

리튬이차전지에서 연성카본 anode재료의 계면반응 특성 연구

논문
12-7-6

Study on the Interfacial Reaction at the Soft-type Carbon Anode in Li-ion Cell

김정식*, 박영태*

(Jung-Sik Kim*, Young-Tae Park*)

Abstract

In the present study, mesocarbon microbeads(MCMB) as anode electrode and the solution of ethylene carbonate(EC) + diethylene carbonate(DEC) dissolved with 1.2 M-LiPF₆ as electrolyte were used for the half cell. From the measurement of charge/discharge, charge/discharge capacity decreased as cycle number increased and the rate of its degradation was high at the initial cyclic stage. In order to understand this phenomena, FT-IR analysis, XRD pattern, Impedance measurement and SEM image analysis were performed. The permanent passivation film of solid-state was formed at the interface between electrode and electrolyte once the charge/discharge proceeded, and its thickness increased with the cycle number of charge/discharge according to results of SEM image and impedance analyses.

Key Words(중요용어) : Li-ion battery(리튬이온전지), Carbon electrode(카본전극), Electrochemical reaction(전기화학반응)

1. 서 론

Li이 흑연에 삽입(intercalation)되는 현상은 이미 오래전에 발견되었지만 1990년대에 들어서면서 리튬이 삽입된 카본을 anode 전극재료로 사용한 Li-ion 전지(LIB)가 상용화되면서부터 실제로 많은 관심을 불러 일으켰고, 이에 대한 연구가 활발하게 진행되었다¹⁻⁵⁾. 리튬이온 전지에서 카본이 부극(anode)재료로 사용될 경우, 환원과정(충전) 동안 리튬 원자가 카본층 사이로 삽입되거나 혹은 카본 표면과 미소기공(micropore) 등에 나노클러스터(nanoscale cluster)들을 형성하게 되어 리튬 금속과 합금에서 일어나는 수저상이 형성되지 않는다. 또한 충전율이 비교적 우수하고 안전하며 고에너지 밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 일반 대기 분위기에서도 제조 가능하다는 장점을 지니고 있다. 리튬이 삽입된 Li_xC₆ 화합물을 설명하는 식은 C + xLi⁺

+ xe⁻ ⇌ Li_xC (0 ≤ x ≤ 1)로써 매우 단순하지만, 실제의 반응에서는 훨씬 더 복잡하며, 계면에서 전해질과 부반응(side reaction)이 일어나므로 전극의 충전 손실, 혹은 비가역 용량이 발생한다⁶⁾. 이러한 충전 손실은 전지의 용량에 영향을 끼치며 최적의 전지 성능을 위해서는 이를 최소화시켜야 한다.

고체 상태 폴리머 혹은 유기 액상 전해질과 접촉하고 있는 Li/carbon 전극의 계면 특성은 전지의 성능, 수명 및 안정성에 매우 중요한 역할을 한다. 카본과 전해액이 반응하면서 카본 전극 표면에 부동태 피막(passivation film)이 형성될 수 있으며, 이로 인해 전지의 용량 및 가역성을 저하시킨다. Peled⁷⁾은 비수용성 용매에서 알칼리 금속 표면이 항상 금속과 전해질이 반응하여 순간적으로 형성된 표면층에 의해 덮여 있다는 것을 증명하였는데, 이러한 표면층을 solid electrolyte interphase(SEI)라 한다. SEI는 알칼리 이온에 대해서는 이온 전도체이지만, 전기적으로는 절연체에 해당하며, 전해질에 용해되지 않는 것으로 알려져 있다. 이러한 표면층은 리튬이온의 주된 삽입 과정을 제한하게 되며, 전자 터널(electron tunneling)을 방지하는 정도의 두께까지 두껍게 형성되면 알칼리 금속과 전해질 사이의 반응은 더 이상 일어나지 않는다⁸⁾.

