

Agilent 8860 GC による電池電解液中の 炭酸エステルと添加物の分析

著者

Hongtao Shang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

Jinqiang Zhang
Agilent Technologies
(China) Co. Ltd.

概要

このアプリケーションノートでは、炭酸エステルと添加物の分析の需要に対応するための、信頼性が高く、ユーザーフレンドリーでコスト効率の高いソリューションをご紹介します。このソリューションは、Agilent 8860 GC システムにスプリット/スプリットレスインジェクタと水素炎イオン化検出器 (FID) を組み合わせて開発しました。Agilent J&W HP-5ms ウルトライナートカラムを使用して 13 種の炭酸エステルと添加物を効率的に分離でき、14 分未満で分析全体を完了することが可能です。このメソッドは、10 ~ 500 mg/L の濃度における 13 種のターゲット化合物に対する高い直線性 ($R^2 > 0.9995$) を含む、優れた性能を示しました。再現性はリテンションタイムで 0.04 % 未満、ピーク面積で 1.5 % 未満でした。メソッドの検出下限 (LOD) および定量下限 (LOQ) は、それぞれ 0.5 と 1.6 mg/L 未満でした。実際の電解液サンプルも分析し、高い分離能と再現性 (<1.5 %) で成分が検出されました。

はじめに

電気自動車とエネルギー貯蔵システムに対する世界的な需要が大幅に高まっており、2022～2030年の間にリチウムイオン電池の国際市場の年平均成長率（CAGR）は18.1%に達しています¹。電解液は電池の内部に入っている有機溶媒です。イオンキャリアとして機能し、充電中は陰極から陽極へ、放電中はその反対の方向へ、イオンの移動を促進します。液体電解質中の溶媒と添加物の組成、比率、純度は、リチウムイオン電池の容量、サイクル寿命、安定性、安全性において重要な役割を担っています。これは、製造段階だけでなく、ライフサイクル全体を通じて該当します。

ジメチルカーボネート（DMC）やエチルメチルカーボネート（EMC）など、主に炭酸エステルで構成された炭酸ベースの電解液は、リチウムイオン電池で広く使用されています。しかし、これらの溶媒は低電位で分解され、セル性能が低下するものと報告されています²。したがって、リチウムイオン電池の性能を有効に向上させるために、フルオロエチレンカーボネート（FEC）やビニレンカーボネート（VC）などの一部の添加物が調査され、電解液に使用されています^{3,4}。

これらの化合物の正確な測定は、消費者向けリチウムイオン電池の電解質の設計、および性能向上の研究にとって不可欠です。アジレントは、炭酸エステル、添加物、分解物の高精度の定量・定性分析のためのGC/MSメソッドを開発しました⁵。このアプリケーションの目的は、リチウムイオン電池の電解液で一般的に使用される炭酸エステルと添加物を対象に、FID搭載の8860 GCで実行できる、使いやすく低コストの分析ソリューションを開発することです。

実験手法

試薬、標準、およびサンプル

13種（表1）の化合物の単一標準（>97%）およびDCM（HPLCグレード）はANPEL Laboratory Technologies（上海）Inc.から購入しました。7つのサンプルは顧客企業から取得しました。

表 1. 13種のターゲット炭酸エステルと添加物

No.	ターゲット化合物	省略記号	CAS番号
1	ジメチルカーボネート	DMC	616-38-6
2	フルオロベンゼン	FB	462-06-6
3	プロピオン酸エチル	EP	105-37-3
4	エチルメチルカーボネート	EMC	623-53-0
5	ジエチルカーボネート	DEC	105-58-8
6	プロピオン酸 <i>n</i> -プロピル	PP	106-36-5
7	ビニレンカーボネート	VC	872-36-6
8	フルオロエチレンカーボネート	FEC	114435-02-8
9	エチレンカーボネート	EC	96-49-1
10	プロピレンカーボネート	PC	108-32-7
11	硫酸エチレン	DTD	1072-53-3
12	1,3-プロパンスルトン	PS	1120-71-4
13	1,4-ジシアノブタン	AND	111-69-3

