

使用 Agilent 990 微型气相色谱仪分析 锂离子电池中的膨胀气体

作者

Jie Zhang
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了使用 Agilent 990 微型气相色谱仪对锂离子电池膨胀气体的分析。建议使用三种通道进行电池充气中永久性气体和烃类的分析。以反吹至检测器氧化铝通道得到的组合峰表示 C₆/C₆₊ 烃类的分析结果。如果需要进行详细的烃类分析，Agilent CP-Sil 5 CB 通道可以替代 Agilent CP-Al₂O₃/KCl 通道分析比丙烷重的烃类物质。

前言

锂离子电池 (LIBs) 凭借其能量密度高、设计灵活、轻便以及比其他类型电池的使用寿命长等特性，广泛应用于电子设备中。产生气体（也称为充气、电池体积膨胀）是锂离子性能下降的常见现象。这通常由锂离子电池在使用寿命期间发生电解液降解导致。了解膨胀气体的组成对于优化电解液的组成至关重要。膨胀气体的主要成分是一些永久性气体和轻质烃。通常使用气相色谱法进行 LIBs 气体分析。然而，某些小型 LIBs 在使用过程中只会产生几毫升的膨胀气体。这一气体体积不足以有效吹扫传统气相色谱气体进样阀中的样品加载流路，因此会影响定量准确度。对于这些类型的样品，配备手动进样附件的 990 微型气相色谱仪是一个不错的选择，因为它具有灵敏的 μ -TCD 检测和紧凑的设计，仅需 5–10 mL 样品即可进行有效的样品流路吹扫。

实验部分

为 990 微型气相色谱仪装配三个通道，用于 LIBs 膨胀气体分析。通过微型气相色谱手动进样附件进行气体样品进样，该附件通过一个特别设计的托架安装在 990 系统的左侧。使用 10 mL 气密进样针对锂离子电池的凸起部分进行穿孔，然后将气体吸入针筒中。然后通过手动进样口，以 10–20 mL/min 的恒定排气速度将气体进样至微型气相色谱进样器中。

使用 10 m CP-Molsieve 5Å 反吹通道进行氢气、甲烷和一氧化碳分析。使用 10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道进行 C₂ 烃类和 CO₂ 分析。使用 10 m CP-Al₂O₃/KCl 反吹至检测器通道进行单独的 C₃–C₅ 烃类和 C₆/C₆₊ 组合化合物分析。使用 6 m CP-Sil 5 CB 通道进行详细的烃类分析。分析参数见表 1。

校准样品购自液化空气公司，其组成如表 2 所示。将校准标样充入气袋，对样品和校准气体进行相同的样品引入。含膨胀气体的锂离子电池由当地品牌供应商提供。电池尺寸为 6 cm (长) × 8 cm (宽) × 0.6 cm (高)。

表 1. Agilent 990 微型气相色谱仪的通道配置和分析参数

Agilent 990 微型气相色谱仪分析参数					
通道编号	通道类型	柱温 (°C)	色谱柱压力 (KPa)	BF 时间 (s)	载气
1	10 m, CP-Molsieve 5Å, 反吹通道	90	150	5.2	He
2	10 m, CP-PoraPLOT U, 反吹通道	90	150	8	He
3	10 m, CP-Al ₂ O ₃ /KCl, 反吹至检测器 (BF2D)	100	300	4.5	He
4	6 m, CP-Sil 5 CB, 直型通道	100	150	NA	He

表 2. 校准气体组成

化合物编号	化合物名称	浓度 (mol/mol)
1	氢气	12.9%
2	氮气	63.5%
3	甲烷	5.06%
4	一氧化碳	1.01%
5	二氧化碳	3.01%
6	乙烷	4.06%
7	乙烯	2.02%
8	乙炔	1.04%
9	丙烷	2.01%
10	异丁烷	0.495%
11	正丁烷	0.504%
12	异戊烷	0.101%
13	正戊烷	0.102%
14	正己烷	0.0502%

