

Agilent ICP-MS를 사용한 리튬 이온 배터리 음극의 원소 불순물 분석

흑연 음극소재 속 저농도 오염물질에 대한 정확한 다원소 측정



저자

Vinay Jain 박사, Abid Zainul 박사
및 Ed McCurdy

Agilent Technologies, Inc.

서론

충전식 리튬 이온 배터리(LIB)는 1991년에 처음으로 상용화된 이래 현대 생활의 필수적인 부분이 되었습니다. LIB는 스마트폰과 시계부터 이식형 의료기기까지, 그리고 전기자동차(EV)부터 NASA 우주 비행사의 우주복에 달린 생명 유지 시스템에 이르기까지 다양한 분야에서 에너지를 공급합니다. 풍력 및 태양열과 같은 간헐적 재생 가능 자원에서 생성된 전기의 그리드급 저장에는 더 큰 규모의 LIB가 활용되고 있습니다. LIB는 높은 에너지 밀도, 빠른 충전 능력, 균일한(일정한) 방전 전압 프로파일, 메모리 효과가 거의 또는 전혀 없는 특성, 낮은 자체 방전율, 우수한 내구성 및 상대적으로 낮은 비용 등의 이점으로 인해 폭넓게 이용되고 있습니다.

간단히 말해서 현대적 리튬 이온 배터리는 음극, 양극, 전해질 및 분리막의 네 가지 요소로 구성됩니다. 양극소재와 전해질에는 몇 가지 리튬-전이 금속 합금(예: 리튬 코발트 산화물) 및 리튬염(리튬 헥사플루오로-포스페이트 등)이 각각 사용되었습니다. 그러나 1994년 이후로는 모든 LIB의 음극소재로 거의 흑연만 사용되고 있습니다(1). 천연(99.99% 흑연으로 정제) 또는 합성 흑연은 비용, 가용성 및 우수한 충전/방전 특성으로 인해 선호되는 재료입니다. 다른 음극소재도 조사가 이루어졌지만 현재 흑연의 전반적인 성능에 맞먹는 재료는 존재하지 않습니다.

LIB 충전 중에 리튬 이온이 양극에서 방출되어 전해질을 통해 이동하고 리튬화 흑연 화합물인 LiC_6 의 흑연 음극에 저장됩니다. 방전 중에는 리튬 이온이 음극에서 양극으로 이동하는 반대 과정이 발생합니다. LIB의 성능은 충전/방전 주기 동안 음극 흑연 결정격자(crystal lattice)가 리튬 이온을 얼마나 잘 저장하고 방출하는지에 따라 크게 좌우됩니다. 음극 용량은 흑연의 형태와 조성에 따라 달라지며 그 전기화학적 특성은 음극 도편트와 코팅 원료, 및 오염물질에 의해 크게 영향을 받습니다(2). LIB 제조업체가 더 높은 용량과 더 빠른 충전 주기를 가진 배터리를 개발하기 위해 노력함에 따라 흑연 음극소재의 성능에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있습니다. 이에 따라 흑연 음극 원료의 순도 또한 면밀히 연구되고 있습니다.

대부분의 LIB 음극 흑연은 중국에서 생산 및 정제되며 흑연의 오염 원소 측정에 일반적으로 유도결합 플라즈마 광방출 분광기(ICP-OES)가 사용됩니다(3). 리튬 이온 배터리용 흑연 음극 재료에 대한 중국 표준(GB/T 24533-2019)(4)은 Na, Al, Fe, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Mo 및 S를 제한할 것을 규정합니다. 이러한 원소 중 Fe, Cr, Ni, Zn, Co를 하나로 묶어 그 합산된 농도를 GB 표준에 따라 “자성 물질”로 보고합니다. 또한 GB 표준은 유해 중금속인 Cd, Hg, Pb 및 Cr(VI))에 최대 제한치를 두고 있으며 ICP-MS를 권장 분석 기술로 지정하고 있습니다.

첨단 배터리 제조업체들은 오염물질의 측정 범위를 넓히기 위해 노력 중이며 그 중 일부는 ICP-OES의 검출 한계보다 낮은 수준입니다. 따라서 연구자들은 흑연 및 흑연 기반 음극소재의 특성화를 위한 대체 분석 기법으로, ICP-OES보다 몇 배 낮은 검출 한계를 가진 ICP 질량 분석법(ICP-MS)의 이용을 조사하고 있습니다. ICP-MS는 거의 모든 원소에 대해 낮은 검출 한계를 제공하므로 현재 표준 분석법에 지정된 원소보다 훨씬 더 넓은 범위의 오염물질을 특성화하는 데 사용할 수 있습니다. 본 연구에서는 ICP-MS로 흑연 소재에서 총 45종의 원소를 측정했습니다.

