

ICP-OES를 사용한 탄산리튬 중 14가지 불순물 원소 측정

리튬 이온 배터리용 음극 재료 생산에 사용되는 원료의 일상적 품질 관리



저자

Feng Wenkun
Agilent Technologies
(China) Co., Ltd.

서론

기후 변화에 대처하기 위한 노력의 일환으로, 많은 국가들은 재생 가능 에너지원으로 전환하는 방식을 통해 화석 연료를 태워 생성되는 에너지의 양을 줄이고 있습니다. 그러나 운송, 난방 또는 산업 부문의 재생 에너지 수요를 충족하기 위해서는 효율적이고 비용 효과적인 에너지 저장 기술이 필요합니다. 리튬(Li) 이온 배터리는 대용량, 고전압, 경량 및 작은 메모리 효과 등의 장점을 가지고 있어 가전 제품에 널리 사용됩니다. 이러한 특성은 또한 전기 또는 하이브리드 차량에 사용하기에도 매력적입니다. 리튬 이온 배터리의 구성 요소(음극, 양극, 분리막, 전해액) 중 음극에 사용되는 재료가 배터리 총 비용의 40% 이상을 차지합니다. 탄산리튬(Li_2CO_3)은 음극 재료 제조에 사용되는 핵심 원료이며 재료의 품질에 따라 가격이 결정됩니다. 또한, 배터리를 만드는 데 사용되는 원료에 존재하는 불순물이 성능과 수명에 영향을 미칠 수 있습니다. 따라서 배터리 재료의 불순물 분석은 원료 공급업체, 배터리 제조업체, 그리고 전기 자동차 전원 배터리 부문과 같은 신형 산업에 매우 중요합니다.(1-3)

Verified for Agilent
5800 VDV ICP-OES



배터리 등급 Li_2CO_3 의 원소 분석에는 국제전기기술위원회(IEC) 62321 표준과 중국 표준 GB/T 11064.16-2013에 명시된 분석법이 주로 이용됩니다(4, 5). 두 표준 모두 분석을 위해 외부 검량 ICP-OES 분석법을 적용하고 있습니다. Li_2CO_3 의 플라즈마에 많은 리튬 이온이 존재하면 Na 및 K와 같이 ICP-OES에 의해 쉽게 이온화되는 원소(EIE)의 분석에 영향을 미쳐 위양성 결과(false positive)로 이어질 수 있습니다. EIE 간섭을 최소화하거나 제거하기 위해 ICP-OES의 플라즈마를 radial 방향으로 관측할 수 있습니다. 그러나 radial 관측 측정의 경우, 일반적으로 배터리 등급 Li_2CO_3 의 극미량 원소 분석에 필요한 감도가 부족합니다. 또한 GB/T 11064.16-2013에서 실리콘(Si) 측정을 위해 적용되는 UV-Vis 분광 광도법은 정확도가 떨어지고 복잡합니다. ICP-OES를 이용한 단일 분석으로 Si를 포함한 모든 표적 원소를 측정 가능하면 분석이 단순화되면서 데이터 품질과 생산성이 향상됩니다.

이 연구에서는 표준물 첨가법(MSA)을 이용하여 Li_2CO_3 에서 Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si 및 Zn를 측정하기 위해 Agilent 5110 VDV(Vertical Dual View) ICP-OES를 사용했습니다. MSA를 사용하여 표준물질과 시료 사이의 차이를 최소화했습니다. 또한 Na 및 K를 axial로 측정할 수 있으므로 모든 원소가 단일 플라즈마 관측 모드에서 측정됩니다.

실험

기기

이 연구에서는 수직형 토치가 장착된 Agilent 5110 VDV ICP-OES를 사용했습니다. 시료 주입 시스템은 SeaSpray concentric glass Nebulizer, 더블 패스 유리 사이클론 스프레이 챔버 및 Easy-fit 분리형의 VDV 1.8mm 내경 인젝터 토치로 구성되었습니다.

5110 ICP-OES는 27 MHz에서 작동하는 SSRF(Solid-State Radio Frequency) 발생기를 사용하여 Li_2CO_3 와 같은 높은 매트릭스 시료 분석에 필요한 안정성과 견고성을 갖춘 플라즈마를 제공합니다. 최대 1MHz 픽셀 처리 속도로 작동하는 VistaChip III CCD 검출기는 빠른 처리 속도 덕분에 단일 노출에서 전체 파장 범위를 판독할 수 있습니다. 이러한 빠른 분석 속도로 시료당 아르곤 가스 소비량이 일반적으로 다른 ICP-OES 기기보다 적습니다. 이 검출기는 또한 넓은 선형 측정 범위를 제공하여 동일한 분석에서 극미량 원소와 주 원소를 모두 효과적으로 분석할 수 있습니다. 분석 범위가 넓기 때문에 추가적인 시료 희석이나 동일한 시료의 다중 판독이 필요하지 않아 시료 처리량이 증가합니다. 또한, 추가적인 시료 희석이 필요 없으므로 많은 희석으로 인한 잠재적 오류 발생이나 분석물질 신호가 검출 한계 아래로 떨어지는 것을 방지할 수 있습니다. 5110은 EIE 간섭 형성을 줄여 결과의 신뢰성을 향상시키는 cooled cone interface(CCI)를 사용합니다. 기기 운영 파라미터가 표 1에 나와 있습니다.

표 1. 5110 VDV ICP-OES의 운영 파라미터.

파라미터	설정
관측 모드	Axial
판독 시간(초)	10
반복 횟수	3
안정화 시간(초)	8
고속 펌프(rpm)	60
펌프 속도(rpm)	12
전력(kW)	1.2
플라즈마 가스 유속(L/분)	12
보조 가스 유속(L/분)	1.0
Nebulizer 가스 유속(L/분)	0.7

백그라운드 보정

ICP Expert 기기 제어 소프트웨어에는 FBC(Fitted Background Correction)를 포함한 사용하기 쉬운 백그라운드 보정 기법이 포함되어 있습니다. FBC는 사용자 개입이나 분석법 개발 없이 백그라운드 구조를 정확하게 보정합니다. 본 연구에서 FBC를 사용하여 Pb 220.353에 대한 자동 백그라운드 피팅의 예를 그림 1에 나타냈습니다. FBC가 시료의 다른 방출선에서 발생할 수 있는 백그라운드 구조를 정확하게 보정하므로 보다 정확한 측정이 가능합니다(6).

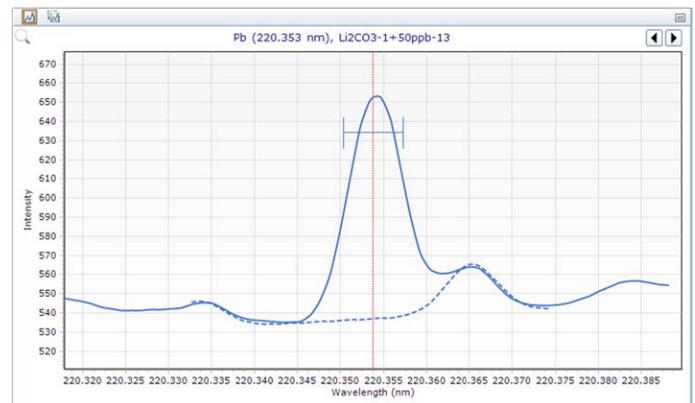


그림 1. 자동 FBC는 Pb 220.353nm에서 Nb 220.353 간섭 피크를 정확하게 모델링했습니다.

시약, 표준물질 용액 및 시료

고순도 질산은 중국 Suzhou Jingrui Chemical Company에서 구입했습니다. 10mg/L 동중원소 표준물질 용액 2A 및 10mg/L 동중원소 표준물질 용액-4 등 애질런트 표준물질을 사용하여 검량 표준물질을 제조했습니다. 연구를 위해 상업용 Li_2CO_3 시료를 구입했습니다.

시료 전처리

분석용 Li_2CO_3 시료를 제조하기 위해 0.3g의 고체 시료를 칭량하여 PTFE 분해 튜브에 넣었습니다. 2~3mL의 고농도 HNO_3 를 천천히 첨가했습니다. (SiO_2 는 추출 과정에서 Li_2CO_3 에서 제거되므로 Li_2CO_3 의 분해 중에 HF를 첨가하지 않았습니다.) 튜브를 덮고 핫플레이트에 올려 용액이 맑고 투명해질 때까지 120°C에서 120분간 가열했습니다. 냉각 후, 초순수(Millipore Milli-Q)로 최대 30mL 용액을 만들었습니다. 장기 안정성 테스트를 위해 시료를 50µg/L로 스파이킹했습니다.

시료를 제조하는 동안 MSA 검량용 매트릭스 용액을 제조하기 위해 Li_2CO_3 시료를 따로 분취했습니다. 2~3mL HNO_3 를 분해하고 최대 30mL로 만들어 분해 바탕 용액도 준비했습니다.

시료, 스파이크 시료 및 분해 바탕 용액을 2회 반복 분석용으로 준비했습니다.

