

离子色谱在锂电池工业的应用

一. 前言

锂电池的产生是电池行业的革命，其使用嵌锂过渡金属氧化物在铝膜上形成正极，使用电位与锂相近的可嵌锂化合物在铜膜上形成负极，中间为聚烯微多孔隔膜及含锂电解质与有机溶剂形成的电解质（锂电池典型结构如图 1 所示）。在此之前，锌锰电池，镍镉电池，铁镍电池，镍氢电池，碱性电池等干电池，其开路电压都在 1.5V 以下，提高电压只能通过串联的办法；而锂电池的开路电压则可在 3.3—4.2V。同时能量密度高，同体积能量密度为镍镉的 1.5 倍，因此可以更小的体积提供更高的功率。而且其记忆效应弱，充电周期可达 300 次以上，因此现在的便携电子设备，基本都使用锂电池作为电源。

锂电池的商品化生产是 1991 年索尼公司实现的，20 年来发展迅猛，特别是随着通讯电子行业的发展，国内也形成了完整的锂电池产业。最近几年新能源行业的发展，特别是电动汽车的需求，推动了锂电池行业的近一步发展，对各个环节的原料检验也相应加强。电池都离不开电解液，而电解液均为离子型物质，因此可以用离子色谱检测。此外，材料的杂质离子会干扰电解质，改变电解行为，亦需要对其进行定量分离测定。

本专辑将从锂电池负极材料、电解质、正极材料以及有机材料质量检测等方面概述离子色谱在锂电池工业中的相关应用。

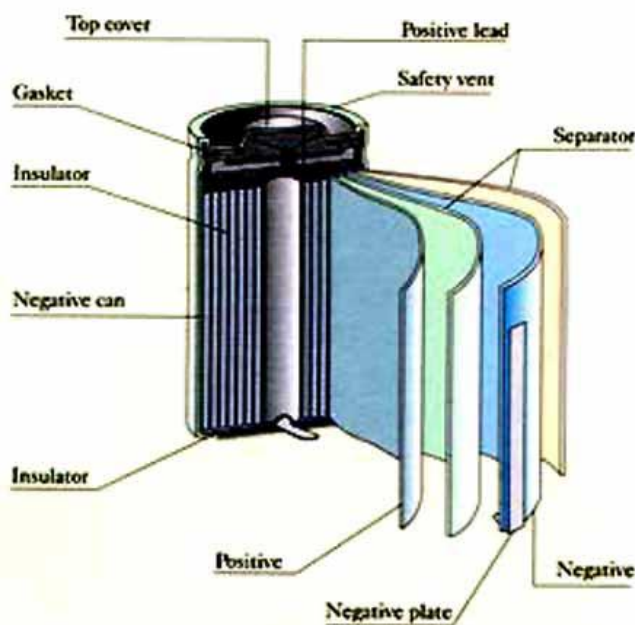


图 1 锂电池结构

二. 负极材料的检测

现有锂电池所使用的负极材料一般为碳材料物质，例如石墨。2009 年，我国公布了锂离子电池石墨类负极材料国家标准 GB/T 24533—2009^[1]。标准中建议采用离子色谱法完成石墨类负极材料中阴离子及全硫含量测定。其中，阴离子测试的前处理方法为纯水超声提取；全硫测定则采用与艾氏卡试剂（ $2\text{MgO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ）混合煅烧来进行前处理，把硫转化为硫酸进行检测。典型离子色谱分离谱图如图 2 所示。

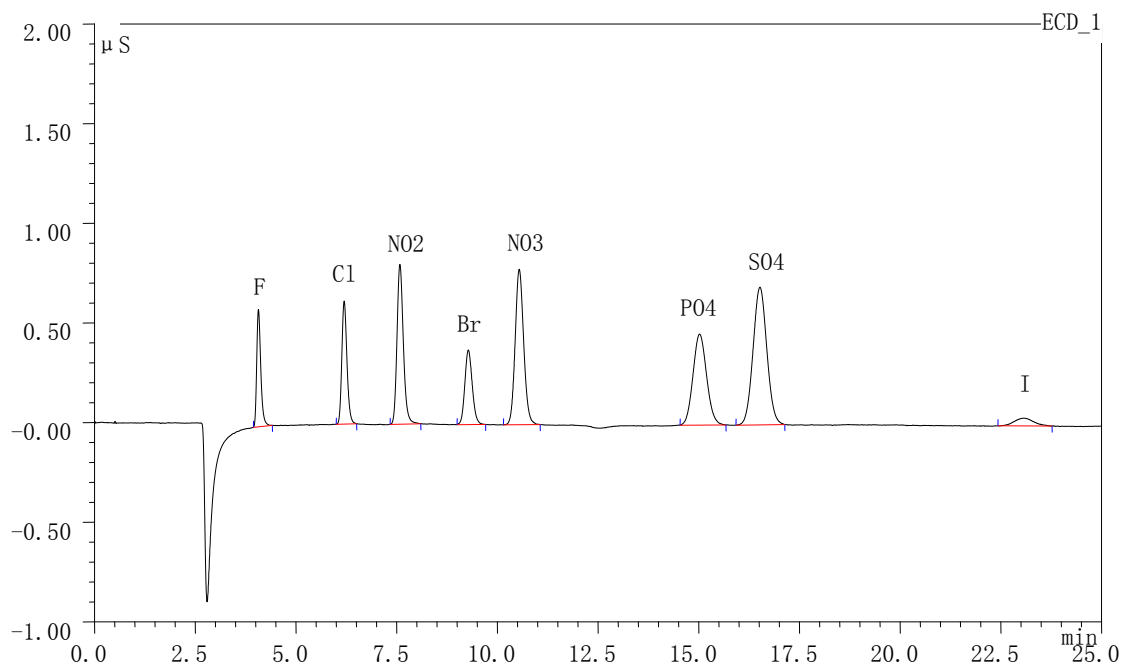


图2 石墨类负极材料中阴离子分离测定谱图

——样品分析报告：“2012-APP-IC-GZ-004-石墨中阴离子测定”^[2]

