

ICP-OES를 이용한 리튬 이온 배터리 재료의 원소 분석에 대한 실습 안내서



목차

리튬 이온 배터리 재료의 수명 주기	3
각 단계에서의 원소 분석 측정	3
자원 추출 과정에서의 원소 분석	4
배터리 제조 과정에서의 원소 분석	4
재활용 과정에서의 원소 분석	5
분석 문제	6
일반적인 분석 문제와 극복 방법	7
Nebulizer 막힘	7
낮은 측정 안정성	8
Na 및 K와 같은 일부 원소에 대한 부정확한(높은) 결과	9
칼륨에 대해 낮은 직선성을 다루는 예시	10
높은 백그라운드 신호	11
백그라운드 마커 배치의 어려움	11
자주 교체해야 하는 시료 주입 구성 요소	12
낮은 측정 정확도	13
배터리 및 배터리 재료에 대한 규제 및 기준	15
배터리 원료 테스트의 ISO 기준	16
리튬 배터리 재료의 중국 기준	17
리튬 배터리 업계를 위한 애질런트 솔루션	18



리튬 이온 배터리 재료의 수명 주기

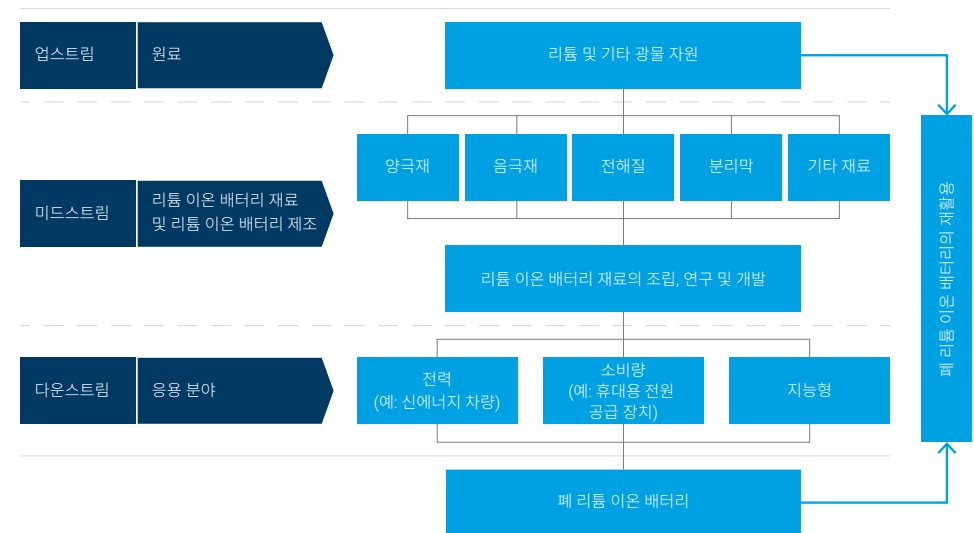


각 단계에서의 원소 분석 측정

리튬 배터리 산업은 밸류 체인에 따른 재료의 원소 조성 분석을 필요로 합니다.

- 리튬 및 기타 광물 추출: 광석 및 염수 내 원소 식별 및 정량, 정제 공정에서의 금속 및 자성 불순물
- 리튬 이온 배터리 연구 및 개발: 구성 요소 간 상호작용 연구, 배터리 안전성, 성능, 수명 주기, 전력 밀도 및 에너지 밀도 향상을 위한 배터리에 사용되는 다양한 원소의 영향 연구, 분해 산물 내 원소 측정
- 리튬 배터리 제조 품질 관리: 납, 수은, 크롬과 같은 제한된 원소를 제어하는 음극재, 양극재 및 전해질 재료 내 불순물 측정
- 제조 환경 모니터링: 공장 배출물이 규정된 제한을 준수하는지 확인
- 리튬 배터리 재활용 및 귀중한 금속 원소(Ni, Co, Mn, Li 등)의 자원 회수

리튬 이온 배터리 산업



자원 추출 과정에서의 원소 분석

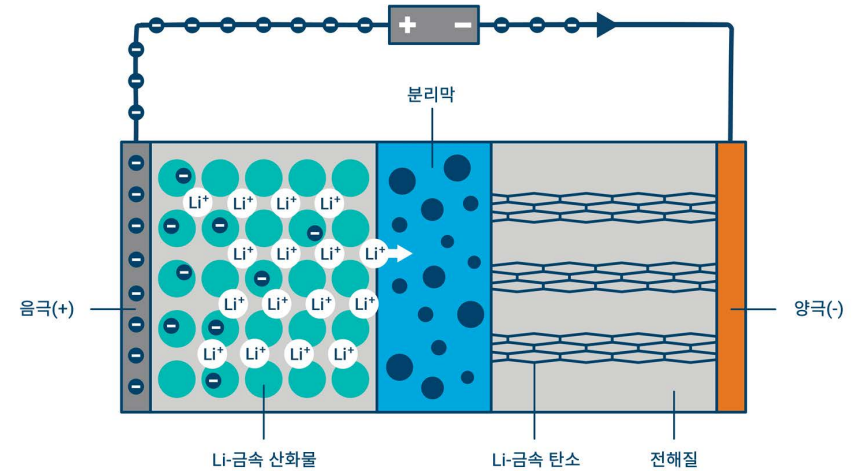
배터리 제조업체들은 더 높은 순도의 원료를 요구하고 있습니다. Li와 Li 화합물의 공급업체는 추출 공정과 최종 제품의 품질을 관리하기 위해 추출 전 광석 또는 염수 내의 일부 주요 원소의 함량을 측정해야 합니다.

ICP 기반 분석 기술에서 이러한 유형의 시료에 대한 원소 분석은 까다롭습니다. 시료는 일반적으로 총 용존 고형물(TDS) 함량이 높고 용액 밀도가 높으며 염수 시료에 조류와 용해되지 않은 입자가 존재할 가능성이 있습니다. 이러한 시료에서 매트릭스는 시료 주입 시스템에 침전되거나 플라즈마를 쿨링하여 기기의 장기적인 안정성에 영향을 줄 수 있습니다. 광석 또는 염수 시료에는 알려지지 않은 양의 다양한 원소가 포함되어 있을 가능성이 있습니다. 이 알려지지 않은 조성은 스펙트럼 및 물리적 간섭을 유발하여 측정의 정확도에 영향을 미칠 수 있습니다.

배터리 제조 과정에서의 원소 분석

리튬 이온 배터리는 다음의 네 가지 기본 구성 요소로 구성됩니다.

