



白皮书

电池生产中分析参数的质量控制

用电动汽车取代传统的燃油汽车对于减少二氧化碳的排放至关重要，这种温室气体是由矿物燃料的燃烧产生的，限制它的排放可以减缓其对全球变暖的影响。由于各国政府（如，欧盟、加拿大）在未来将禁止使用内燃机，电动汽车的需求持续增长[1,2]。据国际能源署预测：到2030年，所有新车销量的60%都将是电动汽车[3]。同时，风能和太阳能等可再生能源需要储能。目前，电池是储能的最佳可扩展性材料，随着各国开始投资于储能解决方案，电池市场一直在强劲增长[4]。

锂离子电池是当今最常见的可充电电池，其生产过程需要遵循严格的质量标准。水分含量、残碱含量或离子杂质均会对锂离子电池的安全性和容量产生不利影响。同时，正极材料或电解液的组成会影响电池的生产成本和性能质量。本白皮书阐述了卡尔费休滴定、电位滴定和离子色谱如何用于监测电池的多种质量参数。

简介

锂离子电池由正极和负极组成，电解质则在正负极之间以锂离子的形式进行电荷转移。同时，放置在正极和负极之间的隔膜可以防止发生短路。锂离子电池的横截面示例见图1。

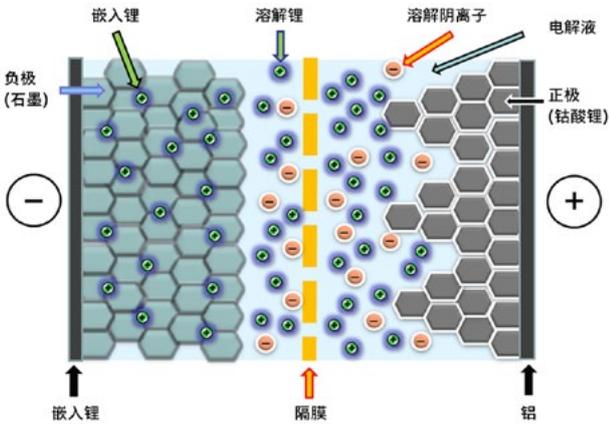


图1. 钴酸锂电池的横截面示意图

负极是由含嵌入锂的石墨涂覆在铜箔上制成；正极是由金属锂的氧化物涂覆在铝箔上制成，钴、镍、锰、铁是正极材料中最常用的过渡金属；电解液是含有锂盐（如，六氟磷酸锂）的无水非质子溶剂，有助于电荷的转移；隔膜是由多孔材料制成的绝缘体，可使锂离子通过进行电荷转移。所有这些组分的组成均对电池特性有显著影响。

锂离子电池的产业链可分为四个不同的部分：上游、中游、下游和废弃物回收利用。如图2所示，每个部分又可以根据不同的材料或加工步骤来进一步划分。对于上游来说，原材料的质量至关重要，因为其中的杂质会对中游材料的加工步骤产生不利影响。对于中游来说，正极材料和电解液的组分含量是关注的焦点，因为它们会显著影响锂离子电池的成本和性能。同时，仍需对合成或加工过程中可能引入的杂质进行监测，因为它们可能会影响锂离子电池的质量和使用寿命中的安全性（即下游的使用）。在锂离子电池的寿命结束时，电池组分的回收是实现可持续循环经济的关键。在这一阶段，对回收材料的纯度和特定杂质的检测同样重要。

