

액체 전해액의 함량에 따른 리튬이온전지 코인셀의 전기화학적 특성 연구

윤별희^{1*} · 한태영² · 김석우¹ · 진다희¹ · 이용민^{3†} · 유명현^{1‡}

¹한밭대학교 화학생명공학과, 34158 대전광역시 유성구 동서대로 125

²오리온 디스플레이 NED 연구소, 39370 경상북도 구미시 1공단로 217

³대구경북과학기술원 에너지시스템공학전공, 42988 대구광역시 달성군 현풍면 테크노중앙대로 333

(2018년 3월 20일 접수 : 2018년 4월 30일 수정 : 2018년 5월 11일 채택)

Effect of Electrolyte Amounts on Electrochemical Properties of Coin-Type Lithium-Ion Cells

Byeolhee Yoon^{1*}, Taeyeong Han², Seokwoo Kim¹, Dahee Jin¹, Yong min Lee^{3†}, and Myung-Hyun Ryou^{1‡}

¹Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University,
125 Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Republic of Korea

²NED R&D Center, Orion display, 217 Gongdan-ro 1, Gumi-si, Gyeong-buk, 39370, Republic of Korea

³Department of Energy Systems Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST),
333 Techno Jungang-daero, Hyeonpung-myeon, Dalseong-gun, Daegu 42988, Republic of Korea

(Received March 20, 2018 : Revised April 30, 2018 : Accepted May 11, 2018)

초 록

많은 실험실 기반의 리튬이차전지 실험결과는 코인셀로부터 얻어진다. 이는 조립의 용이성, 저렴한 가격, 실험 결과의 우수한 재연성 등에 기인한다. 코인셀은 케이스(case), 가스켓(gasket), 스페이서(spacer disk), 스프링(wave spring)로 구성되어 있으며, 이러한 구조적인 특성으로 인하여 코인셀은 상용화된 파우치, 각형 및 원통형 전지에 비하여 전극 무게 대비 많은 양의 전해질을 포함하게 된다. 하지만 과량의 전해액이 셀의 성능에 미치는 영향에 대한 연구는 현재까지 이루어지지 않은 상황이다. 본 연구에서는 액체 전해액의 양을 다르게 제어하여 코인셀에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 전해액의 양은 전극 용량 대비 30, 100 mg mAh⁻¹(전해액의 양/전극 용량)로 제어하였으며, 조립된 셀의 전해액 함량에 따른 전기화학적 특성을 확인하기 위해 초기 충전 곡선과 상온 (25°C), 고온 (60°C) 및 고전압(4.5 V)에서의 수명특성평가를 진행하였다. 30 mg mAh⁻¹의 전해액을 포함하는 단위 전지의 경우, 고온 및 고전압 조건에서 100 mg mAh⁻¹의 경우에 비해 매우 우수한 방전 용량 유지 특성을 나타내었다. 전자는 후자보다 더 큰 내부 저항 증가를 보였으며, 이를 통해 전해액의 양이 전지의 방전 용량 유지 특성에 매우 큰 영향을 미치고 있음을 확인하였다.

Abstract : Many studies on the electrochemical performance of Li secondary batteries have been obtained using coin-type cells due to the ease of assembly, low cost and ensuring reproducibility. The coin-type cell consists of a case, a gasket, a spacer disk, and a wave spring. These structural features require a greater amount of liquid electrolyte to assemble than other types of cells such as laminated cells and cylindrical cells. Nevertheless, little research has been

*E-mail: byeolhee.yoon@gmail.com

conducted on the effect of excess liquid electrolytes on the electrochemical performances of Li secondary batteries. In this study, we investigate the effect of different amounts of electrolyte on the coin-type cells. The amount of electrolytes is adjusted to 30 and 100 mg mAh⁻¹. Cycle performances at room temperature (25°C) and high temperature (60°C) and high voltage are performed to investigate the electrochemical properties of the different amount of electrolytes. In the case of the unit cell including the electrolyte of 30 mg mAh⁻¹, the discharging capacity retention characteristic is excellent in comparison with the case of 100 mg mAh⁻¹ under the high temperature and high voltage condition. The former shows a larger increase in internal resistance than the latter, confirming that the amount of electrolyte significantly influences the discharge capacity retention characteristics of the battery.

