

리튬 이온 전지의 용매 분해 반응에 대한 연구

정광일 · 최병두 · 김신국 · 김우성 · 최용국[†]

전남대학교 자연과학대학 화학과

Studies on decomposition of solvent for lithium-ion battery

Kwang-il Chung, Byeong-doo Choi, Shin-Kook Kim, Woo-Seong Kim and Yong-Kook Choi[†]

Department of Chemistry, Chonnam National University
Kwangju 500-757, Korea

초 록

1 M LiPF₆/EC:DME(1:1) 전해질 용액에서 시간-전위차법, 순환 전압-전류법, 시간-전류법, 그리고 임피던스법을 이용하여 리튬 이온 전지의 충전 용량을 조사하였고 초기 충전과정에서 용매 분해로 형성된 필름의 영향을 알아보았다. 충전 결과에 따르면, 1 M LiPF₆/EC:DME를 이용한 반쪽전지의 초기 비가역 용량은 상당히 크게 나타났다. 이러한 비가역 용량은 대부분 용매 분해에 의한 것으로 해석되었으며, 용매 분해로 인하여 MPCF 전극 표면에 필름이 형성되었다. 초기 충전과정에서 형성된 필름은 방전과정에서 산화되지 않았으며 2번째 충전부터 용매 분해는 더 이상 관찰되지 않았다. 또한 초기 충전과정에서 EC:DME 용매속의 Li⁺ MPCF 층 속으로 삽입될 때 용매와 함께 삽입됨을 알 수 있었다. 이러한 삽입이 진행될 때 MPCF표면의 입자들이 박리되고, 박리된 입자들과 용매 분해 생성물들이 서로 섞여 필름을 형성하므로써 필름의 저항은 크게 나타났다.

Abstract – The electrochemical behavior of film and charge-discharge capacity of Li⁺-ion cell in 1 M LiPF₆/EC:DME (1:1, by volume ratio) electrolyte solution was studied using chronopotentiometry, cyclic voltammetry, chronoamperometry, and impedance spectroscopy. The first irreversible capacity was higher than the second irreversible capacity because of solvent decomposition. Especially, passivation film that is electron insulating and ionic conducting were formed on the MPCF by solvent decomposition during the first charge. The solvated Li⁺ is co-intercalated with solvent into MPCF electrode. Part of the MPCF is exfoliated during co-intercalation of solvent-Li⁺. The MPCF ends up nonuniformly covered by a relatively thick layer of exfoliated particles embedded in a matrix of product by solvent decomposition.

Key words : Li-ion battery, Charge-discharge capacity, Solvent decomposition, Intercalation/deintercalation

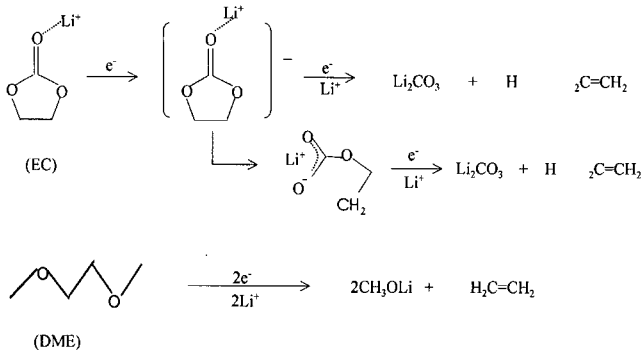
1. 서 론

Li를 이용한 2차 전지는 부극으로서 Li 금속을 사용하는 Li-전지와 탄소 재료를 사용하는 Li-이온 전지로 나눌 수 있다. Li 금속을 부극으로 사용할 경우, 충전(방전이 계속될수록 Li 금속표면에 Li의 덴드라이트의 형성때문에 정극과 단락되어 싸이클 수명이 짧아지고 폭발의 위험성이 있는 결점이 있다. 그러나 부극 활물질로 탄소 재료를 사용하는 Li-이온 전지의 경우, Li⁺의 가역적인 삽입/탈삽입 과정이 수행되기 때문에 탄소 재료 표면에 덴드라이트의 위험성이 없다.^{1,2} 이와같은 이유로 Li-이온 전지는 긴 싸이클 수명을 갖을 수 있다. 또한 Li-이온 전지는 4 V에 가까운 높은 방전전압과 우수한 중량 에너지 밀도를 가지며 자기방전이 작아서 2차 전지로서 매우 유망한 전지이다. 이러한 Li-이온 2차 전지에 대한 연구방향은 크게 정극 활물질에 대한 연구, 부극 활물질에 대한 연구, 그리고 전해질 용액에 대한 연구로 나눌 수 있다. 그 중 전해질 용액에 대한 연구는 정극, 부극 활물질에 대한 연구 못지 않게 중요하다.