结果与讨论

图 1A、1B 和 1C 显示了三个分析通道得到的校准标样色谱图。H₂、CO 和 CH₄ 在 CP-Molsieve 5Å 通道上分离。由于校准标样和实际样品中的氢浓度处于百分级水平，因此将氦气用作载气。如果需要更低浓度 H₂ 进行更灵敏的检测，可以将氩气用作载气。使用 CP-PoraPlot U 对 CO₂、乙烯、乙烷和乙炔进行了分析。C₃-C₅ 组分在氧化铝通道上分离。在 CP-Al₂O₃/KCl 通道上，对比正己烷重的烃类物质进行了反吹，并将其以组合峰的形式洗脱。三个通道均为反吹类型。

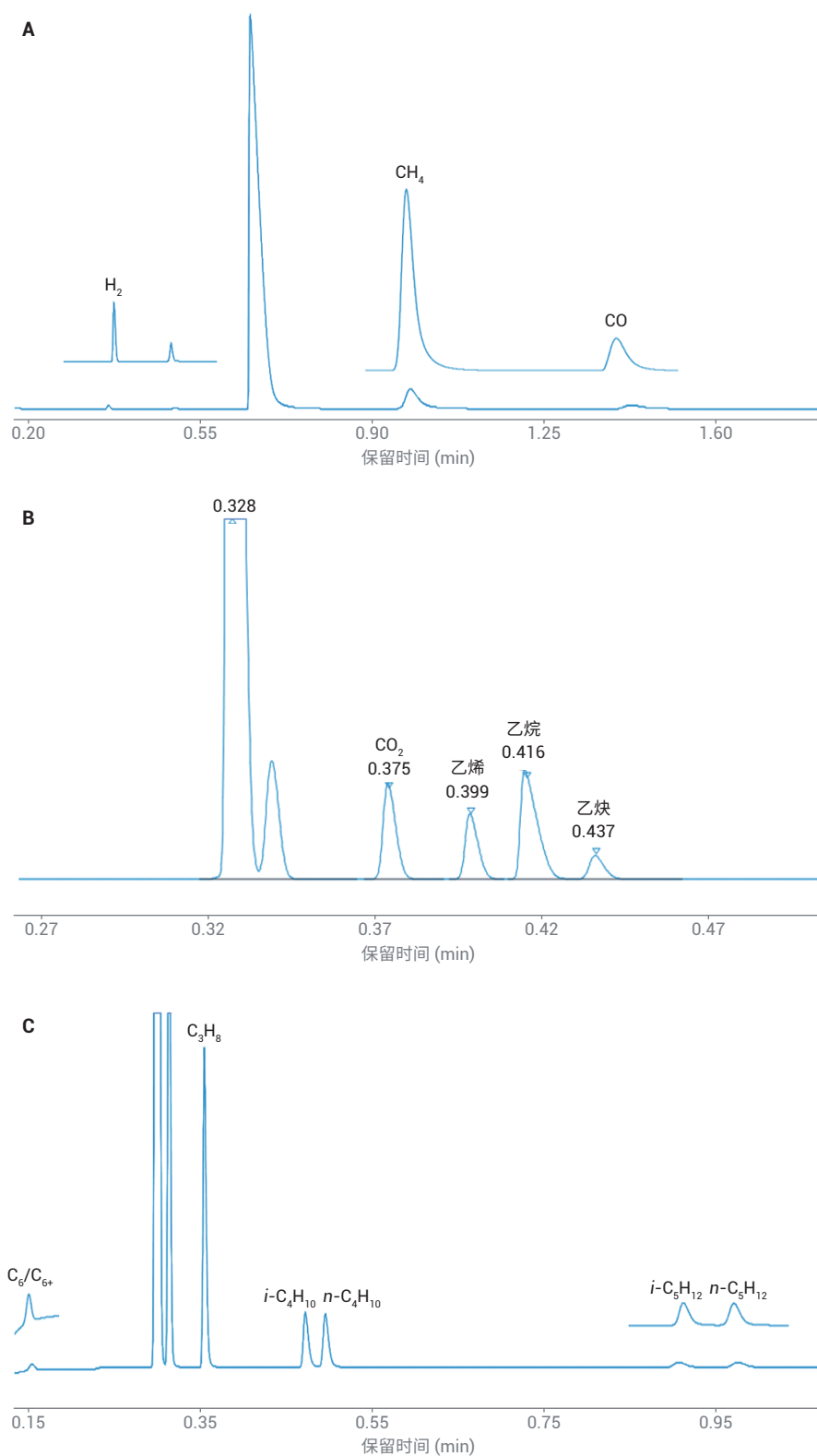


图 1. Agilent CP-Molsieve 5Å、CP-PoraPLOT U 和 CP-Al₂O₃/KCl 分析通道得到的校准标样色谱图

通过对校准标样进行 10 次连续进样，评估了手动进样的分析重现性。峰面积和保留时间 (RT) 重现性如表 3 所示。第一次进样各目标组分的峰面积响应与后续进样获得的响应相似，这意味着在每次运行中，10 mL 样品可以有效吹扫从进样针进样口至通道样品定量环出口的内部体积。

