

# D

## イオンクロマトグラフィーの新技术と電池評価への応用

イオン種の分析において、イオンクロマトグラフィーは重要な分析手法であり、約40年前にH.Smallらによって発表<sup>\*1)</sup>されてから、分離技術・検出技術ともに著しい発展を遂げてきた。技術の発展とともにその適用分野も拡大され、水質分析などの環境分野にとどまらず、材料・化学・エレクトロニクス・生体関連など様々な分野の評価・解析においても重要性は高まっている。

近年、環境問題への取り組みの一環として、ハイブリッド車(HV)、プラグインハイブリッド車(PHV)、電気自動車(EV)、燃料電池車(FCV)など多様なエコカーが開発され市場に登場している。これらの自動車に搭載される電池の評価においてもイオン種の分析は重要である。

本稿では、最新のイオンクロマトグラフィー技術と電池評価への応用例を紹介する。

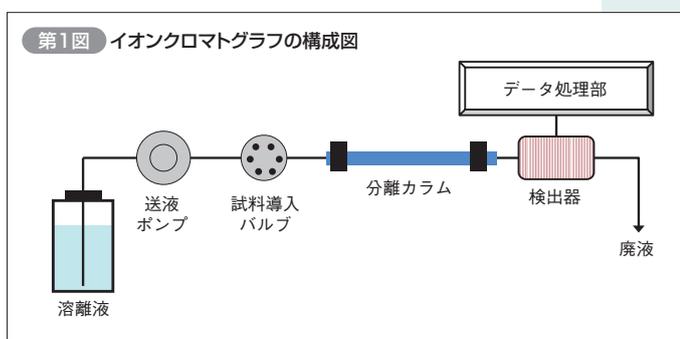


技術本部 高砂事業所  
化学分析部 分析室  
あまた ゆうすけ  
天田 裕介

### D-1 イオンクロマトグラフィーの概要<sup>\*2)</sup> <sup>\*3)</sup>

イオンクロマトグラフィー（以下、IC）は、溶離液を移動相として、イオン交換体などを固定相とした分離カラム内で試料溶液中のイオン種成分を展開分離させ、電気伝導度計などの検出器によって目的イオン種を測定する分析方法であり、高速液体クロマトグラフィー（以下、HPLC）の一種である。無機の陽イオン・陰イオンを中心に水質分析法として多くの公定法に採用されてきた歴史があるが、有機酸、低分子量アミン、糖類、アミノ酸などの分析にも利用可能である。また適切な前処理を組み合わせることで気体試料や固体試料の分析にも応用できるため、現在では材料・化学・エレクトロニクス・生体関連など様々な分野の評価・解析に用いられている。第1表にICの分析事例を示す。また、燃焼前処理（管状炉燃焼法、酸素フラスコ燃焼法、酸素ボンベ燃焼法）を組み合わせることで、イオン種だけではなくハロゲン（F、Cl、Br、I）および硫黄（S）の元素分析にも応用することができるため、元素分析においては、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下、ICP-AES）や誘導結合プラズマ質量分析法（以下、ICP-MS）などの分析法を補完する意味でも重要な分析手法の一つである。

第1図にICの基本構成図を示す。HPLCと変わらない構成となっているが、分離部と検出部はIC独自のものが多く、



のものが多く、

ICの分離部にはイオン交換カラムが用いられることが多い。イオン交換分離では、分析イオン種と溶離液イオン種のイオン交換体に対する相対的な親和力の差によって分析イオン種が分離され、イオン交換体への親和力はイオンの価数や半径によって決まる。

イオン交換分離のほかにも、イオン排除分離やイオンペア分離などが利用されることがある。イオン排除分離はイオン種の解離定数の差によってイオン種が分離されるため、弱解離性のイオン種（たとえば、有機酸、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$ など）の分離に有効である。イオンペア分離は、逆相カラムにイオンペア試薬を添加した溶離液を流し、中性のイオン

#### 参考文献

- \*1) H.Small et al. : ANALYTICAL CHEMISTRY, Vol.47 (1975), No.11, p1801
- \*2) サーモフィッシャーサイエンスティフィック株編：イオンクロマトグラフ分析法概説 第16版 (2014)
- \*3) 岡田哲男ほか：改訂版 クロマトグラフィーによるイオン性化学種の分離分析 (2010), p81, 株式会社・ティー・エス

