

Agilent ICP-MS を使用した リチウムイオン電池アノードの 元素不純物分析

グラファイトアノード材料中の微量汚染物質の
正確な多元素測定



著者

Dr. Vinay Jain, Dr Abid Zainul,
and Ed McCurdy

Agilent Technologies, Inc.

はじめに

1991年に初めて市販されて以来、充電式リチウムイオン (Li-ion) 電池 (LIB) は、現代の生活の重要な一部となっており、欠かせないものとなっています。LIB は、スマートフォンや時計から埋め込み型医療機器、電気自動車 (EV)、さらに NASA の宇宙飛行士の宇宙服の生命維持システムまで、あらゆるものに電力を供給しています。大規模な LIB は、風力や太陽光などの断続的な再生可能エネルギー源によって生成された電力のグリッドスケール蓄電池にも利用されています。LIB は、高エネルギー密度、高速充電機能、均一な (フラットな) 放電電圧プロファイルを備え、メモリ効果はほとんどありません。また、低い自己放電率、優れた耐久性、比較的低コストという特長を併せ持つため、広く普及しました。

最新のリチウムイオン電池は簡単に言えば、アノード、カソード、電解質、セパレータの4つのコンポーネントで構成されています。いくつかの異なるLi遷移金属合金（例えば、コバルト酸リチウム）とLi塩（6フッ化リン酸リチウムなど）が、それぞれカソード材料と電解質に使用されます。しかしアノード材料には1994年以来、すべてのLIBでグラファイトがほぼ独占的に使用されています（1）。グラファイトは天然品（99.99%まで精製したもの）または合成品のいずれも、コスト・入手方法・優れた充電/放電特性により、好ましい材料です。他のアノード材料も研究されてきましたが、現在、グラファイトの総合的な能力に匹敵するものはありません。

LIBの充電中、Liイオンがカソードから放出されて電解質を通して移動し、リチウム化したグラファイト化合物LiC₆としてグラファイトアノードに貯蔵されます。放電中は逆のプロセスが発生し、Liイオンがアノードからカソードに移動します。LIBの性能は、充電/放電サイクル中にLiイオンを貯蔵および放出するアノードグラファイト結晶格子の容量によって大幅に制限されます。アノード容量は、グラファイトの形態と組成に依存し、その電気化学的特性は、アノードのドーパントとコーティング元素、および汚染物質の影響を強く受けます（2）。LIBメーカーは、より容量が大きく充電サイクルの高速な電池開発に取り組んでおり、グラファイトアノードの性能は重要な研究分野の一つです。その結果、グラファイトアノード原料の純度は慎重に検討されています。

ほとんどのLIBアノードグラファイトが中国で製造・精製されていますが、グラファイト中の汚染物質元素の測定に通常使用される手法は、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-OES）です（3）。リチウムイオン電池のグラファイト負極材料の中国標準（GB/T 24533-2019）（4）では、Na、Al、Fe、Co、Cr、Cu、Ni、Zn、Mo、Sの最大濃度が指定されています。これらの元素のうち、Fe、Cr、Ni、Zn、Coがグループ化され、それらの濃度の合計がGB標準の「磁性物質」として報告されます。さらにGB標準には、有害な重金属であるCd、Hg、Pb、Cr(VI)の上限が定められており、推奨される分析技法としてICP-MSが指定されています。

先進的な電池メーカーは、ICP-OESの検出限界を下回るレベルの、より広範囲の汚染物質の測定に関心を持っています。そのため、グラファイトおよびグラファイトベースのアノード材料の特性解析を行う代替分析技法として、ICP-OESよりも検出限界が数桁低いICP質量分析法（ICP-MS）が検討されています。ICP-MSは、ほぼすべての元素に対して低い検出限界を提供するため、現在の標準メソッドで指定されている元素だけでなく、はるかに広範囲の汚染物質の特性解析に使用できます。本検討では、グラファイト材料中の合計45種類の元素をICP-MSによって測定しました。

実験方法

装置構成

グラファイトアノード材料サンプルの分析には、超高マトリックス導入（UHMI）エアロゾル希釈システムとオクタポールリアクションシステム（ORS）⁴ コリジョン/リアクションセルを備えたAgilent 7850 ICP-MSを使用しました。7850は、MicroMistネブライザ、ペルチェ冷却石英製ダブルパススプレーチャンバ、2.5 mmインジェクタ石英製トーチで構成される標準サンプル導入系で構成されています。また、標準のニッケルインタフェースコーンを使用しました。速度とメソッドの簡素化のために、低ng/L（ppt）から高mg/L（ppm）までの濃度範囲をカバーするすべての元素の測定には、単一のORS⁴ He/KEDコリジョンモードを使用しました。目標の検出レベルがさらに低い場合、P、S、Seなどの測定元素の一部では、高エネルギーHeモード、あるいは水素または酸素リアクションガスモードを使用する代替セル条件を用いれば、効果があると考えられます。これらのモードは、プラズマベースの強い多原子イオン干渉を除去または回避するように最適化されています。主な機器の使用条件を表1に示します。サンプル導入にはAgilent SPS 4オートサンブラを使用し、7850の最適化と自動分析シーケンスの実行制御にはAgilent MassHunterワークステーションソフトウェアを使用しました。

