



이학석사 학위논문

전해액 첨가제 최적화를 통한 Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂ + Graphite/SiO(10wt%) 파우치 셑의 성능향상 연구 A study on the performance improvement of Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂ + Graphite/SiO(10wt%) pouch cells by optimizing electrolyte additives

울산대학교대학원

화 학 과

강정진

전해액 첨가제 최적화를 통한 Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂ + Graphite/SiO(10wt%) 파우치 셑의 성능향상 연구 A study on the performance improvement of Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂ + Graphite/SiO(10wt%) pouch cells by optimizing electrolyte additives

지도교수 류광선

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함 2021년 12월

울 산 대 학 교 대 학 원 화 학 과

강정진

강정진의 이학석사 학위 논문을 인준함



울 산 대 학 교 대 학 원 2021년 12월

초록	1
제 1장. 개요	3
1-1. 리튬이차전지	3
1-1-1. 음극활물질	5
1-1-1. 실리콘일산화물(SiO)	
1-1-2. 전해액	12
1-1-2-1. 리튬 염	14
1-1-2-2. 용매	17
1-1-2-3. 전해액 첨가제	20
1-2. 평가 방법	21
1-2-1. 물성 평가	21
1-2-1-1. SEM & EDS	21
1-2-1-2. 전해액 이온 전도도	
1-2-1-3. 전해액 점도	
1-2-2. 전기화학 평가	27
1-2-2-1. 초기용량	
1-2-2-2. dQ/dV	
1-2-2-3. 출력(C-Rate)	28
1-2-2-4. 임피던스(EIS)	28
1-2-2-5. 수명(Cycle)	28

제 3장. NCM811 양극 및 Graphite/SiO(10wt%) 음극을 적용한 pouch full cell 성능 향상을 위한 전해액 첨가제 선정 및 조성 최적화 연구 ------46 3-1. 개요 -----46 3-2. 실험 준비 ------ 48 3-2-1. 양극 및 음극 전극 제조 ----- 48 3-2-2. Pouch full cell 조립 ----- 51 3-3. 실험 결과 ----- 54 3-3-1. 물성 평가 ------54 3-3-1-1. SEM & EDS ------54 3-3-1-2. 전해액 이온 전도도 -----62 3-3-1-3. 전해액 점도 -----64 3-3-2. 전기화학 평가 ----- 67 3-3-2-1. 초기용량 -----67 3-3-2-2. dQ/dV -----70 3-3-2-3. 출력(C-Rate) ------72 3-3-2-4. 임피던스(EIS) ------74 3-3-2-5. 수명(Cycle) ----- 78

제 4장.	결론	80
참고문헌	린	81

표 목록

<표1-1> 이차전지 충·방전에 따른 전기화학 반응식.

- <표1-2〉대표적인 음극활물질과 주요 특성.
- <표1-3> 리튬 염의 특성 비교.
- <표1-4〉리튬이차전지용 유기용매의 물리화학적 특성.
- 〈표2-1〉 음극 전극의 소재 및 조성표.
- <표2-2> Coin Half cell 평가 전해액 실험군.
- <표2-3> Coin Half cell 초기용량 평가 조건.
- <표2-4> Coin Half cell 초기용량 평가 효율.
- 〈표2-5〉 Coin Half cell 수명 평가 조건.
- 〈표3-1〉 전해액 첨가제 실험군의 주요 기능.
- 〈표3-2〉 양극 전극의 소재 및 조성표.
- 〈표3-3〉 Pouch full cell용 전해액 실험군.
- <표3-4> Pouch full cell용 전해액 이온 전도도 측정 결과.
- 〈표3-5〉 Pouch full cell용 전해액 점도 측정 결과.
- <표3-6> Pouch full cell 초기용량 평가 조건.
- 〈표3-7〉 Pouch full cell 초기용량 평가 lst cycle 효율.
- 〈표3-8〉 Pouch full cell 출력 평가 조건.
- 〈표3-9〉 Pouch full cell 수명 평가 조건.

그림 목록

- <그림1-1> 이차전지 핵심 소재 기술 동향.
- <그림1-2> 이차전지 작동원리.
- <그림1-3> 탄소계 음극활물질 개략도.
- <그림 1-4> 실리콘 음극의 문제점과 해결하기 위한 기존의 연구 방향.
- <그림1-5> SEM 장치 개략도.
- <그림1-6> SEM 분석 발생 전자의 종류.
- <그림1-7> Newton의 점성 법칙 원리.
- <그림2-1> Coin Half cell 제작 모식도.
- <그림2-2> Coin Half cell 초기용량 평가 lst cycle 충・방전 결과.
- <그림2-3> Si-Nanowire 음극의 초기용량 평가 결과.
- <그림2-4> Coin Half cell 초기용량 평가 1st cycle 효율.
- <그림2-5> Si 음극에서의 FEC에 의한 SEI 형성 과정 모식도.
- 〈그림2-6〉 Coin Half cell 초기 충전 data dQ/dV.
- <그림2-7> 전해액 용매 및 첨가제의 에너지 준위 비교.
- <그림2-8> Coin Half cell 수명 평가 결과.
- <그림2-9> 충전-방전에 따른 SiO 첨가 음극의 팽창-수축과 SEI 변화 모식도.
- <그림3-1> Pilot scale 전극 제작 공정도.
- <그림3-2> Pilot scale 전극 제작 완성품.

- <그림3-3> Pouch full cell 조립 공정 및 product.
- <그림3-4> 전극소재 SEM 분석1.
- <그림3-5> 전극소재 SEM 분석2.
- <그림3-6> 양극 및 음극의 극판 SEM 분석.
- <그림3-7> 양극 EDS 분석.
- <그림3-8> 양극 EDS Mapping.
- <그림3-9> 음극 EDS 분석.
- <그림3-10> 음극 EDS Mapping.
- <그림3-11> Pouch full cell용 전해액 이온 전도도 측정 결과.
- <그림3-12> Pouch full cell용 전해액 점도 측정 결과.
- <그림3-13> Pouch full cell용 전해액 이온 전도도 및 점도 상관관계.
- <그림3-14> Pouch full cell 초기용량 평가 1st cycle 충·방전 결과.
- <그림3-15> Pouch full cell formation data dQ/dV.
- 〈그림3-16〉 Pouch full cell 출력(C-rate) 평가 결과.
- <그림3-17> Pouch full cell 임피던스 평가 결과.
- <그림3-18> DMAA의 첨가 비율에 따른 임피던스 평가 결과.
- <그림3-19> DMAA의 첨가 여부에 따른 SEI 구성 물질 분석.
- <그림3-20> Pouch full cell 수명 평가 결과.

초록

이차전지 기술 동향은 기존의 휴대폰, 노트북, 전동공구 등 소형 시장에서 전기자동 차, ESS(Energy storage system) 등의 중대형 시장으로 빠르게 확대되고 있다. 중대형 어플리케이션에서는 소형처럼 전지의 교체 주기가 짧지 않고 고가이기 때문에 기존에 기본적으로 요구되었던 에너지밀도 특성 외 수명 특성이 매우 중요해졌다. 또한, 전지 자체의 용량 증가에 따른 사고 예방을 위한 안전성 특성 및 전기자동차, PAV(Personal air vehicle) 등에 필요한 고출력 특성도 요구되고 있다.

이러한 수요를 만족하기 위해 대부분의 전지에는 삼성분계(Ni, Co, Mn) 양극과 흑연 계 음극을 적용하고 있다. 하지만 중대형 어플리케이션이 에너지밀도의 한계에 부딪히 며, 고에너지밀도 전지를 만들기 위해 High-Ni계 양극 및 실리콘이 첨가된 흑연 음극 을 적용하는 추세이다. <그림1-1>과 같이 실리콘을 5wt% 이상 첨가하는 전지는 차세대 기술로 분류한다. 차세대 기술로 분류하는 이유는 실리콘의 이론용량이 흑연에 비해 매우 크지만, 이에 따른 부피 변화도 커서 SEI(Solid electrolyte interphase) 손상에 따른 성능 열화 문제가 심각하며 이러한 문제를 아직 해결하지 못했기 때문이다.

상기 문제를 전해액 첨가제로 개선하고 전지 성능을 향상하기 위해 본 연구를 진행 하였다. 또한, 기존의 연구는 대부분 lab scale 전극 및 coin half cell 평가로 진행되었 기 때문에 상용 전지에 적용하는 데 어려움이 있었다. 연구에 대한 성과를 상용 전지 에 적용하기 위해 평가 신뢰성이 높은 pilot scale 전극 및 pouch full cell을 적용하였 다.

전극은 pilot scale(30L급 P/D Mixer 및 Slot die coater)로 제작하였으며, 양극으로는 삼성분계인 NCM811 [Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂]을 적용하였고, 음극으로는 실리콘일산화물 (SiO)이 10wt% 첨가된 흑연을 적용하였다. 평가는 coin half cell 및 pouch full cell로 진행하였다. 연구 결과 실리콘이 첨가된 흑연 음극을 적용한 전지에 전해액 첨가제인 FEC(Fluoroethylene carbonate)를 10wt% 첨가하면 전기화학적 성능이 향상되며, 수명 열화가 상당히 개선되는 것을 확인하였다. 또한, 전해액 첨가제 DMAA(N,N-Dimethyl acrylamide)를 2.5wt% 추가로 첨가하면 출력과 수명성능이 향상되는 것을 확인하였다.



<그림1-1> 이차전지 핵심 소재 기술 동향.

제 1장. 개요

1-1. 리튬이차전지

전지는 전기화학 반응을 통해 화학에너지를 전기에너지로 바꾸는 시스템을 가지고 있으며, 한번 사용하고 버리는 일차전지와 가역적인 충전-방전을 통해 여러 번 사용할 수 있는 이차전지로 분류한다. 상용화된 이차전지는 납축전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈-수소전지, 리튬이차전지가 있으며, 이 중 리튬이차전지가 높은 작동전압, 고에너지밀도, 장수명 등의 우수한 특성이 있어서 널리 활용되고 있다.

리튬이차전지의 작동원리는 〈표1-1〉과 〈그림1-2〉로 나타내었다. 여기에서 양극은 LiCoO₂, 음극은 Graphite를 예시로 활용했다.

충전은 외부에서 에너지가 들어오면 이루어지고, 양극의 산화반응을 통해 탈리된 리 튬이온과 전자는 각각 전해액과 집전체를 통해 음극으로 이동하며 환원반응을 통해 전 하 중성을 만들어서 에너지를 저장한다. 방전은 충전의 역반응으로 외부에 부하가 생 기면 음극의 산화반응과 양극의 환원반응으로 에너지를 방출한다. 여기에서 발생되는 에너지의 양은 전하 중성을 위해 전극에 삽입(Insertion)-탈리(Extraction)된 리튬이온의 양과 비례한다. 반복적인 충전-방전을 수행하기 위해서는 이온의 삽입-탈리가 용이하 며 구조적으로 안정적인 전극(양극, 음극)과 원활한 이온 전달을 위한 전해액이 필요하 다.

