

Agilent 8850 GC 시스템을 사용한 리튬 배터리 전해질의 용매 및 첨가제 분석 및 실제 시료에 적용

저자

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

개요

전해질은 리튬 이온 배터리의 핵심 성분으로, 양극과 음극 사이에서 전류를 전달하고 전도하는 데 중요한 역할을 합니다. 배터리 성능을 개선하려면 전해질 성분의 선택과 최적화가 중요합니다. 따라서 전해질의 조성 분석은 리튬 배터리 산업에서 필수적인 작업입니다. 이 응용 자료에서는 불꽃 이온화 검출기(FID)를 갖춘 Agilent 8850 가스 크로마토그래피(GC) 시스템을 기반으로 리튬 배터리 전해질에서 탄산염 용매와 첨가제를 측정하는 분석법을 소개합니다. 이 연구에서는 분석법 평가에 표준 시료를 사용하였고 직선성, 재현성 및 검출 한계 측면에서 우수한 성능 결과를 얻었습니다. 실제 시료를 실행하여 고산도 및 고염도 시료가 전체 GC 시스템 성능에 미치는 영향을 조사했습니다. 희석된 시료는 희석되지 않은 시료에 비해 라이너와 컬럼의 수명을 크게 늘릴 수 있습니다.

소개

리튬 배터리 산업은 전기 자동차와 재생 에너지 저장 시스템에 대한 수요 증가에 힘입어 빠르게 성장하는 부문입니다. 리튬 배터리는 에너지 밀도가 높고 수명 주기가 긴 것으로 알려져 있습니다. 리튬 배터리의 4대 핵심 소재 중 하나인 전해질은 유기 용매, 리튬염 및 소량의 첨가제를 주요 성분으로 가지고 있습니다. 에틸렌 카보네이트(EC) 또는 디메틸 카보네이트(DMC)와 같은 전해질의 용매는 이온 전도도와 안정성을 결정합니다. 용매를 최적으로 혼합하면 배터리의 효율성과 수명을 향상시킬 수 있습니다. 전해질의 성능과 안전성을 향상시킴에 있어서 첨가제 또한 중요한 요소입니다. 예를 들어, 유해한 부산물의 형성을 억제하고, 전해질의 안정성을 높이며, 전해질과 전극 사이의 계면을 개선할 수 있습니다. 따라서 리튬 배터리 전해질의 탄산염 화합물과 첨가제 조성을 분석하고 파악하는 것은 리튬 배터리 산업의 성능 연구와 품질 관리에서 매우 중요한 의미를 갖습니다.

이전 애질런트 응용 자료에서는 Agilent 5977B SQ 가스 크로마토그래피/질량 선택 검출기(GC/MSD) 시스템을 사용하여 전해질의 탄산염 용매와 첨가제를 측정하는 방법을 설명했습니다. 이 자료에는 표적 화합물의 정확한 정량화와 알려지지 않은 첨가제나 불순물의 정성적 분석에 대한 자세한 내용이 나와 있습니다.¹ 2023년에는 Agilent 8860 GC/FID 시스템을 사용하여 전해질에서 탄산염과 첨가물 화합물을 측정하는 방법을 설명하는 또 다른 응용 자료가 출간되었습니다.² GC/MSD와 비교했을 때 GC/FID 구성은 사용하기 쉽고 사용자에게 비용 효율성이 더 높습니다. 이 기기는 알려지지 않은 물질을 검출할 필요가 없고 단지 표적 화합물만 정량화하면 되는 실험실에 매우 적합합니다. 본 응용 자료는 최신 소형, 고성능 8850 GC/FID 시스템을 기반으로 작성되었습니다. 효과적인

분석법이 수립되면서 많은 수의 실제 시료를 실행할 때 전체 GC 시스템 성능에 미치는 영향을 조사했습니다. 특히, 소모품이 GC 주입구와 컬럼 수명에 미치는 영향을 조사했습니다.