对来自当地品牌锂离子电池的真实膨胀气体样品进行了分析。从充气腔抽取 10 mL 膨胀气体并进样。色谱图 (图 2A、2B 和 2C) 中对鉴定得到的峰进行了标记。通过 CP-Al₂O₃/KCl 通道可观察到在丙烷后洗脱的一些未知峰。由于缺乏校准标样，无法识别这些峰。根据公式 1，使用通过校准标样计算得到的响应因子对所有鉴定组分进行了定量。利用正己烷的响应因子对 C₆/C₆₊ 的组合峰进行了定量。鉴定组分的测量浓度如表 3 所示。

$$V_{ri} = A_{ri}/F_i \quad \text{公式 1}$$

$$F_i = V_i/A_i$$

V_{ri} 实际样品中组分 i 的计算体积浓度 (mol/mol)

A_{ri} 实际样品中组分 i 的峰面积响应

F_i 校准样品中组分 i 的响应因子

V_i 校准样品中组分 i 的标称体积浓度 (mol/mol)

A_i 校准样品中组分 i 的峰面积响应

表 3. 校准标样 10 次重复进样的峰面积和 RT 重现性

化合物	RT (min)	RT RSD%	峰面积 (mv * s)	峰面积 RSD%	锂电池膨胀气体中鉴定到的化合物浓度 (mol/mol)
H ₂	0.356	0.009	0.57	2.68	12.86%
CH ₄	0.978	0.007	19.29	0.12	46.47%
CO	1.434	0.008	4.55	0.25	1.65%
CO ₂	0.375	0.02	20.37	0.37	2.94%
C ₂ H ₄	0.4	0.015	14.02	0.37	0.31%
C ₂ H ₆	0.414	0.012	29.94	0.33	6.74%
C ₂ H ₂	0.437	0.011	5.93	0.37	2.35%
C ₃ H ₈	0.354	0.009	8.23	0.36	0.086%
<i>i</i> -C ₄	0.471	0.013	2.34	0.39	NA
<i>n</i> -C ₄	0.494	0.013	2.51	0.48	NA
<i>i</i> -C ₅	0.901	0.023	0.53	1.58	NA
<i>n</i> -C ₅	0.969	0.024	0.56	2.43	NA
C ₆ /C ₆₊	0.156	0.017	0.33	0.70	1.79%

