

Agilent 8860 GC를 사용한 배터리 전해질 내 탄산 에스테르 및 첨가제 분석

저자

Hongtao Shang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

Jinqiang Zhang
Agilent Technologies
(China) Co. Ltd.

개요

이 응용 자료에서는 탄산 에스테르 및 첨가제 분석에 대한 수요를 충족할 수 있는 안정적이고 사용자 친화적이며 비용 효율적인 솔루션을 제시합니다. 이 솔루션은 분할-비분할 주입기와 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 Agilent 8860 GC 시스템을 사용하여 개발되었습니다. Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert 컬럼을 사용하면 13가지 탄산 에스테르와 첨가제를 효과적으로 분리할 수 있으며, 전체 분석을 14분 내에 완료할 수 있습니다. 이 분석법은 10~500mg/L 범위의 농도에서 13가지 표적 화합물에 대해 높은 선형성($R^2 > 0.9995$)을 포함하여 탁월한 성능을 보여줍니다. 반복성은 머무름 시간의 경우 0.04% 미만, 피크 면적의 경우 1.5% 미만이었습니다. 이 분석법의 검출 한계(LOD)와 정량 한계(LOQ)는 각각 0.5 및 1.6mg/L 미만이었습니다. 실제 전해질 시료도 분석했으며, 높은 피크 분리능과 반복성(<1.5%)으로 성분이 검출되었습니다.

서론

전기 자동차 및 에너지 저장 시스템에 대한 전 세계적 수요가 크게 증가하면서 2022년부터 2030년까지 전 세계 리튬 이온 배터리 시장의 연평균 복합 성장률(CAGR) 18.1%에 달할 것으로 예상됩니다.¹ 전해질은 이온 운반체 역할을 하는 배터리 내부의 유기 용액으로, 충전 중에는 음극에서 양극으로, 방전 중에는 역방향으로 이온의 이동을 촉진합니다. 액체 전해질 내 용매와 첨가제의 조성, 비율 및 순도는 리튬 이온 배터리의 용량, 수명, 안정성 및 안전성에 중요한 역할을 합니다. 이러한 사실은 생산 단계뿐만 아니라 수명 주기 전반에도 적용됩니다.

주로 dimethyl carbonate(DMC) 및 ethyl methyl carbonate(EMC)와 같은 탄산 에스테르로 구성된 탄산 기반의 전해질이 리튬 이온 셀에 널리 사용됩니다. 그러나 이러한 용매는 낮은 전위에서 분해되어 전지 성능을 저하시킬 것으로 예상된다고 보고되었습니다.² 따라서 fluoroethylene carbonate(FEC) 및 vinylene carbonate(VC)와 같은 일부 첨가제가 연구되어, 리튬 이온 배터리의 성능을 효과적으로 향상시키기 위해 전해질에 사용되고 있습니다.^{3,4}

이러한 화합물의 정확한 측정은 고객의 리튬 이온 배터리 전해질을 설계하고 성능 개선 연구를 수행하는 데 중요합니다. 애질런트는 탄산 에스테르, 첨가제 및 해당 분해 생성물의 고정밀 정량 및 정성 분석을 위한 GC/MS 분석법을 개발했습니다.⁵ 이 응용 자료는 리튬 이온 배터리 전해질에서 일반적으로 사용되는 탄산 에스테르 및 첨가제를 대상으로 FID가 장착된 8860 GC에서 수행할 수 있는 작동하기 쉽고 저렴한 분석 솔루션을 개발하는 것을 목표로 합니다.

실험

화학물질, 표준물질 및 시료

13가지 화합물(표 1) 및 DCM(HPLC 등급)의 단일 표준물질(>97%)은 ANPEL Laboratory Technologies(Shanghai) Inc.에서 구입했습니다. 고객으로부터 7가지 시료를 수집했습니다.

표 1. 13가지 표적 탄산 에스테르 및 첨가제.

