

利用原位EPR成像, 揭示锂离子电池中金属沉积物的大小和分布

锂离子电池 (LIB) 对驱动新型电动汽车和可充电便携式电子设备至关重要。面对不断涌现的提升锂离子电池性能的需求, 研究人员必须解决锂离子电池设计中存在的一些局限性, 例如, 在充电过程中, 负极周围会堆积锂沉积物。为此, 需要采用精确灵敏的原位分析方法, 以更好地了解锂离子电池材料的基本化学反应, 从而克服这些局限性。电子顺磁共振 (EPR) 波谱技术是几种能帮助研究人员模拟现实工作状态, 对金属锂沉积物进行非侵入式检测的磁共振技术之一。以下应用说明将介绍如何应用EPR成像 (EPRI) 技术来评估锂沉积物的分布及其微观结构特征。

前言

随着气候变化问题得到越来越广泛的关注, 各行各业亟需采用替代能源解决方案来减少温室气体排放。在此背景下, 相关研究人员积极开展研究, 寻求优化电池材料, 改进目标离子传输特性, 以及降低成本。除了笔记本电脑和智能手机等便携式设备以外, 由于电动汽车的日益普及, 可充电电池在交通领域的应用也日趋普及。由于锂具有较高的能量密度和电化学势, 锂离子电池成为目前最受欢迎的选择之一, 在全球范围内得到广泛应用。

锂离子电池的一个重要特征是固体电解质界面 (SEI), 即在电池首个充电循环中形成的膜层, 可防止负极材料发生分解。然而, 锂离子电池和其他可充电电池受到枝晶生长现象的限制——在一种被称为“锂电镀”的过程中, 金属锂沉积物会不断积累。大部分锂镀层能够可逆地“剥离” (即电荷转移到电解质中), 并能够重新插入负极, 但一些部分由于与电解质发生反应, 被不可逆地消耗, 形成新的固体电解质界面膜¹。另一小部分可能形成“死锂”, 即与负极绝缘并促成锂离子电池使用寿命衰减。锂枝晶会在电池的整个使用寿命中不断堆积, 不仅影响电池的性能, 而且一旦枝晶刺穿电池隔膜, 可能会造成电池短路。

了解锂枝晶的微观结构特征、生长机制和镀覆/剥离过程, 对于推进锂离子电池研究和确保电池安全性至关重要。

为实现这一点并开发新一代锂离子电池, 需要采用先进的原位测量技术。核磁共振 (NMR) 和电子顺磁共振 (EPR) 波谱等磁共振波谱技术, 以及磁共振成像 (MRI) 等成像技术的发展正在为这些研究铺平道路。

在此次研究项目中,华东师范大学上海市磁共振重点实验室的研究人员通过原位空间-空间EPR成像(EPRI),记录了在锂镀覆和剥离的不同阶段,电极平面上锂沉积物的半定量分布²。此外,研究人员还通过波谱-空间EPR成像,对不同沉积位点的锂微观结构尺寸进行估计,并得出动态现场原位EPR波谱,以表征锂镀覆/剥离行为。

材料和方法

研究人员采用了一种无负极电池系统来研究锂金属的沉积行为,以最大程度地减少锂基底对EPR波谱的影响。正极由LiCoO₂(LCO)粉末(Alfa, 99.5%)、科琴黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)组成,重量比为90:2.5:7.5。在EPR电池单体中,正极的库仑效率(CE)应该高于负极,以确保锂沉积物完全剥离。当循环电压低于4.25V时,LCO的初始库仑效率较高。研究人员将铝箔作为集流器。负极由裸铜(Cu)箔组成,以镀覆锂金属,其余表面则以Kapton胶带覆盖。正极、隔膜和负极用Kapton胶带包裹,并浸泡在电解质中(1M LiPF₆,溶剂为碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合物,添加5%的碳酸氟乙烯酯(FEC))。

