

Agilent 8850 GC システムを使用した リチウム電池電解質中の溶媒および添加剤の 分析と実際のサンプルへの適用

著者

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

概要

電解液は、リチウムイオン電池の主要な構成要素であり、正極と負極の間で電流を伝達および伝導するうえで、重要な役割を果たしています。電解液の成分を選択して最適化することは、電池の性能を向上させるという点において重要になります。そのため、電解液の組成を分析することは、リチウム電池業界において不可欠な作業です。このアプリケーションノートでは、水素炎イオン化検出器 (FID) 付きの Agilent 8850 ガスクロマトグラフィー (GC) システムを用いたリチウム電池電解液中のカーボネート溶媒と添加剤を測定するための分析メソッドを紹介しします。本研究では、メソッド評価のために標準サンプルを使用しており、直線性、再現性、検出限界の点で優れた性能結果が得られました。強酸性および高塩分濃度サンプルが GC システム全体の性能に与える影響を調査するために、実際のサンプルを分析しました。希釈したサンプルでは、無希釈サンプルと比較して、ライナとカラムの寿命を大幅に延長できました。

はじめに

リチウム電池業界は、電気自動車や再生可能エネルギー貯蔵システムの需要が増加していることを主な要因として、急成長している分野です。リチウム電池は、エネルギー密度が高いこと、サイクル寿命が長いことで知られています。リチウム電池の4つの主要材料の1つである電解液は、有機溶媒、リチウム塩、少量の添加剤を主成分としています。エチレンカーボネート (EC) やジメチルカーボネート (DMC) のような、電解液中の溶媒により、そのイオン伝導性と安定性が決定されます。溶媒を最適に混合することにより、電池の効率を向上させて寿命を延長することができます。また、電解液の性能と安全性を向上させるための添加剤も重要になります。例えば、有害な副生成物の形成を抑制したり、電解液の安定性を向上させたり、電解液と電極の界面を改善したりすることができます。したがって、リチウム電池電解液中のカーボネート化合物と添加剤の組成を分析して同定することは、リチウム電池業界における性能研究や品質管理にとって非常に重要です。

以前の Agilent 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ィー/質量選択検出器 (GC/MSD) システムを使用して、電解液中のカーボネート溶媒と添加剤を測定しました。この以前のアプリケーションノートでは、ターゲット化合物の正確な定量と、未知の添加剤や不純物の定性分析について詳細に説明しています。¹ 2023年には、Agilent 8860 GC/FID システムを用いた電解液中のカーボネート化合物と添加剤化合物の測定について説明した別のアプリケーションノートが発行されました。² GC/FID 構成は、GC/MSD と比較して、より使いやすくコスト効率も高くなっています。そのため、ターゲット化合物の定量のみが必要で、ノンターゲット分析を必要としないラボに

非常に適しています。このアプリケーションノートは、最新かつ小型の高性能 8850 GC/FID システムに基づいて作成されました。確立された効果的な分析メソッドにより、多数の実際のサンプルを分析することが GC システム全体の性能に与える影響、特に GC 注入口の消耗品とカラムの寿命に与える影響について調べました。

実験方法

本研究は、スプリット/スプリットレス注入口と FID を備えた 8850 GC システムで実施しました。表 1 に、キャリアガスとしてヘリウムを使用した場合の測定条件の詳細を示します。データ取り込みは、Agilent OpenLab CDS (バージョン 2.7) を使用して実施しました。

試薬、標準およびサンプル

13 種類の分析対象物 (純度 > 97 %) の単一標準およびジクロロメタン (HPLC グレード) は、ANPEL Laboratory Technologies (上海) Inc. から購入しました。2 種類の電解液サンプルは、研究所から調達しました。

混合標準原液の調製：標準は、50 mg の各単一標準を 5 mL 計量フラスコに計量し、ジクロロメタンで希釈して調製することにより、複合標準原液混合物の濃度を 10,000 mg/L にしました。

