

フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit™

IRSpiritグローブボックスシステムによる リチウム2次電池用電解液の測定

岩崎 祥子

ユーザーベネフィット

- ◆ IRSpiritは無線制御が可能です。
- ◆ グローブボックス内にIRSpiritを設置し、不活性ガスでパージした環境下でサンプル測定を行うことができます。
- ◆ リチウム2次電池の電池構成要素などの嫌気性サンプルをFTIRにより分析できます。

■はじめに

リチウム2次電池関連の電池構成要素が大気中の水蒸気や酸素の影響を受けると電池特性に大きな影響をもたらします。そこで、電池構成要素のハンドリングやキャラクターゼーションは、水蒸気や酸素の影響を受けない雰囲気下で行うことが好ましいと考えられます。

コンパクトなFTIRであるIRSpiritは、グローブボックス内に設置することができ、低露点・低酸素濃度の高純度アルゴン雰囲気下での電池構成要素の評価を可能にします。

ここでは、リチウム2次電池に一般的に用いられている有機電解液の測定事例についてご紹介いたします。

■IRSpiritグローブボックスシステム

IRSpiritは無線制御が可能であるため、FTIR本体をグローブボックス内に設置した状態でサンプル測定を行うことができます（特注対応）。通信は無線変換器と無線ルーターにより行います。IRSpiritグローブボックスシステムの模式図を図1に示します。

IRSpiritをフロー型グローブボックス（株式会社グローブボックス・ジャパン製、GBJA100型）に設置したシステム例を図2に示します。アルゴンや窒素などの雰囲気下でFTIRによる分析を行うことができます。

グローブボックスの内部の様子を図3に示します。グローブボックス内には、IRSpirit、無線変換器、必要に応じて冷却器（ファン）やPC制御のためのマウスを設置します。PCはグローブボックスの外に設置し、IRSpiritとPCの無線接続を行い、分析を実施します。

なお、アルゴンと大気の熱伝導は異なるため、装置の排熱機構が正常に機能しなくなり、正しい赤外スペクトルを得ることができなくなる可能性があります。これを回避するため、今回の分析では排熱を促す冷却器を利用し、グローブボックス内は露点-70度（水分量2.58 ppm）以下、酸素濃度0.3 ppm以下に制御しました。グローブボックス内における分析では、水蒸気や酸素の影響を受けることなく、高精度な測定を行うことができます。

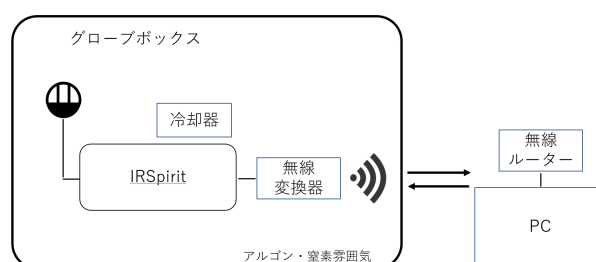


図1 IRSpiritグローブボックスシステムの模式図
(冷却器は必要に応じて設置)



図2 IRSpiritグローブボックスシステム例

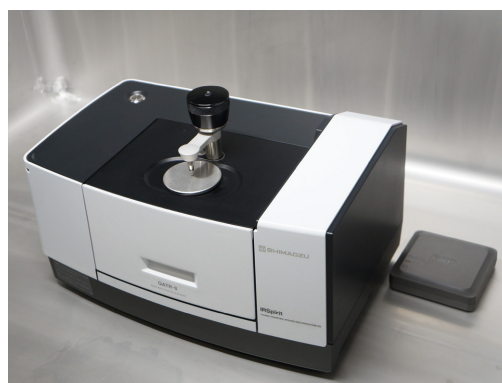


図3 グローブボックス内のIRSpirit (左) と無線変換器 (右)

■ リチウム2次電池用電解液測定に対する 雰囲気ガスの影響

リチウム2次電池に一般的に用いられている有機電解液である1M LiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）を含むEC（エチレンカーボネート）+DEC（ジエチルカーボネート）（3：7）電解液を大気およびアルゴン雰囲気下で測定しました。得られた赤外スペクトルの測定結果を図4に、図4の2800～4000 cm⁻¹の拡大図を図5に示します。

アルゴンと大気の光学特性は大きく異なりますが、図4を見ると両雰囲気下で取得した赤外スペクトルはほぼ同じであり、その影響は受けていないと思われます。

また図5を見ると、大気雰囲気下では、3400～3700 cm⁻¹に水分子由来のOH対称伸縮振動とOH逆対称伸縮振動のブロードな吸収が見られます。一方、アルゴン雰囲気下での赤外スペクトルはその影響はごくわずかであることもわかります。