表 1. Agilent 7850 ICP-MS の使用条件

パラメータ	設定値
RF パワー (W)	1550
サンプリング位置 (mm)	8.0
ネブライザガス流量 (L/min)	1.01
UHMI 希釈ガス (L/min)	0.10
スプレーチャンバ温度 (°C)	2.0
レンズチューン	オートチューン
He ガス流量 (mL/min)	4.3
エネルギーディスクリミネーション (V)	3

サンプル前処理法

リチウムイオン電池製造業界から供給される 2 種類のグラファイトベースのアノード材料サンプルを購入しました。これらのサンプルを、サンプル A およびサンプル B として定義しました。

各サンプル 1.00 ± 0.01 g を正確に秤量し、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) マイクロ波分解ベッセルに入れました。各サンプルを、超高純度の酸、HNO₃ (2 mL) および HCl (6 mL) から調製した 8 mL の王水で分解しました。分解には Milestone Ethos マイクロ波分解システムを使用しました。分解する前に、サンプル分解物を室温で 20 分間保持しました。マイクロ波分解プログラムを表 2 に示します。

表 2. 高周波分解プログラム

ステップ	温度 (°C)	保持時間 (分)
0	室温	20 分間予備分解
I	150	10
II	160	10
III	180	25
IV	室温	室温まで冷却

室温まで冷却したら、分解した溶液を 50 mL 遠心管に移し、脱イオン水で最終容量を 40 mL にしました。分解試料を冷却し、23 °C、10,000 rpm で 10 分間遠心分離し、上澄み溶液を分析用に使用しました。すべてのサンプル、メソッドブランク、スパイクサンプルを、同じ手順で前処理しました (図 1)。各グラファイトサンプル、サンプル A およびサンプル B について、6 個、調製しました。

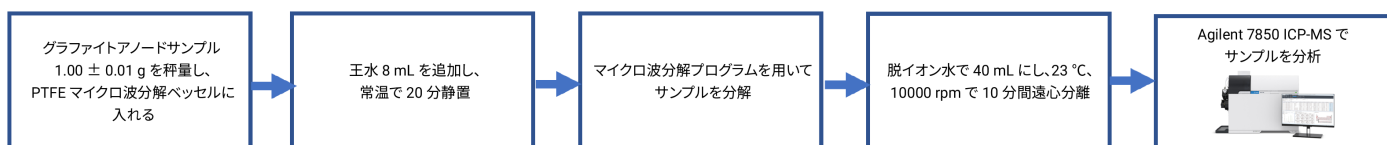


図 1. リチウムイオン電池のアノードに使用されるグラファイト材料の調製と ICP-MS 分析に使用した分析ワークフロー。

標準溶液

グラファイトサンプルで検討した 45 元素の標準液は、Agilent 標準液から調製しました：多元素標準液 -2A (部品番号 8500-6940)、多元素標準液 -3 (部品番号 8500-6948)、多元素標準液 -4 (部品番号 8500-6942)、および単元素標準リン (部品番号 ICP-115) および硫黄 (部品番号 5190-8529)。標準溶液は、Ag、Sn、Hg、PGE などの一部の化学的に不安定な元素を安定させるため、容量ベース (v/v) で 5 % の HNO₃ と HCl の混合液で調整しました。すべての元素のキャリーオーバーを適切に管理するために、洗浄液には混酸を使用しました。

ほぼすべての対象成分 (Be、V、Cr、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、Hf、Re、Ir、Pt、Au、Tl、Pb、U) は、0.01 ~ 20.0 ppb の標準を使用して検量線を作成しました。B と Zn は、1.0 ~ 20.0 ppb の範囲で検量線を作成しました。Hg は、低いバックグラウンドと化学的安定性を確保するために 0.005 ~ 1.0 ppb の範囲で個別に作成しました。一方で主要元素の Na、Mg、Al、P、S、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu は、0.01 ~ 10 ppm の範囲で検量線を作成しました。

内部標準 (ISTD) 溶液は 2 % HNO₃ (v/v) で、Agilent 単元素標準スカンジウム (Sc) (部品番号 5190-8517)、テルビウム (Tb) (部品番号 5190-8535)、ルテチウム (Lu) (部品番号 5190-8479)、ビスマス (Bi) (部品番号 5190-8362) を混合して調製しました。内部標準溶液 (1 mg/L) は、標準の内部標準 T コネクタを使用してオンラインでサンプルと混合しました。各サンプルに内部標準溶液を添加するのと比較して、オンライン添加はオペレーターの時間を節約し、サンプルハンドリングの手作業の 1 つをなくすことでエラーの可能性を減らします。

