

리튬이차전지용 전해액 및 첨가제

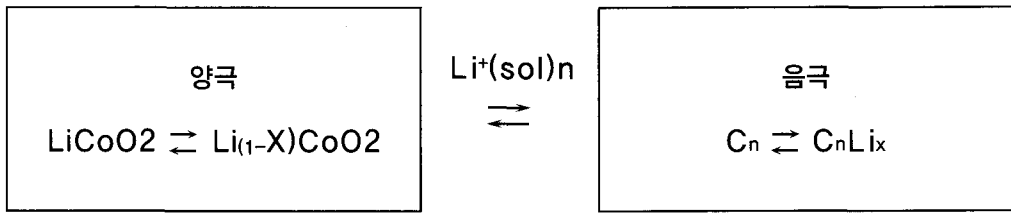
김영규(제일모직 및 테크노세미켐)

1. 서론

현재 전자기기의 구동전원으로 사용되고 있는 2차전지 system(Ni-Cd, Ni-MH, Li-Ion) 가운데 리튬이온2차전지는 고용량 에너지 변환 효율로 가장 각광을 받고 있는 전지 system이다. 이 전지는 유기전해액을 매개로 하여 리튬이온을 이동 시켜 충전/방전이 가능하게 한다. 2차전지 중에서도 부피 에너지 밀도에 있어 기존의 Ni-Cd전지, Ni-MH전지 보다 아주 높은 성능을 구현하기 때문에 1998년 이후 한층 더 고용량화 한 기술로서 리튬이온2차전지가 급속히 시장을 확대하고 있다. 현재 Mobile과 관련된 소형 2차전지는 대부분 리튬이온2차전지가 적용되고 있으며, 향후 대용량 전지 부분에서도 과대 적용이 될 것이란 전망이 많다. 그러나 리튬이온2차전지는 가격적인 부분과 기술적인 부분에서 지금보다 한 단계 진전이 있어야 좀더 확고한 시장(HEV, EV 등) 확대가 될 것으로 예상된다. 가격적으로 진전을 가져오기 위해서는 LiCoO₂를 대체할 수 있는 양극 재료가 개발 되어야

할 것이며, 기술적 부분도 안전성이 획기적으로 개선되어야 할 것이다. 안전성 측면에서는 유기전해액을 사용하기 때문에 발화의 위험을 가지고 있다. 현재는 LiCoO₂의 대체 양극 재료로 니켈계, 망간계, 올리빈계 등 다양한 복합체 양극 재료들이 연구 개발되고 있으며 이러한 재료들은 가격적으로 유리한 점을 많이 가지고 있다. 또한 안전성 개선의 기술적인 부분은 양극재료의 개발과 더불어 전지의 설계기술 향상 및 안전성을 확보할수 있는 보조 기술 개발을 통하여 극복이 가능하리라 예상된다. 리튬이온 2차전지는 타 전지가 가지지 못하는 고 에너지밀도의 실현이 가능하기 때문에 더 많은 분야에 적용이 가능하다. 또한 고 에너지밀도화로의 기술경쟁은 전지의 설계 기술의 획기적 발전과 새로운 고용량·고안전성·저가의 부극재 및 정극재 개발을 가속화 하고 있다.

향후 고용량화/고안전성 경쟁에서 전지 성능을 충분히 확보할 수 있는 기술 확보는 유기전해액의 개발이 함께 병행이 되어야 가능하며 이는 지금까지보다는 더욱더 중요한 핵심기술 개발에 포함될수 있다고 생각된다. 본



〈그림 1〉 리튬이차전지의 화학적 원리

고에서는 리튬이온2차전지에 사용되는 유기 전해액의 구성 및 특성, 전해액의 전지내부에서의 전기화학적 거동, 안정성과 관련된 전해액의 열적 거동, 전지 성능을 향상 시킬 수 있는 전해액 개발(첨가제 적용) 및 연구 동향에 대하여 이야기하고자 한다.

