

УДК 544.27+544.66

АЛГОРИТМ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ПРИМЕРЕ LiBF_4 В СМЕСИ ЭК/ДМК¹

© 2022 г. С. С. Борисевич^{a, b}, Е. Ю. Евщик^{b, *}, М. Г. Ильина^a, Э. М. Хамитов^a,
Т. И. Мельникова^c, Р. Ю. Рубцов^b, О. В. Бушкова^{b, d}, Ю. А. Добровольский^b

^aУфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

^bИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^cЦентр “Цифрового биодизайна и персонализированного здравоохранения” Первого МГМУ им. И.М. Сеченова,
Москва, Россия

^dИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: liza@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Устойчивость электролита к окислительному разложению на поверхности положительного электрода является одним из барьеров, затрудняющих разработку аккумуляторов с высокой плотностью энергии. Электрохимическая устойчивость электролита напрямую связана с составом и строением сольватных комплексов, образующихся при растворении соли. Используя совокупность методов молекулярной динамики и квантовой химии, можно создать алгоритм теоретической оценки устойчивости электролита к анодному окислению в зависимости от состава. В дальнейшем этот алгоритм можно использовать для подбора вариантов среди неисследованных смесей растворителей и солей лития с целью разработки новых электролитов, устойчивых до 5 и 6 В. В данной работе методы классической молекулярной динамики и квантовой химии были использованы для установления строения сольватных комплексов, образующихся в растворе LiBF_4 в бинарной смеси этиленкарбонат (ЭК)/диметилкарбонат (ДМК). Квантово-химическая оценка термодинамической и окислительной стабильности сольватных комплексов позволила установить, какие именно комплексы вносят наиболее существенный вклад в электрохимическую устойчивость электролитной системы, и рассчитать аддитивное значение потенциала окисления электролита.

Ключевые слова: жидкие электролиты, литий-ионные аккумуляторы, катионные и анионные комплексы, молекулярная динамика, квантово-химические расчеты, окислительная стабильность комплексов

DOI: 10.31857/S0424857022110044

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в качестве источников тока в портативной электронике, электротранспорте, системах накопления энергии. Однако с ростом потребляемой мощности возрастают и требования к энергетическим параметрам аккумуляторов. С целью их повышения могут быть использованы разрабатываемые в настоящее время высоковольтные материалы положительного электрода, позволяющие получить ЛИА класса 5 В и даже 6 В

[1–5]. К сожалению, их практическое применение сдерживается недостаточно высокой электрохимической устойчивостью коммерчески доступных электролитов.

Используемые в производстве ЛИА электролиты представляют собой 1–1.5 М раствор LiPF_6 в базовых смесях линейных и циклических карбонатов, в состав которых дополнительно введены функциональные добавки [6–10]. Это обусловлено сочетанием хорошей сольватирующей способности органических карбонатов по отношению к иону лития, их высокой электрохимической устойчивости и возможности формировать стабильный защитный твердоэлектролитный слой (solid electrolyte interface (SEI)) на поверхности уг-

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

леродного электрода в первом (формировочном) цикле заряда аккумулятора из продуктов электровосстановления [8–11]. Поскольку потенциал окисления ($E_{\text{ок}}$) таких растворов не превышает 4–4.5 В [12], то это дает возможность использовать в катодном полуэлементе такие соединения, как LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC), LiFePO_4 (LFP), LiMn_2O_4 (LMO) [13], но исключает их замену на новые материалы с более высоким потенциалом относительно Li/Li^+ .

К настоящему времени установлено, что помимо электрохимического формирования слоя SEI на поверхности отрицательного электрода, аналогичные процессы протекают и на поверхности положительного электрода [8, 9]. Помимо первичного химического взаимодействия, большой вклад вносят малоизученные процессы каталитического окисления электролитного раствора на сильно окисленных делитированных поверхностях гранул активного материала; в них принимают участие как соли лития, так и компоненты смешанного растворителя и функциональные добавки. Нерастворимые продукты химических и электрохимических взаимодействий локализуются на поверхности гранул, формируя слой CEI (cathode–electrolyte interface). В зависимости от состава электролита и природы активного материала, этот слой может выполнять или не выполнять защитные функции. Таким образом, вопрос устойчивости электролита к электрохимическому окислению на поверхности положительного электрода при его анодной поляризации тесно увязан с формированием высокоэффективного SEI, способного обеспечить длительное стабильное циклирование аккумулятора. К сожалению, эти проблемы пока не нашли широкого отражения в исследованиях электролитов.

Согласно литературным данным, к основным эмпирическим способам оптимизации состава электролитов для высоковольтных ЛИА относятся перебор органических растворителей, использование специальных функциональных добавок, а также варьирование природы аниона литиевой соли и изменение ее концентрации в сторону увеличения. В качестве растворителей, стабильных при потенциалах ~5 В и выше, используют сульфоны [14, 15], нитрилы [16, 17], некоторые простые и сложные эфиры [8, 11, 12]. При этом эффекта расширения диапазона электрохимической устойчивости можно добиться путем добавления более устойчивого к анодному окислению растворителя к менее устойчивым, а также при использовании альтернативных LiPF_6 литиевых солей, обладающих повышенной электрохимической стабильностью (например, LiBF_4 , LiTFSI [18, 19] и др. [20]), или специальных добавок [21]. Однако возможности оптимизации электролита ограничены межфазными процессами

ми в анодном полуэлементе: изменение базового состава электролитного раствора не должно приводить к ухудшению качества SEI на поверхности углеродного отрицательного электрода.

Для фундаментального понимания природы электрохимической стабильности электролитных систем и описания молекулярных механизмов электрохимических реакций разложения успешно используются теоретические подходы [22–34]. Методы квантовой химии позволяют описать строение образующихся в электролитном растворе локальных структур ближнего порядка (сольватированных ионных частиц), достоверно оценить энергии связи, термодинамические характеристики, окислительные и восстановительные потенциалы [22, 23, 27, 28, 32]. Чаще всего в таких исследованиях проводится моделирование при помощи ресурсоемких композитных методов (G4MP2) и методов теории функционала плотности, с последующим решением колебательной задачи [10, 32, 33, 35, 36]. При этом преимущественно используются методы учета неявной сольватации [37]; в качестве растворителя учитывают воду, ацетон или диэтиловый эфир [35, 38]. В работах Бородина [27, 32, 35] указывается, что диэлектрическая проницаемость ацетона ($\epsilon = 20.5$) близка к диэлектрической проницаемости большинства используемых на практике растворов электролитов. Следует отметить, что корректность выбора метода расчета и/или способа учета растворителя может быть проверена только на основании результатов эксперимента. Масштабные атомно-молекулярные системы моделируют методами молекулярной динамики, основанными на молекулярных силовых полях, с прогнозированием структурных и транспортных свойств электролитных систем в объеме и во времени. Электрохимическое окисление исследуемой частицы (комплекса) может быть рассмотрено в рамках модели LOMO–НОМО [30] либо как процесс ионизации [10, 29, 31, 34]. Полученные расчетные значения потенциалов окисления представляют собой предельные величины; экспериментально определяемые значения потенциала окисления всегда ниже расчетных [39–43] и зависят от материала электрода [44, 45]. Вполне очевидно, что одновременное использование обоих подходов, квантово-химического и молекулярно-динамического, дает значительные преимущества. К сожалению, в большинстве работ используются либо методы квантовой химии [22, 27–31, 34, 36], либо методы классической молекулярной динамики [24, 25]. Работы, в которых используются оба метода, гармонично дополняющие друг друга, встречаются значительно реже [10, 32]. Кроме того, чаще всего исследуются системы на основе индивидуального растворителя, тогда как на практике они почти не применяются. Исследования электролитов со смешанным раствори-

телем, даже бинарным, составляют скорее исключение [31].

