

ICP-OES による再生リチウムイオン電池 サンプル中の金属の測定

Agilent 5800 ICP-OES での「ブラックマス」電池材料中の
18 元素の定量



著者

Shuping Li
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

リチウムイオン電池 (LIB) は、その高いエネルギー貯蔵容量、急速充電機能、耐久性により、家庭用電化製品の電源として長年使用されてきました (1)。電気自動車 (EV) や、再生可能エネルギー源から生成されたエネルギーの貯蔵ソリューションとしても、LIB の使用は増えています。多くの現代技術に欠かせない一部となっている LIB ですが、使用済み (消耗した) LIB から生成される電子廃棄物 (E-waste) の増加への対処が注目されています。多くの国が、埋め立てや焼却に代わる手段として、E-waste のリサイクルに投資しています (2)。

LIB には Li、Mn、Co、Ni などの元素が含まれていますが、これらの金属はますます不足するようになってきているため、使用済み LIB はこれら重要な元素の実質的な二次供給源となっています。E-waste から貴重な金属を回収することで、限りある資源の枯渇を遅らせ、従来の鉱業への過度の依存を軽減でき、電池生産のサプライチェーンを維持できます (2)。また LIB をリサイクルすると、廃棄物処理中に金属が環境に溶出して影響を及ぼす可能性を減らすことができます (3)。

使用済みの LIB は、特別な電池リサイクルプラントで解体・細断・処理され、「ブラックマス」の粉末になります。電池の主要部品に使用される金属が、ブラックマス材料に含まれています (4)。ブラックマスは再利用のために、商品グレードのグラファイト・水酸化コバルト・炭酸リチウムに精製できます。回収された材料の純度を試験するには、信頼できる品質管理 (QC) 分析メソッドが必要です。

現在、ブラックマスサンプル中の元素を測定するための業界標準のメソッドはありません。ただし、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-OES) は、LIB の製造に使用される化学物質の汚染物質元素の管理に関連する標準的なメソッドの多くで指定されています。たとえば中国では、ICP-OES を使用する標準メソッドとして、YS/T 928.4、GB/T 24533-2019、GB/T 26300-202、GB/T 26008-2020 などがあります。そのため、Agilent 5800 パーティカルデュアルビュー (VDV) ICP-OES などの堅牢で安定した装置が、LIB 原料サプライヤーや電池メーカーによって、LIB 原料および部品の元素を測定するために広く使用されています (5 ~ 9)。5800 ICP-OES の性能特性は、LIB ブラックマス材料を含む複雑な E-waste サンプルの分析にも同様に適用できます。

本検討では、5800 VDV ICP-OES を使用して、使用済み LIB から生じる e- 廃棄物リサイクル材料の 18 元素を測定しました。Agilent ICP Expert Pro ソフトウェア内の Agilent IntelliQuant スクリーニングのスマートツールを使用してメソッド作成を簡素化し、サンプルの再測定を最小限に抑えました (10)。Intelligent Rinse を使用してサンプル間の洗浄時間を自動的に最適化することにより、複雑な高マトリックスサンプルのサンプルスルーットを最大化しました。

装置構成

5800 VDV ICP-OES に、SeaSpray ネブライザ、ダブルパスガラスサイクロニクスプレーチャンバ、デマンタプル内径 1.8 mm インジェクターを取り付けました。サンプルの導入には、Agilent SPS 4 オートサンプルラを使用しました。機器操作パラメータを表 1 に示します。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES 装置の使用条件

パラメータ	ラディアル	アキシヤル
読み取り時間 (秒)	5	10
繰り返し回数	3	
サンプル取り込み遅延時間 (秒)	15	
安定化時間 (秒)	5	10
リンス時間 (秒)	60*	
ポンプスピード (rpm)	12	
RF パワー (kW)	1.4	
補助ガス流量 (L/min)	1.0	
プラズマガス流量 (L/min)	12	
ネブライザ流量 (L/min)	0.65	
測光高さ (mm)	8	NA
サンプルポンプチューブ	白ー白	
排液ポンプチューブ	青ー青	
バックグラウンド補正	FBC および FACT	

