

흑연 음극 피막의 물성에 미치는 충·방전속도의 영향

김보겸, 정순기*, Takeshi Abe¹, Zempachi Ogumi¹
순천향대학교 나노화학공학과,

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

Effect of charge and discharge rate on properties of surface film on a graphite negative electrode

Po-Gyom Kim, Soon-Ki Jeong*, Takeshi Abe¹, Zempachi Ogumi¹
Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University.

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

서론

리튬 이온 전지는 사이클 수명이나 용량과 같은 전지 성능을 향상시키기 위하여 연구되어져왔다. 리튬이온 이차전지의 전해질로 ethylene carbonate(EC)계 비수용액을 사용하는 경우, 충·방전 과정에서 전해질이 분해되어 음극 표면에 피막이 형성되며, 양극과 음극에서의 전기화학 반응은 그러한 표면 피막의 특성에 크게 영향을 받는다. 피막의 생성에는 전하가 소비되기 때문에 전지의 비가역용량을 증가시키지만, 전해질의 지속적인 분해를 막아주어 충·방전 반응이 안정적으로 진행되도록 하는 중요한 역할을 하고 있다. 그러므로 표면 필름의 물리화학적 성질을 이해하는 것은 매우 중요하다. 과거로부터 많은 연구들이 진행되어 왔지만 아직까지도 피막의 형성과정을 비롯한 그 특성에 관해서 명확하게 규명되어 있지 않다[1,2].

충·방전 속도와 표면 필름간의 관계에 대한 연구는 많지 않지만, 충·방전 속도에 표면 필름이 영향을 받는 것은 확실하다. Hitoshi 그룹은 낮은 전류 밀도와 높은 전류 밀도에서 생성된 SEI가 다른 두께와 성분을 가지고 있다는 사실을 발견 했다[3].

본 연구에서는 피막형성 반응에 관한 본질을 이해하기 위하여 서로 다른 충·방전 속도의 조건에서 생성된 피막의 저항 및 두께를 측정하여 고찰했다.

실험

작업 전극은 천연흑연(The Kansai Coke and Chemicals Co., NG-7)과 PVdF (poly(vinylidene fluoride))을 9:1의 무게비로 섞어 제조하고 전해질은 1M LiClO₄/EC+DEC(1:1)과 1M LiClO₄/EC+DEC(1:1) + 3 wt% VC를 사용했다. 전기화학적 사이클링 실험은 삼전극 테플론 셀을 사용하여 0.1 mVs⁻¹, 0.5 mVs⁻¹, 1 mVs⁻¹, 5 mVs⁻¹, 10 mVs⁻¹의 주사 속도로 CV(cyclic voltammetry)를 수행했다.

TEM(transmission electron microscopy, Hitachi, H-800) 관찰을 위해서 테스트 전극을 구리 그리드(Veco Co.,150meshes)에 천연흑연 분말과 PVdF의 슬러리를 코팅하여 만들었다. 사이클링 테스트 이후에, 테스트 전극을 셀에서 분리하고 리튬염을 제거하기 위하여 dimethyl carbonate로 씻었다. 그리드 전극을 봉인된 샘플 홀더에 넣고 TEM으로 관찰했다. 이 과정들은 샘플의 TEM관찰에 공기에 대한 영향을 피하기 위하여 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 수행하였고 TEM 관찰은 300 kV의 가속 전압에서 측정했다.

EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 측정은 흑연을 얇게 코팅한 구리 포일을 사용하여 수행하였다. 전극 전위는 측정할 전위에서 무시할 정도의 적은 전류(1 μA이하)가

흐를 때까지 유지하고, 주파수 범위를 100 kHz에서 10 mHz까지 EIS를 수행했다. 모든 실험은 상온의 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 수행했다.

