

Electrochemical oxidation stability of anions for modern battery electrolytes: A CBS and DFT study Electronic supplementary information

Erlendur Jónsson and Patrik Johansson

CBS breakdown

This table shows the level that was possible to calculate each step of the CBS calculations. Abbreviations used in the header are, An: anion, Red: reduced, Ox: oxidized, CC: coupled cluster, MP2: second order perturbation theory, HF: Hartree-Fock. The values show the basis sets that were used for each calculation, thus TQ is aug-cc-pVTZ and aug-cc-pVQZ, and TQ5 is aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ and aug-cc-pV5Z.

Molecule	An CC	Red CC	Ox CC	An MP2	Red MP2	Ox MP2	An HF	Red HF	Ox HF
Br ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
Cl ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
F ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
HS ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
HF ₂ ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
NO ₃ ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
OCN ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
SCN ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
BF ₄ ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
BrO ₃ ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
ClO ₄ ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
HCO ₂ ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
BH ₄ ⁻	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
N ₅ ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
N(CN) ₂ ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
AsF ₆ ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
PF ₆ ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
C(CN) ₃ ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ5	TQ5	TQ	TQ5
CH ₃ COO ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
N ₅ C ₂ ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
Tf	NA	NA	NA	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
FSI	NA	NA	NA	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5	TQ5
N ₅ C ₄ a ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ5	TQ5	TQ	TQ5
N ₅ C ₄ b ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ5	TQ5	TQ	TQ5
N ₅ C ₆ a ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ5	TQ5	TQ	TQ5
N ₅ C ₆ b ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ5	TQ5	TQ	TQ5
BOB	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ5	TQ5	TQ	TQ5
N ₅ C ₈ ⁻	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ	TQ5	TQ	TQ
TDI	NA	NA	NA	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ
TFSI	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ	TQ5	TQ	TQ
DFBDB	NA	NA	NA	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ
FDFBDB	NA	NA	NA	TQ5	TQ	TQ	TQ5	TQ	TQ
Im(BF ₃) ₂ ⁻	NA	NA	NA	TQ	NA	TQ	TQ	NA	TQ
MOB	NA	NA	NA	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ

$$\Delta E_v$$

Vertical ΔE_v discussion for the extended anion families, absolute values.