FBC: バックグラウンド補正フィッティング、

FACT: 高速自動曲線適合テクニック。* Intelligent Rinse で定義された最大洗浄時間。

メソッド作成

IntelliQuant スクリーニングを使用すると、数秒の迅速なフルスペクトルスキャンを実行することにより、未知のサンプルの元素含有量についてより多くを知ることができます (10)。IntelliQuant スクリーニングによって生成されたデータは、自動化されたスペクトル干渉識別を行い、干渉のない波長を選択することができます。また IntelliQuant スクリーニングは、サンプル中の元素の濃度を特定して推定し、定量メソッドに含まれる元素の適切なキャリブレーション濃度範囲を決定するために役立ちます。濃度データは、ブラックマスサンプルに対して図 1 に示すように、周期表「ヒートマップ」として表示できます。ヒートマップから、コバルト (Co) がサンプルで最も豊富な元素であることがわかります。

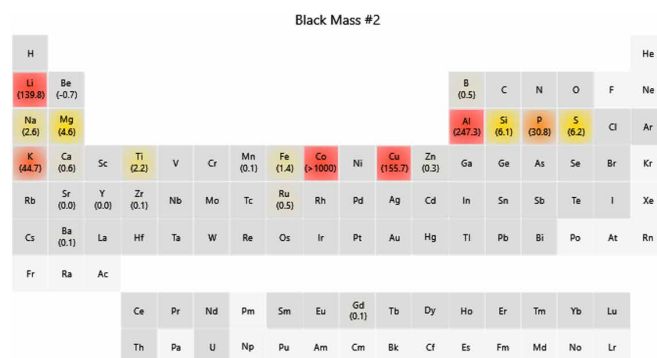


図 1. IntelliQuant スクリーニング「ヒートマップ」。ブラックマス E-waste LIB サンプルに存在する元素と、その半定量的濃度 (ppm)

標準とサンプル前処理法

LIB のブラックマスサンプルは、シンガポールの電池リサイクル工場から微粉碎粉末として提供されました。約 0.20 g のブラックマスサンプルを、250 ~ 300 °C のホットプレート上で、20 mL の王水で 3 時間分解しました。溶液を 0.45 μm シリンジフィルタでろ過して未分解の炭素を除去し、脱イオン水 (DIW) で 50 mL にしました。各サンプルは二系列調製しました。分解ブランクも二系列調製しました。高濃度元素 (Al、Co、Cu、Li、S、P、Mg、Si、Ni、Na、Ti、Fe) の分析のために、分解されたサンプルをさらに 5 倍に希釈しました。標準溶液と品質管理 (QC) サンプルは、サンプルと同じ酸マトリックスで調製しました。

元素の検量線濃度範囲を表 2 に示します。標準溶液と添加サンプルは、Agilent 多元素標準液 2A および標準 4、Co および P 用の Agilent 単元素 1000 ppm 標準液、Merck ICP 多元素標準から調製しました。

表 2. 定量メソッドに含まれる全元素の検量線範囲

元素	検量線濃度範囲 (ppm)
Co	0 ~ 500
Al、Cu、Li	0 ~ 50
P、Si	0 ~ 10
Mg、Na、S	0 ~ 5
他の元素	0 ~ 2

Intelligent Rinse

ICP Expert ソフトウェア内の Intelligent Rinse 機能は、指定された元素の波長の強度を洗浄中にモニタリングし、SPS 4 オートサンプラ リンス時間を制御します (11)。元素強度がユーザー指定のしきい値に達すると、ソフトウェアは自動的に洗浄を終了します。Intelligent Rinse には、3 つの洗浄しきい値が定義されています：高、中、低です。信号強度をモニタリングするということは、各サンプルを洗い流すのにかかる時間に応じて、リンス時間が変わることを意味します。本検討では、リンス時間は、Al、Co、Li、Mg の濃度 (しきい値設定) に基づいて、ブランクの場合は 3 秒、標準溶液の場合は 21 ~ 43 秒、サンプルの場合は 17 ~ 60 秒と変化しました。Intelligent Rinse は、サンプルスループットとアルゴン使用量の両方を最適化する簡単な方法です。

