

리튬 덴드라이트의 성장 반응에 미치는 공용매의 영향

강지훈 · 정순기[†]
순천향대학교 나노화학공학과

Effects of Co-solvent on Dendritic Lithium Growth Reaction

JIHOON KANG, SOONKI JEONG[†]
Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

Abstract >> This study examined the electrochemical deposition and dissolution of lithium on nickel electrodes in 1 mol dm⁻³ (M) LiPF₆ dissolved in propylene carbonate (PC) containing different 1,2-dimethoxyethane (DME) concentrations as a co-solvent. The DME concentration was found to have a significant effect on the reactions occurring at the electrode. The poor cycleability of the electrodes in the pure PC solution was improved considerably by adding small amounts of DME. This results suggested that the dendritic lithium growth could be suppressed by using co-solvents. After hundredth cycling in the 1 M LiPF₆ / PC:DME (67:33) solution, almost no dead lithium has been found from the disassembled cell, resulting from suppression of dendritic lithium growth. Scanning electron microscopy revealed that dendritic lithium formation was greatly affected by the ratio of DME. Raman spectroscopy results suggested that the structure of solvated lithium ions is a crucial important factor in suppressing dendritic lithium formation.

Key words : Dendritic lithium(리튬 덴드라이트), Co-solvent(공용매), Solvation structure(용매화 구조), Solvation number(용매화 수), Interfacial reaction(계면 반응), Negative electrode(음극)

1. 서 론

원자번호가 3이며 알칼리 금속에 속하는 리튬은 산화환원전위가 낮고(표준수소전극에 대해 -3.045V) 중량 에너지 밀도가 크다는(3,860mAhg⁻¹) 특성을 가지고 있어 고용량 이차전지의 음극재료로 기대되고 있다. 그러나 음극 소재로 리튬 금속을 사용할 경우 안전성이 취약하고 수명이 짧다는 문제가 있어 실용화가 늦어지고 있다. 이러한 문제는 전지의 충방전

과정에서 생성되는 리튬 덴드라이트(dendritic lithium)의 성장으로 인한 전지의 단락과 고립 리튬(dead lithium)이 그 원인으로 알려져 있으며^{1,2)}, 이 문제를 해결하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. 지금까지의 연구보고를 살펴보면 수지상 리튬의 성장을 억제하기 위한 방법으로 신규 전해질 및 첨가제의 탐색이 주류를 이루고 있으며 그 외에도 리튬염의 농도, 전류밀도, 온도를 제어하는 방법들이 제안되어 있으나 아직까지는 완전한 문제 해결에는 이르지 못하고 있다³⁻⁷⁾.

저자들은 이전 연구에서 고농도의 전해질 용액 중에서 리튬 덴드라이트의 성장이 억제되며, 이것은 용

[†]Corresponding author : hamin611@sch.ac.kr

[접수일 : 2013.4.1 수정일 : 2013.4.26 게재확정일 : 2013.4.26]

Copyright © 2013 KHNES

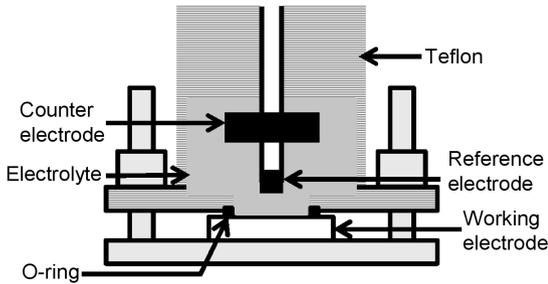


Fig. 1 Schematic illustration of electrochemical three-electrode cell

매화된 리튬 이온의 구조 변화와 관련이 있다는 것을 보고하였다⁴⁾. 이와 같은 결과에 근거하여, 본 연구에서는 용매화된 리튬 이온의 구조를 바꾸기 위하여 새로운 시도를 하였다. 이전 연구에서는 리튬염의 농도 제어를 통해 용매화 리튬 이온의 구조를 바꾸었으나, 본 연구에서는, 주용매인 탄산 프로필렌(propylene carbonate, PC)에 혼합되는 공용매의 농도를 제어하는 방법을 적용하여, 용매화 리튬 이온의 구조 변화와 리튬 덴드라이트의 성장 반응 사이의 상관성에 관해 기초적인 실험적 해석을 실시하였다.