动态现场原位EPR

研究人员使用一台配备超高灵敏度腔(SHQE-W1)的布鲁克ELEXSYS E580波谱仪,记录了五次充放电循环的X波段连续波(CW)EPR谱图。他们实时记录了充电和放电过程中的EPR谱图,以监测锂信号的演变。电极平面平行于主磁场。前两次充电分为三段,前两次放电分为两段。在每段结束时,先将电池单体保持开路30分钟,然后再进行原位EPR成像。

原位EPR成像

二维(2D)空间-空间和波谱-空间EPR成像测量是在10mm的视场下进行的。为生成空间-空间图像,研究人员在无梯度场条件下记录参照谱图,然后对这些参照谱图进行去卷积处理而获得投影谱图。接着对这些结果进行滤波和反投影,以获得最终图像。对于波谱-空间成像,则直接对投影波谱进行滤波和反投影,以生成最终图像。

结果和讨论

在锂金属的EPR谱图中,已知其线形与锂的微观结构存在关联性,并且扩散时间(T_D)与自旋-自旋弛豫时间(T_2)的比值是促成该线形的主要参数。传导EPR谱图可用谱峰强度、线宽(ΔB)和不对称比(A/B)大致描述,如图1所示。

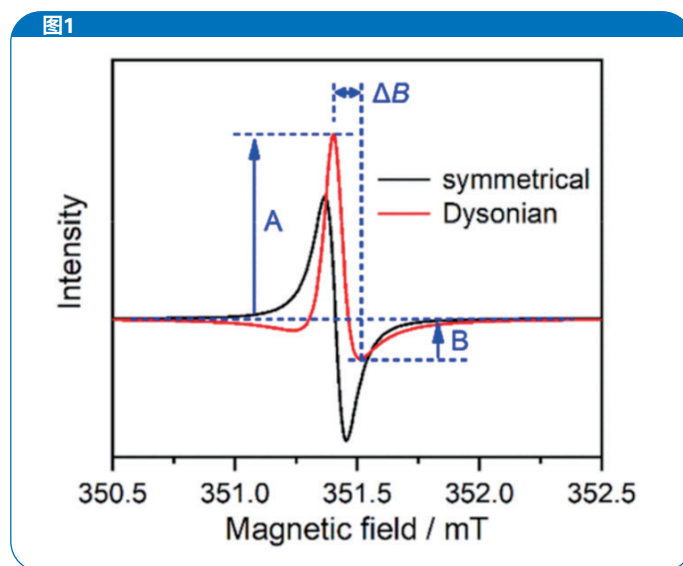


图1: 对称线形和戴森线形的示意图。 ΔB 表示从峰值到峰值的线宽。A和B分别表示正峰值与基线之间的距离和负峰值与基线之间的距离。根据“知识共享署名4.0许可证”,从参考文献[2]中复制而得。

动态现场原位EPR

研究发现,在首次充电的头15分钟内,信号强度呈线性增长,锂金属开始在铜箔上成核。在锂电镀开始时,线宽约为0.2mT,在首个开路电压(OCV)时段, ΔB 略有增加,这可能与锂表面的化学反应有关。经进一步镀覆后, ΔB 降低并保持在0.1mT左右。根据判断, ΔB 的波动系因表面弛豫引起。

A/B比值与沉积物中锂的微观结构的尺寸相关,根据观察,在镀覆过程中,A/B比值几乎呈线性增长,这表明锂沉积物增厚。

首次放电的总时间为239.9分钟(图2a1, a2),初始库仑效率为94.1%,低于所用LCO的初始库仑效率。因此,库仑效率由镀覆/剥离效率决定。不可逆的锂损失可归因于SEI的形成及其副反应,以及死锂(锂微观结构与导电网络断开)。对于含有FEC添加剂的电解质,主要的不可逆锂容量损失归因于SEI造成的容量损失。

