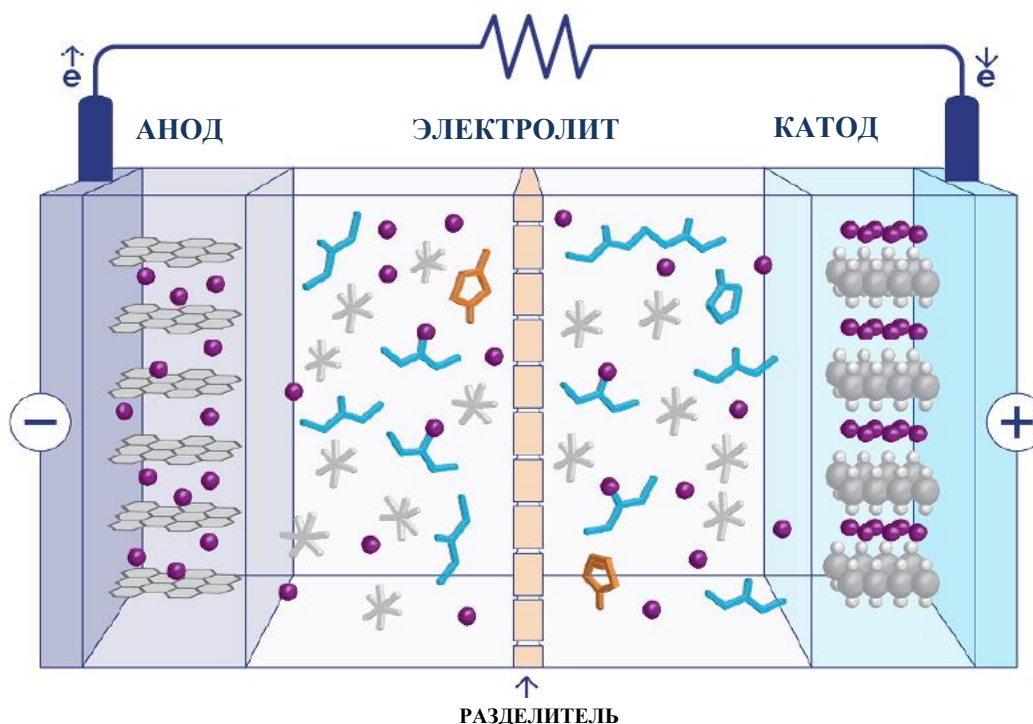


## Наблюдение и мониторинг разложения электролита с помощью настольного ЯМР-спектрометра

### Введение

Литий-ионные (Li-ion) батареи стали повсеместно использоваться в повседневной жизни, обеспечивая питание для широкого спектра применений, начиная от мобильных телефонов, компьютеров, электроинструментов и медицинских изделий, и заканчивая накопителями энергии, лежащими в основе новых зеленых технологий, таких как электромобили и солнечные панели. По мере роста использования литий-ионных батарей возникает необходимость в оптимизации их производительности и обеспечении надежности в течение длительного срока службы.



**Рисунок 1:** Схема литий-ионной батареи, на которой показаны основные компоненты, включая анод, катод, разделитель и электролит.

Электролиты литий-ионных батарей играют решающую роль в их производительности и надежности, обеспечивая среду, которая позволяет анионам и катионам переносить заряд между электродами, как показано на Рис. 1. Электролит обычно состоит из органических низкомолекулярных жидких растворителей, таких как этиленкарбонат / диметилкарбонат, в сочетании с небольшими ионными частицами, такими как  $\text{Li}^+$  и гексафторфосфат,  $[\text{PF}_6]^-$ . Способность электролита быстро передавать заряд между анодом и катодом, а также образовывать эффективную межфазную среду твердого электролита (SEI) может нарушаться в результате загрязнения, химического разложения или того и другого, что снижает мощность батареи, срок службы и меры безопасности. Поэтому строгий контроль качества во время разработки и производства продукции является обязательным.

