

## 在同一个高分辨率质谱仪平台上利用UPLC-MS和APGC-MS分析辅助锂离子二次电池电解质设计

---

Kejun Qian, Michael Jones, Chris L. Stumpf

Waters Corporation

---

### 摘要

本应用纪要所述的研究使用配备APGC的Xevo G2-XS QToF和ACQUITY UPLC I-Class组成了一套灵活的分析系统，并结合详尽的信息学工作流程，以表征锂离子电池电解质在挥发性和非挥发性化学空间中的降解标记物。

### 优势

- 综合分析：在一套系统中完成GC和LC-MS分析，实现化合物全面覆盖
- APGC是一种更柔和的GC-MS电离技术：具有更高的选择性和灵敏度。通过分子离子守恒辅助结构表征工作流程。
- 自动化信息学工作流程：UNIFI内嵌的多变量分析和结构表征功能

### 简介

锂离子电池(LIB)是一项关键技术，为社会日益增长的电子产品消费需求提供基础支持，通常应用于电信、计算、

---

运输和导航领域。最近，为实现可持续发展目标，汽车行业及主权政府出台了一系列举措，包括减少碳排放和对石油基燃料的依赖，预计对LIB技术的需求会相应地增加<sup>1</sup>。向电动汽车(EV)过渡和摒弃内燃机是实现这些可持续发展目标的一种方式<sup>2</sup>。因此，LIB制造商面临着更为严苛且日益增长的市场需求，要求储能技术具有更高电容、更高温度耐受性、更快充电速率和更简单的（无线）充电技术，还要求装置更小巧轻便，稳定性和安全性更高<sup>3</sup>。

为了成功开发更加高效的技术，制造商需要充分了解LIB技术所采用的充放电循环中发生的化学反应。对于制造商而言，了解LIB材料的化学成分信息以及该成分一段时间内在特定条件下发生的变化，有助于提高现有电池技术的性能和质量。具体而言，确定专有添加剂的寿命和最终命运尤为重要。

本文所述方案用于确定锂离子电池充放电循环对二次电池电解液和添加剂成分的影响。该方案采用灵活的双进样口分析系统，由一台高分辨率质谱仪Waters Xevo G2 XS QToF与GC和UPLC进样口通过采用APGC接口的沃特世通用离子源结构串联而成。使用这种配置，挥发性（GC分析）和液体可萃取分析物（LC分析）的分析和表征可在同一套系统上完成。

这套灵活的系统使二次电池的制造商可以深入了解充放电循环期间发生的化学反应，从而实现电池技术的迭代和范式转换改进。

---

## 实验

### 样品描述

锂离子二次电池电解液由含有碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸乙酯、六氟磷酸锂和专有添加剂的碳酸二甲酯溶液组成。该电解液用于制备二次电池，然后在固定电压下进行充放电循环。使用碳酸二甲酯从经过以下处理的电池中提取电解液样品：

样品1：固定电压下1次充放电循环

样品2：固定电压下40次充放电循环

样品3：固定电压下180次充放电循环

样品4：固定电压下200次充放电循环

样品5：0次充放电循环（阴性对照）

## 方法条件

### 气相色谱参数

色谱柱:	DB-5 MS, 30 × 0.25 × 0.25
载气:	氦气
载气流速:	1.5 mL/min
进样口温度:	280 °C
进样模式:	分流比 = 10:1

### 温度梯度

初始温度:	60 °C
初始时间:	0.5 min

梯度 #	升温速率 (°/min)	最终温度 (°C)	保持时间 (min)	总时间 (min)
1	10.00	100	5.00	9.50
2	30.00	250	1.00	15.00

### 液相色谱参数

色谱柱:	HSS T3 2.1 × 100, 1.7 μm
进样体积:	1.0 μL

流动相A: 5 mM甲酸铵水溶液

流动相B: 甲醇

## 梯度:

	流速 (mL/min)	A	B	曲线
初始	0.4	95	5	6
10	0.4	5	95	6
15	0.4	5	95	6
15.5	0.4	95	5	6

## MS参数

质谱仪: Xevo G2-XS QTof

仪器条件: APGC

电晕针电流: 5  $\mu$ A

采样锥孔电压: 15 V

离子源温度: 120

锥孔气流速: 100 L/h

辅助气体流速: 450 L/h

仪器条件: LC-MS

电离模式: ESI+

毛细管电压:	2.5 kV
锥孔电压:	15 V
离子源温度:	150 °C
脱溶剂气温度:	450 °C
锥孔气流速:	50 L/h
脱溶剂气流速:	800 L/h
信息学解决方案:	UNIFI

