

LiBOB 전해액 첨가제 도입에 따른 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂/graphite 전지의 고온특성

정지선[†] · 이혜원[†] · 이후길 · 유명현* · 이용민*

한밭대학교 화학생명공학과, 305-719 대전광역시 유성구 동서대로 125

(2015년 2월 9일 접수 : 2015년 4월 7일 수정 : 2015년 4월 8일 채택)

Effects of Lithium Bis(Oxalate) Borate as an Electrolyte Additive on High-Temperature Performance of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂/Graphite Cells

Jiseon Jeong[†], Hyewon Lee[†], Hoogil Lee, Myung-Hyun Ryou*, and Yong Min Lee*

Dept. of Chemical and Biological Eng., Hanbat National University, 125 Dongseodaero,
Yuseong-gu, Daejeon, 305-719, Korea

(Received February 9, 2015 : Revised April 7, 2015 : Accepted April 8, 2015)

초 록

음극 표면에 solid electrolyte interphase (SEI)를 형성하는 전해질 첨가제인 lithium bis(oxalate) borate (LiBOB), fluoroethylene carbonate (FEC), vinylene carbonate (VC), 2-(triphenylphosphoranylidene) succinic anhydride (TPSA)를 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ (NCM)/graphite 전지에 도입하여 고온 저장 특성을 비교하였다. 각 전지를 50%의 충전상태(stage of charge, SOC)에서, 고온 저장(60°C, 20일) 시킨 이후의 용량 유지율을 확인한 결과, LiBOB 1 wt.%가 가장 우수한 용량 유지 특성(초기 방전용량 대비 86.7%)을 나타내었다. LiBOB 1 wt.%의 경우 고온 저장 전후의 전지 저항 증가 및 SEI 두께 변화가 가장 적었고, 이는 음극 SEI에 포함된 다량의 semi-carbonate 물질과 연관성이 높다고 판단된다. 또한, LiBOB 1 wt.%가 포함된 NCM/graphite 전지의 상온(25°C) 및 고온수명(60°C) 특성도 기준 전해액(1.15 M lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) in ethylene carbonate/ethyl methyl carbonate (EC/EMC, 3/7 by volume))보다 각각 6%와 9% 향상된 결과를 보여주었다. 따라서, LiBOB이 상온 성능을 동등 이상으로 유지하면서도 고온 특성을 개선할 수 있는 우수한 전해액 첨가제로 판단된다.

Abstract : The effects of electrolyte additives, lithium bis(oxalate)borate (LiBOB), fluoroethylene carbonate (FEC), vinylene carbonate (VC), 2-(triphenylphosphoranylidene) succinic anhydride (TPSA), on high-temperature storage properties of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂/graphite are investigated with coin-type full cells. The 1 wt.% LiBOB-containing electrolyte showed the highest capacity retention after high temperature (60°C) storage for 20 days, 86.7%, which is about 5% higher than the reference electrolyte, 1.15M lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) in ethylene carbonate/ethyl methyl carbonate (EC/EMC, 3/7 by volume). This enhancement is closely related to the formation of semi-carbonate compounds originated from BOB⁻ anions, thereby resulting in lower SEI thickness and interfacial resistance after storage. In addition, the

[†] These authors contributed equally to this work

*E-mail: yongmin.lee@hanbat.ac.kr, mhryou@hanbat.ac.kr

1 wt.% LiBOB-containing electrolyte also exhibited better cycle performance at 25 and 60°C than the reference electrolyte, which indicates that LiBOB is an effective additive for high-temperature performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2/\text{graphite}$ chemistry.

Keywords : electrolyte additive, high temperature storage, lithium bis(oxalate) borate, solid electrolyte interphase

1. 서 론

화석연료의 고갈과 지구 온난화 문제, 그리고 이로 인한 환경규제로 새로운 에너지원을 개발하거나 기존 에너지를 효율적으로 사용하는 기술 개발에 대한 요구가 지속되고 있다. 특히, 석유자원을 가장 많이 사용하고, 이산화탄소 배출량이 높은 내연기관 자동차를 hybrid electric vehicles (HEVs), plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs), electric vehicles(EVs) 등의 전기자동차로 대체하려는 움직임이 전세계적으로 확대되고 있다.¹⁻³⁾ 현재, 에너지밀도가 가장 높은 리튬이차전지가 전기자동차로 주로 채용되고 있지만, 충분한 주행거리를 확보하기에는 아직도 부족하고, 높은 가격 그리고 10년 이상의 검증이 필요한 수명과 안정성은 해결되어야 할 요소들이다.^{4,5)} 특히, 자동차의 특성상 주행보다는 주차되어 있는 시간이 많기 때문에, 사용 지역의 환경이 리튬이차전지의 성능 유지에 큰 영향을 미치게 된다. 미국 US Advanced Battery Consortium (USABC)에 의하면 -46~66°C의 온도 범위에 노출되더라도, 전지의 성능이 크게 떨어지지 않아야 한다고 보고되고 있다.⁶⁾

하지만, 상용화된 리튬이차전지는 고온에 취약한 LiPF₆ 리튬염을 대부분 사용하고 있어, 장기간 고온 노출 시 전해액의 분해반응이 일어날 수 밖에 없다.⁷⁾ 따라서, 이와 같은 문제를 해결하기 위해 고온에 안정적인 염을 사용하거나, 유기용매와 첨가제의 종류 및 조성을 변화시키는 다양한 방법들이 연구되고 있다. 특히 소량의 첨가제를 첨가함으로써 양극 또는 음극의 표면에 형성되는 SEI를 제어하여, 전지의 고온 저장 및 수명 특성을 향상시키는 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 최근에는 vinylene carbonate (VC),⁸⁻¹⁰⁾ ethylene sulfite (ES),¹¹⁾ 1,4-butane sultone (BS),¹²⁾ vinyl ethylene carbonate (VEC)¹³⁾, lithium bis(oxalate)borate (LiBOB)¹⁴⁾ 등의 첨가제를 이용하여 음극 표면의 SEI를 제어하고, 고온에서의 성능 향상의 결과를 얻은 논문들이 많이 보고되고 있다.

하지만 여러 논문에서 동일한 첨가제도 전지시스템이 다른 경우 서로 상이한 결과를 보고하고 있다.^{15,16)} 이는, 첨가제 효과를 전지시스템과 떨어뜨려 해석하는 것이 적절하지 않다는 것을 의미한다. 또한, 최근 주

목 받고 있는 중대형전지 시스템에 적절한 전극 시스템에 대한 체계적인 첨가제 연구가 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 중대형전지에서 대표적으로 사용되는 전극 시스템을 기반으로 설계하고자, NCM/graphite를 전극 chemistry로 선택하였다. 평가된 첨가제로는 고온 특성에 우수한 것으로 알려진, LiBOB,¹⁷⁾ FEC,¹⁵⁾ VC,¹⁸⁾ TPSA¹⁹⁾를 선택하였다. 이를 NCM/graphite 전지 시스템에 적용하여, 고온 저장에 미치는 영향을 파악하였다. 또한, 저항 변화와 SEI 조성 및 두께 변화를 확인하여, 그 원인에 대해 분석하였다.

