

ICP-OES를 이용한 나트륨 이온 배터리 양극재의 강력한 원소 분석

Agilent 5800 ICP-OES를 이용한 프러시안블루(Prussian blue), 나트륨 철 인산염(sodium iron phosphate), 나트륨 망간 산화물(sodium manganese oxide)의 불순물 품질 관리



저자

Daniel Clayton-Cuch, Neli Drvodelic
Agilent Technologies, Inc.

서론

대규모 에너지 저장 시스템(ESS)과 전기 자동차(EV)는 화석 연료에서 보다 지속 가능한 에너지 조합으로 전환하는 데 필수적인 기술입니다. 다른 배터리 유형에 비해 리튬 이온 배터리(LIB)는 상대적으로 높은 용량으로 인해 이러한 기술에서 주로 사용됩니다. 이 두 부문의 엄청난 성장 잠재력에 근거하면 LIB에 대한 수요는 향후 10년 동안 크게 증가할 것으로 예상됩니다(1). 그러나 리튬(Li)의 제한된 가용성과 배터리 등급의 리튬 소재를 채굴, 추출, 정제하는 데 드는 비용으로 인해 배터리 비용이 높아집니다(2). 이러한 요인으로 인해 저비용 배터리 구동 시스템에 대한 증가하는 수요를 감당할 수 있는 대체적인 또는 보완적인 배터리 기술이 개발되었습니다(3).

나트륨(Na)은 Li와 유사한 화학적 특성을 나타내지만 더 풍부하고 (지각의 20ppm 대비 23,600ppm) 더 쉽게 획득할 수 있습니다. 따라서 배터리 연구자와 개발자들은 한동안 이 문제에 관심을 가져왔습니다. 나트륨 이온 배터리(SIB, NIB라고도 함)는 안전성 향상, 온도 변화에 대한 민감성 감소 등 LIB와 관련된 많은 문제에 대해 해결책을 제공합니다(4-6). SIB는 배터리 등급 Na 및 Na 함유 양극재 제조와 관련된 낮은 비용과 환경적 영향으로 인해 LIB보다 비용 효율적인 대안으로 간주됩니다(7). SIB는 0V에서 보관 및 운송이 가능하므로 특별한 처리가 필요한 LIB에 비해 운송 비용과 안전 문제를 줄일 수 있습니다(8). 일부 SIB의 성능은 리튬 인산철 (LFP) 양극-LIB와 비교 시, ESS 및 중간급 EV(midrange EV)에 사용하기에 적합합니다(9).

LIB와 SIB의 작동 메커니즘은 모두 전해질을 통해 양극과 음극 사이에서 이온(Li⁺ 또는 Na⁺)이 이동한다는 점에서 유사합니다. 그러나 주요 배터리 셀 구성 요소에는 다른 재료가 사용됩니다. SIB 음극의 용량과 산화 환원 전위는 사용되는 재료에 따라 달라집니다. 음극재의 예로는 흑연(graphite), 산화티타늄(TiO₂), antimony sulfide(Sb₂S₃), tin phosphide(Sn₄P₃), 인(P) 등이 있습니다(10).

현재 SIB에 사용되는 가장 일반적인 양극 재료는 층상 산화물 (Layered Oxide Materials) (Na_xMO₂), Na와 철(Fe), 바나듐(V), 코발트(Co) 또는 망간(Mn)과 같은 전이금속으로 이루어진 4면체 XO<100>4</100>기에 의해 구성된 폴리 음이온 화합물(인산염계)을 포함합니다. 다른 재료로는 프리시안블루 유사체(PBA)와 같은 금속-유기 화합물이 있습니다. A_xMFe(CN)₆ (A = Na K; M = Fe, Mn, Co, Ni, or Cu) (11-13). 이러한 양극재는 유망한 전기화학적 특성을 나타내지만 특정 용량, 속도 성능 및 주기 안정성과 관련된 특성은 금속 불순물이나 오염물질에 의해 영향을 받을 수 있습니다.

SIB 산업은 아직 초기 단계이기 때문에 양극재, 음극재, 전해질 분석에 대해 정해진 규정이나 기준이 없습니다. 중국은 ICP-OES를 사용해야 하는 나트륨 이온 배터리 양극재 분석을 위한 단체 표준인 “T/QGCML 306-2022”를 개발해 왔습니다. 이 분석법에 명시된 오염 원소에는 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 규소(Si), 아연(Zn), 카드뮴(Cd)이 포함됩니다. 이런 원소들 중 어느 것도 조사 중인 전체 시료의 0.1%를 초과해서는 안 됩니다.

SIB의 양극, 음극 및 전해질에는 분석해야 할 다른 많은 원소가 많이 존재합니다. 예를 들어, 비소(As) 및 납(Pb)과 같은 원소는 배터리 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있을 뿐만 아니라 재활용되지 않고 폐기물로 폐기될 경우 잠재적으로 환경을 오염시킬 수 있습니다.

본 연구에서는 Agilent 5800 VDV(Vertical Dual View) ICP-OES를 사용하여 세 가지 SIB 양극재의 다양한 원소를 측정했습니다. 재료는 ICP-OES로 분석하기 전에 단일 단계 마이크로웨이브 분해 절차를 사용하여 분해했습니다.

Agilent ICP Expert Pro 소프트웨어가 포함된 5800 VDV ICP-OES(14)에는 SIB 생산을 위한 전구체 화학물질 분석을 위한 강력하고 신뢰할 수 있는 분석법을 보장하는 여러 가지 스마트 도구가 포함되어 있습니다. 분석법 개발을 지원하고 실행 전반에 걸쳐 데이터 품질을 보장하기 위해 다음과 같은 소프트웨어 도구가 사용되었습니다.

