

安捷伦电池行业解决方案



二次电池行业迅猛发展

近年来，随着全球对可再生能源需求的不断增加，二次电池的市场迅速崛起。从电动汽车、消费电子产品到储能领域，二次电池的需求量日益增长。二次电池是指在电池放电后可通过充电而继续使用的电池，又称为充电电池或蓄电池。随着新的应用场景和技术路线不断产生，多元化的技术路线成为二次电池行业的主旋律。锂离子电池具有电压高、比能量高、循环寿命长、环境友好等优点，并具有良好的能量密度和功率密度，是目前主流类型的二次电池，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，以及小型储能电源、不间断电源(UPS)、通信基站储能、新能源储能等领域。从锂离子电池技术演进的路径来看，液态锂电池能够实现的能量密度已经逐渐接近了它的极限，固态锂电池技术逐渐减少对液态电解质的依赖，能量密度高、安全性高，是未来锂电技术的重要发展方向之一，尤其是在电动汽车、移动设备和能源储存等领域。钠离子电池比锂离子电池的成本更低，且具有资源丰富、高安全、转换效率高等方面的优势，产业化进程正全面加速，有望成为锂离子电池之外的另一种实现大规模商业化应用的二次电池技术，在储能、低速电动车等领域具有广阔的应用前景。以下以锂/钠离子电池为例，详细阐述相关技术和检测手段。

在锂/钠离子电池产业链的上游和中游，原材料及产品质量控制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/钠离子电池产业链的中游，针对产品性能及安全性的研发工作也需要采用各种分析仪器（例如原子光谱、分子光谱、色谱、质谱等）对电池各部分进行多项理化指标分析；在废旧电池回收再利用过程中，需要利用气相色谱对回收的有机溶剂进行纯度分析，同时需要利用原子光谱等分析仪器对有价值的金属元素进行定量分析。

安捷伦作为分析技术领域的全球领军者，在锂/钠离子电池材料检测领域积累了大量经验、数据和数量众多的客户。无论在原料检测、产品质控，还是在科研工作中，安捷伦都能祝您实现成就。



锂/钠离子电池关键材料

锂/钠离子电池的工作原理是，利用锂离子/钠离子在正负极活性材料之间反复进行的可逆嵌入和脱出，完成化学能与电能的相互转化。

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

正极材料、负极材料、电解液和隔膜是组成锂/钠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，以实现可逆、可控的能量储存和转换。目前锂离子电池常用的正极材料包括钴酸锂 (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；对于钠离子电池，正极材料则采用层状金属氧化物、聚阴离子、普鲁士蓝类等三条技术路线。

正极材料的性能优劣对锂/钠离子电池的能量密度、安全性、循环寿命等具有重要影响。

负极材料

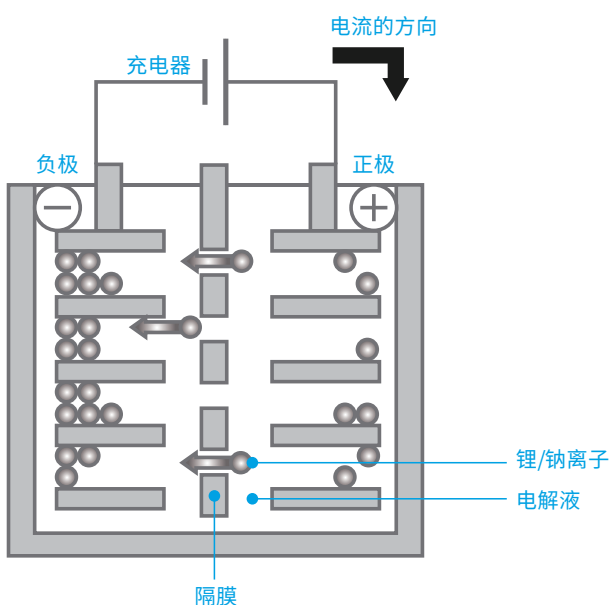
在锂离子电池中，将可逆地嵌入和脱出锂离子的材料用作负极材料。相对于正极材料，负极材料应具有较低的电位，既作为良好的能量载体，又要相对稳定。锂离子电池负极材料种类繁多，根据化学组成可以分为金属类（包括合金）、无机非金属类（碳、硅等材料）及金属氧化物类，目前技术较为成熟的是含碳负极材料。钠离子电池的负极也包括碳基材料、钛基材料、合金材料等多种类型，其中碳基材料的技术成熟度最高。

负极材料的性能是影响锂/钠离子电池能量密度的主要因素之一。

电解液

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

常用作电解质的锂/钠盐包括六氟磷酸锂/钠 (Na/LiPF_6)、高氯酸锂/钠 (Na/LiClO_4)、双氟磺酰亚胺锂/钠 (Na/LiFSI)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、双草酸硼酸锂 (LiBOB) 等，其中 Na/LiPF_6 是目前比较成熟的锂/钠盐电解质产品。



锂离子电池充电原理示意图

常用溶剂包括碳酸酯类常规溶剂（例如碳酸乙烯酯 (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、羟基酸脂类等新型有机溶剂。

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，根据其功能可分为 SEI 膜优化剂、过充电保护添加剂、阻燃添加剂、用于提高电解液电导率的添加剂以及用于控制电解液中水和酸含量的添加剂等。

隔膜

隔膜是电池中将正负两极的活性物质隔开的微孔结构薄膜，需要具有良好的离子透过性，使电解液中的离子能够自由通过；并具有一定绝缘性，以防止两极接触发生短路，起到安全保护的作用。目前已批量应用于锂离子电池的隔膜主要包括 PP、PE 和多层复合膜等，而常用的钠离子电池隔膜有聚烯烃复合膜、含氟聚合物膜、纤维素膜和复合型膜等。

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

锂/钠离子电池产业链中的常见分析项目

锂/钠离子电池公司原材料（上游材料）检测或电池生产管理（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 或 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和解析 (FTIR)
- 石墨类负极材料有机物含量测试、电极片上溶剂残留 (GC-MS)
- 隔膜的分子量检测 (GPC)
- 电解液（包括添加剂）成分分析、溶剂组分含量测定 (GC、GC-MS 等)

锂/钠离子电池研发：围绕改进电池产品安全性能、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)

评估锂/钠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，有巨大的安全隐患。通常采用气相色谱仪 (GC) 或气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) 分析气体成分。

电解液、添加剂成分分析 (GC、LC 或 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。

电池所用的有机电解液添加剂用量少、成本低，但能够显著提高电池多方面的性能。添加剂成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，通常通过 GC、LC 或 GC-MS 进行分析。

电解液未知成分分析 (GC-Q/TOF 或 IC/LC-Q/TOF)

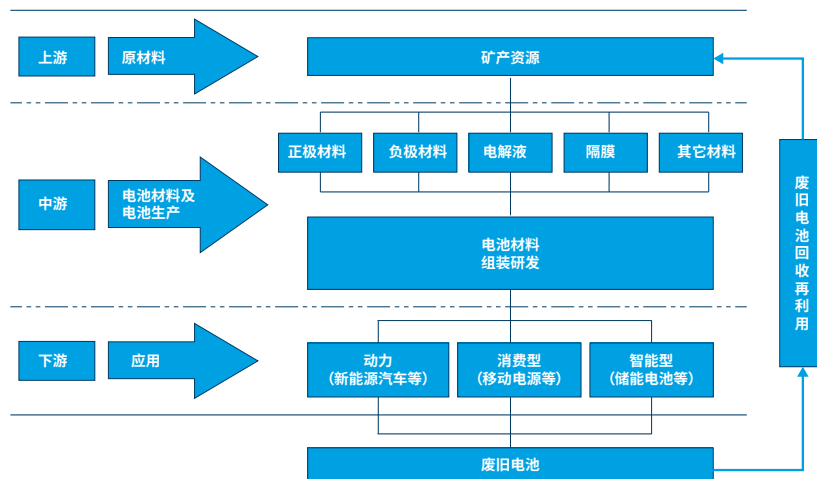
对于循环实验中产生的微量未知成分，推荐选择 GC-Q/TOF 或 IC/LC-Q/TOF 进行分析。

废旧电池回收利用：对废旧电池中的有价值金属元素进行提取并循环再利用

电池用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的纯度分析 (GC)

有价值的金属元素 (Li、Ni、Co、Mn 等) 的含量分析 (AAS、ICP-OES 或 ICP-MS)

ROHS、REACH 等法规要求检测有害污染物 (AAS、GCMS、ICP-OES、UV 等)。



安捷伦锂/钠离子电池中元素分析的应用

出众的基体耐受性能，无惧极端样品挑战



产业链检测需求分析

锂/钠离子电池相关材料（包括正极、负极和电解液等）中的元素检测是锂/钠离子电池行业原材料控制的重要内容。Li、Ni、Co、Mn 等主量元素的含量检测是原材料控制的必测项目，金属杂质含量对材料品质和电池产品性能有很大影响，需要严格控制。

现行锂离子电池国家标准（例如 GB/T 20252-2014《钴酸锂》、GB/T 24533-2019《锂离子电池石墨类负极材料》）规定使用 ICP-OES 或等同性能的分析仪器检测主量元素及微量杂质元素，并对磁性物质进行分析。另外，现行国家标准 GB/T 30835-2014《锂离子电池用炭复合磷酸铁锂正极材料》、GB/T 24533-2019《锂离子电池石墨类负极材料》和 GB/T 30836-2014《锂离子电池用钛酸锂及碳复合负极材料》等标准中规定依据 IEC 62321 方法，使用 AAS、ICP-OES 或 ICP-MS 等仪器对材料中的 Cd、Pb、Hg 和 Cr 等限用物质进行检测。

