



Определение растворителей и добавок в электролитах литий-ионных аккумуляторов с использованием ГХ/МС

Аннотация

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) является мощным инструментом для анализа сложных матриц. В настоящей публикации рассмотрено использование хромато-масс-спектрометра Хроматэк – Кристалл для определения состава электролитов литий-ионных аккумуляторов.

Введение

Ископаемое топливо, включая нефть, природный газ и уголь является основным источником энергии. Однако их использование создает ряд экологических проблем. В силу этого, становится актуальным изучение различных возобновляемых источников энергии, таких как ветер, солнце и вода. Хотя использование этих ресурсов кажется очень привлекательным, существует огромное препятствие, поскольку энергия, полученная из возобновляемых источников, не является постоянной. Для решения этой проблемы разработка накопителей энергии становится неотъемлемой частью будущего перехода к энергоснабжению. Электромобили являются примером такого перехода, когда транспорт с нулевым уровнем выбросов реализуется за счет отказа от двигателей внутреннего сгорания.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее важными электрохимическими накопителями энергии из-за их высокой плотности энергии, длительного срока службы и низкой стоимости. Одним из важнейших элементов ЛИА является электролит, представляющий собой раствор литиевой соли в полярном органическом апротонном растворителе.

Идеальный растворитель для электролита должен соответствовать следующим критериям:

- растворять соли лития,
- иметь низкую вязкость, чтобы обеспечить быстрый перенос ионов и эффективное заполнение ячейки на производственной линии,
- быть инертным ко всем компонентам ячейки, особенно к материалам положительного и отрицательного электродов,
- иметь достаточную смачиваемость электродов и сепаратора,
- оставаться жидким в широком диапазоне температур.

Выбор правильного растворителя, отвечающего всем указанным требованиям, является непростой задачей. Циклические органические карбонаты, такие как этиленкарбонат и пропиленкарбонат, обладают высокой диэлектрической проницаемостью и образуют низкоэнергетические комплексы с катионами лития. Проблема в том, что эти растворители имеют высокую вязкость и довольно высокую температуру плавления, так этиленкарбонат при комнатной температуре является твердым веществом. Чтобы обойти эту проблему, обычно добавляют ациклические алкилкарбонаты, простые и сложные эфиры, поскольку они имеют низкую вязкость и температуру плавления. Однако их диэлектрическая проницаемость также низкая, как и их температуры кипения и вспышки, что ограничивает запас прочности элемента. Ввиду отсутствия лучших альтернатив смеси органических соединений являются предпочтительными растворителями для коммерческих ячеек [1].

Электролиты для ЛИА содержат различные добавки, например, винилкарбонат или 1,3-пропансультон, способствующие образованию нерастворимой пленки между электролитом и отрицательным электродом – твердоэлектролитный слой. Эта полимерная пленка обеспечивает ионную проводимость, но предотвращает восстановление электролита на отрицательном электроде и вносит значительный вклад в долговременную стабильность литий-ионных аккумуляторов [2].

В данной работе описано использование газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором Хроматэк – Кристалл для определения растворителей и добавок в электролитах ЛИА.

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 с масс-спектрометрическим детектором
- Автосамплер ДАЖ-2М
- Лайнер FocusLiner™
- Колонка DB-210 (30 м × 0.25 мм × 0.5 мкм)

Режим анализа

Хроматограф			
Время анализа	32 мин		
Колонка			
Газ-носитель	Гелий		
Поток газа-носителя	1 мл/мин		
Температура колонки	45 °С	1 мин	10 °С/мин
	200 °С	6.5 мин	
Порт ввода			
Температура	200 °С		
Режим	С делением		
Деление потока	1:10		
Обдув мембраны	3 мл/мин		
МСД			
Режим сканирования	t-SIM+Scan		
Диапазон масс	35-450 а.е.м.		
Температура ионного источника	200 °С		
Температура переходной линии	200 °С		
Автосамплер			
Объем пробы	1 мкл		

Экспериментальная часть

Исходный раствор растворителей и добавок был разбавлен дихлорметаном до концентрации 1000 мг/л.

