

LC-ICP-MS를 이용한 리튬 인산철(LFP) 양극재에서 철의 종 분석

Agilent 7850 ICP-MS와 결합된 Agilent 1260 Infinity II
LC를 사용한 리튬 이온 배터리 양극의 3가(Fe^{3+}) 및
2가(Fe^{2+}) 철 분석

저자

Zhe Yan, Yingping Ni,
Xiangcheng Zeng
Agilent Technologies (China) Co. Ltd.,
중국, 상하이



서론

리튬 이온 배터리(LIB)는 양극 조성이 배터리의 전반적인 성능에 영향을 미치기 때문에 양극에 사용되는 재료에 따라 정의되는 경우가 많습니다. LIB 음극은 일반적으로 코발트(Co)를 주성분으로 포함하는 전이 금속 산화물과 결합된 리튬(Li)으로 구성됩니다. Co 기반 양극 화합물의 예시로는 Li Co 산화물(LCO), 니켈(Ni) 망간(Mn) Co 산화물(NMC 또는 NCM), Ni Co 알루미늄(Al) 산화물(NCA) 및 Ni Mn Co Al 산화물(NMCA)이 있습니다.

LIB에 대한 수요는 가까운 미래에 증가할 것으로 예상되지만, Co 함유 화합물을 포함한 배터리 부품에 사용되는 재료의 채굴, 추출 및 사용과 관련된 우려가 커지고 있습니다. Co는 주로 구리나 니켈 채굴의 부산물로 생산되는 비교적 희귀한 원소이며, 대부분(약 70%)이 콩고 민주 공화국(DRC)에서 생산됩니다.

DCR에서 생산된 Co의 약 4분의 1은 규제가 없고 건강 및 안전 조항이 부족한 소규모 광산에서 생산됩니다. 코발트 추출은 또한 환경에 부정적인 영향을 미치며 광산 주변, 특히 환경 보호 기준을 준수하지 않는 지역에서 심각한 오염을 유발합니다. 전 세계적으로 Co 공급처가 많지 않기 때문에 가격이 변동될 수 있으며, 배터리 제조업체에서는 비용에 대해 확실성을 가질 수 없습니다. 이러한 요인으로 인해 많은 주요 배터리 제조업체들이 배터리에 Co가 함유되지 않은 대체 재료를 적극적으로 모색하고 있습니다.

대체 양극재 중에서 리튬 인산철(LFP)은 상대적으로 저렴한 비용, 광범위한 원료 공급, 원소 획득 및 추출에 대한 환경적, 윤리적 우려가 적기 때문에 가장 주목 받는 재료 중 하나입니다. LFP는 또한 뛰어난 열 안정성, 우수한 안전성, 긴 수명 및 고온 환경에서의 우수한 성능을 제공합니다. 이러한 특성으로 인해 전기자동차에서 LFP-LIB의 사용이 증가하고 있습니다(1).

3가 또는 제2철(Fe(III), Fe³⁺)은 양극의 자체 방전을 증가시키고 비용량을 감소시키기 때문에 LFP 양극재에서 불순물로 간주됩니다. 따라서 Fe³⁺ 함량을 제어하는 것은 배터리 등급 LFP의 품질을 보장하는 가장 중요한 요소 중 하나입니다.

현재 적정법은 일반적으로 LFP에서 총 철과 Fe²⁺를 측정하는 데 사용됩니다. 그러나 분석법이 복잡하고, 많은 양의 화학물질이 필요하며, 시간이 많이 소요됩니다(2-4). 모세관 전기영동(CE)은 Fe²⁺와 1,10-phenanthroline (o-phenanthroline) 및 Fe³⁺와 ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)의 복합체 형성을 사용하여 LFP에서 철의 산화 상태를 연구하는 데 사용되었습니다(5). CE 분석법은 시료 테스트 중에 완충 용액을 추가하여 o-phenanthroline과 Fe³⁺의 복합체 형성을 방지해야 합니다.

