

УДК 520.607

Высокоэффективный скрининг новых твердотельных полимерных электролитов с высокой проводимостью по ионам натрия

Морхова Елизавета Александровна^(*)

eliztimofeeva@mail.ru

SPIN-код: 1081-7682

Мерзлякова Елизавета Денисовна

Кабанов Артем Анатольевич

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Аннотация. Впервые осуществлен высокопроизводительный скрининг базы данных The Cambridge Structural Database (CSD, версия 2024/2) с целью поиска новых натрий-проводящих полимерных электролитов. Для этого были отобраны все уникальные натрийсодержащие структуры, в которых соотношение элементов Na:C составляло не более 1:20 для обеспечения достаточно высокого содержания ионов натрия в кристаллической ячейке (всего найдено 1574 соединения). Далее был выполнен геометрико-топологический анализ Na^+ -ионной проводимости, исходя из геометрических структурных характеристик. В итоге было найдено, что 427 соединений имеют периодические 1D, 2D или 3D карты миграции ионов натрия, для данных соединений были выполнены количественные расчеты барьеров миграции в рамках метода валентных усилий связи. В результате найдено 30 соединений, которые имеют энергию миграции катионов Na менее 0,5 эВ для 3D диффузии, что позволяет считать их перспективными Na^+ -проводящими веществами.

Ключевые слова: натрий-ионная проводимость, натрий-ионный аккумулятор, полимерный электролит, геометрико-топологический анализ, метод валентных усилий связи

High - Throughput Screening of Novel Solid - State Polymer Electrolytes with High Sodium - Ion Conductivity

Morkhova Yelizaveta Aleksandrovna^(*)

eliztimofeeva@mail.ru

SPIN-код: 1081-7682

Merzlyakova Elizaveta Denisovna

Kabanov Artem Anatolyevich

Samara State Technical University, Samara, Russia

Abstract. For the first time, a high-throughput screening of The Cambridge Structural Database (CSD, version 2024/2) has been performed to identify new sodium-conducting polymer electrolytes. To achieve this, all unique sodium-containing structures with a Na:C element ratio not exceeding 1:20 were selected to ensure a high enough sodium ion concentration in the unit cell (totally, 1574 compounds were found). This was followed by a Geometrical-Topological analysis of Na^+ -ion conductivity to assess the potential for cation diffusion based on geometrical structural characteristics. As a result, 427 compounds were

found to possess periodic 1D, 2D, or 3D sodium ion migration maps. For these, quantitative migration barrier calculations were performed using the Bond Valence Site Energy approach. Finally, 30 compounds exhibited cation migration energies below 0.5 eV for 3D diffusion, identifying them as the most promising Na^+ -conductive materials.

Keywords: sodium-ion conductivity, sodium-ion battery, polymer electrolyte, geometrical-topological analysis, bond valence site energy method

Введение. Считается что натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются основной альтернативой литий-ионным аккумуляторам. Однако существующие НИА в основном содержат жидкие органические электролиты, зачастую являющиеся легко воспламеняемыми и токсичными [1]. Полимерные ион-проводящие материалы представляют собой подкласс твердотельных электролитов, которые являются пожаробезопасными, химически, термически и механически стабильными. Кроме того, одними из главных преимуществ таких электролитов являются структурная гибкость и улучшенная совместимость с электродными материалами. Тем не менее, основным ограничением активного использования таких электролитов является их невысокая проводимость при комнатной температуре [2]. В настоящее время большинство исследованных натрий-проводящих полимерных электролитов представляют собой неорганическую соль натрия в органической полимерной матрице, проводимость которых обычно не превышает 10^{-5} – 10^{-6} См/см при стандартных условиях [3]. В данной работе представлены результаты поиска перспективных натрий-содержащих кристаллических полимерных материалов. Для этого мы впервые провели масштабный скрининг базы данных The Cambridge Structural Database (CSD, версия 2024/2) с целью поиска новых возможных высокопроводящих электролитов. Среди твердотельных полимерных электролитов особенно интересны так называемые одноионные проводящие полимерные электролиты (single ion conducting polymer electrolytes), поскольку в таких структурах ионная проводимость обусловлена только миграцией катионов металлов [4]. Для учета этого фактора мы отбирали из базы данных структуры с высоким содержанием катионов натрия в ячейке. Для количественного расчета проводящих свойств мы использовали кристаллохимические подходы: геометрико-топологический (ГТ) анализ Na^+ -ионной проводимости в структурах, заключающийся в поиске доступных для катионной миграции пустот и каналов, и метод валентных усилий связи (ВУС), при помощи которого рассчитывались энергии миграции рабочих катионов.

