

GCMS 法测定锂离子电池电解液中 5 种酯类添加剂含量

GCMS-494

摘要：目前锂电池的应用越来越广泛，其中电解液的发展非常关键。而电解液中的添加剂对改善锂电池的性能起到了重要作用。本文建立了使用气相色谱-质谱法测定锂电池电解液中 5 种酯类添加剂的方法。结果表明，各类添加剂组分的回收率高，重复性良好，各组分峰面积相对标准偏差均小于 5%。该方法操作简单便捷，分析速度快，适用于锂电池电解液中酯类添加剂含量的检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 锂离子电池 电解液 添加剂

技术特点：

- ❖ 方法前处理简单，通过溶剂的稀释即可直接进样分析。
- ❖ 采用 GCMS 同时对多种电解液添加剂组分进行定性和定量分析，组分分离度良好。

与传统电池相比，锂电池具有高电压、高容量、无记忆效应等特点，目前已被广泛应用于各类电子产品中。电解液主要由溶剂、锂盐和添加剂组成。其中溶剂主要作为运输锂离子的载体，对电解质盐进行溶剂化作用，保证锂离子的传输，而添加剂则是最经济、高效提升电池性能的方法。

电解液中的添加剂有有机磷类添加剂，碳酸酯类添加剂以及含硫添加剂等。比如碳酸亚乙烯酯（VC）

可以提高电池循环性能，提高电池的使用寿命和电容量；氟代碳酸乙烯酯（FEC）可以使 SEI 膜形成更为致密稳定的结构。

本文利用岛津公司的 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪对锂电池电解液中的 5 种不同类型的添加剂进行定性、定量分析，检测线性范围宽，线性关系，加标回收率及重复性良好，定量准确。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：Rtx-5 Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱 温 程 序：40°C (10 min)_20°C /min_300°C (5 min)

进样口温度：280°C

进 样 方 式：分流进样

线 速 度：39.5 cm/s

分 流 比：20:1

进 样 量：1 μL

离子源温度：230°C

离子化方式：EI

接 口 温 度：280°C

采 集 方 式：SCAN/SIM 同时采集，各化合物信息见表 1

■ 样品前处理

吸取 1.2 g 电解液于 10 mL 容量瓶中用丙酮定容至刻度作为中间液，吸取中间液 1 mL 至 100 mL 容量瓶中，用丙酮稀释定容至刻度后作为样液上机测试。

■ 结果讨论

3.1 标准品色谱图

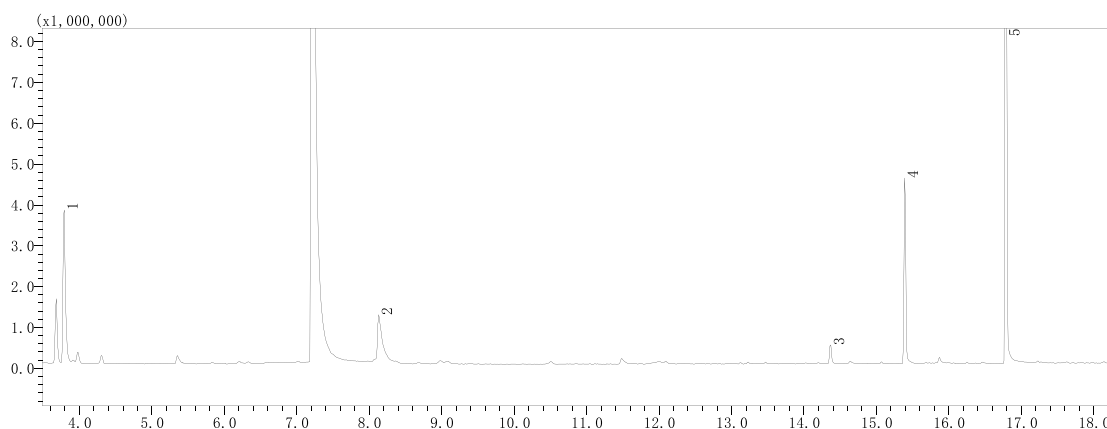


图 1 5 种电解液添加剂标准溶液色谱图 (浓度 50 mg/L)

