

复合聚合物固态电解质导电性能
预测程序 V1.0
用户文档

2021-11-12

目录

1 引言.....1

 1.1 背景.....1

 1.2 理论基础.....2

 1.2.1 复合聚合物导电性能提高的机制.....2

 1.2.2 渗流理论的发展与应用.....2

 1.3 主要功能.....4

2 功能模块与程序设计流程.....4

 2.1 功能模块.....4

 2.2 程序设计流程.....5

3 运行环境与使用方法.....5

 3.1 运行环境.....5

 3.2 参数设置及运行.....6

1 引言

1.1 背景

可充电锂离子电池具有高能量密度,在电动汽车和便携式电子设备中有着广泛的应用。然而,由于有机液态电解质的易燃性,商用锂离子电池面临着严峻的安全问题。使用固体电解质的全固态电池是解决此安全问题的有效方法,除了具有更好的安全性外,全固态锂离子电池还具有能量密度高、循环寿命长、可靠性好等优点。

全固态锂离子电池中常用的固态电解质是无机固态电解质和聚合物电解质。例如 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ (LLTO), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), 和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 都属于无机固态电解质,通常具有较高的锂离子电导率(室温下高于 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$),宽的电化学窗口(>5 V),和良好的热稳定性(可以承受 1000°C 以上的工作温度),但是无机固态电解质存在脆性高,电解质和电极之间界面阻抗大等问题。相反,聚合物电解质,如聚环氧乙烷(PEO),聚丙烯腈(PAN),聚碳酸丙烯(PPC)和聚碳酸乙烯(PVCA)等具有柔性高、质量轻和界面电阻相对较小的优点。但是,聚合物电解质的锂离子电导率通常很低(例如,在室温下,只有 $10^{-6}\sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$),离子转移数很小(<0.5),以及热稳定性和电化学稳定性也很差。

开发无机物与聚合物电解质复合材料,即复合聚合物电解质,是解决上述问题的有效策略。复合聚合物电解质具有更高的离子电导率、离子迁移数、热稳定性和电化学稳定性,同时柔韧性也优于纯无机固态体系。在复合聚合物电解质中,无机固态电解质颗粒分散在聚合物基体中,常用的无机物填料有 LLZO、LLTO 和 LATP,而聚合物基质主要包括 PE、PAN 和 PVDF。复合聚合物电解质中,聚醚基复合材料因其成本低、机械稳定好、与电极的相容性好、成膜性能好等优点而备受关注。

1.2 理论基础

1.2.1 复合聚合物导电性能提高的机制

在单相固态电解质中掺入第二相会破坏晶体缺陷的热力学平衡,改变离子的传导路径和离子迁移数,并且由于机械应力,界面上还会产生第三相,这个新相被称为界面相。界面相的产生主要是因为一些位于无机填料中规则晶格位的锂离子移动到表面位置后,在晶格中留下带负电荷空位的同时表面会出现带正电荷的锂离子,这一过程即为缺陷反应。这些界面相具有很高的导电性,并为离子输运提供新的传导路径。

因此 Li^+ 在复合聚合物电解质中涉及到三种扩散途径,分别为基体材料(即聚合物)内部、无机填充相内部、以及填充相与基体之间的界面相。对于不同的传导途径,需要形成连续的通道来构成一个渗流离子通道,而高离子电导率的复合聚合物电解质必须至少有一条具有快速传导特征的渗流路径。研究表明,复合聚合物电解质导电性的增强是由于两相之间的内部界面形成了空间电荷层,导致载流子密度增加,相应地界面电导率也得到提高。

所以二次相的分散是提高固态电解质离子电导率的有效策略,而渗流效应是提高复合聚合物固态电解质离子电导率的一个重要因素。实现对电导率的定量预测,这对于未来复合固态电解质的设计和开发具有重要意义。该程序是利用渗流理论,来预测聚合物基复合固态电解质的导电性能,锁定这种混合固态电解质导电性能最高时所需的无机掺杂物的浓度范围。

