

安捷伦锂离子电池行业解决方案



锂离子电池行业迅猛发展

锂离子电池具有电压高、比能量高、循环寿命长、环境友好、兼具良好的能量密度和功率密度等优点，是目前综合性能最好的动力电池，已广泛应用于手机、笔记本等电子消费领域，轨道交通、新能源汽车等动力领域，小型储能电源、不间断电源 (UPS)、通信基站储能、新能源储能等储能领域。

近年来，锂离子电池工业产品产量呈现高速增长态势，且随着新能源汽车市场的快速增长，动力电池已逐渐成为锂离子电池的主要应用方向。此外，对新能源产业及锂离子电池行业的关注度也在持续增加，对高安全性、长寿命、高能量密度锂离子电池的技术突破提出了新要求。

在锂离子电池产业链的上游及中游，原材料及产品质量控制工作需要借助仪器分析手段对正负极材料、电解液、隔膜等原材料进行检测。在锂离子电池产业链中游，产品性能及安全性能等方面的研发工作也需要采用各种分析仪器（如原子光谱，分子光谱，质谱等）对电池各部分进行多项理化指标的分析。在对废旧锂离子电池进行回收再利用过程中，需要利用原子光谱类分析仪器对有价值金属元素进行定量分析。

安捷伦科技作为分析技术领域的全球领导者，在锂离子电池材料检测领域积累了大量经验和数据。无论在原材料检测还是科研工作中，安捷伦科技均能助您实现成就。



锂离子电池关键材料

锂离子电池的工作原理为通过锂离子在正负极活性材料之间反复进行可逆地嵌入和脱出，来完成化学能与电能的相互转化。

充电时，锂离子从正极材料中脱出，经过电解液和隔膜嵌入到负极材料中，同时电子经过外电路从正极材料传送到负极材料中；放电过程则相反，电子从负极材料传送到正极材料中，给外接负载设备供电。

正极材料、负极材料、电解液和隔膜组成锂离子电池的四种关键材料

正极材料

正极材料要求采用氧化还原电位较高、易发生化学反应、结构稳定的活性材料，以实现电池可逆、可控的能量储存和转换。目前应用于锂离子电池的常见正极材料有钴酸锂 (LCO)、钛酸锂 (LTO)、磷酸铁锂 (LFP)、锰酸锂 (LMO)、镍钴锰酸锂三元锂 (NCM) 等含锂的氧化物材料。

正极材料的性能优劣主要影响锂离子电池的能量密度、安全性、循环寿命等性能。

负极材料

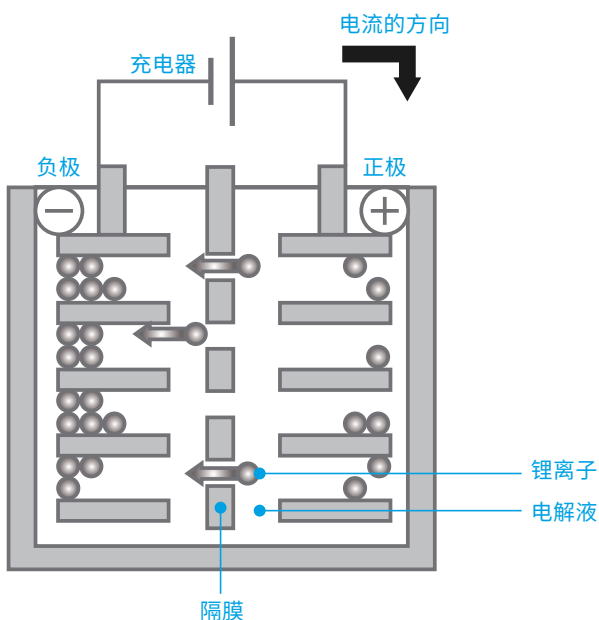
在锂离子电池中，可逆嵌入和脱出锂离子的材料被用作负极材料。相对于正极材料而言，负极材料应具有较低电位，既为好的能量载体，又要相对稳定。锂离子电池负极材料的种类繁多，根据化学组成可以分为金属类（包括合金）、无机非金属材料（碳、硅等材料）及金属氧化物类，目前技术较成熟的是含碳负极材料。

锂负极材料的性能是影响锂离子电池能量密度的主要因素之一。

电解液

锂离子电池中的电解液由高纯有机溶剂、电解质锂盐、添加剂等配制而成，电解液非水溶液，是锂离子电池充放电过程中锂离子流动的介质。电解液性能对保证锂离子电池安全性能起到至关重要的作用。