バックグラウンド補正

ICP Expert ソフトウェアには、使いやすいバックグラウンド補正技法が搭載されています。バックグラウンド補正 (FBC) と、高速自動カーブフィッティングテクニック (FACT) です。本検討でもこの 2 つの技法を適用しました。

FBC は、洗練された数学的アルゴリズムを使用して分析元素のピークのベースにあるバックグラウンド信号をモデル化し、オフピークバックグラウンド補正ポイントを手動で決定する必要がありません。スペクトルが直接重ならないほぼすべての元素で、FBC が選択されました。図 2 は、Zr 339.198 nm に対して FBC を使用した自動バックグラウンドフィッティングの例を示しています。FBC を用いることにより、アルゴン輝線から生じるバックグラウンド構造の正確な補正が可能となり、ブラックマスサンプル中の Zr を正確に検出できるようになりました。

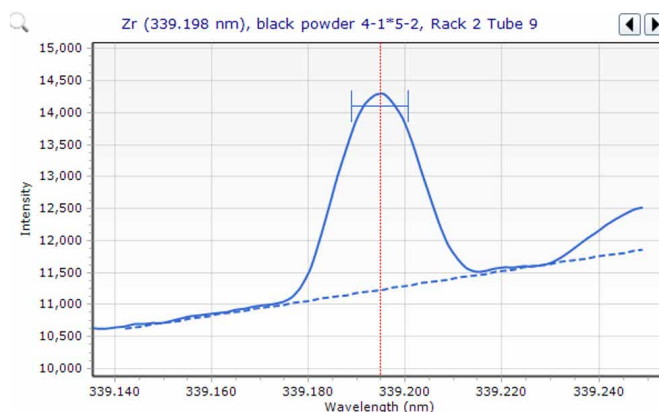


図 2. FBC を使用した Zr 339.198 nm に対する自動バックグラウンドフィッティング。

より複雑なバックグラウンド信号の影響を受けた元素には、FACT を使用しました。図 3 は、Ba 589.612 nm の補正を行った Na 589.592 nm の FACT モデルを示しています。FACT は Ba 干渉ピーク (赤の破線) をモデル化し、複合ピーク (青の線) から分析元素のシグナル (緑の線) を分離し、Na の正確な結果を求めました。

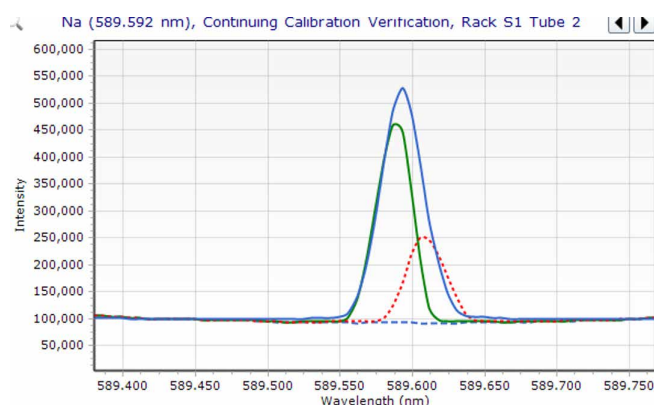


図 3. Na に対する Ba の干渉を補正するための FACT モデル (青色で表示)。Ba 589.612 nm (赤の破線) の干渉線が、Na 589.592 nm (緑) の線と重なっています。水色の破線はブランクを表します。

