

2014-12-28

## Density Functional Theory Study on the Structures of Solvent-Ion in the Electrolyte of Lithium Ion Battery

Li-dan XING

*School of Chemistry and Environment, Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage (Ministry of Education), and Key Laboratory of Electrochemical Technology on Energy Storage and Power Generation of Guangdong Higher Education Institutes, South China Normal University, Guangzhou 510631, China; xingld@scnu.edu.cn*

Ru YANG

Xian-wen TANG

Wen-na HUANG

Qi-feng LIU

Qi-peng YU

Wei-shan LI

*School of Chemistry and Environment, Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage (Ministry of Education), and Key Laboratory of Electrochemical Technology on Energy Storage and Power Generation of Guangdong Higher Education Institutes, South China Normal University, Guangzhou 510631, China; liwsh@scnu.edu.cn*

---

### Recommended Citation

Li-dan XING, Ru YANG, Xian-wen TANG, Wen-na HUANG, Qi-feng LIU, Qi-peng YU, Wei-shan LI. Density Functional Theory Study on the Structures of Solvent-Ion in the Electrolyte of Lithium Ion Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014, 20(6): 547-552.

DOI: 10.13208/j.electrochem.140418

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss6/8>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.140418

Artical ID:1006-3471(2014)06-0547-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(6): 547-552

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 密度泛函理论方法研究锂离子电池 电解液体系分子-离子结构

邢丽丹<sup>1\*</sup>, 杨 茹<sup>2</sup>, 唐贤文<sup>2</sup>, 黄文娜<sup>1</sup>, 刘其峰<sup>1</sup>, 余启鹏<sup>1</sup>, 李伟善<sup>1\*</sup>

(1. 华南师范大学 化学与环境学院, 电化学储能材料与技术教育部工程研究中心,

广东高校电化学储能与发电技术重点实验室, 广东 广州 510006;

2. 广州能源检测研究院, 广东 广州 510170)

**摘要:** 采用密度泛函理论方法, 研究锂离子电池碳酸丙烯酯(PC)基电解液体系中锂盐离子与溶剂分子静电相互作用形成的可能结构. 计算结果表明, 电解液中溶剂分子-离子的结构取决于体系的溶剂分子数. 在 PC 基电解液,  $\text{Li}^+$  最多只能与 4 个 PC 溶剂分子相结合, 锂盐阴离子与带正电的 PC 分子烷基基团相结合, 而不以自由离子形式存在. 本文的计算结果能很好地解释文献报道的实验结果.

**关键词:** 锂离子电池; 电解液; 溶剂分子-离子结构; 密度泛函方法

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

锂离子电池能量密度高、循环寿命长、无记忆效应, 已成为理想二次电池之一<sup>[1]</sup>. 然而, 锂离子电池安全性能低, 其大规模应用受到限制. 其中电解液在电极表面发生氧化/还原反应, 释放大量的气体和热量, 成为电池低安全性能的主因<sup>[2]</sup>.

商业用锂离子电池电解液通常使用锂盐-非水碳酸酯基溶剂体系. 其溶剂分子与离子通过静电作用相互结合. 此分子-离子的结构在很大程度上决定了电解液的电化学性能. Xu 等研究了不同电解液体系在石墨电极表面的分解产物. 实验结果发现, 电解液在石墨电极表面的还原分解产物与其溶剂分子- $\text{Li}^+$  的结构有密切关系<sup>[3]</sup>. 若溶剂分子与  $\text{Li}^+$  结合较紧密, 在电池充电过程更容易与  $\text{Li}^+$  共同富集于负极表面, 优先发生还原分解反应. 作者课题组采用分子动力学模拟和密度泛函理论计算研究石墨电极表面的电解液溶剂化结构与电极电位的关系. 计算结果表明, 电池在高正电位条件下, 电极表面富集大量的阴离子及与  $\text{Li}^+$  作用相对

较弱的溶剂分子<sup>[4]</sup>. 阴离子的存在显著降低其周围溶剂分子的氧化稳定性<sup>[5-6]</sup>. 可见, 明确电解液溶剂分子与锂盐离子的结构, 对其电极界面反应有重要的指导意义<sup>[7-8]</sup>.

