

## 유기전해액의 전기화학적안정성에 대한 연구

오승호, 리문혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구사업과 생산실천을 밀접히 결합시켜야 과학기술도 빨리 발전시키고 과학연구사업에서 이룩한 성과에 기초하여 경제건설도 적극 다그칠수 있습니다.》(《김정일선집》 중보판 제15권 492페이지)

리튬이온전지(LIB)의 특성에서 전해액의 전기화학적안정성은 중요한 파라미터의 하나이다.[1-4]

우리는 각이한 전해질과 용매로 구성된 유기전해액들의 전기화학적안정성을 고찰하여 가장 적합한 유기전해액을 선택하기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

Li염전해질과 용매의 안정성검토에는 시험전극으로 Pt판( $0.5\text{cm}^2$ )을, 전해액속에서 Al 전극의 안정성검토에는 시험전극으로 Al판( $0.5\text{cm}^2$ )을 리용하였으며 전해액의 전기화학적 안정성시험은 볼탐메터분석기(《CV-50W》)로 하였다.( $T=20^\circ\text{C}$ )

실험에 리용한 탄산에틸렌(EC),  $\gamma$ -부티로락톤(GBL), 탄산프로필렌(PC)은 그속에 리튬조각을 넣고 진공환류 및 진공증류하여 가운데류분을, 탄산디에틸(DEC), 1,2-디메톡시에탄(1,2-DME)은 그속에 리튬조각을 넣고 환류한 다음 증류하여 가운데류분을 전해액제조에 리용하였다.

전해액제조에 쓴 리튬염들은 다 분석순이며  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ 은 각각 150, 120, 115,  $80^\circ\text{C}$ 에서 24h동안 진공건조하였다.

Li염전해질의 안정성을 밝히기 위하여 EC+DEC(체적비 5:5)혼합용매에  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 를 각각 1mol/L 되게 풀어 전해액을 제조하였다. 그리고 용매의 안정성을 밝히기 위하여 EC+DEC, GBL+DEC, PC+DEC, EC+1,2-DME(체적비 5:5)의 혼합용매에  $\text{LiPF}_6$ 을 1mol/L 되게 각각 풀어 전해액을 제조하였다.

분자채4A를 리용하여 전해액속의 수분을 제거하여 수분함량을  $2 \times 10^{-3}\%$ 이하로 보장하였다.

이때 미량의 수분함량은 시료속에 카바이드를 넣고 반응시켜 발생한 아세틸렌을 리용하여 기체크로마토그래프 《GC-14B(FID)》와 자료처리장치 《C-R7A》로 분석하였다.

### 실험결과 및 고찰

공칭전압이 4V인 LIB전지는 충전할 때 파전압을 고려하면 적어도 5V정도의 전압범위에서 안정해야 한다.

백금전극상에서  $\text{LiPF}_6$ 을 비롯한 Li염들의 내산화성은 순환볼탐메터분석으로 검토할 수 있다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 백금전극상에서 전해액의 산화분해거동은 Li염전해질의 종류에 따라 다르다.

Li염들이 분해되기 시작하여 전류 0.5mA에 이를 때의 전위값을 보면  $\text{LiClO}_4$ 에서 4.2V,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 에서 4.3V,  $\text{LiBF}_4$ 에서 5.2V,  $\text{LiPF}_6$ 에서 5.7V로서  $\text{LiBF}_4$ 과  $\text{LiPF}_6$ 은 5V로 될 때까지 산화되지 않는다.

유기전해액에 들어있는 Li염은 작용전위구역에서 양극물질의 집전체로 리용되는 알루미늄을 부식시키지 말아야 한다.

그림 2에는 EC+DEC(체적비 5:5)에 Li염이 풀려있는 전해액속에서 알루미늄전극의 순환볼탐메터곡선을 보여주었다.

그림 2에서 보는바와 같이 Al전극이 용해되기 시작하여 0.5mA에 이를 때의 전위값을 보면  $\text{LiClO}_4$ 전해액에서 3.9V,  $\text{LiSO}_3\text{F}$ 전해액에서 4.8V,  $\text{LiBF}_4$ 전해액에서 4.3V,  $\text{LiPF}_6$ 전해액에서 4.8V로서  $\text{LiPF}_6$ 을 전해질로 하는 전해액은 음극과 양극의 작용전위구역에서 매우 안정하다.

