

Application News

No. SSK-ICP-2402

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICPE-9820

ICP-AES를 이용한 폐배터리 Black mass 내 금속 함량 분석

Analysis of Major Metals in Black Mass from Used Lithium-Ion Batteries (LIBs) Using ICPE-9820

사용자 활용 포인트

- ◆ ICPE-9820을 이용해 블랙매스 내 고농도의 주 성분과 미량의 불순물을 동시에 분석할 수 있다.
- ◆ 블랙매스 시료의 원소별 함량 분석을 위해 적합한 전처리 방법을 선택할 수 있다.
- ◆ ICPEsolution 소프트웨어의 전 파장 저장 기능 통해 최적의 파장과 측광 방향을 측정 이후에 변경하여 선택할 수 있다.

■ 서론

리튬이온배터리 (Lithium Ion Battery, 이하 LIB)의 사용량이 늘어나면서, LIB의 생산에 필수적인 리튬, 니켈, 코발트, 망간 등의 금속재료에 대한 수요도 증가하고 있다. 이러한 상황에서 폐배터리의 재활용은 지속 가능한 환경을 위한 필수 과제로, 유럽연합의 배터리 규정^[1](The European Union Battery Regulation 2023/1542)에서도 주성분 금속의 재활용 비율을 단계적으로 늘려갈 것을 요구하고 있다. 그 첫번째 단계는 폐배터리 내 주요 회수 금속의 함량을 신속하고 정확하게 확인하는 것이다.

본 어플리케이션 뉴스에서는 폐배터리를 처리하여 얻은 블랙매스^[2](Black mass, 셀 제조과정 중 부적합품과 재사용이 불가한 LIB를 전처리 공정을 통하여 얻은 검정 분말) 내 리튬, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 구리 등의 주요 금속과 미량의 불순물 총 21종을 유도결합플라즈마 원자방출분광기(이하 ICP-AES)로 정량 분석 하였다.

블랙매스의 주요 성분은 양극활물질이지만, 음극재료와 불순물이 함께 포함되어 있기 때문에 신품의 양극재와는 달리 왕수 (염산 + 질산)만으로 완전히 용해되기 어렵다. 이에 따라 폐배터리 블랙매스를 질산과 황산을 이용한 습식회화로 완전히 용해하는 방법과 통상의 신품 양극재 분석법^[3]에 따라 왕수를 이용해 주요 금속만 용출하는 방법의 시험결과를 비교하였다.

■ 대상 시료 및 시약

● 대상시료

그림 1과 같이 폐배터리 블랙매스 1종을 대상으로 하였다. 시료는 105 °C에서 12 시간 이상 건조하여 수분을 제거하였다.



그림 1. 대상 시료

● 표준물질 및 시약

검정곡선 작성을 위한 표준용액은 Ni, Co, Mn, Li를 비롯해 21종의 각 원소별 시판 표준용액 (SPEX社, 1000 mg/L)을, 내부표준원소로서 이트륨 (Y, Yttrium)을 이용하였다.

시료 전처리를 위한 산 시약은 질산 (케미탑社, EP-S, 65 % w/w), 염산 (케미탑社, EP-S, 35 % w/w), 황산 (케미탑社, EP-S, 95 % w/w)을 사용하였다.

■ 시료 전처리

준비된 블랙매스 시료를 그림 2와 같이 두 가지 방법으로 전처리 하였다. 흑연을 포함한 시료는 완전 분해하기 위해 건식회화법이 활용되기도 하지만, 본 시험에서는 완전 분해를 위해 질산-황산을 이용한 습식회화법을 이용하였다.

Method 1은 황산과 질산을 이용해 시료를 완전히 용해하는 방법이며, Method 2는 시료를 완전히 분해하지 않고, 왕수를 이용해 단시간 용출하는 방법이다.

전처리 과정에서의 정확도 및 정밀도 확인을 위해 첨가회수용 시험을 함께 진행하였으며, 미첨가 시료와 첨가 시료 모두 방법별 각 3개씩 전처리 하였다.

