

使用 Agilent 8860 气相色谱系统分析 电池电解液中的碳酸酯类和添加剂

作者

Hongtao Shang
安捷伦科技（上海）有限公司

Jinqiang Zhang
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本应用简报介绍了一种可靠、用户友好且经济高效的解决方案，可满足碳酸酯和添加剂的分析需求。使用配备分流-不分流进样器和火焰离子化检测器 (FID) 的 Agilent 8860 气相色谱系统开发该解决方案。使用 Agilent J&W HP-5ms 超高惰性色谱柱可有效分离 13 种碳酸酯和添加剂，整个分析过程可在 14 min 内完成。该方法具有出色性能，在 10–500 mg/L 浓度范围内，13 种目标化合物表现出高线性 ($R^2 > 0.9995$)。保留时间的重现性 RSD 小于 0.04%，峰面积的重现性 RSD 小于 1.5%。该方法的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 分别低于 0.5 mg/L 和 1.6 mg/L。本研究还对实际电解液样品进行了分析，组分检测获得了出色的峰分离度和重现性 (< 1.5%)。

前言

全球对电动汽车和储能系统的需求大幅增长，使 2022–2030 年全球锂离子电池市场的复合年增长率 (CAGR) 达到 18.1%^[1]。电解液是电池内部的有机溶液，作为离子载体，在充电过程中促进离子从阴极向阳极移动，在放电过程中则促进反向移动。电解液中溶剂和添加剂的组成、比例和纯度对锂离子电池的容量、生命周期、稳定性和安全性发挥着至关重要的作用。这不仅适用于生产阶段，也适用于整个生命周期。

碳酸酯类电解液主要由碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 等碳酸酯类化合物组成，广泛应用于锂离子电池。然而，据报道，这些溶剂在低电位下可能会分解，导致电池性能降低^[2]。因此，研究人员研究了一些添加剂（例如氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和碳酸亚乙烯酯 (VC)）并将它们应用于电解液中，旨在有效提高锂离子电池的性能^[3,4]。

这些化合物的准确测定对于设计符合客户要求的锂离子电池电解液以及进行性能改进研究至关重要。安捷伦开发了一种 GC/MS 方法，用于对碳酸酯、添加剂及其分解产物进行高精密度的定量和定性分析^[5]。本应用旨在为锂离子电池电解液中常用的碳酸酯和添加剂开发一种易于操作且低成本的分析解决方案，该解决方案可在配备 FID 的 8860 气相色谱系统中执行。

实验部分

化学品、标准品和样品

13 种化合物（表 1）的单标 (>97%) 和 DCM (HPLC 级) 购自上海安谱实验科技股份有限公司。7 个样品来自客户。

表 1. 13 种目标碳酸酯和添加剂

编号	目标化合物	缩写	CAS 号
1	碳酸二甲酯	DMC	616-38-6
2	氟代苯	FB	462-06-6
3	丙酸乙酯	EP	105-37-3
4	碳酸甲乙酯	EMC	623-53-0
5	碳酸二乙酯	DEC	105-58-8
6	丙酸正丙酯	PP	106-36-5
7	碳酸亚乙烯酯	VC	872-36-6
8	氟代碳酸乙烯酯	FEC	114435-02-8
9	碳酸乙酯	EC	96-49-1
10	碳酸丙烯酯	PC	108-32-7
11	硫酸乙烯酯	DTD	1072-53-3
12	1,3-丙烷磺酸内酯	PS	1120-71-4
13	己二腈	AND	111-69-3

标准品配制

本分析使用下列标准品：

储备标准品：使用 DCM 制备浓度为 10000 mg/L 的各化合物单标储备液。

峰鉴定标准品：使用 DCM 稀释储备标准品，制备浓度为 200 mg/L 的各化合物标准品，用于保留时间 (RT) 和峰形测定。

校准标准品：使用 5 mL 容量瓶制备含 13 种化合物的混标。使用 DCM 配制的标准品系列的浓度为 10、25、50、100、200 和 500 mg/L^[4]。

MDL 标准品：制备 4.0 mg/L 混标，用于计算 MDL。

样品前处理

用 DCM 将样品稀释 1000 倍，并用外标法进行计算。

仪器和分析条件

使用配备火焰离子化检测器 (FID) 的 Agilent 8860 气相色谱系统进行方法开发。使用 Agilent 7650A 自动液体进样器进行标准品和样品进样。有关气相色谱条件和方法参数的更多详细信息，请参见表 2。使用 Agilent OpenLab CDS 2.6 版执行数据采集和处理。

