



面向电池研发及制造应用的磁共振技术

使用扩散排序NMR波谱法，测定锂离子电池电解质中的离子电导率和阳离子迁移系数

Sarah Mailhiot博士

——Bruker BioSpin GmbH (德国埃特林根) 应用科学家 - MR显微镜

Antonios Papaioannou博士

——Bruker BioSpin GmbH (德国埃特林根) 应用科学家 - NMR显微镜和扩散

立于信，源于新

简介

预计到下个年代末，可充电电池面临的需求将以两位数的年增长率高速增长。纯电动汽车 (BEV) 储能和大规模固定式储能等应用将是这一增长背后的驱动因素。电池的基本组件包括电极、隔膜，以及作为导电介质的液体电解质。这些电池的性能取决于电极材料、循环稳定性、电解质稳定性、充放电速率、能量密度和电导率^[1]。电解质相中的离子迁移率和离子扩散对充放电速率、能量密度^[2]和电导率^[3]存在影响。为提高电池的性能，有必要通过有效的技术，对电解质中离子的迁移率进行表征。这些性能因素将是改善现有电池电化学组分和开发新一代电池技术的关键。原材料成本和可获得性将是这一预期增长面临的限制因素。此外，学术和工业研究人员还将需要采用新型分析测试技术，以推动全球电池市场的创新。

电解质

最常见的商用锂离子电池电解质是溶解在碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DC) 或碳酸二乙酯 (DEC) 等碳酸盐混合物中的六氟磷酸锂 (LiPF_6)。评估电解质适用性的一种方法是测定溶剂的迁移率，以及所溶解的 Li^+ 和 PF_6^- 的迁移率。电池充放电循环中的电荷运输与离子迁移率存在根本性关联。对于“我的电解质是否有效导电？”这个问题——扩散有序NMR波谱法可帮助您来确定。

扩散排序NMR波谱法和电导率

核磁共振（NMR）波谱技术是一种非破坏性技术，它利用特定原子核的固有磁性来表征固态或液态样品中的分子结构。扩散排序波谱（DOSY）法是一种NMR实验方法，用于测定这些分子的自扩散系数 $D^{[3]}$ 。自扩散系数是对分子迁移率的直接度量，根据能斯特-爱因斯坦关系，该系数与电导率 σ 存在直接关系：

$$\sigma = \frac{F^2(D_- + D_+)}{RT} \quad (\text{等式1})$$

在等式(1)中， F 是法拉第常数， D_- 是阴离子的自扩散系数， D_+ 是阳离子的自扩散常数， R 是理想气体常数， T 是温度。阳离子和阴离子的自扩散系数也与阳离子迁移系数 t_+ 存在直接关系^[4]。

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (\text{等式2})$$

在 LiPF_6 等二元盐混合物的稀释极限中，阳离子迁移系数是相对于阳离子所携带的总电导率的分。

适用于电解质研究的多核AVANCE-400 NMR解决方案

鉴于电解质组分的化学性质，我们推荐采用多核NMR波谱技术来探究、量化和了解电解质电导率的变化。例如，通过测定溶剂中含 ^1H 和 ^{13}C 的分子的数量，来评估溶剂的迁移率和粘度；并通过测定含 ^{19}F 、 ^{31}P 和 ^7Li 的盐离子的迁移率，来计算摩尔离子电导率和阳离子转移系数。通常，在稀释的二元盐混合物中，扩散率的大小顺序为 $D_{\text{溶剂}} > D_+ > D_-$ ^[5]。此外，对于新一代电池技术，此方法还可通过其他核——例如但不限于 ^{23}Na 进行评估。

测定液体电解质的电导率

扩散排序波谱（DOSY）法检测需要通过施加磁场梯度而进行^[3]。在编码周期中，对自旋核施加磁场梯度，导致形成一个位置相关的相位。然后，让自旋核在一段观察时间 Δ 内进行扩散。在解码周期中，施加与编码周期相反向量的磁场，如果自旋系综未发生移动，则该磁场会将编码周期形成的相位抵消。相反，如果自旋系综发生了移动，则信号会衰减。此信号衰减为：

$$S(g^2)/S_0 = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (\text{等式3})$$

在等式(3)中， γ 是旋磁比，特定于所研究的核， g 是施加的梯度强度， δ 是施加梯度的时长， Δ 是扩散观测时长。之后，在逐渐增大 g 的条件下，重复执行该实验，以实现信号衰减。

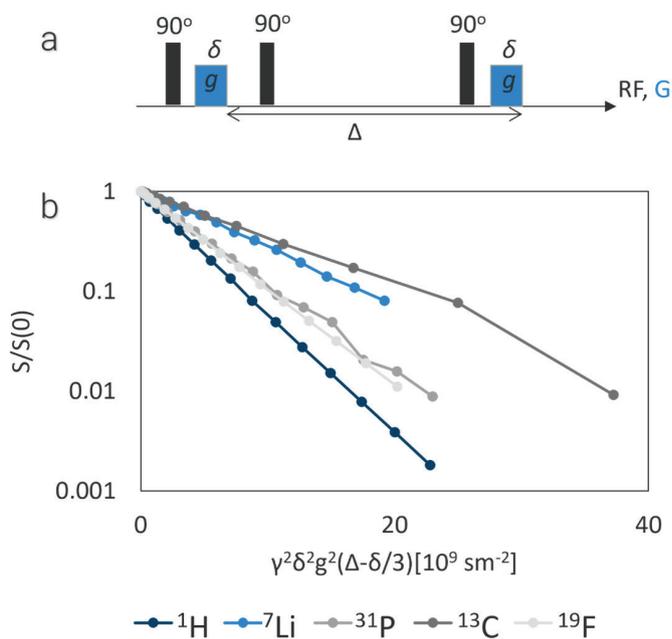


图1 (a) 用于获取DOSY数据的脉冲程式。(b) EC (碳酸亚乙酯) 和DEC (碳酸二乙酯) 溶剂中的 ^1H 、 ^{13}C ，以及 LiPF_6 中的 ^7Li 、 ^{19}F 和 ^{31}P 的扩散信号衰减。

