

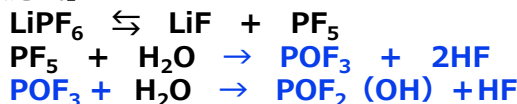
電位差滴定法によるLiB用電解液中のHF定量分析

1. 概要

リチウムイオン電池(LiB)用電解液に使用されるヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)は空気中の水分によって加水分解し、フッ化水素酸(HF)を生成します。生成したHFは電極を劣化を引き起こし、電池容量の低下につながるため、電解液中のHFを分析・評価することが重要です。

電解液中HFの分析方法としては、イオンクロマトグラフ(IC)法や¹⁹F-NMR法等がありますが、本法は、電解液を中和滴定する電位差滴定法を用いることで、HFを5 mg/kgレベルの微量域まで迅速に定量できる分析法です。

【反応式】



(出典) 川村ら、「リチウム電池用LiPF₆電解液の分解反応」, 九州大学大学院 総合理工学報告, 24(3), 281-288 (2002)

2. 測定方法

LiB電解液はグローブボックス(露点-40℃以下)を用いて採取し、電位差滴定装置を用いて水酸化ナトリウム水溶液(NaOH.aq)で中和滴定を行います。

本手法では、空気中の水分の影響を最小限に抑えながら、電解液中のHF量を高精度に定量することがができます。(※1)

定量可能なHF濃度範囲 : 5 ~1000 mg/kg (※2)

3. 試料情報

対象試料 : LiB電解液 (※1)

必要試料量目安 : 20 mL (少量試料の場合はご相談下さい)



グローブボックス内試料採取

4. 測定事例 : 2種LiB電解液の水添加によるHF発生挙動評価

2種類のLiB電解液(A,B)に、水分を意図的に添加したものと添加無しのもの2水準を模擬試料とし、HF量を電位差滴定法(中和滴定)にて定量しました。

■測定装置

京都電子製 電位差自動滴定装置 AT-510

■測定結果(表1)

- 水分添加量の増加に伴い、HF濃度が増加する傾向を確認しました。
- 2種電解液には反応挙動、HF量の生成速度に違いが認められました。



電位差自動滴定装置

表1. 模擬電解液のHF定量結果

電解液	水添加 (mg/L)	HF定量値 (mg/kg)
A	0	50
A	500	80
B	0	60
B	300	600

<注>

- ※1 試料にNaOH.aqと反応する共存成分が存在する場合は、測定結果に影響を及ぼすことがあります。試料組成情報を事前に提供いただくことで、試料特性に応じた適切な測定手法をご提案いたします。
- ※2 1000 mg/kg以上のHF高含有試料やフッ素系分解生成物の詳細解析については¹⁹F-NMR法による評価も可能です。

電解液中の水分管理については、下記レポートをご参照ください。
《参考》Technical Report No.STM-2303 LiB用電解液中の水分定量

