

Application News

ICPE-9800 series를 이용한 리튬이온 2차전지 전해액에 포함된 원소 불순물 분석

01-00702-K

Naka Kosuke¹
Shimadzu Corporation

사용자 활용 포인트

- ◆ ICPE-9800 series는 다원소 동시분석이 가능하다.
- ◆ 리튬이온 2차전지 전해액에 포함된 원소 불순물의 농도를 높은 정밀도로 정확하게 분석할 수 있다.
- ◆ 내불산용 도입 시스템 및 유기용매용 torch를 사용하여 리튬이온 2차전지 전해액을 도입할 수 있다.

■ 서론

리튬이온 2차전지(LIB)는 모바일 기기나 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등 광범위한 분야에 사용된다. LIB 전해액에 함유된 불순물은 전지의 성능이나 안전성이 저하되는 원인이다. 따라서 중국에서는 HG/T4067-2015^[1]에 따라 전해액에 함유된 원소 불순물을 ICP 발광분석(ICP-AES)으로 관리하고 있다.

LIB 전해액은 일반적으로 Lithium hexafluorophosphate (LiPF₆)를 유기용매에 용해시킨 것을 사용하므로 이에 대응 가능한 유기용매 도입 시스템이 필요하다. 한편, LiPF₆를 가수분해하면 불화 수소(HF)가 생성되어 ICP-AES로 주로 이용되는 유리제 유기용매 도입부가 부식될 우려가 있다. 본 Application new에서는 ICPE-9820과 내불산용 도입 시스템, 유기용매용 torch를 사용하여 LIB 전해액에 포함된 원소 불순물을 분석하였다. 또한, 첨가 회수율 시험을 통해 분석 정확도와 정밀도를 확인하였다.

■ 시료

1.0 mol/L LiPF₆을 Ethyl methyl carbonate (EMC)에 용해시킨 전해액 (이하 LiPF₆ in EMC)과 1.0 mol/L LiPF₆을 Ethylene carbonate (EC) : Dimethyl carbonate (DMC) = 50 : 50 (v/v, %) 용매에 용해시킨 전해액 (이하, LiPF₆ in EC/DMC), 이렇게 두 종류의 전해액을 시료로 준비하였다.

■ 분석시료 조제

- 희석 용매
EMC : Ethanol : Pure water = 1 : 4 : 5 의 부피비가 되도록 혼합하여 희석 용매를 조제하였다.
- LIB 전해액 - 미첨가 시료
LiPF₆ in EMC와 LiPF₆ in EC/DMC 두 종류 전해액을 앞서 조제한 희석 용매를 이용해 각각 10배 희석하여 준비하였다.
- LIB 전해액 - 첨가 시료
미첨가 시료와 동일하게 10배 희석한 LIB 전해액에 시판 Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn 개별원소 표준용액을 혼합하여 각 원소가 0.1 mg/L (전해액 기준 1 mg/kg 상당)가 되도록 첨가하여 조제하였다.

■ 검정곡선 작성용 표준용액

시판 Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn 개별원소 표준용액을 희석 용매에 혼합 첨가하여 조제하였다. 또한 Matrix matching을 위해 Li 농도가 0.1 mol/L가 되도록 Lithium carbonate을 첨가하였다. 표 1은 각 검정곡선 용액에 포함된 측정 원소의 농도를 나타낸다.

표 1. 검정곡선 작성용 표준용액에 포함된 측정원소의 농도

원소	검정곡선 표준용액 (mg/L)			
	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4
Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Na, Ni, Pb, Zn	0.0	0.1	0.5	1.0
Li	0.1 mol/L			

■ 기기 구성과 분석 조건

시료와 접촉이 많은 Nebulizer [그림 1 (A)], Chamber [그림 1 (B)], Drain [그림 1 (C)]의 경우 내불산용을 사용하였다. 시료와 접촉이 적고 HF로 인한 부식이 거의 없는 Torch의 경우 유기용매용 Torch [석영제, 그림 1 (D)]를 사용하였다. 또한 연장관은 장비의 표준 부속품인 유리재질 대신에 석영재질을 사용하였다. 표 2는 사용된 ICP-AES 기기 구성이며, 분석 조건은 표 3에 기재된 바와 같다.

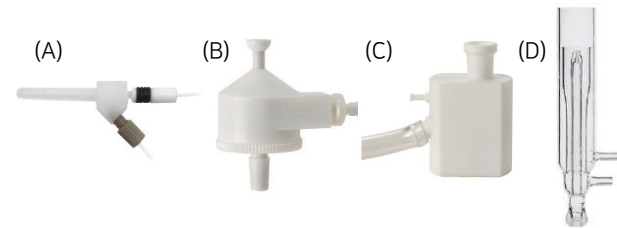


그림 1. 내불산용 시료 도입부와 유기용매용 토치

표 2. ICP-AES 기기 구성

Instrument	: ICPE-9820
Nebulizer	: Nebulizer, PFA1S
Chamber	: Cyclone chamber for HF
Extension pipe	: Quartz
Torch	: Organic solvent torch
Drain	: HF resistant drain
Auto sampler	: AS-10

표 3. 분석 조건

RF power	: 1.4 kW
Plasma gas flow	: 20 L/min
Auxiliary gas flow	: 0.70 L/min
Carrier gas flow	: 0.75 L/min
View direction	: Axial view

■ 정량 분석

표 1의 표준용액을 이용하여 검정곡선을 작성하고 두 종류의 LIB 전해액에 함유된 원소 불순물을 정량 분석하였다. 표 4는 LIB 전해액 기준으로 환산한 정량 결과이다. HG/T4067-2015에 기재된 기준치보다 낮은 정량한계를 얻을 수 있었으며 ICPE-9820이 LIB 전해액에 포함된 원소 불순물을 분석하기에 충분한 감도를 보유한 것을 확인하였다.

