

低濃度での UV-Vis ヘイズ検出による リチウムイオン電池電解液の信頼性向上

Cary 60 UV-Vis と拡散反射アクセサリ（DRA）を用いた
品質管理の欠点の克服



著者

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

概要

リチウムイオン電池の性能、安全性、寿命は、電解液の純度と安定性に密接に関連しています。電解液の品質維持における主要な課題は、分解して水分の影響を受けやすい成分が存在することです。肉眼では見えない場合が多い、微量の異物粒子でさえ、電解液の性能を損ない、最終的には電池効率を低下させる可能性があります。このアプリケーションノートでは、異物粒子を検出する迅速かつ効果的な品質管理手法として、UV-Vis 分光分析、特にヘイズ（濁度）測定が有効であることを明確に示します。拡散反射アクセサリ（DRA）を搭載した Agilent Cary 60 UV-Vis 分光光度計は、電解液の完全性をモニタリングおよび維持するための高感度なメソッドを提供します。提案する試験メソッドは、電解液分解の課題に対する認識を高めて、その課題に対処することを目的としています。

はじめに

リチウムイオン電池 (LIB) は、携帯型電子機器から電気自動車に至るまでのあらゆるものに対して電力を供給しており、現代の生活に不可欠な存在となっています。より大容量で長寿命、かつ高効率の電池への需要が高まるにつれて、電解液を含む、あらゆる構成要素の最適化に重点を置いた研究への取り組みが続けられています。

電解液は、2つの電極間でのイオン輸送を可能にすることにより、電池性能において重要な役割を果たしています。一般には、エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルカーボネート (DMC) などの有機カーボネート溶媒の混合物に溶解したリチウム塩 (最も一般的なものはヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆)) で構成されています。ただし、これらの電解液成分は、水分に非常に影響を受けやすく、時間の経過とともに分解する傾向があります。この分解は、肉眼では見えないが製造時に電解液の品質に重大な影響を与える可能性のある、粒子状物質や不純物の形成につながる場合があります。

このアプリケーションノートでは、Agilent Cary 60 UV-Vis 分光光度計と Agilent Cary 60 拡散反射アクセサリ (DRA) の組み合わせが、LIB 電解液の品質評価にどのように利用できるのかを調査します。

従来の UV-Vis 透過型コンパートメントでは、電解液のような低散乱サンプルにおいて、散乱光が検出器をバイパスして、測定値が不正確になる場合があるため、測定が困難になる可能性があります。Cary 60 DRA は、集光効率を向上させることでこの制限を軽減するため、低濃度でのヘイズ分析に最適です。

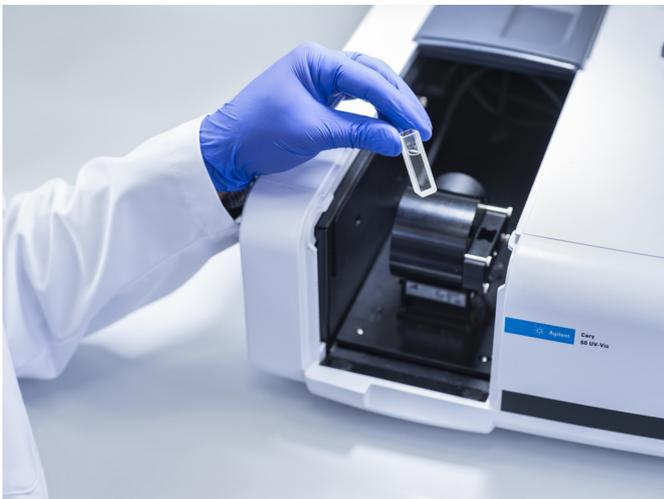


図 1. 拡散反射アクセサリと標準の 10 mm キュベットホルダを備えた Agilent Cary 60 UV-Vis 分光光度計

この機器を使用して、液中に浮遊する目に見えない粒子状物質が引き起こす散乱光を測定し、低濃度でのヘイズレベルを評価しました。ヘイズレベルの増加は、非溶解物質や汚染物質の存在を示している場合があり、これらはイオンの流れを妨害して、電池の安全性を損ない、セル全体の性能を低下させる可能性があります。最適な電池性能を確保するためには、製造時に電解液のヘイズレベルを最小限に抑える必要があり、提案するメソッドは、潜在的な分解を検出する効果的な手段を提供します。

