

Application News

マルチタイプICP発光分光分析装置ICPET™-9820
GC-MS GCMS-QP™2050
エネルギー分散型蛍光X線分析装置EDX-8100

過充電および高温環境下で劣化促進されたリチウムイオン電池の電解液と電極の分析

廣木 知之¹、杜 佳杰¹、早川 翔大¹、守屋 宏一¹、豊田 照子²
¹ 島津製作所、² 島津テクノロジーサーチ

ユーザーベネフィット

- ◆ ICP-AESにより電解液中の正極活物質溶出量を正確に定量評価できます。
- ◆ GC-MSにより使用状況の不明な電解液中の劣化成分から劣化状態を評価できます。
- ◆ EDXにより電極に堆積する遷移金属やリン、フッ素などの元素量を簡便に評価できます。

■はじめに

リチウムイオン電池をEVやESSに適用する場合、多数のセルを直列・並列に接続したモジュールや、モジュールを更に複数接続したパックの状態で見られます。

このようにセル同士を多数直列接続した状態では、図1に示すようにセルごとの充電状態がばらつきやすくなります。また、体積率を下げるために高密度に実装されるため、セルの置かれる環境温度にもばらつきが出ます。

本アプリケーションでは、過充電状態あるいは高温状態でサイクル試験を行い、劣化したパウチセルを分解し、電解液および電極の分析を行いました。

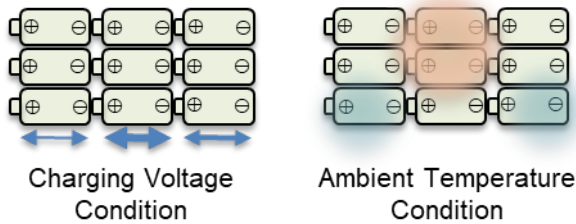


図1 モジュールにおける充電・温度環境(イメージ)

■電池の試作とサイクル試験

表1の材料を用いてパウチセルを組み、表2の条件でサイクル試験を行いました。図2にはサイクル試験終了時の条件#2および条件#3の電池の様子を示します。条件#3のパウチセルでは内部で発生したガスによるふくらみが見られました。

表1 パウチセルの構成

正極	: NCM523 / PVDF / Carbon Black
負極	: Graphite / SBR+CMC / Carbon Black
電解質	: LiPF ₆ (1mol/L)
電解液	: EC:EMC:DEC (1:1:1)
添加剤	: VC(1vol.%), FEC(1vol.%)
セパレーター	: PP

表2 サイクル試験(0.2C、100cycle)の条件と終了時のSOH*

#	カットオフ電圧 (V)	環境温度 (°C)	100サイクル時のSOH (%)
1	4.0	40	99.8
2	5.0	40	39.2
3	5.6	40	38.7
4	4.0	50	89.8
5	4.0	60	89.5

(*) SOH (State of Health)は電池の劣化状態を表す値で、(満充電容量 / 初期の満充電容量)×100 (%)で表します。



図2 サイクル試験後のパウチセルの様子(左: #2、右: #3)

■電解液および電極の分析

サイクル試験を通して劣化した電池(以下、劣化電池)から電解液と電極を取り出し、それぞれ図3-図5に示す装置で分析をしました。

劣化電池の電解液には正極活物質から溶出した遷移金属(Ni、Co、Mn)が含まれることが知られています¹⁾。また電解液溶媒は劣化に伴い特徴的な劣化生成物が生じることが知られています²⁾。これらの劣化に伴い発生する元素や化合物を分析することで、電池の劣化状態を評価することが可能です。本稿ではICP-AESとGC-MSによる電解液の多角的な評価を提案します。

また正極/負極では電極表面にはCEI/SEIと呼ばれる絶縁被膜が形成されますが、不適切な充電環境によっては、過剰形成により電池容量が低下する原因となります。加えて、上述した正極からの溶出金属は負極に堆積し、析出します。この析出物は電池内部でのショートを引き起こす可能性があり、火災事故等のリスク要因となります。通常このような電極状態はICP-AESやXPSなどで元素量や表面の化学状態を確認しますが、本稿ではEDXを利用して、より簡便に評価した結果を紹介します。



図3 ICP-AES装置 (製品名: ICPET™-9820)