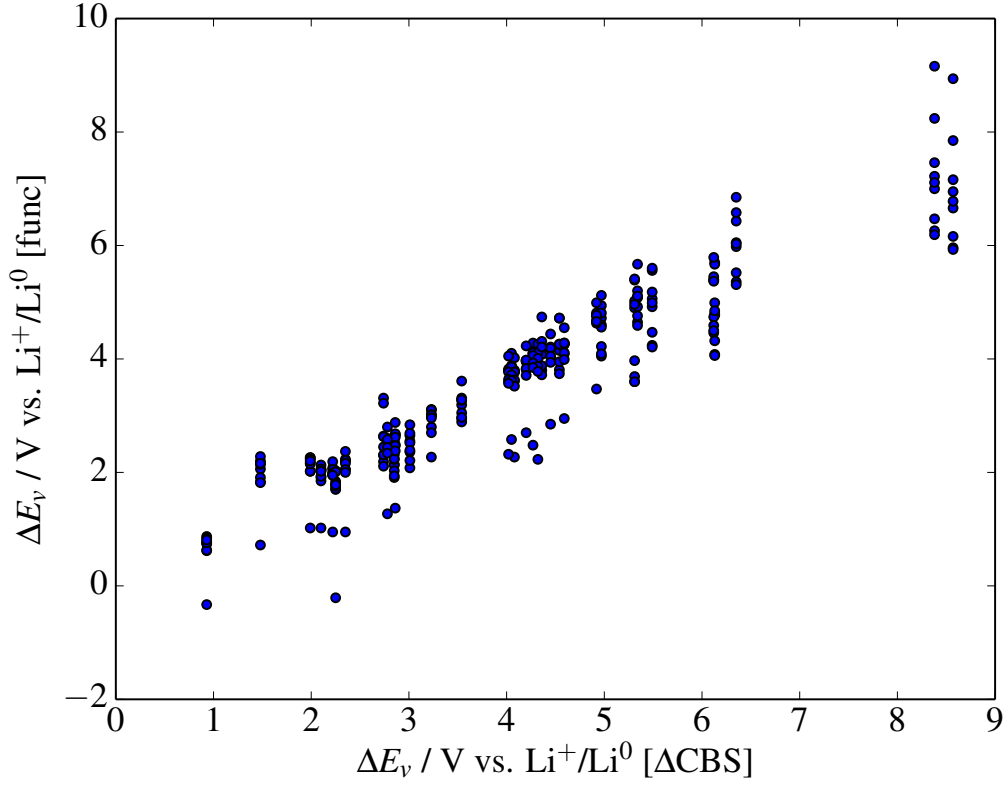


Figure 1: The ΔE_v of the various methods, plotted as a function of the ΔCBS ΔE_v

Anion	B2PLYP	B3LYP	BMK	HF	M06	M06L	M062X	mPW2PLYP	PBE0	TPSS	TPSSh	VSXC
Br ⁻	1.91	2.13	2.01	1.02	1.82	1.85	2.03	1.93	2.05	2.07	2.06	2.02
Cl ⁻	2.02	2.26	2.33	1.02	2.22	2.26	2.23	2.02	2.17	2.17	2.15	2.20
F ⁻	1.84	2.03	1.86	-0.21	2.01	1.70	1.71	1.80	1.76	1.90	1.78	2.01
HS ⁻	0.62	0.87	0.87	-0.33	0.75	0.74	0.84	0.63	0.77	0.79	0.76	0.81
HF ₂ ⁻	4.72	4.60	4.98	4.94	4.81	4.05	5.12	4.81	4.56	4.00	4.22	4.09
NO ₃ ⁻	2.30	2.64	3.03	3.31	2.85	2.19	3.22	2.45	2.63	2.07	2.31	2.11
OCN ⁻	2.20	2.23	2.30	0.95	2.29	2.05	2.37	2.21	2.16	2.02	2.05	2.00
SCN ⁻	1.96	2.08	2.15	0.95	2.03	1.95	2.19	1.98	2.05	1.97	1.99	1.95
BF ₄ ⁻	6.43	5.98	6.58	6.05	6.30	5.36	6.85	6.58	6.03	5.09	5.52	5.31
BrO ₃ ⁻	3.19	3.31	3.48	2.95	3.43	2.89	3.61	3.27	3.28	2.92	3.05	2.97
ClO ₄ ⁻	4.20	4.20	4.58	4.08	4.45	3.80	4.74	4.31	4.21	3.65	3.88	3.72
HCO ₂ ⁻	2.14	2.31	2.45	2.13	2.40	1.91	2.57	2.23	2.24	1.90	2.03	1.94
BH ₄ ⁻	3.00	3.11	3.17	2.27	3.08	2.80	3.10	3.02	3.01	2.81	2.96	2.70
N ₅ ⁻	4.15	4.26	4.56	4.72	4.30	3.81	4.72	4.25	4.26	3.75	3.95	3.74
N(CN) ₂ ⁻	2.67	2.65	2.75	1.37	2.74	2.49	2.88	2.68	2.62	2.42	2.47	2.38
AsF ₆ ⁻	7.22	7.00	7.85	9.16	7.36	6.26	8.24	7.46	7.11	5.99	6.47	6.19
PF ₆ ⁻	6.95	6.66	7.48	8.94	7.05	5.96	7.85	7.16	6.78	5.67	6.16	5.93
C(CN) ₃ ⁻	2.53	2.60	2.71	1.27	2.67	2.45	2.80	2.55	2.58	2.40	2.44	2.34
CH ₃ COO ⁻	2.06	2.20	2.36	0.72	2.32	1.83	2.28	2.14	2.16	1.78	1.91	1.82
N ₅ C ₂ ⁻	4.10	4.08	4.23	2.48	4.13	3.94	4.28	4.11	4.06	3.89	3.93	3.85
Tf ⁻	4.90	3.97	5.32	5.39	5.13	3.60	5.41	5.02	4.96	3.50	3.69	3.60
FSI	5.10	5.08	5.46	4.92	5.31	4.65	5.67	5.20	5.11	4.50	4.76	4.59
N ₅ C ₄ a ⁻	4.10	4.02	4.18	2.23	4.05	3.86	4.26	4.11	4.01	3.83	3.87	3.78
N ₅ C ₄ b ⁻	3.86	3.87	4.03	2.58	3.91	3.71	4.10	3.88	3.86	3.67	3.72	3.62
N ₅ C ₆ a ⁻	4.19	4.19	4.36	2.85	4.24	4.04	4.44	4.21	4.19	3.99	4.05	3.94

