

B

飛行時間型質量分析計 (TOF/MS) を用いた有機化合物の構造解析

製品開発、品質評価、劣化評価などにおいて、有機化合物の構造解析は重要であり、これまでX線結晶構造解析法、核磁気共鳴法、赤外分光光度法、質量分析法といった分析手法が用いられてきた。中でも質量分析法は、物質固有の量である質量を計測し、分子量、分子構造、存在量、存在形態を明らかにできることから、材料、化学、環境、ライフサイエンスといった様々な分野で多用されている。

本稿では、液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計および新しい試料導入機構であるダイレクトプローブ法の概要、これらを用いたリチウムイオン二次電池の電解液に含まれる劣化生成物分析と、近年注目されている有機EL材料の分析事例を紹介する。



技術本部 高砂事業所
化学分析部 分析室
もりた よしあき
森田 吉亮

B-1 飛行時間型質量分析計の概要

飛行時間型質量分析計 (Time Of Flight Mass Spectrometer: 以下TOF/MS) は、1946年にStephensらにより開発された質量分析法の一つである*1)。電場により加速されたイオンの真空中での飛行時間が質量電荷比によって異なることを利用し、検出器への到達時間から質量数を計測する装置である。近年は、直交型加速器やリフレクトロンと呼ばれる装置が改良されたことで飛行時間の測定精度や再現性が非常に高くなり、高分解能、高質量精度での測定が可能となっている。また、試料導入部には一般的にガスクロマトグラフや液体クロマトグラフが用いられるが、多種多様な試料に対応するために直接TOF/MSに導入するダイレクトプローブのような新しい試料導入機構も開発されている*2)。

1-1 液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計

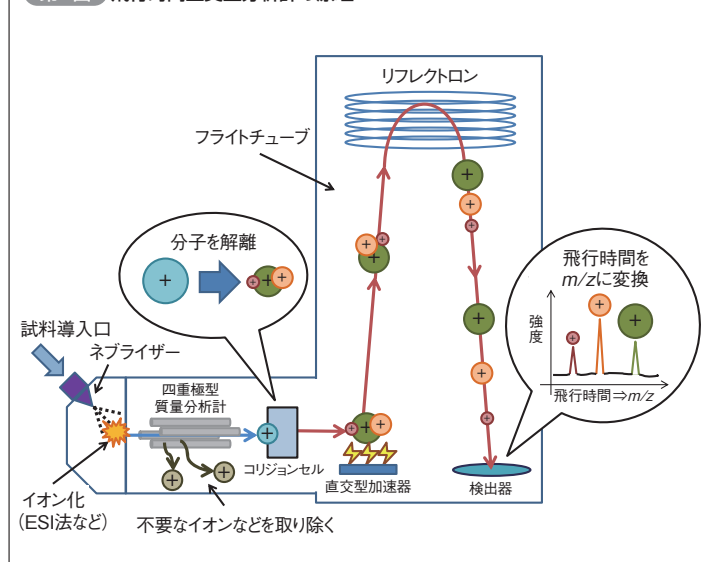
液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (以下LC-TOF/MS) は、液体クロマトグラフ (以下 LC) とTOF/MSを組み合わせた装置である。LCは古くから利用されてきた分離手法の一つであり、カラム内を移動する溶媒 (移動相) と化学修飾された充填剤 (固定相) との相互作用を利用して成分を分離する。第1図に示すとおり、LCで分離された成分はTOF/MS内のネブライザーにより噴霧され大気圧下でイオン化される。イオン化は一般的に高極性、難揮発性物質の測定に有用なエレクトロスプレーイオン化 (以下ESI) 法が用いられる。イオン化した成分は、四重極型質量分析計により目的成分のイオンのみを選択し、コリジョンセルで解離させる。解離したイオンは電場によって加速され、フライトチューブ内を飛行し検出器に到達する。このときの解離イオンの飛行時間、すなわち検出器に到達するまでの時間差

