

리튬 이온 배터리에 사용되는 전해액 내 원소 불순물에 대한 정확한 ICP-MS 분석

리튬염 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiFSI에서 68종의 원소 측정



저자

Aimei Zou, Shuping Li,
Chun Hiong Ang 및 Ed McCurdy
Agilent Technologies, Inc.

서론

리튬 이온(Li-ion) 배터리 산업은 휴대용 전자식 장치에 대한 수요와 배터리 전기자동차(EV) 사용 급증으로 호황기를 누리고 있습니다. 그에 따라 재생 가능한 전기 발전과 관련된 배터리 저장소에 대한 수요도 늘어나고 있습니다. 현재 리튬 이온 배터리(LIB)는 비용, 용량, 충전 속도, 수명 측면에서 최상의 조합을 제공하고 있으며, 전체적인 배터리 성능에서 핵심적인 요소는 전해질 조성입니다. LIB 전해액에 사용되는 리튬염에는 lithium hexafluorophosphate(LiPF₆), lithium tetrafluoroborate(LiBF₄) 및 lithium perchlorate(LiClO₄)가 포함됩니다. lithium bis(fluorosulfonyl)imide(LiFSI)와 같은 아미드 기반 리튬염은 고온에서 배터리 수명을 연장하기 위한 전해액 첨가제로도 사용됩니다(1).

원소 불순물의 존재가 전해액 성능에 크게 영향을 미치기 때문에 리튬염에서 원소 불순물을 모니터링하여 전해액 및 최종 배터리 제품의 일관성과 품질을 확인해야 합니다(2). 따라서 전해액 생산업체 및 배터리 제조업체에서는 리튬염에 함유된 광범위한 원소를 측정할 수 있는 정확한 분석법이 필요합니다. ICP-OES (유도결합 플라즈마 광방출 분광기)는 배터리 전해액 염과 다른 원료에서 오염물 원소를 측정하는데 자주 사용됩니다. 그러나 ICP-OES는 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 이하 수준에서 고체 리튬염에 함유된 극미량 원소를 정량하고자 하는 실험실에 필요한 낮은 검출 한계를 제공하지 못합니다(3). ICP-MS는 빠른 속도, 낮은 검출 한계, 넓은 원소 범위 및 우수한 선택성 때문에 여러 산업 및 응용 분야의 극미량 원소 분석에서 선호하는 기술입니다. 이러한 특징 때문에 ICP-MS는 LIB에서 사용되는 구성 요소의 품질 관리와 관련하여 점점 엄격해지는 요구사항을 충족하는 데 적합합니다. 전극 및 전해액과 같은 배터리 구성 요소 및 원료에 대한 일반 분석을 위해 SQ ICP-MS는 이 산업에서 요구하는 낮은 검출 한계 및 넓은 원소 범위를 제공합니다. 제조 방법 개선과 새로운 재료 및 프로세스에 관한 연구를 위해 QQQ ICP-MS는 스펙트럼 중첩에 영향을 받는 분석물질에는 더 낮은 검출 한계를 제공합니다.

이 연구에서는 리튬염 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , 및 LiFSI 에서 68종의 원소를 정량하기 위해 표준물질 첨가 검량을 사용하는 SQ ICP-MS 분석법을 개발했습니다. 분석물질 목록에는 LiPF_6 에 함유된 금속 분석을 위한 ICP-OES 분석법 초안인 ISO/WD 10655에 나열된 금속이 포함되었습니다(4). ISO/WD 10655에 명시된 분석물질은 Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pd, Zn이고, 이러한 원소는 추가로 56개 원소와 함께 ICP-MS 분석법에 포함되었습니다.

고 매트릭스 시료를 분석하는 경우 표준물질 첨가 검량은 유용한 접근법입니다. 표준물질 첨가 검량이 시료 이송, 분무, 매트릭스 억제에서 변이로 인한 오류를 제거하기 때문입니다. 또한 표준물질 첨가 검량을 사용하면 내부 표준물질(ISTDS)에 대한 의존성이 감소하여 다양한 매트릭스 수준에 대한 신호가 보정됩니다. 분석물질 목록이 너무 길면, 이 분석에서처럼, 필수 분석물질이 아닌 적합한 ISTD를 파악하는 것이 어려울 수 있습니다.

HF 내성 PFA 시료 주입 시스템과 함께 Agilent 7900 ICP-MS를 사용하여 분석을 수행했습니다. 네 가지 리튬염에 함유된 모든 표적 원소에 대해 직선성, 분석법 검출 한계(MDL), 스파이크 회수율, 견고성 관점에서 분석법 성능을 평가했습니다.

실험

시약 및 표준물질

Milli-Q 정수 시스템을 사용하여 준비한 초순수를 이 연구에서 사용했습니다. 고순도 질산(HNO_3) ($\geq 99.999\%$ 극미량 무기물 주성분)을 Sigma-Aldrich에서 구매했습니다. 표 1에서 자세하게 확인할 수 있는 것처럼, 애질런트 다원소 및 단일 원소 검량 표준물질을 사용했습니다. 67종의 분석물질(황 제외)이 포함된 중간 표준물질 혼합물을 별도의 표준물질을 사용하여 새롭게 전처리함으로써 Hg의 경우 $50\mu\text{g}/\text{L}$ 의 농도, 다른 원소의 경우 $1,000\mu\text{g}/\text{L}$ 의 농도로 혼합된 원액 표준물질을 만들었습니다. 혼합된 원액 표준물질은 2% HNO_3 (v/v)에서 전처리했으며, 소스 표준물질에는 산(HCl 및 극미량 HF)이 함유되어 Hg, Ag, Sb, Sn, PGE 등과 같은 화학적으로 호환되지 않는 원소를 안정화시켰습니다. 혼합된 다원소 중간 표준물질을 표준물질 첨가 스파이킹 용액으로 사용했습니다. 표준물질 첨가 검량 용액에 바로 스파이킹한 1,000ppm 황 원액에 사용된 중간 표준물질은 없었습니다.

