

使用 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统测定锂电池电解液中的碳酸酯溶剂和添加剂

作者

袁智泉、冯爽
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文介绍了使用 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统 (GC/MSD) 分析锂电池电解液中常见的碳酸酯溶剂和添加剂的方法。该方法采用液体直接进样，在 20:1 的分流比条件下，目标化合物在 10–500 mg/L 的浓度范围内获得了良好的线性。该方法具有优异的重现性，所分析的 15 种目标化合物的仪器检测限 (IDL) 均低于 1.3 mg/L。在实际电解液样品的分析中，采用稀释进样的方式，可实现对目标化合物的准确定量以及对未知添加剂或杂质的定性。

前言

锂电池电解液是锂电池中离子传输的载体，一般由锂盐和有机溶剂组成。电解液中常用的锂盐为 LiPF_6 ，溶剂为环状碳酸酯和链状碳酸酯混合组成的二元、三元或者多元体系。选择合适的有机电解液是获得高能量密度、长循环寿命和电池安全的关键。各锂电池生产厂家也会加入特定的添加剂，以延长电池的寿命。因此，研究锂电池电解液的组成对于新型锂电池的开发有着重要作用。

气相色谱/质谱联用分析方法是锂电池电解液研究的常用分析方法，此方法能够对电解液中主要有机溶剂成分进行准确定量分析，同时质谱的强大定性能力还能对未知添加剂和杂质进行定性分析。

本文介绍了使用 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统 (GC/MSD) 分析锂电池电解液中常见碳酸酯、羧酸酯类溶剂和添加剂的方法。考虑到电解液的主要成分 LiPF_6 不稳定且易分解，本方法采用稀释进样的方式，并获得了良好的灵敏度、线性和重现性结果。

实验部分

试剂和样品

碳酸酯溶剂和添加剂的标准品、电解液样品（A 和 B）均由客户提供（具体化合物信息见表 1）。二氯甲烷为分析纯，购自广州化学试剂厂。

仪器

本实验使用 Agilent 7890B 气相色谱系统和 5977B 单四极杆气质联用系统，配备分流/不分流进样口和 Agilent 7693A 自动液体进样器。

标准溶液的配制

用二氯甲烷将标准品配制成为 10、50、100、250、500 mg/L 的混合标准溶液以备 GC/MS 分析。利用外标法对电解液样品进行定量分析。

样品前处理

用二氯甲烷将电解液样品稀释 1000 倍，直接进样分析。

气相色谱条件

色谱柱：Agilent DB-1701 毛细管柱, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm
进样量：1.0 μL
进样模式：分流，分流比 20:1
进样口温度：250 °C
载气：氦气，恒定流速，1.0 mL/min
升温程序：在 40 °C 下保持 3.0 min，以 10 °C/min 的速率升至 160 °C 并保持 2 min

质谱条件

溶剂延迟：2.3 min
离子化模式：EI
离子源温度：280 °C
四极杆温度：150 °C
接口温度：250 °C
检测模式：全扫描，35–450 amu
电子倍增器电压 (EMV)：1137 V
增益因子：1
定量方法：外标法，各化合物的定性及定量离子见表 1

结果与讨论

分离结果

由于分析物的极性较差，因此选择 DB-1701 色谱柱对碳酸酯溶剂和添加剂的混合标准溶液进行分析。如图 1 所示，250 mg/L 混合标准溶液中 15 种目标化合物均在 17 min 内流出并获得了基线分离。目标化合物的详细信息见表 1。