から小数点以下3桁以上の精密質量数を求め、目的成分の構造解析を行う。

1-2 ダイレクトプローブ測定法

ダイレクトプローブ (以下DIP) は、LCに代わる試料導入機構である。LCを利用する場合、試料は溶液化する必要があるが、DIPの場合は固体試料のままでも導入が可能である。また、分離カラムを使用しないので、一般的にLCには適用できない溶媒を用いた測定も可能である。ガラスキャピラリーの先端に試料を付着させ直接TOF/MSに導入することで、迅速かつ簡便な測定が可能となる。

第1図 飛行時間型質量分析計の原理



参考文献

- *1) 高山光男ほか: 現代質量分析学, (2013), 株式会社化学同人
- *2) 中村輔ほか: TOFMSの基礎, (2013), ブルカー・ダルトニクス (株)

*3) 高瀬 諒人ほか: リチウムイオン二次電池 / 材料の発熱挙動・劣化評価と試験方法, (2011), p.96, 株式会社技術情報協会
 *4) G.Gachot et al.: J.Power Sources, 178, (2008), p.409
 *5) V.Kraft et al.: J.Chromatography A, 1354, (2014), p.92
 *6) T.Sasaki et al.: J.Power Sources, 150, (2005), p.208
 *7) H.Ota et al.: J.Electrochem. Soc., 151, (2004), p.A1659
 *8) D.Takamatsu et al.: J.Phys. Chem. C, 119, (2015), p.9791
 *9) K.Ushirogata et al.: J.Am. Chem. Soc., 135, (2013), p.11967
 *10) D.Aurbach et al.: Electrochim. Acta, 47, (2002), p.1423

B-2 代表的な分析事例

2-1 リチウムイオン二次電池の電解液に含まれる劣化生成物分析

近年リチウムイオン二次電池 (以下LIB) は、携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器の市場拡大に加え、ハイブリッド自動車や電気自動車、定置型蓄電池への適用のために急速な技術発展と普及を遂げている。それに合わせて当社では、電池試作・特性評価から物理解析、シミュレーション、安全性試験などの総合評価解析技術を確立し、二次電池の研究開発や構造設計に活用いただいている。LIBの技術課題は、高容量化や高出力化、長寿命化、安全性の向上であり、これら課題の解決にはレドックス反応などの電池内部で生じる様々な化学反応のメカニズムを解明する必要がある。

LIBに含まれる電解液は、負極上で還元分解し劣化生成物を生じることが知られている*3)。この劣化生成物は電池性能の低下を引き起こす原因の一つと考えられており、電解液の分解反応や劣化生成物に関する様々な報告がされている*4)~*6)。また、LIBは初期エージング時に電極表面にSEI (Solid Electrolyte Interphase) と呼ばれる皮膜を形成することが知られている。このSEIは負極上で電解液の分解を抑制する働きを持つ反面、厚みが増すとリチウムイオンの拡散を阻害して抵抗となり、電池の容量低下を引き起こす。すなわち、電池

の長寿命化のためには安定かつ適切な厚みのSEIの形成が必要である。LIBの添加剤として知られるビニレンカーボネート (以下VC) は、電極表面に安定なSEIを形成することが報告されており、電池の長寿命化を目的とした電解液の分解抑制剤として利用されている*7)~*10)。

これら電解液に関する化学反応のメカニズム解明のためには、劣化生成物の化学構造を把握することが必要不可欠である。有機化合物の構造解析に一般的に使用されるガスクロマトグラフ-質量分析計 (以下GC-MS) による測定では、難揮発性と推定されるこれら劣化生成物は検出されず、構造解析は不可能である。そこで本稿では、難揮発性物質の構造解析に有用なLC-TOF/MSを用いて、電解液組成の異なる系における劣化生成物の化学構造の違いと、VC添加による劣化生成物の濃度変化を確認した事例を紹介する。

