

Technical Report

精密質量によるMSⁿおよび多変量解析法を用いたリチウムイオン二次電池用電解液の劣化成分分析

Analysis of Degradation Products in Electrolyte for Rechargeable Lithium-ion Battery through High Mass Accuracy MSⁿ and Multivariate Statistical Technique

中島 宏樹¹、八巻 聡¹、西根 勤¹、古田 大¹

Abstract:

リチウムイオン二次電池の充放電に伴い、電解液中には溶媒あるいは電解質由来のさまざまな変性物が生成し、これが電池劣化の原因となることが知られています。ここでは、これら変性物の解析に有用なMSⁿおよび多変量解析のコンビネーションメソッドについて紹介します。

Keywords: リチウムイオン二次電池、電解液、電池劣化、変性物、多変量解析、MSⁿ測定、精密質量測定

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LiB) は、高電圧、高エネルギー密度などの特性を示すことから、現在携帯用電子機器や電気自動車の主要な電力源となっています (Fig. 1 - (a))。LiBの電解液は、非プロトン性の有機溶媒に電解質としてLi塩を溶解させたものです。LiBの一般的使用では、0-5Vの電圧がかかります。このため、充電の過程で溶媒は正/負電極付近で酸化還元反応を受けます。この結果、さまざまな電解液変性物が生じ、これが電池容量低下などの電池劣化を引き起こす原因となることが知られています (Fig. 1 - (b))。ここでは、精密質量によるMSⁿ測定および多変量解析法を用いた電解液中の変性物分析について報告します。

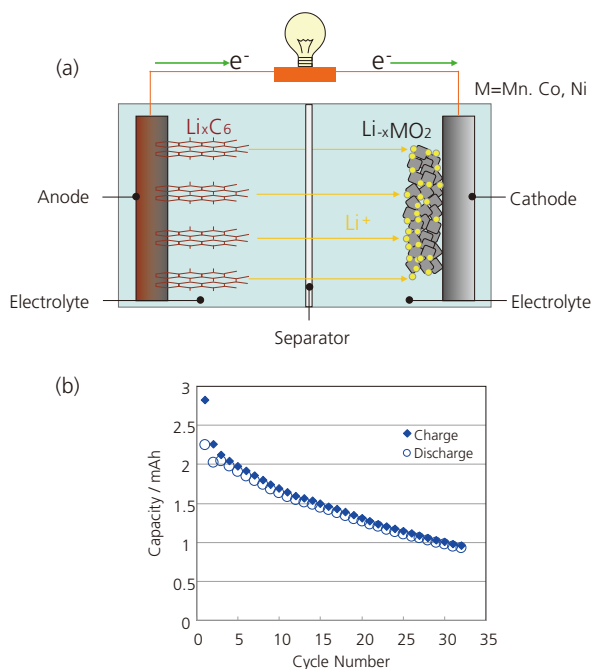


Fig. 1 リチウムイオン二次電池 (LiB) LiBの構成 (a)、電池容量の低下 (b)

2. 実験方法

電解液は、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を1:1で混合した溶液 (EC : DEC = 1 : 1 vol%) にヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) を溶解し、濃度を1 mol/Lとしました。未使用の電池から採取したものを電解液A、60°Cで30回充放電を繰り返した後の電池から採取したものを電解液Bとして本測定に用いました。

LCMS-IT-TOF測定に供するため、これらの電解液をメタノールでそれぞれ10倍希釈しました。電解液Bに特徴的な成分を抽出するために、LCMS-IT-TOF測定で得られた電解液Aおよび電解液Bのデータ (n=3) を部分最小二乗法判別分析 (OPLS-DA) にかけてみました。ここで抽出された電解液Bに特徴的な成分を、組成推定ソフトウェアFormula Predictorを用いて解析しました。なお、OPLS-DAにはSIMCA-P+ (Umetrics) およびProfiling Solution用いました (Fig. 2)。

