

真空辅助挥发-便携式气相色谱-质谱 现场快速测定锂电池微漏

陆欣鑫, 张 硕, 徐 恺, 仇俊炜, 朱惠君, 陈雨琳, 李晓旭

(苏州大学机电工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要: 本工作开发了真空辅助挥发装置, 基于吸附/热脱附-气相色谱-质谱(ATD-GC-MS)联用技术建立了一种针对锂电池电解液微量泄漏的现场快速检测方法。在采样体积 300 mL、色谱进样分流比 50:1、热脱附温度 180 °C 的实验条件下, 电解液中 3 种挥发性有机物的检出限和定量限分别为 1.57~2.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 4.99~7.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 且分别在 7.85~5 270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 5 078~89 167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 浓度范围内呈现良好的线性关系, 拟合优度系数(R^2)大于 0.997, 加标回收率在 84.21%~103.21%之间。当真空辅助挥发装置的压力设置为-27 kPa 时, 单次检测时间小于 8 min。为进一步验证方法的实用性, 设计了电解液微漏模拟装置, 并对 18650 和 21700 圆柱型锂电池进行微漏检测实验。本方法操作简单、快速高效、测量精度高, 适用于锂电池微量泄漏的现场快速检测。

关键词: 真空辅助挥发装置; 吸附/热脱附; 气相色谱-质谱(GC-MS); 锂电池; 挥发性有机物(VOCs)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)02-0149-11

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0126

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0126

Rapid On-site Detection of Microleakage of Lithium Battery Electrolytes by Vacuum-Assisted Volatilization-Portable Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LU Xin-xin, ZHANG Shuo, XU Kai, QIU Jun-wei, ZHU Hui-jun, CHEN Yu-lin, LI Xiao-xu

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: With the surge in demand for lithium-ion batteries in various fields, concerns about their safety have increased. Electrolyte leakage, as a critical safety hazard, often goes unnoticed due to its subtle occurrence and the volatility of electrolyte components. In the application of on-site analysis, gas sensors are limited by their sensitivity and qualitative capability. Traditional gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is not suitable for on-site analysis due to its size and inconvenient operation. Portable chromatography-mass spectrometer has the advantages of high efficiency, small size, light weight, and low power consumption, and is suitable for on-site determination of volatile organic compounds (VOCs). In this study, a vacuum-assisted volatilization system was developed, and a rapid on-site analytical method for microleakage of lithium battery electrolyte was established based on adsorption/thermal desorption-portable gas chromatography-mass spectrometry (ATD-GC-MS). Under the experimental conditions of a sampling volume of 300 mL, a split ratio of 50:1 and a

thermal desorption temperature of 180 °C, the limit of detection and limit of quantification for electrolyte-dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC) and diethyl carbonate (DEC) are 1.57-2.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 4.99-7.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The results show a good linearity in the concentration range of 7.85-5 270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 5 078-89 167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ with the coefficient (R^2) greater than 0.997, and the recovery of standard addition is between 84.21% and 103.21%. When the pressure in the vacuum-assisted volatilization system is set to -27 kPa, the duration of a single detection is less than 8 min. To further verify the practicality of the method, a microleakage simulation system was developed and used in microleakage detection experiments on two types of 18650 and 21700 cylindrical lithium batteries. The results demonstrated that the detection method possesses the capacity to swiftly and accurately detect microleakage in lithium batteries. The method has the advantages of simple operation, high efficiency and high accuracy, positioning it as a suitable solution for on-site rapid detection of microleakage of lithium batteries and offering a significant advancement in battery safety assessment and quality control.

Key words: vacuum-assisted volatilization system; adsorption/thermal desorption; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); lithium batteries; volatile organic compounds (VOCs)

锂离子电池具有高能量密度、高能量容积和长使用寿命等优点^[1-2], 在新能源领域中占据重要地位。随着新能源的兴起, 锂电池拥有了广阔市场。但与此同时, 手机锂电池爆炸、汽车自燃等事件使锂电池的安全问题受到广泛关注。锂电池的安全隐患通常伴随着电池电解液的泄漏^[3-5]。锂电池电解液的主要成分包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)等, 这些成分易挥发且为氧化还原中性, 微量的电解液气体通常很难被检测到^[6]。

锂电池的气体检测方法主要有传感器法^[6-12]、色谱法^[13-22]、质谱法^[23-28]和光谱法^[15, 29-31]等。其中, 传感器法主要针对特定的电解液物质。如, Liu等^[7]开发了一种掺Pd的 WO_3 气体传感器, 可检测浓度高于465 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的EMC气体; Lu等^[8]基于离子导电金属有机骨架(IC-MOFs)薄膜制备的传感器可检测201 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的DMC气体; Wang等^[9]开发了稀土掺杂的 SnO_2 纳米纤维传感器, 可检测到80.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的DMC气体。尽管这些传感器在特定应用中表现出色, 但通常只能检测单一类型的挥发性物质, 灵敏度较低, 且存在交叉敏感性问题, 限制了它们在微量泄漏检测中的应用。而色谱、质谱和光谱法主要用于分析锂电池老化过程或热失控过程中的产物。Sim等^[23]设计了一种电化学质谱系统, 监测到电池工作过程产生的 O_2 、CO、 CO_2 , 揭示了锂电池电极附近电解液反应产生的过程气体; Larsson等^[31]利用

红外光谱仪检测不同老化程度的锂电池, 发现热失控的电池均产生CO、FH、 POF_3 ; Horsthemke等^[13]利用固相微萃取-色谱-质谱(SPME-GC-MS)法对锂电池的几种碳酸盐溶剂、添加剂和老化电极进行分析, 样品单次分析时间长达16.32 min。以上方法中使用的色谱、质谱和光谱等均为实验室台式仪器, 具有体积大、功耗高和分析速度慢^[32]等局限性, 不适合现场快速检测。便携式色谱-质谱仪具有分析速度快、体积质量小、功耗低等优点, 适用于挥发性有机物(VOCs)的测定^[33]。Sun等^[14]利用便携式色谱-质谱仪对锂离子电池燃烧产物进行毒性分析, 确定了100多种排放的气体产物, 展示了其在锂电池燃烧事故现场检测中的潜力。然而, 目前尚未见便携式气相色谱-质谱仪直接用于锂电池电解液微量泄漏现场检测的报道。

