

Identificación rápida y sencilla de las sales utilizadas en las baterías de iones de litio mediante FTIR

Utilización del espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 para identificar sales de electrolitos comunes de una LIB



Autores

Wesam Alwan, Suresh
Babu C. V. y Fabian Zieschang
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

Las baterías recargables de iones de litio (lithium-ion batteries, LIB) se utilizan universalmente en dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos (VE). A pesar del rápido crecimiento y uso de las LIB, hay una necesidad de baterías que puedan almacenar más energía, sean más pequeñas y ligeras y puedan cargarse más rápido. Un paso crucial en el avance del rendimiento de una LIB es el análisis de los componentes electrolíticos comunes utilizados en las baterías. Esta nota de aplicación demuestra el uso del espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 con tecnología de muestreo de reflectancia total atenuada (attenuated total reflectance, ATR) para la identificación rápida y fiable de sales de electrolitos de una LIB.

Introducción

Las sales de litio son uno de los principales componentes de las LIB. Como tales, las sales desempeñan un papel importante en la conductividad iónica y la estabilidad térmica y electroquímica de la batería, así como en las propiedades corrosivas del sistema. En la actualidad, el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelto en disolventes de carbonato es la principal sal utilizada en las LIB.¹ Sin embargo, muchos equipos de investigación y desarrollo (I+D) que trabajan tanto en el mundo académico como en la industria están buscando nuevas sales electrolíticas activas y más seguras.²

Para la seguridad y el rendimiento de las baterías, es obligatorio que los fabricantes de una LIB se aseguren de que se utilizan las materias primas correctas en la fabricación. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica no destructiva que se aplica ampliamente en los estudios de identificación de materias primas. La FTIR proporciona una huella química característica de la muestra midiendo la absorción de la radiación IR. Esta técnica fácil de usar, que no requiere ningún paso de preparación de la muestra, permite una rápida identificación de los materiales.

El análisis y la manipulación de las sales de litio plantean numerosos retos. Algunas sales son higroscópicas, tóxicas, combustibles, fácilmente degradables o presentan riesgos para la seguridad.^{3,4} Por ejemplo, el LiPF_6 es susceptible a la humedad ya que reacciona con el agua⁵, lo que provoca la liberación de gas fluoruro de hidrógeno (HF), altamente tóxico.⁴⁻⁶ Por lo tanto, se recomienda que las sales de litio se manipulen en un entorno con oxígeno y humedad controlados, como una caja de guantes.^{7,8}

Este estudio demuestra el uso y las ventajas del **espectrómetro FTIR Agilent Cary 630** (Figura 1) para la evaluación de sales electrolíticas de uso común para las LIB en una caja de guantes. Esta nota describe la creación de una biblioteca espectral de referencia utilizando el software MicroLab de Agilent y usa un enfoque basado en métodos para confirmar la identidad de varias sales electrolíticas.



Figura 1. El espectrómetro FTIR Agilent Cary 630, con su diseño ultracompacto y ligero (20 x 20 cm y 3.6 kg), puede utilizarse fácilmente en una caja de guantes para obtener resultados de alta calidad.

Experimento

Instrumentación y flujo de trabajo

En este estudio se utilizó un espectrómetro FTIR Cary 630, equipado con un **módulo ATR** de diamante. El instrumento se utilizó para crear una biblioteca espectral de referencia de las siete sales enumeradas en la Tabla 1. Se estableció un método rutinario de identificación de materiales basado en la biblioteca generada por el usuario, que luego se utilizó para identificar cuatro muestras de sales “desconocidas” (Figura 2).

Tabla 1. Sales de una LIB utilizadas como materiales de referencia espectral para la generación de la biblioteca de sales de una LIB generada por el usuario.

Nombre de la sal	Nombre corto	CAS	Proveedor
Carbonato de litio	Li ₂ CO ₃	554-13-2	Sigma-Aldrich Co
Cloruro de litio monohidratado	LiCl·H ₂ O	16712-20-2	Merck
Cloruro de litio	LiCl	7447-41-8	Sigma-Aldrich Co
Fosfato de litio hierro	LiFePO ₄	15365-14-7	Sigma-Aldrich Co
Sal de litio de bis(trifluorometano)sulfonimida	LiTFSI	90076-65-6	Sigma-Aldrich Co
Hexafluorofosfato de litio	LiPF ₆	21324-40-3	Sigma-Aldrich Co
Tetrafluoroborato de litio	LiBF ₄	14283-07-9	Sigma-Aldrich Co