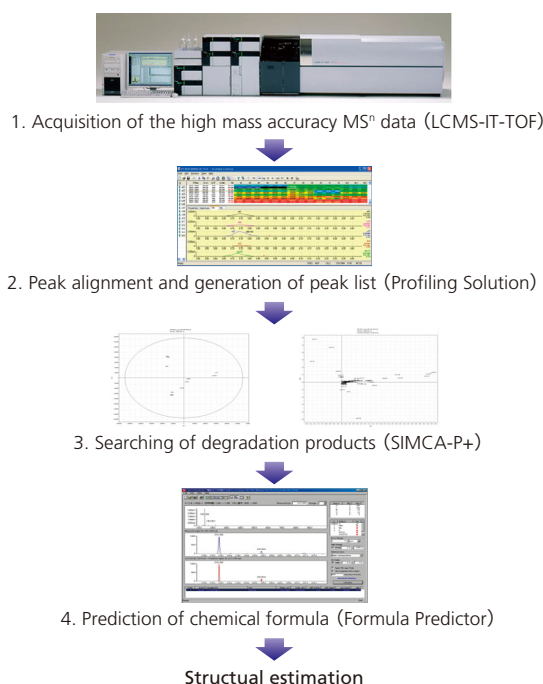


Fig. 2 LiBの電解液中で生成する変性物の分析ワークフロー

3. 結果と考察

Table 1に示した分析条件の下、LCMS-IT-TOFを用いて電解液Aおよび電解液Bの測定を行いました。ここで得られたデータを用いてOPLS-DAを行った結果、スコアプロット上で電解液Aと電解液Bはそれぞれ左側と右側に明確にグルーピングされました (Fig. 3 - (a))。さらに、Sプロットの結果 (Fig. 3 - (b)) から電解液Bに特徴的である15個の成分が観察されました。

Table 1 分析条件

Column	: Shim-pack FC-ODS (2.0 mmI.D. × 150 mm, 3 mm)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column temp.	: 40°C
Mobile phase A	: water
Mobile phase B	: methanol
Time program	: 5%B (0 min) → 55%B (30 min) → 5%B (30.01 min)
Injection volume	: 1 mL
Ionization mode	: ESI (+)
Probe voltage	: 4.5 kV
CDL temperature	: 200°C
BH temperature	: 200°C
Nebulizing gas	: 1.5 L/min
Drying gas	: 0.1 MPa
Scan range	: m/z 80 - 1000

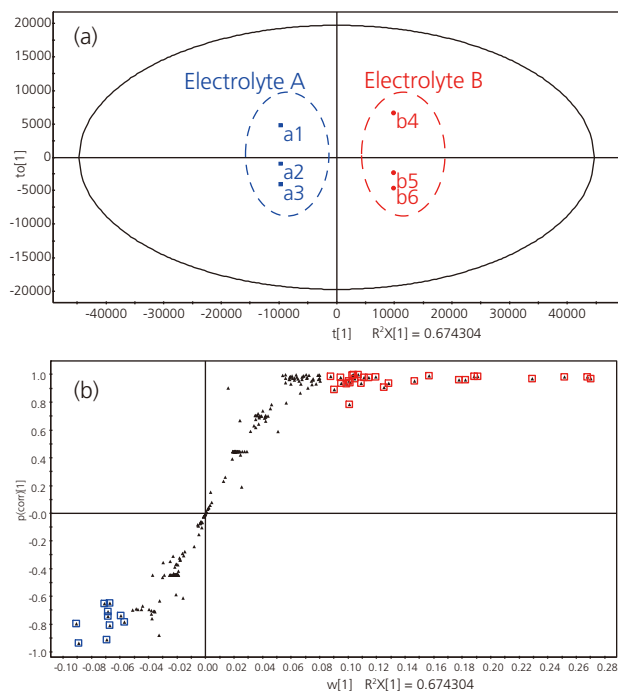


Fig. 3 OPLS-DAの結果 スコアプロット (a)、Sプロット (b)

また、これら15個の成分は、電解液Aの抽出イオンクロマトグラム (EIC) では観察されませんでした (Fig. 4)。以上の結果は、これらの成分が充放電を30回繰り返した後のLiBの電解液中で生成した変性物であることを示唆しています。

