

カラムスイッチングイオンクロマトグラフィーによる リチウムイオン二次電池用電解液中 六ふっ化りん酸リチウム分解物の分析

Analysis of Decomposition Products of Lithium Hexafluorophosphate in Electrolytic Solution for Lithium-ion Rechargeable Battery by Column-switching Ion Chromatography

リチウムイオン二次電池用電解液に用いられる六ふっ化りん酸リチウムは、電解液中に含まれる微量水分により加水分解されます。この分解により生成するふっ化物イオンは電池性能に影響を与えるため、品質管理工程においては分解物の分析が重要となります。

ここでは、島津イオンクロマトグラフ“Prominence HIC-SP”カラムスイッチングシステムを構築し、リチウムイオン二次電池用電解液中六ふっ化りん酸リチウム分解物の分析を試みた例をご紹介します。

K. Tanaka

■標準試料の分析

Analysis of Standard Solution

六ふっ化りん酸リチウムの分解物として、ふっ化物イオン(F)の他、モノフルオロりん酸イオン(PO_3F)を分析対象としました。

Fig. 1に、今回構築したカラムスイッチングシステムの流路図を示します。電解液中の六ふっ化りん酸イオンは分解物イオンに比べて分析カラムに強く保持されるため、一分析に長時間を要します。本システムでは、試料をまず長さ10 mmのカラム①に導入して粗分離し、分解物イオンの画分のみをカラム②(分析カラム)で分析することができます。

Fig. 2に、六ふっ化りん酸イオン10.87 g/L (1.5 mol/L LiPF_6 の20倍希釈に相当)にふっ化物イオン10 mg/L、モノフルオロりん酸イオン100 mg/Lを添加した標準溶液の分析結果を、またTable 1に分析条件を示します。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Column	: ①Shim-pack IC-SA2(G) (10 mm L. × 4.6 mm I.D.) ②Shim-pack IC-SA2 (250 mm L. × 4.0 mm I.D.)
Mobile Phase	: 12 mmol/L NaHCO_3 , 0.6 mmol/L Na_2CO_3 in Water
Flow Rate	: 1.0 mL/min (Pump1, Pump 2)
Injection Vol.	: 10 μL
Column Temp.	: 30 °C
Detection	: CDD-10A _{SP} (Suppressor)

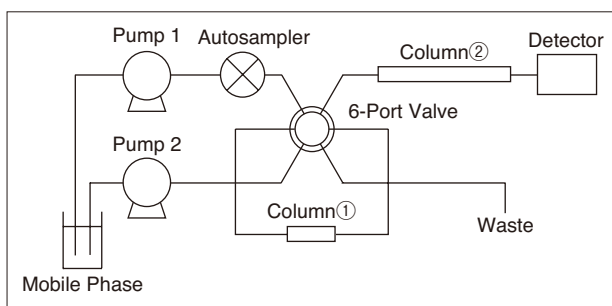


Fig. 1 流路図
Flow Diagram

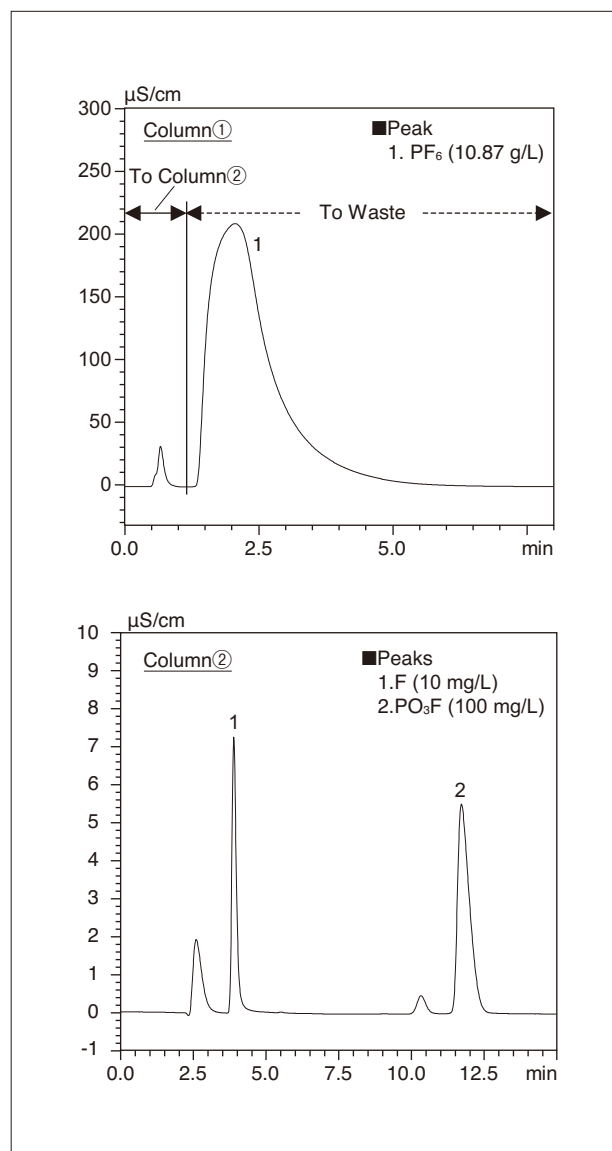


Fig. 2 標準溶液のクロマトグラム
Chromatogram of Standard Solution

■直線性

Linearity

Fig. 3に、標準溶液 (F 0.1~10 mg/L, PO₃F 1~100 mg/L) の検量線を示します。いずれも寄与率 (R²) 0.999以上の良好な直線性が得られました。

