

# 赛默飞GCMS-FTIR联用技术检测锂离子电池鼓包气体

王娜 步峰 应用工程师 ThermoFisher Scientific

## 关键词

Nicolet iS50红外光谱仪 ISQ7610气质联用仪 锂离子电池鼓包气

## 摘要

本文利用GCMS-FTIR联用技术对锂离子电池中产生的鼓包气体进行检测，获得鼓包气体的主要成分。结合GCMS、FTIR测试数据实现锂离子电池鼓包气体成分定性相互验证、相互补充，获得待测锂离子电池鼓包气体完整、精确的分析结果。

## 前言

锂离子电池因其重量轻、能量密度高以及比其他类型电池的使用寿命长等特性，被广泛应用于动力、储能等产业。锂离子电池在循环使用或储存中，可能因为电解液组分发生成膜及氧化反应、电池过充过放、内部微短路等原因导致SEI膜分解破坏从而产生气体，也可能因电解液中的高含量水分发生电解反应等原因导致电池产气鼓胀，出现具有一定安全风险的失效，主要有热失控、胀气、膨胀形变等。因此，了解电池鼓胀气体的组成对于优化电解液的组成是至关重要的。

GC/GCMS具有高效分离，应对复杂化合物分析具备保留时间，质谱图定性功能，检测挥发性、半挥发性物质等优势；FTIR具有化合物指纹吸收识别唯一性、特征吸收确定化合物的空间构象、多组分分析技术实现混合物分析等特点。将GCMS技术的高效分离及定量检测能力与红外光谱技术独特的结构鉴定能力相结合，可以实现对复杂样品体系的完整的分析方案。

针对同分异构体或同系化合物，由于结构相近，离子碎片相近甚至完全一致，GCMS无法精确分辨此类化合物。通过GCMS-FTIR联用方案，保留了GC良好的分离能力外，质谱在物质定量及定性灵敏度上获得进一步的提高，同时实现了无红外活性的双原子气体的鉴别。而红外光谱对物质分子结构敏感，红外光谱图携带有丰富的物质分子结构信息，补充了同分异构体成分之间的鉴别。

本文利用赛默飞ISQ7610气质联用仪和Nicolet iS50红外光谱仪联用技术对实际锂离子电池鼓包气体成分进行定性分析，实现了检测结果的相互补充、相互验证。获得较全面的锂离子电池鼓包气中成分，形成GCMS-FTIR联用技术在锂离子电池鼓包气体分析的整体解决方案。

## 实验仪器

Thermo Scientific™ Nicolet iS50红外光谱仪

Thermo Scientific™ GC接口附件

Thermo Scientific™ ISQ7610 GC-MS气相色谱质谱联用仪

Thermo Scientific™ TG-BOND Alumina ( 50 m×0.32 mm×5 μm ) 色谱柱, PN: 26001-6050

Thermo Scientific™ PLOT Particle Trap ( 2.5 m×0.32 mm ) 捕集柱, PN: 60180-860

Thermo Scientific™ OMNIC和Chromeleon 7.3数据处理系统，无需外部触发线，可直接同步触发



## 结果与讨论

锂离子电池鼓包气样品:



Thermo Scientific™ ISQ 7610单四极杆 GC-MS 系统操作便捷, 工作流程自动化程度高, 宽动态线性范围保证了每个实验室不同GC系统间结果一致。该系统采用Thermo Scientific™ NeverVent™ 技术, 配置寿命更长的检测器和智能软件, 消除了不必要停机时间, 最大限度地提高了样品通量。所使用的Chromeleon 7.3数据处理系统, 操作简单, 可实现快速建立分析方法, 数据处理方法。软件界面简单易上手, 且报告模板可根据客户要求自定义设计, 方便客户结果分析。