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	碳酸亚乙烯酯	VC	872-36-6	86	42、58
2	氟代碳酸乙烯酯	FEC	114435-02-8	62	106
3	硫酸乙烯酯	DTD	1072-53-3	124	81
4	1,3- 丙烷磺内酯	PS	1120-71-4	58	57、41
5	三烯丙基磷酸酯	TPP	1623-19-4	137	79、99

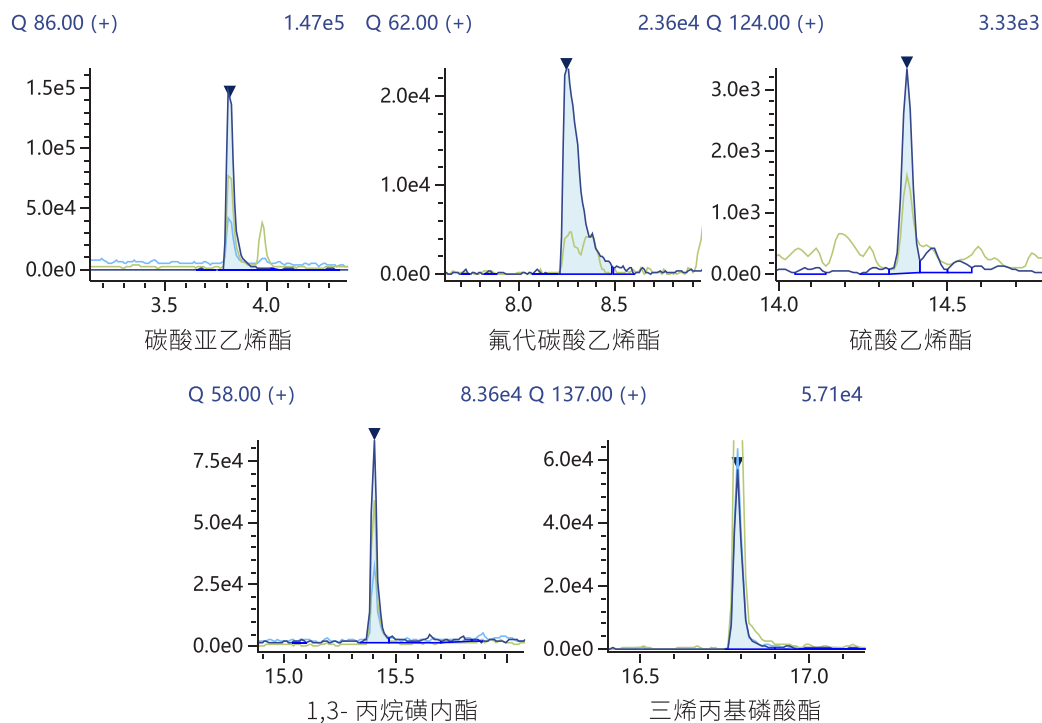


图 2 电解液添加剂各组分质量色谱图 (浓度为 5 mg/L)

3.2 标准曲线、检出限及重复性

准确称取 VC、FEC、DTD、PS 及 TPP 5 种电解液添加剂纯品，用丙酮配制浓度分别为 2、5、10、20、50、100、和 200 mg/L 的混合标准工作溶液进样分析。经 GCMS 测定，以各个化合物浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标制作标准曲线如图 3。以 3 倍信噪比计算各化合物的检出限。将浓度为 5 mg/L 的混标溶液重复进样 6 次考察仪器重复性。线性相关系数、检出限和重复性情况详见表 2。

