

分光技術を用いたリチウムイオン電池の分析評価

Analytical Evaluation of a Lithium Ion Battery Using Spectroscopic Technology

廣瀬 潤

Jun HIROSE

堀場製作所では、ラマン分光、グロー放電発光分光、赤外線分光、蛍光分光などの分光分析技術を用いて、電池の内部で起こる材料レベルの状態や現象を解析するための分析装置や分析アプリケーションの開発を行っており、研究開発や品質管理の分野で広く使用されてきた。今後、特に、電池性能と安全性を両立しながら、電池を安定的かつ低コストで製造するためには、より厳密な製造プロセスの品質管理が必要になり、そのための分析技術が益々重要になっている。本稿では、HORIBAの分光分析技術を用いた電池製造プロセスにおける評価事例を解説する。

HORIBA has been developed analytical instruments and applications for investigating a battery internal conditions and reactions with material level by using spectroscopic technology such as Raman spectroscopy, Glow discharge emission spectroscopy, infrared spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. These instruments and technologies are widely used in R&D and quality control fields. In the near future, stricter quality control should be required for manufacturing batteries with stable supply and low cost to do both performance and safety at the same time, then analytical technologies should become more important. In this paper, I will introduce HORIBA spectroscopic analytical technologies and applications for battery manufacturing process.

はじめに

リチウムイオン電池は、軽くてエネルギー密度が高く、充放電サイクルによる劣化も比較的小さいため、電気自動車の動力源としても広く普及している。そのための研究開発も精力的に行われているが、高い製造コストをいかに下げるかが課題となっている。特に、電池性能と安全性を両立しながら、全固体電池やハイニッケル正極材料などを用いた電池を安定的かつ低コストで製造するためには、水分管理やコンタミ(異物混入)対策、均一性評価など、従来の製造プロセスでは対応が困難な品質管理が求められる。本稿では、分光分析技術を用いたリチウムイオン電池の製造プロセスモニタリング技術として、ラマン分光によるスラリー分散性評価、高濃度状態のスラリー粒度分布評価、近赤外吸収分光によるN-メチル-ピロリドン(NMP)・電解液中の水分計測、三次元蛍光分光による電解液状態評価の事例を紹介する。

リチウムイオン電池製造プロセスにおける分析評価

リチウムイオン電池製造プロセスにおける課題

リチウムイオン電池の電極製造プロセスでは、原料粉体は、水やNMP等の媒液中に粉体を分散させたスラリーの状態であられる。調製されたスラリーは集電体への塗布後、溶媒を除去する工程を経て電極となる。電極製造プロセスでスラリーを用いることには多くのメリットがある一方で、最終製品の電池特性は、電池製造プロセスの出発点であるスラリーの特性、特に分散・凝集状態が影響を及ぼすため、その評価は非常に重要である。スラリーの分散性評価は、粘度測定や沈降試験など様々な手法が提案されているが、それぞれに一長一短があり、技術者の経験と勘に頼っている場合が多い。一般的に、粒子濃度が同じなら見掛け粘度の低いスラリーで緻密な電極合剤が得られるとされているが、その結果がスラリーの分散性や充填性と一致しないことも多い^[1]。本項では、簡便で直接的にスラリーの分散性評価が可能な方法として、ラマン分光法によるスラリー分散性評価と高濃度セルを用いた粒子径分布測定について述べる。

ラマン分光によるスラリー分散性評価

顕微ラマン分光法は、顕微鏡下で物質の分子構造や組成情報を分析する装置である。顕微鏡の観察部に特定波長のレーザー光が照射されると、励起光（レーザー光）と試料の相互作用によってラマン散乱と呼ばれる非弾性散乱が起こり、その部位の分子構造に固有のラマンスペクトルが得られる。リチウムイオン電池においても、電極の構成材料や状態によって分子構造が異なるため、ラマンスペクトルを取得することによって、照射部位の物質を見分けることができる^[2]。また、ラマンマッピングを行えば、電極中の活物質やバインダー、導電助剤などの分布状態を観察することができる。

