

EPR EPR在能源转换与存储领域的应用

应用指南

Innovation with Integrity

引言

全球能源体系正在经历一场根本性的变革。为进一步降低对化石燃料的依赖，全球各地正在呼吁以更多样化的电力解决方案来满足人类的能源需求。例如，电池可将化学能转化为电能，并将所有或大部分反应物储存在电池内。

与其他类型的电池相比，锂离子电池的工作电压和容量较高，是便携式电子设备中迅猛发展的重要组件。

过去几十年，为高功率和高密度电池寻找新型电极和电解质材料，是材料化学领域最广泛研究的主题之一。

- 一些顺磁性缺陷——例如，缺陷、杂质、无定形成分、瑕疵、化学计量变化域，会影响电池的电化学储能性能。因此，防止金属锂不均匀沉积，对于避免内部短路非常重要。
- 阴极材料 (LiMO_2 ，其中 $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Fe}$) 中存在的过渡金属离子决定了电池的工作电压，并且会对阴极材料的电化学特性产生显著影响。这些事实表明，研究阴极材料中的过渡金属离子及其局部环境对于评估电极性能至关重要。
- 电解质溶液在电极上的许多分解机制中都会形成活性中间体自由基，这是电池发生自放电的主要原因之一。

挑战：新型锂离子电池开发面临的挑战主要包括：

- 因自旋缺陷导致功率衰减，使得电池容量较低
- 自由基降解反应（主要发生在电池充电过程中）造成可逆性差，并且其具体机制尚不明确。

EPR解决方案：

- 对影响电池容量和性能的自旋缺陷和晶格缺陷进行检测和量化。
- 直接监测与电极接触的电解质溶液的自由基反应。
- 评估自由基形成与衰变速率，以研究储能过程中的自放电和容量衰减情形。

EPR在能源领域的应用

一、蓄电池

- 电极材料降解
- 电解质成分氧化
- 循环过程中的结构变化
- 寄生化学反应

二、太阳能电池

- 评估缺陷密度和杂质浓度（悬空键、E'、Pb中心、空位等）

三、燃料电池

- 加速老化试验
- 短寿命自由基降解反应

四、催化反应

- H₂/H⁺互变反应
- 生物混合体和仿生学评估，以便研究人工光合作用和太阳能燃料生产。

影响：

自由基和EPR活性金属

检测工具：

EPR波谱学



锂枝晶——锂枝晶的工况原位EPR和现场原位EPR成像及定位

由于比容量高且电位低，金属锂是一种理想的锂离子电池阳极材料。然而，一旦电池充电时，会形成微结构（例如，树枝状或苔藓状）锂并沉积在锂金属表面，因而目前为止，金属锂无法在商业产品中用作金属阳极。内部电芯短路可能导致严重的安全问题，并且随着电解质不断被消耗，电池寿命会缩短。通过工况原位EPR来检测这些结构的沉积情况是一项具有挑战性的任务，但对于分析电池运行模式下的电芯行为至关重要。此外，通过原位EPR成像（EPRI），可识别（谱学的）和定位（空间的）因析锂（沉积）或剥离（块体锂表面改变）产生的微结构锂颗粒。

图1 ——通过工况原位EPR，检测多种不同形态的锂。枝状锂的峰-峰线宽最小，仅约0.005 mT（绿色），呈现洛伦兹线型。藓状锂的峰-峰线宽增至0.03 mT（蓝色）。块状锂的峰-峰线宽最大，达到约0.15 mT（红色），呈现戴森线型。插图：电池充电14小时期间的锂EPR信号图。根据“知识共享署名4.0许可协议”，从参考文献[1]中复制而得。

图2 ——在直径为8mm的玻璃纤维分离器中生长的锂枝晶的EPR图像。首先在分离器边缘处发现了锂枝晶。此外，在中心处，发现了强烈的锂枝晶信号。插图显示了分离器的EPR成像图。此图反映了相符的一些主要特征，而由于EPR成像方法对锂金属的专一选择性，低强度贡献区域在图中也更加清晰可见。根据“知识共享署名4.0许可协议”，从参考文献[1]中复制而得。

