

Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計による リチウムイオン電池の研究の推進

世界各国の研究グループが発表したリチウムイオン電池の研究



著者

Wesam Alwan and
Fabian Zieschang
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

リチウムイオン電池（LIB）は、特に電気自動車分野でその需要が高まっています。このような動向の一因となっているのは、内燃機関の使用に伴う二酸化炭素の排出を削減するための政府の政策と規制です。市販の高性能 LIB の価格は低下しつつありますが、業界内に開発の機会はまだ残っています。世界中の研究者たちは、電池のエネルギー容量を向上させ、充電時間を短縮し、より安価で安全な LIB の部材の代替材料を見つける方法を模索しています。¹

このホワイトペーパーでは、LIB の材料と部材の分析と特性解析を対象とした、有力な研究グループによる Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計の使用に関する事例を紹介します。

FTIR 分光分析は、材料の組成に関する情報をもたらす、確立された高度な技法です。成熟した分光分析手法ではあるものの、FTIR のサンプリングインターフェースの柔軟性と用途は広がり続けています。サンプリングインターフェースによって FTIR の適用範囲が広がったアプリケーションの例として、ポリマーと電解液のすばやく簡単な定性・定量分析が挙げられます。

Cary 630 FTIR 分光光度計

Cary 630 FTIR 分光光度計は、極めてコンパクトで柔軟性に優れ、高性能なベンチトップ FTIR 機器です。経験が浅いユーザーでも簡単に操作できる使いやすい機能が多数搭載されています。画期的な Cary 630 FTIR では、交換可能なさまざまなサンプリングモジュールを機器の光学系に組み合わせて構成できます (図 1)。

汎用性に優れたモジュール型設計であるため、LIB 材料の堅牢かつ確実な分析に必要とされる柔軟な構成が可能です。アノード、カソード、電解液 (溶媒や塩など)、セパレータ材料などの LIB の主要なコンポーネントにおいては、さまざまな材料が使用されます。

複数ユーザーの環境では、堅牢で信頼性の高い FTIR 機器が、ダウンタイムを防いでデータ品質低下のリスクを低減する鍵となります。習熟が容易で、トレーニングが最小限で済むウォークアップシステムは、多忙なラボ環境において重要です。Cary 630 FTIR の現場で実証された堅牢な光学系は、卓越した性能と再現性を実現することが実証されています。

Cary 630 FTIR 分光光度計は、高度な Agilent MicroLab ソフトウェアで制御します。このソフトウェアは、直感的な画像インターフェースを使用して、サンプルの導入からレポートまでの分析手順をユーザーにガイドします。このソフトウェアは設置されているサンプリングアクセサリを自動で検知し、必要な設定を適用し、該当のサンプリングアクセサリ用の説明画像をロードします。



図 1. リチウムイオン電池の研究を促進する、Agilent Cary 630 FTIR 用の交換可能なサンプリングモジュール

MicroLab ソフトウェアにより、未知のサンプルの FTIR スペクトルが自動で既知化合物のスペクトルライブラリと照合され、分析者は未知化合物を特定できます。また、Cary 630 FTIR 分光光度計では、定量情報（電解質溶液中の塩濃度など）を得ることができます。このソフトウェアは必要な

すべての計算を実行し、分析者に最終的な回答を提供します。色分けされた結果によりデータの解釈が促進され、分析者は適切なアクションを実施できます（図 2）。サンプルの FTIR スペクトルは、研究に有用な、LIB 部材の特性解析のための貴重な情報をもたらします。



① 分析開始

② 画像付きのソフトウェアガイダンスに従う

③ 色分けされた実用的な結果がすぐに表示される

図 2. Agilent MicroLab ソフトウェアと Agilent Cary 630 FTIR を使用した 3 つのシンプルなステップにより、簡単に分析と意思決定を行うことができます。このソフトウェアは手順を画像で提供しているため、トレーニングの必要性を減らし、ユーザーベースのエラーのリスクを最小限に抑えます。



図 3. ATR サンプルングモジュールを備えた Agilent Cary 630 FTIR によるシート材料の分析

MicroLab ソフトウェアを搭載した Cary 630 FTIR 分光光度計は、多様な種類の材料の分析に最適なソリューションです。630 FTIR に対しサンプリングモジュールが選択されると、アプリケーションに合わせてメソッドを調整できます。例として、シート状材料の分析のための減衰全反射 (ATR) モジュールを備えた Cary 630 FTIR を図 3 に示します。