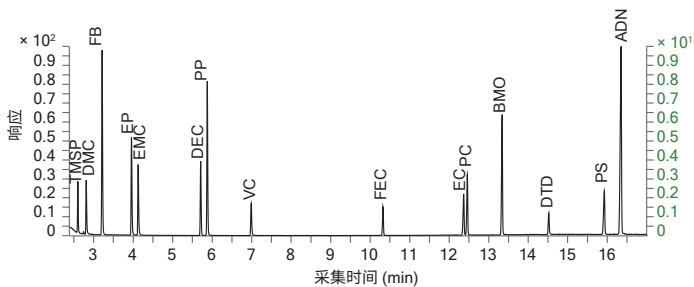


图 1. 浓度为 250 mg/L 的 15 种目标化合物混合标准溶液的全扫描总离子流色谱图

表 1. 15 种目标化合物的保留时间和特征离子信息

化合物	缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)
三(三甲基硅基)磷酸酯	TMSP	2.60	147	73	131
碳酸二甲酯	DMC	2.81	45	59	44
氟苯	FB	3.22	96	70	50
丙酸乙酯	EP	3.96	57	102	75
碳酸甲乙酯	EMC	4.13	45	59	77
碳酸二乙酯	DEC	5.71	45	63	91
丙酸丙酯	PP	5.88	57	75	87
碳酸亚乙烯酯	VC	6.99	86	42	58
氟代碳酸乙烯酯	FEC	10.34	62	106	58
碳酸乙烯酯	EC	12.37	43	88	44
碳酸丙烯酯	PC	12.48	57	43	87
环氯丁烯	BMO	13.35	39	42	69
硫酸乙烯酯	DTD	14.53	48	124	65
1,3-丙烷磺酸内酯	PS	15.95	58	57	64
己二腈	ADN	16.38	41	68	54

表 2. 15 种目标化合物的精密度和仪器检测限结果 (n = 8)

化合物	缩写	RSD (%)	IDL (mg/L)
三(三甲基硅基)磷酸酯	TMSP	3.7	1.1
碳酸二甲酯	DMC	1.8	0.6
氟苯	FB	2.2	0.7
丙酸乙酯	EP	1.4	0.4
碳酸甲乙酯	EMC	1.4	0.4
碳酸二乙酯	DEC	2.8	0.8
丙酸丙酯	PP	3.1	0.9
碳酸亚乙烯酯	VC	4.4	1.3
氟代碳酸乙烯酯	FEC	4.3	1.3
碳酸乙烯酯	EC	4.3	1.3
碳酸丙烯酯	PC	4.2	1.3
环氯丁烯	BMO	3.0	0.9
硫酸乙烯酯	DTD	4.5	1.4
1,3-丙烷磺酸内酯	PS	4.1	1.2
己二腈	ADN	2.6	0.8

精密度和仪器检测限

对浓度为 10 mg/L 的混合标准溶液连续进样分析 8 次, 结果见表 2。所有 15 种化合物的峰面积 RSD 均小于 5%, 表现出优异的重现性。利用该结果计算得出, 在 20:1 的分流比条件下, 仪器检测限 (IDL) 低于 1.3 mg/L, 表明该方法具有良好的灵敏度。

校准曲线

配制并分析浓度为 10、50、100、250、500 mg/L 的混合标准溶液, 绘制五点校准曲线, 结果见图 3。所分析的 15 种目标化合物在 10-500 mg/L 的浓度范围内获得了优异的线性, 相关系数 R^2 均高于 0.997。