В то время как литий-ионные батареи сыграли важную роль в трансформации нашей повседневной жизни, настольная ЯМР-спектроскопия также запустила революционные процессы обеспечения качества и контроля качества (ОК/КК), сделав данный метод более простым и доступным для стандартного анализа в любой лаборатории. Настольный ЯМР-спектрометр имеет множество возможных применений для обеспечения/контроля качества литий-ионных батарей, поскольку хорошо разрешенные спектры небольших органических молекул и ионов идеально подходят для быстрого и удобного анализа. По сравнению другими более ограниченными настольными ЯМР-системами, широкополосный настольный ЯМР-спектрометр серии X-Pulse обеспечивает значительные преимущества для работы с электролитами батарей. Один широкополосный прибор X-Pulse может анализировать типичные ядра ЯМР, такие как  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также многие другие ядра, как правило используемые в электролитах, такие как  $^{31}\text{P}$  ( $[\text{PF}_6]^-$ ),  $^{11}\text{B}$  ( $[\text{BF}_4]^-$ ),  $^7\text{Li}$  ( $\text{Li}^+$ ) и  $^{23}\text{Na}$  ( $\text{Na}^+$ ), что делает его чрезвычайно ценным инструментом как для качественного, так и для количественного анализа в сфере производства аккумуляторных батарей.

Широкополосный настольный ЯМР-спектрометр особенно подходит для обнаружения, идентификации и характеристики примесей и продуктов распада. ЯМР-спектрометр может анализировать смеси, не требуя длительных этапов разделения, что значительно упрощает точное измерение скорости распада и определение влияния примесей на критические свойства электролита, такие как скорость диффузии. Широкополосный настольный ЯМР-спектрометр обеспечивает быстрый и удобный анализ многих ядер, обеспечивая важную информацию, когда и где она наиболее необходима.

### Обнаружение и мониторинг распада

Для оптимизации производительности батареи решающее значение имеет обеспечение чистоты электролита. Любые компоненты распада могут вызвать значительные проблемы с производительностью, начиная от снижения производительности заряда/разряда, сокращения срока службы и даже проблем с безопасностью.

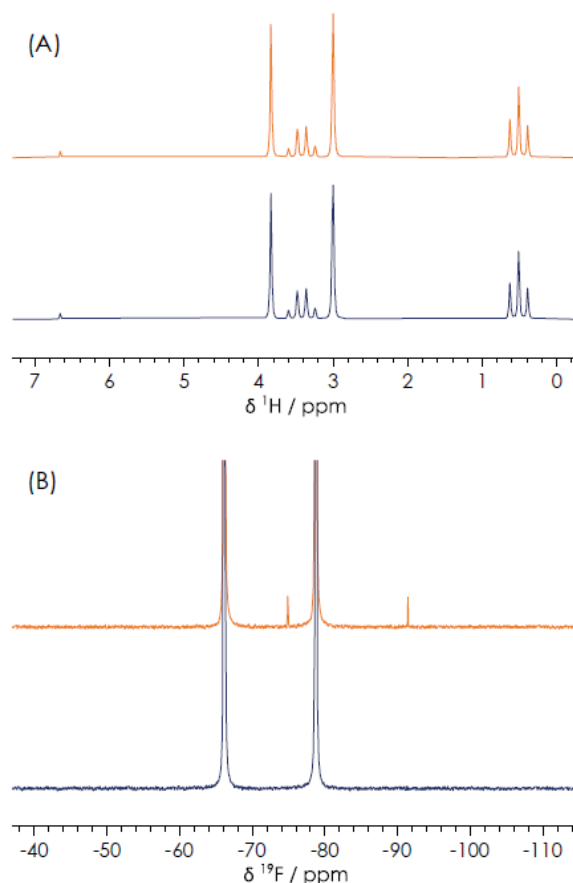
Учитывая два предположительно идентичных образца электролита, которые демонстрируют различные рабочие характеристики, простые одномерные (1D) спектры ЯМР могут определять природу различий и обеспечить быстрый и точный метод контроля для предотвращения отклонений от спецификаций.

На Рис. 2 показаны спектры двух таких образцов  $\text{Li} [\text{PF}_6]$  в смеси растворителей этилметилкарбоната и этиленкарбоната. Поскольку водород является чрезвычайно распространенным элементом и обладает самой высокой чувствительностью к ЯМР, стандартный одномерный (1D)  $^1\text{H}$  ЯМР спектр часто является отправной точкой для ЯМР-анализа. Как видно на Рис. 2А, спектры обоих образцов идентичны, что говорит о том, что смесь органических растворителей вряд ли может быть причиной.