常见电解质锂盐有六氟磷酸锂 (LiPF_6)、高氯酸锂 (LiClO_4)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、双草酸硼酸锂 (LiBOB) 等，其中 LiPF_6 是目前比较成熟的锂盐产品。



锂电池充电原理示意图

常用的溶剂包括碳酸酯类常规溶剂，包括碳酸乙烯酯 (EC)、二甲基碳酸酯 (DMC)、二乙基碳酸酯 (DEC)、甲基乙基碳酸酯 (EMC)、丙二醇碳酸酯 (PC) 以及醚类、羟基酸酯类等新型有机溶剂。

电解液添加剂，包括碳酸亚乙烯酯 (VC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、乙烯基碳酸乙烯酯 (VEC)、联苯 (BP) 等，从作用功能上可分为 SEI 膜优化剂、过充电保护添加剂、阻燃添加剂、提高电解液电导率的添加剂和控制电解液中水和酸含量的添加剂等。

隔膜

隔膜是在电池中将正负两极的活性物质隔开的微孔结构薄膜，需要有良好的离子透过性，可令电解液中的离子自由通过，并具有一定绝缘性，以防止两极接触发生短路，起到安全保护作用。目前已批量应用于锂电池的隔膜主要有 PP、PE 及多层复合膜等。

隔膜性能的优劣直接决定了电池的界面结构，进而影响电池的容量、循环性能、充放电电流密度等关键电性能。

锂电池产业链中的常见分析项目

锂电池公司原材料（上游材料）检测或锂电池生产管理（正极材料、负极材料、隔膜、电解液等）：包括鉴别实验、理化性能、电化学性能分析、化学成分分析等项目

- 金属杂质、磁性杂质分析 (AA、ICP-OES、ICP-MS)
- SO_4^{2-} 、 Cl^- 等阴离子及 Si 等非金属元素分析 (UV-Vis)
- 电解液等原材料鉴别 (FTIR)
- 石墨类负极材料有机物含量测试 (GC/MS)
- 电解液（包括添加剂）成分分析、溶剂组分含量测定 (GC、GC/MS)

锂电池研发：围绕改进锂电池产品安全性能、循环寿命、功率密度、能量密度等关键指标的研究

电池鼓胀气体成分分析 (GC、微型 GC)

评估锂离子电池的性能老化状况时，需要分析电池衰退过程中产生的气体。

电池循环中因电解液与正负极接触等原因发生化学反应，产生气体，导致电池胀气，有很大安全隐患。通常采用气相色谱仪 (GC) 分析气体成分。

电解液、添加剂成分分析 (GC、GC/MS)

电解液中酯类化合物的组成和含量对电池循环性能至关重要。

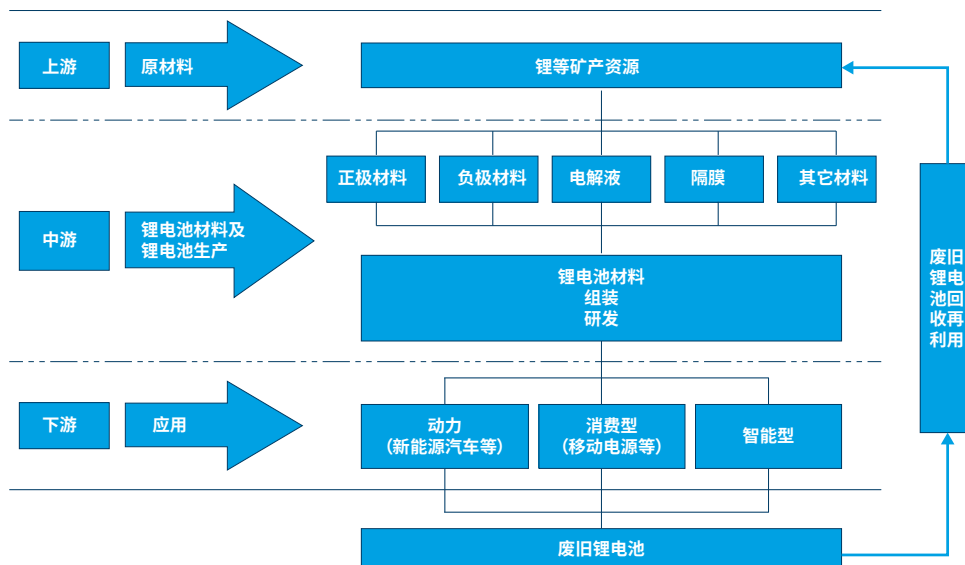
电池采用的有机电解液添加剂，具有用量少、成本低但可显著提高电池多方面性能的优良特点。添加剂组分含量在保证工作电压稳定和电池高低温性能方面起重要作用，通常采用 GC、GC/MS 来进行分析。