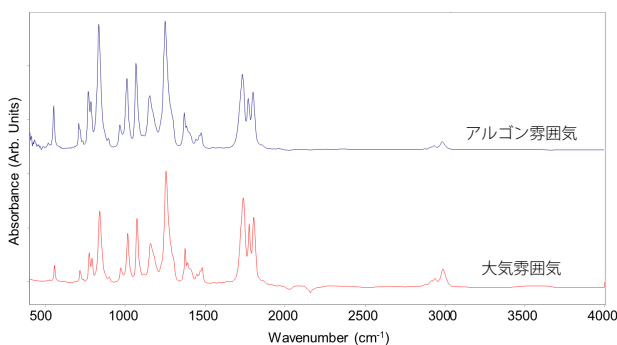


図4 1M LiPF₆を含むEC+DEC（3：7）電解液の赤外スペクトル

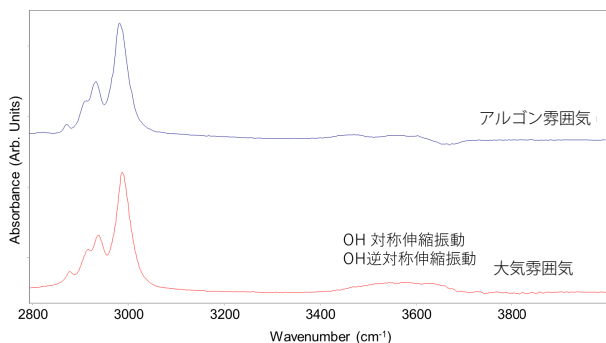


図5 1M LiPF₆を含むEC+DEC（3：7）電解液の赤外スペクトル
（拡大図）

■ 不活性雰囲気下におけるリチウム2次電池用 電解液の測定

リチウム2次電池用電解液には有機電解液を用いており、その水分量は厳重に管理されています。この電解液をアルゴン雰囲気下に設置したFTIRで測定しました。

1M LiPF₆を含むEC+DEC（3：7）電解液と、1M LiPF₆を含まないEC+DEC（3：7）の赤外スペクトルを図6に示します。両サンプルの違いは、LiPF₆の有無のみです。

* グローブボックスおよびアルゴン雰囲気下は排熱機能を低下させ、装置が正常に動作できない可能性があるため、本アプリケーションでは特定の条件、環境の下で測定を実施しました。詳細はお問い合わせください。

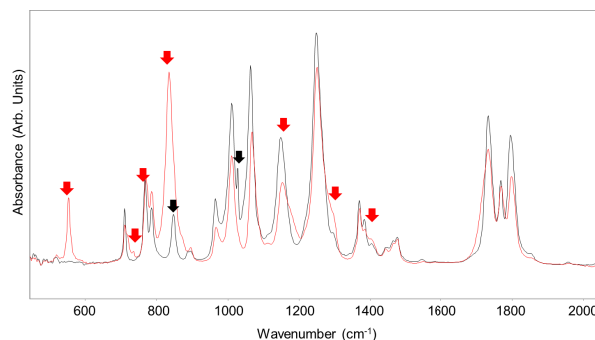


図6 1M LiPF₆を含むEC+DEC（3：7）電解液（赤）と
EC+DEC（3：7）（黒）の赤外スペクトル

図6中に示す赤と黒の矢印は各成分に特徴的な吸収です。両スペクトルの差を明確にするため、図6の赤線から黒線を引いた差スペクトルを図7に示します。

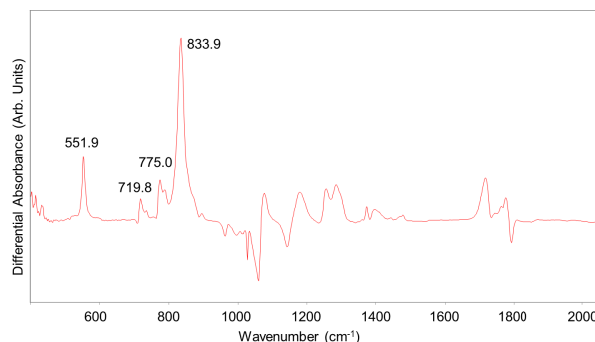


図7 1M LiPF₆を含むEC+DEC（3：7）電解液と
EC+DEC（3：7）の差スペクトル

図7を見ると、551.9 cm⁻¹、719.8 cm⁻¹、775.0 cm⁻¹、833.9 cm⁻¹に吸収強度の違いが現れています。これらの吸収は、LiPF₆の振動モードだけでは説明することができません。700～1000 cm⁻¹の振動数領域では、ECあるいはDECとリチウムイオンが溶媒和した特徴的な振動モードが観測されることから¹⁾、図7中に示した4本の吸収は、ECあるいはDECとリチウムイオンが溶媒和した特徴的な吸収であると推定することができます。

■ まとめ

IRSpiritグローブボックスシステムの活用事例をご紹介しました。通常FTIRによる測定は大気中で行いますが、グローブボックス内にIRSpiritを設置し、不活性雰囲気下で測定することで、リチウム2次電池の電池構成要素のような嫌気性サンプルを取り扱うことができます。また、FTIRの測定波数範囲には水蒸気と二酸化炭素の赤外吸収がありますが、グローブボックスを用いて不活性雰囲気下で測定を行うと、大気の影響を軽減できます。

<謝辞>

掲載しておりますデータは、東北大学 学際科学フロンティア研究所 准教授 伊藤隆先生よりご提供いただきました。この場をおかりして、厚く御礼申し上げます。FTIR TALK LETTER Vol. 35の記事もあわせてご覧ください。

<参考文献>

1) 森田昌行、ラマン分光法による溶媒和構造の研究、Electrochemistry, 81(12), 2013, pp991-994.

IRSpiritは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00148-JP 初版発行：2021年 3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021