標準溶液の前処理

この分析では、次の標準を使用しました。

標準原液：各化合物の単一標準原液を、DCM中に10,000 mg/Lの濃度で調製しました。

ピーク同定の標準：リテンションタイム（RT）とピーク形状の確認のために、標準原液を希釈して、DCM中に200 mg/Lの濃度で各化合物の標準を調製しました。

キャリブレーション標準：13種の化合物を含む標準混合液は5 mLの計量フラスコを使用して調製しました。一連の標準の濃度は、DCM中に10、25、50、100、200、500 mg/Lでした。⁴

MDL標準：MDLの計算のために、4.0 mg/Lの標準混合液を調製しました。

サンプル調製

サンプルはDCMで1,000倍に希釈し、外部標準メソッドにより計算しました。

機器および分析条件

メソッドは、水素炎イオン化検出器（FID）を備えたAgilent 8860 GCシステムを用いて開発しました。標準とサンプルはどちらも、Agilent 7650Aオートサンプラを使用して注入しました。GCの条件とメソッドパラメータの詳細は、表2を参照してください。データ取り込みと処理は、Agilent OpenLab CDS（バージョン2.6）を使用して実施しました。

表 2. Agilent 8860 GC システムの分析条件

Agilent 8860 GC システムパラメータ	
パラメータ	値
ALS	Agilent 7650A
注入量	1.0 μ L
注入口タイプ	スプリット/スプリットレスインジェクタ
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
ライナ	ウルトラライト、内径 4.0 mm、スプリット、ガラスウール入り (部品番号 5190-2295)
キャリアガス	He/ N_2
スプリット比	20:1
GC カラム	HP-5ms UI、30 m \times 0.25 mm、0.25 μ m (部品番号 19091S-433UI)
カラム流量	定流量、1.2 mL/min
オープンプログラム	40 $^{\circ}$ C で 3 分間、10 $^{\circ}$ C /min で 160 $^{\circ}$ C まで昇温、5 分間保持
FID 温度	250 $^{\circ}$ C
FID 空気流量	400 mL/min
FID 燃料流量	30 mL/min
FID メークアップ流量	30 mL/min
データレート	5 Hz

結果と考察

GC クロマトグラムにおけるターゲット化合物の挙動

GC クロマトグラムでのターゲット化合物の挙動を観察するために、キャリアガスとしてヘリウムと窒素の両方を使用して 200 mg/L の濃度の標準混合液を分析しました (図 1 を参照)。すべての化合物が 14 分以内に GC カラムから溶出し、ベースライン分離を得ることができました。すべての化合物のリテンションタイムは、キャリアガスとして、ヘリウム (図 1A) よりも窒素 (図 1B) の方が短くなりました。

検量線と直線性

この研究で調製したキャリブレーション標準を使用し、6 つの濃度レベルで各化合物のレスポンスを評価しました。キャリアガスとしてヘリウムを使用して得られた結果を収集し、統計解析しました。13 種の化合物の検量線を図 2 に示しています。13 種の化合物すべてがピーク面積と濃度の間で、強い正の直線的相関を示し、相関係数 (R^2) は 0.9996 ~ 0.9999 でした。