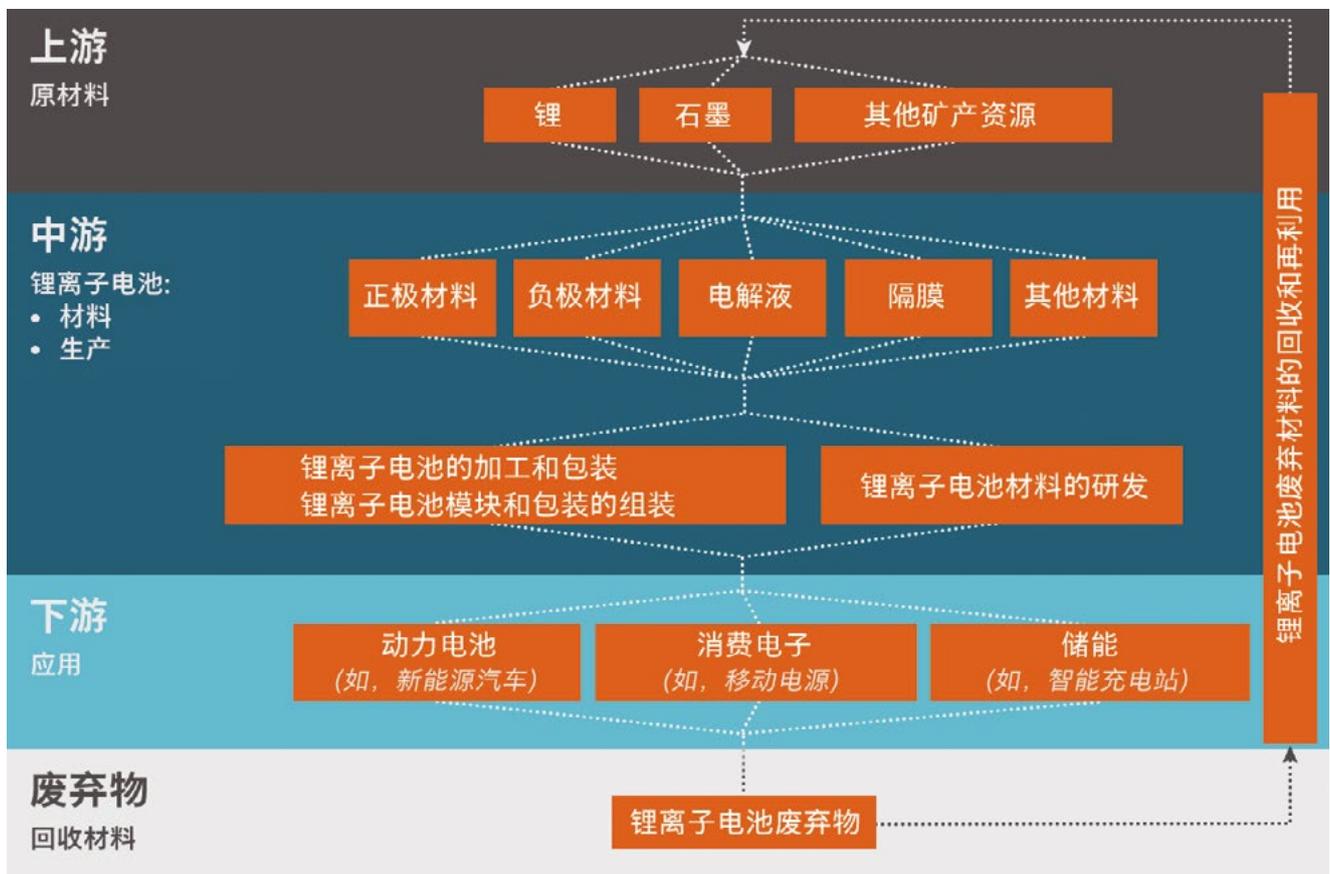


图2. 锂离子电池的生产过程示意图

表1. 瑞士万通可以提供的分析项目及其在锂离子电池生产过程中的应用。
在本白皮书末尾的《瑞士万通其他相关资料》中可找到更多的分析项目。

锂离子电池的生产过程	分析参数
原材料 (锂盐、溶剂等)	纯度
	水分
	杂质 (氯化物、硫酸盐等)
正极材料	水分
	金属成分
	残碱
	磷酸铁锂原料中的磷酸盐 (磷酸)
负极材料 (石墨、石墨烯)	水分
	锂盐成分
电解液	水分
	杂质 (氯化物、硫酸盐等)
隔膜	水分
	水分
锂离子电池中使用的其他材料	水分
	杂质 (氯化物、硫酸盐等)
加工、组装和包装	水分
	残碱

