
리튬 2차 전지의 전해액

김 형 진

((주)LG화학)

리튬 2차 전지의 전해액

- 재료와 화학의 Fusion Technology -

2001 전지 기술 심포지움

2001 / 11 / 16

LG화학 기술연구원

Battery 연구소

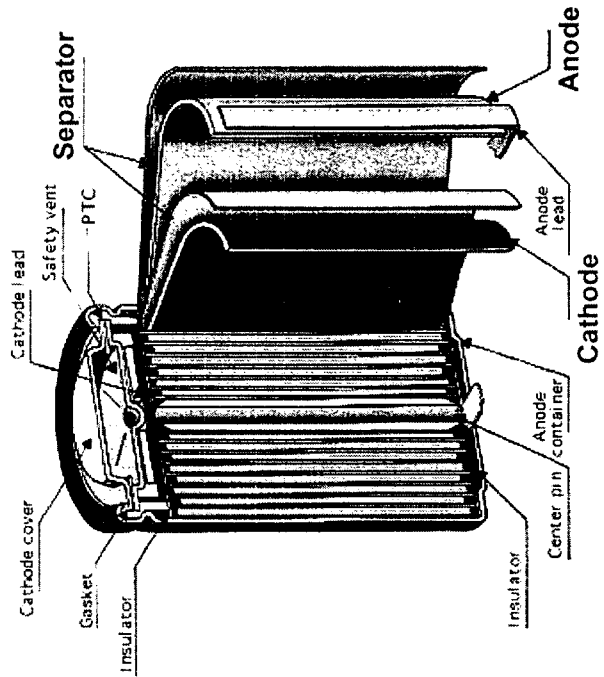
김형진

hjkimc@lgchem.co.kr

I. 서론

유기 용매를 사용하는 리튬 2차 전지에서 전해액은 전지 성능에 있어서 중요한 역할을 하고 있다. 리튬 2차 전지의 재료 중 유일한 액체인 유기 전해액은 전지의 수명과 안전성에 큰 영향을 미치고 있다. 본 발표에서는 리튬 2차 전지에서 전해액의 역할과 그 중요성을 논하고자 한다.

□ 리튬 이온 전지의 구조와 재료

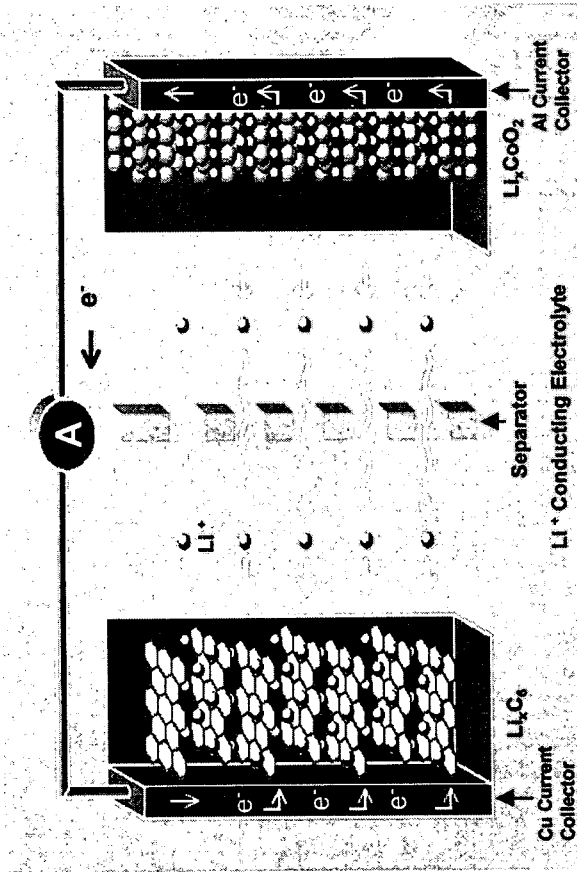


Cathode	LiCoO ₂ / LiMn ₂ O ₄ / LiNiO ₂
Anode	C ₆ Carbon / Graphite
Separator	PP / PE porous membrane
Electrolyte	EC (Ethylene Carbonate)
	PC (Propylene Carbonate)
	DEC (Diethyl Carbonate)
	DMC (Dimethyl Carbonate)
	EMC (Ethyl Methyl Carbonate)
	GBL (γ-Butyrolactone)

