

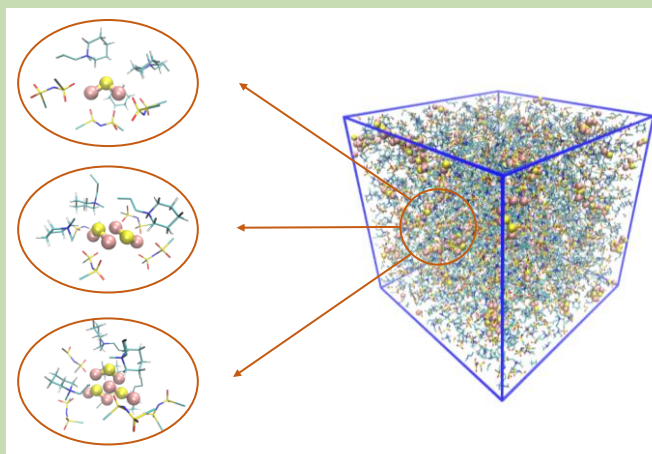
# Molecular dynamics simulations of short-chain lithium polysulfides clustering in ionic liquids

Tianyuan HU<sup>1,2</sup>, Yanlei WANG<sup>1</sup>, Feng HUO<sup>1\*</sup>, Hongyan HE<sup>1</sup>

1. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Ionic liquids have been widely used in lithium-sulfur battery electrolytes in recent years due to their excellent physicochemical properties and the ability to inhibit the dissolution of lithium polysulfides intermediates. Among those products during the battery cycling processes, insoluble  $\text{Li}_2\text{S}$  and  $\text{Li}_2\text{S}_2$  are inclined to aggregate and deposit on the electrode surface, affecting the battery performance. However, there are few studies on the microscopic mechanism of their clustering behaviors and electrolyte properties. In this work, the microstructure of  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$  in ionic liquids and the formation of clusters were studied by DFT



calculations and molecular dynamics simulations. From the optimized configurations using DFT methods, it can be seen that ionic liquids and  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$  always tended to form a "cation-short chain polysulfide-anion" sandwich-like structures. By analyzing the microstructures of the molecular dynamics simulation systems, it can be found that the methyl group in side chain of cation mainly interacted with S in  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ , and the Li-S interaction between short-chain polysulfides was much stronger than Li-O interaction in anions. The results of cluster size distribution showed that short-chain polysulfides were more likely to form large clusters in the [TFSI]-based ionic liquid, while the proportion of large clusters in  $\text{Li}_2\text{S}_2$  system was higher than  $\text{Li}_2\text{S}$  systems. Moreover, the tendency of forming large clusters increased with the concentration of  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ . Additionally, stronger coordination ability of anions brought smaller proportion of large  $\text{Li}_2\text{S}$  clusters. However, the configuration characteristics and interaction forms of anions- $\text{Li}_2\text{S}$  will also affected the sizes and structures of clusters. These understandings could provide theoretical guidance for future systematic studies on screening and designing ionic liquids electrolytes for lithium-sulfur batteries.

**Key words:** lithium-sulfur batteries; ionic liquids; short-chain lithium polysulfides; clusters; molecular dynamics simulations

收稿: 2020-07-13, 修回: 2020-07-25, 网络发表: 2020-09-03; Received: 2020-07-13, Revised: 2020-07-25, Published online: 2020-09-03  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21878295); 北京市自然科学基金资助项目(编号: 2192052); 前沿学科重点研究项目(编号: QYZDB-SSW-SLH022)  
作者简介: 胡天媛(1995-), 女, 安徽省池州市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: tyhu18@ipe.ac.cn; 霍锋, 通讯联系人, E-mail: huofeng@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 胡天媛, 王艳磊, 霍锋, 等. 短链多硫化物在离子液体中聚集行为的分子动力学模拟. 过程工程学报, 2021, 21(7): 847-856.  
Hu T Y, Wang Y L, Huo F, et al. Molecular dynamics simulations of short-chain lithium polysulfides clustering in ionic liquids (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(7): 847-856, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220221.

# 短链多硫化物在离子液体中聚集行为的分子动力学模拟

胡天媛<sup>1,2</sup>, 王艳磊<sup>1</sup>, 霍锋<sup>1\*</sup>, 何宏艳<sup>1</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

**摘要:** 离子液体因其优异的物化性质、能抑制多硫化物溶解等特点, 近年来被广泛应用于锂硫电池电解液中。在电池充放电产物中, 难溶性  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Li}_2\text{S}_2$  易聚集沉积在电极表面, 影响电池性能, 而目前关于其团聚行为与电解液性质的微观机理研究较少。本工作利用量化计算和分子动力学模拟分析了短链  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Li}_2\text{S}_2$  在离子液体中的微观结构以及形成团簇的情况。通过分析体系的微观结构发现, 阳离子中主要与 S 作用的是侧链甲基, 短链多硫化物之间 Li-S 作用远强于与阴离子的 Li-O 作用。团簇尺寸分布的结果表明, 短链多硫化物在 [TFSI] 型离子液体中易形成多分子的大团簇,  $\text{Li}_2\text{S}_2$  体系比  $\text{Li}_2\text{S}$  体系中的大团簇比例更高; 离子液体阴离子配位能力越强, 形成大的  $\text{Li}_2\text{S}$  团簇比例越少, 但阴离子的构型特点和作用形式也会对团簇的尺寸结构造成影响。

**关键词:** 锂硫电池; 离子液体; 短链多硫化物; 团簇; 分子动力学模拟

中图分类号: TQ460.6+4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)07-0847-10

## 1 前言

锂硫电池拥有高达 2600 Wh/kg 的理论质量能量密度, 在无人机、远程电动汽车等电能密集型领域有着巨大的应用优势和发展潜力<sup>[1]</sup>。该电池通常以锂金属为负极, 单质硫/碳复合物为正极, 通过 Li 与 S 的氧化还原反应, 实现电能与化学能的相互转化。在电池放电过程中, 反应物  $\text{S}_8$  逐步还原, 即  $\text{S}_8$  首先开环形成可溶性的长链  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_8$  不断得到电子形成较短链长的多硫化物如  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$  等, 最终还原成更短链的  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$ 。 $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Li}_2\text{S}_2$  不溶且不导电, 会聚集沉积在电极表面, 阻碍电极表面电子、离子的传输, 造成电池阻抗增加, 影响电化学性能。

最近的研究表明短链  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Li}_2\text{S}_2$  在高供体数 (Donor Number, DN) 或高介电常数的溶剂或锂盐阴离子体系中的溶解度会增加, 部分以离子形式存在。Pan 等<sup>[2]</sup>研究发现高介电常数的溶剂如二甲亚砜 (DMSO) 与高配位能力的阴离子如三氟磺酸根离子 ( $\text{Tf}^-$ ) 能够有效地提高  $\text{Li}_2\text{S}_2$  的溶解度, 放电后的电极电镜照片并未观察到明显的短链多硫化物的沉积。该课题组还研究了溶剂供体数对  $\text{Li}_2\text{S}$  成核过程的影响, 发现当使用碳纤维作为正极材料、高供体数溶剂为电解液时,  $\text{Li}_2\text{S}$  最终会呈现出“3D 花”的形状<sup>[3]</sup>。Vijayakumar 等<sup>[4]</sup>和 Barchasz 等<sup>[5]</sup>研究发现在 DMSO 溶剂中唯一稳定存在的多硫化物自由基只有  $\text{S}_3^{\cdot-}$ 。Cuisinier 等<sup>[6]</sup>受到启发测定了高介电常数以及高供体数的电子对给体溶剂中  $\text{S}_3^{\cdot-}$  的含量, 结果