* : 서울시립대학교 재료공학과
(서울시 동대문구 전농동 90, Fax : 02-2215-5863 E-mail : jskim@uoscc.uos.ac.kr)
1999년 3월 24일 접수, 1999년 6월 29일 심사완료

따라서, 충·방전 특성을 개선시키기 위하여 사용되는 anode 전극과 전해액 간의 계면 반응을 올바르게 규명함으로써 계면에서의 이온 전도특성을 향상시킬 수 있는 방법을 모색하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 카본 전극과 전해액 간의 계면반응을 고찰하고자 하였으며, 리튬 이차전지의 부극재료로서 mesocarbon microbeads(MCMB) 카본재료를 사용하고 전해질로서 EC-DEC-LiPF₆ 혼합 용액을 사용하여 전지반응을 수행하고, 전극의 충·방전 특성과 전극 계면 반응특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

전기화학적 특성 실험을 위해 사용된 부극재료는 Osaka Gas Ltd.로부터 공급받은 MCMB 분말을 사용하였다. 전극제조를 위해 MCMB분말에 전도제로서 Vulcan XC-72R를 3wt% 정도 첨가시킨 다음, polyvinylidene fluoride(PVDF)를 N-methylpyrrolidinone(NMP)에 용해시켜서 만든 결합제 용액과 잘 혼합시켜서 점성이 큰 슬러리(viscous slurry)를 만들었다. 그리고, 슬러리를 구리 박판에 약 0.2~0.3mm 정도의 두께로 도포한 후, 항온 진공건조기로 100℃에서 6시간 정도 건조시켜서 카본전극을 만들었다. 전지 cell test를 하기 위하여 반쪽전지를 구성하였으며, 작업전극(working electrode)은 위에서 설명된 카본전극을 사용하고, 상대전극(counter electrode)은 리튬금속을, 그리고 기준전극(reference electrode)은 Li/Li⁺를 사용하였다. 전극간의 접촉을 방지하기 위한 분리막(separator)으로는 Celgard 2400 microporous sheet(Hoechst Celanese Co.)를 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 diethylene carbonate(DEC)가 50:50으로 혼합된 용액에 1.2M LiPF₆를 용해시켜서 사용하였다. 충·방전 시험은 Potentiostat/Galvanostat(EG&G 263)을 이용하였으며, 충·방전 전위는 1.5 V 0 mV(vs. Li/Li⁺)에서 수행하였다.

a.c. 임피던스 측정은 Solartron 1260 Impedance analyzer를 이용하여 50 mV의 전압하에 1 mHz ~ 1 MHz 주파수 범위에서 수행하였다. 충·방전 전후의 카본전극의 표면화학(surface chemistry)특성을 분석하기 위하여 표면특성에 민감한 Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy(DigiLab FRS-165)에 의하여 spectrum을 분석하였다. 시편은 충·방전 실험이 수행된 전극을 에탄올에 충분히 세척시켜서 진공건조

기에 건조시킨 다음 분쇄시켜 분말로 만들었다. 이 카본분말을 KBr과 혼합하여 pellet으로 만들어 transmittance mode로 측정하였다. 모든 전지 cell의 구성 작업은 Ar gas 분위기의 glove box 내에서 행하였다. 그 외의 XRD data는 독일의 Zeifert 3000 diffractometer (Cu K α λ =1.5404 Å)를 이용하여 scan step angle을 0.05°로 측정하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Li/carbon(MCMB) 반쪽전지의 충·방전(charge/discharge) 시험을 1~3회 수행한 voltage-capacity 그래프를 보여주고 있다. 충·방전시의 전류밀도는 50 μ A/mg이었고, cut-off voltage는 충전시 0 V이었으며, 방전시에는 1.0 V로 하였다. 충전용량(charge capacity)은 1회 충·방전시 328 mAh/g을 나타내었으나 3회 충·방전 시험에서는 231 mAh/g으로 약 97 mAh/g 정도가 감소되었다. 전지 cell의 1회 충전 곡선의 경우, 약 0.75 V(vs. Li/Li⁺)와 0.2 V에서 큰 변곡점이 생겼음을 보여준다. 0.75 V 이상에서 일어나는 주된 반응은 카본전극 표면에서의 SEI 생성과 전해질의 분해반응으로 볼 수 있다. 그리고, 0.75 V 이하에서는 solvated lithium(전해질 solvent를 함유한 Li-intercalated carbon compounds, Li_x(solv)_yC₆)의 카본전극 표면으로의 삽입 반응에 의해 곡선의 기울기가 완만하게 나타난다¹⁹. 이러한 solvated lithium의 삽입은 전극표면에 일정 두께의 SEI