실험

기기

흑연 음극소재 시료의 분석은 UHMI(Ultra High Matrix Introduction) 에어로졸 희석 시스템과 ORS⁴ 충돌/반응 셀을 포함하는 Agilent 7850 ICP-MS를 사용하여 수행했습니다. 7850은 MicroMist nebulizer, Peltier 냉각 석영 더블 패스 스프레이 챔버 및 2.5mm 인젝터 석영 토크로 구성된 표준 시료 도입 시스템으로 구성되었습니다. 표준 니켈 인터페이스 콘이 사용되었습니다. 시간을 단축하고 분석법을 단순화하기 위해 한 세트의 ORS⁴ He/KED 충돌 모드 조건을 사용하여 낮은 ng/L(ppt) 부터 높은 mg/L(ppm)까지의 농도 범위를 포함하도록 하여 모든 원소를 측정했습니다. 더 낮은 검출 한계가 필요한 경우 P, S 및 Se와 같은 일부 측정 원소는 강화된(더 높은 충돌 에너지) He 모드 또는 수소나 산소 반응 가스 모드를 사용하는 대체 셀 조건에서 더 잘 검출할 수 있습니다. 이러한 모드는 강력한 플라즈마 기반 다원자 간섭을 제거하거나 방지하는 데 최적화되어 있습니다. 주요 기기 작동 조건을 표 1에 나타내었습니다. Agilent SPS 4 자동 시료 주입기를 사용하여 시료를 주입했고, Agilent ICP-MS MassHunter 소프트웨어를 사용하여 7850 및 자동 분석 시퀀스에 대한 실행 제어를 최적화했습니다.

표 1. Agilent 7850 ICP-MS 작동 조건.

파라미터	값
RF 전력(W)	1550
샘플링 깊이(mm)	8.0
Nebulizer 가스 유속(L/분)	1.01
UHMI 희석 가스(L/분)	0.10
스프레이 챔버 온도(°C)	2.0
렌즈 조정	자동 조정
He 유속(mL/분)	4.3
KED 바이어스(V)	3

시료 전처리

리튬 이온 배터리 제조 산업에서 두 가지 흑연 기반 음극소재 시료를 구입했습니다. 이러한 시료를 시료 A와 시료 B로 정의했습니다.

각 시료를 약 $1.00 \pm 0.01\text{g}$ 씩 칭량하여 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 마이크로웨이브 분해 용기에 넣었습니다. 초순수 등급 산 물질인 HNO_3 (2mL) 및 HCl (6mL)로 제조한 왕수 8mL로 각 시료를 분해시켰습니다. 시료 분해물은 Milestone Ethos 마이크로웨이브 분해 시스템을 사용하여 분해하기 전에 20분 동안 주변 온도에서 유지했습니다. 표 2에 마이크로웨이브 분해 프로그램이 나와 있습니다.

표 2. 마이크로웨이브 분해 프로그램.

단계	온도, °C	유지 시간(분)
0	실온	20분간 사전 분해
I	150	10
II	160	10
III	180	25
IV	실온	주변 온도로 냉각

주변 온도로 냉각되면 분해된 용액을 50mL 원심분리 튜브로 옮기고 탈이온수를 사용하여 최종 부피 40mL로 만들었습니다. 분해물을 냉장한 다음 23°C , 10,000rpm에서 10분 동안 원심분리하고 분석을 위해 상청액을 추출했습니다. 모든 시료, 분석법 바탕시료 및 스파이크 시료는 동일한 절차를 사용하여 처리되었습니다(그림 1). 시료 A 및 시료 B의 각 흑연 시료에 대해 6개의 개별 시료 복제물을 준비했습니다.

검량 표준물질

흑연 시료의 45종 연구 대상 원소에 대한 검량 표준물질은 애질런트 표준 용액으로부터 준비했습니다. 구체적으로, 다원소 검량 표준물질-2A(p/n 8500-6940), 다원소 검량 표준물질-3(p/n 8500-6948), 다원소 검량 표준물질-4(p/n 8500-6942) 및 인(p/n ICP-115) 및 흥(p/n 5190-8529)의 단일 원소 표준물질을 준비했습니다. 검량 표준물질은 Ag, Sn, Hg 및 PGE와 같은 일부 화학적으로 양립할 수 없는 원소를 안정화하기 위해 부피 기준 5% HNO_3 (v/v)와 HCl (검량 표증물질 3에서 10%로 존재)의 혼합물로 준비되었습니다. 모든 원소의 혼입을 효과적으로 제어하기 위해 혼합 산 헹굼 용액을 사용했습니다.

대부분의 표적 분석물질(Be, V, Cr, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Re, Ir, Pt, Au, Ti, Pb, U)은 0.01~20.0ppb의 표준물질을 사용하여 검량되었습니다. B와 Zn는 1.0~20.0ppb 범위에서 동일한 표준물질을 사용하여 검량되었습니다. Hg는 낮은 백그라운드 및 화학적 안정성을 보장하기 위해 0.005~1.0ppb에서 별도로 검량되었으며, 주 원소인 Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu는 0.01~10ppm에서 검량되었습니다.

2% HNO_3 (v/v) 매트릭스에서 스칸듐(Sc)(p/n 5190-8517), 테르븀(Tb)(p/n 5190-8535), 루테튬(Lu)(p/n 5190-8479) 및 비스무트(Bi)(p/n 5190-8362)에 대한 애질런트 단일 원소 표준물질을 혼합하여 혼합 내부 표준물질(ISTD) 용액을 준비했습니다. ISTD 용액(1mg/L)은 표준 ISTD T-커넥터를 사용하여 온라인으로 시료와 혼합했습니다. ISTD 용액을 각 시료 바이알에 오프라인으로 추가하는 것과 비교하여 온라인으로 추가하면 작업자 시간이 줄어들고 수동 시료 처리 단계 중 하나를 제거함으로써 오류 가능성을 줄일 수 있습니다.

