

Application News

푸리에 변환 적외선 분광광도계 IRSpirit™

IRSpirit Glovebox System 을 이용한 리튬이온 2 차전지용 전해액 측정

Iwasaki Sachiko

User Benefits

- ◆IRSpirit 은 무선 제어가 가능합니다.
- ◆Glovebox 내에 IRSpirit 을 설치하여 불활성 가스로 purge 한 환경에서 시료를 측정할 수 있습니다.
- ◆리튬 2 차전지의 전지 구성요소 등 혐기성 시료를 FTIR 로 분석할 수 있습니다.

■ 서론

리튬 2 차전지의 구성요소가 대기 중의 수증기 또는 산소의 영향을 받으면 전지 특성에 큰 영향을 미칩니다. 따라서, 전지 구성요소의 핸들링과 특성 분석은 수증기 또는 산소의 영향을 받지 않는 가스 조건에서 이루어지는 것이 바람직합니다.

Compact 한 FTIR 모델인 IRSpirit 은 Glovebox 내에 설치할 수 있어 낮은 이슬점 및 낮은 산소 농도, 고순도 Ar gas 조건에서 전지 구성요소를 평가할 수 있습니다.

본 자료의 경우 리튬 2 차전지에 일반적으로 사용되는 유기 전해액을 측정할 사례를 소개합니다.

■ IRSpirit Glovebox System

IRSpirit 은 무선 제어가 가능하여 FTIR 본체를 glovebox 내에 설치한 상태로 시료를 측정할 수 있습니다 (특별주문 대응). 통신의 경우 무선 변환기와 무선 루터기로 이루어집니다. 그림 1 은 IRSpirit Glovebox System 의 모식도입니다.

그림 2 는 IRSpirit 을 Flow 형 Glovebox (주식회사 Glovebox · Japan 제품, GBJA100 형)에 설치한 시스템 사례입니다. Ar 또는 N₂ 가스 조건에서 FTIR 을 이용하여 분석할 수 있습니다.

그림 3 은 Glovebox 내부 모습입니다. Glovebox 내에는 IRSpirit 과 무선 변환기, 필요에 따라 냉각기(팬) 또는 PC 제어를 위한 마우스를 설치합니다. PC 는 glovebox 외부에 설치하여 IRSpirit 과 PC 를 무선으로 연결해 분석할 수 있습니다.

또한 Ar 과 대기의 열 전도가 상이하므로 장비의 열 배출이 정상적으로 이루어지지 않아 정확한 적외선 스펙트럼이 측정되지 않을 우려가 있습니다. 이를 방지하기 위해 해당 분석의 경우 열 배출을 촉진하는 냉각기를 이용하여 glovebox 내부는 이슬점 -70 °C (수분량 2.58 ppm) 이하, 산소 농도 0.3 ppm 이하로 제어됩니다. Glovebox 내에서 분석하면 수증기 또는 산소의 영향을 받지 않고 높은 정밀도로 측정할 수 있습니다.

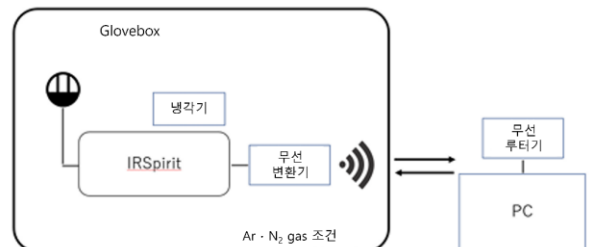


그림 1 IRSpirit Glovebox System 모식도
(필요에 따라 냉각기 설치)



그림 2 IRSpirit Glovebox System 사례



그림 3 Glovebox 내 IRSpirit (左), 무선 변환기 (右)

■ 리튬 2 차전지용 전해액 측정 시 가스 환경의 영향

리튬 2 차전지에 일반적으로 사용되는 유기 전해액인 1 M LiPF₆ (육불화인산리튬)을 포함하는 EC (ethylene carbonate) + DEC (diethyl carbonate) (3:7) 전해액을 대기 및 Ar gas 조건에서 측정했습니다.

