

## 三烷基磷酸酯作为锂电池老化标志的分析

Nerea Lorenzo Parodi<sup>1</sup>, Waldemar Weber<sup>1</sup>, Xaver Mönnighoff<sup>1</sup>, Sascha Nowak<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Shimadzu Europa GmbH <sup>2</sup> 明斯特大学明斯特电化学能技术 (MEET) 中心

05-sca-280-108-CN

### 特点描述

- ◆ 锂电池 (LIB) 的分解和老化可以通过监测三烷基磷酸酯来评估。
- ◆ 开发了用于检测三烷基磷酸酯的常规和快速 GCMS 方法。
- ◆ 可以在市售液体电解质中以高灵敏度和高选择性检测三烷基磷酸酯。

### ■ 引言

电解质溶液是典型锂离子电池的关键部分，由锂盐（如 LiPF<sub>6</sub>）和有机碳酸盐组成。磷基和其他有机产物的分解和形成在电解质的生产阶段就已经开始。只要数量足够低，这些分子的形成就不会对电解质 / 电池的质量产生不利影响。相反，一些分解产物对 LIB 阳极上所谓的 SEI 表面（固体电解质界面）的形成具有积极的影响，这对于电池的功能性至关重要。然而，这是一个连续的化学工艺，一些分解产物数量的增加明确表明电池 / 电解液逐渐老化。该应用展示了作为碳酸盐和 LiPF<sub>6</sub> 盐反应产物的三烷基磷酸酯的 GCMS 分析。选择这种化合物作为电化学电池老化的标记是因为它们的形成非常缓慢，并且仅取决于少数外部参数，使得可以通过简单比较分析物含量之前 / 之后来研究电化学老化（充电 / 放电）。

### ■ 样品制备和测量

样品制备和样品由 MEET 电池研究中心提供。按下列步骤操作：将市售的 18650 电池在 45°C 和 4.2 V 电压下在专用试验箱中充电 / 放电。放电在 2.2 A 的恒定电流下进行至 2.75 V 的电压。在剩余放电容量为 70% 时停止循环（约 1500 次循环）。之后，打开电池，使用超临界流体萃取（SFE）和乙腈作为共溶剂萃取卷芯。在进样 1 μL 之前，用 DCM 1:10 溶解萃取物。



图 1 配备 AOC™-30i 液体采样器的 Shimadzu GCMS-QP2020 NX

### ■ 包装

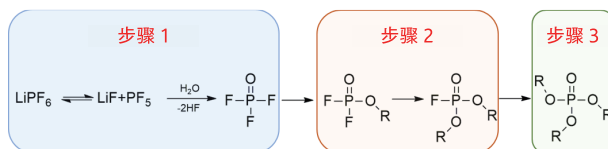
建议的分析硬件和软件配置如下所列。

- **主要部件**  
配备 QP2020 NX 的 Nexis™ GC-2030
- **配件**  
AOC-30i 自动进样器
- **主要耗材**  
SH-I-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; P/N 221-75940-30
- **软件**  
GCMSsolution 和 LabSolutions Insight™ GCMS

图 1 显示了所用仪器的图片，包括主要部件和配件。

### ■ LIB 电解质的分解机制

LiPF<sub>6</sub> 盐在与痕量水和相应电解质溶剂反应时的分解会受到电化学和化学过程的影响。三烷基物质的形成可以用图 2 所示的简化反应顺序来描述。步骤 1 和步骤 2 中显示的非烷基化、单烷基化和二烷基化磷酸盐通常可以检测到，即使是在新的 LIB 电解液中。这些反应发生得非常快，因此与步骤 3 所示的三烷基物质相比，观察到的含量明显更高。由于三烷基物质通过有机碳酸酯与导电盐的反应非常缓慢地形成，因此可作为非常有用的电池老化指示剂。



R=Alkyl (Et, Me 等)

图 2 三烷基磷酸酯的简化形成机制

## ■ 结果和讨论

为了分析磷酸盐物质，使用了 GCMS 上的 SCAN 模式，该模式能够根据分析物的质谱识别不同的分析物。由于大多数化合物在最常见的库中都找不到，因此使用现有科学出版物中的质谱作为参考 [1]。表 1 总结了不同化合物的相应保留时间、所用  $m/z$  示踪和检测峰面积。