今回、正極スラリーの混練条件を検討するために、3元系リチウム金属酸化物(NMC：ニッケル・マンガン・コバルト)／アセチレンブラック(AB)／ポリフッ化ビニリデン(PVDF)=96/2/2の配合試料を、短時間攪拌した試料A(粘度：18000 mPa・s)と通常攪拌した試料B(粘度：6500 mPa・s)を準備し、堀場製作所製 顕微レーザーラマン分

光測定装置LabRAM HR-Evolution (Figure 1)を用いて、Table 1に示す分析条件でラマンマッピングを測定した。測定試料のスラリーは、スライドガラス上に数滴とり、カバーガラスで蓋をしテープで固定した。

Figure 2は各スラリーのラマン分光分析結果であり、それぞれ、分析領域の光学顕微鏡像とラマンマッピング像である。ここで、ラマンマッピング像の色は、スラリー構成材料の原料スペクトルに基づいて、多変量解析により各成分の重み付けがされており、青色の領域には活物質の3元系リチウム金属酸化物(NMC)、赤色は導電助剤のアセチレンブラック(AB)、緑色はNMPに溶解したポリフッ化ビニリデン(PVDF)が存在していることを示している。スラリーAは固形分のNMC(青)やAB(赤)がラマンマッピング像の大部分を占めており、PVDF(緑)が馴染んでいない様子が確認できる。一方、スラリーBではPVDF(緑)が固形分に馴染んでNMCの周りにコーティングされているため、ラマンマッピング像の大部分をPVDF(緑)が占めている。また、電極合剤の導電ネットワーク形成に重要な役割を果たすABがNMCと密着して存在している状態も確認できる。



Figure 1 Confocal Raman Microscope LabRAM HR-Evolution

Table 1 Analysis condition of Raman spectroscopy

Laser wavelength	532 nm
Laser power	0.6 mW
Mapping area	100×100 μm
Step size	1.5 μm
Mapping resolution	68×68

高濃度状態のスラリー粒度分布評価

通常、レーザー回折／散乱式の粒子径分布測定装置でスラリーを測定する場合には、試料を十分に希釈する必要がある。特に原液が高濃度の材料の場合、高濃度での分散状態を把握したいにも関わらず、測定時には大きく希釈を行う必要があり、希釈による分散状態の変化が懸念されていた。高濃度測定セル(Figure 3)は、これまで試料濃度で調節していた透過率を、光路長を調整することで、様々な濃度での測定を可能にしたもので、電池材料のスラリーやインクなど幅広い分野で研究開発や品質管理の目的で使用できる。

堀場製作所製 粒子径分布測定装置LA-960(Figure 4)は、セル中の広い範囲の粒子からの信号を取得するように光学系が設計されており、高濃度測定セルのような固定された試料の測定でも平均的な粒子径分布を得やすい特徴があ