2023 年 7 月 28 日，欧盟官方公报发布关于电池和废电池的法规 (EU) 2023/154。新法规规范了电池从生产到再利用和回收的整个生命周期，并确保其安全，可持续和具有竞争力。法规不仅提到除满足欧盟 REACH 法规附录 XVII 和欧盟 ELV 指令规定的有害物质要求外，还限制了电池中的 Hg, Cd, Pb 的含量。



5800/5900 ICP-OES

ICP-OES 的应用

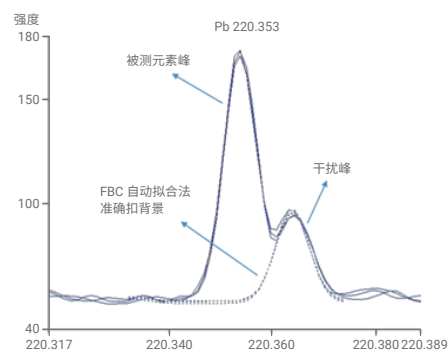
难点分析

在正极材料方面：正极材料中主量元素的百分比含量及摩尔比对正极材料的质量控制至关重要。而测定主量元素的百分比和摩尔比对 ICP-OES 的稳定性提出了非常高的要求。

在电解液方面：电池电解液样品的复杂基体（含高盐、高有机成分和含 F 成分）会产生电离干扰、物理干扰等，为 ICP-OES 的基体耐受性和抗干扰能力带来极大挑战。同时，电池材料的复杂基体为软件的干扰扣除能力带来了巨大挑战。

安捷伦解决方案

- Agilent 5800/5900 垂直双向观测 ICP-OES 系统结合 CCI 冷锥接口专有技术，具有出众的复杂基体耐受性和抗干扰性，可保证正极材料中主成分分析和摩尔比分析的稳定性，并实现对正负极材料和电解液中元素杂质的准确分析
- 采用专有技术的 VistaChip II CCD 检测器能够为每个像素提供溢出保护，使 5800/5900 ICP-OES 具有优异的线性范围，适用于分析锂离子电池正极材料中的 Li、Ni、Co、Mn 等主量元素以及 Cu、Pb、Zn 等微量元素
- ICP Expert 软件独有的拟合背景校正技术 (FBC) 采用先进的数学拟合算法，无论样品复杂程度如何，均可准确、全自动完成背景校正。对于锂离子电池材料复杂基体产生的背景信号，用户只需交给 FBC 便可得到准确结果，无需耗费时间进行手动调整



独有的 FBC 自动拟合扣背景

典型应用数据

对镍钴锰酸锂三元材料和磷酸铁锂中的主量与微量元素进行分析，以下表格分别显示了微量元素测试结果、加标回收率、半定量分析结果；主量元素的稳定性以及主量元素对照分析结果。

镍锰酸锂中微量元素分析结果示例

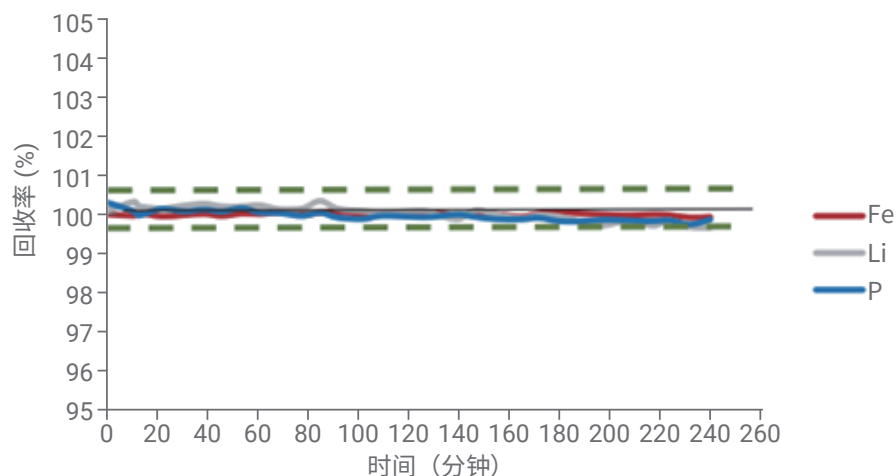
微量元素	Al	Ba	Be	Cu	Mg	Na	Sr
波长	167.019 nm	493.408 nm	313.107 nm	324.754 nm	279.553 nm	589.592 nm	407.771 nm
测试结果 (mg/L)	0.004	0.001	0.001	0.0003	0.0823	0.277	0.0003
加标量 (mg/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
加标结果 (mg/L)	0.0970	0.0990	0.0933	0.0993	0.1757	0.3703	0.0964
回收率	93%	98%	92%	99%	94%	93%	96%

镍钴锰酸锂中主量元素分析结果示例

主量元素	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

磷酸铁锂中主量元素分析结果示例

主量元素	Li	Fe	P
波长	670.783 nm	234.350 nm	213.618 nm
测试结果	4.5%	35.1%	19.7%
RSD%, n = 5	0.19%	0.13%	0.11%
GB/T 33822-2017 要求	4.3 ± 0.3%	34.0 ± 2.0%	19.5 ± 1.5%



Fe、Li 和 P 元素 4 小时稳定性测试

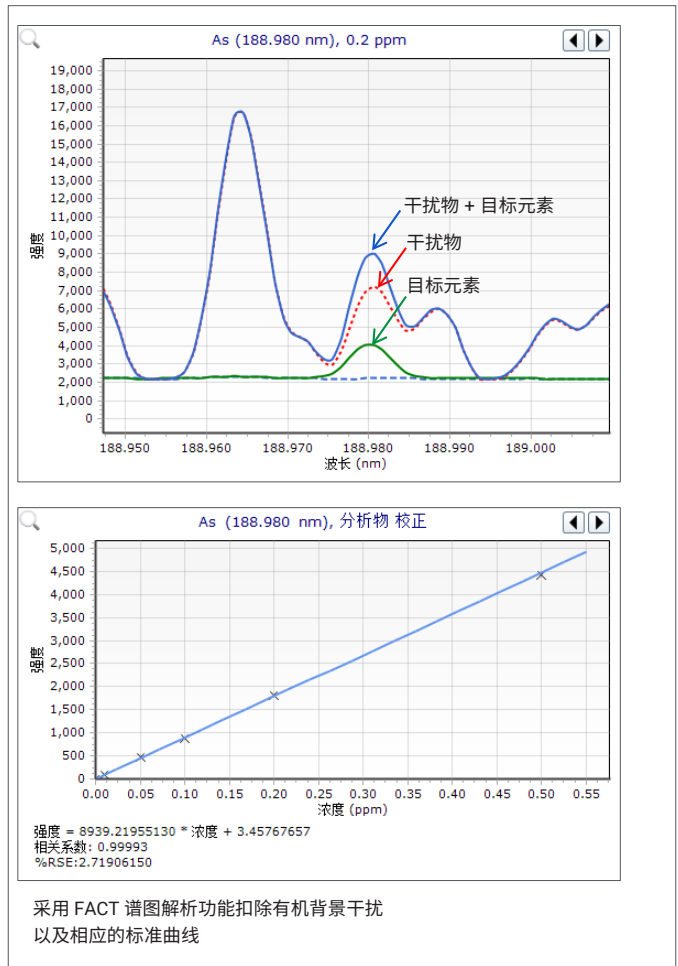
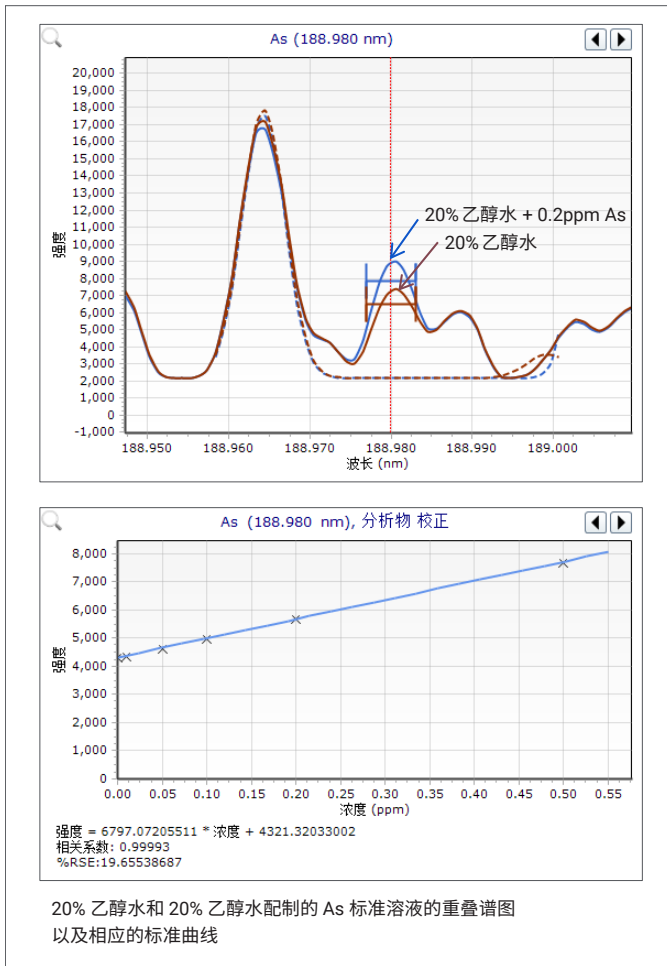
4 h 长期稳定性测试结果如上图所示，Fe、Li 和 P 元素在 4 h 内的 RSD 分别为 0.04%、0.21% 和 0.13%。