分析柱：IonPac AG22+IonPac AS22

淋洗液：4.5 mmol/L Na_2CO_3 + 1.4 mmol/L NaHCO_3

流速：1.2 mL/min

检测方式：ASRS 300，抑制型电导检测

另外，石墨材料中的游离硫离子检测也有重要意义。采用纯水或者淋洗液超声浸提法可提取其中游离的硫离子。其分析测试方法及分离谱图如图3所示：

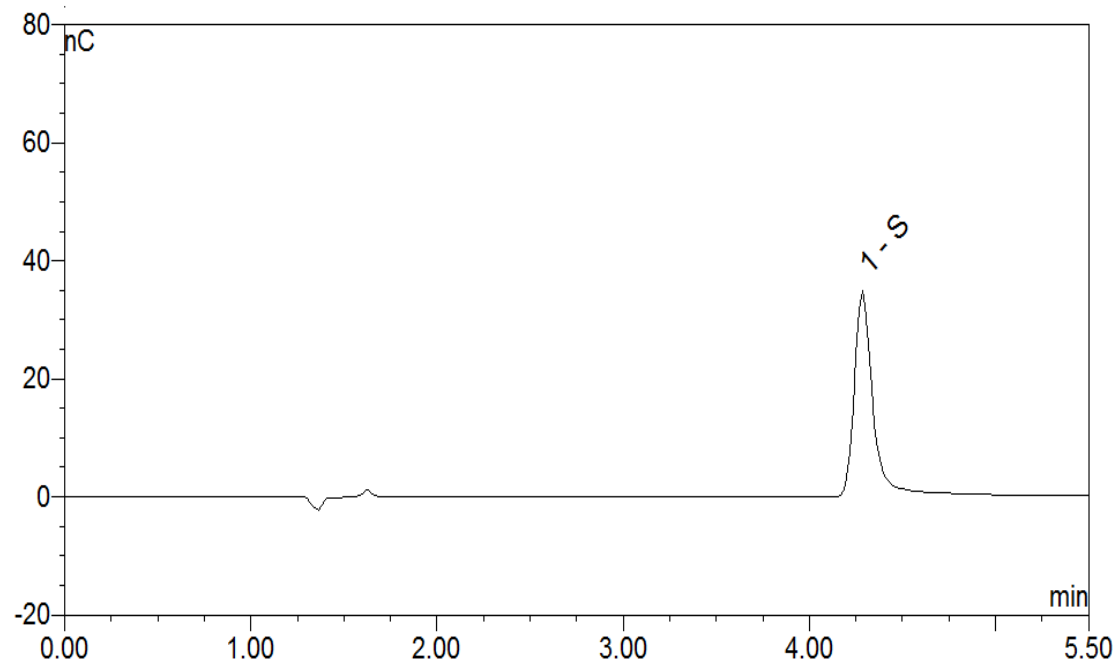


图3 硫离子分离测定谱图

分析柱：IonPac AG7+IonPac AS7

淋洗液：75 mmol/L NaOH +100 mmol/L NaAc

流速：1.0 mL/min

检测方式：银工作电极，直流安培检测或三电位脉冲安培检测（见表 1）

表 1 硫离子测定的典型电位波形

时间	电位	积分
0	-0.05	
0.20	-0.05	开始
0.90	-0.05	结束
0.91	-1.00	
0.93	-0.30	
1.00	-0.30	

三. 电解质的检测

锂电池常用的电解质材料通常为六氟磷酸锂，四氟硼酸锂，高氯酸锂等含锂盐类化合物。锂聚合物电池则为含锂的离子液体，其配位的阴离子部分为大分子有机聚合物。这些生产的材料杂质和主成分的检验都极为重要。

