

리튬 표면의 부동태 피막에 미치는 공용매의 영향

강지훈 · 정순기[†]
순천향대학교 나노화학공학과

Effects of Co-solvent on Passivation Film of Lithium Surface

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

Abstract >> This study examined the morphological changes in lithium surface immersed in 1 mol dm⁻³ (M) LiPF₆ dissolved in propylene carbonate (PC) containing different 1,2-dimethoxyethane (DME) concentrations as a co-solvent. A passivation film was formed on the surface of lithium metal by electrolyte decomposition. The passivation film formation reactions were significantly affected by the amount of co-solvent, DME, in electrolyte solution. A stable film was obtained from the 1 M LiPF₆ / PC:DME (67:33) solution in which lithium electrode showed good electrochemical performances. Atomic force microscope (AFM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results revealed that there were no direct correlations between changes in the surface morphology of lithium metal and the resistance behavior of its passivation film.

Key words : Passivation film(부동태 피막), Lithium metal(금속 리튬), Dendritic lithium(리튬 덴드라이트), Co-solvent(공용매), Electrolyte(전해질)

1. 서 론

금속 리튬은 이론적 에너지밀도가 높아 리튬의 산화·환원반응을 전극반응으로 이용하는 이차전지의 음극 소재로써 오래전부터 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁾. 최근 차세대 고용량 이차전지로서 리튬·공기전지 및 리튬·황전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데^{2,3)}, 금속 리튬은 리튬이온전지뿐만 아니라 이와 같은 차세대 전지의 음극 소재로서도 크게 주목을 받고 있다. 그렇지만 리튬의 불균일한 석출·용해 반응으로 인한 안전성 및 사이클 수명 저하라는 문

제가 있어, 금속 리튬을 음극 소재로 사용하는 이차전지는 아직 상용화되지 못하고 있는 실정이다.

리튬·공기전지의 경우, 상용화된 리튬이온전지에 사용되고 있는 카보네이트계 전해질 대신 휘발성이 낮고 산소이온과의 반응이 낮은 에테르계 전해질을 사용하면 전지의 성능이 대폭 향상된다고 보고되어 있다⁴⁾. 또한, 리튬·황전지의 경우에는 LiNO₃염을 사용하면 다소 복잡한 반응이 간소화되면서 셀 수명이 향상된다는 것이 SION POWER 사에 의해 보고되어 있다⁵⁾. 이와 같은 기술적 진보에도 불구하고, 리튬·공기전지 및 리튬·황전지의 상용화를 위해 반드시 해결되어야 하는 기술적 문제 중의 하나는 금속 리튬 음극에 있어서의 리튬 덴드라이트의 성장반응을 억제시키는 것이다. 그러한 목적으로 많은 연구들이

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

[접수일 : 2014.4.7 수정일 : 2014.5.14 게재확정일 : 2014.6.30]

Copyright © 2014 KHNES

진행되어 왔으며, 최근에는 리튬 텐드라이트가 성장하면서 리튬이 다공성 및 이끼로 뒤덮인 형태로 구조가 바뀐다는 것과⁶⁾, 표면 아래로 리튬 텐드라이트가 자란다는 새로운 결과가 보고되고 있지만⁷⁾, 여전히 리튬 텐드라이트의 생성반응에 관한 물리화학적 이해가 부족한 상황이다.

금속 리튬은 열역학적으로 불안정하여 전해질과 접촉할 경우 자발적인 화학반응에 의해 표면에 부동태 피막을 형성한다. LiF , Li_2CO_3 , Li_2O 와 같은 다양한 무기종이 그러한 피막을 이루고 있고^{8,9)}, 금속 리튬의 전기화학적 반응에도 영향을 주게 된다. 저자들은 이전 연구에서, 탄산 프로필렌이 주용매인 전해질 용액에 혼합되는 공용매의 농도를 제어하여 용매화 리튬 이온의 구조 변화가 리튬 텐드라이트 형성 반응에 미치는 영향에 대해 보고한 바 있다¹⁰⁾. 본 연구에서는 그와 같은 연구결과를 바탕으로 하여, 용매화 구조의 영향을 보다 더 명확하게 이해하기 위해 금속 리튬의 표면에 생성되는 부동태 피막에 주목하여, 용매화 리튬 이온의 구조 변화가 금속 리튬의 부동태 피막에 미치는 영향에 대해 기초적인 실험적 해석을 실시하였다.