図4 GC-MS装置 (製品名: GCMS-QP™2050+AOC-30i)



図5 EDX装置 (製品名: EDX-8100)

■ 電解液の分析結果(ICP-AES)

表3にICP-AESによる電解液中の遷移金属の分析結果を示します。電解液試料は希釈して測定したため、表3には希釈液の測定値と電解液中の濃度値の両方を記載しています。分析条件は表7に後述します。

図6にカットオフ電圧別(#1、#2、#3)、図7に環境温度別(#1、#4、#5)に電解液中のNi、Mn、Coの濃度値を比較したグラフを示します。カットオフ電圧別では、条件が厳しくなるにつれて遷移金属の検出量が増えることが分かりました。一方、環境温度別では、いずれの条件でも1ppm以下の検出量でした。

表3 ICP-AESによる電解液中の遷移金属の分析結果

元素		Ni	Mn	Co
波長 (nm)		231.604	257.610	238.892
装置定量下限 (10σ) (mg/L)		0.004	0.0002	0.001
希釈液の測定値 (mg/L)	#1	0.004	0.00024	N.D.
	#2	1.18	0.0237	0.264
	#3	0.913	0.197	0.215
	#4	0.014	0.00191	0.0025
	#5	0.004	0.00022	N.D.
電解液中の濃度値 (mg/kg)	#1	0.30	0.016	N.D.
	#2	179	3.59	40.0
	#3	380	82.1	89.6
	#4	0.72	0.098	0.13
	#5	0.25	0.015	N.D.

装置定量下限：10×σ(ブランク液の標準偏差)×検量線の傾き
N.D.：定量下限以下
電解液中の濃度値 = 希釈液の測定値×希釈倍率。希釈倍率は表7参照。

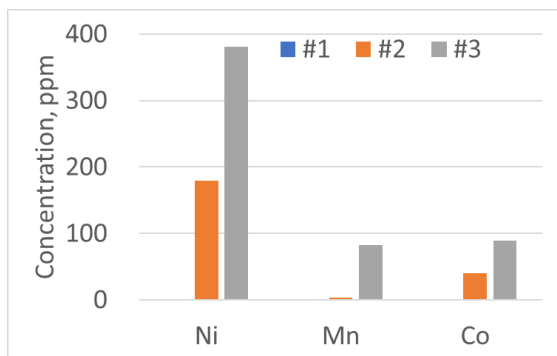


図6 電解液中のNi、Mn、Coの濃度値比較 (カットオフ電圧別)

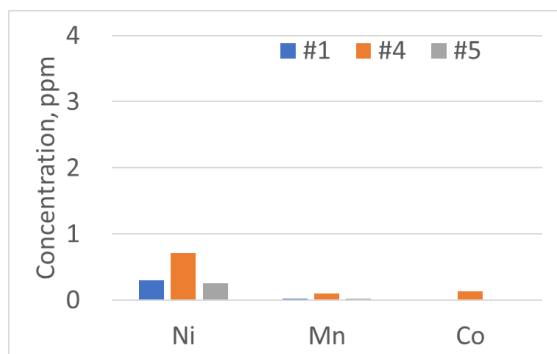


図7 電解液中のNi、Mn、Coの濃度値比較 (環境温度別)

■ 電解液の分析結果(GC-MS)

表4にGC-MSにより同定された成分で、電解液劣化成分として知られる化合物A-Iを示します^{2), 3)}。図8に条件#3にて検出された化合物DおよびIのクロマトグラム例を示します。これらSIMモードで取得したA-I各成分のピークにおけるスペクトル面積値を表5に示します。分析条件は表8に後述します。

図9にカットオフ電圧別、図10には環境温度別に各化合物ピークの面積値を比較したグラフを示します。#2、#3のサンプルについて、A-Iの検出量が顕著に増え、また#4、#5のサンプルでもG、H、Iの化合物が増加する傾向が見られました。

