

## Application News

No. 05-SCA-280-105-ENK

GC-MS / GCMS-QP2020 NX

### GC-MS를 이용한 리튬 이온 배터리의 전해질 중 분해 생성물 플루오르 인산염의 분석

GC/MS Analysis of Fluorophosphates as Decomposition Products in Lithium-Ion Battery Electrolyte

#### 사용자 활용 포인트

- ◆ 리튬 이온 배터리 (Lithium-Ion Batteries, LIB) 분해 생성물 검출을 위한 빠르고 일상적인 GC/MS 분석법
- ◆ 제조, 보관 및 운송 과정 중 리튬 이온 배터리의 전해액 모니터링 수단으로 활용
- ◆ 전해질 분해가 시작된 지표 물질로서 플루오르 인산염(Fluorophosphates)을 이용한 분석 배터리의 수명 예측 가능

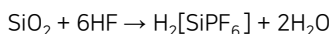
#### ■ 서론

전해질은 리튬 이온 배터리 (Lithium-Ion Battery, LIB)의 핵심 구성 요소로 리튬 염 (예:  $\text{LiPF}_6$ ), 유기 탄산염 및 첨가제로 구성되며, 충전 및 방전 과정에서 리튬 이온의 안정적인 이동을 보장하는 역할을 한다.

배터리의 노화는 시간이 지나거나 반복 사용을 통해 배터리의 성능이 저하되는 경우를 말하며 크게 화학적 노화와 전기 화학적 노화로 나뉜다. 화학적 노화는 전해질이 생성되는 순간부터 제조, 보관 및 운송되는 과정에서 이미 시작되는 반면, 전기 화학적 노화는 배터리의 반복적인 충/방전으로 인해 내부에서 일어나는 방식이다.

전해질의 화학적 또는 전기 화학적 노화로 인해 전해질의  $\text{LiPF}_6$ 가 분해되면 미량의 불산(HF)이 생성되는데 불산은 배터리의 제조, 보관 및 운송 중에 공기, 수분, 높은 온도, 부적절한 재료 등에 노출될 시 다양한 부산물을 발생시킬 수 있다.

특히 생산 파이프라인의 유리( $\text{SiO}_2$ )와 반응하여 아래와 같은 부산물을 발생시키기도 하며, 전해질의 유기 탄산염과 반응하여 플루오르 인산염을 생성한다. 이는 연쇄적 반응으로 이를 통해 배터리의 노화 정도를 파악 할 수 있다. 해당 불소가 포함된 유기 인산염은 잠재적인 신경 독성으로 인해 주요 연구의 대상이 되고 있다.<sup>1,2,3)</sup>



본 뉴스레터에서는 전해질 분해의 노화 초기 단계에서 형성되는 지표물질로서 전해질 용액 내 플루오르 인산염을 정성적으로 검출하는 방법을 소개한다.

#### ■ 샘플 준비 및 측정

에틸 메틸 카보네이트(EMC)와 에틸렌 카보네이트(EC)가 1:1 혼합된 용매에 1 M  $\text{LiPF}_6$ 이 포함된 25  $\mu\text{L}$ 의 LIB 전해질을 1 mL 디클로로메탄으로 희석한 후, 8500 rpm에서 5분 동안 원심분리하여 고체  $\text{LiPF}_6$ 를 제거하였다. 원심 분리된 용액을 2 mL 유리 바이알에 옮긴 후 GCMS-QP2020 NX (그림 1)를 이용하여 분석하였다.



그림 1. Shimadzu GCMS-QP2020 NX 및 AOC™-30i 액상 주입 장치

#### ■ 분석조건

분석 조건은 아래 표 1과 같다.

표 1. GC/MS 분석 조건

| System Configuration |                     |                                                                         |
|----------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Model                | GCMS-QP2020 NX      |                                                                         |
| Autosampler          | AOC™-30i            |                                                                         |
| GC parameter         | Injection mode      | Splitless                                                               |
|                      | Column              | SH-Rxi-5MS                                                              |
|                      | Linearity velocity  | 36.8 cm/s                                                               |
|                      | GC oven method      | 35 °C for 1 min, 3°C/min to 60 °C, 30°C/min to 210 °C, 210 °C for 1 min |
|                      | Transfer line temp. | 210 °C                                                                  |
| MS parameter         | Carrier gas         | He                                                                      |
|                      | Ion source temp.    | 180 °C                                                                  |
|                      | Ionization mode     | EI                                                                      |
|                      | Measurement mode    | SIM/Scan                                                                |
|                      | Solvent cut time    | 2 min                                                                   |

#### ■ LIB 전해질의 분해 매커니즘

본 실험에 사용된 전해질 시료는 -30 °C 냉장고에서 약 1년 동안 보관 되었으며, 이러한 조건에서는 전해질의 노화 과정이 더디게 진행된다. 그러나, 이런 보관 과정만으로도 전해질 분해에 영향을 줄 수 있음을 확인하였다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 에틸 메틸 카보네이트 (EMC, 2)가 디메틸 카보네이트 (DMC, 1)와 디에틸 카보네이트 (DEC, 3)로 화학적 재배열되는 현상을 관찰할 수 있었다.

