

ICP-OES によるリチウムイオン電池のケイ素 - 炭素アノード材料中の元素不純物の測定

Agilent 5800 ICP-OES を用いた 25 元素の正確で堅牢な測定



はじめに

リチウムイオン電池 (LIB)の世界市場は、2022 年の約445億ドルから、2031 年までに1,351億ド ルに成長すると予測されています(1)。LIB の需要を牽引しているのは、主に電気自動車(EV) セク ターと、再生可能エネルギー源から発電された電力のための大規模なエネルギー貯蔵システムに対す るニーズです。アノードはLIBの重要なコンポーネントであり、充電/放電サイクル中にLiイオンを貯蔵 および放出します。したがってアノードの品質は、電池の性能にとって非常に重要です。現在ほとんどの LIB は、グラファイトの入手可能性、優れた電子伝導特性、およびコストの低さのために、グラファイト ベースのアノードを使用しています。ただし、グラファイトベースのアノードには、特に比容量が低いとい う欠点があるため、代替アノード材料の開発を目指して広範囲な研究が行われています(2、3)。ケイ 素ー炭素複合材料は、グラファイトに代わる有望な材料として際立っています(4)。この新しいクラス のアノードは、ケイ素の高い体積容量と比容量の恩恵を受け、一方で炭素マトリックスが材料の構造的 完全性と電気的安定性を保ちます(2)。ケイ素ー炭素アノード材料は、現在市販されている主要な代 替グラファイトアノード材料の1つです(5、6)。

著者

Ying Qi Agilent Technologies, Inc.

LIB 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だ けでなく混入異物の影響も受けるため、アノード材料の開発者や製造業 者、ユーザーは、堅牢な品質管理 (QC) 試験メソッドを必要としていま す。分析メソッドは、さまざまな純度のサンプルをはじめ、多様なサンプ ルの種類を分析できなければなりません。中国はアノード材料の主要生 産国であり、グラファイトアノード材料とケイ素ー炭素の国家標準 GB/T 24533-2019 (7) および GB/T 38823-2020 (8) をそれぞれ発行してい ます。両方で推奨されている標準メソッドでは、サンプルのマイクロ波分 解に続いて誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) を使用して、 鉄、ナトリウム、クロム、銅、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、コバル ト、亜鉛などの微量元素を分析することが求められます。本検討でも同 じ方法論が適用されました。Agilent 5800 バーティカルデュアルビュー (VDV) ICP-OES を使用して、高純度グラファイト (99.99 %) およびケ イ素ー炭素サンプル分解物中の25元素を測定しました。サンプル前処 理の前後での添加サンプル、および長期安定性試験を通じて、メソッドを 評価しました。

実験方法

材料と標準溶液

高純度の濃硝酸 (HNO₃) (69 %) と塩酸 (HCI) (30 %) はオースト ラリアの Merck Pty. Ltd から購入しました。市販の高純度グラファイト (99.99 %) および、グラファイトと 99 % ケイ素粉末の混合物 (9:1 重 量ベース) を使用して、それぞれグラファイトベースおよびケイ素ー炭素 LIB アノード材料を作成しました。標準溶液は、アジレントの 10 mg/L 多元素標準 2A (Al、As、Ba、Be Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、K、Li、 Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、V、Zn) および Mo、Sb、Ti、Zr の Agilent 1,000 mg/L 単元素標準液から調製しました。内部標準 (IS) 溶液は、アジレン トの Rb および Y の単元素標準液から 10,000 mg/L で調製しました。

