

FTIR によるリチウムイオン電池中の 溶媒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 電解質溶媒の同定



著者

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

概要

ポータブル電子機器の普及と、電気自動車（EV）の人気の上昇により、リチウムイオン電池（LIB）の需要が高まっています。また、風力や太陽光、潮汐などの断続的な再生可能発電に関連して蓄電池のニーズも拡大しています。LIB 電解質のメーカーは、使用前に成分が必要な仕様を満たしていることを確保するために、原材料の品質保証（QA）を行う必要があります。この研究では、シンプルなメソッドを使用した LIB 電解質溶媒の迅速かつ信頼性の高い同定を対象に、減衰全反射（ATR）サンプリング技術を搭載した Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計の適合性を実証しました。このメソッドは、バッテリー技術の向上に取り組む研究開発（R&D）チームにも有用です。

概要

電解質は、バッテリーの動作中にアノードとカソード間の荷電イオンの転移を促進することから、リチウムイオン (Li-ion) 電池 (LIB) の主要成分となっています。コスト、容量、充電時間、寿命に関する LIB の全体的な性能は、電解質の成分に大きく依存します。LIB 電解質にはリチウム塩、溶媒、添加剤が含まれています。¹エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) などの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 (LiPF_6) は、広く使用されている電解質です。^{2,3}

バッテリーの製造に使用される原材料は、最終製品の信頼性と耐久性に影響を及ぼす可能性があるため、LIB の全般的な性能において重要な役割を担っています。製造プロセスに適切な原材料が使用されることを確保するために、原材料同定検査は LIB 業界における必須の QA かつ安全性分析です。

フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光分析は、原材料同定検査アプリケーションで幅広く使用されている非破壊手法です。FTIR は、IR 放射の吸光を測定することで、サンプル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。

今回の研究では、ダイヤモンド ATR モジュールを取り付けた Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計 (図 1) を用いて、一般的に使用されている LIB 電解質溶媒の定性分析を行いました。このノートでは、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、メソッドベース手法のアプリケーションを用いて複数の電解質溶媒を同定します。