번호	표적 화합물	약어	CAS 번호
1	Dimethyl carbonate	DMC	616-38-6
2	Fluorobenzene	FB	462-06-6
3	Ethyl propanoate	EP	105-37-3
4	Ethyl methyl carbonate	EMC	623-53-0
5	Diethyl carbonate	DEC	105-58-8
6	n-Propyl propionate	PP	106-36-5
7	Vinylene carbonate	VC	872-36-6
8	Fluoroethylene carbonate	FEC	114435-02-8
9	Ethylene carbonate	EC	96-49-1
10	Propylene carbonate	PC	108-32-7
11	Ethylene sulfate	DTD	1072-53-3
12	1,3-Propanesultone	PS	1120-71-4
13	1,4-Dicyanobutane	AND	111-69-3

표준물질 준비

이 분석에 사용된 표준물질은 다음과 같습니다.

원액 표준물질: 각 화합물의 단일 원액 표준물질은 DCM에서 10,000mg/L의 농도로 준비했습니다.

피크 식별 표준물질: 머무름 시간(RT) 및 피크 모양 결정을 위해 원액 표준물질을 희석하여 DCM에 200mg/L 농도의 각 화합물 표준물질을 준비했습니다.

검량 표준물질: 5mL 정량 플라스크를 사용하여 13가지 화합물을 포함하는 표준 혼합물을 준비했습니다. 표준물질 시리즈의 농도는 DCM에서 10, 25, 50, 100, 200 및 500mg/L였습니다.⁴

MDL 표준물질: MDL 계산을 위해 4.0mg/L 표준 혼합물을 준비했습니다.

시료 전처리

시료는 DCM으로 1,000배 희석되고 외부 표준 분석법으로 계산되었습니다.

기기 및 분석 조건

이 분석법은 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 Agilent 8860 GC 시스템에서 개발되었습니다. Agilent 7650A 자동 시료 주입기를 사용하여 표준물질과 시료를 모두 주입했습니다. GC 조건 및 분석법 파라미터에 대한 자세한 내용은 표 2를 참조하세요. 데이터 수집 및 처리는 Agilent OpenLab CDS 버전 2.6을 사용하여 수행했습니다.

표 2. Agilent 8860 GC 시스템의 분석 조건.

Agilent 8860 GC 시스템 파라미터	
파라미터	값
ALS	Agilent 7650A
주입량	1.0 μ L
주입구 유형	분할-비분할 주입기
주입구 온도	250°C
라이너	Ultra Inert, 4.0mm 내경, 유리솜으로 분할(품번 5190-2295)
운반 가스	He/N ₂
분할비	20:1
GC 컬럼	HP-5ms UI, 30m × 0.25mm, 0.25 μ m(품번 19091S-433UI)
컬럼 유속	일정 유속, 1.2mL/분
오븐 프로그램	3분 동안 40°C, 10°C/분 속도로 160°C까지 승온, 5분 유지
FID 온도	250°C
FID 공기 유속	400mL/분
FID 연료 유속	30mL/분
FID 보충 가스 유속	30mL/분
데이터 속도	5Hz

결과 및 토의

GC 크로마토그램의 표적 화합물 행동

GC 크로마토그램에서 표적 화합물의 행동을 관찰하기 위해 헬륨과 질소를 운반 가스로 사용하여 농도 200mg/L의 표준 혼합물을 분석했습니다(그림 1 참조). 모든 화합물은 14분 이내에 GC 컬럼에서 용출되어 베이스라인 분리를 이루어질 수 있었습니다. 모든 화합물의 머무름 시간은 헬륨(그림 1A)에 비해 질소(그림 1B)를 운반 가스로 사용한 경우 더 빠른 것으로 관찰되었습니다.

검량선 및 선형성

각 화합물의 반응은 본 연구에서 준비된 검량 표준물질을 사용하여 6가지 농도 수준에서 평가되었습니다. 헬륨을 운반가스로 사용하여 얻은 결과를 수집하여 통계적으로 분석했습니다. 13가지 화합물에 대한 검량선이 그림 2에 나타났습니다. 13가지 화합물 모두 피크 면적과 농도 사이에 뚜렷한 양의 선형 상관관계를 나타냈으며 상관 계수(R²) 범위는 0.9996~0.9999였습니다.

