

비수용성 전해질내 리튬이온전지용 집전체의 전기화학적 특성 연구: I. Al 집전체

박희구†

계명대학교 공업화학과
(1999년 4월 23일 접수, 1999년 5월 26일 채택)

Electrochemical Studies of Lithium Ion Battery Current Collector in the Aprotic Electrolytes: I. Al Current Collector

Heai-Ku Park†

Department of Industrial Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea
(Received April 23, 1999; accepted May 26, 1999)

요약 리튬이온전지용 Al 집전체와 비수용성 전해질의 전기화학적 특성을 연구하기 위하여 1 M LiBF₄ EC:DMC, 1 M LiBF₄ EC:EMC, 1 M LiPF₆ EC:DMC, 1 M LiPF₆ EC:EMC의 4가지 전해질에서 전압전류 및 임피던스 특성을 조사하였다. Al 집전체는 비교적 넓은 전위창(0.5~4.1 V)에서 안전하지만, 첫 싸이클의 저 전위에서(<2.0 V vs. Li/Li⁺) 전해질 내 미량 존재하는 불순물(H₂O, O₂ 등)과 반응하여 계면물질을 생성하며, 리튬염 및 유기용매 또한 일정 전위 범위(<1.5 V vs. Li/Li⁺)에서 Al 집전체와 반응하였다. 특히 전해질내 존재하는 미량의 불순물로 인하여 고 전위에 노출된 Al 집전체의 국부부식이 진행되었다.

Abstract: Electrochemical properties of the Al current collector being used in lithium ion batteries have been studied in the 4 different aprotic electrolytes (1 M LiBF₄ EC:DMC, 1 M LiBF₄ EC:EMC, 1 M LiPF₆ EC:DMC, 1 M LiPF₆ EC:EMC) employing cyclic voltammetry and impedance measurement. Al electrode showed a wide range of the electrochemical window (0.5~4.1 V vs. Li/Li⁺). However, solid interfacial materials has been formed on the Al surface due to reduction of impurities (H₂O, O₂, etc.), lithium salts, and electrolytes at low applied potentials, and aluminum oxides in the highly oxidizing potential as well. Especially, Al current collector was susceptible to localized corrosion in consequence of impurities in electrolytes.

Key words: Al current collector, Lithium ion battery, Aprotic electrolytes, Localized corrosion

1. 서 론

이동식 동력원으로 주로 이용되는 전지에는 알칼리망간전지, Ni-Cd전지, Ni-MH전지, 리튬전지 등 다양한 종류가 사용되고 있으며, 경량화 및 고용량의 전지를 선호하는 시대적 추이에 따라 리튬전지계통의 이차전지의 개발과 연구가 가장 활발히 이루어지고 있다.

리튬이차전지는 사용하는 양극, 음극, 전해질의 종류에 의해 음극으로 금속 리튬을 사용하는 리튬이차전지(LB), 금속 리튬 대신 탄소 및 흑연계의 층상화합물을 사용하는 리튬이온이차전지(LIB), 비수용성 액체전해질을 대체한 고분자계 전해질을 사용한 리튬(이온)고분자전지(LPB)로 구분된다. 양극소재로 사용되는 화합물은 금속산화물로서 Li_xCoO₂, Li_xNiO₂, Li_xMn₂O₄, V₂O₅ 등의 리튬삽입 화합물이 주로 사용되어지고 있다[1-4]. 액체전해질로는 높은 이온 전도도, 고비점, 저융점, 고유전율, 저점도의 물성이 요구된다. 현재 까지 알려진 LIB의 액체전해질로는 ether계통의 1,2-dimethoxyethane(DME), dimethoxy methane(DMM), 1,3-dimethoxypropane(DMP), trimethoxymethane(TMM), tetrahydrofuran (THF), 4-methyldioxolane(4-MeDIOX) 등과, 유기 carbonate계의 ethylene-

carbonate(EC), propylenecarbonate(PC), dimethylcarbonate(DMC), diethylcarbonate(DEC), ethylmethylcarbonate(EMC) 등이 알려져 있고, ester계의 용매로는 methylformate(MF), methylacetate(MA), methyl propionate(MP) 등이 주로 알려진 유기용매들이다. 대부분의 유기용매는 4 V(vs. Li/Li⁺) 이상 전위의 전극표면에서 용매에 의한 산화반응이, 2 V 이하에선 환원반응이 일어난다. 특히 ether계의 용매는 산화반응이 다른 용매보다 현저한 것으로 알려져 있다[6-12].

