

리튬이온전지의 유기용매분해에 따른 SEI film 형성과 전기화학적 거동에 관한 연구

A study on the SEI film formation as organic solvent decomposition of lithium ion batteries and its electrochemical behavior

김민성*, 구할본*
(Min-Seong Kim*, Hal-Bon Gu*)

Abstract

We have produced electrolyte solution out of 1.15M LiPF₆ EC/EMC/DEC/PC(30/55/10/5 by vol%) as a reference, and at the same time, performed basic physical property test using a single solvent of 1.15M LiPF₆ DEC, DMC, EMC and a 2 component electrolyte solution of 1.15M LiPF₆ EC/DEC(1/2 by vol%) and PC/DEC(1/2 by vol%). Cyclic Voltammetry Analysis showed that, compared to existing carbonate organic solvent, the addition of DEC, DMC and EMC brought the de-decomposition peak of salt anion of PF₆⁻ and the solvent at lower oxidization potential of 2.3V, 0.7V and 2.1V(vs. Li/Li⁺). In addition, a kinetics current peak, in which intercalation of Li⁺ is proceeded at 750mV, 450mV(vs. Li/Li⁺), was confirmed. These findings suggest that the DEC solvent decomposition occurred at an electric potential lower than that of oxidization of existing carbonate organic solvent.

Through the impedance analysis, we checked electric charge transfer resistance(R_{ct}) according to the electric potential of Li⁺ intercalation at 750mV(vs. Li/Li⁺), which was the same as the resistance (R_t) and cyclic voltammetry of SEI film that was formed at Reference. By doing so, we found that the significant decrease of polarization resistance(R_p) when Reference was played a part in the formation of compact SEI layer at the initial decomposition reaction.

Key Words : Aprotic, Cyclic voltammetry, AC Impedance

1. 서 론

리튬 2차전지는 ion의 이동매체로 비수계 유기 전해액(nonaqueous electrolyte)을 사용하고 있다. 이는 리튬에 대해 화학적인 안정성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 넓은 전기화학적 전위창(electrochemical window)을 갖는다(>4V).

그러나 초기 충전시 carbon anode에 Li⁺의

intercalation시 anode 표면에서 부반응이 생기게 되고, 이때 SEI(Solid Electrolyte Interface)film이 생성된다. SEI film은 전해액의 분해에 의해서 이루어진 산화물로서 Li₂CO₃, Li₂O, LiOH, LiF등으로 이루어져 있으며, 용매의 분해시 비가역적 용량으로 존재해 고전류 방전 및 수명에 커다란 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 1.15M LiPF₆ Carbonate계 단일용매(DEC, DMC, EMC)와 2성분계 혼합용매(PC/DEC(1/2 by vol%), EC/DEC(1/2 by

* :전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300)
Fax: 062-530-1749
E-mail :hbg@chonnam.ac.kr

