

Thermo Scientific 锂电池行业色谱应用文集

目录

iCAPPRO 系列 ICPOES 测定磷酸铁锂中主量和杂质元素	4
iCAP PRO 系列 ICPOES 测定三元材料中主量和杂质元素	6
iCAP PRO 系列 ICPOES 测定六氟磷酸锂电解液中杂质元素	9
iCAP PRO 系列 ICPOES 测定锂电池材料石墨粉中多种元素含量.....	12
iCAP RQ ICPMS 测定镍钴铝酸锂中的 Fe Cu Sn 元素含量	15
气相色谱 – 质谱法测定锂电池电解液组分	17
Orbitrap GC-MS 技术为锂离子电池降解提供新见解.....	21
Trace1310 气相检测电解液中有有机萃取剂	23
电池鼓包气体分析	25
RSC Advances	33
离子色谱在锂电池工业的应用	43
采用离子色谱结合高分辨率质谱法对锂离子电池阳极样品的综合分析.....	52
Element GD Plus 辉光放电质谱	55
Element GD Plus 测定高纯石墨中的杂质元素	56
Element GD Plus 测定锂离子电池石墨电极中的金属元素分布	58

前言

2021年两会，碳达峰、碳中和被首次写入政府工作报告，成为人们讨论的“热词”。碳达峰是指我国承诺2030年前，二氧化碳的排放不再增长，达到峰值之后逐步降低。碳中和是指企业、团体或个人测算在一定时间内直接或间接产生的温室气体排放总量，然后通过植物造树造林、节能减排等形式，抵消自身产生的二氧化碳排放量，实现二氧化碳“零排放”。为实现这一目标，国家电网出台了“碳达峰、碳中和”行动方案，积极实践能源供给清洁化、能源终端消费电气化、清洁能源利用高效化，并加快推进能源供给多元化清洁化低碳化、能源消费高效化减量化电气化，构建多元化清洁能源供应体系。锂电作为新能源技术，是我们国家实现碳中和目标的主要载体，发展机遇未来可期。

随着政策完善和产业优化，十四五期间动力锂电池需求会维持高速增长。有数据显示，2020年中国锂电行业市场规模已达548.5亿元，预计未来五年市场规模将以13%的增长率持续增长，并于2023年达到829亿元左右的市场规模。

锂离子电池一般是使用锂合金金属氧化物为正极材料，石墨为负极材料、使用非水电解质的电池。锂电池构成成本30%来自于正极材料，15%来自负极，25%来自隔膜。目前锂电池行业产品种类多种多样，产品质量参差不齐。其中，正负极材料纯度，杂质含量等是衡量锂电池质量的重要质控指标。

赛默飞世尔作为科学服务行业的领导者，在锂电材料领域深耕数十年，有着锂电池行业检测领域的全套解决方案，为了帮助广大锂电用户解决检测技术，行业发展的燃眉之急，赛默飞世尔整合各产品线、汇总编辑锂电行业整体解决方案，以飨用户。

iCAPPRO 系列 ICPOES 测定磷酸铁锂中主量和杂质元素

摘要

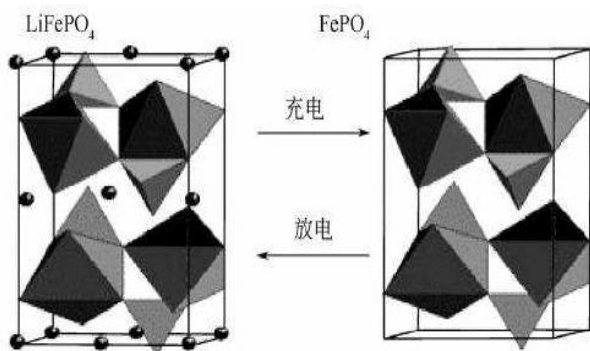
本文采用 iCAPPRO 系列 ICP-OES，通过对样品前处理方法、等离子体参数、分析谱线选择、Fe、Li、P 基体效应对杂质元素所产生的信号抑制作用的影响等内容进行了研究和优化，详细地介绍了磷酸铁锂电池材料中的主量元素磷酸铁锂及多种杂质元素的方法研究报告。

关键词

磷酸铁锂 iCAPPRO ICPOES 锂电池正极材料

1. 引言

磷酸铁锂作为一种新型锂离子电池电极材料，其特点是放电容量大，价格低廉，无毒性，不造成环境污染。世界各国正竞相实现产业化生产。国内开发出大容量磷酸铁锂电池是 2005 年 7 月，其安全性能与循环寿命是其它材料所无法相比的，这些也正是动力电池最重要的技术指标。磷酸铁锂正极材料做出大容量锂离子电池更易串联使用，以满足电动车频繁充电的需要。具有无毒、无污染、安全性能好、原材料来源广泛、价格便宜，寿命长等优点，是新一代锂离子电池的理想正极材料。由于受到磷酸铁锂原料加工合成工艺的影响，在合成过程中条件稍有变化就容易生成杂质，降低材料的储能容量。另外，在锂电池的充放电循环过程中，由于多种杂质元素的存在常常导致材料晶体结构的塌陷，最终会严重的影响电化学循环寿命和带来安全性的潜在因素。因此，能够准确测定磷酸铁锂电池材料中的主量及杂质元素含量将具有重要意义。



2. 实验部分

2.1 仪器与试剂标准品

2.1.1 Thermo Fisher iCAPPRO ICPOES

2.1.2 电热板

2.1.3 高氯酸（国药）

2.1.4 硝酸（Fisher）

2.1.5 多元标准溶液（1000ug/mL, Spex）

2.1.6 磷 / 铁 / 锂标准溶液（1000ug/mL, inorganic）

2.1.7 超纯水（电阻率 18.2 兆欧）

2.1.8 移液器（200 微升，1000 微升 Thermo Fisher）

2.2 溶液配制和样品前处理

2.2.1 杂质元素标准溶液配制：配制 0, 0.05, 0.10, 0.50, 1.0 mg/L 混合标准溶液。

2.2.2 主量元素标准溶液配制：配制 Li 0,2,5,10mg/L, P/Fe 0,10,20,50 mg/L 混合标准溶液。

2.2.3 样品前处理

准确称取约 0.2000 克样品于聚四氟乙烯烧杯中，加入 10ml 高氯酸，在电热板上加热直至样品全部溶解至澄清状态，待样品冷却后转移至 50ml 容量瓶中，同时制备样品空白，此溶液待测杂质元素（需要注意高氯酸的本底），将该样品稀释 50 倍后测试主量元素。

2.3 仪器参数和方法优化

2.3.1 仪器参数：

仪器型号	iCAP PRO XP DUO	等离子参数	
观测方式	径向观测	泵速	50rpm
雾化器	同心雾化器	RF 功率	1150 W
附件	可拆卸石英矩管	雾化气	0.6L/min
中心管	2.0mm 石英中心管	辅助气	0.5L/min
雾室	旋流雾化室	冷却气	12 L/min

2.3.2 波长选择：

根据参数表格设置仪器的工作条件，依次将标准溶液和样品溶液、已经加标后的样品溶液引入等离子体采集所有待测元素的谱线数据信息，数据采集完成后通过子阵列谱图叠加功能显示每一条谱线的信息，借此判断每一条谱线的受干扰情况和同时优化调整更为合理的数据采集点阵列位置。实际表明，杂质元素中的 Pb 最佳的推荐谱线受到铁的基体效应和光谱背景重叠影响，但由于 iCAP PRO 光谱仪在 167nm~852nm 内为连续的波长覆盖，结合 2048 × 2048 像素点的 CID 检测器，这使得谱线库

中具有多于 50000 条以上的可选谱线数量，因此，对于这类的干扰在 iCAP PRO 光谱仪中可以灵活的选取其它分析谱线而避开干扰。一般来讲，远紫外区的谱线相对干扰较少，但由于远紫外区波长灵敏度低而且易受到空气的吸收，传统的 ICPOES 远紫外区谱线灵敏度无法满足测试要求，鉴于 iCAPRO 在紫外区的超高灵敏度，可选取 Pb168nm 避开铁基体的干扰同时可获得优异的检出限。

2.3.3 各元素标准曲线相关系数 R²:

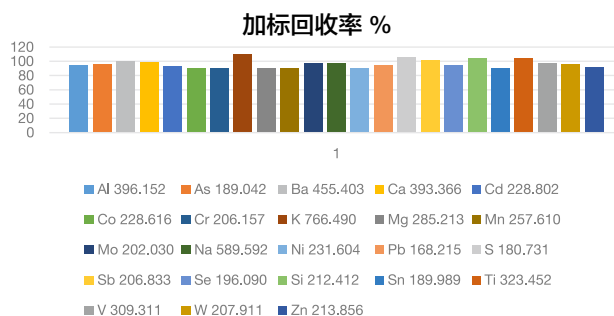
元素 / 波长	R ²	元素 / 波长	R ²
Na 589.592	0.9999	W 207.911	1.0000
Mg 285.213	0.9999	Ba 455.403	0.9999
K 766.490	0.9996	Mo 202.030	1.0000
Ca 393.366	0.9999	Sb 206.833	0.9999
V 309.311	0.9998	Mn 257.610	0.9999
Cd 228.802	0.9999	Ni 231.604	0.9999
As 189.042	0.9999	Co 228.616	0.9999
Se 196.090	0.9991	Pb 168.215	1.0000
Al 396.152	0.9997	Zn 213.856	0.9999
Si 212.412	0.9999	Cr 206.157	0.9999
S 180.731	1.0000	Fe 271.441	0.9999
Ti 323.452	1.0000	P 177.495	0.9997
Sn 189.989	1.0000	Li 670.791	0.9996

2.3.4 杂质元素测试结果：（ND 代表未检出，方法检出限按照当称样量为 0.2 克，定容体积为 50ml）

元素 / 波长	样品 mg/kg	溶液检出限 ug/L	方法检出限 mg/kg
Al 396.152	110.08	6.18	1.54
As 189.042	6.16	11.21	2.80
Ba 455.403	0.55	0.19	0.05
Ca 393.366	37.23	0.09	0.02
Cd 228.802	ND	1.45	0.36
Co 228.616	7.51	2.09	0.52
Cr 206.157	8.19	2.2	0.55
K 766.490	21.94	35.87	8.97
Mg 285.213	119.54	0.71	0.18
Mn 257.610	240.22	0.21	0.05
Mo 202.030	ND	2.46	0.62
Na 589.592	167.64	34.79	8.70
Ni 231.604	2.69	2.24	0.56
Pb 168.215	9.48	20.8	5.2
S 180.731	24.54	7.69	1.92
Sb 206.833	20.54	13.35	3.34
Se 196.090	ND	15.48	3.87
Si 212.412	13.76	11.29	2.82
Sn 189.989	1.38	3.21	0.8

元素 / 波长	样品 mg/kg	溶液检出限 ug/L	方法检出限 mg/kg
Ti 323.452	228.11	0.56	0.14
V 309.311	17.78	1.37	0.34
W 207.911	ND	9.91	2.48
Zn 213.856	97.98	0.53	0.13

2.3.5 杂质元素样品加标回收率（样品加标 0.2mg/L，测试加标回收率）



2.3.6 主量元素测试结果和 2 小时稳定性（运行 2 小时每 20 分钟测定一次，共测定 7 次，单位 %）

样品 / 元素	Fe 271.441	P 177.495	Li 670.791
1-1	34.69	19.33	4.42
1-2	34.87	19.55	4.44
1-3	34.67	19.48	4.43
1-4	34.47	19.51	4.41
1-5	34.33	19.47	4.37
1-6	34.63	19.62	4.43
1-7	34.20	19.47	4.35
平均值	34.55	19.49	4.41
标准偏差	0.23	0.09	0.03
相对标准偏差 %	0.66	0.46	0.76

3. 方法讨论

实验数据表明，iCAP PRO Series ICP-OES 使用了中阶梯光栅和棱镜二维分光系统结构，优异的光学系统结构可以有效地避免 Fe、Li、P 基体光谱背景对杂质元素的谱线干扰；全波段同时读取结合 2Mhz 高速读取天然防溢出 400 万像素 CID 检测器，提供了整机最佳的稳定性和分析速度优势，实现灵敏度与线性范围的互补。采用简单易操作的外标法测试所有杂质元素可在 1 分钟内测试完成并获得 90%-110% 的回收率，主量元素可获得相对标准偏差小于 1% 的稳定性。全可拆卸式 EMT 炬管设计，确保具有最低的耗材运行成本，成为锂电池行业中多种主量、杂质元素测量需求的最佳选择方案。

iCAP PRO 系列 ICPOES 测定三元材料中主量和杂质元素

摘要

本文在赛默飞 iCAP PRO 电感耦合等离子体发射光谱仪针对锂电池三元正极材料中主量元素钴镍锰锂和 21 种杂质元素的测定建立了快速测定的检测方法。所有元素浓度范围内线性关系良好 ($r>0.999$)，主量元素 2 小时稳定性 RSD 均小于 1%，所有杂质元素检测限低，样品回收率均在 90%–110% 之间，各项指标均能满足国标规定的检测要求。

关键词

三元材料 iCAP PRO ICPOES 锂电池 钴 镍 锰 锂

1. 引言

随着新能源产业的不断发展，锂离子电池及其材料是催生新能源动力的必然趋势。三元聚合物锂电池是指正极材料使用锂镍钴锰或者镍钴铝酸锂的三元正极材料的锂电池。用三元材料作为正极材料的动力锂电池近年来凭借其容量高、循环稳定性（电池寿命）好、成本适中等优点，逐渐替代了镍氢电池、钴酸锂电池、磷酸铁锂电池，成为目前市场上最主流的电池。三元正极材料中主量元素的比例和含量影响了锂电池的性能和成本，需要非常准确的定量。而三元材料中的杂质含量影响了电池的安全性。故三元正极材料中主量和杂质元素的准确测定变得尤为重要。

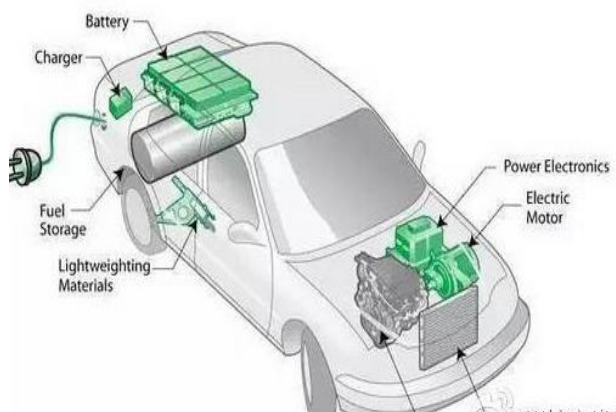
2. 实验部分

2.1 仪器与试剂标准品

2.1.1 Thermo Fisher iCAP PRO ICPOES

2.1.2 电热板

2.1.3 盐酸（国药）



2.1.4 硝酸（Fisher）

2.1.5 多元素标准溶液（1000ug/mL, Spex）

2.1.6 镍钴锰锂单元素标准溶液（1000ug/mL, inorganic）

2.1.7 超纯水（电阻率 18.2 兆欧）

2.1.8 移液器（200 微升，1000 微升 Thermo Fisher）

2.2 溶液配制和样品前处理

2.2.1 杂质元素标准溶液配制：配制 0, 0.05, 0.10, 0.50, 1.0, 5.0 mg/L 混合标准溶液。

2.2.2 主量元素标准溶液配制：配制 Li 0, 2, 5, 10 mg/L, Co\Ni\Mn 0,10,20,50 mg/L 混合标准溶液。

2.2.3 样品前处理

准确称取约 0.2500 克样品于聚四氟乙烯烧杯中，加入 10ml 盐酸，在电热板上低温加热直至样品全部溶解至澄清状态，待样品冷却后转移至 50ml 容量瓶中。同时制备样品空白，此溶液待测杂质元素，将该样品稀释 50 倍后测试主量元素。

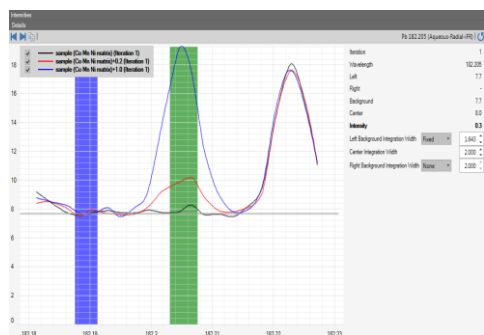
2.3 仪器参数和方法优化

2.3.1 仪器参数：

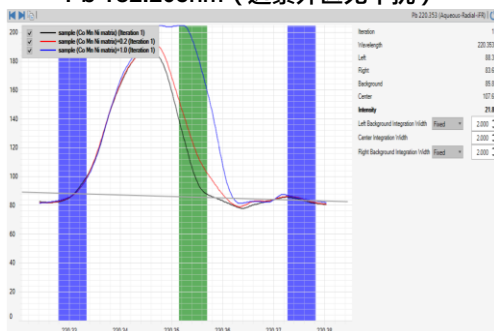
仪器型号	iCAP PRO	等离子体参数	
观测方式	径向观测	泵速	50rpm
雾化器	同心雾化器	RF 功率	1150 W
附件	可拆卸石英矩管	雾化气	0.6L/min
中心管	2.0mm 石英中心管	辅助气	0.5L/min
雾室	旋流雾化室	冷却气	12 L/min

2.3.2 波长选择：

根据参数表格设置仪器的工作条件，依次将标准溶液和样品溶液已经加标后的样品引入等离子体采集所有杂质元素的谱线数据信息，数据采集完成后通过子阵列谱图叠加功能显示每一条谱线的信息，借此判断每一条谱线的受干扰情况和同时优化调整更为合理的数据采集点阵列位置；实际表明，杂质元素中的 Pb 最佳的推荐谱线受到严重的基体效应和光谱背景重叠影响，但由于 iCAP PRO 光谱仪在 167nm~852nm 内为连续的波长覆盖，结合 2048 × 2048 像素点的 CID 检测器，这使得谱线库中具有多于 50000 条以上的可选谱线数量，因此，对于这类的干扰在 iCAP PRO 光谱仪中可以灵活的选取其它分析谱线而避开干扰。



Pb 182.205nm (远紫外区无干扰)



Pb 220.353nm (有干扰)

2.3.3 各元素标准曲线相关系数 R

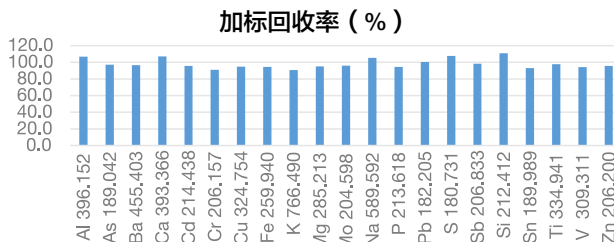
元素 / 波长	线性相关系数 R	元素 / 波长	线性相关系数 R
Al 396.152	0.9997	Pb 182.205	0.9995
As 189.042	1.0000	S 182.624	1.0000
Ba 455.403	1.0000	Sb 206.833	1.0000
Ca 393.366	1.0000	Si 212.412	0.9995
Cd 214.438	1.0000	Sn 189.989	1.0000
Cr 206.157	1.0000	Ti 334.941	1.0000
Cu 324.754	1.0000	V 309.311	1.0000
Fe 259.940	1.0000	Zn 206.200	1.0000
K 766.490	0.9995	Li 670.791	1.0000
Mg 285.213	1.0000	Mn 191.510	1.0000
Mo 204.598	1.0000	Ni 221.647	1.0000
Na 589.592	0.9995	Co 228.616	1.0000
P 213.618	1.0000		

2.3.4 杂质元素测试结果 (单位: mg/kg, 当称样量为 0.25 克, 定容体积为 50ml, ND 代表低于检出限)

元素 / 波长	样品 mg/kg	溶液检出限 ug/mL	方法检出限 mg/kg
Al 396.152	1067	0.0098	1.959
As 189.042	2.06	0.0082	1.631
Ba 455.403	19.16	0.0001	0.020
Ca 393.366	62.13	0.0001	0.010
Cd 214.438	0.37	0.0003	0.064
Cr 206.157	1.26	0.0015	0.304

元素 / 波长	样品 mg/kg	溶液检出限 ug/mL	方法检出限 mg/kg
Cu 324.754	1.64	0.0025	0.500
Fe 259.940	18.62	0.0012	0.243
K 766.490	30.85	0.0090	1.808
Mg 285.213	103	0.0006	0.124
Mo 204.598	ND	0.0052	1.035
Na 589.592	102	0.0052	1.030
P 213.618	ND	0.0054	1.088
Pb 182.205	7.02	0.0142	2.838
S 182.624	805.39	0.0073	1.461
Sb 206.833	ND	0.0192	3.835
Si 212.412	65.39	0.0102	2.039
Sn 189.989	2.41	0.0065	1.296
Ti 334.941	4.54	0.0008	0.166
V 309.311	ND	0.0014	0.275
Zn 206.200	1.19	0.0007	0.147

2.3.5 杂质元素样品加标回收率 (铝和硫加标 1.0mg/L, 其他元素加标 0.2mg/L, 测试加标回收率)



2.3.6 主量元素测试结果和 2 小时稳定性 (2 小时每 20 分钟测定一次, 共测定 7 次, 单位 %)

测试次数 / 元素	Li 670.791	Mn 191.510	Ni 221.647	Co 228.616
1	6.99	11.06	34.56	12.33
2	7.01	11.08	34.07	12.16
3	6.95	11.24	34.54	12.34
4	7.06	11.20	34.66	12.34
5	7.05	11.17	34.62	12.29
6	7.03	11.11	34.43	12.34
7	6.98	11.21	34.81	12.46
平均值	7.01	11.15	34.53	12.32
标准偏差	0.040	0.068	0.234	0.089
相对标准偏差 %	0.574	0.613	0.677	0.721

3. 方法讨论

本文采用赛默飞 iCAP PRO 系列电感耦合等离子体发射光谱仪，对锂电池三元正极材料中主量和杂质元素的测定建立了快速测定的检测方法。杂质元素采用简单易用的外标法即可获得 90%–110% 的加标回收率，如需获得更低的检出限可以采用基体匹配或标准加入法测试。对于钴镍锰锂等基体的干扰和镍钴元素的光谱干扰，iCAP PRO 采用高分辨的光学系统和专利天然防溢出的 CID 检测器技术，各元素均可获得准确的测试结果，检出限均可满足国标要求。iCAP PRO 对于远紫外区元素的检测（S182.624nm，铅 182.205nm）具有超高灵敏度和稳定性。在测试主含量元素镍钴锰锂时，测试精密度好准确度高，2 小时测定的相对标准偏差小于 1%。满足锂电池三元材料成本控制和研发的严格要求。

iCAP PRO 系列 ICPOES 测定六氟磷酸锂电解液中杂质元素

摘要

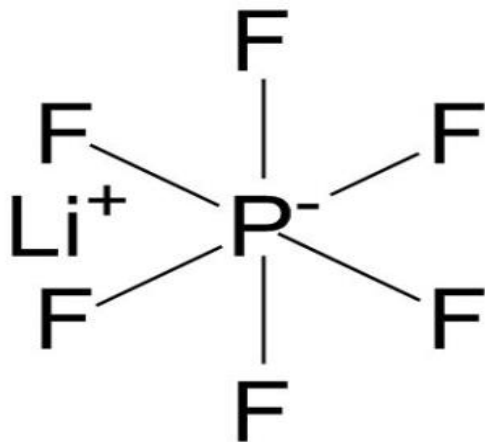
本文在赛默飞 iCAP PRO 电感耦合等离子体发射光谱仪针对 HG/T 4067-2015 六氟磷酸锂电解液中杂质元素的测定建立了快速测定的检测方法，所有元素浓度范围内线性关系良好 ($r^2 > 0.999$)，所有元素检测限满足标准要求，样品重复性好，各项指标均能满足国标规定的检测要求。

关键词

电解液 锂电池 六氟磷酸锂 直接进样

1. 引言

随着新能源产业的不断发展，锂离子电池及其材料是催生新能源动力的必然趋势。电解液在锂电池材料中充当非常重要的角色，六氟磷酸锂是锂电池电解液中最常用的无机电解质盐，它在有机碳酸酯类溶剂中溶解度较大，且电导率比较高，电化学稳定性比较好，从而成为近期不可替代的理想锂电池电解质。国内六氟磷酸锂生产企业对金属杂质要求更高，基本都小于 1 mg/Kg。HG/T 4067-2015 六氟磷酸锂产品分析方法采用乙醇和碳酸酯水溶液稀释六氟磷酸锂直接上 ICP-OES 测定。本方法采用标准加入法，用乙醇和碳酸酯水溶液稀释六氟磷酸锂样品进行测定。采用轴向观测方式提高方法灵敏度，采用耐氢氟酸进样系统，对等离子参数进行优化，并对元素谱线干扰，乙醇和碳酸酯基体中碳对 Na 的干扰消除进行研究，建立了无需样品前处理的直接进样方法。



2. 实验部分

2.1 仪器与试剂标准品

- 2.1.1 Thermo Fisher iCAP PRO XP ICPOES
- 2.1.2 乙醇 (HPLC 级别, Fisher)
- 2.1.3 碳酸甲乙酯 (HPLC 级别, 阿拉丁)
- 2.1.4 多元素标准溶液 (1000ug/mL, inorganic)
- 2.1.5 超纯水 (电阻率 18.2 兆欧)

2.2 溶液配制和样品前处理

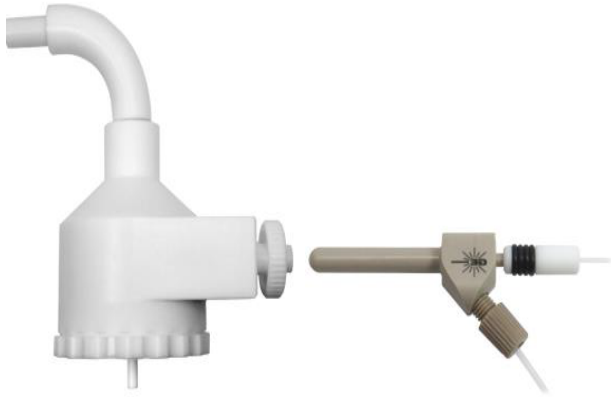
配制体积比为 1 (碳酸甲乙酯) : 4 (无水乙醇) : 5 (去离子水) 的混合稀释液。准确称取 5 克样品共 5 份于 50ml 离心管中，加入混合标准溶液，混标加标浓度为 (0,0.05,0.1,0.2,0.5mg/L)，用混合稀释液定容至 50ml。

2.3 仪器参数和方法优化

- 2.3.1 由于样品中和稀释液中均含有有机物，进样系统需选择内径 1mm 的刚玉中心管。
- 2.3.2 LiPF₆ 经水稀释后产生氢氟酸，对普通石英进样系统产生严重腐蚀。本方法中采用刚玉中心管、聚四氟乙烯雾化室和 miramist 雾化器全惰性进样系统。另外 Thermo 可以提供 D-torch 全惰性氮化硅材质炬管，可以耐受高浓度氢氟酸、30% 盐水、100% 乙醇等高基体样品分析，较普通石英炬管具有更长的使用寿命，考虑到氢氟酸和高浓度的锂溶液对石英炬管的腐蚀，本实验使用 D-Torch 炬管，使得整套进样系统为全惰性，可最大程度延长进样系统寿命，降低用户成本。



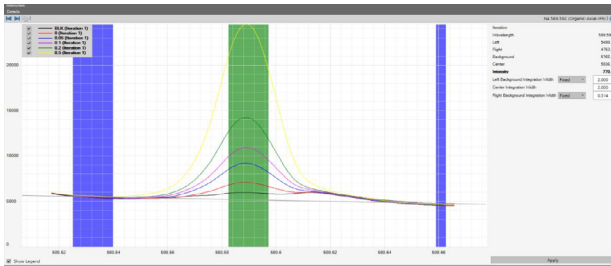
图一 全惰性 D torch



图二 耐氢氟酸雾化器和雾化室

2.3.3 氧气流量优化:

在等离子体辅助气中加氧气不但可以减少炬管的积碳效应，同时可以降低 C2 背景对 Na589.5 nm, As189 nm 的干扰。但加氧流量过大又容易导致等离子体熄灭。本实验选择在辅助气通入 20 ml/min 的氧气来测试，试验证明既可有效减少积碳和降低 C2 对 Na589.5 nm, As189 nm 的干扰，又保证了等离子体的稳定性，下图为加氧 20 ml/min 钠元素 (加标 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L) subarray 图。