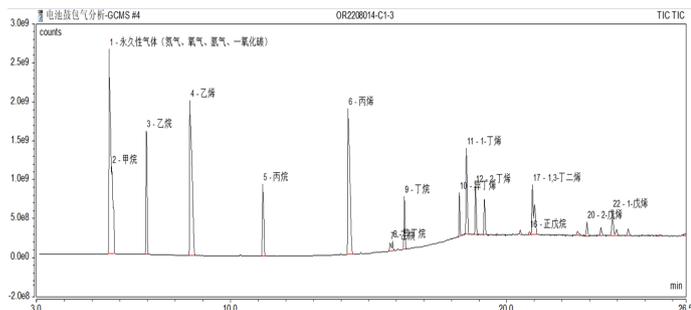


图1 锂离子电池鼓包气样品的GCMS TIC谱图

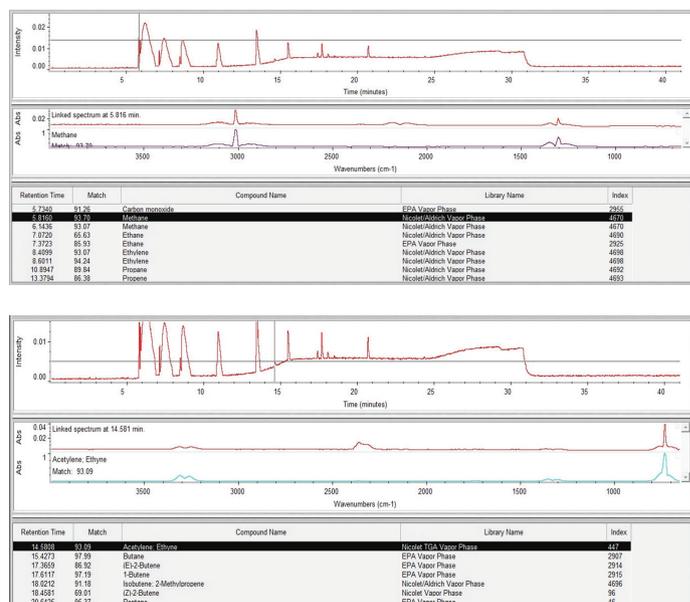
对于未知物成分分析, 应选择全扫描采集方法。Chromeleon 7.3数据处理系统提供快速简单的设置。全扫描采集在整个质量范围内收集分析信息, 同时通过谱库搜索验证化合物。图1为锂离子电池鼓包气样品的GCMS总离子流图。选择色谱图上相对峰面积 $\geq 0.05\%$ 的色谱峰进行自动积分, 然后通过NIST 2020版谱库进行自动检索, 得到定性匹配结果。样品中检出永久性气体如氮气、氧气、一氧化碳、氩气等, 也检出锂电池产气如甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、乙炔、丁烷、异丁烷等, 还有检出锂电池热失控后的产物如1,1-二氟乙烯、一氟乙烯, 另外也检出丁烯的几种同分异构体、戊烯的同分异构体等。

其中图1中15、16、17与20、21号几个峰, NIST谱图检索为丁烯的同分异构体与戊烯的同分异构体, 由于同分异构

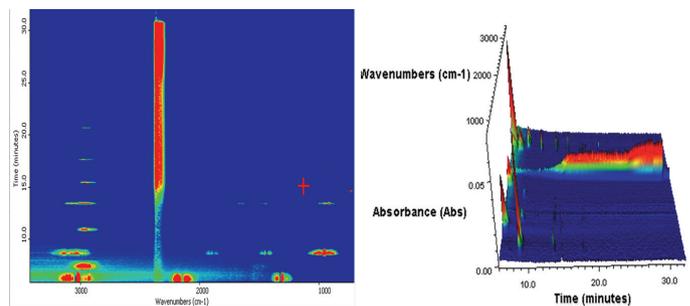
体结构相近, 离子碎片相近甚至完全一致, GCMS的定性能力会受到局限, 无法分辨此类化合物。因此较难直接通过质谱定性具体成分。此类化合物需要通过红外光谱技术来辅助定性进行进一步确定。

赛默飞红外光谱仪配置的OMNIC软件具有独特的GC-FTIR 联用数据分析功能- Mercury GC, 实现一键式自动分析 GC-FTIR联用获得的复杂数据, 整个分析过程简单快速。可以自动显示计算叠加光谱、按保留时间、列出各组分及随时间变化趋势等。快速、直观获得整个保留时间内检测到的气体成分, 相对于常规传统GC-FTIR数据分析方法更加准确、快速, 极大提高了分析工作效率。