検量線用溶液の調製：13 種類のターゲット化合物を含む標準溶液を、ジクロロメタンで 10、25、50、100、250、500 mg/L の濃度に調製しました。

実際の電解液サンプルは、ジクロロメタンにより 5 ~ 1,000 倍の範囲で異なる濃度に希釈しました。

結果と考察

通常、電解液は高純度の有機溶媒、電解リチウム塩、添加剤などの原材料から構成されています。これらの成分は、特定の条件下において、ある一定の割合で混合されています。電解液を製造して使用する企業にとって、溶媒の純度分析、溶媒の組成分析、添加剤の分析は日常点検に不可欠です。本研究では、13 種類のカーボネート溶媒と特定の添加剤を対象として、検量線の作成、機器の安定性試験、検出限界の決定、ユーザーから入手した実際のサンプルの定量分析を実施しました。また、定量分析の終了後、実際のサンプルを希釈せずに直接注入することにより、GC 注入口とカラムに与える影響についても調べました。

表 1. Agilent 8850 GC システムの条件

パラメータ	値
GC	Agilent 8850 GC システム
注入口	スプリット/スプリットレス、250 °C、スプリット比 20:1
ライナ	ウルトラライナート、スプリット、低圧力損失、ガラスウール (p/n 5190-2295)
カラム	Agilent J&W DB-1701、30 m × 0.25 mm、0.25 μm (p/n 122-0732E)
キャリアガス	ヘリウム、1.2 mL/min の定流量
オープン	40 °C (3 分間)、 10 °C/min で 160 °C まで昇温 (5 分間)、 20 °C/min で 240 °C まで昇温 (3 分間)、 ポストラン：250 °C、4 分
FID	250 °C、水素：30 mL/min、空気：400 mL/min、メークアップガス (窒素)：25 mL/min
注入量	1 μL

分析メソッドの評価

図 1 に、濃度が 100 mg/L の 13 種類のターゲット化合物のクロマトグラムを示します。本研究では、ヘリウムをキャリアガスとして使用し、J&W DB-1701 カラムを用いて分離を行

