

リチウムイオン電池用電解液中の 元素不純物の正確な ICP-MS 分析

リチウム塩 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiFSI 中の 68 元素の測定



著者

Aimei Zou, Shuping Li, Chun
Hiong Ang, and Ed McCurdy
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

リチウムイオン (Li-ion) 電池産業は、ポータブル電子機器の需要やバッテリー式電気自動車 (EV) の使用の急増により大きく成長しています。また再生可能発電に関連して蓄電池のニーズも高まっています。リチウムイオン電池 (LIB) は現在、コストおよび容量・充電速度・寿命のバランスが最も良い電池ですが、電解質の組成が電池の全体的な性能における重要な要素となります。LIB 電解液に使用される塩には、6 フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、4 フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、過塩素酸リチウム (LiClO_4) などがあります。リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) などイミドベースの Li 塩も電解質添加剤として使用され、高温での電池寿命を延ばします (1)。

電解質の性能は、元素不純物の存在に大きく影響されますが、電解質と最終的な電池製品の安定性と品質を確保するためには、リチウム塩の中で性能をモニタリングする必要があります (2)。そのため電解質メーカーや電池メーカーは、リチウム塩に含まれるさまざまな元素を正確に測定できる分析メソッドを必要としています。ICP-OES は、電池の電解質塩やその他の原料に含まれる混入異物元素の測定によく使用されます。しかし ICP-OES の検出限界は、固体リチウム塩中の $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) レベル以下の微量元素の定量に関心のあるラボにとって、十分ではありません (3)。ICP-MS は、その高速性・低い検出限界・優れた選択性により、複数の業界やアプリケーションにおける微量元素分析に好んで使用される技法です。LIB で使用される成分の品質管理に対する要件がますます厳しくなる中で、このような特長により ICP-MS は、それら要件を満たす理想的な手法となっています。電極や電解質などの原料や電池コンポーネントのルーチン分析で、この業界で必要とされる低い検出限界と多元素測定を実現するのが、シングル四重極 ICP-MS です。より高度な製造および新しい材料とプロセスの研究では、トリプル四重極 ICP-MS によって、特にスペクトルの重なりの影響を受ける分析元素に対するさらに低い検出限界が可能になります。

本検討では、リチウム塩、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiFSI 中の 68 元素を定量するために、標準添加法を使用するシングル四重極 ICP-MS メソッドを開発しました。分析元素リストには、 LiPF_6 中の金属の分析を目的とするドラフト ICP-OES メソッドである ISO/WD 10655 に掲載されている金属 (4) が含まれています。ISO/WD 10655 で指定されている分析元素は、Al、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Na、Ni、Pd、および Zn です。これらの元素が、さらに 56 の元素とともに ICP-MS メソッドに含まれます。

標準添加法は、サンプルの送液・噴霧状態・マトリックス抑制の変動によるエラーが排除できるので、高マトリックスサンプルを分析する場合に便利なアプローチです。また、標準添加法を使用すると、内部標準 (ISTD) への依存を減らして、さまざまなマトリックスレベルのシグナルを補正できます。今回の分析のように分析元素が非常に多い場合、適切な内部標準の特定が困難になる可能性があります。

分析には、フッ酸耐性 PFA サンプル導入系を備えた Agilent 7900 ICP-MS を使用しました。直線性・メソッド検出限界 (MDL)・添加回収率・堅牢性に関するメソッド性能を、4 種類のリチウム塩中のすべての対象元素について評価しました。

実験方法

試薬および標準

本検討では、Milli-Q 純水装置によって調製された超純水を使用しました。高純度硝酸 (HNO_3) ($\geq 99.999\%$ 微量金属元素ベース) は Sigma-Aldrich から購入しました。表 1 に詳細を示すように、アジレントの多元素および単元素標準液を使用しました。67 元素 (硫黄を除く) を含む中間標準混合物を別の標準から新たに調製し、Hg の濃度が $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 、その他の元素の濃度が $1,000 \mu\text{g}/\text{L}$ の混合標準原液を得ました。混合標準原液は $2\% \text{HNO}_3$ (v/v) で調製し、元標準は Hg、Ag、Sb、Sn、PGE などの化学的に不安定な元素を安定化するための酸 (HCl および微量のフッ酸) を含みます。混合多元素中間標準を標準添加用溶液として使用しました。1000 ppm の硫黄原液には中間標準を使用せず、標準添加用の溶液に直接スパイクしました。

表 1. 標準添加用の溶液の調製に使用したアジレントの多元素および単元素標準

標準の説明	元素	濃度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	部品番号
多元素標準液 -1	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb	10	8500-6944
多元素標準液 -2A	Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn	10	8500-6940
多元素標準液 -3	Sb, Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Te, Sn	10	8500-6948
多元素標準液 -4	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr	10	8500-6942
単元素標準液	水銀 (Hg)	10	5190-8575
単元素標準液	インジウム (In)	10	8500-6946
単元素標準液	ビスマス (Bi)	10	8500-6936
単元素標準液	硫黄 (S)	1000	5190-8529