1. 阳离子的测定

1.1 锂离子含量测定

使用离子色谱测定锂离子简单快捷，样品用水溶解、稀释后即可进样分析。典型样品分离谱图见图 4。

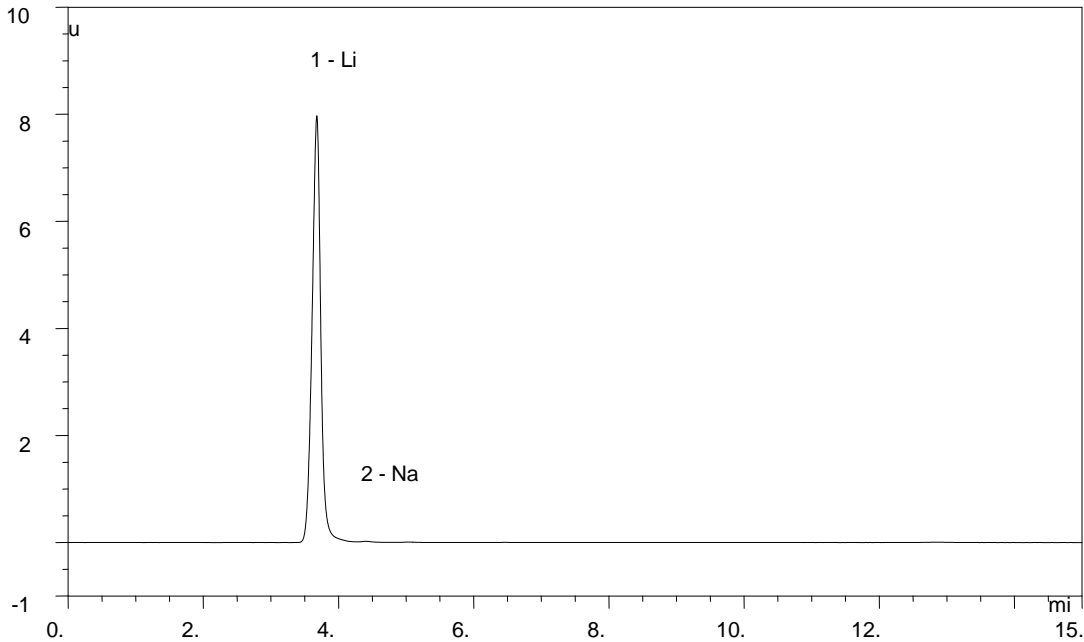


图 4 电池中锂离子含量分析谱图

——样品分析报告：“AppBJ-200804，电池中锂离子的分析”^[3]

分析柱：IonPac CG12A+IonPac CS12A
流速：1.0 mL/min

淋洗液：20 mmol/L MSA
检测方式：CSRS 300，抑制型电导检测

1.2 杂质阳离子含量测定

锂电池电解液主要为锂盐，其中所含 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子杂质会影响电解液的性能，也需要进行测定。该类样品基质中含较高浓度的锂，且杂质含量较低，所以

必须使用高容量柱子，方可有可能完成锂盐样品中痕量阳离子杂质的含量测定工作。实验选用容量高达 10.1meq/column 的 IonPac CS16 + CG16 色谱柱，于 40mM MSA 淋洗，CSRS—300 抑制电导检测条件下，很好地完成了锂盐中痕量杂质阳离子的含量测定。图 5 为六氟磷酸锂样品中痕量阳离子的分离谱图。

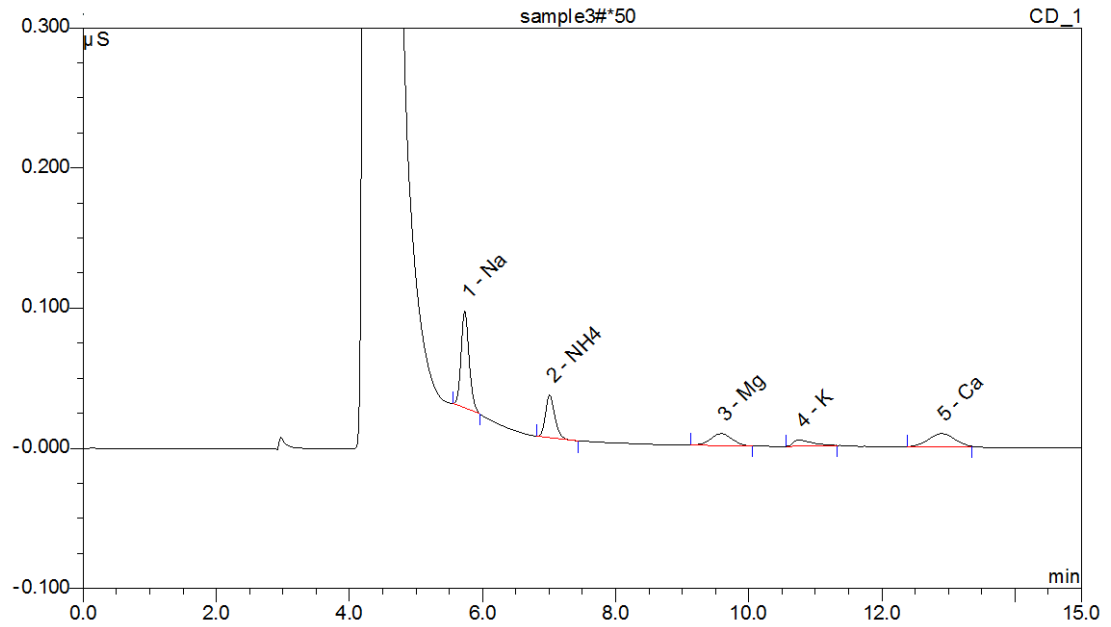


图 5 六氟磷酸锂中痕量阳离子分离谱图

——样品分析报告：“BJ-FY10-022-六氟磷酸锂中痕量阳离子测定”^[4]

分析柱：IonPac CG16+IonPac CS16
淋洗液：40 mmol/L MSA
流速：1.0 mL/min
检测方式：CSRS 300，抑制型电导检测