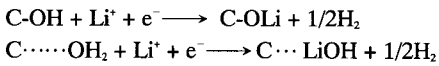
Li-이온 2차 전지의 전해질 용액에 비수용액계 이온 전도체를 사용하고 있는 이유는 수용액계 전해질³을 사용하는 경우에 비해서 전지의 작동전압을 높일 수 있는 장점이 있고, 용매분해에 의한 필름이 비수용매에서 대부분 안정하기 때문이다. 그 중에서도 유기 용매에 무기전해질을 용해시킨 전해액 계로서 여러 용매-용질염의 조합에 따른 다양한 전해액을 제조하여 사용하고 있다.¹⁰⁻¹² 유기 전해질 용액으로서 요구되는 보편적인 특성으로는 비수소성(aprotic), 높은 끓는점, 낮은 어는점, 낮은 점도, 큰 유전율, 높은 전도성, 열적 안정성 및 전기 화학적인 안정성을 들 수 있다. 비수소성 용매가 필요한 이유는 수소이온의 환원전위가 Li-이온 전지의 작동 전압에 비해 매우 낮으므로 반응성이 큰 수소이온을 갖지 않는 용매가 필요한 것이다.

Li-이온 전지는 초기 싸이클동안 상당한 비가역 용량이 존재한다. 이러한 비가역 용량의 주된 원인은 다음과 같은 이유 때문에 나타난 결과로 볼 수 있다. 첫째, 초기 충전시 탄소 표면에서 용매들의 분해 반응으로 인하여 필름 형성 때문이다. 이런 필름은 10~15 A 정도의 두께를 가지며 몇몇 연구자들의 TEM 사진으로 확인한 바 있다.¹³ 둘째, carbon 표면에 있는 여러 화학적 작용기들이 다음과 같은 반응 경로에 따라 바뀔 수 있으므로 비가역 용

[†]E-mail : YKchoi@chonnam.chonnam.ac.kr



량의 원인이 되고 있다.¹⁹⁾



셋째, 탄소 속에서 확산성이 떨어져 방전하지 못한 Li에 의해 비가역 용량이 존재한다. 넷째, EC 또는 DME 용매를 사용할 경우 다음과 같은 Scheme 1의 용매 분해 반응 때문에 비가역 용량이 존재하게 된다.¹⁹⁾

따라서 본 연구자는 이런 여러가지 비가역 용량의 원인 중 용매 분해에 의한 필름 형성을 가장 주된 이유로 보고, EC용매를 기초로한 DME의 혼합용매로 이루어진 전해질 용액에서 필름에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

본 실험에서 부극 활물질로 사용한 탄소는 mesophase pitch-based carbon fiber(MPCF)를 Petoca Co. Ltd.에서 구입하여 3000 °C로 열처리 하여 사용하였다. 열처리된 MPCF를 10 wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF)와 혼합한 다음 Cu foil 위에 도포하여 아르곤 기체로 포화된 건조기에서 120°C로 장시간 건조하여 부극으로 사용하였다.

