

# 赛默飞锂离子电池 解决方案





## 目录

---

赛默飞离子色谱在锂电池行业的应用 .....	4
赛默飞 ICP/ICP-MS 在锂电池行业中的应用 .....	5
赛默飞 GC 在锂电池行业中的应用 .....	8
赛默飞 GC-MS 在锂电池行业中的应用 .....	11
赛默飞 GC Orbitrap GC-MS/MS 在锂电池行业中的应用 .....	13
赛默飞辉光放电质谱 GD-MS 在锂离子电池行业中的应用 .....	14

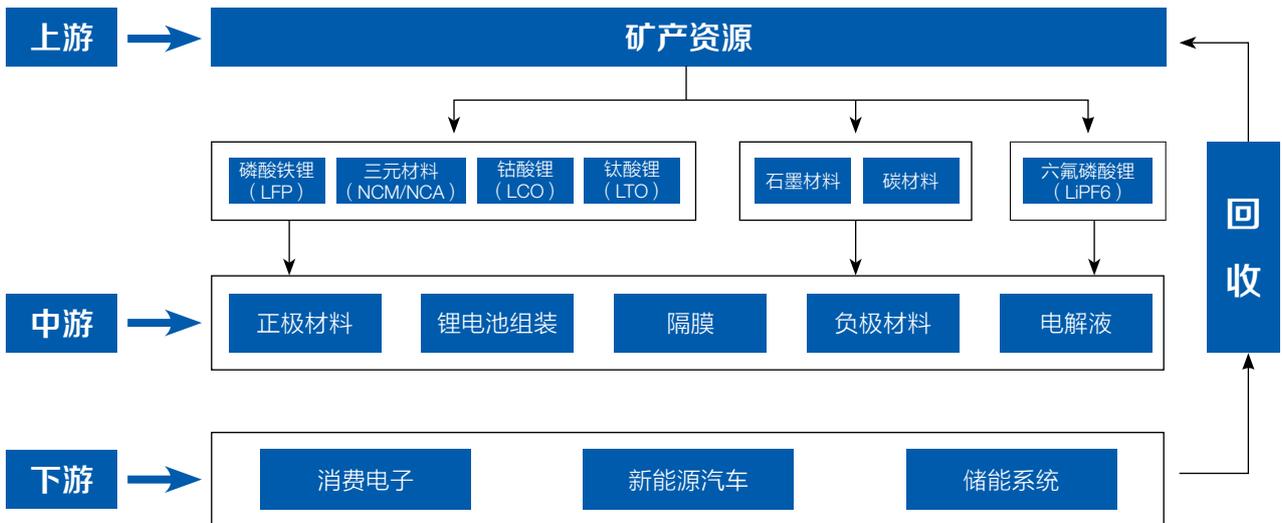
锂离子电池一般是使用锂合金金属氧化物为正极材料,石墨为负极材料、使用非水电解质的电池,因具有比能量高,低放电率,体积小,无记忆效应,环境友好且循环寿命长等特点,被广泛用于手机、数码相机,笔记本等消费型电子产品;新能源汽车、电动车以及混合动力大巴等电动交通工具以及水力、火力,风力和太阳能电站等储能系统。

锂电作为新能源技术,是我们国家实现碳中和目标的主要载体,发展机遇未来可期。随着政策完善和产业优化,十四五期间动力电池需求会维持高速增长。有数据显示,2020年中国锂电行业市场规模已达548.5亿元,预计未来五年市场规模将以13%的增长率持续增长,并于2023年达到829亿元左右的市场规模。

锂离子电池的产业链包括上游原材料的开采、加工和生产,得到中游生产所需要的正极材料、负极材料、电解液、隔膜等主要材料;目前研制成功并得到应用的正极材料主要有磷酸铁锂(LFP)、锰酸锂(LMO)、钴酸锂(LCO)、三元材料(镍钴锰NCM、镍钴铝NCA)。负极材料主要有石墨材料,电解液则主要以六氟磷酸锂为主;中游是将正负极材料、电解液、隔膜等材料组装后应用到下游到各个应用中。在锂离子生产产业链中,需要对原材料进行检测,并分析其理化性能、化学成分,确保其符合质控要求;而在中游电池组装成功后,需要对其安全性能进行实验评估,并对电池在循环实验中产生的未知物进行分析;在回收废旧锂电池中,也需要对其进行分析并循环利用。