表明这些溶剂中  $\text{S}_3^{\cdot-}$  的含量高于  $\text{S}_4^{2-}$  及  $\text{S}_6^{2-}$  等二价多硫离子的含量, 他们认为  $\text{S}_3^{\cdot-}$  的存在促使  $\text{Li}_2\text{S}$  溶解增加, 不会形成电极-Li<sub>2</sub>S-电解液的三相界面。Zhang 等<sup>[7]</sup>采用了一种高介电常数的质子型溶剂四甲基脒 (TMU) 作为锂硫电池电解液, 发现其能够诱导  $\text{S}_3^{\cdot-}$  自由基的产生, 在 DOL/TMU 溶剂体系中,  $\text{S}^{2-}$  在已有的  $\text{Li}_2\text{S}$  晶核上 3D 沉积, 形成薄而致密但又多孔的析出层。Chu 等<sup>[8]</sup>研究了含有不同供体数锂盐阴离子的电解液体系, 发现高供体数锂盐阴离子如  $\text{Tf}^-$  和  $\text{Br}^-$  体系可以有效提高活性物质 S 的利用率, 并通过简单的分子动力学模拟解释了这一现象, 认为这是由于高供体数的阴离子与  $\text{Li}^+$  的结合能力强, 使  $\text{Li}_2\text{S}$  呈现 3D 生长, 而不是沉积形成致密的保护膜阻挡正极发生电化学反应。

综上所述, 溶剂的介电常数和供体数是影响短链多硫化物的溶解度和沉积形貌的关键因素, 而  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Li}_2\text{S}_2$  不论层状覆盖还是 3D 生长则决定了活性物质利用率的高低, 从而影响电池电化学性能。因此, 研究短链多硫化物在电解液中的聚集情况有非常重要的意义。多硫化物的团聚行为在之前的研究中已经被证实, 简单的  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $1 \leq n \leq 8$ ) 倾向于形成大的 Li-S 团簇网络以降低总能量<sup>[9]</sup>, ( $\text{Li}_2\text{S}$ )<sub>4</sub>, ( $\text{Li}_2\text{S}$ )<sub>8</sub> 相比于单体更稳定<sup>[10]</sup>, 而多个  $\text{Li}_2\text{S}_4$  单体通过  $\text{Li}^{+8}-\text{S}^{-8}$  偶极子之间的静电相互作用紧密结合<sup>[11]</sup>, 低温下 ( $\text{Li}_2\text{S}_4$ )<sub>4</sub> 在所有假设的 ( $\text{Li}_2\text{S}_4$ )<sub>n</sub> 簇 ( $n=1, 2, 4, 8$ ) 构型中具有最负的形成能, 多硫化物的聚集是造成容量损失的主要原因<sup>[12]</sup>。Park 等<sup>[13]</sup>通过分子动力学模拟统计了  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_8$  在 DME/DOL 电解液中的团簇尺

寸分布,发现较短的  $S_4^{2-}$  更易与  $Li^+$  组成超分子簇, Andersen 等<sup>[14]</sup>利用核磁共振(NMR)、X 射线吸收光谱(XAS)、NMR 量子计算及 X 射线近边吸收光谱(XANES)得到了类似的结论。Xiao 等<sup>[15]</sup>模拟了一系列纳米尺寸的多硫化物团簇,研究表明封闭阴极材料中多硫化物自身的相互作用引起固相聚集,且聚集时能带隙显著减小。虽然近年来人们一直在探索多硫化物团簇的形成过程,但目前关于电解液性质与短链多硫化物聚集行为的微观机理研究还很缺乏。

离子液体具有优良的导电性、稳定的电化学窗口及良好的化学稳定性<sup>[16,17]</sup>,且多硫化物在一些离子液体如 [TFSI] 型中的溶解度较低,因此常作为溶剂、添加剂等用于锂硫电池电解液中。本工作以离子液体与短链多硫化物体系为研究对象,利用分子动力学(MD)模拟的手段,主要研究了多硫化物浓度及离子液体阴离子的配位能力对  $Li_2S$  和  $Li_2S_2$  聚集情况的影响,以期通过模拟结果对离子液体中短链多硫化物的聚集机理作出合理解释,

进一步指导离子液体电解液的筛选与设计。

2 模型与方法

2.1 模拟体系

研究了离子液体与短链多硫化物作用的微观结构,模拟体系中含有 800 对离子液体,离子液体的种类分别是 N-甲基-N-丙基哌啶双三氟甲基磺酰亚胺([PP13][TFSI])和 N-甲基-N-丙基哌啶三氟甲磺酸([PP13][OTf]),短链多硫化物分别为  $Li_2S$  和  $Li_2S_2$ ,浓度取为 1 mol/L。考察了短链多硫化物浓度(0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0 mol/L)对  $Li_2S/Li_2S_2$  团簇结构的影响。考察了不同配位能力阴离子对团簇结构的影响,增加了阳离子不变、阴离子分别为六氟磷酸根离子  $[PF_6]^-$ , 二氰胺根离子  $[DCA]^-$  及溴离子  $Br^-$  的三种离子液体,短链多硫化物的浓度取为 1.0 mol/L。离子或分子结构如图 1 所示。模拟体系中各组分数见表 1。

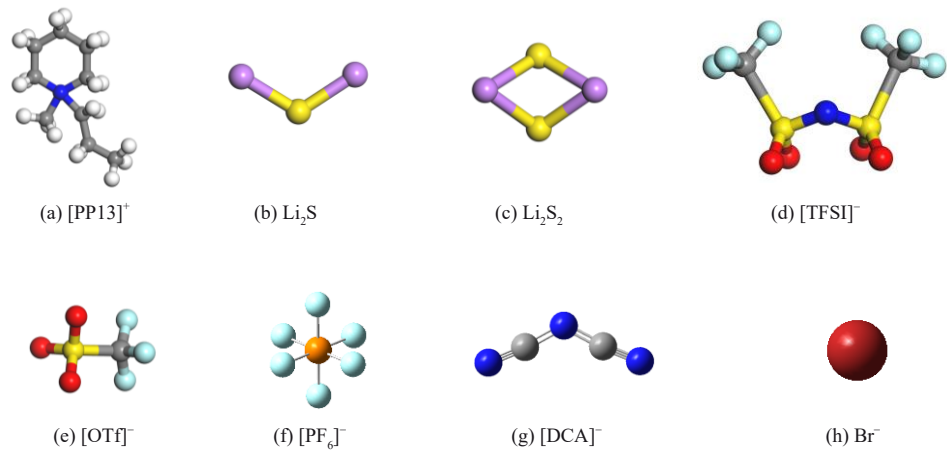


图 1 研究的离子或分子结构  
Fig.1 Ions and molecules investigated in this work

表 1 模拟体系中各组分数

Table 1 Number of molecules in the simulation systems						
System	Number of ILs	Concentration of $Li_2S/Li_2S_2/(mol/L)$				
		0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
[PP13][TFSI]- $Li_2S_2$	800	49	98	147	196	245
[PP13][OTf]- $Li_2S_2$	800	37	75	112	149	186
[PP13][TFSI]- $Li_2S$	800	49	98	147	196	245
[PP13][OTf]- $Li_2S$	800	37	75	112	149	186
[PP13][ $PF_6$ ]- $Li_2S$	800					184
[PP13][DCA]- $Li_2S$	800					163
[PP13]Br- $Li_2S$	800					176

