

离子色谱法测定电解液中锂盐含量

吴国权 郑洪国 陈洁

赛默飞世尔科技(中国)有限公司应用研发中心, 广州, 510800;

关键词

六氟磷酸锂(LiPF₆); 二氟磷酸锂(LiPO₂F₂); 四氟硼酸锂(LiBF₄); 双草酸硼酸锂(LiBOB); 二氟草酸硼酸锂(LiODFB); 双(三氟甲基酰胺)亚胺锂(LiTFSI); 双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI); 离子色谱

Keywords

Lithium hexafluorophosphate; Lithium difluorophosphate; Lithium tetrafluoroborate; Lithium bis(oxalate)borate; Lithium difluoro(oxalate)borate; Lithium di(trifluoromethanesulfony)imide; Lithium di(fluorosulfony)imide; Ion chromatography

2021年两会, 碳达峰、碳中和被写入政府工作报告, 成为人们讨论的热点, 其中锂电作为新能源技术, 是我国实现碳中和目标的主要载体。随着政策完善和产业优化, 十四五期间动力锂电池需求将会维持高速增长, 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%的增长率增长, 并于2023年达到829亿元左右。

电解液作为锂电池重要组成部分, 是锂电池中离子传输的载体, 一般由锂盐和碳酸酯溶剂组成。六氟磷酸锂是最常见的锂盐, 在碳酸酯溶剂中具有较高溶解度和离子传导率, 能在铝箔及流体表面形成一层稳定的钝化膜, 协同碳酸酯溶剂在石墨电极表面形成一层稳定的SEI膜, 但其热稳定性差、易于发生分解反应; 为了提高电池综合性能, 部分锂盐添加剂会添加到电解液中, 如二氟磷酸锂有利于降低电池界面阻抗, 提升电池的循环性能; 四氟硼酸锂能增强电解液对电极的成膜能力, 抑制铝箔腐蚀; 双(三氟甲基酰胺)亚胺锂与双(氟磺酰)亚胺锂水敏感度低、热分解温度高, 可降低电池的水敏感度; 双草酸硼酸锂与二氟草酸硼酸锂与正极具有很好的相容性, 能在铝箔表面形成一层钝化膜, 并抑制电解液氧化。为了追寻电池的性能最优化, 商家会根据电池用途制定电解液中锂盐及锂盐添加剂的含量和配比, 含量和配比的稳定性直接影响后续电池的性能, 因此含量监控就变得非常重要; 而离子色谱是强极性、易电离、难挥发及无紫外吸收的锂盐类化合物分析手段的首选。

本文建立离子色谱分析电解液中锂盐及锂盐添加剂含量的方法, 23min内即可完成一次样品分析, 同时兼具宽线性范围、低检出限、高准确度、高方法稳定性、兼容纯水和甲醇等基质提取溶媒直接进样等优势。

1. 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

- Thermo Scientific™ Dionex™ Aquion离子色谱仪
- Thermo Scientific™ Dionex™ AS-DV自动进样器
- Thermo Scientific™ Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS) software, version 7.3
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS22 分析柱, 4 × 250 mm, (P/N 064141)
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG22 保护柱, 4 × 50 mm, (P/N 064139)
- Thermo Scientific™ Dionex™ ASRS300(4mm)抑制器, (P/N SP6949)
- 抑制器附件(P/N 038018)

- 超纯水(18.2 MΩ·cm)
- 碳酸钠(Sigma S7795-500G)
- 碳酸氢钠(Sigma S5761-500G)
- 乙腈(色谱纯, ThermoFisher A998-4)
- 甲醇(色谱纯, ThermoFisher A452-4)
- 浓硫酸(GR, 广州化学试剂厂)
- 锂盐标准品: LiPF₆; LiPO₂F₂; LiBF₄; LiBOB; LiODFB; LiTFSI; LiFSI

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱: IonPac AG22(4 × 50mm)+ IonPac AS22(4 × 250mm);

淋洗液: 15.5 mmol/L 碳酸钠 + 3.5 mmol/L 碳酸氢钠+ 28% 乙腈;

淋洗液流速: 1.0 mL/min;

柱温: 30℃;

进样量: 50 μL;

