

利用 FTIR 快速、轻松地对锂离子电池中所用的盐进行材料鉴定

使用 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪鉴定常用的 LIB 电解液盐



作者

Wesam Alwan,
Suresh Babu C. V.,
Fabian Zieschang
安捷伦科技有限公司

摘要

可充电锂离子电池 (LIBs) 广泛应用于便携式电子设备和电动汽车 (EVs)。尽管 LIBs 的发展和应用都非常迅速，我们仍然需要能够储存更多能量、更小巧、更轻便并且充电速度更快的电池。分析电池中常用的电解液组分是提高 LIB 性能的关键步骤。本应用简报证明，采用衰减全反射 (ATR) 采样技术的 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪能够快速、可靠地鉴定 LIB 电解液盐。

前言

锂盐是 LIBs 的主要组分之一。因此，这些盐在电池的离子电导率、热稳定性、电化学稳定性以及系统的耐腐蚀性中发挥着重要的作用。目前，LIBs 中主要使用的盐是溶于碳酸酯溶剂中的六氟磷酸锂 (LiPF_6)^[1]。然而，学术界和业界的许多研发 (R&D) 团队都在寻找新的具有活性且更安全的电解液盐^[2]。

出于电池安全性和性能的考虑，LIB 制造商必须确保在生产中使用正确的原材料。傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱法是一种无损分析技术，广泛应用于原材料鉴定研究。FTIR 通过测量 IR 辐射的吸收，得到样品的特征化学指纹。这种简便易用的技术无需任何样品前处理步骤，能够快速鉴定材料。

锂盐的分析和处理面临诸多挑战。一些盐具有吸湿性、毒性、可燃性、易分解或存在安全隐患^[3,4]。例如， LiPF_6 容易受潮，它会与水反应^[5]，释放出剧毒的氟化氢 (HF) 气体^[4-6]。因此，建议在氧气和湿度受控的环境（例如手套箱）中处理锂盐^[7,8]。

本研究展示了在手套箱中使用 **Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪**（图 1）确认 LIBs 常用电解液盐的优势。本应用简报介绍了使用 Agilent MicroLab 软件创建参考光谱库，并使用基于方法的方案确认各种电解液盐的鉴定结果。



图 1. Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪采用超小巧、轻便的设计（20 × 20 cm，重 3.6 kg），可以方便地在手套箱中使用，以获得高质量结果

实验部分

仪器和 workflows

本研究采用配备钻石晶体 **ATR 附件** 的 Cary 630 FTIR 光谱仪。利用该仪器创建表 1 中列出的 7 种盐的参考光谱库。基于用户创建的谱库建立了常规的材料鉴定方法，然后利用该方法鉴定 4 种“未知”盐样品（图 2）。

表 1. 用作光谱标准物质以创建用户生成的 LIB 盐谱库的 LIB 盐

盐名称	简称	CAS	供应商
碳酸锂	Li ₂ CO ₃	554-13-2	Sigma-Aldrich Co
氯化锂一水合物	LiCl·H ₂ O	16712-20-2	Merck
氯化锂	LiCl	7447-41-8	Sigma-Aldrich Co
磷酸铁锂	LiFePO ₄	15365-14-7	Sigma-Aldrich Co
双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐	LiTFSI	90076-65-6	Sigma-Aldrich Co
六氟磷酸锂	LiPF ₆	21324-40-3	Sigma-Aldrich Co
四氟硼酸锂	LiBF ₄	14283-07-9	Sigma-Aldrich Co

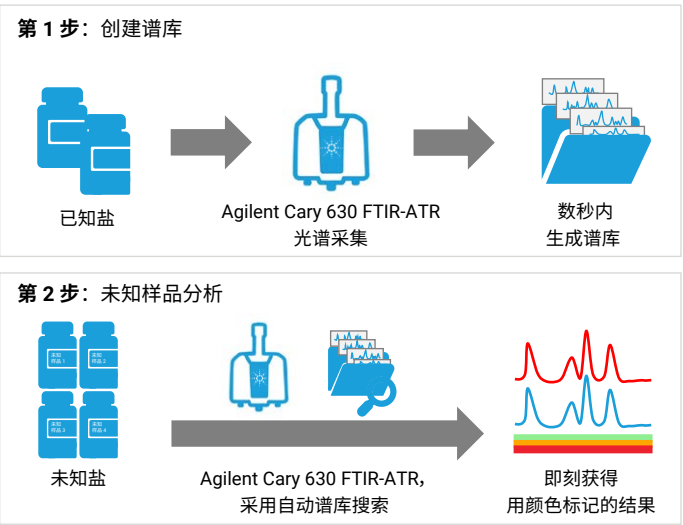


图 2. 使用 Agilent Cary 630 FTIR 和 Agilent MicroLab 软件进行 LIB 盐鉴定的工作流程

谱库创建和样品分析

使用 MicroLab 软件可以轻松创建、维护并管理谱库。只需几秒即可创建新谱库。可以在创建时或其他任意时间点，直接从结果界面向谱库中添加谱图。利用用户创建的 LIB 盐谱库鉴定 4 种独立的“未知”盐样品（这些样品的物质名称在容器标签上标明）。应用相似度检索算法进行谱库搜索，所使用的参数如表 2 所示。

