



元素分析を通じた再生材料・電池材料の分析事例の紹介 ～進化した波長分散小型蛍光X線分析装置の活用事例～

2024年9月6日

株式会社リガク アプリケーションラボ

岡崎 なつ実

はじめに

元素分析は、材料の**研究開発**や製品の**品質管理**において必要不可欠。

例) 金属 → ICP発光分光分析 (ICP-AES) / ICP質量分析 (ICP-MS)
原子吸光分析 (AAS)

ハロゲン → イオンクロマトグラフィー (IC)

成分によって分析手法は様々

蛍光X線
分析
(XRF)

- ✓ ${}_4\text{Be} \sim {}_{96}\text{Cm}$ と**広範囲の元素を同時に測定**。
- ✓ 固体・粉体・液体を**そのまゝの状態**で分析。**試料調製が容易**。
- ✓ **非破壊** / **迅速** / 高精度

進化した波長分散小型蛍光X線分析装置 Supermini200 を用いた
電池材料および再生材料の分析事例や試料処理方法を紹介

概要

- 波長分散小型蛍光X線分析装置Supermini200の特長
 - 【新機能】 大気/真空雰囲気測定

- 電池材料のアプリケーション例
 - ① ブラックパウダー（BP）中のNi、Co分析
 - ② ブラックマス（BM）湿式処理溶液の金属分析
 - ③ 正極材料の組成・不純物分析

概要

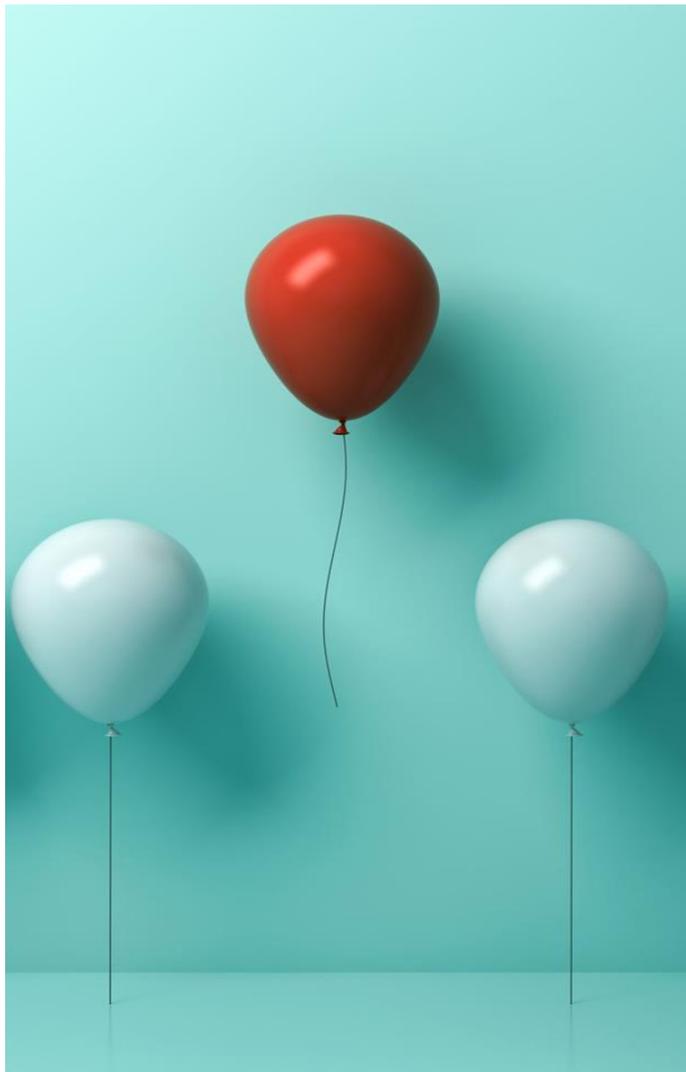
- **波長分散小型蛍光X線分析装置Supermini200の特長**
【新機能】 大気/真空雰囲気測定

