

비수유기전해액의 전기전도도에 미치는 용매의 영향

오송호, 채영숙

전해액의 전기전도도는 전해질의 종류뿐만 아니라 용매의 종류와 조성에도 관계된다. 그것은 용매가 전해액의 기본구성부분으로서 용매의 물리적특성량들이 전해액의 전기화학적특성에 큰 영향을 미치기때문이다.[1-3]

우리는 점도는 크지만 유전률이 큰 용매와 유전률은 작아도 점도가 작은 용매와의 혼합 및 단독용매계에서 비수유기전해액의 전기전도도에 미치는 용매의 종류와 조성의 영향을 평가하여 전해액의 전기전도도가 최대로 되는 용매의 종류와 조성비를 결정하였다.

실험 방법

에틸렌카르보나트(EC), 프로필렌카르보나트(PC), γ -부틸락톤(GBL), 디에틸렌카르보나트(DEC)와 같은 유기용매들과 전해질염들은 정제 및 건조하여 실험에 리용하였다.

용매 및 전해액의 점도는 모세관점도계로, 용매의 상대유전률은 유전률측정장치(《DK METER 60GK》)로, 전해액의 전기전도도는 전기전도도측정장치(《LF-521》)로 측정하였다.

실험결과 및 해석

용매종류의 영향 EC+DEC, PC+DEC, GBL+DEC(체적비 각각 5 : 5)혼합용매와 PC, GBL단독용매에 1mol/L LiPF_6 을 각각 풀어 전해액을 제조하고 용매의 종류에 따르는 전해액의 전기전도도변화를 측정한 결과는 그림 1, 2와 같다.

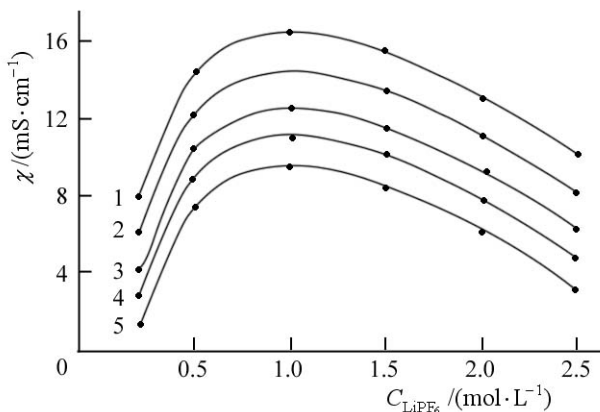


그림 1. LiPF_6 의 농도에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1-EC+DEC, 2-GBL+DEC, 3-PC+DEC,
4-GBL, 5-PC, 온도 20°C

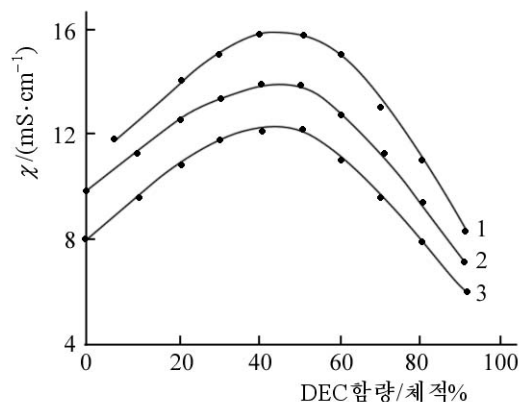


그림 2. DEC함량에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1-EC+DEC, 2-GBL+DEC, 3-PC+DEC,
 LiPF_6 농도 1mol/L, 온도 20°C

그림 1에서 보는바와 같이 전해액의 전기전도도는 용매의 종류에 따라 다르다. 특히 유전률이 큰 용매를 단독으로 리용하였을 때보다 유전률은 작지만 점도가 작은 용매인 DEC를 섞은 혼합용매의 경우 전해액의 전기전도도가 더 크다.

또한 혼합용매의 경우 용매의 조성에 따라 전해액의 전기전도도가 서로 다르다. 이것은 EC+DEC용매의 경우 EC의 높은 유전률이 전해액의 전기전도도를 높이는 중요인자로 작용한다면 GBL+DEC용매의 경우에는 GBL의 점도가 전해액의 전기전도도를 높이는데 중요인자로 작용하기때문이라고 볼수 있다. 따라서 유전률이 큰 용매와 유전률은 작아도 점도가 작은 용매를 적당히 섞고 여기에 전해질을 풀면 이온해리가 쉽고 이온들의 이동에 적합한 점도를 가진 전해액을 얻을수 있다.

