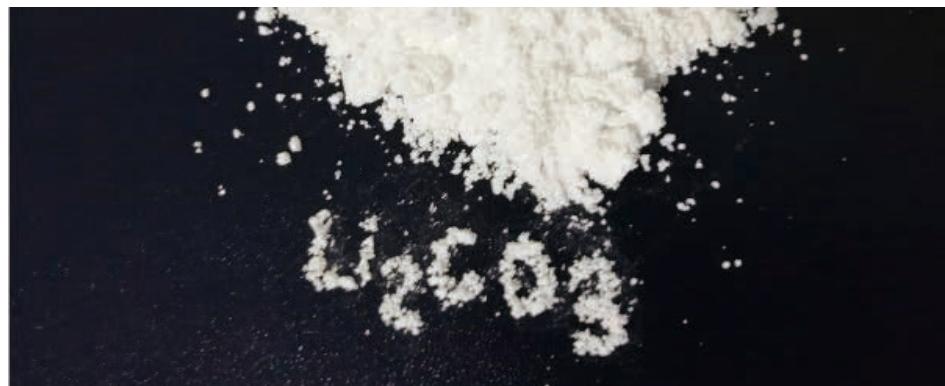


ICP-OES による炭酸リチウム中の 不純物 14 元素の測定

リチウマ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



著者

Feng Wenkun
Agilent Technologies
(China) Co., Ltd.

はじめに

気候変動に立ち向かうための取り組みの一環として、多くの国々が熱源を再生可能エネルギーに切り替え、化石燃料の燃焼によるエネルギーの生成量を削減しています。しかし、輸送や暖房、あるいは工業分野のエネルギー需要に応えるには、再生可能で効率的かつコストパフォーマンスの良いエネルギー貯蔵技術が必要です。リチウム (Li) イオン電池は一般消費者向けの電子機器で広く使用されています。容量が大きく高電圧で、軽量、さらにメモリ効果がないためです。また、これらの特徴は電気自動車やハイブリッドカーでの使用においても効果的と考えられています。リチウマイオン電池のコンポーネント（陰極、陽極、セパレータ、電解液）の中でも、陰極の材料費は電池全体のコストの 4 割余りを占めています。陰極材料の調製に使用される重要な原料は炭酸リチウム (Li_2CO_3) であり、この品質が電池の価格を決定します。また、電池製造に使用される原料中の不純物質も、電池の性能と寿命に影響します。そのため、電池原料の不純物の分析は、原料のサプライヤや電池製造メーカー、そして電気自動車用の動力電池分野といった新興産業において極めて重要です（1～3）。

Verified for Agilent
5800 VDV ICP-OES



電池グレードの Li_2CO_3 の元素分析は、多くの場合、国際電気標準会議 (IEC) の 62321 標準および中国の標準規格である GB/T 11064.16-2013 で概説されているメソッドに基づいて行われます (4, 5)。いずれの標準でも、分析に使用されるのは外部キャリブレーションによる ICP-OES メソッドです。ICP-OES での分析において、Na や K などのイオン化しやすい元素 (EIE) は、 Li_2CO_3 の主成分である Li の存在により、測定値に誤差を生じる可能性があります。EIE の干渉を最小限に抑える、あるいは干渉させないために、ICP-OES のプラズマをラディアルビューで測定することは有効な手段です。しかしラディアルビューでの測定は多くの場合、電池グレードの Li_2CO_3 中の微量元素の分析に必要な感度を得られません。また、GB/T 11064.16-2013 におけるシリコン (Si) 測定に採用されている紫外可視 (UV-Vis) 分光光度法は精度が低く、手順も複雑です。Si などのターゲット元素すべてを ICP-OES による 1 度の分析で測定できれば、分析の簡素化、データ品質の改善、生産性の向上につながります。