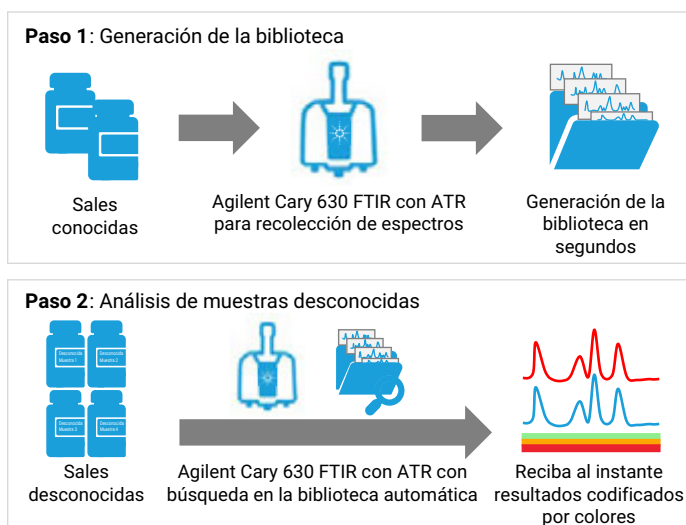


Figura 2. Flujo de trabajo para la identificación de sales de una LIB utilizando el software FTIR Cary 630 y el software MicroLab de Agilent.

Generación de la biblioteca y análisis de las muestras

Las bibliotecas espectrales pueden crearse, mantenerse y gestionarse fácilmente en el software MicroLab. Una nueva biblioteca puede crearse en pocos segundos. Los espectros pueden añadirse a la biblioteca, ya sea en el momento de la creación o en cualquier otro momento, directamente desde la pantalla de resultados. Se utilizó una biblioteca de sales de una LIB generada por el usuario para identificar cuatro muestras independientes de sales “desconocidas” (la identidad de esas muestras se indicaba en la etiqueta del envase). El método de búsqueda en la biblioteca aplicó el algoritmo de búsqueda por similitud utilizando los parámetros que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de operación del FTIR Agilent Cary 630 FTIR con ATR

Parámetro	Configuración
Método	Búsqueda en la biblioteca
Biblioteca utilizada	Biblioteca de sales de una LIB generada por el usuario
Algoritmo de búsqueda	Similitud
Rango espectral	4,000 a 650 cm ⁻¹
Barridos de blanco de fondo	32
Barridos de muestras	32
Resolución espectral	4 cm ⁻¹
Colección de fondo	Argón
Factor de llenado cero	Ninguno
Apodización	HappGenzel
Corrección de fase	Mertz
Umbrales de nivel de confianza codificados por colores	Verde (confianza alta): >0.95 Amarillo (confianza media): 0.90 a 0.95 Rojo (confianza baja): <0.90

Software

El espectrómetro Cary 630 FTIR fue controlado mediante el software **MicroLab**, que utiliza una interfaz con imágenes para guiar a los usuarios a través de los pasos del análisis, desde la introducción de la muestra hasta la elaboración del informe (Figura 3).



- 1 Iniciar el análisis
- 2 Siga las instrucciones del software basadas en las imágenes
- 3 Reciba al instante resultados procesables codificados por colores

Figura 3. El intuitivo software MicroLab de Agilent hace que encontrar las respuestas con el espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 sea muy fácil. El software basado en imágenes también reduce las necesidades de entrenamiento y minimiza el riesgo de errores del usuario.

Resultados y comentarios

El FTIR Cary 630 y la muestra de sal del LiPF_6 se mantuvieron en una caja de guantes con gas seco e inerte (argón) hasta su uso. Cuando estaba listo para el análisis, se colocaba una pequeña cantidad de la muestra sólida sobre el cristal del ATR y se aseguraba el contacto utilizando la prensa giratoria del ATR. Se realizó la medición IR y, una vez finalizada, se limpió el cristal con un disolvente ligero y un paño de baja pelusa.

Utilizando el algoritmo de similitud para buscar en la biblioteca espectral generada por el usuario, se identificaron correctamente todas las muestras desconocidas 1 a 4 (según la etiqueta de cada muestra). El índice de calidad de aciertos (hit quality index, HQI) para cada muestra fue superior a 0.98, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de identificación de sales de una LIB obtenidos utilizando el FTIR Agilent Cary 630 con ATR y el algoritmo de búsqueda por similitud.