- 電池材料のアプリケーション例
 - ① ブラックパウダー（BP）中のNi、Co分析
 - ② ブラックマス（BM）湿式処理溶液の金属分析
 - ③ 正極材料の組成・不純物分析

Supermini200の特長

- 卓上モデルで**設置が容易**
- **分解能に優れた波長分散型XRF**
- 検量線法による定量
- **スタンダードレスSQX分析対応**
- 測定雰囲気：真空、ヘリウム、大気/真空 **NEW**
- 測定対象元素： $_{8}O \sim _{96}Cm$ (真空雰囲気測定時)





ヘリウムガスの供給不足問題

一般的に波長分散型XRFでは…

液体試料をそのままの状態で測定するとき
ヘリウムガスが必要

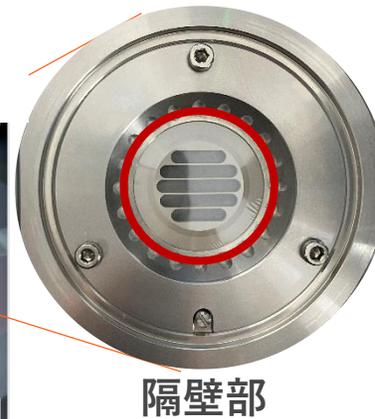


しかし、

ヘリウムガス供給不足・価格高騰により
分析が困難な状況に



【新機能】 大気/真空雰囲気測定



隔壁あり→大気/真空雰囲気測定
 隔壁なし→真空またはヘリウム雰囲気測定

- 試料は大気雰囲気
- 測定対象元素 **Si~Cm**
- 隔壁（フィルムと支持板）は**容易に着脱可能！**

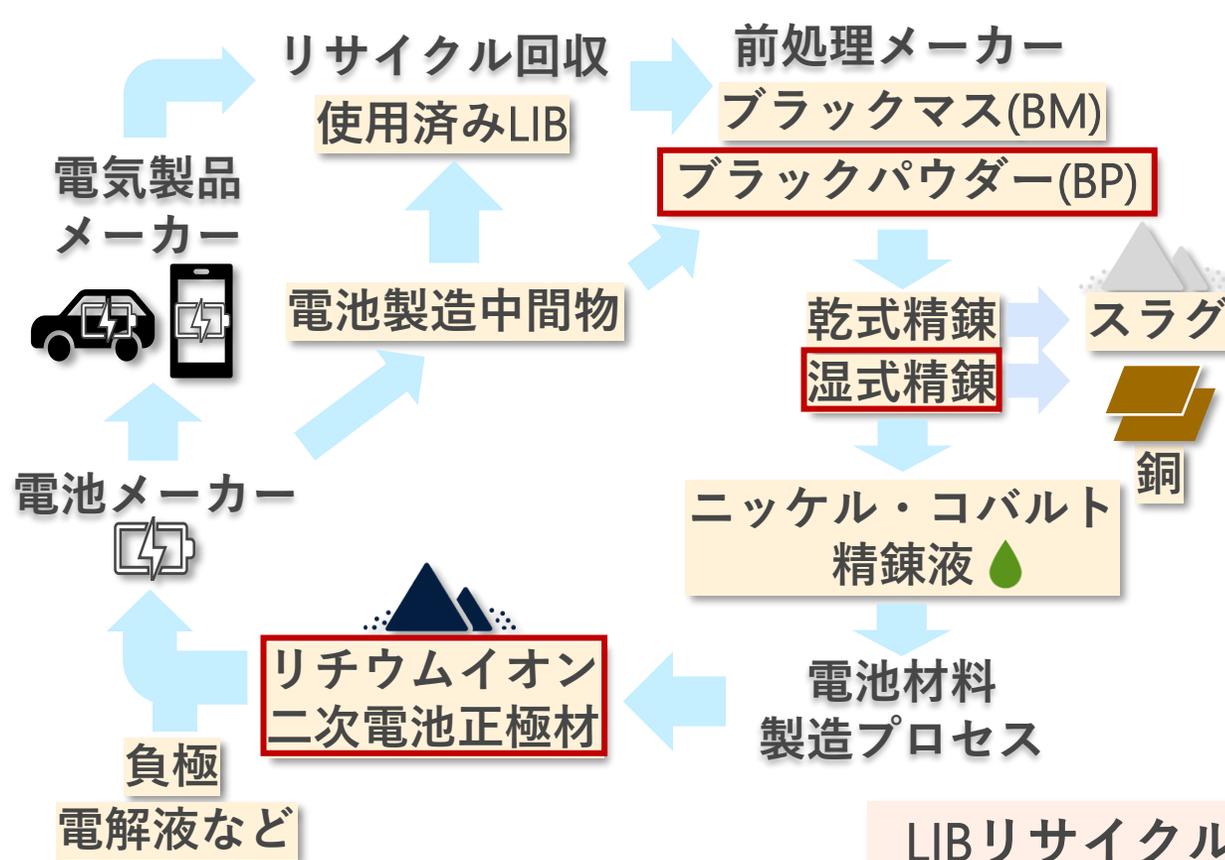
- 検出器にガス封入型PC（S-PC）を選択
 →**完全ガスレス**仕様に！

概要

- 波長分散小型蛍光X線分析装置Supermini200の特長
