

혼합물 실험계획법을 이용한 이차전지의 최적설계

김성준^{1*} · 박종인²

¹강릉대학교 산업공학과 / ²엘지화학(주) 혁신지원팀

An Optimum Design of Secondary Battery using Design of Experiments with Mixture

Seong-Jun Kim¹ · Jong-In Park²

¹Department of Industrial Engineering, Kangnung National University, Kangnung, 210-702

²Management Innovation Team, LG Chem Ltd., Seoul, 150-721

Secondary batteries with high performance are essential in widespread use of modern portable devices such as cellular phones and laptop computers. High energy density, long cycle life, and safety are some of important requirements for secondary battery. To achieve such characteristics, a mixing proportion of electrolyte solution ingredients in the battery should be carefully chosen. In this paper, using statistical design of mixture experiments (DOME), we attempt to find an optimum condition of designing the secondary battery. DOME has a distinct feature in that the experimental region is represented by simplex, rather than hypercube, because the sum of blend proportions should be unity. Several designs based upon this point have been proposed for mixture experiments. Among them, an extreme vertices design is employed in this paper because there are a couple of blend constraints to be considered. In order to investigate how the mixing proportion interacts with other manufacturing factors, a fractional factorial design is also included across the extreme vertices design. As a result, we find that the blend proportion of solution ingredients has a significant effect on battery performances. By simultaneously optimizing two battery capacities, this paper proposes an optimum blend proportion according to process factor settings.

Keywords: secondary battery, design of experiments, ternary mixture, desirability, optimum blending

1. 서론

휴대폰이나 노트북컴퓨터 등 모바일 기기의 기능이 강화되고 그 활용도도 크게 증가함에 따라 기기를 작동시키는 전원을 공급하는 이차전지의 역할도 점차 중요해지고 있다. 국내 이차전지 산업은 세계적인 경쟁력을 보유하고 있을 뿐 아니라 앞으로 시장규모가 계속 확대되어 갈 전망이다. 대한민국 차세대 신성장동력 10대 분야에 포함된 것은 어떻게 보면 당연

하다고 하겠다. 이차전지란 재충전해서 다시 쓸 수 있는 전지를 말한다. 최근 차세대 이차전지로서 연료전지(Fuel Cell)가 주목받고 있지만, 리튬이온(Li-ion) 전지가 아직은 이차전지의 대표주자라고 할 수 있다. 리튬이온 전지는 향후 5-10년은 이차전지 시장을 계속 주도할 것으로 예측되고 있으며, 이로써 그 성능향상을 위해 많은 R&D 투자가 이루어질 전망이다(Broussely and Archdale, 2004).

리튬이온 이차전지는 크게 정극(Cathode), 부극(Anode), 전해

본 연구는 2004년 한국학술진흥재단의 지원으로 수행되었음(KRF-2004-02-D00451).

*연락처 : 김성준 교수, 210-702 강원도 강릉시 지변동 123, 강릉대학교 공과대학 산업공학과, Fax : 033-640-2244,

E-mail : sjkim@kangnung.ac.kr

2005년 7월 접수, 1회 수정 후 2005년 10월 게재 확정.

질(Electrolyte Solution), 분리막(Separator) 등의 요소로 구성된다(Han, 2000). 리튬이온 전지의 성능은 이들 요소에 따라 영향을 받지만 그 중에서도 특히 전해질 용매를 어떻게 조성하는가에도 크게 의존한다. 전해질 용매는 Ethylene (EC), Dimethyle (DMC), Diethyle (DEC), Ethyle-Methyle (EMC) 등과 같은 탄산염의 혼합물로서 전지부피의 30% 이상을 차지한다(Aurbach *et al.*, 2004; Smart *et al.*, 2003). 본 연구에서는 전해질 용매의 최적 조성비를 찾기 위한 방법론으로서 혼합물 실험계획법(Design of Mixture Experiments; DOME)을 이용한다. 혼합물 실험은 성분비의 합이 1이라는 조건이 수반되는 특징이 있다. 즉 혼합물을 구성하는 k 가지 물질의 성분비를 x_i ($i = 1, 2, \dots, k$)라고 하면

$$x_1 + x_2 + \dots + x_k = 1$$

과 같은 제약식이 존재하는 것이다. 여기서 $x_i \geq 0$ 임은 물론이다. 바로 이 때문에 <Figure 1>에서 보는 바와 같이 DOME의 실험영역은 Hypercube가 아니라 Simplex로 표현되고 기존 DOE와도 구별되는 것이다(Park, 2003; Cornell, 2002).

DOME의 대표적인 예로는 Simplex Lattice Design, Simplex Centroid Design, Lambrakis Design 등이 있으나 본 논문에서는 개별 성분비에 대한 제약조건을 수용하기 위해 꼭지점 계획법(Extreme Vertices Design; EVD)을 채택하였다. 아울러, 용매의 성분비와 타 공정변수가 품질특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 Resolution IV인 부분요인배치(Fractional Factorial Design; FFD)를 함께 적용한다.

통계적인 실험계획법은 리튬이온 전지의 최적설계를 위해 유용하게 활용될 수 있다. 예를 들어, Chen *et al.*(1997a)은 직교표 L_8 에 의한 다구치 실험계획법을 이용하여 Cycle Life를 최대화하는 설계조건을 연구하였다. 하지만 Cycle Life와 전해질 혼합비의 관계에 대해서는 다루지 않았다. 또한 Chen *et al.*(1997b)은 음극과 양극 간의 질량비(Mass Ratio)가 충전중 Half-cell Voltage에 유의한 영향을 미친다는 점을 발견하였으나 역시 전해질의 최적조성은 포함되지 않았다. Wilson *et al.*(1997)은 전극의 대용량화에 필요한 폴리머 합성에 대해 연구하였다. 3가지 성분 Si, C, O의 혼합비에 따라 다양한 시료를 제작하고 가역용

량(Reversible Capacity), 비가역용량(Irreversible Capacity), 평균 충전전압(Average Charge Voltage), 평균 방전전압(Average Discharge Voltage) 등을 분석하였다. 비록 시료의 상대적인 차이를 Simplex Design Plot으로 표현해서 비교하기는 했지만 체계적인 DOME의 적용은 아니었고 모델링 및 최적화도 이루어지지 않았다. Smart *et al.*(2003)은 EC, DEC, DMC, EMC의 혼합비를 1:1:1:2, 1:1:1:3, 1:1:1:4, 15:0:15:70으로 하여 시료를 제작한 후 기준에 연구되었던 제품인 30:70:0:0, 30:0:70:0, 1:1:1:0, 4:4:2:0, 1:0:0:3과 성능을 비교한 결과를 발표하였다. 하지만 연구의 초점이 화성탐사 등과 같은 극한조건에서 제대로 작동할 수 있는가에 관계된 저온 성능특성에 국한되었으며 DOME에 의한 체계적인 모델링과 최적화는 수행되지 않았다는 점이 한계로 지적된다.