EC+DEC, GBL+DEC, PC+DEC혼합용매에서 DEC함량에 따르는 전해액의 점도변화는 그림 3과 같다.

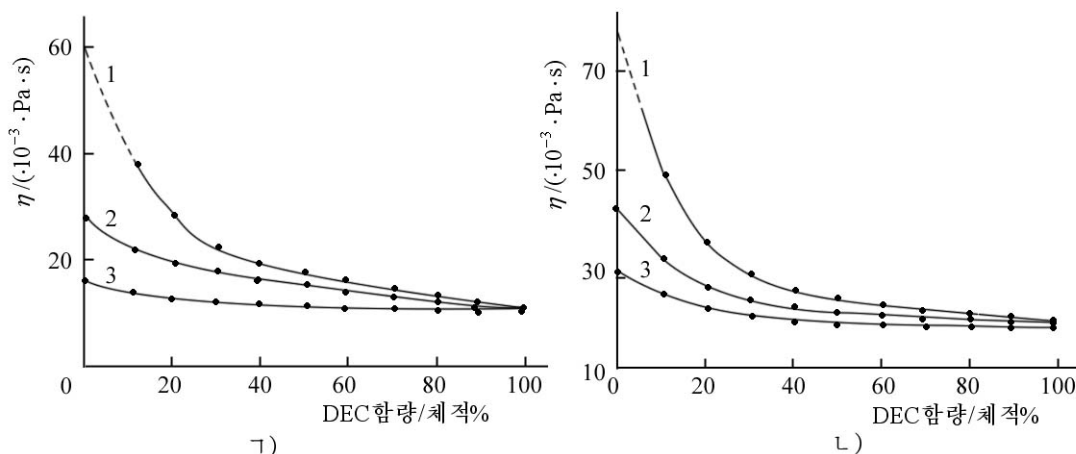


그림 3. LiPF_6 을 첨가했을 때(ㄱ))와 첨가하지 않았을 때(ㄴ))

DEC함량에 따르는 전해액의 점도변화

1-EC+DEC, 2-PC+DEC, 3-GBL+DEC, 20°C , LiPF_6 의 농도 1mol/L

그림 3에서 보는바와 같이 혼합용매에서 DEC함량이 많아짐에 따라 전해액의 점도는 작아진다. 여기서 점선은 EC함량이 많을 때 방온도에서 EC가 고체로 석출되기때문에 EC+DEC혼합용매가 형성되지 않는 구간을 표시하였다.

DEC함량이 50체적%일 때 전해액의 점도값은 EC+DEC, GBL+DEC, PC+DEC에서 각각 $12.3 \cdot 10^{-3}$, $8.6 \cdot 10^{-3}$, $9.8 \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 로서 EC의 점도 $18.5 \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}(40^\circ\text{C})$, GBL의 점도 $17.5 \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}(25^\circ\text{C})$, PC의 점도 $25.3 \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}(25^\circ\text{C})$ 보다 훨씬 작다.

또한 이 혼합용매에 LiPF_6 을 1mol/L 되게 각각 푼 혼합전해액의 점도는 DEC함량이 50체적%일 때 EC+DEC, GBL+DEC, PC+DEC에서 각각 $21.5 \cdot 10^{-3}$, $16.8 \cdot 10^{-3}$, $19.1 \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이며 이것은 단독용매의 점도보다도 작다.

혼합용매에서 DEC함량에 따르는 상대유전률변화는 그림 4와 같다. 그림 4에서 점선은 EC+DEC혼합용매가 형성되지 않는 구간을 표시한다.

그림 4에서 보는바와 같이 DEC함량에 따르는 상대유전률변화곡선은 점도변화곡선과는 달리 거의 선형성을 이루며 DEC함량이 50체적%일 때 EC+DEC혼합용매의 상대유전

률은 44.6이다. 이것은 EC의 상대유전률 89.6보다는 작지만 GBL의 상대유전률 39.1보다는 크다.

이상의 실험결과로부터 EC+DEC혼합용매에 LiPF_6 을 푼 비수유기전해액에서 EC의 높은 유전률과 DEC의 낮은 점도가 전해액의 전기전도도에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

용매혼합비의 영향 EC+DEC용매에 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 를 각각 1mol/L 되게 풀어 만든 혼합전해액에서 EC함량에 따르는 전해액의 전기전도도변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 혼합전해액의 전기전도도는 전해질의 종류에 관계없이 EC의 함량 50체적%근방에서 극대값을 가지며 LiBF_4 의 경우 8.4mS/cm, LiClO_4 의 경우 14.3mS/cm, LiPF_6 의 경우 15.6mS/cm로서 전해질로 LiPF_6 을 리용할 때 제일 크다. 이것은 EC+DEC혼합전해액에 리튬염을 풀면 EC의 큰 유전률이 전해질해리에 유리한 조건을 지어주어 전해액의 전기전도도를 크게 하기때문이다.

