

2022-04-28

Multi-Scale Simulation Revealing the Decomposition Mechanism of Electrolyte on Lithium Metal Electrode

Yan-Yan Zhang

Yue Liu

Yi-Ming Lu

Pei-Ping Yu

Wen-Xuan Du

Bing-Yun Ma

Miao Xie

See next page for additional authors

Recommended Citation

Yan-Yan Zhang, Yue Liu, Yi-Ming Lu, Pei-Ping Yu, Wen-Xuan Du, Bing-Yun Ma, Miao Xie, Hao Yang, Tao Cheng. Multi-Scale Simulation Revealing the Decomposition Mechanism of Electrolyte on Lithium Metal Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(4): 2105181.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210518

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Multi-Scale Simulation Revealing the Decomposition Mechanism of Electrolyte on Lithium Metal Electrode

Authors

Yan-Yan Zhang, Yue Liu, Yi-Ming Lu, Pei-Ping Yu, Wen-Xuan Du, Bing-Yun Ma, Miao Xie, Hao Yang, and Tao Cheng

Corresponding Author(s)

Tao Cheng(tcheng@suda.edu.cn)

多尺度模拟研究溶质调控下电解液在 锂金属电极上的分解机理

张滢滢, 刘 越, 陆一鸣, 于沛平, 杜文轩, 麻冰云,
谢 森, 杨 昊, 程 涛*

(苏州大学功能纳米与软物质学院, 苏州 江苏 215123)

摘要: 锂金属具有高比容量和极低的电极电势, 被视为下一代高能量密度电池的理想负极材料。然而, 锂金属具有很高的活性, 在循环过程中会形成锂枝晶, 刺穿固态电解质膜(solid electrolyte interphases, SEI), 造成电池短路, 引发一系列安全问题, 上述缺点极大地阻碍了锂金属的商业应用。为了解决上述问题, 理解 SEI 的结构及其形成原理具有重要意义。在本工作中, 我们采用混合从头计算和分子动力学方法(hybrid *ab initio* and reactive molecule dynamics, HAIR), 研究了 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-DME(dimethoxyethane)和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-EC(ethylene carbonate)两种电解质溶液在锂金属表面的界面反应机理, 模拟结果表明, 在 LiTFSI-DME 电解液中, TFSI 阴离子优先分解, 而 DME 未见分解, 所以 TFSI 起到了保护 DME 的作用。但是在 LiTFSI-EC 体系中, 两者均发生了分解, 说明 EC 稳定性较差, 不利于形成稳定的 SEI, 上述模拟结果为通过电解质理性设计开发高性能电解质溶液体系奠定了理论基础。

关键词: 锂金属电池; 固体电解质界面; 多尺度理论模拟; 电化学反应; 电解液设计

1 引 言

可再生能源技术的快速发展提升了对高性能储能设备的需求。锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)具有高能量密度和合适的操作电压, 在各种商业能源存储技术中, 尤其是便携式消费电子市场中占主导地位^[1,2]。目前, 商用的锂离子电池主要以石墨为负极, 然而随着电池行业的迅速发展, 石墨负极的密度逐渐趋近于其理论极限值($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 无法满足迅速发展的市场需求。因此, 亟需开发具有更高比能量的电池体系^[3,4]。锂金属具有超高的理论比容量($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和极低的电极电势(-3.040 V , 相对于标准氢电极), 引起了科研人员的广泛关注, 以金属锂作为负极的锂金

属电池(lithium metal batteries, LMBs)极具竞争力, 被视为下一代高能量密度存储器件的必要组成部分^[5-7]。

锂金属电池的研究仍然处于起步阶段, 其应用仍然存在许多挑战。例如, 在充放电循环过程中, 由于金属锂的高活性, 很容易与电解液发生反应, 这些电还原反应导致了固体电解质相界面(solid electrolyte interphases, SEI)的形成。SEI膜成分复杂、结构不均匀并且会诱发体积膨胀。此外, 锂的不均匀沉积会导致锂枝晶的形成, 锂枝晶的不规则生长会刺穿 SEI, 导致 SEI膜发生破裂, 并产生死锂, 降低锂金属电池库仑效率, 严重阻碍了其商业化发展^[7,8]。更严重的是, 锂枝晶的生长可能

Cite as: Zhang Y Y, Liu Y, Lu Y M, Yu P P, Du W X, Ma B Y, Xie M, Yang H, Cheng T. Multi-scale simulation revealing the decomposition mechanism of electrolyte on lithium metal electrode. *J. Electrochem.*, 2022, 28(4): 2105181.

