

イオンクロマトグラフィー / 四重極飛行時間型 高分解能質量分析による、 リチウムイオン電池の電解液に含まれる リチウム塩の主要成分の分析

著者

Zhihui Lin, Haiyang Wang,
Jianzhong Li, and Peibin Hu
Agilent Technologies, China

Mianfeng Zhao
Metrohm China

概要

この研究では、Metrohm 930 イオンクロマトグラフィーシステム (IC) と Agilent 6546 LC/Q-TOF を組み合わせて、リチウムイオン電池電解液に含まれるリチウム塩の主要成分を同定するためのメソッドを確立しました。直接注入の前に、電解液サンプルを希釈し、ろ過しました。リチウム塩の主要なアニオン成分をアセトニトリルと $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ の混合溶液システムで分離してから、高分解能質量分析で分析しました。このメソッドを使用して、複数のアニオン (ジフルオロリン酸、テトラフルオロほう酸、ヘキサフルオロリン酸、ビスフルオロスルホニルイミドなど) と、リチウム塩の分解生成物 (シュウ酸) を同定することに成功しました。

はじめに

リチウムイオン電池業界は、新エネルギー車の製造の躍進によって、急成長しています。リチウム電池の4つの主要な材料の1つ、電解液には通常、リチウムイオンキャリアとして非水系溶媒が使用されています。それらの成分には主に、有機溶媒、リチウム、いくつかの添加物が含まれています。リチウム電池によく使用される有機溶媒は極性非プロトン性溶媒で、大部分が炭酸塩とカルボン酸です。電解液に使用されるリチウム塩から、充電および放電のプロセスにおいて、大量の遊離リチウムイオンが得られます。充電および放電の効率、安定性、寿命など、電解液の電気化学特性は、リチウム塩の種類と性質に基づきます。したがって、リチウムイオン電池の電解液に含まれるリチウム塩成分と、関連する分解生成物を分析し同定することは、作用機序研究において非常に重要です。

電解液のリチウム塩は通常、リチウムイオンと複数のアニオンの形態で存在しています。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の一種であるイオンクロマトグラフィーは、アニオンおよびカチオンの分離と同定において独自のメリットをもたらします。複数イオンを同時に分析でき、環境¹、食品²、医薬品³、新エネルギー⁴業界など、さまざまな分野で広く適用されています。現在、伝導度検出器を組み合わせたイオンクロマトグラフィーをベースとする分析メソッドが最も一般的となっています。ただし、このメソッドは主に既知の成分に適用できますが、電解液に含まれる未知のリチウム塩成分と関連する分解生成物の同定には役立ちません。四重極飛行時間型 (Q-TOF) 高分解能質量分析システムは、幅広い質量範囲で化合物の精密質量の測定をモニタリングし、測定された精密質量と同位体パターンを使用して元素組成を計算します。したがって、未知の化合物の広範なスクリーニング、包括的な分析、正確な同定に最適です。IC 超高感度マルチイオン分離と Q-TOF の優れた性能を組み合わせることで、リチウムイオン電池の電解液に含まれる未知の成分の分析に対し、重要で効果的なメソッドを実現できます。

この研究では、Metrohm 930 イオンクロマトグラフィーシステムを使用して、Metrosep A supp 5-250/4.0 アニオンカラムにより、電解液に含まれるリチウム塩サンプルの主要なアニオン成分を分離しました。分離された分析対象イオンは溶出液とともにイオンサプレッサーへと流れ、次に検出のために伝導度検出器に送られます。さらに、サプレッサーによって処理された移動相は Q-TOF に送られ、Q-TOF によってサンプル中の主要なアニオンを直接同定できます。図 1 に全体的な分析プロセスを示します。

