

논문 20-9-2

리튬이온전지용 난연성 첨가제(TCP, TFPP)의 전기화학적 특성

Electrochemical Performance of Tricredyl Phosphate and Tris(pentafluorophenyl) Phosphine as Flame Retardant Additives for Lithium-ion Batteries

안세영^{1,2}, 김기택^{1,a}, 김현수¹, 남상용²
(Seyoung Ahn^{1,2}, Ketack Kim^{1,a}, Hyun-Soo Kim¹, and Sang-Yong Nam²)

Abstract

Flame retardant(FR) properties were investigated with tricredyl phosphate(TCP) and tris(pentafluorophenyl)phosphine(TFPP) as additives for lithium-ion batteries. Thermal stability was improved with additives in Li/LiNi $\frac{1}{3}$ Mn $\frac{1}{3}$ Co $\frac{1}{3}$ O $_2$ cells comparing to non-additive electrolytes. Oxygen evolution reaction of the cathode material was delayed to up 55 °C, from 275 °C to 330 °C. Electrolytes with the 1 wt.% additives provided good FR properties while the reasonable battery performance is maintained.

Key Words : Electrolytes, Flame retardant, Li-ion battery, TCP, TFPP

1. 서론

리튬이차전지 기술의 눈부신 발전에 따라, 기존에 폭넓게 사용되고 있는 전자기기 뿐 아니라, 하이브리드자동차(HEV)[1,2]용 전지와 같은 대형 전지로서도 적용하고자 하는 요구가 증가하고 있다. 이러한 요구 사항에 응답하기 위해 전지의 용량의 증가 뿐 아니라, 신뢰성, 안전성에 대한 개선이 필요하다. 본 연구에서는 전지의 안전성 개선의 노력으로 난연성 전해액 첨가제에 대한 연구 결과를 토의하고자 한다.

리튬 이온전지는 유기용매와 리튬 염으로 구성된 전해액을 사용하고 있다. 이런 유기 전해액은, 전지가 발화가능성을 내포하고 있을 때 그 위험성을 증폭시킨다. 예를 들어 전지에 물리적 충격, 과도한 전류 전압, 또는 열이 가해져 전지에 온도를 상승하게 한다. 이때 온도가 전지소재가 일으킬 수

있는 자발적 발열반응온도에 까지 도달하면, 음극, 양극 전해액순서로 다량의 열과 부산물을 생성하는 열폭주에 도달하게 된다. 전해질의 유기용매는 화재나 폭발 시에 가연성물질로서 발열을 가속화시킨다. 또한, 고용량 전지의 필수요소인 높은 작동전압은 전해질의 가용전압(전위창)의 확장이 수반되어야 하는데, 전지의 작동전압보다 충분히 넓은 전위창을 확보하지 못하면, 전해질의 분해에 의한 가스발생, 저항증가로 기인한 안전성 저하 및 수명단축을 유발한다. 이와 같은 전해질과 전극간의 전기화학반응을 방지, 지연하기 위해서 많은 첨가제가 개발되고 있고, 발화나 폭발을 방지하기 위한 연구로 전해액에 첨가제를 첨가하는 방법의 많은 연구가 진행, 발표되고 있다.

특히 유기인계 첨가제는 난연성이 높다고 보고되고 있다[3-7]. 본 연구에서는 유기 인계의 물질 중에서 tricredyl-phosphate(TCP), tris-(pentafluorophenyl) phosphine (TFPP)을 첨가제로 전기화학적 특성과 열적 안정성 분석을 통해 난연성 첨가제로서의 특성을 살펴보았다. TCP와 TFPP가 선택된 이유는 첨가제의 alkyl group의 크기가 커질수록 난연성이 증가하고[8], 특히 phenyl 기가 있을 경우에 그 효과가 더 뛰어나기 때문이다[9]. 아울러, 첨가제에 의한

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 경상대학교 고분자공학과 나노규브 사업단
a. Corresponding Author : kkim@keri.re.kr
접수일자 : 2007. 6. 27
1차 심사 : 2007. 8. 16
심사완료 : 2007. 8. 24

전지의 성능향상은 예측하기 쉽지 않으나, TFPP와 유사한 구조를 가진 tris(2, 2, 2-trifluoroethyl) phosphite가 난연성과 전지성능에 좋은 성능을 보여준 유망한 구조라는 보고[10]가 위의 첨가제들을 연구대상으로 선택한 이유이다.

