

## ICPE-9800シリーズを用いたリチウムイオン二次電池電解液中の元素不純物分析

仲 康佑

### ユーザーベネフィット

- ◆ ICPE-9800シリーズは多元素同時分析が可能です。
- ◆ リチウムイオン二次電池電解液中の元素不純物濃度を正確に精度良く分析することが可能です。
- ◆ 耐フッ酸用導入系および有機溶媒用トーチを用い、リチウムイオン二次電池電解液を導入することが可能です。

### はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) はモバイル機器や電気自動車、ハイブリッド車など多岐にわたって使用されています。LIB電解液中の不純物は電池の性能や安全性の低下の原因となります。そのため、中国ではHG/T4067-2015<sup>1)</sup>により電解液中の元素不純物をICP発光分析 (ICP-AES) で管理することが求められています。

LIB電解液はヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) を有機溶媒に溶解させたものを一般に使用しており、有機溶媒に対応可能な導入系が必要となります。一方でLiPF<sub>6</sub>は加水分解するとフッ化水素酸 (HF) を生成し、ICP-AESに通常用いられるガラス製の有機溶媒導入系が腐食する恐れがあります。

本アプリケーションでは、ICPE-9820と耐フッ酸用導入系、有機溶媒用トーチを用いて、LIB電解液中の元素不純物を分析しました。また、添加回収試験による分析の妥当性の確認と分析精度の確認を行いました。

### 試料

1.0 mol/LのLiPF<sub>6</sub>をエチルメチルカーボネート (EMC) に溶解した電解液 (以下、LiPF<sub>6</sub> in EMC)、1.0 mol/LのLiPF<sub>6</sub>をエチレンカーボネート (EC) : ジメチルカーボネート (DMC) = 50 : 50 (v/v%) に溶解した電解液 (以下、LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC) の2種類の電解液を試料として用意しました。

### 分析試料の調製

#### ● 希釈溶媒

EMC : エタノール : 純水 = 1 : 4 : 5の体積比となるように混合し、希釈溶媒を調製しました。

#### ● LIB電解液の未添加試料

LiPF<sub>6</sub> in EMC、LiPF<sub>6</sub> in EC/DMCの2種類の電解液をそれぞれ希釈溶媒で10倍希釈し調製しました。

#### ● LIB電解液の添加試料

未添加試料と同様に、10倍希釈したLIB電解液に市販のAl, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Znの単元素標準液を混合し、各元素0.1 mg/L (電解液中1 mg/kg相当) とするように添加し調製しました。

### 検量線試料

#### ● 検量線試料

市販のAl, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Znの単元素標準液を混合し、希釈溶媒に添加し調製しました。また、マトリクスマッチングを行うために、Li濃度が0.1 mol/Lとなるように炭酸リチウムを添加しました。各検量線試料中に含まれる測定元素の濃度を表1に示します。

表1 検量線試料中の測定元素の濃度

元素	検量線試料 (mg/L)			
	STD1	STD2	STD3	STD4
Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn	0	0.1	0.5	1
Li	0.1 mol/L			

### 装置構成と分析条件

試料との接触が多いネブライザー (図1-A)、チャンバー (図1-B)、ドレン (図1-C) は耐フッ酸製のものを使用しました。試料との接触が少なくHFによる腐食の影響が少ないトーチには有機溶媒用トーチ (石英製、図1-D) を使用しました。なお、延長管は装置標準付属のガラス製に換えて石英製を使用しました。ICP-AESの装置構成を表2に示します。

また、分析条件を表3に示します。

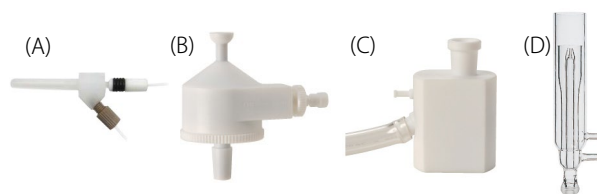


図1 耐フッ酸用導入系および有機溶媒用トーチ

表2 ICP-AES装置構成

装置	:	ICPE-9820
ネブライザー	:	ネブライザー, PFA15
チャンバー	:	フッ酸用サイクロンチャンバー
延長管	:	石英製
トーチ	:	有機溶媒用トーチ
ドレン	:	耐フッ酸ドレン
オートサンブラ	:	AS-10

表3 分析条件

高周波出力	:	1.40 kW
プラズマガス流量	:	20.0 L/min
補助ガス流量	:	0.70 L/min
キャリアガス流量	:	0.75 L/min
観測方向	:	軸方向 (AX)

## ■ 定量分析

表1の検量線試料を用いて検量線を作成し、2種類のLIB電解液中の元素不純物を定量分析しました。LIB電解液中に換算した定量結果を表4に示します。HG/T4067-2015で示されている基準値よりも低い検出下限を得ることができ、ICPE-9820がLIB電解液中の元素不純物分析に十分な感度を有することが確認できました。