표 1. 표준물질 첨가 검량 준비에 사용된 애질런트 다원소 및 단일 원소 표준물질.

표준물질 설명	분석물질	농도 $\mu\text{g}/\text{mL}$	부품 번호
다원소 검량 표준물질 -1	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb	10	8500-6944
다원소 검량 표준물질 -2A	Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn	10	8500-6940
다원소 검량 표준물질 -3	Sb, Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Te, Sn	10	8500-6948
다원소 검량 표준물질 -4	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr	10	8500-6942
단일 원소 표준물질	수은(Hg)	10	5190-8575
단일 원소 표준물질	인듐(Indium)	10	8500-6946
단일 원소 표준물질	비스무트(Bi)	10	8500-6936
단일 원소 표준물질	황(S)	1000	5190-8529

시료 및 표준물질 준비

이 연구에서는 시판 중인 네 가지 배터리 등급($\geq 99.9\%$ 극미량 무기물 주성분 순도) 리튬염인 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiFSI을 분석했습니다. 분석에 필요한 고체 리튬염 전처리를 위해 각 리튬염 시료 $5 \pm 0.01\text{g}$ 을 재어 50mL PFA 병에 담았습니다. 그런 다음 초순수를 추가하여 최종 시료 무게를 $50 \pm 0.01\text{g}$ (10배 희석)으로 맞췄습니다. 병의 마개를 단단히 닫고 5분 동안 초음파 수조에 넣어 용출을 도왔습니다.

농축된 리튬염 용액을 추가로 두 번 더 희석했습니다(총 20배 희석, 5% TDS 용액). 다원소 중간 표준물질 및 별도의 황 표준물질을 사용하여 이러한 시료 용액을 스파이킹하는 방식으로 각 리튬염에 대한 표준물질 첨가 검량을 제공했습니다. 각 리튬염 용액의 최종 희석 및 스파이킹을 위해 시료 용액 $2.5 \pm 0.001\text{g}$ 을 재어 15mL 원뿔형 폴리프로필렌 튜브에 넣고 2% HNO₃로 최대 $5 \pm 0.01\text{g}$ 을 맞췄습니다. 스파이킹되지 않은 용액을 각 리튬염에 대한 표준물질 첨가 바탕 시료(SB)로 사용했습니다. 바탕 시료(SB)에 사용한 것과 동일한 접근법을 사용하여 각 리튬염 용액의 무게를 기준으로 최대 9개의 표준물질 첨가 검량 농도를 맞췄습니다. 리튬염에서 더 높은 농도로 존재하는 분석물질에는 더 높은 농도의 스파이크를 사용했습니다. 적절한 용량의 중간 표준물질 혼합물과 황 원액을 시료 튜브에 스파이킹해 각 검량 농도를 맞춘 후, 5g이 되도록 희석했습니다. 이러한 방식으로 Hg의 경우 0.05~5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb), 황의 경우 0.5~10 $\mu\text{g}/\text{g}$ (ppm), 기타 모든 원소의 경우 1~500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 분석물질 농도로 각 리튬염 매트릭스에 대해 일련의 표준물질 첨가 용액을 만들었습니다. 표준물질 첨가 분석법에 필요한 과정한 시료 매트릭스 희석을 피하기 위해 시료에 첨가한 표준물질 용액의 최대 스파이크 용량은 500 μL 였습니다. 일련의 동일한 리튬염 시료를 일반 배치에서 분석하는 경우 각 리튬염에 필요한 표준물질 첨가 검량은 단 하나입니다. 표준물질 첨가 검량이 분석하는 동안 외부 검량으로 자동으로 변환될 수 있고, 다른 (매트릭스 일치) 시료는 외부 검량을 사용해 정량합니다.

기기

이 연구에서 H₂ 셀 가스 라인이 옵션으로 장착된 7900 ICP-MS를 사용했습니다. 일부 시료가 불소가 함유된 리튬염이었기 때문에 7900에는 PFA 비활성 시료 주입 키트(p/n G4912-68000)를 장착했습니다. 비활성 키트는 HF 내성 PFA 스프레이 챔버, 2.5mm id 사파이어 인젝터가 장착된 분해형 석영 토치, HF가 함유된 수성 시료와 호환되는 PFA 튜빙으로 구성되어 있습니다. 비활성 PFA nebulizer(p/n G3285-80000)도 사용했습니다. 표준 니켈(Ni) 인터페이스 콘을 백금(Pt) 팁 구리 샘플링 콘(p/n G3280-67036) 및 Pt 팁 Ni 스키머 콘(p/n G8400-67202)으로 교체했습니다. 시료 전달에는 Agilent I-AS 통합 자동 시료 주입기를 사용했습니다.

7900 ICP-MS는 4세대 충돌/반응 셀(CRC), 표준 가스 유속 및 KED 설정을 사용하는 헬륨(He) 충돌 모드를 지원하는 ORS⁴ 또는 고급(높은 유속, 높은 충돌 에너지, HE) 조건이 특징입니다. H₂ 셀 가스 모드를 사용하여 Si(N₂)의 주요 중첩), Ca(Ar), Fe(ArO), Se(Ar₂)에서 플라즈마 기반 스펙트럼 중첩을 가장 효과적으로 제거할 수 있었습니다. 표 2에 기기 운용 조건이 요약되어 있습니다.

표 2. Agilent 7900 ICP-MS 작동 조건.