サンプルと標準の前処理

本検討では、4種類の市販の電池グレード（微量金属元素ベースで99.9%以上の純度）リチウム塩—LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiFSI—を分析しました。分析用の固体Li塩を調製するために、各塩のサンプル5±0.01gを50mL PFA ボトルに量り入れました。その後、超純水を加えて最終サンプル重量を50±0.01gにしました（10倍希釈）。ボトルにしっかりと蓋をして、超音波浴に5分間入れ、よく溶解させました。

この濃縮リチウム塩溶液をさらに2倍に希釈しました（合計20倍の希釈、つまり5% TDS 溶液となります）。次にこれらのサンプル溶液に多元素中間標準と別の硫黄標準を添加して、各塩の標準添加試料溶液を調整しました。各Li塩溶液の最終希釈と添加試料のために、サンプル溶液2.5±0.001gを15mL コニカルポリプロピレンチューブに量り取り、2% HNO₃を5±0.01gとなるまで追加しました。これらの添加されていない溶液は、各塩の標準添加サンプルブランク（SB）として使用しました。SBに使用したのと同じアプローチに従って、最大9つの標準添加溶液を、各Li塩溶液の重量で調製しました。塩中に高濃度で存在する分析元素には、高レベルの標準を添加しました。各標準添加濃度は、最終的に5gに希釈する前に、適切な量の中間標準混合物と硫黄原液をサンプルチューブに添加して調製しました。このようにして、Hgの場合は0.05～5μg/kg（ppb）、硫黄の場合は0.5～10μg/g（ppm）、その他の元素についてはすべて1～500μg/kgの分析成分濃度で、各Li塩類マトリックスに対して一連の標準添加溶液を作成しました。標準添加メソッドでのサンプルマトリックスの大幅な希釈を避けるために、サンプルに添加する標準溶液の最大スパイク量は500μLとしました。同じLi塩の一連のサンプルをルーチンで分析する場合、各塩に必要な標準添加試料は1つだけであることに注意してください。標準添加法は、実行中に自動的に外部キャリブレーションに変換でき、その後、他の（マトリックスが一致した）サンプルは外部キャリブレーションによって定量化されます。

装置構成

本検討では、オプションのH₂セルガスラインを装備した7900 ICP-MSを使用しました。一部のサンプルはフッ化物を含むLi塩であったため、7900にはPFA不活性サンプル導入キット（部品番号G4912-68000）を装着しました。不活性キットは、フッ酸耐性PFAスプレーチャンバ、内径2.5mmのサファイアインジェクタを備えたデマンタブル石英製トーチ、フッ酸を含む水溶性サンプルに適合するPFAチューブで構成されます。不活性PFAネブライザ（部品番号G3285-80000）も使用しました。標準のニッケル（Ni）インタフェースコーンは、先端がプラチナ（Pt）の銅サンプリングコーン（部品番号G3280-67036）および先端がPtのNiスキマーコーン（部品番号G8400-67202）に取り替えました。さらに、Agilent インテグレートオートサンブラを使用しました。

7900 ICP-MSの特長は、第4世代のコリジョン/リアクションセル（CRC）であるオクタポールリアクションシステム（ORS）⁴を備えていることです。標準ガスストリームと運動エネルギー弁別設定、または拡張（高流量、高エネルギー、HE）条件のいずれかを使用するヘリウム（He）コリジョンモードをサポートします。H₂セルガスモードも、Si（N₂からの主な干渉）、Ca（Ar）、Fe（ArO）、Se（Ar₂）のプラズマベースのスペクトル干渉を最も効果的に除去するために使用しました。機器の条件を表2に示します。

表 2. Agilent 7900 ICP-MS の使用条件

セルモード	ノーガス	He	HEHe	H ₂
RF パワー (W)	1550			
サンプリング位置 (mm)	10			
ネブライザガス流量 (L/min)	1.09			
Ext 1 (V)	0			
Ext 2 (V)	-250	-245	-250	
オメガバイアス (V)	-100	-120		
オメガレンズ (V)	11.3	10.4	12.3	10.3
ORS ガス (mL/min)	—	4.3	9	5
エネルギー弁別 (V)	5		7	3

結果と考察

最適化

表 2 に示す 7900 ICP-MS の条件は、すべてのチューニングモードで Agilent ICP-MS MassHunter オートチューン機能を使用して自動的に最適化されたものです。オートチューニングアルゴリズムは、現在の機器ハードウェアとサンプルの種類に最適な条件を探索し、オペレーターの専門知識に関係なく、一貫した使用条件を探し出します。

数多くの多岐にわたる分析元素に対して最高の性能が得られるように、さまざまなセルガスモードを使用しました。通常の Agilent シングル四重極 ICP-MS システムと同様に、ほぼすべての元素のデフォルトモードとして He モードを使用しました。マトリックスベースまたはプラズマベースの強いスペクトル干渉を持つ少数の元素については、高エネルギー（HE）He モードまたは H₂ リアクションモードを使用しました。表 3 に、本検討で各分析元素に使用したセルモードを示します。