本文开发专用于锂电池的真空辅助挥发装置和电解液微漏模拟装置, 结合实验室已开发的便携式气相色谱-线形离子阱质谱仪, 建立针对不同种类锂电池电解液微量泄漏的现场快速检测方法, 以期对锂电池的现场质量筛查、安全隐患排查以及监管执法等提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

本实验室自行研制和开发的便携式气相色谱-质谱仪(43 cm×37 cm×19 cm, 质量<19 kg, 功

率 $\leq 120\text{ W}$)^[34]装置图示于图1,由吸附管、低热容色谱柱、电子电离(EI)源、线形离子阱、电子倍增器和真空组件组成,配有内置的载气和电源,携带方便,使用嵌入式 Windows 7.0 系统以及图形用户界面(GUI),操作简便,无外部计算机的情况下也可现场分析。静态气体稀释仪:苏州铭谱源分析仪器有限公司产品,具有清罐、自动稀释、加压稀释3种功能,可精准调节气体浓度; MVP 003-2 型隔膜泵: Pfeiffer 真空技术有限公司产品;真空压力表:上海方峻仪器仪表有限公司产品。

1.2 真空辅助挥发装置

挥发室的材质选用 304 不锈钢,保证样品分

子不易与腔室材料发生反应^[32],内表面电解抛光处理,以减少样品吸附。挥发室为圆筒状结构,外径 133 mm,高度 180 mm,壁厚 3 mm,外壁贴有 3 个相同的加热片,并配备热电偶,通过温度控制器实现温度监测和控制,外层设有保温棉,以隔离外部干扰,保证挥发室温度稳定,其示意图示于图2。挥发室上壁设有 4 个气流通路:通路 1 连接真空压力表,监测挥发室压力;通路 2 连接隔膜泵,对挥发室抽真空;通路 3 通过精密针阀连接外部,与隔膜泵配合控制挥发室的压力;通路 4 连接色谱-质谱仪,对分析室内气体进行分析。Antoine 公式^[35]表明,温度升高会导致饱和蒸气压升高:

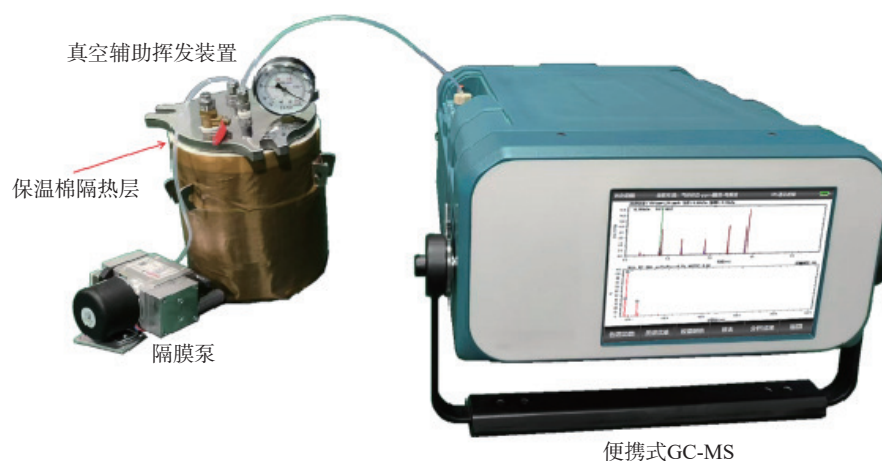


图1 真空辅助挥发装置与便携式气相色谱-质谱仪

Fig. 1 Vacuum-assisted volatilization system and the portable GC-MS system

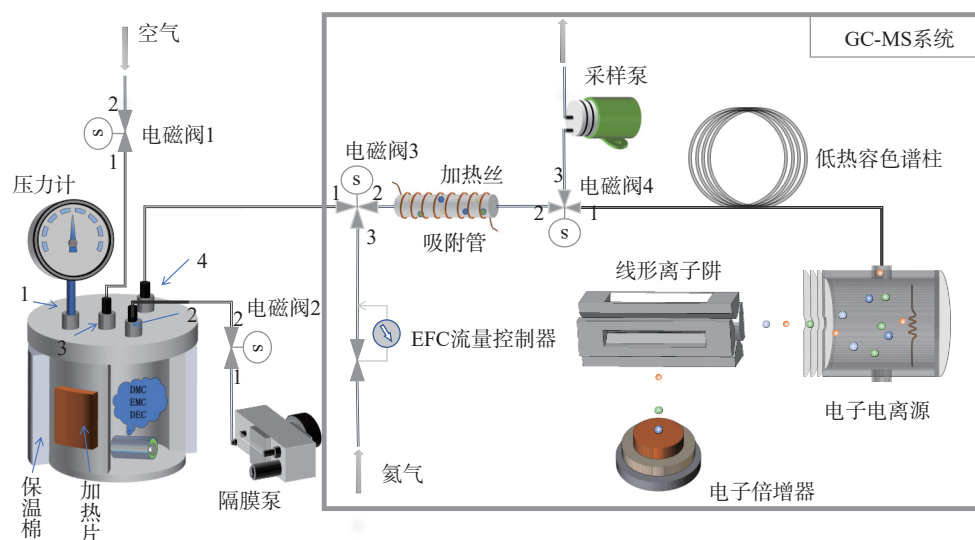


图2 现场快速检测锂电池微漏的实验流程

Fig. 2 Workflow for rapid on-site detection of microleakage of lithium battery

$$\lg(P) = A - \frac{B}{C+T} \quad (1)$$

式中, P 是饱和蒸气压; T 是温度; A 、 B 、 C 是 Antoine 常数。加热挥发室可以提高挥发室内气体温度, 从而提高电解液的饱和蒸气压。而 Hertz-Knudsen 公式^[36-37]指出, 气压降低、温度升高与饱和蒸气压增大都会导致挥发速率提高:

$$F_M = \sqrt{\frac{m_v}{2\pi k}} \left(\sigma_e \frac{P_w}{\sqrt{T_w}} - \sigma_c \frac{P_\infty}{\sqrt{T_\infty}} \right) \quad (2)$$

