



리튬이차전지 전해액의 고온 안정성을 위한 PVA-CN 첨가제 합성 및 평가

후 건* · 장원기*** · 변홍식*[†] 

*계명대학교 화학공학과, **Illinois 주립대학교 화학과
(2018년 6월 3일 접수, 2018년 8월 13일 수정, 2018년 8월 15일 채택)

Synthesis and Evaluation of PVA-CN Additive for High Thermal Stability of Lithium Secondary Battery Electrolyte

Jian Hou*, Wongi Jang***, and Hongsik Byun*[†] 

*Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

**Department of Chemistry, Illinois State University, Normal, IL, 61790-4160, USA

(Received June 3, 2018; Revised August 13, 2018; Accepted August 15, 2018)

초록: 현재 리튬이차전지에는 이온전도도나 전기화학적 안정성이 좋은 액체 전해액을 사용하고 있으나, 고온 열적 안정성에 문제가 노출되고 있다. 본 연구에서는 전해액의 열 안정성을 향상시키기 위해 리튬이차전지 전해액용 cyanoethyl polyvinyl alcohol(PVA-CN) 첨가제를 합성하였으며, 합성은 polyvinyl alcohol(PVA) 원료를 용해하는 공정(Step 1)과 PVA-CN을 합성하는 공정(Step 2)으로 나누어서 진행하였다. 합성된 PVA-CN 첨가제의 열적 안정성을 확인하기 위하여 TGA 측정을 진행하였다. 전기적 특성평가에서 PVA-CN이 첨가된 전해액의 이온전도도가 기존 상용의 전해액보다 약 6% 감소하였다. 하지만, PVA-CN 첨가된 전해액을 활용한 리튬이차전지는 고온에서 swelling 특성이 매우 우수한 결과, 즉 29%의 swelling 감소 효과를 보여주었으며, 리튬이차전지의 가장 큰 사고 원인인 고온 swelling 문제를 해결할 수 있다는 결과를 얻었다.

Abstract: Currently liquid electrolyte having good ion-conductivity and high electrochemical stability has been used for the lithium secondary battery. But it has been reported there was a serious problem in the high temperature stability. In this study, the development of PVA-CN cyanoethyl polyvinyl alcohol additive which is used in lithium secondary battery electrolyte was carried out with two steps; the first step was the dissolution of PVA raw materials, and the second step was the synthesis of PVA-CN. The thermal property of the prepared PVA-CN was quantitatively analyzed using TGA. The significantly improved thermal stability of the electrolytes containing PVA-CN additives was also confirmed by monitoring swelling behavior of the membranes at high temperature, i.e. 29% less swelling effect, although they exhibited slightly lower ion conductivity, about 6% lower than commercially available electrolytes. This finding clearly suggests the possibility of preventing the swelling issue at high temperature which is the main cause of dangerous accidents from secondary battery systems.

Keywords: lithium secondary battery, electrolyte additive, high temperature safety, swelling.

서론

세계적으로 저탄소, 친환경에 대한 관심이 높아지고 있으며, 국가별로 다양한 전략을 세워 대처해 나가고 있다. 환경에 대한 여러 문제점을 해결하기 위한 전략 중 하나는 신재생 에너지의 활용을 확대하고 잉여의 에너지를 저장하고 필요 시 사용하는 power bank 기술이며, 이에 대한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 특히 모든 동력 기계들의 원천 에너

지가 되고 있는 화석연료의 고갈을 극복하기 위해 자동차 연비 개선, 대체 연료 및 전기자동차 개발 등이 글로벌 메가트렌드로 형성되고 있다. 또한 중국과 인도 등 신흥 개발도상국의 경제 성장 및 규모 확대에 의해 전기 수요가 급증하고 있으며, 환경문제와 더불어 부존량이 한정된 화석연료를 사용하는 발전소를 대체하기 위해 원자력 발전과 신재생에너지의 보급이 확대되고 있다.^{1,2} 신재생에너지 증가 및 수송 분야의 CO₂ 저감 요구 등으로 전기차 시장의 확대가 예상되며, CO₂ 저감을 위한 탈 화석연료에 대한 요구 증대 및 차세대 동력원으로서 이차전지에 대한 수요와 시장의 폭발적 증가 또한 예상된다.³