リチウムマトリックスでは、ICP-MS による測定が最も困難な不純物元素の一つはナトリウム (Na) です。これは、Na の唯一の同位体 (m/z 23) と同じ質量で現れる酸化リチウム (${}^7\text{Li}^{16}\text{O}^+$) 多原子イオン干渉のためです。Agilent ICP-MS は、運動エネルギー弁別 (KED) を用いるヘリウムモードを使用して多原子イオンを効果的に除去するために最適化された ORS⁴ セルを使用します。ヘリウム KED は、複数の多原子イオン干渉を効果的かつ確実に除去するための標準 CRC モードであり、本検討では他のほとんどの元素とともに Na の測定に使用しました。

表 3. 分析元素質量、セルモード、MDL

元素	ガスモード	LiPF ₆	LiBF ₄	LiClO ₄	LiFSI
		固体塩中の MDL ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	固体塩中の MDL ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	固体塩中の MDL ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	固体塩中の MDL ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
9 Be	ノーガス	0.35	0.81	0.07	0.07
11 B	He	ND*	ND**	180.00	109.50
23 Na	He	129.07	229.32	404.06	117.58
24 Mg	He	9.73	25.78	516.72	2.79
27 Al	He	13.61	27.48	21.14	3.09
28 Si	H ₂	ND*	1098.92	247.30	98.78
31 P	HEHe	ND**	135.50	36.80	78.06
34 S	HEHe	1142.32	917.34	3359.14	ND**
39 K	He	137.59	158.20	396.31	84.19
40 Ca	H ₂	29.10	43.81	82.17	14.36
45 Sc	He	0.21	1.38	0.12	0.09
47 Ti	He	66.74	2.31	1.71	1.61
51 V	He	0.23	0.45	0.52	0.18
52 Cr	He	2.19	19.95	1.05	0.83
55 Mn	He	0.47	2.98	0.57	0.26
56 Fe	H ₂	15.00	119.04	31.04	2.12
59 Co	He	0.10	0.34	0.04	0.12
60 Ni	He	2.91	10.03	1.93	3.40
63 Cu	He	0.45	2.22	3.00	0.32
66 Zn	He	8.04	3.89	2.90	5.68
71 Ga	He	0.17	0.20	0.09	0.04
74 Ge	He	0.08	0.08	0.05	0.07
75 As	He	0.40	4.41	0.11	0.33
78 Se	H ₂	0.17	0.14	0.10	0.08
85 Rb	He	0.10	0.14	0.07	0.04
88 Sr	He	0.16	0.24	0.33	0.14
89 Y	He	0.03	0.02	0.37	0.01

表 3 次のページに続く

表 3 の続き

90 Zr	He	0.23	0.96	0.03	0.02
93 Nb	He	0.79	0.04	0.05	0.25
98 Mo	He	0.45	2.32	0.24	0.28
101 Ru	He	0.07	0.03	0.01	0.01
103 Rh	He	0.27	0.07	0.05	0.03
105 Pd	He	0.02	0.03	0.02	0.03
107 Ag	He	0.60	0.31	0.10	0.28
111 Cd	He	0.03	0.08	0.03	0.02
115 In	He	0.20	0.01	0.84	0.02
118 Sn	He	1.32	0.80	0.36	0.67
123 Sb	He	2.20	0.15	0.06	0.03
125 Te	He	0.15	0.15	0.17	0.18
133 Cs	He	0.09	0.10	10.13	0.02
135 Ba	He	1.10	12.30	9.88	0.94
139 La	He	0.01	0.01	0.08	0.02
140 Ce	He	0.02	0.02	0.63	0.01
141 Pr	He	0.01	0.01	0.01	0.01
146 Nd	He	0.02	0.03	0.04	0.01
147 Sm	He	0.01	0.03	0.04	0.01
153 Eu	He	0.09	0.01	4.81	0.01
157 Gd	He	0.07	0.03	0.08	0.01
159 Tb	He	0.01	0.01	0.03	0.01
163 Dy	He	0.01	0.02	0.06	0.01
165 Ho	He	0.01	0.01	0.01	0.01
166 Er	He	0.01	0.01	0.01	0.01
169 Tm	He	0.01	0.01	0.01	0.01
172 Yb	He	0.01	0.01	0.04	0.01
175 Lu	He	0.01	0.01	0.02	0.01
178 Hf	He	0.06	0.06	0.04	0.01
181 Ta	He	0.16	0.01	0.05	0.16
182 W	He	0.13	0.10	0.15	0.47
185 Re	He	0.01	0.02	0.01	0.01
193 Ir	He	0.08	0.02	0.08	0.15
195 Pt	He	0.19	1.93	0.02	0.04
197 Au	He	0.38	0.55	0.50	0.13
202 Hg	He	0.10	0.14	0.07	0.12
205 Tl	He	0.05	0.04	0.02	0.03
Pb***	He	0.22	0.15	0.14	0.03
209 Bi	He	0.02	0.02	0.03	0.03
232 Th	He	0.01	0.03	0.01	0.01
238 U	He	0.01	0.01	0.01	0.01