Nombre de la muestra	Identificación del material	Índice de calidad
Muestra desconocida 1	Carbonato de litio	0.99815
Muestra desconocida 2	Fosfato de litio y hierro	0.99791
Muestra desconocida 3	Sal de litio de bis(trifluorometano)sulfonimida	0.98530
Muestra desconocida 4	Hexafluorofosfato de litio	0.99382

El HQI, que el software calcula automáticamente para cada elemento de la biblioteca, indica lo bien que coinciden el espectro medido y el espectro de la biblioteca. El HQI se utiliza a menudo como criterio de aprobado/no aprobado en los flujos de trabajo de identificación y confirmación de materiales. Los analistas pueden establecer sus propios umbrales basados en el HQI en el software MicroLab.

Resultados codificados por colores

Para facilitar la revisión de los datos generados por el FTIR Cary 630, los resultados de identificación de materiales obtenidos para cada muestra están codificados por colores en función de los umbrales de nivel de confianza definidos por el usuario (Figura 4).

En este estudio, los resultados con un HQI superior a 0.95 se codificaron en verde, lo que indica una buena coincidencia espectral y proporciona confianza en la identificación del material para todas las muestras. La codificación por colores de los resultados convierte al sistema FTIR Cary 630 en una solución llave en mano fácil de usar que permite tomar decisiones de una forma rápida. Una vez medida la muestra, el software MicroLab muestra la respuesta final directamente en la pantalla, sin necesidad de que el usuario introduzca ningún dato. El software realiza automáticamente la búsqueda en la biblioteca y proporciona al operador los resultados finales codificados por colores, reduciendo la complejidad del análisis y el riesgo de errores por parte del usuario.

El espectrómetro FTIR Cary 630 es un instrumento compacto y flexible que puede realizar diversas aplicaciones gracias a su exclusivo diseño modular. Es ideal para aplicaciones en caja de guantes por su sencillez, facilidad de uso y robustez en diferentes condiciones ambientales.