式中, F_M 为质量通量, 即挥发速率; m_v 为分子质量; k 为玻尔兹曼常数; σ_e 和 σ_c 分别为蒸发系数和凝结系数; P_w 为温度 T_w 下的饱和蒸气压; T_w 为液体温度; P_∞ 为液体表面气压, 此处为挥发室压强; T_∞ 为液体表面的空气温度。

综合运用加热和真空技术, 挥发室在提高气体温度、降低气压的同时, 也增加了电解液的饱和蒸气压。一方面, 从电池逃逸到挥发室的电解液分子数量增加, 腔室内的电解液气体浓度提高, 仪器对电池电解液泄漏的检测灵敏度增强; 另一方面, 提高挥发室腔壁的温度可以减少冷凝并附着于挥发室腔壁的电解液分子, 进一步提高分析结果的准确性。

1.3 材料与试剂

18650 圆柱型锂电池: 湖北林锂新能源有限公司产品; 21700 圆柱型锂电池: 松下能源(无锡)有限公司产品。

DMC(纯度>98.0%)、EMC(纯度98%)、DEC(纯度99%): 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品; 标准气体 1(4 021 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ DMC、4 647 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ EMC、5 274 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ DEC 混合气体), 标准气体 2(12 594 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1,3,5-三(三氟甲基)苯、11 025 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 溴五氟苯、7 813 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 对溴氟苯): 大连大特气体有限公司产品, 稀释气体为氮气。

1.4 实验条件

1.4.1 真空辅助挥发浓缩装置条件 维持挥发室外壁温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 将样品锂电池放入挥发室, 针阀关闭状态下打开隔膜泵, 降低挥发室压强至 -27 kPa(实验环境的大气压强为 101 kPa), 维持该真空 0.5 min 后打开针阀, 通入空气使挥发室压强恢复至大气压强。

1.4.2 热脱附条件 初始阶段用采样泵抽取挥发装置的样品气体进入吸附管, 吸附管初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 高浓度气体分析保持 0.5 min, 低浓度气体分析保持 3 min, 使目标组分被有效吸附; 然后

以 700 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0.5 min, 使目标组分脱附, 脱附气体为氦气。

1.4.3 色谱条件 Agilent DB-5 色谱柱(6 m $\times$ 0.1 mm, 0.4 μm); 柱流速 0.2 mL/min; 进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 程序升温: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 35 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$; 载气为氦气, 通过 EFC 流量控制器控制流量稳定。

1.4.4 质谱条件 EI 源, 电离能量 -70 eV, 离子源温度 120 $^{\circ}\text{C}$, 气相色谱-质谱接口温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 。对 m/z 44~300 离子进行全扫描, 电子倍增器电压 -1 400 V, 使用内标法定量分析。

1.5 样品前处理

首先, 使用静态气体稀释仪对 6 L 苏玛罐进行清罐处理, 确保苏玛罐内气压低于 -9.99×10^4 Pa。然后, 在苏玛罐接口处安装高温加热模块, 温度设为 250 $^{\circ}\text{C}$, 通过微量进样针注入 1 μL DMC、EMC、DEC 标准样品, 样品在加热模块内快速蒸发成气体, 利用罐内负压将气体样品快速吸入罐内。随后, 使用空气作为稀释气体冲洗高温模块内部, 使吸附于高温模块内表面的样品分子进入苏玛罐。对苏玛罐持续充入空气, 使压强达到 2.03×10^5 Pa, 此时罐内 DMC、EMC、DEC 浓度分别为 89 167、81 250、84 167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 用空气逐级稀释至 5 078~5 573 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 每级稀释使浓度减半, 并将每级获得的气体充入气体采样袋, 备用。

使用静态气体稀释仪对浓度分别为 4 021、4 647、5 274 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 DMC、EMC、DEC 标准气体逐级稀释至 7.85、9.07、10.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 每级稀释使浓度减半, 并将每级获得的气体充入气体采样袋, 备用。

1.6 分析流程

便携式色谱分析流程可分为采样吸附和进样分析 2 个步骤。

采样吸附时, 电磁阀 3 的 1 和 2 端导通, 电磁阀 4 的 2 和 3 端导通, 采样泵通电启动, 由于采样泵产生的前后压差, 样品气体被吸入吸附管, 样品分子被富集。

进样分离时, 电磁阀 3 的 2 和 3 端导通, 电磁阀 4 的 1 和 2 端导通, 加热丝加热富集管, 使富集的样品分子从吸附剂中脱附出来, EFC 流量控制器控制氦气流量维持在稳定值, 经氦气吹扫, 样品分子进入色谱柱分离, 分离后的样品被 EI 源电离并进入质谱分析。

2 结果与讨论

2.1 保留时间与定性定量离子的确定

将标准气体1导入色谱-质谱联用仪中,并以标准气体2作为内标,获得3种电解液物质的总离子流色谱图,示于图3。选择丰度较高的若干离子作为定性离子,从中筛选丰度最高的离子作为定量离子,3种物质的保留时间、定性及定量离子列于表1。将3种物质录入自建库,自建库覆盖了大气中52种VOCs以及水中56种VOCs,可以识别现场环境的干扰,软件系统可以自动匹配搜索对应物质,其他物质也可录入自建库,以便后续识别。

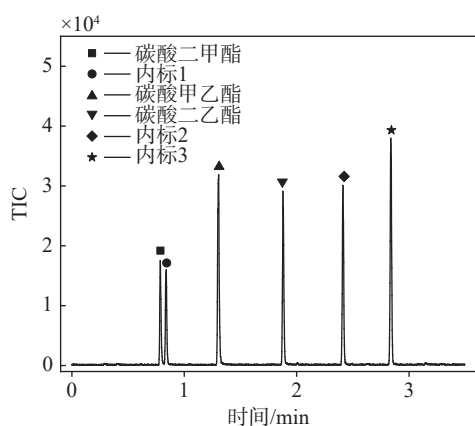


图3 标准气体1与标准气体2的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatogram of standard gas 1 and standard gas 2

2.2 采样体积与分流比的选择

采样体积和分流比共同影响流入色谱柱的样品总量,并对色谱峰形和信号强度产生显著影响。为提高分离效率与信号强度,针对高浓度和低浓度气体,分别优化了采样体积与分流比。

高浓度气体条件优化: 鉴于仪器对高浓度气体样品展现出较强的信号响应,在分流比200:1的条件下,考察了6种采样体积(50、100、150、

200、250、300 mL)对5 078~5 573 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 电解液混合气体分离效率的影响,结果示于图4。可见,采样体积增加会导致碳酸甲乙酯峰的拖尾变长,可能原因是气体浓度高、进样量大,导致柱效降低。因此,高浓度气体采样体积设为50 mL。

