

그래핀 2wt%를 첨가한 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ Half-Cell의 물질 전 과정 평가

조경원¹ · 이영환² · 한정흠² · 유제선² · 홍태환^{2*}

¹한국교통대학교 공동실험실습관, ²한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 신소재공학전공

Material Life Cycle Assessment of Graphene 2wt% Added to $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ Half-Cell

KYOUNG-WON CHO¹, YOUNG-HWAN LEE², JEONG-HEUM HAN², JAE-SEON YU²,
TAE-WHAN HONG^{2*}

¹Center for Research Facilities, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju 27469, Korea

²Department of Advanced Materials Science & Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju 27469, Korea

*Corresponding author :
twhong@ut.ac.kr

Received 20 August, 2019
Revised 18 December, 2019
Accepted 28 February, 2020

Abstract >> Lithium secondary batteries have become an important power source for portable electronic devices such as cellular phones, laptop computers. Presently, commercialized lithium-ion batteries use a LiCoO_2 cathode. However, due to the high cost and environmental problems resulting from cobalt, an intensive search for new electrode materials is being actively conducted. Recently, solid solution $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ have become attractive because of high capacity and enhanced safety at high voltages over 4.5 V. The $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ compounds were conventionally prepared by a sol-gel method, which can produce the layered Li-Ni-Mn-O compounds with a high homogeneity. And by adding a graphene 2wt% the first charge-discharge voltage profiles was increased over $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ compound. Also, the variations of the discharge capacities with cycling showed a higher capacity retention rate. In this study, material life-cycle evaluation was performed to analyze the environmental impact characteristics of $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt% half-cell manufacturing process. The software of material life cycle assessment was Gabi. Through this, environmental impact assessment was performed for each process. The environmental loads induced by $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt% synthesis process were quantified and analyzed, and the results showed that the amount of power had the greatest impact on the environment.

Key words : Life cycle assessment(전 과정 평가), Secondary batteries(2차 전지), Lithium-ion batteries(리튬이온배터리), Graphene(그래핀), Cathode(양극재)

1. 서론

현대 산업사회를 지탱하는 주요 에너지의 형태는 석유, 석탄, 천연가스와 같은 화석연료이다. 산업의 발달과 고도화에 의해 수요는 폭발하고 있지만 매장량은 한계에 도달하고 있으며, 그로 인하여 많은 연구자들이 대체 물질을 연구 중에 있다¹⁾. 또한 화석연료는 많은 양의 온실가스를 배출하고 그에 따른 사회경제적 비용의 증가와 환경문제에 직면하고 있는 현실이다. 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)의 2015년 에너지기술전망(Energy Technology Perspectives, ETP)에 따르면 지구 기온 상승을 이차로 유지하기 위해서는 이산화탄소 배출량을 2012년 대비 60%를 감축해야 한다고 경고하고 있다. 이러한 화석연료의 고갈 문제와 환경문제를 해결하기 위한 대표적인 에너지 중의 하나가 리튬이차배터리이다. 현재 상업적으로 많이 이용되는 리튬이차배터리는 LiCoO_2 양극재를 사용하고 있다. 코발트는 뛰어난 전기용량과 전기전도성을 가지고 있으며 제조하는데 쉽다는 장점을 가지고 있다. 그러나 코발트는 전 세계 매장량(약 700만 톤)의 절반(약 340만 톤)이 콩고공화국에 묻혀있다. 콩고의 정치적 불안과 치안 문제로 안정적 공급이 더욱 어려워지고 공급 불안으로 코발트 가격이 폭등하며 결론적으로 이차배터리 공급 가격에 악영향을 끼치고 있다. 또한 제조 시 코발트가 환경에 영향을 끼치기 때문에 많은 연구자들이 코발트 대체물질을 연구 중에 있다²⁾. Li-rich $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 를 이용하여 MLCA를 수행하였다. 여기서 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 를 LNMO 물질이라고 하며, LNMO 물질은 250 mAh/g의 높은 용량을 가지고 있으며 4.5 V 이상의 높은 전압에서 안정성이 높기 때문에 대체물질로 연구 중이다. 그러나 고온에서의 열적 불안정성과 코발트를 이용한 양극재보다 낮은 전기전도도가 문제와 고전압에서의 열적 불안정성으로 인한 사이클 특성 감소 문제가 있다³⁾. Graphene은 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통하며, 실리콘보다 150배 이상 전자의 이동성이 빠르다⁴⁾. 또한 열전도성이 높아 고온에서의 안정성을 기대할 수 있다. 따