磷酸铁锂智能半定量分析结果

使用安捷伦软件中标配的 IQ 半定量功能，无需绘制标准曲线即可在分析样品的同时扫描样品中的所有元素，并提供半定量浓度和谱图。帮助用户了解样品中元素的整体情况，并可筛查异常元素。从图中可见，某正极材料样品为磷酸铁锂，并且掺杂有 Ti 元素。

对高盐含氟有机电解液采用乙醇/水溶液稀释法进行微量元素分析，简化前处理步骤，避免传统湿法消解过程可能引入的元素污染和易挥发元素的损失。结合 ICP-Expert 软件独特的 FACT 谱图解析功能，能轻松扣除有机背景的干扰，降低检出限。



微量元素	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Mg	Na	Ni	Pb	Zn
波长 (nm)	396.152	188.980	396.847	226.502	206.158	324.754	259.940	253.652	766.491	279.553	589.592	231.604	220.353	206.200
测试溶液结果 (µg/kg)	ND	ND	ND	0.13	ND	ND	9.91	ND	3.88	0.60	0.93	4.11	ND	22.69
加标量 (µg/kg)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
加标结果 (µg/kg)	23.88	25.67	23.68	26.36	26.65	23.33	36.69	23.29	31.19	24.74	26.27	29.97	25.41	46.93
回收率	96%	103%	95%	105%	107%	93%	107%	93%	109%	97%	101%	103%	102%	97%

* ND 代表未检出

ICP-MS 的应用

难点分析

锂离子电池材料通常含大量盐类，基质复杂，常规 ICP-MS 的基体耐受性有限，需要将样品多次稀释后进样，由此导致样品前处理操作繁琐且容易引入污染。

安捷伦解决方案

安捷伦 ICP-MS 采用专有高基体进样系统 (UHMI)，可使用高纯气体对整批混合样品进行在线稀释，大幅增强直接分析复杂基体样品的能力，省去繁琐的样品分类和手动稀释操作，从而显著提高分析效率；同时明显减少由水引入的氧化物干扰，从而大幅改善检出限。与能够耐受 < 0.2% 总溶解固体 (TDS) 的传统仪器相比，安捷伦 ICP-MS 可耐受高达 25% (配备 UHMI 时) 的 TDS。

典型应用数据

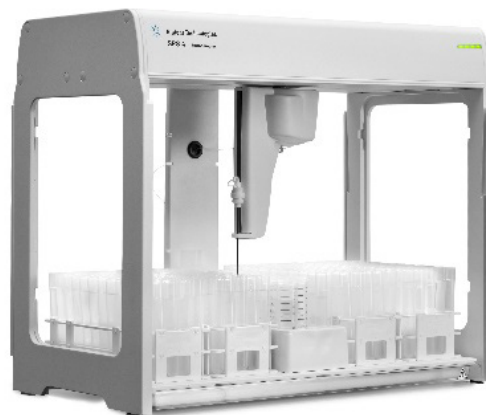
采用 ICP-MS 分析镍锰钴酸锂三元材料 (NCM)、镍锰铝酸锂三元材料 (NCA) 和磷酸铁锂 (LFP) 等三种正极材料。样品消解液的 TDS 含量为 0.5%–1%。将 UHMI 设定在低档位，进样后 ICP-MS 自动进行气溶胶在线稀释。

采用 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



Agilent 7850 ICP-MS



SPS4

锂/钠离子电池电解液成分和添加剂分析

久经考验的可靠性能，获得答案的快速途径

安捷伦气相色谱系统测定锂离子电池电解液中的碳酸酯类溶剂和添加剂

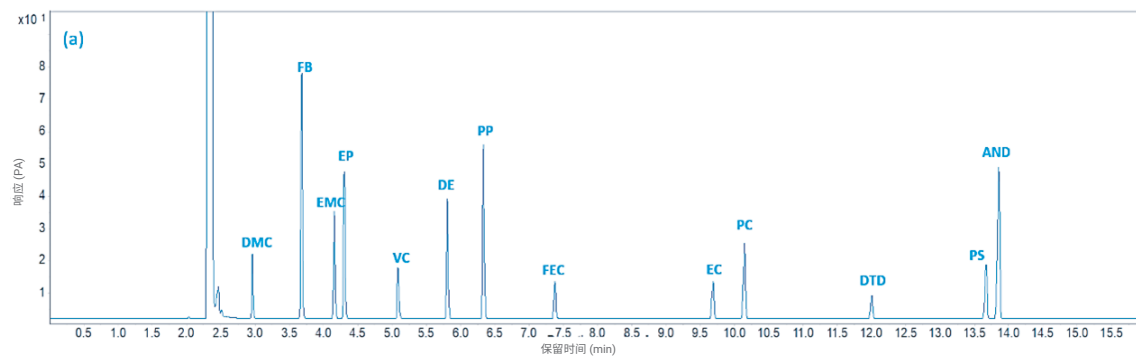
- 采用直接进样，能够在 14 分钟内完成对 13 种碳酸酯和添加剂的分析
- 该方法在 10–500 mg/L 的浓度范围内表现出良好的线性，目标化合物校准曲线的线性回归方程相关系数 (R^2) 均高于 0.9996
- 目标化合物的保留时间和峰面积相对标准偏差 (RSD) 分别小于 0.04% 和 1.50%，表明该方法具有出色的稳定性

13 种碳酸酯和添加剂化合物

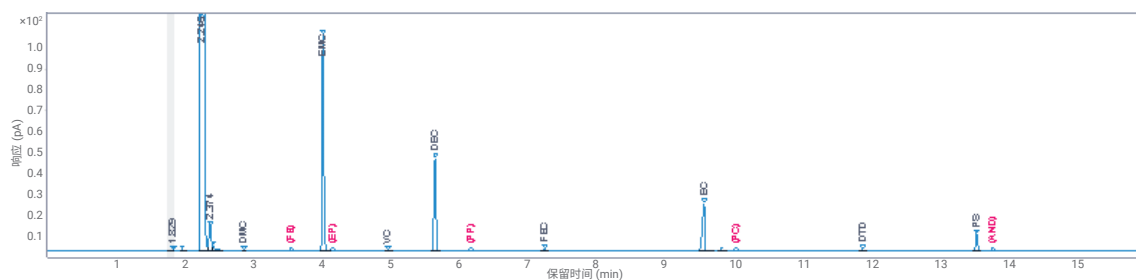
序号	目标化合物	简称
1	碳酸二甲酯	DMC
2	氟苯	FB
3	丙酸乙酯	EP
4	碳酸甲乙酯	EMC
5	碳酸二乙酯	DEC
6	丙酸丙酯	PP
7	碳酸亚乙烯酯	VC
8	氟代碳酸乙烯酯	FEC
9	碳酸乙烯酯	EC
10	碳酸丙烯酯	PC
11	硫酸乙烯酯	DTD
12	1,3-丙烷磺酸内酯	PS
13	己二腈	AND



Agilent 8890 气相色谱仪



标样谱图



实际电解液样品谱图

GC-MS 的应用

产业链检测需求分析

- 在锂/钠离子电解液原材料检测以及研发过程中，通常采用 GC-MS 对溶剂（配方成分）和添加剂组分进行定性和定量分析
- 在 GB/T 24533-2019《锂离子电池石墨类负极材料》等锂离子电池相关标准中，规定使用 GC-MS 对多氯联苯、多溴联苯和丙酮等有机化合物进行检测

安捷伦解决方案

安捷伦推荐用 GC-MS 对配方成分进行定性分析，用 GC-FID 或 GC-MS 实现准确的定量分析。Agilent MassHunter 工具包将数据有效转化为科学见解，助您快速解析复杂基质样品的数据，从而获得准确的结果。

- MassHunter 未知物分析软件：可智能化快速解析谱图。内置的自动解卷积软件可以完美实现化合物峰的纯化，提高所检出的化合物的匹配度以及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，已将市场上典型锂离子电池电解液成分的标准品谱图及信息编制成一个专门的数据库，便于对电解液中的有机组分进行后期定性分析

典型应用数据

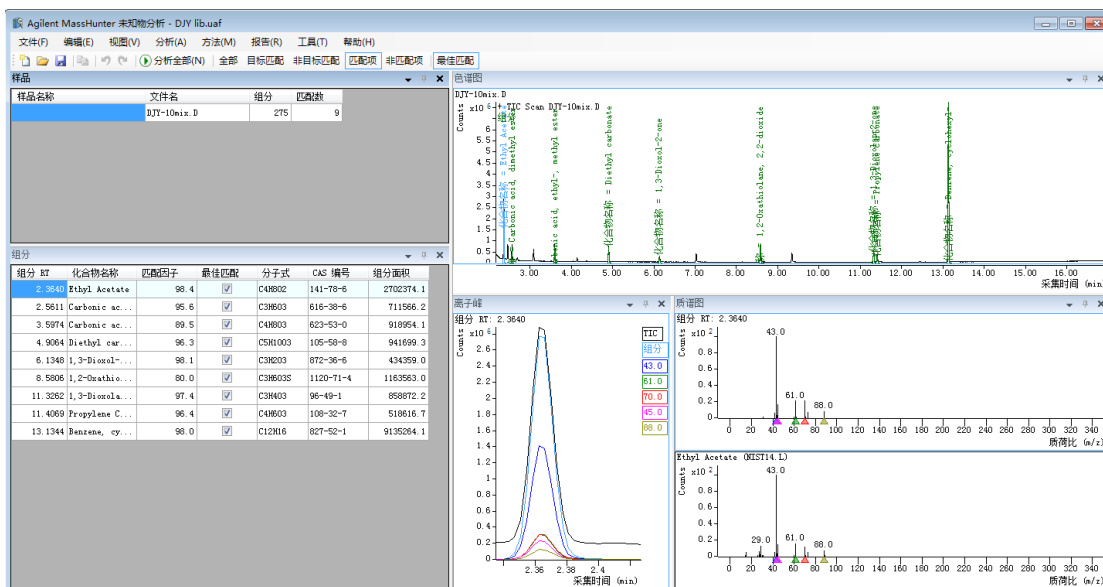
实验采用安捷伦气相色谱仪与质谱仪联用平台，搭配 MassHunter 软件，对 10 种电解液有机组分进行分析。下表列出了选择离子监测模式参数，且图中展示了分析软件操作界面。

