

ICPE-9820を用いたリチウムイオン二次電池 負極材中の元素不純物分析

仲 康佑

ユーザーベネフィット

- ◆ リチウムイオン二次電池の負極材中の元素不純物を分析することができます。
- ◆ 測定後でも元素・波長を追加でき、負極材に予期せぬ元素不純物が混入していないか確認することができます。
- ◆ アルゴンガス消費量の少ないミニトーチで負極材中の元素不純物を分析でき、ランニングコストを抑えることができます。

■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の構成要素の1つである負極は充放電時にLiイオンを蓄積、放出します。LIBの負極材として主にグラファイトベースのものが使用されており、主要な生産国の1つである中国では、GB/T 24533-2019¹⁾によりLIB負極材料であるグラファイト中の元素不純物をICP発光分析(ICP-AES)で分析することが求められています。

本アプリケーションでは、ICPE-9820を用い、LIB負極材中の元素不純物を分析しました。分析値の妥当性を確認するため、添加回収試験を行いました。また、『全波長データ取得』の機能を利用し、定量分析していない元素についても、不純物として混入していないか確認しました。

■試料と前処理

LIB負極材料として使用されるグラファイトを試料として使用しました。

GB/T 24533-2019に基づき、グラファイト約0.5 gに硝酸3 mLと塩酸9 mLを添加し、マイクロ波分解装置で分解処理を行いました。室温まで冷却した後、0.45 μmのPTFEメンブレンフィルタで濾過し、純水で50 mLに定容しました。さらにこの溶液を2倍希釈し、測定溶液としました。その際、添加回収試験を行うために測定元素の標準液を一定量添加した試料を調製しました。また、同様の手順で処理ブランクを調製しました。分解手順を図1に示します。

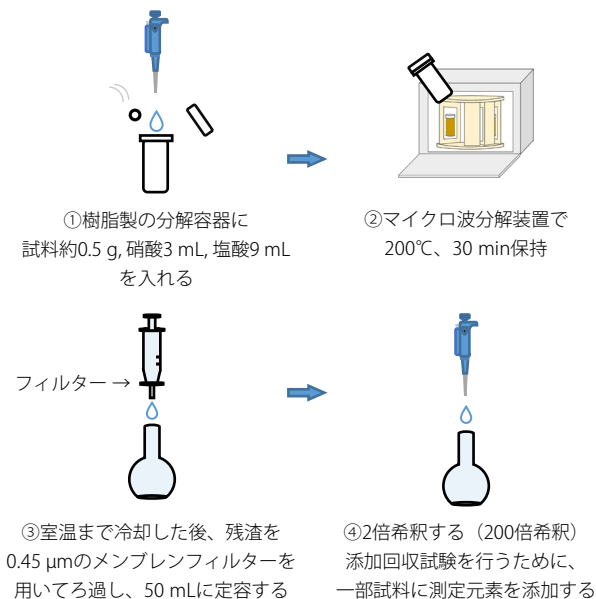


図1 試料前処理手順

■検量線試料

● 検量線試料

市販のAl, B, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Zn, Zrの単元素標準液を希釈、混合し調製しました。各検量線試料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)						
	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Zn, Zr	0	0.025	0.1	0.25	0.5	1	2.5
P, S	0		0.1	0.25	0.5	1	2.5
硝酸	3v/v%						
塩酸	9v/v%						

■装置構成と分析条件

装置構成を表2に示します。ランニングコストを抑えられるように、一般的なトーチと比較してアルゴンガスの消費量の少ないミニトーチを使用して分析しました。

また、分析条件を表3に示します。本アプリケーションでは、プラズマの軸方向観測と横方向観測の両方を使用して分析を行いました。軸方向観測は横方向観測に対して高感度であるという利点があります。一方で、軸方向観測はプラズマの高温部分のみを観測する横方向観測に対してイオン化干渉の影響を受けやすくなります。特に軸方向観測でのアルカリ金属元素の分析は、高濃度領域で検量線が曲がるのが知られています。そこで、アルカリ金属元素の分析では微量領域で軸方向観測、高濃度領域で横方向観測を使用しました。このように軸方向観測と横方向観測を使い分けることで、分析の正確性の向上が期待できます。軸方向観測と横方向観測を使い分けたNaの検量線を図2に示します。

表2 ICP-AES装置構成

装置	:	ICPE-9820
ネブライザー	:	ネブライザー, 10UES
チャンバー	:	サイクロンチャンバー, HE
トーチ	:	ミニトーチ
オートサンブラ	:	AS-10

表3 分析条件

高周波出力	:	1.20 kW
プラズマガス流量	:	10.0 L/min
補助ガス流量	:	0.60 L/min
キャリアガス流量	:	0.70 L/min
観測方向	:	軸方向 (AX) /横方向 (RD)