(1) 電解液組成の異なる系における劣化生成物の化学構造の違い

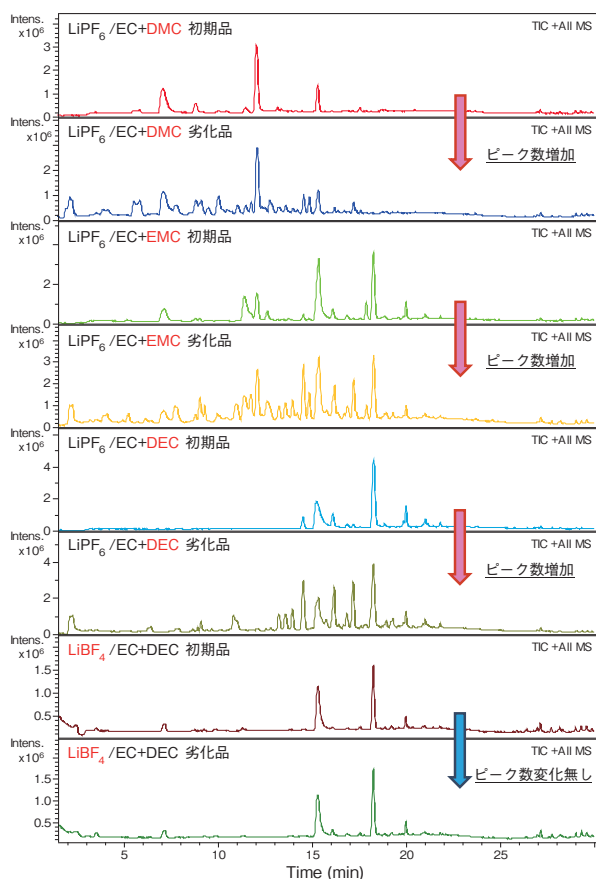
分析に使用した電解質は、LIB系電解質として一般的に使用されている六ふっ化リチウム (以下LiPF₆) とほう素系電解質であるほうふっ化リチウム (以下LiBF₄)、溶媒はジメチルカーボネート (以下DMC)、エチルメチルカーボネート (以下EMC)、ジエチルカーボネート (以下DEC)、エチレンカーボネート (以下EC) を用いた。ECとDMCを体積比1:1で混合した溶媒に、LiPF₆を濃度1 Mで溶解させた電解液 (1 M LiPF₆/EC+DMC (1:1)) を調製した。同様に、1 M LiPF₆/EC+EMC (1:1)、1 M LiPF₆/EC+DEC (1:1)、1 M LiBF₄/EC+DEC (1:1) をそれぞれ調製し、第1表に示す電池構成にて2 Ahのラミネート型LIBを試作した。このLIBを100%充電の状態にて70°Cに加熱し、1週間の保存試験を行った。保存試験前のLIBから回収した電解液 (以下初期品) と、保存試験後のLIBから回収した電解液 (以下劣化品) をそれぞれLC-TOF/MSに供して、劣化生成物の構造解析を行った。

第1表 試作電池の構成

電解液組成	<chem>LiPF6</chem> / <chem>EC</chem> + <chem>DMC</chem> (1:1)
	<chem>LiPF6</chem> / <chem>EC</chem> + <chem>EMC</chem> (1:1)
	<chem>LiPF6</chem> / <chem>EC</chem> + <chem>DEC</chem> (1:1)
	<chem>LiBF4</chem> / <chem>EC</chem> + <chem>DEC</chem> (1:1)
セパレーター	ポリエチレン微多孔膜
正極材料 (活物質)	三元系 (LiNi _{1/3} Mn _{1/3} C _{1/3} O ₂)
負極材料 (活物質)	グラファイト

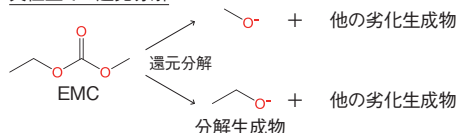
各試料のトータルイオンクロマトグラム (以下TIC) を第2図に示す。このTICは、質量電荷比が50から3000まで

