

리튬금속 전극을 이용한 리튬이차전지의 내부단락에 대한 분리막의 영향

김주석 · 배상호 · 황민지 · 허민영 · 도철훈*

한국전기연구원 전지압전연구센터

(2011년 6월 17일 접수 : 2011년 8월 30일 채택)

Separator Effect on the Cell Failure of Lithium Secondary Battery using Lithium Metal Electrode

Ju-Seok Kim, Sang-Ho Bae, Min-Ji Hwang, Min-Yeong Heo, and Chil-Hoon Doh*

Battery & Piezoelectric Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon,
Gyeongnam 641-120, Korea

(Received June 17, 2011 : Accepted August 30, 2011)

초 록

리튬금속을 사용하는 리튬이차전지는 사용이 간편하고 측정전극의 고유특성을 분석할 수 있는 장점이 있는 반면에 방전후 충전 시 리튬금속 전극에 리튬금속 수지상이 생성되고 심지어는 성장된 수지상에 의해 내부단락을 초래한다. 이러한 단락현상은 분리막의 두께와 밀접한 관계가 있다. 수지상에 의한 내부단락을 방지하기 위하여 두께가 각각 다른 4종류의 분리막을 사용하여 전기화학적 특성을 분석하였다. 다공성 유리섬유 부직포(glass microfiber filter) 분리막은 두께가 300 μm 로써 내부단락을 효과적으로 방지 할 수 있으며 AC 임피던스 값도 낮아서 유망한 분리막으로 확인하였다. 분리막의 두께가 50 μm 이상인 경우 내부단락 현상이 일어나지 않았으며, 0.2 C율의 싸이클 특성도 양호하였다. Signature 율 특성은 다공성 유리섬유 부직포를 사용한 경우 5 C의 고율에서 용량 유지율은 0.1 C에 비교하여 99%의 우수한 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

Abstract : Lithium secondary batteries using lithium metal count electrode are easy to use and to analyze the specific characteristics of working electrode. Nevertheless, during the charge operation internal electrical short circuit could be caused by the dendritic growth of lithium. The cell failure by the short circuit depends on the condition of separator such as constitutive material and thickness. To prevent the cell failure caused by the dendritic growth of lithium, the electrochemical properties of the cell of lithium metal count electrode were evaluated for four different kinds of separator. Among the tested separators, GMF (glass micro-fiber filter, 300 μm) was the most promising one because it could effectively prevent the cell failure during the charge. The cell using GMF separator had relatively low impedance. Generally the cell using thicker separator than 50 μm could effectively avoid the cell failure by internal short circuit and had the good cycleability. The highest rate capability by the signature method was acquired in the case of GMF separator.

Keywords : Separator effect, Internal short, Lithium secondary battery, Lithium metal electrode

*E-mail: chdoh@keri.re.kr

1. 서 론

리튬이온이차전지의 응용범위가 급격하게 확대됨에 따라 전지의 성능을 지속적으로 향상하기 위한 전극 활물질 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} 전극활물질의 고유한 전기화학적 특성을 규명하기 위해서 리튬금속 상대전극을 이용한 리튬이차전지를 주로 사용하고 있다. 코인형 리튬이차전지는 상대전극으로 리튬금속을 사용하기 때문에 방전과 충전에 따라 리튬금속의 수지상 석출과 리튬이온으로의 용출이 지속되고, 수지상이 지속적으로 성장하여 내부단락의 원인을 제공한다.³⁻⁶⁾ 석출한 수지상의 용출과정에서 수지상이 전기적으로 단락되어 고립되는 현상이 발생한다. 결과적으로 리튬금속 상대전극의 비표면적이 증가하고 내부단락에 의한 열 폭주(thermal runaway)의 원인이 된다.⁷⁾ 이론용량이 372 mAh/g인 흑연활물질과 리튬금속 상대전극을 사용한 코인형 리튬이차전지의 연속적 충방전에서 충전 시 생기는 수지상 성장에 의한 단락을 방지하고자 분리막에 따른 전기화학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