赛默飞世尔作为科学服务行业的领导者,在锂离子电池领域深耕数十年,有着锂电池行业检测领域的全套解决方案,全面助力锂离子电池行业发展。

锂离子电池产业链图示



# 赛默飞离子色谱在锂电池行业的应用

锂离子电池中的电解液一般为六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ )、高氯酸锂 ( $\text{LiClO}_4$ ) 等, 可以用离子色谱测定其锂离子以及锂盐中的阴离子部分。此外一些杂质阴离子, 阳离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}_2^+$ 、 $\text{Mg}_2^+$ ) 会干扰电解液, 改变电解行为, 亦需要对其进行定量分离测定; 正极材料可选用阴离子交换离子色谱法可完成其中杂质阴离子的含量测定, 采用阳离子交换离子色谱法可同时完成锂、钴、镍、锰以及常见碱金属和碱土金属的测定, 具有相当的便捷性。

赛默飞的离子色谱仪专门为常规阴、阳离子检测需要而设计, 配备有双柱塞泵, 可兼容电解或化学连续再生微膜抑制器。采用变色龙软件操控, 具有操作简单、启动快速、性能可靠稳定等特点。而仪器操作者只需经过简单培训就可进行独立操作, 维护成本极低。

## Thermo Scientific 离子色谱产品线

### 离子色谱



Dionex-ICS-600



Dionex Aquion



Dionex Integriion

### 高压离子色谱



Dionex Aquion RFIC



Dionex ICS-6000

### 应用实例:

电解液六氟磷酸锂基质中含较高浓度的锂, 且杂质含量较低, 所以必须使用大容量柱子, 方可完成锂盐样品中痕量阳离子杂质的含量测定工作。锂盐阴离子部分均为强极性保留离子, 淋洗液中适当加入有机溶剂, 改变目标物在色谱柱上的保留行为, 可使不同目标物之间达到良好的分离效果。

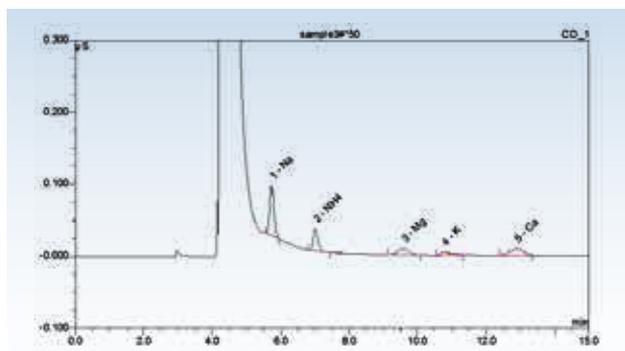


图 1. 六氟磷酸锂中痕量阳离子分离谱图

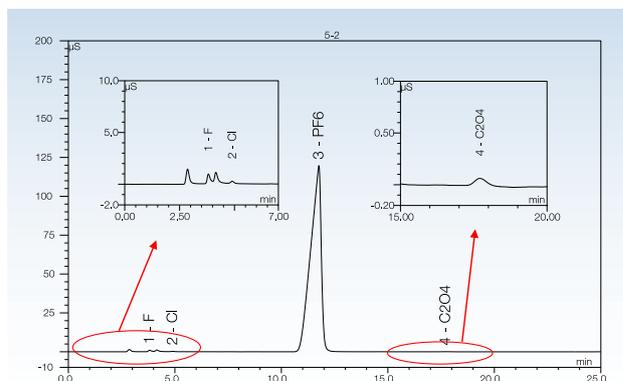


图 2. 六氟磷酸锂中痕量阴离子分离谱图

# 赛默飞 ICP/ICP-MS 在锂电池行业中的应用

锂离子电池中的主要材料正极、负极、电解液中主量元素的比例和含量对锂电池的性能和成本有非常重大的影响，而杂质元素会影响锂离子电池的循环寿命并影响其安全性。因此需要检测其二者含量并对其进行严格控制。

根据标准 GB/T 20252-2014《钴酸锂》、GB/T 24533-2009《锂电池石墨负极材料》，HJ/T 4067-2015《六氟磷酸锂电解液》，GBT19282-2014《六氟磷酸锂产品分析方法》规定，使用电感耦合等离子体光谱仪 ICP-OES 测试常量元素及微量杂质元素，并对磁性物质进行分析。



