

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Höglkoncentrerade elektrolyter	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Highly Concentrated Electrolytes	
Universitet/högskola/företag Chalmers tekniska högskola	Avdelning/institution Fysik
Adress 41296 Göteborg	
Namn på projektledare Patrik Johansson	
Namn på ev övriga projektdeltagare Rasmus Andersson, Gustav Åvall, Roza Bouchal, Laura Loaiza, Pierre-Alexandre Martin	
Nyckelord: 5-7 st Batterier, elektrolyter, material, modellering, mekanismer	

Förord

Projektet har finansierats av Energimyndigheten inom ramen för samarbetet med Vetenskapsrådet inom grundforskning. Projektets grundidé står projektledaren Prof. Patrik Johansson för, som sedan tillsammans med framförallt doktoranden Rasmus Andersson, men även med en ganska stor del av sin forskargrupp, arbetat fram de resultat inom projektets målbild som redovisas. Det som huvudsakligen beskrivs häri är dock det doktorandarbete som Rasmus utfört.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	2
Summary	2
Inledning/Bakgrund	3
Genomförande	4
Resultat	4
Summering	6
Publikationslista	6
Bilaga	

Sammanfattning

Litiumjonbatteriet (LIB), vars realisering fick Nobelpriset i kemi 2019, har sedan dess kommersialisering 1991 blivit den dominerande energilagringstekniken, först för mobiltelefoner och annan mobil elektronik, sedan för elverktyg och andra hushållsapparater, och för närvarande för elbilar och andra fordon. Många applikationer skulle dock fortfarande dra nytta av högre effekt- och energitäthet, längre livslängd och säkrare batterier. Sådana förbättringar skulle t ex påskynda transportsektorns elektrifiering, minska föroreningarna och växthusgasutsläppen.

Elektrolyter är oerhört avgörande för användningen av LIB, men ändå har de hittills förändrats förvånansvärt lite de senaste 25 åren. Ytterligare förbättringar kan göras genom nya elektrolytkoncept. Högkoncentrerade elektrolyter (HCE) kan möjliggöra högre energi- och effekttäthet, liksom förbättrade termiska, kemiska och elektrokemiska stabiliteter jämfört med nuvarande teknik, samtidigt som de är mer flexibla i sin sammansättning. De har också mer komplexa strukturer och jontransportmekanismer.

Det här projektet har huvudsakligen fokuserat på utvecklingen av en ny metod för att studera både standardelektrolyter och HCE genom att analysera trajektorier från molekylodynamiksimuleringar. Metoden detekterar automatiskt tidsberoende strukturer och karakteriserar dem genom statistisk fysik, vilket ger en oerhört detaljerad bild av strukturen och dynamiken. Den har applicerats på flera HCE och den allestädes närvarande LP30-elektrolyten. Sammantaget förbättrar studierna bilden av jontransport som förmedlats tidigare och framtida tillämpning bör kunna bidra avsevärt till utformningen av batterielektrolyter och även inom andra fält. Förutom vetenskapliga artiklar har ett patent sökts samt ett start-up företag skapats (Compular AB).

Summary

The lithium-ion battery (LIB), the realization of which earned the Nobel Prize in Chemistry 2019, has since its 1991 commercialization become the dominant energy storage technology, first for cell phones and other mobile electronics, then for power tools and other domestic appliances, and currently for electric cars and other vehicles. However, many applications would still benefit from higher power and energy densities, longer life-lengths and safer batteries. Such improvements would for example accelerate the electrification of transport, lower the pollution and the greenhouse gas emissions.

Electrolytes are extremely crucial for the operation of the LIBs, yet they have so far changed surprisingly little the last 25 years. Further improvement can be made by novel electrolyte concepts. Highly concentrated electrolytes (HCEs) may enable higher energy and power densities, as well as improved thermal, chemical and electrochemical stabilities as compared to the current state-of-the-art, while also

being more flexible in their composition. They also have more complex structures and ion transport mechanisms.

This project has mainly focused on the development of a new method to study both more standard electrolytes and HCEs by analyzing molecular dynamics simulation trajectories. The method automatically detects the time-dependent structures present and characterizes them by statistical physics, giving an extraordinarily detailed view of the structure and dynamics. It has been applied to several HCEs and the ubiquitous LP30 electrolyte. Altogether, the studies enhance the picture of ion transport conveyed previously and future application should add substantially to the design of battery electrolytes and beyond. Apart from scientific peer-reviewed articles a patent is pending and a start-up been created (Compular AB).

Inledning/Bakgrund

För ca. 7-8 år sen sågs en förvånande utveckling inom elektrolyter för batterier som applicerades in celler; tre olika oberoende grupper rapporterade utmärkta cellprestande erhållna genom att använda starkt koncentrerade elektrolyter ”HCE”. Cellerna verkar lova såväl nya elektrod/elektrolyt interfaser (”SEI’s”) – med snabbbladdningsmöjligheter som att stabilisera Li-metall som negativ elektrod. Elektrolyterna baserades oftast på vanliga organiska lösningsmedel.

