

## 電池の膨張ガスと電解液の劣化の モニタリングによる熱暴走の回避

Agilent 5977B GC/MSD および熱伝導検出器で構成された  
バルブレスのデュアル検出器型 Agilent 8890 GC を用いた  
電池安全性試験

### 著者

David Eaton, PhD  
The Epsilon Company  
Round Rock, TX, USA

Larry Garretson  
Agilent Technologies, Inc.  
Cedar Creek, TX, USA

Stephan Baumann  
Agilent Technologies, Inc.  
Atlanta, GA, USA

### 概要

ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) は、リチウムイオン電池で最もよく使用されている導体です。しかし、この塩は熱分解を受けやすく、プロトン性化合物と反応して、フッ酸などの反応種を生成します<sup>1</sup>。これにより、電解液のさらなる分解生成物、膨張ガス、および潜在的な熱暴走を引き起こす可能性があります。電池の膨張ガス発生に関して認識されている他のメカニズムとして、インターカレーション（層間化合）、熱膨張、リチウムめっきがあります<sup>2</sup>。経年劣化した電池や故障した電池において、電解液組成の変化と膨張ガスの発生をモニタリングすることはきわめて重要です。ここでは、電池安全性試験の3つの側面を特性解析するための堅牢で有益なアプローチを示します。

このアプリケーションノートでは、Agilent 5977B ガスクロマトグラフ/質量選択検出器 (GC/MSD) を用いた、リチウムイオン電池電解液中の膨張ガスおよび添加剤の品質管理のためのバルブレスの機器構成について説明します。このメソッドでは、電解液分析に加熱ヘッドスペース注入を採用しています。電池のゼリーロール膨張ガスは、ガスタイトシリンジによりサンプリングしています。電解液中のターゲット化合物は、スプリット比 10:1 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、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

電池ガス分析は、電池セルの性能を確保するために、電池および自動車生産施設での品質管理（QC）環境において広く使用されています。通常、このような分析は、ガスクロマトグラフィー（GC）およびマイクロ GC により実施されます<sup>3</sup>。さらに、電池ガス組成中の未知の可能性のある成分を同定する QC 機器構成の機能は、電池品質の評価において重要であり、この場合には GC/MSD を構成に組み込む必要があります。

電池膨張ガス中の炭化水素の測定に加え、水素発生はリチウムイオン電池の故障と関連することが多いため、電池性能を評価する際には水素もモニタリングします。ただし、水素は質量分析では検出が容易ではないため、QC 機器構成には熱伝導検出器（TCD）も必要になります。

電池セルの性能においても 1 つの重要な点は、電解液の選択です。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、より高い電池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。GC/MS は、電解液中の有機溶媒の主要成分を定量的に分析することができるため、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います。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同定および定量することも可能です。

このアプリケーションノートでは、単一の GC/MSD/TCD システムにおいて、リチウム電池電解液中のガス状炭化水素組成、水素、カーボネート、カルボン酸溶媒、および添加剤を測定する 3 つの分析メソッドについて説明します。膨張ガス中に存在する既知および未知の炭化水素は GC/MSD で分析し、水素などの永久ガスは TCD で分析します。電解液分析は、直接注入またはヘッドスペースにより実施できます。両方のアプローチを試験した結果、電解液の主成分（LiPF<sub>6</sub>）が不安定で容易に分解するため、ヘッドスペースを採用しました。両方のアプローチともに良好な感度、直線性、再現性を実現していますが、ヘッドスペースは注入口やカラムを劣化させないため、より堅牢なソリューションとなります。

## 実験方法

本研究では、5977B GC/MSD および TCD というデュアル検出器で構成された Agilent 8890 GC を使用しました。機器には、スプリット/スプリットレス注入ポートと、ヘッドスペース用に構成された CTC PAL3 シリーズ 2 RTC オートサンプラを搭載しました。機器は、Agilent MassHunter Workstation ソフトウェアにより操作しました。電池膨張ガス、水素、電解液を包括的に分析するために、3 つのメソッドを使用しました。すべてのメソッドを、表 1 および 2 に詳細に示しています。膨張ガスメソッドと電解液メソッドでは質量分析計を使用し、水素メソッドでは熱伝導検出器を使用しています。質量分析計は、Agilent QuickSwap キャピラリー・フロー・モジュールで構成されており、ペント不要のカラム交換が可能です。

表 1. 電池膨張ガス、電解液、および水素分析のための Agilent 8890 GC メソッドパラメータ

	膨張ガス	電解質	水素
クロマトグラフィーカラム	Agilent J&W GS-GasPro カラム、60 m × 0.32 mm (部品番号 113-4362)	Agilent J&W DB-1701 カラム、30 m × 0.250 mm、0.25 μm (部品番号 122-0732)	Agilent J&W CP-Molsieve 5Å カラム、10 m × 0.32 mm、30 μm (部品番号 CP7535)
インジェクタ	ガスタイトシリンジ	ヘッドスペース	ガスタイトシリンジ
注入量	100 μL	100 μL	100 μL
注入モード	スプリット、スプリット比 10:1	スプリット、スプリット比 10:1	スプリット、スプリット比 10:1
注入口温度	250 °C	250 °C	250 °C
キャリアガス	ヘリウム、定流量 3.5 mL/min	ヘリウム、定流量 2.6 mL/min	アルゴン、定流量 10 mL/min
昇温プログラム	40 °C で 5 分間保持、5 °C/min で 100 °C まで昇温、10 °C/min で 200 °C まで昇温、15 °C/min で 250 °C まで昇温、250 °C で 1.333 分間保持	40 °C で 3 分間保持、10 °C/min で 160 °C まで昇温、160 °C で 2 分間保持	等温 60 °C
分析時間	31.666 分	17 分	30 分
検出	質量選択検出器 (GC/MSD)	質量選択検出器 (GC/MSD)	熱伝導検出器 (TCD)、200 °C、参照ガス 30 mL/min、メークアップガス 5 mL/min