최근 미래산업의 트랜드를 이끄는 핵심으로 이차전지 산업이 각광받고 있다. 전기를 이용한 제품의 머리를 반도체라고 한다면, 이차전지는 동력의 원천인 심장으로 볼 수 있다. 이차전지는 지금까지 휴대폰, 노트북 등 소형 IT기기에 많이 사용되어 왔으며, 전 세계적으로 기후변화에 대응하기 위해 탄소중립 정책을 추진함에 따라 전기자동차, ESS 등 이차전지를 동력원으로 사용하는 친환경 중대형 전지 시장이 급속하게 성장하 고 있다. 이처럼 이차전지 시장이 소형분야에서 중대형 분야로 확대됨에 따라 고에너 지밀도 및 고성능 전지의 수요가 높아지고 있다. 수요 만족을 위해 음극활물질의 개선 과 음극 SEI의 안정적인 생성을 위한 전해액 및 전해액 첨가제 개발이 활발히 이루어 지고 있다.

구분	방전		충전
양극 반응	LiCoO ₂	\rightleftharpoons	$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$
음극 반응	C_6 + xLi^+ + xe^-	\rightleftharpoons	Li_xC_6
전반응	LiCoO ₂ + C ₆	\rightleftharpoons	$Li_{1-x}CoO_2$ + Li_xC_6

<표1-1> 이차전지 충·방전에 따른 전기화학 반응식.



<그림1-2> 이차전지 작동원리.

1-1-1. 음극활물질

음극활물질은 전지에서 충전 시 리튬이온을 저장하고, 방전 시 리튬이온을 방출하는 소재이다. 크게 리튬금속, 탄소계, 합금계로 구분할 수 있다. 〈표1-2〉에 대표적인 음극 활물질과 주요 특성을 나타내었다. 리튬금속의 경우 3,862mAh/g의 높은 이론 용량을 가지고 있으나, 지속된 충·방전 과정에서 리튬금속의 이온화에 의한 석출로 dendrite 가 생성되며, 분리막을 손상시켜 전기적 단락을 초래한다. 또한 수분과의 반응성이 높 아 취급 및 양산과정에서 많은 제약이 있으며, 전지 내부의 수분과의 반응으로 인한 발열 등의 안전성 문제로 사용이 어렵다.

이러한 문제점 때문에 리튬금속의 대체재를 찾기 위한 연구가 많이 진행되었으며, 탄소계 소재가 주요 대상이었다. 탄소계는 리튬금속의 전극 전위와 비슷하며, 리튬이온 의 삽입-탈리 과정에 결정구조의 변화가 작아 리튬이차전지가 높은 용량 및 장수명을 가질 수 있는 기반이 되었다.

탄소계는 흑연계와 비정질 탄소계로 나눌 수 있는데, 흑연계는 층상구조에 리튬이온 을 저장하며 천연흑연과 인조흑연으로 구분된다. 비정질 탄소계는 리튬이온을 흑연층 평면 사이에 저장하는 것 외에 탄소층의 결함 및 불완전한 적층 구조에 의해 발생한 공간에 저장하며[1] 소프트 카본(Soft carbon)과 하드 카본(Hard carbon)으로 구분된다. <그림1-3>에 탄소계 음극활물질의 개략도를 나타내었다.



<그림1-3> 탄소계 음극활물질 개략도.

소프트 카본은 높은 표면적과 안정된 결정구조를 가지고 있으며 출력 특성이 좋고 충전 심도에 따른 전압 변화가 분명하여 충전 심도 조절이 쉽지만, 충·방전 시 리튬 이온이 무질서한 구조의 다양한 자리에 분포하기 때문에 일정 전위에서 평탄 구역이 생성되지 않아 흑연에 비해 아주 낮은 용량을 보이기 때문에 고에너지밀도 전지에 적 합하지 않다.

하드 카본은 리튬이온을 저장할 수 있는 공간이 크기 때문에 충·방전 시 부피 변화 가 거의 없어 수명 특성이 안정적이고, 표면 기공에 의한 리튬이온의 출입이 빨라 소 프트 카본보다 우수한 출력 특성을 보이지만 제조 비용이 고가라는 단점이 있어서 상 업적으로 제약이 있다.

천연흑연은 높은 흑연화도를 가져 용량이 370mAh/g으로 흑연의 이론 용량에 거의 가까우며, 자연에 흑연 상태로 존재하는 광물을 통해 얻기 때문에 저가이다. 하지만 불 규칙한 판상으로 인해 전지 적용 시 edge면이 전해질의 침투나 분해반응 때문에 박리 나 파괴되어 비가역이 크고 전극 제작 공정성을 저하하기 때문에 구형화 등의 표면 가 공이 필요하며, 단위 면적당 리튬이온의 이동이 많아 출력 특성이 낮다.

인조흑연은 등방성 구조로 리튬이온의 이동통로가 많아 출력 특성이 좋고 판상인 천 연흑연에 비해 리튬 삽입 시 부피 변화가 적으며 고온 가공을 통한 안정적인 결정구조 를 가져 장수명이지만, 천연흑연보다 용량이 작고(360mAh/g) 가공에 대한 비용이 투입 된다는 단점이 있다.

이러한 탄소계 음극활물질 중 성능이 우수한 흑연계를 리튬금속 대체재로 사용해왔 으나, 소형 전지 시장에서 중대형 전지 시장으로 확대되면서 372mAh/g의 낮은 이론 용 량으로는 한계에 이르렀다. 흑연의 용량 한계를 극복하기 위해 리튬과 합금화 반응을 하는 주석, 실리콘 등 합금계 음극활물질이 연구되고 있으며, 실리콘계 음극활물질은 급속 충전, 고에너지밀도 등의 장점이 있어서 차세대 리튬이차전지 음극활물질로 주목 받고 있다.

음극활물질	Lithiated phase	Mechanism	이론 용량	부피 변화	평균 전위
	1		(mAh/g)	(%)	(V)
리튬금속(Li)	Li	Alloy	3862	100	0.0
흑연(C)	LiC ₆	Insertion	372	12	~0.1
실리콘(Si)	Li _{4.4} Si	Alloy	4200	320	~0.16
주석(Sn)	Li _{4.4} Sn	Alloy	994	260	~0.4
LTO(Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	$Li_4Ti_7O_{12}$	Insertion	175	1	~1.5

〈표1-2〉 대표적인 음극활물질과 주요 특성.

이렇게 음극활물질의 종류 및 개질에 따라 전지의 용량, 출력, 수명 등 성능에 영향 을 준다. 음극활물질이 일반적으로 갖추어야 할 요구조건은 다음과 같다.[2]

1. 낮은 표준전극 전위를 가져야 한다.

- 낮은 표준전극 전위를 가지면 양극과 더불어 전지를 구성할 때 높은 전압을 가
- 질 수 있으며, 이를 위해 전위가 리튬금속의 전기화학 전위에 근접해야 한다. 2. 구조적 안정성이 있어야 한다.
 - 구조 변화가 크면 전지의 수명이 진행됨에 따라 반응의 비가역성이 높아지고 수
 명 특성이 줄어들게 된다.
- 3. 리튬이온과의 반응 가역성이 높아야 한다.
 - 이상적인 가역반응은 충·방전 효율이 100%이며 수명에 따른 반응 효율의 변화
 가 없음을 의미한다.
- 4. 전극 활물질 내 리튬이온의 확산 속도가 빠르고 및 전기전도도가 높아야 한다.
- 음극에서의 리튬이온의 확산 속도는 상대적으로 전지의 성능을 구현하는 데 중
 요하며, 전기전도도가 높아 전기화학 반응 시 전자의 이동이 쉬워야 한다.
- 5. 높은 전극 밀도를 가져야 한다.
 - 전극 밀도를 높이기 위해 음극활물질의 밀도가 높아야 하며, 이는 전지 설계에
 서 용량을 높이기 위한 중요한 요소이다.

1-1-1-1. 실리콘일산화물(SiO)

흑연을 음극활물질로 사용하기에는 용량의 한계에 부딪혀서, 리튬이온과 합금화 반 응을 일으키는 금속(Si, In, Pb, Ga, Ge, Sn, Al, Bi, Sb 등)을 음극활물질로 활용하기 시 작했다. 합금계 소재는 흑연에서의 삽입-탈리 충・방전 방식과 달리 합금(Alloying)-탈 합금(Dealloying) 방식에 의해 가역적 반응을 한다. 충전 과정에서 전자와 리튬이온을 받아 전기적 중성을 이루며 합금화가 되며, 방전 과정에서는 합금 속에 있는 리튬이온 이 빠져나오면서 탈합금화가 된다.

기존에 음극활물질로 사용되어온 흑연의 경우 이론 용량이 372mAh/g(LiC₆, 탄소원자 6개에 1개의 리튬 원자 저장)인데 반해, 실리콘은 4,200mAh/g(Li_{4.4}Si, 실리콘원자 1개에 4.4개의 리튬 원자 저장)의 높은 이론 용량을 갖는다. 이에 실리콘은 전지의 에너지밀 도를 높일 수 있는 소재로 주목받고 있으며, 가격이 저렴하고 매장량이 풍부할 뿐만 아니라 0.2~0.3V(vs.Li/Li⁺)의 낮은 작동전압의 장점이 있다.

하지만 실리콘을 음극활물질로 활용하기에는 리튬이온의 삽입-탈리 과정에서 구조적 안정성에 대한 문제가 있다. 흑연은 입자의 부피 변화가 10% 정도인데 실리콘은 400% 까지 변화하여 기계적 응력으로 인한 전극 입자의 균열이 있으며 임계점 이상의 응력 을 받으면 입자의 파괴가 일어난다. 충전 초기 음극에서 리튬과 실리콘은 합금화하여 이온결합을 만드는데, 이러한 결합상태는 취성이 약하여 부피 변화에 의한 균열이 더 쉽게 일어난다. 입자의 균열은 불규칙해서 입자 내부에 전해질이 접하지 못하거나 전 기적 단락이 발생하여 전지의 용량, 수명 등의 성능이 낮아지는 단점이 있다. 추가적인 합금화 반응으로 입자의 균열 및 파괴가 지속되면 입자에 새로운 표면이 형성되며 입 자 표면을 덮고 있던 SEI가 손상되고 새로운 SEI가 생성된다. 실리콘 음극의 단점을 보 완하기 위해 다른 원소와 복합체 형성, 입자 나노화, 탄소 코팅[3], 전해질 첨가제 등의 연구가 지속되었다. <그림1-4>에 실리콘 음극의 문제점과 이를 해결하기 위한 기존의 연구방향을 나타내었다.