第2図 電解液組成の異なる試料のトータルイオンクロマトグラム

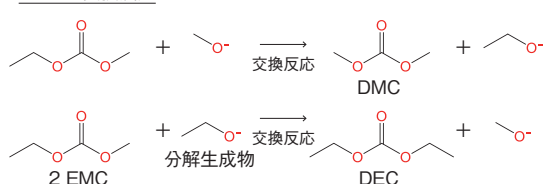


のイオンを加算したものである。各試料において電解液の劣化生成物と推定される成分が多数検出され、電解質としてLiPF₆を含む劣化品ではピーク数の増加が確認された。初期品の検出ピークは、試作電池の初期エージング時に形成されたSEIとともに生成した化合物と推察される。各試料の検出成分は、ECの開環物やLiPF₆由来のりん酸エステル、溶媒との重合化合物であった。1M LiPF₆/EC+EMC組成の電解液からはDMC、DECに由来すると推定される化合物が同時に検出された。これは負極上で還元分解されたEMCの分解生成物と鎖状カーボネートであるEMC 2分子がエステル交換し、DMCとDECが生成したことに起因すると推察される^{*11)}。

負極上での還元分解



エステル交換反応



1M LiBF₄/EC+DEC組成の電解液は、初期品と劣化品でピーク数に大きな変化は認められず、ほう素含有の劣化生成物は検出されなかった。一方で、この電解液の誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (以下ICP-AES) とイオンクロマトグラフ (以下IC) の分析結果からは、ほう素とBF₄⁻の濃度低下が確認された (第2表)。このため、ほう素化合物はガスとして揮発した、もしくはSEI成分として電極表面に取り込まれた可能性が考えられる。

第2表 電解液中のほう素、BF₄⁻濃度

試料名	B (mol/L)	BF ₄ ⁻ (mol/L)
1M LiBF ₄ /EC+DEC 初期品	0.91	0.90
1M LiBF ₄ /EC+DEC 劣化品	0.63	0.60

各試料の劣化生成物の検出量を比較すると、カーボネート骨格のみを持つ劣化生成物は初期品と劣化品で濃度に大きな変化は認められず、りん酸エステルを含む劣化生成物は初期品よりも劣化品の方が高濃度であ

た。一例として、第3図に1M LiPF₆/EC+EMC組成の電解液における劣化生成物の検出量の違いを示す。これは、カーボネート骨格のみを持つ劣化生成物は大半が初期エージング時のSEI形成過程で生成されるためであり、りん酸エステルを含む劣化生成物はLiPF₆が加熱劣化^{*12)}して生じた五ふっかりん (PF₅) と反応し生成するためであると推察される (第3表、第4表)。このように、劣化生成物の化学構造を把握することにより、電池内部で生じる反応機構を詳細に解析することが可能となる。

第3表 溶媒同士が結合した化合物の一例

検出した電解液組成	構造式 (推定)	由来成分	結果
1M LiPF ₆ /EC+DMC 1M LiPF ₆ /EC+EMC		EC開環物と DMCが結合したもの	初期品と劣化品で濃度に大きな変化がなかった化合物
1M LiPF ₆ /EC+DEC 1M LiPF ₆ /EC+EMC 1M LiBF ₄ /EC+DEC		EC開環物と DECが結合したもの	SEI形成過程で生成した化合物

第4表 電解質と溶媒が結合した化合物の一例

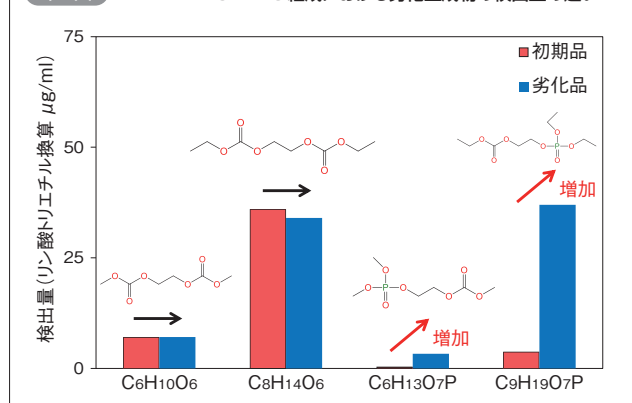
検出した電解液組成	構造式 (推定)	由来成分	結果
1M LiPF ₆ /EC+DMC 1M LiPF ₆ /EC+EMC		LiPF ₆ 由来成分と DMCが結合したもの	劣化品で濃度が高くなった化合物
1M LiPF ₆ /EC+DEC 1M LiPF ₆ /EC+EMC		LiPF ₆ 由来成分と DECが結合したもの	LiPF ₆ の加熱劣化により生成した化合物
1M LiBF ₄ /EC+DEC		検出無し	