2. 실험

2.1 전기화학적 분석용 셀

리튬의 전기화학적 산화 및 환원 반응을 확인하기 위하여, Fig. 1에 나타난 것과 같은 3전극 셀을 사용하였다. 작업전극으로 사용한 Ni 판은 1차로 1micron의 알루미늄나 파우더를 사용하여 연마한 후, 2차 연마는 0.06micron의 알루미늄나 파우더를 사용하여 실시하였다. 기준전극과 상대전극으로 리튬금속을 사용하였고, 전해질 용액이 새는 것을 방지하기 위하여 셀과 작업전극 사이에 O-ring을 삽입하였다. 전해질 용액은 주용매인 탄산 프로필렌(propylene carbonate, PC) (Panax Etec Co., ≥99.9%)에 공용매인 디메톡시 에탄(1,2-dimethoxyethane, DME)(Panax etec Co., ≥99.9%)을 100:0, 67:33, 50:50, 33:67, 12.5:87.5, 10:90의 부피비로 혼합한 각각의 용액에 1moldm⁻³(M)의 LiPF₆

(Panax Etec Co.)를 용해시켜 제조하였으며, 이 모든 전해질 제조 공정은 상온에서 진행되었다.

2.2 충방전 및 임피던스 시험

충방전 시험은 전류/전압계(Wonatech Co., WBCS 3000)를 이용하여 상온/상압의 조건에서, 1mAcm⁻²의 전류밀도로 10분 간 충전한 후, 전극 전위 1.5V 까지 방전하였다. 충전과 방전 간에 1분의 휴시기를 두었다. 전기화학적 교류 임피던스 분광법(Electrochemical AC Impedance Spectroscopy, EIS) 시험은 라디오미터 분석기(Radiometer analytical, Voltalab PGZ-402)를 이용하여, 100kHz ~ 0.1Hz의 주파수 범위, 5mV의 진폭으로 충방전 100사이클 후에 전극 전위 0.5V에서 측정하였다.

2.3 전극표면의 형상 관찰

충방전에 의해 생성된 리튬 덴드라이트의 형상을 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)(SEC. Co., SNE-3000M)을 사용하여 전극 표면을 관찰하였다. 셀 해체 및 건조는 글러브박스 내에서 실시하였고, 리튬염을 제거하기 위해 PC용매로 세척 후 24시간 건조하여 관찰하였다.

2.4 Raman 분석

전해질 중에 존재하는 리튬 이온의 용매화 구조를 확인하기 위해 Raman 분광기(Atfrontier Co., Inspector Raman™)를 이용하였다. Raman 분광기에 의해 얻어진 스펙트럼 결과를 Gaussian-Lorencross 함수로 피팅하여 용매화 수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

주용매 PC에 혼합되는 공용매 DME의 비율이 다른 비수용액을 전해질로 이용하여, 니켈 전극에서 얻어진 리튬의 환원 및 산화 반응에 대한 사이클 특성

