

고효율 에너지 변환을 위한 리튬금속 음극/전해질 계면반응의 해석

서희영, 정순기*, Yasutoshi Iriyama¹, Takeshi Abe¹, Zempachi Ogumi¹

순천향대학교 나노화학공학과,

¹Dept. of Energy & Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University
(hamin611@sch.ac.kr*)

Analysis of Lithium Metal Anode/Electrolyte Interface Reactions for High Efficiency Energy Conversion

Hee-Young Seo, Soon-Ki Jeong*, Yasutoshi Iriyama¹, Takeshi Abe¹,
Zempachi Ogumi¹

Dept. of Chemical Engineering, Soonchunhyang University,

¹Dept. of Energy & Hydrocarbon Chemistry, Kyoto University
(hamin611@sch.ac.kr*)

서론

리튬금속은 중량 에너지 밀도가 크고($3,860\text{mAhg}^{-1}$) 산화환원전위가 낮은(표준수소전극에 대해 -3.045V) 특성을 가지고 있어 전기자동차 및 휴대기기용 이차전지의 고용량 음극 재료로 기대되고 있다. 그러나 이차전지에 리튬금속을 사용할 경우 안전성이 떨어지고 수명이 짧다는 문제가 있어 실용화가 늦어지고 있다. 이러한 문제는 전지의 충/방전 과정에서 생성되는 수지상 리튬(dendrite lithium)의 성장으로 인한 전지의 단락과 고립리튬(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 신규전해질 및 첨가제의 탐색이 주류를 이루고 있다³⁻⁵⁾. 본 연구에서는 종래의 연구에서는 시도되지 않았던 방법인 전해질의 농도를 제어함으로써 수지상 리튬 생성의 억제가 가능하다는 것을 밝히고 있고, 투과형전자현미경을 주된 분석 수단으로 이용하여 수지상 리튬의 생성과 전해질농도와의 상관성을 규명하여, 이를 통해 고효율 에너지 변환을 위한 전해질 개발에 관한 지침을 얻는 것을 목적으로 하였다.

실험

사이클 특성 및 cyclic voltammetry(CV)의 측정에는 PTFE로 만들어진 3전극식 cell 을 이용하여, 작업전극으로는 니켈 기관(면적 0.24cm^2)을, 상대전극 및 참조전극으로는 리튬 foil을 사용 하였다. 전해질로는 propylene carbonate(PC)에 LiClO_4 또는 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (LIBETI)가 용해된 비수용액을 사용하였다. 사이클 특성 평가를 위해서는 0.4mAcm^{-2} 의 전류밀도로 0.25Ccm^{-2} 의 리튬을 석출시킨 후, 전극 전위 $1.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 까지 방전을 하였다. CV 측정은 $2.5 \sim 0\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 의 범위에서 5mV/s 의 주사속도로 행하여졌다. 투과형전자현미경(TEM) 관찰을 위한 시료는 니켈 그리드를 작업전극으로 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 TEM 장치로 시료를 이동시켰다. 모든 전기화학적 실험은 아르곤 가스로 채워진 glove box(dew point $\leq -80^\circ\text{C}$) 안에서 이루어졌다.

결과 및 고찰

그림 1에 다양한 농도의 비수용액을 전해질로 이용하여 얻어진 리튬의 전기화학적 석출/용해 반응에 관한 사이클 효율 결과를 나타내었다. LiBETI/PC 전해질 용액을 사용한 경우[그림1(a)], 1M에서는 사이클 진행에 따라 급격히 방전용량이 감소되어 20회에서는 10%의 낮은 효율을 나타내는 반면, 2.15M의 용액에서는 50회에서도 약 80%의 고효율을 유지하였으며, 리튬염으로 LiClO₄를 이용한 전해질 용액에서도 유사한 결과가 관찰되었다 [그림 1(b)]. 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.