결과 및 고찰

표면 필름 형성에 주요 인자중 하나로써 충·방전 속도를 생각하였기 때문에 충·방전 속도에 초점을 맞추었다. 충·방전 속도는 CV에 영향을 준다고 생각했다. CV에 충·방전 속도의 영향을 알기 위하여 10 mVs^{-1} , 5 mVs^{-1} , 1 mVs^{-1} , 0.5 mVs^{-1} , 0.1 mVs^{-1} 의 주사속도에서 측정했다.

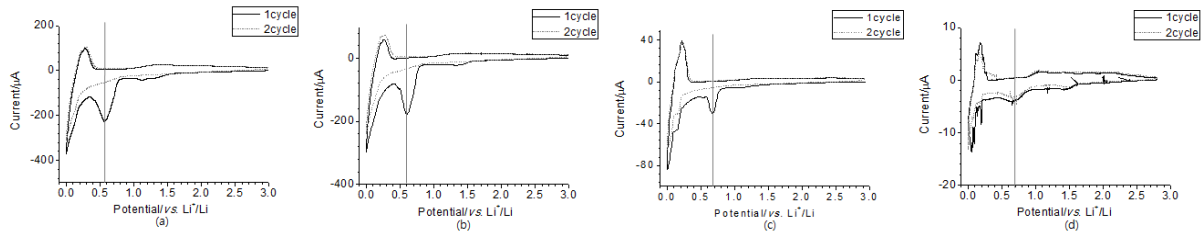


Fig. 1. CV of different scan-rate in 1M $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$: (a)scan-rate : 10 mVs^{-1} , (b)scan-rate : 5 mVs^{-1} , (c)scan-rate : 1 mVs^{-1} (d)scan-rate : 0.1 mVs^{-1} .

Fig. 1은 다양한 주사속도에서의 CV 측정 결과이다. CV 결과를 보면 각각 다른 피크를 가지고 있는데, 10 mVs^{-1} 은 0.59 V , 5 mVs^{-1} 은 0.6 V , 1 mVs^{-1} 은 0.68 V , 0.1 mVs^{-1} 은 0.7 V 의 피크를 가지고 있다. 높은 주사속도에서는 낮은 주사속도에 비하여 전위 피크가 낮은 전위로 옮겨간 것을 볼 수 있다. 이것은 충·방전 속도에 의하여 다른 morphology와 두께를 가진 표면 필름 형성 가능성을 보여주며, 각각 환원 생산물의 주요 성분비가 다를 것이라 생각했다. 때문에 CV 결과가 표면 필름 형성이 주사속도에 의존한다는 결과를 보여준다고 생각했다.