瑞士万通可为锂离子电池整个生产过程中的材料质量控制提供各种分析测试解决方案。表1概括了本白皮书将涵盖的应用及其具体的应用领域。

以下章节将讨论锂离子电池生产中用于质量控制的一些主要分析参数，以及如何使用瑞士万通解决方案解决这些问题，将涵盖水分、残碱或可溶性碱含量、正极材料中的金属、电解液中的锂盐成分以及离子杂质等主题。

水分含量

锂离子电池内部必须要求完全无水 (水含量低于 20mg/kg) 的环境，因为水会与导电盐 (如，六氟磷酸锂) 反应生成有毒的氢氟酸[5]。此外，微量的水分还会对锂离子电池的电化学性能产生不利影响[6]，尤其是高镍含量的正极材料，其中的 Ni^{3+} 会在水和 CO_2 的存在下促进 $LiOH$ 和 $LiCO_3$ 的生成 (另见残碱) [7]。灵敏的库仑法卡尔费休滴定是测定微量水分含量的理想方法 [5,8,9]。

库仑法卡尔费休滴定是通过电流生成碘分子，而不是像经典容量法卡尔费休滴定是通过滴定管加入碘分子。电流通过电解含碘离子的卡尔费休试剂释放出化学计量对应量的碘分子，在滴定过程中持续测量时间和电流，直到抵达终点。样品中的水分含量与时间和电流的乘积成正比。表2概括了如何通过库仑法卡尔费休滴定分析不同的电池材料。

表2. 如何分析不同的电池原材料和成品中的水分含量

材料	方法	备注
电解质溶剂	库仑法卡尔费休直接滴定	含醛酮样品 (如, 丙酮), 需使用无醇试剂进行滴定
电解质添加剂 (如, VC/碳酸亚乙烯酯、FEC/氟代碳酸乙烯酯)	库仑法卡尔费休直接滴定	需使用无醇试剂进行滴定
硼酸锂盐 (如, LiBOB/双草酸硼酸锂、LiBF ₄ /四氟硼酸锂)	库仑法卡尔费休直接滴定	需使用无醇试剂进行滴定
电解液	库仑法卡尔费休直接滴定	需使用无醇试剂进行滴定
炭黑、石墨	卡氏加热炉法	
正极浆料、负极浆料	卡氏加热炉法	
正极极片、负极极片、隔膜	卡氏加热炉法	
电池成品	卡氏加热炉法	

液体和可溶解样品 (如, 电解液溶剂或成品电解液) 可以直接进行分析, 使用注射器将样品 (液体或可溶解样品) 直接加入密闭的库仑法滴定杯中。不过, 某些电解液添加剂 (如, VC、FEC) 和硼酸锂盐 (如, LiBOB、LiBF₄ 等) 会与标准卡尔费休试剂中的主要溶剂——醇发生副反应。因此, 需要使用无醇试剂[10,11]。目前, 市面上唯一销售的无醇卡尔费休试剂是由霍尼韦尔提供的 Hydranal™ NEXGEN Coulomat A-FA/C-FA。图3列举了两个实例, 分别使用甲醇基卡尔费休试剂 (蓝色) 和无醇卡尔费休试剂 (红色) 进行滴定。在滴定1mL 1mol/L的 LiPF₆ 电解液 (溶剂: EC/DMC 碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯, 添加剂: 5.5wt% LiBOB) 时 (图3A), 两种滴定都给出了稳定的终点, 但只有无醇试剂 Coulomat A-FA/C-FA 提供了正确的结果。图3B显示了 2mL VC 的滴定, 其中标准卡尔费休试剂并未达到终点 (手动停止滴定), 而无醇试剂 Coulomat a-FA/C-FA 则达到了稳定的终点[11]。