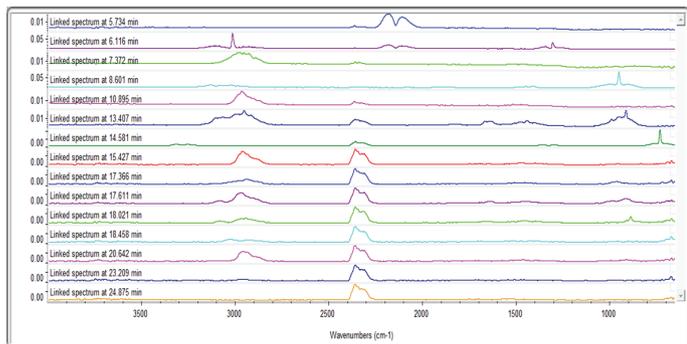
Mercury GC功能自动分析获得样品每个保留时间下气体成分:



各气体成分随时间变化的红外光谱二维、三维化学图像:



通过OMNIC软件Series构图功能, 获得气体成分整体随时间变化的红外光谱图二维和三维化学图像, 直观显示了不同时间下气体成分的变化情况。



利用Mercury GC功能、标准谱库检索对获得的红外谱图进行检索分析，获得该锂离子电池鼓包气样品主要成分依次为一氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、乙炔、丁烷、(E)-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、(Z)2-丁烯、戊烷、1-戊烯、二氧化碳。

以上GCMS-FTIR联用方案获得的整体数据对待测鼓包气样品中大部分气体成分的定性进行了相互验证。同时GCMS数据实现了无红外活性的双原子气体氧气、氩气、氮气成分互补定性，以及较低含量成分的鉴别比如二氟乙烯等。根据红外光谱指纹识别唯一性，实现了同分异构体、顺反异构成分的进一步精确鉴别比如1-丁烯、2-丁烯、异丁烯等。因此通过GCMS-FTIR联用方案实现了检测结果的相互验证、相互补充，可以获得该锂离子电池鼓包气体主要成

分总结如下表格：

序号	化合物名称 Name	定性参考离子,m/z	CAS No.	分子式 Formula
1	氧气	32	7782-44-7	O <sub>2</sub>
2	氩气	40	7440-37-1	Ar
3	氮气	14	7727-37-9	N <sub>2</sub>
4	一氧化碳	12	630-8-0	CO
5	甲烷	15、16	74-82-8	CH <sub>4</sub>
6	乙烷	28、30	74-84-0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
7	乙烯	26、27、28	74-85-1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
8	1,1-二氟乙烯	45、64	75-38-7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
9	丙烷	28、29、44	74-98-6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
10	丙烯	39、41、42	115-07-1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
11	一氟乙烯	45、46	75-02-5	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F
12	乙炔	26、27、28	74-86-2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
13	异丁烷	41、43	75-28-5	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
14	丁烷	43、58	106-97-8	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
15	异丁烯	41、56	115-11-7	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
16	1-丁烯	41、56	106-98-9	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
17	(E)2-丁烯	41、56	107-01-7	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
18	(Z)2-丁烯	41、56	107-01-7	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
18	正戊烷	39、54	109-66-0	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
19	1,3-丁二烯	39、54	106-99-0	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
20	1-戊烯	42、55、70	109-68-2	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
21	二氧化碳	44	124-38-9	CO <sub>2</sub>

### 结论与展望

锂离子电池鼓包气体具有一定安全风险，主要有热失控、胀气、膨胀形变等。因此了解电池鼓胀气体的组成对于优化电解液的组成是至关重要的。由于锂离子电池鼓包气成分相对复杂，所以本文利用GCMS-FTIR联用技术对实际锂离子电池鼓包气样品成分进行了检测及分析，获得了GCMS、FTIR相互验证、相互补充的整体数据，使检测结果更加准确、完善。



赛默飞  
官方微信



赛默飞材料与  
结构分析官方微信

服务热线：800 810 5118/400 650 5118  
中文网站：www.thermofisher.com  
E-mail 地址：sales.msds@thermofisher.com

