

온도에 따른 리튬염 유기전해액 리튬이차전지의 특성

도철훈[†] · 심은기 · 문성인 · 윤문수 · 염대일* · 노재호* · 황영기**

한국전기연구원 전지연구그룹, *일동화학(주) 기술연구소, **경남대학교 화학공학과
(2002년 4월 2일 접수 : 2002년 5월 17일 채택)

Characteristics of Lithium Secondary Batteries Using Li Salt-Organic Electrolyte as Function of Temperature

Chil-Hoon Doh[†], Eun-Gi Shim, Seong-In Moon, Mun-Soo Yun, Dale Yeom*, Jae-Ho Roh*, and Young-Gi Hwang**

Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

*R&D Center, Ildong Chem. Co., Ltd., Daegu, 711-850, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received April 2, 2002 : Accepted May 17, 2002)

초 록

본 연구는 전해액 조성별로 ICR18650 전지를 제조하여 80°C에서 -30°C까지 온도에서 전지특성을 비교하였다. 1 M LiPF₆, EC:DEC 전해액에 유전율이 높은 DMC 및 EMC 용매를 첨가한 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 ICR18650 전지는 고온이나 저온에서 높은 비에너지를 나타내었다. 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 리튬이온전지의 비에너지는 상온(25°C)에 대한 -30°C의 비율로서 각각 64% 및 59%를 나타내었다.

Abstract: This study investigated characteristics of ICR18650 batteries with different electrolyte compositions in the range of 80°C~-30°C. ICR18650 cells using 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) and 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) electrolyte systems, which DMC and EMC solvent were added in 1 M LiPF₆, EC:DEC electrolytes have high specific energy in the wide range of temperature. The specific energy of ICR18650 batteries using 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) and 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) electrolyte at -30°C was 64% and 59% of room temperature(25°C), respectively.

Key words : organic electrolyte, temperature, Ragone plot, specific energy, specific power.

1. 서 론

휴대기기의 에너지원으로 종래의 전지에 비하여 보다 소형 경량 고에너지 특성을 갖는 고성능 2차전지가 필요하다. 리튬은 금속 중에서 가장 가볍고 전지 적용 시 이론 비용량이 3,862 mAh/g으로서 높다. 리튬이차전지¹⁾에 사용하는 흑연 재료는 리튬 층간 삽입 화합물을 이루며, 비용량은 372 mAh/g으로서 리튬금속의 10% 정도에 해당한다. 리튬금속의 경우 이론 비용량 중 약 25%의 이용율을 사용하는 점을 감안할 때 흑연 재료는 안전성을 향상한 리튬 금속 전극의 대체 전극이라 할 수 있다. 리튬이차전지는 전지전압 3.7 V의 고전압 전지이며, 비에너지와 에너지밀도는 현재 각각 180 Wh/kg와 490 Wh/L 수준의 고성능이다. 이러한 고성능 특징으로 인하여 휴대정보기기 뿐만 아니라 첨단기술 집약체 중의 하나인 우주 항공 기기의 전원으로 이용이 가능하며, 전력저장용, 전기자동차용 등의 고

성능 전지로서 주목 받고 있다. 리튬이온전지는 통상 -20°C 정도의 저온 특성을 나타내며, -30°C 이하의 저온에서도 기능할 수 있는 특성이 필요하나, 일반적으로 낮은 저온 성능을 나타내고 있다. 리튬이온전지의 용량은 -40°C에서 상온의 12%이다²⁾.

리튬2차전지용 전해액은 유기계(organic system) 전해액을 사용하고 있으며, 일반적으로 알카리 수계 전해액에 비해 이온전도도가 낮다. 그 이유는 물에 비해 유기용매는 유전율이 낮아서 리튬염의 해리도가 낮고, 용매 내에서 리튬이온의 전도가 알카리 수계 전해액에서 OH⁻의 전도에 비해 늦기 때문이다. 수계 전해액은 실질적인 OH⁻의 물질이동(mass transfer) 없이 OH⁻ 전하(charge)가 이동될 수 있으나³⁾ 비수계 전해액에서는 리튬이온의 실질적인 물질이동이 필요하다. 그러나 비수계 전해액이 전도도는 낮지만 전기화학적 전위창(electrochemical stability window)이 물보다 넓어 전지의 고전압화가 가능하다는 중요한 특성으로 인하여 리튬이차전지의 전해액으로 사용하고 있다. 비수계 전해액용 유기용매는 분자 중에 산소 원소를 포함하는 유기화합물이며, 에테르, 에스테르, 카보네이트(탄산에스테르) 화