添加回収試験用サンプルの調製

定量メソッドの精度を確認するために、両方のアノード材料サンプル分解試料に既知濃度の元素を添加することにより、添加回収試験を実施しました。初期検討から、グラファイトサンプル A と B には目的の元素が異なるレベルで含まれていることが観察されました。この違いを考慮して、2 つのアノード分解試料に異なる濃度の標準を添加しました。添加回収試験用サンプルか、各アノード材料について 3 回に分けて調整しました。

結果と考察

検出限界

測定された 45 元素の機器検出下限 (IDL) は、検量線ブランクで測定された濃度の標準偏差 (SD) の 3 倍として計算しました (n=10)。希釈倍率 40 (1.00 ± 0.01 g のサンプルを分解し、40 mL で希釈) を適用して、元の固体グラファイトサンプルに対する検出限界 (DL) を求めた後、希釈補正検出限界を計算しました。測定 DL および希釈補正された DL を、検量線プロットの線形回帰 (R) 値と共に表 3 に示します。DL が低い値となるのは、7850 ICP-MS が微量元素の測定に適していることを示しており、R 値が 1 に近いことは、広い濃度範囲で 7850 の応答が直線的であることを示しています。

表 3. 45 元素の直線性 (R)、IDL、希釈補正済み DL

元素	R 値	溶液中の IDL (太字以外の元素では ng/L、µg/L)	固体中の希釈補正後 DL、 µg/kg
9 Be	1.0000	0.76	0.03
11 B	1.0000	130	5.2
23 Na	0.9999	0.1483	5.93
24 Mg	0.9999	60	2.4
27 Al	1.0000	70	2.8
31 P	1.0000	4.36	174.4
34 S	0.9997	33.05	1322
39 K	1.0000	449.9	18
44 Ca	0.9999	3.723	148.92
51 V	0.9999	10.94	0.44
52 Cr	0.9999	1.676	0.07
55 Mn	1.0000	13.22	0.53
56 Fe	1.0000	41.56	1.66
59 Co	0.9999	19	0.76
60 Ni	0.9999	11.06	0.44
63 Cu	0.9999	44.33	1.77
66 Zn	0.9999	76.9	3.08
71 Ga	0.9999	0.6434	0.03
72 Ge	0.9999	3.99	0.16
75 As	0.9999	1.761	0.07
78 Se	0.9999	50.55	2.02
85 Rb	0.9999	1.278	0.05
88 Sr	1.0000	6.853	0.27
90 Zr	1.0000	0.4358	0.02
93 Nb	1.0000	0.475	0.02
95 Mo	1.0000	0.9422	0.04
101 Ru	1.0000	0.1645	0.01
103 Rh	1.0000	1.999	0.08
105 Pd	1.0000	2.099	0.08
107 Ag	0.9995	0.39	0.02
111 Cd	1.0000	0.3225	0.01
118 Sn	1.0000	7.046	0.28
121 Sb	1.0000	1.502	0.06
125 Te	0.9999	4.522	0.18
133 Cs	0.9999	1.781	0.07
137 Ba	1.0000	2.611	0.1
178 Hf	0.9999	2.498	0.1
185 Re	0.9998	0.1567	0.01
193 Ir	1.0000	2.134	0.09
195 Pt	1.0000	1.095	0.04
197 Au	0.9996	7.445	0.3
202 Hg	0.9998	5.773	0.23
205 Tl	1.0000	0.2042	0.01
Pb*	1.0000	5.021	0.2
238 U	1.0000	0.7788	0.03

* Pb は、最も豊富な 3 つの同位体、206、207、208 で測定された強度の合計に基づいて定量化されました。

機器の堅牢性と内部標準の安定性

分解されたサンプル（2つのグラファイトサンプルのそれぞれについて6つの分解試料）、メソッドブランク、品質管理（QC）チェック、添加回収用溶液からなる分析シーケンスを、10時間にわたって繰り返し行いました。シーケンス全体には合計で200回を超えるサンプル分析が含まれ、サンプル分解物には高い酸レベルと公称2.5%の総溶解固形分（TDS）が含まれていました。Tb、Lu、Biを、グラファイトアノードサンプル中の汚染物質元素を分析するための内部標準として使用しました。図2に示すように、内部標準の回収率は、赤い点線で示される±20%の範囲内にあり、分析全体を通して安定していました。一貫して安定した内部標準回収率は、UHMIエアロゾル希釈を使用した7850 ICP-MSのロバストプラズマが、長期にわたって優れた安定性を維持できることを示しています。またドリフトがないことから、シーケンス中にインタフェースにマトリックスの堆積があまり発生しなかったことが確認できます。この結果は、7850 ICP-MSがグラファイトアノード材料の簡単なルーチン元素分析に対応できる堅牢性と高いマトリックス耐性を備えていることを示しています。