- IntelliQuant 스크리닝은 분석자가 양극재 내 원소의 잠재적 존재 및 대략적인 농도를 평가하는 데 사용할 수 있는 신속한 스크리닝 도구로, 분석법 개발에 이상적인 도구입니다(15). 또한 이 데이터는 분석자가 정량적 연구에 사용할 최적의 원소 파장을 식별하는 데 도움이 됩니다
- IntelliQuant 반정량 분석을 선택하여 정량 분석 워크플로의 일부로 수행하여 분석물질에 대한 예상치 못한 스펙트럼 간섭을 확인할 수도 있습니다(16). 이 데이터는 시료에 대한 QC 확인 역할을 하여 분석 전반에 걸쳐 결과의 정확성을 보장합니다
- Fitted background correction(백그라운드 보정 기능)(FBC) 및 Fast Automated Curve-fitting Technique(FACT)을 포함한 ICP-OES 백그라운드 보정을 위한 사용하기 쉬운 자동화된 알고리즘(17-19). FBC는 단순하고 복잡한 백그라운드 피크를 자동으로 보정하므로 분석자의 개입이 필요하지 않습니다. FACT는 매우 복잡한 백그라운드에서 사용됩니다

실험

기기

모든 데이터는 Agilent SPS 4 자동 시료 주입기로 구성된 5800 VDV ICP-OES를 사용하여 수집되었습니다. 시료 주입 시스템은 SeaSpray glass concentric nebulizer, 더블 패스 사이클론 스프레이 챔버 및 1.8mm 내경(ID) 인젝터가 장착된 Agilent Easy-fit 반분리형(semi-demountable) VDV 토치로 구성되었습니다.

5800(및 Agilent 5900) ICP-OES 기기에는 내부 용량이 작고 온도 조절 광학 장치를 갖춘 잘 설계된 echelle 다색화 장치가 포함되어 있으며, 이러한 광학 장치는 장기간에 걸쳐 탁월한 안정성을 제공하도록 최적화되었습니다(20).

표 1에 표기된 기기 및 분석법 파라미터는 ICP Expert Pro 소프트웨어를 사용하여 설정, 최적화 및 제어되었습니다. 기기 파라미터는 Li, Na, K 및 Ca와 같은 쉽게 이온화되는 원소(EIE)로부터 매트릭스 효과를 피하면서 검량 직선성, 감도 및 측정 범위에 맞게 최적화되었습니다. EIE 효과는 방출 신호의 향상 또는 억제를 유발하여, 원소 농도가 높거나 낮게 잘못 보고할 수 있습니다. 플라즈마의 EIE 효과를 보정하기 위해 내부 표준물질이 사용되었습니다.

표 1. Agilent 5800 VDV ICP-OES instrument and method parameters.

Parameter	Setting	
	Axial	Radial
Viewing mode		
Elements	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, K, Lu, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sr, Ti, V, Zn, Zr	Na, Fe, Mn
Viewing Height (mm)	-	8
Read Time (s)	10	
Replicates	3	
Sample Uptake Delay, (S)	15	
Stabilization Time, (s)	10	
Pump Speed, (rpm)	12	
Fast Pump	Enabled	
RF Power(kW)	1.2	
Auxiliary Flow, (L/분)	1.2	
Plasma Flow((L/min)	13.5	
Nebulizer Flow (L/min)	0.7	
Sample Pump Tubing	White-white	
Waste Pump Tubing	Blue-blue	
Internal Standard Pump Tubing	Orange/Green	
Background Correction	FBC and FACT	

시료

세 가지 다른 SIB 양극재는 NEI Corporation (Somerset, NJ, USA)로부터 구입했습니다. 프러시안블루 포함 시료(NANOMYTE NAB-80: $Na_{0.61}Fe[Fe(CN)_6]_{0.94}$), 층상 산화물 재료(NANOMYTE NAB-35: $Na_{0.7}MnO_{2+x}$), a 다중 음이온성 화합물(NANOMYTE NAB-60: $NaFePO_4$).



$Na_{0.61}Fe[Fe(CN)_6]_{0.94}$

$Na_{0.7}MnO_{2+x}$

$NaFePO_4$

시료 전처리

SIB 양극재는 Merck, Pty. Ltd, Australia로부터 구매한 농축 염산 (30% HCl)과 농축 질산(69% HNO_3)의 3:1 몰 비율로 구성된 왕수 (AR)에서 분해되었습니다. 각 50mg 시료의 무게를 $\pm 0.0001g$ 으로 정확하게 측정하고, 각 시료를 건조하고 깨끗한 마이크로웨이브 분해 용기에 넣고 AR 5mL 및 Milli-Q 초순수 5mL와 완전히 혼합했습니다. 시료는 표 2에 설명된 프로그램 개요에 따라 BLADE 마이크로웨이브 분해 시스템(CEM Corporation, Charlotte, NC, USA)을 사용하여 180°C의 온도에서 10분간 분해했습니다. 분해된 용액을 Milli-Q 초순수로 최종 용량 40mL(희석배수(DF) 800)로 희석하여 12.5%(v/v) AR 시료 매트릭스 용액을 생성했습니다. 모든 시료는 3회 반복해서 처리했습니다.

표 2. 모든 양극 시료에 사용되는 Microwave digestion parameters.

Parameter	Setting
Maximum Power (W)	1800
Temperature (°C)	180
Ramp Time (min)	2
Hold Time (min)	10

스파이크 용액

분석법의 정확성을 평가하기 위해 세 가지 양극재의 시료 분해물을 250µg/L의 모든 원소로 분해 후 스파이킹했습니다.