結果と考察

Co、Cu、Li、Mn、Ni、Pの検量線を図4に示します。

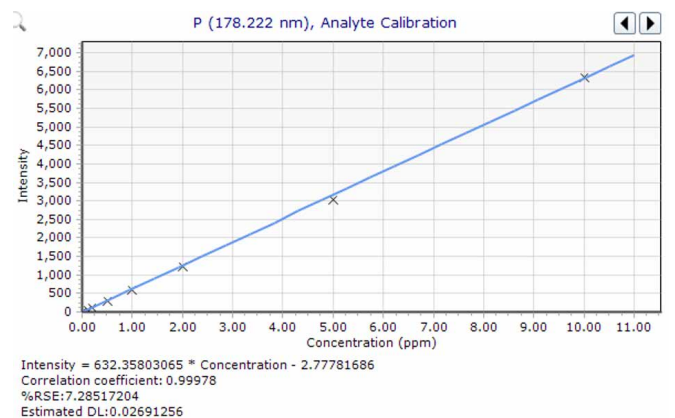
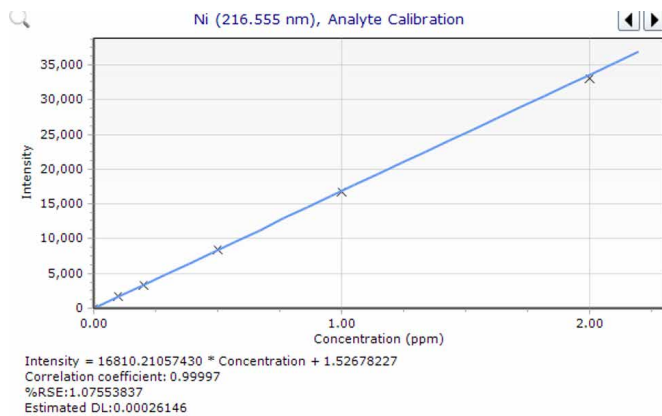
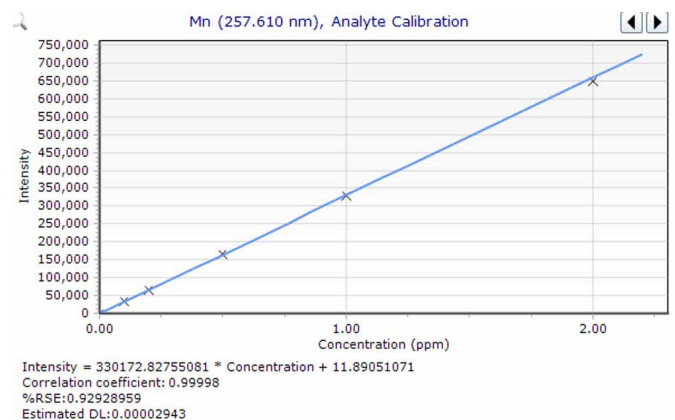
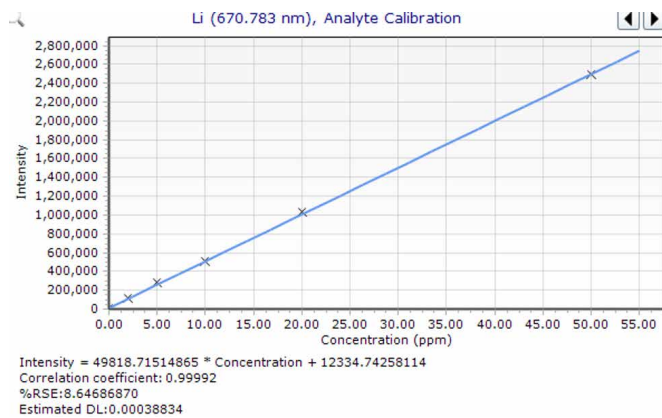
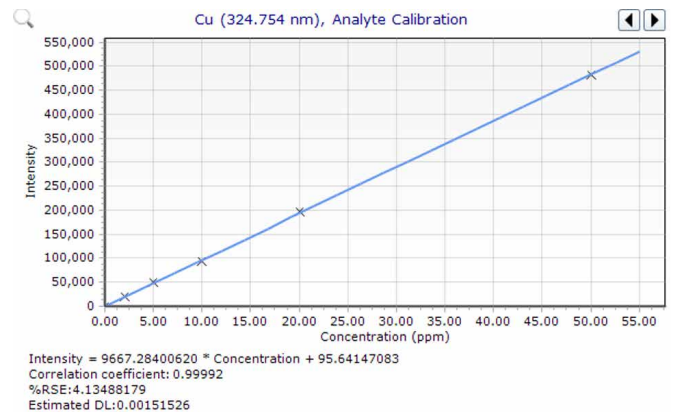
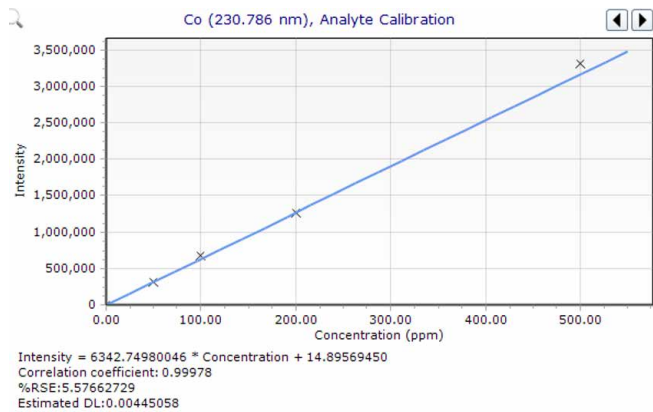