サンプル前処理法

GB/T 24533-2019 (7) および GB/T 38823-2020 (8) で概説されてい るマイクロ高周波分解メソッドを使用して、サンプルを調製しました。99 % ケイ素、99.99 % グラファイト、およびケイ素ー炭素 (グラファイト: シリコン = 9:1 重量ベース)のサンプルそれぞれ約 0.2、1、1 gを、± 0.0001 g まで正確に秤量しました。このサンプルを、乾燥した清潔な マイクロ波分解容器に移しました。各サンプルを 14.4 mL の王水 (AR) (11.4 mL HCI と 3 mL HNO₃ を 3 対 1 のモル比で)に完全に溶解しま した。ブランクサンプルと標準を添加したサンプル溶液は同じ手順で調製 しました。また、すべての溶液を 3 回、調製しました。グラファイトサンプ ルは、マイクロ波分解前に 0.025、0.05、0.1 mg/L を添加しました。ケ ィ素ー炭素サンプル分解物は 10 倍に希釈し、マイクロ波分解後に標準 を添加しました。 サンプルは、Mars 6 マイクロ波分解システム (CEM Corporation) を使用して 200 ℃ で 30 分間保持して分解しました。分解後、超純水 (Milli-Q)を使用して各溶液を 50 mL にし、28.8 % (v/v) AR サンプル 溶液を調製しました。次にグラファイト、ケイ素、ケイ素ー炭素のサンプル を 0.45 µm PTFE ディスクフィルタでろ過して、未分解の炭素粒子を除 去しました。ICP-OES 分析の前に、各レプリケートの分解されたケイ素 ー炭素サンプルを 28.8 % AR で 10 倍希釈し、25 元素すべてについて 0.025 mg/L を添加しました。Ca、K、Mg、Na も 0.05 および 0.1 mg/ L を添加しました。一貫性を保つために、分析前にケイ素とケイ素ー炭素 の無添加サンプル溶液も 10 倍に希釈しました。

標準溶液と内部標準

Mo、Sb、Ti、Zr を含む 10 mg/L 原液は、各 1,000 mg/L 単元素標準 液を 5 % HNO₃ で希釈して調製しました。分析の測定範囲で検量線標準 溶液を調製するために、4 元素原液 10 mg/L と標準 2A 10 mg/L を、 28.8 % AR溶液を使用して目的の濃度に希釈しました。大部分のターゲッ ト分析元素は、0、0.005、0.020、0.050、0.100、0.200 mg/L の標準 を使用して検量線を作成しましたが、サンプルの濃度範囲をカバーする ために、AI および Fe には 2.00 mg/L の標準溶液を追加しました。Ca、 K、Na は、0、0.010、0.050、0.100、0.200、0.500 mg/L の標準溶液 を使用して検量線を作成しました。

品質管理の目的で、ブランクの 28.8 % AR 溶液を定期チェック用ブラン ク液 (CCB) として使用しました。標準溶液とは別に調製した 2 つの標 準溶液 (0.05 および 0.1 mg/L) を定期チェック用標準液 (CCV およ び CCV1) として使用しました。CCB と CCV は、10 ~ 12 サンプルごと に分析しました。10 mg/L Y と 100 mg/L Rb を含む IS 溶液を 28.8 % AR で調製しました。

装置構成

すべてのサンプルの元素分析は、5800 VDV ICP-OES に SeaSpray ガラ ス同軸ネブライザ、ダブルパスサイクロニックスプレーチャンバ、1.8 mm 石英インジェクタを備えたフルデマンタブル Easy Fit トーチを取り付け て測定しました。サンプルの導入は、Agilent SPS 4 オートサンプラを使 用しました。装置とメソッドは、分析データの処理にも使用した Agilent ICP Expert ソフトウェアを用いて制御・最適化しました。 複雑な LIB サンプルの長時間の分析でプラズマの堅牢性と安定性を実現 するために、5800 ICP-OES は垂直プラズマ、27 MHz で動作するソリッ ドステート高周波 (SSRF) システム、冷却コーンインタフェース (CCI) を使用します。CCI は、プラズマの冷却されたテールを偏向させ、低温領 域で形成される干渉を回避します。そのため、アキシャルで垂直プラズマ を読み取る場合、微量濃度の元素を最小限の干渉効果で測定できます。