表 2. 電池膨張ガスおよび電解液分析のための Agilent 5977B GC/MSD メソッドパラメータ

	膨張ガス	電解質
溶媒待ち時間	2 分	2.3 分
イオン化モード	電子イオン化 (EI)	電子イオン化 (EI)
イオン源温度	270 °C	270 °C
四重極温度	150 °C	150 °C
インタフェース温度	250 °C	250 °C
検出モード	フルスキャン、10 ~ 150 amu	フルスキャン、35 ~ 450 amu
ゲイン係数	0.2	1

水素メソッドでは、Agilent J&W CP-Molsieve 5Å カラムを使用しています。Molsieve カラムは水分の影響を受けやすく、炭化水素を強固に保持します。カラム単離構成を使用せずに膨張ガスサンプルを分析すると、カラムに水分と炭化水素が蓄積して、クロマトグラフィー性能が低下します。カラムは、必要に応じて、オープン温度を 300 °C まで上昇させて、カラムを一晩パージし、保持された水分と炭化水素を排除することにより、容易に再コンディショニングすることができます。

## 標準の調製

キャリブレーションガスは、手動のガスタイトシリンジを使用して導入することができます（シリンジが、ガスシリンダから直接標準を吸引できるようにする特別なアダプタ、例えば CJ Tee シリンジアダプタを使用）。このアプリケーションノートでは、このアプローチを使用しました。より詳細なアプローチについては、カリフォルニア州大気資源局が示しています<sup>4</sup>。アジレントは、検出されたすべての熱暴走生成物に対する標準を保有しているわけではありませんが、汎用および NGA コンポシリンダ（部品番号 5184-3544）およびアルゴン付き RGA チェックアウトサンプル（部品番号 5190-0519）を提供しており、これらには定量に使用した多くの化合物が含まれています。あるいは、ガス供給会社が、お客様の電池システムに基づいたカスタムの混合ガスを提供することも可能です。NIST ライブラリ検索により、多くのガス同定を確認することもできます。また、質量分析計による分析が困難な永久ガスについては、クロマトグラムの保持時間を参照することで、同定の確度を高めることができます。本研究で使用した多くの膨張ガスおよび電解液サンプルは、メソッド開発プロセスの一環として提供されたものでした。

## パウチセルのガスサンプリング

電池膨張ガスのサンプリング時には、大気汚染を阻止することが重要になります。Dow DOWSIL 736 耐熱シーラントなどのシリコンシーラントを使用して、Agilent PTFE/白シリコンセプタム（部品番号 5182-0729）を、パウチセルのサンプリング部位に取り付けることができます<sup>5</sup>。本実験では、アルゴンでフラッシュした 500 µL Agilent ガスタイトシリンジ（部品番号 5190-1523）を使用しました。

## 結果と考察

### 膨張ガス分析

図 1A は、市販のカスタムガスの供給業者から購入したリファイナリガス分析 (RGA) 標準の GC/MS 分析結果を示しています。この RGA 混合ガスは、C<sub>1</sub> (メタン) から C<sub>6</sub> (ヘキサン) までの範囲をカバーしています。この標準には、一酸化炭素 (CO) および二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) も含まれています。図 1B は、電池ガス濃度および定量レポートを示しています。

リチウム電池セルの炭化水素分析において、未知成分を検出して同定する機能は、GC/MS 構成の重要な特性です。J&W GS-GasPro カラムは、図 1 に示すターゲット化合物から、これらの未知の種をきわめて良好に分離します。