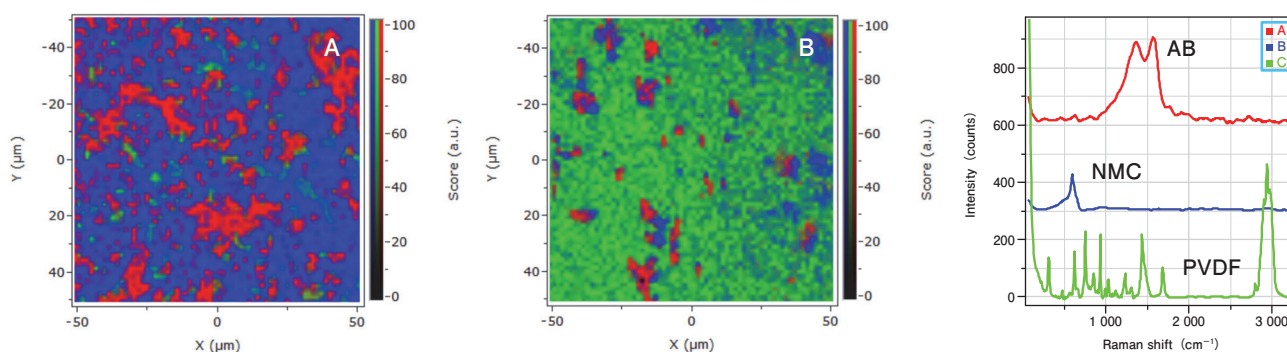


Figure 2 Raman mapping image and spectra of battery anode slurry material



Figure 3 High concentration cell



Figure 4 LA-960 Laser Particle Size Analyzer

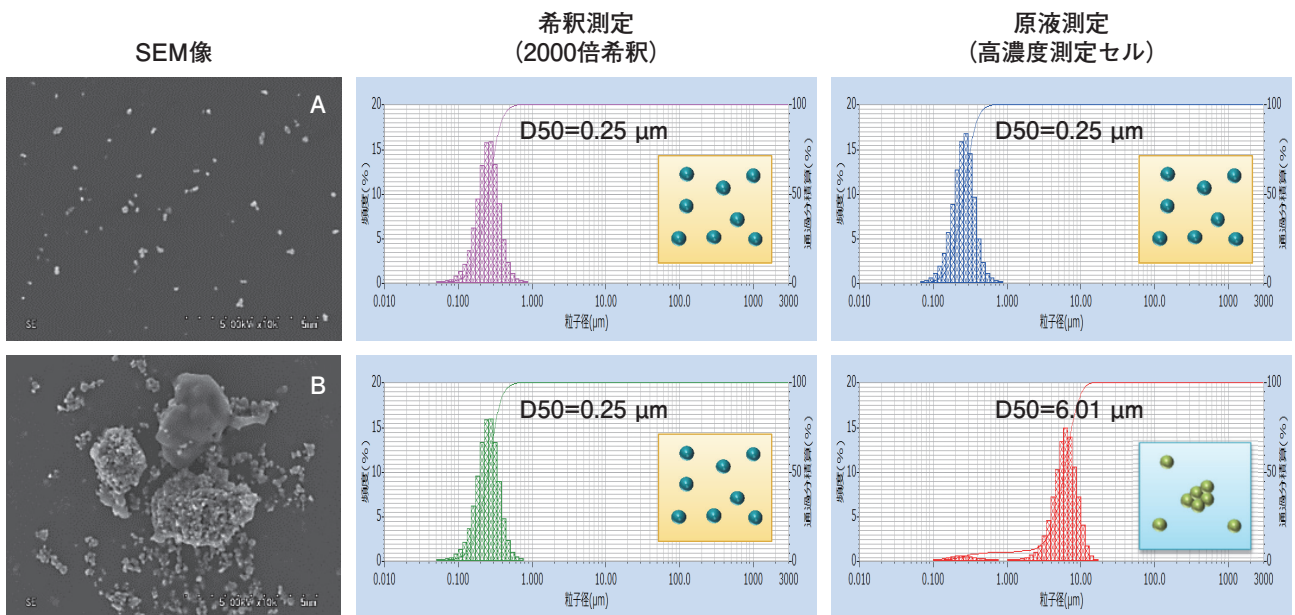


Figure 5 Particle size analysis example of carbon ink using the high concentration cell

る^[3]。

本項では、高濃度測定セル(10 μmスペーサー)を用いた実測例(Figure 5)を紹介する。試料は導電剤にも用いられるカーボンインクであり、SEM像で示すように分散しているものが試料A、凝集物があるものが試料Bである。希釈しての測定結果では、試料A、B共に、ほぼ同じ粒子径分布結果となっている。これは、試料Bに含まれている凝集物が、希釈により一次粒子に分散されたものと考えられる。一方、高濃度状態(希釈なしの原液状態)での測定結果では、試料Bの凝集物が測定されている。また、試料Aは高濃度で測定をしても、希釈した場合の粒子径と同等の粒子径測定結果が得られた。高濃度測定セルとレーザー回折/散乱式の粒子径分布測定装置 LA-960の組み合わせで、これまで見ることができなかった状態での測定も可能である。