리튬이차전지용 흑연(graphite)과 PVDF(polyvinylidene fluoride) 결합제의 중량비율을 90 : 10으로 하여 Thinky mixer(AR-250)로 혼합하여 제조한 슬러리를 doctor blade 방식으로 Cu 박막(11 μ m)에 도포하고, 100°C 건조기에서 2시간 건조하여 전극을 제조하였다. 흑연은 기계적으

로 구형화 시키고 표면은 피치로 개질한 재료⁸⁾와 함께 리튬이차전지용 음극활물질로 사용하고 있는 일곱종류의 흑연을 사용하였다. 제조한 흑연 전극 및 리튬금속 전극을 1.12 M의 LiPF₆염이 용해된 EC/EMC(1/1 vol%) + 2%VC 전해액(PANAX E-Tech Co., Ltd.)과 함께 2032형 코인형 리튬이차전지로 제조하였다. Fig. 1은 코인형 리튬이차전지의 제조공정을 나타낸 것이다. 이 때 사용한 분리막은 폴리프로필렌(Celgard 2325; 두께 25 μ m, average poresize ϕ 28 nm, porosity 40%) 1장(두께 25 μ m), 2장(두께 50 μ m), 셀룰로오스 분리막(TF4035, Nippon Kodoshi 사, 두께 40 μ m) 및 Glass micro-fiber filter(Whatman International Ltd., 두께 300 μ m)의 4종류를 사용한 리튬이차전지 각각에 대한 전기화학적 특성을 연구하였다. 충방전 특성은 TOYO사의 TOSCAT-3100U를 이용하여 0~1.5 V의 전압구간에서 C/10 율로 충방전을 실시하였고, 율 특성을 조사하기 위해 C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 3C, 5C, 10C 순으로 signature 방식 [9] 으로 실시하였다. 본 흑연(음극)/리튬전지에서 Signature method는 짧은시간내에 율특성을 측정할 수 있는 방법으로써 방전 후 충전 시 고율의 전류에서부터 저율의 전류까지 점진적인 충전과정에서 발생한 누적용량으로 부터 율특성을 구하는 방법이다. 1C의 용량은 사용한 흑연재료의 이론용량 372 mAh/g를 적용하였다. 충방전 후 AC 임피던스를 측정하기 위하여 BioLogic사의 VMP3를 사용하였으며, 충방전 전의 초기 상태, 제1차 방전 및 제1차 충전 후의 AC 임피던스를 측정하였다.