- 양극재: 여기에는 lithium iron phosphate, lithium nickel manganese cobalt 등을 포함한 다양한 양극재가 포함됩니다. 양극재의 성능은 배터리의 에너지 밀도, 안전성 및 수명 주기에 영향을 미칩니다
- 음극재: 여기에는 금속, 금속 산화물, 무기 비금속(예: 탄소 및 실리콘)이 포함됩니다. 음극재의 성능은 배터리의 에너지 밀도를 결정하는 주된 요인입니다
- 분리막 재료: 일반적으로 폴리프로필렌과 폴리에틸렌과 같은 유기 물질로 만들어진 멤브레인입니다. 분리막 재료는 용량, 사이클 성능, 전류 밀도 및 기타 전기적 특성에 영향을 미칠 수 있습니다
- 전해질: 여기에는 고순도 유기 용매, 전해질 리튬염 및 첨가제가 포함됩니다. 전해질 재료의 성능은 배터리의 안전성에 영향을 미칠 수 있습니다



리튬 이온 배터리는 음극, 양극, 전해질 및 분리막으로 구성됩니다. 배터리가 충전 중일 때 전자는 음극에서 양극으로 흐릅니다. 배터리가 방전 중일 때 흐름이 역전됩니다.

배터리 제조업체는 일반적으로 다음과 같은 재료의 불순물 및 원소 조성을 측정합니다.

- 전해질
- 흑연 음극재
- 양극재

또한 제조업체는 규제를 준수하기 위해 공장에서 배출되는 모든 배출물의 원소 조성을 측정해야 합니다.

재활용 과정에서의 원소 분석

리튬 이온 배터리 구성 요소의 약 95%는 재활용될 경우 새로운 배터리로 전환되거나 다른 산업에서 사용될 수 있습니다. 회수된 재료는 배터리 비용의 절반 이상을 차지하므로 재활용에 대한 강력한 인센티브가 존재합니다. 코발트와 니켈과 같은 일반적인 양극재의 가격은 상당히 변동적입니다. 이러한 원소의 대부분은 정치적으로 불안정한 국가에서 구매합니다. 예를 들면, 전 세계 코발트 매장량의 50%가 콩고에 있습니다. 많은 유형의 리튬 이온 배터리에서 리튬 및 망간과 함께 이러한 금속의 농도는 천연 광석의 농도를 초과하므로 폐배터리는 고농축 광석과 유사합니다. 이러한 금속들이 대규모로 사용된 배터리에서 회수될 수 있고 천연 광석보다 더 경제적이라면 배터리의 가격은 떨어질 것입니다. 재활용은 또한 광업과 관련 사회적, 환경적 피해를 줄여줍니다.

배터리 재활용은 일반적으로 광산 업계에서 사용되는 것과 같은 공정인 고온 용해 및 추출 또는 제련을 포함합니다. 하지만 원소 분석이 공정의 핵심 분석 기술인 가운데 리튬 이온 배터리를 재활용하는 더 나은 방법을 찾기 위한 많은 양의 연구가 진행되고 있습니다. 배터리 화학이 지속적으로 변화함에 따라 재활용 공정은 더욱 복잡해지고 어떤 원소가 존재하고 어떤 농도로 존재하는지 식별해야 할 필요성이 더욱 중요해집니다.



분석 문제



ICP 기반 분석 기법의 경우 배터리 재료 공급망 전체에 걸친 시료의 원소 분석은 까다롭습니다. 이러한 시료는 일반적으로 총 용존 고형물(TDS) 함량이 높고 쉽게 이온화되는 원소를 포함합니다. 예를 들어, LiCO_3 를 분석할 때 플라즈마에 많은 리튬 이온이 존재하면 나트륨 및 칼륨과 같이 쉽게 이온화할 수 있는 원소의 측정에 영향을 미쳐 잘못된 결과를 초래할 수 있습니다. 배터리 재료 시료 또한 백그라운드 신호가 높고 간섭이 흔히 발생합니다. 리튬은 또한 플라즈마 토치를 포함한 시료 주입 시스템 구성 요소의 성능을 저하시키는 것으로 악명이 높습니다.



일반적인 배터리 구성 요소 시료의 특징은 다음과 같습니다.

- 많은 양의 용존 고형물
- 일부 원소의 높은 농도와 기타 낮은 농도
- 리튬 광물 시료가 다양한 원소를 포함할 수 있음

이러한 유형의 시료는 먹는물 또는 다른 일반적인 ICP-OES 시료 유형보다 측정하기가 더 어렵습니다.

일반적인 분석 문제와 극복 방법



Nebulizer 막힘

배터리 재료 시료에는 육안으로 보이지 않는 미세 입자가 포함되어 있을 수 있습니다. 이러한 입자가 glass concentric nebulizer의 팁에 있는 작은 캐필러리 튜브의 일부 또는 전체를 막을 수 있습니다. 이러한 막힘은 필연적으로 시료 재측정으로 연결되는 많은 성능 문제를 야기합니다.



증상

Nebulizer 부분적 막힘의 일반적인 증상으로 지속적인 검량 검증(CCV) 표준물질의 회수율이 낮아지게 됩니다. CCV 솔루션과 같은 품질 관리(QC) 솔루션을 분석하는 동안 주기적으로 모니터링하는 것은 좋은 실험실 관행입니다. 일반적으로 20~30개의 시료마다 CCV를 측정하는데, 중간에 문제가 발생하면 문제가 발생한 QC 전에 측정한 20~30개의 시료를 모두 다시 측정해야 합니다. Nebulizer가 완전히 막히면 내부 표준물질을 포함해 모든 결과의 방출 신호가 낮거나 전혀 발생하지 않으므로 이 상황을 쉽게 진단할 수 있습니다. 분석 실행 과정에서 CCV 결과와 내부 표준물질 결과를 모니터링함으로써 nebulizer 막힘으로 인한 시료 재측정을 피할 수 있습니다.

솔루션

Nebulizer 막힘이 자주 발생하는 경우 다음 조치를 고려하는 것이 좋습니다.