关于电解液中离子与溶剂分子的结构已有一些实验与理论研究报道. Wang 等采用密度泛函理论方法, 研究含锂盐的碳酸丙烯酯(PC)电解液体系 PC 与  $\text{Li}^+$  的结构<sup>[9]</sup>. 计算结果表明, 在电解液中主要以  $\text{Li}^+(\text{PC})_n$  ( $n = 2, 3$ ) 结构为主, 即 1 个  $\text{Li}^+$  与 2~3 个 PC 分子结合, 与 Fukushima 等人采用电喷雾质谱研究电解液中溶剂分子-离子结构一致<sup>[10]</sup>, 却与 Li 和 Masia 等的实验结果不同, 其电解液的  $\text{Li}^+$  与 4 个溶剂分子形成四面体的结构<sup>[11-12]</sup>. 对电解液的锂盐阴离子是否与溶剂分子存在相互作用仍有争议. Brooksby 等采用衰减全反射红外光谱技术检测含高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )PC 基电解液的离子-分子结构<sup>[13]</sup>, 并没有检测到阴离子与溶剂分子形成结合物的新吸收峰, 故电解液的阴离子以自由离子形

收稿日期: 2014-04-18, 修订日期: 2014-06-01 \* 通讯作者, Tel: (86-20)39310256, E-mail: xingld@scnu.edu.cn, liwsh@scnu.edu.cn

国家自然科学基金-广东省人民政府自然科学基金联合基金重点项目 (No. U1134002)、广东省自然科学基金团队项目 (No. 10351063101000001)、国家自然科学基金-青年基金项目 (No. 21303061) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (No. 20134407120009) 资助

式存在. 而 Kondo 等采用核磁共振波谱法研究溶解六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) 的碳酸酯基电解液, 发现了 <sup>31</sup>P 峰的偏移<sup>[14]</sup>, 该电解液的 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 阴离子与 Li<sup>+</sup> 及溶剂分子形成三元络合物结构, 即电解液的阴离子并不以自由离子形式存在.

综上所述, 因电解液中离子与溶剂分子间相互作用的复杂性以及现有实验检测设备的局限性, 故锂离子电池电解液离子与溶剂分子之间存在的可能结构仍无明确的结论. 本文采用量子化学计算的密度泛函理论方法, 详细研究锂离子电池在常用的锂盐 (LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub> 和 LiAsF<sub>6</sub>) 的 PC 基电解液体系, 可能存在的各种溶剂分子-离子结构.

### 1 计算方法

采用密度泛函理论的 B3LYP/6-311++G(d) 方法(气态条件)对所研究电解液体系的结构进行优化<sup>[15]</sup>. 在相同计算水平下计算了结构频率, 确定所优化的结构是势能面上的局域极小点, 并获得其结构的红外振动光谱数据. 采用自然键轨道(Natural Bond Orbital, NBO) 方法中的基于格点的拟合静电势电荷方法 (Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method, CHELPG) 计算获得原子电荷分布. 上述计算均在 Gaussian09 软件包上完成<sup>[16]</sup>.

### 2 计算结果与讨论

#### 2.1 结构与电荷密度

图 1 展示了 4 种锂盐及 PC 溶剂分子的优化结构及部分原子电荷密度. 由图可知, PC 的羰基氧 (=O) 电荷密度明显较醚氧 (-O-) 高. 这可解释在电解液体系, 碳酸酯溶剂分子羰基氧更易与带正电荷 Li<sup>+</sup> 相结合<sup>[13,17]</sup>. 溶剂分子烷基基团带正电荷, 而锂盐阴离子带负电荷. 图 1 中, LiBF<sub>4</sub> (2 个 F 原子)、LiClO<sub>4</sub> (2 个 Cl 原子)、LiPF<sub>6</sub> (3 个 F 原子) 和 LiAsF<sub>6</sub> (3 个 F 原子) 中远离 Li<sup>+</sup> 的阴离子基团 (图中背景区域的原子) 所带电荷分别为 -0.821、-0.725、-0.934 和 -0.917 e. 可见, 电解液中应存在着阴离子与溶剂分子烷基基团的静电作用, 如 Naejus 等的预测<sup>[18]</sup> 和 Kondo 等的实验检测<sup>[14]</sup>, 而不以自由离子形式存在. 然而, 碳酸酯溶剂分子的正电荷及锂盐阴离子基团的负电荷都分布在几个原子上, 故其静电作用应弱于羰基氧与 Li<sup>+</sup> 的作用.

