

气相色谱测定锂电池电解液中碳酸酯类有机溶剂含量

GCMS-058

摘要：本文建立了使用气相色谱测定锂离子二次电池电解液中碳酸酯类有机溶剂的方法。在测定范围内，各碳酸酯类溶剂组分相关系数 r 均大于0.999，方法的重现性好，峰面积相对标准偏差小于1%。

关键词：锂离子二次电池 电解液 碳酸酯类溶剂

锂离子二次电池是从九十年代开始普及的新型电池，具有“高电压”和高能量密度的特性，广泛应用于移动电话和个人电脑等家电设备上。近来，为降低对石油能源的依赖与CO₂排放，各国都致力于发展新能源产业，即绿色能源，如新能源汽车、电动汽车等。在中国，发展新能源汽车已经上升为国家战略，新能源汽车涉及整装、锂电池、充电桩等多个相关产业。其中，锂电池拥有巨大的市场需求。

锂电池有多种分类方法，按电池的可充性分为一次电池和二次电池；按电解质分为液体电解质、固体电解质和熔融电解质锂电池。与其它电池相比，锂电池有诸多优点，比如能量高、比功率大、电池电压高、工作温度范围宽、储存寿命长等。但锂电池也存在一些缺点，如锂的活性高，容易与电解质溶液发生反应，产生高压，造成危险。由于锂与水能够发生剧烈反应，因此锂电池必需使用非水溶液电解质，目前使用较广泛的是碳酸酯类有机溶剂。

作为电解质使用的碳酸酯类溶剂主要有碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸亚乙烯酯(VC)等。对于这些碳酸酯类溶剂含量的测定可以采用气相色谱仪(GC)或气质联用仪(GCMS)。GC主要用于已知电解质溶剂的常规定量检测。GCMS除可进行常规定量检测外，还可以用于电解液中未知溶剂和不纯有机物中杂质的定性、定量检测，有助于了解电解液中有有机成分的整体组成情况。

本文使用GC对电解液中常用碳酸酯类有机溶剂进行定量检测，考察了各组分的线性和重现性。之外，又使用GCMS对另一电解液中有有机溶剂进行了定性测定。

■ 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

岛津GC-2010 Plus和GCMS-QP2010 Ultra

1.1.2 试剂

正己烷(色谱纯)、甲醇(色谱纯)

1.2 GC分析条件

色谱柱：InertCap WAX, 30 m×0.25 mm×0.25 μm (GL science公司)

进样口温度：240°C

柱温程序：50°C(6 min) 25°C/min 200°C(5 min)

恒线速度方式，柱流量1.2 mL/min

分流进样，分流比20:1

FID温度：240°C

进样量：1 μL

■ 分析结果

2.1 保留时间与峰形

配制1000 μg/mL的碳酸酯类溶剂混合标准溶液，1 μL进样，得到如下谱图。

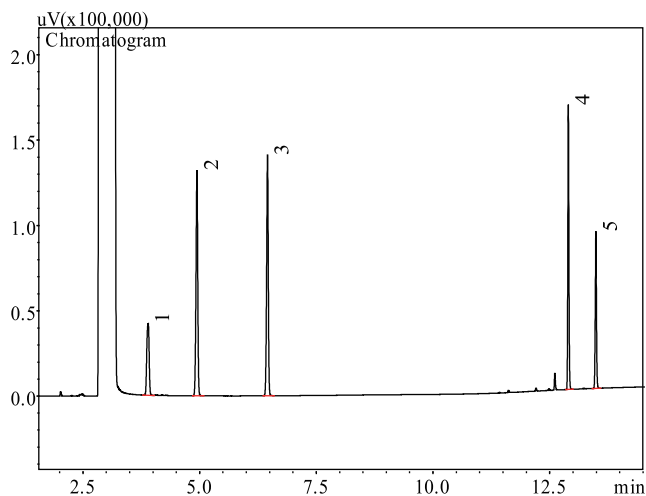


图1 标准溶液谱图
(1.DMC 2.EMC 3.DEC 4.PC 5.EC)

2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂，配制浓度分别为10，100，1000 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液，得到各组分标准曲线如下图所示。

