

리튬2차전지에서 Ni 기판에 화학흡착된 기체에 의한 리튬의 표면개질

조수익, 권경중*, 장영철, 손헌준
서울대학교 자원공학과, *KIST 금속부

Lithium Surface Modification by Gas Adsorption on Ni Substrate for Lithium Secondary Batteries

S.I. Jo, K.J. Kwon*, Y.C. Chang and H.-J. Sohn
Department of Mineral and Petroleum Engineering,
Seoul National University, Seoul, Korea
*Metal Division KIST, Seoul, Korea

요 약

금속리튬을 음극으로한 리튬이차전지에서 가장 문제시 되는 충전시 리튬의 수지상 형성과 피막의 성분과의 관계를 조사하기 위해 피막 성분 조절의 방법으로 기체가 화학흡착된 니켈기판을 전극으로 사용하였다. 사용 기체는 H₂ 와 CO₂ 였으며 전해액은 1 M LiClO₄/EC-2MeTHF 와 1 M LiPF₆/EC-2MeTHF 였다. 전형적인 리튬의 수지상 형성이 흡착기체의 종류에 관계없이 1 M LiClO₄/EC-2MeTHF 전해액에서 관찰되었고 1 M LiPF₆/EC-2MeTHF 에서는 수지상이 아닌 둥근 입자 모양의 평탄한 리튬을 얻었다. LiClO₄의 전해액에서 CO₂ 흡착전극은 Li₂CO₃ 피막형성으로 인하여 리튬의 안정성(stability)을 높이며 LiPF₆의 전해액에서는 H₂ 흡착전극이 리튬의 안정성을 높임을 알았다. 이로부터 피막의 성분은 리튬의 전해액에서의 안정성과 관계가 있으며 수지상 형성은 전해액의 물성에 의존하는 것으로 나타났다.

Abstract

In order to investigate the relationship between dendrite formation observed during the charging process and the passive film formed on the lithium, Ni substrates on which hydrogen and carbon dioxide were chemisorbed were used in

an attempt to control the lithium passive film. The electrolytes were used 1 M LiClO₄/EC-2MeTHF and 1 M LiPF₆/EC-2MeTHF. In 1 M LiClO₄/EC-2MeTHF electrolyte, typical dendrite formation was observed regardless of chemisorbed gases, while for the 1 M LiPF₆/EC-2MeTHF electrolyte a uniform and mossy lithium deposit was obtained instead of a dendritic one. On the CO₂ chemisorbed Ni substrate in LiClO₄ electrolyte and also on the H₂ chemisorbed Ni substrate in LiPF₆ electrolyte highly stable solid electrolyte interface were formed. It is seemed that lithium dendrite formation is dependent on the electrolytes and not on the composition of the passive film itself, which in turn governs the stability of the lithium.

1. 서 론

금속 리튬을 전극의 활물질로 사용하는 이차전지는 높은 이론용량과 고에너지 밀도를 갖고 있어 대용량의 전지실현을 위한 잠재적 가능성이 높다. 따라서 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나 낮은 재충전성(rechargeability)과 안전성(safety)의 문제로 실용화의 걸림돌이 되어 왔다. 이것은 충전시 리튬이 화이버 모양의 수지상(dendrite)을 형성하기 때문인데 이 수지상은 첫째, 충방전이 거듭됨에 따라 끊어져 전해액속으로 떨어져 나가 dead 리튬을 생성시켜 전기화학적 활물질 손실을 초래하고 둘째, 전지의 분리막(separator)을 뚫고 성장하여 내부단락(internal short circuit)을 일으킬 소지가 있으며 셋째, 리튬의 표면적을 증가시킴과 동시에 다공성 구조로 되어 전해액과의 반응량의 증가를 가져와 화학적으로 활물질의 손실을 가져올 수 있다. 한편 생성된 dead 리튬은 활물질의 손실 뿐만 아니라 전해액속에 활성이 큰 리튬상태로 고립되어 떠돌아 다니기 때문에 발화의 위험이 있기도 하다. 때문에 충전시 리튬에 수지상 형성억제에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나 만족할 만한 성과는 아직 없는 실정이다.

수지상 형성에 대한 반응기구가 명확히 밝혀지지지는 않았지만 충전시 리튬의 수지상 형성은 리튬과 전해액과의 계면에 큰 관련이 있으며 특히 리튬표면에 리튬의 반응성을 속도론적으로 억제하는 부동태 피막(passive film)과 매우 밀접한 관계가 있다[1,2]. 부동태 피막은 다층구조가 아닌 단층구조의 치밀한 막으로 고체전해질성분을 가진 안정한 물질(Li₂CO₃, LiF)이 바람직하다. 일반적으로 금속 리튬에는 2-3층의 피막으로 이루어진 native film으로 향

상 존재하며[3] 또한 전해액속에서 용매와 염 그리고 불순물과의 반응에 의해 기존 피막이 변화하거나 새로운 피막이 생기게 되어 다층구조를 지니게 되며 국부적으로 피막성분이 다르게 될 수 있다. 전해액에 첨가제로서 CO_2 사용하여 충방전 효율을 개선한 연구[4,5,6], HF를 첨가한 연구[7], 고분자 물질을 리튬표면에 코팅한 리튬표면 개질 연구[8], SnI_2 또는 AlI_3 를 첨가한 연구[9] 등이 최근 몇 년간 연구 되었다. 또한 여러 종류의 기판에 활물질로 리튬을 전착시켰을때의 충방전 거동에 대한 연구[10]도 있다.