[†]To whom correspondence should be addressed.
hsbyun@kmu.ac.kr, ORCID[®]0000-0001-8955-8075
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

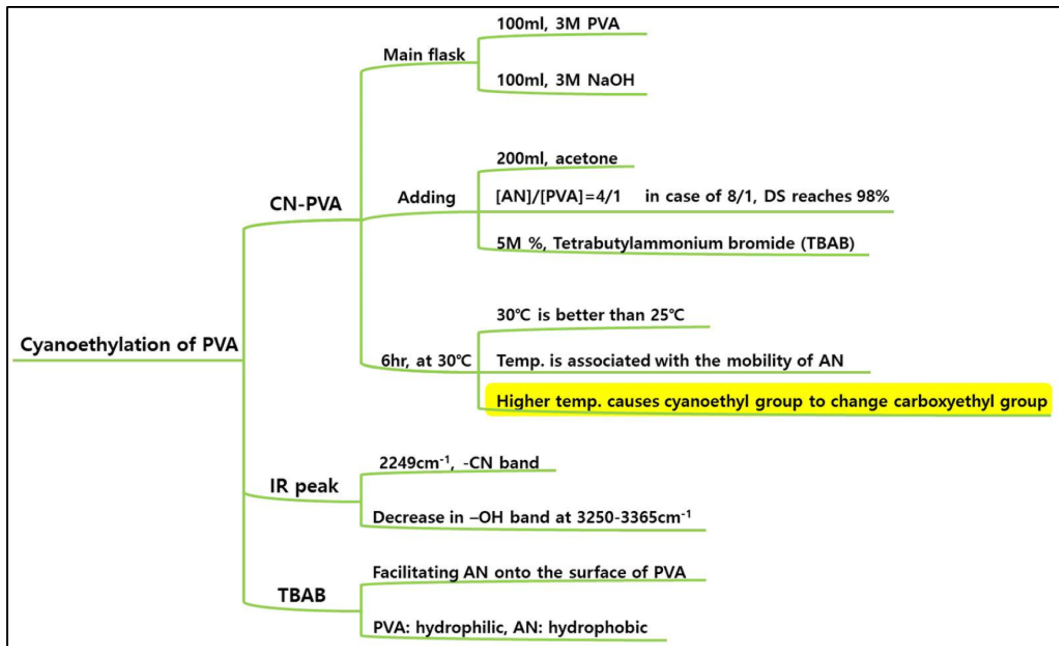


Figure 1. Typical cyanoethylation of PVA.

이차전지는 에너지 밀도에 따라 연축전지, Ni-Cd 전지, Ni-MH 전지, 리튬이온전지로 나눌 수 있으며, 고출력 및 고에너지 밀도로 인하여 최근에는 리튬이온전지가 각광을 받고 있으나 안전성과 같이 해결해야 할 숙제들이 남아 있다. 리튬 이차전지의 안전성 확보는 양극활물질, 음극활물질, 분리막 및 전해액으로 대표되는 각각의 구성 재료 측면에서 진행될 수 있다.^{4,5} 최근에는 세라믹 코팅이나 전자선을 조사하여 가교 구조를 형성시켜 안전성이 향상된 결과를 보여주고 있다. 하지만, 리튬이차전지의 안전성에 가장 직접적인 영향을 주는 전해액의 안전성 확보는 여전히 전지개발의 큰 과제로 남아있다.^{6,7}

현재 상용화되어 있는 유기 전해액을 적용한 리튬이차전지는 장기간 사용하거나 비정상적인 환경에서 사용 시 전해액 누수로 인한 전지의 성능저하 및 인체 접촉으로 인한 피해가 발생할 수 있으며, 또한 폭발 위험성을 가지고 있다. 고온 안정성을 확보하기 위해 열역학적으로 안전성이 뛰어난 nitrile계 작용기가 접목된 고분자를 이용하고 있으며, 이온전도도를 유지하기 위한 연구도 이루어지고 있다. Cyanoethyl polyvinyl alcohol(PVA-CN)은 우수한 고온 안정성과 이온전도도를 가지고 있어 전해액으로 사용하는데 부합되는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰

따라서 본 연구는 리튬이차전지의 기본적인 구조에 최적화된 PVA-CN을 합성하여 첨가제를 제작하고, LiPF₆ salt와 carbonate 계통의 유기용매가 혼합된 전해액에 혼합하여 최종 전해액을 제작하였다. 극판의 성능 및 개발된 전해액의 부반

응을 확인하기 위하여 coin cell를 통해 부반응 및 기본적인 전기적 성능(용량, 수명)을 확인하고 전해액 및 극판간의 조성을 최적화하였다. 최적화된 조성을 기본으로 양산화를 고려한 pilot 장비를 활용하여 1 Ah 미만의 리튬이온 pouch type 전지를 제작하고 성능평가를 진행하였다.

실 험

시약 및 제조. PVA-CN을 합성하기 위하여 polyvinyl alcohol (일본 Kuraray사), acrylonitrile(대정 chemical), acetone, sodium hydroxide(NaOH), acetic acid(DUKSAN PURE Chemicals)를 사용하였다.

PVA-CN의 합성과정은 Figure 1과 같이 PVA와 acrylonitrile을 투입 원료의 종류, 조성, 반응 온도 및 시간을 고려하여 다양한 방법을 통하여 최적화된 제조 방법을 확보하였다. PVA와 acrylonitrile의 개략적인 합성반응식은 Figure 2에 나타내었다.

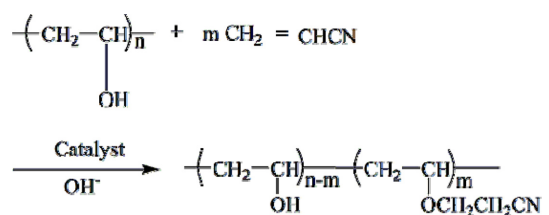


Figure 2. Synthesis reaction of PVA-CN additive.

Table 1. Synthesis Process of PVA-CN Additive

STEP-1	Experimental contents
Dissolution of PVA	1. Put 100 g PVA and 900 g water into the main reaction tank
	2. PVA is completely dissolved at 85 °C, and stirring at 200 rpm
	3. After 24 hr, the temperature is maintained at RT (28 °C)
Alkalize	1. Dissolve 10 g in 100 g of water
	2. Put NaOH solution into the main reaction tank at RT.
	3. Stirring at 200 rpm for 30 min
STEP-2	Experimental contents
Adding and stirring	1. Adding mixed solution into the main reaction tank by metering pump
	2. Adding speed: 3 ml/min (about 8 hr)
	3. After adding materials, start stirring
Synthesis and neutralization	1. Stop stirring, Layer separation in the tank (lower: reacted material, upper: unreacted material)
	2. Neutralize with a certain amount of acetic acid
Washing and drying	1. Washing thoroughly with water and dried in a vacuum oven

PVA 원료를 용해하는 공정(step 1)과 PVA-CN을 합성하는 공정(step 2)으로 나누어서 진행하였다. STEP-1 공정은 Table 1과 같이 10 wt%의 PVA를 85 °C에서 증류수로 녹여 완전히 용해하고, 24시간 동안 상온에서 gelation을 진행하였다. 이후 10 wt% NaOH 수용액(NaOH 10 g을 증류수 100 g에 용해) 상온 상태인 반응기에 투입하여 알칼리화를 시켰다. STEP-2 공정은 정량펌프를 이용하여 3 mL/min 주입하고 200 rpm으로 30분 동안 교반하여 반응이 종결될 수 있도록 하였다. 교반 후 acetic acid를 일정량 투입하여 중화한 후 수세 및 건조를 거쳐 최종 합성물을 제조하였다.

PVA-CN 분석. PVA-CN의 화학결합 및 기능기를 확인하기 위하여 FTIR(Thermo Scientific, IS50))을 이용하여 PVA와 PVA-CN을 분석하였다. 그리고 합성물의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA, TAQ-500)를 이용하였으며, 질소 분위기에서 30 °C에서 1000 °C까지 10 °C/min으로 가열을 진행하였다.