[†]E-mail: chdoh@keri.re.kr

합물 등이 있다. 최근 저온특성과 전위창 특성이 개선된 sulfone 및 sulfite계 전해액에 대한 연구도 진행 중이다. 이들 화합물은 고리형과 선형으로 구분할 수 있으며, 같은 화합물 군에서 고리형이 선형보다 고유전율 및 고점도 특성을 갖는다. 리튬이온전지의 성능에 있어서 중요한 것 중의 하나가 전해액의 선정이다. 유기 용매의 선택 시에는 특히 탄소 음극에 대한 전기화학적 안정성이 중요한 요소로 작용하는데, 예를 들어 흑연계 음극에 대해서는 EC(ethylene carbonate)가, 비흑연계 음극에 대해서는 PC(propylene carbonate)가 주로 사용된다. 실제로는 이러한 EC나 PC를 기본 용매로 하여 리튬이온의 전도도 증가 및 반응안정성 확보를 도모하기 위해 DEC(diethyl carbonate)나 DMC(dimethyl carbonate) 등의 용매를 함께 투입시킨 혼합용매를 사용하는 경우가 많다^{2,4,9}. 즉 전해액의 이온 전도도는 전지의 충방전 특성에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 용매의 선택 및 조합시에는 각 성분의 유전율, 점도, 용점 및 비점, 각 성분 간 용해도 등을 모두 고려하여 최적의 전해액 시스템을 구성할 필요가 있다. 리튬이온전지는 -20°C에서 60°C까지 넓은 범위의 온도에서 성능이 발휘되는 것이 요구되고 있다. 하지만 EC를 포함한 1.0 M LiPF₆, EC:DEC 및 1.0 M LiPF₆, EC:DEC:DMC 혼합용매의 운전 온도 범위는 -10°C이하이다⁴). 리튬이온전지의 전해액 저온실험에서 Smart 등⁵은 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(33:33:34) 전해액이 -20°C에서 우수하다고 발표한 바 있다. 액체 전해액을 사용한 리튬이온전지는 전해액이 응고하면 전기성능을 발휘하지 못한다. Huang 등²은 0.8 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액은 -40°C 이하에서 100% 액체이며, 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(1:1:1) 전해액은 -30°C에서 100%, -35°C 및 -40°C에서는 액체와 고체가 공존한다고 발표한 바 있다. 그리고 0.8 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:2) 전해액은 -40°C에서 액체와 고체가 공존하며 -30°C 및 -35°C에서는 100% 액체임을 발표하였다. Plichta⁶ 등은 1 M LiPF₆, EC:DMC:EMC(1:1:1) 전해액이 전도도와 전기화학적 안정성이 높다고 발표하였으며, 리튬과 리튬이온전지 적용 시 -40°C 온도에서도 성능을 발휘한다고 하였다. Ein-Eli 등⁷의 발표에 의하면 리튬금속은 DEC용매에 대해서는 높은 용해도와 환원생성물로 인하여 안정하지 않다고 발표하였다. MPC(methyl propyl carbonate) 및 iso-PMC(iso-propyl methyl carbonate)를 포함하는 메틸 알킬 카보네이트에서 리튬금속의 안정성은 DMC>EMC>MPC = iso-PMC의 순으로 안정하며, EPC(ethyl propyl carbonate) 및 iso-PEC(iso-propyl ethyl carbonate)을 포함하는 에틸 알킬 카보네이트에서는 EMC>EPC>MPC = iso-PEC>>>DEC의 순으로 리튬금속이 안정하다고 발표하였다. Huang 등²은 4종류 1.0 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(1:1:1 vol%), 0.9 M LiPF₆, PC:EC:DEC:DMC(1:3:3:3), 0.8 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1), 0.8 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:2) 전해액의 저온 특성에서 0.8 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액이 가장 우수하다고 발표한 바 있다.

본 연구는 알킬 카보네이트계 유기전해액을 사용한 ICR18650 전지의 온도변화에 따른 전지특성에 관한 것이다. 유기전해액 조성에 따른 특성을 전위창(electrochemical stability window) 및 전도도(conductivity) 분석을 통하여 확인하였으며, 일부 연구결과⁸를 발표한 바 있다. 본 연구에서의 전해액은 1 M LiPF₆, EC:DEC(1:1 vol%)를 기본으로 DMC, EMC 및 MPC의 용매를 사용하여 조성을 달리한 전해액으로서, 전위창 및 전도도 실험에서 좋은 특성을 나타내는 전해액에 대하여 1 M LiPF₆,

EC:DEC(1:1 vol%) 참고 전해액과 함께 특성을 시험하였다. 유기전해액의 전해질 염으로서 1 M LiPF₆을 사용하였으며, 유기용매로서는 높은 유전율을 갖는 EC와 낮은 점도를 갖는 DEC, DMC, EMC, MPC 등의 혼합용매를 사용하였다. 유기전해액의 변화에 따른 온도의 영향을 조사하기 위해 80°C에서 -30°C의 범위에 대하여 전지특성을 시험하였다. 전지의 비출력과 비에너지 특성을 정출력 방전을 이용하여 Ragone plot으로 나타내었다.

2. 실험

2.1. 전해액

본 연구에서의 1 M LiPF₆염 및 카보네이트계 유기용매는 리튬이온전지용이며 제일모직(주)로부터 구입하여 사용하였다. 전해액은 LiPF₆염과 카보네이트계 용매인 PC, EC, DEC, DMC, EMC, MPC 등을 이용하여 시험 조성에 따라 제조하여 사용하였다. 전해액은 실험을 통해서 전기전도도가 우수한 1.0 M LiPF₆, MPC, 1.0 M LiPF₆, EC:DEC(5:5 vol%), 1.0 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5), 1.0 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1), 1.0 M LiPF₆, EC:MPC(8:2)등을 제조하여 시험하였다. 그래프에 나타난 전해액의 표기는 1P/EDecDmc355의 경우 '1'은 1 mol/L의 농도를 나타내며, 'P'는 LiPF₆를 나타내며, '/'는 전해질과 용매의 구분을 나타내며, 'E'는 ethylene carbonate를 나타내며, 'Dec'는 diethyl carbonate, 'Dmc'는 dimethyl carbonate를 나타내며, '355'는 'E' 'Dec' 및 'Dmc'의 체적비율이 3:5:5임을 나타낸다. 그리고 'Emc'는 ethyl methyl carbonate, 'Mpc'는 methyl propyl carbonate를 나타낸다.