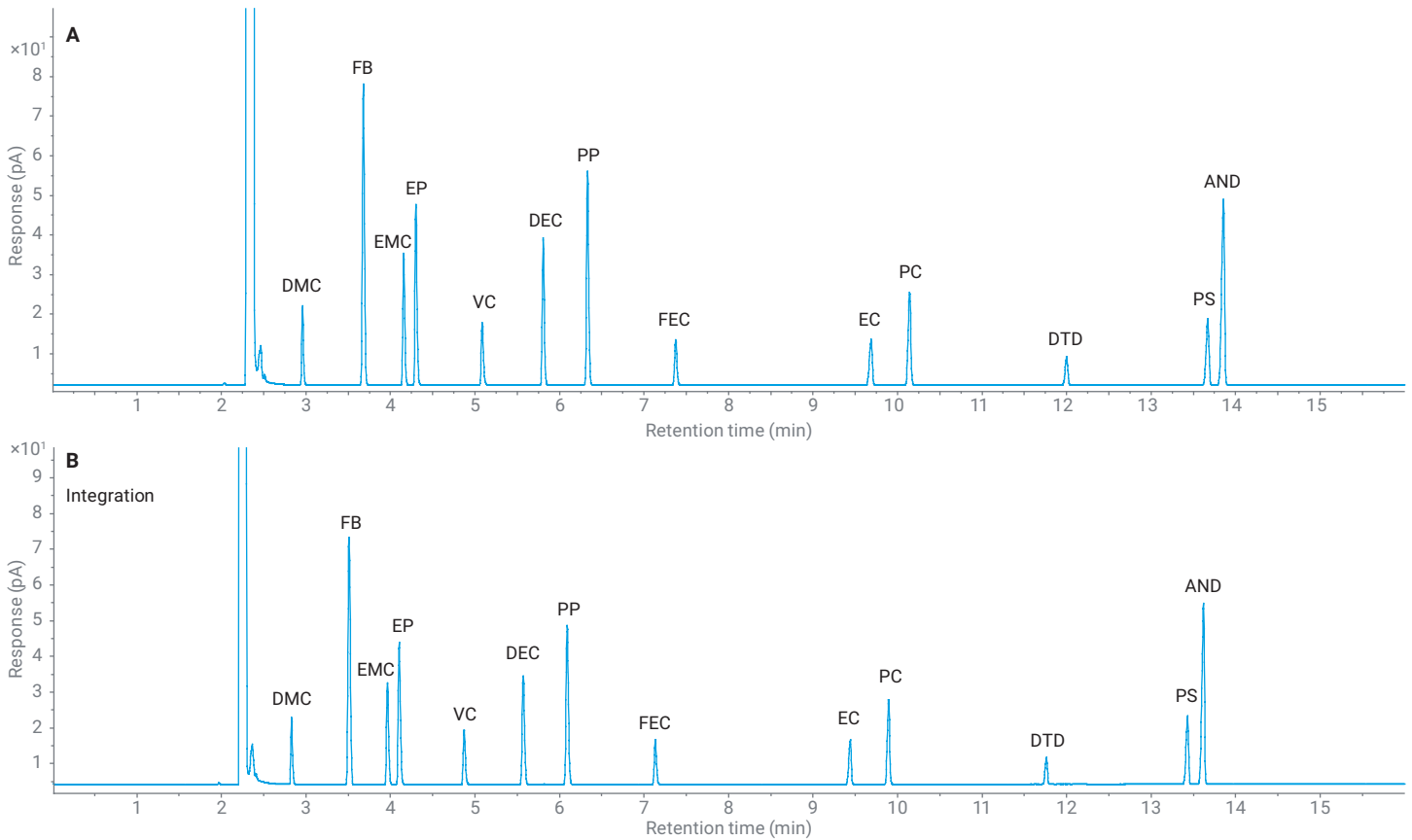
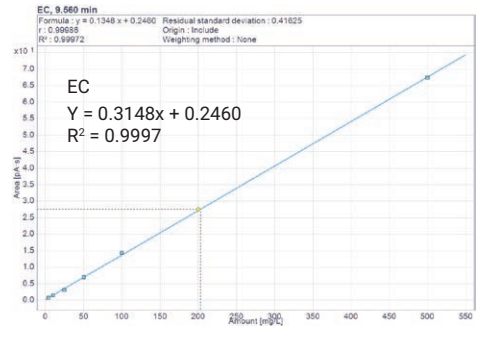
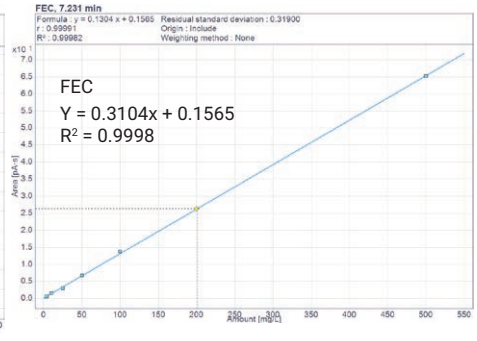
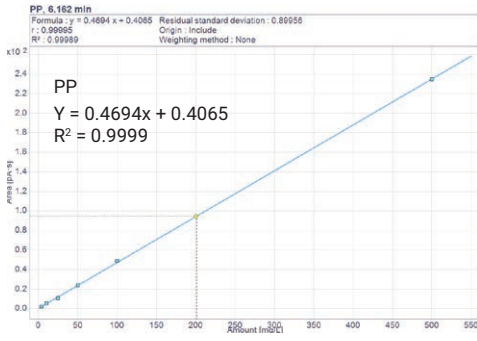
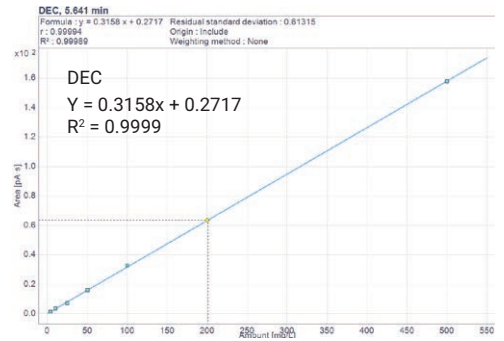
