

使用HYDRANAL™ NEXTGEN COULOMAT A-FA 和C-FA准确测定锂 离子电池的含水量

全球首款不含醇类和咪唑的商用卡尔·费休 (KF) 库伦法滴定试剂

目录

2	引言
3	LIB样本中的含水量测定
5	滴定示例结果
10	结论

引言

卡尔·费休 (KF) 滴定法以其准确性和可靠性而成为锂离子电池 (LiB) 电解质样品含水量测试的首选方法。随着现代电解质配方的发展，市场对 KF 试剂的性能要求不断提高。

自索尼公司于1991年推出全球首块锂离子电池以来，LiB作为储能装置便迅速推广到各种设备上，其市场需求持续增长。近年来，LiB在商业和学术两方面都取得了长足进展。研究成果进一步提高了LiB的性能，并扩展了其应用范围。阳极、阴极或电解质材料的成分微小变化都会对LiB的整体性能带来影响。值得注意的是，电解质及其添加剂对LiB的使用寿命、可逆容量和安全性等特性具有重要意义。¹

人们通常使用环状和非环状碳酸酯用作电解质溶剂，酮酯的使用也曾有过报道。^{2,3}常见添加剂包括碳酸亚乙烯酯 (VC)、氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 和硼酸锂盐，比如双(草酸)硼酸锂 (LiBOB)、二氟锂(草酸)硼酸盐 (LiDFOB) 和四氟硼酸锂 (LiBF₄)。添加剂能延长LiB的使用寿命，尤其是在高温条件下，还能将内阻限定在较低的范围内，使其不会随着电池的使用和老化而增加。⁴

不过，大多数LiB都含有氟化锂盐，比如六氟磷酸锂 (LiPF₆) 和/或氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)，它们会和电解质溶液中的微量水发生反应。众所周知，LiPF₆盐会发生水解并生成氢氟酸 (HF)，而后者是一种剧毒和腐蚀性气体，会损坏电池的内部结构^{5,6}。LiFSI虽然不容易发生此类降解，但同样存在这种可能。

1. M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1800561

2. S. Kondou, M. L. Thomas, T. Mandai, K. Ueno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 5097.

3. US patent US8795905B2

4. N. Choi, J. Han, S. Ha, I. Parka, C. Back, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 2732.

5. K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura and M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, A1628.

6. U. Karst and S. Nowak, *J. Power Sources*, **2013**, 242, 832.

LIB样本中的含水量测定

湿度直接关系到电池的质量和稳定性。大多数电池都必须使用无水电解质，因为水电解后会生成H₂和O₂，容易导致电池发生爆炸。⁷

因此，为了保证质量和安全，低含水量是LiB的重要指标之一。而要实现这一要求，高精度含水量测定能力至关重要。

对于低含水量样品，卡尔·费休 (KF) 库仑法滴定是首选方法。但是，所有标准KF试剂中的主要溶剂都是醇类试剂（一般是甲醇），即使是特殊的无甲醇试剂也会含有其他醇。而醇类有一个非常大的缺点：会与LiB电解质中使用的多种添加剂发生副反应。因此，测定大多数常用LiB电解质【其含有添加剂（如VC、FEC）和硼酸盐（如LiBOB和LiDFOB）】的含水量成为一项艰难、甚至无法完成的任务。表1列出了在不同LiB样品上使用标准醇类KF试剂滴定时遇到的常见问题。图1是醇类KF试剂中VC样品的滴定示例。