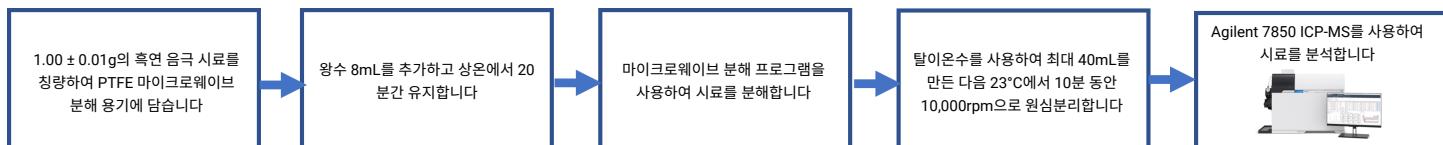


그림 1. 리튬 이온 배터리 음극에 사용되는 흑연소재의 전처리 및 ICP-MS 분석에 사용되는 분석 워크플로우입니다.

스파이크 시료 전처리

정량적 분석법의 정확도를 테스트하기 위해 알려진 농도의 원소로 두 음극소재 시료 분해물을 스파이킹하여 스파이크 회수율을 연구했습니다. 초기 연구에서 흑연 시료 A와 B는 다른 수준의 관심 원소를 포함하고 있음이 관찰되었습니다. 이 차이를 고려하여 두 음극 분해물 시료를 서로 다른 분석물 농도로 스파이킹하여 분해물 용액의 서로 다른 기본 농도에 적합한 스파이크 수준을 제공했습니다. 스파이크 회수 시료를 준비하고 각 음극소재에 대해 3회 스파이킹했습니다.

결과 및 토의

검출 한계

흑연에서 측정된 45개 원소에 대한 기기 검출 한계(IDL)는 검량 블랭크($n=10$)에서 측정된 농도의 $3 \times$ 표준편차(SD)로 계산되었습니다. 원래 고상 흑연 시료에 상대적인 DL을 제공하기 위해 40의 희석 계수(시료 1.00 ± 0.01 g, 분해 및 40mL로 희석)를 적용한 후 희석 보정 검출 한계를 계산했습니다. 측정 및 희석 보정된 DL을 검량 플롯에 대한 선형 회귀(R) 값과 함께 표 3에 나타내었습니다. 낮은 DL은 극미량 원소 측정에 7850 ICP-MS가 적합함을 입증하는 것이며, 1에 가까운 R 값은 넓은 농도 범위에서 7850의 선형 반응을 나타냅니다.

표 3. 검량 계수(R), IDL 및 45종 원소의 희석 보정 DL.

원소	R 값	용액의 IDL (ng/L, 굵게 표시된 원소 단위 $\mu\text{g/L}$)	고체상 중 희석 보정 DL, $\mu\text{g/kg}$
9 Be	1.0000	0.76	0.03
11 B	1.0000	130	5.2
23 Na	0.9999	0.1483	5.93
24 Mg	0.9999	60	2.4
27 Al	1.0000	70	2.8
31 P	1.0000	4.36	174.4
34 S	0.9997	33.05	1322
39 K	1.0000	449.9	18
44 Ca	0.9999	3.723	148.92
51 V	0.9999	10.94	0.44
52 Cr	0.9999	1.676	0.07
55 Mn	1.0000	13.22	0.53
56 Fe	1.0000	41.56	1.66
59 Co	0.9999	19	0.76
60 Ni	0.9999	11.06	0.44
63 Cu	0.9999	44.33	1.77
66 Zn	0.9999	76.9	3.08
71 Ga	0.9999	0.6434	0.03
72 Ge	0.9999	3.99	0.16
75 As	0.9999	1.761	0.07
78 Se	0.9999	50.55	2.02
85 Rb	0.9999	1.278	0.05
88 Sr	1.0000	6.853	0.27
90 Zr	1.0000	0.4358	0.02
93 Nb	1.0000	0.475	0.02
95 Mo	1.0000	0.9422	0.04
101 Ru	1.0000	0.1645	0.01
103 Rh	1.0000	1.999	0.08
105 Pd	1.0000	2.099	0.08
107 Ag	0.9995	0.39	0.02
111 Cd	1.0000	0.3225	0.01
118 Sn	1.0000	7.046	0.28
121 Sb	1.0000	1.502	0.06
125 Te	0.9999	4.522	0.18
133 Cs	0.9999	1.781	0.07
137 Ba	1.0000	2.611	0.1
178 Hf	0.9999	2.498	0.1
185 Re	0.9998	0.1567	0.01
193 Ir	1.0000	2.134	0.09
195 Pt	1.0000	1.095	0.04
197 Au	0.9996	7.445	0.3
202 Hg	0.9998	5.773	0.23
205 Tl	1.0000	0.2042	0.01
Pb*	1.0000	5.021	0.2
238 U	1.0000	0.7788	0.03

*Pb는 가장 양이 많은 3가지 동위원소인 206, 207 및 208에서 측정된 강도의 합을 기준으로 정량했습니다.

