

锂离子电池充放电时电解液性能的 分子动力学模拟

刘 漫¹, 杨锦飞²

(1.北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488)

(2.南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 探究了锂离子在混合电解液中的微观结构, 本文利用分子动力学模拟的方法建立了多元混合电解液溶剂 EC-DMC-DEC (ethylene carbonate-dimethyl carbonate-diethyl carbonate) 模型, 计算分析了零电场以及加电场下电解液混合溶剂的性质. 计算结果表明: 无电场时, 电解液中没有接触离子对 (CIP-contact ion pairs) 和离子聚集体 (AGG-aggregates) 的存在; 而在 6V 电压下, 任何浓度的电解液均存在 CIP, 降低了锂盐的溶解度. 电场的存在使得电解液溶剂分子的偶极矩与电场方向相一致, 溶剂分子排列有序, 降低了溶剂的介电常数, 促使 CIP 和 AGG 的形成以及锂离子配位数的减少. 因此, 破坏电场下溶剂分子的有序性、增强溶剂的介电性质对于降低电解液中的离子缔合、改善电解液的性能是至关重要的, 这对于今后电解液配方的设计选择有着指导意义.

[关键词] 锂离子电池电解液, 电场, 介电常数, 配位数, 接触离子对

[中图分类号] O645.17 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2020)02-0043-06

Molecular Dynamics Investigation on Electrolyte Properties of Lithium Ion Battery During Charge and Discharge

Liu Man¹, Yang Jinfei²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China)

(2.School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The model of multi-component mixed electrolyte solvent EC-DMC-DEC (ethylene carbonate-dimethyl carbonate-diethyl carbonate) was established by molecular dynamics simulation for investigating the micro-structure of Li^+ in the mixed electrolyte. The properties of mixed solvent under zero electric field and electric field were calculated and analyzed. The calculation results show that there is no contact ion pair (CIP) and ion aggregate (AGG) in the electrolyte under 0V electric field. However, CIP exists in electrolyte with different concentration of LiPF_6 under 6V electric field, which reduces the solubility of lithium salt. The existence of the electric field makes the dipole moment of the solvent molecule of the electrolyte coincide with the direction of the electric field. The solvent molecules are arranged in order, which lowers the dielectric constant of the solvent, promotes the formation of CIP and AGG and the reduction of the coordination number of lithium ions. Therefore, destroying the order of the solvent molecules under electric field and enhancing the dielectric properties of the solvent are crucial for reducing the ion association and improving the performance of the electrolyte, which serves as a theoretical reference for optimizing LIBs electrolyte properties.

Key words: lithium ion batteries electrolyte, electric field, dielectric constant, coordination number, ion pair

锂离子电池作为社会生产生活中能源供给的有力手段, 广泛运用于电动汽车、便携式电子产品、航空航天、军事领域等, 对于锂离子电池的开发运用具有重要的意义. 拥有锂离子电池“血液”之称的电解液是锂离子电池最不可或缺的构成部分, 对电解液的深入研究有利于优化锂离子电池的使用性能. 锂离子电池电解液主要由溶剂、锂盐以及多功能添加剂组成. 其中, 溶剂能够使得锂离子溶剂化从而溶解锂盐; 锂

盐对锂离子电池电荷的传输起到至关重要的作用;添加剂能够显著地优化电池的使用性能,使得锂离子电池能够适应不同场合的运用^[1].