表1 に示す機器の条件は、Ca、K、Na などのイオン化が容易な元素 (EIE)を考慮して最適化されています。これらの元素はイオン化エネル ギーが低く、プラズマ中で容易にイオン化されます。EIE が十分に高い濃 度でサンプル中に存在する場合、プラズマ電子密度と原子化-イオン化 平衡が影響を受けます。これらの効果は、発光信号の増加または抑制の いずれかを引き起こし、元素の測定値が真値よりも高くなったり、低くなっ たりします。内部標準を用いることで、プラズマ中でのこれらの影響をあ る程度補正できます。本検討では、検量線の直線性と検出限界に基づい て、装置の条件を評価し最適化しました。サンプルには EIE が低レベル で存在していたため、25 元素すべてにアキシャルを使用しました。

表 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES の条件

| パラメータ | 設定 |
|-----------------|--------|
| 測光モード | アキシャル |
| RF パワー (kW) | 1.2 |
| ネブライザ流量(L/分) | 0.70 |
| プラズマガス流量(L/分) | 12.0 |
| 補助ガス流量(L/分) | 1.0 |
| 読み取り時間(秒) | 15 |
| リンス時間(秒) | 30 |
| 繰り返し回数 | 3 |
| 安定化時間(秒) | 15 |
| ポンプスピード (rpm) | 12 |
| サンプル取り込み遅延時間(秒) | 25 |
| サンプルポンプチューブ | 白/白 |
| 内部標準ポンプチューブ | オレンジ/緑 |
| 排液ポンプチューブ | 青/青 |

結果と考察

検量線の直線性

選択した波長での 25 元素の検量線相関係数を表 2 にまとめます。1 に 近い R 値が示すように、それぞれの測定範囲内にあるすべての元素で良 好な直線性が達成されました。Al 396.152 および Fe 238.204 nm の代 表的な検量線を図 1 に示します。



図 1. Al 396.152 nm と Fe 238.204 nm の検量線

| 元素と波長(nm) | 測定範囲 mg/L | 相関係数 | バックグラウンド補正モード | 検出下限 (mg/kg) | 定量下限 (mg/kg) |
|------------|---------------|--------|---------------|-----------------|-----------------|
| Al 396.152 | 0.005 ~ 2.00 | 1.0000 | フィッティング | 0.056 | 0.19 |
| As 188.980 | 0.005 ~ 0.200 | 0.9999 | フィッティング | 0.095 | 0.32 |
| Ba 455.403 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.0024 | 0.0080 |
| Be 234.861 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.0020 | 0.0067 |
| Ca 396.847 | 0.010 ~ 0.500 | 1.0000 | フィッティング | 0.062 | 0.21 |
| Cd 214.439 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.0061 | 0.020 |
| Co 238.892 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.026 | 0.087 |
| Cr 267.716 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.018 | 0.059 |
| Cu 327.395 | 0.005 ~ 0.200 | 0.9993 | フィッティング | 0.042 | 0.14 |
| Fe 238.204 | 0.005 ~ 2.00 | 1.0000 | フィッティング | 0.097 | 0.32 |
| Ga 294.363 | 0.005 ~ 0.200 | 0.9999 | FACT | 0.12 | 0.39 |
| K 766.491 | 0.010 ~ 0.500 | 0.9999 | FACT | 0.22 | 0.72 |
| Li 670.783 | 0.005 ~ 0.200 | 0.9999 | フィッティング | 0.026 | 0.085 |
| Mg 279.553 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.0051 | 0.017 |
| Mn 259.372 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.0043 | 0.014 |
| Mo 202.032 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.026 | 0.088 |
| Na 589.592 | 0.010 ~ 0.500 | 1.0000 | FACT | 0.037 | 0.12 |
| Ni 231.604 | 0.005 ~ 0.200 | 0.9998 | フィッティング | 0.038 | 0.13 |
| Pb 220.353 | 0.005 ~ 0.200 | 0.9999 | フィッティング | 0.15 | 0.49 |
| Sb 206.834 | 0.005 ~ 0.200 | 0.9998 | フィッティング | 0.22 | 0.74 |
| Sr 407.771 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.00079 | 0.0026 |
| Ti 334.941 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.0031 | 0.010 |
| V 309.310 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.011 | 0.036 |
| Zn 213.857 | 0.005 ~ 0.200 | 0.9999 | フィッティング | 0.012 | 0.038 |
| Zr 343.823 | 0.005 ~ 0.200 | 1.0000 | フィッティング | 0.024 | 0.079 |