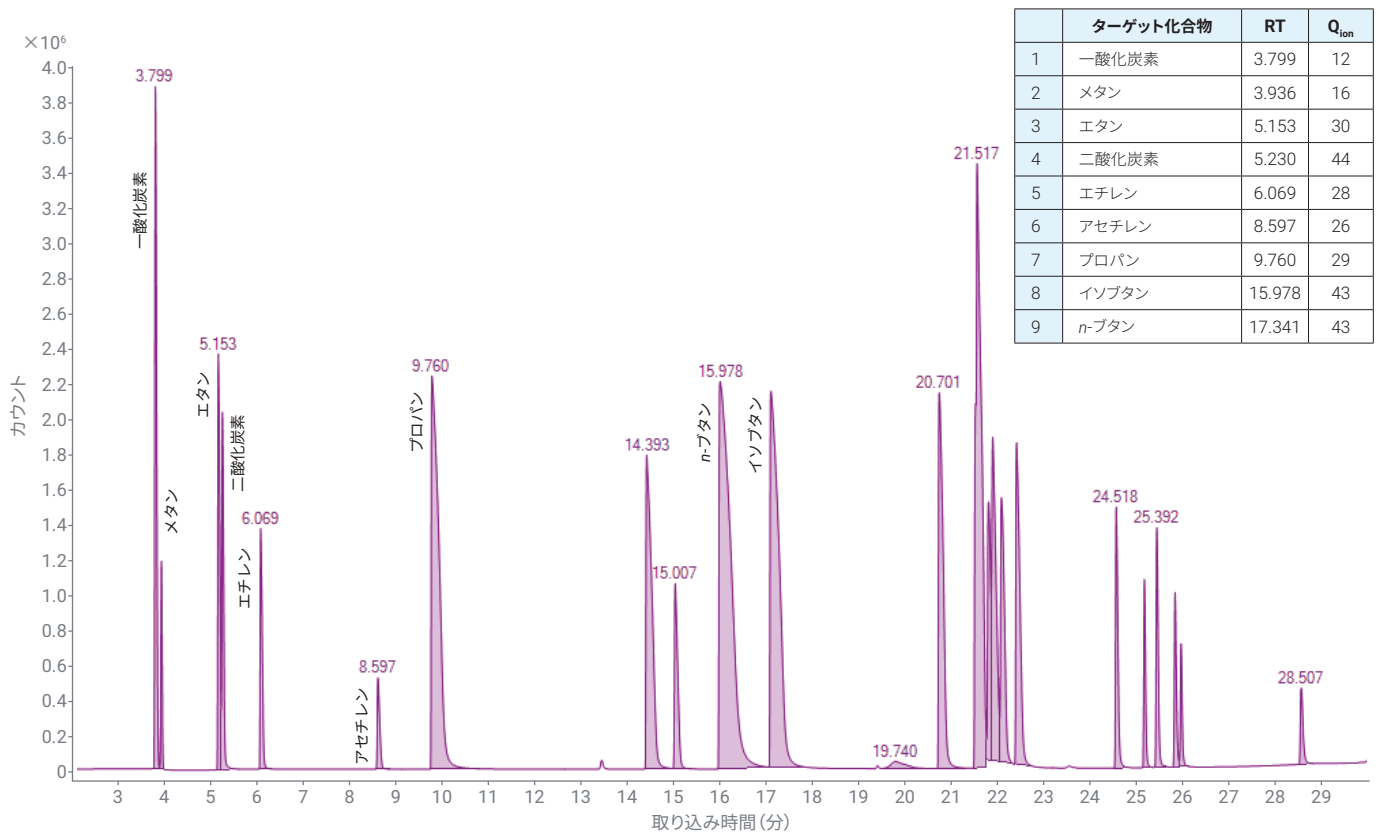


図 1. Agilent J&W GS-GasPro カラムでの市販のリファイナリガス分析用標準の分離結果

図 2 のクロマトグラムは、使用済み電池セル分析における未知の炭化水素の検出領域を示しています。未知成分には、フッ素化炭化水素が含まれますが、これは、電池電解液中に存在するフッ化物塩が、高温の電池セルで短鎖炭化水素と反応して生成されます。

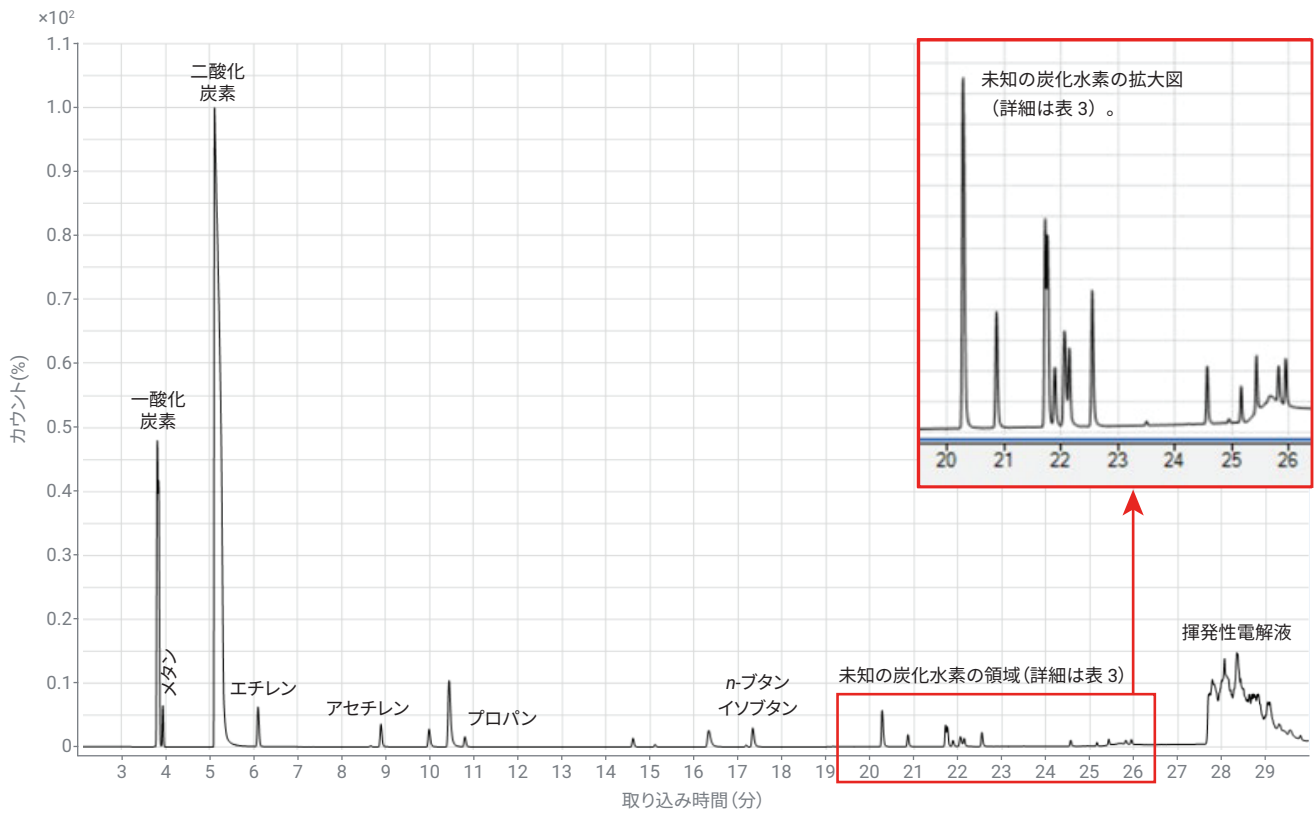


図 2. Agilent GS-GasPro カラムでの電池膨張ガス中の既知および未知の炭化水素の GC/MS 分離結果 (未知成分の拡大図を併記)。詳細については、表 3 に記載

表 3 は、Agilent MassHunter Deconvolution Analysis ソフトウェアにより同定および測定された膨張ガス組成を示しています。青色で表記されている成分は、デコンボリューション分析の検出能力が高いことを示しています。

表 3. 図 2 に示す使用済み電池セル分析における膨張ガス組成。Agilent MassHunter Deconvolution Analysis ソフトウェアにより同定および測定

