

Перспективы вычислительного скрининга устойчивых к реакциям на аноде растворителей для литий-ионных аккумуляторов

М. А. Орехов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: mo2411@mail.ru

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.

Аннотация. Показано, что растворители, менее подверженные паразитным реакциям на аноде при протекании тока, в среднем имеют более низкую диэлектрическую проницаемость. Как следствие, в них хуже растворяются соли и чаще образуются катион-анионные пары, мешающие работе литий-ионных аккумуляторов. Это объясняет возникновение таких пар в экспериментальных работах с новыми электрохимически устойчивыми растворителями. С другой стороны, показано, что число электрохимически устойчивых молекул в химическом пространстве достаточно велико. Из 400 рассмотренных молекул из базы PubChem 40% являются электрохимически устойчивыми. Таким образом, поиск электрохимически устойчивых растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью является актуальной задачей. <https://doi.org/10.33849/2023403>

1. ВВЕДЕНИЕ

Окислительно-восстановительные свойства растворов электролитов играют важную роль в ряде физико-химических процессов [1–4]. Одним из их важнейших приложений является разработка металл-ионных аккумуляторов нового поколения [1, 5, 6]. В таких аккумуляторах может происходить образование пассивационного слоя на поверхности электродов. Данный пассивационный слой состоит из продуктов распада молекул растворителя и электролита под действием напряжения на электроде. Он является одним из ключевых факторов старения аккумулятора и падения его емкости. Кроме того, паразитные реакции мешают использованию высокеемких литиевых и кремниевых электродов [2, 3].

Вычислительный скрининг растворителей может позволить решить существенные проблемы, связанные с литий-ионными аккумуляторами [7–11]. В рамках такого скрининга можно подобрать растворители и электролиты, которые будут меньше подвержены паразитным электрохимическим реакциям. Важное значение имеет устойчивость как по отношению к реакции восстановления, так и к реакции окисления. Имеющиеся первопринципные модели позволяют оценивать электрохимическую устойчивость растворов электролитов [12]. Кроме того, молекулярно-динамическое моделирование позволяет оценить другие важные характеристики раствора, такие как диэлектрическая проницаемость жидкости и вязкость. Такой подход может быть особенно точным при использовании потенциалов межатомного взаимодействия на основе машинного обучения.

Направление вычислительного скрининга растворов электролитов активно развивается [1, 7, 8, 10, 11, 13–18]. Выполняются как теоретические работы, направленные на улучшение точности оценки свойств растворов, так и теоретико-экспериментальные работы, которые совмещают моделирование для поиска новых молекул и эксперимент для проверки их пригодности в метал-ионных аккумуляторах. Однако полученные растворители часто не обеспечивают высокой растворимости солей лития.

В данной работе мы рассматриваем реакцию восстановления раствора электролита на аноде. Электрохимически устойчивыми мы считаем растворители, слабо

подверженные реакции восстановления на аноде в отсутствие пассивационного слоя. Мы демонстрируем, что большинство электрохимически устойчивых растворителей имеют малую диэлектрическую проницаемость и, соответственно, плохо растворяют соли лития. Поэтому они не нашли применение в современных литий-ионных аккумуляторах. Мы также демонстрируем, что множество молекул, доступное для исследований, существенно больше уже охваченного в экспериментах, что показывает актуальность вычислительного и экспериментального скрининга данного пространства в поиске растворителей, которые являются электрохимически устойчивыми и обеспечивают высокую растворимость солей лития.

В разделе 1 приведен метод расчета, использованный в данной работе. В разделе 2 приведены результаты расчетов электрохимической устойчивости молекул. Данные расчеты приведены для молекул с известной диэлектрической проницаемостью в разделе 3.1. В разделе 3.2 обсуждается влияние диэлектрической проницаемости на растворимость и взаимосвязь результатов с имеющимися экспериментами по пассивации электродов. В разделе 3.3 проведены расчеты для 400 молекул из базы PubChem [19].

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Проведены вычисления с использованием метода constrained DFT (cDFT — метод теории функционала электронной плотности с ограничением [20]) на основе подхода, предложенного в [12]. Для расчетов использовался программный пакет NWChem [21]. Использовался обменно-корреляционный функционал m05-2x [22] и базис 6-31+G* [21]. Рассматривалась пара ион лития – молекула растворителя. К данной паре добавлялся электрон. Заряд на ионе лития фиксируется величиной +1 e. Энергия реакции восстановления вычисляется как

$$\Delta E = E_{\text{Li-mol}}(q = 1) - E(q_{\text{Li}} = +1, q_{\text{mol}} = -1), \quad (1)$$

где $E_{\text{Li-mol}}(q = 1)$ — это энергия Li^{1+} -молекулярной пары и $E(q_{\text{Li}} = +1, q_{\text{mol}} = -1)$ — это энергия $\text{Li}^{+1}\text{-mol}^{-1}$ системы с зарядами, фиксированными с использованием cDFT. Все энергии получались после минимизации

ции энергии системы. Такое определение энергии системы позволило описать, насколько энергетически выгодно или невыгодно присоединение электрона к ион-молекулярной паре.