いました。図 1 に示すように、すべての化合物がベースライン分離されており、ピーク形状は対称でした。

濃度が 10、25、50、100、250、500 mg/L の電解液混合標準溶液を調製して分析し、各化合物について 6 点の検量線をプロットしま

した。表 2 に示すように、濃度範囲内で優れた直線性が得られており、相関係数 (R^2) はすべて 0.999 以上でした。

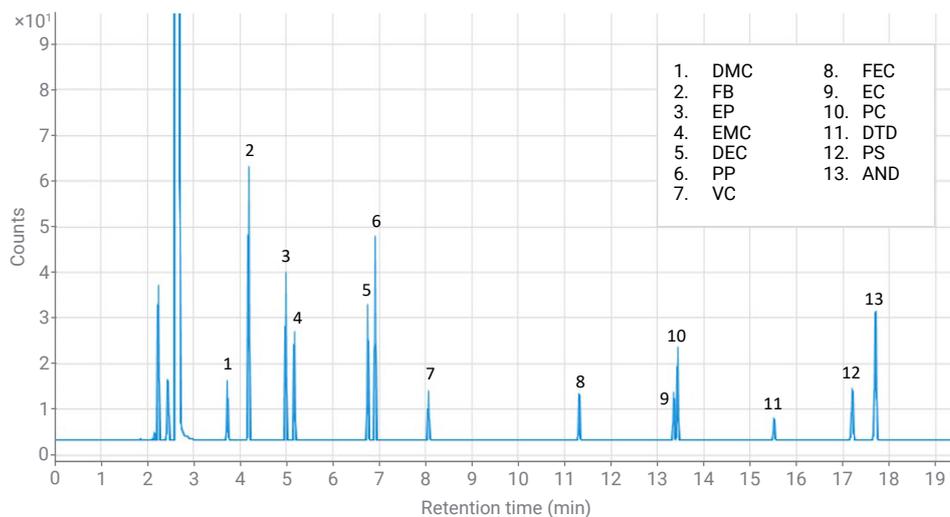


図 1. 濃度 100 mg/L における 13 種類のターゲット化合物のクロマトグラム

表 2. 13 種類の分析対象物の性能結果

No.	化合物名	省略記号	R^2	面積 %RSD			検出下限 (LOD) (mg/L)	定量下限 (LOQ) (mg/L)
				10 mg/L	50 mg/L	500 mg/L		
1	ジメチルカーボネート	DMC	0.9993	1.538	0.527	0.365	0.21	0.72
2	フルオロベンゼン	FB	0.9994	0.483	0.523	0.237	0.04	0.12
3	プロピオン酸エチル	EP	0.9993	0.784	0.569	0.329	0.06	0.20
4	エチルメチルカーボネート	EMC	0.9993	0.792	0.666	0.323	0.10	0.33
5	ジエチルカーボネート	DEC	0.9993	0.631	0.619	0.371	0.07	0.25
6	プロピオン酸プロピル	PP	0.9993	0.486	0.593	0.361	0.05	0.16
7	ビニルカーボネート	VC	0.9992	0.975	0.522	0.378	0.26	0.87
8	フルオロエチレンカーボネート	FEC	0.9994	1.548	0.594	0.433	0.23	0.76
9	エチレンカーボネート	EC	0.9993	1.02	0.652	0.433	0.24	0.80
10	プロピレンカーボネート	PC	0.9995	0.647	0.682	0.429	0.11	0.35
11	ビニル硫酸塩	DTD	0.999	2.19	0.953	0.675	0.43	1.43
12	1,3-プロパンスルホン	PS	0.999	0.492	0.718	0.437	0.18	0.60
13	アジポニトリル	AND	0.9994	0.574	0.706	0.43	0.07	0.24

再現性については、低濃度、中濃度、高濃度（10、50、500 mg/L）の標準溶液を 8 回繰り返し分析して評価しました。表 2 および図 2 は、このシステムで得られた性能結果が優れていることを示しています。面積 %RSD は 0.24～2.19%、RT %RSD は 0.001～0.014% でした。

濃度が 4 mg/L の標準溶液を用いて LOD と LOQ を試験し、それぞれ S/N 3 および 10 に基づいて計算しました。LOD 値は表 2 に示したように 0.04～0.43 mg/L の範囲であり、この GC/FID システムの感度が優れていることを示しています。

実際のサンプルの分析

サンプル中ターゲット化合物の定量分析：研究所から入手した 2 種類の実際のサンプル（サンプル 1 とサンプル 2）を pH 試験紙で測った結果、pH 値は約 1 でした。検量線により実証された直線範囲は 10～500 mg/L でした。一部のターゲット化合物は、最初に分析したときに直線範囲を超えました。そこで定量性を改善するため、カラム導入量が検量線範囲に対応するレベルになるようサンプルを希釈しました。

また、実際のサンプル中の化合物によっては、希釈してなくても、濃度がすでに直線範囲内に収まっているものもありますが、無希釈サンプルはカラムに損傷を与えるため（次のセクションで詳細に説明）、実際のサンプルは定量時に希釈しました。表 3 に、サンプル中の化合物ごとに必要な希釈率を示します。各化合物の検量線から濃度を計算し、最後に希釈率を組み込むことにより、元のサンプル中の分析対象物の実際の濃度を計算しました。図 3 に、サンプル 1 を希釈した後のクロマトグラムを示します。