2. 실험

2.1 AFM(atomic force microscope) 분석

금속 리튬의 표면 변화를 확인하기 위하여 Fig. 1에 나타난 것과 같은 셀을 사용하였다. 작업전극으로 금속 리튬을 사용하였으며, 스캔은 접촉 모드에서 1 line s^{-1} 의 속도로 실시되었다. 전해질 용액에 담근 후 1시간 간격으로 측정 하였으며, 전해질 용액이 새는 것을 방지하기 위해 셀과 작업전극 사이에 O-ring을 삽입하였다. 전해질 용액은 주용매인 탄산 프로필렌(propylene carbonate, PC) (Enchem Co., $\geq 99.9\%$)에 공용매인 디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane, DME) (Sigma aldrich ≥ 99.9)을 100:0, 67:33, 33:67의 부피

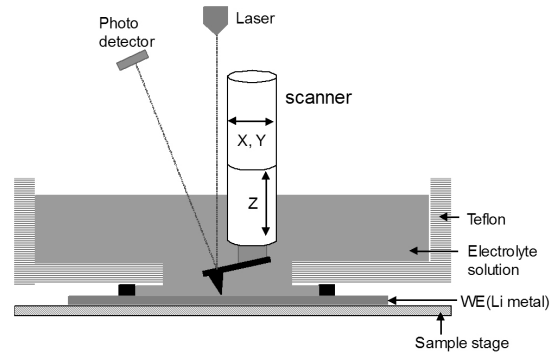


Fig. 1 Schematic illustration of the cell for AFM observation

비로 혼합한 각각의 용액에 $1 \text{ mol dm}^{-3}(\text{M})$ 의 LiPF_6 (Enchem Co.)를 용해시켜 제조하였으며, 모든 전해질 제조 공정은 상온에서 진행되었다.

2.2 임피던스 시험

전기화학적 교류 임피던스 분광법(Electrochemical AC Impedance Spectroscopy, EIS) 시험은 라디오미터 분석기(Radiometer analytical, Voltalab PGZ-402)를 이용하여, $100\text{kHz}\sim 0.1\text{Hz}$ 의 주파수 범위, 5mV 의 진폭으로 OCV (open circuit voltage)에서 측정하였다. 작업전극, 상대전극, 참조전극 모두 금속 리튬을 사용하였고, 작업전극의 면적은 약 0.23cm^2 이다. 전해질에 접촉해있는 리튬의 부동태 피막 저장 변화를 측정하기 위해, 전해질과 접촉한 후 30분 간격으로 측정하였으며, 시간에 대한 저항의 크기를 선형 그래프로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

금속 리튬의 표면에는 LiOH , Li_2O , Li_2CO_3 와 같은 무기물 피막이 존재하며, 리튬 이온이 함유된 PC계 비수용액과 열역학적으로 불안정한 금속 리튬이 접촉하게 되면 전해질의 분해에 의해 부동태 피막으로 불리는 새로운 피막이 형성된다. 본 연구에서는 AFM을 이용하여 부동태 피막의 생성 과정에서 수반되는