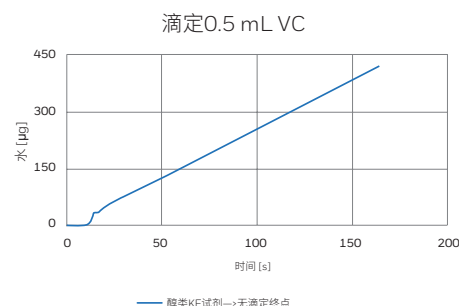


图1. 0.5 mL VC的滴定过程。无法达到滴定终点，须手动停止。

样品	作为原材料	作为添加剂	说明
不饱和化合物，比如VC、醋酸乙烯酯	终点不存在或逐渐消失（见图1）。 无法准确测定含水量。	漂移增加，滴定准确度下降。	会发生消耗碘的副反应。
FEC	量小的情况下，此类样本引起的问题比VC样本略好。其他情况下，终点同样不存在或逐渐消失。	若样品中的绝对含水量低，则引起的问题较少。	可用于滴定低含水量的小份样品；只是，样本量小会增加称重误差。
硼酸盐，比如LiBOB、LiDFOB	无法准确测定含水量。	滴定时间长，测量结果远远超出正确数值。注意：可以达到终点，但得到的结果不准确（见图2）。	会出现生成水的副反应。
酮类，比如丙酮	终点不存在或逐渐消失。	滴定时间长，结果严重偏高；终点不存在或逐渐消失；漂移增加。	会出现生成水的副反应。丙酮和二酮是含有碳酸亚丙酯 (PC) 的LiB电解质的分解产物。 ⁸

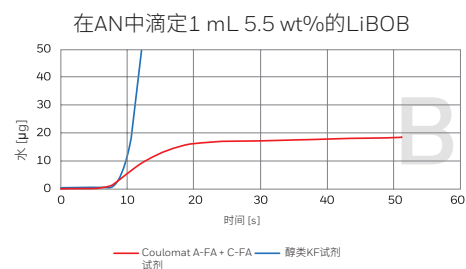
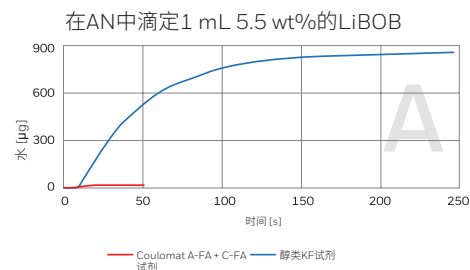


图2. A) 和B): 分别使用醇类KF试剂 (蓝线) 和非醇类试剂Coulomat A-FA/C-FA (红线)，在EC/DMC中滴定1 mL的1 M LiPF₆ (含5.5 wt% LiBOB)。两种滴定都得到了稳定的终点，但只有Coulomat A-FA/C-FA得到了正确的结果 (B是A的局部放大图)。

表1. 使用标准醇类KF试剂时遇到的常见问题。

7. A. Eftekhari, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1801156.

8. E. G. Leggesse, R. T. Lin, T.-F. Teng, C.-L. Chen, J.-C. Jiang, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 7959.

HYDRANAL™ NEXTGEN COULOMAT A-FA和C-FA试剂

Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA（阳极液）和C-FA（阴极液）是全球首款不含咪唑的市售非醇类KF试剂，能用于准确并可靠滴定多种LiB电解质和添加剂。关于使用Coulomat A-FA和C-FA试剂以及标准醇类KF试剂滴定不同类型的LiB电解质及纯添加剂的可行性对比，请参见表2。关于使用醇类KF试剂和Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂滴定含有硼酸盐的LiB电解质的示例，请参见图2。

溶解度

Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂不含甲醇和其他醇类。其使用乙腈代替醇类作为主要溶剂。甲醇和乙腈的溶解性特性不同。多种极性盐（如LiPF₆）在甲醇中具有更好的溶解度，而非极性样品在乙腈中的溶解度更好。

5 wt% LiBOB PC溶液在Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA试剂中的溶解度非常高，而1 M LiPF₆ PC溶液在100 mL Hydranal Coulomat A-FA试剂中的溶解度极限约为18 mL。在添加约18 mL的试剂后，溶液出现混浊，盐开始发生沉淀。通常，继续滴定也能进行下去，但我们强烈建议在试剂变混浊时即刻更换溶剂，以免损坏发生器电极。

池型

Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂在带隔膜的库仑池中滴定所得到的结果最准确。在没有隔膜的池中，结果可能会偏高大约10%。