10 种电解液有机组分的选择离子监测模式参数

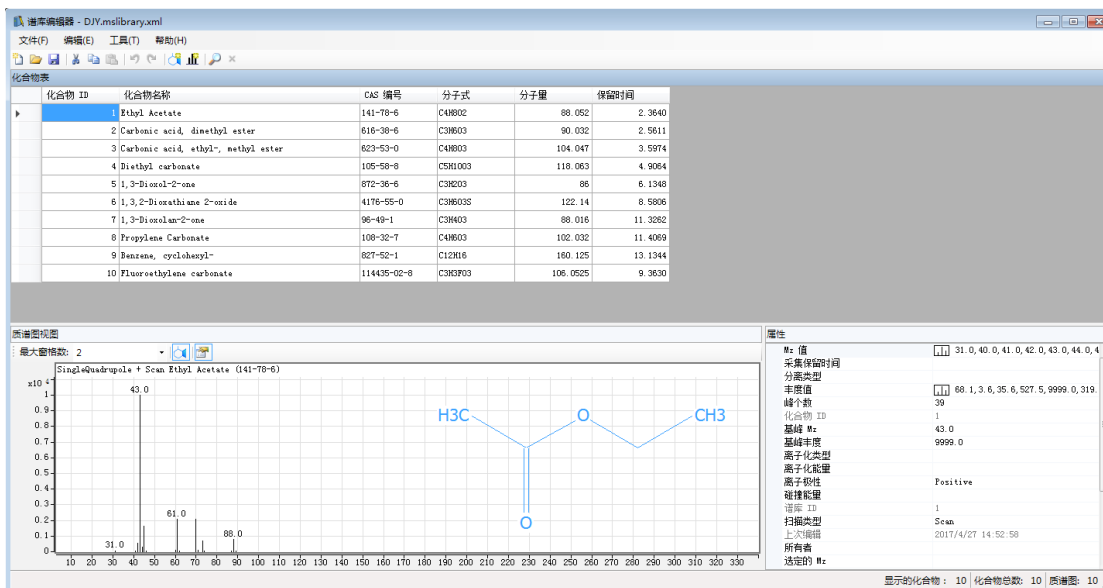
化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)
EA	2.329	88	70	61
DMC	2.526	90	62	59
EMC	3.601	77	45	59
DEC	4.928	91	45	63.31
VC	6.141	86	58	42.87
PS	8.593	92	58	65.57
FEC	9.363	62	106	43.29
EC	11.453	88	58	43.29
PC	11.503	87	102	57.43
CHB	13.151	160	117	104.91



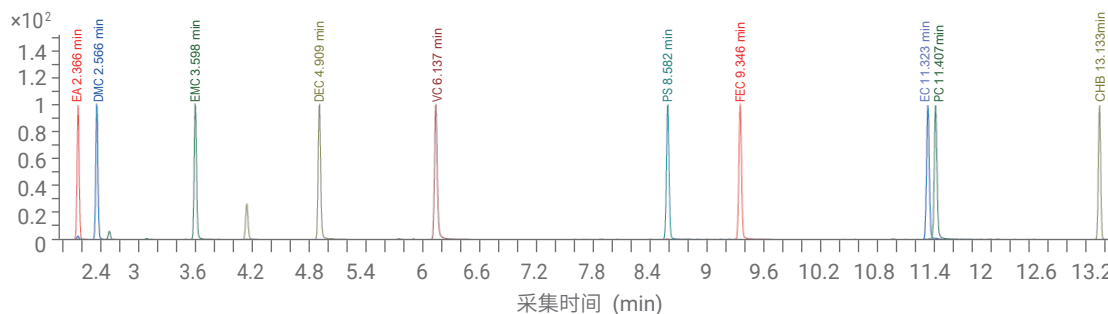
Agilent 8890 气相色谱仪与 5977 质谱仪



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

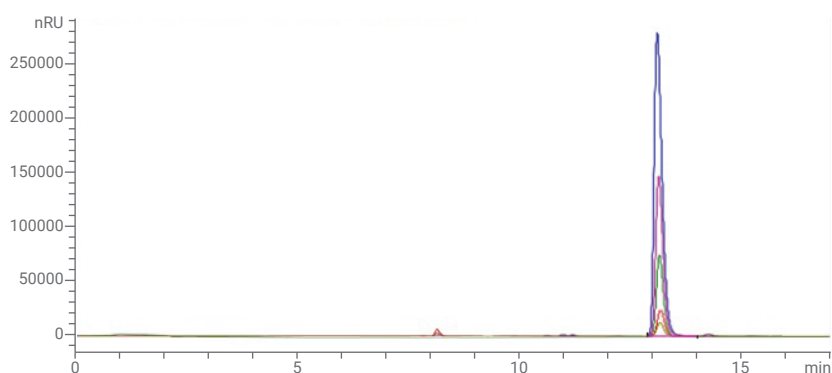


10 种电解液有机组分在 Scan 模式下的 TIC 图

安捷伦液相色谱系统测定锂离子电池的添加剂（氰基化合物）、碳源（葡萄糖）、粘结剂 (PVDF) 和 PFOA

添加剂：电解液中氰基化合物的测定

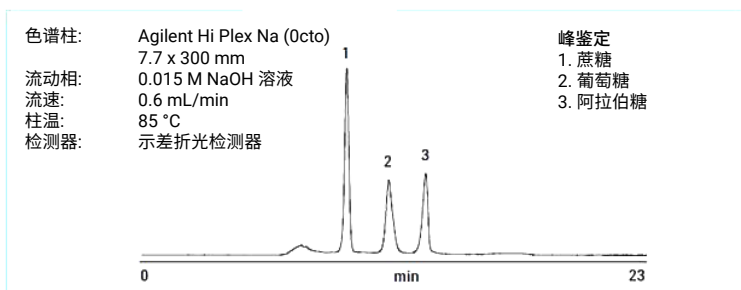
- 电解液中含氮添加剂 — 氰基化合物，用于解决改善电极的表面形貌，抑制枝晶生长，提高安全性
- 选择耐碱性 Extend-C18 色谱柱，采用通用性检测器 RI 进行检测
- 无杂质干扰：参考谱图如下，其中红色迹线指示标样，蓝色迹线指示样品



Agilent 1260 液相色谱仪

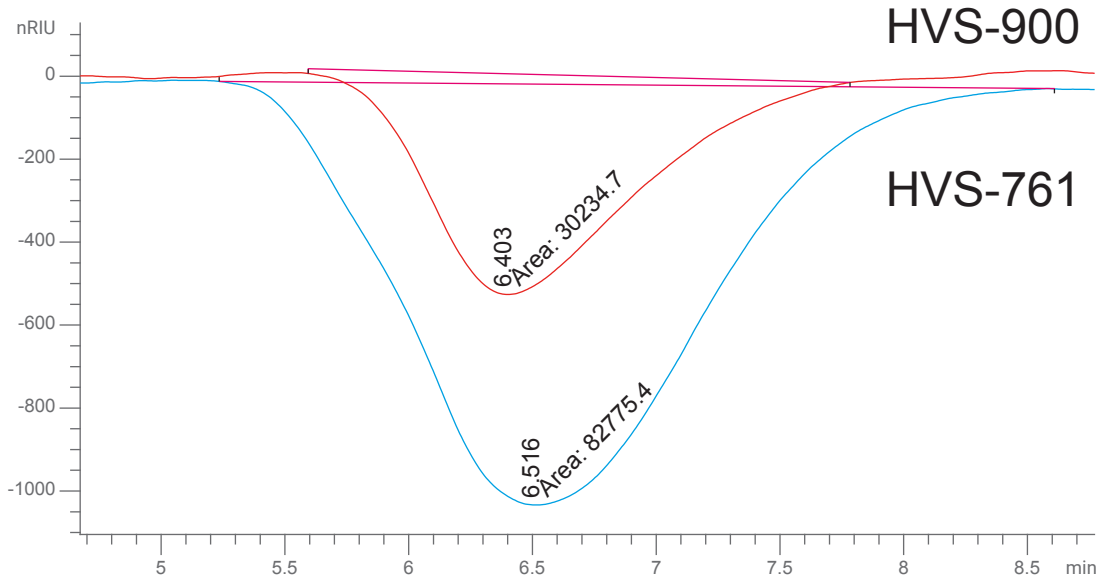
碳源原料：正极材料中有机碳源葡萄糖的测定

- 为改善磷酸铁锂的导电性，需要对其表面进行碳包覆。葡萄糖、蔗糖等可以用作有机碳源，但需要经过质量控制
- 葡萄糖等需要通过配位体交换、离子交换功能的 Hi-Plex H 色谱柱进行分离，且由于其无紫外吸收，因此需要用通用型检测器 RI 进行检测