表 2. Agilent 8860 气相色谱系统的分析条件

Agilent 8860 气相色谱系统参数	
参数	值
ALS	Agilent 7650A
进样量	1.0 μ L
进样口类型	分流-不分流进样器
进样口温度	250 $^{\circ}$ C
衬管	超高惰性, 内径 4.0 mm, 分流, 带玻璃毛 (部件号 5190-2295)
载气	He/N ₂
分流比	20:1
气相色谱柱	HP-5ms UI, 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m (部件号 19091S-433UI)
色谱柱流速	恒流, 1.2 mL/min
柱温箱升温程序	40 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 160 $^{\circ}$ C, 保持 5 min
FID 温度	250 $^{\circ}$ C
FID 空气流速	400 mL/min
FID 燃气流速	30 mL/min
FID 补偿气流速	30 mL/min
数据采集速率	5 Hz

结果与讨论

气相色谱图中目标化合物的行为

为了观察气相色谱图中目标化合物的行为, 以氦气和氮气作为载气, 对浓度为 200 mg/L 的混标进行分析 (见图 1)。所有化合物均可在 14 min 内从气相色谱柱中流出, 并实现基线分离。以氮气为载气时 (图 1B), 观察到所有化合物的保留时间均早于氦气载气条件下的保留时间 (图 1A)。

校准曲线和线性

使用本研究中制备的校准标准品, 在 6 种浓度水平下评估各化合物的响应。采集以氦气为载气得到的结果, 并进行统计分析。13 种化合物的校准曲线见图 2。13 种化合物的峰面积与浓度均呈较强的线性正相关性, 相关系数 (R^2) 的范围为 0.9996-0.9999。