2. 실험

2.1. 전극 제조

양극은 90 wt.% $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NCM, 10 μm , NCM-070, Ecopro, Korea), 5 wt.% 도전재 (Super-P, Timcal, Switzerland), 5 wt.% Polyvinylidene Fluoride (PVdF, KF-1300, Kureha, Japan) 바인더를 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich, USA)에 혼합하여 만들어진 슬러리를 알루미늄 집전체(15 μm , Sam-A Aluminum, Korea)위에 코팅하여 준비된다. 양극의 단위면적당 합제 밀도는 11.6 mg cm⁻²로, 전극 두께와 밀도는 각각 46 μm 와 2.5 g cm⁻³로 제어하였다.

음극은 95 wt.% 천연흑연(natural graphite, 15 μm , MPG, Mitsubishi, Japan), 1 wt.% 도전재(Super-P, Timcal, Switzerland), 증류수에 혼합된 styrene butadiene rubber (SBR, BM-400B, Zeon, Japan)/carboxymethyl cellulose (CMC, WS-C, Dai-ichi Kogyo Seiyaku, Japan) 바인더 4 wt.%를 혼합하여 만들어진 슬러리를 구리 집전체 (20 μm , Iljin Materials, Korea) 위에 코팅하여 준비된다. 음극의 단위면적당 합제 밀도는 6.4 mg cm⁻²로, 전극 두께와 밀도는 각각 46 μm 와 1.4 g cm⁻³로 조절되었다.

또한, Li₄Ti₅O₁₂ 음극은 80 wt.% Li₄Ti₅O₁₂ (LTO, XA-105, Ishihara Sangyo Kaisha, Japan), 10 wt.% Super-P 도전재, 10 wt.% PVdF 바인더를 NMP에 혼합하여 만들어진 슬러리를 20 μm 구리 집전체 위에 코팅하여 준비하였다. LTO의 단위면적당 합제 밀도는 11.9 mg cm⁻²로, 전극 두께와 밀도는 각각 48 μm 와

2.5 g cm⁻³으로 제어하였다.

2.2. 전해질 제조

기준 전해액(1.15M LiPF₆ in EC/ EMC (3/7, v/v, PANAX ETEC, Korea))에 첨가제 LiBOB (PANAX ETEC, Korea), FEC (PANAX ETEC, Korea), VC (PANAX ETEC, Korea)를 각각 1 wt.% 첨가하여 전해액을 제조하고, TPSA (Aldrich)는 0.2 wt.% 첨가하여 제조하였다.¹⁹⁾

2.3. 셀 조립

양극, 음극 및 분리막 (polyethylene, PE, 20 μm, ND420, Asahi Kasei E-materials, Japan)은 지름이 각각 14 mm, 16 mm, 18 mm의 원 모양으로 펀칭하여 60°C에서 12시간 진공건조 후 사용되었다. 준비된 양극 (NCM)과 음극(graphite 또는 LTO), 분리막, 그리고 첨가제가 포함된 다양한 종류의 전해액(LiBOB 1 wt.%, FEC 1 wt.%, VC 1 wt.%, TPSA 0.2 wt.%)을 이용하여 완전 전지(full cell) 형태의 코인형(CR2032) 단위전지(unit cell)를 조립하였다. 전지 조립과 분해는 모두 아르곤(Ar) 분위기의 글로브박스에서 수행되었다.

2.4. 전기화학 특성 및 고온 저장(storage) 특성 평가

각 단위전지는 조립 후 12시간의 숙성과정(aging) 후, 충방전기(PNE solutions, Korea)를 이용하여 constant current (CC)모드로 충-방전되어 형성 단계(formation)를 거쳤다 (C/10, 3.0 4.3 V, 25°C). 단위 전지 형성 후, 안정화 단계(stabilization)로 constant current/constant voltage (CC/CV)모드로 충전(C/5), CC 모드로 방전(C/5)하여, 총 다섯 사이클의 충-방전 과정을 거쳤다 (3.0 4.3 V, 25°C). 단위 전지의 형성 및 안정화 단계를 총칭하여 초기사이클(precycling)이라 한다. 안정화 단계의 다섯 번째 사이클 용량을 단위전지의 초기 용량(initial discharge), 즉 저장 전 용량으로 나타내었다. 초기사이클 이후, 각 단위전지는 상온에서 50%의 충전상태 (state of charge, SOC)로 맞추어진 뒤(C/5, CC모드), 60°C로 제어된 오븐 (JSR, JSOF-050, Korea)에 20일간 저장하였다.

고온 저장 이후의 방전 특성 및 용량유지 특성을 확인하기 위해, 단위 전지를 CC모드로 완전 방전(C/5, OCV~3.0 V)한 뒤, 안정화를 위해 추가적인 세 사이클(충전(C/5, CC/CV 모드)-방전(C/5, CC모드))을 수행하였다. 이 때 세 번째 방전 용량을 단위전지의 저장 후 용량으로 사용하였다. 저장 전/후의 단위전지는 임피던스(VSP, Bio Logic SAS, France)를 통해 0.05 Hz 1 MHz의 주파수 영역에서 교류 임피던스가 측정되었다.

2.5. Graphite 표면 Morphology 및 조성 분석

Graphite 표면의 SEI 층의 모폴로지(morphology)와 조성을 확인하기 위해, 고온 저장 전/후의 단위전지를 글로브박스 안에서 분해하였다. 음극을 EMC 유기용매에 세척 한 후, 글로브박스의 챔버(ante chamber)내에서 건조시켰다 (24시간, 25°C). 이렇게 준비된 음극 시편은 공기와의 접촉을 피하기 위해 밀봉해서 운반한 후, 전자주사현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)과 X-선 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250, VG Scientifics, USA)를 이용하여 모폴로지와 조성을 분석하였다.