전해액 제조 및 평가. Table 2와 같이 리튬 이온전지용 일반 전해액인 1 M LiPF₆ EC/EMC(3:7 vol%)를 표준 전해액(R)으로 사용하였다. 일반적으로 전지의 성능향상을 위해 넣는 첨가제는 전도도에 영향을 미치지 않는 범위인 2 wt%의 함량이 일반적이다. 전해액의 성능을 평가하기 위해 표준 전해액과 2 wt%의 PVA-CN 첨가제가 첨가된 전해액(R+PVA-CN) 그리고 현재 리튬 이온전지의 전해액 첨가제로 가장 많이 적용되고 있는 fluoroethylene carbonate(FEC) 2 wt%가 함유된

Table 2. Composition of Reference Electrolyte and Comparison Electrolyte

Sample	Composition		
	Salt	Solvent	Additive
R (reference)	1M LiPF ₆	EC/EMC (3/7 v/v%)	X
R+FEC	1M LiPF ₆	EC/EMC (3/7 v/v%)	FEC
R+PVA-CN	1M LiPF ₆	EC/EMC (3/7 v/v%)	PVA-CN

*EC: Ethylene carbonate, EMC: Ethylmethyl carbonate, FEC: Fluorinated ethylene carbonate.

전해액(R+ FEC)의 특성을 온도별로 비교하였다. 이온전도도 평가는 Mettler Toledo사의 FiveGo 휴대용 측정기를 사용하였으며, 30 mL vial에 측정하고자 하는 용액을 넣어 측정하였다. 평가되는 전해액의 양은 신뢰성있는 평가를 얻기 위해 10 mL 이상의 전해액을 사용하여 진행되었다. 신뢰성있는 결과 값을 얻기 위해 circulator 온도를 상온(25 °C)으로 고정된 뒤, vial을 circulator에 넣은 후 vial에 이온전도도 측정센서를 삽입하고 휴대용 측정기로 값을 기록하였다.¹¹

리튬 이온전지(소형 Pouch Cell) 제조. 본 연구에서 사용된 리튬 이온전지는 EV(electric vehicle) 및 ESS(energy storage system)에 적용되고 있는 양/음극 조성으로 제작하였다. 양극(positive electrode/L&F 신소재)의 경우 NCM(Ni:Co:Mn/5:3:2)을 사용하였고, 음극(negative electrode)의 경우 인조흑연(artificial graphite/쇼와텐코 A grade)을 사용하였다. 그 외 주로 전기전도도를 향상시켜 주기 위해 도전재(Super P/MMM carbon)를 소량 첨가하였고, 사용된 도전재는 상용화 전지에 사용되고 있는 일반 도전재(Super P)를 사용하였다. 양극의 경우 NCM과 도전재의 함유량을 각각 92%, 3%로 하였고, PVDF(Kureha)를 5%를 첨가하여 양극용 slurry를 제조하였다. 양극의 집전체는 Al(삼아 알루미늄사 제품) 20 μm을 사용하였다. 음극(일진소재)의 경우 인조흑연 89%, 도전재 3%, 바인더 8%를 사용하였고 집전체는 15 μm Cu foil을 사용하였다.

전지의 제조공정은 크게 극판 제조공정과 조립공정으로 나누어지며 극판제조 공정은 크게 혼합, 코팅, 프레싱의 공정을 거치며, 본 연구에서 적용된 극판은 리튬이온전지를 생산하고 있는 울산테크노파크 정밀화학소재연구소에 제작하였다. 전지 조립의 경우 notching(노칭/타발공정)을 비롯하여 총 8개 공정으로 나누어지며, 본 연구를 위해 제작된 리튬이온전지(pouch type)는 전지의 용량을 650 mAh class로 설계하여 제작하였다.