В данной работе комплексом расчетных и экспериментальных методов исследована электрохимическая устойчивость 1 М раствора LiBF_4 в широко используемой базовой смеси растворителей этиленкарбонат (ЭК)/диметилкарбонат (ДМК) (1 : 1, об.). Выбор такой системы обусловлен повышенной термической, гидролитической и электрохимической устойчивостью аниона BF_4^- по сравнению с PF_6^- [20]. Предложен алгоритм прогнозирования электрохимической устойчивости неводного электролита, основанный на сочетании квантово-химических и молекулярно-динамических расчетов и рассматривающий процесс электрохимического окисления электролитного раствора как процесс ионизации входящих в его состав ионных частиц. Адекватность результатов расчетов, выполненных с учетом ионной структуры раствора и ее изменения с ростом концентрации соли, оценена путем сравнения с экспериментально измеренными величинами потенциалов окисления электролитных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для удаления следов воды из этиленкарбоната (battery grade, Sigma Aldrich) и диметилкарбоната (anhydrous, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) смесь растворителей выдерживали над молекулярными ситами 3A в течение 1 нед. LiBF_4 ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) сушили в вакуумном сушильном шкафу при 140°C в течение 4 дней. Растворы электролита с концентрацией 1 М готовили в перчаточном боксе с атмосферой аргона (остаточное содержание воды и кислорода не превышало 1 ppm). Полноту удаления воды из раствора электролита контролировали методом ИК-спектроскопии (Vertex 70, Bruker, Германия).

Окно электрохимической устойчивости электролита определяли методом пошаговой поляризации согласно методике, описанной в работах [46, 47]. Для измерений использовали двухэлектродные трехзондовые электрохимические ячейки с инертным платиновым рабочим электродом и обратимым литиевым противэлектродом, который одновременно служил электродом сравнения. Суть методики заключается в поэтапной поляризации ячейки постоянной разностью потенциалов, заданной в интересующем диапазоне значений, с измерением стационарного тока (I_{ss}). Рабочий электрод ступенчато поляризовали в диапазоне от 2.5 В (напряжение разомкнутой цепи) до 5.9 В относительно Li^0/Li^+ с шагом 215 мВ; для каждого заданного значения потенциала регистрировали зависимость тока от времени до достижения стационарного значения. Для опреде-

ления величины E_{ox} строили зависимости стационарного тока от потенциала. Для измерений использовали потенциостат Р-20×8 (ООО “Элинс”, Россия).

Плотность раствора электролита определяли с помощью пикнометров с номинальным объемом 5 мл, предварительно откалиброванных с помощью бидистиллированной воды при температуре 25°C ; измерения выполняли в трех параллелях.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Молекулярно-динамические симуляции

Все молекулярно-динамические симуляции проводили, используя модуль Desmond [47] на платформе программного обеспечения Schrödinger Suite Release 2021-2, методами силового поля OPLS3/OPLS4 [48]. Для симуляции выбранных систем была построена модель, где пространство ограничено кубической решеткой с учетом периодических условий. Количество частиц в расчетных системах соответствовало составу исследуемого раствора (1 М LiBF_4 в ЭК/ДМК (1 : 1, об.)). Протокол подготовки системы к симуляции включал предварительную минимизацию и уравнивание компонентов в ансамбле NPT в течение 2 нс при 298 и при 400 К, последовательно. Период регистрируемой симуляции составил 50 нс в ансамбле NVT при 298 К. Для поддержания постоянства температуры систем использовался термостат Ноэ-Хувера. Для описания состава и строения комплексов оценивали функцию радиального распределения $g(R)$ и ее интегральную составляющую $N(R)$.

Квантово-химические расчеты

Все квантово-химические расчеты проводили с использованием программного обеспечения GAUSSIAN 16 rev.C.01 [49]. Оптимизацию геометрических параметров атомно-молекулярных систем с последующим решением колебательной задачи проводили на уровне DFT с использованием функционала M052X [50] и базисного набора TZVP [51]. Учитывали эмпирическую поправку D3 [52]. Термодинамические параметры рассчитывали в приближении газовой фазы при 298 К и атмосферном давлении, а также с учетом неявной сольватации [53]. В качестве растворителя рассматривали ацетон с $\epsilon = 20.5$, что близко к значению диэлектрической проницаемости большинства смесей электролитов [28].

Для оценки термодинамической стабильности исследуемых комплексов (сольватированных ионных частиц) рассматривали инкрементальные (ступенчатые) значения энергий образования $\left(\Delta_f G_{inc}^\circ\right)$, как энергию Гиббса реакции после-

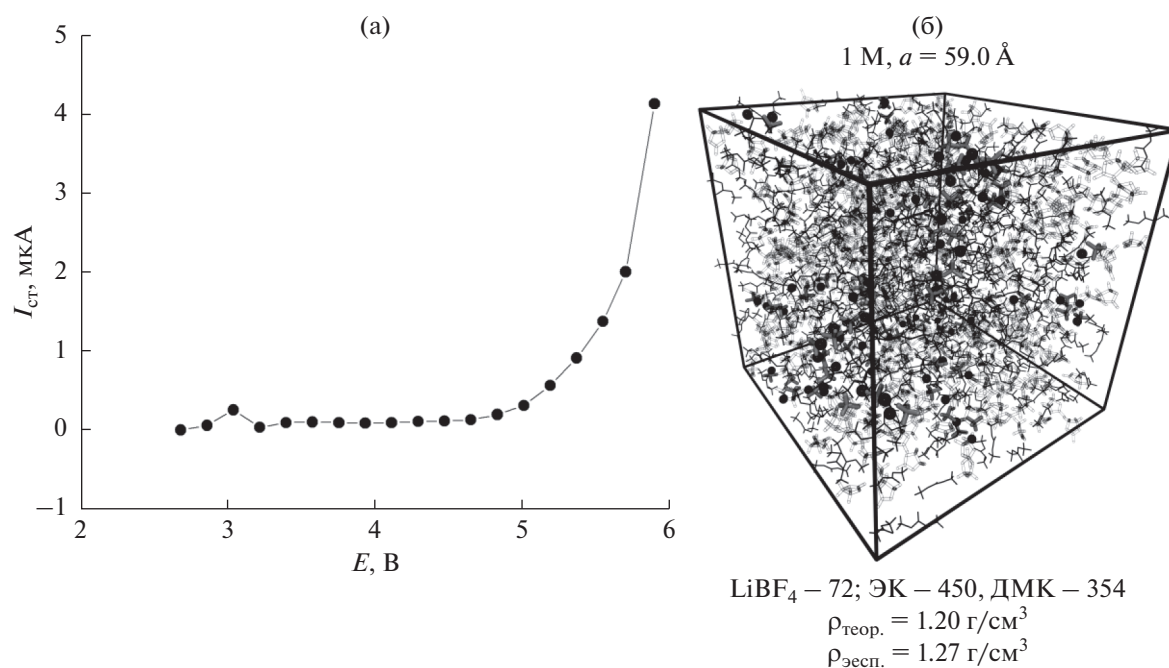


Рис. 1. Зависимость стационарного тока от приложенного потенциала для 1 М раствора LiBF_4 в ЭК/ДМК (1 : 1, об.) (а) и система того же состава (б) для молекулярно-динамической симуляции (количество частиц соответствует заявленной концентрации соли и объемному соотношению растворителей).