전지에 사용하는 집전체는 부분적으로 용매에 직·간접적으로 노출되어 집전체 표면에서 용매의 산화·환원반응이 충분히 일어날 수 있으며, 리튬이온이차전지에 사용되는 양극 집전체는 주로 Al을, 음극 집전체는 Cu를 이용하고 있다. 지금까지 리튬이온전지의 음극소재와 전해질에 관한 연구는 비교적 많은 편이나, 다양한 종류의 전해질을 사용하고 있는 리튬이온전지에서 전해질의 종류에 따른 집전체에 관한 연구는 거의 보고된 바 없다. 본 논문에선 리튬이온이차전지의 양극 집전체로 사용되고 있는 Al 집전체와 유기용매의 특성을 조사하기 위하여 조성이 다른 1 M LiBF₄ EC:DMC, 1 M LiBF₄ EC:EMC, 1 M LiPF₆ EC:DMC, 1 M LiPF₆ EC:EMC의 4가지 전해질에서의 전기화학적 특성을 연구하였으며, Cu 집전체와 유기용매의 조성에 따른 특성은 추후 발표할 예정이다.

† 주 저자 (e-mail: hkpark@kmucc.keimyung.ac.kr)

2. 실험

비수용성 액체전해질의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 전통적인 3전극 셀을 실험에 이용하였다. 작업전극은 Al 금속포일(A사, 98%)을 아세톤으로 세척한 후 실험에 사용하였으며, 기준 및 보조전극으로는 Li(FOOTE Mineral) 금속을 사용하였다. 셀조립 및 특성 분석은 Ar으로 채워진 글로브박스(VAC)에서 이루어졌다. 실험에 사용한 전해질은 1 M LiBF₄ EC:DMC(1:1), 1 M LiBF₄ EC:EMC(1:1), 1 M LiPF₆ EC:DMC(1:1), 1 M LiPF₆ EC:EMC(1:1) (T사, battery grade, H₂O(<20 ppm), chloride (<0.0001%), sulfate(<0.001%), free acid(as HF, <100 ppm), heavy metal(as Pb, <0.0005%), Fe(<0.0001%), Na(<0.001%), K(<0.0005%), Ca(<0.0005%))를 구입하여 전처리없이 그대로 사용하였다. 순환전압전류법에는 EG & G사의 283 potentiostat/galvanostat와 Solartron 1287 electrochemical interface를 이용하였으며, 임피던스 측정은 Solartron 1287과 1260 frequency analyzer를 사용하였다. 표면형상과 표면물질의 정성 및 정량분석을 위하여 SEM(JEOL 5410)/EDX(WDX(Oxford))를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

리튬이온전지의 양극은 전극활물질, 바인더, 도전체를 적당한 비율로 혼합하여 집전체인 Al에 도포 밀착시켜 전지를 제조하고 있으므로 액체전해질이 직접 집전체와 접촉하여 반응을 할 수 있는 면적은 전극활물질에 비하여 매우 적으나, 전극활물질의 공극에 항상 액체전해질이 존재하므로 집전체와의 반응성이 또한 중요하다. 따라서 집전체도 전해질이 표면에서 산화·환원반응을 일으킬 수 있는 경로를 제공하고 있다.

리튬이온전지의 전해질에 의하여 전극의 계면에 생성되는 계면 생성물질의 조성은 사용하는 전해질, 전극의 종류에 따라 다양하나 Li₂CO₃, RO Li, ROCO₂Li, LiOH, LiF, Li₂O 등이 주종을 이루는 것으로 알려져 있다[14]. 이러한 계면생성물질의 전기화학적 특성은 리튬이온전지의 에너지밀도, 싸이클수명, 싸이클효율 등 전지 성능 결정에 매우 중요하며, 리튬이온의 전도 경로가 우수한 화합물이 생성되도록 하여야 한다. 또한 액체전해질은 넓은 작업전위 범위에서 산화·환원반응을 일으키지 않아야 한다. 즉 전위장이 매우 넓어 전극활물질뿐만 아니라, 집전체와의 반응성이 적어야 한다.