- 시료 여과 또는 원심 분리
- 자동 시료 주입기 프로브 깊이를 시험관 바닥 위로 설정하여 시험관 바닥에 있는 입자가 프로브로 흡입될 가능성을 최소화하세요
- 사용 중인 nebulizer 유형을 시료 라인에서 막힘 문제가 발생할 가능성이 더 적은, 더 큰 내부 직경을 가진 nebulizer로 변경합니다
- 스위칭 밸브를 추가해 시료가 시료 주입 시스템에서 머무는 시간을 줄이고, 시료 분석 시간을 늘리지 않고 행균 시간을 늘립니다. 이는 막힘 가능성을 줄이고 토치의 성능 저하를 줄여 수명을 연장할 수 있습니다
- 아르곤 가습기를 사용하여 nebulizer 팁을 촉촉하게 유지하면 고형물이 nebulizer 팁에 침적될 가능성이 감소하기 때문에 막힘이 감소합니다
- 시료를 조정하여 미세 입자를 완전히 분해합니다. 여기에는 마이크로웨이브 분해 시스템을 사용하는 것이 포함될 수 있습니다

Agilent 5800 및 5900 ICP-OES 기기에는 nebulizer 역압이 변경되는 경우 분석자에게 이를 알리는 "Neb alert" 기능이 있습니다. 역압 증가는 막힘이 발생하고 있다는 것을 나타내며, 역압 감소는 연결부 누출로 인해 발생할 수 있습니다. 사전 정의된 역압 임계값에 도달하면 바로 화면에 경보를 표시해 분석자에게 문제를 알려줍니다. 시료 분석 품질에 영향을 미치기 전에 사용자가 문제를 해결할 수 있도록 분석이 자동으로 중단됩니다.

Nebulizer의 유형에 따라 분석할 때 조금씩 다른 역압을 사용하기 때문에 경고 임계값을 nebulizer 유형에 맞게 조정할 수 있습니다. 사용 중인 nebulizer의 "정상적인 상태"가 무엇인지를 알기 위해 분석자가 분석 페이지에서 nebulizer 역압의 플롯을 검토하거나 Agilent ICP Expert 소프트웨어 내에서 별도로 Nebulizer 테스트 기능을 사용할 수 있습니다.

낮은 측정 안정성

일반적인 배터리 구성 요소 시료와 같이 총 용존 고형물(TDS)이 많은 시료를 측정할 때 안정성이 떨어지는 경우가 종종 발생합니다.

증상

측정의 정확성을 위해서는 측정 안정성이 중요합니다. 기기가 안정적이면 다른 시간에 측정된 동일한 시료에 대해 동일한 결과를 얻을 수 있습니다. 즉, 결과가 '드리프트'되지 않습니다. 안정성 문제가 있는 경우 일반적으로 시료 배치의 서로 다른 지점에서 측정된 연속 검량 검증(CCV) 표준물질과 같이 QC 시료에 대한 서로 다른 결과가 나타납니다. (예: 샘플 50개마다) 안정성 문제가 있는 경우 때로는 결과가 한 방향으로, 예를 들어 위 또는 아래로의 경향을 보입니다.

내부 표준물질을 사용하는 경우 각 용매에 대한 IS 반복 주입의 %RSD와 내부 표준물질 비율을 확인하세요. IS의 농도가 양호한 신호 대 백그라운드 비율을 제공하기에 충분한 경우 IS에 대한 민감한 파장을 선택하고 IS에 대해 %RSD가 1% 미만이어야 합니다. 반복 주입의 정밀도가 양호한 경우 측정된 내부 표준물질 비율은 1의 10% 이내여야 합니다. 이 결과는 우수한 안정성을 나타냅니다.



애질런트는 표준 용액, 일반 소모품 및 전체 배터리 생산 공정에 대한 소모품을 원스톱으로 공급합니다.

솔루션

고 매트릭스 시료에 가장 적합한 시료 주입 구성 요소를 사용하세요. 플라즈마에 주입되는 시료량을 줄이면 안정성이 향상됩니다. 다음 방법을 권장합니다.

- 고 매트릭스 시료에 적합한 애질런트 더블 패스 스프레이 챔버를 사용하세요. 애질런트는 HF로 분해된 시료를 위한 비활성 스프레이 챔버를 제공하며, 이는 고 매트릭스 시료에도 이상적입니다. 비활성 스프레이 챔버는 표준 유리 사이클론 스프레이 챔버보다 가격이 비싸지만 고 매트릭스 시료로 더 나은 안정성을 제공하고 막힘을 줄여주며 세척 시 떨어뜨려도 깨지지 않습니다
- 다량의 용존 고형물이 함유된 시료용으로 설계된 nebulizer를 사용하세요. [Mira Mist](#)를 권장합니다
- 직경이 작은 연동 펌프 튜브(시료의 경우 검은색/검은색 튜브, 내부 표준물질의 경우 주황색/녹색 튜브)를 사용하세요
- 혼입 가스가 nebulizer에서 거품을 일으켜 신뢰할 수 없는 결과를 초래할 수 있습니다. 시료 전처리의 일환으로 시료 탈기 기술(예: 초음파 처리 또는 예열)을 사용하세요
- 수냉 시스템의 온도가 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 이내에서 일정한지 확인하세요. 실험실의 주변 온도 또한 일정해야 합니다. 이는 매우 낮은 농도(< 1ppm)에서 원소를 측정할 때 특히 중요합니다

Na 및 K와 같은 일부 원소에 대한 부정확한(높은) 결과

증상

플라즈마에 많은 리튬 및 기타 금속 이온이 존재하면 쉽게 이온화되는 원소(EIE), 일반적으로 Na, K, Mg 및 Ca와 같은 그룹 I 및 II 원소의 분석에 영향을 미쳐 잘못된 높은 결과를 초래할 수 있습니다.

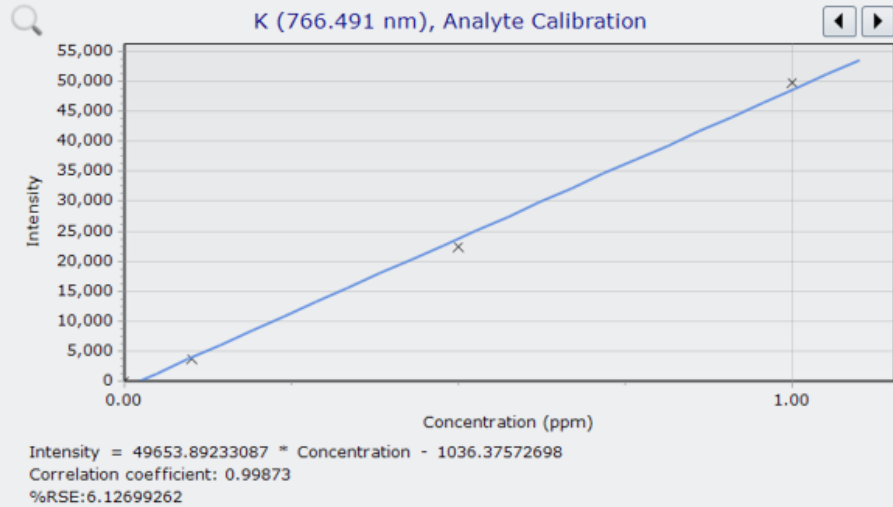
솔루션

EIE 간섭을 최소화하거나 제거하기 위해 다음과 같은 접근 방식을 사용할 수 있으며, 각각의 접근 방식은 복잡성과 비용 수준이 다릅니다.

