

**Софийски университет “Св. Климент Охридски”**

**Факултет по химия и фармация**

**Катедра Физикохимия**

**Молекулно моделиране на компоненти  
за пост-литиевойонни батерии**

**Христо Георгиев Рашеев**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**на дисертация за присъждане на научна и  
образователна степен „доктор”**

Професионално направление 4.2 Химически науки  
Докторантска програма “Теоретична химия (Изчислителна  
химия)”

**Научни ръководители: проф. д-р Аля Таджер  
проф. д-р Радостина Стоянова**

**София, 2022 г.**

Дисертационната работа съдържа 137 страници, от които 11 страници използвана литература, както и 3 страници приложение. Включва 55 фигури и 41 таблици. Библиографията обхваща 183 заглавия и 5 интернет страници. **Номерацията на фигурите и таблиците в автореферата отговаря на тази в дисертацията. Цитатите са преномерирани.**

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от разширен съвет на Катедрата по Физикохимия на Факултета по химия и фармация при СУ, проведен на 28. 01. 2022 г.

Докторантът е зачислен на редовна докторантура към Катедрата по физикохимия със заповед № РД 20-244 от 28.01.2019 г. на Ректора на СУ "Св. Климент Охридски".

Изследванията по дисертационната работа са извършени в Лабораторията по Квантова и изчислителна химия при Катедрата по физикохимия на Факултета по химия и фармация при СУ "Св. Климент Охридски".

Защитата на дисертационната работа ще се проведе на ..... от ..... ч. в Факултета по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски”, бул. „Дж. Баучър” № 1.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Факултета по химия и фармация при СУ „Св. Кл. Охридски”, София, бул. „Дж. Баучър” № 1, ст. 107 и на интернет-страницата на ФХФ:

[https://www.uni-sofia.bg/index.php/bul/universitet\\_t/fakulteti/fakultet\\_po\\_himiya\\_i\\_farmaciya/obuchenie/doktoranturi/pridobivane\\_na\\_obrazovatelnata\\_i\\_nauchna\\_stepen\\_doktor](https://www.uni-sofia.bg/index.php/bul/universitet_t/fakulteti/fakultet_po_himiya_i_farmaciya/obuchenie/doktoranturi/pridobivane_na_obrazovatelnata_i_nauchna_stepen_doktor)

## 1. Увод

Вече няколко десетилетия презаредимите литиево-йонни батерии (ЛЙБ) държат първенство в употребата на пазара за преносими електронни устройства, тъй като притежават няколко ключови предимства: висока енергийна плътност, незначителна загуба на капацитет при многократно презареждане, като при това не се нуждаят от специална поддръжка.<sup>1</sup> Освен като „незаменим“ източник на енергия за нуждите на смартфони, планшети, лаптопи и много други мобилни устройства, ЛЙБ успешно се използват в по-едромашабни инсталации, а именно резервни захранвания (UPS), електрически превозни средства и станции за съхранение на енергия, произведена от възобновяеми енергийни източници.<sup>2</sup> Не е изненадващо, че водещи научни лаборатории от цял свят усилено се занимават с подобряване на съществуващите технологии и материали, както и с разработване на нови такива, например метал-серни и метал-въздушни батерии. Значимостта на ЛЙБ за човечеството съвсем наскоро получи световно признание с присъждането на Нобеловата награда по химия на създателите на ЛЙБ J. Goodenough, M. S. Whittingham и A. Yoshino.<sup>3</sup>

Наред с многото си предимства обаче съвременните ЛЙБ все още притежават недостатъци, най-значимите от които са нестабилност на катодния материал при висока степен на заряд<sup>4</sup> (което е причина за ограничена безопасност на батерията) и сравнително малкото съдържание на достъпни литиеви залежи в земната кора (около 15 милиона тона),<sup>5</sup> без засега да има технологии за масово рециклиране на батериите. Ограничените количества литиеви суровини поставят въпроса за устойчивостта на производството на ЛЙБ и дали ще могат да бъдат задоволени нуждите на постоянно нарастващия енергиен пазар. Тенденцията в момента обаче е цената на kWh енергия в литиево-йонна батерия да спада с постоянно темпо всяка година.<sup>6</sup>

Въпреки относително стабилно изглеждащото бъдеще на литиево-йонните батерии, търсенето на алтернативни електрохимични клетки за едромашабни приложения продължава. Като основна стратегия се предлага замяната на лития с по-разпространени, по-евтини и по-безопасни за околната среда елементи като натрий, магнезий, алуминий, калций и цинк.<sup>7-10</sup> Огромният интерес към ЛЙБ през последните 30 години е довел до изпробване и утвърждаване на редица методи за теоретично моделиране на всички компоненти и процеси в тях. Това от една страна би трябвало да помогне при разширяване на обхвата на метало-йонните батерии, защото могат да се заимстват вече изпробвани изчислителни стратегии, но от друга страна спецификата на йоните прави редица модели неприложими за различни от литиевите системи и трябва да се прибегва към други схеми. В настоящата дисертация са потърсени алтернативни подходи към постигането на по-висока ефективност на метало-йонните батерии чрез замяната им с хибридни такива, т.е. метало-йонни батерии със смесен тип токоносители. Това е една новаторска и все още неизследвана територия, към изучаването на която надявам се допринесохме с работата по дисертацията. Използването на такъв тип смесена батерия изисква детайлно познаване на взаимодействията в електролита и на границата с електрода за да може да се разработят нови електролити и нови електродни материали, които да са едновременно по-ефикасни за съответната комбинация от метални йони и възможно близки до традиционните, за да позволят максимално използване на текущите технологични решения в производството.

## 2. Цели и задачи

Целта поставена в дисертацията е:

**Да се моделират процесите на солватация и десолватация в електролити, съдържащи комбинация от два вида катиони, с отчитане влиянието на средата, и да се установи дали при тези процеси е налице конкуренция или синергизъм между йоните.**

За постигане на целта бяха поставени следните задачи:

- Да се изработи подходящ изчислителен протокол за извършване на оптимизация на геометрията на обекти с краен и безкраен размер при участие на неутрални и заредени частици.
- Да се подбере надеждна схема за оценка на термодинамичните величини, характеризиращи електрохимичното поведение на обектите на изследване.
- Да се изберат комбинации от катиони, аниони, разтворител и електродна повърхност, най-близки до наличните технологични производствени схеми.

За изпълнение на поставените задачи бяха конструирани модели на кълстери на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с нарастващ/намаляващ брой експлицитни молекули разтворител в газова фаза, в имплицитен разтворител и на границата с електрод, гостоприемен към всеки един от катионите. Получените структурни и енергетични характеристики за комплекси с един катион са сравнени с тези за аналогични модели с двойки от споменатите катиони – еднакви или различни – в същото обкръжение и среда. Дискутирана е ролята на противойона или негови разпадни продукти. Интерпретирани са необяснени експериментални наблюдения и са изведени полезни зависимости, които могат да послужат за ръководство при проектиране на нови поколения метал-йонни батерии.

## 3. Структура на дисертацията

Дисертационният труд следва класическа схема от три основни части: Литературен обзор; Използвани изчислителни методи и Резултати и дискусия.

**I. Литературният обзор** обхваща по-важните публикации в научната литература посветени на молекулно моделиране на компонентите на метал-йонни батерии.

**II. Изчислителните методи** са представени най-общо и концептуално. Конкретният изчислителен протокол, използван в отделните етапи на изследването, е представен в уводната част на съответните глави от третата част – *Резултати и дискусия*.

Частта **III. Резултати и дискусия** обхваща три дяла – **A**, **B** и **C**, посветени на три различни аспекта на изследването. Използвана е самостоятелна номерация на таблиците и фигурите във всяка от тях за по-лесна ориентация къде да бъдат намерени. Частта завършва с **IV. Изводи** и **V. Приноси**.

**Литературата**, към която се препраща в дисертацията, е обобщена за цялостния текст накрая.

Приложена е **допълнителна информация**, свързана с участието на докторанта във форми на разпространение на резултатите.

## А. Теоретична оценка на електрохимичната стабилност на разтворители в електролити за презаредими батерии

Основната роля на електролита е да осигури транспорт на йони от единия електрод към другия, без двата електрода да имат какъвто и да е физически контакт. Един от начините за оптимизиране на цялостната работа на метало-йонните батерии е именно чрез подобряване на свойствата на електролита, които на свой ред зависят в значителна степен от електрохимичната му стабилност. Разликата в потенциала на окисление и редукция на електролита се нарича **прозорец на електрохимична стабилност (ESW)** и се отнася за целия електролитен разтвор, докато моделите за теоретично пресмятане на ESW се прилагат поотделно за всеки от компонентите. Това е и причината за труднопостижимо съответствие между теория и експеримент.

Теоретичното пресмятане на електрохимичния потенциал се основава на изчисление на свободната енергия на процесите (ур. (A1) и (A2)) на приемане или отдаване на електрон(и), след което по уравнения (A3-A4) се пресмята съответният електроден потенциал на редукция или окисление. Важен фактор, който влияе на енергетиката на процеса, е наличието на диелектрична среда.

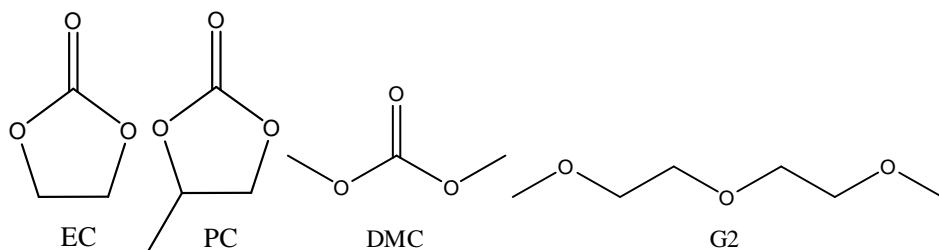


$$E = -\frac{\Delta G}{F} = -\frac{G(A_{solv}) - G(A_{solv}^+) - G(e_{gas}^-)}{F} \quad (A3)$$

$$E = -\frac{\Delta G}{F} = -\frac{G(A_{solv}^-) - G(A_{solv}) - G(e_{gas}^-)}{F} \quad (A4)$$

Свободната енергия на електрон при 298.15 K е взета от литературата  $G(e^-) = -3.632 \text{ kJ/mol}$ .<sup>11</sup>

Направена е оценка на окислителната и редукционната стабилност на общо четири използвани разтворителя в презареждаемите батерии: етилен карбонат, ЕС, и диметил карбонат, DMC, за литиево-йонните; пропилен карбонат, PC, за литиево- и натриево-йонните и диглим (G2) за натриево- и магнезиево-йонните. (фиг. A1).



**Фигура A1.** Изследвани разтворители – от ляво надясно: етилен карбонат (ЕС), пропилен карбонат (РС), диметил карбонат (DMC) и диглим (G2).

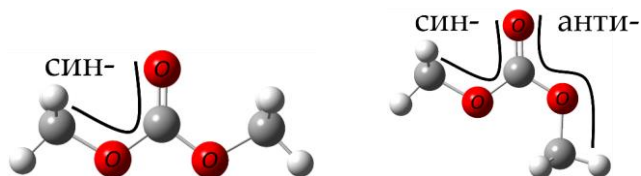
Според класическата схема в литературата енергията на солватация се пресмята като с оптимизираната във вакуум (газова фаза) геометрия се извърши еднократна (SCF) процедура с включване на имплицитен разтворител. Възможен недостатък на този подход обаче е, че геометрията на разглеждания йон или молекула може да претърпява значими деформации в диелектричната среда и получената неравновесна енергия на солватация да е силно подценена/надценена. За да се избегне този вид несигурност, в настоящата дисертация всички оптимизации са проведени в среда от имплицитен разтворител със съответната диелектрична константа на всеки разтворител. Тествани са два модела: PCM и SMD и е предпочетен първият. С

различни комбинации от MP2 и 9 DFT функционала с 3 вида орбитални базиси (общо 16 метода) са пресметнати йонизационните енергии на Li атом във вакуум и абсолютният потенциал на  $\text{Li}^+$  /  $\text{Li}^0$  във вода и в четирите органични разтворители.

Сравнението на изчислената и измерена стойност във вода показва най-добро представяне на MP2 и  $\omega\text{B97XD}$ ; близо до тях са B2PLYP, TPSSh и BMK. Пресмятането на същия потенциал в разтворители с различна полярност ( $\epsilon$ ): ЕС (89.78), РС (64.90), диглим (7.37) и DMC (3.11) показват за ЕС и РС близки стойности до тези за вода ( $\epsilon=78.36$ ); с намаляване на  $\epsilon$  потенциалът нараства с  $\sim 2\text{ V}$  за G2 и  $\sim 3\text{ V}$  за DMC.

Два от разглежданите разтворители са циклични (ЕС и РС), а останалите 2 са верижни с множество прости връзки и това означава възможност за конформери с различна стабилност както в неутралната си форма, така и в окислената и редуцираната. Направен е конформационен анализ и е определена оптималната геометрия във вакуум и в имплицитна среда със същата диелектрична проникваемост като изследваната молекула, прилагайки същия набор от функционали и базиси.

**DMC** позволява само 2 конформера: **син-син**, който ще наричаме линеен и **син-анти**, който ще наричаме огънат (фиг. A2).

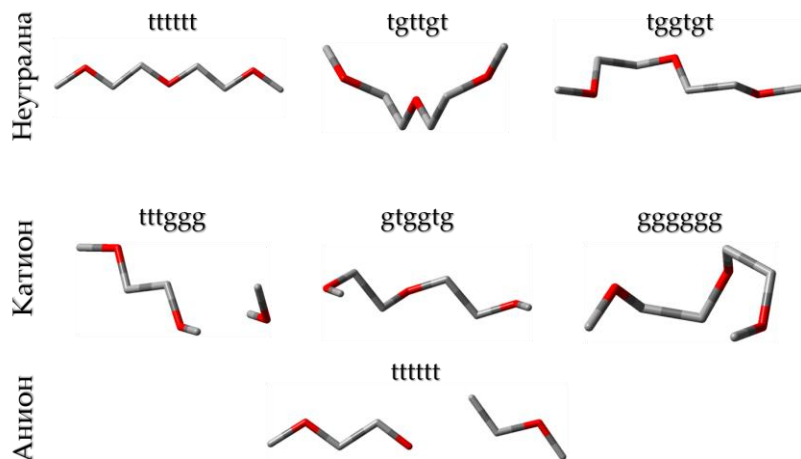


**Фигура A2.** Ориентации на метиловите групи в конформерите на DMC; анти-анти конформерът не се реализира поради отблъскване на метиловите групи

Предвид малката енергетична разлика между посочените две конформации, неутралната молекула, както и катион- и анион-радикалите са оптимизирани паралелно и в двете конформации с всички изчислителни методи, а за изчислението на електрохимичната стабилност е използвана енергията на по-стабилния конформер. Всички изпробвани комбинации метод/базис посочват **линейния** конформер на **неутралната** молекула като по-стабилен (със 7 до 10 kJ/mol) във вакуум и в имплицитен разтворител. При **катион-радикала** общата зависимост се обръща и повечето методи определят **огънатата** форма за по-стабилна, като енергетичната разлика между конформерите варира в широки граници – от  $\sim 2$  до 45 kJ/mol. Резултатите за **анион-радикала** показват, че двете конформации са **много близки** по енергия, като точно половината от методите сочат единия, а останалите - другия конформер като по-стабилен. В оптимизирани геометрии с всички методи се нарушава планарността на карбонатната група, което е индикация за нестабилност на анион-радикалите и склонност към откъсване на метилов радикал. При реализация на такъв процес се печели средно 36 kJ/mol.

**G2** има 8 прости връзки и позволява множество конформери (17 броя). Изомерите са белязани с комбинация от конформации: trans (t) и gauche (g). Относителната стабилност (потвърдена експериментално чрез Раманова спектроскопия) на конформерите на диглим публикуват Voskltz и Suhm през 2017 г.<sup>12</sup> сочейки неутралния „най-изпънат“ (ttttt) като най-стабилен във вакуум (фиг. A3). Направените в дисертацията оценки на неутрален, анион-радикал и катион-радикал в имплицитен разтворител сочат като най-стабилни в разтворител неутралния **ttttt** и **gggggg** за катион-радикала (в няколко структури се забелязват признаци на разлагане – преминаване на въглеродни атоми от  $sp^3$ - към  $sp^2$ -хибридно състояние и силно удължаване на

връзката между тях). Докато неутралната молекула предпочита по-разтеглените конформации, точно обратна е тенденцията при катион-радикала, при който предпочетени са огънатите. От данните за анион-радикала не може да се обособи ясно предпочитание за най-стабилна конформация: доверявайки се на резултатите получени с големи базиси, може да се каже, че има почти равностойна конкуренция между **tgftgt** и **tggtgt**.



**Фигура А3.** Скелетно изображение на оптимизираните структури на конформерите на неутрален диглим и окислената му и редуцирана форма

### Абсолютни потенциали

Изчислението на **окислителните потенциали** по абсолютна скала се извършва по уравнение (A3). Получените с различните методи стойности са сравнени с два набора от експериментални данни чрез изчисление на нормираното средно квадратично отклонение според израза (A5):

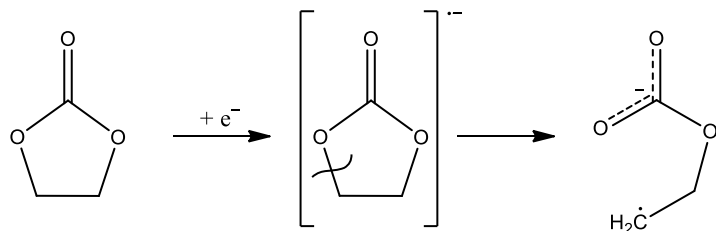
$$n\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \left( \frac{E_{calc}^k - E_{exp}^k}{E_{exp}^k} \right)^2}{n}} \quad (\text{A5})$$

Могат да се отбележат няколко наблюдения: изчислените потенциали на ЕС и РС са много близки и повечето методи задоволително възпроизвеждат експерименталните данни и за двете молекули; повечето резултати за G2 са около експеримента или с до 10% завишени; най-значимо отклонение спрямо експеримента се наблюдава при диметил карбонат. Най-добро представяне имат методите TPSSh с малкия базис 6-31G(d), както и чистите функционали BLYP и PBE с 6-311+G(d,p). Резултатите на B3LYP и PBE0 с малкия базис също са задоволителни.