Anion	B2PLYP	B3LYP	BMK	HF	M06	M06L	M062X	mPW2PLYP	PBE0	TPSS	TPSSh	VSXC
N ₅ C ₆ b ⁻	3.78	3.77	3.94	2.27	3.80	3.61	4.02	3.80	3.77	3.57	3.63	3.52
BOB	4.80	4.77	5.46	5.70	5.00	4.08	5.67	4.99	4.85	3.95	4.32	4.06
N ₅ C ₈ ⁻	3.95	3.97	4.15	2.70	4.00	3.81	4.23	3.97	3.98	3.76	3.83	3.71
TDI	3.80	3.79	3.97	2.32	3.83	3.60	4.05	3.82	3.77	3.58	3.64	3.57
TFSI	5.39	5.40	5.66	4.74	5.59	4.46	5.79	5.45	5.37	4.32	4.59	4.50
DFBDB	2.21	2.24	2.35	1.50	2.33	2.04	2.49	2.25	2.24	1.98	2.07	1.99
FDFBDB	2.48	2.51	2.64	1.86	2.61	2.28	2.78	2.53	2.51	2.22	2.33	2.25
Im(BF ₃) ₂ ⁻	4.76	4.81	4.91	3.47	4.83	4.68	4.99	4.77	4.77	4.57	4.63	4.66
MOB	5.06	4.92	5.45	5.56	5.15	4.24	5.60	5.18	4.99	4.09	4.47	4.21
N ₅ C ₁₀ ⁻	4.26	4.26	4.45	2.95	4.29	4.09	4.55	4.28	4.28	4.03	4.11	3.99
B(CH ₃) ₄ ⁻	2.65	2.55	2.76	2.08	2.61	2.36	2.84	2.69	2.52	2.28	2.39	2.21
PDI	3.88	3.87	4.05	2.40	3.92	3.69	4.13	3.90	3.85	3.66	3.72	3.68
TFSM	3.93	4.05	4.23	3.25	4.17	3.74	4.33	3.99	3.98	3.69	3.80	3.92
OCB	4.49	4.52	4.91	4.73	4.67	3.92	5.11	4.53	4.53	3.80	3.99	3.90
BMB	4.76	4.53	5.17	5.99	4.81	3.86	5.53	4.95	4.63	3.70	4.08	3.79
4FBDOB	3.75	3.76	3.99	3.37	3.89	3.37	4.11	3.82	3.77	3.30	3.51	3.36
BDOB	2.98	2.99	3.13	2.25	3.08	2.74	3.27	3.02	3.01	2.67	2.81	2.69
FBDOB	3.23	3.25	3.41	2.60	3.34	2.96	3.54	3.28	3.26	2.89	3.05	2.92
TOP	5.63	5.49	6.21	7.54	5.74	4.89	6.54	5.83	5.60	4.57	5.00	4.88
BCB	4.75	4.25	4.74	3.51	4.46	3.51	4.86	4.80	4.34	3.39	3.79	3.48
PFSI	5.44	5.43	5.71	4.81	5.61	4.61	5.85	5.51	5.41	4.47	4.74	4.68
SOB	4.00	3.94	4.14	3.02	4.05	3.62	4.28	4.04	3.97	3.52	3.60	3.55
TriTFSM	4.84	4.92	5.22	4.48	5.05	4.53	5.32	4.92	4.89	4.47	4.64	4.69
BDCB	3.37	3.18	3.47	2.53	3.32	2.67	3.63	3.40	3.24	2.58	2.86	2.63
4F ⁻ BBB	3.39	3.34	3.71	3.81	3.52	2.90	3.93	3.50	3.39	2.84	3.07	2.89
BBB	2.20	2.15	2.40	2.25	2.28	1.86	2.66	2.27	2.22	1.80	1.95	1.79
CSB	4.00	3.76	4.25	2.74	3.94	3.17	4.10	4.03	4.02	3.06	3.38	3.13
FBBB	2.57	2.52	2.80	2.70	2.66	2.20	3.04	2.65	2.58	2.14	2.30	2.15
PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃ ⁻	5.77	5.67	6.14	6.51	5.89	5.13	6.24	5.92	5.65	4.90	5.25	5.26
BBrSB	3.49	3.41	3.73	3.34	3.54	3.05	3.99	3.57	3.50	3.01	3.20	3.05
BCl ₂ SB	3.79	3.72	4.08	3.86	3.82	3.34	4.34	3.88	3.82	3.27	3.50	3.34
BClSB	3.48	3.41	3.73	3.31	3.54	3.07	3.97	3.56	3.49	3.01	3.19	3.06
BFSB	3.44	3.35	3.68	3.30	3.52	2.99	3.93	3.52	3.42	2.91	3.11	2.95
BSB	3.24	3.17	3.46	2.96	3.32	2.87	3.70	3.32	3.24	2.79	2.95	2.82
BMSB	3.25	3.16	3.48	3.11	3.29	2.81	3.74	3.32	3.24	2.73	2.94	2.79
P ₁	2.45	2.41	2.74	2.94	2.58	2.06	3.05	2.55	2.50	1.97	2.17	2.04
P ₂	2.85	2.81	3.17	3.43	2.99	2.43	3.47	2.96	2.90	2.34	2.55	2.43
P ₃	3.83	3.78	4.24	4.72	3.99	3.26	4.50	3.96	3.85	3.18	3.46	3.31
BNB	1.83	1.79	2.03	1.69	1.92	1.53	2.30	1.89	1.87	1.50	1.62	1.45
BFPB	5.28	5.24	5.80	6.77	5.56	4.68	6.06	5.46	5.29	4.48	4.83	4.82
BBPB	2.67	2.60	2.90	2.07	2.74	2.29	3.19	2.75	2.69	2.20	2.40	2.25
BPh ₄ ⁻	2.92	2.76	3.09	2.30	2.87	2.52	3.31	2.98	2.84	2.42	2.58	2.45