II. 전해액의 구성 및 특성

1. 전해액의 구성

리튬이온2차전지에 사용되는 유기전해액 역할은 충전시 정극에서 부극으로, 방전시에는 부극에서 정극으로 lithium ion을 빠르게 이동시키는 lithium ion의 이동매체이다<그림 1>. 따라서 어떠한 전극을 사용하더라도 lithium ion 이동을 지배하는 전해액의 이온 mobility가 충분하지 않으면 전지 성능을 충분히 끌어 낼 수 없다. 현재 lithium ion 전지에 주로 사용되는 유기전해액은 고점도/고유전성 용매인 Cyclic Carbonate계(Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate)와 저점도/저

유전성용매인 Chain Carbonater계(Dimethyl Carbonate, Ethylmethyl Carbonate, Diethyl Carbonate) 등의 용매의 혼합용매에 기본 전해질(리튬염)로 LiPF₆를 일정 농도 용해하여 사용되고 있다.

용매의 혼합 이유는 각 용매의 물리적인 특성인 이온 전도도, 유전율, 어는점, 끓는점, 점도, 정·부극에서의 반응성 등이 각각 다르게 나타나기 때문에 각 전지 Maker에서는 목표로 하는 전지 성능을 구현하기 위하여 각 전지 마다 최적의 혼합용매 및 리튬염의 농도를 사용하여 전지를 제조하게 된다.

전해액을 구성하는 각 재료별 특성을 알아 보자. 유기용매의 역할은 전지의 충전/방전시에 리튬이온의 이동 통로가 되는 물질로서 주요용매의 물리적인 특성은 <표 1>에 나타내었다. 전해액 용매에 의한 전지성능 향상을 위해서는 유전율이 높을수록, 점도가 낮을수록, 어는점이 낮을수록, 끓는점이 높을수록 유리해진다. 하지만 <표 1>에서 보면 유전율이 높은 용매는 점도 및 어는점에서 불리하고 어는점 및 점도가 낮은 용매는 유전율 및 끓는점이 불리하게 된다. 따라서 전지의 목표성

〈표 1〉 전해액에 사용되는 유기용매의 물리적 특성

물질명	약어	유전율(ϵ)	점도(cps)	어는점	끓는점	비중
Ethylene Carbonate	EC	95.6	1.85(65°C)	36	238	1.321(40°C)
Propylene Carbonate	PC	64.9	2.510	-49	242	1.206
Dimethyl Carbonate	DMC	3.12	0.585	3	90	1.071
Diethyle Carbonate	DEC	2.82	0.748	-43	127	0.969
Ethylmethyl Carbonate	EMC	2.7	0.700	-15	109	1.013
Methylpropyl Carbonate	MPC	2.8	0.900	-43	131	0.979

능을 달성하기 위해서는 각 용매가 상호 보완적인 역할을 할 수 있게 적절히 혼합하여 사용하여야 한다.

2. 전해액 제품의 특성

리튬이온2차전지에 적용되는 전해액은 다음과 같은 기본적인 특성을 유지하여야 한다. 전해액 원료(용매, 리튬염 및 첨가제)의 불순물 최소화, 수분 최소화, HF 최소화 가 제품의 품질면에서 가장 중요하다. 원료에 불순물들이 들어 있다면 전지의 충전 방전시에 불순물들이 분해되거나 이 불순물에 의한 전해액의 분해를 유도하게 된다. 이는 정/부극에서의 이상 반응에 의한 전지의 성능 저하를 가져오게 되며, 특히 Protic Solvent(-OH를 함유)가 존재 할 경우에는 음극에서 생성되는 리튬 금속과 반응하여 전지의 용량 저하 및 반응물 생성물이 정/부극 표면에 절연막을 형성하여 전지의 내부저항을 높게 하여 치명적

인 전지 성능 저하를 가져올 수 있다. 수분이 존재 한다면 Protic Solvent와 같이 리튬이온이 음극으로 Intercalation 되면서 생성되는 리튬 금속과 반응하여 전지의 비가역 용량 증가 및 기타 부반응을 일으켜 전지의 성능 저하를 일으키게 된다. HF의 경우에는 리튬염인 LiPF_6 에 일부 포함되어 있거나 유기 용매에 있는 수분과 리튬염과 반응하여 발생하게 되는데 HF가 다량 존재한다면 전해액 용매의 분해 반응의 촉매 역할 뿐만 아니라 전극 재료(집전체, 바인더, 활물질 등)의 부식에 영향을 줄 수가 있다. <표 2>는 전해액의 규격에 관한 내용이다.