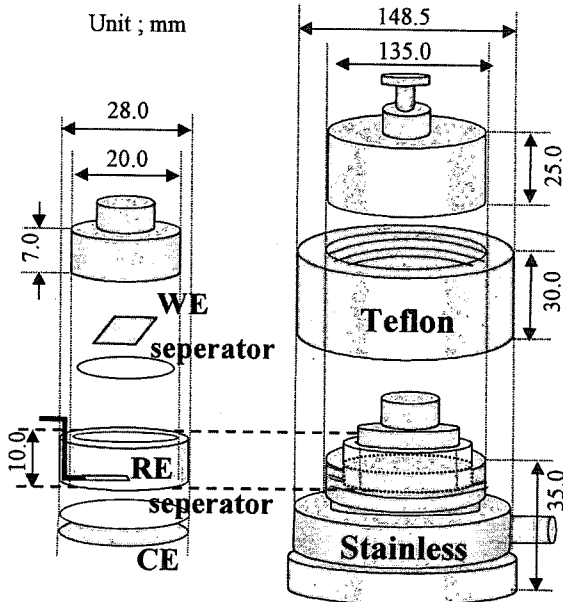


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical cell.

비수용매로는 Aldrich사에서 구입한 ethylene carbonate(EC)와 1,2-dimethoxy ethane(DME)을 사용하였으며 EC 용매를 기초로 하여 EC:DME(1:1, 부피비 혼합용매)를 제조하였다. 이와 같이 제조된 혼합용매에 Morita Chemical Industries에서 구입한 LiPF₆의 리튬염을 넣어 1 M LiPF₆/EC:DME(1:1) 전해질 용액을 제조하였다.

시간-전위차법, 시간-전류법, 순환 전압-전류법, 그리고 임피던스 측정 및 충(방전 용량 테스트를 위하여 Fig. 1과 같은 3전극 셀을 이용하였다. 작업전극은 제조된 MPCF극판을 1 cm×1 cm로 절단하여 준비하였고 기준전극과 상대전극은 Li-piece와 Li-foil을 사용하였다. 기준전극은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 작업전극과 상대전극 사이에 배치시켰으며 각 전극사이에 separator(polypropylene)를 넣어 전극끼리 서로 닿지 않도록 하였다. 이와같은 모든 작업은 아르곤 기체로 채워진 LABCONCO Glove Box 내에서 수행되었다. 시간-전류법과 순환 전압-전류법을 측정하기 위하여 EG&G PAR Potentiostat/Galvanostat M273A를 사용하였으며 임피던스 측정은 Lock-in Amplifier(EC&G PAR M5210)를 M273A와 연결하여 사용하였다. 또한 충·방전 특성을 알아보기 위한 실험은 WBCS 3000 battery cyler system을 사용하여 일정한 전류밀도에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 충·방전 특성 곡선

Fig. 2에 1 M LiPF₆/EC:DME(1:1) 혼합용매의 전해질 용액에서 0.5 mA/cm²의 정전류를 가하여 측정된 충·방전 곡선을 나타내었다. Fig. 2의 (a)에서 볼 수 있듯이 초기 충전 동안 2.3 V와 0.8 V 근처에서 평탄전위 영역이 관찰되었다. 특히 0.8 V 근처에서는 매우 심한 평탄전위 영역을 보여주고 있다. 이와같은 현상은 EC에 DME를 첨가한 전해질 용액에서 일어나는 용매 분해에 의한 것으로 볼 수 있다. 그러나 Fig. 2의 (b)에서 볼 수 있듯이 두번째 충전과정에서는 용매분해에 의한 평탄전위는 나타나지 않았다. 이러한 이유는 첫번째 충전과정에서 용매분해에 의해 형성된 필름이 초기 방전과정에서 녹아 나지 않았고 가역적으로 산화되지 않았기 때문에 나타난 것으로 볼 수 있다. 즉 EC에