Докато получаването по квантово-химичен път на **редукционните потенциали** на разтворителите става по същия начин като на окислителните потенциали (ур. A4), възпроизводимостта им спрямо експерименталните данни е значително по-малка. Възможна причина за това е, че електрохимичната редукция на органичните разтворители е многостадийен процес и опростен модел на едноелектронна редукция не е достатъчен.

Стойностите, получени чрез всеки от методите, са в съответствие с експериментална гранична стойност, измерена за диглим. Получените потенциали на ЕС и РС отново са доста близки. Силно открояваща се стойност за редукционния потенциал на ЕС е получена с метода BLYP. Тя е свързана с отварянето на петчленния цикъл в хода на геометричната оптимизация на анион-радикала на ЕС и получаването на по-стабилна линейна структура, в която свободният електрон

се локализира върху новополучената крайна  $\text{CH}_2$  група (фиг. А4). Геометрична оптимизация на отворената форма с останалите методи разкрива, че енергетично тя е с около 120 kJ/mol поизгодна от цикличната. Получените стойности за редукционния потенциал с двете форми поотделно са приблизително еднакво далеч от експерименталната, като цикличната я подценява, а отворената я надценява. Случайно или не, най-добро съвпадение с експеримента се получава като средно-аритметично от двете стойности за потенциала, например за PBE/PBE:  $(1.58 + 2.77)/2 = 2.18 \text{ V}$  или B3LYP:  $(1.58 + 2.92)/2 = 2.25 \text{ V}$ . Най-лошо представяне имат комбинациите с малък базис (6-31G\*) без дифузни функции, като за последните е общоприето, че са особено необходими за коректното описание на аниони и системи, съдържащи силно електроотрицателни елементи.



Фигура А4. Етапи в отваряне на цикъла при редукция на ЕС

Поотделно, окислителният и редукционният потенциал зависят от това дали се пресмятат „абсолютно“ спрямо таблична стойност на стандартен електрод (например литий във вода) или спрямо пресметнат потенциал на литиев електрод в съответен разтворител. Разликата между двете стойности обаче ( $E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ ), която представлява така нар. **прозорец на електрохимична стабилност (ESW)**, е независима от външни стандарти, следователно би трябвало да може успешно да се употреби като критерий за оценка на представянето на различните методи. Резултатите показват, че ESW на цикличните карбонати се възпроизвежда надеждно с всички методи, като най-добре се представят TPSSh и PBE/PBE. За диглим не може да се даде преценка, защото липсва конкретна експериментална стойност за редукционния потенциал, но за DMC отклонението е около 50 %. От друга страна, всички експериментални оценки за DMC са правени в смес от карбонати и не може да се считат за меродавни.

#### Относителни потенциали спрямо $\text{Li}^+/\text{Li}^0$

Представените дотук изчислени стойности за електрохимични потенциали са определени по отношение на свободен електрон в газова фаза, докато всички експериментални оценки се правят по отношение на конкретен реперен електрод. Най-естествено е за репер да се използва  $\text{Li}^+_{(\text{aq})}/\text{Li}^0$ , но получените в дисертацията резултати показват, че пресметнатият потенциал на този електрод силно зависи от полярността на средата. Затова са пресметнати резултати за окислителен и редукционен потенциал на всеки от четирите разтворители спрямо литиев електрод в съответния разтворител.

Сравнявайки с експеримента виждаме, че резултатите за окислителния потенциал съществено се подобряват, докато за редукционния се влошават. Независимо от това, стойностите за ESW остават почти същите. Две са възможностите за такова несъответствие – или моделът е непълен, или експериментът не мери това, което моделира теорията. Фактът, че нито един от 16 метода не възпроизвежда добре експериментално определения редукционен потенциал донякъде изключва първата алтернатива. Остава втората – измерванията да не отразяват редукционен потенциал на чистия разтворител. Една причина за това може да е наличието на разпадни



продукти на редукция, които най-вероятно замърсяват опитните резултати. Друга причина е използването на смеси от разтворители и измервания в присъствие на разтворени соли.

### **Окислителни и редукционни потенциали в смес от разтворители**

В практиката най-използвани са смесите от разтворители, като за литиево-йонните батерии това е най-вече сместа EC:DMC в масово отношение 1:1. За да се определи влиянието на различното обкръжение върху електрохимичните потенциали на EC и DMC са проведени геометрични оптимизации в имплицитен разтворител с междинна стойност на диелектричната константа, съобразена с експериментални данни. От резултатите се забелязва, че влиянието на различната среда върху свойствата на DMC е значително (в сравнение с EC). Това е в съответствие с относителната промяна в диелектричната константа – увеличение от над 10 пъти за DMC срещу почти трикратно намаление за EC.

Анализът на данните показва следното:

- окислителният потенциал нараства, а редукционния намалява при понижаване на полярността на средата, което е благоприятно за разширяване на ESW на разтворителите;
- стойностите за окислителния потенциал са слабо чувствителни към избора на функционал, като чистият (BLYP) дава по-ниска стойност за ESW от хибридните;
- стойностите за редукционния потенциал са зависими от избора и на функционал, и на базис – чистият DFT функционал дава различен продукт на редукцията от хибридните и само високият базис дава смислени резултати, които се доближават до експерименталните в сравнение с тези, получени в среда от чист разтворител.

Резултатите за EC и DMC в среда с междинна полярност са по-близки до опитните, но ESW е все още по-голям от експериментално определения, което показва, че трябва да се отчете и присъствието на още фактори, влияещи на измерените потенциали.

### **Добавки „жертви“**

Стабилизиране на разтворителите спрямо деградация при редукция или окисление и разширяване на ESW на целия електролит може да се постигне чрез добавки от електрохимично по-активни вещества, съвместими с разтворителя и разтворими в електролита, които не претърпяват разлагане при редукция (или съответно окисление). Енергиите на граничните орбитали могат да послужат за ориентир при оценка на йонизационната енергия и сродството към електрона и оттам за окислителния и редукционен потенциал. Предложена е стратегия за подбор на вещества, чиито молекули имат енергии на граничните орбитали близки до тези на разтворителя, така че се очаква те да поемат “удара”, т.е. да претърпят окисление или редукция преди разтворителя, но да не натрупват вредни разпадни продукти върху електродите. Избрани са поредица от подходящи молекули и е моделирано взаимодействието на разтворители с тях в режим на окисление и редукция, като паралелно са заложени и експерименти за проверка на изчисленията. Тъй като изследванията още не са завършени, те не са включени в дисертацията и публикацията на резултатите от раздел III.A е предстояща.

В текста на дисертацията резултатите, получени чрез прилагането на 16-те квантовохимични подхода за 4-те разтворителя в неутрална и йонизирани форми са представени в 11 обемисти таблици. В автореферата са включени само коментарите към тях.

## **В. Моделиране на процесите на солватация и десолватация в едно- и двукатионни електролити**

Конструирането на хибридни метало-йонни батерии е изправено пред редица предизвикателства. Критичен момент е изясняването на процесите на солватация и десолватация на йоните на молекулно ниво в електролити осигуряващи ефикасен транспорт на няколко вида токоносители. Настоящата глава представя първите резултати от моделирането на смесени Li/Na-, Li/Mg- и Na/Mg- йонни електролити. За да се установи дали два различни (или еднакви) метални йона се конкурират при солватирание в разтвор и какви са специфичните характеристики на тази конкуренция (в случай, че е налице такава), са построени модели, съдържащи два еднакви или два различни метални йона и нарастващ брой молекули на разтворителя. Крайната цел на това изследване е да се изяснят процесите на солватация/десолватация на молекулно ниво в електролити със смесен тип катиони чрез количествено определяне на склонността към образуване на двуйдрени комплекси, чрез анализ на структурните характеристики на кълстерите йон-разтворител и поляризиращия ефект на катионите и чрез оценка на енергетиката на взаимодействията йон-разтворител. За сравнение са използвани данни за солватирание/десолватирание на еднуйдрени комплекси на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  със същия разтворител. Обсъден е и ефектът от поляризиращата среда и присъствието на противойона.

### **Модели и методи**

Построени са двуйдрени катионни комплекси с различен брой молекули разтворител в газова фаза и поставени в имплицитен разтворител с цел да симулираме непосредствената и подалечната околна среда на различни позиции, вариращи от обема на електролитния разтвор до повърхността на електрода.

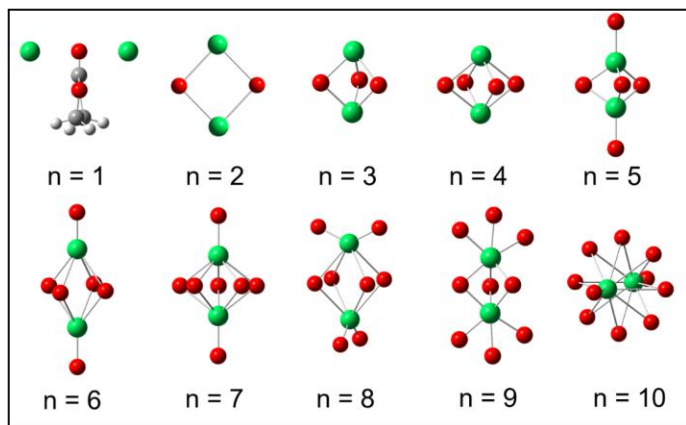
За установяване на корелация между структурни и енергетични характеристики и плътността на заряда моделните двуйдрени комплекси са съставени от хомо- и хетероядрени двойки катиони, като последните имат:

- (i) еднакви заряди, но различни йонни радиуси ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ );
- (ii) различни заряди, но съизмерими йонни радиуси ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ );
- (iii) различни както заряди, така и йонни радиуси ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ).

Като разтворител е избран етилен карбонат (EC), който най-често е основен компонент в неводни електролити и притежава висок координационен афинитет към метални йони. Наличието на петчленен цикъл в молекулата на EC и липсата на прости връзки, около които може да се осъществява конформационно въртене, е още едно предимство, а и резултатите от **III.A** сочат, че теорията задоволително описва наличните експериментални данни за EC.

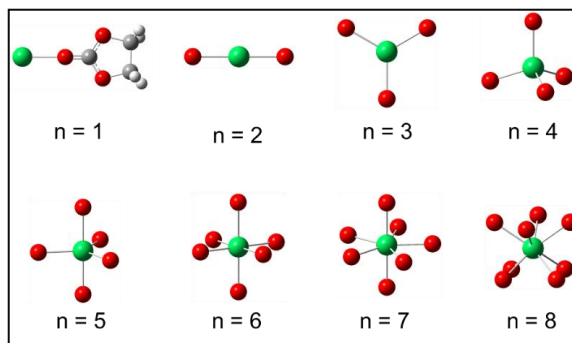
Построени са комплекси, съответстващи на формулата  $\text{M}_a^{p+}\text{M}_b^{q+}(\text{EC})_n$ , където  $\text{M}_a$  и  $\text{M}_b = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$ ; EC = етилен карбонат;  $p, q = 1, 2$  и  $n = 1 \div 9$  (и само един комплекс с  $n = 10$ , фиг. B1a). За сравнение на поведението на единичен катион и катионна двойка бяха конструирани комплекси на отделните йони с  $1 \div 8$  EC (фиг. B1b). Всички кълстери бяха обект на оптимизация на геометрията както във вакуум, така и в имплицитна среда от EC. Честотният анализ потвърди, че са достигнати истинските минимума. За да се осигури равен достъп на всеки йон до

разтворителя, първоначалните конфигурации на комплексите бяха построени с максимално симетрично разположение на молекулите на разтворителя по отношение на металните йони.



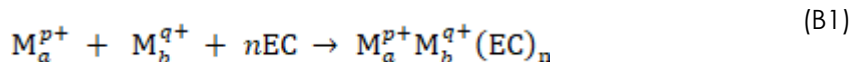
**Фигура B1a.** Схематично представяне на изходните структури на двудрените комплекси – зелените сфери бележат катионни двойки ( $2\text{Li}^+$ ,  $2\text{Na}^+$ ,  $2\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+\text{Mg}^{2+}$ ), червените сфери маркират карбонилните кислородни атоми на ЕС (освен при  $n=1$ , където молекулата ЕС е напълно представена); „връзките“ са поставени само за подпомагане на 3D възприемането на структурата.

**Фигура B1b.** Схематично представяне на изходните структури на еднудрените комплекси.



След сравнение на представянето на няколко DFT метода беше избран B3LYP/6-31G(d,p)<sup>13,14</sup> като изчислително икономичен метод, позволяващ третирането на достатъчно големи комплекси. За модел на имплицитен разтворител беше предпочетен SMD,<sup>15</sup> тъй като той е специално параметризиран да възпроизвежда най-точно стойностите на свободната енергия. Всички изчисления в този раздел са проведени с програмния пакет Gaussian 09. За визуализация е използван GaussView 6. Графиките в цялата дисертация са направени с Origin .

Стабилността на двудрените комплекси с ЕС е определена чрез оценка на изменението на свободната енергия в процеса на солватация според уравнение (B1):

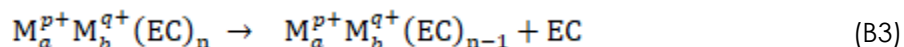


Следователно, свободната енергия на солватация ( $\Delta G_{\text{solv}}$ ) е дефинирана като:

$$\Delta G_{\text{solv}} = G(M_a^{p+}M_b^{q+}(\text{EC})_n) - G(M_a^{p+}) - G(M_b^{q+}) - nG(\text{EC}) \quad (\text{B2})$$

По същество това определение на енергията на солватация съвпада със свободната енергия на образуване на комплексите катион-разтворител, така че може да се използва като мярка за стабилността на тези комплекси във вакуум. Оценката на стабилността на комплексите в имплицитен разтворител беше направена с помощта на същото уравнение (B2) с енергията на Гибс на всеки компонент, взета в неявен разтворител.

Свободната енергия на десолватация е изчислена съгласно уравнение (B3), което оценява промяната на свободната енергия на следния процес:



И съответно, свободната енергия на десолватация ( $\Delta G_{\text{desolv}}$ ) е пресметната като:

$$\Delta G_{dissolv} = G(M_a^{p+}M_b^{q+}(EC)_{n-1}) + G(EC) - G(M_a^{p+}M_b^{q+}(EC)_n) \quad (B4)$$

Стойностите, получени с ур. (B4) не са огледален образ на тези, получени с ур. (B2), тъй като свободната енергия на солватация отразява процеса на "сглобяване" на комплекс от отделни компоненти: йони и молекули на разтворителя, докато свободната енергия на десолватация описва процеса на загуба на една молекула разтворител от вече сглобен комплекс йон(и)-разтворител.

Същите уравнения са използвани за определяне на стабилност, енергия на солватация и енергия на десолватация на едноядрените комплекси.

### Пространствена организация на комплексите

Симулациите са извършени както във вакуум, така и в имплицитен разтворител, като по този начин се отчитат двата гранични случая:

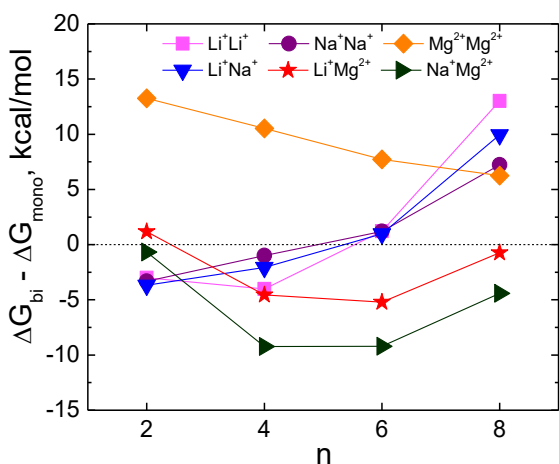
- липса на среда (вакуум), за да се идентифицират, без да се влияят от средата, всички връзки между йоните и молекулите на разтворителя по отношение на геометрия, координационен афинитет, разпределение на заряда, енергетика на процесите;
- силно полярна среда (имплицитен разтворител), позволяваща да се оцени поляризиращият ефект на средата, който засяга всички горепосочени характеристики.

### Моно- или дваядрени комплекси?

В смесен (хибриден) електролитен разтвор е важно да се разбере кои са предпочетени – моно- или дваядрените катионни комплекси. За количествена оценка в имплицитен разтворител беше изчислена разлика между: (i) свободната енергия на солватация на дваядрените комплекси с  $n$  молекули ЕС съгласно уравнение (B2'), съкратено като  $\Delta G_{bi}$ , и (ii) сума от свободните енергии на солватация за два моноядрени комплекса, всеки от тях с  $n/2$  молекули ЕС съкратено като  $\Delta G_{mono}$  в уравнение (B5). Резултатите са представени на фигура B2.

$$\Delta G_{bi} = G(M_a^{p+}M_b^{q+}(EC)_n) - G(M_a^{p+}) - G(M_b^{q+}) - nG(EC) ; \quad (B2')$$

$$\Delta G_{mono} = \Delta G[M_a^{p+}(EC)_{n/2}] + \Delta G[M_b^{q+}(EC)_{n/2}] \quad (B5)$$



При смесените едновалентни електролити дваядрените катионни комплекси са по-стабилни от едноядрените, ако броят на солватиралите молекули е по-нисък от 4. Над 4 молекули ЕС настъпва дестабилизация на двойните комплекси и се образуват предимно моноядрени комплекси. Тази тенденция се спазва както за хомо-, така и за хетеро-дваядрени едновалентни комплекси. Освен това свободната енергия за хетеро-комплексите  $Li^+Na^+(EC)_n$  е междинна между тези на хомо-аналозите  $Li^+_2(EC)_n$  и  $Na^+_2(EC)_n$ .

**Фигура B2.** Разлика в енергията на дву- и моноядрени катионни комплекси с еднакъв общ брой катиони и молекули на разтворител,  $n$ . Отрицателните стойности сочат предимство на дваядрените.