目前,锂离子电池使用的溶剂主要分为质子溶剂以及非质子溶剂. 研究者们将非质子溶剂作为锂离子电池溶剂的选择目标来满足溶解足够锂盐的要求,因此,含有极性基团如羰基($C=O$)、腈基($C\equiv N$)、磺酰基($S=O$)和醚键($-O-$)的有机溶剂成为目前锂离子电池广泛使用的溶剂. 环状碳酸酯 EC 介电常数高,有很好的锂盐溶解能力,但是粘度大、熔点高,影响了其在锂离子电池的运用. 至今,没有任何一种单一溶剂能够满足锂离子电池的使用要求,烷基类碳酸酯的混合使用是目前电解液配方的主流. Tarascon 等首次在锂离子电池中使用了线性碳酸酯-碳酸二甲酯(DMC)作为环状碳酸酯 EC 的助溶剂^[2]. 线性碳酸酯与环状碳酸酯的不同之处在于它们具有沸点低,粘度低以及介电常数低的特性,可以以任意比例与 EC 溶剂形成均匀混合物. 混合电解质溶剂中粘度较低的线性碳酸酯溶剂 DMC 的存在,使得电池电解液具有较宽的温度使用范围,以及较高的离子传导率;除此以外,环状碳酸酯 EC 能够提高阳极稳定性以及锂盐的溶解能力. 所以,这种基于环状碳酸酯与线性碳酸酯混合的电解质溶剂配方为锂离子电池的大规模运用奠定了基础,并迅速被研究人员和制造商采用.

近期,研究者利用多样的实验手段与理论方法探究锂离子在电解液中的存在形态与扩散情况、SEI 膜的形成机理与结构、锂离子在电极之间的传输方式等. 理论研究者认识到从分子水平上对锂离子电池一系列微观结构性质进行研究的重要性,尤其是锂离子与溶剂之间的相互作用. 这是由于锂离子与溶剂之间的相互作用决定了锂离子的配位形态,从而影响了电极界面的化学结构以及锂离子迁移的动态性质. 近期研究表明:阳离子溶剂化结构、阴离子与阳离子形成离子对的情况对于锂离子在电极间传输性能的影响至关重要. 多篇文献报道锂离子的配位数为 4~6,并且锂离子的配位数与锂离子电池的锂盐浓度、介电常数、锂盐溶解情况有关. 此外,锂离子电池添加剂能够显著提高锂离子电池的可逆容量、电极/电解液相容性、循环性能、倍率性能和安全性能等,添加剂对于锂离子微观结构的改变同样是目前理论研究的焦点. 由于碳酸酯类溶剂的电化学稳定窗口能够满足目前常见电极材料的使用电压,所以在未来电解液的探索中,对于碳酸酯类电解液微观结构的理论研究具有重要意义^[3].

但是,目前对于混合溶剂的基本性质,比如介电性质、电解液溶解锂盐的性能等仍然处于研究阶段;锂离子溶解于电解液后的配位构型也是争论的焦点;电压的存在是否会对电解液的基本性质带来变化亟待解答. 并且通过实验手段难以高效经济地从分子水平上对锂离子电池的微观结构等性质进行探究. 基于以上背景,本文利用分子动力学与量子力学相结合的方法对不同锂盐浓度混合溶剂 EC-DMC-DEC 的介电性质、锂离子溶剂化微观结构、电池充放电时电场下溶剂性质的变化等进行了探究,对于优化电解液的设计具有指导意义.

1 计算方法

首先,利用 LAMMPS^[4] (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 软件中的 COMPASS 力场^[5] 优化 EC、DMC、DEC 以及 $LiPF_6$ 分子的构型,使其能量最小化,如图 1 所示. 其次,根据 smart^[6] 的实验,构建体积比为 1:1:1 情况时的 EC-DMC-DEC 三元溶剂盒子. 这时,盒子中包含 190 个溶剂分子以及 1、3、6、24 和 33 个 $LiPF_6$,分别对应 0.06、0.20、0.70、1.50 和 2.00 mol/L 的浓度. 体系构建完毕后,利用 COMPASS 力场进行分子动力学模拟. 首先采用 NPT 系综运行 2 ns,使体系的能量最小化,接下来采用 NVT 系综运行 10 ns,并且利用该轨迹对三元溶剂的相关性质进行采样分析. 在模拟的过程中时间步长设置为 1 fs

