

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

胺对锂电池电解液中小分子的稳定作用

张忠 许旋* 左晓希 李伟善*

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510631)

摘要: 用密度泛函理论(DFT)方法在 PBE0/6-31+G(*d, p*)水平上对乙胺、乙二胺分别与电解液中的小分子 H₂O、HF 分子间的相互作用进行理论计算, 并在 PBE/TZP 水平上利用能量分解分析(EDA)方法对胺与 HF、H₂O 结合的 II-1、II-2、III-1 和 III-2 模型进行计算分析. 结果表明, 胺类物质都能与 HF、H₂O 形成 N⋯H—F(O)、F(O)⋯H—N 或 F(O)⋯H—C 的稳定氢键. 但 HF 与胺类物质形成的氢键比 H₂O 与胺形成的氢键强, 故胺类物质在电解液中优先稳定 HF. 乙二胺与 HF、H₂O 结合的稳定性比乙胺强. 乙胺、乙二胺与 HF(H₂O)形成的最稳定构型均由 F(O)—H⋯N 和 F(O)⋯H—C 氢键结合形成.

关键词: 胺; 分子间相互作用; PBE0; NBO; EDA

中图分类号: O641, O646

Stabilizing Effect of Amine on Small Molecules in Electrolyte of Lithium Batteries

ZHANG Zhong XU Xuan* ZUO Xiao-Xi LI Wei-Shan*

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510631, P. R. China)

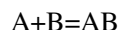
Abstract: Intermolecular interactions between ethylamine or ethylenediamine and H₂O or HF were studied theoretically using density functional theory (DFT) at the PBE0/6-31+G(*d, p*) level. Natural bond orbital (NBO) analyses were employed to elucidate the hydrogen bond characteristics in these complexes. Energy decomposition analysis (EDA) method was applied to complexes of II-1, II-2, III-1, and III-2 at the PBE/TZP level. From this study, four important conclusions were drawn as follows: (1) Both HF and H₂O can be stabilized by amines through N⋯H—F(O), F(O)⋯H—N or F(O)⋯H—C hydrogen bonds; (2) Amines have the priority to stabilize HF, because the high electronegativities of fluorine atom results in the intense N—H⋯F hydrogen bonds; (3) Stability of the ethylenediamine-associated complexes is higher than that of ethylamine-associated complexes; (4) The most stable complexes, formed by amines with HF or H₂O, include F(O)—H⋯N and F(O)⋯H—C hydrogen bonds.

Key Words: Amine; Intermolecular interaction; PBE0; NBO; EDA

锂离子电池的电解液中存在少量的小分子 HF 和 H₂O, 不仅导致电解质 LiPF₆ 的分解, 而且会破坏固体电解质界面(SEI)膜^[1-3]. SEI 膜对锂离子电池的容量、循环稳定性和安全性起着非常重要的作用^[4,5]. 胺类化合物对小分子有很好的稳定作用, 目前对胺类化合物稳定 HF 和 H₂O 的作用机理尚不清楚^[1,3,6], 其中实验研究主要有以下两种观点: 一些学者认为, 胺类物质与水分子形成氢键(HB)从而起稳定剂作

用^[1]; 而 Aurbach 则认为胺类物质与 HF 形成稳定的氢键结构, 从而发挥稳定剂作用^[3]. 对此尚未见有关理论研究的报道.

A、B 两分子通过氢键结合成 AB 时, 理论上通常用氢键结合能 ΔE ^[7,8] 描述氢键的稳定性:



$$\Delta E = \Delta E_{\text{def}} + \Delta E_{\text{int}} \quad (1)$$

ΔE 越负, 表示结合越稳定. 式(1)中 ΔE_{def} 是指 A、B 两

Received: September 21, 2006; Revised: November 29, 2006; Published on Web: March 12, 2007.

*Corresponding authors. Email: xuxuan@scnu.edu.cn, liwsh@scnu.edu.cn; Tel: +8620-39310252, +8620-39310256.