Keywords : Lithium-ion Batteries, Electrolyte Amount, Coin-type Cell

1. 서 론

현재 전기자동차에 많이 이용되고 있는 전지로는 에너지밀도가 가장 높고, 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬이온전지(Li-ion batteries)가 주로 선택되고 있다.¹⁻³⁾ 리튬이온전지를 구성하는 요소 중 하나인 전해액(electrolyte)은 리튬염(Li salt)과 용매(solvent)로 이루어져있고, 전해액은 충·방전 과정에서 분해되어 음극 표면에 이온 전도성 피막인 solid electrolyte interphase (SEI) layer를 형성시키게 되는데 이들의 특성이 수명 특성에 큰 영향을 미친다. 이는 생성된 SEI가 리튬이온의 확산이나 Cycle의 진행에 따른 전해액과 전극과의 추가적인 반응에 직접적인 영향을 주기 때문이다.^{4,5)}

하지만 전기화학적 안정성, 환경친화성 등의 이유로 상용화된 리튬이온전지용 전해액에 사용되는 용매 및 염의 종류는 제한되어 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 소량의(전해액 대비 0.01~10 wt.%) 화학 물질(기능성 첨가제, functional additive)을 첨가해주어 피막의 특성을 개선해주는 방법이 있다.⁶⁻¹¹⁾ 현재 알려져 있는 첨가제들은 기능에 따라 음극 표면의 SEI 형성/조절제, 셀 내 과충전 방지제, 전해액의 이온전도 특성 향상제, 난연제 등이 있는데, 첨가제의 도입은 경제적으로 저렴할 뿐만 아니라, 기능적으로 우수하여 종류에 따라 다양한 분야로의 활용이 가능하기 때문에 많은 연구자들이 주목하고 있는 기술이다.^{12,13)}

현재 많은 실험실 기반의 리튬이차전지 실험결과는 코인셀로부터 얻어진다. 이는 조립의 용이성, 저렴한 가격, 실험 결과의 우수한 재현성 등에 기인한다. 코인셀은 케이스(case), 가스켓(gasket), 스페이서(spacer disk), 스프링(wave spring)로 구성되어 있으며, 이로 인하여 상용화된 파우치, 각형 및 원통형 전지에 비하여 전지 내 잉여 공간(excess space)이 많은 구조적인 특성으로 가지게 된다.^{14,15)} 이는 코인셀이 기타 형태의 전지들에 비해 전극 무게 대비 많은 양의 전해액

을 포함하게 됨을 의미한다.

전지 내 잉여 공간은 전해액 관점에서 볼 때 매우 큰 성능 차이를 야기할 수 있다. 비록 동일한 농도의 첨가제를 포함한 전해액을 사용하더라도, 전지 내 사용 가능한 절대적인 첨가제의 양이 달라지기 때문이다 (Fig. 1). 첨가제의 양은 전지 특성에 매우 큰 영향을 미치는 요소이므로 잉여 첨가제는 전지에 부정적이거나 긍정적인 영향을 미칠 수 있다. 앞서 논의한 바와 같이, 리튬이온전지의 수명 특성을 저하시키는 여러 요인 중 하나로 전해액 분해에 의한 피막 형성을 주요 원인으로 제시하고 있다. 전해액은 충·방전 과정을 거치면서 피막이 지속적으로 형성되고 파괴되는데 이로 인한 반응이 전해액 고갈로 이어져 양극 표면 저항 증가를 초래해 수명 특성을 저하시키게 되고, 가스를 발생시켜 셀의 부피를 팽창시켜 정상적인 셀 구동을 방해하게 된다. 전해액 양이 다를 경우 이와 같은 현상은 더욱 극명한 차이를 보일 것으로 판단된다. 하지만 국내외 다양한 연구 결과 보고에서 전해액에 포함된 첨가제의 농도만 명시하고 있을 뿐, 사용한 전해액의 양을 명시하지 않는 경우가 많은 것이 일반적이다.

따라서, 본 연구에서는 기존에 상용화 되어있는 LiCoO₂/graphite 전극을 선택하였으며, 동일한 전극 대비 전해액의 양을 변경함으로써 (30, 100 mg mAh⁻¹, 전해액의 양/전극 용량)하여 액체 전해액의 양이 전지의 수명 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이에 기본적인 염과 용매로 구성된 전해액 시스템에 적용하여,

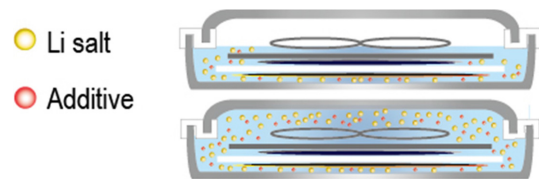


Fig. 1. Difference in the space of the same cell due to the amount of electrolyte.