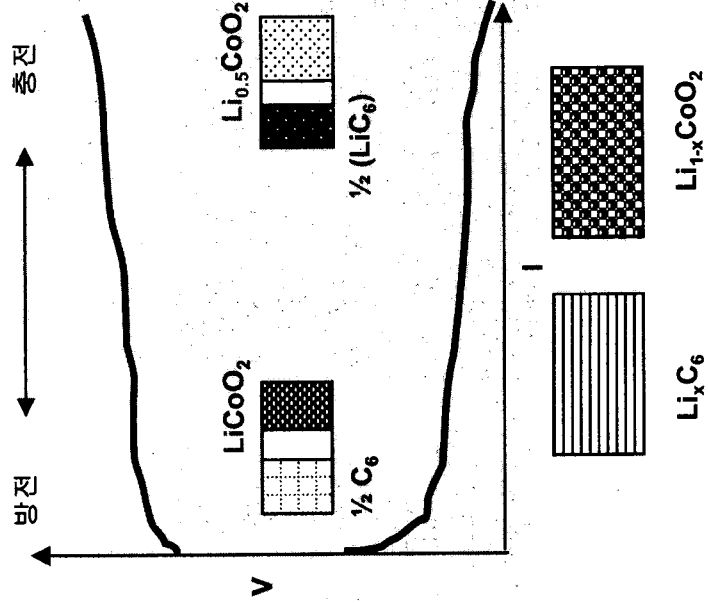
□ 리튬 2차 전지 내에서 전해액의 역할

전해액은 리튬 2차 전지 내에서 충방전시 리튬 이온의 이동 역할을 하고 있다.

리튬 이온 전지의 작동 원리



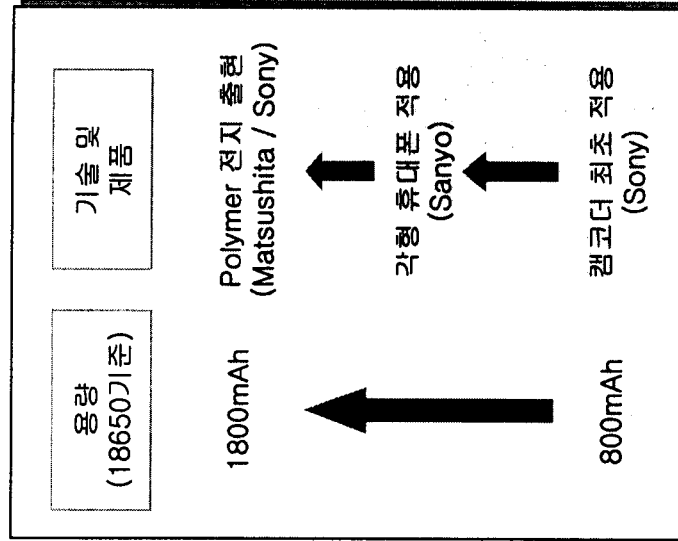
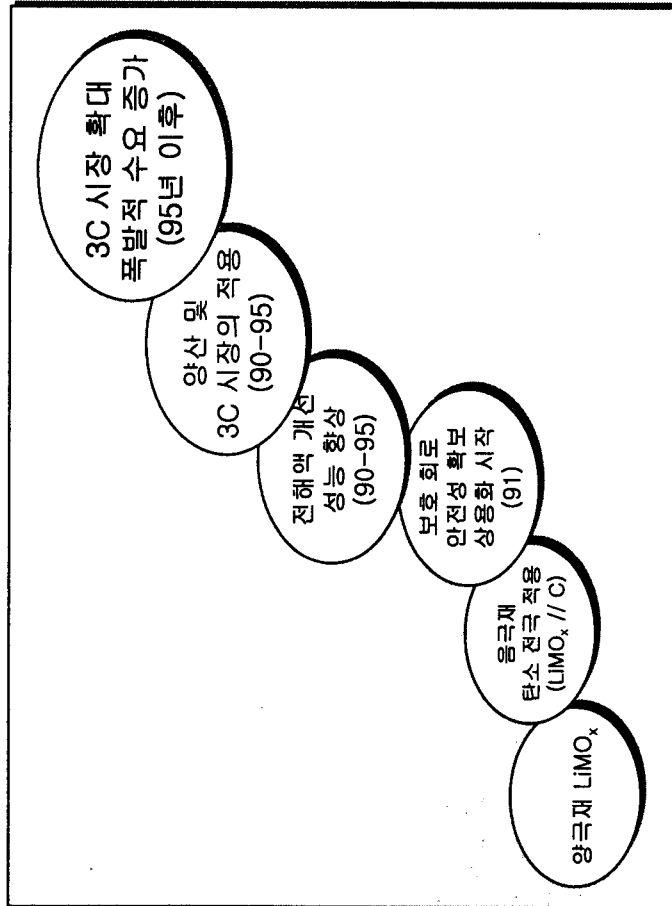
충방전시 각 전극의 V-I Curve



□ 리튬 2차 전지의 발전과 전해액

90년 이후 양산되고 있는 리튬 2차 전지의 발전 과정에서 전해액은 중요한 기여를 하고 있다.

리튬 이온 전지의 기술 발전 Road Map



성능

□ 리튬 이온 전지의 주요 성능평가항목

리튬 2차 전지의 주요 성능 평가 항목중 대부분, 특히 수명과 출력, 저온 특성이 전해액에 의존한다.

