

탄소 부극에서 초기 충전온도별 부동태 피막 형성에 대한 연구

박동원 · 김우성* · 최용국†

전남대학교 자연과학대학 화학과 & RRC/HECS & IBS, *대정화금(주) 중앙연구소
(2005년 1월 21일 접수, 2005년 4월 29일 채택)

Studies on Formation of Passivation Film on KMFC Anode with Initial Charge Temperature

Dong-Won Park, Woo-Seong Kim*, and Yong-Kook Choi†

Department of Chemistry & RRC/HECS & IBS, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*R&D Center, DaeJung Chemicals & Metals Co., LTD, Gyeonggi 409-848, Korea

(Received January 21, 2005; accepted April 29, 2005)

리튬 이온 2차 전지의 부극으로 사용되는 탄소전극은 초기 충전시 전극 표면에 Solid Electrolyte Interphase (SEI)라고 불리는 부동태 피막을 형성한다. 초기 충전과정에서의 용매분해로 형성된 막은 충방전 용량에 큰 영향을 주는 것으로 조사되었다. 본 연구에서는 Kawasaki Mesophase Fine Carbon 부극과 1 M LiPF₆:EC:DEC (1:1, 부피비)에 Li₂CO₃를 첨가하여 전극/전해질 계면에서 초기충전 온도에 따라 형성되는 부동태 피막의 전기화학적 특성을 시간 대 전압법, 순환 전압-전류법, 임피던스법을 이용하여 조사하였다. 관찰된 결과에 따르면, 용매분해 반응이 일어날 때 리튬 이온의 전도도에 따라 용매분해 전위가 달라졌으며, 저온으로 갈수록 Li⁺ 이온의 전도성이 떨어져 분해 전위 차이가 나타남을 알았다. 또한 여러 온도조건에서 초기 충전시 형성된 피막의 저항은 온도별로 달라짐을 확인하였다.

When carbon electrode is used as an anode in Li ion battery, passivation film forms on the electrode surface during the initial charge process due to so called Solid-Electrolyte Interphase (SEI). The passivation film formed by solvent decomposition during the initial charge process affects charge/discharge capacity. In this paper, 1 M LiPF₆:EC : DEC (1 : 1, volume ratio) electrolyte with Li₂CO₃, at various temperatures, the electrochemical characteristics of passivation film formed on Kawasaki Mesophase Fine Carbon electrode surface were investigated by using chronopotentiometry, cyclic voltammetry, and impedance spectroscopy. Experimental observations indicated that as solvent decomposition occurred, the decomposition position voltage was strongly dependent on ionic conductivity, which was low in the process at low temperature. The impedance of passivation film formed during the initial charge process, were dependent on the temperature.

Keywords: Li ion battery, solvent decomposition, passivation film (or SEI), temperature effect

1. 서 론

리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도로 인해 카메라, 캠코더, 그리고 개인용 컴퓨터 같은 휴대용 전자기기에 광범위하게 쓰이고 있다[1-3].

리튬 이온 전지의 성능은 탄소 부극 표면에 형성되는 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 막의 안정한 형성에 크게 영향을 받는다. 이는 SEI 막의 안정성이 전지의 안전성, 전력 용량, 자가방전 속도, 그리고 싸이클 성능을 결정하기 때문이다[4]. SEI[5]는 리튬 이온 전지의 부극인 탄소 전극 표면에 생성되어, 전극상에서의 지속적인 전해액 분해반응을 억제하여 전지 전체의 안정된 충방전 반응이 가능하도록 하는 매우 중요한 역할을 하고 있다. 지난 수년간 SEI에 관한 많은 연구

[6-15]들이 행해졌지만, 그럼에도 불구하고 아직까지 SEI의 조성에 관해서도 학자간 의견이 일치되지 않고 있으며, 형성기구 및 물리적 구조에 관해서도 정확한 것은 규명되지 않은 상태이며 일부분밖에 이해하지 못하고 있다.

Aurbach와 Ein-Eli가 연구했던 결과에 따르면, 용매분해에 의해 생성된 막은 사용된 용매에 따라 생성되는 막의 성격은 다양하다[16]. 생성된 막의 성격이 조밀하고 IR drop이 낮은 막일 수 있고, 탄소 표면이 부분적으로 파괴되어 생긴 입자들과 용매 분해 생성물로 이루어진 막일 수 있으며, 그리고 막이 용매에 불안정하여 용액 속으로 떨어져 나갈 수도 있다. 이처럼 용매분해에 의해 비가역적으로 형성된 부동태 막의 가장 큰 이점은 2nd 충전과정에서부터 Li⁺과 용매들의 공동삽입(co-intercalation)을 막아주는 큰 효과가 있다는 것이다[17-19]. 즉 용매화 되어있는 Li⁺이 막 속으로 삽입될 때 Li⁺은 삽입되지만 용매는

† 주 저자(e-mail: ykchoi@chonnam.ac.kr)

막 속으로 삽입되지 않는다. 그 후 삽입된 Li^+ 만이 탄소 전극 속으로 삽입하게 된다. 하지만 형성된 막이 상당한 IR drop을 갖게 될 때는 충전 과정동안 쉽게 이론 충전용량(372 mAh/g)에 이르기도 전에 전압이 뜨는 현상이 나타날 수도 있다. 그러므로 막의 형성은 가능하면 조밀하고 IR drop이 적은 상태로 형성되는 것이 좋다.