(2) ビニレンカーボネート添加による劣化生成物の濃度変化

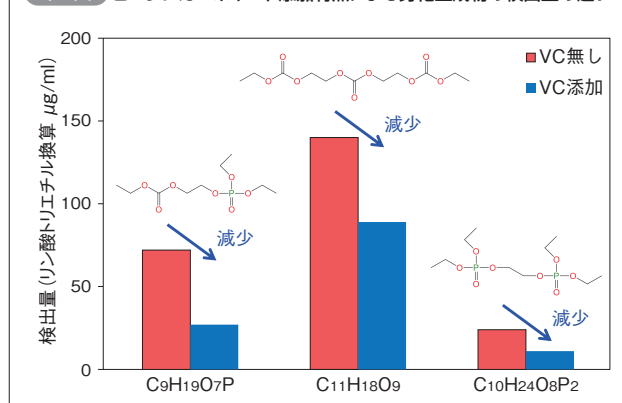
1M LiPF₆/EC+DEC (1:1) 組成の電解液にVCを0.3wt%添加し、5 Ahのラミネート型LIBを試作した。このLIBを100%充電の状態にて65℃に加熱し、3日間の保存試験を行った。保存試験後のLIBから電解液を回収し、LC-TOF/MSを用いて劣化生成物の構造解析と検出量の比較を行った。

劣化生成物の検出量の違いを第4図に示す。VC添加品では劣化生成物の減少が認められ、VC添加が電解液の分解抑制に効果的であることが確認された。

第3図 1M LiPF₆/EC+EMC組成における劣化生成物の検出量の違い



第4図 ビニレンカーボネート添加有無による劣化生成物の検出量の違い



参考文献

- *11) 熊井一馬ほか: 電力中央研究所報告, T99040, (2000)
- *12) S.E.Sloop et al: J.Power Sources, 119-121, (2003), p.330

参考文献

- *13) 時任静士ほか: 有機ELディスプレイ, (2009), 株式会社
- *14) 安達千波矢ほか: 有機ELのデバイス物理・材料化学・デバイス応用, (2007), 株式会社シーエムシー出版

2-2 有機EL材料の構造解析*13)

有機EL (Electroluminescence:電界発光) は、1965年にW.Helflichらにより有機EL素子の原型が報告されて以来、様々な研究がなされている。近年ではスマートフォンディスプレイへの採用が加速し、また、家庭用有機ELテレビが発売されるなど、より身近なものになりつつある。

有機ELの材料は大別して、陽極から正孔注入を受け発光層へ輸送する正孔輸送層、陰極から電子注入を受け発光層に輸送する電子輸送層、そして正孔と電子を再結合させ発光を取り出す発光層の三つに分類される。これらの有機EL材料は一般的に沸点が高く、溶媒への溶解性が低い。また、金属錯体構造を持つものや官能基が少なく構造内に芳香環を多数持つものが存在し、GC-MSなどの既存の装置では化学構造の詳細を把握することは困難である。

本稿では、これまで正孔輸送層との組み合わせでもっとも有用な電子輸送性発光材料として知られているアルミキノリノール錯体 (以下 Alq3) と、正孔輸送材料として広く利用されているジフェニルナフチルジアン (以下 α -NPD) の標準試料複層膜を用いて、DIP法による構造解析を実施した例を紹介する。