2.2 力场

本工作通过 LAMMPS 程序包<sup>[18]</sup>实现 MD 模拟计算,力场表达式采用 OPLS-AA 框架,如式(1)所示:

$$U = \sum_{bonds} K_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} \sum_{m=1}^n V_m [1 + (-1)^{m+1} \cos(m\varphi)] + \sum_i \sum_j \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \tag{1}$$

其中,  $U$  表示体系的总势能,  $K_b$ ,  $K_\theta$ ,  $V_m$  分别代表键伸缩常数,键角弯曲常数,二面角扭曲常数;二面角作用项中的  $m$  一般取值为 3,  $b_0$ ,  $\theta_0$ ,  $\varphi$  分别是平衡的键长、键角和



二面角,前三项是键结作用项,最后一项是非键作用项(LJ势)。 $r_{ij}$ 代表原子*i*和*j*之间的距离; $q_i, q_j$ 分别是原子*i*和*j*所带的电荷, $\epsilon$ 和 $\sigma$ 分别代表范德华方程中的能量参数和分子直径参数,两种不同原子之间的 $\epsilon_0$ 和 $\sigma_{ij}$ 可由 Lorentz–Berthelot 混合规则得到,即

$$\sigma_{ij}=\frac{\sigma_i+\sigma_j}{2}, \quad \epsilon_{ij}=\sqrt{\epsilon_i\epsilon_j} \tag{2}$$

对于离子液体的阴阳离子采用的是联合原子力场,将阳离子侧链上的CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>及[OTf]<sup>−</sup>和[TFSI]<sup>−</sup>上的CF<sub>3</sub>基团按联合原子处理。[TFSI]<sup>−</sup>和[OTf]<sup>−</sup>的力场参数来源于 Zhong 等<sup>[19]</sup>建立的联合原子力场,其他三种阴离子采用的是 OPLS 力场<sup>[20]</sup>。阳离子中平衡键长、键角由优化的结构得到[B3LYP/6–311+g(d,p)水平],环上各原子之间键结作用的力参数及 LJ 参数则参考了 OPLS–AA 力场中的胺类结构<sup>[21]</sup>,而侧链则参考了 Zhong 等<sup>[19]</sup>开发的咪唑类阳离子联合原子力场的参数,原子电荷由限制性拟合静电势(RESP)得到。基于上述的力场参数,对纯离子液体体系进行 MD 模拟验证,得到的密度与阴阳离子的自扩散系数见表 2。[PP13][TFSI]模拟得到的密度与已有的实验数据的相对偏差小于 3%,说明基于所建力场的分子动力学模拟能很好地重现该离子液体的实验密度值。根据与[PP13][TFSI]具有类似结构的[PP14][TFSI]实验中测得 298 K 时[PP14]<sup>+</sup>和[TFSI]<sup>−</sup>的自扩散系数<sup>[22]</sup>分别为 0.98×10<sup>−11</sup>和 0.85×10<sup>−11</sup> m<sup>2</sup>/s,考虑到侧链长的阳离子均比侧链短的阳离子扩散慢,如实验得到 1–乙基–3–甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺比 1–丁基–3–甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺阳离子和阴离子自扩散系数分别高约 80% 和 40%<sup>[23]</sup>,因此可认为模拟结果在合理范围内。

表 2 298 K 下 MD 模拟得到的离子液体密度与自扩散系数  
Table 2 Densities and self-diffusion coefficients of ILs at 298 K from MD simulations

RILs	Density/(g/cm <sup>3</sup> )	D <sub>i</sub> /×10 <sup>−11</sup> m <sup>2</sup> /s	D <sub>j</sub> /×10 <sup>−11</sup> m <sup>2</sup> /s
[PP13][TFSI]	1.38	1.843±0.019	1.339±0.013
[PP13][OTf]	1.25	1.177±0.012	0.734±0.010

Note: the experimental density of [PP13] [TFSI] is 1.41 g/cm<sup>3</sup> for reference<sup>[24]</sup>.

对于短链多硫化物,采用全原子力场描述其精细结构。文献[25]中的晶体结构,Li<sub>2</sub>S 和 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 中 Li–S 平衡键长分别采用 0.211 和 0.224 nm,其对应的键伸缩常数分别为 8500 和 5200 kcal/(mol•nm<sup>2</sup>),由量化计算键伸缩振动的频率<sup>[26]</sup>得来。平衡键角由优化的结构得到(B3LYP/TZVP 水平上),对应的键角弯曲常数同样由频率计算获得,具体的键角参数如表 3 所示。通过 RESP 方法得到

Li<sub>2</sub>S 中 S 和 Li 的原子电荷分别为−1.4230e 和 0.7115e,而 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 中 S 和 Li 的原子电荷分别为−0.6139e 和 0.6139e。考虑到静电作用和范德华作用对性质影响较大,对文献中可得的 Li 和 S 原子的 LJ 参数进行了一系列模拟,各体系的 LJ 参数及模拟结果见表 4。将模拟得到的 S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S 密度与实验值进行对比(S<sub>8</sub> 和 Li<sub>2</sub>S 的实验密度值分别为 2.03 和 1.66 g/cm<sup>3</sup>),最终确定合适的  $\sigma$  和  $\epsilon$ ,即表 4 中 System–5 所采用的 LJ 参数。

表 3 本工作中 Li<sub>2</sub>S 和 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 的键角参数<sup>[a]</sup>代表 Li<sub>2</sub>S, <sup>[b]</sup>代表 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Table 3 Angle parameters of Li<sub>2</sub>S and Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in this work (<sup>[a]</sup>for Li<sub>2</sub>S, <sup>[b]</sup>for Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)

Angle	$\theta_0/^\circ$	$K_\theta$ /(kcal/(mol•rad <sup>2</sup> ))
Li–S–Li <sup>[a]</sup>	138.00	55.00
S–Li–S <sup>[b]</sup>	60.00	218.00
Li–S–Li <sup>[b]</sup>	98.00	55.00

表 4 LJ 参数的模拟(与 Li<sub>2</sub>S 和 S<sub>8</sub> 的实验密度对比)

Table 4 Force field simulations for LJ parameters (compared with experimental densities of Li<sub>2</sub>S and S<sub>8</sub>)

Simulation	$\sigma_{\text{Li}}/\times 10^{-1}$ nm	$\sigma_{\text{S}}/\times 10^{-1}$ nm	$\epsilon_{\text{Li}}/(\text{kcal/mol})$	$\epsilon_{\text{S}}/(\text{kcal/mol})$	$\rho_{\text{Li}_2\text{S}}/(\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{S}_8}/(\text{g/cm}^3)$
System–1 <sup>[20]</sup>	2.8700	3.5500	0.0005	0.2500	1.83	1.71
System–2 <sup>[27]</sup>	2.0261	3.5640	0.0183	0.2504	1.91	1.70
System–3 <sup>[28]</sup>	2.1300	3.5500	0.0765	0.2500	1.73	1.71
System–4 <sup>[20,29]</sup>	3.6000	3.3032	0.0005	0.2500	1.71	1.90
System–5 <sup>[20,29,30]</sup>	3.6000	3.3900	0.0005	0.4070	1.63	1.98
System–6 <sup>[27,29,30]</sup>	3.6000	3.3900	0.0183	0.4070	1.11	1.98