Методы. *Отбор соединений из базы данных.* Из базы данных CSD изначально были отобраны все структуры, содержащие Na, C, O, N, без любых других металлов. Далее удалялись дублирующиеся записи и соединения с низким содержанием ионов натрия в ячейке (условно принято, что $\text{Na} : \text{C} \geq 1 : 20$). В результате отобрано 1574 структуры для дальнейших количественных расчетов.

Геометрико-топологический анализ. Анализ свободного кристаллического на возможность диффузии катионов Na^+ пространства проводился при

помощи комплекса программ ToposPro [5], который в автоматическом режиме обрабатывает большие базы данных. ГТ анализ основан на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры Вороного, построенные с учетом всех атомов структуры, кроме участвующих в переносе заряда. В таком случае вершины полиэдров Вороного атомов структуры соответствуют центрам элементарных пустот, а ребра — элементарным каналам, соединяющим эти пустоты [6]. Пустоты и каналы определяются геометрическими радиусами R_{sd} и r_{chan} , подробная методика оценки которых представлена в [7–9]. Для подбора значений R_{sd} и r_{chan} обычно используются известные проводящие материалы схожего состава, по которым производится параметризация ГТ подхода. Для подбора геометрических параметров проводимости была использована структура моногидрата бис(2,3,4,5,6-пентафторбензол-1-сульфонил)амида натрия (код CSD: QIMBON), который ранее описан как натрий-проводящий полимер [10]. Те минимальные значения R_{sd} и r_{chan} , при которых в структурах начинают образовываться периодические карты миграции рабочих катионов, что является предпосылкой к возникновению ионной проводимости, выбираются в качестве критериев параметризации ГТ подхода для рассматриваемого класса веществ. Таким образом, выбраны значения $R_{sd} \geq 1.45 \text{ \AA}$ и $r_{chan} \geq 1.85 \text{ \AA}$, при которых в указанной структуре образовывалась 1D диффузия ионов натрия (рис. 1).

