

用LC测定锂离子二次电池的电解液

LC-060

摘要：碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)是锂离子二次电池电解液中的常用溶剂，本文用LC测定上述组分的含量，在5.0 g/L-50 g/L浓度范围内线性良好，相关系数大于0.999。

关键词：锂离子二次电池 碳酸丙烯酯 碳酸二甲酯 碳酸甲乙酯 液相色谱

锂离子二次电池是上世纪90年代新发展起来的绿色能源。也是我国能源领域重点支持的高新技术产业，以其高可逆容量、高电压、高循环性能和高能量密度等优异性能而备受世人青睐，被称为20世纪的主导电源。

锂离子二次电池构成部分有阳极、阴极、能传导锂离子的电解质、溶剂以及能把阴阳极隔开的隔离膜。

到目前为止，锂离子二次电池的研究主要集中在阳极、阴极、电解质新材料的研究，涉及到锂离子二次电池溶剂的检测方法很少，通常的做法是用电池测试系统测试溶剂对锂离子二次电池放电效率的影响。

本文参考相关文献，对锂离子二次电池的电解液组分进行分析，结果重现性和线性关系良好，对锂离子二次电池的分析检测提供了有效的方法。

实验部分

1.1 仪器

LC-20AD(输液泵)，DGU-20A₃(在线脱气机)，SIL-20AC(自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，RID-10A(示差检测器)，CBM-20A(系统控制器)，和LCsolution(色谱工作站)

1.2 色谱条件

流动相：水/甲醇 = 80/20(v/v)

流速：1.2 mL/min

色谱柱：Shim-pack VP-ODS(4.6 mm I.D.*150 mm L., 5 μm)