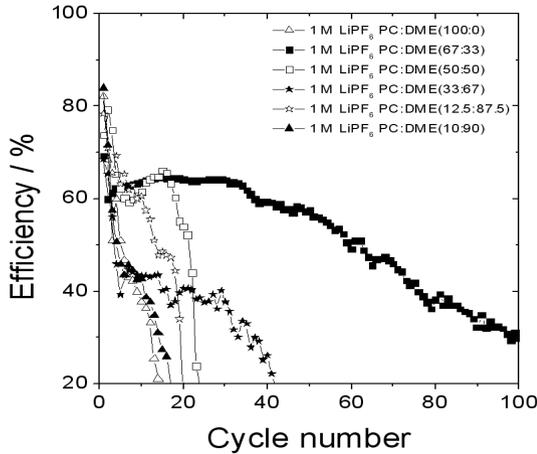


Fig. 2 Cycle efficiencies of Ni electrodes in 1M LiPF₆ / PC: DME solutions

을 Fig. 2에 나타내었다. 용액 중에 용해되어 있는 리튬 이온은 충전 과정에서 니켈 전극으로부터 전자를 받아 환원되며 니켈 전극에 석출되고, 방전 과정에서는 전자를 방출하며 산화되어 용액 중으로 용해된다. 이때, 충전에 사용된 전류량에 대한 방전 전류량의 비율을 수치화 한 것이 Fig. 2에 나타난 효율 그래프이다. 각각의 전해질에서 100사이클의 충방전을 진행하였으며, 충방전 효율이 20% 이하인 경우 셀의 수

명이 다 된 것으로 간주하여 그래프 상에는 20~100% 범위의 효율만 나타내었다.

전해질 용매로 PC만을 사용한 경우에는 사이클 진행에 따라 효율이 급격하게 떨어져 15사이클에서 약 20%의 효율을 나타내었다. 이것은 리튬 덴드라이트의 성장으로 인해 나타나는 전형적인 충방전 결과이다⁸⁾. 이와 같은 급격한 효율의 감소는 공용매인 DME를 전해질 용액에 혼합해줌으로 인해 크게 개선되었다. DME가 혼합된 모든 전해질 용액에서 그와 같은 개선 효과가 관찰되었으며, 특히 PC:DME의 비율이 67:33인 경우에 가장 큰 개선 효과가 관찰되었다. 이것은 DME의 혼합으로 인해 리튬 덴드라이트의 성장이 억제되었다는 것을 의미한다. 충방전 종료 후 해체된 셀로부터도 67:33 용액에서 가장 적은 양의 고립 리튬이 생성되어 있음이 확인되었는데, 이러한 사실 또한 리튬 덴드라이트의 생성이 억제되었음을 지지하는 결과이다.

Fig. 2의 분석으로부터 알게 된 리튬 덴드라이트의 성장이 억제된 결과에 대해 보다 구체적인 이해를 위해, 충방전 종료 후의 전극 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(c)는 사이클 효율이 낮았던 전극으

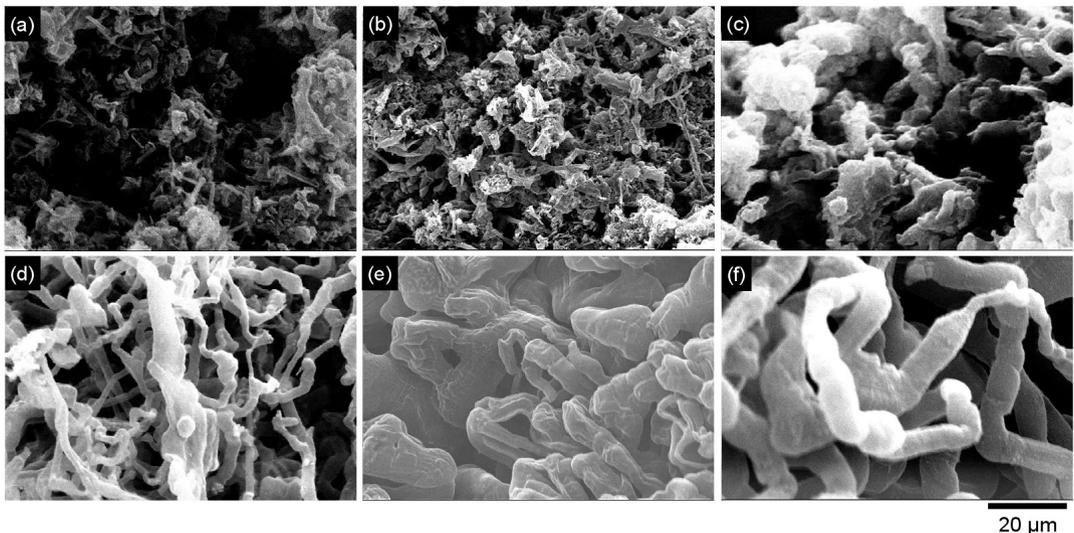


Fig. 3 SEM images of Ni electrodes after 100 cycles in 1 M LiPF₆ / PC:DME ((a) 100:0, (b) 67:33, (c) 50:50, (d) 33:67, (e) 12.5:87.5, and (f) 10:90) solutions