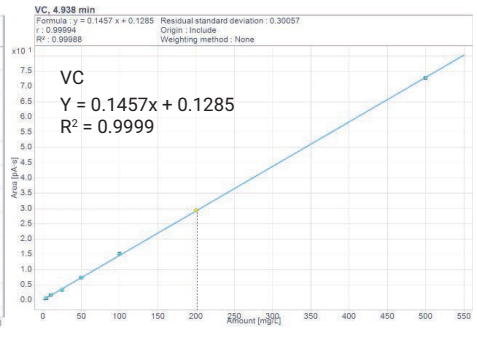
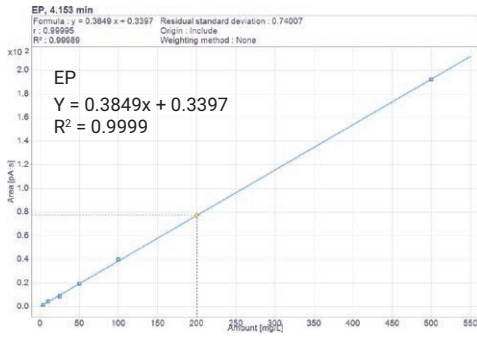
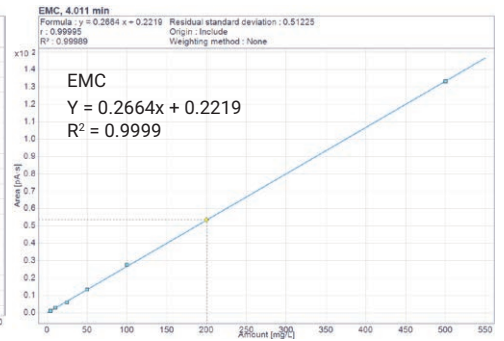
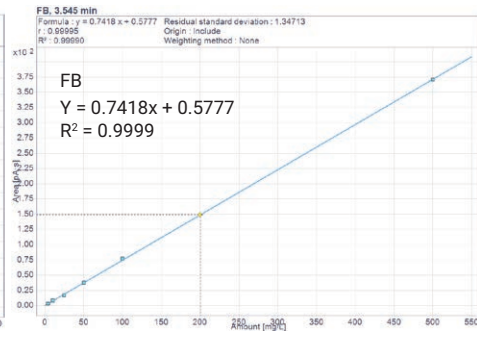
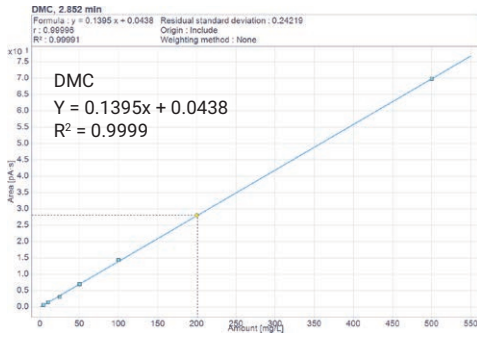