---

## 结果与讨论

由于我们假设锂离子电池电解液和添加剂含有挥发性和非挥发性化学组分，因此使用APGC双进样口离子源进行HRMS分析。在非靶向发现工作流程中，能同时分析挥发性和非挥发性组分的综合解决方案至关重要。这类分析可能存在的另一项挑战是，假设挥发性化学组分不稳定，GCMS中使用的传统电子电离(EI)技术可能会导致过度碎裂。因此选择较温和的APGC电离以帮助进行结构表征。具体而言，与基于电子电离(EI)的传统GC-MS进样口相比，APGC对分子离子的传输多过碎片离子。得益于这种分子离子守恒，起始离子丰度更高，因此可实现更高的选择性和灵敏度。此外，由于APGC会同时捕获分子离子和碎片离子的谱学数据，因此只需运行一次（与EI GC-MS相比）即可进行未知物结构表征。图1显示了在APGC模式下对样品1采集的GC-MS数据，该样品由暴露于1个充放电循环后提取的电解液组成。筛选已知电解质组分的内部库发现，UNIFI能够根据分子离子和碎片离子的准确质量数，推测样品中许多组分的鉴定结果。鉴于EI GC-MS技术会使分析物高度碎裂的特性，使用EI GC-MS分析同一样品时需要进一步的实验，例如重复使用化学电离(CI) - MS以及与外部数据库（如NIST）进行碎片离子匹配，以推测母离子结构。

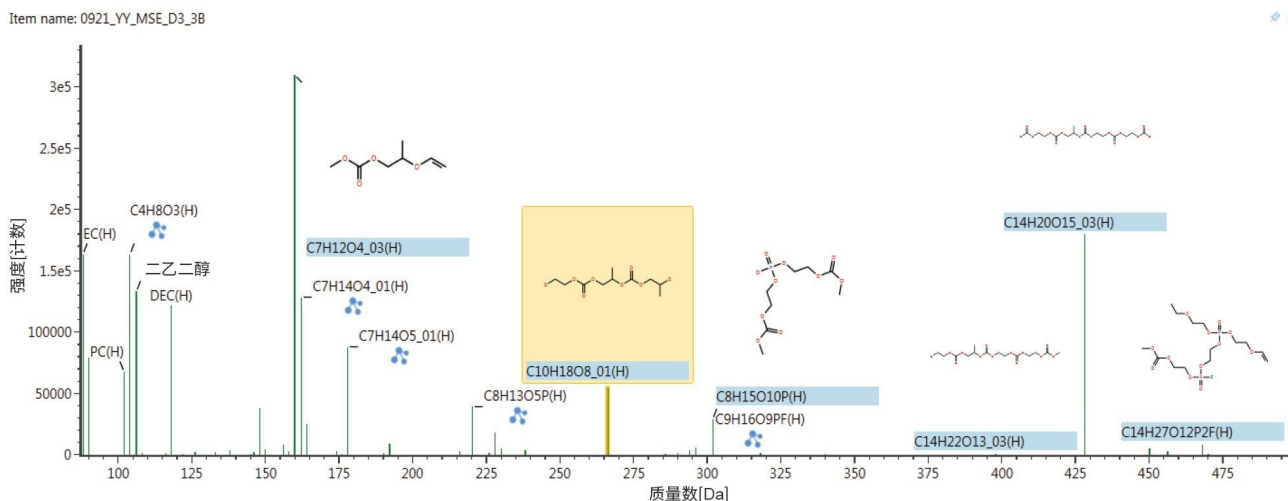


图1.在1个充放电循环后提取的锂离子电池电解质的APGC-MS谱图

在此类工作流程中采用双进样口HRMS解决方案的主要优势是，可以对分析样品中的挥发性（GC进样口）和非挥发性（LC进样口）组分进行即时比较、对比和潜在鉴别。在锂离子电池开发中，APGC分析是深入了解电解液及其充放电后反应产物的有效策略。使用ESI电离的LC-MS分析可以深入了解添加剂和其他组分在充放电循环期间的行为。采集所有样品的GC/LC-MS数据。图2显示了在LC-MS和APGC MS模式下获得的总离子流(TIC)色谱图示例，比较了暴露于1个循环和200个循环的样品。检查色谱图发现，两种互补的进样口技术（GC和LC）分别在非挥发性和挥发性化学空间中捕获样品中不同组分的信息。双进样口系统的整体数据采集功能大大提高了研究人员的信心，可确保将锂电池技术性能的变化准确外推到电解液和添加剂包化学成分的变化。