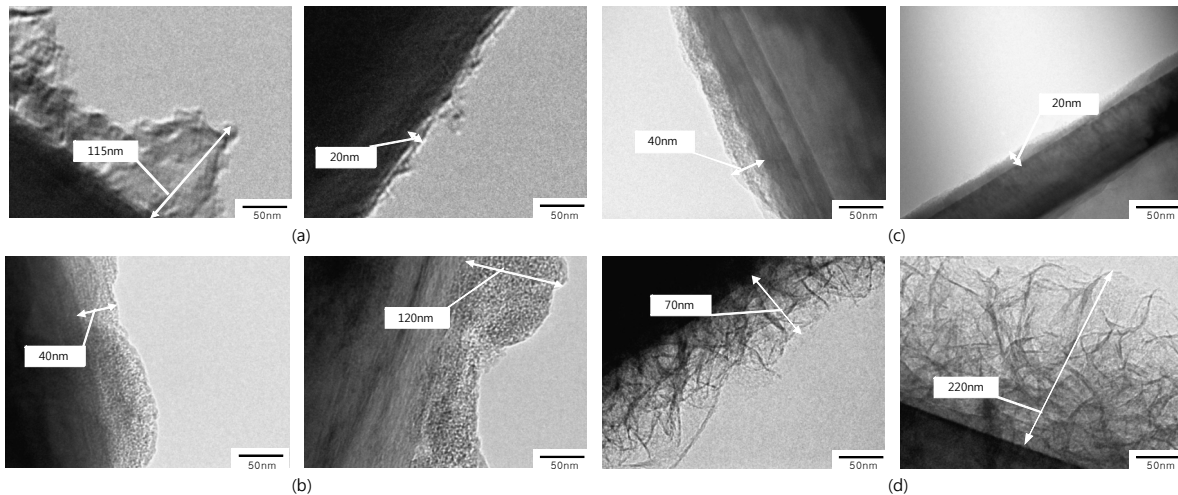


Fig. 2. TEM Observation of different scan-rate in 1M $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$: (a)scan-rate : 10 mVs^{-1} , (b)scan-rate : 5 mVs^{-1} , (c)scan-rate : 1 mVs^{-1} (d)scan-rate : 0.1 mVs^{-1} .

충·방전 속도에 의한 표면 필름이 다르게 형성될 것이라 생각했기 때문에 TEM을 통하여 표면필름의 형태와 두께를 관찰하였다. Fig. 2는 충·방전 속도 영향에 대한 TEM 이미지이다. 표면 필름의 morphology와 두께는 각각의 주사속도에 따라서 다른 모습을 보였다. 10 mVs^{-1} 의 주사속도에서 표면 필름의 두께는 20~115 nm를 보였으며, 단단하고 각이 있는 모습을 보였다. 5 mVs^{-1} 에서 표면 필름의 두께는 40~120 nm였고, 다공성의 모습을 보였다. 1 mVs^{-1} 에서 표면 필름은 20~40 nm이고 다른 표면 필름에 비하여 얇고 평평한 모습을 보였다. 0.1 mVs^{-1} 에서 표면 필름의 두께는 70~220 nm이며 다른 표면 필름보다

두껍고, 복잡한 형태를 보였다. 각각의 충·방전 속도는 그 속도에서 형성된 표면 필름의 두께와 morphology에 영향을 미쳤다. 우리는 각각의 표면 필름의 두께와 morphology가 다르기 때문에 서로 다른 저항을 나타낼 것이라고 가정하고 표면 필름의 저항을 측정했다.

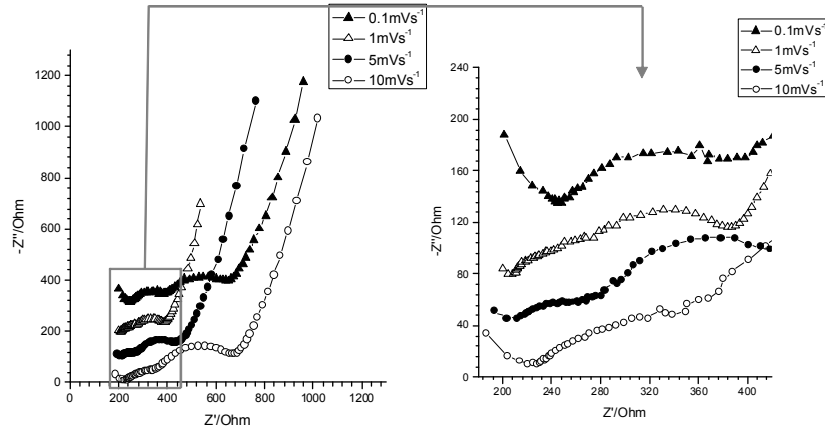


Fig 3. EIS of different scan-rate in 1M LiClO₄/EC+DEC(1:1).

Fig. 3은 충·방전 속도에 따른 각 표면 필름의 저항을 측정한 EIS 데이터이다. 일반적으로 높은 주파수에서의 semicircle은 전극의 표면에 형성되는 SEI의 저항을 나타내며, 중간 주파수에서의 semicircle은 전하 전달 저항을 나타낸다. 우리는 전극의 SEI 저항에 초점을 맞추었다.