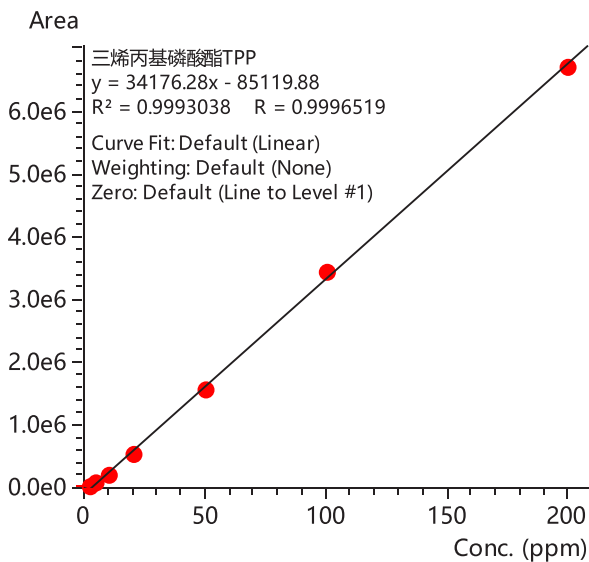
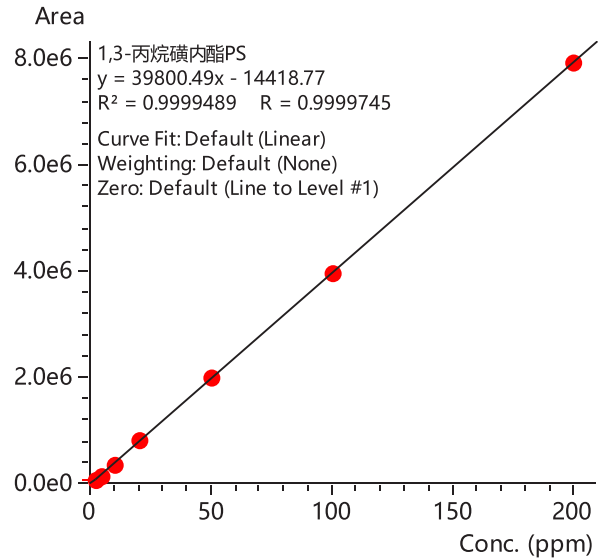
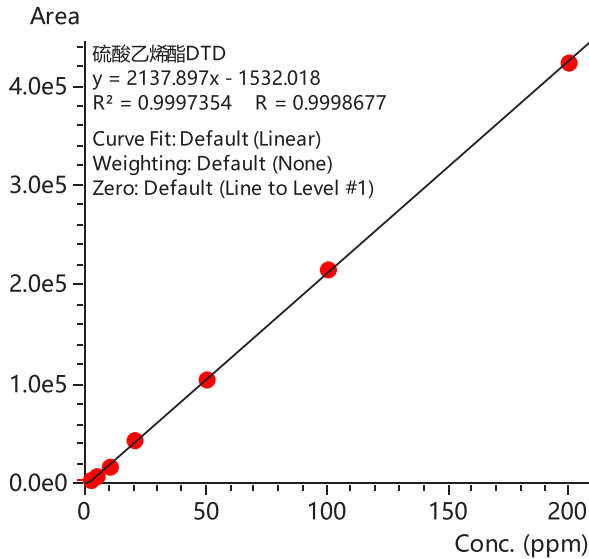
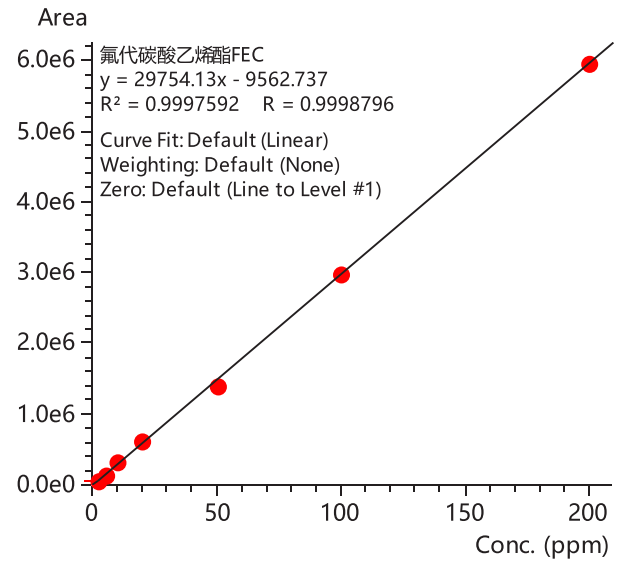
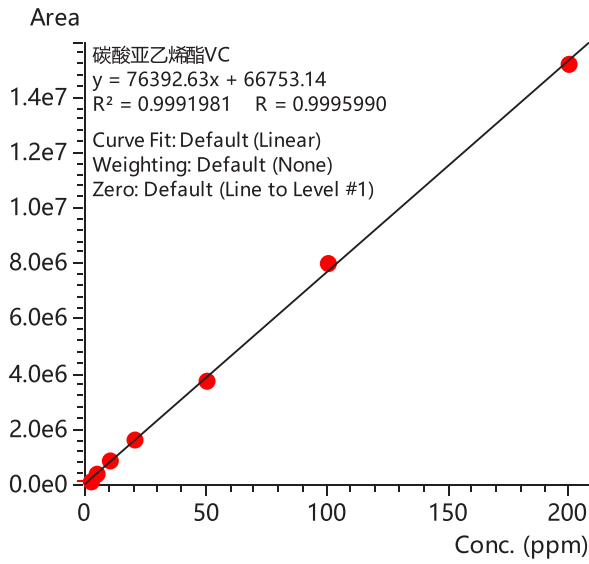


