

논문 21-12-14

리튬이차전지 난연성 전해액 첨가제로서의 Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)Phosphine의 열적, 전기화학적 특성

Thermal and Electrochemical Studies of Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)Phosphine as a Flame Retardant Additive for Li-ion Battery

안세영¹, 김기택^{1,a}, 김현수¹
(Seyoung Ahn¹, Ketaek Kim^{1,a}, and Hyun-Soo Kim¹)

Abstract

Thermal and electrochemical properties were discussed with tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)Phosphine (TTMPP) as a flame retardant additive for Li-ion battery. TTMPP showed excellent thermal stability with charged cathodes. Addition of 1 wt.% of the additive to the electrolyte improved the thermal stability without damaging the performance of the battery. The oxygen evolution reaction delayed nearly by 60 °C. The capacity retention ratio in cycle life tests of the battery with 1 wt.% TTMPP was slightly improved comparing to the no additive cells.

Key Words : Electrolytes, Additive, Li-ion battery, Thermal stability

1. 서론

리튬이온이차전지의 발전은 다양한 전자기기의 편리성을 증대시키고 있을 뿐 아니라, 최근에는 대용량 전지를 이용한 하이브리드 자동차 및 전지자동차와 같은 새로운 시장과 도전에 주목을 받고 있다[1,2]. 전지자동차용 전지는 기존의 전지보다 월등히 높은 단위체적당 용량을 요구하고 있는데, 이를 만족하기 위해서는 전극물질 뿐 아니라 전해액의 신소재 연구도 병행되어야 한다. 아울러 전지의 용량증대에 비례해서 요구되는 전지소재의 안전성 개선은 대형 전지의 필수 요소이다. 최근의 전지의 안전성에 대한 사회적 문제는 노트북 컴퓨터와 휴대전화의 사고에서 볼 수 있듯이 사고의 빈도는 아주 드물기는 하지만, 사용자에게 우려를 줄 수 있는 수준임에 틀림없다. 전해질의 특성개선

을 통한 안전성 개선은 전위창의 확대와 난연성의 증대를 통해서 많이 이루어지며, 그 외에 전해질의 개발을 통한 연구가 있는데, 경제성이 우수한 전해액 개발의 어려움 때문에 큰 진전은 없는 실정이다.

이 논문에서는 전해질의 난연성 개선을 통한 안전성 개선 방법 중에 새로운 난연성 첨가제에 대한 토의를 하고자 한다. 전해액은 가연성이 높은 유기 용매인 carbonate의 혼합물을 주 소재로 사용하기 때문에 전지의 오용 및 오작동 시에 화재나 폭발의 강도를 키울 수 있는 특징을 가지고 있다. 이 때문에 전해액의 성분에 난연성을 증가 시키려는 노력은 꾸준히 시도되고 있다. 난연성 전해액 첨가제는 주로 인계물질이 대중을 이루고 있으며, 그 예로는 phosphate류[3-5], phosphite류[3,6], 그리고 phosphazene류[7,8] 등이 있다. 이 중에서 phosphite는 전지의 성능을 크게 저해하지 않는 첨가제로 보고된 바가 있어서[6] 인계 첨가물 중에서 주목 받고 있다. 그림 1은 phenyl기가 3개 있는 phosphine구조로서 tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine (TTMPP) 이라한다. Phenyl기가 포함되어 있는 물질의 난연성 개선에 대해 보고된 바가 있는바[9], phenyl기

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : kkim@keri.re.kr

접수일자 : 2008. 8. 27

1차 심사 : 2008. 11. 18

심사완료 : 2008. 11. 21

가 있는 phosphine구조로서 좋은 난연성을 기대하며, 아울러 전지의 성능에 평가를 통하여 전지 성능을 저해하지 않는지에 대한 토의를 하고자 한다.