为创建DOSY图，我们对波谱中所有峰值的信号衰减进行了分析，并拟合了 D 系数。图2显示了 ^7Li 的DOSY图，但也可生成其他核的DOSY图。

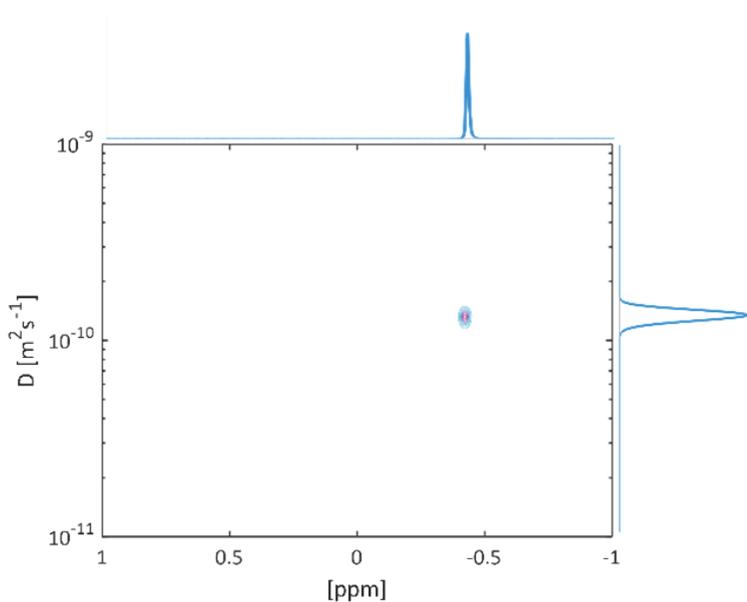


图2 溶解在碳酸盐混合物中的 LiPF_6 的 ^7Li DOSY图。

利用根据 LiPF_6 中阴离子 (^{19}F) 和阳离子 (^7Li) 的DOSY图得出的扩散系数，可确定摩尔电导率和阳离子转移系数 (等式1和等式2)。电导率和阳离子转移系数容易随盐、溶剂、杂质和温度的改变而改变^[6]。

若要详细了解DOSY NMR及其如何助力电解质表征，请参见A.V.Kararantos等人的综述论文。^[11]

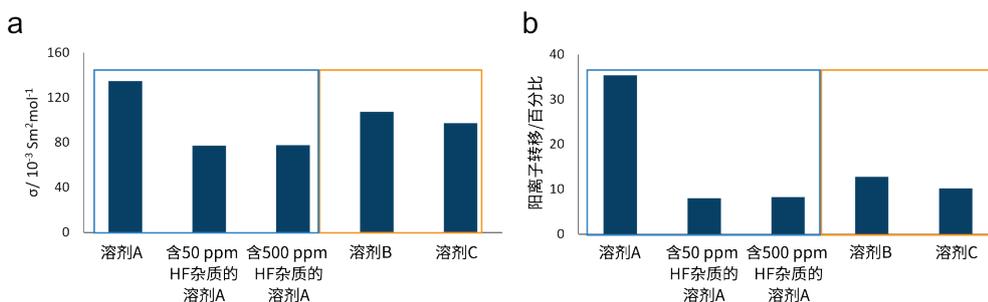


图3 (a) 摩尔电导率 (σ) ; 以及 (b) LiPF_6 阳离子转移系数 (t_+) 可作为 HF 浓度以及溶剂混合物组分的函数来进行比较。测量温度为 27°C 。

结论

在开发和优化现有及新型电池设计的电化学机制的过程中, 需要将多种不同的分析测试技术密切结合。在组装首批测试电池单体之前, 务必要了解各种电池组件的基本性能特征。

DOSY NMR检测提供的数据有助于高效地、有针对性地优化电解质的特性。此外, 这些数据还有助于确定电解质对电池单体总体性能的促进作用。在化成过程后, 也可对从循环测试电池单体中提取的电解质进行研究, 以便更好地了解其结构变化。

总体而言, 这些数据有助于加快配方优化速度, 并缩短新款电池的上市时间。因此, 采用最新的分析测试技术, 有助于在不断增长的电池市场中, 建立显著的竞争优势。

参考文献:

1. JEPT. **2021**, 3, 2103043
2. ACS Energy Lett. **2017**, 2, 2563-2575
3. J Chem Phys. **1965**, 42, 288-29
4. J Mater Sci Technol. **2020**, 44, 237-25
5. J Electrochem Soc. **2017**, 164, A2434-A24
6. J Chem Eng Data. **2012**, 57, 2012-201



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.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