### Рисунок 2:

(А) ЯМР-анализ электролитов. Стандартный  $^1\text{H}$  1D ЯМР спектр хорошего образца (оранжевый) и подозрительного образца (синий) не имеют различий.

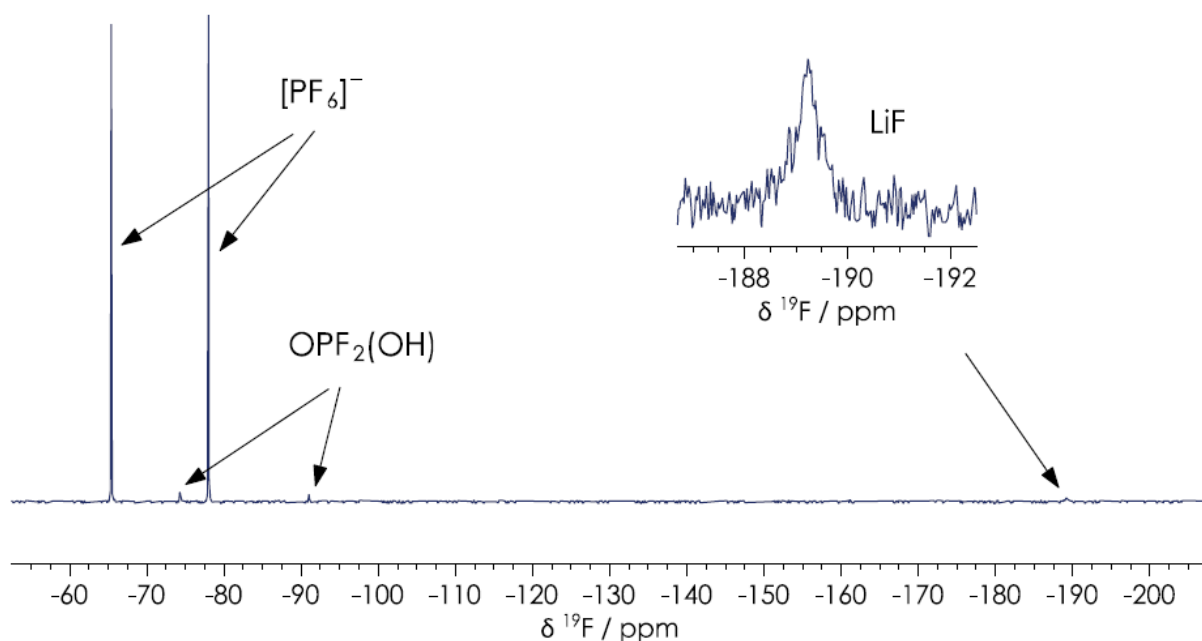
(В)  $^{19}\text{F}$  1D ЯМР спектр хорошего образца (оранжевый) и подозрительного образца (синий) имеет два четких дополнительных пика в подозрительном образце.



Напротив, как показано на Рис. 2В,  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектры имеют другую картину в ионных видах. Спектр хорошего образца (красный) содержит только один дублет, соответствующий как химическому сдвигу, так и константе J-связи, до ожидаемых пиков для фтора в  $[\text{PF}_6]^-$  анионе. Однако спектр образца со сниженной производительностью (синий) показывает  $[\text{PF}_6]^-$  дублет, а второй, меньший дублет, указывает на наличие второстепенного компонента. Этот дублет был присвоен химическим сдвигом и константой J-связи дифторфосфорной кислоте,  $\text{OPF}_2(\text{OH})$ , обычный продукт распада  $[\text{PF}_6]^-$  в присутствии воды. Спектры на Рис. 2В также демонстрируют способность метода ЯМР обнаруживать небольшие количества продуктов распада; в этом случае молярное соотношение  $\text{OPF}_2(\text{OH})$  к  $[\text{PF}_6]^-$  составляет 0,6%.