일반적인 율속에서의 수명특성평가와 전해액 분해가 활발한 조건인 고전압(4.5 V), 고온 조건(60°C)에서의 사이클 수명 평가를 진행하였다. 또한, 셀의 표면 저항 변화를 확인하고, 전극 표면 물폴로지 분석을 통해 수명 특성의 저하 원인을 분석하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 전극 제조

2.1.1 양극 제조

양극은 94 wt% LiCoO₂(LCO, KD-10, Umicore Korea, Korea) 활물질, 3 wt% 도전재 (Super-P, Timical, Switzerland) 그리고 3 wt% 고분자 바인더인 polyvinylidene Fluoride (PVdF, KF-1300, Kureha Battery Materials Co., Japan, $M_w = 350,000$)를 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich, USA) 용매에 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 알루미늄 집전체 (15 μm , Sam-A aluminum, Korea) 위에 코팅한다. 코팅된 전극은 130°C에서 1 h 건조한 후, pressing machine (CLP-2025, CIS, Korea)을 이용하여 전극의 두께를 조절하였다. 제조된 LCO 전극의 loading level은 11 mg cm⁻², loading density는 2.8 g cm⁻³으로 제어하여 평가하였다.

2.1.2 음극 제조

음극은 93 wt% graphite (Showa Denko, Japan) 활물질, 2 wt% 도전재 (Super-P, Timical, Switzerland) 그리고 5 wt% 고분자 바인더인 PVdF (KF-1300, Kureha Battery Materials Co., Japan, $M_w = 350,000$)를 NMP 용매에 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 구리 집전체(15 μm , JACJ Foil Corporation, Japan) 위에 코팅한다. 코팅된 전극은 80°C에서 12 h 건조한 후, pressing machine을 이용하여 전극의 두께를 조절하였다. 제조된 graphite 전극의 loading level은 6.4 mg cm⁻², loading density는 1.4 g cm⁻³으로 제어하여 평가하였다.

2.2 단위 전지 제조

제조된 LCO 양극은 지름 14 mm의 원 모양으로 편칭하고, graphite 음극은 지름 16 mm의 원 모양으

로 편칭한 후, 진공 오븐을 이용해 60°C에서 12 h 진공 건조하여 사용하였다. 액체전해액은 1.15 M LiPF₆ in ethylene carbonate (EC)/ethyl methyl carbonate (EMC) (3/7, v/v, ENCHEM, Korea)을 이용하였고, 분리막 (Polyethylene, PE, 20 μm , Asahi Kasei E-materials, Japan)은 18 mm의 원 모양으로 편칭하여 사용하였다. 상기 전극, 전해액, 그리고 분리막을 이용하여 full cell 형태의 2032 코인셀을 조립하였다. 전지 조립 및 분해는 Ar 으로 채워진 글러브박스에서 진행되었다.

2.3 액체 전해액 양 제어

실험에 이용된 전해액은 두 가지의 양으로 주입하였다 (50, 600 μL). 하지만 과량의 전해액은 셀 조립 시 흘러나오는 양이 많아 부피로 제어하는 것에 어려움이 있다. 따라서, 셀 조립 전 각 부품에 대한 무게를 측정하고, 이후 셀을 조립할 때 새어 나온 전해액을 닦아낸 후 무게를 측정하여 그 차이로 액체전해액의 무게를 판단하였고 30, 100 mg mAh⁻¹ (전해액의 양/전극 용량)로 나누어 실험을 진행하였다 (Table. 1).

2.4 전기화학적 특성 평가

2.4.1 수명특성평가

각 단위 전지는 조립 후 12 h의 Aging을 거친 후, 충·방전기 (PNE solution, Korea)를 이용하여 수명특성평가를 진행하였다. 초기 충·방전 단계로는 C/10 (0.145 mA cm⁻²)의 전류 밀도로 constant current (CC) 모드에서 진행하였고(전압 영역: 3.0 ~ 4.2 V, 온도: 25°C, formation step), 안정화 단계로는 C/5 (0.29 mA cm⁻²)의 전류 밀도로 CC 모드에서 진행하였다(전압 영역: 3.0 ~ 4.2 V, 온도: 25°C, stabilization step). 안정화된 코인셀은 ① 저전압 충방전 (충전 1 C, 방전 1 C, 3.0 ~ 4.2 V, 25°C), ② 고전압 충방전 (충전 1 C, 방전 1 C, 3.0 ~ 4.5 V, 25°C), 그리고 ③ 고온 충방전 (충전 1 C, 방전 1 C, 3.0 ~ 4.2 V, 60°C)에서 특성 평가를 진행하였다. 평가 중 충전은 constant current/constant voltage(CC/CV) 모드에서 방전은 CC 모드로 진행되었다.

Table 1. Control of weight by liquid electrolyte injection volume.