3. 전해액의 기능적 요구 특성

리튬이온2차전지에서 사용하는 유기전해액에 요구되는 성능은 ① 전기화학적 안정성, ② 높은 전기전도성(lithium Ion의 mobility), ③ 열적·화학적인 안정성, ④ 전기화학적인

〈표 2〉 전해액 규격

분석 항목	단위	규격	실제 Data	분석방법
Moisture	ppm	20 Max.	10 Max.	Karl-Fischer
Acid as HF	ppm	50 Max.	30 Max.	Titration
Cl-	ppm	5 Max.	1 Max.	Turbidimetry
SO42-	ppm	10 Max.	1 Max.	Turbidimetry
Alkaline Metal	ppm	5 Max.	1 Max.	ICP-MS
Heavy Metal	ppm	5 Max.	1 Max.	ICP-MS

분해 정도 등으로 나눌 수 있다. 이들 요구 성능이 만족해야 사용이 가능하며 향후 리튬이온2차전지의 성능 향상을 위해서는 4가지 요구 성능이 개선이 되어야 할 것이다.

리튬이온2차전지는 유기용매를 사용하고 평균 3.6V라는 높은 전압을 구현하기 때문에 종래의 수계 전해액을 사용한 소형2차전지 보다는 크게 상회하는 고 에너지화를 달성할 수 있다. 그러나 충전시 걸리는 최고전압 4.2V는 유기용매 및 첨가제들의 전기화학적 안정성에 영향을 미치게 되며, 신규로 개발되는 부극재 및 정극재를 사용한 전지의 고 에너지화에 적합한 전해액 개발에서 전극계면의 전기화학적 거동 해석 제어는 중요한 기술검토 사항이다. 즉 탄소에서는 초기 첫번째 충전시에 전해액이 분해가 되어 탄소전극계면에 보호피막을 형성하는 것이 알려지고 있다. 신규 전해액 혹은 부극재를 리튬이온2차전지에 넣을 때는 생성하는 보호피막 제어, 즉 충방전cycle에 대해서 안정하고(충방전 효율 유지) lithium ion

전도성을 갖는 피막 형성에 유의할 필요가 있다. 이러한 피막 형성은 정극재/부극재에 따라 작용성이 달라지기 때문에 각 재료의 개발에 따라 전해액 사용에 주의가 필요하며, 현재 개발되고 있는 정극재 및 부극재에 따른 적절한 유기전해액의 개발이 되어야 한다. 정극재는 현재 사용되는 LiCoO₂ 대신 LiNiO₂, LiMn₂O₄ 및 NCA(Ni-Co-Al)/NCM(Ni-Co-Mn)등이 개발되어 적용 중에 있으며, 최근에는Titanium계 및 Olivine(LiFePO₄)계 등 새로운 정극재들이 많이 개발되고 있다. 부극재의 경우에는 현재 까지 사용되고 있는 Artificial Graphite에서 natural Graphite계의 적용이 활발하며, Carbon-metal Alloy 부극재가 많은 연구가 진행 중이다. 유기전해액은 정극재에 대한 산화 안정성 및 부극재에 대한 환원 안정성이 뛰어난 제품 개발이 필요하다.

또한 유기전해액의 열적·화학적인 안정성은 전지의 안전성에 직접 관련하는 중요한 기술이다. 리튬이온2차전지에서 사용되

〈표 3〉 전지 내에서의 전해액의 기능적 요구 특성

요구 특성	요구 특성과의 연관성
전기전도도	- 전지의 상온 및 저온성능 - 출력 및 용량
안정성(화학적, 물리적, 전기화학적)	- 내열성 - SEI(보호피막) 형성 - melting/boiling/flash point - electrochemical window
타 물질과의 Compatibility	- non-degradation - Al, Cu(집전체)에 대한 내 부식성
기타	- wettability to electrode & separator - non-Flammable