Другим продуктом реакции гидролиза  $[\text{PF}_6]^-$  до  $\text{OPF}(\text{OH})_2$  является  $\text{LiF}$ , который отделяется более чем на 120 ppm (частей на миллион) от пика нижнего поля  $[\text{PF}_6]^-$  дублета. В некоторых случаях спектрометру ЯМР с высоким полем может быть сложно обеспечить равномерное возбуждение пиков, разделенных сотнями ppm, с использованием стандартных параметров. Однако, из-за более низкой напряженности поля настольного ЯМР-спектрометра, а также из-за того, что X-Pulse имеет регулируемую настройку и выравнивание, эксперимент, проведенный со стандартными параметрами, может обеспечить равномерные и точные результаты в очень широком диапазоне химических сдвигов в одном спектре.

На Рис. 3 показаны все три компонента в одном  $^{19}\text{F}$  X-Pulse спектре. Присутствие  $\text{LiF}$  в смеси подтверждает как назначение, так и предлагаемый механизм распада.



**Рисунок 3:** Более широкий диапазон  $^{19}\text{F}$  1D ЯМР спектра подозрительного образца показывает дополнительный пик при использовании приблизительного значения -189 ppm. Пики были заданы химическим сдвигом и константами J-связи.

## Мониторинг скорости распада

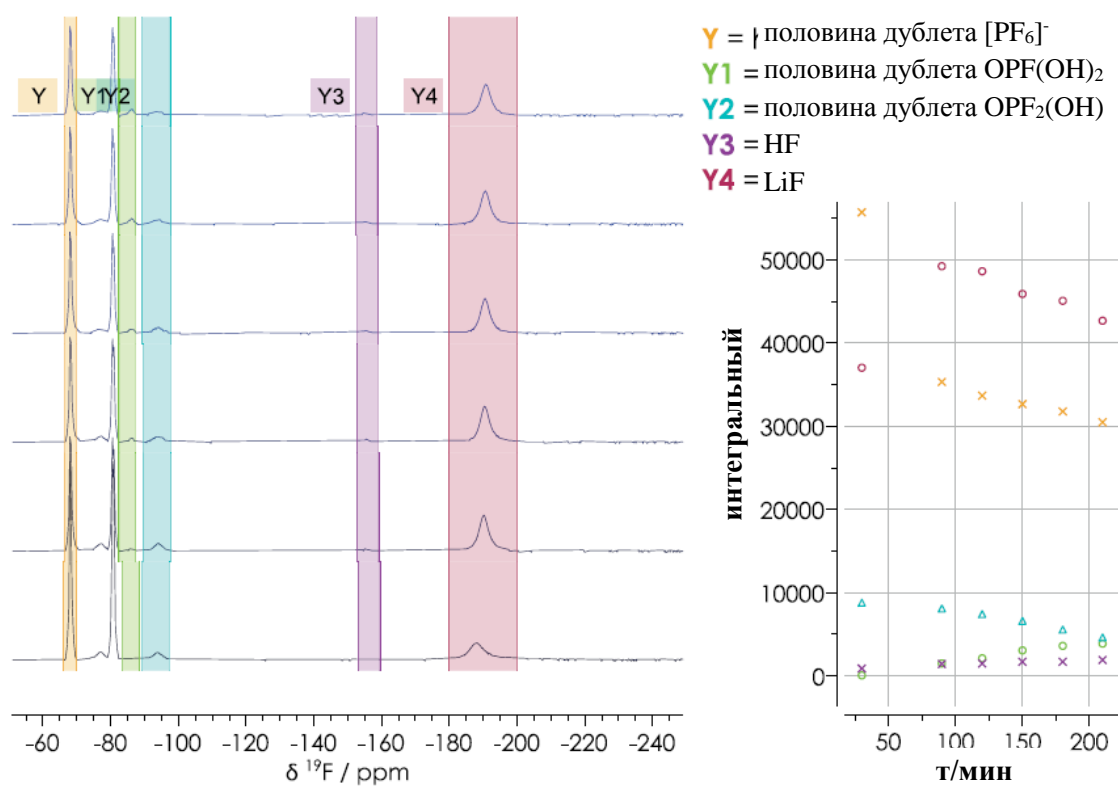
Помимо идентификации и количественной оценки продуктов распада, еще одним важным фактором в контроле качества электролита литий-ионных батарей является скорость, с которой образуются эти продукты распада. Настольный ЯМР-спектрометр может предоставлять эту информацию путем мониторинга реакций разложения через проточную кювету или в одной пробирке, содержащей реакционную смесь.