2.6. 상온 및 고온 수명(cycleability) 특성 평가

상온(25°C) 및 고온(60°C) 수명 특성 평가를 위한 각 단위전지는 조립 후, 앞서 실험방법 2.4에 설명한 조건으로 초기사이클 단계를 거쳤다. 상온 평가를 위한 전지들은 초기사이클 단계 이후, 상온에서 200 사이클의 충전(1C, CC/CV모드)-(1C, CC모드)을 반복하였다. 고온 평가를 위한 전지들은 초기사이클 단계 이후, 60°C로 제어된 오븐에 4시간 노출시킨 뒤 100 사이클의 충전(1C, CC/CV모드)-(1C, CC모드)을 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

음극의 SEI가 리튬이차전지의 고온 저장(60°C) 열화 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해, 두 종류의 음극으로 구성된 완전 전지(NCM/graphite, NCM/LTO)를 구성하여 그 특성을 비교하였다. LTO 전극의 작동전압은 전해액 환원 분해보다 높아(약 1.5 V vs. Li/Li⁺) SEI 형성으로부터 자유로울 수 있기 때문에, LTO기반의 완전 전지에서는 음극 SEI가 전지에 미치는 열화 영향을 배제할 수 있다.²⁰⁾

각 시스템의 고온 저장 (80°C, 7일) 전/후 용량-전압 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. NCM/graphite 및 NCM/LTO 모두 고온 저장에 따른 용량 감소를 나타내었으나, NCM/LTO이 고온 저장 후 더 큰 방전 용량을 구현하였다 (NCM/graphite = 초기 용량 대비 49.8%, NCM/LTO = 초기 용량 대비 74.3%). 전지 성능 열화 요인은 매우 다양하고 복합적인 원인에 기인한다. 지금까지 음극 및 양극 활물질 표면에서의 전해액 분해 및 전극층의 물리적 탈리에 의한 전극 활물질의 비활성화 등과²¹⁻²³⁾ 같이 다양한 요인들이 논의되었다. 본 실험에서는 음극활물질을 제외한 모든 실험 조건들(양극활물질, 분리막 및 전해질)을 동일하게

제어하였기 때문에, 음극 SEI 이외의 요소들이 전지 성능에 미치는 영향에 대해서는 논외로 할 수 있다.

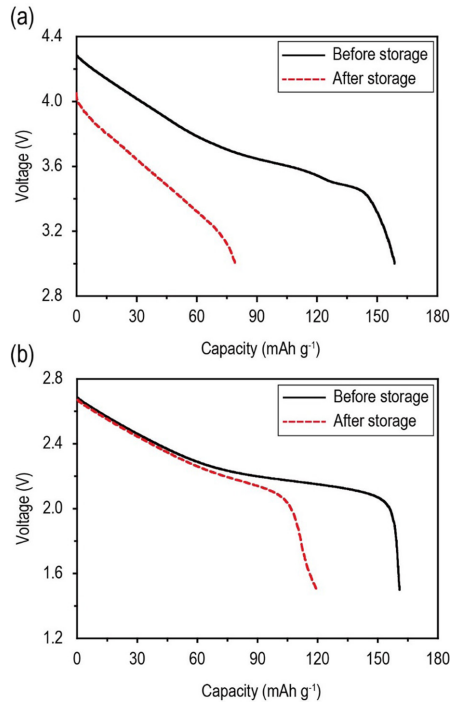


Fig. 1. Discharge voltage profile of (a) NCM/Graphite cells and (b) NCM/LTO cells after high temperature storage at 80°C during 7 days.

저장 전/후 전지의 구동 전압 관점에서 볼 때, NCM/graphite 및 NCM/LTO는 매우 큰 차이를 보인다. NCM/graphite의 경우(Fig. 1(a)) 저장 전/후의 구동 전압의 차가 매우 큰데, 이는 전지 내부의 저항이 고온 저장 후 매우 크게 증가하였다는 것을 의미한다. NCM/LTO는 고온 구동 이후, 방전 용량은 감소하였지만, 구동 전압은 큰 편차를 보이지 않는다 (Fig. 1(b)). 앞서 언급한 graphite와 LTO의 가장 큰 차이점인 음극 활물질 표면 SEI의 유무를 고려해 볼 때, SEI가 없음에도 불구하고 관찰되는 NCM/LTO의 방전 용량 감소는 활물질 계면의 저항 증가에 의한 것이 아니라 전극층의 물리적 탈리에 의한 전극 활물질의 비활성화에 주로 기인되는 것으로 생각할 수 있다.

지금까지의 결과를 통해 우리는 graphite 음극의 초기 SEI 형성이 리튬이차전지의 고온 저장 특성을 결정하는 중요 인자라는 점을 다시 한 번 확인되었고, 이는 기존 연구들의 결과와도 일맥 상통한다.²⁴⁻²⁶⁾ 따라서, 본 실험에서는 고온에 효과적이라고 알려진 4종의 전해액 첨가제(LiBOB, FEC, VC, TPSPA)를 도입하여 graphite 표면의 SEI를 개질, 이들이 NCM/graphite전지의 고온 저장 성능에 미치는 효과를 평가하였다.

각 첨가제가 도입된 단위전지(NCM/graphite)의 초기 용량-전압 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 초기 충-방전 과정 중 첫 번째 충-방전 과정을 형성 단계(formation)로, 그 후 추가적인 다섯 번의 충-방전 과정을 안정화 단계(stabilization)로, 그리고 형성 및 안정화 단계를 통

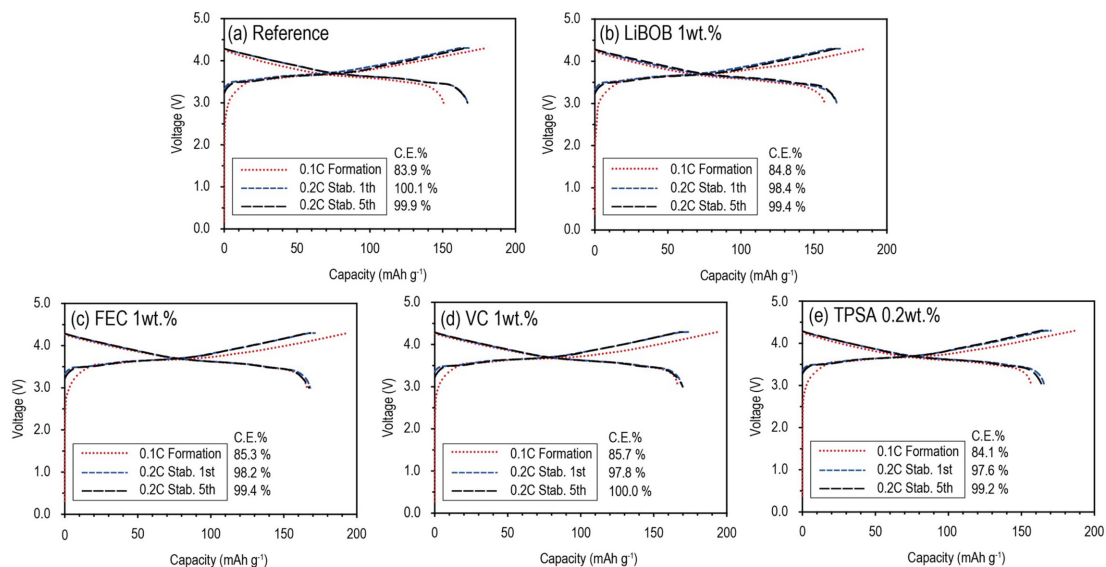


Fig. 2. Precycling voltage profiles of NCM/Graphite cells containing (a) reference electrolyte, (b) LiBOB 1 wt.%, (c) FEC 1 wt.%, (d) VC 1 wt.%, and (e) TPSPA 0.2 wt.%.