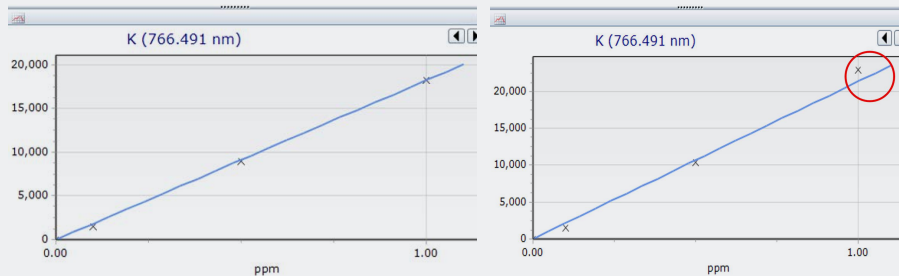
- 플라즈마를 radial view로 관찰합니다. Radial view 측정에는 극미량 원소 분석에 필요한 감도가 부족하므로 EIE가 극미량 농도로 존재하는 경우 radial view 관측이 검출 한계에 영향을 미칩니다

- 플라즈마 조건은 EIE 원소 분석에 유리하도록 분석법 개발 과정 중 최적화될 수 있습니다
- 매트릭스 매치 표준물질은 EIE 간섭을 최소화하기 위한 검량선 생성에 사용될 수도 있습니다. 그러나 배터리 재료에서 발견되는 것과 동일한 매트릭스로 표준물질을 얻는 것은 어려울 수 있습니다
- 세슘과 같은 이온화 억제제를 사용하여 표적 분석물질의 정확도를 향상시킬 수도 있습니다. 그러나 이온화 억제제를 사용하면 방출 파장이 변화하고 시료 주입 구성 요소의 마모가 증가할 수 있습니다
- 표준물질 추가 분석법(MSA)은 EIE 간섭을 극복하기 위해 특히 간섭으로 인해 내부 표준물질을 사용하는 것이 적합하지 않은 경우 권장되는 방법입니다. 표준물질 추가는 매트릭스가 모든 용액에 동일한 영향을 미치는 것으로 가정되기 때문에 측정에서 매트릭스 효과를 제거하는 데 일반적으로 사용됩니다. 또한 검량 분석법으로 표준물질 추가를 사용하면 Na 및 K를 axial로 측정할 수 있으므로 모든 원소가 단일 플라즈마 관측 모드에서 최고의 감도로 측정됩니다. MSA는 분석을 완료하기 위해 매트릭스 매치 표준물질을 전처리해야 하기 때문에 시간이 많이 걸릴 수 있습니다
- 내부 표준물질을 사용하여 검량 표준물질의 매트릭스와 시료 매트릭스 사이의 변동을 보정할 수 있습니다. 내부 표준물질을 사용하면 리튬 이온 배터리 분석에서 일반적인 복잡한 시료를 측정할 때 매트릭스 매칭을 수행할 필요가 없습니다. 내부 표준물질을 선택할 때 시료에 존재하지 않고 시료 내 원소의 간섭을 받지 않으며 화학적으로 시료와 호환되는 원소를 사용하세요. 모든 분석 용액(블랭크, 검량 표준물질 및 시료)에 동일한 농도의 내부 표준물질을 첨가해야 합니다. 분석 중에 동일한 농도가 존재하는지 확인하는 가장 간단한 방법은 ICP-OES의 연동 펌프를 사용하여 온라인으로 시료 스트림에 추가하는 것입니다. 블랭크 용액 내 내부 표준물질 원소에 대해 측정된 방출 강도를 시료 내 내부 표준물질 원소의 강도와 비교합니다. 그런 다음 두 내부 표준물질 측정값의 비율을 사용하여 시료 매트릭스의 영향에 대해 측정하려는 원소의 강도를 보정할 수 있습니다. 이는 존재할 수 있는 EIE 원소의 영향을 보정하는 효과적인 방법이기도 합니다

칼륨에 대해 낮은 직선성을 다루는 예시



문제점: K에 대한 검량 그래프가 0.999 직선성 요구 사항을 충족하지 못했으며 상관 계수는 0.99873이었습니다. 다원소 표준 용액이 사용되고 있었기 때문에, 이는 쉽게 이온화된 원소(EIE)가 K에 대한 판독값에 영향을 미치는 'EIE 효과'에 의해 발생했을 가능성이 가장 높습니다. 이는 단일 원소 칼륨 표준물질에 대한 검량 그래프와 다원소 표준물질에 대한 검량 그래프를 비교하여 확인되었습니다(아래 이미지 참조). 단일 원소 표준물질은 0.99982의 상관 계수를 보여주며, 다원소는 0.99860을 보여줍니다.



다원소 표준물질(오른쪽)의 검량 그래프는 가장 높은 농도(빨간색 원)에서 비선형인 반면, 단일 원소 표준물질(왼쪽)은 모든 농도에서 선형입니다.

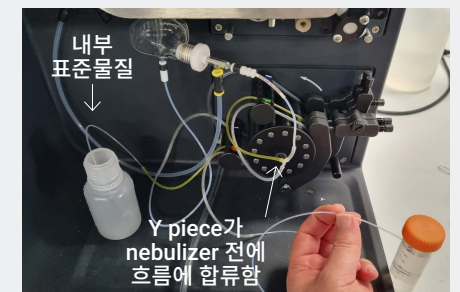
솔루션: EIE 효과를 극복하기 위한 네 가지 다른 방법이 시도되었습니다.

- 플라즈마 Radial View
- 내부 표준물질(200ppm Rb) 사용
- 이온화 억제제 사용(Axial View 및 1000ppm Cs 완충액)
- Axial View를 통한 분석법 최적화(플라즈마 유속 12L/min, 보조 유속 1L/min, RF 출력 0.9kW, nebulizer 유속 1.2L/min,

결과는 아래 표에 나타냈습니다.

분석법	상관 계수	코멘트
Radial View	0.99973	양호한 직선성, 하지만 신호 대 루트 백그라운드 비율(SRBR)이 낮아 검출 한계에 부정적인 영향을 미칩니다.
내부 표준물질	0.99998	결과가 우수하고 설정이 간단하나 Rb 표준물질의 추가 비용이 분석에 추가됩니다. 또한 다른 원소(Na 및 Li)의 측정을 개선하고 일반적으로 복잡한 매트릭스를 갖는 실제 시료에 대해 더 나은 품질의 데이터를 생성합니다.
이온화 억제제 및 Axial view	0.99983	양호한 직선성, 하지만 Cs 용액의 추가 비용이 분석에 추가됩니다.
Axial view 분석법 최적화	0.99922	양호한 직선성, 하지만 K 및 다른 그룹 1 원소에 대한 저온 플라즈마와 같은 다양한 원소에 대해 다른 설정을 실행해야 하나 As, Cd 및 기타 원소에는 고온 플라즈마가 필요합니다.

