

리튬금속 음극/전해질 계면반응에 미치는 전해질 농도의 영향

서희영, 정순기
순천향대학교 나노화학공학과
hamin611@sch.ac.kr

Electrolyte-Concentration Effects on Interfacial Reactions Between Lithium Negative Electrode and Electrolyte

Hee-Young Seo, Soon-Ki Jeong
Dept. of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

요 약

본 논문에서는 리튬금속을 음극으로 하는 반전지에 여러 농도의 전해질을 사용하여 그에 따른 충/방전 효율과, 음극 표면을 관찰하는 것에 의해 전해질 농도가 음극/전해질 계면반응에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 또한 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 사용하여 표면에 생성되는 물질의 조성과 구조를 해석하였다.

1. 서론

최근 휴대기기의 보급과 전기자동차에 대한 연구가 주목받고 있는 가운데, 그에 상응하는 고 에너지 밀도 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 이차전지의 음극 재료로 많은 물질이 제안되어 있는데 그중에서도 리튬금속은 중량에너지 밀도가 높고($3,860\text{mAhg}^{-1}$) 산화환원전위가 낮은(표준수소전극에 대해 -3.045V) 특성을 가지고 있어 고 에너지밀도 전지의 음극으로서 유망하다. 하지만 충/방전 과정에서 생성되는 수지상 리튬(dendrite lithium)과 고립리튬(dead lithium)이 안전성과 전지수명에 영향을 주어 실용화가 늦어지고 있다[1,2]. 따라서 리튬금속을 음극으로 사용하기 위해서는 이를 억제하는 것이 필수적이라 할 수 있는데, 지금까지의 연구를 살펴보면 새로운 전해질을 개발하거나 HF, CO_2 등의 첨가제를 첨가하는 방법이 주가 되어왔다[3-6]. 본 연구에서는 첨가제를 사용하지 않고, 전해질의 농도만을 변화시켜 음극과 전해질 계면반응에 미치는 영향을 전기화학적 실험과 표면 관찰을 통해 알아보았다.

2. 실험

사이클 특성과 주사전자현미경(SEM), 광전자분광(XPS)측정을 위해 PTFE로 만들어진 3전극 cell을 이용하여, 작업 전극으로는 니켈 기판을, 상대전극 및 참조전극으로는 리튬 foil을 사용 하였다. 전해질로는 propylene carbonate (PC)에 1, 1.21, 1.53, 2.15M이 되도록 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (LIBETI)를 용해시킨 비수용액을 사용하였다. 사이클 특성 평가를 위해서는 0.4mAcm^{-2} 의 전류밀도로 0.25Ccm^{-2} 의 리튬을 석출시킨 후, 전극 전위 1.5V (vs. Li/Li^+)까지 방전을 하였다.

투과형전자현미경(TEM)관찰을 위한 시료는 니켈 그리드를 작업 전극으로 하여 사이클 특성 측정과 동일한 조건으로 충/방전에 의해 제작되었다. 충/방전이 종료된 후, glove box 안에서 셀의 해체 및 전극의 세척이 이루어졌고, 자체 제작된 TEM 전용 밀폐 시료 홀더를 이용하여 공기와 접촉시키지 않은 상태로 시료를 이동시켰다.

XPS측정은 X-ray 소스로 $\text{MgK}_\alpha(1253\text{ eV})$ 빔을 사용하여 $5 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 이하의 고 진공 하에서 측정되었

다(8kV, 30mA).

모든 전기화학적 실험은 아르곤 가스로 채워진 glove box(dew point $\leq -80^{\circ}\text{C}$) 안에서 이루어졌다.

2. 결과 및 고찰

2.1. 사이클 특성

Fig. 1에 다양한 농도의 전해질을 사용하여 얻어진 리튬의 전기화학적 석출/용해 반응에 관한 사이클 효율을 비교해 놓았다. 1M LiBETI/PC용액을 사용한 경우 15사이클 전·후로 급격히 효율이 감소하는 반면, 2.15M의 경우에는 50사이클에서도 약 70~80%의 고효율을 유지하였다. 이와 같은 리튬 석출/용해 반응의 전해질 농도 의존성의 원인은 농도가 높아짐으로 인해 리튬이온에 용매화되는 PC의 수가 감소하여, 석출/용해 반응에 참여하는 리튬 이온의 용매화 상태가 변화하는데 따른 것으로 추측된다[8].

