

## 리튬이온 2차 전지용 전해액의 이온전도도와 전기화학적 특성

### Conductivity and Electrochemical characterization of Lithium ion secondary battery electrolytes

임동균, 이제혁, 변문기, 조봉희\*, 김영호, 우병원\*\*, 나두찬\*\*  
수원대학교 전자재료공학과, 전기전자정보통신 공학부\*, 울산화학\*\*

D. G. Lim, J. H. Lee, M. G. Byun, B. H. Cho\*, Y. H. Kim, B. W. Woo\*\*, D. C. Na\*\*  
Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon  
Dept. of Electrical Engineering, The University of Suwon\*  
Ulsan Chemical Co., LTD\*\*

#### Abstract

We have investigated ionic conductivity and electrochemical stability of the electrolytes containing organic solvent. Ion conductivities were measured between 10 and 80°C, and electrochemical stabilities were determined by cyclic voltammetry on glassy carbon, platinum and aluminum electrodes. Ionic conductivity of electrolyte(EC:DEC=1:1) with 1M LiPF<sub>6</sub> shows better than that of the other electrolytes having Li salts. The 1M LiBF<sub>4</sub>-PC electrolyte exhibits good electrochemical stability. 1M LiPF<sub>6</sub> (EC:DEC=1:1) and 1M LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC=1:1) electrolytes are used for the high capacity of battery system.

#### 1. 서 론

최근들어 전지의 용도에 따라 셀룰러폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더, 카세트, 카메라 등의 휴대용 기기뿐만 아니라 전력저장용, EV용 등의 전원 공급원으로 고에너지 밀도의 2차전지가 요구되어지고 있다. 또한 휴대용 기기의 전원으로 많이 사용되는 Ni-Cd 전지, 납축전지와 같은 전지의 환경오염 문제를 해결하고, 기존 2차 전지의 성능향상의 한계를 극복하기 위하여 새로운 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되어지고 있다.

따라서 전세계적으로 리튬이온 2차 전지에 관한 연구개발이 계속되고 있으며 연구의 대부분이 전극재료의 고성능화와 리튬이온 2차 전지에서 요구되는 전기화학적으로 안정한 최적의 전해액 개발 연구가 많이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>과 같은 Li salts를 첨가한 전해액을 제조하여 platinum, aluminum, glassy carbon 전극에 대한 전기화학적 안정성을 조사하였다.

#### 2. 실험방법

본 실험에서는 PC(Propylene Carbonate, Aldrich)에 1M의 LiBF<sub>4</sub> (Aldrich)를 첨가하여 만든 전해액과 EC (Ethylene Carbonate, Aldrich)에 DEC(Diethyl carbonate, Aldrich)와 DMC(Dimethyl Carbonate, Aldrich)을 각각 1:1의 wt%비율로 용해시킨 후 1M의 LiPF<sub>6</sub> (Aldrich)를 첨가하여 혼합하였다.

##### (1) 이온전도도 측정

이온전도도는 Cole-Parmer instrument Co.의 Model 5800-05 Solution Analyzer를 사용하여 glove box내에서 측정하였고, 전해액의 온도변화는 온도 controller를 사용하여 10~80°C 까지 변화시켰다.

##### (2) 순환전위전류 특성(cyclic voltammetry)

전해액의 산화·환원 가역성, 안정성 등의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 Won A Teck사의

WBCS3000을 이용하여 cyclic voltammetry(CV) 실험을 수행하였다. 각각의 전해액에서 기준전극과 상대전극으로 lithium foil을 사용하고, 작업전극은 platinum, aluminum, glassy carbon 등을 사용했다. 주사범위는 2.4 ~ 4.3 V, 전위주사속도는 10 mV/s로 변화시켰으며, 얻어진 산화·환원전위를 측정하여 작업전극에 대한 전해액의 전기화학적으로 안정한 전위구간을 찾고 산화·환원전위의 차이로부터 반응의 가역성 등을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

HPS(High Permittivity Solvent)계의 높은 유전상수와 점성을 가지는 EC에 높은 유전상수와 낮은 점성을 지닌 LVS(Low Viscous Solvent)계의 DEC와 DMC를 각각 1:1로 혼합한 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>를 첨가한 전해액과 HPS계의 PC에 1M LiBF<sub>4</sub>를 첨가한 전해액을 제조하여 용매의 변화 및 온도변화에 따른 이온전도도의 특성에 대하여 알아보았다.