초기 몇번의 충·방전 사이클에서 탄소층 사이로의 용매화된 리튬의 삽입과 탄소 전극표면에 형성되는 SEI 막은 리튬과 전해질의 비가 역적 소비를 동반하게 된다. 이러한 손실은 전지에 유해하며 최적 성능을 위해서 최소화해야 한다. 이런 비가역 용량은 사용된 탄소전극과 관련하여 전해질 조성, 충전동안 lithiation 속도, 온도, 그리고 탄소 전극의 구조에 극단적으로 의존한다[20].

이전의 연구[19,21]에서 우리는 난용성 염인 Li_2CO_3 을 과량 첨가하여 용매분해를 억제하는 효과를 볼 수 있었다. 이는 리튬 이온 전지에 사용되는 용매는 모두 카르보닐기를 함유하고 있어 이들이 반응동안에 분해되면서 CO_3^{2-} 를 생성하므로 용매분해로 생성되는 Li_2CO_3 을 용매분해 반응전에 첨가하여 카본 표면에 물리적 흡착을 통해 용매분해를 억제시킨다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 이전의 연구에 의해 밝혀진 우수한 충·방전 특성을 보이는 1 M LiPF_6 , EC:DEC (1:1, 부피비)에 Li_2CO_3 을 첨가한 전해질을 사용하여 전극/전해질 계면에서 초기 충전시의 온도에 따라 형성되는 SEI의 특성이 어떻게 변화되는지를 관찰하였고 그 원인을 규명하였다. 즉, 시간대 전압법으로 초기 충전시의 온도에 따른 가역용량의 변화를 측정하였고, 순환 전압-전류법을 통해 초기 충전시의 온도에 따라 용매분해가 일어나는 전위가 온도의 영향을 얼마나 받는지 조사하였다. 그리고, 임피던스법을 이용하여 피막의 저항값을 측정하여 온도에 따라 생성되는 피막의 두께를 유추하였다.

2. 실험

2.1. 측정용 전지(Cell)의 구성

실제 리튬 이온 2차 전지에 사용되는 특연화성 재료로 잘 알려진 리본-type의 Kawasaki Mesophase Fine Carbon (KMFC)전극은 부극 활물질인 KMFC powder (90%)와 이를 고정하기 위한 결합제인 polyvinylidifluoride (PVDF, 10%)와 전자 전도성을 향상시키기 위한 도전제인 KS-15로 구성되며, 이를 3종의 재료를 분산용매(N-methyl-pyrrolidone, NMP)를 이용하여 일정비율로 혼합하여 구리집전체 위에 도포하였고 그 크기는 1 cm^2 로 하였다. 각 시험용 cell은 sandwich-type의 밀착식으로 구성된 2전극 시스템이고, 상대전극이 기준전극의 역할을 겸하고 있으며 Li-chip을 사용하였다. 또한 polypropylene (PP) 재질의 microporous membrane (Celgard #2500)을 separator로 사용하여 두 전극간의 단락을 방지하였다. Cyclic voltammetry test에서는 상대전극으로 1.44 cm^2 크기의 리튬-foil을 사용하였으며, 기준전극은 리튬-chip을 사용하였다.

2.2. 전해질 제조

본 실험에 사용된 전해질은 ethylene carbonate (EC; Aldrich, 98%)와 diethyl carbonate (DEC; Grant Chemical, Battery grade)를 부피비율(1:1)로 혼합한 용액을 용매로 하고, 첨가제로서 Li_2CO_3 (Aldrich, 99.9%)를 첨가한 후 lithium hexafluorophosphate (LiPF_6 ; Aldrich, Battery grade)의 전해질 염을 넣어 1 M LiPF_6 /EC:DEC (1:1, 부피비)/ Li_2CO_3 를 직접 제조하여 약 이를동안 방치시킨 후 사용하였다.

2.3. 전기화학적 측정

KMFC 전극에 대한 충방전 실험은 WBCS 3000 Battery Cycler (WonATech. Co.)를 사용하여 0.0 V~2.0 V (vs. Li/Li^+)의 전위영역에서 0.5 mA/cm^2 의 정전류를 가하여 수행하였다. 순환 전압-전류법은 EG&G PAR M273A Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 3.0 V~0.0 V (vs. Li/Li^+)의 전위영역에서 scan rate를 1 mV/sec로 가하여 측정하였다. 이 실험은 측정전위 영역에서 용매 분해의 확인과 Li^+ 의 삽입에 대한 정보를 얻기 위해 사용하였다.

