

LiPF₆(EC+DEC)계 유기전해액의 전기전도도에 미치는 온도의 영향

오 송 호

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리는 과학기술을 발전시키는데 큰 힘을 넣어 사회주의건설에서 나서는 여러가지 과학기술적문제들을 원만히 풀어나가며 우리 나라의 과학기술수준을 빠른 시일안에 세계적 수준에 올려세워야 하겠습니다.》(《김일성전집》 제84권 582페이지)

지금까지 유기전해액의 전기전도도에 미치는 온도의 영향은 연구[2, 3]되었지만 저온 특성에 대한 연구결과는 발표된것이 적다.

우리는 LiPF₆(에틸렌카르보나트(EC)+디에틸렌카르보나트(DEC))계 유기전해액의 전기전도도에 미치는 온도의 영향을 평가하였다.

실험 방법

용매들과 리튬염전해질들은 진공건조, 진공증류, 진공환류 및 분자채로 정제 및 건조시켰다.[1] -20~0℃의 온도는 항온조에 무수메타놀과 액체질소를 넣어 보장하였다.

전해액의 온도는 수자식온도계로 측정하였다.

전해액의 전기전도도는 온도가 평형상태에 이른 다음 전기전도도측정장치(《LF521》)로 측정하였다.

실험결과 및 고찰

EC와 DEC를 5 : 5(체적비)로 혼합한 용매에 리튬염들을 1mol/L 되게 풀었을 때 온도에 따르는 전해액의 전기전도도변화는 그림 1과 같다.

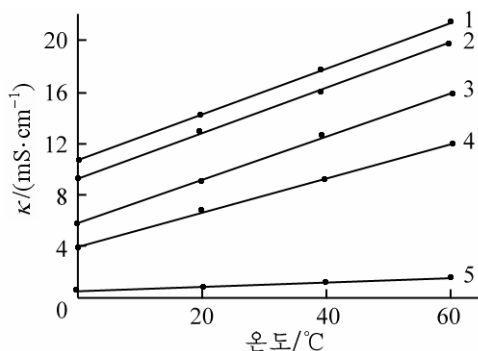


그림 1. 온도에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1-LiPF₆, 2-LiBF₄, 3-LiClO₄,
4-LiSO₃F, 5-LiCl

도에 따르는 전해액의 전기전도도변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 LiPF₆용액은 주어진 온도에서 다른 염들에 비하여 전기전도도가 제일 크다.

프로필렌카르보나트(PC)와 EC에 리튬염들을 1mol/L 되게 풀었을 때 온도에 따르는 전해액의 전기전도도변화는 그림 2, 3과 같다.

그림 2, 3에서 보는바와 같이 PC와 EC단독용매에 리튬염들을 풀었을 때 전해액의 전기전도도는 유전률이 보다 큰 EC에서 더 크다.

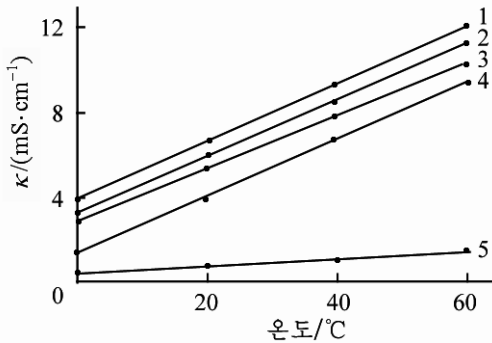


그림 2. PC에서 온도에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1-LiPF₆, 2-LiBF₄, 3-LiClO₄, 4-LiSO₃F, 5-LiCl

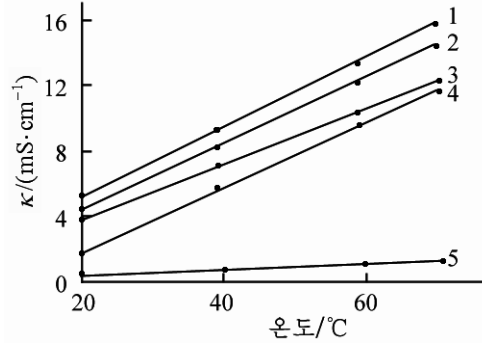


그림 3. EC에서 온도에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1-LiPF₆, 2-LiBF₄, 3-LiClO₄, 4-LiSO₃F, 5-LiCl

상대유전률과 점도가 작은 DEC를 EC와 혼합한 혼합용매계에 비하여 단독용매에서 전해액의 전기전도도값은 훨씬 작다. 그러므로 전해액의 전기전도도를 크게 하기 위하여서는 단독전해액보다 혼합전해액을 리용하는것이 좋다.

