

LIB 양극소재 내 극미량 원소의 ICP-MS 분석

리튬 이온 배터리 성능과 안전에 영향을 미치는 오염물질의 저농도 분석

저자

Yingping Ni

Agilent Technologies (China)
Co. Ltd., 중국, 상하이

리튬 이온 배터리 성능 및 양극 조성

충전식 배터리(주로 리튬(Li)-이온 배터리(LIB))는 가전 제품에서 그리드급 저장에 이르는 제품에 사용됩니다. 제조업체들이 화석 연료에 대한 의존도를 줄이기 위해 노력함에 따라 전기자동차(EV)에도 LIB의 사용이 점차 확대되고 있습니다.

LIB의 성능은 양극소재에 매우 의존적입니다. 양극소재에 따라 배터리의 에너지 밀도, 충전용량 및 반복적 충전/방전 주기 후 용량 보존과 같은 특성이 결정됩니다. LIB의 양극 활성 물질(CAM)은 일반적으로 코발트(Co) 산화물 (LCO), 니켈(Ni) 코발트 알루미늄(Al) 산화물(NCA), 니켈 코발트 망간(Mn) 산화물(NCM 또는 NMC) 또는 니켈 망간 코발트 알루미늄 산화물(NMCA)과 같은 금속 산화물 화합물과 결합된 리튬으로 구성됩니다.

양극은 일반적인 LIB에서 무게와 비용의 약 25%를 차지하며 Co 함량이 비용의 많은 부분을 차지합니다(1). Co의 높은 비용으로 인해 Co 함량이 낮은 양극소재가 개발되고 있으며, NMC 622(60 Ni, 20 Mn, 20 Co의 몰비)가 NMC 111(Ni, Mn 및 Co와 같음)을 대체한 것을 예로 들 수 있습니다. 리튬 철(Fe) 인산염(LFP) 및 리튬 망간 산화물(LMO)을 포함하여 코발트가 들어가지 않은 소재도 개발되고 있습니다(2). 제조업체에 따라 대부분의 EV 배터리는 현재 LFP, NMC, NCA(3) 또는 NMCA와 같은 최신 고-Ni 4차 재료로 만든 양극소재를 사용합니다. 양극 원료는 필요한 전기화학적 특성을 부여하기 위해 다른 원소와 화합물로 도핑 및 코팅됩니다(4).

양극의 용량, 안정성 및 수명은 CAM의 형태와 순도에 크게 영향을 받으므로 원료 및 생산 중 오염물질을 제어하는 것이 매우 중요합니다. 전기자동차용 LIB는 주로 중국에서 생산되며, LIB의 품질과 안전성을 보장하기 위한 최대 불순물과 오염도를 정의하는 기준과 분석법이 공개되었습니다.

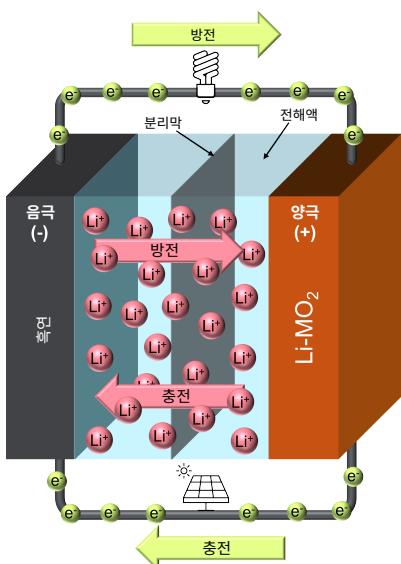


그림 1. 리튬 이온 배터리 개략도.

양극소재의 경우, 관련(비필수) 국가 품질 표준은 GB/T 6300-2020이고 업계 표준은 YS/T 928.4-2013입니다. 이러한 표준에는 지정된 원소에 대한 최대 오염 수준과 함께 권장 분석법이 규정되어 있습니다. 이 표준에서는 대부분의 원소 오염물질 분석에 대해 유도결합 플라즈마 광방출 분광기(ICP-OES)를 사용할 것을 권장합니다. 양극소재에서 가장 중요한 오염물질은 Cr, Fe, Cu, Zn 및 Pb와 같은 원소이며 제조업체는 이를 원소에 대해 <1mg/kg (ppm) 수준을 유지하는 것을 목표로 삼고 있습니다. 배터리 기술이 진보하면서 ICP-OES로 안정적으로 측정하기에 오염 수준이 너무 낮아지고 있어 제조업체들은 대안으로 ICP-MS로 눈을 돌리고 있습니다. Agilent 7900 ICP-MS는 거의 모든 원소에 대한 검출 한계가 매우 낮으며 높은 수준의 매트릭스를 일상적으로 처리할 수 있는 UHMI 에어로졸 희석 기술을 포함합니다. Agilent ICP-MS 시스템은 매트릭스 기반 동중원소 이온 간섭을 약화시키기 위해 최적화된 헬륨(He) 모드 ORS⁴ 충돌/반응 셀을 포함하고 있어 스펙트럼 중첩을 효과적으로 제어할 수 있습니다.

