

리튬 2차전지용 전해액의 조성 및 비교 분석

Mixture of the Lithium Secondary Batteries and Analyses

임동규, 조봉희*, 김영호, 우병원**, 나두찬**
수원대학교 전자재료공학과, 전기전자공학부*, 울산화학**

D. G. Lim, B. H. Cho*, Y. H. Kim, B. W. Woo**, D. C. Na**
Dept. of Electronic Materials Eng., The University of Suwon,
Dept. of Electrical Electronic Eng., The University of Suwon*
Ulsan Chemical Co., Ltd.**

Abstract

There are many efforts to improve electrolytes to satisfy the requirements of a lithium rechargeable battery. We have investigated a binary solvent mixture containing the electrolyte lithium salt(LiBF₄, LiPF₆), that is conductive and electrochemically stable. Ionic conductivities were measured between -5 and 80 °C, and cyclic voltammetry between 2.5 and 4.3 V were measured by SUS or platinum electrode.

Key Words(중요용어) : lithium rechargeable battery(리튬 이차전지), lithium salt(리튬염) ionic-conductivity(이온전도도), cyclic voltammetry(순환전위전류특성)

1. 서 론

정보통신산업이 발전함에 따라 예견된 3대 산업으로 반도체, LCD 그리고 전자산업을 들 수 있다. 그 가운데 반도체와 LCD는 이미 최첨단 정보통신 기기에 폭넓게 적용되어 지구촌 커뮤니케이션 활성화에 견인차 역할을 하고 있다. 또한 휴대용 전화, 캠코더, 노트북 등의 휴대용 전자기기의 보급에 따라 보다 소형·박형화, 장시간 사용 등의 고성능 휴대용 전자기기용 전원의 개발과 성능 향상이 무엇보다 중요해지고 있다.¹⁾ 이에 최근 들어 전자산업의 중요성을 인식한 국내 주요 관련 업체에서 전지의 개발 및 생산에 본격적으로 나서고 있다.

리튬 이차전지는 크게 양극과 음극, 분리막, 전해질 그리고 이들을 보호하는 캡과 회로 구성되어 있다.²⁻³⁾ 그러나 이들 대부분의 재료는 수입에 의존하는 비율이 크므로 전자산업에 미치는 영향이 매년 증가하고 있는 추세이다⁴⁻⁵⁾.

본 연구에서는 LiBF₄, LiPF₆와 같은 리튬염이 첨

가된 전해액을 제조한 후 이온전도도와 전기화학적 안정성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 PC(Propylene Carbonate)에 1M의 LiBF₄를 첨가하여 제조한 전해액과 EC(Ethylene Carbonate)에 DEC(Diethyl Carbonate)와 DMC(Dimethyl Carbonate)를 각각 1:1의 wt %비율로 혼합한 후 1M의 LiPF₆를 첨가하여 리튬 이차전지용 전해액을 제조하였다.

1) 이온전도도 측정

이온전도도는 Istek Co.의 Model 455C Conductivity meter를 사용하여 봉인된 전도도 cell로 측정하였다. 온도변화는 Hot plate & cooler를 사용하여 -5~80 °C 범위에서 변화시켰으며, Hanna

digital thermocouple을 이용하여 온도를 측정하였다. 본 실험은 상온 argon 가스 대기압의 glove box 안에서 실시하였다.

2) 순환전위전류 측정

전해액의 산화·환원 가역성, 안정성, 사이클 수명 등의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 3전극 시스템을 제작하여 실험하였다. 각각의 전해액에서 기준전극(Reference electrode)과 상대전극(Counter electrode)은 리튬 금속을 사용하였고, 작업전극(Working electrode)으로는 단면적이 3.26 cm²의 SUS 전극과 3.14×10⁻² cm²의 Pt 전극을 사용하였다. 순환전위전류 측정은 WonATeck 사의 WBCS 3000을 컴퓨터와 data interface system으로 연결하고, 상온에서 주사범위를 2.5~4.3 V에서 10 mV/s로 하여 측정하였다. 산소와 그밖에 다른 반응 가스를 제거하기 위하여 고순도의 불활성 가스인 argon 가스를 glove box에 주입하여 전해액과 반응하는 것을 억제하였다. 그림 1은 3전극 시스템의 제작도이다.