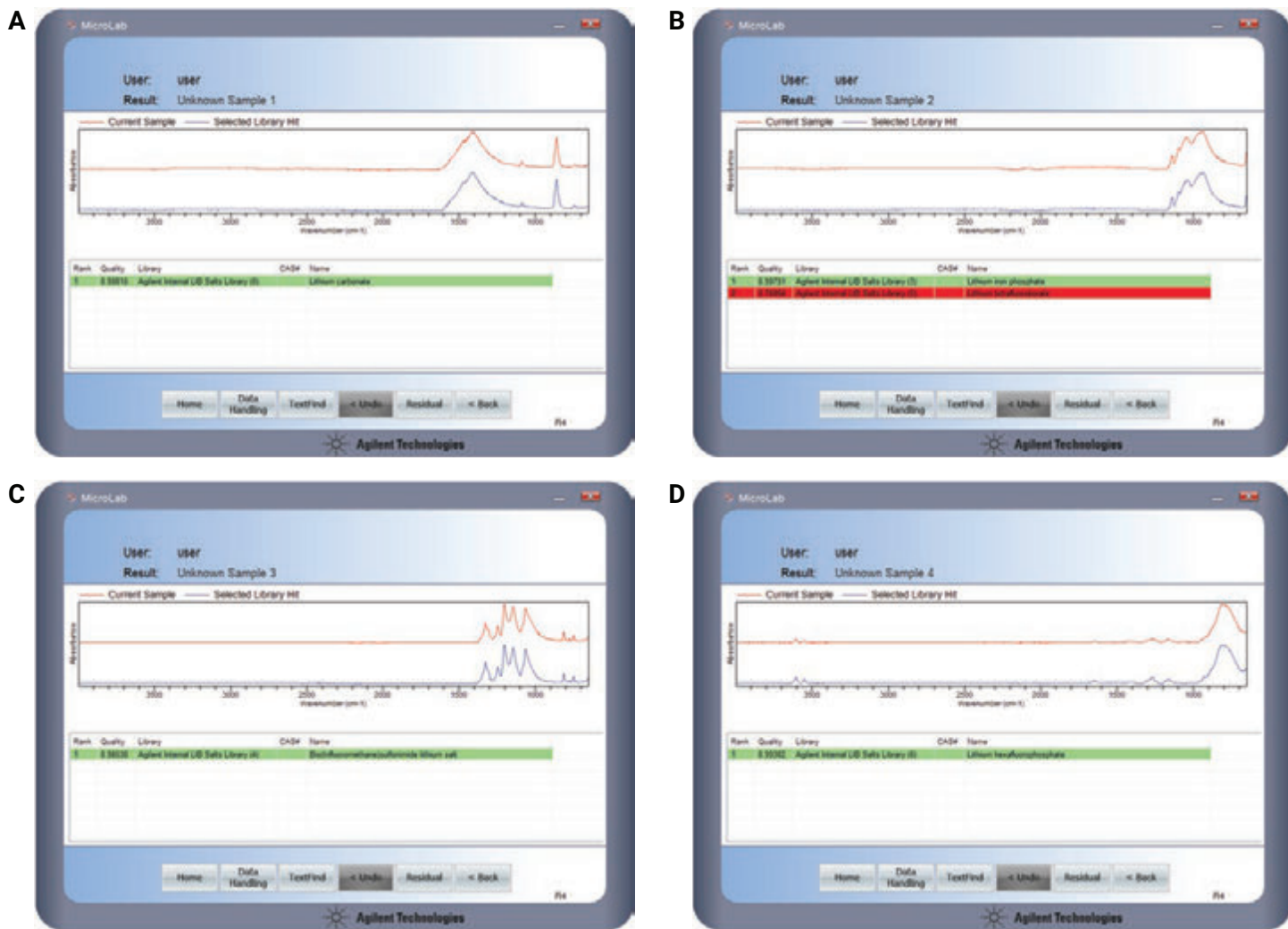


Figura 4. Análisis de identificación con el espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 de las cuatro muestras de sales de una LIB (líneas rojas) y acierto de la biblioteca (líneas azules). La tabla muestra la calidad del acierto, la biblioteca utilizada y el nombre del acierto para las muestras desconocidas 1 a 4 (etiquetadas de A a D, respectivamente).

Conclusión

El espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 proporciona una solución sencilla de utilizar para la identificación de las sales utilizadas en las baterías de iones de litio. Al ser el espectrómetro FTIR de sobremesa más pequeño y ligero del mundo, el FTIR Cary 630 puede realizar el análisis potencialmente peligroso de sales de litio en un entorno de humedad controlada dentro de una caja de guantes.

El FTIR Cary 630 y el software MicroLab facilitaron la generación rápida y sencilla de una biblioteca espectral de sales de una LIB, que permitió la identificación rápida y precisa de cuatro muestras de sales desconocidas (HQI >0.98). El software MicroLab aplicó un código de colores a los resultados de la identificación en función del HQI, lo que permitió revisar rápida y fácilmente la calidad de los datos.

Este estudio ha demostrado la robustez del FTIR Cary 630 equipado con el módulo de muestreo ATR para la evaluación de materiales, tal y como exigen los fabricantes. La metodología también sirve de apoyo a los grupos de I+D que trabajan en los sectores de productos químicos, materiales y energía para desarrollar baterías de nueva generación.

Referencias

1. Xing, J.; Bliznakov, S.; Bonville, L. *et al.* A Review of Nonaqueous Electrolytes, Binders, and Separators for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2022**, *5*, 14.
2. Liu, Y. *et al.* Current and Future Lithium-Ion Battery Manufacturing. *iScience* **2021**, *19*;24(4), 102332.
3. Szczuka, C. *et al.* Identification of LiPF₆ Decomposition Products in Li-Ion Batteries with Endogenous Vanadyl Sensors Using Pulse Electron Paramagnetic Resonance and Density Functional Theory. *Adv. Energy Sustainability Res.* **2021**, *2*, 2100121.
4. Larsson, F. *et al.* Toxic Fluoride Gas Emissions from Lithium-Ion Battery Fires. *Sci. Rep.* **2017**, *30*;7(1), 10018.
5. Han, J. Y.; Jung, S. Thermal Stability and the Effect of Water on Hydrogen Fluoride Generation in Lithium-Ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆. *Batteries* **2022**, *8*(7), 61.
6. Juba, B. W. *et al.* Lessons Learned—Fluoride Exposure and Response, *United States* **2021**.
7. National Standard of the People's Republic of China, GB/T 19282-2014. Analytic method for lithium hexafluorophosphate, consultado en junio de 2023. <https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/GBT19282-2014>
8. Kock, L. D. *et al.* Solid State Vibrational Spectroscopy of Anhydrous Lithium Hexafluorophosphate (LiPF₆). *J. Mol. Struct.* **2012**, *1026*, 145–149.

Para más información

Espectrómetro FTIR Agilent Cary 630

Software FTIR de MicroLab

MicroLab Expert

Guía de análisis y aplicaciones FTIR

Conceptos básicos de la espectroscopia FTIR: preguntas frecuentes

Visión general de la espectroscopia ATR-FTIR

www.agilent.com

DE20351012

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
Impreso en EE. UU., 5 de julio de 2023
5994-6243SPL