довательного присоединения молекулы растворителя к комплексам [46], исходя из второго следствия закона Гесса.

Адиабатический окислительный потенциал E_{abs}° для каждого сорта комплексов оценивали согласно циклу Борна–Габера [28, 54].

Аддитивное значение окислительного потенциала, характеризующего систему в целом, оценивалось с использованием статистики Максвелла–Больцмана по формуле ($E_{\text{additive}}^{\circ}$):

$$E_{\text{additive}}^{\circ} = \sum_i N_i \left(E_{\text{ads}_i}^{\circ} \right), \quad (1)$$

где N – распределение Максвелла–Больцмана по значениям инкрементальной энергии образования i -комплекса; E_{abs}° – адиабатический окислительный потенциал i -комплекса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциал окисления E_{ox}° раствора электролита состава 1 М LiBF_4 в смеси растворителей ЭК/ДМК измеряли в стандартных условиях (25°C, атмосферное давление). На рис. 1а представлена зависимость стационарного тока от приложенного потенциала E в диапазоне от 2.5 до 5.9 В. Потенциал окисления может быть определен электрохимически как потенциал, при кото-

ром I_{ss} достигает заданного порогового значения. В данном исследовании пороговый ток принимали равным 5 мкА, что соответствует увеличению величины I_{ss} по сравнению с плато в 50 раз (рис. 1а). В соответствии с этим критерием исследуемый раствор можно считать электрохимически устойчивым во всем интервале 2.5 до 5.9 В. Плотность исследуемого раствора электролита составила 1.27 г/см³.

В ходе проведения компьютерного эксперимента на всем протяжении молекулярно-динамической симуляции наблюдается постоянное значение плотности рассматриваемой системы. Расчетные данные разумно коррелируют с экспериментом (рис. 1б), что может свидетельствовать об адекватности модели.

Полученная на основании анализа результатов расчетов радиальная функция распределения частиц $g(R)$ имеет осциллирующий характер (рис. 2), где первый пик (максимум) отвечает первой координационной сфере, второй пик (максимум) отвечает второй координационной сфере, третий пик (максимум) – третьей и т.д. Статический структурный фактор $N(R)$ представляет собой интегральную характеристику (от функции радиального распределения $g(R)$), и тем самым он характеризует структурные особенности системы. Наиболее отчетливые локальные структурные особенности будут проявляться в значениях статического структурного фактора $N(R)$.

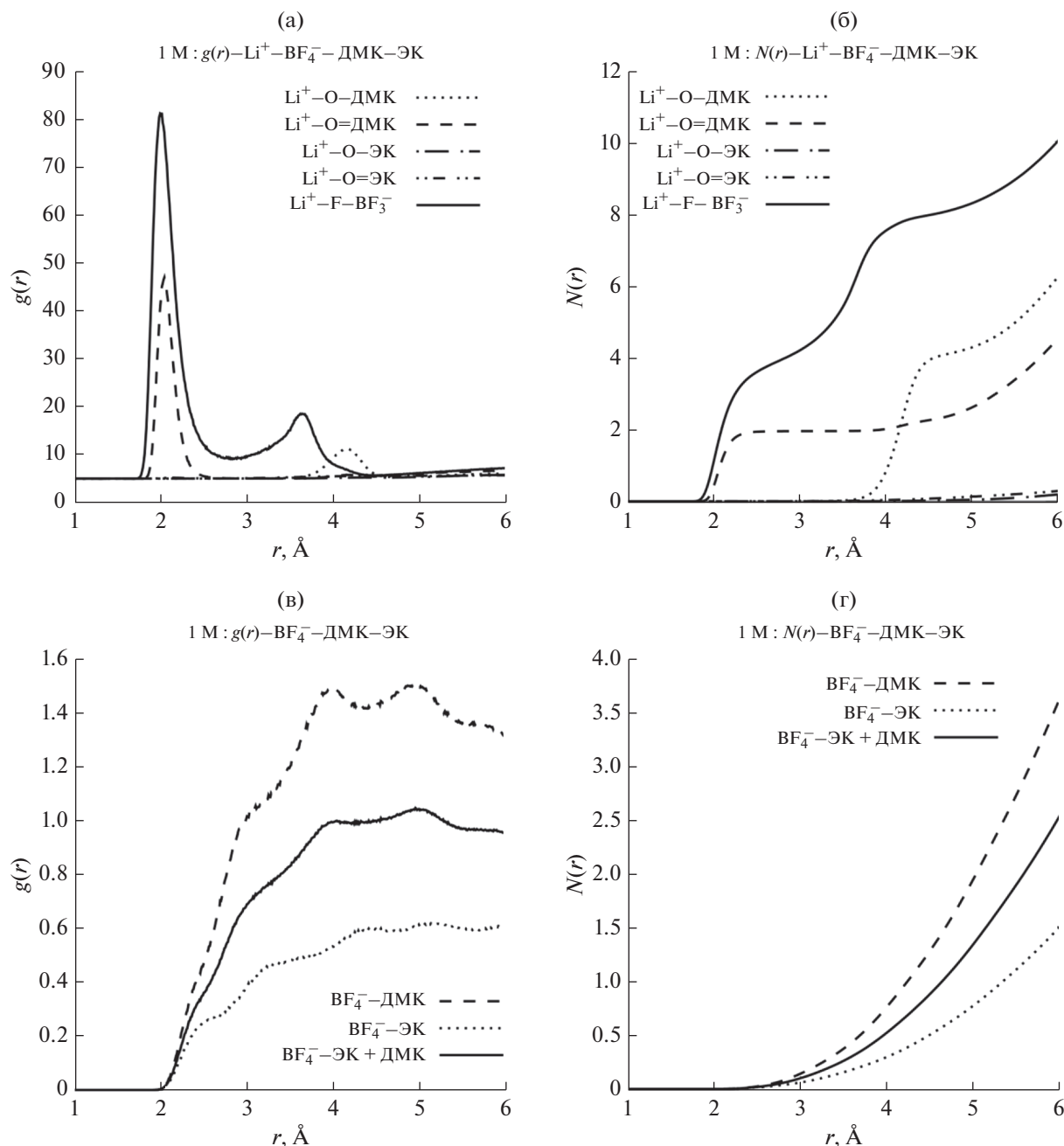


Рис. 2. Радиальная функция распределения частиц $g(R)$ и статистический структурный фактор $N(R)$ для системы, моделирующей 1 М раствора LiBF_4 в ЭК/ДМК (1 : 1, об.).

Из полученных результатов следует, что ближний порядок катиона лития реализуется в радиусе 2 Å. В течение всего времени симуляции катион лития чаще всего координируется рядом с атомами фтора аниона BF_4^- (об этом свидетельствует высота первого пика кривой $\text{Li}^+ - \text{F}-\text{B}-\text{F}_3^-$ на рис. 2а, и соответствующий статистический структурный фактор $N(R)$ на рис. 2б). Анализируя кривые на рис. 2, можно отметить, что в первую

сольватную оболочку катиона лития с большой долей вероятности будет входить молекула ДМК, координированная к Li^+ через атом кислорода карбонильной группы.