2.2. 리튬이온전지 구성

전해액 조성에 따른 전지특성을 시험하기 위하여 원통형 리튬이온전지(ICR18650)를 제조하였다. 음극의 도포길이는 전면과 후면이 각각 547 mm, 587 mm로서 음극과 양극의 반응 면적을 동일하게 하기 위하여 40 mm의 차이를 두었다. 양극의 도포길이는 전·후면 모두 538 mm이다. 전극 폭과 길이를 고려하면, 음극 및 양극은 단면 기준으로 각각 634.04 cm² 및 580.50 cm²이다. 음극과 양극 중의 합제중량은 각각 6.67 g 및 14.02 g이며 활물질중량은 각각 6.30 g 및 12.90 g이었다. 나타난 전극에 탭(tab)을 용접하고 다공성 Polypropylene 재질의 Celgard 2500(Hoechst)격리막과 함께 권취하여 jelly roll을 제조하고, 캔에 삽입 후 하부 용접(bottom welding), 비딩(beading), 전해액 주입(electrolyte filling), 상부캡 용접(top cap welding), 클립핑(crimping)을 통하여 제조하였다. 제조한 전지의 중량은 42 g이었다. 제조한 전지는 전해액 특성을 시험하기 위한 전지이며, 전지 성능을 최적화 하지는 않았다.

2.4. 충방전 시험

본 연구에서 ICR18650 리튬이온전지의 온도변화에 따른 전지 특성을 관찰하기 위하여 전지를 항온조건에서 Toyo사(TOSCAT-3000T)의 충방전시험기를 이용하여 충방전 시험을 하였다. 유기전해액 조성별 리튬이온전지의 온도에 따른 전지특성을 80, 60, 40, 25, 10, 0, -10, -20, -30°C 온도로 변화시키면서 정출력 방전 특성을 구하였다. 충전은 25°C에서 행하였으며, 800 mA의 전류로 전지전압 4.2 V까지 정전류 충전하고, 4.2 V에서 80 mA의 전류까지 정전압 충전을 행하였다. 방전은 signature discharge⁹ 방법으로 행하였으며, 각 signature step의

출력은 14,400, 10,800, 5,400, 3,600, 2,700, 1,800, 540, 54 mW로 하였으며, 방전하한전압 2.7 V였다. 시험 결과는 전지 중량에 대한 Ragone plot으로 나타내었으며, 비에너지는 고출력 방전에서의 비에너지를 누적하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 리튬이온전지의 온도에 따른 특성

Fig. 1(a)는 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) 전해액을 사용한 전지의 온도에 대한 signature discharge 시험 결과를 정리하여 Ragone plot의 비에너지와 비출력 특성을 나타낸 것이다. -30, -20, -10, 0, 10, 25, 40, 60, 80°C에서의 비에너지는 각각 0.2, 3, 84, 103, 107, 109, 119, 121, 135 Wh/kg이었다. 온도

가 증가할수록 비에너지가 증가하는 경향을 나타내었는데 이것은 온도가 증가함에 따라 전해액의 전도도가 증가하고 용액의 점도가 낮아지며 확산계수가 증가하기 때문으로 보인다. -10°C까지는 84 Wh/kg 이상으로서 전지특성이 나타났으나, -20°C 이하에서는 3 Wh/kg이하의 낮은 비에너지를 나타내었다. Fig. 1(b)는 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액의 시험 결과이다. -30°C 및 80°C에서 각각 85 Wh/Kg 및 128 Wh/kg으로 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) 전해액에 비하여 높은 비에너지를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 -20°C, -30°C 저온에서도 각각 100 Wh/kg, 85 Wh/kg으로 높은 비에너지를 나타내었다. 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액의 온도에 따른 비에너지와 비출력 특성을 Fig. 1(c)에 나타내었다. 25°C 및 80°C에서 각각 135 Wh/kg, 128 Wh/kg으로 높은 비에너지