이온 교환 컬럼을 갖춘 액체 크로마토그래피(LC)는 다양한 원소의 원자가 또는 산화 상태를 분석하는 데 널리 사용됩니다. LC는 ICP-MS (LC-ICP-MS)와 쉽게 결합되어 분리된 원소 종의 검출 및 정량화를 위한 높은 감도의 다원소 분석 기술을 제공합니다. LC-ICP-MS는 환경 시료에서 Fe²⁺와 Fe³⁺를 분리하는 데 효과적인 것으로 나타났으며(6), 이 기술은 LFP에서 철의 종 분석에 사용되는 기존 기술에 대한 유용한 대안을 제공할 수 있습니다.

본 연구에서는 Agilent LC-ICP-MS 시스템을 사용하여 LFP에서 철의 다양한 원자가 상태를 측정하는 분석법을 개발했습니다. 이 분석법은 LIB 양극재에서 Fe³⁺ 불순물을 측정하는 데 적합한 것으로 평가되었습니다.

실험

시약

두 개의 LFP 시료는 LIB 산업용 재료를 공급하는 상업 공급업체로부터 구입했습니다. Ammonium ferrous sulfate hexahydrate ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂(H₂O)₆) 및 pyridine-2,6-dicarboxylic acid (PDCA, C₇H₅NO₄)는 Sigma-Aldrich로부터 구입했습니다. 10,000mg/L 3가 철 표준 용액(품번: 5190-8402) 및 Li, Co, Y, Ce, Ti를 함유하는 튜닝 용액(품번: 5188-6564)은 애질런트에서 구입했습니다. Ascorbic acid (C₆H₈O₆)는 China National Pharmaceutical Group Chemical Reagent Co.로부터 구입하였으며, ammonium nitrate (NH₄NO₃)는 J&K Scientific로부터 구입했습니다.

검량 표준물질

10,000mg/L 3가 철 표준 용액을 먼저 희석하여 500mg/L의 희석된 Stock을 만들었습니다. Ammonium ferrous sulfate hexahydrate를 희석하여 Fe(II) 2000mg/L의 희석된 Stock을 만들었습니다. 그런 다음 이 두 희석된 Stock을 사용하여 2nM ascorbic acid 및 0.1% HCl의 필요한 농도에서 검량 표준물질을 준비했습니다. 검량 표준 용액은 Fe(III)의 경우 0, 2.5, 5, 10, 20mg/L, Fe(II)의 경우 10배 높은 농도(0, 25, 50, 100, 200mg/L)에서 준비했습니다.

시료 전처리

각 LFP 시료 약 0.3g을 50mL 폴리프로필렌 병에 정확하게 계량한 후 10%(v/v) 염산(HCl)을 30mL 용량으로 첨가했습니다. 혼합물을 60°C에서 30분 동안 초음파 처리했습니다. 용액을 0.22µm 필터 멤브레인을 통해 여과했습니다. LC-ICP-MS 분석을 위한 시료를 전처리하기 위해, 여과액 0.5mL에 0.1% HCl 및 2nM ascorbic acid를 첨가하여 10mL로 희석했습니다. 따라서 시료 전처리에는 2000x의 총 희석률이 적용되었습니다. 시료를 사용하기 전에 탈이온수로 세척한 갈색 바이알(애질런트 품번 5183-4323)로 옮겼습니다.

기기

LFP의 철 종 측정을 위해 Agilent LC 연결 키트를 사용하여 Agilent 1260 Infinity II LC 시스템을 Agilent ICP-MS에 결합했습니다. 통합 LC-ICP-MS 시스템 제어 및 데이터 처리는 Agilent ICP-MS MassHunter용 옵션 Plasma Chromatographic 소프트웨어 모듈을 통해 제공되었습니다. 이 작업에서는 Agilent 7850 ICP-MS가 사용되었지만 이 분석법은 더 높은 감도와 더 낮은 검출 한계

