计算模拟辅助设计高盐浓度离子液体聚合物固态电解质

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/19349.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

计算模拟辅助设计高盐浓度离子液体聚合物固态电解质。
2022年7月28日，澳大利亚迪肯大学先进材料研究所高级研究员陈芳芳博士、王晓恩博士、Maria Forsyth教授和西班牙CIC EnergiGUNE的Michel Armand教授在Nature Materials期刊上在线发表了一篇题为Cationic Polymer-in-salt electrolytes for fast metal ion conduction and solid-state battery applications的新研究。

该研究通过分子动力学模拟揭示了新型高盐浓度离子液体聚合物可以实现对金属钠和钾离子的快速传导，为未来开发不同类型高能量密度固体电池提供了新思路。该工作展示了如何通过理论计算高效合理地设计电解质的最优结构，并深入探讨了金属离子在此类聚合物固体电解质中的传输机理。预测的材料体系最后成功得到了实验验证。

论文第一和通讯作者是陈芳芳博士，共同通讯作者还包括王晓恩博士和Maria Forsyth教授。

未来高能量密度电池技术需要使用新一代的电极材料，比如金属锂、钠或钾。同时，开发与之相匹配的新型电解质材料对安全、稳定和长久地使用高能电池至关重要。近年来固态电池一直是电池研发的热点。而开发基于高分子聚合物的固态电池被认为是解决电池安全隐患的一个重要途径。目前，受到关注的高分子聚合物电解质普遍无法同时获得较高的金属离子电导率和离子迁移数。目标离子迁移数表征了金属离子传导对电解质的总电导率所做的贡献。高离子迁移数是支持稳定的电池充放电的一个重要指标，而它的大小与金属离子的扩散快慢和浓度高度相关。在常规聚合物电解质中这一指标因受到使用低浓度的盐和更快的阴离子运动的影响而无法显著提高。比如PEO体系报道的离子迁移数在0.2左右，对界面和电池性能产生不利影响。而目前基于聚合阴离子的聚合物单离子电解质的离子迁移数虽然高（达到1），其导电性普遍较差。

基于离子液体的阳离子聚合物是一种新型电解质，陈芳芳和王晓恩博士在研究该聚合物在锂电池的应用中报道了此类电解质的一些独特的特性（Joule，2019，3，2687-2702）。在这项工作中，陈芳芳博士利用经典分子动力学方法研究了锂离子以外的金属离子在高浓度离子液体聚合物中的传导，包含钠、钾和镁金属离子。首先，该工作提出了一个基于计算对离子液体聚合物的优化结构进行设计和预测的方法。这主要是通过计算阴离子在不同盐浓度下的三种配位结构的比例来决定的。给出最高百分比的聚阳离子－阴离子－金属离子的共同配位结构的盐浓度可以作为材料实验研究的起始点。