* 測定された濃度が検量線の上限を超えていたため、決定されませんでした。** 分析元素が塩の主要成分であるため、そのマトリックスでは測定されませんでした。

*** Pb は、最も豊富な 3 つの同位体、206、207、208 の合計として測定されました。

P や S などの一部の元素は従来、ICP-MS による測定が難しいと考えられていました。両方の元素は、周囲の空気と水系溶媒から形成される NO^+ 、 NOH^+ 、 O_2^+ 、 O_2H^+ 、 O_2H_2^+ などの多原子イオンからのスペクトル干渉の影響を受けます。これらの多原子イオンは非常に強く、従来の He コリジョンモードでは十分に分離できない場合があります (5)。ORS⁴ セルは、 ^{31}P と ^{34}S への感度を高めながら、干渉する多原子イオンをより適切に除去する高エネルギー (HE) He モードで動作できます。

H_2 リアクションセルモードを使用して、プラズマベースの多原子イオン干渉が著しい特定の元素、特に ^{28}Si 、 ^{40}Ca 、 ^{56}Fe 、 ^{78}Se の干渉除去を改善しました (6, 7)。 ^{28}Si は、 $^{14}\text{N}_2^+$ および $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ といった多原子イオンから強い干渉を受けます。これらのイオンは、プラズマガス、水系溶媒、およびリチウム塩溶液の成分から形成されます。He モードはこれらの多原子イオンからの寄与を減らすことができますが、 H_2 リアクションガスは、He KED の代わりにリアクションモードを利用することで、干渉をより効率的に除去できます。 $^{14}\text{N}_2^+$ と $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ は、 H_2 と迅速に反応しますが、 Si^+ は反応しないため、干渉が効果的に除去され、Si の測定がうまく行きます。

標準添加法

ICP-MS 分析では、Li などのイオン化されやすい元素を高濃度で含むサンプルマトリックスが、イオン化されにくい他の分析元素のイオン化を抑制します (6)。イオン化抑制は元素のイオン化ポテンシャル (IP) によって異なるため、ほぼすべての元素が必要な分析元素である場合は特に、すべての分析対象物に対して IP が一致する適切な内部標準を見つけるのは困難な場合があります。そのため単純な合成 (非マトリックス適合) 標準溶液を使用する外部検量線法では、すべての分析元素に対して正確な結果が得られる可能性が低くなります。考えられる解決策の一つは、イオン化抑制の影響を減らすために、高塩サンプルマトリックスに非常に高い希釈倍率を適用することです。しかしこのアプローチでは、必要な検出限界を満たすことがより難しくなり、希釈液からの汚染によるエラーの可能性が高まります。

サンプルマトリックスによって引き起こされるイオン化抑制に対処する別のアプローチは、サンプルマトリックスを標準液中に添加して調整する方法です。マトリックス適合の究極の形は、標準添加法 (MSA) と呼ばれる方法です。標準添加法では、標準溶液をサンプル溶液に直接添加するため、標準溶液は各サンプルのマトリックスに完全に適合します。この完全なマトリックス適合により、イオン化抑制による誤差がなくなり、内部標準補正の必要性が大幅に減少します。多くのラボが標準添加の日常的な使用を好まない理由の一つは、すべてのサンプルに標準溶液を添加する必要があるため、調整に時間がかかり、操作が煩雑になると認識されているからです。しかし、ICP-MS MassHunter ワークステーションソフトウェアの標準添加機能により、標準添加法を外部検量線法に自動的に変換できます。この変換により、同じマトリックスタイプの後続のサンプルを個別に調整する必要がなくなり、通常の外部キャリブレーションと同じ方法で実行できるようになります。

本検討では、4 種類のリチウム塩中の 68 元素の定量分析に標準添加法を使用しました。相関係数が 0.999 以上 (最小 3 点) の良好な直線性が、すべてのターゲット分析元素で達成されました。LiFSI 中の Si、Ca、Fe、Cr、Ni、Cu の代表的な検量線をそれぞれ図 1 に示します。検量線は、複雑な Li 塩サンプル中の複数の元素の分析における標準添加法で良好な直線性が得られたことを示しています。