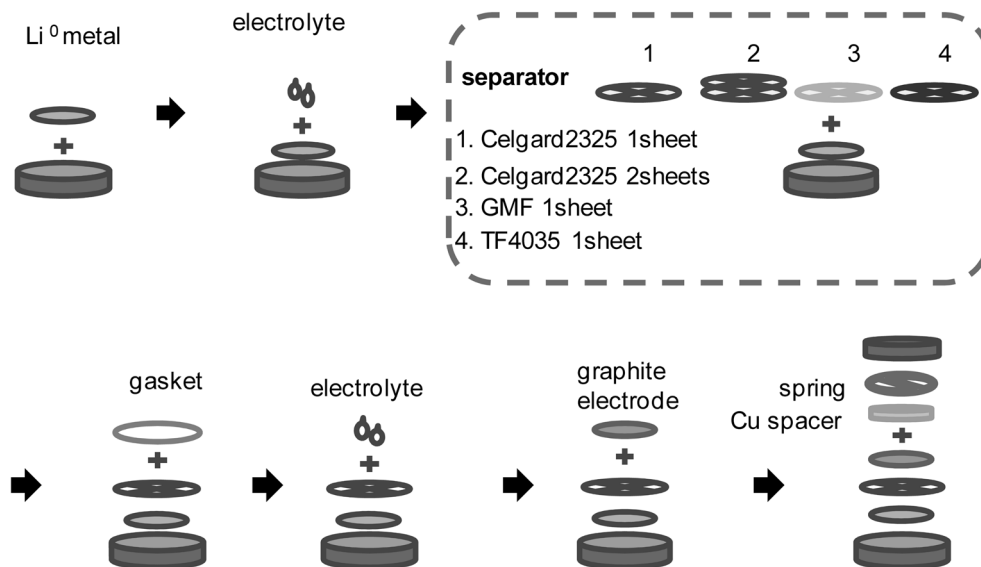


Fig. 1. Fabrication procedure of coin type lithium secondary battery of graphite/Li metal.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 분리막으로 사용한 GMF 및 TF4035 셀룰로오스의 SEM 사진이다. (a)와 (b) 두 분리막 사진 모두 실타래의 형상을 하고 있다. 두 분리막 중 GMF가 TF4035 셀룰로오스 보다 기공도가 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 Celgard 2325 분리막은 기공도가 40%, 평균 기공크기가 28 nm였다.¹⁰⁾ 두께가 각각 다른 4종류의 분리막을 적용한 흑연/리튬금속 코인형 리튬이차전지의 AC 임피던스를 측정한 결과를 Nyquist plot으로 Fig. 3에 나타내었으며, 전지저항을 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 전

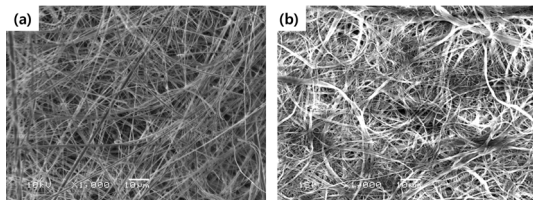


Fig. 2. SEM images of (a) Glass micro-fiber filter and (b) TF4035 cellulose.

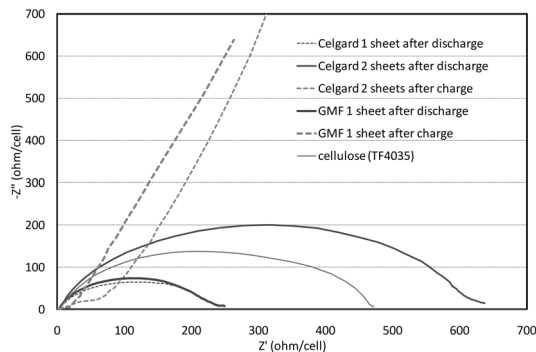


Fig. 3. Nyquist plots of lithium secondary battery of graphite/lithium metal with various separators.

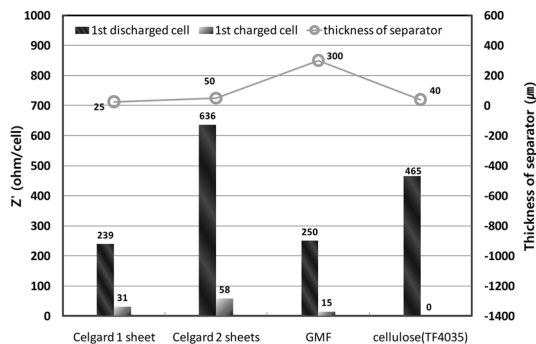


Fig. 4. AC impedance of lithium secondary battery of graphite/Li metal with various separators.

