

Application Note AN-S-372

イオンクロマトクラフイによるリチウムイオン電池電解質の分析

今後10年間で、バッテリーへの依存度は5倍に増加すると予測されています[1]。現在の市場では、リチウムイオン(Li-ion)電池(LIB)が主流となっています。LIBは、放電時に電子がアノードからカソードへ移動し、充電時にはその逆に移動することで動作します。この電子の流れを均衡させるのか、液体電解質中のリチウムイオンです[2]。

そのため、リチウム電池の電解質組成は、バッテリーの性能や寿命にとって極めて重要となります[3,4]。リチウム電解質は主に、有機炭酸塩に溶解した六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)または二フッ化リン酸リチウム(LiPO₂F₂)で構成されています。LiPF₆やLiPO₂F₂の含有量は、イオン伝導率、電解質の安定性、バッテリーの安全性に大きく影響を与えます。そのため、LiPF₆やLiPO₂F₂の含有量を正確に測定することが重要であり、これによってリチウム

イオン電池が性能・安全性・経年劣化の基準を満たしているかを確認できます[5,6]。

特定の分析手法では、溶媒や塩の影響により分析が困難になる場合があります。イオンクロマトクラフイは、バッテリー電解質分析において正確かつ低コストに優れたリチウムヒス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)ソリューションを提供します。メトロームの「インテリシエントハーシャルルーフィンセクションテクニック(MiPT)」を用いることで、分析が簡素化され、再現性と精度が向上し、コストも削減できます。このアプリケーションでは、イオンクロマトクラフイを使用して、リチウムイオン電池の電解質組成、すなわちヒス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(LiTFSI)、シフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム(LiODFB)、LiPF₆、LiPO₂F₂の濃度を測定について詳しく解説します。

サンプルとサンプル前処理

この実験では、3種類のリチウムイオン電池電解質サンプル(サンプル1、サンプル2、サンプル3)が使用されました(詳細は結果のセクションに記載されています)。それぞれのサンプルから500 mgを取り、50 mLのメスフラスコに秤量し、アセトン(HPLCグレード、99.8%)で規定容量まで希釈しました。また、MiPTを用いた自動システムキャリブレーション

ンには、40 mg/Lの濃度で調製した混合標準溶液を使用しました。この標準溶液には、シフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム(LiODFB)、シフルオロリン酸リチウム(LiPO_2F_2)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF_6)、リチウムヒス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(LiTFSI)が含まれています。

実験

サンプルの取り扱い、858フロフェッショナルサンプルプロセッサと MiPT を使用して行いました。MiPT は、単一の標準溶液から精密な検量線を作成することを可能にします。そのため、電動ヒュレット 800トシーノを用いて、指定された標準溶液の特定の容量を正確に吸引し、インセクションルーフへ導入しました。サンプルの注入量は $4\ \mu\text{L}$ でした。

注入後、測定対象成分(ODFB^- 、 PO_2F_2^- 、 PF_6^- 、 TFSI^-)は、高容量の Metrosep A Supp 7-250/4.0 カラムと 14.4 mmol/L の炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)および 40 vol% のアセトンを混合した溶離液を用いて分離されました。正確な電気伝導度測定を行うため、サプレッサ方式によりハッククラウン導電率を低減し、その後、導電率検出を行いました。本分析のフローハスの例を図1に示します。