리튬이온 전지의 주요 성능특성으로는 용량, 에너지밀도(Energy Density), 사이클수명(Cycle Life) 전도성(Conductivity), 동작온도범위(Operating Temperature Window), 자가방전(Self-Discharge), 안전성(Safety) 등을 들 수 있다(Aurbach *et al.*, 2004). 본 연구에서는 특히 전지의 용량에 관계된 특성으로서 γ -레이트 용량(γ -rated Capacity, y_1)과 비가역용량(y_2)을 다룬다. 전자는 γ 의 비율로 방전시켰을 때 나오는 용량을 말한다. 예를 들어 50%로 방전시킨 경우를 Half Capacity라고 부른다. 실생활에서 100% 비율로 방전시키는 경우는 흔치 않으므로 이 용량특성은 설계관점에서 중요한 의미를 갖는다. 후자 비가역용량은 초기 충전 시 미반응 리튬이온에 의해 생기는 일종의 결손용량을 의미한다. 이들 이차전지의 주요 특성에 관한 보다 자세한 설명은 Han(2000)을 참고하기 바란다.

본 논문의 목적은 실험계획법을 이용하여 이들 용량특성이 전해질 조성비나 첨가물질의 양에 따라 어떻게 변화하는가를 밝히고 그에 따른 최적조건을 제시하는 데 있다. 이를 위해, 본 논문의 내용은

- 많은 변수가 고려되는 가운데, 능률적인 실험계획과 모델링이 가능한가?
- 이차전지의 평균용량을 최대화하는 최적조건은 무엇인가?

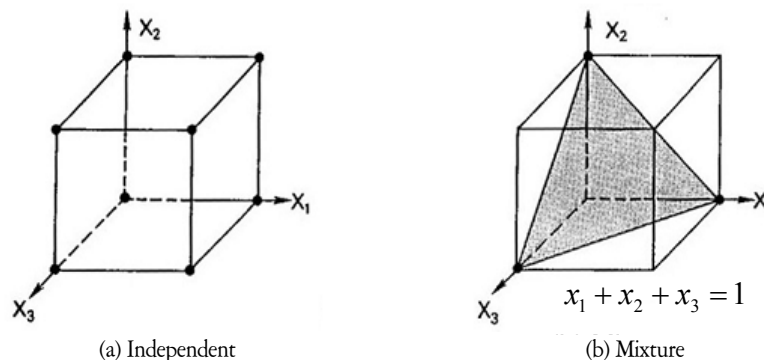


Figure 1. Experimental spaces of DOE and DOME ($k = 3$).

- 전해액 조성비와 외부인자 간의 교호작용이 존재하는가?
- Binary Mixture보다 Ternary Mixture가 바람직한가?
- y_1 과 y_2 를 동시에 고려한 최적 조성비는?

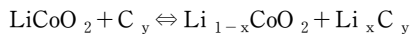
등과 같은 문제를 중심으로 구성된다. 실험계획의 선택과 배경에 대해서는 2장에서 기술하고, 모델링 결과와 데이터분석 과정은 3장에서 다룬다. 그리고 4장에서는 분석결과에 대한 요약과 함께 시사하는 바에 대해 논의하고자 한다.

2. 실험계획

Smart *et al.*(2003)에서도 기술한 바와 같이, 전해질을 이종 혼합물(Binary Mixture)보다는 삼종 혼합물(Ternary Mixture)로 제작하는 것이 보다 바람직하다고 판단되었으므로 본 연구의 범위는 삼종 혼합물로 국한하기로 한다. 단 기존 연구와는 달리 체계적인 DOME를 적용함으로써 용량특성에 대한 모델링 및 최적화의 수행이 가능하도록 하였다는데 본 연구의 의의를 들 수 있다.

기존 연구와 마찬가지로 본 실험에서도 전해질의 구성성분을 EC, DEC, DMC, EMC의 4가지로 고려하였다. 이해를 돕기 위해, 이들의 화학적 구조를 나타내면 다음 <Figure 2>에서 보는 바와 같다.

전해질의 역할은 리튬이온이 양극과 음극 사이를 이동할 때 전류를 통하게 하는 것인데, 이 과정은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



결국 전해질의 조성을 최적화함으로써 이러한 화학반응을 원활하게 이루어지도록 돕고자 한 것이다. 본 논문에서는 EC와 EMC를 전해질의 기본적인 조성으로 삼고 여기에 DMC 혹은 DEC를 섞는 방안을 고려하기로 한다. 이렇게 할 경우 Simplex Centroid Design이나 Simplex Lattice Design와 같은 실험계획법을 활용할 수 있으며 그 실험영역은 다음 <Figure 3>과 같이 나타낼 수 있다. 그림에서 A, B, C는 각각 EC, DEC, EMC(혹은 DMC)의 성분비율을 의미하고, $A + B + C = 1$ 임은 물론이다. 이들 계획의 특성과 실험점을 구성하는 방법에 대해서는 Park(2003)과 Cornell(2002)을 참고하기 바란다.

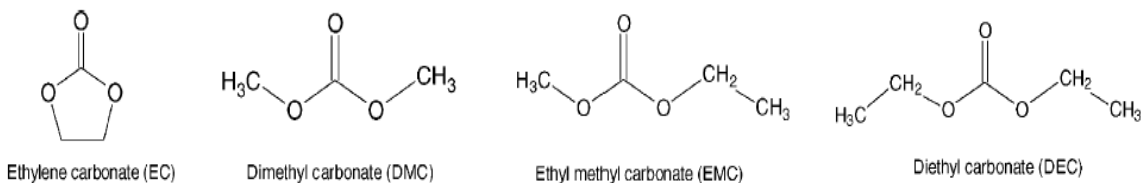


Figure 2. Chemical structures of alkyl carbonates(Smart *et al.*, 2003).

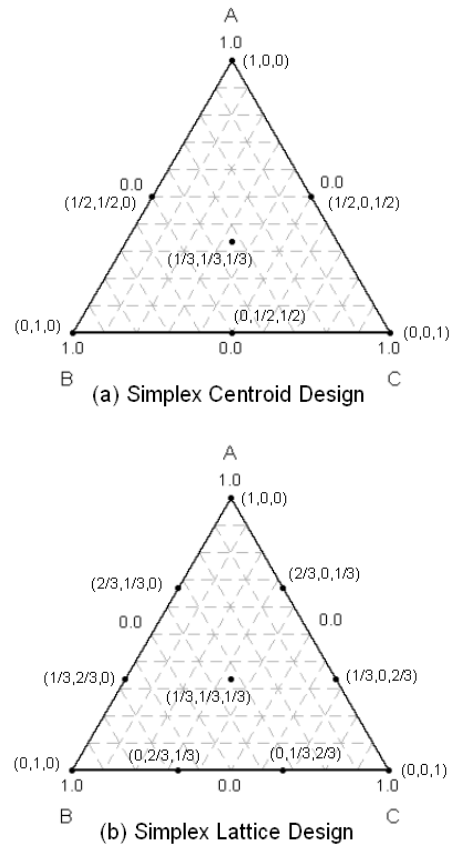


Figure 3. Simplex design plots ($k = 3$).

