

## 磁共振在电池研究和制造中的应用

# 通过EPR和NMR对有机氧化还原液流电池进行多模态表征和分析

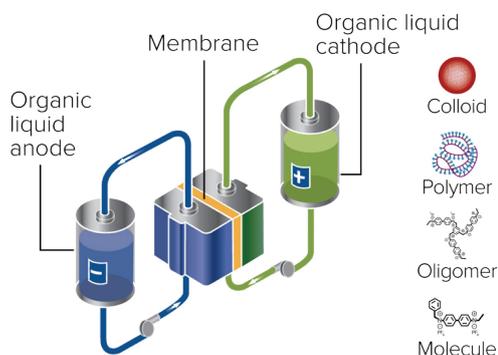
文:

Alvaro Montoya博士, Bruker BioSpin应用科学家, 美国比尔里卡

秉持诚信 不断创新

### 前言

放眼全球, 工业界和学术界的研究人员都在齐心协力寻找新资源, 来建设更加可持续的未来。为了打造更加清洁高效的能源转换设备, 人们正投入大量精力寻找全新的电池材料和系统。其中, 有机氧化还原液流电池 (RFB) 在液流电池领域异军突起。它利用有机氧化还原活性分子 (也称阴极电解液和阳极电解液), 在电化学电池中生成化学势差, 从而提供电动势, 以产生电能。



**图1:**氧化还原液流电池的系统示意图。图中显示了有机液体阳极 (阳极电解液) 储罐 (左)、电化学电池 (中) 和有机液体阴极 (阴极电解液) 储罐 (右)。右侧是适用于氧化还原活性电解液的化合物示例。

RFB电池的主要优点在于, 它在本质上将发电和储能独立进行: 只有在提供电解液时, 电化学电池才会产生电能, 而系统的能量则存储在液体电解质中。

此外, 它由天然丰度高的元素组成, 十分具有成本效益。

1 <b>H</b> Hydrogen 1.008	6 <b>C</b> Carbon 12.011	7 <b>N</b> Nitrogen 14.007	8 <b>O</b> Oxygen 15.999
------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------

**挑战: 虽然RFB大有前途, 但仍然挑战重重:**

容量衰减/损失导致循环寿命短, 原因如下:

- 分子/电解质分解
- 电极钝化
- 自放电
- 组分之间的副反应
- 与锂离子电池相比, 能量密度较低
- 膜相关问题

**EPR解决方案:**

- 对电解质分解和副反应中涉及的自由基中间体进行检测和定量分析
- 确定电解质分解的机制
- 测定自由基的形成速率

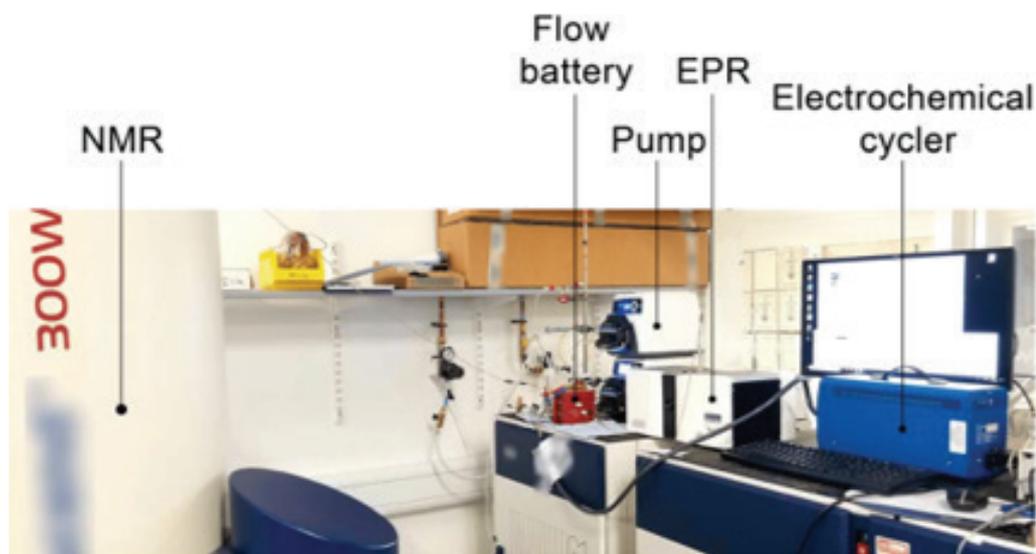


图2: 用于研究有机RFB的在线EPR-NMR设置。包括一台电化学循环仪、两台蠕动泵、RFB、台式Magnettech ESR5000 EPR (布鲁克) 和300 MHz NMR (布鲁克) <sup>1</sup>