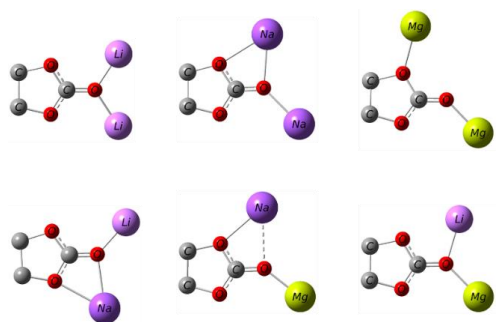
### Координационни числа и геометрични характеристики

При моноядрените комплекси в по-голямата част от моделите оптимизираните структури конвергираха до геометрии доста близки до началните както в газова фаза, така и в имплицитен разтворител. Изключения са  $\text{Li}^+(\text{EC})_n$  с  $n > 4$  и  $\text{Na}^+(\text{EC})_n$ ,  $\text{Mg}^{2+}(\text{EC})_n$  с  $n > 6$ , при които започва изграждане на втора солватна обвивка. Вижда се, че  $\text{Li}^+$  координира 4 ЕС,  $\text{Mg}^{2+}$  - 6 ЕС, а  $\text{Na}^+$  няма строги предпочитания – между 4 и 6 с превес на последното.

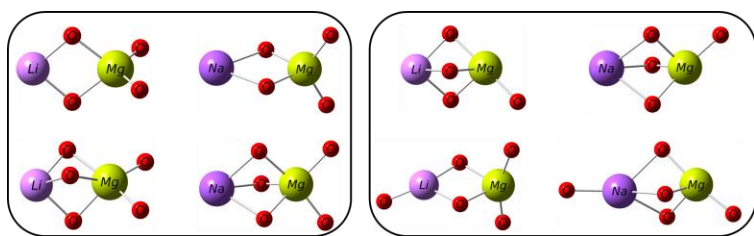
При двуюдрените комплекси интерес представляват три геометрични дескриптора:

(i) броят на споделените молекули на разтворителя, (ii) разстоянието между металните йони и молекулите на разтворителя и (iii) междукатионното разстояние.

Внимание заслужават комплексите с една ЕС молекула. Както се вижда на фигура В4, във всички  $\text{Na}^+$ -съдържащи комплекси  $\text{Na}^+$  координира двата типа ЕС кислородни атоми – карбонилен и „етерен“. Това може да обясни стабилността на хомо- и хетеро-комплексите  $\text{M}_a^{p+}\text{M}_b^{q+}(\text{EC})_1$  с участието на  $\text{Na}$ -йони. Силното отблъскване между двата  $\text{Mg}^{2+}$  йона не позволява и на двата да се свържат с карбонилния ЕС кислород, така че един от тях координира кислород от петчленния ЕС пръстен. Този модел на координация на  $\text{Mg}^{2+}$  води до отслабване на  $\text{C}_{\text{карб}}\text{-O}_{\text{етер}}$  връзката в ЕС молекулата (дължината на връзката нараства от 1.43 до 1.61 Å), в резултат на което  $\text{Mg}^{2+}_2(\text{EC})_1$  става по-малко стабилен от моноядрения  $\text{Mg}^{2+}(\text{EC})_1$ , където  $\text{Mg}^{2+}$  взаимодейства единствено с карбонилния кислороден атом. Дестабилизирането на ЕС молекулата в  $\text{Mg}^{2+}_2(\text{EC})_1$  може да бъде свързано с експерименталните данни, според които ЕС лесно се разлага върху  $\text{Mg}$ -анод, образувайки пасивиращ слой.



**Фигура В4.** Оптимизирани геометрии на  $\text{M}_a^{p+}\text{M}_b^{q+}(\text{EC})_1$  в имплицитен разтворител; във вакуум конфигурацията на хомовалентните комплекси е същата, докато хетеровалентните се разпадат.

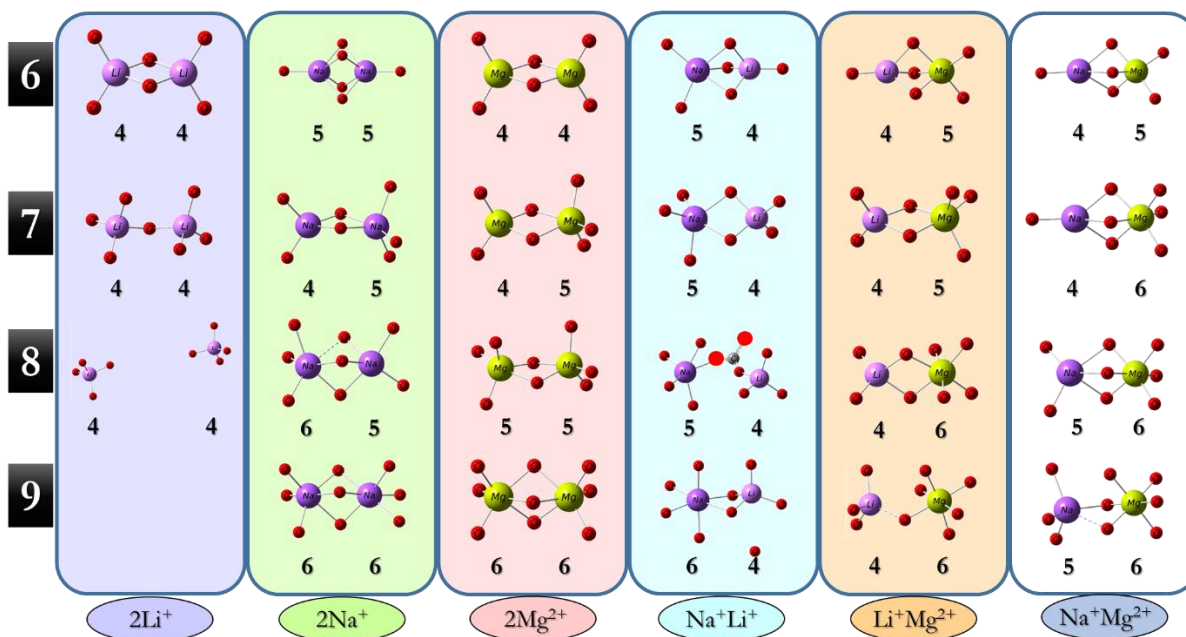


**Фигура В5б.** Различие в конфигурациите на 4 (горе) и 5 (долу) ЕС във вакуум (ляво) и имплицитен разтворител (дясно) в хетероядрени хетеровалентни комплекси.

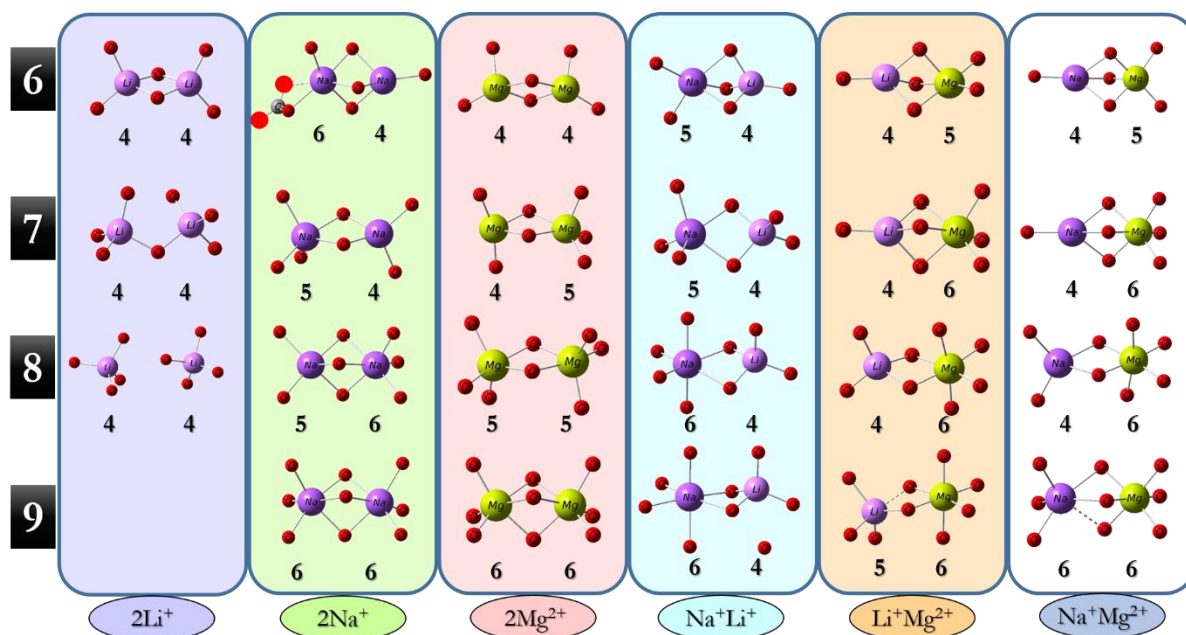
Между 4 и 5 ЕС молекули има разлики в броя на споделените молекули на разтворителя в зависимост от заряда и йонния размер на металните йони. Хетероядрените кълъстери с различни заряди обаче се пренареждат в полярната среда по начин, позволяващ по-добро солватиране на едновалентния йон, отколкото във вакуум (фиг. В5b).

При повече от 5 ЕС структурите на комплексите във вакуум и в имплицитен разтворител стават сходни. Анализът на хетероядрените комплекси показва, че ако йоните носят еднакъв заряд, те имат по същество пространствената конфигурация на хомоядрените, докато различно заредените имат различно поведение:  $\text{Mg}^{2+}$  винаги координира 4-6 ЕС, като същевременно

споделя не повече от 3 от тях (фиг. В6а, В6б). Това вече е индикация, че  $Mg^{2+}$  се солватира по-добре в хетероядрените комплекси, отколкото в хомоядрените.  $Li^+$  винаги координира не по-малко от 4, което е в съгласие с литературните данни. Солватационната обвивка на  $Na^+$  е по-гъвкава и в най-стабилните двудрени комплекси координационното число на  $Na^+$  е 5 или 6.



**Фигура В6а.** Оптимизирани геометрии на двудрени комплекси съдържащи 6÷9 ЕС молекули във вакуум и съответните координационни числа на йоните.

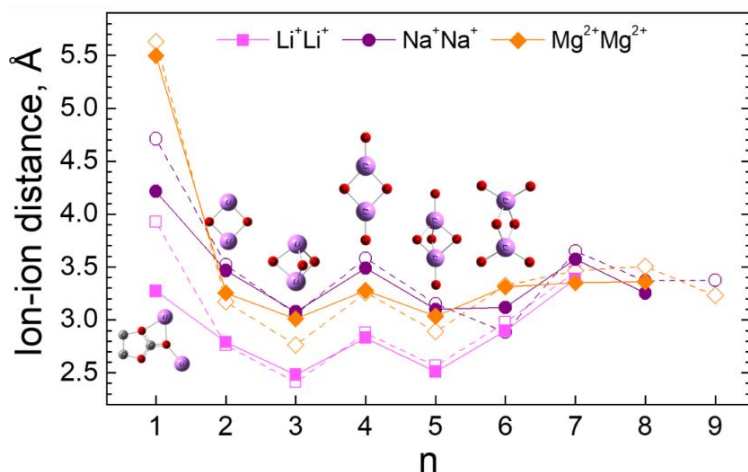


**Фигура В6б.** Оптимизирани геометрии на двудрени комплекси съдържащи 6÷9 ЕС молекули и съответните координационни числа на йоните в имплицитен разтворител.

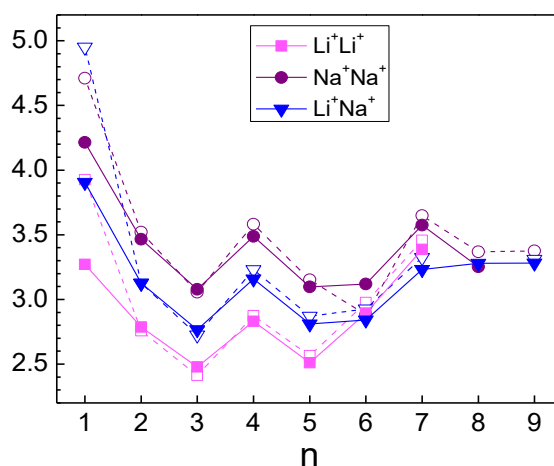
Оптимизирането на геометрията на  $\text{Li}^+_2(\text{EC})_8$  доведе до образуването на два  $\text{Li}^+(\text{EC})_4$  кълстера, които се отдалечиха един от друг до пълното им разделяне както във вакуум, така и в имплицитен разтворител. Смесените комплекси  $\text{Li}^+\text{Na}^+(\text{EC})_{9-10}$  запазват само 8 ЕС в първата солватна обвивка и изтласкват „излишните“ към втората.

Обобщавайки установеното в неполярна и полярна среда може да се заключи, че геометрията на смесените комплекси зависи от плътността на заряда и координационния модел на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . За да се определят количествено тези ефекти бяха осреднени разстоянията между йона и директно взаимодействащите с него карбонилни кислородни атоми. Като цяло, средното разстояние  $\text{M}^{\text{q}+}-\text{O}_{\text{карбонил}}$  в двуйдрените комплекси е по-голямо в сравнение с моноядрените, изчислени със същия изчислителен протокол. ЕС молекулите в солватната обвивка на двуйдрените комплекси са 2 вида – споделени и индивидуални. С малки изключения, споделените молекули ЕС са 2 или 3. Забелязва се, че разстоянията между йоните и техните индивидуални ЕС молекули са по-къси от тези до споделените. Чрез споделяне на ЕС молекули, металните йони постигат от една страна оптималното си координационно число. От друга страна, споделените ЕС молекули намаляват отблъскването между металните йони и по този начин държат катионите заедно. Разстоянията зависят и от вида на катиона-партньор, като средните стойности нарастват с увеличаване на плътността на заряда на партньора.

Третият геометричен дескриптор е разстоянието между двата катиона. Равновесното междуионно разстояние е компромис между привличането йон-разтворител и отблъскването йон-йон. Резултатите в газова фаза и в имплицитен разтворител имат идентичен профил и не се различават съществено, с изключение на граничните случаи ( $n=1$  и  $n >$  координационното число) – разликите между стойностите са в рамките на 3 рт. В хетероядрените комплекси разстоянията между катионите са с междинна стойност спрямо хомоядрените (фиг. В7а, с).



**Фигура В7а.** Зависимост на йон-йонното разстояние от броя на ЕС молекулите,  $n$ , в хомоядрените комплекси във вакуум (пунктир) и в имплицитен разтворител (непрекъсната линия). Броят на споделените ЕС молекули в  $\text{Li}^+_2(\text{EC})_n$  са визуализирани със съответните оптимизирани структури.

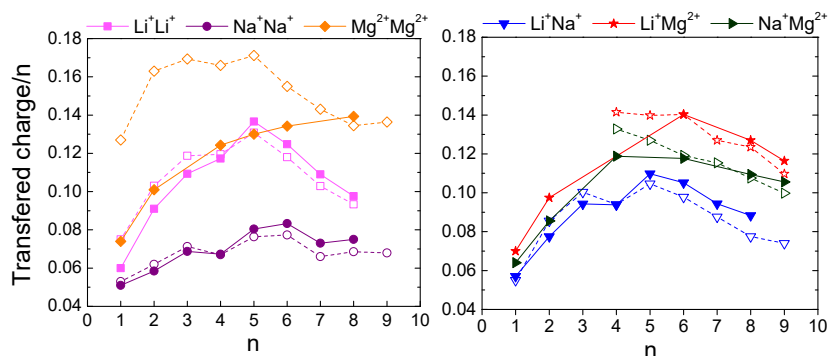


**Фигура В7с.** Зависимост на йон-йонното разстояние от броя на ЕС молекулите,  $n$ , в хомо- и хетероядрените комплекси с еднакъв заряд във вакуум (пунктир) и в имплицитен разтворител (непрекъсната линия)

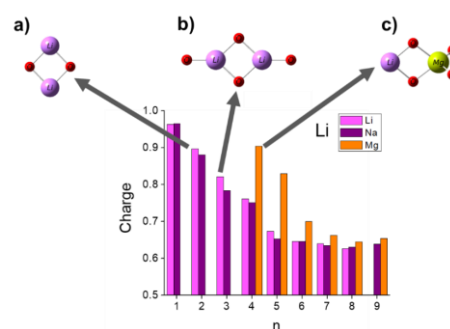
Междуйонните разстояния са свързани също и с йонния размер и заряд. В хомоядрените комплекси (фиг. В7а) Li-йони, като най-малки, позволяват най-къси разстояния; Mg-йони имат почти същия размер, но по-висок заряд, така че при тях разстоянията са по-големи; Na-йони, като най-големи, остават най-отдалечени един от друг. Осцилиращите стойности са свързани с броя на споделените ЕС – по-високи за 1-2 споделени ЕС и по-ниски за 3 или повече (фиг. В7а, В7с).

### Разпределение на електронната плътност

Дискусията дотук очертава плътността на заряда на катионите като основна характеристика, управляваща структурата на комплексите, която е пропорционална на техния поляризиращ ефект. В тази връзка ефективните заряди на компонентите на разглежданите комплекси биха могли да осигурят допълнителна полезна информация. Те бяха оценени чрез NBO зарядите на йоните и груповите NBO заряди на ЕС. Както може да се очаква, количеството електронна плътност, прехвърлена от ЕС към йоните, е пропорционално на зарядите на йоните и обратно пропорционално на разстоянието от ЕС до тях. Поляризиращата способност на йоните също има значение. Затова  $\text{Na}^+$ , като моновалентен и с най-ниска плътност на заряда, се отличава с най-големи разстояния до ЕС, най-нисък пренос на заряд сред моноядрените и хомодвудрените кълстери и по-ниски стойности сред хетероядрените такива (фиг. В9). За разлика,  $\text{Mg}^{2+}$ , като двувалентен и с най-висока плътност на заряда, предизвиква обратния ефект.



**Фигура В9.** Електронна плътност (отнесена за един ЕС) пренесена от ЕС към катионите в хомо- (ляво) и хетеро- (дясно) двудрени комплекси.



**Фигура В11.** NBO заряди на  $\text{Li}^+$  в двудрени комплекси с различни: партньори, брой ЕС молекули и координационен модел.