칭하여 초기사이클(precycling)이라 지칭한다. 형성 단계(붉은색 점선 표시) 및 안정화 단계(검은색 점선 표시)에서 첨가제에 따른 전기화학특성의 유의차가 관찰되지 않았다. 형성 단계에서 모든 단위전지의 방전용량과 초기 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE)이 각각 160~165 mAh g⁻¹와 84~85%의 범위 내에 속하는 유사한 값을 나타내었을 뿐만 아니라, 안정화 단계에서 모든 단위전지의 CE가 100%에 접근했고 용량-전압 곡선도 거의 동일한 특성을 나타내었다.

각 첨가제가 고온 저장 특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 초기사이클이 구동된 단위전지를 SOC 50%에서 고온 저장(60°C, 20일간)하였다. 저장 후 각 전해질 시스템의 자가방전(self-discharge) 특성을 Fig. 3에 나타내었다. LiBOB 1 wt.% (충전용량 대비 65% 구현, 충전용량 = 83.2 mAh g⁻¹, 방전용량 = 54.1 mAh g⁻¹) 및 VC 1 wt.% (충전용량 대비 60.5% 구현, 충전용량 = 85.0 mAh g⁻¹, 방전용량 = 51.5 mAh g⁻¹) 첨가제의 경우 기준 전해액(충전용량 대비 53.2% 구현, 충전용량 = 83.8 mAh g⁻¹, 방전용량 = 44.6 mAh g⁻¹)에 비해 매우 향상된 자가방전 특성을 구현한 반면, FEC 1 wt.% (충전용량 대비 51.2% 구현, 충전용량 = 85.0 mAh g⁻¹, 방전용량 = 43.5 mAh g⁻¹)는 동일한 수준, 그리고 TPSA 0.2 wt.% (충전용량 대비 41.3% 구현, 충전용량 = 83.2 mAh g⁻¹, 방전용량 = 34.3 mAh g⁻¹)는 오히려 기준 전해액에 비해 저하된 자가방전 특성을 보였다.

자가 방전은 전지연결이 차단되어 있는 경우 음극

에 충전되어 있던 리튬 이온이 1) 음극 표면의 전해질과 흡착하거나, 2) 전해질 분해 반응에 참여하여 표면 SEI를 생성함으로써, 음극 활물질에 흡착된 리튬 이온의 양이 감소하는 현상을 의미한다.²⁷⁾ 전자의 경우 탈리된 리튬 이온은 음극 활물질 표면에 물리적으로 흡착되어 있는 상태이기 때문에 추가적인 충-방전 과정에서 다시 가역적으로 전지반응에 참여할 수 있지만, 후자의 경우 리튬 이온이 부반응을 통해 가역적이지 않은 부산물 생성(SEI 생성)에 소모되기 때문에 가용한 리튬 이온의 절대량이 감소할 뿐만 아니라, SEI의 두께를 증가시켜 전지의 저항을 높여 전지 성능을 감소시키는 결과를 초래한다. 비가역적인 리튬 이온의 절대량을 측정하기 위하여, 자가방전 실험 이후의 단위전지들을 상온(25°C)에서 추가적으로 세 사이클 구동한 뒤 (충전(1C, CC/CV모드)-(1C, CC모드)), 세 번째 사이클의 방전 용량을 측정하였다. 단위 전지의 방전용량 유지율을 Fig. 4에 나타내었다. LiBOB 1 wt.% (저장 전 방전용량 대비 86.7%, 저장 전 방전용량 = 165.8 mAh g⁻¹, 저장 후 방전용량 = 143.8 mAh g⁻¹)의 경우 가장 우수한 방전 용량 유지 특성을 보인 가운데, VC 1 wt.% (저장 전 방전용량 대비 83.3%, 저장 전 방전용량 = 169.9 mAh g⁻¹, 저장 후 방전용량 = 141.5 mAh g⁻¹), TPSA 0.2 wt.% (저장 전 방전용량 대비 84.5%, 저장 전 방전용량 = 165.8 mAh g⁻¹, 저장 후 방전용량 = 140.2 mAh g⁻¹)는 기준 전해액 대비(저장 전 방전용량 대비 82.0%, 저장 전 방전용

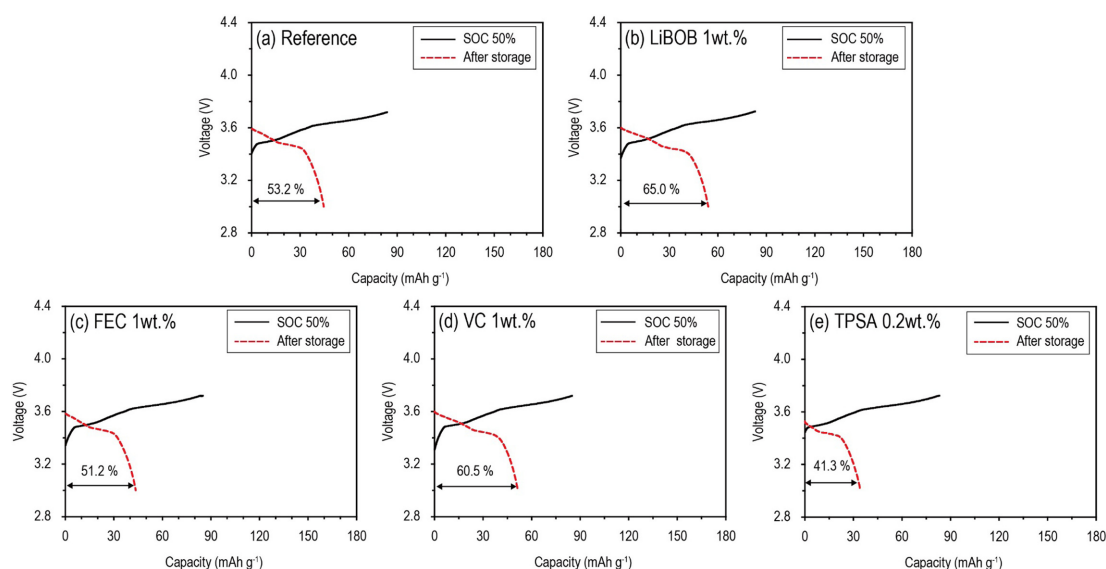


Fig. 3. Charging voltage profile to set SOC 50% before storage (solid line) and discharge voltage profile after storage (dotted line) at 60°C during 20 days; (a) reference electrolyte, (b) LiBOB 1 wt.%, (c) FEC 1 wt.%, (d) VC 1 wt.%, and (e) TPSA 0.2 wt.%.