2. 阴离子的测定
2.1 六氟磷酸锂中六氟磷酸及杂质阴离子的检测

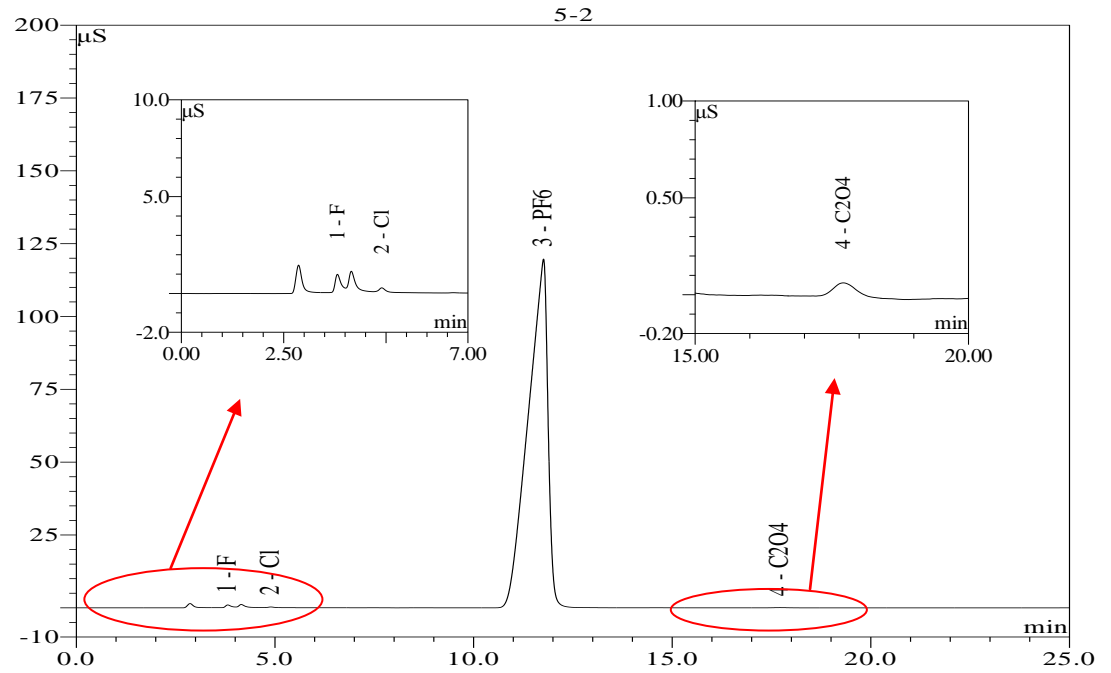


图 6 六氟磷酸锂中痕量阴离子分离谱图

——样品分析报告：“2013-APP-IC-009 六氟磷酸锂电解液中六氟磷酸锂含量及杂质测定”^[5-6]

分析柱：IonPac AG22+IonPac AS22

淋洗液：3.0 mmol/L Na_2CO_3 + 4.0 mmol/L NaHCO_3 (含 30% 乙腈)

流速：1.0 mL/min

检测方式：AMMS 300，外接酸抑制，电导检测

2.2 四氟硼酸锂中的四氟硼酸及常见阴离子的检测

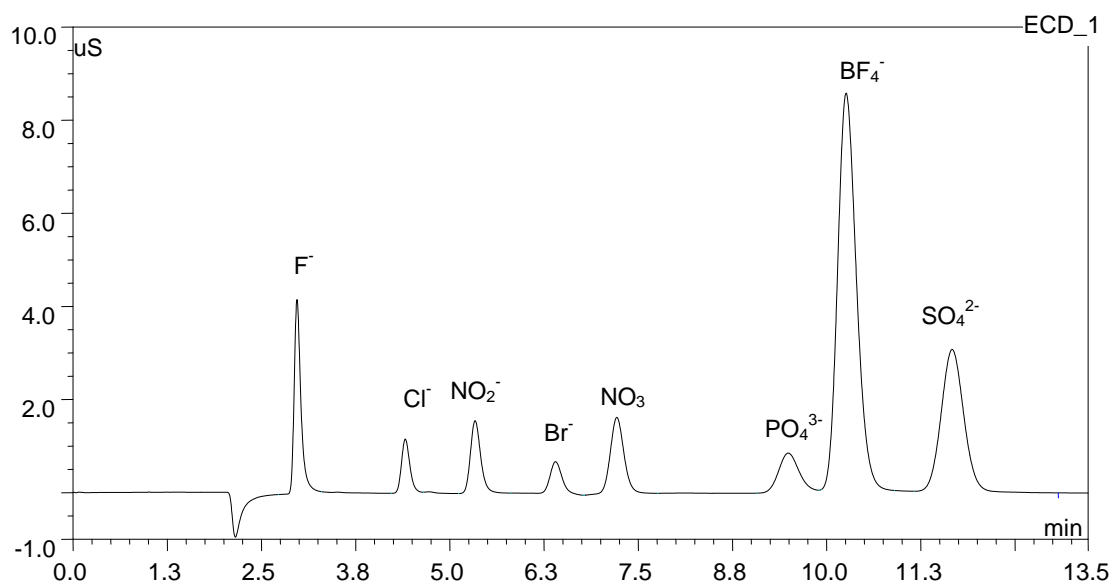


图6 四氟硼酸根与常见阴离子分离谱图

——样品分析报告：“GZ-FY10-02-离子液体中阴离子测试”^[7]

