응용 자료

화학, 2차전지

Agilent 8697 헤드스페이스-5977 GC/MS를 이용한 리튬 이온 배터리의 전극(electrodes, anode and cathode) 중 NMP 정량 분석

저자

강성훈, 김병호
한국애질런트테크놀로지스㈜

개요

NMP(N-Methyl-2-pyrrolidinone)는 배터리, 반도체 등을 제조할 때 표면 증착을 위해 대량으로 사용하는 용매입니다. NMP는 그 독성으로 인해 EPA에서는 2017년 1월 NMP에 대한 사용제한 규정이 발표되었으며, 2018년 4월 REACH(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical)의 제한목록에 추가되었습니다. 관련 물질이 0.3% 이상의 농도로 생산 또는 사용되는 경우 해당업체는 사용근로자를 노출로부터 보호하기 위해 적절한 위험관리 조치와 운영조건을 마련해야 합니다.

이에 본 응용 자료에서는 NMP의 모니터링을 위해 고체 매트릭스의 빠르고 손쉬운 분석이 가능한 Agilent 8697 헤드스페이스-5977 GC/MS를 이용하여 리튬 이온 배터리의 전극 중 NMP에 대한 분석 조건을 설정하고 검량 직선성(R^2), 반복 재현성(% RSD), 검출한계(LOD)를 확인하였습니다. 실험결과 NMP는 검량범위 50 ~ 2000µg에서 검량 직선성 R^2 0.999 이상을 나타냈습니다. 반복 재현성 테스트를 위해 저농도(50µg), 중농도(200µg), 고농도(2000µg)의 표준물질을 4회 반복 분석한 결과 각각 RSD 4.2%, 3.7%, 2.9%로 나타났으며, NMP의 검출한계(LOD)는 저농도(50µg)의 반복 분석 결과로부터 6.33µg으로 산출되었습니다.

서론

화석연료의 감소 및 환경문제에 따른 친환경에너지 사용의 관심 증가로 생산한 에너지를 저장할 수 있는 ESS(Energy Storage System, 에너지 저장장치) 산업이 각광을 받고 있습니다. 이 중, 리튬 이온 배터리(Lithium-Ion Battery)는 가볍고 에너지밀도가 높으며, 기억효과가 없는 장점으로 우리 사회의 여러 분야에서 점점 그 사용 빈도가 급증하고 있는 추세입니다. 이러한 리튬 이온 배터리 중 전극(Electrodes)은 리튬 이온 배터리의 4대 구성요소 중 하나로, 배터리의 용량과 평균 전압을 결정하는 양극과, 리튬 이온을 저장했다가 방출하면서 전류를 흐르게 하는 음극으로 구성되어 있습니다. 리튬 이온 배터리 양극의 제조공정에 용제로 사용되는 NMP는 높은 선택성과 낮은 부식 및 낮은 점도 때문에 반도체 및 배터리 산업에 많이 사용되고 있습니다. 이 중에서도 NMP용매는 리튬 이온 배터리 공정에서 도전재의 접착 역할을 하는 바인더 및 분리막 코팅제로 많은 양이 사용되고 있는데, 리튬 이온 배터리 전극 코팅이 완료된 후 잔류 NMP는 배터리 사이클 성능 및 안전성 저하를 방지하기 위해 제거하고 있습니다. NMP의 제거는 흡수법, 냉각응축법 및 농축법등을 이용하여 회수하는 방법을 사용하고 있습니다. 하지만 이런 회수방법은 사용된 용제를 100% 회수할 수 없기 때문에 잔류 NMP 함량을 효과적으로 모니터링 하는 것이 전극의 성능과 배터리 품질을 보장하는 핵심적인 모니터링 사항입니다. NMP의 잔류량은 가스 크로마토그래피를 이용하여 모니터링하게 되는데, 시료 전처리에 많은 시간과 비용이 들어가게 됩니다. 이런 단점을 극복하기 위해 고체 시료를 별도의 전처리 없이 바로 분석할 수 있는 헤드스페이스 샘플러를 이용하여 시간과 비용을 절약할 수 있습니다.
헤드스페이스 샘플러는 밀폐된 바이알에서 시료를 가열하여 빠르고 간단한 방법으로 고체 매트릭스로부터 NMP를 추출할 수 있기 때문에 시료 준비시간 및 적은 양의 용매를 사용하여 높은 효율을 기대할 수 있는 장비입니다.