내부 표준물질을 사용하는 권장 용액은 'Y' piece를 사용하여 각 용액의 흐름에 내부 표준물질 용액을 주입함으로써 쉽게 자동화됩니다(이미지 참조). 또는 Agilent AVS 7과 같은 스위칭 밸브를 사용할 수 있습니다.



높은 백그라운드 신호

배터리 재료 시료는 높은 백그라운드 신호를 나타내곤 합니다. 매트릭스는 시료마다 다를 수 있어 백그라운드 보정 지점을 수동으로 선택하는 작업이 복잡해집니다. 시료 매트릭스와 독립적인 빠르고 단순하며 정확한 백그라운드 보정이 필요합니다.

증상

배터리 재료 매트릭스에서 발생하는 복잡한 백그라운드 신호는 최종 시료 분석 결과를 측정할 때 보정해야 합니다. 그림 1에서 방출 피크(C)는 시료 매트릭스의 강한 광대역 방출로 인한 기울어진 베이스라인으로 인해 부정확하게 높습니다. 이는 시료에서 실제보다 더 높은 부정확한 결과를 초래합니다.

솔루션

애질런트 FBC(Fitted Background Correction) 기술과 같은 베이스라인 보정 기술을 사용하여 기울어진 베이스라인의 효과를 제거할 수 있습니다. 애질런트 Fitted background correction 기능은 데이터 정확도를 향상시킬 뿐만 아니라 검출 한계를 개선하고 과보정을 감소시키며, 이는 오프 피크(off-peak) 백그라운드 보정 기술을 사용할 때 일반적으로 사용됩니다.

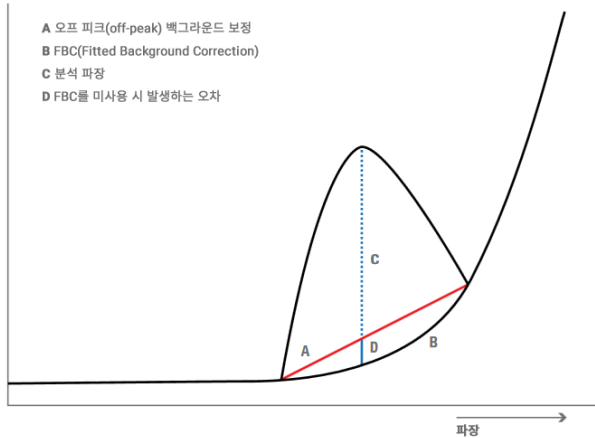


그림 1. 백그라운드 보정.

백그라운드 마커 배치의 어려움

배터리 구성 요소는 다양한 양의 서로 다른 원소를 포함하곤 합니다. 높은 농도의 일부 원소와 낮은 농도의 다른 원소 조합으로 인해 복잡한 백그라운드 신호가 발생할 수 있습니다. 비분석물질 파장의 백그라운드 방출은 사용하려는 분석물질 파장과 인접할 수 있으며, 이는 분석의 실제 백그라운드를 측정하기 어렵게 하여 결과에 오류를 야기할 수 있습니다.

증상

정확한 결과를 얻으려면 복잡한 백그라운드 신호를 보정해야 합니다. 그림 2에서 인(P)의 경우 213.618nm에서 방출 피크는 다른 원소의 더 높은 피크로 둘러싸여 있습니다. 백그라운드 피크 마커를 배치할 위치를 결정하기가 어려우며, 따라서 P에 대한 부정확한 결과를 초래합니다.

솔루션

수학적 알고리즘을 적용하여 복잡한 시료의 백그라운드를 자동으로 보정하는 애질런트 FBC(Fitted Background Correction)와 같은 베이스라인 보정 기법을 사용합니다. FBC는 백그라운드 피크 마커의 수동 배치와 관련된 추측과 오류를 제거하여 데이터 정확성과 검출 한계를 개선합니다.

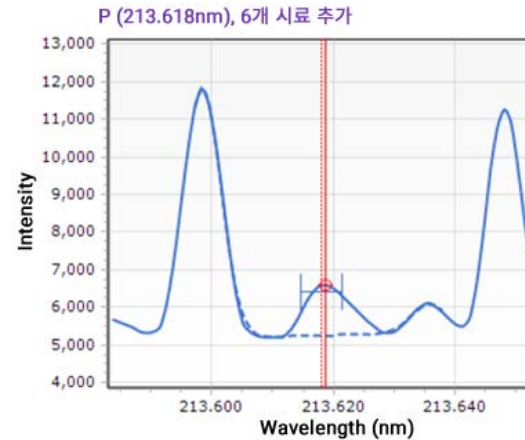


그림 2. Fitted Background Correction이 적용된 배터리 양극재의 P 213.618nm의 스펙트럼이 복잡하고 기울어진 백그라운드로 정확한 보정을 보장.

자주 교체해야 하는 시료 주입 구성 요소

ICP-OES 토치, nebulizer, 펌프 튜빙 등을 자주 교체해야 하는 것은 시간 소모적이며 비용이 많이 듭니다. 각 분석에 적합한 구성요소를 선택하는 것이 중요합니다.

증상

리튬은 플라즈마 토치에 좋지 않은 영향을 주는 것으로 악명이 높습니다. 토치를 자주 교체해야 하는 경우 시료에 포함된 리튬의 영향이 원인일 수 있습니다.

불화수소산을 사용하여 시료를 분해할 경우 모든 유리 시료 주입 구성 요소가 훼손되어 성능이 크게 저하되어 조기에 교체해야 합니다.

유기 화학 물질이 함유된 전해질을 측정하면 기존 펌프 튜빙이 손상될 수 있습니다. 튜브가 훼손되면 딱딱해지고 늘어나며 탄성을 잃습니다. 사용하면서 튜빙의 펌핑 효율이 변화함에 따라 분석 중에 결과 정밀도가 저하되고 측정 드리프트가 발생할 수 있습니다.

솔루션

리튬을 분석할 때는 일체형 토치 대신 완전 분리형 토치를 사용하세요. 완전 분리형 토치를 사용하면 전체 구성 요소 대신 손상된 구성 요소만 교체할 수 있습니다. 분리형 토치에 radial view 외부 토치 구성 요소를 장착하세요. 이 경우 외부 튜브의 길이가 짧으면 더 오래 사용할 수 있습니다.



