

헥사플루오로린산리튬(에틸렌카르보나트+디에틸렌카르보나트)계 유기전해액의 물전기전도도에 대한 연구

오 송 호

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학을 발전시키는데도 힘을 넣어야 합니다. 기초과학을 발전시키지 않고서는 인민경제 여러 부문에서 나서는 과학기술적문제를 원만히 풀어나갈수 없습니다.》(《김정일선집》증보판 제11권 138페이지)

전해질용액의 성질을 밝히는것은 그것을 전지에 리용할수 있는 가능성을 담보하는 중요한 문제이다.[1-3]

유기용매에 무기염들을 푼 용액의 전기전도도에 대하여 구체적으로 고찰한 자료는 적다. 특히 헥사플루오로린산리튬을 에틸렌카르보나트와 디에틸렌카르보나트혼합용매에 푼 용액의 물전기전도도에 대하여 고찰한 자료는 발표된것이 없다.

우리는 헥사플루오로린산리튬(에틸렌카르보나트+디에틸렌카르보나트)(LiPF₆(EC+DEC))계 유기전해액의 물전기전도도에 대하여 연구하였다.

실험 방법

유기용매인 EC와 DEC는 각각 그속에 금속리튬조각을 넣고 진공환류한 다음 EC는 진공증류, DEC는 증류하여 첫류분과 마지막류분은 버리고 가운데류분을 전해액제조에 리용하였다. LiPF₆은 80℃에서 24h동안 진공건조하였다. 전해액제조에 모든 조작은 건조한 아르곤분위기함속에서 진행하였다. 유기전해액속에 포함되어있는 미량의 수분은 분자채 4A로 제거하여 전해액속의 수분함량을 $2 \cdot 10^{-3}\%$ 로 보장하였다. 이때 미량의 수분분석은 시료용액속에 카바이드를 넣었을 때 발생된 아세틸렌을 기체크로마토그래프(《GC-14B》)와 자료처리장치(《C-R7A》)를 리용하여 측정하였다. 유기전해액의 전기전도도는 전기전도도측정장치(《LF521》)로 측정하였다.

실험결과 및 해석

LiPF₆의 농도와 EC함량에 따르는 유기전해액(EC와 DEC의 혼합용매에 LiPF₆을 푼 용액)의 물전기전도도변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보느냐와 같이 EC함량이 40%이상에서 물전기전도도의 변화가 작으며 50%근방에서 극대값을 나타낸다. 또한 EC의 함량이 20%이하이면 λ_m 이 급격히 감소된다. 이것은 EC와 DEC의 혼합용매에 LiPF₆을 풀었을 때 이 전해질이 이온으로 해리되는데 EC의 높은 유전률이 중요한 역할을 하기때문이다.

LiPF₆(EC+DEC)(EC : DEC의 체적비는 5 : 5)계 유기전해액의 LiPF₆의 농도에 따

르는 전기전도도(χ) 및 물전기전도도(λ_m)변화는 그림 2와 같다.

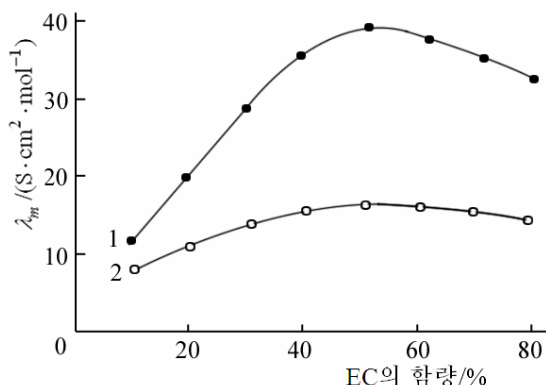


그림 1. LiPF₆의 농도와 EC함량에 따르는 유기전해액의 물전기전도도변화
1, 2는 LiPF₆의 농도가 각각 0.2, 1.0mol/L인 경우,
 $t = 20^\circ\text{C}$

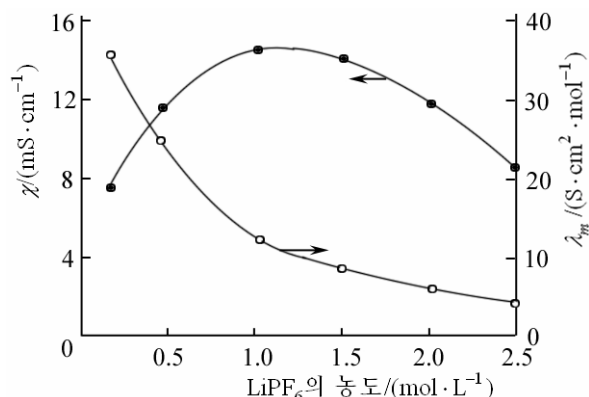


그림 2. 유기전해액의 LiPF₆의 농도에 따르는 전기전도도와 물전기전도도변화

그림 2에서 보는바와 같이 LiPF₆의 농도가 증가함에 따라 유기전해액의 전기전도도는 증가하다가 극대값을 나타내며 일정한 농도이상에서 점차 감소된다. 이것은 일정한 농도이상에서는 이온들의 회합이 일어나고 전해액의 점도가 커지기때문이다. 또한 유기전해액의 물전기전도도는 LiPF₆농도가 증가함에 따라 급격히 감소하다가 1.5mol/L이상에서는 서서히 감소된다.