2. 실험

기본 전해액으로는 1.1 M의 LiPF_6 이 용해된 ethylene carbonate (EC)/ethylmethyl carbonate (EMC) (4/6 vol.%) (테크노세미캡(주))를 사용하였으며, 전해액에 준비한 첨가제를 혼합하여 무게비율로 1, 3, 5 %의 용액을 각각 준비하였다. 각각의 조성별 전해액의 분해전압 알아보기 위하여 linear sweep voltammetry(LSV) 측정을 하였다. LSV의 전압범위와 scan rate는 각각 2.5 ~ 5.0 V와 5 mV/s 이었다. 샘플의 준비는 코인타입(Hohsen, 2032)의 전지 셀을 이용하여 제조하였으며, 전극 구성은 working electrode로는 stainless disk, counter와 reference 전극으로는 금속리튬을 사용하였다. LSV와 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)측정은 princeton applied research사의 VMP3를 이용하였다. EIS 측정은 주파수 범위 100 kHz ~ 10 mHz, 전위진동폭 10 mV 설정에서 진행하였다. 측정전압은 전지가 방전된 상태인 2.5 V에서 측정하였다. 그리고 위의 전해액을 이용한 전지의 열 안정성 및 전기화학적 특성을 살펴보기 위하여 양극 물질인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (대정화금(주))를 이용하여 도전재(Super p black, TIMCAL), polyvinylidene fluoride(PVDF, Aldrich)와 86:8:6 (wt.%)의 조성으로 전극을 준비하였다. 준비된 전극을 양극으로 하고 음극으로는 리튬금속을 사용하여 리튬을 사용하여 반전지를 제작하였다. 또한, 전지 제조상에서 수분과의 접촉을 최대한 차단하기 위하여 전지의 제조는 드라이 룸에서 진행하였고, 제조된 전지는 상온에서 24시간동안 aging 시간을 주었다. 제조한 전해액의 안전성 개선을 살펴보기 위하여 differential scanning calorimeter (DSC Q1000, TA instruments)를 사용하였으며 [10], DSC 측정을 위하여 샘플은 2.8 ~ 4.3 V 전압 범위에서 C/2 조건으로 충전과 방전을 10회 반복한 후 충전된 상태에서 셀을 개방하여 양극 시료를 채취하여 DSC 측정을 하였다. 이때, 스캔온도는 40 ~ 400 °C, 승온 속도는 5 °C/min로 설정하여 실험을 진행하였다. 전기화학적 특성은 울 특성과 수명특성을 살펴보았다. 울 특성 실험은 샘플 별로 충전전류는 0.2 C, 방전전류는 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C 조건으로 방전하여 방전전류에 따른 용량의 차이를 살펴보았으며, 수명특성은 0.2 C 에서 2회

formation cycle를 실시한 후 0.5 C의 전류밀도로 충·방전 50회 반복하였다. 전기화학적 특성을 측정하기 위한 기기는 TOSCAT-3100U(Toyo system)를 사용하였다.

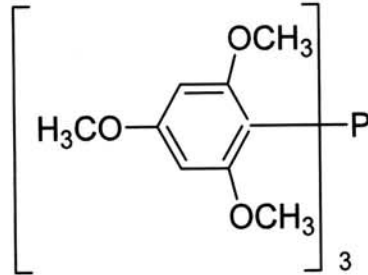


그림 1. Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)Phosphine.
Fig. 1. Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)Phosphine.

3. 결과 및 고찰

준비된 각각의 전해액의 LSV 측정 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 첨가제를 포함하지 않은 기본 전해액 (Background)의 경우 5V영역까지 전류가 거의 없어서 이 전압 범위 내에서 전해액이 분해가 제한적이라는 것을 나타낸다. 그러나 난연제가 첨가된 각각의 1, 3, 5 wt.%의 전해액의 경우는 4.5 V영역까지 전류가 미약하지만 4.5 V 이후에 첨가제가 분해되며, 전류의 첨가제가 많을수록 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 전지의 충전한계 전압인 4.3 V까지 첨가제의 분해가 많지 않아서, 충·방전에 의한 첨가제의 급격한 소진은 없을 것으로 예상된다. 하지만, 적은 전류나마 전해액 성분들을 분해하기 때문에, 이들의 산화에

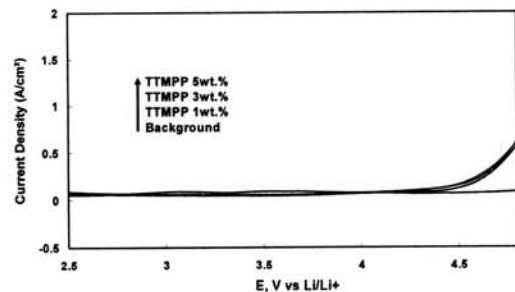


그림 2. 전해액의 LSV 그래프.
Fig. 2. LSV curves of electrolytes.

