

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会

第64回分析技術共同研究 無機分析(リチウム電池正極材料)への参加

大竹亜紗美、志波雄三
佐賀県窯業技術センター

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会が主催する分析技術共同研究に参加し、本年度の共同分析試料である二次電池材料の「リチウム電池正極材料」の分析を行った。当センターの依頼試験で通常行っている手法(JIS M 8853)で溶液化を行い、ICP 発光分析法により測定を実施した。報告した値は事務局が定めるzスコアにおいて「満足」の範囲内と判定され認定証を受領し、当センターの分析技術は妥当性があるとの評価を受けた。

Industrial Technology Cooperation Promotion Council Intellectual Infrastructure Committee Chemical Analysis Subcommittee

Participation in the 64th Joint Research on Chemical Analysis Technology, Inorganic Analysis
(LITHIUM NICKEL COBALT ALUMINIUM OXIDE for Lithium Battery)

OTAKE Asami, SHIWA Yuzo
Saga Ceramics Research Laboratory

We participated in the joint research on chemical analysis technology held by the chemical analysis subcommittee of industrial technology cooperation promotion council. This year's joint analysis sample was "LITHIUM NICKEL COBALT ALUMINIUM OXIDE for Lithium Battery," a secondary battery material. The sample was dissolved in solution using the method (JIS M 8853) that is usually used in requested tests at our laboratory, and measured by the ICP emission spectrometry. The reported value was judged to be within the "satisfactory" range in the z-score determined by the secretariat, and we received a certificate of approval. The analytical technique of our center was judged to be generally valid.

1. はじめに

国立研究開発法人産業技術総合研究所が主管する産業技術連携推進会議は、全国の公設試と連携して機関相互の試験研究の推進、企業等への技術開発支援を通じて、我が国の産業技術力の強化を図ることを目的とした会議¹⁾である。その技術部会の一つである知的基盤部会分析分科会は、化学分析に係わる共通の課題について、情報交換や研究に取り組み、時代の要求に沿った国際的に通用する分析技術の確立を図ることを分科会の目的としている²⁾。

分析分科会では、毎年、機関相互の分析技術の情報交換の場として、無機分析の共通試料を設定し、参加を希望する全国の公設試験研究機関が分析を行う分析技術共同研究が実施されている。各公設試で得られた分析結果は統計的処理により数値の妥当性などが評価され、

分析方法及び分析値が本分科会の定める指標内にあれば認定証が交付されている。本年度は、「リチウム電池正極材料」が共同分析試料として選定された。

これまで当センターでは、依頼試験で取り扱うことの多い酸化物系天然鉱物等が共同分析試料として選定されたときに本共同研究に参加してきた。本年度の分析試料である「リチウム電池正極材料」についても、今後、定量分析の対象として県内企業から依頼試験のニーズがあると考え、今回の共同研究に参加することとした。分析手法としては、当センターの依頼試験で通常用いている JIS M 8853(セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法)に準じた前処理及び ICP 発光分析装置による測定を行い、現行の分析方法がリチウム電池正極材料に対しても妥当な分析結果を示すかについて検証した。その取り組みと結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 共同分析試料について

共同分析試料は、「リチウム電池正極材料」の粉末で約40gが配布された。試料の化学式は $\text{Li}(\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ であり、粒径は150 μm以下に調整されている。分析項目はリチウム、ニッケル、コバルト、アルミニウム の元素換算での定量分析値(重量%)であり、分析対象元素が化学組成通りであれば、リチウム：7.145mass%、ニッケル：53.42mass%、コバルト：5.484mass%、アルミニウム：0.8369mass%となる。

2.2 共同分析試料の前処理(溶液化)について

本共同研究での試料の分析方法については、JIS M 8126(鉱石中のニッケル定量方法)、JIS M 8129(鉱石中のコバルト定量方法)、JIS M 8239(マンガン鉱石-アルミニウム定量方法)などが主催者側より提示されたが、今後当センターにおける依頼試験へ迅速に適用することを想定して、設備面や試薬等の環境を変えずに作業が可能なJIS M 8853(セラミックス用アルミノ化酸塩質原料の化学分析方法)に準じた方法で前処理(溶液化)を行った。前処理のフローを図1に示す。まず、試料を白金皿に0.1mg単位で約0.2g 秤量し、これに融剤として炭酸ナトリウム2g及びホウ酸0.5gを加えて混合したものを900℃の電気炉で約10分加熱融解した。次に濃塩酸を蒸留水で体積比2倍に希釈した溶液(以下、「塩酸(1+1)」と表記)を加えてウォーターバスで蒸発乾固を行った。この乾固物に塩酸(1+1)と熱水を添加して溶液化させるが、ろ過による残渣については再び融解処理を行い、最終的に試料を完全に溶液化した。得られた溶液は薄い緑色の透明な溶液であり、200mLメスフラスコで定容を行い、希釈倍率10倍に調製したものを測定用の実試料溶液とした。