<그림1-4> 실리콘 음극의 문제점과 해결하기 위한 기존의 연구 방향.[4]

실리콘일산화물(SiO) 음극은 실리콘 음극과 달리 초기충전에서 산화리튬(Li₂O), 리튬 실리케이트(Li_xSiO_y) 등의 리튬 산화물로 비가역적 매트릭스를 만든다.[5] 이러한 비가역 적 매트릭스는 많은 수의 리튬이온을 소비하지만, 리튬이온의 삽입-탈리 시 부피 변화 를 억제하는 완충재 역할을 한다. 또한 SiO 입자를 나노화 하여 절대적인 부피 변화를 줄이는 방법도 있으며, 부피 변화에 의한 저항 증가 문제를 해결하기 위해 SiO 입자 표면에 탄소를 코팅하여 전도성을 향상시키기도 한다. 그리고 입자 파괴로 SEI가 지속 적으로 재생성되면 전해액이 고갈되어 수명이 줄어들기 때문에 전해액 첨가제를 사용 하여 SEI가 팽창-수축 스트레스에 견딜 수 있도록 기술을 연구하고 있다.

이러한 방법으로 SiO는 실리콘보다 수명 특성을 개선했지만, 단독으로 음극활물질에 사용하는 것은 상업적으로 활용하기에 아직 부족하므로 기존의 음극활물질인 흑연에 SiO를 일부 첨가하여 혼합활물질 전극을 제작하는 추세이다.

1-1-2. 전해액

리튬이차전지에서 전해액은 양극과 음극 사이의 이온전달을 하는 매개체로서 입자의 계면반응을 통해 리튬이온을 주고받는다. 일반적으로 전지는 다공성 전극으로 제작되 어 있으므로 전해액은 전극 내부의 미세 기공까지 침투하여 반응한다. 전해액은 리튬 염과 용매으로 구성되어 있으며, 첨가제를 사용하여 안전성 및 성능을 개선하기도 한 다. 사용한 용매에 따라 액체 전해액, 고체 전해액, 고분자 전해액 등으로 분류한다. 대 부분의 상용화된 리튬이차전지는 작동전압이 높기 때문에 수계 전해액은 사용할 수 없 어서 유기용매에 리튬 염을 용해시킨 유기 액체 전해액을 사용한다. 리튬 염 및 유기 용매의 종류는 매우 많으나 전지용 재료는 한정되어 있으므로 전해액은 기본적으로 다 음과 같은 특성들이 요구된다.[2]

- 1. 이온 전도도가 높아야 한다.
 - 고속 충·방전 시 리튬이온의 삽입-탈리 속도와 전해액 내 리튬이온의 이동속도
 가 중요하며 일반적으로 요구되는 이온 전도도는 상온에서 최소 10⁻³S/cm 이상이
 다.
- 2. 전극에 대한 화학적, 전기화학적 안정성이 높아야 한다.
 - 전지는 양극과 음극에서 산화, 환원 반응으로 작동하기 때문에 전해액은 그에 상응하는 전위영역에서 전기화학적으로 안정해야 하며, 낮은 HOMO 및 높은 LUMO 값을 가진 것이 좋다. 또한 전지 내 소재 및 부품에 대해 화학적으로 안 정해야 한다.
- 3. 사용 가능한 온도 범위가 넓어야 한다.
 - 일반적으로 -20℃ 에서 60℃ 사이에서 안정적으로 작동하여야 한다.
- 4. 안전성이 우수해야 한다.
 - 용매로 가연성 유기용매를 사용하므로 고온 환경에서 발화 또는 인화로 인한 연소, 폭발 위험성이 있어서 발화점이나 인화점이 높아야 한다. 가능하면 난연성, 불연성인 소재가 바람직하며, 누액이나 폐기 시 외부환경에 노출 가능성이 있어서 독성이 낮아야 한다.
- 5. 가격이 저렴해야 한다.
 - 시장 경쟁에 따라 동일 성능 대비 가격이 저렴한 소재가 상용화에 유리하다.

전해액의 거동은 충전 시 전해액 내 리튬이온이 용매화 되어 대류, 확산에 의해 음 극 표면에 도달하고 전기이중층에 의해 전자를 받기 쉬운 상태가 된다. 이때 전극으로 부터 전자를 받아서 탈용매화된 후 리튬이온이 전극으로 삽입되면 전극 내 확산을 통 해 전지가 충전된다.

그리고 층·방전 시 산화-환원 반응에 의해 분해되어 전극 표면에 새로운 막을 생성 한다. 이 막은 전자 전도도는 낮으나 리튬이온의 전도도가 높아 마치 고체전해질과 같 은 거동을 보여 SEI라 불린다. SEI는 전해액의 분해 생성물로서 유기물 및 무기물로 이 루어져 있고, 유기물 층이 사슬 구조로 무기물 층을 감싸고 있기때문에 용매를 제외한 리튬이온만 선택적으로 통과 시켜서 전극의 안정적인 전기화학 반응을 돕는다. 그리고 추가적인 전해액 분해를 방지하기 위해 전자의 이동은 억제하는 역할도 한다. 비록 SEI 생성을 위해 전해액과 리튬이온을 소모하기 때문에 비가역 용량의 원인이 되고 있지 만, 초기 층·방전 시 소모되는 양에 비해 지속적으로 소모되는 양은 매우 적다. 전지 의 안정성 및 수명 향상을 위해 필수 요소이며, SEI의 화학적 조성이나 특성은 용매, 리튬 염, 첨가제에 따라 크게 영향을 받는다.

1-1-2-1. 리튬 염

리튬이차전지에서 전도성 염은 리튬 염을 사용하며, 리튬이온과 음이온으로 구성되 어 있고 용매에 용해/해리되어 전해액에 리튬이온을 제공하는 역할을 한다. 리튬 염의 특성은 음이온에 의해 결정되며, 높은 이온 전도도를 얻기 위해 용매에 잘 용해되고 리튬이온과 음이온으로 잘 해리되는 특성이 필요하다. 이온반경이 커서 전하가 비편재 화된 음이온을 가진 염일수록 해리도가 높기 때문에 일정 이상의 큰 직경을 갖는 음이 온이 필요하다. 하지만 음이온의 크기가 커질수록 점도의 증가로 인해 이동도는 감소 하기 때문에 해리도와 이동도는 반비례 관계에 있다. 하지만 크기에 의한 해리도의 증 감은 항상 일치하는 것은 아니고, 음이온과 함께 있는 프로톤의 산성도가 크면 해리도 가 높다고 하는 것이 적절하다. 따라서 카르복실산, 붕산, 탄산, 초산, 규산, 인산 등의 통상의 산은 산성도가 충분하지 않기 때문에 리튬 염의 해리능력은 낮다. 또한 음이온 이 크기 때문에 이동도는 작다. 대부분 사용 중인 리튬 염은 염소와 플루오르산 원자 를 포함하는 전자 흡인성이 강한 음이온을 갖는다.[6] 일반적으로 상용화된 리튬 염은 용해도나 화학적 안정성이 높은 무기산 음이온을 가진 리튬 염이며, 유기산 음이온을 가진 리튬 염은 고가, 집전체 부식, 낮은 내산화성 등의 문제점을 가지고 있어 대부분 상용화되지 못했다. 리튬 염의 종류는 다음과 같다.

리튬 염의 종류 : LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiNbF₆, LiTaF₆, LiFSI, LiTFSI, LiBOB, LiPO₂F₂, LiDFOB, Li(CF₃SO₂)₃C, Li(CF₃SO₂)₂N, LiCF₃SO₃

리튬 염 중 LiAsF4가 이온 전도도, 열적안정성, 내산화성 등의 특성이 가장 우수하나 비소의 독성 때문에 사용이 제한되어서, 이온 전도도가 높고 전극 내 부반응이 적은 LiPF6를 가장 많이 사용하지만, 열적 안정성이 낮고 전극 내 수분과의 반응으로 HF를 생성하여 부반응이 생기는 단점이 있다. 리튬이차전지용 리튬 염은 다음과 같은 특성 들이 요구된다.[7]

- 1. 높은 용해도와 해리도
 - 높은 이온 전도도를 얻기 위해 리튬 염의 용매에 대한 용해도와 리튬이온과 음
 이온의 해리도가 매우 중요하다.
- 2. 불활성 상태의 유지
 - 리튬 염은 전지 소재에 대해 불활성 상태를 유지해야 하며, 용해된 이온은 산화
 및 환원 분해에 대해 안정해야 하며 원하는 산화-환원 반응만 전극 표면에서 일
 어나야 하다.
- 3. 안전성 및 안정성 확보
 - 용해된 이온은 무독성이어야 하며, 열에 의한 반응에 대해 안정해야 한다.

몇 가지 리튬 염의 특성을 <표1-3>에 나타내었다.[2]

구분	LiPF ₆	LiBF ₄	LiCF ₃ SO ₃	Li(CF3SO2)2N	LiClO ₄
용해도	\bigcirc	0	\bigcirc	Ô	Ô
이온 전도도	\bigcirc	\bigcirc	\bigtriangleup	\bigcirc	\bigcirc
저온특성	\bigcirc	\bigtriangleup	\bigtriangleup	\bigcirc	\bigcirc
고온 안정성	Х	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	Х
재료적합성: Al	\bigcirc	\bigcirc	Х	Х	\bigcirc
재료적합성: Cu	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc

<표1-3> 리튬 염의 특성 비교.

(◎ : 매우 우수함, ○ : 우수함, △ : 보통, X : 열악함)

1-1-2-2. 용매

전해액의 용매는 리튬 염을 용해/해리하여 전지의 충·방전 과정에서 리튬이온이 원 활하게 이동할 수 있는 매개체 역할을 한다. 용매를 선정할 때, 비유전율이 높아서 리 튬 염을 가능한 한 많이 용해하고, 리튬이온을 잘 해리하여 자유 이온수를 높이는 용 매가 좋다. 점성은 리튬이온이 이동할 때 저항으로 작용하기 때문에 점도가 낮을수록 이온의 이동도가 높다. 용매가 안정하게 존재할 수 있는 전위범위를 확인하면 용매의 산화-환원에 따른 비가역 반응을 막을 수 있다. 전위범위는 실험조건에 따라 달라지기 때문에 주의해야 한다. 사용 가능한 온도영역은 융점과 비점을 기준으로 할 수 있지만, 저온에 대한 낮은 전기전도율과 고온에 대한 열안정성 문제가 있어서 최소한 -20℃ 에 서 60℃ 사이에 사용 가능해야 한다.

현재 사용되고 있는 대부분의 용매는 carbonate계 화합물이며 cyclic carbonate는 고 유전율, 고점도의 특징이 있고, linear carbonate는 저유전율, 저점도의 특징이 있다.[8] 따라서 다양한 용매의 비유전율, 점도, 융점, 비점을 비교하여 장단점을 보완하기 위해 혼합 용매 전해액을 사용한다. <표1-4>에 주로 사용되는 유기용매들의 물리화학적 특 성을 나타내었다.[2]

용매(약어)	비유전율	점도(cp)	융점(℃)	비점(℃)
Ethylene carbonate(EC)	89.6(40℃)	1.86(40℃)	39	248
Propylene carbonate(PC)	64.4	2.53	-49.2	241.7
Dimethyl carbonate(DMC)	3.12	0.59	0.5	90
Diethyl carbonate(DEC)	2.8	0.75	-43	126.8
Ethylmethyl carbonate(EMC)	2.9	0.65	-55	108
Dimethylsulfoxide(DMSO)	46.5	1.99	18.4	189
Acetonitrile(AN)	38	0.35	-45.7	81.8

<표1-4> 리튬이차전지용 유기용매의 물리화학적 특성.