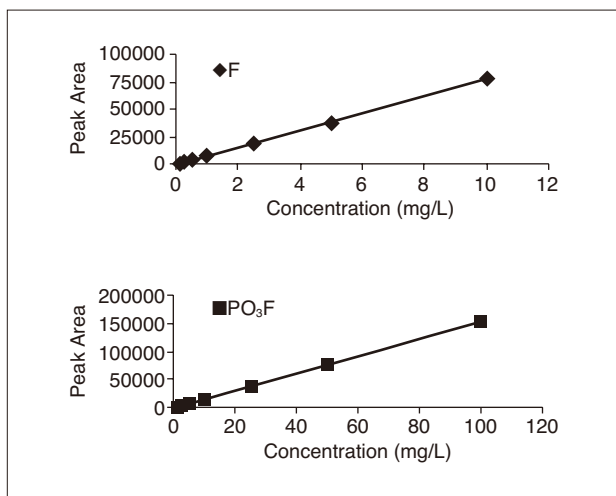


Fig. 3 直線性
Linearity

■再現性

Repeatability

Table 2に、標準溶液 (F 1 mg/L, PO₃F 10 mg/L) を分析した際の保持時間とピーク面積の相対標準偏差 (n=6) を示します。保持時間およびピーク面積とも良好な再現性が得られました。

Table 2 保持時間およびピーク面積の再現性
Repeatability of Retention Time and Peak Area

	F		PO ₃ F	
	Retention Time	Peak Area	Retention Time	Peak Area
1 st	3.93	7573	12.19	14987
2 nd	3.93	7329	12.17	14471
3 rd	3.93	7482	12.18	14764
4 th	3.92	7434	12.17	14700
5 th	3.92	7480	12.14	14630
6 th	3.92	7523	12.13	14809
%RSD	0.05	1.12	0.20	1.18

■リチウムイオン二次電池用電解液の分析

Analysis of Electrolytic Solution for Lithium-ion Rechargeable Battery

Fig. 4およびFig. 5に、市販リチウムイオン二次電池用電解液の分析例を示します。Fig. 4は新品試料, Fig. 5は新品電解液を空气中で24時間放置した試料を分析したクロマトグラムです。各試料は精製水で20倍希釈し、メンブランフィルターでろ過後、分析を行いました。

※ジフルオロりん酸イオン (PO₂F₂) については、安定な標準品が入手できなかったため、ピーク同定のみを行いました。また、クロマトグラム上のふっ化物イオン、ジフルオロりん酸イオン、モノフルオロりん酸イオンが元々電解液中に存在していたのか、希釈時に生成したのかを確定することはできません。

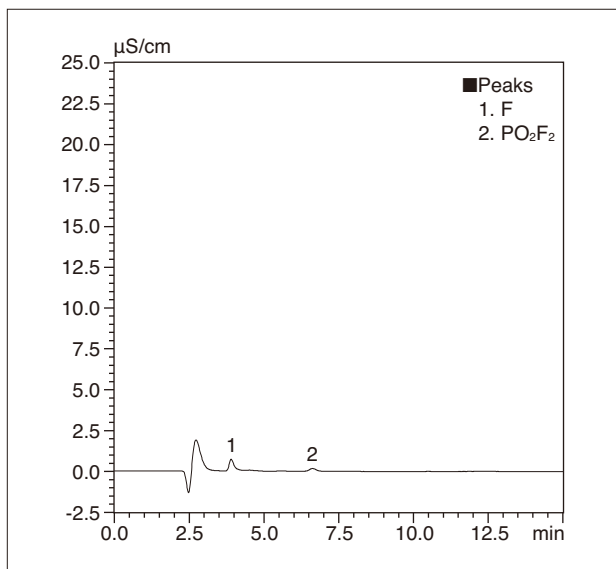


Fig. 4 リチウムイオン二次電池用電解液のクロマトグラム (新品)
Chromatogram of Electrolytic Solution for Lithium-ion Rechargeable Battery (New)

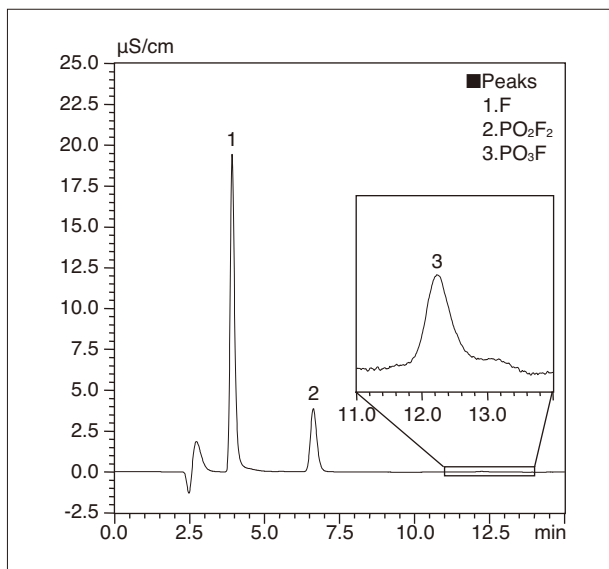


Fig. 5 リチウムイオン二次電池用電解液のクロマトグラム (24時間後)
Chromatogram of Electrolytic Solution for Lithium-ion Rechargeable Battery (After 24 Hours)

初版発行：2011年1月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

● 0120-131691 (携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号 (075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。