리튬이온전지(소형 Pouch Cell) 성능평가. 전기적 특성평가: NCM을 이용하여 설계한 전지의 용량(650 mAh)이 실제

Table 3. Test Method for Cycle Life Characteristics

Experimental method	Remarks
1. Discharging(CC): 650 mA to 3 V	Cells are to rest 10 min after
2. Charging(CCCV): 650 mA 4.2 V	charging and discharging
cutoff: 65 mA	charging and discharging
3. Discharging(CC): 650 mA to 3 V	are to be performed at
4. Step 2~3: 300 cycles	(25±2) °C

CC: Constant current, CV: Constant voltage.

Table 4. Test Method for High Temperature Swelling

Classification	Temperature condition (°C)	Duration time (min)
Step 1	25 → 90	5
Step 2	90	240
Step 3	90 → 25	5
Step 4	25	120

pouch 전지조립 후의 용량과 일치됨을 충/방전기(도요시스템/Toscat-3000)를 통해 확인하였다. 제조된 전지를 설계용량 650 mAh를 기준으로 하여 0.3C(195 mA) 전류로 4.2 V까지 정전류 충전을 하고, 4.2 V부터 전류 값이 0.1C(65 mA)으로 감소할 때까지 정전압으로 충전한 뒤 30분 안정화 후 3.0 V까지 0.2C(130 mA)으로 방전하여 초기용량을 확인하였다.

적용 전해액별 수명(cycle life)을 비교하기 위하여 평가를 진행하였다. 시험 방법은 Table 3과 동일한 방법으로 진행하였다.

제작된 pouch 전지의 열 안정성을 평가하기 위해 고온 swelling test를 실시하였다. 평가 방법은 Table 4와 같으며, 모든 전지소재는 동일하게 하고 전해액만 R(EC/EMC), R+FEC(EC/EMC+FEC), R+PVA-CN(EC/EMC+개발 전해질)로 각각 3가지로 다르게 하여 제조한 pouch cell을 25 °C에서 90 °C까지 5 °C/min의 속도로 온도를 상승시킨 후 90 °C에서 4시간 동안 유지한다. 그 후 90 °C에서 25 °C까지 5 °C/min의 속도로 온도 하강하여 전지의 두께변화를 측정했다.

결과 및 토론

PVA-CN 첨가제 특성평가. 구조 분석(FTIR): FTIR 결과는 Figure 3에 나타내었다. 2249 cm⁻¹에서 PVA-CN의 특정 피크인 -CN 피크가 확인되었고, 3250-3365 cm⁻¹에서 -OH group이 감소된다는 결과를 확인하였다.¹²

열적 특성분석(TGA): TGA 결과에서, PVA는 약 200 °C에서 휘발성물질의 증발로 인한 무게감소가 시작되고, 다음단계인 250-300 °C에서 고분자 사슬과 연관되어 hydroxyl side group들의 반응이 시작되어 그래프가 변형되고, 마지막으로 420 °C 이상에서 주사슬의 분해가 시작되는 열적특성을 보여

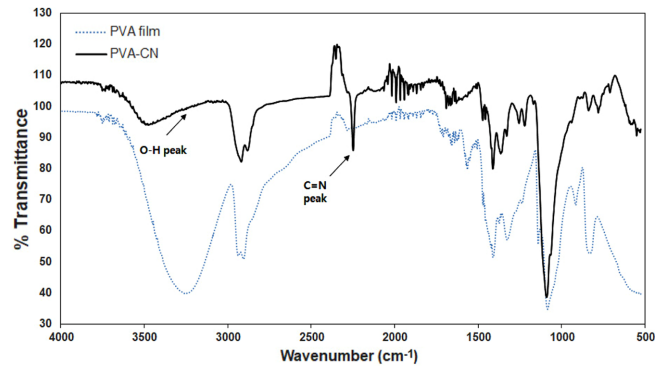


Figure 3. FTIR of PVA & PVA-CN additive.