지저항은 분리막의 두께에 직접 비례하지 않았는데, 이는 분리막의 재질이 다르기 때문이다. 셀룰로오스 분리막(TF 4035)의 경우에는 두께가 40 μm 인데도 높은 저항(465 ohm)을 나타내었고 반면에 Glass micro-fiber filter(GMF)분리막의 경우에는 두께가 300 μm 임에도 불구하고 낮은 저항(250 ohm)을 나타내었다. GMF 분리막을 적용한 리튬이차전지의 초기 방전 후 및 충전 후 전극저항이 Celgard 2325 분리막을 1장 사용한 리튬이차전지의 전극 저항값과 유사하게 나타났다. AC 임피던스 비교분석의 결과로서 GMF 분리막의 사용은 Celgard 2325 분리막 1장의 경우와 유사한 율 특성을 나타낼 것으로 사료된다. Celgard 2325 분리막을 2장 사용한 전지의 방전 후 임피던스가 636 ohm/cell 으로서 1장 사용한 전지의 239 ohm/cell에 비교하여 397 ohm/cell이 더 높았다. 충전 후의 임피던스는 2장 사용의 경우 58 ohm/cell을 나타내고, 1장 사용한 전지의 31 ohm/cell을 나타내어 2장의 경우가 27 ohm/cell 더 높았다. Celgard 분리막 2장을 사용한 경우에 방전전지와 충전전지의 임피던스 차이가 큰것은 전극의 부피 팽창과 수축으로 인하여 2장 분리막의 기공이 상호 폐쇄되고, 이에 따라서 리튬이온의 유동이 어려워진 결과이다. Fig. 5는 4종류의 분리막을 적용한 코인형 리튬이차전지의 초기 충방전의 그래프를 나타낸 것이다. 방전조건은 0.005 V까지 0.1C율의 정전류 방전과 함께 0.01C율의 전류까지 정전압 방전을 행하였으며, 충전은 0.1C율의 정전류로 1.5 V까지 행하였다. 분리막의 두께가 25 μm인 Celgard 1장과 40 μm인 cellulose paper (TF4035)를 적용한 전지는 초기 방전 후 충전 시 0.2 V 부근에서 내부단락이 발생하는 것을 확인하였다. 이는 충전 시 성장한 수지상이 40 μm 이상으로 성장하는 것을 나타낸다. 반면에 두께가 50 μm 이상의 분리막을 사용한 경우에는 내부단락 없이 충방전이 온전히 진행되는 것을 확인하였다. 초기 방전 시 생기는 IR drop에 의한 방전 전압곡선은 cellulose paper(TF4035)가 가장 낮았고,

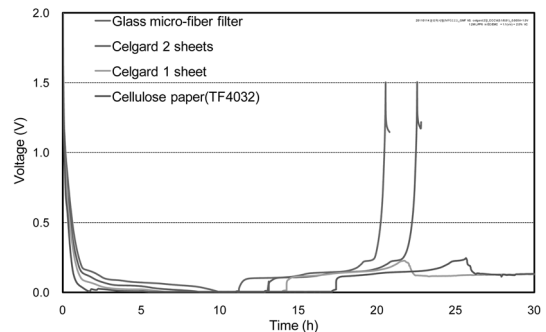


Fig. 5. Potential behaviors of lithium secondary battery with various separators during the 1st discharge and charge.

Glass micro-fiber filter가 가장 높았다. 이 결과는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 전극저항의 경향과도 상응된다. Fig. 6은 코인형 전지 조립 시 사용한 리튬금속 전극의 사진이며, (a)는 사용 전, (b)는 1회 방전과 충전 후 그리고 (c)는 산화된 리튬금속의 표면 형상이다. Fig. 6(b)의 표면에는 충전 후에 생긴 리튬금속 수지상의 형상이 나타나 있는 것을 확인할 수 있고, 이는 Fig. 6(c)의 리튬이 산화된 상태와는 확연히 다름을 알 수 있다. Fig. 7은 흑연/리튬전지에 Celgard 분리막 1장을 사용하여 0.1 C 율로 충방전 한 결과이다. Fig. 5의 방전 후 충전과정에서의 내부단락의 재현성을 확인하였다. 7종류의 흑연을 적용한 결과 모든 전극이 방전 후 충전 시 0.5 V 이하에서 단락현상이 생기는 것을 확인 하였다. Fig. 8은 내부단락 없이 충방전이 원활히 진행되는 GMF와 2장의 Celgard 2325 분리막을 사용한 전지의 사이클 특성을 나타내었다. GMF와 Celgard 2325 2장의 분리막에 따른 초기 충방전 용량은 각각 347과 350 mAh/g으로 나타났으며, 15회 충전의 용량 유지율은 초기 충전비용량에 대하여 각각 93%와 94%를 나타내는 것으로 확인되었다. GMF와 Celgard 2325 2장의 분리막에 의한 전지의 사이클 특성은 유사하였다. Fig. 9은 초기 첫