검량 표준물질

0.05, 0.01, 0.25, 0.5 및 5mg/L에서 Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Ti, V 및 Zn에 대한 검량선을 작성하기 위해 애질런트 다원소 검량 표준물질 QC27의 원액 100mg/L을 사용했습니다. 0.5, 5, 50 및 500mg/L의 검량 표준물질을 작성하기 위해 Fe와 P의 10,000mg/L 단일 원소 원액을 사용했습니다. 0.05, 0.5, 5 및 50mg/L에서 검량선을 작성하기 위해 1,000mg/L의 S 단일 원소 원액을 사용했습니다. 0.05, 0.5, 5, 50mg/L(La, Ga, Zr) 또는 0.5, 5, 50, 500mg/L (Na, Mn)에서 검량선을 작성하기 위해 Na, Mn, La, Zr, Ga에 대해 1,000 및 10,000mg/L 단일 원소 원액을 사용했습니다.

품질 관리 용액(Quality control solutions)

품질 관리(QC) 목적을 위해 200µg/L 표준 용액(검량 표준물질과 별도로 준비됨)을 연속 교정 검증(CCV) 용액으로 사용했습니다. 블랭크 12.5% AR 용액을 CCB(Continuing Calibration Blank)로 사용했습니다. CCB와 CCV는 매 10개 시료당 1회 분석되었습니다.

내부 표준물질

내부 표준물질(IS) 용액은 12.5% AR 용액에 포함된 20mg/L의 애질런트 단일 원소 표준 용액 이트륨(Y) 및 루비듐(Rb)으로 준비했습니다.

분석법 개발

ICP-Expert Pro 소프트웨어의 IntelliQuant 스크리닝 기능은 SiB 양극재 분해물 분석에 사용되는 최적의 분석물질 파장을 권장하여 분석법 개발 속도를 높이는 데 사용되었습니다. 결과는 또한 시료 내 원소의 추정 농도를 제공하여 재료의 원소 함량에 대한 유용한 개요를 제공하고 각 분석물질에 대한 적절한 검량 범위를 결정하는 데 도움이 됩니다.

반정량적 데이터의 해석을 돕기 위해 IntelliQuant 스크리닝 결과는 주기율표 '히트 맵', 파이 차트 또는 막대 차트를 포함하여 시각적으로 나타낼 수 있습니다. 프러시안블루 시료의 주기율표 히트맵은 고농도의 Na, Fe, La, Zr 및 Ca가 존재함을 보여줍니다(그림 1). 분석자는 분석법 개발 중에 이 정보를 사용하여 이러한 원소로 인해 발생할 수 있는 스펙트럼 간섭을 확인할 수 있습니다. 또한 이러한 원소의 대략적인 농도를 확인하면 정확한 범위 내에서 검량선을 준비하는 데 도움이 될 수 있습니다.

표 3. Background correction and calibration information.

Element and Wavelength (nm)	Background Correction	Calibration Range (mg/L)	Correlation Coefficient
Ag 328.068	Fitted	0.05-5	1.0000
Al 396.152	Fitted	0.05-5	1.0000
As 193.696	Fitted	0.05-5	1.0000
B 208.956	Fitted	0.05-5	1.0000
Ba 455.403	Fitted	0.05-5	1.0000
Be 234.861	Fitted	0.05-5	1.0000
Ca 396.847	Fitted	0.05-5	0.9999
Cd 214.439	Fitted	0.05-5	1.0000
Co 228.615	Fitted	0.05-5	1.0000
Cr 267.716	Fitted	0.05-5	1.0000
Cu 327.395	Fitted	0.05-5	1.0000
Fe 238.204	Fitted	0.5-500	0.9999
Ga 417.204	FACT	0.05-50	1.0000
K 766.491	FACT	0.05-5	1.0000
La 408.671	Fitted	0.05-50	1.0000
Mg 279.553	Fitted	0.05-5	1.0000
Mn 257.610	Fitted	0.5-500	1.0000
Mo 202.032	Fitted	0.05-5	1.0000
Na 588.995	Fitted	0.5-500	0.9999
Ni 231.604	Fitted	0.05-5	1.0000
P 213.618	FACT	0.5-500	0.9999
Pb 220.353	Fitted	0.05-5	1.0000
S 180.669	Fitted	0.05-50	1.0000
Sb 217.582	Fitted	0.05-5	1.0000
Si 251.611	Fitted	0.05-5	1.0000
Sr 407.771	Fitted	0.05-5	0.9999
Ti 336.122	Fitted	0.05-5	1.0000
V 309.310	Fitted	0.05-5	1.0000
Zn 202.548	Fitted	0.05-5	1.0000
Zr 343.823	Fitted	0.05-50	0.9999

