

Agilent UV-Vis 分光光度計による 充電式バッテリー研究の推進

世界各国の研究グループが発表した
充電式バッテリーの研究



はじめに

充電式バッテリーは、標準的な内燃機関を代替するものとして、国際的な議論の最前線にあります。充電式バッテリーは、二酸化炭素の排出と化石燃料への依存を低減するための、コスト効率に優れたソリューションとなるからです。多くの研究グループが、高い理論上の比容量と極度に低い電気化学ポテンシャルにより、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属を中心に調査しています。¹ このホワイトペーパーでは、充電式バッテリー材料およびコンポーネントの特性解析における、主要な研究グループによる Agilent UV-Vis/NIR 分光光度計の使用事例を紹介します。

Agilent UV-Vis/NIR 分光光度計

アジレントの幅広い UV-Vis/NIR 分光光度計は、ルーチンアプリケーションから高度な実験まで、多様な分析ニーズに対応します（表 1）。UV-Vis/NIR 機器は、次の充電式バッテリー分野におけるさまざまな分析が可能です。^{2,3}

- 電解質の定量分析
- 定性分析（材料の特性解析）
- 劣化の研究
- 電解質およびその他の成分の色測定
- 分光電気化学
- バンドギャップの計算
- オペランド光学分光分析
- 溶出の研究

拡張性、柔軟性、コスト効率、測定機能を向上させるための、Agilent UV-Vis/NIR 分光光度計と組み合わせるアクセサリも、多数ご用意しています。光ファイバディッププローブなどのアクセサリは、グローブボックス制御環境でヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) などの揮発性、または水分の影響を受けやすい充電式バッテリー材料を分析するための、独自のソリューションを提供します。

UV-Vis/NIR を使用した充電式バッテリー研究アプリケーション

下記の事例で説明されているように、世界各国の研究グループが、多様なバッテリーコンポーネントの分析と特性解析のための統合型ソリューションとして、Agilent UV-Vis/NIR 機器を使用しています。

TiO₂ ナノ結晶の光触媒電池やリチウムイオン充電式バッテリーの性能を向上させるための簡単なメソッド⁴

Ting Xia 氏と研究チームは、適度な温度で結晶性 TiO₂ ナノ結晶に真空処理を施し、低い真空レベルによって構造的、光学的、電子的、化学的特性に大きな変化を生じさせることが可能であることを示しました。未処理の TiO₂ ナノ結晶と比較し、これらの真空処理済みナノ結晶は光触媒活性が顕著に高く、リチウムイオンの吸蔵において優れた性能があります。そのため、この画期的な手法には、さまざまな実用アプリケーションのために TiO₂ やその他の酸化物ナノ結晶の機能性を向上させる、有望な可能性があると言えます。TiO₂ 粒子の反射スペクトルは、Agilent Cary 60 UV-Vis 分光光度計と光反射ファイバユニットを使用して測定しました。この測定で、真空処理済み TiO₂ ナノ結晶の吸光度が紫外から近赤外へと拡大したことが明らかとなりました。

リチウムイオン電池のための、ポリウレタンアクリレート光硬化性固体高分子電解質に混合されたリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド⁵

Cristian Mendes-Felipe 氏は協力者たちとともに、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド (LiTFSI) を含む UV-光硬化性ポリウレタンアクリレート (PUA) 樹脂を作成しました。その伝導率により、Li/C-LiFePO₄ ハーフセル中の光硬化性固体高分子電解質 (SPE) としてこの開発材料のアプリケーションが可能になり、結果として大きな電池の放電容量が実現されました。LiTFSI/PUA SPE を使用した電池の多様な C レートと温度における放電容量の理論的評価とともに、このような結果は、開発された光硬化性 SPE のリチウムイオン電池 (LIB) アプリケーションに対する可能性を示しています。紫外可視 (UV-Vis) 分光分析測定を使用して、新品の光樹脂と LiTFSI/PUA サンプルの光学特性解析を実行しました。Agilent Cary 60 分光光度計を用いて、200 ~ 800 nm の範囲で、1 nm のサンプリング間隔と 25 回の蓄積スキャンにより UV-Vis 分光分析を実施したところ、新品の光樹脂は最大の光透過率を示すことが明らかとなりました。

不活性リチウムを活性化し、高安定性のリチウム金属陽極を作成するための、ヨウ素含有添加物技術⁶

Wenchang Ma 氏と同僚たちはその研究において、不活性リチウムを効果的に除去するために、酸化還元対を使用して一連の酸化還元反応を実行し、可逆的な方法でセルの容量とクーロン効率を向上させました。Agilent Cary 3500 機器で UV 分光分析を実行したところ、200 ~ 400 nm の間で信号が観察され、不活性リチウムを活性化するための酸化還元対の機能が確認されました。