그림 4 는 측정을 통해 얻은 적외선 스펙트럼 결과이며, 그림 5 는 그림 4 에서 2800~4000 cm⁻¹ 부분을 확대한 그림입니다.

Ar 과 대기의 광학 특성이 매우 상이하나, 그림 4 를 보면 두 기체 조건에서 얻은 적외선 스펙트럼은 거의 일치한 것으로 보아 광학 특성의 영향은 없는 것으로 생각됩니다.

또한 그림 5 를 보면 대기 조건에서 3400~3700 cm⁻¹ 부근에 물 분자 유래의 OH 대칭신축진동과 OH 비대칭신축진동을 보이는 넓은 흡수 peak 이 관찰됩니다. 한편, Ar 가스 조건에서 측정된 적외선 스펙트럼의 경우 광학 특성의 영향이 극히 일부인 것을 알 수 있습니다.

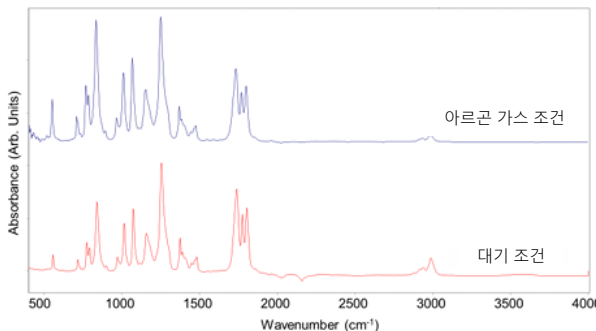


그림 4 1 M LiPF₆을 포함한 EC+DEC (3:7) 전해액의 적외선 스펙트럼

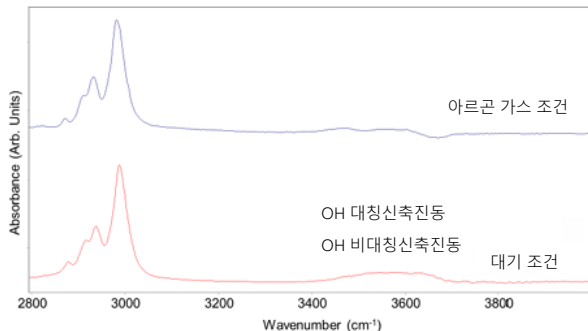


그림 5 1 M LiPF₆을 포함한 EC+DEC (3:7) 전해액의 적외선 스펙트럼 (확대도)

■ 불활성가스 조건에서 리튬이온 2 차전지용 전해액 측정

리튬 2 차전지용 전해액에는 유기 전해액이 사용되며 그 수분량은 엄격히 조절됩니다. 해당 전해액을 Ar gas 조건에 설치한 FTIR 로 측정했습니다.

그림 6 은 1 M LiPF₆를 포함한 EC+DEC (3:7) 전해액과 1 M LiPF₆를 포함하지 않는 EC+DEC (3:7)의 적외선 스펙트럼입니다. 두 시료의 유일한 차이는 LiPF₆의 유무입니다.

* Glovebox 및 Ar gas 조건은 열 배출 기능을 저하시켜 장비가 정상적으로 작동하지 못할 우려가 있으므로 해당 application 의 경우, 특정 조건 및 환경에서 측정했습니다. 상세한 사항은 문의해 주세요.

IRSpirit 은 ㈜ Shimadzu 제작소의 일본 및 그 외 국가의 상표입니다.

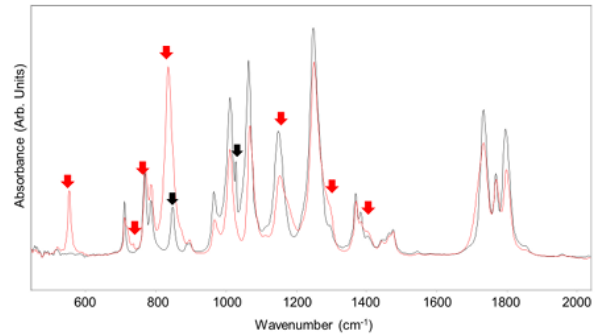


그림 6 1 M LiPF₆을 포함한 EC+DEC (3:7) 전해액 (적색)과 EC+DEC (3:7) (흑색)의 적외선 스펙트럼

그림 6 의 적색과 흑색의 화살표는 각 성분에서 특징적인 흡수 peak 입니다. 두 스펙트럼의 차이를 명확히 하기 위해 그림 6 의 적색에서 흑색을 뺀 차이 스펙트럼을 그림 7 에 게재했습니다.