이에 본 응용 자료에서는 Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러-5977 GC/MS를 이용하여 리튬 이온 배터리의 전극 중 NMP에 대한 분석 조건을 설정하고 검량 직선성(R^2), 반복 재현성(% RSD), 검출한계(LOD)를 확인하였습니다.

실험

시약 및 표준물질

본 실험에 사용된 NMP(Uitra High Pure Grade, 99.7%) 표준용액은 Chemaral, Inc.에서 구매하여 사용하였습니다. 검량선 작성용 표준물질은 메탄올로 희석하여 50 ~ 2000µg/µL 범위에서 6포인트의 검량선 작성용 표준물질을 조제하였습니다. 정량 분석에 사용된 3개의 전극 시료(시료 1,2,3)은 일정량을 고객사로부터 제공받아 사용하였습니다. 3개의 시료를 별도의 전처리 없이 일정량을 취하여 20mL 헤드스페이스 바이알에 넣고 정량 분석에 사용하였습니다.

사용 기기 및 조건

NMP의 정량 분석을 위해 Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러-5977 GC/MS를 사용하였으며, 컬럼은 VOC 분석에 많이 사용되고 있는 DB-624 컬럼을 사용하였습니다. 설정한 기기조건은 각각 아래의 표 1, 표 2, 표 3에 표시하였습니다.

표 1. 애질런트 헤드스페이스 샘플러 분석 조건.

파라미터	값
오븐 온도	180°C
루프 온도	190°C
이송 라인 온도	200°C
바이알 평형 시간	20분
주입 시간	0.5분

표 2. 애질런트 GC 분석 조건.

파라미터	값
주입구	230°C
주입 모드	분할주입, 분할비 50:1
컬럼	DB-624 UI(30m X 0.25mm X 1.4µm)
컬럼 내 가스 유량	1.5ml/min(일정한 유량 , He)
오븐	50°C(2분간 유지) 15°C/분으로 200°C까지(5분간 유지)

표 3. 애질런트 SQ MS 분석 조건.

파라미터	값
이온 소스	전자충격 이온화
전자 에너지	70eV
이온 소스 온도	230°C
사중극자 온도	150°C
검출기 셋팅	Use Gain factor (Gain factor 2)
수집 모드	SIM (Selected Ion Monitoring), (m/z 99, 98)

결과

Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러-5977 GC/MS를 이용한 NMP 크로마토그램

