

AI 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투 메커니즘 분석

정창열 · 김기재*[†] 

동국대학교 원자력·에너지시스템공학 전공, *전국대학교 KU융합과학기술원 미래에너지공학과
(2018년 6월 7일 접수, 2018년 7월 31일 수정, 2018년 7월 31일 채택)

Analysis of Moisture Penetration Mechanism into the Al-Pouch Type Lithium Ion Batteries

Chang-Yeol Jeong and Ki Jae Kim*[†] 

Department of Nuclear and Energy System Engineering, Dongguk University, 707 Seokjang-Dong, Gyeongju 38066, Korea

*Department of Energy Engineering, Konkuk University, Neungdong-ro 120, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Korea

(Received June 7, 2018; Revised July 31, 2018; Accepted July 31, 2018)

초록: 본 논문에서는 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투 경로를 파악하기 위해 금속 lead-tap이 부착되어 있는 파우치 타입 리튬이차전지 dummy 셀(셀 외부는 실제 파우치 타입 리튬이차전지와 동일하게 생겼으나 셀 내부에는 전해액만 존재하고 전극 및 분리막은 없는 셀을 말함)과 금속 lead-tap을 부착하지 않은 dummy 셀을 제작하여 고온/고습 환경에 보관하면서 시간의 경과에 따른 수분 함량 변화를 측정하여 금속 lead-tap 존재 여부가 파우치 타입 리튬이차전지의 수분 침투성에 미치는 영향을 분석하였다. 실험 결과 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투 경로는 2가지로, 하나는 금속 lead-tap과 lead 필름 계면에 형성된 미세 기공 또는 결함이며 다른 하나는 CPP(cast polypropylene) 접착층임을 확인하였다.

Abstract: The moisture penetration mechanism into the pouch type lithium ion battery (LiB) is systematically investigated. In order to clarify the path for moisture penetration into pouch type LiB, we prepared dummy cells assembled with lead-tap and dummy cells assembled without lead-tap, in which there are only electrolyte. The change of amount of moisture inside the samples was tracked during 8 weeks by storing them under high humidity condition (RH 90%). As a result, a large amount of moisture is detected in the dummy cells assembled with lead-tap. To understand such phenomena, the microstructure of interface between lead-tab and lead film was observed by SEM. We found that a large amount of microvoids was existing on the interface between lead-tab and lead film. This result implies that such microvoid might act as the path of moisture penetration for the pouch type LiB.

Keywords: lithium-ion battery, Al pouch, moisture penetration, microvoids, sealing temperature.

서론

리튬이차전지는 인류의 생활과 밀접한 모바일 IT의 전력원으로 가장 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 최근에는 전기차 동차의 동력원 및 신재생 에너지의 전력저장 장치로서 활용도를 계속적으로 넓히고 있다.¹⁻³ 우리나라에서도 정부와 기업의 주도로 리튬이차전지 기술 개발 및 산업을 적극적으로 육성하여 현재는 세계적인 기술 및 생산수준을 가지고 있다. 현재 생산되고 있는 리튬이차전지 종류를 외장재 및 형태로

분류해 보면 크게 세가지로 1) 원통형 리튬이차전지, 2) 각형 리튬이차전지 및 3) 파우치-타입 리튬이차전지로 나눌 수 있다. 이 중 파우치-타입 리튬이차전지는 공간을 가장 효율적으로 사용할 수 있으며 금속 캔을 사용하지 않기 때문에 중량당 에너지 밀도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 열 방출이 용이하여 대면적의 리튬이온폴리머전지 제조에 적합하다고 알려져 있어 그 활용 범위가 계속적으로 늘어나고 있다.^{4,5}

파우치-타입 리튬이차전지는 Figure 1에 보는 바와 같이 원통형 또는 각형 리튬이차전지와는 다르게 외장재로 사용되고 있는 파우치로 셀 내부를 외부로부터 보호하고 있으며 외부로부터 전기를 공급받고 전달해 줄 수 있도록 양-음극 금속 lead-tap이 나와 있는 구조로 되어있다. 파우치-타입 리튬이차전지의 외장재로 사용되고 있는 파우치에 요구되는 특성은