图三 加氧 20ml/min 空白、样品和加标标液中钠元素的谱图

2.3.4 仪器参数:

仪器型号	iCAP PRO XP DUO	等离子参数	
观测方式	轴向观测	泵速	25rpm
进样系统		RF 功率	1200 W
附件	D torch 陶瓷炬管	雾化气	0.4L/min
中心管	1.0mm 刚玉中心管	辅助气	1.0L/min
雾室	聚四氟乙烯雾化室	冷却气	12 L/min
雾化器	Miramist 雾化器	氧气流量	20 mL/min

2.3.5 标准曲线相关系数 R²:

元素 / 波长	线性相关系数 R ²
Al 396.152	0.9992
Fe 259.940	0.9993
K 766.490	0.9996

元素 / 波长	线性相关系数 R ²
Na 589.592	0.9996
Ca 396.847	0.9999
Cd 228.802	0.9996
Cr 357.869	0.9997
Cu 324.754	0.9997
Mg 279.553	0.9998
Pb 283.306	0.9991
Zn 213.856	0.9998
Ni 341.476	0.9995
As 193.759	0.9994
Hg 253.652	0.9993

2.3.6 样品测试结果和检出限:

实验采用标线空白溶液作为空白，进行连续 10 次的测量，其中以 10 次空白的 3 倍标准偏差 (溶液检出限) 乘以稀释因子 10 (5.0g 50ml)，作为该条件下的方法检出限 (mg/kg)，ND 代表未检出。

元素 / 波长	样品 (mg/kg)	溶液检出限 (mg/L)	方法检出限 (mg/kg)
Al 396.152	0.110	0.0041	0.041
Fe 259.940	0.151	0.0001	0.001
K 766.490	0.104	0.0011	0.011
Na 589.592	0.355	0.0014	0.014
Ca 396.847	0.101	0.0003	0.003
Cd 228.802	0.014	0.0006	0.006
Cr 357.869	ND	0.0037	0.037
Cu 324.754	ND	0.0011	0.011
Mg 279.553	0.009	0.0001	0.001
Pb 283.306	ND	0.0179	0.179
Zn 213.856	0.106	0.0030	0.030
Ni 341.476	ND	0.0053	0.053
As 193.759	ND	0.0105	0.105
Hg 253.652	ND	0.0259	0.259

2.3.7 样品重复性 (RSD%) : 样品加标 0.1ppm 测试 11 次计算相对标准偏差。

Label	Na 589.592	Ca 396.847	Cr 357.869	Cu 324.754	Mg 279.553	Pb 283.306	Zn 213.856	Ni 341.476	As 193.759	Hg 253.652	Blank
1	0.025	0.023	0.026	0.020	0.176	0.071	0.024	0.004	0.026	0.023	0.020
2	0.044	0.003	0.003	0.001	0.010	0.033	0.004	0.000	0.002	0.000	0.000
3	0.087	0.000	0.000	0.001	0.011	0.011	0.001	0.010	0.001	NA	NA
4	0.101	0.004	0.001	0.001	0.005	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
5	0.106	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
6	0.105	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
7	0.100	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.102	0.001	0.001	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
9	0.099	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.100	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
11	0.102	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mean	0.101	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
RSD (%)	2.1	1.0	0.0	1.1	2.4	1.0	2.1	1.4	1.4	1.1	1.0

3. 方法讨论

采用赛默飞 iCAP PRO 系列电感耦合等离子体发射光谱仪，对 HG/T 4067-2015 六氟磷酸锂电解液中杂质元素

的测定建立了快速测定的检测方法，无需复杂的前处理即可准确快速的测定六氟磷酸锂电解液中杂质元素。iCAP PRO XP ICP 光谱仪标准配置附加氧气质量流量计，可以使用 ICPOES 的软件精确控制氧气的流量，大大降低了方法开发的难度，并增加了测试的稳定性和减少干扰。试验采用标准加入法测试，避免了样品中高浓度锂元素的基体干扰，从而保证了更好的准确度，该测试方法检出限均明显低于限量要求，各元素均可以获得较好的线性和重复性，可以应用于六氟磷酸锂产品中金属杂质的控制。

iCAP PRO 系列 ICPOES 测定锂电池材料石墨粉中多种元素含量

简介

锂电池的负极材料是石墨粉，石墨粉质地柔软、有滑腻感，是一种非金属矿物质，石墨粉具有良好的导电性，耐高温性，抗氧化性，抗腐蚀性，可塑性，化学稳定性等居多特性。由于石墨粉具备电子导率高、锂离子扩散系数大、石墨粉层状结构在嵌锂前后体积变小、嵌锂容量高和嵌锂电位低等优点，因此石墨粉成为目前主流的锂电池电子的负极材料。石墨粉通过改性处理，如在石墨粉表面氧化、包裹聚合物热解炭，形成具有核壳结构的复合石墨粉，可以改善石墨粉的充放电性能，提高比容量在锂电池电子产品中的性能和使用使命。

采用 iCAP PRO Series ICP-OES，通过对样品前处理方法、等离子体参数、分析谱线选择、等内容进行了研究和优化，建立起锂电池材料石墨粉样品中 Ag、Al、As、B、Ba、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、In、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、S、Sb、Si、Sn、Ti、V、W、Zn、Zr 多种元素准确可靠的分析检测方法。

参考标准

ASTM D6357-2004, GB/T 24533-2009 附录 H

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂标准品

2.1.1 Thermo Fisher iCAP PRO ICPOES

2.1.2 超纯水

2.1.3 盐酸 (EMSURE, Merck)

2.1.4 过氧化氢, GR, 国药集团

2.1.5 密闭消解罐, 聚丙烯容量瓶



2.2 溶液配制和样品前处理

2.2.1 标准溶液: 分析元素标准溶液 1000 ug/mL, 国家标准物质研究中心。

2.2.2 工作曲线: 测试前配制各元素混合标准溶液, 浓度信息见标准曲线 (要求 $R^2 > 0.9995$), 2% 硝酸配制。

2.2.3 样品前处理

准确称取样品 (精确至 0.0001g) 于消解罐中, 加入 5mL 硝酸、1mL 过氧化氢后于 190 度条件下密闭消解一小时, 消解完成后样品以超纯水稀释定容后即为待测溶液 (测试前需过滤处理, 对于样品浓度超出标准曲线范围的元素需要稀释), 并按同法制备试剂空白。

2.3 仪器参数和方法优化

2.3.1 仪器参数

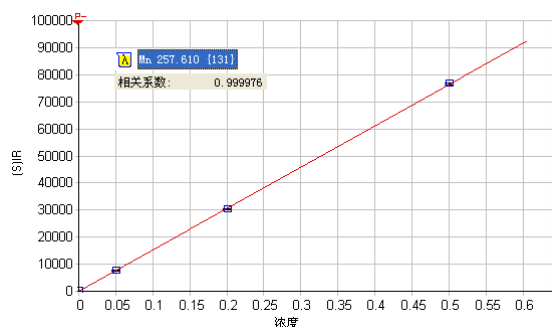
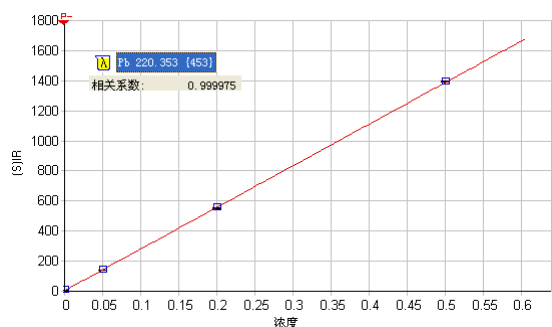
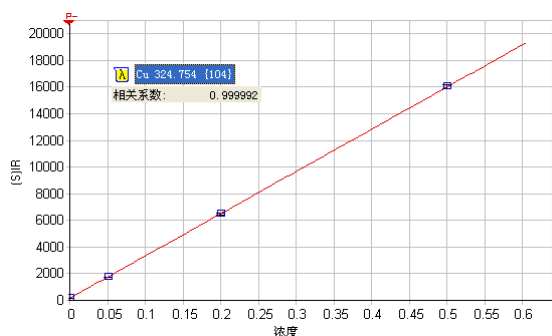
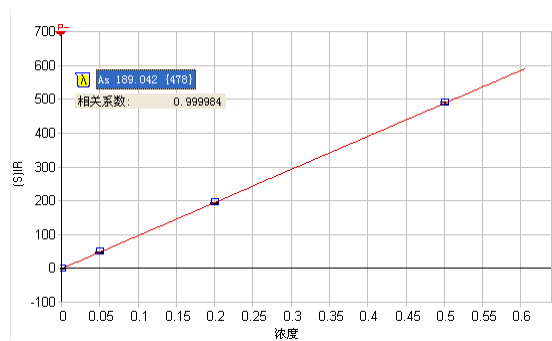
仪器条件	设置条件	部件号
进样泵管	聚氯乙烯, 橙/白, ID=0.64	8423 120 51511
排液泵管	聚氯乙烯, 白/白, ID=1.02	8423 120 51521
泵速	50 rpm	
雾化器	同心	
载气压力	0.6L/min	
雾化室	旋流	
炬管中心管	2.0mm 中心管	
观测方式	水平	
RF 功率	1150 W	
辅助气流量	0.5 LPM	
积分时间	5 秒	
重复次数	3	

2.3.2 分析元素波长选择

元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)
Al	396.152	Mg	280.270	Zn	213.856
Ni	231.604	P	177.495	Pb	220.353
V	309.311	Cu	213.598	Cr	267.716
B	182.641	Fe	259.940	K	766.490
Ca	396.847	Mn	257.610	Na	589.592
As	189.042	Sb	206.833	Cd	214.438
Si	212.412	Sn	189.989		

2.4 测试结果

2.4.1 部分元素标准曲线 (Cts/s, mg/L)



2.4.2 结果 (单位: mg/kg)

石墨粉样品结果:

元素	Fe, mg/kg	Co, mg/kg	Ni, mg/kg	Cu, mg/kg	Al, mg/kg	Cr, mg/kg
1	8.523	0.103	98.12	0.334	1.218	0.121
2	2.412	66.38	0.017	0.053	2.147	0.091
3	3.183	0.064	32.49	0.134	1.033	0.015
4	44.30	0.139	848.2	1.352	4.834	1.453

元素	Zn, mg/kg	Mg, mg/kg	Mn, mg/kg	Na, mg/kg	Ca, mg/kg	Si, mg/kg
1	0.896	7.813	0.059	0.945	3.299	16.26
2	0.078	5.243	0.033	6.751	20.39	17.08
3	0.260	3.329	4.758	1.188	3.019	21.62
4	6.148	120.6	0.319	2.908	9.211	76.30
元素	Zr, mg/kg	Mo, mg/kg				
1	1.373	0.133				
2	6.714	7.275				
3	0.497	0.070				
4	0.151	0.544				

原料样品结果:

样品	As, mg/kg	Be, mg/kg	Cd, mg/kg	Co, mg/kg	Cr, mg/kg	Cu, mg/kg	Mn, mg/kg
1# 压块炭	3.09	5.40	0.12	12.60	15.61	10.18	1329
2# 压块炭	3.34	10.39	0.08	13.10	13.57	6.45	90.15
3# 破碎炭	2.54	5.34	0.14	9.85	9.80	4.07	1943
样品	Mo, mg/kg	Ni, mg/kg	Pb, mg/kg	Sb, mg/kg	V, mg/kg	Zn, mg/kg	
1# 压块炭	1.24	24.68	15.62	2.23	24.56	10.03	
2# 压块炭	0.91	30.71	13.50	1.85	36.55	12.64	
3# 破碎炭	0.56	26.28	17.39	1.66	13.54	10.67	

2.4.3 加标回收率

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn
1#, ug/mL	0.0309	0.054	0.0012	0.126	0.1561	0.1018	1.329
1# 平行加标, ug/mL	0.2182	0.2565	0.1885	0.3207	0.355	0.2969	1.532
加标量, 0.20ug/mL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
回收率, %	93.65	101.25	93.65	97.35	99.45	97.55	101.50
2#, ug/mL	0.0334	0.1039	0.0008	0.131	0.1357	0.0645	0.9015
1# 平行加标, ug/mL	0.2254	0.3122	0.1924	0.3323	0.3426	0.2626	1.107
加标量, 0.20ug/mL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
回收率, %	96.00	104.15	95.80	100.65	103.45	99.05	102.75
3#, ug/mL	0.0254	0.0534	0.0014	0.0985	0.098	0.0407	1.943
1# 平行加标, ug/mL	0.2206	0.2538	0.1926	0.2944	0.2979	0.2341	2.132
加标量, 0.20ug/mL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
回收率, %	97.60	100.20	95.60	97.95	99.95	96.70	94.50

	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn
1#, ug/mL	0.0124	0.2468	0.1562	0.0223	0.2456	0.1003
1# 平行加标, ug/mL	0.2103	0.4335	0.3446	0.2234	0.4405	0.2883
加标量, 0.20ug/mL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
回收率, %	98.95	93.35	94.20	100.55	97.45	94.00
2#, ug/mL	0.0091	0.3071	0.135	0.0185	0.3655	0.1264
1# 平行加标, ug/mL	0.212	0.5016	0.3236	0.2217	0.5679	0.3162
加标量, 0.20ug/mL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
回收率, %	101.45	97.25	94.30	101.60	101.20	94.90
3#, ug/mL	0.0056	0.2628	0.1739	0.0166	0.1354	0.1067
1# 平行加标, ug/mL	0.2034	0.4546	0.3694	0.2201	0.3303	0.2971
加标量, 0.20ug/mL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
回收率, %	98.90	95.90	97.75	101.75	97.45	95.20

3. 结论

实验室采用 Thermo Scientific iCAP7000 系列高灵敏度双向观测 ICP-OES，依据 ASTM D6357 和 GB/T24533-2009 附录 H 样品前处理方法为指导，实验方法学数据表明，iCAP 7000 系列 ICP-OES 具有最佳的灵敏度、稳定性好、分析速度快、谱线可选择性强、运行成本低等技术优势，完全适用并能够更好的满足和完成锂电池材料石墨粉中 Ag、Al、As、B、Ba、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、In、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、S、Sb、Si、Sn、Ti、V、W、Zn、Zr 等多种杂质元素的测量需求。

iCAP RQ ICPMS 测定镍钴铝酸锂中的 Fe Cu Sn 元素含量

简介

随着锂电池材料的发展，对于三元材料的杂质纯度要求不断提升，ICPMS 相对于 ICPOES 灵敏度更高，能够满足三元材料中极低含量的杂质元素检测，但是采用 ICPMS 测试三元材料中 Fe Cu 元素时，常常会受到材料中锰和镍元素的多原子干扰，iCAP RQ ICPMS 拥有低质量剔除功能的碰撞反应池技术，对于多原子离子干扰可以有效去除。本实验采 iCAP RQ ICPMS 对用测定镍钴铝酸锂中低含量 Fe Cu Sn 杂质元素进行检测，考察 ICPMS 测试三元材料的性能。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂标准品

- 1.1.1 Thermo Fisher iCAP RQ ICPMS
- 1.1.2 超纯水
- 1.1.3 硝酸 (Fisher, trace metal) ;
- 1.1.4 盐酸 (TAMA PURE-10) ;
- 1.1.5 Fe Cu Sn 标准溶液 (1000mg/L, IV) ;
- 1.1.6 Sc Ge Y In Tb 内标元素标准溶液 (1000mg/L, IV)

1.2 溶液配制和样品前处理

- 1.2.1 标准溶液：用 2% 硝酸和 2% 盐酸混合溶液配制含 0.5、1.0、5.0、10.0ppb Fe Cu 和 0.02、0.05、0.10、0.20ppb Sn 系列标准溶液。
- 1.2.2 内标溶液：用 2% 硝酸配制 20ppb Sc Ge Y In Tb 内标溶液。
- 1.2.3 样品前处理

精确称取 0.05g 样品与 50mL 塑料离心管中，加入 3.5mL 王水，110°C 加热，待样品充分反应溶解后，冷却、用水定容至 50mL，摇匀上机测试。

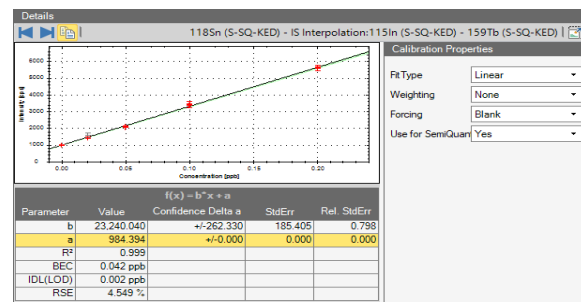
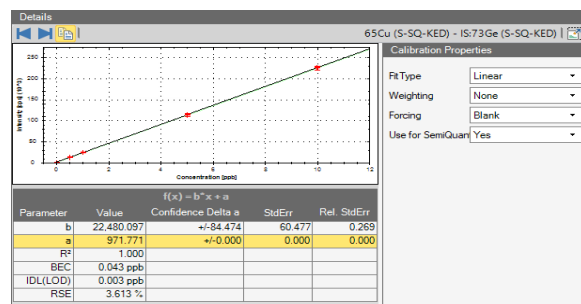
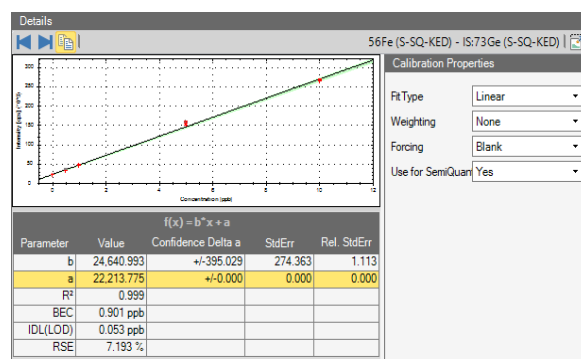
1.3 仪器参数

Parameter	Value	Parameter	Value
Analyzer Pressure Readback (mbar)	5E-07	Plasma Power (W)	1550
Spray Chamber Temperature (°C)	2	Auxilliary Flow (L/min)	0.80

Cool Flow (L/min)	14	Nebulizer Flow (L/min)	1.08
Peristaltic Pump Speed (rpm)	40	Torch Vertical Position	-0.45
Q Cell gas (mL/min)	4.5		

2. 分析结果

2.1 标准曲线



2.2 测试结果

2.2.1 实际样品结果 (单位: ug/kg)

	56Fe (KED)	65Cu (KED)	118Sn (KED)
1	7749.09	324.10	32.62
2	7747.61	343.99	33.56
3	7640.99	329.11	29.12

	56Fe (KED)	65Cu (KED)	118Sn (KED)
4	8105.11	363.72	28.27
5	6079.17	235.29	20.90
6	5861.58	223.57	22.27
7	5912.92	211.37	23.29
8	5834.40	190.20	25.13
9	5820.73	205.41	22.72
10	5740.46	179.11	20.05
11	7827.46	338.36	30.06
12	7822.90	343.00	27.91
13	7442.99	333.64	31.34
14	8306.94	326.47	31.34
15	6061.66	182.65	22.00
16	5621.63	192.68	22.44
17	5450.54	178.19	22.76
18	5815.04	174.25	24.90
19	5534.11	174.77	24.96
20	5482.10	172.09	21.05

2.2.2 重复性实验 (单位: ug/L)

选取 2 号样品溶液, 重复测 10 次, 计算 RSD 值如下:

	56Fe (KED)	65Cu (KED)	118Sn (KED)
2-1	7.841	0.385	0.040
2-2	7.730	0.386	0.042
2-3	7.701	0.383	0.043
2-4	7.699	0.382	0.039
2-5	7.750	0.383	0.041
2-6	7.905	0.386	0.039
2-7	7.827	0.382	0.041
2-8	7.891	0.390	0.043
2-9	7.905	0.396	0.043
2-10	7.912	0.396	0.041
RSD(%)	1.13	1.39	4.06

3. 结论

采用 iCAP RQ ICPMS 可以精确稳定测定镍钴铝酸锂中低含量 Fe Cu Sn 元素, 并且能够有效去除基体多元素干扰。

气相色谱 - 质谱法测定锂电池电解液组分

关键词

ISQ 单四级杆质谱仪；电解液；TG-5MS 色谱柱

目标

目前针对电解液成分组成的测定方法或文献非常稀少，本方法的目的是建立简单，高效的气相色谱质谱检测方法，灵敏、快速测定锂电池电解液成分及含量。

引言

锂电池电解液是电池中离子传输的载体。一般由锂盐和有机溶剂组成。有机溶剂主要是酯类化合物，这些酯类化合物种类和含量对锂电池的性能起关键性作用。

本方法是将锂电池电解液样品直接稀释，用气相色谱 - 质谱进行定性、定量。方法操作简单，9 种酯类化合物检出限在 3.0 $\mu\text{g/L}$ - 30.0 $\mu\text{g/L}$ 之间。

仪器

Trace1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪，配 EI 源 (Thermo Scientific)；AS1310 自动进样器 (Thermo Scientific)

耗材

色谱柱：TG-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)
(Thermo Scientific, PN: 26098-1420)

试剂与标准品

9 种酯类标准品：含量 $\geq 97\%$

乙酸乙酯，色谱纯

标准溶液的制备

储备液：用乙酸乙酯将 9 种酯类化合物标准品稀释配制成 4mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 50mg/L, 100mg/L 工作溶液。储存在冰箱中备用。

样品前处理

用乙酸乙酯将电解液样品稀释至合适的浓度，直接上机。

实验条件

色谱柱：TG-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)；
柱温：50 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)，10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 240 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)；
进样模式：分流进样，分流比 50:1，不分流时间为 1min；进样量：1 μL ；
进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；
载气：氦气 (99.999%)，恒流模式，1 mL/min；
质谱离子源温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ，传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；
扫描模式：选择离子监测模式

序号	化合物	保留时间 /min	定量离子	定性离子
1	EMC (碳酸甲乙酯)	2.70	58	122
2	EP (丙酸乙酯)	2.79	74	102
3	VC (碳酸亚乙酯)	3.38	86	58
4	DEC (碳酸二乙酯)	3.96	91	45
5	PP (丙酸丙酯)	4.41	75	87
6	FEC (氟代碳酸乙酯)	5.28	62	106
7	EC (碳酸乙烯酯)	7.38	88	89
8	PC (碳酸丙烯酯)	7.80	57	102
9	PS (1,3-丙磺酸内酯)	11.03	58	122

结果与讨论

经对比乙酸乙酯，丙酮，正己烷，甲苯，乙醇，三氯甲烷等溶剂对 9 种酯类化合物的溶解效果，只有乙酸乙酯能充分溶解这 9 种化合物，因此选择乙酸乙酯作为溶剂。

线性关系、检出限、定量限及 RSD：将 4mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 50mg/L, 100mg/L 系列浓度作为标准溶液，以测定峰面积为纵坐标，以对应标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线如图 2 所示。结果表明，在 4.0~100.0mg/L 范围内具有良好线性关系。按信噪比 $R_{S/N}=3$ 计算方法检出限。对样品添加浓度 20.0mg/L 标准品连续进样 6 针，计算 RSD 结果见表 1，回收率结果见表 2。

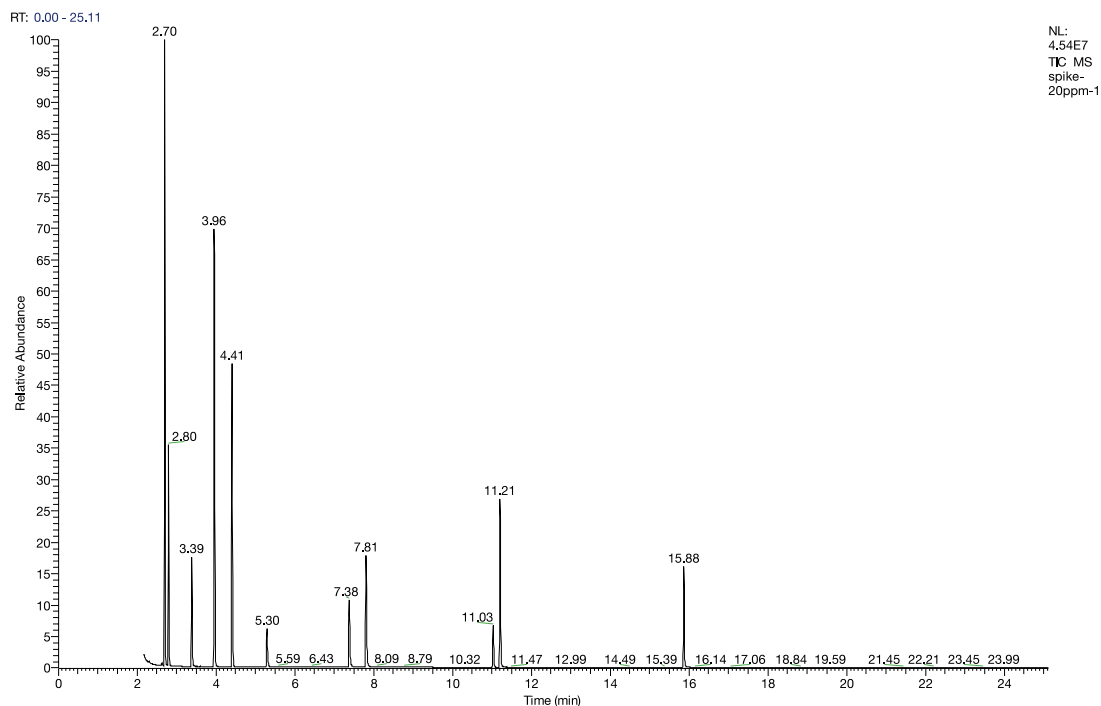


图 1.9 种酯类化合物样品加标 20mg/L 色谱图

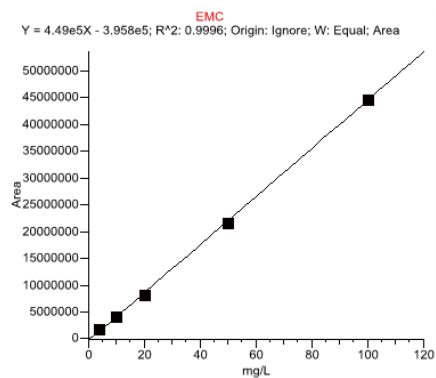


图 2. 碳酸甲乙酯的标准曲线

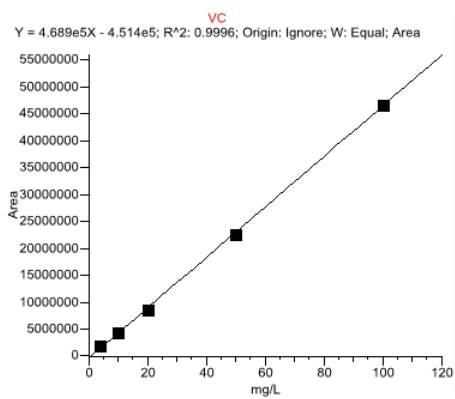


图 4. 碳酸亚乙酯的标准曲线

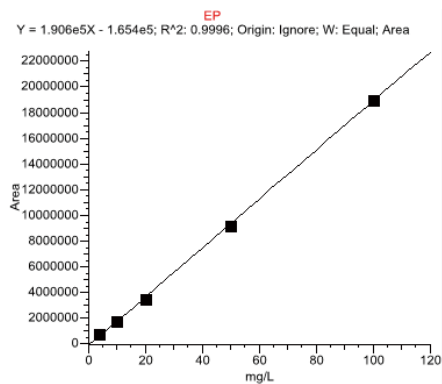


图 3. 丙酸乙酯的标准曲线

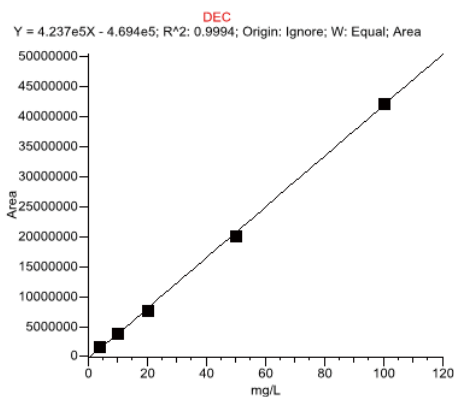


图 5 碳酸二乙酯的标准曲线

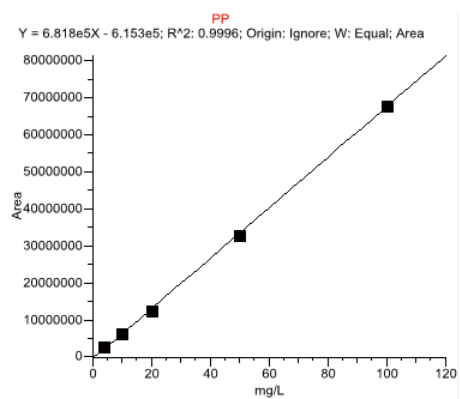


图 6. 丙酸丙酯的标准曲线

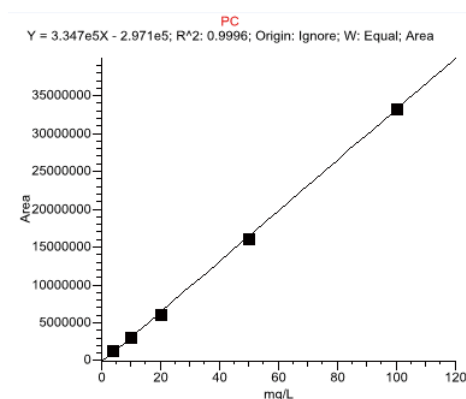


图 9. 碳酸丙烯酯的标准曲线

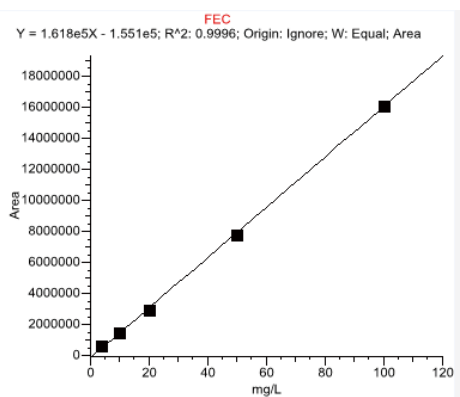


图 7. 氟代碳酸乙烯酯的标准曲线

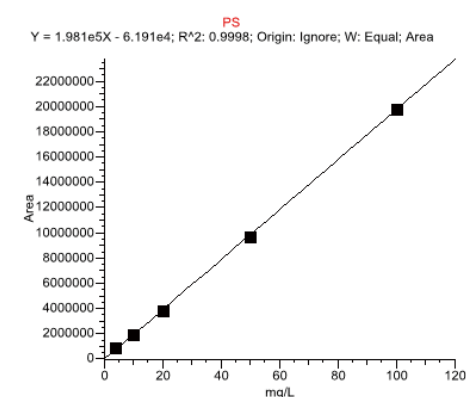


图 10. 1,3- 丙磺酸内酯的标准曲线

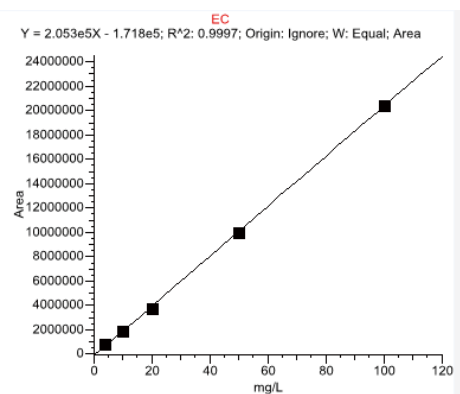


图 8. 碳酸乙烯酯的标准曲线

表 1. 保留时间、线性及检出限数据

序号	化合物	保留时间 /min	线性范围 /mg/L	相关系数	检出限 / $\mu\text{g/mL}$
1	EMC (碳酸甲乙酯)	2.70	4.0-100.0	0.9996	3.0
2	EP (丙酸乙酯)	2.79	4.0-100.0	0.9996	6.0
3	VC (碳酸亚乙酯)	3.38	4.0-100.0	0.9996	9.0
4	DEC (碳酸二乙酯)	3.96	4.0-100.0	0.9994	4.0
5	PP (丙酸丙酯)	4.41	4.0-100.0	0.9996	4.5
6	FEC (氟代碳酸乙烯酯)	5.28	4.0-100.0	0.9996	28.0
7	EC (碳酸乙烯酯)	7.38	4.0-100.0	0.9997	32.0
8	PC (碳酸丙烯酯)	7.80	4.0-100.0	0.9996	19.0
9	PS (1,3- 丙磺酸内酯)	11.03	4.0-100.0	0.9998	25.0