실험

이 연구는 분할/비분할 주입구와 FID를 갖춘 8850 GC 시스템에서 수행했습니다. 표 1에는 헬륨을 운반 가스로 사용한 작동 조건을 나타내었습니다. 데이터 수집은 Agilent OpenLab CDS 2.7 버전을 사용하여 수행했습니다.

화학물질, 표준물질, 시료

13가지 분석물의 단일 표준물질 (>97% 순도)과 디클로로메탄(HPLC 등급)은 ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc.에서 구입했습니다. 두 전해질 시료는 산업 실험실에서 공급받았습니다.

혼합 표준 원액의 준비: 각 단일 표준물질 50mg을 칭량하여 5mL 용량 플라스크에 넣고 디클로로메탄으로 표선까지 희석하여 농도 10,000mg/L의 복합 표준 원액 혼합물을 생성하는 식으로 표준물질을 준비했습니다.

검량선 용액 준비: 13개의 표적 화합물을 함유한 검량 표준물질을 디클로로메탄에 10, 25, 50, 100, 250, 500mg/L 농도로 준비했습니다.

실제 전해질 시료는 디클로로메탄을 이용해 5배에서 1,000배까지 다양한 농도로 희석했습니다.

결과 및 토의

전해질은 일반적으로 고순도 유기 용매, 전해 리튬 염, 필수 첨가제 및 기타 원료로 구성됩니다. 특정한 조건 하에서 이러한 성분들은 특정한 비율로 혼합됩니다. 전해질을 제조하고 사용하는 회사의 경우 용매 순도 분석, 용매 조성 분석 및 첨가제 분석이 정기 점검에 필수적입니다. 이 연구에서는 13가지 탄산염 용매와 특정 첨가제를 대상으로 검량선 수립, 기기 안정성 테스트, 검출 한계 결정을 실시했고, 고객으로부터 얻은 실제 시료에 대한 정량 분석을 수행했습니다. 본 연구에서는 정량 분석을 완료한 후, 희석 없이 실제 시료를 직접 주입하여 GC 주입구와 컬럼에 미치는 영향을 살펴보았습니다.

표 1. Agilent 8850 GC 시스템 조건.

파라미터	값
GC	Agilent 8850 GC 시스템
주입구	분할/비분할; 250°C; 분할비 20:1
라이너	Ultra Inert, 분할, 낮은 압력 강하, 유리솜(제품 번호 5190-2295)
컬럼	Agilent J&W DB-1701, 30m x 0.25mm, 0.25µm(제품 번호 122-0732E)
운반체	헬륨, 1.2mL/분, 일정 유량
오븐	40°C(3분), 10°C/분으로 160°C까지 승온(5분 유지), 20°C/분으로 240°C까지 승온(3분 유지), 실행 후: 250°C에서 4분 유지
FID	250°C; 수소: 30mL/분; 공기: 400mL/분; 보조 가스(질소): 25mL/분
주입량	1µL

분석법 평가

그림 1은 100mg/L 농도에서 13가지 표적 화합물의 크로마토그램입니다. 이 연구에서는 헬륨을 운반 가스로 사용하였고 분리되는 J&W DB-1701 컬럼을 사용하여

수행했습니다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 모든 화합물은 베이스라인에서 분리되었으며 피크 모양은 대칭적이었습니다. 농도가 10, 25, 50, 100, 250, 500mg/L인 전해질의 혼합 표준 용액을

제조하여 분석하였고, 각 화합물에 대해 6포인트 검량선을 작성했습니다. 표 2에 나타난 바와 같이 농도 범위 내에서 우수한 직선성이 얻어졌고 상관 계수(R^2)는 모두 0.999 이상이었습니다.

