

## 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



#### 著者

Ni Yingping, Feng Wenkun

Agilent Technologies  
(China) Co., Ltd.

#### はじめに

リチウムイオン電池の4つの主要部品の1つである陽極材料はリチウムイオンの可逆的転移を可能にします。現在、リチウム電池の生産において使用されている陽極材料の主流はグラファイトベースの材料です。電池のエネルギー密度が増加し、グラファイトベース陽極材料の容量使用率が理論値に近づくにつれて、圧縮密度がさらに増すことになるため、グラファイトベース陽極材料の安定性が要求されます。

グラファイトベース陽極材料内に存在する不純物含有量は安定性に影響する可能性があるため、グラファイトベース陽極材料内の微量不純物の分析と除去が非常に重要です。

例えば、鉄 (Fe) の存在はグラファイト陽極材料の効率に関する重要な指標です。Fe 含有量が少ないほど、陽極からの電荷移動効率が高くなります。また、電池のサイクル性能を最適化する (充電および放電サイクル数を増やす) ため、グラファイトベース陽極には活物質がコーティングおよび添加されています。この処理は、陽極の生産プロセス中によく実行されます。これらのプロセス中に製品品質に影響を及ぼす可能性のある他の元素が入り込む可能性があるため、こうした元素の正確な測定が求められます。ICP-OES は、中国の GB/T 24533-2009 のリチウムイオン電池のグラファイト陽極材料のメソッドに従ってこれらの元素を測定する場合に適しています。

このアプリケーションでは、Agilent 5110 パーティカルデュアルビュー (VDV) ICP-OES を用いた、グラファイトベース陽極材料中の Fe、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、V、Zn の高速かつ正確な測定に重点を置いています。

## 実験方法

### 装置構成

分析はすべて、Agilent 5110 パーティカルデュアルビュー (VDV) 誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) システムで実施しました。この機器は感度が高く、低濃度でも正確に測定できるため、グラファイト陽極材料中の不純物の分析に非常に適しています。波長範囲全体を最大 1 MHz の速度で処理できる Vista Chip II 検出器の搭載により、ハイスループト、高感度、きわめて広いダイナミックレンジが実現されます。5110 ICP-OES はさまざまなプラズマ負荷とサンプルの種類に対応することができるソリッドステート RF システム (SSRF) を搭載しており、長時間にわたる分析安定性を実現します。

表 1. グラファイト陽極材料サンプルの高周波分解温度プログラム

ステップ	温度 (°C)	時間 (分)
1	150	10
2	150	5
3	180	5
4	180	20

### 標準とサンプル前処理

標準溶液の前処理には、10、20、50、100、および 200 µg/L の Agilent 10 mg/L 多元素標準液 2A を 2 % (V/V) 硝酸溶液中 (Suzhou Jingrui Company から購入した高純度硝酸) で使用しました。

この実験のため、市販されている 2 つのグラファイト陽極材料サンプル (サンプル 1 およびサンプル 2) を購入し、Milestone ETHOS ONE 高周波分解装置による高周波分解で分析のための前処理を行いました。各サンプルを 0.5 g ずつ正確に計量しました。5 mL の王水 (高純度硝酸および高純度塩酸、Suzhou Jingrui Company) と 5 mL の脱イオン水をサンプルに添加し、表 1 の温度プログラムに従って高周波分解装置に配置しました。分解完了後、分解物に高純度脱イオン水を加えて 50 mL に調整しました。分解物の前処理を 2 回実施し、分解ブランクを 2 つ調製しました。サンプル導入システムは、SeaSpray ガラス製同軸ネブライザ、ダブルバスマイクロニックガラス製スプレーチャンバ、標準の内径 1.8mm インジェクターで構成されています。機器の操作パラメータを表 2 に示します。

表 2. Agilent 5110 ICP-OES で使用した機器およびメソッドパラメータ

パラメータ	設定
読み取り時間 (s)	10
繰り返し回数	3
サンプル取り込み遅延時間 (s)	12
安定化時間 (s)	10
ポンプスピード (rpm)	12
取り込み中の高速ポンプ (rpm)	60
RF 出力 (kW)	1.2
プラズマ流量 (L/min)	12
補助ガス流量 (L/min)	1.0
ネブライザ流量 (L/min)	0.65
測光モード	アキシヤル
サンプルポンプチューブ	白/白
廃液ポンプチューブ	青/青
バックグラウンド補正	フィッティング

## 結果と考察

### 検量線の直線性

測定した元素 18 種すべてについて、相関係数が 0.9995 以上の直線性に優れた検量線が得られました。元素波長と相関係数を表 3 に、Fe 238.204 nm の検量線を図 1 に示します。

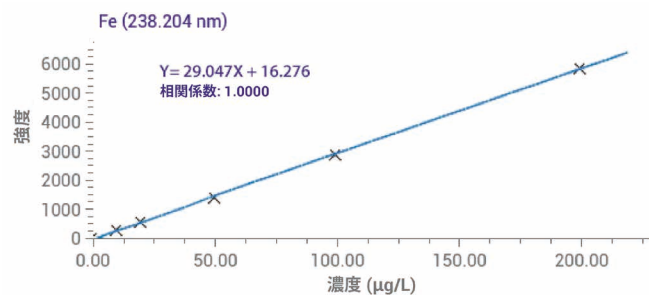


図 1. Fe 238.204 nm の検量線

表 3. 元素 18 種の元素波長と相関係数、濃度範囲 0 ~ 200 µg/L

元素/波長 (nm)	相関係数
Al 396.152	1.0000
As 188.980	0.9998
Ba 455.403	0.9999
Be 313.107	1.0000
Cd 214.439	1.0000
Co 230.786	0.9999
Cr 267.716	1.0000
Cu 327.395	1.0000
Fe 238.204	1.0000
K 766.491	0.9997
Mg 279.553	1.0000
Mn 257.610	1.0000
Na 589.592	0.9999
Ni 216.555	0.9999
Pb 220.353	0.9996
Sr 407.771	1.0000
V 311.837	1.0000
Zn 213.857	0.9999