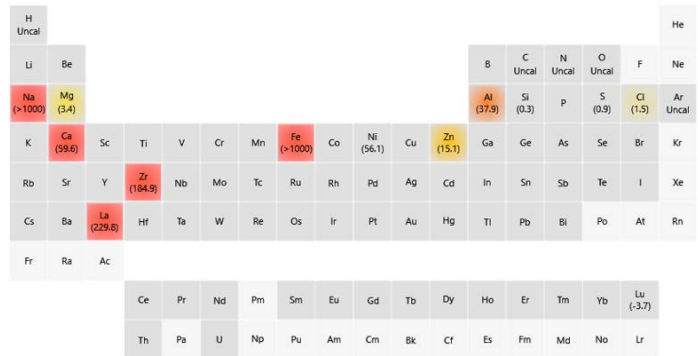


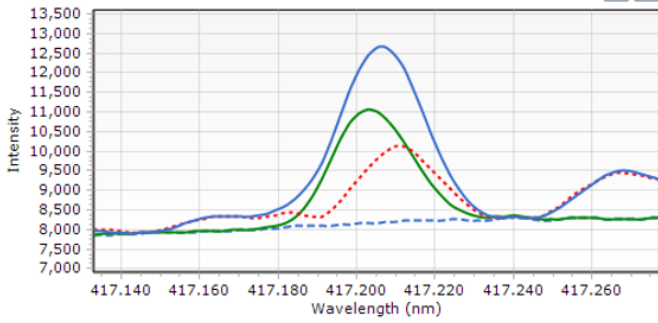
그림 1. 프러시안블루 시료에 어떤 원소가 존재하는지 보여주는 IntelliQuant 스크리닝 주기율표 '히트 맵' 보기. 모든 값은 반정량적이며 ppm 단위로 보고됩니다

백그라운드 보정

ICP Expert 소프트웨어에는 Fitted background correction (백그라운드 보정 기능)(FBC) 및 Fast Automated Curve-fitting Technique(FACT)을 포함한 스마트 백그라운드 보정 기술이 장착되어 있습니다.^{18, 19} 직접적으로 중첩되지 않는 원소에는 FBC가 사용되었습니다. FACT는 간섭이 관심 분석물에 더 가깝거나 중첩될 때 사용되었습니다.

Ga 417.204nm의 Fe 간섭 보정을 위한 FACT 모델의 예시는 그림 2에 보여진 바와 같습니다. FACT는 간섭과 블랭크에서 분석물 신호에 대한 기여도를 빼서 Ga(녹색 선)에 대한 정확한 결과를 제공합니다.

A. Ga - NaFeP (417.204 nm), PB Digest SPIKED - #1, Rack 2 Tube 1



B. Ga - NaFeP (417.204 nm), PB Digest - #3, Rack 2 Tube 9

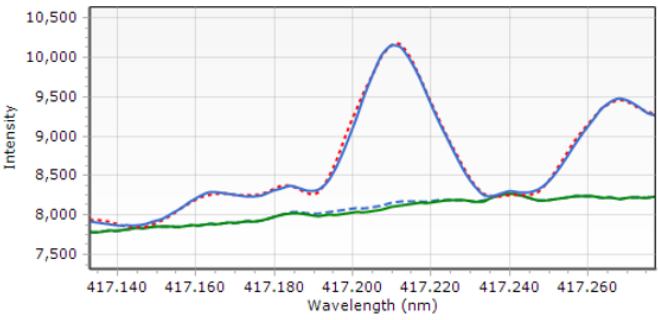


그림 2. Ga의 Fe 간섭 보정을 위한 FACT 모델(파란색 실선으로 표시된 총 신호). Fe(빨간색 파선) 간섭 선이 Ga 417.204nm(녹색 실선) 분석물질 선과 겹치고 있습니다. Blank의 신호는 연한 파란색 파선으로 표시됩니다. **A:** 250µg/L Ga로 스파이킹된 프러시안블루 시료. **B:** Fe에 대한 신호를 보여주는 Ga가 포함되지 않고 스파이킹되지 않은 프러시안블루 시료

결과 및 토의

캘리브레이션

As, Cd, Co(0.05-5mg/L) 및 P(0.5-500mg/L)에 대한 대표적인 검량선은 그림 3에 나타냈습니다. 모든 원소에 대한 검량선은 상관계수가 0.999보다 크고(표 3) 각 검량 지점에서 10% 미만의 검량 오류를 보이는 직선성을 띠는 것으로 나타났습니다.