表 2. 加标回收率及 RSD, n=6

序号	化合物	加标回收率 /%	RSD /%
1	EMC (碳酸甲乙酯)	105.3	3.96
2	EP (丙酸乙酯)	90.5	3.99
3	VC (碳酸亚乙酯)	101.6	1.34
4	DEC (碳酸二乙酯)	104.6	3.74
5	PP (丙酸丙酯)	95.2	3.62
6	FEC(氟代碳酸乙烯酯)	96.3	3.21
7	EC (碳酸乙烯酯)	94.3	4.16
8	PC (碳酸丙烯酯)	92.4	4.14
9	PS (1,3- 丙磺酸内酯)	97.4	3.15

实际样品测定

利用建立的分析方法，将锂电池电解液用乙酸乙酯稀释至合适浓度，测定 9 种酯类化合物含量。

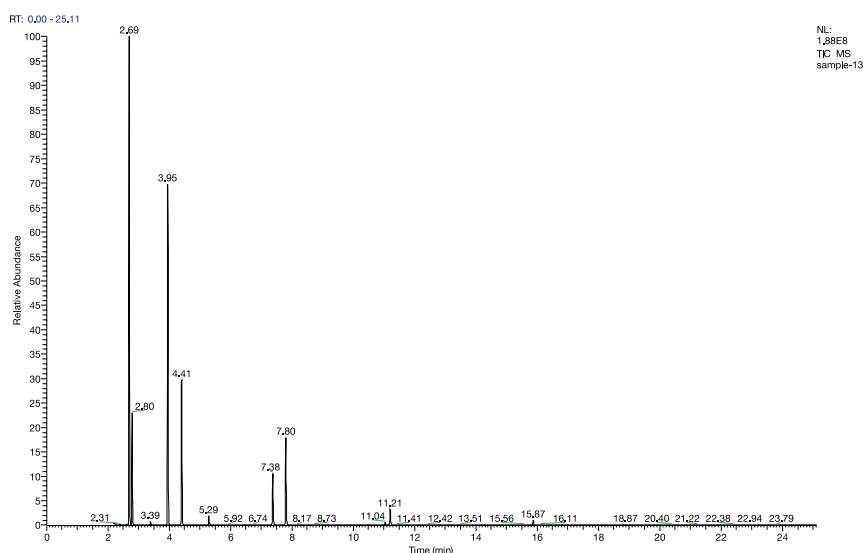


图 11. 实测样品色谱图

结论

样品中的 9 种酯类化合物用乙酸乙酯稀释至合适浓度后直接进样，采用赛默飞世尔新型的气相色谱质谱仪检测和确证，外标法定量。结果表明，9 种酯类化合物的回收率为 92.4.3-105.3%，6 次平行测定的 RSD 值 \leq 4.16%。此法操作简单，科学准确，灵敏度高，能够满足锂电池电解液组成成分分析要求。

参考文献

- [1] 中南大学, 雷颖. 某些有机添加剂对全钒液流电池正极电解液性能影响研究
- [2] 哈尔滨工业大学, 孙珊珊. 适用于锂离子电池的新型离子液体电解液的研究。

Orbitrap GC-MS 技术为锂离子电池降解提供新见解

“我们可以看到更多以前从未见过的化合物——包括反应起始阶段的中间体——这有助于我们理解反应的机理。”

——Sascha Nowak 博士，
明斯特大学 MEET 电池研究中心分析和
环境部主管

先进的锂离子电池技术

从家用电器元件到电动汽车领域，对更高性能、更安全、更低成本的电池需求的增长使得科研人员聚焦于提高锂离子电池技术的诸多方面。明斯特大学 MEET 电池研究中心（MEET 意为：明斯特电化学能源技术）致力于解决电解质老化问题的研究，这是影响锂离子电池寿命的一项重要因素。通过采用 Thermo Scientific™ Q Exactive™ GC Orbitrap™ GC-MS/MS 系统，MEET 分析和环境部获得了针对样品更广泛和更深入的理解，从而为电解质老化中涉及的复杂反应机制提供了新的见解。利用这些新见解，研究队伍可以最终鉴定出能够限制甚至阻止电解质老化的添加剂。

© WWU/MEET

电解质老化

作为锂离子电池的基本的组成元件，电解质对锂离子在电极间的移动提供了传导性媒介。电解质由高度氟化的可传导的固体和多种溶剂组成。通常使用六氟磷酸锂（LiPF₆）与非质子有机碳酸酯溶剂的混合物作为电解质。随着电解质的降解，会形成多种复杂的分解产物，例如氟磷酸盐和有机氟磷酸盐。通过采用多种分析方法，MEET 分析和环境部的科研人员能够对老化过程中产生的这些化合物进行鉴定和定量。

“我们使用的溶剂是高度浓缩的，而 Q Exactive 仪器的强耐用性足以应对此类条件；我们能够利用其强大的功能开展痕量分析研究。”

——Sascha Nowak 博士

研究挑战

这项研究面临着严峻的挑战。首先，降解机理及其产生的降解产物通常是未知的，在已发表的文献中也并没有描述。因此没有可用的参考资料，迄今发表的文章采用的是低分辨率气相色谱质谱联用技术（GC-MS）^{1, 2}、核磁共振

（NMR）³ 和其他技术来鉴定化合物。通常这些方法并不能提供足够的用于检测和鉴定所有目标化合物的结构信息或灵敏度。此外，某些分析物是非常小的低分子量分子，如果被裂解，将低于标准三重四极杆 GC-MS 系统的检测范围。

另一个挑战是所研究的样品的基质非常复杂，该基质富含高度氟化的化合物和高浓度的溶剂。基质效应会形成干扰，从而降低仪器灵敏度并增加对仪器维护的要求。

“由于我们发现了更多的化合物，Q Exactive GC 缩短了我们建立完整反应机理所需的时间。尽管将来我们将花费更多的时间来鉴定所有这些化合物，但由于 Q Exactive 提供了更多的碎片信息，因此我们将能够更快地完成这项工作。”

——Sascha Nowak 博士

Q Exactive GC Orbitrap GC-MS/MS 解决方案

利用 Q Exactive GC Orbitrap GC-MS/MS 系统，MEET 能够通过化学电离（CI）产生的精确质量碎片离子和分子离子来获得更低的检测限和更丰富的信息。与其他方法相比，这些额外的信息使 MEET 能够检测和鉴定到更多的电解质降解产物。这继而又能帮助 MEET 对先前未知的反应机制进行确立和对疑似的反应机制进行确认。⁴

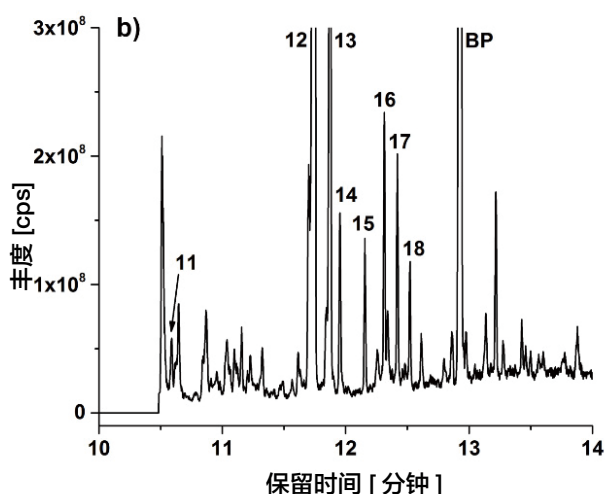
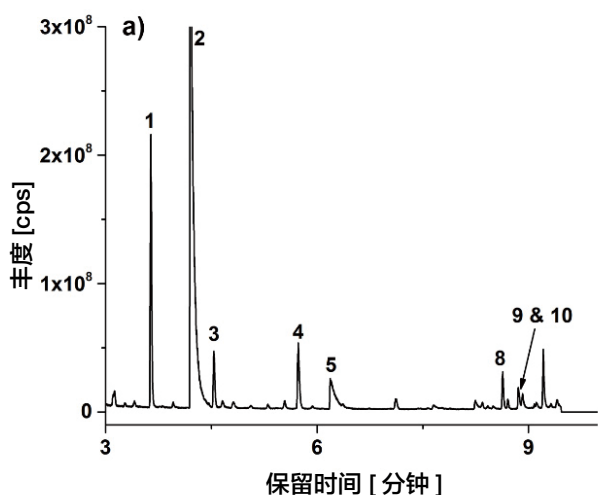
提供低检测限和基质容忍的高通量组分检测

之前利用其他 GC-MS 技术时，MEET 通常可以检测到大约八或九种分解产物。而利用 Q Exactive GC Orbitrap GC-MS/MS 系统分析同样样品，MEET 能够检测出 40 多种化合物，检测结果显著增加。MEET 还首次发现了非氟化的氢、碳和氧基化合物，这也加深了他们对之前未知的溶剂分解机理的了解。

Orbitrap GC-MS/MS 仪器以其高灵敏性和选择性检测到了大量新化合物，其中有许多是以前未知的早期中间体。与其他 GC-MS 方法相比，即使在复杂的锂离子电池基质中，Q Exactive GC Orbitrap GC-MS/MS 系统也能将检测限从低水平的毫克 / 升级别提高到低水平的纳克 / 升级别。

尽管样品中富含高度氟化的化合物和高度浓缩的溶剂，Q Exactive GC Orbitrap 系统出色的稳健性使其在此类条件下仍能够实现痕量分析。通常也能够保证在研究项目期间

实现不间断运行。



从 18650 个电池中提取电解质，在 20°C 下循环，用二氯甲烷进行 1:10 稀释，利用 Q Exactive GC Orbitrap GC-MS/MS 系统获得电解质提取物色谱图，研究的保留时间为 3 至 10 分钟 (a) 和 10 至 14 分钟 (b)。

结论

Q Exactive GC Orbitrap 系统结合了高分辨率 GC 和高分辨率精确质量 (HRAM) Orbitrap MS 的强大功能，能够对发现分析中的样品提供更全面的表征。借助 Q Exactive GC-MS/MS 系统，MEET 可以以非常低的样本浓度水平获取更多化合物的精确质量信息，从而能够获得针对电解质老化中涉及的复杂反应机理的更广泛和更深入的见解。

关于 Sascha Nowak

Sascha Nowak 在明斯特大学研习化学专业，并取得了分析化学博士学位。2009 年，Nowak 博士作为一名博士后研究员加入了明斯特大学的 MEET 电池研究中心

的 Winter 教授课题组，并成立了分析部。他于 2010 至 2012 年期间担任分析和回收利用专业领域的主管，自 2012 年至今，他一直担任 MEET 分析和环境部门的负责人。该部门主要致力于电解质老化、过渡金属迁移、表面研究、回收利用、再生、以及毒理学研究领域。

© WWU/MEET

关于明斯特电化学能源技术 (MEET)

明斯特电化学能源技术 (MEET) 是明斯特大学的电池研究中心。它拥有一支由约 150 名科学家组成的国际团队，团队聚焦于研究和开发具有高能量密度、更好的耐久性和最大安全性的创新型电化学储能装置。他们的目标是以尽可能低的成本改进用于电动汽车和静态储能系统的电池。MEET 致力于进一步提高其合作伙伴在电池研究——尤其是锂离子技术——方面的地区和全国竞争力。

分析和环境部门是 MEET 的三个部门之一。该部门的重要研究领域是电解质老化，包括电解质测试和电解质中活性材料的迁入、潜在有毒物质的形成和性质、以及迁移的活性物质在阳极表面上的再沉积。该部门还负责回收利用和再生流程的评估和制定，以便回收和再利用单个电池组件或全套电池。

参考文献

1. Mönnighoff, X.; Murmann, P.; Weber, W.; Winter, M.; and Nowak, S. Post-Mortem Investigations of Fluorinated Flame Retardants for Lithium Ion Battery Electrolytes by Gas Chromatography with Chemical Ionization. *Electrochimica Acta*. 2017. 246: 1042 - 1051.
2. Mönnighoff, X.; Friesen, A.; Konersmann, B.; Horsthemke, F.; Grütze, M.; Winter, M.; Nowak, S. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Electrolyte from Spent Lithium Ion Batteries and its Characterization by Gas Chromatography with Chemical Ionization. *Journal of Power Sources*. 2017. 352, 56 - 63.
3. Wiemers-Meyer, S.; Winter, M.; and Nowak, S. Phys. Mechanistic insights into lithium ion battery electrolyte degradation - a quantitative NMR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. 18, 26595 - 26601.
4. Horsthemke, F.; Friesen, A.; Mönnighoff, X.; Stenzel, Y.P.; Grütze, M.; Andersson, J.; Winter, M.; Nowak, S.; 2017. Fast Screening Method to Characterize Lithium Ion Battery Electrolytes by Means of Solid Phase Microextraction - Gas Chromatography- Mass Spectrometry. *RSC Advances*. 2017. 7: 46989 - 46998.

Trace1310 气相检测电解液中有有机萃取剂

关键词

电解液；有机萃取剂；P204；Trace1310

目标

建立高效的气相色谱检测方法，灵敏、快速、准确测定电解液中的有机萃取剂 P204

引言

在湿法冶金中，有机磷萃取剂 P204 是钴镍分离工艺中常用的酸性萃取剂。此萃取剂极性大，在水中的溶解度大，且易与金属离子形成螯合物，因此是镍电解液中残留的主要有机物组分。残留的有机物会不同程度的在电解槽中汇集，从而影响电解过程中的电流效率；并会影响到镍板表面晶核的形成，产生气孔，直接影响镍产品的外观质量。为了解决上述问题，研究建立镍电解液中有有机磷萃取剂的定性、定量分析方法是十分必要的。

目前此类物质的检测大部分还是采用传统分析方法——酸碱滴定的方法进行分析。本方法通过摸索前处理方法，优化气相分析条件，探索出一条高效、快速、准确的镍电解液中有有机萃取剂的检测方法。

仪器与耗材

仪器

- Thermo Scientific™ Dionex™ Chromeleon™ version 7.2
- Thermo Scientific™ Trace 1310, SSL 进样口, FID 检测器
- Thermo Scientific™ AI 1310 自动进样器
- 色谱柱：TG-WAXMS-A 30m×0.25mm×0.25um P/N: 26087-1420; S/N: 1193516
- 进样针：10 μL

试剂与标准品耗材

Sepucol EVENT-18 SPE 柱 (500mg, 6mL)，色谱纯二氯甲烷，丙酮，甲醇，乙醚，浓盐酸，去离子水。

仪器方法

进样口温度：250°C；进样模式：splitless；进样体积：1 μL
检测器温度：250°C；H2 35mL/min；Air 350mL/min；
Make-up 40mL/min
色谱柱温度程序：40°C(3min)–7°C/min–120°C(0min)–
25°C/min–210°C

标准样品配置和样品前处理

1. 标准溶液配制：以二氯甲烷为溶剂，配置浓度分别为 1、5、10、25、50、100mg/L P204 溶液，作为校正液。
2. 样品前处理
 - (a) 电解液酸化：取 50mL 电解液以 6mL 浓盐酸酸化摇匀并静置 10min
 - (b) ENVI-18 SPE 小柱的清洗及活化：先用 5mL 的丙酮清洗小柱，随后依次用 5mL 甲醇，6mL 盐酸 (1:2) 活化小柱
 - (c) 上样：将酸化过的电解液以 3–5mL/min 的速度通过 SPE 柱。
 - (d) 淋洗：依次用 6mL 盐酸 (1:1)，5mL 蒸馏水淋洗小柱并在真空条件尽可能抽干小柱，然后采用离心机离心脱水，氮气吹干小柱。
 - (e) 洗脱：用 5mL 无水乙醚以 2–3mL/min 的速度对目标物进行洗脱，用 5mL 的刻度试管盛洗脱液。
 - (f) 定容：将上述洗脱液氮吹干后用二氯甲烷定容至 1mL。

结果与讨论

1. SPE 小柱萃取条件的优化

影响 SPE 回收率的主要因素有：清洗 ENVI-18 柱的溶剂，淋洗柱子所用的酸及淋洗的速度，洗脱溶液及洗脱速度。通过对回收率的考察，以体积比为 1:1 盐酸淋洗 SPE 小柱，回收率达到最高。另外，考查选用甲醇、丙酮、和乙醚三种溶剂分别作为洗脱剂，实验结果表明同等条件下用无水乙醚进行洗脱，回收率最高，所以试验过程中采用上述前处理条件。另外，需要特别指出的是，在淋洗完进行洗脱的过程中，要尽可能完全的抽干 SPE 小柱，否则回收率会很低。这是由于 P204 水溶性很强，没有抽干会降低洗脱效率。

2. 样品酸化的条件的优化

实验过程中还考查了加酸酸化样品对实验结果的影响。选取 10mg/L 的标样作为考查对象，随盐酸加入量的增加，回收率呈现先增大后减小的变化趋势。可能的原因：如果酸的加入量过小不能使 P204 完全游离，导致回收率降低；加入酸的量过大，会破坏 SPE 填料的十八烷基与硅胶的键合力，从而降低反相萃取能力，所以酸化的体积定为 50mL 溶液用 6mL 浓盐酸酸化。

3. 标准品色谱图及样品加标色谱图

用 AI 1300 自动进样器进样 1 μL ，在上述分析条件下，得到标样的谱图，其中 25 mg/L 标样色谱图如图 1 所示：

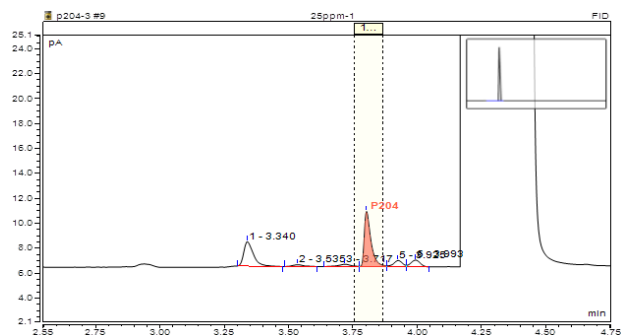


图 1. 25 mg/L P204 标准溶液色谱图

4. 线性、检出限及 RSD

以二氯甲烷为溶剂，配置浓度分别为 1、5、10、25、50、100mg/L P204 溶液，作为校正液，考察此范围内的线性。实验结果表明 P204 在 1–100.0 mg/L 浓度范围内线性关系良好，线性相关系数大于 0.999（见图 13）。

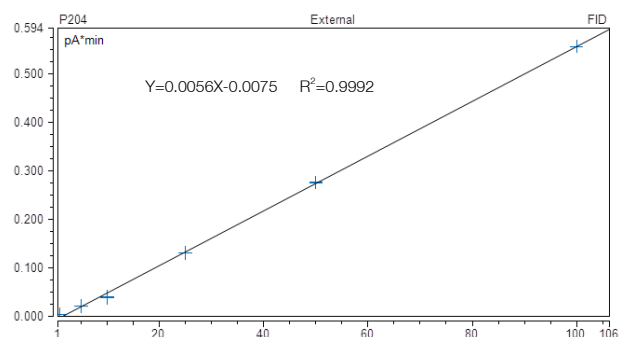


图 2. P204 的标准曲线

对某电解液样品添加标准溶液（加标浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），P204 的加标回收情况。实验结果表明加标回收率在 80%–90%，符合日常分析检测的要求。对 5.0、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平平行测定 5 次，平均 RSD 值为 3.2%，符合稳定性要求。同时以三倍信噪比计算检出限，仪器检出限在 0.1 mg/L（见表 3）。

表 3 线性、检出限及 RSD 数据（n=3）

化合物	线性方程	R ²	加标 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 回收率 /%		方法检出限 / $\mu\text{g}/\text{kg}$
			5.0	25.0	
P204	Y=0.0056X-0.0075	0.9992	80.3	90.2	0.1

总结

本方法采用赛默飞世尔新一代气相色谱仪（带 FID 检测器）Trace1300 测定电解液中的二（2-乙基己基）磷酸 (P204) 含量，结合 ASI1310 自动进样器和 TG-WAXMS-A 型色谱柱，灵敏度高，线性良好，结果准确。实验中采用变色龙软件控制及数据处理，可以延续变色龙一贯的方便、简便，易于操作等特点。而且，在实际样品检测过程中，无需对待测组分衍生，大大简化前处理步骤，节约分析时间和成本，不失为一种在工业生产中切实可行的检测方法。

参考文献

- [1] 姚文 刘大星 李继梅 栾和林 .GC-MS 检测 Cyanex272 萃取剂的研究 有色金属, 2001, 01 (5): 699-701.
- [2] 栾和林; 姚文; 吴萌; 湿法冶金中的一些污染新问题的探讨 [A]; 西部矿产资源开发利用与保护学术会议论文集 [C]; 2002 年
- [3] K.QMishia, Rsingh, D.M.Muir. Electrowinning of cobalt from sulphate solutions contaminated with Organic[g]. Hydrometallurgy, 2002, Vol.65(2-3):97-102
- [4] 王开毅、成本诚、舒万银 . 溶剂萃取化学 . 中南工业大学出版社 . 1991.P9
- [5] 梁润霞 镍电解液中有有机磷萃取剂的分析研究 硕士论文 2008 年

电池鼓包气体分析

电池在老化、放电等过程中会产生各种气体成分，这些气体会对电池的性能产生影响，甚至有些可燃性气体会造成安全隐患。因此，对这些电池所产生的气体成分分析会使得我们更加了解各种不同的电池配方的性能。然而，对于电池气体的成分分析主要有两个困难。

首先，电池所产生的气体成分非常复杂。其中有要有三类成分：

- 1) 永久气体如氢气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳等。
- 2) 短链碳氢化合物 (C2-C5)。
- 3) 其他可挥发性化合物。

这些成分很难用一根气相色谱柱进行完整系统的分析。

其次，在很多情况下我们不仅希望知道电池所产生的气体的种类，还希望了解电池所产生的各种气体的浓度。

在本工作中，我们建立了一种多阀多柱多检测器的气相色谱法，一次进样通过多根不同的色谱柱的联用对电池鼓包气体中 1) 和 2) 成分进行了分离检定；并配置标气，采用外标法对样品中各组分进行定量测定。

1. 仪器及标气

仪器：Trace 1300 Series GC 气相色谱仪

阀箱 (S/N 714530079)

进样口：SSL (S/N 714300036)；

检测器：TCD (S/N 715410306)；

FID (S/N 713400721)