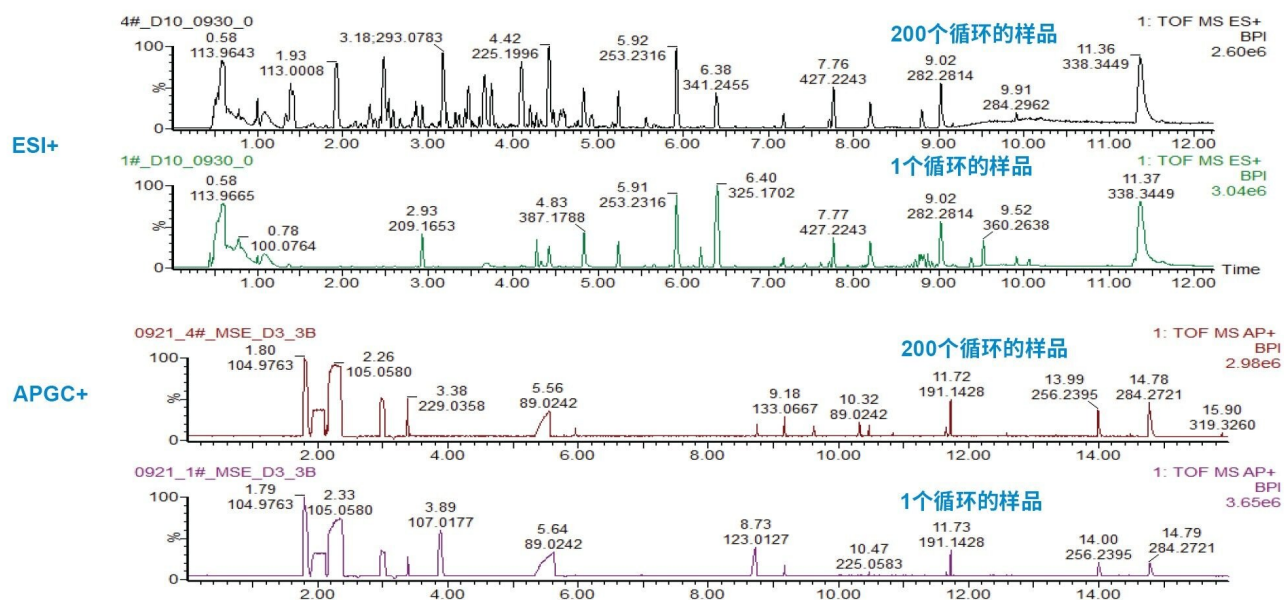


图2.在LC-MS和APGC MS模式下获得的全谱总离子流(TIC)色谱图，比较了暴露于1个循环和200个循环的样品。

乍一看，随着充电循环的增加，LC色谱图存在明显差异，尤其是在3-5分钟之间的保留时间附近。APGC色谱图显示，在第一次检查时，随着充电循环的增加，初始差异较小。出于这个原因，我们采用了主成分分析(PCA)来确定通过目测无法立即发现的样品差异。

要确定物理过程对材料的化学影响，首先要证明材料发生了变化。主成分分析(PCA)是反映这种变化的方法之一。PCA统计技术根据保留时间、 $m/z$ 和离子强度将相似的样品分为一组，并将不同的样品分成不同的组。换言之，统计方法可以帮助识别样品进样之间的相似性和差异，这些相似性和差异难以在人工检查中肉眼察觉。图3显示了电解液在充放电-循环(Y)前与经过1、40、180和200次充电循环后的样品(分别为样品1、2、3、4)三次分析的PCA结果对比。

