

BFA09

PC 비율에 따른 LiPF₆/PC+EC+DEC 전해액의 물리적 특성 및 탄소부극과의 초기 전기화학적 특성

Physical Properties and Initial Electrochemical Properties on Carbon Anode of LiPF₆/PC+EC+DEC Electrolyte by the Variation of PC Fraction

도칠훈, 문성인
한국전기연구소 전략기술연구단 전지연구그룹

비수계 전해액은 낮은 전도도에도 불구하고 전위창(electrochemical stability window)이 물보다 넓어 전지의 고전압화가 가능하다는 중요한 특성으로 인하여 리튬이차전지의 전해액으로 사용되고 있다. 유기전해액에 대한 전극재료의 적합성 면에서, 정극재료는 통상의 유기 전해액에서 안정한 특성을 나타내지만, 부극재료인 리튬금속과 탄소재료는 유기 전해액의 종류에 따라 적합성에 많은 차이가 있다. 흑연계 탄소재료는 propylene carbonate(PC)계 전해액에서 비가역반응이 증가한다. 그러나, Yoshio 등에 따르면 전해액 중에서 PC는 리튬이온과 강하게 solvation을 형성하며, solvation된 PC는 graphite의 분해반응에 대하여 둔감하였다. 또한, PC+(DEC, DMC 또는 EMC)계 전해액에서 [PC]/[Li⁺] 값이 2일 경우에는 PC첨가량에 따른 전해액의 전도도 증가율이 변한다고 보고하였다. 본 연구에서는 LiPF₆ 염을 함유한 PC, ethylene carbonate(EC) 및 diethyl carbonate(DEC)의 혼합전해액에 대하여 PC의 첨가비율에 따른 전해질 특성을 조사하였다. 또한, 리튬이온 2차전지의 부극 반전지인 탄소/리튬 이차전지에 적용하여 전지 특성을 평가하였다.

EC+DEC(43 : 57 vol.%) 혼합 용매의 유전상수(ϵ)는 Debye & Onsager에 의하여 제안된 이론식을 이용하여 구한 바 40이었으며, 본 용매와 PC의 혼합 용매에 대한 유전상수는 PC의 체적비율(ϕ)에 대해 직선관계이고, $\Delta\epsilon/\Delta\phi$ 값은 24.84 였으며, PC+EC+DEC(33:29:38 vol.%) 혼합 용매의 유전상수는 48이었다. LiPF₆/EC+DEC(43 : 57 vol.%) 혼합 전해액에 대한 PC의 체적비율 별로 물전도도(molar conductivity, Λ)를 구하였다. PC를 첨가하지 않은 LiPF₆/EC+DEC (43:57 vol%) 전해액의 물전도도 7.48 mS/cm/M이었으며, 물전도도는 PC의 체적비율 증가에 따라 직선적으로 증가하였으며, 기울기($\Delta\Lambda/\Delta\phi$)는 7.8이었다. LiPF₆/PC+EC+DEC (33:29:38 vol%) 전해액의 물전도도는 10.1 mS/cm/M였다.

LiPF₆/EC+DEC(43 : 57 vol.%) 혼합 전해액에 대한 PC 첨가의 체적비율 별 전해액과 MCMB-6-28s, MPCF3000, PCG100 및 ACP120 탄소재료를 이용하여 제조한 전지의 초기 충방전 특성을 평가하였다. LiPF₆/PC+EC+DEC 전해액에서 방전비용량은 동일한 탄소재료의 경우 PC 함량에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었으며, MCMB-6-28s, MPCF3000, PCG100 및 ACP120의 방전비용량은 각각 306, 294, 325 및 218 mAh/g이었다. 따라서 충전비용량 특성과 초기 비가역비용량 특성은 유사한 경향을 나타내었다. PC 함량이 0%인 MCMB-6-28s와 MPCF3000의 초기 비가역비용량은 각각 116 및 67 mAh/g이었으나, PC 함량이 0.83%인 경우에는 각각 63 및 24 mAh/g을 나타내어, 소량의 PC 첨가로 인하여 비가역비용량이 감소하였다. PC 함량 0.83, 10, 33%인 전해액에 대한 MCMB-6-28s의 비가역비용량은 각각 63, 210, 354 mAh/g으로, PC 함량에 따라 증가하였다. 동일한 PC 함량의 MPCF3000에서는 24, 54, 129 mAh/g으로, 유사하게 증가하였으나 약간 낮은 값을 나타내었다.