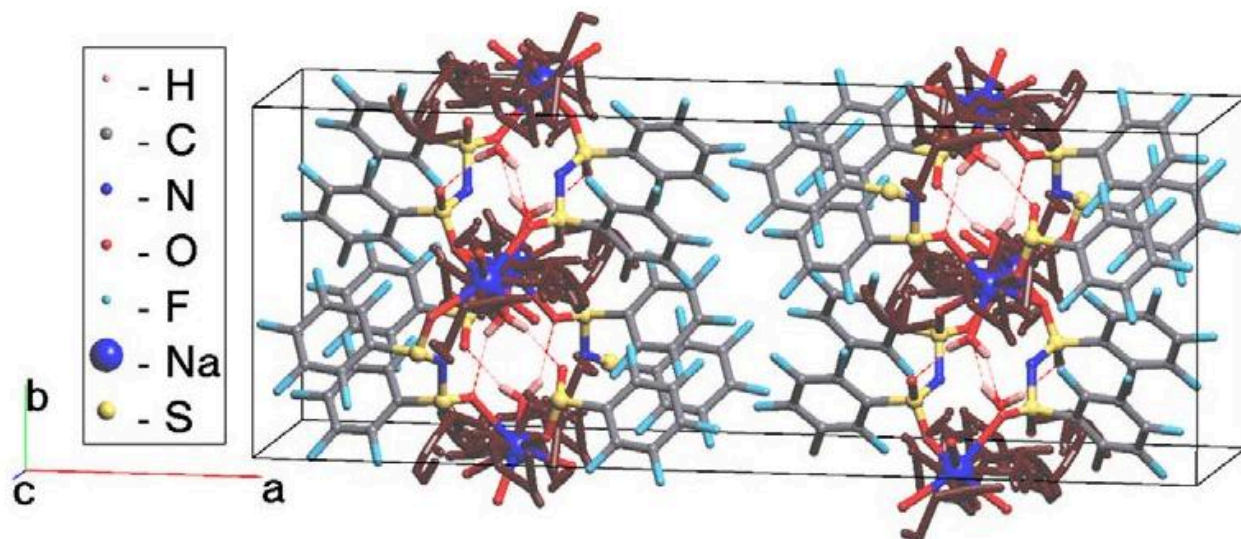


Рис. 1. 1D карта миграции натрий-ионов (коричневые линии вдоль направления [001]) в моногидрате бис(2,3,4,5,6-пентафторбензол-1-сульфонил)амида натрия (CCDC #QIMBON) из результатов ГТ анализа

Метод валентных усилий связи. После отбора структур с периодическими картами миграции был произведена оценка энергетических барьеров миграции ионов натрия при помощи ВУС подхода, реализованного в программном пакете softBV (версия командной строки) [11, 12]. В приложении к ионным проводникам данным метод сводится к оценке отклонения суммы ВУС от степени окисления рабочего иона. Если эти отклонения не превыша-

ют 10–15 %, велика вероятность нахождения рабочего иона в данной точке кристаллического пространства, что формирует возможную диффузионную карту (пример на рис. 2). Значения ВУС связаны с величиной диффузионных барьеров через значения межатомных потенциалов, что позволяет примерно оценить энергии миграции (E_m , эВ) рабочих ионов [13]. В качестве наиболее перспективных по результатам ВУС моделирования выбирались структуры, в которых барьеры миграции одновалентного катиона не превышали 0,5 эВ, при этом образовывалась 3D периодическая диффузия катионов. Такая размерность диффузии позволяет катионам двигаться по всем возможным кристаллографическим направлениям и может положительно сказаться на итоговых экспериментальных значениях проводимости.

