

BFA4

리튬이차전지용 LiPF₆염계 유기전해액의 전위창 특성 Electrochemical Stability Window of LiPF₆ Based Organic Electrolytes for Lithium Secondary Battery

이경란, 도칠훈, 염대일*, 문성인
한국전기연구원 전지연구그룹, *일동화학(주) 기술연구소

전해액의 기본 물리적 특성을 기초로 하여 저점성 용매와 고유전율 용매 및 이를 혼합한 유기전해액에 대해서 단독 및 혼합 용매 전해액의 전위창 특성을 분석하였다.

본 연구에 적용한 전해액은 1M의 LiPF₆ 염이 함유된 용액이며, EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate), MPC(methyl propyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate) 등의 단독 및 혼합 용액을 사용하였다. 전위창 분석용 cell은 Pt working electrode(ϕ 0.5 mm), lithium counter electrode, 및 lithium reference electrode의 3전극 전지로 구성하였다. 전위창은 EG&G M273의 분석기기와 이를 이용한 cyclic voltammetry(CV)기법으로 분석하였다. CV의 전위범위는 0~7 V, 주사속도는 5 mV/sec 였다.

문헌[1-7]에 보고된 전위창의 기준은 전류밀도로 표현하였으며, 전위창 결정에 있어 표준(standard criteria)이 없는 실정이다. 본 연구에서는 전위창을 보다 명확한 값으로 구하기 위한 시도를 하였다. 기준 전류밀도 값에 기준하여 전위창을 읽는 방법과 CV에서 cathodic 및 anodic scan의 current difference를 이용하여 읽는 방법의 2가지에 대하여 비교하였다. 각각의 방법에 따라 전위창 값이 다르게 나타났으며, 전지 및 전해액 연구에 적용할 때 일관성이 떨어지는 문제가 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 일관되게 전위창을 읽을 수 있는 방법을 고안하여 전위창을 읽는데 활용하였다. 고안한 최선의 읽음법은 전류차의 기저값에 대하여 분해반응이 일어나는 값이 200%일 때의 전위값으로 정의하였다. 따라서 ESW의 결정은 $ESW = V_{(\Delta i / \Delta i_{base} = 2)} \text{ 식으로 표현할 수 있으며, 고전위 및 저전위 영역에 같이 적용할 수 있다.}$ 본 식을 통하여 LiPF₆계 유기전해액의 전위창 시험결과를 얻었다. 1M LiPF₆/MPC 전해액의 결과를 분석 한 바 읽는 방법에 따라 4.36 V에서 6.22 V로 읽을 수 있었으며, 차이는 1.86 V를 나타내었다. 제시한 식의 경우 4.7 V를 나타내어 4.36~6.22 V 구간에 해당하는 결과를 보였다. 전반적으로 리튬이차전지용 전해액으로 충분한 결과를 나타내었으며, 시험 대상 전해액에 대해 여러 가지 방법으로 읽었을 때 4.30 V 이상이었다.

1. H. S. Choe, J. Giacca, M. Alamgir, and K. M. Abraham, *Electrochimica Acta*, **40**, 2289 (1995)
2. A. B. McEwen, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J Electrochem. Soc.* **144**, L84 (1997).
3. C. W. Walker, Jr. J. D. Cox and M. Salomon, *J Electrochem. Soc.* **143**, L80 (1996).
4. M. Ishikawa, M. Ihara, M. Morita, and Y. Matsuda, *Electrochimica Acta*, **40**, 2217 (1995).
5. M. Morita, M. Goto, and Y. Matsuda, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 901 (1992).
6. M. Ue, *Electrochimica Acta*, **39**, 2083 (1994).
7. V. R. Koch, L. A. Domoney, and C. Nanjundiah, *J Electrochem. Soc.*, **143**, 798 (1996).