

Agilent 5977B GC/MSD によるリチウム電池 電解液中のカーボネート溶媒および添加剤の 測定

著者

Yuan Zhiqian and Feng Shuang
Agilent Technologies (China) Co.,
Ltd.

概要

このアプリケーションノートでは、Agilent 5977B シングル四重極ガスクロマトグラフ/質量選択検出器 (GC/MSD) を用いた、リチウム電池電解液中のカーボネート溶媒および添加剤の測定メソッドについて説明します。このメソッドでは、直接液体注入を採用しています。ターゲット化合物は、スプリット比 20:1 において、10 ~ 500 mg/L の濃度範囲で良好な直線性を達成しました。このメソッドは優れた再現性を実現しており、分析した 15 種類のターゲット化合物すべてにおいて、機器検出下限 (IDL) は 1.3 mg/L 未満でした。実際の電解液サンプルの分析では、希釈注入を用いてターゲット化合物を正確に定量し、未知の添加剤や不純物を定性的に同定することができます。

はじめに

リチウム電池電解液は、リチウム電池におけるイオン輸送のキャリアであり、一般にリチウム塩と有機溶媒で構成されています。電解液において、一般的に使用されるリチウム塩は LiPF_6 であり、溶媒は、環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合した二元系、三元系、あるいは多元系の溶媒システムが用いられます。適切な有機電解液を選択することは、より高いエネルギー密度、より長いサイクル寿命、より高いバッテリー安全性を獲得するために重要です。リチウム電池メーカーは、電池寿命を延長させるために特定の添加剤も添加します。したがって、リチウム電池電解液の組成に関する研究は、新しいリチウム電池の開発において重要な役割を果たしています。

GC/MS 分析は、リチウム電池電解液に関する研究で一般的に使用されており、電解液中の有機溶媒の主要成分を正確かつ定量的に分析することができます。一方、質量分析の強力な定性機能により、未知の添加剤や不純物を定性的に同定および分析することも可能です。

このアプリケーションノートでは、5977B GC/MSD を用いた、リチウム電池電解液中のカーボネート、カルボン酸溶媒、および添加剤の測定メソッドについて説明します。電解液の主成分である LiPF_6 は不安定で分解しやすいため、希釈注入を採用していますが、これにより、良好な感度、直線性、再現性を確保しました。

実験方法

試薬とサンプル

カーボネート溶媒および添加剤の標準、電解液サンプル (A および B) は、お客様より提供されました (化合物に関する情報については、表 1 を参照)。ジクロロメタンは、Guangzhou Chemical Reagent Factory から購入した分析用試薬です。

使用装置

本実験では、スプリット/スプリットレス注入口と Agilent 7693A オートサンプラを搭載した、Agilent 7890B GC および 5977B GC/MSD を使用しました。

標準溶液の調製

ジクロロメタンを用いて、GC/MS 分析用の 10、50、100、250、500 mg/L の混合標準溶液を調製しました。電解液サンプルの定量分析には、外部標準を用いました。

サンプル調製

電解液サンプルは、ジクロロメタンで 1,000 倍に希釈し、直接注入して分析しました。

GC 分析条件

クロマトグラフィー カラム:	Agilent J&W DB-1701 キャピラリーカラム、 30 m × 0.25 mm、0.25 μm
注入量:	1.0 μL
注入モード:	スプリット、スプリット比 20:1
注入口温度:	250 °C
キャリアガス:	ヘリウム、定流量 1.0 mL/min
昇温プログラム:	温度は、40 °C で 3.0 分間保持した後、 10 °C/min の速度で 160 °C まで上昇させ、 これを 2 分間保持

MS 条件

溶媒待ち時間:	2.3 分
イオン化モード:	EI
イオン源温度:	280 °C
四重極温度:	150 °C
インタフェース温度:	250 °C
検出モード:	フルスキャン、35~450 amu
エレクトロンマルチプライア	1,137 V
電圧 (EMV):	
ゲイン係数:	1
定量メソッド:	外部標準定量、各化合物の定性イオン および定量イオンを表 1 に記載

結果と考察

分離の結果

分析対象物の極性が比較的低いため、カーボネート溶媒と添加剤の混合標準溶液の分析には、DB-1701 クロマトグラフィーカラムを使用しました。図 1 に示すように、250 mg/L 混合標準溶液中の 15 種類のターゲット化合物は 17 分以内に溶出されており、ベースライン分離が達成されました。ターゲット化合物に関する詳細な情報は表 1 に示されています。