	50 μL	50 μL	50 μL	600 μL	600 μL	600 μL
A: 코인셀 구성 무게 (g)	3.5971	3.5973	3.5958	3.5955	3.5911	3.5973
B: 코인셀 구성 무게 + 전해액 무게 (g)	3.6723	3.6712	3.6709	3.8401	3.8279	3.8845
[B-A]: 코인셀 내 전해액 무게 (mg)	75.2	73.9	75.1	244.6	236.8	247.2
[B-A]/2.4 mAh: 전극 용량 대비 전해액 무게 (mg mAh ⁻¹)	31.6	30.8	31.3	101.9	98.7	103.0

2.4.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 측정

초기 충전 시 형성되는 음극 표면의 SEI와 고전압 및 고온에서의 수명특성평가 이후 전해액의 분해를 판단하기 위해 전기화학측정장치(VSP, Bio Logic SAS, France)를 이용하여 amplitude 5 mV, 주파수 1 MHz ~ 5 mHz로 EIS를 측정하였다.

2.5 전극 표면 morphology 분석

graphite 전극 표면의 morphology와 충전된 리튬 금속을 확인하기 위해, precycling(formation step 및 stabilization step 포함) 이후와 전해액의 분해가 잘 일어나는 고온 (60°C) 200 사이클 이후 graphite 음극을 state of charge(SOC) 100%상태로 충전한 후 광학 현미경(optical microscope, Keyence) 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

코인셀은 구조적인 특징으로 인하여 과량의 전해액 주입 시, 조립 과정에서 전해액 누액이 발생한다. 이로 인해 초기 주입한 전해액만으로 코인셀 내부에 존재하는 최종 전해액의 양을 정확하게 파악하는 것은 어렵다. 이에 본 실험에서는 코인셀의 조립 전 무게와 조립 후 무게의 차이를 이용하여 전극 용량 대비 액체전해액의 함량을 구체화 하였다.

전극, 분리막 및 코인셀 구성품의 무게를 A라하고, 여기에 전해액을 주입하여 조립한 코인셀 단위 전지의 무게를 B로 측정하였을 때, 코인셀 단위 전지 내 존재하는 순수 전해액의 질량은 B-A로 측정 가능하다. 전극 용량 대비 액체전해액의 함량을 구체화하기 위하여 코인셀 단위 전지의 precycling 이후 방전 용량인 2.4 mAh로 나누면 전극 용량 대비 대략 30, 100 mg mAh⁻¹ (전해액의 양/전극 용량)라는 값을 얻을 수 있다 (Table 1).

코인셀을 조립한 후 전해액이 분리막 및 전극에 잘 젖을 수 있도록 충분한 시간을 방치한 후 셀에 대한 충·방전 특성을 확인하였다. Formation step에서의 voltage profile은 분극 및 방전 용량에 대한 큰 유의차가 없음을 확인할 수 있었고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 앞서 전극 용량 대비 전해액 계산에서 사용한 것과 같이 모든 셀의 경우 2.4 mAh 구현하였다. 안정화 단계(stabilization step)를 거친 후 30, 100 mg mAh⁻¹ (전해액의 양/전극 용량)의 두 셀 모두 LCO 양극의 이론 용량인 140 mAh g⁻¹을 잘 구현한 것을 확인할 수 있었다.

Precycling 이후, 큰 무리가 가지 않는 조건인 상온

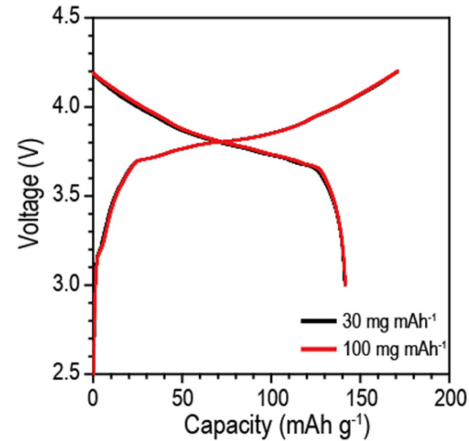


Fig. 2. Formation step voltage profile of two cells (Formation step is C/10 rate under CC mode for charging and discharging between 3.0 and 4.2 V vs. Li/Li⁺).

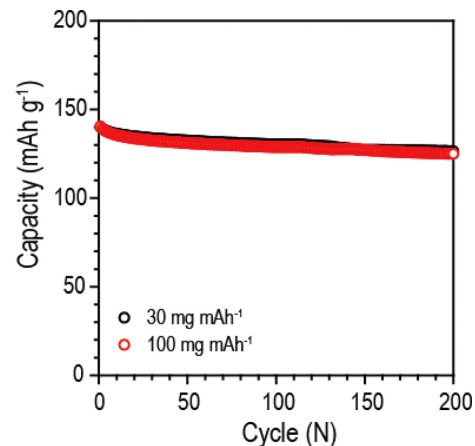


Fig. 3. Discharge retention of two cells having either 30 mg mAh⁻¹ or 100 mg mAh⁻¹ electrolyte amount (1 C rate under CC/CV mode for charging, 1 C rate under CC mode for discharging between 3.0 and 4.2 V vs. Li/Li⁺).