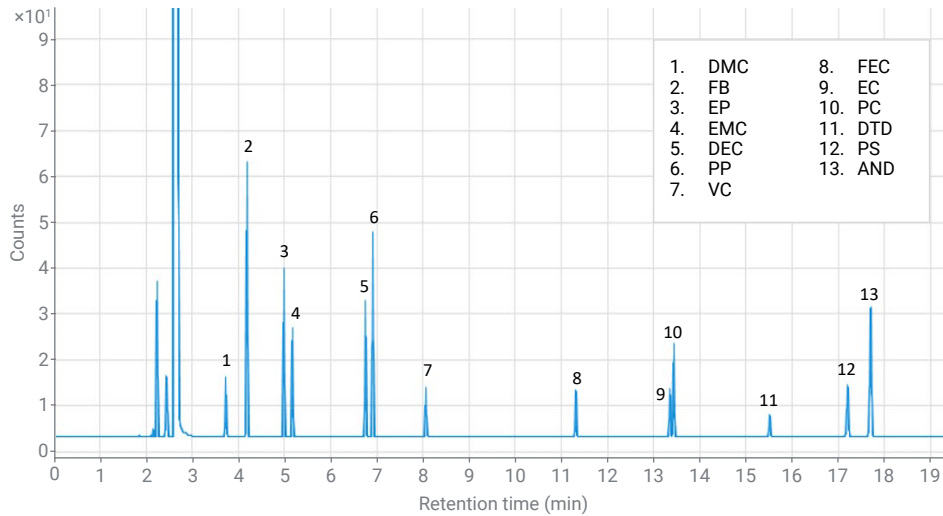


그림 1. 100mg/L 농도에서 13가지 표적 화합물의 크로마토그램.

표 2. 13가지 분석물에 대한 성능 결과.

번호	화합물 명칭	약어	R^2	면적 %RSD			검출 한계(LOD) (mg/L)	정량 한계(LOQ) (mg/L)
				10mg/L	50mg/L	500mg/L		
1	Dimethyl carbonate	DMC	0.9993	1.538	0.527	0.365	0.21	0.72
2	Fluorobenzene	FB	0.9994	0.483	0.523	0.237	0.04	0.12
3	Ethyl propionate	EP	0.9993	0.784	0.569	0.329	0.06	0.20
4	Ethyl methyl carbonate	EMC	0.9993	0.792	0.666	0.323	0.10	0.33
5	Diethyl carbonate	DEC	0.9993	0.631	0.619	0.371	0.07	0.25
6	Propyl propionate	PP	0.9993	0.486	0.593	0.361	0.05	0.16
7	Vinylene carbonate	VC	0.9992	0.975	0.522	0.378	0.26	0.87
8	Fluoroethylene carbonate	FEC	0.9994	1.548	0.594	0.433	0.23	0.76
9	Ethylene carbonate	EC	0.9993	1.02	0.652	0.433	0.24	0.80
10	Propylene carbonate	PC	0.9995	0.647	0.682	0.429	0.11	0.35
11	Vinyl sulfate	DTD	0.999	2.19	0.953	0.675	0.43	1.43
12	1,3-Propanesultone	PS	0.999	0.492	0.718	0.437	0.18	0.60
13	Adiponitrile	AND	0.9994	0.574	0.706	0.43	0.07	0.24

반복성은 검량 표준물질의 낮음, 중간, 높음 농도(10, 50, 500mg/L)에서 8번 반복하여 평가했습니다. 표 2와 그림 2는 이 시스템을 기반으로 한 뛰어난 성능 결과를 보여줍니다. 면적 %RSD는 0.24%-2.19% 사이였고, RT %RSD는 0.001%-0.014% 사이였습니다.

4mg/L 표준 용액 농도를 사용하여 LOD와 LOQ를 테스트했고, 이는 각각 3과 10의 신호대 잡음비를 기준으로 계산했습니다. 표 2에 나타낸 바와 같이 LOD 값은 0.04-0.43mg/L의 범위였으며, 이는 이 GC/FID 시스템의 뛰어난 감도를 보여줍니다.

