

헤드스페이스 GC-FID를 이용한 배터리 전해질 용액 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 분석

No. 05-SCA-180-049-ENK

Analysis of battery electrolytes and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) via Headspace GC-FID

사용자 활용 포인트

- ◆ HS-20NX를 이용하여 복잡한 샘플 전처리 과정 없이 배터리 전해질 용액 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)을 분석.
- ◆ 합리적인 캐리어 가스 소비를 위해 Nexis GC-2030용 가스 셀렉터를 이용하여 가스 타입을 자동 전환.

■ 서론

전자 휴대용 기기 및 전기 자동차에 대한 수요가 증가함에 따라 오늘날 배터리의 생산 및 성능 추적이 중요한 작업으로 수행되고 있다. 리튬 이온 배터리 전극은 전극에 대한 활성 물질, 바인더 및 전도성 물질과 같은 성분으로 이루어진 분산액, 소위 슬러리라고 불리는 조성물을 사용하여 제조된다. N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)는 캐소드 슬러리 제형^[1,2]에서 가장 많이 사용되는 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)를 용해시키기 때문에 슬러리 조성물의 용매로 가장 널리 사용된다. 리튬 이온 배터리 자체는 배기 가스로부터 회수되어 재사용됨에 따라 NMP를 포함하지 않는다^[3]. 따라서, 고성능 전지를 제조하기 위해서는 NMP의 순도 및 전해질 용액 내 NMP의 부재가 중요하다. 추가적으로, 전해질 용액의 일반적인 조성을 아는 것은 이온 수송을 개선하고 전지 수명을 추적하기 위해 필수적이다. 본 뉴스레터에서는 헤드스페이스-가스크로마토그래프-불꽃 이온화 검출기를 이용하여 NMP 용액의 순도 및 전해질 용액의 조성, NMP 함량에 대한 시험법을 제시한다.

■ 샘플 준비와 분석 조건

헤드스페이스 분석법은 많은 분야의 시료를 복잡한 전처리 과정 없이 분석 할 수 있어 편리하다. N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 순도시험을 위한 첫번째 샘플은 20 mL 헤드스페이스 바이알에 NMP 용액 5 µL를 넣어 준비하였고, 두번째로는 전해질 용액 중 휘발성 화합물의 분석을 위해 전해질 용액 1 µL을 바이알에 넣었다. 마지막으로 전해질 용액 내 NMP를 미량 분석하기 위한 세번째 샘플은 20 mL 헤드스페이스 바이알에 전해질 용액 20 µL을 취하였다. 전해질 용액에서 검출되는 NMP를 정량화 하기위해 14 ~ 342 mg/L 범위에서 5개 단계로 검정곡선을 만들었다. 분석을 위한 측정 기기는 HS-20 NX 헤드스페이스 샘플러와 불꽃 이온화 검출기 (FID)가 장착된 Nexis GC-2030을 사용하였다(그림 1).



그림 1. HS-20 NX -Nexis™ GC-2030/ FID-2030

■ 결과

N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)을 분석한 결과 4개의 휘발성 화합물이 검출 되었으며 (그림 2), 피크별 면적값과 면적비율(%)을 표 1에 정리하였다. NMP 순도는 99.82 %로 확인되었다.

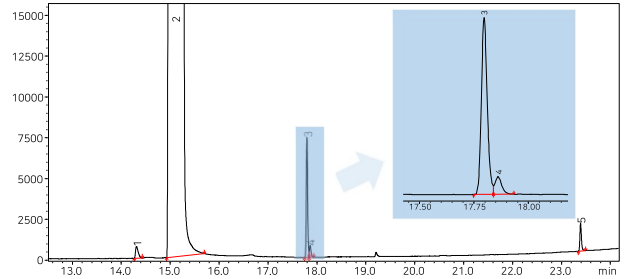


그림 2. 순도시험용 NMP 용액 크로마토그램

표 1. NMP 내 불순물의 정량분석 결과

Peak #	Ret. Time (min)	Area	Area %
1	14.31	2,685	0.02
2 (NMP)	15.25	12,173,851	99.82
3	17.80	13,681	0.11
4	17.86	1,546	0.01
5	23.39	3,671	0.03
Total		12,195,433	100

분석한 전해질 용액에서 4개의 휘발성 화합물이 검출되었다 (그림 3). 각 화합물의 피크 면적값과 면적비율 (%)의 정량 결과를 표 2에 정리하였다. 5번 반복 분석하여 재현성을 확인한 결과 4개의 화합물 모두 %RSD 2.4 이하로 나왔다.

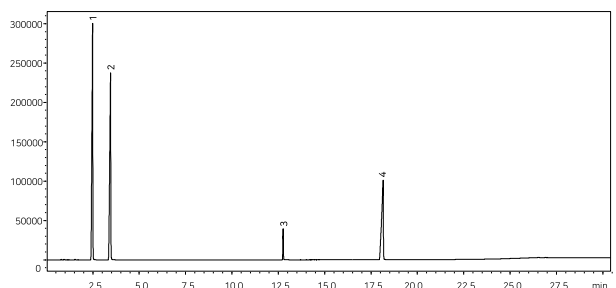


그림 3. 전해질 용액 중 4개의 휘발성 화합물 피크

표 2. 전해질 용액 중 휘발성 화합물의 정량분석 결과

Peak #	Ret. Time (min)	Area	Area %
1	2.50	842,982	36.89
2	3.49	801,013	35.05
3	12.99	60,980	2.67
4	18.48	580,471	25.40
Total		2,285,446	100

전해질 용액 중 NMP 물질의 정량 분석을 위해 5개의 단계로 검정곡선을 작성하였다(그림 4).

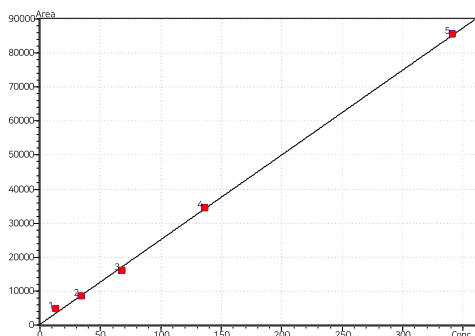


그림 4. NMP 표준용액 검정곡선

650 mg/L 농도로 NMP 표준용액을 주입한 후 측정된 Carry Over 테스트에서 0.01%의 미미한 결과를 얻어 완전한 비활성을 확인하였다(그림 5).

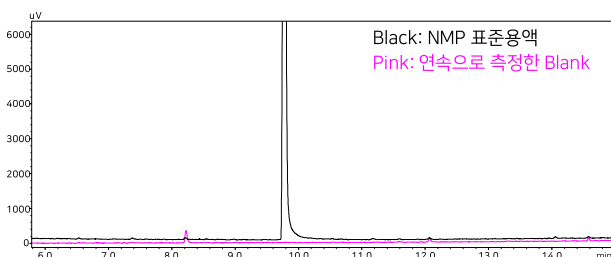


그림 5. NMP 표준용액 650 mg/L 및 연속 블랭크 주입 시 크로마토그램 비교

전해질 용액 실물 샘플을 분석한 결과 NMP의 검출량은 무시할 수 있는 수준이었다(그림 6).

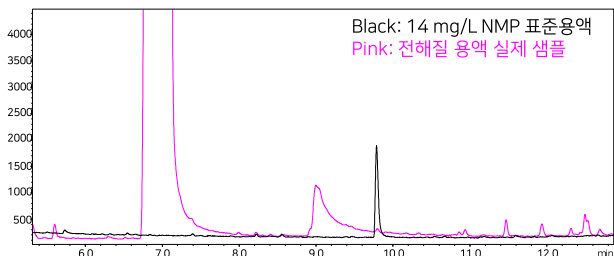


그림 6. 14 mg/L 농도 NMP 표준용액과 전해질 용액 실제 시료의 크로마토그램 비교

■ 결론

본 뉴스레터에서는 HS-20NX 헤드스페이스 샘플러와 결합된 Nexis GC-2030을 이용하여 배터리 전해질 용액 분석 및 전해질 용액 내 불순물을 정량 분석하기 위한 솔루션을 제공한다. 추가적으로 전극 제조시 사용되는 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)의 순도시험도 가능하다. 또한, 이 분석법은 샘플의 전처리 과정이 필요하지 않아 다양한 분야의 샘플 분석에서 편리하게 사용 할 수 있다.

■ 참조

- [1] W. Bauer, D. Nötzel, "Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4591- 4598, Apr.2014,doi:10.1016/j.ceramint.2013.08.137
- [2] R. Sliz et al., „Suitable Cathode NMP Replacement for Efficient Sustainable Printed Li-Ion Batteries,“ *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 4047- 4058, Mar. 2022, doi:10.1021/acsaem.1c02923
- [3] Recharge, Eurobat, "Recommendation about n-methyl-pyrrolidone (NMP; CAS no. 872-50-4) proposal for inclusion in Annex XIV for authorization," Position Paper, May 2017