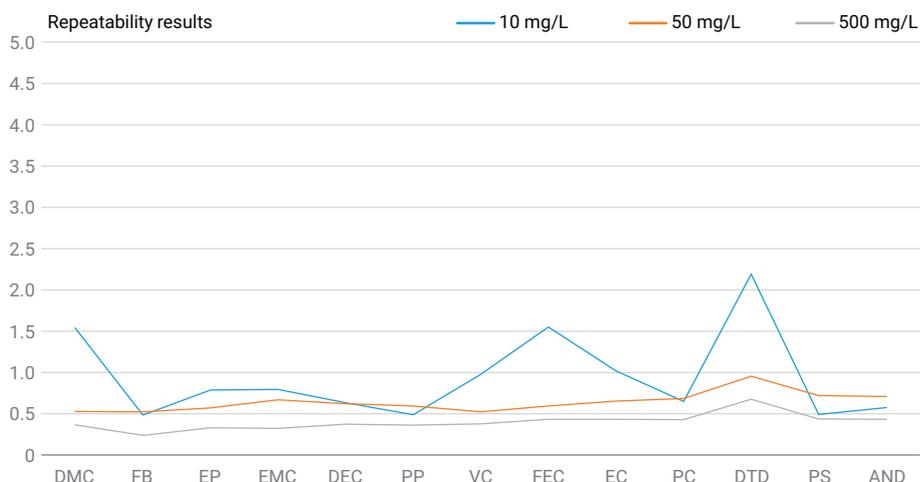


図 2. 低濃度、中濃度、高濃度の標準溶液における再現性の結果

表 3. 実際のサンプルの定量結果

化合物名	サンプル 1			サンプル 2		
	希釈率	計算濃度 (mg/L)	元の濃度 (mg/L)	希釈率	計算濃度 (mg/L)	元の濃度 (mg/L)
DMC	10	5.298	52.98	1,000	789.132	789,132
FB	-	-	-	-	-	-
EP	10	10.529	105.29	-	-	-
EMC	10	6.142	61.42	1,000	88.4	88,400
DEC	1,000	279.867	279,867	5	21.118	105.59
PP	1,000	626.437	626,437	-	-	-
VC	50	43.676	2,183.8	-	-	-
FEC	1,000	195.574	195,574	500	91.143	45,571.5
EC	1,000	229.14	229,140	1,000	326.574	326,574
PC	1,000	295.434	295,434	-	-	-
DTD	50	109.976	5,498.8	5	102.943	514.715
PS	100	174.026	17,402.6	-	-	-
AND	100	115.605	11,560.5	-	-	-

注：「-」は、ターゲット化合物が検出されなかったことを示しています。

希釈なしの実際のサンプルの分析：電解液サンプル中の微量成分の同定が目的の場合、サンプル前処理を行うと、目的の微量成分が失われる可能性があるため、サンプルは前処理せずに直接注入します。したがって、サンプルは希釈せずに GC 注入口に直接注入します。しかし、通常、電解液サンプルは強酸性で塩を多く含むため、このような分析作業は注入口の消耗品とカラムの寿命を犠牲にして行われます。このような高濃度の酸や塩は、カラムに大きな損傷を与える可能性があります。

本研究では、無希釈サンプルの直接注入について調査しました。試験の前に、新しいセプタム、ライナー、ゴールドシールを取り付けて、新しい DB-1701 GC カラムを 8850 GC システムに取り付けました。最初に、カラムの寿命を最大限に延長するために、Agilent ウルトライナート Ultimate ユニオン (p/n G3182-60581) を使用して、注入口とガードカラムとして機能する分析カラムの間に、0.5 m、0.25 mm リストリクタを取り付けました。シーケンステーブルを図 4 に示します。最初に、ジクロロメタン溶媒ブランクを注入し、続いて 100 mg/L 標準サンプルを注入しました。次に、無希釈サンプルを分析して、最後に、溶媒ブランクと 100 mg/L 標準サンプルを再度分析しました。ここで、100 mg/L 標準サンプルは品質管理サンプルとして機能しており、無希釈サンプル分析後のシステム性能の変化をモニタリングするために使用されます。