Начальная геометрия ион-молекулярных пар задавалась с использованием следующего подхода. Геометрия молекулы и частичные заряды на ее атомах определялись с использованием программного пакета LigParGen [23]. В данном программном пакете частичные заряды определяются методом 1.14*CM1A [23]. Далее определялся атом молекулы с наиболее отрицательным зарядом. Определялись ближайшие соседи этого атома. Строился вектор по направлению от ближайших соседей к данному атому. По направлению этого вектора и на расстоянии 2 Å от данного атома помещался атом лития. Полученная конфигурация использовалась в DFT-расчетах. Дистанция в 2 Å соответствует характерному расстоянию между молекулой растворителя и ионом лития в растворе.

Значения $\Delta E < 0$ соответствуют электрохимически устойчивым молекулам. Такие молекулы не присоединяют электрон и они не подвержены паразитным электрохимическим реакциям. Значение $\Delta E > 0$ соответствует электрохимически неустойчивым молекулам. Такие молекулы присоединяют электрон, что запускает паразитные реакции при протекании тока через раствор. Более детальное объяснение и обоснование метода расчета приведено в [12]. Там же приведено сравнение с экспериментами по электрохимической устойчивости молекул.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

3.1. Жидкости с известной диэлектрической проницаемостью

Для набора молекул, у которых известны экспериментальные значения диэлектрической проницаемости, были проведены расчеты электрохимической устойчивости молекул. Результаты расчетов приведены на рисунке 1. Точки с положительным значением энергии подвержены паразитной реакции. Точки с отрицательным значением энергии реакции (ниже зеленой линии) устойчивы к электрохимической реакции по данным cDFT-расчета.

Виден существенный разброс точек по энергии реакции и диэлектрической проницаемости, что позволяет оценить характер распределения устойчивость/растворимость. Видно, что плотность точек в области высоких значений диэлектрической проницаемости больше для электрохимически неустойчивых молекул (выше линии). С другой стороны, имеется достаточно мало молекул, которые электрохимически устойчивы и находятся в области высокой диэлектрической проницаемости.

Для более детального анализа распределение числа электрохимически устойчивых и неустойчивых молекул по диэлектрической проницаемости построены гистограммы. Результаты представлены на рисунке 2. Видно, что число электрохимически неустойчивых молекул больше числа электрохимически устойчивых при всех значениях диэлектрической проницаемости. Однако, разница между ними особенно велика именно при высокой диэлектрической проницаемости. Таким образом, большинство молекул с высокой диэлектрической

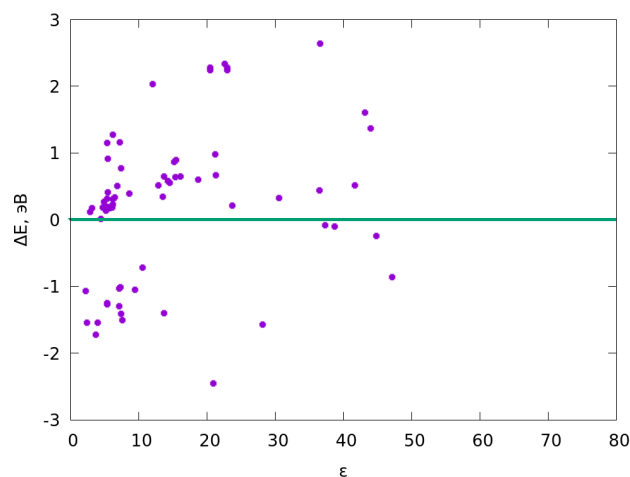


Рисунок 1. Значения энергии реакции присоединения электрона к ион-молекулярной паре ΔE и диэлектрической проницаемости жидкости ϵ для 74 молекул с экспериментально известной диэлектрической проницаемостью. Молекулы с $\Delta E < 0$ электрохимически устойчивы и не подвержены паразитным реакциям на электроде, молекулы с $\Delta E > 0$ электрохимически неустойчивы.