分析柱：IonPac AG22+IonPac AS22

淋洗液：4.1 mmol/L Na_2CO_3 + 2.7 mmol/L NaHCO_3

流速：1.0 mL/min

检测方式：AMMS 300，外接酸抑制，电导检测

注意：高的碳酸氢盐使磷酸出峰前移，否则与四氟硼酸共淋洗。四氟硼酸锂与六氟磷酸锂在水中会缓慢降解，所以溶解后需要立刻进行测试。

2.3 梯度淋洗条件下对四氟硼酸根、高氯酸根和六氟磷酸根的分选测定

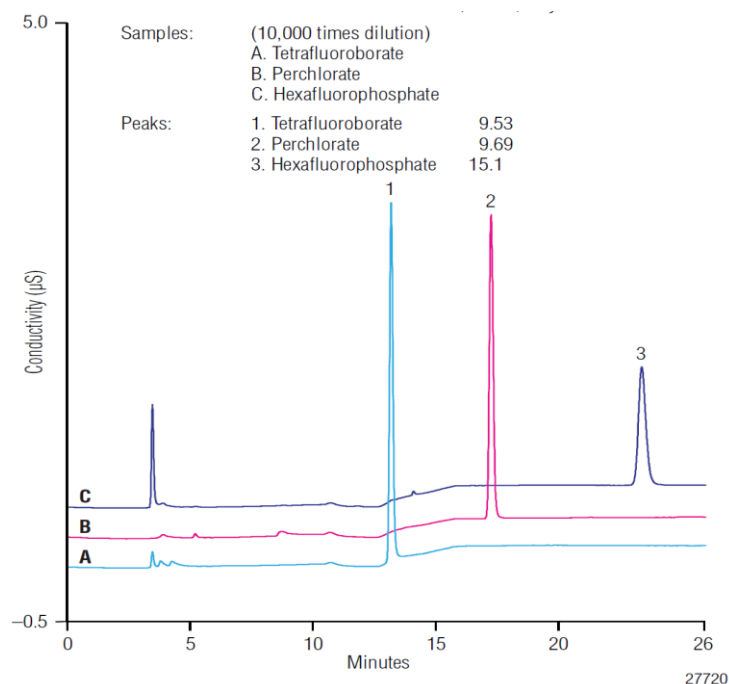


图7 氢氧化物梯度淋洗条件下，四氟硼酸根、高氯酸根和六氟磷酸根的分​​离谱图
 ——AN258: “Determination of Tetrafluoroborate, Perchlorate, and Hexafluorophosphate in a Simulated Electrolyte Sample from Lithium Ion Battery Production”^[8]

分析柱: IonPac AG20+IonPac AS20

淋洗液源: KOH 淋洗液自动发生器, 在线电解产生

淋洗液: KOH, 15 mmol/L, -7-10 min; 15-80 mmol/L (Curve 4), 10-13 min; 80 mmol/L, 13-26 min

流速: 1.2 mL/min

检测方式: ASRS 300, CRD200, 抑制型电导检测

2.4 碳酸锂中痕量杂质阴离子的检测

碳酸锂中高含量的碳酸根会严重干扰杂质离子的检测, 因此需要前处理。常用前处理办法是将样品稀释后过高容量的强酸型阳离子树脂, 例如OnGuard II H柱, 使样品酸化, 将高含量的碳酸盐变为二氧化碳释放出来后, 直接进样分析。其典型色谱分离谱图见图8。

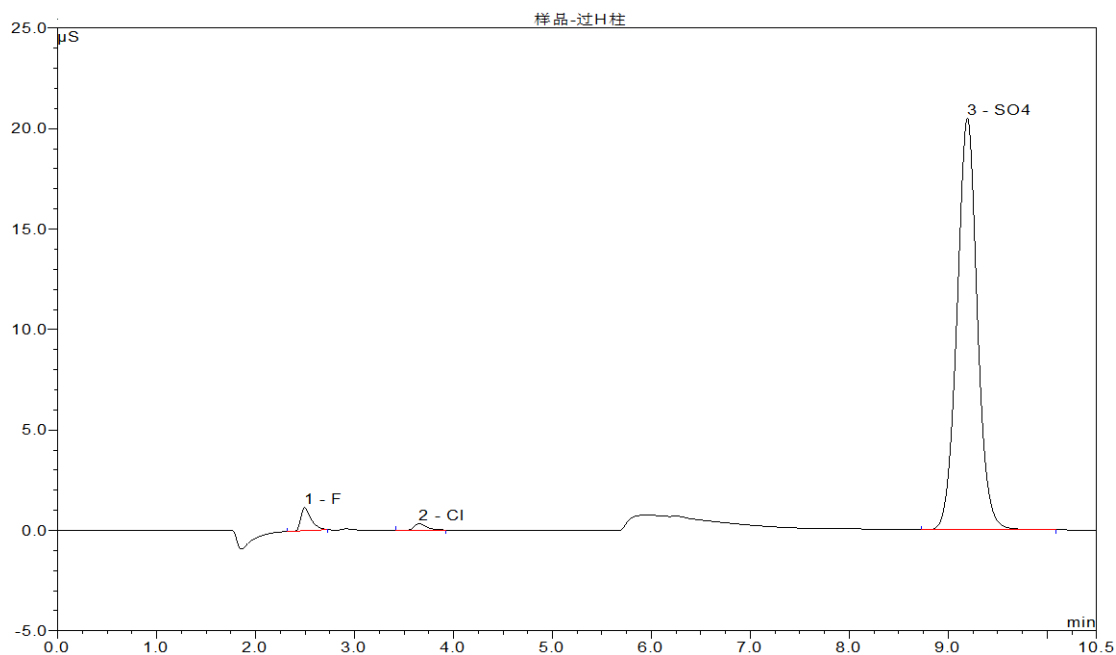


图8 碳酸锂粉末样品中痕量氟离子、氯离子和硫酸根的分离子谱图

——样品分析报告：“0749-碳酸锂粉末中氟氯硫酸根的测定”^[9]

分析柱：IonPac AG22+IonPac AS22

淋洗液：4.5 mmol/L Na₂CO₃ + 1.4 mmol/L NaHCO₃

流速：1.5 mL/min

检测方式：AMMS III，外接酸抑制，电导检测

2.5 LiBF₂C₂O₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiClO₄ 的含量检测

LiBF₂C₂O₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiClO₄也为常用的电解质，但其阴离子部分均为强极性保留离子，宜选用强亲水性的色谱柱，如IonPac AS16柱，进行分析。各组分离谱图如图9所示：