라서 LNMO에 graphene을 첨가함으로써 낮은 전기전도도와 열적 불안정성을 보완할 수 있다. MLCA는 어떤 제품이나 서비스 전 과정(원료채취, 제품생산, 유통, 사용, 폐기)에 걸친 환경부하 즉, 투입물에 의한 자원 고갈, 배출물에 의한 환경 영향을 평가하기 위해 투입, 산출물의 정량적 자료 목록을 작성, 환경 영향을 평가하여 환경성고를 개선시키기 위한 대안을 검토하는 과정이라고 할 수 있다. 또한 환경경영 체제에 관한 국제 표준화 규격으로 통칭되는 ISO 14000 series의 기술적 근간을 이루고 있어 국제적으로 중요시되는 기법이라 할 수 있다⁵⁾.

LCA는 life-cycle assessment의 약자로 “요람에서 무덤까지”처럼 제품의 생산부터 폐기까지 모든 전 과정의 환경 부하를 측정하는 데 있어 가치 있는 방법이지만 제품 전체 공정에 대한 데이터를 얻고 평가하는 데 있어서는 제한이 있다⁶⁾. MLCA는 말 그대로 제품의 공정보다 물질, 재료가 환경에 미치는 영향을 평가하는 방법으로 친환경적인 소재연구에 중요한 도구를 제공 할 수 있다. 본 연구에서는 LMNO를 졸겔법으로 합성 후 슬러리 믹싱 단계에서 graphene 2wt%를 첨가하는 과정을 MLCA를 수행하여 잠재적인 환경 영향을 평가하고자 한다.

2. 연구 목적 및 범위 설정

2.1 목적 정의

기존 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 와 graphene 2wt%를 첨가한 합성공정에서 유발되는 환경부하를 정량화하고 환경성을 비교, 분석한다. 또한 주요 원인을 규명하고자 한다.

2.2 범위 정의

2.2.1. 대상 및 기능

본 연구의 대상은 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt%이고, 기능으로 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt%의 제조, 폐기와 재사용을 정의하였다.

2.2.2. $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & Graphene 2wt% 제조와 특성 평가

Fig. 1은 졸겔법으로 합성한 LMNO의 제조방법을 flow chart로 나타내었다. 제조방법에서 각각의 공정에 투입된 물질과 사용된 에너지를 종합하여 MLCA를 수행하였다.

합성한 복합재료 분말의 결정구조 분석을 위해 X선 회절분석기를 사용하였고, 20-80°의 조사범위와 1.5405 Å의 Cu Kα를 사용하여 분석하였다. 또한 전계방사형 주사전자현미경을 통해 합금화된 시료의 표면형상과 입자크기를 관찰하였다.

Fig. 2는 LMNO cathode 물질의 SEM 이미지이다. 모든 입자가 rock-shaped grain 형상을 보여주고 있으며 입자의 평균 직경은 296 nm이다. 원하는 입자

의 크기보다 약간 크게 나왔으며 몇몇의 입자들은 함께 모여 큰 입자를 형성하고 있다.

Fig. 3은 졸겔법으로 합성한 LMNO cathode 물질의 XRD 분석 결과이다. 피크의 위치를 통하여 hexagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조임을 확인할 수 있다. 피크가 매우 샤프한 것을 통하여 높은 결정성을 가지고 있음을 보여준다.