新機能：大気/真空雰囲気測定

- 電池材料のアプリケーション例
 - ① ブラックパウダー（BP）中のNi、Co分析
 - ② ブラックマス（BM）湿式処理溶液の金属分析
 - ③ 正極材料の組成・不純物分析

リチウムイオン二次電池（LIB）リサイクルの流れ



- LIBの正極材料であるLi、Ni、Coの需要拡大。
- EUでは、バッテリー製品の製造からリサイクルまでのライフサイクルを規定するバッテリー規則が施行。
- 日本でもLIBリサイクルに関する法令があり、規制が厳しくなっている。

LIBリサイクルプロセスにおけるXRFでの分析事例を紹介

分析対象と測定条件

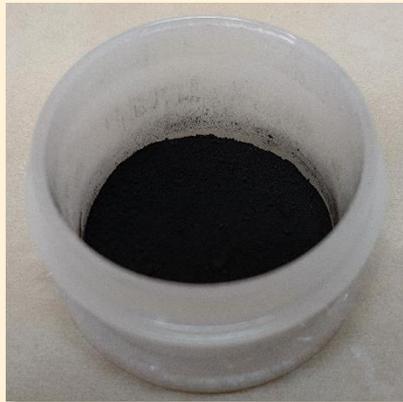


アプリケーション例	①ブラックパウダー	②ブラックマス 湿式処理溶液	③正極材料
試料形態	粉末	液体	粉末
分析目的	主成分分析	主成分と微量金属	正極組成と不純物分析
試料調製	ルースパウダー法 	液体法 	加圧成形法 
測定雰囲気	真空	大気/真空	真空
特長	容易な試料調製	容易な試料調製 ヘリウムガスレス	高感度分析

アプリケーション例① BP中のNi, Co分析

ブラックパウダー（BP）は正極材料のスクラップ破材で、正極の主成分Li、Ni、Co、Mnの他にAlやCなどの不純物を含む。リサイクルによりBP中のNi、Coを回収する。