この研究では、Agilent 5110 バーティカルデュアルビュー (VDV) ICP-OES を用いて、 Li_2CO_3 中の Al、Ca、Cd、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、S、Si、Zn を標準添加法で測定しました。標準添加法は、標準液とサンプルとの共存成分の違いによる干渉影響を最小限にするために使用しました。この方法により Na および K の縦方向 (アキシャル) での測定が可能になり、すべての元素を単一のプラズマ測光モードで測定できます。

実験方法

装置構成

本報では、トーチが垂直配置された Agilent 5110 VDV ICP-OES を使用しました。サンプル導入システムは、ガラス製 SeaSpray 同軸ネブライザ、ガラス製ダブルパスサイクロニックスプレーチャンバ、イージーフィットデマンタブル VDV 内径 1.8 mm インジェクタートーチで構成しました。

5110 ICP-OES は 27 MHz のソリッドステート型高周波 (SSRF) 電源を使用し、 Li_2CO_3 のような高マトリックスサンプルの分析に必要な安定した堅牢なプラズマを発生させます。VistaChip III CCD 検出器のピクセル処理速度は最大 1 MHz と高速であり、1 回の露光で全波長範囲を測定します。分析スピードが速いため、サンプルあたりのアルゴンガス消費は通常の ICP-OES より少なく済みます。また、この検出器はリニアダイナミックレンジが広く、微量元素と主要元素を一度に分析でき、効率的です。分析可能な濃度範囲が広いため、サンプルを余分に希釈したり、同じサンプルを複数回測定したりする必要がなくなり、サンプルスループットが向上します。さらに、余分なサンプル希釈を避けることは、希釈回数の多さを原因としたハンドリングエラーの発生防止や、分析対象元素のシグナルを検出下限未満に低下させることの抑制につながります。5110 の特長である冷却コーンインターフェース (CCI) は、EIE 干渉の発生を抑えることで分析結果の信頼性を向上させます。機器の測定条件を表 1 に示します。

表 1. 5110 VDV ICP-OES の測定条件

パラメータ	設定値
測光モード	アキシャル
読み取り時間 (秒)	10
繰り返し回数	3
安定化時間 (秒)	8
高速ポンプ (rpm)	60
ポンプスピード (rpm)	12
出力 (kW)	1.2
プラズマガス流量 (L/min)	12
補助ガス流量 (L/min)	1.0
ネプライザガス流量 (L/min)	0.7

バックグラウンド補正

機器コントロールに使用する ICP Expert ソフトウェアには、適合バックグラウンド補正 (FBC) などの使いやすいバックグラウンド補正技術も搭載されています。FBC はバックグラウンド形状を正確に補正し、ユーザーによる操作やメソッド開発も必要ありません。本報での FBC を用いた Pb 220.353 nm での自動バックグラウンド補正の例を図 1 に示します。FBC はサンプル中の他の発光線から生じたバックグラウンド形状に正確な補正を加え、より精密な測定を可能にします (6)。

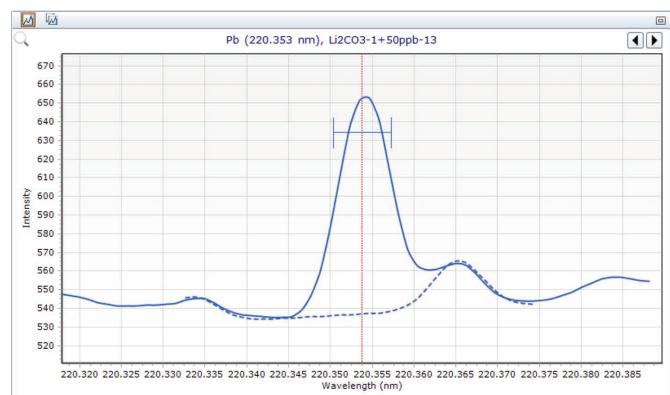


図 1. Pb 220.353 nm における Nb 220.353 の干渉ピークを自動的に FBC により正確に補正

試薬、標準溶液、サンプル

高純度硝酸は Suzhou Jingrui Chemical Company (中国) から購入しました。検量線作成用溶液は多元素標準溶液 2A (10 mg/L) および多元素標準溶液 4 (10 mg/L) などの Agilent 標準溶液を使用して調製しました。本報のために市販の Li₂CO₃ サンプルを購入しました。