水标准样

许多水标准样都含有醇类，如1-丁醇或1-甲氧基-2-丙醇。这些醇类会与多种LiB电解质发生反应，致使漂移增加，从而导致错误的含水量测定结果。因此，**使用不含醇类的水标准样**对滴定池进行验证很重要。

Hydranal可提供四种不含醇类的水标准样：

- 34426 HYDRANAL-CRM水标准样1.0（水含量1.0 mg/g = 0.1%），基于苯甲醚和碳酸丙烯酯
- 34828 HYDRANAL-水标准样1.0（水含量1.0 mg/g = 0.1%），基于苯甲醚和碳酸丙烯酯
- 34847 HYDRANAL-水标准样0.1（水含量0.1 mg/g = 0.01%），基于邻二甲苯
- 34446 HYDRANAL-水标准样0.1 PC（水含量0.1 mg/g = 0.01%），基于碳酸丙烯酯

请注意：基于苯甲醚的水标准样不能与含硼酸盐的样品（如LiBOB）一起使用，因为苯甲醚能够被分解为醇类（苯酚和甲醇）。强烈建议所有样品都使用34446 Hydranal-水标准样0.1 PC，该产品具有最佳LiB盐溶解度和稳定性（不分解）。

样品	COULOMAT A-FA + C-FA	醇类KF试剂
含VC/FEC的LiB电解质	+	0
含LiBOB的LiB电解质	+	-
含LiDFOB的LiB电解质	+	-
纯VC	+	-
纯FEC	+	0
纯LiBOB	+	-
纯LiDFOB	+	-
醇类	+	-

+ 准确滴定，抑制副作用
 0 有限滴定（仅适用于少量样品）
 - 无法准确滴定（副反应、漂移增加或结果不准确）

VC = 碳酸亚乙烯酯
 FEC = 氟代碳酸亚乙烯酯
 LiBOB = 双（草酸）硼酸锂
 LiDFOB = 二氟（草酸根）硼酸锂

表2. Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA + C-FA试剂与标准醇类KF试剂的可行性对比。

滴定示例 结果

单个样品

在电池生产过程中，为了保证高质量和安全，不仅要测量最终电解质的含水量，还要测量原材料的含水量。我们使用Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂测定了不同电解质及原材料的含水量，结果如表3和表4所示。

我们在测定所有电解质的含水量时都得到了准确的测量结果。在电解质原料中，只有三（三甲基甲硅烷基）硼酸酯和三（三甲基甲硅烷基）亚磷酸酯由于其他无法抑制的副作用而无法完成滴定。在所有其他被测原材料中，含水量的测定精度都很高。

样品	平均含水量 (N = 5-6) [PPM]	绝对标准偏差 [PPM]
1 M LiPF ₆ , 溶于EC/DEC (50/50 vol%) + 4 wt% VC	6.9	1.1
1 M LiPF ₆ , 溶于EC/DMC (50/50 vol%) + 10 wt% LiBF ₄	146.7	1.1
1 M LiPF ₆ , 溶于EC/DMC (50/50 vol%) + 5 wt% LiBOB	3.3	0.5
1 M LiPF ₆ , 溶于EC/EMC/DMC (20/40/40 vol%) + 2 wt% LiPO ₂ F ₂ + 4 wt% VC	4.9	1.9
1 M LiPF ₆ , 溶于EC/DEC/DMC (20/30/40 vol%) + 2 wt% LiPO ₂ F ₂ + 4 wt% VC	3.5	0.9
5 wt% VC + 5 wt% FEC + 2 wt% LiBOB + 2 wt% 九氟-1-丁烷磺酸 锂, 溶于AN	33.8	0.5
5 wt% LiDFOB, 溶于AN/PC (50/50 vol%)	71.2	0.5
5 wt% LiDFOB + 5 wt% 琥珀酸酐, 溶于AN	88.9	0.5
EC = 碳酸亚乙酯 DEC = 碳酸二乙酯 EMC = 碳酸甲乙酯 DMC = 碳酸二甲酯 VC = 碳酸亚乙烯酯 AN = 乙腈 PC = 碳酸亚丙酯 LiBOB = 双(草酸)硼酸锂		