国家自然科学基金(20373016), 广东省攻关项目(2004A11001001), 广州市攻关项目(200423-D0091)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

分子相互作用前后结构变化引起的能量差,称为畸变能; ΔE_{int} 是相互作用能.可分别由式(2)、(3)计算得到.其中, E_A 、 E_B 是发生畸变后(形成缔合物后)A、B的能量; E_A^{iso} 、 E_B^{iso} 是畸变前A、B的能量.

$$\Delta E_{\text{def}}=(E_A-E_A^{\text{iso}})+(E_B-E_B^{\text{iso}}) \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{int}}=E_{\text{AB}}-(E_A+E_B) \quad (3)$$

E_{AB} 是缔合物AB的能量,若A、B两分子的畸变能很小,或者对于畸变能相近的体系的比较,可用相互作用能 ΔE_{int} 描述A、B两分子结合的稳定性.但对于相互作用较弱的体系,必须应用基组重叠误差BSSE校正^[9]较准确地计算相互作用能.

$$\Delta E_{\text{int}}^{\text{cp}}=E_{\text{AB}}-E_{\text{A(B)}}-E_{\text{B(A)}} \quad (4)$$

其中, $\Delta E_{\text{int}}^{\text{cp}}$ 为校正后的相互作用能, $E_{\text{A(B)}}$ 是缔合物中B分子所有原子设为傀原子时A分子的能量, $E_{\text{B(A)}}$ 是缔合物中A分子所有原子设为傀原子时B分子的能量.根据能量分解分析方法(EDA),相互作用能 ΔE_{int} 可进一步分解为两分子片之间的Pauli排斥能 ΔE_{Pauli} 、静电作用能 ΔE_{elstat} 和轨道作用能 ΔE_{orb} ^[10,11]:

$$\Delta E_{\text{int}}=\Delta E_{\text{elstat}}+\Delta E_{\text{Pauli}}+\Delta E_{\text{orb}} \quad (5)$$

本文用量子化学方法研究乙胺、乙二胺分别与 H_2O 和HF结合的稳定性,并利用NBO(natural bond orbital)方法分析氢键的形成的实质,分析讨论乙胺、乙二胺在锂离子电解液中对小分子的稳定机理,为开发新型稳定剂提供理论参考.

1 计算方法

选用密度泛函理论PBE0方法进行量子化学计算.PBE0作为一种新的泛函具备广泛的应用性,在计算分子间相互作用方面已有不少报道^[12-14].本文在PBE0/6-31+G(d,p)水平上优化乙胺、乙二胺、 H_2O 、HF自由分子的构型.

设计乙胺、乙二胺分别与 H_2O 、HF结合的各种

可能模型共20种,在同等水平下优化得到7个能量极小点的体系,经频率分析无虚频.对7种稳定缔合结构计算其畸变能,用counterpoise方法修正BSSE计算其相互作用能和结合能.

以上所有计算工作用Gaussian03软件计算完成.另外,对部分稳定缔合物用ADF2005软件^[15]在PBE/TZP水平上对相互作用能进行分解.

2 计算结果与讨论

2.1 几何构型

HF、 H_2O 、乙胺($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$)和乙二胺(CH_2NH_2)₂优化的分子构型如图1所示.乙胺、乙二胺与HF、 H_2O 结合的7个能量极小点的缔合物结构如图2所示,乙胺与HF、 H_2O 形成两种稳定的七元环结构I-1、I-2.乙二胺与HF形成两种稳定七元环结构II-1、II-2;与 H_2O 形成两种七元环稳定结构III-1、III-2和一种非环状结构III-3.