电解液未知成分分析 (GC/Q-TOF、LC/Q-TOF)

对于循环实验中产生的微量未知成分，推荐选择 GC/Q-TOF 或 LC/Q-TOF 进行分析。

废旧锂电池回收利用：对废旧锂电池中有价值金属元素进行提取并循环再利用

有价值金属元素 (Ni、Co、Mn、Li 等) 的含量分析 (AA、ICP-OES)。



安捷伦原子光谱在锂离子电池行业中的应用

卓越基体耐受性能，无惧极端样品挑战

产业链检测的需求分析

正极、负极、电解液等锂离子电池相关材料中的元素检测是锂电池行业原材料控制的重要项目：Li、Co、Mn 等常量元素的含量检测是原材料控制的必测项目；杂质含量对材料品质以及电池产品性能有很大影响，需要严格控制。

在一些锂离子电池的相关标准如 GB/T 20252-2014《钴酸锂》、GB/T 24533-2009《锂电池石墨负极材料》中，规定使用 ICP-OES 或等同性能分析仪器测试常量元素及微量杂质元素，并对磁性物质进行分析。在 GB/T 30835-2014《锂离子电池用复合磷酸铁锂正极材料》、GB/T 24533-2009《锂电池石墨负极材料》、GB/T 30836-2014《锂离子电池用钛酸锂及碳复合负极材料》等锂离子电池相关标准中，规定依据 IEC 62321 方法、使用 AA、ICP-OES 或 ICP-MS 等仪器对材料中的 Cd、Pb、Hg、Cr 等限用物质进行检测。

ICP-OES 的应用

难点分析

锂电池电解液样品的复杂基体（含高锂盐、高有机成分、F 成分）会产生电离干扰、物理干扰等，给 ICP-OES 的基体耐受性和抗干扰能力带来极大挑战。同时，锂电池材料复杂基体给软件扣除干扰的能力带来极大挑战。

安捷伦解决方案

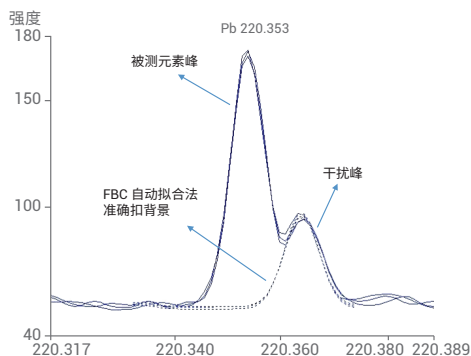
- Agilent 5800/5900 垂直双向观测 ICP-OES 系统结合 CCI 冷锥接口专利技术，拥有超高的复杂基体耐受性和抗干扰性，对各种复杂基体拥有超高基体耐受性以及测试稳定性。保证了正负极材料、电解液等复杂锂电池材料中的杂质准确分析
- 具有专利技术的 VistaChip II CCD 检测器，可为每个像素提供溢出保护，令 5800/5900 ICP-OES 拥有超高线性范围，可应用于锂电池正极材料中 Li、Co、Ni 等常量元素与 Cu、Mg、Ba 等微量元素的同时分析
- ICPExpert 软件独有的数学拟合背景校正技术 (FBC)，采用先进数学拟合算法，不论样品有多复杂，都可简单完成准确全自动的背景校正。对于锂电池材料复杂基体带来的背景信号，用户只需交给“FBC”，便可得到准确结果。无需任何耗费时间的手动调整，实现真正全自动背景校正