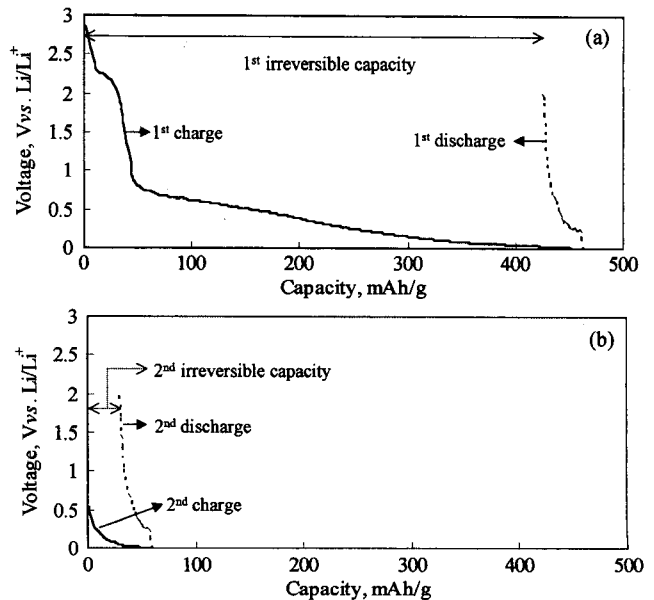


Fig. 2. Charge-discharge curves in 1 M LiPF₆/EC:DME(1:1) solution; (a) first cycle and (b) second cycle.

DME가 첨가된 전해질 용액에서 용매분해에 의한 필름 형성 반응 과정은 비가역적으로 진행된다고 볼 수 있다.

또한 Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 초기 사이클에서 비가역 용량은 매우 크게 나타나고 있다. 즉 초기 충전용량은 매우 크지만 방전용량은 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 초기 충전과정에서의 충전용량이 대부분 용매 분해에 의한 것으로 볼 수 있고 MPCF 층 속으로 Li⁺의 삽입에 의한 충전용량은 작았음을 의미한다. 이러한 이유는 초기 충전과정에서 용매 분해로 형성된 필름이 용액속의 Li⁺을 MPCF 층 속으로 잘 전도시키지 못한 결과로 생각된다.

Fig. 2(b)에서 두번째 충전(방전 사이클에서 비가역 용량은 줄어든 반면 충전 용량이 급격히 떨어지는 이유는 전극표면에 형성된 필름의 영향 때문으로 생각할 수 있다. 즉 극심한 용매분해에 의해서 형성된 필름의 전도성이 떨어졌기 때문에 용액과 전극계면 사이의 저항이 크게 되어 급격한 용량 감소가 나타난 것으로 생각된다. 이와같은 용량감소 현상을 줄이기 위해서는 용매 분해로 형성된 필름을 개선시켜야 할 필요가 있다. 즉 EC+DME 혼합 용매비를 조절한다든지, 적당한 전해질 염을 사용하는 방안도 생각할 수 있다.

3.2. 시간-전류 곡선

Fig. 3은 Fig. 2의 (a)에서 보여준 초기 충전전위 영역에서 전위를 2 V, 1.5 V, 1 V, 0.8 V, 0.5 V, 0.3 V, 0.1 V, 그리고 0 V 순으로 변화 시키면서 측정된 시간-전류곡선을 보여주고 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 1 M LiPF₆/EC:DME(1:1)에서 시간-전류법에 의한 환원 전류값은 가해진 전위에 따라 3 영역으로 구별되어 짐을 볼 수 있다. 즉 Fig. 3에서 전류의 양이 적게 흐르는 (a)영역(2~0.8 V)은 MPCF전극 표면에서 용매 분해가 일어나는 영역으로 볼 수 있고, 전류의 양이 크게 흐르는 (c)영역(0.5~0 V)은 MPCF 전극 속으로 Li⁺의 삽입이 수행되는 영역으로 볼 수 있다. 그리고 0.8~0.5 V 전위 범위의 (b)영역은 용액속의 Li⁺이 영역 (a)

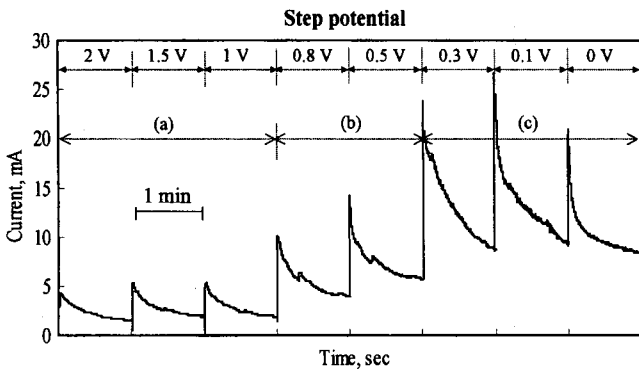


Fig. 3. Chronoamperograms in 1 M LiPF₆/EC : DME (1 : 1) solution.

