

## 使用 TOC 分析仪和红外 / 拉曼显微镜评估锂离子电池正极活性材料表面碳包覆层

Jiajie Du、Yoshiyuki Tange

### 特点描述

- ◆ TOC 固体样品测量系统可对正极活性材料表面的碳包覆层进行定量测定。
- ◆ AIRsight 红外 / 拉曼显微镜可对碳包覆层表面结构进行评估。
- ◆ 仅需少量样品即可评估碳含量和结构。

### ■ 引言

锂离子动力电池 (LiB) 的正极活性材料按用途大致分为两类：镍基材料 (NCM/NCA/NCMA) 和磷酸盐体系材料 (LFP:  $\text{LiFePO}_4$ 、LMFP:  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ )。镍基材料具有高能量密度以及优异的低温性能和高倍率输出性能，是长续航里程和高端车型动力电池的核心材料。磷酸盐基材料具有更高的安全性、更长的循环寿命和成本优势，在标准续航里程和大众车型领域的应用规模不断扩大。

由于 LFP 和 LMFP 化合物本身的电子导电性较低，因此必须在活性材料表面进行碳包覆，以改善导电、提升电化学性能，可见对碳含量进行定量管控十分重要。针对该类材料中的碳含量分析，可使用 TOC-L 总有机碳分析仪搭配 SSM-5000A 固体样品燃烧装置组成的 TOC 固体样品测量系统 (图 1) 实现高效检测。

此外，表面碳层的导电性与碳的石墨化程度及缺陷结构密切相关，因此碳层的结构评估同样十分重要。AIRsight 红外 / 拉曼显微镜 (图 2) 可实现此类结构评估。

本应用报告介绍 LMFP 正极活性材料表面碳的评估示例：使用 TOC-L + SSM-5000A 系统进行碳定量，并使用 AIRsight 红外 / 拉曼显微镜评估碳层结构。

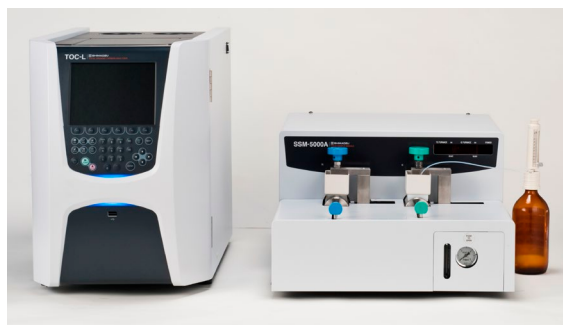


图 1 TOC 固体样品测量系统  
TOC-L (左) 和 SSM-5000A 固体样品燃烧装置 (右)



图 2 IRTracer™ (左) + AIRsight™ (右)

### ■ 分析样品

LMFP 正极活性材料 (LMFP:  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ )



图 3 LMFP 正极活性材料

### ■ 碳的定量评估

#### 分析方法

TOC 固体样品测量系统通过检测固体样品经燃烧氧化或酸化后产生的二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )，对总碳 (TC) 或无机碳 (IC) 进行定量分析。

本次分析采用 TC 分析对碳含量进行定量测定。只需将样品称量至样品舟 (图 3) 中并装入仪器，即可快速、简便且准确地完成测试。

材料研发阶段，正极活性材料制备产量通常较少，因此需要尽量减少单次分析的样品消耗量。本次分析兼顾样品的碳绝对量和仪器定量限 (LOQ)，单次测量 ( $n=1$ ) 分别称取 15 mg、30 mg 样品。若进行三次平行分析 ( $n=3$ )，则每个样品的消耗量为 45mg、90 mg。

测量条件如表 1 所示。

表 1 测量条件

|               |                                                                  |
|---------------|------------------------------------------------------------------|
| 仪器            | TOC 固体样品测量系统 (TOC-L <sub>CPH</sub> 总有机碳分析仪 + SSM-5000A 固体样品燃烧装置) |
| 池长            | 短池                                                               |
| 载气            | 氧气 500 mL/min                                                    |
| TC 测量方法       | 燃烧催化氧化法 (TC 炉: 980°C)                                            |
| 测量项目          | TC                                                               |
| 校准曲线          | TC: 使用碳酸钙粉末试剂建立单点校准曲线                                            |
| 样品量 ( $n=1$ ) | 15 mg, 30 mg                                                     |
| 定量限           | 0.1 mgC (碳绝对量) <sup>*1</sup>                                     |

\*1 使用选配的池切换阀组还可进一步提高灵敏度。

测量结果

LMFP 表面碳包覆层的 TC 分析结果如表 2 所示。样品量为 15 mg 和 30 mg 时测得的 TC 值数值基本一致，且两组数据的变异系数（CV）均小于 2.0%，表明重复性良好。

如果碳绝对量低于 LOQ（0.1 mgC），则需适当增加样品量。

表 2 TC 分析结果

| 样品重量 (mg) | 碳绝对量 (mgC) | TC 浓度 (%) | 平均 TC 浓度 (%) | CV (%) |
|-----------|------------|-----------|--------------|--------|
| 15.7      | 0.2653     | 1.690     | 1.705        | 1.30   |
| 15.2      | 0.2544     | 1.674     |              |        |
| 15.7      | 0.2694     | 1.717     |              |        |
| 30.2      | 0.5136     | 1.701     | 1.705        | 0.94   |
| 30.4      | 0.5140     | 1.691     |              |        |
| 30.3      | 0.5218     | 1.722     |              |        |

