

## 유기전해액의 전기전도도에 미치는 용매화이온의 영향

오승호, 이성균

리튬이온축전지는 전지전압이 높은것으로 하여 유기전해액을 전지의 전해액으로 써야 하기때문에 전해액의 전기전도도를 높이는것이 무엇보다도 중요하다.

우리는 유기전해액의 전기전도도에 미치는 용매화이온의 영향[1-4]을 고찰한데 기초하여 리튬전지용유기전해액제조에 적합한 리튬염전해질과 유기용매 및 전해액의 조성을 선정할수 있는 방법을 제기하였다.

### 실험 방법

실험에서는 금속리튬조각을 넣고 진공환류 및 진공증류한 EC와 DME, THF를 일정한 비율로 섞은 혼합용매에 170℃에서 24h동안 진공건조한  $\text{LiClO}_4$ (분석순)을 1mol/L되게 푼 전해액을 리용하였다.

전해액속의 미량의 수분은 분자체 4A로 제거하였으며 미량수분분석은 기체크로마토그래프(《GC-14A》)로, 전해액의 전기전도도측정은 25℃에서 전기전도도측정장치(《LF-521》)로 하였다.

### 실험결과 및 고찰

높은 유전률과 비교적 높은 점도를 가진 탄산에틸렌(EC)에 점도가 낮고 유전률이 작으며 전자제공성이 큰 용매인 1,2-디메톡시에탄(DME)과 테트라히드로푸란(THF)을 각각 혼합한 계에  $\text{LiClO}_4$ 을 푼 전해질용액의 비전기전도도와 용매조성사이의 관계는 그림 1과 같다.

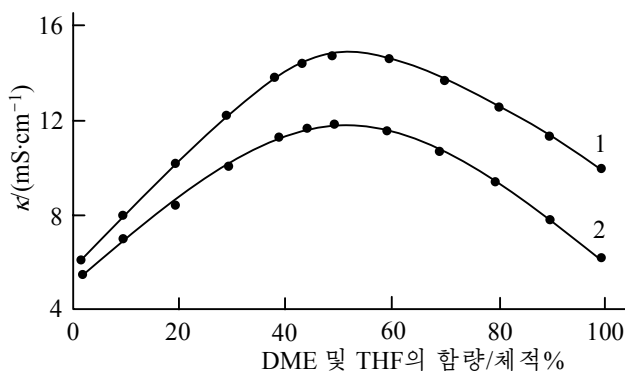


그림 1. 전해질용액의 비전기전도도와 용매조성사이의 관계( $t=25^{\circ}\text{C}$ )

1-EC+DME, 2-EC+THF

그림 1에서 보는바와 같이 혼합용매에서 DME의 함량이 50~60체적%일 때 전해액의 비전기전도도가 최대로 되었다. 그것은 혼합용매계에서 EC의 높은 유전률이 전해질염의

이온해리를 촉진시켰으며 낮은 점도를 가진 DME가 해리된 이온의 이동에 유리하게 적당히 포함되었기때문이라고 본다.

그러나 DME의 함량이 70체적%이상이면 용액내에서 해리된 이온들의 회합도가 커지는것으로 하여 비전기전도도가 떨어지며 DME의 농도가 지내 낮은(EC의 농도가 높은) 영역에서는 용액의 점도가 크므로 해리된 이온의 이동도가 떨어지는것으로 하여 비전기전도도가 떨어진다.

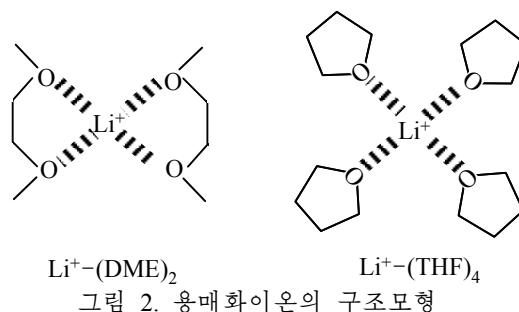
한편 그림 1에서 점도가 낮은 THF를 용매로 쓰는 경우 EC+DME계에 비하여 전해액의 비전기전도도가 상당히 낮다. 그것은 이 용매들이  $\text{Li}^+$ 과의 용매화정도가 서로 다르기 때문일것이다.

DME와 THF는 전자주개성이 다른 용매들보다 높기때문에 EC와의 혼합용매계에서  $\text{Li}^+$ 은 이 용매들과 우선적으로 배위결합을 형성한다.

$^{13}\text{C}$ -NMR( $^{13}\text{C}$ -핵자기공명스펙트럼)연구결과에 의하면 유기용매속에서  $\text{Li}^+$ 의 배위수는 4이다.[1]

이로부터 DME와 THF가  $\text{Li}^+$ 에 용매화되는 경우 그림 2와 같이 된다고 볼수 있다.

그림 2에서 보는바와 같이 2개의 DME 분자가  $\text{Li}^+$ 과 용매화이온을 형성하는데 THF는 4개의 분자가  $\text{Li}^+$ 과 용매화이온을 형성하였다. 다시말하여 EC+THF계에서는 전해질용액내에서 이온의 크기가 EC+DME계에서보다 크므로 전해질용액속에서 이온의 이동속도는 떨어지며 결과 전해액의 전기전도도는 낮아진다고 볼수 있다.



이와 같이 유기전해액의 전기전도도는 전해질용액에서 이온구조의 영향을 크게 받는다. 즉 유기용매분자의 크기와 리튬착이온의 크기에 따라 유기전해액의 전기전도도가 다르다.

## 맺 는 말

유기전해액의 전기전도도는 유기전해액에서 용매화이온의 영향을 크게 받는다. 그러므로 리튬이온축전지에서 유기전해액의 전기전도도를 높이기 위하여서는 유기용매와 리튬염을 옹게 선정하여야 한다.

## 참 고 문 헌

- [1] Akiko Tsurumaki et al.; Journal of Power Sources, 223, 104, 2013.
- [2] Wang Yu Li et al.; RSC Adv., 7, 23494, 2017.
- [3] 徐仲榆 等; 电源技术, 24, 5, 295, 2000.
- [4] 森田昌行 等; 電氣化學, 63, 3, 189, 1995.

## **Effect of Solvated Ion on the Electric Conductivity of Organic Electrolyte**

*O Song Ho, Ri Song Gyun*

We confirmed that the electric conductivity of organic electrolyte was strongly effected by lithium salt and the organic solvent kind, therefore, if the size of organic solvent molecular and lithium salt anion were given, the reasonable composition and component of electrolyte solution suitable to increasing the electric conductivity of lithium salt electrolyte solution could be selected.

Keywords: organic electrolyte, electric conductivity, solvated ion