의한 부산물의 생성되며, 이들은 가스발생이나 전극표면 박막의 형태로 전지의 작동에 영향을 미친다.

그림 3에는 제조한 전해액을 이용한 전지의 열적 안전성을 확인하기 위하여 4.3 V로 충전된 코인 셀에서 양극물질을 추출하여 DSC를 측정하여 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 첨가제가 없는 경우에 그림을 살펴보면, 약 275 °C부근의 강한 발열반응을 관찰할 수 있는데, 이는 충전된 상태의 양극의 분해반응이다[12].

난연성 첨가제에 의해 양극물질의 분해반응 온도를 지연시키거나 발열량을 저감하는 정도를 비교하여 첨가제의 안전성 개선을 판단하였다. 약 65 °C와 270 °C 부근의 흡열반응 피크들의 background 전해액으로 사용된 EC, EMC, 전해염 등의 분해로 인한 반응이며, 약 100 °C부근에서 발생하는 발열반응은 전해액과 반응하여 양극표면에 생성되는 solid electrolyte interface (SEI) 막의 분해로 인한 반응으로 판단된다[11,13]. 표 1에 첨가제 조성별 발열반응 온도와 발열량을 정리하여 나타내었다. 그림에서, 첨가제를 포함하는 전해액의 경우를 살펴보면 그렇지 않은 background 전해액의 발열반응 온도에 비하여, 발열온도가 330 °C부근으로 약 60 °C 가량 지연되어 반응이 나타나고 있음을 알 수 있다. 첨가량이 증가 할수록 발열온도에 대한 개선은 관찰할 수 없었고, 발열량은 오히려 조금씩 증가하였다. 첨가제 1 wt.%의 경우 온도 지연효과에 비해 발열량의 증가가 상대적으로 적어서 TTMP 가장 효율적인 효과를 내는 농도임을 알 수 있다.

첨가제로 인한 전지성능의 변화를 관찰하기 위하여 열 특성 및 수명 특성을 테스트를 실시하였다. 그림 4의 열 특성 그래프를 살펴보면, background 전해액을 이용하였을 때, 0.2 C 전류에서 145.2 mAh/g의 용량을 나타내었으며 2 C의 전류에서

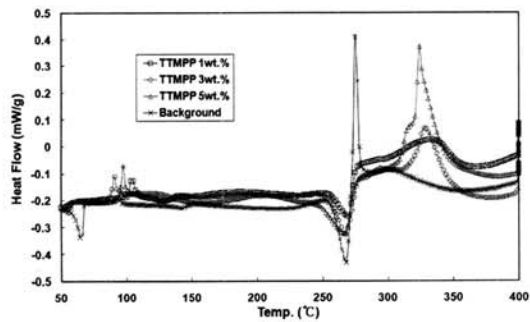


그림 3. 충전된 양극물질의 DSC 그래프.
Fig. 3. DSC curves of charged cathode materials.

표 1. 각 농도별 DSC 결과의 비교.

Table 1. Comparison of DSC values vs. concentration.

	back-ground	TTMP 1wt.%	TTMP 1wt.%	TTMP 1wt.%
Exothermic peak (°C)	274.86	333.36	329.13	324.21
Heat Flow (J/g)	35.79	47.22	47.03	94.27

124.1 mAh/g의 용량으로 0.2 C 대비 약 85.5 %의 용량 보존율을 나타내었다. 용량과 실험 조건에 대한 결과는 표 2에 정리하였다. 첨가제를 1 wt.% 첨가한 경우는 0.2 C에서 143.8 mAh/g의 용량을 나타내었으며 2 C에서 122.8 mAh/g, 약 85.4 %의 용량을 유지하고 있다. 비록 적은 양이 첨가되었지만 첨가제에 의한 역효과는 나타나지 않아 첨가제에 의한 전지성능의 급격한 저하가 없는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 첨가량이 3, 5 wt.%의 전해액에서도 용량 보존율이 84.9 %, 86.4 %로 첨가제에 의한 용량의 감소가 관찰되지 않았다. 표 1에 각각의 전해액을 이용한 전지의 전류밀도에 따른 용량 및 용량 보존율을 나타내었다. 첨가제 5 wt.%인 경우에는 오히려 용량이 조금이나마 개선된 현상을 보여주었다.