检测: 抑制电导, ASRS300, 外接酸模式, 0.15% 硫酸溶液(v/v), 1.0 mL/min。

1.2.2 前处理条件

取电解液试样1.00 g(或1 mL), 用溶剂(纯水、甲醇或乙腈)溶解并转移至100 mL容量瓶中, 并用溶剂定容至刻度, 混匀后待测。

2. 结果与讨论

2.1 双草酸硼酸锂及二氟草酸硼酸锂性质及检测研究

双草酸硼酸锂(LiBOB)与二氟草酸硼酸锂(LiODFB), 两者碱性环境下均会快速水解成草酸(色谱柱内亦可快速完成水解), 与LiBOB相比LiODFB水解产物中还含有氟离子, 图1 显示了LiBOB及LiODFB分析谱图对比。由图易知, 实际色谱分析中, 两者可以用水解产物草酸进行定量, 却无法同时检测。然而, 由于两者功能相同, 鲜有两种锂盐同时添加的电解液, 因此, 仍然建议以水解产物——草酸对LiBOB或LiODFB进行计量。这里需要特别指明的是: 源于LiBOB和LiODFB存在水解产物差异——氟离子, 市面上伴随有“以氟离子作为LiODFB的定量离子, 草酸根作为LiBOB的定量离子, 从而同时分析LiODFB及LiBOB”的方案。但对于锂盐及添加剂同时分析的需求, 该方案并不可取, 源于以下两点判定误区: 第一, 如若电解液中同时存在LiBOB与LiODFB添加剂, LiODFB同样会水解成草酸, 故以草酸定量LiBOB会导致检测结果偏高; 第二, LiPF₆及LiPO₂F₂等含氟锂盐会水解产生氟离子, 以氟离子定量LiODFB同样会导致检测结果偏高。