셀 모드	No Gas	He	HEHe	H ₂
RF 전력(W)		1550		
샘플링 깊이(mm)		10		
Nebulizer 가스 유속(L/분)		1.09		
Ext 1(V)		0		
Ext 2(V)	-250	-245	-250	
오메가 편차(V)	-100		-120	
오메가 렌즈(V)	11.3	10.4	12.3	10.3
ORS 가스 유속(mL/분)	-	4.3	9	5
에너지 판별 전압(V)	5		7	3

결과 및 토의

최적화

표 2에 명시된 7900 ICP-MS 운용 조건은 Agilent ICP-MS MassHunter 자동 투닝 기능을 사용하여 모든 툰 모드에 대해 자동으로 최적화되었습니다. 자동 투닝 알고리즘은 현재 기기 하드웨어 및 시료 유형에 최적화된 조건을 제공하고, 작업자 전문 지식과 관계없이 일관된 운용 조건을 유지하도록 합니다.

많은 수의 다양한 분석물질에서 최고의 성능을 발휘하기 위해 다양한 셀 가스 모드를 사용했습니다. 대부분의 원소에 대해 Agilent SQ ICP-MS 시스템에서 일반적으로 사용하는 He 모드를 기본 모드로 사용했습니다. 강력한 매트릭스 또는 플라즈마 기반 스펙트럼 중첩이 나타나는 몇 가지 원소의 경우 고급 (HE) He 모드 또는 H₂ 반응 모드를 사용했습니다. 표 3은 본 연구에서 각 분석물질에 대해 사용된 셀 모드를 보여줍니다.

리튬 매트릭스에서 나트륨(Na)은 ICP-MS로 측정하기 가장
까다로운 불순물 원소 중 하나입니다. 산화 리튬(${}^7\text{Li}^{16}\text{O}^+$) 다원자
간섭이 Na(*m/z* 23)의 유일한 동위원소로 동일한 질량에서
나타나기 때문입니다. Agilent ICP-MS 시스템은 운동 에너지
판별(KED)을 활용하는 헬륨 모드를 사용하여 다원자 이온을
효과적으로 제거하도록 최적화된 ORS⁴ 셀을 사용합니다. 헬륨
KED는 여러 가지 다원자 간섭을 효과적이고 안정적으로 제거하기
위한 표준 CRC 모드이며, 이 연구에서 대부분의 다른 원소와 함께
Na를 측정하기 위해 사용했습니다.

표 3. 분석물질 질량, 셀 모드, MDL.

분석물질	가스 모드	LiPF_6	LiBF_4	LiClO_4	LiFSI
		고체 염의 MDL ($\mu\text{g/kg}$)			
9 Be	No Gas	0.35	0.81	0.07	0.07
11 B	He	ND*	ND**	180.00	109.50
23 Na	He	129.07	229.32	404.06	117.58
24 Mg	He	9.73	25.78	516.72	2.79
27 Al	He	13.61	27.48	21.14	3.09
28 Si	H_2	ND*	1098.92	247.30	98.78
31 P	HEHe	ND**	135.50	36.80	78.06
34 S	HEHe	1142.32	917.34	3359.14	ND**
39 K	He	137.59	158.20	396.31	84.19
40 Ca	H_2	29.10	43.81	82.17	14.36
45 Sc	He	0.21	1.38	0.12	0.09
47 Ti	He	66.74	2.31	1.71	1.61
51 V	He	0.23	0.45	0.52	0.18
52 Cr	He	2.19	19.95	1.05	0.83
55 Mn	He	0.47	2.98	0.57	0.26
56 Fe	H_2	15.00	119.04	31.04	2.12
59 Co	He	0.10	0.34	0.04	0.12
60 Ni	He	2.91	10.03	1.93	3.40
63 Cu	He	0.45	2.22	3.00	0.32
66 Zn	He	8.04	3.89	2.90	5.68
71 Ga	He	0.17	0.20	0.09	0.04
74 Ge	He	0.08	0.08	0.05	0.07
75 As	He	0.40	4.41	0.11	0.33
78 Se	H_2	0.17	0.14	0.10	0.08
85 Rb	He	0.10	0.14	0.07	0.04
88 Sr	He	0.16	0.24	0.33	0.14
89 Y	He	0.03	0.02	0.37	0.01

표 3은 다음 페이지에서 계속

표 3 계속...

90 Zr	He	0.23	0.96	0.03	0.02
93 Nb	He	0.79	0.04	0.05	0.25
98 Mo	He	0.45	2.32	0.24	0.28
101 Ru	He	0.07	0.03	0.01	0.01
103 Rh	He	0.27	0.07	0.05	0.03
105 Pd	He	0.02	0.03	0.02	0.03
107 Ag	He	0.60	0.31	0.10	0.28
111 Cd	He	0.03	0.08	0.03	0.02
115 In	He	0.20	0.01	0.84	0.02
118 Sn	He	1.32	0.80	0.36	0.67
123 Sb	He	2.20	0.15	0.06	0.03
125 Te	He	0.15	0.15	0.17	0.18
133 Cs	He	0.09	0.10	10.13	0.02
135 Ba	He	1.10	12.30	9.88	0.94
139 La	He	0.01	0.01	0.08	0.02
140 Ce	He	0.02	0.02	0.63	0.01
141 Pr	He	0.01	0.01	0.01	0.01
146 Nd	He	0.02	0.03	0.04	0.01
147 Sm	He	0.01	0.03	0.04	0.01
153 Eu	He	0.09	0.01	4.81	0.01
157 Gd	He	0.07	0.03	0.08	0.01
159 Tb	He	0.01	0.01	0.03	0.01
163 Dy	He	0.01	0.02	0.06	0.01
165 Ho	He	0.01	0.01	0.01	0.01
166 Er	He	0.01	0.01	0.01	0.01
169 Tm	He	0.01	0.01	0.01	0.01
172 Yb	He	0.01	0.01	0.04	0.01
175 Lu	He	0.01	0.01	0.02	0.01
178 Hf	He	0.06	0.06	0.04	0.01
181 Ta	He	0.16	0.01	0.05	0.16
182 W	He	0.13	0.10	0.15	0.47
185 Re	He	0.01	0.02	0.01	0.01
193 Ir	He	0.08	0.02	0.08	0.15
195 Pt	He	0.19	1.93	0.02	0.04
197 Au	He	0.38	0.55	0.50	0.13
202 Hg	He	0.10	0.14	0.07	0.12
205 Tl	He	0.05	0.04	0.02	0.03
Pb***	He	0.22	0.15	0.14	0.03
209 Bi	He	0.02	0.02	0.03	0.03
232 Th	He	0.01	0.03	0.01	0.01
238 U	He	0.01	0.01	0.01	0.01