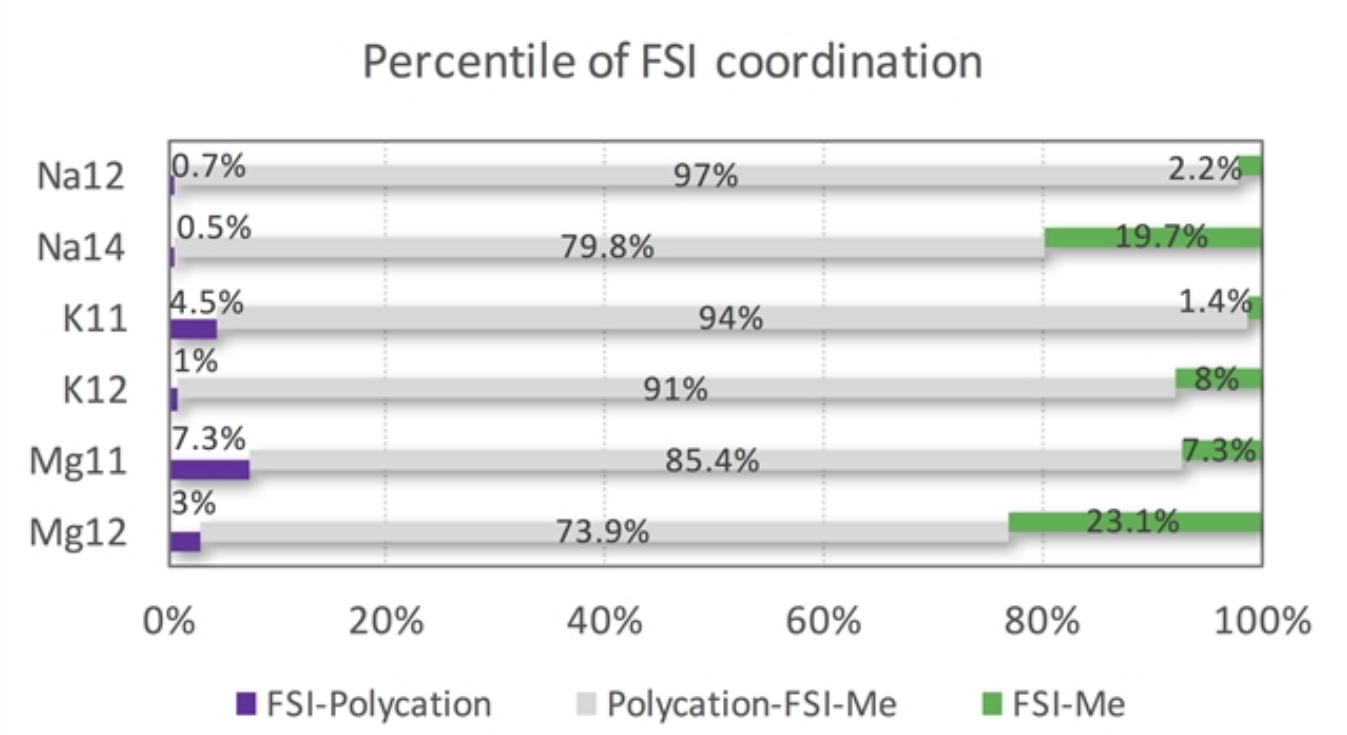


图1：（原图中Fig 1c）不同体系中FSI阴离子在三种配位结构中的比率。

然后，在对具有相同阴离子浓度的几个金属离子体系的研究中发现金属离子的自扩散系数在353 K（80 °C）时与碱金属离子对的结合能呈近似线性相关。也就是金属离子与阴离子的结合能越低，扩散越快。这表明金属离子和阴离子对的低结合能是获得高金属离子运动的一个关键。

其次，在Na21体系中对于运动最快和最慢的钠离子和阴离子组的化学环境进行了研究。结果发现（1）Na离子和阴离子的快慢高度相关；（2）接近聚合物或者具有更多聚阳离子配位数的阴离子和金属离子运动较慢，反之相反。（3）在融溶盐结构富集的区域金属离子运动更快。