表 1 化学结构和用于识别的特定  $m/z$  示踪

化合物	化学结构	SIM 的 $m/z$	保留时间 [min]	峰面积	
				新电池	45°C下 1500 次循环后
氟磷酸二甲酯 (DMFP)	<chem>COP(=O)(F)OC</chem>	97, 98, 128	3.83	15304	11406
乙基甲基磷酸酯 (EMFP)	<chem>CCOP(=O)(F)OC</chem>	97, 115, 127, 141	5.64	7015	14619
氟磷酸二乙酯 (DEFP)	<chem>CCOP(=O)(F)OCC</chem>	101, 113, 129	8.05	2136	3426
三甲磷酸酯 (TMP)	<chem>COP(=O)(OC)OC</chem>	140, 110, 109, 95	9.12	N.D	3952
乙基二甲磷酸酯 (EDMP)	<chem>CCOP(=O)(OC)OC</chem>	153, 139, 127, 110, 109, 96, 95	10.11	N.D	1028
二乙基磷酸酯 (DEMP)	<chem>CCOP(=O)(OCC)OCC</chem>	141, 113	10.77	N.D	588
磷酸三乙酯 (TEP)	<chem>CCOP(=O)(OCC)OCC</chem>	155, 127, 109, 99	N.D	N.D	N.D

在新电池和旧电池中都可以检测到氟化物质。与新电池相比，旧电池中 EMFP 和 DEFP 的含量明显更高，同时 DMFP 的含量略低。这一结果的原因是氟化化合物的形成非常快，并且它们依赖于许多外部因素（样品制备、储存时间、湿度）。如上所述，氟化化合物更适合于分析生产的电解质的质量，例如调查由于储存条件（如湿度）造成的破坏。与氟化化合物相比，三烷基化磷酸盐的形成明显较慢，并且通常在新鲜电解质中检测不到，因此可以将其形成作为电池老化的指示剂进行研究。获得的 GCMS 色谱图和相应的 MS 质谱如图 3 所示。

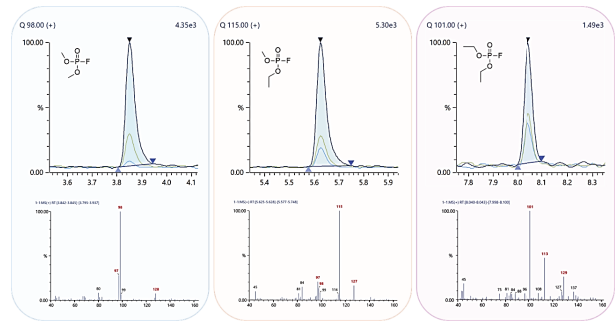


图 3 在老化 LIB 中检测到的氟磷酸盐的质谱，DMFP（左）、EMFP（中）、DEFP（右）

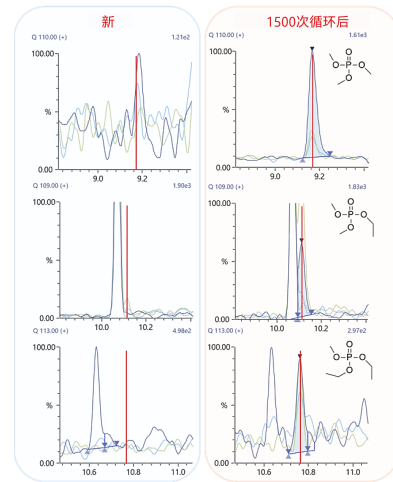


图 4 新 LIB（左）和 1500 次循环后（右）TMP、EDMP 和 DEMP 的 GCMS 色谱图

如图 4 所示，在 1500 次充电循环后，可以在电解质中检测到 TMP、EDMP 和 DEMP，本实验中未观察到 TEP，然而在老化更严重的样品中可以检测到 TEP。

## ■ 结论

本应用证明了 GCMS 可使用磷酸盐降解产物来研究 LIB 的老化。本研究基于 SCAN 测量。这里，可采用 SCAN/SIM 模式，能够在一次测量中检测主要化合物（碳酸盐、添加剂）和降解产物。更进一步的改进是针对所述磷酸盐采用最高选择性和灵敏度最高的专用 SIM 方法。

## ■ 致谢

感谢德国明斯特斯电化能技术中心 (MEET) 对本应用提供的大力支持。

## ■ 文献

[1] W. Weber, V. Kraft, M. Grütze, R. Wagner, M. Winter, S. Nowak, Identification of alkylated phosphates by gas chromatography-mass spectrometric investigations with different ionization principles of at thermally aged commercial lithium-ion battery electrolyte, 2015, 1394, 128- 136.