

# Application News

No. 01-00772-KR

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICPE-9820

## ICPE-9820을 이용한 리튬이온 이차전지 음극재의 원소 불순물 분석

Analysis of Elemental Impurities in Anode Materials for Lithium-ion Secondary Batteries Using ICPE-9820  
Kosuke Naka

### 사용자 활용 포인트

- ◆ 리튬이온 이차전지 음극재의 원소 불순물을 분석 할 수 있다.
- ◆ 아르곤 가스 소모량이 적은 미니토치를 사용함으로써 운용비용을 줄일 수 있다.
- ◆ 분석 후에도 원소와 파장을 추가 할 수 있어 예측하지 못한 원소 불순물까지 확인 할 수 있다.

### ■ 서론

리튬이온이차전지(Lithium-ion battery, 이하 LIB)는 휴대용 전자제품, 전기자동차, 하이브리드 자동차 등 광범위한 분야에 사용되고 있다. LIB의 구성성분인 음극재는 배터리를 충전하고 방전할 때 리튬이온을 저장하고 방출하는 역할을 한다. 음극재의 주 재료는 흑연 기반 물질이며, 주요 생산국 중 하나인 중국에서는 LIB 음극재로 사용되는 흑연에 대해 GB/T 24533-2019<sup>1)</sup>에 따라 유도결합플라즈마-원자방출분광기(이하 ICP-AES)를 사용한 원소 불순물 분석을 의무화하고 있다.

본 어플리케이션 뉴스에서는 ICPE-9820을 이용하여 LIB 음극 재료 내 원소 불순물을 분석하였다. 분석 값의 유효성을 검증하기 위해 첨가 회수율 시험을 진행하였으며, “전 파장 저장”기능을 활성화하여 정량 분석 대상이 아닌 원소 불순물의 존재 유무까지 확인하였다.

### ■ 대상 시료와 시료 전처리

LIB 음극 재료로 사용되고 있는 흑연을 대상 시료로 하였다. GB/T 24533-2019에 따라 마이크로웨이브 분해 용기에 흑연 약 0.5 g, 질산 3 mL, 염산 9 mL를 첨가하고, 이 혼합물을 마이크로웨이브 시스템을 이용하여 분해하였다. 이를 상온까지 식힌 후에, 0.45 µm PTFE 멤브레인 필터로 여과하고, 정제수를 이용하여 최종 50 mL로 희석하였다. 이 용액을 추가로 2배 희석하여 시험 용액으로 하였고, 첨가 회수율 시험을 위해 일정량의 분석 원소 표준용액을 첨가한 시료도 함께 준비하였다. 시험용액과 동일한 과정을 거친 방법바탕시료도 준비하였다. 시료의 전처리 과정은 그림 1과 같다.



(1) 마이크로웨이브 분해 용기에 시료와 산 시약을 넣는다.

(2) 마이크로웨이브 시스템에서 분해한다. (200 °C, 30분)



(3) 상온까지 식힌 후에, 0.45 µm PTFE 멤브레인 필터로 여과하고, 정제수를 이용하여 최종 50 mL로 한다.

(4) 2배 추가 희석하여 시험 용액으로 한다. (총 200배) 첨가 회수율 시험을 위해 시료의 일부는 분석 원소의 표준용액을 첨가하여 준비하였다.

그림 1. 분해 과정

### ■ 검정곡선용 표준용액

검정곡선용 표준용액은 Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Zn, Zr의 시판 표준용액과 질산 및 염산을 혼합하여 준비하였다. 분석 원소별 각 표준용액의 농도는 표 1과 같다.

표 1. 검정 곡선 작성용 표준용액

원소	농도(mg/L)						
	STD 0	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6
Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Zn, Zr	0	0.025	0.1	0.25	0.5	1	2.5
P, S	0	0.1	0.25	0.5	1	2.5	
HNO <sub>3</sub>	3 % (v/v)						
HCl	9 % (v/v)						

### ■ 기기 구성과 분석 조건

ICP-AES의 시스템의 구성은 표 2와 같다. 통상의 플라즈마 토치에 비해 아르곤 가스 소모량이 적어 운용비용을 줄일 수 있는 미니 토치를 이용하였다.