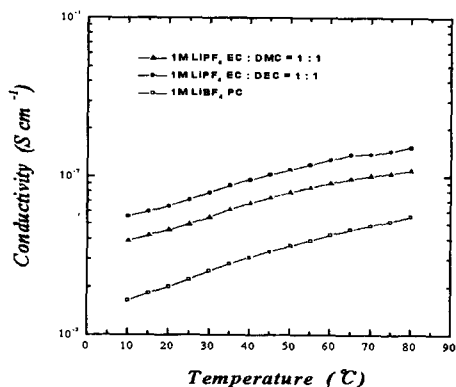


Fig. 1. Electrolyte conductivity as a function of temperature.

Fig. 1에서는 전해액의 종류에 따른 이온전도도 특성을 비교하였다. EC와 DEC가 1:1로 혼합된 1M LiPF<sub>6</sub> 전해액이 EC와 DMC가 1:1로 혼합된 1M LiPF<sub>6</sub> 전해액에 비해 높은 전도도를 보여주고 있다. 이는 DEC가 DMC에 보다 EC의 점성을 더 크게 낮추어주기 때문에 Li 이온의 이동이 원활하게 이동하는 것으로 사료된다. 또한 1M LiBF<sub>4</sub>가 포함되어 있는 PC 용액에 비해 매우 높은 이온전도도를 보여주고 있다.

Table 1. Electrolyte conductivity vs temperature

Electrolyte (1 mol dm <sup>3</sup> )	Conductivity (S cm <sup>-1</sup> )		
	10°C	40°C	80°C
LiPF <sub>6</sub> in EC : DEC	3.91e <sup>-3</sup>	6.76e <sup>-3</sup>	1.092e <sup>-2</sup>
LiPF <sub>6</sub> in EC : DMC	5.59e <sup>-3</sup>	9.48e <sup>-3</sup>	1.527e <sup>-2</sup>
LiBF <sub>4</sub> in PC	1.64e <sup>-3</sup>	3.06e <sup>-3</sup>	5.57e <sup>-3</sup>

10에서 80°C사이의 온도변화에 따른 전해액의 전도도 측정 값은 Table 1과 같으며 전체적으로 온도가 증가할수록 전도도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

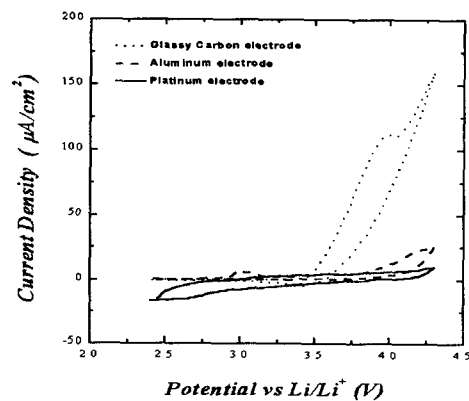


Fig. 2. Single-sweep cyclic voltammetry of 1M LiBF<sub>4</sub>-PC on platinum, aluminum, glassy carbon vs Li/Li<sup>+</sup> reference, 10 mV/s.

Fig. 2는 1M LiBF<sub>4</sub>-PC 전해액에서의 작업전극의 종류에 따른 CV를 나타내고 있다. Platinum은 산화·환원 피크치가 작고 전기화학적으로 안정된 모습을 보이고 있으며, aluminum의 경우, 3.75 V에서 넓은 영역에 걸쳐 산화반응을 나타내고 있다. Glassy carbon은 3.5 V 이후에서 산화가 급격히 나타나고 있다. 이러한 반응으로 볼 때 산화·환원반응이 가역적으로 일어나고 있으며, 다른 전극에 비해 전기적 활성이 우수함을 알 수 있었다. 그러나 4.1 V 이상에서 산화 피크가 나타나는 것으로 볼 때 전해액 또는 전극 물질의 열화에 의한 것으로 생각된다.

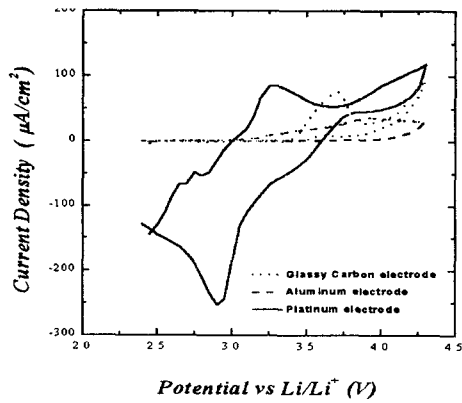


Fig. 3. Single-sweep cyclic voltammety of 1M LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC on platinum, aluminum, glassy carbon vs Li/Li<sup>+</sup> reference, 10 mV/s.