第1表 ICを使った分析事例

分野	分析試料	分析対象イオン
環境分野	・環境水（河川水、湖水、降水、温泉水、地下水、海水 など） ・工業用水、排水 ・排ガス ・土壌 ・汚泥	陽イオン（*1）、陰イオン（*2）、 悪臭物質（酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸 など）、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、アミン類、Se (IV)、 Se (VI)、Cr (III)、Cr (VI)、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$
エネルギー・エンジニアリング分野	・ボイラー水 ・冷却水 ・バイオ燃料 ・オイル	陽イオン（*1）、陰イオン（*2）、ほう酸、 アミン類、有機酸
エレクトロニクス分野	・半導体部品洗浄水 ・クリーンルーム環境 ・超純水 ・部品エッチング液 ・電池	陽イオン（*1）、陰イオン（*2）、アミン類、 有機アンモニウムイオン、けい酸、ほう酸、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$
材料・化学工業	・表面処理液（メッキ液、酸洗液 など） ・樹脂、高分子材料 ・金属 ・試薬、アルコール ・材料加熱時の発生ガス	陽イオン（*1）、陰イオン（*2）、ハロゲン（F、Cl、Br、 I）、硫黄（S）、HF、Cr (III)、Cr (VI)、有機酸、 $\text{PO}_2^{3-}$ 、 $\text{PO}_3^{3-}$ 、ポリリン酸、 $\text{CN}^-$ 、けい酸、ほう酸、 $\text{SCN}^-$

\*1：陽イオン： $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  \*2：陰イオン：F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$

対に変換後、非極性の充填剤による分配平衡の差を利用して分離する手法であり、疎水性の大きいイオン種の分離によく利用される。

また、近年では、装置の耐圧性能の向上で、粒子径が小さい分離カラムの利用が可能になり、分離能の高い分析が可能になっている。

ICの検出部には電気伝導度検出器が用いられることが多く、イオンの一斉分析が可能で、感度も比較的優れている。しかし、イオン種のほとんどを検出するため、選択性が低く、サプレッサー式ICではイオン種の持つ酸解離定数 (pKa) や塩基解離定数 (pKb) が7以上の場合には不活性になるなどの欠点もあるため、電気伝導度検出器以外の検出器が用いられることもある。電気化学検出器は、電極上で

の酸化あるいは還元電位を測定する方法で、HS<sup>-</sup>やCN<sup>-</sup>など電気伝導度検出器に対して不活性なイオン種の分析に応用できる。紫外可視吸光度検出器は、紫外・可視領域に吸収を持つイオン種の検出が可能で、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>などの高感度分析に応用できる。また、ポストカラム誘導体化法を併用して、イオン種を紫外・可視領域に吸収を持つ化合物に変換した後、分析することも可能である。さらに、近年では、質量分析計 (MS) やICP-MSを接続し、検出器として利用する方法も発展してきており、検出できるイオン種の幅も広がりつつある。

当社においても、多様化する分析ニーズに対応すべく、様々な分離カラムと検出器を組み合わせ、分析メニューの開発に取り組んでいる。

## 参考文献

- \*4) B.Deborba et al. : Thermo Fisher Scientific Application Note 178  
 \*5) B.Deborba et al. : Thermo Fisher Scientific Application Note 187