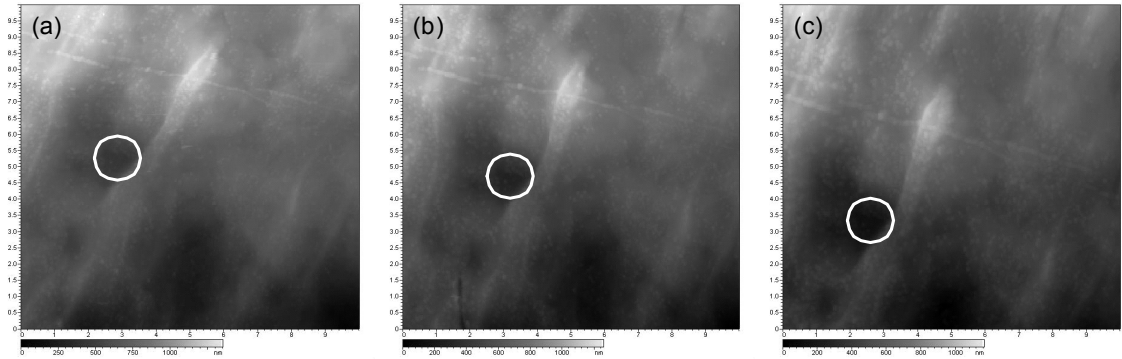


Fig. 2 AFM images of lithium surface immersed in 1 M LiPF₆ / PC:DME (100:0) after (a) 1 hour, (b) 3 hours, and (c) 6 hours

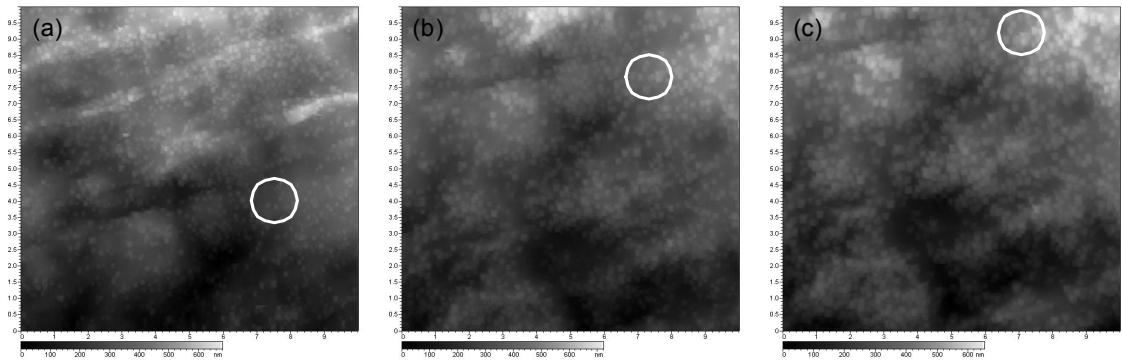


Fig. 3 AFM images of lithium surface immersed in 1 M LiPF₆ / PC:DME (67:33) after (a) 1 hour, (b) 3 hours, and (c) 6 hours

표면의 형상 변화를 관찰하였다. 주용매가 PC이며 공용매 DME가 혼합되지 않은 1M LiPF₆ / PC:DME (100:0) 전해질 용액에 담근 금속 리튬의 표면 형상을 Fig. 2에 나타내었다. 시간 경과에 따른 표면 형상의 변화에 관한 정보를 얻기 위해, 일정 시간 간격을 두고 동일한 위치에서의 표면 형상을 관찰하였다. 시간 경과에 따른 표면 형상의 큰 변화는 없지만, 표면에 존재하는 입자들의 수가 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 2에 나타난 각 이미지에서의 명암은 고저차를 의미하는 것이다. Fig. 2에 O로 표시한 부분의 명암은 시간이 흐를수록 바뀌는 것처럼 보이지만, 이것은 실제로 고저차가 발생하고 있는 것은 아니며 데이터 처리 과정에서의 상대적인 명암차이에 기인하는 것이다. Kanamura 그룹은 1M의 LiPF₆가 염이 용해된 PC용액에 금속 리튬을 담근 후, 그 표면

을 X선 광전자 수법에 의해 분석하여 보고하였다¹¹⁾. 이 보고에서는 부동태 피막을 도식적으로 나타내고 있으며, 장시간 전해질 용액에 담근 금속 리튬은 LiF 층이 두꺼워져 리튬 렌드라이트의 성장거동에도 차이를 보이고 피막의 저항 변화에도 영향을 주는 것으로 해석하고 있다. 따라서 Fig. 2에 나타난 입자 수의 변화는 이와 같은 LiF 층 두께 변화와 관련이 있는 것으로 생각된다.