2.3 模拟细节与方法

量化计算相互作用能通过 Gaussian09 软件<sup>[31]</sup>完成,所有离子或分子 7684 结构优化均采用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)方法,基组方法为 B3LYP/6–311+g(d,p),并进行频率分析确保无虚频。相互作用能在 M06–2X/6–311+g(d,p)水平上计算得到。

进行 MD 模拟时,首先通过 PACKMOL 程序<sup>[32]</sup>将离子液体与短链多硫化物放入模拟盒子中混合生成初始构型,盒子在 *x, y, z* 三个方向上设置周期性边界条件,接着进行 500 ps NVT 系综下和 10 ns NPT 系综下的平衡模拟,在体系平衡之后,进行 10 ns 的 NPT 模拟,每 1000 步写入一次轨迹,用于统计数据计算体系相关性质。MD 模拟的时间步长为 2 fs,非键作用的截断距离设为 1.2 nm,长程静电作用按照 Particle–Particle Particle Mesh (PPPM)方法处理,体系的温度压力由 Nose–Hoover 恒温恒压调节器分别控制在 298 K 和 0.1 MPa。

团簇的统计采用“单连接”的算法<sup>[33]</sup>,只要一个粒子到团簇中任何一个原子的最近距离小于某一截断距离

时,将该粒子加入到团簇中,截断距离取自RDFs第一个峰的峰谷位置,即第一溶剂化层的半径。本工作中, $\text{Li}_2\text{S}$ 团簇的截断距离取为0.3 nm,而 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 团簇的截断距离为0.365 nm。每一帧运动轨迹均对团簇的组成及个数进行统计,最终得到的团簇个数是所有帧的平均。统计团簇的程序思路如下:分析构象→计算两两原子之间的距离→筛选出符合距离条件的原子对(原子簇)并记录原子编号→去除同一分子中的其他原子,找出桥梁型原子,合并有交集的簇→原子编号转为分子编号→多帧构象结果取平均。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 量化计算阴/阳离子及离子对与短链多硫化物的相互作用能

图2为单个阴/阳离子或离子对与 $\text{Li}_2\text{S}$ 和 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 的相互作用能,图3为离子液体与短链多硫化物作用的最优结构。从构型可看出,离子液体与短链多硫化物总是倾向于形成“阳离子-短链多硫化物-阴离子”的“三明治”结构,即阳离子靠近短链多硫化物中的S,阴离子则靠近Li。通过分析相互作用能可知,阳离子与短链多硫化物的作用明显弱于阴离子与短链多硫化物的作用, $[\text{OTf}]^-$ 与短链多硫化物之间的相互作用能强于 $[\text{TFSI}]^-$ 与短链多硫化物的相互作用能,且 $[\text{OTf}]$ 型离子液体与 $\text{Li}_2\text{S}$ 、

$\text{Li}_2\text{S}_2$ 之间的相互作用也强于 $[\text{TFSI}]$ 型离子液体与 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 之间的相互作用。结合作用构型发现两种阴离子中O和Li的距离非常接近(图3),表明二者O所带原子电荷量的不同造成了相互作用能的差异(经RESP拟合得到 $[\text{TFSI}]^-$ 和 $[\text{OTf}]^-$ 中O所带原子电荷分别为-0.3983e和-0.4520e)。同时,单个阴、阳离子及离子对与 $\text{Li}_2\text{S}$ 的相互作用能总比 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 的情形更负,而Li-O原子之间作用的距离差异几乎可忽略,这与两种多硫化物Li、S原子所带电荷有关(表3)。

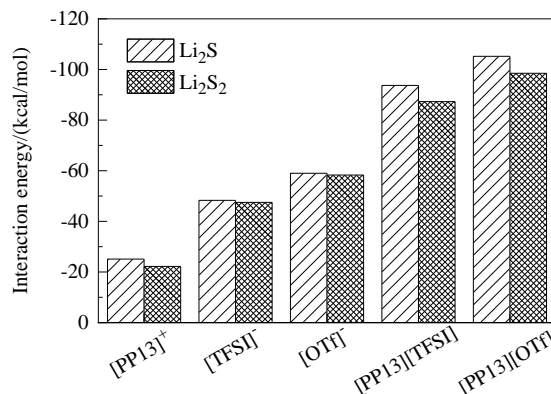


图2 单个阴、阳离子及离子对与短链多硫化物的相互作用能

Fig.2 Interaction energy between ions/ion pairs and short-chain lithium polysulfides

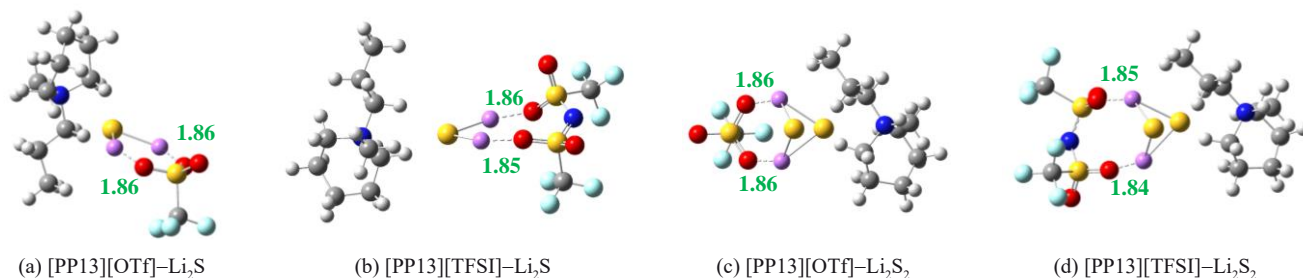


图3 离子对与短链多硫化物作用的最优构型[B3LYP/6-311+g(d,p)水平上](单位: 0.1 nm)

Fig.3 Structures of ion pairs and  $\text{Li}_2\text{S}$ / $\text{Li}_2\text{S}_2$  optimized at B3LYP/6-311+g(d,p) level (unit: 0.1 nm)

#### 3.2 离子液体-短链分子动力学模拟体系的微观作用结构

为进一步研究离子液体和短链多硫化物之间的相互作用,构建了MD模拟体系,利用径向分布函数(Radial Distribution Functions, RDFs)及空间分布函数(Spatial Distribution Functions, SDFs)分析 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 在离子液体中的微观结构。

##### 3.2.1 径向分布函数

从图3的相互作用构型可看出,多硫化物的S主要集中在阳离子环上N原子(N3)和侧链甲基基团(CN3)的

周围,计算了这两种可能作用的RDFs,如图4(a)和4(b)所示。所有的体系中,CN3-S RDFs的第一峰总是比N3-S RDFs的第一峰出现的早,这是由于N3原子有较大的空间位阻。ILs- $\text{Li}_2\text{S}$ 体系中CN3-S分布峰的高度相比于ILs- $\text{Li}_2\text{S}_2$ 体系稍有上升,但N3-S RDFs的第一个峰却有较明显的下降,这是因为 $\text{Li}_2\text{S}$ 中只有一个S原子,所带负电荷多并且集中,主要与CN3基团作用,表现为CN3-S RDFs峰略高,而 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 中有两个S原子,电荷相对分散,使存在空间位阻的N3位也有一定的机率与其中某一个S原子作用,因此表现为N3-S RDFs峰升高。 $[\text{OTf}]$ 型离子液体体系中CN3-S的分布比 $[\text{TFSI}]$ 型