[†]To whom correspondence should be addressed.
kijaekim@konkuk.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-2166-7467
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

기체 및 수분 투과도에 대한 높은 저항성을 가져야 하며 전해액에 대한 부식 저항성 또한 우수해야 한다. 가장 널리 사용되고 있는 파우치는 3층 구조로 만들어져 있으며 Figure 1에 기본적인 형상을 나타내었다. 3층 구조로 이루어진 파우치의 겉면은 외부 환경에 대한 내구성을 가져야 하며 대표적으로 나일론 또는 PET(polyethylene terephthalate)와 같은 폴리머 소재를 사용한다. 3층 구조의 가운데는 알루미늄 박막이 위치해 있으며 기체 및 수분 침투를 막는 역할을 수행한다. 마지막으로 리튬이차전지 내부와 맞닿는 안쪽 층은 열융착을 통한 접착 특성이 확보되어야 하며 전해액에 대한 내구성을 가져야 하므로 대표적으로 폴리프로필렌을 사용한다.^{6,8}

파우치-타입 리튬이차전지의 경우 원통형 및 각형 리튬이차전지 대비 상기 언급한 여러 장점을 보유하고 있지만 파우치 안쪽의 폴리프로필렌을 열융착시켜 마감하는 방식이기 때문에 금속 캔을 사용하는 원통형 및 각형 전지 대비 구조적으로 외부로부터의 수분 침투성에 대해서 많은 취약점을 보유하고 있다. 따라서 아직까지도 파우치-타입 리튬이차전지의 장기 내구성 및 신뢰성에 대한 의구심은 완벽하게 해결되지 않은 상태이다.

상기 언급한 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투성에 대한 장기 내구성 및 신뢰성을 확보하기 위해서는 가장 우선적으로 어떤 경로를 통해 수분이 침투되는지를 파악하고 그 원인을 분석하는 것이 매우 중요한 연구임을 알 수 있으나 아직까지 이와 관련된 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투 경로를 파악하기 위해 금속 lead-tap이 부착되어 있는 파우치-타입 리튬이차전지 dummy 셀(셀 외부는 실제 파우치-타입 리튬이차전지와 동일하게 생겼으나 셀 내부에는 전해액만 존재하고 전극 및 분리막은 없는 셀을 말함)과 금속 lead-tap을 부착하지 않은 dummy 셀을 제작하여 고온 고습 환경에 장시간 노출시켜 시간의 경과에 따른 파우치-타입 리튬이차전지 내부의 수분 함량 변화를 측정하여 금속 lead-tap 존재 여부가 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투성에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다.

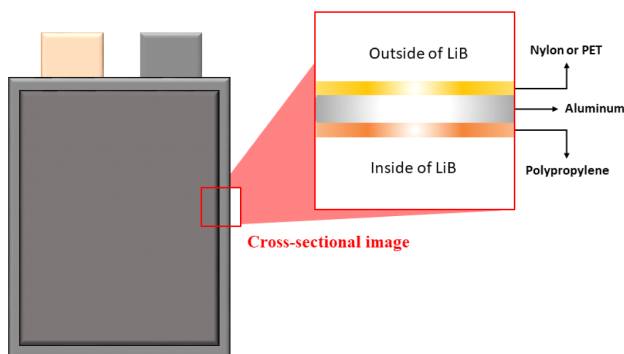


Figure 1. Schematic diagram of Al pouch for LiB.

실 험

본 연구에서 사용한 파우치는 DNP사 제품(D-EL40H(III))을 사용하였으며 금속 lead-tap은 LTK(Lead Tech Korea)사에서 제조한 제품(Al Tab : 0.08T * 3W-PP5.5*7-60P, Ni Tab : 0.08T * 3W-PP5.5*7-60P)을 사용하였다. 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투 경로를 파악하기 위해서 2 종류의 dummy 셀; 1) 금속 lead-tap을 부착하여 제조한 dummy 셀(Type-1) 2)과 금속 lead-tap을 부착하지 않고 제조한 dummy 셀(Type-2)을 제조하였으며 Figure 2에 Type 1과 Type 2의 개략도 및 실제 모사셀을 나타내었다.

