



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

전기수력학적 방법을 이용한 PVA  
나노구조가 적용된 리튬이온전지용  
Si/C음극의 제조



2017년 2월

부경대학교 대학원

화학융합공학부

정희철

공학석사 학위논문

전기수력학적 방법을 이용한 PVA  
나노구조가 적용된 리튬이온전지용  
Si/C음극의 제조

지도교수 원 용 선

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2017년 2월

부경대학교 대학원

화학융합공학부

정 희 철

# 정희철의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 2월 26일



위원장	공학박사	임준혁	(인)
위원	공학박사	임도진	(인)
위원	공학박사	원용선	(인)

# 목 차

목차	i
그림 목차	iv
표 목차	vi
영문 요약	vii
1. 서 론	1
2. 이 론	4
2.1. 리튬이온전지의 개요	4
2.2. 리튬이온전지의 동작 원리	5
2.3. 리튬이온전지의 구성 요소	7
2.3.1. 음극	10
2.3.2. 음극활물질의 종류 및 전기화학적 특성	11
2.3.2.1. 리튬 금속	11
2.3.2.2. 탄소재	12
2.3.2.3. 비탄소재	13
2.3.2.4. Si 음극재	15
2.3.3. 양극	18
2.3.4. 전해질	21
2.3.5. 분리막	23
2.3.6. 바인더	28
2.3.7. 바인더의 요구 특성	28
2.3.7.1. 전지의 성능 및 안정성 측면	28
2.3.7.2. 제조공정 측면	29

2.3.7.3. 바인더로 사용되고 있는 고분자	29
2.3.7.4. 바인더의 향후 동향	30
2.3.8. PVA	33
2.3.8.1. 바인더로서의 PVA	34
2.4. Electrohydrodynamics(electrospinning, electrospraying)	37
2.4.1. Electrohydrodynamics의 배경과 원리	37
2.4.2. 점도	42
2.4.3. 표면장력	42
2.4.4. 용매의 영향	43
2.4.5. 전기방사/전기분사 공정의 조건	43
2.4.5.1. 전압(voltage)	43
2.4.5.2. 주입속도(feed rate)	44
2.4.5.3. 노즐(nozzle)	44
3. 실험	48
3.1. 실험재료	48
3.2. 실험방법	48
3.2.1. 전극의 제조	48
3.2.2. 전기방사/전기분사 공정	49
3.2.3. 전기화학적 특성 분석	50
3.2.3.1. 완전전지(full cell)와 반쪽전지(half cell)	50
3.2.3.2. 정전류/정전압 시험법	50
3.2.3.3. 임피던스 분광법 (EIS, electrical impedance spectroscopy)	51
3.2.4. Morphology	51
4. 결과 및 고찰	52
4.1. 정전류/정전압 시험법 - 수명 특성 분석	52

4.1.1. 정전류 시험법 .....	52
4.1.2. 정전류/정전압 시험법 .....	53
4.2. 정전류/정전압 시험법 - 전압 특성 분석 .....	58
4.3. 임피던스 분광법(EIS, electrical impedance spectroscopy) .....	64
4.4. Morphology .....	73
5. 결 론 .....	75
6. 참고문헌 .....	77



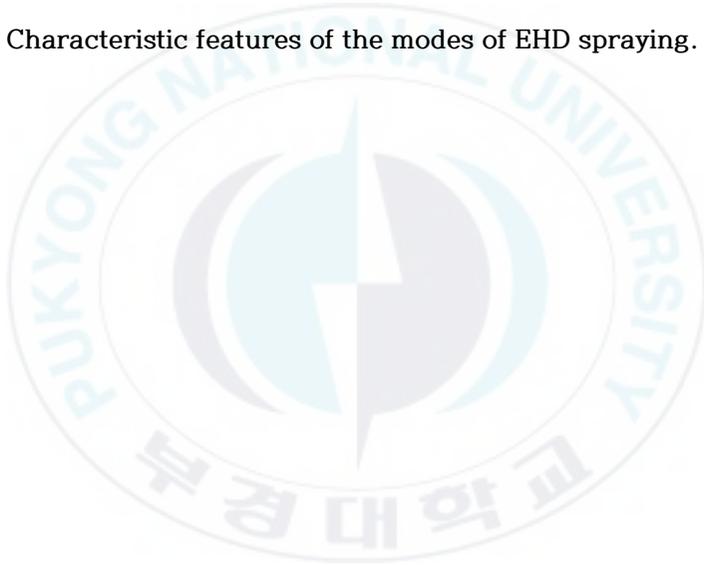
## 그림 목차

Figure 1. Comparison of the different battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy densities. ....	3
Figure 2. The operation of a Li-ion battery during discharging and charging. ....	6
Figure 3. Schematic of battery. ....	9
Figure 4. Voltages and capacities of metallic elements to form alloy with lithium. ....	17
Figure 5. Volumetric change of graphite in accordance with charging. ....	31
Figure 6. Adhesion model of binder in the active materials. ....	32
Figure 7. Molecular structure of PVA. ....	35
Figure 8. PVA features according to DP and DS. ....	36
Figure 9. Hydrodynamic instability of drawn fibers. ....	39
Figure 10. Development of instability of electrospun micro-fibers. ....	40
Figure 11. Schematic diagram of the electrospinning and electrospray processes. ....	41
Figure 12. Cyclic performance of the ESprayPVA-E compared with PVdF-E and PVA-E. ....	56
Figure 13. Cyclic performance of the ESpinPVA-E compared with PVdF-E and PVA-E. ....	57

Figure 14. Charge–discharge curves of the PVdF-E at 2nd, 5th, 10th and 20th cycles. ....	60
Figure 15. Charge–discharge curves of the PVA-E at 2nd, 5th, 10th and 20th cycles. ....	61
Figure 16. Charge–discharge curves of the ESprayPVA-E at 2nd, 5th, 10th and 20th cycles. ....	62
Figure 17. Charge–discharge curves of the ESpinPVA-E at 2nd, 5th, 10th and 20th cycles. ....	63
Figure 18. (a)Nyquist plot, (b)general form of Nyquist plot for the battery and (c)its equivalent circuit. ....	67
Figure 19. EIS results of the graphite anode according to the charge voltage. ....	68
Figure 20. EIS results of the PVdF-E. ....	69
Figure 21. EIS results of the PVA-E. ....	70
Figure 22. EIS results of the ESprayPVA-E. ....	71
Figure 23. EIS results of the ESpinPVA-E. ....	72
Figure 24. SEM image of the ESpinPVA-E. ....	74

## 표 목차

Table 1. Characteristics of commercial Li-ion battery cathode materials. .....	20
Table 2. Electrolytes for lithium secondary battery. ....	22
Table 3. Characteristics of separators. ....	27
Table 4. Characteristic features of the modes of EHD spraying. ....	45



# Preparation of Si/C Anode with PVA Nanocomposite for Lithium-ion Battery using Electrohydrodynamic Method

Hui Cheol Jeong

Department of Chemical Engineering, The Graduate School  
Pukyong National University

## Abstract

Silicon (Si) is considered to be a promising anode material for next-generation lithium ion batteries (LIBs) due to its extremely large capacity of 4,200 mAh/g ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  phase). However its large volume change during charging and discharging leads to a severe crack in the electrode and rapid capacity decrease. Fortunately, a size dependence of fracture was discovered and it turned out that there is a critical size of ~150 nm for avoiding fracture in Si nanoparticles. Meanwhile, a binder is homogeneously mixed with active materials to withstand the volume change but large volume expansion drops its cohesiveness. Polyvinyl alcohol (PVA) is known to form a hydrogen bonding with partially hydrolyzed silicon oxide layer on Si nanoparticles. For this reason, PVA replaces existing binders like PVDF, SBR/CMC in the Si based LIBs but the cracks in the overall structure of the electrode caused by large

volume change still happens.

To overcome this binder problem, we have introduced electrohydrodynamic methods (electrospray/electrospinning). By using electrospraying method, PVA nanoparticles were added to make adhesive pores through the drying process to withstand the expansion of Si nanoparticles. By using electrospinning method, the resulting nanofibrous PVA structures were expected to stably weave the active materials. Stresses from the large volume expansion of Si nanoparticles could be spread out and the loss of the electrical contact from the contraction of Si nanoparticles could be eliminated by the elasticity of nanofibrous PVA structures.

Accordingly, we have confirmed that the capacity retention of Si-based LIBs using electrospun PVA matrix is much higher compared to the electrospraying method and the conservative method (only dissolving in the slurry); the 25th cycle capacity retention ratio based on the 2nd cycle was 37% for the electrode with electrospun PVA matrix, compared to 22, 27, and 8% for the electrodes with the electrosprayed PVA, PVdF and PVA binders, respectively.

## 1. 서 론

현대과학의 발전을 통해 인간은 편리성을 추구하고 있으며, 특히 현대에는 IT(information technology)기술이 눈부시게 발달함에 따라 다양한 휴대형 전자기기의 사용이 증가하고 있다. 이러한 발전을 통해 더는 시간과 장소에 구애 없이 전자기기의 사용이 가능해졌으며 점차 생활의 필수적인 부분으로 자리잡았다. 휴대형 전자기기들의 사용시간은 주로 에너지 저장장치에 의해 결정되기 때문에 이러한 장치의 발전과 더불어 전지와 같은 에너지 저장장치의 개발은 필수적으로 병행되어야 한다. 200년 남짓한 전지의 개발역사는 두 번의 획기적인 진보가 있었다. 그 하나는 일차전지에서 이차전지로의 발전이고, 다른 하나는 작동전압의 상승이다. 이차전지기술의 발달에 따른 변화를 살펴보면, 최초의 이차전지인 납축전지의 경우 2 V의 작동전압, 30 Wh/kg의 중량당 에너지밀도와 100 Wh/L를 넘지 못하는 부피당 에너지밀도를 가지고 있었으나 1990년대 초에 상용화된 리튬이온전지의 경우 3.7 V 이상의 높은 작동전압과 원통형을 기준으로 200 Wh/kg의 중량당 에너지밀도와 600 Wh/L의 부피당 에너지밀도를 가지고 있어 기기의 다양화와 복합화에 따른 요구조건을 충족시킬 수 있었다[1]. 전지 기술의 발전에 따른 에너지 밀도의 변화는 Figure 1에 나타내었다. 이차전지의 일종인 Ni-MH 전지의 경우에도 낮은 작동전압과 에너지밀도의 한계를 가지고 있지만, 높은 안전성을 바탕으로 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV)에 탑재되어 큰 주목을 받고 있다. 그러나 최근 주목받고 있는 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 및 전기자동차(electric vehicle, EV)에 적용하기에는 성능의 한계를 드러내고 있어 높은 용량과 출력을 만족하는 리튬이온전지가 큰 주목을 받고 있다[2].

리튬이온전지의 용량은 주로 양극과 음극의 용량에 의해 결정되기 때문에

높은 용량의 리튬이온전지를 개발하기 위해서는 양극이나 음극의 활물질 성능 향상이나 새로운 소재의 적용이 필요하다. 특히 음극소재로 주로 사용되는 탄소재 물질은 리튬 이온 하나가 6개의 탄소를 차지하기 때문에 질량에 비해서 가질 수 있는 용량이 제한적이다. 현재 고용량의 리튬이온전지의 음극 재료로서 높은 이론적 용량을 가지는 실리콘(Si)[3-6], 주석(Sn)[7-8], 안티모니(Sb)[9-10], 비스무트(Bi)[9-11] 등의 금속합금 소재가 주목을 받고 있다[12]. 그러나 이러한 금속합금 음극 소재는 충·방전 시에 구조적으로 부피의 변화가 동반되기 때문에 전극에 균열이 발생하고 사이클이 반복됨에 따라 수명이 급격히 감소한다. 부피변화에 따른 문제는 기본적으로 소재의 입자 자체에 균열이 발생하지 않아야 하는데, 실리콘 입자의 경우 150 nm 이하의 직경에서는 균열이 발생하지 않고 가역적으로 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 것이 밝혀졌다[13]. 이를 이용하여, 실리콘을 나노와이어[14], 중공형 입자[15], 코어셸 형태의 입자[16] 등을 통해 안정성을 주는 연구가 진행되었으나 나노구조의 도입은 일반적으로 높은 비용을 동반하기 때문에 상용화에 어려움을 겪게 된다. 이에 본 논문에서는 비용이 저렴하여 공정화가 쉬운 전기수력학적 방법을 통해 나노구조를 도입하여 수명감소의 요인인 고용량 음극 소재의 부피 변화에 대응하고자 하였다.

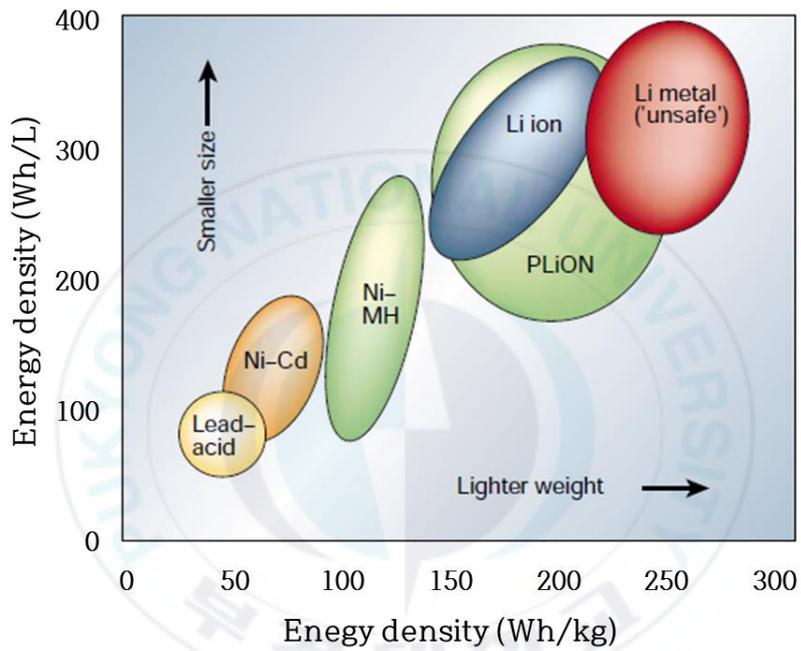


Figure 1. Comparison of the different battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy densities[2].

## 2. 이 론

### 2.1. 리튬이온전지의 개요

전지가 이차전지의 성질을 나타내기 위해서는 양극과 음극이 충전(charge)과 방전(discharge)을 반복적으로 수행할 수 있는 구조로 되어 있어야 한다. 이를 위해서는 전극 내에서의 이온의 삽입 및 탈리가 쉽고 이들 과정이 진행되는 동안 전극 구조의 안정이 유지되어야 하며 전해질은 이온의 전달을 쉽게 하여야 한다. Figure 2에 대표적인 전지인 리튬이온전지의 구성에 대한 개략도를 나타내었다.

전지에서 전극 내로 삽입되는 이온은 집전체를 통해 전극으로 들어온 전자와 전하 중성(charge neutrality)을 이루어 전극 내에 전기에너지를 저장하는 매개체가 된다. 또한, 이온은 전해질 영역에서 빠른 속도로 전극 쪽으로 이동하여 전극 내에서의 반응속도를 증가시킨다. 즉, 전지의 전체 반응속도에 크게 영향을 미치는 것은 전해질 및 전극 영역에서의 이온의 이동속도이다. 또한, 저장할 수 있는 전기에너지의 양을 결정하는 것은 전하 중성을 이루기 위해 전극에 삽입된 이온의 양이다. 결국, 전극의 소재와 이온의 종류가 실제 저장할 수 있는 전기에너지의 양을 결정하는 주요 요소가 되는데, 이온의 종류로 리튬 이온( $\text{Li}^+$ )을 사용한 전지를 리튬이차전지(lithium secondary batteries)라고 한다.

리튬은 자연계에 알려진 금속 중 가장 가볍고, 표준 환원전위가 가장 낮아 3 V 이상의 높은 기전력을 얻을 수 있으며, 전극 소재로 적용 시 중량 및 체적당 에너지 밀도가 높다. 리튬이차전지는 작동 전압이 물 분해 전압보다 높아서 수용액 대신 유기용매를 전해질로 사용해야 하며, 전극으로는 일반적으로  $\text{Li}^+$ 의 삽입과 탈리가 쉬운 격자구조를 갖는 물질들을 사용한다.

리튬이차전지는 일반적으로 전이금속산화물(transition metal oxide)을 양극 소재로, 탄소를 음극 소재로 사용하며, 전해질로 액체 전해질을 사용한 경우 이를 리튬이온전지(lithium-ion batteries, LIB)라 하고 고분자 전해질을 사용하면 리튬이온폴리머전지(lithium-ion polymer batteries, LiPB)라 부른다[17].

## 2.2. 리튬이온전지의 동작 원리

전기화학 셀은 화학에너지를 전기에너지로 변환하거나 그 반대로 전기에너지를 화학에너지로 변환하는 소자의 가장 작은 단위 구조를 말한다. 전기화학 셀은 그 자체로 전지라 부르기도 하지만 더 일반적으로는 여러 개의 전기화학 셀이 모여있는 시스템을 전지라고 한다. 전기화학 셀은 기본적으로 두 개의 서로 다른 전극과 전해질로 구성되어 있다. 이들 두 전극은 서로 다른 전위(electric potential)를 가지고 있어서 전해질을 매개로 하여 연결되었을 때 전위차가 발생하게 되며, 이를 기전력이라고 한다.

이때 전위란 전기장 내에서 단위 전하가 받는 위치에너지며 일반적으로 볼트(V)로 표시되며, 기전력은 전기회로에서 전기를 흐르게 하는 원동력이다. 기전력에 의해서 각 전극에서는 산화·환원반응이 일어나고, 발생한 전자는 외부 회로를 통하여 이동한다. 이때 전해질에서는 전하 중성을 유지하기 위하여 이온들이 두 전극 사이를 이동하여 셀이 전기화학적 평형에 도달할 때까지 전극에서 산화·환원반응이 일어난다[17].

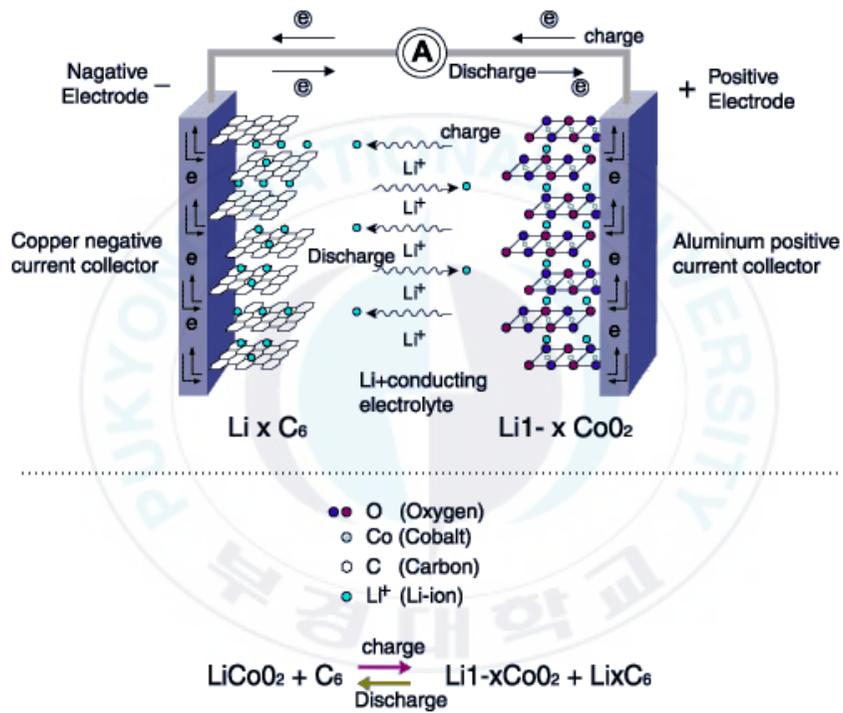


Figure 2. The operation of a Li-ion battery during discharging and charging[17].