리튬이온전지용 Al 집전체의 전해질 조성에 따른 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 먼저 1M LiBF₄ EC:DMC(1:1)|Al 셀을 이용하여 측정된 cyclic voltammogram(CV)을 Figure 1에 나타내었다. 셀 조립 후 측정된 Al 집전체의 개로전압은 2.5~2.7 V(vs. Li/Li⁺)이었으며, 0.2~4.5 V 전위에서 측정된 4번의 싸이클에서 순환 횟수가 증가할수록 산화 및 환원전류가 감소하는 경향을 보인다. 이는 전해질 내에 미량의 불순물로 존재하는 O₂, H₂O, 용매 및 리튬염이 산화·환원반응에 의하여 Al 표면에 계면물질을 생성함으로써 안전한 보호막을 형성하여 더 이상의 반응이 진행되지 않거나, 전해질 속에 포함된 미량의 산소, 물, 이산화탄소 등이 반응에 의하여 모두 소진되어 더 이상의 반응이 진행되지 않는 것으로 볼 수 있다.

Figure 1의 첫 싸이클 CV의 1.6 V(vs. Li/Li⁺)에서 나타난 환원봉우리는 전해질 내에 미량 존재하는 산소의 환원반응에 의한 피크로 보이며, 그 반응은 다음과 같다[13]:

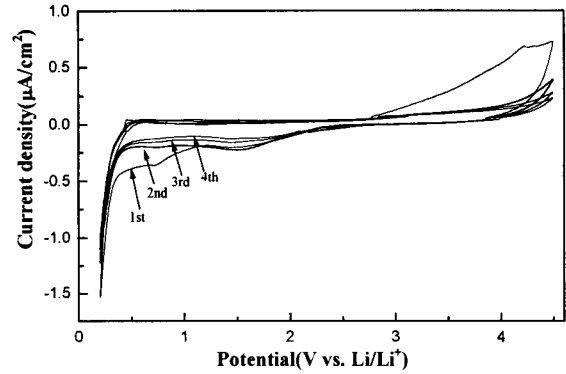
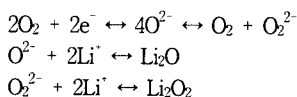
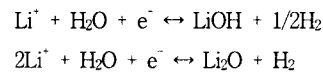


Figure 1. Cyclic voltammogram of Al current collector in 1 M LiBF₄ EC:DMC at sweep rate 0.5 mV/s.

즉 산소와 리튬이온의 환원반응에 의해서 Li₂O₂, Li₂O, Li₂O₂ 등이 생성될 수 있다. 또한 0.8 V 근처에 나타난 환원봉우리는 전해질 내에 미량 존재하는 물의 환원반응에 의한 것이며, 아래와 같은 반응에 의하여 LiOH, Li₂O 등이 생성된다.

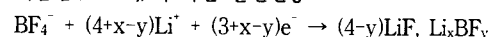


0.5 V 에서 보이는 환원봉우리는 리튬 이온이 환원전위 이하에서 전극표면에 단분자층의 리튬으로 석출되는 under potential deposition(UPD)에 의한 것으로 보이며, 0.3 V 이하에서 급격히 증가되는 환원전류는 리튬이온이 리튬으로 Al 금속표면에 석출되면서 Al 금속과 합금을 형성하는 것으로 보인다.