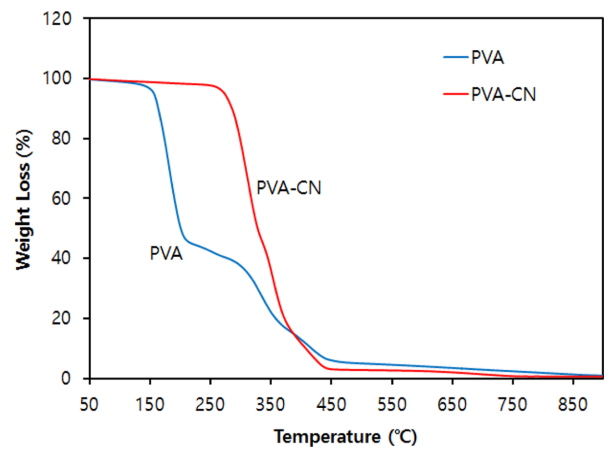


Figure 4. TGA of pure PVA & PVA-CN additive.

준다. 그러나 합성된 PVA-CN의 경우 Figure 4와 같이 초기 열분해가 약 300 °C에서 시작하는 것을 확인할 수 있었으며, 이로써 순수 PVA 고분자보다 열안정이 우수한 것을 알 수 있었다.¹³

전해액의 특성평가. PVA-CN과 같은 비전도성 고분자를 적용하거나 CN의 치환율이 높을수록 이온전도도는 떨어질 것으로 예상하고 있었으며, Figure 5에서 확인할 수 있듯이 R 및 R+FEC보다 온도별 이온전도도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 고분자 첨가로 인한 이온전도도의 손실대비 고온안전성 확보 측면에서 비교했을 경우 상당히 고무적인 결과임을 알 수 있다.

리튬이온전지(소형 Pouch Cell) 성능평가. 전기적 특성평가: 용량 평가 결과는 Figure 6과 같이 초기용량은 R을 사용한 전지 대비 R+FEC와 R+PVA-CN을 사용한 전지의 용량이 약 20 mAh 낮게 나타났다. 이는 초기 충전과 방전 시 전해액 첨가제의 부반응으로 인한 손실이 더 발생한 것으로 초기 충/방전 시 생성되는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층 형성에 더 많은 에너지를 소비한 것으로 추정된다. 그러나 이의 세밀한 확인을 위해서는 더 많은 실험이 필요하다.^{14,15}

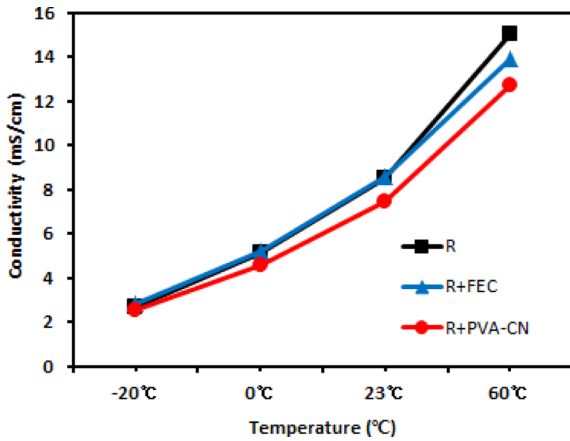


Figure 5. Ion conductivity characteristics of PVA-CN additive synthesis electrolyte and general electrolyte.

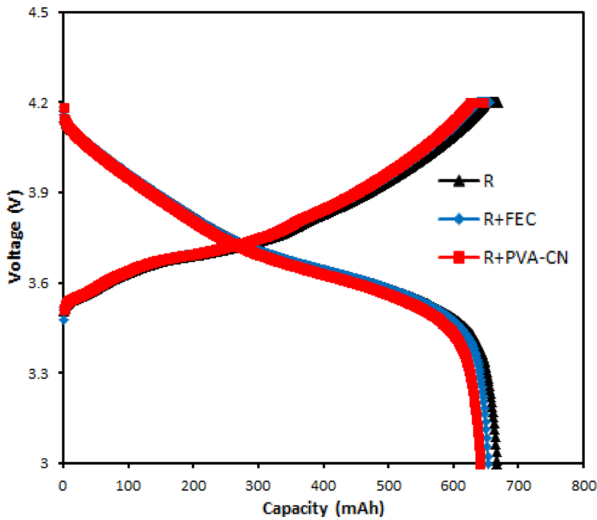


Figure 6. Initial capacity of pouch cells by different electrolyte.