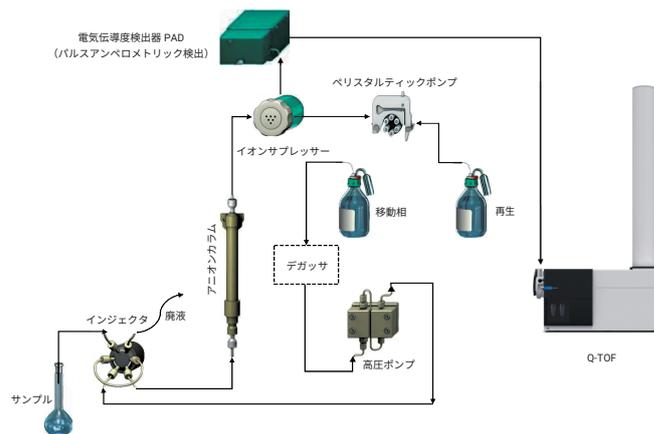


図 1. IC-PAD-QTOF 分析プロセスの概略図

実験方法

試薬とサンプル

アセトニトリルは MS グレードで、Merck から購入しました。重炭酸ナトリウム (NaHCO_3) と炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) は分析グレードで、Guangzhou Chemical Reagent Factory から購入しました。高純度脱イオン水は Millipore Milli-Q 超純水システムを用いて新たに調製しました。2 mol/L の硫酸標準溶液は分析グレードで、Shenzhen Bolinda Technology Co., Ltd. から購入しました。リチウム電池電解液サンプルはユーザーが提供し、直接注入の前に、事前に決定した割合でアセトニトリルにより希釈し、ろ過しました。

機器と装置

Metrohm 930 Compact IC Flex イオンクロマトグラフ、Agilent 6546 LC/Q-TOF システム、Agilent Dual AJS ESI イオン源を使用しました。

Agilent MassHunter ワークステーションソフトウェア (バージョン 10.1) を使用して、Agilent 6546 LC/Q-TOF システムでデータ取り込みと定性分析を行いました。Metrohm MagIC Net ソフトウェア (バージョン 3.3) を使用して、イオンクロマトグラフィーのデータ取り込みと分析を行いました。

分析条件

IC 条件	
カラム	Metrohm Metrosep A supp 5-250/4.0 アニオンカラム
流量	0.5 mL/min
注入量	20 μ L
カラム温度	30 $^{\circ}$ C
移動相 A	3.2 mmol/L Na_2CO_3 および 1.0 mmol/L NaHCO_3 を含む水
移動相 B	アセトニトリル
グラジエント	イソクラテック溶出 (移動相 A : 移動相 B = 60:40, v/v)
MS 条件	
イオンモード	ネガティブ (ESI $^{-}$)
ガス温度	250 $^{\circ}$ C
乾燥ガス流量	8 L/min
ネブライザ	35 psi
シースガス温度	350 $^{\circ}$ C
シースガス流量	11 L/min
キャピラリー電圧	2,500 V
ノズル電圧	500 V
フラグメンタ	120 V
コーン電圧	65 V
オクタポール RF	750 V
質量範囲 (MS)	50 ~ 1,100
質量範囲 (MS/MS)	20 ~ 1,100
取り込みレート	6 スペクトル/秒
選択幅	ナロー (約 1.3 m/z)
コリジョンエネルギー	20, 40, 60 V

結果と考察

イオンクロマトグラフィーによる分離

この研究で分析したアニオンヘキサフルオロリン酸 (PF_6^-)、ビスフルオロスルホニルイミド ($\text{F}_2\text{NS}_2\text{O}_4^-$)、シュウ酸 (C_2HO_4^-) は高分極性イオンです。これらのイオンは一般的なアニオン交換カラムで強い保持力を示し、溶出が困難です。この実験では、高イオン交換容量のアニオンカラム Metrosep A supp 5-250/4.0 を使用し、40 % アセトニトリルを $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ の混合システムの溶出液に添加しました。これにより PF_6^- などのアニオンの溶出が向上し、アニオン交換カラムでのこれらのイオンのリテンションタイム (RT) が短縮されます。

図 2 に、3 回の繰り返し注入後の、未知の電解液サンプルに含まれる 6 種類のアニオンの分離結果を示します。0.5 mL/min の流量で、フッ素イオン、ジフルオロリン酸、テトラフルオロほう酸、ヘキサフルオロリン酸、ビスフルオロスルホニルイミドなど、同定されたサンプル中の 6 種類のアニオンは 45 分以内に完全に溶出し、良好に分離されていることが示されています。図 1 に示すように、ターゲットピーク間の分解能 (RS) は

1.5 を大幅に上回りました。さらに、サンプルに含まれる 6 種類のアニオンの RT とレスポンスは 3 回の繰り返し注入で安定しており、RSD はそれぞれ 0.8 % および 5.5 % 未満でした。結果は、この分離メソッドの安定性を実証しています。