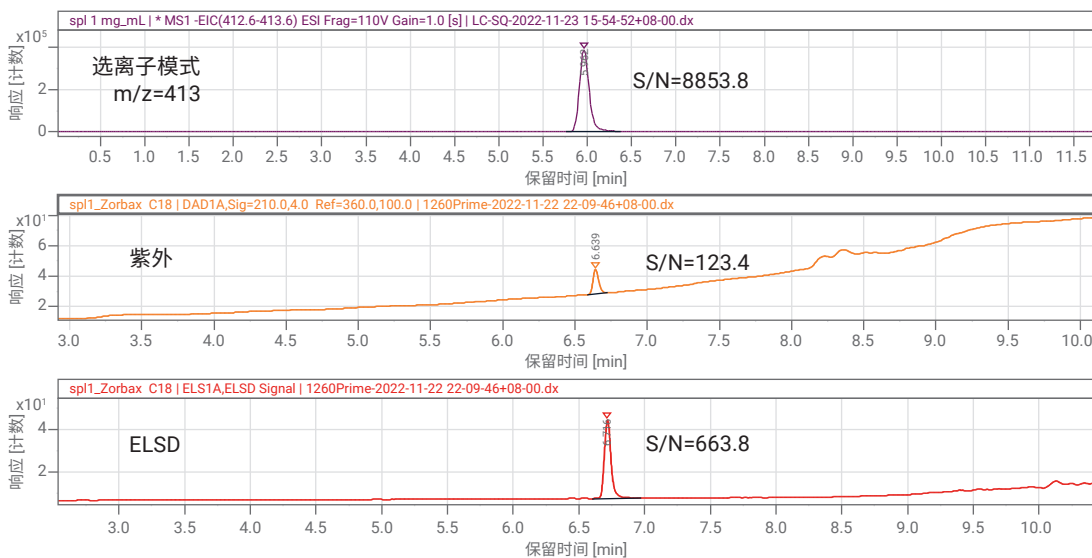
粘结剂：聚偏氟乙烯 (PVDF) 分子量的测定

- PVDF 为线状结晶型聚偏氟乙烯聚合物 $[-CH_2-CF_2-]_n$ ，具有出色的化学稳定性和耐腐蚀性，可有效抵抗极性电解液的侵蚀，同时具有较好的粘结性能。PVDF 作为聚合物，聚合度不同会导致性能差异，通过测定分子量及其分布，可以对 PVDF 的质量和性能进行表征
- GPC 是一种有效的测定分子量及其分布的手段



表面活性助剂：全氟辛酸 (PFOA) 测定

- PFOA 为一种人工合成的化学品，通常是用于生产高效能含氟聚合物时不可或缺的加工助剂
- PFOA 紫外吸收弱，可采用 ELSD 联合进行检测，也可采用 MS 检测器进行专属性检测
- 采用耐酸性 SB-C18 色谱柱以及与 ELSD、MS 兼容的流动相



电解液中未知成分的剖析及过程分解产物的研究 (GC-MS、GC-Q/TOF 和 LC-Q/TOF)

产业链检测需求分析

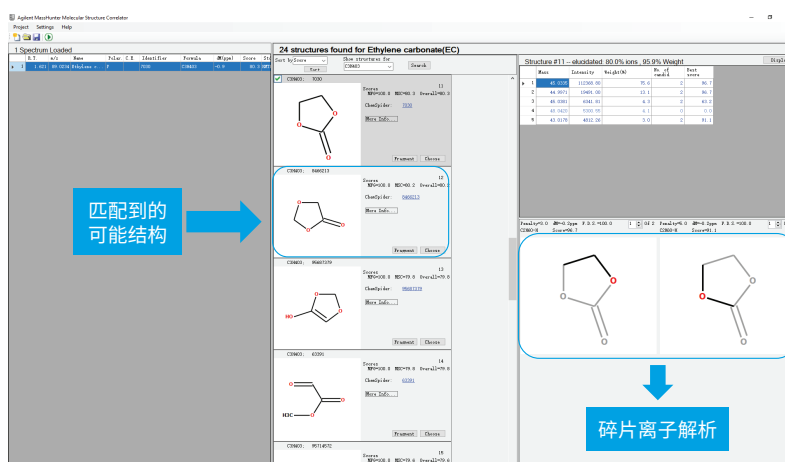
在锂离子电池研发过程中，需要对未知有机物进行定性分析。例如，在循环性能研究中，需要对电池循环后电解液中产生的未知化合物进行分析，因为这些化合物可能对锂离子电池性能产生影响。安捷伦推荐采用 IC/LC-Q/TOF 或 GC-Q/TOF 对未知化合物进行精确定性分析。

IC/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未收录二级质谱的化合物，可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



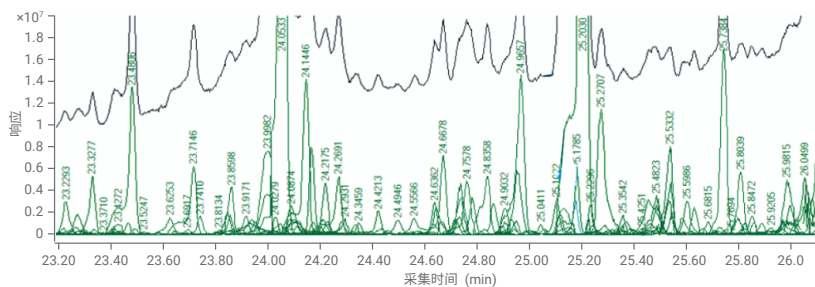
Agilent 6546 LC-Q/TOF



- 根据 MassHunter MFE 分子信息提取功能: IC/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，并借助精确质量数、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



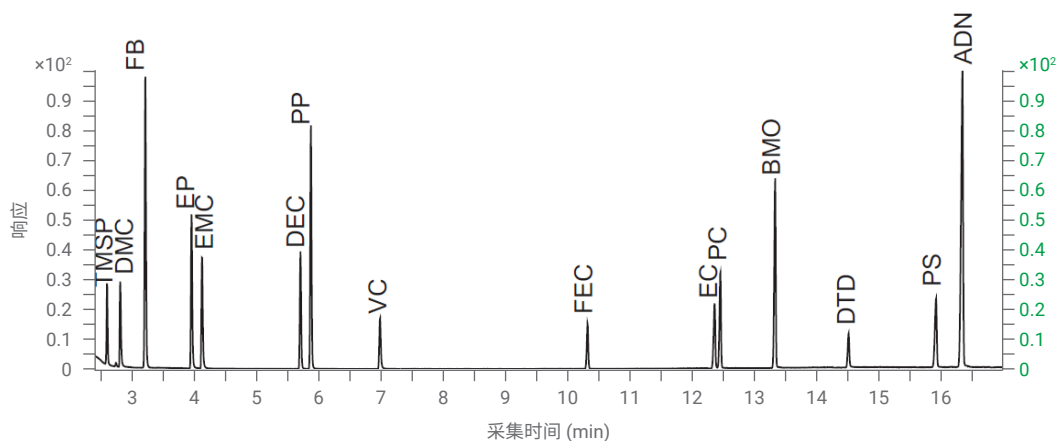
Agilent 7250 GC-Q/TOF



- 质谱数据统计学分析软件 Mass Profiler Professional (MPP): 可兼容 GC-Q/TOF、IC/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，对样品中的全部组分进行解析，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

GC-MS 用于电解液中碳酸酯溶剂和添加剂的定性和定量分析

使用 Agilent 5977C 单四极杆气质联用系统 (GC-MS) 分析锂离子电池电解液中常见的碳酸酯溶剂和添加剂。采用液体直接进样，在 20:1 的分流比下，目标化合物在 10–500 mg/L 的浓度范围内具有良好的线性和优异的重现性，且仪器检出限 (IDL) 能够达到 ppb 级。在实际电解液样品分析中，采用稀释进样，可实现对目标化合物的准确定性和定量。



15 种目标化合物（包括碳酸酯溶剂和添加剂）的全扫描总离子流色谱图

15 种目标化合物的保留时间、定性离子、定量离子、RSD (n = 8) 和检出限

化合物	缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)	RSD (%)	IDL (mg/L)
三(三甲基硅基)磷酸酯	TMSP	2.60	147	73	131	3.7	1.1
碳酸二甲酯	DMC	2.81	45	59	44	1.8	0.6
氟苯	FB	3.22	96	70	50	2.2	0.7
丙酸乙酯	EP	3.96	57	102	75	1.4	0.4
碳酸甲乙酯	EMC	4.13	45	59	77	1.4	0.4
碳酸二乙酯	DEC	5.71	45	63	91	2.8	0.8
丙酸丙酯	PP	5.88	57	75	87	3.1	0.9
碳酸亚乙烯酯	VC	6.99	86	42	58	4.4	1.3
氟代碳酸乙烯酯	FEC	10.34	62	106	58	4.3	1.3
碳酸乙烯酯	EC	12.37	43	88	44	4.3	1.3
碳酸丙烯酯	PC	12.48	57	43	87	4.2	1.3
环氯丁烯	BMO	13.35	39	42	69	3.0	0.9
硫酸乙烯酯	DTD	14.53	48	124	65	4.5	1.4
1,3-丙烷磺酸内酯	PS	15.95	58	57	64	4.1	1.2
己二腈	ADN	16.38	41	68	54	2.6	0.8

电解液中未知成分分析方案 (GC-MS + 未知物分析软件 + NIST 库)

电解液中未知成分的分析也是用户非常关注的问题，例如添加剂的成分分析以及电解液使用过程中降解产物的分析等。安捷伦提供的未知物分析软件（见下图）具有自动解卷积功能，可自动提取谱图化合物，然后检索谱库以完成定性分析；并能够执行半定量和百分比含量计算，大幅提高工作效率和定性准确度。