表 2. 選択した波長でのグラファイトサンプルの検量線範囲、相関係数 (R)、バックグラウンド補正モード、検出下限および定量下限 (50 mL 溶液中 1 g サンプルとして計算)

バックグラウンド補正

ICP Expert ソフトウェアでは、ほぼすべての元素に対して適合バックグラ ウンド補正 (FBC) モードが選択されました (表 2)。FBC は、分析元素 のピークと直接重ならないバックグラウンドおよび干渉ピークからの寄与 を自動的に補正します。FBC を使用する場合、バックグラウンドマーカー を手動で選択する必要はありません。 5800 の Agilent Vista Chip III 電荷結合素子 (CCD) 検出器は、167 ~ 785 nm の波長範囲を高速で連続カバーします。波長範囲が広いた め、多くの場合、ほとんどの分析元素に適した干渉のない波長を見つけ ることができますが、複雑なサンプルでは多数の発光線が生成されるこ とが多く、選択した分析元素の波長に近すぎるものもあります。干渉ピー クが分析元素のスペクトルピークと重なる場合、高速自動カーブフィッ ティングテクニック (FACT) を使用して干渉を効果的に解決できます。 FACT は、高度なスペクトルモデリング技術を使用してリアルタイムのス ペクトル補正を行うことができ、未処理のスペクトルから分析元素のシグ ナルを数学的に分離し、干渉を受けた分析元素の検出限界を大幅に改善 します。 図 2 は、分析元素シグナルと Ba 589.612 nm (赤い点線) からの干渉 ピークの組み合わせである Na 589.592 nm (青い実線)の未補正スペ クトルを示しています。標準溶液の Na と Ba の濃度は同じであるため、 FBC を使用した Na 589.592 nm の検量線は、Ba からの干渉にもかか わらず、良好な直線性を示します。FACT を使用して、Ba 589.612 nm からの干渉ピークをモデル化し、分析元素のシグナルを取り出し、Na 589.592 nm の正確な結果を得ました(図 2 の緑の実線)。



図 2. Na 589.592 nm に対する Ba 589.612 nm のスペクトル干渉を解消する ために使用される FACT バックグラウンド補正

検出下限(LOD)と定量下限(LOQ)

LOD と LOQ を得るために、分析実行中に 10 個のブランクサンプルマト リックス溶液 (28.8 % AR) を分析しました。LOD と LOQ は、10 回の 測定値の標準偏差のそれぞれ 3 倍と 10 倍として計算しました。表 2 に 示されている値は、連続しない 3 日間に実施した別々の試験から得られ た 3 つの LOD および LOQ 結果の平均であり、50 mL 溶液中 1 g のグ ラファイトとして計算されたものです。ケイ素 – 炭素サンプルの LOD と LOQ は、希釈倍率を考慮すると、これらの値の 10 倍です。(ケイ素 – 炭 素サンプル分解物は、分析前に 10 倍に希釈しました)。