2.2.3. 시스템 경계

물질 전 과정 평가의 특성에 맞게 전 과정 중 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt%의 제조와 재활용 및 폐기 단계를 기능 및 시스템 경계로 정의하였다. 정의된 시스템 경계에서 조사되는 투입물 및 배출물은 기본 흐름(elementary)을 대상으로 하였다(Fig. 4).

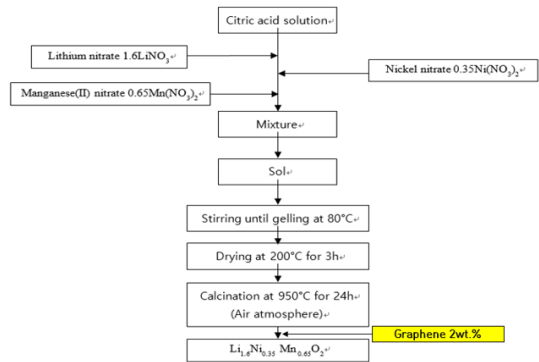
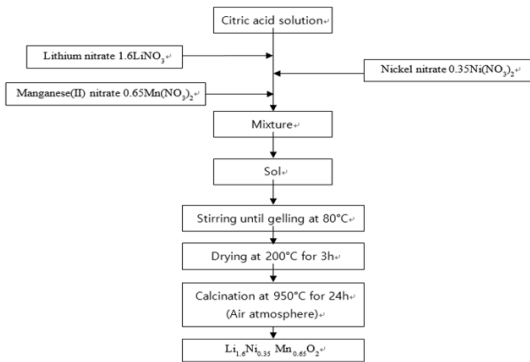


Fig. 1. Flow charts of experimental procedure of $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt%

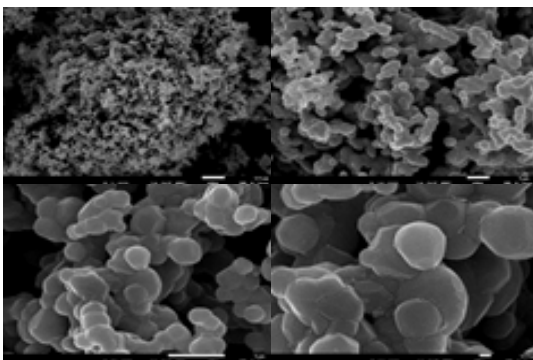


Fig. 2. SEM images of $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ synthesized by sol-gel method

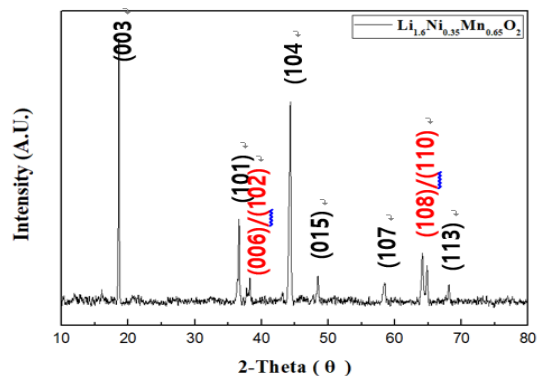


Fig. 3. X-ray diffraction patterns

2.2.4. 데이터 범주

데이터 범주는 크게 자원, 에너지, 수계 배출물, 대기 배출물 등으로 분류하였다.