*측정된 농도가 가장 높은 검량 농도를 초과하기 때문에 측정되지 않았습니다. **분석물질이 리튬염의 주요 구성 요소이기 때문에 해당 매트릭스에서는 측정되지 않았습니다. ***Pb는 가장 양이 많은 세 가지 동위원소 206, 207, 208의 총합으로 측정했습니다.

일반적으로 P 및 S를 포함하는 일부 원소를 ICP-MS를 사용하여 측정하는 것이 어렵다고 생각합니다. 두 가지 원소 모두 주변 공기 및 수용성 용매에서 형성되는 NO^+ , NOH^+ , O_2^+ , O_2H^+ , O_2H_2^+ 와 같은 다원자 이온의 스펙트럼 중첩에 따른 영향을 받습니다. 이러한 다원자 이온은 매우 강력하고, 일반적인 He 충돌 모드를 사용하여 충분히 분리하지 못할 수 있습니다(5). ORS⁴ 셀은 ^{31}P 및 ^{34}S 에 대한 감도를 증가시키는 동시에 간섭하는 다원자 이온을 보다 효과적으로 제거하는 고급, 고에너지(HE) He 모드에서 사용할 수 있습니다.

강력한 플라즈마 기반 다원자 중첩(주로 ^{28}Si , ^{40}Ca , ^{56}Fe , ^{78}Se)이 발생하는 특정 원소에서 간섭을 보다 효과적으로 제거하기 위해 H_2 반응 셀 모드를 사용했습니다(6, 7). ^{28}Si 에는 플라즈마 가스, 수용성 용매, 리튬염 용액의 구성 요소에서 형성되는 $^{14}\text{N}_2^+$ 및 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 다원자 이온으로 인한 강력한 간섭이 발생합니다. He 모드는 다원자 이온으로 인한 영향을 줄일 수 있지만, H_2 반응 가스는 He KED 대신 반응 모드를 활용해 보다 효율적으로 간섭을 제거합니다. $^{14}\text{N}_2^+$ 및 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 는 H_2 와 빠르게 반응하지만, Si^+ 는 반응하지 않기 때문에 간섭이 효과적으로 제거되고, Si를 성공적으로 측정할 수 있습니다.

표준물질 첨가 검량

ICP-MS 분석의 경우 Li와 같이 쉽게 이온화되는 원소가 높은 농도로 함유되어 있는 시료 매트릭스로 인해 상대적으로 쉽게 이온화되지 않는 다른 분석물질의 이온화 억제가 발생합니다(6). 원소의 이온화 전위(IP)에 따라 이온화 억제가 달라지기 때문에 모든 분석물질(특히, 거의 모든 원소가 필수 분석물질인 경우)에 적합한 IP 일치 ISTD를 파악하는 것이 어려울 수 있습니다. 따라서 단순한 합성(매트릭스와 일치하지 않음) 검량 표준물질을 사용하는 외부 검량 접근법에서 모든 분석물질에 대해 정확한 결과가 나올 가능성이 없습니다. 한 가지 해결책은, 고염 시료 매트릭스에 매우 높은 희석률을 적용하여 이온화 억제 효과를 줄이는 것입니다. 그러나 이러한 접근법을 사용하면 필수 검출 한계를 충족하는 것이 더 어렵고, 희석제의 오염으로 인해 오류가 발생할 가능성이 높아집니다.

시료 매트릭스로 인한 이온화 억제 문제를 해결하기 위한 다른 접근법은 매트릭스 일치 표준물질을 사용하는 것입니다. 이러한 경우 시료 매트릭스를 표준물질에서 복제합니다. 궁극적인 형태의 매트릭스 일치 방법은 표준물질 첨가라고 하는 검량 전략으로 표준물질 첨가 분석법(MSA)으로도 알려져 있습니다. 표준물질 첨가 검량에서 검량 표준물질은 시료 용액에 바로 스파이킹되기 때문에 검량 표준물질이 각 시료의 매트릭스와 완벽하게 일치합니다. 매트릭스가 완벽하게 일치하기 때문에 이온화 억제로 인한 오류가 발생하지 않고 ISTD 보정 필요성이 크게 감소합니다. 많은 실험실에서 일상적으로 표준물질 첨가를 사용하지 않는 것을 선호하는 이유 중 하나는 모든 시료를 스파이킹해야 한다는 인식 때문입니다. 스파이킹 때문에 표준화에 훨씬 더 많은 시간과 노동력이 필요하기 때문입니다. 그러나 ICP-MS MassHunter 소프트웨어의 표준물질 첨가 기능을 사용하면 표준물질 첨가 검량을 자동으로 외부 검량으로 변환할 수 있습니다. 이를 통해 동일한 매트릭스 유형의 다음 시료를 개별적으로 스파이킹할 필요가 없기 때문에 일반적인 외부 검량에 사용하는 것과 동일한 방식으로 시료를 분석할 수 있습니다.