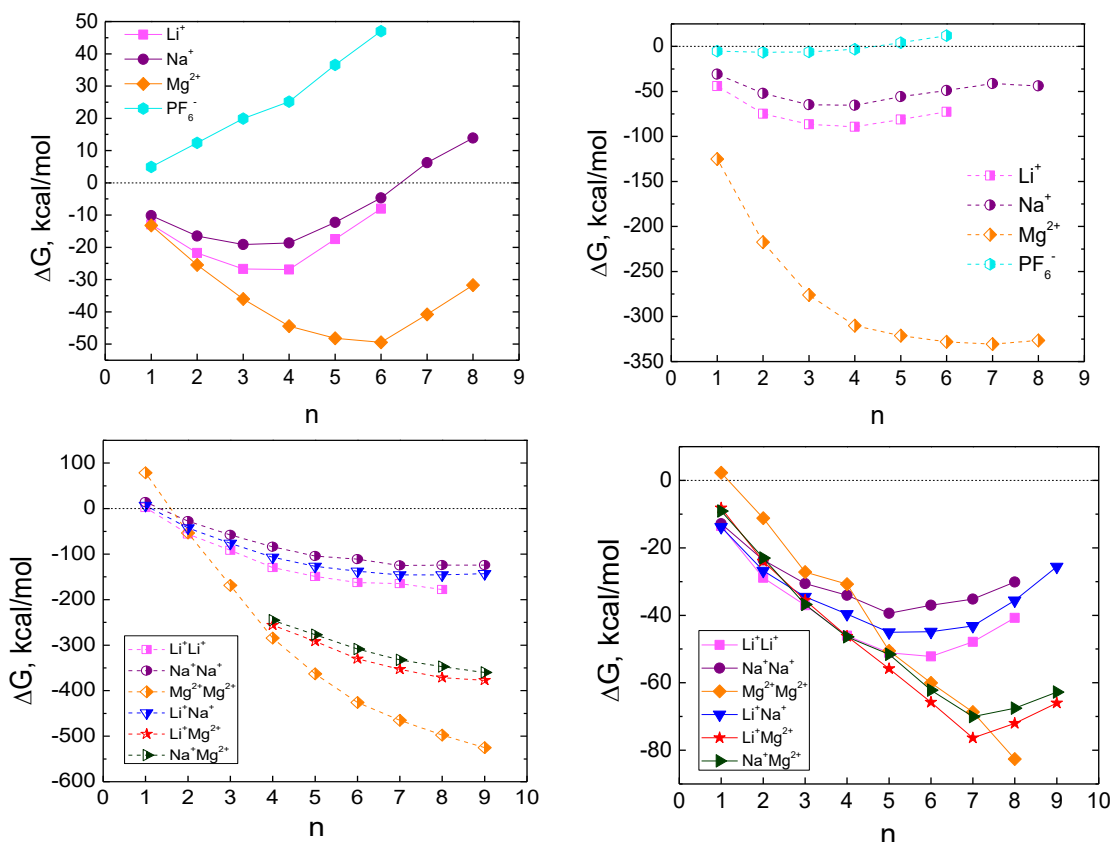
Нормираната загуба на заряд на ЕС нараства до максимум при 4 ЕС и за трите катиона както във вакуум, така и в разтворител. Максималният пренос на заряд в моноядрените комплекси е 33-39%. За малък брой ЕС преносът на заряд е по-висок във вакуум както за хомо-, така и за хетероядрените комплекси. Веднага след като се достигне предпочитаното координационно число, преносът на заряд в имплицитен разтворител става равен и след това по-интензивен, отколкото във вакуум. В хетероядрените кълстери тази повратна точка се появява при координационното число на йона с по-висока плътност на заряда. Зарядите на йоните зависят също и от йона-партньор в комплекса (фиг. В10); важна роля играе също така и координационният модел. Така например, едновалентните йони придобиват по-висок заряд в присъствието на  $\text{Mg}^{2+}$ , по-малък в присъствието на  $\text{Li}^+$  и най-малък, когато партньорът е  $\text{Na}^+$ , докато  $\text{Mg}^{2+}$  има най-висок заряд в  $\text{Mg}^{2+}_2(\text{EC})_n$ , по-нисък в  $\text{Li}^+\text{Mg}^{2+}(\text{EC})_n$ , и най-нисък в  $\text{Na}^+\text{Mg}^{2+}(\text{EC})_n$ . Като цяло, по-малко положителен заряд се губи от йоните във вакуум, отколкото в имплицитен разтворител. Ефектът от координацията е илюстриран на фигура В11. Вижда се, че зарядът на



йона намалява с броя на ЕС, но само ако това води до нарастване на координационното число (например случай (a) и (b)); когато координацията е една и съща, зарядът е по същество еднакъв, дори ако йонът-партньор е с двойно по-голяма плътност на заряда (например случай (a) и (c)). Това демонстрира ролята на молекулите на разтворителя като трансмитери на йон-йонните взаимодействия.

### Енергия на солватация на катионите

Най-съществената задача на изследването е оценката на енергетиката на солватация и десолватация на двудрените комплекси и сравнението с еднородните.



**Фигура В12.** Свободна енергия на солватация на моноядрени (горе) и двудрени (долу)  $(\text{EC})_n$  комплекси в газова фаза (ляво) и в имплицитен разтворител (дясно)

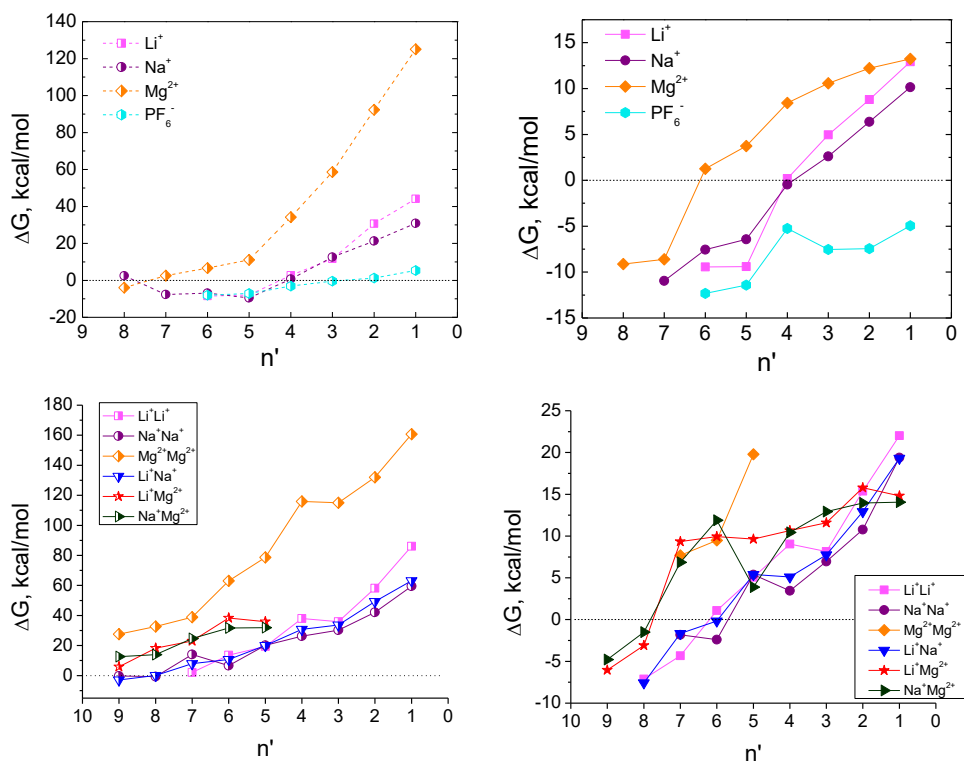
Изчисленията показват, че двойните метални комплекси са спонтанно солватирани в ЕС-базирани електролити, както в случая на моноядрените комплекси (фиг. В12). Вижда се, че стойностите на взаимодействията йон-разтворител са „приглушени“, т.е. абсолютните стойности на промяната на свободната енергия са пъти по-малки, отколкото във вакуум (фиг. В12). Във вакуум  $\Delta G$  варира в рамките на  $\sim 300$  kcal/mol за моноядрените и  $\sim 600$  kcal/mol за двудрените комплекси, докато в имплицитния разтворител диапазонът е по-малък от 100 kcal/mol. Независимо от вариацията в големината на енергията на солватация, профилите на кривите в имплицитен разтворител са сходни и следват същия ред както във вакуум. Свободната енергия на солватация нараства в реда  $\text{Na}^+-\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+-\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$  за хомоядрените комплекси и в реда

$\text{Li}^+\text{-Na}^+$ ,  $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+\text{-Mg}^{2+}$  за хетероядрените. Хомядрените комплекси на  $\text{Mg}^{2+}$  показват някои изключения, когато са заобиколени с по-малко от 5 ЕС молекули.

Доказано е, че начинът и енергията на солватиране на зарядовите носители от молекули на разтворителя оказват пряко влияние върху техните транспортни свойства вътре в електролита. Като се има предвид това, могат да се изведат няколко нови корелации. Така например по-слабата солватация на  $\text{Na}^+$  предполага по-бързата им дифузия в обема на електролита, докато най-бавна подвижност се очаква за силно солватирани  $\text{Mg}^{2+}$  йони. Въпреки че това е предвидим и в известна степен описан резултат, направените тук изчисления показват още, че добавянето на  $\text{Na}^+$  в  $\text{Li}$ - и  $\text{Mg}$ -електролити води до промяна на модела на солватация чрез образуването на хетероядрени  $\text{Li}^+\text{-Na}^+$  и  $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}$  двойки, което от своя страна ще допринесе за подобряване на йонната подвижност. Транспортните свойства на  $\text{Mg}$ -електролит може да се подобрят също чрез добавяне на  $\text{Li}^+$  йони, но в по-малка степен, отколкото в случая на  $\text{Na}^+$ . Тези констатации могат да бъдат свързани с експериментално установения факт за подобрена скорост на разряд на хибридни  $\text{Li}/\text{Mg}$  и  $\text{Na}/\text{Mg}$  йонни батерии, когато се използват електролити с двойна сол.

### Енергия на десолватация на катионите

Много важна част от работния цикъл на повечето батерии е десолватацията на токоносителите близо до повърхността на електрода и тяхното интеркалиране в електродите. Логично е щом солватацията на катионите е винаги изгодна, десолватацията да е винаги неизгодна.



**Фигура В13.** Свободна енергия на десолватация при отстраняване на  $n'$ -тата ЕС молекула от моноядрени (горе) и двуядрени (долу)  $(\text{EC})_n$  комплекси в газова фаза (ляво) и в имплицитен разтворител (дясно)

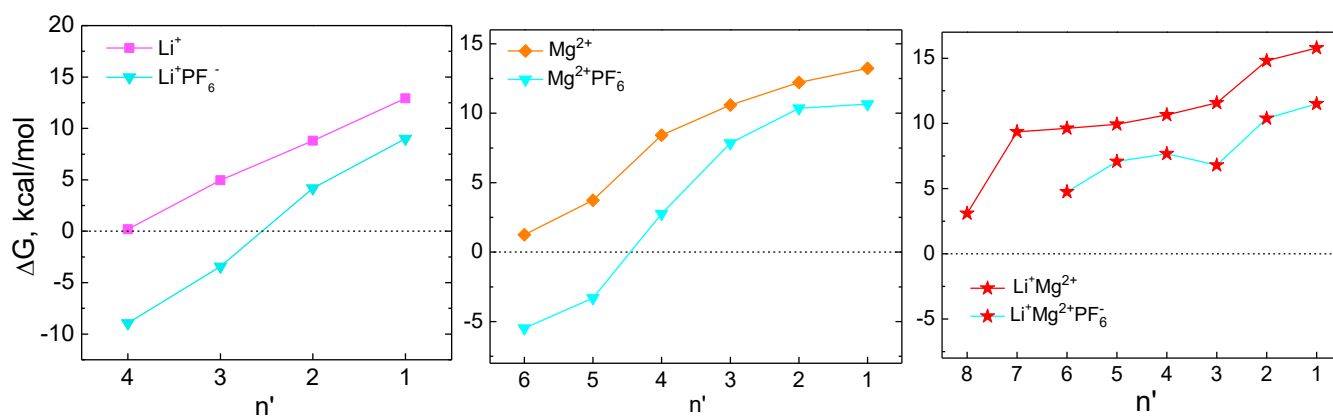
Съществува задоволителна корелация между експериментално определената активизираща енергия за  $\text{Li}^+$  в разтворител ЕС и изчислената свободна енергия на десолватация на моноядрен  $\text{Li}(\text{EC})_1$  в имплицитен разтворител (фиг. В13): 12.2 kcal/mol<sup>16</sup> спрямо изчислените съответно 44.11 kcal/mol за  $\epsilon=1$ , 14.69 kcal/mol за  $\epsilon=13.58$  и 12.93 kcal/mol за  $\epsilon=89.78$ . Това доказва, че резултатите, получени в имплицитен ЕС, са качествено достатъчно надеждни, за да обяснят процесите на солватация и десолватация в реални системи.

Общата тенденция, която се наблюдава в профилите на свободната енергия на десолватация е, че тя се увеличава с изчерпването на молекулите на разтворителя, независимо дали изчисленията се извършват в газова фаза или в неявен разтворител. Това корелира със стремежа на йоните към солватиране и компенсация на техния заряд, което е особено вярно за комплексите  $\text{Mg}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ , които трябва да платят огромна енергетична "такса" (повече от 100 kcal/mol) за отделянето на техните последни ЕС молекули във вакуум. Процесът на десолватация става енергийно благоприятен, когато броят на ЕС молекулите е по-висок от оптималните координационни числа на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ : 4/3 и 7/6 ЕС молекули във вакуум/имплицитен разтворител за моноядрените комплекси на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ; 6/5 и 8/7 ЕС молекули за едновалентни и хетеровалентни катионни двойки (фиг. В13). На гъвкавото координационно число на  $\text{Na}^+$  може да се дължи и това, че както в газова фаза, така също и в имплицитен разтворител, най-лесната десолватация показват едновалентните комплекси на  $\text{Na}^+$  – както хомо-, така и хетероядрени. Това се потвърждава от намерени експериментални данни, според които преносът на  $\text{Na}^+$  през границата електролит-електрод е етапът, определящ скоростта на електрохимичната реакция,<sup>17</sup> за разлика от  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , за които десолватацията е ограничението за скоростта на реакцията.<sup>18</sup> Голямата стабилност на солватната обвивка на  $\text{Mg}^{2+}$  обяснява защо в прототипите на магнезиеви батерии  $\text{Mg}^{2+}$  "се съпротивлява" на пълната десолватация и често се интеркалира заедно с остатъчни молекули на разтворителя.<sup>19</sup> Важният резултат тук е, че свързването на  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  с  $\text{Mg}^{2+}$  в двуядрени комплекси позволява по-лесната десолватация на йоните в сравнение с моноядрените  $\text{Li}$ -,  $\text{Na}$ - и  $\text{Mg}$ -комплекси. Това заключение може да помогне за осмисляне на експериментално установения факт, че електролити с двойна сол, съдържащи както  $\text{Li}^+$  (или  $\text{Na}^+$ ), така и  $\text{Mg}^{2+}$ , превъзхождат еднокатионните електролити.<sup>20</sup>

### **Влияе ли противойонът?**

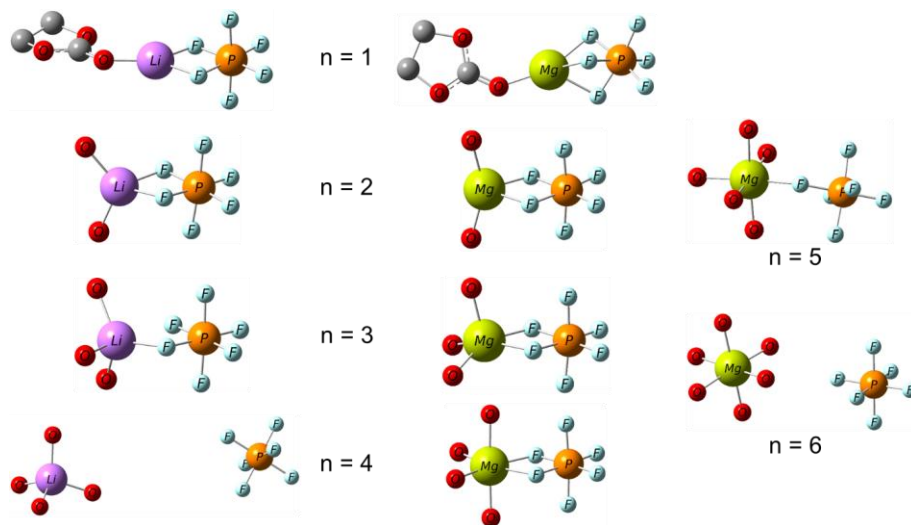
Като противойон беше избран  $\text{PF}_6^-$ , тъй като в карбонатен разтворител той показва ниска степен на солватация и слаба склонност към образуване на йонни двойки с катионите в сравнение с други добре известни противойони като  $\text{BF}_4^-$ .<sup>Error! Bookmark not defined.</sup> Противойоните не бяха включени в моделирането на процесите на солватация и десолватация дотук поради няколко причини:

- i) в сравнение с катионите, анионната солватация е нищожно благоприятна във вакуум и дори неблагоприятна в имплицитен разтворител (фиг. В12, горе);
- ii) въз основа на квантово-химично тълкуване на Раманови спектри Allen et al.<sup>21</sup> заключават, че  $\text{PF}_6^-$  на практика отсъства от първата солватационна обвивка на  $\text{Li}^+$  в електролит на базата на ЕС;
- iii) предварителни изчисления показаха, че при включването на противойона в модела, енергийният профил на солватация/десолватация остава същият, просто се измества систематично към по-благоприятни стойности, но показва същата тенденция (фиг. В14).