분석 조건은 표 3에 나타내었다. 본 시험에서는 플라즈마의 축 방향(Axial)과 횡 방향(Radial) 측광을 모두 이용하였다. Axial 측광은 Radial 측광에 비해 감도가 높은 장점이 있다. 하지만, 플라즈마의 고온 영역만 관측하는 Radial 측광보다 이온화 간섭에 민감하다. 특히, Axial 측광에서 Na, K과 같은 알칼리 금속 원소의 검정곡선은 고농도 영역에서 휘어지는 것으로 알려져 있다. 그러므로 알칼리 금속 원소의 분석 시 미량 영역은 Axial 측광을 고농도 영역은 Radial 측광이 사용된다. 농도 범위에 따라 두 가지 측광을 모두 사용하면 분석의 정확성을 좀 더 높일 수 있다. 그림 2는 Axial과 Radial 측광에서의 Na 검정곡선이다.

표 2. ICP-AES 시스템 구성

Instrument:	ICPE-9820
Nebulizer:	Nebulizer, 10UES
Chamber:	Cyclone Chamber, HE
Torch:	Mini-Torch
Auto Sampler:	AS-10

표 3. 분석 조건

RF Power:	1.2 kW
Plasma Gas Flowrate:	10.0 L/min
Auxiliary Gas Flowrate:	0.60 L/min
Carrier Gas Flowrate:	0.70 L/min
View Direction	Axial / Radial

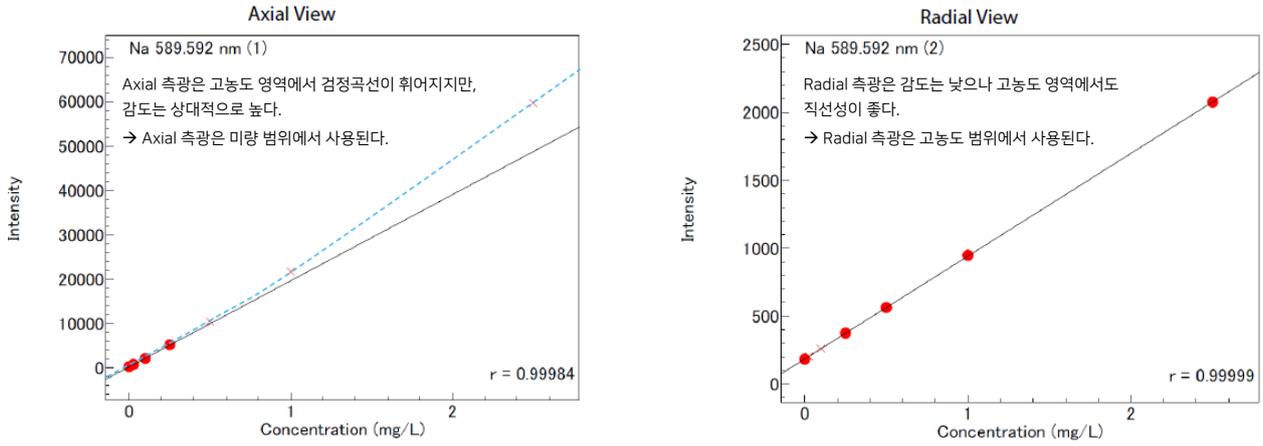


그림 2. Na의 검정곡선

### 정량 분석과 첨가 회수율

표 1의 검정곡선 표준용액을 이용해 검정곡선을 작성하였고, LIB의 음극 재료로 사용되는 흑연 내 원소 불순물을 정량 분석하였다. 정량 분석과 첨가 회수율 시험 결과는 표 4에 나타내었다. (96 - 102) %의 양호한 회수율을 보이면서, ICPE-9820를 이용하여 LIB 음극 재료 내 원소 불순물을 정확히 분석할 수 있음을 확인하였다.