각 전해액의 수명을 Table 5와 Figure 7에 나타내었다. 3종의 전해액 시료 중 300 cycle 방전용량 유지율은 R+FEC가 90%로 가장 높았으며, PVA-CN이 들어간 R+PVA-CN은 R과 유사한 유지율을 나타냈다. 이는 SEI 형성에 FEC의 효과가 가장 크다는 결과이며, PVA-CN의 경우 안정된 SEI 형성에 큰 효과가 없지만 R과 비교하여 방전용량 유지율에서 크게 감소하지 않으므로 전해액의 열 안정성을 위한 첨가제로는 충분히 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

환경적 특성평가는 고온 swelling test를 통해 확인하였다. 고온 swelling test 후 각 pouch cell의 형태가 Figure 8과 같이 각각 다르게 부풀어 오르는 현상이 발생하였다.

시험 결과 Figure 9와 같이 R(EC/EMC) 전해액을 주입한 전지는 79%, R+FEC(EC/EMC+FEC)는 93%, R+PVA-CN

Table 5. Cycle Life Test Results of Pouch Cells Applied by Different Electrolyte

Sample	Test results		
	After 1 cycle discharge capacity (mAh)	After 300 cycles discharge capacity (mAh)	Relative capacity (%)
R	646.4	561.7	87
R+FEC	635.68	575.11	90
R+PVA-CN	654.8	561.8	86

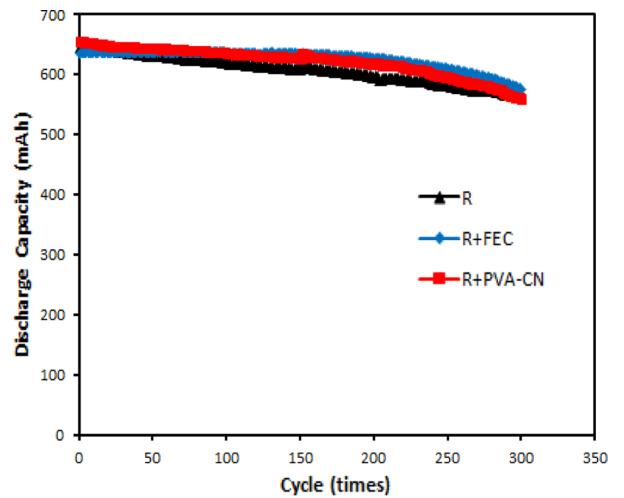


Figure 7. Cycle life characteristics of pouch cells by different electrolyte.

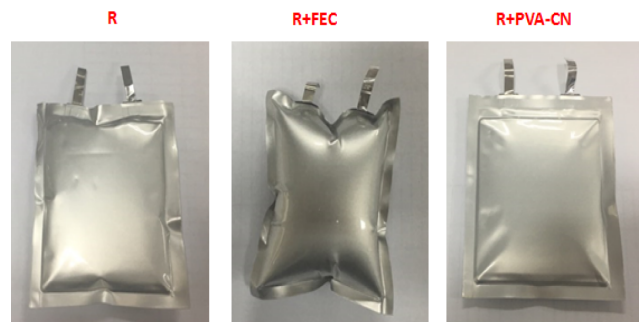


Figure 8. Different electrolyte applied pouch cell image after swelling test.

(EC/EMC+PVA-CN)는 64% 부풀어 오르는 현상을 나타냈다.

전지가 부푸는 것은 전해액의 부반응으로 인한 가스발생으로 판단되며, 이를 보아 R+PVA-CN(EC/EMC+PVA-CN)이 고온에서 부반응이 가장 적으며, 가장 높은 안전성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

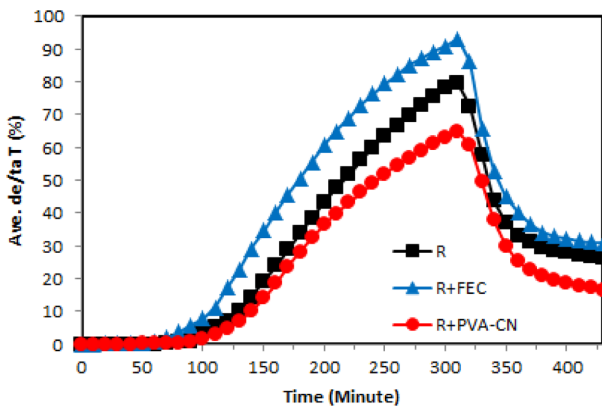


Figure 9. 90 °C swelling test of pouch cells by different electrolyte.