共役系高分子のアゾ部位を高性能リチウムイオン電池に変換⁷

Sen Zhang 氏のグループは、共役系高分子内のアゾユニットの配置 (パラ結合/メタ結合、主鎖/側鎖の比較) がどのように電気化学的特性および電池性能に影響を及ぼすかを調査しました。実験的分析と理論的分析の両方により、より優れたエネルギー貯蔵性能のための酸化還元共役系高分子を設計するための有効な特性として、「酸化還元依存」と「メタ結合」が浮上しています。作成された完全バッテリーの、LED 電球を点灯させるための実用性が実証され、現実的なアプリケーションの可能性が示されました。この研究は、電池性能を向上させるための高分子の構造的最適化に関する貴重な知見をもたらしています。Cary 3500 分光光度計は、250 ~ 700 nm からの UV-Vis 吸収スペクトルの取得に使用されました。取得したスペクトルにより高分子を特性解析でき、2 つのスペクトルでは 322 nm で同等のピークが確認されました。3 番目のスペクトルは 337 nm がピークの中心となりました。

リチウムイオン電池のための、熱誘発性難燃剤の特性による、エレクトロスピンニングされたコアシェルマイクロファイバセパレータ⁸

Kai Liu 氏のグループは、保護高分子シェル内で難燃剤をカプセル化することで、難燃剤が電解質に直接溶出することを防止し、電池性能への悪影響を軽減できる可能性について調査しました。リチウムイオン電池の熱暴走が生じると、保護高分子シェルが高温に反応して溶解し、難燃剤が放出されやすくなります。このような仕組みにより、引火性の高い電解質の燃焼が効果的に抑制されます。UV-Vis 吸収スペクトルを使用して、熱誘発に対するリン酸トリフェニルの放出挙動を定量的にモニタリングしました。TPP は 3 つの明白な吸収帯を示しており、それぞれのピークは 266 nm、260 nm、255 nm に認められました。スペクトルは、電解質に放出された TPP 量の定量推定値の取得に役立ちます。Agilent Cary 6000i UV-Vis-NIR 分光光度計を使用して、210 nm ~ 330 nm の範囲で測定を実行しました。

深共晶溶媒を用いたリチウムイオン電池カソード材料からのコバルトの湿式冶金による回収⁹

この研究では、浸出剤として塩化コリン-クエン酸深共晶溶媒 (DES) を使用することで、環境負荷が少なくコスト効率に優れた、安全な手法が提示されています。コバルト (III) の還元剤として、アルミニウムと銅を評価したところ、最適化後、アルミニウムと銅の存在下で LiCoO_2 からリチウムとコバルトが定量的に浸出しました。コバルト (III) に対して最も有効な還元剤は銅で、追加の還元剤やプレ分離の手順は不要でした。浸出貴液 (PLS) と同様の金属濃度で DES 中に銅 (I)、銅 (II)、コバルト (II) 塩化物塩を溶解させ、次に吸収スペクトルを記録しました。その後これらを、定性分析のために、記録済みの PLS スペクトルに対して比較しました。DES 中のコバルト (II) 塩化物の定量のために、35 wt % 水希釈塩化コリン溶液に複数の量のコバルト (II) 塩化物を溶解させ、検量線を作成しました。UV-Vis-NIR 吸光分光分析と Cary 6000i 分光光度計を組み合わせ、浸出貴液の定性および定量分析を実行しました。



Agilent Cary 60 UV-Vis 分光光度計

Cary 60 UV-Vis 分光光度計は、反復的な分析やルーチン分析に役立つ強力なツールです。190 ~ 1,100 nm の波長範囲内で動作し、幅広いサンプリングアクセサリと組み合わせることができます。ウォームアップ時間は不要、室内光の干渉もなく測定でき、光によるサンプルの劣化を解消することで、確実に正しい回答を得られます。室内光に対するこのような耐性と、集束度の高いビームにより、Cary 60 UV-Vis は、光ファイバプローブを使用したサンプルコンパートメント外での測定に最適です。

Cary 60 UV-Vis はキセノンフラッシュランプに 10 年保証が付属しています。Cary 60 UV-Vis は独立監査を受け、環境への影響を検証されており、My Green Lab の ACT (Accountability = 説明責任、Consistency = 整合性、Transparency = 透明性) ラベルを取得しています。



Agilent Cary 3500 UV-Vis 分光光度計シリーズ

Cary 3500 マルチセルおよびコンパクト UV-Vis 分光光度計は、温度管理機能と、毎秒 250 ポイントの超高速データ採取レートで知られている、汎用性に優れた測定ツールです。

Cary 3500 フレキシブル UV-Vis 分光光度計は、設置面積が少ない独自の大型サンプルコンパートメントを搭載しており、長光路長キュベットを必要とする液体サンプルの分析や、固体サンプルの特性解析に適しています。190 ~ 1,100 nm の範囲で効率的に動作します。

Cary 3500 UV-Vis も My Green Lab で発行される ACT ラベルを獲得しており、キセノンフラッシュランプに 10 年保証が付属しています。