分析系统：十通阀 + 六通阀分析系统；

六通阀反吹

色谱柱：毛细管色谱柱, RT-Q Bond,

30mX0.53mmX20um

毛细管色谱柱, CP6938, PLOT Moleseive,

25mX0.53mm

Rtx-Wax, RT-12454, 30mX0.32mmX1um

Al2O3, 25m, 0.32mm, 8um

Rtx-1 30m, 0.32mm, 3.0um,

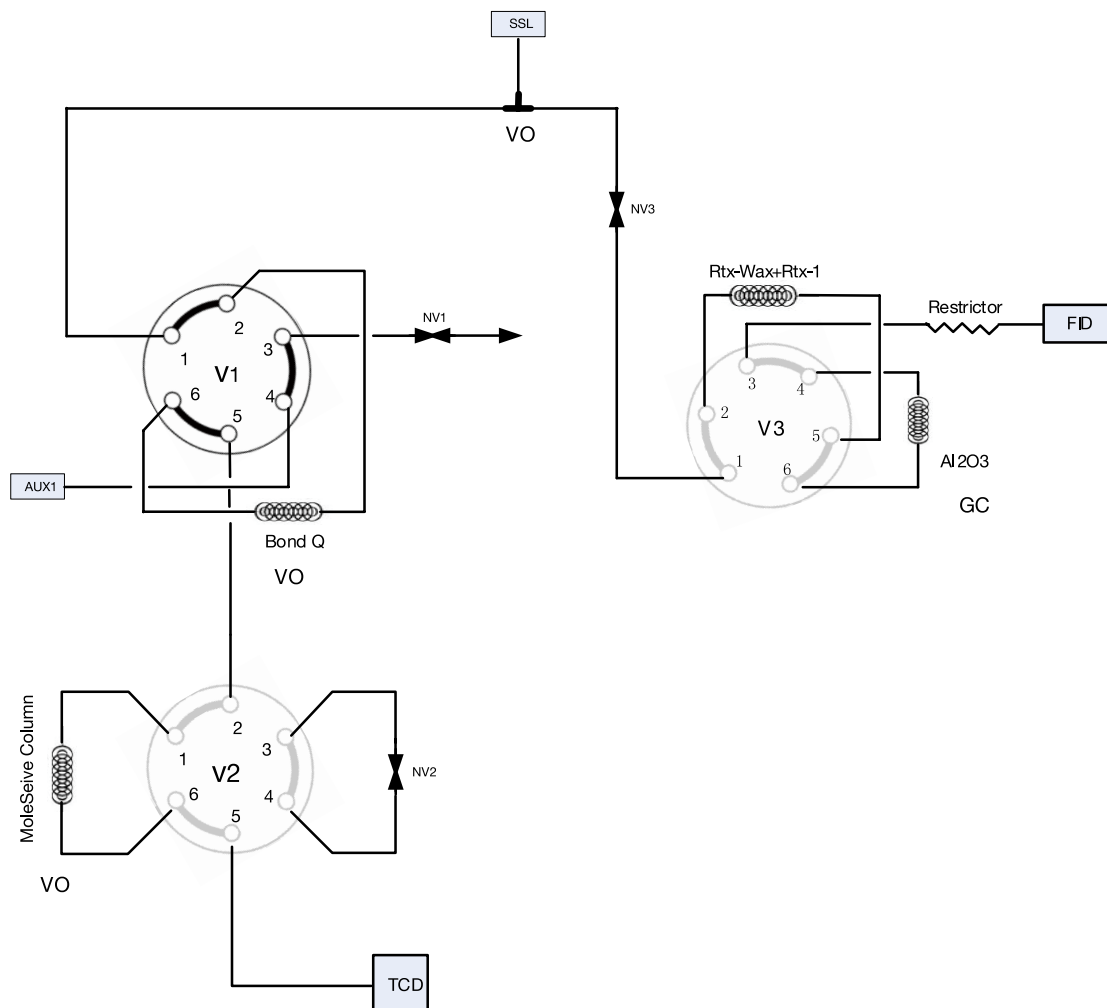
进样方式：1mL 气密针；

标气组分及浓度：

49# 标气：

成分	浓度 (% , V/V)
甲烷 (1)	5.99
乙烷 (2)	5.13
乙烯 (3)	2.99
丙烷 (4)	7.93
环丙烷 (5)	0.51
丙烯 (6)	3.01
异丁烷 (7)	2.72
正丁烷 (8)	2.07
丙二烯 (9)	0.95
乙炔 (10)	0.12
反丁烯 (11)	1.54
正丁烯 (12)	1.00
异丁烯 (13)	0.80
顺丁烯 (14)	1.23
异戊烷 (15)	0.11
正戊烷 (16)	0.14
1,3- 丁二烯 (17)	1.53
丙炔 (18)	0.47
反 -2- 戊烯 (19)	0.20
2- 甲基 -2- 丁烯 (20)	0.15
1- 戊烯 (21)	0.10
顺 -2- 戊烯 (22)	0.14
正己烷 (23)	0.10
氢气	14.93
氧气	0.53
一氧化碳	1.50
二氧化碳	3.00
氮气	基质

2. 阀图:



3. 色谱分析参数，见下表。

色谱分析条件

载气 (Aux)	
Flow Mode	Constant Pressure
Front SSL (Ar)	123kPa
Carrier 1 (Ar)	78kPa
检测器 (TCD)	
	Aux L-TCD
Temperature	200°C
Filament Temperature	300°C
Reference Flow	1mL/min(Ar)
检测器 (FID)	
	Back FID
Temperature	250°C
Ignition Threshold(pA)	1.0
Air	350mL/min
H ₂	35mL/min
Make up gas	30mL/min(N ₂)

柱温 (OVEN)	
Initial Temperature	60°C
Initial Time	1.20 min
Ramp 1	15°C/min
Final temp 1	100°C
Initial 1 Time	1.00min
Ramp 2	30°C/min
Final temp 2	180°C
Final time 2	1.00min
Valve Oven	70°C

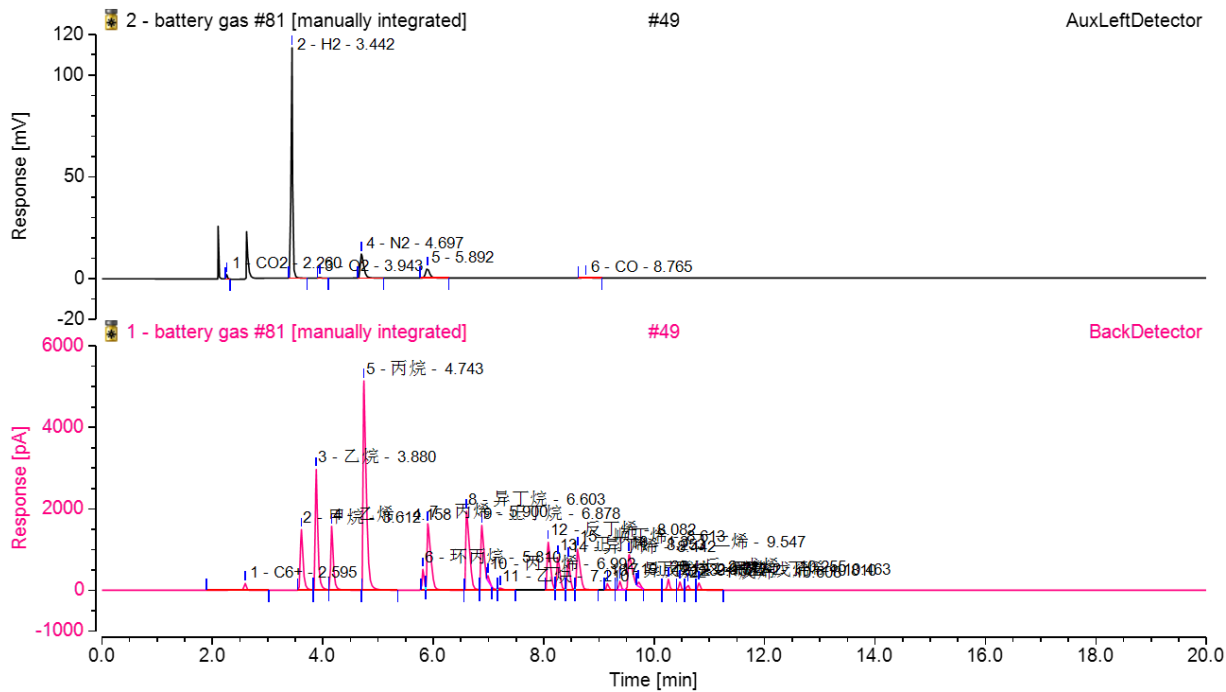
4. 结果与讨论

方案采用 1mL 气密针，一次进样，实现对电池鼓包气体中 H₂、O₂、N₂、CO、CO₂、C1-C5、C6⁺ 组分的定性及定量测定。样品采用 1mL 气密针，直接抽取 500μL 电池鼓包气体进样，样品各组分进入阀路系统、经多阀切割，多色谱柱分离后，组分 H₂、O₂、N₂、CO、CO₂ 经 TCD 检测器测定得到数据；

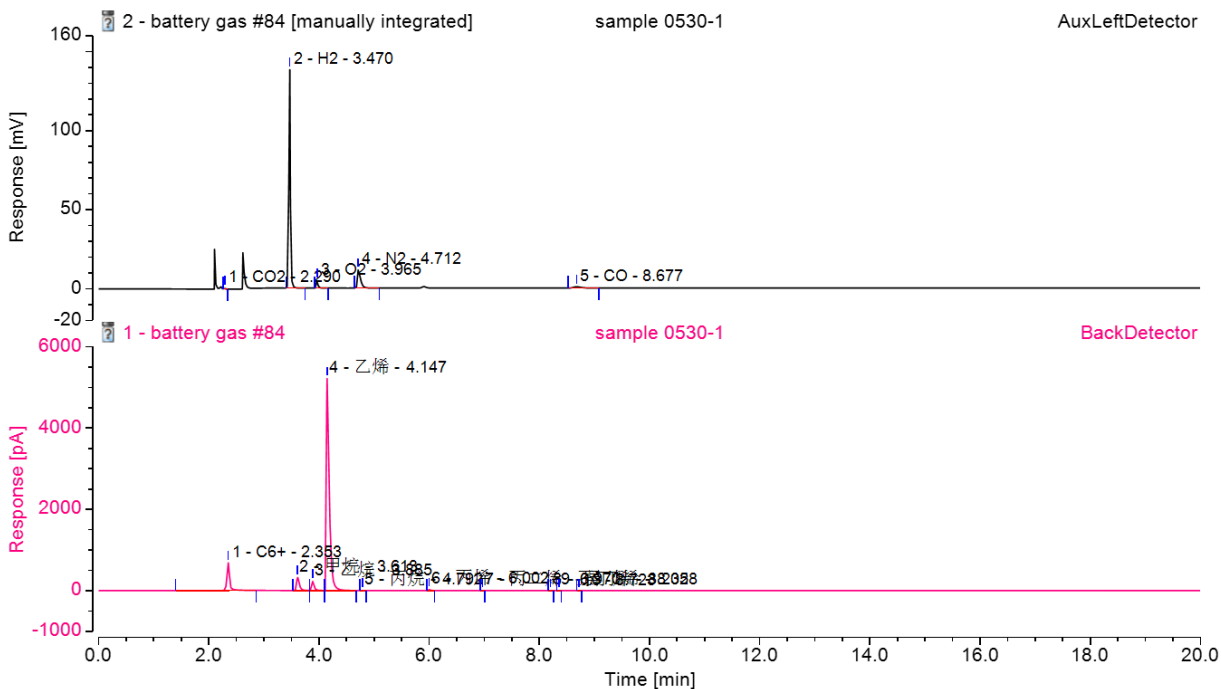
C1-C5、C6+ 的组分经毛细柱分析系统分离后经 FID 检测器测得相应数据。

针对 5 个样品分别手动用气密针进样，谱图及结果数据见下表。

标准气体样品谱图：

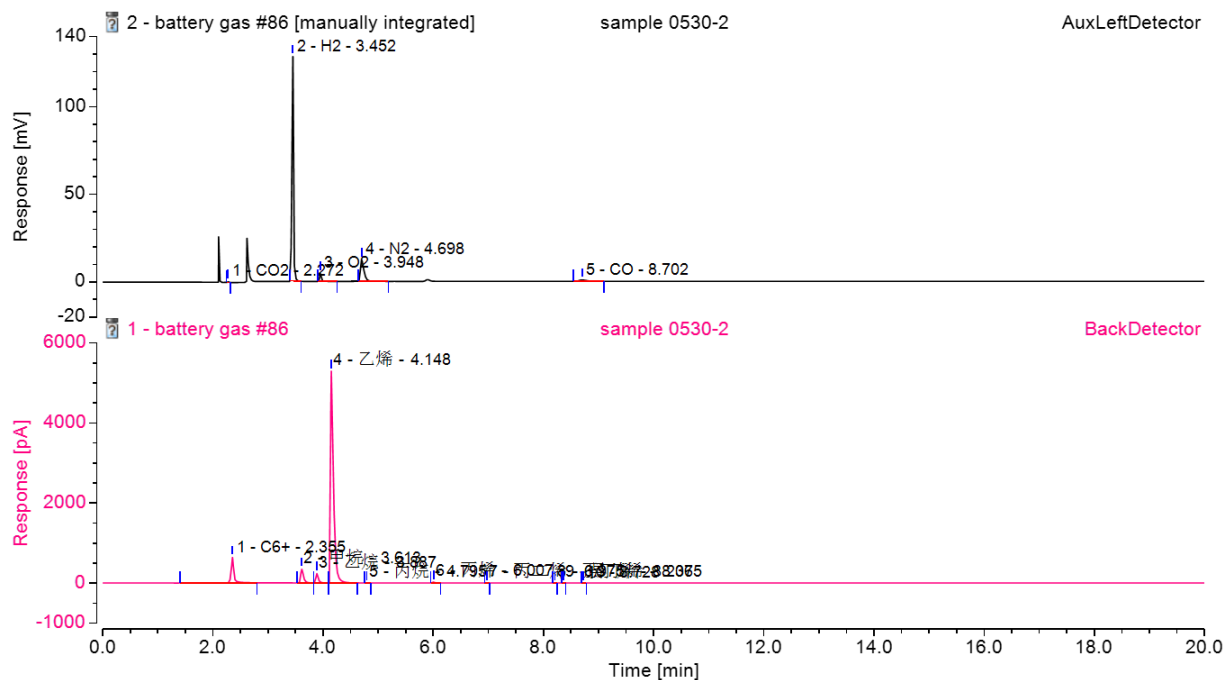


2018 年 5 月 30 日第一批寄送样品 1:



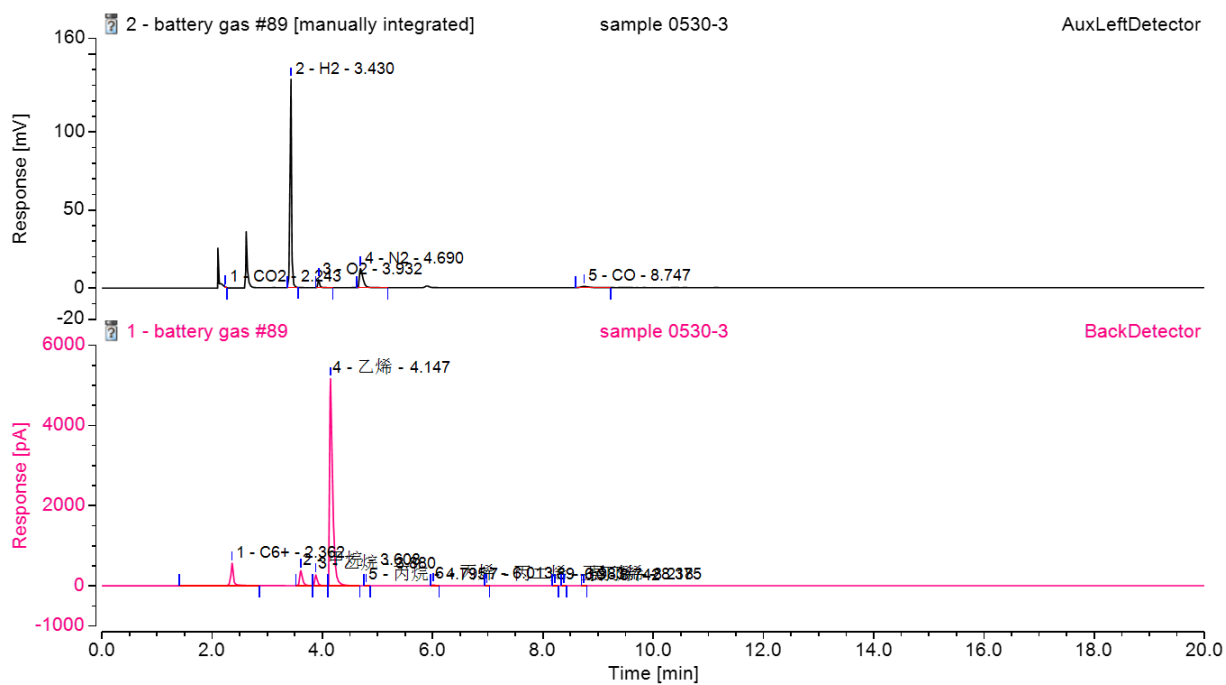
Peak .number	Peak Name	Retention Time	Area	Height	Amount	校正结果
		min	mV*min	mV		%
1	CO2	2.29	0.014	0.587	0.7941	0.940
1	C6+	2.353	35.687	679.314	0.3947	0.470
2	H2	3.47	4.399	138.094	18.6618	22.130
2	甲烷	3.613	19.335	322.088	1.3306	1.580
3	乙烷	3.885	11.566	225.671	0.4148	0.490
3	O2	3.965	0.167	4.665	5.4253	6.430
4	乙烯	4.147	310.869	5211.333	10.9616	13.000
4	N2	4.712	0.792	11.438	38.8983	46.130
5	丙烷	4.792	0.127	3.126	0.0031	0.000
6	丙烯	6.002	0.976	24.324	0.0232	0.030
7	丙二烯	6.97	0.073	1.973	0.0128	0.020
8	正丁烯	8.202	0.09	2.405	0.0016	0.000
9	异丁烯	8.358	0.041	1.164	0.0007	0.000
5	CO	8.677	0.135	0.809	7.3973	8.770
Total:			384.271	6626.994	84.32	100

2018年5月30日第一批寄送样品 2:



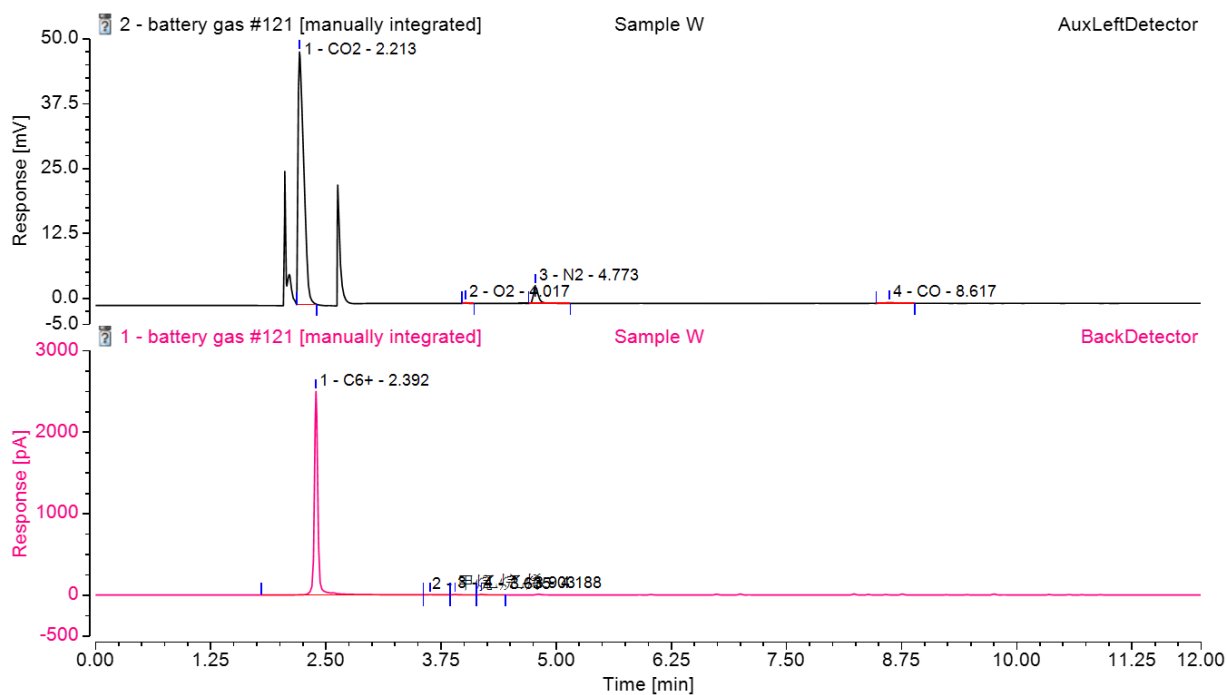
Peak .number	Peak Name	Retention Time	Area	Height	Amount	校正结果
		min	mV*min	mV		%
1	CO2	2.272	0.014	0.564	0.7667	0.880
1	C6+	2.355	33.481	634.261	0.3703	0.420
2	H2	3.452	3.969	128.022	16.8397	19.250
2	甲烷	3.613	20.337	341.139	1.3995	1.600
3	乙烷	3.887	11.953	234.97	0.4287	0.490
3	O2	3.948	0.167	4.605	5.4409	6.220
4	乙烯	4.148	315.822	5287.148	11.1363	12.730
4	N2	4.698	0.893	12.46	43.8703	50.160
5	丙烷	4.795	0.114	2.781	0.0028	0.000
6	丙烯	6.007	1.012	24.891	0.0241	0.030
7	丙二烯	6.975	0.055	1.48	0.0097	0.010
8	正丁烯	8.207	0.064	1.79	0.0012	0.000
9	异丁烯	8.365	0.03	0.872	0.0005	0.000
5	CO	8.702	0.131	0.779	7.1689	8.200
Total:			388.044	6675.761	87.46	100

2018年5月30日第一批寄送样品3:



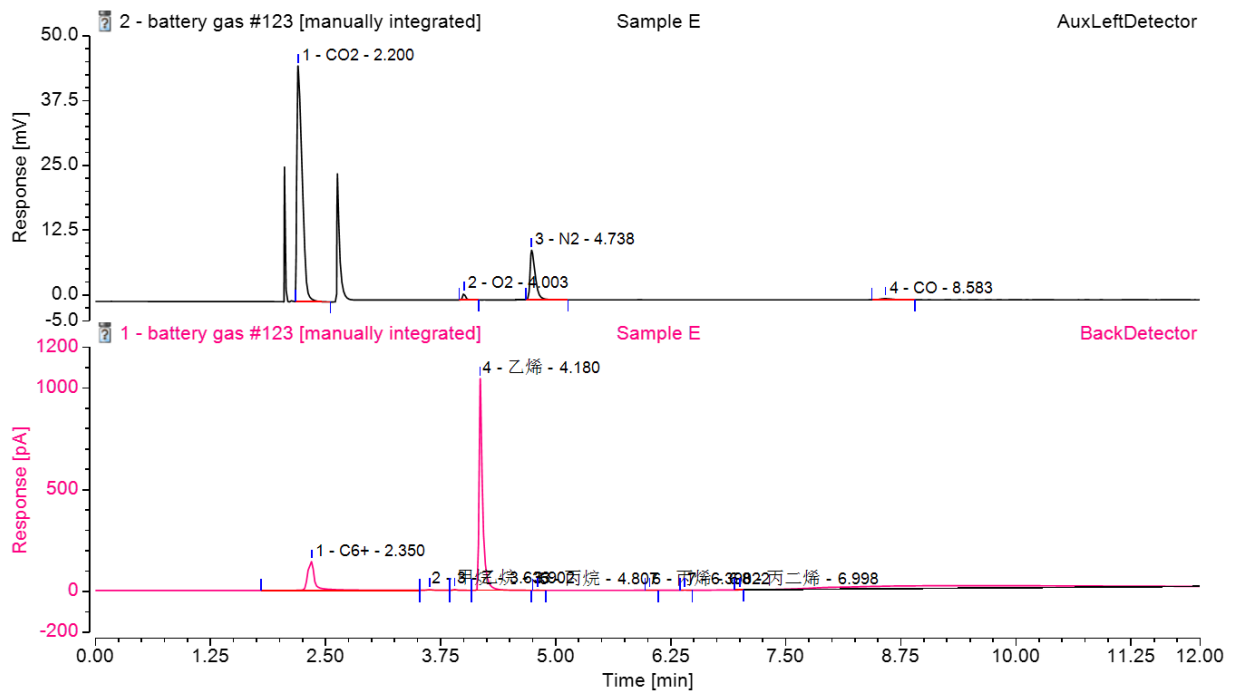
Peak .number	Peak Name	Retention Time	Area	Height	Amount	校正结果
		min	mV*min	mV		%
1	CO2	2.243	0.006	0.31	0.3159	0.360
1	C6+	2.362	29.633	560.102	0.3277	0.370
2	H2	3.43	4.208	133.577	17.8528	20.220
2	甲烷	3.608	22.483	375.735	1.5473	1.750
3	乙烷	3.88	13.897	269.766	0.4984	0.560
3	O2	3.932	0.187	5.148	6.0635	6.870
4	乙烯	4.147	308.428	5162.022	10.8755	12.320
4	N2	4.69	0.883	12.282	43.3624	49.110
5	丙烷	4.795	0.159	3.863	0.0039	0.000
6	丙烯	6.013	1.067	26.505	0.0254	0.030
7	丙二烯	6.983	0.086	2.281	0.0151	0.020
8	正丁烯	8.218	0.096	2.599	0.0017	0.000
9	异丁烯	8.375	0.041	1.113	0.0007	0.000
5	CO	8.747	0.135	0.781	7.3997	8.380
Total:			381.309	6556.085	88.29	100

2018年5月31日第二批寄送样品 W:



Peak .number	Peak Name	Retention Time	Area	Height	Amount	校正结果
		min	mV*min	mV		%
1	CO2	2.213	3.413	48.673	79.6548	92.930
1	C6+	2.392	113.32	2495.861	0.5988	0.700
2	甲烷	3.635	0.489	3.945	0.0166	0.020
3	乙烷	3.903	0.375	5.255	0.0066	0.010
2	O2	4.017	0.006	0.15	0.1045	0.120
4	乙烯	4.188	0.34	7.203	0.0059	0.010
3	N2	4.773	0.199	3.315	4.8125	5.610
4	CO	8.617	0.02	0.127	0.5185	0.600
Total:			118.163	2564.529	85.72	100

2018年5月31日第二批寄送样品E:



Peak .number	Peak Name	Retention Time	Area	Height	Amount	校正结果
		min	mV*min	mV		%
1	CO2	2.2	3.089	45.527	72.0995	80.040
1	C6+	2.35	13.574	142.902	0.0717	0.080
2	甲烷	3.633	0.367	3.696	0.0124	0.010
3	乙烷	3.902	0.224	4.292	0.0039	0.000
2	O2	4.003	0.047	1.244	0.8704	0.970
4	乙烯	4.18	46.356	1040.151	0.7982	0.890
3	N2	4.738	0.632	9.597	15.2546	16.930
5	丙烷	4.807	0.023	0.43	0.0003	0.000
6	丙烯	6.022	0.03	0.664	0.0003	0.000
8	丙二烯	6.998	0.016	0.325	0.0003	0.000
4	CO	8.583	0.038	0.238	0.9712	1.080
Total:			64.396	1249.066	90.08	100

结论:

分析系统配置六通阀反吹色谱预柱中目标组分以后的杂质，有效缩短分析时间，保护色谱分析柱，延长色谱柱使用寿命；一次进样，操作方便，对鼓包气中各组分能准确定量，系统长期稳定性好，数据可靠。

利用优化的液相色谱 – 串联四极杆质谱法对电化学和热处理的基于六氟磷酸锂的锂离子电池
电解液中的有机磷酸盐进行定性和定量研究[†]Vadim Kraft、Waldemar Weber、Benjamin Streipert、Ralf Wagner、Carola
Schultz、Martin Winter 和 Sascha Nowak*

本研究致力于开发一种新的液相色谱 - 串联四极杆质谱法 (LC-MS/MS)，用于对基于六氟磷酸锂 (LiPF₆) 锂离子电池电解液中的有机磷酸酯的鉴定和定量。所研究的电解液由溶解在碳酸亚乙酯 / 碳酸乙基甲基酯 (50/50, wt%) 中的 1 摩尔 LiPF₆ 组成，并对电解液进行电化学和热处理。对于电化学实验，将一半的电池中的截止电压设定在 5.5 V，并保持 72 小时。在 95°C 铝制小瓶中进行了 13 天的热降解实验。在本研究的第一部分中，利用已经建立的气相色谱 - 质谱法 (GC-MS) 来鉴定二甲基氟代磷酸酯 (DMFP) 和二乙基氟代磷酸酯 (DEFP)。在第二部分中，开发了 LC-MS/MS 方法，包括在子离子扫描中测定特征跃迁。所开发的方法可用于鉴定分解后的电解液中的各种分析物。另外，根据此项研究的发现和我们先前的报告，提出了可能形成的离子型和非离子型有机磷酸盐。在第三部分和最后部分，使用新开发的 LC-MS/MS 方法对 DMFP 和 DEFP 进行了定量研究，并将结果与 GC-MS 的结果进行了比较。此外，还对磷酸三甲酯 (TMP) 和磷酸三乙酯 (TEP) 进行了定量。在应用 LC-MS/MS 方法的过程中，对由样品基质引起的抑制效应也进行了研究。

1 介绍

近年来，锂离子电池 (LIB) 技术对家用和工业领域而言越来越重要。^{1,2} 各项研究通常聚焦于能够进一步提高锂离子电池的循环稳定性和能量密度的电极和电解液新材料的研发。³ 高能量密度被概括为高电压和高容量，这对于混合动力汽车和插电式混合动力汽车的应用至关重要。⁴ 提高能量密度的方法之一是利用高压阴极材料，例如 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO)。尽管 LNMO 的理论容量适中 (147 毫安时 / 克)，⁵ 但这种阴极材料在高达 4.7 伏 (参考文献 5) 的高压下仍可使用，这使得它在电动汽车行业中具有很好的应用前景。商用 LIB 中应用最广泛的电解液是溶解在有机碳