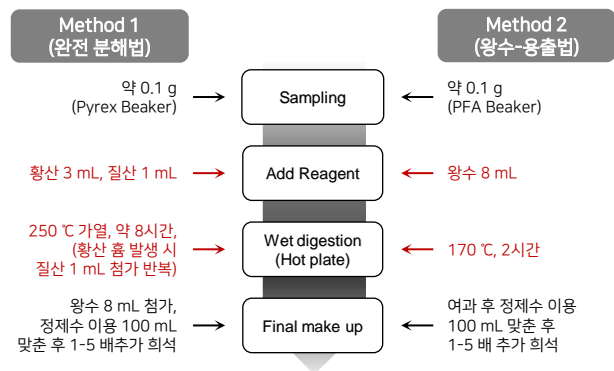


그림 2. 블랙매스 시료 전처리 Flow diagram



① 황산 이용 습식회화 ② 분해 완료 후 왕수 용해 ③ 용해 종료

그림 3. Method 1 (완전분해법) 회화 과정

■ 기기 분석 조건

전처리 완료된 시험용액은 그림 4의 ICP-AES를 이용하여 분석하였고, 시스템의 구성 및 플라즈마 조건은 표 1과 같다. Ni, Co, Mn, Li 등 고농도의 주성분 금속과 미량의 불순물 원소를 함께 정량 분석 하기 위해 양방향 (Axial/Radial) 측광 조건에서 측정을 실시하였다. 이때, ICPE-9820의 전파장 저장 기능을 이용하면, 원소별 요구 감도와 간섭 여부에 따라 적합한 파장 뿐만 아니라 측광방식 또한 측정 이후에 비교하여 원하는 분석 결과를 선택할 수 있기 때문에, 측정 전에 세부적인 조건을 결정할 필요는 없다.

표 1. ICPE-9820 분석 조건

RF power	: 1.20 kW
Plasma gas flow	: 10.0 L/min
Auxiliary gas flow	: 0.6 L/min
Carrier gas flow	: 0.7 L/min
Torch type	: Mini torch
Exposure time	: 10 s
Repetition	: 3 times
View direction	: Dual view (Axial/Radial)



그림 4. ICPE-9820 (Shimadzu社)

■ 검정곡선의 직선성 확인

검정곡선 작성을 위한 표준용액은 시험용액과 동일한 농도로 왕수를 첨가하여 표 2와 같이 원소의 함량에 따라 다른 농도로 혼합조제 하였다. 금속 매질에 의한 물리적 간섭 보정을 위해 내부표준 원소로서 이트륨(Y)을 사용하였다. 모든 분석 대상원소에서 해당 범위의 직선성은 결정계수(R^2) 0.998 이상이었고, 주 성분 원소의 검정곡선은 그림5에 나타내었다.

표 2. 검정곡선 작성 농도 범위

분석 원소	검정곡선 작성용 표준용액 농도범위
Ni, Co, Mn	(3 - 30) mg/L
Li	(1.5 - 15) mg/L
Al, Cu	(1 - 10) mg/L
P	(0.5 - 5) mg/L
Fe, Zn, Na, Ca, Si	(0.1 - 1) mg/L
Zr, Mg, K, Pb, Ti, Ba, Cd, Cr, Mo	(0.05 - 0.5) mg/L

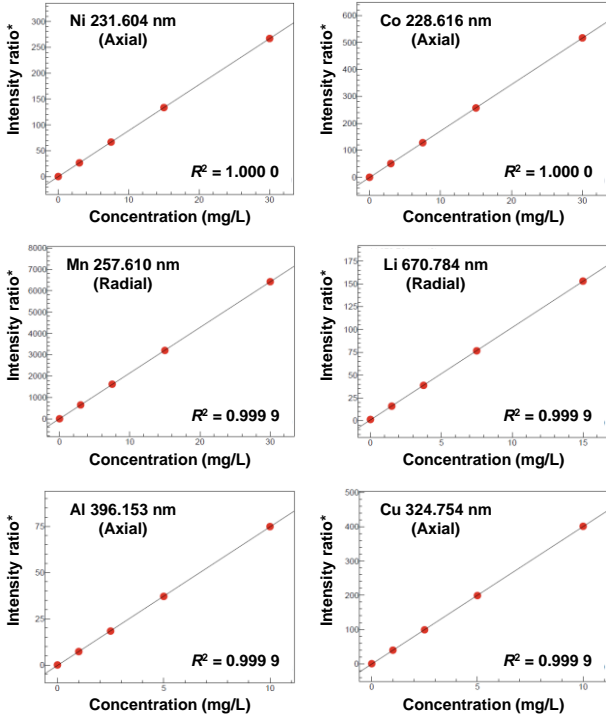


그림 5. 주요 원소의 검정곡선

* Intensity ratio: (Intensity of the target element) / (Intensity of the internal standard element)

■ 첨가 회수율 시험 결과

원소별 함량에 따라 적절한 농도의 표준용액을 첨가하여 회수율 시험을 진행하였고, 결과는 표 3과 같다. 두 가지 전처리 방법에서 모두 (100 ± 7) %의 회수율과 (2 ± 2) %의 정밀도를 보여 전처리 과정에서의 오염과 손실에 따른 영향은 없었음을 확인할 수 있었다. 하지만, 이는 액상 표준용액을 첨가한 것으로 왕수-용출법에서 고체상의 미분해 입자 내에 포함된 원소의 회수율을 확인하기에는 부적합하다. 따라서 미분해 입자의 영향은 실제 시료의 분석 결과를 비교해 확인하였다.