Dummy 셀 크기는 넓이 80 mm 길이는 100 mm로 제조하였다. Dummy 셀 제조 시 열융착 조건은 압력은 고정하였으며 열융착 온도 조건을 150에서 200 °C까지 변화를 주었다. Dummy 셀의 수분 침투 실험을 수행하기 위해 고온 고습(60 °C, RH 95%) 조건으로 설정한 챔버에 샘플들을 놓아두고 1주부터 8주까지 수분 침투 변화를 측정하였다. 파우치-타입 리튬

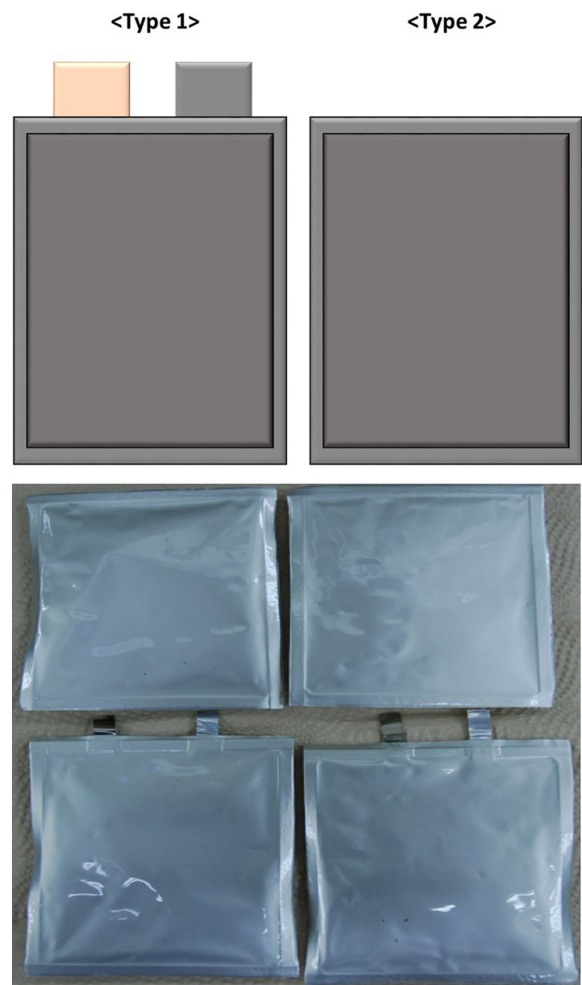


Figure 2. Schematic diagram of Type-1 and Type-2 dummy cell.

이차전지 내부에 존재하는 수분 함량 측정은 HF 적정 실험을 통해 측정하였다. 금속 lead-tap과 lead 필름 계면 단면 분석을 위해 ion beam cross-section polisher(CP)(모델명: SM-09010, JEOL)를 이용하였으며 금속 lead-tap과 lead 필름 계면의 구조 분석을 위해 전자 현미경(FE-SEM, JEOL JSM-7000F)을 이용하였다.

결과 및 토론

열융착 조건에 따른 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투 경향성을 파악하기 위하여 압력은 고정하고 온도 조건(150~200 °C)을 변화시키면서 알루미늄 파우치 열융착을 수행하였다. 온도 조건에 따른 알루미늄 파우치의 열융착 상태를 확인하기 위해 SEM(scanning electron microscope, 주사전자현미경)을 이용한 계면 분석을 실시하였다.