サンプル前処理

分析に使用する Li₂CO₃ サンプルの前処理として、固体サンプル 0.3 g を秤量し、PTFE 製分解チューブに入れました。高濃度 HNO₃ 2 ~ 3 mL を徐々に加えました。チューブに蓋をし、ホットプレートで溶液がきれいな透明になるまで 120 °C で 120 分間加熱しました。その後冷却し、超純水 (Millipore Milli-Q) を加えて 30 mL の溶液としました。長期安定性試験には、サンプルに標準溶液を 50 µg /L 添加しました。

サンプル前処理と同時に、Li₂CO₃ サンプルを別に取り、標準添加法の検量線作成用溶液に用いるマトリックス溶液も調製しました。さらに試薬 (HNO₃) のみで前処理をして試薬ブランクを調製しました。

サンプル、標準溶液を添加したサンプル、試薬ブランクはそれぞれ 2 回調製しました。

標準添加法の検量線作成用溶液の調製

多元素の検量線作成用溶液調製のため、Agilent 多元素標準溶液 2A 100 µL をマトリックス溶液で 5 mL に希釈し、濃度 0.2 mg/L としました。次に、この中間標準溶液 50、100、200、500、1000 µL をマトリックス溶液で 2 mL に希釈しました。この操作手順により 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 mg/L の標準溶液を作成しました。

S および Si の標準溶液は、0.01、0.02、0.05、0.1 mg/L に調製しました。S および Si の中間標準溶液として多元素標準溶液 4、100 µL をマトリックス溶液で 5 mL に希釈調製しました。この 0.2 mg/L の中間標準 100、200、500、1000 µL を、マトリックス溶液で 2 mL に希釈しました。

結果と考察

検量線および直線性

標準添加法によって、14 元素すべてで、直線の検量線が得られました。検量線の相関係数はすべての元素で 0.9995 を上回りました。図 2 に代表的な 7 元素 (Na、K、Ca、Cd、Fe、Mg、Si) の検量線を示します。

メソッド検出下限

表 2 に示したメソッド検出下限 (MDL) は、マトリックス溶液 11 サンプルを連続測定した際の 3 シグマ測定 (測定値の標準偏差の 3 倍) に基づいています。すべての MDL が 1.0 mg/kg を下回っており、電池グレード Li₂CO₃ 中の不純物を低濃度で検出およびモニタリングすることができました。

表 2. 14 元素のメソッド検出下限 (MDL)

元素および波長 (nm)	サンプルの MDL (mg/kg)	元素および波長 (nm)	サンプルの MDL (mg/kg)
Al 396.152	0.107	Mn 257.610	0.003
Ca 422.673	0.008	Na 589.592	0.008
Cd 226.502	0.016	Ni 216.555	0.189
Cu 327.395	0.029	Pb 220.353	0.824
Fe 238.204	0.042	S 181.972	0.596
K 766.491	0.024	Si 251.611	0.555
Mg 279.553	0.003	Zn 213.857	0.065

サンプルの分析とスパイク回収率

市販の Li₂CO₃ サンプルの調整液を 5110 ICP-OES で分析した結果を表 3 に示します。測定の妥当性確認として、標準添加回収率試験を 50 µg / L の濃度で実施しました。すべての元素で回収率は 95 ~ 102 % であり (表 3)、Li₂CO₃ 中の微量濃度の不純物の測定メソッドとして適していることが確認できました。