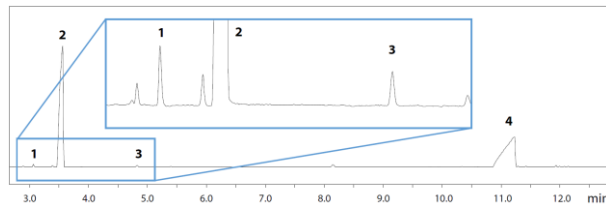


그림 2. LIB 전해질 표준용액의 GCMS 크로마토그램  
1: 다이메틸 카보네이트 (DMC), 2: 에틸 메틸 카보네이트 (EMC), 3: 다이에틸 카보네이트 (DEC), 4: 에틸렌 카보네이트 (EC)

전해질 중 미량의 수분이 포함되면 전해질 용액과  $\text{LiPF}_6$  염이 반응하여 분해될 수 있으며, 이 과정에서 발생한 부산물들은 추가적인 화학반응을 일으킬 수 있다. 이러한 전해질 분해 메커니즘은 기본적으로 유기인산염 및 기타 부산물의 생성으로 이어지며, 이는 곧 LIB의 노화로 이루어진다.<sup>4,5)</sup>

분해된  $\text{LiPF}_6$  염의 경우, 열역학적 평형  $\text{LiPF}_6 \leftrightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$ 가 분해의 시작점으로 간주되며,  $\text{PF}_5$ 는 미량의 물과 반응하여  $\text{POF}_3$ 를 형성한다. 이후  $\text{POF}_3$ 는 유기탄산염 용매와 연쇄 반응을 일으키며 분해된다. 그러나 이러한 반응의 정확한 메커니즘에 대해서는 정확히 밝혀진 바가 없으며, 관련 연구 결과로 제안된 플루오르 인산염의 형성에 대한 메커니즘 중 하나를 그림 3에 나타냈다.

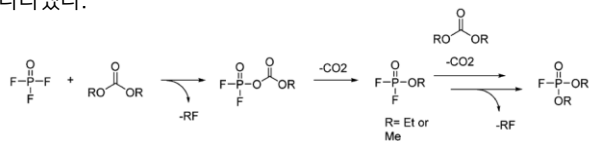


그림 3.  $\text{POF}_3$ 에서 플루오르 인산염으로의 전환 메커니즘

분해 과정을 요약하면 다음 네 단계로 나눌 수 있다: 1:  $\text{POF}_3$  생성, 2: 디플루오르 인산염 생성, 3: 모노 플루오르 인산염 생성, 4: 트리 알킬 인산염 생성

## ■ 결과 및 토의

위의 분해과정 중 1단계와 2단계의 생성되는 고휘발성 분해 생성물을 분석하기 위해서는 GC-MS의 헤드스페이스 주입방식이 필요하며, 이는 용매와의 동시 용리 (coelution) 문제를 방지할 수 있다. 한편, 3단계와 4단계의 생성물은 액체주입방식을 적용하였다. 사용된 전해질은 에틸 메틸 카보네이트로 구성되었기 때문에, 메틸화, 에틸화 및 혼합 에틸 메틸 인산염 종이 생성될 것으로 예상되었다. 기기 분석에는 SCAN/SIM 모드를 활용하여 질량 스펙트럼 기반의 정확한 물질 동정을 수행하였으며, 동시에 SIM(선택적 이온 모니터링) 분석을 통해 높은 감도와 선택적인 분석이 가능하도록 하였다. SIM 분석에 사용된  $m/z$  이온 값은 표 2에 제시하였다.