仪器设计稳健可靠，可最大程度地延长正常运行时间，同时最大程度地减少用户维护；

专用配件（例如陶瓷 D- 炬管结合高溶解固体份样品进样系统）可轻松分析高基体样品；

易于使用的 Qtegra ISDS 软件，快速创建一个 LabBook，并自动启动简单的智能工作流程；

使用多位数自动进样器，可以在更长的时间内进行无人值守的样品分析。

## ICP-OES 应用实例：测定正极材料磷酸铁锂中主量和杂质元素

样品消解后，用 ICP-OES 分别对主量和杂质元素进行分析。ICP-OES 使用了中阶梯光栅和棱镜二维分光系统结构，优异的光学系统结构可以有效地避免 Fe、Li、P 基体光谱背景对杂质元素的谱线干扰；全波段同时读取结合 2 Mhz 高速读取天然防溢出 400 万像素 CID 检测器，提供了整机最佳的稳定性和分析速度优势，实现灵敏度与线性范围的互补。采用简单易操作的外标法测试所有杂质元素可在 1 分钟内测试完成并获得 90%-110% 的回收率，主量元素可获得相对标准偏差小于 1% 的稳定性。全可拆卸式 EMT 炬管设计，确保具有最低的耗材运行成本，成为锂电池行业中多种主量、杂质元素测量需求的最佳选择方案。



杂质元素测试结果：（ND 代表未检出，方法检出限按照当称样量为 0.2 克，定容体积为 50 mL）

元素 / 波长	Al 396.152	As 189.042	Ba 455.403	Ca 393.366	Cd 228.802	Co 228.616	Cr 206.157	K 766.490
样品	110.08	6.16	0.55	37.23	ND	7.51	8.19	21.94
溶液检出限	6.18	11.21	0.19	0.09	1.45	2.09	2.2	35.87
方法检出限	1.54	2.8	0.05	0.02	0.36	0.52	0.55	8.97

元素 / 波长	Mg 285.213	Mn 257.610	Mo 202.030	Na 589.592	Ni 231.604	Pb 168.215	S 180.731	Sb 206.833
样品	119.54	240.22	ND	167.64	2.69	9.48	24.54	20.54
溶液检出限	0.71	0.21	2.46	34.79	2.24	20.8	7.69	13.35
方法检出限	0.18	0.05	0.62	8.7	0.56	5.2	1.92	3.34

元素 / 波长	Se 196.090	Si 212.412	Sn 189.989	Ti 323.452	V 309.311	W 207.911	Zn 213.856
样品	ND	13.76	1.38	228.11	17.78	ND	97.98
溶液检出限	15.48	11.29	3.21	0.56	1.37	9.91	0.53
方法检出限	3.87	2.82	0.8	0.14	0.34	2.48	0.13

主量元素测试结果稳定性（7 次，单位 %）

样品 / 元素	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差	相对标准偏差 %
Fe 271.441	34.69	34.87	34.67	34.47	34.33	34.63	34.2	34.55	0.23	0.66
P 177.495	19.33	19.55	19.48	19.51	19.47	19.62	19.47	19.49	0.09	0.46
Li 670.791	4.42	4.44	4.43	4.41	4.37	4.43	4.35	4.41	0.03	0.76

## ICP-MS

Thermo Scientific™ iCAP RQ ICP-MS 为高通量检测和科研实验室提供多元素检测的完整解决方案。拥有强大抗干扰能力和直观清晰操作流程的 iCAP RQ ICP-MS，不仅确保大批量数据的准确性，提高实验的分析效率，而且极大程度提升实验室的检测能力



广泛的样品类型，不惧基质的挑战

稳定、可靠的等离子体，耐受有机样品的直接分析

全面有效的干扰消除技术，确保检测结果准确

一键式启动，符合人机工程学，设计直观，操作简便

通用的软件平台，适用 ICP-OES，方便操作人员，降低培训成本

轻松实现与激光烧蚀固体进样系统的联用

硬件和软件轻松集成先进的联用技术

## ICP-MS 应用实例：测定正极材料镍钴铝酸锂中的 Fe Cu Sn 元素含量

ICP-MS 能够满足三元材料中极低含量的杂质元素检测，但是采用 ICP-MS 测试三元材料中 Fe、Cu 元素时，常常会受到材料中锰和镍元素的多原子干扰，Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS 拥有低质量剔除功能的碰撞反应池技术，对于多原子离子干扰可以有效去除。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
56Fe (KED)	7749.09	7747.61	7640.99	8105.11	6079.17	5861.58	5912.92	5834.4	5820.73	5740.46
65Cu (KED)	324.1	343.99	329.11	363.72	235.29	223.57	211.37	190.2	205.41	179.11
118Sn (KED)	32.62	33.56	29.12	28.27	20.9	22.27	23.29	25.13	22.72	20.05