表3. 使用Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂滴定LiB电解质。

样品	平均含水量 (N = 4-6) [PPM]	绝对标准 偏差 [PPM]
锂盐		
醋酸锂 ⁹	102.3	1.9
双(草酸)硼酸锂(LiBOB) ⁹ (加分子筛)	10.0	0.2
双(三氟甲磺酰基)亚胺锂(LiTFSI) ⁹	13.7	4.2
二氟(草酸根)硼酸锂(LiDFOB) ⁹	77.4	0.7
九氟-1-丁烷磺酸锂 ⁹	4.3	2.4
碳酸盐		
氟代碳酸亚乙酯(FEC)	33.1	0.2
碳酸丙烯酯(PC)	98.8	0.5
碳酸亚乙烯酯(VC)	88.2	0.1
含硫化合物		
烯丙基甲基砷	1571.4	20.4
亚硫酸乙烯酯	466.5	0.9
亚硫酸乙烯酯(加分子筛)	27.3	0.1
1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氟甲磺酸盐	694.4	2.9
1,3-丙磺内酯 ⁹	31.7	0.2
2-丙炔基甲磺酸酯	575.2	5.7
酮类		
丙酮(加分子筛)	7.2	0.5
乙酰丙酮	561.9	1.1
2-丁酮(加分子筛)	6.3	0.5
乙酰乙酸甲酯	27.6	0.6
乙酰丙酸甲酯	71.4	0.5
4-甲基-2-戊酮	188.9	0.2
其他		
乙腈	8.2	0.2
己二腈	13638.8	73.9
醋酸烯丙酯	368.1	3.7
叔戊苯	124.3	0.2
苯基环己烷	95.8	0.2
三(三甲基甲硅烷基)硼酸酯	无法	
三(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯	无法	
醋酸乙烯酯	56.8	0.4

表4. 使用Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂滴定LiB电解质原材料。

9. 5 wt%，溶于乙腈

系列样品

新型Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂的主要优势之一是在一个容器中连续测定多种LiB添加剂和电解质样品。为了验证所得结果的准确性，我们在测定每个系列的相同样品之前，对水标准样进行了水回收率测试，并在每次滴定之前控制漂移值。系列测量结果见表5和表6，所有情况下所得到的含水量结果均具有较高的准确度，并且102 ppm水标准样的水回收率在97-103%之间。¹⁰

序号	样品	水测定结果 [PPM]	水测定结果 [μG]	滴定时间 [S]	起始漂移 [μG/MIN]	水回收率 [%]
1	1 mL水标准样102 ppm	105.3	127.8	55	4.3	103
2	1 mL VC	88.1	115.9	59	4.2	
3	1 mL VC	88.4	120.3	55	4.9	
4	1 mL VC	88.2	119.9	55	5.2	
5	1 mL VC	88.3	118.6	59	5.1	
6	1 mL VC	88.2	114.2	55	5.7	
7	1 mL水标准样102 ppm	105.0	126.4	58	5.9	103
8	1 mL FEC	32.9	46.6	56	3.1	
9	1 mL FEC	33.2	49.6	53	3.1	
10	1 mL FEC	33.4	50.3	56	3.1	
11	1 mL FEC	33.0	48.7	56	3.3	
12	1 mL FEC	33.1	47.3	57	3.3	
13	1 mL水标准样102 ppm	104.4	126.9	59	3.2	102
14	1 mL 2-丙炔基甲磺酸盐	566.4	698.4	81	3.0	
15	1 mL 2-丙炔基甲磺酸盐	570.5	720.7	80	3.8	
16	0.5 mL 2-丙炔基甲磺酸盐	576.8	374.3	72	4.7	
17	0.5 mL 2-丙炔基甲磺酸盐	577.1	371.2	69	4.7	
18	0.5 mL 2-丙炔基甲磺酸盐	578.3	366.4	66	4.7	
19	0.5 mL 2-丙炔基甲磺酸盐	582.0	350.1	66	4.4	
20	1 mL水标准样102 ppm	98.9	120.4	63	4.7	97
21	1 mL烯丙基甲基砷	1535.5	1848.2	113	4.5	
22	0.5 mL烯丙基甲基砷	1575.0	939.9	86	6.2	
23	0.5 mL烯丙基甲基砷	1579.6	925.0	87	6.3	
24	0.5 mL烯丙基甲基砷	1585.3	916.0	86	5.8	
25	0.5 mL烯丙基甲基砷	1581.6	960.7	89	6.5	
26	1 mL水标准样102 ppm	101.8	123.3	67	6.7	100
27	1 mL 1 wt%醋酸锂, AN溶液	103.6	68.8	66	5.8	
28	1 mL 1 wt%醋酸锂, AN溶液	101.3	80.4	67	5.6	
29	1 mL 1 wt%醋酸锂, AN溶液	104.8	80.9	72	4.0	
30	1 mL 1 wt%醋酸锂, AN溶液	100.4	78.1	68	5.4	
31	1 mL 1 wt%醋酸锂, AN溶液	101.2	75.9	72	5.1	
32	1 mL水标准样102 ppm	103.3	127.3	78	4.8	101