항 목	내 용	단 위
Energy Density	단위 부피당 에너지	Wh / l
Specific Energy	단위 무게당 에너지	Wh / kg
Cycle Life	충방전 수명을 표시 정의 : 초기용량의 80%로 용량이 저하될 때의 충방전 횟수	회
Rate Performance	Power 를 측정하는 항목 (표준방전 : 0.2 C) 고율 방전 : 1 C, 2C	% at 1C
저온 특성	저온 방전시 용량 : 예) -10 ℃, -20 ℃	%
Self - discharge rate	충전 보관시 소모되는 용량	% / 월
Safety	UL에 규정된 14개 항목 - Short-Circuit, Drop, Crush, Hot oven test 등	Pass / Fail

※ 1C-rate : 전지가 가지고 있는 용량을 1시간에 전부 방전할 때의 전류 (0.2 C : 5시간 동안 방전시 전류)

II. 본문

전해액은 리튬 2차 전지의 주요 활물질인 LiMO_2 ($M = \text{Co, Mn, Ni}$), Li 혹은 Lithiated Carbon 과의 반응성이 중요하다. 이것의 기준은 활물질의 산화-환원력 (Redox Potential)이다.

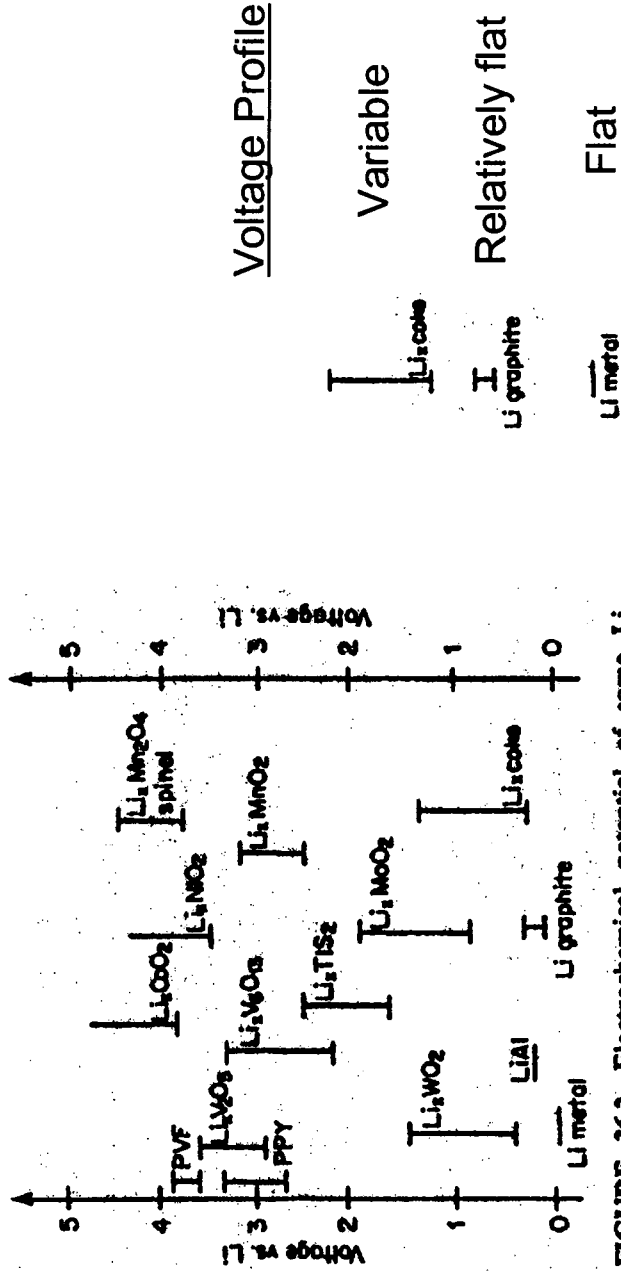


FIGURE 36.2 Electrochemical potential of some Li-intercalation compounds vs. Li metal. PPY = polypyrrole. PVF = polyvinyl furan.

□ 전해액의 기본 조건

• Electrolyte

1. Good ionic conductivity ($>10^{-3}$ S/cm from -40 to 90°C)
2. Lithium ion transference number approaching unity
3. Wide electrochemical voltage window (0-5 V)
4. Thermal stability (up to 90°C)
5. Compatibility with other cell components

• Solvent

1. Aprotic : due to the reactivity with Lithiated Carbon or Lithium
2. High Polarity : to dissolve the Li ion \rightarrow High ionic conductivity
3. Lower Melting Point \rightarrow Wide temperature range
4. Higher Boiling Point \rightarrow Lower vapor pressure
5. Molecular structure, inter-molecular force
6. Higher Dielectric Constant, Lower Viscosity

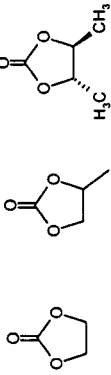
□ 전해액 중의 유기용매의 물리 화학적 성질

Solvent	ϵ	m.p.	b.p.	η	D.N.
Diethyl Carbonate (DEC)	2.82	-43	127	0.748	15.1
Ethyl Methyl Carbonate (EMC)	2.99	-14	107.5	-	-
Dimethyl Carbonate (DMC)	3.12	3	90	0.585	-
1,3-Dioxolane (DOL)	6.79	-95	78	0.58	-
1,2-Dimethoxymethane (DME)	7.20	-58	84.7	0.455	24
γ -Butyrolactone	39.1	-42	206	1.751	-
Dimethylsulfoxide (DMSO)	46.5	18.4	189	1.991	29.8
Propylene Carbonate	64.4	-49.2	242	2.53	15.1
3-Methyloxazolidin-2-one	77.5	15.9	-	2.45	-
H ₂ O	78.4	0	100	0.9	18.0
Ethylene Carbonate	89.6	36.4	238	1.9	16.4

□ 전해액의 화학 구조

전해액중 유기 용매는 전극 활물질과 반응성이 적고 Dielectric Constant가 큰 cyclic carbonate, cyclic ester 등이 주로 사용된다. 점도, 저온 성능 등의 문제로 linear carbonate, linear ester, ether 등이 co-solvent로 사용된다.