元素不純物と添加回収率

5800 VDV ICP-OES を使用して、ケイ素、グラファイト、ケイ素ー炭素の サンプル分解物と、グラファイトおよびケイ素ーグラファイトのサンプルの 添加回収試験を実施しました。25 元素の平均測定結果とそれぞれの添 加回収率を表3に示します。結果は希釈倍率で補正されており、元の固 体材料の mg/kg で報告されています。99.99 %のグラファイトサンプル では、1 mg/kg を超えて存在する元素は Na だけでした。Ca、K、Fe、Al の濃度は0.4~1 mg/kg でした。微量元素のAs、Ba、Be、Cd、Co、 Cr、Ga、Li、Mo、Pb、Sb、Zr は LOD を下回りました。99 %のケイ素サ ンプルには、高レベルの Fe と Al (>3000 mg/kg) が含まれ、次に867 mg/kg の Ca が含まれていました。ケイ素ー炭素サンプル (10 %のケ イ素と90 %のグラファイト)中の元素濃度は概して、ケイ素サンプルで 測定されたレベルの10分の1でした。

添加回収率試験は、適切な認証標準物質(CRM)が利用できない場合 は特に、サンプル前処理法と分析メソッドの信頼性を評価する効果的な 方法です。表3に示すように、マイクロ波分解前に添加されたグラファイ トサンプルの回収率は、予想値の±10%でした。これらの結果から、ア ノード材料のマイクロ波分解サンプル前処理手順の有効性が実証されま した。ケイ素ー炭素サンプルでは、予想値の±10%以内という優れた添 加回収率が達成されました。これらのサンプルは10倍に希釈し、マイク ロ波分解後に3種類の濃度で標準を添加したものです。これらの結果に より、複雑なサンプルの分析における5800 ICP-OES メソッドの精度が 裏付けられました。

