一种新型分析锂离子电池组件的有效工具

——LA-LIBS 复合系统

对电池材料进行元素的定量检测、固态电池深度剖面检测、了解元素的分布……这些分析对新电池的质量控制、评估潜在污染和新电池结构设计具有重要意义。

典型的基于溶液的元素分析技术，如 ICP-OES 和 ICP-MS，不能揭示元素分布的信息。另一种流行的元素分析技术 XRF，不能覆盖锂离子电池电极中的重要元素，如 Li、B、C、O、F 和 N。其他表面和深度分析技术，如二次离子质谱（SIMS）、辉光放电质谱（GD-MS）、俄歇电子能谱仪（AES）和 X 射线光电子能谱（XPS），是复杂的需要真空的仪器，检测速度慢且价格昂贵。

下面为大家介绍一种新型分析锂离子电池组件的有效工具——LIBS 结合 LA-ICP-MS 的复合系统，具体应用如下：

电池材料——定量分析

方法条件：正极材料粉末被压成 30mm 的压片。使用 266 nm 纳秒激光器，激光光斑大小为 200μm，选取 9 个采样点(3×3 网格)分析每个样品。LIBS 光谱的采集范围为 185 ～ 1050 nm，为了便于观察，仅显示以下光谱区域。

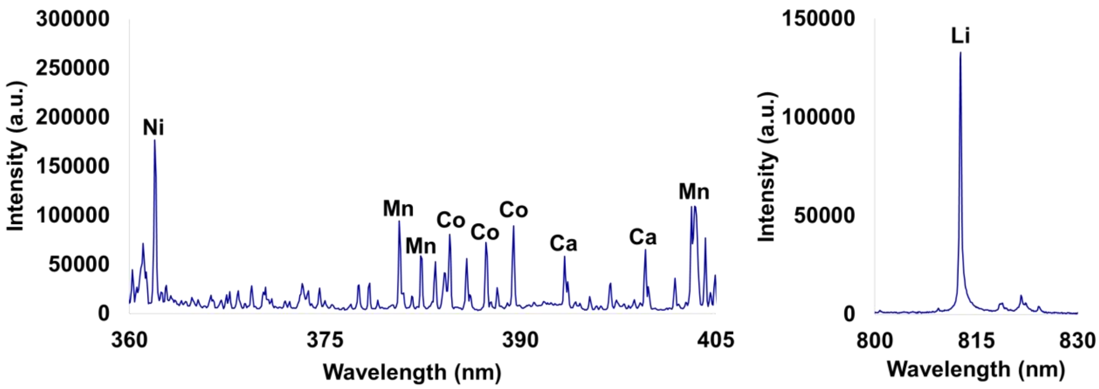

图 1. LIBS 光谱显示 Ni, Mn, Co, Ca, Li 的检测

使用 LA-ICP-MS 分别对 A、B、C 样品中 Al、Ca、Cr、Fe、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Sb 元素

进行分析。

电池层	样品	浓度检测（ppm）								
		^{27}Al	^{44}Ca	^{52}Cr	^{57}Fe	^{66}Zn	^{71}Ga	^{88}Sr	^{90}Zr	^{121}Sb
保护层	A		7642	162		706				549
	B		8576	176		148				545
	C		8141	168		180				515
Li 层	A	25458	13636	374			8.6	17		
	B	25421	13168	417			2.4	15		
	C	24049	13216	364			9.3	17		
Co 层	A			665				19	42	
	B			368				16	233	
	C			401				16	30	
Cu 层	A			1566	291					
	B			330	0.33					
	C			686	0.13					

表 1.使用整个 LIBS 光谱建立的 Li、Ni、Co 和 Mn 多元校准模型的准确性和精密度

样品	Li		Ni		Co		Mn	
	Multivariate (wt %)	% Bias	Multivariate (wt %)	% Bias	Multivariate (wt %)	% Bias	Multivariate (wt %)	% Bias
2	7.51 ± 0.02	7.9	23.9 ± 0.5	0.5	17.9 ± 0.4	-1.3	17.5 ± 0.3	-1.1
5	7.54 ± 0.04	2.9	42.1 ± 0.2	-0.9	6.07 ± 0.12	1.3	11.1 ± 0.2	2.6