收稿日期: 2021-05-18, 修订日期: 2021-08-04. * 通讯作者, Tel: (86) 15904556170, E-mail: tcheng@suda.edu.cn

国家自然科学基金项目(编号 21903058, 22003044)、江苏省自然科学基金(编号 SBK20190810)、江苏省六大人才高峰(编号 JNHB-106)及江苏省高等学校优先发展的学术项目(PAPD 编号)资助

会刺穿隔膜,造成电池内部的短路,导致火灾和爆炸等安全事故,大大缩短了电池的使用寿命^[9,10]。为了促进商业锂金属电池性能的优化,全面理解 SEI 形成过程对于解决金属锂枝晶和金属锂阳极的腐蚀等问题至关重要。不幸的是,SEI 层的成分和详细的反应机理还远不够清楚,例如其与电解液的相互作用、锂的沉积等许多关键问题的反应机制认识不足。虽然多种光谱和显微镜工具已被用于探测 SEI 界面,但原子结构的实验分辨率仍然不够^[11,12]。

第一性原理分子动力学(*ab initio* molecular dynamics, AIMD)模拟已经被证明可以用于理解 SEI 的初始反应步骤^[13],但由于其计算成本过高,模拟时间尺度被限制在几十皮秒(ps),而阐明 SEI 膜的形成过程需要纳秒(ns)或者更长,因此当前的模拟尺度还不足以探索 SEI 膜的形成过程。另一种选择是根据经验方法模拟,如由量子力学(quantum mechanics, QM)得到的反应力场(reactive force field, ReaxFF)^[14-16],已经被广泛用于模拟复杂的多相化学反应,计算成本要低得多,这可以将 SEI 形成的时间尺度扩展到足够大来观察最终的 SEI。然而当前 ReaxFF 的工作框架没有明确考虑电子,这会导致对电化学反应的错误描述。

在本课题中,我们采用了一种混合从头计算和分子动力学方法(hybrid *ab initio* and reactive molecule dynamics, HAIR)^[17,18],这种方法结合了 AIMD 和 ReaxFF 分子动力学方法两者的优势。HAIR 方法中的 AIMD 部分可以准确地描述局部电化学反应,而 ReaxFF MD 可以在保持力场参数训练良好时的 QM 精度的同时,以更低廉的成本加速化学反应和物质传输过程。在本工作中,我们应用 HAIR 反应动力学方法,分别探究了 LiTFSI 和乙二醇二甲醚(dimethoxyethane, DME)以及碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)组成的电解液体系在 Li(100)表面的分解机理。

2 研究方法

在本工作中,我们以 Islam 等人开发的 ReaxFF 参数作为初始数据^[19],通过利用精确的量子力学计算产生训练数据,结合蒙特卡罗模拟退火力场优化方法进一步优化参数,得到含双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)电解液体系的力场参数^[20,21]。

为了给 LiTFSI 提供一个 QM 训练集来训练 ReaxFF,我们采用 B3LYP 杂化密度泛函方法,以

及 6-311+G(d,p) 基组^[22]。所有 QM 计算都是使用 Jaguar8.8 进行的。在 HAIRS 模拟中,AIMD 和 ReaxFF 方法分别使用 vienna *ab initio* simulation package (VASP 5.4.4) 和 large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS 2018) 软件来模拟锂电解质模型。

对于 AIMD 模拟,本文采用了广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数来描述电子交换和校正能量。为了描述伦敦色散积分,我们添加了 Grimme D3 校正。另外,在 VASP 中使用了投影缀加平面波方法,设置了 $1 \times 1 \times 1$ Monkhorst-Pack k 空间网格对布里渊区进行积分,来考虑电子-离子相互作用。同时我们选择平面波截断能为 400 eV,高斯展开宽度设置为 0.2 eV,自洽场的电子结构收敛阈值设置为 10^{-4} eV。