判断氢键形成的原则是,氢键 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{Z}$ 中键长 $R_{\text{H}\cdots\text{Y}}$ 小于范德华半径之和;键角 $A_{\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}}$ 在 $90^\circ-180^\circ$ 之间^[16].Zeegers等^[17]曾依据电子给体和电子受体得失电子能力将氢键划分为强氢键和弱氢键,强氢键指X和Y均为电负性强的原子如N、O、F;弱氢键指X和Y中至少有一个不是电负性强的原子,如C等.从表1中缔合物优化的几何参数可见:缔合物的 $\text{F}-\text{H}\cdots\text{N}$ 中H与N的距离为0.1550-0.1582 nm,缔合物的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 中H与N的距离为0.1842-0.1867 nm; $\text{F}-\text{H}\cdots\text{N}$ 键角为 $174.6^\circ-177.2^\circ$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 键角为 $165.4^\circ-167.7^\circ$.另外,F、O与 NH_2 上的H的距离分别为0.2100 nm和0.2122 nm,与C-H的H的距离分别为0.2864-0.2880 nm和0.2632-0.2703 nm; $\text{F}\cdots\text{H}-\text{N}$ 键角为 175.6° , $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 键角为 $166.0^\circ-174.1^\circ$, $\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$ 键角为

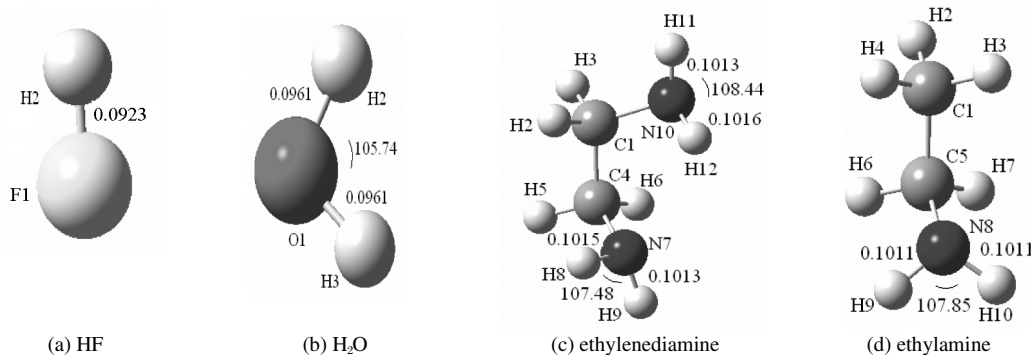
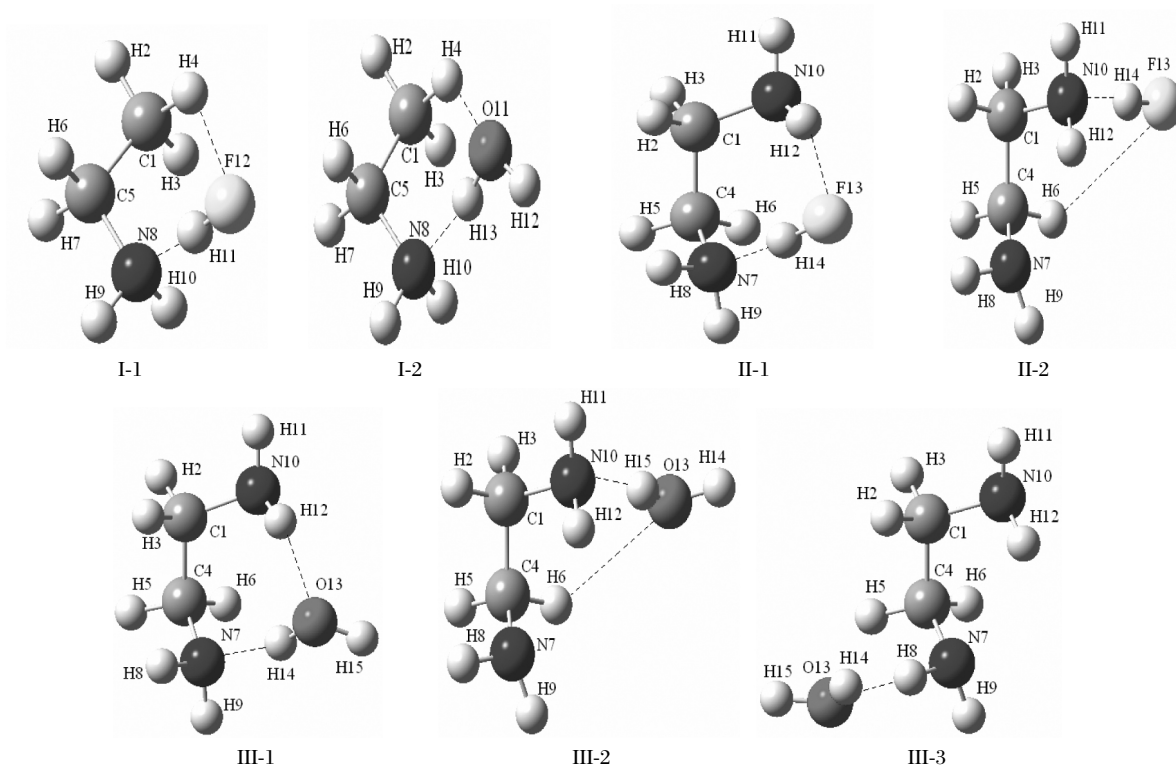