새로운 용매의 개발 또는 혼합 최적화는 다음과 같은 요구조건을 만족시키기 위한 방향으로 진행된다.[2]

- 1. 전극의 전기화학적 반응 가역성을 향상한다.
 - PC용매는 흑연 음극에 대한 가역성이 낮지만, 부분 불소화 처리를 하거나 부분
 염소화된 EC를 혼합하면 흑연과의 분해반응을 억제하고 리튬의 삽입-탈리를 용
 이하게 한다.
- 2. 저온에서 높은 이온 전도도를 확보한다.
 - 저온에서 이온 전도도 향상을 위해 낮은 융점을 가지고 저온에서 저점도를 보이
 는 선형 에스터계 용매를 유전율이 높은 EC와 혼합하여 리튬 염에 대한 용해도
 를 높인다.
- 3. 고온에서 높은 안전성을 확보한다.
 - 불연/난연성을 높이기 위해 자기소화 능력이 있는 인산 에스테르, 불화 에스테 르, 불화 에테르 등을 EC/DEC에 혼합하면 난연성 발현에 효과적이다.

1-1-2-3. 전해액 첨가제

전해액 첨가제의 주된 기능은 전해액의 이온 전도도 및 전지의 성능, 안전성 향상이 다. 상용화된 전지에 적용되는 대부분의 전해액은 다양한 첨가제들을 미량으로 반드시 포함하고 있으며, 실제로 첨가제로 인해 전지의 성능과 안전성이 크게 영향을 받는다. 첨가제와 양극, 음극, 전해액 간 상호작용은 서로 다르게 나타난다.[2] 첨가제의 농도는 전해액 전체 특성을 변경하지 않도록 하며, 가격적 측면을 고려하여 0.5~10% 정도 첨 가한다. 다양한 특성을 가진 첨가제가 존재하지만, 이들의 역할은 크게 두 가지로 분류 할 수 있다. 첫 번째, 양극 및 음극 표면에 전기화학적 혹은 물리화학적 반응 또는 흡 착을 통해 SEI를 생성하거나 조절하여 전지의 안전성, 수명, 열적 안정성을 향상시킨 다. 두 번째, 전해액 자체의 특성을 향상시키는 것으로서 용매나 리튬 염에 직접 작용 하여 열적 안정성 및 이온 전도도를 높이거나 안전성을 저해하는 수분이나 HF 등을 제거하는 역할을 한다.[8]

흑연계 음극 표면에 SEI를 빠르게 생성하고 안정하게 유지하는 대표적인 첨가제로 VC(Vinylene carbonate)가 있다. VC는 초기 충전과정에서 안정적으로 SEI를 생성하고, 흑연계 층상 구조의 박리 또는 전해액과의 직접반응을 억제하여 전지 수명을 향상시킨 다. 또한, 양극에는 큰 영향을 주지 않으며 고온에서도 SEI가 안정성을 유지한다.[2]

한편 전해질 성분의 LUMO가 낮을수록 환원이 촉진되므로 LUMO가 낮은 성분이 리 튬과 먼저 반응하여 SEI 층을 생성하게 된다. 따라서 전해액 성분의 LUMO를 제어하게 되면 특정 물질과 리튬의 반응을 유도시킬 수 있으며, SEI 층의 조성과 구조를 제어할 수 있게 된다.[9]

예를 들어, 0.7V의 환원피크를 가진 EC 용매에 VC와 FEC를 첨가하였을 때, VC는 0.9V, FEC는 1.0V 부근에서 환원피크가 나타나며 EC보다 높은 환원 전위를 가지는 두 첨가제가 먼저 환원 분해되어 SEI를 생성하여 EC의 분해를 억제한다. 이러한 첨가제를 reduction-type 첨가제라고도 한다. reduction-type과 달리 reaction-type 첨가제는 용매 환원의 중간 화합물인 음이온 라디칼을 제거하거나 SEI의 주성분과 반응하여 SEI가 생성된다. 리튬 염 종류인 LiBOB를 reaction-type 첨가제로 활용하면 1.8V 부근에서 LiBOB가 먼저 분해되면서 SEI를 생성하는 과정에 참여하여 EC의 분해를 억제한다. reduction-type과 reaction-type 첨가제를 혼합한 VC + LiBOB 과 FEC + LiBOB의 경우 1.8V에서 LiBOB의 분해피크가 확인되지만 VC와 FEC에 해당하는 분해피크는 사라진다.[10]

1-2-1. 물성 평가

1-2-1-1. SEM & EDS

주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)은 샘플의 표면을 전자빔을 통해 Scan하여 Image화 시키는 전자현미경의 일종이다. 고속의 전자를 발사하면 전자가 시 료 표면에 충돌 및 상호작용하여 시료에서 전자와 같은 물질이 튀어나오는데, 이를 분 석하는 방법이다. 원리 및 구조적으로 광학 현미경과는 다르다. 가장 큰 차이점은 전자 현미경은 빛 대신 전자선을 사용한다는 것이다. 광학 현미경은 빛과 유리 렌즈를 사용 하여 상을 만드는데, 전자선은 유리를 통과하지 못하기 때문에 SEM은 전자빔과 전자 렌즈를 쓴다.

SEM은 기본적으로 electrone probe(1차 전자빔)을 생산하기 위한 electron optical system이 갖춰져야 한다. 전자총(Electron gun)이라고도 하며 광원으로 쓰이는 전자를 만들고 가속시키며 전자를 공급하는 역할을 한다. 주로 열에 의해 가열된 필라멘트에 전자를 방출하는 terminonic emission gun을 사용한다. 시료에서 반사되거나 반응하여 방출되는 secondary electron(2차 전자)를 검출하고 모으기 위한 detector도 필수적이다. 시료에서 방출된 2차 전자는 높은 전압에 의해 scintillator에 부딪히게 되고 빛을 내게 된다. 이 빛은 photo-multiplier tube를 통과하며 다시 전자의 형태로 바뀌게 되고 증폭 되어 전기적인 신호로 바뀐다. Condenser lense와 objective lens는 전자를 모아주고 초 점을 맞추어주는 역할을 하며 자기장을 걸어 전자빔을 조절하는 magnetic lens를 사용하기도 한다. 분석의 신뢰성을 높이기 위해 시료 표면을 진공증착 장치나 이온코팅 장 치 등을 이용하여 금, 백금, 팔라듐 등의 금속으로 코팅하는 과정을 거친다. SEM 장치 의 개략도는 <그림1-5>와 같다.



<그림1-5> SEM 장치 개략도.

시료는 고진공 상태에서 측정되므로 도중에 수분, 용매 및 기타 기화될 수 있는 물 질이 존재할 경우 진동도를 유지하지 못하기 때문에 분석이 어려우며 원래의 형태가 변형될 수 있으므로 주의해야 한다. 전자총에서 가속된 전자빔이 시료 표면에 닿을 때 입체적 이미지를 확인할 수 있는 이차전자(SE, Secondary electron), 다른 원소들을 구 분할 수 있는 후방산란전자(BSE, Back scattered electron) 등이 <그림1-6>과 같이 발생 한다. 또한 X-Ray 및 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 장비를 이용하여 시료의 성 분을 분석할 수 있다.



<그림1-6> SEM 분석 발생 전자의 종류.

본 연구에서는 pilot scale로 제작한 양극 및 음극 전극 표면의 분석을 위해 SEM(Gemini, ZEISS) 및 EDS(Gemini, ZEISS)을 활용하였다. SEM을 통해 전극 소재의 형 상을 확인하기 위해 x0.5k~x20k 비율로 분석하였다. 또한, 양극 및 음극의 표면을 확인 하기 위해 x0.5k~x5k 비율로 분석을 진행하였다. 그리고 EDS를 통해 주요성분 Mapping 으로 소재 분산성을 확인하였다.

1-2-1-2. 전해액 이온 전도도

전해액의 이온 전도도는 전지의 출력 특성 등 전지 성능에 직접적으로 연관되므로 매우 중요하다. 이온 전도도(σ)는 아래 식과 같이 이온을 수송하는 역할을 맡은 이온 종(i), 전하수(z), 농도(c) 및 이동도(η)에 비례한다.

$$\sigma = N_A e \sum |z_i| c_i \eta_i [S/cm]$$

여기서 N_A 는 아보가드로수이며 e는 전자의 전하량이다. 따라서 이온 전도도는 첨가 된 리튬 염 중에서 이온으로 해리된 자유이온의 수가 많고, 그 이온들의 이동이 빠를 수록 높아진다. 이동도(η)는 Stokes 법칙에 따라 아래 식으로 표시되며, 이는 Einstein 식에 의해 확산계수(D)와도 관계가 됨을 알 수 있다. 여기서 λ는 극한몰전도도, z는 전하수, F는 Faraday 상수, e는 단윈전자의 전하량, r은 이온반경, μ는 점도, R은 기체 상수, T는 절대온도이다.[2]

$$\eta = \frac{\lambda}{zF} = \frac{ze}{6\pi\mu r} = \frac{zFD}{RT} \left[cm^2/V \cdot s \right]$$

본 연구에서는 전해액 후보군을 온도별(-20℃, 0℃, 23℃, 60℃)로 나누어 이온 전도 도를 측정하였다. 항온수조(RW-0540G, Jeiotech)를 측정온도로 맞춘 뒤 전해액이 담긴 병을 10분간 담가 전해액이 측정온도로 변화 및 유지되도록 하였다. 디지털온도계 (Tes-1300, Tes)로 전해액의 온도를 확인한 후 휴대용 멀티미터(SevenGo Duo pro, Mettler Toledo)에 전극(InLab 738-ISM, Mettler Toledo)을 장착하여 측정하였다.

1-2-1-3. 전해액 점도

유체의 성질은 끈적임이 있는 것과 그렇지 않은 것으로 나눌 수 있다. 이 끈적임의 정도를 점성이라고 하는데, 서로 붙어 있는 부분이 떨어지지 않으려는 것으로 유체 안 에 존재하는 마찰력에 의한 것이다. 점성의 크기는 점도라고 하는 물리량으로 나타내 며, 유체 내부의 흐름을 평행한 얇은 층이라고 가정했을 때 위층이 아래층을 당기는 힘의 정도이다. 점도는 외부로부터의 힘(전단력)에 대하여 수직 방향으로 작용하는 단 위 면적당 액체 내부 저항의 크기(전단응력)로 정의된다. 이동 평판을 일정한 속도로 운동시키는 데 필요한 힘을 전단력이라고 부르고 전단력은 평판의 면적과 이동속도에 는 비례하고 두 평판 사이의 거리에는 반비례한다. 이와 관련하여 Newton의 점성 법칙 <그림1-7>을 통해 아래 식으로 정리할 수 있다.

$$F = \mu A \frac{\Delta v}{\Delta y} [N]$$



<그림1-7> Newton의 점성 법칙 원리.