在 HAIR 步骤中,AIMD 和 ReaxFF 动力学模拟在 NVT 在 300 K 下交替进行,固定了分子数(N),体积(V)和温度(T)。对于两种电解质溶液,我们分别采用 1 个 LiTFSI、9 个 DME 分子和 1 个 LiTFSI、14 个 EC 分子来模拟 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-DME 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-EC 电解液,两者液相溶剂的密度分别为 $0.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。对于锂金属阳极,采用 6 层 3×3 锂金属的(100)晶面(共计 54 个 Li 原子),其中底部 2 层锂原子层在模拟中保持固定,初始模型如图 1 所示。另外,为了保证碰撞和平稳反应的有效收敛,设置 AIMD 和 ReaxFF 模拟的步长分别为 1 fs 和 0.25 ps,以此保证在 HAIR 模拟中的能量守恒所有的 HAIR 模拟执行了 19 个循环(104.5 ps)。在本研究中,在扩散速度快的液体电解质上选择了 10 倍加速度,这意味着分子动力学模拟从 AIMD(0.5 ps)开始,接着是 ReaxFF MD(5 ps),然后交替进行。

3 结果与讨论

对于 DME/LiTFSI 电解液,经过 19 个循环即 104.5 ps 的 HAIR 模拟,可以观察到 DME 未分解,因此在本工作中主要观察 LiTFSI 的分解过程。如图 2 所示,图 2(A)分别展示了 LiTFSI 在 0 ps, 6 ps 和 11.5 ps 时的结构,可以观察到,在第 2 个循环的 AIMD 模拟过程中(6 ps),TFSI 开始发生分解,首先是 C-S 键断裂,得到 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2$ 和 CF_3 ,这与 Zhang 等人在实验中观察到的结果相一致^[23]。接着,在第 3 个循环的 AIMD 模拟中(11 ~ 11.5 ps), $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2$ 一端的 S 和 O 脱落,得到 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$,

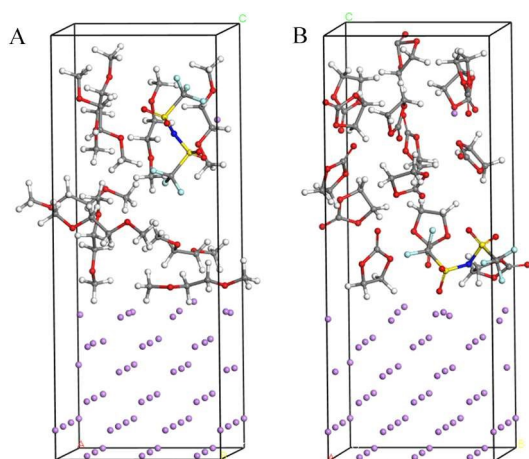


图 1 (A) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-DME 电解液的初始模型; (B) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-EC 电解液的初始模型。其中, 紫色代表锂, 红色代表氧, 黄色代表硫, 灰色代表碳, 青色代表氟, 蓝色代表氮, 白色代表氢。(网络版彩图)

Figure 1 Initial models of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (A) LiTFSI-DME and (B) LiTFSI-EC electrolytes. Colors: lithium, purple; oxygen, red; sulfur, yellow; carbon, gray; fluorine, cyan; nitrogen, blue; hydrogen, white. (color on line)

于此同时另一组分 CF_3 在这过程中也发生了分解, 这一过程的具体分解机理如图 2(B)、2(C) 所示。 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2$ 的分解始于 $11 \text{ ps} + 25 \text{ fs}$ 时 N-S

键的断裂, 得到 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ 和 SO_2 两个组分, 在 $11 \text{ ps} + 110 \text{ fs}$ 时, SO_2 的一个 O 被 Li 还原, 形成 Li-O 离子键, 在 $11 \text{ ps} + 110 \text{ fs}$ 时, 另一个 O 也被还原。另一组分 CF_3 在 $11 \text{ ps} + 210 \text{ fs}$ 时脱去一个 F 原子, 在 $11 \text{ ps} + 350 \text{ fs}$ 时脱去另一个 F 原子, 被 Li 还原得到 LiF。其中, Li_2O 和 LiF 已经在实验中被证明是 SEI 膜的主要组成部分^[24,25]。

