



通过锂离子二次电池电解液的荧光指纹评价电池的劣化程度

锂离子二次电池在反复的放电与充电过程中，会出现性能劣化。

电解液状态的变化是导致劣化的主要原因之一。本篇将介绍如何利用三维荧光光谱测定与多变量分析确认电解液的劣化情况。此次实验基于在电解液加热过程中荧光成分的变化，评价电解液的劣化程度。

日立荧光分光光度计只需要简单的前处理，即可对样品进行分析，可大幅提高分析效率。



F-7100荧光分光光度计

三维荧光光谱的测定

- 在F-7100荧光分光光度上，配置电子恒温样品池支架和自动滤光器附件，分析并评价锂离子二次电池电解液。将电解液加热至80°C，每隔3小时测定样品的三维荧光光谱。

■ 测定系统

F-7100荧光分光光度计

自动滤光器附件 (P/N: 5J0-0158)

电子恒温样品池支架(P/N:5J0-0144)

循环恒温水槽、带盖样品池

分析软件: 3D SpectAlyze (软件开发商: Dynacom)

■ 样品

锂离子二次电池 电解液 1.0M LiPF6 EC/EMC



加热前



加热约70小时后

■ 测定条件

激发侧狭缝: 5 nm

发射侧狭缝: 5 nm

扫描速度: 60,000 nm/min

响应: 自动

光电倍增管电压: 400 V

光谱校正: ON

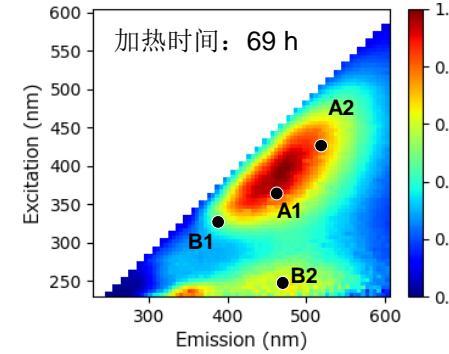
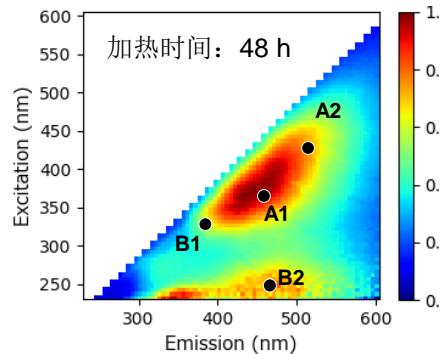
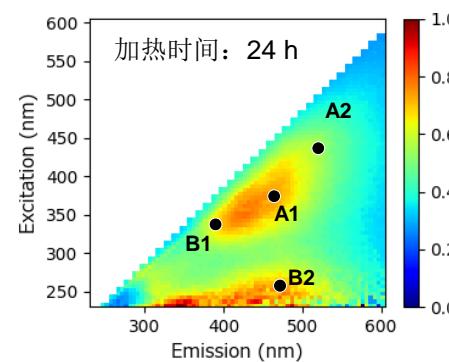
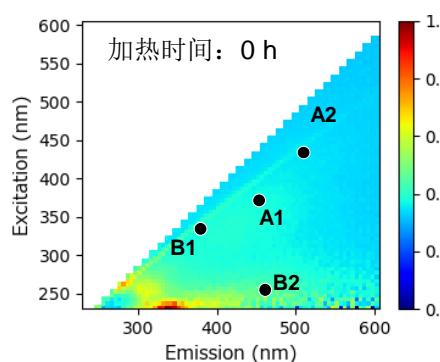
挡板控制: ON