酸盐混合物中的 1 摩尔 LiPF₆ 电解液溶液。⁶

此类电解液因其出色的性能而具有显著优势，这些性能包括离子电导率，⁷ 在阳极上支持固体电解液中间相形成 (SEI)⁸ 和在正电极上保护铝电流收集器。⁹ 溶解在有机碳酸盐中的 LiPF₆ 的主要缺点是 P-F 键的化学和热不稳定性。⁷ LiPF₆ 分解为高反应性的 PF₅，在此基础上又形成了 POF₃、HF、烷基氟化物和 CO₂ 等。^{10,11} 此外，基于 LiPF₆ / 有机物碳酸盐的电解液的电化学不稳定性也限制了其在高电压下的应用¹²。

在基于 LiPF₆ 的电解液热分解过程中产生的特定种类的分解产物以有机磷酸盐 (OPs) 为代表，它是由 POF₃ 与有机碳酸盐反应形成的。¹⁰ 在这些 OPs 中，应特别注意烷基氟磷酸盐；尤其是 DMFP 和 DEFP，它们是非常危险的化合物，其毒性¹³ 可与氟磷酸二异丙酯相当。¹⁴ 这些化合物是神经毒剂，其毒性是作用于哺乳动物乙酰胆碱酯酶的不可逆反应。¹⁵ 此外，在最近的研究中，利用 GC-MS 在锂离子电池回收过程中发现了这些化合物。¹⁶ 鉴于在高电势下 LIB 的应用需求不断的增长，开展对分解产物的定量研究是必要的。目前已经有许多用于对 LIB 电解液中的有机磷酸盐和电解液降解进行分析的技术，包括核磁共振 (NMR)、^{10,17} 包含超临界萃取步骤^{21,22} 的 GC-MS¹⁸⁻²⁰、高分辨率电喷雾电离质谱 (HR-ESI-MS)²³⁻²⁵ 和低温等离子体环境电离高分辨率质谱 (LTP-HR-MS)。²⁶ 特别是对离子和非离子有机磷酸盐进行的 GC-MS^{20,27} 分析或离子色谱联用串联四极杆质谱 (IC-MS/MS)、²⁸ 二维离子色谱 - 质谱 (IC-IC-MS)²⁹ 和电感耦合等离子体质谱 - 光发射光谱法 (IC-ICP-OES)。³⁰ 几乎所有这些使用的研究方法都集中在对有机磷酸盐的鉴定上。而由于缺乏商业化的标准品，使得定量分析非常困难。利用 GC-MS，只能对检出限 (LOD) 在低 ppm 范围内的 DMFP 和 DEFP 这两种化合物进行浓度测定。^{16,20} 作为进一步降解产物的磷酸三烷基酯类，由于其含量很低，尚不能

明斯特大学，地址：University of Münster, MEET Battery Research Center, Institute of Physical Chemistry, Corrensstraße 46, 48149 Münster, Germany.
电子邮件：sascha.nowak@uni-muenster.de；传真：+49-251-483-36032

[†] 提供电子补充信息 (ESI)。见 DOI: 10.1039/c5ra23624j

进行定量。相比较于 GC-MS 的总离子流 (TIC) 或选择性离子监测 (SIM) 模式, LC-MS/MS 技术的多反应监测扫描 (MRM) 模式具有更好的特异性。使用三重四极杆仪器在 MRM 模式下进行定量的示意图如图 S1† 所示。在色谱柱上分离并在 ESI 源中离子化后, 被研究的分析物的分子离子被第一个四极杆选择, 并传输至用作碰撞池的第二个四极杆, 该四极杆中充满氮气作为碰撞气体。由碰撞形成的碎片在第三个四极杆中被分离。在特定的碰撞能量下利用最强信号丰度的碎片离子能改善检测限。与 MRM 模式相比, TIC 和 SIM 模式都只采用一个四极杆质量分离器。TIC 模式可测量整个质量范围, 因此分析物会受到基质的强烈干扰, 从而导致检测限很高。在 SIM 模式下, 分析物的分子离子被选择, 从而提高了检测效率。然而, 具有相同质量的分析物和基质化合物会导致信号的共洗脱。MRM 模式能够根据分析物的特征性碎片离子来区分分析物和基质化合物, 在此模式下, 特定碎片离子的丰度也会增加。该技术被用于测定饮用水和地表水³¹⁻³⁴ 或具有低仪器 LOD 的空气样品³⁵ 中作为阻燃剂和增塑剂的磷酸三烷基酯。在本研究中, 我们开发了一种新的 LC-MS/MS 方法来研究非离子有机磷酸酯, 然后将其用于 LiPF₆/有机碳酸盐 LIB 电解液中电化学和热分解生成的有机磷酸盐的鉴定和定量。在升高的阴极电势或高温下处理电解液样品, 以产生高浓度的所需分析物。

2 实验部分

2.1 化学品和材料

电池级别的 SelectiLyte™ LP50 电解液 (BASF, 德国路德维希港) 由溶解在碳酸亚乙酯 / 碳酸甲乙酯 (EC/EMC, 50/50 wt%) 中的 1 摩尔 LiPF₆ 组成。用于洗脱液制备、标准溶液和分析物稀释的去离子水由使用 LC-PAK 滤芯 (美国贝德福德) 的 Milli-Q 水系统生产。甲醇、乙腈 (MeOH 和 ACN 均为 HPLC 梯度级) 和乙醇 (EtOH, 99.8%) 采购自 VWR (德国布鲁赫萨尔)。DMFP 和 DEFP (两者的纯度都 >99.6%) 均根据文献合成。²⁰ 甲酸 (分析用, 纯度为 98-100%) 采购自默克 (德国达姆施塔特)。磷酸三甲酯 (TMP > 99%)、磷酸三乙酯 (TEP, 99.8%)、2-甲氧基乙醇 (99.8%) 和 LNMO 的电极材料均采购自 Sigma Aldrich (德国施泰因海姆)。2-乙氧基乙醇 (99%) 采购自 Alfa Aesar (英国兰开夏郡)。磷酸二甲酯 (DMEP)、甲基磷酸二甲酯 (DMEP)、乙基甲基磷酸盐 (EMFP) 和烷氧基乙基二烷基磷酸酯均根据文献合成。²⁰ 用于分离器的非织造材料 (FS 2226) 采购自 Freudenberg Nonwovens (德国魏因海姆)。热老化实验中使用的是 10 毫升带丁基 / 聚四氟乙烯 (PTFE) 盖的铝瓶 (Leicht & Appel

GmbH, 德国巴特甘德斯海姆)。

2.2 LC-ESI-MS 实验条件

液相色谱研究采用了 Ultimate 3000 HPLC 系统, 由 Chromeleon™ 7.2 色谱数据系统软件作为控制平台 (Thermo Scientific, 美国沃尔瑟姆)。利用 Acclaim™ 120 色谱柱 (C18, 4.6 x 250 毫米, Thermo Scientific) 进行色谱分离, 柱温设置为 30°C, 流速为 1 毫升 / 分钟, 40% 甲醇等度洗脱。进样体积为 5 毫升。质谱部分采用 LC/MS/MS 三重四极杆。ESI-MS 仪器由 Analyst 1.5.2 软件进行控制。在子离子扫描模式下, 对标准品进样采用 4500 伏喷雾电压; 帘气设置为 15 psi; 雾化器和干燥气分别设置为 25psi 和 0psi; 涡轮气温度设置为 0°C。使用含有 0.1% (体积比) 甲酸的水 / 乙腈 (1: 1, 体积比) 的混合溶液来稀释 (1: 10⁵, 体积比) OPs。将 LC-MS 和 LC-MS/MS 实验中的离子喷雾电压设置为 5500 V, 帘气设置为 25 psi, 雾化器和干燥气设置为 45 psi, 涡轮气体的温度为 550°C。对于 TMP 和 TEP, 去簇电压设置为 35V, 对于其他化合物, 去簇电压设置为 30V, 入口电压设置为 5V, 碰撞池的出口电压为 4V。对于 TMP 和 TEP, 碰撞能量设置为 12 eV, 对于其他化合物设置为 15 eV。扫描时间为 200 毫秒。对于使用 LC-MS 进行的 TIC 测量, 将电解液样品用乙腈以 1: 40 (体积比) 的比例稀释。在 2-100 ppmv 的范围内用六个浓度点对 DMFP 和 DEFP 进行外标法定量 ($R^2 > 0.998$)。在 0.01-0.5 ppmv ($R^2 > 0.999$) 的范围内用六个浓度点对 TMP 和 TEP 进行外标法定量。用乙腈按 1: 100 (体积比) 稀释样品, 利用 LC-MS/MS 的 MRM 检测模式, 对有机磷酸盐进行鉴定和定量以及检测限 (LOD) 的确定。每个标准品溶液测定五次; 样品测定三次。表 S1† 列出了通过 LC-MS/MS 获得并根据 DIN 32645 计算得出的 DMFP、DEFP、TMP 和 TEP 的仪器 LOD 值。

2.3 GC-MS 条件

GC-MS 测量在配备 AOC-5000 Plus 自动进样器和有机磷酸盐 TIC-4 进样系统的 GCMS-QP2010 Ultra GC-MS 上进行。利用 Sigma-Aldrich 的 Supelco SLB-5 ms 色谱柱 (30 米, 0.25 毫米 x 0.25 毫米) 对分析物进行色谱分离。氦气载气 (6.0) 的流速为 1 毫升 / 分钟, 分流比为 1: 10。使用 GCMS 分析软件 (GCMS 实时分析和 GCMS 数据后处理) 对仪器进行控制和数据分析。将样品稀释 (1: 100 体积比, 乙腈) 后进样 1 毫升, 进样口温度为 230°C。柱温条件设置为: 起始 40°C 运行 1 分钟, 以 3°C/分钟增加到 60°C, 然后以 30°C/分钟增加到 210°C 并最终停留 1 分钟。在离子源温度设置为 200°C、灯丝电压为 70 伏、GC-MS 接口温度为 250°C 的条件下进行电子轰击 (EI) 离子化。利用 SIM 模式, 对 DMFP 和 DEFP 进行六个浓度点的外

标法定量 ($R^2 > 0.996$), 定量范围为 2–100 ppmv。使用的质量碎片为: DMFP 的质荷比为 98, DEFP 的质荷比为 113, TMP 的质荷比为 110, TEP 质荷比为 155。最低检测限的数值根据 DIN 32645 计算, 并列在表 S1 中。†

2.4 电化学和热老化实验

采用的 LMNO 电极由 85wt% 的 LMNO、7wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVdF, Kynar® 761) 和 8wt% 的炭黑 SuperC65 (Imerys) 组成。制备过程参考 Kasnatscheew 等人所著文献。³⁶ 电极的有效质量负载约为 14 毫克/厘米。在 2032 个纽扣电池中进行测量。用锂金属作为对电极。用 120 毫升电解液浸泡聚烯烃隔板 FS 2226 (6 倍)。在 20°C 下, 利用电池测试仪 (MACCOR 的 4000 系列) 进行恒电势实验。LNMO/Li 半电池被充电/去锂化至相对于 Li/Li^+ 的 5.5V 的上限截止电压。在达到所需的截止电压后, 将电压保持 72 小时。在充满氩气的手套箱中以放电状态 (3.0V 相对于 Li/Li^+) 将电池分解。电化学实验后, 将分离器放入塑料瓶 (德国埃彭多夫汉堡) 中, 以 8500 rpm 离心 5 分钟。通过在 10 毫升带有丁基/PTFE 帽的铝制小瓶中将 1 毫升电解液在 95°C 下加热 13 天来实现样品的热分解。

2.5 对由基质引起的抑制效应的评估

根据 Chen³⁷ 等人的研究, 对由基质引起的效应进行评估。将 50 毫升的分解电解液的稀释溶液 (用乙腈 1: 50 体积比稀释 DMFP 和 DEFP; 用乙腈 1: 150 体积比稀释 TMP 和 TEP) 与 50 毫升的 10 ppmv 的 DMFP/DEFP 标准品或 2 ppmv 的 TMP/TEP 标准品混合 (样品 A_i)。样品 B_i 含有 50 毫升稀释样品 (用乙腈 1: 50 体积比稀释 DMFP 和 DEFP; 用乙腈 1: 150 体积比稀释 TMP 和 TEP), 溶解在 50 毫升的乙腈中。第三份样品 C_i, 是将 50 毫升的 10 ppmv DMFP/DEFP 标准品或 2 ppmv 的 TMP/TEP 标准品与 50 毫升的乙腈混合。基质效应 (ME, %) 的计算如下:

$$\text{ME} [\%] = 100 \times (A_i - B_i)/C_i$$

3 结果和讨论

3.1 通过 GC-MS 确定有机磷酸酯

根据 Weber 等人²⁰ 的研究, 在热老化和电化学老化的 LP50 电解液中测定了氟代烷基氟磷酸盐。图 1 显示了在电化学老化样品中生成的 3.8 分钟至 8.4 分钟范围内的分析物。DMFP (质荷比 98)、DEFP (质荷比 113) 和 EMFP (质荷比 98) 这三种化合物均已完全分离, 并且可以在电化学和热降解电解液中以高丰度被检测到。对 DMFP 和 DEFP 的鉴定也利用合成标准品的质谱图和保留时间进一步进行了确认。此外, 对氟代磷酸二烷基酯的可能产物 TMP (质荷比 110) 和 TEP (质荷比 155) 也进行了检测。与氟代磷酸二烷基酯相比, 它们的商用标准品具有更高的保留时

间: TMP ($t_r = 9.4$ 分钟), TEP ($t_r = 11.2$ 分钟)。对老化电解液中磷酸三烷基酯的测定并不可靠, 因为对于以标准品测得的保留时间, 所研究的质荷比数值的共洗脱信号的出现伴随着非常低的丰度。此外, 这些化合物仅构成 LiPF_6 降解的次要产物, 这使得通过 GC-MS 对它们的研究进一步复杂化。²⁰

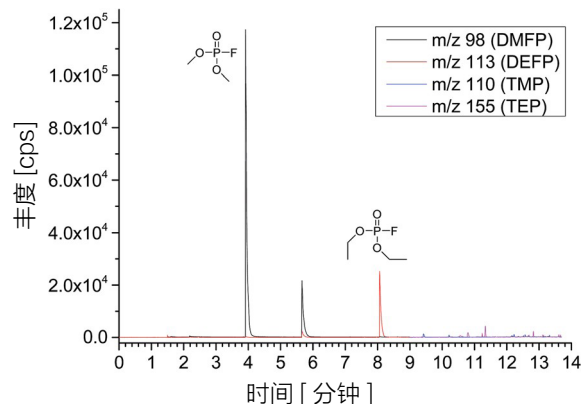


图 1. 电化学分解的 LP50 电解液中产生的 OPs 的 SIM 气相色谱图。在 5.9 分钟洗脱、质荷比为 113 的色谱峰是 EMFP。

3.2 ESI-MS/MS 实验

对热老化和电化学老化的电解液进行 TIC 模式检测的预实验显示出非常复杂的基质。质量色谱图包含许多信号, 很难指定化合物。而 Na^+ 和 NH_4^+ 加合物的存在使得对谱图的解析变得更加复杂。利用 GC-MS 的 SIM 模式提取有机磷酸盐的分子峰 ($M + H^+$) (参见 3.1), 可以检测到许多共洗脱的信号, 这也使鉴定难以实现。与 TIC 或 SIM 相比, MRM 模式作为一种典型的 LC-MS/MS 模式, 具有更高的特异性和灵敏度, 但这种模式需要有关分析物碎片化的详细信息。表 1 中给出了在子离子扫描模式下对商品化或合成的有机磷酸盐的标准品进样而得到的化学结构、监测的 $[M + H]^+$ 、缩写和产生的碎片信息。信号特征在很大程度上取决于质子供体化合物的存在。添加 20 毫摩尔甲酸会显著提高信号的稳定性。

另外, 我们对未商品化的 DMFP、DEFP 和几种烷氧基乙基二烷基磷酸酯 (参见表 1) 进行了合成, 以支持进一步的鉴定过程。产品被不同的有机磷酸盐污染, 这些有机磷酸盐由 LC-ESI-MS 在 TIC 模式下检测到。这些有机磷酸盐是酯交换过程的产物。由于这些物质的纯度不足以进行定量测量, 因此仅用于鉴定目的。

通常, 所有分析物中均可获得高度分离的碎片图谱, 如图 2 所示的六个有机磷酸盐的实例。其他有机磷酸盐的碎片如表 1 所示。利用 LC-MS/MS 分析 TMP 和 TEP 的谱图在文献^{31-33,35} 中是已知的, 这与此处所示的结果也是一致的。此外, Weissberg 等人³⁸ 和 Schwarzenberg 等人³⁹ 系统地描述了利用非离子有机磷酸盐的碎片化规则极大地帮助了

对谱图的解析。在 DEFP、TEP、DMEP、DEMP、MEDEP 和 EEDEP 中都观察到乙烯的中性丢失（质荷比 28）。并且，二乙基化或三乙基化的化合物（如 DEFP、TEP 和 DEMP）根据规则会损失多个乙烯。相似地，在 MEDMP 和 MEDEP 中观察到甲基乙烯基醚（质荷比 58）的中性丢失；在 EEDMP 和 EEDEP 中观察到乙基乙烯基醚（质荷比

72）的中性丢失。另外，在这些化合物的质谱图中检测到质荷比 59 或质荷比 73 的碎片，分别表示质子化的甲基乙烯基醚或乙基乙烯基醚。TMP 和 DMFP 的特征裂解是质荷比减少 32，这是先丢失甲醇又加水产生的质荷比。已有文献讨论了加水是一种可能的反应³⁹。

表 1 研究化合物的子离子扫描模式下获得的化学结构，[M + H]⁺ 监测、缩写和碎片信息

化合物	化学结构	监测的 [M + H] ⁺ (质荷比)	缩写	碎片 (质荷比)
氟磷酸二甲酯		129	DMFP	113, 109, 97, 95
氟磷酸二乙酯		157	DEFP	129, 101
磷酸三甲酯		141	TMP	127, 109, 95, 79, 47
磷酸三乙酯		183	TEP	155, 127, 99
磷酸二甲乙酯		155	DMEP	127, 109, 99, 95
磷酸二乙酯		169	DEMP	141, 113, 95
甲氧基乙基二甲基磷酸酯		185	MEDMP	141, 127, 109, 59
乙氧基乙基二甲基磷酸酯		199	EEDMP	127, 73, 45
磷酸甲氧基乙基二乙酯		213	MEDEP	185, 155, 127, 99, 59
乙氧基乙基二乙基磷酸酯		227	EEDEP	155, 127, 99, 73, 45

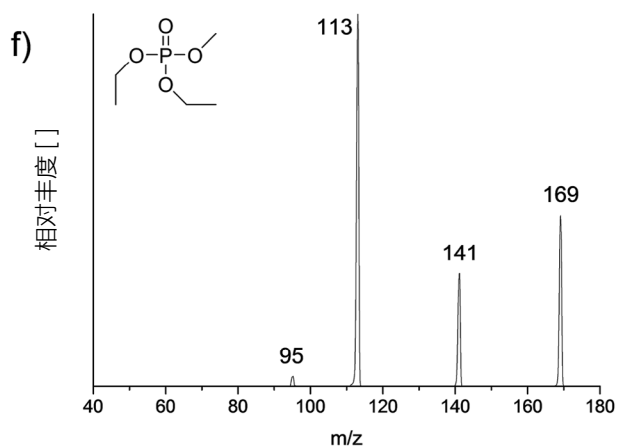
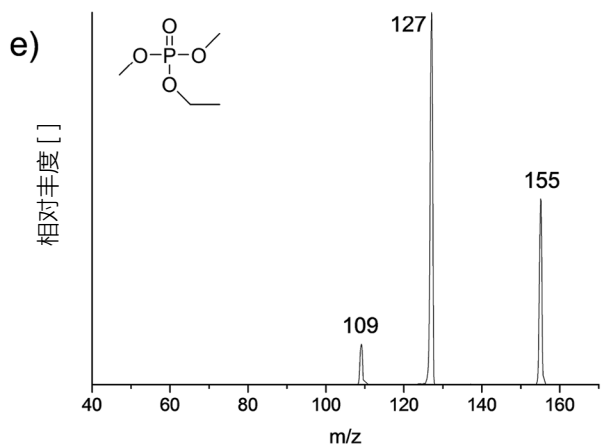
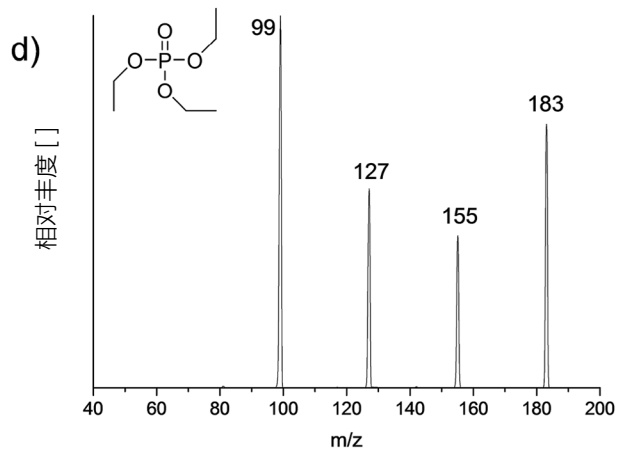
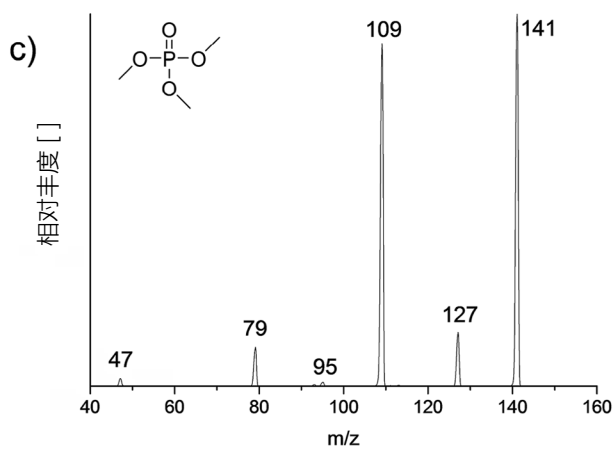
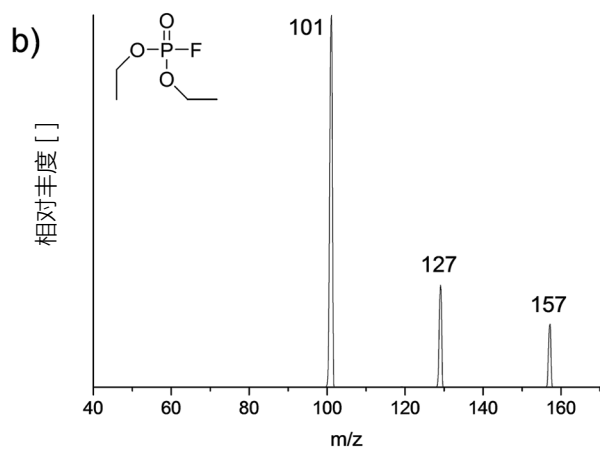
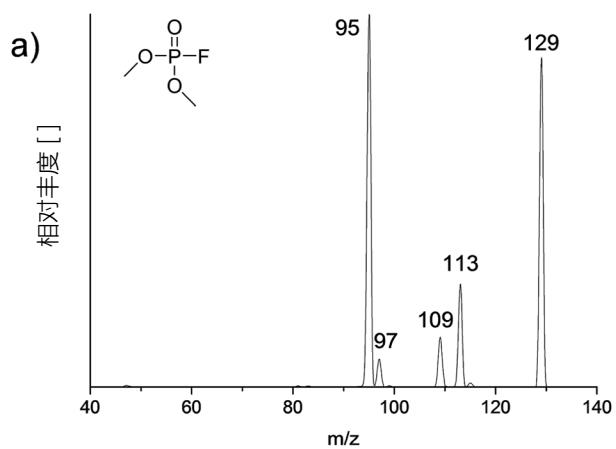


图 2. 子离子扫描模式下得到的 DMFP (a)、DEFP (b)、TMP (c)、TEP (d)、DMEP (e) 和 DEMP (f) 的碎片模式。

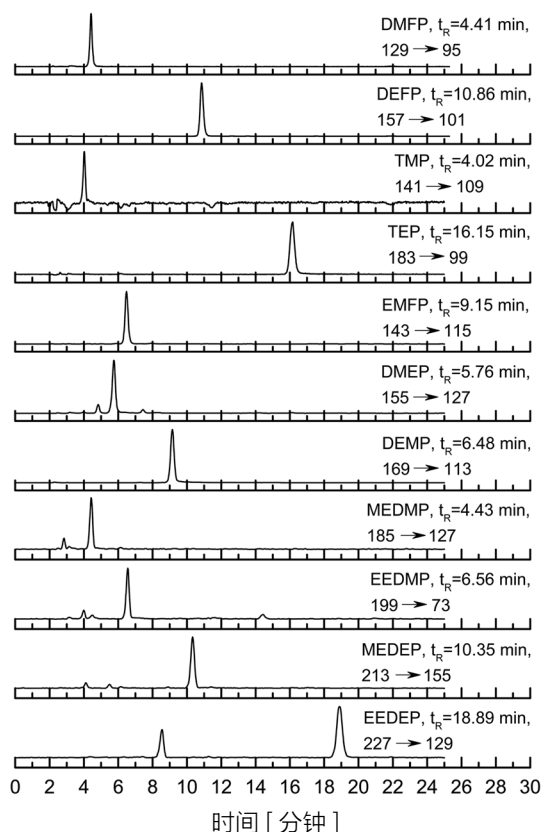


图 3. 在电化学分解的 LP50 电解液中生成的有机磷酸盐的 MRM 色谱图。未显示 y 轴（以 cps 为单位的丰度）。

3.3 LC-MS/MS 方法优化

由于表面张力降低和随后分析物更高效的去溶剂化，因此将有机溶剂添加到水性洗脱液中可提高电离效率。⁴⁰ 图 3 显示了电化学分解的电解液中所研究的有机磷酸盐的 MRM 色谱图。色谱测量是用 40% 甲醇在反相条件下进行的。为了抑制电离源中作为污染物存在的 NH_4^+ 和 Na^+ 引起的二

次电离效应，必须添加 20 毫摩尔的甲酸作为质子供体进行电离。除 TMP 略带拖尾外，用 40% 甲醇洗脱液得到的峰形大致对称。被分析物的洗脱顺序取决于被分析物的烷基数目及其链长，并且也与分析物与 C18 色谱柱固定相的疏水相互作用相关。据此，在烷基氟磷酸酯和磷酸三烷基酯中，TEP 的保留时间最长。MEDMP、EEDMP、MEDEP 和 EEDEP 的乙二醇基团会减少这些分析物在固定相上的吸附，从而导致流动相中的分布度较高，进而缩短了保留时间。该分析的时间约为 25 分钟，这足够在 TIC 模式下观察到所有未知化合物的完全洗脱。所应用的 MRM 离子对特定针对本研究的 OPs（请参见图 3）。在 EEDEP 的最后一个色谱图中，可以观察到在 8.5 分钟时，提取 MRM 离子对 227 → 129 可以观察到额外的色谱峰。应注意的是，我们并没有 EMFP 的标准品。但是，提取 MRM 离子对 143 → 115（乙烯损失）可发现在 $t_R = 4.41$ 分钟处有一个峰。该化合物的保留时间介于 DMFP ($t_R = 9.15$ 分钟) 和 DEFP ($t_R = 10.86$ 分钟) 之间，这进一步证实了该化合物是 EMFP。

图 4 是 LiPF_6 / 线性有机碳酸盐混合物的热或电化学分解机制的概览图，侧重于对这项工作中鉴定到的无机和有机磷酸盐的形成。环状碳酸酯 EC 与 POF_3 的反应是相似的。^{10,20} 此外，该方案总结了迄今为止应用的分离和检测分析物的技术。随后将 POF_3 烷基化以生成非离子化合物，并利用 GC-MS²⁰ 和 / 或 LC-MS/MS 进行检测。Gachot 等人¹¹ 利用 GC-MS 鉴定到该反应的其他产物是 CO_2 和烷基氟。氟化磷酸盐在平行反应中被水解。我们在以前的工作中利用 IC-MS^{27,30} 和 IC-MS/MS^{27,30,41} 已完成对水解产物的分离和鉴定。而目前这项工作中并未研究含磷化合物 POF_3 和烷基二氟磷酸酯。但是已有文献^{10,20,27} 讨论了用 GC-MS 检测它们在降解的电解液中的形成。