결론

본 연구에서는 기존 이차전지용 전해액의 열안정성 향상을 위한 연구에 초점을 맞추었다. 특히 현재 EV용 pouch형 이차전지의 화재 주원인으로 보도된 고온 swelling 문제를 해결하기 위한 젤 전해액을 개발하였으며, 특히 열안정성 향상을 위하여 전해액용 PVA-CN 첨가제를 합성하였다.

합성된 PVA-CN 첨가제의 구조 및 열안정성을 FTIR과 TGA 분석을 통해 확인하였으며, PVA-CN이 첨가된 전해액의 이온전도도를 측정하였다. 일반적으로 첨가제를 첨가하게 되면 부반응으로 인해 기존 전해액보다 이온전도도가 약 6%의 손실이 발생하지만 온도가 올라가면 갈수록 PVA-CN이 첨가된 전해액의 이온전도도 증가폭이 가장 높다는 것을 알 수 있었다. 이 결과를 통해 고온에서 성능 향상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

Pouch 전지를 제조하여 각 전해액의 전기적 특성 및 환경적 특성을 평가하였다. PVA-CN이 첨가된 전해액의 전기적 특성은 가장 많이 사용하고 있는 FEC 첨가제에 비해 약간 떨어졌지만 상용 전해액의 성능과 비슷함을 보여주었다. 반면에 환경적 특성에 가장 우수한 결과를 나타내었다. 즉, 고

온에 의한 swelling 현상이 약 29% 감소하였다. 따라서 pouch 전지의 가장 큰 사고 원인인 고온 swelling 문제를 해결할 수 있다는 결과를 얻었다.

감사의 글: This work is supported by the National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (NRF-2018R1A2B6008854).

참고 문헌

1. K. Kanamura, *Development and research on next generation-materials for lithium-ion rechargeable battery for automotive application*, CMC, Tokyo, 2008.
2. L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, *J. Power Sources*, **226**, 272 (2013).
3. M. M. Thackeray, C. Wolverton, and E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7854 (2012).
4. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2011).
5. H. G. Park and S. W. Ryu, *Polym. Korea*, **34**, 357 (2010).
6. S. M. Eo, E. Cha, and D.-W. Kim, *J. Power Sources*, **189**, 766 (2009).
7. J. Y. Sohn, J. S. Lim, S. J. Gwon, J. Shin, J. H. Choi, and Y. C. Nho, *Polym. Korea*, **32**, 598 (2008).
8. Y. S. Kim, Y. G. Cho, D. Odkhuu, N. Park, and H. K. Song, *Sci. Rep.*, **3**, 1917 (2013).
9. D. Zhou, Y. B. He, Q. Cai, X. Qin, B. Li, H. Du, Q. H. Yang, and F. Kang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 20059 (2014).
10. H. Tsutsumi and T. Kitagawa, *Solid State Ionics*, **177**, 2683 (2006).
11. S. Li, X. Li, J. Liu, Z. Shang, and X. Cui, *Ionics*, **21**, 901 (2015).
12. X. Li, S. H. Goh, Y. H. Lai, and S.-M. Deng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2771 (1999).
13. S. S. Dong, F. Wu, L. Chen, Y. Z. Wang, and S. C. Chen, *Polym. Degrad. Stab.*, **131**, 42 (2016).
14. S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood III, *Carbon*, **105**, 52 (2016).
15. J. E. Owejan, J. P. Owejan, S. C. DeCaluwe, and J. A. Dura, *Chem. Mater.*, **24**, 2133 (2012).