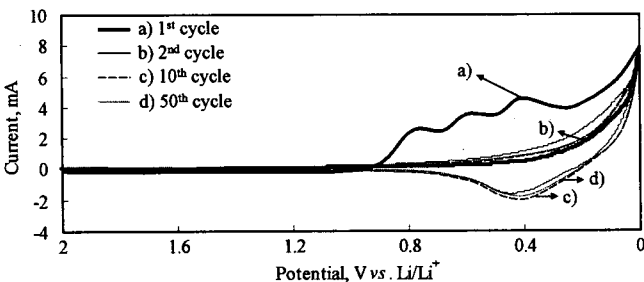


Fig. 4. Cyclic voltammograms of Li⁺ intercalation/deintercalation in 1 M LiPF₆/EC : DME (1 : 1) solution. Scan rate is 1 mV/sec.

에서 형성된 필름속으로 삽입되어 환원되는 전위영역으로 볼 수 있다. 특히 (c)영역에서 높은 전류가 흐르는 현상은 MPCF층 사이로 Li⁺이 삽입되기 때문으로 볼 수 있다. 즉 전극반응 면적이 적은 MPCF 표면에서 용매 분해로 인하여 흐르는 전류는 작고, 면적이 표면적보다 넓은 MPCF 층 속에서도 Li⁺ 삽입에 의해 흐르는 전류는 크게 나타남을 의미한다.

3.3. 순환 전압-전류 곡선

Fig. 4는 1 M LiPF₆/EC:DME(1:1) 전해질 용액에서 주사속도를 1 mV/sec로 하여 측정된 순환 전압-전류곡선을 보여주고 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 0.8~0 V영역에서 큰 비가역 피크가 관찰되었다. 이런 비가역 피크는 EC와 DME의 용매분해에 의한 필름형성 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 전위가 0 V에 가까워질수록 Li⁺은 MPCF 층 속으로 삽입하려 하기 때문에 이 영역에서 Li⁺의 삽입을 무시할 수 없다. 즉 이 영역에서 용매 분해와 Li⁺의 삽입 반응이 동시에 수행될 것으로 생각된다. 따라서 이러한 반응이 동시에 수행되기 위해서는 용매화된 Li⁺이 용매와 함께 MPCF 전극 표면속으로 co-intercalation이 일어난 후 삽입된

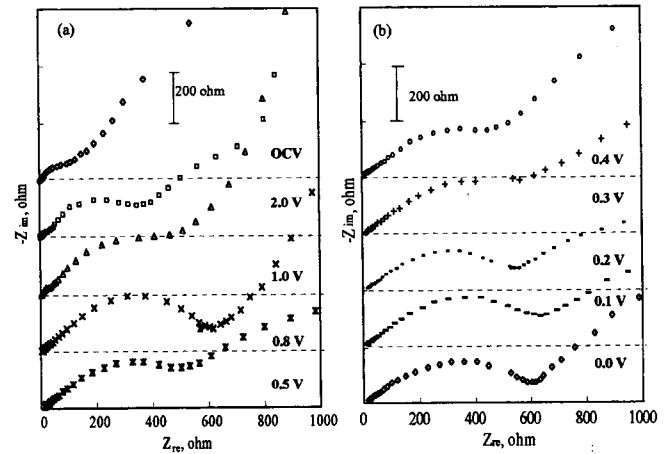


Fig. 5. Impedance plot of MPCF electrode at several potential during the first charge in 1 M LiPF₆/EC : DME (1 : 1) solution.