표 2. 화학 구조 및 측정에 사용된 SIM ( $m/z$ ) 이온값

| Compound                            | Chemical structure | $m/z$ for SIM  | Ret. Time [min] |
|-------------------------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| Dimethyl fluorophosphate (DMFP)     |                    | 97,98,128      | 4.44            |
| Ethyl methyl fluorophosphate (EMFP) |                    | 97,115,127,141 | 6.6             |
| Diethyl fluorophosphate (DEFP)      |                    | 101,113,129    | 9.0             |

분석 결과로 검출된 전해질의 경우, 트리 알킬화 (tri-alkylated)된 화합물이 아닌 디알킬화 (di-alkylated)된 화합물만 검출되었다 (표 2). 그 원인은 장기간 보관된 전해질을 사용하여 트리 알킬화된 종이 생성되기 전에 이미 초기 단계에서부터 전해질의 분해가 진행되었기 때문으로 판단되었다. 검출된 피크의 질량 스펙트럼은 그림 4, 해당 크로마토그램은 그림 5에 나타났다. 이러한 화합물을 식별하는데 있어 일반적인 문제는 스펙트럼에서  $M^+$  피크가 나타나지 않거나 (DMFP 예외) GC-MS 라이브러리에 존재하지 않는다는 점이다 (DEFP 예외). 이를 보완하기 위해 합성된 표준 물질을 활용하여 스펙트럼을 식별하여 분석에 이용했으며, 보다 복잡한 물질의 경우에는 NCI 모드와 CI 모드 분석을 추가로 수행하였다.<sup>5)</sup>

AOC는 일본 및/또는 기타 국가에서 Shimadzu Corporation 또는 그 계열사의 상표입니다.

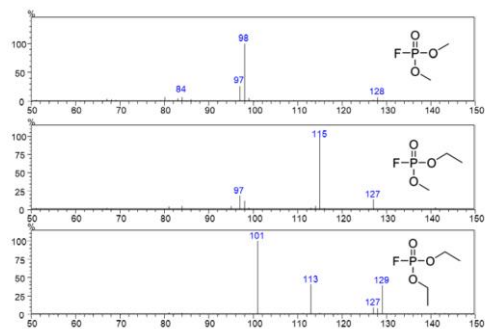


그림 4. 검출된 플루오르 인산염의 질량 스펙트럼 DMFP(위), EMFP(가운데), DEFP(아래)

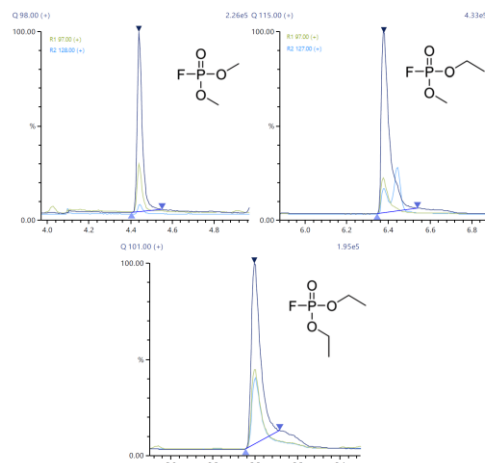


그림 5. LIB 전해질내의 DMFP, EMFP 및 DEFP의 MS 크로마토그램

## ■ 결론

$\text{LiPF}_6$  기반 리튬 이온 배터리(LIB)의 전해질은 화학적 및 전기화학적 노화에 의해 분해된다. 본 뉴스레터에서는 GC-MS를 활용하여 장기간 보관된 전해질에서 플루오르 인산염 (Fluorophosphates)을 분석할 수 있었으며, 이는 전해질 분해가 시작된 지표 물질로 배터리의 수명 예측에도 활용될 수 있다. 이를 통해 GCMS-QP2020 NX를 이용한 분석이 전해질 분해의 초기 단계에서도 신뢰성 있는 결과를 제공할 수 있음을 확인하였다.

## ■ 참고문헌

- 1) K. Husain, Delayed neurotoxicity of organophosphorus compounds, J. Environ. Immunol. Toxicol. 1 (2013) 14-21.
- 2) L.D. Karalliedde, P. Edwards, T.C. Marrs, Variables influencing the toxic response to organophosphates in humans, Food Chem. Toxicol. 41 (2003) 1-13.[45] A.K. Chatterjee, Comparative evaluation of carbamates as prophylactic agents against organophosphate intoxication in rats, Def. Sci. J. 42 (1992)85-87.
- 3) A. Ordentlich, D. Barak, C. Kronman, N. Ariel, Y. Segall, B. Velan, A. Shafferman, The architecture of human acetylcholinesterase active center probed by inter-actions with selected organophosphate inhibitors, J. Biol. Chem. 271 (1996)11953-11962.
- 4) Waldemar Weber, Ralf Wagner, Benjamin Streipert, Vadim Kraft, Martin Winter, Sascha Nowak, Journal of Power Sources, 2016, 306, 193-1993)
- 5) Waldemar Weber, Vadim Kraft, Martin Grütze, Ralf Wagner, Martin Winter, Sascha Nowak, 2015, 1394, 128-136.