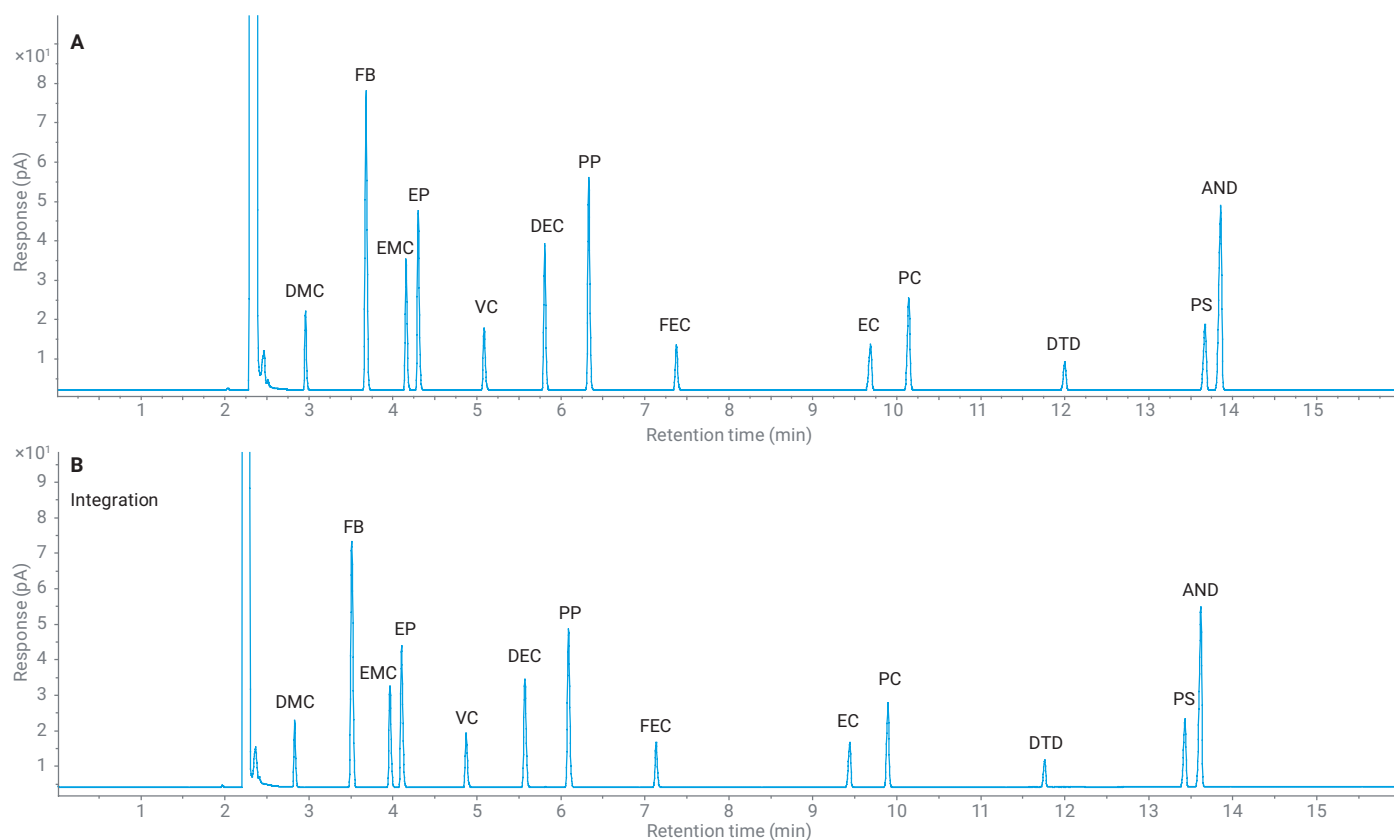
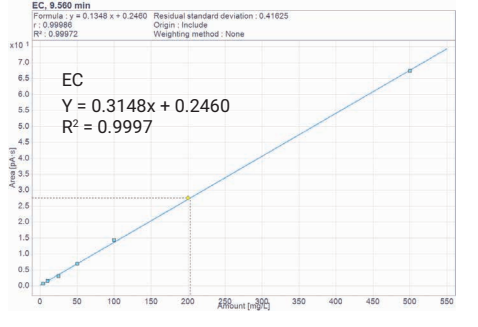
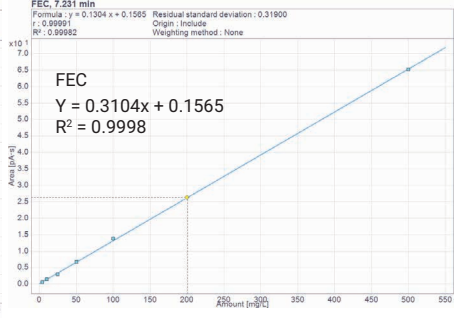
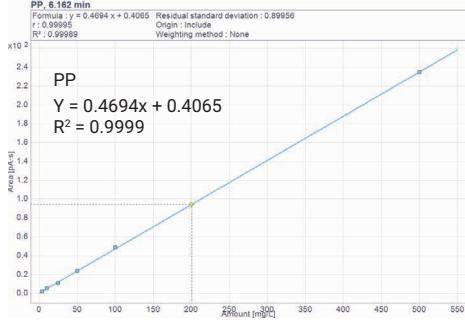
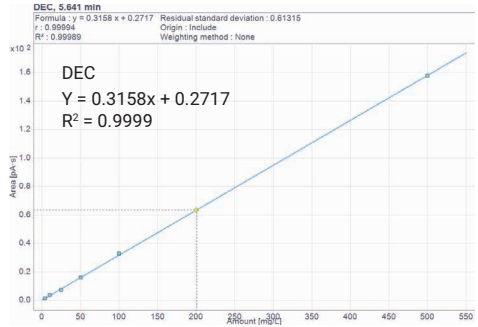