随后, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ 在第 5 个循环 AIMD 模拟过程中 ($22 \sim 22.5 \text{ ps}$) 开始发生分解, 如图 3 所示, 首先 C-S 键发生断裂, 生成 CF_3 和 SO_2N , 随后 CF_3 被 Li 还原。 SO_2N 在第 6 个循环的 AIMD 模拟过程中 ($27.5 \sim 28 \text{ ps}$) 失去一个 O, 在第 10 个循环的 AIMD 模拟中 ($49.5 \sim 50 \text{ ps}$) 进一步被还原, 再脱去一个 O, 得到 SN。紧接着在下一个循环中, C 原子靠近 NS 中的 N 原子, 形成 C-N 三键, 然后 S-N 键断裂, 得到 CN, 在接下来的循环过程中 CN 保持稳定不再分解。

图 4 展示了 19 个循环内 LiTFSI 的总反应机理, TFSI 降解反应始于 6 ps 时 C-S 键断裂, 形成 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2$ 和 CF_3 , QM 计算和高精度 AIMD 模拟以及实验结果都与之一致。随后, 这些碎片经过多次反应, 脱去氟原子或氧原子, 主要产物包括 LiF 和 Li_2O 在过去的实验中已经被证明是 SEI 层

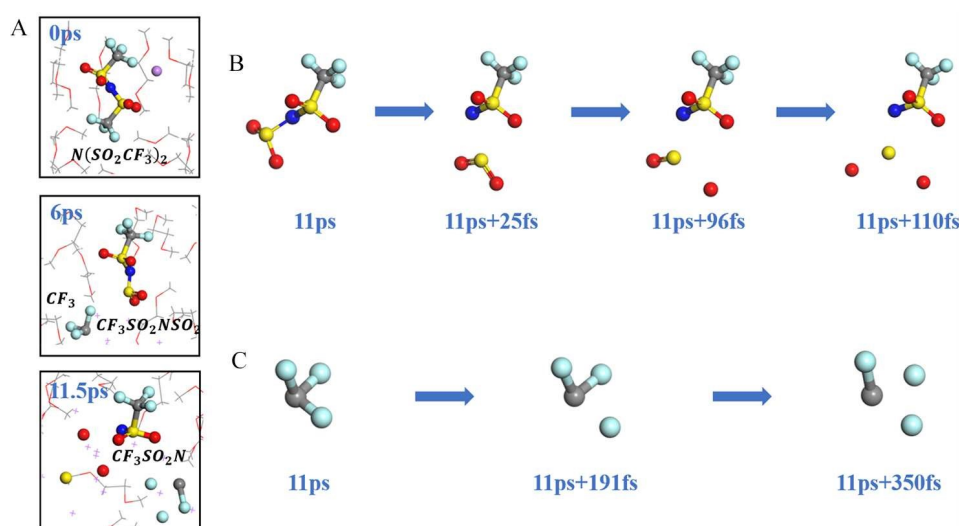


图 2 (A) DME/LiTFSI 混合物经 HAIR 模拟在 $0 \sim 11.5 \text{ ps}$ 内得到的 TFSI 分解过程; (B) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2$ 在 $10 \text{ ps} \sim 11.5 \text{ ps}$ 内的分解过程; (C) CF_3 在 $10 \text{ ps} \sim 11.5 \text{ ps}$ 内的分解过程。其中紫色代表锂, 红色代表氧, 黄色代表硫, 灰色代表碳, 青色代表氟, 蓝色代表氮, 白色代表氢。(网络版彩图)

Figure 2 (A) Sequence of TFSI decompositions obtained from HAIR simulations for the DME/LiTFSI mixture between 0 and 11.5 ps . (B) Sequence of $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2$ decompositions between 11 and 11.5 ps . (C) Sequence of CF_3 decompositions between 11 and 11.5 ps . Colors: lithium, purple; oxygen, red; sulfur, yellow; carbon, gray; fluorine, cyan; nitrogen, blue; hydrogen, white. (color on line)