近赤外吸収分光によるNMP・電解液中の水分計測 NMP中の水分計測

リチウムイオン電池製造工程では、NMPが大量に使用されている。NMPは溶剤であり、スラリーを集電体に塗布した後は蒸発、排気される。ただし、そのまま放出すると大気汚染の原因になるため、吸着装置などにより排ガス中のNMPを除去している。吸着装置にて回収されたNMPは、大気中の水分も吸着しているため、再利用するためには脱水・精製処理を行う必要がある、様々なNMPリサイクルの取り組みがなされている。NMP中の水分の除去技術には、モレキュラーシーブ吸着法や加熱蒸留法、真空蒸発法などがあるが、どの方法を用いるにしても、NMP中の水分除去ができていないか水分計測し管理する必要がある。NMP中の水分濃度測定法としては、カールフィッシャー法(KF法)が一般的であるが、測定に手間と時間がかかり、測定のばらつきも大きいため、リアルタイムにインライン計測ができる手法が望まれている。



Figure 6 Fiber Optic Type Chemical Concentration Monitor CS-600F

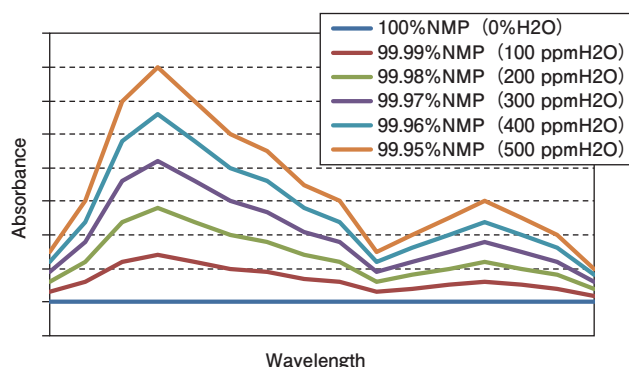


Figure 7 Near infrared absorption spectra of water

近赤外吸収分光法(NIR法)は、インラインのNMP中の水分計測手法として注目されている。本法はLambert-Beerの法則を基本原理としており、各波長での光強度を測定することで吸光度を算出し、あらかじめ設定された吸光係数およびセル長に基づいて濃度を算出する。実際の測定系では入射光を直接測定することが難しいため、入射光の代わりにリファレンス光強度を測定している。NIR領域にはO-H結合の吸収領域があり、H₂Oの吸収もある。堀場製作所製薬液濃度計CS-600F (Figure 6)は、独自設計のツェルニーター型分光器を搭載しており、マルチチャンネルディテクタにおいて複数波長点での光量を同時に測定している。これにより、移動平均処理などを含めても測定間隔約0.5-3秒という高速応答を実現している。また分光部に駆動部がないため再現性よく測定できる^[4]。

Figure 7は、堀場製作所製薬液濃度計CS-600F (Figure 6)を用いて測定したNMPのNIR領域の吸収スペクトルであり、NMP中の水分を0 ppmから100 ppm刻みで500 ppmまで変化させている。本装置にて、NMP中の水分濃度の変化を明確にモニタリングできていることがわかる。また、Figure 8は、CS-600Fを用いたNIR法とKF法による水分濃度測定値の相関を示したものであるが、非常によい直線性を示しており、NIR法はNMPリサイクル工程のインライン水分計測法として有力な手法であるといえる。