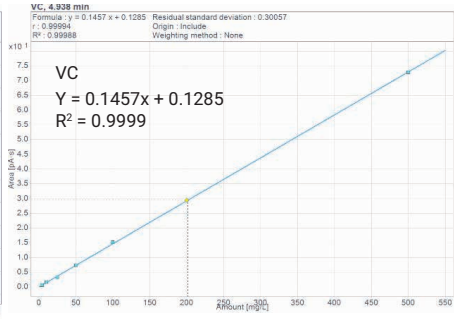
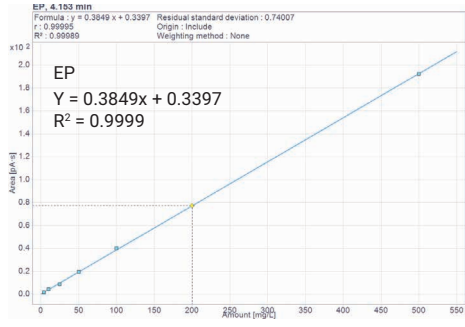
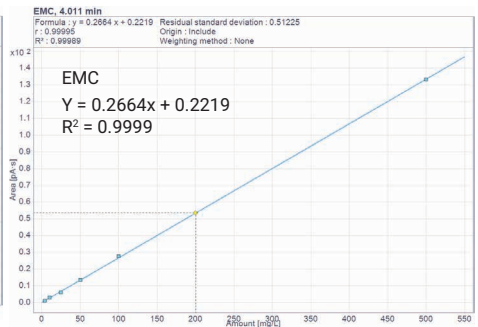
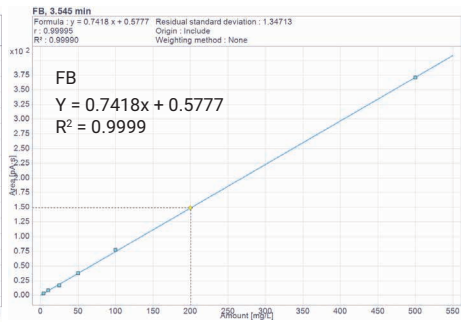
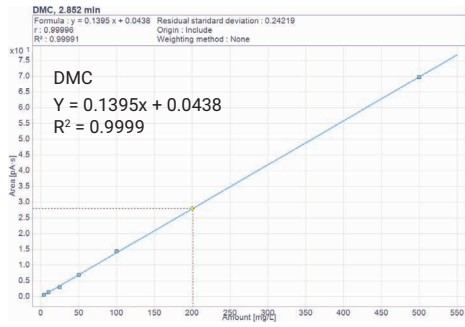