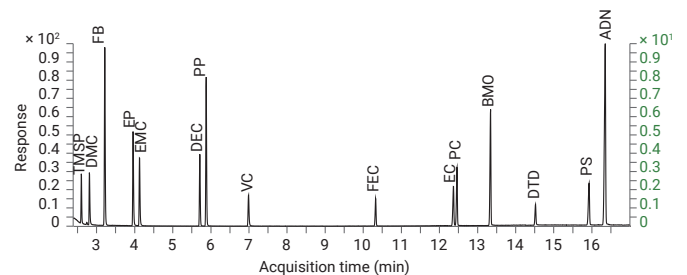


図 1. 濃度 250 mg/L の 15 種類のターゲット化合物の混合標準溶液のフルスキャン・トータルイオンクロマトグラム

表 1. 15 種類のターゲット化合物のリテンションタイムと固有のイオン情報

化合物	省略記号	リテンションタイム(分)	定量イオン(m/z)	定性イオン 1(m/z)	定性イオン 2(m/z)
リン酸トリス(トリメチルシリル)	TMSP	2.60	147	73	131
ジメチルカーボネート	DMC	2.81	45	59	44
フルオロベンゼン	FB	3.22	96	70	50
プロピオン酸エチル	EP	3.96	57	102	75
エチルメチルカーボネート	EMC	4.13	45	59	77
ジエチルカーボネート	DEC	5.71	45	63	91
プロピオン酸プロピル	PP	5.88	57	75	87
ビニレンカーボネート	VC	6.99	86	42	58
フルオロエチレンカーボネート	FEC	10.34	62	106	58
エチレンカーボネート	EC	12.37	43	88	44
プロピレンカーボネート	PC	12.48	57	43	87
ブタジエンモノオキシド	BMO	13.35	39	42	69
硫酸エチレン	DTD	14.53	48	124	65
1,3-プロパンスルトン	PS	15.95	58	57	64
アジボニトリル	ADN	16.38	41	68	54

精度と機器検出下限

濃度 10 mg/L の混合標準溶液を 8 回連続注入して分析した結果を表 2 に示します。15 種類の化合物すべてにおいて、ピーク面積の RSD は 5 % 未満であり、優れた再現性を示しました。この結果に基づいて、スプリット比 20:1 で機器検出下限 (IDL) が 1.3 mg/L 未満と計算され、このメソッドが高感度であることが示されました。

表 2. 15 種類のターゲット化合物の精度および機器検出下限の結果 (n = 8)

化合物	省略記号	RSD (%)	IDL (mg/L)
リン酸トリス(トリメチルシリル)	TMSP	3.7	1.1
ジメチルカーボネート	DMC	1.8	0.6
フルオロベンゼン	FB	2.2	0.7
プロピオン酸エチル	EP	1.4	0.4
エチルメチルカーボネート	EMC	1.4	0.4
ジエチルカーボネート	DEC	2.8	0.8
プロピオン酸プロピル	PP	3.1	0.9
ビニレンカーボネート	VC	4.4	1.3
フルオロエチレンカーボネート	FEC	4.3	1.3
エチレンカーボネート	EC	4.3	1.3
プロピレンカーボネート	PC	4.2	1.3
ブタジエンモノオキシド	BMO	3.0	0.9
硫酸エチレン	DTD	4.5	1.4
1,3-プロパンスルトン	PS	4.1	1.2
アジボニトリル	ADN	2.6	0.8

検量線

濃度 10、50、100、250、500 mg/L の混合標準溶液を調製して分析し、その結果に基づいて、5 点の検量線を作成しました。この結果を図 3 に示します。分析した 15 種類のターゲット化合物は、10 ~ 500 mg/L の濃度範囲で優れた直線性を達成しており、各化合物の決定係数 R^2 は 0.997 を超えています。