Cyclic Carbonate

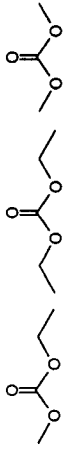


EC

PC

TBC

Linear Carbonate



EMC

DEC

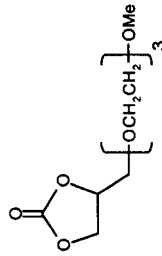
DMC

Cyclic Ester

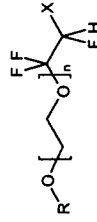


GBL

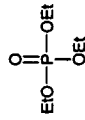
Newly Developed Electrolyte



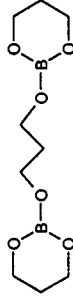
Modified PC



Less flammable electrolyte (Hoechst)



Triethyl Phosphate(SRI)

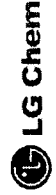


BEG-1(C.A. Angell)

□ 리튬 전지에서 사용되고 있는 전해액 시스템과 구성 요소

양극	음극	전해액 (Salt / Solvent)	Company / Institute
1차 전지	MnO ₂	LiClO ₄ / PC + DME	
	(CF) _n	LiBF ₄ / GBL	
	CuO	LiClO ₄ / DOL (1,3-dioxolane)	
2차 전지	MoS ₂	LiAsF ₆ / PC + co-solvent	Moli
	TiS ₂	LiPF ₆ / MeDOL + DME + Additive	Hitachi Maxell
	Carbon	LiClO ₄ / PC	Matsushita
	Polyaniline	LiClO ₄ / PC	Bridgestone - Seiko
	LiCoO ₂	LiPF ₆ / PC + DEC	Sony
	LiCoO ₂	LiBF ₄ / PC + EC + GBL	A&T Battery
	LiCoO ₂	LiPF ₆ / EC + DEC + co-solvent	Matsushita
	LiCoO ₂	LiPF ₆ / EC + co-solvent	Sanyo
	LiMn ₂ O ₄	LiPF ₆ / EC + DMC	Bellcore
	LiNiO ₂	LiPF ₆ / EC + co-solvent	Rayovac
	LiMnO ₂	DOL + Additive	Tadiran
	TiS ₂	LiI - Li ₃ PO ₄ - P ₂ S ₂	Eveready
	V ₆ O ₁₃	LiX - PEO-based polymer	Valence

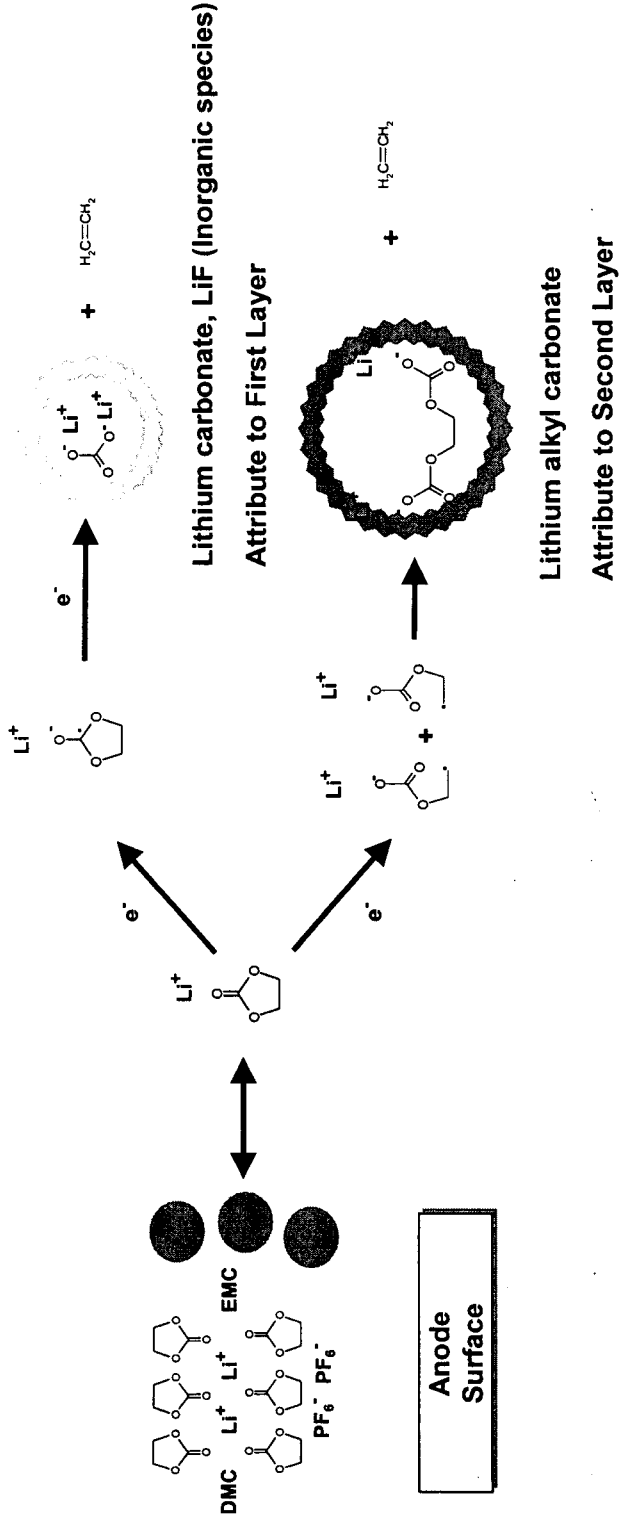
Ref) Lithium Ion Batteries : Fundamentals and Performance, M. Wakihara, O. Yamamoto (Eds.) p157