実験方法

サンプル

本研究では、Merck から入手した、以下の 2 種類の電池グレード LIB 電解液を使用しました。

- **電解液 A:** エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネート中のヘキサフルオロリン酸リチウム溶液 (EC:EMC 50:50 (v:v) 中の 1.0 M LiPF₆、CAS 番号: 21324-40-3、製品番号: 746738-25ML)
- **電解液 B:** エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネート中のヘキサフルオロリン酸リチウム溶液 (EC:DMC 50:50 (v:v) 中の 1.0 M LiPF₆、CAS 番号: 21324-40-3、製品番号: 746711-25ML)

最初に、5 mL の各電解液をガラスバイアルに移して密封した後、室温の暗所にある安全キャビネット内で異なる期間保管しました。サンプルは、即時、および 1 日後と 6 か月後の 2 時点において分析しました。測定前に、3 mL の電解液を標準の 10 mm 石英製キュベットに移して、ヘイズ分析を実施しました。

使用装置

拡散透過率スペクトルおよびヘイズ測定値は、Agilent Cary WinUV Color ソフトウェアにより制御される Agilent Cary 60 UV-Vis 分光光度計を使用して収集しました。このソフトウェアでは、国際照明委員会 (CIE) が定義する色座標系などの標準化された色座標系を含む、さまざまな計算オプションから選択することができます。

このアプリケーションでは、「D1003 に従ったヘイズ」計算モードを選択しました。このモードでは、DRA 積分球を用いて 4 回の個別スキャンを実施する必要があります。

4種類のスキャン構成は以下のとおりでした。

- **T1**：白色（PTFE）参照プレートを所定の位置に配置した状態でのベースラインスキャン
- **T2**：サンプルと白色参照プレートの両方を所定の位置に配置した状態でのスキャン
- **T3**：サンプルを所定の位置に配置せずに、白色参照プレートを除去した状態でのスキャン。光線は、積分球を通過して外部へ放出されず（ライトトラップを使用するか、またはコンパートメントを閉じてシミュレートすることが可能）
- **T4**：サンプルを所定の位置に配置して、白色参照プレートを除去した状態でのスキャン。光線は、積分球からコンパートメントへ放出されます（ライトトラップを使用するか、またはコンパートメントを閉じてシミュレートすることが可能）

表 1 に、測定で使用した機器パラメータをまとめています。

表 1. Agilent Cary 60 UV-Vis および Agilent WinUV Color ソフトウェアのヘイズ測定用の設定

パラメータ	値
スキャン範囲	380 ~ 780 nm
データ間隔	1 nm
Y モード	%T
スペクトルバンド幅	1.5 nm
信号平均化時間	0.100 秒
CIE 光源	CIE A
観測角	2°
計算	ヘイズ値 (ASTM D1003)

結果と考察

ヘイズパーセントレベルは、Cary WinUV Color ソフトウェアのヘイズ計算機能を用いて計算しました。

表 2 に示すように、新しい電解液サンプル（EC/DMC 中の 1.0 M LiPF₆ および EC/EMC 中の 1.0 M LiPF₆）は、それぞれ 0.59 % および 0.20 % という低いヘイズ値を示しており、純度と透明度が高いことを示しています。

サンプルを、密封したガラスバイアルで 24 時間保管した後、同一の機器パラメータを用いて、再度測定を実施しました。透明度に関して、目に見える差異は観察されませんでした。ヘイズレベルは、以下のように大幅に増加しました。

- EC/DMC 中の 1.0 M LiPF₆ - ヘイズ値は 0.59 % から 2.15 % に増加
- EC/EMC 中の 1.0 M LiPF₆ - ヘイズ値は 0.20 % から 1.06 % に増加

これらの結果は、ヘイズ測定がサンプル品質の微妙な変化に影響を受けていることを明確に示しており、肉眼では気付かない場合があります。一方、6 か月を超える期間保管されていたサンプルには、分解の兆候が明らかに認められており、目に見える黄色がかった変色も含まれていました。これらのサンプルのヘイズレベルは、EC/DMC および EC/EMC 電解液で、それぞれ 9.73 % および 13.39 % に増加しましたが、これは、水分により引き起こされる電解液成分の分解が原因であると考えられます。