図 1. He (A) および N_2 (B) を使用した、Agilent 8860 GC による 13 種の炭酸エステルと添加物のクロマトグラム



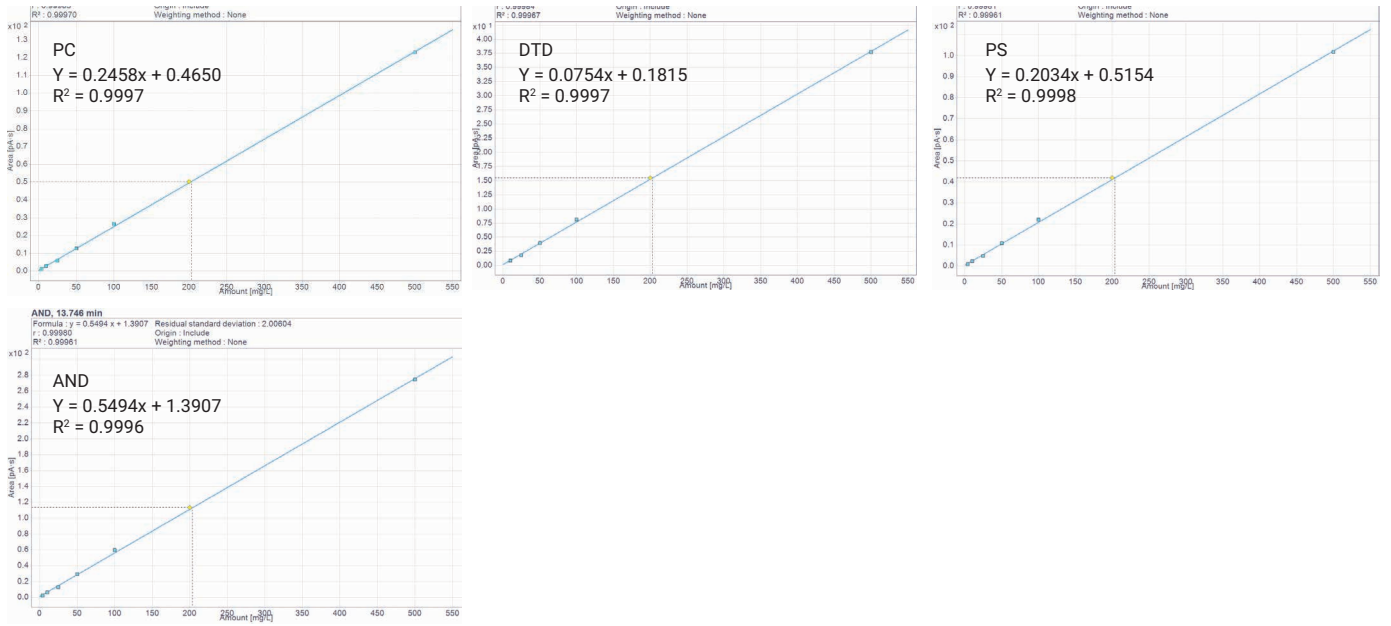


図 2. キャリアガスとして He を使用した、13 種の炭酸エステルと添加物の検量線

再現性

10、100、500 mg/L の濃度の標準混合液を使用して、低濃度、中濃度、高濃度でメソッド再現性を評価しました。各レベルに対して7回の注入を並行して実施しました。その結果を表3に示します。13種のすべての化合物のリテンションタイムとピーク面積の再現性は、それぞれ0.04%と1.5%未満でした。