SEI의 저항은 표면 필름의 두께에 일치하는 경향이 있다. 일반적으로 두꺼운 표면 필름을 갖는 전극의 경우 큰 SEI 저항을 가지고 있다. 하지만 0.1 mVs⁻¹은 다른 것들과 비교해서 가장 두꺼운 표면 필름을 가지고 있지만, SEI의 저항이 가장 크지는 않다. 이것은 표면 필름의 두께가 저항과 완벽하게는 일치하지 않는다는 사실을 의미한다. 때문에 우리는 SEI의 저항에 관해서는 표면 필름의 두께만큼이나 형태와 구성 성분도 중요하다는 것을 알 수 있다. 또한 너무 높거나 낮지 않은 충·방전 속도가 낮은 저항의 SEI를 형성하

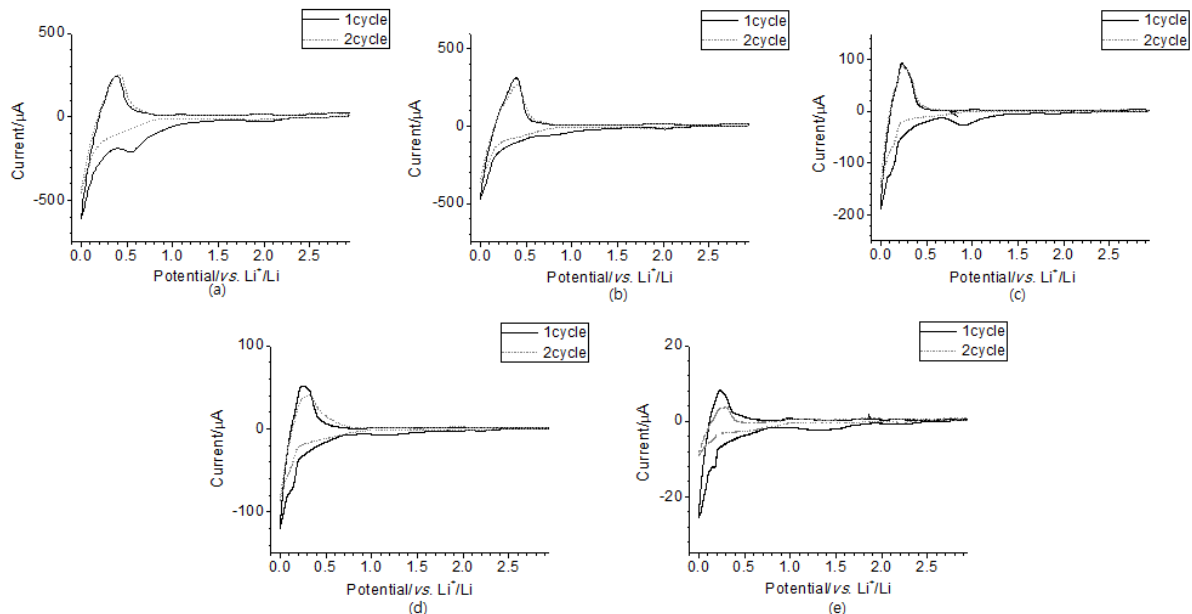


Fig. 4. CV of different scan-rate in 1M LiClO₄/EC+DEC(1:1)+VC(3 wt%). : (a)scan-rate : 10 mVs⁻¹, (b)scan-rate : 5 mVs⁻¹, (c)scan-rate : 1 mVs⁻¹, (d)scan-rate : 0.5 mVs⁻¹, (e)scan-rate : 0.1 mVs⁻¹.

는데 도움이 된다는 사실을 알 수 있다.