Семь стандартных растворов (0.1; 1.0; 7.5; 12.5; 25; 50 и 100 мг/л) приготавливали последовательным разбавлением в дихлорметане.

Существует информация [3], что соли лития, такие как гексафторфосфат лития (LiPF₆), разрушают неподвижную фазу хроматографической колонки; поэтому следует избегать прямого введения электролита в хроматограф. Существует два подхода к удалению солей лития. Первый – это центрифугирование, а второй – это разбавление пробы с целью уменьшения негативного влияния на капиллярную колонку.

Перед анализом аликвоту образцов электролита 10 мкл разбавляли в 10 мл дихлорметана. Раствор центрифугировали 10 мин при 5000 об/мин. После этого верхний слой разбавляли дихлорметаном в отношении 1:10 и полученный раствор анализировали.

Результаты и их обсуждение

Хроматограмма анализа калибровочной смеси показана на рис. 1. Определяемые компоненты перечислены в табл. 1. Все соединения элюируются менее, чем за 20 мин. Использование капиллярной колонки DB-210 обеспечивает превосходное разделение, в том числе критических пар компонентов. Разрешение *R_s* пропилпропионата и диэтилкарбоната составило 3,8, этиленкарбоната и пропиленкарбоната – 6,5.

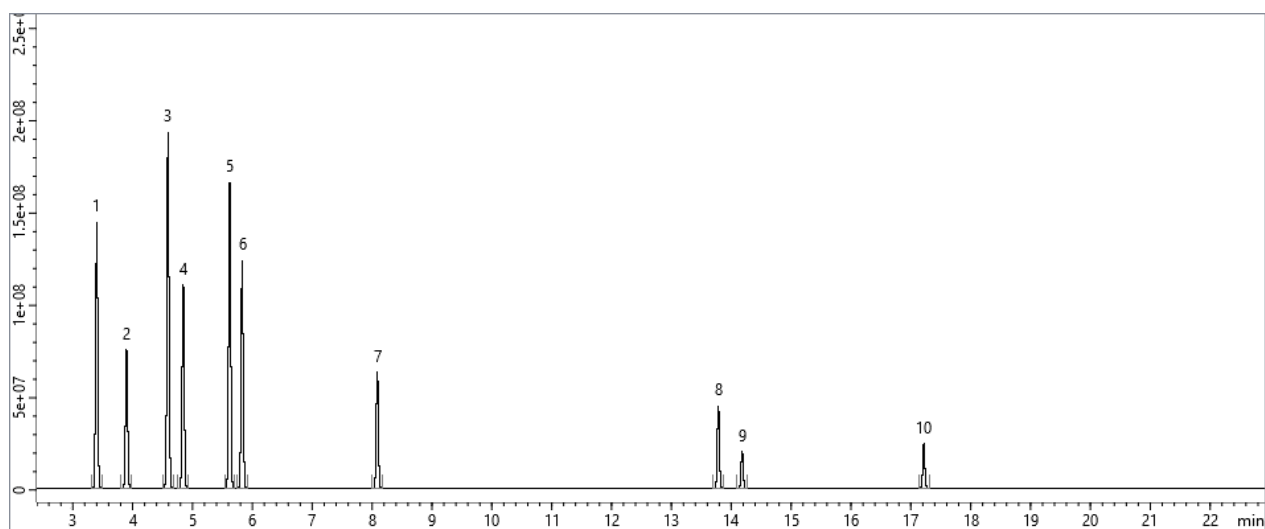


Рисунок 1. Хроматограмма по полному ионному току стандартной смеси с концентрацией 100 мг/л

Таблица 1. Время удерживания, характерные ионы и линейность определяемых компонентов