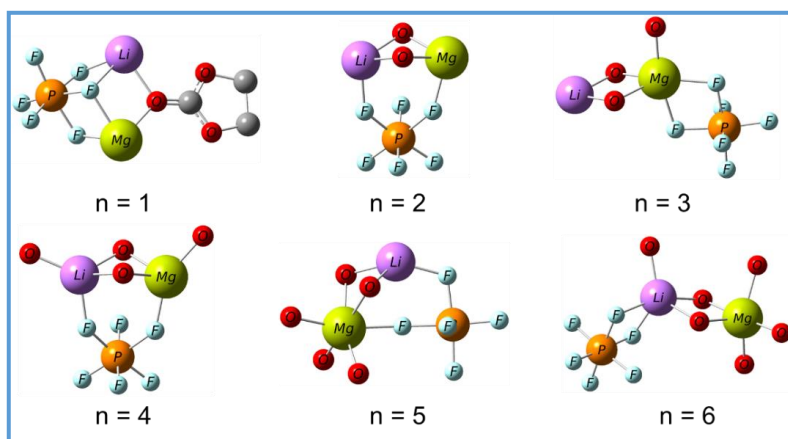
**Фигура В14.** Свободна енергия на десолватация при отстраняване на  $n'$ -тата ЕС молекула от моноядрени (ляво, център) и двуядрени (дясно)  $(\text{EC})_n$  комплекси в имплицитен разтворител без участие на противойон и в негово присъствие (линии в циан)

И все пак, за да се предостави допълнително доказателство за факта, че изключването на противойоните запазва установените зависимости,  $\text{PF}_6^-$  е включен в литиевите и магнезиевите моноядрени комплекси в имплицитен разтворител  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}\text{PF}_6^-(\text{EC})_n$  и двуядрените комплекси  $\text{Li}^+\text{Mg}^{2+}\text{PF}_6^-(\text{EC})_n$ , ( $1 \leq n \leq 8$ ), както и в случаите с гранична плътност на заряда  $\text{Mg}^{2+}\text{Mg}^{2+}(\text{EC})_2(\text{PF}_6^-)_2$  и  $\text{Li}^+\text{Mg}^{2+}(\text{EC})_2(\text{PF}_6^-)_2$  (фиг. В15).



**Фигура В15а.**

Оптимизирана геометрия в имплицитен разтворител на  $\text{Li}^+$  (ляво) и  $\text{Mg}^{2+}$  (дясно) комплекси с различен брой ЕС молекули,  $n$ , в присъствие на  $\text{PF}_6^-$



**Фигура В15б.**

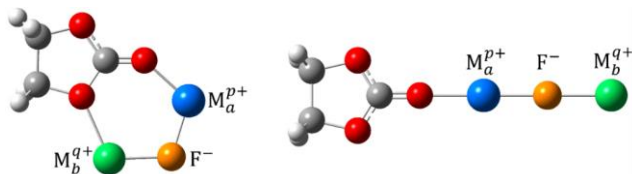
Оптимизирана геометрия в имплицитен разтворител на  $\text{Li}^+\text{Mg}^{2+}\text{PF}_6^-$  комплекси с различен брой ЕС молекули,  $n$

Структурите представени на фигури В15а-с еднозначно потвърждават, че противойонът играе ролята на допълнителна, често непредпочетена молекула разтворител (предвид близките стойности на NBO зарядите на координиращите F (-0.60) и O (-0.65)) и не променя модела на солватация, т.е. не влияе върху геометрията на комплексите. Сравнението показва, че  $\text{PF}_6^-$  води до стабилизиране на двудрените комплекси. В смесен електролит хетеро-двудреният  $\text{Li}^+\text{Mg}^{2+}(\text{EC})_2(\text{PF}_6^-)_2$  комплекс става дори по-стабилен от монодрените, като по този начин подкрепя заключенията, до които стигнахме преди включването на  $\text{PF}_6^-$ . Данните в таблица В9 убедително показват, че присъствието на противойона има несъществен ефект върху разстоянието между катионите в двудрените комплекси както във газова фаза, така и в имплицитен разтворител.  $\text{PF}_6^-$  има най-малко участие и в преразпределението на електронната плътност с ЕС – при солватация йонът запазва най-висок заряд, който почти не зависи от броя на обкръжаващите го молекули разтворител. Причина за това е слабото му взаимодействие с ЕС молекулите, което се потвърждава от данните във фигура В12 – енергията на солватация съвпада с енергията на образуване и от стойностите се вижда, че солватацията е вяла в неполярна среда и изцяло неблагоприятна в имплицитен разтворител. Това доказва, че  $\text{PF}_6^-$  няма да се конкурира с катионите за “вниманието” на ЕС молекулите. Бихме могли да обобщим, че  $\text{PF}_6^-$  не играе съществена роля в процесите на солватация и десолватация на катионите както в моно-, така и в двудрените конфигурации.

### Асистирана десолватация

Показано беше, че присъствието на противойона  $\text{PF}_6^-$  не влияе качествено на профила на десолватация (фиг. 14 и 18). Въпреки това, фактор, който трябва да бъде взет под внимание, е наличието на  $\text{F}^-$  аниони, получени като странични продукти при термично индуциран частичен разпад на  $\text{PF}_6^-$ .<sup>22-24</sup> За разлика от  $\text{PF}_6^-$ , взаимодействието на  $\text{F}^-$  с катионите не може да бъде пренебрегнато, особено близо до повърхността на електрода, където концентрацията му е значително по-висока.<sup>25,26</sup> Флуоридните йони би трябвало да взаимодействат с катионите и по този начин биха могли да насърчат десолватацията. Те биха играли съществена роля с високата си зарядова плътност, особено при двойните комплекси.

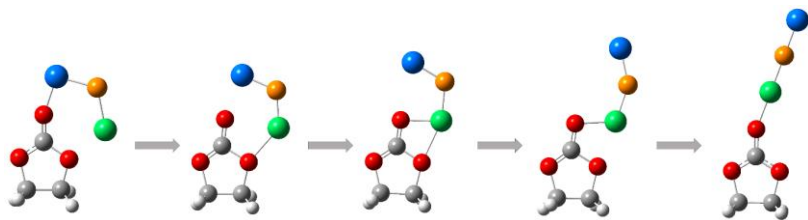
За проверка на тази хипотеза, бяха изследвани всичките шест комбинации от двудрени комплекси с една ЕС молекула и  $\text{F}^-$  в имплицитна среда с различна полярност от  $\epsilon \sim 90$  (ЕС) до  $\epsilon = 1$  (вакуум), за да се наблюдават енергетичните промени при изчерпване на слоя разтворител и да се оцени ефектът от присъствието на  $\text{F}^-$  в етапа на пълна десолватация на катиона на повърхността на инертен (напр. графитов) или силно поляризиращ (напр. метало-оксиден) електрод. Разгледани са 2 топологии – линейна и циклична (фигура В17).



**Фигура В17.** Циклична и линейна геометрия на комплексите  $\text{ECM}_a^{p+}\text{FM}_b^{q+}$

От общи съображения се предполага, че всеки катион би предпочел да се координира с флуоридния анион и с един от кислородните атоми на ЕС, реализирайки циклична геометрия на комплексите. Изненадващо, линейната геометрия (фиг. В17, дясно) се оказва по-благоприятна. Предположението, че по-стабилни ще са комплексите, в които между карбонилния кислород и

$F^-$  се намира катионът с по-висока зарядова плътност, се оказва вярно при всички комбинации от катиони. До степен, че хетеровалентните магнезиеви циклични агрегати с обратна последователност на катионите претърпяват прегрупировка, така че се превръщат в линейни такива с изгодна катионна последователност (фигура В18).



**Фигура В18.** Прегрупиране на участниците в магнезиевите хетеровалентни агрегати в процеса на геометрична оптимизация

Оптимизирането на геометрията на комплексите позволява да се очертаят две особености. Първо, линейната геометрия, в която  $M_a^{p+}$  с по-висока плътност на заряда е разположен между карбонилния кислород на ЕС и  $F^-$ , винаги е предпочетена пред цикличната, където всеки катион координира флуоридния анион и един от кислородните атоми на ЕС (фиг. В17). Разликата варира от 0.2 до 11 kcal/mol – нараства с намаляване на  $\epsilon$  (т.е. с приближаване до електрода) и е чувствителна към реда на йоните в линейната геометрия. Второ, комплексообразуването е екзергонично за всичките шест типа двудрени  $EC M_a^{p+} F^- M_b^{q+}$  агрегати. Свободната енергия на образуване на агрегатите  $EC M_a^{p+} F^- M_b^{q+}$  е от порядъка на 100 kcal/mol в полярни среди и нараства с намаляване на диелектричната проникваемост на средата; все пак, в диапазона  $90 > \epsilon > 13$ ,  $\Delta G$  нараства с 15%, докато в рамките на  $13 > \epsilon > 1$ ,  $\Delta G$  нараства с 300%. Изглежда, че колкото по-висока е плътността на заряда на катионите, толкова по-големи са стойностите на  $\Delta G$ . Таблица В12b илюстрира, че замяната на последната молекула ЕС с  $F^-$  е все по-изгодна с намаляването на полярността.

**Таблица В12b.** Свободна енергия ( $\Delta G$ ) на десолватация на едно- и двудрени комплекси с една молекула ЕС и  $F^-$  в среди с различна полярност ( $\epsilon$ ).

комплекс	$\Delta G$ , kcal/mol	$M_a^{p+} M_b^{q+} EC + F^- \rightarrow M_a^{p+} F^- M_b^{q+} + EC$		
	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 13.58$	$\epsilon = 35.69$	$\epsilon = 89.78$
Mg_Mg_EC_F	-437.23	-146.20	-127.76	-118.82
Li_Na_EC_F	-288.61	-90.69	-81.37	-78.73
Li_Mg_EC_F		-119.12	-106.43	-102.04

Горните наблюдения могат да бъдат обяснени по следния начин: флуоридните йони, получени при разпадането на  $PF_6^-$ , лесно агрегират предимно с двудрените слабо солватирани комплекси, разделяйки двата катиона и по този начин напълно десолватиратйки един от тях. Останалият моноядрен комплекс се десолватира по-лесно от двудрения. С други думи,  $F^-$  улеснява десолватацията на двудрените комплекси. На повърхността на електрода външният катион и флуоридният анион ще бъдат отложени върху повърхността или интеркалирани. Експериментално е установено обогатяването на повърхността на електрода с флуориди както за графитни, така и за оксидни електроди.<sup>25,26</sup>

Намерените зависимости, освен че осмислят необяснени опитни факти, могат да са много полезни при подбора на състав на смесен електролит за конструирането на хибридни метал-йонни батерии.

### С. Моделиране на взаимодействия на границата електрод/електролит

Моделните системи, върху които са базирани описаните дотук резултати за солватация и десолватация на йони и двойки от йони в електролитен разтвор на хибридни батерии, се доказва като достатъчно адекватни за получаване и оценка на някои енергетични характеристики, които са трудно достъпни за експериментално определяне. Като всяко друго моделно представяне, и това може да бъде подобро чрез отчитане на друг аспект от реалната система. Тъй като десолватацията на катионите токоносители в батериите протича на границата между електролита и електрода, бяха изпробвани два варианта на включване на атомистичен моделен електрод: молекула  $\text{TiO}_2$  (минималистичен модел), и повърхност на електрод от  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (реалистичен модел).

#### Изчислителен протокол

За оптимизиране на геометрията на изолираните катион-ЕС- $\text{TiO}_2$  комплекси е използван методът  $\text{B3LYP/6-31G}^{**}/\text{SMD}^{13-15,27}$  в програмата Gaussian 09.<sup>28</sup> Периодичните изчисления са извършени с помощта на метода Projector Augmented Wave (PAW),<sup>29,30</sup> както е заложен във Vienna Ab initio Simulation Package (VASP 5.4.4).<sup>31-33</sup> Използван е PBE<sup>34,35</sup> функционалът с праг на кинетичната енергия на плоските вълни от 450 eV. Зоната на Брилуен е представена само с  $\Gamma$ -точката. Частичните електронни заселености са получени чрез Гаусовата схема със smearing параметър от 0.05 eV; критерии за сходимост на енергията –  $10^{-4}$  eV. AIM<sup>36</sup> зарядите са изчислени с програмата Bader.<sup>37</sup> VESTA<sup>38</sup> е използвана за визуализиране на оптимизираните периодични структури. За фигурите са избрани аспекти, които визуализират най-добре геометрията на системата. За всички периодични изчисления, включително единични атоми, йони и молекули, е използвана кутия с едни и същи размери.

Определени са най-благоприятните адсорбционни позиции в зависимост от степента на солватация и десолватацията както и енергията на адсорбция (където е възможно), като се оценяват следните енергетични разлики:

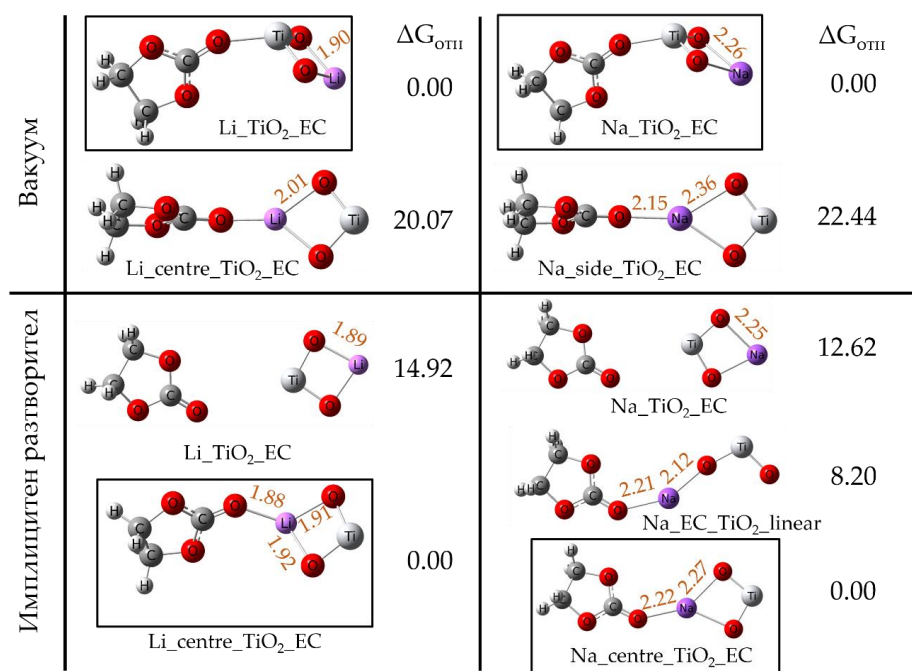
$$E_{\text{десолв}} = E[\text{комплекс}(\text{ЕС})_{n-1}@\text{слои}] + E[\text{ЕС}] - E[\text{комплекс}(\text{ЕС})_n@\text{слои}] \quad (\text{C1})$$

$$E_{\text{адс}}(n) = E[\text{комплекс}(\text{ЕС})_n@\text{слои}] - E[\text{комплекс}(\text{ЕС})_n+\text{слои}] \quad (\text{C2})$$

Тъй като в ур. (C1) енергията на слоя се появява в два члена с противоположен знак, за да се намали изчислителното усилие не са прилагани диполни и дисперсионни корекции. Ефектът от броя на k-точките (0.4-0.7%) и дебелината на слоя (вж. по-долу) се оказва систематичен и малък по отношение на резултатите, но доста значителен по отношение на изчислителна цена, така че се придържахме към минималния, но физически разумен модел.

#### Клъстери катион-ЕС- $\text{TiO}_2$

Представените на фиг. С1. данни показват, че взаимодействието с моделния електрод улеснява десолватацията на катионите, като в имплицитен разтворител процесът изглежда лесно осъществим. Полезна информация бе извлечена от оптималната геометрия на клъстерите като предпочетената топология е тази, при която катионите взаимодействат с кислородните атоми на  $\text{TiO}_2$  и карбонилния кислород на ЕС в почти планарна V-образна структура, което е указание как да се подходи към построяване на периодичните модели.



**Фигура С1.** Оптимизирани геометрии на комплекси от вида  $\text{Me}^+\text{EC-TiO}_2$  с относителни свободни енергии (kcal/mol) и избрани разстояния.

## Построяване на периодичните модели

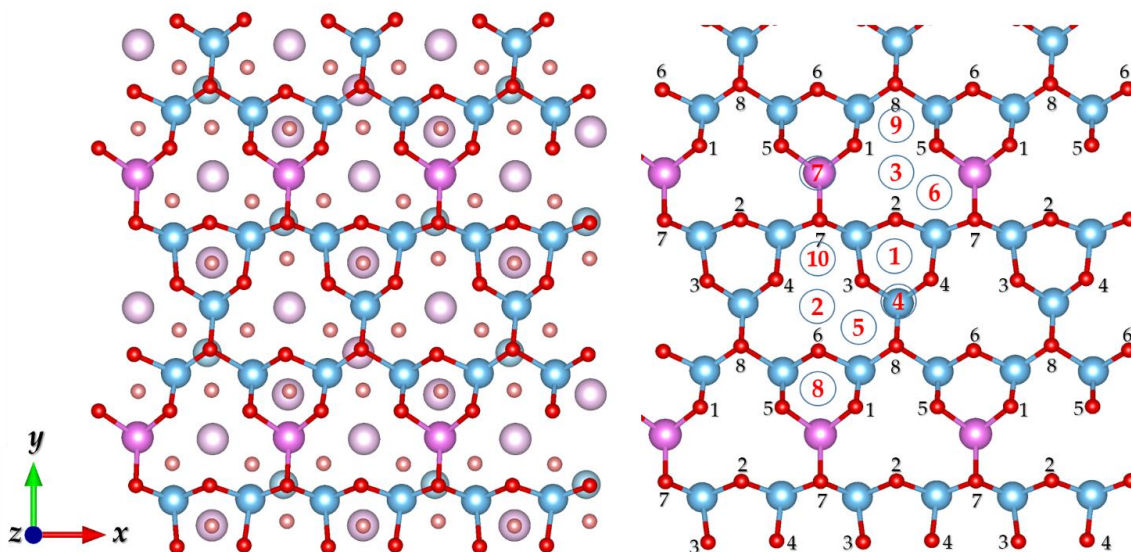
### Избор на електродна повърхност

Литиевият титанат от шпинелов тип (ЛТО) е обещаващ кандидат за приложение като електрод в хибридни пост-литиевойонни батерии, тъй като проявява интеркалационна активност спрямо трите катиона, които са обекти на настоящата дисертация –  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . От експериментална гледна точка, най-често срещаната стена в образи, получени с трансмисионен електронен микроскоп с висока разделителна способност, е (111).<sup>39,40</sup> Според вида на атомите в най-горния слой на повърхността са възможни два различни завършека – такъв с превес на кислород и такъв, богат на литий.<sup>41</sup> На базата на литературни данни, еднозначно беше решено да се използва (111) повърхност, прекъсната така, че страната, на която ще се моделира десолватацията на метални йони, да е най-богата на кислород. За генериране на начална структура са използвани кристалографски данни<sup>42</sup> за структурата на  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Осигурена е достатъчно обширна повърхност в направленията  $x - 17.707 \text{ \AA}$  – и  $y - 20.470 \text{ \AA}$  – така че адсорбираните комплекси да не взаимодействат с образите си от съседни клетки. Разширяването на системата в равнинно направление обаче наложи да се ограничи дебелината на слоя по  $z$  оста до около  $5 \text{ \AA}$ . За надеждното моделиране на системата като двуизмерна е добавен вакуумен слой от около  $25 \text{ \AA}$ . При всички „операции“ е запазено стехиометричното отношение между Li, Ti и O. Полученият слой се състои от 168 атома – 32 литиеви, 40 титанови и 96 кислородни и е използван в този си вид за построяване на моделите на адсорбция. Позициите на атомите от повърхността са фиксирани за следващите изчисления поради следните съображения: а) запазването на строго подредената структура на повърхността имитира наличието на безкрайно продължение на материала в дълбочина; б) по този начин се отчита едно и също влияние на повърхността върху всички адсорбати; в) оптимизирането на всички атоми води до неподредена структура, в която литий заема голяма част от възможните позиции за адсорбция, затруднявайки по този начин коректното тълкуване на получените резултати.



