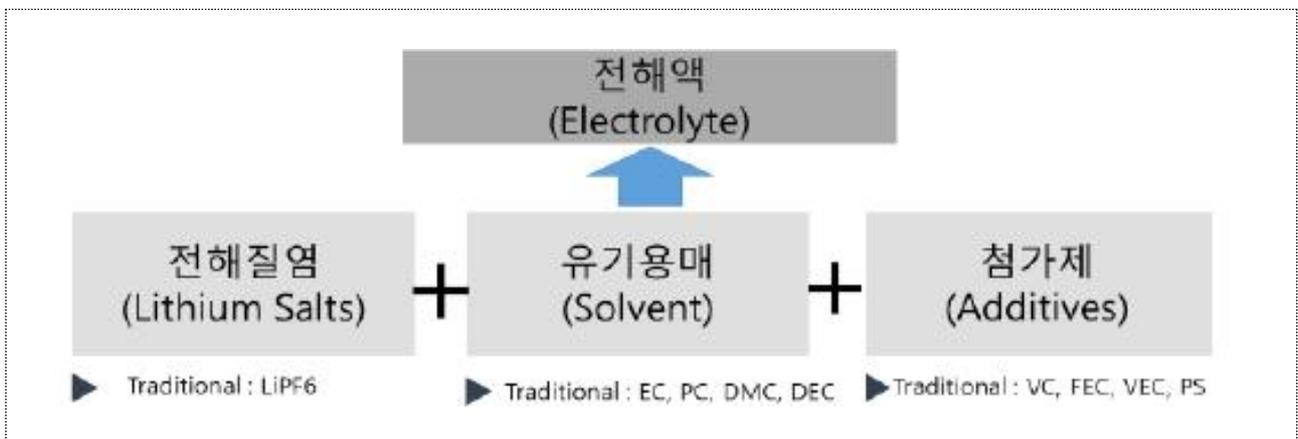


[5회] 리튬이온전지 전해액 기술 및 시장동향

한국재료연구원 문희성

1. 개요

- 리튬이온전지 전해질(Electrolyte)은 리튬이온을 전달하는 매개체로 구성에 따라, 액체전해질, 고분자젤 전해질, 이온성 액체 전해질, 고체고분자 전해질 등 다양
 - 액체전해질은 사실상 현재 리튬이온전지의 대표적인 전해질이며, 용매가 액체이기에 ‘전해액’으로도 통용



[그림1] 액체전해질(전해액)의 성분 구성

참고: 교보증권 리서치센터(2020))

- 기술적 요구특성은 이온전도도, 전극에 대한 안정성, 가용온도범위, 안전성 등 다양
 - (이온전도도) 전지의 고속 충방전시 리튬이온의 이동속도가 관건
 - (전극 안정성) 전해질은 양극과의 산화반응, 음극과의 환원반응으로 전기화학적 안정성이 필수 고려
 - (온도범위) 사용가능한 온도범위가 넓어야 전지의 사용환경의 자유도가 증가하며, 모바일의 경우 통상 -20~60°C 범위 내외
 - (안전성) 사용되는 유기용매가 가연성이므로, 발화·인화의 요인으로 작용할 수 있기에 난연성·불연성이 강조되며 독성안전도 중요

- (전해액 품질) 전해액은 용매 순도(99.99% 이상), 수분(20ppm 이하), 금속 이온(5ppm 이하), Protic 용매양(100ppm 이하) 등 품질 유지가 필요

2. 리튬이온전지에서 전해액의 중요성 및 구성

- (원가 비중) 분리막은 리튬이온전지 재료비에서의 비중이 약 4%로, 금액적으로 큰 비중을 차지하지는 않지만 꾸준한 개선이 요구
 - 재료비 원가 비중: 양극재(49%), 분리막(18%), 음극재(14%), 하우징(14%), 전해액(5%)
- 액체전해질은 전해질염(40%), 첨가제(30%), 유기용매(30%)로 구성
 - 전해질염(리튬염, Lithium salt)은 높은 이온전도도와 화학적 안정성이 중요하며 소형IT용으로 LiPF_6 가 대표적이며, 전기차용에는 다양한 전해질이 추가 혼합

구분	LiPF_6	LiBF_4	LiCF_3SO_3	$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	LiClO_4
용해도	◎	○	○	◎	◎
이온전도도	◎	○	△	◎	◎
저온 특성	○	△	△	○	○
고온 안정성	X	○	○	○	X
재료적합성: Al	○	○	X	X	○
재료적합성: Cu	○	○	○	○	○

[표1] 리튬염의 특성 비교(참고: 리튬이차전지의 원리와 응용(2010))