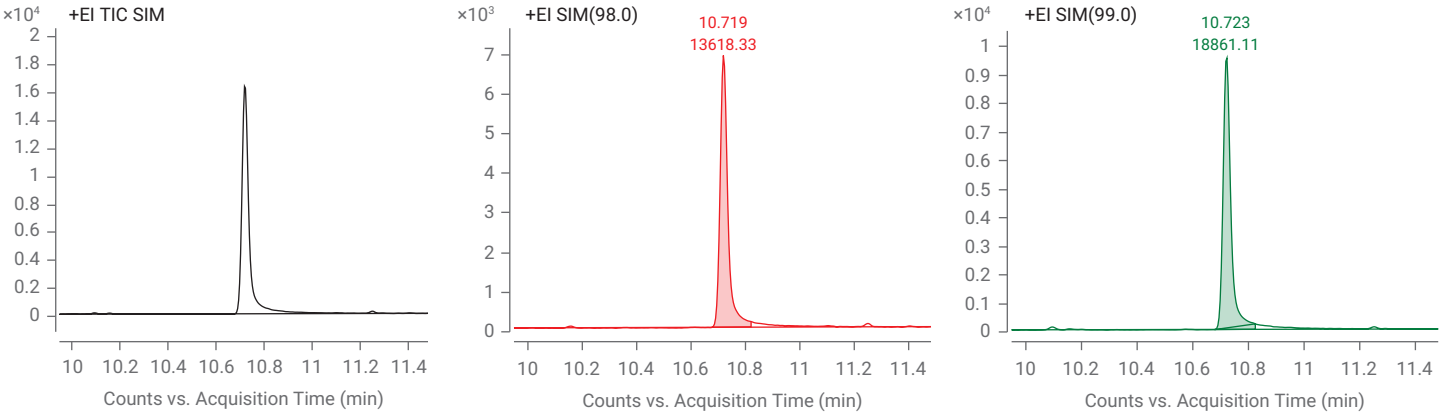


그림 1. Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러-5977 GC/MS를 이용한 NMP 분석 크로마토그램(TIC, SIM).

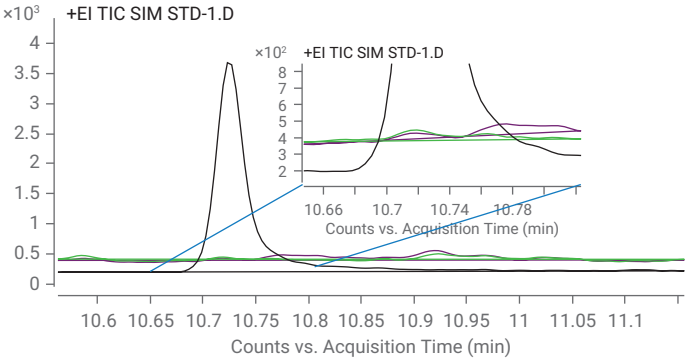


그림 2. NMP 및 블랭크 크로마토그램.

분석 대상 항목인 NMP의 크로마토그램을 그림1에 표시하였습니다. 설정된 분석 조건을 사용하여 양호한 피크 모양과 다른 방해 성분의 간섭이 없음을 확인하였습니다. NMP는 끓는점이 높은 극성 용매로 헤드스페이스 샘플러에서 컬럼까지의 경로에 활성부위 또는 콜드 스팟이 있는 경우 흡착되어 다음 분석에 영향을 줄 수 있습니다. 애질런트 헤드스페이스 샘플러와 GC의 주입구 재질은 이러한 교차오염에 대한 영향을 최소화시킬 수 있습니다. 표준물질 분석 전, 후의 블랭크 크로마토그램을 그림 2에 표시하였습니다.

검량선

검량선은 총 6포인트로 50 ~ 2000µg의 농도 범위에서 작성하였습니다. Agilent 8697 헤드스페이스-5977 GC/MS를 이용한 NMP 검량선의 직선성 R^2값은 0.9999로 나타났습니다. NMP의 검량선 및 Level 별 크로마토그램을 아래 그림 3에 표시하였습니다.

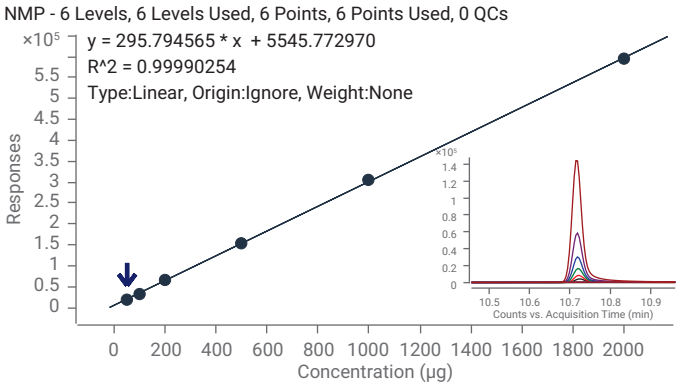


그림 3. Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러-5977 GC/MS를 이용한 NMP의 검량선 및 Level 별 크로마토그램 오버랩

반복 재현성, 검출한계

NMP에 대한 반복 재현성(% RSD)평가는 저농도(50µg), 중농도(200µg), 고농도(2000µg)의 표준물질을 4회 반복 분석하여 얻어진 측정값들을 MassHunter Quantitative 소프트웨어를 사용하여 산출하였으며, 반복 재현성(% RSD)결과는 저농도, 중농도, 고농도에서 각각 RSD 4.2%, 3.7%, 2.9% 산출되었습니다. 검출한계(LOD) 평가는 50µg의 표준품을 4회 반복 분석한 결과값으로부터 6.33µg으로 산출되었습니다.

