

이온 크로마토그래피를 이용한 충전전압에 따른 LiCoO₂ 전극의 표면 특성

김동훈*, 신혜민**, 정영동*, A. Veluchamy****, 도철훈*, 진봉수*, 문성인*, 김현수*, 오대희***, 김기원**
한국전기연구원*, 경상대학교 금속재료공학과**, 부경대학교 공업화학과***, CERl****

Electrode Surface Analysis of Delithiated LiCoO₂ using Ion Chromatograph

Dong-hun Kim, Hye-min Shin, Young-dong Chung, A. Veluchamy, Chil-hoon Doh,
Bong-soo Jin, Hyun-soo Kim, Seong-in Moon, Dae-hui Oh, Ki-won Kim
Korea Electrotechnology Research Institute, Gyeongsang National University,
Pukyong National University, Center Electrochemical Research Institute

Abstract : In this paper, we report on a study of the electrode/electrolyte interfaces of MCMB/LiCoO₂ cell using Ion-chromatography. The cells for the experiments were preconditioned by cycling three times and stabilized at OCV of 3.0 V, 4.35 V and 4.5 V. The stabilized cathode electrode was used for surface characterization investigations. Concerning the LiCoO₂/electrolyte interfaces, the result obtained have shown the presence of F⁻ and CO₃²⁻ on the surface of cathode electrode as well as increasing the concentration of ions as cell voltage increase.

Key Words : LiCoO₂, Ion-chromatography, Li-ion batteries, SEI film

1. 서 론

오늘날 대부분 상용의 리튬이온이차전지는 음극으로 흑연계 활물질, 양극으로 전이금속산화물 그리고 두 가지 혹은 그 이상의 유기용매에 리튬염을 포함한 전해액을 사용하여 제조하고 있다.[1] 리튬이온이차전지의 충·방전 거동을 연구하는데 있어서 상기한 전극-전해액 사이의 얇은 피막, 즉 SEI(solid-eldetrolyte interface)피막 형성에 대한 고찰은 매우 중요하다. 지금까지는 리튬이차전지의 흑연계 음극에 발달한 SEI 피막의 조성과 형태에 관한 연구가 주로 이루어져 왔다.[2-4] 그러나 요즘에는 리튬금속산화물과 전해액간의 SEI 피막에 대한 연구 또한 활발하게 이루어지고 있다.[5-9] 또한 많은 연구자들이 다양한 분석 장비(FT-IR, XPS, Raman, AFM 등)와 전지의 성능에 영향을 미치는 변수들(전해액, 첨가제, 온도, 사이클, 에이징 등)을 고려하여 전극과 전해액 간의 SEI 피막에 관한 연구를 진행하고 있다. 그러나 아직도 이러한 SEI 피막의 형성 메카니즘, 조성 그리고 성질 등은 여전히 많은 논쟁을 불러일으키고 있다.

본 연구에서는 전기전도도 검출기를 이용한 이온 크로마토그래피를 이용하여 다양한 충전전압상태의 LiCoO₂ 표면을 구성하고 있는 F⁻와 CO₃²⁻이온의 존재 유무와 정량분석을 행하였다.

2. 실험

LiCoO₂ (L&F Co.,Ltd.)와 PVDF (polyvinylidene fluoride) 바인더 와 도전재 SPB(super p black)을 각각 94:3:3의 중

량 비율로 혼합하여 제조한 양극과 함께 MCMB와 PVDF 바인더를 92:8로 혼합하여 제조한 음극을 사용한 1000 mAh급 파우치 전지를 제조하였다. 전해액은 LiPF₆염을 1.12 M 포함한 EC/PC/DEC/EMC 4성분계 액체전해액을 사용하였다. 전극을 다양한 충전전압 상태로 만들기 위해 충·방전시험기(Maccor사)를 사용하여 정전류/정전압 법으로 전지의 전압을 3.0 V, 4.35 V, 4.5 V로 충전하였다. 충전한 전지를 드라이룸 내에서 분해한 후 전극을 채취하고 2×1 cm로 자른 다음 초순수 50 ml에 60분 동안 넣어 세정을 하고 전극표면의 이온이 녹아나온 초순수를 채취하여 이온크로마토그래피 기기에 주입하여 결과를 얻었다. 이온 크로마토그래프는 Metrohm사(Switzerland)의 861 Advanced Compact IC를 사용하였는데 실험 조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. 이온 크로마토그래피의 실험 조건

Column	METROSEP A Supp 5 150/4.0mm
Eluent	1.0 mM NaHCO ₃ + 3.2 mM Na ₂ CO ₃
Flow rate	0.7 ml/min
Sample volume	20 μl
Temperature	25 °C
Run time	20 min

3. 결과 및 검토

그림 1은 정성·정량분석을 위하여 필요한 표준시약의 이온 크로마토그래프를 나타낸 그림이다. 음이온 표준시약

의 이온 크로마토그래프를 이용하여 일반적인 음이온 용리시간과 피크의 면적으로 시료에 포함되어있는 음이온의 정량 및 정성 분석이 가능하다.