그림 3. 리튬이 풍부한 매트릭스를 분석할 경우 완전 분리형 토치를 사용하세요. 이를 통해 리튬에 의해 손상된 구성 요소만 쉽게 교체할 수 있습니다.

분해를 위해 불화수소산(HF)을 사용하는 경우 비활성 시료 주입 키트를 사용하세요. 이는 높은 성능과 긴 수명의 구성 요소를 보장하는 HF 내성 재료로 만들어집니다.



그림 4. 애질런트 비활성 스프레이 챔버 및 OneNeb Nebulizer는 HF로 분해된 시료 분석에 이상적입니다.

표준 펌프 튜빙은 대부분의 배터리 구성 요소 분석에 사용할 수 있지만 전해질 분석에는 유기 화학 물질을 견딜 수 있는 튜브를 사용하세요. 애질런트 용매 플렉서블 튜빙 (SolvaFlex)은 유기 용매에 적합합니다.

ICP-OES 기기에 스위칭 밸브를 설치하면 시료 주입 구성 요소가 손상된 용액과 접촉하는 시간이 감소하여 구성 요소 수명이 향상되고 비용이 절감됩니다. 스위칭 밸브는 또한 시료 간 시간을 줄여 시료 처리량을 향상시킵니다.

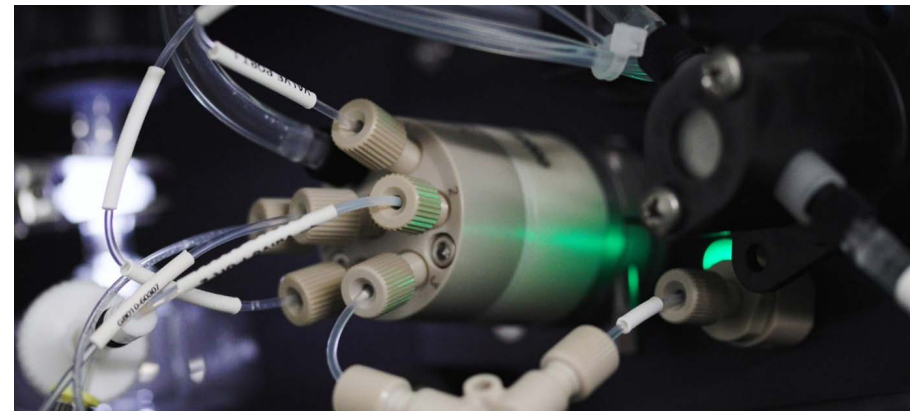


그림 5. AVS 7 스위칭 밸브는 시료 주입 구성 요소가 부식성 용액과 접촉하는 시간을 줄여줍니다.

낮은 측정 정확도

부정확한 ICP-OES 측정에는 다음과 같은 몇 가지 원인이 있을 수 있습니다.

- 스펙트럼 간섭
- 오염
- 매트릭스 영향
- 검량 문제

증상

알려진 농도의 원소에 대해 잘못된 결과가 보고되고 있습니다.

솔루션

현재 리튬 배터리 업계에서 이용 가능한 인증 표준물질(CRM)은 거의 없습니다.

CRM은 리튬 광석과 같은 특정 유형의 대표적인 시료로 CRM 내 원소에 대한 인증 농도 값과 함께 제공됩니다. CRM은 시료 배치에서 CRM을 측정 후 얻은 결과를 인증값과 비교하여 분석법의 정확성을 확인하는 데 사용됩니다. 시료를 나타내는 CRM을 이용할 수 없는 경우 시료를 스파이크하여 분석법의 정확성을 검토하세요. 알려진 양의 원소(스파이크라고 함)가 첨가된 시료를 스파이크가 없는 동일한 시료와 비교하는 경우 그 차이는 스파이크에 기인한 농도여야 합니다.

스펙트럼 간섭

모든 ICP-OES 분석에서 특히 문제가 되는 오류는 예상치 못한 스펙트럼 간섭입니다.

UV-Vis 파장 범위에는 수많은 원소 방출선이 있습니다. 그림 6에 나와 있듯이, 시료에 함유된 다양한 원소의 방출이 파장이 서로 밀집된 상태에서 이루어지는 경우도 있습니다.

측정에 사용되는 방출선에 중첩되는 경우 시료에 함유되어 있는지 몰랐던 원소나 높은 농도로 존재하는 원소로 인해 관심 분석물질의 결과가 올바르게 나오지 않게 높게 나올 수 있습니다(그림 7 참조).

Agilent IntelliQuant Screening 또한 이러한 상황에서 유용합니다. 이 기능을 사용해 시료를 빠르게 스크리닝함으로써 시료에 함유된 원소와 원소 비율을 확인할 수 있습니다. 그런 다음 분석법을 조정하여 대체 파장을 선택할 수 있습니다. 대체 파장을 사용할 수 없는 경우 간섭 보정 알고리즘을 적용하여 스펙트럼 중첩으로 인한 간섭을 제거할 수 있습니다.

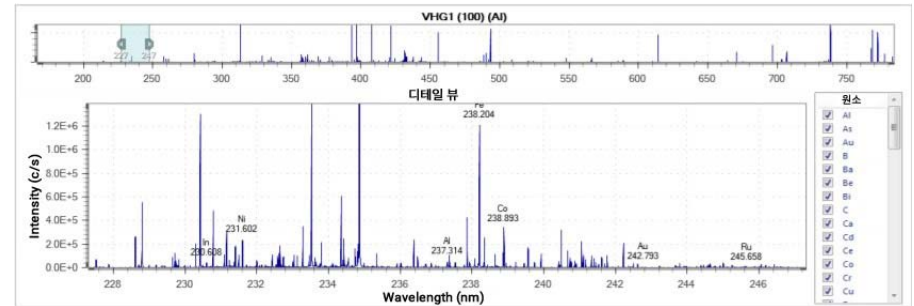


그림 6. UV-Vis의 파장 범위(약 160~450nm)에는 수만 개의 원소 방출선이 있습니다. 225~250nm 사이의 단 25nm에 불과한 영역에 표시되는 방출선을 확인할 수 있습니다.