表 2. 異なる保管条件下での LIB 電解液のヘイズレベル。DRA を備えた Agilent Cary 60 UV-Vis により測定しました。

サンプル	状態	ヘイズ値 (%)
EC/DMC 中の 1.0 M LiPF ₆	新しい	0.59
EC/DMC 中の 1.0 M LiPF ₆	1 日間保管	2.15
EC/DMC 中の 1.0 M LiPF ₆	6 か月間保管	9.73
EC/EMC 中の 1.0 M LiPF ₆	新しい	0.20
EC/EMC 中の 1.0 M LiPF ₆	1 日間保管	1.06
EC/EMC 中の 1.0 M LiPF ₆	6 か月間保管	13.39

図 2 は、さまざまな保管条件下での EC/DMC 中の 1.0 M LiPF₆ の外観を示しています。初期段階の分解は視覚的には検出できませんが、DRA は、微小な粒子状物質により散乱された光線を捕捉しており、電解液の品質を評価する高感度のメソッドを提供します。積分球が散乱光をすべて収集するため、この技法は、電解液の状態のわずかな変化でさえもモニタリングできる強力な手段を提供し、さまざまな環境条件下で保管または輸送されたサンプルの評価に特に有用です。



図 2. 各時点でのガラスバイアル中の LIB 電解液（EC/DMC 中の 1.0 M LiPF₆）。粒子状物質は、肉眼では見えない場合がありますが、DRA を備えた Agilent Cary 60 UV-Vis を用いたヘイズ測定では、1 日および 6 か月後の潜在的な濁りと分解が明確に示されています。

Cary WinUV Color ソフトウェアは、標準搭載のヘイズ計算オプションおよび詳細なレポートの自動生成機能により、ヘイズ測定のためのシンプルなメソッドを提供します。

図3に示すように、このソフトウェアはヘイズ計算を可能にして、各分析に対する包括的なレポートの生成を容易にします。

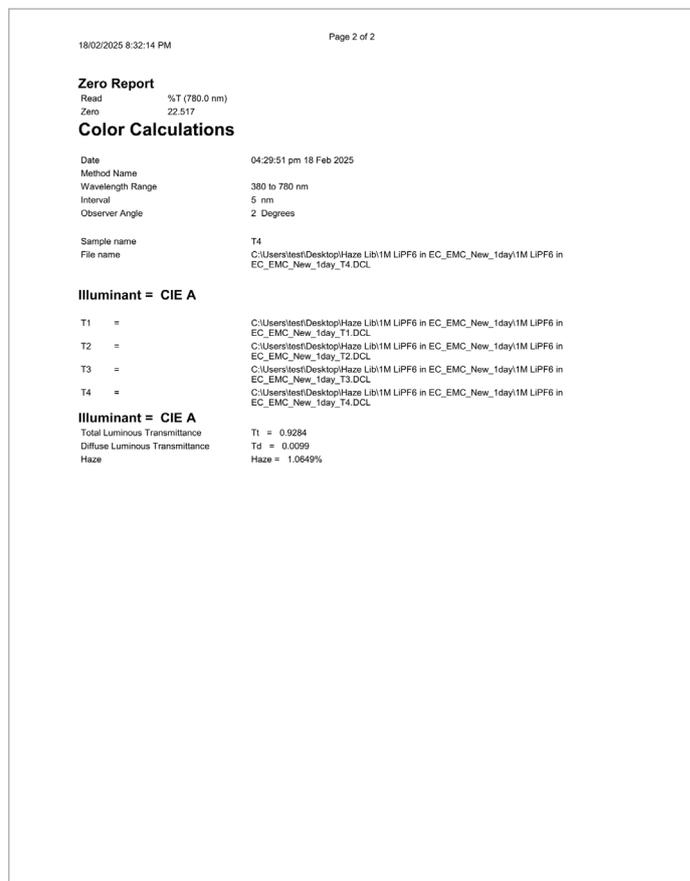
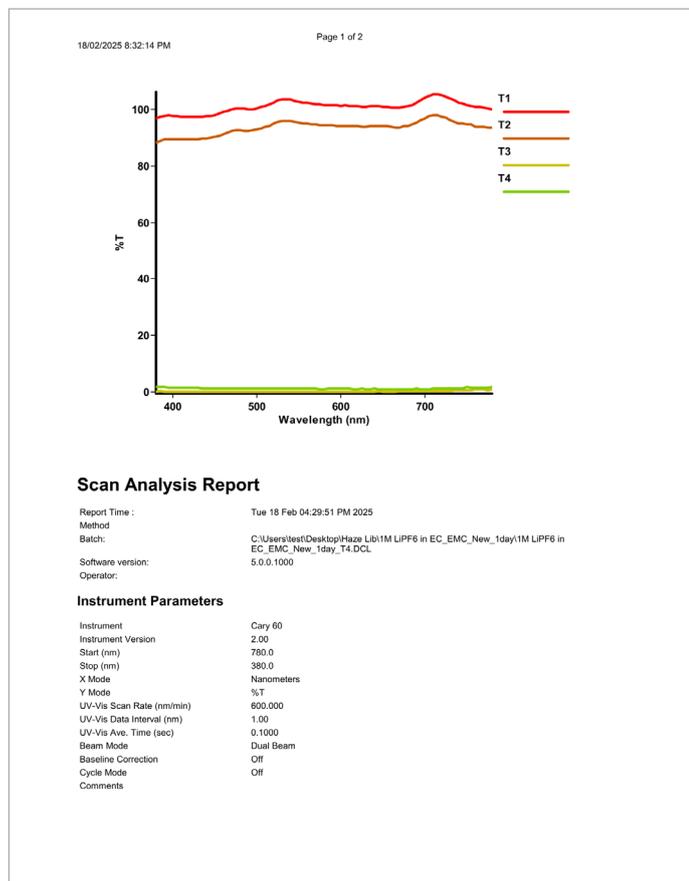