### 2.3. 리튬이온전지의 구성 요소

전지는 산화·환원반응을 통하여 화학에너지를 전기에너지로 또는 전기에너지를 화학에너지로 변환시키는 장치로서 크게 보면 Figure 3과 같이 양극(cathode), 음극(anode) 및 전해질(electrolyte)로 구성되며, 추가로 두 전극 간의 전기적 단락을 방지하기 위한 분리막을 포함한다.

전극에서 전기화학적 산화·환원반응이 일어날 때 전해질을 통하여 이온이 산화 전극과 환원 전극 사이를 이동하며, 동시에 도선을 통해 두 전극 사이에서 전자의 이동이 일어난다. 이때 전자는 두 개의 전극을 연결하는 외부 도선을 따라 이동하므로 전체적으로 폐회로(closed circuit)를 구성하게 된다.

음극에서는 전지의 방전(discharge)이 진행되는 동안 전극 물질의 전기화학적 산화 반응(oxidation,  $A \rightarrow A^+ + e^-$ )이 일어나며, 이 전극을 산화 전극(anode)이라 부른다. 이때 방전이란 전지가 가진 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 과정을 의미한다. 양극에서는 전지의 방전 동안 외부 회로를 통해 음극으로부터 전달된 전자에 의해 전극 물질의 환원 반응(reduction,  $B^+ + e^- \rightarrow B$ )이 일어나며, 이 전극을 환원 전극(cathode)이라 부른다. 전해질은 두 전극 사이에서 이온을 전달하는 이온 전도체(ionic conductor)로서, 전자에 대한 전도성은 없으며 단지 이온 전도성만 나타낸다.

전지에서 일차전지는 전극에서의 산화·환원반응이 비가역적인 반면, 이차전지는 산화·환원반응이 가역적이며 반복적 사용이 가능하다. 이때 가역적이란 같은 전극 내에서 산화·환원반응이 반복적으로 일어나는 것을 말한다. 따라서 이차전지는 일차전지와 달리 충전하여 여러 번 사용할 수 있는 장점이 있다. 이차전지의 경우 전극에서는 산화뿐만 아니라 환원 반응도 일어날 수 있으므로 방전 시 산화 전극의 역할을 하던 전극은 충전 시 환원 전극으로 전환된다. 따라서 전극의 정의는 방전 동안의 산화 전극을

음극, 환원 전극을 양극이라 하고 충전 동안에도 그 정의는 변하지 않는다. 이는 이차전지 전극의 정의가 전기에너지로 변환되는 방전 과정을 기준으로 하기 때문이다[17].



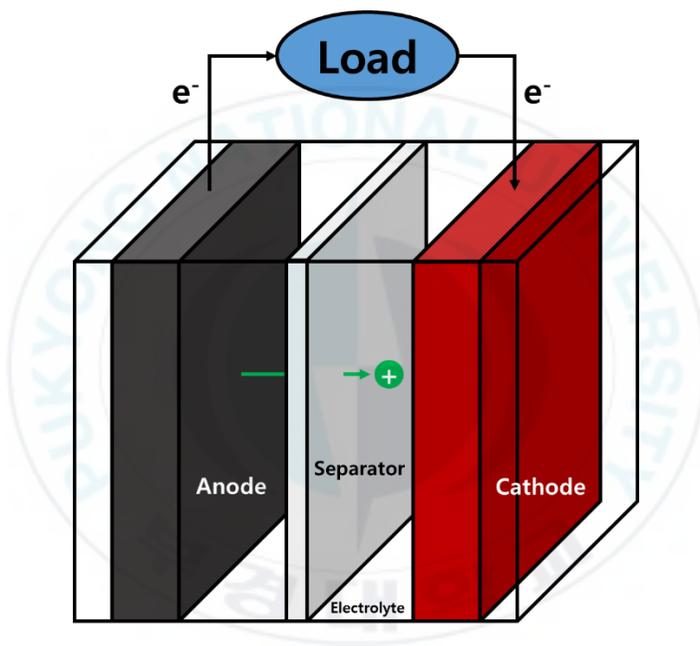


Figure 3. Schematic of battery.

### 2.3.1. 음극

리튬이온전지의 방전 시 음극 활물질에서는 자발적인 산화 반응이 일어나고, 양극 활물질에서는 자발적인 환원반응이 일어난다. 대표적인 예로  $\text{Li}_x\text{C}/\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 로 구성된 리튬이온전지의 방전과정에서 음극 활물질인  $\text{Li}_x\text{C}$ 가 전자와 리튬 이온을 제공하고 자신은 산화 반응을 하며, 양극 활물질인  $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 는 전자와 리튬 이온을 받아 자신은 환원반응을 한다. 결과적으로 음극은 충전과정에서 리튬 이온을 저장하게 되고, 방전과정에서는 리튬 이온을 방출하게 된다.

충전 반응 시 음극의 표면에서는 전해질의 분해반응이 일어나게 되는데, 이는 전해질의 환원 전위가 상대적으로 리튬의 전위에 비해 높기 때문이다. 이러한 전해질 분해반응은 전극표면에 SEI(solid electrolyte interphase)을 형성시켜 음극과 전해질의 반응에 요구되는 전자의 이동을 억제함으로써 추가적인 전해질의 분해를 방지할 수 있다. 이에 따라 전지의 성능은 음극 표면에 형성된 피막의 특성에 따라 크게 좌우되며, 이를 고려하여 충전 반응 시 전해질보다 먼저 분해될 수 있는 전해질 첨가제 도입을 통해 더욱 견고하고 우수한 전기적 특성을 갖는 SEI층 형성을 유도하고 있다.

리튬이온전지의 기본적인 성능 특성들인 용량, 출력 및 수명은 음극 재료에 의해서도 크게 영향을 받는다. 리튬이온전지의 성능 극대화를 위해 음극 활물질이 일반적으로 갖추어야 할 요구조건은 다음과 같다[18].

① 낮은 표준 전극전위를 가져, 양극과 더불어 셀을 구성할 때 셀의 높은 전압을 제공하여야 한다. 이를 위해, 전기화학 반응을 나타내는 전위가 리튬 금속의 전기화학 전위에 근접함이 필요하다.

② 리튬 이온과의 반응에 따른 구조 변화가 적어야 한다. 구조 변화가 있으면 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 구조 내에 응력을 축적하기 때문에 반응의 가역성을 저해하게 되고 우수한 수명 특성을 보이기가 어렵다.

③ 리튬 이온과의 반응 가역성이 높아야 한다. 이상적인 가역반응은 충·방전 효율이 100%이며 사이클에 따른 반응 효율의 변화가 없음을 의미한다.

④ 전극 활물질 내에서 리튬 이온의 확산속도가 빨라야 한다. 특히 음극에서의 리튬 이온의 확산속도는 상대적으로 셀의 성능을 구현하는 데 중요하다.

⑤ 전기전도도가 높아 전기화학 반응 시 전자의 이동이 쉬워야 한다.

⑥ 높은 전극밀도를 얻기 위해 음극 활물질의 밀도가 높아야 한다.

⑦ 단위 중량당 저장할 수 있는 전하량이 많아야 한다.

이외에도 비표면적, 탭 밀도, 입자크기 및 분포 등이 전지의 에너지 밀도 및 출력을 결정하는 중요한 인자들이다. 특히 음극의 경우 단위 무게당 용량이 크기 때문에 리튬 이온이 삽입 및 탈리하는 것이 상대적으로 양극에 비해 어렵다. 따라서 전지 성능 향상을 위해서는 음극에서의 원활한 리튬 삽입 및 탈리 반응을 고려한 설계가 중요하다.

### 2.3.2. 음극활물질의 종류 및 전기화학적 특성

#### 2.3.2.1. 리튬 금속

리튬 금속은 이온화 경향이 높고, 체심 입방정(body centered cubic, BCC)의 결정구조를 가지며, 원자반경은 0.76 Å이다. 또한, 리튬 금속의 원자량이 작고(6.941) 낮은 밀도(0.534 g/cc)를 가지고 있을 뿐만 아니라 표준 전극전위가 매우 낮아(-3.04 V<sub>SHE</sub>) 비 용량이 약 3,860 mAh/g으로 매우 높다. 그러나 리튬 금속은 용융온도가 180.54 °C로 대체로 낮고 리튬 수지상(dendrite) 성장에 의한 전지의 내부 단락 등에 따른 안정성의 문제로 상용화되지 못하고 있다. 최근에는 리튬 금속의 표면을 고분자 또는 무기물

피막 등 전기화학적으로 안정한 물질로 덮어 표면을 안정화하려는 연구가 진행되고 있지만, 수분 노출로 발생할 수 있는 폭발적인 반응의 위험성, 전극 제조 공정상에서의 어려움 등 상업화를 위해서는 아직도 해결해야 할 문제점들이 많이 남아 있다[19].

### 2.3.2.2. 탄소재

탄소재에는 sp<sup>2</sup>-혼성궤도의 탄소로 구성된 흑연류, sp<sup>3</sup>-혼성궤도의 탄소로 구성된 다이아몬드류, sp-혼성궤도의 탄소로 구성된 카빈(carbin)류 등이 있다. 이들 탄소 동소체들은 다양한 구조와 물리적, 화학적 특성을 보이며 이들 중에서 일부는 리튬이 가역적으로 삽입과 탈리가 될 수 있어 리튬이온전지의 음극으로 사용할 수 있다. 흑연류는 sp<sup>2</sup>-혼성 궤도의 탄소 원자가 육각 평면으로 서로 결합하여 탄소 육각 망면(graphene layer)이 형성되고, 이 탄소 망면 상하에 위치하는  $\pi$ 는 전자가 이들 망면을 결합함으로써 얻어진다.  $\pi$ 전자는 탄소 육각 망면 사이를 비교적 자유롭게 이동할 수 있으므로 흑연의 전자 전도성이 우수하게 된다. 이러한 흑연 층간을 결합하고 있는  $\pi$ 결합은 약한 반데르발스 결합(Van der Waals bond)을 이루지만, 탄소 육각 망면 안의 결합은 매우 강한 공유결합으로 이루어져 이방적 성질(anisotropy)을 나타낸다. 리튬 이온은 이들 흑연층 사이로 삽입 및 탈리하게 된다.

탄소재를 음극으로 사용한 전지의 충전 반응 동안, 탄소재는 환원 반응이 진행되어 리튬 이온이 탄소재 내로 삽입되어 Li<sub>x</sub>C를 형성하며, 방전 시에는 탄소재에서 산화 반응이 일어나 탄소재로부터 리튬 이온이 탈리한다. 이러한 충전 및 방전 반응에서, 반응 전위 및 리튬 저장용량 등의 전기화학적 특성은 탄소재의 결정성, 미세구조 및 입자 형상 등에 따라 다르게 나타난다.

흑연에서의 리튬 이온 삽입반응은 흑연의 모서리 면을 통해서 일어나며 기저면에서는 구조적 결함이 있는 부근에서 일어날 수 있다. 대부분 리튬

이온 삽입반응은 0.25 V 이하의 전위에서 일어나며, 삽입된 리튬 이온의 농도가 낮을 때는 즉, 리튬 이온 삽입 반응 초기에는 하나의 리튬 이온 층을 형성한 후 인접한 흑연 층에는 리튬 이온이 삽입되지 않는다. 이때 리튬 이온이 채워지지 않은 흑연층이 주기적으로 배열되며 흑연내로 삽입된 리튬 이온 농도가 증가함에 따라 리튬 이온 삽입 반응이 점차 많이 진행되고 리튬 이온 사이에 비어있는 흑연층의 수가 점차로 줄어들며 리튬 이온이 최대로 많이 삽입된  $\text{LiC}_6$  상태에서는 리튬 이온과 흑연층이 교대로 배열된 상태가 된다. 이러한 단계적인 리튬 삽입과정을 스테이징(staging)이라 한다.

리튬 이온의 삽입 반응에 따른 스테이징 현상은 일정한 전류 하에서 측정된 충전 전위곡선에서 연속적인 전위 평탄구역 형태로 관찰되는데, 이러한 평탄한 전위 구간은 두 개의 상(phase)이 공전함을 의미한다. 리튬 이온의 삽입 농도가 증가함에 따라 높은 스테이지(stage)에서 낮은 스테이지로 변화되며 리튬 이온의 탈리반응(방전 반응) 시에는 역반응으로 진행된다. 리튬 이온의 삽입반응 동안 흑연층의 적층 순서는 ABAB..... 에서 AAAA..... 로 바뀌며 완전히 충전된 스테이지에서 리튬 이온 간의 거리가 0.430 nm 정도이다. 이때 무게당 용량은 372 mAh/g 정도이며 이것이 흑연의 이론적 용량에 해당한다[20-21].

### 2.3.2.3. 비탄소재

1991년 리튬이차전지가 상용화된 이래 음극 활물질로서는 흑연 등의 탄소가 주로 이용되고 있다. 상용화 초기부터 지금까지 전지 용량이 약 2배 이상으로 증가하였으며 이러한 전지 성능의 향상은 양극에서의 전지 충전 전압의 상승과 함께 음극활물질의 비용량이 170 mAh/g 수준의 비정질 하드카본에서 360 mAh/g 이상이 가능한 고밀도 흑연으로 발전한 것에 크게 기인한다.

최근 리튬이차전지가 적용되고 있는 휴대용 기기의 경량화, 소형화,

다기능화에 따라 긴 작동시간을 만족하게 하기 위해서는 전원으로로서의 전지 에너지밀도를 향상해야 한다. 그러나 현재까지 상용화되고 있는 흑연의 경우 이론적 리튬 저장 용량(LiC<sub>6</sub> 기준)이 372 mAh/g(혹은 820 mAh/cm<sup>3</sup>)으로 제한되기 때문에 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 더욱 큰 리튬 저장 용량을 갖는 음극 활물질이 필요하다. 흑연 외에 고용량이 가능한 음극 활물질로는 리튬과 반응하여 합금을 형성할 수 있는 Si와 Sn을 그 대표적 예로 들 수 있으며 최근 이러한 금속과 관련된 다양한 합금 및 복합체가 활발히 연구 개발되고 있다[22].

Figure 4에 주요 음극 활물질에 대한 전압과 용량과의 관계를 나타내었다. Sn 및 Sn 합금의 경우 평균 작동전압이 약 0.6 V 로 Si 및 Si 합금에 비해 약 0.2 V 정도 높으며 Si와 Sn 금속은 리튬 금속과 유사한 정도의 매우 높은 용량을 가진다. 그러나 합금화 없이 금속 자체를 응용하는 데는 충전 시의 부피팽창이 크기 때문에 아직 상업적으로 응용하기 위해서는 많은 기술의 발전이 필요하다. 이 외에도 Al, Ge, Pb 등이 있지만[23] 가격적인 반응효율이 떨어지고 평균 작동전압이 높아 이들을 음극 활물질로 적용하기에는 아직 어려운 실정이다.

Si를 비롯한 금속 또는 합금계는 흑연보다 상대적으로 높은 전압을 가지기 때문에 실제 전지에 적용하였을 때는 양극과 음극의 전위차이로 나타나는 전지의 전압은 더 낮게 된다. 양극으로 LiCoO<sub>2</sub>를, 음극으로 흑연과 Si탄소 복합체를 사용하였을 때를 비교하면, LiCoO<sub>2</sub>/흑연계에서 훨씬 더 높은 평균 전압을 보여주며, LiCoO<sub>2</sub>/Si-C계에서는 비록 용량이 높더라도 방전이 종지 전압(final discharge voltage)에 따라 전지의 용량이 큰 차이를 보여준다. 전지의 종지 전압을 3.0 V 으로 하였을 때는 약 10 % 정도의 용량증가가 있지만 종지 전압을 2.5 V 로 하였을 경우에는 약 15 % 이상의 용량향상을 보여준다. 이처럼 Si 금속과 같이 상대적으로 리튬 대비 높은 전압을 가진 재료들을 음극으로 사용하면 비록 이들 재료가 높은 용량을 보여주더라도 에너지 밀도 측면에서는 낮은 충전 및 방전 곡선에 의해 기대한 것보다는

훨씬 더 작은 값을 보여주게 된다. 따라서 실제 전지에 적용 시에는 이와 같은 특성을 잘 고려하여 설계하여야 한다[24].

#### 2.3.2.4. Si 음극재

리튬은 상온에서 Si, Sn, Al, Ge, Pb[12]와 같은 금속들과 전기화학적으로 합금을 이룰 수 있다. 특히 Si는 리튬과 반응하는 정도에 따라  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Si}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{LiSi}$ 의 형태로 다양한 정도의 부피팽창과 이론적 용량을 가지게 된다[25].

Si 음극은  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 의 구조에서 최대로 4200 mAh/g의 이론 용량을 가지며 이는 탄소재의 최대 이론 용량인 372 mAh보다 10배 이상 높은 수치이다. 하지만 많은 리튬이 이동하는 만큼 충·방전에 따라 400 % 이상의 부피 변화가 동반된다. 반복되는 부피 변화로 인해 전극 내부에 접촉 손실, 기계적 응력에 의한 활물질의 분쇄에 따라 안정적인 수명 특성을 가지기 힘들게 된다. 하지만 Si 음극의 부피 변화는 많은 리튬이 삽입되기 때문으로서, 음극 소재로 사용하기 위해서는 불가피하게 동반되는 특성이다. 따라서 부피 변화를 수용하면서도 용량의 손실을 최소화하는 다양한 연구가 진행되었다.

첫 번째로, Si를 공극이 있는 구조로 만들으로써 표면적을 넓혀 활물질 간의 결합을 강화하고 부피가 팽창될 때 발생하는 응력을 완화해주는 방법이 있다[26-27]. 두 번째로 Si를 집전체와 연결되어있는 1차원의 나노와이어의 구조로 제작하여 리튬이 삽입됨에 따라 부피가 팽창할 때 나노와이어 사이의 비어있는 공간을 채우게 되는 방법이 있다[14, 28-29]. 세 번째로는 Si 나노입자를 빈 공간이 있는 탄소막으로 덮인 코어셸 형태로 만드는 것이다. Si는 팽창이 되더라도 탄소셸 안에 존재하여 전극의 구조적인 변화 없이 충·방전이 가능하고 또한 탄소로 둘러싸여 있기 때문에 높은 전기 전도도를 유지할 수 있다[16]. 이러한 방법들은 공통으로 Si의 부피 변화를 수용할 수

있는 공간의 확보와 함께 전국 내의 전기적 접촉이 유지하고자 하였다.