进样体积：2 μL

柱温：40℃

洗脱方式：等度洗脱

1.3 样品制备

将密封好的锂离子二次电池电解液在冲入氮气的手套箱中取出少量，将取出的样品溶解在甲醇中，配置成50 g/L的溶液，直接进样进行测试。

结果与讨论

2.1 溶剂甲醇、PC、DMC和EMC的标样色谱图谱

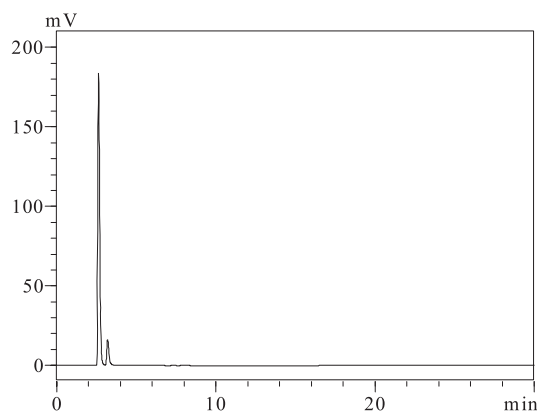


图1 溶剂甲醇色谱图

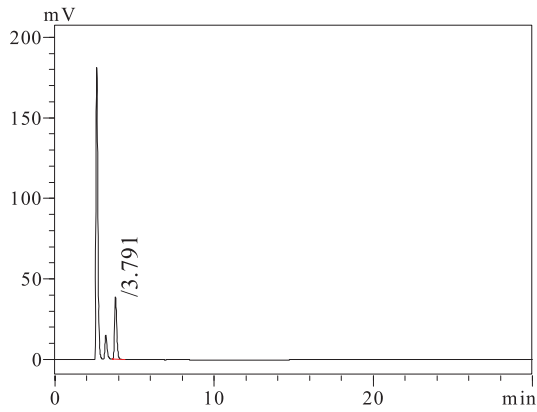


图2 浓度为 49.97 g/L PC 标样色谱图

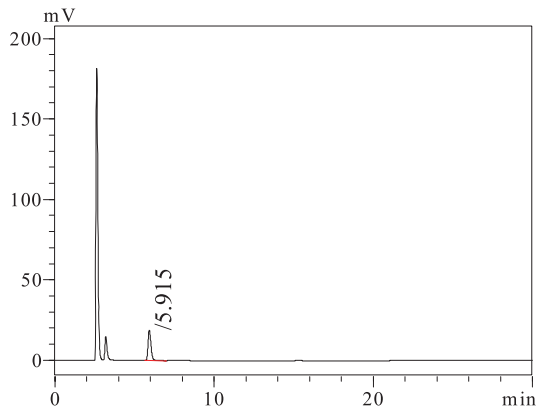


图3 浓度为 50.09 g/L DMC 标样色谱图

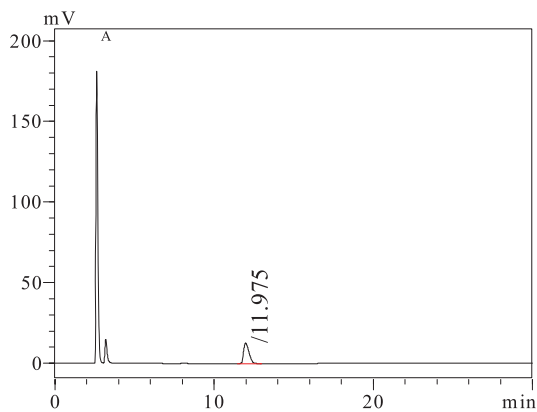


图4 浓度为 49.58 g/L EMC 标样色谱图

2.2 PC、DMC和EMC的标准曲线及检测限

配制50.11 g/L、50.02 g/L和49.34 g/L的PC、DMC和EMC的混标溶液，然后经过稀释得到一系列不同浓度的点制作标准曲线，具体信息见表1，标准工作曲线如图5~7所示，将最高浓度的标样稀释计算PC、DMC和EMC的最低检测限，如图8~10所示，PC的最低检测限为0.81 g/L；DMC的最低检测限为1.27 g/L；EMC的最低检测限为1.03 g/L。

表1 PC、DMC 和 EMC 制作标准曲线的浓度(g/L)

	Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Std6
PC	5.01	10.02	15.03	20.04	25.06	50.11
DMC	5.00	10.00	15.01	20.01	25.01	50.02
EMC	4.93	9.87	14.80	19.74	24.67	49.34