典型应用数据

对镍钴锰酸锂三元材料消解液中常量与微量元素进行同时分析。以下两表格分别显示微量元素测试结果和加标回收率，以及常量元素对照分析结果。



5800/5900 ICP-OES



独有的 FBC 自动拟合扣背景

镍锰酸锂中微量元素分析结果

微量元素	Al	Ba	Be	Cu	Mg	Na	Sr
波长	167.019 nm	493.408 nm	313.107 nm	324.754 nm	279.553 nm	589.592 nm	407.771 nm
测试结果 (mg/L)	0.004	0.001	0.001	0.0003	0.0823	0.277	0.0003
加标量 (mg/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
加标结果 (mg/L)	0.097	0.099	0.09333	0.09933	0.17567	0.3703	0.09643
回收率	93%	98%	92%	99%	94%	93%	96%

镍锰钴酸锂中常量元素分析结果

常量元素	Co	Li	Mn	Ni
波长	236.379 nm	670.783 nm	280.108 nm	222.486 nm
测试结果	19.7%	7.7%	18.6%	20.5%
RSD%, n = 6	0.21%	0.51%	0.27%	0.25%
标示含量 (%)	20 ± 2	7.6 ± 0.5	18.5 ± 2	20 ± 2

采用有机溶剂稀释法处理样品，对六氟磷酸锂电解液中杂质元素进行分析，如下表所示为样品测试结果及回收率结果。

六氟磷酸锂电解液中杂质元分析结果

杂质元素	Ca	Cd	Cr	Fe	Hg	K	Mg	Na	Pb
波长	396.847 nm	226.502 nm	267.716 nm	259.940 nm	253.652 nm	766.491 nm	279.553 nm	588.995 nm	283.305 nm
测试结果 (mg/L)	0.0016	N.D.*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
加标量 (mg/L)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.1	0.02	0.02	0.05
加标结果 (mg/L)	0.021	0.019	0.020	0.018	0.056	0.104	0.019	0.020	0.045
加标回收率	98%	97%	98%	91%	111%	104%	97%	98%	90%

* N.D.: 未检出

ICP-MS 的应用

难点分析

锂电池材料通常含大量盐类，基质复杂，常规 ICP-MS 基体耐受性有限，需要多次稀释后进样，处理繁琐，且容易引入污染。

安捷伦解决方案

安捷伦 ICP-MS 专利的高基体进样系统 HMI/UHMI，采用高纯气体，可对整批混合样品进行在线稀释，极大增强了直接分析复杂基体样品的能力，避免了繁琐的样品分类和手动稀释操作，显著提高了工作效率，同时明显减少水带来的氧化物干扰，从而显著降低了检测限。与传统容器 < 0.2% 的总溶解性固体 (TDS) 耐受性相比，安捷伦 ICP-MS 的 TDS 可达 3% (HMI)，甚至高达 25% (UHMI)。

典型应用数据

采用 7900 ICP-MS 分析 镍锰钴酸锂三元材料 (NCM)、镍锰铝酸锂三元材料 (NCA)、磷酸铁锂 (LFP) 等 3 种正极材料。样品消解液 TDS 含量为 0.5%-1%，将 UHMI 设定在低档位，进样时 7900 ICP-MS 自动对样品进行气溶胶在线稀释。下表为测试结果及加标回收率结果。



7800 ICP-MS



7900 ICP-MS

采用 7900 ICP-MS 分析 3 种正极材料的测试结果及加标回收率结果

样品	⁵² Cr [He]	⁶³ Cu [He]	⁶⁶ Zn [He]	⁷⁵ As [He]	⁷⁸ Se [He]	⁹⁵ Mo [He]	¹¹¹ Cd [He]	²⁰⁸ Pb [He]
NCA 结果 (ng/mL)	0.368	0.299	2.243	2.532	1.341	N.D.	0.019	0.297
NCA+5 结果 (ng/mL)	5.259	5.36	6.613	7.018	5.886	4.94	4.999	5.464
回收率	97.8%	101.2%	87.4%	89.7%	90.9%	98.8%	99.6%	103.3%
NCM 结果 (ng/mL)	2.186	1.123	1.512	3.81	0.626	0.164	0.551	0.355
NCM+5 结果 (ng/mL)	7.514	6.427	7.224	9.092	5.459	5.668	6.098	5.917
回收率	106.6%	106.1%	114.2%	105.6%	96.7%	110.1%	110.9%	111.2%
LFP 结果 (ng/mL)	69.41	0.119	0.764	0.577	0.125	1.377	0.02	0.135
LFP+5 结果 (ng/mL)	74.133	4.782	5.975	5.478	4.47	6.531	5.461	5.461
回收率	94.5%	93.3%	104.2%	98.0%	86.9%	103.1%	108.8%	106.5%