각이한 온도에서 LiPF₆의 농도에 따르는 전해액의 전기전도도변화를 측정 한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 전해액의 온도에 는 관계없이 LiPF₆의 농도가 1.0mol/L일 때 전기 전도도가 최대이며 그 이상에서는 감소한다. 이것은 전해액의 농도가 짙어짐에 따라 이온들이 서로 회합되면서 이온농도는 더이상 증가하지 않고 전해액의 점도가 커져 이온들의 이동이 어려워지 기때문이다.

전해액의 온도가 -10, -20°C일 때에는 전해액의 점도가 커져 전기전도도가 작아지며 LiPF₆의 농도가 0.5mol/L이면 전해액이 고화되므로 전기전도도를 측정할수 없다.

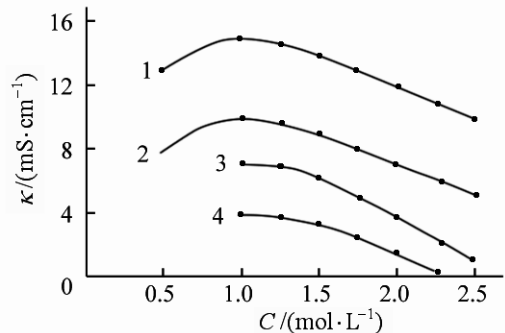


그림 4. LiPF₆농도에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1-4는 온도가 각각 20, 0, -10, -20°C인 경우

각이한 온도에서 LiPF₆의 농도가 1mol/L일 때 EC함량에 따르는 전해액의 전기전도도 변화는 그림 5와 같다.

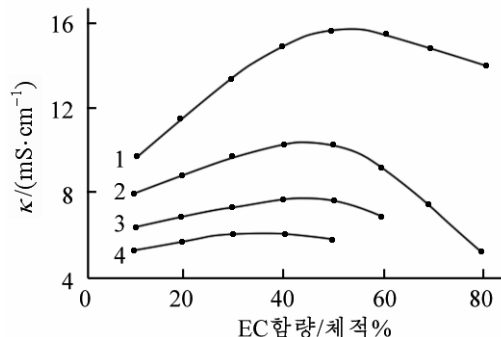


그림 5. EC함량에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1-4는 그림 4에서와 같음

그림 5에서 보는바와 같이 EC+DEC혼합 전해액의 온도가 낮을 때 EC함량 10~70%에서 전해액의 전기전도도변화는 그리 크지 않다.

그러나 EC함량이 높을 때 전해액의 온도를 낮추면 EC의 석출이 촉진되는데 EC함량 70%일 때 -10°C에서, 60%일 때 -20°C에서 EC의 석출이 시작된다. 따라서 전해액의 저온특성을 보장하자면 EC+DEC혼합용매에서 EC의 함량을 50%이하로 하는것이 좋다.

맺는말

$\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DEC})$ 혼합유기전해액은 $-20\sim 60^\circ\text{C}$ 까지의 넓은 온도범위에서 리튬이온전지의 전해액으로 리용할수 있다.

용매의 혼합비가 전해액의 전기전도도에 주는 영향은 그리 크지 않지만 전해액의 저온특성을 고려할 때 EC와 DEC의 혼합비를 4:6정도로 하는것이 좋다.

참고문헌

- [1] 오송호 등; 화학공업, 4, 22, 주체95(2006).
- [2] Zheming Zhang; J. Electrochem. Sci., 9, 3691, 2014.
- [3] Yasuhiro Takei; Journal of Power Sources, 228, 32, 2013.

주체106(2017)년 2월 5일 원고접수

Effect of Temperature on the Electric Conductivity of Organic Electrolyte

O Song Ho

We considered the effect of temperature on the electric conductivity of mixed solvent consisting of EC and DEC, dissolving lithium salts.

We found that $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DEC})$ mixing organic electrolyte can be used as an electrolyte of lithium ion battery at wide temperature scale of $-20\sim 60^\circ\text{C}$.

Key words: lithium ion battery, organic electrolyte, electric conductivity