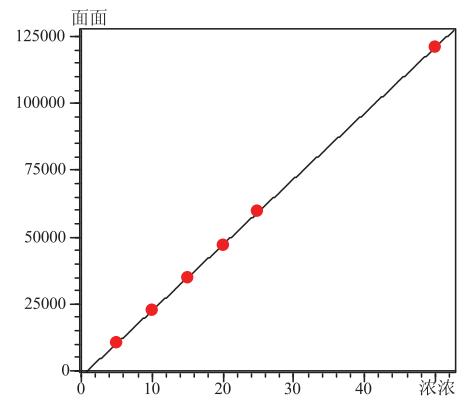


图5 PC 的标准曲线

$$\text{线性方程 } Y = 2461.214X - 2092.572$$

$$\text{相关系数 } R = 0.9999$$

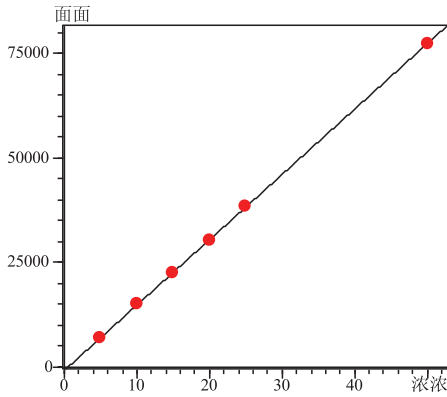


图6 DMC 的标准曲线

线性方程 $Y=1561.55X-785.3$

相关系数 $R = 0.9999$

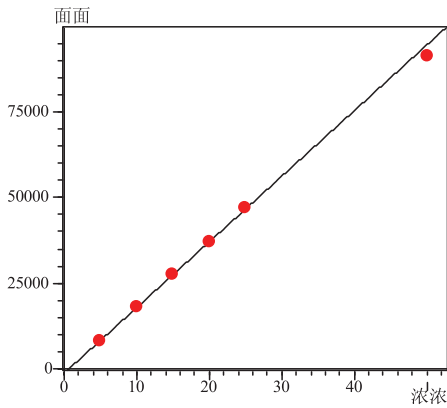


图7 EMC 的标准曲线

线性方程 $Y=1916.785X-1271.866$

相关系数 $R = 0.9999$

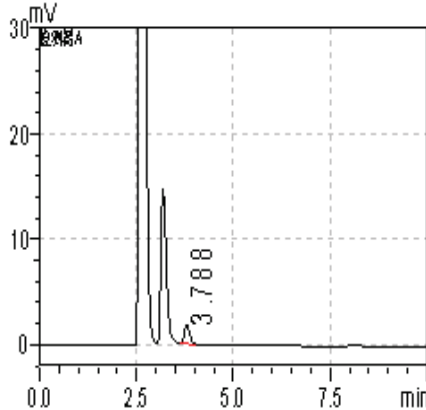


图8 通过稀释标样测得 PC 的检测限图谱

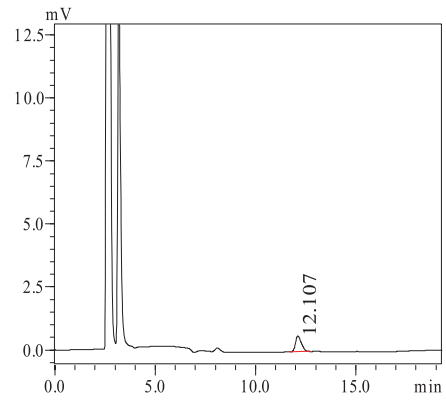


图9 通过稀释标样测得 DMC 的检测限图谱

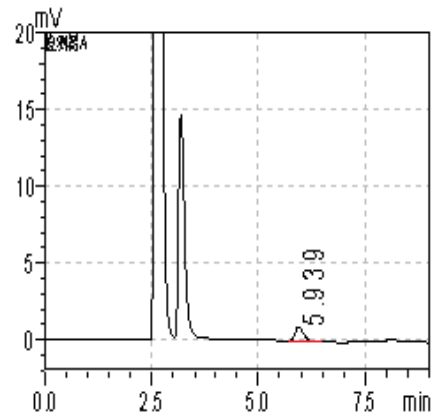


图10 通过稀释标样测得 EMC 的检测限图谱

2.3 精密度测试

PC、DMC和EMC的Std3的标准溶液连续测定6次，考察仪器精密度。峰面积的RSD和保留时间的RSD结果见表2。

表2 PC、DMC和EMC的重现性数据

化合物名称	No.	峰面积	保留时间(min)
PC	1	34667	3.791
	2	34713	3.789
	3	34671	3.793
	4	34726	3.795
	5	34689	3.797
	6	34693	3.796
	RSD(%)	0.07%	0.08%
DMC	1	22538	5.943
	2	22608	5.946
	3	22741	5.941
	4	22631	5.939
	5	22562	5.938
	6	22619	5.947
	RSD(%)	0.31%	0.06%
EMC	1	27476	12.116
	2	27459	12.114
	3	27462	12.109
	4	27468	12.121
	5	27394	12.117
	6	27458	12.098
	RSD(%)	0.11%	0.07%

2.4 样品测试

按照上述方法测定锂离子二次电池电解液中化合物的浓度，色谱图如图11，PC的含量为8.96 g/L，DMC的含量为39.91 g/L，EMC的含量为41.43 g/L。

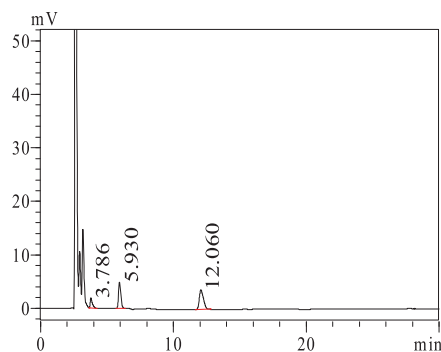


图11 样品的色谱图

讨论

本方法使用LC测定锂离子二次电池电解液中PC、DMC和EMC的含量，方法准确可靠，重现性好，在5.0~50 g/L浓度范围内线性良好，相关系数为0.9999。本方法可以准确可靠地检测锂离子二次电池电解液中PC、DMC和EMC的含量。