(25°C)에서 3.0~4.2 V 에서 충·방전 장기 수명 특성을 확인하였다 (1 C/1 C, 충·방전). 전해액의 차이가 있었음에도 불구하고, 30, 100 mg mAh⁻¹ (전해액의 양/전극 용량)의 두 셀 모두 200 사이클까지 충·방전에서의 유의차가 없음을 확인되었다 (Fig. 3).

전해액의 분해는 주로 음극 및 양극 표면의 피막을 형성하는 부반응에 소모되며, 이는 고온 및 고전압 구동에서 촉진된다 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 고전압 충방전 (충전 1 C, 방전 1 C, 3.0 ~ 4.5 V, 25°C), 그리고 고온 충방전 (충전 1 C, 방전 1 C, 3.0

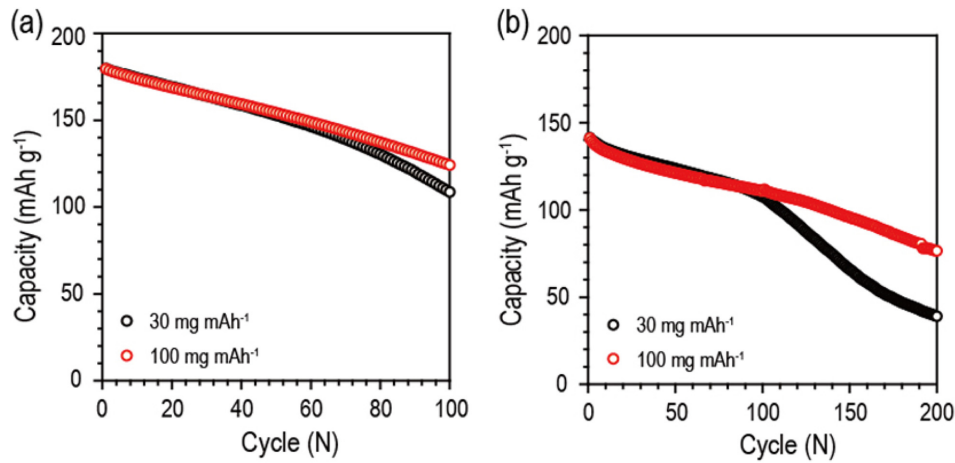


Fig. 4. Characteristics of cycle life at 1 C rate (a) High voltage cycle life at 25°C between 3.0~4.5 V (b) High temperature cycle life at 60°C between 3.0~4.2 V.

~ 4.2 V, 60°C)에서 코인셀 단위 전지의 특성 평가를 진행하였다.

고전압 충방전의 경우, LCO양극에서 코발트(Co)가 용출되며, 이는 음극표면에서 전해액의 분해에 의한 피막 형성을 촉진한다 알려져 있다.¹⁶⁾ 또한 고전압 조건에서 전해액은 양극 표면에서 분해되어 피막을 형성하는 부반응을 유발할 가능성도 매우 높다.¹⁷⁾ 이는 고전압 충방전 조건에서 음극 및 양극 표면 모두에서 다량의 전해액의 소모가 발생할 수 있음을 의미한다.^{9,18)}

Fig. 4a에서 볼 수 있는 바와 같이, 4.2 V cut-off 조건에서 구현되던 단위 전지 방전 용량(140 mAh g⁻¹)은 4.5 V cut-off에서 매우 큰 폭으로 향상된 것(180 mAh g⁻¹)을 확인할 수 있었다. 이러한 용량 증가는 cut-off의 향상으로 인하여, LCO 양극에서 탈리(deintercalation)되는 리튬 이온의 양이 증가하였기 때문이며, 30, 100 mg mAh⁻¹ (전해액의 양/전극 용량)의 두 셀 모두 구동 초기 유사한 충방전 특성을 보였다. 하지만 60 사이클이 지나며 30 mg mAh⁻¹ (전해액의 양/전극 용량)의 단위 전지의 경우, 100 mg mAh⁻¹에 비해 방전 용량 유지 특성이 현격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

앞서 논의한 바와 같이 양극 고전압 구동에서 방전 용량 특성 저하가 발생하는 이유는 여러 가지 복합적인 요인에 기인할 수 있다: ① 양극 표면에서의 전해액 분해,⁹⁾ ② 용출된 전이금속으로 인한 음극 표면에서의 전해액 분해,¹⁹⁾ ③ 고전압 구동에 의한 양극의 구조 붕괴.²⁰⁾ Fig. 4a에서 볼 수 있듯이 코인셀 단위 전지의 용량 저하는 전해액 양에 크게 의존하게 됨을 의미한다. 분해 가능한 전해액의 양이 과량 존재할수록 더 안

정적인 용량 유지율을 보일 수 있음을 의미하고 있다.