表 2. Agilent Cary 630 FTIR-ATR 操作参数

参数	设置
方法	谱库搜索
所用谱库	用户生成的 LIB 盐谱库
检索算法	相似度
光谱范围	4000–650 cm ⁻¹
背景扫描次数	32
样品扫描次数	32
光谱分辨率	4 cm ⁻¹
背景校正	氦气
补零因子	无
切趾函数	HappGenzel
相位校正	Mertz
不同颜色表示的置信度阈值	绿色（高置信度）：> 0.95 黄色（中置信度）：0.90–0.95 红色（低置信度）：< 0.90

软件

Cary 630 FTIR 光谱仪采用 **MicroLab** 软件控制，该软件通过可视化界面，指导用户开展从样品引入到报告生成的各个分析步骤（图 3）。



- ① 开始分析
- ② 按照图片式软件指导进行操作
- ③ 即刻获得颜色标记的有指导意义的结果

图 3. 使用直观的 Agilent MicroLab 软件，通过 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪获得答案只需三步即可轻松完成。图片式软件减少了培训需求，同时尽可能降低用户引起错误的风险

结果与讨论

使用前，将 Cary 630 FTIR 和 LiPF_6 盐样品置于手套箱中保存在干燥惰性气体（氩气）下。准备分析时，将少量固体样品置于 ATR 晶体上，并使用 ATR 旋转压头确保两者接触良好。进行 IR 测量，完成后，使用温和溶剂和低绒擦拭布将晶体擦拭干净。

利用相似度算法在用户生成的光谱库中进行搜索，所有未知样品 1 至 4 均得到准确鉴定（根据各样品标签）。各样品的匹配质量指数 (HQI) 均高于 0.98，如表 3 所示。

表 3. 使用 Agilent Cary 630 FTIR-ATR 和相似度检索算法所获得的 LIB 盐鉴定结果

样品名称	材料鉴定结果	匹配质量指数
未知样品 1	碳酸锂	0.99815
未知样品 2	磷酸铁锂	0.99791
未知样品 3	双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐	0.98530
未知样品 4	六氟磷酸锂	0.99382

针对每个谱库项目，软件会自动计算 HQI，该值表示实测光谱与谱库谱图的匹配程度。在原材料鉴定和确认工作流程中，HQI 通常用作合格/不合格标准。分析人员可以在 MicroLab 软件中自行设置基于 HQI 的阈值。

用颜色标记的结果

为了轻松查看 Cary 630 FTIR 生成的数据，根据用户定义的置信度阈值对获得的每个样品的材料鉴定结果进行颜色标记（图 4）。

在本研究中，HQI 高于 0.95 的结果标记为绿色，表明光谱匹配结果良好，所有样品的材料鉴定结果具有高可信度。对结果进行颜色标记使 Cary 630 FTIR 系统成为一种简便易用的一站式解决方案，有助于快速做出决策。样品测量完成后，MicroLab 软件会在屏幕上直接显示最终结果，无需用户进行任何输入。该软件自动执行谱库搜索，并向操作人员提供最终的经颜色标记的结果，降低了分析的复杂性和用户引起错误的风险。

Cary 630 FTIR 光谱仪是一款紧凑、灵活的仪器，采用独特的模块化设计，能够执行各种应用。这款仪器简便易用，在不同环境条件下具有出色稳定性，是需要使用手套箱的应用的理想选择。