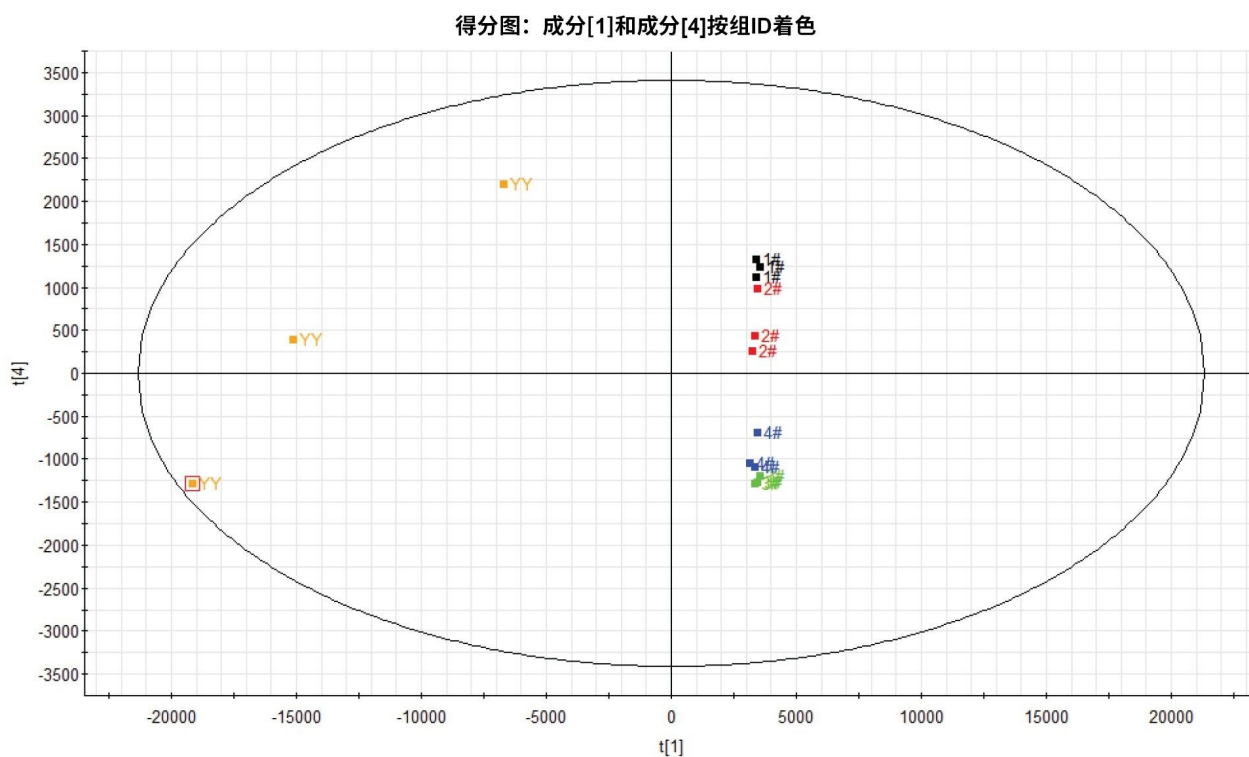


图3. 电解液在充放电 - 循环(YY)前与经过1、40、180和200次充电循环后的样品（分别为样品1、2、3、4）三次分析的PCA结果对比。

从上面的PCA图可以推断，根据每个样品经历的放电循环次数，构成样品的组分确实存在差异。同样值得注意的是，根据样品经历的放电循环重复次数，可以将经过放电的样品分为两个不同的组，循环次数较少（1次和40次）的样品紧密地落在右上象限的组中，循环次数较多（180次和200次）的样品紧密地落在右下象限的组中。

我们初步探讨的问题是，是否有可能鉴定出电池在充放电循环过程中产生的一些有机小分子分解污染物。图4所示为一个基本工作流程，其中概述了通过增加充放电循环来确定产生或减少的化学物质的方法。