#### 2.2 溶剂分子与锂盐离子的作用模型及结构

PC 分子与锂盐离子 (包括 Li<sup>+</sup> 和阴离子基团) 可能存在的 4 种相互作用模型如图 2 所示. 即当锂盐溶解于溶剂中 (溶剂分子逐个加入于锂盐中), 溶剂分子可能仅以带负电的基团 (羰基氧) 与 Li<sup>+</sup> 相结合 (Model 1), 或者溶剂分子中带负电基团和带正电基团同时与 Li<sup>+</sup> 和阴离子相结合 (Model 2), 或溶剂分子仅以带正电荷基团与阴离子相结合 (Model 3). 当体系的溶剂分子大于 2 时, 第 2 个

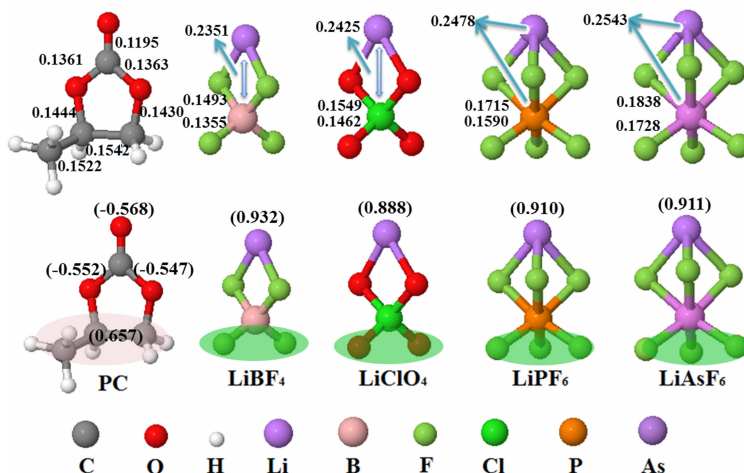
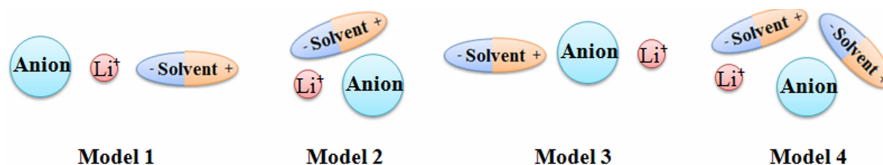


图 1 PC、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub> 和 LiAsF<sub>6</sub> 的优化结构、部分键的键长 (nm, 上图) 及部分原子的 CHELPG 电荷密度 (e, 下图)  
 Fig. 1 Optimized structures of PC, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub> and LiBF<sub>4</sub>, together with the selected bond lengths (in nm, top row) and CHELPG charge distribution (e, bottom row)

图 2 溶剂分子-Li<sup>+</sup>-阴离子的相互作用模型Fig. 2 Interaction models of solvent-Li<sup>+</sup>-anion

溶剂分子也可能以其带负电的基团与第 1 个溶剂分子带正电的基团相结合,同时以其带正电的基团与锂盐阴离子相结合(Model 4).