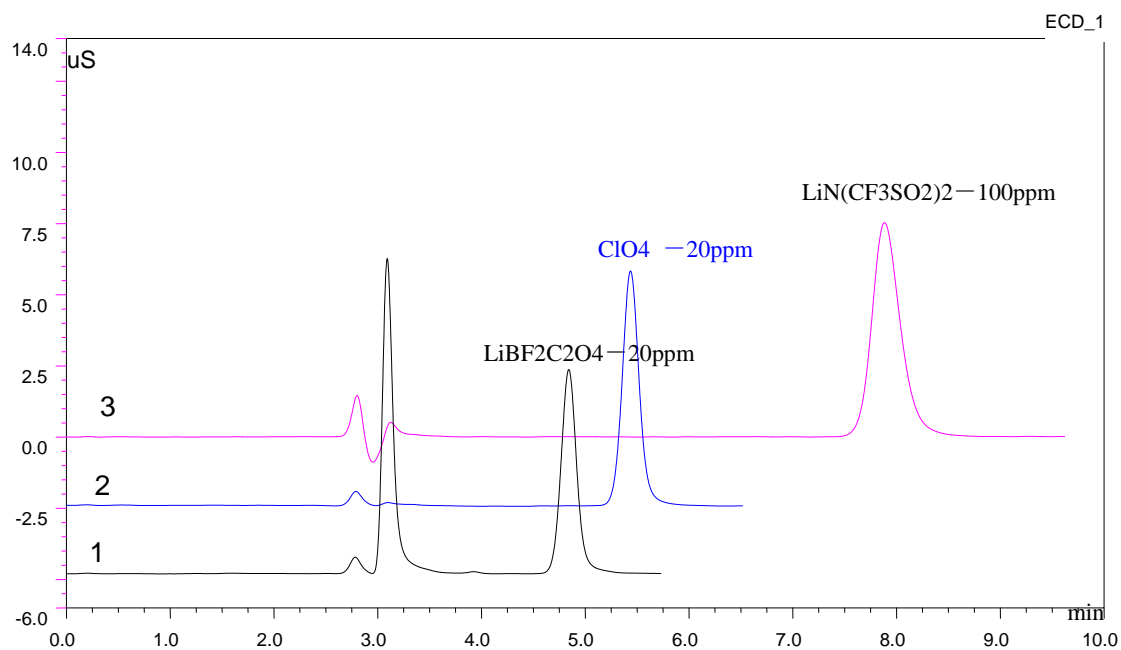


图9 LiBF₂C₂O₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiClO₄分离谱图

——方法报告：“RIC-SH-091125 化工样品中阴离子的测定”^[10]

分析柱：IonPac AG16+IonPac AS16

淋洗液：20 mmol/L NaOH（含 30% 乙腈）

流速：1.0 mL/min

检测方式：AMM 300，外接酸抑制，电导检测

四. 正极材料的检测

锂离子电池的正极一般为金属氧化物，常用钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂和磷酸铁锂等。选用阴离子交换离子色谱法可很好地完成其中杂质阴离子的含量测定（如图10所示）；而金属成分的含量测定常采用原子吸收光谱法，但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（如图11，12所示）。

对于该类样品，前处理为加盐酸或者硫酸或硝酸（具体选择因样品而异）及双氧水，缓慢加热溶解，此时金属氧化物都被还原为二价离子，可以用非抑制型离子色谱或者螯合型离子色谱直接测定。值得注意的是，非抑制型离子色谱中，铁、铝等离子可与淋洗液中的有机酸螯合而成为负价态离子，在阳离子柱上无保留行为。因此，如需测铁铝，则须使用螯合离子色谱，柱后衍生紫外检测。

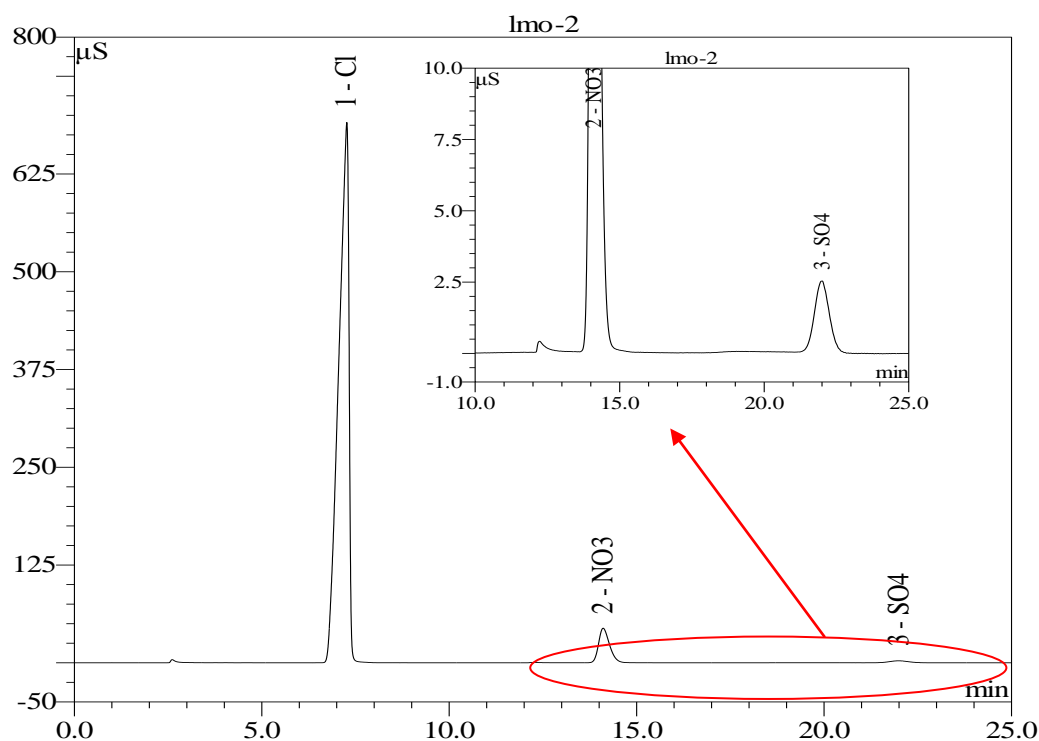


图 10 钴酸锂中痕量硫酸根及硝酸根的分离子谱图

——样品分析报告：“BJ-FY11-105 钴酸锂粉末（锂电池正极材料）中硫酸盐的测定”^[11]