低浓度气体条件优化: 考虑到低浓度样品的进样量较小,对色谱峰形的影响有限,在采样体积300 mL的条件下,考察了4种分流比(200:1、150:1、100:1、50:1)对126~165 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 电解液混合气体信号强度的影响,示于图5。结果表明,增大分流比会导致碳酸甲乙酯峰的信号强度减弱。因此,低浓度方法分流比设为50:1。

2.3 脱附温度的优化

吸附剂填料选择Tenax-GR,其吸附效率高,比传统的活性炭具有更低的脱附温度,可以缩短加热时间,保证方法的快速性。此外,Tenax-GR具有较好的热稳定性,且对水汽的吸附能力较弱,更适合复杂现场环境的检测。

脱附温度影响脱附效率与吸附管的使用寿命,进而影响分析的准确度。根据本实验室经验,为保证吸附管的使用寿命,通常情况下将吸附管的脱附温度控制在250 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

本实验考察了脱附温度为120、140、160、180、200 $^{\circ}\text{C}$ 时,含有3种物质的标准气体的峰面积,结果示于图6。在180 $^{\circ}\text{C}$ 时,3种物质的峰面积达到最大,表明这一温度有利于目标物质的有效脱附;当脱附温度升高至200 $^{\circ}\text{C}$ 时,峰面积下降。对于这一现象有2种可能:1)温度升高使物理吸附转变为化学吸附,吸附键键能提高,脱附更困难^[38];2)扩散效应与密度效应的竞争关系^[39]。为平衡脱附效率和分析准确度,确保在吸附管的使用寿命内获得高质量的分析结果,将热脱附温度设为180 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 真空辅助挥发装置真空度的优化

真空辅助挥发装置可加速电解液挥发,提高

表1 3种目标物质的保留时间、定性及定量离子

Table 1 Retention time, qualitative and quantitative ions of three target substances

化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular weight	保留时间 Retention time/min	定量离子 Quantitative ion (m/z)	定性离子 Qualitative ion (m/z)
碳酸二甲酯	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	90.08	0.79	45	45, 46, 61
碳酸甲乙酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	104.1	1.30	77	45, 46, 77
碳酸二乙酯	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$	118.13	1.87	45	45, 46, 63, 91

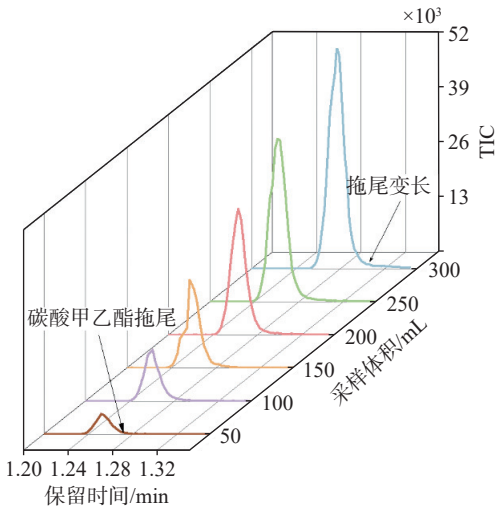


图4 不同采样体积的碳酸甲乙酯色谱峰对比
Fig. 4 Comparison of the chromatographic peaks of EMC at different sampling volumes

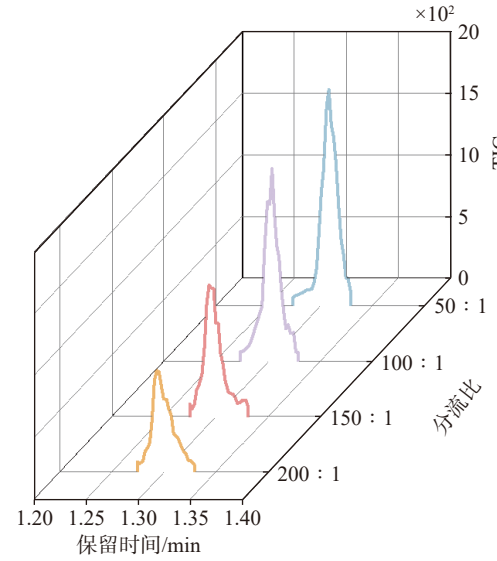


图5 不同分流比的碳酸甲乙酯色谱峰对比
Fig. 5 Comparison of chromatographic peaks of EMC at different split ratios

挥发室内锂电池泄漏的电解液气体浓度,增强信号强度。将模拟微量泄漏的18650型锂电池置于挥发室中,在不同的真空度保持30 s,测得的碳酸二甲酯浓度与到达该真空度所需的时间列于表2。碳酸二甲酯浓度随真空度降低而升高,抽真空所需时间也随之提升。真空度为-80 kPa时,装置加速挥发能力最强,但需要最长的抽真空时间;真空度为-53 kPa和-27 kPa时,装置加速挥发能力接近。综合考虑装置的信号增强能力和方法的分析时长,选取压强-27 kPa作为真

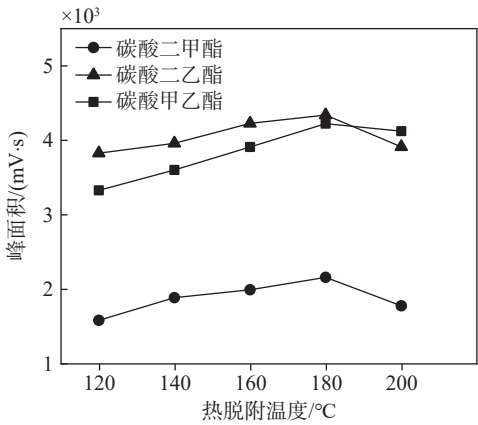


图6 热脱附温度对3种目标物质峰面积的影响
Fig. 6 Effect of the temperature of thermal desorption on peak area of three target substances

表2 不同真空度下的碳酸二甲酯浓度与抽真空时间
Table 2 Concentration of DEC and the time required to reach the vacuum under different vacuum degrees