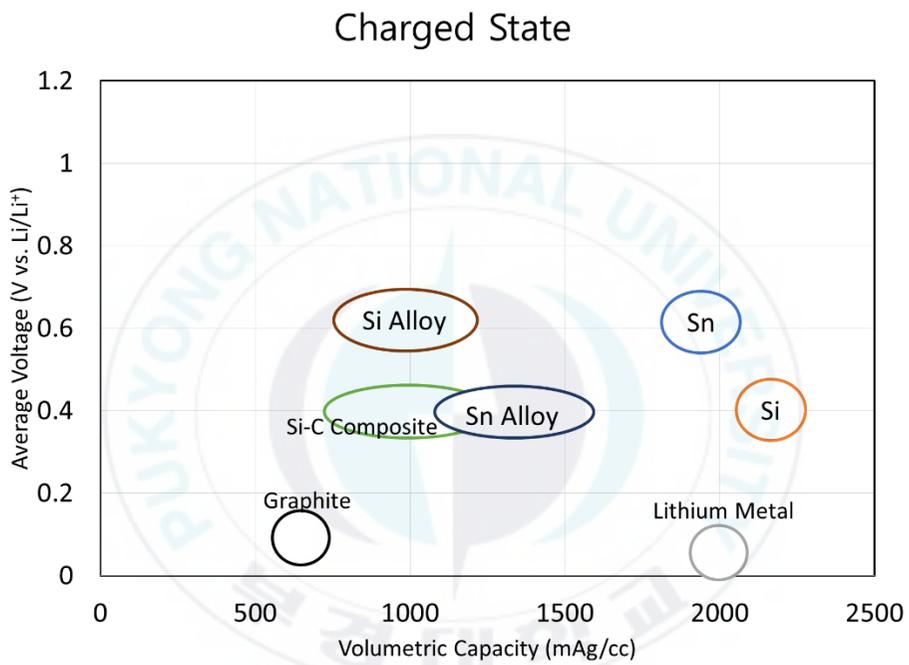


Figure 4. Voltages and capacities of metallic elements to form alloy with lithium.

### 2.3.3. 양극

양극은 충전 시에 리튬 이온과 전자를 방출하여 각각 전해질과 외부 도선을 통하여 음극으로 이동하여 다시 결합하게 된다. 이들 반응은 외부 전원공급장치에 의해 공급된 전기에너지의 도움으로 일어나는 비자발적 반응이며, 양극 활물질의 비자발적 산화 반응에 해당한다. 양극 활물질의 산화 반응에 의해 발생한 전자와 리튬 이온이 각각 외부 회로와 전해질을 통해 음극으로 이동하여 음극활물질의 비자발적 환원이 일어나게 되며 그 결과 화학에너지로 저장된다.

반대로 방전 시에는 자발적인 반응이 진행되며 충전된 두 개의 전극활물질의 전위차(또는 기전력)에 의해 양극 활물질이 환원되고 음극 활물질이 산화되는 반응이 일어난다. 방전 시 음극 활물질의 자발적인 산화에 의해 제공된 전자는 외부 회로를 통해 이동하면서 기기를 작동시킨 후, 양극 활물질을 환원시킨다. 동시에 음극 활물질에서 탈리(de-intercalation)된 리튬 이온은 전해질을 통해서 이동하여 양극 활물질 내로 삽입(intercalation)된다. 리튬이온전지의 성능의 향상을 위해 양극 활물질에 요구되는 특성은 아래와 같다[17].

- ① 많은 양의 리튬 이온이 삽입·탈리되며, 충·방전 과정의 에너지 효율을 높이기 위해서는 넓은 범위의 조성에서 가역적인 반응과 일정한 평탄 전위를 나타내야 한다.
- ② 단위 무게 또는 단위 부피당 고용량을 갖도록 가볍고, 구조가 치밀해야 하며, 고출력을 위해서는 전자 전도도와 이온전도도가 높아야 한다.
- ③ 사이클 효율이 높아야 한다. 양극 또는 음극에서 리튬 이온의 순환과 관계없는 부반응이 일어나면 효율이 낮아진다.
- ④ 결정구조의 비가역적 상전이는 전지의 수명을 단축하게 하므로 충·방전 시 이러한 상전이가 일어나지 않아야 한다. 또한, 결정 격자의 부피 변화가

크면 활물질이 집전체로부터 탈착되어 용량이 감소한다.

⑤ 전해질 등과 반응하지 않도록 화학적 또는 전기화학적으로 안정해야 하며 열적으로도 안정해야 한다.

⑥ 입자가 구형이고 입도의 분포 범위가 좁아야 한다. 이는 입자들 사이의 접촉효율과 함께 전기 전도도를 향상하고, 극판을 만들 때 집전체인 알루미늄 박막에 손상을 주지 않도록 하기 위함이다.

주요 양극활물질의 양이온으로는  $3d$  전이금속이 주로 사용된다.  $3d$  전이금속은  $4d$  와  $5d$  전이금속에보다 전극 전위가 높고 상대적으로 가볍고 크기가 작아 단위 무게 및 단위 부피당 용량에서 유리하다. Table 1은 여러 가지 양극 활물질의 방전 용량 및 전위 등 전극 재료로서의 특성을 나타내고 있다.

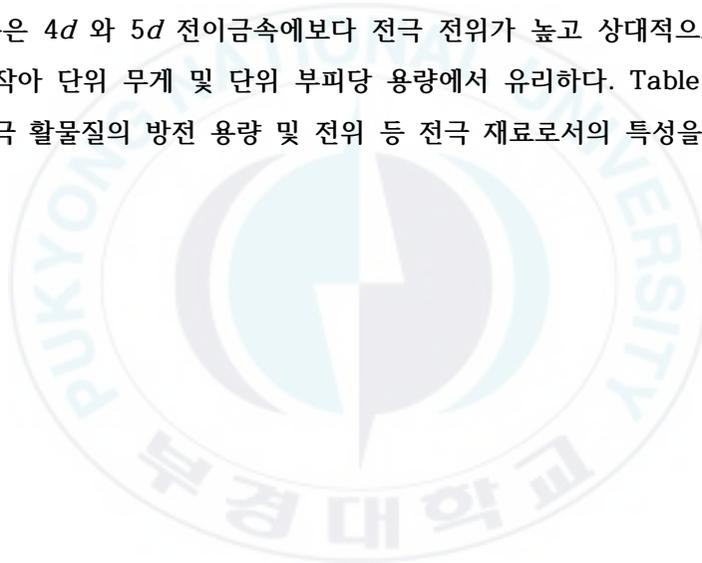


Table 1. Characteristics of commercial Li-ion battery cathode materials[17].

Compounds	Theoretical capacity (mAh/g)	Commercial capacity (mAh/g)	Average potential (V vs Li/Li+)	Net density (g/cm <sup>3</sup> )
LiCoO <sub>2</sub>	274	~150	3.9	5.1
LiNiO <sub>2</sub>	275	215	3.7	4.7
LiNi <sub>(1-x)</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (0.2 ≤ x ≤ 0.5)	~280	~180	3.8	4.8
LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	278	~154	3.7	4.8
LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	280	130~140	3.8	4.6
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	148	~130	4.0	4.2
LiMn <sub>(2-x)</sub> M <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (M=Al, Li, etc.)	148	~100	4.0	4.2
LiFePO <sub>4</sub>	170	~160	3.4	3.6

#### 2.3.4. 전해질

전해질(electrolyte)은 이온을 전달하는 매개체로서, 일반적으로는 용매와 염으로 구성되어 있는데 용융 전해질 등도 포함된다. 용매가 액체인 경우 액체 전해질(liquid electrolyte), 무기화합물 또는 고분자 같은 경우에는 고체 전해질(solid electrolyte)이라 부르고, 특히 용매가 고분자인 경우는 고분자 전해질(polymer electrolyte)이라 한다. 이외에 염의 형태를 가진 고분자(polyelectrolyte)도 있는데 이들도 고분자 전해질에 속한다. 또, 통상적으로 단순히 전해액이라고 부르는 경우가 있는데 이는 주로 액체 전해질을 의미한다.

리튬이온전지는 일반적으로 이온의 삽입·탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 이들 사이에 분리막을 설치한 후 액체 전해질을 주입해 제조된다. 여기서 액체 전해질은 이온 전도를 담당하며, 충전 시 양극에서 음극으로 방전 시 음극에서 양극으로 리튬 이온을 운반하는 역할을 한다. 리튬이온전지에서 가장 많이 사용되고 있는 양극 및 음극은 리튬 전이금속 산화물 및 탄소를 각각 활물질로 사용하여 만든 다공성 전극이므로, 전해질은 전극의 미세기공 내부까지 침투하여 리튬 이온을 공급함과 동시에 활물질과의 계면에서 리튬 이온을 주고받는 기능을 맡고 있다.

리튬이온전지의 작동 전압과 에너지 밀도 등의 기본적인 성능은 이론적으로 양극 및 음극을 구성하는 재료에 의해 결정된다. 그러나 우수한 전지 성능을 얻으려면 두 전극 사이에서의 높은 이온전달이 요구되므로 최적의 전해질을 선택하는 것 또한 중요하다. 리튬이온전지의 전해질의 종류와 특성은 Table 2에 나타내었다[17].

Table 2. Electrolytes for lithium secondary battery[17].

	Liquid electrolyte	Ionic liquid electrolyte	Solid polymer electrolyte	Gel polymer electrolyte
Composition	organic solvent + lithium salt	temperature molten salt + lithium salt	polymer + lithium salt	polymer + organic solvent + lithium salt
Ionic conductivity	high	high	low	relatively high
Low temperature property	relatively good	poor	poor	relatively good
High temperature property	poor	good	good	relatively good

### 2.3.5. 분리막

리튬이온전지용 분리막은 그 자체로는 전기화학 반응에 참여하지 않는 비활성 소재지만 전지를 작동시키기 위하여 필수적인 리튬 이온이 이동하는 경로를 제공하며, 양극과 음극의 물리적 접촉을 분리하는 중요한 물질로서 양극, 음극, 전해액과 함께 전지의 성능 및 안전성에 큰 영향을 끼치는 핵심 소재 중의 하나이다. 전지 내에서의 전해질의 특성을 더욱 명확히 이해하기 위해서는 분리막의 기능과 구조 및 특성을 파악하는 것이 매우 중요하다.

리튬이온전지용 분리막은 수 nm에서 수  $\mu\text{m}$  크기의 기공을 갖는 미세 다공성 고분자 막이다. 가장 많이 사용되고 있는 분리막으로는 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 등의 폴리올레핀(polyolefin)계를 들 수 있는데 이들은 우수한 기계적 강도 및 화학적 안정성을 가지고 있으며 가격 또한 낮은 장점이 있다[30-32]. 상용화된 분리막은 대개 0.03~1  $\mu\text{m}$  크기의 기공과 30~50 % 정도의 기공도(porosity)를 나타내고, 기공 폐쇄온도(thermal shutdown temperature, PE: ~135  $^{\circ}\text{C}$ , pp: ~165  $^{\circ}\text{C}$ )가 낮다. 따라서 내부 단락으로 전지 내 온도가 급격히 상승할 경우 분리막이 용융되어 기공들을 막음으로써 리튬 이온의 이동을 차단하고 발열 반응을 지연시켜 전지의 안전성을 높이는 역할을 한다.

분리막의 기본 특성은 전지의 안정성 또는 제조공정에서 문제가 될 수 있는 기계적 강도 등과 연관되기 때문에 용도에 맞는 최적화가 필요하다. Table 3 에는 분리막의 주요 물성값을 나타내고 있다. 분리막에서 요구되는 기본 특성들을 항목별로 살펴보면 다음과 같다[33].

#### ① 두께(thickness)

일반적으로 유기 액체 전해질의 이온 전도도는 수계 전해액보다 100배 정도 낮아서, 전극의 반응 면적을 크게 하면서 극판 간의 거리를 줄이는 것이 전지의 고출력, 고에너지밀도화를 위해 중요하다. 따라서 막의 두께는

25  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않아야 한다. 실제로 20  $\mu\text{m}$ 두께의 분리막이 많이 사용되고 있으며, 16  $\mu\text{m}$ 와 10  $\mu\text{m}$ 두께의 분리막이 사용되기도 한다. 얇은 분리막을 사용하면 전극의 방전용량이 증가하는데, 이는 분리막의 두께가 얇을수록 분리막 주위의 액체 전해질 농도가 높고 물질이동이 촉진되기 때문으로 보인다. 그러나 분리막이 얇아질수록 공정에서 핀홀(pinhole)이 생기거나 찢어지기 쉽고 전극 간 단락이 일어날 가능성이 높아 안정성이 저하될 수 있다.

#### ② MacMullin number

전해질이 함침된 분리막의 저항값과 전해질만의 저항의 비율로 정의되며 약 10~12 범위의 값을 갖는다.

#### ③ 전기저항(electrical resistance)

분리막은 절연체이며, 전해질이 함침된 상태에서의 전기 저항이 작은 것이 바람직하다. 전기 저항이 높으면 방전 용량 등 전지 특성에 불리한 영향을 미친다.

#### ④ 투과도(permeability)

일정 조건(일정 압력, 일정 면적 등)에서 일정량의 공기가 통과한 시간을 나타낸 것으로, Gurely 값으로 표시되며, 전지 성능에 영향을 미치는 분리막의 특성에 해당한다.

#### ⑤ 기공의 크기 및 기공도

대개 40 % 정도의 기공도를 나타낸다. 리튬 수지상 성장 및 이물질에 의한 내부 단락을 방지하기 위해 기공은 입자보다 크기가 작아야 하므로 기공의 크기는 수  $\mu\text{m}$  이하를 유지한다.

#### ⑥ 관통 강도(puncture strength)

전지의 내부 단락은, 전극으로부터 나오는 이물질, 양극과 음극의 표면상태

및 리튬 수지상 성장 등에 의해 발생할 수 있다. 이러한 위험에 대한 분리막의 저항을 나타낸 것이 puncture strength로서, 인장 시험기에 일정 크기의 송곳을 장착하고, 분리막에 일정 속도로 낙하시켜, 그 파단강도를 측정한다. 이 값이 클수록 분리막이 원인이 되는 내부 단락 불량률이 낮아진다.

#### ⑦ 열 안정성

분리막 제조사별로 기준이 다르지만, 대개 진공 중 90 °C에서 1시간 건조 때문에 약 5 % 이하의 변형률을 요구한다.

#### ⑧ 인장 강도(tensile strength)

권취(winding)와 같은 전지 제조공정에 큰 영향을 끼치는 물성이다. 일반적으로 분리막은 연신 방향의 강도가 매우 높는데, 25 μm 두께를 가진 분리막의 길이 방향(machine direction, MD) 인장 강도는 1,000 kgf/cm<sup>2</sup> 이상이 된다. 일축 연신의 경우, 수직 방향(transverse direction, TD) 강도가 낮아 길이 방향의 약 1/10 정도이지만, 이축 연신의 경우 수직 방향에서도 길이 방향도 거의 같은 강도가 얻어진다.

#### ⑨ 단락(shutdown)

내부 혹은 외부 단락으로 인해 갑자기 많은 전류가 흐를 때 미세 기공을 막아 전지 회로를 차단하는 안전장치 기능으로서, 분리막 재료에 의해 가장 큰 영향을 받는다. 즉, 단락이 조기에 일어날 경우 미세 기공을 폐쇄하여 전지 내 온도 상승을 억제하기 쉬우므로, 리튬이온전지의 분리막은 PE를 많이 사용하고 있다.

#### ⑩ 용융치수 안정성(melt integrity)

용융 온도 이상에서 장시간 막 형태를 유지하는 특성으로서 분리막의 단락과 함께 전지 안정성 확보에 중요하다.

⑪ 젖음성(wettability)

젖는 속도가 빠르고 충분한 젖음성이 요구된다.

⑫ 화학적 안정성

산화 및 환원 조건에서의 안정성으로 특히 고온에서의 전해질에 대한 내부식성 등이 요구된다.

⑬ 평균 분자량 및 분포도

폴리올레핀계 물질의 열 및 기계적 특성을 결정하는 중요한 요소로서, 일반적으로 우수한 기계적 물성과 좁은 용융점 범위를 지니려면  $\bar{M}_w$ 는 크고,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 값은 작아야 한다.

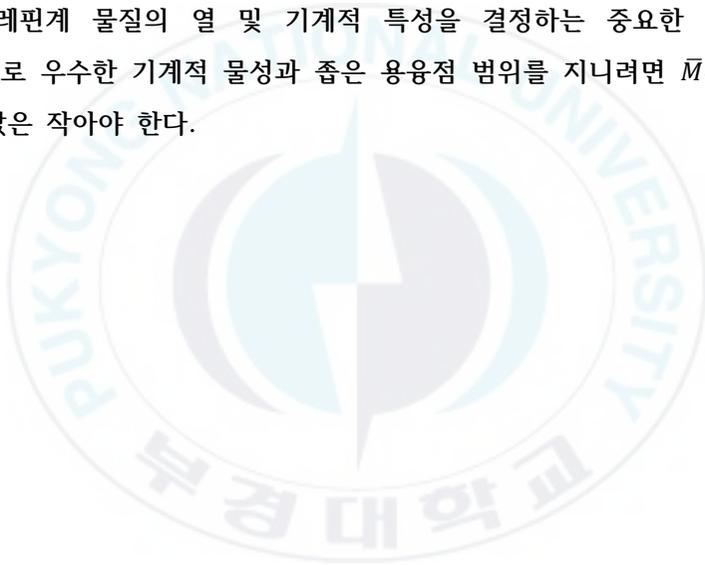


Table 3. Characteristics of separators.

Parameter	Value
Thickness <sup>a,b</sup>	< 25 $\mu\text{m}$
Electrical resistance	< 8 (MacMullin, <sup>c</sup> dimensionless)
Electrical resistance	< 2 Ohms $\text{cm}^2$
Gurley <sup>d</sup>	$\sim$ 25 s/mil
Pore size <sup>e</sup>	< 1 $\mu\text{m}$
Porosity	$\sim$ 40 %
Puncture strength <sup>f</sup>	> 300 kgf/mil
Mix penetration strength	> 100 kgf/mil
Shrinkage <sup>g</sup>	< 5 % in both MD & TD
Tensile strength <sup>h</sup>	< 2 % offset at 1000 psi
Shutdown temp	$\sim$ 130 $^{\circ}\text{C}$
High-temp melt integrity	> 150 $^{\circ}\text{C}$
Wettability	completely wet out in typical battery electrolyte
Chemical stability	stable in battery for long period of time
Dimensional stability	separator should lay flat; be stable in electrolyte
skew	< 0.2 mm/m

<sup>a</sup>ASTM(American Society for Testing and Materials) D5947-96. <sup>b</sup>ASTM D2103. <sup>c</sup>D.L. Caldwell, K.A. Pouch, U.S. Patent 4,464, 238(1984). <sup>d</sup>ASTM D726. <sup>e</sup>ASTM E128-99. <sup>f</sup>ASTM D3763. <sup>g</sup>ASTN D1204. <sup>h</sup>ASTM D882.