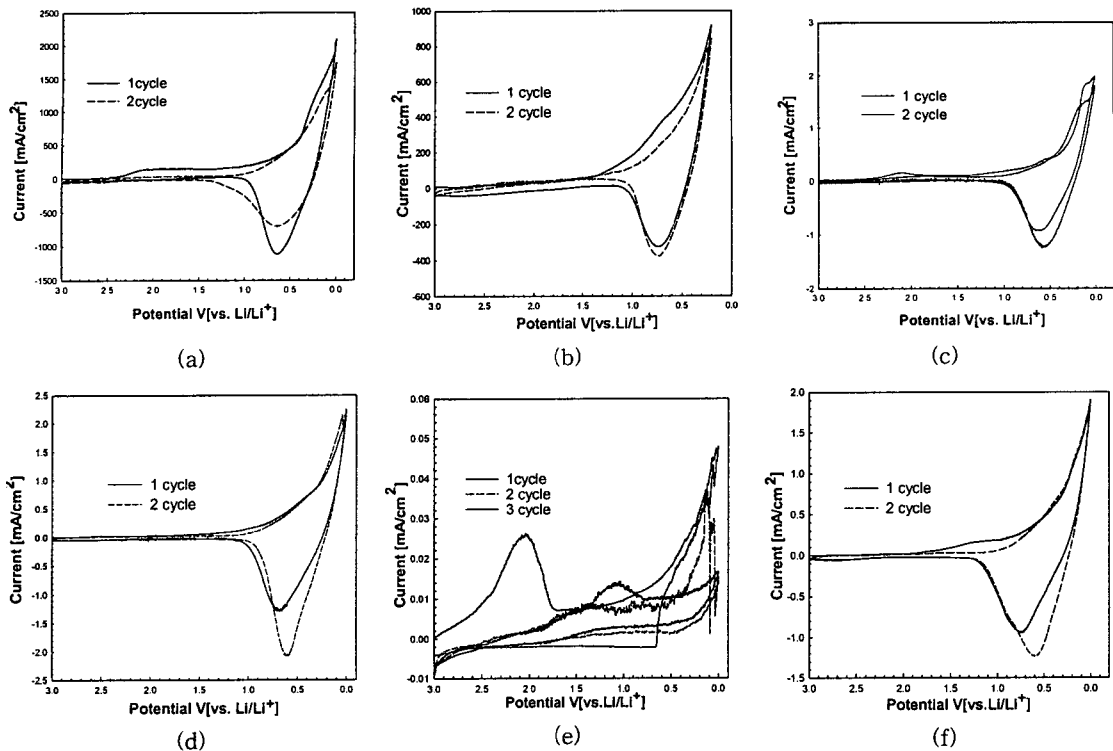


그림 1. 순환 전압전류 특성. (a) 1.15M LiPF₆ DEC. (b) 1.15M LiPF₆ DMC. (c) 1.15M LiPF₆ EMC. (d) 1.15M LiPF₆ EC/DEC(1/2 by vol%). (e) 1.15M LiPF₆ PC/DEC(1/2 by vol%). (f) 1.15M LiPF₆ EC/EMC/DEC/PC(30/55/10/5 by vol%).

Fig. 1. Cyclic Voltammograms (a) 1.15M LiPF₆ DEC. (b) 1.15M LiPF₆ DMC. (c) 1.15M LiPF₆ EMC. (d) 1.15M LiPF₆ EC/DEC(1/2 by vol%). (e) 1.15M LiPF₆ PC/DEC(1/2 by vol%). (f) 1.15M LiPF₆ EC/EMC/DEC/PC(30/55/10/5 by vol%).

vol%)) 그리고 reference로 1.15M LiPF₆ EC/EMC/DEC/PC (30/55/10/5 by vol%)를 제조해 용매분해에 따른 SEI film 형성과 반응 mechanism을 연구하였다.

2. 실험방법

Cycle Voltammogram은 EG & G PAR Model M270 Potentiostat/Galvanostat에 2전극을 이용한 Li/Carbon의 sandwich-type의 Half cell을 구성하였다. Working electrode에 Carbon, 그리고 Counter, Reference 전극에 Li chip을 사용해 2cycle 이후 용매분해 및 기타 부반응은 일어나지 않는다는 전제를 두고 1mV/s scan rate로 초기 3.0V(vs.Li/Li⁺)에서 0V(vs.Li/Li⁺)까지 2cycle

진행해 용매분해 반응 peak를 확인했다.

AC Impedance spectroscopy (IM6) 측정시 Frequency range는 0.1mHz에서 1MHz, 20mV 진폭을 인가해 SEI film 형성 및 전극/전해질 계면의 저항을 분석하는데 충분한 영역을 주었다. 예상되는 용매분해 포텐셜을 각각 OCV, 1.5V, 1V, 750mV, 700mV, 600mV, 300mV, 0V(vs.Li/Li⁺)의 8 단계로 Step Potential을 인가해 분해반응에 따른 SEI film 형성전위와 전기적 이중층 형성 저항을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1 (a), (b), (c)는 DEC, DMC, EMC를 단일 용매로 구성된 Cyclic Voltammetry이다.