□ SEI의 중요성

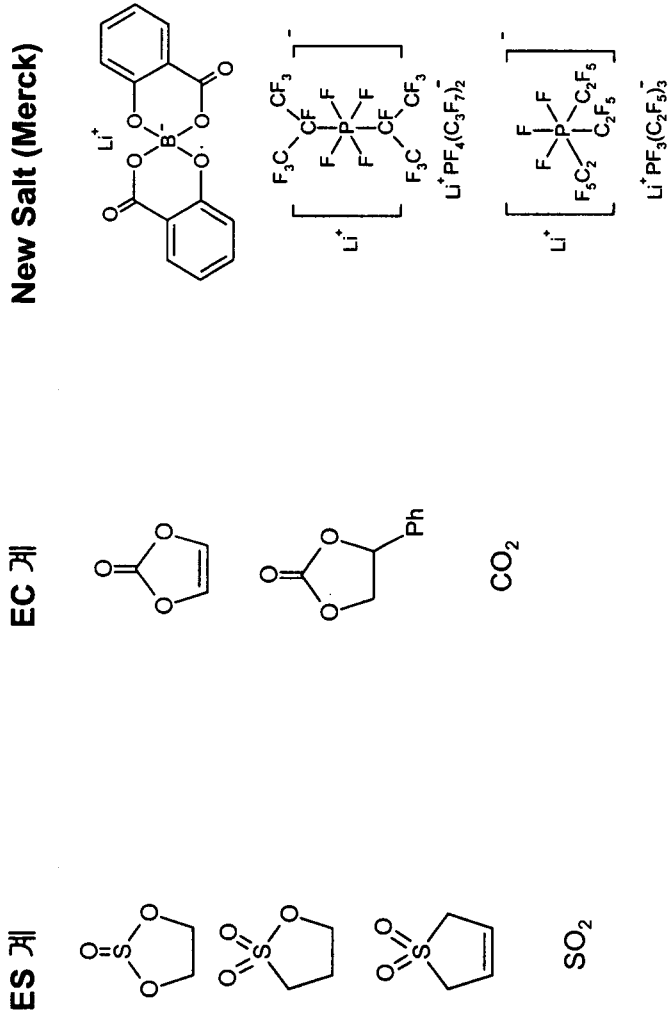
전해액의 전기화학적 반응에 의한 생성물인 SEI(Solid Electrolyte Interface) layer는 전지의 용량과 수명에 큰 영향을 미친다. 특히 음극 표면에서의 전기화학적 반응과 생성물은 잘 알려져 있다.

□ 1st 충전시 음극 SEI layer 생성 Mechanism



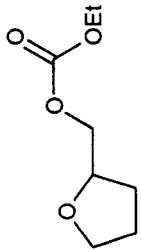
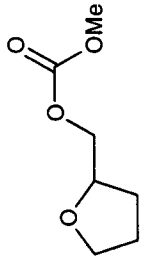
□ Additive, Li Salt의 화학 구조

전해액과 함께 사용하여 SEI layer 를 형성하는 Additive가 개발되고 있다. 전해액과 유사한 구조를 가진 유기 화합물이나 새로운 Li Salt 등이 알려져 있다.