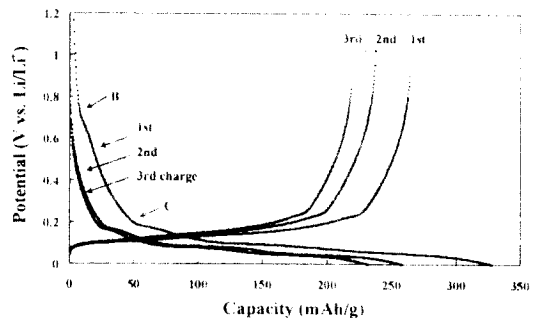


그림 1. Li/MCMB 반쪽전지의 충방전 곡선.
Fig. 1. Charge/discharge curves of Li/MCMB half-cell as potential vs. capacity.

film이 형성된 후에는 더 이상 일어나지 않기 때문에 두 번째 cycle 충전 곡선부터는 변곡점 B가 나타나지 않고 있다. 또한, 0.2 V(변곡점 C) 이하에서는 완만한 곡선을 이루고 있으며, 이는 Shu et. al.^[10]이 KS-type graphites(Switzerland Lonza Ltd.)에 대한 결과에 따르면 카본 전극내로의 Li 삽입에 의한 Li_xC_6 화합물 생성과 Li_xC_6 의 자가방전(self-discharge)이 주된 반응인 것으로 나타나고 있다.

Fig. 2는 충전용량과 비가역용량(충전용량과 방전용량의 차)의 cycle 횟수에 따른 변화를 나타내고 있다. 충전 cycle 횟수가 증가될수록 충전용량과 비가역 용량이 모두 감소하고 있다. 특히, 비가역용량의 경우 첫 cycle의 비가역용량이 상당히 크며, 따라서 두번째 cycle에서의 비가역용량 감소폭이 크게 나타나고 있다. 이는 앞서 언급된 SEI 생성 및 solvated lithium의 삽입과 관련이 깊은 것으로 생각된다. 이러한 SEI 피막 생성에 따른 전극과 전해질 계면의 저항 특성을 살펴보기 위하여 Impedance 분석을 수행하였다. Fig. 3은 충전 cycle 횟수에 따른 Impedance 측정결과의 Nyquist 그래프이며, 각각 폴리머 전해질에 관련된 임피던스 성분 (R_e), SEI 막과 관련된 성분 (R_f), 그리고 전하이동(charge transfer)에 관한 성분 (R_{ct})로 나뉘어진다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, R_f 성분은 충전 이전(0 cycle)에서는 매우 낮은 값(약 80 Ω)을 나타내고, 1회 충전 후에는 큰 값(약 290 Ω)으로 증가되며 충전 cycle 횟수가 증가됨에 따라 점점 증가된다. 이는 한번 형성된 SEI 막은 없어지지 않고 남게되어 전지의 충전 용량에 계속 영향을 주게 됨을 알 수 있다.