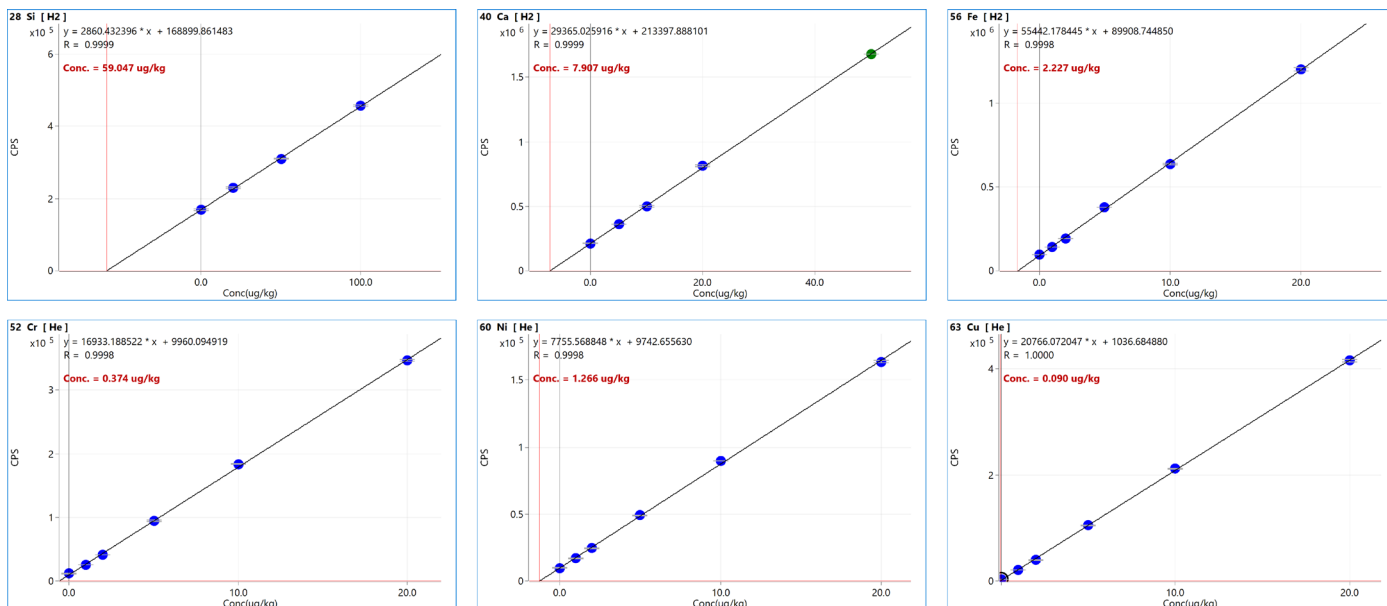


図 1. LiFSI 塩類マトリックス中の Si、Ca、Fe、Cr、Ni、Cu の代表的な検量線。

メソッド検出限界

メソッド検出限界 (MDL) を、本検討で測定した各 Li 塩のすべての分析元素について計算しました。MDL は、各塩類マトリックスの無添加サンプルブランクの 11 回の繰り返し分析の標準偏差 (SD) の 3 倍から決定しました。次に、希釈電解質溶液について計算された MDL に合計希釈倍率 20 を掛けて、元の固体 Li 塩の分析元素の MDL を求めました。4 つのリチウム塩に関するすべてのターゲット分析元素の MDL を表 3 に示します。ほぼすべての微量元素で $\mu\text{g/kg}$ 未満の検出限界が達成されました。これは、高 Li 塩マトリックス中の複数の元素の測定において、7900 ICP-MS の選択性と感度が優れていることを示しています。一部の元素で、標準偏差に対するマトリックスブランクの寄与が比較的大きく、その結果、MDL が高くなりました。

サンプル分析と添加回収率の結果

表 4 は、各 Li 塩中の 68 元素すべての定量結果をまとめたもので、標準添加法を使用し希釈を補正して元の固体塩の濃度をえています。各 Li 塩類マトリックスについて、3 つの別々のアリコート調製し、標準添加手順のメソッドの精度と正確度を評価するために標準を添加しました。すべての分析元素の添加回収率の値と精度 (回収率の %RSD) を表 4 に示します。

B、Si、P、および S を除くすべての分析成分について、 $RSD < 12\%$ ($n=3$) で 80 ~ 120 % の回収率が得られました。これらの元素 (B、Si、P、および S) は、塩類マトリックスの主成分 (例えば、 LiPF_6 中の P) であるか、または塩類マトリックス中の濃度が標準添加濃度比べて高すぎたため、測定されませんでした。

長期安定性の検討

高マトリックス Li 塩分析における 7900 ICP-MS の長期安定性を評価するために、6 時間にわたる分析を実行しました。標準添加用溶液の中間点と同じ濃度の QC サンプルを、10 サンプルごとに分析しました。図 2 は、最初の Cal 6 を QC 参照値として使用して、 LiPF_6 サンプルマトリックスを 6 時間にわたって分析したすべての分析元素の正規化後の QC 回収率 (%) を示したものです。P の QC 回収率は、この元素がこのサンプルの主要成分であるため除外されています。すべての分析元素で $\pm 15\%$ 未満の精度で良好な回収率が得られ、7900 ICP-MS の長期的な堅牢性と高いマトリックス耐性が実証されました。

マトリックス沈着に対する 7900 の耐性を評価するためには、6 時間の塩類マトリックス分析の後、先端がプラチナのサンプリングコーンの表面状態を調べました。図 3A は、サンプリングコーンの表面へのマトリックス堆積が最小限であることを示しています。一方、図 3B は、超音波浴で 5 分間、0.5 % クエン酸で洗浄した後のサンプリングコーンの状態を示しています。この簡単なクリーニング手順でわかるように、Pt チップ付きのサンプリングコーンは塩類マトリックスが堆積しにくく、優れた耐腐食性もあり、腐食性のフッ酸含有溶液の日常的な長期分析に適した方法です。