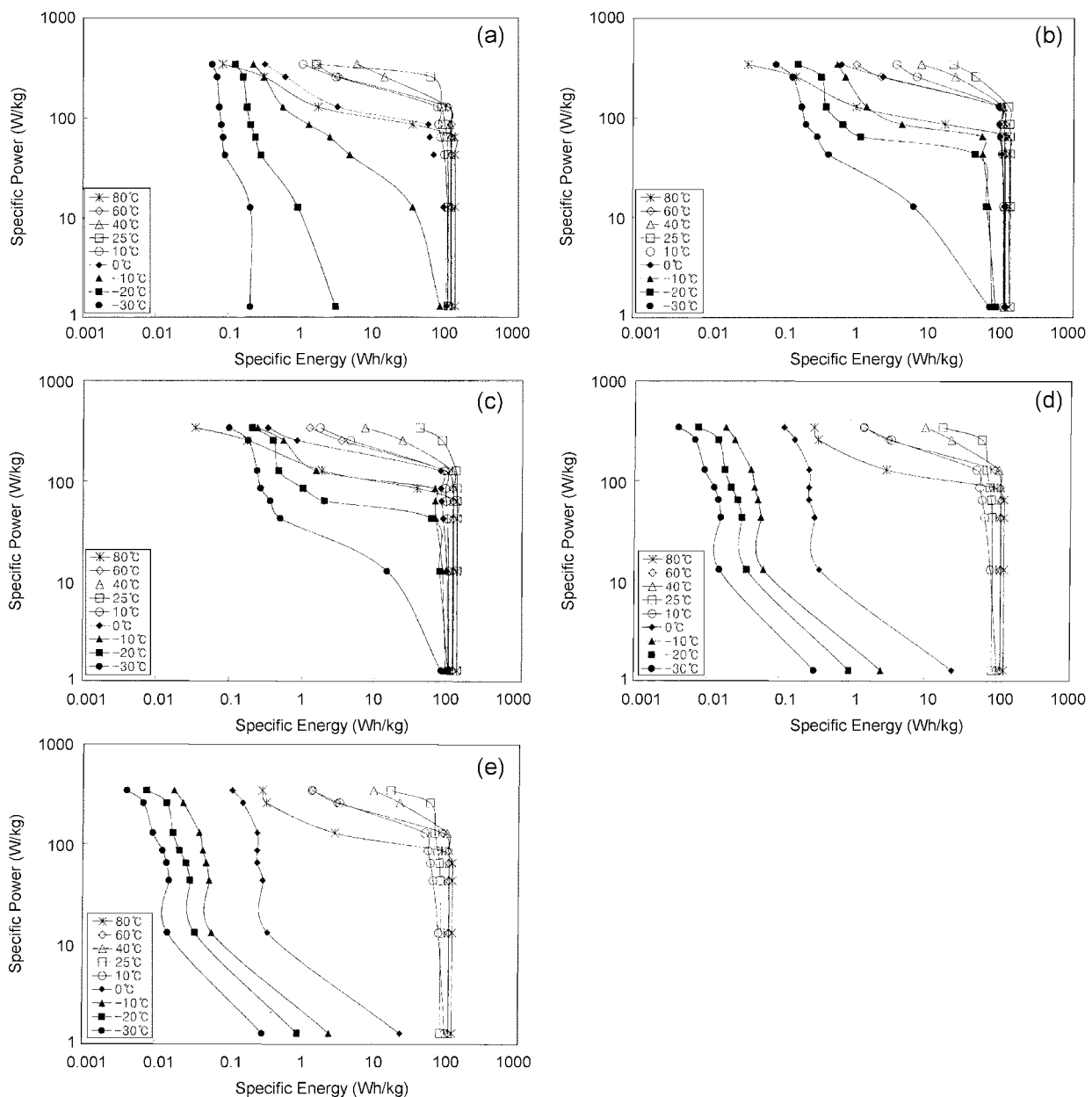


Fig. 1. Ragone plots of ICR18650 battery with different electrolytes compositions. (a) 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) (b) 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) (c) 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) (d) 1 M LiPF₆, EC:MPC(8:2) (e) 1 M LiPF₆ MPC

를 나타내었으며, -20°C 및 -30°C 에서도 각각 98 Wh/kg 및 80 Wh/kg 으로 높은 비에너지를 나타내었다. Fig. 1(d) 및 Fig. 1(e)에서는 각각 1 M LiPF_6 , EC:MPC(8:2) 및 1 M LiPF_6 , MPC 전해액을 사용한 리튬이온전지의 시험결과이다. 1 M LiPF_6 , EC:MPC(8:2) 전해액을 사용한 리튬이온전지는 10°C 이상의 온도에서는 100 Wh/kg 의 비에너지를 나타내었으나, 0°C 에서는 5 Wh/kg 의 비에너지를 나타내고, -10°C 에서는 3 Wh/kg 을 나타내어 0°C 이하의 온도에서는 전지성능을 발휘할 수 없었다. 1 M LiPF_6 , MPC 전해액을 사용한 리튬이온전지는 -30°C 에서 41 Wh/kg 을 나타내어, 25°C 에 대하여 41% 용량을 나타내었다. 그러나 약 C/3에 해당하는 $1,800\text{ mW/cell}$ 이상의 방전 전류의 경우, 0°C 이상에서는 34.2 Wh/kg 이었으나, -10°C 에서는 4 Wh/kg 의 낮은 비에너지를 나타내었다. 본 연구에서는 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 리튬이온전지의 비에너지는 상온(25°C)에 대한 -30°C 의 비율로서 각각 64% 및 59%로 높게

나타났다. 이는 1 M LiPF_6 , EC:DEC(5:5) 전해액을 사용한 전지의 0.2% 보다 높게 나타남을 알 수 있다.

