

リチウムイオン二次電池 電解液の成分分析、組成変化、変性物定性 - NMR, GC/MS -

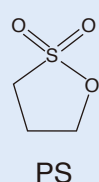
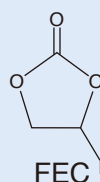
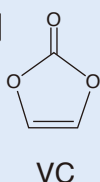
NMR ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$) や GC/MS 測定により電解液の溶媒種や添加剤の同定を行うことが可能である。GC で定量することで、添加剤がどの程度消費されたかを把握することができる。ここでは市販電池の電解液組成を確認するとともに、保存試験（満充電、 80°C 、2日間）によって添加剤がどのように消費されたかを確認した。

▶ 電解液成分分析(NMR)

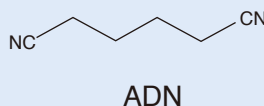
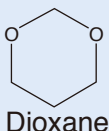
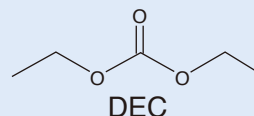
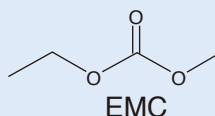
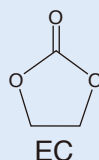
・ NMR ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$) と GC/MS 測定から、電解液成分は以下と同定

電解質 LiPF_6

添加剤



溶媒



前処理は Ar グローブボックス中で実施し、酸素や水による変質を防止

▶ 試験前後の組成変化(NMR,GC)

NMR

単位：wt% 定量：内標法

	LiPF_6	PO_2F_2^-
試験前	14	0.01
試験後	12	0.07

$^{19}\text{F-NMR}$ では電解質や電解質と水が反応した際に発生する PO_2F_2^- の定量も可能である

GC

単位：wt% 定量：カーボネート類/絶対検量線、微量成分/EC換算定量

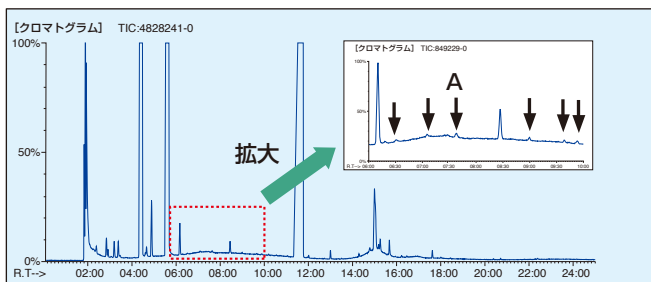
	EC	EMC	DEC	VC	FEC	PS	Dioxane	ADN
試験前	33	26	26	0.84	0.12	0.42	2.3	4.5
試験後	33	27	27	0.27	0.10	0.27	0.44	2.4

GC の定量結果から、保存試験後では添加剤の減少を確認

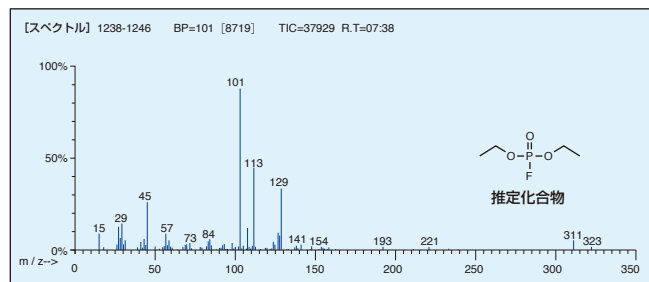
▶ 変性物定性(GC/MS)

GC/MS

トータルイオンカレントクロマトグラム



MS スペクトル



- ・ 保存試験後で複数の微小ピーク (矢印) を検出
- ・ その 1 つ (A 部) は電解質および電解液由来の変性物と思われるフルオロホスホン酸ジエチルと推定
- ・ GC/MS では微量変性物の推定も可能である