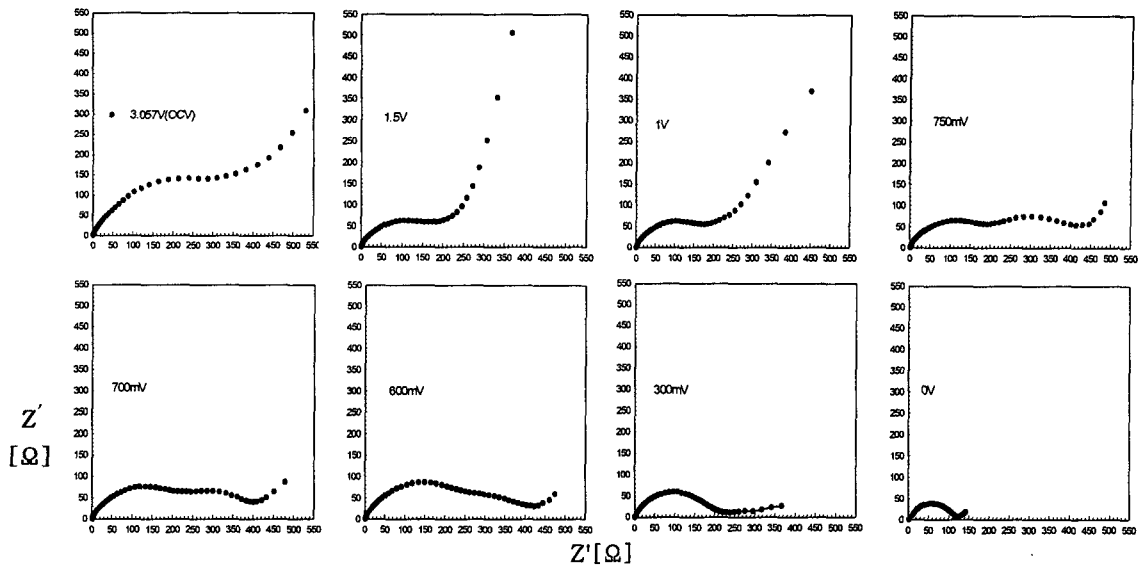


그림 2. Step potential에 따른 임피던스 거동. 1.15M LiPF₆ EC/EMC/DEC/PC(30/ 55/10/5 by vol%); Frequency :0.1mHz to 100KHz; WK : Carbon:CT,RE : Li metal; Step Potential : OCV(3.057V, 3.026V, 3.252V), 1.5V, 1V, 750mV, 700mV, 600mV, 300mV, 0V(vs.Li/Li⁺)

Fig. 2. Impedance Spectra of step potential 1.15M LiPF₆ EC/EMC/DEC/PC(30/ 55/10/5 by vol%); Frequency :0.1mHz to 100KHz; WK : Carbon:CT,RE : Li metal; Step Potential : OCV(3.057V, 3.026V, 3.252V), 1.5V, 1V, 750mV, 700mV, 600mV, 300mV, 0V(vs.Li/Li⁺)

DEC의 용매분해로 인한 peak는 2.3V(vs. Li/Li⁺)영역에서 부터 plateau를 확인할 수 있었고 DMC는 보다 낮은 0.9(vs. Li/Li⁺)에서 PF₆⁻ Salt의 분해 peak와 0.7V(vs. Li/Li⁺)영역에서 용매분해 peak를 확인할 수 있었다. DEC의 0.3V(vs.Li/Li⁺)에서 급격한 current peak의 상승은 carbon 층간 격자로 Li⁺의 intercalation이 활발히 진행되는 peak로 판단된다.

Y. Ein-Eli, D. Aurbach 등은 초기 환원 포텐셜 인가시 분해 반응은 Li salt인 PF₆⁻의 리튬 이온과의 분해와 carbonate 용매의 분해반응이 동시에 진행되어 film 표면에 균일한(homogeneous) 침전 과정으로 SEI film에 안정적으로 작용하게 된다고 제안하였다.[1,2]

또한 EMC는 2.1V(vs. Li/Li⁺) 영역에서 분해 peak가 나타나 DEC보다 다소 높은 영역에서 용매분해 반응을 확인할 수 있었다.

그림 1 . (d)는 1.15M LiPF₆ EC/DEC(1/2 by vol%) 2성분계 혼합 용매의 2 cycle 진행된 Cyclic Voltammometry이다. 순수 단일 용매인

2.1V(vs. Li/Li⁺)에서 나타난 환원 peak는 DEC, EMC에 의한 용매분해 전위라 예상되어지고, 0.6Vvs. Li/Li⁺) 근처에서 나타난 환원 peak는 EC에 의한 용매분해 전위라고 예상할 수 있다.

하지만 (e)에서 보여지듯이 PC/DEC(1/2 by vol%)는 3 cycle 진행된 후에도 초기 충전시 발생된propylene gas가 SEI film 형성시 친핵반응(nucleophilic attack)의 공격적 인자로 작용해 SEI film 형성을 방해하고 지속적인 용매분해와 fresh한 film과 붕괴반응을 일으키는 것으로 초기 충전시 전해액 분해 반응을 촉진시키는 것을 알 수 있다.

Aurbach등은 EC와 PC간의 이러한 차이는 PC가 분자중의 메틸 그룹(methyl group)의 크기 효과(size effect)에 의해 EC 보다 반응성이 낮은 것이라고 보고하였다.