EC+DEC용매에 LiPF_6 을 푼 혼합전해액에서 EC의 함량에 따르는 전해액의 전기전도도변화는 그림 6과 같다.

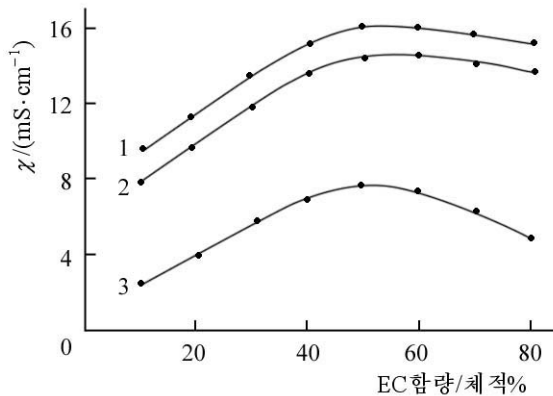


그림 5. EC의 함량에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1- LiPF_6 , 2- LiClO_4 , 3- LiBF_4

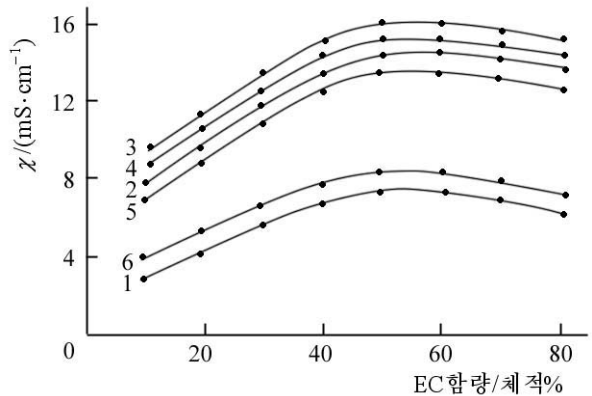


그림 6. EC의 함량에 따르는 전해액의 전기전도도변화

1-6은 LiPF_6 의 농도가 각각 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5mol/L인 경우

그림 6에서 보는바와 같이 혼합전해액의 전기전도도는 전해질의 농도에 관계없이 EC 함량 50체적%근방에서 극대값을 가지며 그 값은 LiPF_6 의 농도가 짙어짐에 따라 커지다가 1mol/L이상에서는 다시 작아진다. 혼합전해액에서 전기전도도의 극대값은 LiPF_6 의 농도가 0.2mol/L일 때 7.5mS/cm, 0.5mol/L일 때 13.5mS/cm, 1.0mol/L일 때 15.6mS/cm, 1.5mol/L일 때 14.4mS/cm, 2.0mol/L일 때 12.3mS/cm, 2.5mol/L일 때 8.9mS/cm이다.

이것은 주어진 전해질의 농도에서 EC함량이 많아짐에 따라 혼합전해액의 상대유전률이 증가하여 해리된 이온의 수가 점차 많아지다가 일정한 함량이상에서는 오히려 혼합전해액의 점도가 커지는것으로 하여 해리된 이온들의 이동이 힘들어지기때문이다.

맺 는 말

비수유기전해액의 전기전도도는 용매의 종류에 크게 관계되는데 혼합용매인 경우에 단독용매에서보다 전해액의 전기전도도가 훨씬 크다.

EC+DEC혼합용매에 전해질로 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 을 각각 푼 혼합비수유기전해액의 전기전도도는 전해질의 종류에 관계없이 EC의 함량이 50체적%정도에서 제일 크다.

참 고 문 헌

[1] 김일성종합대학학보(자연과학), 52, 8, 100, 주체95(2006).

[2] Yasuhiro Takei; Journal of Power Sources, 228, 32, 2013.

[3] 森田昌行 等; 電氣化學, 63, 3, 189, 1995.

주체104(2015)년 6월 5일 원고접수

Effect of Solvent Composition on the Conductivity of Non-Aqueous Organic Electrolyte

O Song Ho, Chae Yong Suk

We investigate the effect of solvent composition on conductivity of mixing non-aqueous organic electrolyte.

The conductivity of non-aqueous organic electrolyte is higher when using the mixed solvent than single solvent and is maximum when EC content in LiPF_6 -EC+DEC system electrolyte is 50vol%.

Key words: lithium ion battery, non-aqueous organic electrolyte, conductivity, solvent