品質管理チェック

装置の安定性と検量線の長期的な有効性のチェックとして、0.10 µg/LのHg、1.0 µg/LのBe、B、V、Cr、Ga、Ge、Zn、As、Se、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、Hf、Re、Ir、Pt、Au、Tl、Pb、U、および1.0 mg/LのNa、Mg、Al、P、S、K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cuを含むQC標準を、バッチ分析の前後で分析しました。表4に示すように、測定間のドリフト（%差）は、すべての元素で5.0%未満、ほぼすべての元素で1%以下でした。この一貫性によっても、グラファイトベースの材料のルーチン分析における7850 ICP-MSの安定性と堅牢性が実証されました。

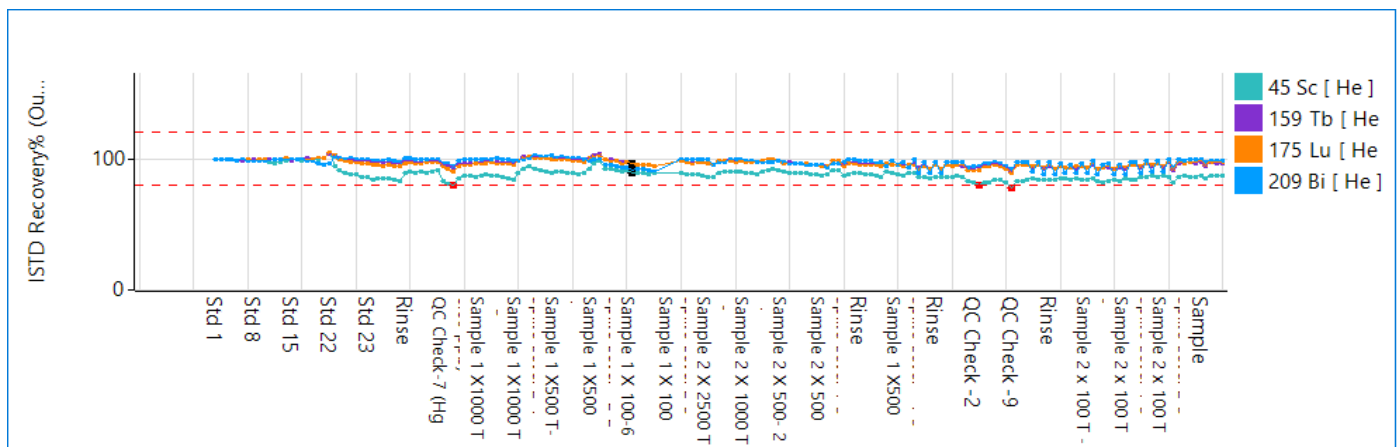


図 2. Agilent 7850 ICP-MS を使用し 10 時間（200 回超の分析）にわたって測定された内部標準の回収率。スペースが限られているため、サンプル名は一部のみ表示

表 4. Agilent 7850 ICP-MS を使用した 10 時間のサンプル分析実行の前後に測定された QC チェック溶液間の測定濃度とドリフト

元素	単位	QC 分析での濃度	濃度測定値		ドリフト (%)
			バッチ分析前	バッチ分析後	
9 Be	µg/L	1.00	0.96	0.96	0.14
11 B	µg/L	1.00	1.04	1.00	-4.02
23 Na	mg/L	1.00	0.94	0.95	1.14
24 Mg	mg/L	1.00	0.95	0.97	2.03
27 Al	mg/L	1.00	0.93	0.95	2.33
31 P	mg/L	1.00	0.95	0.97	1.77
34 S	mg/L	1.00	0.98	0.98	0.31
39 K	mg/L	1.00	0.99	1.00	0.69
44 Ca	mg/L	1.00	0.98	0.97	-1.53
51 V	µg/L	1.00	0.93	0.93	0.06
52 Cr	µg/L	1.00	0.99	0.99	0.09
55 Mn	mg/L	1.00	0.94	0.96	1.62
56 Fe	mg/L	1.00	0.94	0.96	1.69
59 Co	mg/L	1.00	0.99	1.00	0.85
60 Ni	mg/L	1.00	1.00	1.01	1.06
63 Cu	mg/L	1.00	1.01	1.02	1.16
66 Zn	µg/L	1.00	0.95	0.93	-2.11
71 Ga	µg/L	1.00	1.01	1.02	0.51
72 Ge	µg/L	1.00	1.05	1.04	-0.99
75 As	µg/L	1.00	1.02	1.02	0.06
78 Se	µg/L	1.00	0.94	0.95	1.67
85 Rb	µg/L	1.00	1.02	1.01	-1.04
88 Sr	µg/L	1.00	1.00	1.00	0.01
90 Zr	µg/L	1.00	1.00	1.01	1.09
93 Nb	µg/L	1.00	1.02	1.02	0.57
95 Mo	µg/L	1.00	1.05	1.04	-0.39
101 Ru	µg/L	1.00	1.05	1.05	0.34
103 Rh	µg/L	1.00	1.03	1.04	0.17
105 Pd	µg/L	1.00	0.99	0.99	0.52
107 Ag	µg/L	1.00	1.03	1.03	0.52
111 Cd	µg/L	1.00	1.06	1.04	-1.64
118 Sn	µg/L	1.00	1.04	1.06	1.57
121 Sb	µg/L	1.00	1.06	1.05	-0.81
125 Te	µg/L	1.00	1.02	1.02	0.02
133 Cs	µg/L	1.00	0.99	1.00	0.95
137 Ba	µg/L	1.00	1.04	1.06	1.50
178 Hf	µg/L	1.00	1.02	1.02	0.63
185 Re	µg/L	1.00	1.05	1.04	-1.38
193 Ir	µg/L	1.00	1.05	1.06	0.55
195 Pt	µg/L	1.00	1.11	1.10	-0.81
197 Au	µg/L	1.00	0.96	1.00	4.50
202 Hg	µg/L	0.10	0.094	0.094	0.47
205 Tl	µg/L	1.00	1.04	1.05	0.41
Pb*	µg/L	1.00	1.07	1.07	0.68
238 U	µg/L	1.00	1.04	1.04	0.22