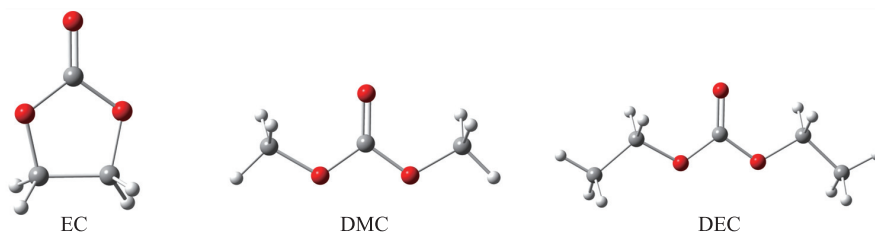


图1 分子力场优化 EC、DMC、DEC 溶剂分子的构型示意图

Fig. 1 Schemes of solvation molecular (EC, DMC, DEC)

(10 s~15 s),三维上均采用周期性边界条件,模拟的温度、压力采用了 Nose 恒温法^[7]以及 Andersen 的恒压法^[8],其耦合时间为 0.1 ps.

在锂离子电池的研究中,介电常数是表示溶剂特性的基本性质之一,并且能够显著地影响锂离子的溶剂化、迁移率和导电等性质.因此,有机溶剂介电常数的预测对于锂离子电池的开发与应用有着重要的意义.

根据 MDEC 模型^[9],无电场时介电常数(ε_{MD})计算公式为:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{\text{MD}}. \quad (1)$$

根据 Neumann^[10-11]的偶极矩公式可以得到:

$$\varepsilon_{\text{MD}} = 1 + \frac{4\pi}{3Vk_{\text{B}}T} \langle M_{\text{MD}}^2 \rangle. \quad (2)$$

$\langle M_{\text{MD}}^2 \rangle$ 是分子动力学模拟得出的总偶极矩均方波动, V, k_{B}, T 分别是体积、玻尔兹曼常数和温度.

高频介电常数(ε_{∞})的计算公式为:

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{4\pi N\alpha'}{1 - 4\pi/3 * N\alpha'}. \quad (3)$$

$$\alpha' = \alpha/4\pi\varepsilon_0. \quad (4)$$

混合溶剂的高频介电常数由 Lorentz-Lorenz 公式推出:

$$\frac{\varepsilon_{\infty,12}-1}{\varepsilon_{\infty,12}+2} = \Phi_1 \left(\frac{\varepsilon_{\infty,1}-1}{\varepsilon_{\infty,1}+2} \right) + \Phi_2 \left(\frac{\varepsilon_{\infty,2}-1}{\varepsilon_{\infty,2}+2} \right). \quad (5)$$

N, ε_0 分别是液相的数密度和真空介电常数, α' 和 α 分别是极化体积和分子极化率,由密度泛函理论 B3LYP/6-31++G(d,p) 计算得出, Φ_n 代表了某溶剂的体积分数^[12].

在 Onsager^[9]的工作基础上,Booth^[13-14]推导出以下函数公式来模拟溶剂在电场下的介电常数:

$$\varepsilon_r = n^2 + \frac{3}{\beta E} [\varepsilon(0) - n^2] L(\tilde{\beta} E). \quad (6)$$

E 是电场的大小, $\varepsilon(0)$ 是零场下的介电常数, n 是折射指数($n^2 = \varepsilon_{\infty}$).

$$\tilde{\beta} = \frac{5\mu_e}{2k_{\text{B}}T} (n^2 + 2). \quad (7)$$

这里, μ_e 是用分子动力学计算的混合溶剂平均偶极矩, T 是绝对温度, k_{B} 是玻尔兹曼常数.

$$L(x) = \coth(x) - 1/x. \quad (8)$$

径向分布函数(radial distribution function, RDF)是表征粒子局部微观结构的一种函数形式.

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho}. \quad (9)$$

根据粒子的 RDF 我们能够求出目标粒子的配位数,也就距离目标粒子距离为 r 时的粒子数目,其公式为:

$$N = 4\pi\rho \int_0^r r^2 g(r) dr. \quad (10)$$

当 r 取 RDF 的第一个谷值时, N 即为锂离子第一配位层的粒子数,对于理解锂离子的微观构型有重要的意义.