图 3 给出 PC<sub>n</sub>-Li<sup>+</sup>-阴离子( $n = 1 \sim 8$ )的优化结构及相应的结合能(结合能为锂盐-溶剂分子( $n + 1$ )结构与锂盐-溶剂分子( $n$ )结构的能量差,溶剂分子数  $n = 1 \sim 8$ ).从图可知,其结构的结合能均为负值,表明结构是热力学稳定的.溶剂分子数小于 4 时,溶剂分子与锂盐的结合模式如图 2 中 Model 2 所示;即静电相互作用,溶剂分子同时以羰基氧和烷基分别与 Li<sup>+</sup> 和锂盐阴离子相结合.溶剂分子数从 4 增加至 7,增加的溶剂分子与锂盐的结合如图 2 中 Model 4 所示;增加的溶剂分子以带负电羰基和带正电烷基分别与已存在的溶剂分子的烷基和锂盐阴离子相结合.可以认为,可能因 Li<sup>+</sup> 与前 3 个溶剂分子相互作用, Li<sup>+</sup> 电荷密度降低,其周围的反应位阻增大,导致第 4 至第 7 个溶剂分子加入时,只能以 Model 4 的模式与体系结合.溶剂分子数增加到 8,第 8 个溶剂分子重新以 Model 2 模式与锂盐结合.这种结合模式,可能因阴离子周围已有 4 个溶剂分子,阴离子的电荷密度降低,周围反应位阻增大,不能再接纳第 5 个溶剂分子.分子数增加至 8 时, Li<sup>+</sup> 与阴离子完全分离.可见,当电解液体系中溶剂分子数与锂盐数量比大于 8:1,锂盐可完全溶解于该体系. PC 溶剂分子续增,第 9 个溶剂分子已不能再与锂盐直接相结合,而处于与离子结合的溶剂分子外层.可见,锂盐离子周围的络合溶剂分子数已达饱和.此时 Li<sup>+</sup> 与 4 个溶剂分子相结合,与 Li 和 Masia 等的实验结果一致<sup>[11-12]</sup>.其锂盐阴离子周围也存在 4 个络合的溶剂分子,而不以自由离子形式存在.此外,从计算结果可知,本文所研究的 4 种锂盐的种类基本不影响 PC 溶剂分子-离子的结构.

### 2.3 Li<sup>+</sup> 电荷密度及 Li<sup>+</sup> 与阴离子中心原子距离

图 4 分别给出了在不同锂盐的体系中, Li<sup>+</sup> 与阴离子中心原子的键长(A)及 Li<sup>+</sup> 的电荷密度(B)与 PC 结合溶剂分子数曲线.从图 4 看出, PC 分子数小于 8 时, Li<sup>+</sup> 与阴离子中心原子的距离变化较小. PC 分子数为 8, Li<sup>+</sup> 完全脱离了阴离子的静电吸引作用,其键长由 0.2 nm 左右增加至 0.4 nm 以上,与图 3 中的优化结构一致. PC 分子数小于 4 时, Li<sup>+</sup> 的电荷密度随溶剂分子的增加而迅速下降.由溶剂分子与锂盐离子的作用模型(见图 2)可知,此时 PC 分子以带负电的羰基氧与 Li<sup>+</sup> 相结合.因此,每增加 1 个 PC 分子,势必降低 Li<sup>+</sup> 的电荷密度.当续增第 4 个 PC 分子,此时 Li<sup>+</sup> 的电荷密度较小,与 PC 羰基氧的结合能力减弱,且周围已存在 3 个 PC 分子,反应位阻较大.故续增的 PC 分子与阴离子相互作用只能选择 Model 4.

### 2.4 锂盐溶剂分子红外吸收光谱

锂盐溶解于碳酸酯溶剂中,使溶剂分子的红外吸收光谱发生位移<sup>[9]</sup>.图 5 展示 PC<sub>n</sub>-LiBF<sub>4</sub>( $n = 1 \sim 8$ )结构的计算红外光谱图.由计算结果可知,无锂盐 LiBF<sub>4</sub> 时, PC 在 709 cm<sup>-1</sup> 有 1 个振动吸收峰,归属于 PC 中五元环的伸缩振动.在 PC 中加入 LiBF<sub>4</sub> 时,该吸收峰蓝移至 724 cm<sup>-1</sup> 处.该结果与 Tsunekawa 等人的红外光谱测试结果一致<sup>[9]</sup>.