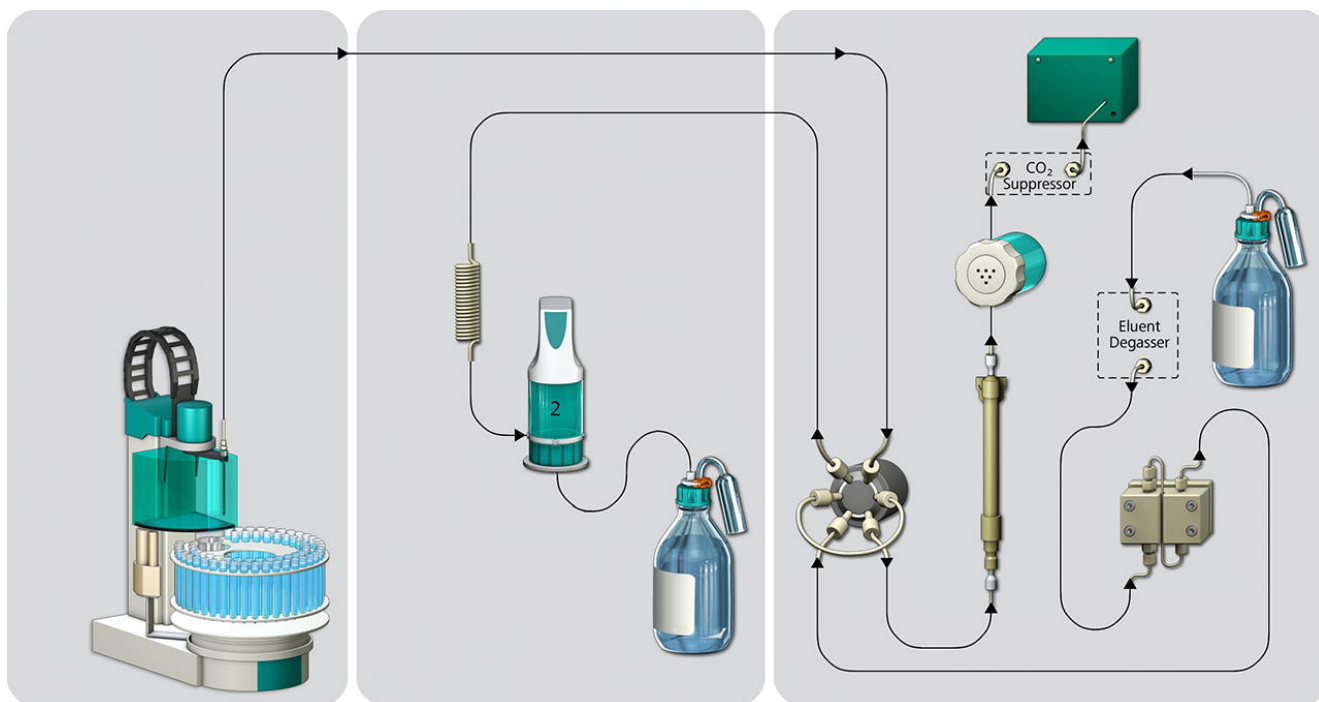


図1. MiPT を用いたイオンクロマトグラフの概略図

サンプル分析

LiODFB、 LiPO_2F_2 、 LiPF_6 、LiTFSIそれぞれの標準溶液か、MiPTを使用して自動的に調整されました(濃度は40、80、200、400、800 mg/L)。MiPTによ

る正確な液体処理のおかげで、LiODFB、 LiPO_2F_2 、 LiPF_6 の校正曲線のRSD値は2%未満となり、LiTFSIはRSD値2.61%を達成しました。

結果

測定対象成分、すなわちLiB電解質成分(LiODFB、 LiPO_2F_2 、 LiPF_6 、LiTFSI)は、それぞれのアニオン形態(ODFB^- 、 PO_2F_2^- 、 PF_6^- 、 TFSI^-)で29分以内に効果的に分離されます(図2)。2段階の添加実験からの回収率(表1)は90~100%で、分析の妥当性が示されました。サンプルの濃度範囲は、 ODFB^- が0.52~1.1

mg/L(表2)、 PO_2F_2^- が0.28~0.76 mg/L(表3)、 PF_6^- が11.05~14.07 mg/L(表4)、 TFSI^- が0.45~1.05 mg/L(表5)でした。サンプルは3回測定され、 ODFB^- で平均RSD値2.8%、 PO_2F_2^- で2.8%、 PF_6^- で1.8%、 TFSI^- で0.8%の結果が得られました。