表4 LIB電解液中の定量結果

元素	波長 (nm)	検出下限 (mg/kg)	HG/T 4067-2015 基準値 (mg/kg)	定量結果 (mg/kg)	
				LiPF <sub>6</sub> in EMC	LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC
Al	396.153	0.02	1	0.21	N.D.
As	193.759	0.3	1	N.D.	N.D.
Ca	396.847	0.003	1	N.D.	N.D.
Cd	226.502	0.008	1	N.D.	N.D.
Cr	205.552	0.03	1	0.04	N.D.
Cu	327.396	0.01	1	0.02	0.01
Fe	259.940	0.01	1	0.12	N.D.
Hg	184.950	0.05	1	N.D.	N.D.
K	766.490	0.02	1	N.D.	N.D.
Mg	280.270	0.0005	1	0.017	N.D.
Na	589.592	0.02	2	0.02	0.04
Ni	231.604	0.03	1	0.09	0.07
Pb	220.353	0.07	1	N.D.	N.D.
Zn	213.856	0.009	1	N.D.	N.D.

検出下限： $3 \times \sigma$ (STD1の標準偏差) × 検量線の傾き × 希釈倍率(10倍)  
N.D.：検出下限未滿

## ■ 添加回収試験と併行精度

2種類のLIB電解液の添加回収試験を行いました。また、LiPF<sub>6</sub> in EMCの添加試料については、併行精度を確認するため10回の繰り返し測定を行いました。結果を表5に示します。

2種類のLIB電解液で89~107%の良好な添加回収率が得られ、ICPE-9820によるLIB電解液中の元素不純物分析の正確性を確認することができました。

LiPF<sub>6</sub> in EMCの添加試料の10回の繰り返し測定では6.9%以下の併行精度が得られ、基準値に相当する濃度を精度良く分析できることが分かりました。

## ■ まとめ

本アプリケーションニュースでは、ICPE-9820と耐フッ酸導入系、有機溶媒用トーチを用い、LIB電解液中の元素不純物分析を行いました。添加回収試験では良好な結果が得られ、分析の正確さを確認することができました。また、繰り返し測定では、良好な分析精度を確認することができました。

### <参考文献>

- HG/T4067-2015 Cell liquor of lithium hexafluorophosphate  
<https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/HGT4067-2015> (2024年2月20日参照)

表5 添加回収試験と併行精度

元素	波長 (nm)	検出下限 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	LiPF <sub>6</sub> in EMC				LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC		
				未添加試料 (mg/L)	添加試料 (mg/L)	添加回収率 (%)	併行精度 (%)	未添加試料 (mg/L)	添加試料 (mg/L)	添加回収率 (%)
Al	396.153	0.002	0.1	0.021	0.128	107	3.0	N.D.	0.098	98
As	193.759	0.03	0.1	N.D.	0.099	99	6.9	N.D.	0.096	96
Ca	396.847	0.0003	0.1	N.D.	0.0934	93	1.2	N.D.	0.0937	94
Cd	226.502	0.0008	0.1	N.D.	0.100	100	0.9	N.D.	0.103	103
Cr	205.552	0.003	0.1	0.004	0.105	101	1.3	N.D.	0.102	102
Cu	327.396	0.001	0.1	0.002	0.103	101	2.0	0.001	0.101	100
Fe	259.940	0.001	0.1	0.012	0.111	99	1.1	N.D.	0.101	101
Hg	184.950	0.005	0.1	N.D.	0.091	91	3.5	N.D.	0.100	100
K	766.490	0.002	0.1	N.D.	0.095	95	0.8	N.D.	0.095	95
Mg	280.270	0.00005	0.1	0.00172	0.106	104	1.3	N.D.	0.103	103
Na	589.592	0.002	0.1	0.002	0.099	97	1.1	0.004	0.105	101
Ni	231.604	0.003	0.1	0.009	0.109	100	1.2	0.007	0.108	101
Pb	220.353	0.007	0.1	N.D.	0.093	93	3.6	N.D.	0.089	89
Zn	213.856	0.0009	0.1	N.D.	0.094	94	0.9	N.D.	0.095	95

検出下限： $3 \times \sigma$ (STD1の標準偏差) × 検量線の傾き  
N.D.：検出下限未滿

ICPEは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

## 関連製品

一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



➤ ICPE-9800シリーズ  
マルチタイプICP発光分光分析装置

## 関連分野

➤ 電気・電子

➤ リチウムイオン電池

➤ 新エネルギー

➤ 価格お問い合わせ

➤ 製品お問い合わせ

➤ 技術お問い合わせ

➤ その他お問い合わせ