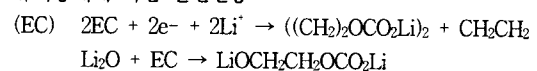
순환 전위를 반대 방향으로 전환하였을 때 0.4 V에서 보이는 산화봉우리는 리튬의 용해로 인한 것이며, 1.2 V 근처의 산화봉우리는 UPD 리튬의 stripping에(UPS Li) 의한 것으로 추정된다. 또한 1차 싸이클에서 3.0 V 이상의 전위에서 나타나는 강한 산화전류는 금속 Al의 산화반응에 의하여 표면에 Al 산화물(Al(OH)₃, Al₂O₃, Al₂O_x 등)이 생성된 것으로 판단된다. Al 산화물은 3.0 V 이상의 전위에서 보이는 산화전류의 세기가 1차 싸이클과 2, 3, 4차 CV의 전류세기와 비교해 볼 때 많이 감소한 것으로 보아, 매우 안정된 보호막을 형성한 것으로 판단된다.

연속된 CV에서 2, 3, 4차 싸이클의 횟수가 증가할수록 산화 및 환원전류는 1차 싸이클과 비교하여 점점 감소하고 있으며, 특히 산소(1.6 V) 및 수분(0.8 V)에 의한 반응은 이미 용액 내에 존재하는 이들의 양이 현저히 감소되어 더 이상 이들에 의한 환원반응은 진행되지 않고 있음을 알 수 있다. 그러나 2, 3, 4차 싸이클의 2.0 V 이하에서 나타나는 환원전류는 싸이클의 횟수에 상관없이 감소 폭이 증가하지 않는 것으로 볼 때, 이 반응은 유기용매와 리튬염이 Al 표면에서 지속적으로 환원되기 때문에 생성된 전류로 볼 수 있다. 따라서 Al 전극은 2.0 V 이하의 전위에 노출되면 항상 유기용매와 리튬염의 환원반응이 수반되며, 전해질의 환원반응이 일어나는 봉우리전위를 Figure 1의 CV에서 각 각 구분하기가 어려우나 다음과 같은 반응이 가능하다[14].

· 리튬염(LiBF₄)에 의한 환원반응:



· 유기용매에 의한 환원반응:



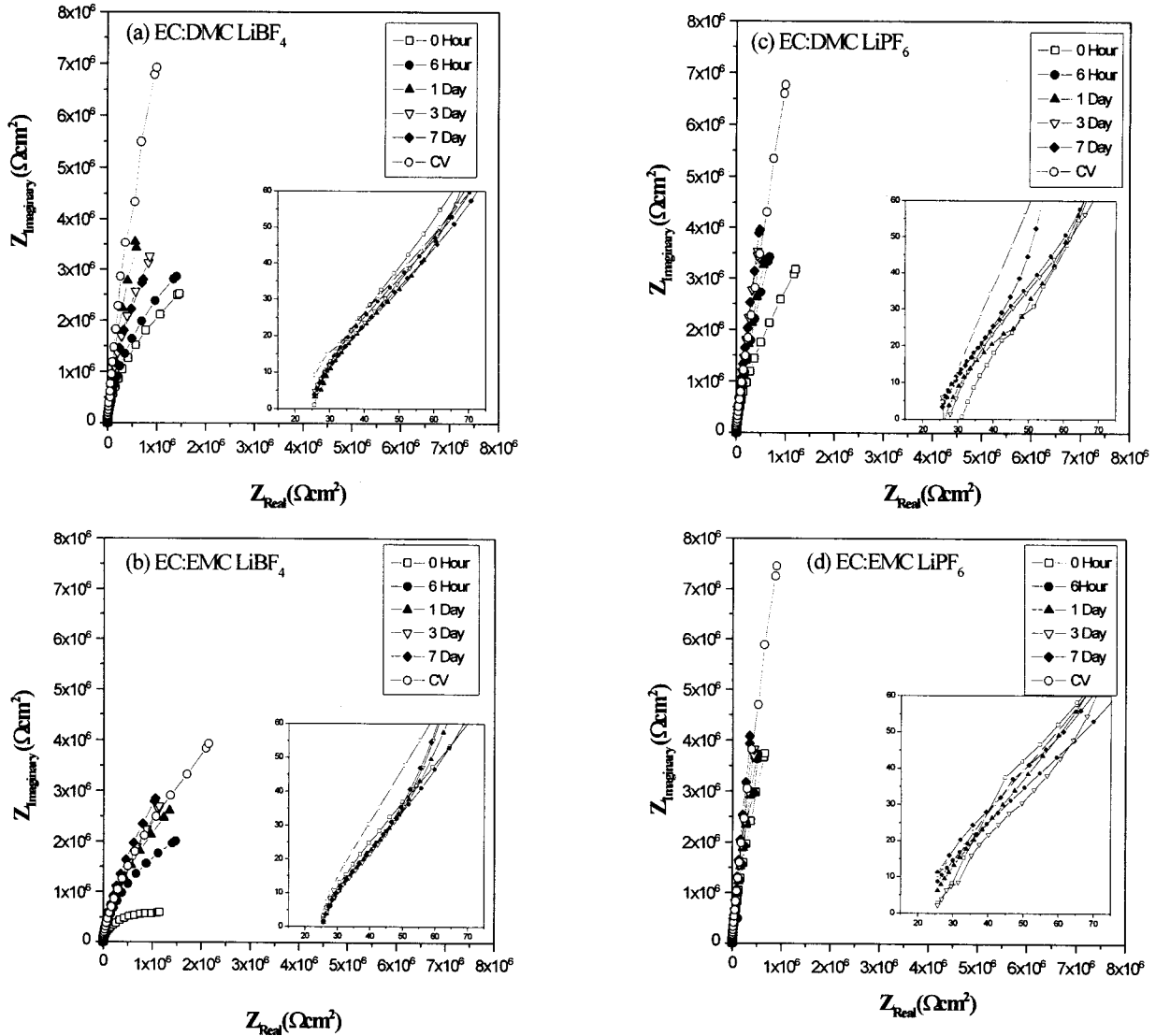
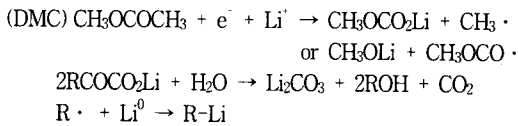