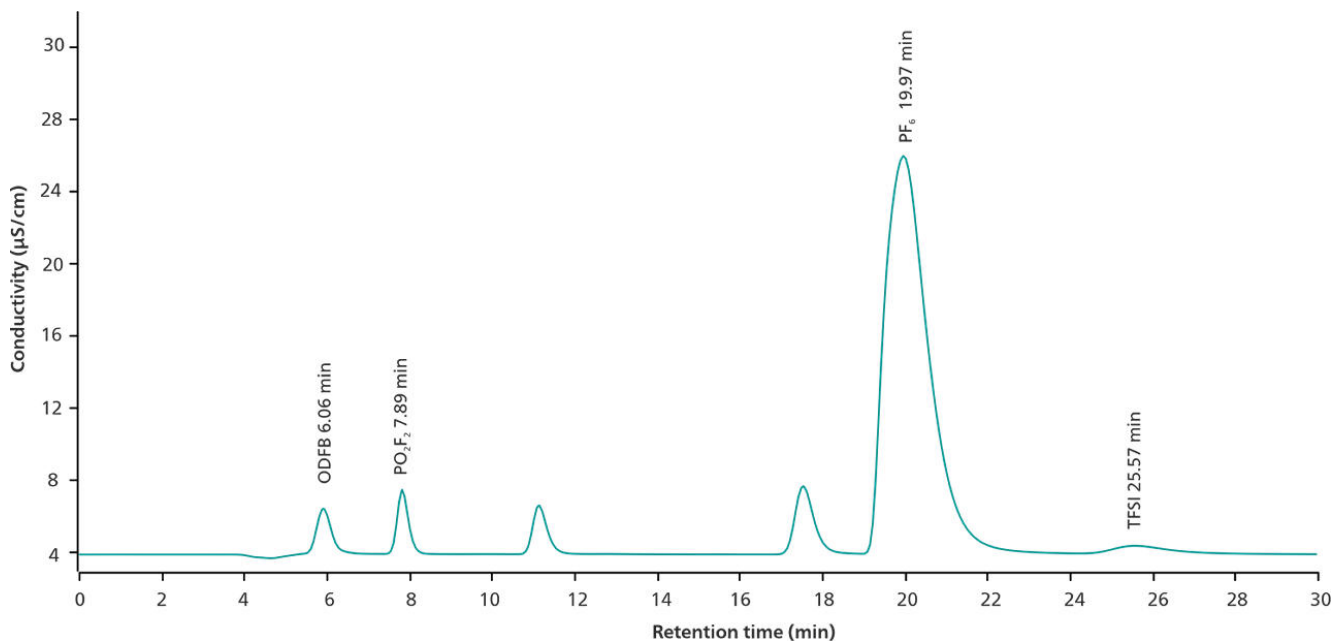


図2. 930コンパクト IC フレックスおよびMiPTを用いた、リチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロリン酸塩、リチウムヘキサフルオロリン酸塩、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの測定のクロマトグラム。LiB電解質成分はアニオン形態で測定され、Metrosep A Supp 17カラムで分離されます。

表1. 添加したサンプルの回収結果。添加実験は二段階(添加濃度)で実施され、回収率はターゲット濃度と最終濃度から求められました。

サンプル [conc.] (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	ターゲット濃度 (mg/L)	最終濃度 (mg/L)	回収率(%)
ODFB ⁻ , [0.52]	0.20	0.72	0.72	100
	0.40	0.92	0.94	100
PO ₂ F ₂ ⁻ , [0.42]	0.20	0.62	0.60	90
	0.40	0.82	0.79	95
PF ₆ ⁻ , [12.64]	5.58	18.22	18.37	100
	11.42	24.06	23.99	99
TFSI ⁻ , [1.05]	0.79	1.84	1.83	99
	1.58	3.42	2.61	99

表2. 分析物ODFB⁻ の濃度および%RSDの結果

分析物		サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
ODFB ⁻ (mg/L)	1	0.52	0.68	1.08
	2	0.54	0.68	1.12
	3	0.49	0.66	1.09
	平均値	0.52	0.67	1.10
	%RSD	4.9	1.7	1.9

表3. 分析物 PO₂F₂⁻ の濃度および%RSDの結果

分析物		サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
PO ₂ F ₂ ⁻ (mg/L)	1	0.43	0.75	0.29
	2	0.43	0.76	0.28
	3	0.40	0.76	0.27
	平均値	0.42	0.76	0.28
	%RSD	4.1	0.8	3.6

表4. 分析物 PF₆⁻ の濃度および%RSDの結果

分析物		サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
PF ₆ ⁻ (mg/L)	1	12.63	14.23	11.15
	2	12.33	13.95	11.18
	3	12.95	14.03	10.81
	平均値	12.64	14.07	11.05
	%RSD	2.4	1.0	1.9

表5. 分析物 TFSI⁻ の濃度および%RSDの結果、N.D.: 検出不可

分析物		サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
TFSI ⁻ (mg/L)	1	1.07	N.D.	0.44
	2	1.09	N.D.	0.46
	3	0.99	N.D.	0.45
	平均値	1.05	N.D.	0.45
	%RSD	1.1	—	0.5

結果

メトロームのインテリシエントハーシャルルーフィ
ンセクションテクニックを用いたイオンクロマト
グラフは、LiODFB、LiPO₂F₂、LiPF₆、LiTFSIなどの
LIB電解質の濃度を測定するための正確で効率的な方
法です。

イオンクロマトグラフィの利点は、他の分析方法と

異なり、LIBサンプルに含まれる塩類や有機溶媒が分
析に干渉しないため、結果がより正確で再現性が高
いことです。添加実験と繰り返し測定の助けを借り
て、この応用例では、イオンクロマトグラフィが
LIB電解質成分を測定する信頼できる分析方法である
ことを示しています。