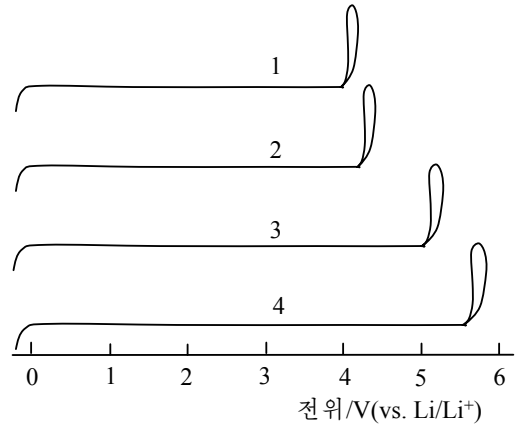


그림 1. 유기전해액(체적비 5:5)속에서 Pt전극의 순환볼탐메터곡선  
1- $\text{LiClO}_4$ , 2- $\text{LiSO}_3\text{F}$ , 3- $\text{LiBF}_4$ , 4- $\text{LiPF}_6$

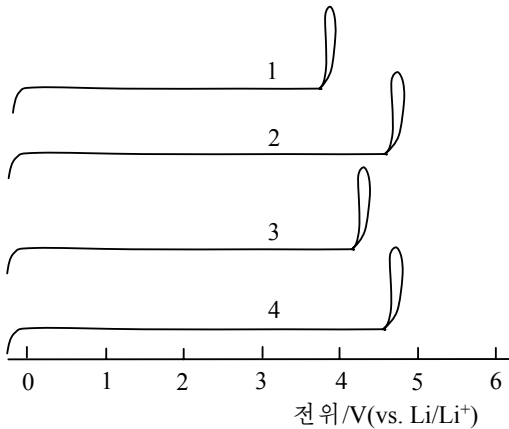


그림 2. 유기전해액(체적비 5:5)속에서 Al전극의 순환볼탐메터곡선  
1- $\text{LiClO}_4$ , 2- $\text{LiSO}_3\text{F}$ , 3- $\text{LiBF}_4$ , 4- $\text{LiPF}_6$

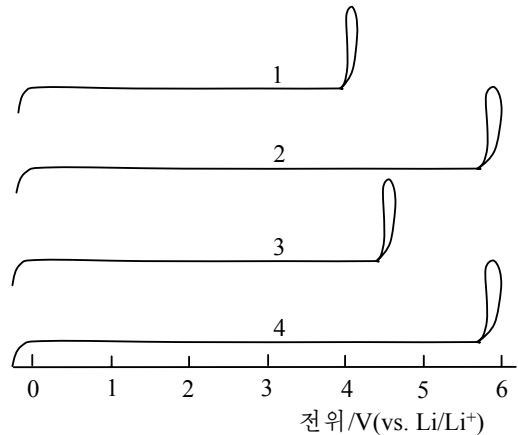


그림 3. 전해액속에서 Pt전극의 순환볼탐메터곡선  
1-EC+1,2-DME, 2-PC+DEC, 3-GBL+DEC, 4-EC+DEC

그림 3에 EC+DEC, GBL+DEC, PC+DEC, EC+1,2-DME(체적비 5:5)에 1mol/L 되게  $\text{LiPF}_6$ 을 푼 유기전해액속에서 Pt전극의 순환볼탐메터곡선을 보여주었다.

그림 3에서 보는바와 같이 양극전류는 전해액의 산화분해에 의한것으로서 그 응답은 용매의 종류에 의존한다.

1,2-DME를 혼합한 계에서는 산화전위가 낮고 GBL을 혼합한 계에서도 산화전위가 낮으므로 높은 전위를 가진 양극재료를 사용한 2차전지에는 적합치 않다.

이로부터 EC+DEC를 용매로 한 혼합유기전해액을 LIB의 전해액으로 리용할수 있다는것을 확정하였다.

## 맺 는 말

몇가지 혼합유기전해액의 전기화학적안정성을 측정한 결과  $\text{LiPF}_6$ 을 전해질로 하고 EC+DEC를 용매로 한 혼합유기전해액을 LIB의 전해액으로 리용할수 있다는것을 확정하였다.

## 참 고 문 헌

- [1] Akiko Tsurumaki; Journal of Power Sources, 233, 104, 2013.
- [2] K. XU; Chem. Rev., 104, 4303, 2004.
- [3] Wang Yuli et al.; RSC Adv., 7, 23494, 2017.
- [4] 张国庆 等; 化工进展, 27, 2, 209, 2008.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

## On the Electrochemical Stability of Organic Electrolyte

*O Song Ho, Ri Mun Hyok*

We tested the electrochemical stability of some kinds of organic electrolyte mixture. The organic electrolyte of  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  system can be used as the electrolyte of lithium ion battery.

Keywords: organic electrolyte, electrochemical stability, lithium ion battery