공용매 DME가 혼합된 1M LiPF₆ / PC:DME (67:33) 비율의 전해질 용액에 담근 후 시간 경과에 따른 리튬 표면의 형상 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2와는 다르게 표면 입자들의 크기가 상당히 증가한 것을 알 수 있고, 입자들의 수 또한 상당히 증가한 것을 알 수 있다. 이와 같은 형상 변화는 DME 용매 및 DME가 용매화된 리튬 이온의 분해에 의한 것으로

생각된다. Xiong 그룹에 의하면⁹⁾, 사이클 특성이 우수했던 전해질에 리튬을 담근 후 주사탐침현미경에 의한 해석에 의해, 시간이 지날수록 표면의 거칠기가 증가하는 것으로 보고하고 있다. Fig. 3에 나타난 실험 결과는 Xiong 그룹의 해석과 좋은 일치를 나타내는 실험 결과이다. 실제로 당 연구실에서 실시된 충방전 시험에서도, Xiong 그룹이 사용한 전해질과 종류는 다르지만 시간 경과에 따른 표면 거칠기의 변화가 없는 Fig. 2의 용액에서보다, 거칠기의 변화가 심한 Fig. 3의 용액에서 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다¹⁰⁾.

Fig. 3의 결과에 의해 공용매 DME가 금속 리튬 표면의 부동태 피막 특성에 큰 영향을 주고 있는 것이 확인되었다. Fig. 4에는 공용매 DME의 함량이 더욱 높은 1M LiPF₆ / PC:DME(33:67) 비율의 전해질 용액 중에서의 시간 경과에 따른 리튬 표면의 형상 변화를 나타내었다. Fig. 4(a)는 Fig. 3(a)와 유사한 형상을 나타내지만, 시간이 경과한 후에 얻어지는 이미지는 Fig. 3과는 약간의 차이를 나타낸다. Fig. 3과 4에 O로 표시한 부분을 보면, Fig. 3에서는 표면 입자 수가 늘어나면서 크기도 같이 증가하였지만, Fig. 4의 거동을 보면, 입자 크기에는 큰 변화가 없고 입자의 수만 증가한 것을 알 수 있다. 이와 같은 형상 변화와 충방전 특성과의 직접적인 상관성은 현재로서는 알 수 없으며, 이것을 규명하는 것은 본 연구의

수행 범위를 넘어서는 것으로 향후의 연구과제로 남기고자 한다.

본 연구에서는 AFM 관찰을 접촉모드에서 실시하였는데, 접촉모드에서는 계속적인 스캔에 의해 발생하는 탐침의 물리적인 압력으로 인해 표면에 생성된 물질 중에 표면에 약하게 부착되어 있는 물질은 제거되는 경우가 있다¹²⁾. 그러나 Fig. 2-4에서 얻어진 결과에서는 그러한 탐침의 영향을 관찰할 수 없었으며, 이것은 부동태 피막이 매우 견고하게 표면에 부착되어 있는 것을 의미하는 것이다.

각 전해질 용액에서 생성된 부동태 피막의 전기적 특성에 관한 정보를 얻기 위해 EIS 분석을 실시하였다. 전해질 용액에 담근 시간을 기준으로 30분 간격으로 EIS 분석을 진행하였고, 저항의 차이를 비교하기 쉽게 선형 그래프로 나타내었다. Fig. 5는 전해질과의 접촉에 의해 생성된 리튬의 부동태 피막 저항의 크기를 선형 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 5(a)의 경우, 시간이 지날수록 저항의 크기가 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Kanamura 그룹에서 측정된 부동태 피막 저항의 변화와 잘 일치하는 결과이다¹¹⁾. 1M LiPF₆ / PC:DME(100:0) 전해질에 담긴 리튬의 부동태 피막 상에 전해질 분해 생성물이 쌓이게 되어 저항이 지속적으로 증가하는 것이다.