그림 1. He(A) 및 N₂(B)을 포함하는 Agilent 8860 GC를 사용하여 분석된 13가지 탄산 에스테르 및 첨가제의 크로마토그램.



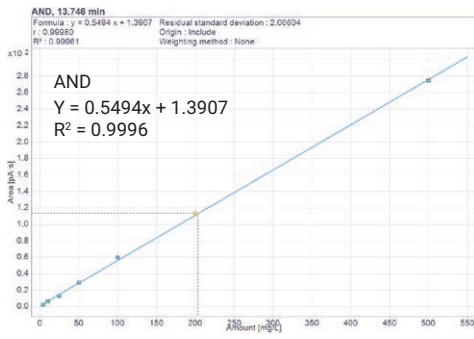
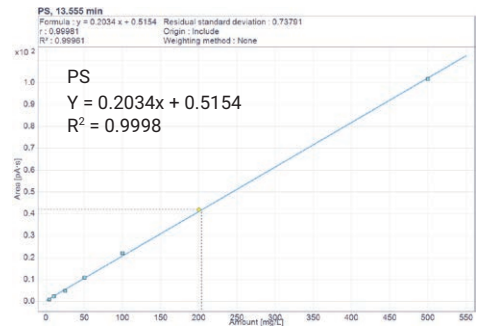
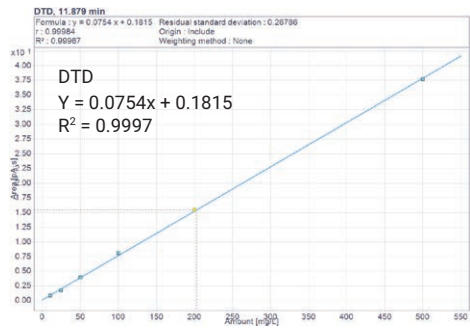
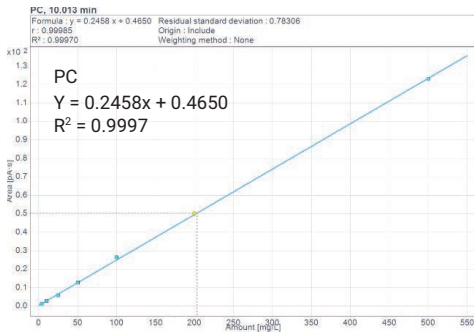


그림 2. He를 운반 가스로 사용하는 13가지 탄산 에스테르 및 첨가제의 검량선.

반복성

농도가 10, 100, 500mg/L인 표준 혼합물을 사용하여 각각 저농도, 중간 농도, 고농도에서 분석법의 반복성을 평가했습니다. 각 레벨별로 7번의 주입을 병행하였고, 그 결과를 표 3에 나타냈습니다. 13가지 화합물 모두의 머무름 시간과 피크 면적 반복성은 각각 0.04%와 1.5% 미만이었습니다.

