

# 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（その2）

## Analysis of Decomposition Products of Lithium Hexafluorophosphate in Electrolytic Solution for Lithium-ion Rechargeable Battery by Column-switching Ion Chromatography (Part 2)

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、ふっ化物イオンなどを生成することが知られています。

アプリケーションニュースNo. L417ではカラムスイッチング

イオンクロマトグラフィーシステムを構築し、空气中で放置することにより劣化した電解液の分析例をご紹介しました。

ここでは、加速劣化試験を行った電解液を分析し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( $\text{PO}_3\text{F}$ )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( $\text{PF}_6$ )は分析対象成分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、カラム①で分析対象成分と $\text{PF}_6$ を粗分離し、分析対象成分のみをカラム

②に導入します。その後バルブを切り換え、カラム②により分析対象成分の分離を行うとともに、カラム①に保持された高濃度の $\text{PF}_6$ をドレインへ排出します。この方法を用いることにより1サイクルの分析時間を大幅に短縮することが可能となります。

Fig. 2に標準溶液(F:1 mg/L,  $\text{PO}_3\text{F}$ :10 mg/L)の分析結果を、Table 1に分析条件を示します。

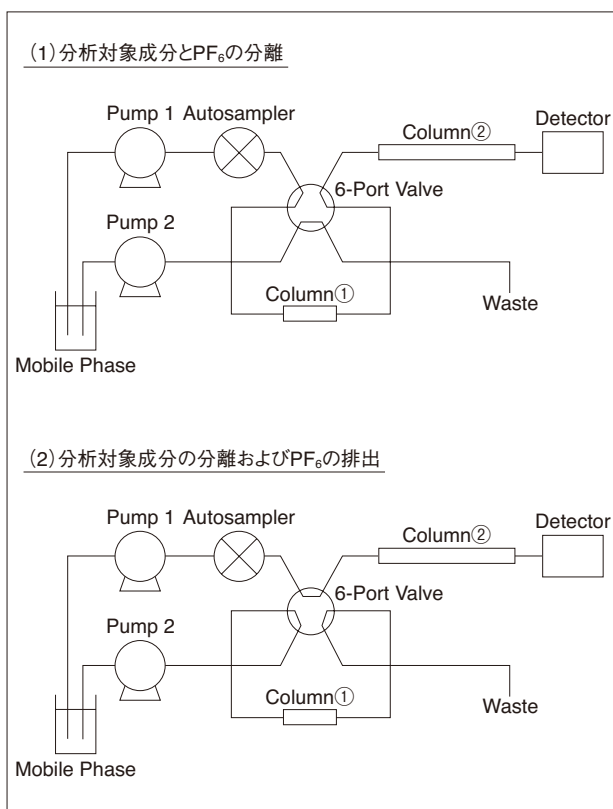


Fig. 1 流路図  
Flow Diagram

Table 1 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: ① Shim-pack IC-SA2(G) (10 mm L. × 4.6 mm I.D.) ② Shim-pack IC-SA2 (250 mm L. × 4.0 mm I.D.)
Mobile Phase	: 12 mmol/L $\text{NaHCO}_3$ , 0.6 mmol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ in Water
Flow Rate	: 1.0 mL/min (Pump 1, Pump 2)
Injection Vol.	: 10 $\mu\text{L}$
Column Temp.	: 30 °C
Detection	: CDD-10A <sub>SP</sub> (Suppressor)

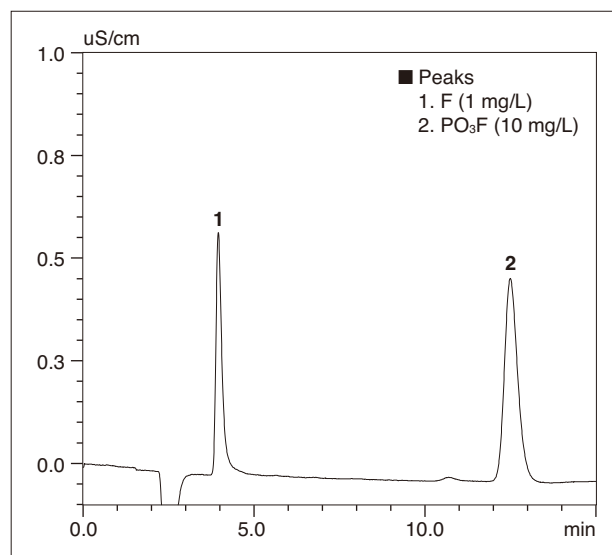


Fig. 2 標準溶液のクロマトグラム  
Chromatogram of a Standard Solution

## ■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. 3に加速劣化試験条件を、Fig. 4にその時のサイクル特性を示します。

Fig. 5およびFig. 6に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. 5は新品電解液、Fig. 6は加速劣化試験を行った電池より取り出した劣化電解液を分析したクロマトグラムです。各試料は精製水で100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 ( $\text{PO}_2\text{F}_2$ ) 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新品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。