由于对环境水分的高度敏感性, 在加入样品时不能打开库仑法滴定杯。因此, 固体样品 (如, 正极、负极或隔膜材料) 最好是在使用卡氏加热炉 (卡氏加热炉法) 进

行气体萃取后, 再通过库仑法卡尔费休滴定进行分析。在该法中, 需在惰性气体环境下将样品称重至顶空样品瓶中, 并用隔膜盖密封。然后将样品瓶放入卡氏加热炉中并加热至设定温度, 使样品释放水分。干燥的惰性载气将蒸发的水分转移到滴定杯中进行水分含量测定。图4为使用卡氏加热炉法测定水分的自动化系统。



图4. 瑞士万通 851 库仑法卡尔费休水分测定仪和 874 卡氏加热炉样品处理器组成的库仑法卡尔费休滴定系统, 用于固体电池样品的全自动分析。

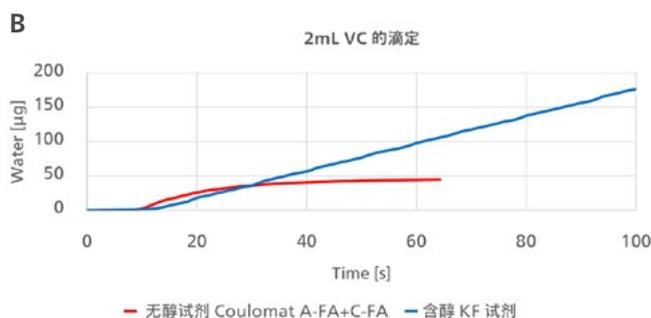
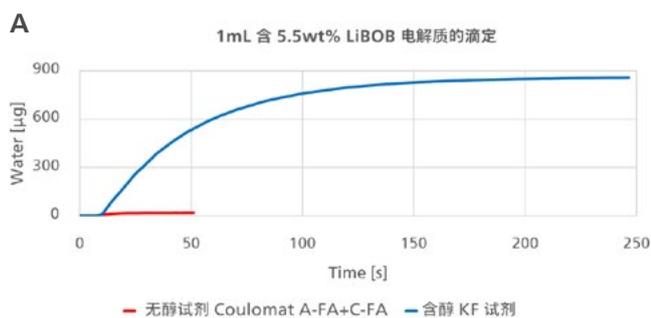


图3. 比较分别使用含醇 KF 试剂 (蓝色曲线) 和无醇 KF 试剂 Hydranal NEXGEN Coulomat A-FA/C-FA (红色曲线) 进行的卡尔费休滴定。A) 滴定 1mL 1mol/L 的 LiPF₆ 电解质 (溶剂: EC/DMC, 添加剂: 5.5wt% LiBOB); B) 滴定 2mL 的 VC。本实验所有数据均由霍尼韦尔公司提供。

残碱含量的测定

当正极材料暴露在外部环境的空气时，表面的氢氧化物和二氧化碳会发生反应生成碳酸盐(如碳酸锂)。这些表面附着的碱性物质，也被称为残碱，残碱含量越高，会在电池充放电过程中分解生成二氧化碳，导致电池胀气[12,13]。同时电池制作匀浆和涂覆过程会更容易吸水，浆液粘度大，导致在电池生产过程中造成加工问题[13,14]。所以，残碱含量不仅仅被看作是一种杂质，而是锂电池三元正极材料生产过程中的一项重要控制指标[15]。

残碱含量可以用电位滴定法测定，具有很高的重复性。通常使用盐酸(HCl)作为滴定剂[14]。国际标准化组织(ISO)也提出了同样的滴定法来测定氢氧化锂(LiOH)和碳酸锂(Li₂CO₃)的含量[16,17]。在分析过程中，将一定数量的样品(例如5g正极粉末)加入到100g超纯水中，在搅拌器上进行均匀混合，之后使用真空过滤装置将样品与水分离，然后对滤液进行电位滴定。在反应过程中，会出现两个等当点(pH≈8.5 pH≈4.5)。图5为氢氧化锂的滴定曲线。第二个等当点(EP2)对应总的残碱含量，两个等当点之间的差值对应残留碳酸盐含量(Li₂CO₃)，而样品中残余氢氧化物(LiOH)含量可以通过总残碱和残留碳酸盐含量之间的差值来计算。

