

## UV-Vis 分光光度計による リチウムイオン電池の電解液と 溶媒の品質管理

Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis と Cary シッパーポンプを用いた色測定と化学物質の安全な取り扱い

### 著者

Wesam Alwan  
Agilent Technologies, Inc.



### 概要

リチウムイオン電池 (LIB) に使用されている電解液の品質を確保することは、これらのエネルギー貯蔵デバイスの安全性、性能、および寿命を維持するためにきわめて重要です。LIB 電解液は、有機溶媒に溶解したリチウム塩で構成されています。これらの透明に近い溶液が変色 (黄変) した場合、汚染や劣化を示している可能性があります。ASTM D5386-16 Standard Test Method for Color of Liquids Using Tristimulus Colorimetry (三刺激比色法を用いた液体の色の標準試験メソッド) のような業界のメソッドは、UV-Vis 分光分析を用いた機器による色測定を実施することで、電解液の品質評価に適用することができます。LIB 電解液や溶媒のような無色から無色に近い液体サンプルは吸光度が低いため、高精度で高感度な UV-Vis 分光光度計が不可欠です。

本研究では、オプションの Agilent Cary シッパーフローセルポンプを取り付けた Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis 分光光度計を用いた、LIB 電解液と溶媒の効果的な品質評価メソッドを実証します。このメソッドは、危険なサンプルの製造品質管理に適しており、サンプルの安全な取り扱い、ハイスループット、製造上重要な化学物質の高品質の結果を保証します。

## はじめに

米国公衆衛生協会（APHA）のカラースケールは、白金-コバルト（Pt-Co）またはハーゼンカラースケールとしても知られており、液体の色を黄変度の勾配値として測定するために広く使用されている標準です。範囲は 0 ~ 500 Pt-Co 単位であり、0 は蒸留水、500 単位は黄色の液体を示しており、このスケールは水や他の無色に近い物質の黄色度を評価するのに有効です。APHA カラースケールは、化学、エネルギー、環境、製薬などさまざまな産業分野で使用されています。一般的な用途としては、廃水の純度評価、不純物や汚染物質の検出、試薬や製品の品質管理などがあります。

APHA カラースケールに基づいたサンプルの色測定を規定する主な ASTM 規格は、以下の 2 つです。

1. ASTM D1209：この規格では、透明な液体と APHA/Pt-Co/ハーゼンカラースケールを視覚的に比較しています<sup>1</sup>。
2. ASTM D5386：この規格では、正確で一貫性のある色測定のために、高度な分光光度計を用いた、国際照明委員会（CIE）の三刺激比色法を採用しています<sup>2</sup>。

リチウムイオン電池（LIB）の分野では、原材料の品質管理（QC）試験は、欠陥の発生を防止して、安全性を確保し、最終的な電池の全体的な品質を維持するのに不可欠です。電解液や溶媒が変色（黄変）した場合、汚染や劣化を示している可能性があります。多くの場合、LIB メーカーは予防措置として、APHA 関連の測定を利用して、使用前に材料の色試験を実施します。材料の色の変化は人間の目では識別できないことがあるため、ASTM D5386 規格のメソッドに規定されているように、高感度の機器による色測定が一般的に使用されます。

ASTM D5386 メソッドでは、可視領域（400 ~ 700 nm）における液体の色を、以下の 3 ステップで測定します。

1. サンプルの三刺激値 X、Y、Z を計算します。これらの値を得るには、最初に CIE C 光源と 2° 視野を基にした ASTM E-308<sup>3</sup> で示されている値から、正規化係数と加重係数を計算する必要があります。
2. ASTM D5386 に記載されている式に従い、 $W_x$ 、 $W_y$ 、 $W_z$  の和にサンプルの透過率値を乗算して、三刺激値 X、Y、Z を計算します。ASTM E-313 に従って、三刺激値 X、Y、Z を黄色度指数（YI）値に変換します<sup>4</sup>。

3. 次に、測定された YI 値と Pt-Co 単位の色標準溶液の間の相関関係を利用して、液体サンプルの機器による等価 Pt-Co 定格を得ます。

## 実験方法

### 色標準の調製

Merck から購入した NIST SRM 930e トレース可能白金-コバルト色標準溶液（HAZEN 500）（製品番号 1.00246）から、6 種類の標準を調製しました。表 1 に詳細に示されているように、異なる量の Pt-Co（HAZEN 500）標準溶液を、計量フラスコ内で超純水（Milli-Q、Millipore、パーリントン、マサチューセッツ州、米国）により 100 mL に希釈しました。