锂信号的g因子(一种解释电子轨道自旋与角动量之间耦合的比例因子)保持不变(图2b1, b2),剥离开始后峰间强度降低(图2c1, c2)。有趣的是,在放电过程中的OCV周期,信号强度未减弱,这表明剥离的微观过程是不同的。在镀覆时,新沉积的锂将刺穿SEI并暴露在电解质中,而SEI在剥离时始终覆盖锂表面,从而抑制副反应。

在首次放电过程中,线宽 ΔB 从约0.1 mT增加至0.38 mT(图2d1, d2),这是由于沉积物变薄,产生更强的表面弛豫效应。在放电过程中的最后30分钟, ΔB 迅速下降至0.1 mT。残余信号源自死锂,这一点证实了可逆性受到负极的影响。尽管观察到线形突然变化,但难以确定锂沉积物的某些部分于何时失去电接触,因为死锂的信号“埋藏”在锂沉积物的信号中,并随着电活性锂的剥离而出现。

原位空间-空间EPR成像

研究人员通过空间-空间EPR成像来计算锂沉积物的厚度或沉积量,以确定成核位点。图3a显示,锂沉积物的轮廓与镀覆区域一致,金属锂主要在铜箔的角部成核。首次充电过程中的每一段结束时的电池状态分别以1Ci、1Cii和1Ciii表示,首次放电过程中的每一段结束时的电池单体状态分别以1Di和1Dii表示,依此类推。

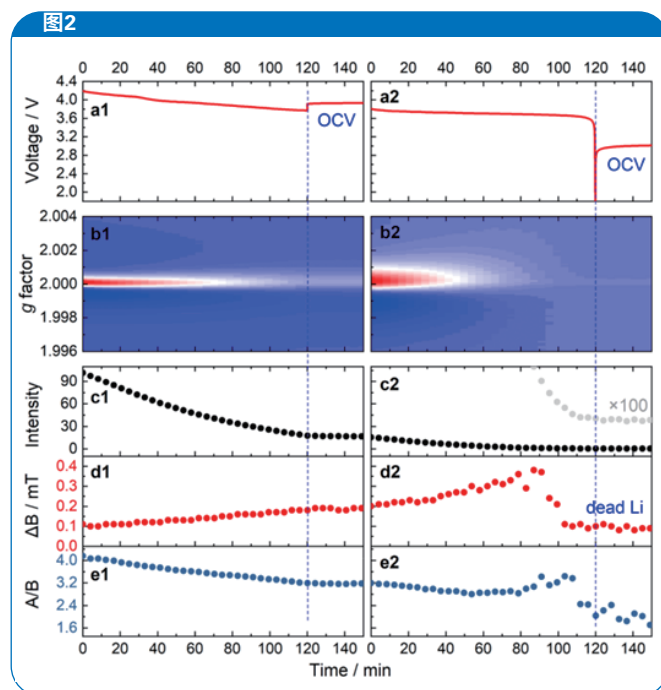


图2: 首次放电的动态现场原位电子顺磁共振(EPR)结果。放电过程被分为两段,每段结束后进行EPR成像(EPRi)。(a1, a2) LCO || Cu电池单体的电压分布图。(b1, b2) 投影的动态现场原位EPR谱图,其中最大值、中值和最小值分别映射到红色、白色和蓝色圆点。(c1, c2) 峰间强度、(d1, d2) 线宽 ΔB 和(e1, e2) 不对称比A/B随时间的变化。垂直虚线表示开路电压(OCV)时段的开始。根据“知识共享署名4.0许可证”,从参考文献[2]中复制而得。

EPR成像的像素分辨率与线宽 ΔB 成正比,与梯度场强度成反比。四个不同的位点表明存在局部过度沉积物(LED),这可能由于锂枝晶的生长所致(图3b),并且在1Cii和1Ciii之间,位点数量增加(图3c)。在首次放电期间,可观察到锂剥离(图3d),首次剥离后,大部分局部过度沉积物逐渐消失。图3e清晰地反映了死锂的分布,通过与图3d对比可发现,死锂与局部过度沉积物密切相关。