1.2.2 渗流理论的发展与应用

渗流模型是 Boradbent 和 Hammersley 在 1957 年建立的一种统计模型,流体通过多孔介质的流动称为渗流,用来描述流体在随机介质中的运动。该模型和通常的随机过程(例如扩散过程)不同,流体运动本身没有随机性,只是介质有随机性。渗流理论可以描述许多社会自然现象,比如果园中树木疾病的感染、森林火灾的蔓延和信息传播等。

渗流也是水电、岩土、石油天然气开采、地热开发等工程领域的常见问题,会导致工程破坏失效或能源采收率低下。通过构建渗流模型,分析流体在介质中

的运动规律、流量及产生的渗透稳定性及采收率等，可指导相关工程的防渗设计和施工，并为地质灾害预测及能源高效开采提供科学依据。

经典的渗流模型主要为格点图上的键渗流和点渗流。在键渗流模型中，会将空间划分为一系列独立的点，每个点之间存在联通的可能性，随着连接规模的增加，将会在空间中形成一系列存在连接关系的团簇。如图 1 (a) (b) 为二维平面中一系列点之间连接关系。随着连接关系的增加，将会形成连接到边界的连通网络。除了键渗流外，点渗流也是一种常见的渗流模型（如图 1 (c) (d) ）。需要强调的是，渗流模型并不一定必须建立在标准的格点上，任意的局域互联导致的全局连通性分析均可以叫做渗流模拟。

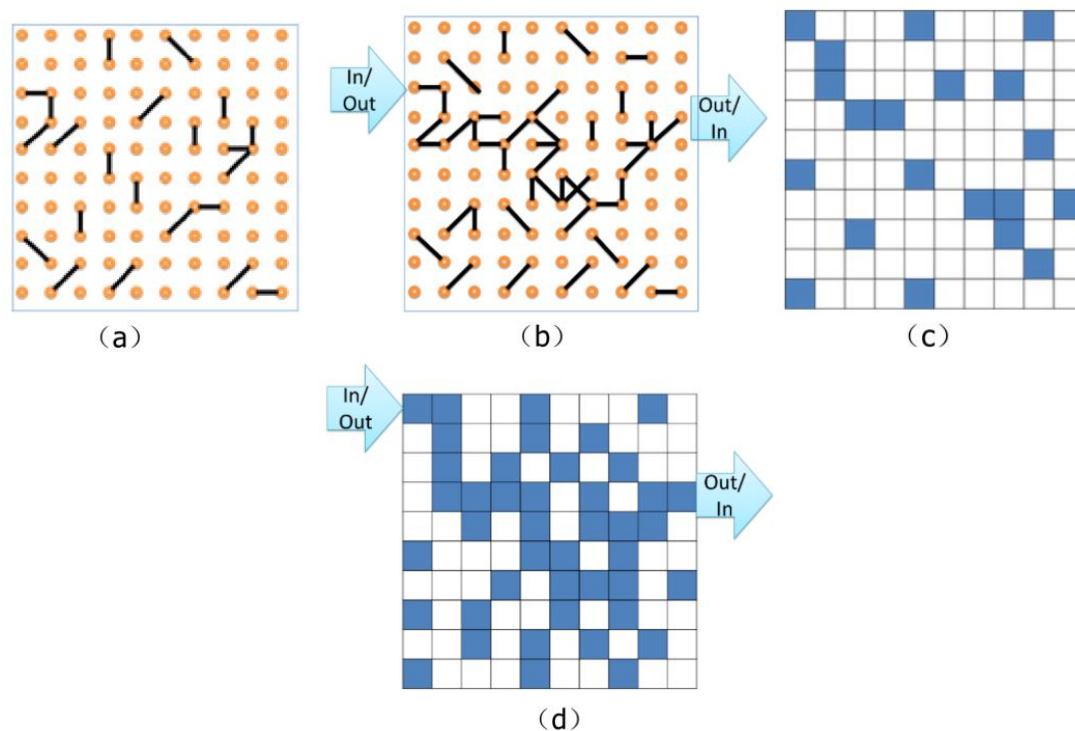


图 1 关于渗流的几种情况二维图。(a)未形成导通通道的键渗流模型；(b)已经形成导通通道的键渗流模型；(c)未形成导通通道的点渗流模型；(d)已经形成导通通道的键渗流模型。