2. 실험

전해액의 난연성 첨가제로 TCP와 TFPP(Aldrich)을 선정하였으며, 이들 첨가제를 이용하여 전해액을 제조하였다. 기본 전해액으로는 1.1 M LiPF₆의 EC/EMC (4:6 vol.%)를 사용하여, TCP 1, 3, 5 wt.%와 TFPP 1 wt.% 조성을 준비 하였다. 준비된 각 조성별 전해액의 안정성을 알아보기 위하여 linear sweep voltammetry(LSV) 측정을 하였다. LSV측정은 princeton applied research사의 VMP3를 이용하였고 전압범위는 2.5~5.5 V로 하였다. LSV 측정용 샘플은 코인타입(2032)의 전지를 이용하였다. 전극구성은 working 전극으로는 stainless steel disk가 사용되었고, counter와 reference 전극으로는 금속리튬을 사용하였다.

그리고 제조한 각 조성별 전해액을 이용하여 코인타입(2032)의 전지를 조립하였으며, 전해액의 열적 특성 및 전지특성을 살펴보았다. 전지에 사용된 양극물질은 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂에 도전재료 super p black (SPB)과 결합제인 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 86: 8: 6 wt%로 혼합하여 전극을 준비하였으며 [11], 음극은 금속리튬을 사용하고 분리막은 Asahi사의 cellgard 3501제품을 사용하였다. 제조한 각각의 조성별 전해액을 주입하여 전지조립을 완성하였다. 전지의 조립은 드라이룸에서 진행하였고, 완성된 전지는 상온에서 24시간동안 휴지시간을 주어 전해액이 전극에 고르게 흡수되도록 하였다.

전해액의 열적 안정성을 살펴보기 위해 differential scanning calorimeter(DSC Q1000, TA)를 사용하였다[12]. DSC 측정을 위한 샘플은 C/2 조건으로 10회 충·방전을 반복하였다. 전압범위는 2.8~4.3 V이었으며, 충·방전 후 4.3 V까지 충전 시킨 후 양극물질을 회수하여 DSC용 알루미늄 팬을 이용하여 실험을 진행하였다. 측정온도는 50~400 °C, 승온속도는 5 °C/min로 하였다.

전지특성을 알아보기 위해 율 특성과 수명특성을 살펴보았다. 율 특성 실험은 전지별로 C/5조건으로 충전하여 각각 C/5, C/2, 1C, 2C 조건으로 방전하여 방전특성을 살펴보았으며, 수명특성은 C/5조건

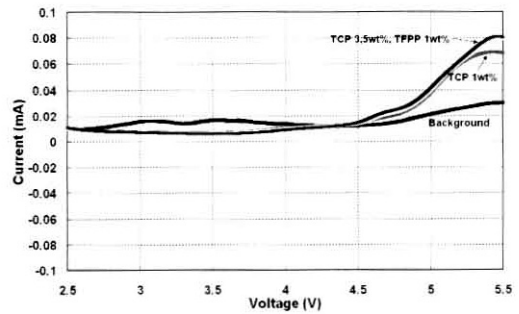


그림 1. Background 및 첨가제를 포함하는 전해액의 LSV 그래프.

Fig. 1. LSV curves of electrolytes containing TCP or TFPP. Scan starts from 2.5 V at 5 mV/s.

에서 2회 충방전의 formation을 실시 후 C/2조건으로 충·방전 50회 반복하였다. 전지특성을 알아보기 위하여 TOSCAT-3100U(Toyo system)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

준비된 전해액의 LSV 측정 결과를 그림 1에 나타내었다. 첨가제가 없는 기본 전해액을 background라고 호칭하도록 한다. background는 5.5 V 영역까지 전류의 급격한 증가를 보이지 않고 있다. 그리고, 첨가제가 포함된 모든 경우에서도 4.5 V영역까지는 전류의 증가가 없는 넓은 전위창을 보임으로서, 실험영역(2.5~4.3 V)에서는 전해질이 분해하여 발생하는 방해는 없을 것임을 알 수 있다.

또한, 첨가제의 농도가 증가할수록 그 양 또한 증가한다. 5 V 이상에서 발생하고 있는 산화피크는 전해액에 첨가된 첨가제의 분해로 인한 영향이라고 보여 진다.

전지의 열적 안전성을 평가하기 위해서 충전된 양극물질의 DSC를 측정하였는데, 그 DSC 곡선은 그림 2에 나타나 있다. 80 °C 와 130 °C 사이에 관찰되는 발열반응은 양극표면에 형성되는 보호막의 분해현상이고[13], 270 °C 부근의 흡열 반응은 전해액의 증발이다. 270 °C 이후의 발열반응은 금속산화물인 활물질에서 산소가 분리되어 나오는 반응이며 과량의 열을 발생한다. 음극에서의 열발생과 함께 양극에서의 열발생이 열폭주의 중요한 발단이 되므로 해서, 이 발열반응을 지연시키는 정도가 난연성의 성능의 척도로 측정되었다.