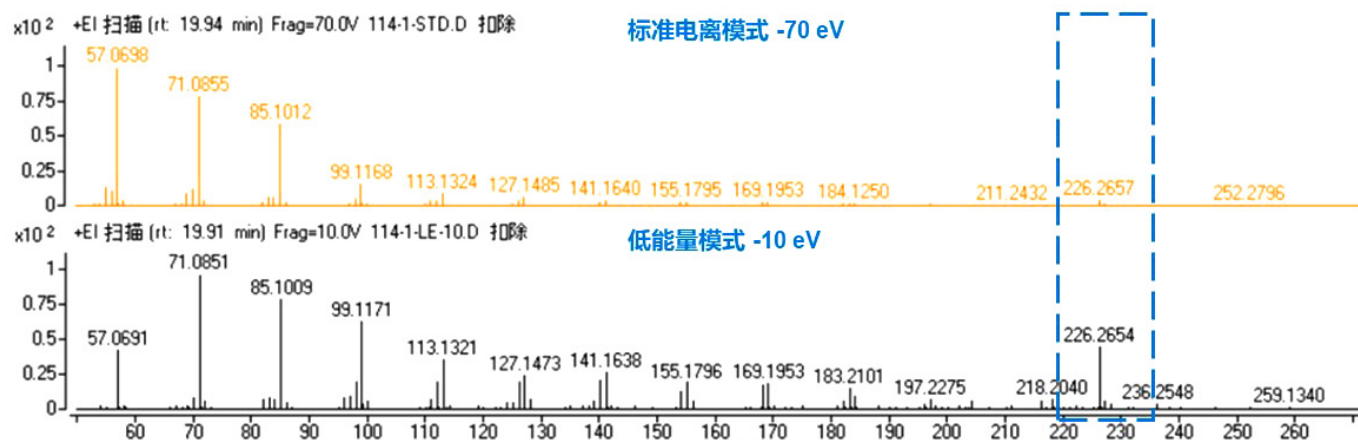
未知物分析软件界面

保留时间	化合物名称	CAS 号	分子式	峰面积	MI 匹配得分	峰面积% T	峰面积% M
1.5275	Ethane, fluoro	353-36-6	C2H5F	4111	85.7	0.01	0.02
1.5674	Silane, difluorodimethyl-	353-66-2	C2H6F2Si	131870	89.1	0.31	0.74
1.5874	Trimethylsilyl fluoride	420-56-4	C3H9FSi	481443	95.3	1.12	2.69
1.6037	Dimethyl ether	115-10-6	C2H6O	806079	98.5	1.88	4.51
1.7665	Ethane, methoxy-	540-67-0	C3H8O	266651	96.8	0.62	1.49
1.8413	Chloromethane	74-87-3	CH3Cl	1455	82.0	0.00	0.01
1.9921	Ethyl ether	60-29-7	C4H10O	20736	88.3	0.05	0.12
2.0730	Pentafluoropropanoic acid methyl ester	378-75-6	C4H3F5O2	98630	88.0	0.23	0.55
2.1520	Propanoic acid, pentafluoro-, ethyl ester	426-65-3	C5H5F5O2	49599	86.9	0.12	0.28
2.4770	Methane, bromo-	74-83-9	CH3Br	17351	91.1	0.04	0.10
9.3228	Ethanol	64-17-5	C2H6O	287981	98.7	0.67	1.61
13.1583	Carbonic acid, ethyl-, methyl ester	623-53-0	C4H8O3	17888882	85.0	41.63	100.00
13.4387	1,4-Dioxane	123-91-1	C4H8O2	1534409	98.1	3.57	8.58
14.4380	Diethyl carbonate	105-58-8	C5H10O3	1231682	97.5	2.87	6.89
16.3346	Acetic acid, methoxy-, methyl ester	6290-49-9	C4H8O3	8477	82.4	0.02	0.05
18.7625	Diethyl fluorophosphate	358-74-7	C4H10FO3P	196894	80.7	0.46	1.10
21.4394	1,3-Dioxol-2-one	872-36-6	C3H2O3	4892737	97.0	11.39	27.35
22.1452	Trimethyl phosphate	512-56-1	C3H9O4P	35242	94.6	0.08	0.20
22.5112	Butyl dimethyl phosphate	10463-06-6	C6H15O4P	19679	89.9	0.05	0.11
23.7465	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	872-50-4	C5H9NO	221670	96.3	0.52	1.24
26.3525	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	1121-07-9	C5H7NO2	11508	84.1	0.03	0.06
27.0386	1,3-Dioxolan-2-one	96-49-1	C3H4O3	12959981	86.5	30.16	72.45

GC-Q/TOF 用于电解液中未知成分的剖析及过程分解产物的研究

电解液中未知成分的剖析及过程分解产物的研究直接关系到锂离子电池能效、化学稳定性和热稳定性及其使用寿命。然而，这方面的研究工作经常需要对一些未知化合物进行解析。这些化合物一般是现有谱库未收录的，因此需要采用高分辨率质谱系统进行分析。

首先，可以利用低能量 EI 源或 CI 源获得未知化合物的分子离子峰（如下图所示）。



未知物分析质谱图

然后，利用通过高分辨率质谱采集获得的精确质量数计算出分子式，再根据相关的离子碎片信息，结合 MSC 分子式关联软件推断其可能的化合物结构（如下图所示）。

Mass	Intensity	Weight(%)	No. of candid.	Best score
62.0167	152916.89	51.9	3	95.9
46.9930	64161.87	9.9	1	91.0
43.0181	55577.38	7.2	2	94.1
43.9894	34013.49	4.6	2	96.7
60.0006	21138.35	5.3	3	91.1
58.0049	15764.11	3.7	3	94.2
42.0090	15750.27	1.9	2	89.8
44.9970	13975.94	2.0	2	98.5
46.0214	12132.93	1.8	1	96.7
48.0005	11485.23	1.9	1	94.2

化合物结构软件界面

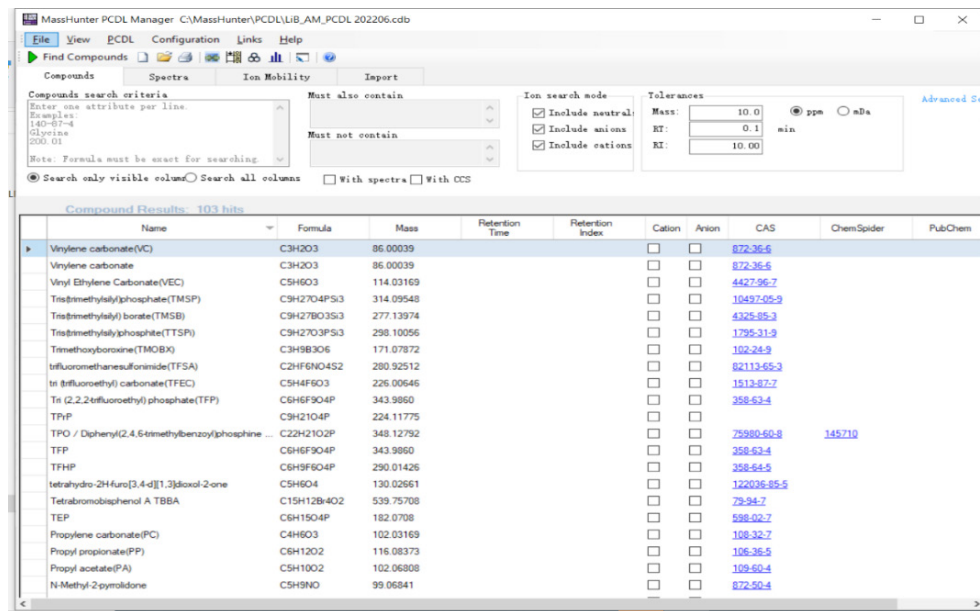
LC-Q/TOF 用于锂离子电池成分定性分析

目标成分确认

根据同位素质量数、同位素比例、同位素的间距和保留时间（可选）等信息，对比数据库或目标分子式；根据二级质谱提供的特征碎片和中性丢失，通过谱库比对或结合解析软件对结构进行推导，得出结构相关性得分，从而确认目标成分。