# D-2 2次元イオンクロマトグラフィー (2D-IC)

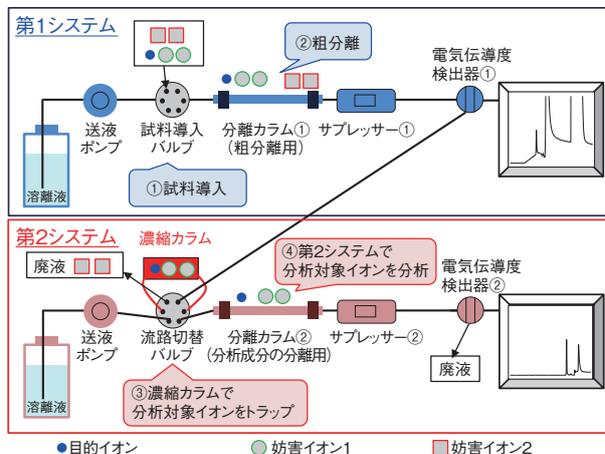
## 2-1 原理

前述のようにICでは、イオン交換分離と電気伝導度検出器を組み合わせたシステムを用いて様々なイオン種の分析に応用することが多い。電池評価においても、

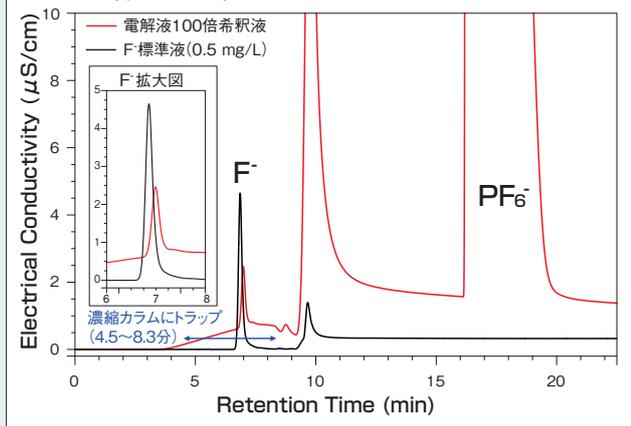
電解質内でのイオンの挙動が電池性能やその劣化挙動と関連するため、ICの応用技術が活用される。しかし、分析試料には分析対象イオン種以外にも多くの成分が共存している場合がある。特に、電池材料の電解液中には高濃度のイオン種と低濃度のイオン種が共存している。このように、高濃度のイオン種が共存する場合には、カラムへのイオン濃度過負荷の影響で、保持時間の再現性低下やピーク形状のリーディングが発生するなど、分析精度が低下する。また、分析対象イオン種と保持時間が近いイオン種が高濃度に共存する場合、ピークが重なり分析ができないこともある。このように高濃度のイオン種が妨害となる場合には、二つのICシステムを組み合わせた2次元イオンクロマトグラフィー (以下、2D-IC) が有効\*4)\*5)である。

第2図に、2D-ICの動作原理を模式的に示す。2D-ICでは、「①試料導入」「②第1システムで分析対象イオン種と妨害イオン種を粗分離」「③濃縮カラムを介して、分析対象イオン種を第2システムに移行」「④第2システムで分析対象イオン種の分析」という流れで分析が進行する。このように、第1システムで不要な成分を除去し、必要な成分のみを第2システムに導入することによ

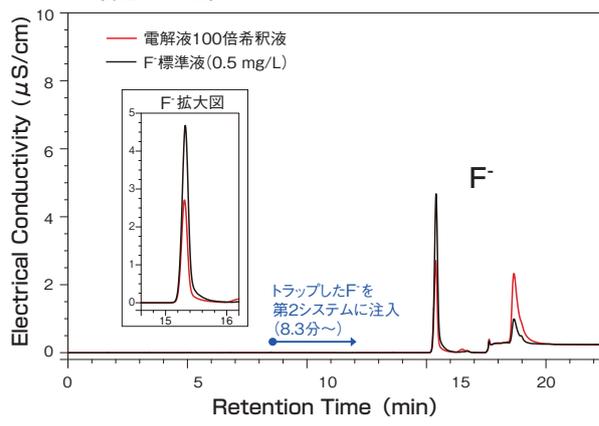
第2図 2次元イオンクロマトグラフィーの動作原理



第3図 電解液およびF標準液のイオンクロマトグラムの比較 (第1システム)



第4図 電解液およびF標準液のイオンクロマトグラムの比較 (第2システム)



り、高濃度成分の共存による障害を取り除き第2システムで理想的な分離を行うことができる。また、有機溶剤を含む試料をICに注入した場合、ブロードな溶媒ピークによって分析を妨害されることがあるが、濃縮カラムはイオン種のみをトラップするので、第2システムに分析対象イオン種が移行する際に、その影響を取り除くことも可能である。

## 2-2 応用 ～リチウムイオン電池の電解液劣化生成物の分析～

### (1) 目的

2D-ICの応用例として、リチウムイオン電池の電解液中のフッ化物イオン ( $F^-$ ) の分析事例を示す。

リチウムイオン電池の電解液では、微量に含まれる水分により電解質 ( $LiPF_6$ ) が分解し、 $LiF$  や  $HF$  が生成するため<sup>\*6)</sup>、 $LiPF_6$  の劣化指標としてこれらの分解生成物を分析する必要がある。ICではフッ化物イオン ( $F^-$ ) としてこれら分解生成物の定量をすることが可能だが、高濃度に共存する  $PF_6^-$  や炭酸エステル系有機溶媒によって妨害も受けやすい。よって、ICで電解液中の  $F^-$  を精度よく分析することは非常に困難であるが、2D-ICを用いることで電解液中の  $F^-$  を定量することができる。

### (2) 分析

市販電解液 (1mol/L  $LiPF_6$ 、エチレンカーボネート: ジエチルカーボネート=1:1v/v%) を大気中に約1時間暴露したのち、超純水で希釈して分析に供した。また、比較のために、希釈したサンプルを、さらに11時間、大