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
56Fe (KED)	7827.46	7822.9	7442.99	8306.94	6061.66	5621.63	5450.54	5815.04	5534.11	5482.1
65Cu (KED)	338.36	343	333.64	326.47	182.65	192.68	178.19	174.25	174.77	172.09
118Sn (KED)	30.06	27.91	31.34	31.34	22	22.44	22.76	24.9	24.96	21.05

# 赛默飞 GC 在锂电池行业中的应用

电池在老化、放电等过程中会产生各种气体成分，这些气体成分会对电池的性能产生影响，甚至有些可燃性气体会造成安全隐患。常见产气成分有  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  等永久性气体以及  $CH_4$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$  等烷烃类气体以及其它可挥发性化合物。

Thermo Scientific™ TRACE™ 1300 系列气相色谱仪集快速、易操作、紧凑型设计于一身，为用户提供不可思议的高实验室生产率，同时大大降低了实验成本。

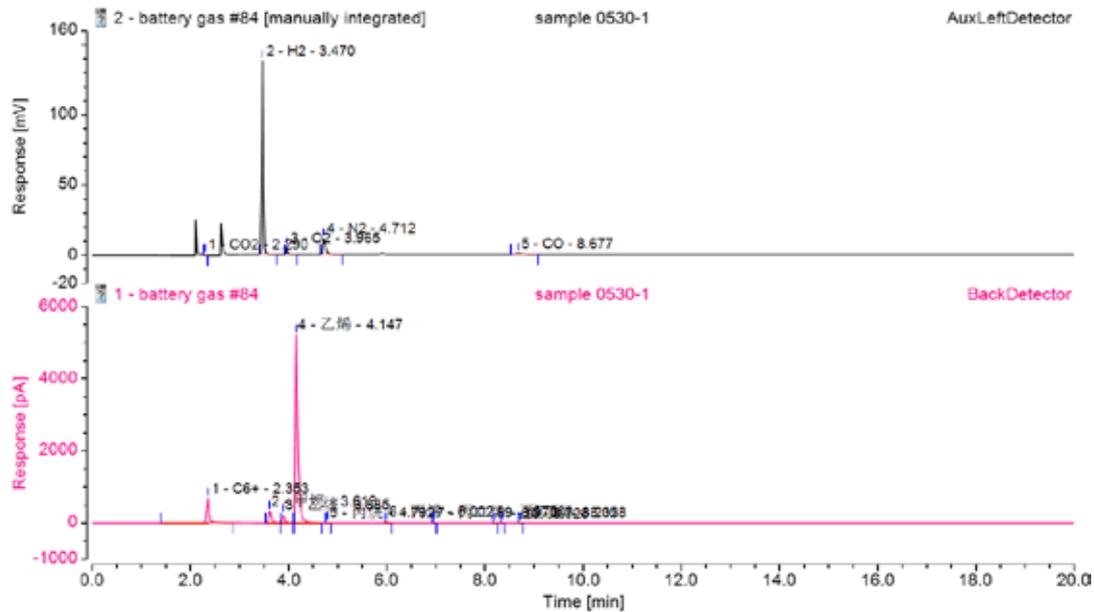
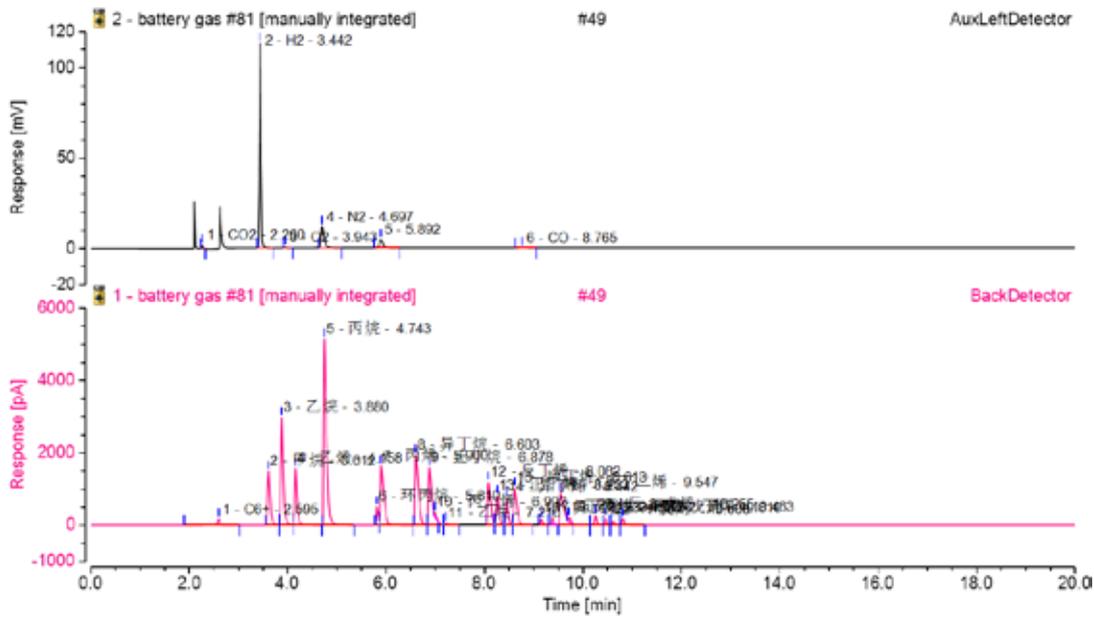
**气相色谱仪模块化设计，实现快速定制：**“即时联接”进样口和检测器模块是独立的气相色谱部件，是高度集成的仪器单元，不同功能的模块按照需求建立配置，需要时再添加到 GC 系统即可。