본 연구에서는 피막의 성분과 수지상 형성과의 관계를 알아보기 위해 먼저 피막의 성분을 조절할 수 있는 방법으로 특정기체를 니켈 기판에 화학흡착시켜 가능성을 시도하였다. 즉 충전초기에 리튬이온이 니켈기판에 전기화학적으로 환원되어 리튬이 될때 열역학적으로 불안정한 리튬은 주변의 불순물과 반응하여 부동태피막을 형성하여 안정하게 될려고 할 것이다. 이때 기판에 흡착한 기체 종류에 따라 피막의 성분이 결정될것으로 보고 이에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 전해액과 전극

전해액으로서는 1 M $\text{LiClO}_4/\text{EC-2MeTHF}$, 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC-2MeTHF}$ 을 사용하였다. 이 전해액은 이성분계 용매가 1:1 부피 비율로 혼합된 것으로 Mitsubishi Chemical Company로부터 구입하여 사용하였다.

리튬과 합금을 형성하지 않는 금속중의 하나인 니켈금속을 음극 기판으로 사용하였으며 니켈은 CO_2 와 H_2 를 화학흡착 가능한 금속이다[11]. 6×20 mm 크기의 니켈판을 아세톤과 알코올 세척후 H_2 기체를 흘려주면서 온도를 올려 800°C 에서 3시간 열처리를 하여 H_2 화학흡착 전극을 얻었다. H_2 를 흘려준 또 다른 이유는 니켈표면에 있을지도 모를 산화피막을 환원시키기 위해서였다. 그리고 이 니켈판을 CO_2 를 흘려주면서 500°C , 3시간 유지후 자연 냉각시켜 화학흡착된 전극을 제조하였다.

2.2 반쪽전지셀

Fig. 1과 같이 3극 전지계를 구성하여 실험하였고 상대(counter)전극과 기준(reference)전극은 Aldrich사의 리튬호일을 사용하였다. 모든 전지셀 조립작업은 Ar분위기의 Glove box(VAC-100)안에서 이루어졌다.

2.3 전기화학실험

니켈기판에 potentiostat/galvanostat(EG&G PARC model 273A)을 이용하여 정전류 1 mA/cm^2 의 전류밀도로 2 C/cm^2 의 리튬을 전착시켰다. 그리고 똑같은 전류밀도로 0.4 C/cm^2 의 리튬을 용출/전착시켜 충방전 실험을 수행하였다. Cut-off 전압을 $1 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ 로 하여 사이클 횟수를 실험을 통해 얻고 사이클 효율(E)은 다음과 같은 식[12]으로 계산을 하였으며 이후 전압을 모두 Li/Li^+ 전극에 대한 값으로 나타내었다.

$$E = 100 \times \frac{\left(Q_s - \frac{Q_{ex}}{N} \right)}{Q_s} \quad (1)$$

윗 식에서 Q_{ex} 는 초기 용출후 남아 있는 리튬의 양(1.6 C/cm^2)이며 Q_s 는 충방전되는 전하량(0.4 C/cm^2)이다.

2.4 분석

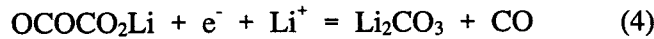
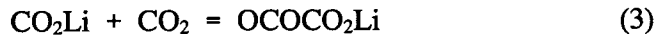
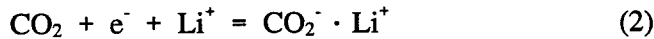
전착된 리튬의 표면구조는 전자현미경을 통해 관찰하였다. 전자현미경관찰을 위해 리튬을 밀봉한 용기를 이용하여 전자현미경 chamber로 시편장입을 하였으며 또한 리튬표면의 피막의 성분분석을 위해 XPS 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

$1 \text{ M LiClO}_4/\text{EC-2MeTHF}$ 인 전해액에서 H_2 흡착전극과 CO_2 흡착전극에서 리튬을 전착시키고 1 시간 동안 전해액속에 담지한 것 그리고 3일 동안 전해액속에 담지한 것 각각의 표면구조는 Fig. 2에 나타내었다. 이 경우 전극에 관계없이 전형적인 수지상 형성을 볼 수 있다. 한편 3일 담지된 경우, CO_2 흡착전극위의 리튬은 형상의 변화가 거의 없는 반면에 H_2 흡착전극는 수지상의 굵기가 가늘어져 있다. 이는 리튬이 부식되어 나타난 것으로 생각된다. 즉 리튬이 리튬이온으로 용출되어 활물질의 손실을 의미하는 현상으로 이는 실제전지에서 높은 자기방전을 가져오게 될 것이다. 이것으로 볼 때 똑같은 전해액에서 리튬의 안정성의 차이를 보이는 것은 리튬표면에 생성되는 피막의 구조와 성분의 차이로 생각되어지는데 CO_2 흡착전극의 경우 리튬표면에

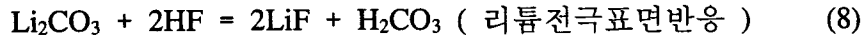
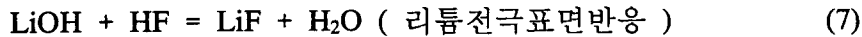
리튬의 산화를 막을 수 있는 부동태 피막이 적절히 형성된 것으로 보인다.