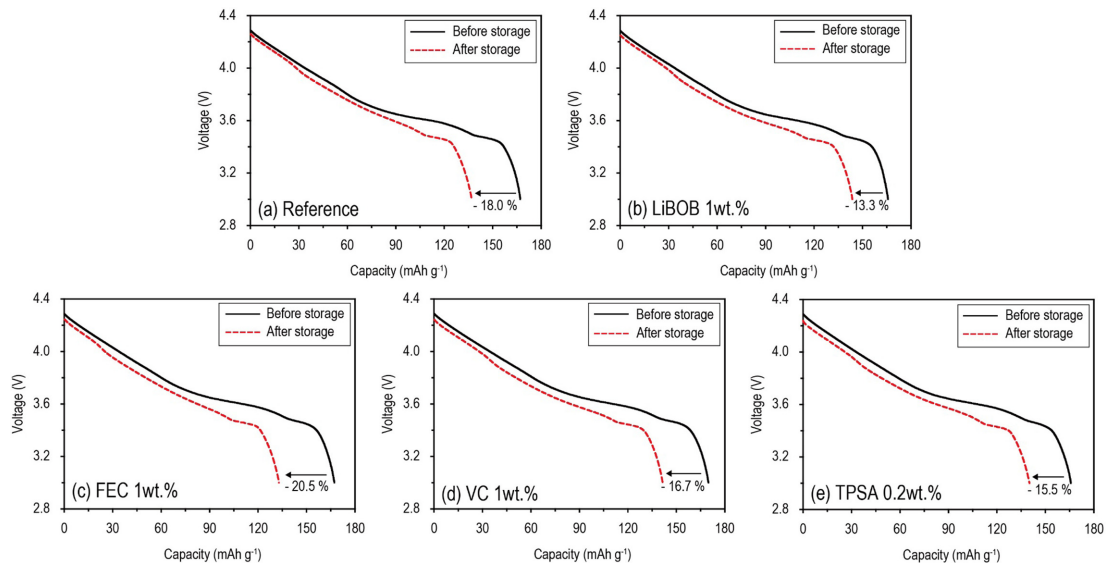


Fig. 4. Discharge voltage profiles of NCM/Graphite cells having different electrolytes before (solid line) and after (dotted line) high temperature storage at 60°C during 20 days; (a) reference electrolyte, (b) LiBOB 1 wt.%, (c) FEC 1 wt.%, (d) VC 1 wt.%, and (e) TPSA 0.2 wt.%.

량 = 167.1 mAh g⁻¹, 저장 후 방전용량 = 137.1 mAh g⁻¹) 동등하거나 조금 더 우수한 방전 용량 유지 특성을 보였다. FEC 1 wt.% (저장 전 방전용량 대비 79.5%, 저장 전 방전용량 = 167.2 mAh g⁻¹, 저장 후 방전용량 = 133.0 mAh g⁻¹)의 경우, 기준 전해액보다도 못한 방전용량 유지 특성을 보였다.

자가방전 및 방전용량 유지 특성을 고려해 볼 때, LiBOB 1 wt.% 도입을 통해 형성된 음극 SEI가 단위 전지의 고온 성능 향상에 가장 큰 역할을 수행할 것이라 예상할 수 있다. LiBOB의 고온 성능 안정화 효과의 원인을 체계적으로 분석하기 위하여, 고온 저장 전/후의 전극 표면 모폴로지 변화, 저항 변화, 그리고 SEI 조성 및 두께 변화를 관찰하였다.

초기사이클 이후 및 고온 저장이 전극 표면에 미치는 영향을 조사하기 위해 FE-SEM로 graphite 표면을 관찰하였다. Fig. 5(a)~(c)에서 확인할 수 있는 바와 같이, 기준 전해액 및 LiBOB 1 wt.% 경우 모두 초기사이클 이후 graphite 활물질 표면에 미세 입자 형태의 표면 생성물이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이는 초기사이클 과정에서 graphite 표면에 SEI가 형성되었음을 의미한다. 고온 저장 후(60°C, 20일), 기준 전해액 시스템의 graphite 표면은 저장 이전과는 다르게 매우 매끈한 형태의 모폴로지를 나타낸 반면, LiBOB 1 wt.%는 기준 전해액 시스템 대비하여 여전히 미세 입자 형태의 표면 모폴로지를 나타내었다.

저장에 따른 모폴로지의 변화의 원인을 좀 더 면밀

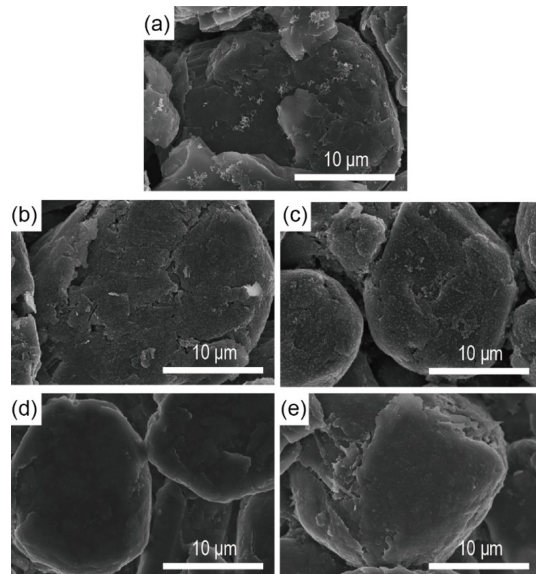


Fig. 5. FE-SEM surface images of (a) pristine graphite anode, and precycled graphite anode with (b) reference electrolyte and (c) LiBOB 1 wt.% before storage. And, high-temperature stored graphite anode with (d) reference electrolyte and (e) LiBOB 1 wt.% after storage.

히 규명하기 위하여, 고온 저장(60°C, 20일) 전/후의 음극 SEI 두께 변화를 XPS depth로 관찰하였다. 일반적으로 전지에 사용되는 음극은 graphite 활물질,

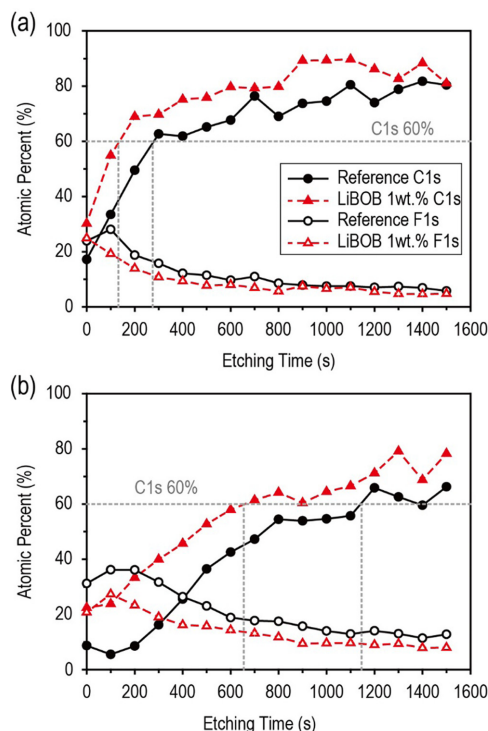


Fig. 6. XPS depth profiles of C1s and F1s on the graphite surface (a) before storage and (b) after storage at 60°C during 20 days.

