

リチウムイオン電池のアノードおよび カソード電極中の NMP の定量分析

Agilent 8697 ヘッドスペースサンプリングと 5977B GC/MSD による
分析

著者

Seonghoon Kang and Byeongho Kim
Agilent Technologies, Inc.
Seoul, Korea

概要

N-メチル-2-ピロリジノン (NMP) は、電池や半導体などの製造における表面堆積に大量に使用される溶媒です。その毒性のため、米国環境保護庁は、2017 年 1 月に NMP の使用制限規制を発表しました。2018 年 4 月には、NMP が化学物質の登録、評価、認可、および制限 (REACH) に関する規制リストに追加されました。該当物質を 0.3 % 以上の濃度で製造または使用する場合、企業は、作業者を曝露から保護するための適切なリスク管理措置と操作条件を整備する必要があります。

このアプリケーションノートでは、リチウムイオン電池電極中の NMP の分析条件を、Agilent 8697 ヘッドスペースサンプリングと 5977B GC/MSD を用いて確立しました。これにより、NMP モニタリングのための固体マトリックスの高速かつ容易な分析が可能になり、検量線の直線性 (R^2)、再現性 (%RSD)、検出下限 (LOD) を算出しました。結果から、NMP は 50 ~ 2000 μg のキャリブレーション範囲において、検量線の直線性 R^2 が 0.999 以上であることが示されました。再現性を試験するために、低濃度 (50 μg)、中濃度 (200 μg)、高濃度 (2000 μg) の標準を 4 回分析した結果、RSD はそれぞれ 4.2 %、3.7 %、2.9 % でした。低濃度 (50 μg) での繰り返し分析の結果から、NMP の検出下限 (LOD) は 6.33 μg と計算されました。

はじめに

化石燃料の枯渇や環境問題により、代替エネルギーの利用への関心が高まるにつれて、生成されたエネルギーを貯蔵できるエネルギー貯蔵システム (ESS) 産業が注目を集めています。代替エネルギー産業において、リチウムイオン電池は、軽量、高エネルギー密度、メモリ効果がない点において際立っています。これらの利点により、リチウムイオン電池は、社会のさまざまな分野において急速に普及が進んでいます。電極は、リチウムイオン電池の 4 つの主要構成要素の 1 つです。電池の容量と平均電圧を決定するアノードと、リチウムイオンを蓄積して放出することで電流を流すカソードで構成されています。リチウムイオン電池のアノードの製造工程で溶媒として使用される NMP は、その高い選択性、低腐食性、低粘度により、半導体産業や電池産業で広く使用されています。特に、NMP 溶媒は、リチウムイオン電池工程において、導電材料の接着剤として機能する結合剤やセパレータコーティングとして大量に使用されます。リチウムイオン電池電極のコーティングが完了した後、電池のサイクル性能と安全性が劣化しないようにするために、残留 NMP を除去します。NMP の除去には、吸収、冷却凝縮、濃縮などの回収方法が使用されます。ただし、この回収方法では、使用される溶剤を 100 % 回収することができないため、電極性能と電池品質を確保するには、残留 NMP 濃度の効果的なモニタリングが重要な課題となります。NMP 残留物は、ガスクロマトグラフィー (GC) によりモニタリングされますが、これには時間とコストのかかるサンプル前処理が必要になります。ヘッドスペースサンブラは、サンプル前処理なしで固体サンプルを直接分析できるため、時間とコストが節約できるという利点があります。ヘッドスペースサンブラは、密閉されたバイアル内でサンプルを加熱することにより、固体マトリックスから NMP を迅速かつ容易に抽出できる機器であり、サンプル前処理時間が短く溶媒使用量が少ないため、高効率を実現できます。

この分析に質量分析を使用する理由は以下のとおりです。

1. 実際のサンプル分析で生じる可能性のあるさまざまな干渉物質からターゲット化合物を分離するため。
2. 現在管理している濃度は高いが、将来的に少量の分析が必要になる可能性があるかと判断されたため。

このアプリケーションノートでは、8697 ヘッドスペースサンブラと 5977B GC/MSD を用いて、リチウムイオン電池電極中の NMP の分析条件を確立し、検量線の直線性 (R^2)、再現性 (%RSD)、検出限界 (LOD) を算出しました。

実験方法

試薬と標準

本実験で使用した NMP (超高純度グレード、99.7 %) 標準溶液は、Chemaral, Inc. から購入しました。キャリブレーション標準はメタノールで希釈して、50 ~ 2000 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ の範囲で 6 点のキャリブレーション標準を前処理しました。定量分析に使用した 3 つの電極サンプル (サンプル 1、2、3) はお客様より提供されており、前処理なしに、20 mL ヘッドスペースバイアルに入れて、定量分析に使用しました。