TEM 결과는 Hitoshi 그룹의 데이터와 완벽하게 일치하지는 않는다. 그들은 낮은 전류 밀도에서 유기질 성분 구성의 두꺼운 SEI가, 높은 전류 밀도에서는 유기질 성분과 무기질 성분 구성의 얇은 SEI가 형성된다고 보고했다. Hitoshi 그룹과 실험 조건이 일치하는 것이 아니기 때문에 절대적인 비교는 불가능하지만, Hitoshi 그룹이 전류 밀도에 따라서 다른 구성 성분을 가진 것처럼 우리가 측정한 TEM 결과와 EIS 데이터를 통하여 각 표면 필름들이 다른 구성 성분을 가지고 있다고 생각 할 수 있다[3].

Fig. 4는 1M LiClO₄/EC+DEC(1:1)+VC(3 wt%)에서 측정한 CV데이터이다. 0.1 mVs⁻¹의 피크는 1.35 V, 0.5 mVs⁻¹의 피크는 1.2 V, 1 mVs⁻¹은 0.9 V의 피크, 5 mVs⁻¹은 0.8 V의 피크, 10 mVs⁻¹은 0.6 V의 피크를 가지고 있다. 앞의 결과와 마찬가지로 느린 주사속도에서 느린 주사속도로 가면 SEI의 피크가 낮은 전위 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 첨가제 VC를 넣은 경우가 넣지 않은 경우에 비하여 많은 전위를 이동하는 것이 보였다. 빠른 주사 속도에서는 VC를 넣지 않을 경우와 일치 할 정도로 SEI피크가 이동하는데, 낮은 주사 속도에서는 VC가 분해물이 SEI의 주 생성물이고 빠른 주사 속도에서는 전해질 분해물이 SEI의 주 생성물일 가능성을 볼 수 있다.

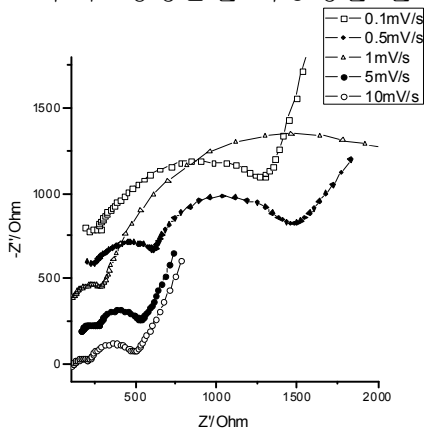


Fig. 5. EIS of different scan-rate in 1M LiClO₄/EC+DEC(1:1) + VC(3 wt%).

Fig. 5는 VC를 첨가한 EIS 데이터이다. SEI의 저항은 LiClO₄/EC+DEC의 경우와는 다르게 낮은 주사 속도에서는 크게 나타나고 높은 주사 속도에서는 작게 나타나는 경향이 보였다. 즉 VC를 첨가한 경우에는 빠른 충·방전 속도가 낮은 저항을 갖는 SEI 형성에 도움이 된다는 것을 의미하며, 충·방전 속도에 따른 SEI의 저항은 전해질과 첨가제의 종류에 따라서 서로 다르게 영향을 준다고 생각한다.

결론

CV 결과는 주사 속도가 표면 필름의 형성에 크게 의존한다는 것을 보여주며, TEM 결과를 보면 주사 속도가 표면 필름의 두께와 morphology에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. EIS 데이터는 주사 속도에 따른 표면 필름의 저항을 보여주지만 TEM 결과와 완벽하게 일치하지는 않았다. 이것으로 보아 표면필름의 두께가 저항에 영향을 줄뿐만 아니라 morphology도 역시 저항에 영향을 준다고 생각한다. 또한 각각의 전해질들은 각 전해질만의 낮은 저항을 갖는 SEI를 갖는 적절한 충·방전 속도를 가지고 있다고 생각한다.

참고문헌

- [1] Z. Ogumi and M. Inaba, Bull. Chem. Soc., Jpn. 71 (1998) 71.
- [2] S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe and Z. Ogumi, J. Power Sources 175 (2008) 540.
- [3] Hitoshi Ota, Tomohiro Sato, Hitoshi Suzuki and Takao Usami, J. Power Sources 97-98 (2001) 107-113.