表 1. 6 種類の色標準の調製の詳細

色標準 Pt-Co 単位	Pt-Co (HAZEN 500) 標準 (mL)	Milli-Q 水 (mL)
1	0.20	99.80
2	0.40	99.60
3	0.60	99.40
4	0.80	99.20
5	1.00	99.00
10	2.00	98.00

### サンプル

2 種類の電池グレード LIB 電解液と 2 種類の有機溶媒を Merck から購入しました。電解液は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート（EC/DMC）50:50（v:v）中の 1.0 M ヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）と、エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート（EC/EMC）50:50（v:v）中の 1.0 M LiPF<sub>6</sub> で構成されていました。電解液は、UV-Vis で直接測定する前に、表 4 に詳細に示されているように、異なる条件下で保管しました。LIB 有機溶媒、DMC、EMC の使用済みボトル 2 本も分析しました。

## 装置構成

本研究では、Cary 3500 フレキシブル UV-Vis 分光光度計 (図 1) を使用しました。Cary 3500 フレキシブルモデルには、希釈サンプルの測定を強化して、低濃度サンプルの正確な測定を可能にする、可変光路長セルホルダが付属しています。このセルホルダは、さまざまな光路長 (2、4、5、10 cm) に対応しており、長方形と円筒形の両方のキュベットを設置できます。

危険なサンプルの直接接触や取り扱いを回避するため、機器に Cary シッパ ー 3 チャンネルペリスタルティックポンプアクセサリを取り付けました。シッパ ーは、機器の大型サンプルコンパートメント内に設置されたフローセルを通して、サンプル溶液を送液することができます。この構成は、化学物質がこのような取り扱い条件を必要とする場合、グローブボックスや換気フードとともに使用することができます。

図 1 に示すように、測定は、分析するサンプルにシッパ ーインレットチューブを挿入して実施しました。その後、黄色 PVC 溶媒フレキシブル (Solvaflex) チューブを使用して、溶液を光路長 10 mm、390  $\mu$ L 石英製フローセル (Agilent 部品番号 5061-3398) に送液しました。クロスコンタミネーション回避のため、スキャンごとにフローセルを Milli-Q 水で洗浄しました。各スタンダードおよび各サンプルの測定を 3 回繰り返しました。



図 1. Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis 分光光度計に Agilent Cary シッパ ーポンプアクセサリ (左) とフローセル (Cary 3500 サンプルコンパートメント内に配置) を取り付けた構成は、危険な液体の分析に最適です。この構成により、オペレータの安全が確保されると同時に、サンプルスループットが最大化され、大幅な時間短縮が実現します。

アジレントでは、腐食性化合物に対応できる複数種類の Easy-fit 化学的耐性チューブを提供しています。サンプルマトリックスとアプリケーションに基づいて、適切なチューブを選択する必要があります (ペリスタルティックポンプチューブ化学的耐性チャートを参照)。

Cary シッパ ーポンプは、80 rpm の固定速度で動作します。測定前に、溶液をフローセルに送液する時間を「充填」時間と呼びます。次に、送液を停止して溶液を安定させる時間を「保持」時間と呼びます。シッパ ーで最後に設定するのが、セルに洗浄液を送液する時間です (「洗浄」時間)。この 3 つの時間の設定はすべて Agilent Cary UV ワークステーションソフトウェア内で実行でき、メソッドの一部として保存できます。水と干渉しないようにするため、サンプル充填時間は、すべての水分がセルから完全に除去されるように十分に長くしました。機器の操作パラメータを表 2 に示します。

表 2. Agilent Cary シッパ ーポンプを組み合わせた Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis の操作パラメータ

パラメータ	設定
波長範囲	400 ~ 700 nm
スペクトルバンド幅	2 nm
データ間隔	5 nm
信号平均化時間	0.1 秒
繰り返し回数	3
光路長	10 mm フローセル
充填時間	30 秒
保持時間	5 秒
洗浄時間	30 秒
ベースライン	水