离子液体体系稍弱,这是由于[OTf]型离子液体对Li的强静电吸引作用使短链多硫化物远离了阳离子。

阴离子与短链多硫化物作用的Li-O RDFs以及短链多硫化物之间的Li-S RDFs如图4(c)和4(d)所示。[OTf]型离子液体中O-Li的峰高总是高于[TFSI]型离子液体,这与量化计算的相互作用能结果一致。所有体系中Li-S RDFs的第一个峰的高度均远超Li-O RDFs,说明在所研究的离子液体和短链多硫化物体系中,Li-S作用占主导,短链多硫化物容易发生自身聚集。对比图4(c)和4(d)可知,ILs-Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>体系中Li-O RDFs第一个峰普遍比ILs-Li<sub>2</sub>S体系高,但出峰位置相近,这是因为Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>中两个Li原子的距离(DFT优化的结构显示为0.3377 nm)比Li<sub>2</sub>S中两个Li原子之间的距离(DFT计算的最优结构显示为0.3927 nm)更近,造成电荷局域密度更高,表现出与O的静电作用更强。Li<sub>2</sub>S体系中Li-S的RDFs在约0.25 nm出现非常尖锐的峰,峰高约22,而Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>体系中Li-S的RDFs在稍远处也出现峰值,峰高在7~10之间,说明Li<sub>2</sub>S体系中Li-S作用更强,这从侧面解释了体系中Li-O RDFs峰更低的原因。对于Li<sub>2</sub>S体系,不同离子液体对Li-S RDFs的改变很小,曲线几乎重合在一起。而Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>在[TFSI]型离子液体中Li-S RDFs比在[OTf]型离子液体中的Li-S RDFs稍高,这也是由阴离子-短链多硫化物、短链多硫化物之间这两种分子间作用的竞争关系所决定。

### 3.2.2 空间分布函数

为更直观地得到阳离子和短链多硫化物在空间上的分布信息,统计了体系中阳离子周围S的SDFs,如图5上半部分所示。图中,C原子用绿色表示,N原子为蓝色,环上的H省去,O原子为红色,S原子是黄色,CF<sub>3</sub>基团用绿色表示,橘黄色和黄色分布显示的分别是12倍和5倍于体相密度的区域,深紫色和玫红色区域显示的分别是15倍和5倍于体相密度的区域。所有体系中S主要分布在阳离子侧链甲基周围(橘黄色高密度区域),这与RDFs结果对应。Li<sub>2</sub>S和Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>体系最明显的区别是,当离子液体相同时,Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>中S在阳离子周围的集中分布明显减小,说明Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>中S电荷的相对分散削弱了其阳离子的作用能力,且Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>个头较大,在一定程度上减小了其阳离子的接触空间。

图5下半部分为Li在阴离子周围的SDFs。所有的Li<sub>2</sub>S体系均不出现非透明、深紫色的高密度区,且低密度区的分布区域也比Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>体系面积小,反映出Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>中的Li与阴离子有更强的相互作用,与RDFs结果相符合。对于[OTf]型离子液体体系,Li主要分布在阴离子O的周围,且Li-O强的相互作用和较小的空间位阻促使在

三个O周围的低密度区分布连成一片。对于[TFSI]型离子液体体系,Li的分布主要有O周围的片状区域和N周围的带状区域,各区域之间相对比较分散,连接不够紧密,甚至在[PP13][TFSI]-Li<sub>2</sub>S体系中只出现了N周围的分布区域。

### 3.3 短链多硫化物的浓度对团簇结构的影响

浓度一般是影响粒子聚集的重要因素,为考察短链多硫化物浓度对团簇结构的影响,构建了一系列浓度梯度的离子液体-短链多硫化物体系,统计分析团簇中的分子数和对应团簇的个数。

图6反映的是不同浓度下各体系短链多硫化物形成团簇的情况,横坐标代表团簇中的分子个数,反映了团簇的大小,而纵坐标则代表特定分子数目的团簇个数占总团簇个数的比例,曲线由散点经指数拟合得到。由图可知,(1)短链多硫化物在离子液体中形成团簇的分布概率与团簇分子数目基本满足指数下降关系,即单个短链多硫化物和小分子数目的团簇所占的比例较高,含有较多分子的大团簇个数较少;(2)随着短链多硫化物浓度增大,大团簇的比例一般会增加,而单体和小团簇个数减少,但在[PP13][OTf]体系中0.8 mol/L短链多硫化物浓度时的曲线比1.0 mol/L时有更长的拖尾,这可能与短链多硫化物在[PP13][OTf]中的饱和溶解度有关;(3)通过比较单体和大团簇的比例发现,短链多硫化物在[TFSI]型离子液体中更容易形成较大的团簇,尤其在Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>体系中规律更加明显,会出现分子数高达21个的大团簇,单体所占比例少,而在[OTf]型离子液体中形成的最大团簇中分子数目仅为16个,单体比例高,这与[OTf]<sup>-</sup>与短链多硫化物的较强作用有关;(4)对比Li<sub>2</sub>S和Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>体系,可以看出Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>在离子液体中更容易聚集形成大的团簇,推测是因为Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>在离子液体中的溶解度比Li<sub>2</sub>S高,扩散较快,小的团簇转移、接触的几率较大,因而逐渐融合在一起形成大的团簇。

### 3.4 不同配位能力的阴离子对Li<sub>2</sub>S团簇结构的影响

根据以上研究可知,[TFSI]<sup>-</sup>和[OTf]<sup>-</sup>两种不同配位能力的阴离子体系中短链多硫化物的聚集行为有区别,因此考察了不同配位能力的阴离子对Li<sub>2</sub>S团簇结构的影响。五种阴离子的配位能力顺序为Br<sup>-</sup>>[DCA]<sup>-</sup>>[OTf]<sup>-</sup>>[TFSI]<sup>-</sup>>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>,判定的标准为Schmeisser等<sup>[34]</sup>通过核磁测定的Gutman供体数。

体系中阴离子与Li<sub>2</sub>S质心之间的RDFs如图7(a)所示。除了[TFSI]<sup>-</sup>外,其他阴离子与Li<sub>2</sub>S的质心RDFs均存在两个明显的峰,且前峰总比后峰低,说明这些阴离子中有不止一个作用位点。对曲线第一个峰的出峰位置进行比较,阴离子在Li<sub>2</sub>S周围的分布符合Br<sup>-</sup>>