### Адсорбционни позиции на повърхността

Полученият най-горен слой на електродната повърхност се състои от 48 кислородни атома, които варират леко (в интервал от 0.2 Å) в разположението си по оста **z**. На фиг. С2. вдясно са обозначени различните видове кислородни атоми, като кислородите от вид 1 са най-изпъкнали на повърхността и с увеличаване на номера се „вкопават“ по-дълбоко.



**Фигура С2.** Визуализация на използваната (111) повърхност на  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Вляво са представени всички атоми: горният слой с ярки цветове, долният – с бледи. Вдясно с черни цифри са белязани видовете кислородни атоми според разположението им в дълбочина (най-изпъкнал 1); с оградени червени цифри са означени нееквивалентните места за адсорбция; цветова легенда: Li – розово, Ti – синьо и O – червено.

Нееквивалентността на кислородните атоми определя 10 уникални места за адсорбция: позиции 4 и 7 са директно над метален атом в октаедрично обкръжение, докато останалите са само с кислородни най-близки съседни. Всяка от позициите предлага различно по големина пространство, което може да бъде оценено с площта на триъгълника между трите най-близки кислородни атома, които са с различен по големина заряд.

След анализа на релефа на повърхността бяха тествани позициите за адсорбция, като за целта на всяка от тях беше поставен метален атом (Li, Na и Mg) и след последвала геометрична оптимизация (при замразена повърхност) беше изчислена относителната енергия. И за трите метала най-изгодна е позицията 3, следвана от позицията 2; и двете места са в тетраедрични празнини с голяма площ. Позиции 5, 6, 9 и 10 конвергират до изгодните съседни 2 или 3. Най-неизгодна за натрий и магнезий е позицията 4, поради малката площ и непосредствената близост на титан точно отдолу; вероятно подобен би бил случаят и при литий, където обаче се наблюдава миграция от позицията 4 към 1. Подобна е и съдбата на позицията 7 – при Li става преместване до позицията 8, докато Na и Mg остават на място. Получените резултати за единичните йони (табл. 6) ни насочи към построяване на два вида начални модели на адсорбция на комплекси с разтворител (и противойон): с катион на една от двете най-изгодни позиции (2 и 3) или на най-неизгодната – 4. За разлика от металните йони, разтворителят етилен карбонат (EC) няма предпочитания към конкретно място на повърхността обаче при геометрична оптимизация на

адсорбирана молекула ЕС се наблюдава реакция на дехидрогениране (фиг. С3). Нестабилността на етилен карбоната и други електролити на база органични карбонати върху повърхност от АТО е добре познат експериментален факт, наречен „газене“, в резултат на който се получават газовете  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и др.<sup>43-45</sup>

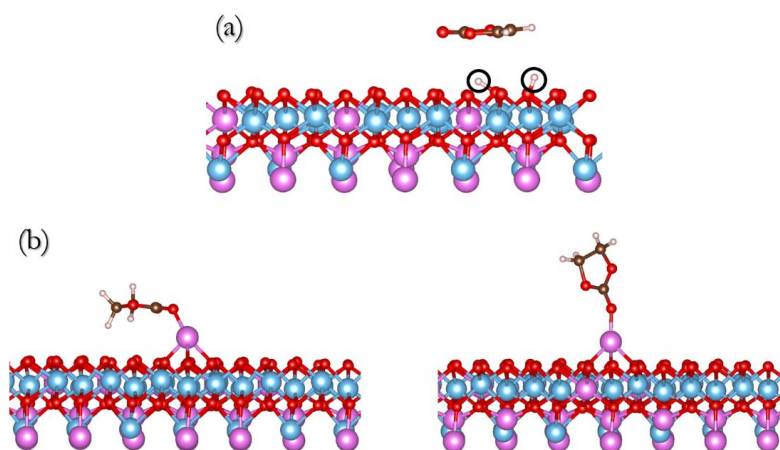
**Таблица С6.** Пресметната енергия на адсорбция на самостоятелни катиони  $Me^{P+}$ , комплекси  $Me^{P+}(EC)$  и йонна двойка  $Li^+PF_6^-$  върху електродната повърхност.

$E_{ads}, eV$	$Me^{P+}$	$Me^{P+}(EC)$	$Li^+PF_6^-$
$Li^+$	-5.4	-4.5	-0.70
$Na^+$	-4.6	-3.9	-
$Mg^{2+}$	-8.9	-6.8	-

Данните в табл. С6 показват, че адсорбцията зависи преди всичко от плътността на заряда. ЕС намалява  $E_{ads}$  средно с 20%, докато  $PF_6^-$  - с почти 90%.

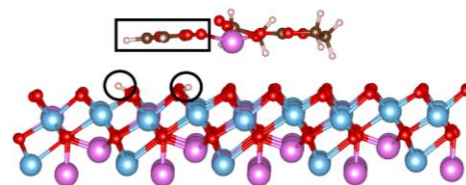
### Адсорбция и десолватация на моноядрени комплекси $M^{n+}(EC)_{1-3}$

Построени са модели на единични катиони с 1-3 молекули ЕС, адсорбирани на фиксираната повърхност на  $Li_4Ti_5O_{12}$  на две различни места за всеки катион – 3 и 4 (фигури С3-6). Геометричните, енергетичните и зарядовите характеристики на структурите, получени след геометрична оптимизация, са обобщени в таблици С7-9 от дисертацията. Всички комплекси, поставени на позиция 3, я запазват, докато някои от поставените на 4 преминават на съседните 1 или 2. Енергетичната разлика между нееквивалентните позиции за единични йони се запазва и при солватационните комплекси (таблица С7).



**Фигура С3.** а) оптимизирана геометрия на единична молекула разтворител върху повърхността; б) оптимизирани геометрии на два изомерни комплекса  $Li^+(EC)_1$ , паралелният на повърхността е с 0.36 eV по-стабилен.

При достатъчно количество разтворител липсва предпочитание към мястото на адсорбция. Едва след определена степен на десолватация комплексите придобиват “усет” за повърхността. Различна енергия имат и комплекси, отличаващи се само по ориентацията на молекула разтворител



**Фигура С4.** Оптимизирана геометрия на комплекса  $Li^+(EC)_3$  над позиция 4. Оградени са продуктите на разлагане на една от молекулите ЕС.

**Таблица С7.** Енергетична разлика (в eV) между адсорбирани комплекси  $M^{n+}(EC)_m$ ,  $m=0-3$ , на позиции 4 и 3.

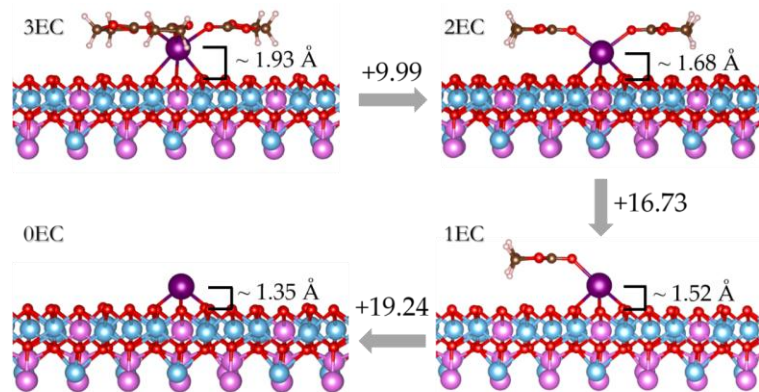
$m$	$Li^+$	$Na^+$	$Mg^{2+}$
0	0.40	0.49	2.15
1	0.20	0.30	**
2	0.19	0.28	0.83
3	*	0.07	0.06

спрямо повърхността – паралелното разположение на ЕС е по-изгодно от перпендикулярно такова с около 0.36 eV (фиг. С3). Причина за това е електростатичното взаимодействие на силно полярния разтворител с полярната повърхност; все пак това взаимодействие е с порядък по-слабо от йон-йонното между металните йони и повърхността (табл. С6).

При оптимизацията на комплекса  $\text{Li}^+(\text{EC})_3$  поставен на позиция 4, беше наблюдавана реакция на дехидрогениране на една от молекулите ЕС до получаване на VC и два адсорбирани водородни атома (фиг. С4), явление, което не бе наблюдавано при останалите еднокатионни комплекси.

Данните за зарядите на металните йони и осреднени разстояния йон-повърхност и йон-разтворител ясно показват тенденцията, наблюдавана вече при изследванията върху моно- и двуядрени комплекси в отсъствие на електродна повърхност: с увеличаване на броя координирани молекули разтворител се увеличава и средното разстояние между кислородните лиганди и металния център; колкото по-малък достъп до разтворител имат йоните, толкова повече се “вкопават” в повърхността. Също така, споменатите разстояния зависят и от адсорбционната позиция – по-често са по-големи при 3, отколкото при 4. Единствено при  $\text{Na}^+$  всички разстояния до повърхността са по-големи за позиция 4, отколкото за 3. На пръв поглед изглежда, че на база разстояния не могат да се правят заключения за благоприятност на адсорбционните позиции. При по-внимателно вглеждане във вида координация се забелязва, че където и на повърхността да се намира  $\text{Na}^+$  винаги прави три контакта с кислородни атоми, докато при другите два йона контактите са два за позиция 4 и три за най-изгодните позиции 2 и 3 (фиг. С4). Докато разстоянията до карбонилните кислороди на ЕС зависят най-вече от силата на солватационното взаимодействие на разтворителя, тези до шпинеловите кислороди са ограничени от кристалната решетка на моделната повърхност до стойности над 1.9 Å. Очаквано, по-големите разстояния са в съответствие с по-голямата площ при позиция 3.

Преносът на заряд между йоните и обкръжението им зависи от вида на йона. Отклонението от идеалния положителен заряд на катионите е до 0.1 при  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  и до 0.3 при  $\text{Mg}^{2+}$ . Най-общо, вариацията в зарядите в зависимост от броя молекули разтворител е малка (10% за  $\text{Li}^+$ , 3% за  $\text{Na}^+$  и 5% за  $\text{Mg}^{2+}$ ) и не е изключено в част от случаите да е в рамките на грешката на метода AIM.



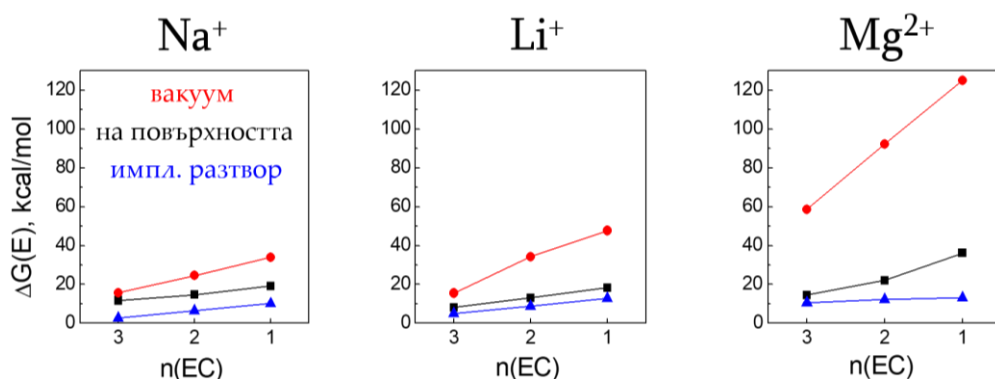
**Фигура С6.** Оптимизирана геометрия, енергии на десолватация (в kcal/mol) и разстояние катион-средна височина над повърхностния кислород за комплексите на  $\text{Na}^+$  на позиция 3.

Енергията на десолватация на трите йона беше изчислена по уравнение С1, като сравнение на получените стойности спрямо свободни комплекси във вакуум и имплицитен разтворител (Глава III.B) е показано на фигура С7 и таблица С9. И за трите йона най-големи са енергиите, получени във вакуум, следвани от тези на повърхността, а най-малки са в имплицитен разтворител. Това е напълно в съответствие с логичния извод, че колкото “по-обградени” от полярна диелектрична

среда са изследваните комплекси (напълно в имплицитен разтворител и наполовина на повърхността), толкова по-лесно освобождават молекули разтворител. Взаимодействието с повърхността компенсира загубата на разтворител и следователно играе значителна роля в скоростта на интеркалация на йоните в електрода, а оттам и на оперативната скорост на батериите, разчитащи на този тип реакции. Полярността на средата влияе върху енергетичния профил на десолватация на йоните, като колкото по-висока е зарядовата плътност на катиона, толкова повече се разминават по наклон и отстояние десолватационните криви (фиг. С7). За еднорядните йони профилите на десолватация на повърхността и в имплицитен разтворител са на практика паралелни, тоест, с постоянна разлика от  $\sim 5$  kcal/mol за  $\text{Li}^+$  и  $\sim 9$  kcal/mol за  $\text{Na}^+$ , което показва, че имплицитният разтворител в известна степен може да имитира електродна повърхност.

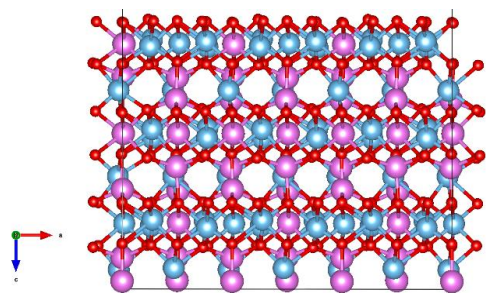
**Таблица С9.** Енергия на десолватация (в kcal/mol) на катионите в различно обкръжение.

n#	$\text{Li}^+$			$\text{Na}^+$			$\text{Mg}^{2+}$		
	@слой	вакуум	разтвор	@слой	вакуум	разтвор	@слой	вакуум	разтвор
3	8.09	15.46	4.96	11.77	15.68	2.60	14.47	58.64	10.58
2	13.09	34.28	8.80	14.71	24.55	6.37	22.01	92.30	12.22
1	18.27	47.64	12.93	19.23	34.03	10.15	36.13	125.04	13.23



**Фигура С7.** Сравнение на енергиите на десолватация, получени при различни моделни условия. Използван е един и същи мащаб за трите йона, като от ляво надясно нараства зарядовата плътност на йона.

Слабата зависимост на резултатите от дебелината на слоя беше потвърдена от изчисления за десолватацията на  $\text{Li}^+(\text{EC})_{1(2)}$  модели върху подложки с нарастващ брой ЛТО слоеве при запазване на стехиометрията (фиг. С8). Вижда се (табл. С10), че при разрастване на дебелината стойностите се променят в тесни граници. Фактът, че стойностите получени с модела от 504 атома са твърде близки до тези с 168 дава основание да се приеме, че подобреният за симулациите модел на ЛТО е достатъчно надежден и получените резултати са реалистични.



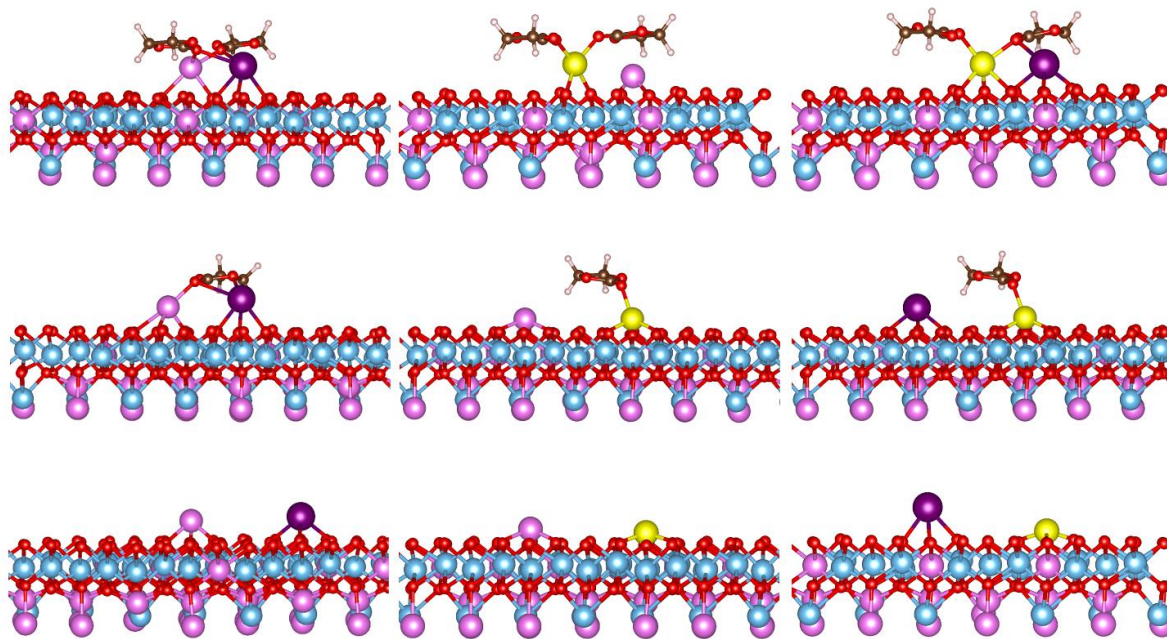
**Фигура С8.** Модел на ЛТО слой с увеличена дебелина по оста z.