分析柱：IonPac AG9-HC+IonPac AS9-HC

淋洗液：8.1 mmol/L Na_2CO_3 + 0.9 mmol/L NaHCO_3

流速：1.0 mL/min

检测方式：ASRS 300，抑制型电导检测

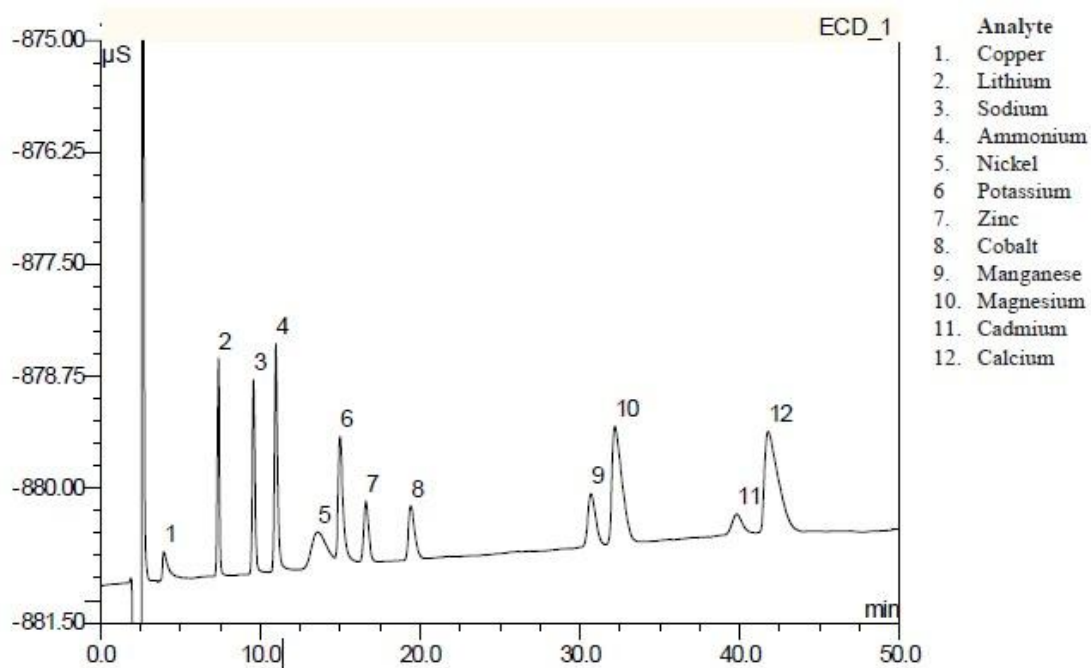


图11 非抑制离子色谱法测定常见阳离子及重金属离子

分析柱: IonPac SCG1 + IonPac SCS1

淋洗液: 4mM 酒石酸 + 2mM 草酸

流速: 1.0 mL/min

检测方式: 非抑制型电导检测

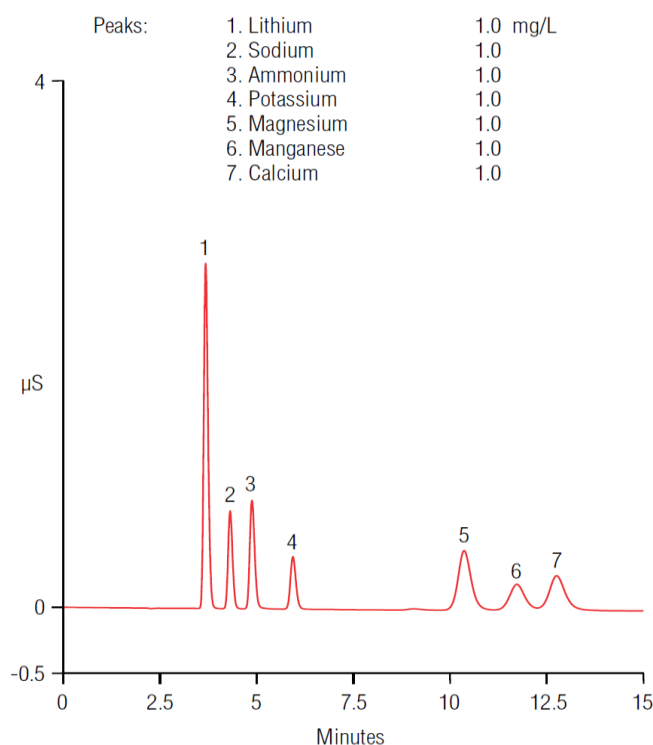


图12 离子色谱分离测定电池电解液中常见阳离子及锰离子

——AN1053: "Determination of Dissolved Manganese in Lithium/Manganese Oxide Battery Electrolyte"^[12]