η

Hardness values for the extended anion families.

Anion	B2PLYP	B3LYP	BMK	HF	M06	M06L	M062X	mPW2PLYP	PBE0	TPSS	TPSSh	VSXC
Br ⁻	4.92	4.93	4.98	4.69	4.83	4.86	4.88	4.94	4.90	4.93	4.94	5.06
Cl ⁻	5.75	5.75	5.92	5.50	5.74	5.83	5.74	5.76	5.71	5.72	5.73	5.43
F ⁻	8.47	8.42	8.52	7.83	8.48	8.33	8.30	8.46	8.30	8.33	8.31	8.58
HS ⁻	4.17	4.16	4.25	3.87	4.10	4.14	4.12	4.18	4.10	4.08	4.10	4.14
HF ₂ ⁻	8.13	7.89	8.28	8.69	8.11	7.85	8.25	8.19	7.94	7.63	7.78	7.78
NO ₃ ⁻	5.47	5.50	5.76	5.88	6.01	5.58	5.80	5.51	5.55	5.20	5.34	5.37
OCN ⁻	4.73	4.66	4.80	4.26	4.80	4.80	4.73	4.73	4.63	4.57	4.59	4.44
SCN ⁻	4.23	4.20	4.35	3.91	4.26	4.33	4.27	4.24	4.19	4.15	4.18	4.02
BF ₄ ⁻	6.76	6.43	6.95	6.74	6.76	6.29	6.94	6.82	6.48	6.02	6.25	6.00
BrO ₃ ⁻	4.87	4.86	5.05	4.83	5.04	4.85	5.08	4.91	4.84	4.69	4.76	4.65
ClO ₄ ⁻	5.81	5.72	6.09	6.07	6.04	5.97	6.08	5.86	5.78	5.51	5.65	5.43
HCO ₂ ⁻	5.10	4.77	4.95	4.86	4.92	4.74	4.95	5.14	4.73	4.56	4.64	4.52
BH ₄ ⁻	5.10	5.07	5.17	4.88	5.08	5.04	4.96	5.11	5.01	4.91	5.01	4.75
N ₅ ⁻	6.61	6.49	6.81	7.09	6.58	6.48	6.86	6.64	6.57	6.34	6.39	6.39
N(CN) ₂ ⁻	4.51	4.43	4.61	4.05	4.60	4.65	4.56	4.52	4.43	4.35	4.39	4.11
AsF ₆ ⁻	6.54	6.29	7.06	7.86	6.53	6.27	7.16	6.64	6.42	5.85	6.11	5.83
PF ₆ ⁻	6.91	6.65	7.34	8.15	6.82	6.32	7.36	7.00	6.75	6.04	6.32	6.10