이 연구에서는 표준물질 첨가 검량 접근법을 사용하여 네 가지 리튬염에 함유된 68종의 원소에 대한 정량 분석을 수행했습니다. 모든 표적 분석물질에서 직선성이 우수하고 검량 계수가 ≥ 0.999 (최소 3개 지점)인 것으로 나타났습니다. LiFSI에 함유된 Si, Ca, Fe, Cr, Ni, Cu 각각의 대표 검량선은 그림 1에서 확인할 수 있습니다. 복잡한 리튬염 시료의 여러 원소 분석에서 표준물질 첨가 검량의 직선성이 우수하다는 사실을 검량을 통해 확인할 수 있습니다.

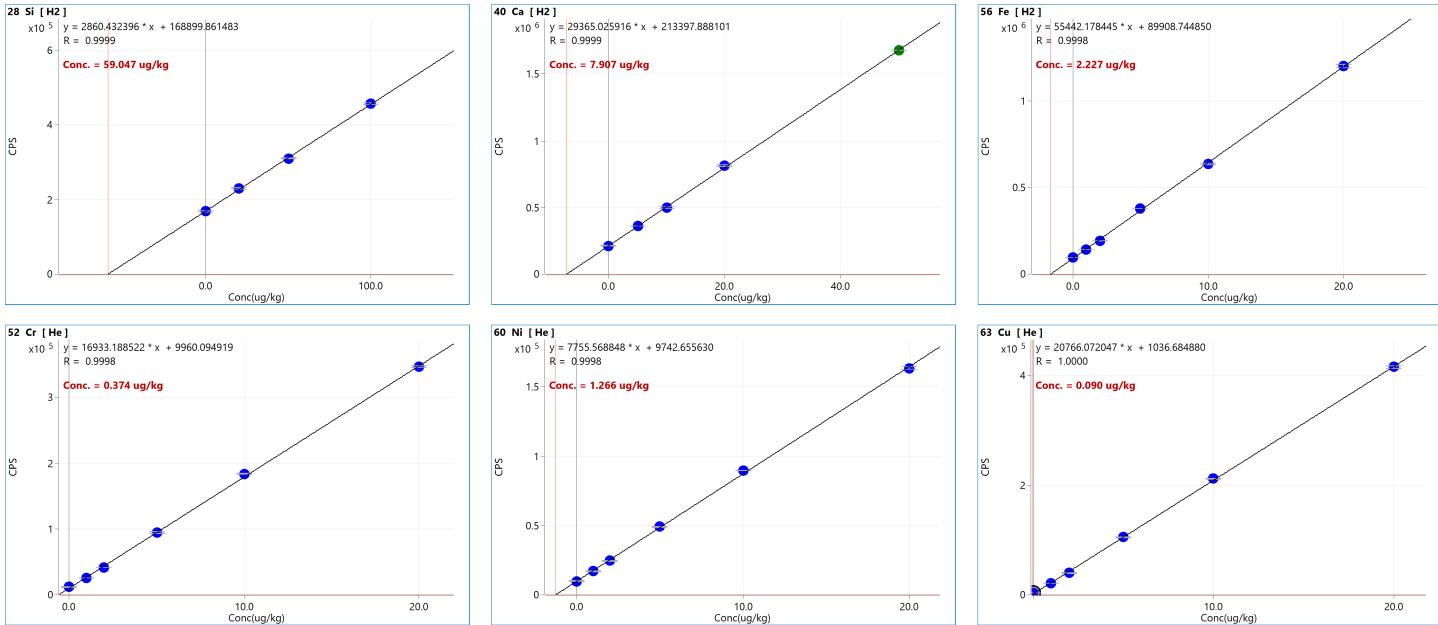


그림 1. LiFSI 염 매트릭스의 Si, Ca, Fe, Cr, Ni, Cu에 대한 대표 검량선.

분석법 검출 한계

이 연구에서는 측정한 리튬염 각각의 모든 분석물질에 대해 분석법 검출 한계(MDL)를 계산했습니다. 각 리튬염 매트릭스에 대해 스파이킹하지 않은 바탕 시료를 11회 반복 측정하여 계산한 3배 표준 편차(SD)로 MDL을 계산했습니다. 희석한 전해액 용액에 대해 계산한 MDL을 총 희석배수 20을 곱해 원래 고체 리튬염의 분석물질에 대한 MDL을 계산했습니다. 네 가지 리튬염의 모든 표적 분석물질에 대한 MDL은 표 3에서 확인할 수 있습니다. 대부분의 극미량 원소에 대해 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이하 검출 한계가 나왔으며, 이는 높은 리튬염 매트릭스의 다중 원소 측정에서 7900 ICP-MS의 우수한 선택성 및 감도를 보여줍니다. 일부 원소에서 표준 편차에 대한 매트릭스 바탕의 영향이 상대적으로 높은 것으로 관찰되었고, 이는 MDL 증가로 이어졌습니다.

시료 분석 및 스파이크 회수율 결과

표 4에는 각 리튬염에 함유된 전체 68종 분석물질에 대한 정량 결과가 요약되어 있습니다. 원래 고체염의 농도를 얻기 위해 보정된 표준물질 첨가 및 희석을 사용했습니다. 각 리튬염 매트릭스의 경우 3개의 시료 분획을 전처리하고 스파이킹해 표준물질 첨가 절차의 분석법 정확도 및 정밀도를 평가했습니다. 모든 분석물질에 대한 스파이크 회수율 값 및 정밀도(회수율의 %RSD)는 표 4에 나열되어 있습니다.

B, Si, P, S를 제외하고 모든 분석물질에 대한 회수율이 RSD <12%(n=3)에서 80~120% 사이인 것으로 나왔습니다. 제외된 원소는 리튬염 매트릭스의 주요 구성 요소(예: LiPF₆의 P)이거나 리튬염 매트릭스의 고유 농도가 표준물질 첨가 스파이크 레벨에 비해 너무 높기 때문에 측정할 수 없었습니다.