열융착 온도에 따른 CPP(cast polypropylene) 층의 계면 분석을 실시한 결과(Figure 3) 150~190 °C 온도에서 열융착된 파우치 단면의 경우 열융착 후 CPP 층의 큰 두께 변화 없이 두 층이 결합된 것을 확인할 수 있는 반면에, 200 °C에서 열융착된 파우치의 경우 열융착 영역의 CPP 층의 두께가 감소되면서 두 층이 결합된 것을 확인할 수 있다. 또한 열융착 영

역 이외의 부분에서 CPP 층의 두께 증가 현상이 관찰되는데 이러한 현상은 열융착 온도가 CPP의 용점보다 과하게 높은 온도가 되면 열융착 영역의 CPP가 심하게 변형되어 옆으로 밀려나기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 열융착 온도에 따른 열융착 계면 특성 변화는 파우치 접착 강도에 영향을 미칠 것으로 예상되기 때문에 인장 시험 장비를 이용하여 접착 강도를 측정하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 실험 결과에서 나타나듯이 접착 강도는 열융착 온도의 증가와 함께 동시에 증가하는 경향성이 있는 것을 확인하였으며 200 °C에서 열융착된 파우치에서 가장 높은 접착 강도가, 150 °C에서 열융착된 파우치에서 가장 낮은 접착 강도가 측정되었다. 접착 강도 및 계면 분석 결과로부터 파우치 타입 리튬 이차전지의 최적 열융착 온도는 180 또는 190 °C로 설정하는 것이 가장 적합하다고 판단하였다.

다양한 열융착 온도 조건에서 금속 lead-tap이 없는 dummy 셀(Type 2)들을 60 °C, RH 95%로 설정된 챔버에 놓아 둔 후 8주 동안 dummy 셀 내부의 HF(hydrogen fluoride) 변화를 측정하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 160 °C 온도도 열융착하여 제작된 dummy 셀의 경우 1주 저장 후 HF 함량이 초기 대비(7.21 ppm) 10배 가까이 증가하였으며(71.40 ppm) 4주 후에는 약 27배나 증가하였다(188.11 ppm). 170 °C 온도도 열융착하여 제작된 dummy 셀의 경우 4주 저장 후 HF 함량은 125.40 ppm으로 측정되었으며 이는 초기 HF 함량 대비 약 17배 증가한 값으로 160 °C 결과보다 수분 침투 속도가 느려짐을 확인할 수 있다. 이러한 경향성은 열융착 온도가 증가할수록 더욱 더 명확하게 나타난다. 190 °C 온도에서 열융착하여 제작된 dummy cell의 4주 후 HF 함량은 99.60 ppm으로 160 °C 결과인 188.10 ppm의 절반 수준으로 수분 침투 속도가 현저하게 감소하였음을 확인할 수 있다. 즉, 파우치-타입 리튬이차전지 내부로 들어가는 수분의 침투 속도는 파우치의 열융착 온도와 매우 밀접한 연관이 있으며 CPP 열융착 계면이 수분 침투 경로임을 상기 실험 결과로부터 얻어

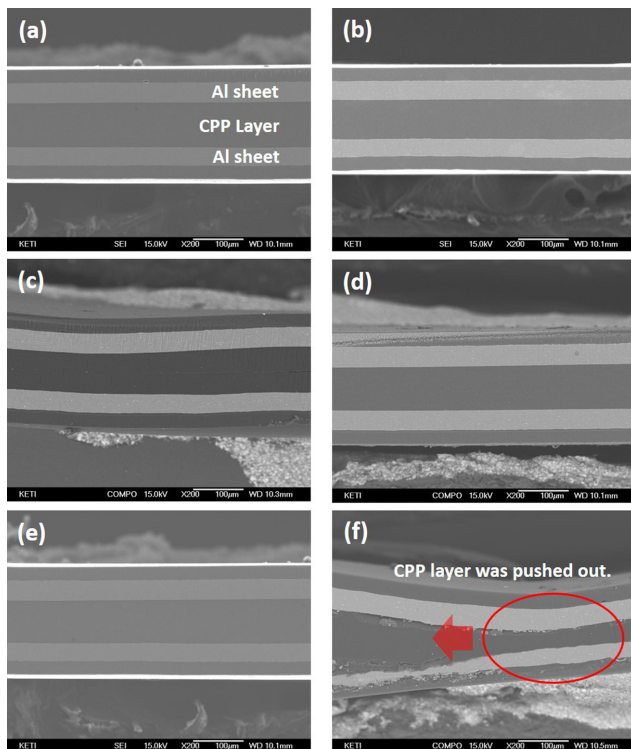


Figure 3. Cross-sectional SEM images of the CPP sealing layer according to sealing temperature: (a) 150 °C; (b) 160 °C; (c) 170 °C; (d) 180 °C; (e) 190 °C; (f) 200 °C.