図4. Co、Cu、Li、Mn、Ni、Pの検量線

検出下限 (LOD) と定量下限 (LOQ) を表 3 に示します。LOD と LOQ は 11 回のメソッドブランクの測定に基づいており、それぞれ標準偏差 (SD) の 3 倍と SD の 10 倍として計算しました。メソッド検出限界 (MDL) は、各元素について測定された濃度の SD の 3 倍に、250 倍または 1250 倍の希釈倍率 (DF) を乗じて計算されたものです。検量線の線形回帰 (R) 値も表 3 に示します。これらの MDL は、5800 VDV ICP-OES がブラックマスサンプル中の幅広い元素の測定に適していることを示しています。また 5800 は、0.999 を超える R 値によって示されるように、すべての元素の検量線範囲にわたって直線でした。

表 3. Agilent 5800 VDV ICP-OES の直線性 (R) と検出限界 (*DF 1250、**DF 250)

元素、波長 (nm)	相関係数	プラズマビューモード	バックグラウンド補正	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	MDL、(mg/kg)
Al 396.152	0.99994	ラディアル	フィッティング	11.3	37.7	14.0*
Ba 493.408	0.99999	アキシヤル	フィッティング	0.51	1.69	0.13**
Ca 396.847	0.99998	アキシヤル	フィッティング	0.49	1.63	0.12**
Co 230.786	0.99978	ラディアル	フィッティング	4.09	13.6	5.10*
Cr 267.716	1.00000	アキシヤル	フィッティング	0.54	1.79	0.14**
Cu 324.754	0.99992	ラディアル	フィッティング	4.96	16.5	6.20*
Fe 259.940	0.99999	アキシヤル	フィッティング	0.69	2.29	0.90*
Li 670.783	0.99992	ラディアル	フィッティング	8.35	27.8	10.0*
Mg 279.553	0.99995	ラディアル	フィッティング	0.28	0.94	0.35*
Mn 257.610	0.99998	ラディアル	フィッティング	0.47	1.56	0.12**
Na 589.592	0.99905	アキシヤル	FACT	0.39	1.30	0.49*
Ni 216.555	0.99997	アキシヤル	フィッティング	1.02	3.39	1.30*
P 178.222	0.99978	ラディアル	フィッティング	9.46	31.5	12.0*
S 180.669	0.99984	アキシヤル	フィッティング	4.05	13.5	5.10*
Si 251.611	0.99953	アキシヤル	フィッティング	3.49	11.6	4.40*
Ti 334.941	0.99999	アキシヤル	フィッティング	0.14	0.47	0.20*
Zn 209.200	0.99997	アキシヤル	フィッティング	0.49	1.64	0.12**
Zr 339.198	1.00000	アキシヤル	フィッティング	0.23	0.75	0.058**