表 3. 電池グレード Li₂CO₃ 中の不純元素のサンプル測定結果および標準添加回収率試験結果

元素および波長 (nm)	サンプル中の測定濃度 (µg/L)	サンプル + 標準添加 50 µg / L	回収率 (%)
Al 396.152	1.3	51.5	100
Ca 422.673	18.5	67.8	99
Cd 226.502	0.1	50.5	101
Cu 327.395	0.5	51.5	102
Fe 238.204	1.8	51.4	99
K 766.491	13.1	63.0	100
Mg 279.553	0.6	50.7	100
Mn 257.610	0.1	50.0	100
Na 589.592	11.4	60.2	98
Ni 216.555	1.3	52.1	102
Pb 220.353	3.9	51.2	95
S 181.972	30.1	78.2	96
Si 251.611	7.1	56.3	98
Zn 213.857	1.4	51.6	100

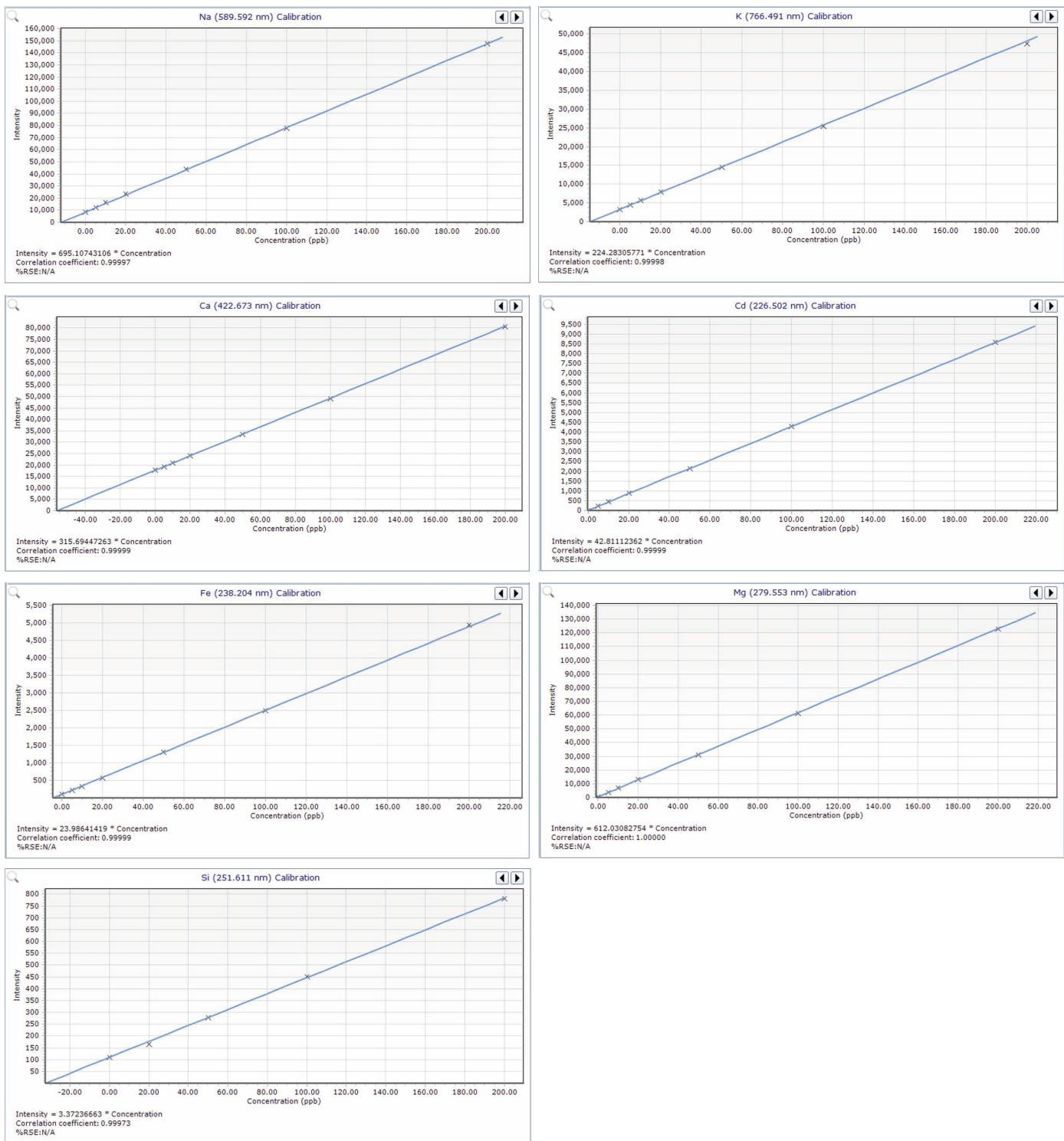


図 2. Na、K、Ca、Cd、Fe、Mg、Si の検量線

長期安定性

5110 VDV ICP-OES の長期安定性試験は、標準溶液 50 µg/L を添加した Li₂CO₃ のサンプル溶液を用いて 2.5 時間の連続測定により実施しました。表 4 に示したとおり、すべての元素で相対標準偏差 (RSD) は 2 % 未満でした。優れた精度が得られたことから、分析全体で 5110 ICP-OES の安定性、信頼性、堅牢性が示されました。

表 4. Li₂CO₃ 中 14 元素の 2.5 時間連続測定での長期安定性結果

元素および波長 (nm)	RSD (%)	元素および波長 (nm)	RSD (%)
Al 396.152	1.2	Mn 257.610	1.1
Ca 422.673	0.7	Na 589.592	0.8
Cd 226.502	1.2	Ni 216.555	1.9
Cu 327.395	0.6	Pb 220.353	1.7
Fe 238.204	1.2	S 181.972	1.9
K 766.491	0.6	Si 251.611	1.8
Mg 279.553	1.3	Zn 213.857	1.5

結論

Agilent 5110 VDV ICP-OES を用いて、電池グレードの炭酸リチウム中に存在する不純物 14 元素を定量しました。電池グレードの炭酸リチウムはリチウムイオン電池の陰極の原料です。UV-Vis など別の測定技術を使用する必要がないように、ICP-OES での分析手順にケイ素を含めました。Vista Chip III 検出器の処理スピードは高速で、すべてのデータを 60 秒以内に取得することができたため、生産性が向上し、アルゴンガスの消費量とエネルギーの費用が削減されました。