하지만 전지의 화학적 기능으로 볼 때, 개별 성분비가 특정 범위를 벗어나는 것은 허용할 수 없으므로 실험영역에서도 이를 반영하여야 한다. 즉 $A + B + C = 1$ 말고도

$$a_L \leq A \leq a_U, \quad b_L \leq B \leq b_U, \quad \text{and} \quad c_L \leq C \leq c_U$$

와 같이 성분비에 대한 범위제약이 함께 주어질 때에는 어떻게 해야 하는가? 물론 $a_L = b_L = c_L = 0$ 이고 $a_U = b_U = c_U = 1$ 이라면 <Figure 3>의 실험계획을 이용할 수 있지만 그렇지 않다면 꼭지점 계획법을 사용하는 것이 일반적이다. 다음 <Figure 4>는 본 논문에서 사용한 꼭지점 실험계획을 보여주고 있다. 단, 구체적인 수치는 대외비인 관계로 그림에는 실제 성분비를 0과 1 사이로 변환한 Pseudo-component로 나타내었다.

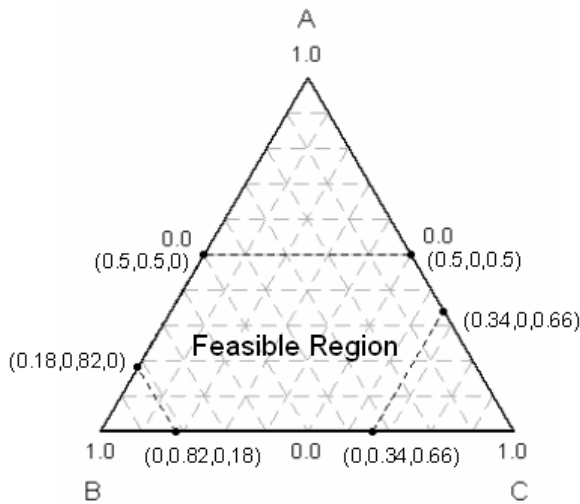


Figure 4. Extreme vertices design.

<Figure 4>에서 보는 바와 같이, 최적해를 찾기 위한 실험 가능영역은 Simplex 전체가 아니라 6개의 꼭지점을 갖는 다면체 내부로 한정된다. 실제로 본 연구의 실험에서는 6개의 꼭지점을 그대로 실험점으로 다루었다. 경우에 따라서는, 꼭지점 내부에 실험점을 추가할 수도 있겠으나 별도로 다루어야 할 외부인자 때문에 실험규모가 지나치게 커질 우려가 있으므로 혼합물 관련 실험점은 가급적 최소로 유지하고자 하였다.

용매성분 이외에 본 논문에서 실험에 포함될 인자는 3가지 첨가물질로서 모두 2수준이다. 여기에, 전해질에 혼합할 세 번째 성분을 뜻하는 2수준의 Indicator를 추가함으로써 총 4개의 외부인자를 다루게 된다. 요인배치법에 의한 $2^4 = 16$ 개의 실험점을 모두 포함할 경우 전체 실험규모는 $6 \times 16 = 96$ 회가 되어 너무 방대해진다. 따라서 실험횟수를 8회로 줄인 부분요인배치 2^{4-1}_{IV} 를 적용하기로 하였다. 결국 <Figure 4>의 혼합물 실험점에 2^{4-1}_{IV} 를 교차시킨 형태로서 전체 실험영역은 <Figure

5>에서 보는 바와 같이 설정되었다. 단 4개의 인자는 그림에서 D, E, F, G로 표시해 두었다.

사실 혼합물실험에 요인배치를 함께 적용하는 문제는 제조 현장에서 쉽게 발견할 수 있다. 어떻게 결합시킬 것인가에 관한 그 간의 이론적인 결과는 Cornell(2002)에 요약되어 있다. 중심점, 축점, 꼭지점에 따라 선별적으로 완전요인배치와 부분요인배치를 혼용하는 방안도 있고, 혼합물 실험점에 따라 부분요인배치의 Fraction을 바꿀 수도 있다.

이처럼 요인배치법을 어떻게 활용하는가는 모수추정에 영향을 주지만 꼭지점 계획법에 대해서는 관련연구가 미비하고 이에 본 연구에서는 <Figure 5>와 같이 가장 간단한 형태의 실험계획을 선택하였다.

Anderson and Whitcomb(2000)은 혼합물의 설계와 제조 간에 내재하는 교호작용을 발견하기 위한 ‘Crossed’ 실험계획의 유용함을 예시하였다. Nas *et al.*(1997)도 교차실험계획을 활용하여 한 식품의 최적 혼합조건을 연구하였다. 여기서 공정인자는 잡음으로 간주되고 있는데, 즉 제조공정의 변동에도 혼합물의 안정성을 계속 유지할 수 있는 혼합물 설계조건을 찾고자 한 것이다.

이와 비슷한 연구로 Goldfarb *et al.*(2003)은 공정인자 중 잡음인자, 즉 제조중에 제어하기 어려운 인자가 일부 포함되어 있을 때 최적조건을 구하기 위한 반응표면모형을 제시한 바 있다. 이들이 제안한 모형은 성능산포의 최소화를 동시에 추구할 때 유용하게 활용될 수 있다.

하지만 본 연구의 목적은 이차전지 용량의 평균을 최대화하는 데 국한되므로 용량의 분산을 최소화하는 문제는 다루지 않기로 한다. 이에 연구에서는 잡음인자는 고려되지 않으며 교차실험계획을 통해 혼합물 성분비와 외부변수와의 교호작용을 탐색한다. 따라서 전통적인 반응모형을 그대로 사용하여 데이터 분석을 수행하고자 한다.

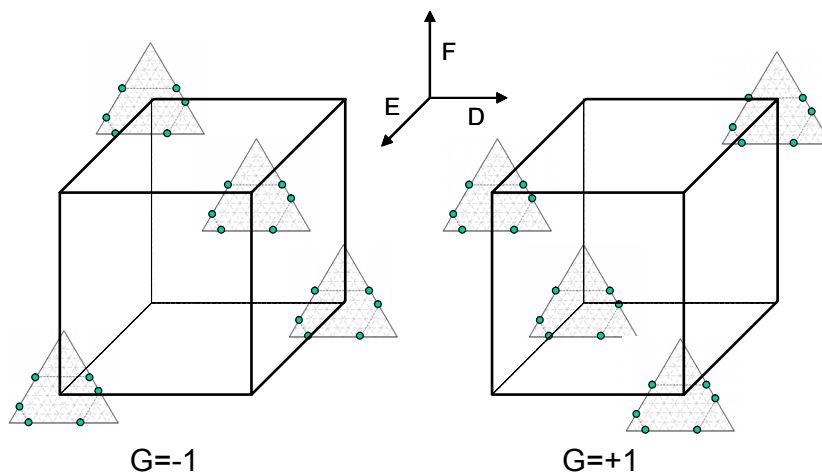


Figure 5. The combined experimental design using extreme vertices design and 2^{4-1}_{IV} fractional factorial design.