成分 RT	化合物名	分子式	一致率	成分の面積	相対面積%	正規化面積%
3.81	酸素	O <sub>2</sub>	99.5	1,136,053	2.318	2.88
3.82	アルゴン	Ar	96.9	130,956	0.267	0.33
3.84	ホルムアルデヒド	CH <sub>2</sub> O	98.8	197,145	0.402	0.50
5.10	ホルムアルデヒド	CH <sub>2</sub> O	99.4	319,854	0.653	0.81
5.11	二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	81.5	39,473,790	80.537	100.00
8.89	硫化カルボニル	COS	98.0	517,284	1.055	1.31
9.98	プロパン	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	64.9	395,985	0.808	1.00
10.43	三フッ化リン	F <sub>3</sub> P	72.5	32,379	0.066	0.08
10.44	フッ化スルフリル	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	97.1	2,200,764	4.490	5.58
10.80	フッ化メチル	CH <sub>3</sub> F	99.0	242,697	0.495	0.61
13.45	プロペン	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	91.0	2,867	0.006	0.01
14.62	プロペン	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	99.0	214,810	0.438	0.54
15.12	プロパジエン	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	99.4	55,005	0.112	0.14
16.34	イソブタン	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	97.7	662,861	1.352	1.68
17.19	クロロメタン	CH <sub>3</sub> Cl	95.9	36,789	0.075	0.09
17.34	ブタン	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	93.6	489,256	0.998	1.24
19.16	エタン、1,1-ジフルオロ-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	89.5	9,191	0.019	0.02
20.28	エタン、フルオロ-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	98.6	794,252	1.620	2.01
20.87	1-ブテン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	97.0	229,340	0.468	0.58
21.72	2-ブテン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	90.3	321,338	0.656	0.81
21.76	1,3-ブタジエン	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	97.4	348,865	0.712	0.88
21.89	イソブテン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	88.7	114,767	0.234	0.29
22.06	ブタン、2-メチル-	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	96.2	255,678	0.522	0.65
22.14	2-ブテン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	92.5	142,972	0.292	0.36
22.54	ペンタン	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	98.1	276,282	0.564	0.70
23.50	塩化エチル	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	67.9	4,711	0.010	0.01
24.56	2-メチル-1-ブテン	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	94.8	101,157	0.206	0.26
24.95	プロパン、2-フルオロ-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F	83.0	6,799	0.014	0.02
25.16	2-メチル-1-ブテン	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	95.3	58,315	0.119	0.15
25.43	2-メチル-1-ブテン	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	95.1	95,415	0.195	0.24
25.82	2-ブテン、2-メチル-	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	95.5	65,039	0.133	0.16
25.94	n-ヘキサン	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	96.9	80,629	0.165	0.20
			合計	49,013,246	100.0	

図 3A は、GS-GasPro カラムで共溶出している、これら 2 成分を示しています。三フッ化リンは微量成分です (> 5% のより大きいフッ化スルフリルの約 1.4%)。デコンボリューションは、共溶出を容易に同定して、2 つの膨張ガス成分を正確に同定します。図 3B は、この分析で測定された 2 つの主要イオンの抽出イオンクロマトグラム ( $m/z$  69 および 83) を示しています。これら 2 つのイオンの質量分離により、三フッ化リンとフッ化スルフリルの両方を正確に測定することができました。

一酸化炭素 (CO) は、電池セルガス組成の重要な成分です。GS-GasPro カラムでの CO の溶出は、窒素 ( $N_2$ ) ピーク付近で発生します。図 4 は、炭素  $m/e$  12<sup>+</sup> フラグメントに注目した CO の NIST 参照スペクトルを示しています。

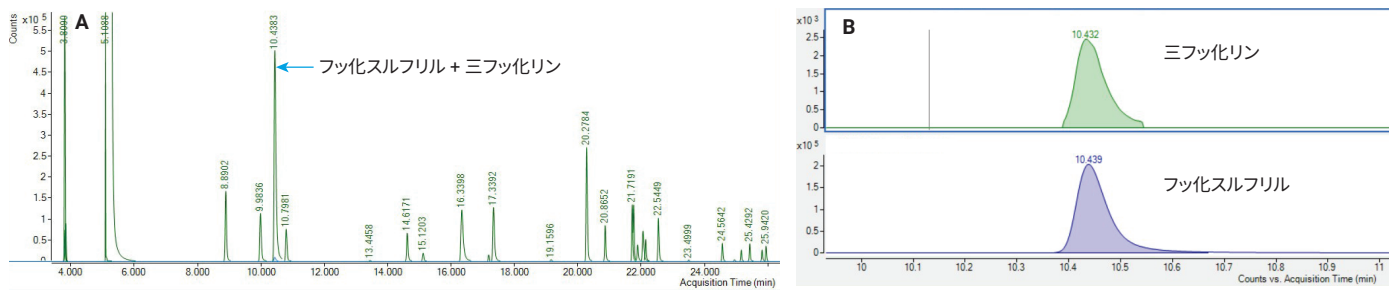


図 3. Agilent 5977B GC/MSD でのフッ化スルフリルと三フッ化リンの共溶出の分析結果

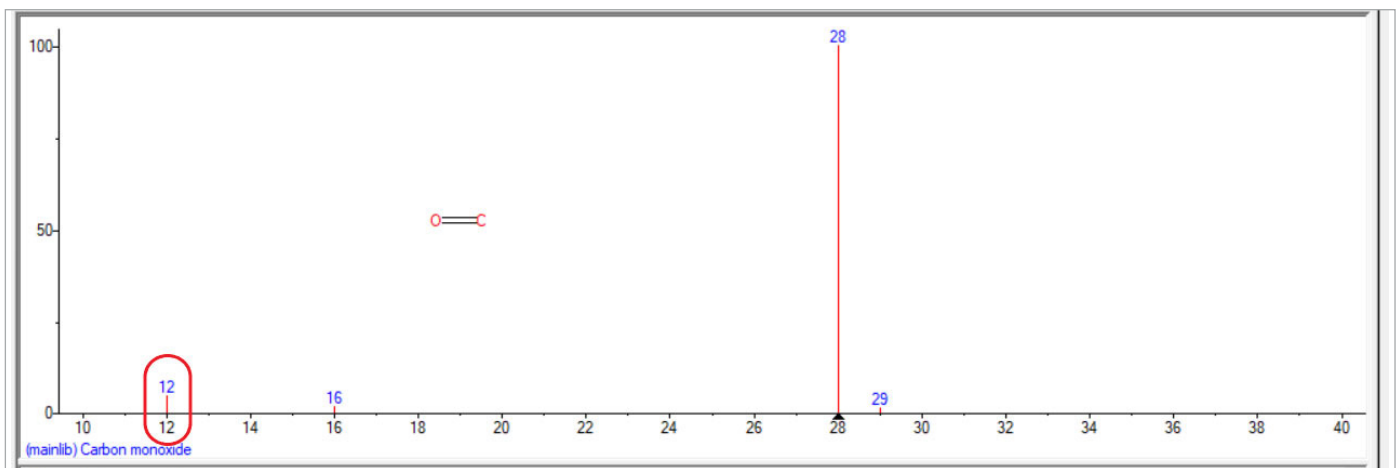


図 4. 炭素  $m/e$  12<sup>+</sup> フラグメントに注目した CO の Wiley Registry/NIST 質量スペクトルライブラリのスペクトル