安捷伦分子光谱产品在锂离子电池行业中的应用

高效精确，坚固耐用



配备光纤的 Agilent Cary 60 紫外-可见分光光度计

产业链检测需求分析

在一些锂离子电池的相关标准如 YS/T 582-2013《电池级碳酸锂》、GB/T 26008-2010《电池级单水氢氧化锂》等标准中，规定使用分光光度计法检测 SO_4^{2-} 、Cl⁻、Si 等物质。

在 GB/T 19282-2014《六氟磷酸锂产品分析方法》等标准中，规定使用红外光谱等方法进行产品鉴别实验。

Cary 60 紫外-可见分光光度计

- 独有的超长寿命闪烁脉冲氙灯，波长覆盖紫外-可见区，可直接代替传统紫外-可见分光光度计的氘灯和钨灯 2 个光源
- 瞬间高能量输出，可获得更稳定更准确的结果
- 测量不受室内光线影响，无需关闭样品室盖，方便添加试剂和配置各种附件
- 独有的光纤测量，无需频繁在样品池中更换样品，大大提高工作效率



Agilent Cary 630 FTIR

Cary 630 FTIR 红外光谱仪

- 设计小巧，操作简单方便，世界上体积最小的台式光谱仪
- 图形化工作界面，操作最简单
- 防潮抗震，坚固耐用，可靠运行
- 短光路设计，受空气中水汽、二氧化碳的干扰最小
- 快速检测，检测速度是常规系统的 2 倍以上

安捷伦微型气相色谱仪在锂离子电池行业中的应用

随时随地测量，迅速获得结果



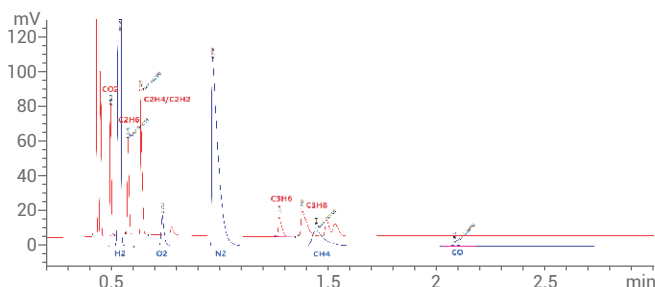
Agilent 990 微型气相色谱仪



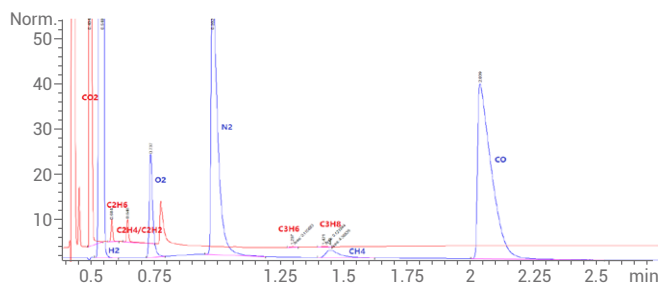
Agilent 990 微型气相色谱仪便携箱

锂电池鼓胀气体定量分析结果

成分	峰面积	浓度% (外标法)	浓度% (归一化)
H ₂	716.3	23.6108	21.7778
O ₂	15.68	4.2114	3.8844
N ₂	78.42	21.1097	19.4708
CH ₄	4.309	0.5974	0.5510
CO	105.2	41.6783	38.4425
CO ₂	169.6	16.7355	15.4362
C ₂ H ₄ /C ₂ H ₂	2.247	0.2355	0.2172
C ₂ H ₆	2.437	0.2203	0.2032
C ₃ H ₆	0.1158	0.0088	0.0081
C ₃ H ₈	0.1252	0.0092	0.0085



混合标准气体谱图



实际电池样品鼓胀气体分析谱图

产业链检测的需求分析

锂离子电池在循环使用或储存中，可能因为电解液组分发生成膜及氧化反应、电池过充过放、内部微短路等原因导致 SEI 膜分解破坏从而产生气体，也可能因电解液中的高含量水分发生电解反应等原因导致电池产气鼓胀，从而带来极大的安全隐患。常见产气成分有 H₂、CO、CO₂ 等永久性气体以及 CH₄、C₂H₄、C₂H₆ 等烷烃类气体。