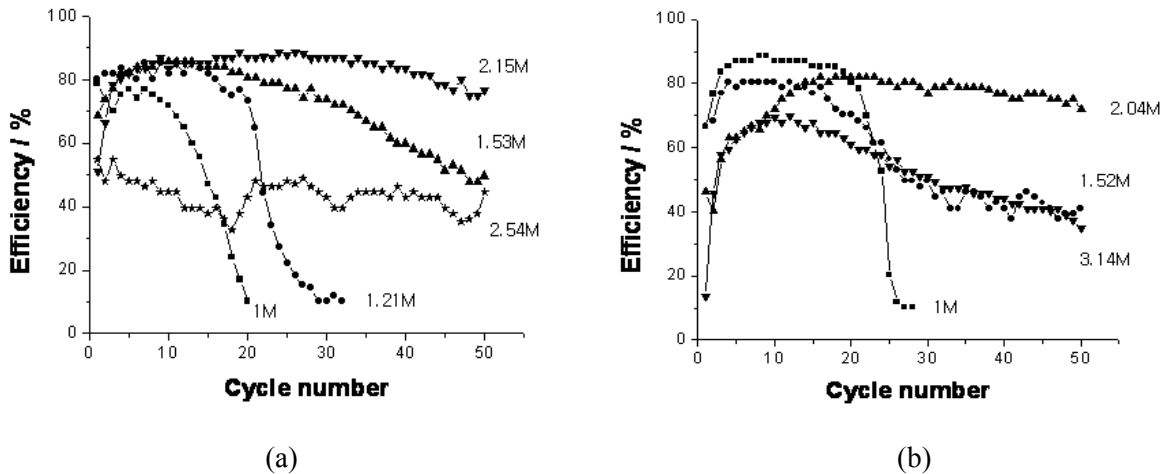


Fig. 1 Cycle efficiencies (a) in LiBETI/PC and (b) in LiClO₄/PC solutions.

그림 1에서 얻어진 결과는 고농도 전해질 용액에서 고성능의 표면피막(Solid Electrolyte Interface, SEI)이 전극에 형성되었음을 의미한다. 안정한 SEI의 생성이 수지형 리튬 생성을 억제한다고 알려져 있는데⁽⁶⁻⁷⁾ 이를 확인하기 위해 CV를 측정하였다. 그림 2를 보면

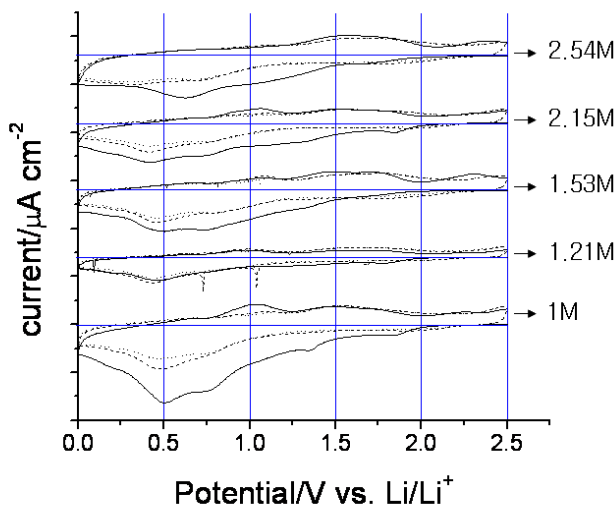
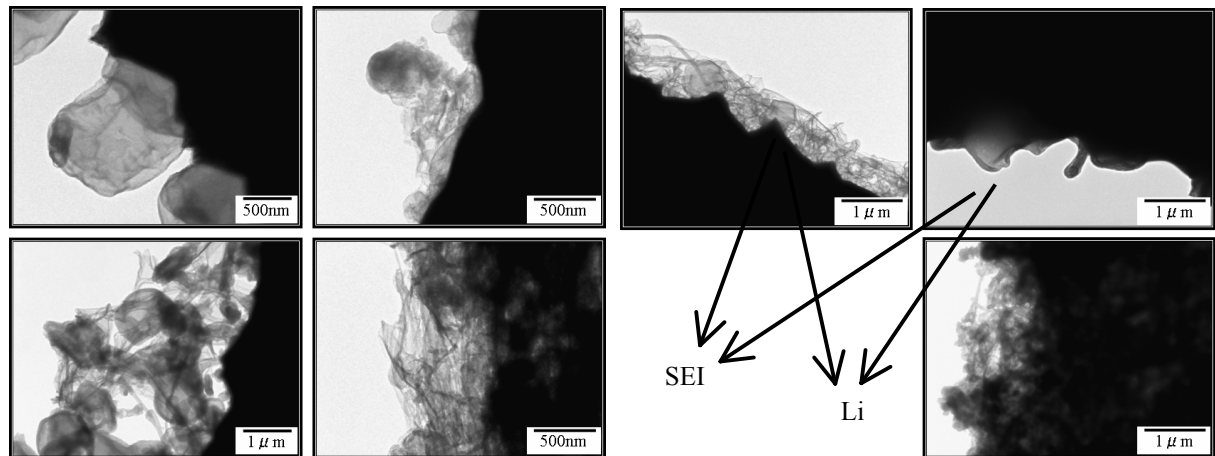