Анализ кривых на рис. 2в и 2г позволяет сделать вывод, что образование анионных сольватных комплексов маловероятно. Функция радиального распределения и статистический структурный фактор — это, прежде всего, статистические характеристики, которые накапливаются в тече-

ние всего времени симуляции. При этом в молекулярно-динамических расчетах учитывается образование любых комплексов, включая коротко живущие переходные формы, которые с точки зрения термодинамики могут быть просто нестабильными. Очевидно, что их вклад в электрохимическую устойчивость системы будет незначительным. Для того, чтобы ответить на вопрос, какие комплексы устойчивы, а какие — нет, и какие из них нужно принимать во внимание при оценке электрохимической стабильности электролитного раствора, в дополнение к результатам молекулярно-динамического моделирования следует использовать методы квантовой химии.

Растворы ионных солей в координирующих растворителях образуются в результате ион-молекулярных взаимодействий за счет сольватации ионных частиц молекулами растворителей. Набор образовавшихся комплексов и определяет электрохимическую устойчивость электролитного раствора. (В данной работе мы не рассматриваем поверхность положительного электрода и ее потенциальное влияние на эти процессы). Тогда устойчивость электролитного раствора к окислению может быть рассмотрена как некоторая аддитивная величина, которая складывается из устойчивости отдельных составляющих: изолированных молекул растворителя, их ассоциатов, анионных сольватных комплексов и несольватированных анионов, сольватированных и несольватированных ионных пар, а для концентрированных растворов — еще и ассоциатов более высокого порядка. Хотя в растворе литиевой соли обязательно присутствуют катионные сольватные комплексы (их образование — термодинамически выгодный процесс; такие частицы обнаружены во множестве экспериментальных и теоретических исследований, в том числе в нашей недавней работе [46]), в контексте данного исследования мы их не рассматриваем, так как положительно заряженные частицы очевидно не подвергаются электрохимическому окислению и, соответственно, не вносят вклад в окислительный потенциал электролитного раствора.

Как известно, молекулы многих диполярных растворителей склонны к самоассоциации и часто образуют димеры или более сложные комплексы [55], в которых возможно различное расположение молекул растворителя относительно друг друга. Возможные конфигурации молекул ЭК и ДМК, а также их димеров и гетеромолекулярных ассоциатов приведены на рис. 3.

Из рассчитанных для этих комплексов величин инкрементальной энергии образования Гиббса $\Delta_f G_{inc}^\circ$, приведенных в табл. 1, следует, что образование подобных комплексов маловероятно, так как значения $\Delta_f G_{inc}^\circ$ положительны. Оце-

ненные методами квантовой химии значения их потенциалов окисления E_{abs}° (табл. 1) попадают в интервал от 5.78 до 6.19 В. Это соответствует интервалу значений $E_{abs}^\circ = 5.58-9.70$ В (табл. 1), полученных для молекул растворителей и их ассоциатов с помощью различных квантово-химических методов и приведенных в научной литературе [28–31, 38, 57]. Подобный разброс рассчитанных значений E_{abs}° связан прежде всего с методами расчета и способом учета растворителя. Неучет объема растворителя, или другими словами, расчеты в приближении газовой фазы сильно завышают значения E_{abs}° по сравнению с E_{ox} [28, 30]. Наиболее близкими к экспериментальным данным (обычно 5.5–6.7 В [39, 40]) являются значения E_{abs}° [25], рассчитанные с помощью композитных методов, например G4MP2 [57]. Однако следует отметить, что подобные высокоточные расчеты требуют больших затрат вычислительных ресурсов и времени.

Как видно из табл. 1, образование сольватных комплексов аниона BF_4^- с молекулами ЭК и/или ДМК также маловероятно, так как, согласно расчетам, этот процесс носит эндотермический характер вне зависимости от того, какой из двух растворителей координируется рядом с анионом первым. При этом величина E_{abs}° для всех анионных сольватных комплексов достаточно высока и укладывается в интервал от 5.60 до 6.16 В. Высокое значение E_{abs}° характерно также и для несольватированного аниона BF_4^- . Все рассчитанные значения коррелируют с литературными данными для окислительного потенциала, рассмотрены анионные комплексы только с одной молекулой растворителя. Между тем анализ молекулярно-динамических симуляций указывает на возможность образования анионных сольватных комплексов с двумя и более молекулами растворителя (рис. 4). Безусловно, подобные комплексы — это нестабильные структуры с точки зрения термодинамики. Скорее всего, это короткоживущие переходные формы ионных частиц. Тем не менее, они также могут вносить свой вклад в устойчивость системы к окислительному разложению.

В отличие от ассоциатов молекул растворителей и анионных сольватных комплексов, образование сольватированных и несольватированных ионных пар всегда протекает с выигрышем свободной энергии — инкрементальные значения энергии Гиббса образования комплекса во всех рассмотренных случаях являются отрицательными (табл. 1). Согласно результатам молекулярно-динамических симуляций, включение молекулы ЭК в первую сольватную оболочку катиона лития в составе ионной пары маловероятно — Li^+ охот-