試料処理：フィルムを張った試料容器に粉末試料を入れ、多孔質フィルムで閉じる。



酸溶解処理なし！

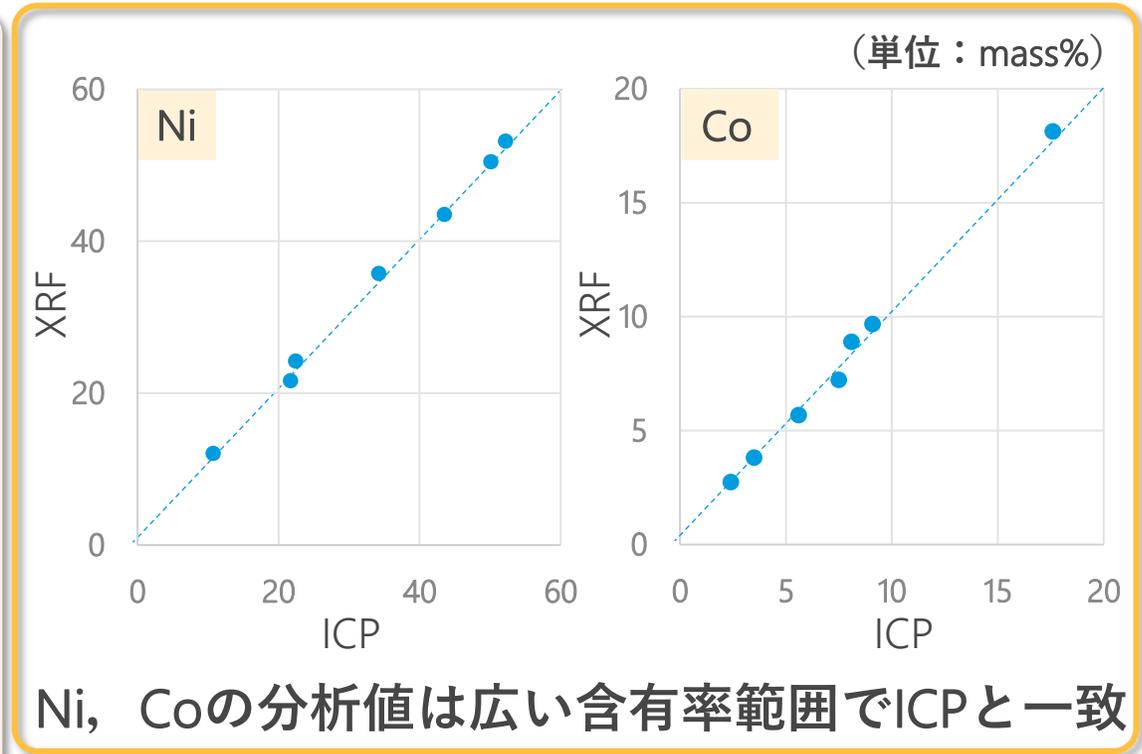
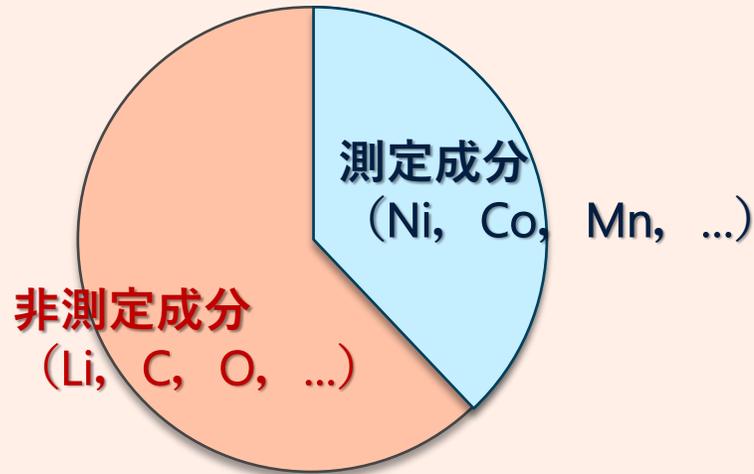
真空雰囲気測定
測定対象元素 F～Cm
非測定成分の含有率を推定する散乱線SQX

試料セル：Chemplex1540 試料フィルム：4.0 μ m Prolene（Chemplex社製）

アプリケーション例① BP中のNi, Co分析

散乱線SQX分析とは？

非測定成分（O以下）の含有率を散乱線強度から推定し、測定成分（F以上）の含有率を求める方法。



XRFでは前処理なし・標準試料なしで定量分析が可能

アプリケーション例② BM湿式処理溶液の金属分析

ブラックマス（BM）は使用済みLIBの熱処理・破碎済粉であり、正極・負極・電池外装由来のNi、Co、Mn、Fe、Cuの金属元素や炭素などを含有している。
NiやCoを回収する過程で、BM溶解液から不純物Fe・Cuなどを取り除く工程がある。