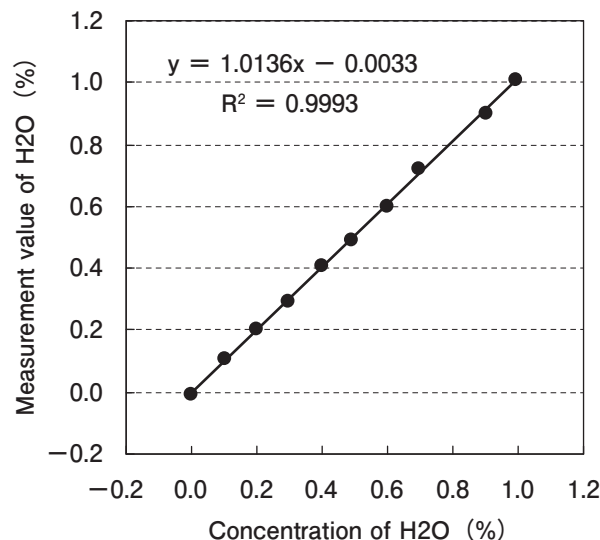


Figure 8 Correlation between near infrared method (CS-600F) and Karl Fischer method on moisture content measurement in NMP (N-methyl-pyrrolidone)

電解液中の水分計測

リチウムイオン電池などに用いられる電解液は、水分の混入や比較的高温な環境によって変質することが知られており、生成した物質による安全性や電池性能への影響が懸念されている^[5]。そのため、電解液の状態変化を事前に検出することは、電池品質向上の面で非常に重要といえる。

ここでは、NMP中の水分計測と同様に、堀場製作所製薬液濃度計CS-600F (Figure 6)による電解液中の水分計測について、エチレンカーボネート(EC)/ジエチルカーボネート(DEC)3:7液で作成した検量線を用いて、試料1:1M LiPF₆ EC/DEC 3:7と試料2:1M LiPF₆ EC/DEC 3:7 1wt% VCの電解液を測定した事例を紹介する。検量線には、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)及び炭酸ビニレン(VC)を含めていなかったが、指示値にスパン補正とゼロ点補正を適用することで、KF法により計測した水分量と非常に良い相関が得られている。Figure 9は、試料1及び試料2のNIR法(CS-600F)による測定値とKF法による測定値の相関を示しているが、NIR法(CS-600F)でも120 ppmまでの水分濃度において、それぞれ3 ppm及び9 ppmの誤差で測定可能であった。

三次元蛍光分光による電解液状態評価

電解液成分の分析は、LC/MSやGC/MSなどの手法が用いられてきたが、試料分離・前処理操作や複雑なデータ処理が必要であるため、迅速簡便な測定手法が望まれている。

励起波長を走査しながら発光スペクトルを測定する三次元蛍光測定(Excitation Emission Matrix: EEM)は、広範囲に渡る複数の励起・発光プロファイルを迅速かつ非破壊・非接触に取得できる手法で、品質管理への応用が期待されている。