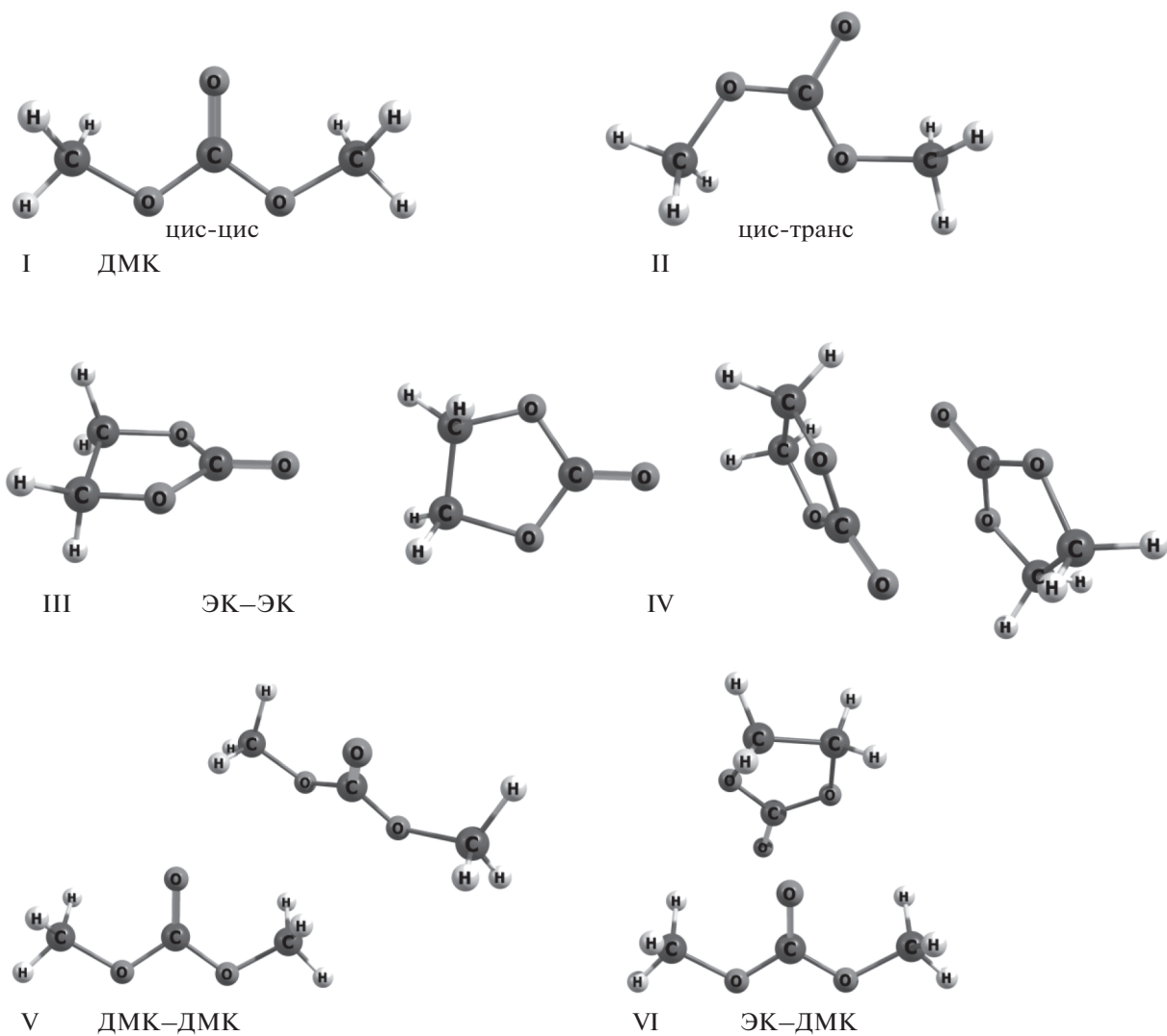


Рис. 3. Геометрические параметры ассоциатов растворителей.

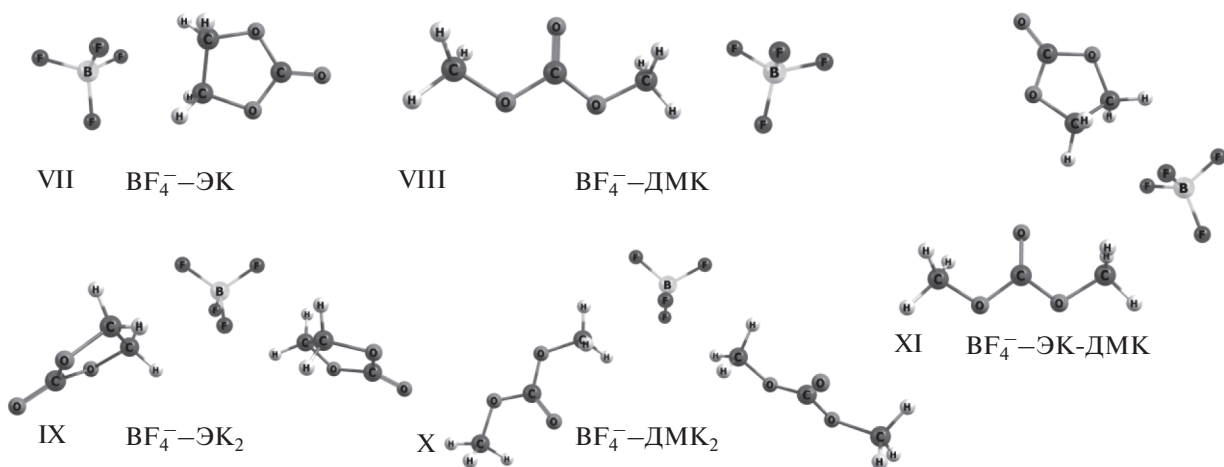


Рис. 4. Геометрические параметры анионных комплексов.

Таблица 1. Термодинамические и окислительные параметры молекул растворителей и различных комплексов, существующих в системе 1 М LiBF₄ в смеси ЭК/ДМК: $\Delta_f G_{\text{inc}}^\circ$ – инкрементальная (пошаговая) энергия образования Гиббса; N – распределение по энергии Максвелла–Больцмана; E_{abs}° – адиабатический окислительный потенциал, оцененный в данной работе (M052X/TZVP); $E_{\text{abs-calc}}^{\circ*}$ – адиабатический окислительный потенциал, опубликованный ранее, оценка которого проводилась на основании квантово-химических расчетов, и E_{ox}° – экспериментально измеренная величина потенциала окисления

Растворитель или комплекс	$\Delta_f G_{\text{inc}}^\circ$, эВ	N , %	E_{abs}° , В	$E_{\text{abs-calc}}^{\circ*}$, В	E_{ox}° , В
Молекулы растворителей, их димеры и гетеромолекулярные ассоциаты					
ЭК	–	–	7.13	5.58–8.50 [25–27, 38, 56]	5.5–6.7 [40–43]
ДМК I	–	–	7.42	5.62–7.60 [25, 26]	5.3–6.7 [39–42]
ДМК II	–	–	7.09	5.62–7.13 [25, 26]	–
(ЭК) ₂ III	0.33	5.9	6.19	5.94–6.00 [22]	–
(ЭК) ₂ IV	0.25	5.7	5.73	5.91–5.90 [25]	6.0–6.2 [39]
(ДМК) ₂ V	0.13	6.2	6.15	5.84–6.13 [25]	–
(ЭК) ₁ (ДМК) ₁ VI	0.16	6.1	6.04	5.95–7.70 [25]	–
Анионные сольватные комплексы					
Несольватированный анион BF ₄ [–]	–	–	8.54	8.00–8.57 [25]	–
BF ₄ [–] (ЭК) ₁ VII	0.24	6.3	6.16	6.07–6.39 [25, 27, 30]	–
BF ₄ [–] (ДМК) ₁ VIII	0.33	6.1	6.08	5.79–6.29 [25, 27]	–
BF ₄ [–] (ЭК) ₂ IX	0.24	6.3	5.65	6.30–6.46 [25]	–
BF ₄ [–] (ДМК) ₂ X	0.33	6.1	5.60	–	–
BF ₄ [–] (ЭК) ₁ (ДМК) ₁ XI	0.52	5.6	5.43	–	–
Ионные пары					
Несольватированная ионная пара	–	–	9.32	–	–
{Li ⁺ BF ₄ [–] }					
{Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₁ XII	–0.19	7.5	6.64	6.64–8.74 [25]	–
{Li ⁺ BF ₄ [–] }(ДМК) XIII	–0.26	7.7	6.69	–	–
{Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₂ XIV	–0.06	7.1	6.36	6.60–6.72 [25]	–
(по реакции {Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₁ + + ЭК ⇌ {Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₂)					
{Li ⁺ BF ₄ [–] }(ДМК) ₂ XV	–0.12	7.3	6.72	–	–
(по реакции {Li ⁺ BF ₄ [–] }(ДМК) ₁ + + ДМК ⇌ {Li ⁺ BF ₄ [–] }(ДМК) ₂)					
{Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₁ (ДМК) ₁ XVI	–0.18	7.4	6.80	–	–
(по реакции {Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₁ + + ДМК ⇌ {Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₁ (ДМК) ₁)					
{Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₁ (ДМК) ₁ XVI	–0.11	7.2	6.80	–	–
(по реакции {Li ⁺ BF ₄ [–] }(ДМК) ₁ + + ЭК ⇌ {Li ⁺ BF ₄ [–] }(ЭК) ₁ (ДМК) ₁)					
Вся система 1 М LiBF₄ в ЭК/ДМК (1 : 1)					
$E_{\text{additive}}^\circ$ (расчет) = 6.24 В			E_{ox}° (эксперимент) = 5.90 В		