Super-P 도전재, 그리고 SBR/CMC 바인더로 이루어진 콤포짓(composite)이기 때문에 XPS depth로 정확한 음극 SEI 두께를 정의 또는 측정하기가 쉽지 않다. 본 실험에서는 graphite의 주요 성분이 탄소인 점을 감안하여, 탄소의 함량이 60%에 도달할 때까지 걸린 시간을 SEI의 두께로 상대적으로 비교하였다.²⁸⁾ 이 때, 음극 표면을 일정한 속도(3 keV, 1 μ A for 100 sec)로 Ar 에칭(etching)하였기 때문에 에칭 시간과 SEI 두께는 비례관계를 가지고 있다 가정할 수 있다. Fig. 6(a)에 나타낸 바와 같이, 초기사이클 이후에 SEI의 두께를 비교한 결과 LiBOB 1 wt.% (136 sec)는 기준 전해액 대비(280 sec) 약 50% 수준의 SEI 두께를 가지고 있음이 확인되었다. Fig. 6(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 고온 저장 이후, 기준 전해액 및 LiBOB 1 wt.% 모두 저장 이전에 대비하여 300% 이상의 SEI 두께를 가지고 있음이 확인되었다. 하지만 기준 전해액(1142 sec)에 대비하여 LiBOB 1 wt.% (659 sec)는 여전히 매우 얇은 두께의 SEI를 형성하였음을 확인할 수 있다. 이는 앞서 Fig. 5(d)와 5(e)의 표면 FE-SEM 이미지에서 예상한 LiBOB 1 wt.%가 형성한 SEI 특성에 의해 고온 저장 시 SEI의 두께 증가가 억제되었다는 사실을 뒷받침하고 있다.

고온 저장(60°C, 20일) 전/후 음극 표면의 SEI 조성을 확인하기 위해 원소에 따른 XPS 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 특히, C 1s와 F 1s를 통해 주요 분해 산

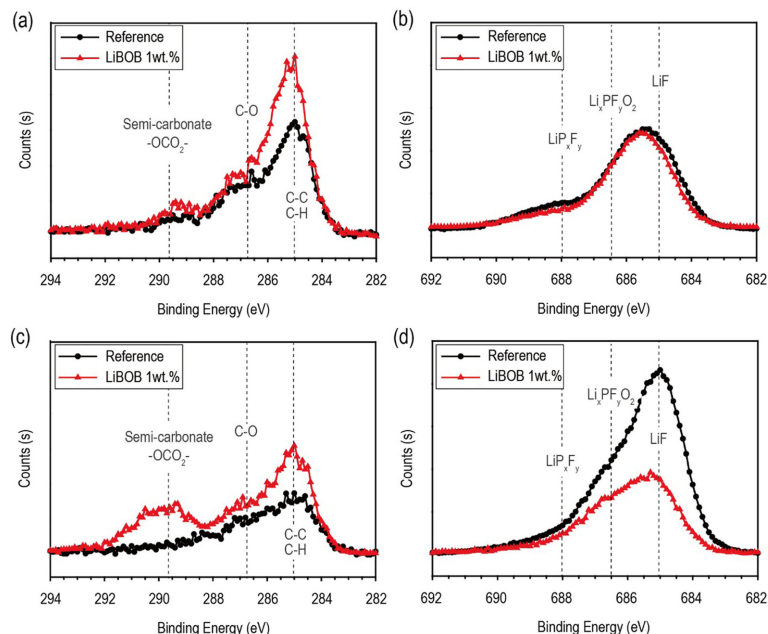


Fig. 7. XPS spectra of (a) C1s and (b) F1s of graphite anodes before storage, and (c) C1s and (d) F1s of graphite anodes after storage at 60°C during 20 days.

물에 대한 차이를 설명할 수 있다. Fig. 7(a)와 7(b)는 고온 저장 전의 C 1s와 F 1s의 XPS 결과로, C 1s의 285 eV 피크(peak)의 정도 차이를 제외하면 기준 전해액과 LiBOB 1 wt.%의 스펙트럼(spectrum)이 매우 유사하다는 것을 알 수 있다. C 1s의 285 eV 피크는 C-C 및 C-H 결합에서 기인하는 것으로, 앞서 XPS depth 실험에서 확인한 바와 같이 LiBOB 1 wt.%의 경우 얇은 SEI 두께로 인한 graphite기저(substrate)의 영향이 강하게 작용하였기 때문이라 생각할 수 있다. C 1s의 286.5 eV 피크는 C-O 결합으로부터, 그리고 289.6 eV 피크는 semi-carbonate 화합물에 기인하여 나타난다.^{29,30)} 기준 전해액 대비 LiBOB 1 wt.%에서 semi-carbonate물질이 조금 더 포함되어 있다는 것을 알 수 있는데, 이는 BOB가 음극 표면에서 환원 분해하는 과정에서 생성되는 고분자 산물에 의한 것으로 사료된다.^{30,31)} Fig. 7(b)의 F 1s의 스펙트럼에서는 LiF (685 eV)와 PF₆⁻의 분해에 의한 Li_xPF_{6-y}O₂ (686.6 eV) 및 LiP_xF_y (688 eV)의 함량을 비교할 수 있는데, 기준 전해액과 LiBOB 1 wt.%는 거의 일치하는 결과를 나타내었다.³²⁻³⁴⁾ 고온 저장 후 기준 전해액과 LiBOB 1 wt.%에 의한 graphite 음극 표면 SEI의 조성은 크게 달라진다. Fig. 7(c)와 7(d)를 통해 쉽게 확인할 수 있는 바와 같이, LiBOB 1 wt.%에서 semi-carbonate의 함량(286.5 eV, 289.6 eV)이 크게 증가한 반면, 기준 전해액은 LiF (685 eV), Li_xPF_{6-y}O₂ (686.6 eV), LiP_xF_y (688 eV) 등의 PF₆⁻의 분해 산물이 증가하였다. Semi-carbonate관련 피크는 유기전해액 또는 BOB 분해에 기인할 수 있지만, 앞선 XPS depth를 통한 SEI 두께 억제 효과를 고려하면, 전자보다는 후자에 의한 영향이 더 크다 판단된다. 지금까지의 결과를 종합해 볼 때, SEI가 안정적으로 형성되는 상온(25°C)의 초기사이클 조건에서는 LiBOB 1 wt.%에 의해 형성된 SEI의 효과가 미미해 보일지라도, 이로 인해 개선된 SEI는 고온 저장 시 발생하는 전해액의 분해, 특히 PF₆⁻ 음이온의 분해를 매우 효과적으로 억제하고 있다 판단된다.