그림 1.(f)는 Reference로 제작한 1.15M LiPF₆ EC/EMC/DEC/PC(30/55/10/5. by vol%) 전해액의 2 cycle 진행된 Cyclic Voltammogram을 보여주고 있다. Reference에서는 1.6V

~0.6V(vs. Li/Li⁺)에서 broad한 환원 분해 peak가 나타나는데, 이 peak는 4 component 조성의 혼합용매의 분해 peak로 각 성분들의 뚜렷한 분해 영역은 확인할 수 없었으나 complexation에 따른 복합적인 분해영역으로 간주된다. 그러나 2번째 cycle에서는 이들 모두 이러한 비가역적 반응들에 해당하는 peak는 더 이상 일어나지 않고 있다.

그림 2.는 E. Peled가 제안한 porous model에서 e, f 각각의 layer를 제거한 impedance model로서 이는 크게 용매분해로 인한 고주파수 영역에서 porous layer형성 단계(전해질/Porous layer), 중간 주파수 영역의 Porous layer에서 Compact film으로 Li⁺의 insertion 단계(Porous /Compact layer) 그리고 Compact film에서 Carbon 격자속으로 Li⁺의 intercalation에 의한 compact layer/carbon 전극계면과의 이중층 형성단계로 나뉘지고 저주파수 영역에서 carbon 격자내 warbug 확산이동 단계까지 4영역의 나뉜다.

따라서 각각의 예상되는 용매분해 포텐셜을 OCV, 1.5V, 1V, 750mV, 700mV, 600mV, 300mV, 0V(vs. Li/Li⁺)의 8 단계로 나눠 Step Potential을 인가해 Impedance를 측정을 했다.

초기 OCV상태에서는 충분한 SEI film이 형성되지 못하고 전기적 이중층(Electrical Double Layer Capacity)특성만 나타내고 있다. Step 포텐셜을 1.5V(vs. Li/Li⁺)로 증가 시킬수록 Carbon 표면에 1개의 SEI film semi-circle이 형성되었고, Reference 경우 1.5V에서 1V(vs. Li/Li⁺)인가시 각각 220mΩ, 180mΩ의 감소로 depressed semi-circle 형태의 film 형성과정을 나타내고 있다. 이것은 초기 용매분해시 porous interface의 일시적인 저항(R_{porous})증가후 최외층에 존재하는 porous layer와 compact layer의 형성에 따른 저항 감소라 볼 수 있다.

Step 포텐셜을 750mV(vs. Li/Li⁺)까지 인가시 porous layer 저항(R_{porous})과 compact layer저항(R_{compact}) 그리고 carbon 표면의 전하이동(전달) 저항(R_{compact}, R_{ct})이 분명하게 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 Li⁺이 SEI film에 intercalation된 후 다시 SEI film에서 carbon 격자로 intercalation시 나타나는 이중층 반응이다. 이것은 그림 1 (f)에서 환원 전류 peak와 일치하는 영역으로 포텐셜이 인가된 후 용매분해 반응이 일어나고 약 750mV부터 carbon layer내 Li⁺

의 intercalation이 시작되고 있음을 알 수 있다.

이후 700mV(vs. Li/Li⁺)에서 Reference는 전해질/SEI film의 저항(R_i)은 30mΩ정도 증가한 반면, SEI film/Carbon layer에서 전하이동(전달) 저항(R_{ct})은 30mΩ의 감소된 경향을 보였다. 즉, SEI film에 있어서 corous film의 형성에 필요한 용매분해 반응은 이미 종결되었지만, compact interface film형성에 따른 저항은 일시적으로 증가하는 것으로 판단된다.

또한 compact film/carbon layer의 전하이동(전달)저항의 감소는 Butler-Volmer의 용해/석출 반응속도에 따른 전체 전극반응속도 개념과 일치한다. 이것은 상대적으로 작은 minor flux가 높은 포텐셜에서 major flux로 shift되는 현상으로 해석할 수 있으며, 결국 반응저항의 감소되는 경향을 나타낸다.[3] 이때 Reference의 경우 750mV, 700mV(vs. Li/Li⁺)까지 충전시 film 저항변화는 Reference에서 각각 170Ω, 210Ω로 반전되어 뚜렷한 차이를 보이고 있다.

더 이상의 반응이 진행되지 않은 0V(vs. Li/Li⁺) 까지 포텐셜을 증가할 경우 compact한 필름이 형성되어 얇은 SEI film을 통한 carbon layer내 Li⁺의 insertion이 용이해 하나의 semi-circle만 존재해 게 된다. 실제로 0V까지의 충전단계에서는 용매의 분해반응에 의한 film의 형성 이외에도 Salt anion과 전자의 반응, carbon layer 속으로의 리튬 이온의 intercalation시 여러 가지 부 반응이 수반될 수 있기 때문에 이 term을 염두 해 두어야 한다.

