

Application News

05-SCA-125-031-ENK

Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, EDX-7200
Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICPE-9800 Series

ICPE-9820과 EDX-7200을 이용한 Black Mass의 빠르고 정확한 분석

Alexander Nellessen
Shimadzu Europa GmbH

사용자 활용 포인트

- ◆ EDX-7200은 시료 전처리가 거의 요구되지 않아 현장에서의 공정 관리를 위한 매우 빠른 도구이다.
- ◆ ICPE-9800 시리즈는 EDX-7200의 교정을 위해 블랙 매스 시료를 정밀 분석하고, 공정 관리에서 확인된 부적합 시료를 조사하는데 활용할 수 있다.
- ◆ 두 기기는 서로를 보완하여 사용자들의 수고에 따르는 확실한 결과를 제공한다.

■ 서론

블랙 매스는 리튬 이온 배터리(Lithium-ion batteries, 이하 LIB)의 재활용 과정에서 다양한 공정을 통해 니켈, 망간, 코발트와 같은 귀금속을 추출할 수 있는 중간 생성물이다(그림 2). 제련 공정에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 Al, Cu와 같은 금속은 보통 기계적 재활용 공정에서 나온 짧은 조각들에 포함되어 있는 반면, 양극재의 필수 금속인 Co와 Ni은 주로 미세 조각들에서 발견된다. 이런 가치 있는 성분을 경제적으로 회수하려는 업체는 공정의 투입 재료로 사용하게 될 블랙 매스의 원소 조성 정보가 필요하다. 그와 동시에 블랙 매스 공급 업체는 제품의 일정한 품질을 보증하기 위해 재활용 공정의 기계적 단계를 제어하려고 노력한다. 양측 모두 품질 관리를 위해 빠르고 정확하게 원소를 분석할 수 있는 계측 장비를 필요로 한다.

● 고체 시료의 직접 분석에 관한 어려움

EDX-7200을 사용하여 고체 시료를 직접 분석하면 빠르고 수월하게 결과를 얻을 수 있다. 그러나 인증표준물질(Certified reference materials, 이하 CRM)을 사용하지 않고 얻은 결과는 정확성을 검증하기가 어려울 수 있다. 블랙 매스의 경우 실제 시료와 일치하는 CRM이 알려지지 않았다. LIB의 양극재는 CRM이 있지만, 여기에는 음극재 주성분인 흑연이나 분리막 호일 내 상당량의 Al, Cu 조각은 포함되어 있지 않다.^[1] CRM이 없는 경우, 검증을 위한 기준 값을 정하기 위해 다른 방법으로 시료를 분석해 보는 것이 유용할 수 있다. 블랙 매스의 경우, 이전에 발행된 어플리케이션 뉴스에서 소개한 바와 같이 ICPE-9820은 적합한 분석 기법이라고 할 수 있다.^[2] ICP-OES를 이용해 분석하기 위해서는 여러가지 준비 과정을 통해 시료를 용액화 해야 한다. 이러한 준비 과정은 기존에 여러 방법에서 얻은 결과들 간의 타당성 연구를 통해 인정받을 수 있다. 게다가, 액체 시료는 SI 단위로 소급성을 확보하여 인증된 검정 표준용액을 이용하여 쉽게 측정할 수 있다.

본 어플리케이션 뉴스에서는 ICPE-9820으로 확인한 기준 값을 이용하여 현장에서 제한된 시간 내에 빠르고 정확하게 측정할 수 있도록 EDX-7200의 측정 결과를 보완하는 방법을 소개한다. ICPE-9800 시리즈를 이용하여 기준 값을 결정하는 방법은 함께 발행된 다른 어플리케이션 뉴스에서 확인할 수 있다.^[3]