Anledningen till att detta sågs som förvånande är att all tillgänglig kunskap och ”know-how” inom batterier och elektrolyter sa att vi först och främst ska optimera elektrolytens jonledningsförmåga och ännu mera Li-jontransporten, och detta genom att hålla nere viskositeten. Detta har gjorts för kombinationer av salt och lösningsmedel där termisk och elektrokemisk stabilitet justeras. ”Traditionellt” resulterar detta i en dominans av ca. 1 M saltlösningar (salt ökar drastiskt viskositeten) kombinerat med lågviskösa lösningsmedel med stora dipolmoment, som det generella elektrolytreceptet i praktiska celler.

Nu verkade det som att fältet skulle omvärdera detta och det var startskottet för det här projektet – liksom ett flertal andra projekt vid samma tid. Där andra projekt fokuserat experimentellt, på t.ex. cellprestanda, livslängd och stabilitet för praktiska celler, så fokuserade vi här direkt ner på de mest fundamentala egenskaperna i termer av struktur, dynamik och jontransport i olika HCE.

Genomförande

För en grundläggande förståelse av komplexa flytande batterielektrolyter såsom HCE utvecklade projektet framförallt ett nytt modelleringsramverk baserat på att dynamiskt upptäcka och kvantifiera strukturer genom att analysera trajektorier från molekylodynamiksimuleringar. Metoden detekterar automatiskt dessa tidsberoende strukturer och karakteriserar dem sedan genom att applicera statistisk fysik, för att ge en detaljerad bild av strukturen och dynamiken samt jontransportens natur – vehikulär eller strukturell.

Analysen täcker främst högkoncentrerade elektrolyter, men också klassiska flytande LIB-elektrolyter, samt en studie av var i koncentration som HCE egenskaperna börjar göra sig gällande. Allt detta rapporteras i publikationerna **I-II** och **IV-V** (se publikationslistan), men projektet täckte också initialt möjligheterna att modellera litium-svavel (Li-S) batterielektrolyter och använda metoden som ett lager i multiskalmodellering.

Mjukvaran CHAMPION har inneburit en avsevärd tyngd i (C++) programmering och kodoptimering samt applicerande av numeriska ”trick” – vilka i sig är resultat.

Resultat

Med avstamp i de publicerade vetenskapliga artiklarna kan vi kort summera de viktigaste resultaten från projektet, men totalt sett så visar projektet tydligt att många fenomen på makronivå kan förstås via mikronivån t.ex. hur strukturen påverkar säkerheten och hur koncentrationen påverkar dynamiken och därmed möjligheten till snabba strömuttag dvs hög effekt.

I **artikel I** presenterades för första gången vår nya generella metod, implementerad i CHAMPION, för att analysera både struktur och dynamik, och i slutändan jontransportmekanism, för olika elektrolyter inklusive HCE. Genom den automatiserade detektionen av bindningar, både kovalenta och koordinationsbindningar, inklusive hur de förändras dynamiskt, i molekylära dynamiska (MD) simuleringsbanor klassificerade vi distinkta lokala strukturer efter deras bindningstopologi och karakteriserade deras fysikalisk-kemiska egenskaper med statistisk mekanik. Detta gav både en kvalitativ och kvantitativ beskrivning av strukturen, solvations- och koordinationsdynamiken och jontransportmekanismen. Vi demonstrerade metoden genom att i detalj analysera en *ab initio* MD-simulering för en enda HCE bestående av saltet LiTFSI upplöst i acetonitril i ett molförhållande 1: 2. Vi fann att denna elektrolyt bildar ett flexibelt perkolerande nätverk som begränsar vehikulär transport av joner, men möjliggör ändå för Li⁺-katjonerna att röra sig mellan olika TFSI-koordineringssites med sina lösningsmedelsskal. Däremot är TFSI-anjonerna immobiliserade i nätverket, men ofta fria att rotera vilket ytterligare underlättar Li⁺-hoppmekanismen.

I **artikel II** användes HCE baserade på glymer och vi studerade både jontransport och elektrokemisk stabilitet för hybridsaltelektrolyter: LiTFSI/LiTfDI i G4 dvs

tetraglym. Målet var att se om de resulterande egenskaperna är medelvärden / superpositioner eller om det skapades synergier? Vi fann det senare och visade att de bästa elektrolyterna erhålls genom att införa en mindre mängd LiTDI till en LiTFSI-baserad elektrolyt, vilket främjar disproportionering och bildande av "fria" katjoner och på samma sätt undviker vi stora aggregat. Detta visade vi både experimentellt och genom olika modelleringsmetoder och analyser. Strategin kan troligen generaliseras till andra salter och lösningsmedel för HCE och således en väg mot en flora av nya batterielekolyter.