Компонент	Время удерживания, мин	Количественный ион	Подтверждающие ионы	Линейный диапазон, мг/л	Кoeffициент детерминации R ²
1. Этилацетат	3.39	43	61, 88	0.1 – 50	0.9989
2. Диметилкарбонат	3.89	59	45, 90	0.1 – 100	0.9997
3. Пропилацетат	4.58	61	43, 73	0.1 – 50	0.9986
4. Этилметилкарбонат	4.84	77	45, 59	0.1 – 100	0.9997
5. Пропилпропионат	5.61	57	75, 87	0.1 – 100	0.9993
6. Диэтилкарбонат	5.83	91	45, 63	0.1 – 100	0.9991
7. Винилкарбонат	8.07	86	42, 58	0.1 – 100	0.9994
8. Этиленкарбонат	13.78	88	43, 58	0.1 – 100	0.9987
9. Пропиленкарбонат	14.18	57	43, 87	0.1 – 100	0.9996
10. 1,3-Пропансульфон	17.21	58	57, 122	0.1 – 100	0.9984

Градуировочные зависимости для карбонатов и добавок показали хорошую линейность в диапазоне концентраций от 0.1 до 100 мг/л, для этилацетата и пропилацетата от 0.1 до 50 мг/л. В табл. 1 приведены

коэффициенты детерминации R^2 для каждого компонента. Значение R^2 для всех соединений составило выше 0.998. На рис. 2 представлены градуировочные зависимости некоторых соединений.