自动滤光控制: ON

重复次数: 24

重复周期: 180 min

■ 三维荧光光谱



- 可以看到，随加热时间变化三维荧光光谱也在改变。

- 选择变化明显的波长（特征波长A1, A2, B1, B2）。

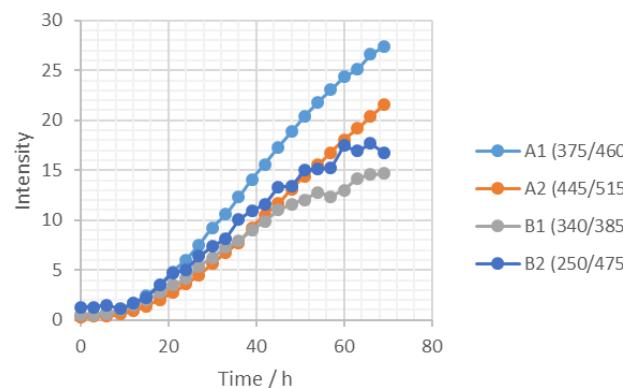
*使用多变量分析软件3D SpectAlyze进行光谱分析。

根据下一页主成分分析的载荷图选定特征波长。

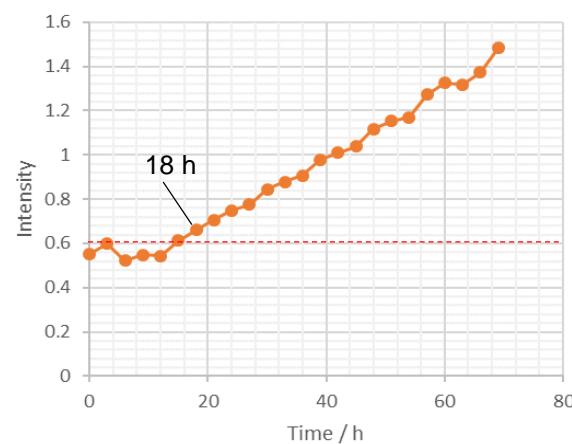


通过主成分分析法评价电解液

■ 荧光强度随加热时间的变化

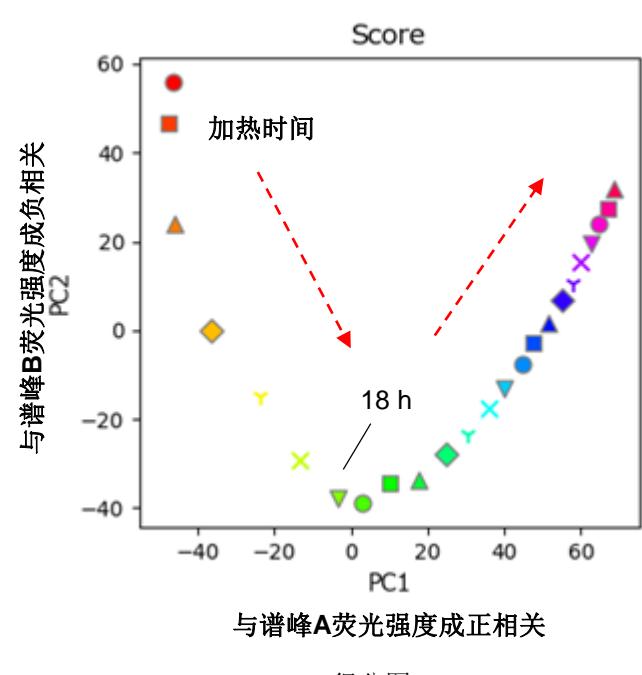


✓ 上图表表示特征波长A1、A2、B1、B2的荧光强度随时间的变化。与A1、A2相比，B1、B2在加热40小时左右，荧光强度变化较为缓慢。

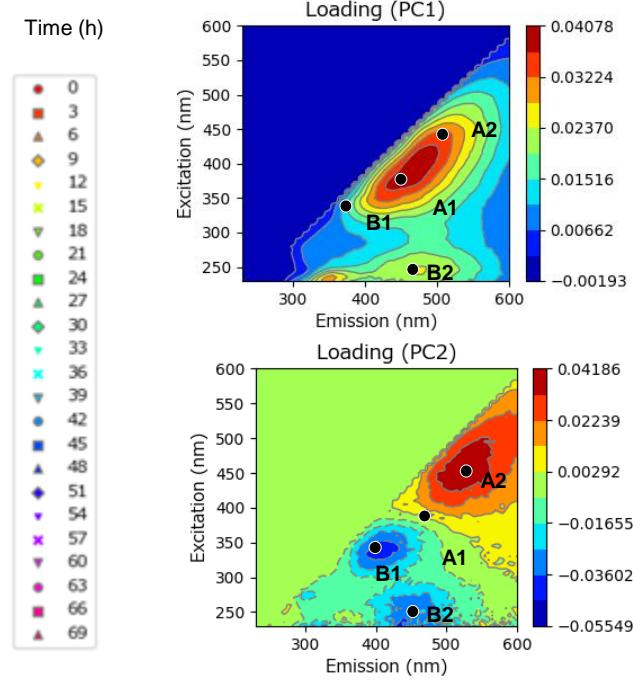


✓ 计算得出特征波长A2与B1的荧光强度比。上图表示两者荧光强度比随时间的变化。可以看出加热18小时左右，两者荧光强度比出现变化。

■ 主成分分析



得分图



载荷图

- ✓ 使用分析软件3D SpectAlyze对测定得到的三维荧光光谱数据进行主成分分析。
- ✓ 依载荷图可知，PC1与A1、A2呈正相关。PC2与B1、B2呈负相关，与A2呈正相关。
- ✓ 由图可以看出，在加热18~21小时左右，PC2得分向正方向变化，说明特征波长B1、B2的荧光强度开始减小。
- ✓ 日立荧光分光光度计只需要对样品进行简单的前处理，即可开始测样。此外，结合多变量分析软件可以掌握更详细的信息。因此，它十分适用于评价荧光强度发生变化的样品，如锂离子二次电池电解液的劣化评价。

注意：产品升级后，上述仪器的外观或技术参数可能会有变化。

本资料中的数据为测试示例，不代表真实数据，仅供参考。

【KEY WORDS】

荧光分光光度计、F-7100、F-7000、EEM、多变量分析、荧光指纹、锂离子电池、电解液、LiPF6 EC/EMC