

## ICPE-9820を用いたリチウムイオン電池 正極材の主成分、元素不純物分析

松野 夏奈、松井 祐一郎

### ユーザーベネフィット

- ◆ ミニトーチを用いることで、ランニングコストを抑えることができます。
- ◆ 長時間変動、日間変動を抑えて分析できます。
- ◆ 測定後でも元素・波長を新たに追加して、再測定せず簡単に最適な波長で定量できます。

### ■はじめに

リチウムイオン電池（LIB）は、小さくて軽量ながら大容量、すなわち高いエネルギー密度をもつため、スマートフォンや電気自動車をはじめとした多くの製品に使われています。しかし、発火や発熱のリスクがあるため安全性の確保が課題です。正極材の元素組成比は、エネルギー密度や安全性を左右する重要なファクターの一つとして知られています。

本アプリケーションでは島津マルチタイプICP発光分光分析装置ICPE-9820（図1）を用いて、LIBの正極材主成分元素と不純物元素を分析しました。また、分析値の妥当性確認試験、主成分についての安定性試験（長時間変動、5日間の日間変動）を行いました。



図1 ICPE™-9820 外観図

### ■ 試料

LiCo<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>（LIB正極材）

### ■ 試料前処理

試料前処理手順を図2に示します。

試料約0.5 gを秤量し、硝酸2 mL、塩酸4 mLを添加してマイクロ波分解装置で分解（230 °C、約15 min）しました。室温まで分解容器を冷却したのち、50 mLに定容し試料原液を得ました。

#### ●主成分分析用試料

試料原液を0.5 mL分取し硝酸と塩酸を0.5 mLずつ添加、50 mLに定容して主成分分析用の分析試料としました（10000倍希釈）。

内標準元素として、Yを溶液中で1 mg/Lになるよう添加しました。

#### ●元素不純物分析用試料

試料原液を5 mL分取し硝酸と塩酸を0.5 mLずつ添加、50 mLに定容して元素不純物分析用の分析試料としました（1000倍希釈）。

#### ●処理ブランク

分解処理時の各元素の汚染量の確認のために、元素不純物分析用試料と同様の手順で、被験試料を含まない処理ブランク液としました。

#### ●添加回収試験用試料

元素不純物分析の妥当性確認のために、試料原液を0.5 mL分取し硝酸と塩酸を0.5 mLずつ添加、市販の標準液を添加し50 mLに定容して添加試料としました。

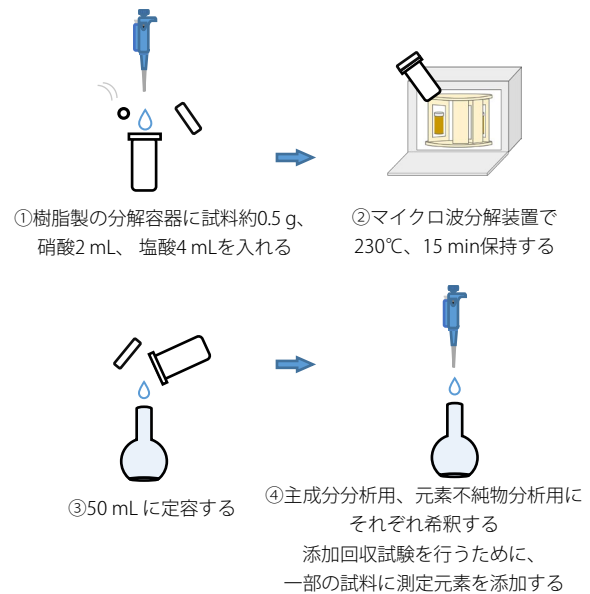


図2 試料前処理手順

### ■装置構成と分析条件

装置構成を表1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が約2/3のミニトーチを使用して分析しました。

また、分析条件を表2に示します。本アプリケーションでは、軸/横方向観測の両方を使用しました。

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、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、測定濃度レンジが狭くなります。