3.2. 리튬이온전지의 전해액에 따른 특성

Fig. 2(a)는 10°C 에서 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5), 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1), 1 M LiPF_6 , EC:DEC(5:5), 1 M LiPF_6 , EC:MPC(8:2) 및 1 M LiPF_6 , MPC 전해액을 사용한 전지에 대한 signature discharge 시험 결과를 정리하여 Ragone plot의 비에너지와 비출력 특성을 나타낸 것이다. 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지의 비에너지는 54 mW 정출력에서 각각 112 Wh/kg 및 110 Wh/kg 으로 나타났으며, 전반적으로 1 M LiPF_6 , EC:DEC(5:5) 전해액과 유사한 Ragone plot 특성을 나타내었다. 1 M LiPF_6 , EC:MPC(8:2) 전해액의 경우 54 mW 방전의 비에너지는 100 Wh/kg 으로서, 1 M LiPF_6 , EC:DEC(5:5), 1 M LiPF_6 ,

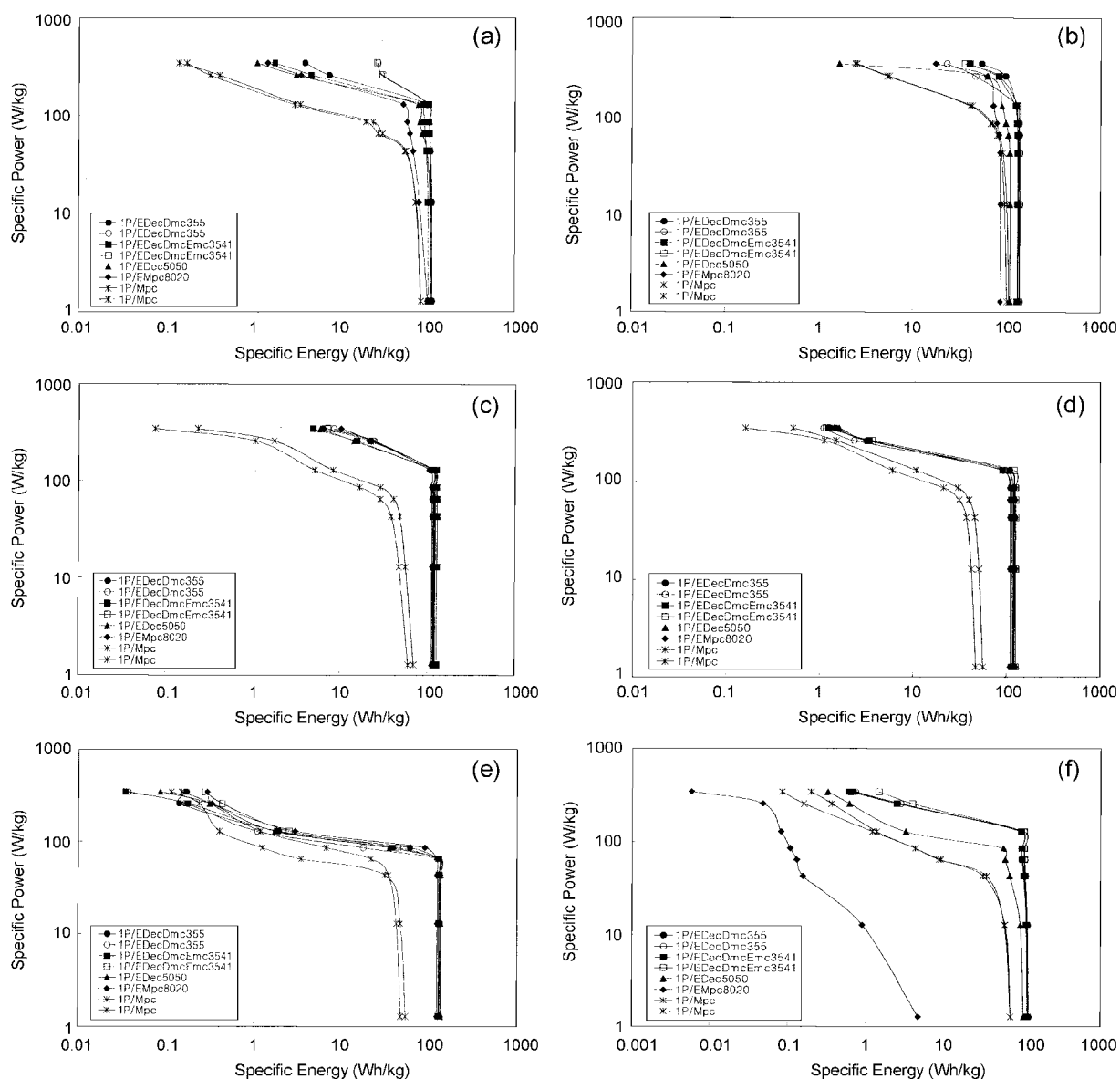


Fig. 2. Ragone plots of ICR18650 battery at various temperature. (a) 10°C (b) 25°C (c) 40°C (d) 60°C (e) 80°C (f) 0°C (g) -10°C (h) -20°C (i) -30°C