微型气相色谱仪的应用

安捷伦解决方案

安捷伦推荐使用 Agilent 990 微型气相色谱仪对电池鼓胀气体成分进行分析

- 990 微型气相色谱仪是专门应对气体成分分析的分析仪器，标配微机械进样器和高灵敏度 TCD 检测器，适合电池鼓胀气体低含量成分的分析。最多可选择 4 个独立分析通道，同时分析各种类型鼓胀气体。每个通道均为一套配有气路、进样器、色谱柱和检测器的独立气相色谱系统。通道模块配置便捷，即插即用
- 针对锂离子电池鼓胀气体，990 微型气相色谱仪通常选择 10~20 mL 注射器手动采样，进样后仅需几分钟即可获得结果，大大提高了锂电池研发和测试的分析效率
- 990 微型气相色谱仪相对于普通台式气相色谱仪而言，更耐用、更小巧、消耗更低，可以满足实验室内、在线和现场气体分析，也可以在不同测试点之间轻松移动。可选的现场机箱中配备载气瓶和充电电池，进一步提高了系统灵活性

典型应用数据

本实验采用 990 微型气相色谱仪，选择 PPQ 和 MS5A 两个通道，分析锂电池鼓胀气体成分。下表为锂电池鼓胀气体定量分析结果，下图分别为混合标准气体谱图和实际电池样品鼓胀气体分析谱图。

安捷伦 GC、GC/MS 在锂离子电池行业中的应用

久经考验的可靠性能，获得答案的快速途径



Agilent 8890 气相色谱仪

产业链检测的需求分析

- 在锂离子电池电解液原材料检测以及研发过程中，通常采用 GC/MS 对锂电池溶剂（配方成分）和添加剂组分进行定性和定量分析
- 在 GB/T 24533-2009《锂电池石墨负极材料》等锂离子电池相关标准中，规定使用 GC/MS 对多氯联苯、多溴联苯以及丙酮等有机物进行检测

GC、GC/MS 的应用

安捷伦解决方案

安捷伦推荐用 GC-FID 或 GC/MS 进行准确定量分析，用 GC/MS 进行配方成分的定性分析。Agilent MassHunter 工具包将数据有效转化为科学见解，帮您在复杂样品基质下快速解析数据，获得结果。

- MassHunter 未知物分析软件：可智能化快速解析谱图。内置的自动卷积软件可以完美实现化合物峰的纯化，提高检出化合物的匹配度和低含量化合物的检出率，有效扣除背景中的基质干扰，并对样品中的化合物分析进行自动谱库匹配，轻松、智能地获取复杂样品中目标物质的定性结果
- MassHunter 谱库编辑器：在电解液分析领域中，由于技术的先进性和化合物的创新性，有些化合物未包含在 NIST 谱库中，常规 ICP-MS 无法完成此类定性分析。MassHunter 软件中操作简易的谱库编辑器，已将市场上典型锂电池电解液成分的标准品图谱及信息编制成一个专门的数据库，以便于电解液中有机组分的后期定性分析



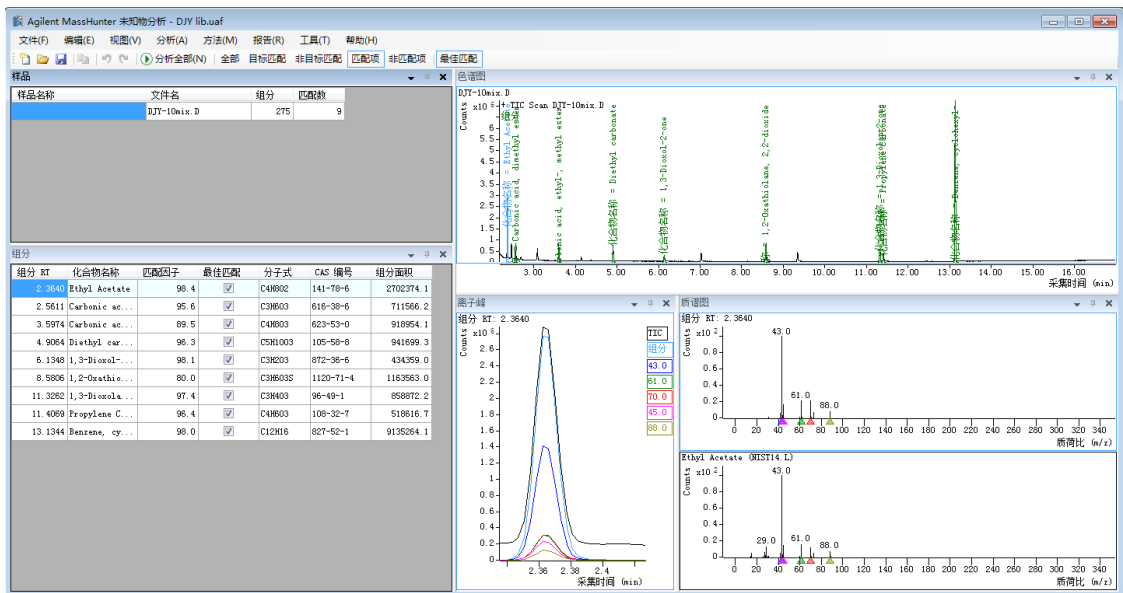
Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪与 5977B 质谱仪