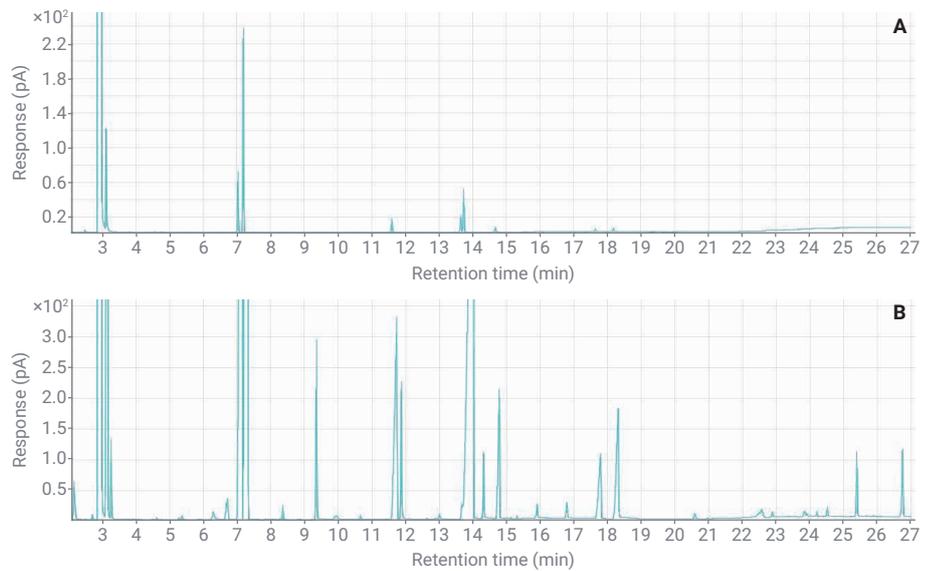


図 3. (A) サンプル 1 をジクロロメタンで 1,000 倍に希釈した後のクロマトグラム、
(B) サンプル 1 をジクロロメタンで 10 倍に希釈した後のクロマトグラム

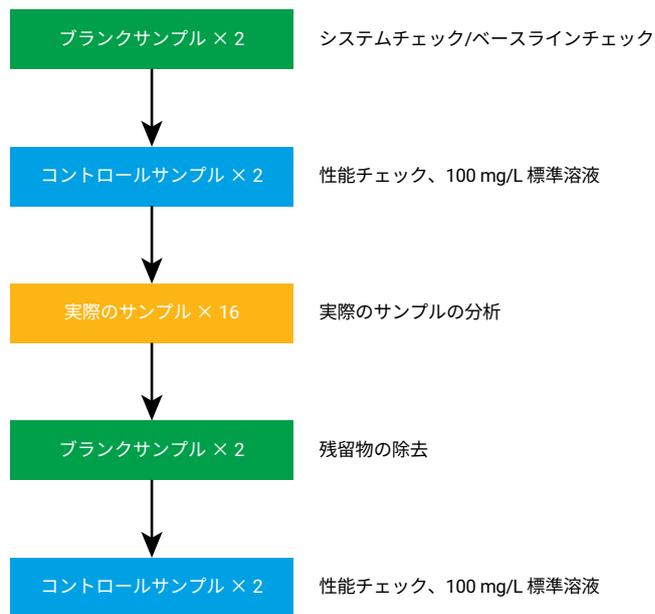


図 4. 代表的なシーケンステーブル

図 5 に示すように、希釈なしで実際のサンプルを分析する前は、100 mg/L コントロールサンプルのクロマトグラムは完全に対称であり、各化合物はベースライン分離を達成していました。しかし、実際のサンプル分析後には、ピーク形状にテーリングが現れ始めており、特に遅れて溶出する化合物では、テーリングがより顕著に現れました。さらに、リテンションタイムが前方にシフトし始めて、分離が悪化しました。