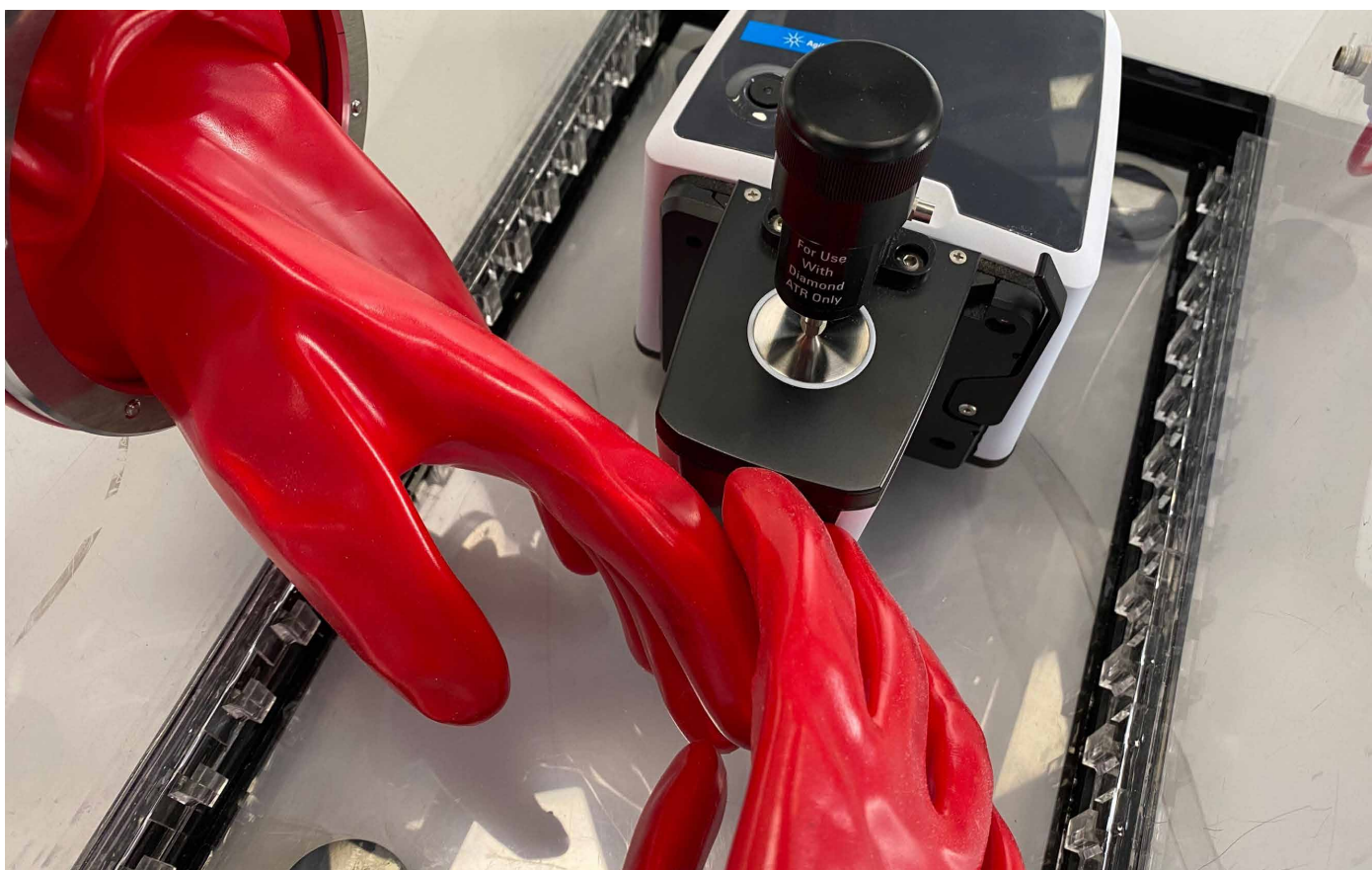


図 1. 超コンパクトで軽量の設計 (20 x 20 cm、3.6 kg) の Cary 630 FTIR 分光光度計は、取り扱いが簡単で、サンプルに応じて配置ができ、高品質の結果を生成します。

実験方法

装置構成

この研究では、それぞれダイヤモンド ATR モジュールと組み合わせた 2 つの Cary 630 FTIR 分光光度計を使用しました。シンガポールにあるアジレントの Global Solution Development Center の機器を使用して、表 1 に記載のスペクトル参照ライブラリを作成しました。ライブラリを使用してルーチン材料同定メソッドを作成しました。次にこのメソッドを、オーストラリア、メルボルンの Agilent Spectroscopy Center of Excellence にある他の機器に移管し、その機器で 4 種類の「未知の」溶媒を同定しました (図 2)。

ライブラリの作成

表 1 に記載の化学物質を使用してライブラリを作成しました。スペクトルライブラリは、MicroLab ソフトウェアで簡単に作成・維持・管理できます。数秒で新しいライブラリを作成し、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可能です。

表 1. ライブラリ作成のためにスペクトル標準物質として使用した LIB 溶媒

溶媒名	略称	CAS	サプライヤ
エチレンカーボネート	EC	96-49-1	Sigma-Aldrich 社
ジメチルカーボネート	DMC	616-38-6	Sigma-Aldrich 社
エチルメチルカーボネート	EMC	623-53-0	東京化成工業
酢酸エチル	EA	141-78-6	Sigma-Aldrich 社