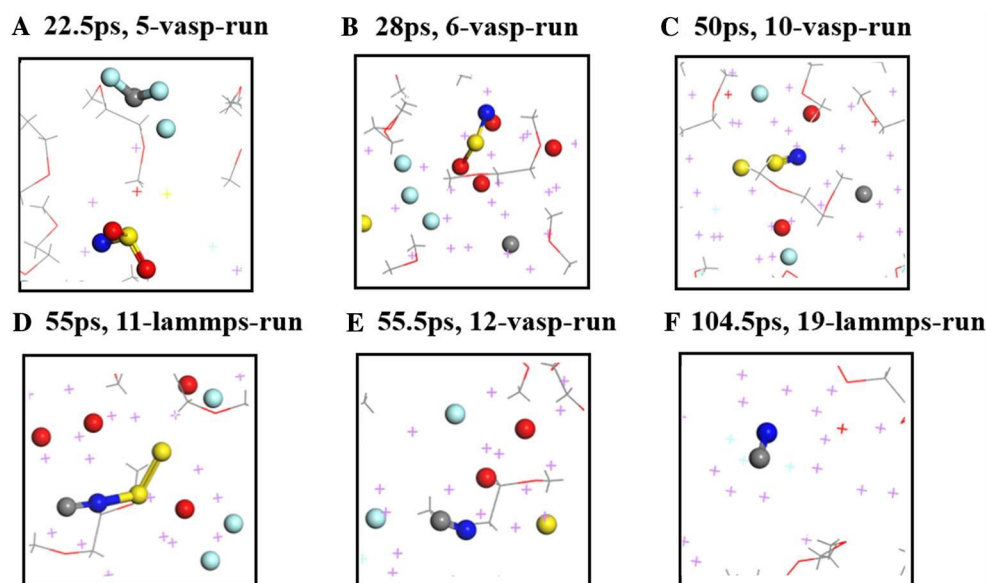


图 3 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ 经 HAIR 模拟在 22.5 ~ 104.5 ps 内的分解过程。(A) 22.5 ps; (B) 28 ps; (C) 50 ps; (D) 55 ps; (E) 55.5 ps; (F) 104.5 ps。其中紫色代表锂,红色代表氧,黄色代表硫,灰色代表碳,青色代表氟,蓝色代表氮,白色代表氢。(网络版彩图)

Figure 3 Sequence of $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ decompositions obtained from HAIR simulations between 22.5 and 104.5 ps. (A) 22.5 ps. (B) 28 ps. (C) 50 ps. (D) 55 ps. (E) 55.5 ps. (F) 104.5 ps. Color code: lithium, purple; oxygen, red; sulfur, yellow; carbon, gray; fluorine, cyan; nitrogen, blue; hydrogen, white. (color on line)

的主要无机成分。在这过程 HAIR 模拟中没有观察到 DME 的分解,也与 QM 计算和实验结果一致。因此,本文提出的 HAIR 方法在保持 AIMD 模拟精度的同时,降低了计算成本,同时实验结果也验证了模拟结果的准确性。

同样地,我们用相同的方法对含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI 的碳酸乙烯酯(EC)溶液进行了 19 个循环(104.5 ps)的 HAIR 模拟。图 5(A)展示了 EC 溶液中 TFSI 在 0 ~ 55.5 ps 的分解过程,与 DME 溶液中 TFSI 分解机理不同的是,EC 溶液中 TFSI 的分解始于 N-S 的断裂(6 ps),接着,在 11.5 ps 发生 C-S 键的断裂,得到 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ 、 SO_2 和 CF_3 。与此同

时,EC 发生了一系列开环反应,在 0.5 ps 时,一个 EC 分子经 C-O 键的断裂形成链状分子,在 6 ps 时,共 10 个 EC 分子发生了反应,6 ps 时 EC 分子的状态如图 5(B)所示。由此可见,EC 分子的化学稳定性远远不如 DME,EC 的自发分解会产生一系列可燃气体,如烷烃、烯烃、一氧化碳等,导致电池容量降低,且造成安全隐患。因此使用 DME 作为溶剂有利于在锂金属电池中建立稳定的界面,提高电池的安全性。

Balbuena 等人^[26]运用 DFT 和 AIMD 方法研究了锂阳极表面与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DME-LiTFSI 电解液反应,发现 DME 未发生分解,LiTFSI 的分解始于