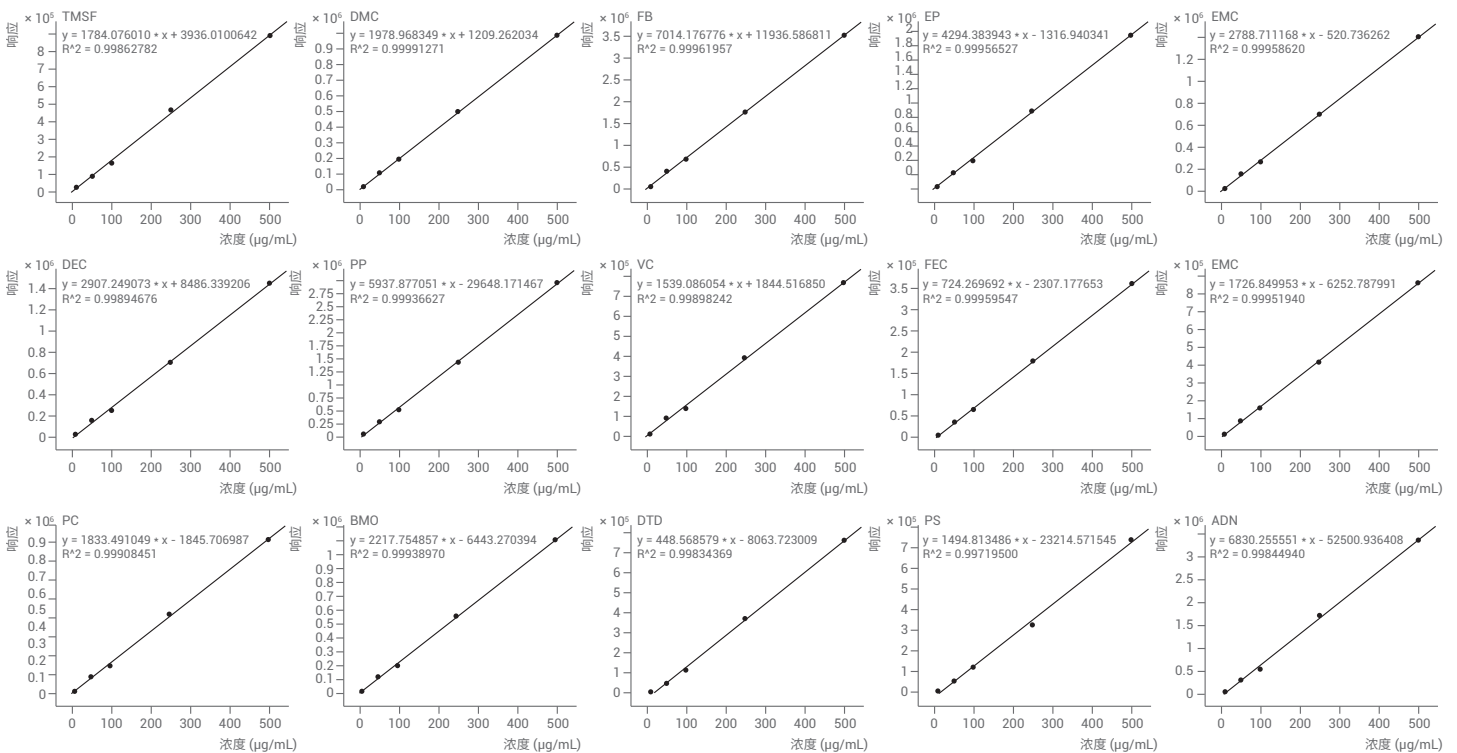


图 2. 浓度为 10-500 mg/L 的 15 种目标化合物的校准曲线

电解液样品分析结果

用二氯甲烷将电解液样品 A 稀释 1000 倍，按照前述条件以 1 μL 的进样量进行分析，在全扫描模式下采集数据，所得的总离子流色谱图见图 3。利用外标法对各种目标化合物进行定量，结果见表 3。

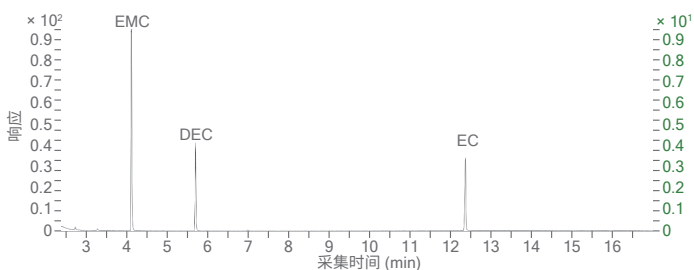


图 3. 电解液样品 A 的总离子流色谱图

表 3. 电解液样品 A 的定量分析结果

化合物	缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	浓度 (g/L)
碳酸甲乙酯	EMC	4.13	45	455
碳酸二乙酯	DEC	5.71	43	276
碳酸乙烯酯	EC	12.37	45	192