図 5 は、MSD を CO およびメタン (CH<sub>4</sub>、分子イオン 16<sup>+</sup>) の検出器として使用する利点を詳細に示していますが、これは、CO および CH<sub>4</sub> の固有のスペクトルにより、N<sub>2</sub> ピークから容易に分離することができるためです。

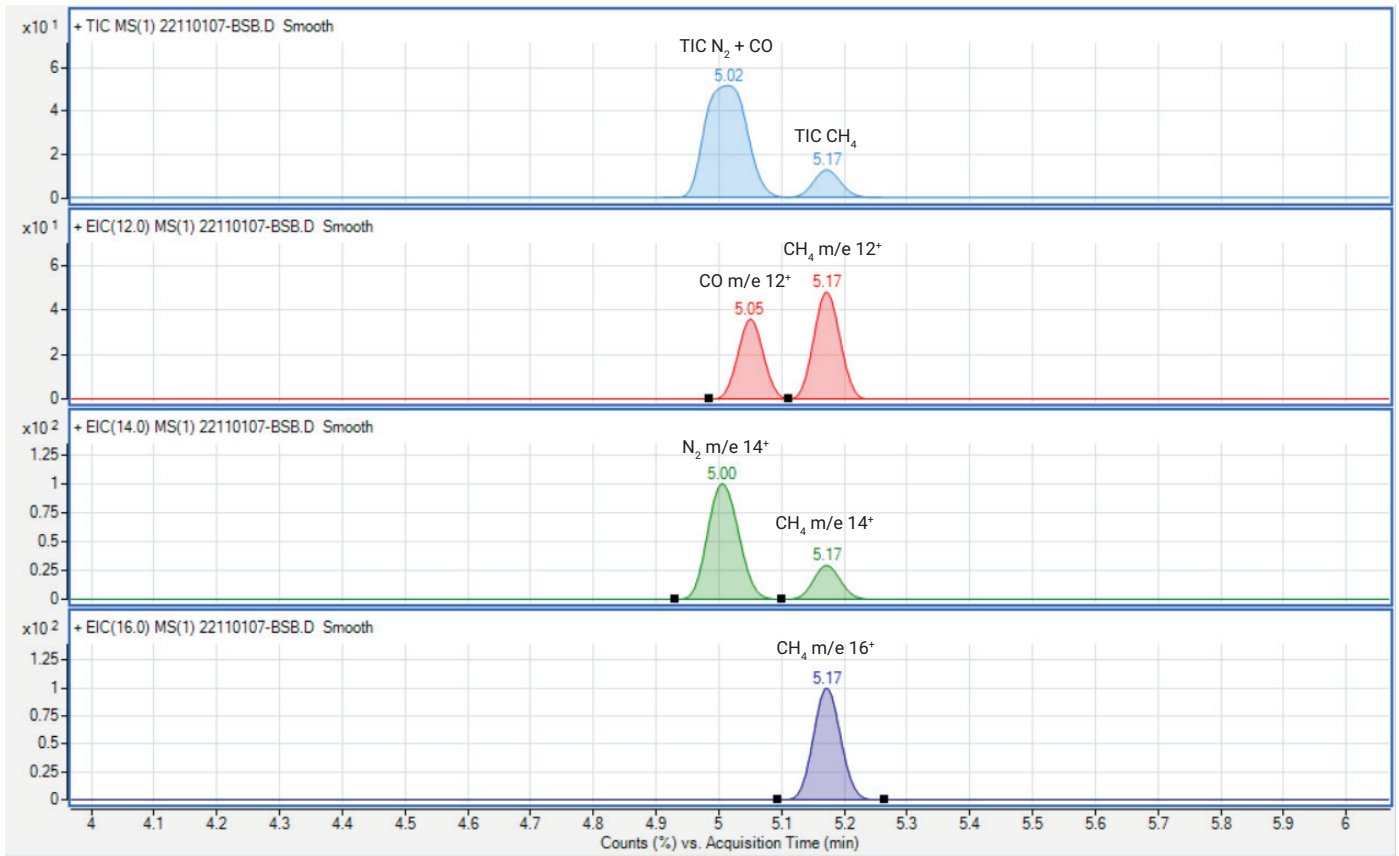


図 5. Agilent 5977B GC/MSD および GS-GasPro カラムでの電池セルガス中の窒素、メタン、一酸化炭素の検出と分解能の結果

## 水素分析

充電式リチウム電池セルの性能/故障を示す重要な指標の1つは、セル内の水素 (H<sub>2</sub>) 濃度の増加です。GC/MS ベースの構成では、0.1 ~ 20 % の範囲で存在する H<sub>2</sub> の量を、日常的かつ確実に定量できることが重要です。電子イオン化 (EI) MS による H<sub>2</sub> の検出は困難であるため、広範囲の濃度を検出できるようにするために、構成に TCD 検出が含まれています。H<sub>2</sub> とキャリアガス間に十分な伝導度差を確保するために、パージドバックド GC 注入口において、アルゴンキャリアガスが使用されます<sup>6</sup>。J&W CP-Molsieve 5Å カラムを使用することにより、H<sub>2</sub> を N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> から十分に分離できますが、これは、アプリケーションノート 5991-

4873JAJP でも実証されています<sup>7</sup>。このアプリケーションノートでは、必要に応じて昇温を用いて、保持されたガスをより多く検出して定量する方法についても説明しています。図 6 は、5 % および 12 % 組成での TCD による H<sub>2</sub> 参照標準を示しています。

図 7 は、0.06 ~ 5.0 % H<sub>2</sub> 組成における検量線の結果を示しており、図 8 のクロマトグラムは、使用済み電池セル中の H<sub>2</sub> の測定結果を示しています。