여기서 F[N]는 층을 움직이는 데 필요한 힘, A[m²]는 층의 면적, Δv[m/s]는 위아래 층의 속도차, Δy[m]는 양쪽 층 사이의 거리, μ[Pa·sec]는 점도(점성계수)를 나타낸다. 본 논문에서 점도(μ)의 단위를 cP로 기재하였으며 1cP=0.001Pa·sec 이다. 또한 F/A를 τ(타우)라고 하면 아래 식으로 정의할 수 있다. τ[Pa]는 단위 면적당 마찰력을 나타내 는데, 다시 말해서 유체의 점성에 의한 전단력이라고 생각할 수 있다. 전단력의 반대되 는 힘은 전단응력이라고 한다.

$$\frac{F}{A} = \tau = \mu \frac{\Delta v}{\Delta y} [Pa]$$

Δv와 Δy를 속도 구배(ý)로 간단하게 표현할 수 있으며 국부의 속도 구배는 전단율 로 표시하며, 속도 구배를 활용하여 점도(μ)를 아래 식으로 표현할 수 있다.

$$\dot{\gamma} = rac{\Delta v}{\Delta y} \qquad \mu = rac{\tau}{\dot{\gamma}} [Pa \cdot sec]$$

한 물질의 점도 값이 전단율 변화에 무관한 유체를 Newtonian fluid라고 하며 회전형 점도계에서 서로 다른 rpm으로 점도를 측정했을 때, 그 측정값이 rpm의 변화와 관계 없이 일정하다. 이에 비해 전단응력 대 전단율의 관계가 일정하지 않아서 rpm에 따라 서 점도가 변하는 특성을 가진 유체를 Non-Newtonian fluid라고 하는데 대부분의 유체 가 이에 속한다. 이와는 별개로 시간에 대한 영향 여부에 따라 시간의존성을 가진 type과 시간에 무관한 type으로 나뉜다.

따라서 유체의 점도는 측정 조건(Spindle, rpm, 측정시간, 온도) 따라 다양하게 달라질 수 있다. 따라서 점도 평가를 위해서는 이러한 모든 조건이 일치하여야 동일한 값을 가질 수 있으며, 각 조건에 따른 점도의 변화로부터 유체의 특성을 비교 평가할 수 있 다.

본 연구에서의 점도 측정은 전해액 후보군을 온도별(-20℃, 0℃, 23℃, 60℃)로 측정 하였다. 측정 장치는 회전형 점도계(DV-III, Brookfield)이며 spindle은 전단율, 시료량, 사용 챔버 등을 고려하여 SC4-18로 선정하였다. 측정 시료량은 6.7ml 이며, rpm은 50rpm, 100rmp, 150rpm이다. 측정시간은 interval time 1초, test time 3분으로 2회 진행 하였으며, 점도 측정 시 torque 값이 5% 이하의 구간은 제외하였다.

1-2-2. 전기화학 평가

1-2-2-1. 초기용량

초기용량 평가는 전지 소재의 비가역 용량 및 충·방전 효율을 확인할 수 있으며, 전지 설계의 중요한 인자이다. 초기 충전 및 방전 과정에서의 IR drop 및 전압/용량 그 래프를 통해 적용 소재의 특성을 확인할 수 있다. 평가 방법은 다음과 같다.

Coin half cell은 제작 완료 후 24시간 aging 뒤 초기용량 평가를 위해 충방전기 (Basytec)를 사용하였으며, 상온(23℃)에서의 CC(0.2C/~0.01V), CV(0.01V/~0.05C) 충전 및 CC(0.2C/~2.0V) 방전 데이터를 분석하였다.

Pouch full cell은 제작 완료 후 24시간 aging 뒤 초기용량 평가를 위해 충방전기 (ETH)를 사용하였으며, 상온(23℃)에서 formation 및 degassing 공정을 완료한 후 CC(0.2C/~4.2V), CV(4.2V/~0.05C) 충전 및 CC(0.2C/~3.0V) 방전 데이터를 활용하였다. X 축은 capacity(mAh/g or mAh), Y축은 voltage(V)를 표시하였다.

1-2-2-2. dQ/dV

본 연구에서 dQ/dV 평가는 전해액 첨가제에 따른 SEI 형성을 확인하기 위한 방법으 로 활용하였으며, 전압 peak와 전해액 첨가제의 환원 전압 및 LUMO를 비교하여 성능 을 예측 및 검증하였다.

dQ/dV를 위해 충방전기(Basytec or ETH)의 첫 충전 데이터를 분석하였다. Coin half cell의 경우 초기용량 평가의 첫 CC(0.2C/ ~0.01V) 충전 데이터를 분석하였다. Pouch full cell의 경우 formation 과정의 첫 CC(0.05C/~3.8V(SOC 30%)) 충전 데이터를 분석하 였다. X축은 voltage(V), Y축은 dQ/dV를 표시하였다.
1-2-2-3. 출력(C-Rate)

출력 특성은 전지의 용량을 1Ah라고 가정하였을 때, 1C 평가 시 전류를 1A로 인가 하는 것을 말한다. C의 값이 클수록 고속 평가이고 저속에서의 발현 용량과 고속에서 의 발현 용량의 편차가 적을수록 출력 특성이 좋다.

초기용량 평가가 완료된 pouch full cell의 출력 특성 확인했으며, 상온(23℃)에서 충 방전기(ETH)로 평가하였다. 충전은 CC(0.2C/~4.2V), CV(4.2V/~0.05C)로 동일하게 하였으 며, 방전은 CC(1C, 3C/~3.0V)로 진행하였다. X축은 voltage(V), Y축은 discharge capacity(%) 값을 표시하였다.

1-2-2-4. 임피던스(EIS)

본 연구에서는 임피던스(EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) 평가 결과를 pouch full cell의 출력, 수명 평가 결과와 비교하여 성능을 예측 및 검증하는 데 활용 하였으며, 임피던스 곡선의 첫 반원(SEI 계면 임피던스) 크기에 따른 분석을 하였다.

임피던스 평가는 pouch full cell 초기용량 평가 후 4.2V(SOC 100%)까지 충전된 전지 를 이용하여 상온(23℃)에서의 EIS(Bio-Logic, VSP) 평가를 진행하였으며, frequency 범 위는 100kHz-10mHz로 설정하였다. X축은 Im Z(Ω), Y축은 Re Z(Ω)를 표시하였다.

1-2-2-5. 수명(Cycle)

초기용량 평가가 완료된 coin half cell의 수명 특성을 확인했으며, 상온(23℃)에서 충 방전기(Basytec)로 평가하였다. 평가는 CC(1C/~0.01V), CV(0.01V/~0.05C) 충전 및 CC(1C/ ~2.0V) 방전 조건으로 150cycle 진행하였고, 각 단계별 rest는 10분으로 설정하였다.

초기용량 평가가 완료된 pouch full cell의 수명 특성을 확인했으며, 상온(23℃)에서 충방전기(ETH)로 평가하였다. 평가는 CC(1C/~4.2V), CV(4.2V/~0.05C) 충전 및 CC(1C/ ~3.0V) 방전 조건으로 500cycle 진행하였고, 각 단계별 rest는 10분으로 설정하였다. X 축은 discharge efficiency(%), Y축은 cycle number를 표시하였다.

제 2장. Graphite/SiO(10wt%) 음극을 적용한 coin half cell 수명 향상

을 위한 전해액 첨가제 FEC 함량 최적화 연구

2-1. 개요

전지는 초기 formation시 음극의 계면에 전해액과의 반응으로 SEI를 생성하는데 이는 전지의 성능에 큰 영향을 미친다. SiO가 첨가된 음극활물질의 경우 지속적인 충전-방 전 과정에서 전극의 팽창-수축 스트레스에 의해 SEI가 손상되어 음극 전극을 충분히 보호하지 못해 전지의 성능이 저하된다. 또한, 손상된 SEI를 메우기 위해 지속적으로 SEI를 재생성하여 두꺼운 SEI를 만들어 리튬 이온의 이동속도를 저하시켜 출력 특성도 낮아지며, 전해액의 고갈 및 추가적인 전해액 분해반응으로 성능 저하를 가속화 한다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서 제 2장. 에서는 전해액 첨가제로 FEC를 사용했고, 안정적으로 SEI를 생성하여 SiO가 첨가된 음극을 적용한 전지의 성능이 향상된 것을 확인하였다.

전해액에 많이 사용하는 EC 용매의 분해 전위보다 앞선 전위에서 분해되는 FEC 첨 가제를 첨가해줌으로써, SEI 생성을 위한 분해반응이 EC보다 먼저 일어나게 하여 EC 용매의 소모를 줄이고, FEC가 생성하는 유연성 있는 SEI는 팽창-수축 스트레스에 안정 적이기 때문에 수명 향상에 도움을 준다. 또한, FEC의 함량에 따른 전지의 수명 특성 을 비교하여 최적화된 조성을 확인하였다. 2-2. 실험 준비

2-2-1. 음극 전극 제조

음극 전극에는 인조흑연(FSNC-4, Shanshan tech.)과 실리콘일산화물(SiO)(CC 5µm, Osaka Titanium)을 9:1 비율(wt%)로 혼합한 활물질을 사용했고, Denka black(Li250, Denka)을 도전재로 사용했다. 소재 및 집전체 간 결착력을 위해 CMC(MAC350HC, Nippon Paper) 와 SBR(BM451B, ZEON)을 바인더로 사용했으며, 전극 제조 용매로는 증 류수를 사용했다.

전극 조성은 다음 <표2-1>과 같고, 30L급 Planetary&Dispersion mixer(CIS)로 전극 슬 러리를 제조했다. 슬러리 분산성을 높이기 위해 믹싱 단계별로 Blade rpm, 시간, 소재 투입량 및 순서를 설계했다.

균일하게 분산된 슬러리는 Slot die coater(CIS)를 이용하여 구리집전체(10μm, sk넥실 리스)에 6.79mg/cm² loading level로 단면 코팅했다. 코팅 전극은 Roll press(Fortix)를 이 용하여 1.5g/cc composite density로 프레싱했다.

구분		제조사	제품명	조성(wt%)
활물질(<mark>90wt%</mark>)	Artificial Graphite	Shanshan Tech.	FSNC-4	86.40
활물질(<mark>10wt%</mark>)	SiO	Osaka Titanium	SiO CC 5µm	9.60
도전재	Denka black	Denka	Li250	1.00
바인더	CMC	Nippon Paper	MAC350HC	1.50
바인더	SBR	ZEON	BM451B	1.50

〈표2-1〉 음극 전극의 소재 및 조성표.