**Таблица С10.** Ефект на дебелината на моделния ЛТО слой.

Енергия на десолватация, kcal/mol	168 атома	504 атома
$\text{Li}^+(\text{EC})_{1@surf} \rightarrow \text{Li}^+_{@surf} + \text{EC}$	18.25	17.80
$\text{Li}^+(\text{EC})_{2@surf} \rightarrow \text{Li}^+(\text{EC})_{1@surf} + \text{EC}$	13.08	12.59
AIM заряди		
Заряд на Li в $\text{Li}^+(\text{EC})_{2@surf}$	0.89	0.90
Заряд на Li в $\text{Li}^+(\text{EC})_{1@surf}$	0.89	0.89

### Десолватация на двудрени комплекси $M_1^{n+}M_2^{m+}(EC)_{0-3}$

В част **III.B** от дисертацията беше показано, че при наличие на оскъдно количество молекули ЕС в електролитен разтвор с два токоносителя образуването на хетеродвудрени комплекси от вида  $M_1^{n+}M_2^{m+}(EC)_n$  е енергетично изгодно. Такова място на недостиг на разтворител е именно границата електрод/електролит. Моделиране на поведението на такива комплекси върху повърхност може да ни даде информация за взаимодействията и конкуренцията между катионите, затова тук ще бъдат представени резултати за хетероядрените комбинации от  $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $Mg^{2+}$ , отговарящи на формулата  $M_1^{n+}M_2^{m+}(EC)_{0-3}$  (фигура С9). За разлика от адсорбцията на комплекси с един катион, тези с два имат много повече възможни конфигурации върху повърхността, като почти винаги единият от катионите ще бъде в по-неизгодна позиция. За построяването на моделите са използвани получените в част **III.B** оптимизирани геометрии на двудрени комплекси и за всяка система е изхождано от повече от една начална геометрия, като за изводи и анализ са използвани най-нискоенергетичните конфигурации за всеки вид система.



**Фигура С9.** Оптимизирани геометрии на избрани комплекси  $Li^+Na^+(EC)_{2-0}$  (ляво),  $Li^+Mg^{2+}(EC)_{2-0}$  (център) и  $Na^+Mg^{2+}(EC)_{2-0}$  (дясно).

При десолватация за всички системи разстоянието катион-разтворител се увеличава, а това катион-повърхност намалява и това е съвсем естествено. В хетеровалентните комбинации обаче едновалентният йон напълно се десолватира за сметка на  $Mg^{2+}$  и кълстерът по същество придобива характер на моноядрен комплекс. Разстоянието катион-повърхност се изменя монотонно, независимо коя е двойката йони. Наличието на повече молекули ЕС в комплексите  $M_1^{n+}M_2^{m+}(EC)_2$  успява да екранира отблъскването, което държи катионите на голямо разстояние, и да позволи образуване на истински двудрени комплекси с разстояние между катионите между 3 и 4 Å. При пълна десолватация катионите заемат енергетично изгодни позиции на повърхността на разстояние от около 7 Å. Зарядите на йоните най-общо варират в съвсем тесни

граница между различните комплекси, с изключение на тези на алкалните йони при съсед магnezий, които нарастват в посока на десолватацията. При наличие на три молекули ЕС картината е коренно различна, защото двата катиона не са с еднакъв достъп до повърхността. Във всички случаи единият йон се адсорбира, а другият се солватирва и отдалечава от повърхността. В комплексите съдържащи магnezий е по-изгодно да се адсорбира  $Mg^{2+}$ , което е още едно доказателство, че присъствието на  $Li^+$  и  $Na^+$  подпомагат десолватацията на  $Mg^{2+}$ . Комплексът  $Li^+Na^+(EC)_3$  е особено изключение – адсорбира се  $Na^+$  и комплексът не се разрушава.

Таблица С13 съдържа енергиите на десолватация на комплексите с две и с една молекули ЕС. Откъсването на молекула от комплекса на  $Li^+$  и  $Na^+$  става малко по-трудно, отколкото от еднокатионен комплекс на който и да е от двата йона, но пък изисква значително по-малко енергия от сбора на енергиите, нужни за десолватация на литий и на натрий при същата степен на солватация. За комплексите на йоните с различен заряд на практика само  $Mg^{2+}$  се десолватирва, което личи по близките енергии спрямо тези за единичен  $Mg^{2+}$  на повърхността. Пониските енергии на десолватация при смесен Na/Mg електролит в сравнение с Li/Mg могат да се отразят макроскопски като възможност за по-бърза работа на Na/Mg-батерия, която би била и по-евтина от аналогична Li/Mg-такава.

**Таблица С15.** Енергия на десолватация (в kcal/mol) на комплексите на два йона с ЕС. С  $n^{\#}$  е означено от какъв комплекс протича десолватация – при  $n^{\#} = 2$  се има предвид енергията за откъсване на една молекула разтворител от комплекс  $M_1^{n^+}M_2^{m^+}(EC)_2$ .

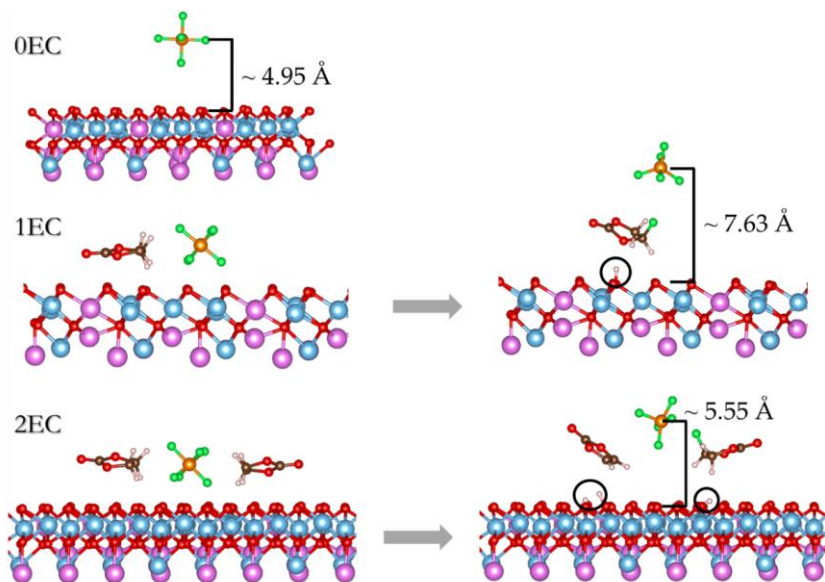
$n^{\#}$	$Li^+Na^+$	$Li^+Mg^{2+}$	$Na^+Mg^{2+}$
2	15.81	22.34	15.74
1	25.77	35.02	34.69

Заслужава да се отбележи, че при двойки катиони не се наблюдава разлагане на молекулите на разтворителя. Причина за това може да се търси в по-силни взаимодействия на ЕС с два катиона, вместо с един, като по този начин се избягват странични реакции на разлагане, причина за феномена газене.

### **Влияние на противойона върху адсорбцията и десолватацията на моно- и двуядрени комплекси**

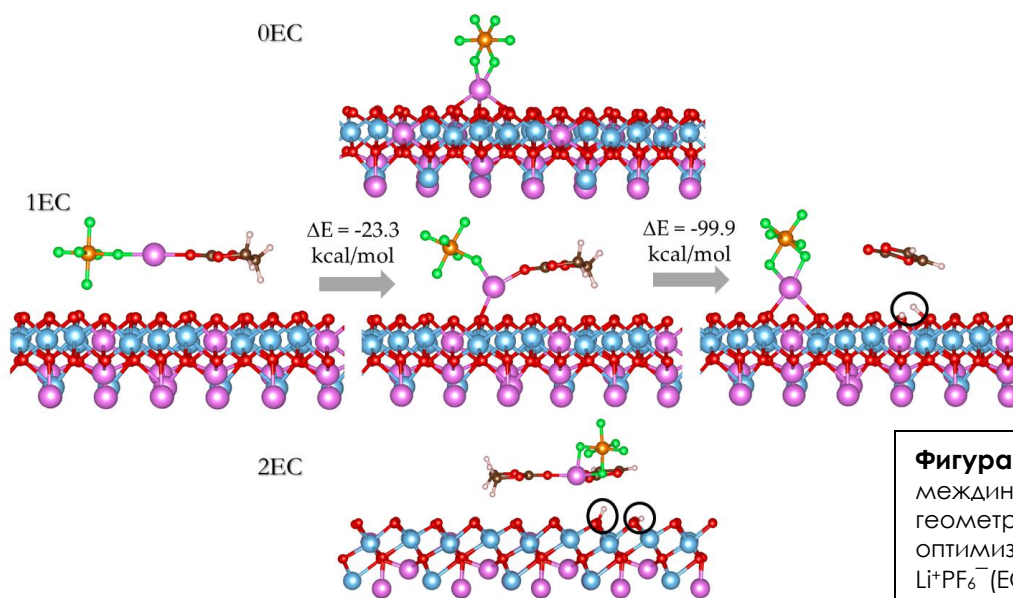
Както беше показано за комплекси без електродна повърхност (част III.B), анионът  $PF_6^-$  взаимодейства слабо с разтворителя. Невъзможно се оказва и определянето на енергията на десолватацията му върху повърхността, защото геометричната оптимизация на системите  $PF_6^-EC$  и  $PF_6^-(EC)_2$  е съпроводена от реакции, водещи до разлагане както на аниона, така и на разтворителя (фиг. С11). Поради отблъскване от кислородните атоми на повърхността, голяят  $PF_6^-$  се отдалечава на около 5 Å над нея (фиг. С11 горе). Комплексът  $PF_6^-EC$  претърпява двуетапна трансформация, при която един водороден атом от ЕС се свързва с повърхността, а мястото му се заема от флуор. В резултат се получава флуороетилен карбонат (FEC) и неутрална молекула  $PF_5$ , а отрицателният заряд преминава върху повърхността (фиг. С11, средата). Много подобен е и случаят при комплекса с две молекули ЕС – получава се FEC, а другата молекула ЕС се превръща във винилен карбонат като предава два водорода на повърхността (фиг. С11 долу). Полученият  $PF_5$  е силно реактивоспособен газ при стайна

температура и получаването му дори в малки количества в електрохимичната клетка може да доведе до отделяне на други газове и отлагане на вредни продукти върху електродите.



**Фигура С11.** Оптимизирана геометрия на  $\text{PF}_6^-$  (горе), начални и оптимизирани геометрии на  $\text{PF}_6^- \text{EC}$  (срета) и  $\text{PF}_6^- (\text{EC})_2$  (долу) върху повърхността на ЛТО.

Като следваща стъпка бяха моделирани йонни двойки от вида  $\text{M}^n \text{PF}_6^- (\text{EC})_m$ ,  $m = 0, 1, 2$ , като ще бъдат описани последователно в реда Li – Na – Mg.

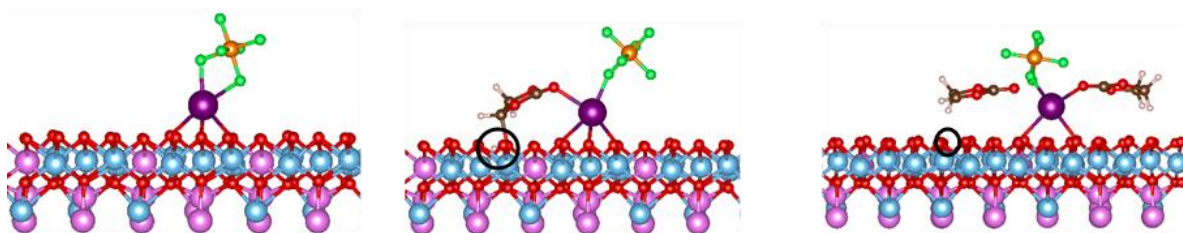


**Фигура С12.**  $\text{Li}^+ \text{PF}_6^-$  (горе), начална, междинна и оптимизирана геометрия на  $\text{Li}^+ \text{PF}_6^- \text{EC}$  (срета) и оптимизирана геометрия на  $\text{Li}^+ \text{PF}_6^- (\text{EC})_2$  (долу).

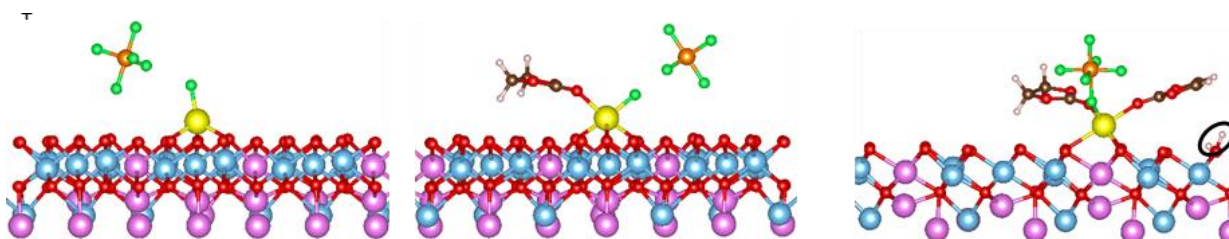
Чистата йонна двойка  $\text{Li}^+ \text{PF}_6^-$  се адсорбира върху повърхността на изгодно за катиона място, като се наблюдава рядкото за  $\text{Li}^+$  пентакоординирано състояние. В случая ролята на аниона може да се разглежда като допълване на координационната обвивка на катиона, както се случва и при комплексите без експлицитна повърхност (част III.B). При  $\text{Li}^+ \text{PF}_6^- (\text{EC})$  привличането между  $\text{Li}^+$  и EC държи разтворителя близо до повърхността, което отново довежда до разлагането на EC до VC.  $\text{Li}^+ \text{PF}_6^- (\text{EC})_2$  проявява напълно аналогично поведение като комплекса  $\text{Li}^+ (\text{EC})_3$  – и двата йона остават сравнително далеч от повърхността и една от молекулите EC се разлага до VC.

Разстоянието йон-противойон е почти постоянно, независимо от броя молекули ЕС, но това между  $\text{Li}^+$  и кислородните атоми от ЛТО е по-голямо от това в отсъствие на  $\text{PF}_6^-$ . С нарастване броя на ЕС анионът се приближава до разтворителя и се отдалечава от повърхността. Докато зарядът на лития остава постоянен, този на противойона расте с увеличаване на молекулите разтворител. Поради установените реакции на разлагане не може да бъде пресметната енергия на десолватация, но може да се отбележи, че наблюдаваните тенденции, свързани с поведението на адсорбираните комплекси катион-разтворител, се запазват и при наличие на анион.  $\text{PF}_6^-$  по-скоро улеснява десолватацията, но за сметка на образуване на йонна двойка, разлагане на разтворителя и образуване на нежелани продукти.

Разлагането на разтворителя в присъствие на  $\text{PF}_6^-$  не е специфично само за комплексите с литий. Подобно поведение се наблюдава и в комплексите на натрий. В комплекса  $\text{Na}^+\text{PF}_6^-(\text{EC})$  натриевият йон е координиран едновременно към аниона, три кислородни атома от повърхността на ЛТО и молекулата ЕС, която на свой ред се разпада с отделяне на атом водород и се „прикача“ към повърхността.



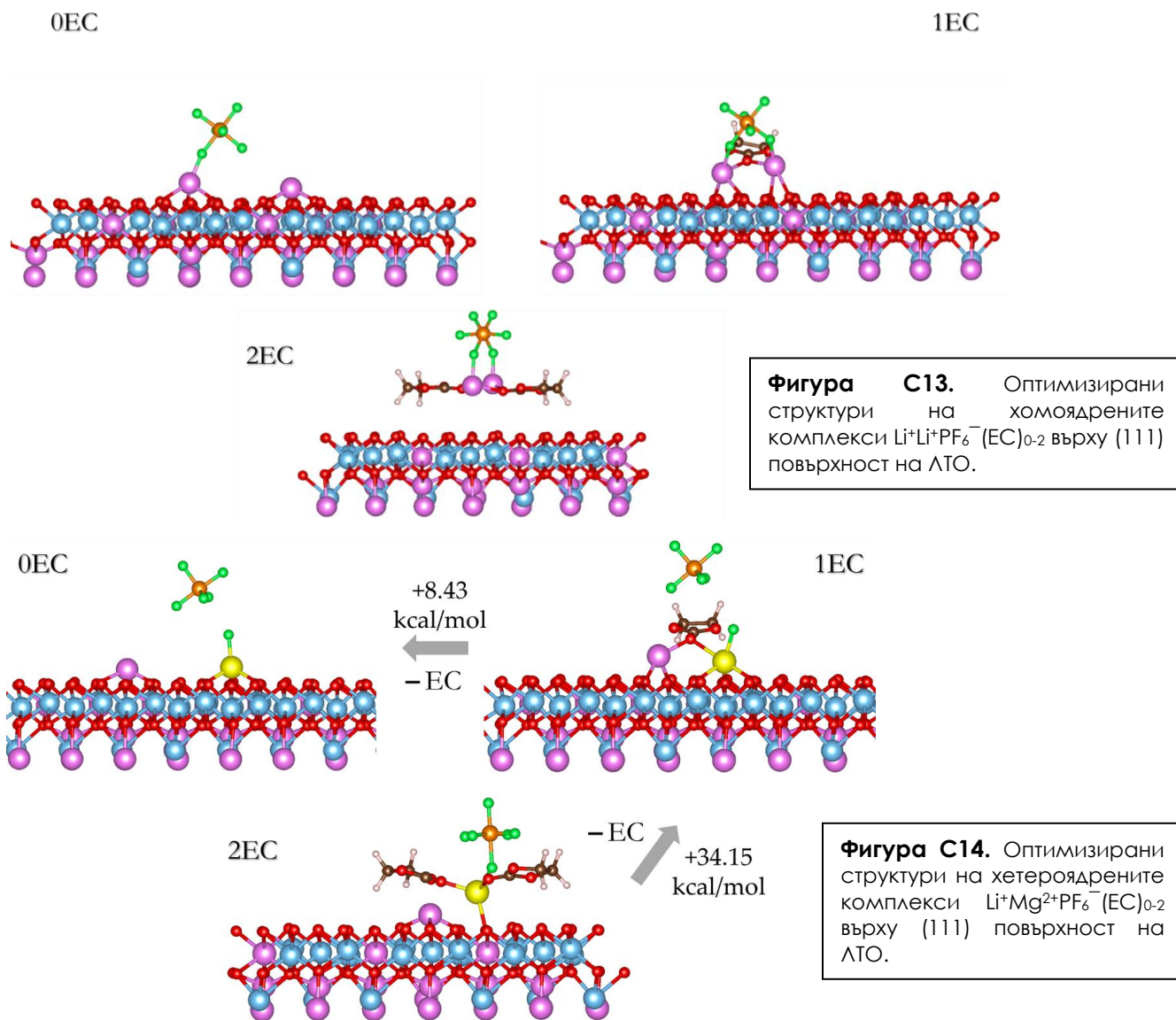
Дори адсорбирането на самотна йонна двойка  $\text{Mg}^{2+}\text{PF}_6^-$  върху повърхността не остава без процеси на разлагане –  $\text{Mg}^{2+}$  откъсва един флуориден йон и така се адсорбира, докато от противойона остава молекула  $\text{PF}_5$ .