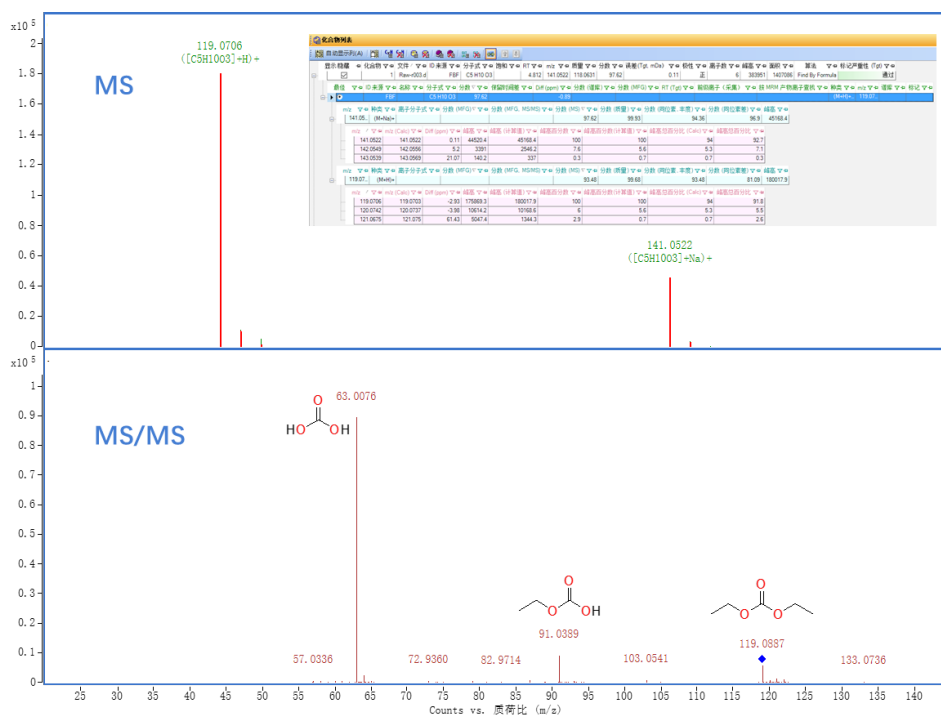
未知成分解析

针对电解液中的未知成分（例如一些新型材料或添加剂），可利用 LC-Q/TOF 采集准确的一级和二级质谱图，结合结构推导与解析软件，完成化合物定性分析。



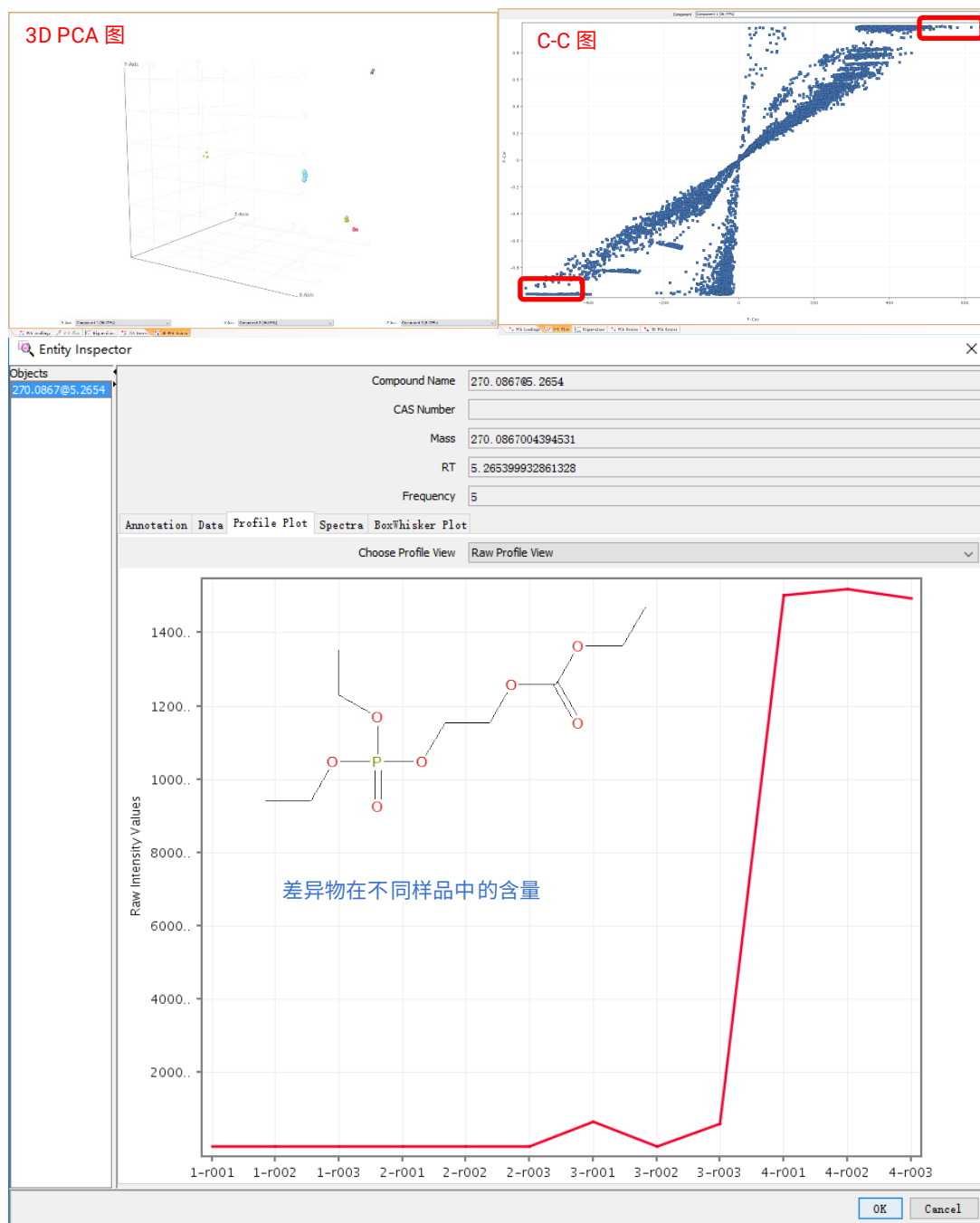
Name	Formula	Mass	Retention Time	Retention Index	Cation	Anion	CAS	ChemSpider	PubChem
Vinylene carbonate(VC)	C3H2O3	86.00039			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	872-36-6		
Vinylene carbonate	C3H2O3	86.00039			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	872-36-6		
Vinyl Ethylene Carbonate(VEC)	C5H6O3	114.03169			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	4427-96-7		
Tris(trimethylsilyl)phosphate(TMSP)	C9H27O4PS3	314.09548			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	16497-05-9		
Tris(trimethylsilyl) borate(TMSE)	C9H27BO3S3	277.13974			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	4325-85-3		
Tris(trimethylsilyl) phosphite(TTSPi)	C9H27O3PS3	293.10056			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1795-31-9		
Trimethoxyboroxine(TMBOx)	C3H9B3O6	171.07872			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	162-24-9		
trifluoromethanesulfonamide(TFSA)	C2HF6NO4S2	280.92512			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	82113-65-3		
tri (trifluoroethyl) carbonate(TFEC)	C6H9F6O3	226.00646			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1513-87-7		
Tri (2,2,2-trifluoroethyl) phosphate(TFP)	C6H6F9O4P	343.9860			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	358-63-4		
TFHP	C9H21O4P	224.11775			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
TPO / Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine ...	C22H21O2P	348.12792			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	79980-60-8	145710	
TFP	C6H6F9O4P	343.9860			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	358-63-4		
TFHP	C6H6F9O4P	290.01426			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	358-63-4		
tetrahydro-2H-furo[3,4-d][1,3]dioxol-2-one	C5H6O4	130.02661			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	122036-85-5		
Tetrabromobisphenol A TBBA	C15H12Br4O2	539.75708			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	78-94-7		
TEP	C6H15O4P	182.0708			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	598-02-7		
Propylene carbonate(PC)	C4H6O3	102.03169			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	108-32-7		
Propyl propionate(PP)	C6H12O2	116.08373			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	106-36-5		
Propyl acetate(PA)	C5H10O2	102.06808			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	109-60-4		
N-Methyl-2-pyrrolidone	C5H9NO	99.06841			<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	872-50-4		

数据库包括电解液溶剂（碳酸酯类）、导电溶质（锂盐）、功能添加剂（阻燃剂、导电剂、低温性能剂）。客户可根据其实际需求，自行扩充化合物种类。



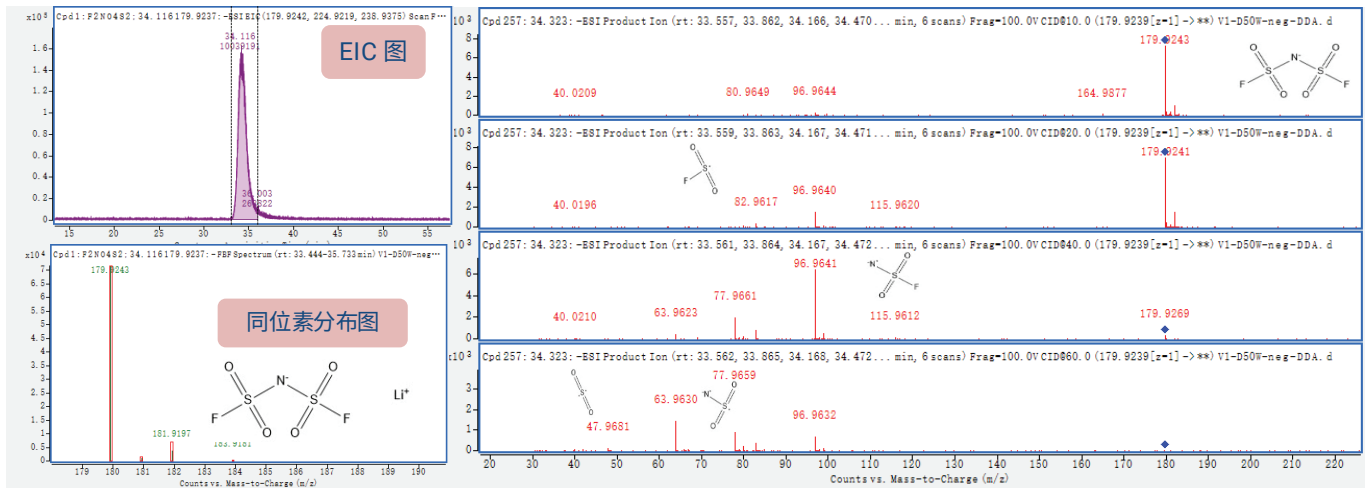
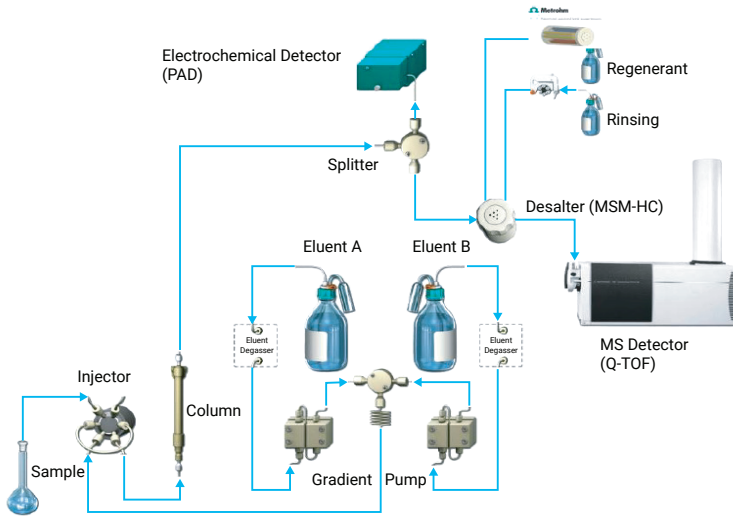
LC-Q/TOF 用于电解液分解产物的研究及轮廓分析