表4 同定された電解液劣化生成物として知られる化合物一覧

識別記号	名称 (略称)	ターゲット m/z	確認用 m/z
A	Dimethyl phosphorofluoridate (DMFP)	90	80
B	Ethyl methyl phosphorofluoridate (EMPF)	115	127, 97
C	Diethyl phosphorofluoridate (DEPF)	101	129, 113
D	Ethyl dimethyl phosphate (EDMP)	127	110, 109
E	Diethyl methyl phosphate (DEMP)	141	113, 95
F	Triethyl phosphate (TEP)	155	127, 99
G	Dimethyl-2,5-dioxahexane dicarboxylate (DMDOHC)	102	91, 59
H	Ethylmethyl-2,5-dioxahexane dicarboxylate (EMDOHC)	116	91, 89
I	Diethyl-2,5-dioxahexane dicarboxylate (DEDOHC)	103	90, 89

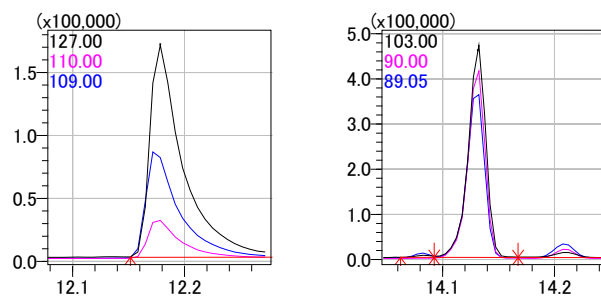


図8 条件#3のサンプルから検出された成分のSIMモードでのクロマトグラム (右: EDMP、左: DEDOHC)

表5 各成分のクロマトグラム面積値比較

識別記号	#1	#2	#3	#4	#5
A	—	21,221	125,609	—	—
B	—	261,555	1,804,650	—	—
C	—	371,846	4,745,557	—	—
D	—	38,925	352,338	—	—
E	—	6,784	249,905	—	—
F	—	30,207	612,945	—	—
G	—	17,494	26,039	331	592
H	2,351	231,407	363,546	3,209	7,179
I	5,168	364,041	503,875	6,885	14,370

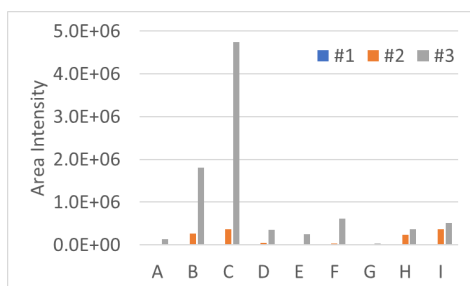


図9 電解液中の化合物ピークの面積値比較(カットオフ電圧別)

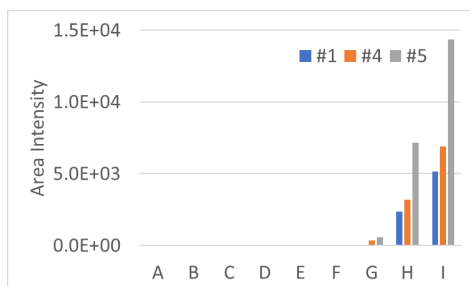


図10 電解液中の化合物ピークの面積値比較(環境温度別)

■ 電極の分析結果(EDX)

表6に取り出した電極の電極面の外観を示します。ここでは代表して#1、#2、#4のみ示しています。

見た目としては、カットオフ電圧別サンプル(#2)は環境温度別サンプル(#4)に比べて変化が大きく、また#2の正極と負極の比較から負極の変化が大きいことが分かりました。

EDXを利用してこれら電極表面の元素分析を実施しました。EDXでは固体のまま分析できるため、電池から取り出した電極を前処理なしで分析することができます。

表6 劣化電池から取り出した電極の外観

#	正極	負極
1		
2		
4		

図11-図14にカットオフ電圧別の分析結果を示します。分析条件は表9に後述します。

図11は正極のNi、Mn、CoのEDXプロファイル重ね合わせです。図12は各元素プロファイルから算出した正極中の元素量比較です。#1正極に含まれる各元素の値を1とした場合の比率を示しています。図13-図14にも同様に負極の分析結果を整理しました。ただし、Ni、Mn、Co、Fは#1負極では検出されなかったため、#1正極に含まれる元素量を1として比較し、Pは#1負極の元素量に対して比較しています。

図12と図14から、前章のICP-AESでの電解液分析結果と相関して遷移金属の量が変化していることが分かります。これらの結果から、正極から遷移金属が電解液中に溶けだし、負極中に堆積したことが示唆されます。またフッ素は正極中から溶出して減少し、負極では堆積して増加していることが分かります。一方、リンは両極で増えていることが分かります。