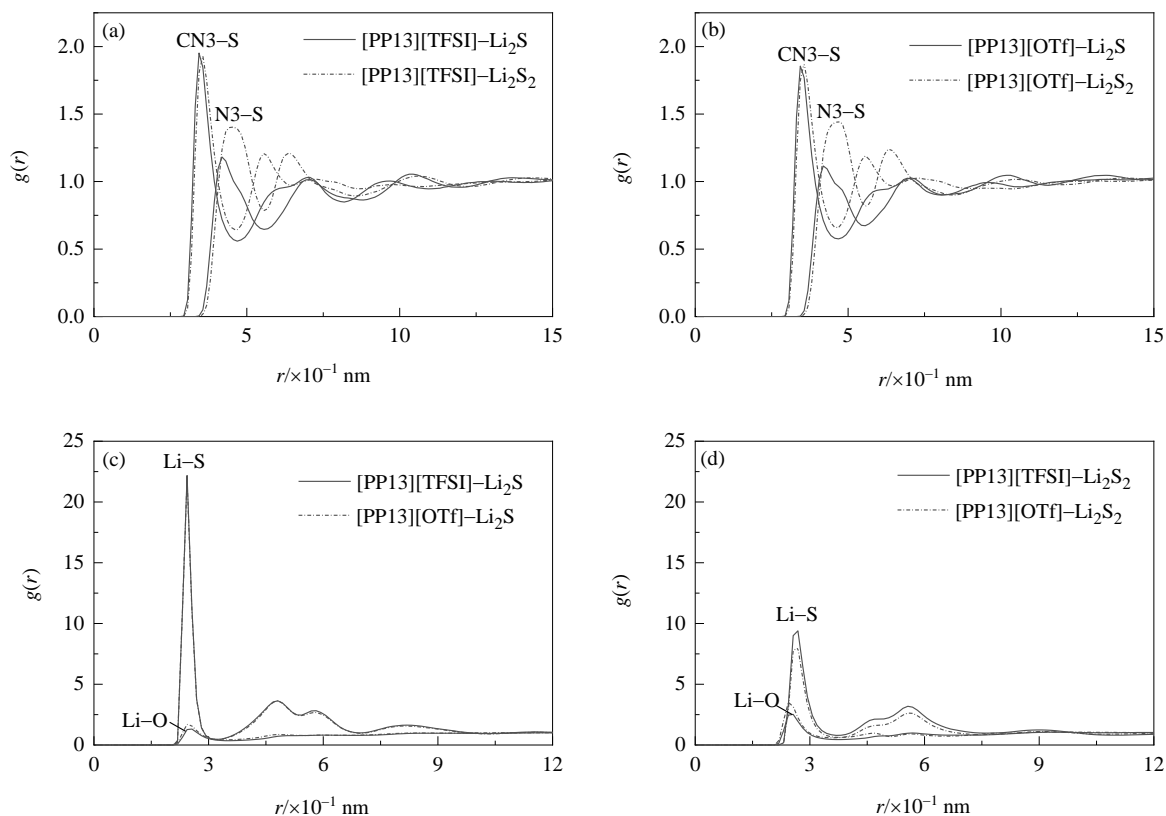


图4 离子液体-短链多硫化物体系中原子之间的RDFs

Fig.4 The site-site RDFs in ILs and short-chain polysulfides systems

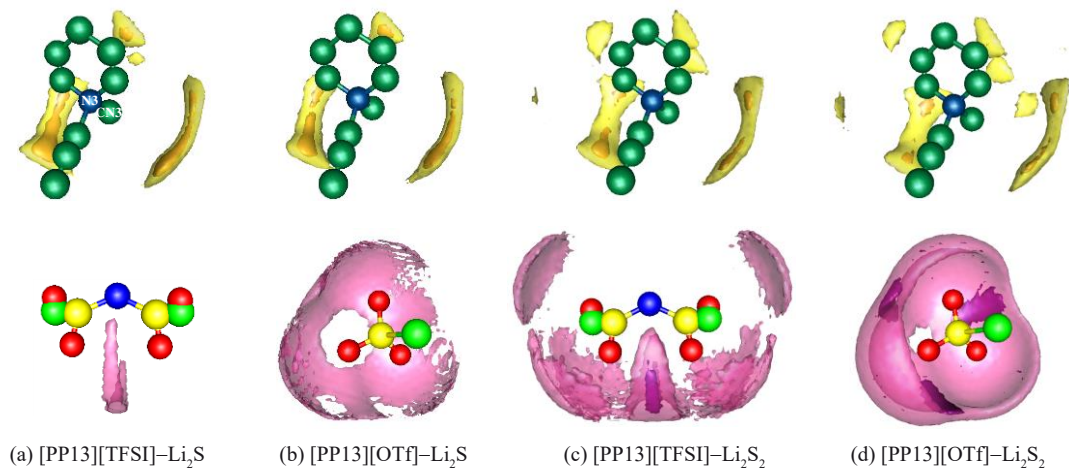


图5 离子液体-短链多硫化物体系中阳离子周围S的SDFs(上栏)和阴离子周围Li的SDFs(下栏)

Fig.5 SDFs of S around central cations (up panels) and Li around central anions (bottom panels) in ILs and short-chain polysulfides system

[DCA]<sup>-</sup>>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>>[OTf]<sup>-</sup>>[TFSI]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>与阴离子的配位能力大小的顺序有一些差别,这是因为它体积较小且F所带负电荷呈球状分布,在Li<sub>2</sub>S周围分布较近。

图7(b)为通过MD模拟计算得到的阴离子-短链多硫化物作用的能量分布图。纵坐标的分布概率由能量值对应的原子对个数占去除重复后所有原子对数目的

比值计算得到。一般来说,能量分布图呈正态分布,峰值所对应的能量为MD模拟计算得到的相互作用能。根据最高峰对应的能量,[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [TFSI]<sup>-</sup>, [OTf]<sup>-</sup>, [DCA]<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>与Li<sub>2</sub>S的作用能分别是-9.6, -4.6, -11.6, -12.0, -15.6 kcal/mol,与配位能力顺序存在差异的同样为[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>,与质心RDFs的结果相对应。总之,配位能力的