## 結果と考察

### 色標準の検量線

色標準溶液は、無色から無色に近い液体サンプルの色を測定するために必要な最低の色レベルをカバーしている、1～10 Pt-Co 単位の範囲で調製しました。Cary 3500 フレキシブル UV-Vis の優れた感度と検出限界能力により、図 2 に示すように、0.0003～0.0028 の吸光度範囲の標準を測定することができました。

Agilent Cary WinUV Color アプリケーションは、Cary WinUV ワークステーションソフトウェアを拡張するオプションのソフトウェアパッケージです。このアプリケーションにより、Cary 分光光度計で収集したデータの色を計算できるようになります<sup>5</sup>。Color アプリケーション内では、複数の計算オプションから選択することができます。選択すると、計算はすべて自動的に実行され、図 3 に示すように、選択した計算のすべての値を表示するレポートを生成して、エクスポートすることができます。

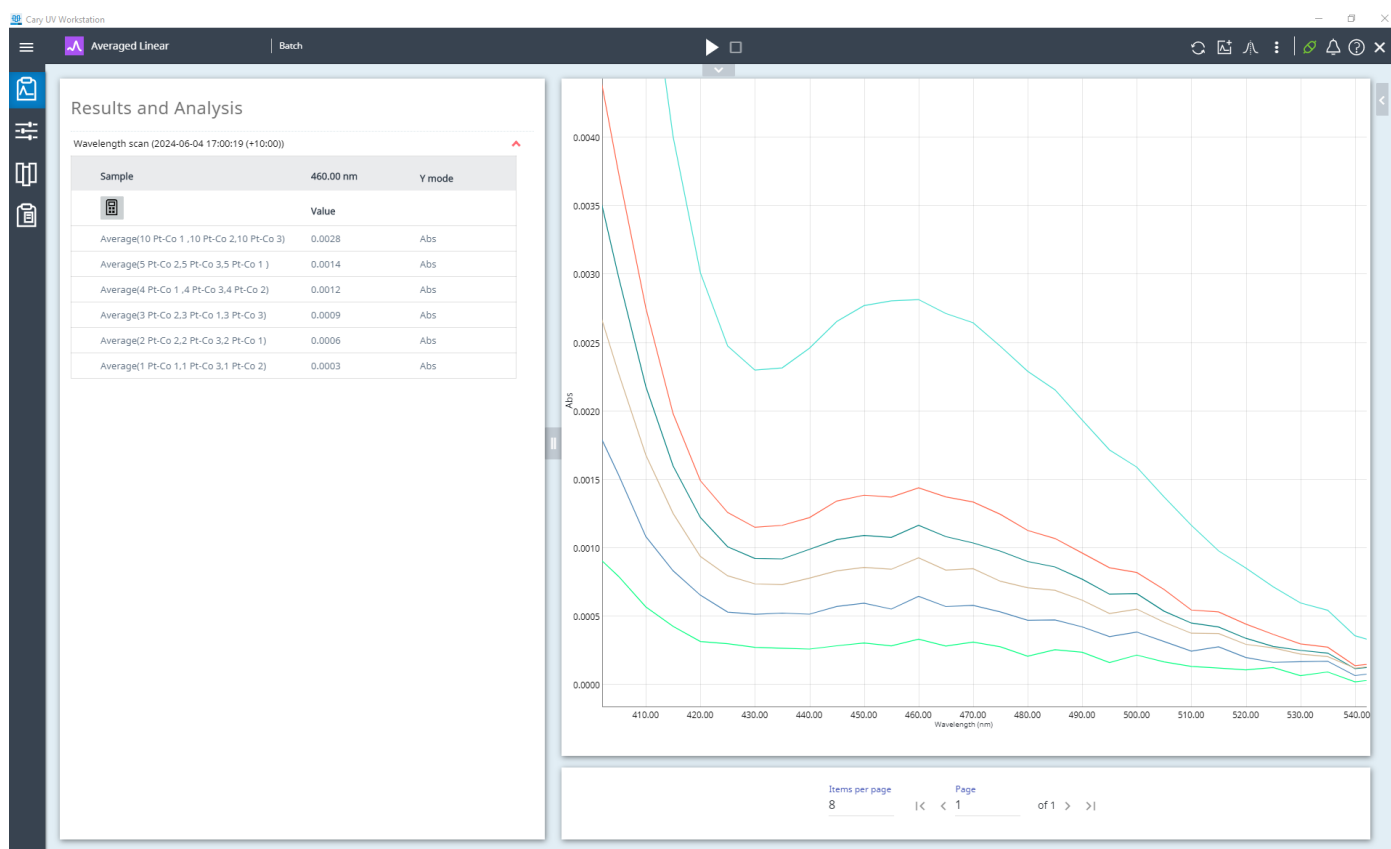


図 2. 右：6 種類の色標準溶液（1、2、3、4、5、10 Pt-Co 単位）の波長スキャン。左：すべての標準の 460 nm における吸光度値（0.0003～0.0028 の範囲）