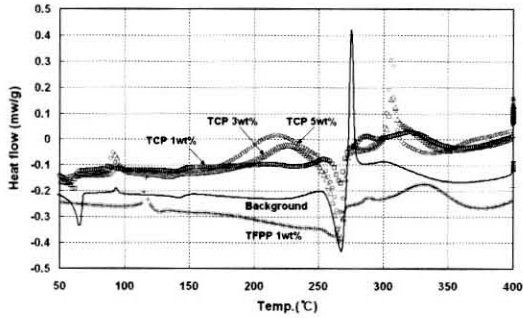


그림 2. 각 전해액을 사용한 전지 속에서 채취한 양극 활물질의 DSC 그래프.

Fig. 2. DSC curves of cathode materials collected from cells using the additives.

그림 2에서 실선으로 표시된 background는 275 °C 부근에서 예리한 발열 봉우리를 보여주고 있다. 첨가제가 포함된 시료들은 발열 봉우리가 지연되어서 TCP는 310 °C, TFPP는 330 °C까지 옮겨졌다. 두 첨가제 모두 난연성을 보유하고 있고, TCP는 첨가제의 양을 증가 시킬수록 발열 봉우리가 예리해지면서 발열현상이 뚜렷해짐을 알 수 있다. 첨가제의 양이 많을수록 발열 봉우리가 예리해 지는 것은, 첨가제가 증가 할수록 발열반응을 잘 억제하다가, 일정온도에 도달하면, 한꺼번에 반응이 진행되면서, 그 세기(봉우리의 높이)가 증가하는 것이다.

이와 같이 난연성 첨가제에 의한 발열반응(또는 발화)억제의 메카니즘은 아직 뚜렷히 규명되지는 않았지만, 일반적으로 이들 첨가제의 의해 물리적으로 화제를 억제하는 격리층을 형성하거나, 화재의 발전을 억제하는 CO₂, N₂, SO₃와 같은 가스를 생성한다고 알려져 있다[4,14].

그리고 첨가제를 포함하는 전해액을 이용하여 전지특성을 알아 보기위해 율 특성과 수명특성을 진행하였다. 실험에 각각의 특성실험을 위해 준비된 코인 셀을 24시간동안 충분히 aging을 하였다. 그림 3과 그림 4은 첨가제가 포함되어 있는 각각의 전해액을 이용한 전지의 율 특성 및 수명 특성을 나타내었다. background 전해액을 사용한 경우의 율 특성을 보면 C/5에서 약 145 mAh/g의 용량을 보였으며 2C에서는 약 125 mAh/g 용량을 나타내었다. 또 수명특성을 살펴보면 초기용량과 비교해서 50회 충.방전을 진행하였을 때 약 94 %의 용량을 유지하고 있다. 하지만 첨가제를 포함한 전해질에서의 용량은 background 에 비해서 전반적인 용량의 감소를 보여준다. 다만, 율특성 증가에 따른

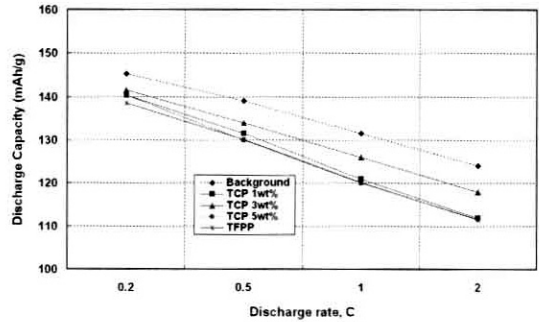


그림 3. 전지의 율 특성.

Fig. 3. Rate capability of cells.

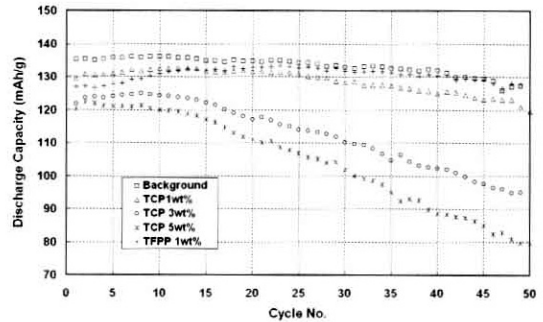


그림 4. 전지의 수명특성.

Fig. 4. Cycle tests of cells.

용량감소 기울기는 첨가제의 유무와 무관하게 유사한 것을 알 수 있다. 이와 같이 용량의 전반적인 감소를 보여주는 것은 첨가제가 전극과의 반응에서 형성하는 전극표면의 막 또는 첨가제가 전해액의 전도성을 감소해서 발생하는 것으로 짐작한다.

첨가제에 의한 저항의 증가에 대한 심층연구는 impedance spectra의 측정에 의해서 규명을 할 수 있고, 실험을 예정하고 있다.