### 2.3.6. 바인더

바인더는 전극을 기계적으로 안정화하는 데 매우 중요한 역할을 한다. 예를 들어, 흑연전극은 Figure 5와 같이 리튬 이온의 삽입반응이 진행된다면 10 % 정도 팽창하며, 리튬 이온을 흑연에서 탈리시키면 수축한다.

이러한 과정이 전지의 충·방전에 따라 반복적으로 진행되는데, 이와 같은 변형이 일어날 경우 활물질 또는 도전재 사이의 결합이 느슨해지고 입자 간 접촉저항이 증가하게 된다. 그 결과 전극의 옴저항(ohmic resistance)이 상승하여 전지 특성이 저하된다. 이러한 문제들은 전극의 기계적인 안정성이 저하됨으로써 발생하게 되는데 바인더의 사용으로 해결할 수 있다. 또, 극판 제조 시 건조과정에서 전극 온도는 200 °C 정도가 되는데, 이 상태에서도 결합이 유지되는 것이 필요하다. 이를 위해서는 바인더로 사용되는 고분자의 구조제어가 중요하고 활물질과 집전체와의 결합이 잘 이루어지도록 하여야 한다[17].

### 2.3.7. 바인더의 요구 특성

#### 2.3.7.1. 전지의 성능 및 안정성 측면

리튬이온전지는 전해질에서 극성이 큰 카보네이트계 유기 용매를 사용하므로 바인더는 이들 용매에 의해 용해되지 않으면서 결합력을 유지할 수 있어야 한다. 또한, 바인더는 전기화학적 환경에서도 안정성이 요구된다. 음극에서는 리튬의 전위에 대해 내환원성이 요구된다. 또한, 양극 활물질은 대개 금속산화물들인데 과충전 등으로 활성산소가 발생할 수 있으므로 바인더도 내산화성이 요구된다. 그뿐만 아니라 바인더는 전극에서의 리튬 이온의 삽입, 탈리에 따른 활물질의 팽창, 수축에 대해 완충작용을 할 수 있어야 한다. Figure 6과 같은 모델에 따라서 바인더가 고무줄처럼 활물질을 결합하고 있음을 고려하면, 탄성을 갖는 고분자가 바람직하지만, 실용화에

이르지 못하고 있음은 접착성과 고온에서의 팽윤성과의 균형이 어렵기 때문이다.

리튬이온전지의 제조에서 수분은 제조된 전지의 성능에 매우 부정적인 영향을 미치는데, 전해질의 수분 함량이 10 ppm 정도임을 고려하면 수분은 최종적으로 극판에서 제거되어야 한다. 또한, 전극 제조 시 최대 200 °C 정도로 가열해야 하므로 바인더도 이에 견딜 수 있는 수준의 내열성이 필수적으로 요구된다. 이로 인해 바인더로 사용할 수 있는 고분자의 종류도 매우 한정된다.

#### 2.3.7.2. 제조공정 측면

바인더는 먼저 활물질 분말의 페이스트(paste) 화가 균일, 안정되게 하고 또한 코팅이 신속히 되며, 아울러 활물질이 승온 또는 충·방전 사이클 하에서도 결착을 잘 유지할 수 있도록 하여야 한다. 또한, 활물질이 집전체에 잘 접착됨으로써 슬리팅 공정 시 가루 날림을 방지할 수 있게 되어 전지의 안정성에 기여할 수 있어야 한다. 이 외에 비중이 높은 활물질의 페이스트화에는 고점도의 바인더 용액이 필요하다.

#### 2.3.7.3. 바인더로 사용되고 있는 고분자

바인더용 고분자로는 PVdF계, 접착성이 우수한 SBR(styrene-butadiene rubber)/CMC(carboxy methyl cellulose)계, 화학적 안정성과 내열성이 우수한 PTFE계, 폴리올레핀계, 폴리이미드(polyimide)계, 폴리우레탄(polyurethane)계 폴리에스테르(polyester)계 등이 주로 사용되고 있다. 폴리이미드, 폴리에스테르계 등 축합반응으로부터 얻어지는 고분자는 접착성, 내열성이 우수하지만, 고분자 내 이미드 결합이나 에스테르 결합이 상기와 같은 요구 특성에 적합하지 않기 때문에 사용되지 않는다. 또, 에폭시 수지

등의 열경화성 수지는 경화 시간이 길어 공정상 사용하기 어렵다. 고분자 바인더는 일반적으로 유기용매 또는 물을 분산매체로 사용하므로 고분자와 분산매체로 이루어진 계를 볼 수 있다. 분산매체가 활물질에 미치는 영향(용해성, 잔류물의 존재 등)과 용매를 회수하여 재사용하는 것은 중요한 문제이므로 신중히 검토해야 한다. 특히 수계 분산매체의 경우 다량 함유된 계면활성제와 증점제(수용성 폴리머)가 건조 후 활물질에 잔류하여 사이클 특성을 저하할 우려가 있다. 또한, 바인더 역시 기본적으로 난연성이 바람직하는데, PTFE > PVdF > 폴리이미드 > 폴리에틸렌 순으로 난연성의 정도가 나타난다[17].

#### 2.3.7.4. 바인더의 향후 동향

리튬이차전지의 소형화, 박형화, 고용량화, 안정성 향상 등은 지속해서 요구되고 있고 이와 더불어 전극슬러리 제조를 보다 효과적으로 하는 것, 전극제조 속도를 증가시키고, 전극에 대한 전해질의 침투를 빠르게 하는 것, 전극의 고속 권취화 등과 같은 전지의 생성 향상에 대한 요구도 함께 증대될 것이다. 이와 같은 전지의 고성능화와 생산성 향상에 있어서 바인더의 역할은 매우 중요하며 새로운 바인더의 개발은 비중 있게 다루어져야 할 것이다. 특히 고용량화에 있어서 비탄소계 음극활물질의 적용은 기존의 탄소계 음극과는 달리 부피 변화가 심하여 결합 능력이 충분하지 않을 경우 저항이 매우 커질 수 있다. 이에 활물질 및 도전재 입자 사이를 최소한의 접착만으로 서로 유연하면서도 단단히 묶어줄 수 있고 PVdF계 보다 결합 특성이 우수한 물질이 고려되어야 한다.

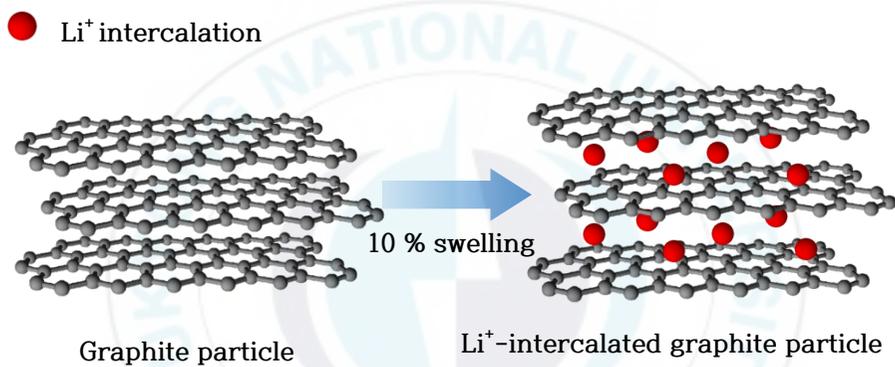
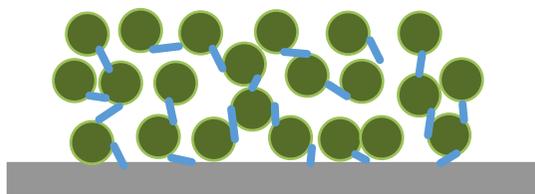
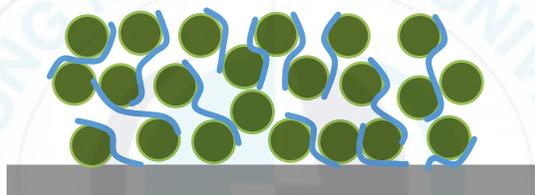


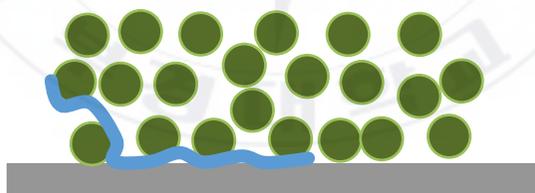
Figure 5. Volumetric change of graphite in accordance with charging.



(a) Spot adhesion



(b) Interfacial adhesion



(c) Degradation of conductivity

Figure 6. Adhesion model of binder in the active materials.

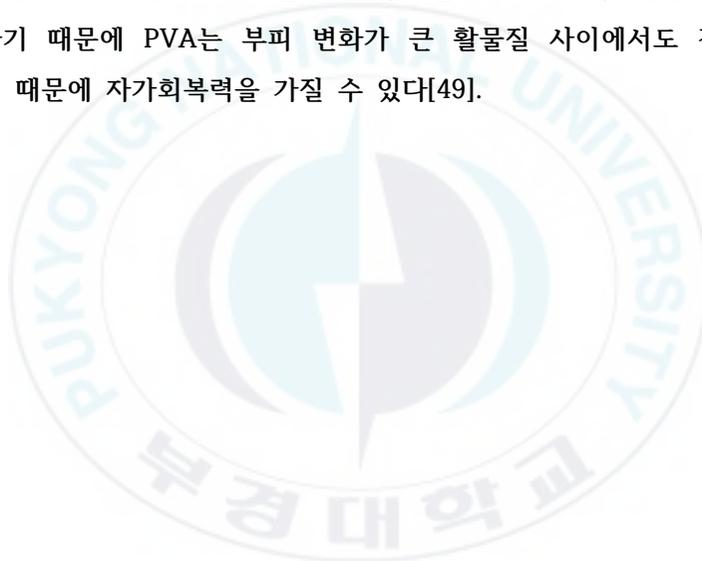
### 2.3.8. PVA

수용성 고분자인 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol)은 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate)단량체를 중합하여 알칼리 조건에서 검화(saponification)를 통해 제조한다[33-34]. PVA는 검화도(degree of saponification, DS)에 따라 점도 및 용해도와 같은 특성이 변하지만, 강한 수소결합을 통해 높은 기체 차단성을 가지며 일반 합성수지보다 인장 강도, 항장력, 신장도 및 내 마모성이 우수하다[35-37]. 이러한 특성으로 인하여 PVA는 섬유, 필름, 접착제, 표면 처리제, 코팅 원료 등 다양한 분야에 널리 쓰이고 있다[38-39]. PVA의 열 안정성 및 열 가소성을 100~140 °C 이며, 단시간의 가열로는 변화가 없으나 160 °C 전후에서 구조적 변화가 일어나기 시작하여 그 이상에서는 서서히 착색되고, 300 °C 부근에서 분해된다. PVA의 화학구조는 Figure 7에 중합도와 검화도 차이에 의한 특성은 Figure 8에 나타내었다[40]. 검화도가 높은 경우에는 분자 간의 수소결합이 강해지므로 녹는점이 높아져 용해되기 어려워진다. 일반적으로 고강도 PVA섬유 제조에 사용되는 PVA의 검화도는 99.0 mol% 이상이고 제조된 고강도 PVA섬유는 끓는 물에도 용해되지 않는다. 반면에 검화도가 88.0~98.0 mol% PVA를 사용하면 수용 가능한 온도가 5~95 °C 인 수용성 PVA 섬유가 만들어진다.

PVA를 이용한 나노복합체는 많은 연구가 이루어지고 있으며[39, 41-43] 특히 최근에는 Electrospinning과 같은 방법이 수 nm에서 수  $\mu\text{m}$ 의 직경을 가진 나노섬유를 만드는 것뿐만 아니라 간단하게 다공성 구조를 만들 수 있는 장점으로 인해 주목을 받고 있다[44-48].

### 2.3.8.1. 바인더로서의 PVA

리튬이온전지의 바인더로서 PVA는 H-NMR(proton nuclear magnetic resonance), TGA(thermogravimetric analysis), DSC(differential scanning calorimeter)분석을 통해 열적, 전기화학적 안정성이 검증되었다. 특히 PVA는 가장 흔히 사용되는 PVdF보다 높은 접착력을 보여준다. 이러한 결과는 PVA에 존재하는 수산화기의 영향이며 특히 고용량 음극소재로 각광받고 있는 Si 입자와 수소결합을 이루는 것이 NMR을 이용한 연구를 통해 확인되었다. 분자 간 결합인 수소결합은 비교적 손쉽게 결합을 재구성하기 때문에 PVA는 부피 변화가 큰 활물질 사이에서도 결합을 잘 유지하기 때문에 자가회복력을 가질 수 있다[49].



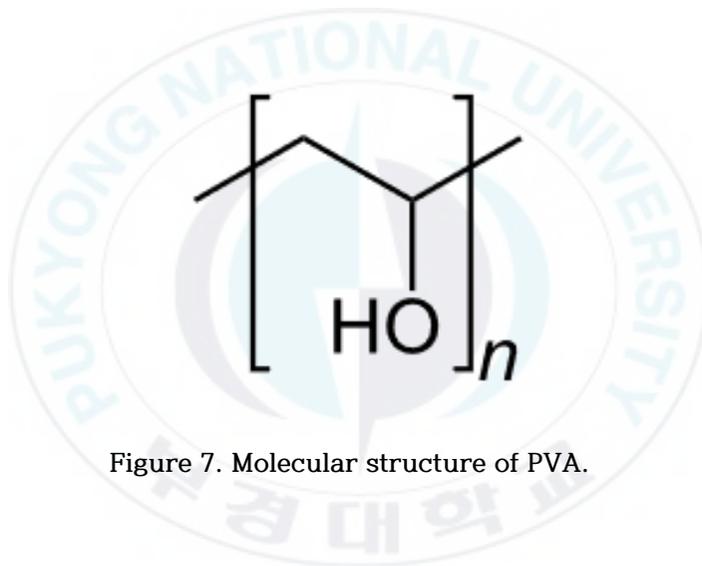


Figure 7. Molecular structure of PVA.

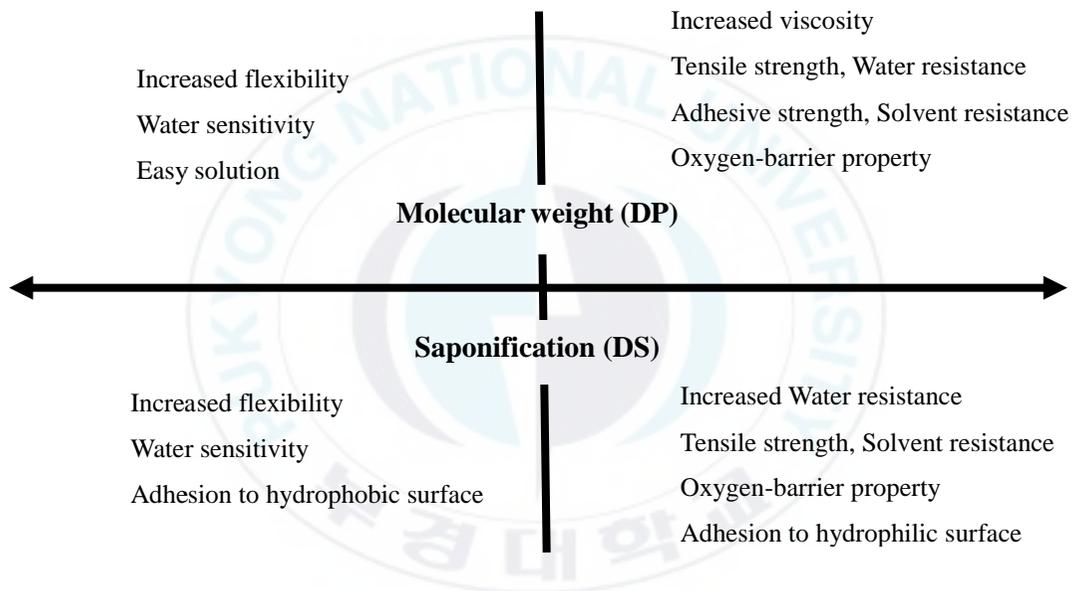


Figure 8. PVA features according to DP and DS[40]

## 2.4. Electrohydrodynamics(electrospinning, electrospraying)

### 2.4.1. Electrohydrodynamics의 배경과 원리

나노섬유(nanofiber)를 제조하는 방법으로는 드로잉(drawing), 템플레이트 합성(template synthesis), 상 분리(phase separation), 자기 조립(self-assembly), 전기방사(electrospinning) 등이 있다[50]. 전기방사법은 다양한 고분자로부터 nanofiber를 연속적이고 대량으로 생산할 수 있는 방법이다. 1795년 Bose는 표면장력에 의해 모세관 끝에 매달려 있는 물방울에 고전압을 가할 때 물방울 표면에서 미세 필라멘트가 방출되는 현상을 발견하였다. 1914년 Zeleny는 고전기장 하에서 액체방울이 불안정해져 cone이 형성되고, 임계 전압 이상에서는 방울이 여러 곳으로 스프레이 되는 현상을 발견하였다. 1934년과 1944년 사이에 Formhals는 정전기력을 이용한 고분자 필라멘트 생산 기술에 관한 특허를 출원하였다[51]. 하지만 1994년 Reneker가 전기방사법에 의해 PEO nanofiber를 얻기까지 fiber의 직경이 너무 가늘어서 실용성이 없다는 이유로 많은 연구가 진행되지 않았다. 전기방사기술은 100년 전부터 알려져 온 새로운 기술이 아닐지라도 최근 과학 기술계 전반에 걸쳐 큰 논쟁거리가 되고 있는 나노기술의 대두와 함께 수십 나노미터의 섬유까지 만들 수 있어 매우 큰 관심을 끌고 있다.

최근 전기방사기술을 이용해서 고분자 입자를 제조할 수 있다는 문헌이 보고되고 있다. 이는 전기방사 시 사용되는 고분자 용액의 조건을 조절하면 실현 가능하며, 이렇게 제조된 입자의 크기는 수백 나노미터에서 크게는 수십 마이크로 까지 다양하고 이를 전기분사(electrospraying)라고 한다. 입자의 크기는 용액에 포함된 고분자의 농도, 사용되는 유기용매의 종류, 전기장의 세기, 용액의 주입속도에 따라 달라진다.

전기방사법은 노즐을 통해 주입된 고분자 용액이 중력과 면장력 사이에

평형을 이루며 반구형 방울을 형성하며 매달려 있게 된다. 이때 전압을 걸어주게 되면 전하가 유체 면에 유도되고, 면장력과 반대되는 힘이 발생하여 droplet이 흐트러지게 된다. 액체의 면장력을 넘어서는 임계전압 이상에서 Taylertcone으로 알려진 원추형 모양의 최고점에서 분사된다. Figure 9 에는 이 과정을 나타낸 모식도이다. Jet의 점도가 낮은 용액의 경우 면장력 때문에 미세 방울로 붕괴한다. 그러나 점도가 높은 용액의 경우, jet는 붕괴되지 않고 수집기(collector)쪽으로 이동하면서 용매가 증발하게 되고 나노섬유가 쌓이게 된다.