压强 Pressure/kPa	碳酸二甲酯浓度 Concentration of DMC/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	抽真空时间 Time required for vacuuming/min
0	123.21	0
-27	257.65	0.2
-53	284.47	0.6
-80	433.09	1.77

空辅助挥发装置的真空度。

2.5 方法学考察

在优化的仪器条件下,以3种物质与内标3的浓度比为横坐标,峰面积比为纵坐标绘制标准曲线,结果列于表3。其中,7.85~5 270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、5 078~89 167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 分别为低、高浓度范围,拟合优度系数大于0.997,表明本方法具有良好的线性关系。

对7.85~10.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ DMC、EMC、DEC混合气体重复测定7次,按照公式 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算得到3种物质的方法检出限(MDL)。其中, $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度99%、自由度 $n-1$ 的 t 分布(单侧), S 为 n 次平行测定的标准偏差,结果列于表4。当采样体积300 mL,分流比50:1时,3种化合物的检出限在1.57~2.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,定量限在4.99~7.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间,检出限比传感器^[9]降低20倍,与台式GC-MS水平^[40]相当,表明本方法具有较好的灵敏度。

表3 3种目标物质的工作曲线和拟合优度系数

Table 3 Working curves and the coefficients of determination of three target substances

化合物 Compound	低浓度 Low concentration 7.85~5270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		高浓度 High concentration 5078~89167 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	曲线拟合方程 Calibration curve	拟合优度系数 Coefficient of determination (R^2)	曲线拟合方程 Calibration curve	拟合优度系数 Coefficient of determination (R^2)
碳酸二甲酯	$y = 1.337x$	0.9974	$y = 1.009x$	0.9999
碳酸甲乙酯	$y = 2.736x$	0.9986	$y = 0.841x$	0.9999
碳酸二乙酯	$y = 2.165x$	0.9974	$y = 1.429x$	0.9993

表4 3种目标物质的方法检出限与定量限

Table 4 Method detection limit and method quantification limit of three target substances

化合物 Compound	标准差 Standard deviation	方法检出限 MDL/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	方法定量限 MQL/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$
碳酸二甲酯	0.60	1.88	5.97
碳酸甲乙酯	0.72	2.27	7.23
碳酸二乙酯	0.50	1.57	4.99

为考察方法的准确性,在高、低2个加标水平下进行定量分析,分别对7个平行加标样品重复进样,以测定结果的平均值与样品实际浓度的百分比表示准确度,以7次实验的相对标准偏差(RSD)表示精密性。样品浓度及测量平均值列于表5,3种目标物在高、低浓度的回收率分别为98.55%~103.21%和84.21%~97.89%,RSD范围为0.28%~0.34%和7.71%~9.89%。以上结果表明,该方法准确稳定、灵敏度高,可以满足微量泄漏的检测需求。

2.6 实际样品检测

2.6.1 锂电池主要挥发性成分分析 对正常状态下的2款锂电池进行检测,并未检测到有物质产生。进一步对18650和21700圆柱型锂电池取微孔,检测到高浓度的碳酸酯,结果示于图7a。其中,取微孔的18650圆柱型锂电池检测到

50 912 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸二甲酯、4 657 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸甲乙酯和1 624 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸二乙酯;21700圆柱型锂电池检测到48 313 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸二甲酯、10 701 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸甲乙酯和352 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸二乙酯。因此,以这3种挥发性物质作为2款锂电池泄漏的主要目标物质。

2.6.2 锂电池微漏模拟与分析 微孔泄漏的气体浓度较高,不能说明本方法对微量泄漏检测的能力。为此,开发了微漏模拟装置,结构示于图8。微漏模拟装置由腔体、盖板、O形圈、微型针阀和泄漏锂电池组成,腔体为尺寸80 mm×40 mm×40 mm的不锈钢长方体,左端设有直径24 mm、深75 mm的圆柱腔室,以适配18650或21700圆柱型锂电池,腔室外部设有O圈槽,O型圈置于腔体的O圈槽内,通过螺丝紧固盖板与不锈钢腔体带有O圈槽的一侧实现密封,盖

表5 方法的回收率和相对标准偏差

Table 5 Recoveries and RSDs of the method

方法 Method	化合物 Compound	样品浓度 Concentration/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	测量平均值 Mean of the measurement/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	相对标准偏差 RSD/%	回收率 Recovery/%
高浓度	碳酸二甲酯	4020	3961.62	0.34	98.55
	碳酸甲乙酯	4650	4550.17	0.33	97.85
	碳酸二乙酯	5270	5439.18	0.28	103.21
低浓度	碳酸二甲酯	8.04	7.85	9.85	97.89
	碳酸甲乙酯	9.30	7.83	9.89	84.21
	碳酸二乙酯	10.54	9.15	7.71	86.86

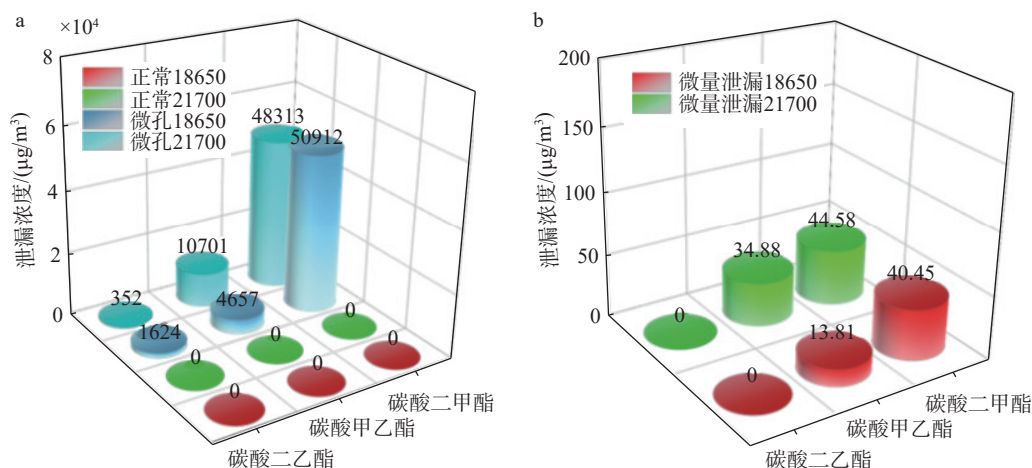


图7 正常状态和微孔状态(a),以及模拟微量泄漏(b)的2种锂电池

Fig. 7 Two types of lithium batteries in normal and microporous conditions (a) and simulating microleakage (b)