サンプル分析結果

4 つのブラックマスサンプル中の 18 元素の濃度を、検量線法を用いて定量しました。表 4 に示す定量結果は、希釈倍率で補正されており、元の固体ブラックマスサンプルの mg/kg (または %) で報告されています。

Al、Co、Cu、Li は 4 つのサンプルすべてで 1 % レベルを超えて測定されましたが、他の元素の濃度は <1 % から ppm レベルまでばらつきました。この結果は、一回の分析で高濃度元素と低濃度元素の両方を分析する場合に 5800 VDV ICP-OES が適していることを示しています。

表 4. Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用して測定した 4 つのブラックマス サンプルの定量結果。データはサンプル質量と最終質量で補正。
単位：% の表記がない場合は mg/kg

元素、 波長 (nm)	ブラックマス サンプル #1	ブラックマス サンプル #2	ブラックマス サンプル #3	ブラックマス サンプル #4
Al 396.152	3.23 %	3.70 %	2.52 %	3.10 %
Ba 493.408	32.3	25.4	51.1	65.4
Ca 396.847	71.6	91.8	77.9	98.7
Co 230.786	32.0 %	30.0 %	27.6 %	28.6 %
Cr 267.716	7.49	6.98	10.5	7.57
Cu 324.754	1.35 %	1.43 %	1.84 %	2.86 %
Fe 259.940	268	231	220	364
Li 670.783	3.94 %	3.70 %	3.49 %	3.63 %
Mg 279.553	0.12 %	0.12 %	0.12 %	811
Mn 257.610	16.1	12.6	35.1	195
Na 589.592	437	449	519	504
Ni 216.555	61.9	64.2	115	288
P 178.222	0.31 %	0.42 %	0.35 %	0.37 %
S 180.669	0.11 %	0.12 %	0.11 %	0.11 %
Si 251.611	247	0.11 %	0.11 %	0.11 %
Ti 334.941	468	438	510	440
Zn 209.200	24.6	21.2	37.6	22.2
Zr 339.198	24.4	26	18.9	28.1

長期安定性

5800 VDV ICP-OES の安定性を評価するために、198 種類の溶液を 7 時間にわたって分析しました。溶液は、4 つのブラックマスサンプルと CCV 溶液です。CCV 溶液の元素の回収率を時間に対してプロットしたものを図 5 に示します。回収率はすべて予測値の ±10 % 以内で、すべての元素の RSD が ≤2.1 % であり、分析メソッドの長時間にわたる優れた堅牢性と精度が示されました (表 5)。

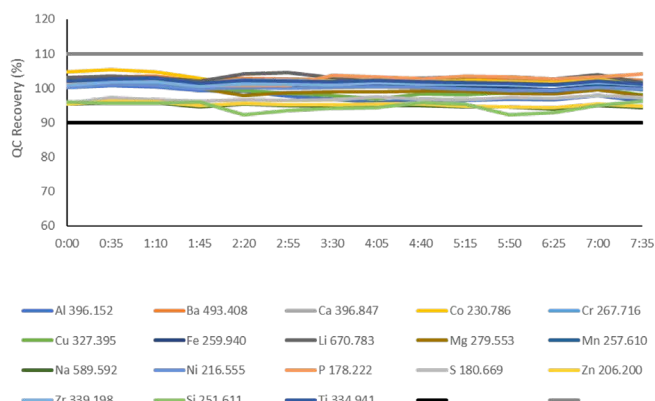


図 5. 再検量も内部標準補正もなしで 7 時間にわたり実行された 198 溶液の分析中の、Agilent 5800 VDV ICP-OES の安定性。CCV QC サンプルは 10 サンプルごとに分析