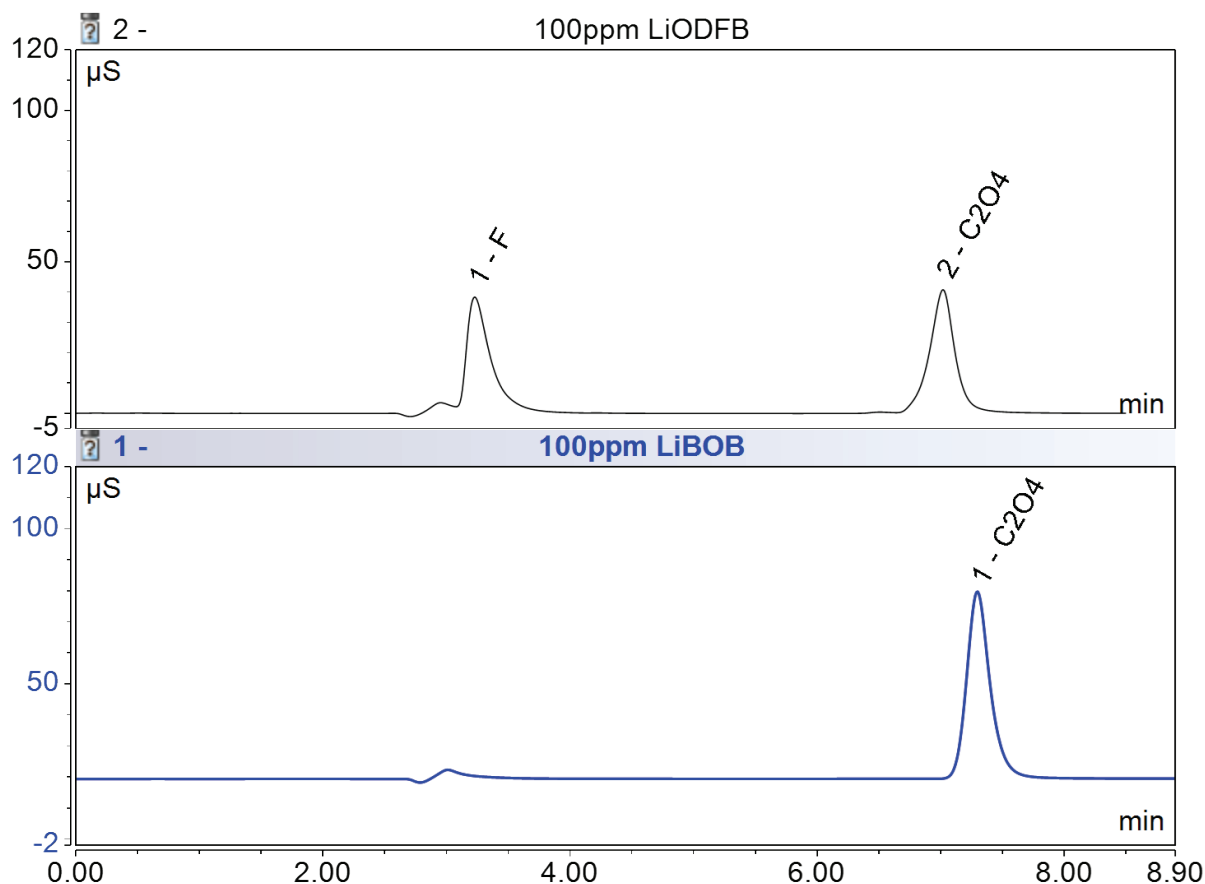


图1 LiODFB与LiBOB分离谱图对比

2.2 线性和稳定性

用溶剂(纯水、甲醇或乙腈均可)配制10、20、40、60、80、100 mg/L的系列混合锂盐添加剂标准工作溶液(其中六氟磷酸锂系列浓度依次为: 200、400、800、1200、1600、2000 mg/L), 在选定色谱条件下进样分析(各组分混合标准溶液分离谱图, 如图2), 以目标物的峰面积(y, nC×min)为纵坐标, 标准溶液浓度(x, mg/L)为横坐标, 建立标准曲线。六氟磷酸锂及锂盐添加剂线性范围、线性方程和相关系数如表1所示。锂盐添加剂在10~100 mg/L范围内(六氟磷酸锂: 200~2000 mg/L)均具有良好的线性, 线性相关系数 $R > 0.999$ 。选取40.0 mg/L混合标准工作溶液, 连续进样6次, 锂盐及锂盐添加剂保留时间相对标准偏差RSD < 0.05%, 峰面积相对标准偏差RSD < 0.85%, 说明仪器方法具有良好的稳定性。

表1 六氟磷酸锂及锂盐添加剂线性方程、线性范围和相关系数

目标物	线性方程	线性范围(mg/L)	相关系数(R)
LiPO2F2	$y = 0.1523x - 0.6753$	10 ~ 100	0.9990
LiBF4	$y = 0.1902x - 0.7123$	10 ~ 100	0.9995
LiBOB/LIODFB	$y = 0.1026x - 0.3365$	10 ~ 100	0.9993
LiPF6	$y = 0.1138x - 3.7222$	200 ~ 2000	0.9996
LiTFSI	$y = 0.0410x - 0.1233$	10 ~ 100	0.9992
LiFSI	$y = 0.0760x - 0.1901$	10 ~ 100	0.9995