Fig. 3은 H₂처리 전극과 CO₂처리 전극 위에 전착된 리튬을 OCV에서 ac 임피던스를 측정된 결과를 나타내었으며 CO₂ 처리전극은 시간에 따라 임피던스 반원이 담지시간에 관계없이 거의 변화가 없다. 이 전극의 XPS 분석결과 Fig. 4로부터 Li₂CO₃ 성분이 많이 검출되는 것으로 볼 때 Li₂CO₃피막이 형성되어 부동태의 역할을 하여 앞에서 표면구조의 시간에 따른 변화가 없는 사실을 뒷받침하고 있다. Fig. 5은 정전류로 리튬을 전착시킬 때 시간에 따른 전압곡선을 나타내는데 CO₂ 흡착전극에서는 공통으로 리튬전착의 초기에 0.5 V 전위에서 hump가 나타나며 이는 Li₂CO₃ 생성반응으로 생각된다. 리튬생성 전위보다 높은데서 반응하는 것으로 보아 기판인 니켈표면에 화학흡착한 CO₂가 리튬이온과 반응하여 다음과 같이 Li₂CO₃가 되는 것으로 보여진다.



이는 Peled등[13]이 언급한 리튬생성전의 초기의 반응이 리튬의 피막형성 반응이라고 하는 사실과 일치한다. 따라서 특정기체의 화학흡착에 의해 리튬의 표면피막을 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

1 M LiPF₆/EC-2MeTHF 전해액에서는 Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 전극에 관계없이 수지상 형성은 전혀 보이지 않고 둥근 입자들로 이루어 짐을 볼 수 있다. 그런데 H₂ 흡착전극의 경우 3 일 담지후의 모습은 초기모습과 전혀 변화가 없는 매우 안정한 피막이 형성된 것으로 사료되며 반면에 CO₂ 흡착전극에서는 LiClO₄ 전해액에서의 경우와는 달리 초기 전착 상태가 3 일 담지후 매우 크게 변화함을 볼수 있는데 즉 둥근입자들이 함몰된 형태를 보인다. 3 일동안 전해액에 담지된 동안 리튬의 용출이 심하게 일어 나서 생긴 것으로 추정되며 이는 1 M LiPF₆/EC-2MeTHF 전해액에서 미량존재하는 수분과 염으로 있는 LiPF₆이 반응하여 생성될 수 있는 HF가 Li₂CO₃ 피막과 아래와 같이 반응하여 부피변화로 인해 기공이 많은 LiF가 생성[14]되어 리튬에 형성된 초기피막이 부동태 피막의 역할을 못하기 때문으로 생각된다.



한편 H₂ 흡착전극의 경우 전착층을 육안으로 관찰할때 다른 경우는 흰색 또는 회색의 전착층인것에 반해 푸른색 광택을 띤 전착층을 보이며 이는 Takehara 등의 HF첨가에 의해 얻은 소위 blue lithium과 같은 것으로 생각된다. 즉 표면 피막이 LiF로 형성되고 치밀한 구조로 되어 있어 부동태의 성격이 강한 것으로 생각되며 피막의 조성은 Fig. 7의 XPS 결과로 볼 때 LiF 인 것으로 확인되었다. 1 M LiPF₆/EC-2MeTHF 전해액에서 H₂ 흡착전극 위에 전착된 리튬은 수지상 결정성장 형태가 아니며 리튬이 전해액속에서 매우 안정한 이상적인 상태로 존재한다. 위의 4 가지 경우에 대해 사이클 실험을 수행하여 Table.1에 나타낸 바와 같이 이 경우의 사이클 효율이 가장 좋았다. 수지상 형성과 피막성분과의 관계를 알아보기위해 수지상 형성이 전혀 없고 표면에 LiF피막이 매우 잘 형성되어 있는 리튬 즉 1M LiPF₆/EC-2MeTHF 전해액에서 H₂흡착한 니켈전극에 전착된 blue lithium을 수지상 형성을 보였던 LiClO₄ 전해액에 담지하고 리튬을 재전착시킨후 SEM으로 표면을 관찰하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 전착된 리튬은 동글동글한 입자모양이 아니라 Fig. 2에서의 모양과는 약간 다르지만 전형적인 수지상 형상을 볼 수 있다. 이것으로부터 리튬이 유기용매에서 전착될 때 전착된 구조는 표면피막에 의존하는 현상이 아니고 전해액에 의존하는 현상으로 단지 피막성분은 리튬의 안정성과 큰 관계가 있다고 생각되어진다.