Fig. 3은 작업전극의 변화에 따라 1M LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC 전해액에 대해서 얻은 CV 측정 그림이다. Platinum의 경우는 3.25 V와 2.9 V 부근에서 산화·환원 피크가 크고 뚜렷하며 피크 분리( $\Delta E = \text{산화전위} - \text{환원전위}$ )가 작아 산화·환원 반응이 가역적이고 다른 전극에 비해 전기적 활성이 우수한 것으로 사료된다. 그러나 3.7 V 이후에 발생하는 산화 반응인하여 전기화학적 안정도를 낮추게 하는 것으로 생각된다. Aluminum은 3.1 V 부근에서 산화반응이 넓게 나타나고 있고, glassy carbon의 경우 3.4 V에서 산화 반응이 일어나며 3.9 V에서도 산화반응이 나타나고 있다.

Fig. 4에서는 작업전극의 변화에 대한 1M LiPF<sub>6</sub>-EC-DMC 전해액에서 얻은 CV 측정결과로 platinum은 산화·환원피크가 각각 3.2 V와 2.85 V에서 나타나며, 전극과의 반응이 가역적이고 전기적 활성 또한 우수함을 알 수 있다. Aluminum은 3.5 V에서 산화반응이 일어나고 있으며, glassy carbon은 3.3 V 부근에서 급격히 산화피크가 증가하고 있으며, 4.1V에서도 미약한 반응이 일어나고 있다.

Fig. 5의 경우는 작업전극을 platinum으로 하여 전해액의 종류에 따라 CV 측정 결과로서 1M LiBF<sub>4</sub>-PC 전해액의 경우 전기화학적으로 안정된 모습을 보여주고 있으나 1M LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC나 1M LiPF<sub>6</sub>

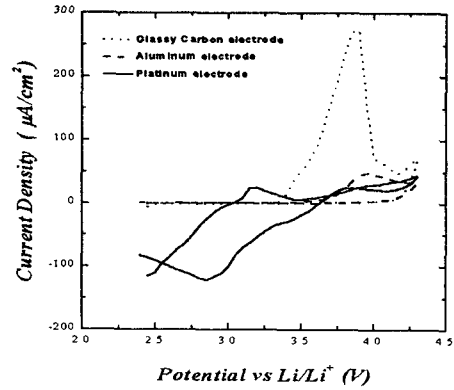


Fig. 4. Single-sweep cyclic voltammety of 1M LiPF<sub>6</sub>-EC-DMC on platinum, aluminum, glassy carbon vs Li/Li<sup>+</sup> reference, 10 mV/s.

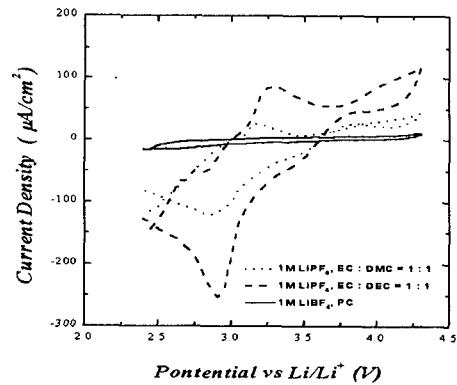


Fig. 5. Single-Sweep cyclic voltammety of platinum vs Li/Li<sup>+</sup> reference, 10mV/s on 1M LiBF<sub>4</sub>-PC, 1M LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC 1M LiPF<sub>6</sub>-EC-DMC

-EC-DMC 전해액의 경우는 산화·환원피크가 가역적으로 나타나고 있으며 3.75 V 이후에서 산화반응이 나타나는 것으로 볼 때 이들 전해액의 전지용량은 3.5 V 이하에서 전기화학적으로 안정함을 알 수 있었다.