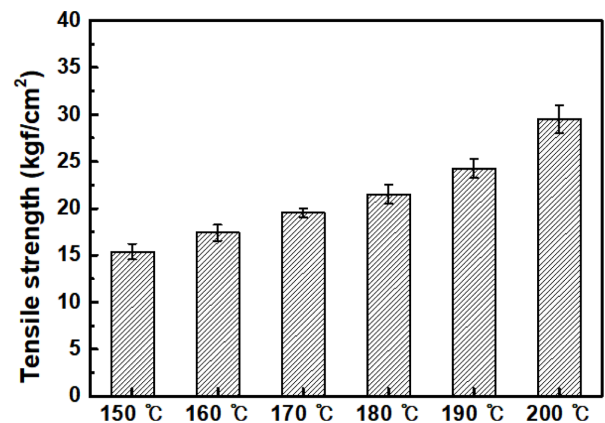


Figure 4. Adhesive strength according to sealing temperature.

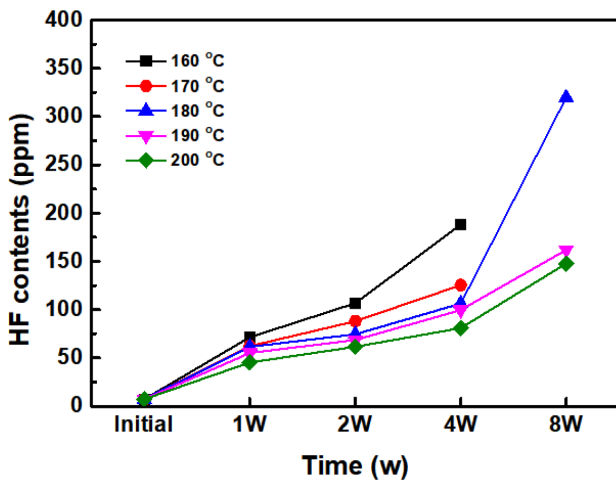


Figure 5. Change in HF content within Type-2 dummy cell when the Type-2 dummy cell was exposed for 8 weeks at 60 °C under RH 95% humidity condition.

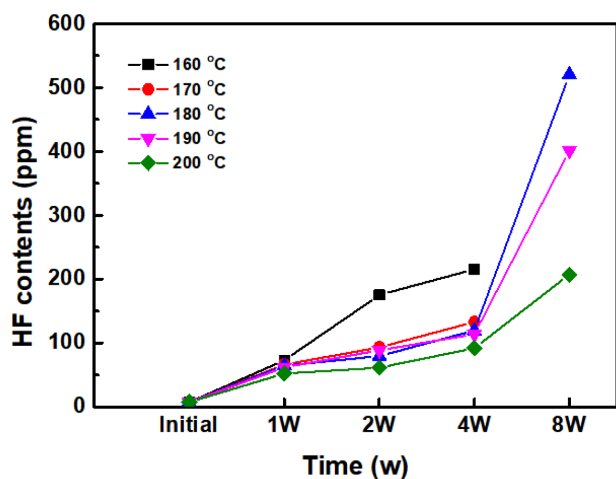


Figure 6. Change in HF content within Type-1 dummy cell when the Type-1 dummy cell was exposed for 8 weeks at 60 °C under RH 95% humidity condition.

낼 수 있었다.