Figure 2. Cole-Cole plot for the Al current collector in four different electrolytes: (a) 1 M LiBF₄ EC:DMC, (b) 1 M LiBF₄ EC:EMC, (c) 1 M LiPF₆ EC:DMC, and (d) 1 M LiPF₆ EC:EMC with the lapse of time.



리튬염의 분해에 의해 생성된 LiF는 Li₂CO₃나 ROCO₂Li 계면 물질에 비하여 리튬 이온전도도 등과 같은 물성이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 카보네이트계 유기용매는 2.0 V 이하에서 환원반응을 일반적으로 일으키고 있으며, 이때 생성된 ROCO₂Li(R = CH₃, CH₃CH₂), Li₂CO₃ 계통의 화합물이 다른 계면생성물질(LiF, Li₂O, LiOH 등)보다 우수한 전기화학적 특성을 갖고 있는 것으로 알려져 보호 피막의 구실을 한다. 용매와 리튬염의 환원반응에 의하여 생성된 계면물질은 싸이클이 반복될수록 성장속도는 감소하지만 그 성장이 2.0 V 이하에서 중단되지는 않음을 알 수 있으며, 또한 한번 생성된 계면물질이 산화전위(2.0 V 이상)영역에서 산화되어 제거되지 않는 것으로 판단된다. 2, 3, 4차 CV에서 보는 바와 같이 4.0 V 이상에서 나타나는 산화전류는 집전체 표면에서 유기용매에

의한 산화반응이 계속 진행되고 있다는 것을 보여주며 리튬이온전지 충전 시 전위가 4.0 V 이상 유지되는 것은 바람직하지 않은 것으로 보인다.