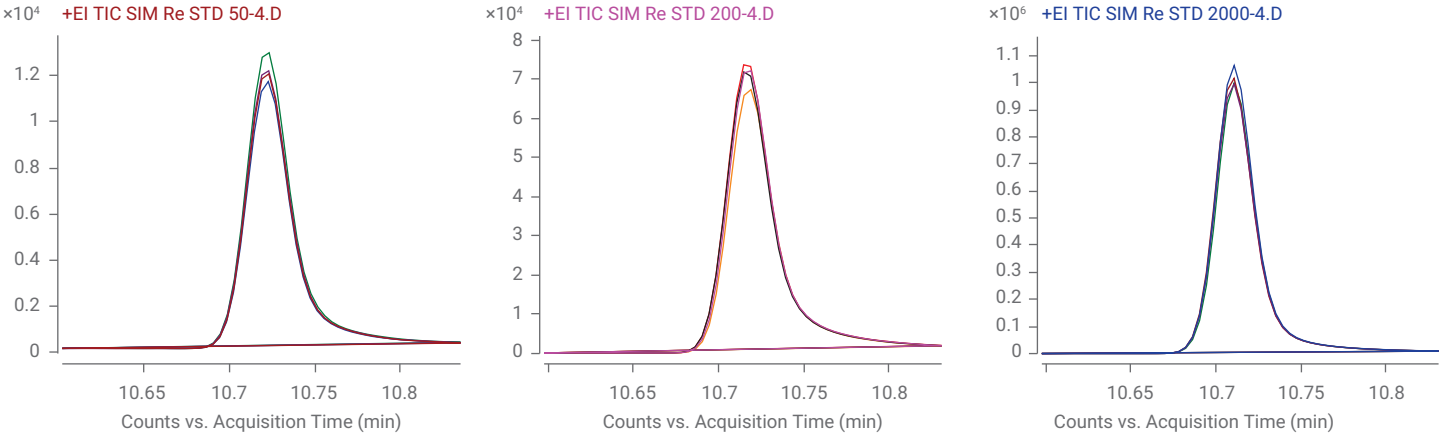


그림 4. 각 Level 별 반복 재현성 크로마토그램 오버랩 모드.

표 4. NMP의 반복 재현성, 검출한계 산출 표.

NMP	STD 농도(µg)				% RSD	LOQ	LOD
	STD-1	STD-2	STD-3	STD-4			
저농도(50µg)	52.70	47.64	50.30	49.37	4.2	21.09	6.33
중농도(200µg)	189.67	201.49	201.64	207.20	3.7	-	-
고농도(2000µg)	1945.36	2079.49	1968.53	2006.63	2.9	-	-