20 世纪 80 年代，渗流理论开始应用于对离子导体导电性能的研究，对于复合固态导体，例如在 AgI 或 LiI 中掺入第二相 Al_2O_3 ，所得到的混合导体的离子电导率会增加，这一现象可以用渗流理论来解释。研究者认为第一相与第二相形成的界面具有高导电性，随着第二相的增加会出现长程导通的界面通道，因此给离子提高一个高导的输运通道，这种长程导通的界面通道的出现称之为“界面渗

流”。进入 21 世纪，研究者同样在聚合物基复合固态电解质发现了这一现象，即在聚合物中添加纳米级别的无机掺杂物可以提高电解质的离子电导率。

基于这一发现，我们的程序是利用渗流理论，来预测聚合物基复合固态电解质的导电性能，锁定这种混合固态电解质导电性能最高时所需的无机掺杂物的浓度范围。主要分为两个部分，建立基于两相混合物理论的导电模型，通过相随机电阻模型和蒙特卡罗模拟求解出聚合物复合固态电解质的扩散系数。

1.3 主要功能

- (1) 计算出不同掺杂浓度下复合固态电解质体系的扩散系数
- (2) 确定复合固态电解质达到最高导电性能时填充物掺杂浓度的最优范围

2 功能模块与程序设计流程

2.1 功能模块

程序主要的功能模块分为两个部分：第一部分是基于随机电阻模型搭建两相混合的晶格模型；第二部分是进行蒙特卡洛模拟，使 walkers 在晶格模型上随机游走，记录样本数据并进行物理参数计算。

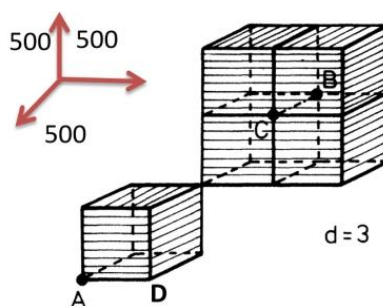


图 2 两相混合晶格模型示意图

首先关于两相混合晶格模型的搭建，在三维空间中，搭建一个 $500 \times 500 \times 500$ 的晶格气模型（如图 2 所示），在该晶格气模型中随机占据 $500 \times 500 \times 500 \times P$ 个晶格位（ P 表示无机物的掺杂浓度）表示在聚合物基体中随机填充的无机物。连接两个相邻晶格位的键可以认为是电阻，模型中存在三种类型的键：（1）高导键 AD 键，其周围四个晶格位点中被无机物占据的个数可以为一个、两个或三个，该键表示聚合物与无机掺杂物的界面；（2）BC 键，其周围四个晶格位点都被掺杂物

占据，表示无机物键；（3）最后一种是聚合物键，周围四个位点都没有被无机物占据。体系中的 walkers 沿着这三种键进行迁移。

模型搭建完后，通过蒙特卡罗模拟来求解体系的扩散常数。为了定量地确定复合导体的扩散常数，程序主要的输入参数是三个 τ ，分别表示 walkers 成功通过上述三类键各一次所需要的时间步长，在初始化结构后，让 walkers 进行随机游走，当迁移的步数足够大的时候，可以得到 walkers 的均方位移与扩散系数是成正比关系的，即满足能斯特-爱因斯坦方程。因此我们可以通过记录 walkers 迁移的物理坐标位置及对应的时间来计算出体系均方位移，进一步求出扩散系数。从而实现对聚合物基复合固态电解质的导电性能预测的目的。