MSA 검량 표준물질 제조

동중원소 검량 표준물질을 제조하기 위해 100µL의 애질런트 동중원소 표준물질 용액-2A를 5mL로 희석하고 매트릭스 용액은 0.2mg/L 농도로 만들었습니다. 그런 다음 50, 100, 200, 500 및 1000µL의 이 중간 표준물질 용액을 매트릭스 용액에 2mL로 희석했습니다. 이러한 방법으로 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 및 0.1mg/L로 구성된 일련의 표준물질 용액을 만들었습니다.

일련의 S 및 Si 표준물질 용액은 0.01, 0.02, 0.05 및 0.1mg/L로 제조했습니다. S 및 Si의 중간 표준물질 용액은 100µL의 동중원소 표준물질 용액-4를 매트릭스 용액에 5mL로 희석하여 제조했습니다. 0.2mg/L 중간 표준물질 100, 200, 500 및 1000µL를 매트릭스 용액에 2mL로 희석했습니다.

결과 및 토의

검량 및 직선성

MSA를 사용하여 14개 원소 모두에 대한 선형 검량선을 얻었습니다. 검량 상관 계수는 모든 경우에 0.9995 이상이었습니다. 그림 2는 Na, K, Ca, Cd, Fe, Mg 및 Si를 포함한 7개의 대표적인 원소에 대한 검량선을 보여줍니다.

분석법 검출 한계

표 2에 나타난 MDL은 연속적으로 측정된 매트릭스 용액의 11개 시료에 대한 3시그마 측정을 기반으로 합니다. 모든 MDL은 1.0mg/kg보다 훨씬 낮았기 때문에 배터리 등급 Li_2CO_3 에서 저농도의 불순물을 검출하고 모니터링할 수 있었습니다.

표 2. 14가지 원소에 대한 분석법 검출 한계.

원소 및 파장 (nm)	시료의 MDL (mg/kg)	원소 및 파장 (nm)	시료의 MDL (mg/kg)
Al 396.152	0.107	Mn 257.610	0.003
Ca 422.673	0.008	Na 589.592	0.008
Cd 226.502	0.016	Ni 216.555	0.189
Cu 327.395	0.029	Pb 220.353	0.824
Fe 238.204	0.042	S 181.972	0.596
K 766.491	0.024	Si 251.611	0.555
Mg 279.553	0.003	Zn 213.857	0.065

시료 분석 및 스파이크 회수율

상용 Li_2CO_3 시료의 분해물을 5110 ICP-OES 분석법으로 분석했으며 결과를 표 3에 나타냈습니다. 측정 정확도를 테스트하기 위해 50µg/L의 농도에서 스파이크 회수율 테스트를 수행했습니다. 모든 원소의 회수율은 95 ~ 102%(표 3)로 극미량 수준에서 Li_2CO_3 의 불순물을 측정하기에 분석법이 적합함을 확인했습니다.

표 3. 배터리 등급 Li_2CO_3 내 원소 불순물에 대한 시료 및 스파이크 회수율 결과.

원소 및 파장 (nm)	측정된 시료 내 농도 (µg/L)	50µg/L에서 시료 + 스파이크	회수율 (%)
Al 396.152	1.3	51.5	100
Ca 422.673	18.5	67.8	99
Cd 226.502	0.1	50.5	101
Cu 327.395	0.5	51.5	102
Fe 238.204	1.8	51.4	99
K 766.491	13.1	63.0	100
Mg 279.553	0.6	50.7	100
Mn 257.610	0.1	50.0	100
Na 589.592	11.4	60.2	98
Ni 216.555	1.3	52.1	102
Pb 220.353	3.9	51.2	95
S 181.972	30.1	78.2	96
Si 251.611	7.1	56.3	98
Zn 213.857	1.4	51.6	100