На Рис. 4 показан набор спектров, полученных в течение 3 часов, образца  $\text{Li}[\text{PF}_6]$  в органическом электролите с добавлением одной капли воды. Реакция начального состава протекает очень быстро, как показано на Рис. 4, благодаря быстрому уменьшению интеграла  $[\text{PF}_6]^-$  пика в течение первых 30 минут.

Путем интегрирования спектральных пиков, полученных в серии временных рядов из  $^{19}\text{F}$  1D ЯМР экспериментов, скорость увеличения или уменьшения отдельных компонентов можно определить, поскольку площадь пика ЯМР прямо пропорциональна количеству ядер, образующих этот пик.

В условиях НИОКР желательными могут быть расчет константы скорости и даже термодинамические параметры по данным ЯМР. Но для обеспечения/контроля качества, как правило, более важно знать, присутствуют ли продукты распада и в каких количествах, которые можно легко определить с помощью простого контроля и интеграции 1D ЯМР спектров.

При дальнейшем анализе обеспечения/контроля качества возможности мониторинга могут расширяться с помощью проточной кюветы для предоставления данных в режиме реального времени. Кроме того, для некоторых электролитов, например, использующих анионы на основе бора, могут потребоваться дополнительные ядра, доступные в широкополосном X-Pulse, для предоставления данных с целью полного определения всех продуктов распада и скорости реакции.