気暴露した試料の分析も行った。

### (3) 分析結果

第3図に、大気暴露した市販電解液を超純水で100倍希釈した溶液を注入 (注入量: 50 $\mu$ L) した時の、第1システム通過後のクロマトグラムを示す。参考のため、 $F^-$  標準液によるクロマトグラムを重ねて示した。第1システムでは、炭酸エステル (エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネート) と高濃度  $PF_6^-$  が共存しているため、 $F^-$  標準液 (純水ベースで調整) と比較すると、ベースラインがドリフトし、保持時間の再現性も低いことがわかる。

第4図には、 $F^-$  の溶出する4.5～8.3分の間を濃縮カラムにトラップし、第2システムに導入したときのクロマトグラムを示す。サンプルのクロマトグラムにおいて、保持時間とピーク形状は  $F^-$  標準液のものと一致した。 $F^-$  の濃度は59mg/Lであり、添加回収率 (電解液を超純水で100倍希釈した溶液に  $F^-$  を0.2mg/Lを添加したサンプルの分析結果と添加していないサンプルの差から算出) は95%だった。今回のように2D-ICで100倍希釈液を50 $\mu$ L注入した場合、シングルmg/Lオーダーの分析が可能であることから、試料注入量を増やすことでさらに微量の分析を行うことも可能である。なお、大気暴露後100倍希釈した電解液を11時間後に再測定したが、 $F^-$  の濃度変化はなく、 $LiPF_6$  の分解は進行していなかった。このことから、水分と  $LiPF_6$  の分解反応は炭酸エステルのような有機溶媒中で進行しやすく、水溶液中では  $LiPF_6$  が  $Li^+$  と  $PF_6^-$  に電離するため安定であると考えられる。

#### 参考文献

- \*6) 熊井一馬ほか: 電力中央研究所報告 T99040 (2000)
- \*7) 虎山仁: こべるにくす (2002), No.22, p7
- \*8) 虎山仁: こべるにくす (2007), No.31, p1
- \*9) 社団法人日本分析化学会イオンクロマトグラフィー研究懇親会編: 役にたつイオンクロマト分析 (2009), (株)みみずく舎
- \*10) 坪田隆之ほか: こべるにくす (2014), No.41, p1

## D-3 検出器にICP-MSを用いた高感度・高選択能分析の実現

### 3-1 原理

ICに用いられる検出器の多くは、電気伝導度検出器である。電気伝導度検出器はほとんどのイオン種を検出することができるが、その選択性と感度によって、分析に制限が出てくることもある。

一方、誘導結合プラズマ質量分析計 (以下、ICP-MS) は、質量数 ( $m/z$ ) で検出するため元素の選択性に優れており、周期表中のほとんどの元素を10ng/L以下で定量できる高感度な分析装置である。そのため、微量元素分析に広く用いられているが、化学形態に関する情報は得ることができない。ICP-MSの原理については、過去の「こべるにくす」<sup>\*7)</sup><sup>\*8)</sup>にも紹介されているので、そちらを参照されたい。

ICの検出器としてICP-MSを接続したIC-ICP-MSは、IC部でイオン種の分離を行うことができ、ICP-MS部で「選択的」かつ「高感度」な分析ができるため、ICやICP-MSを単体で使用した場合の問題点を克服することができる。IC-ICP-MSの適用例としてAs、Se、Cr、V、

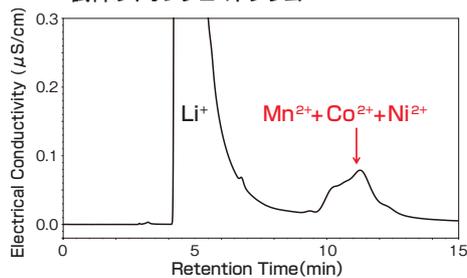
Sb、Sn、Br、Iなどの形態別分析 (speciation) に関する報告<sup>\*2)</sup><sup>\*9)</sup>が多いが、通常のICの選択性・感度の向上という視点でとらえても、単体のICよりも有効性が高いといえる。