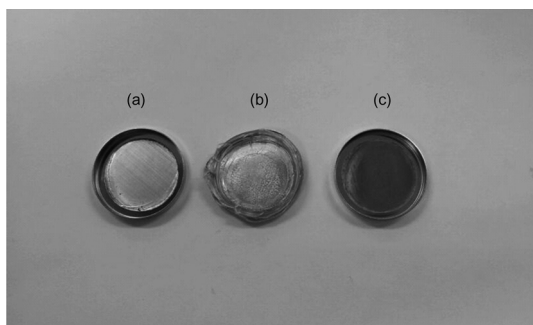


Fig. 6. Photograph of Lithium metal electrodes (a) as-prepared (b) 1st cycled (c) oxidized in normal air atmosphere.

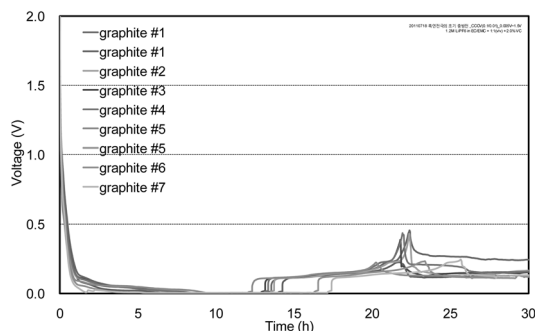


Fig. 7. Potential behaviors of lithium secondary battery with celgard separators during the 1st discharge and charge.

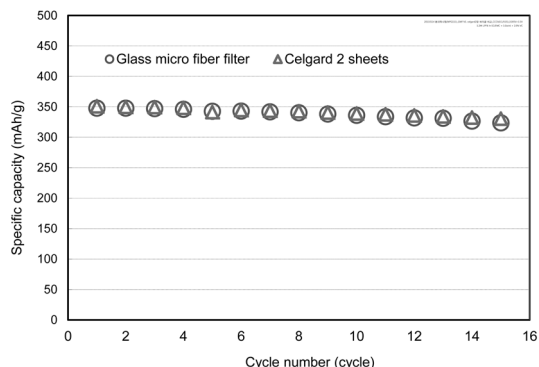


Fig. 8. Specific capacities and cycle performances of lithium secondary battery with GMF and Celgard 2 sheets.

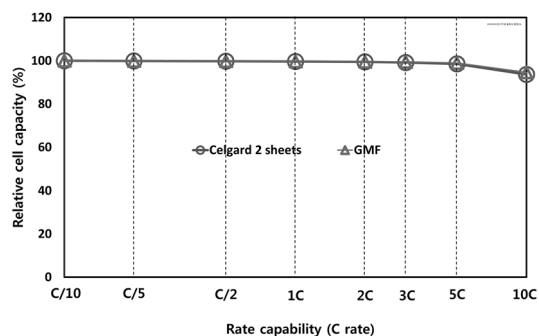


Fig. 9. Signature rate capabilities of lithium secondary battery with GMF and Celgard 2 sheets.