| 元素、波長 | ケイ素 | グラファイト | | | ケイ素-炭素 | | | | | |
|------------|---|---|--------|----------------|---------|---|---------|----------------|---------|-----|
| (nm) | 濃度 | 濃度 | 添加濃度 * | 添加後の サンプル濃度 | 添加回収率 % | 濃度 | 添加濃度 ** | 添加後の サンプル濃度 | 添加回収率 % | |
| Al 396.152 | 3229 | 0.451 | 1.25 | 1.65 | 96 | 321 | 12.5 | 333 | 96 | |
| As 188.980 | <lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.25</td><td>1.24</td><td>101</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.4</td><td>101</td></lod<></td></lod<></td></lod<> | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.24</td><td>101</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.4</td><td>101</td></lod<></td></lod<> | 1.25 | 1.24 | 101 | <lod< td=""><td>12.5</td><td>12.4</td><td>101</td></lod<> | 12.5 | 12.4 | 101 | |
| Ba 455.403 | 19.0 | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.28</td><td>104</td><td>1.80</td><td>12.5</td><td>14.8</td><td>104</td></lod<> | 1.25 | 1.28 | 104 | 1.80 | 12.5 | 14.8 | 104 | |
| Be 234.861 | 0.114 | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.31</td><td>104</td><td>0.0114</td><td>12.5</td><td>12.8</td><td>103</td></lod<> | 1.25 | 1.31 | 104 | 0.0114 | 12.5 | 12.8 | 103 | |
| | | | 1.25 | 2.16 | 98 | 89.1 | 12.5 | 103 | 100 | |
| Ca 396.847 | 867 | 0.932 | 2.50 | 3.43 | 100 | | 25 | 114 | 100 | |
| | | | 5.00 | 5.92 | 100 | | 50 | 139 | 100 | |
| Cd 214.439 | <lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.25</td><td>1.30</td><td>104</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.9</td><td>103</td></lod<></td></lod<></td></lod<> | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.30</td><td>104</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.9</td><td>103</td></lod<></td></lod<> | 1.25 | 1.30 | 104 | <lod< td=""><td>12.5</td><td>12.9</td><td>103</td></lod<> | 12.5 | 12.9 | 103 | |
| Co 238.892 | 2.74 | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.30</td><td>102</td><td>0.292</td><td>12.5</td><td>13.2</td><td>103</td></lod<> | 1.25 | 1.30 | 102 | 0.292 | 12.5 | 13.2 | 103 | |
| Cr 267.716 | 99.7 | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.32</td><td>106</td><td>10.3</td><td>12.5</td><td>23.4</td><td>105</td></lod<> | 1.25 | 1.32 | 106 | 10.3 | 12.5 | 23.4 | 105 | |
| Cu 327.395 | 38.5 | 0.0569 | 1.25 | 1.35 | 103 | 3.83 | 12.5 | 16.4 | 101 | |
| Fe 238.204 | 3358 | 0.680 | 1.25 | 1.91 | 98 | 337 | 12.5 | 349 | 96 | |
| Ga 294.363 | <lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.25</td><td>1.24</td><td>100</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.7</td><td>102</td></lod<></td></lod<></td></lod<> | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.24</td><td>100</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.7</td><td>102</td></lod<></td></lod<> | 1.25 | 1.24 | 100 | <lod< td=""><td>12.5</td><td>12.7</td><td>102</td></lod<> | 12.5 | 12.7 | 102 | |
| | | | 1.25 | 2.11 | 97 | 10.1 | 12.5 | 22.7 | 101 | |
| K 766.491 | 766.491 97.9 0.896 | 0.896 | 2.50 | 3.42 | 101 | | 25 | 35.9 | 103 | |
| | | | 5.00 | 5.96 | 101 | | 50 | 62.6 | 105 | |
| Li 670.783 | 4.77 | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.24</td><td>99</td><td>0.472</td><td>12.5</td><td>13.5</td><td>104</td></lod<> | 1.25 | 1.24 | 99 | 0.472 | 12.5 | 13.5 | 104 | |
| | 53 71.9 | | | 1.25 | 1.42 | 102 | | 12.5 | 20.6 | 106 |
| Mg 279.553 | | 0.146 | 2.50 | 2.74 | 104 | 7.42 | 12.5 | 33.6 | 105 | |
| | | | 5.00 | 5.31 | 103 | | 12.5 | 59.6 | 104 | |
| Mn 259.372 | 71.8 | 0.0131 | 1.25 | 1.31 | 103 | 7.25 | 12.5 | 20.4 | 105 | |
| Mo 202.032 | <lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.25</td><td>1.32</td><td>106</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.9</td><td>104</td></lod<></td></lod<></td></lod<> | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.32</td><td>106</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.9</td><td>104</td></lod<></td></lod<> | 1.25 | 1.32 | 106 | <lod< td=""><td>12.5</td><td>12.9</td><td>104</td></lod<> | 12.5 | 12.9 | 104 | |
| | | | 1.25 | 2.51 | 99 | | 12.5 | 16.4 | 100 | |
| Na 589.592 | la 589.592 32.0 | 9.592 32.0 1.27 2.50 3.77 100 3.89 2 | 25 | 30.8 | 108 | | | | | |
| | | | 5.00 | 6.37 | 102 | | 50 | 107 | 107 | |
| Ni 231.604 | 90.5 | 0.0755 | 1.25 | 1.23 | 92 | 8.94 | 12.5 | 22.2 | 106 | |
| Pb 220.353 | 3.88 | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.32</td><td>100</td><td>0.378</td><td>12.5</td><td>12.8</td><td>100</td></lod<> | 1.25 | 1.32 | 100 | 0.378 | 12.5 | 12.8 | 100 | |
| Sb 206.834 | <lod< td=""><td><lod< td=""><td>1.25</td><td>1.18</td><td>100</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.0</td><td>104</td></lod<></td></lod<></td></lod<> | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.18</td><td>100</td><td><lod< td=""><td>12.5</td><td>12.0</td><td>104</td></lod<></td></lod<> | 1.25 | 1.18 | 100 | <lod< td=""><td>12.5</td><td>12.0</td><td>104</td></lod<> | 12.5 | 12.0 | 104 | |
| Sr 407.771 | 14.5 | 0.00370 | 1.25 | 1.30 | 103 | 1.44 | 12.5 | 14.4 | 103 | |
| Ti 334.941 | 80.9 | 0.0281 | 1.25 | 1.34 | 105 | 7.76 | 12.5 | 20.8 | 104 | |
| V 309.310 | 5.49 | 0.0390 | 1.25 | 1.26 | 98 | 0.569 | 12.5 | 13.0 | 100 | |
| Zn 213.857 | 0.612 | 0.0662 | 1.25 | 1.36 | 103 | 0.136 | 12.5 | 12.5 | 99 | |
| Zr 343.823 | 59.3 | <lod< td=""><td>1.25</td><td>1.24</td><td>99</td><td>5.53</td><td>12.5</td><td>18.3</td><td>102</td></lod<> | 1.25 | 1.24 | 99 | 5.53 | 12.5 | 18.3 | 102 | |