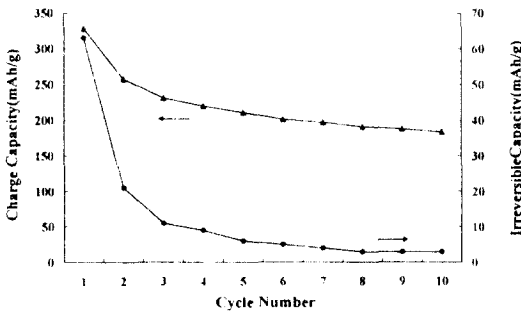


그림 2. 충전 cycle 횟수에 따른 충전용량과 비가역용량의 관계.

Fig. 2. Charge capacity and irreversible capacity as cycle number.

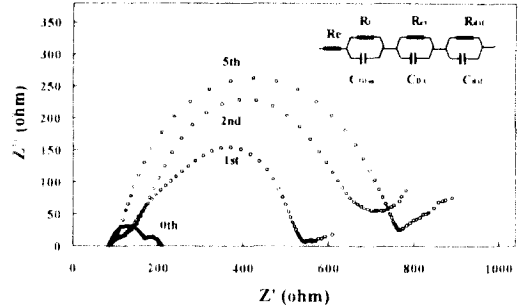


그림 3. 충전 cycle 횟수에 따른 임피던스 측정치의 변화. 그래프 내부에 있는 그림은 등가회로임.

Fig. 3. Nyquist plot of impedance obtained for the carbon(MCMB)/(EC+DEC+LiPF₆) cell in the frequency range of 1 MHz~1mHz as cycle number and the relevant equivalent circuit within figure.

Fig. 4는 Li/carbon(MCMB) 전지 cell을 (a) 충·방 전 시험 전, (b) 1회, (c) 10회 충·방 전 시험한 후의 카본전극 표면을 SEM으로 각각 관찰한 사진이다. 각각 충·방 전 시험 후 카본전극을 글로브 박스 내에서 에탄올로 깨끗이 세척한 다음 항온 진공건조기에서 충분히 건조하였다. 1회 충전 후의 사진 (b)와 충전 전의 사진 (a)를 비교하여 보면, 카본 표면에 얇은 막질이 형성되었으며, 충전 cycle 횟수가 증가됨에 따라 막의 두께가 점점 증가하여 10회 시험 후 사진 (d)에서는 부분적으로 표면에 crack이 일어난 것으로 보아 두터운 고체막이 되었음을 알 수 있다. 이러한 막은 충전시 리튬이온이 카본전극 표면에 intercalation/deintercalation됨에 따라 전해질과 반응하여 얇은 부동태 막(passivation film)이 전극표면에 형성되기 때문으로 추정된다. 이처럼 전극표면에 형성된 부동태 막은 고체 전해질로서 한번 형성되면 없어지지 않고 전지반응을 방해하는 것으로 알려져 있다^[11, 12]. 이렇게 충·방 전 cycle 횟수가 증가함에 따라 전극 표면에 생성된 막의 증가는 XRD 측정 결과에서도 잘 나타나고 있었다. Fig. 5는 각각 (a) 1회와 (b) 10회 충·방 전 시험을 한 카본전극을 XRD로 측정된 spectra 결과를 보여준다. 충·방 전 cycle 횟수가 10회가 끝난 후에 $I_{MCMB(002)}/I_{Cu(111)}$ 비가 감소하였음을 볼 수 있는데, 이는 전극표면에 부동태 막이 형성됨에 따라 회절된 X-ray가 피막내 산란에 의하여 손실되는 양이 많아지기