는 유기전해액은 종래의 수계전해액을 사용한 2차전지와는 달리 기본적으로 가연성액체를 사용하기 때문에 단락시험, 물리적인 파괴시험과 각종 가열·환경시험에 대해 발화·폭발 등의 위험성가지고 있기 때문에 전지의 안전성에 치명적인 원인은 제공할 수가 있다. 그러나 현재 공급되고 있는 소형 2차전지의 경우에는 전극 설계기술 발전, 활물질의 후처리 기술 개발 및 전지 조립 기술의 발전으로 어느 정도 안전성을 개선하였다고 판단이 되지만, 최근 대형 업체들의 발화 사건 등 기술적으로 완전한 상태라고 보기 어렵다. 따라서 리튬이온2차전지는 향후에도 보다 안전한 소형2차전지로 보급되기 위해서도 충분한 기술 개발에 의한 배려가 필요하다. 특히 HEV(Hybrid Electric Vehicle) 및 EV(Electric Vehicle)에 리튬이온2차전지가 적용되는 시점에서 전지의 안전성을 높이고 고성능을 겸비한 전해액의 개발은 지속적으로 요구되고 있다. 전지 내에서

의 전해액의 기능적 요구 특성은 다음 <표 3>에서 나타내었다.

III. 리튬이온2차전지에서의 전해액 거동

1. 부극계면에서의 전해액의 계면반응거동

리튬이온2차전지의 3.6-3.7V정도의 평균방전전압은 다른 알카리 전지나, Ni-MH, Ni-Cd 전지에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있는 가장 큰 장점중의 하나이다. 그러나, 이런 높은 구동전압을 내기 위해서는 충방전 전압영역인 3.0-4.2V에서 전기화학적으로 안정되어야 하며, 이러한 조건을 만족하기 위해서는 전해액의 구성 성분은 유기화합물이면서 리튬염을 용이하게 용해할 수 있어야 한다. 또한 2-2 항의 조건을 만족할 수 있는 유기화합물 중에서 Carbonate계 화합물(EC, PC, DMC, DEC,

EMC, MPC 등이 사용되고 있다. 그러나 이러한 조성의 전해액은 Ni-MH 또는 Ni-Cd 전지에서 사용하는 수계(水系) 전해액에 비하여 이온전도도가 현저히 낮은 이유로 고율충방전 등에서는 불리한 원인으로 작용하기도 한다. 전해액의 용질로서 통상 사용하는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 및 LiAsF_6 등은 전지 내에서 리튬이온의 소스로 작용하여 기본적인 리튬이온 2차전지의 작동을 가능하게 한다.

이러한 리튬이온 2차전지의 전해액은 통상 -20°C ~ 60°C 의 온도범위에서 안정하며, 4V 영역의 전압에서도 안정적인 특성을 유지하여야 한다. 리튬이온 2차전지의 초충전에서 정극으로 사용되는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$, LiNiO_2 에서 선택되는 리튬 금속산화물 또는 이들의 복합 리튬 금속산화물로부터 나온 리튬 이온이 부극으로 사용되는 탄소(결정질 또는 비결정질) 또는 리튬 금속 전극으로 이동하며 부극의 카본에 삽입(intercalation)되게 되는데 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 부극과 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 등을 만들어 부극의 표면에 피막을 형성하게 된다. 이 필름을 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름이라고 한다. 이 SEI는 전해액 내에서 어떤 화합물이 분해하여 생성된 것이냐에 따라 전지의 성능에 많은 영향을 주게 된다. 이 SEI 필름은 초기 형성된 후 SEI를 구성하고 있는 화학물질에 따라 전지의 성능을 향상 시키거나 퇴화를 시키는 원인이 된다. 따라서 최적의 전지 성능을 발휘하기 위해서는 전해액 측면에서는 적절한 SEI를 확보가 가능한 첨가제(기능성 전해액) 개발이 필요하다. 효과적인 SEI 필름은 초기 형성된 후 충방전 중 리튬 이온과 탄소 부극 또는 다

른 물질과의 반응을 막아준다. 또 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시키는 역할도 하게 된다. 이 이온 터널의 효과로 리튬 이온을 용해(solvation)시켜, 함께 이동하는 분자량이 큰, 전해액의 유기 용매들(예; EC, DMC, DEC 등)이 탄소 부극에 함께 공삽입(cointercalation)되어 탄소 부극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아준다. 일단 이 Film이 형성되고 나면 리튬이온은 다시 탄소 부극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬이온의 양을 가역적으로 유지시키게 된다. 이렇듯 리튬이온 2차전지에서 SEI Film의 역할은 매우 중요하다.

