生键径,并没有与 FEC 发生直接的相互作用。图 3(a,b) 和图 4(a,b) 说明了 $(\text{FEC})\text{Li}^+(\text{PF}_6^-)$ 解离前 PF_6^- 的 F 与 FEC 的 O 存在明显的范德华作用,解离后 PF_6^- 不与 FEC 直接作用,而是 Li^+ 与 PF_6^- 的一个 F 依靠静电吸附和范德华吸引共同作用。充分说明了 PF_6^- 的不同位置影响了电解液体系

(FEC)Li⁺(X)解离还原后的竞争溶剂化结果。

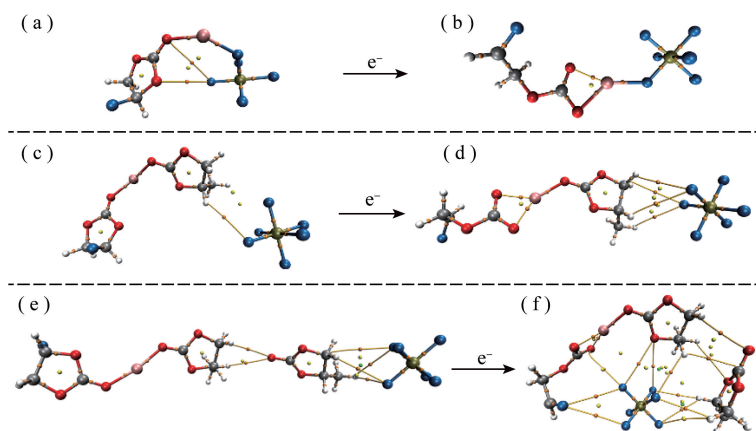


图4 (FEC)Li⁺(PF₆⁻)解离前(a)解离后(b), (FEC)Li⁺(PC-PF₆⁻)解离前(c)解离后(d)以及(FEC)Li⁺(PC)₂-PF₆⁻解离前(e)解离后(f)的 AIM 图

3 结论

在使用隐式溶剂模型 SMD 考虑溶剂效应的条件下,通过密度泛函理论 DFT 系统的对负离子 PF₆⁻ 与 Li⁺ 直接接触,PF₆⁻ 与 Li⁺ 共享一个 PC 溶剂,PF₆⁻ 与 Li⁺ 被两个 PC 分隔的模型对比中分别作了系统的理论研究。结果表明 PF₆⁻ 参与的 FEC 的开环解离路径依然与经典路径(FEC)Li⁺一致,在前线轨道贡献、热力学与动力学和弱相互作用上则表现出差异。整体上 PF₆⁻ 的参与,LUMO 数值升高了 0.04 eV,使得还原能力略微下降。(FEC)Li⁺(PF₆⁻)的 LUMO 轨道分散程度最大,占到轨道贡献的 18.79%,其还原电位也是最接近实验中测试的 0.70 V,解离后 Li⁺ 与 PF₆⁻ 的一个 F 依靠静电吸附和范德华吸引共同作用。(FEC)Li⁺(PC-PF₆⁻)的还原电位最高达到 0.85 V,解离后 PF₆⁻ 主要与 PC 上的甲基发生范德华吸引。(FEC)Li⁺(PC)₂-PF₆⁻ 对 LUMO 轨道的贡献接近 0.12%可忽略,同时对还原电位的影响也回到 0.81 V 与不含负离子的(FEC)Li⁺(PC)(0.79 V)很接近,解离后在微观分子形态上却由链状转变成环状,使 FEC 的 F、O 直接与 PF₆⁻ 的 F 通过范德华吸引相互作用。在(FEC)Li⁺(X)的还原解离过程中,PF₆⁻ 位于电解液体系的不同位置造成明显差异的竞争溶剂化结果。为以后寻找其他 PC 基成膜添加剂的模型设计在考虑负离子 PF₆⁻ 研究方向上做出一方面的研究指导。

