

X500R QTOF 系统在锂电池电解液成分分析的应用

Application of X500R QTOF System in Composition Analysis of Lithium Battery Electrolytes

陈金梅, 杨总, 刘冰洁, 郭立海
Chen Jinmei, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国
SCIEX, China

Keywords: X500R QTOF system, IDA, High Resolution, Lithium Battery Electrolytes

前言

锂离子电池作为能源储存器件推动了人类社会能源的变革与创新。商用锂离子电池一般由含锂过渡金属氧化物正极、石墨负极、电解液和聚合物隔膜所组成。电解液是锂离子电池的重要构成要素, 通常包括了锂盐电解质、有机溶剂和添加剂。在实际应用中, 锂离子电池的能量密度能否正常发挥, 以及发挥的稳定性与电解液及其形成的电极/电解液界面性质息息相关^[1]。因此, 准确全面的表征电解液, 了解并控制其作用特性, 是电池理论研究和应用开发不可或缺的重要环节。本文使用X500R QTOF系统对锂电池电解液成分进行快速准确鉴定, 为表征电解液提供解决方案。

仪器设备

SCIEX ExionLC™系统+X500R QTOF 系统



液相方法

色谱柱: Phenomenex C18 (2.6 μm, 100 × 3.0 mm)

流速: 0.3 mL/min (ESI源);
0.5 mL/min (APCI源)

流动相: A相: 水
B相: 甲醇 (5mM乙酸铵)

表1. 液相梯度

Time(min)	A.Conc(%)	B.Conc(%)
1.00	95	5
3.00	55	45
17.00	2	98
22.00	2	98
22.10	95	5
25.00	95	5

质谱方法

CDS自动校正

离子源: ESI+/-、APCI+/-

扫描模式: IDA数据采集模式, DBS (动态背景扣除) 开启

扫描范围: 一级m/z 50-1500 二级m/z 40-1500

数据处理思路

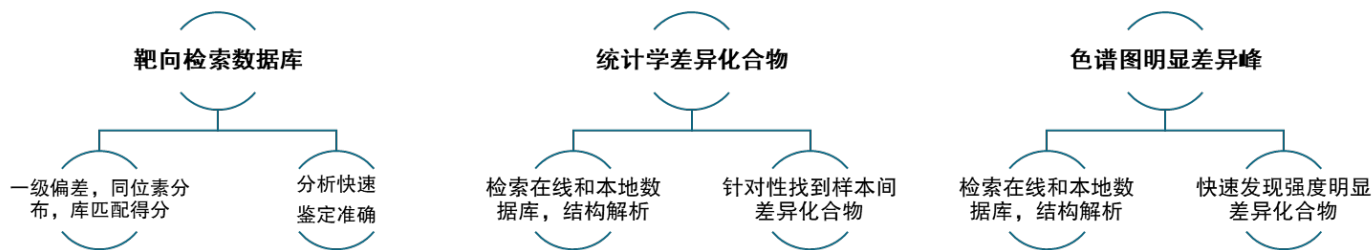


图1. 数据分析思路

ESI离子源参数

ISVF电压: 5500V/-4500 V 气帘气 CUR: 35 psi

雾化气 GS1: 50 psi 雾化气 GS2: 60 psi

碰撞气 CAD: 7 源温度: 350 °C

APCI离子源参数

NC电流: ± 3 μA 气帘气 CUR: 35 psi

雾化气 GS1: 50 psi 碰撞气 CAD: 7

源温度: 550 °C DP电压: ± 50 V

碰撞能量: ± 40 ± 20 V

实验思路

本实验采用TOF MS-IDA-MS/MS采集模式, 结合智能化DBS功能, 一针进样同时获得高质量有效的一级和二级质谱信息。对于不同电池品牌来源, 不同放置时间, 不同循环时间等电解液样本, 快速找到不同样本间差异化合物, 采取以下几种数据分析思路: 思路一可以靶向分析, 快速检索本地数据库, 准确快速得到结果; 思路二可以使用MarkerView™软件对样本进样统计学分析, 发现统计学差异离子后, 结合SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索, 完成鉴定和结构解析; 思路三可以使用软件非靶向流程可以设置空白样本, 发现基峰离子流色谱图中明显差异的色谱峰中的离子, 软件自动拟合分子式, 结合SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索, 也可以导入结构式, 结构式与采集的化合物二级质谱图相匹配, 完成鉴定和结构解析。