3. 데이터 분석

3.1 모형 및 실험 데이터

꼭지점계획법을 이용한 혼합물실험만을 고려할 때 반응모형은 다음과 같은 2차 모형으로 가정할 수 있다.

$$E(y) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

또한 요인배치만을 별도로 고려할 때 주효과와 교호작용으로 반응모형을 가정하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E(y) = a_0 + \sum_l a_l z_l + \sum_{l < p} a_{lp} z_l z_p \quad (2)$$

따라서 본 연구에서와 같이 혼합물 실험과 요인배치를 동시에 고려한 반응모형은 식 (1)과 (2)를 결합한 형태로서 다음과 같이 나타낼 수 있다(Cornell, 2002).

$$E(y) = \sum_i \gamma_i^0 x_i + \sum_{i < j} \gamma_{ij}^0 x_i x_j + \sum_l [\sum_i \gamma_i^l x_i + \sum_{i < j} \gamma_{ij}^l x_i x_j] z_l + \sum_{l < p} [\sum_i \gamma_i^{lp} x_i + \sum_{i < j} \gamma_{ij}^{lp} x_i x_j] z_l z_p \quad (3)$$

단 x_i 와 z_l 은 혼합물과 외부인자를 각각 뜻한다. 본 연구에서 식 (3)을 기본적인 반응모형으로 사용하고자 한다. 여기에 대한 자세한 내용은 Cornell (2002)를 참고하기 바란다.

<Table 1>은 본 연구의 실험계획표를 보여주고 있다. 전술한 바와 같이 두 개의 실험계획이 교차된 형태를 갖고 있다.

Table 1. Crossed design of experiments

No	1	2	3	4	5	6	7	8
D	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
E	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
F	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
G	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1

No	A	B	C
1	0.50	0.50	0.00
2	0.00	0.34	0.66
3	0.18	0.82	0.00
4	0.00	0.82	0.18
5	0.34	0.00	0.66
6	0.50	0.00	0.50

여기에 해당되는 실험점은 앞의 <Figure 5>에 이미 나타낸 바와 같고, 각 실험점에서는 2개의 특성치 y_1 과 y_2 가 얻어진다. 앞에서 설명한 것처럼 y_1 은 γ -레이트 용량으로서 망대특성이 되고 y_2 는 비가역용량이므로 망소특성에 해당된다.

3.2 기초적인 분석

<Table 1>로 얻어진 데이터를 분석하기 위해 통계 소프트웨어인 MINITAB®(2003)을 이용하기로 한다. 여기서 제시된 모델링 및 분석내용은 원본 데이터를 변환시켜 얻은 것으로, 결과를 서술하는 데에는 전혀 차이가 없음을 밝혀둔다. 먼저 y_1 과 y_2 에 대한 인자들의 주효과도(Main Effect Plot)를 도시하면 다음 <Figure 6>과 같다.

여기서 혼합물의 6가지 조건은 6수준 인자 하나로 취급하였으며 그림에는 이를 ABC로 표시하였다. 주효과도 하단에 제시

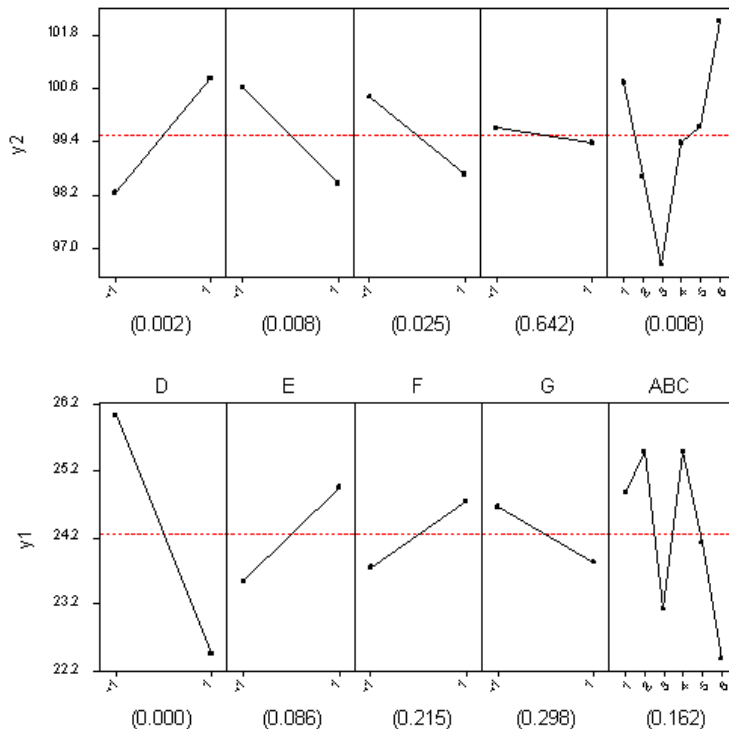


Figure 6. Main effect plots on y_1 and y_2 .

되어 있는 괄호 내 값은 F-검정에 따른 P값을 의미한다. 결과적으로 볼 때, y_1 에 대해서는 D와 E가 유의하며 y_2 에 대해서는 D, E, F가 유의함을 알 수 있다. 또 혼합물 성분을 의미하는 인자 ABC는 y_1 과 y_2 에 모두 영향을 주고 있고 y_2 에 대해 특히 유의한 것으로 나타났다. 반면, 인자 G의 경우를 보면 y_2 에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 즉 세 번째 혼합물로 DEC가 좋은가, EMC가 좋은가는 y_2 관점에서 볼 때 관계가 없음을 시사하는 것이어서 흥미롭다.

<Figure 6>을 통해 인자들의 바람직한 수준을 정할 수도 있으나 혼합물 조성비와의 교호작용이 존재한다면 이를 고려해야 한다. 사실 혼합물 조성비와 외부인자 간의 교호작용이 존재하는가의 여부는 본 논문의 주요 관심사 중 하나이다. 먼저 D, E, F, G의 수준별 효과가 6가지 혼합물 조성비에 따라 어떻게 변화하는가를 관찰하기 위해 교호작용도(Interaction Plot)를 다음 <Figure 7>과 같이 작성하였다.