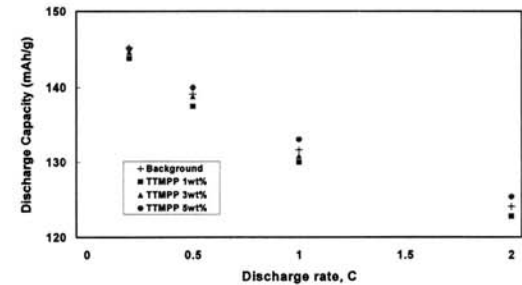


그림 4. 전지의 방전용량 vs. 방전속도.
Fig. 4. Discharge capacity vs. discharge rate.

표 2. 전해액 첨가제 농도별 용량 보존율.

Table 2. Values from the rate capacity tests in Fig. 4.

	0.2C	0.5C	1C	2C
Background	145.2	139.1(95.8)	131.6(90.6)	124.1(85.5)
TTMP 1wt.%	143.8	137.4(95.5)	130.0(90.4)	122.8(85.4)
TTMP 3wt.%	144.6	138.7(95.9)	130.8(90.5)	122.8(84.9)
TTMP 5wt.%	145.1	140.0(96.5)	133.0(91.7)	125.4(86.4)

* (0.2C 대비 용량보존율, %)

그림 5에서는 각각의 전해액을 이용한 샘플들의 수명 특성 그래프를 나타내었다. 첫 번째로 기본 전해액을 사용하였을 때는 초기 방전용량이 135.3 mAh/g 이었으며, 충·방전이 진행됨에 따라 용량감소를 나타내며 50회 이후에는 127.3 mAh/g 으로 초기 방전용량 대비 94.1 %의 용량을 나타내었다. 난연제를 1 wt.% 첨가한 경우에는 초기 방전용량이 136.6 mAh/g 에서 50회 이후 132.5 mAh/g 으로 약 97.0 %의 높은 용량 유지율을 나타내었다. 이 결과는 TTMPPP 난연제의 첨가가 난연성의 개선뿐 아니라, 전지의 성능의 유지 및 개선에도 기여할 수 있음을 보여준다. 그리고 난연제를 3, 5 wt.% 첨가한 경우에는 초기 방전용량이 각각 133.1 mAh/g, 139.4 mAh/g 이었으며, 50회 이후에서는 124.6 mAh/g, 130.5 mAh/g 으로 각각 93.6 % 로의 용량 유지율을 나타내었다. 이는 첨가제의 농도가 증가할수록 전해액의 전도도가 감소되어 충·방전이 진행될수록 용량의 감소로 이어지는 것으로 판단된다. 많은 첨가제를 투여될 때는 전지 성능을 저해할 수 있음을 보여준다. 요약하면, 1 wt.%의 첨가제를 투여한 전해액이 전지의 성능저해가 없이 효과적인 난연성을 보여줌을 알게 되었다.

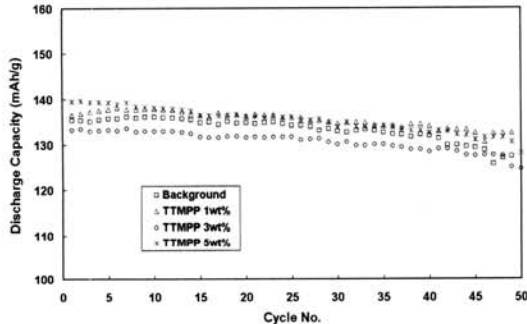


그림 5. 수명 특성.
Fig. 5. Cycle life tests of cells.

그리고 충·방전이 진행됨에 따라 전극과 전해액의 반응으로 인한 저항의 변화를 살펴보기 위하여 임피던스 측정을 행하였다. 그림 6을 살펴보면, 기본 전해액을 사용한 경우 30회의 충·방전이 진행된 후 저항 값의 증가와 TTMPPP 1 wt.%의 난연제를 첨가하였을 경우 저항 값을 비교하였을 때, 첨가제가 포함된 전지의 저항이 개선된 것을 확인하였다. 그림 5의 첨가제가 있는 전지의 수명성능 개선은 저항 값의 개선에 기인한 것이라 판단된다.

