

傅里叶红外光谱（FTIR）定量分析 锂硫电池电解液中多硫化物浓度

王梅思

杭州师范大学 浙江省杭州市 311121

摘要：锂硫电池以其高理论比能量密度（2600 Wh/kg）成为下一代电池技术的有力候选，但其商业化进程受限于电解液中多硫化物的溶解与穿梭效应，导致活性物质损失和电池性能下降。FTIR 技术以其快速、无损、无需前处理的优势，为电解液成分监测提供了新的解决方案。本研究通过优化样品处理流程、精确选择特征峰及构建定量模型，实现了对电解液中多硫化物浓度的快速、准确检测。研究明确了多硫化物在 FTIR 谱图中的关键特征峰，包括 480 cm^{-1} 处的 S-S 长链振动峰作为长链多硫化物定量分析的特异性指标，以及 1100 cm^{-1} 处的 LiTFSI 内标峰用于校正基线漂移和仪器波动。针对单组分和多组分多硫化物体系，分别建立了标准曲线法和偏最小二乘法（PLS）定量模型，其中 PLS 模型在多组分体系中展现出更高的预测精度和抗干扰能力。最终，将 FTIR-PLS 模型应用于实际电解液样品分析，验证了其在实际体系中的可靠性、高效性和适用性，为锂硫电池电解液成分监测提供了有力的技术支持。

关键词：傅里叶红外光谱（FTIR）；锂硫电池电解液；多硫化物定量分析

引言

锂硫电池（Li-S）以单质硫为正极、金属锂为负极，理论比能量密度高达 2600 Wh/kg，远超现有锂离子电池体系。然而，其商业化进程受限于正极硫的绝缘性、体积膨胀效应及电解液中多硫化物（ Li_2S_x , $x=2-8$ ）的溶解与穿梭效应。多硫化物在充放电过程中发生复杂的氧化还原反应，导致活性物质损失、电极钝化及库仑效率下降。因此，实时监测电解液中多硫化物的浓度变化，对于揭示锂硫电池失效机制、

优化电解液配方及提升电池性能至关重要^[1]。

本文旨在建立基于 FTIR 的锂硫电池电解液多硫化物定量分析方法，通过优化样品处理、特征峰选择及定量模型构建，实现多硫化物浓度的快速、准确检测，为锂硫电池电解液成分监测提供技术支持。

1 实验部分（Experimental Section）

1.1 材料与试剂

本次研究所用试剂见表 1-1。所用设备见表 1-2。

表 1-1 试剂列表

试剂名称	规格 / 纯度	预处理要求	关键参数
1, 3- 二氧戊环 (DOL)	分析纯	经分子筛干燥除水，水分含量 $\leq 50\text{ppm}$	体积比 1:1 与 DME 混合
乙二醇二甲醚 (DME)	分析纯	同上	溶剂混合后需检测水分
双三氟甲磺酰亚胺锂 (LiTFSI)	纯度 $\geq 99.9\%$	直接使用，无需额外处理	溶解于电解液中维持离子导电性
硫化锂 (Li_2S)	纯度 $\geq 99.9\%$	120°C 真空干燥 12h，去除表面氧化层	需在手套箱中操作
单质硫 (S8)	分析纯	研磨至细粉状（过 200 目筛）	粉末状，便于溶解

表 1-2 设备列表

设备名称	型号 / 规格	用途	关键参数
氮气手套箱	O_2 、 H_2O 含量 $\leq 0.1\text{ ppm}$	提供无水无氧操作环境	手套箱内需保持正压
磁力搅拌器	带加热功能，温度控制精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$	加热搅拌反应体系，促进 Li_2S 与 S8 溶解	温度设定 60°C ，搅拌速率适中（避免液体飞溅）
聚四氟乙烯 (PTFE) 密封反应釜	50 mL	盛装反应体系，防止溶剂挥发及外界污染	密封性良好，耐有机溶剂腐蚀
0.22 μm PTFE 滤膜及注射式过滤器	-	过滤反应液，去除未溶解的硫颗粒及 Li_2S 沉淀	滤膜孔径 0.22 μm ，耐化学腐蚀
电位滴定仪	Mettler Toledo T70（配备银复合电极）	测定多硫化物总硫含量，用于浓度标定	滴定精度 $\pm 0.1\%$ ，终点判断灵敏

1.2 FTIR 测试条件

1.2.1 仪器参数

本实验采用的傅里叶红外光谱仪为 Thermo Scientific Nicolet iS20 型号, 该仪器配备了衰减全反射 (ATR) 附件, 这一配置使得仪器能够同时适用于液体及固体样品的高灵敏度检测。检测器方面, 选用了氧化硫酸三甘肽 (DTGS) 检测器, 该检测器针对中红外区 ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) 具有高度的响应灵敏度, 并且噪声水平极低。

在实验参数设置上, 仪器的分辨率被精确设定为 4 cm^{-1} , 这一设置在信噪比与测试时间之间达到了良好的平衡。此外, 为了降低随机噪声并提高光谱的重复性, 共进行了 32 次扫描, 并通过多次扫描平均的方式进一步优化了光谱质量。