측정된 전지의 성능실험에 대한 보충자료로서 교류 임피던스를 측정하였다. 교류 임피던스 실험은 EG & G PAR M5210 Lock-in Amplifier를 EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat와 연결하여 사용하였다. 임피던스 측정과 분석을 위한 programing software는 M398을 PC와 연결하여 제어하였다. 이때 impedance analyser의 frequency range는 64 kHz~0.01 Hz였으며, 교류신호의 진폭은 5 mV로 하였다. 모든 교류 impedance 실험은 open circuit voltage (OCV)에서 행하였다. 모든 실험은 저온 챔버(Hanbaek Scientific Co., HB-104S)를 이용하여 수행하였으며, 리튬의 강한 산화력 때문에 공기내의 수분과의 접촉을 피하기 위해 비활성 기체인 Ar으로 포화된 Glove box 내에서 측정용 전지를 구성하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 여러 온도 범위에서 0.5 mA/cm^2 의 정전류를 전지에 가한 상태에서 1 M LiPF_6 /EC:DEC (1:1, 부피비)에 Li_2CO_3 를 첨가한 전해질 용액(이하 1 M LiPF_6 , EC:DEC (1:1, 부피비)/ Li_2CO_3 로 표기)에 대한 초기 충전 곡선을 보인 것이다. 일반적으로 리튬 이온 전지에서 초기 충전과정시의 KMFC 전극 표면에 생기는 현상은 다음과 같다. 먼저 전해질의 용매분해로 인한 SEI 막이 2.0 V~0.8 V 영역에서 형성되고, 0.5 V 영역 이하에서부터 Li^+ 이 전자를 받아 환원되면서 KMFC 전극의 충간으로 삽입이 이루어지면 충전이 완료된다. 이때 발생되는 용매분해 반응은 전지의 가역 용량을 감소시키는 비가역적 반응이지만, 그 생성물의 침전으로 카본 부극 표면에 형성된 SEI 막은 전자에 대해서는 부도체이고 이온에 대해서는 전도체로서 작용하기 때문에 싸이클동안에 계속되는 용매분해 현상을 억제시킬 수 있다 [17-19]. 그래서 이러한 효과는 그대로 가진 채 비가역적인 반응만을 억제시키기 위해 Li_2CO_3 라는 첨가제를 전해질 내에 포화시켜 실험을 수행하였다.

Figure 1의 그래프는 Li_2CO_3 를 전해질 내에 포화시킨 상태에서 여러 온도 조건에서 1st 충전을 시킨 그래프이다. 우리의 이전의 연구 결과[19,21]와 같이, Li_2CO_3 를 첨가할 시에는 2.0 V~0.8 V의 전위영역에서 관찰되는 평탄 전위가 나타나지 않았으며, 0.5 V 이하에서 긴 평탄전위가 나타나 있다. 다만, (c)와 (d)의 경우는 Li^+ 의 삽입이 거의 수행되지 않았음을 보여주고 있다. Polystor사의 연구보고에 의하면 EC+DEC 혼합 용매들은 어떠한 비율을 막론하고 -15 °C 이하에서는 전해질이 얼어버린다고 보고하고 있다. 이러한 온도 제한은 유기 전해질 용매들의 특성과 깊은 관련이 있으며, 특히 전지의 온도 특성 향상은 용매의 어는점에 크게 의존한다. Figure 1의 (c)와 (d)는 이러한 온도 특성에 의한 것으로 볼 수 있다.

Figure 2는 각각 반쪽 전지를 구성하여 여러 가지 온도별로 1st 충전 시킨 후 상온에서 1st 방전후 수행한 2nd 싸이클에 대한 충전 곡선이다. Figure 1에서도 확인하였듯이 2.0 V~0.8 V 영역에서 발생하는 용매 분해에 의한 SEI의 형성이 Figure 2에서도 나타나지 않았다. 저온(-10

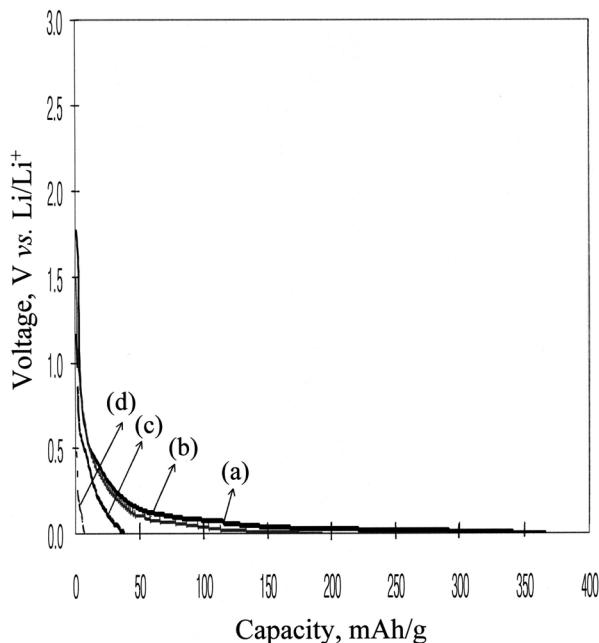


Figure 1. 1st Charge capacity profiles of KMFC in 1 M LiPF₆, EC: DEC (1:1)/Li₂CO₃; $i_{ch} = i_{dis} = 0.5 \text{ mA/cm}^2$ at various temperature; (a) 25 °C, (b) 0 °C, (c) -10 °C, and (d) -20 °C.