긴 섬유 형태의 용액은 다른 매질 안에 존재할 때, 계면장력 때문에 일정한 파장을 갖고 굴곡이 형성되는 Rayleigh instability를 겪게 된다. 고분자 용액은 공기와의 표면 장력에 의해 일정한 파동을 만들고, 그 파동이 점점 자라다가 끊어져 균일한 크기의 입자를 만들어 내게 되어 전기방사에서 전기분사로 넘어가게 된다. 이것은 Figure 10에서 확인할 수 있다. 전기방사와 전기분사를 위한 장비의 구조는 Figure 11에 나타내었다[52].

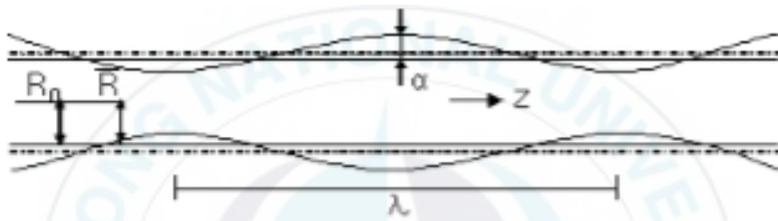


Figure 9. Hydrodynamic instability of drawn fibers[53].

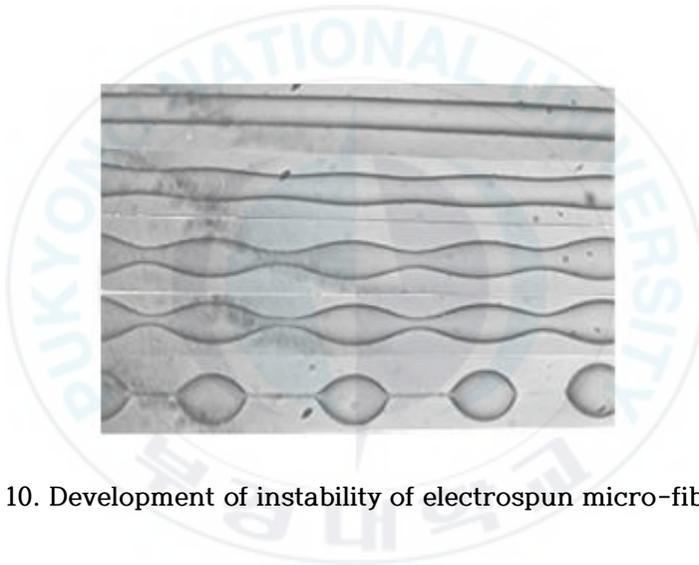


Figure 10. Development of instability of electrospun micro-fibers[53].

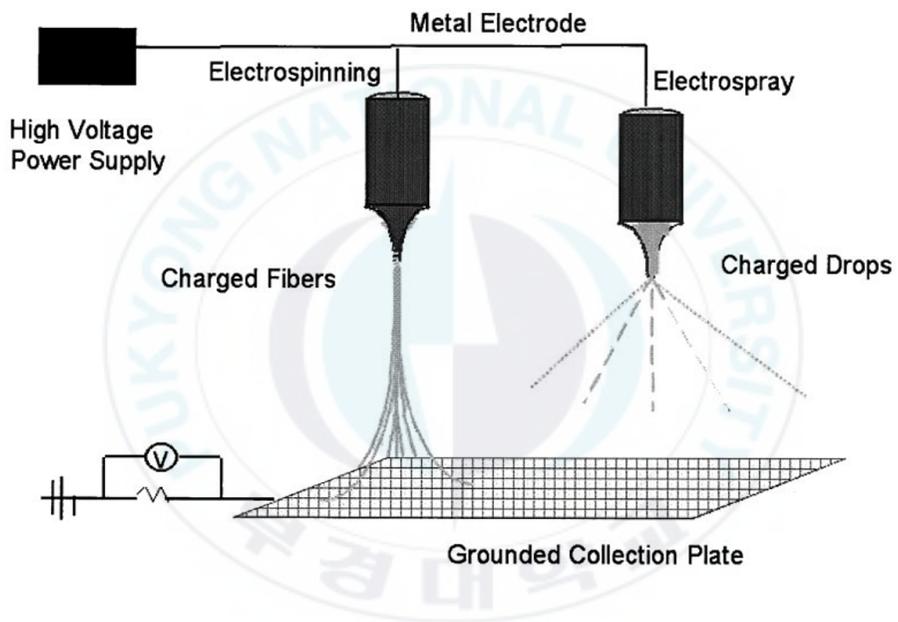


Figure 11. Schematic diagram of the electrospinning and electrospray processes[52].

### 2.4.2. 점도

전기방사에 의해 제조된 나노 섬유는 방사 조건에 크게 좌우되는데, 이 중 고분자 용액의 점도는 결정적인 변수가 된다. 용액의 농도가 높으면 굵은 섬유를 얻을 수 있다[54]. 일반적으로 분자량이 높은 고분자를 용매에 녹였을 때 분자량이 작은 고분자를 녹였을 때보다 높은 점도를 가지게 된다. 또한, 고분자의 농도를 높여도 높은 점도를 가질 수 있다. 충분한 점도에서는 고분자 사슬이 엉겨 있어 jet의 붕괴를 방해하여 섬유상으로 늘어나게 된다. 고분자의 분자량은 고분자 사슬의 길이를 말하며, 고분자의 길이는 용매 내에서 고분자 사슬의 엉키는 정도를 결정하게 된다. 섬유의 직경은 고분자 용액의 농도 제곱에 비례하며 그 관계식은 실험적인 아래의 식으로 표현이 가능하다[55].

$$d = \sqrt{\eta}$$

### 2.4.3. 표면장력

표면장력은 전기방사를 하는 과정에서 노즐 끝에서 나온 고분자 용액은 전기장 내에서 단위 질량 당 면적을 줄이기 위해 sphere를 형성하려는 표면장력과 cone 모양에서 jet을 형성하려는 전기력과 viscoelasticity와 상호 작용을 하게 된다. 전기력이 강할수록 표면장력에 의한 영향을 줄여 섬유 형태가 만들어진다. 표면장력을 줄이기 위한 방법으로 용액에 계면활성제(surfactant)를 첨가하기도 한다. spraying의 cone-jet 모드에서 droplet의 치수는 아래의 식으로 정의된다.

$$d = \alpha \left( \frac{Q^3 \epsilon_0 \rho_1}{\pi^4 \sigma_1 \gamma_1} \right)^{1/6}$$

Q는 주입속도,  $\gamma$ 는 용액의 전도도,  $\sigma$ 는 표면장력,  $\rho$ 는 용액 밀도,  $\epsilon$ 는 용액의 유전율이다[56].

#### 2.4.4. 용매의 영향

용매는 고분자 용액의 전기전도도(conductivity), 유전율(dielectric constant), 점도(viscosity)에 영향을 주기 때문에 전기방사에 의한 캡슐이나 파이버는 용매 성질에 따라 변화하게 된다. 용매의 끓는점이 낮으면 증발이 빨리 이루어져 노즐과 수집기(collector)사이의 방사 거리 제약이 줄어들게 되고, 수집기에 닿았을 때 형태가 유지되는 장점이 있다. 하지만 끓는점이 너무 낮을 경우 전기분사 시 노즐 끝에서 굳는 현상이 발생하는 단점이 된다. 극성 용매의 경우 charge가 더 크게 걸리기 때문에, 유전율이 큰 용매를 사용할 경우 섬유와 입자의 직경을 줄일 수 있다. 용매의 전기전도도가 높을수록 전체 용액의 전기전도도가 커지기 때문에 전기방사 시 전기장 내에서 전하량의 증가를 가져오게 된다. 이로 인해 노즐에서 배출되는 용액을 잡아당기는 힘이 세지게 되어 섬유나 입자의 직경은 줄어들게 된다[57].

#### 2.4.5. 전기방사 공정의 조건

##### 2.4.5.1. 전압(voltage)

전기장의 세기는 방사 형태에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[58]. Table 4에는 전압에 따른 대표적인 방사 형태를 나타내었다[59]. 일반적으로 전기장의 세기가 증가함에 따라서 dripping 형태에서 cone-jet 형태로 바뀐다. 너무 높은 전기장에서는 용액의 방사를 불안정하게 만들거나 여러 가닥의 jet로 방사되도록 만들어 입자의 크기가 균일하지 않게 된다[60]. cone-jet 형태는 균일한 크기의 방울을 안정적으로 만들기 위해 적합한 상태이다. 전기방사를 할 때의 전압의 세기가 증가하면 방울이나 구조의 직경이 작아지게 된다. 하지만 임계전압을 넘어서게 되면 multi-jet 상태가 되어 얻어지는 섬유나 입자의 크기가 차이가 나게 된다.

#### 2.4.5.2. 주입속도(feed rate)

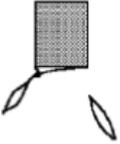
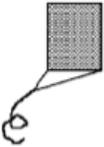
균일한 크기의 입자를 유지하기 위해서는 전기방사 시 주입속도를 조절하여 Taylercone이 유지되도록 하여야 한다. 전기방사를 통해 섬유를 제조하고자 하였을 때 주입속도가 증가하면 입자(bead)의 형태로 만들어진다. 주입속도가 클수록 증가한 부피로 인해 섬유나 입자의 직경이 증가하게 되며 용매가 날아가기 위한 시간이 늘어난다. 그 결과 때문에 수집기(collector)까지 용매가 제거될 충분한 시간이 없으므로 형태가 제대로 유지되지 않은 섬유나 입자가 얻어진다. 따라서 주입속도가 증가하면 전압의 크기 또한 증가해야 일정한 상태를 유지할 수 있다[50].

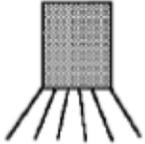
#### 2.4.5.3. 노즐(nozzle)

노즐의 직경(diameter)은 전기방사의 진행에 영향을 주게 된다. 내경이 작은 노즐은 파이버의 크기를 줄일 뿐 아니라, 전기방사가 되는 동안 대기에 용액의 노출 정도가 작기 때문에 노즐이 막히는 현상이 줄어들게 된다. 내경의 크기가 작은 노즐을 사용하면 노즐의 끝에 달린 방울(droplet)의 크기가 줄어들어, 방울의 표면장력이 증가한다[50]. 그러나 내경이 너무 작으면 분사되지 못하고 막혀버리고 또한 용액의 점도가 높은 경우에는 작은 내경의 노즐을 사용하기가 불가능하다.

Table 4. Characteristic features of the modes of EHD spraying[59].

Mode of spraying	Forms of liquid	Dynamics of meniscus/jet	Spray pattern
<p>1. Dripping</p> 	<p>Meniscus: Semi-spherical. Drop: simple spherical (with trailing thread or sibling).</p>	<p>Axially vibrating</p>	<p>Single drop (with siblings)</p>
<p>2. Micro-dripping</p> 	<p>Meniscus: cone/hemispherical. Drop: small, simple spherical (in some cases with trailing/leading thread).</p>	<p>Axially stable</p>	<p>Linear series of droplets (accompanied with fine mist)</p>
<p>3. Spindle</p> 	<p>Meniscus: cone/semi-spherical. Drop: elongated fragment of liquid (spindle)(with trailing thread).</p>	<p>Axially vibrating</p>	<p>Spindles disrupting into small droplets</p>

<p>4. Multi-spindle</p> 	<p>Meniscus: flat/multi-cone. Drops: multiple spindles (with leading/trailing thread).</p>	<p>Stable/Lateral vibrating</p>	<p>Spindles around the axis disrupting into small droplets</p>
<p>5. Ramified-meniscus</p> 	<p>Meniscus: irregular short jets. Oriented in random directions. Drops: irregular fragments of liquids.</p>	<p>Irregularly deformed</p>	<p>Fragment of liquids sputtered in different directions</p>
<p>6. Oscillating-jet</p> 	<p>Meniscus: skewed, oscillating cone. Jet: linear, oscillating in a plane.</p>	<p>Oscillating in a plane, kink instabilities at its end</p>	<p>Droplets sprayed in ellipsoidal-base cone</p>
<p>7. Precession</p> 	<p>Meniscus: skewed, rotating cone. Jet: spiral, rotating around the capillary axis.</p>	<p>Rotating around the capillary axis, spiral instabilities.</p>	<p>Fine aerosol sprayed in a regular cone</p>

<p>8. Cone-jet</p> 	<p>Meniscus: cone (linear, concave, convex, skewed)          Jet: simple straight linear.</p>	<p>Axially stable, varicose or kink instabilities.</p>	<p>Fine aerosol sprayed in regular cone</p>
<p>9. Multi-jet</p> 	<p>Meniscus: flat, with small cones on the rim.          Jet: linear, multiple.</p>	<p>Stable (usually with kink instabilities)</p>	<p>Fine aerosol sprayed in distinct directions</p>
<p>10. Ramified-jet</p> 	<p>Meniscus: cone.          Jet: linear, ramified in random directions.</p>	<p>Mother jet with randomly changed sub-jets</p>	<p>Droplets sprayed around the capillary axis</p>

### 3. 실험

#### 3.1. 실험재료

Polyvinyl alcohol(PVA, Mw = 30,000-50,000, Mw = 130,000), Triton X-100, dimethyl sulfoxide(DMSO)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며, polyvinylidene fluoride(PVdF, Mw = 600,000), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), silicon nanopowder(99+%, 100 nm), mesocarbon microbeads graphite powder(MCMB, 첫 방전 용량: 345.2 mAh/g), TIMCAL Super P 전도성 카본블랙은 MTI Korea에서 구매하였다. 카본블랙은 남아있는 수분을 제거하기 위해 사용 전 진공오븐에서 150 °C에서 한 시간 건조 후 사용하였고, 이외의 구입한 모든 시약은 특별한 정제과정 없이 사용하였다. 전기화학적 특성과 전지의 구동 능력을 2032 coin cell을 사용하여 반쪽전지로 제조하여 확인하였다.

#### 3.2. 실험방법

##### 3.2.1. 전극의 제조

편의와 단어의 혼동을 피하고자 PVdF를 이용한 전극은 PVdF-E, PVA를 이용한 전극은 PVA-E 그리고 이에 electrospinning과 electrospraying을 추가한 전극은 각각 ESpinPVA-E, ESprayPVA-E 으로 표기한다. PVdF-E의 경우 전극슬러리를 제조하기 위하여 NMP에 PVdF(Mw = 600,000, 10 wt. %)를 첨가한 후 한 시간 가량 마그네틱 교반기를 이용하여 완전히 녹인 후 Si nanopowder(25 wt. %), MCMB(50 wt. %), 도전재로서 전도성 카본블랙(15 wt. %)을 첨가하여 3시간가량 균일한 상태가 될 때까지 교반하였다. PVA-E, ESpinPVA-E, ESprayPVA-E 의 경우 NMP와 PVdF

대신 DMSO와 PVA를 같은 양으로 사용하는데 이는 바인더로 사용되는 PVdF와 PVA가 용해되는 용매가 다르므로 변경되는 것이며, 이후 전극의 건조과정에서 용매는 대부분 증발이 되기 때문에 실험결과에 미치는 영향은 미미하다고 볼 수 있다.

균일하게 혼합된 전극슬러리는 10  $\mu\text{m}$  두께의 구리 호일에 적당한 양을 펴 바른 후 닥터 블레이드를 이용하여 150  $\mu\text{m}$ 로 균일하게 도포하였고, PVdF-E, PVA-E의 경우 핫플레이트에서 70  $^{\circ}\text{C}$ 로 1차 건조를 한 후 진공 오븐에서 140  $^{\circ}\text{C}$ 로 2차 건조를 하여 존재하는 용매와 수분은 완전히 제거하였다. ESpinPVA-E, ESprayPVA-E 는 이후 추가적인 전기방사/전기분사 공정을 거친 후 건조하였다.

### 3.2.2. 전기방사/전기분사 공정

PVA( $M_w = 130,000$ )와 증류수를 전기방사의 경우 1:10의 중량비로 전기분사의 경우 1:13의 중량비로 혼합하여 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 마그네틱 교반기를 이용하여 2시간 이상 완전히 녹였다. 상온까지 식힌 후 전기분사를 제외한 전기방사를 위한 용액에만 계면활성제인 Triton X-100을 미량 첨가 후 용액 전체가 탁한 흰색이 될 때까지 교반하였다. 전기방사장치(ESP100D, NanoNC Co. Korea)를 이용하여 용액은 각각 10 ml의 플라스틱 syringe에 넣어 준비하였다. 전기방사/전기분사 시 syringe tip에서 collector까지의 거리인 TCD(Tip-to-collector distance)는 15 cm로 하였다. 또한, 인가된 전압은 20 kV이었고, 용액의 방사 속도는 1.0 ml/h로 하였다. 전기방사/전기분사는 ESpinPVA-E, ESprayPVA-E를 위해 준비한 전극슬러리가 도포된 구리호일에 위의 조건으로 1시간 동안 전기방사/전기분사를 하였다.

### 3.2.3. 전기화학적 특성 분석

#### 3.2.3.1. 완전전지(full cell)와 반쪽전지(half cell)

전지의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 주로 전기화학 셀을 이용하게 되는데 이때 전기화학 셀은 완전전지 혹은 반쪽전지를 사용한다. 완전전지는 실질적으로 사용된 양극과 음극이 동시에 전기화학 반응에 참여하는 완전한 전지의 형태를 가지고 있어 이를 이용하여 전지의 특성 및 성능 등을 직접적으로 측정할 수 있는 장점이 있다. 그러나 완전전지의 경우에는 기준전극을 추가적으로 사용하여 기준전극에 대한 양극과 음극의 전위를 각각 측정해야 전극의 전위차를 구할 수 있다. 이에 반해, 반쪽전지를 사용할 경우에는 환원전극 혹은 산화전극 중 한쪽 전극만을 작업전극으로 하고, 상대전극을 기준전극으로 사용하기 때문에 작업전극에서만 일어나는 현상을 측정하고 분석하기가 용이하여 각 전극 소재들의 기본 성질을 규명하는데 유리하다. 리튬이차전지의 용량을 확인하고자 하는 경우 일반적으로 양극 및 음극 활물질을 작업전극으로 하고 리튬 금속을 기준전극으로 하는 반쪽전지를 구성하여 분석하게 된다. 이것은 리튬 금속에서는 리튬 이온이 무한정으로 제공되지만 작업전극의 용량은 한정되어있기 때문에 작업전극의 용량이 전체 용량은 한정 짓기 때문이다[17]. 하지만 리튬 금속은 수지상 성장으로 인해 안정성이 떨어지는 단점이 있기 때문에 수명 유지율이 일반적으로 낮게 측정된다. 따라서 반쪽전지의 수명 유지율은 절대적인 수치에 집중하기 보다는 반쪽전지인 대조군과의 상대적인 비교를 통해 확인할 수 있다.

