

적외선전반사법에 의한 룡불화린산리티움의 분석

리수범, 김성희, 김광일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학부문을 발전시켜야 나라의 과학기술수준을 빨리 높일수 있고 인민경제 여러 분야에서 나서는 과학기술적문제들을 원만히 풀수 있으며 과학기술을 주체성있게 발전 시켜나갈수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

룡불화린산리티움은 전도률이 높고 화학 및 전기화학적안정성이 좋으며 생태환경에 미치는 영향이 적으므로 리티움이온전지에서 가장 널리 리용되는 전해질이다.[1, 2]

룡불화린산리티움을 신속정확히 분석하는것은 공정을 과학화하며 제품의 질을 평가하는데서 매우 중요한 문제이다. 지금까지 전류적정법, 이온크로마토그래프법, 고정큐베트를 리용한 적외선스펙트르분석법[3] 등이 연구되였지만 재현성이 좋지 못하고 공정분석에 적용하는데서 일정한 결함이 있다.

적외선전반사법은 시료에 대한 침투깊이가 일정하기때문에 정량분석에서 매우 효과적인 방법으로 알려져있다.[4]

우리는 적외선전반사법으로 룡불화린산리티움을 정량하기 위한 분석방법을 확립하였다.

실험 방법

기구로는 푸리에변환적외선분광광도계(《Nicolet 6700》), 단일전반사장치(《smart iTR》), 고정액체큐베트를, 시약으로는 아세토니트릴(분석순), 룡불화린산리티움(99.99%)을 리용하였다.

습도가 2%이하인 무균조작대에서 LiPF_6 을 0.000 1g의 정확도로 저울질하여 일정한 량의 아세토니트릴에 풀고 5mL들이 눈금플라스크에 옮겨 눈금까지 아세토니트릴을 채운다. 일정한 량씩 분취하여 5mL들이 눈금플라스크에 넣고 눈금까지 아세토니트릴을 채우고 표준 용액으로 리용한다. 시료용액도 같은 방법으로 제조한다.

적외선전반사스펙트르는 $4\ 000\sim550\text{cm}^{-1}$, 분해능 4cm^{-1} , 주사수 16에서 측정하고 전 반사(ATR)보정하였으며 자료처리는 분광기에 장비되어있는 omnic 9.0, TQ analyst로 진행하였다.

실험결과 및 해석

붕우리선택 아세토니트릴과 LiPF_6 을 아세토니트릴에 푼 용액(전해질의 용액)의 적외선 전반사스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 $2\ 294, 2\ 254\text{cm}^{-1}$ 에서 아세토니트릴의 특징적인 $\text{C}\equiv\text{N}$ 신축 진동에 해당하는 흡수띠들이 나타난다.

전해질의 존재와 관련된 특성 흡수띠를 찾기 위하여 차스펙트르법을 적용한 결과는 그림 2와 같다.

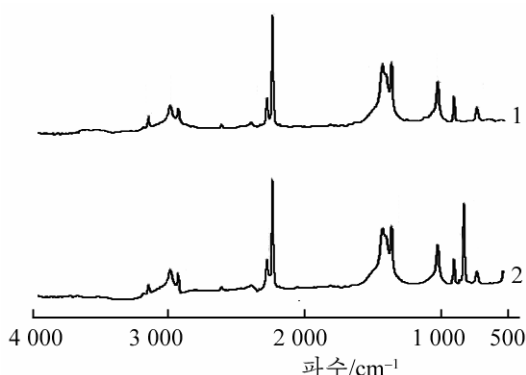


그림 1. 아세토니트릴(1)과 LiPF_6 (2)의 적외선전반사스펙트르

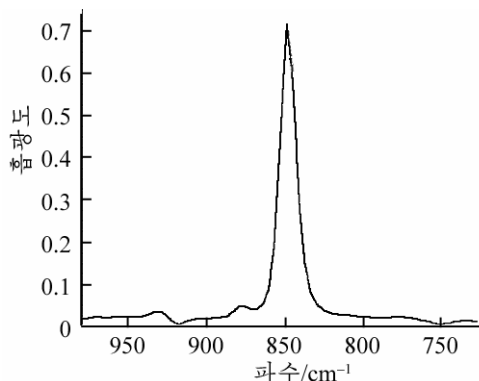


그림 2. LiPF_6 과 아세토니트릴의 차스펙트르

그림 2에서 보는바와 같이 849cm^{-1} 에서 P-F결합의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타나며 이것은 선행연구결과[1]와 일치한다.