°C, -20 °C)에서는 점도가 상대적으로 낮고 유전율이 낮은 DEC의 효과 보다는 점도는 높으나 유전율이 상대적으로 큰 EC의 성질이 저온으로 갈수록 떨어진다. 그로 인해 Li₂CO₃가 탄소전극 표면 위에 물리적으로 흡착되는 반응 속도가 떨어지면서 상온에서 형성되는 피막보다 덜 조밀한 피막이 형성되어 Li⁺의 전도성을 떨어뜨려 1st 충전동안에 저조한 효과를 보였을 것이라 생각되었다. 이는 충전량은 거의 없을지라도 Li₂CO₃에 의해 용매분해를 억제할 만큼의 피막은 형성되었다고 볼 수 있다.

Figure 2에서 나타나듯이 네 개의 곡선 모두 비가역 용량이 거의 발생하지 않았음을 보여주지만 가역 용량에서의 차이는 나타난다. 이러한 차이는 1st 싸이클에서 여러 가지 온도별로 충전할 때 SEI 형성과정과 충전 메커니즘의 차이라고 생각할 수 있다. 앞에서 언급했듯이 1st 충전이 끝난 후 용매분해에 의해 형성되는 피막은 비가역적 부동화 막이다. 이 피막은 2nd 충전과정에서부터 Li⁺과 용매들의 공동삽입을 막아주는 큰 효과가 있다. 하지만 형성된 피막이 상당한 IR drop을 갖게 될 때는 충전과정 동안 쉽게 이론 충전용량(372 mAh/g)에 이르기도 전에 전압이 뜨는 현상이 나타날 수도 있다. 그러므로 피막의 형성이 가능하면 조밀하고 IR drop이 작은 상태로 형성되는 것이 바람직하다. 2nd 충전에서 가역 용량의 차이가 발생한다는 것은 부동화 피막의 조밀성이 다름을 의미한다고 볼 수 있다.

Figure 3에 0.5 mA/cm²의 정전류를 전지에 가한 상태에서 충방전 용량을 비교하였다. 네 개의 곡선은 모두 1st 싸이클에서 여러 가지 온도별로 충전시킨 후 상온에서 1st 싸이클 방전 후 충·방전을 수행하여 얻었다. 그래프에서 알 수 있듯이 5th 싸이클까지 충·방전 수행결과 0 °C에서 1st 충전시킨 전지가 가장 우수한 용량을 보여주고 있다. 2nd 싸이클에서는 -10 °C가 좋은 가역 용량을 보여주지만 싸이클이 진행됨에 따라 싸이클 효율(cycle efficiency (%))은 0 °C가 우수하였다. 이는 0 °C에서 pre-charge를 시킨 상태의 SEI가 가장 조밀하다고 볼 수 있다. 0 °C와 25 °C는 싸이클이 진행됨에 따라 싸이클효율이 증가

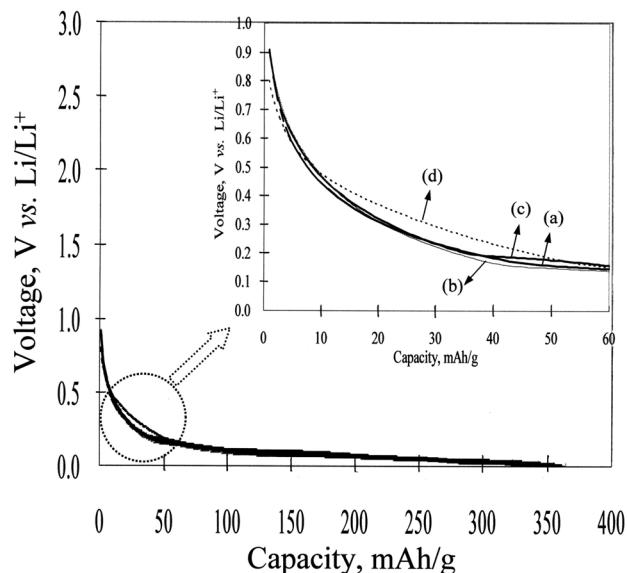


Figure 2. 2nd Charge capacity profiles of KMFC in 1 M LiPF₆, EC:DEC (1:1)/Li₂CO₃; $i_{ch} = i_{dis} = 0.5 \text{ mA/cm}^2$ at various temperature; (a) 25 °C, (b) 0 °C, (c) -10 °C, and (d) -20 °C.