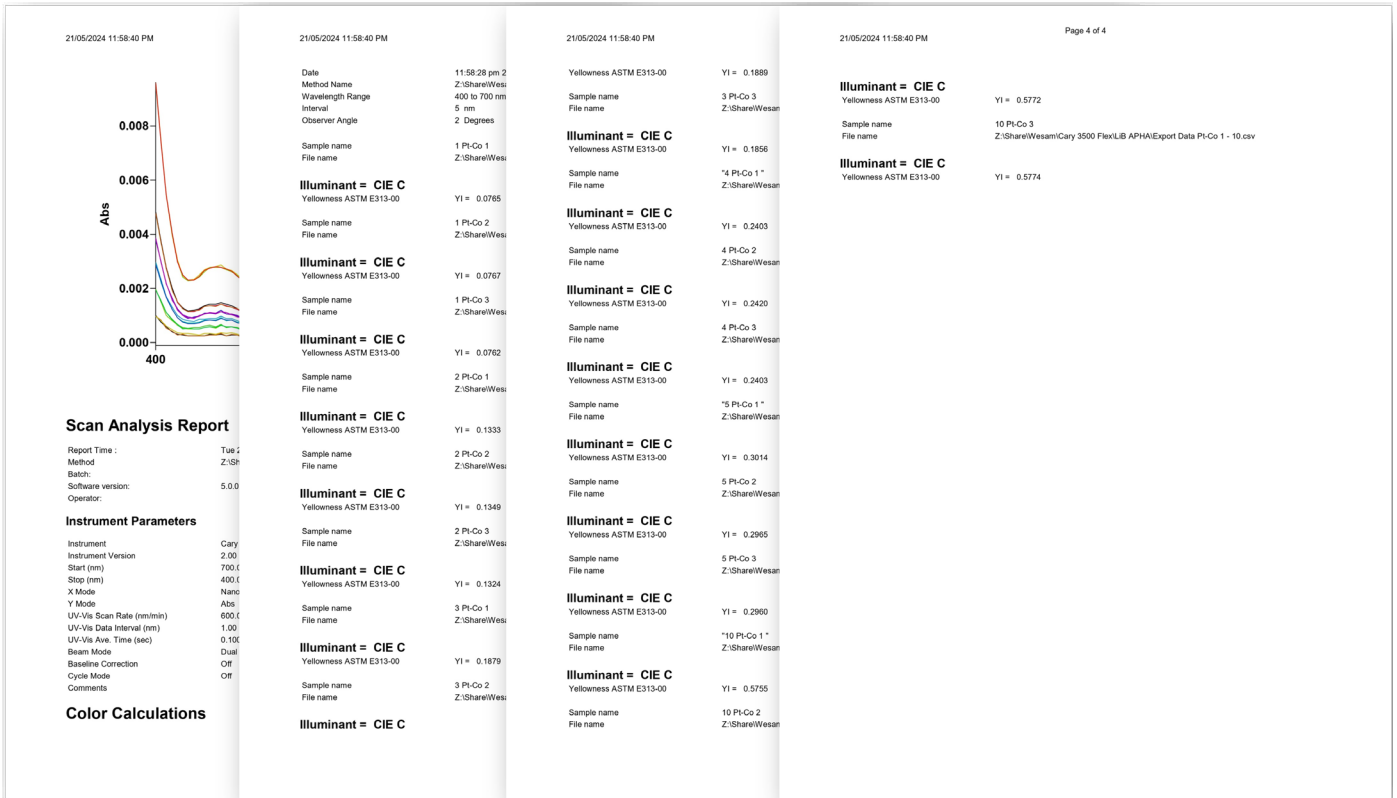


図 3. YI の自動計算後に Agilent Cary WinUV Color アプリケーションが生成するレポート

本研究では、Cary 3500 フレキシブルと Cary UV ワークステーションソフトウェアを使用して取り込んだ色標準データを、Cary WinUV Color アプリケーションにエクスポートして、YI データを取得しました。次に、測定された YI 値と Pt-Co 単位色標準に基づいて、検量線を作成しました。