表3.ケイ素、グラファイト、ケイ素ー炭素サンプル中の元素不純物の濃度、およびグラファイトとケイ素ー炭素の添加回収率データ。濃度単位:mg/kg、n=3

*添加濃度 1.25、2.5、5 mg/kg はそれぞれ、50 mL 中 1 g グラファイトの 0.025、0.05、0.1 mg/L に相当します。

** 添加濃度は希釈倍率により、グラファイトよりもケイ素ー炭素の方が10倍高くなりました。

長期安定性(LTS)

装置の安定性と検量線の長期的な有効性を確認するために、再検量なし で 7.5 時間にわたり 216 回の測定を行いました。CCB と CCV サンプル (0.05 mg/L) は、添加あり (0.025 mg/L) および添加なしのグラファ イトサンプルを 10 回測定するごとに測定しました。図 3 に示すように、 19 回の CCV 測定の濃度を時間に対してプロットしました。K 766.491 (3.31 %) と Na 589.592 (3.55 %) を除くすべての波長の %RSD が 2 % 未満で、予想値 (点線で表示)の ±10 % 以内という正確な測定値が 得られました。



図 3. 7.5 時間にわたって測定された 0.05 mg/L CCV 溶液の回収率に関する 長期安定性。

表 4 に示すように、スパイクされたグラファイトサンプルの 138 回の測定 精度は 7.5 時間にわたって優れており、%RSD は 5 % 未満でした。

表 4. Agilent 5800 ICP-OES の 7.5 時間にわたる長期安定性。0.025 mg/L を 添加したグラファイトサンプルの測定値の %RSD

| 元素と波長 (nm) | RSD % | 元素と波長(nm) | RSD % |
|------------|-------|------------|-------|
| Al 396.152 | 1.66 | Mg 279.553 | 1.13 |
| As 188.980 | 2.10 | Mn 259.372 | 1.68 |
| Ba 455.403 | 1.84 | Mo 202.032 | 1.74 |
| Be 234.861 | 1.35 | Na 589.592 | 1.67 |
| Ca 396.847 | 1.72 | Ni 231.604 | 1.69 |
| Cd 214.439 | 1.21 | Pb 220.353 | 2.07 |
| Co 238.892 | 1.60 | Sb 206.834 | 4.51 |
| Cr 267.716 | 1.67 | Sr 407.771 | 1.79 |
| Cu 327.395 | 2.29 | Ti 334.941 | 1.58 |
| Fe 238.204 | 4.43 | V 309.310 | 1.65 |
| Ga 294.363 | 2.34 | Zn 213.857 | 1.49 |
| K 766.491 | 3.69 | Zr 343.823 | 1.58 |
| Li 670.783 | 1.14 | | |

結論

ケイ素ー炭素アノード材料は、リチウムイオン電池(LIB)で通常使用さ れているグラファイトベースのアノードに代わる新しい材料です。電池グ レードのアノードマトリックスの元素純度を試験するために、マイクロ波 分解を使用した分析用に、ケイ素ー炭素サンプルを代表してグラファイト とケイ素の混合物、および高純度グラファイトサンプルを調製しました。