Artikel III är ett deskriptivt papper om CHAMPIONs huvudalgoritm och detaljerna i hur de olika analyserna är konstruerade. I mera detalj just hur vi automatiskt upptäcker tidsberoende bindningar mellan atomer baserat på deras dynamik, klassificerar den lokala graftopologin runt dem och analyserar de fysikalisk-kemiska egenskaperna hos dessa topologier genom statistisk fysik. I skarp kontrast till metoder där bindningar detekteras baserat på statistiska förhållanden såsom avstånd, är ett par av atomer endast är bundna enligt CHAMPION om de rör sig tillsammans och fungerar som ett par över tid. Dessutom möjliggör ett tidsberoende globalt bindningsdiagram att dela upp elektrolyten i dynamiskt skiftande anslutna komponenter eller subtopologier runt en utvald kärna och tillåter därigenom de fysikalisk-kemiska egenskaperna hos varje sådan topologi att analyseras av statistisk fysik. Vi visar att detta kan appliceras på kondenserade material och vätskor i allmänhet och självklart på elektrolyter i synnerhet – m a p kvantitativa och kvalitativa beskrivningar av lokal struktur och dynamiska processer såsom speciering och diffusion. Detta är den mest detaljerade översikten av CHAMPION, dess underliggande metodik, implementering och kapacitet.

I **artikel IV** analyserar vi vad som egentligen händer när vi ökar litiumsaltkoncentrationen från ”konventionella” 1 M till 3-5 M. I litteraturen har det föreslagits att högre termisk och elektrokemisk stabilitet och lägre flyktighet kommer från den unika strukturen hos HCE, med för få tillgängliga lösningsmedelsmolekyler för att helt solvatisera Li^+ -jonerna. Vi rapporterar här detaljerat de strukturella och dynamiska egenskaperna som kännetecknar beteendet hos elektrolyter i allmänhet och HCE i synnerhet, och särskilt övergången från konventionellt till högkoncentrerat beteende för LiTFSI i acetonitril. Vi gör detta genom att använda fyra olika saltkoncentrationer, simulera med AIMD och analysera med CHAMPION och visar trender i global och lokal struktur, solvationsdynamik och jontransport, för att belysa vad som verkligen skiljer ut den högkoncentrerade regimen.

Artikel V är annorlunda på så sätt att den enbart hanterar en klassisk lågkoncentrerad elektrolyt; baselektrolyten som i mer än 25 år varit 1 M LiPF_6 i EC:DMC (50:50 i volym) - allmänt känd som LP30. Även om alla LIB-relevanta makroskopiska egenskaper har undersökts noggrant med avseende både på bulk- och mellanytor vet vi förvånansvärt lite om detaljerna i jonledningsmekanismen i LP30. T.ex. är strukturen för lösningsmedelsskalet för litiumkatjonen fortfarande under debatt och dynamiken, särskilt på molekylär nivå, är inte helt förstådd och tolkningen är mycket beroende av de metoder som används. Detta ger att de relativa

bidragen till jontransporten av olika species är oklara. Igen, genom att tillämpa vårt analysverktyg CHAMPION på struktur och dynamik och särskilt på jontransporten, når vi ny kunskap som kan rationalisera vidareutveckling av LIB-elektrolyter liksom för andra liknande batteritekniker, t.ex. natriumjonbatterier.

Summering

Att skapa bättre elektrolyter enbart genom att öka saltkoncentrationen kan låta imponerande, men det är ännu mycket som antingen är oklart rent experimentellt och praktiskt – men framförallt de fundamentala egenskaperna när man går till HCE.

Allt som gjorts inom det här projektet har syftat till att verkligen grundligt analysera de skillnader som introduceras – och det förklarar ett flertal observationer på makronivå och öppnar för bättre design av framtida HCE – och även andra typer av elektrolyter och andra typer av batterier.

Publikationslista (endast peer-granskade artiklar)

I. Ion Transport Mechanisms via Time-dependent Local Structure and Dynamics in Highly Concentrated Electrolytes

R. Andersson, F. Årén, A. A. Franco and P. Johansson

J. Electrochem. Soc. 167 140537 (2020)

doi.org/10.1149/1945-7111/abc657

II. Designing High-Performant Lithium Battery Electrolytes by Utilizing Two Natures of Li⁺ Coordination: LiTDI/LiTFSI in Tetraglyme

P. Jankowski, R. Andersson and P. Johansson

Batt. & Supercaps, accepted Sep 10th 2020

doi.org/10.1002/batt.202000189

III. CHAMPION: Chalmers Hierarchical Atomic, Molecular, Polymeric & Ionic Analysis Toolkit

R. Andersson, F. Årén, A. A. Franco and P. Johansson

Submitted

IV. Structure, Dynamics and Ion Transport Mechanisms in Lithium-Ion Battery Electrolytes: Origin and Onset of Highly Concentrated Electrolyte Behavior

R. Andersson, F. Årén, A. A. Franco and P. Johansson

Submitted, under review

V. Structure and Dynamics of Ion Transport in the Ubiquitous Lithium-ion Battery Electrolyte LP30

R. Andersson, O. Borodin and P. Johansson

Manuscript

Bilagor

- Administrativ bilaga.