## 3 结 论

采用密度泛函理论方法研究不同锂盐(包括 LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub> 和 LiAsF<sub>6</sub>)PC 基电解液体系, PC 分子与锂盐离子可能存在的结构.计算结果表明,溶剂分子-离子的作用模型取决于体系中溶剂分子的数量,与锂盐种类无关. PC 分子数小于 4 时, PC 分子的羰基氧和烷基分别与锂盐的 Li<sup>+</sup> 和阴离子相结合. PC 分子数介于 4~7,此时 Li<sup>+</sup> 电荷密度降低,反应位阻增大,故第 4~7 个 PC 分子以羰基氧和烷基分别与已存在的 PC 分子的烷基和锂盐阴离子相结合. PC 分子数为 8,第 8 个 PC 分子

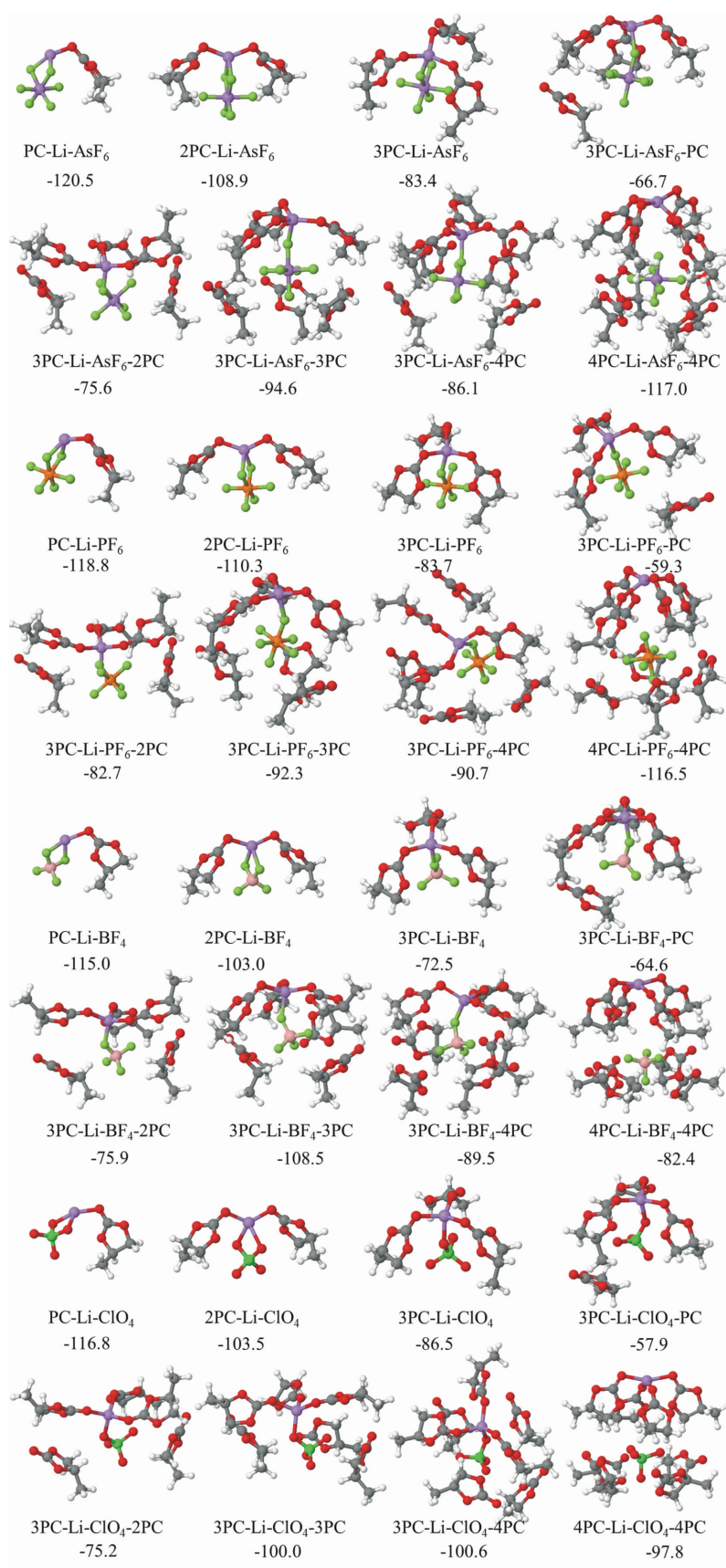


图 3 PC<sub>n</sub>-Li<sup>+</sup>阴离子 ( $n = 1 \sim 8$ ) 的优化结构及相应结合能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Fig. 3 Optimized structures and interaction energies (in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) of PC<sub>n</sub>-Li<sup>+</sup>-anion ( $n = 1 \sim 8$ ) complexes