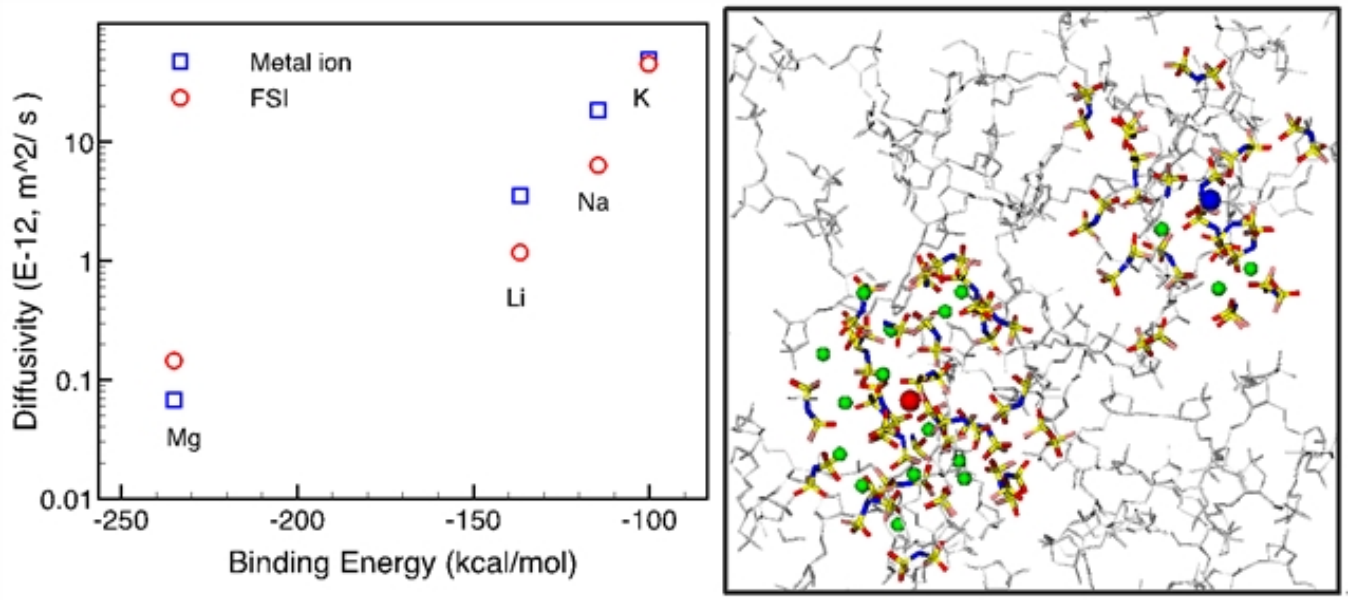


图2：（原图中Fig2a，2b）(a)
离子自扩散系数和离子对结合能的关系；(b)快（红色）慢（蓝色）钠离子的化学环境。

接下来通过对金属离子配位结构的追踪和分析得出金属离子在高盐浓度离子液体聚合物中通过结构机制进行扩散，这与低盐体系的扩散机制有所不同。最后该工作对计算预测体系进行了实验验证，证实了K12体系在理论预测温度80°C和以上获得了最高的导电性，而Na12体系具有不同温度下的整体的高导电性。对Na12体系还进行了初步的电池循环性能分析，得到很有潜力的结果。
该工作指出了高浓度离子液体聚合物在开发多类型固态电池中具有巨大的潜力。

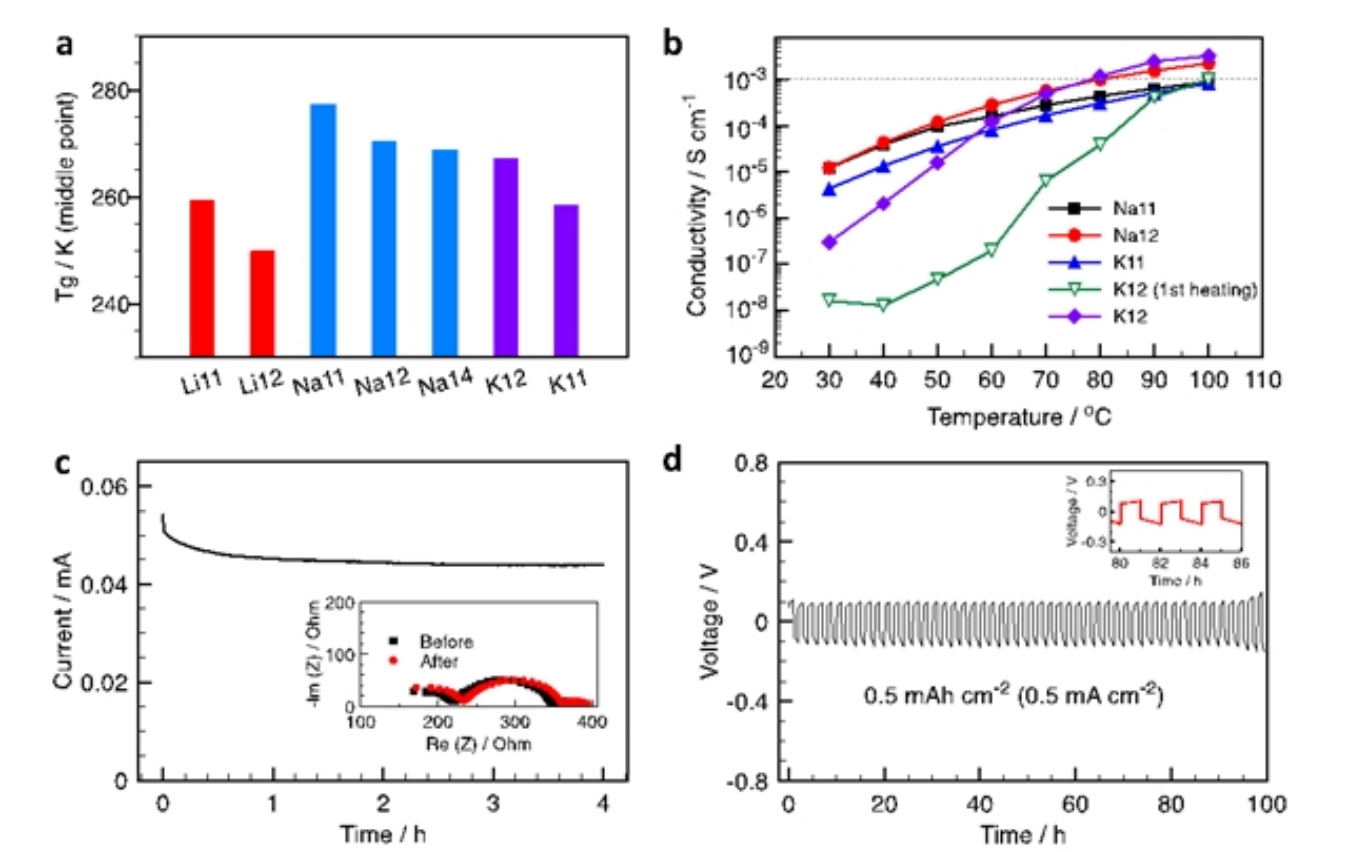


图3：对理论预测体系的实验研究分析和对称电池性能分析。

（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41563-022-01319-w

作者：陈芳芳等 来源：《自然-材料》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发