参考文献

1. Zhao, Y.; Pohl, O.; Bhatt, A. I.; et al. A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. *Sustainable Chemistry* **2021**, 2 (1), 167–205. DOI:10.3390/suschem2010011
2. Fathi, R. A Guide to Li-Ion Battery Research and Development.
3. Treptow, R. S. Lithium Batteries: A Practical Application of Chemical Principles. *J. Chem. Educ.* **2003**, 80 (9), 1015. DOI:10.1021/ed080p1015
4. Liu, Y.-K.; Zhao, C.-Z.; Du, J.; et al. Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries. *Small* **2023**, 19 (8), 2205315. DOI:10.1002/sml.202205315
5. Palacín, M. R. Understanding Ageing in Li-Ion Batteries: A Chemical Issue. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (13), 4924–4933. DOI:10.1039/C7CS00889A
6. Wang, Q.; Jiang, L.; Yu, Y.; et al. Progress of Enhancing the Safety of Lithium Ion Battery from the Electrolyte Aspect. *Nano Energy* **2019**, 55, 93–114. DOI:10.1016/j.nanoen.2018.10.035

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成

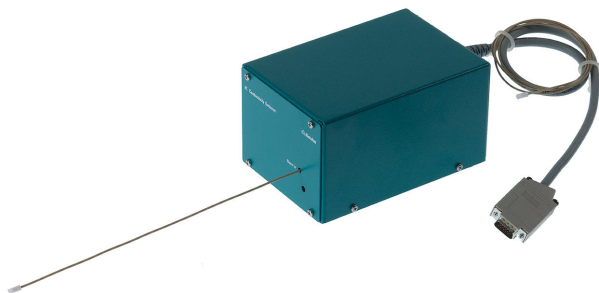


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

930 コンパクト IC Flex Oven/SeS/PP/Deg はカラムオーブン、連続サフレーション、サフレッサー再生のためのヘリスタリックホフ、内蔵式脱気装置を備えたインテリシエントコンパクトIC装置です。この装置は任意の分離メソッドおよび検出メソッドによって使用することかてきます。

典型的な使用領域:

- 連続サフレーションおよび電気伝導度検出器による陰イオンの測定



IC Conductivity Detector

インテリシエントIC装置のためのコンタクトかつインテリシエントな高出力電気伝導度検出器。優れた温度安定性、保護された検出器ブロック内の総合的な信号処理、最新版のDSP (Digital Signal Processing) が高精度の測定を保証します。稼動範囲がダイナミックなので測定範囲の変更は(自動のものも含めて)必要ありません。



Metrosep A Supp 7 - 250/4.0

水処理における副産物(消毒副産物)は、健康を害するだけではなく発がん性も疑われています。そのため、オキシハライトは、多くの調査や規格の対象となっています(例えば EPA 300.1 Part B、EPA 317.0、EPA 326.0 など)。その際、何よりも問題となっているのは、飲料水をオゾン処理する際に臭化物から生成される臭素酸塩です。Metrosep A Supp 7 - 250/4.0は、標準陰イオン、オキシハライトおよびシクロロ酢酸の並行測定に高性能を発揮する分離カラムです。このカラムを用いることで、これらのイオンを $\mu\text{g/L}$ の低い範囲まで、確実に精密に測定できます。5- μm ホリヒニルアルコール・ホリマーを使用することで、検出感度が高まり、極端に高い理論段数を示し、その結果傑出した分離特性および検出特性を実現することかできます。さらに、温度変化によって、アプリケーション特有の条件に分離を順応させることかできます。



Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

Metrosep A Supp 5 Guard/4.0は、IC陰イオンカラムMetrosep A Supp 5 および 7をサンプルや溶離液による汚れからしっかりと守ります。

これはMetrosep A Supp 5 と同じ分離材料を有し、また同様にPEEK製であり、それぞれの分離カラムにほぼテットボリュームなしで直接取り付けることかできます(「On Column Guard System」)。カートカラムは、クロマトグラフィーにおける分離性能に影響を与えることなく、分析用カラムの寿命を延ばします。安価で取扱いが容易であるため、A Supp 5 Guard/4.0の使用が大変推奨されています。



858 Professional Sample Processor

858 フロフェッショナルサンプルプロセッサは、500 μ Lから500 mLまでのサンプルを処理します。サンプルは850 フロフェッショナル IC システムのヘリスタリックポンプまたは800 トシーノ電動ヒュレットを使用することによって転送されます。



800 Dosino

800 Dosino 高性能電動ヒュレットのトーチンユニット用書き込み・読み取り用ハードウェア付き駆動部。固定されたケーブル付き (長さ150 cm)。



IC: MiPT

ハーシャルルーフィンセクションのトシーノ設置のための付属品セット。