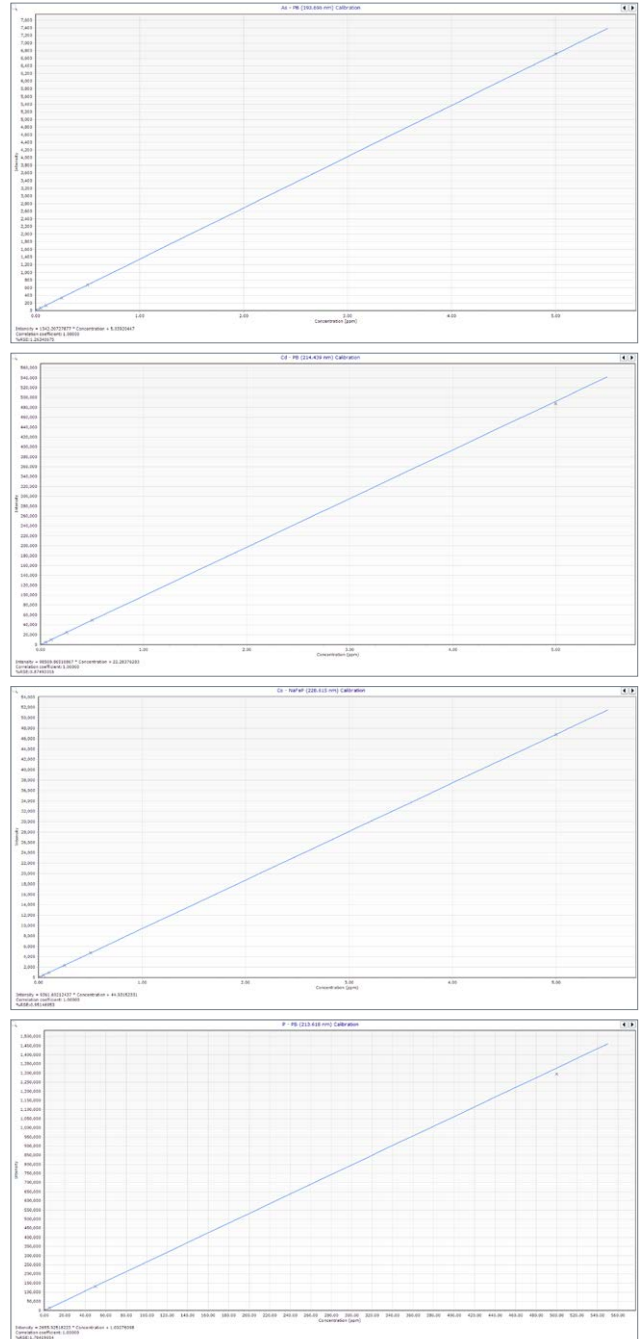


그림 3. As, Cd, Co 및 P에 대한 검량선

분석법 검출 한계(MDL)

고농도의 Na, Mn, Fe 및 P 존재 하에서 낮은 농도의 극미량 원소의 MDL을 측정하기 위해 각 원소를 10µg/L로 스파이킹한 세 가지 양극재에서 DL을 측정했습니다. DL은 또한 분석법 바탕 시료 (Method blank, 12.5% AR)에서 측정되었습니다. 이 분석법은 대표적인 원소만 스파이킹한 바탕 시료 매트릭스 분석법을 사용하는 것보다 실제 시료의 복잡성을 더 잘 나타내는 것으로 밝혀졌습니다. 표 4에 보고된 MDL은 각 스파이킹된 시료의 극미량 원소에 대한 3가지 측정 결과의 3.14 x 표준 편차(SD)를 기준으로 계산되었습니다. 주요 원소(Na, Mn, Fe 및 P)에 대한 MDL은 10µg/L로 스파이킹된 12.5% AR 산 용액을 사용하여 계산되었습니다.

표 4. SIB 양극재의 불순물 원소와 12.5% AR의 Na, Mn, Fe 및 P에 대한 MDL. 모든 원소는 10µg/L로 스파이킹되었습니다. 단위: µg/L(ppb).

원소 및 파장 (nm)	SIB 양극재			
	12.5% AR 바탕 시료	프러시안블루	나트륨 철 인산염	나트륨 망간 산화물
	MDL	MDL	MDL	MDL
Ag 328.068	1.00	1.00	0.5	5.00
Al 396.152	0.7	1.3	10.0	1.00
As 193.696	5.00	6.00	7.00	13.0
B 208.956	1.00	1.00	1.00	1.00
Ba 455.403	0.10	0.10	0.10	0.10
Be 234.861	0.10	0.40	0.30	0.10
Ca 396.847	0.30	3.10	4.90	2.10
Cd 214.439	0.10	1.60	0.40	0.20
Co 228.615	1.00	1.00	1.00	1.00
Cr 267.716	0.40	0.40	2.30	1.50
Cu 327.395	0.50	0.40	0.50	0.50
Fe 238.204	1.00	NA	NA	3.00
Ga 417.204	3.00	5.00	4.00	4.00
K 766.491	2.00	16.0	3.00	2.00
La 408.671	0.40	10.8	0.50	0.30
Mg 279.553	0.10	0.10	0.40	0.20
Mn 257.610	1.00	1.00	7.00	NA
Mo 202.032	0.50	0.40	0.60	0.70
Na 588.995	20.0	NA	NA	NA
Ni 231.604	1.00	1.00	2.00	1.00
P 213.618	14.0	14.0	NA	16.0
Pb 220.353	2.00	2.00	3.00	2.00
S 180.669	4.00	4.00	11.0	12.0
Sb 217.582	3.00	3.00	4.00	3.00
Si 251.611	1.00	4.00	3.00	5.00
Sr 407.771	0.20	0.10	0.10	0.10
Ti 336.122	0.20	0.30	0.50	0.30
V 309.310	0.20	0.30	0.20	1.60
Zn 202.548	0.20	0.60	2.40	0.70
Zr 343.823	0.30	2.60	9.60	1.10

정량분석 데이터 및 스파이크 회수율

해당 응용 분야에 적합한 인증 표준물질(CRM)이 없는 경우 스파이크 회수율 테스트를 사용하여 분석법의 정확성을 확인했습니다. 프러시안블루(PB), 나트륨 철 인산염(SIP 또는 NIP), 나트륨 망간 산화물(SMO 또는 NMO) 및 분석법 바탕 시료에 250mg/L로 스파이킹했습니다. 각 스파이크 용액은 3회 반복해서 처리되었으며 각 분해물도 3회 반복해서 분석되었습니다.

보고된 모든 분석물질의 회수율은 표 5에 나타난 것처럼 예측치의 100±10% 이내였습니다. 세 가지 재료 모두에서 Na, PB 및 SIP 시료의 Fe, SMO시료의 Mn, SIP시료의 P에 대해서는 회수율 결과가 얻어지지 않았습니다. 이러한 원소는 250mg/L 스파이크 수준보다 훨씬 높은 농도로 시료에 존재했습니다. 탁월한 스파이크 회수율 데이터는 세 가지 SIB 양극재 모두에서 극미량 원소 불순물을 정확하게 분석하기 위한 5800 VDV ICP-OES 분석법의 적합성을 입증합니다.