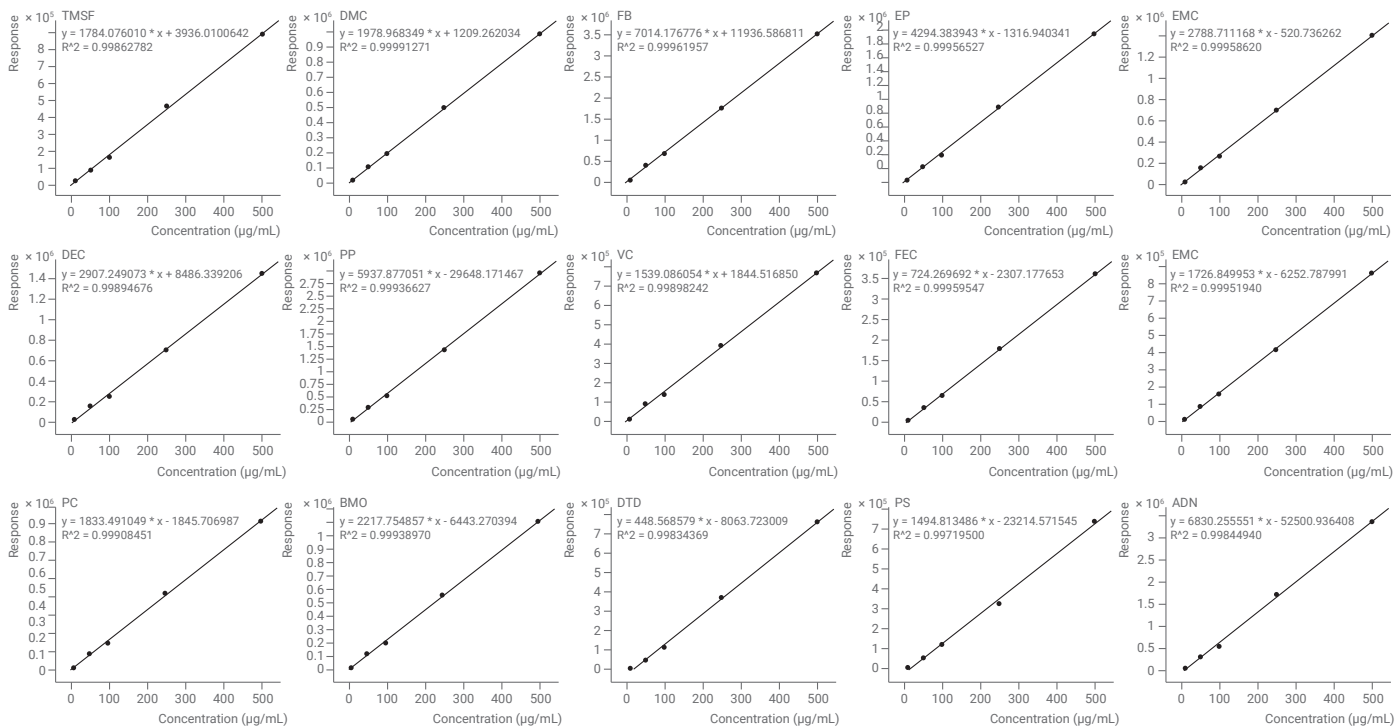


図 2.10 ~ 500 mg/L の濃度範囲における 15 種類のターゲット化合物の検量線

電解液サンプルの分析結果

電解液サンプル A をジクロロメタンで 1,000 倍に希釈し、上記の条件に基づいて 1 µL の注入量で分析しました。データをフルスキャンモードで収集し、そのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 3 に示しています。外部標準定量を使用してターゲット化合物を定量し、その結果を表 3 に示しています。

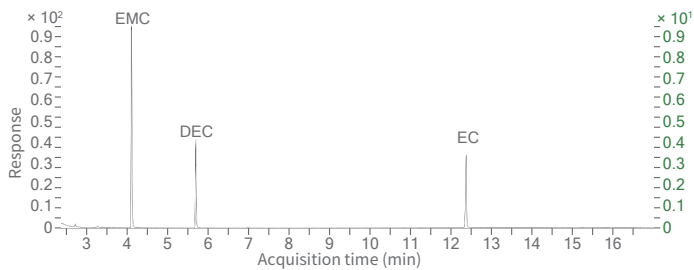


図 3. 電解液サンプル A のトータルイオンクロマトグラム

表 3. 電解液サンプル A の定量分析結果

化合物	省略記号	リテンションタイム(分)	定量イオン(m/z)	濃度(g/L)
エチルメチルカーボネート	EMC	4.13	45	455
ジエチルカーボネート	DEC	5.71	43	276
エチレンカーボネート	EC	12.37	45	192

