

## Application News

ガスクロマトグラフ Brevis™ GC-2050

# リチウムイオン電池電解液中の炭酸エステルおよび添加剤の分析

石本 実里

### ユーザーベネフィット

- ◆ リチウムイオン電池電解液中の炭酸エステルおよび添加物を、N<sub>2</sub>キャリアガスで高分離かつ再現性良く分析できます。
- ◆ Brevis GC-2050+FIDを用いることで、省スペースを活かしたルーチン分析に最適です。

### ■はじめに

近年、電気自動車や電力貯蔵システムに用いられる、高速充放電、長寿命化を実現させたリチウムイオン電池の普及が高まっています。リチウムイオン電池は、電極、セパレータ、電解液から成り立っています。その中でも、電解液中の炭酸エステルや添加剤の組成や純度は、リチウムイオン電池の品質や性能を保つうえで重要です。GCではこれら化合物の分析が可能です。

近年急速に拡大するリチウムイオン電池市場では、品質管理の重要な要素として電池内の電解液分析が必要不可欠です。品質管理では、限られたラボスペース内で行えるだけ多くの検体を分析する必要があります。このような状況において、省スペースかつ高い分析性能を誇るBrevis GC-2050が有効な選択肢となります。

本アプリケーションニュースでは、Brevis GC-2050+FIDを用いて、電解液に頻繁に用いられる数種の炭酸エステルと添加物の分析例をご紹介します。また、本分析ではキャリアガスはN<sub>2</sub>を使用しました。

### ■分析条件

分析条件を表1に示します。PTFE製シリンジ (P/N 221-74469) を用いました。

表1 分析条件

Model	: Brevis GC-2050
Inj. Temp.	: 250 °C
Inj. Mode	: Split 30:1
Carrier Gas	: N <sub>2</sub> , 線速度一定モード (25 cm/sec)
Column	: SH-I-5MS (P/N 221-75940-30) (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm)
Column Temp:	: 40 °C (3 min) → 10 °C/min → 160 °C (5 min)
Detector	: FID
FID Temp.	: 250 °C
Makeup Gas	: N <sub>2</sub> , 24 mL/min
H <sub>2</sub> Flow	: 32 mL/min
Air Flow	: 200 mL/min

### ■標準試料の分析

電解液に用いられる代表的な化合物として、表2に記載の8種の炭酸エステル化合物を用意しました。これらの化合物をジクロロメタンで希釈し、10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/Lの6点の8種混合標準試料を作製しました。これらの標準試料を用いて検量線を作成および再現性確認を行いました。

表2 使用した炭酸エステルおよび添加物の種類

化合物名	略称
1 炭酸ジメチル	DMC
2 炭酸エチルメチル	EMC
3 炭酸ビニレン	VC
4 炭酸ジエチル	DEC
5 炭酸フルオロエチレン	FEC
6 炭酸エチレン	EC
7 炭酸プロピレン	PC
8 1,3-プルパンスルトン	PS

### ■8種混合標準試料のクロマトグラム結果

100 ppmの全体クロマトグラムを図1に示します。

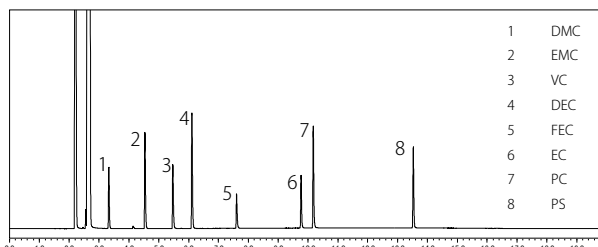
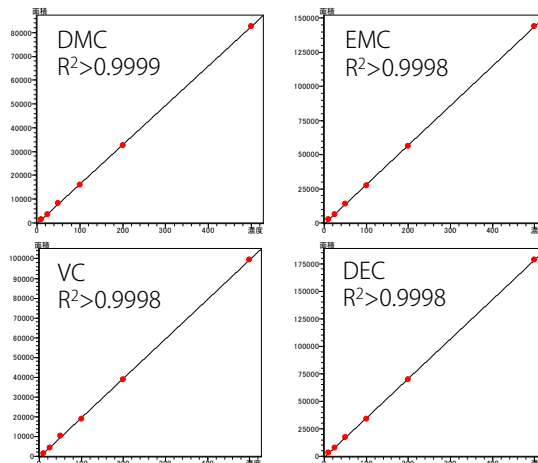


図1 8種混合標準試料 (100 ppm) のクロマトグラム

### ■8種混合標準試料の検量線結果

それぞれの化合物の検量線結果を図2に示します。いずれの化合物も、R<sup>2</sup>=0.999以上となり、良好な直線性を示しました。また、10 mg/Lでの5回連続分析の面積値再現性 (%RSD) を表3に示します。すべての化合物において、良好な再現性結果となりました。