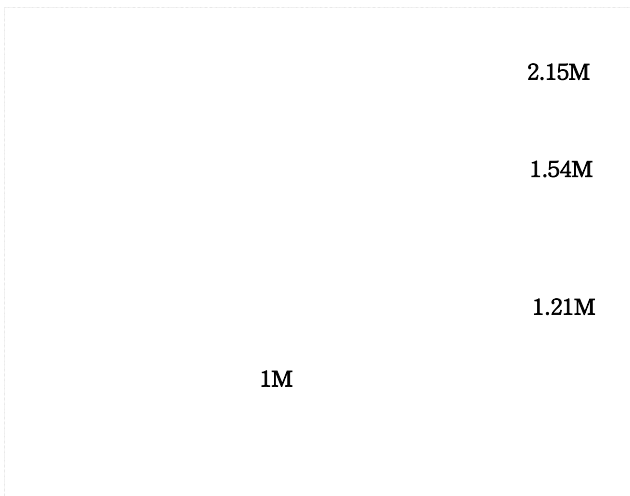


Fig. 1. Cycling efficiencies in LiBETI/PC solutions.

2.2. 표면 관찰

Fig. 1에서 보였던 농도에 따른 사이클 효율의 변화는 고농도의 전해질에서 고성능의 표면피막 (Solid Electrolyte Interface, SEI)이 생성되었음을 의미하는데, 얇고 안정한 표면피막이 형성되면 dendrite의 억제에 효과가 있다고 알려져 있다[9, 10]. 따라서 이를 확인하기 위해 측면 관찰이 가능한 TEM과 종래에 많이 사용되어 오던 SEM[3, 10]을 이용하여 충·방전 후 표면의 상태를 관찰하였다.

Fig. 2에 TEM으로 관찰한 dendrite의 형상을 나타내었는데, dendrite의 평균두께를 측정해보면 1M, 2.15M에서 각각 약 300nm, 180nm 정도이고, 그를 감싸고 있는 SEI의 두께는 각각 약 40nm, 25nm 정

도로 측정되었다. dendrite나 SEI 모두 고농도의 전해질을 사용하였을 경우에 더 얇게 형성된 것을 알 수 있었다. Fig. 3에 나타낸 SEM상에서도 이와 같은 경향을 보이는데, 같은 측정배율임에도 dendrite의 두께가 저농도에서 더 두껍게 관찰되었다. 또한 여기에 나타내지는 않았지만, 전체적인 전극상의 dendrite의 형상이 1M의 전해질에서는 뭉쳐져 있거나 수직방향으로 뻗은 형상이 많은 반면, 2.15M에서는 전극표면과 평행인 방향성을 띄고 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 확실한 메카니즘은 알 수 없지만 전해질의 농도가 표면 피막과 dendrite생성에 어떠한 영향을 주어 전지의 효율을 증대 시킨 것이라 추측해 볼 수 있다.

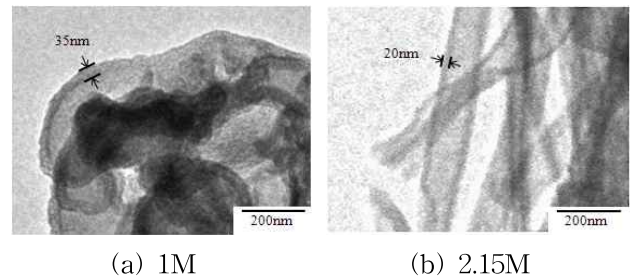


Fig. 2. TEM images obtained after 30 cycles of Ni electrode in LiBETI/PC solutions.

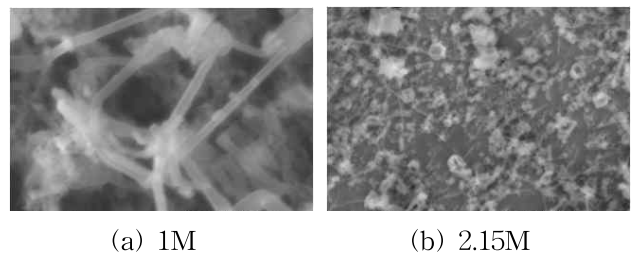


Fig. 3. SEM images obtained after 30 cycles of Ni electrode in LiBETI/PC solutions.