Li₂CO₃ サンプル調整液中に 50 µg/L の濃度で添加した 14 元素の回収率は、すべて添加濃度の ±10 % 以内でした。また、2.5 時間の安定性試験結果の相対標準偏差は 2 % 未満でした。以上の結果は、メソッドの正確性、安定性、信頼性を示しており、リチウムイオン電池製造に使用される原料の大規模かつ定期的な品質管理に適していることが証明されました。

参考文献

1. Determination of Elemental Impurities in Graphite-based Anodes using the Agilent 5110 ICP-OES, Agilent publication, [5991-9508EN](#)
2. Determination of Elements in Ternary Material Nickel-Cobalt-Manganese Hydride, Agilent publication, [5991-9506EN](#)
3. Rapid Analysis of Elemental Impurities in Battery Electrolyte by ICP-OES, Agilent publication, [5994-1937EN](#)
4. IEC 62321:2008, Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers), accessed October 2020, since withdrawn
5. GB/T 11064.16-2013 Methods for chemical analysis of lithium carbonate, lithium hydroxide monohydrate, and lithium chloride. Part 16: Determination of the amounts of calcium, magnesium, copper, lead, zinc, nickel, manganese, cadmium, and aluminum Inductively-coupled plasmas Bulk atomic emission spectrometry, accessed October 2020, <https://www.chinesestandard.net/PDF.aspx/GBT11064.16-2013>
6. Fitted Background Correction (FBC)—fast, accurate and fully automated background correction, Agilent publication, [5991-4836EN](#)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カストマーコンタクトセンタ

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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, December 9, 2020

5991-9507JAJP

DE44158.12