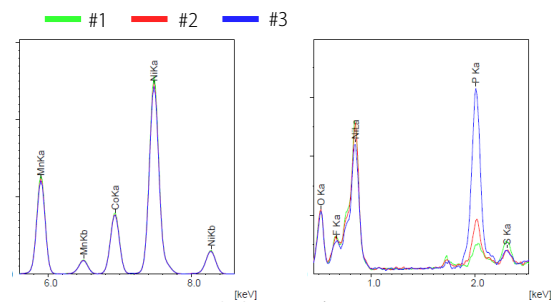


図11 カットオフ電圧別(#1、#2、#3)の正極中元素プロファイル重ね合わせ

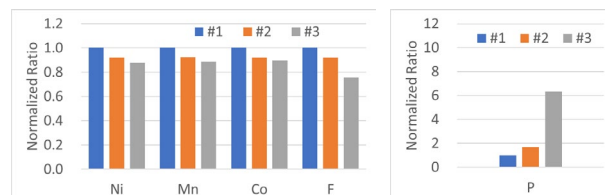


図12 カットオフ電圧別(#1、#2、#3)の正極中の元素量比較 (#1正極の元素量に対する比率)

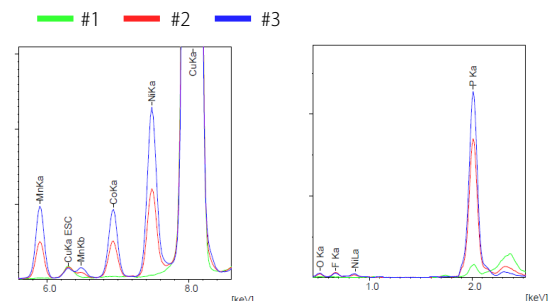


図13 カットオフ電圧別(#1、#2、#3)の負極中元素プロファイル重ね合わせ

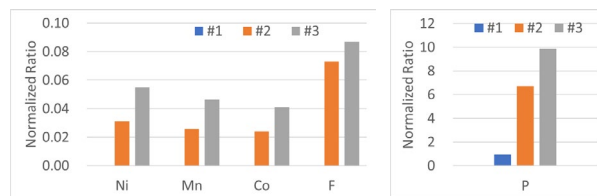


図14 カットオフ電圧別(#1、#2、#3)の負極中の元素量比較 (Ni/Mn/Co/Fは#1正極の元素量に対する比率、Pは#1負極の元素量に対する比率)

続いて、図15-図16に環境温度別の元素量の比較結果を示します。図12および図14と同様に#1の各元素量を1とした場合の比率を表しています。正極での遷移金属変化はなく、負極ではいずれの条件でも検出されませんでした。一方で、リンについては#2、#3に比べると変化量は小さいものの、環境温度の上昇に従い増える傾向が見られました。

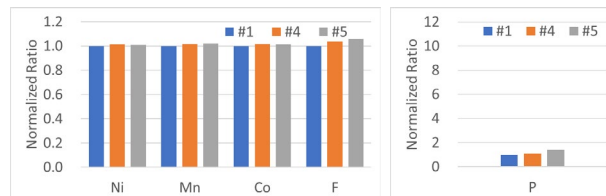


図15 環境温度別(#1、#4、#5)の正極中の元素量比較 (#1正極の元素量に対する比率)

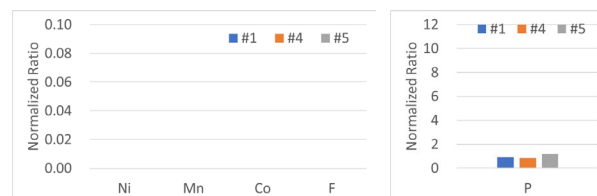


図16 環境温度別(#1、#4、#5)の負極中の元素量比較 (Ni/Mn/Co/Fは#1正極の元素量に対する比率、Pは#1負極の元素量に対する比率)

■まとめ

劣化電池の電解液をICP-AES、GC-MSで分析した結果、遷移金属の溶出現象や劣化時に生成される化合物が確認できました。また電極をEDXで分析した結果、遷移金属やフッ素、リンの元素量変化を簡便に捉えることができました。これらの分析手法により、電池の劣化状態を多角的に分析することが可能です。