MDL および LOQ

この研究では、それぞれ3:1と10:1のS/N比を使用して、メソッド検出下限(MDL)とLOQを測定しました。4 mg/Lの濃度の標準混合液を使用し、S/N比を測定するために各化合物を7回分析しました。13種の化合物の平均S/N比、MDL、LOQの計算結果を表4に示します。13種すべての化合物のMDL値とLOQ値は、それぞれ0.5 mg/Lおよび1.6 mg/L未満と確認されました。

表3. 13種の炭酸エステルと添加物のリテンションタイムおよび面積の再現性

再現性	濃度 mg/L	DMC	FB	EMC	EP	VC	DEC	PP	FEC	EC	PC	DTD	PS	AND	
RT	10	平均	2.858	3.549	4.023	4.166	4.951	5.652	6.176	7.237	9.53	9.993	11.858	13.499	13.695
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.00408	0.001
		RSD	0.035 %	0.028 %	0.025 %	0.024 %	0.020 %	0.018 %	0.016 %	0.014 %	0.010 %	0.010 %	0.008 %	0.030 %	0.007 %
	100	平均	2.854	3.548	4.015	4.157	4.939	5.643	6.167	7.219	9.516	9.974	11.849	13.513	13.692
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
		RSD	0.035 %	0.028 %	0.025 %	0.024 %	0.020 %	0.018 %	0.016 %	0.014 %	0.011 %	0.010 %	0.008 %	0.007 %	0.007 %
	500	平均	2.851	3.546	4.011	4.151	4.938	5.639	6.162	7.231	9.558	10.011	11.878	13.553	13.744
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0004779	0.001	0.001	0.001	0.001
		RSD	0.035 %	0.028 %	0.025 %	0.024 %	0.020 %	0.018 %	0.016 %	0.014 %	0.005 %	0.010 %	0.008 %	0.007 %	0.007 %
面積	10	平均	1.490	8.174	2.998	1.578	1.578	3.488	6.072	1.442	1.550	5.958	0.884	2.374	6.398
		SD	0.007	0.026	0.009	0.011	0.011	0.026	0.013	0.012	0.013	0.02	0.013	0.008	0.034
		RSD	0.47 %	0.32 %	0.30 %	0.70 %	0.70 %	0.75 %	0.21 %	0.83 %	0.84 %	0.34 %	1.47 %	0.34 %	0.53 %
	100	平均	14.46	74.94	27.47	14.70	14.70	31.98	13.04	13.04	14.03	8.08	8.08	21.76	58.57
		SD	0.028	0.155	0.055	0.041	0.041	0.053	0.033	0.033	0.039	0.03	0.03	0.071	0.172
		RSD	0.19 %	0.21 %	0.20 %	0.28 %	0.28 %	0.17 %	0.25 %	0.25 %	0.28 %	0.37 %	0.37 %	0.33 %	0.29 %
	500	平均	72.14	367.51	135.06	72.67	72.67	157.41	64.42	64.42	68.42	39.11	39.11	104.69	281.06
		SD	0.355	1.849	0.644	0.369	0.369	0.787	0.369	0.369	0.369	0.241	0.241	0.648	1.705
		RSD	0.49 %	0.50 %	0.48 %	0.51 %	0.51 %	0.50 %	0.57 %	0.57 %	0.54 %	0.62 %	0.62 %	0.62 %	0.61 %

表4. 13種の炭酸エステルと添加物のMDL (mg/L) およびLOQ (mg/L)