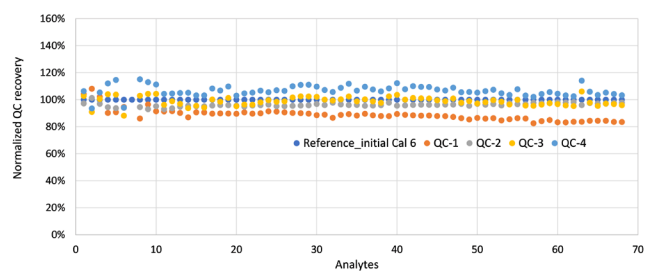


図 2. 6 時間にわたる LiPF₆ サンプルマトリックス分析をした正規化後の QC 回収率

表 4. 元の固体 Li 塩サンプルの測定濃度 (希釈倍率の補正後) と添加回収率

元素	LiPF ₆			LiBF ₄			LiClO ₄			LiFSI		
	LiPF ₆ 中の測定値 (µg/kg)	添加回収率 (%)	回収率の %RSD (n=3)	LiBF ₄ 中の測定値 (µg/kg)	添加回収率 (%)	回収率の %RSD (n=3)	LiClO ₄ 中の測定値 (µg/kg)	添加回収率 (%)	回収率の %RSD (n=3)	LiFSI 中の測定値 (µg/kg)	添加回収率 (%)	回収率の %RSD (n=3)
9 Be	<MDL	100	5	<MDL	112	4	<MDL	103	7	<MDL	115	5
11 B	ND*			ND**			556.01	113	4	300.77	108	6
23 Na	2347.32	103	2	4267.21	90	3	3084.86	114	1	1518.33	107	1
24 Mg	185.14	93	6	293.43	99	3	2585.25	114	3	81.59	114	3
27 Al	94.92	104	6	269.32	101	3	38.63	106	3	47.82	107	1
28 Si	ND*			5810.56	109	5	636.93	109	4	1180.94	107	3
31 P	ND**			1802.42	103	1	228.22	83	5	441.98	83	5
34 S	5033.49	117	3	5990.05	101	6	10079.49	101	3	ND**		
39 K	1764.23	82	4	993.26	98	6	1375.92	82	3	1023.11	112	1
40 Ca	177.41	104	2	290.54	86	5	208.05	114	5	158.14	107	5
45 Sc	1.23	105	4	3.50	102	5	0.33	102	3	0.38	106	2
47 Ti	478.35	83	5	16.36	103	4	5.43	100	2	3.81	106	2
51 V	0.43	105	4	2.73	104	4	2.28	99	3	0.62	103	2
52 Cr	36.80	108	4	339.27	103	3	29.20	103	4	7.48	112	2
55 Mn	5.34	106	4	33.27	108	5	3.98	104	3	1.75	107	2
56 Fe	113.61	115	2	1583.58	84	4	93.78	114	3	44.54	114	3
59 Co	0.37	102	4	3.40	97	4	0.20	102	3	0.79	108	2
60 Ni	25.90	103	4	139.66	108	4	13.48	102	3	25.32	108	2
63 Cu	3.14	101	4	12.71	107	3	21.87	101	3	1.80	109	2
66 Zn	22.65	107	5	18.14	112	4	14.19	102	3	32.22	108	2
71 Ga	0.24	105	4	<MDL	110	5	0.18	104	3	0.06	108	2
74 Ge	<MDL	105	4	<MDL	109	5	<MDL	104	3	<MDL	109	2
75 As	2.18	103	4	55.61	105	5	0.23	104	3	2.47	107	2
78 Se	<MDL	108	1	<MDL	105	3	<MDL	91	4	0.18	110	4
85 Rb	0.10	102	4	<MDL	104	7	0.13	104	3	0.12	107	2
88 Sr	0.67	103	4	1.16	107	6	1.54	104	3	0.71	108	3
89 Y	0.06	100	4	0.03	108	6	2.79	103	3	0.03	108	2