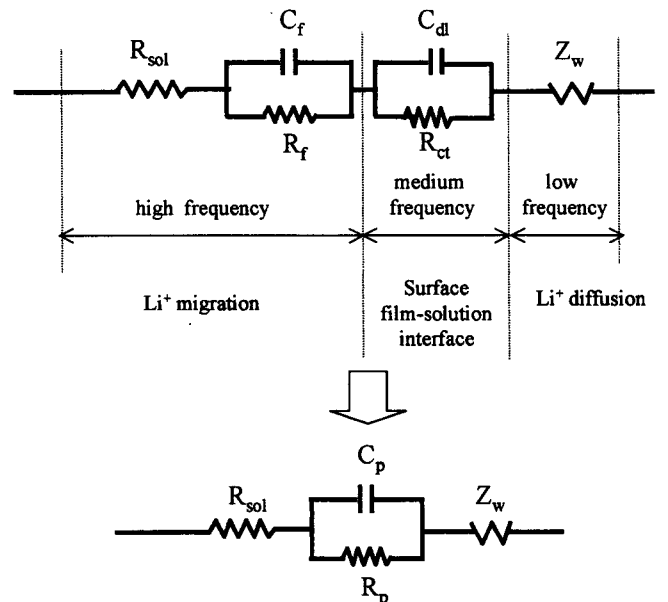


Fig. 6. Equivalent circuit models.

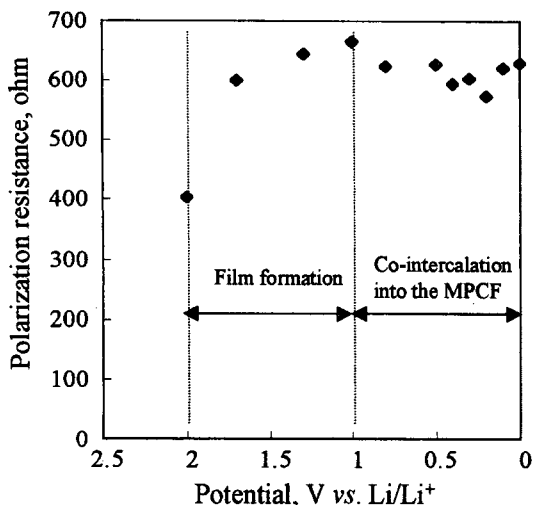


Fig. 7. Dependence of the polarization resistance on the applied potential during the first charge in 1 M LiPF₆/EC:DME (1:1) solution.

용매가 분해되는 것으로 생각할 수 있다.

3.4. 임피던스 특성

전극 표면에서 일어나는 현상을 좀 더 알아보기 위해서 Wagner¹²⁾가 제시한 충전 전위변화에 따라 임피던스 측정을 수행하였다. 본 연구에서는 100 kHz~0.01 Hz의 AC 전압을 1 M LiPF₆/EC:DME(1:1) 전해질 용액이 들어있는 셀에 가하여 그 결과를 얻었다. 그리고 이들 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이러한 임피던스 측정결과에 대한 해석은 Takani^{16,17)}와 그의 공동 연구자들이 제시한 Fig. 6과 같은 등가회로를 바탕으로 해석하였다. 여기서 R_{ω} , R_f , R_{∞} , C_f , C_{∞} , 그리고 Z_w 는 각각 용액저항, film저항, 전하이동저항, R_f 에 대응되는 전기용량, R_{∞} 에 대응되는 전기용량, 그리고 Warburg 임피던스를 나타낸다. 또한 Melik-Gaykazyan 임피던스 모델¹⁸⁾에서 제시된 바에 따르면 높은 주파수에서는 용액과 필름에서 Li⁺의 이동에 의해 나타난 특성이 보이고, 중간 주파수에서는 용액과 필름의 계면에서 Li⁺의 전하이동에 의한 특성이 보이며, 낮은 주파수에서는 MPCF 층 속에서 Li⁺의 확산에 대한 특성이 보인다. 특히 해석의 용이함을 위해서 R_f 와 R_{∞} 의 합을 분극 저항(R_p)으로 C_f 와 C_{∞} 의 합을 분극 전기용량(C_p)으로 간략화시켜 해석하였다. 이와같은 해석을 바탕으로 초기 충전 전위 변화에 따른 분극 저항을 도시하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 5와 7에서 볼 수 있듯이 모든 초기 충전 전위 영역에서 필름 형성, 필름 속으로 Li⁺의 삽입, MPCF 속으로 Li⁺의 삽입에 대한 각각의 전위 영역을 구분하기에는 다소 어려움이 있었다. 2~1 V 영역에서 저항이 증가하는 이유는 용매분해에 의해 필름이 형성되기 때문으로 볼 수 있다. 또한 1~0 V 영역에서 저항이 약 600 Ω으로 높게 유지되는 이유는 용매화된 Li⁺이 용매와 함께 MPCF 표면 속으로 삽입되어 MPCF 표면 입자를 박리시키고, 박리된 MPCF 입자가 용매 분해 생성물과 섞여 필름을 형성하기 때문으로 볼 수 있다. 따라서 Fig. 3의 (b)영역에서 전류가 (a) 영역에서의 전류보다 다소 증가하는 이유는 Li⁺이 용매와 함께 MPCF 표면 속으로 삽입되므로써 나타난 결과로도 볼 수 있다. 이와같은 결과는 Fig. 4의 순환 전압-전류곡선에서 보여준 비가역 피크에 대한 해석과 잘 일치하였다.