즉, 현재 사용 중인 부극의 탄소 재료는 초충전시 전해액과 반응하여 음극표면에 표면 안정화층(passivation layer)을 형성하여, 더 이상의 전해액의 분해가 발생하지 않고 안정적인 충방전을 유지할 수 있도록 한다¹⁾. 이때 음극표면의 표면안정화층 형성에 소모된 전하량은 비가역용량으로, 방전시 가역적으로 반응하지 않는 특징을 가지고 있다. 이러한 이유로 리튬이온 2차전지는 초충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 표면안정화층 형성반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클수명(cycle life)를 유지할 수 있다.

하지만 각형 전지에서는 위의 SEI형성 반응 중에서 카보네이트계 유기 용매의 분해로 생기는 CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 등의²⁾ 가스 발생으로 충전시 전지의 두께가 팽창하고, 또한, 만충전상태에서의 고온저장시(예: 4.2V 100%충전 후 85°C 4일 방치) passivation film은 시간이 경과함에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의해 서서히 붕괴되어, 주위의 전해액이 노출된 새로운 음극표면과

반응하는 부반응을 지속적으로 일으키게 된다. 이때에도 CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ 등의 가스가 생성되는데 이 기체들은 사용된 카보네이트 용매의 종류, 음극활물질 및 생성된 SEI 종류에 따라 가스의 비율 및 총량이 차이가 나며, 이는 전지내부의 압력이 상승하게 되는 요인이 되어 전지의 성능에 영향을 주게 된다.

이와 같은 반응으로 박형의 리튬이온전지인 각형전지, 알루미늄 적층(Aluminum laminated) 전지 및 리튬폴리머전지의 경우, 전지의 두께가 증가하여 SET 장착 자체를 어렵게 만드는 문제를 유발한다. 그래서 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 전지 회사에서는 초충전시에 생성되는 가스는 인위적으로 제거해주는 공정을 구현하고 있으며, 전해액 측면에서는 초충전시에 가스발생을 억제하는 첨가제의 개발이 이루어지고 있다. 이러한 첨가제의 개발은 4.2V 충전 후 고온에서의 방치시에 유기 용매의 분해를 억제하고, SEI층의 안정성을 확보하여 박형의 리튬이온전지인 각형전지, 알루미늄 적층(Aluminum laminated) 전지 및 리튬폴리머전지의 두께 팽창을 억제할 수가 있다. 또한 일반적인 Carbonate계 전해액에 특정한 성능을 향상시키는 첨가제를 일정비율 전해액에 첨가하여 리튬이온전지 및 리튬폴리머전지에 적용하면 첨가제의 첨가효과로 리튬이온 전지의 수명 특성 개선, 저온특성개선, 고온특성개선, 고온 수명향상, 고온방치 시 가스발생 억제 등 획기적으로 전지의 성능을 개선할 수 있으며 이러한 전지를 장착한 SET는 신뢰성을 향상시킬 수가 있다.

IV. 유기전해액의 열안정성

1. 리튬이온2차전지의 안전성

리튬이온2차전지는 안전성 평가 항목으로는 전기적 시험, 기계적 시험 및 환경시험 등이 있으며, 각 항목의 시험에 있어서 경우에 따라서 전지 내부온도 급격히 상승하여(열 폭주) 전지가 과열·발화하는 경우도 있다. 이러한 전지 온도상승을 야기하는 원인은 여러 가지가 있겠지만 그것을 계기로 전지내부에서 열분해 반응이 가속된다.

2. 전해액의 열분해반응

리튬이온2차전지용 전해액의 열분해거동은 사용되는 유기용매 및 리튬염의 열적인 성질에 의해 의존한다. 리튬이온2차전지에 주로 사용되는 LiPF₆계 전해액의 열안정성 및 열분해 생성물의 거동을 조사하여 전해액 열분해 mechanism에 대해 알려져 있다. LiPF₆는 열적으로 불안정하여 150°C이하부터 분해하여 Gas가 발생한다. 특히 전해액에 용해되어 있는 경우에는 80°C부터 분해가 시작된다. 이 분해반응은 $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$ 이고, LiPF₆계 전해액은 고온에서 불안정성을 시사하고 있다. LiPF₆ / EC-dialkylcarbonate계 전해액을 가열하면 150-200°C부근에 일시적인 흡열반응이 있고 그 후에 큰 발열이 관측된다. 흡열반응에서부터 발열 반응시에 발생하는 분해 gas를 분석해 보면 Ethylene carbonate계에서는 fluoroethane, ethylene과 CO₂, diisopropyl carbonate계에서는 fluoropropane, propylene, Isopropyl Alcohol과 CO₂가 초기에 생성된다.