4. 결 론

리튬표면에 생성되는 피막을 니켈기판에 H₂와 CO₂를 화학흡착시켜 조절할수 있었으며 LiClO₄가 있는 전해액에서는 전극에 관계없이 수지상 형성을 보였으며 CO₂전극은 Li₂CO₃에 의해 좋은 부동태 피막을 생성시킴을 알 수 있었다. 한편 LiPF₆가 들어 있는 전해액에서는 전극에 관계없이 수지상 형성

은 보이지 않았다. 반면에 CO₂ 흡착전극의 경우 부동태 역할을 전혀 하지 못함을 볼수 있었고 H₂ 전극의 경우 수지상 성장도 없고 부동태 피막의 역할을 충분히 하는 리튬을 얻을수 있었으며 역시 사이클 효율도 좋았다. 그리고 수지상 형성이 없는 리튬전극을 전해액을 바꾸어 리튬을 전착시킨 경우 수지상 형성이 생성되는 것으로 봐서 수지상 형성은 전해액의 물성에 의존하는 현상으로 생각된다.

후기

본 연구는 1995년 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어 졌음.

참고문헌

- [1] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y. Ein Ely, I. Weissman, O. Chusid and O. Abramson, J. Power Source, 54, 76(1995).
- [2] Z. Takehara, in "8th International Meeting on Lithium Batteries", Extended Abstracts, 64(1996).
- [3] K. Kanamura, S. Shiraishi, H. Tamura and Z. Takehara, J. Electrochem. Soc., 141, 2379(1994).
- [4] D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion and P. Aped, J. Electranal. Chem., 339, 451(1992).
- [5] T. Osaka, T. Momma, T. Tajima and Y. Matsumoto, J. Electroanal. Soc., 142, 1057(1995).
- [6] T. Fujieda, N. Yamamoto, K. Saito, T. Ishibashi, M. Honjor, S. Koike, N. Wakabayashi and S.Higuchi, J. Power Source, 52, 197(1994).
- [7] S. Shiraish, K. Kanamura and Z. Takehara, J. Applied Electrochem., 25, 584(1995).
- [8] Z. Takehara, Z. Ogumi, K. Kanamura and Y. Uchimoto, in "The Electrochemical Society Proceedings Volume 94-4", 13(1994).
- [9] S. Yoshitake, M. Ishikawa, M. Morita and Y. Matsuda, in "The 34th Battery Symposium in Japan", 27(1993).

- [10] S.V. Sazhin, A.V. Gorodyskii and M. Khimchenko, *J. Power Source*, 47, 57(1994).
- [11] J. R. Anderson, in " *Chemisorption and Reaction on Metallic Films*", Academic Press, London and Newyork, 259(1971).
- [12] J. L. Goldman, R. M. Mank, J. H. Young and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* 127, 1461(1980).
- [13] E. Peled, in " *Lithium Batteries*", Ed. J. P. Gavano, Academic Press, London, 43(1983).
- [14] J. Yamaki, K. Hayashi, K. Saito, T. Shodai, M. Arakawa and S. Tobishima, in "第36回 電池討論會", Tokyo, 153(1995).