표 3. 블랙매스 시료의 첨가 회수율 시험결과 (n = 3)

원소	파장 (nm)	측광 방향	첨가농도 (mg/L)	Method 1 (완전 분해법)				Method 2 (왕수-용출법)			
				미첨가 시료 (mg/L)	첨가 시료 (mg/L)	%RSD	회수율	미첨가 시료 (mg/L)	첨가 시료 (mg/L)	%RSD	회수율
Ni	231.604	Axial	30	105	134	1.3 %	98 %	104	134	0.6 %	99 %
Co	228.616	Axial	30	92.6	122	1.3 %	98 %	91.8	122	0.7 %	101 %
Mn	259.373	Radial	30	84.5	114	1.2 %	97 %	83.3	113	0.9 %	99 %
Li	670.784	Radial	15	41.4	57.0	0.9 %	103 %	40.7	56.8	1.0 %	107 %
Al	396.153	Axial	10	19.1	28.8	0.3 %	97 %	6.44	16.3	2.2 %	99 %
Cu	324.754	Axial	10	17.5	27.5	2.6 %	100 %	16.8	26.8	2.7 %	100 %
P	178.287	Axial	5	7.15	12.2	2.3 %	100 %	6.40	11.5	1.3 %	102 %
Fe	259.940	Axial	1	1.61	2.65	1.9 %	104 %	1.48	2.51	0.9 %	104 %
Zn	206.200	Axial	1	0.70	1.70	1.8 %	100 %	0.68	1.69	1.1 %	101 %
Si	251.611	Axial	0.5	2.02	2.57	1.9 %	109 %	0.41	0.95	3.4 %	108 %
Na	589.592	Axial	0.5	1.69	2.16	6.3 %	94 %	0.38	0.98	1.0 %	120 %
Ca	396.847	Axial	0.5	0.55	0.99	8.7 %	88 %	0.33	0.83	3.9 %	101 %
K	769.896	Axial	0.25	0.52	0.77	2.0 %	100 %	0.06	0.35	2.2 %	116 %
Zr	343.823	Axial	0.25	0.32	0.54	1.3 %	88 %	0.15	0.36	2.3 %	81 %
Mg	279.553	Axial	0.25	0.26	0.49	3.9 %	92 %	0.08	0.34	0.6 %	104 %
Ti	337.280	Axial	0.25	0.06	0.31	2.8 %	101 %	0.03	0.29	0.2 %	104 %
Cr	206.149	Axial	0.25	0.04	0.28	0.9 %	97 %	0.04	0.30	0.8 %	104 %
Pb	220.353	Axial	0.25	0.02	0.25	0.8 %	89 %	0.03	0.28	0.7 %	102 %
Ba	455.403	Axial	0.25	0.01	0.28	5.6 %	108 %	0.01	0.25	0.5 %	99 %
Cd	214.438	Axial	0.25	0.01	0.23	0.5 %	90 %	0.01	0.26	0.0 %	103 %
Mo	202.030	Axial	0.25	0.004	0.25	1.0 %	96 %	0.003	0.26	0.2 %	104 %

■ 전처리 방법에 따른 분석 결과 비교

블랙매스 시료를 대상으로 두 가지 전처리법에 대해 비교 분석한 결과를 표 4에 나타내었다. 각 시료의 분석 원소 전체 함량의 99 %를 차지하는 원소를 대상으로 함량을 비교하였다.

전반적으로 대부분 원소에서 완전 분해법의 분석 결과가 왕수-용출법에 비해 높았으나, Ni, Co, Mn, Li 같은 주 성분 금속은 왕수-용출법에서도 완전 분해법의 98 % 이상 유사한 함량을 확인할 수 있었다.

하지만, 0.1 % (w/w) 이상의 함량을 가진 원소들 중 Al, Si, Na의 경우, 왕수-용출법에서는 완전 분해법에 비해 상당히 낮은 결과를 보였다. 이는 미분해 입자 내에 결합되어 있거나 부착된 원소들이 여과 과정에서 제거되면서 낮은 함량을 나타낸 것으로 추정된다. 앞서 액상 표준용액을 이용한 첨가회수를 시험에서는 확인되지 않았던 부분이다. 따라서 Si를 비롯한 미량 불순물까지 정확한 함량을 확인하기 위해서는 시료의 완전한 용해가 필요하다고 판단된다.