(DL)를 제공하는 Agilent 7900 ICP-MS에서도 수행할 수 있습니다. 1260 LC에는 Quaternary 펌프(품번 G7111B)와 바이알 샘플러(품번 G7129A)가 장착되었습니다. LC에는 Agilent Bio SAX 이온 교환 컬럼(NP10, 4.6 x 250mm, 품번 5190-2475)이 장착되었으며 LC 컬럼 배출구는 ICP-MS의 표준 MicroMist nebulizer에 직접 연결되었습니다. 극미량 철의 종 분석 응용 분야의 경우 표준 HPLC의 스테인리스 스틸 구성 요소에서 나오는 Fe 백그라운드 신호(background signal)를 최소화하기 위해 Bioinert LC를 사용할 것을 권장합니다. 그러나 LFP의 철 농도는 상대적으로 높기 때문에 Fe 백그라운드 신호(background signal)의 작은 기여도는 LFP의 철의 종 분석에 대한 분석 요구 사항을 충족하는 시스템의 능력에 영향을 미치지 않습니다.

Agilent ICP-MS 시스템에는 헬륨 셀 가스 및 운동 에너지 판별(He KED)을 사용하는 일반적인 스펙트럼 간섭 제어에 최적화된 4세대 Octopole 반응 시스템(ORS⁴) 충돌/반응 셀이 포함되어 있습니다. ICP-MS 플라즈마 조건은 He KED 모드에서 최적화되어 CeO^+/Ce^+ 의 산화물 비율이 0.005 (0.5%) 미만으로 되도록 했습니다. ICP-MS MassHunter 소프트웨어에서 "autotune"을 선택하면 이온 렌즈 전압이 자동으로 최적화되어 튜닝 용액 내 원소에 대한 감도를 최대화할 수 있습니다.

LC-ICP-MS 분석법은 표 1에 나타난 작동 조건을 사용하여 실온에서 두 가지 Fe 종을 분리하는 데 사용되었습니다. 피크 적분은 결합된 시스템을 제어하고 크로마토그래피 데이터를 처리하는 데 사용된 ICP-MS MassHunter Plasma Chromatographic 소프트웨어의 자동 적분기 기능을 사용하여 수행되었습니다.

이동상 및 pH 최적화

Bio SAX 이온 교환 컬럼은 2-12의 넓은 pH 허용 범위를 갖습니다. 그러나 이동상이 산성 시료를 중화하는 데 덜 효과적이기에 이동상의 pH가 낮으면 컬럼 수명이 짧아집니다. 2가 철과 PDCA의 복합체 형성(따라서 이동도)은 pH에 따라 변하므로(7) pH를 사용하여 Fe(II)에서 Fe(III)의 머무름 시간과 분리능을 제어할 수 있습니다.

표 1. LC-ICP-MS 분석 조건.

ICP-MS 파라미터	
RF 전력(W)	1550
시료 깊이(mm)	10.0
Nebulizer 가스 유속(L/분)	0.75
희석 가스(L/분)	0.3
He 셀 가스 유속(mL/분)	5
KED(V)	5
1260 HPLC 파라미터	
이동상	4mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid, 20mM 질산암모늄. 암모니아를 사용하여 pH를 5로 조정
이동상 유속(L/분)	0.8
주입량(μL)	30

두 가지 철 종은 낮은 pH에서 더 쉽게 분리됩니다. 그러나 pH가 너무 낮거나 높으면 머무름 시간이 크게 증가하고 Fe 피크가 분리되어 4개의 피크가 나타날 수 있습니다. Fe(III)의 침전을 방지하려면 최적화된 pH도 필요합니다(5). pH가 낮으면 Fe^{2+} 복합체 형성에 유리하고, pH가 높으면 컬럼에서 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 를 모두 용출하기 어렵습니다(8). 따라서 우수한 피크 분리를 보장하고 컬럼의 수명을 최대화하기 위해 이동상 pH 5를 선택했습니다. pH는 암모니아를 첨가하여 조정했습니다.

pH뿐만 아니라 이동상에서 PDCA와 질산암모늄 농도의 변경이 미치는 영향을 연구했습니다. 세 가지 분석법 최적화 조건 세트의 예시는 그림 1의 오버레이 크로마토그램으로 나타냈습니다. 최적의 피크 모양, 피크 분리 및 머무름 시간을 제공한 이동상 조성은 보라색으로 표시되어 있습니다(4mM PDCA, 20mM NH_4NO_3).