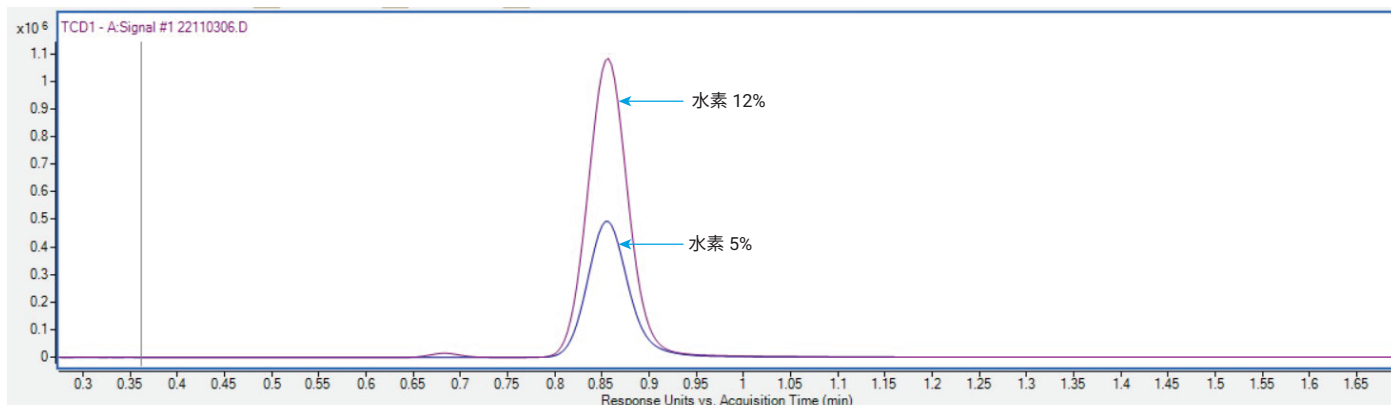


図 6. Agilent 8890 GC において TCD により 5 % および 12 % 組成で検出された水素参照標準

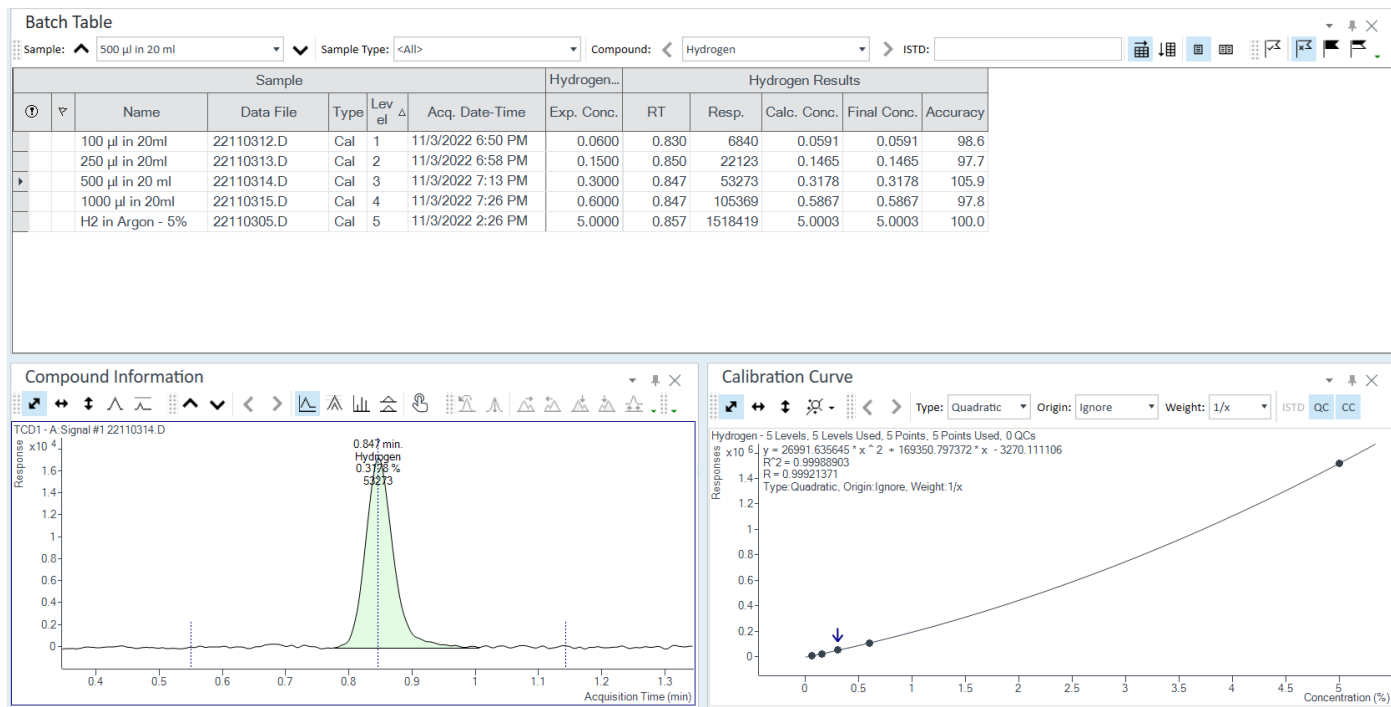


図 7. Agilent 8890 GC において TCD により検出された 0.06 ~ 5.0 % 水素組成の検量線の結果

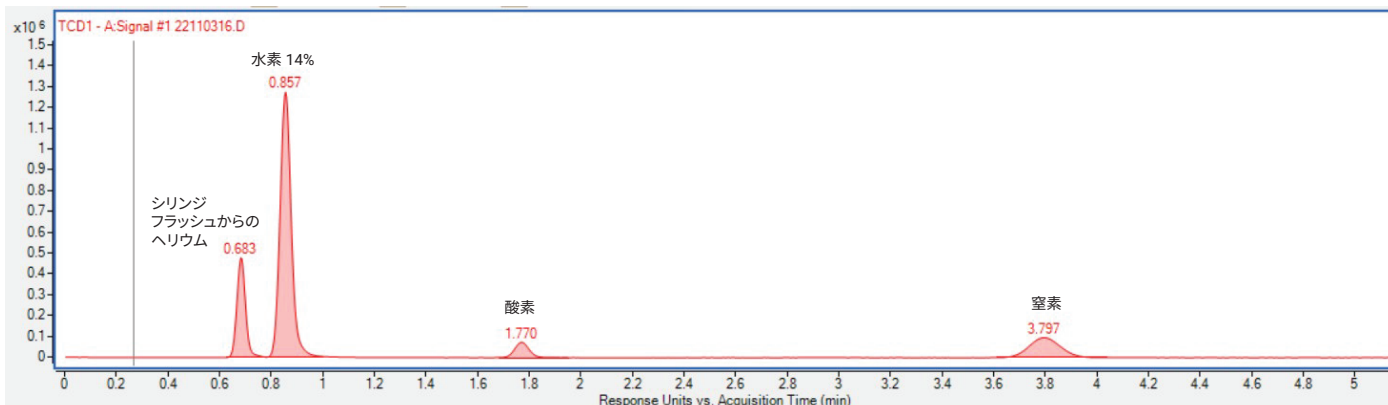


図 8. Agilent J&W CP-Molsieve 5Å カラムでの使用済み電池セル中の水素の測定結果。膨張ガス成分の最適なクロマトグラフィーのために実施したメソッド調整に基づいて、観測されるリテンションタイムは異なります。

### 電解液分析

リチウム電池セル電解液に使用されているカーボネート混合物は、電池全体の性能において重要な役割を果たしています。個々の成分の同定、組成割合と純度の測定、およびこれらの混合物の同定は、GS-GasPro カラムを J&W DB-1701 カラムと交換することにより、この GC/MS 構成において確認されます。QuickSwap キャピラリー・フロー・テクノロジー・モジュールが存在することにより、質量分析計のベントを必要とせずに、このカラム交換を迅速に実施することができます。

ヘッドスペースは、揮発性および半揮発性化合物の両方に使用することができるため、ほとんどの電解液分析に適しています。ただし、必要に応じて、電解液分析に直接液体注入を使用することも可能です。図 9 と図 10 にそれぞれ、代表的なカーボネート電解液混合物と揮発性電解液混合物について、加熱ヘッドスペース注入と直接液体注入を比較したものを示します。図からわかるように、これらの分析結果は似ています。1 つの顕著な相違点として、直接注入ではポリリン酸アンモニウムが検出されていますが、この物質は揮発性ではないため、ヘッドスペースでは検出されていない点が挙げられます (図 10)。直接注入では、非揮発性化合物を検出することができますが、電解液分析においては欠点も存在します。電解液サンプルには、ヘキサフルオロリン酸リチウムなどの非揮発性塩が含まれており、これが分解して GC 注入口を汚染する可能性があるため、機器のメンテナンスやダウンタイムがより頻繁に発生します。より堅牢な電解液分析を実施する際には、ヘッドスペースサンプリングを推奨します。