충방전 동안에 단락이 일어나지 않은 GMF와 Celgard 2325 2장의 분리막을 사용한 전지의 signature 충전 율 특성을 나타낸 결과이다. 율 특성의 측정 방법은 10 C의 고율에서부터 C/10의 저율까지의 충전 비용량의 누적값으로 구하였다. 두 종류 전지의 율특성 시험결과에서 C/10부터 1 C까지의 용량비율은 유사하였으며, 2 C 이상의 고율에서는 GMF 분리막을 사용한 전지의 율특성이 가장 우수한 것으로 확인하였다. 이는 Fig. 3와 Fig. 4에서 나타낸 전극저항의 분석과 일치하는 결과이며, Celgard 2장의 경우에는 적층에 따라 기공이 차단된 결과이다. 0.1 C, 3 C와 5 C 율의 용량은 0.1 C 율에 비교하여 두께 300 μm 의 다공성 유리섬유 부직포의 경우 각각 99.7, 99.5와 98.9%의 높은 값을 나타내고, 두께 50 μm (2장)의 다공성 폴리프로필렌을 사용한 경우 각각 99.7, 99.1와 98.6%의 높은 값을 나타내었다. 종합적으로 GMF와 같이 두껍고 기공도가 큰 분리막은 리튬금속을 사용한 리튬이차전지에서 유효한 분리막으로 사용할 수 있으나, 얇고 기공도가 적은 분리막은 리튬금속 수지상 성장에 따라 내부단락을 발생시킬 가능성이 높아서 유효한 분리막으로 사용하기 어려움을 확인하였다.

4. 결 론

흑연활물질과 리튬금속을 사용하고 분리막의 종류를 다르게 하여 구성한 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 조사하였다. 분리막으로서 두께가 25 μm 인 다공성의 폴리프로필렌 (Celgard 2325) 1장을 사용한 경우와 2장을 적층하여 사용한 경우, 두께가 40 μm 인 다공성 셀룰로오스 및 두께가 300 μm 인 다공성 유리섬유 부직포의 4종류에 대하여 초기 충방전 시험을 실시한 결과 분리막의 두께가 40 μm 이하인 전지의 경우 충전 시 수지상의 성장과 이로 인하여 내부단락이 일어나는 것을 확인하였다. 반면 분리막의 두께가 50 μm 이상인 전지의 경우에는 내부단락이 일어나지 않는 것을 확인하였다. 다공성 유리섬유 부직포(Glass microfiber filter)의 경우에는 두께가 비교적 두꺼움에도 불구하고 AC 임피던스 값은 상대적으로 낮았다. 다공성 폴리프로필렌인 Celgard 2325 분리막을 2장 사용한 경우와 다공성 유리섬유 부직포의를 사용한 경우의 싸이클에 따른 비용량 및 용량 유지율 특성은 유사한 것으로 확인되었고 signature를 특성 시험 결과 5C의 고율에서 각각 98.6과 98.9%의 우수한 율 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. K. Zaghbi and K. Kinoshita, 'Advanced materials for

- negative electrodes in Li-polymer batteries' *J. power sources*, **123**, 214 (2004).
2. T. Ohzuku and R. J. Brodd, 'An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries' *J. power sources*, **174**, 449 (2007).
3. M. Mori, Y. Naruoka, K. Naoi, and D. Fauteux, 'Modification of the lithium metal surface by nonionic polyether surfactants: quartz crystal microbalance studies' *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2340 (1998).
4. D. Aurbach, E. Zinigard, Y. Cohen, and H. Teller, 'A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions' *Solid State Ionics*, **148**, 405 (2002).
5. W. N. Reynolds, 'The Physical Properties of Graphite' Elsevier (1968).
6. H. O. Pierson, 'Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes' Noyes Publications, Park Ridge NJ (1993).
7. R. Spotnitz and J. Franklin, 'Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs' *J. Power Sources*, **113**, 81 (2003).
8. J. G. Park, et al., 'Principles and Applications of Lithium secondary batteries' Hongrungs Publishing Company (2010).
9. M. Doyle, J. Newman, and J. Reimers, 'In Situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon' *J. Power Sources*, **52**, 211 (1994).
10. P. Arora and Z. Zhang Chem. Rev, 'Battery Separators' *ACS publications*, **104**, 4419 (2004).