실제 시료 분석

시료 내 표적 물질의 정량화: 산업

실험실에서 얻은 두 개의 실제 시료(시료 1 및 2)를 pH 스트립으로 테스트한 결과, 약 1의 pH 값이 얻어졌습니다. 검량선으로부터 결정된 선형 범위는 10-500mg/L 사이였습니다. 시료를 처음 분석했을 때 일부 표적 분석물이 범위 경계를 넘어갔습니다. 정량화를 개선하기 위해 시료에 희석을 적용하여 컬럼에 있는 양을 검량 범위에서 지원되는 수준으로 만들었습니다.

또한 실제 시료에 있는 일부 화합물의 농도는 희석되지 않은 상태에서도 이미 선형 범위에 있었지만, 희석하지 않은 시료는 컬럼을 손상시킬 수 있으므로(다음 단락에서 자세히 논의) 정량화할 때 실제 시료를 희석했습니다. 표 3에는 원래의 실제 시료에 포함된 다양한 화합물에 필요한 희석 비율을 나타내었습니다. 그런 다음, 각 화합물에 대한 검량선을 통해 농도를 계산하고, 마지막으로 희석 비율을 통합하여 원래 실제 시료의 실제 분석물 농도를 계산했습니다. 그림 3은 희석 후 시료 1의 크로마토그램을 보여줍니다.

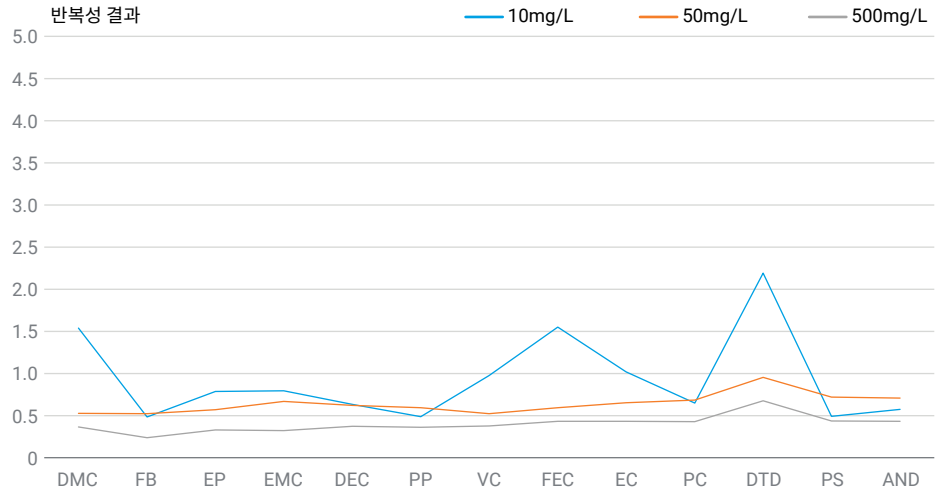


그림 2. 검량 표준의 낮음, 중간, 높음 농도에서 반복성 결과.

표 3. 실제 시료의 정량 결과.

화합물 명칭	시료 1			시료 2		
	희석 비율	계산된 농도 (mg/L)	원래 농도 (mg/L)	희석 비율	계산된 농도 (mg/L)	원래 농도 (mg/L)
DMC	10	5.298	52.98	1,000	789.132	789,132
FB	-	-	-	-	-	-
EP	10	10.529	105.29	-	-	-
EMC	10	6.142	61.42	1,000	88.4	88,400
DEC	1,000	279.867	279,867	5	21.118	105.59
PP	1,000	626.437	626,437	-	-	-
VC	50	43.676	2,183.8	-	-	-
FEC	1,000	195.574	195,574	500	91.143	45,571.5
EC	1,000	229.14	229,140	1,000	326.574	326,574
PC	1,000	295.434	295,434	-	-	-
DTD	50	109.976	5,498.8	5	102.943	514.715
PS	100	174.026	17,402.6	-	-	-
AND	100	115.605	11,560.5	-	-	-

참고: “-”는 표적 분석물이 검출되지 않았음을 의미합니다.