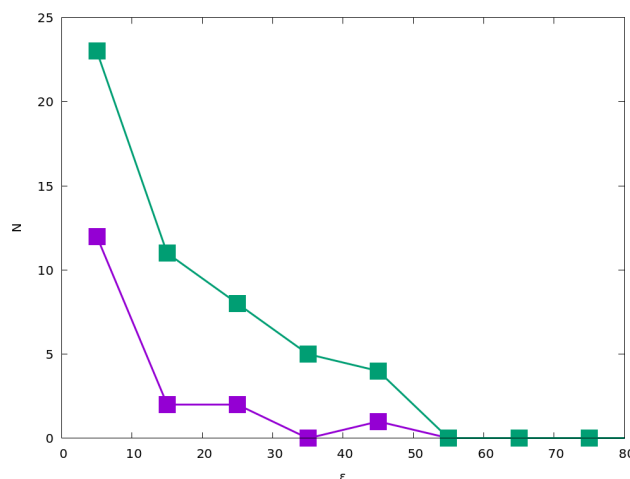


Рисунок 2. Фиолетовые точки — распределение числа электрохимически устойчивых ($\Delta E < 0$) молекул от диэлектрической проницаемости. Зеленые точки — распределение числа электрохимически неустойчивых ($\Delta E > 0$) молекул от диэлектрической проницаемости.

проницаемостью электрохимически неустойчиво. С другой стороны, вероятность обнаружения устойчивой молекулы с низкой диэлектрической проницаемостью существенно выше вероятности обнаружения устойчивой молекулы с высокой диэлектрической проницаемостью.

Фундаментальные причины существующей (слабой) корреляции между диэлектрической проницаемостью и электрохимической устойчивостью могут быть достаточно сложными. Одним из возможных объяснений может быть меньшая электрохимическая устойчивость молекул с высокой степенью поляризации. Более полярная молекула имеет атомы с большим отрицательным и большим положительным зарядом. Дополнительному электрону более энергетически выгодно локали-

зоваться рядом с атомом с положительным зарядом. Такая локализация дополнительного электрона на атоме с положительным зарядом наблюдается, например, в этиленкарбонате [24]. При этом этиленкарбонат является электрохимически неустойчивым (согласно используемому определению). То есть, он активно взаимодействует с электродом с образованием пассивационного слоя. С другой стороны, тетрагидрофуран слабо подвержен реакции восстановления. Тетригидрофуран является слабо полярным растворителем с низкой диэлектрической проницаемостью.

3.2. Значимость диэлектрической проницаемости

В данном подразделе кратко поясним значимость диэлектрической проницаемости для растворов электролитов.

Растворимость соли может быть приближенно оценена, исходя из энергии сольватации (ΔE_{solv}), посчитанной по формуле Борна [25]

$$\Delta E_{solv} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (2)$$

где e — заряд электрона, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, r — радиус иона лития, ϵ — диэлектрическая проницаемость рассматриваемого растворителя. Как видно, согласно данной формуле, энергия сольватации, а значит и растворимость, увеличиваются при росте диэлектрической проницаемости жидкости.

Данная модель является достаточно грубым приближением для взаимодействия иона с растворителем. Однако, она может быть применена в комбинации с DFT-расчетами энергии сольватации в приближении диэлектрического континуума для молекул вне первого слоя сольватной оболочки.

С точки зрения формулы Борна и кластер-континуальных расчетов более высокая диэлектрическая проницаемость соответствует большей энергии сольватации ионов, а значит процесс растворения соли более энергетически выгоден.

В недавних работах [3, 5] с электрохимически устойчивыми растворителями наблюдается активное образование катион-анионных пар даже при низкой концентрации соли. Это может говорить о низкой растворимости соли по сравнению с электрохимически неустойчивыми растворителями.

3.3. Молекулы из базы PubChem

Проведены расчеты электрохимической устойчивости для 400 молекул, случайным образом выбранных из базы PubChem. Распределение молекул по энергии реакции восстановления показано на рисунке 3. Молекулы с положительной энергией подвержены редокс-реакции, молекулы с отрицательной энергией являются электрохимически устойчивыми.

Из распределения на рисунке 3 видно, что около 40% из рассмотренных молекул являются электрохимически устойчивыми ($\Delta E < 0$). Таким образом, имеется большой потенциал для поиска молекул, которые не подвержены паразитным реакциям и при этом могут обеспечить хорошую растворимость соли.

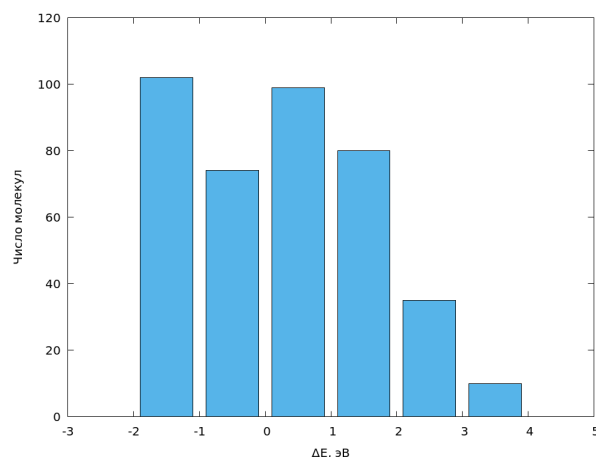


Рисунок 3. Распределение значений энергии реакции присоединения электрона к ион-молекулярной паре ΔE для 400 молекул из базы PubChem. Молекулы с $\Delta E < 0$ электрохимически устойчивы и не подвержены паразитным реакциям на электроде, молекулы с $\Delta E > 0$ электрохимически неустойчивы.