Agilent Cary 4000/5000/6000i/7000 UV-Vis (-NIR) 分光光度計

175 ~ 3,300 nm の範囲で動作し、吸光度の高いサンプルのほか、拡散反射や鏡面反射率を測定可能な、ハイエンド UV 分光光度計です。

最新世代の検出器 (PbSmart、InGaAs、sandwich) を使用し、175 ~ 3,300 nm の範囲で優れた測光性能を発揮するこれらのシステムは、NIR 領域において感度を向上させ、迷光を低減し、材料科学研究に最適なツールとなっています。Agilent Cary 7000 多角度可変自動測定分光光度計 (UMS) は、固体サンプル測定のあらゆるニーズを満たします。Cary 7000 の多角度鏡面反射率/透過率測定機能を使用することで、これまで不可能だった実験系の構築が可能になり、分析内容の幅が広がり、自動測定によって分析時間の短縮とコスト削減が実現します。

表 1. Agilent UV-Vis および UV-Vis-NIR 分光光度計の概要

システム	サンプルタイプ	分析要件
Cary 60	液体および固体	<ul style="list-style-type: none"> - 液体サンプルのルーチン分析 - リモート光ファイバー測定、湿度が管理された環境（グローブボックス）に最適 - 18 連セルチェンジャによる高スループット - 色測定
Cary 3500 マルチセル およびコンパクト	液体	<ul style="list-style-type: none"> - 複数の同時測定 - 温度管理下での実験 - 高速データ採取（毎秒 250 ポイント）
Cary 3500 フレキシブル	液体および固体	<ul style="list-style-type: none"> - 可変光路長 - 高速データ採取（毎秒 250 ポイント） - 大型サンプルコンパートメント
Cary 4000 Cary 5000 Cary 6000i Cary 7000	液体および固体	<ul style="list-style-type: none"> - 小型または大型サンプル - 近赤外線まで拡張された波長 - 測定の柔軟性 - 色測定

結論

アジレントの幅広い UV-Vis/NIR 分光光度計は、金属イオン電池に関する重要な研究を実現する、さまざまな機能を備えています。Cary 60 によるバッテリーコンポーネントのルーチン研究から、Cary 3500 での材料特性解析、Cary 4000/5000/6000i/7000 での浸出貴液の定量分析まで、Cary 機器は優れた柔軟性と拡張性により、幅広い研究ニーズに対応します。アクセサリやダイナミックなソフトウェアが多数揃った Cary シリーズは、バッテリー研究の市場において特に有用な製品です。

参考文献

1. Liu, H.; Cheng, X-B.; Huang, J-Q.; Kaskel, S.; Chou, S.; Park, H. S.; Zhang, Q. Alloy Anodes for Rechargeable Alkali-Metal Batteries: Progress and Challenge. ACS Materials Letters **2019**, 1(2), 217–229.
2. Patel, M. U. M.; Dominko, R. Application of In Operando UV-Vis Spectroscopy in Lithium–Sulfur Batteries. ChemSusChem **2014**, 7, 2167–2175.
3. Bouteau, G.; Van-Nhien, A. N.; Sliwa, M.; et al. Effect of Standard Light Illumination on Electrolyte's Stability of Lithium-Ion Batteries Based on Ethylene and Di-Methyl Carbonates. Sci.Rep. **2019**, 9, 135.
4. Xia, T.; Zhang, W.; Murowchick, J. B.; Liu, G.; Chen, X. A Facile Method to Improve the Photocatalytic and Lithium-Ion Rechargeable Battery Performance of TiO₂ Nanocrystals. Adv. Energy Mater. **2013**, 3, 1516–1523.
5. Mendes-Felipe, C.; Barbosa, J. C.; Gonçalves, R.; Miranda, D.; Costa, C. M.; Vilas-Vilela, J. L.; Lanceros-Mendez, S. Lithium Bis (Trifluoromethanesulfonyl)imide Blended in Polyurethane Acrylate Photocurable Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. J. Energy Chem. **2021**, 62, 485–496.
6. Ma, W.; Li, W.; Jiang, J.; Xu, Y.; Li, W.; Liu, X.; Chen, Z.; Jiang, Y.; Zhang, J.; Zhao, B. Iodine-Containing Additive Engineering for Rejuvenating Inactive Lithium and Constructing Highly Stable Lithium Metal Anodes. Chem.Engin. J. **2023**, 477, 146890–146890.
7. Sen Zhang; Fangfang Xing; Ling Chen; Xiujuan Wang; Xiaoming H. Chemistry of Materials **2022**, 34(20), 9031–9041.
8. Liu, K.; et al. Electrospun Core-Shell Microfiber Separator with Thermal-Triggered Flame-Retardant Properties for Lithium-Ion Batteries. Sci.Adv. **2017**, 3(1).
9. Peeters, N.; Binnemans, K.; Riaño, S. Solvometallurgical Recovery of Cobalt from Lithium-Ion Battery Cathode Materials Using Deep-Eutectic Solvents. Green Chemistry **2020**, 22(13), 4210–4221.

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。

DE15818117

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2024
Printed in Japan, June 5, 2024
5994-7529JAJP