最初はベースライン分離を達成できていた EC と PC の 2 種類の化合物は、その後分離が悪化しました。さらに、実際のサンプルの注入回数が増加するにつれて、ピークテーリング、リテンションタイムのシフト、分離の問題などの現象がより顕著になりました。セパタム、ライナ、ゴールドシールなどの注入口の消耗品および 0.5 m リストリクタも交換して、カラムのヘッドを 50 cm トリミングしてみると、クロマトグラフィー性能がわずかに改善しました。しかし、クロマトグラフィー性能（安定したリテンションタイム、左右対称のピーク形状）を初期状態に戻すことは困難でした。このことはガードカラムのカラム保護能力は非常に限られたもので、強酸性と高塩分濃度によるカラムの損傷は不可逆であることを示しています。そのため、標準サンプルや希釈した実際のサンプルを試験する際にはガードカラムをシステムから取り外しました。

無希釈サンプルを直接注入するプロセスではサンプルの性質が原因で注入シリンジが詰まりやすく、特にプランジャが曲がりやすいことが判明しました。したがって、適切なシリンジ洗浄溶媒を選択することが非常に重要で

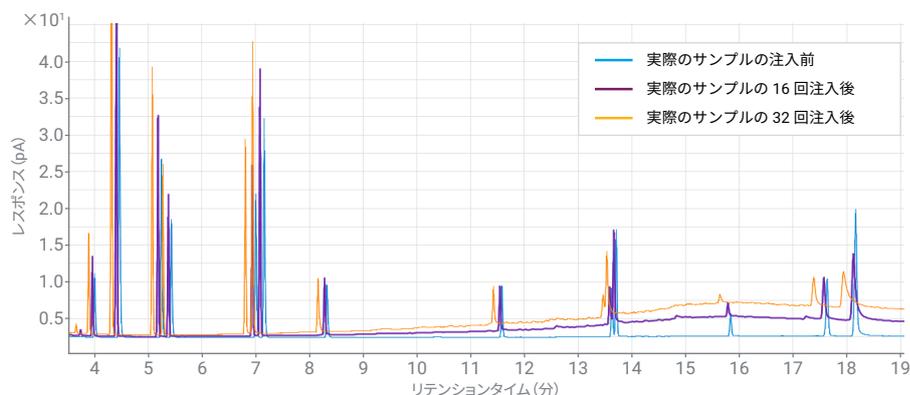


図 5. 希釈なしで実際のサンプルを注入する前後の 100 mg/L 標準溶液の性能比較。リテンションタイムが短くなりベースラインが上昇しているということは、カラムが損傷していることを示しています。

た。今回の実験では、サンプルの希釈溶媒としてジクロロメタンを使用することにより、高塩分濃度と強酸性の問題を解決できる可能性があります。しかし、実際のサンプルを数回注入した後に、シリンジのプランジャが曲がってしまったため、シリンジ洗浄溶媒としてジクロロメタンは適していないことがわかりました。そこで、シリンジ洗浄溶媒をアセトニトリルに変更することにより、この問題を解決しました。したがって、さまざまな電解液サンプルにおいて、シリンジのプランジャが曲がりやすいことが判明した場合は、適切なものが見つかるまで、さまざまなシリンジ洗浄溶媒を試してみる必要があります。

希釈したサンプルによる長期安定性試験：電解液溶媒の主組成物に関して懸念がある場合や、微量成分の分析が必要ない場合は、前述したように、実際のサンプルを希釈してから注入することを推奨します。

無希釈サンプルを直接注入すると、システムに大きな損傷を与えてしまいます。ライナやカラムなどの消耗品の寿命を最大限に延長し、かつ低濃度化合物の検出能力を向上させるた

めに、100 倍に希釈した実際のサンプル、新品の注入口消耗品とカラムを用いて長期安定性試験を行いました。サンプルを希釈した後、pH 値は 1 から約 6 まで上昇しており、多数のリチウム塩が沈殿したとわかりました。