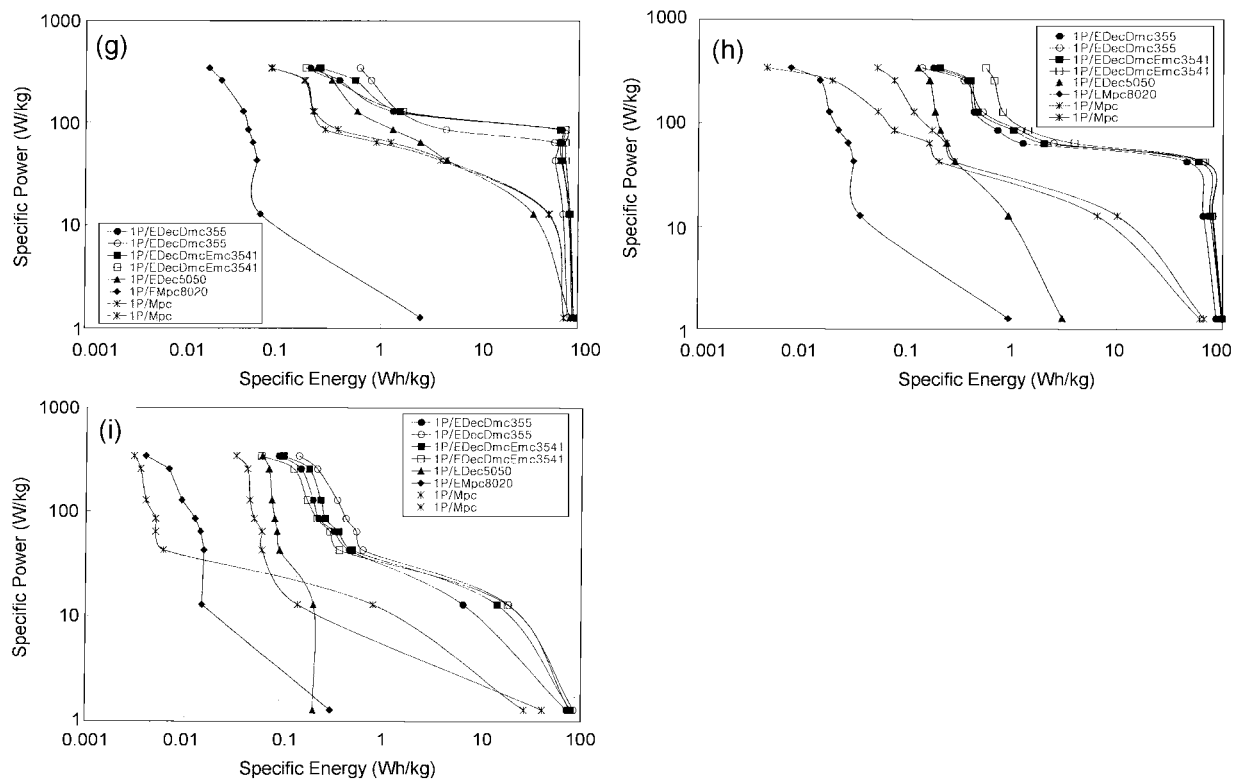


Fig. 2. continued.

EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액과 유사하였으나, 1,800 mW 방전의 비에너지는 67 Wh/kg 으로서 1 M LiPF_6 , EC:DEC(5:5), 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액 각각에 대하여 70%, 63% 및 67% 수준으로서 다소 낮았다. 1 M LiPF_6 , MPC 전해액의 경우는 1 M LiPF_6 , EC:MPC(8:2) 전해액 보다 열악한 특성을 보였으며, 54 mW 및 1,800 mW 방전에서 각각 84 Wh/kg 및 54 Wh/kg을 나타내었다. Fig. 2(b)는 25°C에서 전해액의 종류에 따른 비에너지와 비출력 특성을 나타낸 것이다. 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액을 사용한 전지의 비에너지가 135 Wh/kg 및 132 Wh/kg으로 높게 나타났다. 이것은 1 M LiPF_6 , EC:DEC(5:5) 전해액의 109 Wh/kg 보다 24%(26 Wh/kg) 및 21%(23 Wh/kg) 더 높은 비에너지를 나타내었다. Fig. 2(c)는 40°C에서 전해액의 종류에 따른 결과를 나타낸 것이다. 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액을 사용한 전지의 비에너지가 126 Wh/kg 및 120 Wh/kg으로 나타났다. Fig. 2(d)는 60°C에서 전해액의 종류에 따른 결과를 나타낸 것이다. 1 M LiPF_6 , EC:DEC(5:5), 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5), 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 및 1 M LiPF_6 , EC:MPC(8:2) 전해액은 유사한 Ragone plot 특성을 나타내었으며, 1 M LiPF_6 , MPC 전해액을 사용한 전지는 54 mW 및 1,800 mW 방전에서 각각 56 Wh/kg 및 42 Wh/kg을 나타내어 다른 전해액을 사용한 전지에 비해 약 45% 수준의 비에너지를 나타내었다. 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액의 비에너지는 각각 126 Wh/kg