参 考 文 献

- [1] CHAUDHARI M I, MURALIDHARAN A, PRATT L R, et al. Assessment of simple models for molecular simulation of ethylene carbonate and propylene carbonate as solvents for electrolyte solutions[J]. Topics in Current Chemistry, 2018, 376(2): 7-13.
- [2] TAKENAKA N, NAGAOKA M. Microscopic elucidation of Solid-Electrolyte Interphase (SEI) film formation via atomistic reaction simulations; Importance of functional groups of electrolyte and intact additive molecules[J]. Chemical Record, 2019, 19(4): 799-810.
- [3] MELIN T, LUNDSTRÖM R, BERG E J. Revisiting the ethylene carbonate-propylene carbonate mystery with operando characterization [J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(8): 2101258.
- [4] 冉琴, 汪靖伦, 唐安平. 基于碳酸酯电解液的锂金属负极界面调控[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2021, 34(3): 55-70.
- [5] WANG P L, SUN X Z, AN B, et al. Additives to propylene carbonate-based electrolytes for lithium-ion capacitors[J]. Rare Metals, 2022, 41(4): 1304-1313.
- [6] XING L, ZHENG X, SCHROEDER M, et al. Deciphering the ethylene carbonate-propylene carbonate mystery in Li-ion batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(2): 282-289.
- [7] FORESTIER C, JANKOWSKI P, COSER L, et al. Facile reduction of pseudo-carbonates; Promoting solid electrolyte interphases with dicyanoketene alkylene acetals in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 303: 1-9.
- [8] YOON I, JURNG S, ABRAHAM D P, et al. Measurement of mechanical and fracture properties of solid electrolyte interphase on lithium metal anodes in lithium ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 296-304.

- [9] YANG J, LIU Q, PUPEK K Z, et al. Molecular engineering to enable high-voltage lithium-ion battery; From propylene carbonate to trifluoropropylene carbonate[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 371-378.
- [10] LIU X, ZHOU J, XU Z, et al. Atomic thermodynamics and microkinetics of the reduction mechanism of electrolyte additives to facilitate the formation of solid electrolyte interphases in lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(28): 16302-16312.
- [11] LI Q, LIU X, HAN X, et al. Identification of the Solid Electrolyte Interface on the Si/C composite anode with FEC as the additive[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(15): 14066-14075.
- [12] MARKEVICH E, SALITRA G, AURBACH D. Fluoroethylene carbonate as an important component for the formation of an effective Solid Electrolyte Interphase on anodes and cathodes for advanced Li-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(6): 1337-1345.
- [13] WANG Y, NAKAMURA S, TASAKI K, et al. Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: How does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(16): 4408-4421.
- [14] REN F, ZUO W, YANG X, et al. Comprehensive understanding of reduction mechanisms of ethylene sulfite in EC-based lithium-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(10): 5871-5880.
- [15] JUNG H M, PARK S H, JEON J, et al. Fluoropropane sultone as an SEI-forming additive that outperforms vinylene carbonate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(38): 11975-11981.
- [16] WU F, DONG J, CHEN L, et al. High-voltage and high-safety nickel-rich layered cathode enabled by a self-reconstructive cathode/electrolyte interphase layer[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 495-504.
- [17] FLAMME B, YEADON D J, PHADKE S, et al. Effect of fluorinated additives or co-solvent on performances of graphite//LiMn₂O₄ cells cycled at high potential[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 52: 332-342.
- [18] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140: A1133-A1138.
- [19] WOTANGO A S, SU W N, HAREGEWOIN A M, et al. Designed synergetic effect of electrolyte additives to improve interfacial chemistry of MCMC electrode in propylene carbonate-based electrolyte for enhanced low and room temperature performance[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10(30): 25252-25262.
- [20] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision D01[M]. Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009.
- [21] MARENICH A V, CRAMER C J, TRUHLAR D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113: 6378-6396.
- [22] LU T, CHEN F. Multiwfn; a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.
- [23] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD; Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14: 33-38.
- [24] LIN Z, LU T, DING X L. A theoretical investigation on doping superalkali for triggering considerable nonlinear optical properties of Si₁₂C₁₂ nanostructure[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2017, 38(18): 1574-1582.
- [25] BADER R F W, MATTA C F. Atoms in molecules as non-overlapping, bounded, space-filling open quantum systems[J]. *Foundations of Chemistry*, 2013, 15(3): 253-276.

(责任编辑:蒲锡鹏)