그림 2는 3.0V, 4.35V, 4.5V로 각각 충전한 전극을 세정시킨 초순수를 주입하여 얻은 이온 크로마토그래프이다.

그림 2의 결과에서 3.5분 근처의 피크는 F⁻의 관한 피크인 것을 그림 1로부터 확인 할 수 있고 6.5분 근처의 피크는 CO₃²⁻ 피크로 그림 2의 결과로부터 알 수 있다.

이를 통해 모든 충전전압상태의 전극 표면 피막에 LiF와 Li₂CO₃로 인해 F⁻와 CO₃²⁻를 가지고 있음을 확인 할 수 있다.

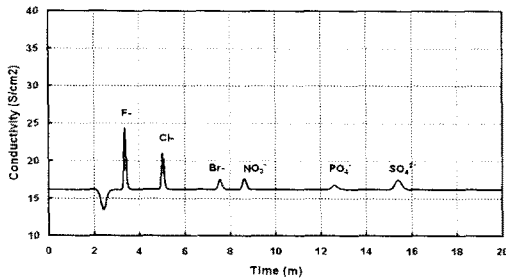


그림 1. 음이온 표준시약 1 ppm의 이온 크로마토그래프

R. Debryvere 등[1]은 리튬이차전지의 양극에서, 처음 충전하는 과정에서 전극의 표면에 반응 (1)에 의해 LiF가 형성되고 충전전압이 증가함에 따라 양 또한 증가한다고 보고하였다.

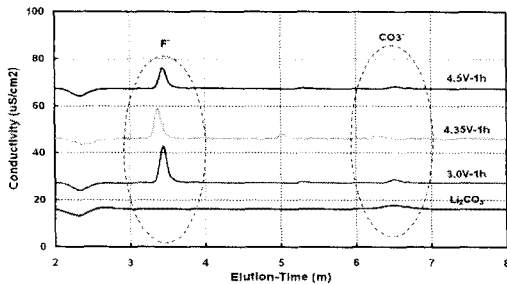
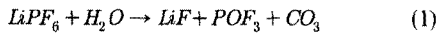


그림 2. 다양한 충전전압상태의 LiCoO₂ 전극 표면의 이온과 Li₂CO₃에 대한 이온 크로마토그래프

본 연구에서 이온 크로마토그래프를 이용하여 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 그림 3(a)의 결과에서 알 수 있듯이, F⁻의 양 또한 충전전압이 증가함에 따라 증가하는 경향성을 보였다. 그리고 그림 3(b)의 6.5분 부근의 피크로부터 CO₃²⁻ 리튬이차전지의 양극 표면에 존재한다는 사실을 알 수 있다. 또한 Li₂CO₃의 결과와 비교하였을 때 동일한 위치에서 피크가 관찰되었다. 이로써 양극표면에서도 음극 표면의 SEI피막에 존재하는 Li₂CO₃가 존재 하는 것을 확인 할 수 있었다. 그 농도 또한 F⁻의 결과와 동일하게 충전전압이 증가할수록 이온의 농도 또한 증가하였다. 충전전압이 증가할 수 록 F⁻와 CO₃²⁻의 농도도 함께 증가한 것은 충전전압이 높을수록 SEI 피막이 두꺼워 지며 그

로 인해 전기화학적, 열적으로 불안정해 질 것이라고 제안한다.

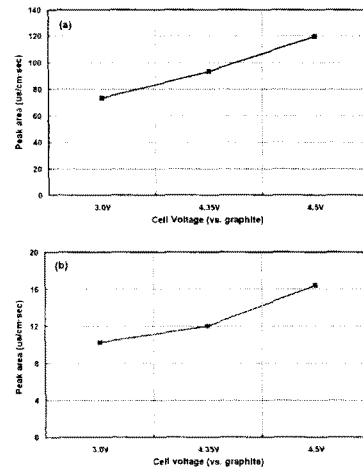


그림 3 다양한 충전전압상태에 따른 (a)F⁻ (b) CO₃²⁻ 농도변화

4. 결론

본 연구에서는 이온 크로마토그래프를 이용하여 다양한 충전전압에서의 LiCoO₂ 표면에 존재하는 이온을 분석하였다. 그 결과 양극 표면에 F⁻와 CO₃²⁻ 이온의 존재를 확인 하였으며 이온의 농도 또한 충전전압이 증가할수록 증가하는 경향을 확인 하였다.

참고 문헌

- [1] R. Debryvere, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, J. Power Sources (2007)
- [2] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L208
- [3] D. Aurbach, M.L. Daroux, P. Faguy, W.E. Yeager, J. Electrochem. Soc. 134(1987) 1611-1620
- [4] D.A. Shirley, Phys. Rev. B5(1972) 4709
- [5] R. Debryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A689
- [6] S. Grugeon, S. Laruelle, S. Dupont, J.-M. Tarascon, Solid State Sci. 5 (2003) 895
- [7] S. Zang, K. Xu, T.R. Jow, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1521
- [8] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, L. Heider, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A687
- [9] Y. Matsuo, R. Kostecki, F. McLarnon, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A687