表 4 次のページに続く

表 4 の続き

90 Zr	1.30	100	4	3.60	107	5	0.07	102	3	0.05	107	2
93 Nb	6.13	100	3	0.15	93	5	<MDL	103	2	<MDL	107	3
98 Mo	2.44	101	3	34.98	112	4	1.46	103	3	0.39	110	3
101 Ru	0.21	104	3	<MDL	111	3	<MDL	104	3	<MDL	111	2
103 Rh	1.03	107	3	0.83	112	4	0.76	106	3	0.24	114	3
105 Pd	<MDL	101	4	<MDL	104	3	<MDL	102	3	<MDL	108	3
107 Ag	<MDL	99	4	<MDL	106	6	<MDL	101	2	<MDL	107	3
111 Cd	<MDL	105	4	<MDL	108	7	0.03	104	3	<MDL	112	3
115 In	1.30	102	4	0.01	103	5	4.74	106	3	<MDL	112	3
118 Sn	9.47	105	4	1.65	111	4	2.16	105	3	2.24	112	2
123 Sb	16.31	106	4	0.35	99	4	<MDL	106	3	0.03	113	3
125 Te	0.19	102	2	<MDL	106	6	0.25	105	4	<MDL	111	3
133 Cs	0.61	98	3	<MDL	102	6	63.68	113	3	0.02	111	3
135 Ba	2.42	103	3	162.50	109	6	53.14	105	3	<MDL	112	2
139 La	0.02	102	3	0.02	97	5	0.36	105	3	0.06	113	3
140 Ce	0.03	104	4	0.09	101	7	3.17	106	3	<MDL	115	4
141 Pr	<MDL	103	4	<MDL	100	4	0.01	105	3	<MDL	113	3
146 Nd	<MDL	105	3	0.03	111	4	<MDL	114	3	<MDL	114	3
147 Sm	<MDL	105	3	<MDL	109	5	<MDL	114	3	<MDL	114	3
153 Eu	0.62	103	3	<MDL	99	8	25.90	114	3	<MDL	110	3
157 Gd	0.20	108	3	<MDL	108	4	0.15	115	3	<MDL	111	3
159 Tb	<MDL	109	4	<MDL	108	4	0.12	106	4	<MDL	112	3
163 Dy	<MDL	108	3	<MDL	107	6	<MDL	115	4	<MDL	114	4
165 Ho	<MDL	111	3	<MDL	101	1	<MDL	115	3	<MDL	112	3
166 Er	<MDL	106	3	<MDL	93	3	<MDL	114	2	<MDL	112	6
169 Tm	<MDL	111	4	<MDL	94	7	0.01	115	4	<MDL	110	6
172 Yb	<MDL	109	3	<MDL	95	3	0.06	115	6	<MDL	109	5
175 Lu	<MDL	104	4	<MDL	108	3	0.03	115	6	<MDL	114	6
178 Hf	0.23	110	3	0.11	98	2	0.05	115	3	<MDL	108	7
181 Ta	1.00	115	3	0.18	94	2	<MDL	112	7	<MDL	111	5
182 W	0.32	111	3	0.39	101	1	0.23	114	5	<MDL	108	7
185 Re	<MDL	108	3	<MDL	99	2	<MDL	113	2	<MDL	103	11
193 Ir	<MDL	111	3	<MDL	96	1	<MDL	115	1	<MDL	114	5
195 Pt	0.88	113	3	20.63	106	1	0.07	114	1	0.34	113	5
197 Au	<MDL	85	11	<MDL	106	7	<MDL	97	8	<MDL	82	4
202 Hg	<MDL	111	3	<MDL	99	10	<MDL	87	5	<MDL	98	5
205 Tl	<MDL	108	3	<MDL	111	7	0.04	114	3	<MDL	99	7
Pb***	1.13	111	3	0.67	103	2	0.73	113	3	0.17	108	7
209 Bi	0.04	109	3	<MDL	101	5	0.10	114	4	<MDL	106	7
232 Th	0.01	110	3	0.04	100	1	<MDL	109	9	<MDL	113	7
238 U	<MDL	111	3	<MDL	101	2	<MDL	113	5	<MDL	105	7