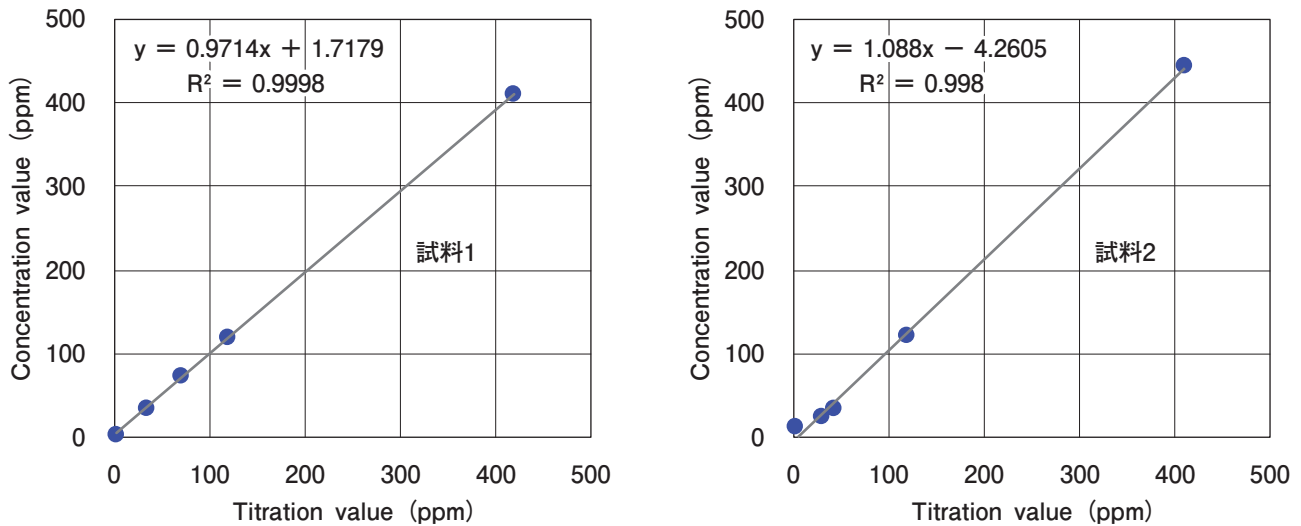


Figure 9 Correlation between near infrared method (CS-600F) and Karl Fischer method on moisture content measurement of electrolyte

ここでは、堀場製作所製 三次元蛍光測定装置Aqualog (Figure 10)を用いて、長期保存により劣化が予想される電解液を対象に、EEM測定と多変量解析のひとつであるParallel factor (PARAFAC)解析を用いた非破壊の電解液状態評価について述べる^[6]。

Figure 11に、保存条件の異なる1M LiPF₆、EC/ジメチルカーボネート (DMC)/エチルメチルカーボネート (EMC) (3:3:4 v/v%)のEEM測定結果を示す。発光強度を同一次元で比較するため、別途測定した励起350 nm照射時の水のラマン散乱強度で規格化している。室温25℃で測定した電解液試料のEEMでは、異なる励起・発光波長に複数の発光ピークが見られた (Figure 11a)。これは、本電解液試料に複数の蛍光物質を含有していることを示唆する。この電解液試料を70℃にて45時間保持した場合、励起350-550 nm、発光400-600 nm付近のEEM形状が大きく変化するとともに、励起260 nm、発光275 nm付近に新たな発光ピークが見られた (Figure 11b)。比較的高温な環境では、電解液中に成分変化が見られることが知られており、EEM測定を

用いて、高温環境下で変化した電解液成分をモニタリングすることが期待できる。

Figure 12は、室温25℃と70℃にて45時間保持した試料において、EEM測定で見られた発光ピークをPARAFAC解析により5成分に分類し、各成分のPARAFACスコアの経時変化を比較したものである。成分ごとに異なるスコア値変化が見られており、特定の発光成分を詳細に解析することで、電解液の熱分解による発光成分への影響評価など、様々な要因による電解液状態変化を個別にモニタリングできる可能性がある。

おわりに

リチウムイオン電池の製造プロセスにおける品質管理に有用な分光分析技術について、スラリーや電解液などのモニタリング技術を取り上げ紹介したが、これらの分析評価と電池特性評価との相関から製造プロセスの最適化が行われている。また、最終製品である電池の構成部材の評価や劣