Fig. 6의 경우는 작업전극을 aluminum으로 하여 전해액의 종류에 따른 CV 측정 결과이다. 1M LiBF<sub>4</sub>-PC 전해액의 경우 3.0 V에서 산화피크가 나

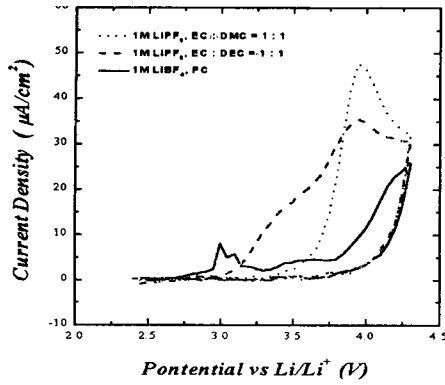


Fig. 6. Single-Sweep cyclic voltammetry of aluminum vs  $\text{Li/Li}^+$  reference, 10mV/s on 1M  $\text{LiBF}_4$ -PC, 1M  $\text{LiPF}_6$ -EC-DEC 1M  $\text{LiPF}_6$ -EC-DMC

타나고 있는데, 이는 1M  $\text{LiBF}_4$ -PC 전해액에 포함된 불순물로 인한 산화반응으로 보이며, 3.75 V 이후에서 급격한 산화반응을 보이고 있다. 1M  $\text{LiPF}_6$ -EC-DEC 전해액의 경우 3.0 V에서 산화반응이 나타나고 있고, 1M  $\text{LiPF}_6$ -EC-DMC 전해액은 3.4 V에서 산화반응이 일어나고 있다.

Fig. 7의 경우 작업전극을 glassy carbon으로 하여 전해액의 종류에 따른 CV 측정 결과로서 세 개의 전해액 모두 3.25 V 이후에서 산화반응이 나타나고 있으며, 4.0 V 이후에서 일어나는 산화반응은 전해액 또는 전극물질의 열화에 의한 것으로 4.0 V 이하에서의 전기화학적으로 안정한 전해액으로 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1M  $\text{LiPF}_6$ 가 첨가된 EC-DEC와 EC-DMC가 1M  $\text{LiBF}_4$ 의 PC 전해액에 비해 이온전도도가 높게 나타났으며, 그 중에서도 1M  $\text{LiPF}_6$ 가 혼합된 EC-DEC 전해액이 가장 이온전도도가 우수하게 나타났다. 즉, EC가 높은 유전율과 전도도를 가지지만 점성이 높기 때문에 이를 낮추기 위해서 DEC나 DMC를 첨가함으로써 상온과 고온에서  $10^{-3}$ 이상의 높은 이온전도도를 보여주는 것으로 사료된다. 1M  $\text{LiBF}_4$ -PC 전해

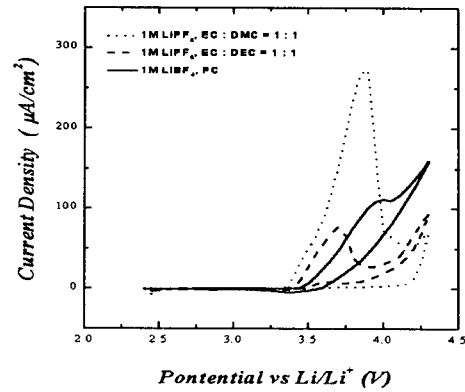


Fig. 7. Single-Sweep cyclic voltammetry of glassy carbon vs  $\text{Li/Li}^+$  reference, 10mV/s on 1M  $\text{LiBF}_4$ -PC, 1M  $\text{LiPF}_6$ -EC-DEC 1M  $\text{LiPF}_6$ -EC-DMC

액의 경우 3.5 V 이하에서 전기화학적으로 안정한 전해액으로 사용가능함을 확인하였으며, 전위를 조금더 증가시키면 산화·환원피크가 크게 일어나는 것으로 볼 때 전지의 열화로 인하여 수명이 단축될 수 있을 것으로 추측된다. 1M  $\text{LiPF}_6$ -EC-DEC 전해액과 1M  $\text{LiPF}_6$ -EC-DMC 전해액의 경우도 높은 전위에서 전기화학적으로 안정된 전해액으로 적합함을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Walker, Jr., D. David Cox, M. Slaomon, Electrochemical Soc.
2. L. A. Dominey, V. R. Koch, and T. J. Blakley, Electrochim. Acta, 37, 1551 (1992).
3. F. Croce, A. D'Aprano, C. Nanjundiah, V. R. Koch, C. W. Walker, and M. Salomon, This Journal, 143, 154 (1996).