표 4. 정량 분석 결과와 첨가 회수율

원소	파장 (nm)	측광 방향	검출한계 (mg/L)	방법 바탕시료 (mg/L)	미첨가 시료 (mg/L)	흑연의 정량분석 결과 (mg/kg)	저농도 첨가			고농도 첨가		
							첨가 농도 (mg/L)	첨가 시료 (mg/L)	회수율 (%)	첨가 농도 (mg/L)	첨가 시료 (mg/L)	회수율 (%)
Al	396.153	Axial	0.001	0.005	0.017	2.4	0.025	0.041	96	1	1.01	99
B	249.773	Axial	0.0005	0.0008	0.0013	0.1	0.025	0.0259	98	1	0.995	99
Co	228.616	Axial	0.0007	N.D.	N.D.	N.D.	0.025	0.0255	102	1	0.996	100
Cr	267.716	Axial	0.0006	0.0018	0.0031	0.26	0.025	0.0275	98	1	0.999	100
Cu	327.396	Axial	0.0007	N.D.	0.0014	0.28	0.025	0.0260	98	1	0.989	99
Fe	259.940	Axial	0.0006	0.0016	0.0857	17.1	0.025	0.111	101	1	1.07	98
Li	670.784	Axial	0.00004	0.00025	0.00022	N.D. (Axial)	0.025	0.0242 (Axial)	96 (Axial)	1	1.00 (Radial)	100 (Radial)
		Radial	0.005	N.D.	N.D.							
Mn	257.610	Axial	0.00007	N.D.	0.00100	0.2	0.025	0.0260	100	1	0.992	99
Mo	202.030	Axial	0.001	0.001	0.001	N.D.	0.025	0.0259	100	1	0.986	99
Na	589.592	Axial	0.0004	0.0034	0.0400	7.44 (Axial)	0.025	0.0645 (Axial)	98 (Axial)	1	1.04 (Radial)	100 (Radial)
		Radial	0.01	N.D.	0.04							
Ni	231.604	Axial	0.001	N.D.	0.004	0.8	0.025	0.028	96	1	0.992	99
P	213.618	Axial	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	0.100	100	1	0.985	99
S	180.731	Axial	0.01	N.D.	0.12	24	0.1	0.22	100	1	1.11	99
Zn	213.856	Axial	0.0002	0.0021	0.0052	0.63	0.025	0.0296	98	1	1.00	99
Zr	343.823	Axial	0.0002	0.0006	0.0019	0.26	0.025	0.0266	99	1	0.991	99

검출한계 = 3 × σ (STD0의 표준편차) × 검정곡선 기울기

N.D. : 검출한계 미만

흑연의 정량 분석 결과 = (미첨가시료 - 방법바탕시료) × 희석배수

회수율 (%) = (첨가 시료 - 미첨가 시료) / 첨가 농도 × 100

### ■ 전 파장 저장 기능

정량한 원소 이외의 원소 불순물 존재 여부를 확인 하기 위해 재분석 없이 정량 분석 데이터 파일로부터 전원소의 정성 데이터를 검색하였다. 그 결과 정량 분석한 원소 외에 Ca, Mg, Si, Sr과 같은 원소도 음극재 내에 포함되어 있음을 확인되었다. 그림 3은 측정이 종료된 이후에 정성 원소로 추가하여 확인한 Si, Sr의 스펙트럼을 보여주고 있다.

이처럼 ICPE-9820에는 분석 이전에 등록하지 않았던 원소와 파장의 결과를 확인할 수 있는 "전 파장 저장" 기능이 있다. 따라서, 측정이 종료된 이후라도 원하는 원소와 파장을 추가하여 스펙트럼 확인 및 정성, 정량 분석 결과를 확인할 수 있다. 만약, 분석 시 선택한 파장의 결과에 간섭이 있거나, 감도의 포화가 발생하는 경우가 있더라도 재 측정 없이 언제든지 다른 파장으로 변경하여 정량 분석 결과를 확인할 수 있다.

### ■ 결론

본 어플리케이션 뉴스에서는 ICPE-9820을 사용하여 LIB 음극재의 원소 불순물 분석을 수행하였다. 그 결과 양호한 회수율을 얻고, 분석의 정확성을 입증하였다. 이와 더불어, 측정 종료 후 원소와 파장을 추가하여 분석된 원소 이외의 음극재 내 원소 불순물의 결과도 확인할 수 있었다.