2.3 測定方法

元素の測定には ICP 発光分析装置(ICP-8100CL、島津製作所製)を用いた。装置の測定条件を表1に、元素の分析波長及び波長の種類を表2に示す。定量分析は各元素の市販標準液から表3に示す各濃度の検量線用標準溶液を調製し、検量線法により実試料溶液の各元素濃度を測定した。なお、この場合の標準溶液は、マトリック

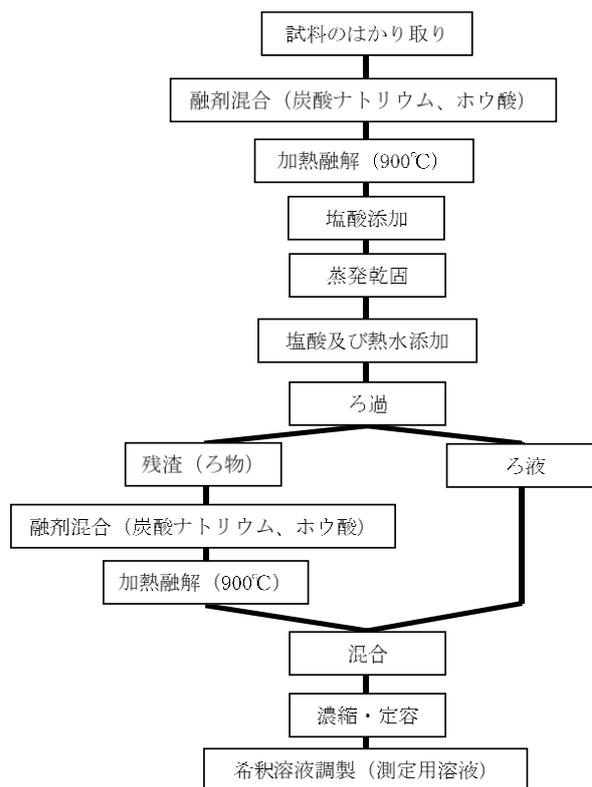


図1 試料の前処理(溶液化)フロー。

表1 ICP 発光分光分析装置の測定条件。

項目	条件等
方式	ツインシーケンシャル
高周波出力	1.2 kW
プラズマガス流量	14 L/min
補助ガス流量	1.2 L/min
キャリアガス流量	0.7 L/min
ネブライザー	同軸型
チャンバー	サイクロンチャンバー
測光方向	横方向

表2 元素の分析線波長と種類

元素	波長 nm	波長の種類
Li	670.785	中性原子線
Ni	231.604	中性原子線
Co	228.616	中性原子線
Al	396.153	中性原子線

表3 検量線標準溶液の元素各濃度(mg/L).

元素	a	b	C
Li	0	5	10
Ni	30	50	70
Co	0	5	10
Al	0	1	2

ス(共存元素)を合わせるために塩酸(1+1)及び炭酸ナトリウムとホウ酸を同様に添加したものをを用いた。

2.4 分析結果の評価について

得られた定量分析の結果は、報告書として分析分科会に提出し、その評価をお願いした。分析分科会における報告値の解析は全報告値の中から極端な値の影響を受けにくいように考慮した統計手法(ロバストな方法)が用いられ、そのような値は各元素で棄却されている。中央値は各参加機関から報告された値を昇順に並べたときの50%の順位に相当する値(メディアン)である。分散指数は報告値から棄却値を除いて求めた標準偏差である。各機関からの報告値が満足できるものか判定する基準としては、(1)式で算出されるzスコアというものが用いられている^{3,4)}。

$$z \text{ スコア} = \frac{\text{測定値} - \text{付与値}}{\text{ばらつきの標準値}} \quad (1)$$

このzスコアの判定の目安は|z|が2.0以下を「満足」、2.0を超え3.0未満は「疑わしい」、3.0以上を「不満足」とされている。表4に分析分科会事務局に報告した当センターの分析値及び事務局集計による発表値を示すが、(1)式の測定値は表4の分析報告値、付与値は中央値、ばらつきの標準値は分散指標にあたる。なお、分析分科会では、共同研究の参加者(公設研究機関)は指導的な立場

表4 リチウム電池正極材料の分析報告値および事務局集計による発表値

元素	分析報告値 (mass%)	事務局発表値		
		中央値 (mass%)	分散指標	zスコア
Li	7.174	7.174	0.189	0.0
Ni	52.36	53.29	1.24	-0.8
Co	5.214	5.277	0.1111	-0.6
Al	0.8482	0.8357	0.0283	0.4