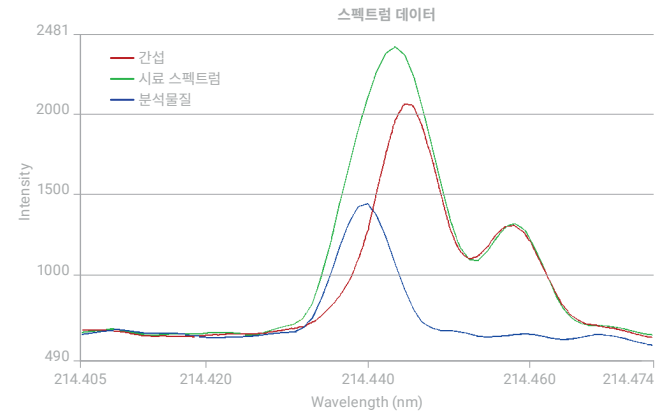


그림 7. 이 다이어그램은 스펙트럼 간섭이 어떻게 발생하는지 보여줍니다. 관심 분석물질(파란색으로 표시)의 방출선은 다른 원소(빨간색으로 표시)의 방출선과 매우 가깝습니다. 결합 신호(녹색으로 표시)는 분석물질의 측정된 방출선을 의미합니다.

오염

오염은 보통 매우 낮은 농도로 존재하는 원소에서 부정확한 결과를 초래할 수 있습니다. 유리 제품을 제대로 세척하지 않는 등 실험실의 잘못된 관행으로 인해 오염이 발생할 수 있습니다. 이전에 분석한 시료는 붕소, 몰리브덴 또는 텅스텐처럼 흡착성이 높거나 "끈적거리는" 원소의 캐리오버로 인해 오염을 일으킬 수도 있습니다. 이러한 원소는 시료 주입 시스템의 부품에 흡착될 수 있습니다. 이러한 상황으로 인해 다음 시료 결과에 오류가 발생할 수 있습니다.

검량

배터리 구성 요소 시료를 측정할 때 검량은 결과 오류의 주요 원인이 될 수 있습니다. 검량 그래프가 선형이라고 해서 결과가 정확한 것은 아닙니다. 원소와 다른 매트릭스 성분 간의 상호 작용은 결과 정확도에 영향을 미칠 수 있습니다. 검량 정확도를 향상시키는 가장 간단한 방법은 내부 표준화(ISTD)를 사용하는 것입니다. 검량과 함께 사용되는 ISTD의 예를 제공하는 10페이지의 분석법을 참조하세요.

수동 샘플링

각 시료를 기기에 수동으로 주입하면 오류가 발생하고 생산성이 저하될 수 있습니다. 작업자가 실수로 잘못된 시료를 집거나 서로 다른 시료를 사용할 때 충분히 오랫동안 세척하지 않을 수 있습니다. 자동 시료 주입기를 사용하여 시료 주입을 자동화하면 오류 위험이 줄어듭니다. 스위칭 밸브와 함께 사용되는 자동 시료 주입기는 시료 간 시간을 단축하기 때문에 기간 내에 가장 많은 시료를 측정할 수 있습니다. 또한 시료 측정에서 작업자가 기기를 지킬 필요가 없어 해당 작업자를 실험실 운영의 다른 곳에서 배치할 수 있습니다.

다양한 리튬 배터리 유형 내 금속 함량

배터리 유형	배터리 내 금속	Ni 함량	Co 함량	Mn 함량	Li 함량	희토류
Nickel-metal hydride (NiMH) 배터리	Ni, Co	35%	4%	1%	-	8%
Lithium cobalt-acid 배터리	Li, Co	-	18%	-	2%	-
Lithium iron phosphate 배터리	Li	-	-	-	1.1%	-
Lithium manganate 배터리	Li, Mn	-	-	10.7%	1.4%	-
Ternary 배터리	Li, Ni, Mn, Co	12%	5%	7%	1.2%	-

배터리 및 배터리 재료에 대한 규제 및 기준



배터리 및 배터리 재료에 대한 규제 및 기준을 다루는 여러 규제 기관이 있습니다. 이러한 기관에는 IEC, ISO 및 SAC(중국 국가 기준)가 포함됩니다. 또한 배터리 제조, 사용 및 수명 종료에 영향을 미치는 환경, 건강 및 안전 규제가 있습니다.

기존 규제 및 기준의 일부 예시는 다음과 같습니다.

IEC

- IEC/SC21A 알칼리성 또는 기타 비산성 전해질을 포함하는 2차 전지 및 배터리
- IEC/TC 35 1차 전지 및 배터리
- IEC/TC21 & TC 69 2차 전지 및 배터리
- IEC 62660 전기차의 도입을 위한 2차 리튬 이온 전지

ISO

- ISO - ISO/TC 333 - 리튬
- ISO TC22/SC37 전기차
- ISO/TC 79 경금속 및 그 합금
- ISO/TC 82 광업
- ISO/TC 188 Small Craft

EU

- 배터리 규제(EU) No 2019/1020 (2022년 1월 1일 발효), 2023년 7월 1일 이후 EU 배터리 지침 2006/66/EC를 대체
- 차량용 배터리에서 $Hg \leq 0.1\%$ & $Cd \leq 0.01\%$ (균질 재료로 계산됨); $Hg \leq 0.0005\%$ & $Cd \leq 0.002\%$ (다른 배터리 내 개별 전지로 계산됨)
- REACH 규정의 부록 17에서 금지/제한된 물질

배터리 원료 테스트의 ISO 기준

분석물질	시료 매트릭스	표준물질 #	표준물질 타이틀	분석 기법	상태
금속 이온 함량	lithium hexafluorophosphate	ISO/WD 10655	lithium hexafluorophosphate 분석법 — 유도 결합 플라즈마 광방출 분광기(ICP-OES)를 이용한 금속 이온 함량 측정	ICP-OES	작업 초안(WD) 연구 시작
Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Zn	Lithium carbonate	ISO/AWI 11757	Lithium carbonate — ICP-OES를 이용한 원소 불순물의 측정	ICP-OES	TC/SC 작업 프로그램에 신규 프로젝트 등록
불순물	Lithium chloride	ISO/AWI 16398	Lithium chloride — 불순물 측정 — ICP-OES 분석법	ICP-OES	
불순물	Lithium hydroxide monohydrate	ISO/AWI 16423	Lithium hydroxide monohydrate — 불순물 측정 — ICP-OES 분석법	ICP-OES	
화학 분석	NMC	ISO/AWI 12467-1	lithium composite oxide의 화학 분석 — 파트 1: 주성분 측정		
불순물	Lithium carbonate	ISO/AWI 12386	Lithium carbonate — ICP-OES를 이용한 금속 자성 불순물의 측정	ICP-OES	

리튬 배터리 재료의 중국 기준

중국은 현재 아래 표와 같이 가장 광범위한 리튬 배터리 표준 분석법 목록을 보유하고 있습니다.