한 뒤 일정해짐을 보여준다. 그러나 저온(-10 °C, -20 °C)은 3rd 싸이클까지는 용량이 양호하지만 그 이후부터는 감소함을 보여준다. 이는 EC+DEC 전해질이 저온 상태에서 얻다는 사실로부터 SEI 막이 Li₂CO₃ 침가에 의해 조밀하게 형성되었다가 보다는 부극 표면에 형성된 피막과 전해질 계면 사이에 전해질이 소량 응고되어 있어 안정한 피막이 형성되어 있지 못하기 때문이라고 생각된다. 결국 부극 표면에는 Li₂CO₃에 의해 형성된 피막과 전해질이 응고되어 형성된 얼음막이 공존하여 다시 상온 내에서 충방전을 수행한다 하여도 25 °C 상온에서 형성된 안정한 피막과 비교하였을 때는 그 효과가 떨어지므로 덜 조밀한 피막이 형성되어 싸이클 성능이 감소되고 싸이클이 진행됨에 따라 피막에 균열이 생겨 부극 표면을 손상시킨 것으로 보인다.

앞에서 언급했던 전해질의 용매 분해로 인해 형성되는 SEI 피막과 전해질 내의 Li₂CO₃ 침가로 인해 생성되는 SEI 피막을 좀 더 자세히 알아보기 위하여 순환 전압-전류법을 이용하여 측정하였고, 그 결과를 Figure 4(A)에 나타내었다. Figure 4(A)는 상온 25 °C에서 Li₂CO₃를 전해질에 포화시켜 3.0 V~0.0 V의 전위영역에 대하여 주사속도를 1 mV/sec로 하여 측정한 순환 전압-전류 곡선이다. 이때 환원곡선 부분은 Figure 2의 충방전 그래프와 같이 0.8 V에서 나타나는 EC의 분해 피크와 2.2~2.0 V에서 나타나는 DEC 전해질의 분해 피크가 나타나지 않았으며 단지 0.5~0.0 V 영역에서 관찰되는 Li⁺의 삽입 피크만이 관찰되었다. 이는 전해질 내에 Li₂CO₃를 침가시킴으로 인해 Li₂CO₃가 물리적 흡착으로 인해 부극 표면 위에 흡착되어 안정한 SEI 피막을 형성시켜 용매 분해 현상을 억제시킬 수 있다는 사실을 입증해 주었다.

위와 같은 현상이 각기 다른 온도 범위 내에서는 어떠한 성질을 갖고 나타나는지 알아보기 위해 온도 조건만 달리한 채 상온 25 °C에서 와 같은 방법을 이용해 측정하였고, 이를 Figure 4(B)에 나타내었다. Figure 4(A)에서 나타난 것과 같이 DEC의 분해 피크는 완전히 사라졌음을 알 수 있었다. 그러나 EC의 분해 피크는 상온 25 °C에서는 나타나지 않았으나 0 °C와 -10 °C로 온도가 내려감으로써 분해 피크가 나타남을 알 수 있었다. 이는 EC의 어느점이 매우 낮기 때문에 전해질

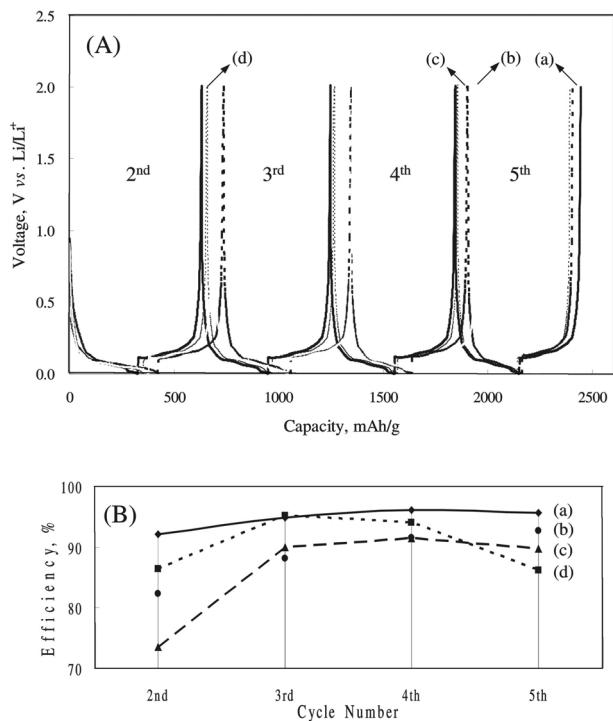


Figure 3. (A) Chronopotentiograms and (B) cycle efficiency of KMFC electrode in 1 M LiPF₆/EC:DEC (1:1)/Li₂CO₃. At various temperature; (a) 25 °C, (b) 0 °C, (c) -10 °C, (d) -20 °C; Current density is 0.5 mA/cm².

자체가 약간씩 열기 시작하면서 전해질 내의 이온 전도성이 떨어짐으로써 Li₂CO₃가 부극 표면으로 흡착되는 경향성이 떨어짐에 따라 상온에서 형성되는 조밀한 SEI 피막에 비해 전극 표면이 불안정해지고 그로 인해 반응속도가 매우 느려져 무정형의 피막이 형성되어, 반응 속도론적으로 안정화 되기 위해서 0.8 V 근처에서 EC 전해질이 불안정한 SEI 피막을 조밀하게 채워주기 위해서 약간씩 분해를 일으켰기에 이와 같은 현상이 나타난 것으로 사료된다. 그러나 -20 °C에서는 전해질 자체가 얼어버리기 때문에 EC와 DEC의 분해 피크가 관찰되지 않는 것이다.

