

利用红外 / 拉曼显微镜与气密样品池评估锂离子电池组件的劣化情况

01-00997-cn

Atsushi Kawaguchi¹、Yoshiyuki Tange¹、Yohei Hamura²
1 岛津制作所, 2 岛津科技研究公司

特点描述

- ◆ 使用气密样品池可在非大气条件下, 采用红外光谱法和拉曼光谱对易受大气成分影响而劣化的样品进行了测试。
- ◆ 由于 AlRsight 兼具红外测试与拉曼测试功能, 因此可通过单台仪器评估充放电过程中各类电池组件的劣化进程。

■ 引言

锂离子电池 (LiB) 因具有能量密度高、寿命长及容量大等突出特性, 被广泛应用于智能手机、电动汽车等产品, 但因其组件会随反复的充放电过程逐渐劣化, 电池容量下降已成为突出问题。为此, 目前正在开展研究与开发工作, 以查明劣化原因并延缓其劣化进程。锂离子电池主要由正极材料、负极材料、隔膜、电解液及外壳构成, 因此可以通过检查充放电前后各组件的变化以探究劣化原因。但由于多数材料会与大气中的水分和氧气发生反应, 因此必须在隔绝空气的条件下进行分析。此外, 由于这些组件中使用的物质包含多种有机物质和无机物质, 本质上需要结合使用至少两种仪器进行评估。

此前, 有机物质与无机物质的分析需分别使用两种不同仪器完成。然而, 本文介绍的 AlRsight 红外 / 拉曼显微镜 (图 1) 是一种新型显微镜, 通过在红外显微镜中加入拉曼单元, 使用一台仪器即可分析两种物质。由于无需移动样品即可在同一位置获取红外和拉曼光谱, 微区定性分析的准确性得到显著提升。通过将该仪器与气密样品池 (图 2) 联合使用, 可在非大气暴露条件下测试三种锂离子电池材料: 正极材料、负极材料和隔膜。本文介绍了使用 AlRsight 显微镜和气密样品池隔绝大气环境, 评估这些组分在充放电前后变化的应用案例。



图 1 IRXross™ (左) 与 AlRsight (右) 外观

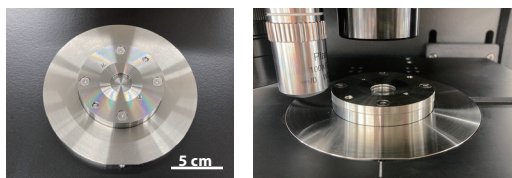


图 2 气密样品池外观 (右: 装入仪器时的状态)

■ 分析样品

表 1 列出了本次测试所用样品。

表 1 测试所用样品

正极材料	:	磷酸铁锂 (LiFePO ₄)
负极材料	:	石墨
隔膜	:	聚丙烯 (PP)

将表 1 所列材料与电解液组装制成锂离子电池模型。将 1 mol/L 六氟磷酸锂 (LiPF₆) 溶解于碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 按体积比 1:1:1 配置的电解液中。随后, 对制成的锂离子电池施加 100 次充放电循环 (充电截止电压为 4.8 V、温度为 40 °C), 制得循环后的样品。该样品在手套箱中拆解清洗后, 各组件被密封于气密样品池中。未经充放电的新锂离子电池组件也以类似方式封装于气密样品池内, 用于原始样品和循环后的样品的对比评估。

■ 气密样品池

样品在手套箱惰性气氛下装入气密样品池后, 能够在不接触空气的条件下, 采用透射法或反射法对样品进行了红外光谱和拉曼光谱测试。由于密封环境可维持两周, 因此在此期间也可对样品进行密封存储或运输。样品池窗片可选用氟化钙 (CaF₂) 或石英材质, 本实验所有测试均采用氟化钙窗片。分析波数范围为 4000 至 880 cm⁻¹。

