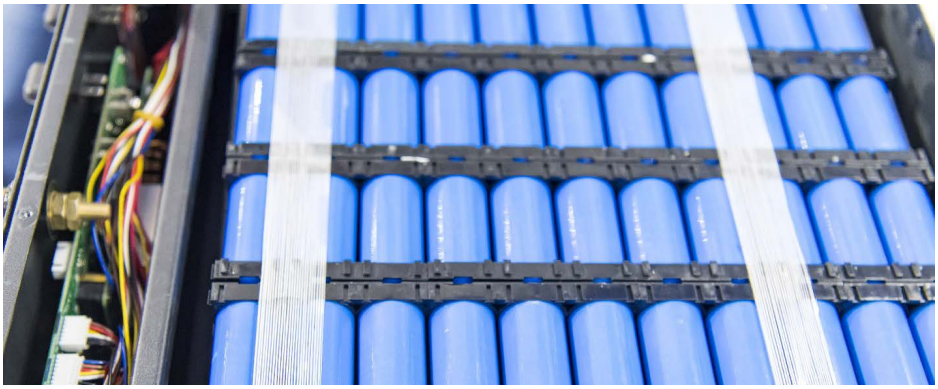
응용 자료

화학 및 에너지

리튬 이온 배터리에 쓰이는 염을 FTIR로 빠르고 쉽게 찾아내는 방법

Agilent Cary 630 FTIR 분광기를 통한 일반적인 LIB 전해질 염 확인



저자

Wesam Alwan,
Suresh Babu C. V. 및
Fabian Zieschang
Agilent Technologies, Inc.

개요

재충전 가능한 리튬 이온 배터리(LIB)는 휴대용 전자식 장치와 전기자동차(EV)에 보편적으로 사용됩니다. LIB의 급속한 성장과 사용에도 불구하고 더 많은 에너지를 저장할 수 있고 더 작고 가벼우며 더 빠르게 충전할 수 있는 배터리에 대한 요구가 있습니다. LIB 성능 향상에 있어 중요한 단계는 배터리에 쓰이는 일반적인 전해질 조성을 분석하는 것입니다. 본 응용 자료에서는 감쇠 전반사(ATR) 샘플링 기술이 적용된 Agilent Cary 630 FTIR 분광기로 LIB 전해질 염을 빠르고 정확하게 확인하는 과정을 소개합니다.

서론

리튬염은 LIB의 주요 구성 요소 중 하나입니다. 따라서 염은 배터리의 이온 전도도, 열 및 전기 화학적 안정성, 시스템의 부식성에 중요한 역할을 합니다. 현재 탄산염 용매에 용해된 lithium hexafluorophosphate ($LiPF_6$)이 LIB에 사용되는 주요 염입니다.[1] 그러나 학계와 업계에서 활동하는 많은 연구 개발(R&D) 팀은 새롭고 더 안전한 활성 전해질 염을 찾고 있습니다.[2]

배터리 안전과 성능을 위해 LIB 제조업체는 제조 시 올바른 원료를 사용하는지 확인하는 것이 필수입니다. FTIR(Fourier transform infrared) 분광기는 원료 확인 연구에 널리 적용되는 비파괴 기술입니다. FTIR은 IR 방사의 흡수를 측정하여 시료의 특징적인 화학 지문을 생성합니다. 시료 전처리 단계가 필요 없는 사용하기 쉬운 이 기법은 물질을 빠르게 확인할 수 있습니다.

리튬 염의 분석 및 취급과 관련해서는 어려운 점이 많습니다. 일부 염은 흡습성, 독성, 가연성이 있고, 쉽게 분해되거나 안전상의 위험을 초래합니다.[3,4] 예를 들어, $LiPF_6$는 물과 반응할 때 습기에 취약하여[5] 독성이 강한 플루오르화 수소(HF) 가스를 방출합니다.[4-6] 따라서 리튬 염은 글러브 박스와 같이 산소 및 습기가 제어된 환경에서 취급할 것을 권장합니다.[7,8]

본 연구에서는 글러브 박스의 LIB에 일반적으로 사용되는 전해질 염의 적격성 평가 시 Agilent Cary 630 FTIR 분광기(그림 1)의 사용법과 장점을 요약하여 소개합니다. 본 응용 자료에서는 Agilent MicroLab 소프트웨어를 사용한 표준 스펙트럼 라이브러리 생성에 대해 설명하고 다양한 전해질 염 정체를 확인하기 위해 분석법 기반 접근법을 적용합니다.

그림 1. Agilent Cary 630 FTIR 분광기는 초소형 경량 디자인(20 × 20 cm, 3.6kg)으로 글러브 박스에서 쉽게 사용할 수 있어 고품질 결과를 얻을 수 있습니다.

실험

기기 및 워크플로

이 연구에는 다이아몬드 ATR 모듈이 장착된 Cary 630 FTIR 분광기가 사용되었습니다. 이 기기를 사용하여 표 1에 나열된 일곱 가지 염에 대한 스펙트럼 표준 라이브러리를 생성했습니다. 사용자 생성 라이브러리를 기반으로 일상적인 물질 확인 분석법을 설정한 다음 "미지" 염 시료 네 개를 확인하는 데 사용했습니다(그림 2).

표 1. 사용자 생성 LIB-염 라이브러리 생성 시 스펙트럼 표준물질로 사용되는 LIB 염.

염 명칭	약식 명칭	CAS	공급업체
Lithium Carbonate	Li_2CO_3	554-13-2	Sigma-Aldrich Co
Lithium Chloride Monohydrate	$LiCl{\cdot}H_2O$	16712-20-2	Merck
Lithium Chloride	LiCl	7447-41-8	Sigma-Aldrich Co
Lithium Iron Phosphate	$LiFePO_4$	15365-14-7	Sigma-Aldrich Co
Bis(Trifluoromethane) Sulfonimide Lithium Salt	LiTFSI	90076-65-6	Sigma-Aldrich Co
Lithium Hexafluorophosphate	$LiPF_6$	21324-40-3	Sigma-Aldrich Co
Lithium Tetrafluoroborate	$LiBF_4$	14283-07-9	Sigma-Aldrich Co

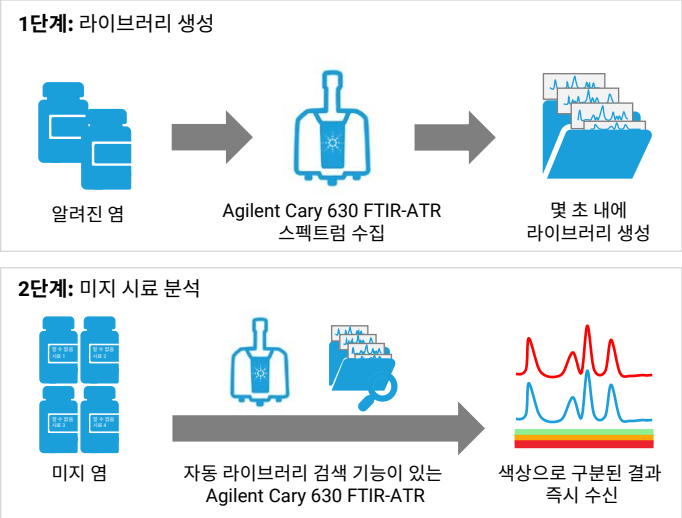


그림 2. Agilent Cary 630 FTIR 및 Agilent MicroLab 소프트웨어를 사용한 LIB 염 확인을 위한 워크플로.

라이브러리 생성 및 시료 분석

스펙트럼 라이브러리는 MicroLab 소프트웨어에서 쉽게 생성, 유지 및 관리할 수 있습니다. 새 라이브러리를 생성하는 시간은 몇 초에 불과합니다. 스펙트럼은 라이브러리 생성 시, 또는 그 이후 어떤 시점에든 결과 화면에서 바로 추가 가능합니다. 사용자 생성 LIB 염 라이브러리를 사용하여 독립적인 "미지" 염 시료(해당 시료의 정체는 용기 라벨에 명시되어 있음) 네 개를 확인했습니다. 라이브러리 검색 방법은 표 2에 나타낸 파라미터를 사용하여 Similarity 검색 알고리즘을 적용했습니다.

표 2. Agilent Cary 630 FTIR–ATR 작동 파라미터.

파라미터	설정
분석법	라이브러리 검색
사용된 라이브러리	사용자 생성 LIB 염 라이브러리
검색 알고리즘	유사
스펙트럼 범위	4,000~650cm^{-1}
백그라운드 스캔	32
시료 스캔	32
스펙트럼 분리능	4cm^{-1}
백그라운드 수집	아르곤
Zero Fill Factor(제로 필 팩터)	없음
Apodization(아포다이제이션)	HappGenzel
Phase Correct(위상 보정)	Mertz
색상으로 구분된 신뢰 수준 임계값	초록색(높은 신뢰도): >0.95 노랑색(중간 신뢰도): 0.90~0.95 빨간색(낮은 신뢰도): <0.90

소프트웨어

Cary 630 FTIR 분광기는 MicroLab 소프트웨어로 제어되며, 이 소프트웨어는 그림 인터페이스를 통해 사용자에게 시료 주입부터 보고까지의 분석 단계를 안내합니다(그림 3).

1 분석 시작

2 그림 기반의 소프트웨어 지침을 따름

3 색상으로 구분된 실용적 결과 즉시 수신

그림 3. 직관적인 Agilent MicroLab 소프트웨어를 이용하면 Agilent Cary 630 FTIR 분광기로 답을 찾는 것이 1, 2, 3처럼 쉬워집니다. 그림을 통해 안내되는 이 소프트웨어는 교육의 필요성을 줄여주고 사용자의 오류 위험을 최소화합니다.

결과 및 토의

Cary 630 FTIR과 $LiPF_6$ 염 시료는 사용할 때까지 건조하고 비활성 가스(아르곤)가 있는 글러브 박스에 두었습니다. 분석 준비가 되면 소량의 고체 시료를 ATR 결정 위에 놓고 ATR 회전 프레스를 사용하여 접촉을 확보했습니다. IR 측정을 수행하고 완료 후 light solvent와 보풀이 적은 천을 사용하여 크리스탈을 깨끗하게 세척했습니다.

유사성 알고리즘을 사용하여 사용자 생성 스펙트럼 라이브러리를 검색한 결과, 미지 시료 1에서 4까지 모두 (각 시료 라벨에 따라) 올바르게 확인되었습니다. 표 3에 표시된 것처럼 각 시료의 히트 품질 지수(HQI)는 0.98 이상이었습니다.

표 3. Agilent Cary 630 FTIR-ATR 및 유사성 검색 알고리즘으로 얻은 LIB 염 확인 결과.

시료명	물질 확인	히트 품질 지수(HQI)
미지 시료 1	Lithium carbonate	0.99815
미지 시료 2	Lithium iron phosphate	0.99791
미지 시료 3	Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt	0.98530
미지 시료 4	Lithium hexafluorophosphate	0.99382

소프트웨어가 각 라이브러리 항목에 대해 자동으로 계산하는 HQI는 측정된 스펙트럼과 라이브러리 스펙트럼이 얼마나 잘 일치하는지를 나타냅니다. HQI는 종종 재료 확인 및 확인 워크플로에서 통과/실패의 기준으로 사용됩니다. 분석자는 MicroLab 소프트웨어에서 자체적인 HQI 기반 임계값을 설정할 수 있습니다.

색상으로 구분된 결과

Cary 630 FTIR에서 생성된 데이터를 쉽게 검토할 수 있도록 각 시료에서 얻은 재료 확인 결과는 사용자가 정의한 신뢰 수준 임계값에 따라 색상으로 구분되어 있습니다(그림 4).

이 연구에서 HQI가 0.95 이상인 결과는 녹색으로 표시되며, 모든 시료에 대하여 스펙트럼이 잘 일치하고 재료 확인에 대한 확신을 줄 수 있음을 나타냅니다. 결과를 색상으로 구분하면 Cary 630 FTIR 시스템이 사용하기 쉬운 턴키 솔루션으로 전환되어 빠른 의사 결정을 내릴 수 있습니다. 시료가 측정되면 MicroLab 소프트웨어는 사용자가 입력할 필요 없이 최종 결과를 화면에 직접 표시합니다. 소프트웨어는 자동으로 라이브러리 검색을 수행하고 작업자에게 색상으로 구분된 최종 결과를 제공하므로 분석의 복잡성과 사용자로 인한 오류의 위험이 줄어듭니다.

Cary 630 FTIR 분광기는 고유한 모듈식 설계로 인해 다양한 응용 분야를 수행할 수 있는 컴팩트하고 유연한 기기입니다. 단순성, 사용 편의성, 다양한 환경 조건에서의 견고성 덕분에 글러브 박스 기반 응용 분야에 이상적입니다.

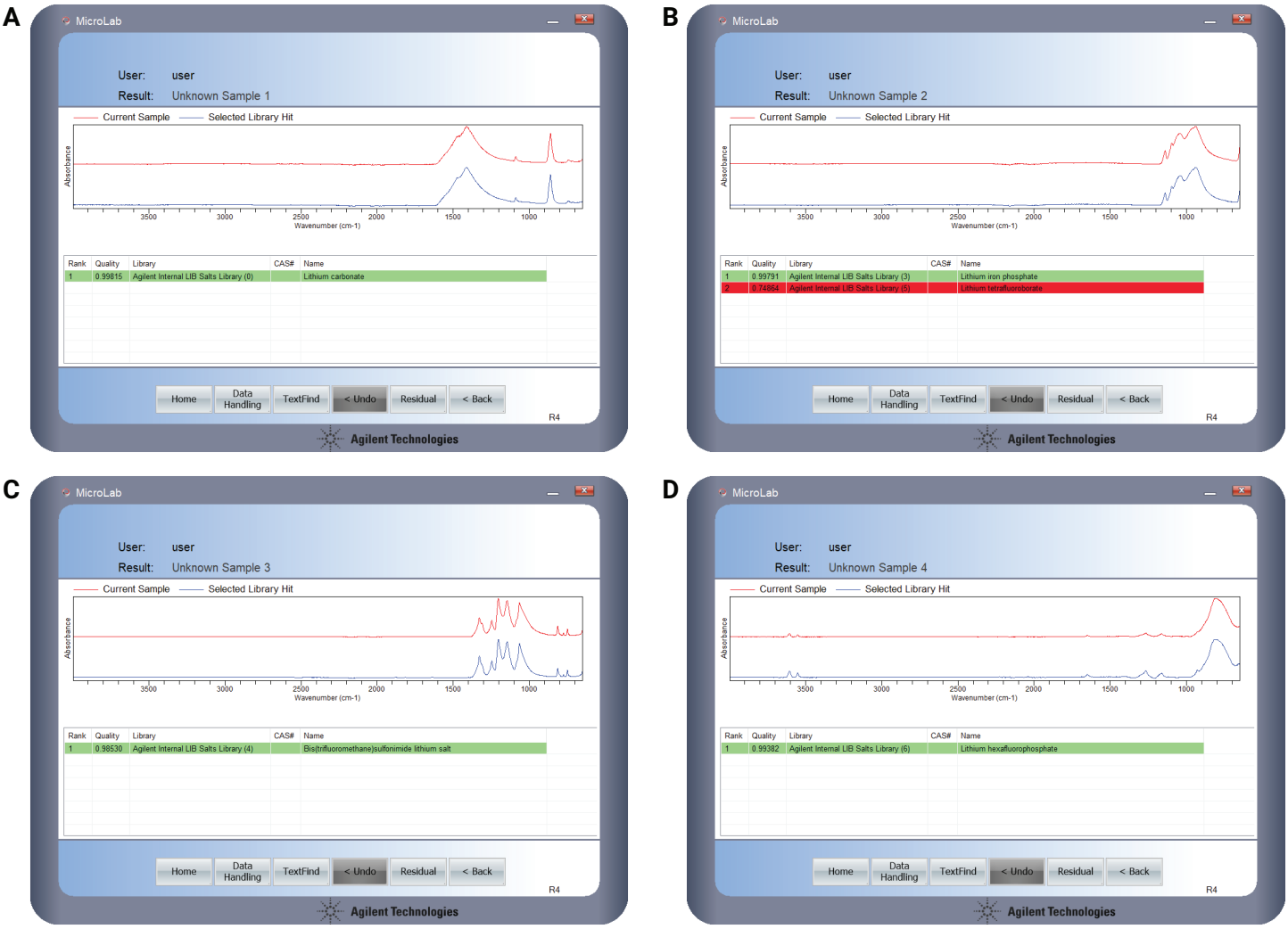


그림 4. 4개의 LIB 염 시료(빨간색 선)와 라이브러리 히트(파란색 선)에 대한 Agilent Cary 630 FTIR 분광기의 확인 분석. 표에는 미지 시료 1~4(각각 A~D로 표시됨)의 히트 품질, 사용된 라이브러리 및 히트 명칭이 나와 있습니다.

결론

Agilent Cary 630 FTIR 분광기는 리튬 이온 배터리에 사용되는 염의 재료 확인을 할 때 간편하게 이용할 수 있는 솔루션입니다. 세계에서 가장 작고 가벼운 벤치탑 FTIR 분광기인 Cary 630 FTIR은 글러브 박스 내의 습기가 제어된 환경에서 리튬 염의 잠재적 위험성 분석을 수행할 수 있습니다.

Cary 630 FTIR 및 MicroLab 소프트웨어를 사용하면 LIB 염 스펙트럼 라이브러리를 빠르고 쉽게 생성할 수 있어 "미지" 염 시료 네 개를 빠르게 확인할 수 있습니다(HQI >0.98). MicroLab 소프트웨어는 HQI를 기반으로 확인 결과에 색상으로 구분하는 방식을 적용하여 데이터의 품질을 빠르고 쉽게 검토할 수 있습니다.

이 연구는 제조업체가 요구하는 재료 적격성 평가를 위해 ATR 샘플링 모듈이 장착된 Cary 630 FTIR의 견고함을 보여주었습니다. 또한 이 방법론은 화학, 재료 및 에너지 분야에서 차세대 배터리 개발을 위해 노력하는 R&D 그룹을 지원합니다.

참고 문헌

1. Xing, J.; Bliznakov, S.; Bonville, L. *et al.* A Review of Nonaqueous Electrolytes, Binders, and Separators for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2022**, *5*, 14.
2. Liu, Y. *et al.* Current and Future Lithium-Ion Battery Manufacturing. *iScience* **2021**, *19;24(4)*, 102332.
3. Szczuka, C. *et al.* Identification of $LiPF_6$ Decomposition Products in Li-Ion Batteries with Endogenous Vanadyl Sensors Using Pulse Electron Paramagnetic Resonance and Density Functional Theory. *Adv. Energy Sustainability Res*. **2021**, *2*, 2100121.
4. Larsson, F. *et al.* Toxic Fluoride Gas Emissions from Lithium-Ion Battery Fires. *Sci. Rep*. **2017**, *30;7(1)*, 10018.
5. Han, J. Y.; Jung, S. Thermal Stability and the Effect of Water on Hydrogen Fluoride Generation in Lithium-Ion Battery Electrolytes Containing $LiPF_6$. *Batteries* **2022**, *8(7)*, 61.
6. Juba, B. W. *et al.* Lessons Learned—Fluoride Exposure and Response, *United States* **2021**.
7. National Standard of the People's Republic of China, GB/T 19282-2014. Analytic method for lithium hexafluorophosphate, accessed June 2023. https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/GBT19282-2014
8. Kock, L. D. *et al.* Solid State Vibrational Spectroscopy of Anhydrous Lithium Hexafluorophosphate (LiPF6). *J. Mol. Struct.* **2012**, *1026*, 145-149.

추가 정보

Agilent Cary 630 FTIR 분광기

MicroLab FTIR 소프트웨어

MicroLab Expert

FTIR 분석 및 응용 가이드

FTIR 분광기 기초 – FAQ

ATR-FTIR 분광기 개요

www.agilent.com

DE20351012

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2023

2023년 7월 5일, 한국에서 발행
5994-6243KO

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