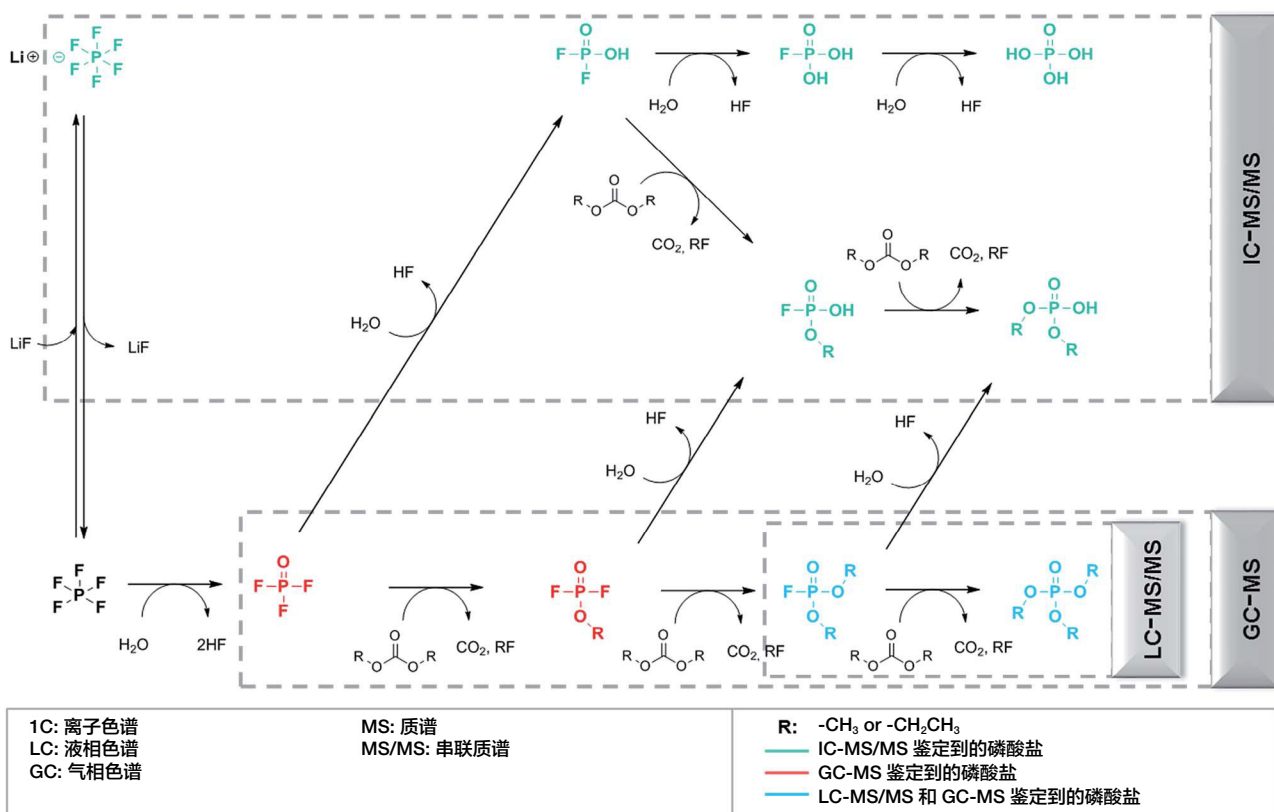


图 4. LiPF₆/线性有机碳酸盐混合物的热或电化学分解机制的概览图，关注重点是 IC-MS/MS、GC-MS 和 LC-MS/MS 分析的无机和有机磷酸盐的形成。

表 2 有机磷酸盐的基质效应 (%) (Ei: 电化学分解电解液; Ti: 热分解电解液)。DMFP 和 DEFP 用乙腈进行 1: 100 倍稀释。TMP 和 TEP 用 1: 300 倍稀释。括号中为 RSD 值。

样品	DMFP	DEFP	TMP	TEP
E ₁	92.6 (21.0)	99.8 (2.9)	75.4 (5.9)	175.5 (8.5)
E ₂	109.2 (5.8)	118.4 (7.2)	63.2 (5.5)	91.1 (0.1)
T ₁	95.5 (4.0)	93.1 (9.5)	90.2 (6.2)	77.4 (4.2)
T ₂	99.0 (1.0)	99.8 (6.8)	84.6 (8.5)	81.5 (10.0)

3.4 有机磷酸酯定量

利用 LC-MS/MS 进行分析物定量的典型方法是使用分析物标准品进行外标法定量。由于基质效应会抑制或增强目标分析物的信号丰度，使得这种定量方法具有缺陷。Chen 等人³⁷的文献描述了这种影响的可能性。对抑制效应的研究在两个独立的电化学老化电池和两个热老化电解液中进

表 3 采用 LC-MS/MS 或 GC-MS 测量所研究的电解液样品中的 DMFP 和 DEFP (ppm) 的浓度 (Ei: 电化学分解电解液; Ti: 热分解电解液)。括号中为 RSD 值。

样品	DMFP			DEFP		
	LC-MS/MS	GC-MS	偏差 [%]	LC-MS/MS	GC-MS	偏差 [%]
E ₁	1504.8 (2.8)	1446.8 (4.6)	4.0	590.7 (3.0)	632.0 (4.1)	6.5
E ₂	989.6 (1.3)	920.6 (8.0)	7.5	693.5 (0.1)	789.8 (2.2)	12.2
T ₁	168.9 (3.4)	168.5 (2.7)	0.3	1673.3 (2.0)	1608.6 (3.6)	4.0
T ₂	161.2 (1.0)	163.2 (0.5)	1.2	1533.4 (1.6)	1478.7 (3.2)	3.7

行。M1 用于确定有机磷酸盐，M2 用于定量实验。表 2 整理了 DMFP、DEFP、TMP 和 TEP 的结果。在理想情况下，百分比值应为 100%，这代表没有基质效应。DMFP 和 DEFP 的大多数结果都接近理想值。样品制备和检测过程的误差会导致结果的差异，但误差也在可接受的范围内。因此可以得出结论，将样品以 1: 100 进行稀释的条件下，两种氟磷酸盐的信号都不会被基质显著抑制。采用已优化的 LC-MS/MS 方法对 DMFP 和 DEFP 进行了定量（参见表 3）。此外，利用 GC-MS 对优化的 LC-MS/MS 方法的结果进行验证。两种分析物的相关系数 (R²) 均大于 0.992，可确保测量的准确性。采用 LC-MS/MS 和 GC-MS 测得的氟代磷酸二烷基酯的结果具有很好的相关性。两种样品类型中 DMFP 和 DEFP 的浓度都很高，为 0.05-0.2 wt%，这表明电解液已深度分解。

表 4 采用 LC-MS/MS 测量所研究的电解液样品中 TMP 和 TEP [ppm] 的浓度 (E_i: 电化学分解电解液; T_i: 热分解电解液)。括号中为 RSD 值。

样品	TMP	TEP
E ₁	15.9 (3.6)	60.3 (2.1)
E ₂	4.0 (0.8)	8.7 (3.1)
T ₁	3.5 (1.8)	22.4 (2.9)
T ₂	4.0 (2.9)	21.3 (3.6)

与氟代磷酸二烷基酯相反, 由于 TMP 和 TEP 在样品中含量低, 对它们的定量强烈依赖于基质效应, 这又导致了较高的抑制效应。在预实验中, 将 TMP 和 TEP 从 1 倍稀释到 100 倍, 约 50% 的信号被抑制, 并且结果的重现性很差。正如 Stuber 等人所讨论的, 样品稀释可以减少基质效应。尽管如此, 三烷基磷酸酯的低检测限弥补了由于稀释而导致的灵敏度下降。⁴² 如表 S1† 所示, TMP 和 TEP 的仪器检测限要比 GC-MS 低得多。稀释系数为从 1 到 300, 可以将抑制效应由 27% 减少到 9% (请参见表 2)。此外, 对于 TEP, 在 E₁ 样品中观察到离子化效率的增加。尽管观察到抑制作用, 但仍可以对磷酸三烷基酯进行定量。与 DMFP 和 DEFP 相比, 它的浓度降低了最高两个数量级; 这也表明, 根据推断的降解机理, 所研究的电解液中氟代磷酸二烷基酯的分解度较低 (参见图 4) (表 4)。

4 结论

本文报道了首次利用反相 LC 串联 MS 方法, 对电化学和热分解的基于 LiPF₆ 锂离子电池电解液中的有机磷酸盐进行鉴定和定量。该方法利用反向分离和多反应监测模式对分析物进行检测, 从而避免了总离子流和选择性离子监测模式的特异性不高的缺点。对 11 种商品化或合成的有机磷酸酯的标准品实现了基线分离, 并利用子离子扫描进行了研究。利用确定的 MRM 离子对对分析物进行的定量分析, 也包含分别对 DMFP 和 DEFP; TMP 和 TEP 由基质引起的抑制效应的研究。在 95°C 热分解和 5.5 V 电化学处理的电解液中测得的高危险性 DMFP 和 DEFP 含量非常高; 测定为 0.02 至 0.16 wt%。将样品按 1: 100 稀释, 可以对这些化合物的浓度进行定量; 在所研究的电解液的分解阶段, 抑制作用可以忽略不计。并且, 利用 GC-MS 对测定的浓度进行了验证。

对更低浓度的 TMP 和 TEP (最高至两个数量级) 通过更高的稀释倍数可以实现定量。样品 1: 300 的稀释度显示适度的抑制 (27 - 9%)。而较高的稀释度可最大程度地减少基质效应, 但同时也会降低灵敏度。但是, 这种情况被所研究的磷酸三烷基酯的 LC-MS/MS 方法的低检测限 (140-150 ppb) 所补偿。另外, 也可以选择添加标准品作为不依赖基质的定量方法来代替外标法定量。由于该技

术在测定过程中存在不确定性, 因此并未利用 GC-MS 进行验证。

鸣谢

感谢北莱茵-威斯特法伦州对有机磷酸盐 tiLIB 项目 (n1102ck010a) 的资助。

参考文献

1. B. Scrosati and J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*, 2010, 195(9), 2419-2430.
2. R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini, J. Leker and M. Winter, Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 2013, 43(5), 481-496.
3. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(9), 3243-3262.
4. D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C. M. Julien, J. B. Goodenough and K. Zaghi, Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries, *RSC Adv.*, 2014, 4(1), 154-167.
5. M. Hu, X. L. Pang and Z. Zhou, Recent progress in high-voltage lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2013, 237, 229-242.
6. J. H. Kim, N. P. W. Pieczonka and L. Yang, Challenges and Approaches for High-Voltage Spinel Lithium-Ion Batteries, *ChemPhysChem*, 2014, 15(10), 1940-1954.
7. K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 2004, 104(10), 4303-4417.
8. H. Schranzhofer, J. Bugajski, H. J. Santner, C. Korepp, K. C. Moller, J. O. Besenhard, M. Winter and W. Sitte, Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes, *J. Power Sources*, 2006, 153(2), 391-395.
9. E. Kramer, T. Schedlbauer, B. Hoffmann, L. Terborg, S. Nowak, H. J. Gores, S. Passerini and M. Winter, Mechanism of Anodic Dissolution of the Aluminum Current Collector in 1 M LiTFSI EC : DEC 3 : 7 in Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160(2), A356-A360.
10. C. L. Champion, W. T. Li and B. L. Lucht, Thermal

- decomposition of LiPF₆-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(12), A2327–A2334.
11. G. Gachot, P. Ribiere, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J. B. Leriche, S. Pilard and S. Laruelle, Gas Chromatography/ Mass Spectrometry As a Suitable Tool for the Li-Ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study, *Anal. Chem.*, 2011, 83(2), 478–485.
 12. L. Yang, B. Ravdel and B. L. Lucht, Electrolyte Reactions with the Surface of High Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2010, 13(8), A95–A97.
 13. S. D. Silver, The toxicity of dimethyl-, diethyl-, and diisopropyl fluorophosphate vapors, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 1948, 30(5), 307–311.
 14. R. Gotor, A. M. Costero, S. Gil, M. Parra, R. Martinez-Manez and F. Sancenon, A Molecular Probe for the Highly Selective Chromogenic Detection of DFP, a Mimic of Sarin and Soman Nerve Agents, *Chem.–Eur. J.*, 2011, 17(43), 11994–11997.
 15. F. M. Raushel, Chemical biology: Catalytic detoxification, *Nature*, 2011, 469(7330), 310–311.
 16. M. Grutzke, S. Kruger, V. Kraft, B. Vortmann, S. Rothermel, M. Winter and S. Nowak, Investigation of the Storage Behavior of Shredded Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles for Recycling Purposes, *ChemSusChem*, 2015, 8(20), 3433–3438.
 17. C. L. Campion, W. T. Li, W. B. Euler, B. L. Lucht, B. Ravdel, J. F. DiCarlo, R. Gitzendanner and K. M. Abraham, Suppression of toxic compounds produced in the decomposition of lithium-ion battery electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7(7), A194–A197.
 18. L. Terborg, S. Weber, S. Passerini, M. Winter, U. Karst and S. Nowak, Development of gas chromatographic methods for the analyses of organic carbonate-based electrolytes, *J. Power Sources*, 2014, 245, 836–840.
 19. G. Gachot, S. Grugeon, I. Jimenez-Gordon, G. G. Eshetu, S. Boyanov, A. Lecocq, G. Marlair, S. Pilard and S. Laruelle, Gas chromatography/Fourier transform infrared/mass spectrometry coupling: a tool for Li-ion battery safety field investigation, *Anal. Methods*, 2014, 6(15), 6120–6124.
 20. W. Weber, V. Kraft, M. Grutzke, R. Wagner, M. Winter and S. Nowak, Identification of alkylated phosphates by gas chromatography-mass spectrometric investigations with different ionization principles of a thermally aged commercial lithium ion battery electrolyte, *J. Chromatogr. A*, 2015, 1394, 128–136.
 21. M. Grutzke, V. Kraft, W. Weber, C. Wendt, A. Friesen, S. Klamor, M. Winter and S. Nowak, Supercritical carbon dioxide extraction of lithium-ion battery electrolytes, *J. Supercrit. Fluids*, 2014, 94, 216–222.
 22. M. Grutzke, X. Monnighoff, F. Horsthemke, V. Kraft, M. Winter and S. Nowak, Extraction of lithium-ion battery electrolytes with liquid and supercritical carbon dioxide and additional solvents, *RSC Adv.*, 2015, 5(54), 43209–43217.
 23. G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J. M. Tarascon and S. Laruelle, Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries, *J. Power Sources*, 2008, 178(1), 409–421.
 24. L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J. M. Tarascon and S. Laruelle, Mass spectrometry investigations on electrolyte degradation products for the development of nanocomposite electrodes in lithium ion batteries, *Anal. Chem.*, 2006, 78(11), 3688–3698.
 25. S. Laruelle, S. Pilard, P. Guenot, S. Grugeon and J. M. Tarascon, Identification of Li-based electrolyte degradation products through DEI and ESI high-resolution mass spectrometry, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(8), A1202–A1209.
 26. B. Vortmann, S. Nowak and C. Engelhard, Rapid Characterization of Lithium Ion Battery Electrolytes and Thermal Aging Products by Low-Temperature Plasma Ambient Ionization High-Resolution Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 2013, 85(6), 3433–3438.
 27. M. Grutzke, V. Kraft, B. Hoffmann, S. Klamor, J. Diekmann, A. Kwade, M. Winter and S. Nowak, Aging investigations of a lithium-ion battery electrolyte from a field-tested hybrid electric vehicle, *J. Power Sources*, 2015, 273, 83–88.
 28. V. Kraft, M. Grutzke, W. Weber, M. Winter and S. Nowak, Ion chromatography electrospray ionization mass spectrometry method development and investigation of lithium hexafluorophosphate-based organic electrolytes and their thermal decomposition products, *J. Chromatogr. A*, 2014, 1354, 92–100.
 29. V. Kraft, M. Grutzke, W. Weber, J. Menzel, S. Wiemers-

- Meyer, M. Winter and S. Nowak, Two-dimensional ion chromatography for the separation of ionic organophosphates generated in thermally decomposed lithium hexafluorophosphate-based lithium ion battery electrolytes, *J. Chromatogr. A*, 2015, 1409, 201–209.
30. L. Terborg, S. Weber, F. Blaske, S. Passerini, M. Winter, U. Karst and S. Nowak, Investigation of thermal aging and hydrolysis mechanisms in commercial lithium ion battery electrolyte, *J. Power Sources*, 2013, 242, 832–837.
31. A. Bacaloni, C. Cavaliere, P. Foglia, M. Nazzari, R. Samperi and A. Lagana, Liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in drinking and surface waters, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2007, 21(7), 1123–1130.
32. E. Martinez-Carballo, C. Gonzalez-Barreiro, A. Sitka, S. Scharf and O. Gans, Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria, *Sci. Total Environ.*, 2007, 388(1–3), 290–299.
33. X. W. Wang, J. F. Liu and Y. G. Yin, Development of an ultra- high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for high throughput determination of organophosphorus flame retardants in environmental water, *J. Chromatogr. A*, 2011, 1218(38), 6705–6711.
34. R. Rodil, J. B. Quintana and T. Reemtsma, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of nonionic organophosphorus flame retardants and plasticizers in wastewater samples, *Anal. Chem.*, 2005, 77(10), 3083–3089.
35. J. Tollback, D. Tamburro, C. Crescenzi and H. Carlsson, Air sampling with Empore solid phase extraction membranes and online single-channel desorption/liquid chromatography/mass spectrometry analysis: Determination of volatile and semi-volatile organophosphate esters, *J. Chromatogr. A*, 2006, 1129(1), 1–8.
36. J. Kasnatscheew, R. W. Schmitz, R. Wagner, M. Winter and R. Schmitz, Fluoroethylene Carbonate as an Additive for gamma-Butyrolactone Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160(9), A1369–A1374.
37. D. Chen, R. J. Letcher and S. G. Chu, Determination of non- halogenated, chlorinated and brominated organophosphate flame retardants in herring gull eggs based on liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2012, 1220, 169–174.
38. A. Weissberg and S. Dagan, Interpretation of ESI(+)-MS-MS spectra-Towards the identification of “unknowns”, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2011, 299(2–3), 158–168.
39. A. Schwarzenberg, F. Ichou, R. B. Cole, X. Machuron-Mandard, C. Junot, D. Lesage and J. C. Tabet, Identification tree based on fragmentation rules for structure elucidation of organophosphorus esters by electrospray mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 2013, 48(5), 576–586.
40. N. B. Gech and C. G. Enke, Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals, *Mass Spectrom. Rev.*, 2001, 20(6), 362–387.
41. V. Kraft, M. Gru'tzke, W. Weber, M. Winter and S. Nowak, Ion chromatography electrospray ionization mass spectrometry method development and investigation of lithium hexafluorophosphate-based organic electrolytes and their thermal decomposition products, *J. Chromatogr. A*, 2014, 1354, 92–100.
42. M. Stuber and T. Reemtsma, Evaluation of three calibration methods to compensate matrix effects in environmental analysis with LC-ESI-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, 378(4), 910–916.

离子色谱在锂电池工业的应用

一、前言

锂电池的产生是电池行业的革命，其使用嵌锂过渡金属氧化物在铝膜上形成正极，使用电位与锂相近的可嵌锂化合物在铜膜上形成负极，中间为聚烯微多孔隔膜及含锂电解质与有机溶剂形成的电解质(锂电池典型结构如图1所示)。在此之前，锌锰电池，镍镉电池，铁镍电池，镍氢电池，碱性电池等干电池，其开路电压都在 1.5V 以下，提高电压只能通过串联的办法；而锂电池的开路电压则可在 3.3 - 4.2V。同时能量密度高，同体积能量密度为镍镉的 1.5 倍，因此可以更小的体积提供更高的功率。而且其记忆效应弱，充电周期可达 300 次以上，因此现在的便携电子设备，基本都使用锂电池作为电源。

锂电池的商品化生产是 1991 年索尼公司实现的，20 年来发展迅猛，特别是随着通讯电子行业的发展，国内也形成了完整的锂电池产业。最近几年新能源行业的发展，特别是电动汽车的需求，推动了锂电池行业的近一步发展，对各个环节的原料检验也相应加强。电池都离不开电解液，而电解液均为离子型物质，因此可以用离子色谱检测。此外，材料的杂质离子会干扰电解质，改变电解行为，亦需要对其进行定量分离测定。

本专辑将从锂电池负极材料、电解质、正极材料以及有机材料质量检测等方面概述离子色谱在锂电池工业中的相关

应用。

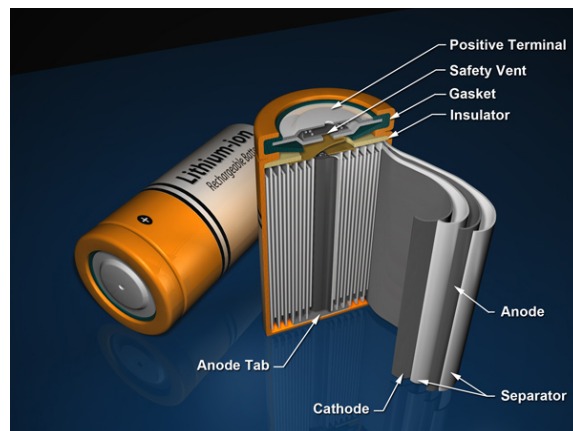


图1 锂电池结构

二、负极材料的检测

现有锂电池所使用的负极材料一般为碳材料物质，例如石墨。2019 年，我国修订并发布了锂离子电池石墨类负极材料国家标准 GB/T24533-2019。标准中建议采用离子色谱法完成石墨类负极材料中阴离子及全硫含量测定。其中，阴离子测试的前处理方法为纯水超声提取。典型离子色谱分离谱图如图 2 所示。

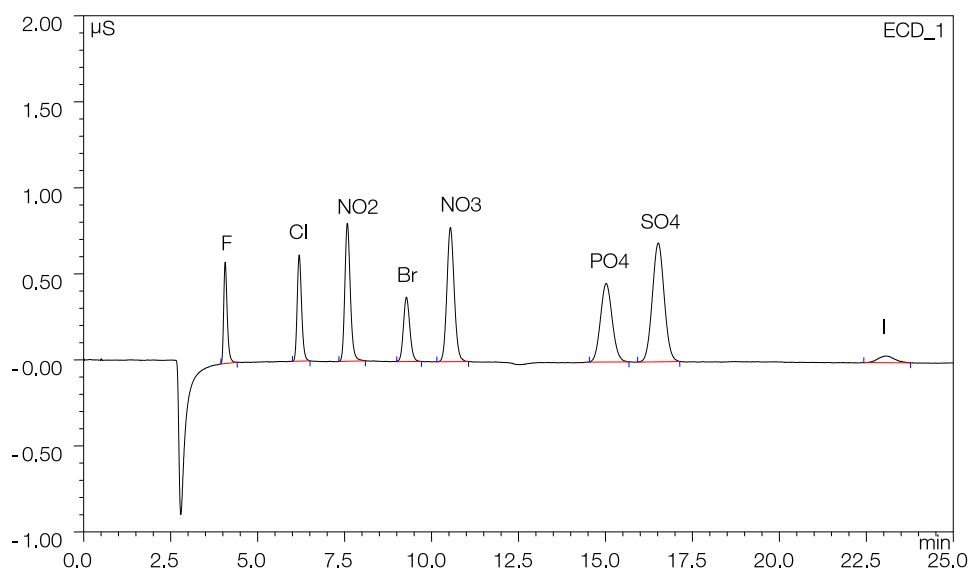


图2 石墨类负极材料中阴离子分离测定谱图

分析柱：IonPac AG22 + IonPac AS22
流速：1.2 mL/min

—— 样品分析报告：“2012-APP-IC-GZ-004- 石墨中阴离子测定”^[2]
淋洗液：4.5 mmol/L Na₂CO₃ + 1.4 mmol/L NaHCO₃
检测方式：ASRS 300，抑制型电导检测

另外，石墨材料中的游离硫离子检测也有重要意义。采用纯水或者淋洗液超声浸提法可提取其中游离的硫离子。其

分析测试方法及分离谱图如图 3 所示：

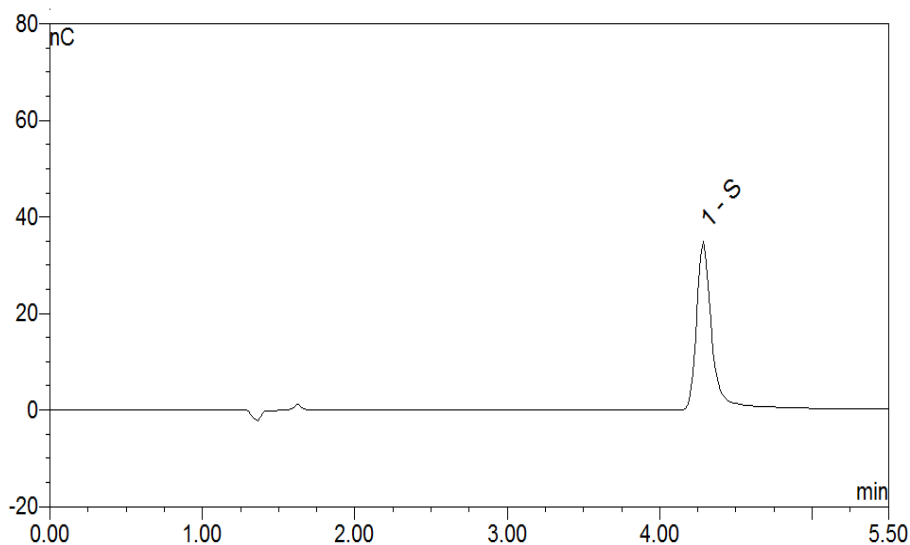


图 3 硫离子分离测定谱图

分析柱：IonPac AG7 + IonPac AS7

淋洗液：75 mmol/L NaOH+100 mmol/L NaAc

流速：1.0 mL/min

检测方式：银工作电极，直流安培检测或三电位脉冲安培检测（见表 1）

表 1 硫离子测定的典型电位波形

时间	电位	积分
0	-0.05	
0.20	-0.05	开始
0.90	-0.05	结束
0.91	-1.00	
0.93	-0.30	
1.00	-0.30	

三、电解质的检测

锂电池常用的电解质材料通常为六氟磷酸锂，四氟硼酸锂，高氯酸锂等含锂盐类化合物。锂聚合物电池则为含锂的离子液体，其配位的阴离子部分为大分子有机聚合物。这些生产的材料杂质和主成分的检验都极为重要。

1. 阳离子的测定

1.1 锂离子含量测定

使用离子色谱测定锂离子简单快捷，样品用水溶解、稀释后即可进样分析。典型样品分离谱图见图 4。

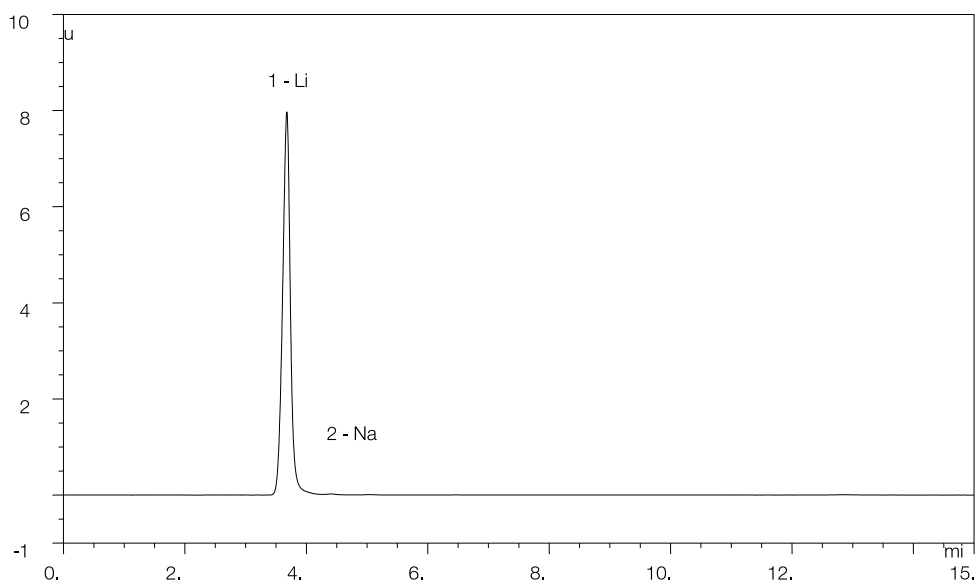


图 4 电池中锂离子含量分析谱图

—— 样品分析报告：“AppBJ-200804，电池中锂离子的分析”^[3]