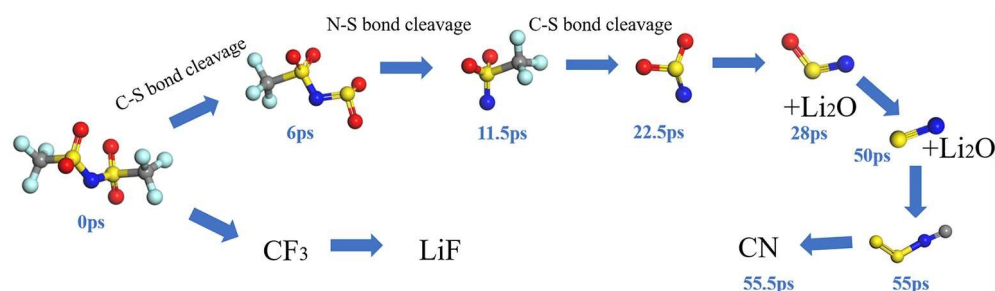


图 4 由 HAIR 方法得到的 LiTFSI 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-DME 电解液中总反应路径(网络版彩图)

Figure 4 Reaction pathway obtained from HAIR simulations for LiTFSI in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-DME electrolyte (color on line)

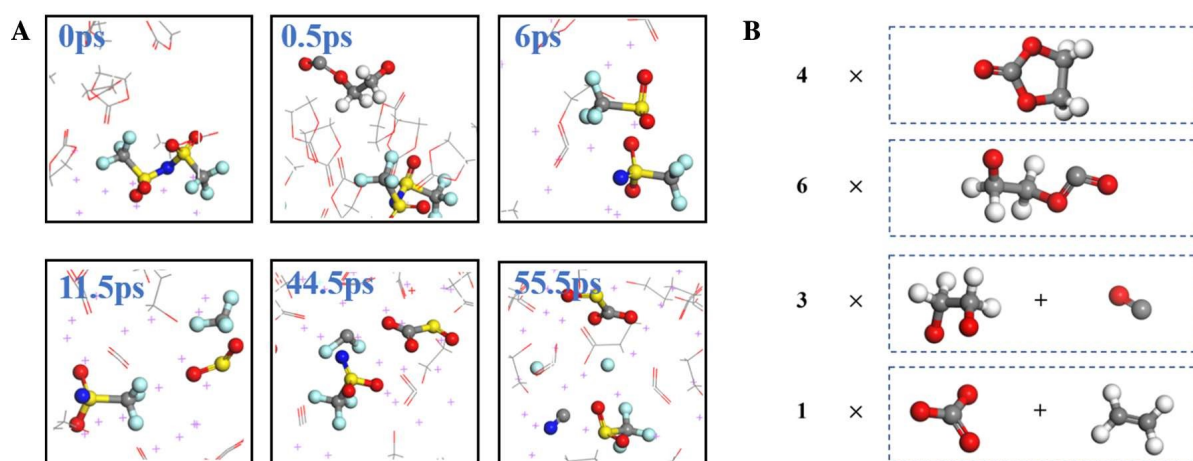


图 5 (A) EC/LiTFSI 混合物在 0-55.5 ps 内的分解过程; (B) 14 个 EC 溶剂分子在 5.5 ps 时的状态; 其中紫色代表锂, 红色代表氧, 黄色代表硫, 灰色代表碳, 青色代表氟, 蓝色代表氮, 白色代表氢。

Figure 5 (A) Sequence of EC and LiTFSI decompositions obtained from HAIR simulations between 0 and 55.5 ps. (B) The states of 14 EC solvent molecules at 5.5 ps. Colors: lithium, purple; doxygen, red; sulfur, yellow; carbon, gray; fluorine, cyan; nitrogen, blue; hydrogen, white. (color on line)

C-S 键的断裂, 这有利于热力学稳定。最终, 盐分解成多个碎片。其中最重要的产物是 LiF, 但其他带电的自由基阴离子来自于 C、SO₂、O 和 CSN 碎片, 它们大多被吸附在金属表面。除此之外, Adri 等人^[16]利用反应力场(ReaxFF)对碳酸乙烯(EC)自由基阴离子进行了气相和溶液相的反应分子动力学模拟研究, Yun 等人^[27]利用 ReaxFF 方法阐明了 EC 分解反应机理, 预测了气体、有机盐和无机盐的生成, 与本文预测的反应一致。因此, 这些理论结果不仅表明了 HAIR 方法得到的还原反应机理的可靠性和精确性, 而且也证明了 HAIR 方案可以加速 Li 的传质, 从而节约计算成本。

