

# 离子色谱法定量分析锂电池电解液中 3 种锂盐及 1 种酸酐类添加剂

LC-274

**摘要：** 本文采用岛津离子色谱仪 HIC-ESP 建立了电解液中锂盐及酸酐类添加剂的定量方法。实验结果表明：对照品溶液在 0.5~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内，各化合物线性相关系数均  $>0.999$ ，准确度为 96.2%~104.9%。将 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  对照品溶液重复进样 6 次，4 种化合物色谱峰保留时间 RSD  $< 0.6\%$ ，峰面积的 RSD  $< 3\%$ ，仪器精密度良好。对实际电解液样品进行加标分析，加标回收率为 95.1~102.5%。此方法快速、准确，适合于电解液中锂盐及酸酐类添加剂的定量分析。

**关键词：** 离子色谱仪 电解液 锂盐

锂离子电池由于具有高工作电压、高能量密度、长循环寿命和环境友好等优点，被广泛应用于 3C 数码、电动工具、航天、储能、动力汽车等领域。电解液是锂电池的重要组成部分，主要由锂盐和有机溶剂组成，六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ ) 是目前应用最广泛的锂盐，但其热稳定性差、对水敏感，因此四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ )、二草酸硼酸锂 ( $\text{LiBOB}$ )、草酸二氟硼酸锂 ( $\text{LiDFOB}$ ) 等新型锂盐的开发也逐渐受到人们的重视。锂盐的性质和含量决定了电解液的基本电化学性能，如充放电效率，使用寿命，电池的储存量等。

另外，温度对电解液的电导率、稳定性也有着很大的影响，有研究发现，电解液中添加剂的使用可以有效地改善锂离子电池的温度循环性能，其中添加剂类型有酸酐类、氟代磺酸类等。

所以，确定电解液中锂盐及添加剂的含量，对研究锂电池性能是非常有必要的，但锂盐及添加剂分子尺寸较大，在阴离子交换色谱柱上保留很强，本文采用长度短、粒径大色谱柱，建立了离子色谱快速定量分析  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiDFOB}$  和酸酐类添加剂的方法，此方法分析时间短、分离度好。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 HIC-ESP 离子色谱仪，具体配置如下：

系统控制器：CBM-40lite

自动进样器：SIL-20A

柱温箱：CTO-40S

输液泵：LC-20AD sp

脱气机：DGU-403

抑制器：ICDS-40A

电导检测器：CDD-10A vp

色谱工作站：Labsolutions Ver. 5.99

### 1.2 分析条件

色谱柱：IonPac AG22 色谱柱，50 mm  $\times$  4 mm I.D. 11  $\mu\text{m}$

流动相：1.5 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 1.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

流速：1 mL/min

柱温：30 $^\circ\text{C}$

进样体积：10  $\mu\text{L}$

洗脱方式：等度洗脱

抑制器电流：13 mA

## ■ 对照品配制与样品前处理

对照品溶液的制备：取适量  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiDFOB}$  和酸酐类添加剂对照品，用超纯水稀释成 0.5、1、2、5、10、20、50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  系列浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液的制备：取电解液用乙腈稀释 10 倍，然后使用超纯水稀释 100，用于测试  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiDFOB}$  和酸酐类添加剂。取电解液用乙腈稀释 10 倍，然后使用超纯水稀释 1000，用于测试  $\text{LiPF}_6$ 。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 色谱图