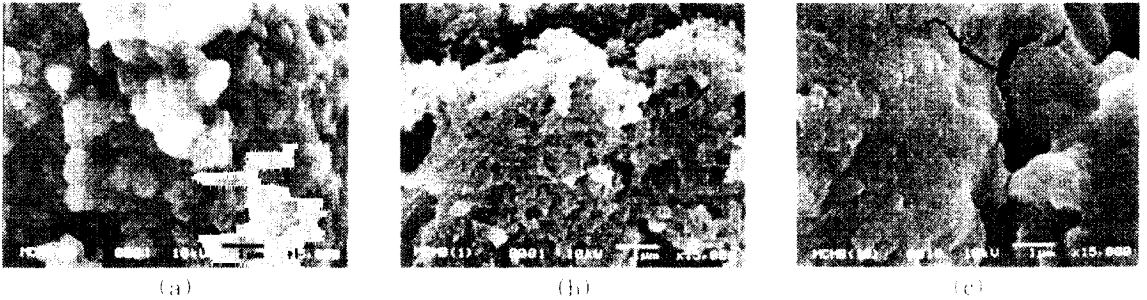


그림 4. 충방전 전후 MCMB 전극의 SEM 사진. (a) 충방전 전, (b) 1회 충방전 후, (c) 10회 충방전 후.
 Fig. 4. SEM micrographs for MCMB electrodes before and after charge/discharge : (a) raw MCMB, (b) after 1 cycle, and (c) 10 cycle.

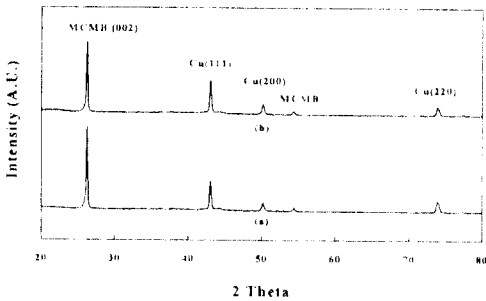


그림 5. 충방전 후의 MCMB 전극에 대한 XRD 스펙트럼. (a) 1회 충방전 후, (b) 10회 충방전 후.
 Fig. 5. XRD spectra of MCMB electrodes after (a) 1st cycle and (b) 10th cycle.

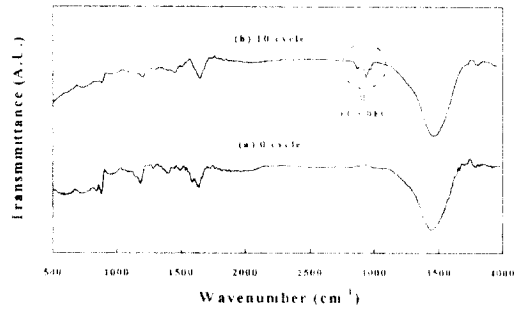


그림 6. 충방전시킴기 전후에 대한 MCMB 전극의 FT-IR 스펙트럼. (a) 충방전 전, (b) 10회 충방전 후.
 Fig. 6. FT-IR spectra of MCMB electrodes (a) before and (b) after 10th cycle.

때문에 상대적으로 MCMB(002) peak의 세기가 감소된 것으로 유추된다.

전극표면에 형성된 부동태 막의 화학성분을 분석하기 위하여 FT-IR측정을 하였으며, Fig. 6은 EC:DEC=50:50인 용액에 1.2 M의 LiPF₆를 용해시킨 전해질에서 충·방전을 시키기 전후에 대한 MCMB전극의 FT-IR spectra(transmittance, pelletized with KBr)를 보여주고 있다. (a) 충·방전이 수행되기 전과, (b) 10회 실시된 후에 대한 spectra는 기본적으로 유사하지만, 기대되는 바와 같이 전극표면에 형성된 부동태 막에 해당되는 peak로서 약 2850과 2920 근처의 peaks는 상당히 다르게 나타나고 있다. 이들 peak는 EC 및 DEC에 해당하는 것들로서¹¹⁾, 충·방전에 의하여 전해질과 리튬이온이 반응하면서 전극표면에 부동태 막을 형성시킴을 말해주고 있다.