마찬가지로 교호작용도 하단에 제시되어 있는 괄호 내 숫자는 F-검정에 따른 P값을 뜻한다. 대체로 볼 때 크게 유의한 교호작용은 없는 것으로 파악되지만, y_1 에 대해서는 G×ABC가 다소 효과가 있으며 y_2 에 대해서는 E×ABC가 교호작용을 어느 정도 보이고 있다.

따라서 혼합물의 최적 조성비를 외부인자의 수준과 무관하게 정하는 것은 다소 위험할 것으로 예상된다. 유효한 반응표면 모델링이 되기 위해서는 전술한 식 (3)을 이용하는 것이 바람직할 것이다.

3.3 y_1 과 y_2 의 반응표면 모델링

먼저 y_1 에 대해 MINITAB®(2003)을 이용하여 얻은 모델링 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \hat{y}_1 = & 24.7x_1 + 24.1x_2 + 26.9x_3 - 11.6x_1x_3 - 3.0x_1z_1 - 5.4x_1x_3z_1 \\ & (0.020) \quad (0.017) \quad (0.067) \\ & - 9.8x_2x_3z_1 + 0.8x_2z_2 + 5.3x_1x_3z_2 + 6.5x_1x_3z_3 - 8.3x_1x_2z_4 \\ & (0.000) \quad (0.112) \quad (0.009) \quad (0.002) \quad (0.001) \\ & + 4.2x_2x_3z_4 + 3.4x_1x_2z_2 + 6.5x_2x_3z_1z_2 - 6.5x_2x_3z_1z_3 + 6.7x_2x_3z_1z_4 \\ & (0.088) \quad (0.131) \quad (0.010) \quad (0.010) \quad (0.008) \quad (4) \end{aligned}$$

이 관계식을 얻기 위해 Stepwise Selection을 적용하였으며 임계치는 $\alpha_{IN} = \alpha_{OUT} = 0.15$ 로 하였다. 단 괄호 안에는 독자의 편의를 위해 각 항의 유의확률(p-value)을 적어두었다. 역시 혼합물의 성분비는 y_1 에 매우 유의하였고 외부인자와의 교호작용도 상당한 크기로 작용하고 있음을 알 수 있다. 앞서서도 지적하였듯이, 이는 혼합물의 최적 조성비와 외부인자의 최적조건을 독립적으로 결정해서는 곤란하다는 의미를 갖는다. 식 (4)의 유의성은 <Table 2>의 분산분석표에서 보는 바와 같이 매우 높은 것으로 나타났다. 아울러 R^2 와 Adjusted R^2 는 각각 80.68%와 71.62%로서 식 (4)의 회귀적합 결과는 충분한 설명력을 갖는 것으로 판단된다.

Table 2. ANOVA on y_1

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	15	430.019	28.668	8.910	0.000
Residual Error	32	102.981	3.218		
Total	47	533.000			

식 (4)를 최대화하기 위해 MINITAB®(2003)의 Response Optimizer 기능을 이용한 결과, 다음과 같은 최적조건을 얻었다.

$$(A, B, C,) = (0, 0.43, 0.57)$$

$$(D, E, F, G) = (-1, -1, +1, -1)$$

이 조건에서 기대되는 특성치는 $\hat{y}_1 = 31.54$ 로 얻어졌으며 Response Surface는 다음과 같다.

마찬가지로 y_2 에 대해 모델링을 수행한 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \hat{y}_2 = & 112.4x_1 + 96.5x_2 + 92.6x_3 - 15.7x_1x_3 - 22.0x_2x_3 + 2.0x_2z_1 \\ & (0.041) \quad (0.011) \quad (0.004) \\ & + 5.9x_1x_3z_1 - 1.4x_2z_2 - 1.7x_3z_2 - 3.1x_1z_3 - 1.2x_2z_1z_3 \\ & (0.029) \quad (0.048) \quad (0.055) \quad (0.007) \quad (0.076) \quad (5) \end{aligned}$$

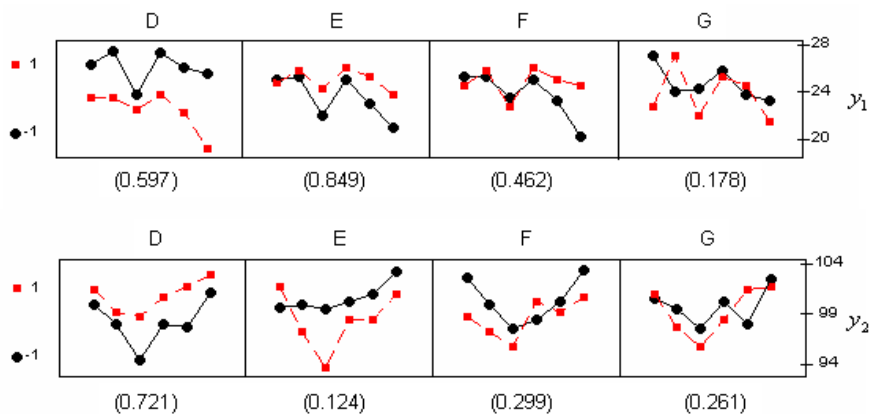


Figure 7. Interaction plots on y_1 and y_2 .

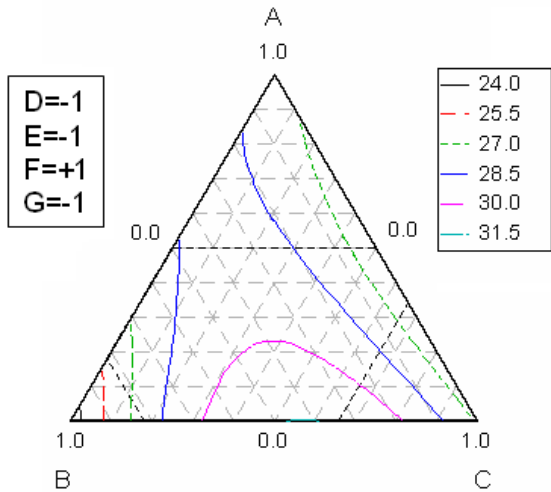


Figure 8. Response surface plot of \hat{y}_1 .

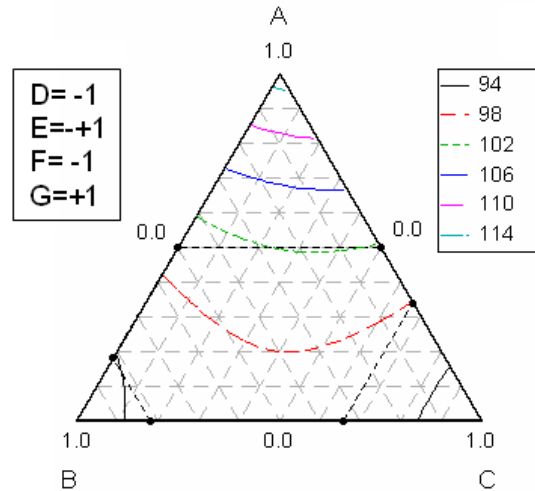


Figure 9. Response surface plot of \hat{y}_2 .