Fig. 2 cyclic voltammograms on Ni electrode in LiBETI/PC.

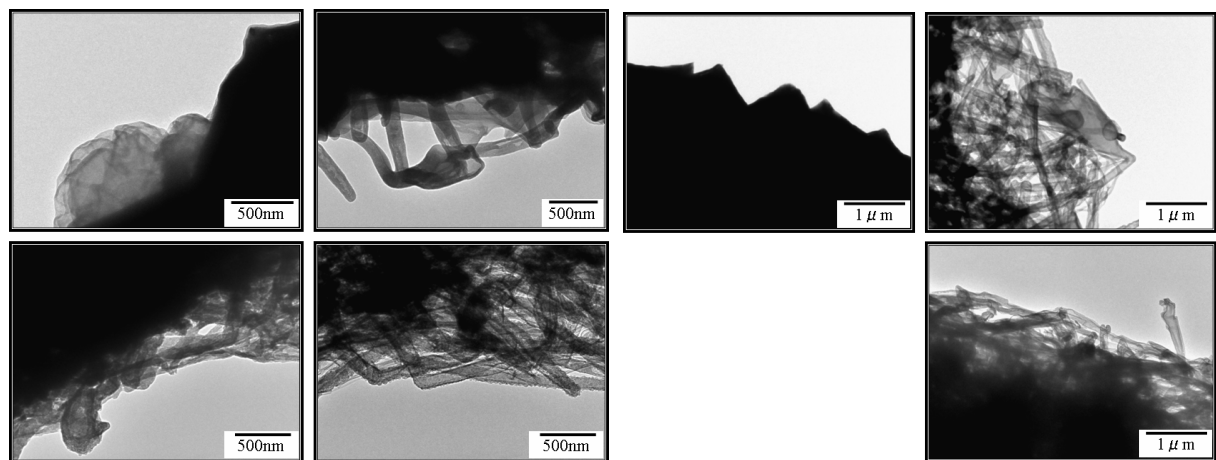
보면 2.0V에서 전류치가 증가하기 시작하여 환원전류 피크가 1.8, 1.4, 0.7, 0.5, 0.2V에서 나타난다. 산화전류 피크는 1.0, 1.5, 2.3V에서 나타나는데 2.54M 용액에서는 1.0V의 피크보다 1.5V의 피크가 더 두드러진다. 첫 번째 사이클은 1.21M용액이 가장 작고, 두 번째, 세 번째 사이클에서는 모두 비슷한 경향을 보인다. 그림 1(a)에서 효율이 가장 좋았던 2.15M의 CV를 보면 0.5V의 피크가 약간 왼쪽으로 이동되어있고 2.3V부근의 피크가 잘 보이지 않는 것으로 보아 어떤 산화반응에 의하여 생성된 SEI가 수지형 리튬의 생성을 억제하고 있는 것으로 추측된다.

중래의 연구에서는 SEI나 수지상 리튬의 형상을 보기위해 AFM, SEM등을 사용 하였는데⁸⁻¹⁰⁾, 본 연구에서는 리튬의 공기 접촉을 피하면서 충/방전 후의 상태 그대로의 측정을 위해 아르곤 분위기를 유지하며 TEM으로 측정을 하였다. 대상은 효율에 차이를 보였던 1M과 2.15M의 LiBETI/PC 전해질을 사용하여 얻어진 전극표면을 TEM으로 관찰하였다. 그림 3을 보면 사이클 수의 증가에 따른 리튬의 성장형태를 볼 수 있는데, 1M과 2.15M에서 얻어진 수지상 리튬의 성장형태가 약간 다른 것을 알 수 있다.