앞에서 언급한 온도에 따른 부극 표면 위에 형성되는 피막의 성질을 규명하고 이에 따른 용량의 변화 요인을 찾기 위해 각각 이를 온도에 따라 충전이 완료된 KMFC 전극의 임피던스를 측정하고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 측정된 임피던스 결과를 Nyquist plot을 사용하여 전해액 저항과 피막 저항을 측정하여 그 변화를 관찰하였다. 또한 각각의 저항을 정확하게 측정하기 위해서는 본 시스템에 합당한 전기화학적 등가회로를 설계하고 그 등가회로와 측정된 결과를 씨플레이션 시켜서 오차 범위가 최소가 되도록 조절하고자 하였다. 많은 연구자들에 의해 전해액과 카본 부극의 계면을 표현하기 위해 저항과 커페시터 등을 이용하여 타당한 등가회로들이 제시되었다[22]. 본 연구자는 이들 연구자들이 제시한 등가회로를 이용하여 초기 충전온도에 따라 측정된 전해액 저항과 피막 저항을 측정하였고 그 변화를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5는 1st 충전후에 측정한 임피던스 결과로 상온 25 °C와 0 °C에서는 피막 저항이 저온보다 더욱 작게 나옴을 알 수 있었다. 이는 상온에서 형성되는 SEI 피막이 부극 표면에 조밀하게 형성되어 Li⁺이 단소전극으로 삽입될 시에 피막을 통과할 때 받는 저항이 상대적으로

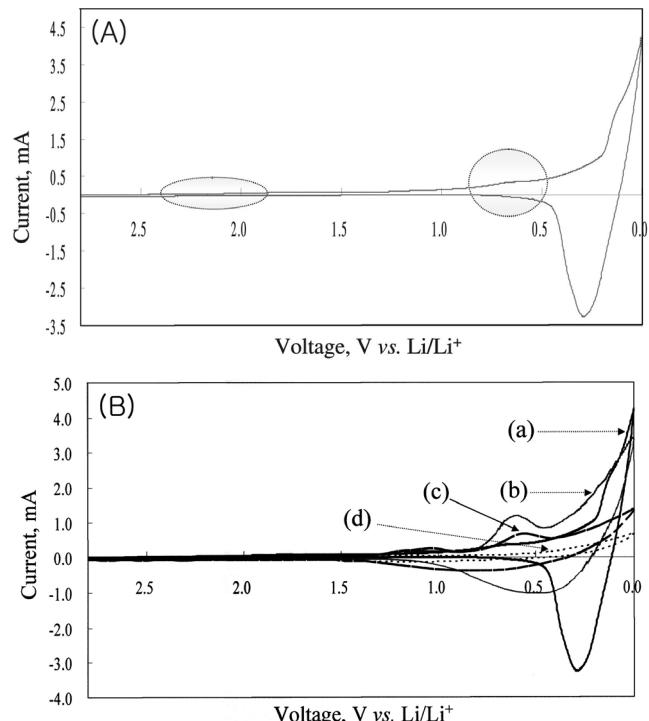


Figure 4. (A) Cyclic voltammograms of Li⁺ intercalation/deintercalation into KMFC in 1 M LiPF₆/EC:DEC (1:1)/Li₂CO₃; Scan rate is 1 mV/sec, (B) Cyclic voltammograms of Li⁺ intercalation/deintercalation into KMFC in 1 M LiPF₆/EC:DEC (1:1)/Li₂CO₃; Scan rate is 1 mV/sec. At various temperature. (a) 25 °C, (b) 0 °C, (c) -10 °C, (d) -20 °C.

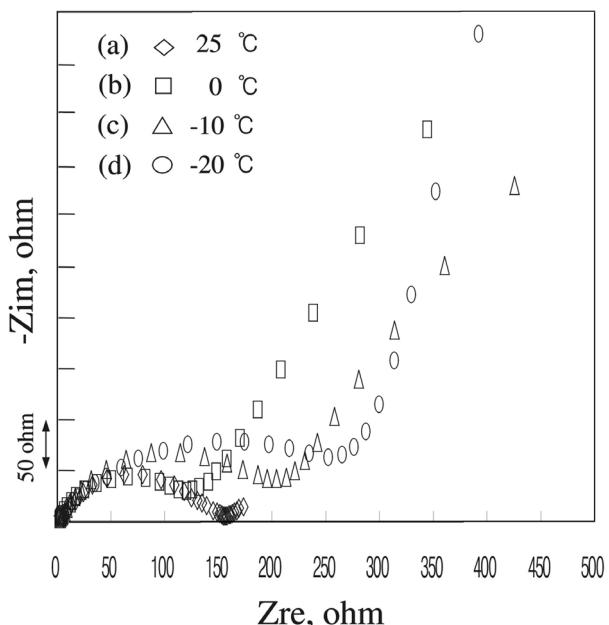


Figure 5. Impedance spectra presented as Nyquist plot at OCV after 1st cycle charge. Frequency range is 64 kHz~0.01 Hz.