Anion	B2PLYP	B3LYP	BMK	HF	M06	M06L	M062X	mPW2PLYP	PBE0	TPSS	TPSSh	VSXC
C(CN) ₅ ⁻	4.19	4.16	4.65	3.75	4.29	4.39	4.28	4.20	4.17	4.08	4.12	3.81
CH ₃ COO ⁻	4.29	4.28	4.46	3.71	4.46	4.31	4.35	4.33	4.26	4.09	4.16	4.04
N ₅ C ₂ ⁻	5.07	4.99	5.57	5.00	5.43	5.45	5.14	5.08	4.98	4.91	4.94	4.75
Tf ⁻	5.67	5.11	5.98	6.05	5.85	5.19	5.97	5.72	5.62	4.90	5.01	4.85
FSI	5.56	5.44	5.90	5.80	5.72	5.61	5.89	5.60	5.52	5.19	5.35	5.12
N ₅ C ₄ a ⁻	5.02	4.78	4.95	4.33	4.81	4.79	4.99	5.00	4.80	4.72	4.75	4.74
N ₅ C ₄ b ⁻	5.06	4.85	5.06	4.74	4.90	4.86	5.09	5.05	4.88	4.77	4.82	4.37
N ₅ C ₆ a ⁻	4.68	4.48	4.65	4.31	4.51	4.47	4.69	4.68	4.50	4.40	4.45	4.43
N ₅ C ₆ b ⁻	4.65	4.44	4.62	4.14	4.46	4.44	4.65	4.64	4.46	4.37	4.41	4.39
BOB	5.05	4.87	5.28	5.76	5.01	4.69	5.37	5.12	4.94	4.48	4.69	4.48
N ₅ C ₈ ⁻	4.32	4.11	4.29	3.95	4.13	4.09	4.33	4.31	4.13	4.04	4.08	4.05
TDI	4.74	4.54	4.72	4.26	4.56	4.54	4.74	4.73	4.55	4.48	4.51	4.49
TFSI	5.53	5.38	5.80	5.51	5.61	5.15	5.78	5.55	5.41	4.84	5.01	4.83
DFBDB	3.75	3.69	3.87	3.55	3.82	4.32	3.86	3.76	3.70	4.08	3.64	3.99
FDFBDB	3.87	4.35	3.99	3.68	4.62	4.44	3.98	3.89	3.81	4.21	4.29	4.10
Im(BF ₃) ₂ ⁻	5.06	4.99	5.19	4.57	5.10	5.39	5.17	5.05	4.98	4.89	4.94	5.02
MOB	5.23	4.98	5.34	5.75	5.14	4.78	5.39	5.27	5.06	4.59	4.81	4.58
N ₅ C ₁₀ ⁻	4.30	4.08	4.26	3.87	4.10	4.05	4.30	4.29	4.10	3.99	4.04	4.01
B(CH ₃) ₄ ⁻	4.21	4.07	4.35	4.15	4.26	4.32	4.27	4.23	4.08	3.97	4.04	3.77
PDI	4.72	4.44	4.70	4.24	4.50	4.51	4.72	4.70	4.47	4.42	4.38	4.42
TFSM	4.79	4.70	5.09	4.76	4.90	4.81	5.03	4.81	4.72	4.52	4.62	4.52
OCB	4.03	3.88	4.09	4.27	3.97	3.74	4.16	4.02	3.91	3.63	3.66	3.70
BMB	4.95	4.74	5.29	5.80	5.02	4.73	5.35	5.03	4.83	4.35	4.57	4.36
4FBDOB	4.49	4.04	4.58	4.65	4.39	4.24	4.42	4.51	4.12	4.01	3.96	4.00