안정성 테스트

분석 기기가 장기간 안정적으로 유지될 수 있다면 재검량할 필요성이 줄어들어 분석법의 생산성과 비용 효율성이 향상됩니다. 5800 VDV ICP-OES의 안정성을 확인하기 위해 실제 시료 분해물에서 모든 원소를 측정했습니다. 0.250mg/L(250mg/L)의 모든 분석물 원소를 함유한 시료 분해물을 동일한 검량선에 대해 10시간 동안 측정했습니다. 전체적으로 재검량 없이 시료당 평균 87초의 속도로 10시간 동안 410개의 측정을 완성했습니다. 시퀀스에는 스파이크 및 스파이크하지 않은 SIB 양극재 측정 260회, CCV 용액 2개(100 및 200µg/L), 마지막으로 12.5% AR의 CCB 용액이 포함되었습니다.

CCV 측정 결과 중 32개 농도는 예측치(200µg/L)의 회수율로 정규화되었으며 시간에 따라 플롯팅했습니다(그림 4). 예상 값(점선으로 표시)의 ±10% 이내의 정확한 측정값을 얻었으며, 모든 파장에 대한 %RSD는 3%미만이었습니다. 탁월한 QC 안정성은 세 가지 SIB 양극재의 모든 표적 분석물질에 대한 일상적인 분석을 위한 5800 ICP-OES의 견고성을 보여줍니다.

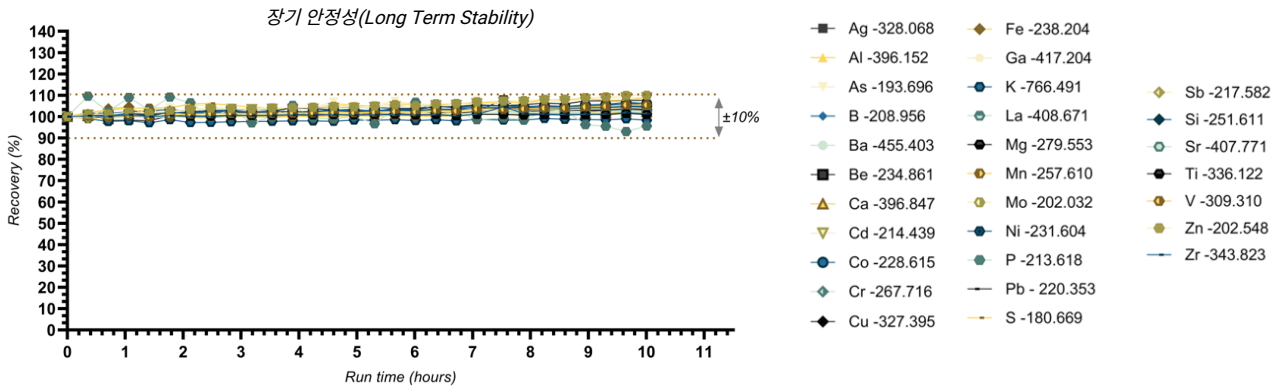


그림 4. 10시간 이상 측정된 200µg/L CCV 용액의 회수율을 통해 장기적 안정성을 보여줍니다

표 5. Agilent 5800 VDV ICP-OES를 이용하여 600배 희석한 프러시안블루(PB), 나트륨 철 인산염(SIP), 나트륨 망간 산화물(SMO)의 세 가지 SIB 양극재에 대한 정량 결과 및 250µg/L 스파이크 회수율 데이터.

원소 및 파장 (nm)	바탕 시료			프러시안블루			나트륨 철 인산염			나트륨 망간 산화물		
	시료 농도 µg/L	스�파이크 시료의 농도	스�파이크 회수율 %	시료 농도 µg/L	스�파이크 시료의 농도	스�파이크 회수율 %	시료 농도 µg/L	스�파이크 시료의 농도	스�파이크 회수율 %	시료 농도 µg/L	스�파이크 시료의 농도	스�파이크 회수율 %
Ag 328.068	8.1	255	99	0.6	248	99	0.8	248	99	38.9	298	104
Al 396.152	9.7	266	103	27.8	291	105	70.6	336	106	31.5	298	107
As 193.696	<MDL	256	102	<MDL	248	99	<MDL	247	99	<MDL	246	98
B 208.956	<MDL	274	110	<MDL	265	106	<MDL	267	107	14.4	278	105
Ba 455.403	<MDL	248	99	<MDL	238	95	<MDL	237	95	4.4	239	94
Be 234.861	<MDL	260	104	<MDL	241	96	<MDL	244	98	<MDL	248	99
Ca 396.847	75	336	105	98	347	100	145	402	103	142	386	98
Cd 214.439	<MDL	255	102	5.3	251	98	5.6	250	98	<MDL	235	94
Co 228.615	<MDL	251	100	4.3	245	96	9.4	249	96	76	304	91
Cr 267.716	<MDL	247	99	1.2	237	94	38	274	94	64	310	98
Cu 327.395	<MDL	244	98	5.2	248	97	5.5	249	97	10.5	251	96
Fe 238.204	5.5	262	103	365000	NA	NA	387000	NA	NA	174.6	412	95
Ga 417.204	1	275	109	145	419	110	2.3	275	109	14	268	102
K 766.491	19	258	96	584	846	105	48	314	107	37	301	106
La 408.671	<MDL	259	104	410	666	102	1.0	252	100	1.7	254	101
Mg 279.553	3.0	268	106	6.4	253	99	22	270	99	21	262	96
Mn 257.610	5	254	100	56	302	98	612	866	102	503820	NA	NA
Mo 202.032	<MDL	247	99	0.4	239	95	1.4	240	95	<MDL	236	94
Na 588.995	114	349	94	112000	NA	NA	187000	NA	NA	184000	NA	NA
Ni 231.604	<MDL	254	102	30	268	95	117	356	96	10	240	92
P 213.618	<MDL	256	102	57	320	105	237345	NA	NA	98	352	102
Pb 220.353	<MDL	251	100	9	249	96	10	247	95	68	297	91
S 180.669	5.0	262	103	15	269	102	334	587	101	1100	1354	102
Sb 217.582	2.3	259	103	1.1	236	94	1.4	236	94	11	254	97
Si 251.611	266	515	100	245	490	98	252	501	100	406	650	98
Sr 407.771	0.2	251	100	0.2	239	96	0.3	238	95	0.6	235	94
Ti 336.122	0.3	246	98	5.4	246	96	19	258	96	20	257	95
V 309.310	<MDL	244	98	<MDL	237	95	1.5	236	94	2.3	231	91
Zn 202.548	138	397	103	149	399	100	119	368	100	99	339	96
Zr 343.823	<MDL	255	102	217	474	103	358	596	95	24	277	101