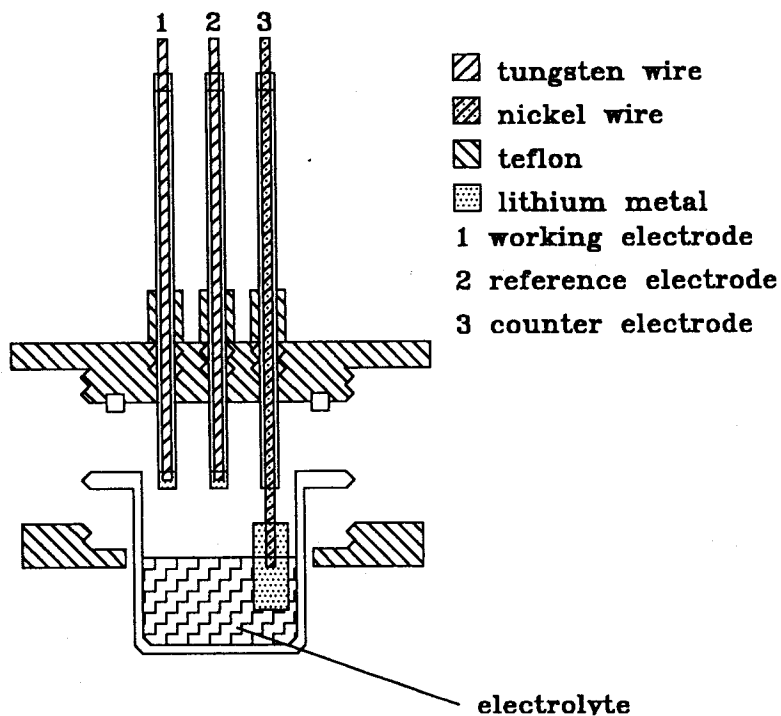


Figure 1. Schematic of half cell

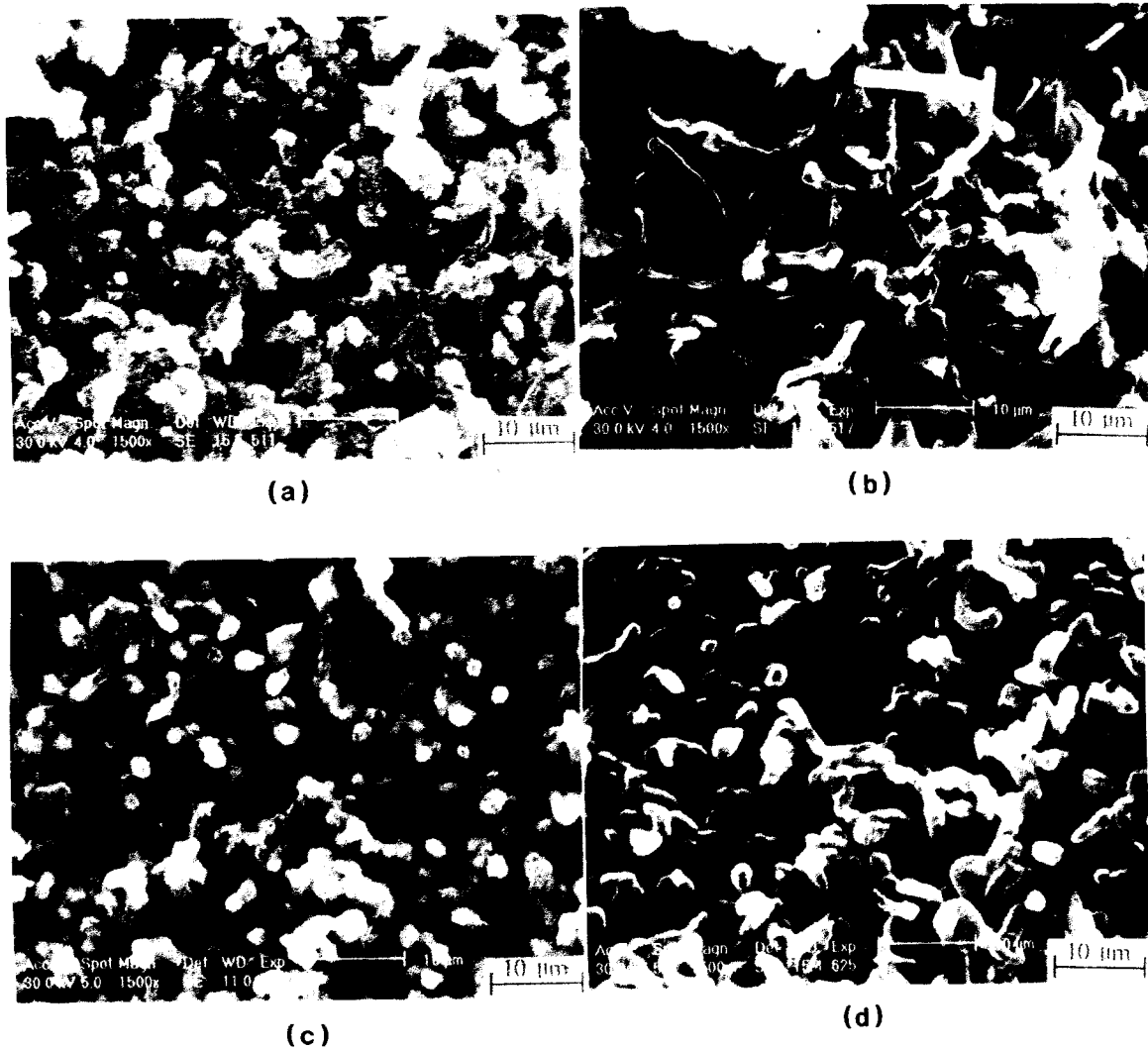


Figure 2. SEM micrographs of the electrodeposited lithium ($2C/cm^2$, $1mA/cm^2$) in $1M LiClO_4/EC-2MeTHF$, (a) stored 1 hour on H_2 adsorbed Ni substrate, (b) stored 3 days on H_2 adsorbed Ni substrate, (c) stored 1 hour on CO_2 adsorbed Ni substrate, (d) stored 3 days on CO_2 adsorbed Ni substrate