Fig. 5(b) 1M LiPF₆ / PC:DME(67:33) 전해질에 담긴 리튬의 부동태 피막 저항의 변화를 보면, 초기에

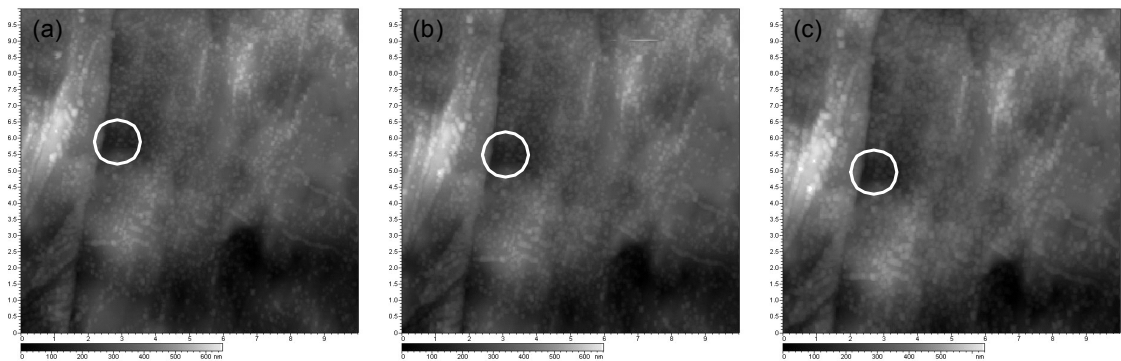


Fig. 4 AFM images of lithium surface immersed in 1 M LiPF₆ / PC:DME (33:67) after (a) 1 hour (b) 3 hours, and (c) 6 hours

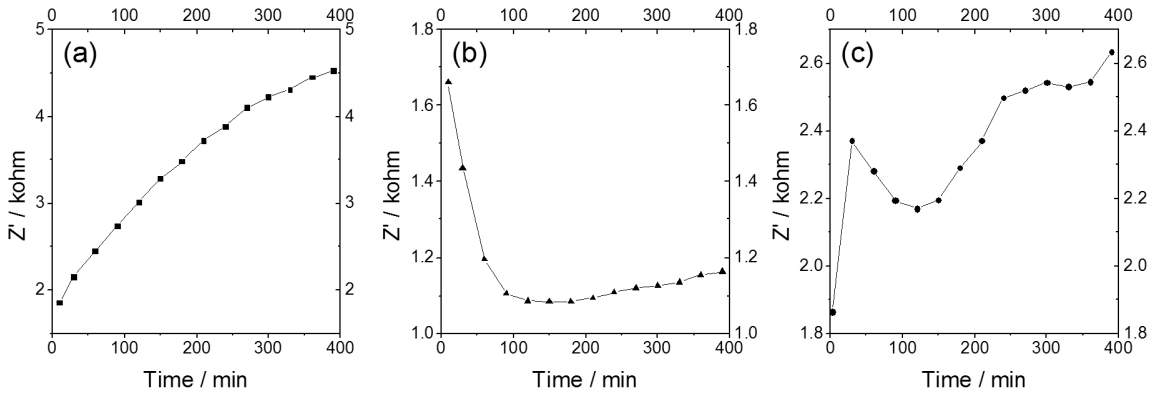


Fig. 5 Resistances of passivation film as a function of immersing time, according to the lithium metal immersed in 1 M LiPF₆ / PC:DME (a) 100:0, (b) 67:33, and (c) 33:67

급격히 저항이 감소하다가 약 3시간 후부터 저항의 크기가 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 피막 저항 변화 거동은 Xiong 그룹에서도 보고한 바 있는데⁹⁾, 초기에 급격히 저항이 감소하는 구간에서 피막 성분의 손실이 발생하고, 저항이 증가하는 구간에서 전해질 분해에 의한 새로운 피막이 형성되어 안정적인 사이클 특성이 나타나는 것으로 해석하였다. 이에 근거하여 생각해보면, Fig. 3(c)에서 보이는 다수의 큰 입자들은 새로운 피막을 구성하는 전해질 분해생성물로 생각되어 진다. Fig. 5(c)의 EIS 결과와 Fig. 4의 AFM 결과로부터 표면 입자들의 변화가 그리 크지 않음에도 피막 저항이 매우 불안정한 것을 알 수 있는데, 이것은 리튬의 부동태 피막 상에 전해질 분해 생성물이 쌓이게 되지만 불안정한 피막의 형성으로 이와 같은 저항거동이 나타난 것으로 해석할 수 있다. 다시 말해, 1M LiPF₆ / PC:DME (67:33) 전해질 용액에서 안정적인 부동태 피막이 금속 리튬의 표면에 생성되었고, 이것이 전기화학적 특성 및 리튬 텐드라이트 석출 거동에도 긍정적인 영향을 준 것이라 생각된다.