2-2-2. Coin half cell 조립

SiO가 첨가된 음극 전극의 수명 성능 향상을 위한 전해액 최적화 평가는 coin half cell(5종 부품 CR2016, Hosen)로 진행하였다. 기준전극으로는 리튬메탈(16∅, Hosen), 작 업전극으로는 2-2-1.에서 제시한 단면 음극(14∅)을 사용하였다. 분리막은 SC1222(16µm, W-Scope)를 사용했으며, 전해액은 1M LiPF6 EC:EMC:DMC(30:50:20, v%/v%/v%) (Enchem)를 Ref로 적용했다. 비교 실험군은 다음 <표2-2>와 같이 Ref 전해액에 FEC(Enchem)를 5, 10, 15, 20, 30wt% 첨가하여 적용하였다. 제작환경은 Dry room(D.P -55℃)이며, Coin cell auto crimper(Hosen)를 사용했다. Coin half cell 제작 모식도는 <그림2-1>과 같다.

No.	샘플명	전해액 구성	비율(wt%)
1	Ref	1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	100.0
ე	FFC5wt9/	1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	95.0
Ζ	FECJW1%	FEC	5.0
ŋ		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	90.0
3	reci0wt%	FEC	10.0
Λ		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	85.0
4 11	FECI3W1%	FEC	15.0
E EEC90m+0/		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	80.0
Э	FEC20W1%	FEC	20.0
6		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	70.0
	recount%	FEC	30.0

〈표2-2〉 Coin Half cell 평가 전해액 실험군.

Cap	ſ		200 um
Spring	and the second s		700 um
Spacer			300 um
Li-metal			200 <mark>u</mark> m
Electrolyte			40 ul
Gasket	\subset	\geq	*
Separator			16 um
Electrolyte		0	40 ul
Electrode			58 um
Case			250 um

<그림2-1> Coin Half cell 제작 모식도.

2-3-1. 전기화학 평가

2-3-1-1. 초기용량

제작된 음극 coin half cell은 〈표2-3〉과 같은 조건으로 초기용량 평가를 진행하였다. SiO가 첨가된 음극의 특성상 초기 SEI 생성에 의한 비가역 용량이 크기 때문에 충·방 전 효율 낮다. 〈그림2-2〉 및 〈그림2-4〉을 보면, FEC가 첨가된 전해액을 사용한 전지의 경우 Ref 대비 초기 효율이 상승한 것뿐만 아니라 충전 시 IR drop이 개선된 것으로 보아 다른 연구 결과인 〈그림2-3〉에서처럼 FEC가 생성한 SEI가 리튬-실리콘 합금화에 도움을 준 것으로 보인다.[11][12] EC에 의해 생성된 SEI는 〈그림2-5〉와 같은 과정에서 HF, Li₂CO₃에 의해 IR drop 및 용량 감소가 일어나는데 FEC는 HF를 제거하는 역할도 하므로 이러한 결과를 나타낸 것으로 보인다. 〈표2-4〉와 같이 첫 충·방전 효율은 85% 미만으로 나타났지만, 이후 2번의 충·방전에서 FEC가 첨가된 전지는 95% 이상의 안 정적인 효율을 나타낸 것을 볼 수 있다.

충·방전 조건			
Charge(CC)	0.2C / ~0.01V		
Charge(CV)	0.01V / ~0.05C		
Rest	10min		
Discharge(CC)	0.2C / ~2.0V		
Rest	10min		
Cycle	3cycle 반복		

<표2-3≻ Coin Half cell 초기용량 평가 조건.



<그림2-2> Coin Half cell 초기용량 평가 lst cycle 충・방전 결과.



Figure 1. Voltage profiles of the first lithiation-delithiation cycle of SiNW electrodes and their irreversible capacity loss in three electrolyte solutions at 30 °C. (a) EC-DMC/LiPF₆, (b) EC-DMCFEC/LiPF₆, and (c) DMC-FEC/LiPF₆. (Inset) Voltage profile at the beginning of the processes.

<그림2-3> Si-Nanowire 음극의 초기용량 평가 결과.[12]



<그림2-4> Coin Half cell 초기용량 평가 lst cycle 효율.



<그림2-5> Si 음극에서의 FEC에 의한 SEI 형성 과정 모식도.[13]

세포머	-	초기 충・방전 효율(%)
~유프 영	1 st cycle	2 nd cycle	3 rd cycle
Ref	65	90	94
FEC5wt%	83	95	96
FEC10wt%	84	95	96
FEC15wt%	83	95	96
FEC20wt%	83	95	96
FEC30wt%	85	96	97

<표2-4≻ Coin Half cell 초기용량 평가 효율.

2-3-1-2. dQ/dV

Coin half cell의 초기 충전 data dQ/dV 분석을 통해 <그림2-6>과 같이 다른 연구 결 과와 마찬가지로 1V 아래에서 FEC 첨가제의 환원 피크가 발생한 것을 볼 수 있으며, 이 구간에서 음극 표면에 FEC에 의한 SEI가 생성된 것으로 보인다. 0.7V 아래에서 환 원되는 EC보다 높은 전위에서 먼저 환원이 됨으로써 EC 용매의 환원 분해를 억제한 것으로 보인다.[14] <그림2-7>의 EC 및 FEC의 LUMO를 비교하였을 때 EC가 FEC보다 LUMO가 높기 때문에 이러한 결과를 나타낸 것으로 판단된다. Ref 또한 EMC나 DMC 의 LUMO 에너지준위가 EC보다 높기 때문에 EC의 분해피크만 확인된다.[15]



<그림2-6> Coin Half cell 초기 충전 data dQ/dV.



<그림2-7> 전해액 용매 및 첨가제의 에너지 준위 비교.[16]

2-3-1-3. 수명(cycle)

전해액 첨가제 FEC의 수명 향상 확인 및 함량별 수명 특성 비교를 위해 수명 평가 를 진행하였다. 초기용량 평가가 끝난 coin half cell을 〈표2-5〉와 같은 조건으로 수명 평가를 진행하였다.

〈그림2-8〉의 수명 평가 결과를 보면, FEC를 첨가제로 활용한 전지의 경우 Ref 와는 달리 100cycle 이상 수명이 유지되는 것을 확인하였다. 〈그림2-5〉 및 〈그림2-9〉를 보면 FEC는 LiF 무기막과 더불어 폴리머와 비슷한 형태의 SEI를 생성한다. LiF는 HF에 의한 가스발생을 억제하고 유기막보다 밀도가 높으며, 폴리머 형태의 SEI는 SiO가 첨가된 음 극의 팽창-수축 스트레스를 견딜 수 있는 유연성을 가지고 있어서 SEI 손상에 의한 재 생성이 적기 때문에 추가적인 전해액 소모가 적고 안정적으로 충전-방전이 가능하기에 수명이 향상된 것으로 보인다.

FEC가 10wt% 이상 첨가된 전해액 실험군에서 약 150cycle의 수명이 유지되나 그 중 10wt%가 첨가 비율 대비 높은 방전효율을 나타낸다. 전해액은 성능뿐만 아니라 가격적 인 측면도 중요하기 때문에 10wt%가 최적 함량으로 볼 수 있다.

く표2-5>	Coin	Half	cell	수명	평가	조건.
• •					<u> </u>	

충·방전 조건			
Charge(CC)	1C / ~0.01V		
Charge(CV)	0.01V / ~0.05C		
Rest	10min		
Discharge(CC)	1C / ~2.0V		
Rest	10min		
Cycle	150cycle 반복		



<그림2-8> Coin Half cell 수명 평가 결과.



<그림2-9> 충전-방전에 따른 SiO 첨가 음극의 팽창-수축과 SEI 변화 모식도.

제 3장. NCM811 양극 및 Graphite/SiO(10wt%) 음극을 적용한 pouch full cell 성능 향상을 위한 전해액 첨가제 선정 및 조성 최적화 연구

3-1. 개요

제 3장.에서는 pilot scale로 제작한 NCM811 양극과 Graphite/SiO(10wt%) 음극을 적용 한 고에너지밀도 pouch full cell을 제작하여 평가를 진행하였다. 전지는 양극과 음극에 서의 산화-환원 반응에 의해 작동하므로 음극에서의 좋은 성능을 발현한 첨가제가 양 극에서는 안 좋게 작용할 수 있기 때문에 full cell 평가가 반드시 필요하다. 제 2장.에 서 확인한 FEC 첨가제의 수명 향상 기능을 pouch full cell에서도 확인하고, FEC 외에 추가로 〈표3-1〉에 나타낸 것과 같이 시중에서 많이 사용되는 전해액 첨가제인 DMAA, LiBOB, LiPO₂F₂, LiFSI를 적용하여 고에너지밀도 상용 전지의 성능 향상을 위한 전해액 첨가제 선정 및 조성 최적화 평가를 진행하였다.

첨가제명	주요 기능
DMAA (N,N-Dimethyl acrylamide)	수명, 출력 향상
LiBOB (LithiumBis(oxalato)borate)	안정성, 상온/저온 출력, 수명 향상
$LiPO_2F_2$ (Lithium difluorophospate)	수명, 출력 향상
LiFSI Lithium bis(fluorosulfonyl)imide	수명, 저온 특성 향상

〈표3-1〉 전해액 첨가제 실험군의 주요 기능.

3-2-1. 양극 및 음극 전극 제조

양극 전극에는 NCM811(8NJ14, Posco)을 활물질로 사용했고, Denka black(Li250, Denka)을 도전재로 사용했다. 소재 및 집전체 간 결착력을 위해 PVDF(Solef5130, Solvay)를 바인더로 사용했으며, 전극 제조 용매로는 NMP(Ashland)를 사용했다. 양극 조성은 <표3-2>이며, 음극 전극의 소재 및 조성은 2-2-1. 에 제시한 것과 같다.

양극 및 음극 모두 30L급 Planetary&Dispersion mixer(CIS)로 전극 슬러리를 제조했 다. 슬러리 분산성을 높이기 위해 믹싱 단계별로 blade rpm, 시간, 소재 투입량 및 순 서를 설계했다.

균일하게 분산된 슬러리는 Slot die coater(CIS)를 이용하여 양극은 알루미늄 집전체 (15μm, 삼아알미늄) 27.61mg/cm² loading level로 코팅했으며, N/P 는 1.3으로 설계하여 음극은 구리 집전체(10μm, sk넥실리스)에 13.57mg/cm² loading level로 양면 코팅했다. 코팅된 전극은 Roll press(CIS)를 이용하여 양극은 3.0g/cc, 음극은 1.5g/cc composite density로 프레싱했다. 전극제작 과정은 <그림3-1>과 같으며, 제작된 전극은 <그림3-2> 과 같다.