表 5. CCV QC 溶液の元素濃度と、7 時間にわたって行われた測定値の %RSD

元素	濃度 (ppm)	RSD (%)	元素	濃度 (ppm)	RSD (%)
Al	20	1.84	Mn	1	0.69
Ba	1	0.46	Na	1	0.60
Ca	1	0.49	Ni	1	0.59
Co	200	1.45	P	1	1.23
Cr	1	0.6	S	1	0.58
Cu	20	1.88	Si	1	2.06
Fe	1	0.64	Ti	1	0.52
Li	20	0.87	Zn	1	0.62
Mg	1	1.49	Zr	1	0.37

スパイク回収率

4 つのブラックマスサンプルに、低濃度の元素を添加しました。すべての回収率は予測値の ±15 % 以内であり (表 6)、LIB E- waste サンプル中の低濃度の元素を測定するメソッドの精度が実証されました。

表 6. Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用して測定した 4 つのブラックマスサンプルの添加回収率の結果。単位 : mg/L

元素、 波長 (nm)	ブラックマスサンプル #1				ブラックマスサンプル #2			
	添加濃度	測定濃度	測定した 添加サンプル	添加回収率 (%)	添加濃度	測定濃度	測定した 添加サンプル	添加回収率 (%)
Al 396.152	18	28.3	44.4	90	20	35.3	54.07	94
Ba 493.408	0.2	0.153	0.3304	89	0.2	0.114	0.295	91
Ca 396.847	0.2	0.266	0.436	85	0.2	0.363	0.535	86
Co 230.786	200	280.4	470.9	95	200	277	459	91
Cr 267.716	0.2	0.0322	0.214	91	0.2	0.0314	0.216	92
Cu 324.754	18	11.5	30.08	104	20	14.4	33.9	97
Fe 259.940	1	0.242	1.30	106	1	0.217	1.15	93
Li 670.783	18	33.8	49.7	88	20	33.6	52.6	95
Mg 279.553	1	1.009	2.044	104	1	1.062	1.94	88
Mn 257.610	0.2	0.0687	0.246	89	0.2	0.0604	0.241	90
Na 589.592	1	0.4047	1.55	114	1	0.4047	1.505	110
Ni 216.555	1	0.0566	1.12	106	1	0.0468	0.984	94
P 178.222	1	2.61	3.69	108	4	3.807	7.75	99
S 180.669	1	0.928	1.88	95	1	1.12	2.06	94
Si 251.611	1	0.310	1.25	94	1	0.914	1.84	92
Ti 334.941	1	0.4074	1.36	95	1	0.396	1.35	96
Zn 209.200	0.2	0.117	0.289	86	0.2	0.0858	0.262	88
Zr 339.198	0.2	0.1089	0.289	90	0.2	0.117	0.299	91
元素、 波長 (nm)	ブラックマスサンプル #3				ブラックマスサンプル #4			
	添加濃度	測定濃度	測定した 添加サンプル	添加回収率 (%)	添加濃度	測定濃度	測定した 添加サンプル	添加回収率 (%)
Al 396.152	20	21.7	40.89	96	20	27.03	46.4	97
Ba 493.408	0.2	0.233	0.4095	88	0.2	0.2004	0.381	90
Ca 396.847	0.2	0.269	0.443	87	0.2	0.383	0.554	86
Co 230.786	200	234	423	95	200	228	419	95
Cr 267.716	0.2	0.0425	0.225	91	0.2	0.0346	0.218	92
Cu 324.754	20	15.4	34.9	98	20	27.4	46.9	98
Fe 259.940	1	0.196	1.15	95	1	0.387	1.47	109
Li 670.783	20	29.0	48.5	98	20	28.4	48.2	99
Mg 279.553	1	1.049	1.96	91	1	0.646	1.75	110
Mn 257.610	0.2	0.1502	0.327	88	1	0.1508	1.26	111
Na 589.592	1	0.4082	1.490	108	1	0.422	1.57	115
Ni 216.555	1	0.0994	1.048	95	1	0.2201	1.31	109
P 178.222	4	2.87	6.93	101	4	2.88	6.76	97
S 180.669	1	0.9081	1.88	97	1	0.846	1.82	98
Si 251.611	1	0.863	1.87	101	1	0.831	1.79	96
Ti 334.941	1	0.43	1.40	97	1	0.342	1.31	97
Zn 209.200	0.2	0.152	0.325	87	0.2	0.0965	0.272	88
Zr 339.198	0.2	0.076	0.264	94	0.2	0.1088	0.294	93