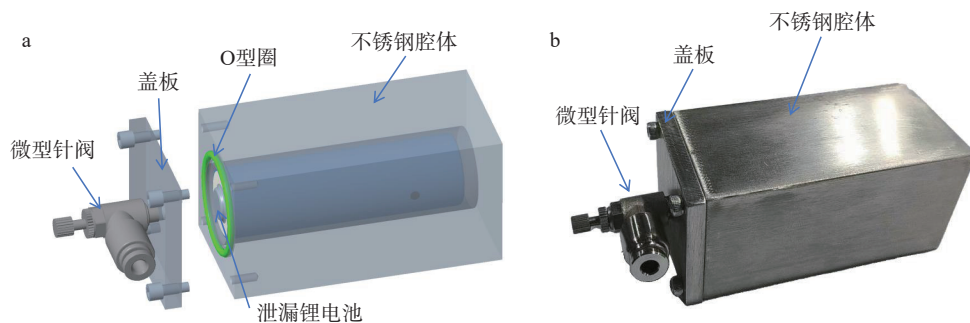


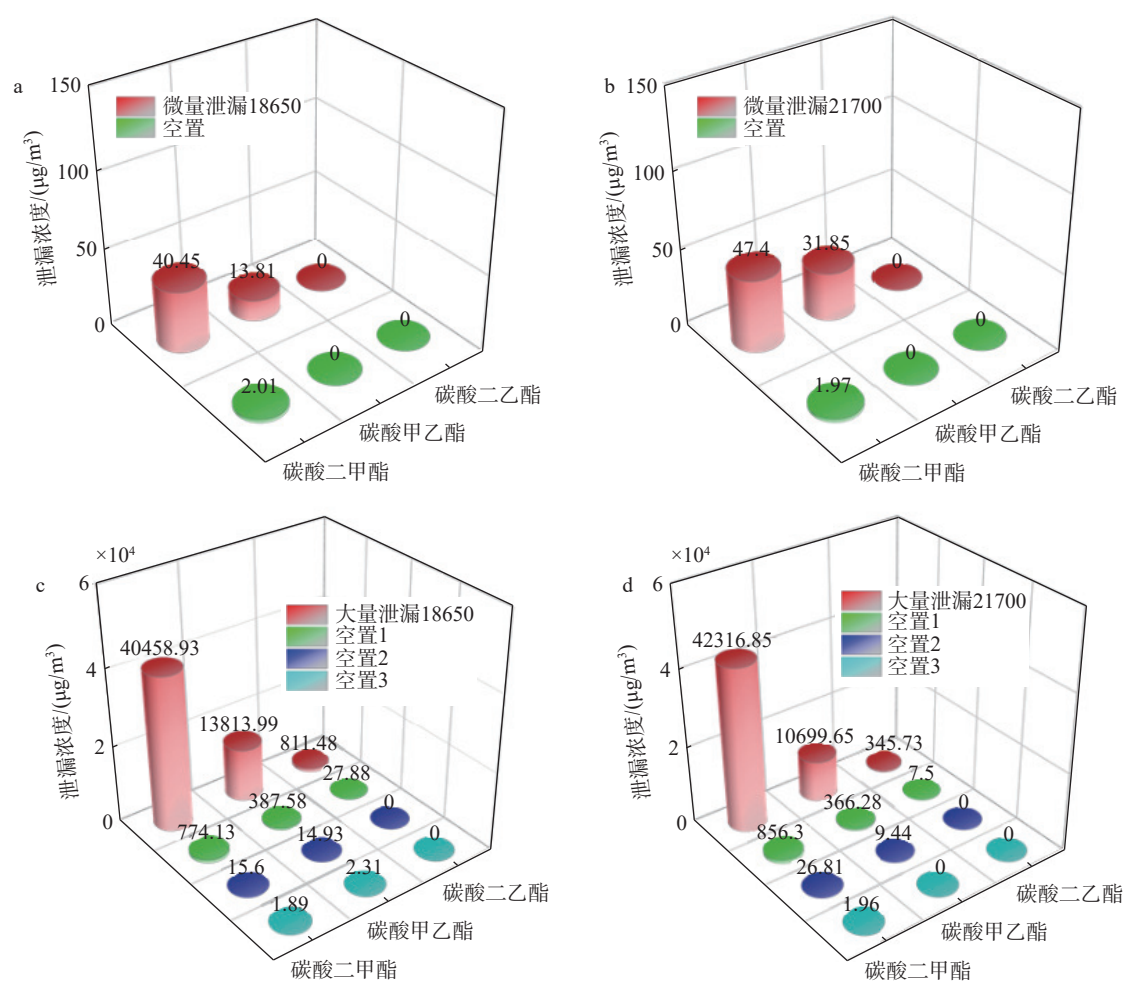
图8 锂电池电解液微漏模拟装置结构示意图(a)和实物图(b)

Fig. 8 Schematic diagram (a) and picture (b) of the structure of the microleakage simulation system for electrolyte of lithium battery

板上方通过微型针阀连接外部。在模拟泄漏时,电解液先在微漏模拟装置的圆柱腔室挥发,形成高浓度的电解液气体,然后,部分电解液气体经微型针阀泄漏至挥发室内,最终与挥发室空气共同被导入色谱-质谱联用仪进行分析,通过调整微型针阀的开度,可以控制气体泄漏速率,灵活模拟微量到大量等不同程度的泄漏。

21700 和 18650 圆柱型锂电池模拟泄漏的检测结果显示于图 7b。其中, 18650 锂电池检测出 $40.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸二甲酯和 $13.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸甲乙酯; 而 21700 锂电池检测出 $44.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸二甲酯和 $34.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 碳酸甲乙酯; 2 种锂电池均未检测出碳酸二乙酯, 原因是碳酸二乙酯掺杂比例较低, 泄漏浓度低于方法检出限。通过微漏模拟实验, 进一步验证了该方法对于不同类型锂电池的适用性, 以及不同电解液成分泄漏情况下的可靠性。