Cary 3500 フレキシブル UV-Vis とシッパーを使用した 6 種類の標準の測定から作成された検量線は、R<sup>2</sup> 値で 1 を達成しました (図 4)。非常に希薄な液体サンプルに対するこの機器の優れた測光直線性により、高希釈溶液の正確な光度測定が可能になります。

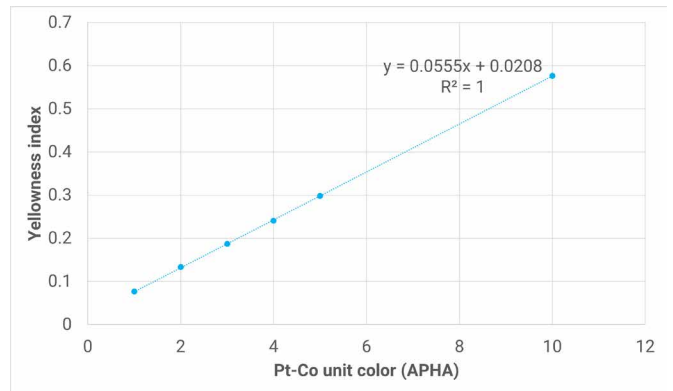


図 4. Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis 分光光度計と Agilent Cary シッパーを使用して作成した、黄色度指数対 Pt-Co 単位色の検量線

## LIB 電解液と溶媒の色測定

検量線を使用して、2種類のLIB電解液と2種類の溶媒の機器による等価Pt-Co定格を決定しました。データ収集後、Cary Colorソフトウェアを使用してサンプルのYIを取得しました。次に、検量線から導出された式を使用して、YIをPt-Co単位(APHA)に即座に変換しました。

Pt-Co色(APHA)単位の測定は、LIB電解液の品質を評価するための効果的なメソッドです。表4に示すように、電解液の新しいボトルでは、使用済み(開栓済み)のボトルと比較して、低いPt-Co(APHA)値が得られました。

高いPt-Co値は、人間の目では確認できない色の変化(図5)、および開栓後のボトルが経時劣化する可能性があることを示しています。EC/EMC中の1.0 M LiPF<sub>6</sub>のPt-Co(APHA)値は、2.8318(新しい場合)から5.4138(使用済みの場合)に増加しました(表4)。

同様に、無色から無色に近いLIB溶媒DCとEMCの品質も、Pt-Co色(APHA)の測定値を使用して評価しました。これらの溶媒の使用済みボトルのPt-Co色(APHA)値はそれぞれ3.5272と3.5661であり、品質レベルを反映していました。

全体的に、Pt-Co色(APHA)値が高いほど、色の変化により品質が低下していることを示していました。この結果から注目すべきなのは、製造QC環境と研究開発(R&D)ラボの両方において、LIB電解液と溶媒の信頼性と有効性を維持するうえで、UV-Vis測定が重要であるということです。