分析柱：IonPac CG12A + IonPac CS12A

流速：1.0 mL/min

淋洗液：20 mmol/L MSA

检测方式：CSRS 300，抑制型电导检测

1.2 杂质阳离子含量测定

锂电池电解液主要为锂盐，其中所含 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子杂质会影响电解液的性能，也需要进行测定。该类样品基质中含较高浓度的锂，且杂质含量较低，所以必须使用高容量柱子，方可完成锂盐样品中痕量

阳离子杂质的含量测定工作。实验选用容量高达 10.1meq/column 的 IonPac CS16 + CG16 色谱柱，于 40mM MSA 淋洗，CSRS - 300 抑制电导检测条件下，很好地完成了锂盐中痕量杂质阳离子的含量测定。图 5 为六氟磷酸锂样品中痕量阳离子的分离谱图。

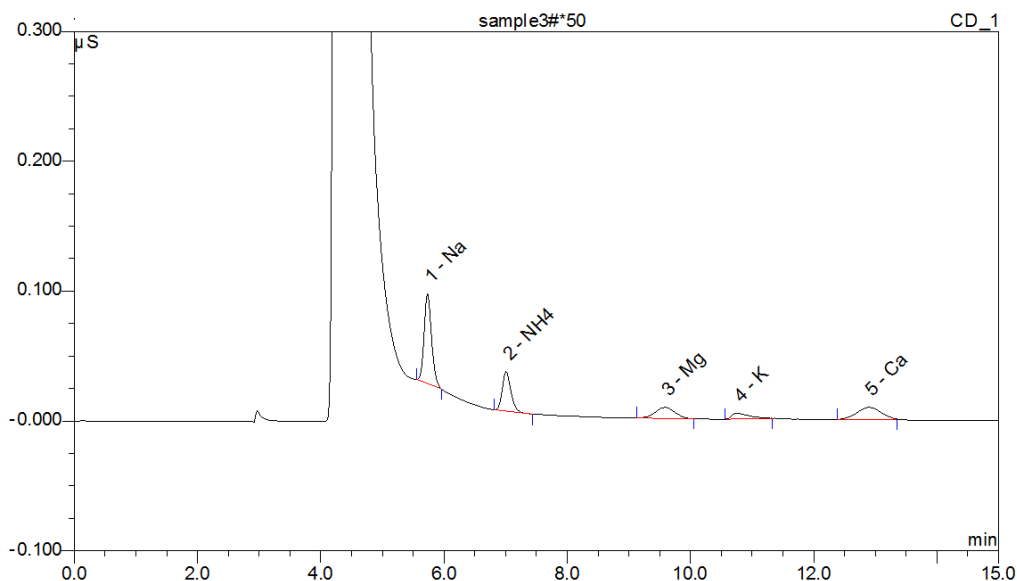


图 5 六氟磷酸锂中痕量阳离子分离谱图

—— 样品分析报告：“BJ-FY10-022- 六氟磷酸锂中痕量阳离子测定”^[4]

分析柱：IonPac CG16 + IonPac CS16

流速：1.0 mL/min

淋洗液：40 mmol/L MSA

检测方式：CSRS 300，抑制型电导检测

2. 阴离子的测定

2.1 六氟磷酸锂中六氟磷酸及杂质阴离子的检测

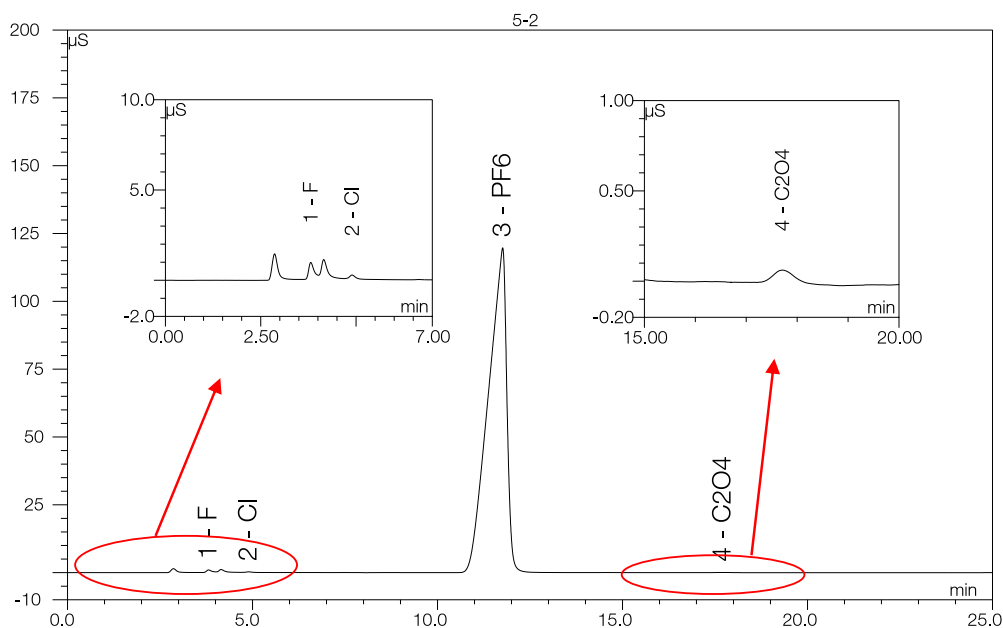


图 6 六氟磷酸锂中痕量阴离子分离谱图

—— 样品分析报告：“2013-APP-IC-009 六氟磷酸锂电解液中六氟磷酸锂含量及杂质测定”^[5-6]

分析柱：IonPac AG22 + IonPac AS22

淋洗液：3.0 mmol/L Na₂CO₃ + 4.0 mmol/L NaHCO₃ (含 30% 乙腈)

流速：1.0 mL/min

检测方式：ASRS300，外接酸抑制，电导检测

2.2 四氟硼酸锂中的四氟硼酸及常见阴离子的检测

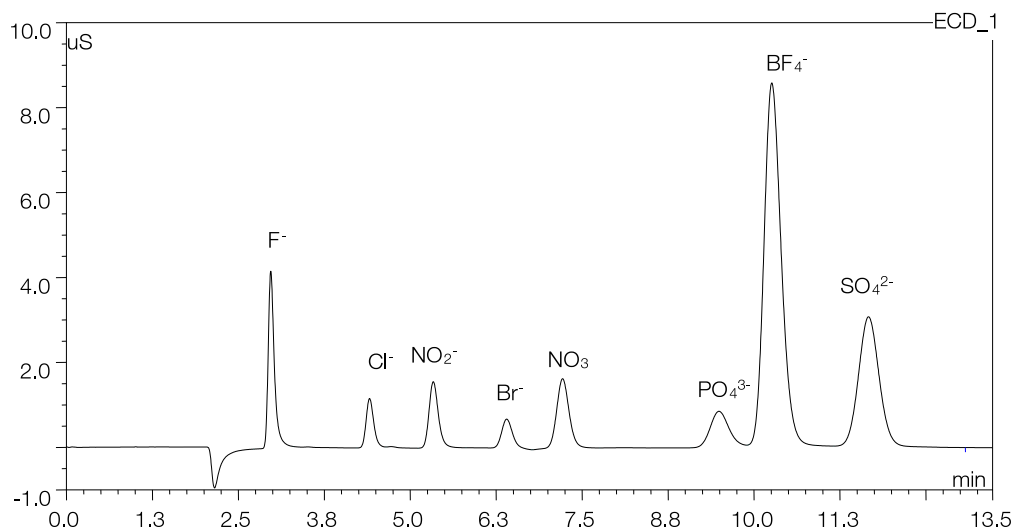


图 7 四氟硼酸根与常见阴离子分离谱图

—— 样品分析报告：“GZ-FY10-02- 离子液体中阴离子测试”^[7]

分析柱：IonPac AG22 + IonPac AS22

淋洗液：4.1 mmol/L Na₂CO₃ + 2.7 mmol/L NaHCO₃

流速：1.0 mL/min

检测方式：ASRS300，外接酸抑制，电导检测

注意：高的碳酸氢盐使磷酸出峰前移，否则与四氟硼酸共淋洗。四氟硼酸锂与六氟磷酸锂在水中会缓慢降解，所以溶解后需要立刻进行测试。

2.5 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 的含量检测

$\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 也为常用的电解质，但其

阴离子部分均为强极性保留离子，宜选用强亲水性的色谱柱，如 IonPac AS16 柱，进行分析。各组分分离谱图如图 10 所示：

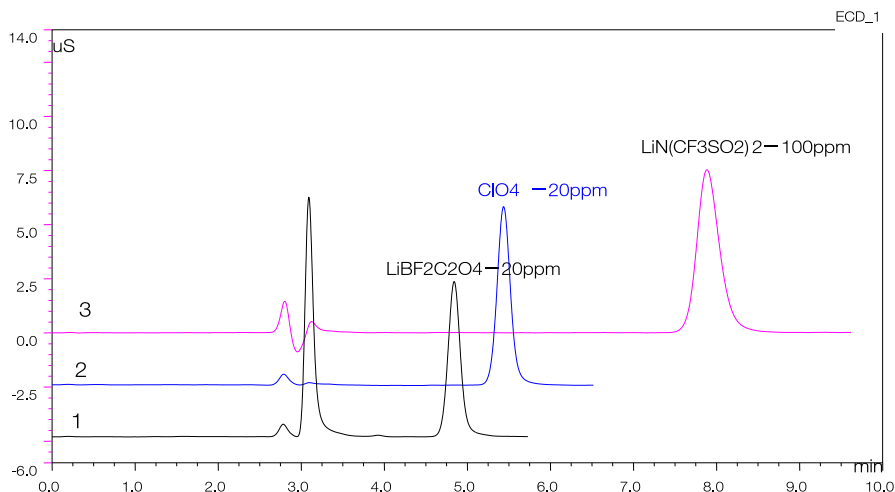


图 10 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 分离谱图

分析柱：IonPac AG16 + IonPac AS16

流速：1.0 mL/min

—— 方法报告：“RIC-SH-091125 化工样品中阴离子的测定”^[10]

淋洗液：20 mmol/L NaOH (含 30% 乙腈)

检测方式：ASRS300，外接酸抑制，电导检测

四 电解液的检测

1 电解液中锂盐含量的测定

电解液中常添加的锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)，双草酸硼酸锂 (LiBOB)，二氟草酸硼酸锂

(LiODFB)、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂 (LiFSI)、高氯酸锂 (LiClO_4) 等，锂盐阴离子部分均为强极性保留离子，淋洗液中适当加入有机溶剂，改变目标物在色谱柱上的保留行为，可使不同目标物之间达到良好的分离效果。锂盐各组分分离图谱如下图 11 所示。

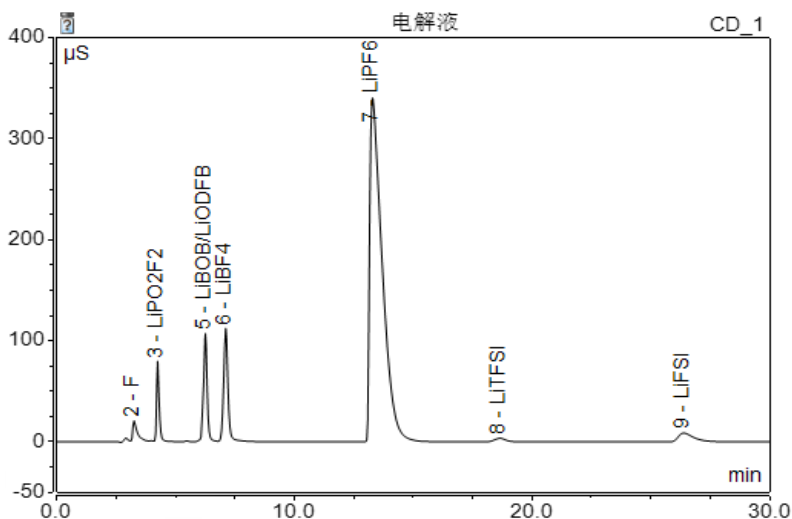


图 11 电解液中锂盐分离图谱

分析柱：AG22+AS22 方法报告：“1013- 电解液中锂盐分析报告

流速：1.0mL/min 淋洗液：16.5mM Na_2CO_3 +3.5mM NaHCO_3 +25% 乙腈

抑制器：ASRS300，外接酸模式，电导检测器

2 电解液中杂质离子的检测

电解液中杂质离子主要为常规阴阳离子、有机酸等，其特点为含量低，电解液的溶剂为碳酸酯不适合大体积直接进样。

本实验选用“PRE”技术，电解液无需稀释直接进样，可实现在线去除碳酸酯和浓缩目标物的功能，PRE系统连接图及电解液中杂质离子分离色谱图见下图 12 及 13。

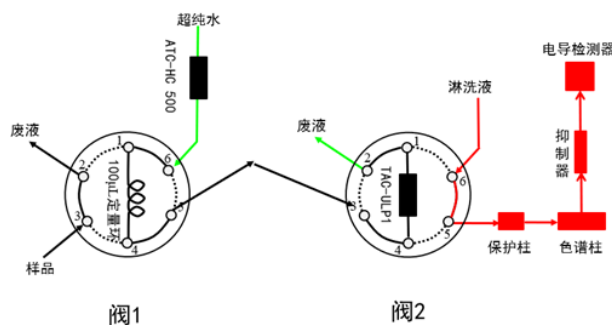


图 12 Pre 在线浓缩系统

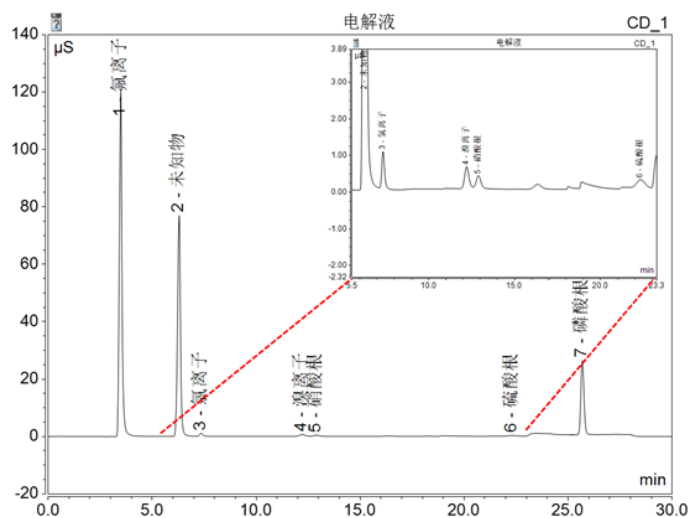


图 13 电解液中杂质离子分离色谱图

分析柱：AG20+AS20
流速：1.0mL/min

方法报告：“0926- 电解液中杂质离子分析报告”
淋洗液：KOH 梯度洗脱
抑制器：ASRS300，自循环，电导检测器

五、正极材料的检测

锂离子电池的正极一般为金属氧化物，常用钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂和磷酸铁锂等。选用阴离子交换离子色谱法可很好地完成其中杂质阴离子的含量测定（如图 14 所示）；而金属成分的含量测定常采用原子吸收光谱法，但采用阳离子交换离子色谱法可同时完成锂、钴、镍、锰以及常见碱金属和碱土金属的测定，具有相当的便捷性（如图 15，16 所示）。对于该类样品，前处理为加盐酸或者硫酸或硝酸（具体选择因样品而异）及双氧水，缓慢加热溶解，此时金属氧化物都被还原为二价离子，可以用非抑制型离子色谱或者整合型离

子色谱直接测定。值得注意的是，非抑制型离子色谱中，铁、铝等离子可与淋洗液中的有机酸螯合而成为负价态离子，在阳离子柱上无保留行为。因此，如需测铁铝，则须使用整合离子色谱，柱后衍生紫外检测。

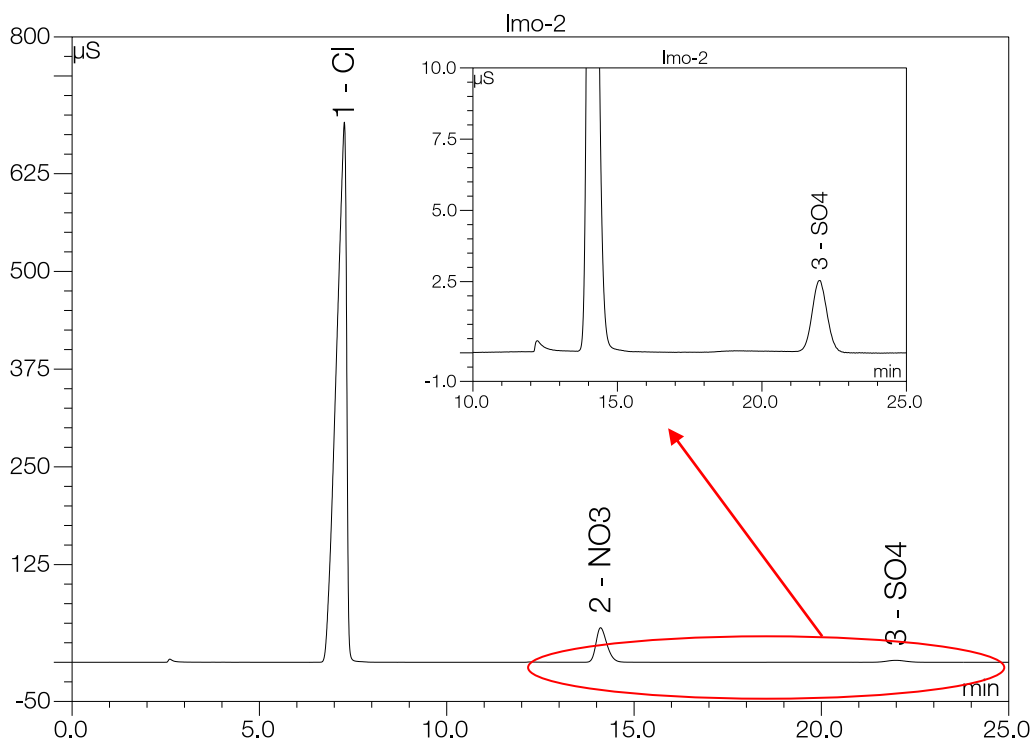


图 14 钴酸锂中痕量硫酸根及硝酸根的分离谱图

—— 样品分析报告：“BJ-FY11-105 钴酸锂粉末（锂电池正极材料）中硫酸盐的测定”^[11]

分析柱：IonPac AG9-HC + IonPac AS9-HC

淋洗液：8.1 mmol/L Na_2CO_3 + 0.9 mmol/L NaHCO_3

流速：1.0 mL/min

检测方式：ASRS 300，抑制型电导检测

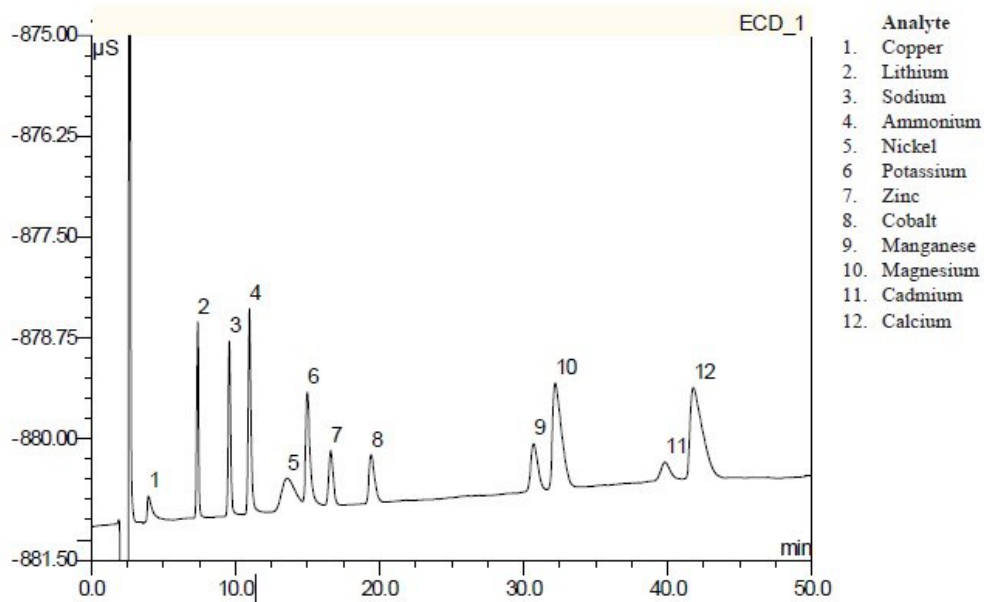


图 15 非抑制离子色谱法测定常见阳离子及重金属离子

分析柱：IonPac SCG1 + IonPac SCS1

淋洗液：4mM 酒石酸 + 2mM 草酸

流速：1.0 mL/min

检测方式：非抑制型电导检测

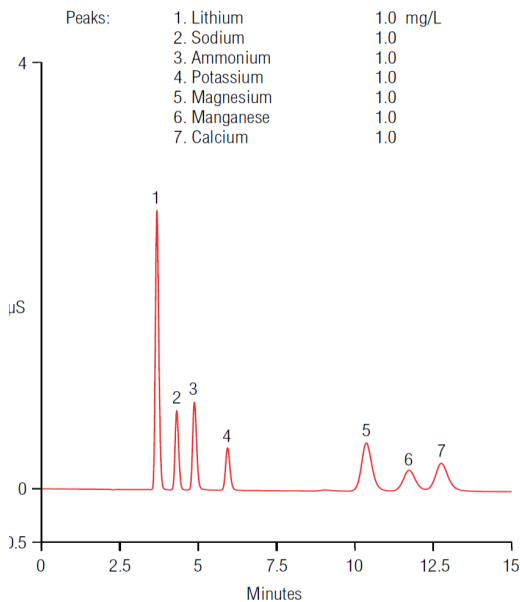


图 16 离子色谱分离测定电池电解液中常见阳离子及锰离子

— AN1053: “Determination of Dissolved Manganese in Lithium/Manganese Oxide Battery Electrolyte”^[12]

分析柱: IonPac CG12A + IonPac CS12A

淋洗液: 20 mmol/L MSA

流速: 1.0 mL/min

检测方式: CSRS 300, 抑制型电导检测

六、有机溶剂, 阻燃剂, 粘结剂及隔膜等有机材料中离子的检测

因锂电池所用电解质会缓慢溶解于水中, 因而溶解电解质的溶媒均为有机溶剂, 主要是碳酸酯类, 例如碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯等。阻燃剂则通常为与此类物质类似的磷酸酯类或者氟代碳酸酯。此类物质均与水不混溶, 只需要纯水提取, 混溶后分层, 取水层进样分析, 则可完成该材料中游离离子含量测定, 如图 12 所示; 如果需要测试全阴离子, 则可用氧弹燃烧的办法, 把阴离子释放后测试。锂电池隔膜为固体材料, 粉碎后用纯水超声提取, 或者用与水不混溶的正相有机溶剂溶解后, 再用纯水萃取, 即可完成其中游离离子含量测定。同样可以用氧弹燃烧的办法测试全阴离子。

如果有有机溶剂、阻燃剂与电解质混合配成成品配方以后, 在水中可能成为乳浊液, 此时可根据情况加酸或碱破坏其结构。但需要在通风橱中冷却操作, 因为酸碱可能导致电解质分解, 产生有毒的 HF 等物质。

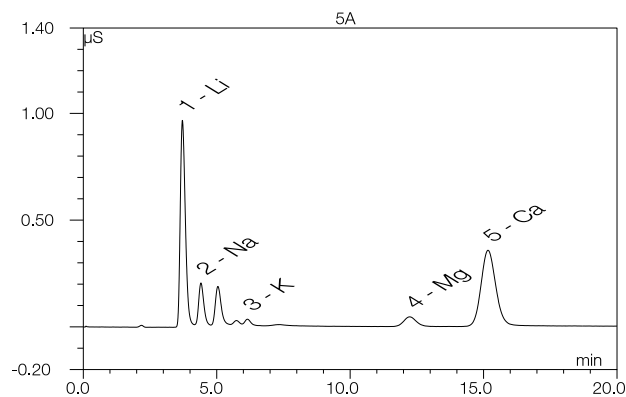


图 17 碳酸甲乙酯中痕量阳离子含量测定谱图

— 样品分析报告: “BJ-FY11-07- 碳酸酯中阳离子测定”

分析柱: IonPac CG12A + IonPac CS12A

淋洗液: 18 mmol/L MSA

流速: 1.0 mL/min

检测方式: CSRS300, 抑制型电导检测

参考文献:

- [1] GB/T 24533-2009 锂离子电池石墨类负极材料国家标准
- [2] Thermofisher 样品分析报告: 2012-APP-IC-GZ-004- 石墨中阴离子测定
- [3] Thermofisher 样品分析报告: 0804 - 南孚电池锂离子测定
- [4] Thermofisher 样品分析报告: BJ-FY10-022- 六氟磷酸锂中痕量阳离子测定
- [5] Thermofisher 样品分析报告: 2013-APP-IC-009 六氟磷酸锂电解液中六氟磷酸锂含量及杂质测定
- [6] 胡忠阳, 潘广文, 叶明立. 离子色谱法同时测定离子液体中六氟磷酸根及痕量杂阴离子. 色谱, 2009, 5: 337-340
- [7] Thermofisher 样品分析报告: GZ-FY10-02- 离子液体中阴离子测试
- [8] Thermofisher AN258: Determination of Tetrafluoroborate, Perchlorate, and Hexafluorophosphate in a Simulated Electrolyte Sample from Lithium Ion Battery Production.
- [9] Thermofisher 样品分析报告: 0749- 碳酸锂粉末中氟氯硫酸根的测定
- [10] Thermofisher 分析方法: RIC-SH-091125 化工样品中阴离子的测定
- [11] 贺周初, 庄新娟, 彭爱国. 锂离子电池正极材料尖晶石型锰酸锂的研究进展. 精细化工中间体, 2010, 40(1): 7-11
- [12] Thermofisher AN1053: Determination of Dissolved Manganese in Lithium/Manganese Oxide Battery Electrolyte.
- [13] Thermofisher 样品分析报告: BJ-FY11-105 当升科技钴酸锂粉末 (锂电池正极材料) 中硫酸盐的测定
- [14] Thermofisher 样品分析报告: BJ-FY11-07- 多氟多碳酸酯中阳离子测定

采用离子色谱结合高分辨率质谱法对锂离子电池阳极样品的综合分析

Kate Comstock,¹ Rosanne Slingsby,² Charanjit Saini,² Paul Voelker,² Chris Pohl²

¹ 赛默飞世尔科技, 美国加州圣何塞; ² 赛默飞世尔科技, 美国加州桑尼维尔

概览

目的: 演示使用离子色谱和高分辨率质谱进行锂离子电池 (LIB) 阳极降解产物分析的工作流程。

结果: 从四个阳极样品中鉴定出了 LIB 阳极降解产物。

介绍

锂离子电池 (LIB) 是电动汽车 (EV) 和许多其他电子装置的重要组成部分。LIB 的质量直接影响电动汽车和其他设备的性能。已有许多研究致力于 LIB 性能的提高和效率的提升。本研究利用离子色谱 (IC) 结合高分辨率质谱 (HRMS) 对 LIB 阳极降解产物进行了综合分析。

方法

样品制备

在去离子水中对四个 LIB 阳极样品^[1] 进行超声和冲洗。利用 Whatman PP 0.45 微米滤芯对提取物进行过滤。

离子交换色谱

利用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-2100 离子色谱系统, 结合 Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG11, AS11 (2 毫米) 色谱柱对样品进行离子分离。

洗脱: 1 到 65 毫摩尔氢氧化钾梯度洗脱 45 分钟。

洗脱源: Thermo Scientific™ Dionex™ EGC 500 氢氧化钾芯 Thermo Scientific™ Dionex™ AERS™ 500(2 毫米) 抑制器^[2]。

质谱

质谱分析利用 Thermo Scientific™ Q Exactive™ 混合三重四极杆质谱仪, 采用负模式的电喷雾离子化。

分别在 70000 和 35000 (质荷比 200 半峰宽) 的分辨率下采集高分辨率全扫描质谱和前三强丰度的子离子的二级质谱数据。递进式 HCD 标准化碰撞能量 (NCE) 为: 30, 45, 60。