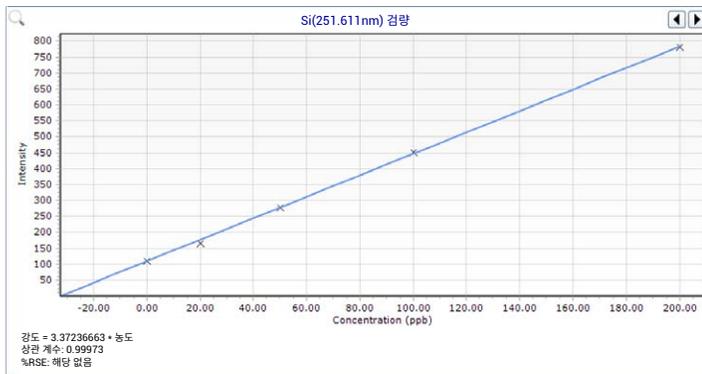
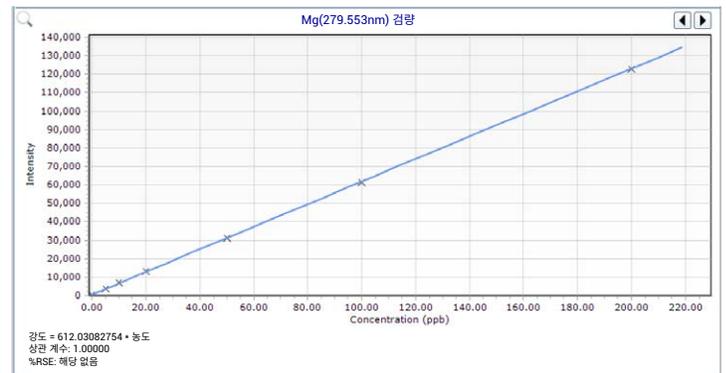
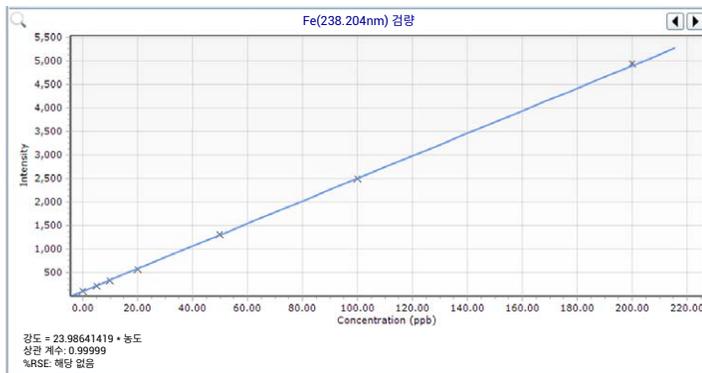
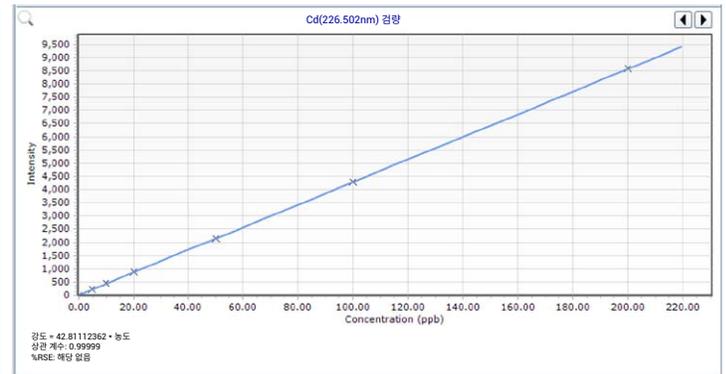
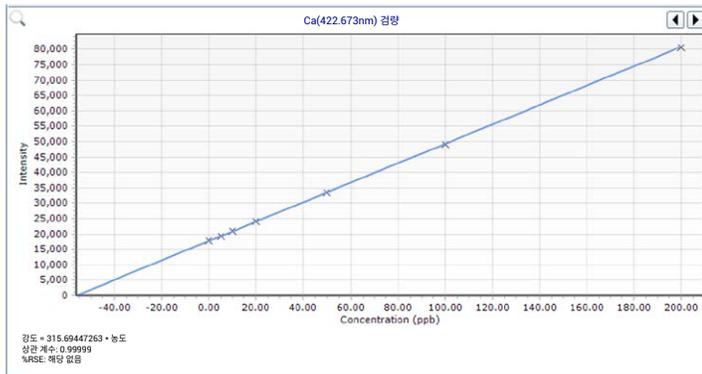
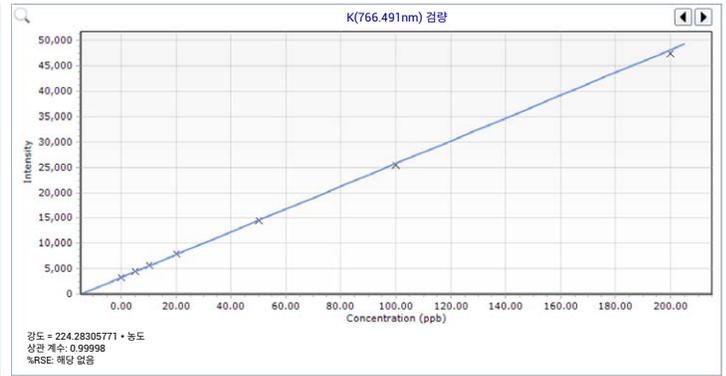
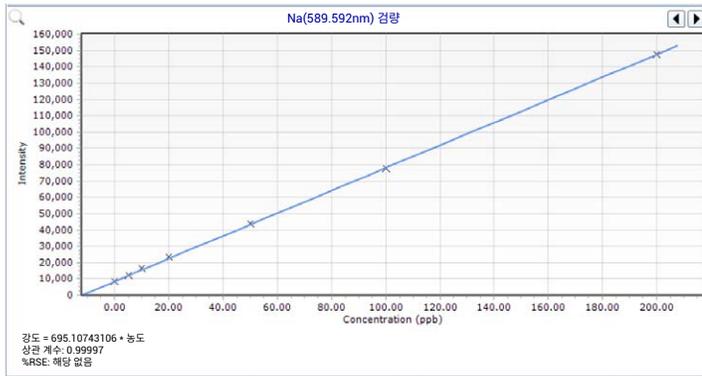