例として、軸方向観測と横方向観測それぞれのLiの検量線を図3に示します。軸方向観測の方が感度が良い反面、高濃度領域では直線性が悪いことが分かります。

そこで、高濃度含まれる主成分分析には横方向観測、微量濃度領域の元素不純物分析には軸方向観測を用いました。

表1 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2 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)

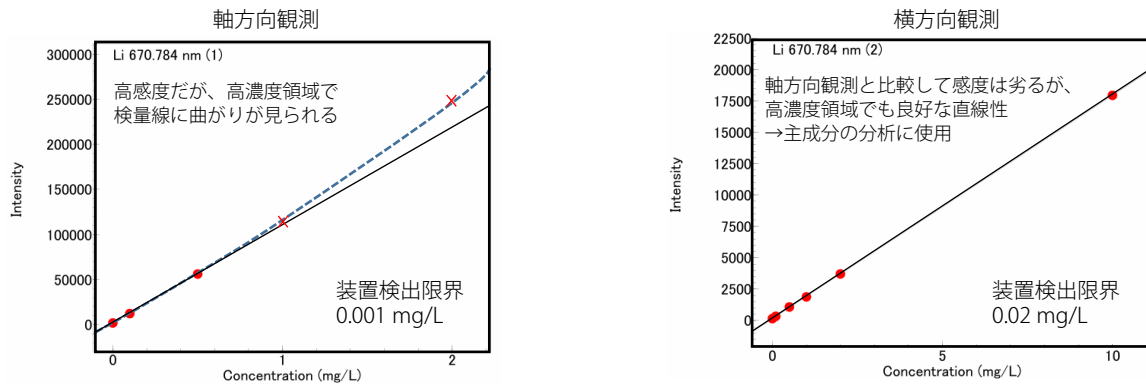


図3 Liの検量線

### ■ 主成分分析用標準試料

#### ◆ 検量線試料

市販の単元素標準液、汎用混合標準液を混合し、硝酸、塩酸をそれぞれ1%となるよう添加して検量線試料を調製しました。各検量線試料中に含まれる測定元素の濃度を表3に示します。分析精度を向上させるために、内標準元素としてYを溶液中で1 mg/Lになるよう添加しました。

表3 主成分分析用の検量線試料濃度

元素	STD1 (mg/L)	STD2 (mg/L)	STD3 (mg/L)	STD4 (mg/L)	STD5 (mg/L)	STD6 (mg/L)
Li	0	1	2	10		
Co, Ni, Mn	0			10	20	30
Y	1					
硝酸	1 v/v%					
塩酸	1 v/v%					

### ■ 主成分の定量結果

表3の試料を用いて検量線を作成し、正極材中の主成分を定量しました。ICPE-9820では撮像条件として、低感度モードと高感度モード、自動で最適なモードを選択するワイドレンジモードがあります。主成分の分析では、内標準元素と分析元素との測定の同時性を高め、より精度が上がるように、全て同じモード（低感度モード）で測定しました。

定量結果を表4に示します。LiCo<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>の組成比から算出した理論値に対して、いずれも十分近い値で分析することができました。

表4 主成分の定量結果

元素	波長 (nm)	装置検出限界 (mg/L)	固体中検出限界 (%)	処理ブランク (mg/L)	濃度 (mg/L)	固体中換算値 (%)	理論値 (%)	理論値に対する真度 (%)
Li	670.784	0.02	0.02	N.D.	7.2	7.2	7.2	100
Co	228.616	0.02	0.02	N.D.	12.2	12.2	12.3	99
Ni	231.604	0.02	0.04	N.D.	24.6	24.6	24.4	101
Mn	257.610	0.002	0.0009	N.D.	23.0	23.0	22.8	101

N.D.: 検出限界未満

検出限界:  $3 \times \sigma(\text{STD1の標準偏差}) \times \text{検量線の傾き}$

固体中定量結果 = (未添加試料 - 処理ブランク)  $\times$  希釈倍率

### ■ 主成分分析の安定性

精度確認のため、主成分の長時間変動と日間変動を確認しました。LIBの性能の重要なファクターとして知られるLiとCo + Ni + Mnのmol比についても、分析の安定性を確認しました。