(a) before charging in 1M LiBETI/PC

(b) before discharging 1M LiBETI/PC



(c) before charging in 2.15M LiBETI/PC

(d) before discharging in 2.15M LiBETI/PC

Fig. 3 TEM images obtained after 1(upper left), 5(upper right), 10(lower left), 30(lower right) cycles of Ni electrode.

(a)를 보면 전극 표면에 석출된 리튬이 $1\mu\text{m}$ 크기의 동그란 형태로 관찰되었고, 사이클이 진행됨에 따라 수지형의 리튬이 많이 생성되는 모습을 볼 수 있었다. 이러한 양상은 (c)에서도 나타나는데 (a)에서 보다 명확한 가지들이 5사이클 후부터 관찰된다. (b)와 (d)를 비교해 보면 표면은 울퉁불퉁하게 비슷한 형태를 가지지만 첫 사이클 후 표면에 석출된

리튬의 양이 다른 것을 관찰 할 수 있었다. 수지형 리튬의 두께는 1M과 2.15M 각각 ~300nm, ~170nm, 리튬 표면에 생성되는 SEI의 두께는 각각 ~40nm, ~30nm로 측정되었다. 전체적인 형태를 보면 1M은 가지의 형상 보다는 가지가 명확하지 않거나 뭉쳐져 있는 모습이 많이 관찰 되었고, 2.15M은 1M보다 가지형상이 많지만 전극표면과 평행인 방향성을 띄는 것으로 관찰되었고, 이러한 차이가 전기화학적 리튬 석출/용해 반응의 사이클 효율에 영향을 주고 있는 것으로 추정된다.

참고문헌

- 1) Z. Takehara, "Future prospects of the lithium metal anode", *J. Power Sources*, 68(1), 82-86 (1997).
- 2) M. Mori, Y. Naruoka, and K. Naoi, "Modification of the Lithium Metal Surface by Nonionic Polyether Surfactants : Quartz Crystal Microbalance Studies", *J. Electrochem. Soc.*, 145(7), 2340-2348 (1998).
- 3) K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, and Z-I. Takehara, "XPS Analysis of Lithium Surface Following Immersion in Various Solvents Containing LiBF₄", *J. Electrochem. Soc.*, 142(2), 340-347 (1995).
- 4) M. Ishikawa, S. Machino, M. Morita, "Electrochemical control of a Li Metal Anode Interface : Improvement of Li Cyclability by Inorganic Additives Compatible with Electrolytes", *J. Power Sources*, 473, 279-284 (1999).
- 5) K. Naoi, M. Mori, Y. Naruoka, W. M. Lamanna, and R. Atanasoski, "The Surface Film Formed on a Lithium Metal Electrode in a New Imide Electrolyte, Lithium Bis(perfluoroethylsulfonylimide)[LiN(C₂F₅SO₂)₂]", *J. Electrochem. Soc.*, 146(2), 462-469 (1999).
- 6) K. Kanamura, S. Shiraishi, and Z-I. Takehara, "Electrochemical Deposition of Uniform Lithium on an Ni Substrate in a Nonaqueous Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, 141(9), 108-110 (1994).
- 7) K. Kanamura, S. Shiraishi, and Z-I. Takehara, "Influence of Initial Surface Condition of Lithium Metal Anode on Surface Modification with HF", *J. Applied Electrochemistry*, 29(7), 869-881 (1999).
- 8) A. T. Ribes, P. Beaunier, P. Willmann, and D. Lemordant, "Correlation between Cycling Efficiency and Surface Morphology of Electrodeposited Lithium. Effect of Fluorinated Surface Active Additives", *J. Power Sources*, 58, 189-195 (1996).
- 9) R. Mogi, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "In situ Atomic Force Microscopy Observation of Lithium Deposition at an Elevated Temperature", *J. Power Sources*, 97-98, 265-268 (2001).
- 10) S. Shiraishi, K. Kanamura, and Z-I. Takehara, "Surface Condition Changes in Lithium Metal Deposited in Nonaqueous Electrolyte Containing HF by Dissolution-Deposition Cycles", *J. Electrochem. Soc.*, 146(5), 1633-1639 (1999).