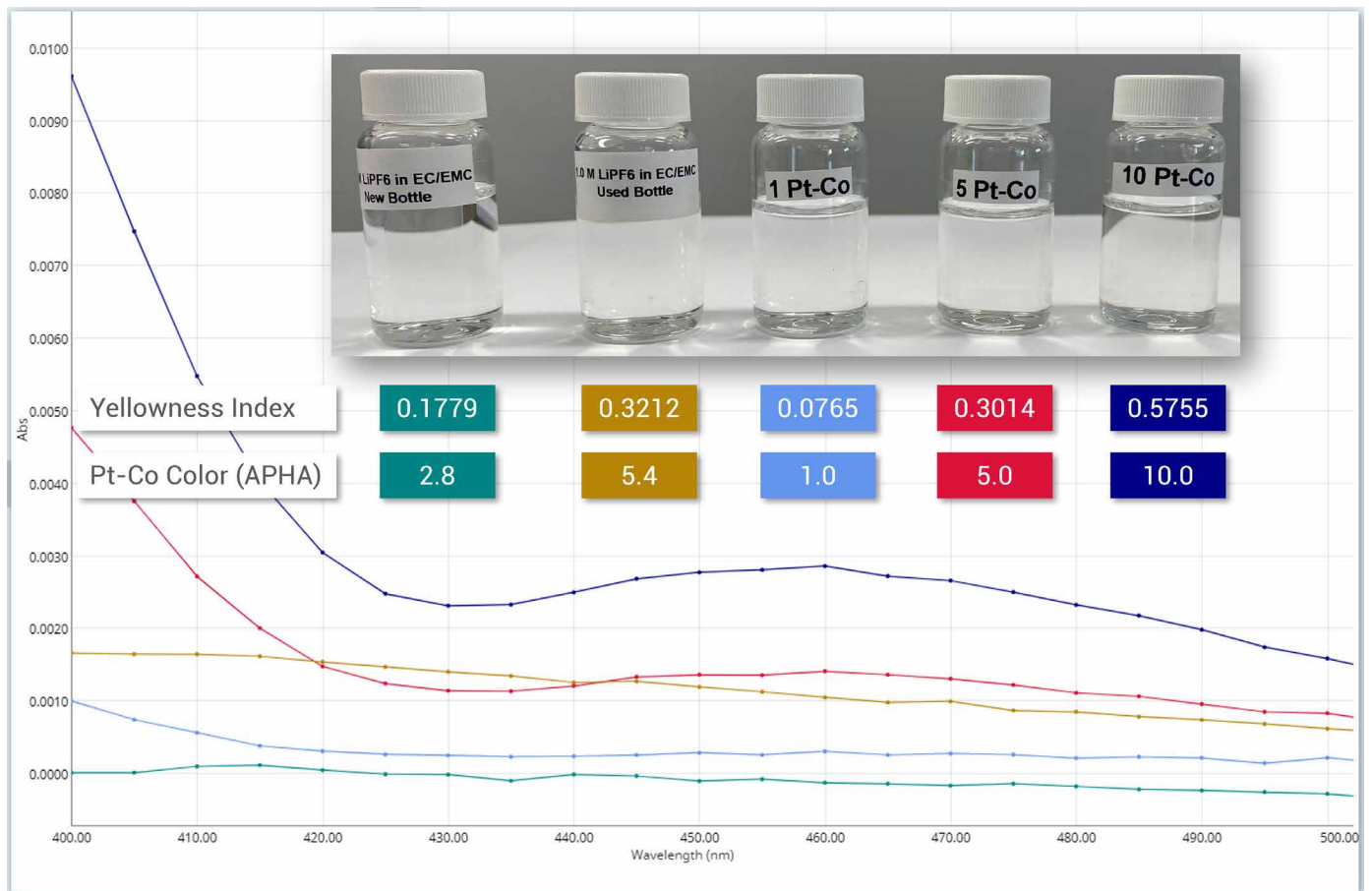


図5. 1、5、10 Pt-Co標準溶液、およびEC/EMC中の1.0 M LiPF<sub>6</sub>の新しいボトルと使用済みボトルのUV-Vis吸光スペクトル。これは、黄色度指数、Pt-Co色(APHA)値、および透明ボトル中のサンプルの外観の相関関係を示しています。

表 4. Agilent Cary シッパーを組み合わせた Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis 分光光度計を使用して測定した、LIB 電解液と溶媒の YI 値と Pt-Co 色 (APHA) 値

サンプル	製品番号	状態	YI (n = 3)	Pt-Co 色 (APHA) (n = 3)
EC:DMC = 50:50 (v:v) 中の 1.0 M LiPF <sub>6</sub>	746711	新しいボトル	0.2078	3.3699
EC:EMC = 50:50 (v:v) 中の 1.0 M LiPF <sub>6</sub>	746738	新しいボトル	0.1779	2.8318
EC:DMC = 50:50 (v:v) 中の 1.0 M LiPF <sub>6</sub>	746711	使用済みボトル	0.2884	4.8228
EC:EMC = 50:50 (v:v) 中の 1.0 M LiPF <sub>6</sub>	746738	使用済みボトル	0.3212	5.4138
ジメチルカーボネート	D152927	使用済みボトル	0.2165	3.5272
エチルメチルカーボネート	754935	使用済みボトル	0.2187	3.5661

## 結論

Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis 分光光度計により、ASTM D5386 規格メソッドに従って、無色から無色に近い LIB 電解液と溶媒の正確かつ精密な色測定を実施しました。Cary 3500 フレキシブルメソッドの利点と、データセットに基づく所見は以下のとおりです。