### 3-2 応用 ～リチウムイオン電池の正極材の溶出調査～

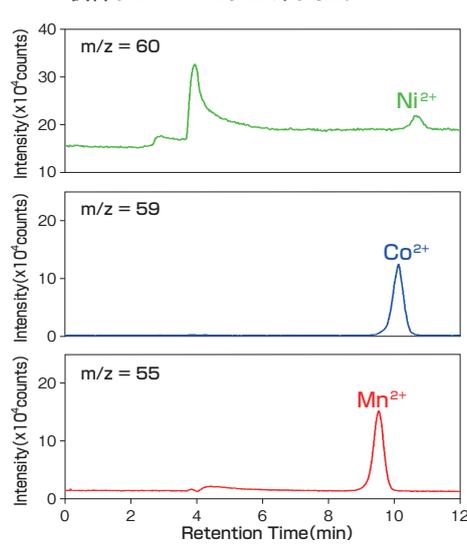
#### (1) 目的

リチウムイオン電池の正極材にはMn、Ni、Coを含む様々な材料が開発されている。正極の劣化により電解液に溶出したMnが負極上に析出することで反応表面積を下げるため、負極の容量低下を引き起こすと考えられている<sup>\*10)</sup>。よって、電解液に溶出した、Mn、Ni、Coなどの量を把握することは電池評価において重要である。通常、電解液の分析はICP-AESやICP-MSを用いてMn、Ni、Coなどの遷移金属元素を高感度分析することは可能である。ただし、電解液に溶出したMnなどの遷移金属元素の価数まではわからない。特にMnは多くの価数をとることが知られており、今後、電解液中のMnなどの遷移金属元素の価数を調べることで、

第5図 電解液にMn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>を各0.1mg/L添加した試料のイオンクロマトグラム



第6図 電解液にMn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>を各10μg/L添加した試料のIC-ICP-MSクロマトグラム



電池劣化の解明に役立つと思われる。そこで、ここではICP-MSを検出器としたICの分析事例として、リチウムイオン電池の電解液中のMn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>の一斉同時分析の事例を示す。

## (2) 分析

市販電解液(1mol/L LiPF<sub>6</sub>, エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート=1:1v/v%)を希硝酸で100倍希釈し、Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>をそれぞれ0.1mg/L添加したサンプルをICで、それぞれ10μg/L添加したサンプルをIC-ICP-MSで分析した。

## (3) 結果

第5図に、サンプルのIC(注入量:100μL)のクロマトグラムを、第6図に、それぞれ10μg/L添加したIC-ICP-MS(注入量:50μL)のクロマトグラムを示す。ICの場合、これら3種のイオン種はピークが近接しており、それぞれを分析することはできないが、IC-ICP-MSの場合、質量数(m/z)で検出するため、互いに干渉することなく分析することが可能である。また、今回の分析条件(注入量:50μL)でもμg/Lオーダーの分析が容易であり、感度にも優れていることがわかる。IC-ICP-MSで分析した際の、添加回収率(電解液を希硝酸で100倍希釈し、Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>をそれぞれ10μg/L添加したサンプルと添加していないサンプルの測定結果の差から算出)はMn<sup>2+</sup>:97%、Ni<sup>2+</sup>:101%、Co<sup>2+</sup>:101%であり、良好な結果となった。

# D-4 その他の電池評価へのIC分析の応用

### 参考文献

\*11) 栗栖憲仁:こべるにくす(2014), No.41, p7

今回は紹介しきれなかったが、IC分析は様々な電池評価メニューにおいて重要な役割を果たしている。

第2表に電池評価へのIC分析の応用例を示す。

第2表 電池評価へのIC分析の応用例

対象	事例	分析手法
燃料電池	ドレン水中のF <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> の定量分析(ナフィオン膜の劣化機構の追跡)	陰イオン分析
リチウムイオン電池	電解質の分析(CIO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , TFSA <sup>-</sup> )	陰イオン分析
	電解質の劣化生成物の分析(F <sup>-</sup> )	陰イオン分析、2D-IC(本稿)
	電解液中の正極材の溶出量分析	IC-ICP-MS(本稿)
	各種電池材料中のハロゲン分析(F, Cl, Br, I)	燃焼-イオンクロマトグラフ法
	各種安全性評価試験*11)の発生ガス分析(HF, SO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> , HCN)	陰イオン分析、陽イオン分析 陰イオン交換分離-電気化学検出法 イオン排除分離-電気化学検出法

本稿では、2D-ICとIC-ICP-MSを用いたリチウムイオン電池電解液の分析について紹介した。

2D-ICでは、共存イオン種と分析イオン種の分離が重要であるが、二つのシステムの条件の組み合わせを適切に選択することで、分離を自由にコントロールすることが可能であるため、様々な分析試料に応用展開することができる。

IC-ICP-MSでは、分離部に陽イオン交換分離を使

用した事例を紹介したが、陰イオン交換分離、イオン排除分離、イオンペア分離などの分離モードを組み合わせることで、多種多様な分析メニューに応用することができる。

これらの、新技术を用いて、今後も様々な分野のお客様の問題解決につながるサービスを提供することができれば幸いである。