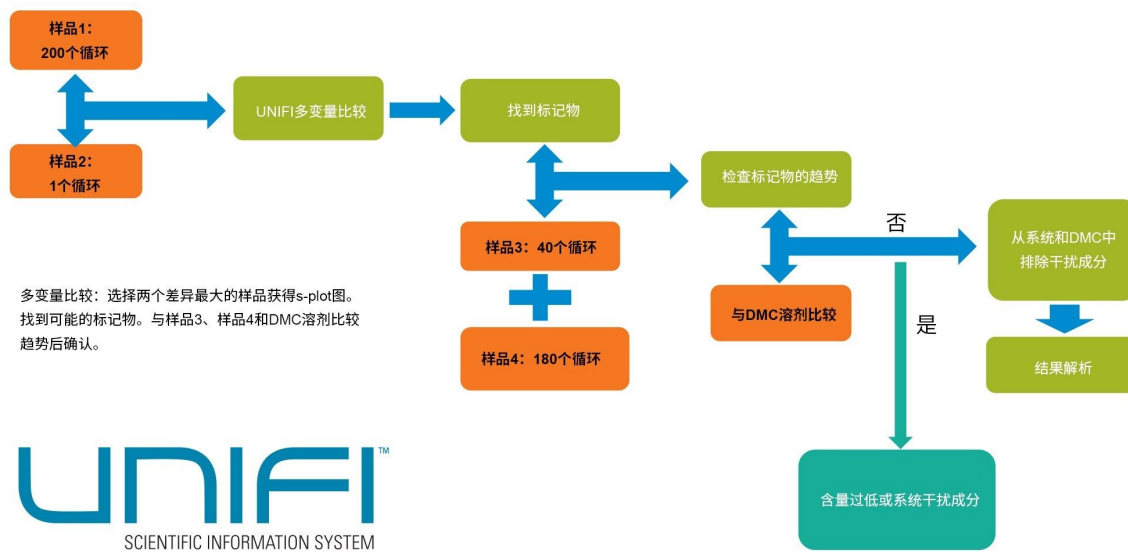


图4.确定充放电循环中化学组分性质动态变化的基本工作流程概述

通过PCA确定每个样品都包含统计差异后，使用第二种统计方法，即正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)来确定在主成分分析中划分不同分组的原因。样品1和样品4之间的OPLS-DA比较得到的s-plot图如图5所示。

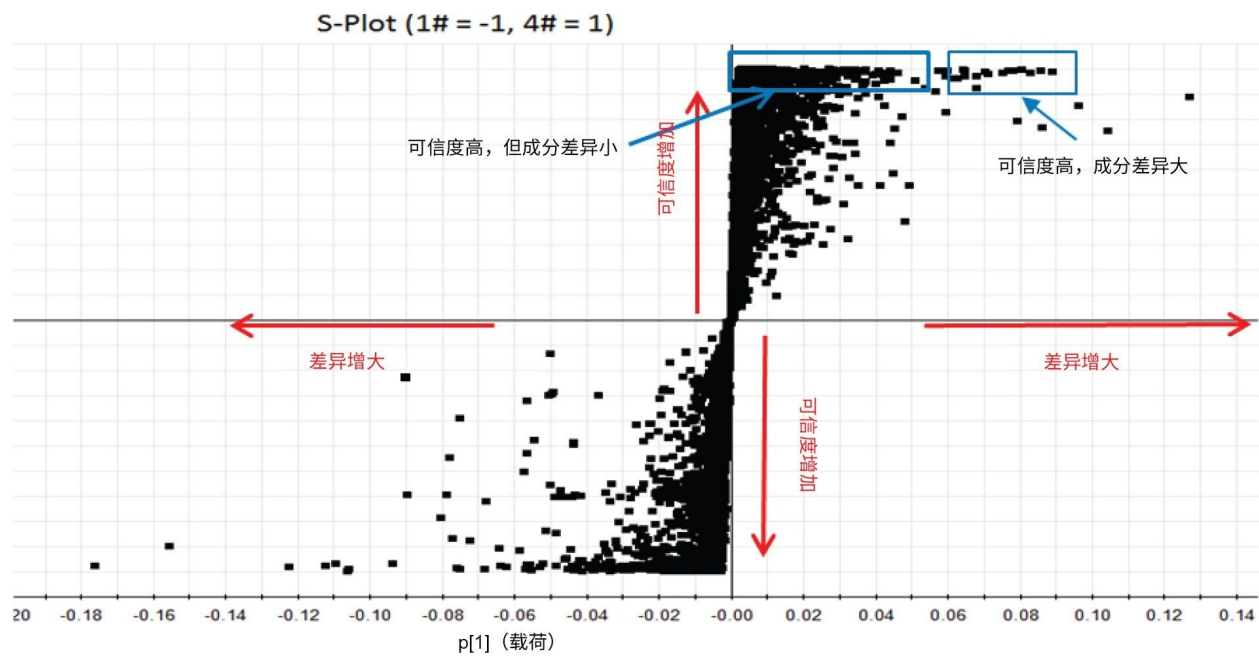


图5.样品1和样品4之间的OPLS-DA比较

该图有助于查明样品中的哪些组分造成了最大差异。此比较过程可以通过UNIFI多变量分析工作流程（图6）自动完成，以便当这些组分在重复充放电循环后开始出现在电解液中时，使用TrendPlot功能进行鉴定。