結論

ブラックマスサンプルとして知られるリチウムイオンリサイクルサンプル中の金属を王水でホットプレート分解した後に、Agilent 5800 VDV ICP-OES を用いて測定しました。

メソッドの設定は、ICP Expert ソフトウェア内のスマートソフトウェアツールを使用して簡素化しました。

- IntelliQuant スクリーニング を使用してサンプルをすばやくスキャンし、元素の同定と濃度の推定を行いました。次に、半定量的な結果を使用して、各ターゲット分析元素の検量線範囲を決定し、干渉のない波長を選択しました。
- ソフトウェア内の FBC および FACT バックグラウンド補正により、非常に複雑なバックグラウンド構造とスペクトル干渉をうまく補正することができました。
- Intelligent Rinse を使用してサンプル間のリンス時間を最適化することで、サンプルスループットを最大化しました。

ブラックマスサンプルに適した参照物質がない場合、サンプルの添加回収率データが $\pm 15\%$ であることから、5800 ICP-OES メソッドの精度を確認しました。CCV 標準の回収率が予測値の $\pm 10\%$ 以内であり、RSD がすべての元素で 2.1% 未満であったことから、メソッドは 7 時間にわたって安定していたと言えます。4 つのブラックマスサンプルの定量分析は、Al、Co、Cu、Li が 1% を超え、その他の元素が ppm レベルまでの低いパーセンテージレベルという結果になりました。

今回の性能データは、5800 VDV ICP-OES メソッドが、一回の分析でブラックマスサンプル中の高濃度および低濃度の元素をルーチンで正確に測定するのに適していることを示しています。このメソッドでは、Co、Mn、Ni、Li などの経済的に価値のある元素や、Fe、Cu、Zn などの汚染物質元素を測定できます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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。

DE00224527

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, January 24, 2023

5994-5561JAJP

参考文献

1. J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **2001**, 414, 359
2. Joseph Jegan Roy, Saptak Rarotra, Vida Krikstolaityte et al, Green Recycling Methods to Treat Lithium-Ion Batteries E-Waste: A Circular Approach to Sustainability, *Adv Mats*, **2022**, 34, 2103346
3. Chunxia Gong, Lixu Lei, Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium-Ion Batteries with the Impact on the Environment In-View, *J Environ and Ecol*, **2013**, 4, 14
4. Chengetai Portia Makwarimba, Minghui Tang, Yaqi Peng, Shengyong Lu, Lingxia Zheng, Zhefei Zhao, Ai-gang Zhen, Assessment of recycling methods and processes for lithium-ion batteries, *iScience*, **2022**, 25, 104321
5. Determination of Elements in Ternary Material Nickel-Cobalt-Manganese Hydride: Determination of 25 elements in materials for lithium battery cathodes using ICP-OES, Agilent publication [5991-9506EN](#)
6. ICP-OES による炭酸リチウム中の不純物 14 元素の測定：リチウムイオン電池の陰極材料の製造に用いる原料の定期的な品質管理, Agilent publication [5991-9507JAJP](#)
7. 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：リチウム電池陽極の正確な測定, Agilent publication [5991-9508JAJP](#)
8. Rapid Analysis of Elemental Impurities in Battery Electrolyte by ICP-OES: Quality control measurement of 12 elements in lithium hexafluorophosphate, Agilent publication [5994-1937EN](#)
9. Elemental Analysis of Brine Samples used for Lithium Extraction, Agilent publication [5994-5194EN](#)
10. Agilent IntelliQuant スクリーニング：スマートで高速な ICP-OES 半定量分析, Agilent publication [5994-1518JAJP](#)
11. Intelligent Rinse for ICP-OES, Agilent publication [5991-8456EN](#)