**简单灵活的配置，满足实验室不断增加的需求**最多有四个可选检测器同时运行，实现快速筛选；实现气质联用仪从 SSL 到 PTV 进样口的快速切换。



## 应用实例：GC 分析电池鼓包气体

对电池鼓包气体分析时，采用多阀多柱多检测器联用方案进行分离检定，样品各组分进入阀路系统、经多阀切割分离后，组分  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  经 TCD 检测器测定得到数据； $C_1$ - $C_5$ 、 $C_6^+$  的组分经毛细柱分析系统分离后经 FID 检测器测得相应数据。





Peak. number	Peak Name	Retention Time ( min )	Area mV*min	Height mV	Amount	校正结果 %
1	CO <sub>2</sub>	2.29	0.014	0.587	0.7941	0.940
2	C6 <sup>+</sup>	2.353	35.687	679.314	0.3947	0.470
3	H <sub>2</sub>	3.47	4.399	138.094	18.6618	22.130
4	甲烷	3.613	19.335	322.088	1.3306	1.580
5	乙烷	3.885	11.566	225.671	0.4148	0.490
6	O <sub>2</sub>	3.965	0.167	4.665	5.4253	6.430
7	乙烯	4.147	310.869	5211.333	10.9616	13.000
8	N <sub>2</sub>	4.712	0.792	11.438	38.8983	46.130
9	丙烷	4.792	0.127	3.126	0.0031	0.000
10	丙烯	6.002	0.976	24.324	0.0232	0.030
11	丙二烯	6.97	0.073	1.973	0.0128	0.020
12	正丁烯	8.202	0.09	2.405	0.0016	0.000
13	异丁烯	8.358	0.041	1.164	0.0007	0.000
14	CO	8.677	0.135	0.809	7.3973	8.770
Total:			384.271	6626.994	84.32	100

# 赛默飞 GC-MS 在锂电池行业中的应用

锂电池电解液是电池中离子传输的载体。一般由锂盐和有机溶剂组成。有机溶剂主要是酯类化合物，这些酯类化合物种类和含量对锂电池的性能起关键性作用。通常采用 GC/MS 对锂电池电解液组分进行定性和定量分析。

Thermo Scientific™ ISQ™ 7000 GC-MS 单四极杆系统，拥有高稳定性和卓越灵敏度，大幅提高实验室效率及生产力，满足客户最具挑战性的分析需求。

- **高灵敏度：**高质量的设计显著降低了化学噪音和中性粒子噪音，可以满足降低检出限和提高灵敏度的需求。
- **高稳定性设计：**新技术设计带来实验室运行方式变革，保持实验室运行不受干扰，永不停歇其极佳的稳定性，保证日常分析中可以尽量减少维护；结合即时连接模块