本文所采用的检测模式为质谱全扫描采集模式，此模式的优势在于不仅能够进行准确定量分析，还可获得完整样品信息用于对未知添加剂或杂质进行定性分析。图 4 为电解液样品 B 的定性分析结果，该样品中包含碳酸酯溶剂 DMC、EMC、EC 以及添加剂 VC、FEC、PS。同时，色谱图的 16.56 min 处出现一个未知峰，对该峰进行解卷积处理和谱库检索，结果表明该样品中还含有丙烯磺酸内酯 (PST)。

结论

本文使用 Agilent 7890B 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统开发出用于电解液中碳酸酯溶剂和添加剂的分析方法。该方法操作简单，使电解液中的各种组分获得了良好的分离、宽线性范围以及优异的重现性和灵敏度，非常适合于对锂电池电解液中有机溶剂、添加剂和杂质进行定性及定量分析。

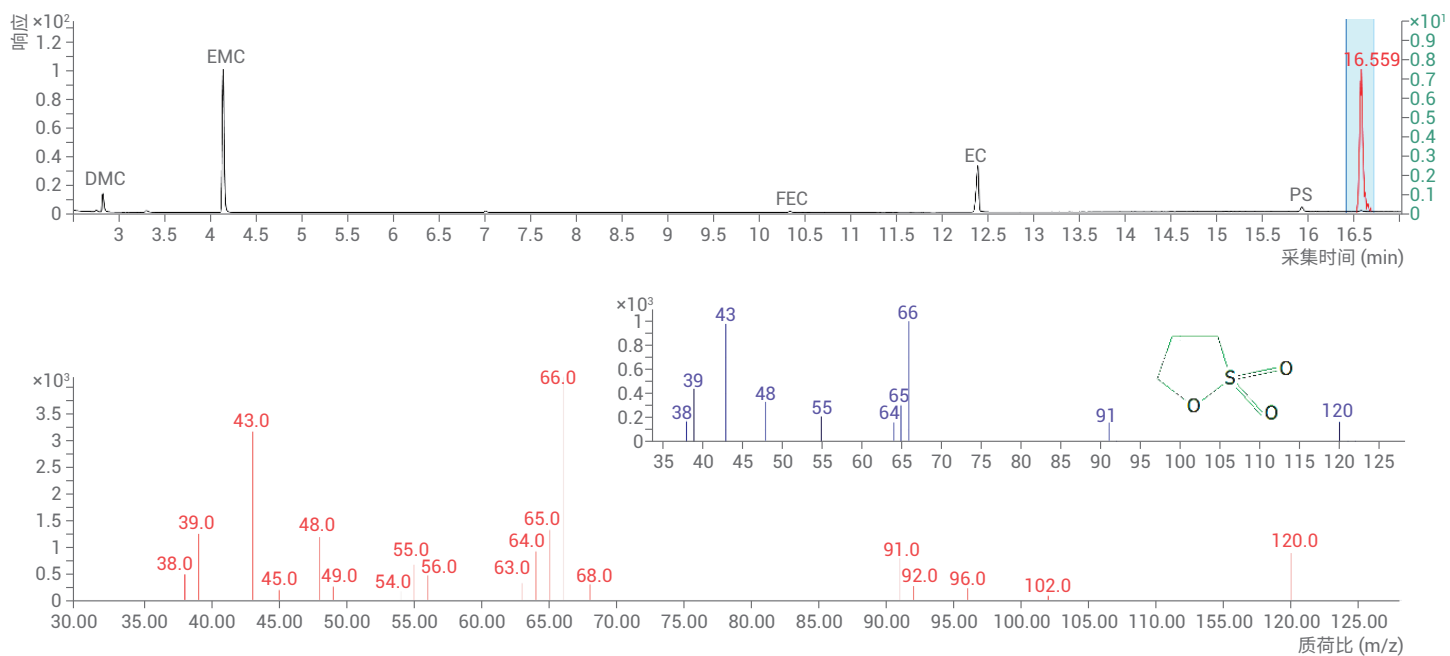


图 4. 电解液样品 B 的定性分析结果

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018年5月10日，中国出版
5991-9356ZHCN