装置と条件

NMP の定量分析には、Agilent 8697 ヘッドスペースサンブラと 5977B GC/MSD、および揮発性有機化合物分析に広く使用される Agilent J&W DB-624 ウルトライナート (UI) カラムを使用しました。機器条件を表 1、2、および 3 に示します。

表 1. Agilent 8697 ヘッドスペースサンブラの動作条件

パラメータ	値
オープン温度	180 °C
ループ温度	190 °C
トランスファーライン温度	200 °C
バイアル平衡化時間	20 分
注入時間	0.5 分

表 2. GC の動作条件

パラメータ	値
注入口	230 °C
注入モード	スプリット注入、スプリット比 50:1
カラム	Agilent J&W DB-624 UI (30 m × 0.25 mm × 1.4 μm)
カラム内のガス流量	1.5 mL/min (定流量、He)
オープン	50 °C (2 分間保持) 15 °C/min で 200 °C まで昇温 (5 分間保持)

表 3. シングル四重極 MS の動作条件

パラメータ	値
イオン源	電子イオン化
電子エネルギー	70 eV
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C
検出器の設定	ゲイン係数を使用 (ゲイン係数 2)
取り込みモード	選択イオンモニタリング (m/z 99、98)

結果と考察

8697 ヘッドスペースサンプラと 5977B GC/MSD による NMP のクロマトグラム

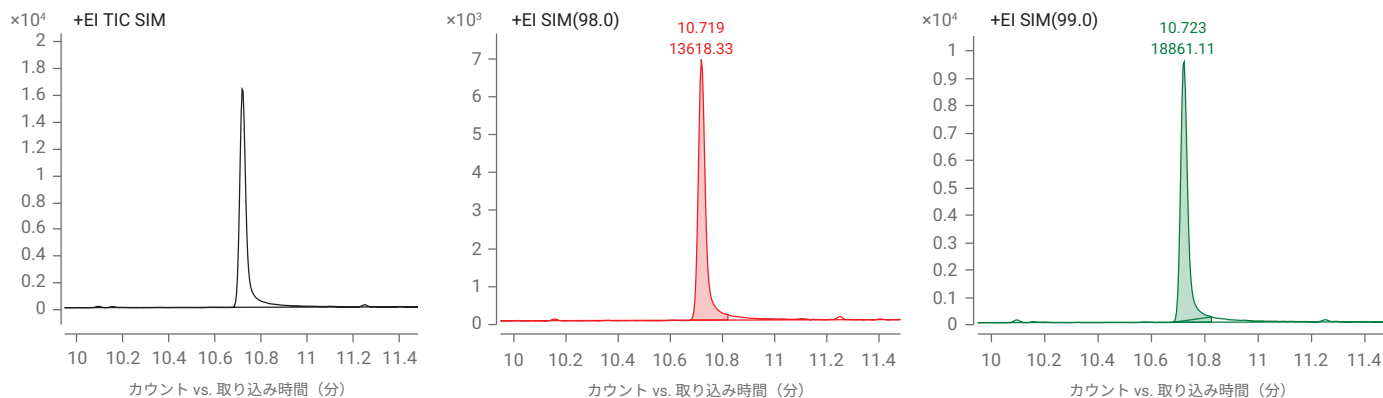


図 1. Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラと 5977B GC/MSD による NMP の分析クロマトグラム (TIC/SIM)

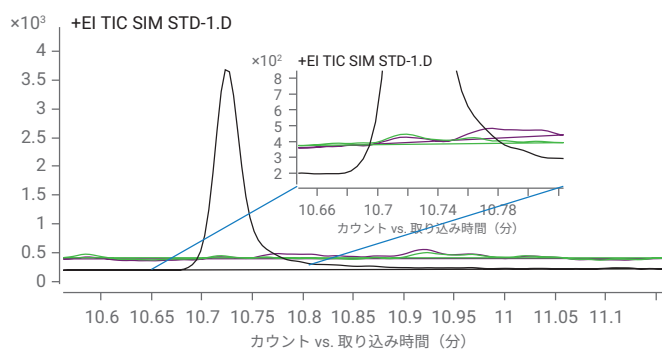


図 2. NMP およびブランクのクロマトグラム

分析対象物である NMP のクロマトグラムを図 1 に示します。指定された分析条件を用いて、ピーク形状が良好であること、および他の干渉成分からの干渉が存在しないことを確認しました。NMP は、沸点が高い極性溶媒です。ヘッドスペースサンプラからカラムまでの経路内に、活性点やコールドスポットが存在する場合、これらが吸着して次の分析に干渉する可能性があります。ヘッドスペースサンプラと GC 注入口の材質により、このクロスコンタミネーションの影響を最小限に抑えることができます。標準 (STD) 分析の前後におけるブランクのクロマトグラムを図 2 に示します。