在第二次充电开始时,金属锂再次在铜箔上成核。第二次沉积集中在上次局部过度沉积物的位点上,即铜箔边缘周围,并且令人惊讶的是,死锂的位点是第二次沉积的优先选择。接着,局部过度沉积物的位点上继续发生镀覆。2Cii局部过度沉积物的厚度和位置与1Ciii的类似,但数量较少。此外,在首次镀覆过程中,金属锂被均匀地镀覆,之后局部过度沉积物开始生长,但在第二次镀覆过程中,局部过度沉积物出现在金属锂被均匀镀覆之前。

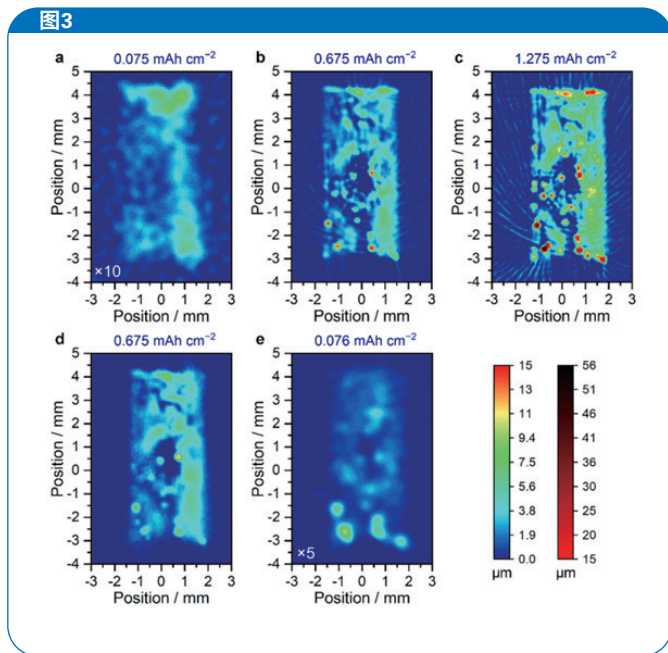


图3: 首个循环的原位空间-空间电子顺磁共振成像 (EPRI)。(a-c) 三个充电周期 (1Ci、1Cii和1Ciii) 结束时的软包电池单体图像。(d, e) 两个放电周期 (1Di和1Dii) 结束时的软包电池单体图像。所有图像共用一组对应伪厚度值的颜色条。将 (a) 和 (e) 中的信号强度分别乘以10和5, 以获得更好的对比度。各图像顶部标记了锂沉积物的理论含量 (不考虑副反应)。

(a-e) 的像素尺寸分别为200 μm 、100 μm 、100 μm 、100 μm 和100 μm 。1Cii之后, 梯度中心略有漂移, 这是由于设备重新启动所致。根据“知识共享署名4.0许可证”, 从参考文献[2]中复制而得。

原位波谱-空间EPR成像

图4a显示了1Ci的A/B比值, 表明锂的尺寸在成核时略有变化。由于A/B比值随沉积物厚度的增加而变大, 因此可观察到, 从镀覆开始, 锂金属未紧密沉积在铜箔上。在1Cii的EPR成像中, 可观察到四个局部过度沉积物 (图4b), 在1Ciii的EPR成像中, 可观察到更多的、分散的局部过度沉积物 (图4c)。A/B曲线的一些峰值与局部过度沉积物的数量之间存在较强的相关性, 这表明一些局部过度沉积物也可能由致密沉积物组成。1Di的信号强度曲线变得平滑, 但A/B曲线出现波动 (图4d)。在首次放电结束时, 由于A/B比值波动, 死锂的尺寸并不均匀 (图4e)。