图1 HF、 H_2O 和胺分子结构

Fig.1 Structures of HF, H_2O , and amine molecules

图 2 乙胺、乙二胺与 HF 或 H₂O 形成的缔合物的结构Fig.2 Structures of complexes of ethylamine or ethylenediamine combined with H₂O or HF

119.9°–121.0°, O···H—C 键角为 127.9°–129.8°。上述氢键的 $R_{H\dots Y}$ 键长均小于 H、Y 原子的范德华半径之和^[18,19]。说明乙胺、乙二胺既可与 HF、H₂O 形成 F—H···N、O—H···N、F···H—N、O···H—N 等强氢键,又可形成 F···H—C、O···H—C 等弱氢键。乙胺与 HF、H₂O 结合的缔合物 I-1 和 I-2 均形成了一强一弱的双氢键。乙二胺与 HF 结合的 II-1 具有两个强氢键,而 II-2 则形成了一强一弱的双氢键。其中 II-1 的 H12···F13 键长 0.2100 nm 短于 II-2 的 H6···F13 键长 0.2864 nm,而两种构型中形成氢键的 H、F 原子的电荷却很接近,说明 II-1 中氢键的静电吸引作用应比 II-2 的强。乙二胺与 H₂O 形成的三个缔合物中:III-1 具有两个强氢键,III-2 具有一强一弱的双

氢键,而 III-3 只有一个强氢键。其中 III-1 的 O13···H12 键长 0.2122 nm 比 III-2 的 O13···H6 的 0.2632 nm 短,而两种构型中形成氢键的原子的电荷密度却很接近,表明 III-1 中的氢键的静电吸引作用比 III-2 强。

2.2 稳定剂与 HF、H₂O 结合的稳定性

按式(3)计算胺与 HF、H₂O 结合的相互作用能 ΔE_{int} ,这种传统的相互作用能可描述强相互作用体系。但对于本文的氢键弱相互作用,应采用 BSSE 校正较准确地计算相互作用能 $\Delta E_{\text{int}}^{\text{BSSE}}$ 。由表 2 可见,BSSE 校正值 E_{cp} 在 -2.704 – -4.552 kJ·mol⁻¹ 之间,但 $\Delta E_{\text{int}}^{\text{BSSE}}$ 与 ΔE_{int} 反映的缔合物相互作用能的大小规律一致。

表 1 分子间氢键的几何参数和原子的 NBO 电荷

Table 1 Bond length (R/nm), bond angles (A/(°)) of intermolecular hydrogen bonds and NBO charge (q)