표 4. 블랙매스 시료의 전처리 비교 시험 결과 (n = 3)

원소	파장 (nm)	블랙매스 내 함량 (mg/kg)		Method-2 / Method-1
		Method-1 (완전 분해법)	Method-2 (왕수-용출법)	
Ni	231.604	105 000	104 000	99%
Co	228.616	92 500	91 500	99%
Mn	259.373	84 400	83 000	98%
Li	670.784	41 400	40 500	98%
Al	396.153	19 100	6 410	34%
Cu	324.754	17 400	16 700	96%
P	178.287	7 140	6 380	89%
Si	251.611	2 020	412	20%
Na	589.592	1 690	378	22%
Fe	259.940	1 610	1 470	91%
Zn	206.200	696	682	98%
Ca	396.847	549	324	59%
K	769.896	520	59.5	11%
Zr	343.823	321	154	48%
Mg	279.553	256	76.3	30%
Ti	337.280	55.1	28.3	51%
Cr	206.149	36.7	36.9	101%
Ba	455.403	12.0	5.81	48%
Pb	220.353	23.6	29.4	125%
Cd	214.438	6.06	6.34	105%
Mo	202.030	4.03	3.35	83%

본 시험과 같이 주 성분 원소와 미량의 불순물을 동시에 분석하기 위해서는 고농도 성분에 의한 간섭을 확인하고, 원소별 농도에 따라 적합한 감도를 파악하여 분석 파장을 선택하는 것이 중요하다. ICPEsolution 소프트웨어는 측정 전 선택된 파장과 무관하게 전 원소, 전 파장의 데이터를 확인할 수 있기 때문에, 측정이 끝난 후 스펙트럼을 확인하여 적합한 파장으로 변경하여 정량 분석이 가능하다. Axial과 Radial의 양방향 측정을 수행한 경우에는 측광 방향에 대한 변경 역시 측정 이후에 할 수 있다. 그림 6는 본 시료의 측정을 진행한 이후 적합한 파장을 선택한 모습이다.

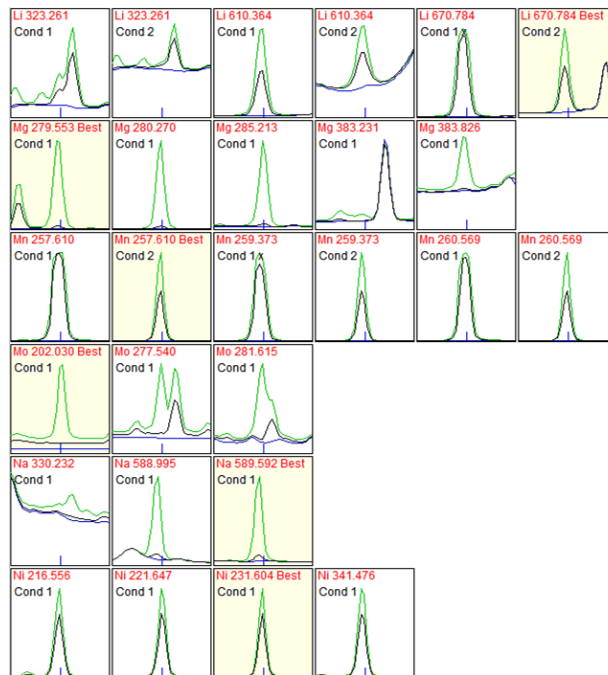


그림 6. 측정 이후 확인 가능한 전 파장의 Spectrum profile
(* 파랑: 바탕시험용액, 녹색: 표준용액, 검정: 시험용액;
*Cond 1: Axial data, Cond 2: Radial data)

■ 결론

폐배터리 블랙매스는 흑연을 비롯한 불순물을 포함하고 있어, 시료를 완전히 용해하기 어렵다. 본 어플리케이션 뉴스를 통해 Ni, Co, Mn, Li와 같은 주요 금속의 함량은 왕수-용출법 만으로도 ICP-AES 분석을 위한 준비가 가능함을 확인할 수 있었다. 블랙매스 내 금속 함량 분석은 주요 금속과 불순물 중 어느 쪽을 목적으로 하는가에 따라 다른 전처리 방법을 적용할 필요가 있다고 판단된다.

또한 ICPE-9820은 전 파장 저장 기능을 기본 제공하기 때문에 고농도 주 성분에 의한 스펙트럼 간섭이 없는 파장과 적절한 감도의 측광 방향을 선택하여 더 정확한 정량 분석 결과를 도출할 수 있다.

■ 참고문헌

- 1) The European Union Battery Regulation (EU) 2023/1542, 2023.08.17
- 2) SPS-C KBIA-10900-01-7587 리튬이온전지 재활용: 용어 가이드, 한국배터리산업협회, 2023.12.21
- 3) KS L 1629-1 리튬 복합 산화물의 화학 분석 방법 — 제1부: 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC), 국가기술표준원, 2023.06.29

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

**SHIMADZU**

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.

No. SSK-ICP-2402