MDL および LOQ	DMC	FB	EMC	EP	VC	DEC	PP	FEC	EC	PC	DTD	PS	AND	
S/N (7回注入)	1	61.7	239	93.3	130	48.2	99.5	144	41.5	43.2	75.2	25.6	68.0	187
	2	61.4	237	94.3	129	49.3	99.2	143	41.7	42.3	75.8	25.4	67.3	189
	3	62.0	234	93.3	129	48.8	97.1	143	40.4	41.8	73.7	25.6	67.2	186
	4	60.7	234	92.5	128	48.7	98.3	142	40.4	42.1	75.5	25.3	67.2	185
	5	65.3	247	101	139	53.0	107	156	46.4	45.6	82.0	28.1	74.5	206
	6	61.8	236	93.4	129	48.7	99.0	143	41.1	42.1	75.9	25.2	67.3	186
	7	62.3	237	94.2	130	49.1	100	146	41.0	42.4	77.0	25.9	68.1	189
	平均	62.2	238	94.5	131	49.4	100	145	41.8	42.8	76.4	25.9	68.5	190
	SD	1.47	4.41	2.83	3.62	1.62	3.15	4.82	2.09	1.32	2.64	1.01	2.67	7.29
	RSD	2.36	1.86	2.99	2.77	3.29	3.15	3.32	5.01	3.08	3.46	3.9	3.89	3.85
MDL, mg/L (S/N = 3)	0.193	0.050	0.127	0.092	0.243	0.120	0.083	0.287	0.280	0.157	0.464	0.175	0.063	
LOQ, mg/L (S/N = 10)	0.643	0.168	0.423	0.306	0.810	0.400	0.275	0.957	0.935	0.523	1.546	0.584	0.211	

電解液サンプルの分析

調製仕様の異なる 2 社の電解液製造業者から 7 つのサンプルを取得しました。サンプルは、「実験方法」セクションに記載のステップに従って調製しました。実際のサンプルの分析における再現性は、3 回繰り返し注入して測定しました。8860 GC で実行した、サンプル 7 のクロマトグラムを

図 3 に示します。DMC、EMC、DEC、FEC、EC、DTD、PS のピークが、優れたピーク形状と分離能で明確に認められました。分析結果を表 5 にまとめています。各サンプルにおいてターゲット化合物の定量値の RSD は 1.5 % 未満でした。