2 结果与讨论

2.1 介电常数

锂离子电池溶剂的介电常数决定了有机溶剂溶解锂盐的能力,混合溶剂介电常数的确定对于了解锂离子电池电解液的性能具有重要意义.

通过分子动力学长时间的模拟计算,得到了溶剂分子的平均偶极矩(μ),如图 2 所示. 6 V 电场存在时混合溶液的平均偶极矩为 2.48 D,明显大于无电场时的偶极矩 0.25 D,电场的存在大大增加了溶剂分子的偶极矩.这是由于电场的存在使得溶剂分子在 x 轴方向的偶极矩增大从而增加了分子的偶极矩.我们对比了有电场和无电场时溶剂分子的排列方式,明显看到电场的存在使得溶剂分子的排列更加有序,分子偶

极的方向与电场方向相一致。

电场存在时 EC-DMC-DEC 混合溶剂的介电常数为 2.5,明显小于无电场存在时的 17.5,这与已报道的结果相一致^[15]。电场的存在大大降低了溶剂的介电常数,影响了锂盐的溶解。

2.2 零电场下锂盐溶解情况分析

电解液中盐的溶解情况决定了在电极之间自由移动离子的数量,通过观察锂离子与 PF_6^- 离子中 P 元素之间的径向分布函数(RDF),可以判断出锂盐在溶液中的溶解情况。在 3.15 Å 附近没有观察到峰的存在(3.15 Å 是 LiPF_6 盐中 Li^+ 和 PF_6^- 之间离子键的长度),这表明即使是锂盐浓度在高达 2.0 mol/L 的情况下三元混合溶剂 EC-DMC-DEC 仍然可以很好地溶解锂盐,没有接触离子(CIP)对以及离子聚集体(AGG)的现象存在,充分证明了三元混合溶剂在溶解锂盐方面的优良性质。这与纯 EC 电解液中的 LiPF_6 的溶解情况完全不同^[16],表明在三元混合溶剂中线性碳酸酯 DMC 以及 DEC 对增加盐的溶解度起着重要的作用。相反,在距离锂离子 6~9 Å 时却出现强度弱且较宽的峰,并且随着锂盐浓度的增加,峰的强度稍有增加,表明三元溶剂中溶解的锂盐以各种溶剂分割离子对的形式存在。再次证明其对锂盐优良的溶解性。

2.3 电场下锂盐溶解情况分析

为了研究锂离子电池运行时电场的存在对锂盐溶解性质的影响,在盒子的 X 方向上设置了大小为 0.2 V/Å (总电压为 6 V)的电场,反映电解质溶液中锂离子与阴离子 P 元素之间的 RDF 如图 3 所示。

值得注意的是,电场存在时, $g(r)\text{Li}\cdots\text{P}$ 具有相当高的值,并且随着锂盐浓度的增加, $g(r)\text{Li}\cdots\text{P}$ 值迅速减小,由 800 降到 40,这表明在电场情况下,锂盐阴阳离子之间的相互作用受锂盐浓度影响较大。并且在研究浓度最高的 2.0 mol/L 时, $g(r)\text{Li}\cdots\text{P}$ 强度最小,这表明高浓度盐溶液有利于减少接触离子对之间的相互作用。3.15 Å 附近峰的存在,证明了电场存在时,电解液中接触离子对(CIP)的形成,这是由于电场力作用下溶剂分子的有序性排列,使得羰基氧难以与锂离子产生相互作用而配位,从而降低了锂盐溶解度。介电常数的降低也同样量化了电场的存在对溶剂溶解锂盐能力的影响。