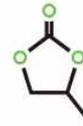
- 유기용매는 리튬염을 용해시키는 이온전도성, 점도, 비수소이온성 (aprotic), 극성 등의 특성치 충족이 필요

Cyclic Carbonate :

Ethylene Carbonate (EC)



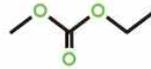
Propylene Carbonate (PC)



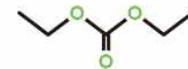
Dimethyl Carbonate(DMC)



Ethyl methyl Carbonate (EMC)



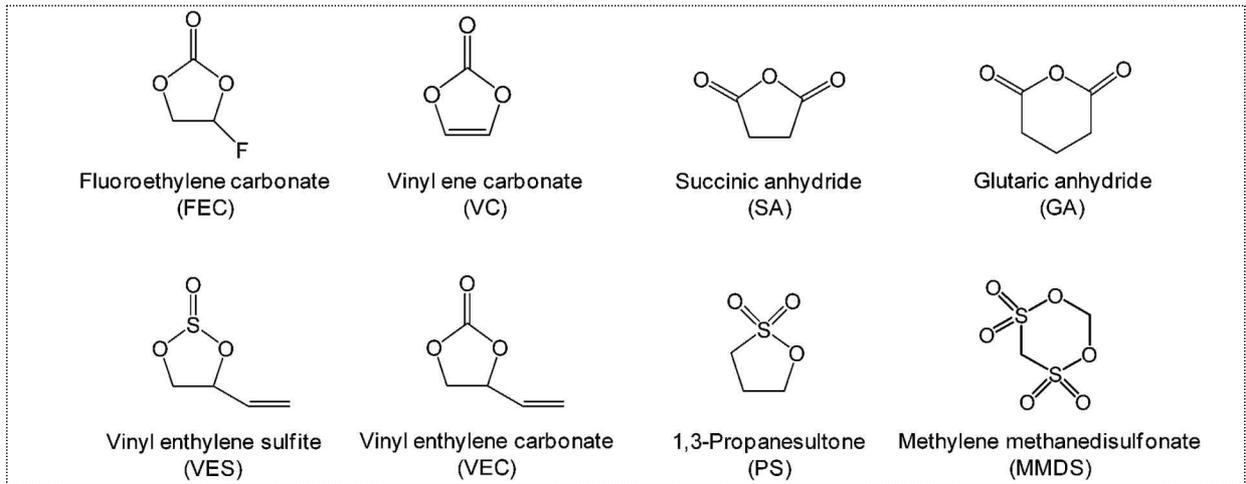
Diethyl Carbonate (DEC)



구분	용매	분자량 (MW)	융점 (T _m /°C)	비점 (T _b /°C)	점도 (η)	유전율 (ε)
기본 용매	EC	88	36.4	248	1.90	89.8
	PC	102	-48.8	242	2.53	64.9
보조 용매	DMC	90	4.6	91	0.59	3.1
	DEC	118	-74.3	126	0.75	2.8
	EMC	104	-53	110	0.65	3.0

[그림2] 주요 유기용매 (참고: 동화기업 홈페이지)

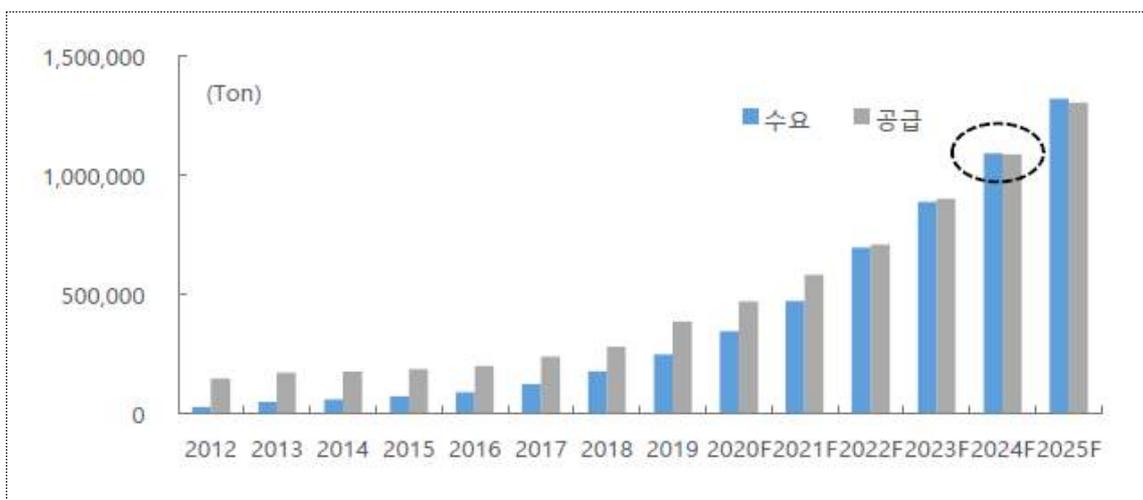
- 유기용매는 유전율 상수(dielectric constant)가 20 이상인 고유전율이면서 점도는 1 cP 이하, 낮은 융점 등이 필요하나 유전율이 높으면 극성이 높아져 점도 증가로 이어지는 상충(trade-off) 효과로 고유전 특성의 cyclic carbonates(EC, PC 등)와 linear carbonate(DMC, EMC, DEC 등)를 혼합해서 사용
- o 첨가제(Additives)가 전해액 조성이 포함되나, 용어 그대로 다양한 구성으로 소량 첨가되는 화학물질로, 양극용과 음극용으로 구분
 - VC(Vinylene Carbonate), FEC(Fluoroethylene Carbonate) 등은, 음극에서 최초 충전시 전해액보다 먼저 반응하여 SEI(Solid Electrolyte Interphase)를 형성하여 전지의 수명을 향상
 - 영하전지의 에너지밀도, 수명, 안정성 등을 높이는 역할을 하며, 과충전 방지용 첨가제의 경우 과충전 발생시 용매보다 먼저 분해되어 리튬 이동 차단, 저항 증가 역할