- 危険なサンプルを、Cary シッパーポンプを使用して光路長 10 mm のフローセルに直接導入することにより、データ品質を損なうことなく、ユーザーの安全と高いサンプルスループットを確保しました。
- Cary 3500 の優れた感度 (高 S/N 比) と Agilent Cary WinUV Color アプリケーションソフトウェアを組み合わせ、可視スペクトルの光吸収を分析することにより、電解液の特性の信頼性の高いモニタリングと制御が可能になりました。

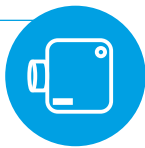
- 使用済みの LIB 電解液の Pt-Co 色 (APHA) 値が、新しいサンプルと比較して高いことは、色の変化により品質が低下していることを示唆しています。
- 変色は、電池性能に影響を及ぼす可能性のある汚染や劣化の兆候であるため、色測定を使用して変色を特定することにより、LIB 電解液や溶媒の品質管理を改善することができます。
- この効果的なメソッドは、製造 QC 環境と研究開発ラボの両方で実施することができます。

Cary 3500 フレキシブル UV-Vis を使用した QC 色測定を実施して、高品質の電解液のみが LIB の製造に使用されることを保証することにより、LIB の安全性、効率、耐久性が向上します。



### 危険な化学物質の安全な取り扱い

- Cary シッパーポンプアクセサリでフローセルを充填することにより、危険なサンプルを安全に取り扱うことが可能



### ランプ交換の頻度とコストが低減

- 10年間の交換保証付き長寿命キセノンフラッシュランプ
- 毎日のウォーミングアップの負担を軽減
- 独自のキセノンフラッシュランプ光源により、UV-Vis 範囲全体で高品質のデータを生成



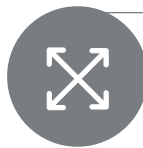
### 優れた測光性能によるデータの収集

- 研究グレードの測光性能、安定性、直線ダイナミックレンジを最小限のサンプル調製で実現



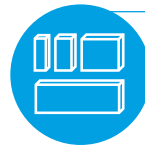
### 持続可能性目標の達成

- このシステムは、製品ライフサイクル全体にわたる環境への影響について独立した監査と検証を経て、My Green Lab の ACT ラベル (Accountability = 説明責任、Consistency = 整合性、Transparency = 透明性) を取得
- この機器は、SelectScience から 2023 年の Sustainable Product of the Year を受賞



### 大型サンプルコンパートメントの活用

- このシステムには、大型サンプルコンパートメントと、チューブの管理を容易にするユーティリティパネルが付属
- システムの設置面積は、ほとんどの標準的な換気フードに適合するように設計



### 光路長の簡単な変更

- 光路長を変更できる独自の長方形または円筒形のセルホルダを搭載
- この設計により、アライメントの必要はなく、簡単に再現性が高く、工具を使用しないプロセスで、必要な光路長を実現



### データポイントを確実に捕捉

- 高速の反応カインेटィクス測定においても、先進的なキセノンフラッシュランプ技術により、毎秒 250 ポイントのデータ収集レートを実現
- ランプは、データ収集時にのみサンプルに照射するため、感光性サンプルを保護するとともに、電力消費を抑制

図 6. 化学およびエネルギー分野の製造および研究開発のニーズに対する Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis の利点の概要

## 参考文献

1. ASTM D1209 (2019) Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum Cobalt Scale) (accessed July 2024).
2. ASTM D5386 Standard Test Method for Color of Liquids Using Tristimulus Colorimetry, <https://www.astm.org/d5386-16.html> (accessed July 2024).

3. ASTM E-308 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, <https://www.astm.org/e0308-22.html> (accessed July 2024).
4. ASTM E313-20 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, <https://www.astm.org/e0313-20.html> (accessed July 2024).
5. Color Measurements by Agilent UV-Vis and UV-Vis-NIR Spectrophotometers, Agilent Technologies white paper, publication number 5994-6792EN, 2023.

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://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](mailto: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-003098

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, December 4, 2024

5994-7602JAJP

## 詳細情報

- Agilent Cary 3500 フレキシブル UV-Vis 分光光度計
- Agilent Cary UV ワークステーションソフトウェア
- UV-Vis 分光分析と分光光度計に関する FAQ