值得注意的是,随着盐浓度的增加,锂离子周围的 PF_6^- 数量逐渐增加,如图 4 所示。证实了锂离子诱导的多阴离子簇(AGG)的形成,例如 $[\text{Li}(\text{PF}_6)_2]$,这与无电场时的情况明显不同。阴离子之间与阳离子之间的 RDF 同样说明了离子聚集体(AGG)的存在。在电场存在的情况下,没有观察到溶剂分割离子对(SSIP)的存在,相反,即使在最低盐浓度 0.06 mol/L 的情况下,阴阳离子以 1:1 比例配对的接触离子对以及离子聚集体(AGG)显著增多。

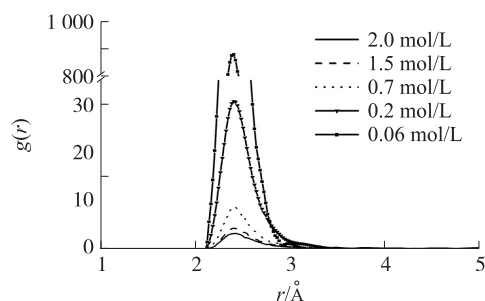


图 3 电场下不同锂盐浓度电解液中的 $\text{Li}^+\cdots\text{P}(\text{PF}_6^-)$ 径向分布函数示意图

Fig. 3 Radial distribution functions of the $\text{Li}^+\cdots\text{P}(\text{PF}_6^-)$ in the EC-DMC-DEC systems with different concentrations of LiPF_6 under electric field

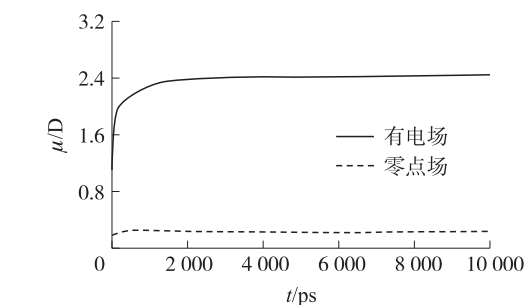


图 2 溶剂分子平均偶极矩随时间的变化图
Fig. 2 Plots of average molecular dipole moment μ versus time

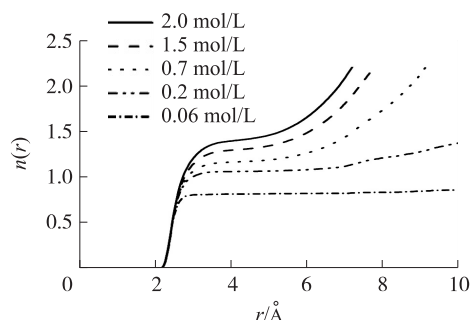


图 4 电场下不同锂盐浓度电解液中锂离子周围阴离子数量示意图

Fig. 4 The number of of PF_6^- coordinated with Li^+ in the EC-DMC-DEC with different concentrations of LiPF_6 under electric field

2.4 电场的存在对锂离子配位数的影响

通过对锂离子与溶剂分子羰基氧($\text{Li}^+ \cdots \text{O}(\text{C}=\text{O})$)之间的 RDF 曲线的积分计算,可以得出锂离子的平均配位数,如图 5 所示。

在本文研究的三元体系中,当锂盐浓度低于 1.5 mol/L 时,锂离子第一溶剂化层由 5~6 个有机碳酸酯分子组成,但在浓度达到 2.0 mol/L 时,锂离子的配位数约为 5。随着浓度的增大,锂离子溶剂化层中的碳酸酯分子数量逐渐减少,文献报道锂离子电池中锂盐浓度也是影响锂离子配位数的重要因素之一。并且用密度泛函理论(DFT)在 M06-2X/6-31+G(d,p)水平上优化了种类最多的 4 种构型,优化了占比最大的两种锂离子配位构型 $\text{Li}^+-(\text{EC})_6$ 和 $\text{Li}^+-(\text{EC})_5\text{DMC}$,如图 6 所示,锂离子与碳酸酯分子羰基氧的距离与之前 DFT 报道的结果一致^[17]。证明了分子动力学计算的正确性。