기기 견고성 및 내부 표준물질 안정성

분해된 시료(2개의 흑연 시료 각각에 대해 6개의 분해물), 분석법 블랭크, 품질 관리(QC) 검사 및 스파이크 회수 용액으로 구성된 분석 시퀀스를 10시간 동안 반복적으로 분석했습니다. 전체 시퀀스에는 총 200개 이상의 시료 실행이 포함되었으며 시료 분해물에는 높은 산 수치와 명목상 2.5%의 총 용존 고형물(TDS)이 존재했습니다. 흑연 음극 시료의 오염 원소 분석을 위한 ISTD로 Tb, Lu, Bi를 사용했습니다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 ISTD 회수율은 빨간색 점선으로 표시된 $\pm 20\%$ 한계 내에서 실행 내내 안정적으로 유지되었습니다. 일관되고 안정적인 ISTD 회수율은 UHMI 에어로졸 희석이 포함된 7850 ICP-MS의 강력한 플라즈마가 매트릭스를 효과적으로 분해하여 장기 실행 동안 뛰어난 안정성을 유지할 수 있음을 보여줍니다. 또한, 편이가 없다는 것은 시퀀스 동안 인터페이스에서 별다른 매트릭스 증착이 일어나지 않았음을 확인시켜줍니다. 이러한 결과는 7850 ICP-MS가 견고하고 매트릭스 내성이 높아 흑연 음극 소재의 단순하고 일상적인 원소 분석에 적합함을 보여줍니다.

품질 관리 검사

기기 안정성과 검량의 장기 유효성을 확인하기 위해 0.10 μ g/L의 Hg, 1.0 μ g/L의 Be, B, V, Cr, Ga, Ge, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hf, Re, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, U 및 1.0mg/L의 Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu를 포함한 QC 표준물질을 배치 분석 전과 후에 분석했습니다. 측정값 간의 편이(% 차이)는 표 4와 같이 모든 원소에서 5.0% 미만, 대부분의 원소에서 1% 미만이었습니다. 이러한 일관성은 흑연 기반 물질의 일상적인 분석 목적에 7850 ICP-MS가 안정적이고 견고함을 다시 한 번 입증합니다.

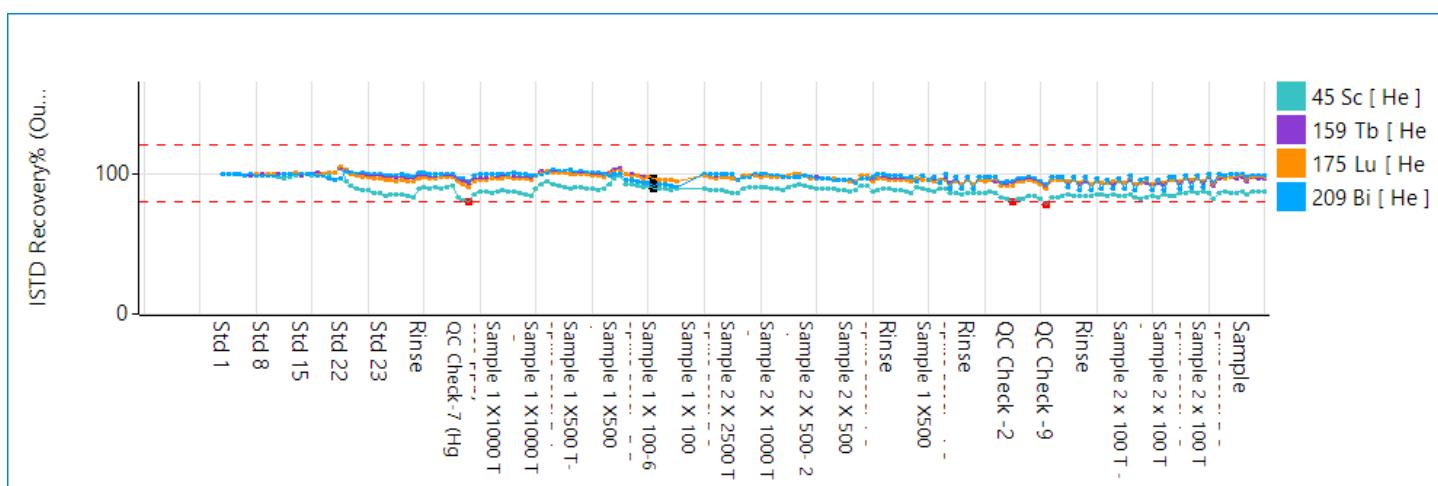


그림 2. Agilent 7850 ICP-MS를 사용하여 10시간(200회 이상 수집)에 걸쳐 측정한 ISTD 회수율: 공간이 부족하여 일부 시료명은 표시되지 않았습니다.

표 4. Agilent 7850 ICP-MS를 사용하여 10시간의 시료 분석 실행 전후에 측정한 QC 검사 용액 사이의 측정 농도와 편이.