典型应用数据

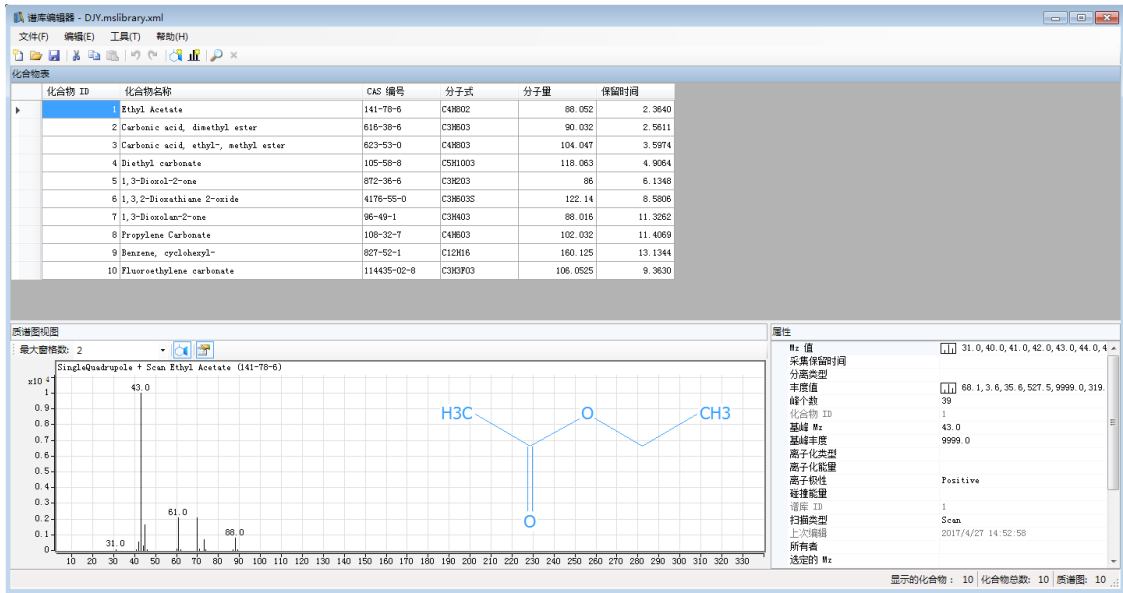
本实验采用安捷伦气相色谱仪与质谱仪联用平台，搭配 MassHunter 软件，对 10 种电解液有机组分进行分析，下表为选择离子监测模式参数，下图为分析中软件操作界面。

10 种电解液有机组分的选择离子监测模式参数

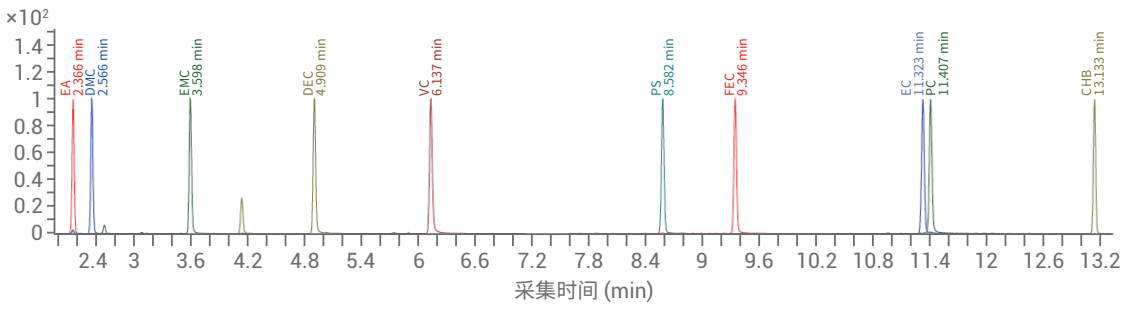
化合物名称	保留时间	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
EA	2.329	88	70	61
DMC	2.526	90	62	59
EMC	3.601	77	45	59
DEC	4.928	91	45	63.31
VC	6.141	86	58	42.87
PS	8.593	92	58	65.57
FEC	9.363	62	106	43.29
EC	11.453	88	58	43.29
PC	11.503	87	102	57.43
CHB	13.151	160	117	104.91