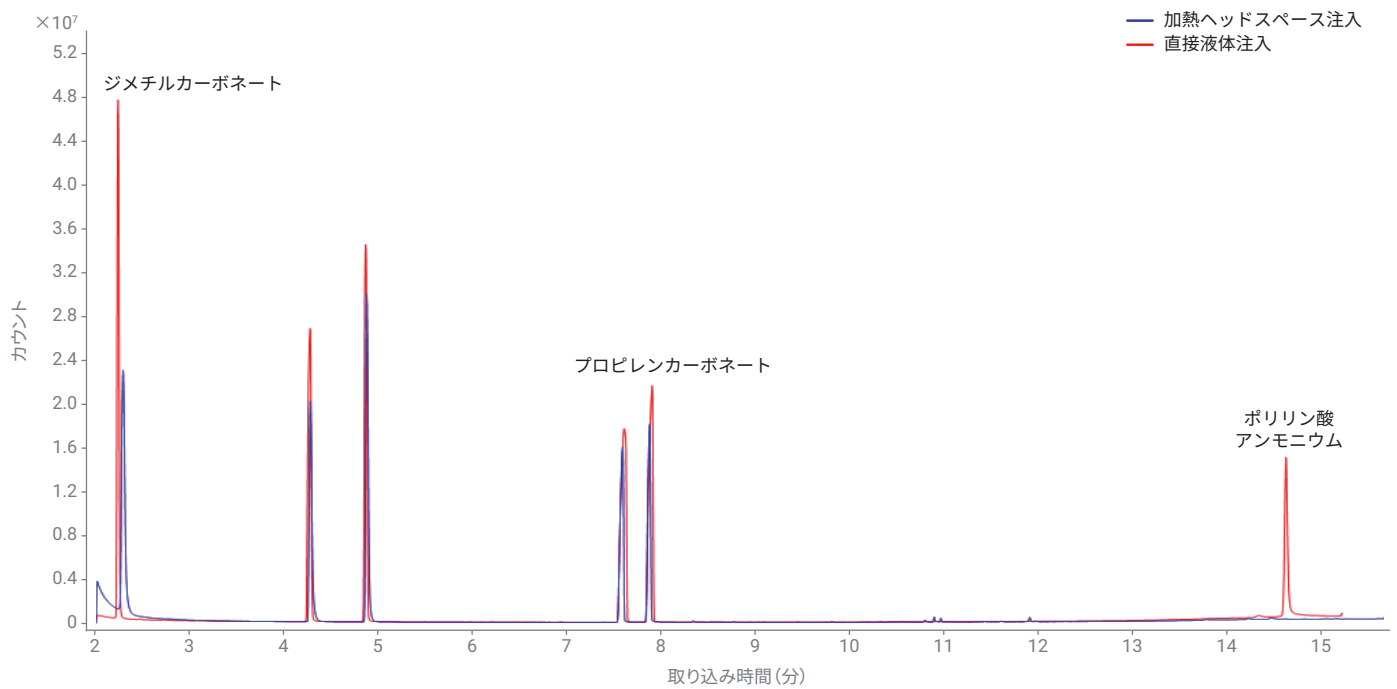


図 9. Agilent 8890 GC での代表的なカーボネート電解液混合物の加熱ヘッドスペース注入 (青)と直接液体注入 (赤)の比較

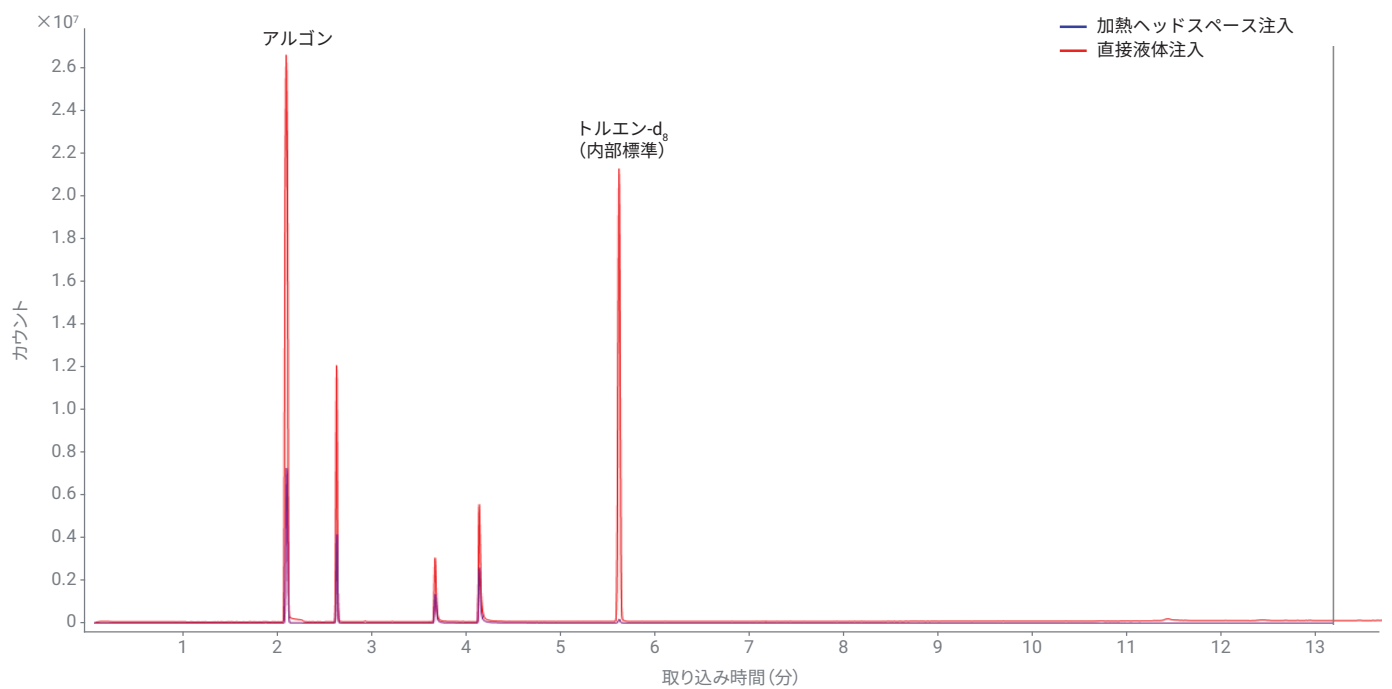


図 10. Agilent 8890 GC での揮発性電解液混合物の加熱ヘッドスペース注入 (青)と直接液体注入 (赤)の比較。ヘッドスペースは、60 °Cで実施しました。トルエン-d<sub>8</sub> 内部標準は 80 °Cでより顕著ですが、電解液の分解が始まります。

## 結論

Agilent 5977B GC/MSD および TCD による、デュアル検出器構成を採用した Agilent 8890 GC は、バルブ、バルブオープン、パックドカラム、加熱サンプリンググループを使用せずに、充電式電池セルのガス組成を分析するシンプルなソリューションを提供します。重要な低濃度範囲の炭化水素および CO と CO<sub>2</sub> の電池ガス組成は、Agilent J&W GS-GasPro カラムでの GC/MS による検出を用いて測定されます。水素分析は、Agilent J&W CP-Molsieve 5Å カラムと TCD 検出により実施されます。また、Agilent MassHunter Workstation ソフトウェアによるデコンボリューションを通して、電池ガス組成中の未知の炭化水素の検出と同定も実証されています。

8890 GC は、Agilent QuickSwap キャピラリー・フロー・テクノロジー・モジュールでも構成されており、質量分析計のメンテナンスを必要とせずに、カラムの迅速な交換を可能にします。Agilent J&W DB-1701 カラムを設置することにより、この GC/MS/TCD 構成で電解液分析を追加することが可能になりました。合計で 3 つのメソッドを正常に設定して実行することができます。これにより、リチウムイオン電池の品質を測定するための電池膨張ガス、水素、電解液の包括的な分析が可能になります。

## 参考文献

1. Grütze, M.; Mönnighoff, X.; Horsthemke, F.; Kraft, V.; Winter, M.; Nowak, S. Extraction of Lithium-Ion Battery Electrolytes with Liquid and Supercritical Carbon Dioxide and Additional Solvents. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 43209–43217.
2. Vorwerk, P.; Hahn, S.; Daniel, C.; Krause, U.; Keutel, K. Detection of Critical Conditions in Pouch Cells Based on Their Expansion Behavior. *Batteries* **2022**, *8*, 42.