* Pb は、最も豊富な 3 つの同位体、206、207、208 で測定された強度の合計に基づいて定量化されました。

定量バッチ結果

7850 ICP-MS を使用して、2 つのグラファイトアノードサンプル（サンプル A とサンプル B）それぞれの 6 つの分解試料を分析し、45 種類の汚染物質元素の濃度を定量しました。サンプル A および B の測定結果をそれぞれ表 5 および 6 に示します。結果は希釈倍率で補正され、元の固体グラファイト材料の mg/kg で報告されています。6 個の分解試料の定量結果のばらつきは極めて小さく、%RSD は 5 % 未満でした。

表 5. 6 個のグラファイトサンプル A の分解試料中 45 元素の濃度。結果は元の固体サンプルにおける mg/kg

元素	サンプル A 分解試料の繰り返し分析						平均 (n=6)	% RSD
	I	II	III	IV	V	VI		
9 Be	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
11 B	0.25	0.23	0.24	0.23	0.25	0.25	0.25	4.8
23 Na	40	40	39	39	39	39	39	0.9
24 Mg	10	10	10	10	10	10	10	0.7
27 Al	144	143	143	144	144	145	144	0.6
31 P	86	83	84	84	85	86	85	1.3
34 S	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
39 K	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
44 Ca	22	22	23	21	21	23	22	4.8
51 V	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.9
52 Cr	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.6	2.6	0.4
55 Mn	15508	15413	15431	15493	15427	15244	15419	0.6
56 Fe	297	296	295	294	295	295	295	0.3
59 Co	1655	1642	1639	1646	1643	1625	1642	0.6
60 Ni	441	443	439	439	438	438	440	0.5
63 Cu	405	407	405	404	402	405	405	0.4
66 Zn	0.70	0.69	0.69	0.70	0.69	0.69	0.69	0.9
71 Ga	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.5
72 Ge	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.17	0.17	1.9
75 As	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0.7
78 Se	0.24	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	1.0
85 Rb	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.6
88 Sr	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.5
90 Zr	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.4
93 Nb	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.8
95 Mo	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	1.3
101 Ru	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
103 Rh	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
105 Pd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-

表 5 次のページに続く

表 5 の続き

元素	サンプル A 分解試料の繰り返し分析							平均 (n=6)	% RSD
	I	II	III	IV	V	VI			
107 Ag	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
111 Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
118 Sn	4.7	4.7	4.7	4.8	4.7	4.7	4.7	4.7	0.5
121 Sb	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.7
125 Te	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
133 Cs	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
137 Ba	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.5
178 Hf	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
185 Re	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
193 Ir	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
195 Pt	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
197 Au	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
202 Hg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
205 Tl	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
Pb*	4.3	4.3	4.3	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3	0.4
238 U	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-