試料処理：フィルムを張った試料容器に液体試料を注ぎ、蓋を被せる。



希釈不要でメモリー効果の影響もない！

大気/真空雰囲気測定 →ヘリウムガス不要
測定対象元素 Si～Cm



試料セル：Chemplex1095 試料フィルム：6.0 μ m Polypropylene

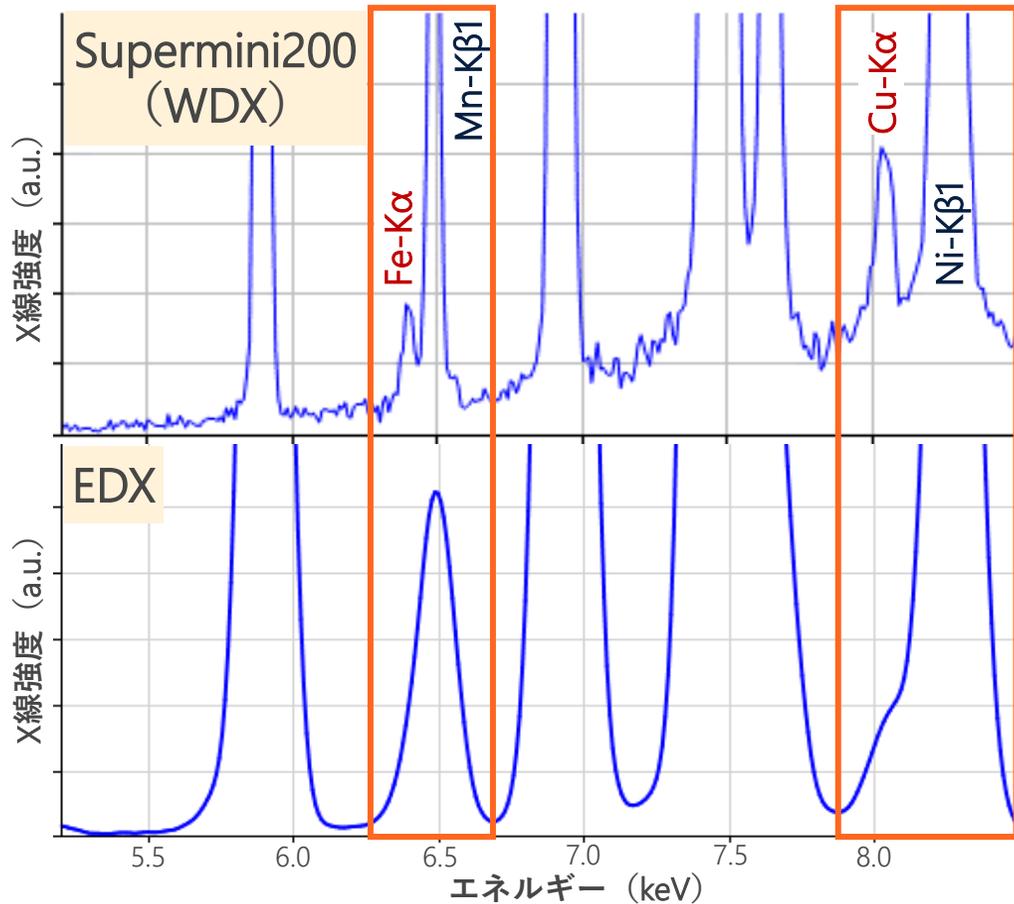
アプリケーション例② BM湿式処理溶液の金属分析

	SQX分析値				
成分	Mn	Co	Ni	Fe	Cu
単位	mass%			ppm	
液中濃度	0.89	0.62	1.6	135	104

- **一度の測定で**BM溶解液中に含まれるBMの**主成分**Ni、Co、Mn（mass%）**から不純物**Fe、Cu（ppm）の分析が可能。
- **ヘリウムガス不要**で**溶液状態のまま**簡単な試料調製で分析可能。