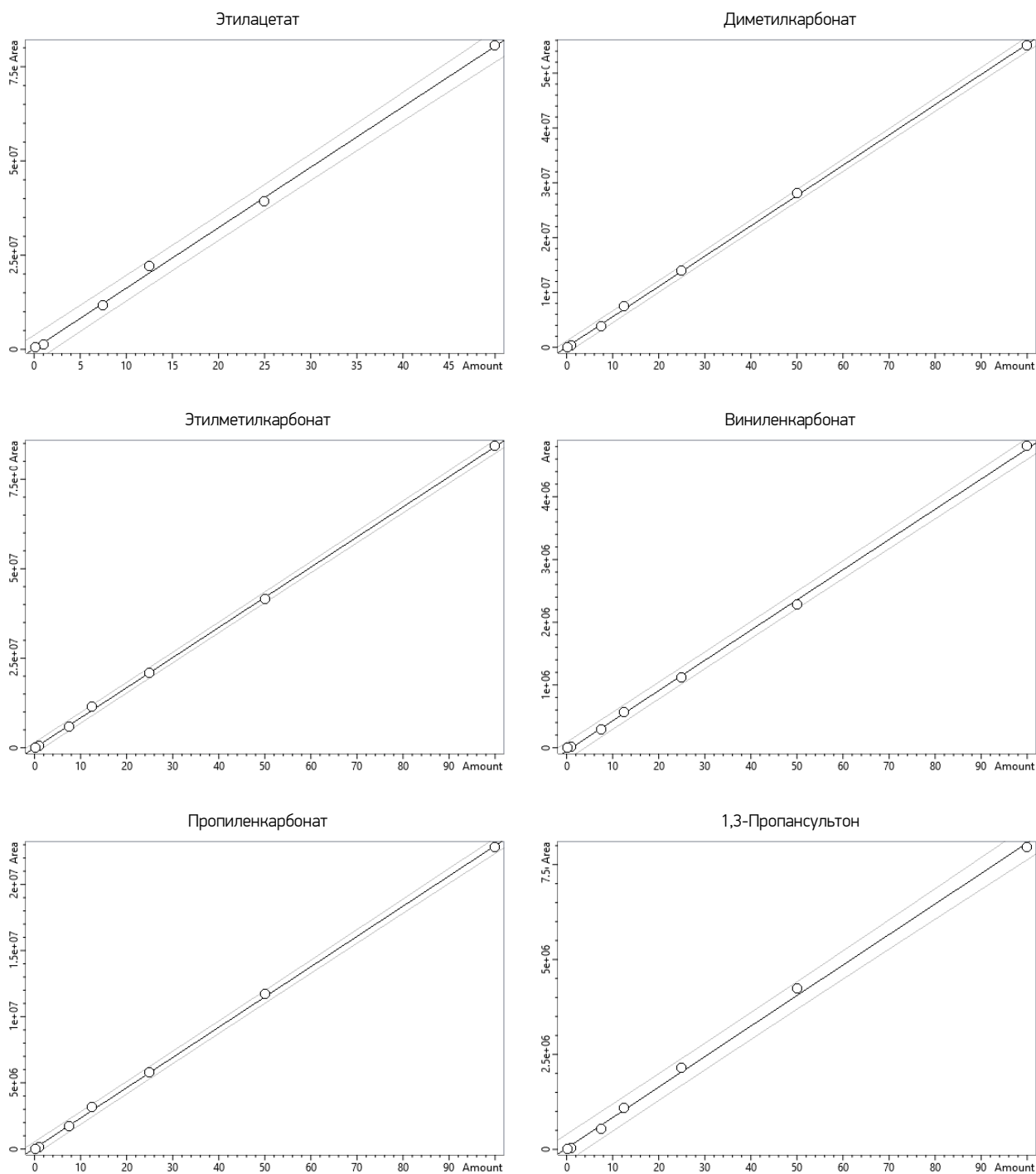


Рисунок 2. Градуировочные зависимости для некоторых компонентов электролитов

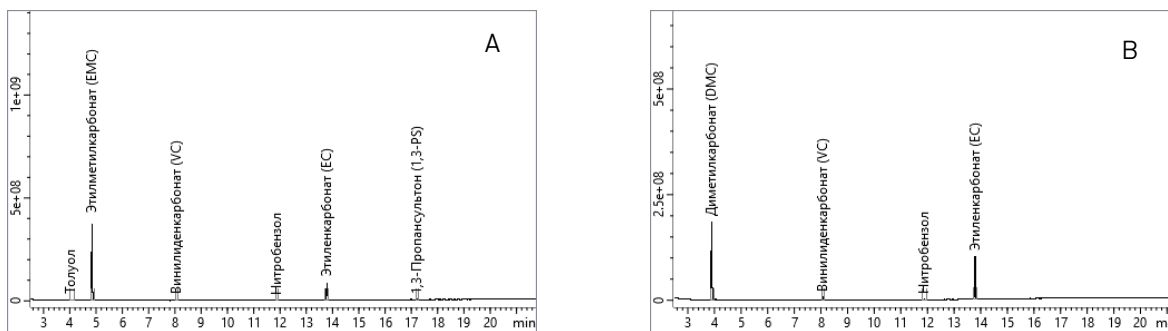


Рисунок 3. Хроматограммы по полному ионному току образцов электролитов

Анализ двух образцов электролита показал, что основным соединением является этиленкарбонат (рис. 3). Разница между двумя образцами заключается в линейных алкилкарбонатах, один содержит диметилкарбонат, другой этилметилкарбонат. В качестве добавок в пробах были обнаружены винилденкарбонат и 1,3-пропансультон.

Использование ГХ/МС в режиме полного сканирования позволяет идентифицировать неизвестные растворители, добавки и примеси в коммерческих продуктах. Так, в исследованных образцах электролита обнаружены толуол и нитробензол (рис. 3).

Заключение

В настоящей работе было продемонстрировано возможности использования хромато-масс-спектрометра Хроматэк – Кристалл для анализа состава электролитов литий-ионных аккумуляторов. Метод демонстрирует отличное разрешение, чувствительность и линейность. ГХ/МС – это мощный инструмент для качественного и количественного анализа растворителей и добавок в растворах электролитов.

Список литературы

1. M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, A. Plewa-Marczewska, A. Bitner, P. Wieczorek, T. Trzeciak, M. Kasprzyk, P. Łęzak, Z. Żukowska, A. Zalewska, W. Wieczorek, Electrolytes for Li-ion transport – Review, *Solid State Ion.*, 2015, 276, 107–126.
2. B. Zhang, M. Metzger, S. Solchenbach, M. Payne, S. Meini, H. A. Gasteiger, A. Garsuch, B.L. Lucht, Role of 1, 3-Propane Sultone and Vinylene Carbonate in Solid Electrolyte Interface (SEI) Formation and Gas Generation, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 21, 11337–11348.
3. R. Petibon, L. Rotermund, K. J. Nelson, A. S. Gozdz, Jian Xia, J. R. Dahna, Study of Electrolyte Components in Li Ion Cells Using Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161, 6, A1167-A1172.