MDL 및 LOQ

본 연구에서는 각각 3:1과 10:1의 신호 대 잡음비(S/N)를 이용하여 분석법 검출 한계(MDL)와 LOQ를 결정했습니다. 표준 혼합물은 4mg/L 농도로 사용하였고, 각 화합물을 7회 분석하여 S/N 비율을 측정했습니다. 13가지 화합물의 평균 S/N 비율, MDL 및 LOQ를 계산하여 표 4에 나타냈습니다. 13가지 화합물 모두에 대한 MDL 및 LOQ 값이 각각 0.5 및 1.6mg/L 미만인 것으로 나타났습니다.

표 3. 13가지 탄산 에스테르 및 첨가제의 머무름 시간 및 면적 반복성.

반복성	농도 mg/L	DMC	FB	EMC	EP	VC	DEC	PP	FEC	EC	PC	DTD	PS	AND	
RT	10	평균치	2.858	3.549	4.023	4.166	4.951	5.652	6.176	7.237	9.53	9.993	11.858	13.499	13.695
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.00408	0.001
		RSD	0.035%	0.028%	0.025%	0.024%	0.020%	0.018%	0.016%	0.014%	0.010%	0.010%	0.008%	0.030%	0.007%
	100	평균치	2.854	3.548	4.015	4.157	4.939	5.643	6.167	7.219	9.516	9.974	11.849	13.513	13.692
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
		RSD	0.035%	0.028%	0.025%	0.024%	0.020%	0.018%	0.016%	0.014%	0.011%	0.010%	0.008%	0.007%	0.007%
	500	평균치	2.851	3.546	4.011	4.151	4.938	5.639	6.162	7.231	9.558	10.011	11.878	13.553	13.744
		SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0004779	0.001	0.001	0.001	0.001
		RSD	0.035%	0.028%	0.025%	0.024%	0.020%	0.018%	0.016%	0.014%	0.005%	0.010%	0.008%	0.007%	0.007%
면적	10	평균치	1.490	8.174	2.998	1.578	1.578	3.488	6.072	1.442	1.550	5.958	0.884	2.374	6.398
		SD	0.007	0.026	0.009	0.011	0.011	0.026	0.013	0.012	0.013	0.02	0.013	0.008	0.034
		RSD	0.47%	0.32%	0.30%	0.70%	0.70%	0.75%	0.21%	0.83%	0.84%	0.34%	1.47%	0.34%	0.53%
	100	평균치	14.46	74.94	27.47	14.70	14.70	31.98	13.04	13.04	14.03	8.08	8.08	21.76	58.57
		SD	0.028	0.155	0.055	0.041	0.041	0.053	0.033	0.033	0.039	0.03	0.03	0.071	0.172
		RSD	0.19%	0.21%	0.20%	0.28%	0.28%	0.17%	0.25%	0.25%	0.28%	0.37%	0.37%	0.33%	0.29%
	500	평균치	72.14	367.51	135.06	72.67	72.67	157.41	64.42	64.42	68.42	39.11	39.11	104.69	281.06
		SD	0.355	1.849	0.644	0.369	0.369	0.787	0.369	0.369	0.369	0.241	0.241	0.648	1.705
		RSD	0.49%	0.50%	0.48%	0.51%	0.51%	0.50%	0.57%	0.57%	0.54%	0.62%	0.62%	0.62%	0.61%

표 4. 13가지 탄산 에스테르 및 첨가제의 MDL(mg/L) 및 LOQ(mg/L).