结果

利用 ICS-2100 系统, 根据电导率对阳极样品进行分离, 并根据离子的化合价将其从离子交换柱上洗脱。洗脱液被进样到 Q Exactive 质谱仪中, 以进行高分辨率精确质量 (HRAM) 检测。高分辨率全扫描谱图和二级质谱数据为确定元素组成和结构表征提供了准确而丰富的信息。利用 SIEVE 对数据进行组分提取, 随后通过 ChemSpider 和 Thermo Scientific HR 化合物数据库搜索来鉴定结构。使用小分子化合物结构分析软件 (Thermo Scientific™ Mass Frontier™ 软件) 协助进行已知和未知结构的解析。

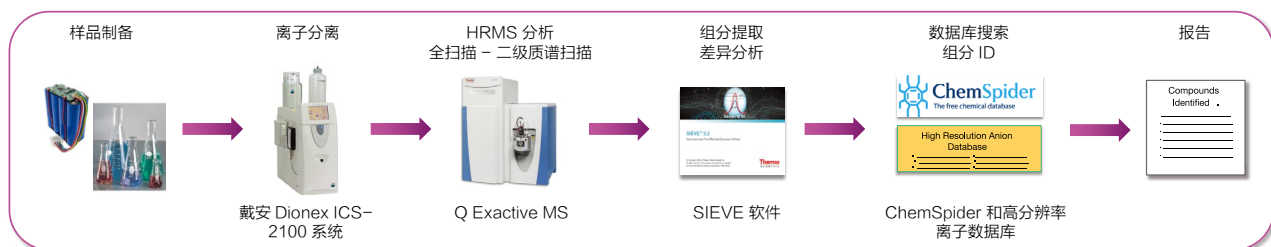
高分辨率精确质量确保准确和可信的结果

硫酸盐 (SO_4^-) 和磷酸盐 (H_2PO_4^-) 具有相同的单位质量数 97.0 amu。利用高分辨率精确质量 (HRAM) 数据能够清楚地区分这两种化合物, 从而确保了对离子种类的准确鉴定, 尤其是对于未知的降解产物的鉴定 (参见表 1)。HRAM 二级碎片通过准确确定碎片离子的元素组成来促进对结构的表征 (参见图 2)。此外, HRAM 二级质谱轻而易举地鉴别出了共洗脱化合物 (参见图 3)。

表 1. 单位质量 vs. 高分辨率精确质量 (HRAM)。

质荷比 (-) 单位质量	质荷比 (-) HRAM	分子式 (-)	离子种类
97.0	96.9601	SO_4	硫酸盐
97.0	96.9696	H_2PO_4	磷酸盐
139.0	139.0166	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{P}$	磷酸酯
139.0	139.0071	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{S}$	磺酸盐

图 1. 进行锂离子电池阳极纯度分析的离子交换色谱和高分辨率质谱的工作流程



*SIEVE 现已由 Compound Discoverer 软件替代

图 2. HRAM 二级质谱碎片确保了准确的结构表征

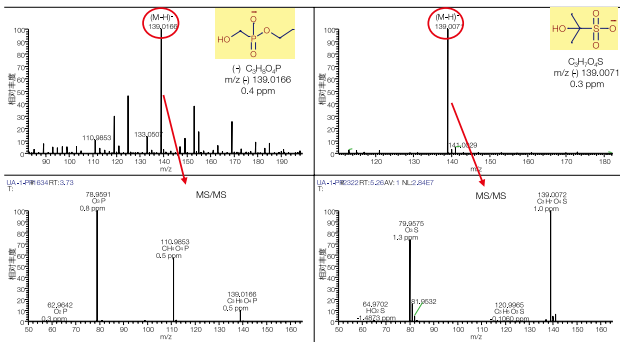
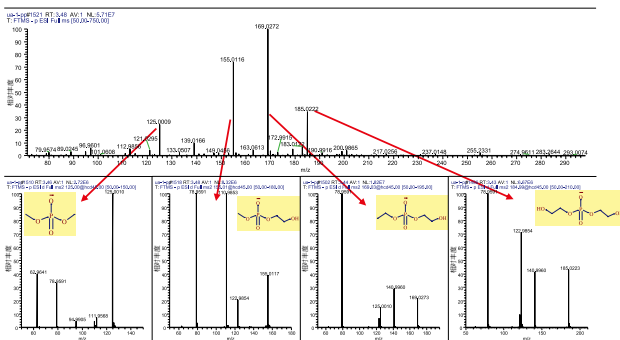


图 3. HRAM 二级质谱碎片促进了共洗脱化合物的鉴定



HRAM 二级质谱碎片促进了共洗脱化合物的鉴定

图 4 显示了在负离子模式下四个 LIB 阳极样品（带溶剂空白和过程对照）的基峰色谱图（相同比例）。与对照样品相比，其他三个样品有显著的差别：峰强度增加或降低。利用差异分析软件（Thermo Scientific™ SIEVE™ 软件）对数据进行了组分提取和数据库搜索。

图 4. 样品组的质谱基峰色谱图 (-)

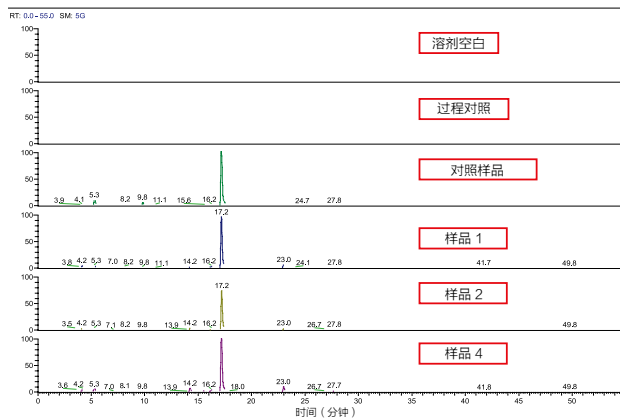
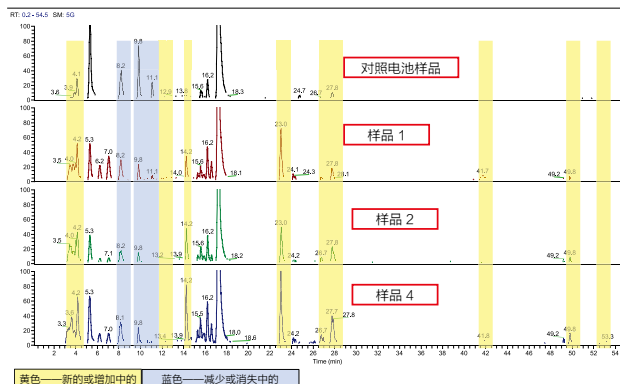


图 5. 放大的视图用于获取详细信息



SIEVE 软件结果显示了提取的组分，以及丰度变化和详细信息。图 6 显示了洗脱时间为 11.0 分钟、质荷比为 124.9912 的元素分子式 $C_2H_5O_4S$ 的丰度变化。

图 6. 洗脱时间为 11.0 分钟、质荷比为 124.9912 的丰度变化图

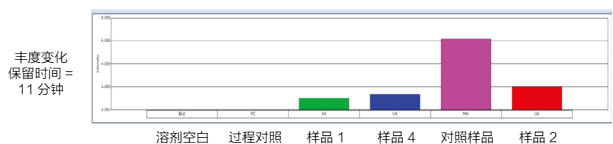


图 7. 样品 3 的质谱基峰色谱图

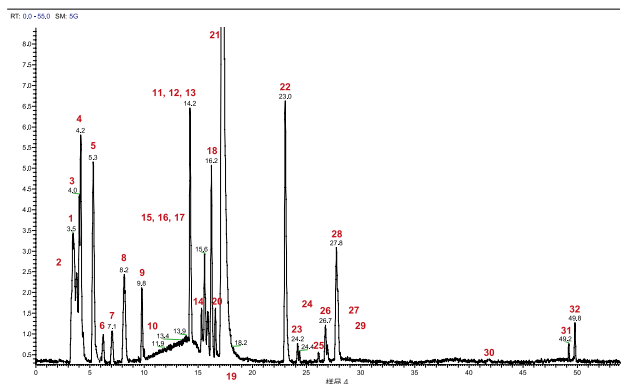
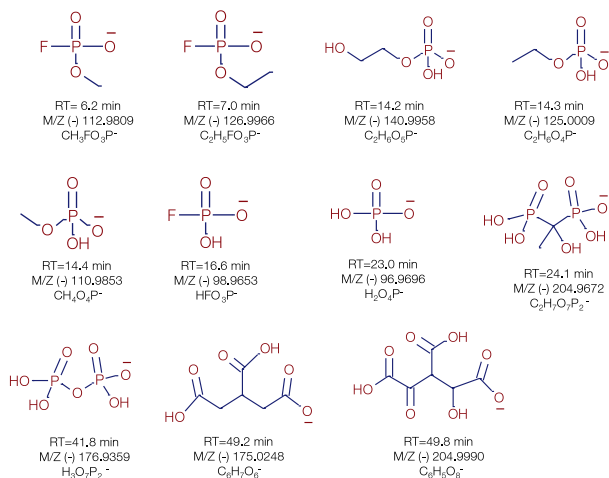


图 7. 样品 3 中鉴定到的组分

周期老化中鉴定到的组分在容量样本 3 中显示出 20% 的减少					
色谱峰编号	保留时间 (分钟)	质荷比	分子式 (-)	质量偏差 ppm	名称 (基于质谱结果)
1	3.2-3.6	125.0009	$C_2H_6O_4P$	0	磷酸酯
		155.0116	$C_3H_5O_5P$	0.6	
		169.0272	$C_4H_{10}O_5P$	0.6	
		185.0222	$C_4H_{10}O_6P$	0.6	
2	3.8	139.0166	$C_3H_5O_4P$	0.4	磷酸
3	4.0	89.0244	$C_3H_5O_3$	0.1	
4	4.2	75.0088	$C_2H_3O_3$	-0.2	碳酸甲酯
5	5.3	139.0071	$C_3H_7O_4S$	0.4	硫酸丙酯
6	6.2	112.9810	CH_3O_3FP	0.3	磷酸二氢甲酯
7	7.1	126.9966	$C_2H_5O_3FP$	0.1	氟磷酸乙酯
8	8.2	123.0122	$C_3H_7O_3S$	0.3	磺酸丙酯
9	9.8	140.9864	$C_2H_5O_5S$	0.3	硫酸 2- 羟乙酯

周期老化中鉴定到的组分在容量样本 3 中显示出 20% 的减少					
色谱峰编号	保留时间 (分钟)	质荷比	分子式 (-)	质量偏差 ppm	名称 (基于质谱结果)
10	10.0	155.0020	C ₃ H ₇ O ₅ S	-0.3	
11	14.2	140.9958	C ₂ H ₆ O ₅ P	0.1	2- 羟乙基磷酸氢盐
12	14.3	125.0009	C ₂ H ₆ O ₄ P	-0.1	磷酸氢二乙酯
13	14.4	110.9853	CH ₄ O ₄ P	-0.2	磷酸氢甲酯
14	15.3	131.0350	C ₅ H ₇ O ₄	0	3- 羧基 -2- 甲基丙酸酯
15	15.6	117.0193	C ₄ H ₅ O ₄	0.2	丙二酸甲酯
16	15.7	133.0143	C ₄ H ₅ O ₅	0.2	3- 羧基 -3- 羟基丙酸酯
17	15.9	117.0194	C ₄ H ₅ O ₄	0.2	琥珀酸酯
18	16.2	103.0037	C ₃ H ₃ O ₄	0.3	2- 羧乙酸盐
19	16.6	98.9653	HO ₃ FP	0	氟磷酸氢盐
20	17.1	118.9986	C ₃ H ₃ O ₅		
21	17.2	96.9601	HO ₄ S	-0.2	硫酸氢
22	23.0	96.9696	H ₂ O ₄ P	-0.5	磷酸二氢
23	24.2	204.9674	C ₂ H ₇ O ₇ P ₂	0.7	(1- 羟基 -1- 磷酰基 - 乙基) 磷酸氢盐
24	24.4	190.9517	CH ₅ O ₇ P ₂	1.1	二磷酸三三甲酯
25	26.1	131.0349	C ₅ H ₇ O ₄	-0.4	
26	26.7	175.0249	C ₆ H ₇ O ₆	0.3	
27	26.9	147.0299	C ₅ H ₇ O ₅	0.3	4- 羧基 -3- 羟基丁酸
28	27.8	161.0092	C ₅ H ₅ O ₆	0.1	三羧酸乙酯
29	27.9	103.0037	C ₃ H ₃ O ₄	0	
30	41.7	176.9360	H ₃ O ₇ P ₂	0.3	二磷酸三氢
31	49.2	175.0249	C ₆ H ₇ O ₆	0.3	三碳烯丙基
32	49.8	204.9312	C ₆ H ₅ O ₈	0.1	

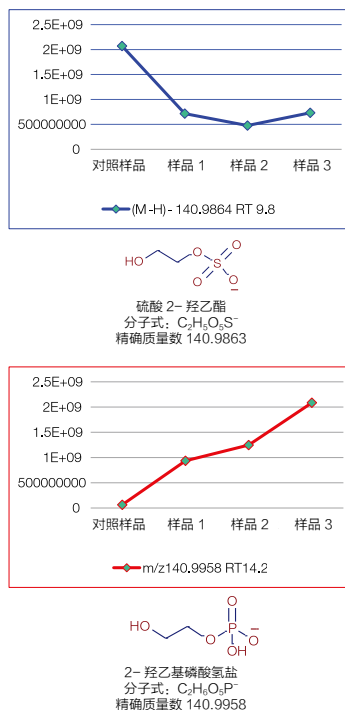
图 8. 样品 3 中鉴定到的组分



组分组成与电池性能

图 9 显示了选择的两个化合物在不同阳极样品中的丰度差异。因为这四种阳极分别在不同条件下进行老化，化合物和它们的丰度的相关性可被用作电池性能指标。

图 9. 选择的两个化合物的丰度差异



结论

离子色谱结合 Q Exactive 质谱为锂离子电池阳极纯度和降解分析提供了强有力的平台。

鉴定到三种老化的锂离子电池中的磷酸盐降解产物。该 IC-HRMS 平台可用于锂离子电池生产厂商的质量保证 / 质量控制和性能评估。

将针对鉴定到的化合物及其丰度和电池性能之间的相关性开展进一步研究。

参考文献

- [1] LIB 阳极样品由一家大型运输公司提供。
- [2] 有关离子色谱的深度分析，请参阅 Rosanne Slingsby's AABC2015 海报。

鸣谢

作者在此感谢提供锂离子电池阳极样品的运输公司。

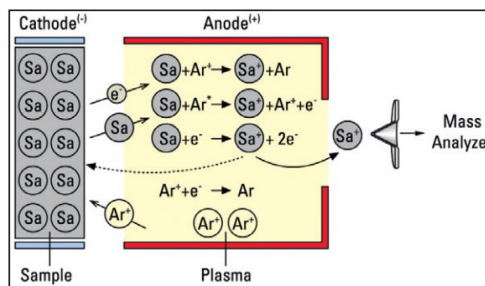
Element GD Plus 辉光放电质谱

Thermo Scientific ELEMENT GD PLUS 辉光放电质谱仪 (GD-MS) 结合了 μ s- 脉冲快速流辉光放电离子源、高分辨双聚焦质量分析器、超过 12 个数量级的自动检测系统等多项先进技术，是高纯固体材料、合金样品、非导体粉末样品直接分析的最佳方法。



GD-MS 原理

利用稀有气体 (主要为 Ar) 低压放电产生等离子体，作为放电阴极的样品在等离子体阴极暗区被溅射，以原子的形式进入等离子体，之后原子在负辉区被电离形成可以分析的质谱信号。样品阴极溅射与离子化过程分离，这使得 GD-MS 的基体效应最大幅度的减小。



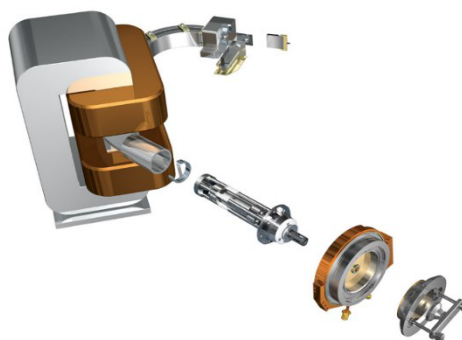
定量分析:

可借助适配的相对灵敏度系数 (RSF) 实现固体样品准确定量分析，或是采用通用的 RSF 进行半定量分析 (准确度通常可达 $\pm 30\%$)。

$$\text{浓度 (未知)} = \text{IBR (离子束比)} \times \text{RSF (相对灵敏度系数)} \quad (\text{实测}) \quad (\text{已知})$$

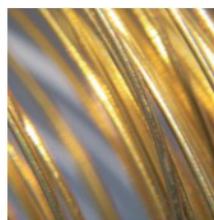
突出特点:

- 样品高效分析，5 个样品 / 小时 / 全元素分析
- 多聚物干扰离子浓度低，可大幅度降低干扰离子对测试元素的影响。
- 反向 Nier-Johnson 双聚焦系统，可实现低丰度灵敏度，降低拖尾背景，大幅降低基体及放电气体信号对临近同位素的影响。
- 水冷式磁场，质量稳定性大幅提高



常规应用领域:

航空航天	半导体	医疗 / 制药 / 食品	核工业
镍超合金 功能层的深度曲线	基体材料 Si, SiC, 溅射靶材, 石墨等	不锈钢、特种合金	铀、核燃料



Element GD Plus 测定高纯石墨中的杂质元素



石墨导电性好、结晶度更高，良好的层状结构和充放电电压也十分适合正极材料的脱/嵌运动，是较为理想的负极材料。此外，石墨具备很好的化学稳定性，并且耐高温、耐腐蚀、热膨胀系数小，适合用于锂电池的加工生产。金属杂质会通过原料或者是在生产过程中被引入，它们会严重影响电池的 electrochemical 性能，甚至造成安全隐患，因此需要从源头加以控制。本研究考察了 ff-GD-MS 对锂离子电池石墨中杂质元素的检出能力。

研究内容

Element GD Plus 进行高纯石墨中杂质元素的分析

应用领域

锂离子电池

仪器与方法

仪器：Element GD Plus

放电条件：50mA / 1000V

基体信号：6x10⁷ cps(MR)

校正方式：C-RSF

进样系统：高纯石墨导流管，锥，阳极帽

分析时间：样品预溅射 10min



结果与讨论

采用 Element GD Plus 测定石墨中的杂质元素，并与 MIC-ICP-MS(激光诱导燃烧-ICP-MS)的结果进行对比。对比数据见图 1

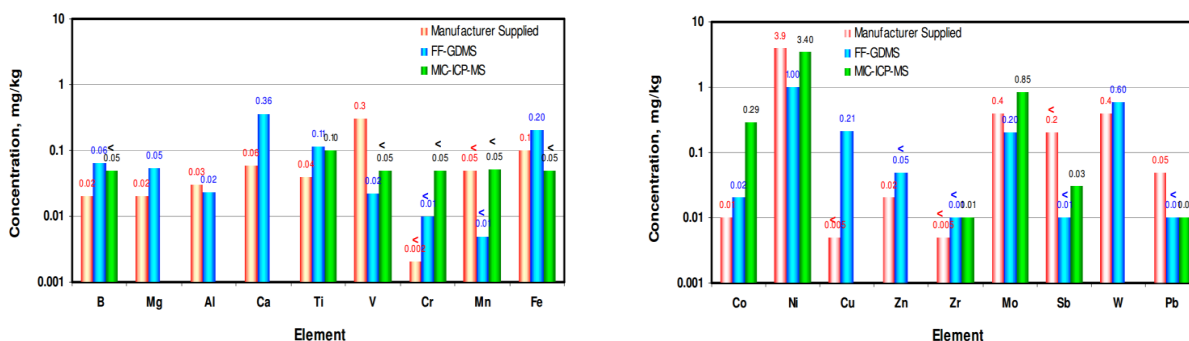


图 1 Element GD Plus 测定石墨中的杂质元素与 MIC-ICP-MS 的数据对比

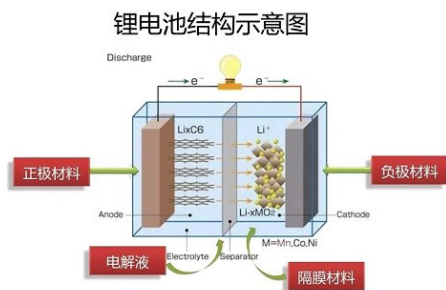
从图 1 中对比数据可以看出：

- B、Mg、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Zn、Zr、Mo、W、Sb、Pb 的含量，GD-MS 所测结果与厂商给定的含量一致；
- Ca：MIC-ICP-MS 结果明显偏高，考虑有石英的溶出
- 采用 ff-GD-MS 可以观测样品中元素分布的均匀性

Reference

Wang X.W., Bhagat G., O'Brien K., Putyera K. 2009. Quantification of trace and ultra-trace elements in nuclear grade manufactured graphites by fast-flow GD-MS and by ICP-MS after microwave induced combustion digestions. 2009 MRS Fall Meeting.

Element GD Plus 测定锂离子电池石墨电极中的金属元素分布



众所周知，锂离子电池在充放电的过程中会不可避免地发生电量衰减。目前可能的机理解释为在电池使用中，石墨负极的表面由于电解液中锂离子析出而形成钝化层，而且随着锂电池充放电循环的进行，钝化层会逐渐变厚，这个过程消耗活性锂离子，进而导致电池容量衰减。此外，电池正极中的过渡金属会进入电解液甚至可能会在碳电极上发生沉积，也会影响电池性能。本文采用 μs -ff-GDMS 对钝化层中金属元素的分布进行深度曲线的定量分析，这有助于探讨锂电池衰减机理。

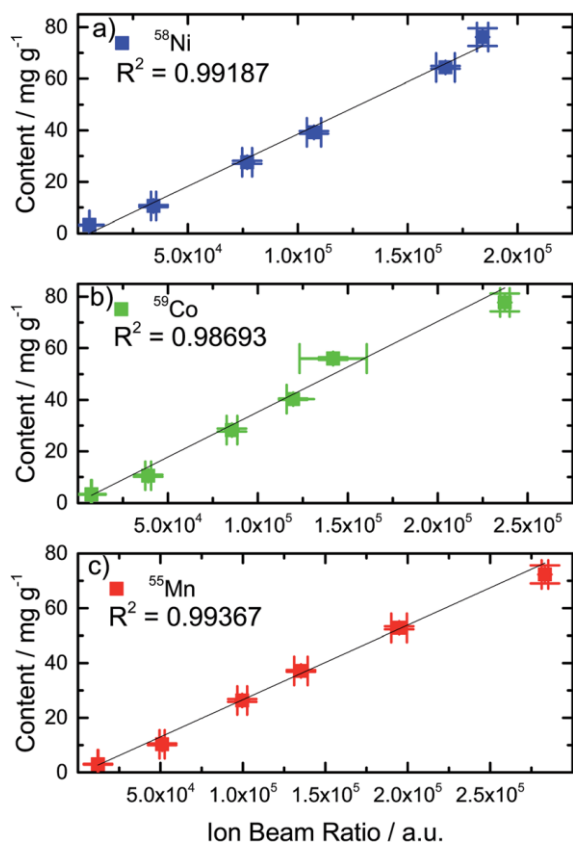


图 1 自制标准物质的校正曲线， $R = 4000$ ，(a) ^{55}Mn ，(b) ^{58}Ni and (c) ^{59}Co

研究内容

Element GD Plus 脉冲放电模式进行锂电池电极表面金属元素深度分布分析

应用领域

锂离子电池

仪器与方法

仪器：Element GD Plus

放电电压：1000 V

放电电流 / 脉冲长度：8 mA/10 μs

放电气流：450 mL $\cdot\text{min}^{-1}$

校正方式：自制匹配基体校准

分析时间：样品预溅射 10min/ 数据收集 70min

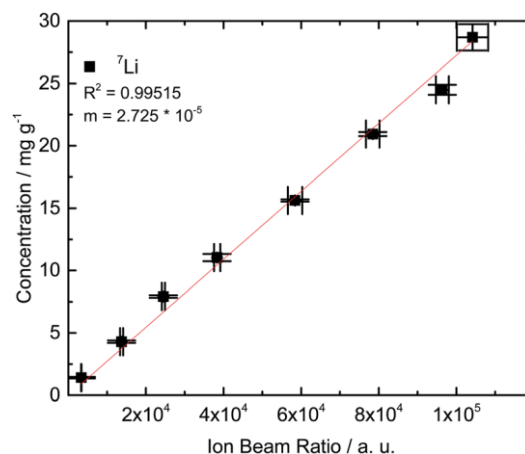


图 2 基体匹配的标准阳极的校正曲线 $R = 300$ ， ^{7}Li

结果与讨论

从图 1 和图 2 可以看出：对于不同金属离子浓度的基体标准，浓度和离子束比存在较好的线性关系，线性相关系数 > 0.987 。

锂离子浓度范围：1 - 28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

过渡金属离子浓度范围：3 - 77 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

石墨负极钝化层

如图 3 所示，锂离子的浓度随深度的变化趋势。初始位置浓度较高，对应负极钝化层；浓度稳定区域是由于填充在石墨电极空隙中的电解液，在充放电后由于有机质的挥发而留在多孔结构中。

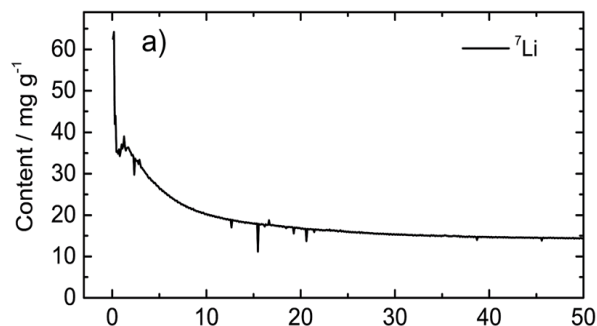


图 3 锂在循环阳极上锂沉积分布的定量分析

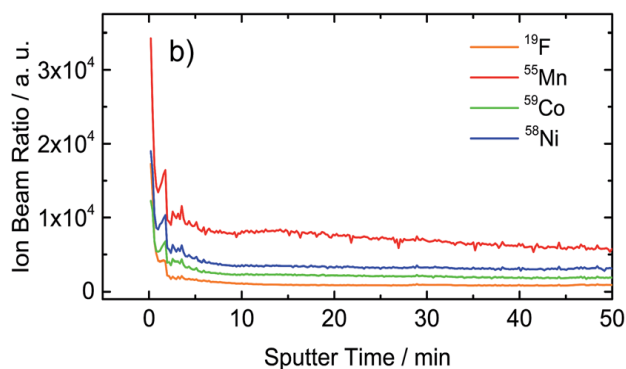


图 4 循环石墨负极上常见沉积同位素分布的定量分析

电极中过渡金属分布

如图 4 所示，电极中过渡金属的浓度较低，低于自制标准的下限，这于其它相关报道的结果吻合。说明该检测方法是一种有效可靠的分析电极金属浓度分布的工具。

Reference

Lürenbaum, Constantin & Vortmann-Westhoven, Britta & Evertz, Marco & Winter, Martin & Nowak, Sascha. 2020. Quantitative spatially resolved post-mortem analysis of lithium distribution and transition metal depositions on cycled electrodes via a laser ablation-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry method. RSC Advances. 10. 7083-7091. 10.1039/C9RA09464D. RSC Adv., 2020, 10, 7083

赛默飞世尔科技

上海

上海市浦东新区新金桥路27号3,6,7号楼
邮编 201206
电话 021-68654588*2570

北京

北京市东城区北三环东路36号环球贸易中心C座7层/8层
邮编 100000
电话 010-87946888

广州

广州国际生物岛寰宇三路36、38号合景星辉广场北塔204-206 单元
邮编 510000
电话 020-82401600

成都

成都市临江西路1号锦江国际大厦1406 室
邮编 610041
电话 028-65545388*5300

沈阳

沈阳市沈河区惠工街10号卓越大厦3109 室
邮编 110013
电话 024-31096388*3901

西安

西安市高新区科技路38号林凯国际大厦
1006-08单元
邮编 710075
电话 029-84500588*3801

南京

南京市中央路201号南京国际广场南楼1103室
邮编 210000
电话 021-68654588*2901

武汉

武汉市东湖高新技术开发区高新大道生物园路
生物医药园C8栋5楼
邮编 430075
电话 027-59744988*5401

昆明

云南省昆明市五华区三市街6号柏联广场写字
楼908单元
邮编 650021
电话 0871-63118338*7001

欲了解更多信息，请扫描二维码关注我们的微信公众账号

赛默飞世尔科技在全国有共21个办事处。本资料中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。



赛默飞
官方微信



赛默飞
中国技术培训中心
China Service Training Center

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC