

UV-Vis 분광기를 이용한 리튬 이온 배터리 전해질 및 용매의 품질 관리

Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis와 Cary Sipper 펌프를 사용한 색상 측정과 안전한 화학물질 취급

저자

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.



개요

리튬이온 배터리(LIB)에 사용되는 전해질의 품질을 보장하는 일은 이러한 에너지 저장 장치의 안전성, 성능 및 수명을 유지하는 데 매우 중요합니다. LIB 전해질은 유기 용매에 용해된 리튬염으로 구성됩니다. 거의 투명한 이러한 용액이 변색(황변)되면 오염이나 품질 저하를 나타낼 수 있습니다. ASTM D5386-16 삼자극 색측정(Tristimulus Colorimetry)을 사용한 액체 색상 표준 시험법과 같은 업계 분석법을 사용하면 UV-Vis 분광법으로 기기 색상 측정을 수행하여 전해질의 품질을 평가할 수 있습니다. LIB 전해질 및 용매와 같은 무색에서 거의 무색에 가까운 액체 시료의 흡광도는 낮기 때문에 정확도와 감도가 매우 높은 UV-Vis 분광 광도계가 필수적입니다.

이 연구에서는 옵션인 Agilent Cary Sipper 플로우 셀 펌프가 장착된 **Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis 분광 광도계**를 사용하여 LIB 전해질과 용매의 품질을 평가하는 효과적인 방법을 보여줍니다. 이 분석법은 유해 시료의 생산 품질 관리에 적합하며, 생산에 중요한 화학물질에 대한 안전한 취급, 빠른 처리 및 고품질 결과를 보장합니다.

소개

미국 공중보건협회(APHA)의 색상 척도는 백금-코발트(Pt-Co) 또는 Hazen 색상 척도로도 알려져 있으며, 황색도의 기울기 값으로 액체의 색상을 측정하는 데 널리 사용되는 표준입니다. 범위 단위가 0에서 500 Pt-Co(0은 증류수를 나타내고 500은 노란색 액체를 나타냄)까지인 이 척도는 물 혹은 기타 색이 거의 없는 물질의 황색도를 평가하는 데 효과적입니다. APHA 색상 척도는 화학, 에너지, 환경 및 제약 분야를 포함한 다양한 산업에서 사용됩니다. 일반적인 용도로는 폐수 순도 평가, 불순물이나 오염물질 검출, 시약 및 제품의 품질 관리 등이 있습니다.

APHA 색상 척도를 기준으로 시료의 색상 측정을 명시한 다음의 두 가지 주요 ASTM 표준이 있습니다.

1. ASTM D1209: 이 표준은 투명 액체를 APHA/Pt-Co/Hazen 색상 척도와 시각적으로 비교하는 방식입니다.¹
2. ASTM D5386: 이 표준은 정확하고 일관된 색상 측정을 위해 고급 분광 광도계를 사용하는 CIE(Commission International de l'Eclairage) 삼자극 색측정법을 채택했습니다.²

리튬이온 배터리(LIB) 부문에서는 원재료의 품질 관리(QC) 테스트가 결함을 방지하고, 안전을 보장하며, 최종 배터리의 전반적인 품질을 유지하는 데 필수적입니다. 전해질이나 용매의 변색(황변)은 오염이나 품질 저하를 나타낼 수 있습니다. 예방 조치의 일환으로 LIB 제조업체들은 종종 APHA 관련 측정을 바탕으로 사용 전에 재료에 대한 색상 테스트를 수행합니다. 재료의 색상 변화는 육안으로 식별할 수 없기 때문에 일반적으로 ASTM D5386 표준 분석법에 명시된 대로 민감한 기기를 이용한 색상 측정이 사용됩니다.

ASTM D5386 분석법은 가시광선 영역(400-700nm)에서 액체 색상을 측정하며 다음 세 단계로 이를 요약할 수 있습니다.

1. 시료에 대한 삼자극 값 X, Y, Z를 계산합니다. 이러한 값을 얻으려면 먼저 CIE C 광원과 2° 관찰자를 기준으로 ASTM E-308³에 제공된 값으로부터 정규화 및 가중치 계수를 계산해야 합니다.
2. ASTM D5386에 제공된 수식에 따라 시료 투과율 값에 W_x , W_y 및 W_z 의 합계를 곱하여 삼자극 값 X, Y, Z를 계산합니다. ASTM E-313에 따라 X, Y, Z 삼자극 값을 황색도 지수(YI) 값으로 변환합니다.⁴
3. 측정된 YI 값과 Pt-Co 단위 색상 표준 용액 간의 상관관계를 사용하여 액체 시료에 해당하는 기기 Pt-Co 등급을 산출합니다.

실험

색상 표준물질 준비

NIST SRM 930e 추적 가능 Pt-Co 색상 표준 용액(HAZEN 500)을 Merck에서 구입하여(제품 번호 1.00246) 6가지 표준물질을 준비했습니다. 다양한 용량의 Pt-Co(HAZEN 500) 검량 표준물질을 초순수(Milli-Q, Millipore, Burlington, MA, USA)로 희석하여 용량 플라스크에 넣고 100mL로 만들었습니다(자세한 내용은 표 1 참조).

표 1. 6가지 색상 표준물질에 대한 상세한 준비 과정.

색상 표준 Pt-Co 단위	Pt-Co(HAZEN 500) 표준물질 (mL)	Milli-Q 물 (mL)
1	0.20	99.80
2	0.40	99.60
3	0.60	99.40
4	0.80	99.20
5	1.00	99.00
10	2.00	98.00

시료

두 종류의 배터리 등급 LIB 전해질과 두 가지 유기 용매를 Merck에서 구입했습니다. 전해질은 1.0M 헥사플루오로인산리튬(LiPF₆)의 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트(EC/DMC) 50/50(v/v) 용액과 1.0M LiPF₆의 EC/에틸 메틸 카보네이트(EC/EMC) 50/50(v/v) 용액으로 구성되었습니다. 전해질은 UV-Vis로 직접 측정하기 전에 다양한 조건에서 보관했습니다(자세한 내용은 표 4 참조). 또한 LIB 유기 용매인 DMC와 EMC의 사용된 두 병도 분석했습니다.

기기

이 연구에서는 Cary 3500 Flexible UV-Vis 분광 광도계(그림 1)를 사용했습니다. Cary 3500 Flexible 모델에는 희석된 시료의 측정을 향상시키고 저농도 시료의 정확한 측정을 가능하게 하는 가변 경로 길이 셀 홀더가 포함되어 있습니다. 이 셀 홀더는 다양한 경로 길이(2, 4, 5, 10cm)를 지원하며 직사각형 및 원통형 큐벳을 모두 수용합니다.

위험한 시료와의 직접적인 접촉 및 취급을 피하기 위해 이 기기에는 **Cary Sipper** 3채널 연동 펌프 액세서리가 장착되었습니다. Sipper는 기기의 대형 시료 구획 내에 위치한 플로우 셀을 통해 시료 용액을 펌핑할 수 있습니다. 화학물질을 취급하는 데 글로브 박스나 환기 후드가 필요한 경우 이러한 설비와 함께 사용할 수 있습니다.

그림 1과 같이 분석 대상 시료에 Sipper 주입구 튜브를 삽입하여 측정을 수행했습니다. 그런 다음 용액을 노란색 PVC 용매 연성 (Solvaflex) 튜빙을 사용하여 단일 10mm 경로 길이의 390µL 석영 플로우 셀(애질런트 부품 번호 **5061-3398**)로 펌핑했습니다. 교차 오염을 방지하기 위해 스캔 사이에 Milli-Q 여과수로 플로우 셀을 헹궈졌습니다. 각 표준물질과 시료의 측정을 3회 반복했습니다.



그림 1. Agilent Cary Sipper 펌프 액세서리(왼쪽)와 플로우 셀(Cary 3500 시료 구획 내에 위치)이 장착된 Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis 분광 광도계는 위험한 액체 분석에 이상적입니다. 이러한 구성은 시료 처리량을 극대화하고 상당한 시간 절감을 실현하는 동시에 작업자의 안전을 보장합니다.

애질런트는 부식성 화학물질을 처리할 수 있는 다양한 유형의 내화학성 Easy-Fit 튜빙을 제공합니다. 시료 매트릭스와 적용 분야에 따라 올바른 튜빙을 선택해야 합니다([연동 펌프 튜빙의 내화학성 차트](#) 참조).

Cary Sipper 펌프는 80rpm의 고정 속도로 작동합니다. 측정 전에 플로우 셀을 통해 용액을 펌핑하는 데 필요한 시간을 ‘채움’ 시간이라고 합니다. 용액이 가라앉도록 펌핑하지 않는 이후 시간을 ‘유지’ 시간이라고 합니다. Sipper의 마지막 설정은 행균 용액이 셀을 통해 펌핑되는 시간입니다(‘행균’ 시간). 세 가지 시간 모두 **Agilent Cary UV Workstation 소프트웨어**에서 설정하며 분석법의 일부로 저장할 수 있습니다. 물에 의한 간섭을 방지하기 위해, 시료 채우기 시간을 충분히 길게 하여 셀에서 물이 완전히 제거되도록 했습니다. 기기 작동 파라미터는 표 2에 나와 있습니다.

표 2. Agilent Cary Sipper 펌프를 장착한 Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis의 작동 파라미터.

파라미터	설정
파장 범위	400-700nm
스펙트럼 대역폭	2nm
데이터 간격	5nm
신호 평균화 시간	0.1초
반복 횟수	3
경로 길이	10mm 플로우 셀
채우기 시간	30초
유지 시간	5초
행균 시간	30초
베이스라인	물

결과 및 토의

색상 표준물질의 검량선

색상 검량 표준물질은 1-10 Pt-Co 단위 범위에서 준비되었으며, 이는 무색에서 거의 무색까지의 액체 시료에서 색상을 결정하는데 필요한 가장 낮은 색상 레벨을 포괄합니다. Cary 3500 Flexible UV-Vis의 뛰어난 감도와 검출 한계 덕분에 그림 2에서 볼 수 있듯이 흡광도 범위 0.0003-0.0028의 표준물질을 측정할 수 있었습니다.

Agilent Cary WinUV Color 응용 프로그램은 Cary WinUV Workstation 소프트웨어를 확장하고 사용자가 Cary 분광광도계에서 수집한 데이터에 대해 **색상 계산**을 수행할 수 있도록 지원하는 소프트웨어 패키지 옵션입니다.⁵ 사용자는 Color 응용 프로그램 내에 있는 여러 계산 옵션을 필요에 따라 선택할 수 있습니다. 옵션을 선택하면 모든 계산이 자동으로 수행되고, 그림 3과 같이 선택한 계산의 모든 값을 보여주는 보고서를 생성하여 내보낼 수 있습니다.

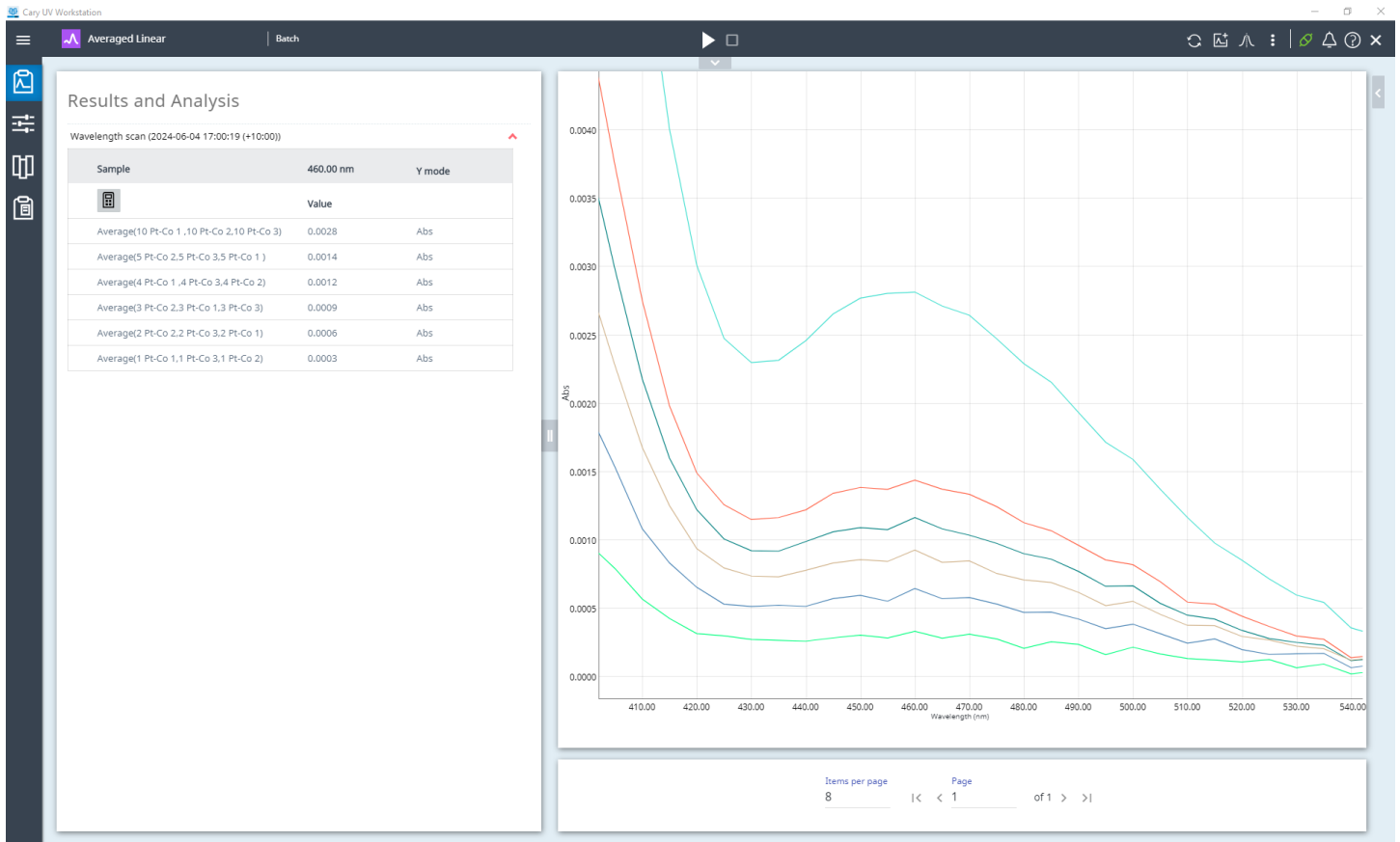


그림 2. 오른쪽: 6가지 색상 표준 용액(1, 2, 3, 4, 5, 10 Pt-Co 단위) 각각의 파장 스캔. 왼쪽: 모든 표준물질에 대한 460nm에서의 흡광도 값 범위 0.0003-0.0028.

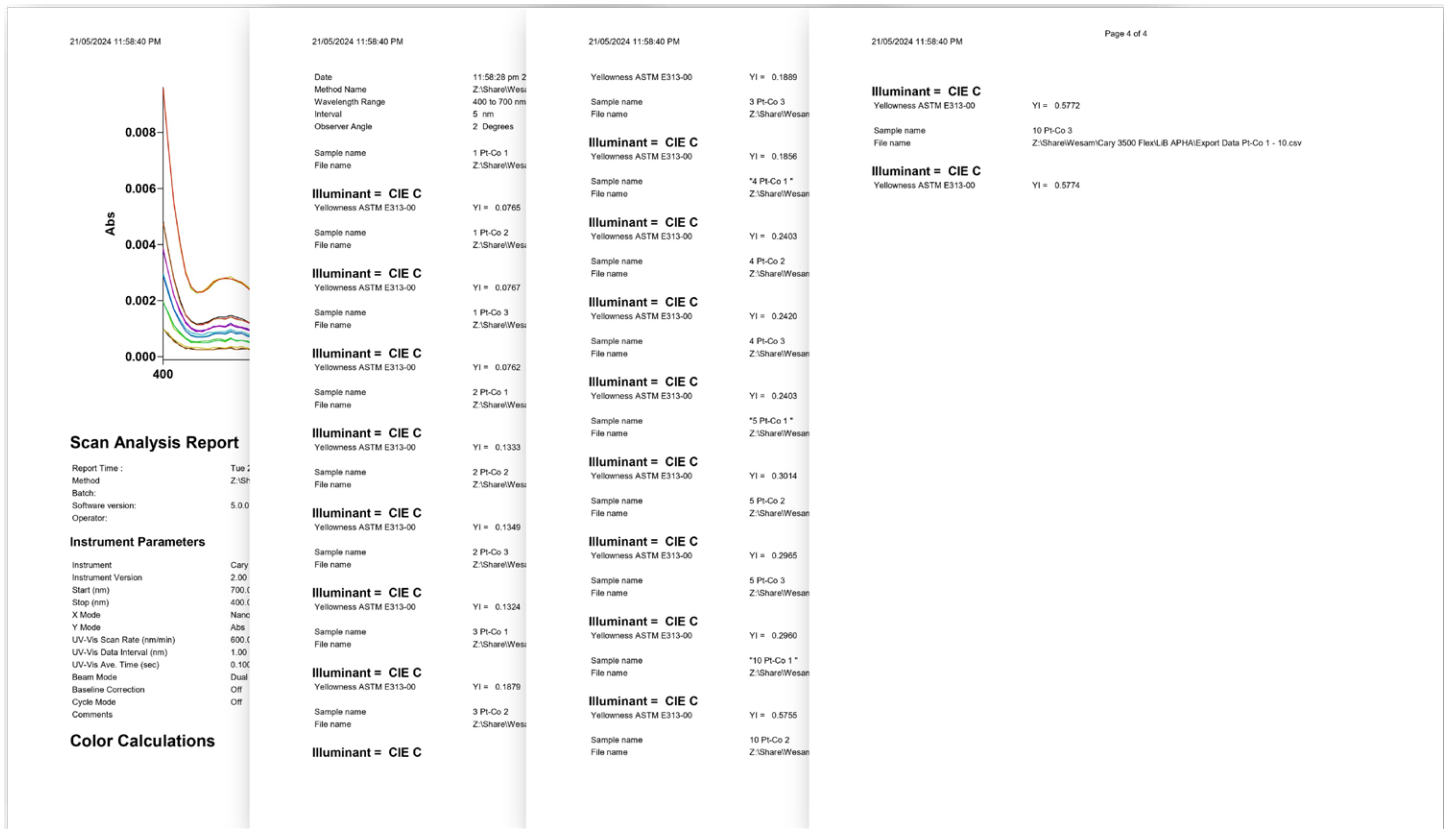


그림 3. YI의 자동 계산 후 Agilent Cary WinUV Color 응용 프로그램에서 생성한 보고서.

이 연구에서는 Cary 3500 Flexible 및 Cary UV Workstation 소프트웨어를 사용하여 수집한 색상 표준물질 데이터를 Cary WinUV Color 응용 프로그램으로 내보내 YI 데이터를 얻었습니다. 그런 다음 측정된 YI 값과 Pt-Co 단위 색상 표준물질을 기반으로 검량선을 생성했습니다.

Cary 3500 Flexible UV-Vis와 Sipper를 사용하여 6개의 표준물질을 측정하여 생성한 검량선의 R^2 값은 1이었습니다 (그림 4). 이 기기는 매우 얇은 액체 시료에 대해 뛰어난 광도 직선성을 제공하여 크게 희석된 용액의 광도를 정확히 측정할 수 있게 해줍니다.

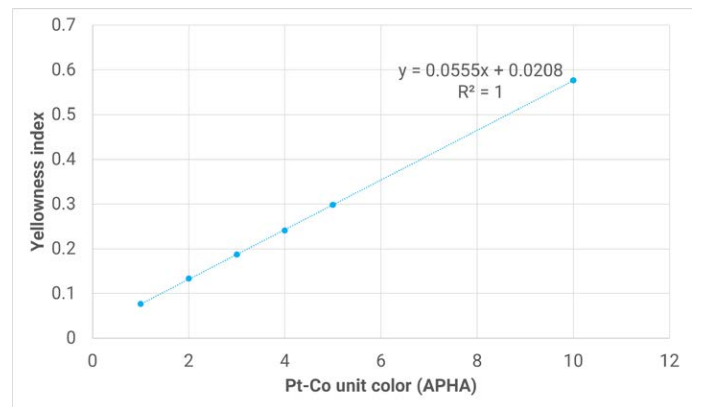


그림 4. Agilent Cary Sipper가 포함된 Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis 분광 광도계를 사용하여 생성한 황색도 지수 대 Pt-Co 단위 색상 검량선.

LIB 전해질 및 용매의 색상 측정

검량선은 두 가지 LIB 전해질과 두 가지 용매에 대한 기기 등가 Pt-Co 등급을 결정하는 데 사용되었습니다. 데이터 수집 후, Cary Color 소프트웨어를 사용하여 시료의 YI를 얻었습니다. 그런 다음 검량선에서 유도된 수식을 사용하여 YI를 Pt-Co 단위(APHA)로 쉽게 변환했습니다.

Pt-Co 색상(APHA) 단위 측정은 LIB 전해질의 품질을 평가하는 효과적인 방법입니다. 새 전해질 병의 경우 사용된(열린) 병에 비해 더 낮은 Pt-Co(APHA) 값이 얻어졌습니다(표 4 참조).

Pt-Co 값이 높다는 것은 육안으로는 확인 불가능한 색상 변화(그림 5)와 병을 연 후 시간이 지남에 따라 잠재적인 분해가 있을 수 있음을 나타냅니다. EC/EMC 내 1.0M LiPF₆에 대한 Pt-Co(APHA) 값은 2.8318(새 병)에서 5.4138(사용한 병)로 증가했습니다(표 4).

마찬가지로, 무색에서 거의 무색의 LIB 용매인 DC와 EMC의 품질도 Pt-Co 색상(APHA) 측정을 사용하여 평가했습니다. 이러한 용매의 사용된 병은 각각 3.5272와 3.5661의 Pt-Co 색상(APHA) 값을 생성하여 품질 수준을 반영했습니다.

전반적으로, 높은 Pt-Co 색상(APHA) 값은 색상 변화로 인한 품질 저하를 나타냈습니다. 연구 결과는 제조 QC 환경과 연구개발(R&D) 실험실에서 LIB 전해질과 용매의 신뢰성과 효과성을 유지하는 목적에 UV-Vis 측정이 중요하다는 것을 보여주었습니다.

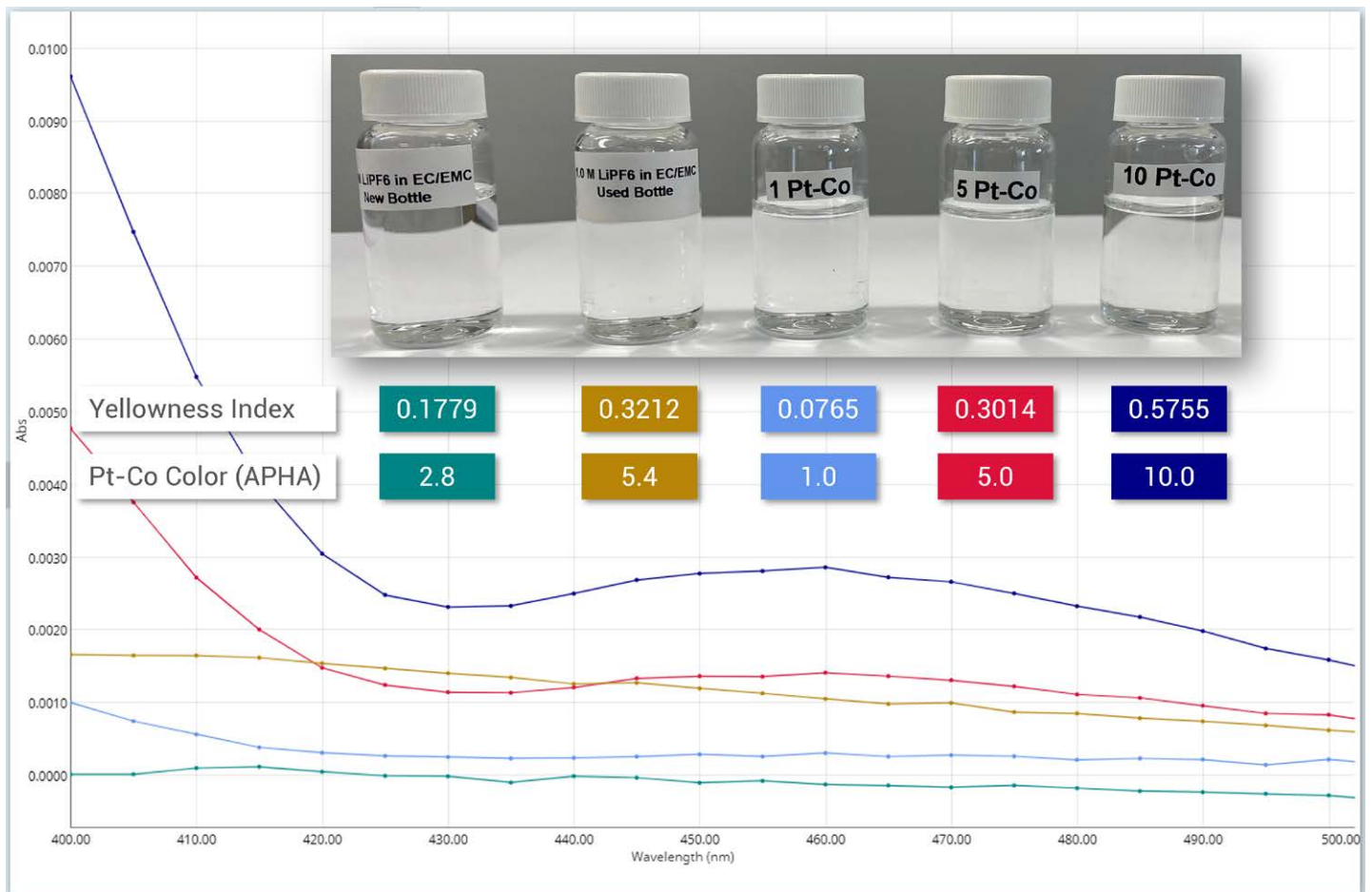


그림 5. EC/EMC에서 1, 5 및 10 Pt-Co 표준 용액과 1.0M LiPF₆의 새 병 및 사용한 병의 UV-Vis 흡광 스펙트럼으로, 황색도 지수, Pt-Co 색상(APHA) 값 및 투명 병에 담긴 시료의 시각적 모양 간의 상관관계를 보여줍니다.

표 4. Agilent Cary Sipper가 포함된 Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis 분광 광도계를 사용하여 측정한 LIB 전해질과 용매의 YI 및 Pt-Co 색상(APHA) 값.

시료	제품 번호	상태	YI (n = 3)	Pt-Co 색상(APHA) (n = 3)
1.0M LiPF ₆ 의 EC/DMC 용액 = 50/50(v/v)	746711	새 병	0.2078	3.3699
1.0M LiPF ₆ 의 EC/EMC 용액 = 50/50(v/v)	746738	새 병	0.1779	2.8318
1.0M LiPF ₆ 의 EC/DMC 용액 = 50/50(v/v)	746711	사용된 병	0.2884	4.8228
1.0M LiPF ₆ 의 EC/EMC 용액 = 50/50(v/v)	746738	사용된 병	0.3212	5.4138
Dimethyl Carbonate	D152927	사용된 병	0.2165	3.5272
Ethyl Methyl Carbonate	754935	사용된 병	0.2187	3.5661

결론

Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis 분광 광도계는 ASTM D5386 표준 분석법에 따라 무색에서 거의 무색의 LIB 전해질과 용매에 대한 정확하고 정밀한 색상 측정을 제공했습니다. Cary 3500 Flexible 분석법의 장점과 데이터 세트에 따른 결과는 다음과 같습니다.

- 위험한 시료가 Cary Sipper 펌프를 사용하여 10mm 경로 길이의 플로우 셀에 직접 주입되어, 데이터 품질을 저하시키지 않으면서도 사용자의 안전과 높은 시료 처리량을 보장했습니다.
- Cary 3500의 탁월한 감도(높은 신호대 잡음비)와 Agilent Cary WinUV Color 응용 소프트웨어를 결합하여 가시광선 스펙트럼에서 빛 흡수를 분석함으로써 전해질 특성을 안정적으로 모니터링하고 제어할 수 있습니다.

- 사용된 LIB 전해질의 Pt-Co 색상(APHA) 값이 새로운 시료에 비해 더 높아 색상 변화로 인한 품질 저하를 시사했습니다.
- 색상 측정은 배터리 성능에 영향을 줄 수 있는 오염이나 품질 저하의 징후인 변색을 식별하여 LIB 전해질과 용매의 품질 관리를 개선하는 데 사용할 수 있습니다.
- 이 효과적인 분석법은 제조 QC 환경과 R&D 실험실 모두에서 구현할 수 있습니다.

Cary 3500 Flexible UV-Vis를 사용한 QC 색상 측정을 통해 LIB 생산에 고품질 전해질만 사용되도록 보장하여 안전성, 효율성 및 내구성을 향상할 수 있습니다.

위험한 화학물질을 안전하게 취급

- Cary Sipper 펌프 액세서리는 플로우 셀을 채워 위험한 시료를 안전하게 처리할 수 있게 해줍니다



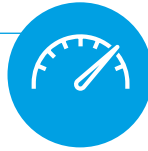
램프 교체 빈도를 줄이고 비용 절감

- 10년 교체를 보증하는 긴 수명의 제논 플래시 램프
- 일상적인 예열의 불편 해소
- UV-Vis 범위 전체에서 고품질 데이터를 제공하는 고유한 제논 플래시 램프 소스



뛰어난 광도 측정 성능으로 데이터 수집

- 최소한의 시료 전처리로 연구 수준의 광도 성능, 안정성 및 높은 선형 측정 범위를 달성할 수 있습니다



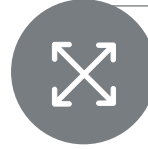
지속 가능성 목표 달성

- 이 시스템은 제품 수명 주기 전반에 걸쳐 환경에 미치는 영향에 대해 독립적인 감사와 검증을 거쳐 My Green Lab의 ACT(책임감, 일관성, 투명도) 라벨을 받았습니다
- 이 기기는 SelectScience로부터 2023년 지속 가능한 제품상을 수상했습니다



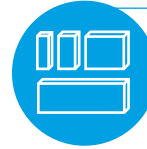
대용량 시료 구획 활용

- 이 시스템에는 대형 시료 구획과 원활한 튜빙 관리에 도움이 되는 유틸리티 패널이 제공됩니다
- 대부분의 표준 환기 후드에 맞게 시스템이 디자인되었습니다



경로 길이를 손쉽게 변경

- 이 시스템은 독특하고 가변 경로 길이의 직사각형 또는 원통형 셀 홀더를 갖추고 있습니다
- 이 설계는 정렬할 필요 없이 쉽고 재현 가능하며 도구가 불필요한 프로세스에 따라 고객에게 필요한 경로 길이를 안내합니다



데이터 포인트를 누락 없이 포착

- 빠른 반응 키네틱 측정을 위해 고감 제논 플래시 램프 기술이 초당 250포인트의 데이터 수집 속도를 제공합니다
- 램프는 데이터를 수집할 때만 시료를 비추어 민감한 시료를 보호하고 전력 소모를 줄입니다

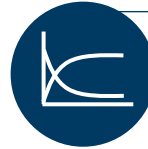


그림 6. 화학 및 에너지 분야의 생산 및 R&D 요구에 부응하는 Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis의 장점을 간략하게 설명합니다.

참고 자료

1. ASTM D1209 (2019) Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum Cobalt Scale) (accessed July 2024).
2. ASTM D5386 Standard Test Method for Color of Liquids Using Tristimulus Colorimetry, <https://www.astm.org/d5386-16.html> (accessed July 2024).
3. ASTM E-308 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, <https://www.astm.org/e0308-22.html> (accessed July 2024).

4. ASTM E313-20 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, <https://www.astm.org/e0313-20.html> (accessed July 2024).
5. Color Measurements by Agilent UV-Vis and UV-Vis-NIR Spectrophotometers, *Agilent Technologies white paper*, publication number 5994-6792EN, 2023.

추가 정보

- Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis 분광 광도계
- Agilent Cary UV Workstation 소프트웨어
- UV-Vis 분광기 및 분광 광도계 관련 FAQ

www.agilent.com

DE-003098

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 12월 4일, 한국에서 인쇄
5994-7602KO

한국에질런트테크놀로지스㈜
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

 **Agilent**
Trusted Answers