アジレントはまた、Cary 630 FTIR 用の高度な FTIR 分光分析ソフトウェアを用意しています。MicroLab Expert は、優れた柔軟性とスペクトル視覚化機能を備えており、高度なデータ処理を実現します。

大気中の水分や酸素は、電解液塩（例、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆)）など、LIB 部材の特性解析に大きな影響を及ぼす可能性があります。したがって、この種の実験は、酸素と水分が管理された環境で実施することが推奨されます。少ない設置面積、交換可能なモジュールなどの使いやすい機能とその堅牢性により、Cary 630 FTIR は、図 4 に示すようなグローブボックス制御環境での操作に最適です。

FTIR を用いたリチウムイオン電池の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は、LIB 部材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 FTIR 機器を使用しています。

斬新なマイクロ流体プロセスによる、リチウムイオン電池中のリチウム貯蔵のための高配向酸化グラフェン：パルス冷凍²

Yifan Liu のチームは、優れた性能を発揮する LIB 用の自立する炭素リチウムホストとして、垂直配向の酸化グラフェン (GO) 薄膜を作成する新しい方法について報告しました。このプロセスにより、GO 薄膜の微細構造の多孔性と垂直配向の改善へとつながりました。この配向と多孔性微細構造は、作成された薄膜の電子およびイオン移送性能の両方を向上させます。これらの GO 薄膜を特性解析するために、Cary 630 FTIR を使用して熱処理に基づく C-OH 基除去を評価しました。未処理の GO 薄膜と比較し、熱処理された GO 薄膜では、3,429 cm⁻¹ でのピーク強度の大幅な低下により C-OH 基の除去が確認されました。



図 4. 水分や酸素の濃度を管理可能なグローブボックス内部の Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計。LIB 研究アプリケーションに最適な設定です。

充電式電池のリチウム化磁気イオン素子³

Yong Hu のチームは、分子磁気イオン性物質（充電式 LIB のカソード）における可逆的なリチウム化/脱リチウム化による、磁気秩序の動的な可変性を通じた、リアルタイムの充電状況の正確なモニタリングについて報告しました。この研究では、Cary 630 FTIR を使用してリチウム化による化合物の変化を調査しました。このシステムを使用して、最初の状態の化合物の振動シフトを調べました。2,108 cm^{-1} で $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合に対応するピークが確認されましたが、リチウム化を経てピークが消失し、2,075 と 2,012 cm^{-1} のより低い波数で 2 つの新しいピークが発生しました。

リチウムイオン電池のアノード材料としての、N ドープナノポーラスカーボンを使用した ZIF 67 由来 Co-Sn 複合材料⁴

Sheeraz Ashraf のチームは、2-メチルイミダゾールコバルト塩である ZIF-67 を使用して、 SnO_2 とナノポーラスカーボンの複合材料を合成しました。ZIF-67 は、複合材料の優れた構造安定性に関与する、Co-Sn 合金と Sn-C ネットワークで構成されるフレームワークを作成します。この研究では、Cary 630 FTIR を使用して、3 つの合成複合材料において分子レベルで存在する結合の種類を分析しました。

安全なリチウムイオン電池を対象とした、 CO_2 化学吸収のための新しいポリマー被膜⁵

Jean-Christophe Daigle のチームは、アルミホイルの被膜など、トラップシートとして機能する、 CO_2 を化学的に吸収可能なポリマー混合物の使用について報告しました。著者たちはこの被膜手法について、経済的に実行可能で、産業的に利用可能であり、サイクル寿命の大きな可能性を秘めた、大型セルをベースとする安全な高出力リチウムイオン電池を作成できると結論付けています。この研究では、ATR 搭載の Cary 630 FTIR により、異なるタイミングと温度でトラップシートを測定し、エポキシ基の分解と変換率をモニタリングしました。

リチウムイオン電池に適用可能な、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子へのポリマーグラフト化の汎用的な方法⁶

Jean-Christophe Daigle のチームは、分散を介した界面重合により、チタン酸リチウム (LTO) にポリマーをグラフトする、新しく汎用的な方法について報告しています。この方法では、電池アプリケーションに有用な、薄くて均一なポリマー薄膜を作成できます。Cary 630 FTIR システムを使用して、2,900 cm^{-1} におけるポリマーの $-\text{CH}_2-\text{CH}$ に特徴的な信号の存在をモニタリングすることにより、ポリマーシェルを特性解析しました。