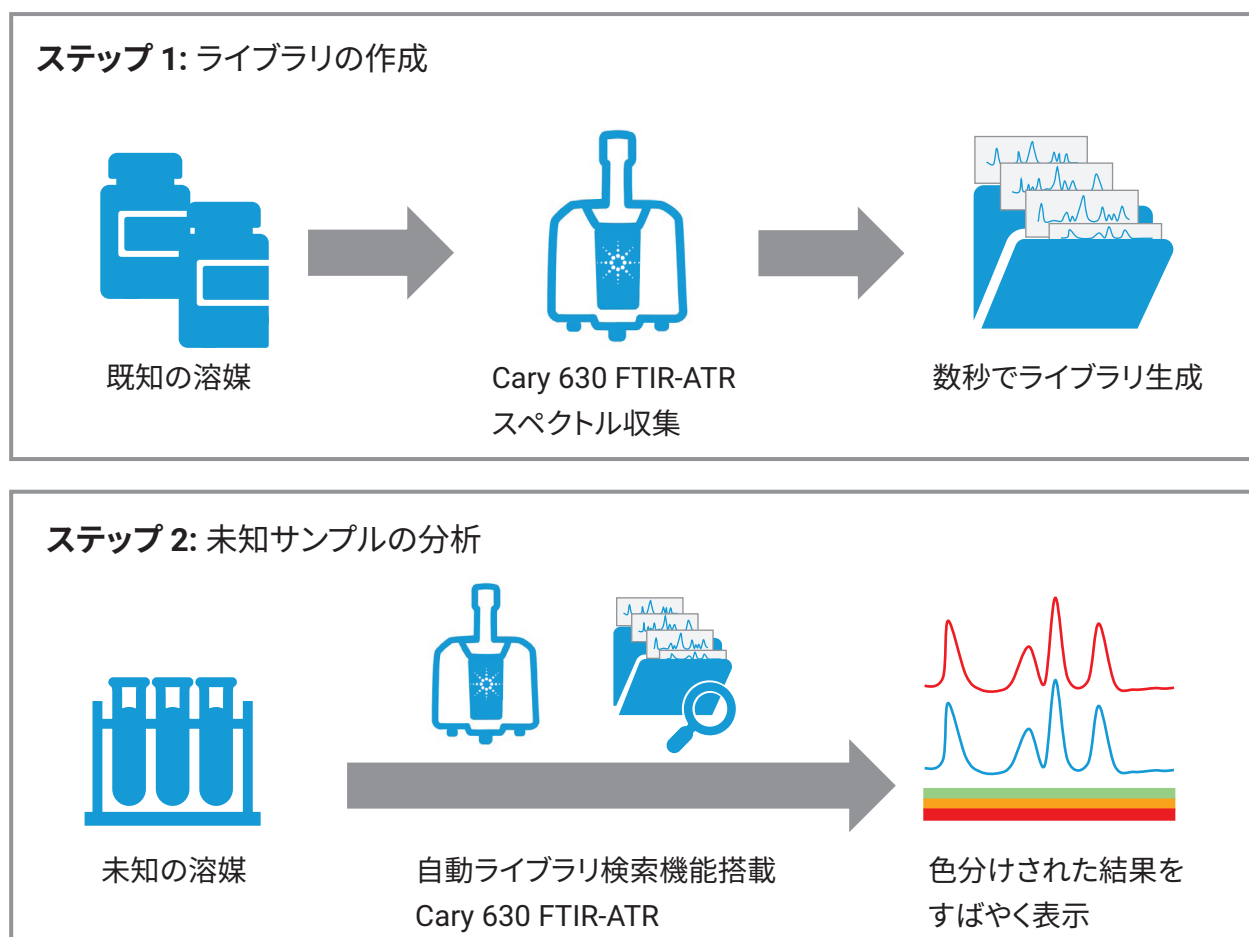


図 2. Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計と Agilent MicroLab ソフトウェアを使用した、LIB 溶媒のための同定メソッドの開発



① 色分けされた結果をすばやく表示

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。

ソフトウェア

Cary 630 FTIR 分光光度計用の MicroLab 機器コントロールソフトウェアは、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）。

サンプル

Cary 630 FTIR を使用して、4 種類の「未知」の溶媒サンプル（これらのサンプルは市販の溶媒で、容器ラベルに物質名が表記）を分析し、ユーザー生成ライブラリを試験しました。サンプルには、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、酢酸エチルのうち 2 つの溶液が含まれています。

分析

ATR モジュールを取り付けた Cary 630 FTIR を使用して液体サンプルを分析するために、ATR 液晶の上にサンプルを数滴置きます。測定を実行して完了したら、必要に応じて、エタノールなどを使用して結晶を拭き取りクリーニングできます。