장기 안정성 연구

높은 매트릭스 리튬염 분석에 대한 7900 ICP-MS의 장기 안정성을 평가하기 위해 6시간 동안 분석을 수행했습니다. 10개 시료를 분석할 때마다 표준물질 첨가 검량 용액의 중간 지점과 동일한 농도의 QC 시료를 분석했습니다. 그림 2에는 QC 참조 값으로 초기 Cal 6을 사용하여 LiPF₆ 시료 매트릭스를 6시간 동안 분석한, 모든 분석물질에 대한 정규화 QC 회수율(%)이 나와 있습니다. P가 이 시료의 주요 구성 요소이기 때문에 P에 대한 QC 회수율은 제외되었습니다. 모든 분석물질에 대해 정밀도가 $\pm 15\%$ 이하인 우수한 회수율이 확인되었고, 이는 7900 ICP-MS의 장기 견고성 및 높은 매트릭스 내성을 입증합니다.

매트릭스 증착에 대한 7900의 내성을 평가하기 위해 6시간 동안의 리튬염 매트릭스 분석 후 백금 팁 샘플링 콘의 표면 상태를 조사했습니다. 그림 3A는 샘플링 콘 표면의 최소화된 매트릭스 증착을 보여주고, 그림 3B는 초음파 수조에서 5분 동안 0.5% 구연산을 사용하여 세척한 후의 샘플링 콘 상태를 보여줍니다. 간단한 세척 절차에서 Pt 팁 샘플링 콘이 어떻게 염 매트릭스 증착을 방지하고 부식성의 HF 함유 용액의 일상적이고 장기적인 분석에 적합한 우수한 내부식성을 제공하는지 설명합니다.

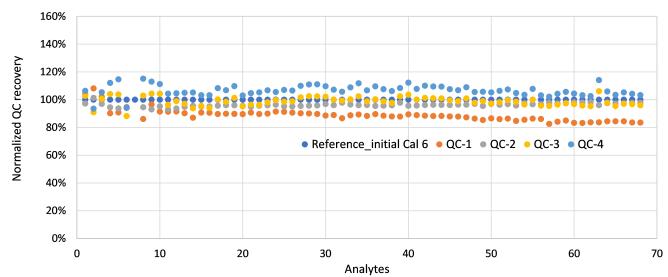


그림 2. LiPF₆ 시료 매트릭스에서 6시간 동안 분석 후 정규화 QC 회수율.

표 4. 원래 고체 리튬염 시료에서 측정된 농도(회석률 보정 후) 및 스파이크 회수율.

분석물질	LiPF ₆			LiBF ₄			LiClO ₄			LiFSI		
	LiPF ₆ 에서 측정된 농도 ($\mu\text{g/kg}$)	스파이크 회수율 (%)	회수율의 %RSD ($n = 3$)	LiBF ₄ 에서 측정된 농도 ($\mu\text{g/kg}$)	스파이크 회수율 (%)	회수율의 %RSD ($n = 3$)	LiClO ₄ 에서 측정된 농도 ($\mu\text{g/kg}$)	스파이크 회수율 (%)	회수율의 %RSD ($n = 3$)	LiFSI에서 측정된 농도 ($\mu\text{g/kg}$)	스파이크 회수율 (%)	회수율의 %RSD ($n = 3$)
9 Be	< MDL	100	5	< MDL	112	4	< MDL	103	7	< MDL	115	5
11 B	ND*			ND**			556.01	113	4	300.77	108	6
23 Na	2347.32	103	2	4267.21	90	3	3084.86	114	1	1518.33	107	1
24 Mg	185.14	93	6	293.43	99	3	2585.25	114	3	81.59	114	3
27 Al	94.92	104	6	269.32	101	3	38.63	106	3	47.82	107	1
28 Si	ND*			5810.56	109	5	636.93	109	4	1180.94	107	3
31 P	ND**			1802.42	103	1	228.22	83	5	441.98	83	5
34 S	5033.49	117	3	5990.05	101	6	10079.49	101	3	ND**		
39 K	1764.23	82	4	993.26	98	6	1375.92	82	3	1023.11	112	1
40 Ca	177.41	104	2	290.54	86	5	208.05	114	5	158.14	107	5
45 Sc	1.23	105	4	3.50	102	5	0.33	102	3	0.38	106	2
47 Ti	478.35	83	5	16.36	103	4	5.43	100	2	3.81	106	2
51 V	0.43	105	4	2.73	104	4	2.28	99	3	0.62	103	2
52 Cr	36.80	108	4	339.27	103	3	29.20	103	4	7.48	112	2
55 Mn	5.34	106	4	33.27	108	5	3.98	104	3	1.75	107	2
56 Fe	113.61	115	2	1583.58	84	4	93.78	114	3	44.54	114	3
59 Co	0.37	102	4	3.40	97	4	0.20	102	3	0.79	108	2
60 Ni	25.90	103	4	139.66	108	4	13.48	102	3	25.32	108	2
63 Cu	3.14	101	4	12.71	107	3	21.87	101	3	1.80	109	2
66 Zn	22.65	107	5	18.14	112	4	14.19	102	3	32.22	108	2
71 Ga	0.24	105	4	< MDL	110	5	0.18	104	3	0.06	108	2
74 Ge	<MDL	105	4	< MDL	109	5	< MDL	104	3	< MDL	109	2
75 As	2.18	103	4	55.61	105	5	0.23	104	3	2.47	107	2
78 Se	<MDL	108	1	< MDL	105	3	< MDL	91	4	0.18	110	4
85 Rb	0.10	102	4	< MDL	104	7	0.13	104	3	0.12	107	2
88 Sr	0.67	103	4	1.16	107	6	1.54	104	3	0.71	108	3
89 Y	0.06	100	4	0.03	108	6	2.79	103	3	0.03	108	2

표 4는 다음 페이지에서 계속

표 4 계속...