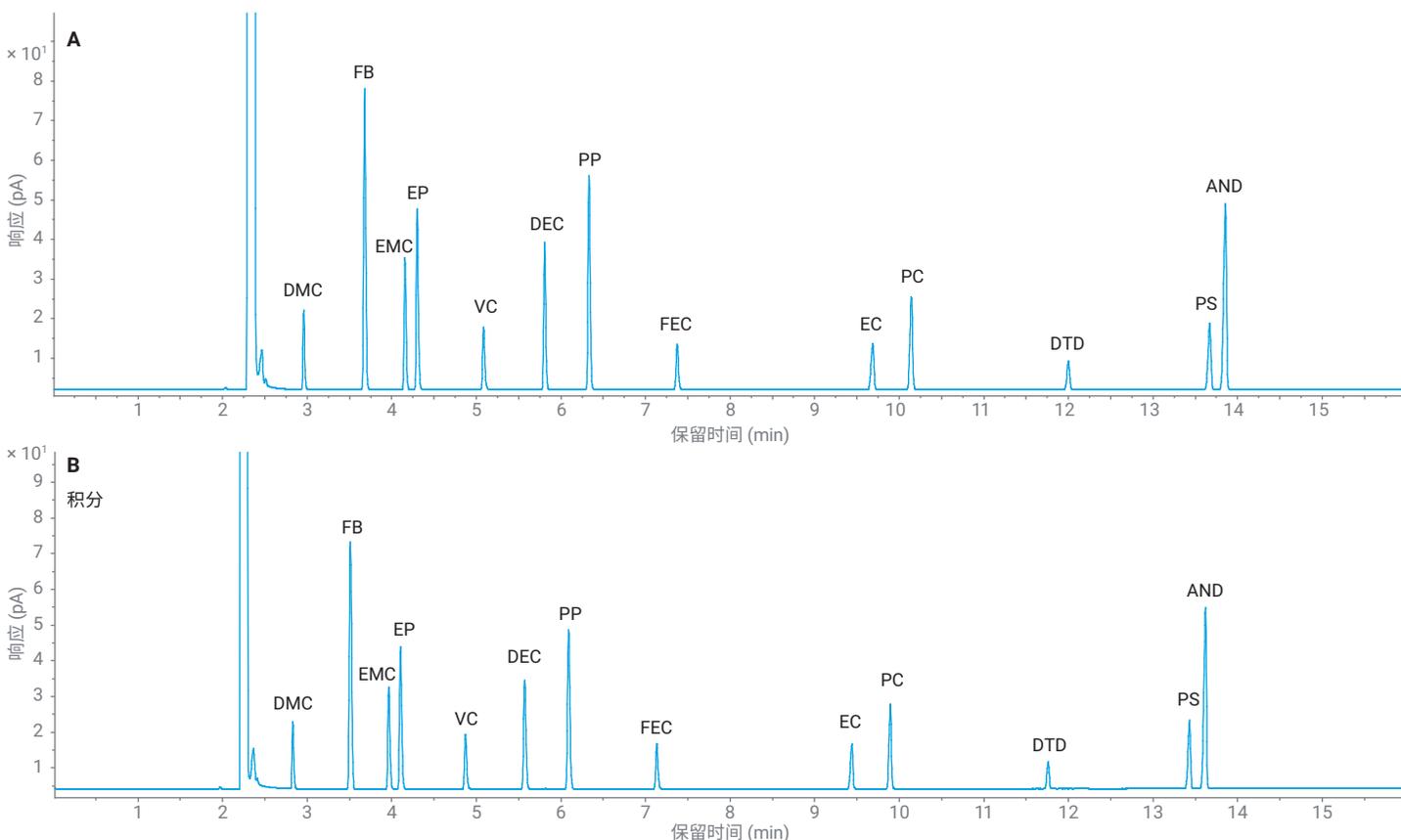
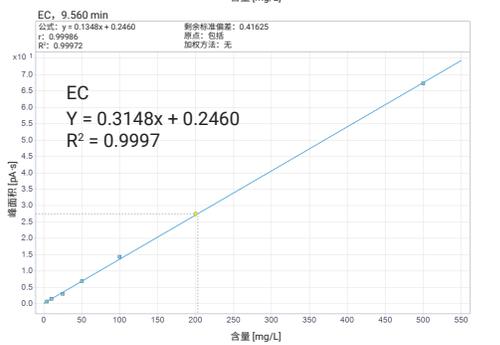
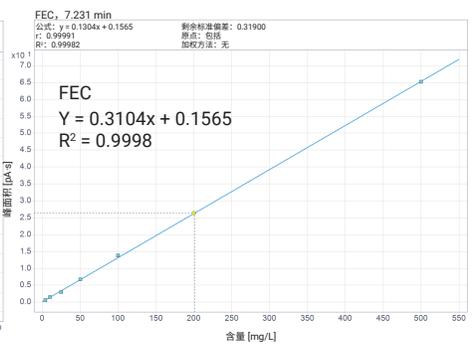
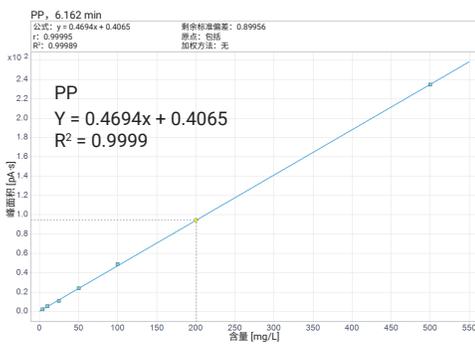
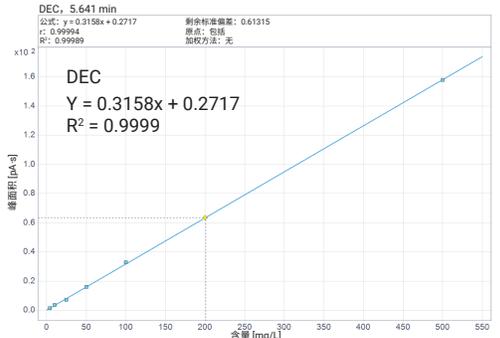
