

FTIR を用いた電池生産の収率、性能、安定性の向上

LiPF₆ の劣化と電池の性能および安全性に及ぼす影響



著者

Wesam Alwan and
Fabian Zieschang
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

世界が輸送手段の電動化に向けて急速に進む中、電気自動車（EV）用電池メーカーは、生産性を高めると同時に、製品の品質、性能、安全性を向上させるという大きなプレッシャーを感じています。

このような課題に対処するには、使用前のさまざまな原材料、製造時の加工材料、最終製品に関する厳格な品質管理（QC）が必要になります。リチウムイオン電池（LIB）の生産に使用される材料の中には、反応性が高いことで知られるものがあります。例えば、市販の充電式 LIB の電解質に最も広く使用されている塩であるヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）は反応性が高く、LiF と PF₅ に分解されます。PF₅ が水分にさらされると、水と反応して POF₃ とフッ化水素（HF）を生成し、非常に有毒で腐食性の高いガスとなります。^{1~4} こういった特性は重大な安全上の危険をもたらす、電池の劣化を早め、故障につながる可能性があります。

FTIR は、さまざまな材料や物質の迅速で非破壊の化学的フィンガープリンティングを可能にします。使用前の電池グレード LiPF₆ の品質を保証するために、製造環境向けに設計された堅牢な FTIR を使用して、シンプルな QA/QC ワークフローを実施することができます。

ダイヤモンド減衰全反射 (ATR) モジュールを搭載した Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計 (図 1) は、材料同定ワークフローから得られたヒットクオリティインデックス (HQI) に基づいて、LiPF₆ の完全性 (品質) を保証することができます。

HQI 値は、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一致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/不合格の基準としてよく使用されています (図 2)。スペクトルライブラリは、Agilent MicroLab FTIR ソフトウェアで簡単に作成、維持、管理できます。



図 1. 超コンパクトで軽量な設計 (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、水分の影響を受けやすい化学物質や危険な化学物質に対して、高品質の結果を生成します。

実験方法

ワークフローを示すため、異なる条件下で保管して取り扱われた 3 種類の LiPF₆ サンプルを、表 1 に示すパラメータを用いて FTIR で測定しました。

表 1. 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 ⁻¹
バックグラウンド/サンプルスキャン回数	32
スペクトル分解能	4 cm ⁻¹
バックグラウンド収集	スペクトルリファレンスライブラリ: アルゴン サンプル 1 および 2: アルゴン サンプル 3: 大気
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 オレンジ (中信頼度) 0.90 ~ 0.95 赤 (低信頼度) < 0.90



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をすぐに表示

図 2. Agilent MicroLab FTIR ソフトウェアは、グラフィカルユーザーインターフェースを使用することにより、トレーニングの必要性を減らし、ユーザーに起因するエラーのリスクを最小限に抑えます。

結果と考察

サンプル 1 (新しいボトル) とサンプル 2 (8 か月前に開封) を、グローブボックス内で湿気のない管理された条件下で測定しました。両サンプルともに LiPF_6 と同定され、HQI 値はそれぞれ 0.99392 と 0.91365 でした。

ただし、サンプル 3 (8 か月前に開封し、大気中で測定) も LiPF_6 と同定されましたが、図 3 に示すように HQI は 0.79151 でした。サンプル 3 の HQI が著しく低いことは、10 分間にわたり 2 分間隔で取得された 6 つの FTIR スペクトルの変化から明らかにわかるように、大気中での塩の劣化の可能性を示唆しています (図 4)。

3 種類の LiPF_6 サンプルで得られた HQI 値は、それぞれの保管または使用条件と密接に一致しています。色分けされた結果は、開封した容器で LiPF_6 を長期間保管せず、乾燥条件下で塩を取り扱うことの重要性を強調しています。

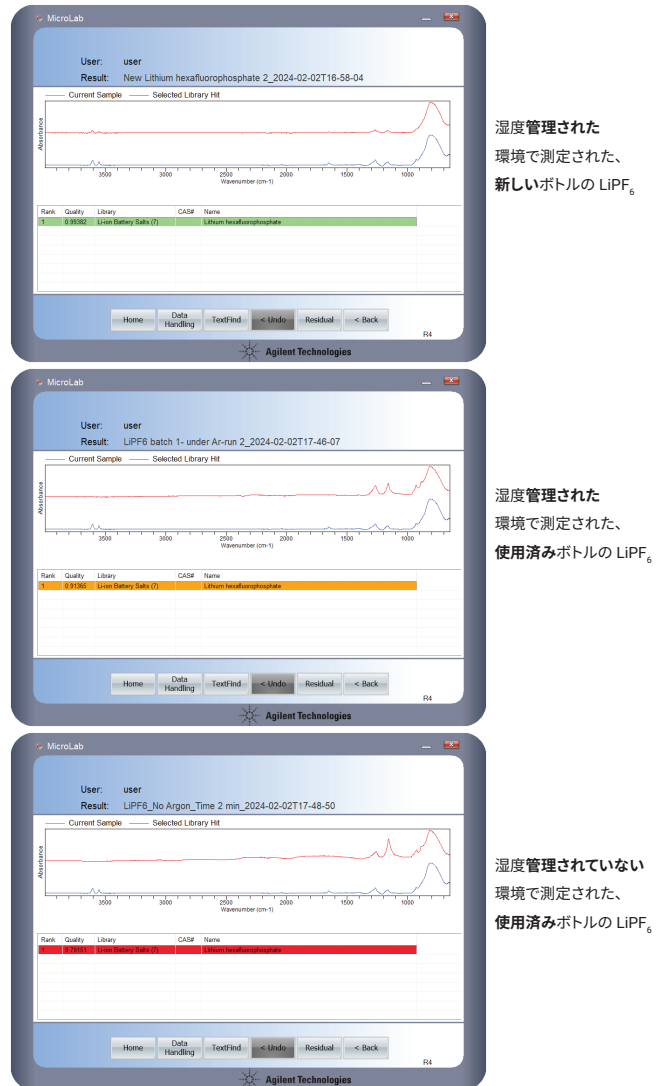


図 3. 異なるラボ条件下で分析した 3 種類の LiPF_6 サンプルの材料同定結果。サンプル (赤のトレース) とライブラリヒット (青のトレース)