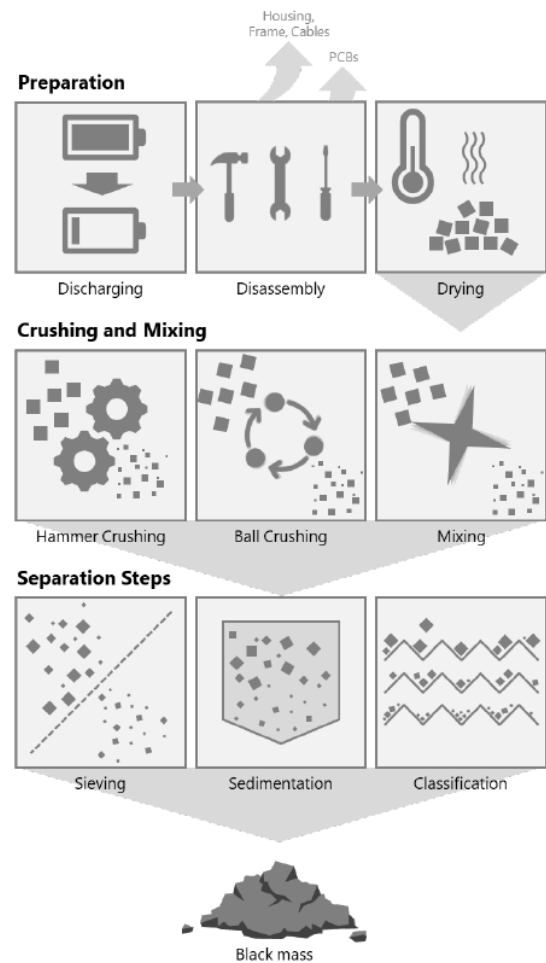


그림 2. LIB 기계적 재활용 공정의 모식도
(배터리는 방전 후 분해하며, 전해질은 증발시킨다.
이 후 다양한 분쇄, 혼합, 분리의 단계를 거쳐 블랙 매스를 얻는다.)

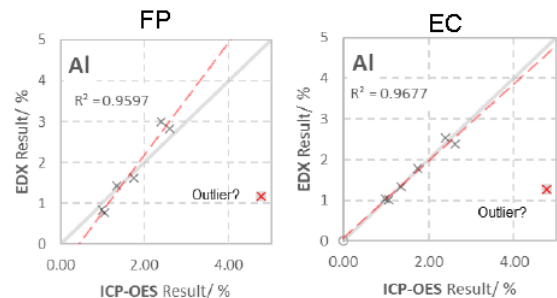


그림 3. EDX-7200을 이용해 FP(Fundamental Parameters)법 및 EC(Empirical calibration)법으로 측정된 결과와 ICP-OES로 확인한 기준 값 간의 상관 관계 (다음 페이지에 계속)



그림 1. Shimadzu EDX-7200 시리즈와 ICPE-9800 시리즈

■ 시료와 표준 물질 준비

8개의 블랙 매스 시료가 각기 다른 유럽의 생산 업체로부터 제공되었다. 시료는 우선 ICPE-9820을 이용하여 분석 하였다.[3] EDX-7200으로 분석하기 위해 Ultralene® 박막을 사용하여 준비한 ED-XRF 컵에 시료를 분취하였다.

A ~ E 시료는 여러 NMC 유형의 배터리로부터 블랙 매스를 생산하는 데에 흔히 사용되는 표준 공정에서 얻은 것이다. F ~ H 시료는 같은 유형의 NMC622 배터리로부터 각기 다른 방전 절차와 아직 정립되지 않은 공정들을 거쳐 생산되었다.

■ 기기 구성 및 측정 조건

시료의 직접 분석을 위해 시료 자동 교체용 Turret과 대기 전환용 He 옵션이 장착된 EDX-7200을 사용했다. 시료의 습도에 따라 진공 조건을 확보하기 어려울 수 있지만, 건조한 시료의 경우 진공 옵션이 적합할 수 있다. 기기 구성과 분석 조건은 표 1에 명시되어 있다.

표 1. ED-XRF 기기 구성과 분석 조건

Instrument	: EDX-7200
X-ray tube	: Rh target
Detector	: SDD
Tube Voltage	: 50 kV (Ni, Mn, Co, Cu, Zn), 15 kV (Al, P, S)
Tube current	: Auto
Primary Filter	: None (Al, P), #2 (S), #3 (Ni, Mn, Co), #4 (Cu, Zn)
Collimator	: 10 mm
Atmosphere	: He
Live time	: 60 s (Al, P, S, Cu, Zn), 10 s (Ni, Mn, Co)
Dead time	: 30 %

Li Ka 선의 에너지는 ED-XRF 시스템으로 감지하기에는 너무 약하다. 그러나 Li는 블랙 매스의 주요 원소로서 그 함량도 관심사다. Ni, Mn, Co의 결과를 기반으로 Li의 농도를 계산하는 계산 채널이 Method에 추가 되었다. 이 계산에 필요한 계수는 ICPE-9820을 사용하여 얻은 기준 값을 근거로 하여 경험적으로 결정되었다.[3]

■ 분석 결과 및 고찰

● 기본 매개변수 방법 (Quan-FP, Fundamental Parameters)