및 123 Wh/kg으로 나타났다. Fig. 2(e)는 80°C에서 전해액의 종류에 따른 결과를 나타낸 것이다. 전반적인 특성은 60°C까지의 특성과 유사한 경향을 따르는 것으로 확인되었으나, 비출력 변화에 따른 비에너지의 급격한 변곡은 64 Wh/kg에서 나타났다. 80°C에서의 비출력변화에 따른 비에너지의 급격한 변곡은 25°C 및 60°C에서의 비출력변화에 따른 비에너지의 급격한 변곡값인 257 W/kg 및 129 W/kg보다 낮았다. 이는 전지중 격리막 재료의 다공도 감소에 따라 전지 저항이 증가된 것에 기인하는 것으로 보인다¹⁰⁾. Fig. 2(f)는 0°C에서 리튬이온전지의 전해액에 따른 결과를 나타낸 것이다. 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지의 비에너지가 119 Wh/kg 및 115 Wh/kg으로 나타났다. 1 M LiPF_6 , EC:MPC(8:2) 전해액의 경우 54 mW 및 1,800 mW 방전에서 각각 5 Wh/kg 및 0.2 Wh/kg으로 전지 기능을 잃었으며, 이는 전해액의 응고에 따른 결과이다. Fig. 2(g)는 -10°C에서 전해액에 따른 전지의 특성을 나타낸 것이다. 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액을 사용한 전지의 비에너지는 90 Wh/kg 및 88 Wh/kg으로 각각 나타났다. 비출력에 따른 비에너지의 급격한 변곡은 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지의 경우 86 W/kg 정도에서 나타나지만, 1 M LiPF_6 , EC:DEC(5:5) 및 1 M LiPF_6 , MPC 전해액에서는 13 W/kg에서 나타나고, 1 M LiPF_6 , EC:MPC(8:2) 전해액에서 전지기능의 상실로 인하여 변곡점을 구하기 어려웠다. Fig. 2(h)는 -20°C에서 전해액에 따른 전지의 특성을 나타낸 것이다. 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF_6 , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지의 비에너지는 각각 100 Wh/kg

및 98 Wh/kg으로 나타났다. 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지의 비출력 변화에 따른 비에너지의 급격한 변곡은 44 W/kg에서 나타났으며, 1 M LiPF₆, MPC 전해액의 경우는 13 W/kg을 나타내었으며, 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) 및 1 M LiPF₆, EC:MPC(8:2) 전해액을 사용한 전지에서는 변곡점을 구할 수 없었다. Fig. 2(i)는 -30°C에서 전해액에 따른 전지의 특성을 나타낸 것이다. 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지의 비에너지는 85 Wh/kg 및 80 Wh/kg으로 각각 나타났다. 저온에서도 상온에서와 마찬가지로 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) 전해액 보다 높은 비에너지를 나타내었다. 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5)과 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지의 비출력 변화에 따른 비에너지의 급격한 변곡은 13 W/kg에서 나타나, -30°C의 온도에서도 전지기능을 나타낼 수 있었다.

본 연구 결과 1 M LiPF₆, EC:DEC 전해액에 저점도의 DMC 및 EMC 용매를 첨가한 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액은 고온이나 저온에서 다른조성의 전해액에 비해 높은 비에너지를 나타내었다. 특히 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액은 고온에서, 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액은 저온에서 보다 우수한 전지 특성을 나타내었다.

3.3. 시험전지의 비출력 변화에 대한 전지 특성 고찰

시험전지의 비출력 변화에 대한 전지 특성을 고찰하였다. Ragone plot¹⁰⁾은 에너지원에 대한 출력 특성과 에너지 특성의 관계를 나타낸 것이다. 전지의 경우 저 출력 영역에서는 출력의 변화에 대한 에너지의 변화가 매우 적게 나타난다. 이들 결과는 앞서의 그림들에서 확인할 수 있다. 비출력에 대한 비에너지를 구하면 시간의 차원인 RC time constant 값으로 식 1과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{\text{비에너지 (Wh/kg)}}{\text{비출력 (W/kg)}} = \text{RC Time Constant (h)} \quad (1)$$

앞서 나타낸 결과 중에서 대표적으로 60°C에서 시험한 리튬이온전지의 특성을 비출력에 대한 RC time constant 값의 log plot으로 나타내면 Fig. 3과 같다.

비출력과 RC time constant의 log plot에서 직선관계가 도출될 수 있었으며, 이는 전극재료의 확산 지배 영역에 대한 정보를 표현하는 것이다. 본 시험에서는 2종류의 직선관계로 표현되었다. 기울기(slope)는 식 2와 같다.

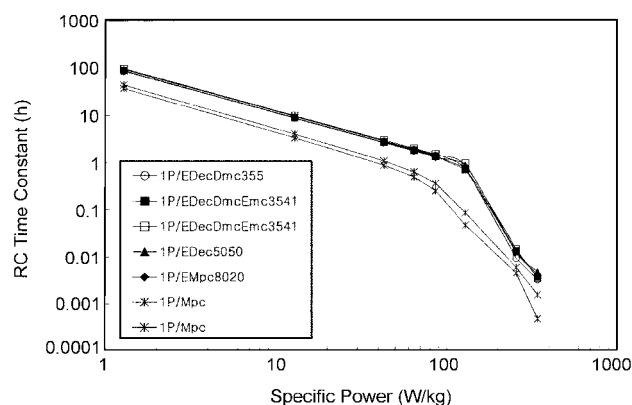


Fig. 3. RC time constant plots against specific power of ICR18650 battery with different electrolytes at 60°C.

$$\text{Slope}(h) = \frac{\log(\text{specific power})}{\log(\text{RC time constant})} \quad (2)$$