로, 전극 표면에 불균일한 크기의 직경을 가지는 리튬 덴드라이트가 형성되어 있는 것이 확인되었다. 이와는 대조적으로 사이클 효율이 가장 높았던 Fig. 3 (b)의 전극에서는, 다른 전해질에서보다 얇은 직경을 가지는 리튬 덴드라이트가 치밀하게 형성되어 있는 것이 확인되었다.

Fig. 3(d-f)에서는, 많은 양의 리튬 덴드라이트가 서로 복잡하게 얽혀 있는 모습을 관찰할 수 있었는데, 혼합되는 DME 용매의 양이 많아짐에 따라 리튬 덴드라이트의 두께도 굵어지는 경향이 있음이 확인되었다. 특히, Fig. 3(e)의 리튬 덴드라이트는 균일하게 성장하지 못하고 부분적으로 성장하였고, 다공성 표면 형상을 나타내고 있다. 다공성 형상과 관련하여 Lopez 그룹의 보고에 의하면⁵⁾, 다공성층은 전해질이 소모되면서 형성되고 저항의 크기에 영향을 준다고 설명하고 있다. 따라서 리튬의 불균일한 석출로 인해 Fig. 3(e)와 같은 형상이 관찰되었고 사이클 효율 또한 저하된 것으로 보인다.

각 전해질 용액 중에서 100사이클의 충방전을 진행한 후에 리튬 표면에 생성된 피막(solid electrolyte interphase, SEI)의 저항 값을 알아보기 위해 EIS 측정을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 3전극 전기화학 셀의 특성상 전해질 저항은 참조전극의 위치에 따라 달라질 수 있고, SEI 저항의 크기만을 비교하기에 용이하도록 정규화된(저항이 시작하는 부분을 0으로 이동시켜) 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 2의 충방전 결과와 Fig. 4의 EIS 결과로부터, 충방전 특성이 가장 우수했던 67:33(PC:DME의 비율) 전해질 용액 중에서 얻어진 전극의 SEI 저항이 가장 크게 나타났다. 그 외의 전극으로부터는 10kΩ 이하의 비교적 작은 값이 얻어졌다. 이 결과는 일견 매우 모순적인 결과로 보인다. 그 이유는 충방전 반응과 관련된 저항의 크기가 커지면, 사이클 특성 또한 부정적인 영향을 받을 것이기 때문이다. 따라서, 큰 SEI의 저항 값이 충방전 반응에 긍정적인 영향을 주었을 것이라고 생각하는 어려우며, SEI 저항은 충방전 특성에 직접적인 영향이 아닌 간접적인 영향을

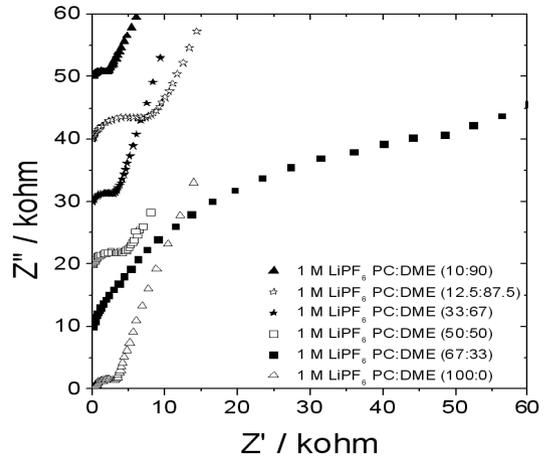


Fig. 4 Normalized EIS spectra of Ni electrodes 1M LiPF₆ / PC:DME solutions after 100cycles