90 Zr	1.30	100	4	3.60	107	5	0.07	102	3	0.05	107	2
93 Nb	6.13	100	3	0.15	93	5	< MDL	103	2	< MDL	107	3
98 Mo	2.44	101	3	34.98	112	4	1.46	103	3	0.39	110	3
101 Ru	0.21	104	3	< MDL	111	3	< MDL	104	3	< MDL	111	2
103 Rh	1.03	107	3	0.83	112	4	0.76	106	3	0.24	114	3
105 Pd	<MDL	101	4	< MDL	104	3	< MDL	102	3	< MDL	108	3
107 Ag	<MDL	99	4	< MDL	106	6	< MDL	101	2	< MDL	107	3
111 Cd	<MDL	105	4	< MDL	108	7	0.03	104	3	< MDL	112	3
115 In	1.30	102	4	0.01	103	5	4.74	106	3	< MDL	112	3
118 Sn	9.47	105	4	1.65	111	4	2.16	105	3	2.24	112	2
123 Sb	16.31	106	4	0.35	99	4	< MDL	106	3	0.03	113	3
125 Te	0.19	102	2	< MDL	106	6	0.25	105	4	< MDL	111	3
133 Cs	0.61	98	3	< MDL	102	6	63.68	113	3	0.02	111	3
135 Ba	2.42	103	3	162.50	109	6	53.14	105	3	< MDL	112	2
139 La	0.02	102	3	0.02	97	5	0.36	105	3	0.06	113	3
140 Ce	0.03	104	4	0.09	101	7	3.17	106	3	< MDL	115	4
141 Pr	<MDL	103	4	< MDL	100	4	0.01	105	3	< MDL	113	3
146 Nd	<MDL	105	3	0.03	111	4	< MDL	114	3	< MDL	114	3
147 Sm	<MDL	105	3	< MDL	109	5	< MDL	114	3	< MDL	114	3
153 Eu	0.62	103	3	< MDL	99	8	25.90	114	3	< MDL	110	3
157 Gd	0.20	108	3	< MDL	108	4	0.15	115	3	< MDL	111	3
159 Tb	<MDL	109	4	< MDL	108	4	0.12	106	4	< MDL	112	3
163 Dy	<MDL	108	3	< MDL	107	6	< MDL	115	4	< MDL	114	4
165 Ho	<MDL	111	3	< MDL	101	1	< MDL	115	3	< MDL	112	3
166 Er	<MDL	106	3	< MDL	93	3	< MDL	114	2	< MDL	112	6
169 Tm	<MDL	111	4	< MDL	94	7	0.01	115	4	< MDL	110	6
172 Yb	<MDL	109	3	< MDL	95	3	0.06	115	6	< MDL	109	5
175 Lu	<MDL	104	4	< MDL	108	3	0.03	115	6	< MDL	114	6
178 Hf	0.23	110	3	0.11	98	2	0.05	115	3	< MDL	108	7
181 Ta	1.00	115	3	0.18	94	2	< MDL	112	7	< MDL	111	5
182 W	0.32	111	3	0.39	101	1	0.23	114	5	< MDL	108	7
185 Re	<MDL	108	3	< MDL	99	2	< MDL	113	2	< MDL	103	11
193 Ir	<MDL	111	3	< MDL	96	1	< MDL	115	1	< MDL	114	5
195 Pt	0.88	113	3	20.63	106	1	0.07	114	1	0.34	113	5
197 Au	<MDL	85	11	< MDL	106	7	< MDL	97	8	< MDL	82	4
202 Hg	<MDL	111	3	< MDL	99	10	< MDL	87	5	< MDL	98	5
205 Tl	<MDL	108	3	< MDL	111	7	0.04	114	3	< MDL	99	7
Pb***	1.13	111	3	0.67	103	2	0.73	113	3	0.17	108	7
209 Bi	0.04	109	3	< MDL	101	5	0.10	114	4	< MDL	106	7
232 Th	0.01	110	3	0.04	100	1	< MDL	109	9	< MDL	113	7
238 U	<MDL	111	3	< MDL	101	2	< MDL	113	5	< MDL	105	7

*스파이킹되지 않은 농도가 가장 높은 스파이킹 레벨을 초과하기 때문에 측정되지 않았습니다. **분석물질이 리튬염의 주요 구성 요소이기 때문에 해당 매트릭스에서는 측정되지 않았습니다. ***Pb는 가장 양이 많은 세 가지 동위원소 206, 207, 208의 총합으로 측정했습니다.