アプリケーション例② BM湿式処理溶液の金属分析



波長分散型 (WDX)
VS
エネルギー分散型 (EDX)

- **Supermini200 (WDX)** は分解能が高く、BMのようなMnやNiが高含有試料中の微量FeやCuなどのピーク分離が可能。
- 液中濃度100ppm程度のピークを検出。

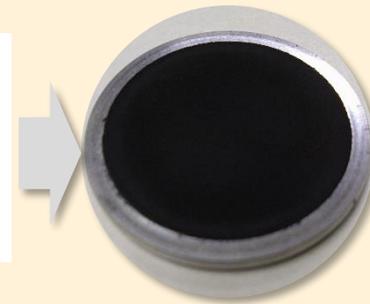
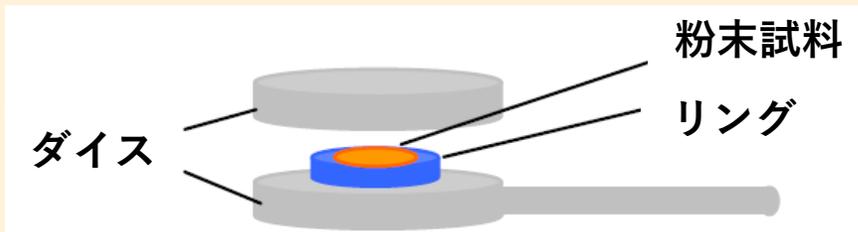


アプリケーション例③ 正極材料の組成・不純物分析

NCM正極はLi、Ni、Co、Mn主成分の粉末。組成により電池容量や電圧、安定性が異なる。不純物が含まれていると電池の性能や安全性に影響を及ぼすため管理が必要。

試料処理：粉末試料をリングに充填し、ダイスで挟み加圧成形。

酸溶解処理なし！



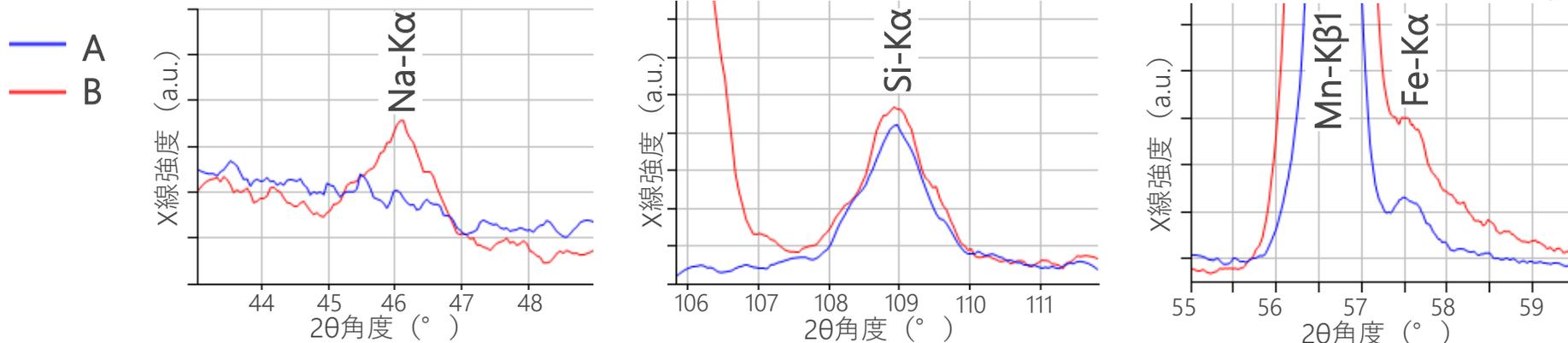
真空雰囲気測定
測定対象元素 F~Cm

NCM: ニッケルコバルトマンガン酸リチウム $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$

アプリケーション例③ 正極材料の組成・不純物分析

試料	含有率 (モル比)			含有率 (ppm)								
	Ni	Co	Mn	Na	Al	Si	S	Cl	Fe	Zr	W	
モル比 (Ni/Co/Mn)												
A (0.85/0.10/0.05)	0.85	0.10	0.05	N.D.	N.D.	264	512	101	67	N.D.	N.D.	
B (0.5/0.2/0.3)	0.5	0.2	0.3	796	1028	258	1375	68	48	1047	2114	