주고 있는 것으로 생각된다. 간접적 영향으로 추정할 수 있는 것은, SEI가 전하전달 반응에 영향을 주는 것이다. 리튬 이온이 전자를 주고받는 전하전달 반응은 SEI와 전극의 경계면에서 진행하기 때문에 이와 같이 추정하는 것은 논리적인 것이다. 바꾸어 말하면, SEI가 전하전달 저항에 큰 영향을 주며, 이러한 영향으로 인해 전하전달 저항이 전체 반응을 지배하게 되는 경우를 생각해 볼 수 있다. 이와 같은 추정은 전하전달 저항을 측정해 봄으로써 실험적으로 확인할 수 있으나, 리튬 표면에서 진행되는 리튬 이온의 산화 및 환원 반응에 대한 전하전달 반응을 구하는 것은 본 연구의 연구범위를 넘어서는 매우 어려운 것으로 향후의 연구과제로 남겨둔다.

PC에 혼합되는 DME용매의 비율에 따라 충방전 거동, 리튬 덴드라이트의 형성 거동 및 SEI의 저항이 현저하게 다르다는 것을 확인하였다. 이와 같은 차이를 보다 더 자세히 이해하기 위해 전해질 용액 중의 리튬이온에 대한 용매화 수에 주목하였다. 리튬 이온은 전해질 용액 중에서 PC 또는 DME에 의해 용매화된 상태로 존재하며, 충방전 과정에서 리튬 이온 단독이 아닌 용매화된 형태로 전극 반응에 참여하기 때문에 리튬 이온에 용매화된 용매의 수를 알아보는 것은 의미 있다 하겠다.

용매화 수는 전해질 용액의 Raman 스펙트럼을 기

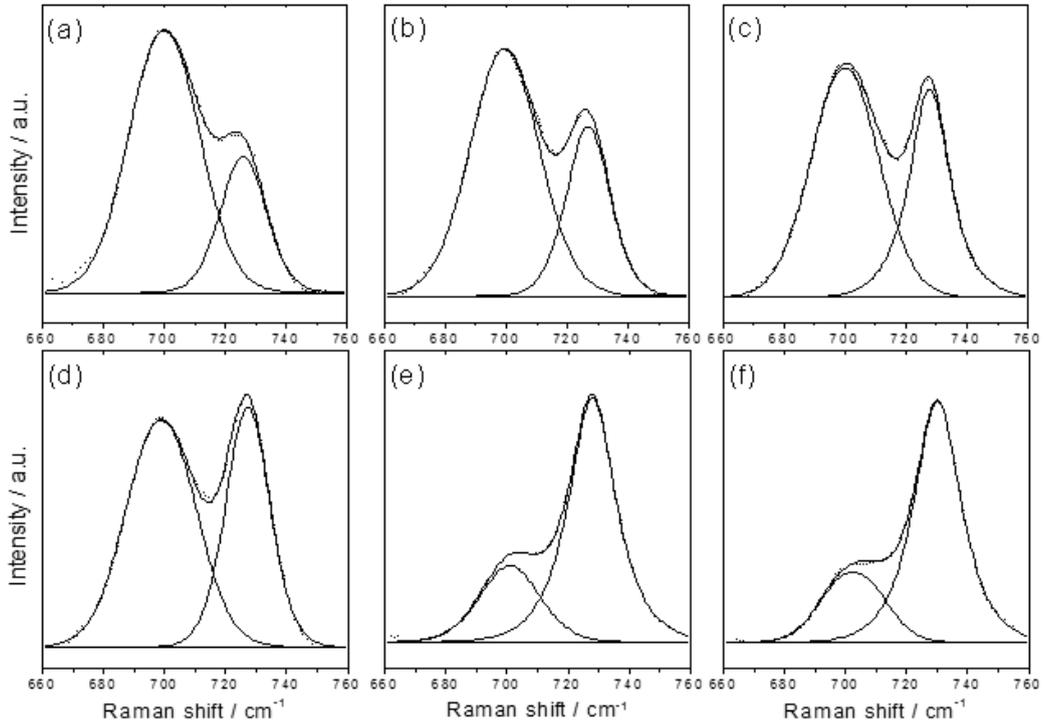


Fig. 5 Raman spectra of 1M LiPF₆ PC:DME ((a) 100:0, (b) 67:33, (c) 50:50, (d) 33:67, (e) 12.5:87.5, (f) 10:90) solutions. Dotted lines: experimental data, solid lines: deconvoluted bands, bold lines: fitted curves