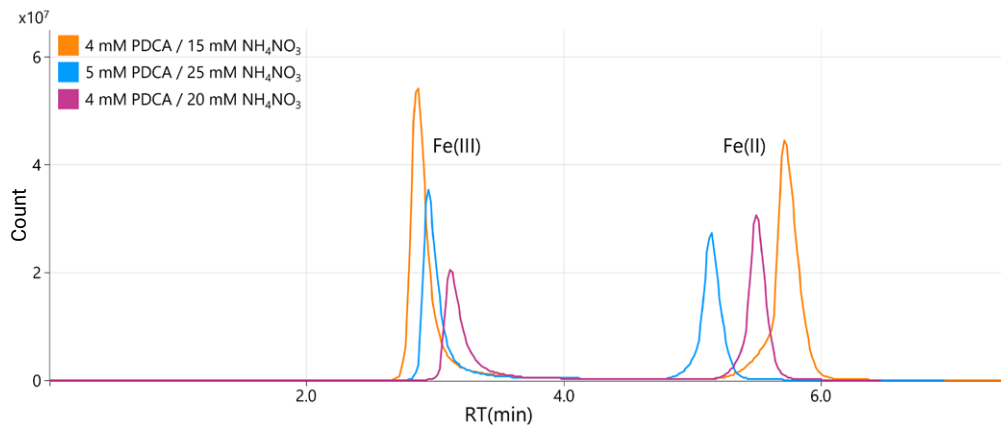


그림 1. 다양한 농도의 이동상 조성 및 pH가 Fe(III) 및 Fe(II)의 머무름 시간과 피크 모양에 미치는 영향을 보여주는 오버레이 크로마토그램

결과 및 토의

혼합된 Fe 종 표준물질을 LC-ICP-MS로 분석하여 그림 2와 같이 두 가지 Fe 종에 대한 검량선을 생성했습니다. 상관계수는 0.9996 이상의 우수한 직선성을 나타냈습니다.

