

ヘッドスペースGC-FIDによる電解液およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の分析

長尾 優¹、R. Kelting²、M. Moragues³
1 株式会社島津製作所、2 Shimadzu Europa GmbH、3 Shimadzu France

ユーザーベネフィット

- ◆ HS-20NXを使用することで、面倒な試料調製をすることなくリチウムイオン電池などに使用される電解液や、電極製造時の溶剤として利用されるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の各種分析を行えます。
- ◆ GC注入口を介さずに試料を直接導入するため、キャリアオーバーを抑えた測定が可能です。

はじめに

BEV、HEV等の電動車やポータブル電子機器の利用拡大により、リチウムイオン電池を始めとした電池の製造管理や性能向上は重要な課題です。リチウムイオン電池の電極は、活物質やバインダー、導電剤などからなる分散液、いわゆるスラリーから製造されます¹⁾。N-メチル-2-ピロリドン(NMP)は塩基性スラリーに広く使用される溶媒ですが^{1), 2)}、電極製造にはNMPが多量に必要なため、NMPの再利用が進められています³⁾。リチウムイオン電池自体にもNMPが残留しないよう、製造プロセスでの完全な回収がなされています。

したがって、電解液中の残留NMPの確認や、再生NMPの純度管理は、リチウムイオン電池の製造プロセスに重要です。さらに、電解液の一般的な組成を知ることは品質管理上で不可欠です。

本稿では、ヘッドスペースGC-FIDを用いることで、煩雑な前処理を行うことなく、NMPの純度試験や電池電解液の組成分析、電解液中残留NMPを分析した各種事例を紹介します。

試料準備と分析条件

ヘッドスペース法による分析では、さまざまな試料を直接使用できるため、面倒な前処理が不要です。分析には、ヘッドスペースサンプラーHS-20 NXを搭載したNexis GC-2030と水素炎イオン化検出器FID-2030を使用しました(図1)。以下にそれぞれの分析のための試料準備を示しました。

【NMPの純度試験】

5 μLのNMPを20 mLヘッドスペースバイアルに封入しました。

【電解液の組成分析】

1 μLの電解液溶液を20 mLヘッドスペースバイアルに封入しました。

【電解液中NMPの分析】

20 μLの電解液溶液を20 mLヘッドスペースバイアルに封入しました。また、電解液中のNMPを定量するため、14~342 mg/Lの範囲のNMP標準溶液の5点を作成しました。



図1 Nexis™ GC-2030とヘッドスペースサンプラーHS-20 NX

分析結果

【NMPの純度試験】

図2に示したクロマトグラムから4つの不純物ピークが確認され、表1に保持時間と面積値をまとめました。ヘッドスペース内のNMPを全量酸化した結果の面積百分率法により、NMPの純度は99.82%と計算されました。

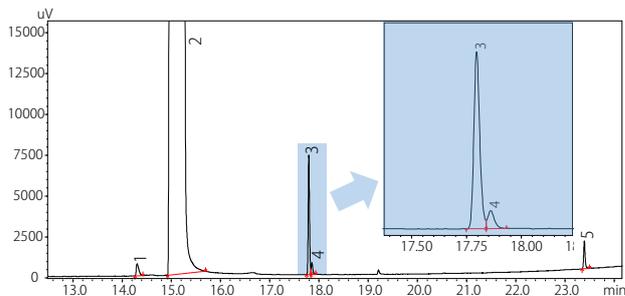


図2 NMPの純度試験におけるクロマトグラム

表1 NMP中不純物の定量

※定量結果に影響しない微小ピークを除く

ピーク #	保持時間 (min)	面積	面積 %
1	14.31	2685	0.02
2 (NMP)	15.25	12173851	99.82
3	17.80	13681	0.11
4	17.86	1546	0.01
5	23.39	3671	0.03
合計		12195433	100

【電解液の組成分析】

図3に示した電解液の測定では、4つの主要揮発性化合物が確認されました。ヘッドスペース内の電解液を全量酸化し、各成分の面積百分率による定量結果を表2に示しました。また、連続5回の分析を行ったところ、面積値のRSD%はすべての化合物で2.4%以下であり、良好な再現性を示しました。