化设计，以及全面的高稳定性设计确保您的仪器处于持续运行状态，并提供最高质量的分析结果

- **使用简易快捷：**标配一套完整的易用工具，它能够为用户提供从其它平台转换、分析方法开发和样品常规分析整个过程的无缝体验。

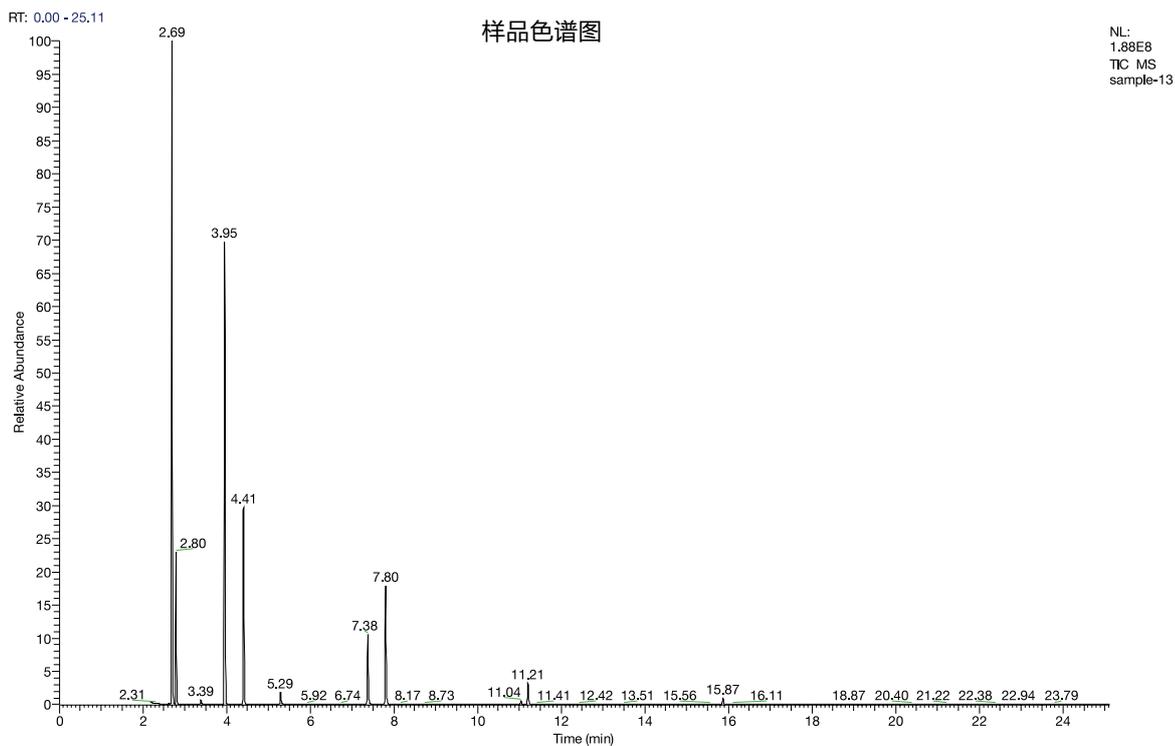




## 应用实例：GC-MS 分析电解液中的组成成分

选择乙酸乙酯作为溶剂溶解电解液后再直接进样，采用赛默飞世尔新型的气相色谱质谱仪检测和确证，实验结果满足锂电池电解液组成成分分析要求。

序号	化合物	加标回收率 %	RSD%
1	EMC (碳酸甲乙酯)	105.3	3.96
2	EP (丙酸乙酯)	90.5	3.99
3	VC (碳酸亚乙酯)	101.6	1.34
4	DEC (碳酸二乙酯)	104.6	3.74
5	PP (丙酸丙酯)	95.2	3.62
6	FEC (氟代碳酸乙烯酯)	96.3	3.21
7	EC (碳酸乙烯酯)	94.3	4.16
8	PC (碳酸丙烯酯)	92.4	4.14
9	PS (1,3- 丙磺酸内酯)	97.4	3.15



# 赛默飞 GC Orbitrap GC-MS/MS 在锂电池行业中的应用

随着电解质的降解，会形成多种复杂的分解产物。降解机理及其产生的降解产物通常是未知的。利用高分辨气相色谱质谱通过化学电离（CI）产生的精确质量碎片离子和分子离子来获得更低的检测限和更丰富的信息，这些额外的信息能够检测和鉴定到更多的电解质降解产物，

Thermo Scientific™ 高分辨气质联用仪 GC Orbitrap GC-MS/MS 的不断改进，超越日常检测需求，不仅可以简化操作，还可以始终提供准确结果。此外，该系统采用全新分析流程，紧跟不断变化的分析需求，最大限度地延长了系统正常运行时间并扩展了实验室分析能力。