역시 괄호 안은 해당 항의 유의확률을 뜻한다. 식 (4)와 비교했을 때 특이한 사실은 식 (5)에서 z_4 를 찾아볼 수 없다는 점이다. 다시 말해 인자 G는 y_2 에 유의한 영향을 미치지 않는다는 것으로, 기술적인 관점에서 볼 때 제 3의 전해질 성분으로 DEC를 쓸지 EMC를 쓸지는 비가역용량 자체에 차이가 없음을 시사한다. 다음 <Table 3>에는 y_2 에 대한 분산분석 결과가 요약되어 있다. 식 (4)와 마찬가지로 식 (5)도 역시 통계적으로 볼 때 매우 유의한 결과임을 알 수 있다. 비록 R^2 와 Adjusted R^2 이 각각 61.44%와 51.02%로서 설명력은 다소 떨어지는 것으로 나타났지만 식 (5)는 y_2 에 주요한 영향을 미치는 효과를 식별하고 그 경향성을 분석할 충분한 근거를 제시해 주고 있다. 오히려 R^2 를 높이기 위해 고차의 모형적합을 시도하는 것은 중심점이 포함되지 않은 꼭지점계획법을 사용했다는 점을 고려할 때 다소 무리가 있고 추가로 고려해야 할 특성과 인자가 많은 본 사례에서도 크게 바람직하지 않을 것으로 판단된다. 물론 중심점을 포함할 경우 실험규모는 다시 크게 증가한다는 점을 염두에 두어야 한다.

역시 MINITAB®(2003)의 Response Optimizer 기능을 이용해서 다음과 같은 최적조건을 얻었다.

$$(A, B, C) = (0.18, 0.82, 0)$$

$$(D, E, F, G) = (-1, +1, -1, +1)$$

여기서 기대되는 특성치는 $\hat{y}_2 = 93.76$ 이며 <Figure 9>는 이 조건에서의 Response Surface를 보여주고 있다.

Table 3. ANOVA on y_2

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	10	359.989	35.999	5.900	0.000
Residual Error	37	225.927	6.106		
Total	47	585.917			

실험결과를 토대로 지금까지 y_1 과 y_2 에 대한 반응표면과 최적조건에 대해 살펴보았다. 여기서 한 가지 논의해야 할 사항은 과연 이 결과가 기존 조건에 비해 얼마나 바람직한가를 보이는 것이다. 즉 기존의 방식대로 EC와 DMC 만으로 조성한 Binary Mixture와 여기에 DEC 혹은 EMC를 추가시킨 Ternary Mixture 간에 용량특성이 얼마나 차이가 있을까를 비교해야 한다. 식 (4)와 (5)에 각각 $(x_1, x_2, x_3) = (0.5, 0.5, 0)$ 를 대입하면 Binary Mixture를 적용했을 때는 $\hat{y}_1 = 28.37$, $\hat{y}_2 = 99.74$ 로 각각 추정할 수 있다. 따라서 앞에서 구한 것과 같이 Ternary Mixture를 이용하면 γ -레이트 용량과 비가역 용량은 각각 11.1%와 9.4%만큼 개선되는 셈이다. 보다 엄밀한 검토가 요구되겠지만, 이 정도라면 이차전지 전해액 조성으로 Ternary Mixture를 채택하는 것은 불가피할 것으로 판단된다.

3.4 두 가지 특성을 고려한 최적화

앞 절에서 제시한 것처럼, y_1 을 최대화하는 조건과 y_2 를 최소화하는 조건에는 다소 차이가 있다. 하지만 제품설계는 결국 이들을 종합한 하나의 조건으로 결정되어야 하므로 개별특성의 최적화는 큰 의미가 없다. 실험계획법 분야에서 여러 특성을 동시에 다루는 대표적인 방법 중 하나는 Derringer and Suich(1980)이 제안한 호감도함수(Desirability Function)이다. Goldfarb *et al.*(2003)이 지적한 바와 같이 호감도함수는 Design-Expert, Statistica, Minitab 그리고 JMP 등과 같은 통계분석 소프트웨어 패키지에 구현이 되어 있을 정도로 대중적으로 사용되고 있다.

이에 본 논문에서도 호감도함수를 통해 최적조건을 제시하기로 한다. 다특성 반응표면 최적화에 대해 관심이 있거나 관련 연구의 목록을 얻고 싶은 독자는 Myers *et al.*(2004)를 참고하기 바란다.

먼저 m 개의 개별특성에 대한 호감도를 평가한 후 그들의 기하평균으로서 전체 호감도(Composite Desirability)를

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_m)^{1/m} \quad (6)$$

과 같이 계산하여 성능평가의 기준으로 삼게 된다. 단 개별특성에 관한 호감도함수는 다음과 같이 정의된다.

• 망대특성:

$$d = \left(\frac{y - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} \right)^r, \quad y_{\min} < y < y_{\max}$$

• 망소특성:

$$d = \left(\frac{y_{\max} - y}{y_{\max} - y_{\min}} \right)^r, \quad y_{\min} < y < y_{\max}$$

• 망목특성:

$$d = \begin{cases} \left(\frac{y - y_{\min}}{T - y_{\min}} \right)^r, & y_{\min} < y < T \\ \left(\frac{y_{\max} - y}{y_{\max} - T} \right)^s, & T < y < y_{\max} \end{cases}$$

단 r 과 s 는 각각 개별특성에 주어진 가중치이고 T 는 망목특성에서의 목표치를 의미한다. Derringer(1994)는 전체 호감도에 특성 간의 중요도를 반영할 수 있도록 식 (6)을 다음과 같이 확장할 것을 제안하였다.

$$D = (d_1^{w_1} \times d_2^{w_2} \times \dots \times d_m^{w_m})^{1/(w_1 + w_2 + \dots + w_m)} \quad (7)$$

단 w_1, w_2, \dots, w_m 는 개별특성의 중요도를 뜻한다.

본 논문에서는 $r = s = 1$ 인 선형 호감도함수를 가정하고, 48개 실험결과로부터 구한 최소값과 최대값을 y_{\min} 과 y_{\max} 로 삼기로 한다. 아울러, y_1 이 y_2 보다 더 중요하다는 판단에서 중요도를 2:1로 가정하고 호감도를 최대화하는 조건을 다음과 같이 얻었다.

$$(A, B, C) = (0.16, 0.18, 0.66) \quad (8)$$

$$(D, E, F, G) = (-1, +1, +1, -1)$$

다음 <Figure 10>은 이 조건에서 y_1 과 y_2 에 대한 Mixture Response Plot을 각각 보여주고 있다. 이 조건에서 $\hat{y}_1 = 28.80$ 와 $\hat{y}_2 = 95.92$ 로 추정됨에 따라 호감도는

$$D = \sqrt[3]{3} \text{ of } d_1^2 \times d_2 = \sqrt[3]{3} \text{ of } 0.86 \times 0.58 = 0.76$$

로 계산된다. 참고로 Binary Mixture 조건, 3.3절에서 특성치 별로 구한 조건, 호감도를 최대화하는 조건 (8)을 Simplex Plot으로 함께 나타내면 다음 <Figure 11>과 같다.