BDOB	3.94	3.92	4.07	3.74	3.97	4.25	4.06	3.96	3.87	4.13	3.85	3.54
FDOB	4.05	3.92	4.17	3.87	4.07	3.91	4.18	4.07	3.96	3.71	3.84	3.65
TOP	4.68	4.36	4.90	6.43	4.55	4.11	5.10	4.78	4.48	3.87	4.14	3.98
BCB	3.78	3.33	3.69	3.80	3.46	3.00	3.78	3.80	3.40	2.89	3.12	2.94
PFSI	5.41	5.24	5.71	5.40	5.46	5.13	5.66	5.42	5.29	4.77	4.94	4.74
SOB	4.40	4.19	4.41	3.98	4.32	4.17	4.43	4.40	4.27	4.08	4.05	4.11
TriTFSM	5.07	4.94	5.40	5.18	5.09	5.00	5.35	5.09	5.01	4.71	4.85	4.70
BDCB	3.67	3.41	3.59	3.38	3.50	3.30	3.63	3.66	3.46	3.21	3.33	3.25
4F ⁻ BBB	3.91	3.76	4.33	4.51	3.98	3.90	4.31	3.94	3.85	3.49	3.67	3.47
BBB	3.59	3.44	3.78	3.88	3.62	3.53	3.82	3.61	3.51	3.27	3.38	3.12
CSB	3.92	3.55	3.90	3.44	3.66	3.30	3.81	3.91	3.71	3.19	3.39	3.25
FBBB	3.73	3.58	3.92	4.05	3.76	4.08	3.96	3.76	3.64	3.97	3.50	3.75
PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃ ⁻	5.60	5.41	5.99	6.24	5.61	5.44	5.85	5.65	5.45	5.03	5.25	5.04
BBrSB	3.87	3.60	3.92	4.08	3.68	3.43	4.02	3.91	3.67	3.36	3.50	3.38
BCl ₂ SB	3.84	3.63	3.96	4.50	3.70	3.44	4.08	3.89	3.71	3.37	3.53	3.40
BClSB	3.84	3.63	3.94	4.24	3.71	3.47	4.05	3.89	3.70	3.39	3.53	3.42
BFSB	3.89	3.67	3.99	4.20	3.76	3.50	4.10	3.94	3.74	3.42	3.56	3.45
BSB	3.93	3.74	4.12	4.05	3.85	3.62	4.17	3.96	3.82	3.53	3.66	3.46
BMSB	3.91	3.73	4.12	4.13	3.86	3.63	4.18	3.94	3.81	3.49	3.65	3.58
P ₁	3.59	3.44	3.87	4.15	3.63	3.68	3.92	3.63	3.53	3.43	3.36	3.34
P ₂	3.74	3.58	4.01	4.20	3.78	3.84	4.08	3.79	3.67	3.35	3.49	–
P ₃	3.87	3.70	4.37	4.79	3.87	3.68	4.38	3.91	3.81	3.35	3.57	3.42
BNB	2.93	2.75	3.05	3.30	2.83	2.59	3.16	3.06	2.82	2.53	2.66	2.56
BPFPB	5.14	4.99	5.64	6.18	5.19	5.02	5.54	5.20	5.06	4.61	4.82	4.58
BBPB	3.68	3.52	3.92	3.63	3.70	3.39	3.94	3.67	3.61	3.36	3.43	3.24
BPh ₄ ⁻	3.82	3.64	4.07	3.82	3.82	3.81	4.07	3.83	3.73	3.49	3.60	–

