

## FTIR によるリチウムイオン電池中の 塩のすばやく簡単な材料同定

Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計を用いた一般的な  
LIB 電解質塩の同定



### 著者

Wesam Alwan,  
Suresh Babu C. V., and  
Fabian Zieschang  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

充電式リチウムイオン電池 (LIB) は、ポータブル電子機器や電気自動車 (EV) で広く使用されています。LIB は急速に成長し、使用されているものの、より多くのエネルギーを貯蔵し、より小型かつ軽量で、短時間で充電できるバッテリーが求められています。LIB 性能の進化における重要なステップは、バッテリーに使用される一般的な電解質成分を分析することです。このアプリケーションノートでは、LIB 電解質塩の高速で信頼性に優れた材料同定のための、減衰全反射 (ATR) サンプルング技術を搭載した Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計の使用について説明します。

## はじめに

リチウム塩は LIB の主要成分の 1 つです。したがって、塩は、バッテリーのイオン伝導性、熱および電気化学的安定性のほか、システムの腐食性において重要な役割を担っています。現在、カーボネート溶媒に溶解したヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) が LIB で使用される主要な塩となっています。<sup>1</sup> しかし、学界と業界の両方で取り組む多数の研究開発 (R&D) チームが、有効でより安全な、新しい電解質塩を求めています。<sup>2</sup>

バッテリーの安全性と性能のために、LIB メーカーにとって、製造において適切な原材料を使用することは不可欠です。フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光分析は、原材料同定の研究で幅広く適用されている非破壊分析技法です。FTIR は、IR 放射の吸光を測定することで、サンプルに特有の化学的指紋を提供します。サンプル前処理ステップを必要としない簡単な技法であり、材料を迅速に同定できます。

リチウム塩の分析と処理には、数多くの困難があります。一部の塩は吸湿性が高く、有毒かつ可燃性で、簡単に分解されるため、安全上の問題となります。<sup>3,4</sup>例えば、 $\text{LiPF}_6$  は水と反応する際に水分の影響を受けやすく<sup>5</sup>、非常に毒性の高いフッ化水素 (HF) ガスを放出します。<sup>4-6</sup>したがって、リチウム塩は、グローブボックスなど、酸素と水分が管理された環境で処理することが推奨されます。<sup>7,8</sup>

この研究では、LIB の電解質塩によく使用される適格性評価のために、グローブボックスで Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計 (図 1) を使用する方法とメリットを実証します。このアプリケーションノートでは、Agilent MicroLab ソフトウェアによる参照スペクトルライブラリの作成方法を紹介し、メソッドベースの手法を用いて複数の電解質塩を同定します。



図 1. 超コンパクトで軽量の設計 (20 × 20 cm、3.6 kg) の Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計は、グローブボックス内で簡単に使用でき、高品質の結果を生成します。

## 実験

### 機器およびワークフロー

この研究では、ダイヤモンド ATR モジュールと組み合わせた Cary 630 FTIR 分光光度計を使用しました。機器を使用して、表 1 に記載の 7 種類の塩のスペクトル参照ライブラリを作成しました。ユーザー作成のライブラリに基づきルーチン材料同定メソッドを設定し、次にライブラリを使用して 4 種類の「未知」の塩サンプルを同定しました (図 2)。

表 1. ユーザーによる LIB 塩ライブラリを作成するために、スペクトル標準物質として使用した LIB 塩

塩の名前	略称	CAS	サプライヤ
炭酸リチウム	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	554-13-2	Sigma-Aldrich 社
塩化リチウム一水和物	LiCl·H <sub>2</sub> O	16712-20-2	Merck
塩化リチウム	LiCl	7447-41-8	Sigma-Aldrich 社
リン酸鉄リチウム	LiFePO <sub>4</sub>	15365-14-7	Sigma-Aldrich 社
ビス (トリフルオロメタン) スルホンイミドリチウム塩	LiTFSI	90076-65-6	Sigma-Aldrich 社
ヘキサフルオロリン酸リチウム	LiPF <sub>6</sub>	21324-40-3	Sigma-Aldrich 社
テトラフルオロボロ酸リチウム	LiBF <sub>4</sub>	14283-07-9	Sigma-Aldrich 社