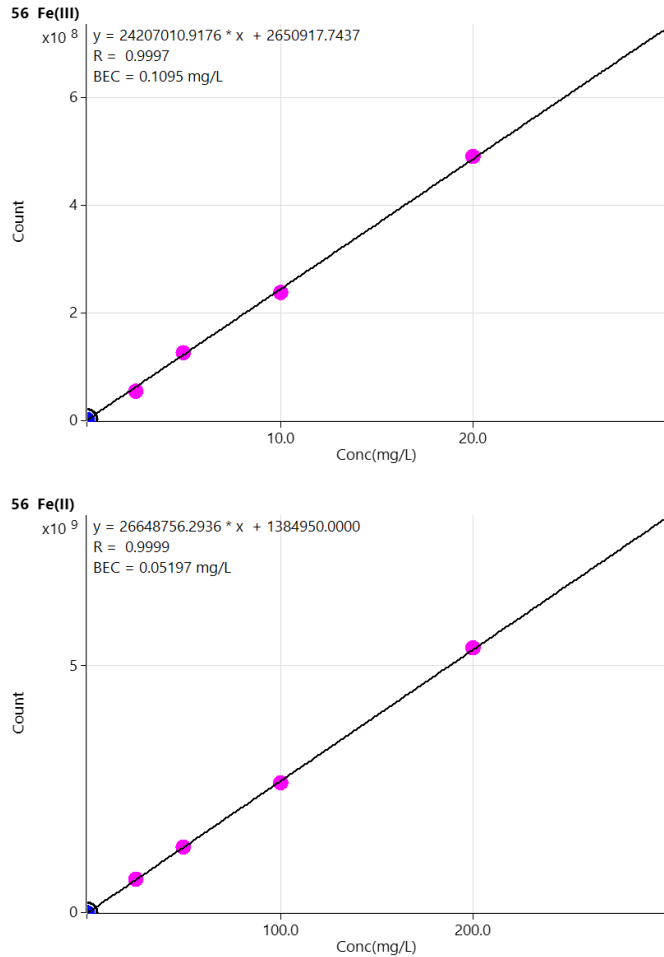


그림 2. 3가 철(상단) 및 2가 철(하단)에 대한 검량선. Fe(II) 표준물질은 Fe(III) 표준물질보다 10배 높은 농도 수준입니다

시료 분석

LC-ICP-MS 분석법은 두 개의 LFP 시료 A와 B에서 Fe(III) 및 Fe(II)의 농도를 결정하는 데 사용되었으며, 그 결과를 표 2에 나타냈습니다. Fe(III) + Fe(II)의 합으로 계산된 총 철 농도 또한 나타냈습니다. 비교 목적과 LC-ICP-MS 분석법의 정확성을 검증하기 위해 표준 ICP-OES 분석법을 사용하여 LFP 시료에서 총 Fe 또한 측정했습니다. 총 철에 대한 LC-ICP-MS 결과(표 2 참조)는 기존 ICP-OES 분석법을 사용하여 얻은 결과의 2% 이내로, LC-ICP-MS 분석법의 정확성을 확인할 수 있었습니다.

표 2. LC-ICP-MS로 측정된 철의 종 분석 및 총 철 농도와 ICP-OES를 이용한 총 철 결과와의 비교.

LFP 시료	철의 종 분석 결과 (mg/kg)		총 철 결과	
	3가 철 (Fe(III)) 농도	2가 철 (Fe(II)) 농도	LC-ICP-MS를 이용한 Fe(III) 및 Fe(II)의 합계(mg/kg)	LC-ICP-MS와 ICP-OES 결과 간의 차이(%)
A #1	5195	340472	345668	-0.04
A #2	5104	342431	347535	1.51
A #3	4976	341779	346755	0.13
B#1	3980	341429	345409	0.94
B#2	3879	342076	345955	0.24
B#3	3875	337065	340940	0.56

스파이크 회수율 테스트

LFP 시료 용액의 철 농도가 높기 때문에 스파이크 회수율 테스트에 대해 충분히 높은 수준에서 희석되지 않은 시료에 철을 스파이킹하는 것이 어려웠습니다. 따라서 시료 전처리 후 희석된 LFP 시료 B에 2mg/L의 Fe(III)를 첨가했습니다. LFP의 2가 철 농도가 높기 때문에 전처리된 시료 B를 약 4배로 더 희석한 후 50mg/L의 Fe(II)를 첨가했습니다. 두 가지 Fe 종에 대해 모두 중첩된 스파이크를 준비했습니다. 표 3에 표시된 바와 같이 100±10%의 정확한 스파이크 회수율을 얻었습니다.

표 3. 희석된 LFP 시료 B의 3가 철 및 2가 철에 대한 Agilent LC-ICP-MS 스파이크 회수율 결과. 스파이크 수준은 Fe(III)의 경우 2mg/L, Fe(II)의 경우 50mg/L였습니다

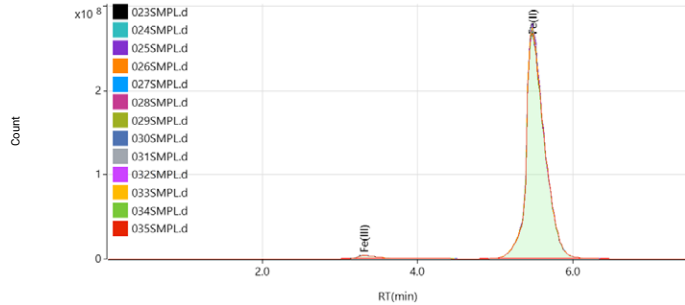
철 종	스파이킹 되지 않은 LFP 시료(mg/L)	스파이킹된 LFP 시료(mg/L)	스파이크 회수율 (%)
Fe(III)	2.09	3.91	91.4
		3.93	92.2
Fe(II)	36.45	83.95	95.0
		87.05	101.2

정밀성 테스트

분석법의 정밀도는 LC-ICP-MS로 13개의 개별 LFP 시료 A 용액을 분석하여 확인했습니다. 모든 시료에서 산화 효과가 유사하도록 13개의 하위 시료를 함께 전처리했습니다.