2.6.3 连续检测之间的干扰评估 为评估连续进行的锂电池泄漏检测之间是否存在相互影响, 分别对 2 款圆柱型锂电池进行微量和大量的泄漏模拟实验。实验完成后, 将模拟装置从辅助挥发装置中移除, 并对空置的挥发室重复执行相同的实验流程, 每次抽真空至 -27 kPa , 测定在无电池环境下挥发室内的目标气体浓度, 直至低于定量限, 从而评估先前实验对后续实验可能产生的干扰, 结果示于图 9。微量泄漏时, 在空罐条件下检测到的目标气体浓度较模拟泄漏实验的气体浓度显著下降, 碳酸二甲酯浓度下降约 40 倍, 表明快速挥发系统在连续检测中能够有效清除残留气体。而在大量泄露时, 残留在挥发室的气体浓度较高, 会对下一次实验造成影响, 需进行连续 2 次抽真空, 使挥发室内气体残留浓度降至方法检出限, 以保证实验的独立性和准确性, 2 次抽真空时间约为 0.4 min , 表明该方法在确保检测质量的同时也具备了快速性。



注: a. 18650 锂电池微量泄漏; b. 21700 锂电池微量泄漏; c. 18650 锂电池大量泄漏; d. 21700 锂电池大量泄漏

图9 连续检测的干扰评估

Fig. 9 Evaluation for interference between continuous detections

3 结论

本研究开发了锂电池真空辅助挥发装置, 结合便携式气相色谱-质谱仪, 以碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯为主要目标, 快速测定了微量泄漏的锂电池。通过优化实验条件, 确定了装置压力、采样体积、分流比、热脱附温度等参数。优化后的方法检出限比传感器降低 20 倍, 与台式 GC-MS 水平^[40]相当; 分析周期为 8 min, 比 SPME-GC-MS^[13]分析效率提高近 3.5 倍。另外, 本方法克服了传感器目标物质单一、与大型台式仪器不便携带的问题, 可现场检测不同种类的电池电解液。本实验测定了市售的 18650 与 21700 圆柱型锂电池, 3 种目标物质均有检出, 不仅表明了本方法的实用性, 也展示了其对不同类型锂电池的适用性。此外, 本方法的自建库还具备分析其他种类电解液成分的能力, 为复杂环境

下不同锂电池微量泄漏的快速检测提供了有力支持, 也为锂电池的安全监管和质量控制提供了方案。

参考文献:

- [1] LI M, LU J, CHEN Z, AMINE K. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1 800 561.
- [2] KWAD E A, HASSELRIEDER W, LEITHOFF R, MODLINGER A, DIETRICH F, DROEDER K. Current status and challenges for automotive battery production technologies[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(4): 290-300.
- [3] AISSOU S, REKIOUA D, MEZZAI N, REKIOUA T, BACHA S. Modeling and control of hybrid photovoltaic wind power system with battery storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 89: 615-625.
- [4] GAO T, WANG Z, CHEN S, GUO L. Hazardous charac-

- teristics of charge and discharge of lithium-ion batteries under adiabatic environment and hot environment[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 141: 419-431.
- [5] WANG Z, OUYANG D, CHEN M, WANG X, ZHANG Z, WANG J. Fire behavior of lithium-ion battery with different states of charge induced by high incident heat fluxes[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 136(6): 2 239-2 247.
- [6] DU X, YANG B, LU Y, GUO X, ZU G, HUANG J. Detection of electrolyte leakage from lithium-ion batteries using a miniaturized sensor based on functionalized double-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(21): 6 760-6 765.
- [7] LIU C, WAN J, DONG W, WANG X, CHEN J, LI S, MAO C, ZENG D. Rapid detection of ppb level electrolyte leakage of lithium ion battery (LIB) by WO_3 hollow microsphere gas sensor[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 106 398.
- [8] LU Y, ZHANG S, DAI S, LIU D, WANG X, TANG W, GUO X, DUAN J, LUO W, YANG B, ZOU J, HUANG Y, KATZ H E, HUANG J. Ultrasensitive detection of electrolyte leakage from lithium-ion batteries by ionically conductive metal-organic frameworks[J]. *Matter*, 2020, 3(3): 904-919.
- [9] WANG H, XIONG R, CUI Z, WAN J, SA B, WU X, SONG W, WANG X, ZENG D. Ultrasensitive detection for lithium-ion battery electrolyte leakage by rare-earth Nd-doped SnO_2 nanofibers[J]. *ACS Sensors*, 2023, 8(4): 1 700-1 709.
- [10] ESSL C, SEIFERT L, RABE M, FUCHS A. Early detection of failing automotive batteries using gas sensors[J]. *Batteries*, 2021, 7(2): 25.
- [11] MATEEV V, MARINOVA I, KARTUNOV Z. Gas leakage source detection for Li-ion batteries by distributed sensor array[J]. *Sensors*, 2019, 19(13): 2 900.
- [12] ZHANG E, YAN W, ZHOU S, LING M, ZHOU H. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{uio66}$ core-shell composite for detection of electrolyte leakage from lithium-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2023, 34(13): 135 501.
- [13] HORSTHEMKE F, FRIESEN A, MÖNNIGHOFF X, STENZEL Y P, GRÜTZKE M, ANDERSSON J T, WINTER M, NOWAK S. Fast screening method to characterize lithium ion battery electrolytes by means of solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(74): 46 989-46 998.
- [14] SUN J, LI J, ZHOU T, YANG K, WEI S, TANG N, DANG N, LI H, QIU X, CHEN L. Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 313-319.
- [15] YU S, XIONG J, WU D, LYU X, YAO Z, XU S, TANG J. Pyrolysis characteristics of cathode from spent lithium-ion batteries using advanced TG-FTIR-GC/MS analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(32): 40 205-40 209.
- [16] MÖNNIGHOFF X, MURMANN P, WEBER W, WINTER M, NOWAK S. Post-mortem investigations of fluorinated flame retardants for lithium ion battery electrolytes by gas chromatography with chemical ionization[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 1 042-1 051.
- [17] HENSCHER J, WIEMERS-MEYER S, DIEHL M, LURENBAUM C, JIANG W, WINTER M, NOWAK S. Preparative hydrophilic interaction liquid chromatography of acidic organofluorophosphates formed in lithium ion battery electrolytes[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1 603: 438-441.
- [18] SAVIGNAC L, DAWKINS J I G, SCHOUGAARD S B, MAUZEROLL J. Determining the effect of dissolved CO_2 on solution phase Li^+ diffusion in common Li-ion battery electrolytes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 125: 106 979.
- [19] DOHMANN J F, HORSTHEMKE F, KÜPERS V, BLOCH S, PREIBISCH Y, KOLESNIKOV A, KOLEK M, STAN M C, WINTER M, BIEKER P. Galvanic couples in ionic liquid-based electrolyte systems for lithium metal batteries-an overlooked cause of galvanic corrosion?[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(24): 2 101 021.
- [20] PARHIZI M, CACERES-MARTINEZ L E, MODERERGER B A, KENTTÄMAA H I, KILAZ G, OSTANEK J K. Determining the composition of carbonate solvent systems used in lithium-ion batteries without salt removal[J]. *Energies*, 2022, 15(8): 2 805.
- [21] HENSCHER J, PESCHEL C, GÜNTHER F, REINHART G, WINTER M, NOWAK S. Reaction product analysis of the most active “inactive” material in lithium-ion batteries-the electrolyte. II: battery operation and additive impact[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(24): 9 977-9 983.
- [22] HORSTHEMKE F, FRIESEN A, IBING L, KLEIN S, WINTER M, NOWAK S. Possible carbon-carbon bond formation during decomposition? Characterization and identification of new decomposition products in lithium ion battery electrolytes by means of SPME-GC-MS[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 401-409.