반으로 하여 구하였다. Gaussian-Lorentzian 함수를 이용하여 각각의 전해질 용액으로부터 얻어진 Raman 스펙트럼을 피팅하여 Fig. 5에 나타내었고, 용매화 수는 Fig. 5와 아래의 식을 이용하여 구했다⁹⁾.

$$n = \frac{C_M}{C_S} \left(\frac{I_S}{I_S + I_F} \right)$$

C_M 은 용액에서 용매 분자의 총 몰농도이고, C_S 는 리튬염의 농도, I_S 는 용매화 된 분자의 산란강도, I_F 는 순수한 용매 분자의 산란강도이다. 용매화되지 않은 free PC의 피크는 $\sim 700\text{cm}^{-1}$ 와 $\sim 850\text{cm}^{-1}$ 에서(Fig. 5에는 나타나지 않음)에서 나타나고, 용매화 된 PC의 피크는 $\sim 730\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다. PC의 용매화 수는 $\sim 700\text{cm}^{-1}$ 와 $\sim 730\text{cm}^{-1}$ 의 피크 면적으로부터 구하는 것이 가능하다. 한편, DME의 경우에는 용매화 되지 않은 free DME의 피크가 $\sim 850\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고, 용

매화 된 DME의 피크는 $\sim 870\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 결과적으로 $\sim 850\text{cm}^{-1}$ 에서 free DME의 피크와 free PC의 피크가 중복되어 나타나기 때문에 DME용매에 대한 용매화 수를 구하는 것은 곤란하다. Fig. 5에는 PC의 용매화 수를 구하는데 유용한 $660\sim 760\text{cm}^{-1}$ 영역의 라만 스펙트럼만을 나타내었다.

따라서 PC의 용매화 수만을 계산하여 Table 1에 나타내었다. DME가 혼합되지 않은 전해액에서 PC의 용매화 수는 2.7로 나타났다. 이것은 중성자 회절법을 이용하여 Kameda 그룹이 구한 PC의 용매화 수(2.5~3.0)와 잘 일치하는 결과이다¹⁰⁾. 한편, DME의 도너 수(24)는 PC의 도너 수(15.1)에 비해 훨씬 크기 때문에¹¹⁾, DME가 우선적으로 리튬 이온에 용매화 될 것으로 예측할 수 있다. 즉, DME의 혼합에 의해 PC의 용매화 수는 급격하게 감소할 것으로 예측되었지만, 이러한 예측과는 달리 DME 함량의 증가에 따라 PC의 용매화 수는 완만하게 감소하고 있는 결과가

Table 1 Solvation number of PC per lithium ion estimated from Fig. 5

Electrolyte solutions	Solvation number
1 M LiPF ₆ / PC:DME (100:0)	2.7
1 M LiPF ₆ / PC:DME (67:33)	2.2
1 M LiPF ₆ / PC:DME (50:50)	2.0
1 M LiPF ₆ / PC:DME (33:67)	1.4
1 M LiPF ₆ / PC:DME (12.5:87.5)	1.0
1 M LiPF ₆ / PC:DME (10:90)	0.8

얻어졌다.

Table 1에 나타난 PC의 용매화 수와 Fig. 2의 충방전 특성과의 뚜렷한 상관성을 설명하기는 어렵지만, PC의 용매화 수가 1 이하일 때 사이클 효율의 급격한 감소가 발생했다는 것과, PC의 용매화 수가 2.2일 때 가장 우수한 사이클 특성을 나타냈다는 것이 주목할 만한 부분이다. 한편, 67:33 용액과 50:50 용액에서 PC의 용매화 수는 각각 2.2와 2.0.으로 그 차이는 0.2로 매우 작지만 사이클 특성에 있어서는 많은 차이를 나타내고 있는데, 그 이유는 명확하지가 않다.