2.3. XPS 측정

각 농도에서 충·방전 후의 전극 상에 석출된 물질의 조성을 알아보기 위해 XPS를 측정한 후, 그 중에서 Li1s 피크(61~53eV)를 Fig. 4에 나타내었다. 이 스펙트라를 기초로 충·방전 후 전극 표면에 생성될 것이라 예상되는 물질의 binding energy[11, 12]를 참고로 하여 각각의 구성비를 table 1에 비교하였다. 두 전해질 모두 Li₂O, Li₂CO₃, LiF와 미량의 LiOH가 표면에 생성되며 1M에서는 LiF가 74.51%로 가장 많은 조성을 차지하고 있지만, 2.15M에서는 Li₂CO₃가 55.25%로 1M과 다른 양상을 나타내었다.

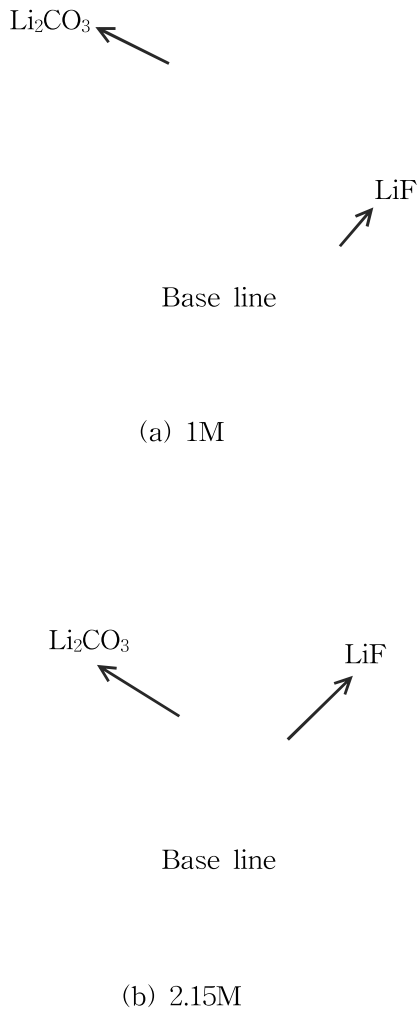


Fig. 4. The XPS spectra of Li1s for the film formed on the Ni electrode in LiBETI/PC solutions.

Table 1. Contents of Ni electrode surface by XPS spectra

		Li ₂ O	LiOH	Li ₂ CO ₃	LiF
	eV	53.6	54.4	55.5	56.5
%	1M	3.00	~0	22.49	74.51
	2.15M	1.70	~0	55.25	43.05

3. 결론

리튬금속 음극/전해질 계면반응은 전해질 농도에 크게 영향을 받는다. 사이클 특성 실험에서 1M 보다 2.15M의 고농도 전해질을 사용하였을 경우 효율이 높게 나타났으며, TEM과 SEM을 통해 고농도의 전해질에서의 dendrite나 SEI의 두께가 더 얇다

는 것을 확인하였고, XPS의 측정을 통해 표면의 성분을 확인하여 조성이 다르다는 것을 알 수 있었다. 아직 확실한 원인은 밝혀지지 않았지만 전지 성능이 전해질 농도의 영향을 받는 것은 PC의 용매화 수와 고성능의 피막 형성에 있을 것이라 추정 되고, 앞으로 이러한 농도의존현상을 확실하게 밝혀 낼 수 있는 연구가 진행되어야 할 것이다.

참고문헌

[1] Z. Takehara, *J. Power Sources*, 68(1), 82 (1997).
 [2] M. Mori, Y. Naruoka, and K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.*, 145(7), 2340 (1998).
 [3] S. Shiraishi, K. Kanamura, and Z-I. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, 146(5), 1633 (1999).
 [4] Y. Ein-Eli, D. Aurbach, *J. Power Sources*, 54, 281 (1995).
 [5] M. Ishikawa, S. Machino, M. Morita, *J. Power Sources*, 473, 279 (1999).
 [6] K. Naoi, M. Mori, Y. Naruoka, W. M. Lamanna, and R. Atanasoski, *J. Electrochem. Soc.*, 146(2), 462 (1999).
 [7] K. Kanamura, S. Shiraishi, and Z-I. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, 141(9), 108 (1994).
 [8] S-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 6(1), A13 (2003)
 [9] K. Kanamura, S. Shiraishi, and Z-I. Takehara, *J. Applied Electrochemistry*, 29(7), 869 (1999).
 [10] A. T. Ribes, P. Beaunier, P. Willmann, and D. Lemordant, *J. Power Sources*, 58, 189 (1996).
 [11] S. Shiraishi, K. Kanamura, Z-I. Takehara, *J. Applied Electrochemistry*, 25, 584 (1995).
 [12] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvere, D. Lemordant, D. Gonbeau, *J. Applied Surface Science*, 253, 4895 (2007)