- [23] SIM R, LANGDON J, MANTHIRAM A. Design of an online electrochemical mass spectrometry system to study gas evolution from cells with lean and volatile electrolytes[J]. *Small Methods*, 2023, 7(6): e2201438.
- [24] FANG C, TRAN T N, ZHAO Y, LIU G. Electrolyte decomposition and solid electrolyte interphase revealed by mass spectrometry[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 399: 139-362.
- [25] KOSTERS K, HENSCHER J, WINTER M, NOWAK S. Online sample pretreatment for analysis of decomposition products in lithium ion battery by liquid chromatography hyphenated with ion trap-time of flight-mass spectrometry or inductively coupled plasma-sector field-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1658: 462-594.
- [26] HENSCHER J, PESCHEL C, KLEIN S, HORSTHEMKE F, WINTER M, NOWAK S. Clarification of decomposition pathways in a state-of-the-art lithium ion battery electrolyte through ^{13}C -labeling of electrolyte components[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(15): 6128-6137.
- [27] PESCHEL C, HORSTHEMKE F, LEIBING M, WIEMERS-MEYER S, HENSCHER J, WINTER M, NOWAK S. Analysis of carbonate decomposition during solid electrolyte interphase formation in isotope-labeled lithium ion battery electrolytes: extending the knowledge about electrolyte soluble species[J]. *Batteries & Supercaps*, 2020, 3(11): 1183-1192.
- [28] FANG C, LAU J, HUBBLE D, KHOMEIN P, DAILING E A, LIU Y, LIU G. Large-molecule decomposition products of electrolytes and additives revealed by on-electrode chromatography and MALDI[J]. *Joule*, 2021, 5(2): 415-428.
- [29] WILKEN S, TRESKOW M, SCHEERS J, JOHANSSON P, JACOBSSON P. Initial stages of thermal decomposition of LiPF_6 -based lithium ion battery electrolytes by detailed Raman and NMR spectroscopy[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(37): 16359.
- [30] LIAO Z, ZHANG J, GAN Z, WANG Y, ZHAO J, CHEN T, ZHANG G. Thermal runaway warning of lithium-ion batteries based on photoacoustic spectroscopy gas sensing technology[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(15): 21694-21702.
- [31] LARSSON F, BERTILSSON S, FURLANI M, ALBINSSON I, MELLANDER B E. Gas explosions and thermal runaways during external heating abuse of commercial lithium-ion graphite- LiCoO_2 cells at different levels of ageing[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 373: 220-231.
- [32] HILDEBRAND S, FERRARIO F, LEBEDEVA N. Comparative overview of methods for the detection of airborne electrolyte components released from lithium-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2023, 12(1): 2300-647.
- [33] 金淑聪, 吕警, 王景. 便携式吹扫捕集-GC/MS 现场快速监测水中苯系物[J]. *生物化工*, 2021, 7(3): 22-25.
JIN Shucong, LYU Jing, WAN Jing. Portable purge and trap-GC/MS on-site rapid monitoring of benzene series[J]. *Biological Chemical Engineering*, 2021, 7(3): 22-25(in Chinese).
- [34] QIU J, XU K, ZHANG T, ZHU H, ZHANG S, LU X, LI X. Development of a portable gas chromatography linear ion trap mass spectrometer (GC-LIT-MS) for VOCs analysis in water[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2024, 497: 117-189.
- [35] MASASHI Y, KATSUMI T. New method for determining antoine constants[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2010, 43(9): 727-729.
- [36] RAHIMI P, WARD C. Kinetics of evaporation: statistical rate theory approach[J]. *International Journal of Thermodynamics*, 2010, 8(1): 1-14.
- [37] BARRETT J, CLEMENT C. Kinetic evaporation and condensation rates and their coefficients[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 150(2): 352-364.
- [38] 李守信, 陈青松, 罗鑫, 张文, 曾华英. 吸附法处理 VOCs 脱附温度的选择[J]. *中国环保产业*, 2018(3): 48-50.
LI Shouxin, CHEN Qingsong, LUO Xin, ZHANG Wenzhi, ZENG Huaying. Determination on desorbing temperature of VOCs treated by adsorption method[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2018(3): 48-50(in Chinese).
- [39] SUN X, FAN X, HUANG W, DONG L, SUN Y. Influence of pressure and temperature on the toluene desorption from activated carbon under supercritical CO_2 [J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, 52: 103-677.
- [40] THOMPSON L M, STONE W, ELDESOKY A, SMITH N K, MCFARLANE C R M, KIM J S, JOHNSON M B, PETIBON R, DAHN J R. Quantifying changes to the electrolyte and negative electrode in aged NMC532/graphite lithium-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(11): A2732-A2740.

(收稿日期: 2024-07-19; 修回日期: 2024-09-27)