기준 전해질 및 LiBOB 1 wt.%의 단위전지의 상온(25°C) 및 고온(60°C)에서의 장수명 특성 평가를 실시하였다. 상온 장수명 특성 평가를 위해 단위 전지는 1C (CC/CV 모드)충전, 1C (CC 모드) 방전의 조건으로 200회 충-방전 하였다. Fig. 8(a)에 나타낸 바와 같이, 200회 충-방전 이후, LiBOB 1 wt.%(초기방전 용량 대비 96.5%)는 기준 전해액(초기방전 용량 대비 90.2%)보다 더 우수한 용량 유지율을 구현하였다. 초기사이클 이후의 단위전지의 임피던스를 측정하였다. Fig. 8(b)에서 볼 수 있는 바와 같이, 기준 전해액 및 LiBOB 1 wt.% 모두 두 개의 반구(half-circle)

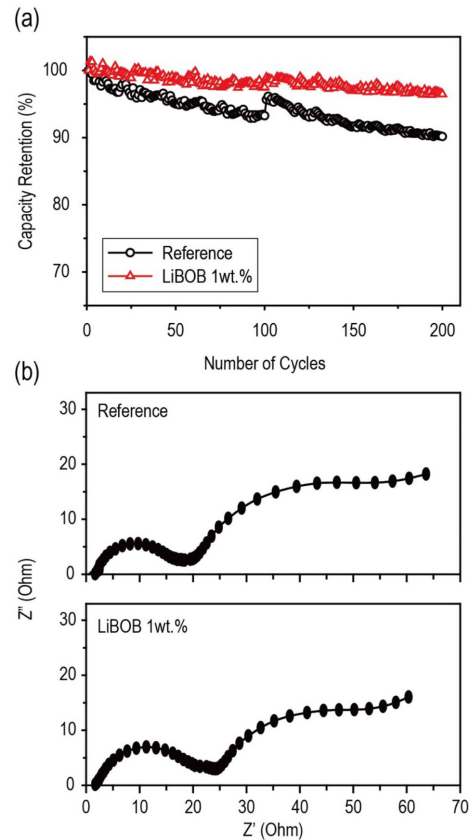


Fig. 8. (a) Cycle performance of NCM/Graphite cells having the reference electrolyte and LiBOB 1 wt.% at 25°C under the 1C rate condition and (b) electrochemical impedance spectra of NCM/Graphite cells (SOC 0%) having the reference electrolyte and LiBOB 1wt% after precycling.

가 겹쳐진 형태를 가지고 있다. 일반적으로 좌측(left-hand side)에 위치하는 고주파(high frequency) 영역의 반구는 리튬 이온이 음극 SEI를 포함하는 전극 표면의 계면을 통과하는데 나타나는 계면 저항(R_{SEI})을, 그리고 오른쪽(right-hand side)에 위치하는 중저파(middle frequency) 및 저주파(low frequency) 영역의 반구는 전극과 전해질 사이에서 발생하는 전하이동 저항(R_{ct} , charge transfer resistance)의 정보를 반영하고 있다.^{35,36)} 전체 저항(total resistance)은 계면저항(R_{SEI}) 및 전하이동 저항(R_{ct})의 합으로 생각할 수 있다. Fig. 8(b)에서 볼 수 있는 바와 같이, 기준 전해액의 전체 저항은 LiBOB 1 wt.%에 비해 조금 더 큰 값을 보이고 있음을 확인할 수 있었다. 앞서 XPS 분석 결과와 종합하여 생각해 볼 때, LiBOB에 의해 생성된 얇고 안정적인 SEI로 인한 낮은 전지 저항을 초래하고, 이

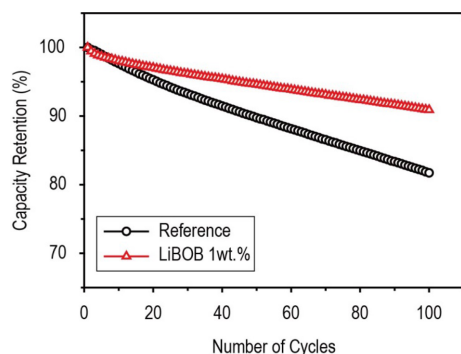


Fig. 9. Cycle performance of NCM/Graphite cells having the reference electrolyte and LiBOB 1 wt.% at 60°C under the 1C rate condition.

는 상온 수명 특성의 향상에 기여하고 있는 것이라 해석된다.

고온(60°C) 수명 특성 평가를 위하여, 기준 전해질 및 LiBOB 1 wt.%의 단위 전지를 60°C에서 1C (CC/CV 모드)충전, 1C (CC 모드) 방전의 조건으로 100회 충-방전 하였다. 상온에서와 마찬가지로 100회 고온 충-방전 이후, LiBOB 1 wt.%(초기방전용량 대비 90.9%)는 기준 전해액(초기방전용량 대비 81.7%)보다 더 우수한 용량 유지율을 구현하였다 (Fig. 9).

지금까지 결과를 고려해 볼 때, LiBOB 은 NCM/graphite 전지 시스템에서 고온 저장 및 수명 특성 개선 전해액 첨가제 후보로서의 가능성을 확인하였고, 이는 LiBOB을 통해 형성된 얇고 안정적인 SEI에 의한 것이라 판단된다. 전지 시스템이나 기준 전해액 시스템이 상이할 경우, 첨가제 효과 여부나 그 정도는 달라질 수 있지만, 적어도 본 연구의 NCM/graphite 전지 시스템에서는 음극 SEI 특성 제어를 통한 LIB 전지의 고온 성능을 향상시킬 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

NCM/graphite 전지의 고온 저장 및 수명 특성 향상을 위한 전해액 첨가제로 LiBOB이 도입되었다. 기준 전해액, 1.15 M LiPF₆ in EC/EMC(3/7, v/v)에 LiBOB 1 wt.%가 첨가된 경우, 고온 저장(60°C, 20일) 후에도 기준 전해액에 비해 더 우수한 자가방전 및 용량유지 특성을 보였다. 이는 LiBOB 1 wt.%가 형성한 음극 SEI의 두께가 기준 전해액 대비 50% 정도로 얇고, carbonate계 물질이 다량 함유되어 안정적이기 때문이었다. 그 결과, 고온 저장 후에도 SEI 두께가 기준 전해액 보다 얇았을 뿐만 아니라 SEI 조성이 음이온의 분해산물보다 carbonate계 물질로 구성되어

있었다. 또한, 상온 수명 및 고온 수명에서도 기준 전해액 보다 우수한 특성을 나타내고 있어, LiBOB이 NCM/graphite 전지 시스템의 고온 성능 개선에 우수한 첨가제로 사용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 한밭대학교 신임교수연구비의 지원에 의하여 연구되었음을 밝히며 이에 감사 드립니다.