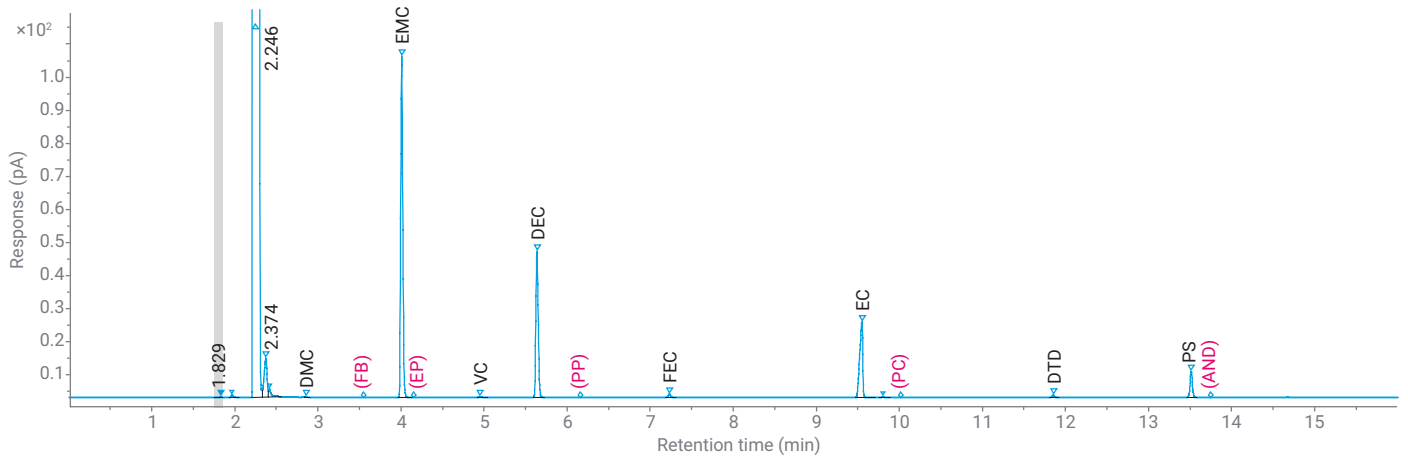


図 3. 電解液サンプル 7 のクロマトグラム

表 5. 7 つの電解液サンプルのテスト結果

ターゲット化合物	サンプル 1		サンプル 2		サンプル 3		サンプル 4		サンプル 5		サンプル 6		サンプル 7	
	平均濃度 (g/L)	RSD	平均濃度 (g/L)	RSD	平均濃度 (g/L)	RSD	平均濃度 (g/L)	RSD	平均濃度 (g/L)	RSD	平均濃度 (g/L)	RSD	平均濃度 (g/L)	RSD
DMC	345	0.45 %	3.44	1.12 %	3.89	0.29 %	-	-	319	0.10 %	544	0.55 %	3.00	0.29 %
FB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EP	-	-	-	-	-	-	121	0.19 %	-	-	-	-	-	-
EMC	250	0.52 %	535	0.57 %	700	0.49 %	3.58	0.13 %	372	0.12 %	162	0.48 %	512	0.56 %
DEC	-	-	219	0.52 %	57.8	0.37 %	-	-	-	-	-	-	209	0.53 %
PP	-	-	-	-	-	-	478	0.07 %	-	-	-	-	-	-
VC	10.9	1.35 %	6.9	0.12 %	6.95	0.29 %	-	-	40.8	0.97 %	-	-	23.6	0.61 %
FEC	40.0	0.42 %	13.0	0.42 %	-	-	95.6	0.10 %	-	-	32.9	0.41 %	66.5	0.63 %
EC	277	0.58 %	312	0.48 %	316	0.32 %	106	0.08 %	311	0.03 %	272	0.38 %	302	0.59 %
PC	60.7	0.43 %	-	-	-	-	98.7	0.09 %	57.0	0.04 %	-	-	-	-
DTD	-	-	22.0	0.22 %	31.4	0.21 %	-	-	17.8	0.08 %	-	-	17.8	0.29 %
PS	39.2	0.71 %	51.0	0.33 %	11.1	0.50 %	46.4	0.19 %	-	-	-	-	12.0	1.12 %
AND	-	-	-	-	-	-	16.4	0.16 %	-	-	-	-	-	-

結論

このアプリケーションノートでは、GC-FID システム (Agilent 8860 GC) による、電解液中の 13 種類の炭酸エステルと添加物の分析を対象としたメソッドの開発について説明しました。キャリアガスがヘリウムまたは窒素にかかわらず、クロマトグラムですべてのターゲット化合物が優れたピーク形状と分離を示しました。このメソッドは優れた再現性、直線性、低 MDL を実現し、電解液に含まれる炭酸エステルと添加物のルーチン分析に最適です。

参考文献

1. Grand View Research. Lithium-Ion Battery Market Size Worth \$182.53 Billion by 2030: Grand View Research, Inc. [EB/OL] 2022-07-07. <https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-06-07/lithium-ion-battery-market-size-worth-182-53-billion-by-2030-grand-view-research-inc>
2. Hobold, G. M. *et al.* Moving Beyond 99.9% Coulombic Efficiency for Lithium Anodes in Liquid Electrolytes. *Nat. Energy* **2021**, 6, 951–960.
3. Markevich, E. *et al.* Improved Performance of Li-Metal Cathodes and Small Amounts of Electrolyte Solutions Containing Fluorinated Carbonates at 30 °C–55 °C. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 070509.
4. Aurbach, D.; Gamolsky, K. *et al.* On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta.* **2002**, 47, 1423–1439.
5. Zhiquan, Y.; Shuang, F. Determination of Carbonate Solvents and Additives in Lithium Battery Electrolyte Using the Agilent 5977B GC/MSD, *Agilent Technologies application brief*, publication number 5991-9356EN, **2018**.

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おりません。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。

DE19981573

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2023
Printed in Japan, March 8, 2023
5994-5888JAJP