그림 4의 수명 특성 그래프를 살펴보면 첨가제에 의한 영향을 알 수 있었다. TCP를 첨가한 경우에는 그 양이 증가 할수록 수명특성이 떨어지는 경우를 확인할 수 있었으나 1 wt.%의 양을 첨가한 경우에는 background 상태의 전해액과 비교하였을 때 용량유지를 유사하게 나타났다. TCP 첨가제의 양을 달리하였을 때 나타난 수명 특성의 경우는 첨가제의 양이 많아질수록 그림 3의 결과와 유사하게 저항을 증가시키는데 기인하는 것으로 믿어진다. 아울러 TFPP 1 wt.%의 경우에도 TCP 1 wt.%와 비슷한 결과를 보여 주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온전지용 고안정성 전해액을 개발하기 위해 전해액 첨가제로서 TCP 와 TFPP를 선정하여 $\text{Li/LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ 셀을 제작하여 열적 안정성 및 전기화학적 특성을 알아보았다. 열적 안정성을 알아보기 위한 DSC 분석에서 알 수 있듯이 첨가제를 첨가한 경우의 전해액에서 그렇지 않은 전해액에 비하여 열적으로 우수한 특성을 살펴볼 수 있었다. 하지만, 전기화학적 특성에서는 TCP와 TFPP 모두 전지의 성능을 저하시키는 것을 보여 주었고, TCP는 그 첨가량이 증가 할수록 수명특성에서 용량이 떨어지는 경향을 볼 수 있었다. 1 wt.%의 첨가제는 전지의 성능의 감소가 크지 않으므로, 난연성의 이점이 필요한 전지의 경우에는 활용에 의미가 있다고 하겠다. 위의 두 첨가제는 본 연구에서 목표로 하는 난연성은 보여줌으로서 일부 성능을 만족하였으나, 성능을 저해함으로서 첨가제로서의 단점을 보여 주었다. 서론에서 소개한 우수한 성능의 유사물질과 달리 전지로서의 성능이 미흡한 점은 첨가제의 분자량이 다소 높아서, 오히려 전해질의 전도도를 감소시키는 역효과가 있었던 것으로 믿어진다. 앞으로의 연구에서는 분자량이 작은 cyclic 유기인화합물을 선정하여 전지적 성능과 난연성의 개선효과를 동시에 추구하려는 시도를 하려한다.

감사의 글

본 논문은 차세대전지 성장동력 사업단의 연구비(과제번호: 10016439)에 의해 지원되었으며 이에 감사를 드립니다. 아울러, (주)테크노세미켐에서 전해액을 제공한 데에 대해 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] J. S. Hong, H. Maleki, S. Al Hallaj, L. Reddy, and J. R. Selman, "Electrochemical-calorimetric studies of lithium-ion cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, p. 1469, 1998.
- [2] S. Tobishima and J. Yamaki, "A consideration of lithium cell safety", *J. Power Sources*, Vol. 81-82, p. 882, 1999.
- [3] C. W. Lee, R. Venkatachalapathy, and J. Prakash, "A novel flame-retardant additive for lithium batteries", *Electrochem. Solid-State Letters*, Vol. 3, No. 2, p. 63, 2000.
- [4] X. Wang, E. Yasukawa, and S. Kasuya, "Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 10, p. A1058, 2001.
- [5] Y. E. Hyung, D. R. Vissers, and K. Amine, "Flame-retardant additives for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 119-121, p. 383, 2003.
- [6] Q. Wang, J. Sun, X. Yao, and C. Chen, "4-isopropyl phenyl diphenyl phosphate as flame-retardant additive for lithium-ion battery electrolyte", *Electrochem. and Solid-State Letters*, Vol. 8, No. 9, p. A467, 2005.
- [7] K. Xu, M. S. Ding, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, "Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for li-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 150, No. 2, p. A161, 2003.
- [8] D. D. MacNail and J. R. Dahn, "The reaction of charged cathodes with nonaqueous solvents and electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, p. A1205, 2001.
- [9] D. D. MacNail and J. R. Dahn, "The reactions of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ with nonaqueous solvents at elevated temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, p. A912, 2002.
- [10] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolyte in Li-ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 113, p. 166, 2003.
- [11] 공명철, 김현수, 김기택, 구할본, "리튬이온전지용 정극활물질 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{CO}_{0.3}\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 7호, p. 650, 2006.
- [12] D. H. D., E. P. Roth, C. C. Crafts, G. Nagasubramanian, G. Henriksen, and K. Amine, "Effects of additives in thermal stability of Li ion cells", *J. Power Sources*, Vol. 146, p. 116, 2005.
- [13] E. P. Roth, "Thermal characterization of

li-ion cells using calorimetric techniques", Proceedings of the intersociety Energy Conversion Engineering Conference 2, p. 962, 2000.

[14] T. Kashiwag, J. W. Gilman, K. M. Butler, R. H. Harrier, J. R. Shields, and A. Asano, "Flame retardant mechanism of silica gel/silica", Fire Mater., Vol. 24, p. 277, 2000.