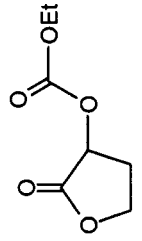
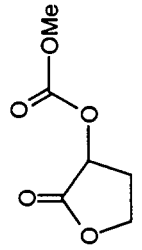


□ 유사한 구조의 화합물

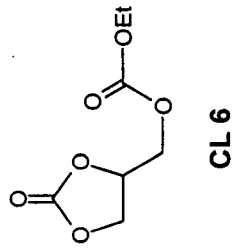
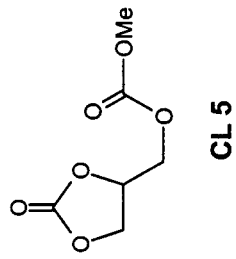
THF carbonate series



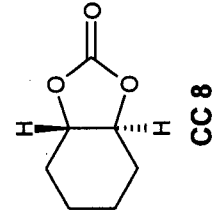
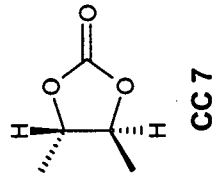
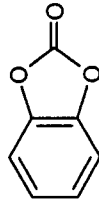
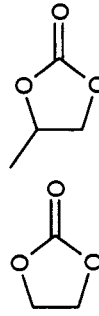
Lactone carbonate series



Cyclic + Linear carbonate series

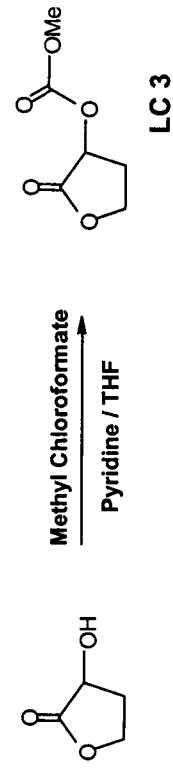
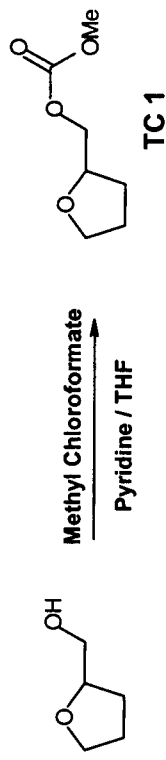


Cyclic carbonate series

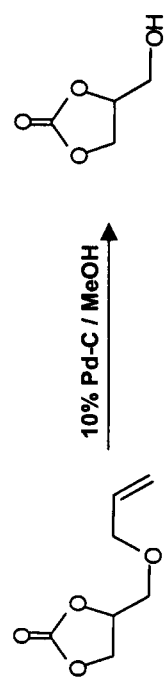
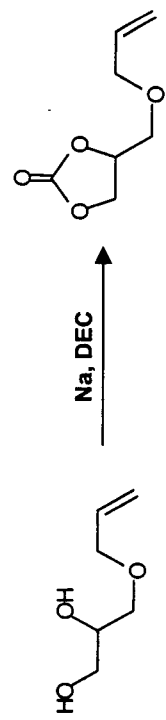


□ 새로운 화합물의 합성

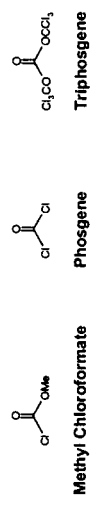
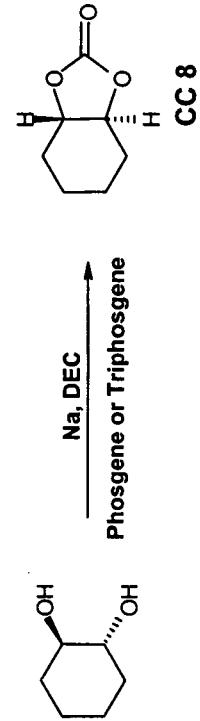
Linear Carbonate Synthesis