희석 없이 실제 시료 분석: 전해질 시료 내의 미량 성분을 식별하는 것이 목표인 경우, 어떠한 형태의 시료 전처리라도 일부 관심 미량 성분의 손실을 일으킬 수 있으므로 시료를 전처리 없이 직접 주입해야 합니다. 따라서 사용자가 희석 없이 시료를 GC 주입구에 직접 주입합니다. 그러나 전해질 시료의 산성이 일반적으로 매우 높고 염 함량 또한 높기 때문에 이러한 분석 작업에는 주입구 소모품과 컬럼의 수명 저하가 뒤따르게 됩니다. 이러한 높은 산 및 염 농도는 컬럼에 심각한 손상을 일으킬 수 있습니다.

이 연구에서는 희석되지 않은 시료의 직접 주입에 대해 조사했습니다. 테스트에 앞서 새로운 셉타, 라이너, 골드 씬을 설치했고, 새로운 DB-1701 GC 컬럼을 8850 GC 시스템에 설치했습니다. 처음에는 컬럼의 수명을 극대화하기 위해 Agilent Ultra Inert Ultimate 유니온(제품 번호 G3182-60581)을 사용하여 가드 컬럼 역할을 하는 0.5m, 0.25mm 저항체를 주입구와 분석 컬럼 사이에 설치했습니다. 시퀀스 테이블을 그림 4에 나타내었습니다. 먼저, 디클로로메탄 바탕 용매를 주입한 다음, 100mg/L 표준 시료를 주입했습니다. 그런 다음 희석되지 않은 시료를 분석하고, 마지막으로 바탕 용매와 100mg/L 표준 시료를 다시 분석했습니다. 여기에서 100mg/L 표준 시료는 품질 관리 시료 역할을 하며, 희석되지 않은 시료를 실행한 후 시스템 성능의 변화를 모니터링하는 데 사용됩니다.

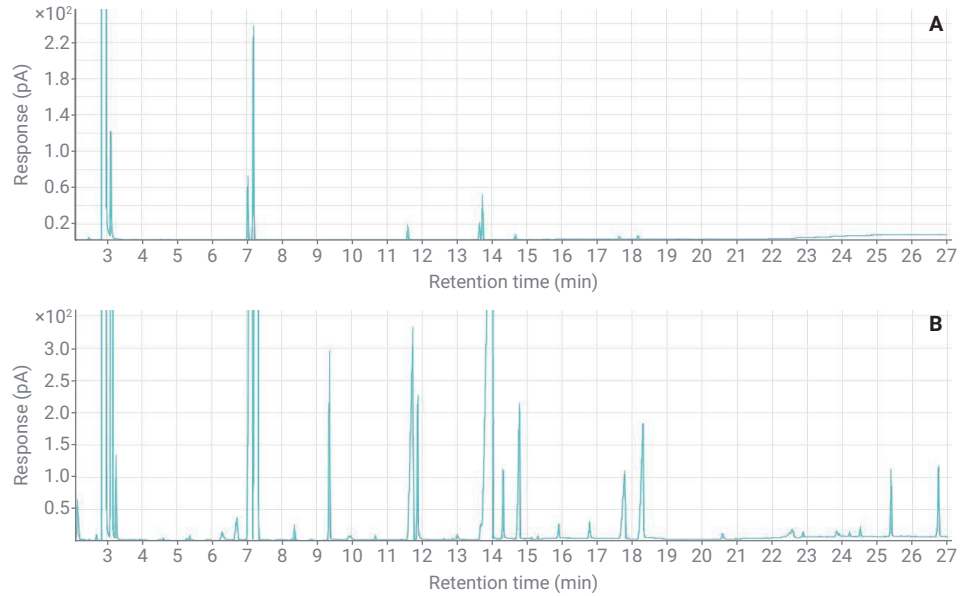


그림 3. (A) 디클로로메탄으로 1,000배 희석한 시료 1의 크로마토그램, (B) 디클로로메탄으로 10배 희석한 시료 1의 크로마토그램.