電解液Bに特徴的である15個の成分の1つであるピーク番号2 (m/z 284.0982)の化学組成は、 $C_9H_{14}O_9$ と予測されました。さらに、精密質量によるMS¹測定で得られたデータと、電解液の劣化に関する過去の論文報告を合わせて考察することにより、この変性物の構造は $H_3C-(OCO_2-C_2H_4)_2-OCO-CH_3$ と予測されました (Fig. 5)。

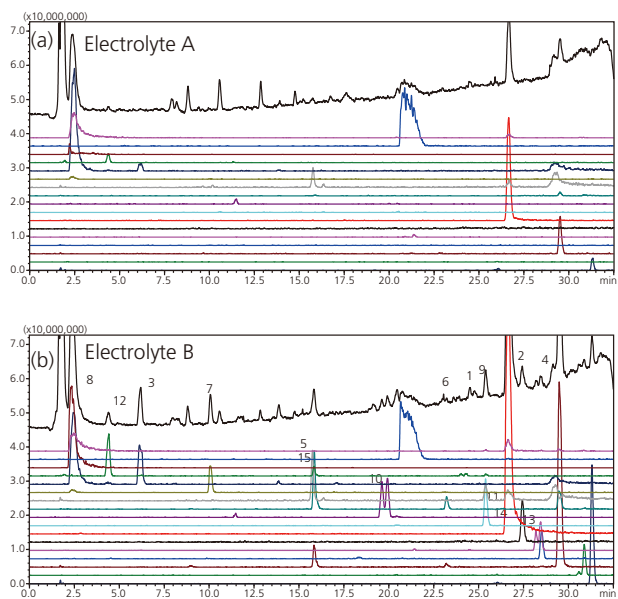


Fig. 4 電解液Bで特徴的に検出されたイオンを抽出した電解液AのEIC (a)、電解液Bで特徴的に検出されたイオンのEIC (b)

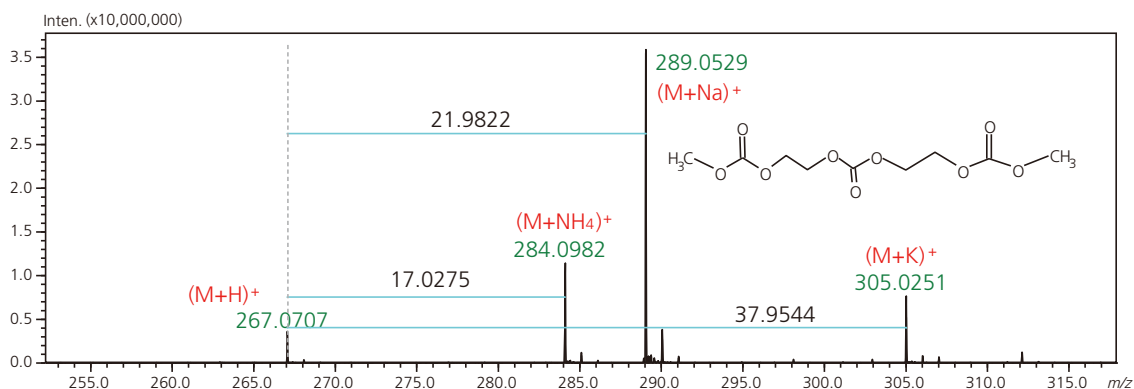


Fig. 5 ピーク番号2 (m/z 284.0982)のMSデータおよび予測構造

この構造予測の妥当性を確認するため、MSⁿ測定を行いました。その結果、MS²およびMS³で得られたそれぞれのプロダクトイオンとニュートラルロス、予測した構造 (H₃C-(OCO₂-C₂H₄)₂-OCO-CH₃) が正しいことを示しました (Fig. 6)。