- 基于文献报道及实际样品数据的积累，建立了电解液分解产物的理论库
- 结合结构推导与解析软件 MassHunter MSC，确定二级碎片离子的归属，以推测分解产物的结构
- 对不同电解液进行全面的轮廓分析，可以更好地了解不同电解液之间的异同，鉴别影响性能的差异化合物，从而指导配方和工艺的改进
- 轮廓分析可通过 LC-Q/TOF 结合统计学分析软件 Mass Profiler Professional (MPP) 来完成



IC-Q/TOF 用于电解液阴阳离子的定性分析

- 离子色谱 (IC) 法是以离子交换树脂为固定相，对极性及易离子化物质进行分离的技术，可用于检测电解液中的无机锂盐和有机锂盐
- 采用常规液相色谱 (LC) 法分离锂盐时，往往存在组分无法分离、组分共流出、峰形和灵敏度不佳等问题；并且电解液主成分容易水解并产生强腐蚀性物质，快速腐蚀 LC 管路。IC 技术作为 LC 的补充，能够很好地满足此类物质的分析需求
- 离子色谱与 Q/TOF 联用，并以极高比例的非质子溶剂乙腈作为 100% 前处理溶剂和淋洗液，能够抑制电解液水解并清洁检测器；另外，对离子色谱分离后的离子化无机及有机锂盐成分进行 Q/TOF 检测，能够获得离子精确质量的二级质谱信息。IC-Q/TOF 技术是一种适用于对电解液中的阴、阳离子进行定性确认和未知物解析的强大的工具
- 参照 IPC-TM-650 离子污染检测国际标准应用：
 - IC-Q/TOF 用于正极磷酸铁锂/原材料碳酸锂/氢氧化锂材料中阴、阳离子及有机酸污染杂质的定性定量分析
 - IC-Q/TOF 用于负极石墨材料阴、阳离子及有机酸污染杂质的定性定量分析
 - IC-Q/TOF 用于隔膜材料中阴、阳离子及有机酸污染杂质的定性定量分析



电池中鼓胀气体成分分析

990 微型 GC 和 GC-MS 六通隔离阀方案

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。通常采用气相色谱 (GC) 对这些鼓胀气体进行分析，但是利用气质联用系统 (GC-MS) 能够获得更准确的定性结果。

990 微型气相色谱仪拥有专业的技术优势：

少量样品、全面分析， μ TCD 专有技术，实现 ppm 到 % 级别含量，跨数量级线性响应。



Agilent 990 微型气相色谱仪

模块化形式，随时可用

最多可选择 4 个独立分析通道，每个通道均可作为独立的小型气相色谱仪。通道模块配置便捷，即插即用。

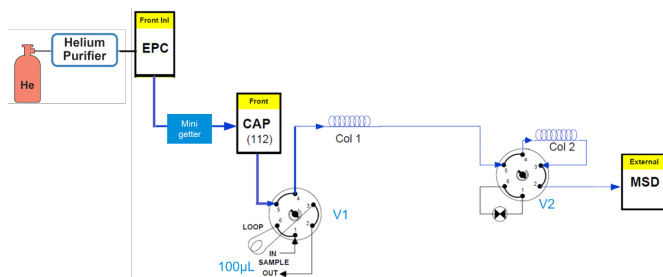
仅需 10–20 mL 样品，用时不到 100 秒，大大提高了锂离子电池研发和测试的分析效率。

随时随身携带，便携度 Max

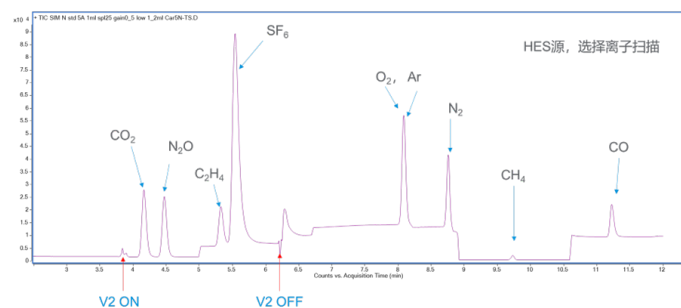
更耐用、更小巧（传统气相的一半）、消耗更低。可满足实验室内、在线和现场气体分析，也可在不同测试点之间轻松移动；可使用现场机箱中配备载气瓶和充电电池，进一步提高了系统灵活性。

GC-MS 六通隔离阀方案

GC-MS 采用六通隔离阀方案分析锂离子电池的鼓胀气体成分：分析灵敏度可达 ppb 级，且能够很好地分离无机气体与有机气体。



HES 高效离子源



色谱柱 1: Pora BOND Q, 25 m × 0.25 mm × 3 µm (部件号 CP7348PT)
色谱柱 2: Cp-Molsieve 5A, 25 m × 0.25 mm × 30.00 µm (部件号 CP7533)

安捷伦锂/钠离子电池领域的其他解决方案 阴离子分析和检漏分析

高效精确，坚固耐用



产业链检测需求分析

在锂离子电池相关标准 YS/T 582-2013《电池级碳酸锂》、GB/T 26008-2020《电池级单水氢氧化锂》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。

Cary 60 紫外-可见分光光度计的技术优势：

- 长寿命氙灯，享受 10 年质保
- 开盖检测，免疫室光
- 可使用光纤附件，实现在线监测
- 性能稳定，使用维护成本极低



Cary 630 FTIR 红外光谱仪的技术优势：

- 设计小巧的台式光谱仪
- 提供图形化工作界面，操作简单方便
- 防潮抗震，坚固耐用，运行可靠
- 短光路设计，不易受到空气中水汽和二氧化碳的干扰
- 检测速度快，是常规 FTIR 系统的 2 倍以上

使用安捷伦 Cary 630 FTIR 在手套箱中进行常用锂电解质盐的鉴定



Cary 630 FTIR 采用超紧凑的设计，可于手套箱中测试得到高质量的结果

真空和检漏解决方案

真空和检漏是汽车电气化先进工业制造中的关键要素。安捷伦提供了完善的解决方案，助力向可持续交通工具的过渡。电池性能、寿命和整体质量在很大程度上取决于生产工艺的设计。真空和氦质谱检漏技术的引入，对优化电池生产工艺具有重要意义。

基质材料混合 — 活性材料、粘合剂和导电剂在真空下混合，以达到所需的均匀性、粘度和纯度。真空条件有助于消除气泡，为电气性能提供支持。

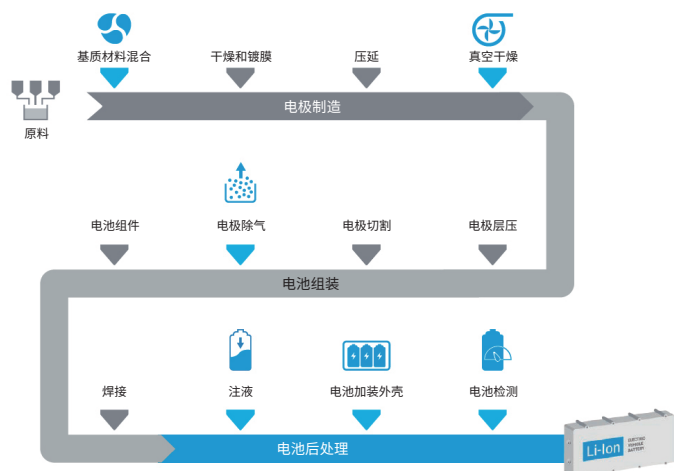
真空干燥 — 层压的锂离子电池会保留水分，必须通过干燥消除这些水分，并避免损坏电极的微观结构。真空条件对于含水率的高低具有决定作用。由于电极所需的洁净标准高，真空泵需要耐受溶剂和水汽，确保碳氢化合物不会返流到工艺腔体。

电极除气 — 层压并干燥后的电极表面具有充满空气的表面气泡，必须通过真空处理将其去除。

复合集流体制造 — 复合集流体是当前锂离子电池行业中最先进的一种技术。相比锂离子电池传统集流体使用的纯铝箔、纯铜箔，复合铝箔、复合铜箔能够显著的提升电池安全性、降低电池成本、减轻电池重量。

电池泄漏检测 — 随着技术的进步，涌现出越来越多不同类型的锂离子电池，以满足汽车制造商不断变化的要求。锂离子电池可以用软外壳制成软包电池形，也可以用硬外壳制成圆柱形或方形电池。为确保电池使用寿命、性能和安全性符合标准，电池模块和最终电池组的密封性至关重要。安捷伦检漏仪和干泵提供了出众的性能，适用于发现电池生产过程中的潜在有害泄漏。

安捷伦可以为上述应用提供性能卓越的旋片泵、罗茨泵、涡旋干泵、分子泵、扩散泵等产品。



安捷伦氦气检漏仪



安捷伦扩散泵

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



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE13625929

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，2024

2024年1月18日，中国出版

5991-9282ZHCN