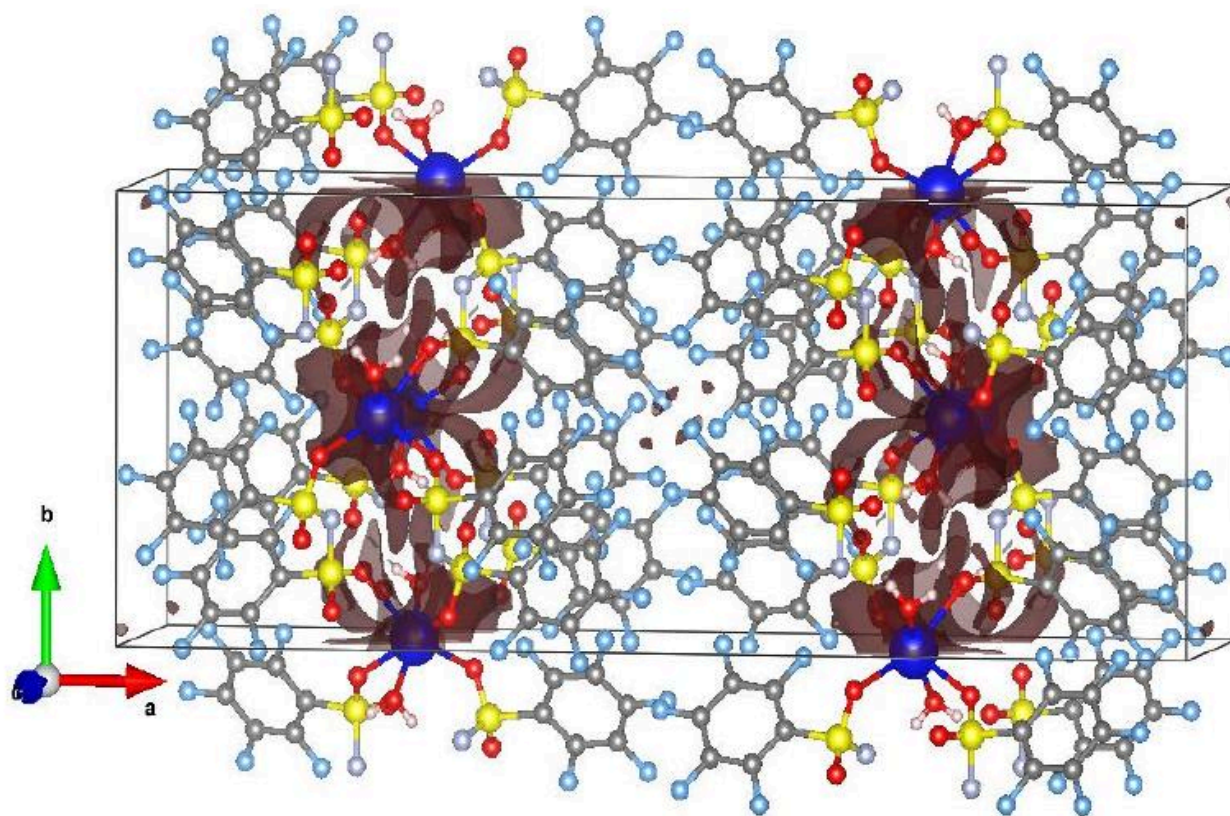


Рис. 2. 1D карта миграции натрий-ионов (коричневые области вдоль направления [001]) в моногидрате бис(2,3,4,5,6-пентафторбензол-1-сульфонил)амида натрия (CCDC код #QIMBON) из результатов ВУС моделирования

Результаты. Из 1574 отобранных соединения при применении указанных геометрических критериев для ГТ анализа обнаружено 427 соединений, в которых реализовывались 1D, 2D, 3D периодические карты диффузии Na^+ , при этом ранее не упоминавшиеся как проводящие полимерные электролиты. Дальнейшее ВУС моделирование выявило 216 соединений с $E_m(\text{Na}^+)$ менее 0.5 эВ, 30 из которых обладали трехпериодической катионной диффузией. Пример лучших десяти Na^+ -проводящих материалов представлены в таблице.

10 наиболее перспективных Na⁺-ион проводящих твердотельных полимерных материалов. Энергия миграции ионов натрия оценена с помощью метода ВУС

CSD код	Пространственная группа	E _m (Na ⁺), эВ		
		1D, эВ	2D, эВ	3D, эВ
CEPHNB	C222 ₁	0,06	0,38	0,43
NATETZ01	Pmma	0,09	0,13	0,30
GOKYEL	C2/m	0,10	0,39	0,50
IHEBIG	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	0,13	0,19	0,19
JUVBOR	P-1	0,14	0,16	0,31
SAXZEZ	P-1	0,17	0,18	0,41
HOXVAS	P2 ₁ /c	0,17	0,18	0,40
NAWXOZ	P2 ₁ /m	0,20	0,20	0,20
DECPK	P2 ₁ /c	0,21	0,22	0,38
REDVIG	P2 ₁ /m	0,23	0,31	0,36