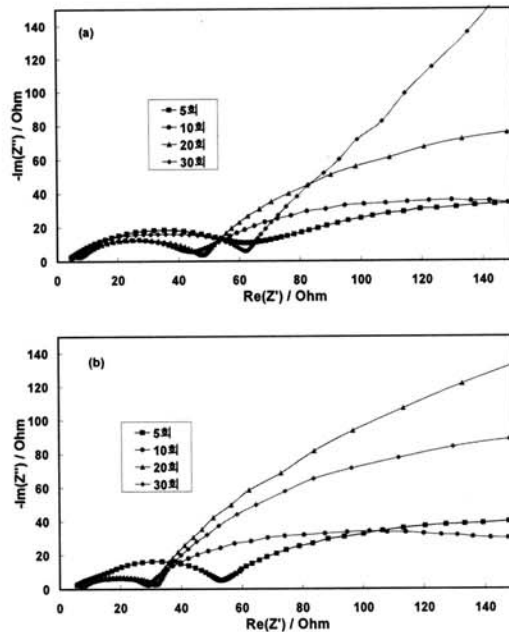


그림 6. 각각의 전해액을 이용한 셀의 임피던스 측정.
Fig. 6. Impedance spectra of cells with different electrolytes.
(a) background (b) TTMPPP 1 wt. %

4. 결론

본 연구에서는 리튬이온이차전지용 고안정성 전해액 개발을 위한 방법으로 기존 전해액에 난연제인 TTMPPP를 첨가함으로써 전지의 안정성을 향상시킬 뿐 아니라 전지 특성도 향상시킬 수 있는 전해액을 개발하고자 하였다. 첨가제에 의해 충전된 $\text{LiNi}\frac{1}{3}\text{Mn}\frac{1}{3}\text{Co}\frac{1}{3}\text{O}_2$ 양극 활물질의 고열 분해반응이 지연되었음을 관찰하였다. 아울러, 첨가제에 의한 전지 성능의 저하를 발견할 수 없었으며, 1 wt.%의 난연제를 첨가하였을 경우에 안전성 개선과 성능개선에서 가장 효율적인 결과를 보여주었다.

감사의 글

본 논문은 차세대전지 성장동력 사업단의 연구비(과제번호: 10016439)에 의해 지원되었으며, (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. Tobisima and J. Yamaki, "A consiferation of lithium cell safety", *J. Power Sources*, Vol. 81-82, p. 882, 1999.
- [3] X. L. Yao, S. Xie, C. H. Chen, Q. S. Wang, J. H. Sun, Y. L. Li, and S. X. Lu, "Comparative study of trimethyl phophite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 144, p. 170, 2005.
- [4] K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, "Nonflammable electrolytes for Li-ion batteries based on a fluorinated phosphate", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, p. A1079, 2002.
- [5] N. Yoshimoto, Y. Niida, M. Egashira, and M. Morita, "Nonflammable gel electrolyte containing alkyl phosphate for rechargeable lithium battries", *J. Power Sources*, Vol. 163, p. 238, 2006.
- [6] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphate as a co-solvent for nonflammable electrolyte in Li-ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 113, p. 166, 2003.
- [7] 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.
- [8] K. Xu, M. S. Ding, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, "Evaluation of fluornated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for li-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 150, No. 2, p. A161, 2003.
- [9] Y. E. Hyung, D. R. Visser, and K. Amine, "Flame-retardant additives for lithium-ion batteires", *J. Power Sources*, Vol. 119-121, p. 383, 2003.
- [10] D. H. Doughty, E. P. Roth, C. C. Crafts, G. Nagasubramamian, G. Henriksen, and K. Amine, "Effects of additives in thermal stability of Li ion cells", *J. Power Sources*, Vol. 146, p. 116, 2005.
- [11] E. P. Roth, "Thermal characterization of li-ion cells using calorimetric techniques", *Proceedings of the intersociety Energy Conversion Engineering Conference 2*, p. 962, 2000.
- [12] B. C. Park, H. B. Kim, S. T. Myung, K. Amine, I. Belharouak S. M. Lee, and Y. K. Sun, "Improvement of structural and electrochemical properties of AlF₃-coated Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathode materials on high voltage region", *J. Power Sources*, Vol. 178, p. 826, 2008.
- [13] 안세영, 김기택, 김현수, 남상용, "리튬이온전지용 난연성 첨가제(TCP, TFPP)의 전기화학적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 20권, 9호, p. 756, 2007.