4. 결 론

전해질 용액에 담긴 리튬의 표면 형상 변화 및 부

동태 피막의 저항 변화에 대한 분석을 통해 아래와 같은 결론을 얻게 되었다.

- 1) 1M LiPF₆ / PC:DME(67:33) 전해질 시스템에서 안정한 부동태 피막이 금속 리튬의 표면에 형성 되는 것이 확인하였다.
- 2) 화학적인 전해질 분해에 의해 발생하는 리튬 표면의 형상 변화(입자의 수 및 크기 증가)와 저항의 크기는 비례하지 않는다.
- 3) 금속 리튬의 표면에 형성된 부동태 피막이 전기화학적 특성에도 큰 영향을 주는 것이 확인되었다.

후 기

본 연구는 “산업통상자원부”, “한국산업기술진흥원”, “충청지역사업평가원”의 “광역경제권 선도산업 육성사업”으로 수행된 연구결과임. 본 연구는 순천향대학교의 지원을 받아 수행되었음.

References

1. M. S. Whittingham, “Electrical energy storage and intercalation chemistry”, Science, Vol. 192, 1976, pp. 1126-1127.
2. J. Yu, J. Park, K. Kim, H. Ryu, J. Ahn, D. Kim,

- C. Jin, K. Shin, and H. Ahn, "The Electrochemical properties of sulfur electrode with composition of MWNT for Li battery", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, 2011, pp. 83-91.
3. K. Y. Kang, H. S. Ryu, J. S. Kim, J. H. Ahn, G. H. Lee, and H. J. Ahn, "Effect of carbon content of sulfur electrode on the electrochemical properties of lithium/sulfur battery using PEO electrolyte", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 17, 2006, pp. 317-323.
 4. H. G. Jung, J. Hassoun, J. B. Park, Y. K. Sun, and B. Scrosati, "An improved high-performance lithium-air battery", *Nat. Chem.*, Vol. 4, 2012, pp. 579-585.
 5. D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, and J. Affinito, "On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable li-sulfur batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 156, 2009, pp. A694-A702.
 6. C. M. Lopez, J. T. Vaughey, and D. W. Dees, "Morphology transition on lithium metal anodes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 156, 2009, pp. A726-A729.
 7. K. J. Harry, D. T. Hallinan, D. Y. Parkinson, A. A. MacDowell, and N. P. Balsara, "Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes", *Nature Mater.*, Vol. 13, 2014, pp. 69-73.
 8. K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, and Z. -I. Takehara, "XPS analysis for the lithium surface immersed in γ -butyrolactone containing various salts", *Electrochim. Acta*, Vol. 40, 1995, pp. 913-921.
 9. S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, and X. Hong, "Properties of surface film on lithium anode with LiNO_3 as lithium salt in electrolyte solution for lithium-sulfur batteries", *Electrochim. Acta*, Vol. 83, 2012, pp. 78-86.
 10. J. Kang, and S.-K. Jeong, "Effect of co-solvent on dendritic lithium growth reaction", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, 2012, pp. 390-396.
 11. K. kanamura, S. Shiraishi, H. Tamura, and Z. -I. Takehara, "X-ray photoelectron spectroscopic analysis and scanning electron microscopic observation of the lithium surface immersed in nonaqueous solvents", *Electrochem. Soc.*, Vol. 141, 1994, pp. 2379-2385.
 12. 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", *Electrochim. Acta*, Vol. 47, 2002, pp. 1975-1982.