MDL 및 LOQ		DMC	FB	EMC	EP	VC	DEC	PP	FEC	EC	PC	DTD	PS	AND
S/N(7회 주입)	1	61.7	239	93.3	130	48.2	99.5	144	41.5	43.2	75.2	25.6	68.0	187
	2	61.4	237	94.3	129	49.3	99.2	143	41.7	42.3	75.8	25.4	67.3	189
	3	62.0	234	93.3	129	48.8	97.1	143	40.4	41.8	73.7	25.6	67.2	186
	4	60.7	234	92.5	128	48.7	98.3	142	40.4	42.1	75.5	25.3	67.2	185
	5	65.3	247	101	139	53.0	107	156	46.4	45.6	82.0	28.1	74.5	206
	6	61.8	236	93.4	129	48.7	99.0	143	41.1	42.1	75.9	25.2	67.3	186
	7	62.3	237	94.2	130	49.1	100	146	41.0	42.4	77.0	25.9	68.1	189
	평균치	62.2	238	94.5	131	49.4	100	145	41.8	42.8	76.4	25.9	68.5	190
	SD	1.47	4.41	2.83	3.62	1.62	3.15	4.82	2.09	1.32	2.64	1.01	2.67	7.29
RSD	2.36	1.86	2.99	2.77	3.29	3.15	3.32	5.01	3.08	3.46	3.9	3.89	3.85	
MDL, mg/L(S/N = 3)		0.193	0.050	0.127	0.092	0.243	0.120	0.083	0.287	0.280	0.157	0.464	0.175	0.063
LOQ, mg/L(S/N = 10)		0.643	0.168	0.423	0.306	0.810	0.400	0.275	0.957	0.935	0.523	1.546	0.584	0.211

전해질 시료 분석

서로 다른 제조법을 사용하는 두 전해질 제조업체로부터 7가지의 시료를 얻었습니다. 시료는 실험 섹션에 설명된 단계에 따라 전처리되었습니다. 실제 시료 분석의 반복성은 3회 반복 주입을 통해 결정되었습니다. 8860 GC에서 수행된 시료 7의

크로마토그램이 그림 3에 표시됩니다. DMC, EMC, DEC, FEC, EC, DTD 및 PS의 피크가 양호한 피크 모양과 분리능으로 명확하게 관찰되었습니다. 분석 결과는 표 5에 정리되어 있으며, 반응 반복성이 1.5% 이하로 표적 화합물의 조성 및 함량 차이가 확인되었습니다.

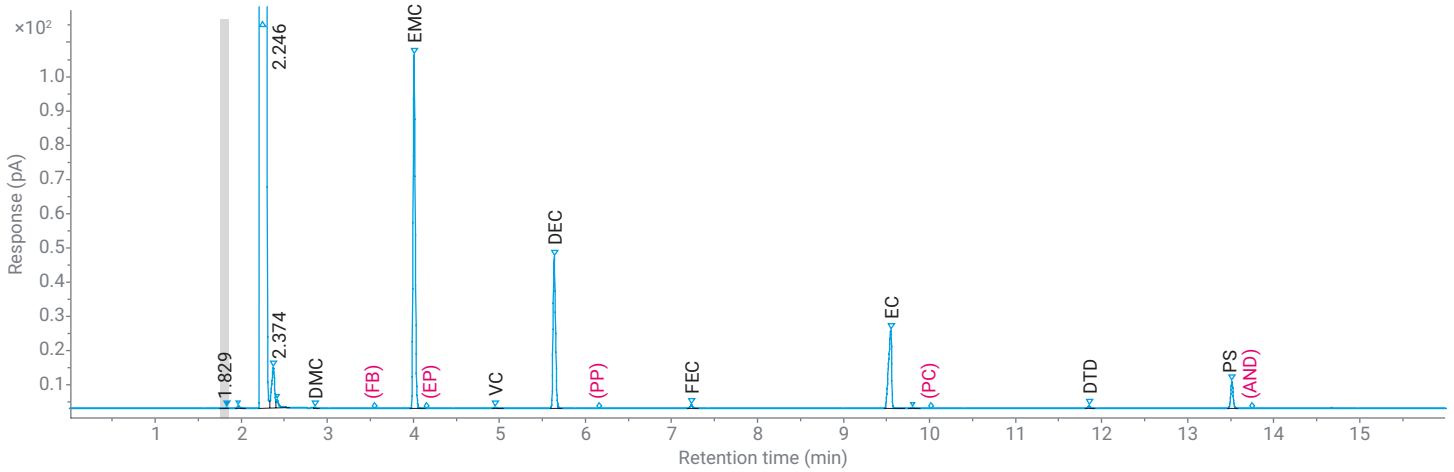


그림 3. 7가지 전해질 시료의 크로마토그램.