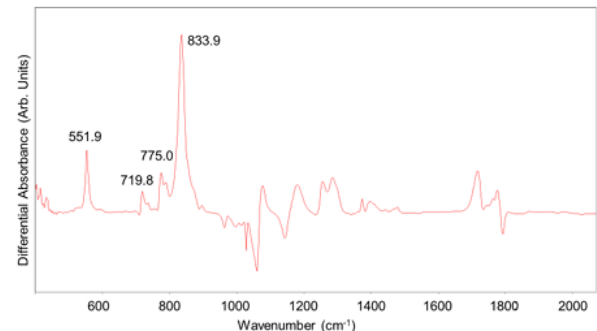


그림 7 1 M LiPF₆을 포함한 EC+DEC (3:7) 전해액과 EC+DEC (3:7)의 차이 스펙트럼

그림 7 을 보면 551.9 cm⁻¹, 719.8 cm⁻¹, 775.0 cm⁻¹, 833.9 cm⁻¹에서 흡수 강도가 다른 것이 관찰됩니다. 상기 흡수 peak 는 LiPF₆의 진동 모드만으로는 설명할 수 없습니다. 700~1000 cm⁻¹ 진동수 영역의 경우 EC 또는 DEC 와 리튬 이온이 용매화한 특징적인 진동 모드가 관찰되므로 ¹⁾, 그림 7 의 4 개의 흡수 peak 은 EC 또는 DEC 와 리튬 이온이 용매화한 특징적인 흡수 peak 인 것으로 추정할 수 있습니다.

■ 요약

이상으로 IRSpirit Glovebox System 의 활용 사례였습니다. 일반적으로 FTIR 은 대기 중에서 측정하지만, glovebox 내에 IRSpirit 을 설치하여 불활성가스 조건에서 측정하면 리튬 2 차전지의 구성요소와 같이 혐기성 시료를 취급할 수 있습니다. 또한 FTIR 의 측정 파수 범위에 수증기와 이산화탄소의 적외선 스펙트럼이 포함되지만, glovebox 를 이용하여 불활성가스 조건에서 측정하면 대기의 영향을 줄일 수 있습니다.

<감사의 말>

게재된 데이터는 도호쿠대학 학제과학 프런티어연구소 Ito Takashi 준교수님께서 제공해 주셨습니다. 이 자리를 빌려 감사의 말씀 드립니다. FTIR TALK LETTER Vol. 35 기사도 함께 봐 주세요.

<참고문헌>

1) Morita Masayuki, 라만분광법을 이용한 용매화 구조 연구, Electrochemistry, 81(12), 2013, pp991-994.

연구용어로만 사용하세요. 진단과정에 사용하지 마세요.

본 문서는 해당 국가에서 사용할 수 없는 내용이 포함되어 있을 수 있습니다. 확인이 필요하실 경우 시마즈 사이언티픽 코리아로 문의 바랍니다. 본 문서에 사용된 회사 이름, 제품/서비스 이름 및 로고는 상표기호 "TM" 또는 "®"와 함께 사용되는지 여부와 관계없이 기업 또는 그 제품/서비스를 참조하기 위해 본 문서에 사용될 수 있습니다. 본 문서의 내용은 어떠한 종류의 보증 없이 "있는 그대로" 제공되며, 제품의 외관 및 사양은 성능 개량을 위해 예고 없이 변경될 수 있습니다. 사진에 포함된 PC 또는 프린터는 별도 구매 제품입니다. 시마즈, 시마즈 사이언티픽 코리아는 본 문서의 사용과 관련하여 직접 또는 간접적으로 어떠한 손상에도 대한 책임을 지지 않습니다.