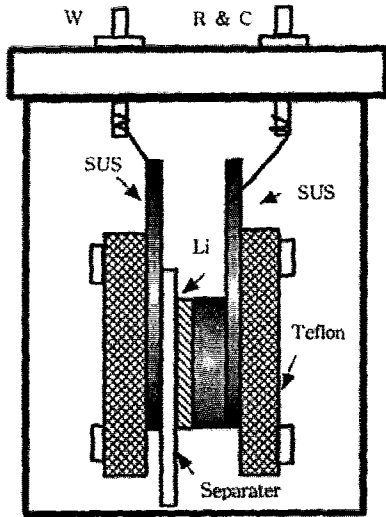


Fig. 1. A schematic diagram of the 3E system.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 1M LiBF₄/PC 전해액과 각각의 EC-DEC 용액과 EC-DMC 용액에 1M LiPF₆의 전해질을 첨가하여 제조된 전해액의 이온전도도를 온도 변화에 따라 측정된 결과이다. -5~80 °C의 측정온

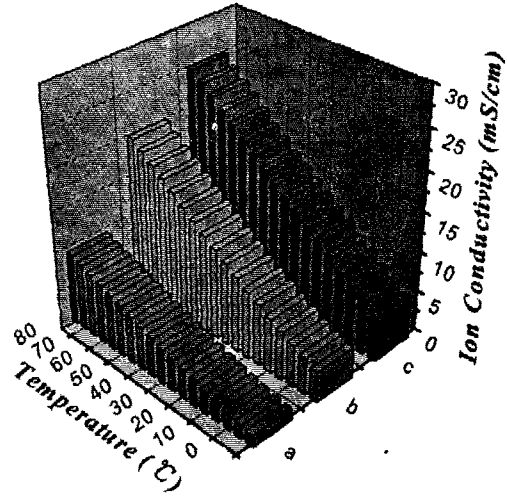


Fig. 2. Electrolyte conductivity as a function of temperature. a) 1M LiBF₄/PC b) 1M LiPF₆/EC-DEC c) 1M LiPF₆/EC-DMC.

Table 1. Temperature parameters of electrolyte ion-conductivity.

Electrolyte	Conductivity (mS/cm)				
	-5°C	0°C	25°C	55°C	80°C
1M LiBF ₄ /PC	1.52	1.79	3.75	6.51	8.93
1M LiPF ₆ /EC-DEC	3.89	4.68	8.6	14.4	19.51
1M LiPF ₆ /EC-DMC	5.64	6.74	12.09	18.72	24.66

도 범위에서 1M LiPF₆/EC-DMC 전해액이 가장 큰 이온전도도를 나타내었으며, 각각의 전해액은 모두 10⁻² S/cm이상의 높은 수치를 보여주었다. Table 1은 대표적인 온도에서 전해액의 이온전도도를 나타내고 있다.

그림 3은 SUS 전극을 작업전극으로 사용하여 2.5~4.3 V의 영역에서 10 mV/s의 주사속도로 전위를 순환시켜 얻은 그림이다. 1M LiBF₄/PC 전해액의 경우 전 영역에서 전기화학적으로 안정된 순환전위전류곡선을 보여주고 있다. 그러나 1M LiPF₆/EC-DEC와 1M LiPF₆/EC-DMC 전해액의 경우 각각 ±40 μA cm⁻²과 ±20 μA cm⁻²의 산화·환원 전류피크를 보여주고 있다.