기울기가 변화하는 부분은 요구 출력에 대해 전지의 C.C.V. (O.C.V. + IR-drop) 전지의 C.C.V.가 방전하한전압보다 높아 실질적인 방전이 가능한 부분과 전지의 C.C.V.가 방전하한전압보다 낮아 실질적인 방전이 어려운 부분과 전지의 C.C.V.가 방전하한전압보다 낮아 실질적인 방전이 어려운 부분을 구별짓는 한계점이다. 이러한 한계점을 기존의 Ragone plot으로 표시에서는 한계출력 값으로 표현할 수 있으며, 한계출력이라는 것은 곧 전지의 O.C.V.와 IR-drop의 합으로 표현한 C.C.V.가 전지의 방전하한전압과 같아지는 출력 값이다. 이러한 값은 물론 전지의 내부저항으로 연계하여 표현할 수도 있다. Ragone plot으로 전지의 저항을 직접 구할 수는 없으나, 식 1에 따라서 용이하게 저항과 관련한 term으로 표현할 수 있는 RC time constant를 구할 수 있다. 출력의 log scale 변화에 따른 RC time constant의 log scale 변화는 식 2의 기울기로 직선관계이며, 한계 출력을 전후하여 다른 기울기를 가지게 된다. RC time constant의 log scale 변곡점은 바로 전지의 O.C.V.와 IR-drop의 합으로 표현한 C.C.V.가 전지의 방전하한전압과 같아지는 출력이며, 시험 전지는 본 출력에서 변곡점의 RC time constant를 가진다고 설명할 수 있다.

대표적 예인 Fig. 3의 60°C 시험의 경우 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5), 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1), 1 M LiPF₆, EC:DEC(1:1), 1 M LiPF₆, EC:MPC(8:2) 전해액을 사용한 전지는 129 W/kg의 비출력에서 기울기 변곡점을 가지며, 이 때의 RC time constant는 0.7 h로 해석할 수 있다.

Table. 1. The energy density of ICR18650 batteries with different electrolyte compositions at various temperature.

No.		Specific Energy (Wh/kg)								
		80°C	60°C	40°C	25°C	10°C	0°C	-10°C	-20°C	-30°C
1	1 M LiPF ₆ , EC:DEC(5:5)	135	121	119	109	107	103	84	3	0.2
2	1 M LiPF ₆ , EC:DEC:DMC(3:5:5)	128	123	120	132	112	119	88	100	85
3	1 M LiPF ₆ , EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1)	128	126	126	135	110	115	90	98	80
4	1 M LiPF ₆ , EC:MPC(8:2)	123	110	112	85	100	5	3	1	0.3
5	1 M LiPF ₆ , MPC	54	56	70	101	84	70	72	67	41

5. 결 론

리튬이온전지(ICR18650)를 사용하여 리튬이온전지용 유기 전해액의 온도별 특성을 조사하였다. 본 연구의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

25°C 경우 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지가 가장 높은 135 Wh/kg의 비에너지를 나타내었다. 그리고 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액을 사용한 전지는 132 Wh/kg로 나타내었으며, 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) 전해액을 사용한 전지의 109 Wh/kg 보다 높았다. 1 M LiPF₆염을 포함한 유기전해액을 사용한 리튬이온전지는 온도가 증가할수록 비에너지가 증가하였다. 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) 전해액의 경우 80°C 및 -30°C에서 각각 135 Wh/kg 및 0.2 Wh/kg 이었으며, 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액의 경우 80°C 및 -30°C에서 128 Wh/kg 및 85 Wh/kg이었다. -30°C의 경우 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액이 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) 전해액 보다 우수한 전지 특성을 나타내었다.

1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 및 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액을 사용한 전지의 -30°C에서의 비에너지는 상온에 비하여 각각 64% 및 59%로 나타나, 1 M LiPF₆, EC:DEC(5:5) 전해액의 경우는 0.2%에 비해 우수한 저온 특성을 나타내었다. 비출력에 따른 비에너지의 급격한 변곡은 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액을 사용한 전지의 경우 80°C에서 64 W/kg, 60°C~0°C 범위에서 129 W/kg, -10°C 및 -20°C에서 64 W/kg, -30°C에서 13 W/kg의 비출력

으로 각각 나타났다. 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC:EMC(3:5:4:1) 전해액의 경우는 1 M LiPF₆, EC:DEC:DMC(3:5:5) 전해액의 경우와 유사한 특성을 나타내었으며, 그 외 전해액의 경우는 보다 낮은 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. G. Pistoia ed., "Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives", **1**, Elsevier, Tokyo (1994).
2. C. K. Huang, J. S. Sakamoto, J. Wolfenstine, and S. Surampudi, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2893 (2000).
3. D. R. Crow, Principles and Applications of Electrochemistry, 2nd Ed., Chapman and Hall, New York, p.62 (1979).
4. S. V. Sazhin, M. Y. Khimchenko, Y. N. Trittenivhenko and H. S. Lim, *J. Power Sources*, **87**, 112 (2000).
5. M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, and S. Surampudi, *J. Electrochem. Soc.*, (1998).
6. E. J. Plichta and W. K. Behl *J. Power Sources*, **88**, 192 (2000).
7. Y. Ein-Eli, S. F. McDevitt and R. Laura, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, L1 (1998).
8. C. H. Doh, S. I. Moon, M. S. Yun, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 224 (2000).
9. D. V. Ragone, B. M. Barnet, and J. M. Bentley, "Power-Energy Curves Revisited", *12th International Seminar on Primary and Secondary Batteries and Applications*, (1995).
10. M. Yoshio and A. Kojawa, "Lithium Secondary Batteries", *日刊工業新聞社*, p.107 (2000).