No.	Hydrogen bond 1				Hydrogen bond 2			
	R	A	-q ₁	q ₂	R	A	-q ₁	q ₂
I-1	0.1582(N8H11)	177.2(N8H11F12)	0.965(N8)	0.564(H11)	0.2880(F12H4)	119.9(F12H4C1)	0.662(F12)	0.272(H4)
I-2	0.1867(N8H13)	167.7(N8H13O11)	0.965(N8)	0.509(H13)	0.2703(H4O11)	127.9(C1H4O11)	1.044(O11)	0.274(H4)
II-1	0.1550(N7H14)	175.6(N7H14F13)	0.956(N7)	0.561(H14)	0.2100(H12F13)	152.6(N10H12F13)	0.661(F13)	0.426(H12)
II-2	0.1558(N10H14)	174.6(N10H14F13)	0.963(N10)	0.562(H14)	0.2864(H6F13)	121.0(C4H6F13)	0.669(F13)	0.266(H6)
III-1	0.1842(N7H14)	166.0(N7H14O13)	0.968(N7)	0.512(H14)	0.2122(H12O13)	158.2(N10H12O13)	1.044(O13)	0.425(H12)
III-2	0.1844(N10H15)	165.4(N10H15O13)	0.973(N10)	0.510(H15)	0.2632(H6O13)	129.8(C4H6O13)	1.050(O13)	0.269(H6)
III-3	0.2130(N7H8)	174.1(N7H8O13)	1.010(O13)	0.423(H8)				

表 2 缔合物的相互作用能 ΔE_{int} 、BSSE 校正的相互作用能 $\Delta E_{\text{int}}^{\text{CP}}$ 、畸变能 ΔE_{def} 和结合能 $\Delta E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 和总能量 $E_{\text{T}}(\text{a.u.})$

Table 2 Interaction energies (ΔE_{int}), interaction energies with counterpoise correction ($\Delta E_{\text{int}}^{\text{CP}}$), deformation energies (ΔE_{def}), binding energies (ΔE)(unit in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), and total energy E_{T} (a.u.) of the complexes

	$-\Delta E_{\text{int}}$	$-\Delta E_{\text{int}}^{\text{CP}}$	$-E_{\text{CP}}$	ΔE_{def}	$-\Delta E$	$-E_{\text{T}}$
I-1	79.563	75.060	4.503	8.678	66.387	235.401
I-2	39.276	35.463	3.813	1.672	33.791	211.384
II-1	84.561	80.089	4.472	15.976	64.109	290.694
II-2	87.193	82.672	4.521	11.064	71.608	290.697
III-1	46.005	41.453	4.552	6.420	35.033	266.678
III-2	43.986	40.128	3.858	2.211	37.917	266.679
III-3	14.283	11.579	2.704	0.205	11.370	266.669

从表 2 可见:乙胺、乙二胺分别与 HF、 H_2O 结合的 7 个缔合物的结合能 ΔE 均为负值,表明乙胺、乙二胺都能稳定电解液中的 HF 或 H_2O 。乙胺与 HF 形成氢键的结合能为 $-66.387 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与 H_2O 的结合能仅为 $-33.791 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;乙二胺与 HF 形成氢键的结合能为 -64.109 和 $-71.608 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与 H_2O 的结合能仅为 -11.370 — $-37.917 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;含单氢键的 III-3 的结合能最大($-11.370 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。结合能越负,结合越稳定。上述数据表明乙胺、乙二胺与 HF 的结合比 H_2O 更强,这是由于 F 的电负性较 O 大的缘故。因此,胺类物质优先与电解液中的 HF 形成稳定的氢键。这支持了 Aurbach 等^[3]关于胺类物质与电解液中的小分子 HF 形成氢键而发挥稳定剂作用的观点。此外,结合能数据还表明乙二胺对 HF、 H_2O 的结合比乙胺的强。