機器の操作条件とパラメータを表 2 に示します。

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	ユーザー生成 LIB 溶媒ライブラリ
検索アルゴリズム	類似性
スペクトル範囲	4,000~650 cm^{-1}
バックグラウンドのスキャン回数	10
サンプルのスキャン回数	24
スペクトル分解能	2 cm^{-1}
バックグラウンド収集	空気
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

結果と考察

Cary 630 FTIR を使用して、4 種類の「未知」の溶媒を分析しました。類似性アルゴリズムを使用してユーザー作成の LIB 溶媒スペクトルライブラリを検索し、それぞれ 0.99393 および 0.94530 のヒットクオリティインデックス (HQI) で EMC として、未知のサンプル 1 および 2 を特定しました。表 3 に示すように、未知のサンプル 3 は 0.97820 の HQI で DMC、サンプル 4 は 0.99679 の HQI で EA と同定されました。

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。

表 3. Agilent Cary 630 FTIR-ATR、ユーザー生成 LIB 溶媒ライブラリ、類似性検索アルゴリズムを使用して取得された LIB 溶媒同定結果

サンプル名	材料同定	ヒットクオリティ インデックス
未知のサンプル 1	エチルメチルカーボネート (EMC)	0.99393
未知のサンプル 2	エチルメチルカーボネート (EMC)	0.94530
未知のサンプル 3	ジメチルカーボネート (DMC)	0.97820
未知のサンプル 4	酢酸エチル (EA)	0.99679

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、材料同定の信頼性が大幅に向上しました。図 4 に示すように、未知のサンプル 2 は中信頼度 (HQI : 0.90 ~ 0.95) で同定され、オレンジ色で表示されています。分析の目的に応じて、中信頼度の結果は、試験対象の溶媒バッチをさらに調査する必要性を示している可能性があります。

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、ユーザー入力の必要なく、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、オペレータに色分けされた最終結果を提供します。