在这个过程中，最重要的是测定的样品、滤液都要避免被环境中的二氧化碳吸收。表3显示了图6中自动电位滴定系统上残碱的滴定结果。在表3左侧，样品烧杯没有加盖；表3右侧，样品烧杯加盖进行测试。结果表明在不加盖的情况下，碳酸盐测定数值一直增加，加盖后，碳酸盐测定数值保持稳定。

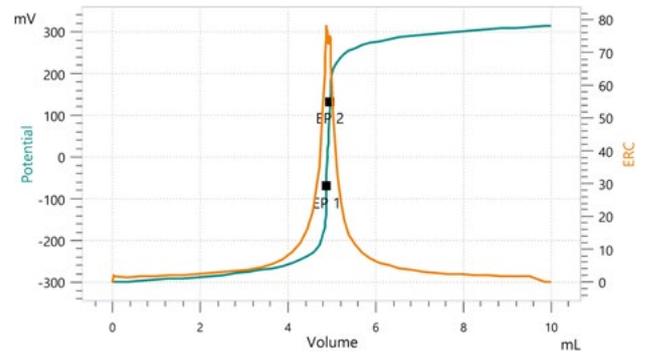


图5. 氢氧化锂 (纯度>99%) 与盐酸的滴定曲线。EP1 对应氢氧化锂含量，而 EP2 对应碳酸锂杂质含量。



图6. 瑞士万通电位滴定系统为正极材料残碱含量测定提供了解决方案。该系统配备了加盖功能，可以防止从环境中吸收二氧化碳。在滴定之前，系统会自动将盖子打开，以确保获得最准确的结果。

表3. 残碱含量测定结果比较。如果不加盖，会从环境中吸收二氧化碳，碳酸盐含量会随着时间而增加。使用 OMNIS 加盖功能，样品会得到保护，碳酸盐含量保持稳定。

样品不加盖测试结果			样品加盖测试结果		
样品量(g)	LiOH (%)	CO ₃ ²⁻ (%)	样品量(g)	LiOH (%)	CO ₃ ²⁻ (%)
0.1227	56.24	0.86	0.1227	55.92	0.84
0.1227	55.02	2.11	0.1227	55.83	0.85
0.1227	54.90	2.24	0.1227	56.20	0.90
0.1227	54.48	2.52	0.1227	56.00	1.04
0.1227	54.26	2.97	0.1227	55.91	0.95
0.1227	54.18	3.03	0.1227	55.96	0.93
0.1227	53.94	3.37			
Mean	54.46	2.71		55.97	0.92

正极材料中金属元素的测定

正极材料通常是层状金属氧化物，如钴酸锂 (LCO)，或三元金属氧化物，如镍钴锰酸锂 (NMC)。在电池正极材料正产的过程中，起始溶液和最终正极材料的成分对于优化生产成本至关重要。电位滴定法是测定正极材料金属成分的一种成熟的分析技术[18-20]。与其他分析方法如 ICP-OES (电感耦合等离子体发射光谱法) 相比，滴定法有几个优点，它可以处理高浓度的金属溶液——因此在分析前不需要稀释正极材料，提高了结果的准确

性和精确度。此外，与其他复杂的方法相比，滴定法的投资和运行成本较低，而且几乎不需要任何培训就能进行分析。

层状金属氧化物的滴定是很简单的，只需一次滴定。三元正极材料测定需要一次以上的滴定来区分不同的金属种类。**表4**总结了通过滴定法怎样测定正极材料中不同金属含量。