	구분	제조사	제품명	조성(wt%)
활물질	NCM811	Posco	8NJ14	94.00
도전재	Denka black	Denka	Li250	3.00
바인더	PVDF	Solvay	solef 5130	3.00

<표3-2> 양극 전극의 소재 및 조성표.



<그림3-1> Pilot scale 전극 제작 공정도.



<그림3-2> Pilot scale 전극 제작 완성품.(좌 : 양극, 우 : 음극)

3-2-2. Pouch full cell 조립

제 2장.의 FEC 첨가제를 활용한 수명평가 결과를 기반으로 다양한 첨가제를 추가하 여 pouch full cell의 성능 향상을 위한 전해액 최적화 평가를 진행하였다. Pouch full cell 조립은 3-2-1.에서 제시한 양극 및 2-2-1.에서 제시한 음극을 활용하였으며, 분리 막은 SC1222(16µm, W-Scope)를 사용했고, Z-Stacking으로 600mAh급으로 설계하였다. 전해액은 〈표3-3〉와 같이 1M LiPF6 EC:EMC:DMC(30:50:20, v%/v%/v%) (Enchem)를 Ref 로 적용했다. 비교 실험군 전지는 Ref 전해액에 FEC 최적 함량인 10wt%를 기본으로 LiBOB, LiPO₂F₂, LiFSI를 첨가하였다. 전지 첨가하고 DMAA, 제작을 위해 Punching&cleaning M/C(Techland), Z-Stacking M/C(Techland), Tab welding M/C(Techland), Pouch forming M/C(Techland), 3-Side sealing M/C(Techland), EL injection(Techland), Hot press(Fortix)를 사용하였으며 조립 공정 별 product는 <그림 3-3>과 같다.

No.	샘플명	전해액 구성	비율(wt%)
1	Ref	1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	100.0
2	FFC10wt%	1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	90.0
<u>ل</u>	I LOIOWU/0	FEC	10.0
		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	87.5
3	FN	FEC	10.0
		N,N-Dimethylacrylamide	2.5
		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	89.5
4	FB	FEC	10.0
		LiBOB	0.5
		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	89.0
5	FP	FEC	10.0
		LiPO ₂ F ₂	1.0
		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	89.0
6	FSI	FEC	10.0
		LiFSI	1.0
		1M LiPF6 EC:EMC:DMC(3:5:2)	88.0
7	EDCI	FEC	10.0
(FP51	LiPO ₂ F ₂	1.0
		LiFSI	1.0

<표3-3> Pouch full cell용 전해액 실험군.



<그림3-3> Pouch full cell 조립 공정 및 product.

3-3-1. 물성 평가

3-3-1-1. SEM & EDS

본 연구에서는 Pilot scale의 양극 및 음극 전극을 제작하여 전지 평가를 진행했다. 전지의 성능을 좌우하는 요소 중 하나가 전극 소재의 분산성이다. 용량을 발현하는 활 물질, 전도성을 높여주는 도전재 등의 소재 분산성을 확인하기 위해 SEM과 EDS로 정 성분석을 진행하였다. 양극, 음극 주요 소재의 형상 및 극판의 표면을 SEM으로 분석한 결과는 <그림3-4>, <그림3-5>, <그림3-6>과 같다. SEM 분석 결과 양극 및 음극 활물질 주변에 도전재의 분포가 잘 되어 있는 것을 확인할 수 있다.



<그림3-4> 전극소재 SEM 분석1. (a : NCM811(배율 : x2.0k), b : Denka black(배율 : x20.0k))



<그림3-5> 전극소재 SEM 분석2. (a : 인조흑연(A.G)(배율 : x1.0k), b : SiO(배율 : x5.0k))



<그림3-6> 양극 및 음극의 극판 SEM 분석. (a : 양극(배율 : x2.0k), b : 음극(배율 : x2.0k))

양극 전극의 EDS 분석을 통해 <그림3-7>과 같이 양극활물질인 NCM811의 Ni, Co, Mn, O 원소를 확인하였고, 도전재인 Denka black의 C 원소 및 PVDF 계열 바인더 solef 5130의 F 원소를 확인하였다. EDS Mapping으로 확인한 결과 <그림3-8>과 같이 원소의 분포가 고른 것으로 나타났으며, 전극 내 소재의 분산성이 높다고 판단된다.



<그림3-7> 양극 EDS 분석.



<그림3-8> 양극 EDS Mapping.

(Ni : Nickel, Co : Cobalt, Mn : Manganese, C : Carbon, O : Oxygen, F : Fluorine)

음극 전극의 EDS 분석을 통해 <그림3-9>과 같이 음극활물질인 A.G 및 SiO의 C, Si, O 원소를 확인하였고, 도전재인 Denka black의 C 원소를 확인하였다. EDS Mapping으 로 확인한 결과 <그림3-10>와 같이 원소의 분포가 고른 것으로 나타났으며, 전극 내 소재의 분산성이 높다고 판단된다.



<그림3-9> 음극 EDS 분석.



100µm

<그림3-10> 음극 EDS Mapping.

(C : Carbon, Si : Silicon, O : Oxygen)

3-3-1-2. 전해액 이온 전도도

전해액 실험군 별 이온 전도도를 저온에서 고온까지 측정였다. 이온 전도도는 전지 성능에 직접적인 연관이 있으며, 이온 전도도가 높을수록 전지 성능이 좋게 나타난다. 이온 전도도 측정 결과 〈그림3-11〉 및 〈표3-4〉를 보면 Ref 및 FSI가 모든 온도 범위에 서 대체적으로 이온 전도도가 높았고, FP 및 FPSI가 대체적으로 이온 전도도가 낮았다. 하지만 전해액 실험군 전체적으로 큰 차이가 없었으며, 온도가 증가할수록 이온 전도 도가 높아지고 실험군 별 편차가 증가하는 것을 확인하였다.



<그림3-11> Pouch full cell용 전해액 이온 전도도 측정 결과.

샘플명	온도별 이온 전도도(mS/cm)				
	-20℃	0°C	23°C	60°C	
Ref	3.24	6.09	10.11	16.35	
FEC10wt%	3.10	5.93	9.98	16.40	
FN	3.04	5.81	9.84	16.07	
FB	2.98	5.78	9.82	16.28	
FP	2.82	5.42	9.23	15.29	
FSI	3.07	5.90	10.07	16.49	
FPSI	2.75	5.42	9.32	15.49	

<표3-4> Pouch full cell용 전해액 이온 전도도 측정 결과.
3-3-1-3. 전해액 점도

전해액의 역할은 리튬 이온이 이동할 수 있는 매개체로 이온에 의한 전하의 이동이 가능할 수 있게 한다. 점도는 이러한 전하의 이동에 영향을 주는 요소 중 하나이다. 점 도는 용매의 유전율과도 연관성이 있으며 유전율이 높을수록 리튬이온이 잘 해리 되어 점도가 높아진다. 적정한 점도를 맞추기 위해 저점도의 Linear carbonate와 고점도의 Cycllic carbonate를 혼합하여 사용하는 경우가 많다.

전해액 실험군 별 점도를 저온에서 고온까지 측정였다. 측정 결과 〈그림3-12〉 및 〈표3-5〉를 보면 FPSI가 모든 온도 범위에서 대체적으로 점도가 높은 것을 볼 수 있으 며, 고온에서 FN을 제외하고 대체적으로 낮은 점도를 나타냈다. 저온에서는 전해액 별 점도의 편차가 크지만, 고온으로 갈수록 편차가 줄어드는 것을 확인할 수 있다.



<그림3-12> Pouch full cell용 전해액 점도 측정 결과.

샘플명 -	온도별 점도(cP)			
	-20℃	0°C	23°C	60°C
Ref	13.3	6.1	3.2	2.3
FEC10wt%	14.3	6.4	3.4	2.1
FN	12.7	5.9	3.3	2.7
FB	14.2	6.5	3.5	2.1
FP	15.2	6.9	3.6	2.1
FSI	14.5	6.6	3.6	2.1
FPSI	16.8	7.3	3.9	2.3

<표3-5> Pouch full cell용 전해액 점도 측정 결과.

〈그림3-13〉에 이온 전도도와 점도의 상관관계를 보면 대부분 반비례 관계에 있으며, 점도가 높은 경우 이온 전도도가 낮다. 이는 해리도가 높은 리튬 염이 이온 전도도가 높은 대신 음이온이 큰 직경을 갖고 있어서 점도가 증가하기 때문이다. FN의 점도 및 이온 전도도를 보았을 때, 다른 전해액 실험군 보다 좋은 전지 성능을 나타낼 것으로 기대된다.



<그림3-13> Pouch full cell용 전해액 이온 전도도 및 점도 상관관계.

3-3-2-1. 초기용량

Pouch full cell의 초기용량 평가는 formation 및 degassing 공정을 완료한 후 〈표3-6〉 과 같은 조건으로 진행하였다. 초기용량 평가에서 〈그림3-14〉 및 〈표3-7〉 와 같이 DMAA를 사용한 전지가 충·방전 효율이 가장 높았으며, FB가 효율이 가장 낮았다. FB, FSI는 Ref와 효율이 같거나 낮게 나타났는데 formation 과정에서 생성된 SEI가 다 른 전해액 첨가제보다 계면 저항이 높은 것으로 판단된다. 전체적으로 초기 충·방전 효율이 낮았으나 초기용량 평가 후 안정화 되었으며, 수명 평가 시 Ref를 제외하고 정 상적인 거동을 보였다.

충·방전 조건				
Charge(CC)	0.2C / ~4.2V			
Charge(CV)	4.2V / ~0.05C			
Rest	10min			
Discharge(CC)	0.2C / ~3.0V			
Rest	10min			

<표3-6> Pouch full cell 초기용량 평가 조건.



<그림3-14> Pouch full cell 초기용량 평가 lst cycle 충・방전 결과.

샘플명	l st cycle 충・방전 효율(%)
Ref	71
FEC10wt%	77
FN	84
FB	57
FP	81
FSI	71
FPFSI	80

〈표3-7〉 Pouch full cell 초기용량 평가 lst cycle 효율.

3-3-2-2. dQ/dV

전지의 formation 공정 시 충전에서 낮은 전류를 인가해줄 때 전해질-전극 간 계면 반응으로 피막을 생성하는데 이를 SEI라고 부르며, 리튬이온의 전자 전달반응에 영향을 주며 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. SEI는 리튬이온의 수송률이 높아야 하며 표면에 균일하게 분포되어야 한다. 너무 두꺼울 경우 저항으로 작용하여 전지의 출력 특성을 저하시킨다. 첨가제는 소량으로 기본 용매(EC, EMC, DMC)보다 먼저 환원 분해하여 음 극 표면에 SEI를 생성함을 <그림3-15>에서 확인할 수 있고, 전지의 성능 향상에도 기여 함을 추가적인 평가(수명, 출력)에서 확인할 수 있다.