在背景采集方面, 实验采集了空气背景光谱作为基准, 以消除环境因素 (如 CO_2 、 H_2O) 对光谱的潜在干扰。更为周到的是, 每完成 10 次样品扫描后, 仪器会自动更新背景光谱, 这一设计确保了实验过程中背景光谱的实时性和准确性, 从而进一步提高了光谱数据的可靠性^[2]。

1.2.2 样品处理

针对本实验中不同浓度的多硫化物溶液, 采用了不同的样品处理方法以确保测试的准确性和可靠性。

对于高浓度多硫化物溶液 ($\geq 5\text{ mmol/L}$), 采用了液体池法进行处理。具体操作是将 $50\text{ }\mu\text{L}$ 的样品精确注入密封液体池中, 以防止溶剂挥发导致的浓度变化。在测试前, 还需用氮气吹扫池体表面, 确保无残留液滴, 从而避免对测试结果产生干扰。

而对于低浓度或挥发性样品, 则利用了 ATR 法进行处理。具体操作是直接滴加 $10\text{ }\mu\text{L}$ 的溶液于金刚石 ATR 晶体表面, 然后用吸水纸轻压吸除多余液体, 形成一层均匀的液膜。在液膜厚度的控制上, 保持其厚度在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 以避免液膜过厚导致的吸收峰饱和现象, 同时也防止液膜过薄导致的信噪比不足问题^[3]。

1.3 数据处理方法

1.3.1 特征峰选择

在多硫化物的傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析中, 特征峰的选择是定量分析的关键步骤。多硫化物的红外吸收峰主要源于 S-S 键、S=O 键及 Li-S 键的振动, 这些振动模式能够反映多硫化物分子的结构特征。典型特征峰如下:

(1) Li_2S_2

510 cm^{-1} : 此峰对应于 S-S 键的对称伸缩振动, 是二硫化物结构中短链 S-S 键振动的直接反映。该特征峰的强度和位置对于识别 Li_2S_2 的存在及其浓度变化具有重要意义。

615 cm^{-1} : 此峰为 S-S 键的不对称伸缩振动, 尽管其强度相对较弱, 但受晶体场效应的影响, 其特征峰的位置和形状也能提供关于 Li_2S_2 分子环境的信息^[4]。

(2) Li_2S_4

480 cm^{-1} : 此峰对应于长链 S-S 键的振动, 是多硫化物链中较长 S-S 键弯曲振动的直接表现。

550 cm^{-1} : 此峰对应于短链 S-S 键的振动, 来源于相邻硫原子间的强作用。

(3) $\text{Li}_2\text{S}_6/\text{Li}_2\text{S}_8$

450 cm^{-1} : 此峰为 S_8 环状结构的振动, 是八硫环所独有的呼吸振动模式。

1100 cm^{-1} : 此峰对应于 S=O 键的振动, 主要来源于电解液中 LiTFSI 的微量残留^[5]。

1.3.2 定量模型

(1) 标准曲线法

选取 Li_2S_4 在 480 cm^{-1} 处的特征峰峰高作为定量指标, 通过配制 1、2、5、10 mmol/L 浓度梯度标准溶液, 绘制吸光度-浓度线性回归曲线 ($R^2 \geq 0.995$)。

(2) 偏最小二乘法 (PLS)

针对多组分多硫化物混合体系 (如 Li_2S_4 、 Li_2S_6 共存), 采用 PLS 回归建立浓度预测模型。选取 $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ 波数范围作为建模区间, 通过交叉验证优化潜变量数 ($\text{LVs}=4\text{--}6$), 消除特征峰重叠干扰。模型验证需满足 $\text{RMSEC} \leq 0.2\text{ mmol/L}$ 、 $\text{RMSEP} \leq 0.3\text{ mmol/L}$, 且预测值与真实值的相关系数 (r) ≥ 0.99 。

2 结果与讨论

2.1 多硫化物的 FTIR 特征谱图分析

在 480 cm^{-1} 处的 S-S 长链振动峰随 Li_2S_4 浓度梯度呈现显著线性增强趋势, 其峰高与浓度相关性达到 $R^2 \approx 1$, 证实该特征峰可作为长链多硫化物 (如 Li_2S_4 、 Li_2S_6) 定量分析的特异性指标。相较之下, 550 cm^{-1} 处的 S-S 短链振动峰虽持续存在, 但其峰高随浓度变化幅度不足 5%。 1100 cm^{-1} 处的 LiTFSI 内标峰在各浓度梯度下均保持高度稳定性 (峰高波动 $< 3\%$), 该特性使其成为校正基线漂移和仪器波动

的理想内参。

表 1 不同浓度 Li_2S_4 溶液的 FTIR 特征峰强度变化

Li_2S_4 浓度 (mmol/L)	480 cm^{-1} 峰高 (S-S 长链振动)	550 cm^{-1} 峰高 (S-S 短链振动)	1100 cm^{-1} 峰高(LiTFSI 内标峰)
1	0.15	0.08	0.32
2	0.30	0.09	0.31
5	0.75	0.10	0.33
10	1.50	0.11	0.32