표 4. LIB 전해액의 정량 분석 결과

원소	파장 (nm)	정량한계 (mg/kg)	HG/T 4067-2015 기준치 (mg/kg)	정량 결과 (mg/kg)	
				LiPF ₆ in EMC	LiPF ₆ in EC/DMC
Al	396.153	0.02	1	0.21	N.D.
As	193.759	0.3	1	N.D.	N.D.
Ca	396.847	0.003	1	N.D.	N.D.
Cd	226.502	0.008	1	N.D.	N.D.
Cr	205.552	0.03	1	0.04	N.D.
Cu	327.396	0.01	1	0.02	0.01
Fe	259.940	0.01	1	0.12	N.D.
Hg	184.950	0.05	1	N.D.	N.D.
K	766.490	0.02	1	N.D.	N.D.
Mg	280.270	0.000 5	1	0.017	N.D.
Na	589.592	0.02	2	0.02	0.04
Ni	231.604	0.03	1	0.09	0.07
Pb	220.353	0.07	1	N.D.	N.D.
Zn	213.856	0.009	1	N.D.	N.D.

* 정량한계 : 3 × σ (STD 1의 표준편차) × 검정곡선의 기울기 × 희석배수 (10배)
 * N.D. : 정량 한계 미만

■ 첨가 회수율 시험과 정밀도

두 종류의 LIB 전해액을 대상으로 첨가 회수율 시험을 진행하였다. 또한 LiPF₆ in EMC 첨가 시료의 경우 정밀도 확인을 위해 10회 반복 측정 하였다. 결과는 표 5에 기재된 바와 같다.

두 종류의 LIB 전해액 모두 (89 ~ 107) %로 양호한 첨가 회수율을 얻음에 따라 ICPE-9820을 이용한 LIB 전해액 내 원소 불순물 분석의 정확도를 확인하였다.

LiPF₆ in EMC 첨가 시료의 경우 10회 반복 측정 결과, 상대표준편차 6.9 % 이내의 정밀도를 얻었으며 기준치에 해당하는 농도에 대해 높은 정밀도로 분석이 가능하다는 것을 확인하였다.

■ 요약

본 Application news에서는 ICPE-9820과 내불산 도입 시스템 및 유기용매용 Torch를 사용하여 LIB 전해액에 포함된 원소 불순물을 분석하였다. 첨가 회수율 시험에서 양호한 결과를 통해 분석 정확도를 확인하였다. 또한, 반복 측정에서 양호한 분석 정밀도도 확인하였다.

■ 참고문헌

[1] HG/T4067- 2015 Cell liquor of lithium hexafluorophosphate

<https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/HGT4067-2015> (2024. 02. 20 참조)

표 5. 첨가 회수율 시험과 정밀도

원소	파장 (nm)	정량한계 (mg/L)	첨가 농도 (mg/L)	LiPF ₆ in EMC				LiPF ₆ in EC/DMC		
				미첨가 시료 (mg/L)	첨가 시료 (mg/L)	첨가 회수율 (%)	정밀도 (%)	미첨가 시료 (mg/L)	첨가 시료 (mg/L)	첨가 회수율 (%)
Al	396.153	0.002	0.1	0.021	0.128	107	3.0	N.D.	0.098	98
As	193.759	0.03	0.1	N.D.	0.099	99	6.9	N.D.	0.096	96
Ca	396.847	0.000 3	0.1	N.D.	0.093 4	93	1.2	N.D.	0.093 7	94
Cd	226.502	0.000 8	0.1	N.D.	0.100	100	0.9	N.D.	0.103	103
Cr	205.552	0.003	0.1	0.004	0.105	101	1.3	N.D.	0.102	102
Cu	327.396	0.001	0.1	0.002	0.103	101	2.0	0.001	0.101	100
Fe	259.940	0.001	0.1	0.012	0.111	99	1.1	N.D.	0.101	101
Hg	184.950	0.005	0.1	N.D.	0.091	91	3.5	N.D.	0.100	100
K	766.490	0.002	0.1	N.D.	0.095	95	0.8	N.D.	0.095	95
Mg	280.270	0.000 05	0.1	0.001 72	0.106	104	1.3	N.D.	0.103	103
Na	589.592	0.002	0.1	0.002	0.099	97	1.1	0.004	0.105	101
Ni	231.604	0.003	0.1	0.009	0.109	100	1.2	0.007	0.108	101
Pb	220.353	0.007	0.1	N.D.	0.093	93	3.6	N.D.	0.089	89
Zn	213.856	0.000 9	0.1	N.D.	0.094	94	0.9	N.D.	0.095	95

* 정량한계 : 3 × σ (STD 1의 표준편차) × 검정곡선의 기울기

* N.D. : 정량 한계 미만

※ ICPE는 일본 및 기타 국가에서 주식회사 시마즈 제작소 또는 그 관계사의 상표이다.



Shimadzu Corporation
 www.shimadzu.com/an/

Shimadzu Scientific Korea
 www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.

This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. See <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html> for details.

Third party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".

Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.