작게 나타난 결과이며, 이는 Figure 2에서의 결과를 초래시키는 원인이 될 것이다. 그러나 저온에서 형성된 SEI 피막은 상대적으로 전해질

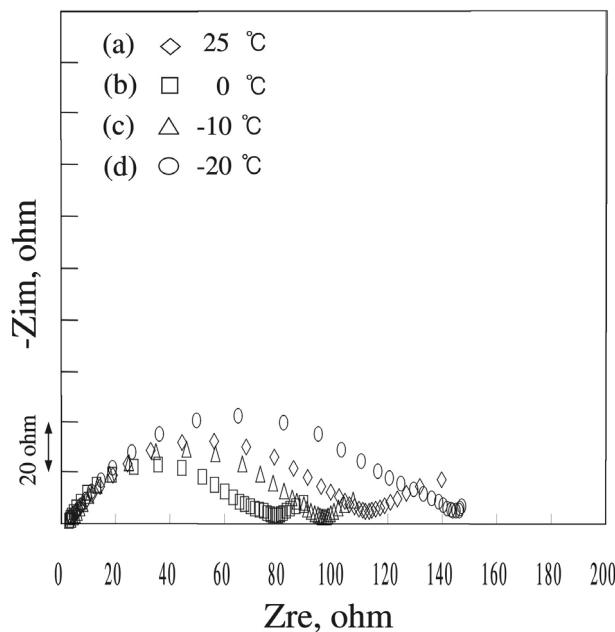


Figure 6. Impedance spectra presented as Nyquist plot at OCV after 2nd cycle charge. Frequency range is 64 kHz~0.01 Hz.

의 이온 전도성이 상온에 비해 급격히 떨어짐으로 인해 Li_2CO_3 가 부극으로 이동해 탄소전극 표면에 흡착될 시에 속도론적으로 상온에 뒤떨어지면서 불안정한 피막을 형성시키며 더욱 큰 저항 값을 보인 것으로 사료된다.

이와 같은 현상은 Figure 6의 2nd 충전 후에 측정한 임피던스 결과와 유사함을 알 수 있다. 약간 다른점은 0°C 와 -10°C 에서 2nd 충전 후에 1st 충전 때 보다 저항 값이 감소됨을 나타내는 부분으로서 이는 1st 충전 때 덜 조밀하게 형성된 SEI 피막이 2nd 충전 때 우선적으로 형성된 약간은 불안정한 피막부분에 전해질 내에서 돌아다니고 있는 Li_2CO_3 입자들이 어느 정도 조밀하게 피막 표면 위로 착상됨으로써 안정한 피막을 형성시켰기 때문이라고 생각되어진다. 그러나 상온 25°C 의 경우는 상온에서 형성된 SEI 피막은 Li_2CO_3 가 전해질 내에서 안정적으로 부극 표면에 흡착되어 조밀한 SEI 피막을 형성시켰기에 2nd 충전 후에도 큰 변화 없이 일정한 저항 값을 가졌고, 저온 -20°C 의 경우는 1st 충전 시에 전해질이 응고되면서 Li_2CO_3 가 부극 표면에 비선택적으로 흡착되어 무정형의 SEI 피막을 형성시킨 후 그 불안정한 피막 위에 응고되었던 얼음 막이 덮이게 되었고, 그 후 상온에서 1st 방전 시에 그 막이 녹으며 부극 표면에 형성 되어졌던 SEI 피막에 손상을 주었고 그 결과 2nd 충전 시에도 큰 저항 값을 나타낸 것이다.

Figure 7에 1st 충전동안 여러 온도 범위에서 탄소전극 표면에 형성 되어지는 SEI피막을 충방전 용량, 순환 전압-전류 곡선, 임피던스 결과를 바탕으로 도식화하였다.

결과적으로 상온 25°C 에서는 1st 싸이클 이후 용매분해나 박리현상이 없이 안정되어 있지만 Li^+ 이 피막을 통과하기엔 약간은 두껍게 보인다. -10°C 와 -20°C 는 형성된 SEI 피막이 얇아서 전하이동 저항이 작을지라도 싸이클을 수행함에 따라 격리가 일어나서 피막의 역할을 수행하지 못하여 용량 감소를 초래하였다. 0°C 의 경우는 Li^+ 의 움직임이 원활하다고 할 수는 있지만, 격리가 일어날 만큼의 온도 범위가 아니기에 Li_2CO_3 가 흡착하기엔 속도론적으로 무리가 없고 따라서 25°C 에서 형성되는 SEI 피막에 비해서 좀 더 조밀한 피막을 형성하여