그림 4는 Pt 전극을 작업전극으로 사용하여 2.5~4.3 V의 영역에서 10 mV/s의 주사속도로 전위를

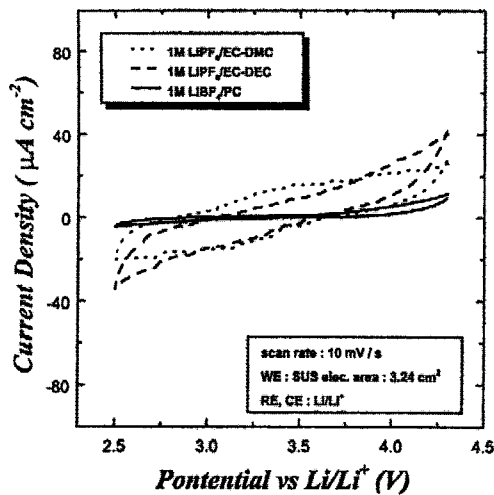


Fig. 3. Single-sweep cyclic voltammogram of SUS vs. Li/Li^+ reference.

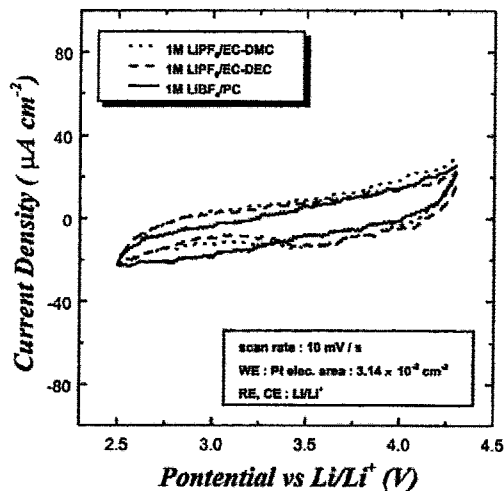


Fig. 4. Single-sweep cyclic voltammogram of platinum vs. Li/Li^+ reference.

순환시켜 얻은 그림이다. 1M LiBF_4/PC 전해액의 경우 SUS 전극과 마찬가지로 전기화학적으로 안정된 순환전위전류곡선을 나타내고 있다. 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DEC}$ 와 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}$ 전해액의 경우 3.4 V 부근에서 미약한 환원반응을 관찰할 수 있

며, Pt를 작업전극으로 사용하여 측정된 순환전위전류특성에서 세 전해액 모두 $\pm 20 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 거의 비슷한 전류밀도를 확인할 수 있었다.

4. 결론

LiBF_4 , LiPF_6 등의 리튬염이 첨가된 전해액을 제조한 후 이온전도도와 전기화학적 안정성을 비교 분석하였다.

- 1) 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}$ 전해액이 상온(25 °C)에서 12.09 mS/cm의 가장 우수한 이온전도도를 나타내었으며, 1M LiBF_4/PC 전해액과 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DEC}$ 전해액의 경우 3.75과 8.6 mS/cm을 보여주었다.
- 2) 순환전위전류특성의 경우 1M LiBF_4/PC 전해액이 SUS 전극과 Pt 전극에서 2.5~4.3 V의 전위영역에서 전기화학적으로 안정된 경향을 보여주었으며, 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DEC}$ 와 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}$ 의 경우 $\pm 40 \mu\text{A cm}^{-2}$ 이하의 낮은 전류밀도를 나타내었다.

이러한 종합적인 결과로 볼 때 리튬 이차전지에 적합한 전해액을 제조가 가능할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- 1 Y. Tanokura, H. Yomogita, NIKKEL ELECT-RO NICS ASIA, December 1998.
- 2 이인호, 유지윤, Proceedings of KIEE. Vol. 46, No. 3. MAR, 1997.
- 3 Bradley A. Johnson, Ralph e. White, Journal of Power Sources 70 (1998) 48-54.
- 4 '2차 전지산업 동향 및 기술', The Electronic Parts & Components Monthly, Feb., 1998.
- 5 윤경석, 화학세계, Vol. 38, No. 2, 1998.