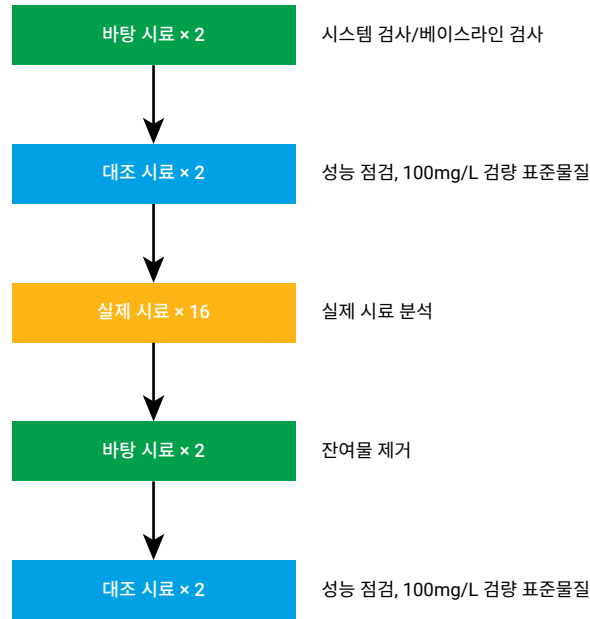


그림 4. 전형적인 시퀀스 테이블.

그림 5에서 보듯이 희석 없이 실제 시료를 실행하기 전에 100mg/L 대조 시료의 크로마토그램은 완벽하게 대칭적이었으며 각 화합물에 대해 베이스라인 분리가 이루어졌습니다. 그러나 실제 시료를 분석한 후 피크 모양에 테일링 현상이 나타나기 시작했으며, 특히 테일링 현상이 더 두드러지는 늦게 용출되는 화합물에서 이러한 현상이 나타났습니다. 또한, 머무름 시간이 앞으로 이동하기 시작했고 분리가 더 나빠졌습니다.

처음에는 베이스라인 분리가 이루어졌던 EC와 PC의 두 화합물은 이후에 분리가 잘 되지 않았습니다. 또한, 실제 시료의 주입 횟수가 증가함에 따라 피크 테일링, 머무름 시간 변화, 분리 문제 등의 현상이 더욱 두드러졌습니다. 셉타, 라이너, 골드 씰 등 주입구 소모품을 교체하고, 0.5m 저항기도 교체하고, 컬럼 헤드를 50cm 트리밍한 결과, 크로마토그래피 거동이 약간 개선되었습니다. 그러나 크로마토그래피 성능(안정적인 머무름 시간, 대칭적인 피크 모양)을 초기 상태로 복원하기는 어려웠습니다. 이는 높은 산성도와 높은 염도로 인해 컬럼이 손상되면 돌이킬 수 없으며 가드 컬럼의 보호 능력이 매우 제한적임을 나타냅니다. 따라서 가드 컬럼을 시스템에서 제거했으며, 표준 시료와 희석된 실제 시료를 테스트할 때 설치하지 않았습니다.

희석하지 않은 시료를 직접 주입하는 과정에서 시료의 특수성으로 인해 주입용 시린지가 막히기 쉽고, 특히 플런저가 구부러지기 쉬운 것으로 나타났습니다. 그러므로 올바른 시린지 세척 용매를 선택하는 것이 매우 중요했습니다. 이 실험에서는 시료의 희석 용매로 디클로로메탄을 사용하여 높은 염도와 높은