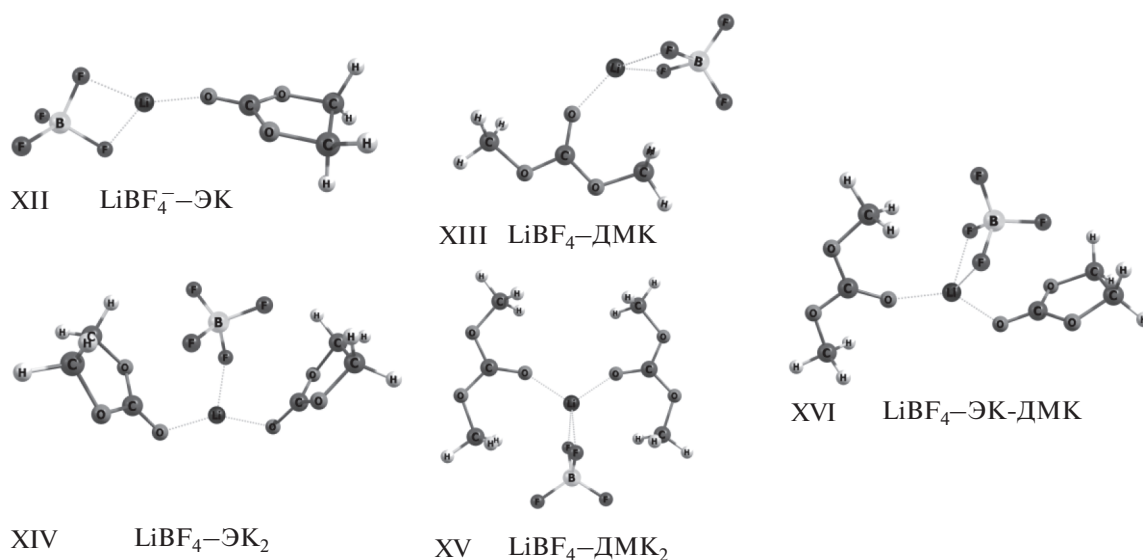


Рис. 5. Геометрические параметры сольватированных ионных пар.

нее контактирует с молекулами ДМК. Это заключение подтверждается и данными квантово-химических расчетов. Например, образование комплекса $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1$ по вероятной реакции $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\} + \text{ДМК} \rightleftharpoons \{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1$ на 36% выгоднее образования $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1$ по аналогичной реакции (табл. 1). Внедрение второй молекулы растворителя в первую сольватную оболочку в случае ДМК также более выгодный процесс, чем в случае ЭК. Образование сольватированной ионной пары со смешанной сольватной оболочкой $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1(\text{ДМК})_1$ может протекать по двум разным реакциям: $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1 + \text{ДМК} \rightleftharpoons \{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1(\text{ДМК})_1$ или $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1 + \text{ЭК} \rightleftharpoons \{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1(\text{ДМК})_1$. При этом координация молекулы ДМК комплексом $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1$ на 64% выгоднее, чем присоединение ЭК к комплексу $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1$.

Молекулы карбонатных растворителей довольно объемные, поэтому координационное число катиона лития в рассматриваемых комплексах близко к 4 (причем, две координационные позиции из четырех заняты атомами фтора) (рис. 5). Самое высокое значение адиабатического окислительного потенциала $E_{\text{abs}}^\circ = 9.32$ В было получено для несольватированной ионной пары $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}$ (табл. 1). Однако учитывая тот факт, что такая ионная пара достаточно легко диссоциирует на ионы или формирует свою сольватную обо-

лочку, ее вклад в аддитивное значение окислительного потенциала можно не рассматривать.

Исходя из термодинамических параметров каждого из возможных комплексов, с учетом их электрохимической стабильности мы оценили аддитивное значение окислительного потенциала всей исследуемой электрохимической системы 1 М LiBF_4 в смеси растворителей ЭК/ДМК как равное 6.24 В (табл. 1). Другими словами, при достижении значения потенциала в 6.24 В рассматриваемая система может подвергаться реакциям электрохимического окисления, при которых возможны различного рода перегруппировки в составляющих ее комплексах с перестройкой молекул растворителей или аниона BF_4^- . Например, при окислении анионных сольватных комплексов $\text{BF}_4^-(\text{ЭК})_1$ и $\text{BF}_4^-(\text{ДМК})_1$ наблюдается существенное изменение состава и геометрических параметров частиц с одновременным образованием свободной молекулы HF (рис. 6а и 6б). Похожая ситуация имеет место и для сольватированных ионных пар в комплексах изолированных ионных пар $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ДМК})_1$ (рис. 6в) и $\{\text{Li}^+\text{BF}_4^-\}(\text{ЭК})_1(\text{ДМК})_1$ (рис. 6г). Результаты, полученные в рамках данного теоретического исследования, хорошо согласуются с данными работ [28, 30], где также описывается возможность образования свободной молекулы HF.

Рассчитанное значение адиабатического потенциала окисления, равное 6.24 В (табл. 1), ожидается превышает экспериментально измеренную величину E_{ox}° , равную 5.90 В (рис. 1а); расхождение составляет всего 6%. Таким образом, резуль-