表5. 在装有100 mL Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和5 mL Hydranal NEXTGEN Coulomat C FA的容器中连续滴定LiB添加剂。

10. 为获得准确结果，100 ppm水标准样的水回收率应在90-110%之间。

序号	样品	水测量结果 [PPM]	水测量结果 [μG]	滴定时间 [S]	起始漂移 [μG/MIN]	水回收率 [%]
1	1 mL水标准样102 ppm	98.6	120.6	58	2.8	97
2	1 mL 5 wt% LiBOB, AN溶液	10.1	6.8	42	2.2	
3	1 mL 5 wt% LiBOB, AN溶液	10	7.9	53	2.3	
4	1 mL 5 wt% LiBOB, AN溶液	10.2	8.1	42	2.1	
5	1 mL 5 wt% LiBOB, AN溶液	9.6	7.7	47	2.2	
6	1 mL 5 wt% LiBOB, AN溶液	10.2	7.3	47	2.3	
7	1 mL水标准样102 ppm	99.4	120.9	66	2	97
8	1 mL 5 wt% LiDFOB, 溶于AN/PC (50/50 vol%)	70.4	60.1	69	2	
9	1 mL 5 wt% LiDFOB, 溶于AN/PC (50/50 vol%)	71.4	58.7	64	1.9	
10	1 mL 5 wt% LiDFOB, 溶于AN/PC (50/50 vol%)	71.2	59.8	63	1.8	
11	1 mL 5 wt% LiDFOB, 溶于AN/PC (50/50 vol%)	71.2	56.2	62	1.8	
12	1 mL 5 wt% LiDFOB, 溶于AN/PC (50/50 vol%)	71.8	57.2	61	1.5	
13	1 mL水标准样102 ppm	99.5	119.8	68	1.6	98
14	1 mL LiB电解质1	147.3	234.5	137	1.5	
15	1 mL LiB电解质1	148.2	202.6	71	4.1	
16	1 mL LiB电解质1	145.7	194.7	71	3.8	
17	1 mL LiB电解质1	145.8	192.6	77	3.3	
18	1 mL LiB电解质1	146.5	185.7	73	2.9	
19	1 mL水标准样102 ppm	100.5	121.4	66	2.6	99
20	1 mL LiB电解质2	3.3	4.5	45	1.6	
21	1 mL LiB电解质2	2.6	3.4	39	2.5	
22	1 mL LiB电解质2	3.2	4.1	45	2.2	
23	1 mL LiB电解质2	4.1	5.3	45	2.4	
24	1 mL LiB电解质2	3.2	3.9	39	2.3	
25	1 mL水标准样102 ppm	99.8	113.9	67	2.5	98

LiB电解质1 = 1 M LiPF₆ (50/50 vol%), 溶于EC/DMC + 10 wt% LiBF₄
LiB电解质2 = 1 M LiPF₆ (50/50 vol%), 溶于EC/DMC + 5 wt% LiBOB