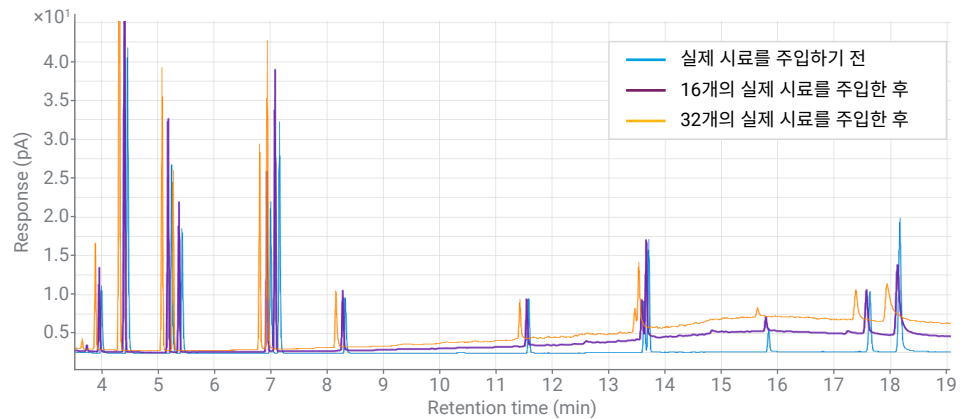


그림 5. 희석하지 않고 실제 시료를 주입하기 전과 후 100mg/L 검량 표준물질의 성능을 비교했습니다. 머무름 시간이 감소하고 베이스라인이 증가하는 것은 컬럼이 손상되었음을 나타냅니다.

산성도 문제를 해결할 수 있습니다. 그러나 몇 개의 실제 시료를 주입한 후에 시린지 플런저가 구부러졌기 때문에 시린지 세척 용매로 디클로로메탄을 사용하는 것은 적합하지 않았습니다. 시린지 세척 용매를 아세토니트릴로 바꾸었더니 이 문제가 해결되었습니다. 따라서 다양한 전해질 시료에 처리할 때 시린지의 플런저가 쉽게 구부러지는 경우 적합한 용매를 찾아 때까지 다양한 시린지 세척 용매를 시도해야 합니다.

희석된 시료에 대한 장기 안정성 연구: 사용자가 전해질 용매의 주요 조성에 대해 우려하거나 미량 성분의 분석에 관심이 없는 경우, 이전에 논의한 대로 주입하기 전에 실제 시료를 희석하는 것이 좋습니다. 희석되지 않은 시료를 직접 주입하면 시스템에 심각한 손상이 발생합니다. 라이너와 컬럼과 같은 소모품의 수명을 극대화하고 저농도 화합물의 검출을 강화하기 위해 실제 시료를 100배로 희석하여 새로운 컬럼과 새로운 주입구

소모품에서 장기 안정성 연구를 수행했습니다. 시료를 희석한 후 pH 값이 1에서 약 6으로 상승했고 많은 리튬염이 침전되어 가라앉은 것이 눈에 띄게 드러났습니다.

그림 4에 나타난 시퀀스 테이블에 따라 며칠 연속된 기간 동안 중단 없이 시료 분석을 수행했습니다. 시료 1을 예로 들면, 셉타와 주입구 라이너를 변경하지 않고 컬럼도 유지보수하지 않은 상태에서 총 414개의 실제 시료를 100배 희석하여 실행했습니다. 시료 1에서 100배 희석된 DEC, PP, VC, FEC, EC, PC, DTD, PS 및 AND의 피크 면적 및 머무름 시간에 추세 변화가 관찰되었습니다. 피크 면적과 머무름 시간의 RSD 값은 16회 주입마다 계산되었으며, 피크 면적의 RSD 값은 2.5% 미만이었으며, 머무름 시간의 RSD 값은 0.03% 미만이었습니다. 414회의 주입을 모두 함께 계산하면 피크 면적의 RSD 값은 5% 미만이고, 머무름 시간은 0.03% 미만입니다.