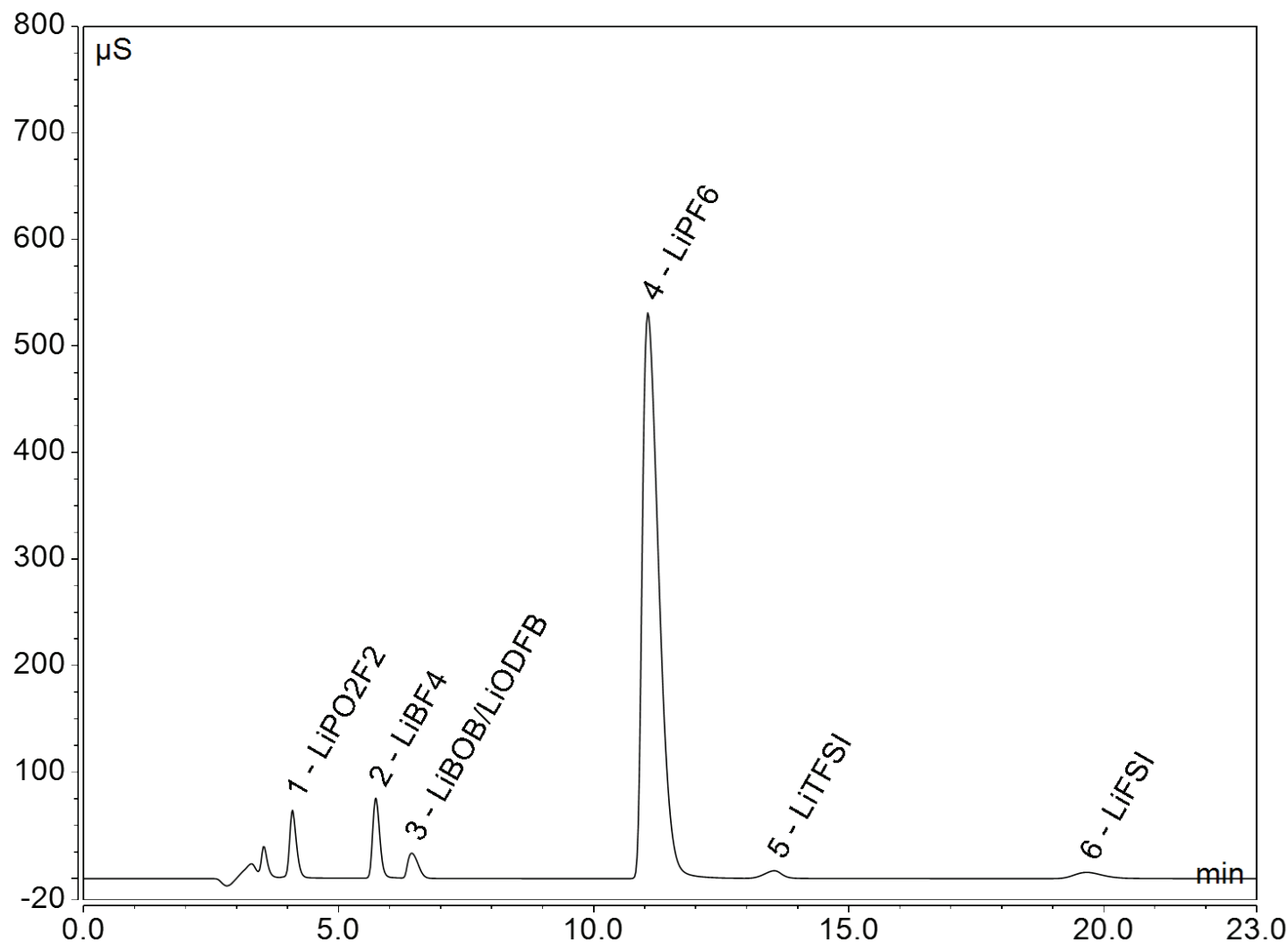


图2 锂盐混合标准溶液分离谱图

2.3 方法检出限和定量限

分别以3倍信噪比(S/N=3)和10倍信噪比(S/N=10)所对应的目标物浓度作为仪器检出限和仪器定量限。根据以下公式计算方法检出限和方法定量限。

$$\text{方法检出限MDL}=(W \times 3) \times V / [(S/N) \times m]$$

式中：W——目标物浓度，mg/L；

S/N——仪器信噪比；

V——样品定容体积，mL；

m——样品称样量，g。

$$\text{方法定量限QDL}=(W \times 10) \times V / [(S/N) \times m]$$

式中：W——目标物浓度，mg/L；

S/N——仪器信噪比；

V——样品定容体积，mL；

m——样品称样量，g。

当称样量为1.00 g，用甲醇定容至100 mL时，六氟磷酸锂及锂盐添加剂方法检出限和定量限如表2所示。

表2 六氟磷酸锂及锂盐添加剂仪器及方法检出限和定量限

目标物	仪器检出限mg/L	仪器定量限mg/L	方法检出限mg/L	方法定量限mg/L
LiPO2F2	0.013	0.043	1.300	4.300
LiBF4	0.008	0.027	0.800	2.700
LiBOB/LiODFB	0.025	0.083	2.500	8.300
LiPF6	0.032	0.107	3.200	10.700
LiTFSI	0.093	0.310	3.100	31.000
LiFSI	0.079	0.263	7.900	26.300

2.4 加标回收率和精密度

本方法选择碳酸甲乙酯(EMC)为本底，分别对锂盐添加剂原样进行了1000 mg/L、4000 mg/L及8000 mg/L(六氟磷酸锂进行了10000 mg/L、40000 mg/L及80000 mg/L)低中高3水平加标测试，每种试样平行处理6次。结果表明，锂盐添加剂及六氟磷酸锂回收率均在94.4%~102.9%之间，证明该方法的准确度较高，检测结果的标准偏差均在1.25%以内，证明该方法稳定性好。其详细加标回收率和变异系数(RSD)如表3所示。