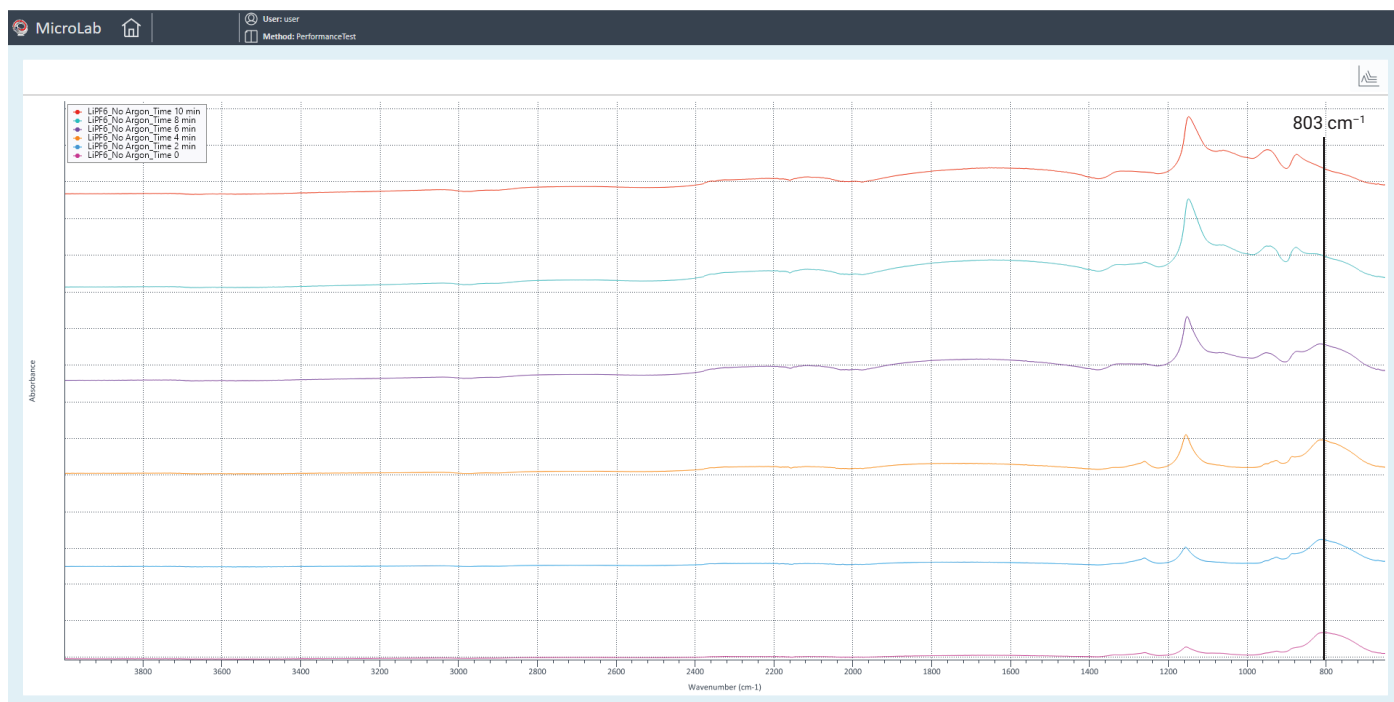


図 4. グローブボックス外で Agilent Cary 630 FTIR-ATR を使用して、0 ～ 10 分の間で 2 分間隔でモニタリングした LiPF₆ サンプル 3 の FTIR スペクトル。803 cm⁻¹ 付近のピークの変化が、6 つのスペクトルで強調されています。

結論

- Cary 630 FTIR 分光光度計と MicroLab ソフトウェアで、シンプルかつ効率的な品質検査ワークフローを使用することにより、LiPF₆ の劣化状態を評価することができます。
- 色分けされた結果と合格/不合格基準は、製造環境における迅速で十分な情報に基づいた意思決定を実施するために、簡単に調整することができます。
- Cary 630 FTIR は、そのサイズ、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、ベンチおよび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。
- このシステムは、湿度管理された環境で取り扱う必要がある、リチウム塩の分析に最適です。
- Cary 630 FTIR は、複雑な塩の品質と同一性を迅速に評価する能力を備えていることにより、製造での QC 設定と研究開発ラボの両方で非常に役に立つツールとなります。

参考文献

1. Larsson, F.; *et al.* Toxic Fluoride Gas Emissions from Lithium-Ion Battery Fires. *Sci.Rep.* **2017**, *30*, 7(1), 10018.
2. Han, J. Y.; Jung, S. Thermal Stability and the Effect of Water on Hydrogen Fluoride Generation in Lithium-Ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆. *Batteries* **2022**, *8*(7), 61.
3. Juba, B. W.; *et al.* Lessons Learned—Fluoride Exposure and Response, *Journal of Chemical Health and Safety* **2021**, *28*(2).
4. Kraft, V.; *et al.* Ion Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry Method Development and Investigation of Lithium Hexafluorophosphate-Based Organic Electrolytes and Their Thermal Decomposition Products. *J. Chromatogr.A* **2014**, *8*(1354) 92–100.

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ー

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。

DE45928792

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2024
Printed in Japan, April 24, 2024
5994-7172JAJP