固态电池——深度剖析

方法条件：使用 266 nm 纳秒激光器，激光光斑大小为 250 μm，重复频率 10 Hz，能量 4.5 mJ，氦气流量 1.0 L/min 净化样品室，400 次激光脉冲(从每次激光脉冲收集光谱)。

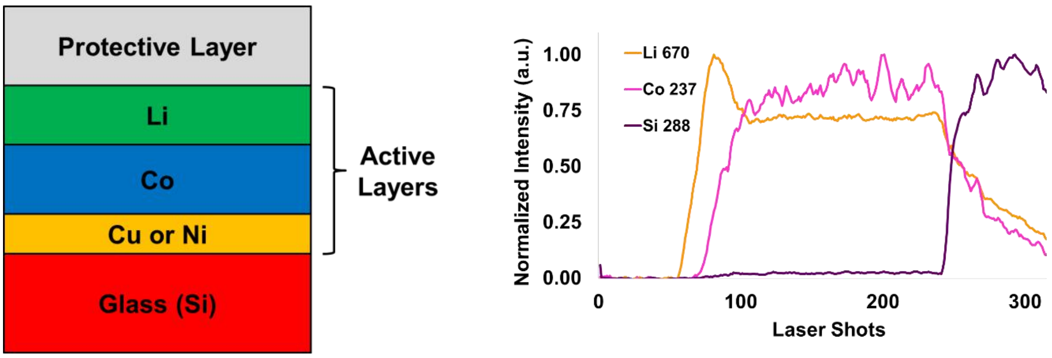

图 2. （左)一般固态锂离子电池结构；
(右)样品 2 深度剖面 Li、Co 和 Si 的 LIBS 谱图

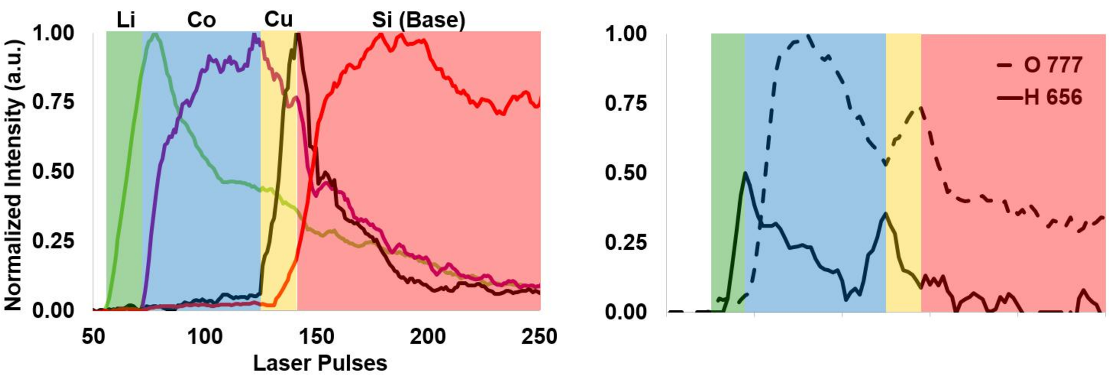

图 3. （左)样品 1 深度剖面 Li、Co、Cu 和 Si 的 LIBS 谱图
（右）深度剖面 O 和 H 的 LIBS 谱图

面积为 100 mm^2 的采样区域，选取 400 个采样点(20×20 网格)，采样点间距 0.5mm，每个位置 400 次激光脉冲剥蚀，绘制元素等高线。剥蚀前的光学图像和 50、100、150、200、250、300 次激光脉冲剥蚀下 Li 的元素分布图如下所示。