IntelliQuant를 사용한 QC 실행

IntelliQuant는 양극 시료의 정량 분석 전반에 걸쳐 추가 실행 중 QC 단계로 사용되었습니다(그림 5). IntelliQuant 데이터를 획득하면 정량 분석법을 위해 선택한 분석물질 파장의 정확한 분석을 방해할 만큼 충분히 높은 농도의 시료에 예상치 못한

원소가 존재하지 않는 추가적인 확신과 보장을 얻을 수 있습니다. IntelliQuant로 생성된 반정량 결과는 종종 정량 값의 약 ±20% 내에 있으며, 이는 생산 또는 제조 문제 또는 오염 문제를 표기하는 데 충분할 수 있습니다.

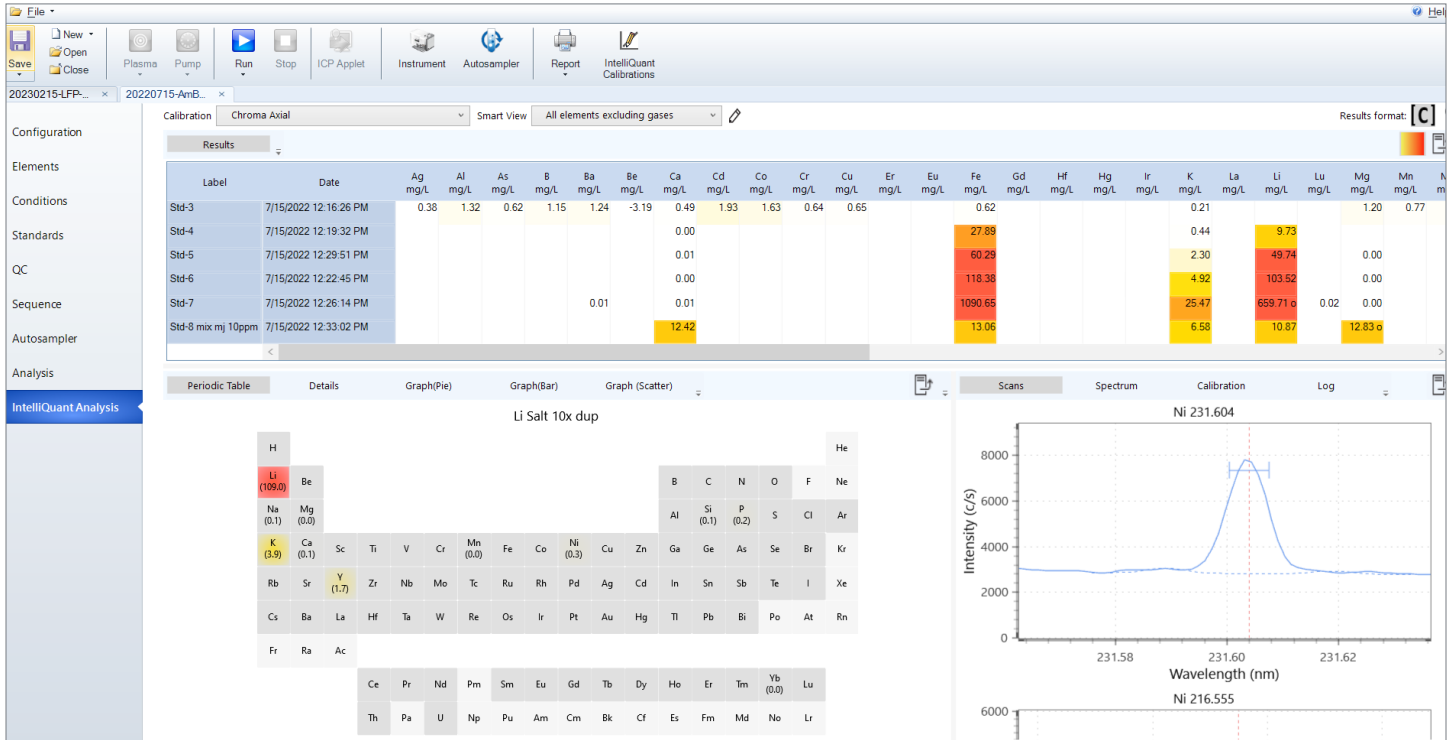


그림 5. 실행 중인 IntelliQuant QC 보고서를 보여주는 스크린샷

상단: 표의 농도 임계값은 조정될 수 있습니다

왼쪽 하단: 주기율표 히트 맵은 시료 내 모든 원소의 상대 농도를 보여줍니다

오른쪽 하단: "스캔(scans)" 보기를 사용하여 개별 분석물질의 신호를 확인하고 잠재적인 간섭 물질을 확인할 수 있습니다

결론

SIB 양극재인 프러시안블루(PB), 나트륨 철 인산염(SIP), 나트륨 망간 산화물(SMO)의 정확한 측정을 Agilent SPS 4 자동 시료 주입기가 장착된 Agilent 5800 VDV ICP-OES를 사용하여 수행했습니다.