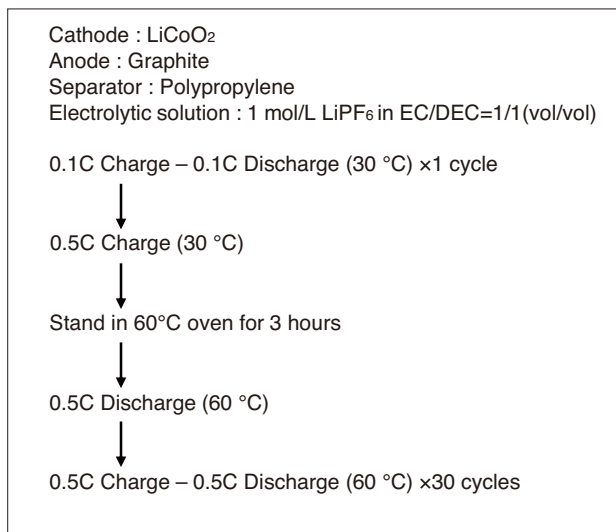


Fig. 3 加速劣化試験条件  
 Conditions of Accelerated Deterioration Test

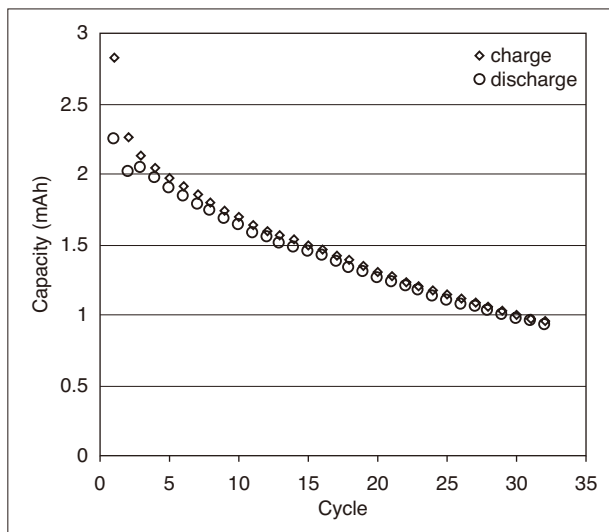


Fig. 4 加速劣化試験におけるサイクル特性  
 Cycle Characteristics in Accelerated Deterioration Test

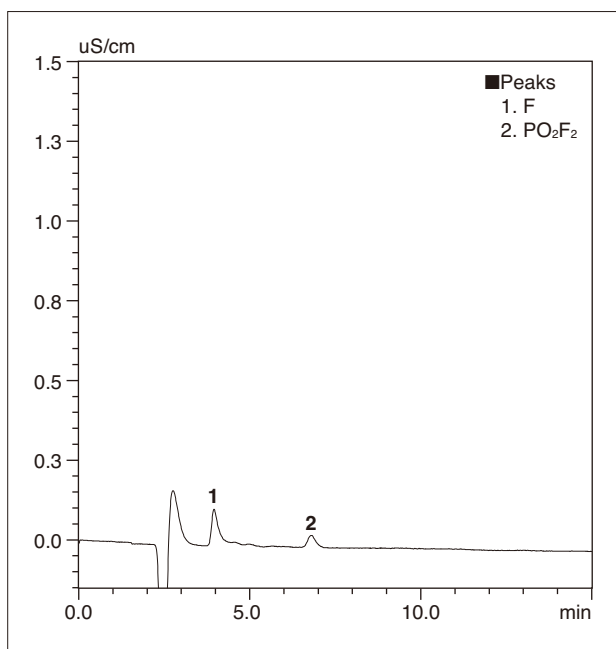


Fig. 5 リチウムイオン二次電池用電解液のクロマトグラム (新品)  
 Chromatogram of Electrolytic Solution for Lithium-ion Rechargeable Battery (New)

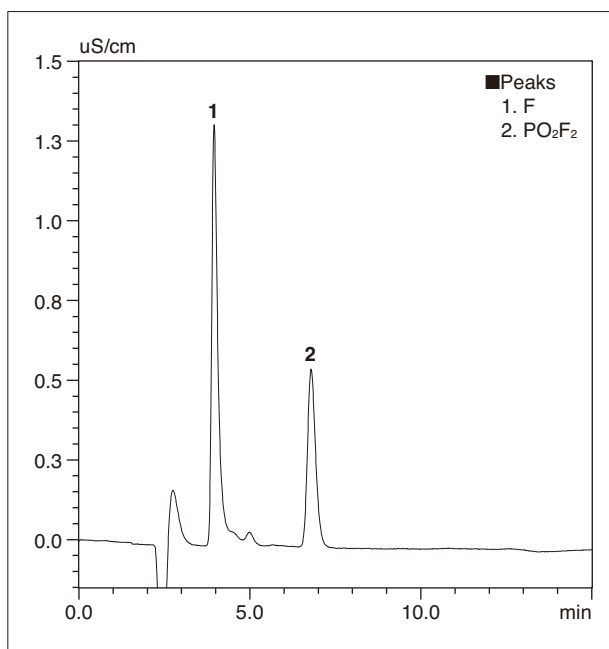


Fig. 6 リチウムイオン二次電池用電解液のクロマトグラム (劣化品)  
 Chromatogram of Electrolytic Solution for Lithium-ion Rechargeable Battery (Deteriorated)

初版発行：2011年10月

**島津製作所** 分析計測事業部  
 応用技術部

島津コールセンター

☎0120-131691  
 TEL: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。

3100-09103-570-1K  
 2011.10