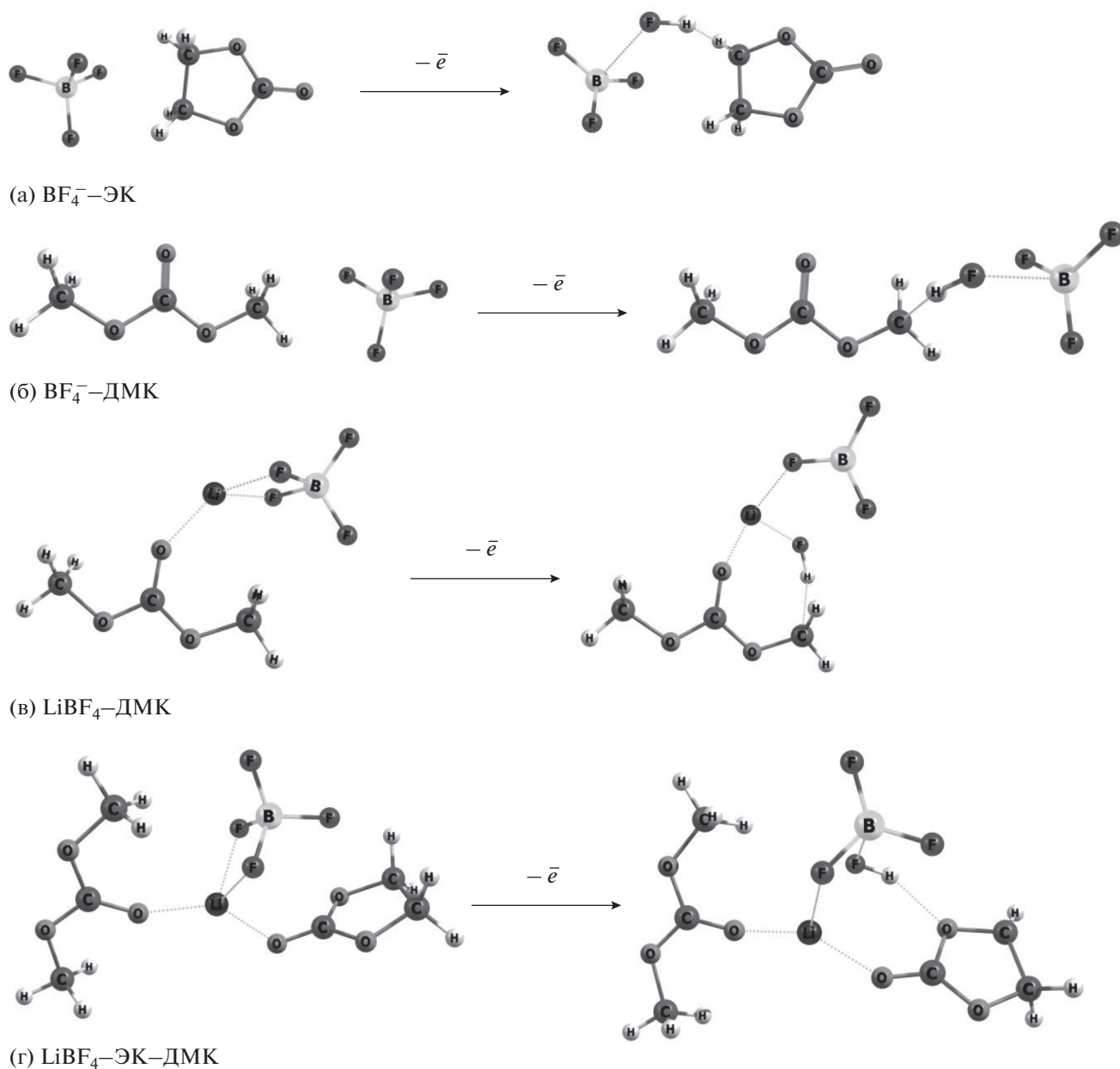


Рис. 6. Геометрические параметры анионных сольватных комплексов и сольватированных ионных пар, иллюстрирующие реакции электрохимического окисления с образованием свободной молекулы HF.

таты теоретического исследования хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Здесь необходимо принять во внимание, что E_{abs}° — максимально возможное (предельное) значение потенциала, при котором начинаются необратимые изменения в электролите, связанные с его окислительным разложением, что позволяет говорить о правильности выбранного нами алгоритма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы на примере раствора LiBF_4 в смеси растворителей ЭК/ДМК предло-

жен алгоритм теоретической оценки устойчивости электролита к окислительному разложению. Совокупность методов квантовой химии и молекулярной динамики позволяет описать строение образующихся в электролитном растворе комплексов. Оценка термодинамической и окислительной устойчивости комплексов позволяет оценить предельное значение потенциала, по достижению которого будет наблюдаться необратимое разрушение структур вследствие электрохимического окисления. Теоретические расчеты, приведенные в данной работе, коррелируют с результатами эксперимента. Используя описанный

в данной работе подход, можно прогнозировать величину потенциала окисления в зависимости от концентрации соли и соотношения растворителей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят лабораторию Центр био- и хемоинформатики Института биодизайна и моделирования сложных систем Первого МГМУ им. И.М. Сеченова за возможность проведения квантово-химических расчетов на вычислительном сервере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при грантовой поддержке РФФ 22-23-00846 “Прогнозирование устойчивости литий-проводящих электролитов”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fridman, K., Sharabi, R., Elazari, R., Gershinsky, G., Markevich, E., Salitra, G., Aurbach, D., Garsuch, A., and Lampert, J., A new advanced lithium-ion battery: Combination of high performance amorphous columnar silicon thin film anode, 5V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode and fluoroethylene carbonate-based electrolyte solution, *Electrochem. commun.*, 2013, vol. 33, p. 31.
- Hu, L., Amine, K., and Zhang, Z., Fluorinated electrolytes for 5-V Li-ion chemistry: Dramatic enhancement of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite cell performance by a lithium reservoir, *Electrochem. commun.*, 2014, vol. 44, p. 34.
- Fan, X. and Wang, C., High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: progress and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, vol. 50, no.18, p. 10486.
- Ling, J., Karuppiah, Ch., Krishnan, S.G., Reddy, M.V., Misnon, I.I., Ab Rahim, M.H., Yang, Ch.-Ch., and Jose, R., Phosphate Polyanion Materials as High-Voltage Lithium-Ion Battery Cathode: A Review, *Energy & Fuels.*, 2021, vol. 35, no. 13, p. 10428.
- Ji, X., Xia, Q., Xu, Y., Feng, H., Wang, P., and Tan, Q., A review on progress of lithium-rich manganese-based cathodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.*, 2021, vol. 487, p. 229362.
- Han, J., Kim, K., Lee, Y., and Choi, N.-S., Scavenging Materials to Stabilize LiPF_6 Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, no. 20, p. 1804822.
- Zhao, W., Ji, Y., Zhang, Zh., Lin, M., Wu, Z., Zheng, Xi, Li, Qi, and Yang, Y., Recent advances in the research of functional electrolyte additives for lithium-ion batteries, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2017, vol. 6, no. 1, p. 84.
- Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10, p. 4303.
- Xu, K., Electrolytes, and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, p. 11503.
- Borodin, O., Challenges with prediction of battery electrolyte electrochemical stability window and guiding the electrode–electrolyte stabilization, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, vol. 13, p. 86.
- Xu, K., Zhuang, G.V., Allen, J.L., Lee, U., Zhang, Sh.S., Ross, Ph.N., and Jow, T.R., Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarboxates as Components of Surface Films in Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 15, p. 7708.
- Nazri, M., *Liquid Electrolytes: Some Theoretical and Practical Aspects, Lithium Batteries*. Boston, MA: Springer US, 2009. p. 509–529.
- Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Высоковольтные материалы положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 563.
- Watanabe, Y., Kinoshita, Sh., Wada, S., Hoshino, K., Morimoto, H., and Tobishima, Sh., Electrochemical properties, and lithium-ion solvation behavior of sulfone–ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells, *J. Power Sources.*, 2008, vol. 179, no. 2, p. 770.
- Abouimrane, A., Belharouak, I., and Amine K., Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries, *Electrochem. commun.*, 2009, vol. 11, no. 5, p. 1073.
- Wang, X., Xue, W., Hu, K., Li, Y., Li, Y., and Huang, R., Adiponitrile as Lithium-Ion Battery Electrolyte Additive: A Positive and Peculiar Effect on High-Voltage Systems, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, no. 10, p. 5347.
- Li, S., Zhao, D., Wang, P., Cui, X., and Tang, F., Electrochemical effect, and mechanism of adiponitrile additive for high-voltage electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 668.
- Lu, Y., Xu, Sh., Shu, J., Aladat, W.I.A., and Archer, L.A., High voltage LIB cathodes enabled by salt-reinforced liquid electrolytes, *Electrochem. commun.*, 2015, vol. 51, p. 23.
- Xue, Z.-M., Zhao, B.-H., and Chen, C.-H., A new lithium salt with 3-fluoro-1,2-benzenediolato and lithium tetrafluoroborate for lithium battery electrolytes, *J. Power Sources.*, 2011, vol. 196, no. 15, p. 6478.
- Bushkova, O.V., Yaroslavtseva, T.V., and Dobrovolsky, Y.A., New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 7, p. 677.
- Xu, M., Liu, Y., Li, B., Li, W., Li, X., and Hu, Sh., Tris(pentafluorophenyl) phosphine: An electrolyte additive for high voltage Li-ion batteries, *Electrochem. commun.*, 2012, vol. 18, p. 123.
- Xing, L. and Borodin, O., Oxidation induced decomposition of ethylene carbonate from DFT calculations – Importance of explicitly treating surrounding solvent, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, no. 37, p. 12838.
- Xing, L., Vatamanu, J., Borodin, O., Smith, G.D., and Bedrov, D., Electrode/electrolyte interface in sulfo-