파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투 경로를 추가적으로 파악하기 위하여 금속 lead-tap이 있는 Type-1 dummy 셀을 다양한 열융착 온도 조건에서 제작한 후 60 °C, RH 95%로 설정된 챔버에 놓아 둔 후 8주 동안 dummy 셀 내부의 HF 변화를 측정하였으며 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 160 °C에서 제작된 Type-1 dummy 셀의 1주 후 HF 함량은 금속 lead-tap이 없는 Type-2 dummy 셀 경우와 유사한 72.70 ppm으로 측정되었으나 4주 후 Type-1의 HF 함량은 Type-2 경우보다 약 15% 높은 215.46 ppm으로 측정되었다. 190 °C에서 제작된 Type-1 dummy 셀의 경우도 이와 유사하게 4주 후 HF 함량은 금속 lead-tap이 없는 Type-2 경우보다 약 15%

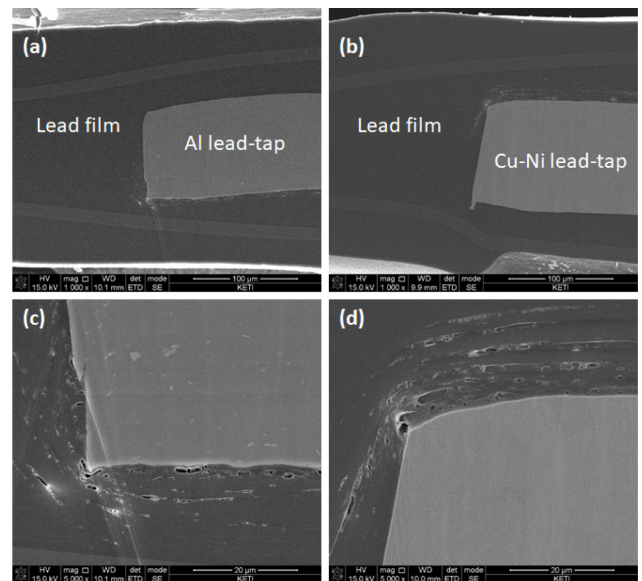


Figure 7. (a) Cross-sectional SEM image of the interface between Al lead-tap and lead film; (b) Cross-sectional SEM image of the interface between Cu-Ni lead-tap and lead film; (c) Cross-sectional SEM image of the interface between Al lead-tap and lead film at high magnification; (d) Cross-sectional SEM image of the interface between Cu-Ni lead-tap and lead film at high magnification.

높은 113.84 ppm이 측정되었다. 하지만, 8주 후 HF 함량의 변화를 보면 금속 lead-tap의 존재 여부가 파우치-타입 리튬이차전지로 침투하는 수분의 함량에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다. 190 °C에서 제작된 Type-1 dummy 셀의 HF 함량은 금속 lead-tap이 없는 Type-2 경우보다 무려 150% 증가한 401.60 ppm으로 측정되었다. 이러한 경향성은 180 °C에서 제작된 Type-1 dummy 셀에서도 유사하게 측정되었다. 상기 결과는 파우치-타입 리튬이차전지에 필수적으로 들어가는 금속 lead-tap이 수분 침투의 주경로로 작용할 수 있다는 것을 보여주는 것이다.

따라서 이러한 현상의 원인을 규명하기 위하여 180 °C에서 금속 lead-tap과 lead 필름을 열융착한 후 그 계면을 SEM을 이용하여 분석하였고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 금속 lead-tap의 edge 및 모서리 부분과 맞닿은 lead 필름 계면에서 금속 종류와는 상관없이 많은 양의 미세 결함(기공 또는 공공)들이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 금속 lead-tap 및 lead 필름은 열융착을 통하여 일체형으로 만들어진다. 열융착 과정에서 lead 필름과 직접 맞닿은 금속 lead-tap의 평평한 부위에서는 금속과 폴리머간의 접착 계면이 균일하게 형성되는 반면에 금속 lead-tap의 edge 및 모서리 부분은 열융착 과정에서 용융된 lead 필름이 녹아 들어가면서 계면을 형성하기 때문에 미세 결함이 형성될 가능성이 매우 높을 것으로 예상된다. 따라서 이렇게 금속 lead-tap과

