

イオンクロマトグラフィーによる リチウムイオン電池中のイオン成分の測定

キーワード

イオンクロマトグラフィー (IC)、リチウム電池、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、四ぼう酸リチウム、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド

はじめに

リチウムイオン電池の電解液には、有機溶媒にリチウム塩を溶解したものが使用されています。塩としては、一般的にヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆)、過塩素酸リチウム (LiClO₄)、四ぼう酸リチウム (LiBF₄) や、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (Li(CF₃SO₂)₂N) のようなイオン液体などが使用されています。これら塩中の陰イオンの測定には、イオンクロマトグラフィー (IC) が適しています。リチウムイオン電池の陽極には、マンガンやニッケル、コバルトベースの素材が使用されています。マンガンベースの電池は環境に優しく、低コストで生産できますが、他の電極素材に比べて寿命が短いというデメリットがあります。放電と充電のサイクル中に陽極から電解液にマンガンが溶け出すことが原因の一つと考えられています。電解液に溶け出したマンガンの分析にも IC は使用できます。

模擬試料の調製

模擬試料を表 1 の濃度になるよう、調製しました。

表 1：模擬試料中の成分濃度

模擬試料	成分	濃度 (mg/L)	調製液
試料 A	BF ₄ ⁻	8.7	混合溶媒 1
試料 B	ClO ₄ ⁻	9.95	混合溶媒 1
試料 C	PF ₆ ⁻	14.5	混合溶媒 1
試料 D	BF ₄ ⁻	10	アセトニトリル
	CF ₃ SO ₃ ⁻	125	
	ClO ₄ ⁻	100	
	PF ₆ ⁻	125	
試料 E	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	100	混合溶媒 2
	Mn ²⁺	0.1	

混合溶媒 1: 炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸プロピレンをそれぞれ 1:1:1 で混合
混合溶媒 2: 炭酸エチレン、炭酸エチルメチル、炭酸ピニレンをそれぞれ 20:20:1 で混合、マトリックスとして LiPF₆ を 22.4 mM 含む

分析条件

今回分析に用いた条件を表 2、3 に示します。

表 2：陰イオン分析条件

分析条件		
IC 装置	Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-2100	
カラム	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG20 (4×50 mm)	
	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS20 (4×250 mm)	
カラム温度	35 °C	
溶離液	KOH (溶離液ジェネレーター使用)	
グラジエント条件 (試料 A、B、C)	Time (min)	0 10 13 26 —
	KOH (mM)	15 15 80 80 —
	Curve	5 5 4 5 —
グラジエント条件 (試料 D)	Time (min)	0 20 24 25 70
	KOH (mM)	10 10 30 80 80
	Curve	5 5 4 5 —
流量	1.2 mL/min	
検出器	電気伝導度検出器 (サブレッサー使用)、炭酸除去デバイス Thermo Scientific™ Dionex™ CRD 200 使用	
試料注入量	10 µL	

表 3：陽イオン分析条件

分析条件	
IC 装置	Dionex ICS-2100
カラム	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CG12A (4×50 mm)
	Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CS12A (4×250 mm)
カラム温度	35 °C
溶離液	20 mmol/L メタンスルホン酸 (溶離液ジェネレーター使用)
流量	1.0 mL/min
検出器	電気伝導度検出器 (サブレッサー使用)
試料注入量	20 µL

分析結果

陰イオンのうち、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- （試料 A、B、C）を分析した例を図 1 に示します。それぞれの $n=5$ の再現性は RSD で 0.62、0.74、0.30% でした。また、2 mg/L を添加したときの回収率は、88.5、106、85% でした。

図 2 には、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- の他に、 CF_3SO_3^- や $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ のイオンを含む模擬試料 D の分析例を示します。各成分が十分に分離できていることが分かります。 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ は保持が強いため分析時間が長くなっていますが、条件を変えてこの成分だけを分析することも可能です。

Mn^{2+} を陽イオン分析条件（表 3）で分析した例を図 3 に示します。本条件における $n=5$ の再現性は相対標準偏差（RSD）で 0.15% でした。また、0.1 mg/L を添加したときの回収率は 103% でした。