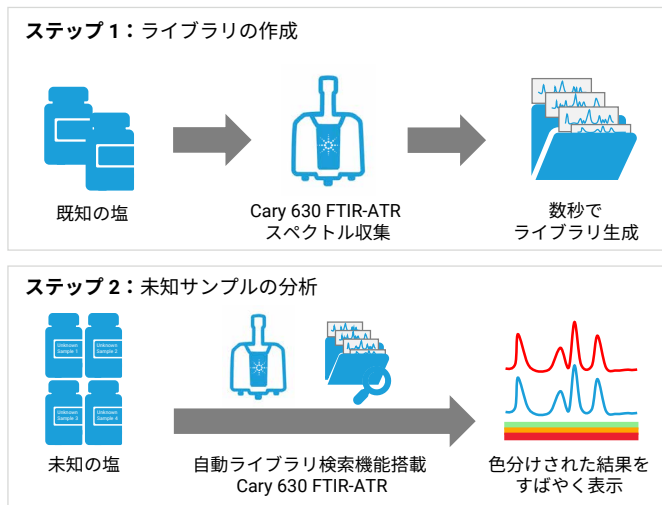


図 2. Agilent Cary 630 FTIR と Agilent MicroLab ソフトウェアを使用した LIB 塩の同定ワークフロー

### ライブラリ生成およびサンプル分析

MicroLab ソフトウェアで簡単にスペクトルライブラリの作成、維持、管理を行うことができます。新しいライブラリは数秒で作成できます。作成時やその他のタイミングで、結果画面から直接スペクトルをライブラリに追加できます。ユーザー作成の LIB 塩ライブラリを使用して、4 種類の「未知」の塩サンプルを同定しました (これらのサンプルの同定は容器のラベルに表記)。ライブラリ検索メソッドには、表 2 に示すパラメータを使用した類似性検索アルゴリズムを適用しました。

表 2. Agilent Cary 630 FTIR-ATR 操作パラメータ

パラメータ	設定
メソッド	ライブラリ検索
使用ライブラリ	ユーザー作成の LIB 塩ライブラリ
検索アルゴリズム	類似性
スペクトル範囲	4,000 ~ 650 cm <sup>-1</sup>
バックグラウンドのスキャン回数	32
サンプルのスキャン回数	32
スペクトル分解能	4 cm <sup>-1</sup>
バックグラウンド収集	アルゴン
ゼロフィル係数	なし
アポダイゼーション	HappGenzel
位相補正	Mertz
色分けされた信頼度のしきい値	緑 (高信頼度) >0.95 黄 (中信頼度) 0.90 ~ 0.95 赤 (低信頼度) < 0.90

### ソフトウェア

Cary 630 FTIR 分光光度計は、MicroLab ソフトウェアを使用して制御しました。このソフトウェアは、サンプルの導入からレポートまでの分析手順を、画像インターフェースを使用してユーザーにガイドします (図 3)。



- ① 分析を開始
- ② 画像付きのソフトウェアガイダンスに従って操作
- ③ 色分けされた実用的な結果がすぐに表示される

図 3. 直感的な Agilent MicroLab ソフトウェアにより、Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計では簡単に答えを見つけることができます。このソフトウェアは手順を画像で提供しているため、トレーニングの必要性を減らし、ユーザーベースのエラーのリスクを最小限に抑えます。

## 結果と考察

使用するまで、乾燥した不活性ガス（アルゴン）を封入したグローブボックスで Cary 630 FTIR と LiPF<sub>6</sub> 塩サンプルを保管しました。分析の準備ができた後、少量の固体サンプルを ATR 結晶の上に配置し、ATR 回転プレスを使用して確実に接触するようにしました。IR 測定を実行して完了した後、軽質溶剤と低リント布を使用して結晶をきれいに拭き取りました。

類似性アルゴリズムを使用してユーザー作成のスペクトルライブラリを検索し、各サンプルラベルの通り 1 ~ 4 のすべての未知サンプルを正しく同定しました。表 3 に示されているように、各サンプルのヒットクオリティインデックス (HQI) は 0.98 を上回りました。

表 3. Agilent Cary 630 FTIR-ATR と類似性検索アルゴリズムを使用して取得された LIB 塩同定の分析結果

サンプル名	物質同定	ヒットクオリティインデックス
未知サンプル 1	炭酸リチウム	0.99815
未知サンプル 2	リン酸鉄リチウム	0.99791
未知サンプル 3	ビス (トリフルオロメタン) スルホンイミドリチウム塩	0.98530
未知サンプル 4	ヘキサフルオロリン酸リチウム	0.99382