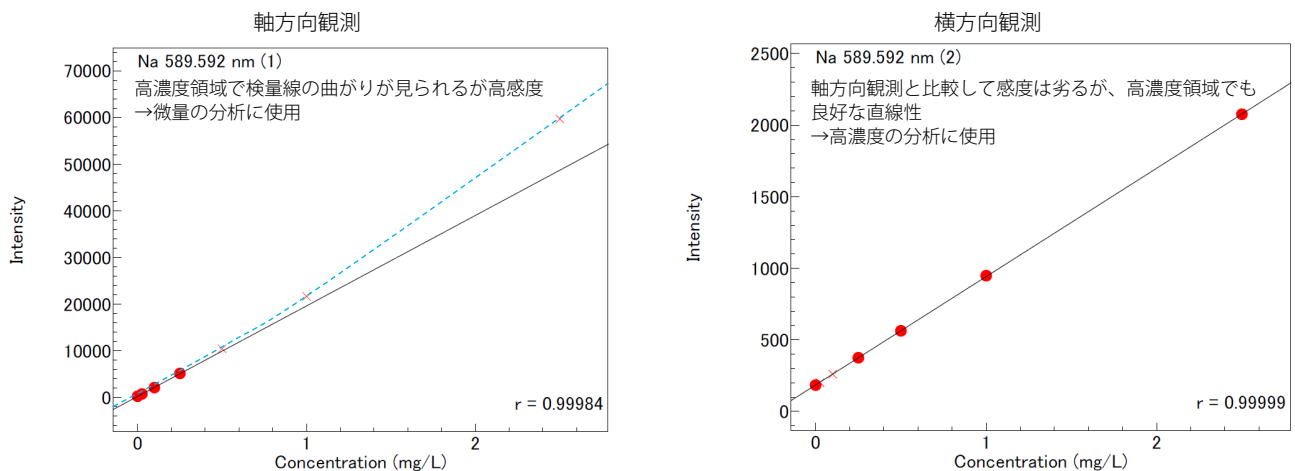


図2 Naの検量線

■ 定量分析と添加回収試験

表1の検量線試料を用いて検量線を作成し、LIB負極材であるグラファイト中の元素不純物を定量分析しました。定量結果および添加回収試験の結果を表4に示します。96~102%の良好な添加回収率が得られ、ICPE-9820によるLIB負極材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。

表4 定量結果と添加回収試験

元素	波長 (nm)	観測方向	検出下限 (mg/L)	処理ブランク (mg/L)	未添加試料 (mg/L)	グラファイト中定量結果 (mg/kg)	低濃度添加			高濃度添加		
							添加濃度 (mg/L)	添加試料 (mg/L)	回収率 (%)	添加濃度 (mg/L)	添加試料 (mg/L)	回収率 (%)
Al	396.153	軸	0.001	0.005	0.017	2.4	0.025	0.041	96	1	1.01	99
B	249.773	軸	0.0005	0.0008	0.0013	0.1	0.025	0.0259	98	1	0.995	99
Co	228.616	軸	0.0007	N.D.	N.D.	N.D.	0.025	0.0255	102	1	0.996	100
Cr	267.716	軸	0.0006	0.0018	0.0031	0.26	0.025	0.0275	98	1	0.999	100
Cu	327.396	軸	0.0007	N.D.	0.0014	0.28	0.025	0.0260	98	1	0.989	99
Fe	259.940	軸	0.0006	0.0016	0.0857	17.1	0.025	0.111	101	1	1.07	98
Li	670.784	軸	0.00004	0.00025	0.00022	N.D. (軸)	0.025	0.0242 (軸)	96 (軸)	1	1.00 (横)	100 (横)
		横	0.005	N.D.	N.D.							
Mn	257.610	軸	0.00007	N.D.	0.00100	0.2	0.025	0.0260	100	1	0.992	99
Mo	202.030	軸	0.001	0.001	0.001	N.D.	0.025	0.0259	100	1	0.986	99
Na	589.592	軸	0.0004	0.0034	0.0400	7.44 (軸)	0.025	0.0645 (軸)	98 (軸)	1	1.04 (横)	100 (横)
		横	0.01	N.D.	0.04							
Ni	231.604	軸	0.001	N.D.	0.004	0.8	0.025	0.028	96	1	0.992	99
P	213.618	軸	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	0.100	100	1	0.985	99
S	180.731	軸	0.01	N.D.	0.12	24	0.1	0.22	100	1	1.11	99
Zn	213.856	軸	0.0002	0.0021	0.0052	0.63	0.025	0.0296	98	1	1.00	99
Zr	343.823	軸	0.0002	0.0006	0.0019	0.26	0.025	0.0266	99	1	0.991	99