2.2.5 데이터 수집 및 계산

소프트웨어는 Gabi6를 이용하였고 복합체를 만드는 공정을 환경 영향평가 진행하였다. 환경오염평가는 네덜란드 pre consulting 기관에서 개발한 end-point 개념의 Eco-Indicator 99' (EI99) 방법론과 CML 2001 방법론을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

물질 전 과정 평가의 절차는 분류화, 특성화, 정규

화로 진행되며, 이 순서에 맞춰 환경 영향을 도출하고 이를 토대로 주요 이슈를 규명하였다. 영향 평가 과정에서 분류화는 10개 세부 영향 범주로 분류하였다. 10개의 영향 범주로는 무생물자원고갈(abiotic resource depletion, ARD), 지구온난화(global warming potential, GWP), 오존층 고갈(stratospheric ozone depletion potential, ODP), 산성화(acidification potential, ACP), 부영양화(eutrophication potential, EUP), 생태독성(ecotoxicity potential, ETP), 인간독성(human toxicity potential, HTP)이 포함된다. 이 중 생태독성은 수계생태독성(fresh-water aquatic ecotoxicity potential, FAETP)과 해양생태독성(marine aquatic ecotoxicity potential, MAETP), 토양생태독성(terrestrial ecotoxicity potential, TETP)을 포함하였다¹⁾.

Fig. 5에서는 전 과정 영향 평가방법으로 CML2001을 통하여 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt% 둘 다 GWP지수가 약 63%, 무생물자원고갈(abiotic resource depletion, ADP), 부영양화(eutrophication potential, EP)가 전체 20% 정도의 기여도를 보인다. Graphene의 첨가로 인한 환경 영향 변화는 없었다. GWP지수와 해양생태독성은 전기의 사용으로 인한 오염으로 나타나기 때문에 공정에서의 전기사용량이 환경오염에 절대적인 영향을 끼친다. 따라서 심야전기를 이용하여 전력 수요를 분산시켜 전력설비를 효율적으로 이용하거나 태양열·풍력 에너지와 같은 신재생에너지를 이용하는 것과 더불어

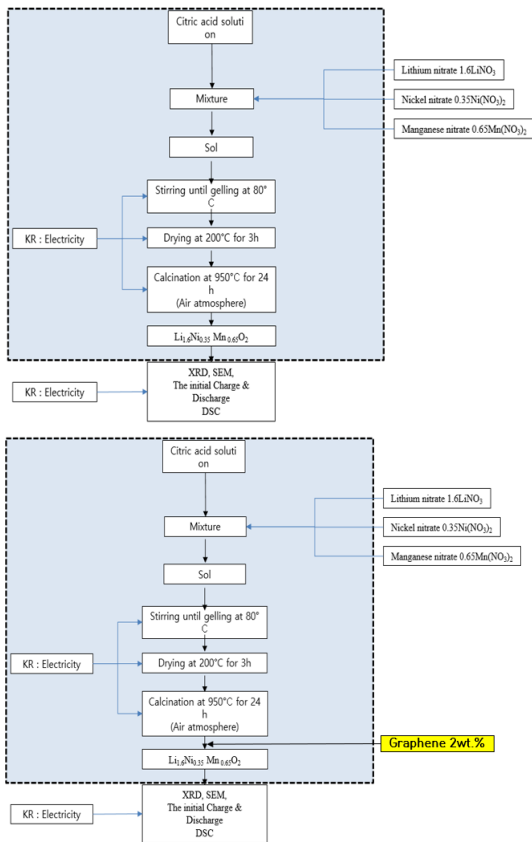


Fig. 4. Process flow diagram for $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt%

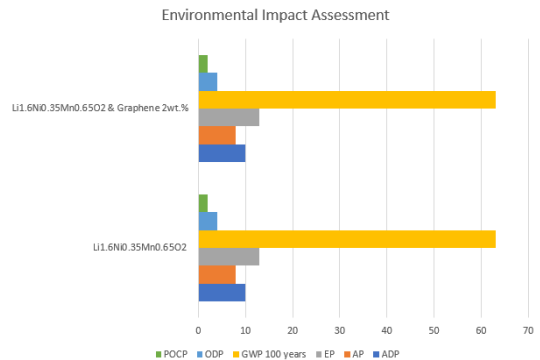


Fig. 5. Environmental impact assessment by South Korea (CML 2001)