Cyclic + Linear Carbonate Synthesis

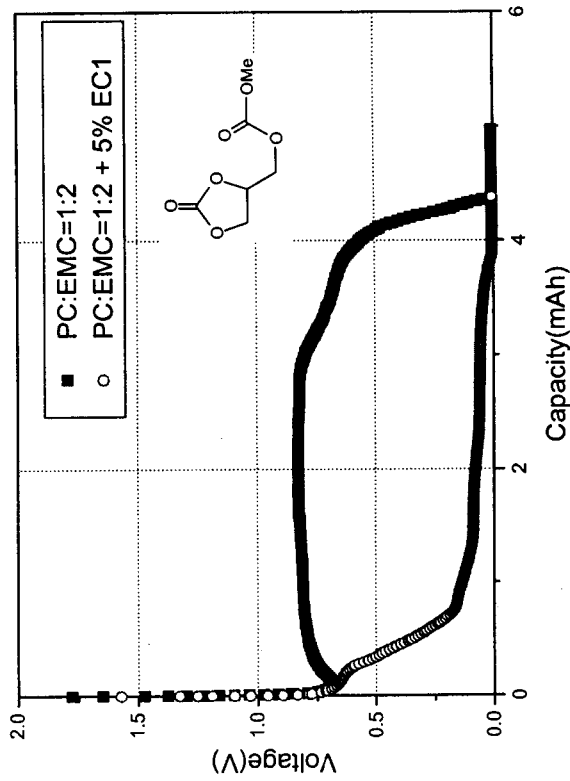


Cyclic Carbonate Synthesis



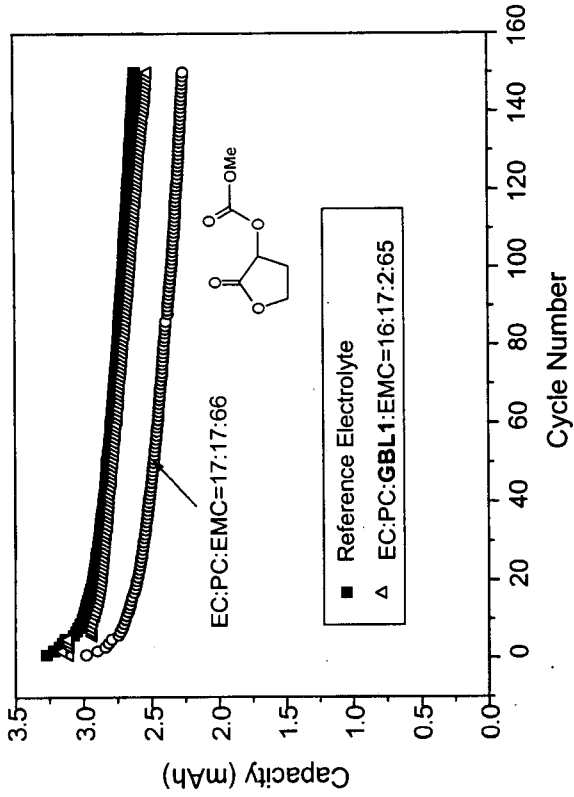
□ 새로운 화합물의 성능

First Charging with EC1



- ◆ Anode half cell, Li // MCMB
- ◆ EC1 inhibits PC reduction

Cycle Life with GBL1

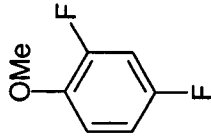


- ◆ Full cell, LiCoO₂ // MCMB
- ◆ Discharge Capacity on -30 °C, 0.2C
 25% vs. 5%(Reference Electrolyte)

□ 안전성에 영향을 주는 Additives

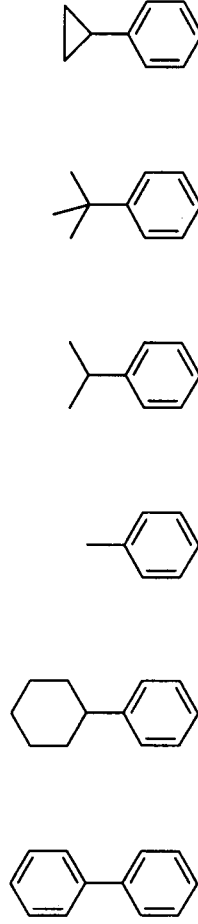
리튬 전지의 안전성에 도움을 주는 **Additive**도 개발되고 있으며, 리튬 이온 전지가 과충전시 양극 표면에서 반응하여 폭발을 방지하여 안전성의 향상에 기여하고 있다.

• Shuttle mechanism : Difluoroanisole (DFA)

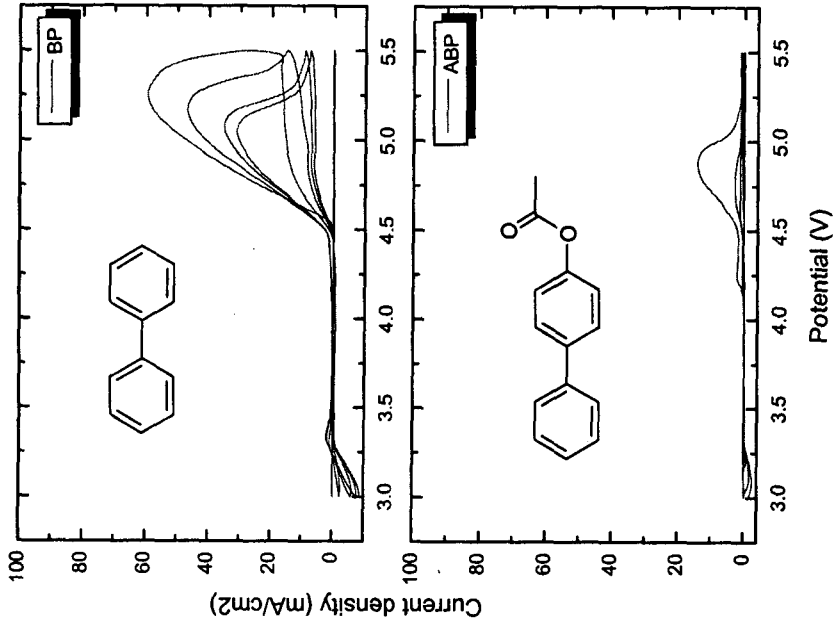
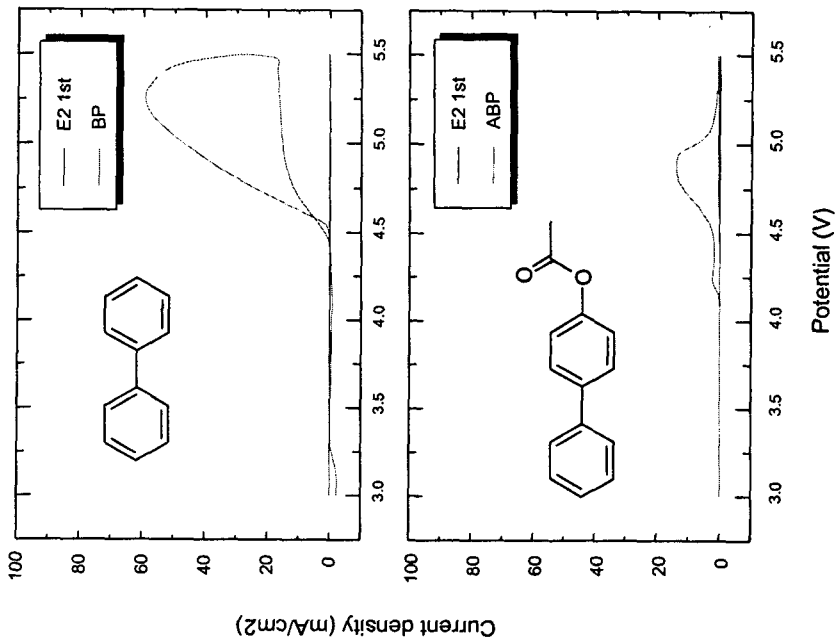