먼저 모든 시료는 Quan-FP 법으로 측정하였다. 이 방법은 Ni, Mn, Co 화합물을 각각 LiNiO_2 , Li_2MnO_3 및 LiCoO_2 로 가정한다. 강열감량으로 확인된 탄소 함량은 계산에 포함시켰다. 탄소 함량은 특별한 장비를 사용해 블랙 매스를 생산하는 측에서 알아낼 관련 정보이다. 이렇게 얻은 정량 분석 결과와 ICP-OES 기준 값에 대한 회수율을 표 2에 나타내었다. 이러한 결과는 사전에 검정 표준 물질을 측정하지 않고도 얻을 수 있다. EDX-7200과 ICPE-9820에서 얻은 두 결과는 그림 3의 좌측 열 도표에 표기된 결정 계수(R^2) 값으로 입증하고 있는 것과 같이 모든 원소에 대해 양호한 상관성을 나타내고 있지만, 모든 경우에서 결과가 1:1로 비례하고 있는 것은 아니다.

● 검정 곡선 방법 (Quan-EC, Empirical calibration)

ED-XRF 측정 결과의 정확도를 높이기 위해 기기의 교정이 권장된다. 적합한 CRM이 없기 때문에 품질 특성이 확립된 실제 시료를 Quan-EC 법의 교정에 사용하였다.

그림 4는 매질 보정을 한 경우와 하지 않은 경우의 모든 원소에 대한 검정 곡선을 보여준다. 대부분의 경우 Ni, Mn, Co 함량에 근거하여 보정을 하면 결정 계수(R^2)를 기반으로 한 직선성이 크게 향상된다. 또한 매질 보정을 적용하면 표 3에 표기된 것과 같이 기준 값에 대한 회수율도 크게 향상된다. 그림 3의 우측 열 도표는 EDX-7200과 ICPE-9820에서 Quan-EC 법으로 얻은 두 결과 간의 상관성을 보여준다. 이를 통해 Quan-FP 법으로 얻은 그림 3 좌측 열의 결과에 비해 상관성이 크게 향상되었음을 확인할 수 있다. 그림 5는 8개 시료 전체에서 확인된 각 원소의 회수율을 Box plot으로 표현한 것이다. 전반적으로 회수율은 거의 100 %에 근접한다. Al과 Cu의 경우 변동이 크고 이상치도 관측된다. 기계적 재활용 공정의 체거름 및 분류 단계에서 항상 완전히 제거할 수 없는 이러한 원소들은 블랙 매스의 좀 더 거친 분획에 존재한다.

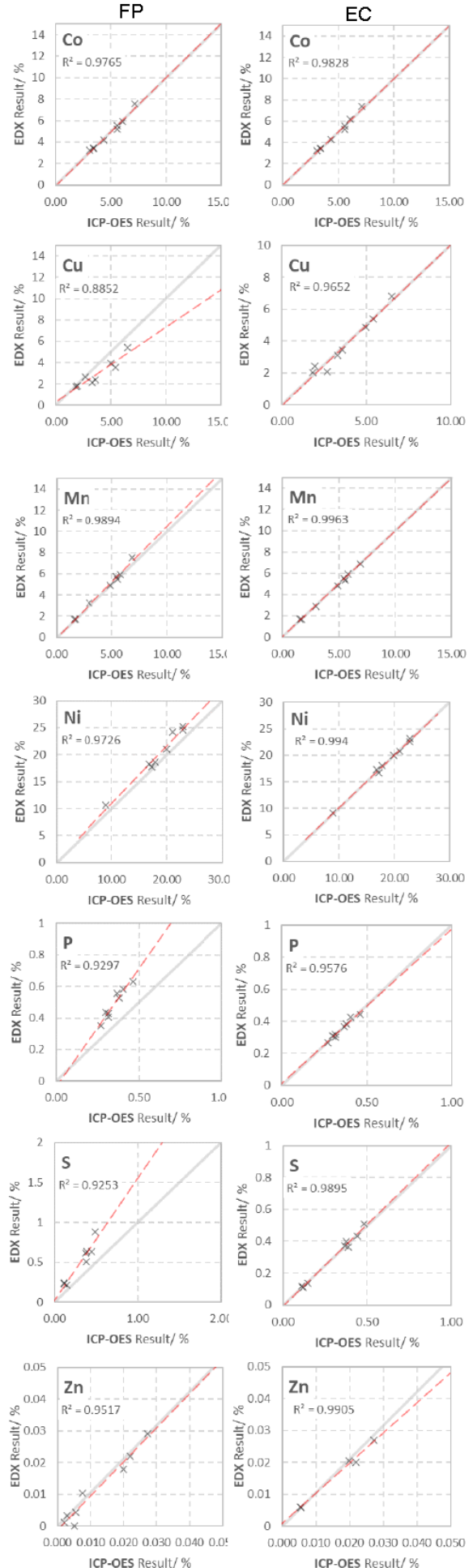


그림 3. EDX-7200을 이용해 FP(Fundamental Parameters)법 및 EC(Empirical calibration)법으로 측정한 결과와 ICP-OES로 확인한 기준 값 간의 상관 관계 (이전 페이지에서 계속)