实验结果

分别使用ESI源和APCI源对样本进行采集, 兼顾不同性质的化合物, 对不同电解液样本差异化合物进行解析, 正负离子模式下共鉴定出74个化合物, 其中50个化合物是两个样本间的差异化合物, 典型差异化合物谱图如图2所示, 为使用SCIEX OS软件检索本地数据库得到的结果, SCIEX OS软件可以设定的条件, 快速筛选出一级偏差准确, 同位素分布合理, 二级质谱图匹配得分高的结果, 帮助我们快速鉴定化合物。

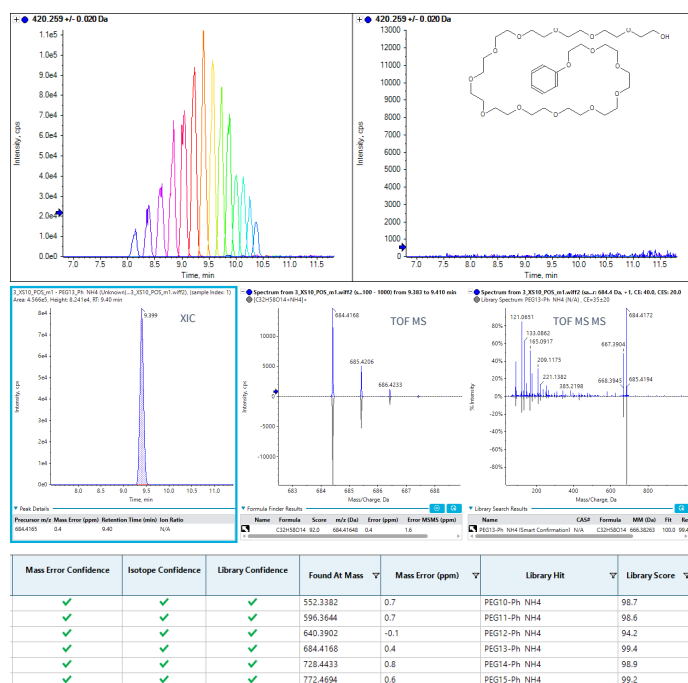


图2. 不同聚合度, 聚合单元为C₂H₄O的聚合物

对于不同品牌来源, 不同放置时间, 不同循环时间的电解液等样本的差异比较, 可以采取组学的思路, 使用SCIEX OS软件中MarkerView™统计学分析模块进行PCA, T-test等统计学分析, MarkerView™统计学分析模块和Explorer鉴定化合物模块互相链接, 无需不同软件间转移, 减少格式转化带来的数据丢失。可以将原始数据导入MarkerView™统计分析后得到样本间具有统计学差异的离子后, 可以直接查看一级和二级质谱图, 进行鉴定分析。



图3. MarkerView™统计学部分界面展示

非靶向流程可以设置空白样本, 根据设定的峰面积比扣除空白样本中的离子, 软件可以自动将离子的不同加和离子形式和不同电荷数进行分组, 增加鉴定准确度并减少我们重复鉴定的工作量。提取出来的离子会自动给出分子式, 链接SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索, 给出鉴定结果, 根据和二级质谱图匹配的情况, 给出得分, 同时也可以根据软件自动给出的二级偏差判断碎片归属, 二级碎片可以和结构一一对应, 有助于我们进行结构解析, 分析合理性。



图4. 非靶向流程中部分界面展示

结论

本实验采用X500R QTOF系统的IDA+DBS采集技术对锂电池电解液成分进行快速准确鉴定, 分别使用ESI源和APCI源对样本进行采集, 兼顾不同性质的化合物, 可以更全面的表征化学成分。IDA+DBS采集技术能够保证在有限的时间内采集到的有效信息, 一针进样同时获得高分辨一级和二级质谱图, 应用SCIEX OS软件并结合SCIEX高分辨二级谱库的靶向流程简便且准确。对于不同品牌来源, 不同放置时间, 不同循环时间的电解液等样本的差异比较, 可以使用统计学软件找到统计学差异的离子, 进行鉴定分析。也可以采用软件自动扣除空白, 自动识别离子的不同加和离子形式, 电荷形式, 结合SCIEX本地数据库或者在线数据库的非靶向流程, 是结构鉴定和解析的有力工具, 为表征电解液提供了的解决方案。

参考文献

1. 邢丽丹, 谢启明, 李伟善. 电解液及其界面电化性质的机理研究进展. 物理学报, 2020, 69(22): 228205. doi: 10.7498/aps.69.20201553

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标, 也包括相关的标识、标志的所有权, 归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15754-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](#)