#### 3.2.3.2. 정전류/정전압 시험법

제조한 전극의 수명특성과 작동전압을 확인하기 위해 2032 coin cell을 이용하여 반쪽전지를 제작한 후 정전류/정전압 시험법을 이용하였다. 코인셀은 리튬과 전해질의 산화를 막기 위하여 비활성 기체인 아르곤으로

채워진 glove box 안에서 제조되었으며, 제조된 음극에 리튬 호일을 상대 전극 및 기준전극으로 이용하였고 Celgard 2500 separator를 분리막으로 사용하였다. 전해질은 1 M LiPF<sub>6</sub> EC(ethylene carbonate)/DMC (dimethyl carbonate)/DEC(diethyl carbonate) (1:1:1 v/v/v)을 이용하였고 전지의 결합은 Crimping 장비를 이용하였다. 제작된 전지의 충·방전 테스트는 배터리 충·방전기(WBCS3000L, WonAtech Co. Korea)를 사용하여 0.01~1.0 V의 전위영역에서 수행하였고 충·방전속도는 0.1 C-rate로 진행하였다. 또한, 수명 특성을 확인하기 위해 25 cycle까지 실험을 수행하였다.

#### 3.2.3.3. 임피던스 분광법(EIS, electrical impedance spectroscopy)

비전도성 물질인 PVA를 첨가함에 따라 변화하는 저항의 변화를 분석하기 위해 임피던스 분광법을 이용하였으며 PVdF-E, PVA-E, ESpinPVA-E, ESprayPVA-E의 반쪽 전지를 충전된 상태와 방전된 상태를 임피던스 분석장비(ZIVE SP1, WonAtech Co.)를 이용하여 주파수 50 mHz 에서 100 kHz 범위에서 30 mV의 진폭으로 측정하였다.

#### 3.2.4. Morphology

ESpinPVA-E의 전기방사된 섬유의 형태는 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy, S-2700, Hitachi Co. Japan)을 이용하여 확인하였다. 배율은 1만 배로 하고 가속전압은 15 kV를 인가하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 정전류/정전압 시험법 - 수명 특성 분석

#### 4.1.1. 정전류 시험법

정전류 시험법은 일정 전류(galvanostatic)를 인가하여 시간에 따른 전압의 변화를 측정하여 전극의 특성을 확인하는 방법이다. 이때 변화하는 전압의 범위를 제어하여 연속적인 충·방전 실험을 통해 측정할 수 있다. 방전방향의 전류를 일정하게 흘려주면 전지의 전압이 감소하고, 전압 감소가 특성의 전압(cut-off voltage) 이하일 경우 방전을 중단하게 되며 이 시간 동안 방전된 양으로부터 용량(capacity)을 측정하게 된다. 통상적으로 리튬이온전지의 경우 방전전압을 3 V 정도까지만 측정하여 과 방전(over-discharge)에 의한 전극 물질의 손상을 막는다. 또한, 충전의 경우에는 전지의 전압이 올라가게 되면 전해질 분해 및 전극 물질 안정성에 영향을 미치기 때문에 4.3 V 이하의 전압을 주로 이용하게 된다[61]. 리튬이온전지의 전극 물질의 경우 반쪽 전지(half-cell)를 제작하여 각각 전극 물질의 특성을 평가하게 되는데 음극(혹은 양극)과 상대 전극(기준 전극)으로 리튬 금속과의 반쪽 전지를 통해 정전류 충·방전을 수행하여 용량 및 전압 등을 평가하게 된다. 일반적으로 흑연계 음극 재료는 0~2.5 V, Si계 음극재료는 0~1.0 V 전압의 범위로 설정하여 실험한다. 정전류 시험법의 결과로 연속적인 사이클을 진행하는 동안 일정한 모양의 가역적인 결과를 통해 각 사이클 별 충전 용량과 방전 용량 그리고 효율을 측정할 수 있다. 또한, 전압과 충·방전 용량의 그래프를 통해 전극 내의 반응이 주로 진행되는 전압의 범위를 알 수 있다. 반응의 종류가 많거나 단계가 복잡한 경우에는 이를 확인하기 위해 순환주사전압법(cyclic voltammetry, CV)을 사용하여 전지 내부에서 산화·환원반응이 일어나는 전압과 가역성 그리고 지속성을 확인할

수도 있다[62].

#### 4.1.2. 정전류/정전압 시험법

정전류/정전압 시험법은 층상구조를 가지고 있어 리튬 이온의 삽입·탈리를 반복하는 물질에 주로 적용되는 방법이다. 이러한 물질의 경우 표면과 내부에서 삽입·탈리되는 리튬 이온의 농도 차이가 발생한다. 따라서 충전을 할 때 정전류 시험법을 사용할 경우 물질의 내부까지 완전히 충전되지 못할 수 있으므로 정전류/정전압 시험법을 사용하여 정격 전압의 범위까지 정전류로 충전을 하고 이어서 정전압 충전을 하여 충분히 충전할 수 있다. 그러므로 통상적인 리튬이온전지의 충·방전 기기에는 정전류/정전압법이 주로 활용된다.

Figure 12는 PVdF-E, PVA-E, ESprayPVA-E 의 충·방전 시험의 결과로 전극에 따른 수명 특성을 평가하기 위해 시행되었으며 0.1 C-rate로 0.01~1.0 V의 범위에서 진행되었다. 첫 번째 사이클의 PVdF-E, PVA-E, ESpinPVA-E, ESprayPVA-E 의 방전용량은 각각 807, 952, 1137, 1182 mAh/g이었다. Si와 C의 이론적 용량은 4,200, 372 mAh/g으로서 전극을 제조한 비율에 따라 계산을 한다면 1236 mAh/g이다. 첫 번째 사이클은 SEI형성에 기여한 용량이 고려되기 때문에 전지의 실질적인 가역성을 가지는 용량은 두 번째 사이클에서 확인 가능하며 PVdF-E, PVA-E, ESpinPVA-E, ESprayPVA-E는 각각 이론적 용량의 39, 64, 88, 67 %의 결과를 보여주었다.

PVdF-E는 두 번째 사이클에서 용량은 485 mAh/g으로 큰 용량감소를 보였고 이는 이후 사이클에서도 급격히 감소하다가 다섯 번째 사이클에서 250 mAh/g정도에서 큰 변화 없이 용량이 서서히 감소하였다. 이는 안정성이 입증된 PVdF바인더와 MCMB가 어느 정도의 용량 유지에 기여하기 때문이다. 하지만 PVdF바인더는 Si은 충·방전에 따른 팽창, 수축을 따라가지 못하여 바인더와 입자 사이에 전기적 단락이 급격히 진행된다[63].

이러한 결과는 음극 용량에 감소로 이어지기 때문에 바람직한 것이 아니다.

PVA-E는 다섯 번째 사이클까지는 안정적인 수명 특성을 보였다. 이는 PVdF바인더와 달리 PVA바인더의 우수한 결착 특성으로 인하여 Si 나노입자의 팽창과 수축에서도 입자간의 결착을 잘 유지해준 것으로 파악된다. 그러나 입자간의 결착이 잘 유지된다고 하더라도 거시적인 관점에서 전체 전극의 팽창과 수축에 따른 균열은 불가피하므로 일정 사이클(본 실험에서는 일반적으로 5회) 이후로 급격한 전기적 단락과 함께 수명저하가 일어나 오히려 PVdF-E보다 낮은 용량을 나타내었다.

ESprayPVA-E는 PVA-E와 수명저하의 양상은 비슷하게 발생하나 비교적 기울기가 완만하며 전체적으로 더 높은 용량을 나타내었다. 전기분사된 PVA입자는 슬러리상태의 전극 활물질 사이사이에 들어가게 되고 건조과정을 통해 전극 내부에 PVA로 둘러싸인 공극을 만들게 된다. 따라서 전극 내부에는 Si 부피팽창을 견딜 수 있는 여분의 공간이 마련되어 PVA-E보다 리튬이 더 삽입될 수 있는 조건이 갖추어진다. 이는 곧 용량의 증대로 이어졌지만 PVA-E와 같은 이유에서 사이클이 진행됨에 따라 지속적인 수명의 감소가 발생하였다.

Figure 13은 ESpinPVA-E 의 수명 특성을 PVdF-E, PVA-E와 비교한 그래프이며, ESprayPVA-E와 같은 조건으로 진행되었다. 전기방사를 통해 제조된 PVA 나노섬유는 전체 전극 구조를 엮는 역할을 하여 반복된 충·방전에 따른 부피의 팽창과 수축에 견딜 수 있는 구조적 안정성을 가지게 한다. 이는 PVA 나노섬유 역시 거시적인 PVA의 특성과 유사하게 높은 탄성력을 가지고 있기 때문이다[64]. 높은 탄성력을 바탕으로 부피의 팽창과 수축에서 발생하는 기계적인 응력을 전체에 골고루 전달하게 되어 구조에 균열이 발생하는 것을 막아주며 이는 곧 수명 특성의 향상을 말해준다. 또한, PVA는 많은 수산화기를 가지고 있고 Si 나노입자와 수소결합을 이루게 된다. 분자 간 결합인 수소결합을 통해 손쉽게 구조를 재구성하여 전극이

자가회복력을 가질 수 있게 한다[49, 63]. 이로 인해 PVA-E와는 달리 급격한 수명저하가 줄어들었고 스물다섯 번째 사이클의 수명은 310 mAh/g으로서 두 번째 사이클 대비 37 %가 유지되었으며 이 값은 PVdF-E, PVA-E, ESprayPVA-E의 수명유지율 27, 8, 22 %와 비교하여 수명 특성이 개선되었음을 확인할 수 있었다.



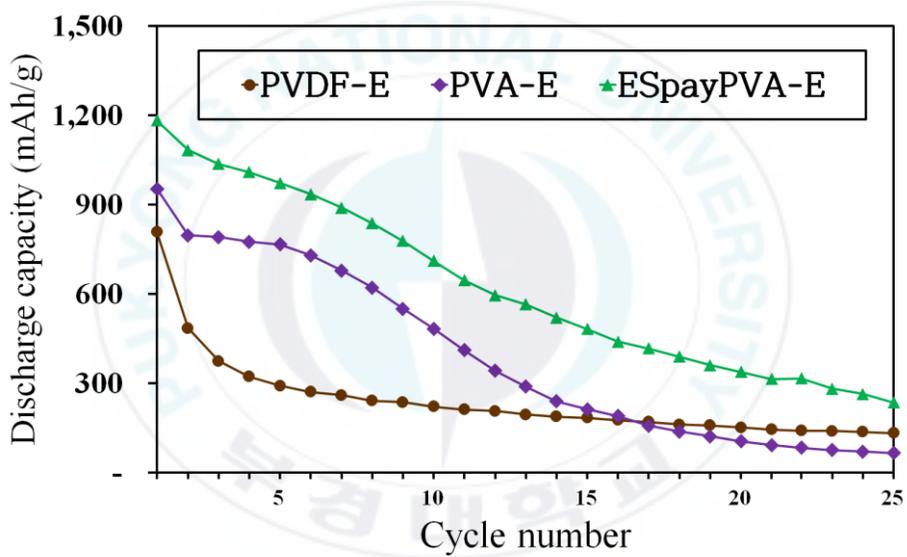


Figure 12. Cyclic performance of the ESprayPVA-E compared with PVdF-E and PVA-E.

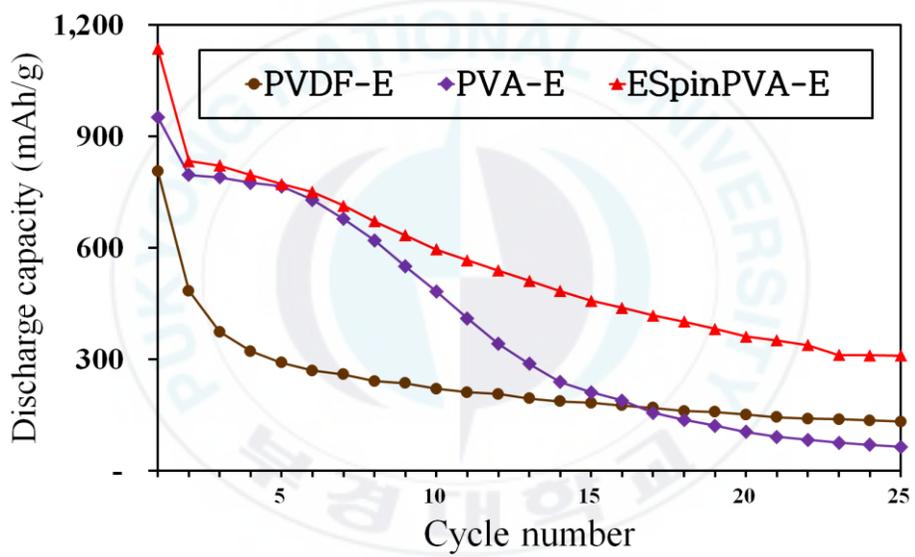


Figure 13. Cyclic performance of the ESpinPVA-E compared with PVdF-E and PVA-E.

## 4.2. 정전류/정전압 시험법 - 전압 특성 분석

Figure 14에서 Figure 17까지는 PVdF-E, PVA-E, ESprayPVA-E, ESpinPVA-E의 2, 5, 10, 20번 째 사이클의 전압 대비 충·방전 용량 곡선으로 충전 시에는 정전류 충전에 이어 정전압 충전이 진행됨에 따라서, 오른쪽 위로 곡선에 이어지다가 특정 전압에서 일정한 값을 유지한 채 용량만 증가하는 구간이 존재하게 된다. 이 구간에서는 전류가 정전류 충전시에 인가했던 전류의 1/10 보다 낮아지게 되면 충전이 끝나며, 이는 과충전으로 인한 전극의 손상을 방지하기 위한 방법이다. 일정한 전압을 유지하는 구간이 길다는 것은 층상구조를 가지는 물질에서 리튬의 탈리가 일어나는 과정이 느린 속도로 진행된다는 것을 의미한다. 반쪽전지를 이용하여 분석했기 때문에 방전과정에서 리튬 호일로 제조한 기준전극에서 음극 활물질로 리튬 이온이 이동하고, 충전과정에서 역반응이 일어나게 된다. 따라서 방전 곡선은 0.1~0.2 V 구간에서 평탄하게 유지되기 때문에 이 전압 범위에서 음극 활물질로 리튬이 삽입됨을 알 수 있고, 충전 곡선이 평탄한 0.2~0.3 V 구간에서 음극 활물질에서 리튬의 탈리가 이루어짐을 알 수 있다.

2.3.2.3절의 비탄소재 음극에서 기존의 연구를 통해 흑연전극보다 Si입자의 작동전압이 0.2 V 정도 차이가 나는 것을 알 수 있는데, Figure 14에 나타난 PVdF-E의 충·방전 용량 곡선을 보면 두 번째 다섯 번째 곡선에는 나타나 있던 0.4 V 구간의 평탄한 구간이 사이클이 진행됨에 따라 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이것은 Si의 충·방전이 원활하게 이루어지지 않기 때문에 이 구간에서 평탄한 구간이 나타나지 않는 것이며, 0.2 V 구간에 존재하는 흑연의 충·방전만 진행됨을 확인할 수 있다. 이것은 수명 특성에서 분석했던 결과와 일치하며 결과적으로 PVdF바인더의 사용으로 인한 Si 입자의 전기적 단락이 진행되어 수명의 급격한 감소가 발생한 것이다.

Figure 16과 Figure 17에서 ESpinPVA-E와 ESprayPVA-E의 충전용량 곡선에 나타나는 특징으로 매끄럽지 않은 곡선이 존재하는데 이것은

전기방사/전기분사과정에서 발생하는 불균일성에 대한 결과로 판단된다. 충전과정에서는 팽창되어있던 음극 활물질에서 리튬이 탈리되는 과정으로 Si 나노입자는 전기 전도성이 낮으므로 흑연과 도전재의 영향이 미치는 부분부터 탈리가 진행되고 활물질이 수축함에 따라 빈 곳이 발생하여 전기적 단락이 부분적으로 생기고 전기방사/전기분사된 구조로 인해 이러한 문제가 완화되며 점차 탈리가 다시 진행됨에 따라서 평탄하지 못한 충전 곡선이 발생한다. 그에 반해 방전과정은 대체로 평탄한 곡선이 유지되는데 수축하여있는 Si 나노입자가 팽창하여 전기적 단락이 발생하였던 부분이 다시 채워지기 때문이다. 스무 번째 사이클에서는 ESprayPVA-E는 PVdF-E, PVA-E와 같이 흑연의 작동전압에만 완만한 것으로 보아 Si 나노입자의 충·방전은 원활하게 이루어지지 않음을 알 수 있지만, ESpinPVA-E는 여전히 매끄럽지 않은 곡선을 나타내며 Si 나노입자의 충·방전이 진행되고 있음을 알 수 있다. 특히 정전압 구간이 특히 긴 것으로 보아 리튬의 탈리가 일어나는 과정이 느린 속도지만 계속 진행되고 있음을 알 수 있다.

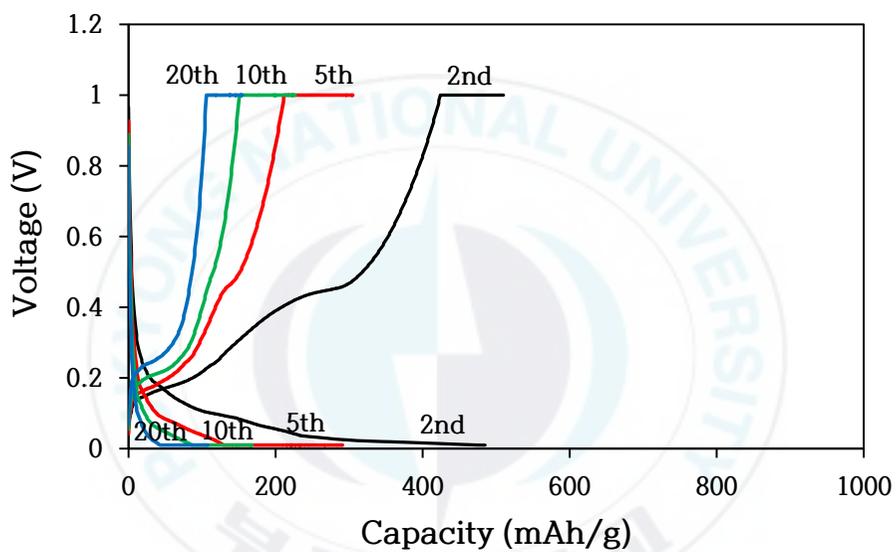


Figure 14. Charge-discharge curves of the PVdF-E at 2nd, 5th, 10th and 20th.