시료	사양	표준물질 #	표준물질 타이틀	분석 기법
흑연 음극 재료	Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, S(<5~50ppm); 자성 물질 (Fe+Cr+Ni+Zn+Co) < 0.1ppm; Cd, Pb, Hg, Cr ^{VI} , PBB, PBDE(각각 <5ppm); F-, Cl-, Br-, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ (<10~50 ppm); 아세톤, 이소프로판올, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 벤젠, 에탄올(각각 <1ppm)	GB/T 24533-2019	리튬 이온 배터리용 흑연 음극 재료	Fe, Na, Cr, Cu, Ni, Al, Mo, Co, Zn, S 및 자성 물질용 ICP-OES (Fe+Co+Cr+Ni+Zn); Cd, Pb, Hg용 ICP, AAS, ICP-MS; PBB, PBDE용 GC-MS; Cr ⁶⁺ 용 UV; VOCs용 GC, GC-MS; 음이온용 IC.
리튬 산화티타늄 및 탄소 복합 음극재	Li, Fe, 자성 물질(Fe+Cr+Ni), Cd, Pb, Hg, Cr ⁶⁺ , Cl-, SO ₄ ²⁻	GB/T 30836-2014	리튬 이온 배터리용 리튬 산화 티타늄 및 탄소 복합 음극재	ICP-OES, Li, Fe용; Cd, Pb, Hg용 ICP-OES, AAS 또는 ICP-MS; Cr ⁶⁺ 용 UV
Lithium iron phosphate-탄소 복합 양극재	Li, Fe, P, Fe 이온 용출 속도; Cd, Pb, Hg, Cr ⁶⁺	GB/T 30835-2014	리튬 이온 배터리용 Lithium iron phosphate-탄소 복합 양극재	ICP-OES, Li용, Fe 이온 용출 속도; Cd용 ICP-OES, AAS 또는 ICP-MS, Pb; Hg용 CVAAS; Cr ⁶⁺ 용 UV
Lithium hexafluorophosphate	Al, Fe, K, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Zn, As, Cl 각각 ≤1ppm; Na ≤2ppm; SO ₂ ≤5ppm	HG/T 4067-2015	lithium hexafluorophosphate의 Cell liquor	금속용 ICP-OES.
Lithium hydroxide monohydrate	Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, Si, B, Cl-, SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻	GB/T26008-2020	배터리 등급 lithium hydroxide monohydrate	Na, K, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn용 ICP-OES, B; Si, Cl-, SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ 용 UV/Vis
Nickel cobalt manganese 복합 수산화물	Ni, Co, Mn, Ca, Cu, Fe, Mn, Na, Zn, Pb, Al, SO ₄ ²⁻	GB/T 26300-2020	Nickel cobalt manganese 복합 수산화물	Ni, Co, Mn, Fe, Ca, Mg, Cu, Zn용 ICP. Al, Na; Ni+Co+Mn, Pb & SO ₄ ²⁻ 용 As, 구매자와 판매자 모두 동의한 분석법 사용
Lithium cobalt oxide	Co, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, Cr, Cd, Pb	GB/T 20252-2014	Lithium cobalt oxide	ICP-OES(GB/T 23367을 따름)
Lithium nickel oxide	Ni, Co, Li, K, Fe, Na, Ca, Cu, Cr	GB/T 26031-2010	Lithium nickel oxide	구매자와 판매자 모두 동의한 분석법 사용
Lithium carbonate	Na, Fe, Ca, Mg, Cl-, SO ₄ ²⁻	GB/T 11075-2013	Lithium carbonate	GB/T11064를 따름
Lithium nickel cobalt manganese oxide	Ni, Co, Mn, Li, Na, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Si, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 798-2012	Lithium nickel cobalt manganese oxide	구매자와 판매자 모두 동의한 분석법 사용
Lithium manganese oxide	Mn, Li, K, Na, Ca, Fe, Cu, S, 자성 물질	YS/T 677-2016	Lithium manganese oxide	구매자와 판매자 모두 동의한 분석법 사용
Lithium carbonate	Na, Mg, Ca, K, Fe, Zn, Cu, Pb, Si, Al, Mn, Ni, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 582-2013	배터리 등급 lithium carbonate	제품 구성에 대해 GB/T11064를 따름; 위험 물질에 대해 IEC62321을 따름; 자성 물질용 ICP-OES
Lithium chloride	Na, K, Ca, Fe, Ba, Mg, Cu, SO ₄ ²⁻	YS/T 744-2010	배터리 등급 anhydrous lithium chloride	GB/T11064를 따름, 또는 구매자와 판매자 모두 동의한 분석법 사용
Lithium dihydrogen phosphate	Na, K, Ca, Fe, Pb, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 967-2014	배터리 등급 lithium dihydrogen phosphate	구매자와 판매자 모두 동의한 분석법 사용
산화 리튬	Li ₂ CO ₃ , Ca, Na, Mg, Cu, Cr, Si, Zn, Ni, Fe	YS/T 968-2014	배터리 등급 산화 리튬	공급업체의 분석법 사용. 중재의 경우, 구매자와 판매자 모두 동의한 분석법 사용.
Lithium fluoride	Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Pb, Ni, Cu, Si, Cl-, SO ₄ ²⁻	YS/T 661-2016	배터리 등급 lithium fluoride	GB/T 22660을 따름
오염물질 방출	폐수에 대한 15가지 사양, 대기에 대한 12가지 사양	GB 30484-2013	배터리 산업에 대한 오염물질의 방출 표준	ICP-OES, ICP-MS, FAAS, GFAA, GC, UV/Vis, IC

리튬 배터리 업계를 위한 애질런트 솔루션



5800 ICP-OES



7850 ICP-MS



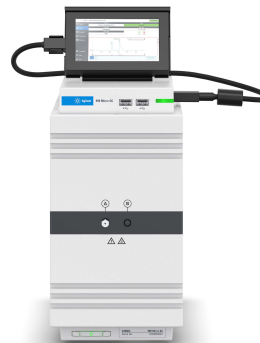
Cary 60 UV-Vis



Cary 630 FTIR



8890 GC



990 Micro GC



6545 LC/Q-TOF

추가 정보:

www.agilent.com/chem/5800icpoes

온라인 구매:

www.agilent.com/chem/store

Agilent Community에서 기술적 질문에 대한 해답을 얻고 리소스에 액세스하세요.

community.agilent.com

미국 및 캐나다

1-800-227-9770

agilent_inquiries@agilent.com

유럽

info_agilent@agilent.com

아시아 태평양

inquiry_lsca@agilent.com

DE44039542

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023

2023년 1월 4일, 한국에서 발행

5994-5489KO

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