表4. 正极材料中滴定法测定金属元素方法概述

正极材料	金属元素	电位滴定	备注
NMC 镍钴锰酸锂	金属总含量	EDTA 络合滴定	在 pH 值为10时进行滴定 相关标准: YS/T 1006.1
	镍	—	根据金属总含量和锰、钴含量计算的 差值
	锰	加入焦磷酸后用 KMnO_4 进行氧化还原滴定法	相关标准: YS/T 1472.1
LFP 磷酸铁锂	钴	用铁氰化物 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 进行氧化 还原滴定	用钴标准溶液对过量的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 进 行反滴定相关标准: YS/T 1472.2
	总量 (铁)	用重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 进行氧化 还原滴定	在滴定前 Fe^{3+} 被 TiCl_3 还原为 Fe^{2+} 相关标准: YS/T 1028.1
	磷酸盐/磷酸 (作为起始材料)	用 NaOH 进行酸碱滴定	—
LCO 钴酸锂	钴	EDTA 络合滴定	在 pH 值为10时进行滴定 相关标准: GB/T 23367.1
LMO 锂锰氧化物	锰	用硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 进 行氧化还原滴定	—
NCA 镍钴铝酸锂	钴	用铁氰化物 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 进行氧化 还原滴定	用钴标准溶液对过量的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 进 行反滴定相关标准: YS/T 1263.2

电解液中的锂盐

六氟磷酸锂 (LiPF_6) 是目前锂离子电池中使用最多的电解质盐。除了具有良好的导电性和化学惰性外，六氟磷酸锂还具有铝箔钝化能力[21]。然而， LiPF_6 在高温下往往会分解成 LiF 和 PF_5 ，或与微量的水反应，形成有毒的 HF 。那么有没有其它锂盐可以替代六氟磷酸锂呢？目前，硼酸锂盐 (如 LiBOB 、 LiODFB 或 LiBF_4) 或亚胺基锂盐 (如 LiFSI 、 LiTFSI) 已经被用作锂离子电池电解质的添加剂，以缓解电池安全问题，并改善锂电池的高温性能。

通过使用离子色谱测定电解液中阴离子的含量可以确定电解液中不同锂盐的比例。取约0.5g电解液溶解到超纯水中，混合均匀后注入离子色谱(图7)即可进行分析。



图7. 由 940 谱峰思维™离子色谱仪、850 电导检测器和 858 专业样品处理器组成的离子色谱系统。

表 5. 电解液样品 (模拟) 中各阴离子含量

样品量 (g)	ODFB (%)	PO ₂ F ₂ (%)	BF ₄ (%)	BOB (%)	PF ₆ (%)	TFSI (%)	FSI (%)
0.4120	0.57	0.59	0.56	0.52	12.4	0.48	0.50
0.4032	0.54	0.53	0.54	0.51	12.1	0.48	0.49
平均值	0.56	0.56	0.55	0.52	12.3	0.48	0.50

样品中阴离子在离子交换色谱柱上分离，随后经抑制器抑制后进入电导检测器检测。色谱图如图8所示，检测结果见表5。

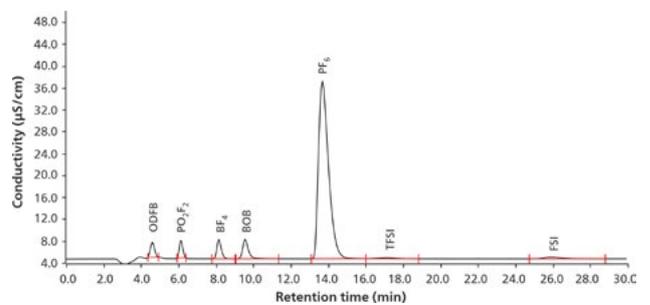


图8. 由七种常用锂盐配置的模拟电解液色谱图



在锂离子进入阳极的过程中，电解质在阳极表面被还原，形成固体电解质夹层 (SEI)。SEI 层作为一个绝缘体，但同时又是锂离子的导体，其稳定性直接影响到锂离子电池的寿命[22]。如果 SEI 不稳定，它将在每个充电-放电周期后继续增长，导致电池失效[7]。电解液中的杂质也会对 SEI 产生负面影响，使得锂电池寿命缩短，容量降低。