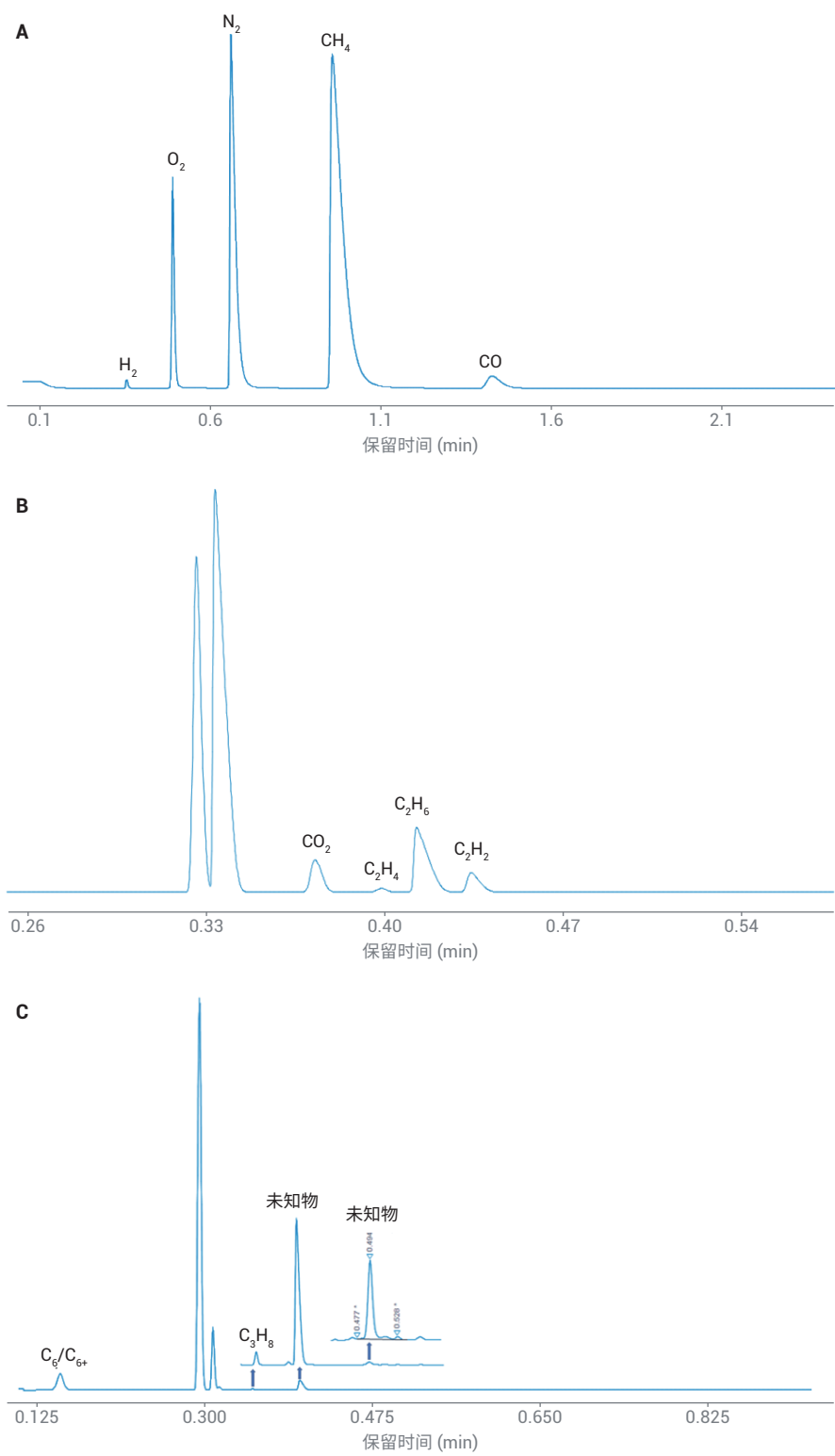


图 2. 分析通道得到的膨胀气体色谱图

在本研究中，以 C_6/C_{6+} 组合峰的形式表示重烃 (\geq 正己烷) 的分析结果。有时，需要重烃的指纹测试信息。为满足此类分析要求，建议使用 6 m CP-Sil 5 CB 直型通道进行分离。如图 3 所示，通过 CP-Sil 5 CB 色谱柱可以分离校准标样中从丙烷到正己烷的烃类物质。我们之前的研究表明，在此类通道上，正辛烷在 150 秒内流出^[1,2]。该通道可以分离碳链最长至正壬烷的重质烃类。CP-Sil 5 CB 通道得到的真实膨胀气体色谱图如图 4 所示。在该图中，丙烷在 0.225 分钟处被标记为 5cb-C3。在正丁烷 (0.268 分钟) 和正己烷 (0.501 分钟) 的时间窗口之间有四个洗脱峰。三种组分在 $n-C_6$ (0.501 分钟) 后洗脱。在具有校准标样的情况下，6 m CP-Sil 5 CB 通道的良好分离度使未知峰的鉴定更加容易。