어 양극재 물질 제작 중 소결 시간의 단축을 통하여 전기 사용의 감소 또는 소결 온도의 조절을 통하여 효율적인 전기 사용을 해야 한다. ADP지수가 높은 것을 통해 토양에 대한 오염도가 높음을 확인하였으며 이는 땅속의 화석연료 고갈에도 영향을 끼친다고 판단된다. 따라서 sol-gel 합성 시 citric acid의 양을 더 줄일 수 있도록 정확한 배경 연구 또는 다른 대체 acid를 통하여 ADP지수를 낮춘다면 좀 더 환경적으로 양극재물질을 만들 수 있을 것이다.

Fig. 6에서는 CML 2001 방법론에서 크게 영향을 미치는 GWP 100 years, ADP의 실질적인 수치를 보여주고 있으며 온실가스의 배출은 이해를 돕기 위하여 CO_2 로 통일하였다. $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt% 둘 다 GWP 100 years의 수치는 약 170 kg이 나왔으며 ADP지수는 약 1,600 MJ가 나왔다. Graphene의 첨가로 인한 변화는 역시 없었으며, GWP의 지수가 특히 높은 이유는 실험 중 초기 충전전실험, 임피던스측정실험 등 전기의 사용량이 매우 높기 때문이며 이 또한 Fig. 5에서

언급한 것처럼 심야전기를 이용하여 보다 친환경적인 양극재 제조로 나아 가야한다.

Fig. 7에서는 인체독성물질이 대다수 공기 중(약 72%)과 토양(약 26%)으로 배출됨을 보여준다. 인체독성물질은 인간에 직접적으로 독성을 끼칠 수 있는 화합물의 고유 독성과 잠재적 선량에 기초하여 평가하였다. 이러한 인체독성물질의 배출로 인하여 작업자 등에게 영향을 미칠 수 있으며 부정적인 결과를 가져올 수 있으므로 효율적인 전력의 사용을 위하여 Fig. 5와 마찬가지로 신재생에너지 및 심야전기를 활용하는 것이 중요하다고 판단된다. ADP지수가 높은 것을 통하여 인체독성 물질 또한 많은 양이 토양으로 배출됨을 알 수 있다. 이는 땅 속의 화석연료 고갈에도 영향을 끼친다고 판단된다. 따라서 sol-gel 합성 시 citric acid의 양을 더 줄일 수 있도록 효율적인 실험방법 또는 다른 대체 acid를 통하여 토양으로의 인체독성 배출량을 줄일 수 있도록 해야 한다.

4. 결론

본 연구에서는 MLCA 소프트웨어를 통하여 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt% 합성에 따른 환경오염 평가를 하였다. MLCA 소프트웨어는 Gabi6를 사용하였으며, Eco-Indicator 99'와 CML2001 방법론을 사용하여 정규화 특성화 결과를 도출하였다. CML2001의 결과로 나타난 GWP 1 $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ & graphene 2wt% 둘 다 대부분

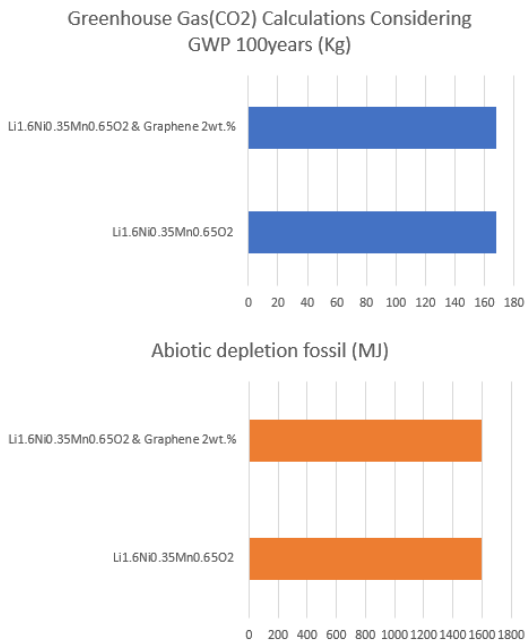


Fig. 6. Green gas (CO_2) emissions and abiotic depletion fossil (CML2001)