离子色谱可用于检测电解质、阴极或阳极材料的原材料中的微量离子杂质。如分析锂盐中的阳离子杂质，可将锂盐 (如LiPF₆) 溶解在超纯水中，适当稀释后注入离子色谱仪直接分析。各阳离子在离子交换柱上分离，随后进入电导检测器检测。

氟代碳酸乙烯酯是一种主要的锂离子电池电解液添加剂，可以改善 SEI 膜的性能并阻止电解液进一步分解，提高电解液的低温性能。然而氟代碳酸乙烯酯中高浓度的氟离子会干扰微量阴离子 (例如氯离子) 的分析，此时需要使用二维色谱进行分析。

首先使用超纯水提取氟代碳酸乙烯酯中的离子，然后将提取物稀释后注入离子色谱进行分析。氟离子在第一根色谱柱 (离子排斥柱) 上分离后随即切换流路，其余离子进入离子浓缩柱富集浓缩，然后使用淋洗液反向冲洗浓缩柱，将富集的离子带入第二根色谱柱 (离子交换柱) 进行分析。图9为模拟锂电池电解质的色谱图，检测结果如表6所示。

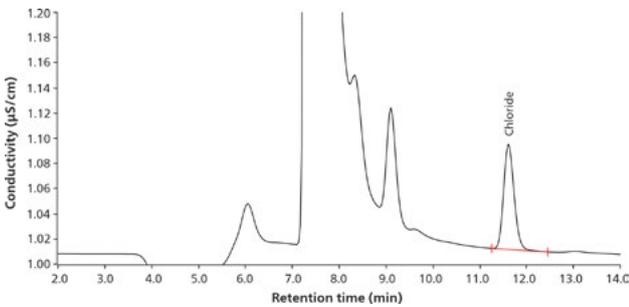


图9. 二维离子色谱法分析氟代碳酸乙烯酯中氯离子色谱图

表6. 二维离子色谱法测定氟代碳酸乙烯酯中氯离子结果

样品	氯离子 (mg/L)
FEC-1	4.447
FEC-2	4.274

在锂离子电池的整个生产过程中，必须对其各种质量参数 (如，含水量、材料成分) 进行分析测试。对于影响锂离子电池安全性、寿命或性能的水分含量和离子杂质，可使用卡尔费休滴定或离子色谱进行分析。电位滴定和离子色谱还可用于监测正极材料和电解液的成分，以保证这些材料的生产成本。有关锂离子电池分析的更多信息，可阅读本白皮书末尾的《瑞士万通其他相关资料》