4 结论

综上所述, 本文结合了 QM 和 MM(molecular massively) 反应动力学, 利用混合从头计算和分子动力学(HAIR)方法研究了三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)和乙二醇二甲醚(DME)组成的电解液体系的界面反应及 SEI 膜形成的机理。我们对体系进行了 19 个循环(104.5 ps)的 HAIR 模拟, 得到的反应轨迹显示, TFSI 的分解首先由 C-S 键断裂形成 CF₃SO₂NSO₂ 和 CF₃, 接着经 N-S 键的断裂形成 CF₃SO₂N 和 SO₂, 随后氟原子和氧原子被不断还原, 逐步从 CF₃SO₂N 中分离, 生成稳定的 CN、LiF 和 Li₂O, 其中 LiF 和 Li₂O 已在实验中被证明是 SEI 的主要成分。与 EC 分子在反应中立即发生开环反

应不同的是, DME 分子在 19 个循环 HAIR 模拟中没有发生反应, 因此证明了 DME 分子具有较好的化学稳定性。同时这些理论模拟结果表明, HAIR 方法在保持精确度的同时节省了计算成本, 有助于阐明 SEI 形成的反应机理, 进而为合理设计电解质以提高锂金属电池的性能提供了更好的方法。

参考文献(References):

- [1] Li M, Lu J, Chen Z W, Amine, K. 30 Years of lithium-ion batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(33): 1800561.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] Li P, Hwang J Y, Sun Y K. Nano/microstructured silicon-graphite composite anode for high-energy-density Li-ion battery[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2624-2633.
- [4] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [5] Xu W, Wang J L, Ding F, Chen X L, Nasybutin E, Zhang Y H, Zhang J G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(2): 513-537.
- [6] Lin D C, Liu Y Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2017, 12(3): 194-206.
- [7] Zheng J M, Engelhard M H, Mei D H, Jiao S H, Polzin B J, Zhang J G, Xu W. Electrolyte additive enabled fast

- charging and stable cycling lithium metal batteries[J]. *Nat. Energy*, 2017, 2(3): 17012.
- [8] Huang C, Xiao J, Shao Y Y, Zheng J M, Bennett W D, Lu D P, Saraf L V, Engelhard M, Ji L W, Zhang J G, Li X L, Graff G L, Liu J. Manipulating surface reactions in lithium-sulphur batteries using hybrid anode structures[J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3015.
- [9] Xie J, Lu Y C. A retrospective on lithium-ion batteries[J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2499.
- [10] Xu X L, Wang S J, Wang H, Hu C, Jin Y, Liu J B, Yan H. Recent progresses in the suppression method based on the growth mechanism of lithium dendrite[J]. *Energy Chem.*, 2018, 27(2): 513-527.
- [11] Wang X F, Li Y J, Meng Y S. Cryogenic electron microscopy for characterizing and diagnosing batteries [J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2225-2234.
- [12] Nandasiri M I, Camacho-Forero L E, Schwarz A M, Shuttanandan V, Thevuthasan S, Balbuena P B, Mueller, K T, Murugesan V. *In situ* chemical imaging of solid-electrolyte interphase layer evolution in Li-S batteries[J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(11): 4728-4737.
- [13] Wang Y M, Liu Y C, Tu Y Q, Wang Q. Reductive decomposition of solvents and additives toward solid electrolyte interphase formation in lithium-ion battery[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(17): 9099-9108.
- [14] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard W A. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [15] Chenoweth K, van Duin A C T, Goddard W A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112(5): 1040-1053.
- [16] Bedrov D, Smith G D, van Duin A C T. Reactions of singly-reduced ethylene carbonate in lithium battery electrolytes: A molecular dynamics simulation study using the ReaxFF[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116(11): 2978-2985.
- [17] Liu Y, Yu P P, Wu Y, Yang H, Xie M, Huai L Y, Goddard W A, Cheng T. The DFT-ReaxFF hybrid reactive dynamics method with application to the reductive decomposition reaction of the TFSI and DOL electrolyte at a lithium-metal anode surface[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(4): 1300-1306.
- [18] Liu Y, Sun Q T, Yu P P, Wu Y, Xu L, Yang H, Xie M, Cheng T, Goddard W A. Effects of high and low salt concentrations in electrolytes at lithium-metal anode surfaces using DFT-ReaxFF hybrid molecular dynamics method[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(11): 2922-2929.
- [19] Islam M M, Bryantsev V S, van Duin A C T. ReaxFF reactive force field simulations on the influence of Teflon on electrolyte decomposition during Li/SWCNT anode discharge in lithium-sulfur batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161(8): E3009-E3014.
- [20] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H, Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines[J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(6): 1087-1092.
- [21] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. Optimization by simulated annealing[J]. *Science*, 1983, 220(4598): 671-680.
- [22] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [23] Qian J F, Henderson W A, Xu W, Bhattacharya P, Engelhard M, Borodin O, Zhang J G. High rate and stable cycling of lithium metal anode[J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6362.
- [24] Li N W, Yin Y X, Yang C P, Guo Y G. An artificial solid electrolyte interphase layer for stable lithium metal anodes[J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(9): 1853-1858.
- [25] Menkin S, Golodnitsky D, Peled E. Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycle ability and safety of lithium-ion cells for EV applications[J]. *Electrochem. Commun.*, 2009, 11(9): 1789-1791.
- [26] Camacho-Forero L E, Smith T W, Bertolini S, Balbuena P B. Reactivity at the lithium-metal anode surface of lithium-sulfur batteries[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(48): 26828-26839.
- [27] Yun K S, Pai S J, Yeo B C, Lee K R, Kim S J, Han S S. Simulation protocol for prediction of a solid-electrolyte interphase on the silicon-based anodes of a lithium-ion battery: ReaxFF reactive force field[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(13): 2812-2818.