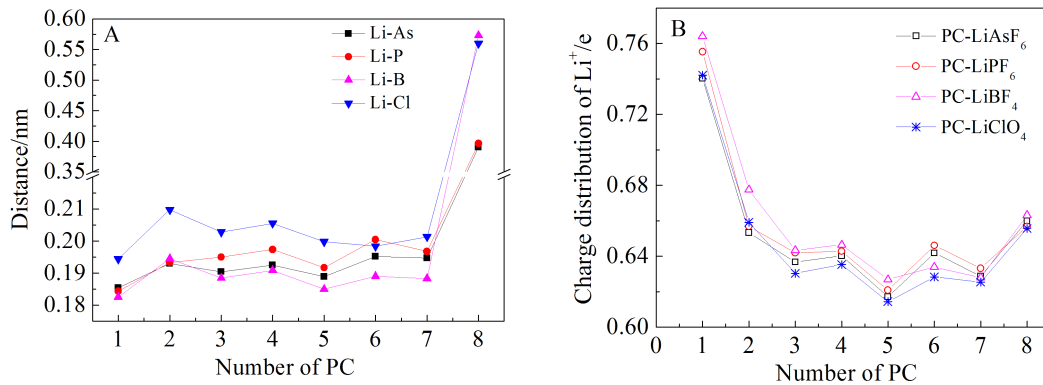


图 4  $\text{Li}^+$  与阴离子中心原子的距离(A)及  $\text{Li}^+$  的电荷密度(B)与所结合溶剂分子数的关系

Fig. 4 The distance of Li-central atom of anion (A) and charge distribution of  $\text{Li}^+$  (B) as a function of the PC number

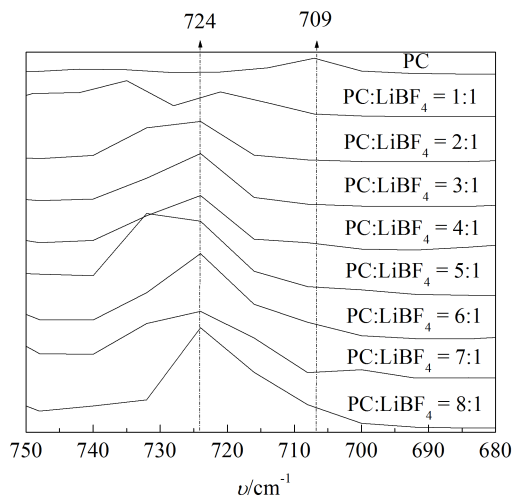


图 5  $\text{PC}_n\text{-LiBF}_4$  ( $n=1\sim 8$ ) 结构的计算红外光谱图

Fig. 5 Calculated Raman spectra of the  $\text{PC}_n\text{-LiBF}_4$  ( $n=1\sim 8$ ) structures

与锂盐的相互作用模型与 PC 分子数小于 4 的相同,并且此时  $\text{Li}^+$  完全脱离阴离子的作用,即锂盐完全溶解于 PC 溶剂. 在 PC 基电解液,  $\text{Li}^+$  最多只能与 4 个 PC 溶剂分子相结合. 锂盐阴离子不以自由离子形式存在于电解液体系, 而与带正电的 PC 分子烷基基团相结合. 计算结果很好地解释了文献报道的实验结果.

## 参考文献(References):

[1] Li W S(李伟善). Research progresses on materials of lithium ion battery for energy storage[J]. *Advance in New and Renewable Energy(新能源进展)*, 2013, 1(1): 95-105.  
 [2] Xing L D(邢丽丹), Xu M Q(许梦清), Li W S(李伟善). Research processes on high-voltage electrolyte of lithium

ion battery[J]. *Science in China B(中国科学 B 辑: 化学)*, 2014, 44(8): 1289-1297.