参考文献

- [1] European Council. *Fit for 55 package: Council reaches general approaches relating to emissions reductions and their social impacts*. <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2022/06/29/fit-for-55-council-reaches-general-approaches-relating-to-emissions-reductions-and-removals-and-their-social-impacts/> (accessed 2022-09-23).
- [2] Canada, T. *Building a green economy: Government of Canada to require 100% of car and passenger truck sales be zero-emission by 2035 in Canada*. <https://www.canada.ca/en/transport-canada/news/2021/06/building-a-green-economy-government-of-canada-to-require-100-of-car-and-passenger-truck-sales-be-zero-emission-by-2035-in-canada.html> (accessed 2022-09-28).
- [3] Paoli, L.; Dasgupta, A.; McBain, S. *Electric Vehicles – Analysis*. IEA. <https://www.iea.org/reports/electric-vehicles> (accessed 2022-09-26).
- [4] Schoenfish, M.; Dasgupta, A.; Kamiya, G. *Grid-Scale Storage – Analysis*. IEA. <https://www.iea.org/reports/grid-scale-storage> (accessed 2022-09-26).
- [5] Stich, M.; Göttlinger, M.; Kurniawan, M.; et al. Hydrolysis of LiPF_6 in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (16), 8836–8842. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b02080
- [6] Li, C.; Tang, F.; Li, S. Influences of Trace Water on Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries. In *Proceedings of the 2015 2nd International Conference on Machinery, Materials Engineering, Chemical Engineering and Biotechnology*; Atlantis Press: Chongqing, China, 2016. DOI:10.2991/mmeceb-15.2016.33
- [7] Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; et al. 30 Years of Lithium - Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (33), 1800561. DOI:10.1002/adma.201800561
- [8] Stich, M.; Pandey, N.; Bund, A. Drying and Moisture Resorption Behaviour of Various Electrode Materials and Separators for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2017**, *364*, 84–91. DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.08.009
- [9] The Standardization Administration of the People's Republic of China. SJ/T 11723-2018 - Electrolyte Solution Used for Lithium Ion Battery, 2018.
- [10] Larsson, W.; Panitz, J.-C.; Cedergren, A. Interference-Free Coulometric Titration of Water in Lithium Bis(Oxalato)Borate Using Karl Fischer Reagents Based on N-Methylformamide. *Talanta* **2006**, *69* (1), 276–280. DOI:10.1016/j.talanta.2005.10.004
- [11] Honeywell International Inc. Accurate Water Determination in Lithium-Ion Batteries with Hydranal™ NEXTGEN Coulomat A-FA and C-FA. *Honeywell International Inc.* **2021**.
- [12] Renfrew, S. E.; McCloskey, B. D. Residual Lithium Carbonate Predominantly Accounts for First Cycle CO_2 and CO Outgassing of Li-Stoichiometric and Li-Rich Layered Transition-Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (49), 17853–17860. DOI:10.1021/jacs.7b08461
- [13] Paulsen, J. M.; Park, H.-K.; Kwon, Y. H. Ni-Based Lithium Transition Metal Oxide. US7648693B2, January 19, 2010.
- [14] Schuer, A. R.; Kuenzel, M.; Yang, S.; et al. Diagnosis Tools for Humidity-Born Surface Contaminants on $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Batteries. *Journal of Power Sources* **2022**, *525*, 231111. DOI:10.1016/j.jpowsour.2022.231111
- [15] Paulsen, J.; Kim, J. High Nickel Cathode Material Having Low Soluble Base Content. US20140054495A1, February 27, 2014.
- [16] International Organization for Standardization. ISO/AWI 10662 - Determination of main content of lithium carbonate - Potentiometric titration. <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/08/37/83740.html> (accessed 2022-09-28).
- [17] International Organization for Standardization. ISO/AWI 11045-1 - Methods for chemical analysis of lithium salts — Part 1: Quantitative determination of lithium hydroxide and lithium carbonate content in lithium hydroxide monohydrate — Potentiometric titration method. <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/08/37/83764.html> (accessed 2022-09-28).

[18] The Standardization Administration of the People's Republic of China. YS/T 1472.1-2021 - Methods for Chemical Analysis of Lithium - Manganese - Based Cathode Materials Part 1: Determination of Manganese Content - Potentiometric Titration, 2021.

[19] The Standardization Administration of the People's Republic of China. YS/T 1472.2-2021 - Methods for Chemical Analysis of Lithium - Manganese - Based Cathode Materials Part 2: Determination of Cobalt Content - Potentiometric Titration, 2021.

[20] Kilroy, W. P.; Ferrando, W. A.; Dallek, S. Synthesis and Characterization of $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ Cathode Material. *Journal of Power Sources* **2001**, 97–98, 336–343. DOI:10.1016/S0378-7753(01)00665-6

[21] Kalhoff, J.; Eshetu, G. G.; Bresser, D.; et al. Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives. *ChemSusChem* **2015**, 8 (13), 2154–2175. DOI:10.1002/cssc.201500284

[22] Fathi, R. A Guide to Li-Ion Battery Research and Development. *Metrohm AG* **2019**. WP-052

瑞士万通其他相关资料

《锂离子电池研发指南》 WP-052

《锂离子电池材料中水分的测定》 AB-434

《氢氧化锂和碳酸锂含量的测定》 AN-T-215

《镍钴锰锂离子电池正极材料的分析》 AN-T-218

《电池电解液中锂盐成分的测定》 AN-S-372

《六氟磷酸锂中微量阳离子的测定》 AN-CS-011

《电池研究和生产——材料、参数和分析方法》 8.000.5429