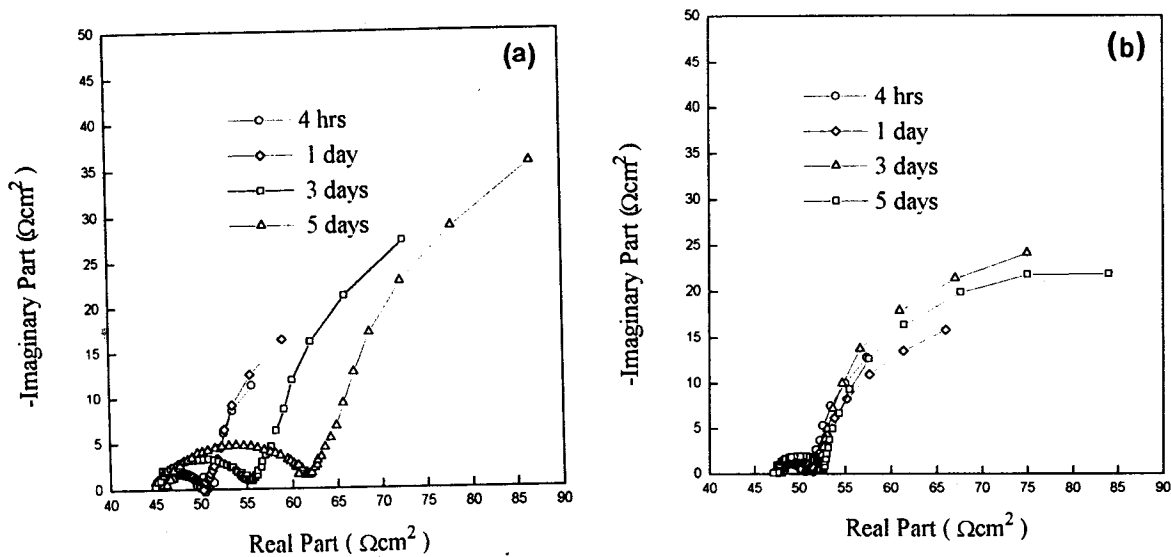


Figure 3. Ac impedance spectra at OCV of the electrodeposited lithium ($2 C/cm^2$, $1 mA/cm^2$) in $1 M LiClO_4/EC-2MeTHF$ (a) on H_2 adsorbed Ni substrate, (b) on CO_2 adsorbed Ni substrate.

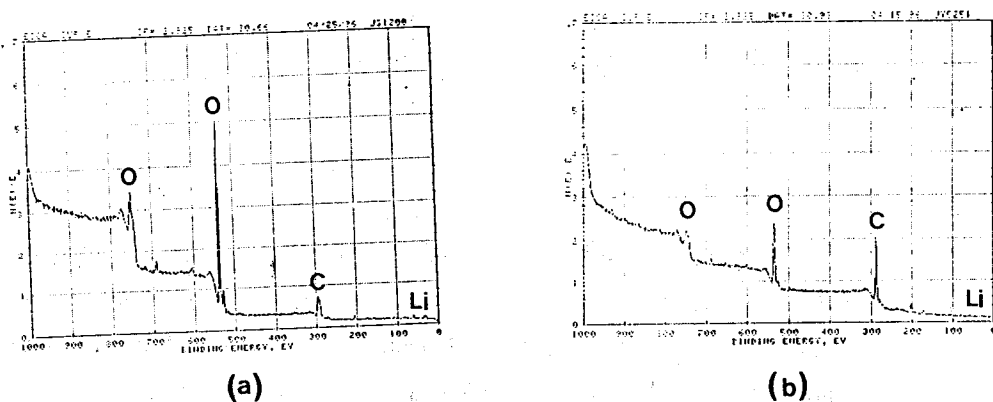


Figure 4. XPS spectra of (a) Li_2CO_3 powder as standard, (b) electrodeposited lithium on CO_2 adsorbed Ni substrate in $LiClO_4$ electrolyte.

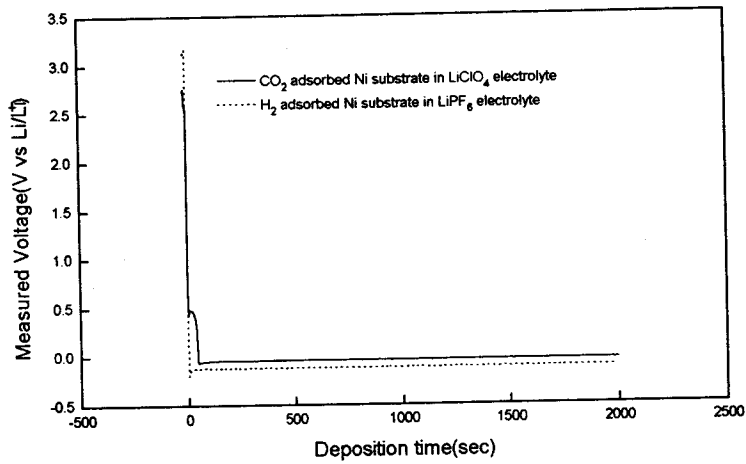


Figure 5. Potential profiles of electrodeposition of lithium on different substrate with 1 mA/cm^2

Table1. Cycle Efficiency obtained by galvanostatic discharge and charge.

Electrolyte	Electrode	H ₂ chemisorbed Ni Substrate		CO ₂ chemisorbed Ni Substrate	
		after 1 hour(%)	after 3 days(%)	after 1 hour(%)	after 3 days(%)
1 M LiClO ₄ /EC-2MeTHF		81.8	50.0	80.6	73.3
1 M LiPF ₆ /EC-2MeTHF		92.0	88.2	84.6	63.6

