

リチウムイオン二次電池の電解液およびセルから発生したガスの分析

Analysis of Electrolyte Solution in Lithium Ion Rechargeable Battery(LIRB) and Evolved Gas from LIRB

リチウムイオン二次電池の電解液は、有機溶媒(おもにカーボネート系)、電解質および添加剤から構成されます。電解液の評価および充放電による電解液の劣化状態を解析することは、リチウムイオン二次電池を開発する上で重要であると考えられます。GC-MSは、電解液の組成分析、あるいは充放電による電解液の変性成分の分析に有用です。

本アプリケーションニュースでは、GC-MSを用いたリチウムイオン二次電池の電解液および高温保持したセルから発生したガスの分析例をご紹介します。

T. Kondo

■分析条件

Analytical Conditions

電解液の分析は、Table 1の分析条件で行いました。また、セルから発生したガスの分析では、Table 2の分析条件を使用しました。発生ガスの測定試料は、アルミラミネート型

の電池を80℃で5日間保管した後、ガスタイトシリンジの針先を電池内部に直接刺し込み、気相部分を採取しました。

Table 1 電解液の分析条件
Analytical Conditions of Electrolyte Solution Analysis

Model	: GCMS-QP2010 Ultra		
Column	: Rtx-200MS (RESTEK Corporation) [30 m × 0.25 mm I.D. df = 1 μm]		
-GC-		-MS-	
Injector Temp.	: 250 °C	Interface Temp.	: 250 °C
Injection Method	: Split	Ion Source Temp.	: 200 °C
Split Ratio	: 100:1	Ionization Mode	: EI
Carrier Gas	: He (Constant Linear Velocity Mode)	Acq. Mode	: Scan
Linear Velocity	: 40 cm/sec	Scan Range	: m/z 35-500
Column Temp.	: 40 °C (3 min) - 8 °C/min - 280 °C (5 min)	Event Time	: 0.3 sec
Injection Volume	: 1 μL		

Table 2 発生ガスの分析条件
Analytical Conditions of Evolved Gas Analysis

Model	: GCMS-QP2010 Ultra		
Column	: Rt-Q-BOND (RESTEK Corporation) [30 m × 0.32 mm I.D. df = 10 μm] + Guard column (RESTEK Corporation) [3 m × 0.32 mm I.D.]		
-GC-		-MS-	
Injector Temp.	: 200 °C	Interface Temp.	: 200 °C
Injection Method	: Split	Ion Source Temp.	: 200 °C
Split Ratio	: 30:1	Ionization Mode	: EI
Carrier Gas	: He (Constant Linear Velocity Mode)	Acq. Mode	: Scan
Linear Velocity	: 61.6 cm/sec	Scan Range	: m/z 10-300
Column Temp.	: 35 °C (3 min) - 10 °C/min - 260 °C (5 min)	Event Time	: 0.3 sec
Injection Volume	: 500 μL		

■ 電解液の分析結果

Analytical Results of Electrolyte Solution

リチウムイオン二次電池の電解液を測定して得られた結果をFig. 1に示します。溶媒として使用されるDimethyl carbonate, Ethyl methyl carbonateおよびEthylene carbonate