長時間変動は、2.5時間連続分析した時の主成分濃度の変動を確認しました。こちらの結果を図4に示します。平均値を100%としたとき変動は98~102%以内、相対標準偏差は1%未満という良好な結果が得られました。結果を表5に示します。

日間変動は、5日間にわたって測定した時の精度を相対標準偏差で評価しました。こちらもすべて1%未満という良好な結果が得られました。

表5 主成分の分析精度

元素	5日間の相対標準偏差 (%)	2.5hの相対標準偏差 (%)
Li	0.9	0.7
Co	0.8	0.8
Ni	0.7	0.7
Mn	0.5	0.7
LiとCo + Ni + Mnのmol比	0.9	0.3

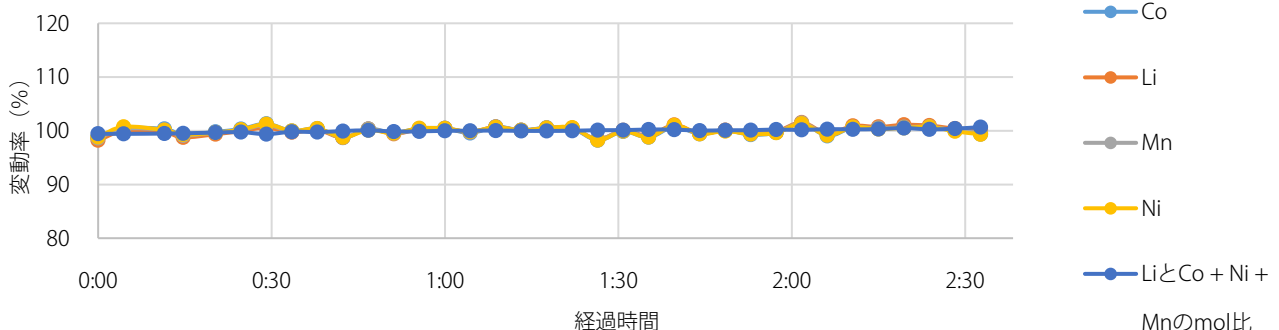


図4 主成分の長時間安定性

## ■ 元素不純物分析用標準試料

### ◆ 検量線試料

市販の単元素標準液、汎用混合標準液を混合し、硝酸、塩酸をそれぞれ1%となるよう添加して検量線試料を調製しました。各検量線試料中に含まれる測定元素の濃度を表6に示します。

LIB正極材は、主成分の一つとしてLiを多く含むことが知られています。Liのようなアルカリ元素を多量に含む場合にはイオン化干渉が起きやすいため、標準液にもLiを70 mg/Lになるように添加し、標準液と実試料のマトリックスレベルを合わせました。

表6 元素不純物分析用の標準試料濃度

元素	STD1 (mg/L)	STD2 (mg/L)	STD3 (mg/L)	STD4 (mg/L)	STD5 (mg/L)	STD6 (mg/L)	STD7 (mg/L)
Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, P, Pb, Sb, Si, Ti, V, Zn	0	0.1	0.2	0.5	/	/	/
S	0	/	/	/	0.2	0.5	1
Li	70						
硝酸	1 v/v%						
塩酸	1 v/v%						

元素リスト(E)		波長リスト(W)			
元素	元素番号	波長	BEC	種類	推奨順位
Tm	69	202.548	0.012	イオン線	2
U	92	213.856	0.019	原子線	1
V	23	206.200	0.022	イオン線	3
W	74				
Y	39				
Yb	70				
Zn	30				
Zr	40				

図5 分析元素・波長登録画面

## ■ 元素不純物分析の分析波長検討

分析波長として、ICPEsolutionソフトウェアの推奨する波長を選びました。ICPEsolutionでは各元素で登録されている波長の中から、バックグラウンド相当濃度 (BEC) が小さく、かつ一般的に干渉を受けにくい推奨波長を確認することができます (図5)。表6の試料で検量線を作成して、元素不純物分析用試料を分析しました。