따라서 본 연구결과로부터 1 M LiPF₆/EC:DME(1:1) 전해질 용액에서의 Li⁺의 삽입 반응에 대한 메커니즘은 Fig. 8과 같이 생각할 수 있다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 2~1 V 사이의 영역은 불

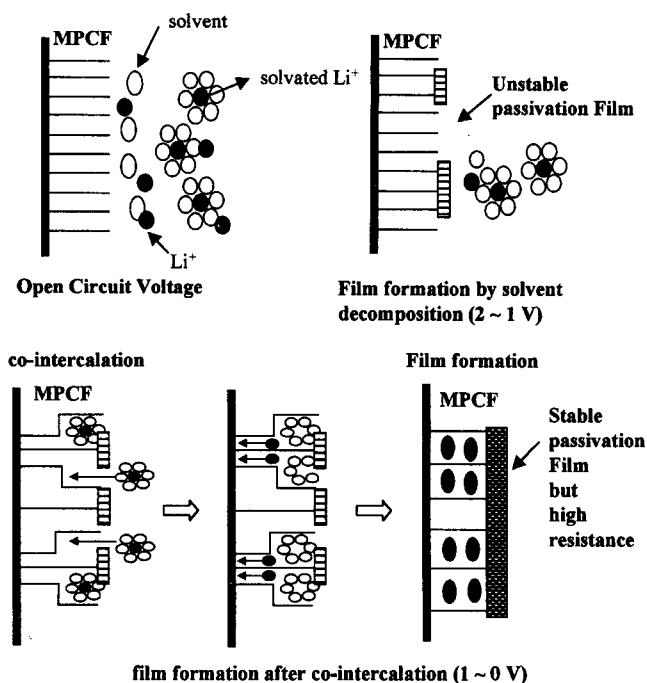


Fig. 8. Diagrams of process of the film formation and Li⁺ intercalation at electrode/solution interface during the first charge in 1 M LiPF₆/EC:DME (1:1) solution.

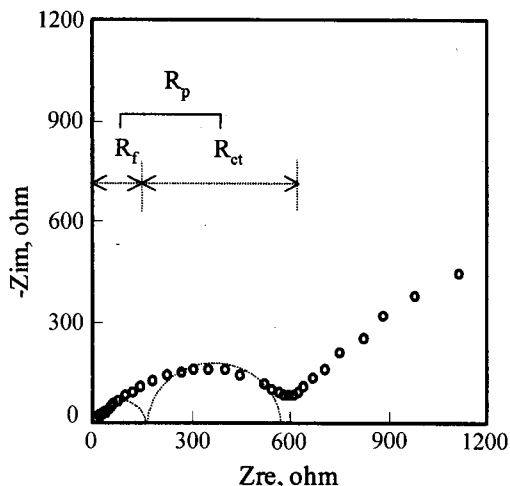


Fig. 9. Impedance plot of MPCF electrode in 1 M LiPF₆/EC:DME (1:1) after the first charge.