## 简化操作，扩展分析能力

为复杂基质提供高置信度检测和精确定量，仅需极少的方法开发步骤即可获得最高分析效率。

## 专注结果，而非仪器操作

结合新一代软件（内置方法模板和即用型智能参数），无需复杂的专业知识或操作即可分析复杂样品。仪器控制软件最大限度地提高了易用性、灵活性和数据品质。

## 系统可靠

通过最大限度地减少停机时间，确保实验室实现全天候高通量分析。

## 通过多点化合物识别功能确保结果准确

在突破性性能的基础上加入全面的 HRAM 谱库匹配功能，以实现当今最高置信度筛查和定量流程，加快获取结果的时间。

## 扩大分析范围，增加分析可能

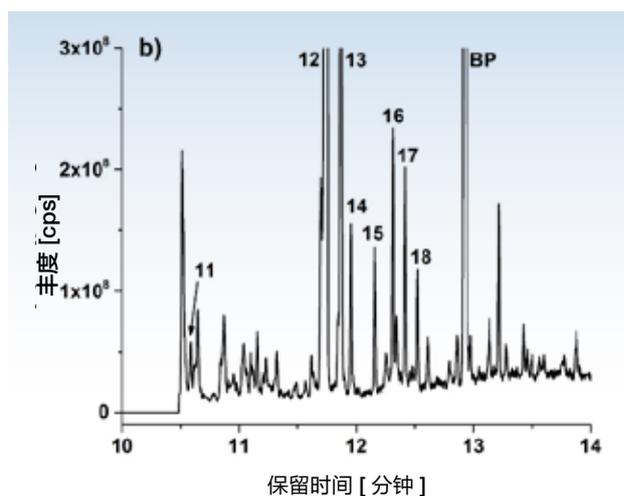
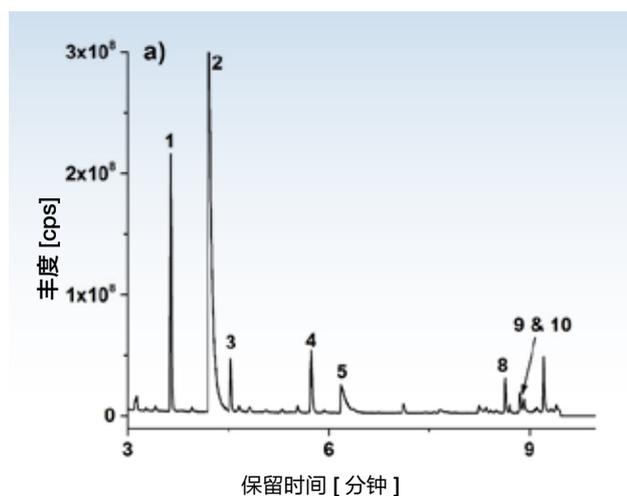
全扫描 HRAM 数据结合 Thermo Scientific™ Compound Discoverer™ 软件，帮助分析人员通过智能信息学工作流程全面了解其样品。





## 应用实例：GC Orbitrap GC-MS/MS 分析电池中电解质的降解产物

从 18650 个电池中提取电解质，在 20°C 下循环，用二氯甲烷进行 1:10 稀释，利用高分辨气相色谱质谱系统获得电解质提取物色谱图，研究的保留时间为 3 至 10 分钟 (a) 和 10 至 14 分钟 (b) GC Orbitrap GC/MS 系统结合了高分辨率 GC 和高分辨率精确质量 (HRAM) Orbitrap.MS 的强大功能，能够对发现分析中的样品提供更全面的表征，可以以非常低的样本浓度水平获取更多化合物的精确质量信息，从而能够获得针对电解质老化中涉及的复杂反应机理的更广泛和更深入的见解。



## 赛默飞辉光放电质谱 GD-MS 在锂离子电池行业中的应用

Thermo Scientific™ ELEMENT GD PLUS 辉光放电质谱仪 (GD-MS) 结合了  $\mu$ s- 脉冲快速流辉光放电离子源、高分辨双聚焦质量分析器、超过 12 个数量级的自动检测系统等多项先进技术，是高纯固体材料、合金样品、非导体粉末样品直接分析的最佳方法。

GD-MS 是利用稀有气体 (主要为 Ar) 低压放电产生等离子体，作为放电阴极的样品在等离子体阴极暗区被溅射，以原子的形式进入等离子体，之后原子在负辉区被电离形成可以分析的质谱信号。样品阴极溅射与离子化过程分离，这使得 GD-MS 的基体效应最大幅度的减小。