表 1. 未知の電解液に含まれる 6 種類のアニオンの分解能と安定性 (n = 3)

ターゲットピーク	平均 RT (分)	RT RSD (%)	ピーク面積 RSD (%)	分解能 (Rs)
1	8.70	0.5	2.1	NA
2	10.73	0.7	1.2	5.17
3	13.53	0.5	3.6	7.32
4	20.25	0.5	3.2	8.85
5	33.20	0.5	5.2	9.86
6	38.32	0.8	5.5	7.08

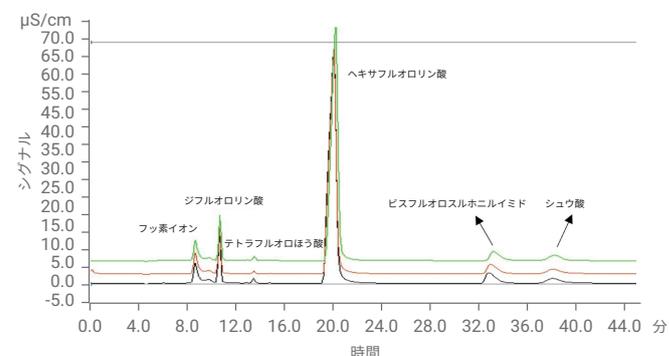


図 2. 未知の電解液に含まれる 6 種類のアニオンの分離と同定 (n = 3)

質量分析による同定

イオンクロマトグラフィーによって分離されたサンプル成分を脱塩のために移動相とともにイオンサプレッサーに導入してから、Q-TOF に直接注入して定性分析を行いました。例えば、図 2 のビスフルオロスルホニルイミド ($\text{F}_2\text{NS}_2\text{O}_4^-$) の場合、Q-TOF によって収集されたターゲットピーク (RT 約 33.2 分) の主要なイオン (擬分子イオン) の m/z は 179.9243 でした。次に、Agilent MassHunter 定性分析ソフトウェアを使用して、測定された精密質量と、その同位体 (強度/間隔) 分布に基づき $\text{F}_2\text{NO}_4\text{S}_2$ としてターゲットの分子式を計算しました。精密質量の測定値と理論値の偏差は 0.09 ppm、包括的な一致スコアは 99.64 でした (図 3 を参照)。二次スペクトルを図 4 に示します。40 V および 60 V のコリジョンエネルギーにおいて、179.9243 m/z のイオンの S-N 結合は切断され、82.9607 m/z (FSO_2) と 96.9633 m/z (FNSO_2) の関連する特徴的なフラグメントイオンが生成されました。次に、F イオンの損失により、これら 2 個の特徴的なフラグメントイオンによって、63.9612 m/z (SO_2) と 77.9657 m/z (NSO_2) がそれぞれ生成されました。したがって、ターゲットはリチウムビスフルオロスルホニルイミドであると推定されました。

このプロセスの後、他の成分は、ジフルオロリン酸 (PF_2O_2^-)、テトラフルオロほう酸 (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸 (PF_6^-)、シュウ酸 (C_2HO_4^-) であると同一化されました (図 2 を参照)。RT 約 8.7 分のターゲットピークは、イオンクロマトグラフィー分析において標準のリテンションタイムと比較することにより、フッ素イオン (F^-) と同一化されました。注目すべきポイントは、シュウ酸 (C_2HO_4^-) が、リチウム塩の一般的な成分である、ジフルオロ (オキサラト) ホウ酸リチウム (LiODFB) の分解生成物である可能性があるという点です。関連情報によれば⁵、 LiODFB は、空気中の水分子により、安定的な 6 配位構造の $\text{LiODFB}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を即座に形成します。空気への暴露時間が長くなると、 $\text{LiODFB}\cdot\text{H}_2\text{O}$ はゆっくりと加水分解し、加水分解物の 1 つとしてシュウ酸を生成します。したがって、分析対象の電解液サンプルには LiODFB が含まれており、 LiODFB は分解されたと推定できます。