References

1. M. Armand and J.-M. Tarascon, 'Building better batteries' *Nature*, **451**, 652 (2008).
2. B. Scrosati, J. Hassoun, and Y.-K. Sun, 'Lithium-ion batteries. A look into the future' *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3287 (2011).
3. C. Liu, F. Li, L. P. Ma, and H. M. Cheng, 'Advanced materials for energy storage' *Adv. Mater.*, **22**, E28 (2010).
4. F. Conte, 'Battery and battery management for hybrid electric vehicles: a review' *Elektrotechnik & Informationstechnik*, **123**, 424 (2006).
5. C. Chan, 'The state of the art of electric, hybrid, and fuel cell vehicles' *Proc. IEEE*, **95**, 704 (2007).
6. E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, and K. Snyder, 'Energy storage devices for future hybrid electric vehicles' *J. Power Sources*, **168**, 2 (2007).
7. S. Santee, A. Xiao, L. Yang, J. Gnanaraj, and B. L. Lucht, 'Effect of combinations of additives on the performance of lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **194**, 1053 (2009).
8. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider, 'On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **47**, 1423 (2002).
9. T. Sasaki, T. Abe, Y. Iriyama, M. Inaba, and Z. Ogumi, 'Suppression of an alkyl dicarbonate formation in Li-ion cells' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2046 (2005).
10. L. Zhao, S. Okada, and J.-I. Yamaki, 'Effect of VC additive on MFA-based electrolyte in Li-ion batteries' *J. Power Sources*, **244**, 369 (2013).
11. M. Lu, H. Cheng, and Y. Yang, 'A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells' *Electrochim. Acta*, **53**, 3539 (2008).
12. M. Xu, W. Li, X. Zuo, J. Liu, and X. Xu, 'Performance improvement of lithium ion battery using PC as a solvent component and BS as an SEI forming additive' *J. Power Sources*, **174**, 705 (2007).
13. J. Li, W. Yao, Y. S. Meng, and Y. Yang, 'Effects of vinyl ethylene carbonate additive on elevated-temperature performance of cathode material in lithium ion batteries' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12550 (2008).

14. L. Larush-Asraf, M. Biton, H. Teller, E. Zinigrad and D. Aurbach, 'On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis (oxalato) borate (LiBOB) solutions' *J. Power Sources*, **174**, 400 (2007).
15. M.-H. Ryou, G.-B. Han, Y. M. Lee, J.-N. Lee, D. J. Lee, Y. O. Yoon, and J.-K. Park, 'Effect of fluoroethylene carbonate on high temperature capacity retention of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{graphite}$ Li-ion cells' *Electrochim. Acta*, **55**, 2073 (2010).
16. N. N. Sinha, J. Burns, and J. Dahn, 'Storage studies on Li/graphite cells and the impact of So-called SEI-forming electrolyte additives' *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A709 (2013).
17. W. Lu, Z. Chen, H. Joachin, J. Prakash, J. Liu, and K. Amine, 'Thermal and electrochemical characterization of MCMB/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ using LiBOB as an electrolyte additive' *J. power sources*, **163**, 1074 (2007).
18. H. Ota, K. Shima, M. Ue, and J.-I. Yamaki, 'Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode' *Electrochim. Acta*, **49**, 565 (2004).
19. M.-H. Ryou, J.-N. Lee, D. J. Lee, W.-K. Kim, J. W. Choi, J.-K. Park, and Y. M. Lee, '2-(triphenylphosphoranylidene) succinic anhydride as a new electrolyte additive to improve high temperature cycle performance of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{graphite}$ Li-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **102**, 97 (2013).
20. A. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J. Tarascon, and A. Shukla, 'Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode' *Chem. Mater.*, **22**, 2857 (2010).
21. T. Yoon, S. Park, J. Mun, J. H. Ryu, W. Choi, Y.-S. Kang, J.-H. Park, and S. M. Oh, 'Failure mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode at elevated temperature' *J. Power Sources*, **215**, 312 (2012).
22. J.-H. Kim, S. C. Woo, M.-S. Park, K. J. Kim, T. Yim, J.-S. Kim, and Y.-J. Kim, 'Capacity fading mechanism of LiFePO_4 -based lithium secondary batteries for stationary energy storage' *J. Power Sources*, **229**, 190 (2013).
23. T. Eriksson, A. M. Andersson, A. G. Bishop, C. Gejke, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, 'Surface analysis of LiMn_2O_4 electrodes in carbonate-based electrolytes' *J. Electrochemical Society*, **149**, A69 (2002).
24. K. Colbow, J. Dahn, and R. Haering, 'Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_3\text{O}_4$ ' *J. Power Sources*, **26**, 397 (1989).
25. E. Ferg, R. Gummow, A. De Kock, and M. Thackeray, 'Spinel anodes for lithium-ion batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L147 (1994).
26. K. Zaghib, M. Armand, and M. Gauthier, 'Electrochemistry of anodes in solid-state Li-ion polymer batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3135 (1998).
27. R. Yazami and Y. F. Reynier, 'Mechanism of self-discharge in graphite-lithium anode' *Electrochim. Acta*, **47**, 1217 (2002).
28. K. Abe, T. Hattori, K. Kawabe, Y. Ushigoe, and H. Yoshitake, 'Functional electrolytes triple-bonded compound as an additive for negative electrode' *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A810 (2007).
29. A. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, and K. Edström, 'Electrochemically lithiated graphite characterised by photoelectron spectroscopy' *J. power sources*, **119**, 522 (2003).
30. K. Xu, U. Lee, S. Zhang, M. Wood, and T. R. Jow, 'Chemical analysis of graphite/electrolyte interface formed in LiBOB-based electrolytes' *Electrochem. solid-state lett.*, **6**, A144 (2003).
31. Z. Chen, W. Lu, J. Liu, and K. Amine, 'LiPF₆/LiBOB blend salt electrolyte for high-power lithium-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **51**, 3322 (2006).
32. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli and H. Cohen, 'A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures' *J. Electrochem. Society*, **143**, 3809 (1996).
33. R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, and D. Gonbeau, 'XPS identification of the organic and inorganic components of the electrode/electrolyte interface formed on a metallic cathode' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A689 (2005).
34. Y. K. Kwon, W. Choi, H.-S. Choi, and J. K. Lee, 'Effect of lithium difluoro (oxalato) borate on LiMn_2O_4 -activated carbon hybrid capacitors' *Electron. Mater. Lett.*, **9**, 751 (2013).
35. M. H. Ryou, Y. M. Lee, J. K. Park, and J. W. Choi, 'Mussel-Inspired Polydopamine-Treated Polyethylene Separators for High-Power Li-Ion Batteries' *Adv. Mater.*, **23**, 3066 (2011).
36. M. H. Ryou, D. J. Lee, J. N. Lee, Y. M. Lee, J. K. Park, and J. W. Choi, 'Excellent Cycle Life of Lithium-Metal Anodes in Lithium-Ion Batteries with Mussel-Inspired Polydopamine-Coated Separators' *Adv. Energy Mater.*, **2**, 645 (2012).