표 5. 7가지 전해질 시료의 테스트 결과.

표적 화합물	시료 1		시료 2		시료 3		시료 4		시료 5		시료 6		시료 7	
	평균 농도 (g/L)	RSD	평균 농도 (g/L)	RSD	평균 농도 (g/L)	RSD	평균 농도 (g/L)	RSD	평균 농도 (g/L)	RSD	평균 농도 (g/L)	RSD	평균 농도 (g/L)	RSD
DMC	345	0.45%	3.44	1.12%	3.89	0.29%	-	-	319	0.10%	544	0.55%	3.00	0.29%
FB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EP	-	-	-	-	-	-	121	0.19%	-	-	-	-	-	-
EMC	250	0.52%	535	0.57%	700	0.49%	3.58	0.13%	372	0.12%	162	0.48%	512	0.56%
DEC	-	-	219	0.52%	57.8	0.37%	-	-	-	-	-	-	209	0.53%
PP	-	-	-	-	-	-	478	0.07%	-	-	-	-	-	-
VC	10.9	1.35%	6.9	0.12%	6.95	0.29%	-	-	40.8	0.97%	-	-	23.6	0.61%
FEC	40.0	0.42%	13.0	0.42%	-	-	95.6	0.10%	-	-	32.9	0.41%	66.5	0.63%
EC	277	0.58%	312	0.48%	316	0.32%	106	0.08%	311	0.03%	272	0.38%	302	0.59%
PC	60.7	0.43%	-	-	-	-	98.7	0.09%	57.0	0.04%	-	-	-	-
DTD	-	-	22.0	0.22%	31.4	0.21%	-	-	17.8	0.08%	-	-	17.8	0.29%
PS	39.2	0.71%	51.0	0.33%	11.1	0.50%	46.4	0.19%	-	-	-	-	12.0	1.12%
AND	-	-	-	-	-	-	16.4	0.16%	-	-	-	-	-	-

결론

이 응용 자료에서는 GC-FID 시스템(Agilent 8860 GC)을 사용하여 전해질 내 13가지 탄산 에스테르와 첨가제를 분석하는 분석법 개발에 대해 설명했습니다. 헬륨 또는 질소를 운반 가스로 사용했는지 여부에 관계없이 모든 표적 화합물은 크로마토그램에서 양호한 피크 모양과 우수한 분리를 나타냈습니다. 이 분석법은 뛰어난 반복성, 선형성 및 낮은 MDL을 제공하여 전해질 고객이 탄산 에스테르와 첨가제를 일상적인 분석에 적합합니다.

참고 문헌

1. Grand View Research. Lithium-Ion Battery Market Size Worth \$182.53 Billion by 2030: Grand View Research, Inc. [EB/OL] 2022-07-07. <https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-06-07/lithium-ion-battery-market-size-worth-182-53-billion-by-2030-grand-view-research-inc>
2. Hobold, G. M. *et al.* Moving Beyond 99.9% Coulombic Efficiency for Lithium Anodes in Liquid Electrolytes. *Nat. Energy* **2021**, 6, 951–960.
3. Markevich, E. *et al.* Improved Performance of Li-Metal Cathodes and Small Amounts of Electrolyte Solutions Containing Fluorinated Carbonates at 30 °C–55 °C. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 070509.
4. Aurbach, D.; Gamolsky, K. *et al.* On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta.* **2002**, 47, 1423-1439.
5. Zhiquan, Y.; Shuang, F. Determination of Carbonate Solvents and Additives in Lithium Battery Electrolyte Using the Agilent 5977B GC/MSD, *Agilent Technologies application brief*, publication number 5991-9356EN, **2018**.

www.agilent.com

DE19981573

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023
2023년 3월 8일 한국에서 발행
5994-5888KO

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