전해질의 함량에 따르는 적외선전반사스펙트르는 그림 3과 같다.

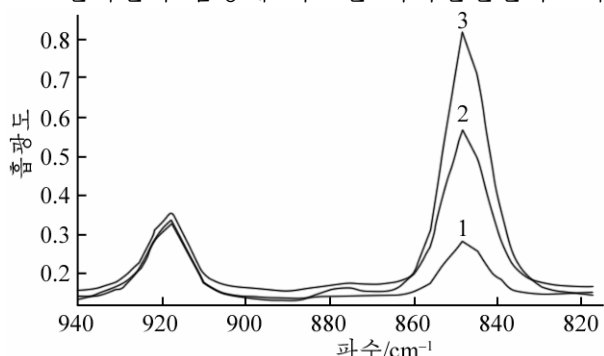


그림 3. 전해질의 함량에 따르는 적외선전반사스펙트르

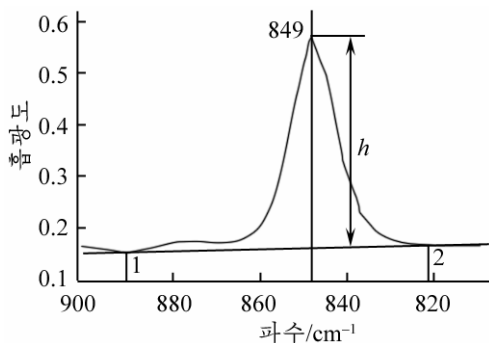
1-3은 전해질함량이 각각 0.2, 0.6, 1.0%인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 흡광도는 849cm^{-1} 에서 증가하지만 920cm^{-1} 에서는 증가하지 않는다. 즉 아세토니트릴의 920cm^{-1} 에서의 흡수띠는 룩불화린산리튬의 함량과는 무관계하다.

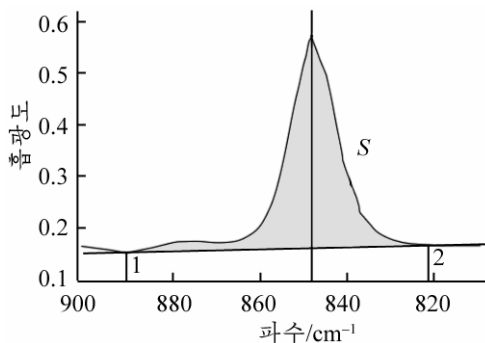
따라서 849cm^{-1} 을 선택하였다.

기초선의 선정과 봉우리파라메타가 분석 정확도에 미치는 영향 적외선분광법에서 정량분석은 일반적으로 기초선법으로 진행하며 농도와 흡광도사이에 선형이 성립되도록 기초선을 긋는다.[5]

849cm^{-1} 에서 기초선(1, 2)과 봉우리높이, 면적은 그림 4와 같이 설정하였다.



ㄱ)



ㄴ)

그림 4. 기초선선정(ㄱ)과 봉우리파라메타(ㄴ)결정
1-기초선 첫 점, 2-기초선 마지막 점, h-높이, S-면적

기초선선정을 달리하면서 검량선과 오차를 다음식으로 평가한 결과는 표 1과 같다.

$$\text{오차} = \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_{i_0} - x_{i_1})^2}$$

여기서 x_{i_0} 은 검량선으로부터 계산한 i 번째 표준시료의 함량, x_{i_1} 은 실제함량이다.