■ 碳的结构评估

分析方法

使用 AIRsight 显微镜的拉曼测量功能对 LMFP 表面进行测量。预实验发现，当激光强度较高时，测量前后的样品外观和拉曼光谱均会发生变化。为尽量减少激光照射影响，将 ND 滤光片设为 7.5%，在不损伤样品的情况下可获得高质量拉曼光谱。

详细测量条件如表 3 所示。

表 3 拉曼测量条件

|        |                        |
|--------|------------------------|
| 仪器     | IRTracer-100, AIRsight |
| 测定次数   | 5 次                    |
| 照射时间   | 25.0 sec               |
| 物镜     | 100x                   |
| ND 滤光片 | 7.5 %                  |
| 激发波长   | 532 nm                 |
| 检测器    | CCD                    |

测量结果

LMFP 表面的典型拉曼光谱如图 4 所示。碳材料在约 1580  $\text{cm}^{-1}$  处存在一个特征峰，称为 G 带峰，在约 1340  $\text{cm}^{-1}$  处存在另一个特征峰称为 D 带峰。D 带较强表示晶格缺陷程度较多、无序度高。D 带与 G 带的强度比 ( $I_D/I_G$ ) 可作为电导率和缺陷程度的指标。图 4 中标出了  $I_D/I_G$  比值。从 D 带可知，该碳包覆层并非高结晶度石墨，而是存在一定的结构缺陷。

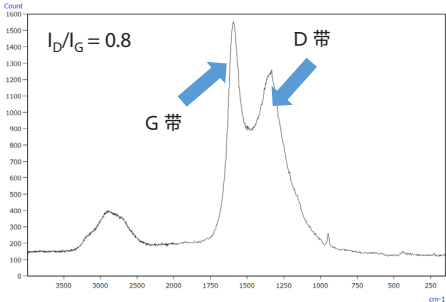


图 4 LMFP 表面的拉曼光谱

Xctal 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家的商标。

■ 通过拉曼测量验证碳分析结果

为验证 LMFP 表面的碳包覆层是否已在 TOC 固体样品测量系统中完全反应，还对 TC 分析后获得的 LMFP 残渣进行了拉曼测量（图 5）。LMFP TC 测量前的材料以及 TC 分析后 LMFP 残渣的典型拉曼光谱如图 6 所示。

图 6 显示，TC 分析后的 LMFP 残渣中，1580  $\text{cm}^{-1}$ （G 峰）和 1340  $\text{cm}^{-1}$ （D 峰）处的峰均消失，推测 LMFP 残渣表面几乎无碳残留。因此，可以认为 LMFP 表面的碳已充分燃烧反应，TOC 固体样品测量系统进行碳包覆层碳含量的定量分析结果准确可靠。

此外，TC 分析后的 LMFP 残渣在约 1300  $\text{cm}^{-1}$  处观察到一个新峰。推测该峰来源于高温氧化反应过程中形成的氧化物。



图 5 TC 分析后的 LMFP 残渣

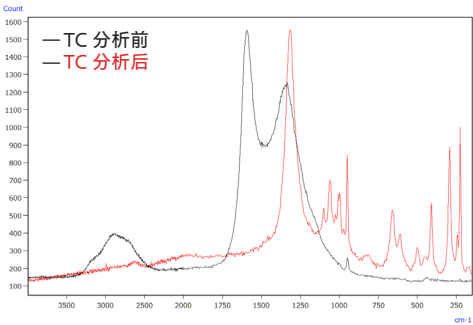


图 6 LMFP 材料和 LMFP 残渣的拉曼光谱

■ 结论

使用 TOC 固体样品测量系统（TOC-L + SSM-5000A）对 LMFP 表面的碳包覆层进行了定量分析，并使用 AIRsight 红外 / 拉曼显微镜评估碳层结构。此外，对 TC 分析后的 LMFP 残渣进行了拉曼分析，以验证碳定量结果的有效性。

TOC 固体样品测量系统（TOC-L + SSM-5000A）不仅可对固体样品进行 TC 分析，还可进行 IC 和 TOC 分析。此外，只需更改软件设置，即可使用 TOC-L 主机对液体样品进行碳分析（TOC、TC 和 IC）。该系统还可用于分析锂离子电池回收相关材料中的 TOC，如黑粉、锂浸提液和碳酸锂等中的 TOC。

AIRsight 同时具备拉曼与红外测量模式，因此单台仪器可实现红外与拉曼的测量。除本文介绍的拉曼测量案例外，利用该套红外 / 拉曼显微镜还可评估负极材料、隔膜等各类电池组件在充放电循环前后材料的劣化情况。

相关应用

1. 通过 TOC 分析评估碳酸锂中的有机杂质  
[应用报告 No. 01-01098A-en](#)
2. 利用红外 / 拉曼显微镜与气密样品池评估锂离子电池组件的劣化情况  
[应用报告 No. 01-00997-cn](#)

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明：

- \* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
  - \* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
- 如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2026 年 7 月

➤ 请填写调查问卷

## 相关产品

部分产品可能已更新为新型号。



➤ **TOC-L系列**  
总有机碳分析仪



➤ **SSM- 5000A**  
总有机碳分析仪



➤ **AIRsight™**  
红外/拉曼显微镜

## 相关解决方案

➤ 清洁能源

➤ 锂离子电池

➤ 价格咨询

➤ 产品咨询

➤ 技术服务/支持咨询

➤ 其他咨询