按照 1.2 中分析条件对 4 种对照品溶液进行测定，得到色谱图如图 1 所示。总分析时间为 12 min，分析速度快，分离度均大于 1.5，实现完全分离。

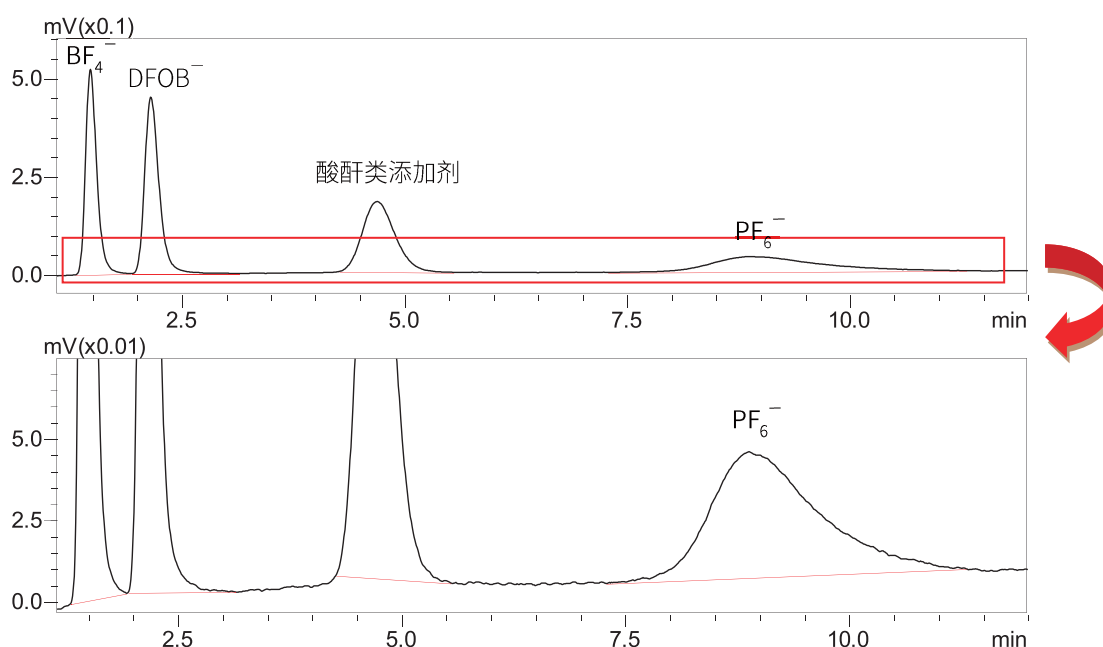
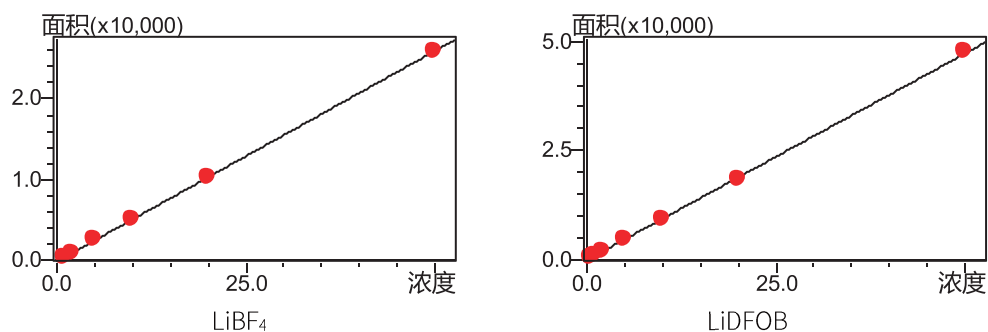


图 1 对照品色谱图（浓度：5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）

### 3.2 线性实验

将对照品溶液按照 1.2 分析条件进行测定，以浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性拟合，得到校准曲线如图 2 所示，在 0.5~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内（ $\text{LiPF}_6$  线性范围为 1~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），线性相关系数均  $>0.999$ ，准确度在 97.2%~105.4% 之间，线性方程、相关系数见表 1。



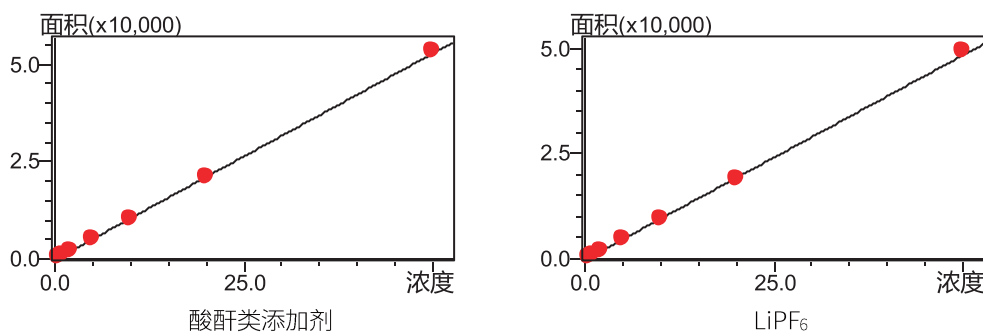


图 2 校准曲线

表 1 标准曲线相关信息

序号	化合物	线性范围 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	校准曲线	准确度 (%)	相关系数 $r$
1	$\text{LiBF}_4$	0.5~50	$Y = 973.826X - 90.4729$	96.2~104.9	0.9995
2	$\text{LiDFOB}$	0.5~50	$Y = 1061.43X - 79.6702$	97.2~104.5	0.9998
3	酸酐类添加剂	0.5~50	$Y = 944.823X - 64.7121$	97.4~104.8	0.9998
4	$\text{LiPF}_6$	1~50	$Y = 523.683X - 244.492$	96.3~102.8	0.9999