測定した正極材はLi、Co、Ni、Mnを多く含むため、元素不純物の分析ではこれら主成分元素からの分光干渉が発生することがあります。このため、分光干渉の影響を受けない最適な波長の選択が重要です。

Znの202.548 nm、213.856 nmは、BECが小さい高感度波長ですが (図5) 202.548 nmにはNiとCoのピークが、213.856 nmでは、Niのピークが重なります (図6)。

図5のように、ICPEsolutionでは『ピーク検索』の機能でどの元素のピークが重なっている可能性があるか確認することができます。さらに『全波長データ取得』の機能でデータの測定後読み出しが可能です。もし主成分を把握していなかった場合でも、測定後に全元素の定性分析を追加して、どの元素の含有量が多いが簡単に把握することができます。また、この機能を用いることで再測定することなく、事前に登録していない波長のプロファイルを確認、定量することができます。今回はZnの分析波長として、干渉の無い206.200 nmを定量分析に用いました (図7)。

また、Sは比較的180.731 nm、182.037 nmのBECが小さいですが、いずれもMnが干渉します。182.625 nmでは、僅かにBの干渉がありますが、試料中のBは検出限界未満であることが確認できたため182.625 nmを定量分析に用いました。

なお、Bが多量に含まれている場合には、比較的Mnの干渉量が小さい180.731 nmで元素間補正を行う、という方法があります。ICPEsolutionでの操作は元素間補正に用いる元素と波長を選択するだけなので、簡単に補正を行えます。このとき、補正量がSの定量値に対して大きい場合には、誤差が生じやすいため注意が必要です (図8)。

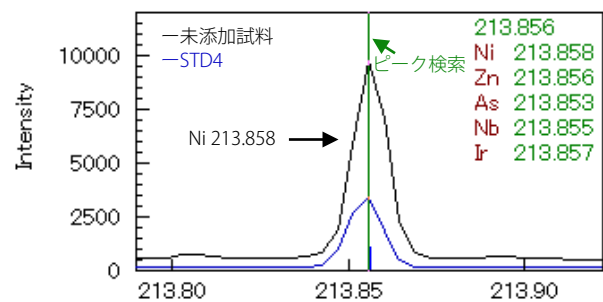
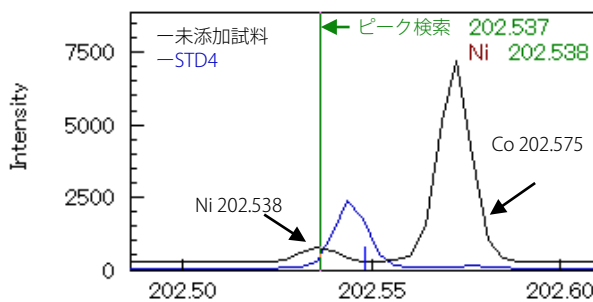


図6 Zn202.548 nm (左)、213.856 nm (右) のプロファイル

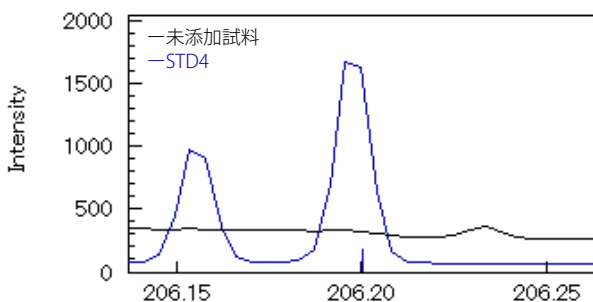


図7 Zn206.200 nmのプロファイル

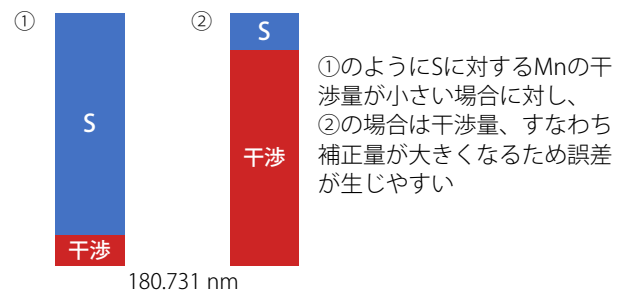


図8 元素間補正

## ■元素不純物の定量結果

表6の試料を用いて検量線を作成し、正極材中の元素不純物を定量しました。定量結果及び添加回収試験の結果を表7に示します。すべての元素について95%~106%に収まる良好な回収率が得られました。