분해반응에서 Propylene 생성 반응은 흡열 반응이지만 Isopropyl Alcohol 생성 반응과 LiPF_6 염 분해에 의한 PF_5 gas 발생 반응은 발열 반응으로 LiPF_6 계 전해액을 포함하는 lithium ion 전지 고온에서의 발열반응은 연쇄 시킬 수 있는 계기가 될 수 있다.

V. 전해액을 이용한 전지의 성능 향상

전해액을 이용한 전지 성능 향상을 위해서는 2가지 방안으로 접근을 해야 한다. 첫번째는 기본적인 용매의 조합에 의한 전지 성능 향상이고 두번째는 특정 성능 향상을 시킬 수 있는 첨가제의 적용이다. 이 항에서는 전지 성능 개선을 위한 기본적인 전해액 개발 방안에 대해서 논하고자 한다.

1. 기본 Formulation 최적화를 통한 전지 성능 개선

전지는 그 사용 목적에 따라 다양한 종류의 전지를 제조하게 된다. 즉 원통형 전지/각형 전지/ 폴리머전지는 각각의 사용 목적이 다르기 때문에 전해액 기본 조성이 바뀌어 개발되어야 한다.

원통형 전지의 경우에는 18650이 표준화되어 제조되고 있으나 각 전지 Maker에서는 같은 크기의 전지에 고용량화를 하기 위하여 에너지밀도를 높이는 노력을 하고 있다. 에너지밀도가 높아지게 되면 단위부피당 활물질의 량을 많이 사용되는데 이러한 전지는 전기전도도가 높은 전해액 조합을 사용하게 되는데, 용매 중에서 점도가 높은 PC의 사용을 억제

하고, 대신 저점도이면서 유전율이 상대적으로 높은(표 1 참조) DMC를 사용하게 된다. 그러나 각형전지 및 폴리머전지 또한 고에너지밀도화 전지가 개발되고 있지만 여기에서는 DMC를 사용하는 것은 치명적인 성능 저하를 일으킬 수가 있다. DMC의 경우에는 전지의 온도가 높아지게 되면 급격한 부반응에 전지 내부압력 상승의 주요 요인이 되기 때문에 대부분의 각형·폴리머전지에서는 DMC 사용을 배제하고 있다. 이러한 맥락에서 본다면 소용량·대용량·고용량 전지에 따라서, 고율용·저율용 전지에 따라서, 저온용·상온용·고온용 전지에 따라서 기본 Formulation이 다르게 개발되어야 한다. 또한 원통형·각형·폴리머에 따라서도 기본 Formulation이 다르게 개발 되어야 한다. 최근에는 양극·음극의 저단가화 및 고용량화를 위한 활물질 개발이 활발히 진행되고 있는데 이때 활물질 변경에 따라서도 전해액의 기본 Formulation이 변경 되어야 한다. 각 용매별 특성을 살펴보면 EC는 50% 이상을 사용하기가 어렵다(최적 20-40%) 왜냐하면 유전율적일 측면에서는 가장 효율적인 용매이지만 어는점이 낮고 점도가 높기 때문에 리튬이온의 Mobility가 기 때문에 저온에 특히 문제점을 가지고 있다. 또한 온도가 상승이 되면 전지의 전위차에 의해서 전기화학적 분해가 되기 쉽다. PC는 용매 물성을 본다면 효율적인 용매이지만 화학 구조적인 문제(2차 알킬)로 음극 표면에서 쉽게 분해하여 전지의 열화의 원인이 되기 때문에 15%이상 사용하기가 어렵다. 그러나 10%내외를 사용 한다면 목적에 따라 안정적인 전지 성능을 기대할 수 있다. DMC는 50% 이하로 사용하여야 하며, DMC는 여러 가지

장점을 가지고 있다. 즉 수명, 상온성능, 저온성능, 고율 성능은 아주 우수한 용매이나 고온 성능에 치명적인 약점이 있다. DEC는 50% 이하로 사용하여야 한다. 전지의 고온 성능이 우수하나 화학 구조에 따라 Alkyl Chain이 길기 때문에 다른 Carbonate와는 상용성(Compatibility)가 떨어지기 때문에 많이 사용할수록 저온에 문제점을 가지고 있다. 그러나 DMC/DEC의 장점을 살리고 단점은 보완할 수 있는 용매가 EMC이다. EMC는 80% 이하 사용 가능하다.