まとめ

溶媒マトリックスが存在するリチウムイオン電池の電解液に含まれる陰イオンとマンガンの分析には、イオンクロマトグラフィーを用いることができます。また、電解液に使用される塩（陰イオン）の濃度変化、電極からのマンガン溶出濃度をモニターすることもできます。

参考文献

1) Thermo Scientific Application Note 258:
Determination of Tetrafluoroborate, Perchlorate, and Hexafluorophosphate in a Simulated Electrolyte Sample
[Online]<https://apps.lab.thermo.com/App/1859/an258-determination-tetrafluoroborate-perchlorate-hexafluorophosphate-a-simulated-electrolyte-sample-from-lithium-ion-battery-production> (accessed Aug. 24, 2021)

2) Thermo Scientific Application Note 1053:
Determination of Dissolved Manganese in Lithium/Manganese Oxide Battery Electrolyte
[Online]<https://apps.lab.thermo.com/App/1546/an1053-determination-dissolved-manganese-lithiummanganese-oxide-battery-electrolyte> (accessed Aug. 24, 2021)

研究用におのみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2021 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。thermo.com/jp-tc IC003-B2109CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL:0120-753-670 FAX:0120-753-671

Analyze.jp@thermo.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermo.com

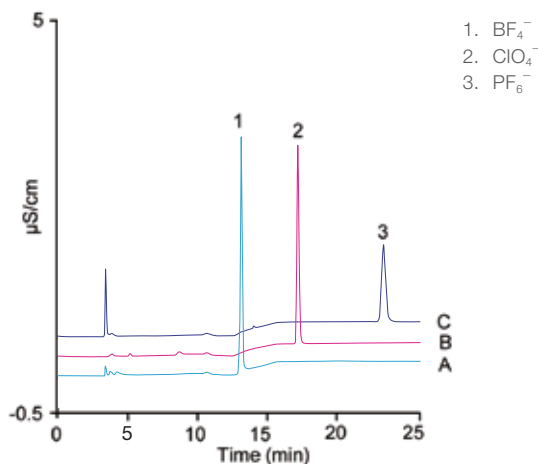


図 1: BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- （表 1 の試料 A、B、C）の分析例¹⁾

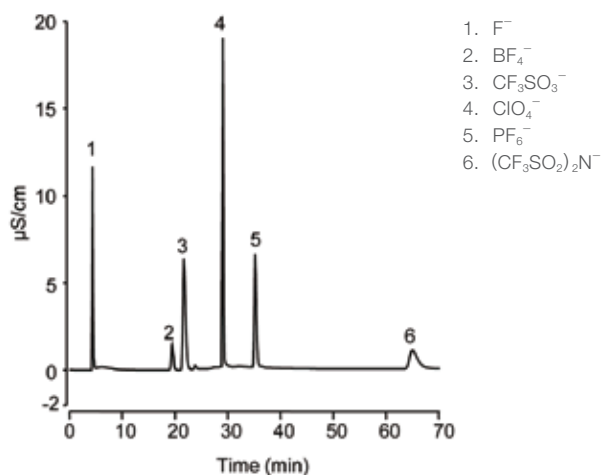


図 2: BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ の分析例

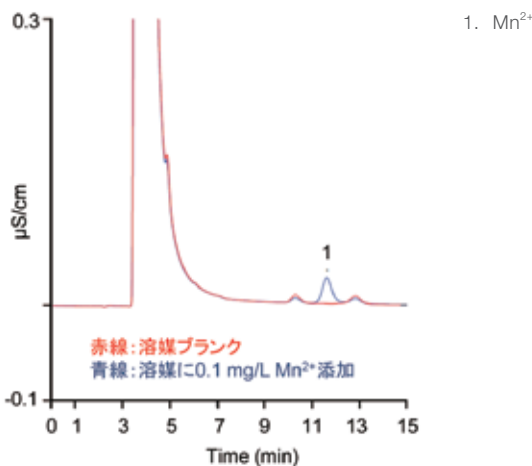


図 3: Mn^{2+} の分析例²⁾

代理店
ダイオテック東京株式会社

東京都台東区東上野 6-2-1

TEL 03 - 3842 - 4882

DIO

<https://www.diotech.jp>

Mail: info@diotech.jp

ThermoFisher
SCIENTIFIC