また、LIB正極材の主要な生産国の一つである中国では一部の元素不純物についてYS/T 798-2012<sup>1)</sup>で含有量の上限が定められています。固体中検出限界は、十分にこれを確認できる感度であることが確認できました。

## ■まとめ

本アプリケーションニュースでは、ICPE-9820を用いてLIB正極材中の主成分と元素不純物の分析を行いました。主成分の分析では長時間安定、かつ日間変動が小さいことが分かりました。

元素不純物の分析では、添加回収試験で良好な結果が得られ、分析の妥当性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、再測定せずに適切な分析波長で定量することができました。

ICPE-9820は、低ランニングコストと安定した測定を両立させます。また、全波長データ取得などの便利な機能により、分光干渉の多い試料においても効率的な分析が可能です。したがって、ICPE-9820はLIB正極材の元素分析に最適な装置です。

表7 元素不純物の定量結果

元素	波長 (nm)	装置検出限界 (mg/L)	固体中検出限界 (mg/kg)	YS/T 798-2012 基準値 (mg/kg)	処理ブランク (mg/L)	未添加試料 (mg/L)	固体中換算濃度 (mg/kg)	添加濃度 (mg/L)	添加回収率 (%)
Al	396.153	0.0009	0.9		N.D.	0.0854	85.4	0.2	99
B	182.640	0.002	2		N.D.	N.D.	N.D.	0.2	97
Ba	455.403	0.00002	0.02		N.D.	N.D.	N.D.	0.2	100
Ca	317.933	0.0004	0.4	300	0.0604	0.0342	N.D.	0.2	95
Cd	214.438	0.00007	0.07		N.D.	N.D.	N.D.	0.2	97
Cr	206.149	0.001	1		N.D.	N.D.	N.D.	0.2	99
Cu	324.754	0.0004	0.4	300	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	103
Fe	259.940	0.003	3	300	N.D.	0.007	7.2	0.2	98
K	769.896	0.001	1		N.D.	N.D.	N.D.	0.2	106
Mg	285.213	0.0002	0.2	300	N.D.	0.0073	7.3	0.2	97
Mo	202.030	0.0006	0.6		N.D.	0.0139	13.9	0.2	100
Na	589.592	0.002	2	300	N.D.	0.033	33	0.2	105
P	178.287	0.01	10		N.D.	0.03	30	0.2	95
Pb	220.353	0.003	3		N.D.	0.100	100	0.2	96
S	182.625	0.09	90	2500	N.D.	0.49	490	1	96
Sb	206.833	0.01	10		N.D.	0.019	19	0.2	98
Si	212.412	0.001	1	300	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	100
Ti	337.280	0.0002	0.2		N.D.	N.D.	N.D.	0.2	99
V	292.402	0.0009	0.9		0.0069	N.D.	N.D.	0.2	99
Zn	206.200	0.0004	0.4	300	N.D.	0.0016	1.6	0.2	96

検出限界： $3 \times \sigma$  (STD1の標準偏差)  $\times$  検量線の傾き

N.D.: 検出限界未満

固体中定量結果 = (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

### <参考文献>

- YS/T 798-2012: China National non-ferrous metal industry standards, Lithium nickel cobalt manganese oxide, Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China.

### <関連アプリケーション>

- 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 [Application News 01-00772-JP](#)
- 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](#)

ICPEI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/

初版発行：2024年10月  
改訂A版発行：2024年11月  
01-00817B-JP 改訂B版発行：2025年2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

[> 新エネルギー](#)

[> リチウムイオン電池](#)

[> 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](#)