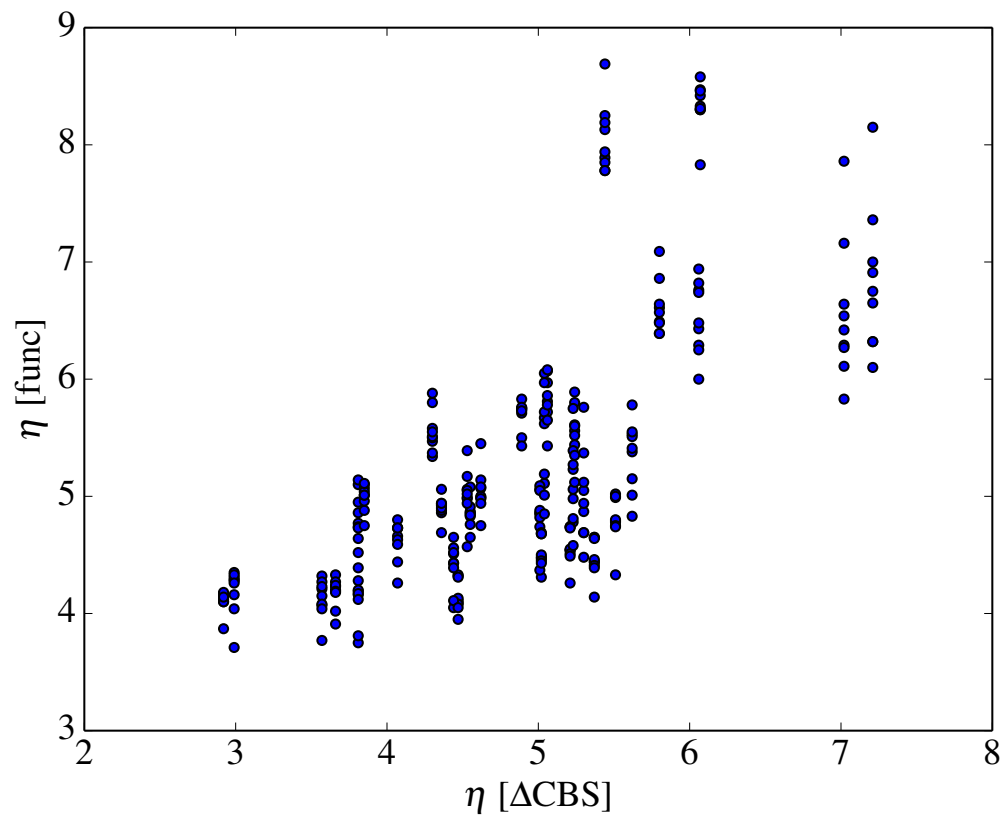


Figure 2: The hardness of the various methods, plotted as a function of the Δ CBS hardness