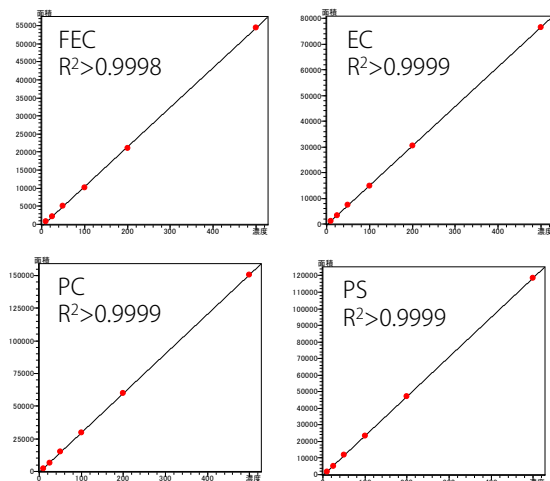


図2 8種の化合物の検量線

表3 n=5での面積値繰り返し再現性 (%RSD)

化合物名	%RSD
DMC	1.28
EMC	0.80
VC	1.03
DEC	1.39
FEC	1.73
EC	1.26
PC	1.16
PS	1.10

### ■ 電解液サンプルの定量

電解質の種類や炭酸エステルの種類が異なる、4種の市販のリチウムイオン電池電解液サンプルを分析しました。それぞれのサンプルに含まれる電解質・炭酸エステルおよび添加物の種類を表4に示します。

サンプルは、ジクロロメタンで1000倍希釈して分析しました。希釈をしないで分析すると、電解質の析出の影響が大きくなり、インサートやカラムのメンテナンス回数を適宜増やす必要があります。

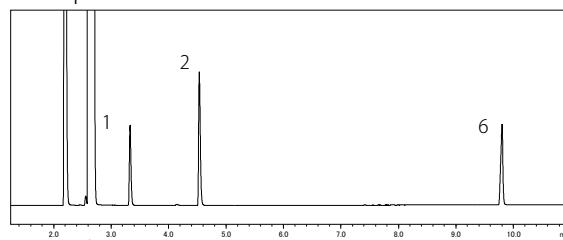
なお、分注する際は、大気中の水分とLi由来の電解質との反応による危険性を防ぐため、グローブボックス内で作業を行いました。

それぞれのサンプルのクロマトグラム結果を図5に、それぞれのジクロロメタン希釈前の炭酸エステルおよび添加物の定量値を表5に示します。クロマトグラム中のピークトップ番号は表5のNo.列と対応しています。

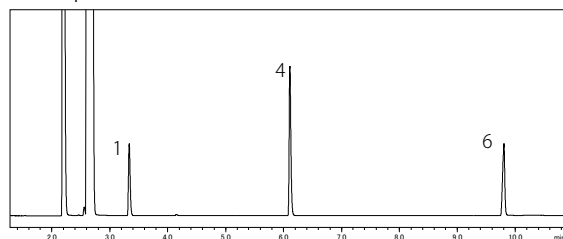
表4 実サンプルの種類

	電解質	炭酸エステル・添加物
Sample 1	LiFSI	DMC, EMC, EC
Sample 2	LiFSI	DMC, DEC, EC
Sample 3	LiPF <sub>6</sub>	DMC, EMC, EC
Sample 4	LiPF <sub>6</sub>	DMC, DEC, EC

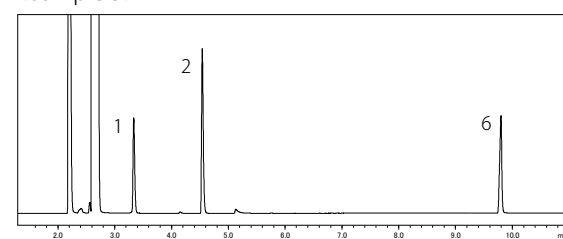
<Sample 1>



<Sample 2>



<Sample 3>



<Sample 4>

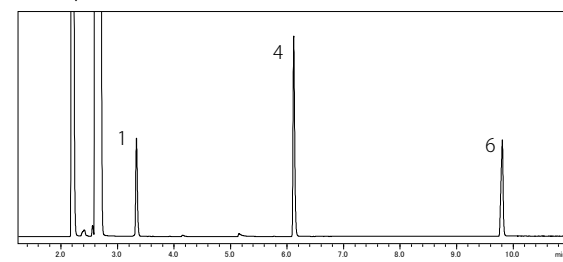


図3 4種の市販電解液サンプルのクロマトグラム

表5 4種の実サンプルの定量値 (mg/mL)

No.	化合物名	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
1	DMC	278.7	284.1	291.2	301.9
2	EMC	283.5	—	294.9	—
3	VC	—	—	—	—
4	DEC	—	277.6	—	290.3
5	FEC	—	—	—	—
6	EC	402.8	397.0	402.5	414.5
7	PC	—	—	—	—
8	PS	—	—	—	—

### ■ まとめ

リチウムイオン電池の電解液でよく用いられる8種の炭酸エステルおよび添加物の標準溶液において、高分離のクロマトグラムが得られました。また、検量線の直線性および再現性についても良好な結果が得られました。

また、市販の電解液サンプルを分析した結果、容易に定量を行うことができました。

Brevis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/>

01-00708-JP

初版発行：2024年 2月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

お問い合わせはこちら

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。