* Pb は、最も豊富な 3 つの同位体、206、207、208 で測定された強度の合計に基づいて定量化されました。

表 6. 6 個のグラファイトサンプル B の分解試料中 45 元素の濃度。結果は元の固体サンプルにおける mg/kg

元素	サンプル B 分解試料の繰り返し分析							平均 (n=6)	%RSD
	I	II	III	IV	V	VI			
9 Be	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
11 B	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	2.9
23 Na	15	15	15	15	15	15	15	15	1.3
24 Mg	14	14	14	14	14	14	14	14	1.4
27 Al	303	318	313	313	315	313	313	313	1.7
31 P	98	102	102	101	101	101	101	101	1.5
34 S	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
39 K	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
44 Ca	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
51 V	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	2.0
52 Cr	0.31	0.32	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	1.4
55 Mn	222	230	226	227	225	226	226	226	1.2
56 Fe	104	108	106	106	105	106	106	106	1.2
59 Co	15877	15807	15797	15888	15847	15964	15863	15863	0.4
60 Ni	210	219	214	214	213	214	214	214	1.3
63 Cu	255	264	259	259	257	259	259	259	1.2
66 Zn	2.6	2.7	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	1.4
71 Ga	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	3.0
72 Ge	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	4.4

表 6 次のページに続く

表 6 の続き

元素	サンプル B 分解試料の繰り返し分析						平均 (n=6)	%RSD
	I	II	III	IV	V	VI		
75 As	13.9	15.2	14.5	14.6	14.5	14.5	14.5	2.7
78 Se	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	2.0
85 Rb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
88 Sr	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2
90 Zr	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.8
93 Nb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
95 Mo	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	1.0
101 Ru	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
103 Rh	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
105 Pd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
107 Ag	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	1.3
111 Cd	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	2.8
118 Sn	1.3	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2
121 Sb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
125 Te	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
133 Cs	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
137 Ba	0.29	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	1.2
178 Hf	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
185 Re	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
193 Ir	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
195 Pt	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
197 Au	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
202 Hg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
205 Tl	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
Pb*	0.71	0.73	0.71	0.71	0.71	0.72	0.72	1.1
238 U	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-

* Pb は、最も豊富な 3 つの同位体、206、207、208 で測定された強度の合計に基づいて定量化されました。

添加回収率とマトリックス効果の評価

定量分析結果の精度を確認するために、2 つのグラファイトサンプル分解試料のそれぞれについて添加回収試験を実施しました。サンプル A および B の測定結果をそれぞれ表 7 および 8 に示します。すべての分析成分について、添加回収率 (n=3) は 100 ± 10 % 以内で、%RSD は 5 % 未満でした。優れた回収率は、すべての元素がグラファイトサンプルマトリックスから生じるマトリックス効果の影響を受けなかったことを示しています。

表 7. グラファイトサンプル A を 3 回に分けて調製した添加回収率の精度と正確度。太字の元素 (mg/L) を除くすべての濃度は µg/L 単位

元素	サンプル A							
	サンプル濃度	添加濃度	添加サンプルの濃度測定値 (n=3)	回収率 (%)				
				添加サンプル繰り返し分析 I	添加サンプル繰り返し分析 II	添加サンプル繰り返し分析 III	平均 (n=3)	% RSD
9 Be	<DL	12.5	12.25	97.5	94.7	97.7	96.6	1.7
11 B	6.25	12.5	18.75	97.1	103.9	104.1	101.7	3.9
23 Na	0.975	1.25	2.225	96.4	99.2	100.4	98.7	2.1
24 Mg	0.25	1.25	1.45	94.9	98.1	98.9	97.3	2.2
27 Al	3.6	1.25	4.8	93.2	97.0	97.6	95.9	2.5
31 P	2.125	1.25	3.275	95.7	89.9	90.9	92.2	3.4
34 S	<DL	1.25	1.2	94.7	95.8	96.8	95.7	1.1
39 K	<DL	1.25	1.2	94.7	95.8	96.8	95.7	1.1
44 Ca	0.55	1.25	1.725	91.7	94.7	95.3	93.9	2.0
51 V	2.75	12.5	16	106.8	105.0	104.5	105.4	1.1
52 Cr	65	12.5	77.5	95.1	95.8	103.2	98.0	4.6
55 Mn	385.475	125	511.85	95.3	104.0	103.8	101.1	4.9
56 Fe	7.375	1.25	8.64	98.6	102.5	103.5	101.5	2.5
59 Co	41.05	125	173.18	103.3	106.1	107.8	105.7	2.2
60 Ni	11	1.25	12.32	102.6	106.4	107.5	105.5	2.4
63 Cu	10.125	1.25	11.46	103.6	107.5	108.4	106.5	2.4
66 Zn	17.25	12.5	30	96.3	92.1	97.0	95.2	2.8
71 Ga	27.5	12.5	40	93.5	97.5	91.1	94.0	3.4
72 Ge	4.25	12.5	16.25	95.7	94.3	94.9	94.9	0.7
75 As	35	12.5	47.5	97.9	95.7	94.0	95.9	2.0
78 Se	5.75	12.5	17.25	91.4	92.7	93.7	92.6	1.3
85 Rb	1	12.5	12.25	91.7	91.7	90.9	91.4	0.5
88 Sr	4.25	12.5	15.75	91.7	90.4	91.8	91.3	0.8
90 Zr	8.75	12.5	20.25	92.5	90.7	91.7	91.6	1.0
93 Nb	27.5	12.5	40	102.9	98.4	100.0	100.4	2.3
95 Mo	1.75	12.5	13.5	94.7	93.4	92.8	93.6	1.1
101 Ru	<DL	12.5	11.5	91.7	91.2	91.0	91.3	0.4
103 Rh	<DL	12.5	12.25	97.7	96.8	96.8	97.1	0.5
105 Pd	<DL	12.5	11.75	95.0	93.0	93.4	93.8	1.1
107 Ag	<DL	12.5	12.25	97.5	96.9	96.8	97.1	0.4
111 Cd	<DL	12.5	13	103.6	102.3	103.2	103.0	0.7
118 Sn	117.5	12.5	130	103.8	92.8	90.0	95.6	7.7
121 Sb	3.5	12.5	15.25	94.9	93.8	93.7	94.1	0.7
125 Te	<DL	12.5	11.75	95.5	91.6	94.8	94.0	2.2
133 Cs	<DL	12.5	12.25	90.9	90.4	90.8	90.7	0.3
137 Ba	15	12.5	27.5	96.6	93.8	94.9	95.1	1.5
178 Hf	<DL	12.5	12	94.1	92.8	94.2	93.7	0.8
185 Re	<DL	12.5	11.5	92.8	92.1	92.6	92.5	0.4
193 Ir	<DL	12.5	12.5	99.4	98.8	99.0	99.1	0.3
195 Pt	<DL	12.5	12	95.6	94.8	95.2	95.2	0.5
197 Au	<DL	12.5	12.5	96.9	100.9	102.2	100.0	2.8
202 Hg	<DL	1.8	1.75	92.4	96.1	96.7	95.1	2.5
205 Tl	<DL	12.5	12.5	100.1	99.2	99.7	99.6	0.4
Pb*	107.5	12.5	120	101.4	98.5	100.9	100.3	1.5
238 U	<DL	12.5	11.5	91.5	91.5	92.0	91.7	0.3