### ■ 참고문헌

- 1) GB/T24533-2019 Graphite negative electrode materials for lithium-ion battery

<관련 어플리케이션 뉴스>

1. Analysis of Elemental impurities in Lithium-ion Secondary Battery Electrolytes Using the ICPE-9800 Series, Application News O1-00702-EN

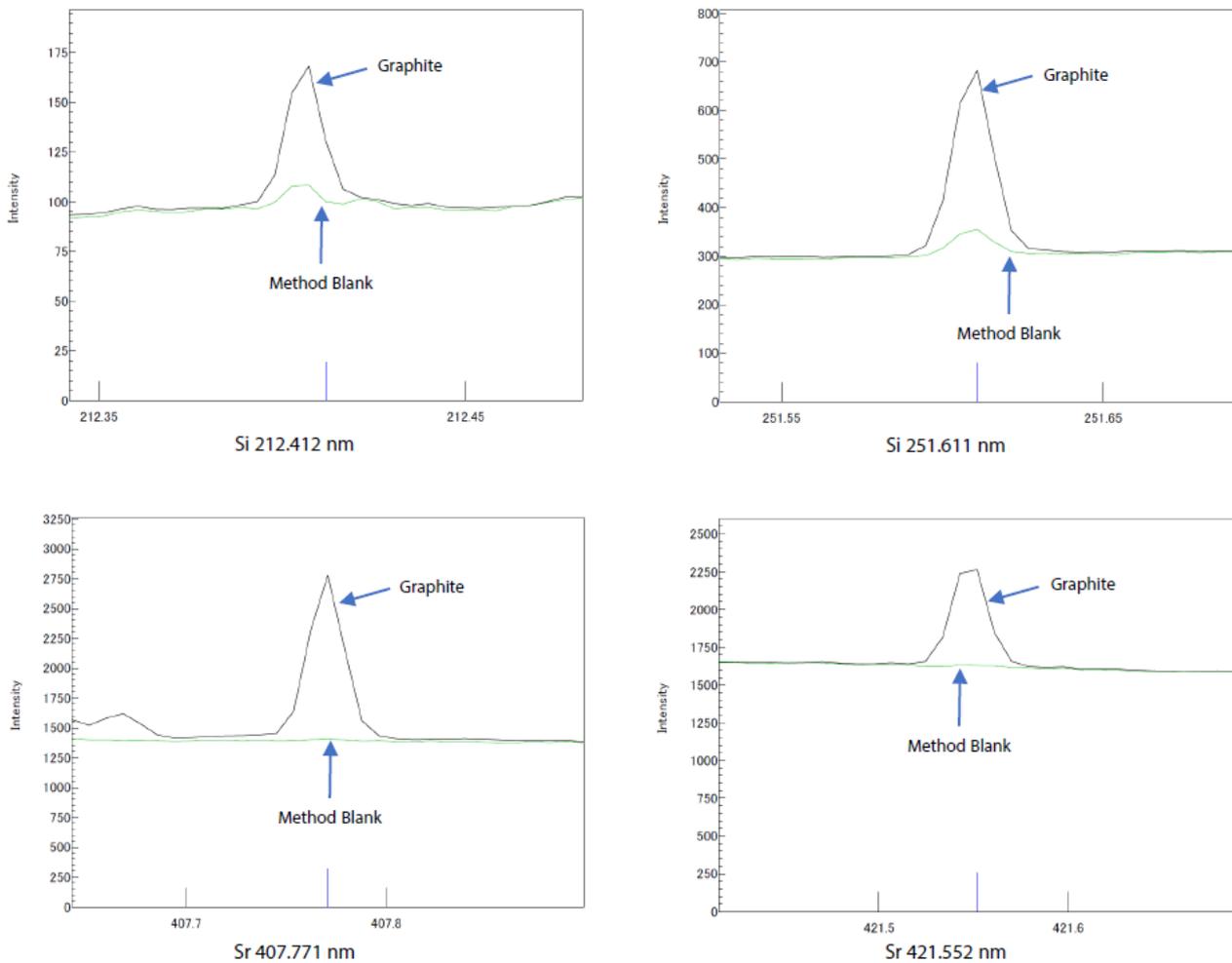


그림 3. Si와 Sr의 스펙트럼

※ 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.

O1-00772-KR