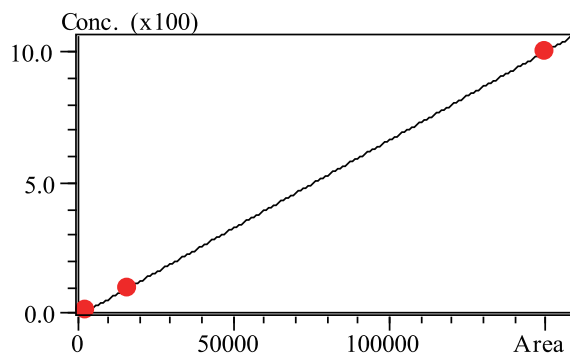


图2 DMC标准曲线

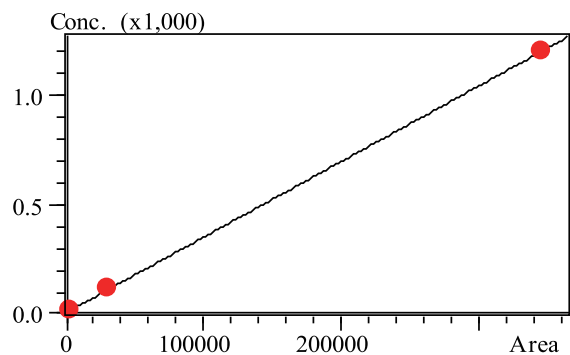


图3 EMC标准曲线

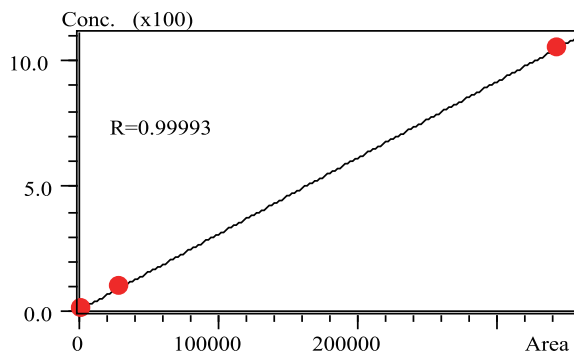


图4 DEC标准曲线

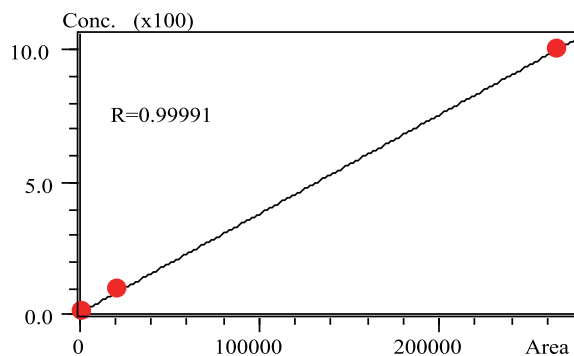


图5 PC标准曲线

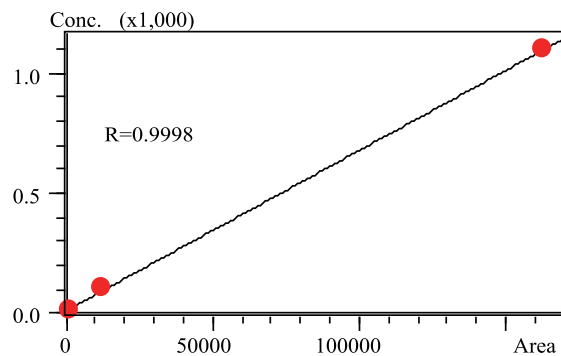


图6 EC标准曲线

2.3 重现性考察

取100 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液重复进样5次，各组分峰面积重现性结果如下表1所示。

表1 峰面积重现性

	DMC	EMC	DEC	PC	EC
1	15770	29949	29694	22144	12379
2	15962	30009	29664	22017	12178
3	15995	29634	29734	22368	12287
4	15658	29380	29779	22412	12186
5	15762	29965	29651	22125	12325
平均	15829	29787	2970	22213	12271
RSD%	0.91	0.91	0.18	0.76	0.71

2.4 实际样品检测

取实际电解液样品，正己烷适当稀释后，1 μL 进样，得到样品分离谱图及测定结果如下。

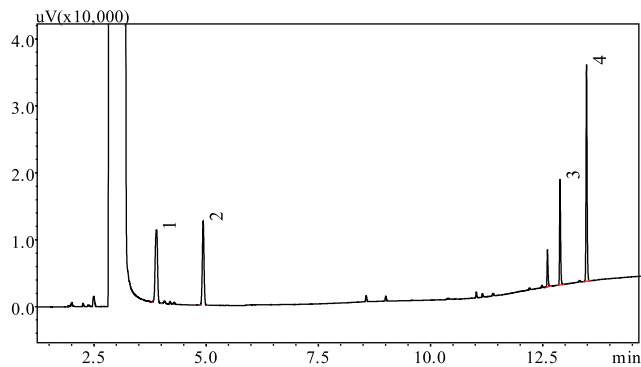


图7 电解液样品分离谱图(1=DMC, 2=EMC, 3=PC, 4=EC)

表2 样品定量结果

ID#	名称	RT	面积	浓度(%)
1	DMC	3.892	39934	23.94
2	EMC	4.935	32907	11.24
3	DEC	-	-	-
4	PC	12.888	24067	9.14
5	EC	13.479	53568	34.18

2.5 电解液有机溶剂GCMS定性检测

取另一电解液样品，用甲醇适当稀释后，取1 μL 注入GCMS，得到样品分离谱图及质谱检索结果如下。

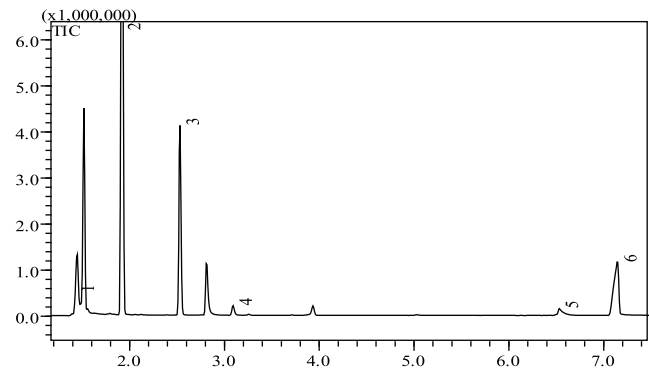


图8 电解液样品GCMS分离TIC图

(色谱柱: Rtx-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm , Restek公司)

表3 谱库检索结果

峰号	RT	名称	相似度
1	1.425	二甲醚	92
2	1.917	DMC	95
3	2.533	EMC	95
4	3.092	碳酸亚乙烯酯	97
5	6.533	磷酸三甲酯	97
6	7.150	EC	97

讨论

建立了气相色谱检测电解液中碳酸酯类有机溶剂含量的方法。使用本方法，碳酸酯类溶剂组分分离良好、检测线性范围宽、重现性良好，适用于电解液中常用碳酸酯类溶剂的常规定量检测。同时，又使用GCMS对电解液中有机溶剂进行定性检测，通过检测发现电解液中含有碳酸酯类溶剂以外的其它溶剂。