3. Zhang, J. The Analysis of Swelling Gas in Lithium-Ion Batteries with an Agilent 990 Micro GC. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-2321EN, **2020**.
4. California Air Resources Board, Northern Laboratory Branch Monitoring and Laboratory Division. *Standard Operating Procedure for Preparation of Calibration and Control Standards Using a Multi-Component Gas Blending and Dilution System*, MDL074, Revision 1, last revised August 2019. <https://ww2.arb.ca.gov/sites/default/files/2019-08/mld074.pdf> (accessed 2025-01-06).
5. Leissing, M.; Winter, M.; Wiemers-Meyer, S.; Nowak, S. A Method for Quantitative Analysis of Gases Evolving During Formation Applied on LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> – Natural Graphite Lithium Ion Battery Cells Using Gas Chromatography - Barrier Discharge Ionization Detector. *Journal of Chromatography A* **2020**, *1622*, 461122.
6. Dal Nogare, S.; Juvet, R. *Gas-Liquid Chromatography Theory and Practice*; Interscience Publishers, New York, **1962**.
7. Zou, Y.; Wang, C. Analyze Permanent Gases and Light Hydrocarbons with Agilent J&W Particle Trap Columns. *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-4873EN, **2014**.

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://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](mailto: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。

DE76816729

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, January 14, 2025

5994-7166JAJP