ソフトウェアによって各ライブラリ項目に対し自動で計算される HQI は、測定されたスペクトルとライブラリスペクトルがどの程度適合しているかを示します。HQI は、材料識別や同定ワークフローで、合格/不合格の条件としてよく使用されています。分析者は MicroLab ソフトウェアで、独自の HQI ベースのしきい値を設定できます。

## 色分けされた結果

各サンプルに対し取得された材料同定の結果は、ユーザーが定義した信頼度のしきい値に基づき色分けされ、Cary 630 FTIR によって生成されたデータを簡単に確認できます (図 4)。

この研究では、HQI が 0.95 以上の結果は緑色で表示され、優れたスペクトル照合を示しており、すべてのサンプルで材料同定の信頼性が向上しました。Cary 630 FTIR システムは色分けされた結果を提供し、すぐに導入可能な使いやすいソリューションとなっており、迅速な意思決定を実現します。サンプルが測定されると、ユーザー入力が必要なく、MicroLab ソフトウェアの画面に直接、最終的な回答が表示されます。ソフトウェアが自動でライブラリ検索を実行して色分けされた最終的な結果を提供し、分析の複雑さと、ユーザーによるエラーのリスクが低減されます。

Cary 630 FTIR 分光光度計は、そのユニークなモジュール型設計により多様なアプリケーションを実行可能な、コンパクトで柔軟性に優れた機器です。シンプルさ、優れた操作性、異なる環境条件下での堅牢性により、グローブボックスを使用したアプリケーションに最適です。

