

## JMS-Q1000GC Mk II Application Data

## リチウムイオン二次電池における過放電条件下の発生ガス分析

リチウムイオン二次電池は、非水電解質二次電池の一種で、電解質中のリチウムイオンが電気伝導を担い、かつ金属リチウム電池内に含まない二次電池である。この電池は、小型・軽量・高電圧さらにはメモリ効果がない等の優れた特徴がある。この特長を生かし、現在、様々な分野への開発が進められている。その開発の段階で、電池中で発生するガスを分析することは、重要な情報源となる。そこで、今回リチウムイオン二次電池を過放電の状態にした試料を作成し、その発生ガスを JMS-Q1000GC Mk II にて分析したので紹介する。

### <測定条件>

Table 1.に GC/MS 条件を示す。Table 1. に示すように、使用したキャピラリーカラムは、ガス分析に有用なキャピラリーカラムである CP-PoraBOND Q を用いた。試料は過放電条件下にしたリチウムイオン二次電池に直接ガスタイトシリンジをさし込み、1 mL を採取し、SCAN 測定した。

Table 1. Measurement conditions of GC/MS

Column	CP-PoraBOND Q 25 m × 0.32 mm × 5 μm
Oven	40 °C (5min) - 10 °C/min - 300 °C (5min)
Split Ratio	50 : 1
Column Flow	2 mL/min (Constant Flow)
SCAN Range	m/z 10~300
Cycle Time	500 msec
Ionization Energy	70 eV
Ionization Current	200 μA
Ion Source Temp.	200 °C
GC/ITF Temp.	200 °C
Detector Voltage	-1500 V

Fig. 1.には、トータルイオンクロマトグラム(以下 TIC クロマトグラム)を示す。

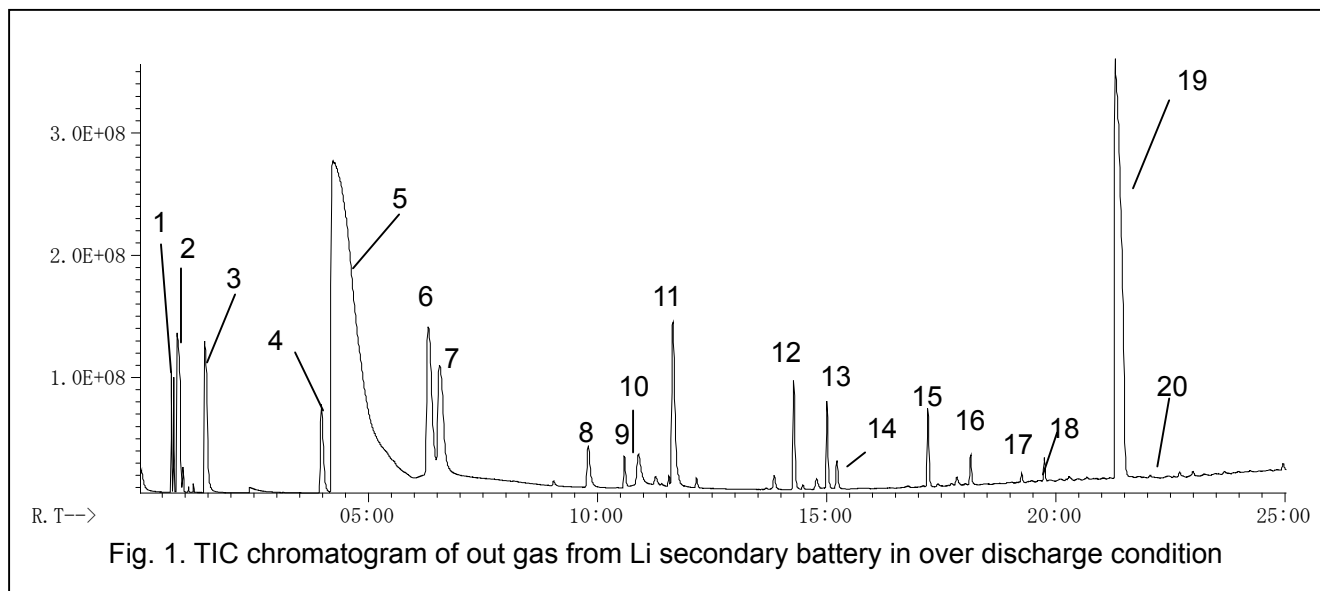
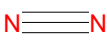

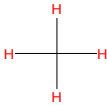
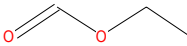
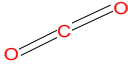
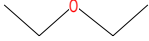
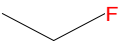
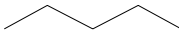
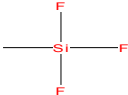
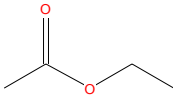
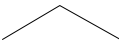


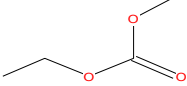
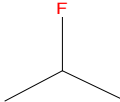
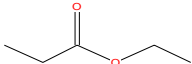
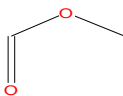
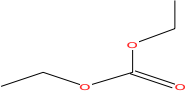
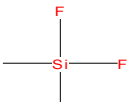


Fig. 1. TIC chromatogram of out gas from Li secondary battery in over discharge condition

Fig. 1.に示すように、多成分のピークが検出された。Table 2.にライブラリーサーチした結果を示す。ピーク No.5、No.10 は、シリコン系化合物であると推定されるが、その化学的発生ルートは現在検討中である。さらに、ピーク No.19 の DEC とピーク No.20 の EC は、リチウムイオン二次電池の電解液に用いられる有機溶媒として知られている成分であった。また電解液からのフッ化物もライブラリー検索により推定された。

このように Q1000GC Mk II を用いてリチウムイオン二次電池中の発生ガス成分を分析することが可能であった。

Table 2. Results of Data base search of out gas peaks from Li battery in electric discharge condition

Peak No.	Compound	Formula	Peak No.	Compound	Formula
1	Nitrogen		11	Butane	
2	Methane		12	Formic acid, ethyl ester	
3	CO <sub>2</sub>		13	Ethyl ether	
4	Ethane,fluoro-		14	Pentane	
5	Silane, trifluoromethyl-		15	Ethyl Acetate	
6	Propane		16	Hexane	
7	Cyclopropane		17	Carbonic acid, ethyl-, methyl ester	
8	Propane, 2-fluoro-		18	Propanoic acid, ethyl ester	
9	Methyl formate		19	Carbonic acid, diethyl ester (DEC)	
10	Silane, difluorodimethyl-		20	1,3-Dioxolan-2-one (EC)	