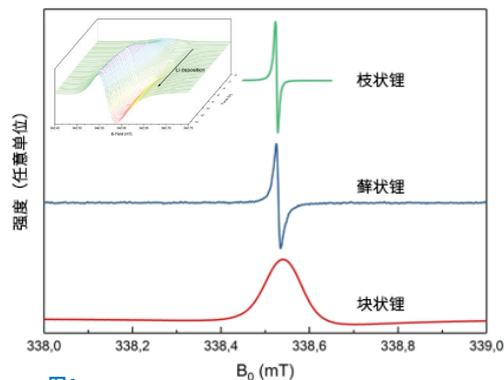


图1

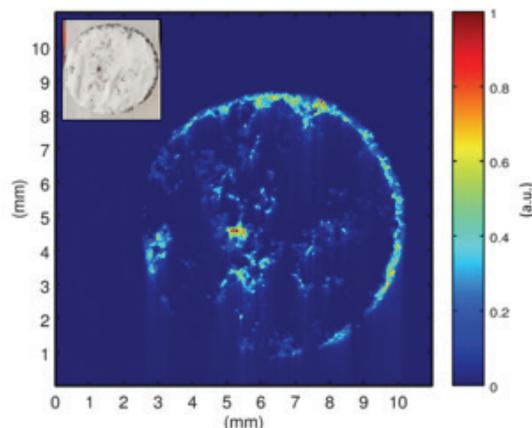


图2

电极材料的结构变化

示例: NaCrO₂ 阴极

- NaCrO₂ 是一种潜在的钠离子电池阴极材料, 具有良好的循环稳定性和倍率性能 (2.2–3.6 V 电化学窗口内), 在 $g=1.962$ 处呈现 EPR 信号 (归属为 Cr³⁺)。
- EPR 检测证实, 当施加高于 3.7V 的电压时, 电化学过程是不可逆的, 并且电子保持离域状态。
- 当电压增至 4.5V 后, 在 $g=1.976$ 处观察到新的 EPR 信号。出现这一新现象是因为新产生的 Cr⁵⁺ 溶解于电解质中。

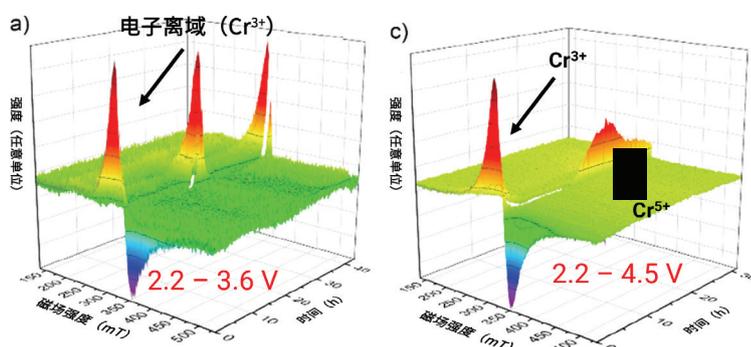


图3 — 在 (a) 2.2-3.6 V 和 (c) 2.2-4.5 V 电化学窗口内、10 mA g⁻¹ 电流密度下循环的 NaCrO₂/Na 离子电池的工况原位 EPR 谱图。根据“知识共享署名 4.0 许可协议”，从参考文献[2]中复制而得。

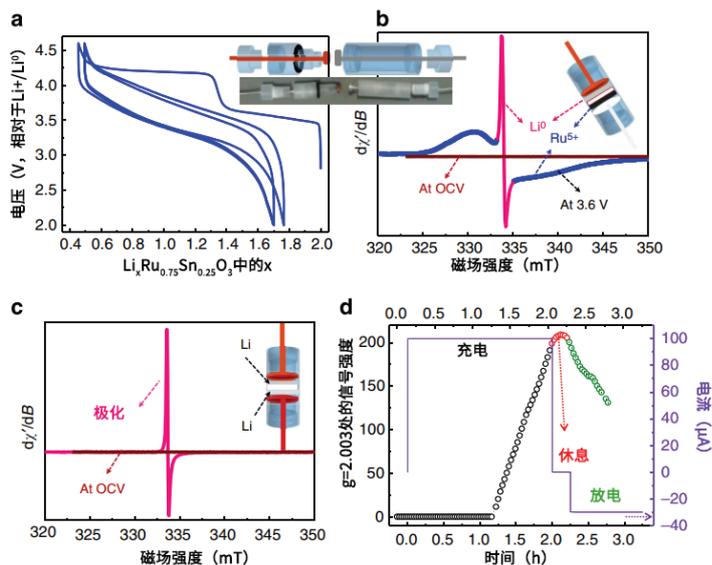


图4 — (a) 设计用于原位 EPR 检测的电池 (a、b 中的插图) 的电化学循环性能。(b) Li₂Ru_{0.75}Sn_{0.25}O₃ 的工况原位 EPR 谱图 (对比开路电压下和充电至 3.6V 后的锂离子半电池的 EPR 谱图)。(c) 锂-锂对称电池的 EPR 谱图。由于趋肤深度效应, 块状锂未显示出任何 EPR 信号, 而当电池极化时由于锂颗粒的沉积而观察到尖锐信号。(d) 锂-锂对称电池循环时, 锂金属信号强度的变化。根据“知识共享署名 4.0 许可协议”, 从参考文献[3]中复制而得。

示例: 富锂层状阴极

- Li₂Ru_{0.75}Sn_{0.25}O₃ 是一种高容量 (4270 mAh g⁻¹) 富锂层状氧化物, 被用作本地设计并组装的 EPR 电化学电池的阴极。
- 在开路电压 (OCV) 下, 未检测到 EPR 信号 (Ru⁴⁺ 无 EPR 响应)。
- 在 3.6V 下, 由于 Ru⁵⁺ 的存在, 在 $g=2.0002$ 处观察到 EPR 信号, 并且由于充电过程中, 锂聚集体沉积在负极锂箔上, 在 $g=2.0023$ 处观察到尖锐信号。