Human toxicity emission distribution

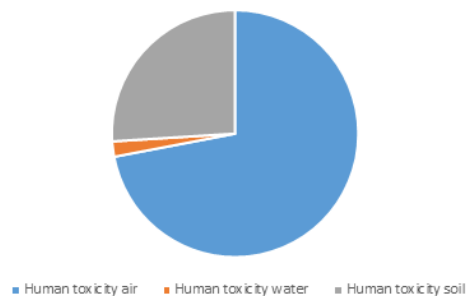


Fig. 7. Human toxicity emission distribution (EI'99)

이 전기 사용으로 인한 오염으로 나타났다. 이는 전기의 재활용 및 일부 실험에서 전력 사용량 감소가 불가능하기에 제조 과정에서 전기사용 감소 또는 심야전기를 이용한 절약 등의 환경보호를 모색해 볼 수 있다. ADP지수가 높은 것을 통해 토양에 대한 오염도가 높음을 확인하였으며 이는 땅 속의 화석연료 고갈에도 영향을 끼친다고 판단된다. 또한 EI99'로 확인한 결과로 citric acid의 단점 중 하나인 오염물질을 배출한다는 점에 있어서 human toxicity의 대다수가 공기와 토양으로 배출된다. Citric acid의 첨가에 의해 영향을 받기 때문이므로 가능한 적은 양으로 높은 효율을 이룰 수 있는 질량비를 찾아내거나 대체 acid를 연구한다면 human toxicity의 감소와 GWP, ADP의 배출량을 줄이는 데 도움이 될 것이다. 또한 기존 LNMO 물질의 단점인 전기전도도와 열적 불안정성을 보완하기 위해 첨가한 graphene으로 인한 환경성 및 환경부하의 변화는 없는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 기초연구지원사업 개인연구(2019R1F1A1041405)와 교육부에서 자금을 조달 받은 한국 기초 과학 연구소(2019R1A6C1010047) 보조금의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. P. N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russek, and D. M. Taylor, "Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production", *Solid State Ionics*, Vol. 134, No. 1-2, pp. 21-33, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00710-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00710-4).
2. R. Deivanayagam, B. J. Ingram, and R. Shahbazian-Yassar, "Progress in development of electrolytes for magnesium batteries", *Energy Storage Materials*, Vol. 21, 2019, pp. 136-153, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.028>.
3. Q. Q. Qiao, H. Z. Zhang, G. R. Li, S. H. Ye, C. W. Wang, and X. P. Gao, "Surface modification of Li-rich layered Li (Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58})O₂oxide with Li-Mn-PO₄ as the cathode for lithium-ion batteries", *J. Mater. Chem. A Mater.*, Vol. 1, No. 17, pp. 5262-5268, doi: <https://doi.org/10.1039/C3TA00028A>.
4. G. Kucinskis, G. Bajars, and J. Kleperis, "Graphene in lithium ion battery cathode materials: a review", *J. Power Sources*, Vol. 240, pp. 66-79, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.160>.
5. S. H. Lee and Y. M. Jo, "Review of national policies on the utilization of waste metal resources", *KIC News*, Vol. 13, No. 1, pp. 2-9. Retrieved from <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=809873>.
6. S. S. Lee, N. R. Lee, K. I. Kim, and T. W. Hong, "Environmental impacts assessment of ito (indium tin oxide) using material life cycle assessment", *Clean Technology*, Vol. 18, No. 1, 2012, pp. 69-75, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2012.18.1.069>.