■ 正极材料 LiFePO₄ 的测试

采用红外光谱法对正极磷酸铁锂 (LiFePO₄) 材料进行了测试。背景测试时使用了与样品一同封装在气密样品池中的铝板。表 2 列出了测试条件, 图 3 和图 4 分别显示了进行 Kramers-Kronig (K-K) 变换前后的测试结果。

表 2 红外光谱法测试条件

仪器	:	IRXross、AlRsight
测试模式	:	反射
波数范围	:	4000 - 880 cm ⁻¹
分辨率	:	8 cm ⁻¹
测定次数	:	100 次 (正极材料); 40 次 (隔膜)
变迹函数	:	SqrTriangle
光阑尺寸	:	100 μm × 100 μm
检测器	:	T2SL

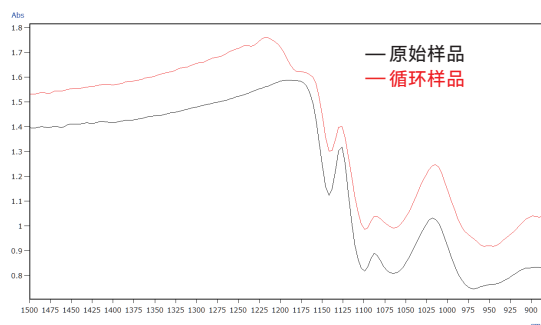


图 3 正极材料 LiFePO₄ 的红外光谱 (Kramers-Kronig 变换前)

* 图中波数范围: 1500 - 880 cm⁻¹

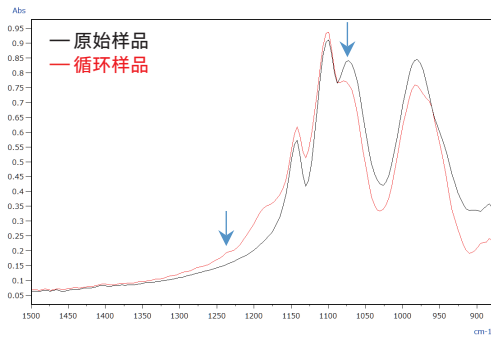


图4 正极材料 LiFePO₄ 的红外光谱
(Kramers-Kronig 变换后)
* 图中波数范围: 1500 - 880 cm⁻¹

如图4所示,原始样品与循环后的样品的峰形存在差异。1230 cm⁻¹处的峰源自 PO₃ 基团的伸缩振动。结合 1075 cm⁻¹ 处峰位向高波数方向移动的现象,这可能是由于充放电过程中 Li 脱嵌及 FePO₄ 生成所致¹⁾,表明电极因反复充放电而逐渐劣化。

■ 负极石墨材料测试

采用拉曼光谱对负极石墨材料进行了测试。表3列出了测试条件,图5与图6展示了典型测试结果。图6的图例同时标注了原始样品与循环后的样品 D 带和 G 带的强度比 I_D/I_G。

表3 拉曼光谱测试条件

仪器	: IRXross, AIRsight
波数范围	: 4000 - 150 cm ⁻¹
测定次数	: 10 次
接触时间	: 10 s
物镜	: 50x
ND 滤光片	: 100 %
激发波长	: 532 nm
检测器	: CCD

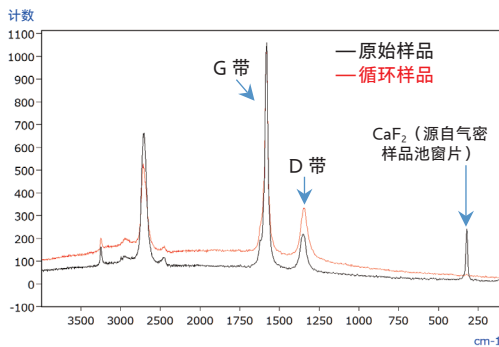


图5 负极石墨的拉曼光谱
* 未经基线校正

拉曼光谱中,碳材料在 1580 cm⁻¹ 处存在一个特征峰,称为 G 带;在 1350 cm⁻¹ 处存在另一个特征峰,称为 D 带。G 带归属于石墨的 sp² 键, D 带则归属于与晶体结构无序性相关的 sp³ 键。石墨具有平面层状三维结构。但特征在于, G 带在石墨结构基面处信号较强,而 D 带则在边缘(端面)附近信号较强²⁾。