图3 电解液添加剂各组份标准曲线

表 2 电解液添加剂各组分标准曲线相关系数、仪器检出限及重复性

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (mg/L)	峰面积 RSD (% , n=6)
1	碳酸亚乙烯酯	0.9992	0.003	1.45
2	氟代碳酸乙烯酯	0.9998	0.056	4.05
3	硫酸乙烯酯	0.9997	0.463	3.96
4	1,3- 丙烷磺内酯	0.9999	0.161	3.18
5	三烯丙基磷酸酯	0.9993	0.065	3.73

3.3 样品及加标测试

取适量电解液样品用丙酮稀释 1000 倍，按照步骤 2 进行处理，仪器测试结果见表 3，样品色谱图见图 4。样品加标浓度水平（按添加量百分数计）为 0.4%，平行制样三次，平均回收率结果见表 3。

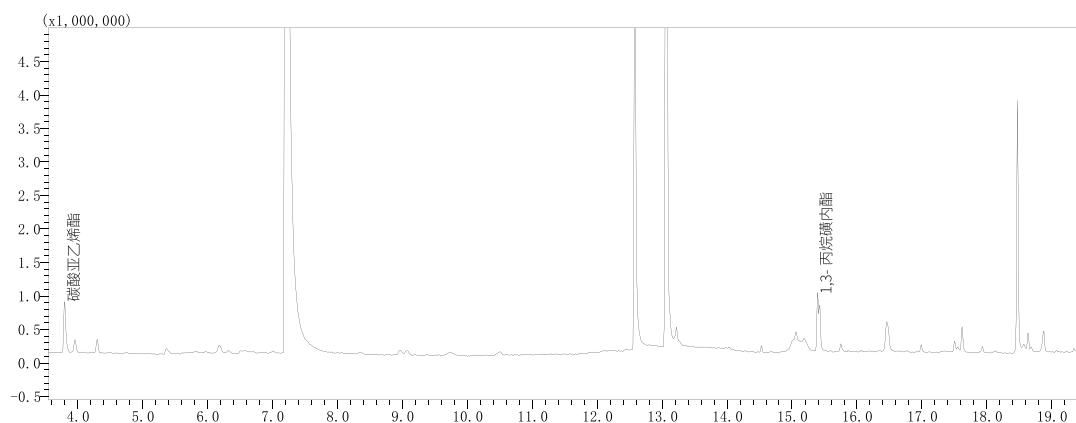


图 4 某电解液样品色谱图

表 3 样品和加标回收率结果

No.	化合物名称	样品测定值 (%)	平均回收率 (%)
1	碳酸亚乙烯酯	0.913	113.2
2	氟代碳酸乙烯酯	N.D.	108.3
3	硫酸乙烯酯	N.D.	116.5
4	1,3- 丙烷磺内酯	1.001	118.5
5	三烯丙基磷酸酯	N.D.	107.2

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文建立了使用 GCMS-QP2020NX 测定锂电池电解液中 5 种酯类添加剂含量的分析方法。结果表明，在 2-200 mg/L 浓度范围内，各类添加剂组分相关系数 r 均大于 0.999。方法的重现性好，取浓度为 5 mg/L 的混标进样 6 针，峰面积相对标准偏差均小于 5%。对测试样品进行加标回收实验，添加标准品浓度水平为 0.4%，各目标组分加标平均回收率在 107.2-118.5% 之间。该方法操作简单便捷，分析速度快，适用于锂电池电解液中酯类添加剂的检测。

岛津应用云