表6. 在装有100 mL Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和5 mL Hydranal NEXTGEN Coulomat C-FA的容器中连续滴定LiB添加剂和LiB电解质¹¹

11. 为获得准确结果, 100 ppm水标准样的水回收率应在90-110%之间。



测试方法

试剂

所有测试均使用100 mL的34471 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA试剂作为阳极电解液，以及5 mL的34470 Hydranal NEXTGEN Coulomat C-FA作为阴极电解液。

在每个系列滴定的开始、之间和之后，均对1 mL不含醇类的34446 Hydranal-水标准样0.1 PC进行滴定，以验证回收率和结果的可靠性。

每次滴定测试使用的样品量均在0.5-2 mL之间，并且所有计算均基于分析天平差重称量结果。

滴定设备

所有滴定均在带隔膜发生器电极的Metrohm 852 Titrando滴定仪上进行。在测定之前，所有滴定池部件（发生器电极、搅拌棒和玻璃塞）均使用烘箱在50°C下干燥2小时。每次滴定前等待漂移稳定70-100秒，并开启漂移校正。最短滴定时间为25秒。

滴定参数

极化电流	10 μ A
发生电流	自动
终点	50 mV
动态	70 mV
最大速率	最大 μ g/分钟
最小速率	15 μ g/分钟
萃取时间（最短滴定时间）	25 s
停止漂移判据	5 μ g/分钟
搅拌速度	8
起始漂移	20 μ g/分钟
漂移校正	自动
停止时间	关闭
稳定时间	15 s
暂停	0 s

结论

全新Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂能准确测定各类电解质及原材料中的含水量，包括具有挑战性的添加剂，比如VC、FEC和硼酸盐。

截至当下，使用标准醇类KF试剂滴定许多LiB电解质成分时都会发生副反应，导致漂移增加、延迟或无法达到滴定终点，最终致使含水量测定结果不准确，甚至使得测定过程无法进行。

Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA和C-FA试剂采用全新无醇配方，能有效抑制副反应，即使挑战性样品也能准确测定含水量。此外，新配方不含CMR（致癌、致突变和生殖毒性）物质或卤代烃。

HYDRANAL的优势：专业技术支持

Hydranal深耕卡尔·费休 (KF) 滴定领域40余年，经验丰富，技术过硬，并能提供全方位的全球技术支持。我们的专家团队随时待命，乐意为客户解决各类问题。如有任何需求，欢迎发送邮件至 hydranal@honeywell.com 联系我们，也可在现场研讨会和网络研讨会上直接联系我们。



全球市场

Thomas Wendt

HYDRANAL
卓越中心
德国塞尔策
电话：+49 5137 999 353



全球市场

Roman Neufeld博士

HYDRANAL
卓越中心
德国塞尔策
电话：+49 5137 999 451



亚太区

Charlie Zhang

HYDRANAL应用实验室
中国上海
电话：+86 21 2894 4715
亚太区



尽管霍尼韦尔国际公司尽量确保此处所包含的信息准确且可靠，但霍尼韦尔对这些信息不承担任何形式的担保或责任，也不提供任何明示或暗示的声明或保证。包装性能受多种因素影响，比如包装设计、薄膜类型、成型设备、工艺条件及验证过程。我们并不保证已经罗列了所有正确评估最佳包装设计和性能的建议，霍尼韦尔提供的客户服务或技术支持本质上是免费的，不提供任何保证或表示。同时不免除用户自行执行测试和试验责任，并且用户须承担使用与此处提及的产品和信息所产生的全部风险和责任，包括但不限于与成果、专利侵权、法规合规性、健康、安全和环境有关的风险。

更多信息

有关霍尼韦尔研究化学品产品组合的更多信息，敬请访问lab.honeywell.com或发送邮件至RCC@honeywell.com联系我们。



Hydranal卓越中心

电话: +49 5137 999 353

传真: +49 5137 999 698

<https://lab.honeywell.com/en/hydranal>

231568_AM | 10/21
© 2021 Honeywell International Inc. 版权所有。

Honeywell