検量線

検量線は、50～2000 µg の濃度範囲で合計 6 点を用いて作成しました。8697 ヘッドスペースサンプラと 5977B GC/MSD を用いた、NMP 検量線の直線性 R² 値は 0.9999 と算出されました。NMP の検量線および各濃度のクロマトグラムを下の図 3 に示します。

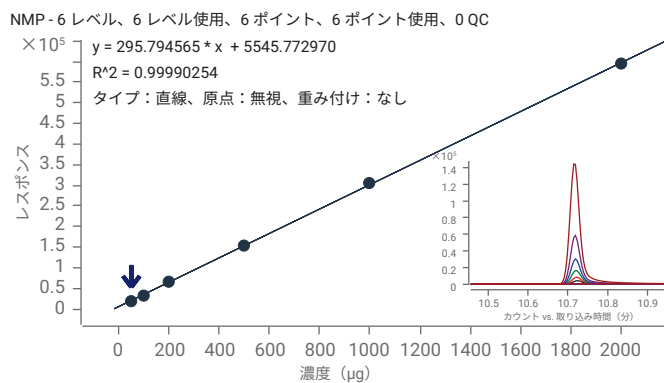


図 3. Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラと 5977B GC/MSD を用いた、NMP の検量線および各濃度を重ね合わせたクロマトグラム

再現性と検出下限

NMP の再現性 (%RSD) は、Agilent MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェアを用いて、低濃度 (50 µg)、中濃度 (200 µg)、高濃度 (2000 µg) の標準を 4 回繰り返し分析した測定値から計算されており、低濃度、中濃度、高濃度での RSD はそれぞれ、4.2 %、3.7 %、2.9 % となりました。LOD は、50 µg 標準の 4 回繰り返し分析から 6.33 µg と計算されました。

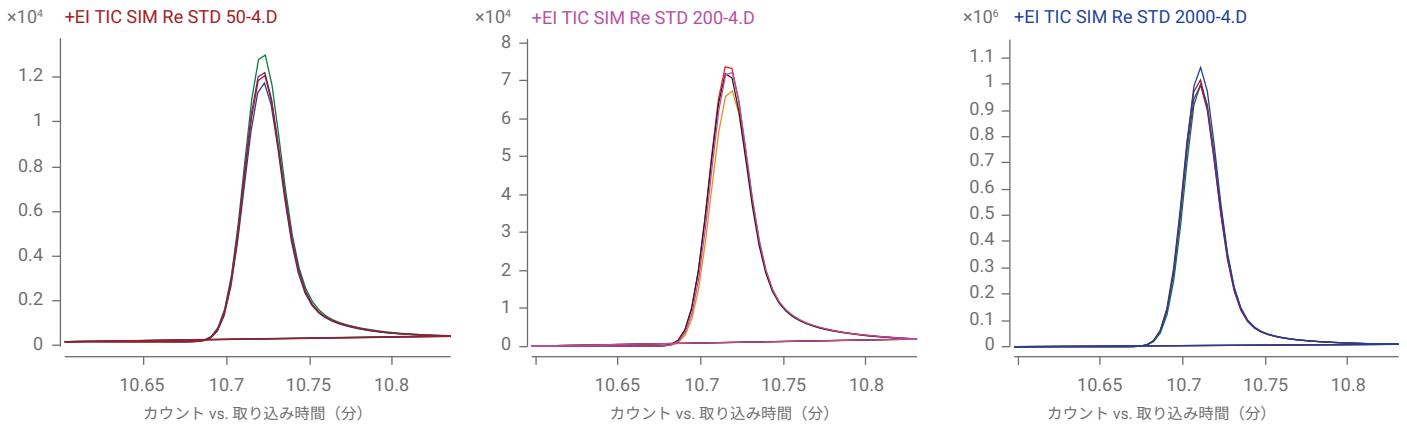


図 4. 各濃度を重ね合わせた再現性のクロマトグラム (左から右へ：濃度 50、200、および 2000 µg)

表 4. NMP の再現性および LOD の計算値表

NMP	標準 (STD) 濃度 (µg)				%RSD	LOQ	LOD
	STD-1	STD-2	STD-3	STD-4			
低濃度 (50 µg)	52.70	47.64	50.30	49.37	4.2	21.09	6.33
中濃度 (200 µg)	189.67	201.49	201.64	207.20	3.7	-	-
高濃度 (2000 µg)	1945.36	2079.49	1968.53	2006.63	2.9	-	-