* 未添加濃度が最高添加濃度よりも高かったため、決定されませんでした。** 分析元素が塩の主要成分であるため、そのマトリックスでは測定されませんでした。

*** Pb は、最も豊富な 3 つの同位体、206、207、208 の合計として測定されました。

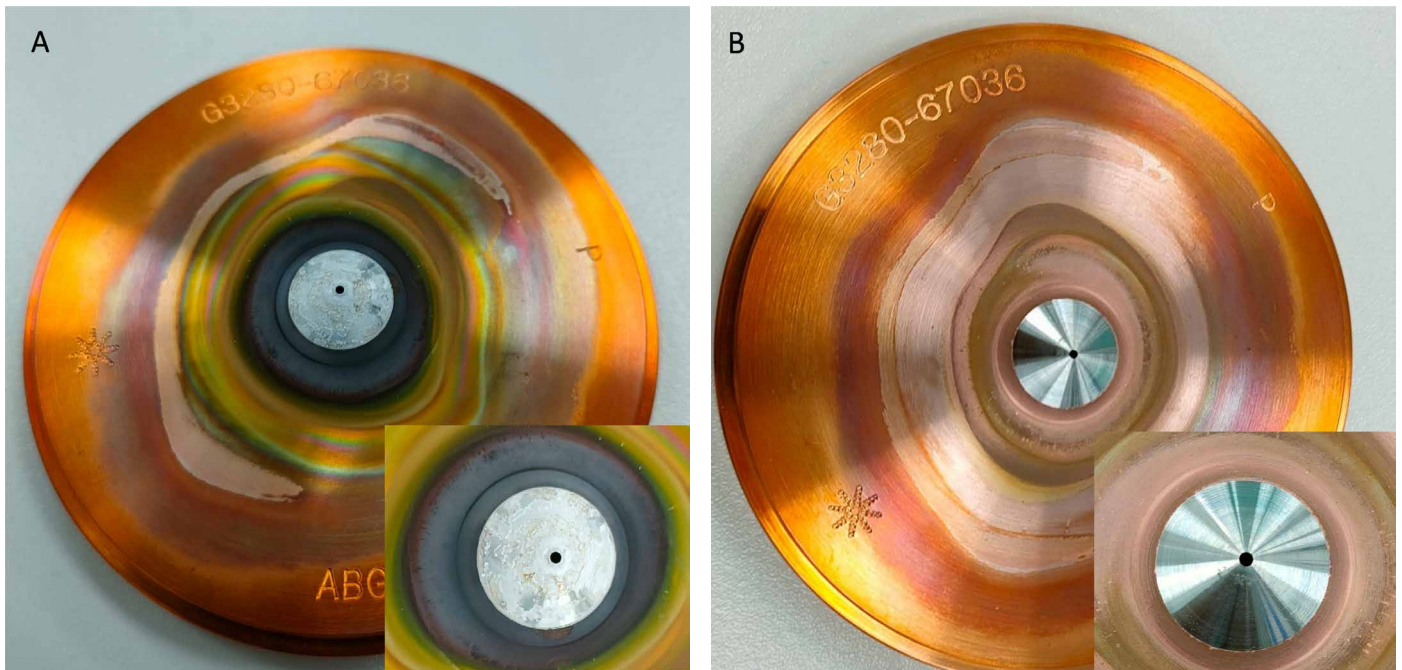


図 3. A : Agilent 7900 Pt チップ付きサンプリングコーンでは、5 % TDS Li 塩マトリックスを 6 時間分析した後のマトリックス沈着は最小限でした。
B : 同じサンプリングコーンを 0.5 % クエン酸で超音波洗浄した後です。

結論

この新しく開発された ICP-MS メソッドは、標準添加法を使用して、優れた精度と低い検出限界を実現し、容易にイオン化される Li マトリックスからのイオン化抑制効果を上手く制御します。この ICP-MS メソッドは、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiFSI などの一般的な電解質塩の日常的な多元素分析に適しています。

高マトリックス Li 塩サンプルの分析に、フッ酸耐性サンプル導入システムおよび PFA 不活性ネプライザ、Pt チップ付きサンプリングおよびスキマーコーンで構成された Agilent 7900 ICP-MS を使用しました。簡単なサンプル前処理で、名目上 5 % TDS の Li 塩溶液を得ました。これらの溶液に添加して、4 つの Li 塩それぞれに含まれる 68 元素を定量する標準添加法を行いました。標準添加法を使用すると、Li マトリックスによって引き起こされるイオン化干渉の影響が少なくなり、内部標準補正が不要になりました。7900 ICP-MS は、日常的に行われる電池電解質分析に必要な優れたマトリックス耐性と良好な長期安定性を実現しました。

7900 は、ORS⁴ コリジョン/リアクションセルを利用し、標準的な He コリジョンモードで操作して、ほぼすべての分析元素の多原子イオン干渉を除去しました。強化 (HE) He モードとオプションの H_2 リアクションモードを使用して、選択した元素に対する強い干渉を解決し、高 Li 塩マトリックス中のすべての対象元素の正確な低濃度測定を可能にしました。元の固体塩での微量元素の測定で $\mu\text{g}/\text{kg}$ 未満の MDL が達成され、7900 ICP-MS を用いることによる、スペクトル干渉の高感度で優れた制御が実証されました。直線性と添加回収率が良好で、本検討で開発された定量分析プロトコルを使用して優れた精度が得られることも実証されました。

7900 ICP-MS メソッドは、電解液メーカーや電池メーカーの要求に応えて、リチウムイオンバッテリー材料の低レベル混入異物元素のより厳密な品質管理のニーズに対応します。より厳しいレベルの定量を必要とするメーカーや原料サプライヤーに対しては、Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS が、より高い感度、より低い DL、さらに優れた干渉制御を提供します。

参考文献

1. The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *J Electrochem Soc*, 164, **2017**, (1) A5019-A5025
2. M. Armand and J.M. Tarascon, Building better batteries. *Nature*, 451, **2008**, 652–657
3. Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd., 2016
4. ISO/WD 10655, Methods for analysis of lithium hexafluorophosphate — Determination of metal ions content by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)
5. Enhanced Helium Collision Mode with Agilent ORS⁴ Cell, Agilent publication [5994-1171EN](#)
6. Wim Proper, Ed McCurdy and Junichi Takahashi, Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for high salt matrix analysis, Agilent publication [5991-4257EN](#)
7. Kazuhiro Sakai, Determination of trace elements in steel using the Agilent 7900 ICP-MS, Agilent publication [5991-6116EN](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

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いません。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。

DE68840921

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, November 2, 2022

5994-5363JAJP