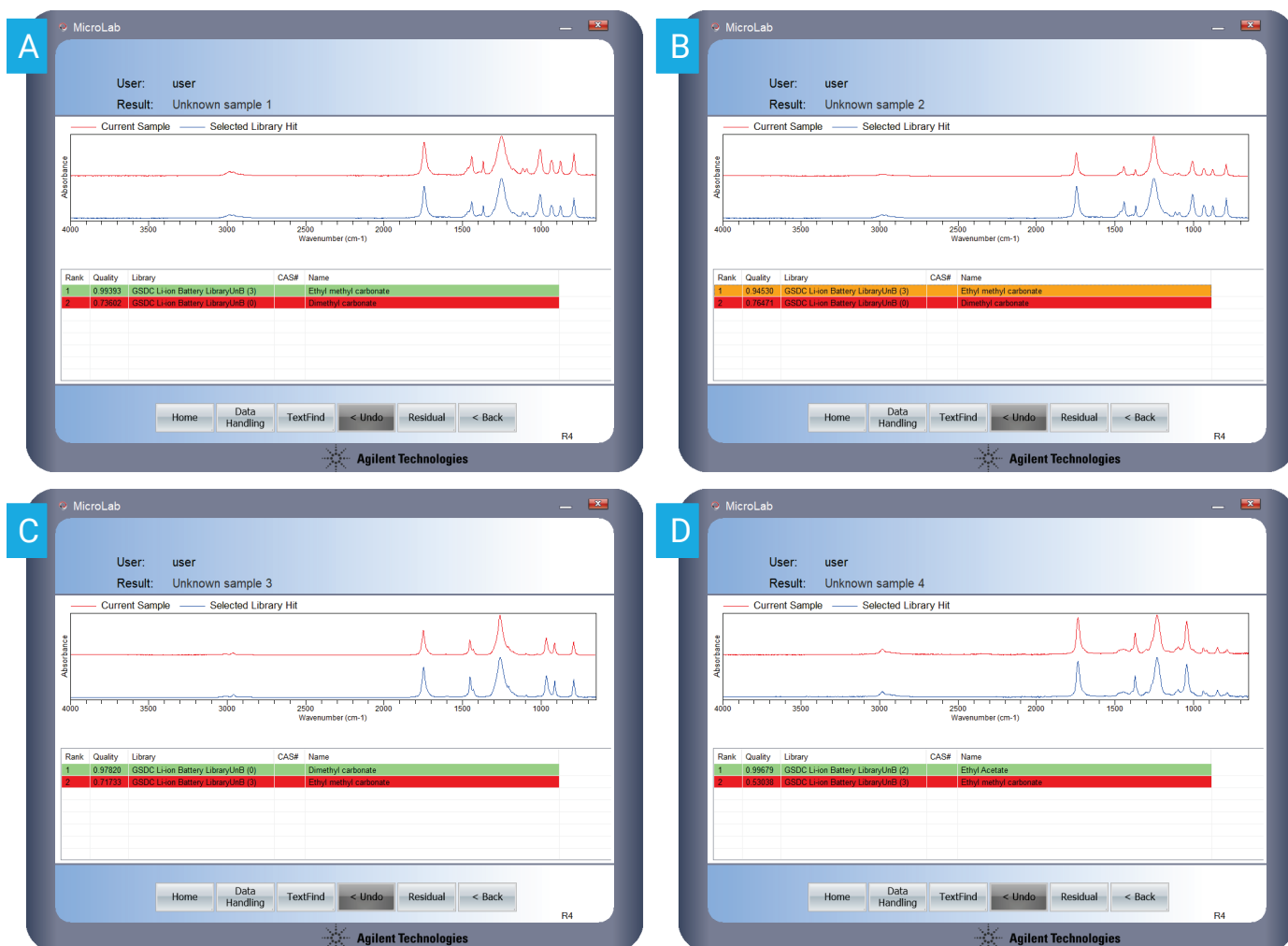


図 4. Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計による 4 種類の LIB 溶媒サンプル (赤のトレース) とライブラリヒット (青のトレース) の同定分析。この表は、未知サンプル 1 ~ 4 のヒットクオリティ、使用したライブラリ、およびヒット名を示したものです (それぞれ A ~ D と表示)。

結論

Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計は、リチウムイオン電池（LIB）電解質の製造で使用する溶媒の材料同定を対象に、使いやすいソリューションを実現します。

Cary 630 FTIR と MicroLab ソフトウェアを用いて LIB 溶媒ライブラリをすばやく簡単に作成し、それにより 4 種類の未知の溶媒サンプルを迅速に同定することができました。

MicroLab ソフトウェアではヒットクオリティインデックス（HQI）に基づき同定結果が色分けされるため、データを簡単に確認できました。サンプルのうち 1 つはさらなる調査の必要性を示すフラグが付きましたが、ライブラリにより 4 種類すべての溶媒が正確に同定されました。

この研究では、LIB 関連の溶媒の材料同定を対象に、ATR サンプルングモジュールを取り付けた Cary 630 FTIR の優れた柔軟性が実証されました。Cary 630 FTIR は、LIB 原材料のメーカーおよび LIB 製造業者に対し、精度と信頼性に優れた材料同定メソッドを実現します。また、次世代の材料の開発に携わっている R&D グループにも有用です。

参考文献

1. Xing, J. *et al.* A Review of Nonaqueous Electrolytes, Binders, and Separators for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2022**, 5, 14, <https://doi.org/10.1007/s41918-022-00131-z>
2. Zhang, J. *et al.* Ethers Illuminate Sodium-Based Battery Chemistry: Uniqueness, Surprise, and Challenges. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1801361, <https://doi.org/10.1002/aenm.201801361>
3. Zonouz, A. F.; Mosallanejad, B. Use of Ethyl Acetate for Improving Low-Temperature Performance of Lithium-Ion Battery. *Monatsh Chem.* **2019**, 150, 1041–1047, <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2360-x>

詳細情報

- Agilent Cary 630 FTIR
- Agilent MicroLab ソフトウェア
- Agilent MicroLab Expert ソフトウェア
- FTIR 分析およびアプリケーションガイド
- FTIR 分光分析法の基礎 - FAQ
- ATR-FTIR 分光分析の概要

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

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。

DE43896617

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, July 7, 2023

5994-6182JAJP