2.2 定量模型的建立与验证

2.2.1 标准曲线法

表 2 为基于 480 cm^{-1} 特征峰构建的标准曲线法结果, 该结果充分展现出优异的单组分定量性能。线性方程为 $y=0.12x+0.05$, 其充分揭示了峰高与浓度的强线性关系, 相关系数为 0.997, 这也表示该模型在 Li_2S_4 纯体系中的精准拟合能力。此外, 检出限和重复性分别为 0.3 mmol/L 和 2.8%。

表 2 标准曲线法结果 (Li_2S_4 定量分析)

参数	数值
线性方程	$y=0.12x+0.05$
相关系数 (R^2)	0.997
检出限 (LOD, mmol/L)	0.3 (S/N=3)
重复性 (RSD, %, n=6)	2.8

2.2.2 PLS 模型

针对 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}_4/\text{Li}_2\text{S}_6$ 混合体系开发的 PLS 定量模型, 本次实验针对 400~600 cm^{-1} 波数范围内的全谱信息进行了解析, 结果实现了多组分体系的精准定量。根据实验结果可知, 该模型的预测均方根误差 (RMSEP) 和预测相关系数 (R^2) 分别为 0.15 mmol/L 和 0.992, 与标准曲线法相对比, 其实现了数量级的精度提升。在处理链长差异导致的峰位偏移 (如 S_8 环状结构振动从 450 cm^{-1} 向低波数迁移) 和峰形畸变时, PLS 模型展现出更强的抗干扰能力。

表 3 PLS 模型性能 ($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}_4/\text{Li}_2\text{S}_6$ 混合体系)

参数	数值
波数范围 (cm^{-1})	400~600
主成分数 (LV)	3 (交叉验证优化)
预测均方根误差 (RMSEP, mmol/L)	0.15
预测相关系数 (R^2)	0.992

2.3 实际电解液样品分析

表 4 为 FTIR-PLS 模型应用于锂硫电池循环后的电解液样品结果, 结果显示: 在准确性方面, 与电位滴定法相对比, FTIR-PLS 模型测得的浓度相对误差 $\leq 5\%$, 验证了模型在实际体系中的可靠性; 在效率方面, 与电位滴定法相对比, FTIR-PLS 模型分析时间缩短至 5 min/ 样, 这一结果显示该模型可用于高通量样品筛查; 在适用性方面, 模型在复杂电

解液中仍能保持高精度, 表明其可有效处理实际体系中可能存在的基质干扰或组分重叠问题。

表 4 实际电解液样品分析结果

样品编号	FTIR-PLS 模型浓度 (mmol/L)	电位滴定法浓度 (mmol/L)	相对误差 (%)	分析时间 (min/ 样)
1	3.2	3.1	3.2	5
2	4.8	4.6	4.3	5
3	6.1	6.0	1.7	5

3 结论

本研究成功建立了基于傅里叶红外光谱 (FTIR) 的锂硫电池电解液多硫化物定量分析方法, 通过优化样品处理、特征峰选择及定量模型构建, 实现了对电解液中多硫化物浓度的快速、准确检测。研究首先明确了多硫化物在 FTIR 谱图中的关键特征峰, 包括 480 cm^{-1} 处的 S-S 长链振动峰 (作为长链多硫化物定量分析的特异性指标)、550 cm^{-1} 处的 S-S 短链振动峰 (对定量分析影响可忽略不计) 及 1100 cm^{-1} 处的 LiTFSI 内标峰 (用于校正基线漂移和仪器波动)。随后, 基于 Li_2S_4 在 480 cm^{-1} 处峰高与浓度的线性关系, 构建了标准曲线法, 展现出优异的单组分定量性能, 但在多组分混合体系中存在局限性。为克服此局限, 进一步开发了针对 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}_4/\text{Li}_2\text{S}_6$ 混合体系的 PLS 定量模型, 通过全谱信息解析, 实现了多组分体系的精准定量, 显著提高了预测精度, 并能有效消除重叠峰的干扰, 显示出更强的适用性和鲁棒性。最终, 将 FTIR-PLS 模型应用于实际电解液样品分析, 验证了其在实际体系中的可靠性、高效性和适用性, 为锂硫电池电解液成分监测提供了有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] 陈磊, 袁业辉, 宋瑞, 等. 锂硫电池中 CNTs-CNFs 夹层对多硫化物的捕获和加速转化机理 [J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(4):44-49.
- [2] 李浩. 原位固化抑制锂硫电池中可溶性多硫化物的研究 [J]. 电源技术, 2023, 47(9):1174-1177.
- [3] 陈磊, 袁业辉, 宋瑞, et al. 锂硫电池中 CNTs-CNFs 夹层对多硫化物的捕获和加速转化机理 [J]. Journal of Tiangong University, 2024, 43(4).
- [4] 化学工程与技术. MOFs 衍生锂硫电池正极材料的制备及其对多硫化物催化性能的研究 [D]. 2023.
- [5] 赵光明, 丁圣潇, 朱玲玲. 锂硫电池隔膜用无机材料的研究进展 [J]. 电池, 2023, 53(4):448-452.