원소	단위	QC 실행의 농도	측정된 농도		편이(%)
			배치 분석 전	배치 분석 후	
9 Be	µg/L	1.00	0.96	0.96	0.14
11 B	µg/L	1.00	1.04	1.00	-4.02
23 Na	mg/L	1.00	0.94	0.95	1.14
24 Mg	mg/L	1.00	0.95	0.97	2.03
27 Al	mg/L	1.00	0.93	0.95	2.33
31 P	mg/L	1.00	0.95	0.97	1.77
34 S	mg/L	1.00	0.98	0.98	0.31
39 K	mg/L	1.00	0.99	1.00	0.69
44 Ca	mg/L	1.00	0.98	0.97	-1.53
51 V	µg/L	1.00	0.93	0.93	0.06
52 Cr	µg/L	1.00	0.99	0.99	0.09
55 Mn	mg/L	1.00	0.94	0.96	1.62
56 Fe	mg/L	1.00	0.94	0.96	1.69
59 Co	mg/L	1.00	0.99	1.00	0.85
60 Ni	mg/L	1.00	1.00	1.01	1.06
63 Cu	mg/L	1.00	1.01	1.02	1.16
66 Zn	µg/L	1.00	0.95	0.93	-2.11
71 Ga	µg/L	1.00	1.01	1.02	0.51
72 Ge	µg/L	1.00	1.05	1.04	-0.99
75 As	µg/L	1.00	1.02	1.02	0.06
78 Se	µg/L	1.00	0.94	0.95	1.67
85 Rb	µg/L	1.00	1.02	1.01	-1.04
88 Sr	µg/L	1.00	1.00	1.00	0.01
90 Zr	µg/L	1.00	1.00	1.01	1.09
93 Nb	µg/L	1.00	1.02	1.02	0.57
95 Mo	µg/L	1.00	1.05	1.04	-0.39
101 Ru	µg/L	1.00	1.05	1.05	0.34
103 Rh	µg/L	1.00	1.03	1.04	0.17
105 Pd	µg/L	1.00	0.99	0.99	0.52
107 Ag	µg/L	1.00	1.03	1.03	0.52
111 Cd	µg/L	1.00	1.06	1.04	-1.64
118 Sn	µg/L	1.00	1.04	1.06	1.57
121 Sb	µg/L	1.00	1.06	1.05	-0.81
125 Te	µg/L	1.00	1.02	1.02	0.02
133 Cs	µg/L	1.00	0.99	1.00	0.95
137 Ba	µg/L	1.00	1.04	1.06	1.50
178 Hf	µg/L	1.00	1.02	1.02	0.63
185 Re	µg/L	1.00	1.05	1.04	-1.38
193 Ir	µg/L	1.00	1.05	1.06	0.55
195 Pt	µg/L	1.00	1.11	1.10	-0.81
197 Au	µg/L	1.00	0.96	1.00	4.50
202 Hg	µg/L	0.10	0.094	0.094	0.47
205 Tl	µg/L	1.00	1.04	1.05	0.41
Pb*	µg/L	1.00	1.07	1.07	0.68
238 U	µg/L	1.00	1.04	1.04	0.22

* Pb는 가장 양이 많은 3가지 동위원소인 206, 207 및 208에서 측정된 강도의 합을 기준으로 정량했습니다.

정량 배치 결과

7850 ICP-MS를 사용하여 두 개의 흑연 음극 시료(시료 A 및 B) 각각의 6개 개별 분해물을 분석하고 다원소 검량에 기반해 45종 오염 원소의 농도를 정량했습니다. 시료 A 및 시료 B에 대한 측정 결과를 각각 표 5 및 6에 나타내었습니다. 결과는 희석 계수에 대해 보정되었으므로 원래의 고체상 흑연 재료에서는 mg/kg으로 보고됩니다. 6개의 개별 분해물에서 측정된 정량적 결과의 편차는 %RSD가 5% 미만으로 우수했습니다.

표 5. 흑연 시료 A의 6개 분해물에서 45종 원소의 농도를 측정했습니다. 원래 고체상 시료에서는 mg/kg로 보고됩니다.

원소	시료 A 복제 분해물							평균(n=6)	% RSD
	I	II	III	IV	V	VI			
9 Be	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
11 B	0.25	0.23	0.24	0.23	0.25	0.25	0.25	0.25	4.8
23 Na	40	40	39	39	39	39	39	39	0.9
24 Mg	10	10	10	10	10	10	10	10	0.7
27 Al	144	143	143	144	144	145	144	144	0.6
31 P	86	83	84	84	85	86	85	85	1.3
34 S	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
39 K	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
44 Ca	22	22	23	21	21	23	22	22	4.8
51 V	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.9
52 Cr	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.6	2.6	2.6	0.4
55 Mn	15508	15413	15431	15493	15427	15244	15419	15419	0.6
56 Fe	297	296	295	294	295	295	295	295	0.3
59 Co	1655	1642	1639	1646	1643	1625	1642	1642	0.6
60 Ni	441	443	439	439	438	438	440	440	0.5
63 Cu	405	407	405	404	402	405	405	405	0.4
66 Zn	0.70	0.69	0.69	0.70	0.69	0.69	0.69	0.69	0.9
71 Ga	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.5
72 Ge	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	1.9
75 As	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0.7
78 Se	0.24	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	1.0
85 Rb	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.6
88 Sr	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.5
90 Zr	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.4
93 Nb	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.8
95 Mo	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	1.3
101 Ru	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
103 Rh	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
105 Pd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-

표 5는 다음 페이지에서 계속

표 5 계속...