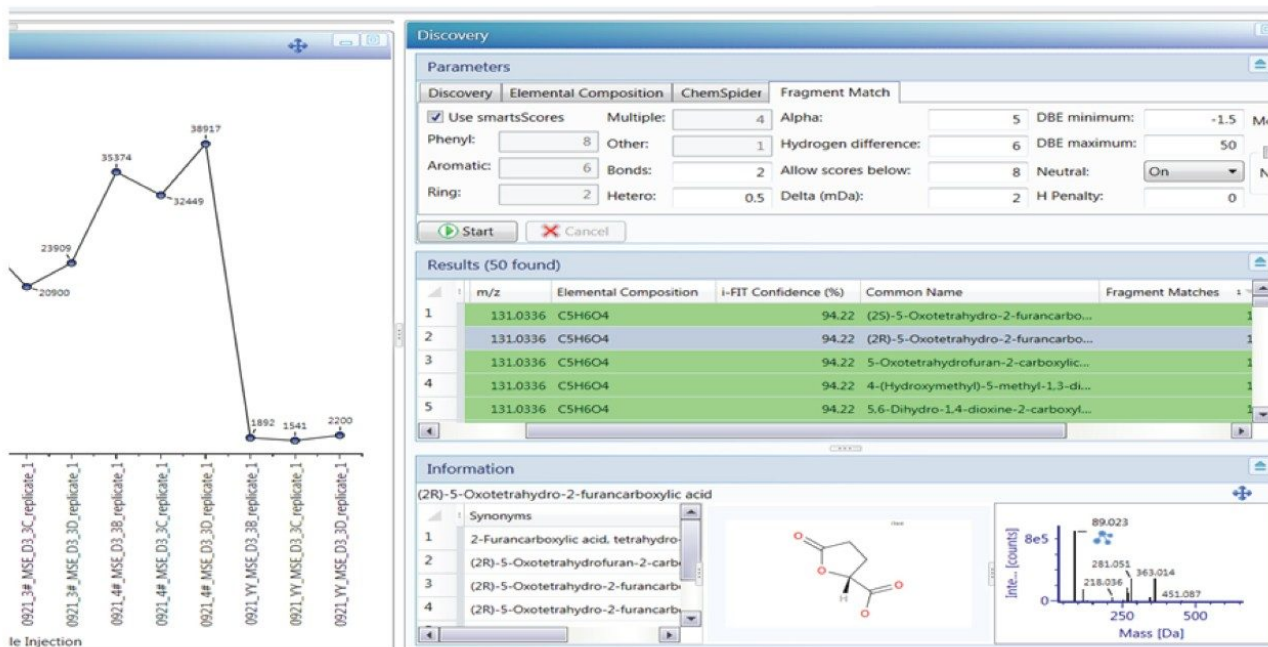


图6.UNIFI多变量分析工作流程

UNIFI工作流程中的Marker Summary（标记物概要）窗口可快速突出显示组分在一段时间内的存在情况。图6中的Marker Summary（标记物概要）窗口显示，在经过40个循环之后，电解液中才会出现一种 $m/z$  131.0336的组分。当溶液经过180个循环后，该组分的浓度会增加，并在200个循环后进一步增加。未经历充放电循环的电解液中不存在该组分（样品5）。

除了可以查明组分何时开始导致物理过程发生变化的工作流程工具之外，UNIFI还拥有可以帮助鉴定这些组分的工具。

对 $m/z$ 为131.0336的组分应用发现工作流程工具，基于同位素匹配推断元素组成为 $C_5H_6O_4$ ，该结果具有94%的置信度（i-Fit分数，发现结果窗口，图6）。UNIFI可以自动搜索Chemspider数据库（英国皇家化学学会），以将化学实体与推测的元素组成进行匹配。在本例中，有证据表明 $m/z$  131.0336的组分是氟代碳酸乙酯的降解物。推测结构表示，由于锂离子电池内的电化学反应，氟代碳酸乙酯(FEC)中的氟基团被一氧化碳取代（图7A）。