Двуядрените комплекси показват различно поведение от моноядрените при адсорбция върху ЛТО. Основната разлика идва от стабилността на ЕС дори в присъствието на  $\text{PF}_6^-$ . Това е илюстрирано на фиг. С13 за хомоядрените  $\text{Li}^+\text{-Li}^+$  и фиг. С14 за хетероядрените  $\text{Li}^+\text{-Mg}^{2+}$  комплекси. В хомоядрените комплекси  $\text{PF}_6^-$  служи като мост между двата  $\text{Li}$ -йона споделящи ЕС, докато въвеждането на втора молекула ЕС води до десорбция на целия комплекс от повърхността на ЛТО. По-силният стремеж на  $\text{Mg}^{2+}$  към пълна координация определя някои особености при адсорбцията на хетероядрените катионни комплекси върху ЛТО: ЕС молекулата става нереактивна спрямо повърхността на ЛТО, дори в присъствието на противойон. Това подсказва, че в хибриден електролит отделянето на газ ще бъде потиснато в сравнение с електролити с един йон. В хетероядрените комплекси йонът  $\text{Mg}^{2+}$  диктува начина на координация на  $\text{PF}_6^-$  и ЕС (фиг. С14). При липса на разтворител и в присъствието на една молекула ЕС,  $\text{Mg}^{2+}$  откъсва  $\text{F}^-$  и се освобождава неутрален  $\text{PF}_5$ . Една молекула на разтворителя поддържа двата катиона по-близо, отколкото без противойон, тъй като след откъсването на  $\text{F}^-$ ,  $\text{MgF}^+$  е по-малко



отблъскващ от  $Mg^{2+}$ . По същата причина напълно десолватиранияте катиони остават по-близо в сравнение със случая без  $PF_6^-$ . Когато са налични две ЕС,  $Mg^{2+}$  координира и двете и привличането на флуор от  $PF_6^-$  и подлежащите повърхностни кислородни атоми осигурява пълното му координационно число от 6, изтласквайки  $Li^+$ .



Въпреки че точното количествено определяне на свободната енергия на десолватация не може да бъде постигнато поради множеството процеси, протичащи при десолватация (разпадане на аниона, образуване на йонна връзка, повърхностна дифузия, адсорбция), общата енергетична промяна на етапите на отстраняване на последния ЕС е много по-малка в присъствието на противойон, въпреки че последният се разпада. Присъствието на  $Mg^{2+}$  в двуйонните електролити обаче стимулира разграждането на противойона в последните етапи на десолватация на двуйонни комплекси. Това означава, че на повърхността на ЛТО ще се натрупва твърда фаза, богат на флуор. Това е в съгласие с експериментални данни за характеризирани на повърхността на ЛТО, използван като анод в хибридни метало-йонни батерии.

#### 4. Изводи

1. Уточнен е изчислителен протокол за определяне на прозореца на електрохимична стабилност на разтворители за неводни електролити. Показано е, че теоретичните резултати могат да бъдат подобрени чрез използване на достатъчно голям базисен набор (поне triple- $\zeta$ ) и обръщане на особено внимание на диелектричната проницаемост на средата. Предсказано е, че прозорецът на електрохимична стабилност може да се разшири чрез добавяне на „молекули-жертви“
2. Свойствата на едно- и дву-катионни неводни електролити са симулирани в рамките на DFT чрез използване на моделни комплекси на хомо- ( $\text{Li}^+/\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ) и хетеро- ( $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ ) двойки с различен брой молекули етилен карбонат в полярно и неполярно обкръжение. При смесените Li-Na електролити, двуюдрените комплекси стават предпочитани само в областта на изчерпан разтворител, докато при смесените Li-Mg и Na-Mg електролити двуюдрените комплекси доминират над моноядрените дори при по-значителни степени на солватация..
3. Противойонът  $\text{PF}_6^-$  няма съществено влияние върху десолватацията, но негови разпадни продукти като  $\text{F}^-$  улесняват пълната десолватация на двуюдрените комплекси.
4. Етилен карбонатът взаимодейства с оксидната повърхност на електрода. Процесът се благоприятства от присъствие на  $\text{PF}_6^-$  и литиеви йони.
5. При смесените електролити, двуюдрените комплекси се десолватират на границата „електрод-електролит“ по-лесно в сравнение с моноядрените. Едновременно с това се потиска взаимодействието между ЕС и оксидната повърхност на електрода макар и с частична деградация на  $\text{PF}_6^-$ .
6. Сходството между резултатите за процесите на (де)солватация, получени с включване на имплицитен разтворител и тези с експлицитна повърхност валидират употребата на по-простия модел (без повърхност).

## 5. Приноси

1. Предложена е различна от класическата схема за оценка на прозореца на електрохимична стабилност на разтворители за електролитите чрез пресмятане на абсолютния електрохимичен потенциал на окисление и редукция. На базата на тази схема е набелязана стратегия за разширяването на този прозорец.
2. Въведен е подход за моделиране на процесите на солватация и десолватация на алкални и алкалоземни йони в смесени неводни електролити, който позволява да се окачестви тяхната стабилност при ограничена достъпност на разтворител.
3. Предложен е оригинален модел за симулиране на границата електрод-електролит и нейното влияние върху десолватационните процеси. Моделът позволява да се обяснят някои странични реакции на разлагане на компонентите на електролита в резултат на взаимодействието им с електродната повърхност.
4. Комбинирането на магнезий с литий или натрий в хибриден електролит е очертано като успешна стратегия за преодоляване на някои недостатъци на чистите магнезиеви електролити.

**Като цяло, предложените схеми, модели и подходи могат да бъдат приложени и към други електролитни системи и да дадат нови насоки при разработването на електролити за пост-литиево йонни батерии.**

## Публикации, конференции, проекти

**Резултатите изложени в дисертацията са представени в следните статии:**

1. **H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer;  
“Dual-Metal Electrolytes for Hybrid-Ion Batteries: Synergism or Antagonism?”  
*ChemPhysChem* **2021**, 22, 1110–1123. **Q1** - *SJR*
2. **H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer;  
“Rivalry at the Interface: Ion Desolvation and Electrolyte Degradation in Model Ethylene Carbonate Complexes of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and Mg<sup>2+</sup> with PF<sub>6</sub><sup>-</sup> on the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (111) Surface.”  
*ACS Omega* **2021**, 6 (44), 29735–29745. **Q1** - *SJR*

**и са докладвани на следните международни и национални научни форуми:**

1. *Advanced Materials Workshop – Project: Materials Networking*, 21-25.07.2019, Св. св. Константин и Елена,  
„Solvation-desolvation thermodynamics in mixed alkaline-ion batteries“.  
**H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer (устен доклад)
2. *Electrochemistry undercover 2020*, 23-24.09.2020, Германия (онлайн)  
„Electrochemical Stability Window of Solvents for Metal-Ion Batteries – Alternative Assessment Scheme and Stability Enhancement Tips“  
**H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer (постер)
3. *International Conference on Renewable Energy*, 25-30.11.2020, Италия (онлайн)  
„Modelling of mixed electrolytes for hybrid metal-ion batteries“  
**H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer (постер+flash презентация)
4. CECAM „*Virtual Winter School on Computational Chemistry*“, 15-19.02.2021 (онлайн)  
Desolvation of light cations on a model electrode surface of hybrid metal-ion batteries  
**H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer (single-figure постер)
5. *American Chemical Society Spring 2021*, 05-16.04.2021, (онлайн)  
„The electrode-electrolyte interface in metal-ion batteries – a stage for intriguing passions“  
**H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer (постер)
6. *SizeMat 3: Third Workshop on Size-Dependent Effect in Materials for Environmental Protection and Energy Application*, 12-15.09.2021, Pomorie, Bulgaria  
„Cation Desolvation on a Model Electrode Surface: A Story of Commitment and Breakup“  
**H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer (устен доклад)
7. *Tenth Jubilee National Conference on Chemistry*, 26–28.09.2019, София  
„Hybrid-ion batteries: modelling of the ions competition for solvation“  
**H. Rasheev**, R. Stoyanova, A. Tadjer (устен доклад)
8. *XVIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти*, 15-17.05.2019, София  
„Моделиране на двудрени комплекси на литиеви, натриеви и магнезиеви йони с етилен карбонат“  
**X. Рашеев**, Р. Стоянова, А. Таджер (устен доклад)
9. *XIX Национална конференция по химия за студенти и докторанти*, 02-04.06.2021, София  
„Моделиране на адсорбция и десолватация на моно- и диядрени солватационни комплекси върху електродна повърхност“  
**X. Рашеев**, Р. Стоянова, А. Таджер (устен доклад)

### Други публикации с участието на докторанта:

1. M. Kalapsazova, **H. Rasheev**, E. Zhecheva, A. Tadjer, R. Stoyanova;  
"Insights into the Function of Electrode and Electrolyte Materials in a Hybrid Lithium–Sodium Ion Cell."  
*J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (18), 11508–11521. **Q1** - SJR
2. **H. Rasheev**, R. Araujo, A. Tadjer, P. Johansson;  
"Fundamental promise of anthraquinone functionalized graphene based next generation battery electrodes: a DFT study."  
*J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 14152-14161. **Q1** - SJR
3. **H. Rasheev**, A. Seremak, R. Stoyanova, A. Tadjer;  
"Redox Hyperactive MOF for Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> Storage."  
*Molecules* **2022**, 27 (3), 586. **Q1** - SJR

### Участие в проекти (7):

- **3 успешно отчетени докторантски проекта** към ФНИ-СУ; ръководител: доц. Галя Маджарова
- (2019) Моделиране на процесите на солватация/десолватация на електролит в хибридни пост-литиевойонни батерии
- (2020) Моделиране на окислително-редукционно активни органични молекули за дизайн на нови електродни материали в презаредими метало-йонни батерии
- (2021) Молекулно моделиране на електродни материали на база графен, функционализиран с редокс-активни молекулни фрагменти
- член на колектива на 2 национални проекта:

1. **Alterlons** (2016-2020) Съвместна интеркалация на алкални и алкалоземни йони в дву- и тримерни структури – експериментално и теоретично моделиране

2. Национална научна програма **Е плюс** (2018-2021) Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита

- член на колектива на 2 национални с европейско съфинансиране:

1. **CARiM** (2019-2024) Синергизъм между катионни и анионни редокс реакции при материали с колосален интеркалационен капацитет по Национална научна програма ВИХРЕН 2019

2. **TwinTeam** (2020-2022) *European Twinning on Materials Chemistry Enabling Clean Technologies* по НП „Европейски научни мрежи“

## Литература

---

- <sup>1</sup> Kavanagh, L.; Keohane, J.; Garcia Cabellos, G.; Lloyd, A.; Cleary, J. *Resources* **2018**, *7*, 57.
- <sup>2</sup> Miao, Y.; Hynan, P.; Jouanne, A.; Yokochi, A. *Energies* **2019**, *12*, 1074.
- <sup>3</sup> <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>
- <sup>4</sup> Tarascon, J.; Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
- <sup>5</sup> <https://www.statista.com/statistics/268790/countries-with-the-largest-lithium-reserves-worldwide/>
- <sup>6</sup> <https://about.bnef.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/>
- <sup>7</sup> Baskin, A.; Prendergast, D. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (7) 3583-3594.
- <sup>8</sup> Muldoon, J.; Bucur, C. B.; Gregory, T. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11683–11720.
- <sup>9</sup> Elia, G.; Marquardt, K.; Fantini, S.; Lin, R.; Knipping, E.; Peters, W.; Drillet, J.; Passerini, S.; Hahn, R.; Hoeppe, K. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7564–7579.
- <sup>10</sup> Juran, T.; Young, J.; Smeu, M. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8788–8795.
- <sup>11</sup> Bartmess, J. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* 6420-6424.
- <sup>12</sup> Bocklitz, S.; Suhm, M. A. *Chem. Phys. Chem.* **2017**, *18*, 3570-3575.
- <sup>13</sup> Becke, A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- <sup>14</sup> Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- <sup>15</sup> Marenich, A.; Cramer, C.; Truhlar, D. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- <sup>16</sup> Abe, T.; Sagane, F.; Ohtsuka, M.; Iriyama, Y.; Ogumi, Z.; *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2151-A2154.
- <sup>17</sup> Nikitina, V.; Fedotov, S.; Vassiliev, S.; Samarin, A.; A. Khasanova, A.; Antipov, E. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A6373-A6380.
- <sup>18</sup> Okoshi, M.; Yamada, Y.; Yamada, A.; Nakai, H. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A2160–A2165.
- <sup>19</sup> Rajput, N.; Qu, X.; Sa, N.; Burrell, A.; Persson, K. *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 3411-3420.
- <sup>20</sup> Walter, M.; Kravchuk, K.; Ibanez, M.; Kovalenko, M., *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7452–7458.
- <sup>21</sup> Allen, J.; Borodin, O.; Seo, D.; Henderson, W. *J. Power Sources* **2014**, *267*, 821-830.
- <sup>22</sup> Yang, H.; Zhuang, G.; Ross, P. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 573–579.
- <sup>23</sup> Aurbach, D.; Zaban, A.; Ein-Eli, Y.; Weissman, I.; Chusid, O.; Markovsky, B.; Levi, M.; Levi, E.; Schechter, A.; Granot, E. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 91-98.
- <sup>24</sup> Kawamura T.; Okada S.; Yamaki J. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 547-554.
- <sup>25</sup> He, M.; Guo, R.; Hobold, G.; Gao, H.; Gallant, B. *PNAS* **2020**, *117*, 73-79.
- <sup>26</sup> Yua X.; Manthiram A.; *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 527-543.
- <sup>27</sup> Francl, M.; Pietro, W.; Hehre, W.; Binkley, J.; DeFrees, D.; Pople, J.; Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- <sup>28</sup> Frisch, M. J. et al., *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2013**.
- <sup>29</sup> Blochl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- <sup>30</sup> Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- <sup>31</sup> Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *47*, 558.
- <sup>32</sup> Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1996**, *54*, 11169.
- <sup>33</sup> Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mat. Sci.* **1996**, *6* (1), 15-50.
- <sup>34</sup> Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- <sup>35</sup> Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- <sup>36</sup> Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18* (1), 9–15.
- <sup>37</sup> Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21* (8), 084204.
- <sup>38</sup> Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272-1276.
- <sup>39</sup> Gao, Y.; Wang, Z.; Chen, L. *J. Power Sources*. **2014**, *245*, 684-690.
- <sup>40</sup> Cunha, D.; Hendriks, T.; Vasileiadis, A.; Vos, C.; Verhallen, T.; Singh, D.; Wagemaker, M.; Huijben, M. *Doubling ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3410–3418.
- <sup>41</sup> Kitta, M.; Matsuda, T.; Maeda, Y.; Akita, T.; Tanaka, S.; Kido, Y.; Kohyama, M. *Surf. Sci.* **2014**, *619*, 5-9.
- <sup>42</sup> Deschanvres, A.; Raveau, B.; Sekkal, Z. *Mater. Res. Bull.* **1971**, *6* (8), 699-704.
- <sup>43</sup> He, Y.-B.; Li, B.; Liu, M.; Zhang, C.; Lv, W.; Yang, C.; Li, J.; Du, H.; Zhang, B.; Yang, Q.-H.; Kim, J.-K.; Kang, F. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 913.
- <sup>44</sup> Wu, K.; Yang, J.; Zhang, Y.; Wang, C.; Wang, D. *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 989–995.
- <sup>45</sup> Wu, K.; Yang, J.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Wang, C.; Xu, J.; Ning, F.; Wang, D. *J. Power Sources*, **2013**, *237*, 285-290.

<b>Съдържание:</b>	стр.
<b>1. Увод</b>	1
<b>2. Цел и задачи</b>	2
<b>3. Структура на дисертацията</b>	2
<b>A. Теоретична оценка на електрохимичната стабилност на разтворители в електролити за презаредими батерии</b>	3
Абсолютни потенциали	5
Относителни потенциали спрямо $\text{Li}^+/\text{Li}^0$	6
Окислителни и редуционни потенциали в смес от разтворители	7
Добавки „жертви“	7
<b>B. Моделиране на процесите на солватация и десолватация в едно- и дву-катионни електролити</b>	8
Модели и методи	8
Пространствена организация на комплексите	10
Моно- или двуядрени комплекси?	10
Координационни числа и геометрични характеристики	11
Разпределение на електронната плътност	14
Енергия на солватация на катионите	15
Енергия на десолватация на катионите	16
Влияе ли противойонът?	17
Асистирана десолватация	19
<b>C. Моделиране на взаимодействия на границата електрод/електролит</b>	21
Изчислителен протокол	21
Клъстери катион-ЕС- $\text{TiO}_2$	21
Построяване на периодичните модели	22
Адсорбция и десолватация на моноядрени комплекси $\text{M}^{n+}(\text{EC})_{1-3}$	24
Десолватация на двуядрени комплекси $\text{M}_1^{n+}\text{M}_2^{m+}(\text{EC})_{0-3}$	27
Влияние на противойона върху адсорбцията и десолватацията на моно- и двуядрени комплекси	28
<b>4. Изводи</b>	32
<b>5. Приноси</b>	33
Публикации, конференции, проекти	33
Литература	36