

LIB カソード材料中の微量元素の ICP-MS 分析

リチウムイオン電池の性能や安全性に影響を与える
混入異物の微量分析

著者

Yingping Ni

Agilent Technologies (China)
Co. Ltd., Shanghai, China

リチウムイオン電池の性能とカソード構成

充電式電池（主にリチウム (Li) イオン電池 (LIB)）は、家庭用電化製品からグリッドストレージまで、さまざまな製品に使用されています。メーカーが化石燃料への依存を減らそうとしているため、電気自動車 (EV) での LIB の使用もますます増加しています。

LIB の性能は、充放電サイクルを繰り返した後の電池のエネルギー密度や充電容量、容量保持などの特性を決定するカソード材料に大きく依存します。LIB のカソード活性物質 (CAM) は通常、コバルト (Co) 酸化物 (LCO) やニッケル (Ni) Co アルミニウム (Al) 酸化物 (NCA)、Ni Co マンガン (Mn) 酸化物 (NCM または NMC)、または Ni Mn Co Al 酸化物 (NMCA) などの金属酸化物と Li とを結合させた、Li 金属酸化物で構成されます。

典型的な LIB の重量とコストの約 25% はカソードであり、Co 含有量がコストの大部分を占めます (1)。Co のコストが高いため、Co 含有量の少ないカソード材料が開発されています。たとえば、NMC 622 (モル % で 60 Ni、20 Mn、20 Co) が NMC 111 (等量の Ni、Mn、Co) に置き換えられています。Li 鉄 (Fe) リン酸塩 (LFP) や Li Mn 酸化物 (LMO) など、Co を含まない材料も開発されています (2)。メーカーによって異なりますが、多くの EV バッテリーは現在、LFP、NMC、NCA (3)、または NMCA などの新しい高 Ni 四元材料で作られたカソードを使用しています。カソード原料は、必要な電気化学的特性を得るために、他の元素や化合物でドーピング・コーティングされています (4)。

カソードの容量・安定性・寿命は、CAM の形態と純度に大きく影響されるため、原料中および製造中の混入異物の管理は業界にとって極めて重要です。EV 用の LIB は主に中国で生産されており、LIB の品質と安全性を確保する不純物と汚染レベルの最大値を定義する標準とメソッドが公開されています。

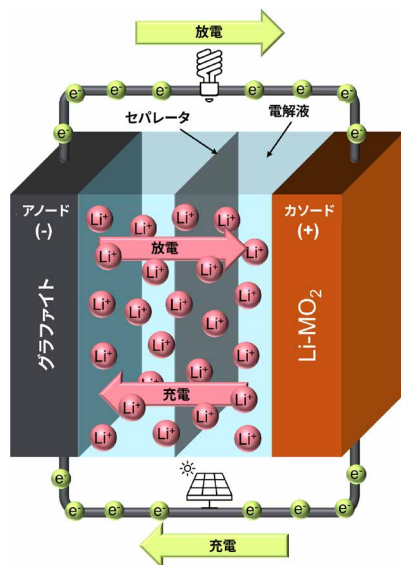


図 1. リチウムイオン電池の概略図

カソード材料について、関連する（必須ではない）中国での製品品質標準は GB/T 6300-2020 であり、また業界標準は YS/T 928.4-2013 です。これらの標準は、指定された元素の最大汚染レベルを定義し、推奨される分析メソッドも含んでいます。ほぼすべての混入異物元素の分析に、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-OES）が推奨されています。カソード材料中で最も重大な混入異物は、Cr、Fe、Cu、Zn、Pb などの元素であり、メーカーはこれらを 1 mg/kg (ppm) 未満の濃度で管理することを目標としています。より高度な電池技術の開発に伴い、汚染物質のレベルが低すぎて ICP-OES で確実に測定できなくなり、メーカーは代替手段として ICP-MS を検討しています。Agilent 7900 ICP-MS は、ほぼすべての元素の検出限界が非常に低く、高濃度マトリックスの日常的な分析を可能にするエアロゾル希釈技術を備えています。アジレントの ICP-MS システムは、マトリックススペースの多原子イオン干渉を減衰させるために最適化されたヘリウム（He）モード、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ているため、スペクトル干渉を適切に制御することもできます。

NMC カソード材料のルーチン分析

7900 ICP-MS を使用して、複数の NMC サンプル、標準液添加サンプル、QC で構成される 4 時間のシーケンスを実行しました。検量線の間時点での定期チェック用（CCV）標準は、12 サンプルごとに実行しました。図 2 に示すプロットから、すべての CCV 回収率が 90 ~ 110% のメソッド要件内にあることが確認できます。

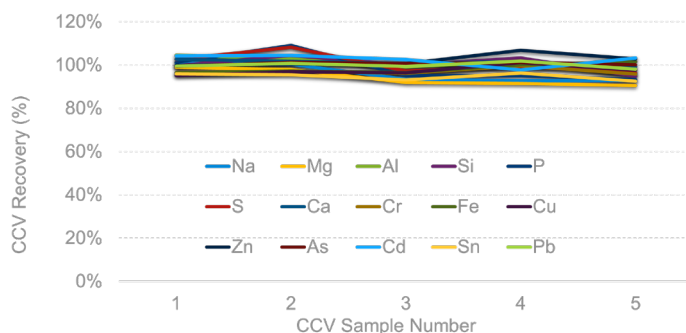


図 2. CCV 回収率は、4 時間の NMC サンプル分析シーケンス全体で、すべての分析成分について ±10% 以内でした。

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。

DE16999782

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, November 10, 2022

5994-5509JAJP

ICP-MS による NMC の定量分析

7900 ICP-MS シーケンスでは、Ni 含有量が 50 ~ 60 mol% (5 シリーズ) から >90 mol% (9 シリーズ) まで変化する 4 つの NMC カソード材料サンプルに含まれる、重要性の高い不純物元素の定量分析に焦点を当てました。NMC カソード材料用の認証標準物質はないため、7900 ICP-MS メソッドの精度は、各マトリックスに対して複数の添加回収率を測定することによって確認しました。

4 つの異なる NMC 組成の添加回収率を表 1 に示します。ほぼすべての回収率が ±10% 以内であり、さまざまな高マトリックス NMC カソード材料の低レベル混入異物分析における 7900 ICP-MS メソッドの精度が実証されました。

表 1. NMC カソード材料の混入異物元素の添加回収率。Si と Ca、H₂ モードを除くすべての元素は He モードで測定。* S(mg/L) を除くすべての添加濃度の単位は µg/L

質量、 元素	添加濃度 (µg/L)	NMC 中添加回収率 (%)			
		5 シリーズ	6 シリーズ	8 シリーズ	9 シリーズ
23 Na	125	100	99	99	111
24 Mg	125	92	96	93	91
27 Al	10	90	105	109	126
28 Si	10	110	97	99	103
31 P	10	99	94	100	95
34 S	2*	115	106	102	97
40 Ca	125	95	101	101	100
52 Cr	10	96	94	94	96
56 Fe	10	91	94	92	105
63 Cu	10	92	94	91	95
66 Zn	10	91	92	93	94
114 Cd	0.5	97	114	99	97
118 Sn	10	107	98	99	98
208 Pb	10	100	99	97	97

参考文献

1. Murdock, B. E., et al, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2102028
2. Wang, Y. et al, *Energy Fuels* **2021**, 35, 1918–1932
3. Xu, C. et al, *Commun Mater*, **2020**, 1, 99
4. Mohamed, N., Allam, N. K., *RSC Adv.*, **2020**, 10, 21662