図 4 に示すシーケンステーブルに従って、数日間にわたり連続して中断せずに、サンプル分析を実施しました。例えば、サンプル 1 の場合、注入口のセパタムやライナを交換することなく、またカラムをメンテナンスすることなく、実際のサンプルを 100 倍に希釈して、合計 414 回分析しました。100 倍に希釈したサンプル 1 で検出された DEC、PP、VC、FEC、EC、PC、DTD、PS、AND のピーク面積とリテンションタイムにおいて、連続分析中に傾向の変化がみられました。ピーク面積とリテンションタイムの RSD 値を 16 回の注入ごとに計算しましたが、ピーク面積の RSD 値は 2.5 % 未満、リテンションタイムの RSD 値は 0.03 % 未満でした。また、414 回の注入全体で計算した場合、ピーク面積の RSD 値は 5 % 未満、リテンションタイムの RSD 値は 0.03 % 未満でした。

図 6 は、サンプル 1 から検出された 3 種類の代表的な化合物 DEC、EC、PS のピーク面積の変化の傾向を、414 回の注入にわたりプロットしたものです。ジクロロメタンで 100 倍に希釈したサンプルのリテンションタイムとピーク面積の再現性は、無希釈サンプルを直接注入した場合と比較して、非常に良好でした。このことは、高塩分濃度かつ強酸性というサンプルの特性に対し、希釈プロセスが効果的であったことを示します。その結果として、消耗品の寿命を大幅に延長させ、高性能なシステムが長期的に維持されました。

結論

このアプリケーションノートでは、FID 付きの Agilent 8850 GC システムを用いたリチウム電池電解液中のカーボネート溶媒と添加剤化合物を測定するための分析メソッドを紹介しました。13 種類のターゲット化合物の直線性、再現性、検出限界の性能結果は、このシステムの感度と信頼性が優れていることを示しています。無希釈の実際のサンプルを分析することにより、高塩分濃度で強酸性のサンプルが、システム全体に与える影響を調べました。また、本研究は、400 回を超える分析の後でも、実際のサンプルを 100 倍に希釈しておけば、システム全体が優れた安定性を維持できることを実証しています。希釈したサンプルを注入することにより、システムが最高の性能で動作して、消耗品の寿命が大幅に延長することが保証されます。FID 付きの 8850 GC システムを使用したこのメソッドは、電解液の分析のための使いやすくコスト効率の高い、安定したプラットフォームを提供します。

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。

DE-001374

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, October 8, 2024

5994-7838JAJP

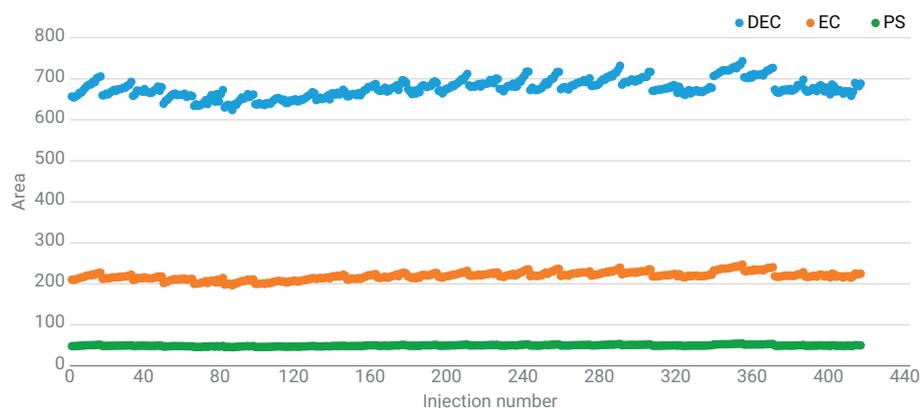


図 6. サンプル 1 を 100 倍に希釈した後の 414 回の分析における、3 種類の代表的な化合物のピーク面積の変化

参考文献

1. Yuan, Z. Q.; Feng, S. Determination of Carbonate Solvents and Additives in Lithium Battery Electrolyte Using the Agilent 5977B GC/MSD, *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-9356EN, **2018**.
2. Shang, H. T.; Zhang, J. Q. Determination of Carbonate Solvents and Additives in Lithium Battery Electrolyte With the Agilent 8860 Gas Chromatography System, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-5959ZHCN, **2023**.