Figure 2에 Al 집전체를 7일 동안 서로 다른 2성분계 혼합 전해질((a) 1 M LiBF₄ EC:DMC(1:1), (b) 1 M LiBF₄ EC:EMC(1:1), (c) 1 M LiPF₆ EC:DMC(1:1), (d) 1 M LiPF₆ EC:EMC(1:1))을 이용하여 시간함수(셀 조립직 후, 6시간, 1일, 3일, 7일 후, 7일 후 0.2~4.5 V 전위에서 3회의 CV 측정 후)로 임피던스를 측정 한 결과를 나타내었다. 작업전극을 Al 집전체로 한 3전극 셀을 이용하여 개로전압(2.5~2.7 V)에서 얻은 임피던스 측정 결과는 Li 이온 blocking 전극의 임피던스 특성을 보여 주고 있다. 즉 Al 전극에서 Li 이온의 전하이동반응은 일어나지 않으나, 벌크저항(R_s)과 Al 표면에 생성된 박막의 산화물 및 극미량의 계면물질에 의한 저항(R_i) 및 커패시턴스(C_i)의 병렬결합에 의한 제1 반원과, 국부부식에 대한 저항(R_p)과 전기이중층 커패시턴스(C_p)가 병렬로 결합된 반경이 매우 큰 제2의 반원으로 구성되어 있다(Figure 3 등가회로 참조). Figure 2에서 보는 바와 같이 R_iC_i에 의한 반원은 반경이

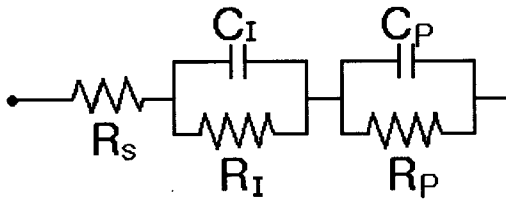


Figure 3. Equivalent Randles circuit for the Al current collector in the aprotic electrolytes.

매우 큰 $R_p C_p$ (제2 반원)의 영향으로 분명하게 구분되어 나타나지 않지만 고주파수 영역의 Cole-Cole plot에서 나타난 변곡점으로 보아 존재하는 것을 알 수 있다. Figure 2(a), (b)에선 제2 반원이 비교적 선명하게 나타나지만, Figure 2(c), (d)에서 보이는 임피던스 특성은 R_p 가 Figure 2(a), (b)의 저항보다 큰 반경으로 이루어진 직선에 가까운 반원으로 생각된다. 특히 1 M LiBF₄ EC:EMC(1:1) 전해질에서의 임피던스가 다른 종류의 전해질에 비하여 작으며, 이는 전하이동저항(R_p)이 다른 전해질과 비교하여 작아 특정한 전기화학반응(국부부식 등)이 Al 집전체에서 보다 쉽게 진행되고 있음을 알 수 있다. 그러나 개로전압에서 Al 표면에 일어나고 있는 전해질에 의한 산화·환원반응은 매우 미미하며, 전해질 내 존재하는 미량의 불순물에 의한 국부부식에 의한 반응으로 판단되며[15], 이러한 국부부식현상은 Al 집전체의 표면형상을 SEM으로 조사하여 확인하였다(Figure 6, 7, 8 참조). 임피던스 및 CV 실험을 마친 Al 집전체를 유기용매로 세척한 후 WDX 및 EDX를 이용하여 국부부식 부분의 염소, 불소, 인, 산소, 탄소 등 표면물질의 정량분석을 하였으나 계면생성물질이 매우 적어 염소를 포함한 다른 원소의 존재를 확인하기가 어려웠다. 특히 4회 정도의 CV 결과 전해질의 불순물에 의한 Al 표면의 국부부식정도가 심하지 않아 피트 부위의 정량이 힘들다, 같은 조건에서 국부부식정도가 Al 집전체보다 심한 Cu 집전체의 피트에선 다량의 염소이온이 검출된 것으로 보아 Al 집전체의 국부부식은 불산과 염소이온 등에 의한 것으로 판단된다. 특히 불산에 의한 국부부식을 확인하기 위하여 46% 불산 수용액을 유기용매(불산 농도: 약 2%)에 첨가하여 정전류실험을 한 후 분석한 Al 표면에 피트 형태의 국부부식이 진행되었음을 관찰할 수 있었다. 그러나 국부부식에 영향을 미치는 주된 요인은 전해질에 존재하는 불순물의 양이 매우 적어 향후 보다 정확한 정량분석이 필요할 것으로 보인다. 또한 국부부식 정도는 유리셀을 사용할 때가 플라스틱 셀을 사용할 경우 보다 심하며, 공기중에 실험에 사용한 Al 집전체를 방치하였을 때 국부부식이 증가하는 것으로 보아 용존 산소의 영향이 많은 것으로 판단된다.