그림 2. Na, K, Ca, Cd, Fe, Mg 및 Si에 대한 MSA 검량선.

장기 안정성

5110 VDV ICP-OES의 장기 안정성은 50µg/L에서 2.5시간 동안 스파이킹한 Li₂CO₃ 시료 용액을 지속적으로 분석하여 테스트했습니다. 모든 원소의 상대 표준 편차(RSD)는 표 4에서 볼 수 있듯이 2% 미만이었습니다. 분석 실행 기간 동안 5110 ICP-OES의 안정성, 신뢰성 및 견고성은 우수한 정밀도로 입증되었습니다.

표 4. 2.5시간 동안 Li₂CO₃에서 측정된 14가지 원소에 대한 장기 안정성 결과.

원소 및 파장 (nm)	RSD (%)	원소 및 파장 (nm)	RSD (%)
Al 396.152	1.2	Mn 257.610	1.1
Ca 422.673	0.7	Na 589.592	0.8
Cd 226.502	1.2	Ni 216.555	1.9
Cu 327.395	0.6	Pb 220.353	1.7
Fe 238.204	1.2	S 181.972	1.9
K 766.491	0.6	Si 251.611	1.8
Mg 279.553	1.3	Zn 213.857	1.5

결론

리튬 이온 배터리의 음극을 생산하는 데 사용되는 재료인 배터리 등급 탄산리튬의 14가지 불순물 원소를 정량하기 위해 Agilent 5110 VDV ICP-OES를 사용했습니다. ICP-OES 분석법에 실리콘이 포함되어 있어 UV-Vis와 같은 별도의 측정 기술을 사용할 필요가 없었습니다. Vista Chip III 검출기의 빠른 처리 속도 덕분에 모든 데이터를 60초 만에 수집하여 생산성을 높이고 아르곤 가스 소비와 에너지 소비 비용을 절약할 수 있었습니다.

Li₂CO₃ 시료 분해물에 50µg/L로 스파이킹한 14가지 원소의 회수율은 스파이킹한 농도의 ±10% 이내였습니다. 2.5시간 안정성 테스트 결과의 RSD는 2% 미만이었습니다. 이러한 결과는 이 분석법의 정확성, 안정성 및 신뢰성을 입증하는 동시에 리튬 이온 배터리 생산에 사용되는 원료의 대규모의 일상적 QC에 적용하기에 적합함을 보여주었습니다.

참고 문헌

1. Determination of Elemental Impurities in Graphite-based Anodes using the Agilent 5110 ICP-OES, Agilent publication, [5991-9508EN](#)
2. Determination of Elements in Ternary Material Nickel-Cobalt-Manganese Hydride, Agilent publication, [5991-9506EN](#)
3. Rapid Analysis of Elemental Impurities in Battery Electrolyte by ICP-OES, Agilent publication, [5994-1937EN](#)
4. IEC 62321:2008, Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers), accessed October 2020, since withdrawn
5. GB/T 11064.16-2013 Methods for chemical analysis of lithium carbonate, lithium hydroxide monohydrate, and lithium chloride. Part 16: Determination of the amounts of calcium, magnesium, copper, lead, zinc, nickel, manganese, cadmium, and aluminum Inductively-coupled plasmas Bulk atomic emission spectrometry, accessed October 2020, <https://www.chinesestandard.net/PDF.aspx/GBT11064.16-2013>
6. Fitted Background Correction (FBC)—fast, accurate and fully automated background correction, Agilent publication, [5991-4836EN](#)

www.agilent.com/chem

DE44158.12

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2020
2020년 12월 9일, 한국에서 인쇄
5991-9507KO

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_jsca@agilent.com



 **Agilent**
Trusted Answers