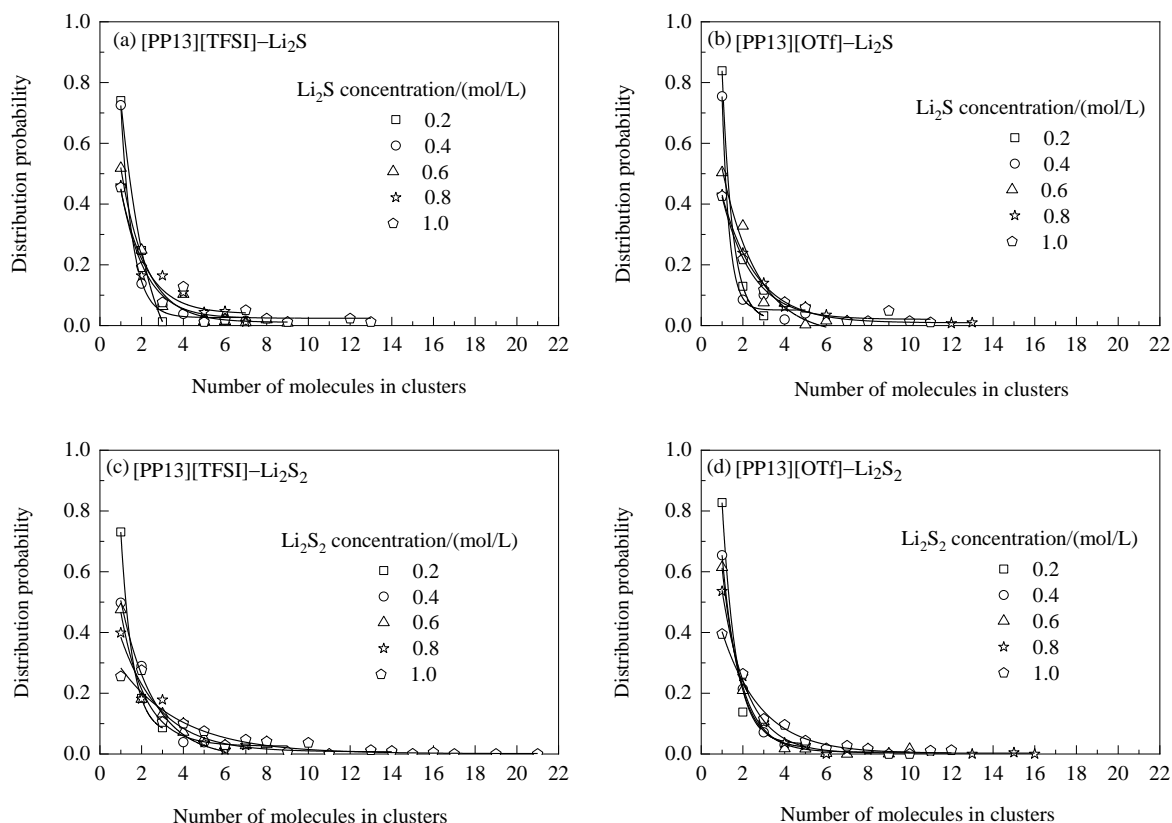


图6 不同短链多硫化物浓度下离子液体-Li<sub>2</sub>S/Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>体系中短链多硫化物团簇的尺寸分布

Fig.6 Cluster size distributions in different concentrations of Li<sub>2</sub>S/Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

强弱基本可以反映阴离子与Li<sub>2</sub>S的作用强弱,但在实际的模拟体系中仍需考虑阴离子的空间位阻和作用形式。

图7(c)为Li<sub>2</sub>S在含有不同配位能力阴离子的离子液体体系中的聚集情况。[PP13][DCA]体系中Li<sub>2</sub>S单体的比例最高,[PP13]Br次之,其余三种离子液体中单体比例接近。Li<sub>2</sub>S在[PP13][TFSI]会出现 $N=14$ 的较大团簇,在[PP13][OTf]中会出现 $N=12$ 的团簇,而在[PP13][PF<sub>6</sub>],[PP13][DCA]和[PP13]Br中形成的最大团簇中分子数目分别为10, 7, 8。为了定量比较不同离子液体中Li<sub>2</sub>S形成的团簇,计算了团簇的平均尺寸 $\bar{N}$ :

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^{C_{\text{total}}} N_i \times P(N_i)}{C_{\text{total}}} \quad (3)$$

其中, $N_i$ 和 $P(N_i)$ 分别代表 $i$ 团簇中分子个数及 $i$ 团簇个数在总团簇个数 $C_{\text{total}}$ 中的占比。团簇的平均尺寸见表5,可以看出,随着阴离子配位能力逐渐增强,团簇平均尺寸先减小后增大,[PP13][DCA]处是转折点,这是因为Br只有一个原子,难以阻挡体系中小团簇碰撞与结合形成大的团簇。

## 4 结论

研究了离子液体中短链多硫化物的微观结构,分析了短链多硫化物在离子液体中的聚集行为,考察了不同短链多硫化物浓度和不同配位能力的阴离子对团簇尺寸结构的影响,得到如下结论:

(1) 通过量化计算和分子动力学模拟获得了离子液体与短链多硫化物的微观作用结构。DFT优化的构型显示离子液体与短链多硫化物易形成“阳离子-短链多硫化物-阴离子”的“三明治”结构。分子动力学模拟结果表明阳离子中与S作用的主要位点在侧链的甲基基团。分析短链多硫化物分子间的作用时发现体系中存在很强的Li-S作用,说明多硫化物在离子液体中容易发生聚集行为。

(2) 研究了短链多硫化物浓度对团簇尺寸结构的影响,团簇尺寸的分布概率与团簇尺寸呈指数下降的趋势,随短链多硫化物浓度增大,体系中单体数目减少,逐渐出现大的团簇。短链多硫化物在[TFSI]型离子液体中更容易形成多分子的大团簇,这与[TFSI]与短链多硫化物的弱结合能力有关。Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>体系比Li<sub>2</sub>S体系中的大团簇比例更高。

(3) 考察了5种不同配位能力的阴离子对Li<sub>2</sub>S团簇尺寸结构的影响。随阴离子配位能力增加,Li<sub>2</sub>S团簇平



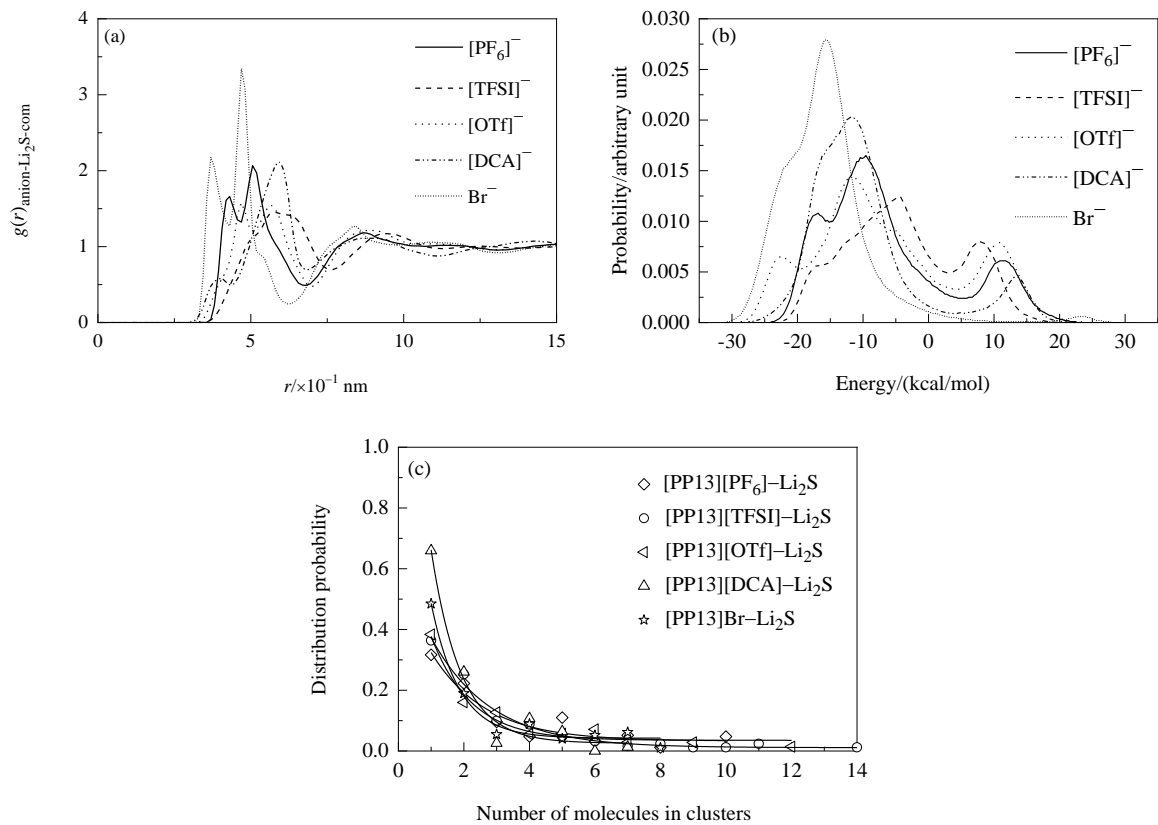


图 7 含不同配位能力阴离子的离子液体与  $\text{Li}_2\text{S}$  体系的性质  
Fig.7 Partial properties of  $\text{Li}_2\text{S}$  and ILs containing anions with different coordination ability