検出下限: $3 \times \sigma$ (STD0の標準偏差) \times 検量線の傾き

N.D.: 検出下限未満

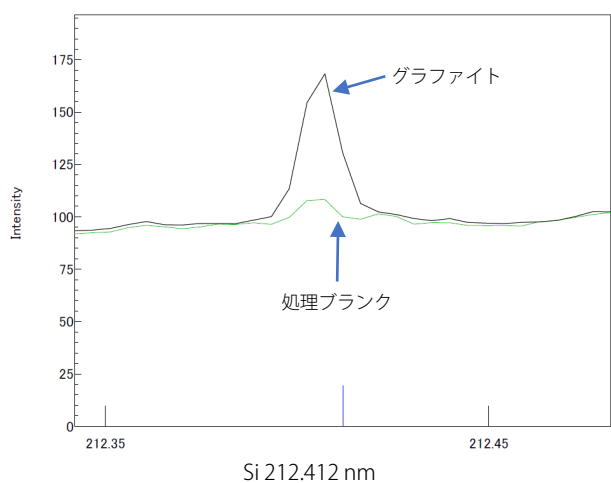
グラファイト中定量結果 = (未添加試料 - 処理ブランク) \times 希釈倍率

回収率(%) = (添加試料 - 未添加試料) / 添加濃度 \times 100

■全波長取得

定量元素以外の元素不純物の有無を確認するために、定量分析データを用い、再測定せずに全元素の定性データを確認しました。その結果、今回定量分析した元素以外にCa, Mg, Si, Srなどの元素も負極材中に含有されていることが分かりました。例として、測定後に定性元素として追加したSi, Srのスペクトルを図3に示します。

このように、ICPE-9820では『全波長データ取得』の機能がありデータの測定後読み出しが可能です。そのため、測定後であっても元素・波長を追加し、スペクトルや定性分析結果、定量分析結果を確認することが可能です。分析波長に干渉が見られた場合やオーバーフローしてしまった場合にも、再分析することなく別波長に変更し定量結果を確認することが可能です。



■まとめ

本アプリケーションニュースでは、ICPE-9820を用い、LIB負極材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、測定後に元素・波長を追加し負極材に混入している分析元素以外の元素不純物も確認することができました。

<参考文献>

- 1) GB/T24533-2019 Graphite negative electrode materials for lithium ion battery

<関連アプリケーション>

1. 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 [Application News 01-00702-JP](#)

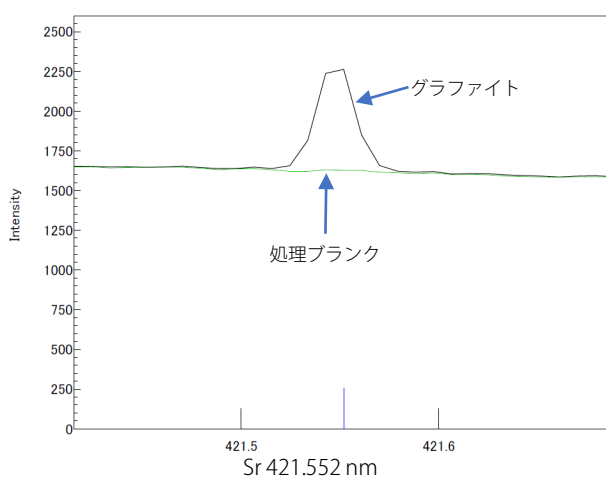
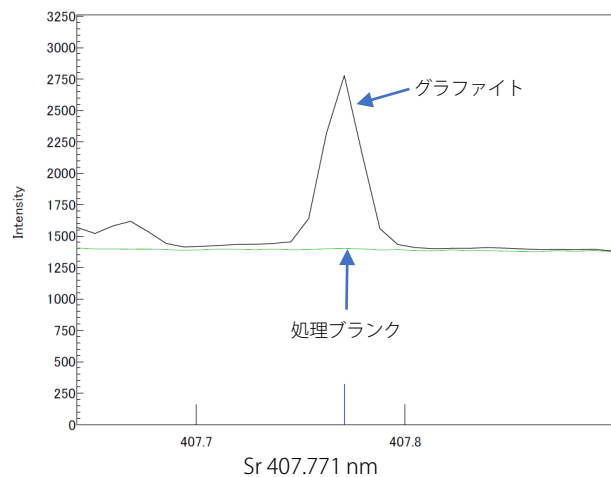
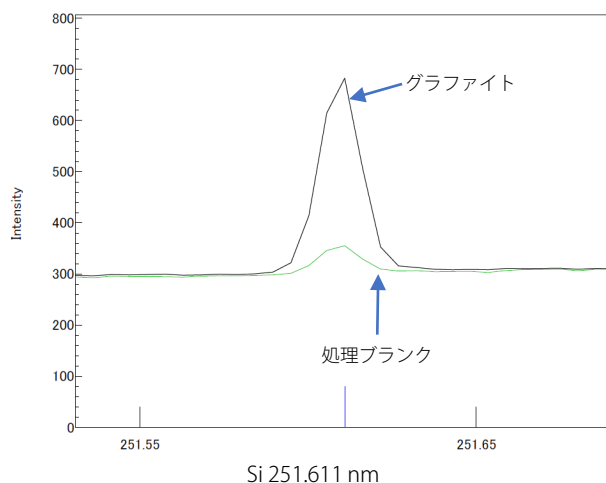


図3 Si, Srのスペクトル

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。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00772-JP 初版発行：2024年 7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

＞ アンケート

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

＞ リチウムイオン電池

＞ 電気・電子

＞ 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