원소	시료 A 복제 분해물							% RSD
	I	II	III	IV	V	VI	평균(n=6)	
107 Ag	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
111 Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
118 Sn	4.7	4.7	4.7	4.8	4.7	4.7	4.7	0.5
121 Sb	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.7
125 Te	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
133 Cs	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
137 Ba	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.5
178 Hf	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
185 Re	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
193 Ir	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
195 Pt	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
197 Au	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
202 Hg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
205 Tl	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
Pb*	4.3	4.3	4.3	4.4	4.3	4.3	4.3	0.4
238 U	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-

*Pb는 가장 양이 많은 3가지 동위원소인 206, 207 및 208에서 측정된 강도의 합을 기준으로 정량했습니다.

표 6. 흑연 시료 B의 6개 분해물에서 45종 원소의 농도를 측정했습니다. 원래 고체상 시료에서는 mg/kg로 보고됩니다.

원소	시료 B 복제 분해물							%RSD
	I	II	III	IV	V	VI	평균(n=6)	
9 Be	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
11 B	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	2.9
23 Na	15	15	15	15	15	15	15	1.3
24 Mg	14	14	14	14	14	14	14	1.4
27 Al	303	318	313	313	315	313	313	1.7
31 P	98	102	102	101	101	101	101	1.5
34 S	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
39 K	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
44Ca	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
51 V	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	2.0
52 Cr	0.31	0.32	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	1.4
55Mn	222	230	226	227	225	226	226	1.2
56 Fe	104	108	106	106	105	106	106	1.2
59 Co	15877	15807	15797	15888	15847	15964	15863	0.4
60 Ni	210	219	214	214	213	214	214	1.3
63 Cu	255	264	259	259	257	259	259	1.2
66Zn	2.6	2.7	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	1.4
71 Ga	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	3.0
72 Ge	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	4.4

표 6은 다음 페이지에서 계속

원소	시료 B 복제 분해물							%RSD
	I	II	III	IV	V	VI	평균(n=6)	
75 As	13.9	15.2	14.5	14.6	14.5	14.5	14.5	2.7
78 Se	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	2.0
85 Rb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
88 Sr	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2
90 Zr	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.8
93 Nb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
95 Mo	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	1.0
101 Ru	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
103 Rh	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
105 Pd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
107 Ag	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	1.3
111 Cd	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	2.8
118 Sn	1.3	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2
121 Sb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
125 Te	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
133 Cs	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
137 Ba	0.29	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	1.2
178 Hf	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
185 Re	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
193 Ir	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
195 Pt	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
197 Au	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
202 Hg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
205 Tl	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
Pb*	0.71	0.73	0.71	0.71	0.71	0.72	0.72	1.1
238 U	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-

*Pb는 가장 양이 많은 3 가지 동위원소인 206, 207 및 208에서 측정된 강도의 합을 기준으로 정량했습니다.

스파이크 회수율 및 매트릭스 효과 평가

정량 분석 결과의 정확성을 확인하기 위해 두 개의 흑연 시료 분해물 각각에 대해 스파이크 회수율 연구를 수행했습니다. 시료 A 및 B에 대한 결과를 각각 표 7 및 8에 나타내었습니다. 모든 분석물질의 스파이크 회수율($n=3$)은 $100 \pm 10\%$ 이내이고 %RSD는 5% 미만이었습니다. 우수한 회수율은 모든 원소가 흑연 시료 매트릭스에서 발생하는 매트릭스 효과의 영향을 받지 않았음을 나타냅니다.

표 7. 흑연 시료 A의 3회 반복에 대한 스파이크 회수율 정확도와 정밀도. 굵게 표시된 원소(mg/L)를 제외한 모든 농도는 $\mu\text{g/L}$ 단위입니다.