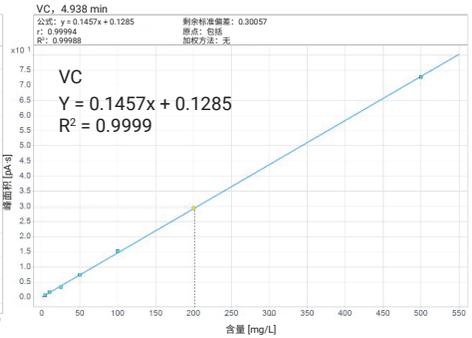
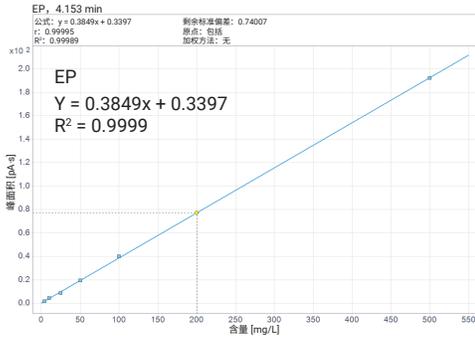
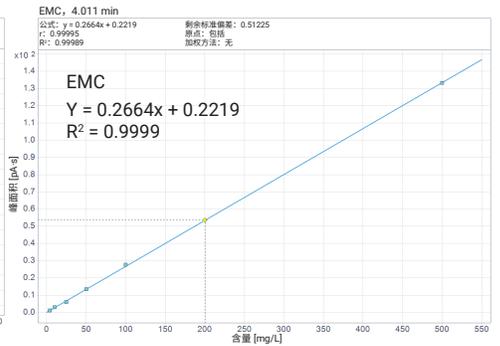
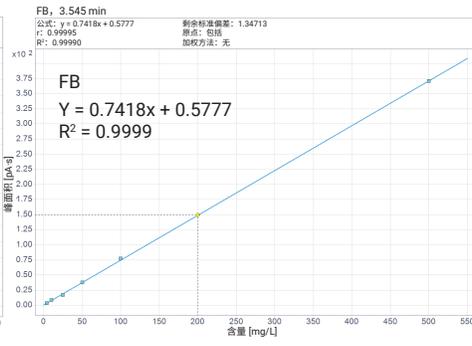
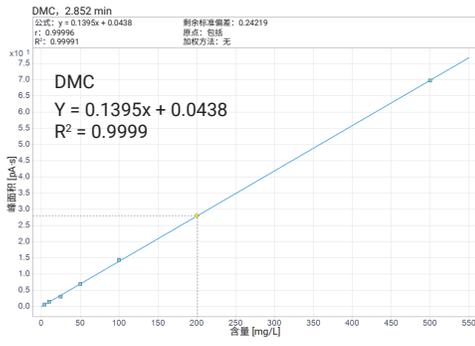