Agilent ICP Expert Pro 소프트웨어에 포함된 스마트 도구는 분석에 품질 보증을 한층 더 강화했습니다. IntelliQuant 스크리닝 및 IntelliQuant 기능은 각각 분석법 개발과 결과 검증을 지원하여 시료를 다시 분석할 필요성을 줄이고 정량 결과에 대한 신뢰도를 높였습니다. FBC는 대부분의 원소에 대해 매우 복잡한 시료를 분석할 때 발생하는 백그라운드 구조를 자동으로 보정하고 FACT는 더 복잡한 스펙트럼에서 분석물질 피크를 디콘볼루션(deconvoluted)하여 Ga, K, P에 대한 정확한 결과를 보장합니다.

30개 분석물질 원소에 대해 모두 뛰어난 검량 직선성과 낮은 검출 한계가 얻어졌습니다. 5800 VDV ICP-OES의 높은 성능은 세 가지 유형 시료 모두에 대한 회수율 데이터를 통해 입증했습니다. 모든 회수율은 100±10% 이내였으며, 이는 5800이 다양한 고 매트릭스 시료를 견딜 수 있음을 보여줍니다. 5800은 또한 10시간 QC 회수율 테스트에서 탁월한 안정성을 유지하여 SIB 전구체 물질의 일상적인 측정을 위한 분석법의 적합성을 입증했습니다.

본 연구는 매트릭스 효과를 피하고 가장 높은 감도보다 최고의 정밀도와 정확도를 우선으로 하여 SIB 양극재의 다원소 분석을 위한 5800 VDV ICP-OES의 적합성을 입증했습니다.

참고 문헌

1. Lithium-Ion Battery Market Size By Chemistry (LFP, LCO, LTO, NMC, NCA, LMO), By Component (Cathode, Anode, Separators, Electrolytes, Aluminum Foil, Copper Foil, Others), By Application (Industrial, Automotive, Consumer Electronics, Energy Storage), 2023–2032. Accessed December 2023, [Lithium-Ion Battery Market Size, Growth Analysis Report 2032 \(gminsights.com\)](#)
2. Walter, M., Kovalenko, M.V., Kravchyk, K.V., Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries. *New J Chem*, **2020**. 44(5): 1677-1683
3. Fleischmann, J., et al, Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular, McKinsey and Company report, 2023, accessed December 2023, <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular#/>
4. Tapia-Ruiz, N., et al., 2021 roadmap for sodium-ion batteries, *J. Phys. Energy*, **2021**, 3 031503
5. Mosallanejad, B., et al., Cycling degradation and safety issues in sodium-ion batteries: Promises of electrolyte additives. *J Electroanal Chem*, **2021**, 895: 115505
6. Velumani, D., Bansal, A., Thermal Behavior of Lithium- and Sodium-Ion Batteries: A Review on Heat Generation, Battery Degradation, Thermal Runway – Perspective and Future Directions. *Energy & Fuels*, **2022**. 36(23): 14000-14029
7. Scott, A., Sodium comes to the battery world, *C&EN*, 2022, 100, 19, <https://cen.acs.org/business/inorganic-chemicals/Sodium-comes-battery-world/100/i19>
8. Rudola, A., et al., Reviewing the Safe Shipping of Lithium-Ion and Sodium-Ion Cells: A Materials Chemistry Perspective, *Energy Material Advances*, **2021**, Vol 2021
9. Kang, L., Hina Battery becomes 1st battery maker to put sodium-ion batteries in EVs in China, CnEVPost, February 2023, accessed December 2023, <https://cnevpost.com/2023/02/23/hina-battery-puts-sodium-ion-batteries-in-sehol-e10x/>
10. Nguyen, T. P., Kim, I. T., Recent Advances in Sodium-Ion Batteries: Cathode Materials, *Materials*, **2023**. 16(21): 6869
11. Tang, W., et al., High-performance NaFePO₄ formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries. *J. Materials Chem A*, **2016**. 4(13): 4882-4892
12. Wang, D.-Y., et al., Recent advances of organometallic complexes for rechargeable batteries. *Coordination Chem Reviews*, **2021**. 429: 213650
13. Zuo, W., et al., Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Storage Mechanism, Electrochemistry, and Techno-economics. *Accounts of Chemical Research*, **2023**. 56(3): 284-296
14. Agilent ICP Expert 소프트웨어: ICP-OES를 위한 스마트 도구를 탑재한 강력한 소프트웨어, 애질런트 발행물, [5994-1517KO](#)
15. Agilent IntelliQuant 스크리닝, 더 스마트하고 더 빠른 반정량 ICP-OES 분석, 애질런트 발행물, [5994-1518KO](#)
16. Agilent IntelliQuant 소프트웨어: 보다 우수한 시료 인사이트 및 간소화된 분석법 개발, 애질런트 발행물, [5994-1516KO](#)
17. ICP-OES Background and Interference Removal Accurate. Easy. Reliable, Agilent publication, [5991-8452EN](#)
18. Fitted Background Correction(FBC): Fast, accurate and fully automated background correction, Agilent publication, [5991-4836EN](#)
19. Real-time Spectral Correction of Complex Samples using FACT Spectral Deconvolution Software, Agilent publication, [5991-4837EN](#)
20. Innovative Freeform Optical Design Improves ICP-OES Speed and Analytical Performance, Agilent publication, [5994-5891EN](#)

www.agilent.com/chem

DE93161013

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
2023년 12월 20일 수요일, 한국에서 발행
5994-7013KO

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