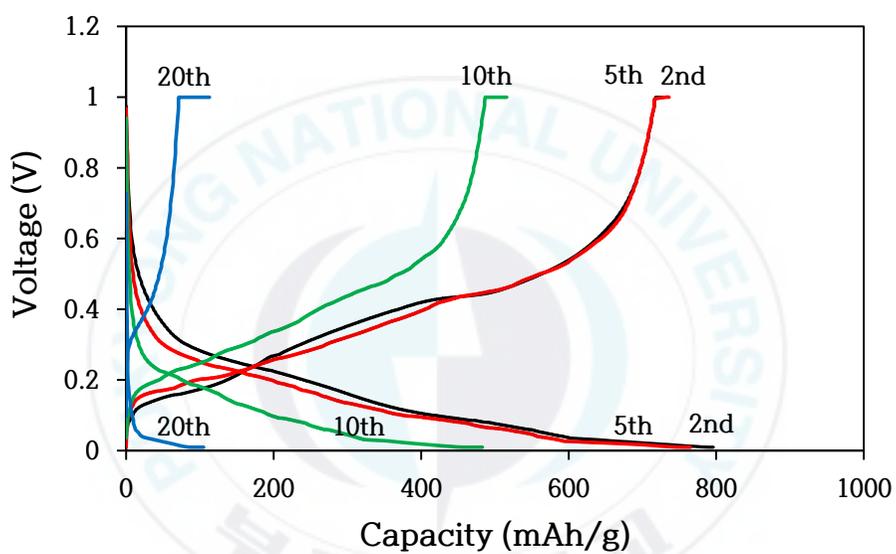


Figure 15. Charge-discharge curves of the PVA-E at 2nd, 5th, 10th and 20th.

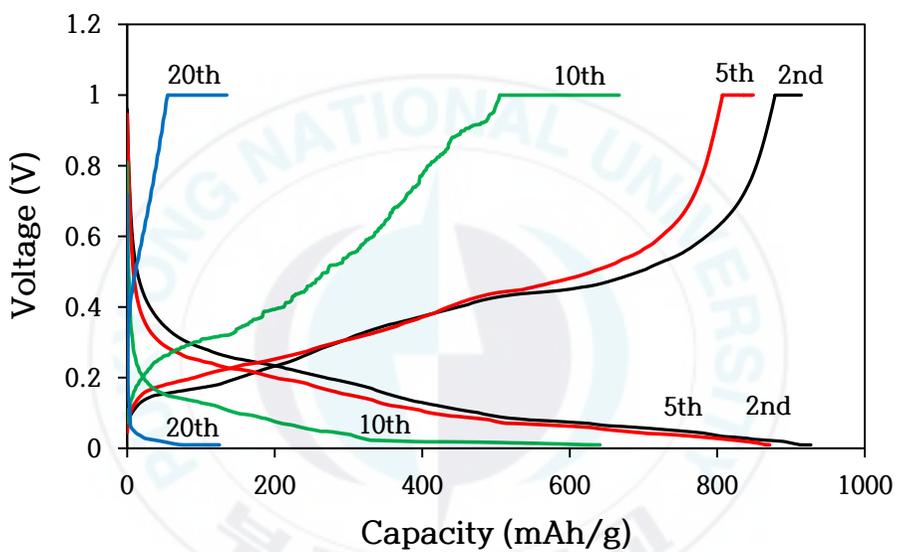


Figure 16. Charge-discharge curves of the ESprayPVA-E at 2nd, 5th, 10th and 20th.

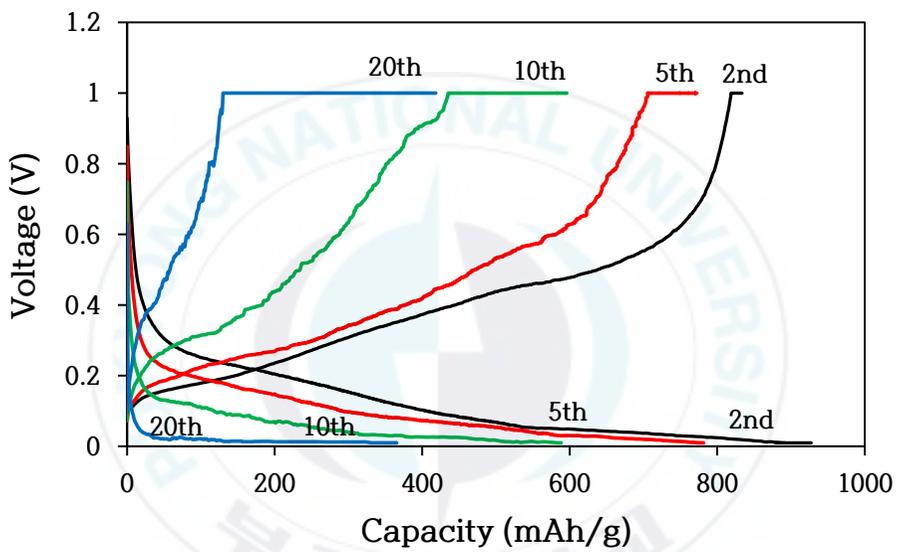


Figure 17. Charge-discharge curves of the ESinPVA-E at 2nd, 5th, 10th and 20th.

### 4.3. 임피던스 분광법(EIS, electrical impedance spectroscopy)

임피던스 분광법은 전지의 내부에 존재하는 두 개의 전극과 전해질 사이에서 일어나는 전기화학 반응을 등가 전기 회로의 형태로 모형화하여 해석하는 방법이라 할 수 있다. 임피던스 분광법은 전지에서 시간에 따라 주기적으로 방향이 변하는 교류전압을 인가할 때 전류의 응답 특성을 해석하여 저항(resistance) R과 캐패시턴스(capacitance) C 그리고 인덕턴스(inductance) L등을 측정할 수 있다[65]. 임피던스 Z는 교류회로에서 특정의 주파수( $f$ ,  $\omega = 2\pi f$ ) 전압과 전류의 비를 나타낸 것으로 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)}$$
$$s = j\omega$$

여기서 V와 I는 각각 인가한 특정 주파수의 전압 및 측정되는 전류이다. 이러한 임피던스는 실수부분과 허수부분으로 나눌 수 있는데 이때 실수부분이 저항이고 허수부분이 캐퍼시턴스와 인덕턴스이다.

$$Z = Z_{re} - j\omega Z_{im}$$

$Z_{re}$ 와  $Z_{im}$ 의 관계는 주파수에 따라 Figure 18(a)와 같이 나타나며 이를 Nyquist plot이라고 한다. 이 경우 반원 형태의 모양의 경우 저항과 캐패시턴스의 병렬연결로 등가회로를 구성할 수 있으며 각각의 값을 통해 전기화학적 특성을 측정하게 된다. Figure 18(b)에서 전형적인 리튬이온전지에서의 EIS 실험을 통해 얻어지는 Nyquist plot을 나타내었다. Figure 18(c)에는 4가지의 저항성분으로 구성되는 등가회로를 나타내고 있는데 먼저 외부의 전해질 저항  $R_{bulk}$ (등가회로에서는  $R_1$ ), 반원의 형태로 나타나는 내부 전극 입자 표면에 생성되는 SEI(solid electrolyte interphase)에서의 전하전달에 해당하는 필름 저항  $R_{film}(R_2 + Q_2)$ , 전극 물질 계면에서의 Li 이온의 산화·환원반응을 나타내는 전하전달 저항인  $R_{ct}(R_3 + Q_3)$ , 입자 결정 구조내부로의 층간 삽입에 의한 화학적 확산 저항은

마지막 45°의 각도로 뻗어나가는  $R_{diff}(R_4)$  등으로 구성된다. 위와 같은 등가회로를 구성한 후 이를 실제적인 실험 결과와 non-linear least square fitting을 수행하여 이로부터 각각의 저항 및 회로 소자의 값을 얻어 낼 수 있으며 얻어낸 값을 통해 전체 저항에서의 각 성분 저항이 차지하는 저항의 크기를 파악하여 전기화학 반응 메커니즘 및 특성을 연구하게 된다. Figure 19에서는 흑연 음극에서의 충전 전압에 따른 EIS 실험 결과를 나타내었는데, 전압이 낮아질수록 두 개의 반원 저항이 뚜렷이 나타나며, 비가역 반응의 증가에 따른 저항  $R_{film}$  이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 EIS 실험은 통상적으로 전지를 조립한 후 OCV(open circuit voltage)에서 임피던스를 측정하거나, 각각의 방전상태나 충전상태에 따른 전압에서 5 mV 정도로 10 mV 이내에서 사용한다. 물질에 따라 다른 저항값을 나타내며 전지를 저장하거나 사이클 분석 후 결과를 초기의 저항과 비교하여 분석이 가능하다[62].

Figure 20부터 Figure 23까지는 PVdF-E, PVA-E, ESprayPVA-E, ESpinPVA-E의 두 번째 충전된 상태와 방전된 상태에서의 EIS 스펙트럼을 각각 나타내었다. 반원의 최고점인 부분에서의  $Z_{re}$ 값이 전하전달에 관련된 저항값으로 PVdF-E, PVA-E, ESprayPVA-E, ESpinPVA-E는 각각 328, 122, 120, 240  $\Omega$ 으로서, 이 값이 높을수록 전극에서 Li 이온의 산화·환원 반응이 일어나기 어려운 것으로 판단할 수 있다. EIS 스펙트럼은 대체로 전하전달 저항값이 충전된 상태가 방전된 상태보다 높은 값을 가지게 되는데, 이것은 충전된 상태에서는 팽창되어있던 음극 활물질에서 리튬이 탈리되어 Si 나노입자가 수축하기 때문에 부분적으로 전기적 단락이 발생하여 저항이 증가하는 것으로 판단할 수 있고, 정전류/정전압 시험법에서 관찰된 충전과정에서 발생하는 전기적 단락이 존재할 것이라는 판단과 일치한다.

PVdF-E의 전하전달 저항값이 유독 큰 이유는 PVdF바인더의 특성으로 인해 Si 나노입자의 팽창과 수축을 따라가지 못하여 결착이 끊어지기 때문에 저항이 크게 증가한다. PVA-E와 ESprayPVA-E는 충전된 상태에서의

저항값은 유사하나 방전된 상태의 저항값은 ESprayPVA-E가 낮게 나타나는데 전기분사과정에서 생긴 빈 곳이 Si의 팽창과 함께 효과적으로 채워져 PVA-E보다 더 낮은 저항값을 가지는 것으로 생각된다. ESpinPVA-E는 전기 전도성이 없는 PVA나노섬유가 전극에 존재함으로 인해 전체 저항이 증가한다.



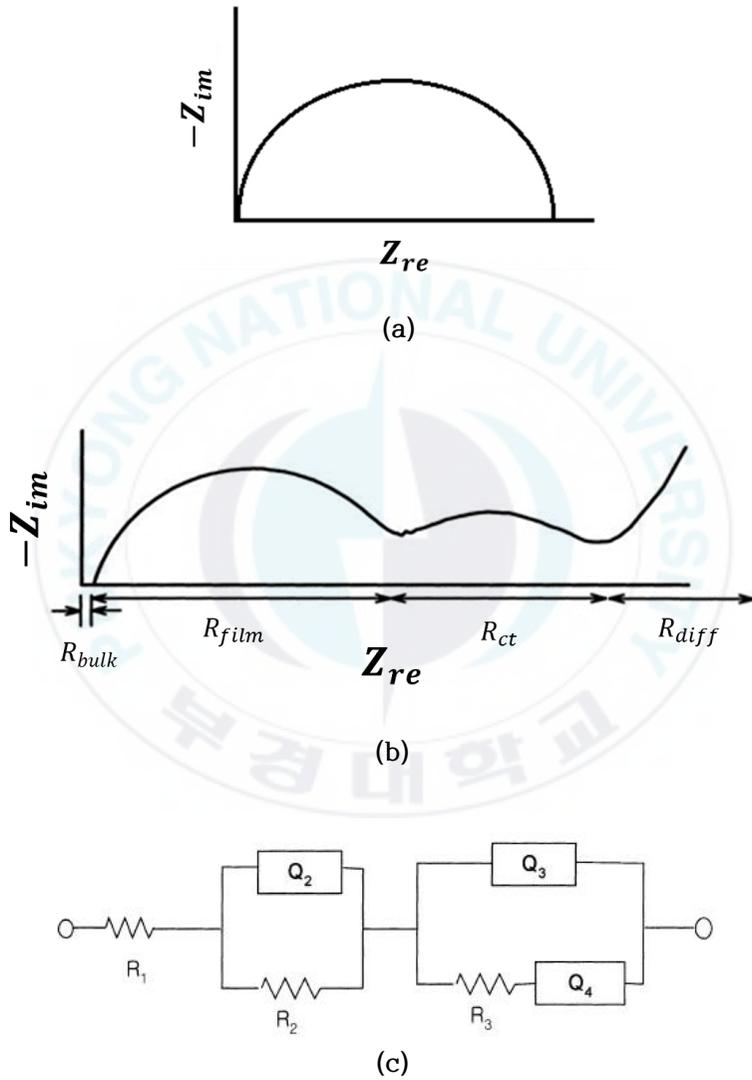


Figure 18. (a)Nyquist plot, (b)general form of Nyquist plot for the battery and (c)its equivalent circuit[62].

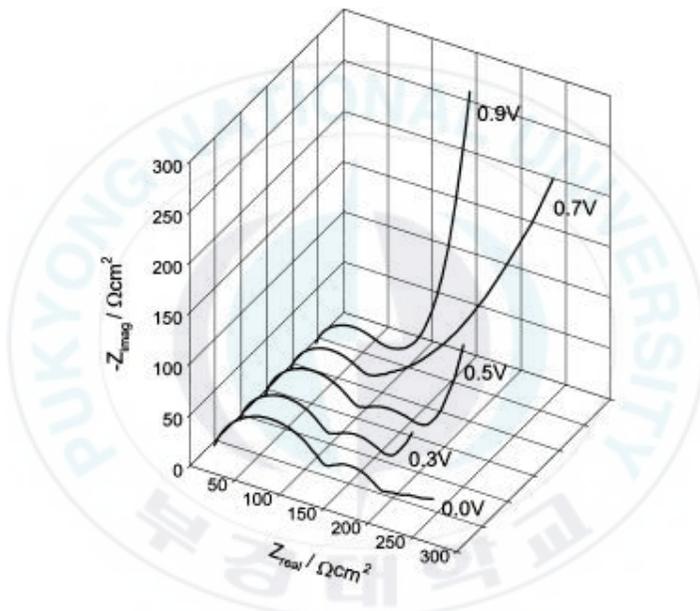


Figure 19. EIS results of the graphite anode according to the charge voltage[62].

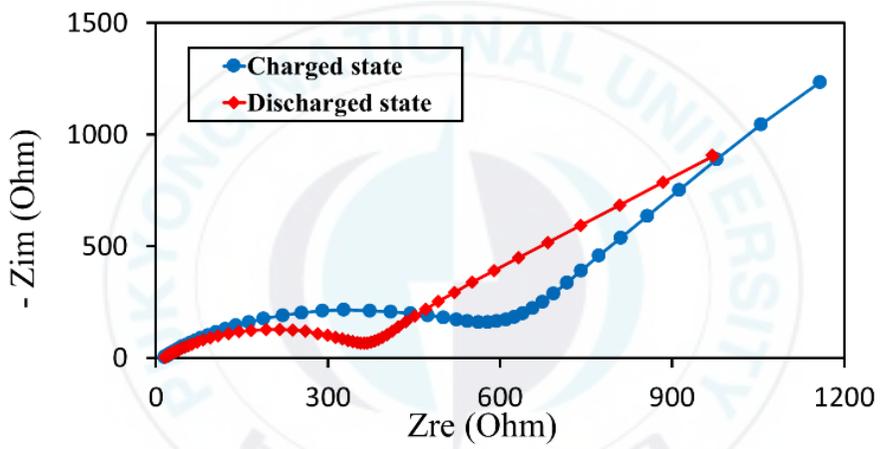


Figure 20. EIS results of the PVdF-E.

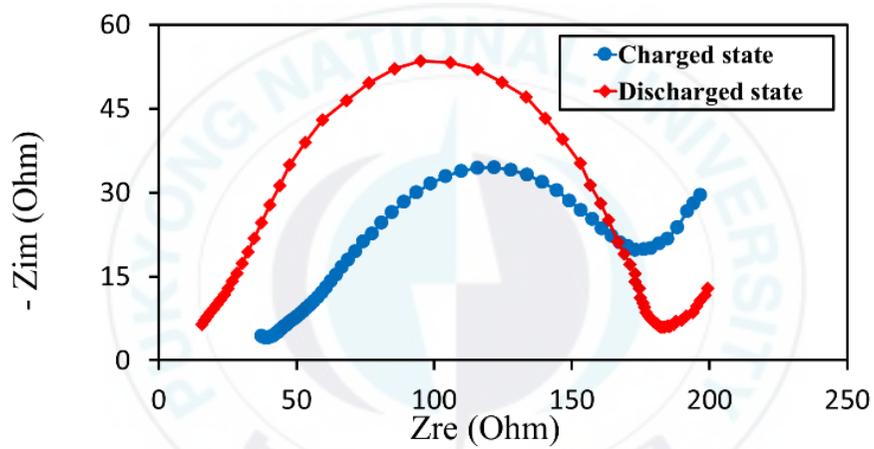


Figure 21. EIS results of the PVA-E.

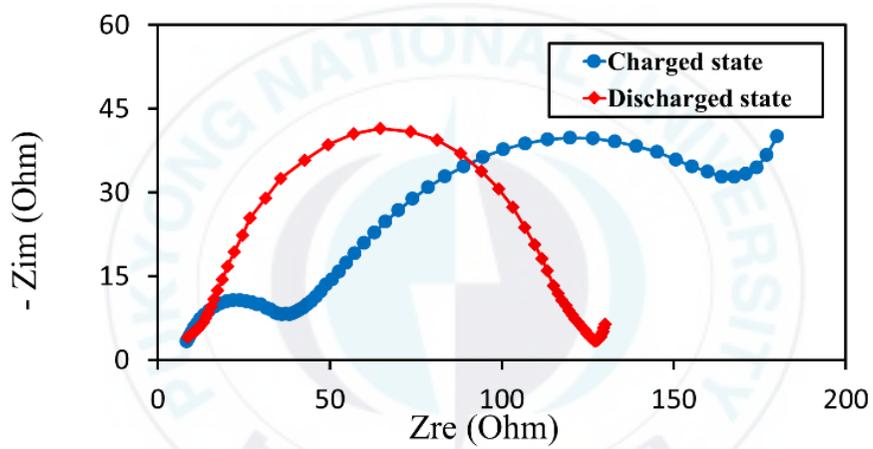


Figure 22. EIS results of the ESprayPVA-E.

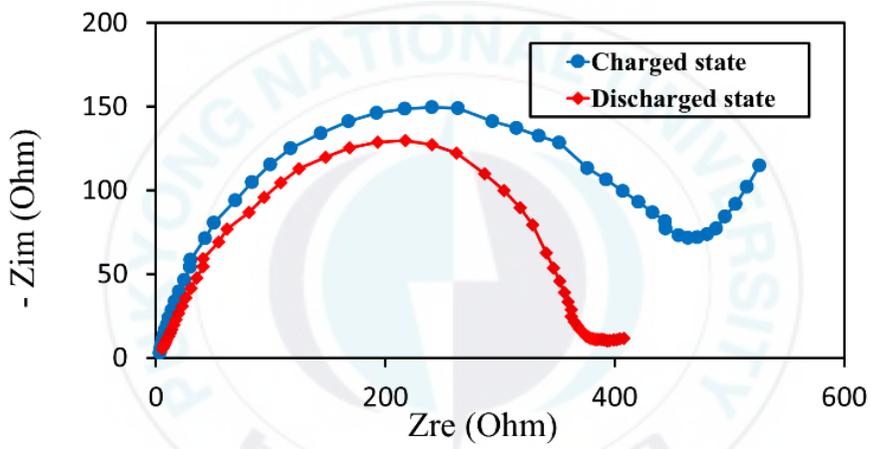


Figure 23. EIS results of the ESpinPVA-E.