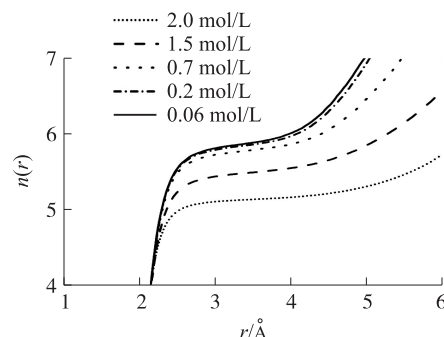


图 5 零电场下不同锂盐浓度锂离子的配位数

Fig. 5 The coordination number of Li^+ with different concentrations of LiPF_6

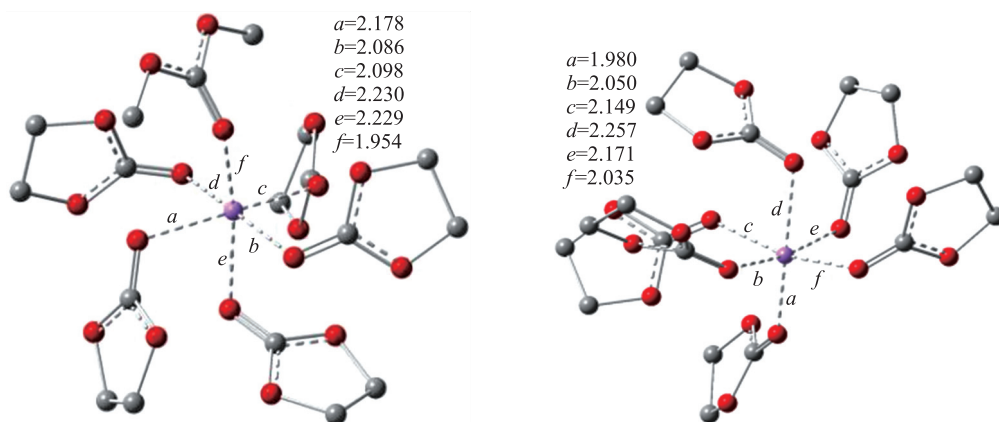


图 6 密度泛函理论构型优化示意图

Fig. 6 The optimized configuration of $\text{Li}^+-(\text{EC})_6$ and $\text{Li}^+-(\text{EC})_5\text{DMC}$ from DFT

值得注意的是,尽管目前的研究普遍报道在电解质溶液中锂离子的配位数是 4~6,但是锂离子配位数的确定值仍然充满争论^[16,18]。实验上通过利用核磁共振的方法确定锂离子溶剂化层中可以容纳的最大溶剂分子数量是 6,这是由于离子-偶极相互作用以及溶剂分子之间较弱的相互作用的存在^[19]。二维红外光谱揭示了在锂盐浓度为 1.0 mol/L 时,锂离子的配位层由 5 个环状碳酸酯组成,在该三元体系的计算中,不同的锂盐浓度情况下,锂离子第一溶剂化层均由 5~6 个有机碳酸酯组成,与上述实验结果相匹配^[20]。并且本文再次证明锂盐浓度是影响锂离子第一溶剂化层组成的重要因素。

本研究中同样计算了电场存在情况下锂离子的平均配位数,锂离子第一配位层中有机碳酸酯的数量约为 3.5~2.5,不同于无电场时的 5~6。电场力的存在使得电解液溶剂分子偶极与电场方向一致,削弱了与锂离子配位的能力,从而减小了锂离子配位层中的碳酸酯分子数量。所以,在今后对于锂离子微观构型的研究中,无电场时溶剂的相关性质不能递推出锂离子电池运行时的相关性质。