がライブラリ検索結果から確認できました。また、添加剤に使用されるVinylene carbonateが同定できました。

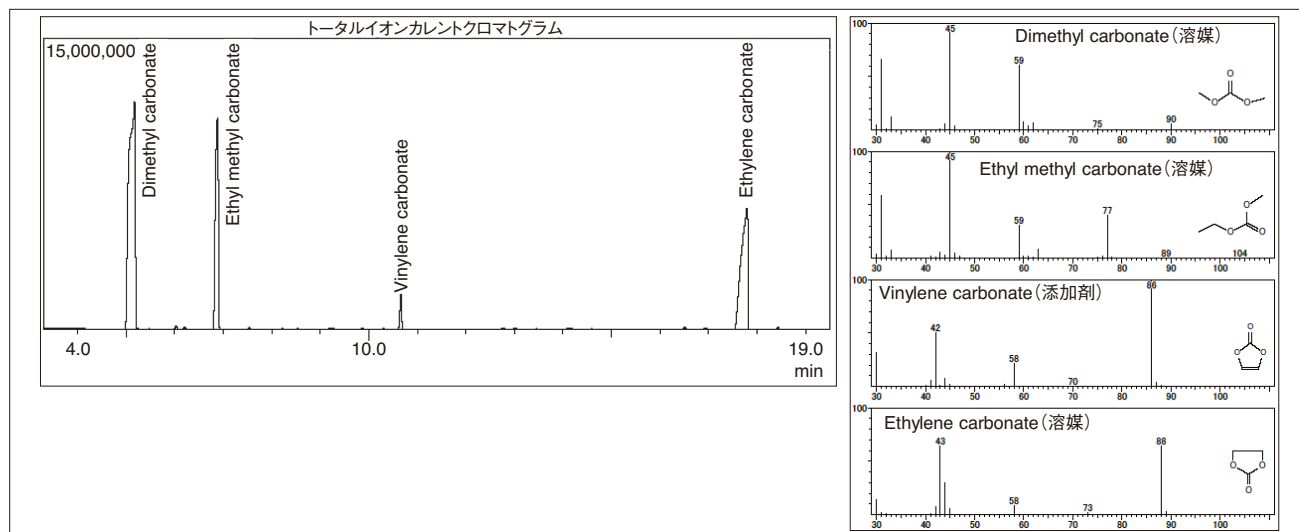


Fig. 1 電解液のトータルイオンカレントクロマトグラム (TIC) および各成分のマススペクトル
Total Ion Current Chromatogram (TIC) of Electrolyte Solution and Mass Spectra of Target Compounds

■ セルから発生したガスの分析結果

Analytical Results of Evolved Gas from LIRB

セルから発生したガスを測定して得られた結果をFig. 2に示します。溶媒や添加剤が変性して発生した成分や電解液

由来の成分が多数同定できました。また、電解質由来のフッ素化合物もライブラリ検索から確認できました。

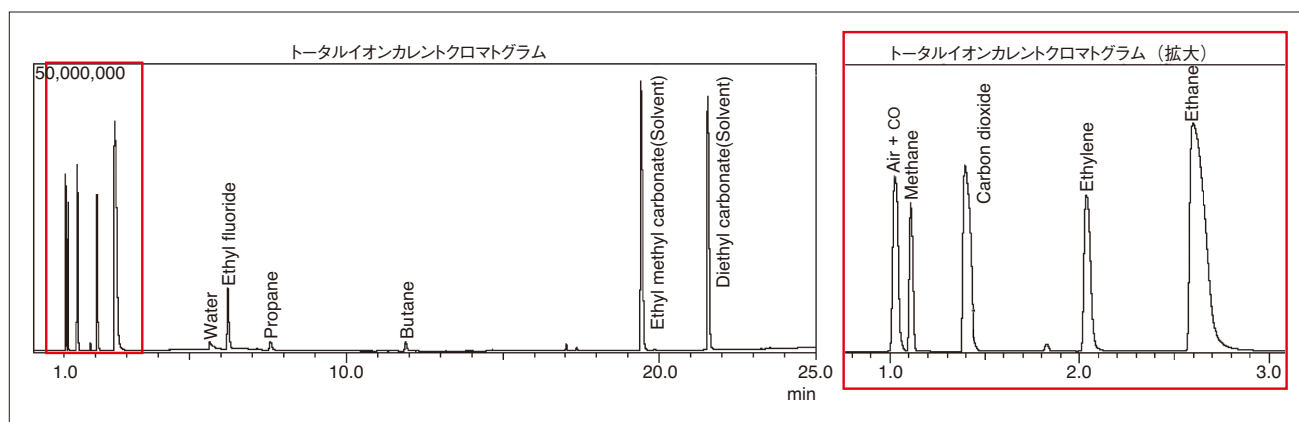


Fig. 2 セルから発生したガスのトータルイオンカレントクロマトグラム (TIC)
Total Ion Current Chromatogram (TIC) of Evolved Gas from Lithium Ion Rechargeable Battery

■ 分析上の注意点

Analytical Note

低沸点化合物の分析やガス分析では、固定相に吸着剤または多孔質ポリマを使用したプロットカラムが適しています。しかし、液相を用いたキャピラリカラムに比べ、粒子飛散が発生しやすく目詰まりやイオン源汚染のリスクが考えられま

す。粒子飛散によるリスクを軽減するために、2~3 m程度のガードカラムをプロットカラムのインターフェース側に接続する必要があります。

A改訂版発行：2012年4月
初版発行：2011年4月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津コールセンター

☎0120-131691
TEL:075-813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。