고온 조건에서의 리튬이차전지 충방전은 음극 및 양극 표면에서의 반응성을 향상시켜, 전해액의 분해를 촉진할 수 있다. 이에 본 실험에서는 고온(60°C)에서 전해액 양에 따라 제조된 코인셀 단위 전지를 구동하였으며 (cut-off 조건은 4.2 V로 유지), 그 실험 결과는 Fig. 4b에 나타내었다. 고전압 구동에서의 결과와 마찬가지로 100 사이클이 지나며 30 mg mAh⁻¹ (전해액의 양/전극 용량)의 단위 전지의 경우, 100 mg mAh⁻¹에 비해 방전 용량 유지 특성이 현격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

고전압 충방전 (충전 1 C, 방전 1 C, 3.0 ~ 4.5 V, 25°C) 및 고온 충방전 (충전 1 C, 방전 1 C, 3.0 ~ 4.2 V, 60°C)에서 소량의 전해액을 포함한 단위 전지의 용량 저하를 체계적으로 분석하기 위하여, 해당 실험 이후 코인셀 단위 전지의 임피던스 특성을 각각 평가하였다.

리튬이차전지 단위 전지의 임피던스는 일반적으로 전해질 저항 (bulk resistance, R_b), 전하 전달 저항(charge-transfer resistance, R_{ct}) 및 필름 저항 (film resistance, R_{SEI})으로 구성된다. R_b 의 경우 외부의 전해질 저항에 의해 결정되며, R_{ct} 는 전극 물질 계면에서의 리튬이온 산화·환원 반응에 기여하는 전하 전달 저항, 그리고 R_{SEI} 는 SEI에서의 전하 전달에 의해 결정된다.^{4,16)}

Fig. 5는 고전압 조건 및 고온 조건 구동 이후, 30 mg mAh⁻¹(전해액의 양/전극 용량) 및 100 mg mAh⁻¹ 코인셀 단위 전지의 임피던스 결과를 등가회로 (equivalent circuit)로 표현한 결과이다. 등가회로에 해

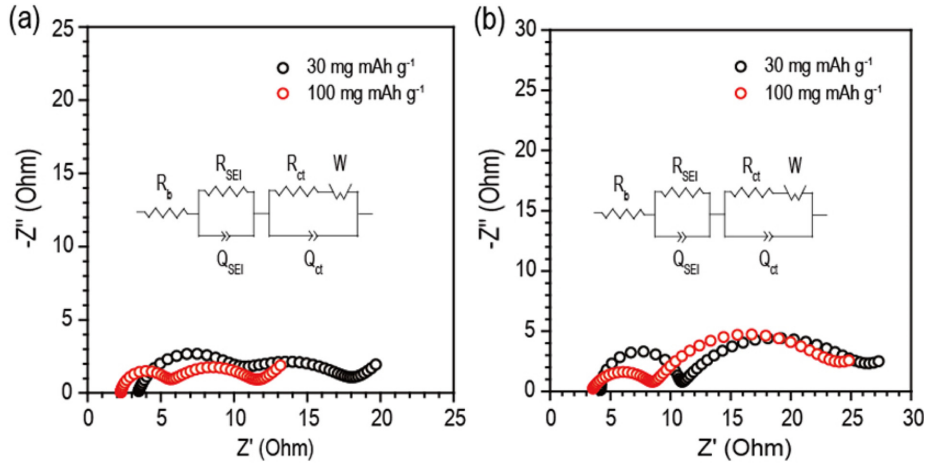


Fig. 5. Nyquist plots of unit cells measured after (a) 100 cycles at 25°C between 3.0~4.5 V related to Fig. 4a and after (b) 200 cycles at 60°C between 3.0~4.2 V related to Fig. 4b.

Table 2. Impedance value analysis relevant to Fig. 5.

		R_b	R_{SEI}	R_{ct}
고전압	30 mg mAh ⁻¹	3.4	8.4	6.2
조건 구동 (Fig. 5a 관련)	100 mg mAh ⁻¹	2.3	6.1	3.1
고온 구동	30 mg mAh ⁻¹	4.2	6.5	15.6
(Fig. 5b 관련)	100 mg mAh ⁻¹	3.4	5.1	15.2