#### 4.4. Morphology

Figure 24는 ESpinPVA-E의 SEM 사진으로서 전기방사된 PVA 나노섬유를 관찰할 수 있다. PVA 나노섬유는 1  $\mu\text{m}$  이하의 다양한 굵기로 존재하며 건조과정을 거치면서 섬유끼리 엉겨 붙은 모습도 확인할 수 있다. 이러한 PVA 나노섬유는 전극의 팽창과 수축에서 발생하는 기계적인 응력을 골고루 전달하며, 특히 수축과정에서 발생하는 전기적인 단락을 탄성력을 통해 줄여주는 역할을 하게 된다. 하지만 EIS 분석에서도 확인할 수 있듯이 이러한 고분자의 존재는 전체 전극의 저항을 증가시킬 수밖에 없다. 하지만 이러한 단점은 최근 활발히 연구가 진행되고 있는 전기방사법의 공촉노즐[66], 전도성 고분자[67-68], 탄화[69], 금속도핑[70], 개질[71]을 통해 전도성을 부여할 수 있으므로 추가적인 연구를 통해 개선할 수 있다.

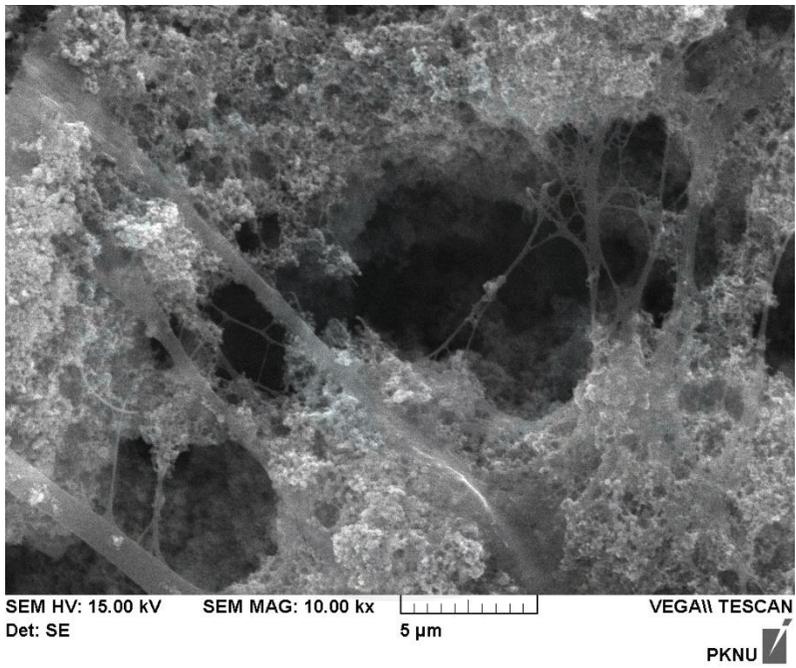


Figure 24. SEM image of the ESpinPVA-E.

## 5. 결 론

본 연구에서는 흑연에 Si 나노입자를 혼합한 리튬이온전지용 음극 소재에 PVA를 바인더로 이용하면서 동시에 전기방사/전기분사하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 전기방사/전기분사가 적용되지 않은 전극, 상용화된 PVdF 바인더를 사용한 전극과 전기화학적 특성을 비교 분석하였다.

(1) ESprayPVA-E/ESpinPVA-E의 초기용량은 각각 1182, 1137 mAh/g 이며, SEI형성에 기여한 용량이 제외된 두 번째 사이클 용량은 1083, 834 mAh/g 이었다. 특히, 스물다섯 번째 사이클 에서 ESpinPVA-E의 수명 유지율은 37 % 로서 PVdF-E, PVA-E, ESprayPVA-E의 27, 8, 22 % 에 비해 개선되었음을 확인할 수 있다.

(2) ESprayPVA-E는 PVA-E와 비슷한 수명감소를 나타내나 비교적 완만한 기울기에 전체적으로 더 높은 용량을 나타낸다. 이는 전기분사된 PVA입자가 건조과정에서 생긴 공극이 Si의 부피팽창을 견딜 수 있는 여분의 공간이 마련되기 때문에 PVA-E보다 리튬이 더 삽입될 수 있는 조건이 마련된 것으로 보인다. 이로써 용량은 증가했지만 사이클이 진행됨에 따라 PVA-E와 유사한 수명감소패턴이 진행되었다.

(3) 충·방전 용량곡선을 통해 ESprayPVA-E/ESpinPVA-E는 충전 과정 중에 매끄럽지 않은 곡선이 나타나는데 팽창되어있던 음극 활물질에서 리튬이 탈리되는 과정에서 Si 나노입자가 크게 수축함에 따라 빈 곳이 발생하고 전기적 단락이 일시적으로 생기지만 전기방사/전기분사된 구조로 인해 이 문제가 완화되며 점차 탈리가 다시 진행되기 때문으로 보이며, ESpinPVA-E의 경우 스무 번째 사이클 이후에도 이러한 현상이 계속되어 Si 나노입자의 충·방전이 유지되는 것을 확인하였다.

(4) ESpinPVA-E의 전기방사된 PVA 나노섬유는 SEM 사진을 통해 확인하였고, 1  $\mu\text{m}$  이하의 다양한 굵기로 존재하였다. PVA 나노섬유는 전극의 팽창과정에서 발생하는 기계적인 응력을 골고루 전달하며, 수축과정에서 발생하는 전기적인 단락을 탄성력을 통해 없애주는 역할을 하게 된다. 하지만 이러한 고분자의 존재는 전체 전극의 저항을 시키는 단점이 있지만 다양한 방법을 통해 전도성을 부여하여 저항을 낮출 수 있으므로 추가적인 연구를 통해 개선할 수 있다.



## 6. 참고문헌

- [1] K. Mizushima, P.C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, "Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density." *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783-789 (1980).
- [2] J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries." *Nature*, 414(6861), 359-367 (2001).
- [3] S. C. Lai, "Solid lithium-silicon electrode." *Journal of The Electrochemical Society*, 123, 1196-1197 (1976).
- [4] R. A. Sharma and R. N. Seefurth, "Thermodynamic properties of the Lithium-Silicon system." *Journal of The Electrochemical Society*, 123(12), 1763-1768 (1976).
- [5] R. N. Seefurth and R. A. Sharma, "Investigation of Lithium Utilization from a Lithium-Silicon Electrode." *Journal of The Electrochemical Society*, 124(8), 1207-1214 (1977).
- [6] C. J. Wen and R. A. Huggins, "Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system." *Journal of solid state chemistry*, 37(3), 271-278 (1981).
- [7] C. J. Wen and R. A. Huggins, "Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system." *Journal of Solid State Chemistry*, 35(3), 376-384 (1980).
- [8] C. J. Wen and R. A. Huggins, "Thermodynamic Study of the Lithium-Tin System." *Journal of The Electrochemical Society*, 128(6), 1181-1187 (1981).
- [9] W. Weppner and R. A. Huggins, "Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium-Antimony and Lithium-Bismuth." *Journal of the Electrochemical Society*, 125(1), 7-14 (1978).
- [10] W. Weppner and R. A. Huggins, "Determination of the kinetic

- parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system  $\text{Li}_3\text{Sb}$ ." *Journal of The Electrochemical Society*, 124(10), 1569-1578 (1977).
- [11] W. Weppner and R. A. Huggins, "Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in  $\text{Li}_3\text{Sb}$  and  $\text{Li}_3\text{Bi}$ ." *Journal of Solid State Chemistry*, 22(3), 297-308 (1977).
- [12] R. A. Huggins, "Lithium alloy negative electrodes." *Journal of Power Sources*, 81, 13-19 (1999).
- [13] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. Y. Huang, "Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation." *Acs Nano*, 6(2), 1522-1531 (2012).
- [14] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins and Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires." *Nature nanotechnology*, 3(1), 31-35 (2008).
- [15] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu and Y. Cui, "Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life." *Nano letters*, 11(7), 2949-2954 (2011).
- [16] H. Wu, G. Zheng, N. Liu, T. J. Carney, Y. Yang and Y. Cui, "Engineering empty space between Si nanoparticles for lithium-ion battery anodes." *Nano letters*, 12(2), 904-909 (2012).
- [17] J. K. Park (Ed.), "*Principles and applications of lithium secondary batteries*." John Wiley & Sons (2012).
- [18] H. Li, L. Shi, Q. Wang, L. Chen and X. Huang, "Nano-alloy anode for lithium ion batteries." *Solid State Ionics*, 148(3), 247-258 (2002).
- [19] J. O. Besenhard (Ed.), "*Handbook of battery materials*." John Wiley & Sons (2008).

- [20] H.O. Pierson, "*Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications.*" William Andrew (2012).
- [21] P.A. Throver (Ed.), "*Chemistry & Physics of Carbon (Vol. 25)*" CRC Press (1996).
- [22] J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, B. Simon and P. Biensan, "Lithium intercalation in tin oxide." *Journal of power sources*, 81, 277-281 (1999).
- [23] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr and P. Novak, "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries." *Advanced materials*, 10(10), 725-763 (1998).
- [24] R. Petibon, V. L. Chevrier, C. P. Aiken, D. S. Hall, S. R. Hyatt, R. Shunmugasundaram and J. R. Dahn, "Studies of the Capacity Fade Mechanisms of LiCoO<sub>2</sub>/Si-Alloy: Graphite Cells." *Journal of The Electrochemical Society*, 163(7), A1146-A1156 (2016).
- [25] C. H. Doh, M. W. Oh and B. C. Han, "Lithium alloying potentials of silicon as anode of lithium secondary batteries." *Asian Journal of Chemistry*, 25(10), 5739 (2013).
- [26] T. Jiang, S. Zhang, X. Qiu, W. Zhu and L. Chen, "Preparation and characterization of silicon-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery." *Electrochemistry communications*, 9(5), 930-934 (2007).
- [27] Y. Q. Zhang, X. H. Xia, X. L. Wang, Y. J. Mai, S. J. Shi, Y. Y. Tang and J. P. Tu, "Three-dimensional porous nano-Ni supported silicon composite film for high-performance lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, 213, 106-111 (2012).
- [28] K. Kang, H. S. Lee, D. W. Han, G. S. Kim, D. Lee, G. Lee and M. H. Jo, "Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three-

- dimensional Li-ion battery." *Applied Physics Letters*, 96(5), 053110 (2010).
- [29] H. Chen, Y. Xiao, L. Wang and Y. Yang, "Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, 196(16), 6657-6662 (2011).
- [30] H. Sakaebe and H. Matsumoto, "N-Methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (PP13-TFSI)-novel electrolyte base for Li battery." *Electrochemistry Communications*, 5(7), 594-598 (2003).
- [31] Z. Mao and R. E. White, "A model for the deliverable capacity of the  $\text{TiS}_2$  electrode in a Li/ $\text{TiS}_2$  cell." *Journal of power sources*, 43(1), 181-191 (1993).
- [32] F. L. Tye, "Tortuosity." *Journal of Power Sources*, 9(2), 89-100 (1983).
- [33] Y. G. Lee and K. M. Kim, "Research Trend of Electrolyte Materials for Lithium Rechargeable Batteries." *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 11(4), 242-255 (2008).
- [34] J. Bernard, A. Favier, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik and M. H. Stenzel, "Synthesis of poly (vinyl alcohol) combs via MADIX/RAFT polymerization." *Polymer*, 47(4), 1073-1080 (2006).
- [35] M. Levine, G. Ilkka and P. Weiss, "Relation of the critical surface tension of polymers to adhesion." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 2(9), 915-919 (1964).
- [36] S. M. Tadavarthy, J. H. Moller and K. Amplatz, "Polyvinyl alcohol (Ivalon) - a new embolic material." *American Journal of Roentgenology*, 125(3), 609-616 (1975).
- [37] J. Wen, V. J. Vasudevan and G. L. Wilkes, "Abrasion resistant inorganic/organic coating materials prepared by the sol-gel

- method.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 5(2), 115-126 (1995).
- [38] S. K. Ham, M. H. Jung and J. H. Chang, “Blend Films of Poly (acrylic acid-co-maleic acid) with Poly (vinyl alcohol)(I): Thermo-mechanical Properties and Gas Permeability.” *Polymer Korea*, 30(4), 298-304 (2006).
- [39] K. E. Strawhecker and E. Manias, “Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites.” *Chemistry of Materials*, 12(10), 2943-2949 (2000).
- [40] 노석균, 최규하, 곽진우, 류원석. “[특집] 다양한 분자변수를 갖는 PVA 수지의 합성 및 응용.” *Polymer Science and Technology*, 15(1), 4-11 (2004).
- [41] I. Cendoya, D. López, A. Alegría and C. Mijangos, “Dynamic mechanical and dielectrical properties of poly (vinyl alcohol) and poly (vinyl alcohol)-based nanocomposites.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(17), 1968-1975 (2001).
- [42] F. Suzuki, K. Nakane and J. S. Piao, “Formation of a compatible composite of silica/poly (vinyl alcohol) through the sol-gel process and a calcinated product of the composite.” *Journal of materials science*, 31(5), 1335-1340 (1996).
- [43] G. Lagaly, “*Smectitic clays as ionic macromolecules*” Springer Netherlands (1986).
- [44] S. H. Tan, R. Inai, M. Kotaki and S. Ramakrishna, “Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process.” *Polymer*, 46(16), 6128-6134 (2005).
- [45] K. H. Lee, O. Ohsawa, S. Lee, J. C. Park, K. W. Kim, H. Y. Kim and I. S. Kim, “A study on the PVAc/FeSO<sub>4</sub> composite nanofibers via electrospinning.” *SEN-I GAKKAISHI*, 64(10), 306-311 (2008).

- [46] J. H. Park, B. S. Kim, Y. C. Yoo, M. S. Khil and H. Y. Kim, "Enhanced mechanical properties of multilayer nano-coated electrospun nylon 6 fibers via a layer-by-layer self-assembly." *Journal of applied polymer science*, 107(4), 2211-2216 (2008).
- [47] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers." In *Industry Applications Society Annual Meeting, Conference Record of the 1993 IEEE*, 1698-1703 (1993).
- [48] K. Wei, T. Ohta, B. S. Kim, K. W. Kim, K. H. Lee, M. S. Khil and I. S. Kim, "Development of electrospun metallic hybrid nanofibers via metallization." *Polymers for Advanced Technologies*, 21(10), 746-751 (2010).
- [49] J. S. Bridel, T. Azais, M. Morcrette, J. M. Tarascon and D. Larcher, "Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries." *Chemistry of Materials*, 22(3), 1229-1241 (2009).
- [50] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. C. Lim, Z. Ma, "*An introduction to electrospinning and nanofibers* (Vol. 90)." Singapore: World Scientific (2005).
- [51] A. Formhals, "Process and apparatus for preparing artificial threads." *U.S. Patent*, No. 1975504 (1934)
- [52] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. E. A. Harris and N. B. Tan, "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles." *Polymer*, 42(1), 261-272 (2001).
- [53] 황윤균, "Electrospray를 이용한 기능성 마이크로 입자의 제조." 연세대학교 대학원 석사학위논문 (2008).
- [54] 박정호, "전기방사(Electrospinning)와 이를 이용한 나노 섬유상 구조." KOSEN Expert Review (2011).

- [55] C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen and D.C. Martin, "Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films." *Polymer*, 40(26), 7397-7407 (1999).
- [56] A. Jaworek, "Micro-and nanoparticle production by electro-spraying." *Powder technology*, 176(1), 18-35 (2007).
- [57] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase and J. F. Rabolt, "Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process." *Macromolecules*, 37(2), 573-578 (2004).
- [58] A. Jaworek, A. T. Sobczyk, "Electrospraying route to nanotechnology: an overview." *Journal of Electrostatics*, 66(3), 197-219 (2008).
- [59] A. Jaworek and A. Krupa, "Classification of the modes of EHD spraying." *Journal of Aerosol Science*, 30(7), 873-893 (1999).
- [60] Y. K. Hwang, U. Jeong, E. C. Cho, "Production of uniform-sized polymer core-shell microcapsules by coaxial electro-spraying." *Langmuir*, 24(6), 2446-2451 (2008).
- [61] G. A. Nazri and G. Pistoia (Eds.), "*Lithium batteries: science and technology*." Springer Science & Business Media (2008).
- [62] 김영훈, 윤성훈. "[고분자 특성분석 지상강좌] 리튬이차전지의 전기화학 특성 분석법." *Polymer Science and Technology*, 23(3), 307-312 (2012).
- [63] M. E. Orazem and B. Tribollet, "*Electrochemical impedance spectroscopy* (Vol. 48)." John Wiley & Sons (2011).
- [64] D. Munao, J. W. M. van Erven, M. Valvo, E. Garcia-Tamayo and E. M. Kelder, "Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-

- composite electrodes for Li-ion batteries.” *Journal of Power Sources*, 196(16), 6695-6702 (2011).
- [65] B. Janković, J. Pelipenko, M. Škarabot, I. Mušević and J. Kristl, “The design trend in tissue-engineering scaffolds based on nanomechanical properties of individual electrospun nanofibers.” *International journal of pharmaceutics*, 455(1), 338-347 (2013).
- [66] I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Marquez and A. M. Ganan-Calvo, “Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets.” *Science*, 295(5560), 1695-1698 (2002).
- [67] M. P. Prabhakaran, L. Ghasemi-Mobarakeh, G. Jin and S. Ramakrishna, “Electrospun conducting polymer nanofibers and electrical stimulation of nerve stem cells.” *Journal of bioscience and bioengineering*, 112(5), 501-507 (2011).
- [68] Y. Zhang and G. C. Rutledge, “Electrical conductivity of electrospun polyaniline and polyaniline-blend fibers and mats.” *Macromolecules*, 45(10), 4238-4246 (2012).
- [69] M. Panapoy, A. Dankeaw, B. Ksapabutr, “Electrical conductivity of PAN-based carbon nanofibers prepared by electrospinning method.” *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 13, 11-17 (2008).
- [70] W. Wang, Z. Li, X. Xu, B. Dong, H. Zhang, Z. Wang and S. Fang, “Au-Doped Polyacrylonitrile-Polyaniline Core-Shell Electrospun Nanofibers Having High Field-Effect Mobilities.” *Small*, 7(5), 597-600 (2011).
- [71] P. Heikkilä and A. Harlin, “Electrospinning of polyacrylonitrile (PAN) solution: Effect of conductive additive and filler on the process.” *Express Polymer Letters*, 3(7), 437-445 (2009).