이러한 기본적인 전해액 조성이 결정이 되면 특정한 전지의 성능을 발휘하기 위해서 적절한 첨가제를 적용하게 된다. 양극 안정화 첨가제, 음극 안정화 첨가제, 과충전 방지용 첨가제, 고온 성능 향상용 첨가제, 저온개선용 첨가제, OCV개선용 첨가제 및 고전압용(4.4-4.5V) 첨가제 등이 현재 사용되고 있는 첨가제의 분류에 속한다. 첨가제의 활용 부분에 대해서는 다음 항목에서 다루기로 한다.

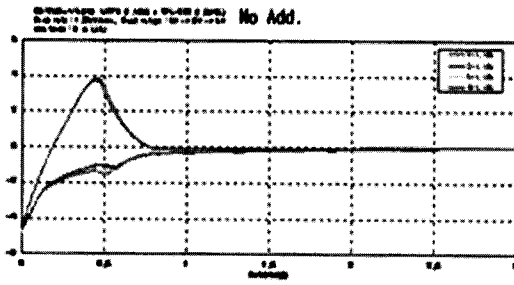
2. 전해액 첨가제에 의한 전지 성능 향상

음극에서는 충전시에 전해액의 분해에 의한 SEI가 형성이 되며, 여러 가지 첨가제를 이용한 SEI 변화를 유도하고 이에 따라 전지의 성능 변화가 이루어지게 된다. 실제 양산 전지에서 사용되고 있는 첨가제들을 알아보자. 음극에서의 분해반응으로 전지 성능을 안정적으로 개선할 수 있는 첨가제는 많이 있지만, VC(Vinylene Carbonate), FEC(Fluoro ethylene carbonate), VEC(Vinyl ethylene carbonate), PS(propane sulton) 등이 대표적으로 전지에 적용되는 첨가제들이다.

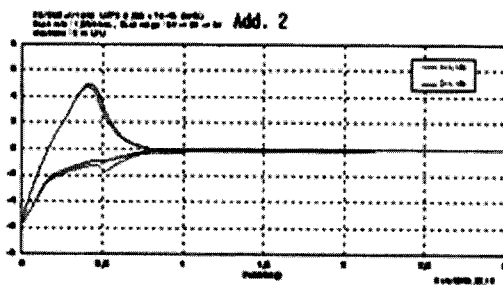
다음 <그림 2>는 VC첨가된 전해액과 첨가제가 첨가되지 않은 전해액의 리튬금속 대비 부극에 대한 CV(Cyclic Voltametry)를 나타내었는데, VC가 첨가된 전해액의 경우(b)에는 1회 측정시에는 분해 Peak이 보이다가 2회 측정시에는 분해peak이 없어지는 결과를 보인 반면에 첨가제가 없는 전해액의 경우(a)에는 1회 2회 측정시 모두 분해 peak을 볼수가 있다. 이러한 결과를 볼 때에 VC는 초충전시에는 전해액이 분해되기 전에 VC가 미리 분해가 되고 그 이후에는 다른 분해 반응이 일어나지 않기 때문에 전지의 Cyclic 특성(수명)향상에 뛰어난 성능을 가지게 된다. 이러한 이유로 실제 양산 전지에는 VC가 많이 사용 중에 있다.