2.2 程序设计流程

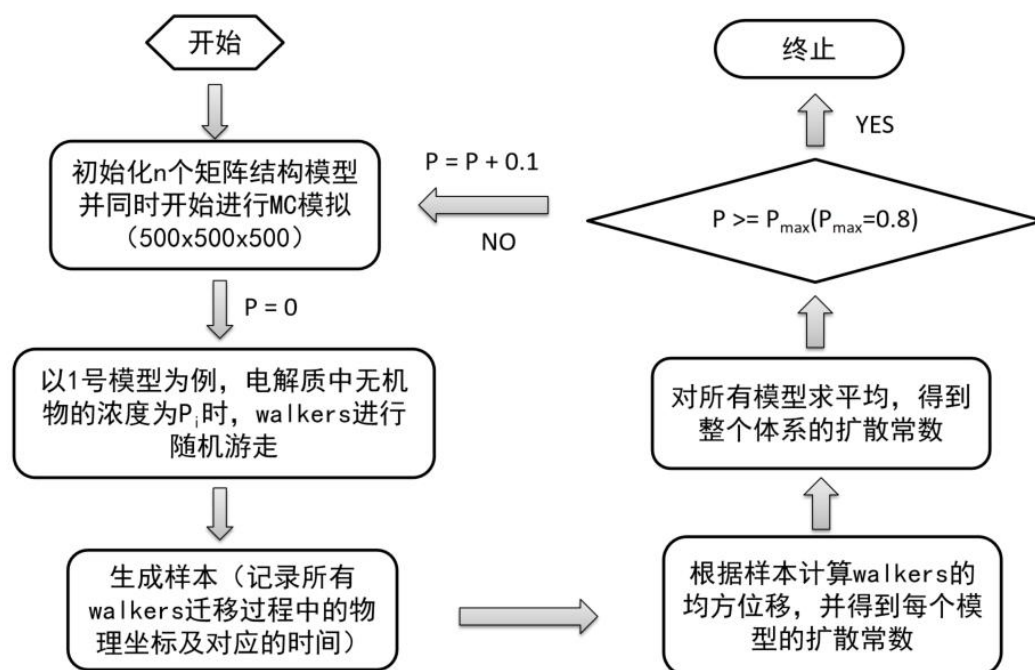


图 3 程序设计流程图

3 运行环境与使用方法

3.1 运行环境

硬件要求：

- 处理器：Intel 或 AMD 双核，主频 1G 及以上
- 内存：4GB 及以上

软件要求：

- 操作系统：Windows 7 及以上版本
- Python 3.8
- numpy 1.21.1
- pandas 1.3.2
- pip 21.2.2
- python-datautil 2.8.2

3.2 参数设置及运行

```

89      ... P = 0
90      ... tao_a = 20
91      ... tao_b = 20000
92      ... tao_c = 50000

```

图 4 参数设置

如图 4 所示，是需要用户手动输入的 4 个参数，P 表示聚合物中无机掺杂物的浓度（可设置 0~0.8）；tao_a, tao_b, tao_c 分别表示 walker 通过界面键，无机物键和聚合物键各一次所需要的时间步长，在模拟中，以 PEO-Ga+LLZO 的复合聚合物为例，我们假设三个 τ 的关系为： $\tau_c/\tau_A=2500$ ， $\tau_B=20000$ 。Walkers 沿着 A,B,C 三种键的进行跳跃，三种键的跳跃速率分别是 $1/\tau_A$ ， $1/\tau_B$ ， $1/\tau_C$ 且与对应相的电导率成正比。键 A 是高导电的空间电荷区，因此， $1/\tau_A$ 非常大；在没有烧结的情况下，Ga-LLZO/Ga-LLZO 之间的触点对在该区域传输的任何离子都具有高电阻性，因此 $1/\tau_B$ 非常小；由于键 C 表示 PEO 基质中的离子导电，所以 $1/\tau_C$ 也很小。

参数设置完成后，就可以运行程序 parameter_calculation_new.py 可生成名为 consequence 的文本文件，存放的是某一无机掺杂物浓度下复合固态体系的扩散系数。重复该步骤则可以将浓度 0~0.8 下所有的扩散系数求出。