このアプリケーションノートで使用した検出モードは、質量分析のフルスキャン取り込みモードであり、正確な定量分析を実施できるだけでなく、未知の添加剤や不純物の定性分析のための包括的なサンプル情報も取得できます。図4は、カーボネート溶媒 DMC、EMC、EC、および添加剤 VC、FEC、PS を含む、電解液サンプル B の定性分析結果を示しています。さらに、クロマトグラムでは、16.56 分に未知のピークが出現しており、デコンボリューションとライブラリ検索を実施しました。その結果、サンプルには 1-プロペン-1,3-スルトン (PST) も含まれていることが判明しました。

結論

このアプリケーションノートでは、Agilent 7890 GC と Agilent 5977B GC/MSD を用いて、リチウム電池電解液中のカーボネート溶媒および添加剤を分析するメソッドを開発しました。このメソッドは使いやすく、電解液中のさまざまな成分に対して優れた分離、広い直線範囲、高い再現性と感度を実現できるため、リチウム電池電解液中の有機溶媒、添加剤、不純物の定性および定量分析に非常に適しています。

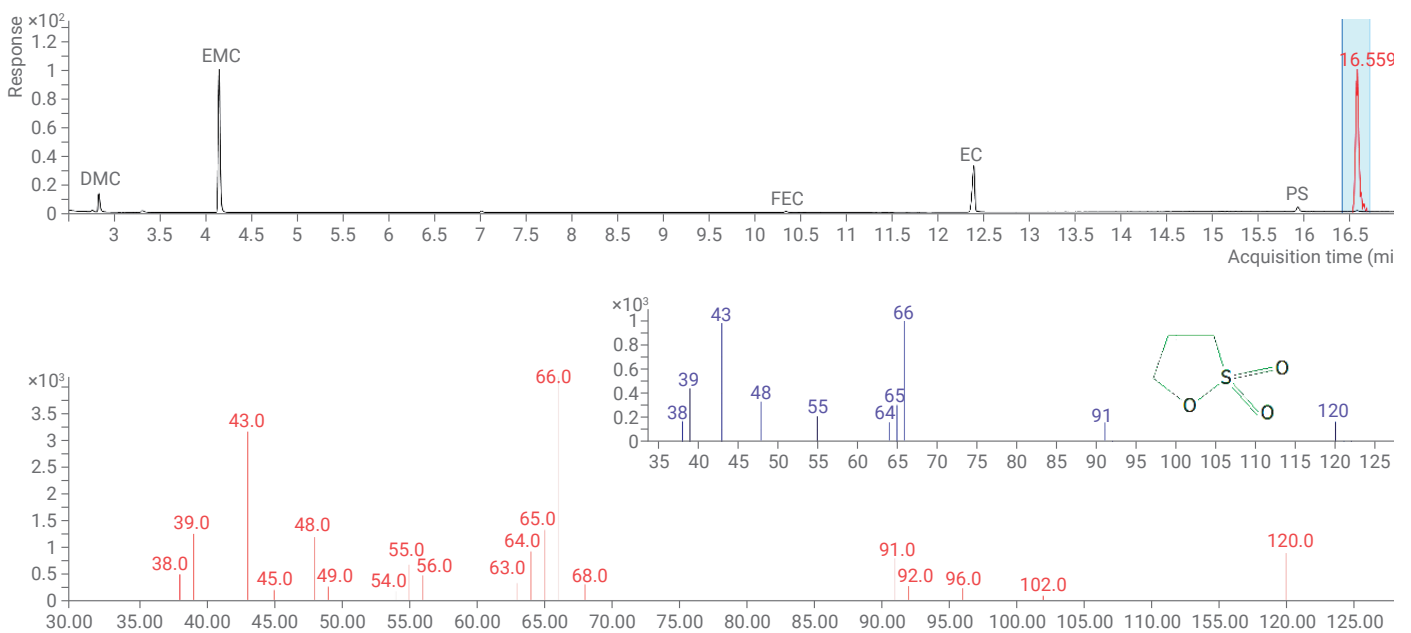


図4. 電解液サンプル B の定性分析結果

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2018
Printed in Japan, May 10, 2018
5991-9356JAJP