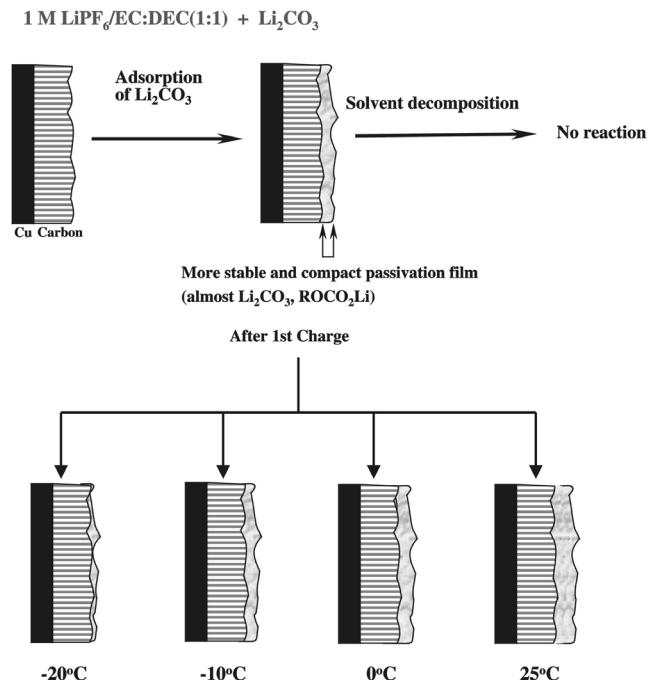


Figure 7. A mechanism of possible SEI formation process.

Li^+ 의 전하이동 저항이 줄었고 이는 2nd 싸이클부터 용량의 증가를 가져오게 하였다고 볼 수 있다.

그러므로, 초기 충전 온도에 따라 분해되어 생성된 피막의 성질에 따라 피막의 저항값이 변화되었고, 이런 값들에 의해 싸이클 용량이 영향을 받았음을 확인하였다.

4. 결 론

리튬 이차 전지의 부극용 탄소전극 위에 형성되는 부동태 피막의 전기화학적 성질이 초기 충전온도에 따라 어떻게 변화되고 있는가를 관찰하였다. 이 전의 우리 연구결과[19,21]와 마찬가지로 Li_2CO_3 첨가로 인해 초기 충전시 용매분해는 억제되나 저온으로 갈수록 억제되는 정도는 차이를 보였다. 또한 초기 충전시 온도조건에 따라 저항값도 차이를 보였다. 이러한 변화는 전해액의 이온전도도 및 초기 여러 온도조건에서 충전시 형성된 피막의 저항과 관계가 있었으며, 0°C 에서 1st pre-charge를 시킨 전지가 안정하고 우수한 전기전도성을 갖는 부동태 피막을 카본표면에 형성시켜 균일한 방전용량 및 싸이클 수명이 향상됨을 확인하였다. 따라서, 리튬 이온 전지의 충방전 곡선에서 관찰되는 용매분해 정도는 초기 충전온도에 따라 달라질 수 있고, 용량 및 싸이클 수명은 형성된 피막의 성질에 따라 달라짐을 본 연구를 통해 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 2003년 전남대학교 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Scrosati, in: J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.), *Electrochemistry of Novel Materials*, VCH Publishers, New York, Chapter 3 (1993).
2. Lithium Batteries, in: G. Pistoia (Ed.), *New Materials, Developments and Properties*, Elsevier, Amsterdam (1994).
3. K. Yamaguchi, J. Suzuki, M. Saito, K. Sekine, and T. Takamura, *J. Power Sources*, **97**, 159 (2001).
4. C. Wang, A. J. Appleby, and F. E. Little, *J. Electroanal. Chem.*, **519**, 9 (2002).
5. J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkow, and H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2207 (1991).
6. E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tov, and A. Melman, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L4 (1996).
7. K. Kanamura, S. Shiraishi, H. Tamura, and Z. i. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2379 (1994).
8. K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, and Z. i. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 340 (1995).
9. D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, and P. Aped, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 451 (1993).
10. D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y. Ein Ely, I. Weissman, O. Chusid, and O. Abramson, *J. Power Sources*, **54**, 76 (1995).
11. Z. X. Shu, R. S. McMillan, J. J. Murray, and I. J. Davidson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2230 (1996).
12. D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, *Solid State Ionics*, **148**, 406 (2002).
13. A. V. Churikov, M. A. Volgin, and K. I. Pridatko, *Electrochim. Acta.*, **47**, 2857 (2002).
14. A. M. Andersson, M. Herstedt, A. G. Bishop, and K. Edström, *Electrochim. Acta.*, **47**, 1885 (2002).
15. K. Edström and M. Herranen, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3628 (2000).
16. D. Aurbach and Y. Ein-Ely, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1746 (1995).
17. J. R. Dahn, R. Fong, and U. von Sacken, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).
18. J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher, *J. Power Sources*, **54**, 228 (1995).
19. K.-I. Chung, B.-D. Choi, S.-K. Kim, W.-S. Kim, and Y.-K. Choi, *J. Korean Elechem. Soc.*, **1**, 28 (1998).
20. M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, S. Surampudi, Y. Wang, X. Zhang, S. G. Greenbaum, A. Hightower, C. C. Ahn, and B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3963 (1999).
21. Y.-K. Choi, K.-I. Chung, W.-S. Kim, Y.-E. Sung, and S.-M. Park, *J. Power Sources*, **104**, 132 (2002).
22. N. Takami, A. Satoh, M. Hara, and T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 371 (1995).