* Pb は、最も豊富な 3 つの同位体、206、207、208 で測定された強度の合計に基づいて定量化されました。

表 8. グラファイトサンプル B を 3 回に分けて調製した添加回収率の精度と正確度。太字の元素 (mg/L) を除くすべての濃度は µg/L 単位

元素	サンプル B							
	サンプル濃度	添加濃度	添加サンプルの濃度測定値 (n=3)	回収率 (%)				
				添加サンプル繰り返し分析 I	添加サンプル繰り返し分析 II	添加サンプル繰り返し分析 III	平均 (n=3)	% RSD
9 Be	<DL	12.5	12	92.5	94.9	96.1	94.5	1.9
11 B	40	12.5	51	96.5	93	90.8	93.4	3
23 Na	0.375	1.25	1.525	90.9	93.6	91.4	91.9	1.5
24 Mg	0.35	1.25	1.5	91.5	93.6	91.4	92.2	1.4
27 Al	7.825	1.25	9.15	104.8	105.4	104.5	104.9	0.5
31 P	2.525	1.25	3.7	95	94	94	94.3	0.6
34 S	<DL	1.25	1.25	98.9	101.8	99.1	99.9	1.6
39 K	<DL	1.25	1.175	94.8	94.2	94	94.3	0.4
44 Ca	<DL	1.25	1.225	98.8	97.8	97.3	98	0.7
51 V	1.75	12.5	14.5	103.4	104	103.7	103.7	0.3
52 Cr	7.75	12.5	21.25	106.1	106.5	107	106.5	0.4
55 Mn	5.65	1.25	6.925	101.9	101.8	101.8	101.9	0
56 Fe	2.65	1.25	3.9	99.6	99.4	99.4	99.5	0.1
59 Co	396.575	125	514.075	93.3	97.8	90.9	94	3.7
60 Ni	5.35	1.25	6.525	95.5	90	93.2	92.9	3
63 Cu	6.475	1.25	7.675	95.3	100.3	93.2	96.3	3.8
66 Zn	65	12.5	77.5	91.7	92.3	95.6	93.2	2.3
71 Ga	2	12.5	14.5	98.5	98.1	98.8	98.5	0.3
72 Ge	1.75	12.5	14.5	102	103.6	104.5	103.4	1.2
75 As	362.5	125	480	92.5	94.2	92.3	93	1.1
78 Se	3.25	12.5	16.25	103.5	104.6	104.8	104.3	0.7
85 Rb	<DL	12.5	12.5	98.1	98.5	98.3	98.3	0.2
88 Sr	27.5	12.5	40	97.8	96.1	94.6	96.2	1.7
90 Zr	4	12.5	17.25	103.7	105.5	105.3	104.8	0.9
93 Nb	<DL	12.5	13.25	101.7	103.3	102	102.3	0.8
95 Mo	1	12.5	14.25	104.6	106	105.7	105.5	0.7
101 Ru	<DL	12.5	12.75	101.3	102.1	102.2	101.8	0.5
103 Rh	<DL	12.5	12.25	97.4	97.9	98.2	97.8	0.4
105 Pd	<DL	12.5	12	95	95.7	95.6	95.4	0.4
107 Ag	1.75	12.5	14	97.1	97.6	97.3	97.3	0.3
111 Cd	0.01	12.5	13	102.5	102.7	103.1	102.8	0.3
118 Sn	32.5	12.5	45	93.2	95.9	91.6	93.6	2.3
121 Sb	<DL	12.5	13.5	104.8	105.2	104.9	105	0.2
125 Te	<DL	12.5	12.75	103.6	100.3	101.2	101.7	1.7
133 Cs	<DL	12.5	12.25	98.2	98.9	98	98.3	0.5
137 Ba	7.25	12.5	20.25	102.2	104	103.8	103.4	1
178 Hf	<DL	12.5	12.5	100.5	99	97.4	98.9	1.6
185 Re	<DL	12.5	12.5	100.9	99.7	97.4	99.4	1.8
193 Ir	<DL	12.5	12.5	97.5	102.4	102.2	100.7	2.8
195 Pt	<DL	12.5	12.25	99.1	98.5	97.4	98.4	0.9
197 Au	<DL	12.5	13.25	99.8	102.3	100.9	101	1.2
202 Hg	<DL	1.8	1.75	90.9	93.3	92.1	92.1	1.3
205 Tl	<DL	12.5	12.5	100.5	101.1	101.1	100.9	0.3
Pb*	18	12.5	30	100.2	102.3	99.5	100.7	1.5
238 U	<DL	12.5	12	95.2	95.8	95.8	95.6	0.3