13개 시료 주입 모두의 오버레이 크로마토그램을 그림 3에 나타냈습니다. 명확성을 위해 크로마토그램은 강한 Fe(II) 피크(상단)와 훨씬 덜 강한 Fe(III) 피크(하단)에 대해 서로 다른 강도 스케일로 표시됩니다. 표 4에 표시된 피크 높이와 피크 면적의 낮은 RSD에서 알 수 있듯이, 두 Fe 종은 거의 완벽하게 겹쳐졌습니다. 머무름 시간 안정성 또한 우수하여 13회 주입 간 차이가 없었습니다(SD 0.0분). 정밀성 테스트 결과에 따르면 이 분석법은 한 번의 LC-ICP-MS 측정으로 LFP에서 2가 철과 3가 철의 농도를 모두 안정적으로 측정할 수 있습니다.

전체 시간 범위 EIC (56): 023SMPL.d



전체 시간 범위 EIC (56): 023SMPL.d

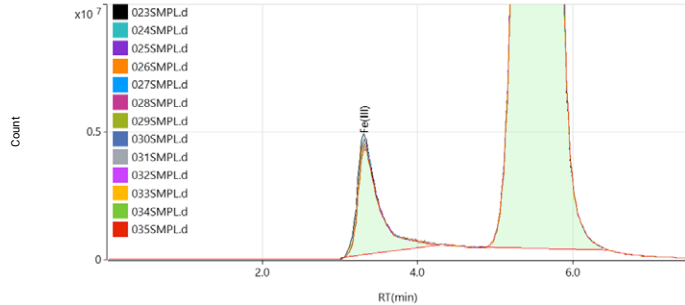


그림 3. 상단. 뛰어난 재현성을 보여주는 LC-ICP-MS를 이용해 얻은 LFP 시료 A의 13개 하위 시료 크로마토그램 오버레이. 하단. 훨씬 낮은 Fe(III) 피크의 우수한 재현성을 보여주는 강도 스케일이 확대된 동일한 오버레이 크로마토그램

표 4. LFP 시료 A의 13개 하위 시료에서 Fe(III) 및 Fe(II)의 피크 높이, 피크 면적 및 머무름 시간의 반복성.

	Fe(III)		Fe(II)	
	카운트/RT	RSD(%)	카운트/RT	RSD(%)
피크 높이(카운트)	3996685	2.6	252431510	1.2
피크 면적(카운트)	76078424	1.6	4453923238	0.8
RT(분)	3.318	0.0*	5.485	0.0*

* 두 Fe 종은 13회 반복 주입 결과 RT 값은 모두 동일했습니다.

표 5는 13개의 복제 시료 각각에서 Fe(III) 및 Fe(II)에 대한 희석 보정 농도 결과를 보여 주며, 이는 다시 13개의 개별 분석에 대한 탁월한 재현성을 나타냅니다. RSD는 Fe(III)의 경우 2% 미만, Fe(II)의 경우 1% 미만으로 나타나 분석법의 견고성, 안정성 및 반복성을 입증했습니다.

표 5. LFP 시료 A의 13개 하위 시료에서 측정된 Fe(III) 및 Fe(II)의 농도 결과. 데이터는 희석을 위해 보정되었습니다.