또한 정극 및 부극과의 반응에는 참여하지 않지만 리튬이온2차전지에서 가장 문제가 되는 안전성과 관련된 기술로서 과충전시 발화를 억제하는 첨가제들도 실제 전지 생산에 많이 사용된다. 이러한 첨가제들은 BP(Biphenyl), CHB(Cyclohexyl benzene), DFA(2,4-Difluoroanisole)등이다. 이러한 첨가제는 전해액 내에서 분해되는 Voltage 영역은 4.5(BP), 4.7(CHB) 정도로서 실제 전지의 과충전 시험을 하게 되면 4.5-4.7V에서 분해가 시작되어 많은 량의 가스발생과 첨가제 자체가 전기화학적 분해결합을 통하여 폴리머 생성하게 되는데 이 폴리머들이 Separator의 기공을 막음으로서 전지의 전류를 차단하여 Shut-down시켜 전지의 발화를 막아 안정성을 향상시킨다. 따라서 실제 양산되는 전지에는 안전성을 향상시키고자 이러한 과충전 방지제를 많이 사용하고 있다.

본고에서는 소개한 첨가제 외에도 특별한



a) 첨가제가 없는 전해액



b) 첨가제(VC)가 1% 포함된 전해액

(그림 2) 첨가제(VC) 유무에 따른 CV(Cyclic Voltametry)

성능을 개선하고자 많은 첨가제들이 실제 전지에 사용되고 있다.

3. 전해액 첨가제의 최근 연구동향

이상 말한 것 같이 lithium ion 전지용 유기 전해액에 요구되는 기술과제는 적지 않다. 최근에는 휴대용 기기는 대부분 리튬이온2차전지를 사용하고 있다. 그러나 향후 전지 시장은 하이브리드자동차(HEV), 전기자동차(EV), 로봇산업이 상용화 되게 되면 획기적인 시장 확대가 기대된다. 그러나 시장확대를 하

기 위해서는 풀어야 할 숙제들도 많다. 그 중에서도 가장 시급한 문제가 전지의 가격이다. 그래서 현재는 재료비중이 큰 소재인 양극개발이 활발히 진행되고 있으며, 또한 고에너지 밀도의 전지를 개발하기 위하여 활물질 개발이 진행되고 있다. 이러한 소재들이 개발되기 위해서는 전해액 측면에서도 함께 개발되어야 완전한 전지 개발이 이루어 질 수 있다. 소재개발 측면에서는 정부극에 대한 전기화학적 안정성 제어기술 개발, 전해액 자체의 열적안정성 향상, 전지의 용도다양화 및 대형화에 따라 유기전해액의 안전성 개선 첨가제 개발 및 난연성 전해액 개발 등이 해결해야할 기술적인 과제이다. 향후 리튬이온2차전지의 전해액 측면에서의 기술적인 과제는 당연히 안전성 개선이 key technology라고 할 수 있는데 이는 난연성 전해액, 이온성용융염(ionic liquid), 고체전해질전지 등의 기술적 과제이다. 본고에서는 많은 언급이 없었지만 안전성을 획기적으로 개선할수 있는 기술적인 과제는 이에 대한 연구는 향후에도 지속적으로 이루어질 대상이다.

VI. 결론

리튬이온2차전지는 양산이 된지15년여 밖에 지나지 않았지만 벌써 우리 주변의 휴대기기에는 대부분 적용되고 있다. 그러나 전지 기술의 성숙도는 높은 수준을 달성했지만 전지 재료에서의 성숙도는 아직은 낮은 수준이라고 판단된다. 혁신적인 재료 창출이 된다면 리튬이온2차전지의 시장 확대는 한층 더 넓어질 것이라 생각된다. 궁극적으로는 지구환

경 및 화석 에너지의 대안으로서 전기자동차와 같은 대형전지에 리튬이온2차전지가 적용되기 위한 저 Cost 기술개발, 획기적인 안전성 개선 기술 개발 등 key technology는 새로운 고성능 전지재료개발이며 이상에서 언급한 기술과제를 극복하는 차세대 재료의 출현을 기대하고 싶다.

참고문헌

- [1] J.Power Sources,51(1994) 79-104
 [2] J.Power Sources,72(1998) 66-70

저자소개



김 영 규

1988년 2월 경북대학교 화학과 학사
 1990년 2월 KAIST 화학과 석사
 1996년 1월-2001년 3월 제일모직 전해액 개발
 Project
 2001년 3월-2003년 2월 이스퀘어텍 전지개발팀
 2003년 11월-2007년 10월 테크노세미켄 전해액
 개발팀
 주관심 분야 : 리튬이차전지 개발 및 리튬이차전지용
 전해액 개발