- lane-based electrolytes for Li ion batteries: A molecular dynamics simulation study, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, no. 45, p. 23871.
24. Narayanan, K.A., Oldiges, K., Winter, M., Heuer, A., Cekic-Laskovic, I., Holm, Ch., and Smiatek, J., Electrolyte solvents for high voltage lithium-ion batteries: Ion correlation and specific anion effects in adiponitrile, *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Soc. Chem.*, 2018, vol. 20, no. 40, p. 25701.
 25. Borodin, O., Behl, W., and Jow, T.R., Oxidative Stability and Initial Decomposition Reactions of Carbonate, Sulfone, and Alkyl Phosphate-Based Electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, no. 17, p. 8661.
 26. Zhang, X., Pugh, J.K., and Ross, P.N., Computation of Thermodynamic Oxidation Potentials of Organic Solvents Using Density Functional Theory, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, no. 5, p. E183.
 27. Borodin, O. and Jow, T.R., Quantum Chemistry Studies of the Oxidative Stability of Carbonate, Sulfone and Sulfonate-Based Electrolytes Doped with BF_4^- , PF_6^- Anions, *ECS Trans*, 2019, vol. 33, no. 28, p. 77.
 28. Han, Y.-K., Yoo, J., and Yim, T., Computational screening of phosphite derivatives as high-performance additives in high-voltage Li-ion batteries, *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, no. 32, p. 20049.
 29. Yu, Z., Wang, H., Kong, X., Huang, W., Tsao, Y., Mackanic, D.G., Wang, K., Wang, X., Huang, W., Choudhury, S., Zheng, Yu, Amanchukwu, Ch.V., Hung, S.T., Ma, Yu, Lomeli, E.G., Qin, J., Cui, Yi, and Bao, Zh., Molekular design for electrolyte solvents enabling energy-dense and long-cycling lithium metal batteries, *Nat. Energy*, 2020, vol. 5, no. 7, p. 526.
 30. Borodin, O., Olguin, M., Spear, C.E., Leiter, K.W., and Knap, J., Towards high throughput screening of electrochemical stability of battery electrolytes, *Nanotechnology*, 2015, vol. 26, no. 35, p. 354003.
 31. Zhang, J., Yang, J., Yang, L., Lu, H., Liu, H., and Zheng, B., Exploring the redox decomposition of ethylene carbonate-propylene carbonate in Li-ion batteries, *Mater. Adv.*, 2021, vol. 2, no. 5, p. 1747.
 32. Seo, D.M., Borodin, O., Balogh, D., O'Connell, M., Ly, Q., Han, S.-D., Passerini, St., and Henderson, W.A., Electrolyte Solvation, and Ionic Association III. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures—Transport Properties, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 8, p. A1061.
 33. Hou, T., Yang, G., Rajput, N.N., Self, J., Park, S.-W., Nanda, J., and Persson, K.A., The influence of FECon the solvation structure and reduction reaction of LiPF_6/EC electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation, *Nano Energy*, 2019, vol. 64, p. 103881.
 34. Cheeseman, J.R., Trucks, G.W., Keith, T.A., and Frisch, M.J., A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors, *J. Chem. Phys.* 1996, vol. 104, no. 14, p. 5497.
 35. Borodin, O., Behl, W., and Jow, T.R., Oxidative stability and initial decomposition reactions of carbonate, sulfone, and alkyl phosphate-based electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, no. 17, p. 8661.
 36. Delp, S.A., Borodin, O., Olguin, M., Eisner, C.G., Allen, J.L., Jow, T., and Richard, et al., Importance of Reduction and Oxidation Stability of High Voltage Electrolytes and Additives, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, p. 498.
 37. Tomasi, J., Mennucci, B., and Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chem. Rev.*, 2005, vol. 105, no. 8, p. 2999.
 38. Zhang, J., Yang, J., Yang, L., Lu, H., Liu, H., and Zheng, B., Exploring the redox decomposition of ethylene carbonate-propylene carbonate in Li-ion batteries, *Mater. Adv.*, 2021, vol. 2, no. 5, p. 1747.
 39. Abe, K., Hattori, T., Kawabe, K., Ushigoe, Y., and Yoshitake, H., Functional Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 8, p. A810.
 40. Abe, K., Miyoshi, K., Hattori, T., Ushigoe, Y., and Yoshitake, H., Functional electrolytes: Novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance, *J. Power Sources*, 2006, vol. 153, no. 2, p. 328.
 41. Xu, K., Ding, S.P., and Jow, T.R., Toward Reliable Values of Electrochemical Stability Limits for Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 11, p. 4172.
 42. Azcarate, I., Yin, W., Méthivier, Ch., Ribot, Fr., Laberty-Robert, Ch., and Grimaud, A., Assessing the Oxidation Behavior of EC:DMC Based Electrolyte on Non-Catalytically Active Surface, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, no. 8, p. 080530.
 43. Abe, K., Miyoshi, K., Hattori, T., Ushigoe, Y., and Yoshitake, H., Functional electrolytes: Synergetic effect of electrolyte additives for lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, no. 2, p. 449.
 44. Mahmood, N., Tang, T., and Hou, Y., Nanostructured Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Progress, Challenge and Perspective, *Adv. Energy Mater*, 2016, vol. 6, no. 17, p. 1600374.
 45. Smith, L. and Dunn, B., Opening the window for aqueous electrolytes, *Science*, 2015, vol. 350, no. 6263, p. 918.
 46. Anginov, E.A., Borisevich, S.S., Kayumov, R.R., Istomina, A.S., Evshchik, E.Yu., Reznitskikh, O.G., Yaroslavtseva, T.V., Melnikova, T.I., Dobrovolsky, Yu.A., and Bushkova, O.V., Lithiated Nafion plasticised by a mixture of ethylene carbonate and sulfolane, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 373, p. 137914.
 47. Shaw, D.E., *Schrödinger: Desmond Molecular Dynamics System: 2021–4*. N.Y.: Schrödinger, 2021.
 48. Lu, C., Wu, Ch., Ghoreishi, D., Chen, W., Wang, L., Damm, W., Ross, G.A., Dahlgren, M.K., Russell, E., Von Bargen, Ch.D., Abel, R., Friesner, R.A., and Harder, E.D., OPLS4: Improving Force Field Accuracy on Challenging Regimes of Chemical Space, *J. Chem. Theory Comput.*, 2021, vol. 17, no. 7, p. 4291.
 49. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., and Hratch D.J., *GAUSSIAN: Revision C.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
 50. Zhao, Y., Schultz, N.E., and Truhlar, D.G., Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Nonco-

- valent Interactions, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, vol. 2, no. 2, p. 364.
51. Schäfer, A., Huber, C., and Ahlrichs, R., Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 100, no. 8, p. 5829.
52. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 132, no. 15, p. 154104.
53. Marenich, A.V., Cramer, C.J., and 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. Phys. Chem. B.*, 2009, vol. 113, no. 18, p. 6378.
54. Morris, D.F.C. and Short, E.L., The Born-Fajans-Haber Correlation, *Nature*, 1969, vol. 224, no. 5223, p. 950.
55. Перельгин, И.С. *Инфракрасные спектры и сольватация ионов. В кн.: Ионная сольватация.* М.: Наука, 1987. С. 100–199.
56. Han, Y.-K., Lee, K., Yoo, J., and Huh, Y.-S., Virtual screening of borate derivatives as high-performance additives in lithium-ion batteries, *Theor. Chem. Acc.*, 2014, vol. 133, no. 10, p. 1562.
57. Curtiss, L.A., Redfern, P.C., and Raghavachari, K., Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 126, no. 8, p. 084108.