寄生化学反应

示例:Li-O₂电池退化

- 过去几年,由于具有出色的理论能量密度(3460 Wh/kg),非质子性锂氧(Li-O₂)电池引起了人们的关注。
- 高活性氧物种(ROS)与电解质和电极材料发生寄生反应,导致可逆性变差和电池退化。
- 在3.5V以上电位条件下,由于Li₂O₂氧化时形成单线态氧,可采用自旋捕获剂4-氧代-TEMP进行EPR检测。

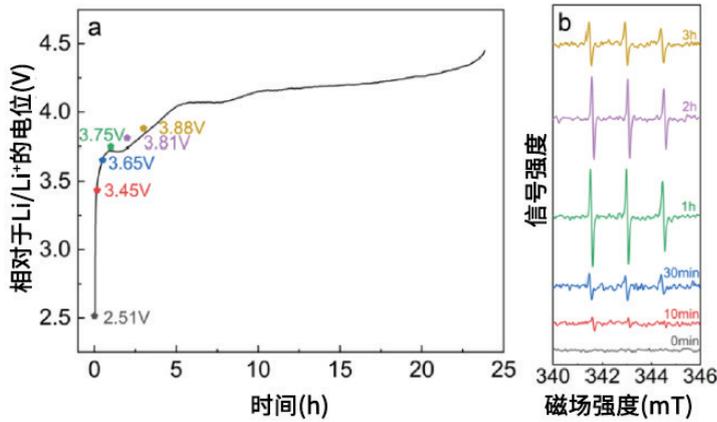
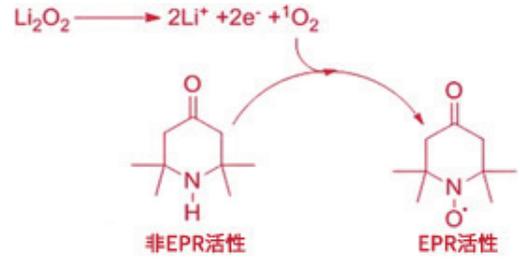


图5 — 碳纳米管阴极在电解液(1M LITFSI/TEGDME)中的充电曲线图,以及在60mA g⁻¹电流密度下使用自旋捕获剂(0.1M 4-氧代-TEMP)获得的相应非原位EPR谱图。根据“知识共享署名4.0许可协议”,从参考文献[4]中复制而得。

示例:锂离子电池层状阴极材料LiMO₂(M = Co, Ni, Mn)的结构缺陷

- EPR被用作鉴定和量化层状阴极LiCoO₂材料中杂质及缺陷的工具。
- 研究发现,这些材料的最终结构很大程度上受到其合成温度的影响,并且合成材料中通常存在氧及/或锂缺陷位点。
- EPR检测证实,缺陷数量随合成温度的升高而减少。

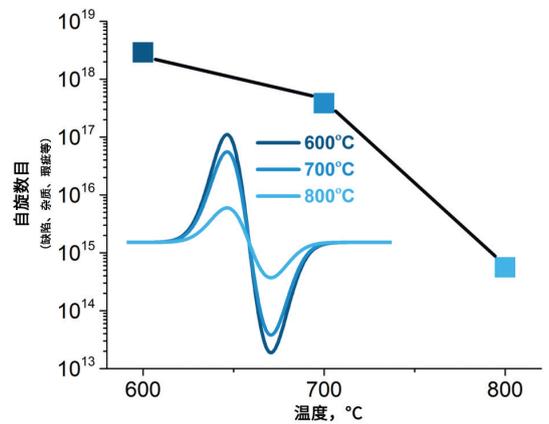


图6 — EPR方法检测到的阴极材料结构方面的顺磁缺陷与合成温度之间的相关性。

结论

电池老化、功率下降和容量衰减源于多种复杂机制, 这些机制通常涉及过渡金属离子和自由基。我们可通过EPR波谱, 对其表面化学反应、相变和结构变化进行无损监测和研究。

参考文献:

1. Niemöller, A., Jakes, P., Eichel, RA. et al. Sci Rep (2018) **8** 14331
2. Geng F, et al. J Phys Chem Lett (2021) **12** 781
3. Sathiya, M. et al. Nat Commun (2015) **6** 6276
4. Lin Y. et al. J. Phys. Chem. Lett. (2021) **12** 10346
5. Suleimanov N. et al., Nanotechnology in Advanced Electrochemical Power Sources, Chapter 7 (2013)
6. Geng, F. et al. Chem. Mater. (2021) **33** 8223



布鲁克磁共振微信公众号

● 布鲁克(北京)科技有限公司

网址: www.bruker.com
E-mail: sales.bbio.cn@bruker.com
布鲁克应用技术咨询:
400-898-5858
布鲁克售后技术支持:
400-898-1088

布鲁克(北京)科技有限公司
北京市海淀区西小口路66号
中关村东升科技园B-6号楼C座8层
邮编: 100192
电话: (010) 58333000
传真: (010) 58333299

上海办公室
上海市闵行区合川路
2570号1号楼9楼
邮编: 200233
电话: (021) 51720800
传真: (021) 51720810

广州办公室
广州市海珠区新港东路
618号南丰汇6楼A12单元
电话: (020) 22365885/
(020) 22365886