由前面讨论可知,含两个强氢键的 II-1 和 III-1 均比相应的异构体 II-2 和 III-2 的氢键的静电吸引作用较强。但构型 II-2 和 II-1 的结合能分别为 -71.608 、 $-64.109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,总能量分别为 -290.697 、 -290.694 a.u. ,即 II-2 比 II-1 更稳定。III-2 和 III-1 的结合能分别为 -37.917 、 $-35.033 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,总能量分别为 -266.679 、 -266.678 a.u. ,III-2 也比 III-1 稳定。两对异构体的相互作用能 $\Delta E_{\text{int}}^{\text{CP}}$ 均分别相近,结合能的差异主要是受 II-1 和 III-1 的畸变能 ΔE_{def} 较大的不稳定因素的影响。通过氢键形成各缔合物后,单体构型发生畸变。由表 3 可见,H—F 键长由 HF 分子中的 0.0923 nm 增大为 II-1、II-2 中的 0.0989 、 0.0986 nm ;乙二胺中 N—C 键键长为 0.1452 nm ,而 II-1、II-2 中分别增长为 0.1476 、 0.1465 nm 。可见含两个强氢键的 II-1 中 H—F 键和 C—N 键强度削弱更为明显。键角方面也发生了变化。乙二胺中 C1C4N7 键角为 109.8° ,由于

表 3 部分缔合物键长(nm)、键角与 HF、 H_2O 和乙二胺的比较

Table 3 Some bond lengths (nm) and bond angles in HF, H_2O , ethylenediamine, and some complexes

HF, H_2O , ethylenediamine	II-1	II-2	II-1	II-2
0.0923 (H14F13) ^a	0.0989	0.0986		
0.0961 (O13H14)			0.0986	0.0985
0.1452 (C1N10)	0.1476	0.1465	0.1469	0.1462
109.82° (C1C4N7) ^a	111.6°	108.6°	111.6°	109.6°
108.71° (C1N10H12)	111.9°	107.5°	111.7°	107.7°

^abond lengths or bond angles in HF, H_2O , or ethylenediamine

氢键的影响,II-1 中 C1C4N7 增大为 111.6° ,而 II-2 中则减小为 108.6° 。可见 II-1 中的 CCN 键角偏离乙二胺分子的稳定构型较 II-2 明显。III-1 和 III-2 中也有相似的情况。畸变结果表明:虽然 II-1、III-1 中氢键的强度较 II-2、III-2 的大,但由于形成了强氢键,II-1、III-1 中 H—F、O—H 键削弱更为明显,乙二胺偏离单体的稳定构型也更显著,所以含两个强氢键的 II-1、III-1 的畸变能较 II-2、III-2 大。

II-1 与 II-2 和 III-1 与 III-2 两对异构体的相互作用能 $\Delta E_{\text{int}}^{\text{CP}}$ 均分别相近,但 II-2 的 $\Delta E_{\text{int}}^{\text{CP}}$ 比 II-1 的负,即 II-2 的相互作用略大于 II-1。为进一步研究 II-2 的相互作用能比含两个强氢键的 II-1 的大原因,在 PBE/TZP 水平上用 ADF 软件中的能量分解分析方法(EDA)进行相互作用能的分解。由表 2、表 4 可见,相互作用能在 PBE/TZP 水平计算的结果与 PBE0/6-31+G(d, p)的很接近且规律一致。虽然 II-1 的静电作用能和轨道作用能 -134.136 、 $-104.793 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 比 II-2 的静电能 $-125.776 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和轨道能 $-94.677 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 稍负;但 II-1 的 Pauli 排斥能 $159.592 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 比 II-2 的 $139.905 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 大,且 II-1 的 Pauli 排斥能增大的幅度大于静电作用能和轨道作用能增大的幅度,故 II-2 总的相互作用能略负于 II-1。而乙二胺与 H_2O 形成的缔合物 III-1 中,Pauli 排斥能比 III-2 增大的幅度则略小于静电作用能和轨道能增大的幅度,故 III-1 的 ΔE_{int} 略负于 III-2 的。