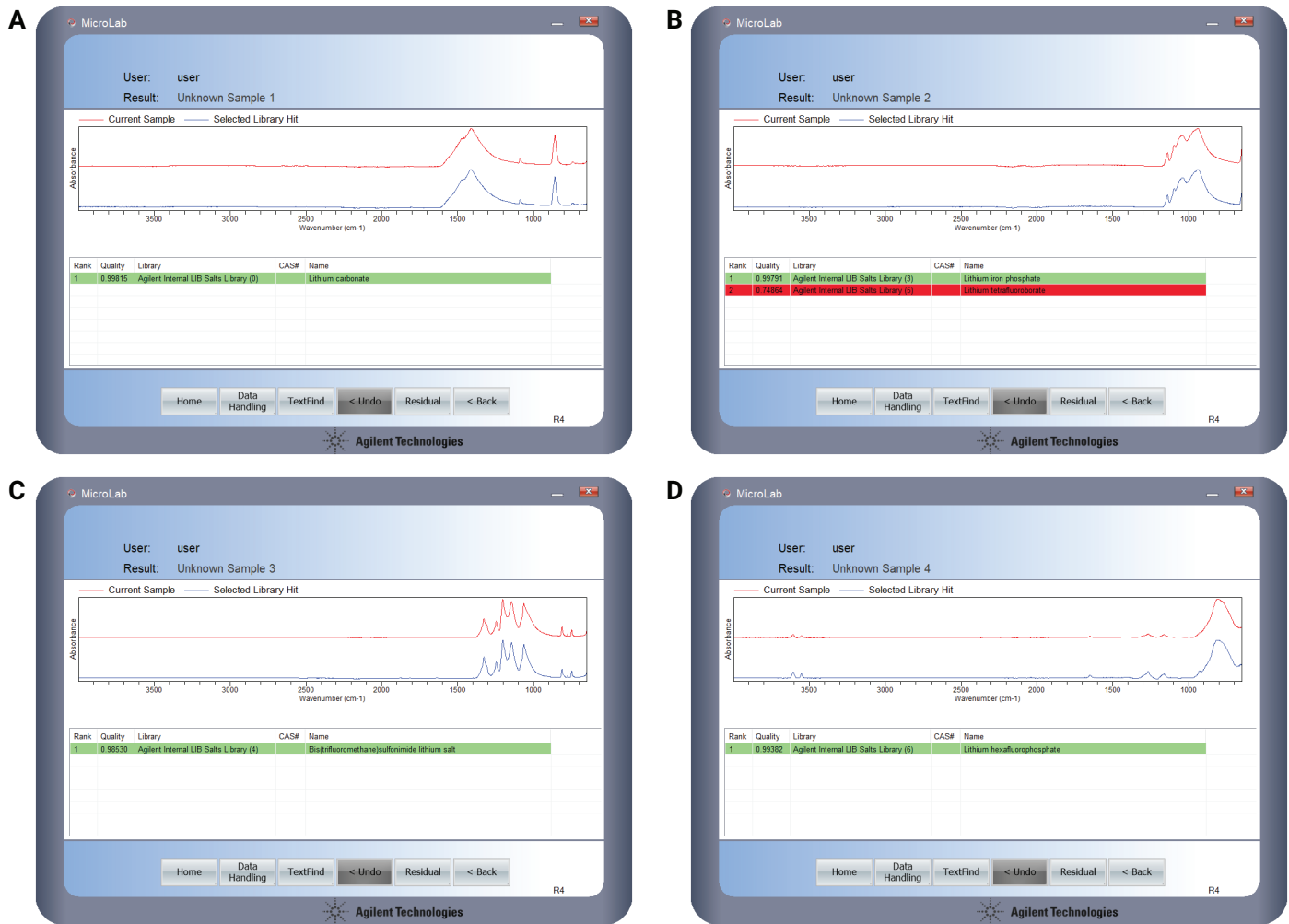


図 4. Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計による 4 種類の LIB 塩サンプル (赤のトレース) とライブラリヒット (青のトレース) の同定分析。この表は、未知サンプル 1 ~ 4 のヒットクオリティ、使用したライブラリ、およびヒット名を示したものです (それぞれ A ~ D と表示)。

## 結論

Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計により、リチウムイオン電池に使用される塩の材料を同定する使いやすいソリューションが得られました。世界最小・最軽量のベンチトップ型 FTIR 分光光度計である Cary 630 FTIR により、グローブボックス内の水分が管理された環境において、危険性のあるリチウム塩の分析を実行することが可能です。

Cary 630 FTIR と MicroLab ソフトウェアを用いて LIB 塩のスペクトラライブラリをすばやく簡単に作成し、それにより 4 種類の未知の塩サンプルを迅速かつ正確に同定することができました (HQI >0.98)。MicroLab ソフトウェアでは HQI に基づき同定結果が色分けされるため、データの品質をすばやく簡単に確認できました。

この研究では、メーカーが求める材料同定を対象に、ATR サンプルングモジュールを取り付けた Cary 630 FTIR の優れた堅牢性が実証されました。この手法は、次世代のバッテリーの開発に取り組む、化学、材料、エネルギー分野の R&D グループにも有用です。

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE20351012

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, July 5, 2023

5994-6243JAJP

## 参考文献

1. Xing, J.; Bliznakov, S.; Bonville, L. et al. A Review of Nonaqueous Electrolytes, Binders, and Separators for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2022**, 5, 14.
2. Liu, Y. et al. Current and Future Lithium-Ion Battery Manufacturing. *iScience* **2021**, 19;24(4), 102332.
3. Szczuka, C. et al. Identification of LiPF<sub>6</sub> Decomposition Products in Li-Ion Batteries with Endogenous Vanadyl Sensors Using Pulse Electron Paramagnetic Resonance and Density Functional Theory. *Adv. Energy Sustainability Res.* **2021**, 2, 2100121.
4. Larsson, F. et al. Toxic Fluoride Gas Emissions from Lithium-Ion Battery Fires. *Sci. Rep.* **2017**, 30;7(1), 10018.
5. Han, J. Y.; Jung, S. Thermal Stability and the Effect of Water on Hydrogen Fluoride Generation in Lithium-Ion Battery Electrolytes Containing LiPF<sub>6</sub>. *Batteries* **2022**, 8(7), 61.
6. Juba, B. W. et al. Lessons Learned—Fluoride Exposure and Response, United States **2021**.
7. National Standard of the People's Republic of China, GB/T 19282-2014. Analytic method for lithium hexafluorophosphate, accessed June 2023. <https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/GBT19282-2014>
8. Kock, L. D. et al. Solid State Vibrational Spectroscopy of Anhydrous Lithium Hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>). *J. Mol. Struct.* **2012**, 1026, 145–149.

## 詳細情報

Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計

MicroLab FTIR ソフトウェア

MicroLab Expert

FTIR 分析とアプリケーションガイドの概要

FTIR 分光分析法の基礎 – FAQ

ATR-FTIR 分光分析の概要