* Pb は、最も豊富な 3 つの同位体、206、207、208 で測定された強度の合計に基づいて定量化されました。

結論

Agilent 7850 ICP-MS を使用して、リチウムイオン電池で使用されるグラファイトベースのアノード材料の王水分解試料中の 45 元素不純物（中国標準 GB/T 24533-2019 の分析成分を含む）を測定しました。酸ブランクでは低い検出限界が達成され、濃度範囲の広い複数の元素に対して優れた検量線の直線性が得られました。分解されたグラファイトサンプル、添加サンプル、QC 標準の拡張分析シーケンスを 10 時間にわたって測定し、ほぼすべての元素で <1 %、すべての元素で <5 % の最小ドリフトを得ました。

両方のグラファイトサンプルで、大半の汚染物質元素が低レベルで検出されました。一部の遷移金属、特に Mn、Fe、Co、Ni、Cu が、電池アノードとして使用する前および使用中にグラファイトを処理した結果、高レベルで存在していました。例えば、サンプル A では Mn が高濃度（固体グラファイト中 1.54 %）で存在し、サンプル B では Co が高濃度（1.59 %）で存在していました。測定された元素は、多くのメーカーにとって重要なものであり、グラファイト材料の電気的および磁気的特性に影響を与えるため、低濃度で管理する必要があります。中国標準 GB/T 24533-2019 にリストされているすべての元素（汚染物質と有害な重金属の両方）が、優れた精度（DL よりも高い場合）と正確な添加回収率で測定されました。2 つのサンプルそれぞれ 6 個の分解試料においても分析の精度は極めて優れたもので、6 個の分解試料の繰り返し分析の RSD は約 1 % 以下でした。添加回収率の精度と正確度も優れており、3 つの別々の添加サンプルの平均回収率は、多くの場合、真のスパイク量の ±5 % 以内であり、ほぼすべての元素で約 1 % (n=3) の精度でした。

7850 ICP-MS を使用して得られた性能評価結果は、グラファイトベースの LIB アノード材料のルーチン分析をこの装置で行えることを示しています。7850 は、優れた精度と正確度、既存の標準 ICP-OES 手法よりもはるかに低い検出限界を実現します。したがって 7850 ICP-MS を用いれば、ICP-OES を使用した場合よりも低いレベルで汚染物質を管理することが可能となり、より高性能なグラファイトアノード材料を開発しようとしている LIB メーカーにとって実行可能な代替手段となります。

参考文献

1. J. Asenbauer *et al.*, The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustainable Energy Fuels*, **2020**, 4, 5387–5416
2. H. Zhang, Y. Yang, D. Ren *et al.*, Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances, *Energy Storage Materials*, 36, **2021**, 147–170
3. Ni Yingping, Feng Wenkun, Agilent 5110 ICP-OES を用いたグラファイトベース陽極中の元素不純物の測定 [5991-9508JAJP](#)
4. GB/T 24533-2019 Graphite negative electrode materials for lithium ion battery

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。

DE03248471

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, November 7, 2022

5994-5475JAJP