따라서, SEM 사진 분석, Impedance 측정, XRD 분석 및 FT-IR 분석 등으로부터 고려해볼 때, 전해질로서 EC-DEC-LiPF₆ 혼합용액을 사용하였을 경우 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 충·방전 횟수가 증가함에 따라 비례하여 충전용량이 감소하는 주원인은 충·방전 횟수가 증가됨에 따라 전극표면에 형성된 부동태 피막의 두께가 증가되면서 리튬이온의 전도를 더욱 어렵게 만드는 장해막으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서는 리튬 이차전지의 anode재료로서 MCMB carbon을 사용하여 Li/carbon 전지 cell을 제작하고 전해질과 전극계면에서 일어나는 전기화학적 반응특성을 충·방전 시험, FT-IR분석, XRD, SEM

분석 및 Impedance 측정에 의하여 고찰하였다. 결론적으로, Li/carbon (MCMB) 전지가 전해질 (EC+DEC+LiPF₆)에서 전지반응이 일어났을 때, 전극표면에서 충방전시 리튬이온이 카본전극 표면에서 접하고 있는 전해질과 반응하여 고상의 부동태 막 (passivation film)을 형성하였다. 이렇게 전극표면에 일단 형성된 부동태 막은 전지의 충전용량(charge capacity)의 감소를 초래하게 되며, 충전용량은 충방전 횟수가 증가함에 따라 지속적으로 감소하였다. SEM 사진에 의하여 카본전극을 살펴본 결과 충방전이 일어난 후 전극표면에 얇은 부동태 막이 형성되었으며, 충방전 횟수가 증가됨에 따라 막의 두께가 점점 증가되었다. 또한, Impedance 측정결과 충방전 횟수가 증가됨에 따라 전극표면에 형성된 부동태 피막의 저항이 증가되었으며, 이는 충방전 횟수에 따라 막질의 두께가 증가되었기 때문인 것으로 유추된다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비(과제번호 : 1997-001-E00645)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, "Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, pp. 922-927, 1993.
2. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials", *Science*, vol. 270, pp. 590-593, 1995.
3. T. Zheng, W. R. McKinnon, and J. R. Dahn, "Hysteresis during Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbons", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 7, pp. 2137-2145, 1996.
4. Z. I. Takehara and K. Kanamura, "Historical Development of Rechargeable Lithium Batteries in Japan", *Electrochimica Acta*, vol. 38, no. 9, pp. 1169-1177, 1993.
5. 김상필, 조정수, 박정후, 윤분수, "은 담지한 흑연을 부극 활물질로 이용한 lithium ion 2

- 차전지의 충방전 특성", *한국전기전자재료학회지*, vol. 11, no. 9, pp. 727-732, 1998.
6. T. D. Tran, J. H. Feikert, X. Song and K. Kinoshita, "Commercial Carbonaceous Materials as Lithium Intercalation Anodes", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 10, pp. 3297-3302, 1995.
7. E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow and A. Melman, "Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, L4-7, 1996.
8. H. Shi, J. Barker, M. Y. Saidi, and R. Koksang, "Structure and Lithium Intercalation Properties of Synthetic and Natural Graphite.", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 11, pp. 3466-3472, 1996.
9. M. Winter, J. Novak, and A. Monnier, "Graphites for Lithium-Ion Cells : The Correlation of the first-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 2, pp. 428-435, 1998.
10. Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, "Electrochemical intercalation of lithium into graphite", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, pp. 922-927, 1993.
11. R. Imhof and P. Novak, "Degradation of Mixed Carbonate Electrolytes on Li⁺ ion Battery Graphite Electrodes : An In-Situ DEMS Study", *Proc. Sym. Batteries for Potable Applications and Electric Vehicles, Electrochem. Soc. Inc.*, vol. 97, no. 18, pp. 313-323, 1997.
12. D. Bar-Tow, E. Peled, and L. Burstein, "Study of SEI Formation on HOPG in Different Electrolytes", *Proc. Sym. Batteries for Potable Applications and Electric Vehicles, Electrochem. Soc. Inc.*, vol. 97, no. 18, pp. 324-341, 1997.
13. O. Chusid, Y. Ein Ely and D. Aurbash, "Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems", *J. Power Sources*, vol. 43-44, pp. 47-64, 1993.