表3 锂盐及添加剂加标回收及变异系数

LiPO2F2			
次数	添加浓度 1000 mg/L	添加浓度 4000 mg/L	添加浓度8000 mg/L
	回收率(%)	回收率(%)	回收率(%)
1	101.6	98.6	101.7
2	101.7	97.4	101.9
3	100.9	98.2	100.5
4	100.0	100.1	102.7
5	100.2	99.2	102.9
6	102.7	99.3	102.5
均值	101.2	98.8	102.0
RSD	1.01	0.96	0.86
LiBF4			
次数	添加浓度 1000 mg/L	添加浓度 4000 mg/L	添加浓度8000 mg/L
	回收率(%)	回收率(%)	回收率(%)
1	99.5	99.0	99.8
2	99.1	98.6	98.8
3	99.0	98.0	98.8
4	99.8	98.5	98.5
5	99.6	100.2	98.3
6	101.5	99.8	98.3
均值	99.8	99.0	98.8
RSD%	0.91	0.84	0.57

LiODFB/LiBOB

次数	添加浓度 1000 mg/L	添加浓度 4000 mg/L	添加浓度8000 mg/L
	回收率(%)	回收率(%)	回收率(%)
1	95.0	95.9	99.8
2	95.6	96.0	99.8
3	97.3	96.3	99.9
4	96.6	97.3	99.9
5	96.6	97.8	100.0
6	97.7	97.4	98.0
均值	96.5	96.8	99.6
RSD%	1.05	0.84	0.77

LiTFSI

次数	添加浓度 1000 mg/L	添加浓度 4000 mg/L	添加浓度8000 mg/L
	回收率(%)	回收率(%)	回收率(%)
1	97.4	99.0	102.3
2	96.9	97.4	101.6
3	96.1	97.5	100.7
4	94.6	97.9	101.6
5	95.1	97.5	101.5
6	96.7	96.5	102.2
均值	96.1	97.6	101.7
RSD	1.13	0.83	0.57

LiFSI

次数	添加浓度 1000 mg/L	添加浓度 4000 mg/L	添加浓度8000 mg/L
	回收率(%)	回收率(%)	回收率(%)
1	96.6	96.2	99.5
2	94.4	96.8	99.5
3	94.7	95.6	98.0
4	94.0	96.8	99.9
5	96.8	98.0	99.4
6	95.9	98.1	99.6
均值	95.4	96.9	99.3
RSD	1.25	1.01	0.67

LiPF6

次数	添加浓度 10000 mg/L	添加浓度 40000 mg/L	添加浓度80000 mg/L
	回收率(%)	回收率(%)	回收率(%)
1	95.4	97.4	98.9
2	95.8	97.3	98.3
3	96.8	96.8	98.7
4	95.8	97.9	99.1
5	94.8	96.3	98.8
6	98.6	98.2	99.1
均值	95.9	97.3	98.8
RSD	0.78	0.72	0.30

2.5 实际样品测定

在选定方法条件下，测定电解液中锂盐及锂盐添加剂含量，部分样品结果如表4所示。

表4 典型电解液样品中六氟磷酸锂及锂盐添加剂含量

样品名称	目标物含量/ (g/100mL)					
	LiPO ₂ F ₂	LiBF ₄	LiODFB/LiBOB	LiTFSI	LiFSI	LiPF ₆
电解液1	0.31	×	0.25	×	0.30	15.2
电解液2	0.81	0.49	0.51	1.00	0.14	10.7

×：表示未检出。

结论

本文建立了离子色谱测定电解液中六氟磷酸锂及锂盐添加剂的方法，23min内可完成电解液中锂盐及锂盐添加剂同时分析。本方法采用外接酸抑制模式，可兼容淋洗液中高达40%有机溶剂(甲醇及乙腈)；兼容以纯水、100%甲醇及乙腈作为样品的稀释溶剂，直接进样；兼具宽线性范围、低检出限、高准确度、高方法稳定性、操作简单快捷等优势，适宜电解液中锂盐及锂盐添加剂含量测定。兼容纯水和甲醇等基质提取溶媒直接进样等优势。

参考文献

- [1] P.Kalyani Martinelango, Purnendu K. Dasgupta, et al. Matrix interference free determination of perchlorate in urine by ion association-ion chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2006,567: 79-86
- [2] 杨鹏举, 王永智, 王学真等.高品质六氟磷酸锂合成工艺研究进展[J]. 浙江化工, 2020, 51(10) : 8-11
- [3] 苏金然, 刘萍.锂离子动力电池电解液添加剂的研究进展[J].电源技术,2019, 43(09):1551-1553.



赛默飞
官方微信

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

Thermo Fisher
SCIENTIFIC