### メソッド検出下限

メソッド検出下限 (MDL) は、分析中に分解ブランク溶液を 11 回繰り返し測定した測定の 3 シグマに基づき計算されました。測定した元素 18 種のメソッド検出下限を表 4 に示します。

表 4. 不純物元素 18 種のメソッド検出下限。サンプル前処理に基づいて MDL を計算 (最終容量 50 mL 中、サンプル 0.50 g)

元素/波長 (nm)	MDL (mg/kg)	元素/波長 (nm)	MDL (mg/kg)
Al 396.152	0.076	K 766.491	0.056
As 188.980	0.188	Mg 279.553	0.021
Ba 455.403	0.010	Mn 257.610	0.026
Be 313.107	0.012	Na 589.592	0.095
Cd 214.439	0.017	Ni 216.555	0.027
Co 230.786	0.020	Pb 220.353	0.108
Cr 267.716	0.028	Sr 407.771	0.015
Cu 327.395	0.052	V 311.837	0.062
Fe 238.204	0.049	Zn 213.857	0.056

Agilent 5110 ICP-OES を用いて 2 つのグラファイト陽極材料サンプル (サンプル A およびサンプル B) を分析しました。グラファイト陽極材料サンプル B を添加回収実験用に選択しました。ほとんどの不純物元素の下限は 5 mg/L 未満であるため (1)、GB/T 24533-2009 のメソッドに従い、サンプル B の元素 18 種すべての添加濃度を 0.025 mg/L としました。サンプル分析結果と添加回収率を表 5 に示します。サンプル B の添加回収の結果はすべての元素で添加濃度値の ± 10 % 以内となりました。

表 5. グラファイト陽極材料サンプル中の不純物元素のサンプル分析濃度と添加回収の結果

元素/波長 (nm)	サンプル A 濃度測定値 (mg/kg)	サンプル B		
		濃度測定値 (mg/kg)	添加濃度測定値 (mg/kg)	添加回収率 (%)
Al 396.152	0.85	0.91	3.32	96
As 188.980	0.43	0.40	2.89	100
Ba 455.403	0.16	0.16	2.62	98
Be 313.107	ND	ND	2.46	98
Cd 214.439	ND	ND	2.51	100
Co 230.786	ND	ND	2.57	103
Cr 267.716	ND	ND	2.56	102
Cu 327.395	ND	ND	2.57	103
Fe 238.204	3.50	4.11	6.77	106
K 766.491	ND	ND	2.33	93
Mg 279.553	0.43	0.40	2.87	98
Mn 257.610	ND	ND	2.53	101
Na 589.592	11.11	11.23	13.97	110
Ni 216.555	3.23	3.13	5.60	99
Pb 220.353	ND	ND	2.58	103
Sr 407.771	0.22	0.20	2.71	100
V 311.837	11.67	12.10	14.57	99
Zn 213.857	ND	ND	2.53	101

\* ND: 検出下限未満

## 長期安定性

グラファイトベース陽極サンプル B (添加濃度 0.025 mg/L) の添加溶液を用いて、長期安定性実験を実施しました。サンプル添加溶液を 2.5 時間にわたり継続的に分析しました。不純物元素測定結果の相対標準偏差 (RSD) を表 6 に示します。測定した元素 18 種すべての RSD は 1.6 % 未満であり、グラファイトベース陽極材料中の不純物の長期安定性分析における Agilent 5110 ICP-OES のソリッドステート RF システムの堅牢性が示されています。

表 6. 長期安定性結果、グラファイトベース陽極サンプル B の添加溶液中の元素 18 種の RSD (%)

元素/波長 (nm)	RSD (%)	元素/波長 (nm)	RSD (%)
Al 396.152	0.9	K 766.491	0.9
As 188.980	1.5	Mg 279.553	0.9
Ba 455.403	0.6	Mn 257.610	0.7
Be 313.107	0.7	Na 589.592	1.1
Cd 214.439	0.6	Ni 216.555	0.4
Co 230.786	0.4	Pb 220.353	1.3
Cr 267.716	1.0	Sr 407.771	1.1
Cu 327.395	0.8	V 311.837	0.9
Fe 238.204	0.4	Zn 213.857	0.6

## 結論

現在、中国国内のリチウム電池業界では主に Fe 含有量によってグラファイト陽極材料の純度が判定されていますが、その他の金属元素の存在も陽極材料の品質に影響します (1)。

このアプリケーションでは、Agilent 5110 パーティカルデュアルビュー (VDV) ICP-OES を用いてグラファイトベース陽極材料中の不純物元素 18 種 (Fe を含む) を正確に測定するメソッドを確立しました。

このメソッドの添加回収率は 90 % ~ 110 % で、2.5 時間の安定性試験結果の相対標準偏差 (RSD) は 1.6 % 未満でした。Agilent 5110 ICP-OES による真度と安定性が高いメソッドは、グラファイトベース陽極材料中の不純物元素の分析に非常に適しています。

信頼性の高いこの機器が、将来の高純度陽極材料の評価における強力なツールとなることが証明されました。

## 参考文献

1. GB/T 24533-2009 Lithium-ion battery graphite anode material

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://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](mailto: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。

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Printed in Japan, January 30, 2019  
5991-9508JAJP