Agilent 5800 VDV ICP-OES を使用して、サンプル分解試料中の 25 元 素不純物を定量しました。主要元素と微量元素について、広い検量線範 囲で優れた検量線の直線性が得られ、すべての元素でその検出限界は1 mg/kg をはるかに下回りました。グラファイトサンプルとケイ素ー炭素サ ンプルに 3 種類の濃度を添加した 25 元素の回収率はすべて 90 ~ 110 % で、サンプル前処理手順と ICP-OES メソッドの精度が確認されました。 添加されたグラファイトサンプルと CCV 溶液で測定されたすべての元素 の %RSD が 5 % 未満であることから、分析装置は 7.5 時間にわたって 安定していたことが示されました。

5800 VDV ICP-OES は、部品素材の品質管理のために LIB 業界ですで に広く使用されています。業界では通常、中国の GB/T 製品品質標準に 従って開発されたメソッドを使用しており、その多くは分析に ICP-OES を 推奨しています。したがって本検討で使用されたメソッドは、グラファイト 負極材料とケイ素 – 炭素の GB/T 標準に基づいています。今回の結果 は、5800 ICP-OES が新しいアノード材料中の微量元素の分析に必要な 精度および正確度と安定性を実現できることを示しました。

参考文献

- 1. Markets and Markets. 2022. Lithium-ion battery market Global Forecast to 2031. Report SE 4967
- 2. Nzereogu P.U. *et al.* Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Appl Surface Sci Adv*, 9, **2022**, 100233
- 3. Cheng H. *et al.* Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries, *J Energy Chem*, 57, **2021**, 451–468
- 4. Li X. *et al.* Research progress of silicon/carbon anode materials for lithium-ion batteries: structure design and synthesis method. *Chem Electro Chem*, 7, **200**, 4289–4302
- Group 14 Technologies. 2020. Group14 & REC Silicon Plan U.S. Factory to Meet Demand for the 'Electrification of Everything'. Accessed November 2022, <u>https://group14.</u> <u>technology/en/news/group14-rec-silicon-plan-us-factory-to-</u> <u>meet-demand-for-the-electrification-of-everything</u>
- 6. Group 14 Technologies. White paper: Lithium-silicon batteries at global scale. Accessed November 2022, <u>https://group14.</u> <u>technology/en/whitepapers/whitepaper-lithium-siliconbatteries-at-global-scale</u>
- 7. GB/T 24533-2019. 2019. Graphite negative electrode materials for lithium ion battery. National Standard, China
- 8. GB/T 38823-2020. 2020. Silicon-carbon. National Standard, China

アジレント部品番号

| G8020-68005 | 1.8 mm 石英インジェクタ付きフルデマンタブル Easy Fit トーチ、 Agilent 5000 シリーズ ICP-OES 用 |
|-------------|--|
| G8010-60256 | ダブルパススプレーチャンバ、ボールジョイントソケットおよび UniFit ドレインアウトレット付きガラス製サイクロニック設計、Agilent 5000 シリーズ ICP-OES 用 |
| G8010-60255 | SeaSpray ガラス製同軸ネブライザ、Agilent 5000 シリーズ ICP- OES 用 |
| 3710034400 | ペリスタルティックポンプチューブ、白/白、12 個入り |
| 3710068200 | ペリスタルティックポンプチューブ、オレンジ/緑、12 個入り |
| 3710034600 | ペリスタルティックポンプチューブ、青/青、12 個入り |
| 8500-6940 | Agilent 多元素標準液 -2A |
| 5190-8487 | Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Mo 用 |
| 5190-8244 | Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Sb 用 |
| 5190-8546 | Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Ti 用 |
| 5190-8559 | Agilent 1000 ppm 単元素標準液、Zr 用 |
| 5190-8441 | Agilent 10.000 ppm 単元素標準液、Rb 用 |
| 5190-8451 | Agilent 10.000 ppm 単元素標準液、Si 用 |
| 5190-8233 | Agilent 10.000 ppm 単元素標準液、Y 用 |

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスト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。

DE72446813

アジレント・テクノロジー株式会社 © Agilent Technologies, Inc. 2023 Printed in Japan, January 13, 2023 5994-5590JAJP