■ 결론

그림 5에서 알 수 있듯이 EDX-7200은 ICPE-9820을 이용하여 얻은 기준 값과 매우 잘 일치하는 결과를 도출해 낼 수 있다. EDXRF 컵을 준비하고 시료를 채우는 것만으로 시료 준비가 끝나기 때문에 ICP-OES 측정에 비해 절차가 간단하다. 일상적인 분석을 위해 시간이 소요되고 오류 발생 가능성이 있는 마이크로웨이브 회화 처리 같은 단계를 생략할 수 있기 때문에 EDX-7200은 블랙 매스의 빠르고 정확한 현장 분석에 적합하다. 측정 시간은 시료당 6분 미만이었다.

■ 참문헌

- [1] BAM-S014, Li-NMC 111 Cathode Material, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
- [2] Determination of Essential Metals and Trace Elements in Black Mass using ICPE-9820. Zhen Hao, Qi An, Shimadzu (Asia Pacific) Pte Ltd, Singapore
[Application News 04-AD-0298-en](#)
- [3] Analysis of Black Mass using ICPE-9800 Series for enhancing accuracy of EDX-7200 results, Nellesen, Shimadzu Europa GmbH, Germany
[Application News 05-SCA-125-032-EN](#)

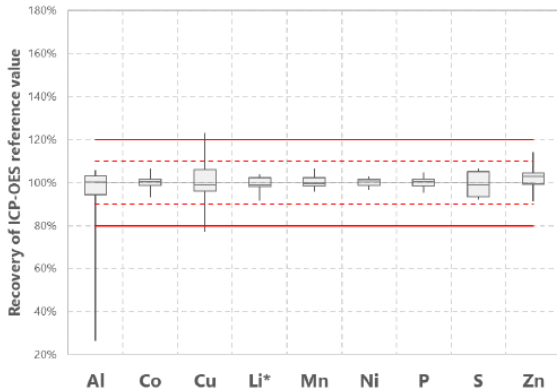


그림 5. EDX-7200에서 Quan-EC 법(whiskers)을 사용하여 얻은 8개의 시료 전체에 대한 최대/최소 회수율을 나타내는 Box plot. 각 Box는 시료의 50% 분포이며, Box 내 수평선은 ICPE-9820 기준 값에 대한 회수율의 중앙값을 나타냄(표 3과 비교).