그림 6은 시료 1에서 검출된 세 가지 대표 화합물인 DEC, EC, PS에 대한 피크 면적 변화 추세를 414회 주입에 걸쳐 나타낸 것입니다. 희석하지 않은 시료를 직접 주입한 경우와 비교했을 때, 디클로로메탄으로 100배 희석한 시료의 머무름 시간과 피크 면적 반복성은 매우 우수했습니다. 이는 희석 과정이 높은 염도와 높은 산도 문제를 효과적으로 해결할 뿐만 아니라 전체 시스템의 장기적 고성능을 보장하여 사용된 소모품의 수명을 크게 연장한다는 사실을 보여줍니다.

결론

이 응용 자료에서는 FID가 장착된 Agilent 8850 GC 시스템을 기반으로 리튬 배터리 전해질에서 탄산염 용매와 일부 첨가제 화합물을 측정하는 분석법을 소개했습니다. 13가지 표적 화합물의 직선성, 반복성 및 검출 한계에 대한 성능 결과는 이 시스템의 감도와 신뢰성이 뛰어난 것을 보여주었습니다. 희석하지 않은 실제 시료를 실험하여 고염도, 고산도의 시료가 전체 시스템에 미치는 영향을 살펴보았습니다. 또한 이 연구는 400회 이상 실행하고 실제 시료를 100배로 희석한 후라도 전체 시스템이 여전히 뛰어난 안정성을 유지할 수 있음을 보여줍니다. 희석된 시료를 주입하면 시스템이 최상의 성능으로 작동하고 소모품의 수명이 크게 연장됩니다. 요약하자면, FID를 갖춘 8850 GC 시스템을 사용한 이 분석법은 전해질 분석을 위한 사용하기 쉽고 비용 효율적이며 안정적인 플랫폼을 제공합니다.

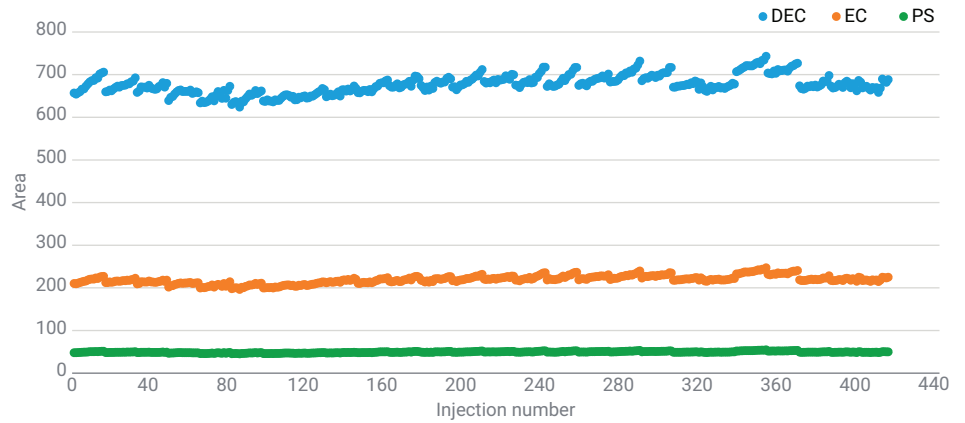


그림 6. 시료 1을 100배로 희석한 후 414회 실행에서 세 가지 대표 화합물의 피크 면적 변화.

참고 자료

1. Yuan, Z. Q.; Feng, S. Agilent 5977B GC/MSD를 사용한 리튬 배터리 전해질의 탄산염 용매 및 첨가제 확인, Agilent Technologies 응용 자료, 발행 번호 5991-9356EN, **2018**.
2. Shang, H. T.; Zhang, J. Q. Agilent 8860 가스 크로마토그래피 시스템을 사용한 리튬 배터리 전해질의 탄산염 용매 및 첨가제 확인, Agilent Technologies 응용 자료, 발행 번호 5994-5959ZH-CN, **2023**.

www.agilent.com

DE-001374

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 10월 8일, 한국에서 발행
5994-7838KO

한국에질런트테크놀로지스(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

 **Agilent**
Trusted Answers