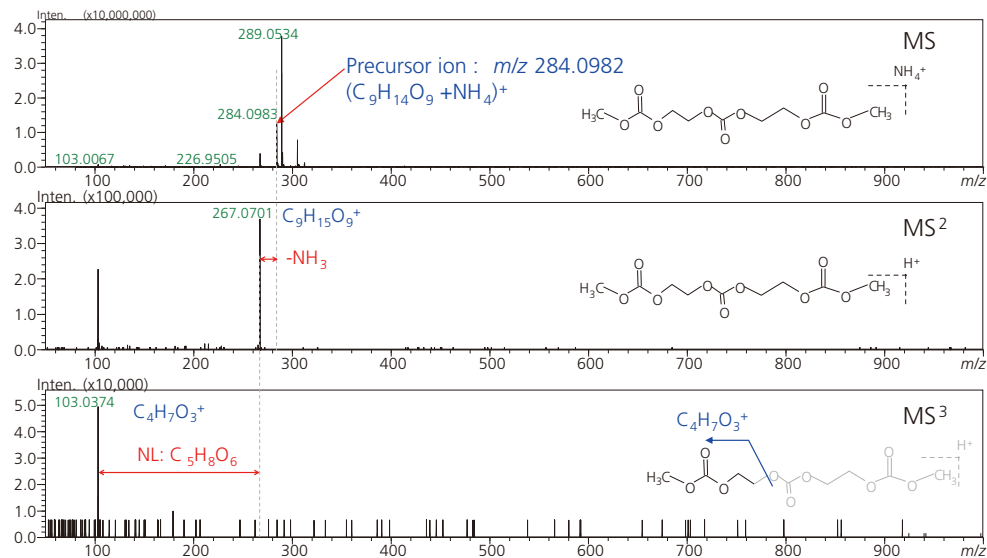


Fig. 6 ピーク番号2 (m/z 284.0982) のMSⁿデータ

同様の方法を用いて、ピーク番号13 (m/z 283.0336) の組成は C₃H₇O₄P と予測され、その構造はリン酸エステルであることが示されました (Fig. 7)。電解液Bにおいて検出された15個の変性物の組成をTable 2に示します。

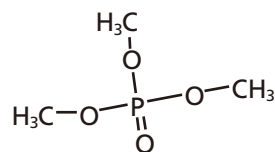


Fig. 7 ピーク番号13 (m/z 283.0336) の構造

Table 2 電解質Bにおいて検出された15個の変性物の組成

Peak No.	m/z	R.T.(min)	Ion species	M.W	Predicted formula	Mass accuracy (ppm)
1	229.0678	26.645	(M+Na) ⁺	206	C ₈ H ₁₄ O ₆	-2.62
2	284.0982	20.401	(M+NH ₄) ⁺	266	C ₉ H ₁₈ O ₉	-0.35
3	295.1032	29.482	(M+H) ⁺	294	C ₁₁ H ₁₈ O ₉	+1.69
4	177.0512	6.178	(M+Li) ⁺	170	C ₄ H ₁₁ O ₅ P	+2.92
5	400.1458	31.294	(M+NH ₄) ⁺	382	C ₁₄ H ₂₂ O ₁₂	+2.50
6	295.056	15.833	(M+Na) ⁺	272	C ₈ H ₁₇ O ₈ P	-1.36
7	262.0853	25.374	(M+NH ₄) ⁺	244	C ₁₀ H ₁₃ O ₅ P	+1.53
8	185.0577	10.054	(M+H) ⁺	184	C ₅ H ₁₃ O ₅ P	+4.32
9	251.1111	27.416	(M+H) ⁺	250	C ₈ H ₁₇ O ₅ F ₃	+2.39
10	269.0162	19.879	(M+H) ⁺	268	C ₇ H ₇ O ₂ F ₆ P	-2.60
11	350.1003	28.426	(M+NH ₄) ⁺	332	C ₈ H ₁₇ O ₇ F ₄ P	+1.14
12	283.0336	4.385	(2M+Li) ⁺	138	C ₃ H ₇ O ₄ P	+4.32
13	381.0938	30.857	(M+Na) ⁺	358	C ₁₂ H ₂₃ O ₁₀ P	-1.57
14	293.0777	28.487	(M+Na) ⁺	270	C ₉ H ₁₉ O ₇ P	+1.36
15	245.0641	15.713	(M+Na) ⁺	222	C ₈ H ₁₄ O ₇	-0.41

4. 結論

- 充放電を繰り返したLiBの電解液中に生成する変性物の種は、ポリカーボネート類あるいはリン酸エステル類であることがわかりました。
- 本法を用いることにより、電解液Bで検出された15個の変性物の組成をすべて予測することができました。