LFP 시료 A 반복	3가 철 농도(mg/kg)	2가 철 농도(mg/kg)
1	6109	333111
2	6087	334463
3	5983	336903
4	6054	336212
5	6014	332303
6	6189	332918
7	6200	331011
8	6117	334957
9	6084	337447
10	5928	330413
11	5901	335362
12	5898	329159
13	6141	331213
평균	6055	333498
RSD(%)	1.7	0.8

결론

성능이 향상된 LIB를 개발하기 위해 배터리 업계에서는 배터리 구성 부품, 특히 양극, 음극, 전해질에 사용되는 재료의 품질을 정확하게 관리하기 위한 분석법을 개발하고 있습니다. 제조업체는 기타 원소 오염물질을 모니터링하는 것 외에도 LFP 양극재에서 철의 원자가 상태를 측정해야 합니다. Fe(III)(3가 철)은 주로 2가 철(Fe(II))을 함유해야 하는 LFP 양극재에서 오염물질로 간주되기 때문에 Fe(III) 수준은 중요한 품질 지표입니다. LFP에서 Fe(III) 및 Fe(II)의 분리 및 정량화는 Agilent ICP-MS에 결합된 Agilent Bio SAX 컬럼이 장착된 Agilent 1260 Infinity II LC를 사용하여 성공적으로 수행되었습니다.

철의 다양한 원자가 상태를 측정하는 데 사용되는 기존의 테스트 방법과 비교했을 때, Agilent LC-ICP-MS 분석법에서 LFP 시료의 전처리하는 한걸 간단했습니다. LC-ICP-MS를 이용해 측정된 Fe(III) 및 Fe(II)의 농도를 추가하여 얻은 LFP의 총 철 결과는 ICP-OES를 이용해 측정된 총 철 수준과 잘 일치했습니다. LC-ICP-MS 분석법은 또한 13개의 LFP 하위 시료에서 두 가지 철 종을 측정할 때 %RSD가 2% 미만으로 우수한 정밀성과 안정성을 보여주었습니다.

Agilent LC-ICP-MS 분석법은 LIB 업계에 LFP의 총 철 및 3가 철 불순물 농도를 정확하게 측정할 수 있는 강력한 솔루션을 제공합니다. 또한 ICP-MS는 LC에서 쉽게 분리되어 LIB 구성 요소의 기타 극미량 원소 오염물질에 대한 비특정 분석을 위한 독립형 ICP-MS로 사용할 수 있습니다.

참고 문헌

1. Crownhart, C., Meet the new batteries unlocking cheaper electric vehicles, MIT Tech Review, 2023, accessed November 2023, <https://www.technologyreview.com/2023/02/17/1068814/meet-the-new-batteries-unlocking-cheaper-electric-vehicles/>
2. Pohl, P., Prusisz, B., Redox speciation of iron in waters by resin-based column chromatography, *Trends Anal Chem*, **2006**, 25: 909-916
3. Pehkonen, S. Determination of the Oxidation States of Iron in Natural Waters. *Analyst*, **1995**, 120: 265-2663
4. Achterberg, E.P., Holland, T.W., Bowie, A.R., Mantoura, R.F.C., Worsfold, P.J. Determination of iron in seawater. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 442:1-14
5. Hanf, L., Diehl, M., Kemper, L-S., Winter, M., Nowak, S., Investigating the oxidation state of Fe from LiFePO₄-based lithium ion battery cathodes via capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, **2020**, 41:1549-1556
6. Spolaor, A., Vallelonga, P., Gabrieli, J., Cozzi, G., Boutron, C., Barbante, C., Determination of Fe²⁺ and Fe³⁺ species by FIA-CRC-ICP-MS in Antarctic ice samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27:310-317
7. Soga, T., Ross, G.A., Simultaneous determination of inorganic anions, organic acids and metal cations by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 834: 65-71
8. Wolle, M. M., et al. Method development for the redox speciation analysis of iron by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and carryover assessment using isotopically labeled analyte analogues. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1347: 93-103

www.agilent.com/chem/7900icpms

DE00430463

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2023
2023년 11월 23일, 한국에서 발행
5994-6947KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com