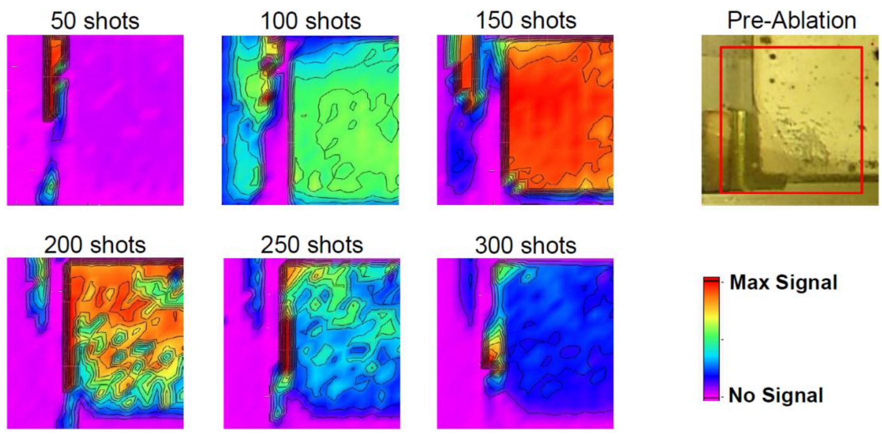

表 2. 固体锂离子电池的深度检测

Layer	样品 1		样品 2		样品 3	
	深度* (μm)	每个激光脉冲深度(μm)	深度* (μm)	每个激光脉冲深度(μm)	深度* (μm)	每个激光脉冲深度(μm)
Film	60	1.09	60	1.07	60	1.07
Li	2	0.242	2	0.265	2	0.222
Li-O	3	0.429	3	0.429	4	0.444
$LiCoO_2$	20	0.370	60	0.367	50	0.391
Cu or Ni	1	0.200	2	0.200	2	0.200

*使用 Zygo 显微镜(白光干涉) 深度测量。

正极/负极——化学元素分布图

通过 LIBS 仪器检测氟(F 685.6 nm)、碳(C 247.9 nm)和铜(Cu 324.7 nm)的分布。下面显示的是混合了 52 分钟的石墨、AB、PVDF 样品元素分布图(88.78%石墨，3.07% AB, 8.20% PVDF)。

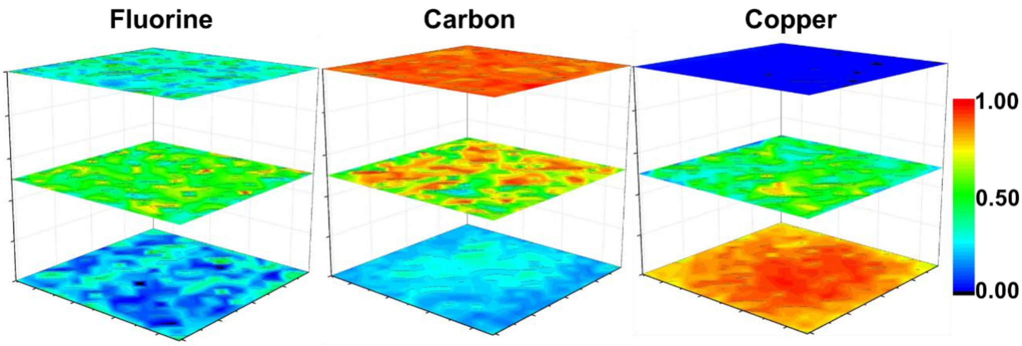

图 5.混合时间对锂电池负极样品中粘结剂分布的影响

总结：

美国应用光谱公司（Applied Spectra Inc.，ASI）特有的 J200 LA-LIBS 复合系统将 LIBS 与 LA-ICP-MS 结合使用，该系统在锂电池行业中的应用具有如下特点：

- 提供了同时进行 LA-ICP-MS 和 LIBS 测量的能力；
- 几乎能够同时检测整个元素周期表中的所有元素（LIBS 可用于 H- Pu 的分析，其中包括在传统 ICP-MS 系统难以分析的 H、N、O 和卤素等非金属元素，LA-ICP-MS 提供微量元素和同位素比信息，对 LIBS 分析进行补充）；
- 超宽的浓度检测范围（亚 ppb ～ %）；
- LA-ICP-MS 提供检测低浓度污染物和添加剂的能力；
- 提供了一个快速深度剖析工具，还可以检测传统技术难以检测的元素， 如 F、H、N 和 O；
- 采用多元校正模型对 Li、Co、Ni 和 Mn 获得了较好的准确度(-1.3 - 7.9%)和精密度(0.3 - 2.2%)；
- 元素分布图能提供成品电池产品的质量信息；
- 固态锂离子电池的深度分辨率为 200 ～ 450nm（每次脉冲激光剥蚀深度）；
- 允许快速的收集和处理数据(秒-分钟)。
- 数据分析软件能够同时使用 LIBS 和 LA-ICP-MS 数据快速绘制元素分布图；
- 数据分析软件包可以方便快捷地绘制基于全 LIBS 光谱的多变量校准曲线。