图 1. 使用 Agilent 8860 气相色谱仪, 以 He (A) 和 N₂ (B) 为载气分析 13 种碳酸酯和添加剂获得的色谱图



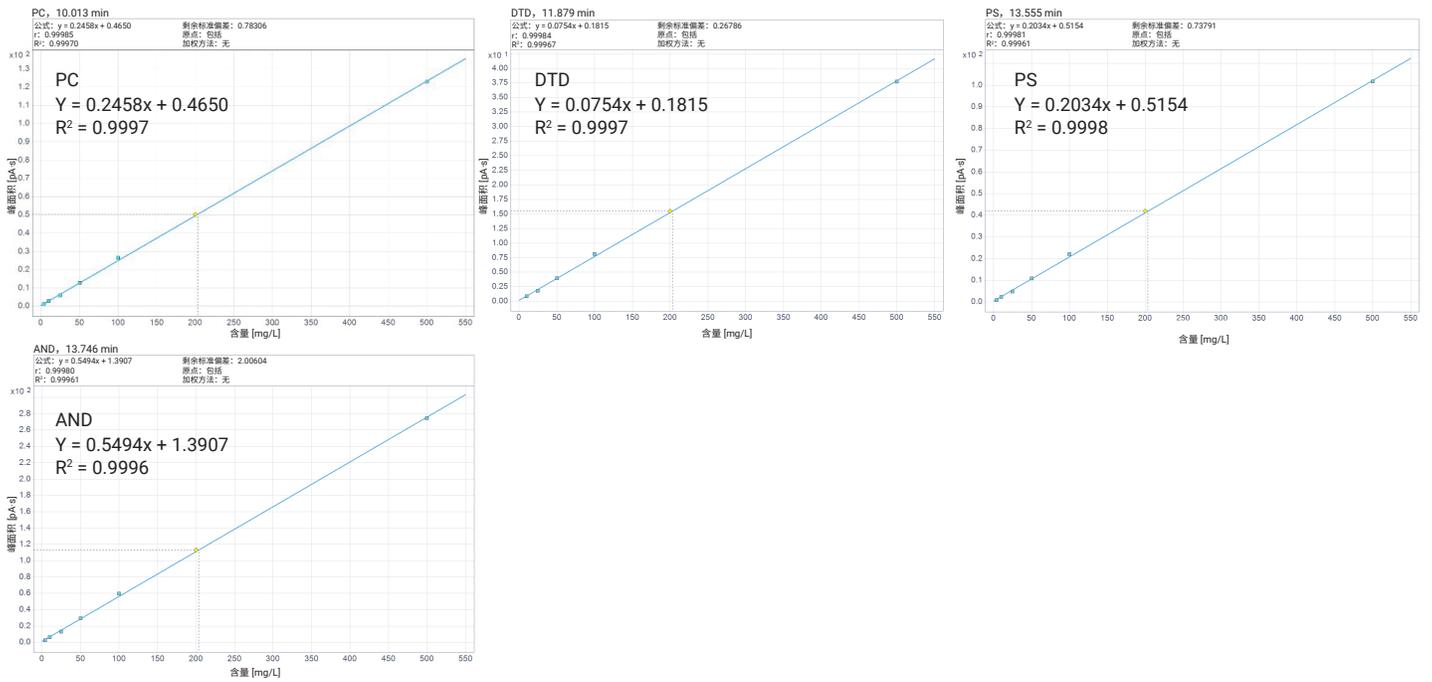


图 2. 以 He 为载气获得的 13 种碳酸酯和添加剂的校准曲线

重现性

使用浓度为 10、100 和 500 mg/L 的混标分别评估低浓度、中等浓度和高浓度下的方法重现性。每种浓度平行进样 7 次，结果见表 3。13 种化合物的保留时间和峰面积重现性 RSD 分别小于 0.04% 和 1.5%。

MDL 和 LOQ

在本研究中，分别使用信噪比 (S/N) 3:1 和 10:1 确定方法检出限 (MDL) 和 LOQ。使用浓度为 4 mg/L 的混标对各化合物进行 7 次分析，以测定信噪比。计算了 13 种化合物的平均信噪比、MDL 和 LOQ，如表 4 所示。结果表明，13 种化合物的 MDL 和 LOQ 值分别小于 0.5 mg/L 和 1.6 mg/L。

表 3. 13 种碳酸酯和添加剂的保留时间和峰面积重现性

重现性	浓度 mg/L	DMC	FB	EMC	EP	VC	DEC	PP	FEC	EC	PC	DTD	PS	AND	
RT	10	平均值	2.858	3.549	4.023	4.166	4.951	5.652	6.176	7.237	9.53	9.993	11.858	13.499	13.695
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.00408	0.001
		RSD	0.035%	0.028%	0.025%	0.024%	0.020%	0.018%	0.016%	0.014%	0.010%	0.010%	0.008%	0.030%	0.007%
	100	平均值	2.854	3.548	4.015	4.157	4.939	5.643	6.167	7.219	9.516	9.974	11.849	13.513	13.692
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
		RSD	0.035%	0.028%	0.025%	0.024%	0.020%	0.018%	0.016%	0.014%	0.011%	0.010%	0.008%	0.007%	0.007%
	500	平均值	2.851	3.546	4.011	4.151	4.938	5.639	6.162	7.231	9.558	10.011	11.878	13.553	13.744
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0004779	0.001	0.001	0.001	0.001
		RSD	0.035%	0.028%	0.025%	0.024%	0.020%	0.018%	0.016%	0.014%	0.005%	0.010%	0.008%	0.007%	0.007%
峰面积	10	平均值	1.490	8.174	2.998	1.578	1.578	3.488	6.072	1.442	1.550	5.958	0.884	2.374	6.398
		SD	0.007	0.026	0.009	0.011	0.011	0.026	0.013	0.012	0.013	0.02	0.013	0.008	0.034
		RSD	0.47%	0.32%	0.30%	0.70%	0.70%	0.75%	0.21%	0.83%	0.84%	0.34%	1.47%	0.34%	0.53%
	100	平均值	14.46	74.94	27.47	14.70	14.70	31.98	13.04	13.04	14.03	8.08	8.08	21.76	58.57
		SD	0.028	0.155	0.055	0.041	0.041	0.053	0.033	0.033	0.039	0.03	0.03	0.071	0.172
		RSD	0.19%	0.21%	0.20%	0.28%	0.28%	0.17%	0.25%	0.25%	0.28%	0.37%	0.37%	0.33%	0.29%
	500	平均值	72.14	367.51	135.06	72.67	72.67	157.41	64.42	64.42	68.42	39.11	39.11	104.69	281.06
		SD	0.355	1.849	0.644	0.369	0.369	0.787	0.369	0.369	0.369	0.241	0.241	0.648	1.705
		RSD	0.49%	0.50%	0.48%	0.51%	0.51%	0.50%	0.57%	0.57%	0.54%	0.62%	0.62%	0.62%	0.61%