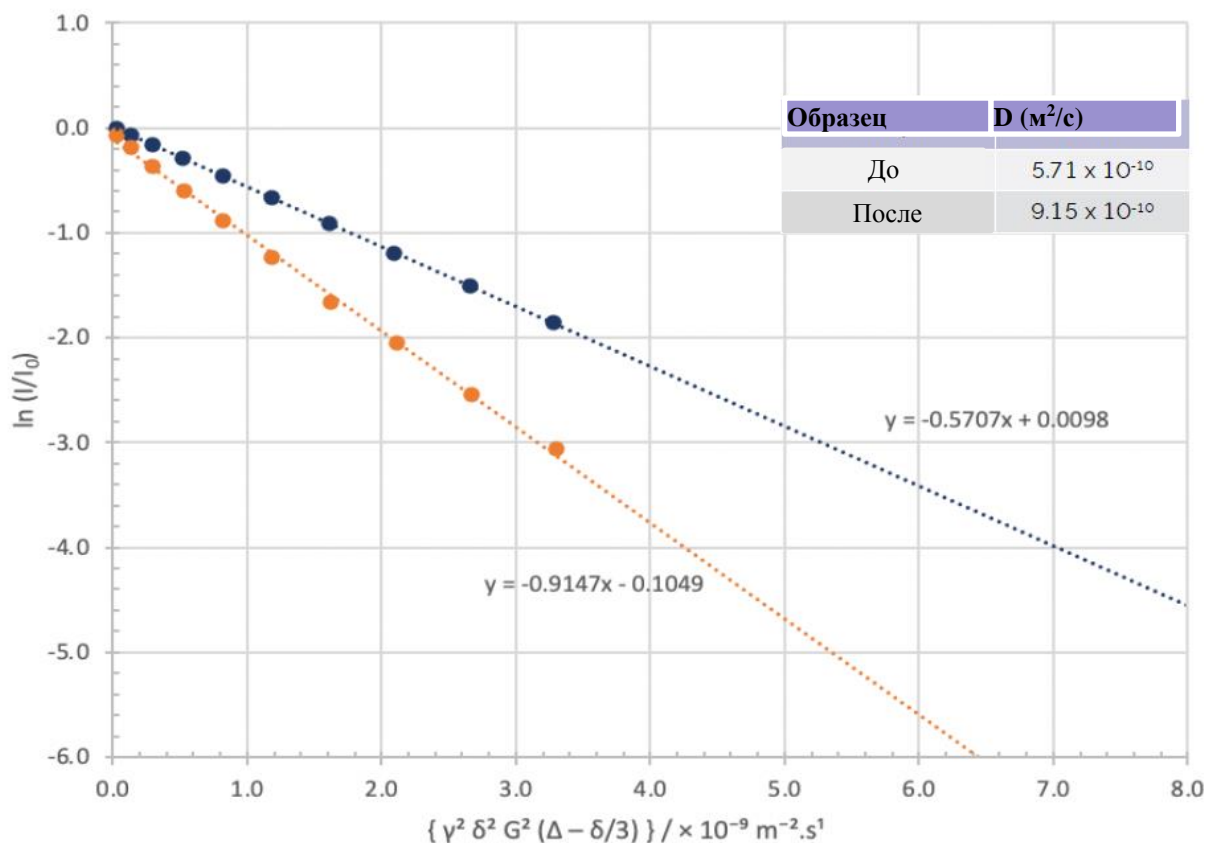


**Рисунок 4:** Сложенный график  $^{19}\text{F}$  1D спектров, полученных в течение 3 часов с целью мониторинга прогрессирования реакции разложения, и график соответствующих интегралов спектральных пиков с течением времени.

## Определение влияния на свойства электролита

В дополнение к образованию нежелательных и потенциально опасных соединений, разрушение электролита также может повлиять на общую производительность батареи. В результате, как только будут получены подтверждения наличия продуктов распада, следует проанализировать влияние на производительность. Эксперимент с импульсным полем градиента спинного эха (PGSE), который более подробно описан в Указаниях по применению 16 фирмы Oxford Instruments: «Многоядерный настольный ЯМР-спектрометр для разработки электролита», может использоваться для предоставления информации о диффузии компонентов электролита, а также для расчета ионной проводимости и числа переноса.

Спектры PGSE были получены для образца на Рис. 4 - до (синий) и после (оранжевый) воздействия  $H_2O$ . Поскольку нижний (левый) пик дублета гексафторфосфата был полностью отделен от всех других видов, полученных в ходе эксперимента, он был интегрирован и отображался на графике Стейскала и Таннера на Рис. 5. Коэффициент диффузии вещества является отрицательным от наклона линии на графике Стейскала и Таннера. Изменение наклона после реакции разложения, количественно показанное на вставке на Рис. 5, явно подтверждает значительное влияние на свойства электролита. Изменение скоростей самодиффузии будет влиять как на ионную проводимость, так и на перенос катионов, подчеркивая важность понимания состояния и предотвращения разложения электролита.



**Рисунок 5:** График интегралов Стейскала и Таннера из серии спектров  $^{19}F$  PGSE ЯМР образца из Рис. 4. Синие круги и линия ( $R^2=1.000$ ) взяты из спектров, полученных до воздействия  $H_2O$ , в то время как оранжевые круги и линия ( $R^2=0.998$ ) взяты из спектров, полученных через 40 минут после воздействия  $H_2O$ . Вставка: коэффициенты самодиффузии, рассчитанные для образца электролита с графика Стейскала и Таннера до и после воздействия воды.

## Вывод

Настольный ЯМР-спектрометр серии X-Pulse быстро и точно контролирует, измеряет и характеризует продукты распада литий-ионных батарей. Быстрых, простых и стандартных 1D ЯМР спектров часто бывает достаточно для идентификации и количественной оценки продуктов распада.


Кроме того, X-Pulse может отслеживать реакции распада, позволяя определять скорость распада, предоставляя важную информацию о стабильности системы.

Также, эксперимент PGSE может использоваться для определения влияния реакций распада на критические свойства электролита.

Многоядерные возможности X-Pulse также обеспечивают анализ нескольких компонентов электролита, позволяя собирать данные  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  и  $^{31}\text{P}$  на одном приборе.

**Широкополосный настольный ЯМР-спектрометр серии X-Pulse обеспечивает простой и быстрый анализ электролита в любой лаборатории.**



	<p>ООО «Аврора» Почт.адрес: 119071, Россия, Москва, а/я 33 Тел.: (495) 258-83-05/-06/-07, 958-63-19 Факс: (495) 958-29-40 Internet: <a href="http://www.avrora-test.ru">www.avrora-test.ru</a> E-mail: <a href="mailto:test@avrora-lab.com">test@avrora-lab.com</a> (коммерческий отдел) <a href="mailto:service@avrora-lab.com">service@avrora-lab.com</a> (сервисный отдел)</p>
---	---