Multi-Scale Simulation Revealing the Decomposition Mechanism of Electrolyte on Lithium Metal Electrode

Yan-Yan Zhang, Yue Liu, Yi-Ming Lu, Pei-Ping Yu, Wen-Xuan Du,
Bing-Yun Ma, Miao Xie, Hao Yang, Tao Cheng*

(*Institute of Functional Nano and Soft Materials, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China*)

Abstract: Lithium metal is considered as an ideal anode material for next-generation high energy density batteries with its high specific capacity and low electrode potential. However, the high activity of lithium metal can lead to a series of safety issues. For example, lithium metal will continuously react chemically with the electrolyte, forming unstable the solid electrolyte (SEI) films. In addition, lithium dendrites can be formed during cycling, which can puncture the SEI film and cause short circuits in the battery. These drawbacks greatly hinder the commercial application of lithium metal. To solve the above problems, it is important to understand the structure of SEI and the underlying mechanism of its formation as a guide for rational design. Quantum mechanics (QM) has been demonstrated as an effective tool to investigate the chemical reactions and microscopic atomic structures of SEI. However, QM is computationally too expensive to be used for large-scale and long-term theoretical simulations. Instead, the molecular mechanics (MM) method has much orders higher computational efficiency than QM, and can be used for large-scale and long-time theoretical simulations. However, the accuracy of MM is usually not guaranteed, especially for complex SEI. Therefore, a practical solution is to combine the advantages of both. In this work, we use the hybrid ab initio and reactive molecule dynamics (HAIRs) approach to describe chemical reactions with the accuracy of quantum chemistry and improve the computational efficiency by more than 10 times with mixing QM and MM. Using this method, we have investigated the interfacial reaction mechanism of two electrolyte solutions, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-DME (dimethoxyethane) and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI-EC (ethylene carbonate) with the lithium metal anode. The simulation results show that TFSI anion prefers to be decomposed, while DME does not, thus, TFSI plays the vital role of protecting DME. However, in the LiTFSI-EC system, both TFSI anion and EC are decomposed, indicating that EC is less stable and not suitable to the formation of stable SEI. Thanks to the computational efficiency of the HAIRs method, we have completed the 1 ns simulation in a few days. Using the hardware, the above calculation would take at least one to two months if only the QM method was employed. Meanwhile the long HAIRs calculation shows that for the simulation of chemical reactions in SEI, at least 1 ns is essential. Instead, previous molecular dynamics (MD) simulations with a few ps, or tens of ps, are insufficient to fully capture the critical chemical reactions. The above simulation results provide reliable experience for the computational simulation study of SEI formation, and lay the theoretical foundation for the rational design of electrolytes and the development of high-performance electrolyte solution systems.

Key words: lithium metal battery; solid electrolyte interface; multi-scale theoretical simulation; electrochemical reaction; electrolyte design