표 1. 기초선선정에 따르는 오차와 검량선방정식

기초선구역/cm ⁻¹	전반사법			투과법		
	h	S	검량선	h	S	검량선
860-825	0.013 5	0.015 5	$y=0.559x+0.011$	0.014 7	0.013 0	$y=1.22x-1.24$
867-821	0.013 4	0.018 8	$y=0.567x+0.010$	0.017 7	0.017 9	$y=1.22x-1.24$
887-790	0.065 5	0.019 2	$y=0.575x+0.015$	0.020 8	0.036 2	$y=1.26x-1.29$
867-825	0.012 8	0.017 5	$y=0.564x+0.011$	0.013 9	0.012 0	$y=1.21x-1.24$

표 1에서 보는바와 같이 전반사법과 투과법을 비교하면 867-825cm⁻¹구역에서 오차가 가장 작으며 봉우리파라미터를 높이로 한 경우와 면적으로 한 경우에 경향성은 같다. 검량선도 기초선선정에 따라 달라진다.

우리는 오차가 가장 작은 867-825cm⁻¹구역을 기초선으로 하고 봉우리높이를 파라미터로 하는 검량선을 리용하여 대상물분석에 리용하였다.

전반사법과 투과법에서 검량선이 령점을 지나지 않는데 그 값은 투과법에서 더 크며 부의 값을 준다. 령점을 지나지 않는것은 측정시에 대기의 영향으로 볼수 있으며 그 영향은 투과법에서 더 큰것으로 나타난다.

대상시료분석 룩불화린산리티움은 합성 과정에 수분에 의하여 물작용분해되므로 수분을 제거하여야 한다. 수분을 제거하기 전과 후의 시료를 아세토니트릴에 푼 용액의 적외선전반사스펙트르는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 정제전의 전해질에는 1 101cm⁻¹에서 흡수띠가 나타났는데 이것은 불순물의 봉우리이다. 정제후에는 이 봉우리가 없어진다.

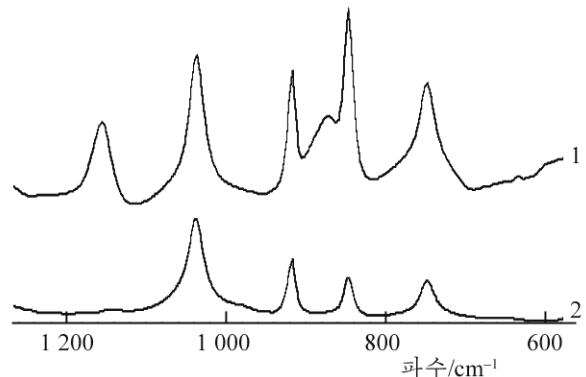


그림 5. 정제전(1)과 후(2)의 적외선전반사스펙트르

표 2. 대상시료분석결과

시료명	함량/%		RSD/%	
	반사법	투과법	반사법	투과법
시료 1(정제전)	42.56	42.95	0.15	0.14
시료 2(정제후)	87.44	87.12	0.17	0.15

대상시료분석결과는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 반사법과 투과법에서 함량분석결과와 상대표준편차는 차이가 거의 없다. 즉 전반사법을 룩불화린산리티움정량분석에 적용할수 있다.

맺는 말

적외선전반사법으로 룩불화린산리티움을 신속정량분석하는 방법을 확립하였다. 룩불화린산리티움의 정량봉우리를 849cm⁻¹로 설정하였으며 867-825cm⁻¹에서 오차가 제일 작다.

참 고 문 헌

- [1] D. Aurbach et al.; *Electrochim. Acta*, **39**, 51, 1994.
- [2] P. B. Balbura et al.; *Lithium Ion Batteries Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, 424 ~430, 2004.
- [3] A. Rohman et al.; *Journal of Applied Sciences Research*, **5**, **7**, 717, 2009.
- [4] B. C. Smith; *Fundamentals of Fourier Transformation Infrared Spectroscopy*, CRC Press, 198 ~202, 2011.
- [5] 明杰; *分析科学学报*, **6**, 357, 2012.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Determination of Lithium Hexafluorophosphate by using ATR-FTIR Technique

Ri Su Bom, Kim Song Hui and Kim Kwang Il

We established the method for rapidly determining of the lithium hexafluorophosphate by using ATR-FTIR technique. We set the quantitative peak to 849cm^{-1} and the error was minimum in $867-825\text{cm}^{-1}$.

Key words: lithium hexafluorophosphate, ATR-FTIR