表 4 部分缔合物相互作用能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的分解结果

Table 4 Decomposed interaction energies ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of some complexes

	$-\Delta E_{\text{int}}$	ΔE_{Pauli}	$-\Delta E_{\text{elstat}}$	$-\Delta E_{\text{orb}}$
II-1	79.378	159.592	134.136	104.793
II-2	80.549	139.905	125.776	94.677
III-1	41.215	90.539	83.475	48.321
III-2	38.790	70.935	69.890	39.835

3 结 论

在 PBE0/6-31+G(d, p) 水平上计算乙胺、乙二胺与电解液中小分子 H_2O 和 HF 的结合作用, 得到如下结论: (1) 胺类物质都能与 HF 、 H_2O 形成 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{F}(\text{O})$ 、 $\text{F}(\text{O})\cdots\text{H}-\text{N}$ 或 $\text{F}(\text{O})\cdots\text{H}-\text{C}$ 的稳定氢键; (2) 因 F 的电负性比 O 大, HF 与胺结合更稳定, 胺类物质优先稳定 HF ; (3) 乙二胺与小分子 HF 、 H_2O 结合的稳定性比乙胺强; (4) 乙胺、乙二胺与 $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})$ 形成的最稳定构型均由 $\text{F}(\text{O})-\text{H}\cdots\text{N}$ 和 $\text{F}(\text{O})\cdots\text{H}-\text{C}$ 氢键结合形成.

References

- 1 Wu, Y. P.; Dai, X. B.; Ma, J. Q.; Cheng, Y. J. Li-ion battery——apply and practice. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 251 [吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 程预江. 锂离子电池——应用与实践. 北京: 化学工业出版社, 2004: 251]
- 2 Eileen, S.; Jose, S. Amine stabilizer in Li-ion electrolyte. U.S. Patent, 95136. 1998
- 3 Aurbach, D. *J. Power Sources*, **2003**, **119**: 497
- 4 Zuo, X. X.; Xu, M. Q.; Li, W. S.; Su, D. G.; Liu, J. S. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, **9**: A196
- 5 Xu, M. Q.; Zuo, X. X.; Li, W. S.; Zhou, H. J.; Liu, J. S.; Yuan, Z. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 335 [许梦清, 左晓希, 李伟善, 周豪杰, 刘建生, 袁中直. 物理化学学报, **2006**, **22**: 335]
- 6 Barlow, C. G. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, **2**: 362
- 7 Frenking, G.; Solà, M.; Vyboishchikov, S. F. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**: 6178
- 8 Shan, X. T. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 20388
- 9 Morokuma, K. *J. Chem. Phys.*, **1971**, **55**: 1236
- 10 Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.*, **1976**, **10**: 325
- 11 Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **110**: 6158
- 12 Meng, F. C.; Xu, W. R.; Liu, C. B. *J. Mol. Struct.-Theochem*, **2004**, **677**: 85
- 13 Chermette, H. *Coor. Chem. Rev.*, **1998**, **178-180**: 699
- 14 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *J. Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 899
- 15 Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.*, **2001**, **22**: 931
- 16 Kolandaivel, P.; Nirmala, V. *J. Mol. Struct.*, **2004**, **694**: 33
- 17 Nguyen, H. M. T.; Nguyen, M. T.; Peeters, J.; Zeegers-Huyskens, T. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 11101
- 18 Allinger, N. L.; Zhou, X.; Bergsma, J. *J. Mol. Struct.-Theochem*, **1994**, **312**: 69
- 19 Hu, S. Z.; Zhou, Z. H.; Tsai, K. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**: 1073 [胡盛志, 周朝晖, 蔡启瑞. 物理化学学报, **2003**, **19**: 1073]