N.D.: 検出下限値以下



- 正極材料のNCM組成と分析値が一致
- ICPでは分析が難しいSi, Feの微量分析が可能

正極材料の組成から微量不純物まで1度の測定で分析可能

まとめ

- Supermini200は**設置が容易**な卓上モデルで**優れた分解能**。
- **分析目的や試料形態に応じて測定雰囲気**を「真空」「ヘリウム」「大気/真空」から選択。
→**ヘリウムガス削減**
- Supermini200一台で、電池材料及び再生材料の**主成分(mass%)～不純物(ppm)分析**。

測定雰囲気	真空	ヘリウム	大気/真空
測定対象元素	${}^8\text{O}\sim{}_{96}\text{Cm}$	${}^9\text{F}\sim{}_{96}\text{Cm}$	${}^{14}\text{Si}\sim{}_{96}\text{Cm}$
特長	主成分～不純物分析 感度○	主成分の直接分析 液体・粉末・固体すべて○	



- ICPの代替分析として、**試料調製や取り扱いが容易なXRF分析**を提案。



お問い合わせは

株式会社リガク

プロダクト本部



042-545-8111

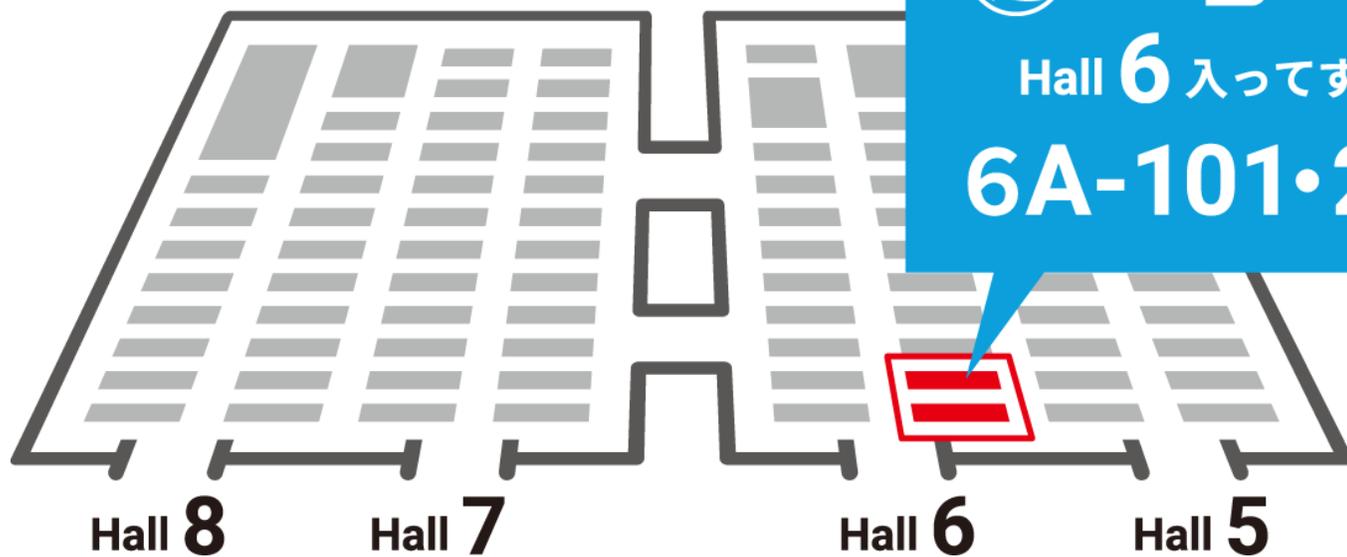


info@rigaku.co.jp



www.rigaku.com

是非リガクブースへ
お立ち寄りください！



 Rigaku

Hall 6 入ってすぐ！

6A-101・201