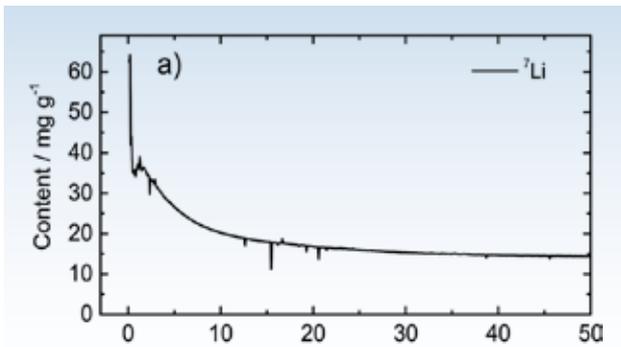


### 突出特点:

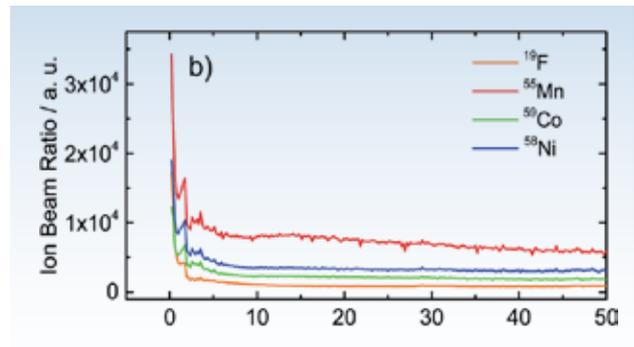
- 样品高效分析，5 个样品 / 小时 / 全元素分析
- 多聚物干扰离子浓度低，可大幅度降低干扰离子对测试元素的影响。
- 反向 Nier-Johnson 双聚焦系统，可实现低丰度灵敏度，降低拖尾背景，大幅降低基体及放电气体信号对临近同位素的影响。
- 水冷式磁场，质量稳定性大幅提高

### 应用实例：测定锂离子电池石墨电极中的金属元素分布

锂离子电池在充放电的过程中会不可避免地发生电量衰，目前可能的机理可解释为在电池使用中，石墨负极的表面由于电解液中锂离子析出而形成钝化层，而且随着锂电池充放电循环的进行，钝化层会逐渐变厚，进而导致电池容量衰减。此外，电池正极中的过渡金属会进入电解液甚至可能会在碳电极上发生沉积，也会影响电池性能。用 GD-MS 对钝化层中金属元素的分布进行深度曲线的定量分析可以发现，初始位置浓度较高，对应负极钝化层；浓度稳定区域是由于填充在石墨电极空隙中的电解液，在充放电后由于有机质的挥发而留在多孔结构中。而右下图中电极中过渡金属的浓度较低，低于自制标准的下限，也与其它相关报道的结果吻合。



锂在循环阳极上锂沉积分布的定量分析



循环石墨负极上常见沉积同位素分布的定量分析

## 赛默飞世尔科技

---

### 上海

上海市浦东新区新金桥路 27 号 3,6,7 号楼  
邮编 201206  
电话 021-68654588

### 成都

成都市临江西路 1 号川投大厦 1406 室  
邮编 610041  
电话 028-65545388\*5300

### 南京

南京市中央路 201 号金茂广场南楼 1103 室  
邮编 210000  
电话 021-68654588\*2901

### 北京

北京市东城区北三环东路 36 号环球贸易  
中心 C 座 7 层 /8 层  
邮编 100013  
电话 010-87946888

### 沈阳

沈阳市沈河区惠工街 10 号卓越大厦 3109 室  
邮编 110013  
电话 024-31096388\*3901

### 西安

西安市高新区科技路 38 号林凯国际大厦  
1006-08 单元  
邮编 710075  
电话 029-84500588\*3801

### 广州

广州国际生物岛寰宇三路 36、38 号合景  
星辉广场北塔 204-206 单元  
邮编 510000  
电话 020-82401600

### 武汉

武汉市高新四路 22 号 58 众创光谷产业园 A 座 1 楼 2-5 楼  
邮编 430075  
电话 027-59744988\*5401

---

欲了解更多信息，请扫描二维码关注我们的微信公众账号与官方网站。

赛默飞世尔科技在全国共有 14 个商业办公室。本资料中的信息，说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。



赛默飞  
Ecatolog 小程序



赛默飞  
官方网站

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
[www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com)

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC