

Application News

No. SSK-GCMS-2501

Gas Chromatograph-Mass Spectrometry / GCMS-QP2020 NX

GC/MS를 이용한 리튬 이온 배터리의 전해액 중 유기용매 및 첨가제 19종 동시 분석

Determination of 19 Solvents and Additives in Lithium Battery Electrolyte Using GC/MS

■ 서론

세계적으로 기후 위기 대응과 탄소 중립 실현을 목표로 한 정책이 활발히 추진되고 있고, 이 정책에 부합한 에너지 중 대표적으로 리튬 이온 배터리가 있다. 리튬 이온 배터리는 화석연료를 사용하며 야기되는 환경문제를 유발하지 않으며, 충전을 통해 반복 사용이 가능하다는 점에서 지속 가능성과 경제성을 갖춘 친환경적인 에너지 자원으로 평가되고 있다.

리튬 이온 배터리는 전극, 분리막, 전해액(Electrolyte)으로 구성되며, 이 중 전해액은 양극과 음극 사이에서 리튬 이온의 이동을 가능하게 하는 핵심 구성 요소이다. 전해액은 리튬 염(Lithium salts), 유기용매(Solvent), 첨가제(Additives)로 이루어져 있다. 전해액은 유기용매에 리튬 염이 녹여져 있는 형태로 여기에 배터리의 효율성과 안정성을 높이기 위해 첨가제가 추가된다.

유럽연합(EU, European Union)에서는 탄소 배출 저감 활동의 일환으로 2035년부터 휘발유와 디젤 등 내연기관의 신차 판매가 전면 금지된다. 또한 국내외에서 지속적으로 발생하는 배터리 화재 사고 등을 계기로 세계 각국에서는 리튬 이온 배터리의 사용량 증가에 따른 안전성 확보를 위한 규제 등을 더욱 강화하고 있다. 국내에서도 '배터리 안전성 인증제' 및 '배터리 이력 관리제' 같은 제도를 도입해 사고를 예방하고 자원의 순환적 활용을 촉진하고 있다.

리튬 이온 배터리 사용량의 증가에 따라 배터리의 구성요소에 대한 평가는 필수적이 되었으며, 구성 성분을 분석하는 분석의 중요성 또한 커지게 되었다. 특히 배터리 성능에 직접적인 영향을 미치는 전해액의 유기용매와 첨가제는 배터리 연구 및 품질 관리 측면에서 정확하게 분석이 되어야만 한다. 해당 성분들은 유기물질로서 GC를 이용해 분석이 가능하며 자사 뉴스레터를 통해 GC-FID로 해당 성분 8종에 대해 분석한 자료를 소개한 바 있다.¹⁾

본 뉴스레터에서는 실제 리튬 이온 배터리의 전해액에 자주 사용되는 유기용매와 첨가제 19종을 선별하여 SHIMADZU의 GC-2030 + QP2020NX로 다성분 동시 분석한 결과를 소개한다.



그림 1. Nexis GC-2030 + QP2020 NX

■ 재료 및 방법

분석조건 및 분석 대상 성분

본 뉴스레터에서는 리튬 배터리의 전해액 중 유기용매 및 첨가제로 주로 이용되는 19종의 물질을 선별(표 2)하여 해당 19종의 다성분 동시 분석을 위해 SHIMADZU의 GC-2030 + QP2020NX를 이용하여 분석하였다(그림 1). 자세한 기기 분석 조건은 표 1, 분석 물질 정보 및 물질의 SIM 분석 조건은 표 2에 나타내었다.

표 1. GC/MS 분석조건

GC System	Nexis GC-2030
Carrier Gas	: He (99.999 %)
Flow Control Mode	: Constant linear velocity
Liner Velocity	: 36 cm/s
Injector Temp.	: 250 °C
Injection Mode	: Split (10:1)
Column Flow	: 1.0 mL/min
Analytical Column	: SH-1701 (30 m x 0.25 mm ID, 0.25 µm)
Column Temp.	: 35 °C (3 min) → 10 °C/min → 240 °C (5 min)
MS System	QP2020NX
Ionization Method	: EI Mode
Ion source Temp.	: 250 °C
Interface Temp.	: 300 °C
Acquisition Mode	: SIM mode

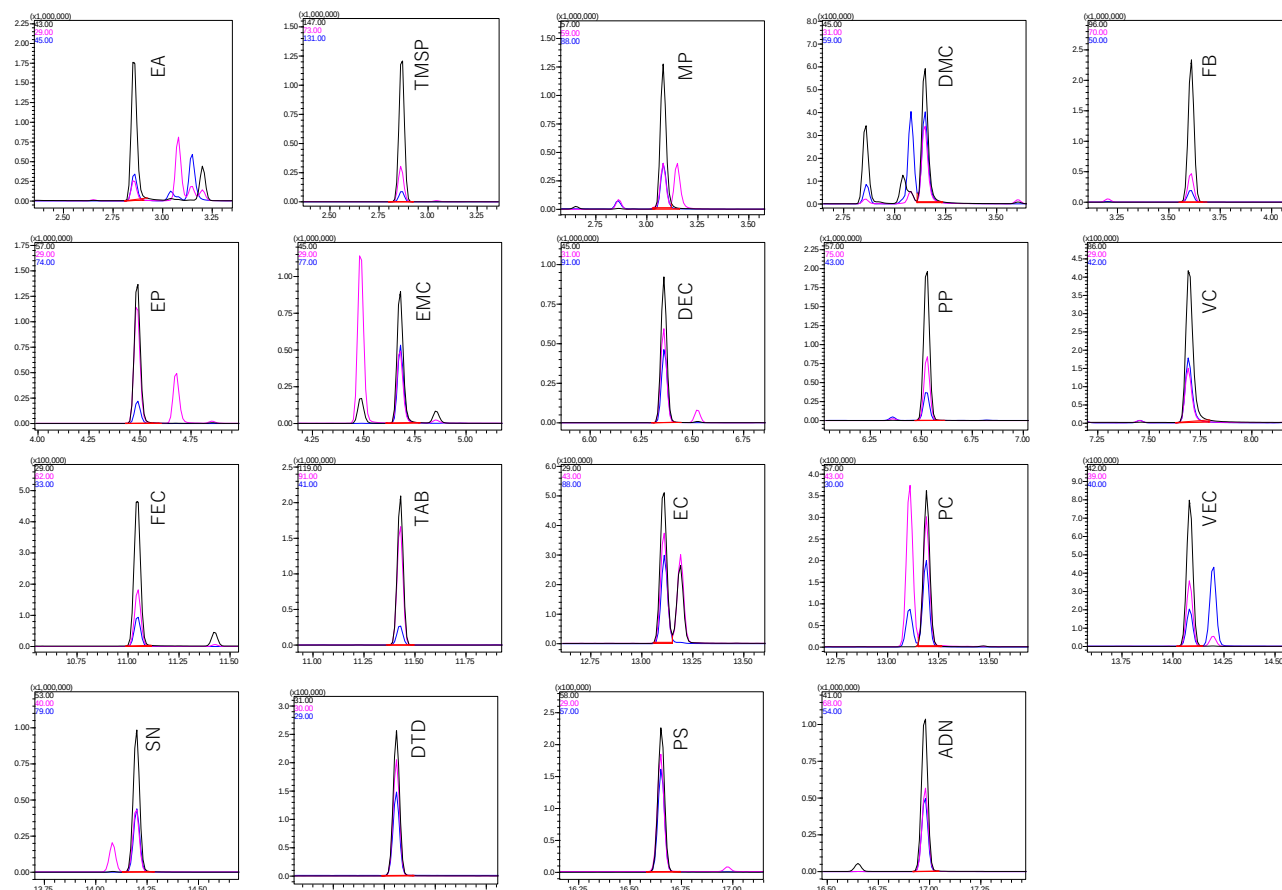


그림 2. 전해액의 유기용매 및 첨가제 19종의 SIM 크로마토그램

표준물질 제조

분석대상 성분은 총 19종으로 표 2에 나타내었다. 단성분 표준원액은 각 표준품을 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)으로 희석하여 1,000 µg/mL로 제조하였다.

분석대상 성분 19종의 다성분 표준원액은 10 mL 정용 플라스크에 각각의 표준원액을 500 µL를 분취하여 넣은 뒤, DCM으로 정용하여 모든 성분의 농도가 50 µg/mL로 되게 제조하였다.

검량선 작성을 위한 다성분 표준용액은 DCM으로 희석하여 각각의 표준물질의 모든 성분의 농도가 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5 및 10 µg/mL가 되게 제조하여 분석에 이용하였다.

시료 및 전처리 방법

개발된 분석법을 실제 리튬 이온 배터리 전해액 시료에 적용하였다. 시료는 실제 배터리 제조 시 전해액으로 사용되는 제품으로 리튬 염 LiFSI과 LiPF₆의 2종이 포함된 전해액으로 유기 용매 3종(EC, EMC, DMC)과 첨가제 4종(VC, FEC, PS, SN)이 포함되어 있다.

시료는 액상시료로 0.1 mL을 분취하여 100 mL 정용 플라스크에 희석하여 1000 배 희석액을 만들어 분석한 뒤, 높은 농도로 검출된 성분의 분석을 위해 해당 희석액을 추가로 10 배 또는 100 배 희석하여 정량 분석에 이용하였다.

표 2. 분석대상 성분 정보 및 SIM 분석조건

No.	Compounds	Abbreviation	Cas No.	Retention time (min)	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)
1	Ethyl acetate	EA	141-78-6	2.855	43	29, 45
2	Tris(trimethylsilyl) Phosphite	TMSP	1795-31-9	2.865	147	73, 131
3	Methyl propionate	MP	554-12-1	3.08	57	59, 88
4	Dimethyl carbonate	DMC	616-38-6	3.147	45	31, 59
5	Fluorobenzene	FB	462-06-6	3.608	96	70, 50
6	Ethyl propionate	EP	105-37-3	4.486	57	29, 74
7	Ethyl methyl carbonate	EMC	623-53-0	4.677	45	29, 77
8	Diethyl carbonate	DEC	105-58-8	6.36	45	31, 91
9	n-Propyl propionate	PP	106-36-5	6.526	57	75, 43
10	Vinylene carbonate	VC	872-36-6	7.694	86	29, 42
11	Fluoroethylene carbonate	FEC	114435-02-8	11.045	29	62, 33
12	1,1-dimethylpropylbenzene (tert-Amylbenzene)	TAB	2049-95-8	11.428	119	91, 41
13	Ethylene carbonate	EC	96-49-1	13.106	29	43, 88
14	Propylene Carbonate	PC	108-32-7	13.191	57	43, 30
15	Vinyl ethylene carbonate	VEC	4427-96-7	14.082	42	39, 40
16	Succinonitrile	SN	110-61-2	14.198	53	40, 79
17	Ethylene sulfate (1,3,2-Dioxathiolan-2,2-oxide)	DTD	1072-53-3	15.309	31	30, 29
18	1,3-Propanesultone	PS	1120-71-4	16.652	58	29, 57
19	1,4-Dicyanobutane (Adiponitrile)	ADN	111-69-3	16.976	41	68, 54

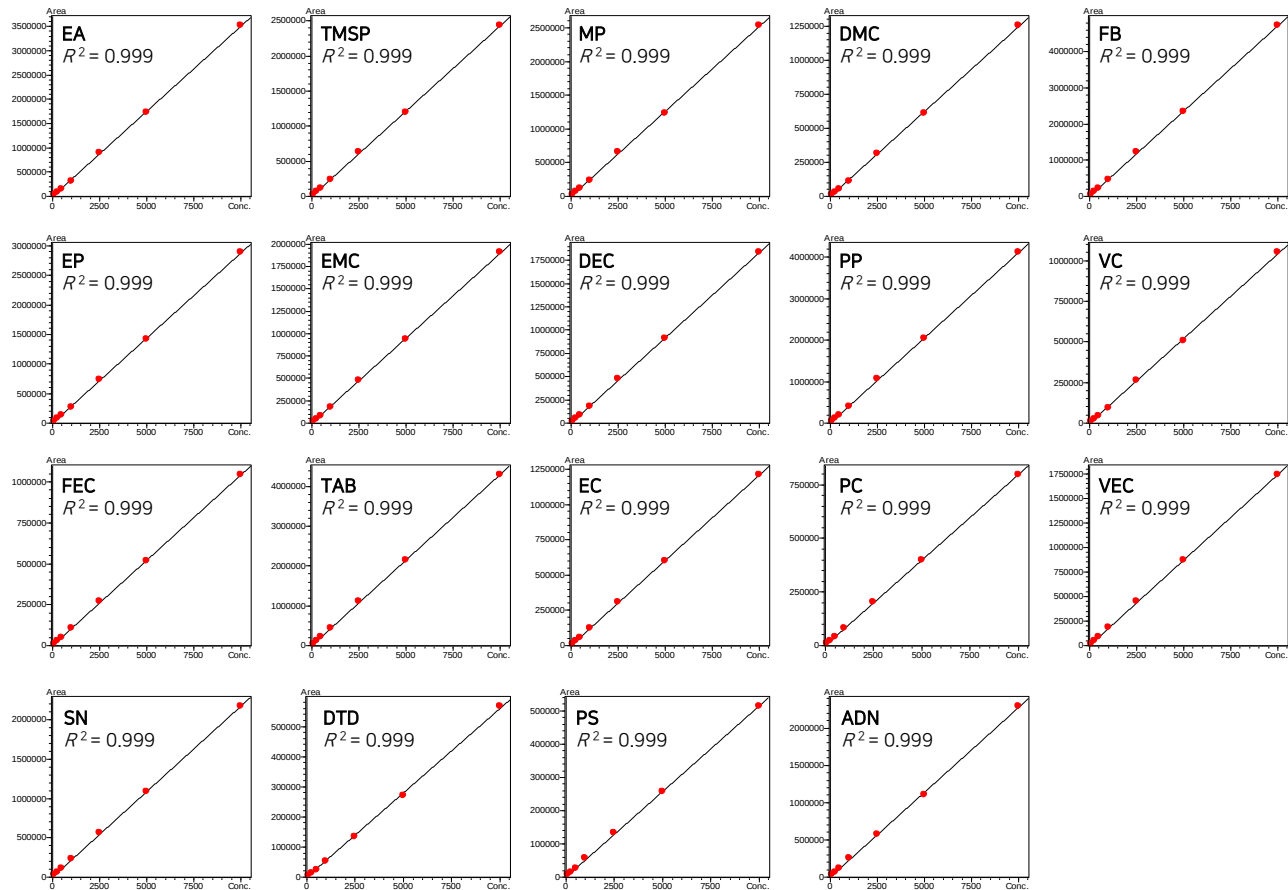


그림 3. 표준물질의 검량선 및 직선성 (R^2)

■ 결과

분석 대상 19종의 개별 크로마토그램은 그림 2에 나타내었다. 또한 모든 표준물질의 검량선의 R^2 가 0.999 이상으로 우수한 직선성을 나타냄을 확인하였다(그림 3).

실제 전해액 시료를 분석한 결과, 포함되어 있는 유기 용매 3종(EC, EMC, DMC) 및 첨가제 4종(VC, FEC, PS, SN)이 검출할 수 있었으며, 포함된 성분의 농도를 계산한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 실제 전해액의 시료 분석 결과

Compounds	Concentration (mg/mL)
DMC	471.1
EMC	497.4
EC	193.7
VC	30.6
FEC	13.5
PS	3.9
SN	13.4

■ 결론

탄소 중립 실현과 관련하여 세계적으로 리튬 이온 배터리의 관련 규제가 강화되고 있다. 이에 보다 정확한 리튬 이온 배터리 내 구성요소 분석을 위해 주로 전해액의 유기용매 및 첨가제로 많이 사용되는 19종을 선별한 뒤, GC/MS를 이용한 동시 분석 가능성을 확인하였다. 분석 대상 성분 19종의 표준물질 검량선의 우수한 직선성을 확인하였고, 실제 리튬 이온 배터리 제조에 사용되는 전해액 시료를 이용해 해당 분석 방법을 적용하여 분석이 가능함을 확인하였다. 이에 해당 분석법은 배터리 연구 및 품질관리의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

■ 참고문헌

1. 리튬 이온 배터리 전해질 내 탄산 에스테르 및 첨가제 분석 (No. 01-00708-ENK)

GCMS-QP는 Shimadzu Corporation 및 계열사에 일본 및 해외에서 등록된 상표입니다.

SSK-GCMS-2501



Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/
Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China.
This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.
The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".
Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".
Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.
The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.