3 结论

(1) 电场存在时 EC-DMC-DEC 混合溶剂的介电常数为 2.5,小于无电场存在时的 17.5。电场的存在大大降低了溶剂的介电常数,影响了锂盐的溶解性。

(2) 无电场时,电解液中没有接触离子对(CIP)和离子聚集体(AGG)的存在;而在 6 V 下,任何浓度的电解液均观察到 CIP 的存在。

(3) 电场存在时锂离子的配位数为 3.5~2.5,小于无电场时锂离子配位数 5~6。电场的存在会对锂离子配位数产生影响。

致谢:衷心感谢本人导师张汝波教授在论文的选题、结果分析方面给予的宝贵指导,留学生同学 Peter J Chintali 在英文润色上给予的帮助以及匿名审稿人在完善论文上提出的意见。

[参考文献]

- [1] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chemical reviews, 2004, 104(10): 4303–4418.
- [2] TARASCON J M, GUYOMARD D. New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells[J]. Solid state ionics, 1994, 69(3–4): 293–305.
- [3] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. Chemical reviews, 2014, 114(23): 11503–11618.
- [4] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of computational physics, 1995, 117(1): 1–19.
- [5] BUNTE S W, SUN H. Molecular modeling of energetic materials: the parameterization and validation of nitrate esters in the compass force field[J]. Journal of physical chemistry B, 2000, 104(11): 2477–2489.
- [6] SMART M C, RATNAKUMAR B V, RYAN-MOWREY V S, et al. Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes[J]. Journal of power sources, 2003, 119(6): 359–367.
- [7] HOOVER W G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions[J]. Physical review A, 1985, 31(3): 1695–1697.
- [8] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. Journal of chemical physics, 1980, 72(4): 2384–2393.
- [9] LEE S, PARK S S. Thermodynamic and dynamic properties in binary mixtures of propylene carbonate with dimethyl carbonate and ethylene carbonate[J]. Journal of molecular liquids, 2012, 175(22): 97–102.
- [10] NEUMANN M. Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems[J]. Molecular physics, 1983, 50(4): 841–858.
- [11] NEUMANN M, STEINHAUSER O. On the calculation of the frequency-dependent dielectric constant in computer simulations[J]. Molecular physics, 1983, 52(1): 97–113.
- [12] PARK S S, LEE S, BAE J Y, et al. Refractive indices of liquid-forming organic compounds by density functional theory[J]. Chemical physics letters, 2011, 511(4): 466–470.
- [13] BOOTH F. The dielectric constant of water and the saturation effect[J]. Journal of chemical physics, 1951, 19(4): 391–394.
- [14] ONSAGER L. Electric moments of molecules in liquids[J]. Journal of the American chemical society, 1936, 58(8): 1486–1493.
- [15] DANIELS I N, WANG Z, LAIRD B B. Dielectric properties of organic solvents in an electric field[J]. The journal of physical chemistry C, 2016, 121(2): 1025–1031.
- [16] RAVIKUMAR B, MYNAM M, RAI B. Effect of salt concentration on properties of lithium ion battery electrolytes: a molecular dynamics study[J]. The journal of physical chemistry C, 2018, 122(15): 8173–8181.
- [17] CUI W, LANSAC Y, LEE H, et al. Lithium ion solvation by ethylene carbonates in lithium-ion battery electrolytes, revisited by density functional theory with the hybrid solvation model and free energy correction in solution[J]. Physical chemistry chemical physics, 2016, 18(34): 23607–23612.
- [18] BURBA C M, FRECH R. Spectroscopic measurements of ionic association in solutions of LiPF_6 [J]. Journal of physical chemistry B, 2005, 109(31): 15161–15164.
- [19] BOGLE X, VAZQUEZ R, GREENBAUM S, et al. Understanding Li^+ -solvent interaction in nonaqueous carbonate electrolytes with ^{17}O NMR[J]. Journal of physical chemistry letters, 2013, 4(10): 1664–1668.
- [20] LIANG C, KWAK K, CHO M. Revealing the solvation structure and dynamics of carbonate electrolytes in lithium-ion batteries by two-dimensional infrared spectrum modeling[J]. Journal of physical chemistry letters, 2017, 8(23): 5779–5784.

[责任编辑:顾晓天]