Заключение. Поиск новых натрий-проводящих кристаллических полимеров является нетривиальной задачей, в основном, заключающийся в эмпирическом подборе таких материалов. В настоящем исследовании впервые представлены результаты высокопроизводительного теоретического скрининга базы данных органических соединений CSD, который состоял из двух этапов кристаллохимического анализа ионной проводимости и позволил отобрать среди более 1500 натрийсодержащих соединений 216 новых потенциальных Na⁺-проводящих твердотельных полимерных электролитов с барьерами миграции ионов натрия менее 0,5 эВ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-20115, <https://rscf.ru/project/25-73-20115/>).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Dong X., Liu X., Li H., Passerini S., Bresser D. Single-ion conducting polymer electrolyte for superior sodium-metal batteries. *Angew. Chemie*, 2023, vol. 135, e202308699. <https://doi.org/10.1002/ange.202308699>
- [2] Li Z.-Y., Li Z., Fu J.-L., Guo X. Sodium-ion conducting polymer electrolytes. *Rare Met.*, 2023, vol. 42, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02132-9>
- [3] Chandra A., Chandra A., Dhundhel R.S., Bhatt A. Sodium-ion-conducting solid polymer electrolyte: temperature-dependent ionic parameters and solid-state polymer battery fabrication. *Indian J. Phys.*, 2022, vol. 96, pp. 1069–1074. <https://doi.org/10.1007/s12648-021-02032-1>
- [4] Ford H.O., Cui C., Schaefer J.L. Comparison of Single-Ion Conducting Polymer Gel Electrolytes for Sodium, Potassium, and Calcium Batteries: Influence of Polymer Chemistry, Cation Identity, Charge Density, and Solvent on Conductivity. *Batteries*, 2020, vol. 6. <https://doi.org/10.3390/batteries6010011>
- [5] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Cryst. Growth Des.*, 2014, vol. 14, pp. 3576–3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>

- [6] Blatov V.A. Voronoi-dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications. *Crystallogr. Rev.*, 2004, vol. 10, pp. 249–318. <https://doi.org/10.1080/08893110412331323170>
- [7] Anurova N.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A., Ivanov-Schitz A.K., Dem'yanets L.N. Migration maps of Li^+ cations in oxygen-containing compounds. *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, pp. 2248–2254. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.08.001>
- [8] Eremin R.A., Kabanova N.A., Morkhova Y.A., Golov A.A., Blatov V.A. High-throughput search for potential potassium ion conductors: A combination of geometrical-topological and density functional theory approaches. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 326, pp. 188–199. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.009>
- [9] Morkhova Y.A., Rothenberger M., Leisegang T., Adams S., Blatov V.A., Kabanov A.A. Computational Search for Novel Zn-Ion Conductors — A Crystallochemical, Bond Valence, and Density Functional Study. *J. Phys. Chem. C*, 2021, vol. 125, pp. 17590–17599. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02984>
- [10] Stolberg M.A., Paren B.A., Leon P.A., Brown C.M., Winter G., Gordiz K., Concellón A., Gómez-Bombarelli R., Shao-Horn Y., Johnson J.A. Lamellar Ionenenes with Highly Dissociative, Anionic Channels Provide Lower Barriers for Cation Transport. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, vol. 145, pp. 16200–16209. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c05053>
- [11] Chen H., Wong L.L., Adams S. SoftBV — a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2019, vol. 75, pp. 18–33. <https://doi.org/10.1107/S2052520618015718>
- [12] Wong L.L., Phuah K.C., Dai R., Chen H., Chew W.S., Adams S. Bond Valence Pathway Analyzer — An Automatic Rapid Screening Tool for Fast Ion Conductors within softBV. *Chem. Mater.*, 2021, vol. 33, pp. 625–641. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03893>
- [13] Prasada Rao R., Chen H., Adams S. Stable Lithium Ion Conducting Thiophosphate Solid Electrolytes $\text{Li}_x(\text{PS}_4)_y\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Chem. Mater.*, 2019, vol. 31, pp. 8649–8662. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01926>