4. ВЫВОДЫ

Проведены расчеты электрохимической устойчивости для 74 растворителей с известной диэлектрической проницаемостью. Показано, что большинство электрохимически устойчивых молекул имеет низкую диэлектрическую проницаемость (рисунок 2). Этим объясняется низкая растворимость солей и образование катион-анионных пар в таких растворителях, что наблюдалось в экспериментальных работах.

При этом общее количество электрохимически устойчивых молекул в химическом пространстве достаточно велико. Для демонстрации этого проведены расчеты для 400 случайно выбранных молекул из базы PubChem. Показано, что около 40% молекул из рассмотренной выборки являются электрохимически устойчивыми.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00). Расчеты были проведены и использованием ресурсов Суперкомпьютерного центра ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang A, Kadam S, Li H, Shi S and Qi Y 2018 *npj Computational Materials* **4** 15
2. Yu Z *et al* 2020 *Nature Energy* **5** 526–533
3. Paul-Orecchio A G, Weeks J A, Dolocan A and Mullins C B 2022 *ACS Applied Energy Materials* **5** 9437–9446
4. Chekushkin P M, Merenkov I S, Smirnov V S, Kislenco S A and Nikitina V A 2021 *Electrochimica Acta* **372** 137843
5. Hou S, Ji X, Gaskell K, Wang P F, Wang L, Xu J, Sun R, Borodin O and Wang C 2021 *Science* **374** 172–178
6. Meng Y S, Srinivasan V and Xu K 2022 *Science* **378**
7. Doan H A, Agarwal G, Qian H, Counihan M J, Rodríguez-López J, Moore J S and Assary R S 2020 *Chemistry of Materials* **32** 6338–6346
8. Cheng L, Assary R S, Qu X, Jain A, Ong S P, Rajput N N, Persson K and Curtiss L A 2015 *Journal of Physical*

- Chemistry Letters* **6** 283–291
9. Qu X, Jain A, Rajput N N, Cheng L, Zhang Y, Ong S P, Brafman M, Maginn E, Curtiss L A and Persson K A 2015 *Computational Materials Science* **103** 56–67
 10. Korth M 2014 *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** 7919–7926
 11. Borodin O, Olguin M, Spear C E, Leiter K W and Knap J 2015 *Nanotechnology* **26** 354003
 12. Orekhov M A 2023 *J. Comput. Chem.* <https://doi.org/10.1002/jcc.27229>
 13. Wang D, He T, Wang A, Guo K, Avdeev M, Ouyang C, Chen L and Shi S 2023 *Advanced Functional Materials* **33** 2212342
 14. Agarwal G, Doan H and Assary R S 2020 *Journal of The Electrochemical Society* **167** 100545
 15. Rulev A A, Frolov A, Doronin S, Bezuglov I, Itkis D M and Yashina L V 2020 *Physical Chemistry Chemical Physics* **22** 16184–16192
 16. Xu J *et al* 2023 *Nature* **614** 694
 17. Delp S A, Borodin O, Olguin M, Eisner C G, Allen J L and Jow T R 2016 *Electrochimica Acta* **209** 498–510
 18. Leung K 2013 *Chemical Physics Letters* **568-569** 1–8
 19. Kim S, Chen J, Cheng T, Gindulyte A, He J, He S, Li Q, Shoemaker B A, Thiessen P A, Yu B, Zaslavsky L, Zhang J and Bolton E E 2023 *Nucleic Acids Research* **51** D1373–D1380
 20. Wu Q and Van Voorhis T 2005 *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* **72** 7–10
 21. Valiev M, Bylaska E J, Govind N, Kowalski K, Straatsma T P, Van Dam H J, Wang D, Nieplocha J, Apra E, Windus T L and De Jong W A 2010 *Computer Physics Communications* **181** 1477–1489
 22. Zhao Y, Schultz N E and Truhlar D G 2006 *Journal of Chemical Theory and Computation* **2** 364–382
 23. Dodda L S, De Vaca I C, Tirado-Rives J and Jorgensen W L 2017 *Nucleic Acids Research* **45** W331–W336
 24. Wang Y, Nakamura S, Ue M and Balbuena P B 2001 *Journal of the American Chemical Society* **123** 11708–11718
 25. Atkin P and Paula J 2006 *Physical chemistry* (Oxford University Press)