- [3] Xu K, Lam Y F, Sheng S, et al. Solvation sheath of  $\text{Li}^+$  in nonaqueous electrolytes and its implication of graphite/electrolyte interface chemistry[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(20): 7411-7421.  
 [4] Xing L D, Vatamanu J, Bedrov D, et al. Electrode/electrolyte interface in sulfolane-based electrolytes for Li ion batteries: A molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(45): 23871-23881.  
 [5] Xing L D, Borodin O, Grant S, et al. A density functional theory study of the role of anions on the oxidative decomposition reaction of propylene carbonate[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(47): 13896-13905.  
 [6] Wang Y T, Xing L D, Li W S, et al. Why do sulfone-based electrolytes show stability at high voltages? Insight from density functional theory[J]. *Journal of Physical Chemistry Letter*, 2013, 4(22): 3992-3999.  
 [7] Li S, Cao Z, Peng Y, et al. Molecular dynamics simulation of LiTFSI-acetamide electrolytes: Structural properties[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(20): 6398-6410.  
 [8] Tsunekawa H, Narumi A, Sano M, et al. Solvation and ion association studies of  $\text{LiBF}_4$ -propylenecarbonate and  $\text{LiBF}_4$ -propylene carbonate-trimethyl phosphate solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (39): 10962-10966.  
 [9] Wang Y X, Balbuena P B. Theoretical insights into the reductive decompositions of propylene carbonate and vinylene carbonate: Density functional theory studies[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(17): 4486-4495.  
 [10] Fukushima T, Matsuda Y, Hashimoto H, et al. Studies on solvation of lithium ions in organic electrolyte solutions by electrospray ionization-mass spectroscopy [J]. *Electrochemical and Solid-State Letter*, 2001, 4(8): A127-A128.

- [11] Li T, Balbuena P B. Theoretical studies of lithium perchlorate in ethylene carbonate, propylene carbonate, and their mixtures[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146(10): 3613-3622.
- [12] Masia M, Probst M, Rey R. Ethylene carbonate-Li<sup>+</sup>: A theoretical study of structural and vibrational properties in gas and liquid phases[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(6): 2016-2027.
- [13] Brooksby P A, Fawcett W R. Infrared (attenuated total reflection) study of propylene carbonate solutions containing lithium and sodium perchlorate[J]. *Spectrochim Acta A*, 2006, 64(2): 372-382.
- [14] Kondo K, Sano M, Hiwara A, et al. Conductivity and solvation of Li<sup>+</sup> ions of LiPF<sub>6</sub> in propylene carbonate solutions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(20): 5040-5044.
- [15] Xing L D, Li W S, Wang C Y, et al. Theoretical investigations on oxidative stability of solvents and oxidative decomposition mechanism of ethylene carbonate for lithium-ion battery use[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(52): 16596-16602.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision A[CP]*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [17] Bogle X, Vazquez R, Greenbaum S, et al. Understanding Li<sup>+</sup>-solvent interaction in nonaqueous carbonate electrolytes with <sup>17</sup>O NMR[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(10): 1664-1668.
- [18] Naejus R, Coudert R, Willmann P, et al. Ion solvation in carbonate-based lithium battery electrolyte solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(3/4): 275-284.

## Density Functional Theory Study on the Structures of Solvent-Ion in the Electrolyte of Lithium Ion Battery

XING Li-dan<sup>1\*</sup>, YANG Ru<sup>2</sup>, TANG Xian-wen<sup>2</sup>, HUANG Wen-na<sup>1</sup>, LIU Qi-feng<sup>1</sup>,  
YU Qi-peng<sup>1</sup>, LI Wei-shan<sup>1\*</sup>

(1. *School of Chemistry and Environment, Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage (Ministry of Education), and Key Laboratory of Electrochemical Technology on Energy Storage and Power Generation of Guangdong Higher Education Institutes,*

*South China Normal University, Guangzhou 510631, China;*

*2. Guangzhou Institute of Energy Testing, Guangzhou 510170, China)*

**Abstract:** In this work, the possible structures of solvent-ion complex, resulting from the electrostatic interaction in the propylene carbonate (PC) base electrolyte of lithium ion battery, have been investigated using the density functional theory. The calculated results show that the structure of solvent-ion complex depends on the solvent number. In the PC base electrolyte, maximum number of PC solvents that coexist in the Li<sup>+</sup>-solvent sheath is four. Additionally, the salt anion exists in a complex with the positively charged alkyl group of PC rather than in a free state. The calculated results give a good explanation to the reported experimental observations.

**Key words:** lithium ion battery; electrolyte; interaction structure of solvent-ion; density functional theory