

# 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、四ほう酸リチウム、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 (LiPF<sub>6</sub>)、過塩素酸リチウム (LiClO<sub>4</sub>)、四ほう酸リチウム (LiBF<sub>4</sub>) 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 (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) 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 <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8.7	混合溶媒1
試料B	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9.95	混合溶媒1
試料C	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	14.5	混合溶媒1
	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10	
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	125	
試料D	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100	アセトニトリル
	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	125	
	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	100	
試料E	Mn <sup>2+</sup>	0.1	混合溶媒2

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、炭酸ビニレンをそれぞれ20:20:1で混合、マトリックスとしてLiPF<sub>6</sub>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 (サプレッサー使用)、 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 (サプレッサー使用)
試料注入量	20 µL

### 分析結果

陰イオンのうち、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ （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、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ の他に、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 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わかります。 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ は保持が強い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。

$\text{Mn}^{2+}$ 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 Feb. 17, 2022)
- 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-lithium-manganese-oxide-battery-electrolyte> (accessed Feb. 17, 2022)

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。  
© 2021, 2022 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-C2203OB

## 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

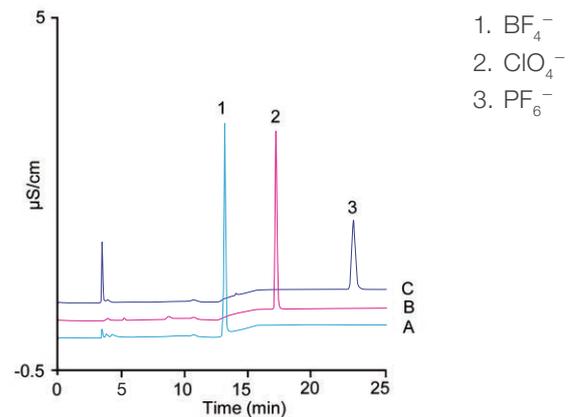


図1.  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ （表1の試料A、B、C）の分析例<sup>1)</sup>

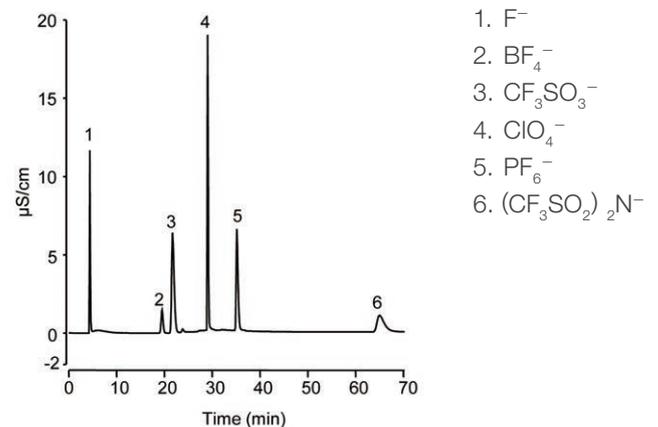


図2.  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ の分析例

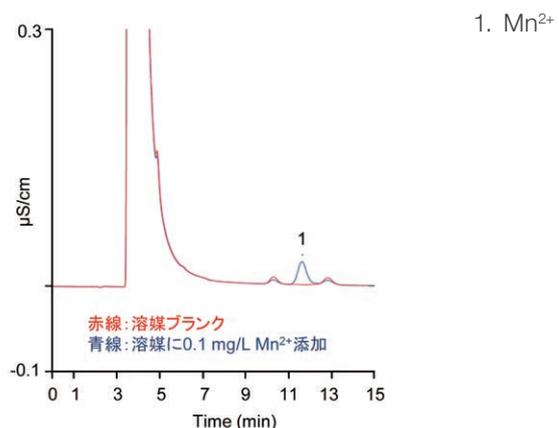


図3.  $\text{Mn}^{2+}$ の分析例<sup>2)</sup>