表 4. 13 种碳酸酯和添加剂的 MDL (mg/L) 和 LOQ (mg/L)

MDL 和 LOQ		DMC	FB	EMC	EP	VC	DEC	PP	FEC	EC	PC	DTD	PS	AND
信噪比 (7 次进样)	1	61.7	239	93.3	130	48.2	99.5	144	41.5	43.2	75.2	25.6	68.0	187
	2	61.4	237	94.3	129	49.3	99.2	143	41.7	42.3	75.8	25.4	67.3	189
	3	62.0	234	93.3	129	48.8	97.1	143	40.4	41.8	73.7	25.6	67.2	186
	4	60.7	234	92.5	128	48.7	98.3	142	40.4	42.1	75.5	25.3	67.2	185
	5	65.3	247	101	139	53.0	107	156	46.4	45.6	82.0	28.1	74.5	206
	6	61.8	236	93.4	129	48.7	99.0	143	41.1	42.1	75.9	25.2	67.3	186
	7	62.3	237	94.2	130	49.1	100	146	41.0	42.4	77.0	25.9	68.1	189
	平均值	62.2	238	94.5	131	49.4	100	145	41.8	42.8	76.4	25.9	68.5	190
	SD	1.47	4.41	2.83	3.62	1.62	3.15	4.82	2.09	1.32	2.64	1.01	2.67	7.29
	RSD	2.36	1.86	2.99	2.77	3.29	3.15	3.32	5.01	3.08	3.46	3.9	3.89	3.85
MDL, mg/L (S/N = 3)		0.193	0.050	0.127	0.092	0.243	0.120	0.083	0.287	0.280	0.157	0.464	0.175	0.063
LOQ, mg/L (S/N = 10)		0.643	0.168	0.423	0.306	0.810	0.400	0.275	0.957	0.935	0.523	1.546	0.584	0.211

电解液样品分析

具有不同配方的 7 个样品来自两个电解液生产商。按照实验部分所述的步骤对样品进行预处理。通过重复三次进样测定实际样品分析中的重现性。使用 8860 气相色谱系统获得的

样品 7 的色谱图如图 3 所示。清晰地观察到 DMC、EMC、DEC、FEC、EC、DTD 和 PS 峰，具有出色峰形和分离度。分析结果汇总于表 5，并确定了目标化合物的组成和含量差异，响应重现性 RSD 低于 1.5%。