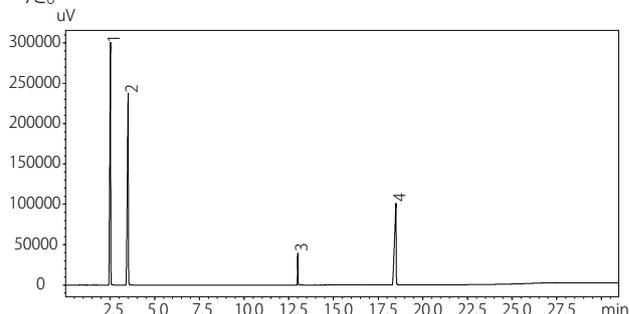


図3 電解液中の揮発性化合物のクロマトグラム

表2 電解液中揮発性化合物の面積百分率法による定量

ピーク#	保持時間 (min)	面積値	面積%	面積再現性 RSD% (n=5)
1	2.50	842982	36.89	2.04
2	3.49	801013	35.05	1.71
3	12.99	60980	2.67	1.87
4	18.48	580471	25.40	2.36
合計		2285446	100	

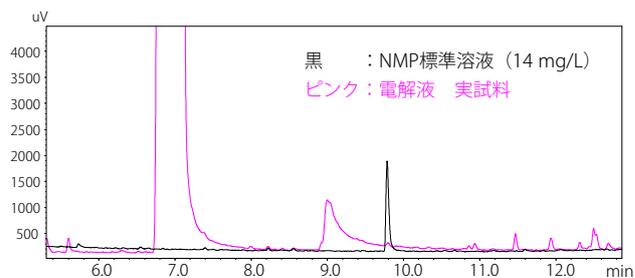


図6 NMP標準溶液(14 mg/L)と電解液のクロマトグラム比較

【電解液中NMPの分析】

電解液中の微量NMPについて、5点の標準溶液による検量線を作成し、決定係数（R²値）が0.9993と、良好な直線性が確認できました（図4）。

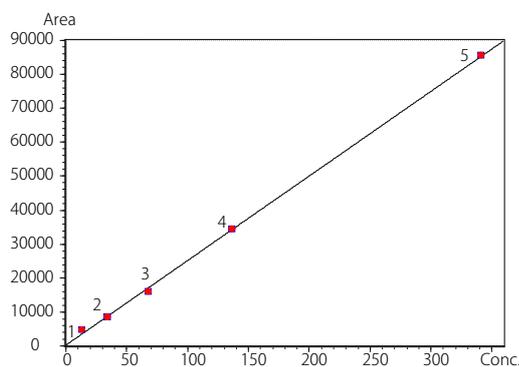


図4 NMP標準溶液の検量線

キャリーオーバーテストとして、約650 mg/LのNMP標準液を注入し、その直後にブランク注入測定を行ったところ、キャリーオーバーは検出確認されず、システムキャリーオーバーがほぼ無いことが分かりました（図5）。

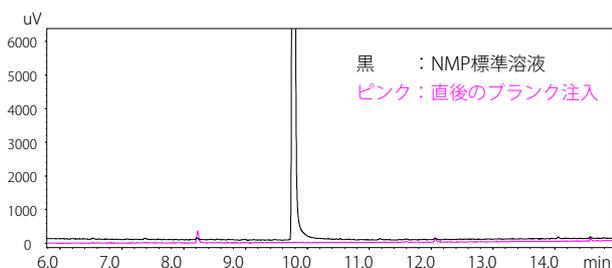


図5 NMP標準溶液(650 mg/L)とブランク注入のクロマトグラム比較

図6に実際の電解液を測定したクロマトグラムを示しました。残留するNMPは定量範囲以下であり、ほぼ存在しないことが確認できました。

■まとめ

HS-20NXヘッドスペースサンプラーとNexis GC-2030を組み合わせることで、NMPの不純物測定、電解液の主成分測定、電解液中の残留NMP測定など、リチウムイオン電池製造に関わる品質管理に役立つ様々な測定が実現できます。また、煩雑な試料調製を不要とし、キャリーオーバーを低減した測定が可能のため、分析業務のスループットを向上することが可能です。

<参考文献>

- 1) W. Bauer, D. Nötzel, "Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4591-4598, Apr.2014,doi:10.1016/j.ceramint.2013.08.137
- 2) R. Sliz et al., „Suitable Cathode NMP Replacement for Efficient Sustainable Printed Li-Ion Batteries," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 4047–4058, Mar. 2022, doi:10.1021/acsaem.1c02923
- 3) Recharge, Eurobat, "Recommendation about n-methylpyrrolidone (NMP; CAS no. 872-50-4) proposal for inclusion in Annex XIV for authorization," Position Paper, May 2017. Available: [2017-05-24-RECHARGE-position-NMP.pdf](https://rechargebatteries.org/2017-05-24-RECHARGE-position-NMP.pdf) (rechargebatteries.org)

Nexisは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

05-SCA-180-049-JP 初版発行：2023年10月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。