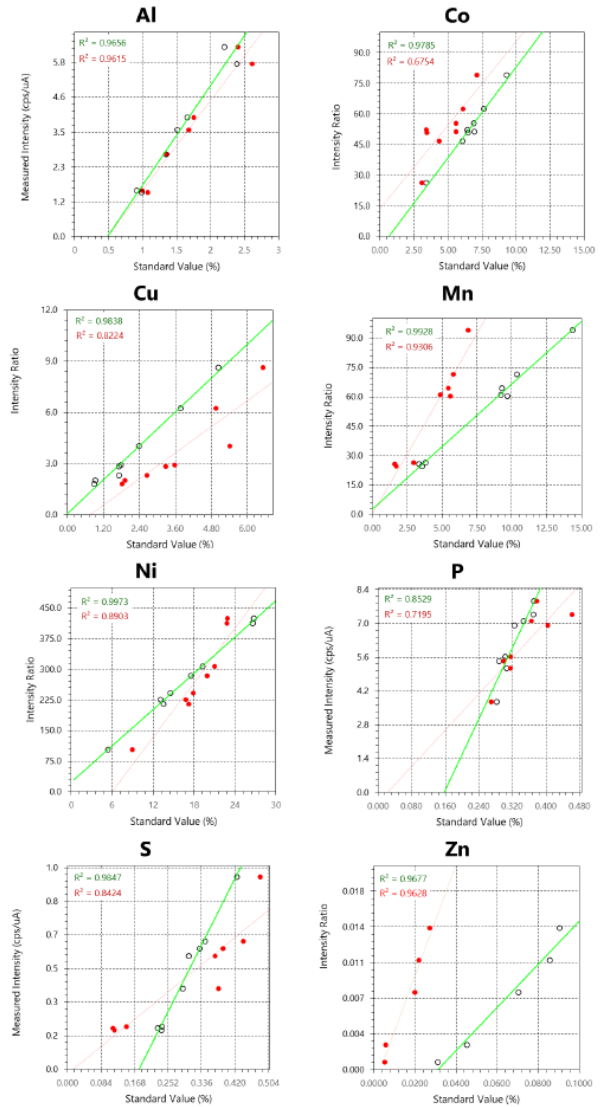


그림 4. 품질 특성이 확립된 기준 시료를 측정하여 얻은 검정 곡선 (빨강) 매질 보정 전 검정 곡선 (녹색) 매질 보정 후 검정 곡선

표 2. EDX-7200에서 Quan-FP 법으로 얻은 결과. ICP-OES으로 얻은 기준 값에 대한 회수율 표기. Li는 실측 값이 아니며, Ni, Co, Mn 함량에 근거해 산출된 값임.

Elem.	Al		Co		Cu		Li (calc)		Mn		Ni		P		S		Zn	
	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery
Sample A	3.01	125 %	5.23	93 %	1.75	96 %	3.22	100 %	5.50	99 %	17.72	103 %	0.407	129 %	0.636	163 %	0.017 9	90 %
Sample B	2.84	109 %	5.50	98 %	2.41	67 %	3.33	104 %	5.75	106 %	18.21	108 %	0.436	146 %	0.617	167 %	0.029 2	107 %
Sample C	1.42	105 %	4.19	97 %	2.14	65 %	3.45	100 %	4.91	101 %	21.11	106 %	0.559	153 %	0.219	149 %	0.000 0	0 %
Sample D	0.83	84 %	3.39	99 %	3.95	80 %	3.44	122 %	1.68	99 %	24.57	108 %	0.584	144 %	0.237	210 %	0.001 2	59 %
Sample E	0.76	71 %	3.39	100 %	5.44	83 %	3.53	114 %	1.74	109 %	25.30	111 %	0.632	137 %	0.229	195 %	0.003 2	110 %
Sample F	1.62	93 %	3.21	105 %	2.66	100 %	1.93	101 %	3.27	111 %	10.57	118 %	0.527	139 %	0.877	182 %	0.010 3	136 %
Sample G	1.18	25 %	7.54	106 %	3.57	66 %	4.44	112 %	7.55	110 %	24.20	115 %	0.351	130 %	0.504	133 %	0.004 4	78 %
Sample H	1.63	97 %	5.88	97 %	1.83	94 %	3.44	97 %	5.92	102 %	18.68	105 %	0.430	136 %	0.635	144 %	0.022 0	100 %

표 3. EDX-7200에서 Quan-EC 법으로 얻은 결과. ICP-OES으로 얻은 기준 값에 대한 회수율 표기. Li는 실측 값이 아니며, Ni, Co, Mn 함량에 근거해 산출된 값임.

Elem.	Al		Co		Cu		Li (calc)		Mn		Ni		P		S		Zn	
	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery	%	Recovery
Sample A	2.53	105 %	5.22	93 %	2.04	112 %	3.18	99 %	5.34	96 %	16.68	97 %	0.301	95 %	0.364	94 %	0.020 5	103 %
Sample B	2.38	91 %	5.55	99 %	3.45	96 %	3.30	103 %	5.55	102 %	17.26	103 %	0.311	104 %	0.371	100 %	0.027 0	99 %
Sample C	1.33	98 %	4.24	98 %	3.11	95 %	3.41	99 %	4.83	99 %	19.97	100 %	0.367	100 %	0.137	93 %	0.006 0	114 %
Sample D	1.05	106 %	3.43	100 %	4.87	98 %	2.94	104 %	1.67	99 %	22.58	99 %	0.425	105 %	0.120	107 %	-	-
Sample E	1.02	95 %	3.42	101 %	6.80	104 %	3.02	98 %	1.70	107 %	23.21	102 %	0.442	96 %	0.108	92 %	-	-
Sample F	1.79	102 %	3.27	107 %	2.06	77 %	1.74	91 %	2.90	98 %	9.11	102 %	0.381	101 %	0.507	105 %	-	-
Sample G	1.27	27 %	7.39	104 %	5.41	100 %	4.03	102 %	6.89	100 %	20.75	99 %	0.268	99 %	0.398	105 %	0.005 9	105 %
Sample H	1.72	102 %	6.16	101 %	2.41	123 %	3.50	98 %	5.93	103 %	18.11	101 %	0.318	101 %	0.432	98 %	0.020 0	91 %



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.

05-SCA-125-031-ENK

First Edition: Oct. 2024