表 5 含不同配位能力阴离子的五种离子液体体系中  $\text{Li}_2\text{S}$  团簇的平均尺寸  
Table 5 The mean size of  $\text{Li}_2\text{S}$  clusters in five ILs containing anions with different coordination ability

Anion	$[\text{PF}_6]^-$	$[\text{TFSI}]^-$	$[\text{OTf}]^-$	$[\text{DCA}]^-$	$\text{Br}^-$
$\bar{N}$	2.91	2.91	2.41	2.10	2.65

均尺寸先减小后增大,  $[\text{PP13}][\text{DCA}]$  体系中团簇平均尺寸最小,  $[\text{PP13}]\text{Br}$  体系中团簇平均尺寸有所上升, 这是因为  $\text{Br}^-$  作为孤立的原子难以让  $\text{Li}_2\text{S}$  分子团分散开来。阴离子配位能力与  $\text{Li}_2\text{S}$  团簇尺寸总体上呈负相关的趋势, 即阴离子配位能力越强, 形成大的  $\text{Li}_2\text{S}$  团簇比例越少, 但同时也需要考虑阴离子的结构和作用形式。

参考文献

[1] Zhu J, Zou J L, Cheng H, et al. High energy batteries based on sulfur cathode [J]. Green Energy & Environment, 2019, 4(4): 345–359.

[2] Pan H, Wei X, Henderson W A, et al. On the way toward understanding solution chemistry of lithium polysulfides for high energy Li–S redox flow batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(16): 1500113.

[3] Pan H L, Chen J Z, Cao R G, et al. Non-encapsulation approach for high-performance Li–S batteries through controlled nucleation and growth [J]. Nature Energy, 2017, 2(10): 813–820.

[4] Vijayakumar M, Govind N, Walter E, et al. Molecular structure and stability of dissolved lithium polysulfide species [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(22): 10923–10932.

[5] Barchasz C, Molton F, Duboc C, et al. Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(9): 3973–3980.

[6] Cuisinier M, Hart C, Balasubramanian M, et al. Radical or not radical: revisiting lithium–sulfur electrochemistry in nonaqueous electrolytes [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(16): 1401801.

[7] Zhang G, Peng H J, Zhao C Z, et al. The radical pathway based on a lithium–metal-compatible high-dielectric electrolyte for lithium–sulfur batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(51): 16732–16736.

[8] Chu H, Noh H, Kim Y J, et al. Achieving three-dimensional lithium sulfide growth in lithium–sulfur batteries using high-donor-number anions [J]. Nature Communications, 2019, 10 (1): 188.

[9] Wang B, Alhassan S M, Pantelides S T. Formation of large polysulfide complexes during the lithium–sulfur battery discharge [J]. Physical Review Applied, 2014, 2(3): 034004.

[10] Yu T, Li F, Liu C Y, et al. Understanding the role of lithium sulfide clusters in lithium–sulfur batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(19): 9293–9298.

[11] Partovi-Azar P, Kühne T D, Kaghazchi P. Evidence for the existence of  $\text{Li}_2\text{S}_2$  clusters in lithium–sulfur batteries: *ab initio* Raman spectroscopy simulation [J]. Physical Chemistry Chemical

- Physics, 2015, 17(34): 22009–22014.
- [12] Gupta A, Bhargava A, Jones J P, et al. Influence of lithium polysulfide clustering on the kinetics of electrochemical conversion in lithium–sulfur batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(5): 2070–2077.
- [13] Park C, Ronneburg A, Risse S, et al. Structural and transport properties of Li/S battery electrolytes: role of the polysulfide species [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(16): 10167–10177.
- [14] Andersen A, Rajput N N, Han K S, et al. Structure and dynamics of polysulfide clusters in a nonaqueous solvent mixture of 1,3-dioxolane and 1,2-dimethoxyethane [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(7): 2308–2319.
- [15] Xiao J W, Zhou G M, Chen H T, et al. Elaboration of aggregated polysulfide phases: from molecules to large clusters and solid phases [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(10): 7487–7493.
- [16] Dong K, Liu X M, Dong H F, et al. Multiscale Studies on Ionic Liquids [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(10): 6636–6695.
- [17] Zhang L, Dong K, Chen S M, et al. Novel ionic liquid based electrolyte for double layer capacitors with enhanced high potential stability [J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(5): 547–550.
- [18] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.
- [19] Zhong X J, Liu Z P, Cao D P. Improved classical united-atom force field for imidazolium-based ionic liquids: tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, methylsulfate, trifluoromethylsulfonate, acetate, trifluoroacetate, and bis(trifluoromethylsulfonyl)amide [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(33): 10027–10040.
- [20] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45): 11225–11236.
- [21] Rizzo R C, Jorgensen W L. OPLS all-atom model for amines: resolution of the amine hydration problem [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(20): 4827–4836.
- [22] Bazito F F C, Kawano Y, Torresi R M. Synthesis and characterization of two ionic liquids with emphasis on their chemical stability towards metallic lithium [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(23): 6427–6437.
- [23] Tokuda H, Ishii K, Susan M A B H, et al. Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. variation of cationic structures [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(6): 2833–2839.
- [24] Gardas R L, Costa H F, Freire M G, et al. Densities and derived thermodynamic properties of imidazolium-, pyridinium-, pyrrolidinium-, and piperidinium-based ionic liquids [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 53(3): 805–811.
- [25] Liu Z X, Hubble D, Balbuena P B, et al. Adsorption of insoluble polysulfides  $\text{Li}_2\text{S}_x$  ( $x=1, 2$ ) on  $\text{Li}_2\text{S}$  surfaces [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(14): 9032–9039.
- [26] Zou W L, Kalescky R, Kraka E, et al. Relating normal vibrational modes to local vibrational modes with the help of an adiabatic connection scheme [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(8): 084114.
- [27] Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I, et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(19): 5179–5197.
- [28] Ou X W, Yu Y Z, Wu R, et al. Shuttle suppression by polymer-sealed graphene-coated polypropylene separator [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5534–5542.
- [29] Islam M M, Ostadhossein A, Borodin O, et al. ReaxFF molecular dynamics simulations on lithiated sulfur cathode materials [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(5): 3383–3393.
- [30] Pastorino C, Gamba Z. Test of a simple and flexible  $\text{S}_8$  model molecule in  $\alpha\text{-S}_8$  crystals [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 319(1): 20–26.
- [31] Frisch M, Trucks G, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [M]. Revision d. 01. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009: 28.
- [32] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, et al. PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(13): 2157–2164.
- [33] Molinari N, Mailoa J P, Kozinsky B. Effect of salt concentration on ion clustering and transport in polymer solid electrolytes: a molecular dynamics study of PEO–LiTFSI [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(18): 6298–6306.
- [34] Schmeisser M, Illner P, Puchta R, et al. Gutmann donor and acceptor numbers for ionic liquids [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2012, 18(35): 10969–10982.