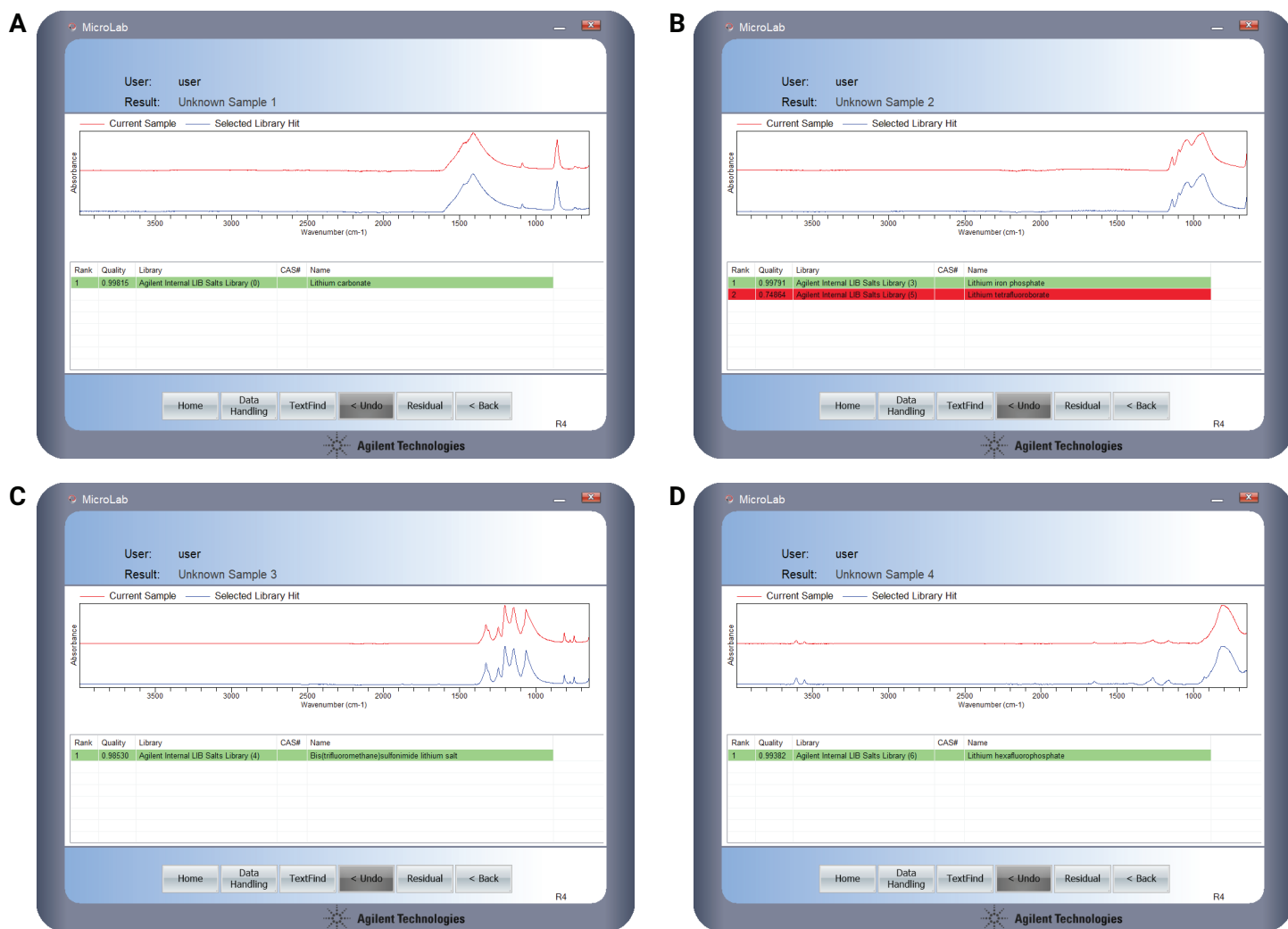


图 4. Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪对 4 种 LIB 盐样品的鉴定分析结果（红色曲线）以及谱库匹配结果（蓝色曲线）。表中显示了未知样品 1 至 4 的匹配质量、所用谱库和匹配结果名称（分别标记为 A 至 D）

结论

Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪为锂离子电池中所用盐的材料鉴定提供了一种简单易用的解决方案。作为一款小巧、轻便的台式 FTIR 光谱仪，Cary 630 FTIR 能够在手套箱内湿度受控的环境中对锂盐进行有潜在危险性的分析。

Cary 630 FTIR 和 MicroLab 软件有助于快速、轻松地创建 LIB 盐光谱库，从而快速、准确地鉴定 4 种未知盐样品 (HQI > 0.98)。MicroLab 软件根据 HQI 对鉴定结果进行颜色标记，从而能够快速、轻松地审查数据的质量。

本研究表明，配备 ATR 采样附件的 Cary 630 FTIR 具有出色的稳定性，适用于根据制造商的要求进行材料鉴定。该方法也可用于化学、材料和能源领域内的研发团队开发新一代电池提供支持。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE20351012

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2023
2023 年 7 月 5 日，中国出版
5994-6243ZHCN

参考文献

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. 中华人民共和国国家标准，GB/T 19282-2014，六氟磷酸锂产品分析方法，2023 年 6 月访问，<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

更多信息

[Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪](#)

[MicroLab FTIR 软件](#)

[MicroLab Expert](#)

[FTIR 分析与应用指南](#)

[FTIR 光谱基本原理 — 常见问题解答](#)

[ATR-FTIR 光谱概述](#)