MassHunter 未知物分析软件：电解液样品分析结果界面



MassHunter 谱库编辑器：电解液分析数据库信息界面



10 种电解液有机组分在 Scan 模式下的 TIC 图

安捷伦 LC/Q-TOF、GC/Q-TOF 在锂离子电池行业中的应用

高质量准度高分辨率，未知物解析最佳工具

产业链检测的需求分析

在锂电池研发过程中，需要对未知有机物进行定性分析。比如在循环性能研究中，对电池循环后电解液中产生的未知化合物进行分析，这些化合物可能对锂电池性能产生影响。安捷伦推荐采用 LC/Q-TOF 或 GC/Q-TOF 对未知化合物进行精确定性分析

LC/Q-TOF、GC/Q-TOF 的应用

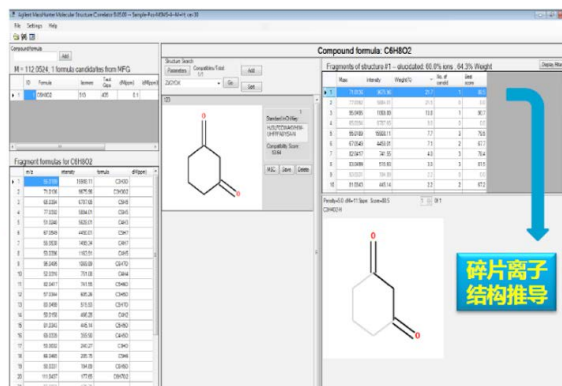
- 未知物结构推导与解析软件 MassHunter MSC (MS/MS Structure Correlation)：对于碎片离子比较复杂且数据库中没有二级质谱的化合物，可以采用未知物结构推导与解析软件进行未知化合物结构推断



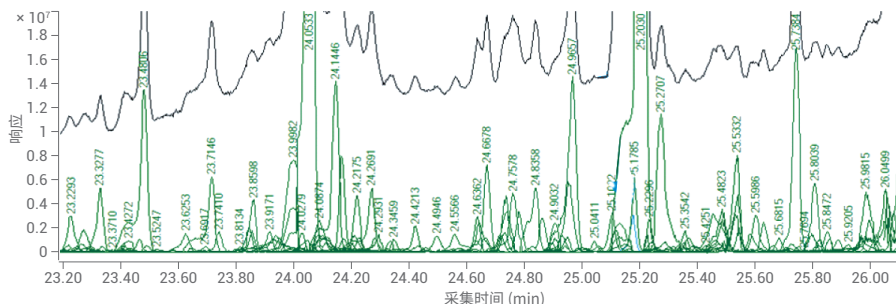
Agilent 6545 LC/Q-TOF



Agilent 7250 GC/Q-TOF



- 根据 MassHunter MFE 分子信息提取功能：LC/Q-TOF 数据特点专门开发的分子特征提取功能 (MFE)，可自动快速地从谱图中提取出全部化合物，并通过精确质量数、同位素信息、准确的二级质谱及结构辅助解析软件，对未知化合物进行鉴定



- 质谱数据统计学分析软件 Mass Profiler Professional (MPP)：可兼容 GC/Q-TOF、LC/Q-TOF、ICP-MS 等质谱产品数据，通过主成分分析 (PCA)、无监督聚类分析、方差分析、文氏图等统计分析算法，对样品中全部组分进行解析，并对差异显著性进行分析
- Q-TOF 数据库与谱库：利用个人化合物数据库 (PCD) 以及自建化合物数据库与谱库 (PCDL) 进行精确质量数检索，提供业内最全的数据库与谱库

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

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2020

2020年5月6日，中国出版

5991-9282ZHCN