在第二次镀覆过程中, A/B曲线的波动加剧, 2Ciii的镀覆主要发生在均匀区域。尽管锂沉积物的厚度分布不均匀, 但剥离开始后, 锂微观结构的尺寸似乎变得均匀。

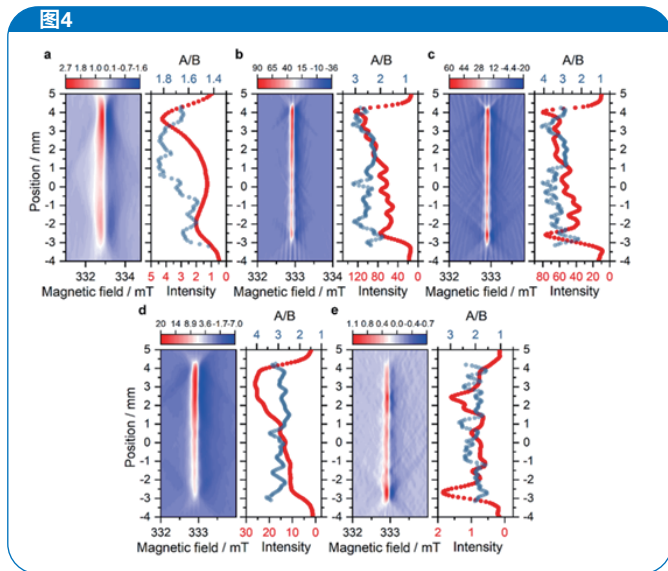


图4: 首个循环的原位波谱-空间电子顺磁共振成像 (EPRI)。(a-e) 分别是1Ci、1Cii、1Ciii、1Di和1Dii时段的波谱-空间图像 (左侧) 以及信号强度曲线和A/B比值曲线 (右侧, 沿Y轴)。(a-e) 的空间分辨率分别为200 μm 、100 μm 、100 μm 、100 μm 和100 μm 。根据“知识共享署名4.0许可证”, 从参考文献[2]中复制而得。

结论

此次研究展示了一种通过原位EPR成像并使用无负极锂离子电池, 来研究金属锂的镀覆和剥离行为的研究策略。凭借非侵入式EPR技术, 学术和工业领域的研究人员得以利用这些方法, 在非常接近实际电池系统的条件下, 对锂离子电池执行测试。二维空间-空间成像提供了有关锂沉积物分布的半定量信息, 并且在此次研究中, 揭示出一些局部过度沉积物是在镀覆 (主要是第二次镀覆) 过程中形成的, 这是剥离过程中出现死锂的主要原因。

波谱-空间EPR成像表明, 局部过度沉积物由枝状锂和厚锂金属组成, 并且经过循环后, 锂微观结构的均匀性变差。这些发现让研究人员能够更深入地了解锂微观结构在反复镀覆和剥离过程中的演变, 从而有助于改进锂离子电池的设计和效率。

布鲁克的电池研究、产品创新和质量控制解决方案组合包含EPR和NMR仪器——其中既包括易操作的台式设备, 也包括高度复杂的落地式系统。这些产品可确保最全面地覆盖从早期创新到最终产品的整个价值链, 并且基于统一的方法, 以最大程度地提高测量结果的可比性。

关于布鲁克

布鲁克致力于让科学家能够取得突破性发现，并开发新的应用以提高人类生活质量。布鲁克的高性能科学仪器和高价值的分析和诊断解决方案使科学家能够探索分子、细胞和微观层面的生命和材料。凭借与客户的密切合作，布鲁克在生命科学分子研究、应用和制药应用、显微镜和纳米分析、工业应用以及细胞生物学、临床前成像、临床表型和蛋白质组学研究和临床微生物学领域实现了创新突破和生产力的提升。更多信息，敬请访问 www.bruker.com

参考文献

- [1] Ren, D., Smith, K., Guo, D., et al. Investigation of Lithium Plating-Stripping Process in Li-Ion Batteries at Low Temperature Using an Electrochemical Model, *J Electrochem Soc*, 165, A2167 (2018).
- [2] Geng, F., Yang, Q., Li, C., et al. Mapping the Distribution and the Microstructural Dimensions of Metallic Lithium Deposits in an Anode-Free Battery by In Situ EPR Imaging, *Chem Mater*, 33(21), 8223-8234 (2021).



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