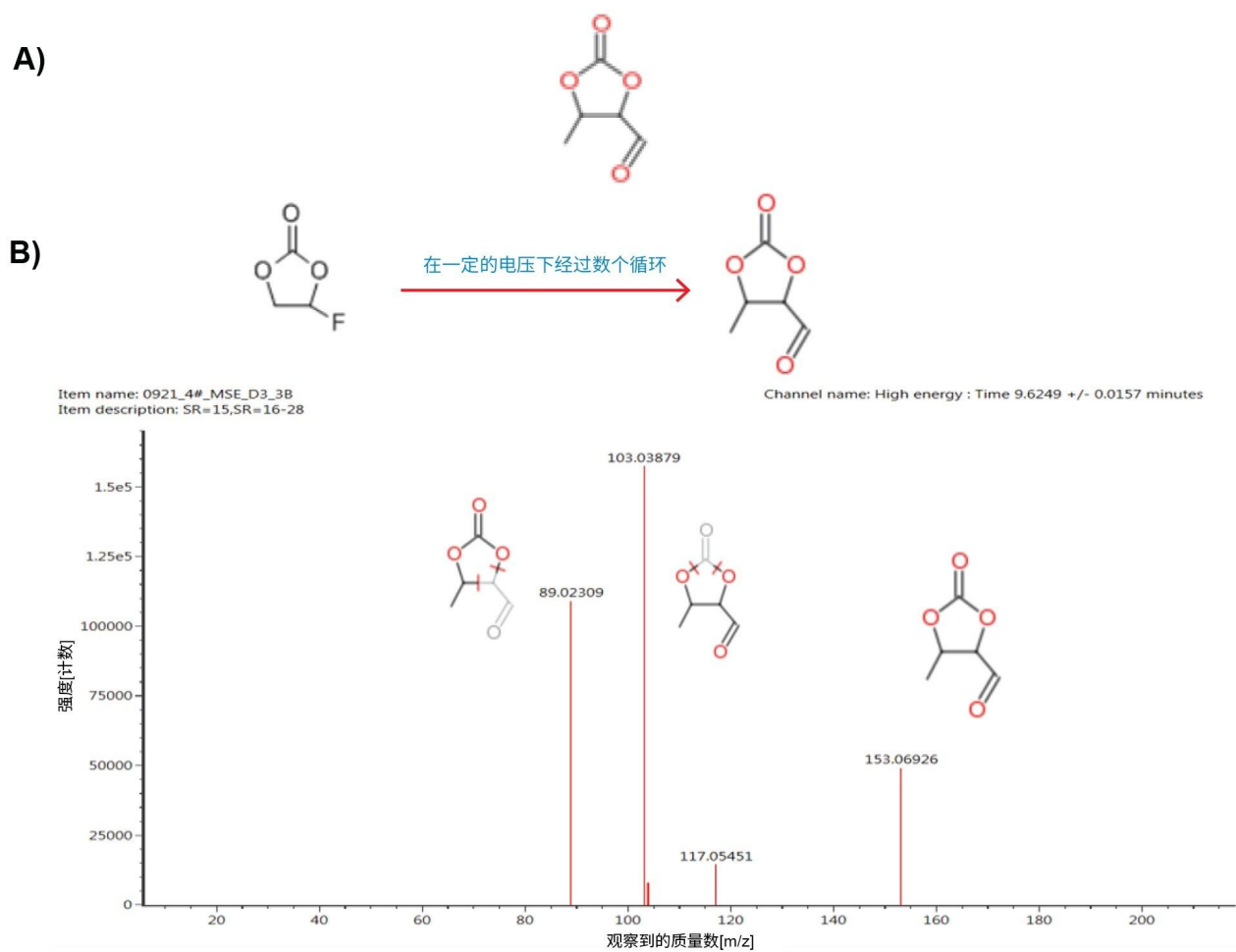


图7A) 基于Chemspider数据库搜索的推测结构；7B) Massfragment工作流程结果显示了推测结构与观察到的组分的高能量质谱图的相关性。

当在UNIFI中运行Massfragment工作流程时，与推测结构（图7B）相比，推测结构与观察到的 $m/z$  131.0336组分的高能量质谱图中的碎片离子峰之间存在出色的相关性。