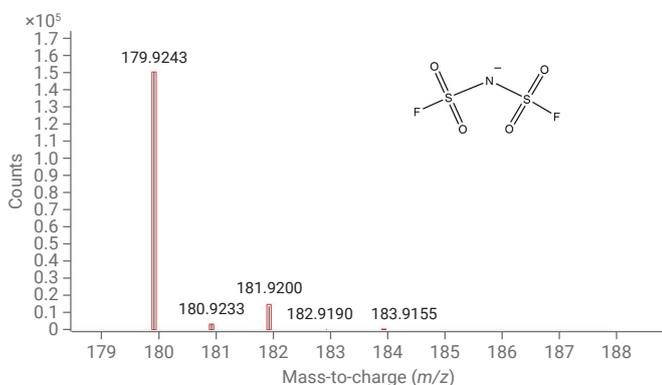


図 3. ターゲットピーク (RT = 32.5 分) の主要なイオンの測定された精密質量と同位体分布

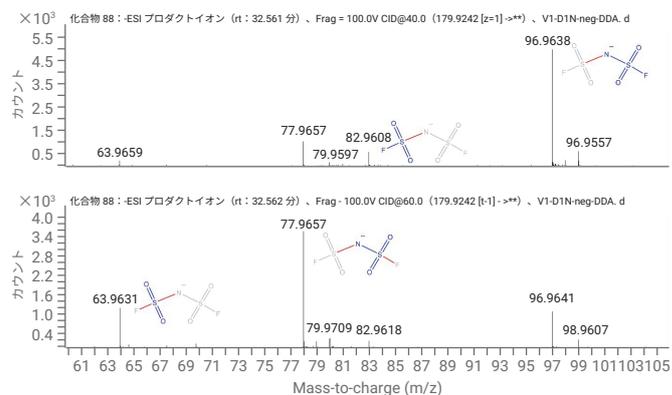


図 4. 40 V および 60 V のコリジョンエネルギーにおけるターゲットピーク (RT = 32.5 分) の二次フラグメントイオンスペクトル

結論

この研究では、Metrohm 930 イオンクロマトグラフィーシステム (IC) に Agilent 6546 LC/Q-TOF を組み合わせて、リチウムイオン電池の電解液に含まれるリチウム塩の主要なアニオンを分離し、定性分析しました。結果においては、イオンクロマトグラフィーによりサンプル成分を分離した後、分析で取得された 6 種類のアニオンは 45 分以内に完全に溶出して良好に分離され、分解能は 1.5 を大きく上回ることが示されました。同一化の後、未知の電解液サンプルには、フッ素イオン、ジフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、リチウムビスフルオロスルホニルイミド、シュウ酸、ジフルオロ (オキサラト) ホウ酸リチウムの加水分解物が含まれていることが明らかとなりました。従来の LC/Q-TOF 手法と比較し、この研究で確立された IC/Q-TOF メソッドは、クロマトグラフィーカラムでの高極性物質の保持力の弱さと困難な分離の問題に効果的に対処でき、リチウムイオン電池の電解液に含まれる未知のアニオン成分の同一化のニーズに対応します。リチウムイオン電池電解液の分解メカニズムをさらに深く調査するための、有効なアプローチとなります。

参考文献

1. Wang, H. Application of Ion Chromatography in Environmental Monitoring. *Chemical Enterprise Management* **2022**, (36), 39–42.
2. Li, H. Application of Ion Chromatography in Food Testing. *China Food Industry* **2022**, (20), 33–34.
3. Chen, C.; Zhang, W. *et al.* Analysis of the Application of Ion Chromatography (IC) in Chemical Drug Analysis. *Chemical Enterprise Management* **2020**, (17), 34–35.
4. Wan, W.; Liu, Y. Application Status and Prospect of Ion Chromatography in Hydrogen Detection for Hydrogen Fuel Cell Vehicles. *Journal of Instrumental Analysis* **2022**, 41(07), 1111–1120.
5. Zugmann, S.; Moosbauer, D.; Amereller, M.; Schreiner, C.; Wudy, F.; Schmitz, R.; Schmitz, R.; Isken, P.; Dippel, C.; Mueller, R. *et al.* Electrochemical Characterization of Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Based on Lithium Difluoromono (Oxalato) Borate. *Journal of Power Sources* **2011**, 196(3), 1417–1424.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

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。

DE76468443

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, December 8, 2023

5994-6122JAJP