안정한 부동태 피막이 형성되는 단계로써 이곳에서 형성된 피막은 불안정하여 부분적으로 녹아 날 것으로 생각된다. 그리고 1~0 V에 해당하는 영역에서는 다음과 같은 단계가 수행될 것으로 예측된다. 먼저 필름이 부분적으로 녹아났던 곳을 통해, 용매화되어 있는 Li⁺이 MPCF 표면과 직접 접촉하여 용매와 함께 삽입된다. 그 후 용매는 더 이상 MPCF 내부로 침투하지 못하고 Li⁺만이 내부로 삽입된다. 이 때 MPCF 표면에 침투해 있던 용매들 때문에 표면의 탄소입자들이 박리될 것이다. 이렇게 박리된 MPCF 입자와 용매 분해 생성물이 섞여 저항이 매우 큰 안정한 필름을 형성하는 것으로 보인다.

Fig. 9는 Fig. 5에서 보였던 결과중 0 V까지 완전히 충전시킨 후 얻었던 임피던스 결과를 보여주고 있다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 이들 임피던스의 semicircle 형태가 찌그러진(depressed

semicircle) 것으로 보아 전극에서의 필름 저항(R_f)과 용액과 필름 사이의 전하이동 저항(R_s)이 동시에 나타난 것으로 볼 수 있다. 특히 전하이동 저항이 필름 저항보다 크게 나타나고 있다. 즉 용액과 필름 사이에서 Li^+ 의 산화-환원 반응이 잘 일어나지 못하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Li^+ 과 용매의 삽입으로 박리된 MPCF 입자들과 용매분해 생성물이 섞인 혼합 물질이 필름을 이루고 있기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

1. 1 M $LiPF_6/EC:DME(1:1)$ 전해질 용액에서 충·방전 실험을 수행하였다. 초기 충·방전 과정에서는 용매 분해에 의해 형성된 필름이 충·방전 곡선에 영향을 미친 결과로써 비가역 용량이 크게 나타났다.

2. 초기 충전과정에서 형성된 필름은 방전과정에서 산화되지 않았다. 즉 용매 분해 반응은 비가역적으로 진행 됨을 알 수 있었다.

3. 특히 두번째 충전용량은 초기 충전용량과 비교해 볼 때 극심한 감소를 나타내었다. 이러한 현상은 초기 충전시 용매화된 Li^+ 이 용매와 함께 MPCF 표면 층 속으로 삽입되어 MPCF 표면을 박리시키고, 박리된 입자들과 용매 분해 생성물이 서로 섞여 필름을 형성하기 때문에 나타난 결과로 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 전남대학교 고품질 전기전자제품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. W. Verbrugge and B. J. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 24 (1996).
2. R. Selim and P. Bro, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1457 (1974).
3. E. Peled, *ibid.*, **126**, 1947 (1979).
4. G. Nazri and R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1385 (1985).
5. E. Goren, O. Chusid and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, L6 (1986).
6. D. Aurbach and Y. Gofer, *ibid.*, **138**, 3529 (1991).
7. M. W. Verbrugge, D. W. Glander and D. R. Baker, *J. Cryst. Growth*, **155**, 8 (1995).
8. V. Barsukov and F. Beck, "New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries", 77-84, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1996).
9. R. L. Deutscher, T. M. Florence and R. Woods, *J. Power Sources*, **55**, 41 (1995).
10. D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. E. Ely, E. Zinigrad and B. Markovsky, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2873 (1995).
11. D. Aurbach and E. Granot, *Electrochimica Acta*, **42**, 697 (1997).
12. M. W. Wagner, *Electrochimica Acta*, **42**, 1623 (1997).
13. M. Ue and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2577 (1995).
14. W. Xing and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1195 (1997).
15. D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y. E. Ely, I. Weissman, O. Chusid and O. Abramson, *J. Power Sources*, **54**, 76 (1995).
16. N. Takami, A. Satoh, M. Hara and T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 371 (1995).
17. N. Takami, A. Satoh, M. Hara and T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2564 (1995).
18. B. Markovsky, M. D. Levi and D. Aurbach, *Electrochimica Acta*, **43**, 2287 (1998).