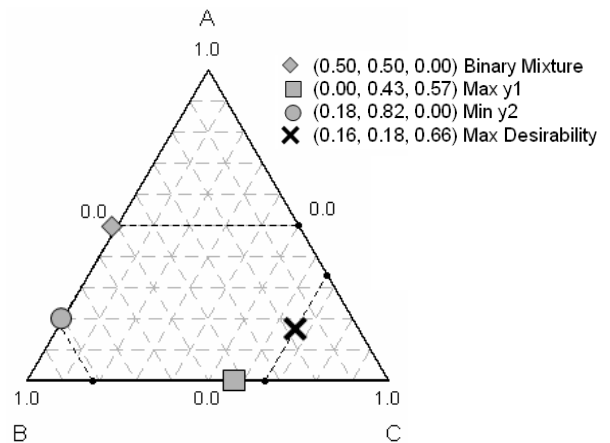


Figure 11. Simplex plot to compare mixture conditions.

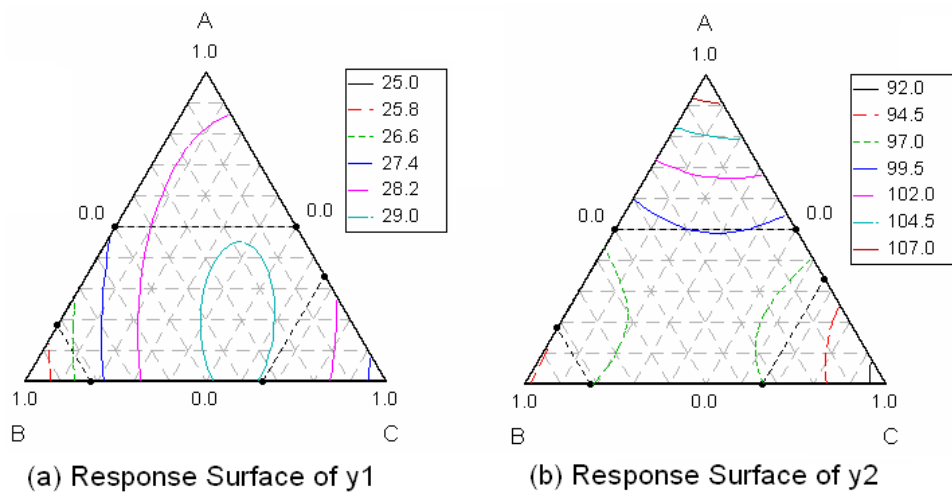


Figure 10. Mixture contour plots of estimated responses at The Optimum Condition.

그림으로부터, 본 실험을 통해 호감도를 최대화하도록 얻어진 Ternary Mixture 조성은 기존의 Binary Mixture 조성과는 커다란 차이가 있음을 알 수 있다. 한편 이 경우 외부인자의 수준을 같게 하고 Binary Mixture를 따를 때, 각각 $\hat{y}_1 = 27.47$ 과 $\hat{y}_2 = 97.85$ 이었으므로 호감도는

$$D = \sqrt{3} \text{ of } d_1^2 \times d_2 = \sqrt{3} \text{ of } 0.78 \times 0.48 = 0.66$$

과 같이 계산된다. 따라서 Ternary Mixture는 호감도 관점에서 볼 때 약 14.0%의 개선을 가능하게 한다.

4. 토 의

본 연구는 실험계획법을 통해 이차전지의 품질특성 중 용량을 개선하는 문제를 다루었다. 특히 전해질 용매의 최적 조성비를 찾기 위해 혼합물 실험계획법을 이용하였고 조성비와 타인자 간의 교호작용을 고찰하기 위해 부분요인배치도 함께 포함시켰다. 본 연구는 혼합물 실험계획법을 이차전지의 설계 분야에 적용해서 여러 외부인자의 조건을 동시에 고려한 최적 조성비를 구하였다는 데 의의가 있다.

통계 소프트웨어를 이용해 실험 데이터를 분석한 결과, 혼합물성분과 외부인자는 모두 유의한 것으로 나타났다. 특히, 식 (4)와 (5)로부터 혼합물 성분비와 외부인자 간에는 유의한 교호작용이 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 전해질 용매의 최적 조성이 전지에 함께 들어가는 염이나 첨가제의 양에 따라 변화할 수 있음을 시사하는 것으로 이차전지의 설계에 중요한 의미를 갖는다. 본 실험에서도 y_1 에 대한 최적 조성비는 D, E, F, G의 조건이 $(-1, -1, +1, -1)$ 일 때 얻어졌고 y_2 에 대해서는 $(-1, +1, -1, +1)$ 에서 최적 조성비가 얻어졌다. 하지만 y_1 과 y_2 를 동시에 고려한 호감도를 최대화하는 조성비는 $(-1, +1, +1, -1)$ 에서 발견된 점에 주목할 필요가 있다.

또한 <Figure 12>은 이들 외부인자의 조건에 따라 혼합물의

최적 조성비가 존재하는 영역이 어떻게 달라지는지 보여주고 있다.

단, 그림에서 밝게 표시된 부분은 $25 \leq \hat{y}_1 \leq 50$ 와 $75 \leq \hat{y}_2 \leq 100$ 를 동시에 만족하는 영역으로서 곧 실행 가능영역을 의미한다. 즉 y_1 과 y_2 를 동시에 고려한 최적해는 D, E, F, G가 $(-1, -1, +1, -1)$ 일 때 왼쪽 구석이나 오른쪽 구석에 존재하며, $(-1, +1, -1, +1)$ 하에서는 오른쪽 상단 구석에서 최적해가 발견된다. 특히 두 번째 경우는 실행 가능영역이 너무 좁은 관계로 바람직한 조건을 찾기가 쉽지 않을 것이다. 반면 $(-1, +1, +1, -1)$ 의 조건은 실행 가능영역이 넓기 때문에 여러 가지 대안을 고려할 수 있으며 제 3의 품질특성이 추가되더라도 바람직한 혼합비를 비교적 쉽게 찾을 수 있다. 따라서 본 연구에서 발견한 외부인자들의 최적조건은 Operating Window가 크다는 점에서 실무적으로도 의의를 갖는다.