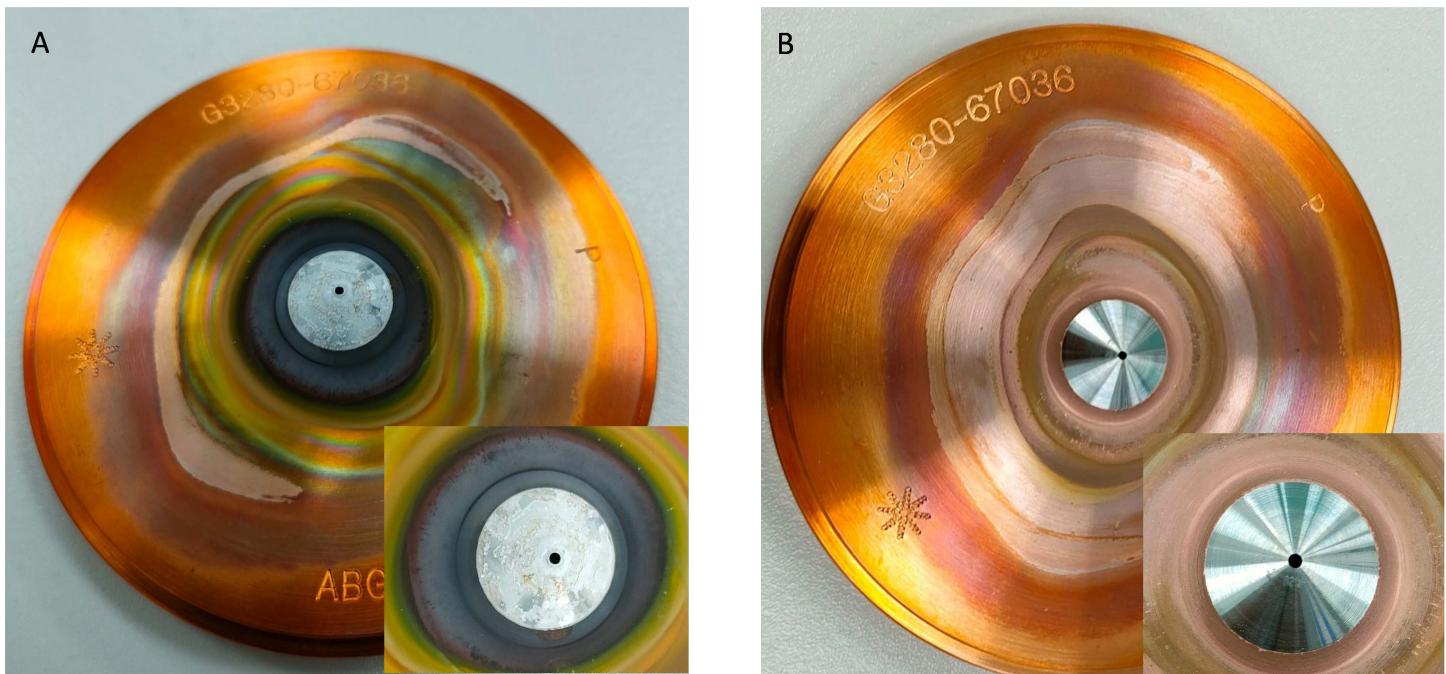


그림 3. A: 5% TDS 리튬염 매트릭스에 대한 6시간 분석 후 최소화된 매트릭스 증착을 보여주는 Agilent 7900 Pt 팁 샘플링 콘. B: 동일한 샘플링 콘을 0.5% 구연산으로 초음파 세척한 후의 모습.

결론

새로 개발된 이 ICP-MS 분석법은 표준물질 첨가 검량 접근법을 사용하여 쉽게 이온화되는 리튬 매트릭스에서 우수한 정확성, 낮은 검출 한계, 뛰어난 이온화 억제 제어 효과를 제공합니다. ICP-MS 분석법은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiFSI 를 포함해 일반적인 전해액 염의 일상적인 다원소 분석에 적합합니다.

HF 내성 시료 주입 시스템, PFA 비활성 nebulizer, Pt 팁 샘플링 및 스키머 콘으로 구성된 Agilent 7900 ICP-MS를 높은 매트릭스 리튬염 시료 분석에 사용했습니다. 간단한 시료 전처리 절차를 사용해 일반적인 5% TDS의 리튬염 용액을 만들었습니다. 이러한 용액을 스파이킹하여 네 가지 리튬염 각각에서 68개 분석물질 정량을 위한 표준물질 첨가 검량을 제공했습니다. 표준물질 첨가 검량 접근법을 사용하면 리튬 매트릭스로 인한 이온화 억제 효과가 제거되고 내부 표준물질 보정이 필요하지 않습니다. 7900 ICP-MS는 일상적인 배터리 전해액 분석에 필요한 우수한 매트릭스 내성 및 뛰어난 장기 안정성을 제공했습니다.

7900은 표준 He 충돌 모드에서 사용하는 ORS⁴ 충돌/반응 셀을 활용하여 대부분의 분석물질에서 다원자 간섭을 제거했습니다. 고급(HE) He 모드 및 옵션인 H_2 반응 모드를 사용하여 선택한 원소에 대한 강력한 간섭을 해결하기 때문에 높은 리튬염 매트릭스의 모든 표적 원소를 낮은 농도에서도 정확하게 측정할 수 있습니다. 극미량 원소의 경우 원래 고체 염의 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이하 MDL을 측정할 수 있었습니다. 그리고 이를 통해 7900 ICP-MS가 제공하는 높은 감도 및 우수한 스펙트럼 중첩 제어를 입증했습니다. 우수한 직선성 및 스파이크 회수율이 확인되었고, 이 연구에서 개발된 정량 분석 프로토콜을 사용하여 달성한 정확성을 입증했습니다.

7900 ICP-MS 분석법은 전해질 생산업체 및 배터리 제조업체에서 요구하는 리튬 배터리 물질의 저농도 오염물질 원소에 대한 보다 엄격한 품질 관리 요건을 충족합니다. 더 낮은 농도의 정량이 필요한 제조업체 및 원료 공급업체의 경우에는 Agilent 8900 QQQ ICP-MS가 더 높은 감도, 더 낮은 DL, 더 개선된 간섭 제어를 제공할 수 있습니다.

참고 문헌

1. The Development and Future of Lithium Ion Batteries,
J Electrochim Soc, 164, **2017**, (1) A5019-A5025
2. M. Armand and J.M. Tarascon, Building better batteries. *Nature*, 451, **2008**, 652–657
3. Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd., 2016
4. ISO/WD 10655, Methods for analysis of lithium hexafluorophosphate — Determination of metal ions content by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)
5. Enhanced Helium Collision Mode with Agilent ORS⁴ Cell, Agilent publication [5994-1171EN](#)
6. Wim Proper, Ed McCurdy and Junichi Takahashi, Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for high salt matrix analysis, Agilent publication [5991-4257EN](#)
7. Kazuhiro Sakai, Determination of trace elements in steel using the Agilent 7900 ICP-MS, Agilent publication [5991-6116EN](#)

www.agilent.com/chem/7900icp-ms

DE68840921

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 11월 2일 한국에서 발행
5994-5363KO

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