フーリエ変換赤外分光光度計と機械学習を使用した、リチウムイオンセル中の電解液成分の濃度を測定するための新しいメソッド⁷

L. D. Ellis のチームは、標準的な LIB 電解液に含まれる主要成分の未知の濃度を測定するための、新しいメソッドを紹介しています。ゲルマニウム減衰全反射 (ATR) と機械学習機能を搭載した Cary 630 FTIR を使用することで、迅速かつ安価で、高精度なメソッドが開発されました。機械学習技術により、未知の電解液の FTIR スペクトルの特徴と、既知の複合物質の FTIR スペクトルの同じ特徴とを適合させました。研究者たちは、このメソッドを使用して、FTIR により、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) メソッドと同程度の真度と精度で LiPF_6 の濃度を測定できたと報告しています。

酸化グラフェンナノシートを用いた高性能固体高分子電解質⁸

この研究で Mengying Yuan のチームは、広い表面積と優れた力学的性質をもつ二次元酸化グラフェン (GO) シートを、固体ポリエチレンオキシド/リチウム塩電解質に導入しました。GO シートはイオン伝導性とポリマー電解質の引張強度を向上させ、リチウムイオン電池の性能を大幅に改善したと見られます。リチウム塩の解離度を測定するために、MicroLab ソフトウェア搭載の Cary 630 FTIR システムを使用しました。解離度は、解離した「遊離」 ClO_4^- イオンを表す 620 ~ 624 cm^{-1} 範囲と、イオンペア LiClO_4 を表す 630 ~ 635 cm^{-1} 範囲の、2 つの特定の範囲にあるそれぞれのピーク下面積の比率として取得しました。

フーリエ変換赤外分光光度計、ベールの法則、機械学習を使用した、リチウムイオンセル中の電解液成分の濃度を測定するためのユーザーフレンドリーなフリーウェア⁹

Sam Buteau のチームは、 LiPF_6 、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)、ジエチルカーボネート (DEC) など、電解液の濃度を測定するための FTIR 測定⁷ に基づくモデルを洗練化しました。この研究では、ゲルマニウム ATR を備えた Cary 630 FTIR を使用して電解液の組成の特性解析を実施しました。このモデルを適用し、特定のコンポーネントセットを用いて、未知の電解液サンプルの組成を高速で測定することが可能です。

結論

Agilent Cary 630 FTIR は、リチウムイオン電池に取り組む研究者たちにとって、多様な対象材料の特定解析のための有効な分光光度計となっています。完全交換可能なさまざまなサンプリング技術を搭載可能で、該当のアプリケーションに最適なサンプリング手法を使用できます。

これらの研究論文の概要は、LIB の性能と安全性の向上に必要とされる材料に関する知識の拡大において、Cary 630 FTIR の優れた柔軟性と実用性を示しています。

参考文献

1. Masias, A.; Marcicki, J.; Paxton, W. A. Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications, *ACS Energy Letters*, **2021** 6(2), 621–630.
2. Liu, Y. et al. Highly Aligned Graphene Oxide for Lithium Storage in Lithium-Ion Battery Through A Novel Microfluidic Process: The Pulse Freezing, *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, 10, 2201612.
3. Hu Y et al. Lithiating Magneto-Ionics in a Rechargeable Battery, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2022**, 21;119(25):e2122866119.
4. Sheeraz, A. et al, ZIF 67 Derived Co–Sn Composites with N-doped Nanoporous Carbon as Anode Material for Li-ion Batteries. *Mater. Chem. Phys* **2021**, 270, 124824.
5. Daigle J. C. et al. Novel Polymer Coating for Chemically Absorbing CO₂ for Safe Li-ion Battery. *Sci.Rep.* **2020** 25;10(1), 10305.
6. Daiglea, J-C. et al, A Versatile Method for Grafting Polymers onto Li₄Ti₅O₁₂ Particles Applicable to Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, 421, **2019**, 116–123.
7. Ellis, L. D. et al. A New Method for Determining the Concentration of Electrolyte Components in Lithium-Ion Cells, Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Machine Learning, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A256.
8. Yuan, M. et al. High Performance Solid Polymer Electrolyte with Graphene Oxide Nanosheets, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 59637.
9. Buteau, S. et al, User-Friendly Freeware for Determining the Concentration of Electrolyte Components in Lithium-Ion Cells Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Beer's Law, and Machine Learning, *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, 166 A3102.

詳細情報

- Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計
- Agilent MicroLab ソフトウェア
- Agilent MicroLab Expert ソフトウェア
- FTIR 分析およびアプリケーションガイド
- FTIR 分光分析法の基礎 - FAQ
- ATR-FTIR 分光分析の概要

ホームページ

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

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。

DE38081608

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2023
Printed in Japan, August 9, 2023
5994-6144JAJP