당되는 각 저항 수치는 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 고전압 구동 및 고온 구동 이후 30 mg mAh⁻¹의 코인셀 단위 전지가 100 mg mAh⁻¹ 보다 더 큰 R_b , R_{ct} 및 R_{SEI} 를 보임을 확인할 수 있었다. R_b 는 단위 전지 내 전해액 내부 저항을 의미하므로, 충방전 이후 큰 벌크 저항은 그만큼 많은 양의 전해액 고갈로 인해 내부 저항이 증가하였음을 의미한다. R_{ct} 및 R_{SEI} 의 수치 증가는 단위 전지 내 전극 피막 내부(R_{SEI}) 및 전극/전해액 계면(R_{ct})에서 전해액 고갈로 인해 전하 전달에 어려움을 겪고 있음을 의미한다. 두 가지 저항(R_{ct} 및 R_{SEI})은 단순한 전해액 내부 저항으로 표현할 수 없는데, 이는 이들 결과가 전극의 충전 상태(SOC, state-of-charge), 전극 표면 피막 조성 및 두께에 크게 의존하므로, 전해액 고갈과 직접적인 연관성을 짓기에는 무리가 있기 때문이다. 이를 증명하기 위하여, 고온 수명특성 평가 이후(Fig. 4b) 코인셀 단위 전지를 SOC 100% 상태로 충전해 준 후 이를 분해하고 graphite 음극을 DEC로 세척하여 graphite 음극 표면에서의 모폴로지 변화를 확인했다. Fig. 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 100 mg mAh⁻¹(전해액의 양/전극 용량)의 코인셀 단

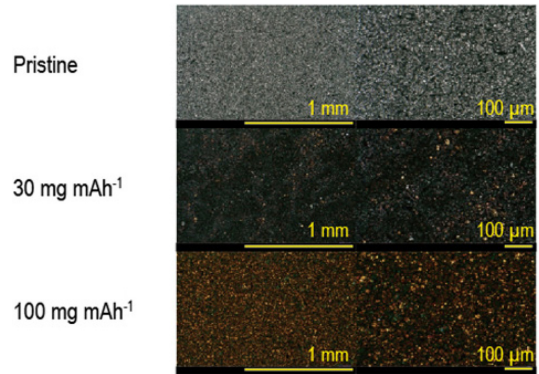


Fig. 6. Optical microscope images after 200 cycles at 60°C related to Fig. 4b.

위 전지의 경우 30 mg mAh⁻¹ 보다 금색에 가까운 색을 띄고 있음을 확인할 수 있었다. 리튬이온이 graphite내 흡장(intercalation)되며 점점 금색에 가까운 색을 띠게 된다는 점을 고려하면,²¹⁾ 전해액의 양이 많은 코인셀 단위 전지 내 graphite음극의 사용량이 전해액의 양이 작은 코인셀보다 더 많았음을 의미한다. 비록 정확한 메커니즘은 더욱 심도 있는 분석을 통해 수행되어야 하겠지만, 단위 전지 내 전해액의 양이 방전 용량 유지 특성을 좌우함에 매우 중요한 역할을 수행하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 연구실 기반의 코인셀에 주입되는 액

체전해액의 함량을 조절함에 따라 전기화학적 특성에 어떤 영향을 주는지를 알아보기 위해 동일한 조건으로 precycling을 진행하였고, 온화한 조건에서의 수명 특성 평가를 진행하였고, 전해액 분해가 잘 일어나는 고전압, 고온에서의 수명특성평가를 진행하였다. 그리고 이를 통한 임피던스 분석을 통해 전해액 고갈이 셀에 저항에 미치는 영향을 확인하였고, 이를 뒷받침하기 위한 광학 현미경을 통해 전극 표면의 리튬 이온 양을 확인하였다. 초기 안정화 단계와 1 C/1 C의 200 회 충방전 조건에서는 두 종류의 셀에서 큰 유의차를 보이지 않았으나, 고전압 및 고온과 같은 전해액 고갈이 잘 일어나는 조건에서는 극명한 수명 특성 차이를 보였다.

교류 임피던스 분석법을 통해 전해액의 고갈이 수명 특성 결정에 중요한 인자임을 확인할 수 있었고, 또한 광학현미경의 결과에서 전해액이 고갈됨에 따라 graphite 음극에 삽입되는 리튬의 양에 큰 영향을 주는 것을 알게 되었다.

위의 결과를 통해 코인셀 기반에서의 전해액 양 표기의 중요성을 깨닫게 되었다. 이는 지금까지 보고되고 있는 다양한 전해액 관련 결과가 실제 전지 시스템에서는 정확하게 매칭되지 않을 수 있는 가장 근본적인 원인이 될 수 있음을 의미한다. 이에 정확한 전해액 연구를 위해서는 최종 목표로 하고 있는 전지 포맷과 유사한 환경의 실험 조건에서 정밀한 전해액 양 조절이 필요함을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2018년도 산학협력 기술개발사업(No. C0563844)과 구매조건부신제품개발사업(S2438726)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