Pouch full cell의 formation data dQ/dV 분석을 통해 전해액의 SEI 생성을 위한 분해 peak를 확인할 수 있다. <그림3-15>를 보면 Ref의 경우 첨가제가 없으므로 EC의 분해 peak가 3.0V대에서 나타났으며,[15] DMAA가 FEC보다 음극에서의 환원 전위가 높기 때 문에 2.5V대부터 분해 peak가 나타났으며,[17] 전체 후보군에서 가장 먼저 SEI 생성을 위 한 분해 peak를 보였다. 이는 EC의 환원 분해가 시작되기 전에 SEI 생성을 하여 초기 용량 평가에 좋은 결과로 나타난 것으로 판단된다. FEC, LiBOB, LiFSi, 가 들어간 전지는 2.6V대에서 분해 peak가 나타나며, LiPO₂F₂가 들어간 두 종류의 전지는 2.7V대에 분해 peak가 나타남을 확인할 수 있었다.

Ref를 제외한 전지에 기본 첨가제로 FEC를 사용하였는데 FEC의 경우 <그림2-7>처 럼 EC보다 낮은 LUMO를 가지고 있어 전자를 쉽게 수용하는 경향이 있어 앞선 전압 대에서 분해가 된다. 또한, <그림2-9>처럼 유연성 있는 SEI를 생성하여 SiO의 부피팽창 으로 인한 손상을 억제하고 전해액의 추가적인 분해반응을 제어하여 성능이 향상된다.



<그림3-15> Pouch full cell formation data dQ/dV.

3-3-2-3. 출력(C-Rate)

Pouch full cell의 출력 평가는 초기용량 평가 후 〈표3-8〉과 같은 조건으로 진행하였 다. 평가 결과 〈그림3-16〉과 같은 결과를 나타내었다. 0.2C 대비 방전 값(%)을 나타었 는데, 1C에서는 Ref를 제외하고 실험군 별 큰 편차를 보이지 않았으나 3C에서는 FN, FP, FSI가 출력과 IR Drop에서 다른 실험군 대비 좋은 성능을 나타내었다.

충·방전 조건				
Charge(CC)	0.2C / ~4.2V			
Charge(CV)	4.2V / ~0.05C			
Rest	10min			
Discharge(CC)	1C, 3C / ~3.0V			
Rest	10min			

〈표3-8〉 Pouch full cell 출력 평가 조건.



<그림3-16> Pouch full cell 출력(C-rate) 평가 결과.

3-3-2-4. 임피던스(EIS)

출력 평가 결과에 대한 검증을 위해 임피던스(EIS)를 측정하였으며, <그림3-17>과 같 은 결과를 나타내었다. 임피던스 곡선의 첫 반원은 SEI의 계면 임피던스로 볼 수 있는 데 FN, FP, FPSI가 다른 전해액 실험군 대비 낮은 임피던스를 나타내었다. 특히 FN의 임피던스가 가장 낮게 나타났는데, 본 결과를 통해 출력 및 수명 평가에서 좋은 결과 를 나타낸 것에 대한 검증을 할 수 있다. FN에 FEC 외 첨가한 DMAA 첨가제는 높은 전위에서 Si 음극에 SEI를 생성하기 때문에 용매의 분해를 완화하고, 상대적으로 낮은 임피던스와 compact한 SEI를 생성한다는 연구결과가 있다. 하지만 첨가 비율을 높인다 고 해서 성능이 좋아지는 것은 아니며, <그림3-18>에서처럼 2.5wt%를 첨가했을 때 가 장 낮은 임피던스를 나타낸다.[17] 그리고 EC와 같은 용매에 비해 amide 용매인 DMAA 는 에스테르 그룹이 없기 때문에 <그림3-19>과 같이 SEI에 Li₂O, Li₂CO₃와 같은 전도성 이 낮은 물질이 적기 때문에 낮은 임피던스를 가질 수 있다.



<그림3-17> Pouch full cell 임피던스 평가 결과.



<그림3-18> DMAA의 첨가 비율에 따른 임피던스 평가 결과.[17]



<그림3-19> DMAA의 첨가 여부에 따른 SEI 구성 물질 분석.[16] (위 : DMAA 첨가, 아래 : DMAA 미첨가)

3-3-2-5. 수명(Cycle)

Coin half cell에서의 FEC 첨가제를 활용한 전지 수명 향상 효과를 pouch full cell에 서도 확인하고, 다른 첨가제와 같이 사용했을 때의 성능 비교를 위해 수명 평가를 진 행했다. 초기용량 평가가 끝난 pouch full cell을 <표3-9>과 같은 조건으로 평가했다.

충·방전 조건				
Charge(CC)	1C / ~4.2V			
Charge(CV)	4.2V / ~0.05C			
Rest	10min			
Discharge(CC)	1C / ~3.0V			
Rest	10min			
Cycle	500cycle 반복			

<표3-9> Pouch full cell 수명 평가 조건.

<그림3-20>의 수명 평가 결과를 보면, FEC 첨가제를 넣지 않은 Ref는 수명 특성이 낮게 나타났다. FEC를 기본적으로 첨가한 나머지 전해액 실험군은 500cycle에서 약
85%의 방전 효율이 유지되는 것을 확인하였으며, 앞서 임피던스에서 좋은 결과를 나타 내었던 FN의 수명 성능이 가장 높은 것으로 확인되었다.



<그림3-20> Pouch full cell 수명 평가 결과.

4. 결론

전기자동차 등 중대형 어플리케이션에 적용되는 리튬이차전지는 350kwh/kg 이상 고 에너지밀도 설계에 높은 출력 및 장수명 등의 특성이 요구되고 있으며, 350kwh/kg 이 상 에너지밀도를 높이기 위해서는 양극에 High-Ni계 활물질 적용과 음극에 실리콘이 10wt% 이상 첨가된 활물질 적용이 필수적이나, High-Ni계 양극의 저안정성과 실리콘의 부피팽창에 따른 전지 수명 특성 저하 문제를 해결해야 한다.

특히 음극 SEI가 전지 성능에 큰 영향을 주기 때문에 안정적인 SEI 형성을 위한 방 안이 필요하다. 이에 본 연구에서는 실리콘 자체에 개질이 적용된 실리콘일산화물(SiO) 을 활용하는 기존방법 외에 전해액 첨가제까지 적용하여 안정적인 SEI 생성으로 전지 성능을 향상 시켰다. 전해액 첨가제로 FEC를 활용하면 타 첨가제가 생성하는 SEI 보다 유연한 SEI를 생성하여 실리콘의 팽창-수축 스트레스에 안정적인 것이 확인되었다. 또 한, HF에 의한 가스발생 및 SEI 손상에 의한 재생성 등의 문제를 FEC 첨가제가 억제 할 수 있기 때문에 실리콘이 적용된 전지 수명 향상에 FEC가 반드시 필요하다.

본 연구에서 FEC를 첨가하지 않은 coin half cell은 15 cycle부터 급격한 수명 특성 저하를 보였다. 반면 FEC를 5wt%, 10wt%, 20wt%, 30wt% 비율로 첨가하였을 때 5wt% 는 100cycle부터 수명 저하가 나타났으며, 10wt% 이상 첨가하였을 때 약 150cycle 까지 유지되었다. 그 중 10wt%가 첨가 비율 대비 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 가격 측면에서도 유리하기 때문에 최적 함량으로 볼 수 있다. Pouch full cell에서도 FEC를 10wt% 첨가했을 때, 500cycle까지 85% 이상의 방전 효율이 유지되는 것을 확인하였다.

수명 외 성능 향상을 위해 다양한 첨가제를 추가로 평가하였으며, FEC 외에 LiPO₂F₂ 또는 DMAA를 추가한 전지는 낮은 임피던스를 보였으며, 이에 따라 출력 특성이 개선 된 것을 확인할 수 있었다. 그 중 에스테르 그룹이 없는 DMAA는 SEI 생성 시 Li₂O, Li₂CO₃와 같은 전도성이 낮은 물질이 적게 생성되기 때문에 DMAA가 없는 전해액에 비 해 상대적으로 낮은 임피던스를 나타내었으며, 출력 및 수명 특성이 우수하였다. 하지 만 DMAA의 첨가 비율이 높을수록 좋은 것은 아니며, 2.5wt%를 첨가했을 때 가장 낮은 임피던스를 갖기 때문에 최적 함량으로 볼 수 있다.

결론적으로 NCM811 양극과 SiO를 10wt% 첨가한 흑연 음극을 적용한 고에너지밀도 상용 전지의 수명 향상을 위해서는 FEC를 10wt% 첨가해야 하며, DMAA를 2.5wt% 추 가로 첨가하면 출력 특성이 향상되며 수명도 개선된다.

Reference

- [1] 한유진, 권연주, 이제욱, 임지선. 고분자 과학과 기술. 2017; 28.
- [2] 박정기. 리튬이차전지의 원리 및 응용. 홍릉과학출판사. 2010;.
- [3] 연지수, 장보윤, 김성수, 김향연. J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 2019; 32.
- [4] Anjali N. Preman, Hyocheol Lee, Jungwoo Yoo, Il Tae Kim, Tomonori Saito, Suk-kyun Ahn. Journal of Materials Chemistry A. 2020; 8.
- [5] 김해빈, 김태훈, 류지헌. Journal of the Korean Electrochemical Society. 2019; 22.
- [6] 이두연. 성균관대학교. 2002; 박사학위논문.
- [7] Falk Meutzner, Mateo Ureña de Vivanco. AIP Conf. Proc. 2014; 1597: 185.
- [8] 이혜원. 한밭대학교. 2014; 석사학위논문.
- [9] 김희탁. KIC News. 2018; 21.
- [10] 윤사랑. 순천향대학교. 2015; 석사학위논문.
- [11] Mengyun Nie, Daniel P. Abraham, Yanjing Chen, Arijit Bose, Brett L. Lucht. J. Phys. Chem. C. 2013; 117.
- [12] Vinodkumar Etacheri, Ortal Haik, Yossi Goffer, Gregory A. Roberts, Ionel C. Stefan, Rainier Fasching, et al. 2012; 28.
- [13] Koeun Kim, Hyunsoo Ma, Sewon Park, Nam-Soon Choi. ACS Energy Lett. 2020; 5.
- [14] Tingzheng Hou, Guang Yang, Nav Nidhi Rajput, Julian Self, Sang-Won Park, Jagjit Nanda, Kristin A. Persson. Nano Energy. 2019; 64.
- [15] Hye Bin Son, Min-Young Jeong, Jung-Gu Han, Koeun Kim, Kyung Ho Kim, Kyeong-Min Jeong, Nam-Soon Choi. Journal of Power Sources. 2018; 400.

- [16] Qidi Wang, Zhenpeng Yao, Chenglong Zhao, Tomas Verhallen, Daniel P. Tabor, Ming Liu, et al. NATURE COMMUNICATIONS. 2020; 11.
- [17] Guobin Zhu, Siming Yang, Yan Wang, Qunting Qu, Honghe Zheng. RSC Adv. 2019; 9.