### 3.4 精密度实验

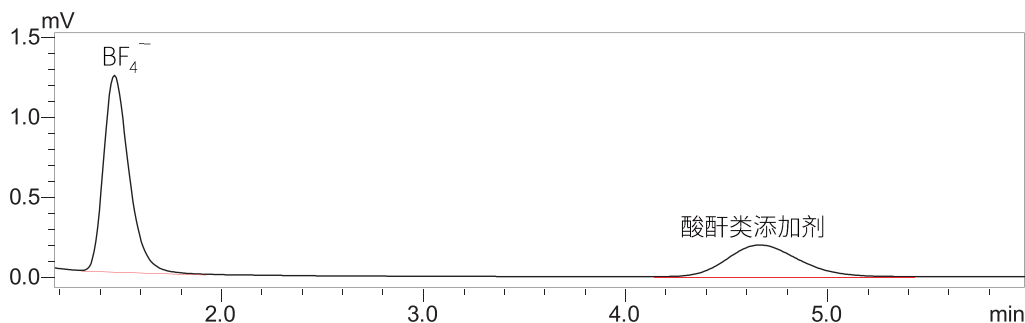
按照 1.2 分析条件，取  $2 \mu\text{g}/\text{mL}$  对照品溶液重复分析 6 次，并计算各化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD)，以评价系统的检测结果的重复性。结果表明：目标物保留时间  $\text{RSD} < 0.6\%$ ，峰面积  $\text{RSD} < 3\%$  之间，系统精密度良好。

表 2 精密度实验结果 (n=6)

序号	化合物	RSD% (R.T.)	RSD% (Area)
1	$\text{LiBF}_4$	0.00	0.76
2	$\text{LiDFOB}$	0.45	2.24
3	酸酐类添加剂	0.54	1.86
4	$\text{LiPF}_6$	0.39	2.41

### 3.5 样品测定及加标回收率实验

按照 2 中样品处理方法，对实际电解液样品进行分析，测得电解液中  $\text{LiBF}_4$  为  $11090 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、酸酐类添加剂为  $5270 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $\text{LiPF}_6$  为  $167300 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，色谱图如图 3 所示。按照 2 中样品处理方法处理电解液样品后进行加标实验，加标量为  $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ ，加标回收率为 95.1~102.8%。



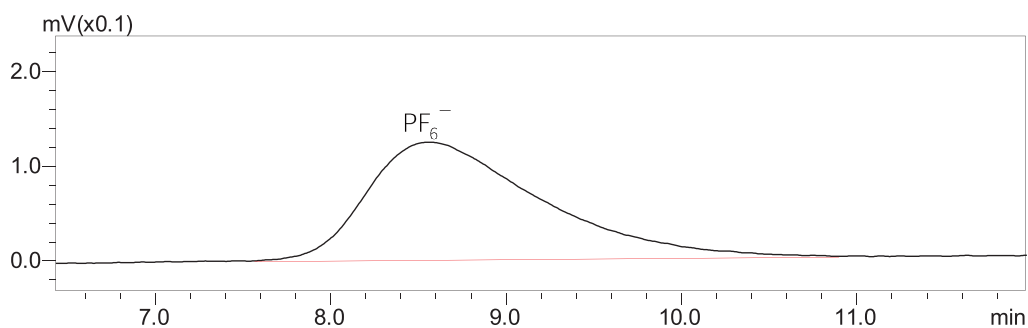


图3 某电解液样品色谱图

## ■ 结论

本文采用岛津离子色谱仪 HIC-ESP 建立了电解液中锂盐及酸酐类添加剂的定量方法。实验结果表明：对照品溶液在 0.5~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内，各化合物线性相关系数均  $>0.999$ ，准确度为 96.2%~104.9%。将 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  对照品溶液重复进样 6 次，4 种化合物色谱峰保留时间  $\text{RSD} < 0.6\%$ ，峰面积的  $\text{RSD} < 3\%$ ，仪器精密度良好；对实际电解液样品进行加标分析，加标回收率为 95.1~102.5%。此方法快速、准确，适合于电解液中锂盐及酸酐类添加剂的定量分析。

岛津应用云