여기서 두 가지 가정을 할 수 있는데 첫째, Reference에서 carbon layer내 intercalation시 분극저항(R_p)증가는 이런 부반응에 따른 몇 가지 가능성을 제시하는데 750mV(vs. Li/Li⁺)에서 형성된 semi-circle은 불안정한 SEI film형성과 carbon layer 내 intercalation 단계이다. 따라서 형성된 film은 불안정하여 용매화된 Li⁺이 부분적으로 녹아났던 곳을 통해 carbon표면과 직접 접촉하여 co-intercalation 된 후 용매는 더 이상 carbon 내부로 침투하지 못하고 Li⁺만이 내부로 intercalation 된다. 이때 carbon표면에 침투해 있던 용매들로 인해 표면의 입자들이 박리(exfoliation)되어 carbon 입자와 용매 분해 생성물이 섞여 저항이 큰 film을 형성하게 된다. 결국 Li⁺의 intercalation이 일어났음에도 높은 R_p값을 나타낸다.

둘째, Porous한 layer에 형성된 Li₂CO₃에서

trap site로 인한 원자, 이온의 수송/전달반응이 이상적인 Fickian의 거동으로부터 벗어난 경우로, 이는 원자나 이온의 확산에 있어서 포텐셜 우물 (potential well)이 깊은 곳으로 들어간 원자들의 확산 지연현상이라 생각할 수 있다. 실제로 300mV에서 0V(vs. Li/Li⁺)영역의 SEI film/carbon 전극계면 그리고 warburg 확산영역의 두드러진 저항감소 차이는 Reference에 있어서 SEI film 형성이 짧은 용매분해 및 생성에 따른 kinetics 율속 반응단계가 작아 이를 넘어서는 시점이라 보여진다.

4. 결 론

DEC, DMC, EMC를 단일 용매로 구성된 Cyclic Voltammetry에서 DEC의 용매분해로 추정되는 peak는 2.1V(vs. Li/Li⁺)영역에서 형성된 peak를 확인 했다. DMC는 보다 낮은 포텐셜 1.0(vs. Li/Li⁺)에서 Salt의 분해 peak와 1.7, 2.1V(vs. Li/Li⁺)영역에서 용매분해 peak를 확인할 수 있었다. 또한 EMC는 2.1V(vs. Li/Li⁺) DEC와 DMC보다 다소 낮은 영역에서 용매분해 반응이 일어났다.

EC/DEC(1/2 by vol%)는 약 0.6V(vs. Li/Li⁺)에서 분해 peak를 확인할 수 있었지만 PC/DEC(1/2 by vol%)는 3 cycle 진행한 후에도 초기 충전시 발생된 propylen gas가 SEI film 형성에서 침착반응으로 SEI film 형성을 방해하고 지속적인 용매분해와 fresh한 film과 붕괴반응을 일으켰다.

4 성분계 혼합용매로 쓰인 Reference에서는 1.0V~1.3V(vs. Li/Li⁺), 0.6V(vs. Li/Li⁺)에서 용매분해에 따른 환원 분해 peak가 발생했다.

Impedance 측정에서는 750mV(vs.Li/Li⁺)에서 2 개의 semi-circle이 존재했고, 이는 carbon층간으로 intercalation시 형성되는 것으로 Cyclic Voltammetry에서 나타난 peak 영역과 동일함을 확인했다.

또한 0V(vs.Li/Li⁺)에서 전체 전극반응속도가 상대적으로 작은 kinetics 율속단계를 갖는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 (주)이스퀘어텍 기술연구소의 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babia, H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.* 141, 603, 1994
- [2] Yooung-Gyoon Ryu, Su-IL Pyun, *J. Electroanalytical chemistry.*, 97, 105, 1997
- [3] J.S. Gnanaraj, M. D. Levi, E. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, John E. Fischer, and Agnes Claye, *J. Electrochemical. soc.* 148, 525, 2001
- [4] Tobishima SI, Hayashi K, Nemoto Y, Yamaki JI, *J. Electrochimica Acta.*, 43, 8 1998
- [5] Tobishima SI, Hayashi K, Nemoto Y, Yamaki JI *J. Applied Electrochem.*, 29, 789, 1999
- [6] Meyers JP, Doyle M, Darling RM, Newman J. *J. Electrochemical Soc.*, 147, 2930, 2000
- [7] Mcquaid SA, Holgado S, Garrido J, Martinez J, Piqueras J, Newman RC, Tucker JH *J. Applied Physics.*, 81, 11, 1997
- [8] D. Aurbach and A. Zaban, *J. Electroanal. Chem.* 367, 15, 1994