NMC 양극소재의 일상적 분석

7900 ICP-MS를 사용하여 여러 NMC 시료, 스파이크 시료 및 QC로 이루어진 4시간의 시퀀스를 실행했습니다. 검량 중간 지점에서 연속 검량 검증(CCV) 표준물질을 12개 시료당 하나씩 실행했습니다. 그림 2에 표시된 플롯은 모든 CCV 회수율이 90~110%의 분석법 요구 사항 내에 있음을 보여줍니다.

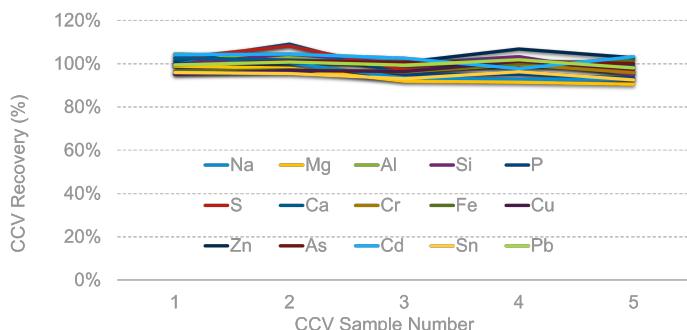


그림 2. 4시간의 NMC 시료 분석 시퀀스 내내 모든 분석물질에 대해 ±10% 이내의 CCV 회수율을 보였습니다.

ICP-MS를 이용한 NMC의 정량 분석

7900 ICP-MS 시퀀스는 Ni 함량이 50~60mol%(5 시리즈)에서 >90mol%(9 시리즈)까지 다양한 4개의 NMC 양극소재 시료에서 우선적 불순물 원소를 정량 분석하는 데 중점을 두었습니다. NMC 양극소재에 대한 인증된 참조물질이 없으므로 7900 ICP-MS 분석법의 정확성은 각 매트릭스에 대해 다중 스파이크 회수율을 실행하여 확인했습니다.

네 가지 NMC 조성에 대한 평균 스파이크 회수율을 표 1에 나타내었습니다. 거의 모든 회수율은 ±10% 이내였으며, 이는 다양한 고 매트릭스 NMC 양극소재에서 낮은 수준의 오염물질을 분석하는 데 있어 7900 ICP-MS 분석법의 정확성을 입증합니다.

표 1. NMC 양극소재의 오염 원소에 대한 스파이크 회수율. Si 및 Ca는 H₂ 모드에서 측정되고, 나머지 모든 원소는 He 모드에서 측정되었습니다. * S의 경우 mg/L의 스파이크 농도로 보고되며, 나머지 모든 원소의 스파이크 농도는 µg/L로 보고됩니다.

질량, 원소	스파이크 레벨 (µg/L)	NMC의 평균 스파이크 회수율(%)			
		5 시리즈	6 시리즈	8 시리즈	9 시리즈
23 Na	125	100	99	99	111
24 Mg	125	92	96	93	91
27 Al	10	90	105	109	126
28 Si	10	110	97	99	103
31 P	10	99	94	100	95
34 S	2*	115	106	102	97
40 Ca	125	95	101	101	100
52 Cr	10	96	94	94	96
56 Fe	10	91	94	92	105
63 Cu	10	92	94	91	95
66 Zn	10	91	92	93	94
114 Cd	0.5	97	114	99	97
118 Sn	10	107	98	99	98
208 Pb	10	100	99	97	97

참고 문헌

- Murdock, B. E., et al, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2102028
- Wang, Y. et al, *Energy Fuels* **2021**, 35, 1918–1932
- Xu, C. et al, *Commun Mater.*, **2020**, 1, 99
- Mohamed, N., Allam, N. K., *RSC Adv.*, **2020**, 10, 21662