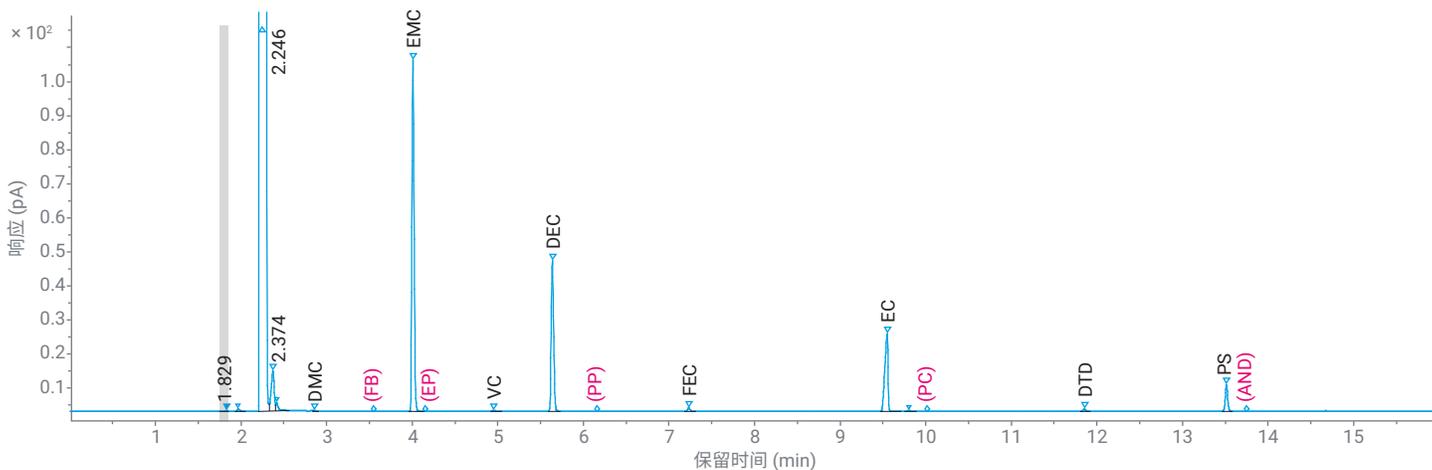


图 3. 电解液样品 7 的色谱图

表 5. 7 个电解液样品的检测结果

目标化合物	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5		样品 6		样品 7	
	平均浓度 (g/L)	RSD												
DMC	345	0.45%	3.44	1.12%	3.89	0.29%	-	-	319	0.10%	544	0.55%	3.00	0.29%
FB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EP	-	-	-	-	-	-	121	0.19%	-	-	-	-	-	-
EMC	250	0.52%	535	0.57%	700	0.49%	3.58	0.13%	372	0.12%	162	0.48%	512	0.56%
DEC	-	-	219	0.52%	57.8	0.37%	-	-	-	-	-	-	209	0.53%
PP	-	-	-	-	-	-	478	0.07%	-	-	-	-	-	-
VC	10.9	1.35%	6.9	0.12%	6.95	0.29%	-	-	40.8	0.97%	-	-	23.6	0.61%
FEC	40.0	0.42%	13.0	0.42%	-	-	95.6	0.10%	-	-	32.9	0.41%	66.5	0.63%
EC	277	0.58%	312	0.48%	316	0.32%	106	0.08%	311	0.03%	272	0.38%	302	0.59%
PC	60.7	0.43%	-	-	-	-	98.7	0.09%	57.0	0.04%	-	-	-	-
DTD	-	-	22.0	0.22%	31.4	0.21%	-	-	17.8	0.08%	-	-	17.8	0.29%
PS	39.2	0.71%	51.0	0.33%	11.1	0.50%	46.4	0.19%	-	-	-	-	12.0	1.12%
AND	-	-	-	-	-	-	16.4	0.16%	-	-	-	-	-	-

结论

本应用简报介绍了使用 GC-FID 系统 (Agilent 8860 气相色谱系统) 分析电解液中 13 种碳酸酯和添加剂的方法开发。无论使用氦气还是氮气作为载气, 色谱图中所有目标化合物均显示出良好的峰形和分离度。该方法具有出色的重现性、线性和低 MDL, 非常适合用于电解液客户的碳酸酯和添加剂常规分析。

参考文献

1. Grand View Research. Lithium-Ion Battery Market Size Worth \$182.53 Billion by 2030: Grand View Research, Inc. [EB/OL] 2022-07-07. <https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-06-07/lithium-ion-battery-market-size-worth-182-53-billion-by-2030-grand-view-research-inc>
2. Hobold, G. M. et al. Moving Beyond 99.9% Coulombic Efficiency for Lithium Anodes in Liquid Electrolytes. *Nat. Energy* **2021**, 6, 951–960
3. Markevich, E. et al. Improved Performance of Li-Metal Cathodes and Small Amounts of Electrolyte Solutions Containing Fluorinated Carbonates at 30 °C–55 °C. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 070509
4. Aurbach, D.; Gamolsky, K. et al. On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta.* **2002**, 47, 1423–1439
5. Zhiquan, Y.; Shuang, F. 使用 Agilent 5977B GC/MSD 测定锂电池电解液中的碳酸酯溶剂和添加剂, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-9356ZH-CN, **2018**

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE19981573

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2023
2023 年 3 月 8 日, 中国出版
5994-5888ZH-CN