한편, 본 연구에서는 y_1 과 y_2 에 대한 중요도를 2:1로 가정하고 호감도를 크게 하는 조건을 구하였다. 최적조건이 이 가정에 얼마나 민감한가를 확인한 결과, 중요도가 1:1이나 3:1로 변화하여도 최적조건은 크게 변화하지 않는 것으로 나타났다.

본 연구의 내용은 평균용량의 개선에 초점을 두었지만 용량의 산포를 줄이는 것도 실무적으로 중요한 관심사이다. 성능산포를 동시에 다루기 위해서는 크게 두 가지 방안이 검토될 수 있다. 첫 번째는 <Table 1>의 실험계획에 잡음인자를 포함시키는 방안으로 Goldfarb *et al.*(2003)이 제안한 것이다. 잡음인자를 u 라고 할 때, \hat{y} 를 얻은 후 $E_u(\hat{y})$ 와 $Var_u(\hat{y})$ 혹은 기대손실 $E_u(\hat{y} - \tau)^2$ 를 구해서 최적해 $(\mathbf{x}^*, \mathbf{z}^*)$ 를 찾는 것이다. 여기서 τ 는 y 의 목표치를 뜻한다. 두 번째는 <Table 1>의 각 실험점에서 분산을 먼저 추정한 후 이를 모델링하고 최적조건 $(\mathbf{x}^*, \mathbf{z}^*)$ 를 찾는 방안이다. 이를 위해서는 각 실험점마다 반복관측이 이루어져야 한다. 어느 쪽이나 본 연구에서 다룬 모형 (3)에 대한 수정을 요하게 되는데, 향후의 연구방향은 이처럼 성능산포를 동시에 고려할 수 있도록 추진되는 것이 바람직할 것이다.

본 실험에서 다룬 Ternary Mixture는 기존의 Binary Mixture에

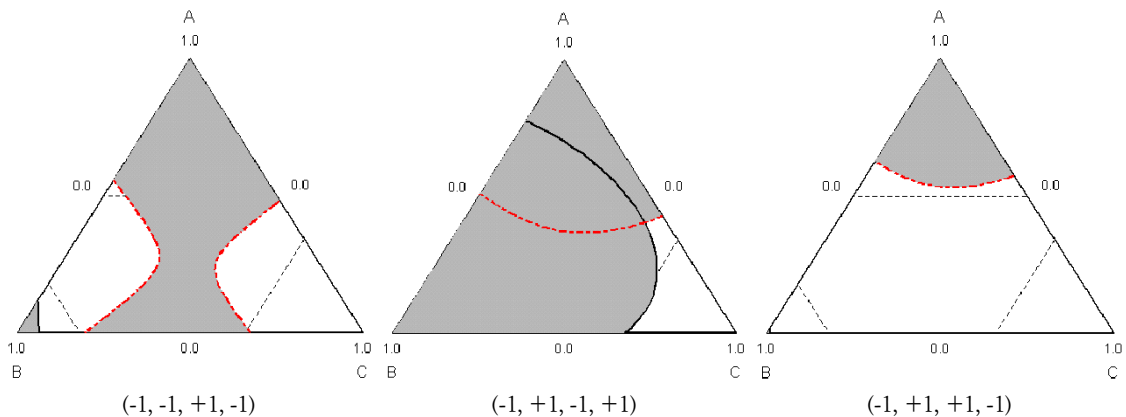


Figure 12. Overlay plots of \hat{y}_1 and \hat{y}_2 at Three Process Conditions.

비해 다소 나은 성능을 보여주었다. 특히 새롭게 첨가된 세 번째 성분은 많이 포함될수록 더 나은 결과를 보여주었으므로 그 한계치를 더 늘릴 수 있는지에 대해 기술적인 검토가 필요하다 하겠다. 뿐만 아니라 본 연구를 Smart *et al.*(2003)이 시도한 것처럼 EC, EMC, DEC, DMC의 네 가지 성분 모두를 혼합물에 포함시키는 문제로 확장하는 것도 유익할 것으로 전망된다.

참고문헌

Anderson, M. and Whitcomb, P. (2000), Design experiments that combine mixture components with process factors, *Chemical Engineering Progress*, 96 (12), 27-32.

Aurbach, D., Talyosef, Y., Markovsky, B., Markevich, E., Zinigrad, E., Asraf, L., Gnanaraj, J. and Kim, H. (2004), Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, *Electrochimica Acta*, 50, 247-254.

Broussely, M. and Archdale, G. (2004), Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5-10 years, *Journal of Power Sources*, 136, 386-394.

Chen, J., Tsai, C., Yao, C., Sheu, Y. and Shih, H. (1997a), Experimental design method applied to Li/LiCoO₂ rechargeable cells, *Materials Chemistry and Physics*, 51, 190-194.

Chen, J., Yao, C., Sheu, Y. and Shih, H. (1997b), The study of carbon half-cell voltage in lithium-ion secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 68, 242-244.

Cornell, J. (2002), *Experiments with Mixtures*, Wiley, New York.

Derringer, G. (1994), A balancing act: optimizing a product's properties, *Quality Progress*, 27, 51-58.

Derringer, G. and Suich, R. (1980), Simultaneous optimization of several response variables, *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214-219.

Goldfarb, H., Borror, C. and Montgomery, D. (2003), Mixture-process variable experiments with noise variables, *Journal of Quality Technology*, 35(4), 393-405.

Han, W. C. (2000), *Polymer Battery*, Seongandang, Seoul, Korea.

MINITAB® (2003), Release 13.32, Minitab Inc, State College, PA.

Myers, R. H., Montgomery, D. C., Vining, G. G., Borror, C. M. and Kowalski, S. M. (2004), Response surface methodology: A retrospective and literature survey, *Journal of Quality Technology*, 36(1), 53-77.

Nas, T., Fargestad, E. M. and Cornell, J. (1998), A comparison of methods for analyzing data from a three component mixture experiment in the presence of variation created by two process variables, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 41, 221-235.

Park, S. H. (2003), *Contemporary Experimental Design*, Minyoungsa, Seoul, Korea.

Smart, M., Ratnakumar, B., Whitcanack, L., Chin, K., Surampudi, S., Croft, H., Tice, D. and Staniewicz, R. (2003), Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes, *Journal of Power Sources*, 119, 349-358.

Wilson, A., Zank, G., Eguchi, K., Xing, W. and Dahn, J. (1997), Pyrolysed silicon-containing polymers as high capacity anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 68, 195-200.



김성준
 연세대학교 응용통계학과 학사
 KAIST 산업공학과 석사
 KAIST 산업공학과 박사
 현재: 강릉대학교 산업시스템공학과 부교수
 관심분야: 품질경영, 지능정보, SPC/DOE



박종인
 홍익대학교 산업공학과 학사
 KAIST 산업공학과 석사
 KAIST 산업공학과 박사
 현재: LG화학 경영혁신팀 부장
 관심분야: 식스시그마, 신뢰성, 품질경영