如图6所示,与 G 带相比,循环样品的 D 带信号强度明显高于原始样品。该结果表明,充放电循环可能导致石墨晶体结构或三维排列发生变化。

AIRsight 和 IRXross 是岛津制作所或其附属公司在日本及 / 或其他国家 / 地区的商标。

可以注意到,图5中 310 cm⁻¹ 附近的峰源自 CaF₂ 窗片。由于气密样品池采用杂质极少的拉曼级 CaF₂ 窗片,仅出现半峰宽较窄的单峰,表明窗片材料中的杂质对石墨拉曼光谱分析无影响。

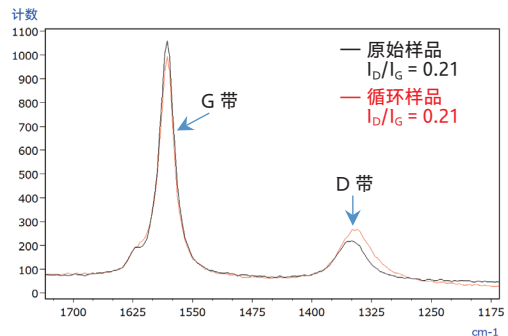


图6 负极石墨的拉曼光谱
* 经基线校正

■ PP 隔膜测试

采用红外光谱法对 PP 隔膜进行了测试。与正极材料的测试方法一致,背景测试时使用了与样品共同密封在气密样品池中的铝板。测试条件与表2一致,测试结果如图7所示。

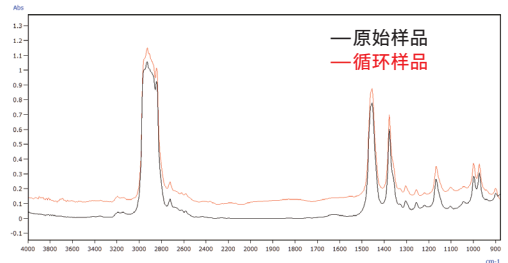


图7 PP 隔膜的红外光谱
(未进行 Kramers-Kronig 变换)

图7显示,原始样品和循环后的样品的 PP 隔膜未见差异,在本实验的充放电条件下,也未观察到表明 PP 劣化的光谱变化。

■ 结论

本研究使用 AIRsight 红外 / 拉曼显微镜,经对比原始样品与循环后样品后,采用红外光谱与拉曼光谱测试对模型锂电池充放电后获得的正极材料 LiFePO₄、负极石墨材料及聚丙烯 (PP) 隔膜的劣化情况进行了评估。通过使用气密样品池,可在惰性气氛下完成所有组分的测试。研究发现,反复充放电会导致正极材料 LiFePO₄ 与负极石墨材料结构发生变化。AIRsight 仅用一台设备即可实现红外测试与拉曼测试,与气密样品池配套使用时,能够在惰性条件下对锂离子的各类电池组件进行性能评估。

< 参考文献 >

- 1) A. Ait Salah, P. Jozwiak, K. Zaghib, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger, C. M. Julien, " 锂铁磷酸盐作为可充电锂电池电极材料的 FTIR 特征"。《光谱学报 A 辑》65, 1007-1013, 2006 年 1 月 18 日。
- 2) Gen Katagiri, " 石墨和碳材料的拉曼光谱及其最新应用", 《炭素》(日本炭素学会期刊) 第 175 期, 304-313, 1996 年。

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考,不予任何保证。
如有变动,恕不另行通知。

第一版发行日: 2025 年 11 月

> 请填写调查问卷

相关产品 某些产品可能更新为更新的型号。



相关解决方案

> 清洁能源

> 锂离子电池

> 汽车

> 电子

> 价格咨询

> 产品咨询

> 技术服务 / 支持咨询

> 其他咨询