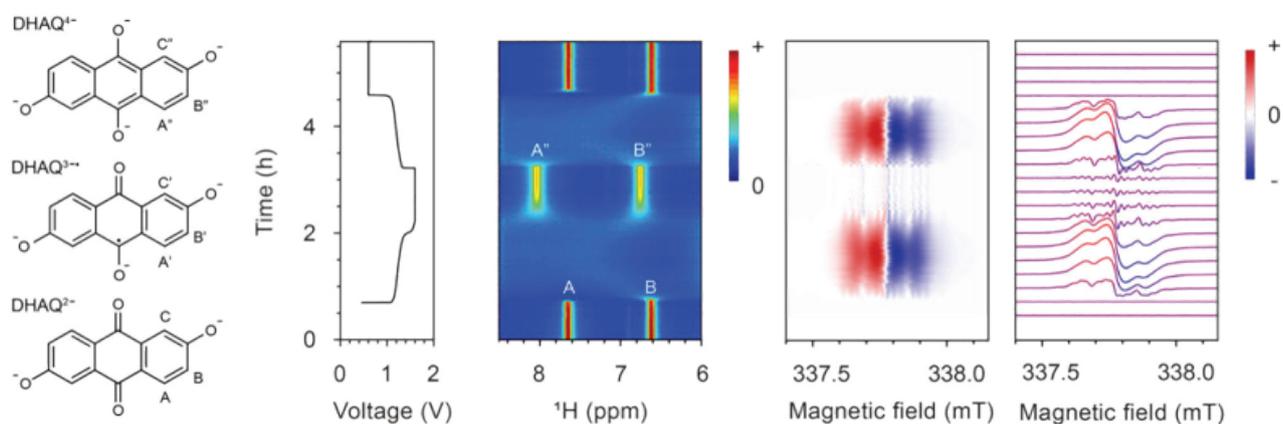


图3: RFB电池中使用的电解质分子2,6-二羟基萘醌 (DHAQ) 及其不同还原态的结构和充电周期 (左), 各自的<sup>1</sup>H NMR等值线图 (中) 以及EPR谱图和等值线图 (右) <sup>1</sup>

醌类分子由于其充当有机RFB的阳极电解液底物的潜质而引起了人们的兴趣。Zhao与同事开发了一种RFB电池, 该电池使用浓度为10 mM的2,6-二羟基萘醌 (DHAQ), 并通过在线EPR和NMR设置, 对它展开了研究 (见图2)。在电化学电池循环过程中, 可以观察到, 当电压增加至超过1.15 V时, 来自DHAQ的芳香质子A和B (见图3) 的NMR信号开始消失。同时, EPR谱图在超过1.15 V阈值之前, 未显示出信号, 而超过该阈值后可以观察到一个属于DHAQ<sup>3•-</sup>自由基阴离子的自由基物种信号。随着电压的增加, 该自由基信号强度也有所增加。充电至1.6 V的截止电压后, EPR信号开始减弱, 同时出现了一组新的质子NMR信号峰, 它归属为两倍还原后形成的DHAQ<sup>4-</sup>阴离子 (A'和B')。当电池放电时, 该过程是可逆的, 在EPR谱图中, 自由基重新形成和消失, 来自于A和B的质子共振信号重新出现。

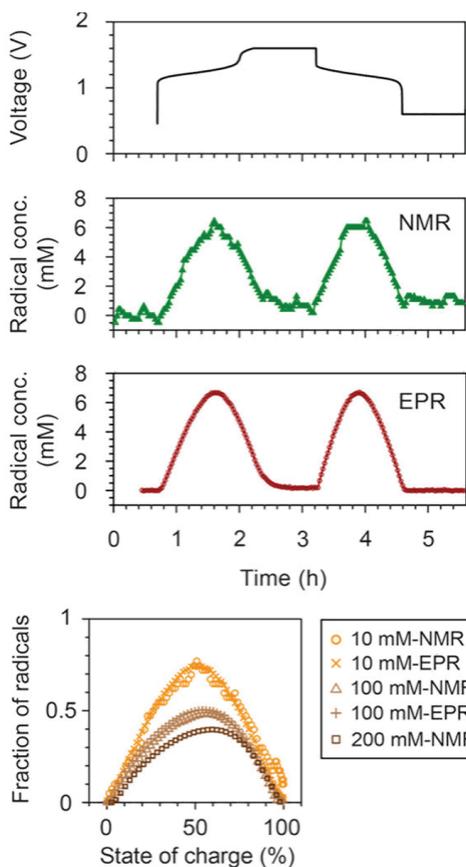


图4: 在NMR中通过观测水的体磁化率偏移, 以及在EPR中通过自旋计数, 测得的随时间变化的DHAQ<sup>3•</sup>自由基浓度。两种方法在电池充电的全过程中都给出了一致的结果。<sup>1</sup>