- Scrosati, B., Hassoun, J., Sun, Y.-K., 'Lithium-Ion Batteries. A Look into the Future', *Energy Environ. Sci.* **4**, 3287-3295 (2011).
- Armand, M., Tarascon, J.-M., 'Building Better Batteries', *Nature* **451**, 652 (2008).
- Liu, C., Li, F., Ma, L. P., Cheng, H. M., 'Advanced Materials for Energy Storage', *Adv. Mater.* **22**, E28-E62 (2010).
- Ryou, M. H., Lee, Y. M., Park, J. K., Choi, J. W., 'Mussel-Inspired Polydopamine-Treated Polyethylene Separators for High-Power Li-Ion Batteries', *Adv. Mater.* **23**, 3066-3070 (2011).
- Ryou, M.-H., Lee, J.-N., Lee, D. J., Kim, W.-K., Jeong, Y. K., Choi, J. W., Park, J.-K., Lee, Y. M., 'Effects of Lithium Salts on Thermal Stabilities of Lithium Alkyl Carbonates in Sei Layer', *Electrochim. Acta* **83**, 259-263 (2012).
- Lu, D., Tao, J., Yan, P., Henderson, W. A., Li, Q., Shao, Y., Helm, M. L., Borodin, O., Graff, G. L., Polzin, B., 'Formation of Reversible Solid Electrolyte Interface on Graphite Surface from Concentrated Electrolytes', *Nano Lett.* **17**, 1602-1609 (2017).
- Besenhard, J., Yang, J., Winter, M., 'Will Advanced Lithium-Alloy Anodes Have a Chance in Lithium-Ion Batteries?', *J. Power Sources* **68**, 87-90 (1997).
- Megahed, S., Ebner, W., 'Lithium-Ion Battery for Electronic Applications', *J. Power Sources* **54**, 155-162 (1995).
- Xu, K., 'Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries', *Chem. Rev.* **104**, 4303-4418 (2004).
- Endo, M., Kim, C., Nishimura, K., Fujino, T., Miyashita, K., 'Recent Development of Carbon Materials for Li Ion Batteries', *Carbon* **38**, 183-197 (2000).
- Park, G., Nakamura, H., Lee, Y., Yoshio, M., 'The Important Role of Additives for Improved Lithium Ion Battery Safety', *J. Power Sources* **189**, 602-606 (2009).
- Ota, H., Shima, K., Ue, M., Yamaki, J.-i., 'Effect of Vinylene Carbonate as Additive to Electrolyte for Lithium Metal Anode', *Electrochim. Acta* **49**, 565-572 (2004).
- Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Nielsen, S. A., Lamb, J. D., Christensen, J. J., Sen, D., 'Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocycle Interaction', *Chem. Rev.* **85**, 271-339 (1985).
- Burns, J., Krause, L., Le, D.-B., Jensen, L., Smith, A., Xiong, D., Dahn, J., 'Introducing Symmetric Li-Ion Cells as a Tool to Study Cell Degradation Mechanisms', *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1417-A1422 (2011).
- Lin, F., Nordlund, D., Weng, T.-C., Zhu, Y., Ban, C., Richards, R. M., Xin, H. L., 'Phase Evolution for Conversion Reaction Electrodes in Lithium-Ion Batteries', *Nat. Commun.* **5**, 3358 (2014).
- Amatucci, G., Tarascon, J., Klein, L., 'Cobalt Dissolution in Licoo2-Based Non-Aqueous Rechargeable Batteries', *Solid State Ionics* **83**, 167-173 (1996).
- Eriksson, T., Andersson, A., Gejke, C., Gustafsson, T., Thomas, J. O., 'Influence of Temperature on the Interface Chemistry of Li X Mn2o4 Electrodes', *Langmuir* **18**, 3609-3619 (2002).
- Yoon, T., Park, S., Mun, J., Ryu, J. H., Choi, W., Kang, Y.-S., Park, J.-H., Oh, S. M., 'Failure Mechanisms of Lini0.5mnl.5o4 Electrode at Elevated Temperature', *J. Power Sources* **215**, 312-316 (2012).
- Komaba, S., Kumagai, N., Kataoka, Y., 'Influence of Manganese (Ii), Cobalt (Ii), and Nickel (Ii) Additives in Electrolyte on Performance of Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries', *Electrochim. Acta* **47**, 1229-1239 (2002).

20. Kalluri, S., Yoon, M., Jo, M., Liu, H. K., Dou, S. X., Cho, J., Guo, Z., 'Feasibility of Cathode Surface Coating Technology for High-Energy Lithium-Ion and Beyond-Lithium-Ion Batteries', *Adv. Mater.* **29**, 1605807 (2017).
21. Son, B., Ryou, M.-H., Choi, J., Kim, S.-H., Ko, J. M., Lee, Y. M., 'Effect of Cathode/Anode Area Ratio on Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries', *J. Power Sources* **243**, 641-647 (2013).