한편 묽은 용액에서 센전해질용액에 관한 경험식은 다음과 같다.

$$\lambda_m = \lambda_0 - a\sqrt{C} \quad (1)$$

여기서 a 는 경험상수이다.

식 (1)에서 보는바와 같이 전해질농도의 2차뿌리(\sqrt{C})와 물전기전도도사이에는 선형관계가 성립된다.

실험적으로 비교적 묽은 유기전해액에서 λ_m 과 \sqrt{C} 사이의 관계는 그림 3과 같다.

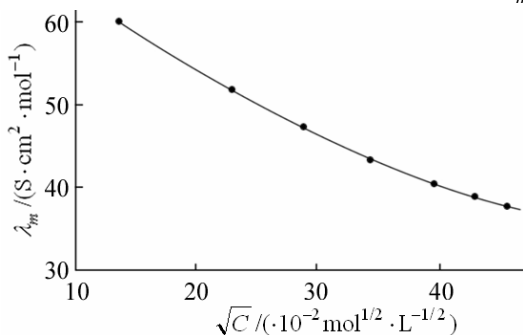


그림 3. 묽은 유기전해액에서 λ_m 과 \sqrt{C} 사이 관계

그림 3에서 보는바와 같이 λ_m 과 \sqrt{C} 사이에는 비선형관계가 성립된다. 이것은 EC+DEC에 LiPF₆을 푼 유기전해액이 약전해질용액에 가깝다는것을 보여준다.

약한 전해질용액에 관한 이론에 의하면 무한희석시 이온-이온호상작용을 무시할수 있을 때 1-1가 전해질용액에 대하여 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{\lambda_m \cdot C}{k_{\text{해}} \cdot \lambda_0^2} \quad (2)$$

여기서 $k_{\text{해}}$ 는 해리상수이고 λ_0 은 극한물전기전도도이다.

식 (2)에서 보는바와 같이 $1/\lambda_m$ 과 $\lambda_m \cdot C$ 사이에는 선형관계가 성립된다.

EC+DEC(체적비 5 : 5)에 LiPF₆을 푼 유기전해액의 $1/\lambda_m$ 과 $\lambda_m \cdot C$ 사이관계는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 $\lambda_m \cdot C$ 가 증가함에 따라 $1/\lambda_m$ 값은 선형적으로 증가한다. 이것도 역시 이 유기전해액이 약전해질로서의 성질을 가진다는것을 보여주는 하나의 근거로 된다.

식 (2)와 그림 4로부터 무한희석시 극한 물전기전도도(λ_0)값을 계산하였다. 계산결과 $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DEC})$ (체적비 5 : 5)계 유기전해액의 $\lambda_0 = 68.49 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 이다.

식 (2)로부터 해리상수 $k_{\text{해}}$ 는 다음식으로 구할수 있다.

$$k_{\text{해}} = \frac{\lambda_m^2 \cdot C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda_m)} \quad (3)$$

해리도 α 는 다음식에 의하여 구할수 있다.

$$\alpha = \lambda_m / \lambda_0 \quad (4)$$

식 (3)과 (4)에 따라 계산한 $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DEC})$ 계 유기전해액의 몇가지 특성량들은 표와 같다.

표. $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DEC})$ 계 유기전해액의 몇가지 특성량($t=20^\circ\text{C}$)

특성량	$C/(\cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$							
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
$\lambda_m/(\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	60.6	53.5	49.9	46.0	43.5	41.0	39.5	37.7
$k_{\text{해}}/\cdot 10^{-3}$	0.154	0.139	0.135	0.137	0.138	0.134	0.139	0.135
α	0.876	0.781	0.715	0.672	0.635	0.599	0.577	0.550

표에서 보는바와 같이 해리상수 $k_{\text{해}}$ 의 값은 온도가 일정할 때 전해질의 농도에 따라 거의 변화가 없다. 해리도 α 는 전해질의 농도가 증가함에 따라 점차 감소한다. 이것을 통하여 이 유기전해액이 약전해질이라는것을 알수 있다.

맺 는 말

$\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DEC})$ 계 묽은 유기전해액의 물전기전도도에 대하여 관찰한 결과 해리상수 $k_{\text{해}}$ 는 온도가 일정할 때 전해질의 농도에 따라 변화가 없으며 그 값은 대략 $1.4\cdot 10^{-4}$ 이고 해리도는 전해질의 농도가 증가함에 따라 감소한다.

이로부터 이 유기전해액은 약전해질용액이라고 볼수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Z. Chen et al.; Electrochemistry Communications, 9, 4, 703, 2007.
- [2] Akiko Tsurumaki; Journal of Power Sources, 233, 104, 2013.
- [3] 森田昌行 等; 電氣化學, 63, 3, 189, 1995.

**On the Molar Electric Conductivity of the Organic Electrolyte
based on Hexa-fluorophosphoric Lithium(Ethylene
Carbonate+Diethylene Carbonate)**

O Song Ho

We discussed the molar electric conductivity of the organic electrolyte based on hexa-fluorophosphoric lithium(ethylene carbonate + diethylene carbonate)($\text{LiPF}_6(\text{EC} + \text{DEC})$) and illustrated that the characteristics of this organic electrolyte was according to one of the weak electrolyte.

Key words: lithium ion battery, the organic electrolyte based on hexa-fluorophosphoric lithium(ethylene carbonate + diethylene carbonate)