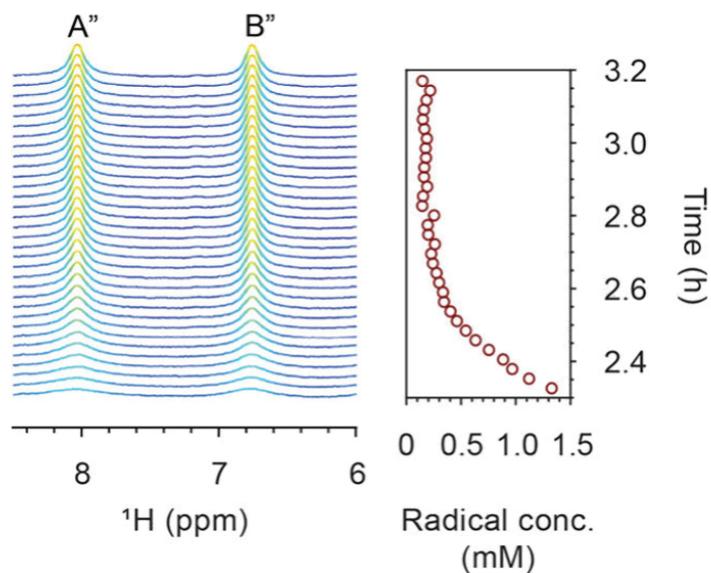


图5: DHAQ4-的<sup>1</sup>H NMR谱图随时间的变化, 以及通过EPR的数据得到的相应自由基浓度。

电池循环过程中生成的自由基含量可以通过两种方法测得: 在NMR中观测到的来自于水共振的体磁化率变化, 以及利用EPR数据进行的自旋计数。在图4中, 可以看到使用两种方法测得的自由基浓度结果在电池循环过程中的一致性。接着, 在更高的浓度(100和200 mM)下进行试验, 同样发现这两种技术取得了类似的结果。同时还观察到, 随着阳极电解液浓度的变化, 自由基浓度也有所不同, 这表明除了DHAQ<sup>3•</sup>自由基阴离子的形成过程还存在其他类型的反应平衡。DHAQ<sup>3•</sup>和DHAQ<sup>4-</sup>之间的电子转移速率通过EPR测得, 即使在较高的充电状态下, 也可以可靠地检测自由基物种的浓度。在NMR谱图中, 可以观察到, A''和B''的质子共振峰的线宽随着自由基浓度的降低而减小(见图5)。EPR和NMR分析揭示了平均电子转移速率约为 $2.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

## 总结

- 通过<sup>1</sup>H NMR谱图, 可以观察到DHAQ<sup>2-</sup>的芳香质子A和B的化学位移, 随着电池循环, 这些化学位移逐渐消失, 与EPR谱图中自由基物种DHAQ<sup>3•</sup>的出现一致。在最高电压下, EPR谱峰减弱, 新的<sup>1</sup>H峰出现, 对应于DHAQ<sup>4-</sup>。这个过程在放电时是可逆的。<sup>1</sup>
- 自由基物种的EPR自旋定量分析可以通过NMR谱图中水的体磁化率变化加以验证, 这展示了两种方法之间的一致性, 并显示了将EPR与NMR相结合, 在追踪研究电池循环过程中多物种形成方面的高效性。
- EPR能够在高电压下, 可靠地检测DHAQ<sup>3•</sup> (分解过程经常发生), 并能够计算从DHAQ<sup>3•</sup>到DHAQ<sup>4-</sup>的电子转移速率, 这为我们了解电池内部的氧化还原机制提供了洞见。<sup>1</sup>
- EPR和NMR作为强大的有机RFB分析和表征组合工具, 还可以用于研究有机RFB常见的降解问题。<sup>2</sup>同样的原理也适用于许多其他类型的电池。

## 参考文献:

1. Zhao, E. et al., J. Amer. Chem. Soc., (2021), **143(4)**, 1885-1895)
2. Museveni, S. K. et al., *Mat. Sci. for Ener. Tech.*, (2023), **6**, 561-566.



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](http://www.bruker.com)  
E-mail: [sales.bb10.cn@bruker.com](mailto:sales.bb10.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