[그림3] 주요 첨가제 (참고: RSC Adv., 2015,5, 2732-2748)

3. 전해액 시장 현황 및 전망

- 글로벌 전해액 시장 규모는 2019년 35만톤에서 연 21%(CAGR) 성장하여 2023년에 75만톤로 예상
 - 시장조사기관(SNE)에 따르면, 2024년에 고기능성 전해액 중심으로 수급이 타이트할 것으로 예상



[그림4] 리튬이온전지 전해액 수급 전망(출처: SNE 리서치)

- 글로벌 전해액 기업들은 Mitsubishi(일본), Guangzhou Tichi-Kaixin(중국), Capchem(중국), Guotai(중국), Ube(일본), Shanshan(중국), 천보(한국), 엔캠(한국), 솔브레인(한국), 동화기업 (동화일렉, 한국) 등이며, 점차 규모의 경제와 기술노하우(전해액 Formulation) 이 중요

- 동화일렉트로라이트는 동화그룹 계열로, 2019년에 파낙스이텍*을 약 1200억원에 인수하며 전해액 사업에 진출
 - * 2009년에 설립된 파낙스이텍은 2차전지 핵심 재료인 전해액을 만들고 있다. 중국 코타이하우룽과 캡켄, 일본 미쓰비시화학이 독점해온 전해액 시장에서 국산화를 처음으로 이끈 업체
 - 전해액은 여러 화합물들의 조합으로 장기간 보관시 품질 리스크를 우려하여, 전해액 기업들은 전지생산공장에 인접하여 재고 최소화 이기에 전해액-전지기업들간의 관계 설정 또한 중요

4. 전해액 개발방향

- 전해액 개발에서 지속적인 KFS(Key Success Factor)는 노하우 기반 Customizing된 조합 역량
 - 전해질염, 용매, 첨가제 등의 각 요소들을 고객이 원하는 전지 개발 Spec에 Customizing해서 최적 조합(Formulation)을 지속적으로 찾으면서 각 요소에 대해 개선 요구
- 다양한 리튬염 개발 및 추가를 통해 배터리 수명, 충방전 효율, 과충전 방지, 저온에서의 방전 억제 등 다양한 측면의 성능 개선 노력 진행 중
 - 전해질 리튬염에 대한 다양한 첨가제가 개발 및 추가되면서, 중대형 전지 등의 고성능 요구수준에 맞추기 위해 노력중

리튬염	Full name	기여 성능
LiFSI(F)	Lithium bis(fluorosulfonyl)imide	- 방출용량향상(고출력) - 배터리 안정성(부식성개선) 향상 및 수명 연장 - 낮은 온도에서 배터리 방전 억제
LiPO ₂ F ₂ (P)	Lithium difluoro phosphate	- 배터리 수명 향상 및 고출력, - 충전시간 단축, 고온안정성향상
LiDFOP (D)	Lithium difluoro(bisoxalato)phosphate	- 배터리 수명 향상(특히 차세대 배터리 소재 적용시) 및 고출력, - 충전시간 단축, 고온 안정성
LiBOB (B)	Lithium bis(oxalato)borate	- 전지의 상온 및 저온 출력 증대(고출력) - 순간출력 향상

[표1] 다양한 리튬염 첨가제 및 관련 성능(출처: 천보)

- 전해액은 차세대 전지에 부합하게 반고체 전지에 적합한 고분자젤 전해질, 전고체 전해질(무기계, 유기계 등)도 개발 중