원소	시료 A							
	비스파이크 시료 농도	스파이크 농도	스파이크 시료의 평균 측정 농도(n=3)	% 회수율				
				스파이크 복제 I	스파이크 복제 II	스파이크 복제 III	평균(n=3)	% RSD
9 Be	<DL	12.5	12.25	97.5	94.7	97.7	96.6	1.7
11 B	6.25	12.5	18.75	97.1	103.9	104.1	101.7	3.9
23 Na	0.975	1.25	2.225	96.4	99.2	100.4	98.7	2.1
24 Mg	0.25	1.25	1.45	94.9	98.1	98.9	97.3	2.2
27 Al	3.6	1.25	4.8	93.2	97.0	97.6	95.9	2.5
31 P	2.125	1.25	3.275	95.7	89.9	90.9	92.2	3.4
34 S	<DL	1.25	1.2	94.7	95.8	96.8	95.7	1.1
39 K	<DL	1.25	1.2	94.7	95.8	96.8	95.7	1.1
44 Ca	0.55	1.25	1.725	91.7	94.7	95.3	93.9	2.0
51 V	2.75	12.5	16	106.8	105.0	104.5	105.4	1.1
52 Cr	65	12.5	77.5	95.1	95.8	103.2	98.0	4.6
55 Mn	385.475	125	511.85	95.3	104.0	103.8	101.1	4.9
56 Fe	7.375	1.25	8.64	98.6	102.5	103.5	101.5	2.5
59 Co	41.05	125	173.18	103.3	106.1	107.8	105.7	2.2
60 Ni	11	1.25	12.32	102.6	106.4	107.5	105.5	2.4
63 Cu	10.125	1.25	11.46	103.6	107.5	108.4	106.5	2.4
66 Zn	17.25	12.5	30	96.3	92.1	97.0	95.2	2.8
71 Ga	27.5	12.5	40	93.5	97.5	91.1	94.0	3.4
72 Ge	4.25	12.5	16.25	95.7	94.3	94.9	94.9	0.7
75 As	35	12.5	47.5	97.9	95.7	94.0	95.9	2.0
78 Se	5.75	12.5	17.25	91.4	92.7	93.7	92.6	1.3
85 Rb	1	12.5	12.25	91.7	91.7	90.9	91.4	0.5
88 Sr	4.25	12.5	15.75	91.7	90.4	91.8	91.3	0.8
90 Zr	8.75	12.5	20.25	92.5	90.7	91.7	91.6	1.0
93 Nb	27.5	12.5	40	102.9	98.4	100.0	100.4	2.3
95 Mo	1.75	12.5	13.5	94.7	93.4	92.8	93.6	1.1
101 Ru	<DL	12.5	11.5	91.7	91.2	91.0	91.3	0.4
103 Rh	<DL	12.5	12.25	97.7	96.8	96.8	97.1	0.5
105 Pd	<DL	12.5	11.75	95.0	93.0	93.4	93.8	1.1
107 Ag	<DL	12.5	12.25	97.5	96.9	96.8	97.1	0.4
111 Cd	<DL	12.5	13	103.6	102.3	103.2	103.0	0.7
118 Sn	117.5	12.5	130	103.8	92.8	90.0	95.6	7.7
121 Sb	3.5	12.5	15.25	94.9	93.8	93.7	94.1	0.7
125 Te	<DL	12.5	11.75	95.5	91.6	94.8	94.0	2.2
133 Cs	<DL	12.5	12.25	90.9	90.4	90.8	90.7	0.3
137 Ba	15	12.5	27.5	96.6	93.8	94.9	95.1	1.5
178 Hf	<DL	12.5	12	94.1	92.8	94.2	93.7	0.8
185 Re	<DL	12.5	11.5	92.8	92.1	92.6	92.5	0.4
193 Ir	<DL	12.5	12.5	99.4	98.8	99.0	99.1	0.3
195 Pt	<DL	12.5	12	95.6	94.8	95.2	95.2	0.5
197 Au	<DL	12.5	12.5	96.9	100.9	102.2	100.0	2.8
202 Hg	<DL	1.8	1.75	92.4	96.1	96.7	95.1	2.5
205 Tl	<DL	12.5	12.5	100.1	99.2	99.7	99.6	0.4
Pb*	107.5	12.5	120	101.4	98.5	100.9	100.3	1.5
238 U	<DL	12.5	11.5	91.5	91.5	92.0	91.7	0.3

*Pb는 가장 양이 많은 3가지 동위원소인 206, 207 및 208에서 측정된 강도의 합을 기준으로 정량했습니다.

표 8. 흑연 시료 B의 3회 반복에 대한 스파이크 회수율 정확도와 정밀도. 굵게 표시된 원소(mg/L)를 제외한 모든 농도는 $\mu\text{g}/\text{L}$ 단위입니다.

원소	시료 B						
	비스파이크 시료 농도	스파이크 농도	스파이크 시료의 평균 측정 농도(n=3)	% 회수율			
				스파이크 복제 I	스파이크 복제 II	스파이크 복제 III	평균(n=3)
9 Be	<DL	12.5	12	92.5	94.9	96.1	94.5
11 B	40	12.5	51	96.5	93	90.8	93.4
23 Na	0.375	1.25	1.525	90.9	93.6	91.4	91.9
24 Mg	0.35	1.25	1.5	91.5	93.6	91.4	92.2
27 Al	7.825	1.25	9.15	104.8	105.4	104.5	104.9
31 P	2.525	1.25	3.7	95	94	94	94.3
34 S	<DL	1.25	1.25	98.9	101.8	99.1	99.9
39 K	<DL	1.25	1.175	94.8	94.2	94	94.3
44 Ca	<DL	1.25	1.225	98.8	97.8	97.3	98
51 V	1.75	12.5	14.5	103.4	104	103.7	103.7
52 Cr	7.75	12.5	21.25	106.1	106.5	107	106.5
55 Mn	5.65	1.25	6.925	101.9	101.8	101.8	101.9
56 Fe	2.65	1.25	3.9	99.6	99.4	99.4	99.5
59 Co	396.575	125	514.075	93.3	97.8	90.9	94
60 Ni	5.35	1.25	6.525	95.5	90	93.2	92.9
63 Cu	6.475	1.25	7.675	95.3	100.3	93.2	96.3
66 Zn	65	12.5	77.5	91.7	92.3	95.6	93.2
71 Ga	2	12.5	14.5	98.5	98.1	98.8	98.5
72 Ge	1.75	12.5	14.5	102	103.6	104.5	103.4
75 As	362.5	125	480	92.5	94.2	92.3	93
78 Se	3.25	12.5	16.25	103.5	104.6	104.8	104.3
85 Rb	<DL	12.5	12.5	98.1	98.5	98.3	98.3
88 Sr	27.5	12.5	40	97.8	96.1	94.6	96.2
90 Zr	4	12.5	17.25	103.7	105.5	105.3	104.8
93 Nb	<DL	12.5	13.25	101.7	103.3	102	102.3
95 Mo	1	12.5	14.25	104.6	106	105.7	105.5
101 Ru	<DL	12.5	12.75	101.3	102.1	102.2	101.8
103 Rh	<DL	12.5	12.25	97.4	97.9	98.2	97.8
105 Pd	<DL	12.5	12	95	95.7	95.6	95.4
107 Ag	1.75	12.5	14	97.1	97.6	97.3	97.3
111 Cd	0.01	12.5	13	102.5	102.7	103.1	102.8
118 Sn	32.5	12.5	45	93.2	95.9	91.6	93.6
121 Sb	<DL	12.5	13.5	104.8	105.2	104.9	105
125 Te	<DL	12.5	12.75	103.6	100.3	101.2	101.7
133 Cs	<DL	12.5	12.25	98.2	98.9	98	98.3
137 Ba	7.25	12.5	20.25	102.2	104	103.8	103.4
178 Hf	<DL	12.5	12.5	100.5	99	97.4	98.9
185 Re	<DL	12.5	12.5	100.9	99.7	97.4	99.4
193 Ir	<DL	12.5	12.5	97.5	102.4	102.2	100.7
195 Pt	<DL	12.5	12.25	99.1	98.5	97.4	98.4
197 Au	<DL	12.5	13.25	99.8	102.3	100.9	101
202 Hg	<DL	1.8	1.75	90.9	93.3	92.1	92.1
205 Tl	<DL	12.5	12.5	100.5	101.1	101.1	100.9
Pb*	18	12.5	30	100.2	102.3	99.5	100.7
238 U	<DL	12.5	12	95.2	95.8	95.8	95.6