图8显示了该组分是氟代碳酸酯降解物的进一步证据，突出显示了在循环时间线中相同点FEC浓度降低伴随的未知组分增加。

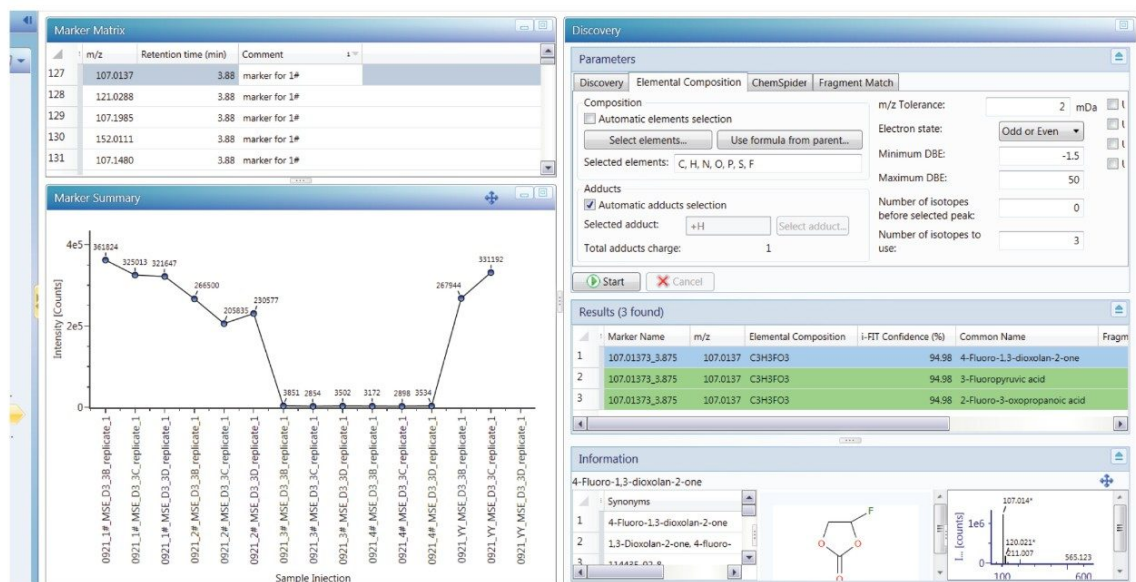


图8.氟代碳酸乙酯的标记物概要窗口突出显示随着充放电循环增加发生的降解。

## 结论

锂离子电池制造商需要获取有关电池基板化学组分（例如电解质和添加剂）的全面信息，以便深入了解充放电循环期间发生的化学反应。这些知识有助于有效地指导研究工作，从而改进储能技术。

本应用纪要所述的研究使用配备APGC的Xevo G2-XS QToF和ACQUITY UPLC I-Class组成了一套灵活的分析系统，并结合详尽的信息学工作流程，以表征锂离子电池电解质在挥发性和非挥发性化学空间中的降解标记物。

UNIFI中的多变量分析能够查明潜在的有机杂质化学标记物，这些化学标记物会随着电池基板上充电循环次数的增加而增加。

通过将HRMS数据、MS<sup>F</sup>以及UNIFI强大的科学库和数据库搜索相结合，可以鉴别结构表征工作流程降解标记物。通过这些信息可以得到推测结构，使电池制造商能够确定电解质混合物中的哪些组分与电池生命周期缩短有关。这些信息还有助于指导直接研究工作，以改良或更换这些组分，从而提高电池性能和可靠性。

---

## 参考资料

1. <https://www.oecd.org/environment/cc/climate-futures/policy-highlights-financingclimate-futures.pdf>
2. <https://publications.parliament.uk/pa/cm201719/cmselect/cmbeis/383/383.pdf>
3. Turgut M. Gür, Review of Electrical Energy Storage Technologies, Materials and Systems: Challenges and Prospects for Large-Scale Grid Storage. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 2696–2767

---

## 特色产品

ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统 <<https://www.waters.com/134613317>>

Xevo G2-XS QToF四极杆飞行时间质谱仪 <<https://www.waters.com/134798222>>

沃特世大气压气相色谱(APGC) <<https://www.waters.com/10100362>>

UNIFI科学信息系统 <<https://www.waters.com/134801648>>

720006756ZH, 2020年3月

©2019 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie](#) [设置](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号