にあることから、平成15年度より「満足」判定された報告値に対して認定証を発行している。

3. 結果と考察

3.1 報告値とzスコアについて

分析分科会事務局に報告した当センターの分析報告値は表4のとおりである。事務局によると本年度は参加機関31、報告者数58名、延べ報告データ数は63件であった。当センターの報告値はすべて|z|は1.0以下となり「満足」の範囲内であったことから、当センターは今回認定証(図2)を受領することができ、リチウム電池正極材料に対する当センターの分析手法が妥当であることが確認された。



図2 分析分科会発行の認定証。

3.2 溶液化及び測定方法に関する考察

2.2で述べたように本共同研究での試料の溶液化はJIS M 8853(セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法)に準じた方法で行った。事務局から報告されたデータをもとに、参加機関の中で測定方法としてICP発光分析法を用いた件数を表5に、及び、試料前処理(溶液

化)方法ごとの件数をまとめたものを表6に示す。ここでは棄却されたデータ分の機関数も省かず含めている。まずICP発光分析による測定を行った機関の割合は65~86%程度で当センターも含め多数を占めた。その中で溶液化の方法はいずれの元素においても酸分解が最も多く、80%程度であった。一方、アルカリ融解を採用したのは当センターのみであったが、試料は完全に溶解し、残渣のない透明な測定溶液を得ることができた。報告値はzスコアを満足する範囲内であったので、前処理方法として問題はないと思われる。

本報告値のなかでニッケルはzスコアが最も大きく0.8であった。「満足」の範囲内ではあったが、ニッケルは主成分元素であるため機器分析法であるICP発光分析法は重量法分析に比べ精度が劣るといわれている⁵⁾。事務局報告の解説資料⁶⁾においても、重量分析法あるいは重量分析法を併用した方法はICP発光分析法に比べRSD(相対標準偏差)が小さかった。しかしながら、ICP発光分析法には測定の迅速性、簡便性といったメリットがあり、そのために本共同研究においてもICP発光分析法を採用した機関が多かったものと思われる。当センターでも依頼試験における化学分析にはICP発光分析法を使用している

表5 ICP発光分析法を行った機関の件数

元素	全件数	ICP発光分析件数	ICP発光分析利用の割合(%)
Li	61	50	82.0
Ni	61	40	65.6
Co	61	50	82.0
Al	58	50	86.2

表6 ICP発光分析法における試料前処理方法の件数

元素	前処理(溶液化)方法				
	酸分解	加圧分解	酸分解・アルカリ融解併用	アルカリ融解	その他の方法
Li	42	2	1	1	4
Ni	33	2	0	1	4
Co	41	2	2	1	4
Al	41	1	2	1	5

が、依頼者からの分析精度の要求度合いによっては分析手法を検討することも必要と思われる。

そのほか留意したい点としては、ICP発光分析法ではアルカリ元素の分析感度が低い傾向にあることが挙げられる。若干プラズマの温度を下げることで発光強度をアルカリ元素では上げることができる。今回の分析試料においてはアルカリ元素であるリチウムについても含有量が7.174mass%と比較的多かったためにプロファイルが明確に確認でき分析には問題なかったが、より低濃度のアルカリ元素を分析する場合には、高周波出力を下げたときの分析値への影響、また比較のため原子吸光光度法による測定結果も確認する必要があると考えられる。今後、最適な分析条件を検討していく予定である。

4. まとめ

産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会が主催する分析技術共同研究に参加した。当センターが通常依頼試験で行っている手法(JIS M 8853)で溶液化を行い、ICP発光分析法により測定を実施した。報告値は分析分科会事務局が定めるzスコアが「満足」の範囲内で判定され認定証を受領することができ、今回の「リチウム電池正極材料」の分析においては、当センターの分析技術は妥当性があると評価された。

当センターの化学分析業務については県内企業を中心に高純度試料の微量分析など、今後あらゆるニーズが求められていくと思われる。今後も引き続き本分科会の共同研究に参加し、情報収集、分析技術の向上に努めていきたい。

参考文献

- 1) 産業技術連携推進会議運営規程
<https://regcol.aist.go.jp/file/sgr/1612493123486.pdf>
- 2) 知的基盤部会分析分科会ウェブサイト
https://unit.aist.go.jp/nmij/collab/bb_kai/
- 3) 分析技術共同研究のzスコアによる解析, 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会, 2021年度分析分科会年会総合資料, pp160-166(2021).
- 4) 城野克広, 津越敬寿, ぶんせき 2014 [4], pp152-160 (2014).

- 5) 森川久, 上蓑義則, 柘植明, 日本セラミックス協会, 第15回セラミックス関係分析技術者研究発表会講演予稿集, pp1-4 (2012).
- 6) 令和3年度分析分科会年会 第64回分析技術共同研究検討会 無機解説資料, pp17-20(2021).