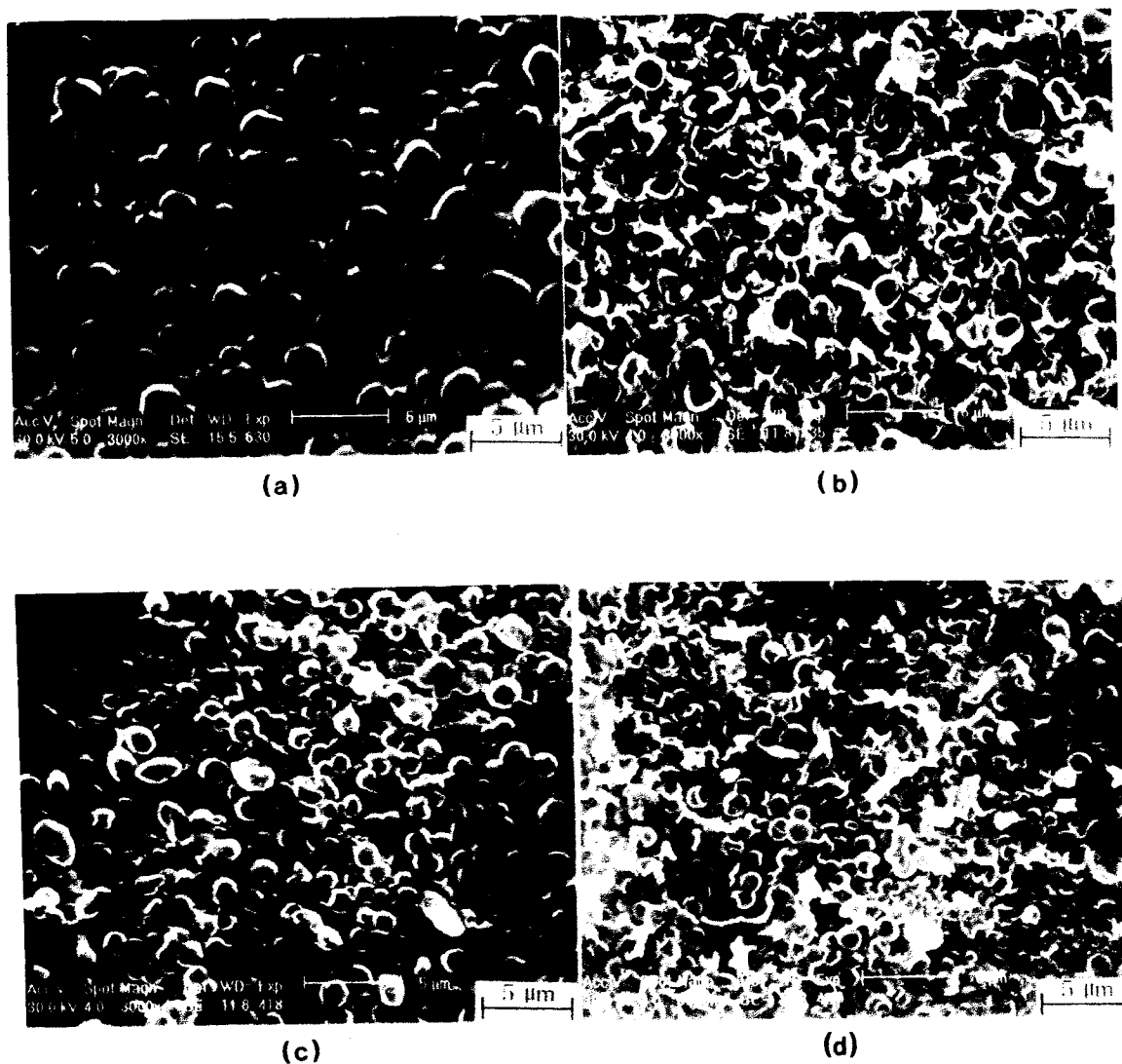
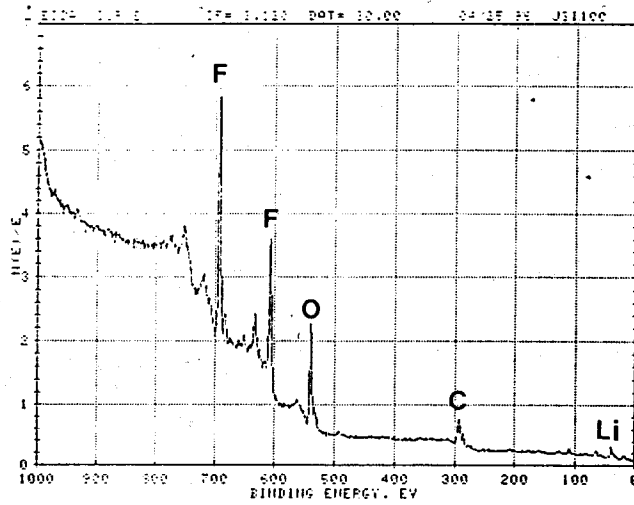
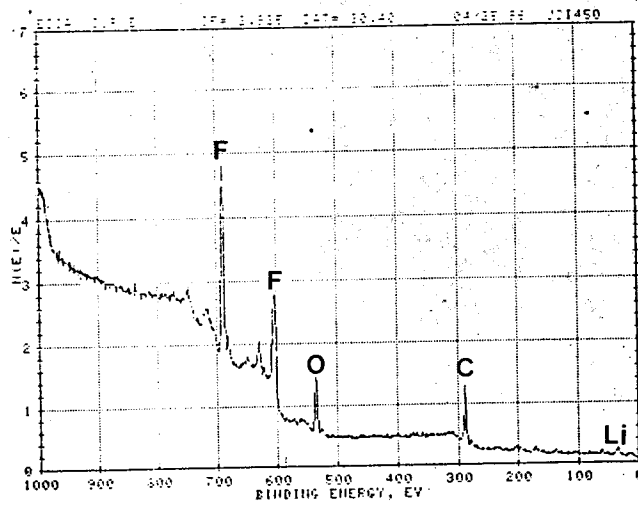