サンプル定量

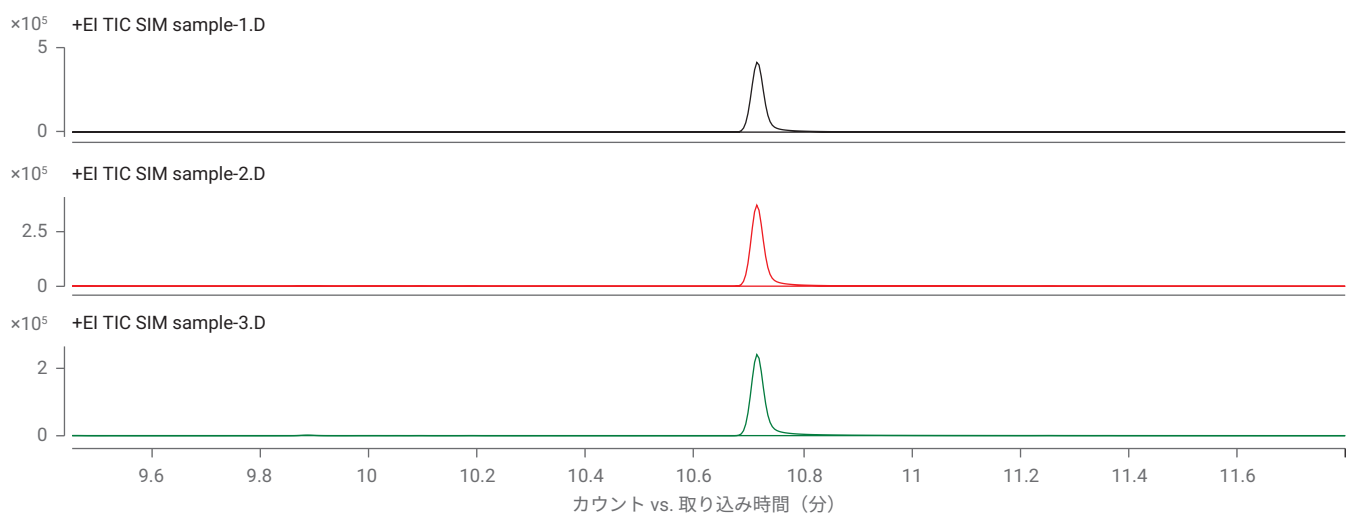


図 5. NMP を含むサンプルのクロマトグラム

リチウムイオン電池電極中の NMP を含むサンプルのクロマトグラムを図 4 に示します。0.1 g 電極サンプルはお客様より提供されており、20 mL ヘッドスペースバイアルに入れて分析しました。リチウムイオン電池電極で分析した NMP の機器濃度は、サンプル 1 で 1384.42 μg 、サンプル 2 で 1245.58 μg 、サンプル 3 で 822.13 μg でした。各サンプルの RT (分)、面積、機器濃度、および計算したサンプル濃度を表 5 に示します。

表 5. NMP の定量分析結果。

	電解液サンプルでの定量			
	RT (分)	面積	機器濃度 (μg)	サンプル濃度 ($\mu\text{g/g}$)
サンプル 1	10.715	424371	1384.42	138.44
サンプル 1	10.715	382268	1245.58	124.66
サンプル 1	10.715	253862	822.13	82.21

結論

- このアプリケーションノートでは、Agilent 8697 ヘッドスペースサンブラと 5977B GC/MSD を用いて、リチウムイオン電池電極中の NMP の定量分析条件を確立しました。
- 確立した条件では、良好なピーク形状が得られており、他の干渉成分からの干渉は存在せず、ブランクを用いたクロスコンタミネーション試験により、標準間のクロスコンタミネーションが存在しないことが確認されました。
- NMP 検量線の直線性 R^2 は 0.999 以上、低濃度、中濃度、高濃度における再現性 (%RSD) は、それぞれ 4.2 %、3.7 %、2.9 % であり、検出限界 (LOD) は 6.33 μg でした。
- このアプリケーションノートにより、8697 ヘッドスペースサンブラを用いた迅速かつ容易な前処理メソッドが、リチウムイオン電池産業における NMP の迅速かつ正確なモニタリングを可能にすることが期待されます。

参考文献

1. Hwang. S. H., Nam. S. B., Kim. D. K., Kim. Y. J., and Kang. S. E., (2016) Study on the Development of Hybrid NMP Recovery System for Recovering the Used NMP in Lithium-Ion Battery Cathode Manufacturing Process, Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B, 40 (5), 289–296
2. Na. S. M., Park. H. G., Kim. S. W., Cho. H. H., and Park. K. j., (2020), Research Trends of Cathode Materials for Next Generation Lithium-Ion Battery, KIC News, 23 (1)

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。

DE07872896

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2021
Printed in Japan, July 20, 2021
5994-5783JAJP