図3. Agilent Cary WinUV Color ソフトウェアのスクリーンショット。EC/EMC 電解液溶液中の 1.0 M LiPF₆ を分析した後のヘイズ計算と生成されたレポートの例を示しています。

結論

本研究では、拡散反射アクセサリ（DRA）を搭載した Agilent Cary 60 UV-Vis が、ヘイズ測定による LIB 電解液の品質評価に有効であることを実証しました。この革新的なメソッドにより、肉眼では見えないが、電池の性能、安全性、寿命に重大な影響を与える可能性のある、粒子状物質や分解の初期兆候の検出が可能になりました。溶液のヘイズレベルは、保管期間と大気への曝露により顕著に増加しており、この機器が、水分により引き起こされる電解液組成の変化に対して高感度であることが確認されました。

標準の UV-Vis 透過型コンパートメントでは、低散乱サンプルの測定が困難な場合がありますが、これは、散乱光が検出器をバイパスして、測定値が不正確になる場合があるためです。Cary 60 DRA は、集光効率が向上しているため、低濃度でのヘイズ分析に最適です。積分球が散乱光をすべて収集するため、この技法は、電解液の状態のわずかな変化をモニタリングすることができ、さまざまな環境条件下で保管または輸送されたサンプルの評価に有用です。

このメソッドには、Agilent Cary WinUV Color ソフトウェアによる自動計算およびレポート作成機能が追加されており、LIB 電解液の製造および保管時の品質管理に対して、信頼性が高く使いやすいソリューションを提供します。

Cary 60 UV-Vis を用いたメソッドは、メーカーが電解液の取り扱いおよび使用に関して、情報に基づいた意思決定を行うことを支援し、最終的には、高い安全性と性能を備えた電池の生産をサポートします。

詳細情報

- Agilent Cary 60 UV-Vis 分光光度計
- Cary 60 UV-Vis 拡散反射アクセサリ
- Agilent UV-Vis および UV-Vis-NIR 分光光度計による色測定
- UV-Vis アプリケーション用 Cary WinUV ソフトウェア
- Cary WinUV Color 測定ソフトウェア
- UV-Vis 分光光度計および分光光度法に関する FAQ
- UV-Vis アプリケーションガイド

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマ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。

DE-007836

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2025
Printed in Japan, July 15, 2025
5994-8446JAJP