Figure 6. SEM micrographs of the electrodeposited lithium ($2C/cm^2$, $1mA/cm^2$) in $1M LiPF_6/EC-2MeTHF$, (a) stored 1 hour on H_2 adsorbed Ni substrate, (b) stored 3 days on H_2 adsorbed Ni substrate, (c) stored 1 hour on CO_2 adsorbed Ni substrate, (d) stored 3 days on CO_2 adsorbed Ni substrate



(a)



(b)

Figure 7. XPS spectra of (a) LiF powder as standard, (b) electrodeposited lithium on H₂ substrate in LiPF₆ electrolyte.

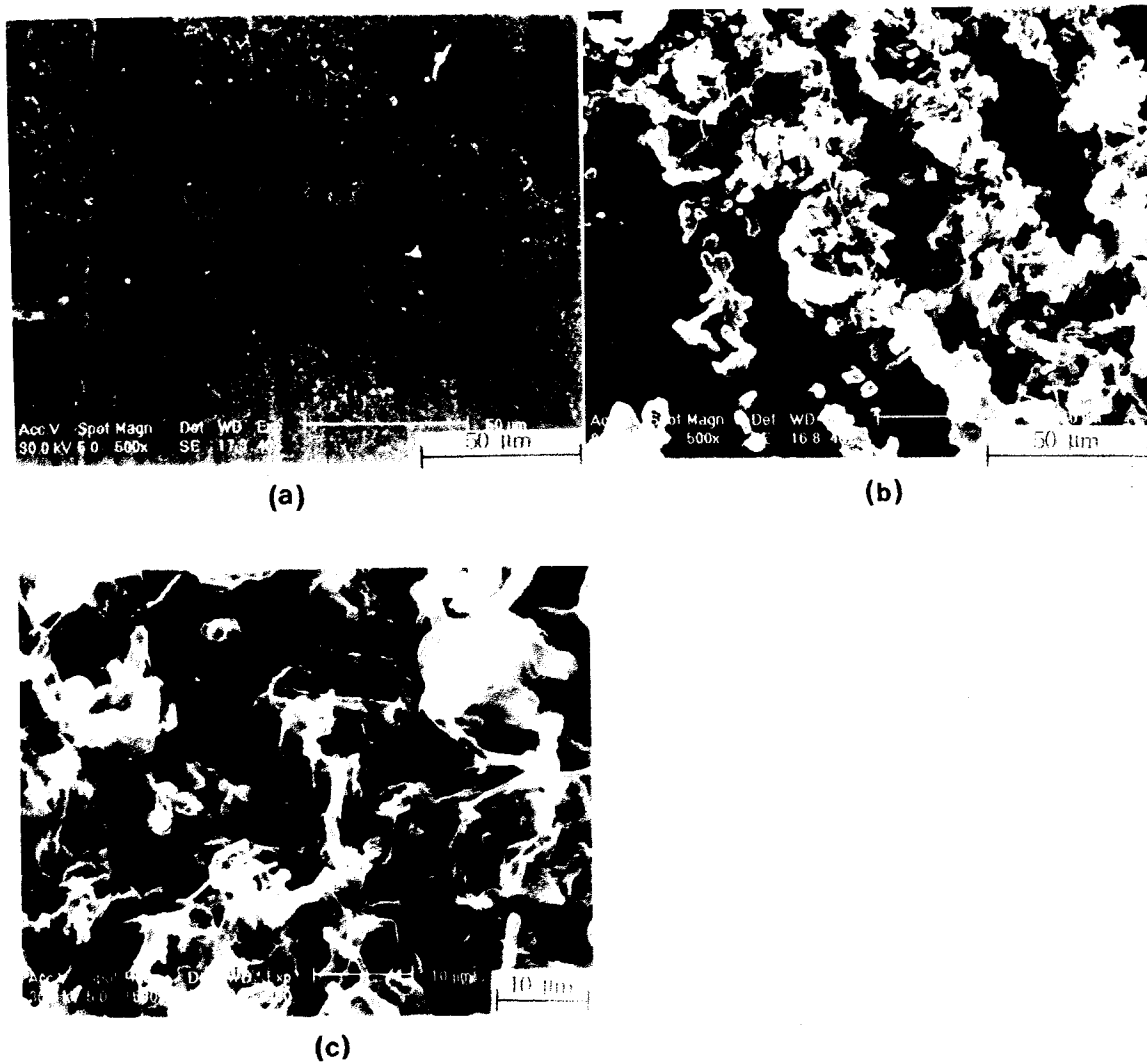


Figure 8. SEM micrographs of the electrodeposited lithium ($2C/cm^2$, $1mA/cm^2$) (a) on H_2 substrate in 1M $LiPF_6/EC-2MeTHF$, (b) on the (a) in 1M $LiClO_4/EC-2MeTHF$ (c) same to (b) but different magnification