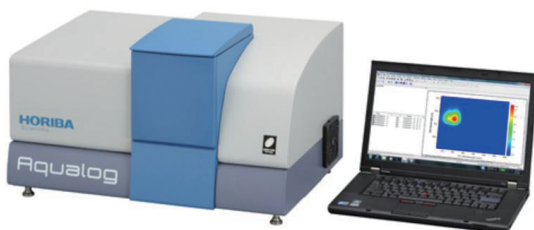


Figure 10 Steady-State compact benchtop fluorometer

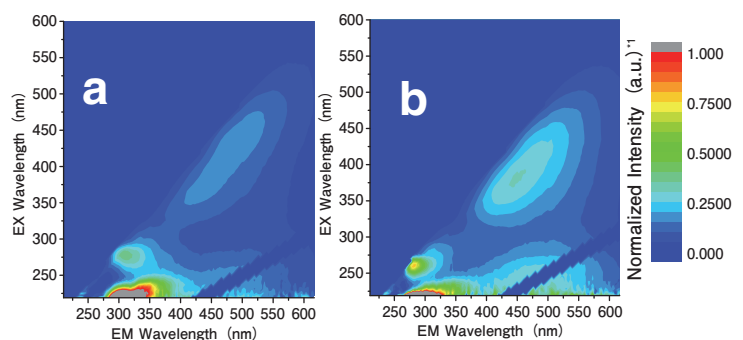


Figure 11 EEM measurement result of 1M LiPF₆ in EC/DMC/EMC (3:3:4 v/v%) at 25°C (a), and 75°C kept for 45 hours (b)
*1 To normalize intensity, all intensity values were divided with water Raman scattering value at Em 397 nm for 350 nm excitation.

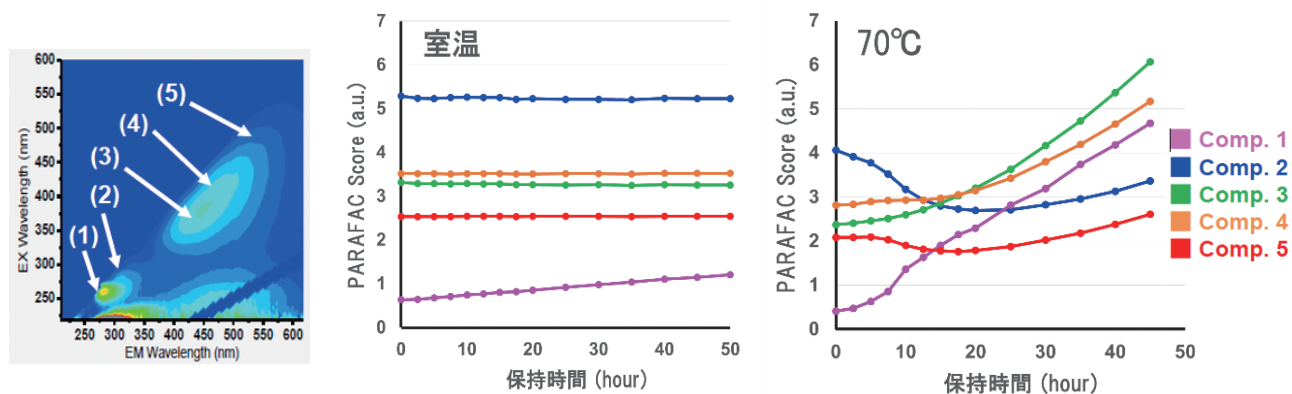


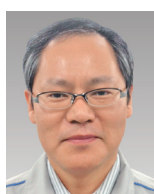
Figure 12 EEM position of five ingredients with PARAFAC analysis, and their score change-with-time kept at 70°C

化した電池の要因解析にも分光分析技術は活用されている。紙面の都合上詳細には説明しないが、電極の深さ方向の元素分布、セパレーター表面のコーティングの元素分布などにグロー放電発光分光分析が、活物質の結晶性評価や構造解析などにラマン分光分析が活用されている。今後も、様々な分析評価技術が駆使され、電池材料の研究開発や品質管理に大きく貢献できるものと考えている。

* 本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] 佐藤根大士, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 87(7), 240-244(2014)
- [2] 沼田朋子, 奥野義人, 中田靖, 中庸行 HORIBA Technical Reports Readout, No.45, 24-34(2015)
- [3] 山口哲司 HORIBA Technical Reports Readout, No.45, 35-39(2015)
- [4] 中井陽子 HORIBA Technical Reports Readout, No.47, 47-51(2016)
- [5] 川村哲也, 江頭港, 園田高明, 岡田重人, 九州大学機能物質科学研究所報告, 16, 7-11(2002)
- [6] 北川雄一, 廣瀬潤, 田中悟, 第59回電池討論会講演要旨集 1A25, 18(2018)



廣瀬 潤

Jun HIROSE

株式会社 堀場製作所 開発本部 システムソリューション部 マネジャー
博士(医学)
Manager, System Solution Dept.
Research & Development Division, HORIBA, Ltd.
Ph.D.