lead 필름 계면에 형성된 다수의 미세 결함들은 수분이 쉽게 이동할 수 있는 경로로 작용할 수 있으며 이로 인해 금속 lead-tap과 함께 제조된 Type-1 dummy 셀에서 Type-2 dummy 셀에서 측정된 HF 함량보다 더 많은 양의 HF가 측정되는 것이다. 상기 결과들을 종합해 보면 파우치-타입 리튬이차전지에 들어가는 수분의 침투 경로는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 수분 침투 경로는 금속 lead-tap과 lead 필름을 열융착시키는 과정에서 필연적으로 생성되는 미세 기공 또는 미세 결함이라 할 수 있다. 이렇게 생성된 미세 기공 또는 미세 결함을 통해 외부의 수분이 쉽게 파우치-타입 리튬이차전지 내부로 들어오게 되는 것이다. 두 번째 수분 침투 경로는 파우치의 열융착 과정에서 형성된 CPP 계면을 통해 외부로부터 수분이 침투되는 것이며 이 침투 속도는 열융착 강도와 밀접한 연관이 있다. 따라서 본 연구를 통해 밝혀진 수분 침투 경로를 제어할 수 있다면 장기 신뢰성 및 내구성이 확보된 파우치-타입 리튬이차전지 개발이 가능할 것이라 할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 파우치-타입 리튬이차전지 모사셀을 이용하여 파우치-타입 리튬이차전지 내부로 들어오는 수분의 침투 경로를 규명하였다. 열융착 온도에 따른 CPP 접착 계면의 구조 변화를 접착 계면 단면 분석을 통해 확인한 결과 CPP 융점보다 높은 온도(200 °C)에서 열융착을 수행한 경우 CPP 필름의 변형으로 CPP층이 옆으로 밀려나면서 접착 계면의 두께가 감소하는 것을 확인하였다. 반면에, 낮은 온도에서 열융착을 수행한 경우(150 및 160 °C) 접착 계면의 변형은 발생하지 않았으나 접착 강도가 매우 낮은 것을 확인할 수 있었다. 파우치-타입 리튬이차전지의 수분 침투 경로를 규명하기 위해 금속 lead-tap과 함께 제조된 Type-1 dummy 셀과 금속 lead-tap 없이 제조된 Type-2 dummy 셀을 60 °C, RH 95% 조건으로 설정된 챔버에 놓아 둔 후 시간 경과에 따른 dummy 셀 수분 함량 변화를 측정하였다. 금속 lead-tap이 없는 경우

수분 침투 경로는 CPP 접착 계면을 따라 발생하였으며 열융착 온도가 증가할수록 수분 침투 속도가 감소함을 확인하였다. 금속 lead-tap이 있는 경우 더 많은 양의 수분이 파우치-타입 리튬이차전지 속으로 침투하였으며 그 원인을 분석한 결과 금속 lead-tap과 lead 필름 사이에 형성된 미세 기공 또는 미세 결함을 따라 수분 침투가 급격하게 발생함을 확인하였다. 결론적으로 파우치-타입 리튬이차전지의 장기 신뢰성 및 내구성 확보를 위해서는 파우치의 열융착 온도 조건 및 압력 조건의 정확한 설정이 필요하며 금속 lead-tap과 lead 필름 계면에 발생한 미세 기공 또는 미세 결함을 금속 lead-tap의 형상 제어를 통해 제거한다면 장기 신뢰성 및 내구성이 확보된 파우치-타입 리튬이차전지 개발이 가능할 것이라 할 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20162020108110).

참 고 문 헌

1. K. Kohno, Y. Koishikawa, Y. Yagi, and T. Horiba, *J. Power Sources*, **185**, 554 (2008).
2. L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, *J. Power Sources*, **226**, 272 (2013).
3. A. Barre, B. Deguihem, S. Grolleau, M. Gerard, F. Suard, and D. Riu, *J. Power Sources*, **241**, 680 (2013).
4. B. Rieger, S. Schlueter, S. V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart, and A. Jossen, *J. Energy Storage*, **6**, 213 (2016).
5. Z. Guo and Y. Fan, *RSC Adv.*, **6**, 8971 (2016).
6. D. S. Kim, S. W. Bae, D. H. Kim, J. M. Cho, and M. S. Yu, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **35**, 219 (2018).
7. T. Tetsuya, U. S. Ishiaku, M. Mizoguchi, and H. Hamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 753 (2005).
8. M. S. Yu, D. H. Kim, J. M. Cho, S. W. Bae, and D. S. Kim, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **33**, 149 (2016).