電池の実使用環境では、充電条件や環境温度に変動が生じるため、これらの変動が電池の劣化状態にバラつきをもたらします。本稿のように、劣化要因ごとに劣化状態を評価することで、電池自体の性能改善だけでなく、実装方法や制御条件の改善に役立つ示唆を得ることができます。

＜参考文献＞

- 1) Xuanting Wu, et al., "A functional slurry additive for robust interphase and stabilized high-voltage nickel-rich cathodes in lithium-ion batteries," *Chemical Engineering Journal*, 509 (2025) 161446
- 2) Waldemar Weber, et al., "Ion and gas chromatography mass spectrometry investigations of organophosphates in lithium ion battery electrolytes by electrochemical aging at elevated cathode potentials," *Journal of Power Sources*, 306 (2016) 193-199
- 3) Martin Grützkke, Waldemar Weber, Martin Winter and Sascha Nowak, "Structure determination of organic aging products in lithium-ion battery electrolytes with gas chromatography chemical ionization mass spectrometry (GC-CI-MS)", *RSC Adv.*, 6 (2016), 57253

＜関連アプリケーション＞

1. ICPE-9800シリーズを用いたリチウムイオン二次電池電解液中の元素不純物分析 [Application News 01-00702-jp](#)
2. リチウムイオン電池電解質の分解生成物 フルオロリン酸の測定 [Application News 05-SCA-280-105-JP](#)

表7 ICP-AESによる電解液の分析条件

[装置構成]	
装置	: ICPE-9820
ネブライザー	: ネブライザー、PFA1S
チャンバー	: フッ酸用サイクロンチャンバー
延長管	: 石英製
トーチ	: 有機溶媒用トーチ
ドレン	: 耐フッ酸ドレン
オートサンブラ	: AS-10
[分析条件]	
高周波出力	: 1.40kW
プラズマ流量	: 20.0 L/min
補助ガス流量	: 0.70 L/min
キャリアガス流量	: 0.75 L/min
観測方向	: 軸方向 (Ax)
[試料処理]	
希釈溶媒	: エタノール: 純水 = 1 : 1
希釈倍率*	: #1 : 68.2 #2 : 151 #3 : 416 #4 : 51.5 #5 : 68.8
内標準元素	: ゲルマニウム(Ge) 10ppm

*得られた電解液量の差異により、希釈倍率が異なります。

表8 GC-MSによる電解液の分析条件

[装置構成]	
GC-MS Model	: GCMS-QP2050
Autoinjector	: AOC-30i
[GC部]	
カラム	: SH-I-5MS (P/N 221-75940-30) (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm)
注入口温度	: 250°C
注入モード	: スプリット
スプリット比	: 10
キャリアガス	: He、線速度一定 (36 cm/s)
オープン温度	: 40 °C (3 min) → 3 °C/min → 60 °C → 30 °C/min → 210 °C (20 min) → 10 °C/min → 280 °C (5 min)
[MS部]	
イオン源温度	: 230 °C
インターフェイス温度	: 280 °C
排気速度	: 255 L/s
分析モード	: SIM
SIMモニター <i>m/z</i>	: 表4参照

表9 EDXによる電極の分析条件

装置	: EDX-8100
元素	: ${}^6\text{C}_{92}\text{U}$
分析グループ	: 定性定量
検出器	: SDD
X線管球	: Rhターゲット
管電圧	: 15 [kV] (C-S)、(Cl-V)、50 [kV] (Cr-U)
管電流	: Auto [μA]
コリメータ	: 10 [mmφ]
1次フィルタ	: なし (C-S)、#2 (Cl-V)、#3 (Cr-U)
雰囲気	: 真空
積分時間	: 60 [秒] × 3 (C-S)、(Cl-V)、(Cr-U)
デッドタイム	: 最大30 [%]

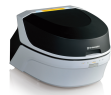
ICPE、GCMS-QPは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

＞ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ ICPE-9800シリーズ
マルチタイプICP発光分光分析装置



＞ EDX-8100
エネルギー分散型蛍光X線分析装置
EDX-8100



＞ GCMS-QP™2050
ガスクロマトグラフ質量分析計

関連分野

＞ クリーンエネルギー

＞ リチウムイオン電池

＞ 電気・電子

＞ 電子部品

＞ 自動車

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