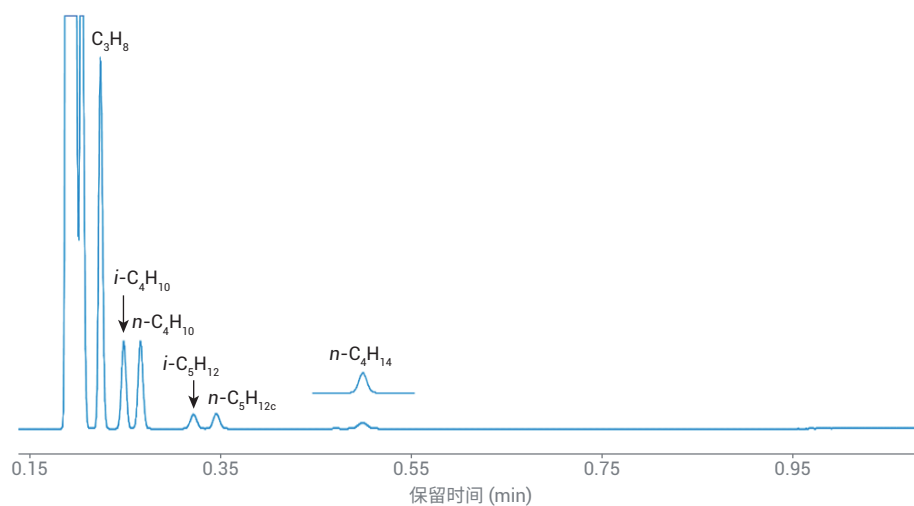


图 3. 6 m Agilent CP-Sil 5 CB 通道得到的 C_3 - C_6 的色谱图

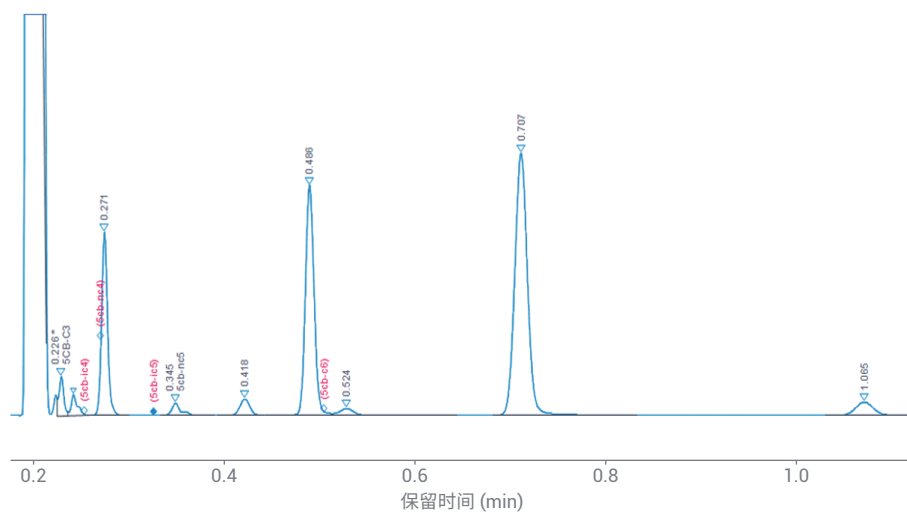


图 4. 6 m Agilent CP-Sil 5 CB 通道得到的膨胀气体色谱图

结论

在本研究中，使用配备手动进样附件和三个分析通道的 990 微型气相色谱仪对锂离子电池中的小体积膨胀气体进行了分析。进样针进样是一种可靠进行小体积气体采样的方法。使用 CP-Molsieve 5Å 对永久性气体进行了分析，并通过 CP-PoraPLOT U 通道实现了 CO₂ 和 C₂ 的分离。使用 BF2D Al₂O₃ 通道对 C₃-C₅ 烃类进行了分析，同时获得了 C₆/C₆₊ 的组合信息。根据需要，可使用直型 CP-Sil 5 CB 通道替代氧化铝通道进行详细的烃类分析。单次运行的分析时间不到 150 秒。峰面积重现性良好，响应 RSD% 范围为 0.1%-3%。测试结果表明，Agilent 990 微型气相色谱仪是进行快速、小体积电池膨胀气体分析的理想选择。

参考文献

1. Van Loon, R.、Amarasinghe, S. 和 Ahmed, K.，使用安捷伦微型气相色谱仪在燃料电池开发和测试中进行快速气体成分分析，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5991-3364CHCN，**2011**
2. 使用 Agilent 990 微型气相色谱天然气分析仪快速分析天然气，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-1040ZHCN，**2019**

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

www.agilent.com

DE.6109606481

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2020
2020年8月24日，中国出版
5994-2321ZH-CN