시료 정량

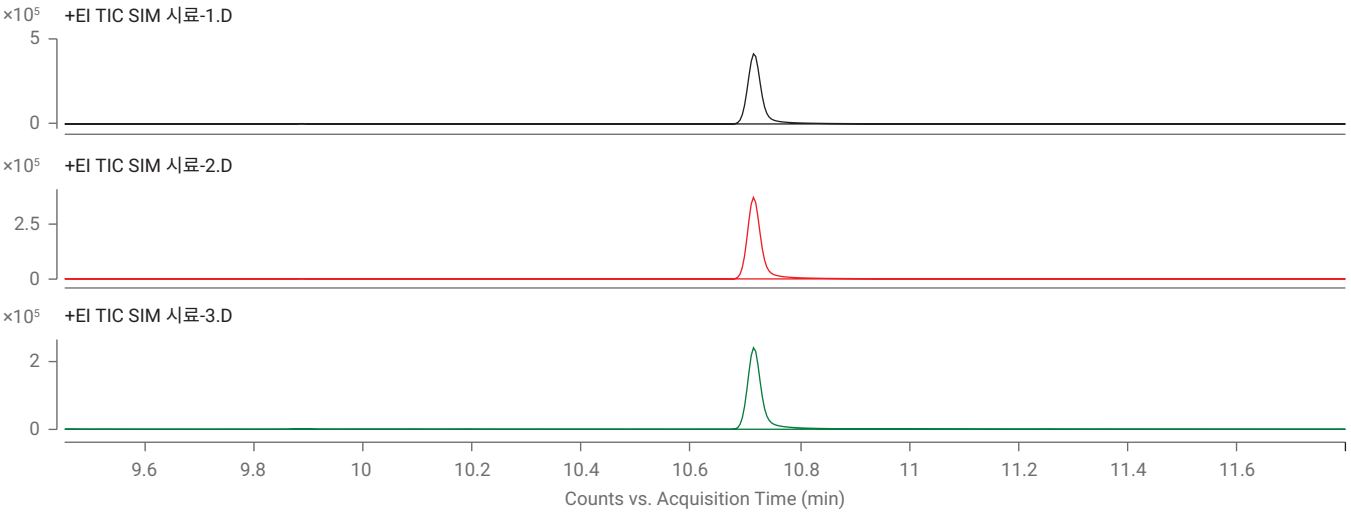


그림 5. NMP 검출 시료의 크로마토그램.

리튬 이온 배터리의 전극 중 NMP 검출 시료의 크로마토그램을 그림4에 표시하였습니다. 분석한 시료는 고객사로부터 제공받은 전극 시료 0.1g을 20mL 헤드스페이스 바이알에 넣고 분석하였습니다. 리튬 이온 배터리의 전극에서 분석된 NMP의 기기 농도는 시료 1에서 1384.42μg, 시료 2에서 1245.58μg, 시료 3에서 822.13μg으로 확인되었습니다. 각 시료 별 RT(분), Area, 기기 농도 그리고 산출된 시료 농도를 아래의 표5에 표시하였습니다.

표 5. NMP의 정량 분석 결과.

	전해액 시료 정량			
	RT(분)	영역	기기 농도(μg)	시료 농도(μg/g)
시료 1	10.715	424371	1384.42	138.44
시료 2	10.715	382268	1245.58	124.66
시료 3	10.715	253862	822.13	82.21

과 및 고찰

- Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러-5977 GC/MS를 이용하여 리튬 이온 배터리의 전극 중 NMP에 대한 정량 분석 조건을 설정하였습니다
- 설정된 조건으로 양호한 피크 모양과 다른 방해 성분의 간섭이 없음을 확인하였으며, 블랭크 시료를 이용한 교차오염 테스트에서도 표준물질간의 교차오염이 없음을 확인하였습니다
- NMP 검량선의 직선성 R^2 값은 0.999 이상, 저농도, 중농도, 고농도에 대한 반복 재현성(% RSD)은 각각 4.2%, 3.7%, 2.9%, 검출한계(LOD)는 6.33μg으로 나타났습니다
- 본 응용 자료를 바탕으로 Agilent 8697 헤드스페이스 샘플러를 이용한 빠르고 쉬운 전처리 방법을 사용하면 리튬 이온 배터리 산업에서 NMP의 신속하고 정확한 모니터링이 가능할 것으로 기대됩니다

참고 문헌

1. Hwang. S. H., Nam. S. B., Kim. D. K., Kim. Y, J., and Kang. S, E., 2016, “Study on the Development of Hybrid NMP Recovery System for Recovering the Used NMP in Lithium-Ion Battery Cathode Manufacturing Process,” Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B, Vol. 40, No. 5, 289~296
2. Na. S, M., Park. H, G., Kim. S. W., Cho. H. H., and Park. K. j., 2020, “Research Trends of Cathode Materials for Next Generation Lithium-Ion Battery,” KIC News, Volume 23, No. 1

www.agilent.com/chem

DE52383226

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

©Agilent Technologies, Inc.2021
2021년 7월 20일, 한국에서 발행
5994-5783KO

한국애질런트테크놀로지스㈜
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