DME에 대한 용매화 수를 구할 수가 없기에, 리튬이온의 정확한 용매화 상태를 알 수는 없는데, 향후 이 부분에 대한 규명이 이루어진다면 리튬 덴드라이트의 성장 반응에 미치는 공용매의 영향에 관하여 보다 구체적인 이해가 가능하리라 생각된다.

4. 결 론

리튬의 석출(환원) 및 용해(산화) 반응에 대한 전 화학적 분석, SEM 분석 및 라만 분석을 통한 용매화 수의 정보로부터 아래와 같은 결론이 얻어졌다.

- 1) 1 M LiPF₆ / PC:DME 전해질 시스템에서 용매 비율에 따른 충방전 특성을 조사한 결과, 상대적으로 67:33 비율의 전해질 용액에서 비교적 우수한 사이클 효율이 나타나는 것을 확인하였다.
- 2) 리튬 덴드라이트의 성장 반응은 용매 비율에 크게 좌우되며, 우수한 사이클 효율을 갖는 비율에서 덴드라이트가 치밀하게 형성되었다.

- 3) 리튬이온에 대한 PC의 용매화 수가 리튬 덴드라이트의 성장 반응에 큰 영향을 주는 것이 확인되었다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 20120005104).

참 고 문 헌

1. K. Kanamura, S. Shiraishi, and Z. Takehara, "Electrochemical deposition of lithium metal in non-aqueous electrolyte containing (C₂H₅)₄NF(HF)₄ additive", Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 87, 1998, pp. 235-243.
2. K. Shin, K. Jung, S. Yoon, S. Yeon, J. Shim, J. Joen, C. Jin, Y. Kim, K. Park, and S. Jeong, "Electrochemical characteristics of porous modified silicon impregnated with metal as anode materials for lithium secondary batteries", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 4, 2012, pp. 390-396.
3. L. Yang, C. Smith, C. Patrissi, C. R. Schumacher, and B. L. Lucht, "Surface reactions and performance of non-aqueous electrolytes with lithium metal anodes", Journal of Power Sources, Vol. 185, 2008, pp. 1359-1366.
4. S. -K. Jeong, H. -Y. Seo, D. -H. Kim, H. -K. Han, J. -G. Kim, Y. B. Lee, T. Abe, and Z. Ogumi, "Suppression of dendritic lithium formation by using concentrated electrolyte solutions", Electrochemistry Communications, Vol. 10, 2008, pp. 635-638.
5. C. M. Lopez, J. T. Vaughey, and D. W. Dees, "Insights into the role of interphasial morphology on the electrochemical performance of lithium electrodes", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 159, No. 6, 2012, pp. A873-A886.
6. R. Mogi, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "In

- situ atomic force microscopy observation of lithium deposition at an elevated temperature”, *Journal of Power Sources*, Vol. 97-98, 2001, pp. 265-268.
7. M. Ishikawa, M. Kanemoto, and M. Morita, “Control of lithium metal anode cycleability by electrolyte temperature”, *Journal of Power Sources*, Vol. 81-82, 1999, pp. 217-220.
 8. V. R. Koch, S. B. Brummer, “The effect of desiccants on the cycling efficiency of the lithium electrode in propylene carbonate-based electrolytes”, *electrochimica acta*, Vol. 23, No. 1, 1978, pp. 55-62.
 9. S. -K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, “Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions”, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, 2002, pp. 1975-1982.
 10. Y. Kameda, Y. Umebayashi, M. Takeuchi, M. A. Wahab, S. Fukuda, S. Ishiguro, M. Sasaki, Y. Amo, and T. Usuki, “Solvation structure of Li^+ in concentrated LiPF_6 -propylene carbonate solutions”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 111, 2007, pp. 6104-6109.
 11. C. S. Kim and S. M. Oh, “Importance of donor number in determining solvating ability of polymers and transport properties in gel-type polymer electrolytes”, *electrochimica acta*, Vol. 45, No. 13, 2000, pp. 2101-2109.