分析柱: IonPac CG12A + IonPac CS12A

淋洗液: 20 mmol/L MSA

流速: 1.0 mL/min

检测方式: CSRS 300, 抑制型电导检测

五. 有机溶剂，阻燃剂，粘结剂及隔膜等有机材料中离子的检测

因锂电池所用电解质会缓慢溶解于水中，因而溶解电解质的溶媒均为有机溶剂，主要是碳酸酯类，例如碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯等。阻燃剂则通常为与此类物质类似的磷酸酯类或者氟代碳酸酯。此类物质均与水不混溶，只需要纯水提取，混溶后分层，取水层进样分析，则可完成该材料中游离离子含量测定，如图12所示；如果需要测试全阴离子，则可用氧弹燃烧的办法，把阴离子释放后测试。

锂电池隔膜为固体材料，粉碎后用纯水超声提取，或者用与水不混溶的正相有机溶剂溶解后，再用纯水萃取，即可完成其中游离离子含量测定。同样可以用氧弹燃烧的办法测试全阴离子。

如果有有机溶剂、阻燃剂与电解质混合配成成品配方以后，在水中可能成为乳浊液，此时可根据情况加酸或碱破坏其结构。但需要在通风橱中冷却操作，因为酸碱可能导致电解质分解，产生有毒的HF等物质。

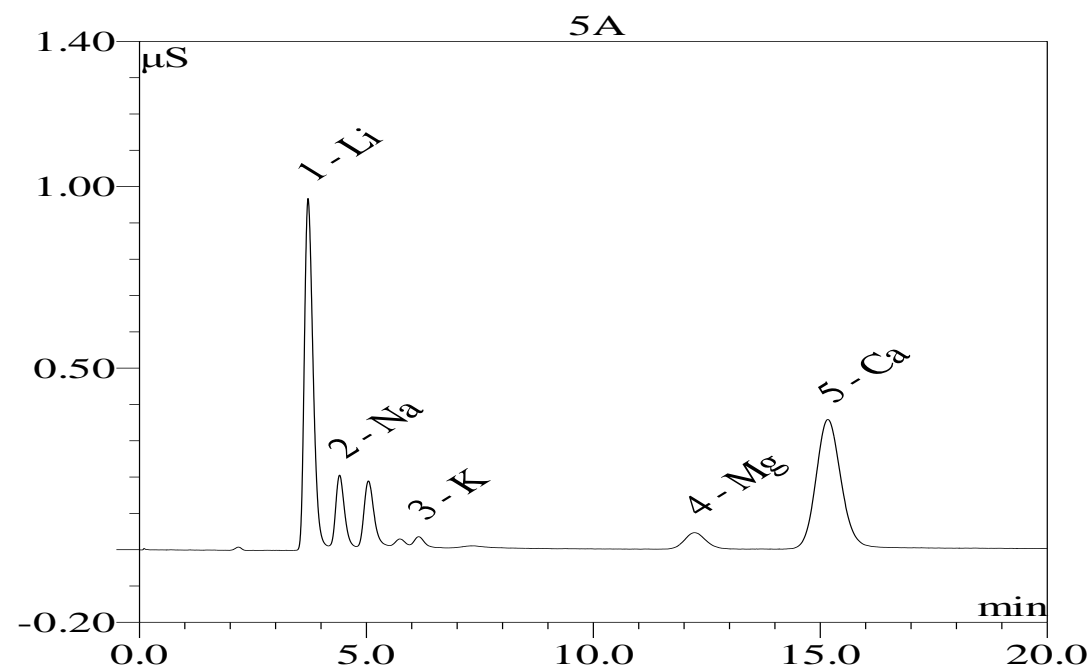


图 12 碳酸甲乙酯中痕量阳离子含量测定谱图

——样品分析报告：“BJ-FY11-07-碳酸酯中阳离子测定”

分析柱：IonPac CG12A+IonPac CS12A
流速：1.0 mL/min

淋洗液：18 mmol/L MSA
检测方式：CSRS ULTRA II，抑制型电导检测

参考文献：

[1]. GB/T 24533-2009 锂离子电池石墨类负极材料国家标准
[2]. Thermofisher样品分析报告：2012-APP-IC-GZ-004-石墨中阴离子测定
[3]. Thermofisher样品分析报告：0804—南孚电池锂离子测定
[4]. Thermofisher样品分析报告：BJ-FY10-022-六氟磷酸锂中痕量阳离子测定
[5]. Thermofisher样品分析报告：2013-APP-IC-009 六氟磷酸锂电解液中六氟磷酸锂含量及杂质测定
[6]. 胡忠阳，潘广文，叶明立。离子色谱法同时测定离子液体中六氟磷酸根及痕量杂阴离子。 色谱，2009，

5: 337-340

- [7]. Thermofisher样品分析报告: GZ-FY10-02-离子液体中阴离子测试
- [8]. Thermofisher AN258: Determination of Tetrafluoroborate, Perchlorate, and Hexafluorophosphate in a Simulated Electrolyte Sample from Lithium Ion Battery Production.
- [9]. Thermofisher样品分析报告: 0749-碳酸锂粉末中氟氯硫酸根的测定
- [10]. Thermofisher分析方法: RIC-SH-091125化工样品中阴离子的测定
- [11]. 贺周初, 庄新娟, 彭爱国. 锂离子电池正极材料尖晶石型锰酸锂的研究进展. 精细化工中间体, 2010, 40 (1) : 7-11
- [12]. Thermofisher AN1053: Determination of Dissolved Manganese in Lithium/Manganese Oxide Battery Electrolyte.
- [13]. Thermofisher样品分析报告: BJ-FY11-105 当升科技钴酸锂粉末(锂电池正极材料)中硫酸盐的测定
- [14]. Thermofisher样品分析报告: BJ-FY11-07-多氟多碳酸酯中阳离子测定