- ✓ **Electron carrier**
- ✓ **Electrochemically reversible reaction**
- ✓ **Rapid diffusion**

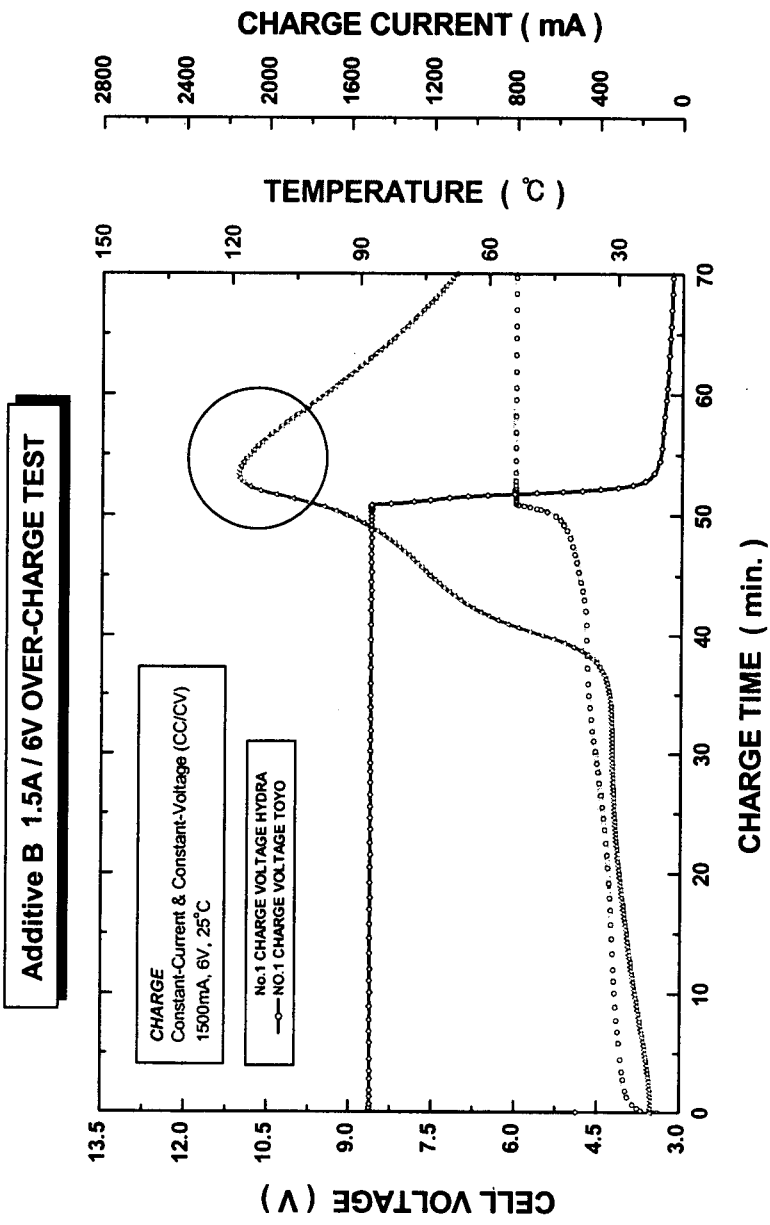
• Electro-polymerization : Biphenyl, Benzene derivatives



□ 높은 산화 전위에서 additive의 반응



□ Overcharge Test of 3% Additive B



III. 향후 개발 과제 및 요약

- 리튬 이온 전지에서 사용하고 있는 전해액은 현재 필요한 전기 성능을 구현할 수 있는 조성 → **Cyclic Carbonate + Linear Carbonate**
- 저온 성능, 수명, 안전성
- 새로운 전극 물질에 적합한 전해액, **Additive** 개발
- **One component electrolytes**
- **Non-flammable electrolytes for safety**
- **Additives for special performances**
- **Solid Polymer Electrolyte**