*Pb는 가장 양이 많은 3가지 동위원소인 206, 207 및 208에서 측정된 강도의 합을 기준으로 정량했습니다.

결론

Agilent 7850 ICP-MS는 리튬 이온 배터리에 사용되는 흑연 기반 음극소재의 왕수 분해물에서 중국 표준 GB/T 24533-2019에 규정된 분석물질을 포함하여 45종의 원소 불순물을 측정하는 데 사용되었습니다. 산 블랭크에서 낮은 검출 한계에 도달했고 넓은 농도 범위에 걸쳐 원소에 대해 우수한 검량 직선성을 나타냈습니다. 분해된 흑연 시료, 스파이크 시료 및 QC 표준물질의 확장된 분석 시퀀스를 10시간 동안 실행했으며 대부분의 원소에 대해 편이는 <1%, 모든 원소에 대해 <5%로 매우 작았습니다.

두 흑연 시료 모두에서 대부분의 오염 원소가 낮은 농도로 발견되었습니다. 일부 전이 금속, 특히 Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu는 배터리 음극으로 사용하기 전과 사용하는 동안 흑연 처리의 결과로 농도가 높게 나타났습니다. 예를 들어, 시료 A에서 Mn이 높은 농도 (고체상 흑연에서 1.54%)로 존재하는 반면, 시료 B에서는 Co 농도 (1.59%)가 높았습니다. 측정된 많은 원소는 제조업체의 관심 대상이며 흑연 재료의 전기적 및 자기적 특성에 영향을 미치기 때문에 낮은 농도로 유지해야 합니다. 중국 표준 GB/T 24533-2019에 명시된 모든 원소(오염물질 및 유해 중금속)가 우수한 정밀도(DL보다 높은 경우)와 정확한 스파이크 회수율로 측정되었습니다. 두 시료 각각의 6개 개별 분해물에 대한 분석 정밀도는 우수했으며, 6개의 복제 분해물에 대한 RSD는 약 1% 이하였습니다. 스파이크 회수율 정확도와 정밀도도 우수하여 3개의 개별 스파이크 시료에 대한 평균 회수율이 대부분 실제 스파이크 양의 $\pm 5\%$ 이내이고 정밀도는 대부분의 원소에 대해 약 1%(n=3)였습니다.

7850 ICP-MS를 사용하여 얻은 성능 평가 결과는 이 기기로 흑연 기반 LIB 음극소재의 일상적인 분석을 수행할 수 있음을 보여줍니다. 7850은 기존 표준 ICP-OES 기술보다 넓은 원소 범위, 우수한 정확도와 정밀도, 훨씬 낮은 검출 한계를 제공합니다. 따라서 7850 ICP-MS는 ICP-OES를 사용하여 달성할 수 있는 것보다 낮은 수준의 오염물질을 제어함으로써 고성능 흑연 음극소재를 개발하려는 LIB 제조업체에게 실용적 대안으로 제시됩니다.

참고 문헌

1. J. Asenbauer *et al.*, The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustainable Energy Fuels*, **2020**, 4, 5387–5416
2. H. Zhang, Y. Yang, D. Ren *et al.*, Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances, *Energy Storage Materials*, **36**, **2021**, 147–170
3. Ni Yingping, Feng Wenkun, Agilent 5110 ICP-OES를 사용한 흑연 기반 음극재 내 원소 불순물 측정, 애질런트 발행물, [5991-9508KO](#)
4. GB/T 24533-2019 Graphite negative electrode materials for lithium ion battery

www.agilent.com/chem/7850icp-ms

DE03248471

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 11월 7일, 한국에서 발행
5994-5475KO

한국애질런트테크놀로지스(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