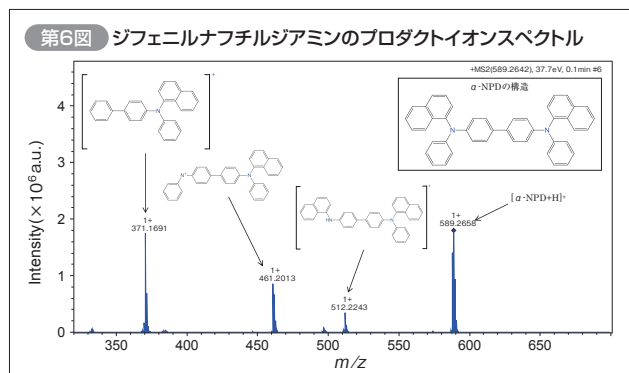
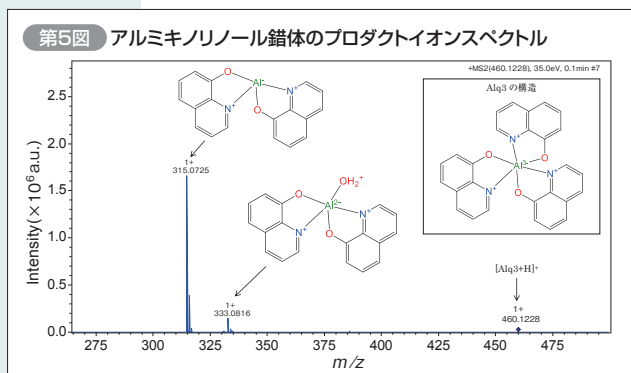
(1) ダイレクトプローブ測定法による標準試料複層膜の構造解析

Alq3は、アルミニウムに三つのキノリノールが二座配位した金属錯体である。金属錯体は熱により錯体構造が変化する可能性があるため、イオン源の温度に注意する必要がある。また、Alq3は水と反応して配位子が脱離し、二量化あるいは多量化が生じるという報告があるため^{*14)}、非水条件下での測定を考慮しなければならない。

α -NPDは、正孔輸送材料として利用される芳香族アミン化合物である。正孔輸送材料には高いガラス転移温度 (以下Tg) が望まれるが、これは電極界面での接触不良や発光輝度の低下を防ぐためである。 α -NPDにはTg上昇を目的として強固なナフチル基が導入されているが、これにより溶媒への溶解性が低下する。

これら化合物の標準試料複層膜をDIP固体試料測定に供すると、ラジカルイオンとプロトン付加イオンが共存して検出し構造解析が不可能であった。そこでAlq3と α -NPDの化学特性を考慮し、標準試料複層膜をテトラヒドロフランに溶解させてプロトン付加イオンのみが検出しやすい条件でDIP測定を実施した。

標準試料複層膜のマスペクトルからAlq3および α -NPDの分子量情報が得られた。また、それぞれの化合物をコリジョンセルで解離させてプロダクトイオンの精密質量数を測定し、部分構造を推定することで各化合物の構造情報が得られた (第5図、第6図)。標準試料複層膜を溶液化させDIP法を用いることで、迅速かつ簡便にAlq3および α -NPDの構造解析が可能となった。



本稿では、TOF/MSを用いた代表的な分析事例を紹介した。リチウムイオン二次電池の電解液分析については、難揮発性物質の構造解析に有用なLC-TOF/MSを用いることで、これまで分析が不可能であった劣化生成物の化学構造を明らかにし、異なる電解液組成における劣化生成物の違いとVC添加による電解液の分解抑制効果を確認した。これら解析技術は電解液の反応メカニズムのみならず、電極表面でのSEI形成機構の解明などにも利用できる。今後さらに解析技術を高度化することで、二次電池の研究開発に貢献していきたい。また、当社では二次電池の評価解析メニューとして、in-situ観察や大気非開放対応の表面分析、XAFSやHAXPESなどの放射光を用いた分析、充放電・発熱シミュレーション、安全性試験、インピーダンス測定などの電気化学評価、さらにはご要

望に応じた試作電池作製も行っている。これら技術の詳細については、別途問い合わせいただきたい。

有機EL材料の構造解析については、標準試料複層膜を溶液化させDIP法を用いることで、これまで分析が困難であった化合物の構造解析が迅速かつ簡便に可能となった。本稿では一般的な標準試料の解析事例紹介にとどめたが、当社ではほかにもCs-STEMによる断面観察やGCIB-XPSによる深さ方向の結合状態分析などの様々な有機デバイス評価技術を保有している。これら評価技術を組み合わせることで、お客様の課題解決に最大限の助力となれば幸いである。なお、有機ELの標準試料は九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA) に研究員を派遣して作製した。同センター長の安達千波矢教授に感謝の意を表する。