리튬염 및 용매 종류에 따른 시간별 임피던스 변화는 모든 전해질 조성에서 시간이 경과할수록 임피던스가 증가하는 것으로 보아 Al 표면에서의 반응이 점점 감소하는 경향을 보이지만 국부부식 등으로 인하여 산화·환원반응이 완전히 중단되지는 않는 것으로 보인다. Figure 2(a), (b)와 Figure 2(c), (d)를 비교해 볼 때 LiPF₆ 염이 LiBF₄염보다 Al 전극에서의 산화·환원반응에 대한 임피던스가 크며, EC:EMC 용매의 전기화학반응에 대한 임피던스가 EC:DMC에 비하여 상대적으로 크다. Figure 2(d)의 LiPF₆ EC:EMC 전해질의 임피던스 결과는 R_p 가 다른 전해질에 비하여 매우 커, Al 전극에서 전하이동반응은 일어나지 않으며 단지 전기이중층에 의한 nonfaradaic 전류만 존재하는 blocking 전극의 전형적인 임피던스 특성인 직선으로 보인다. 즉 개로전압에서 LiPF₆ EC:EMC 전해질의 산화·환원반응에 대한 저항이 매우 큼을 알 수 있다. 특히 3사이클의 CV 후 측정된 임피던스는 4종류의 전해질에서 모두 2배 이상 임피던스가 증가한 것으로 보아 불활성의 계면 층(Al 산화물 층)이 형성되어 산화·환원반응에 대한 저항이 증가했음을 알 수

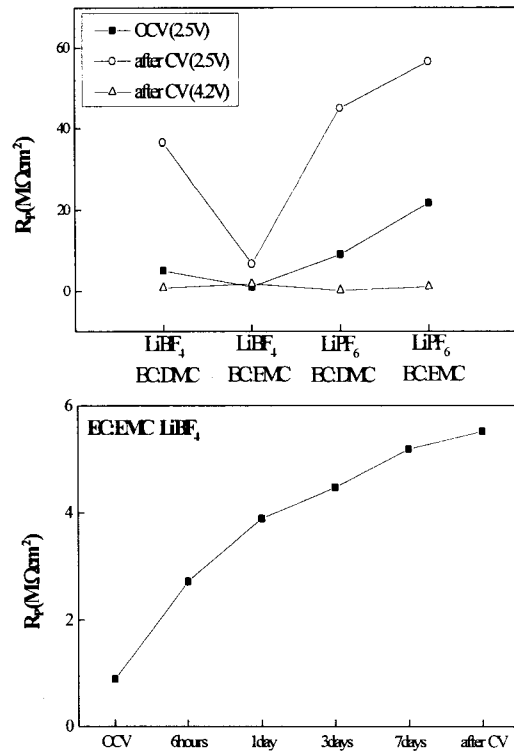


Figure 4. Variation of the pitting resistance(R_p) (a) at different applied bias potentials, (b) in function of lapsed time.

있으나 이미 시작된 국부부식이 중단되는 것으로 보기는 어렵다.

임피던스 특성을 정량적으로 고찰하기 위하여 Figure 3에 제시된 등가회로를 바탕으로 CNLS(complex nonlinear least squares) fitting법을 이용하여 셀 조립직후 개로전압(2.5 V), 3차례의 CV 실험 후 2.5 V 및 4.2 V에서 측정된 R_p 를 Figure 4에 도시하였다. Figure 4(a)에 제시된 바와 같이 세 차례의 CV 후 2.5 V에서의 임피던스가 모든 전해질에서 증가하였다. 그러나 세 차례의 CV 후 4.2 V에서 측정된 임피던스는 오히려 개로전압인 2.5 V에서의 그것보다 유사하거나 감소하였다. 즉 대부분의 LIB의 충전시 허용할 수 있는 고전위인 4.2 V에서 피팅에 의한 국부부식저항이 감소하며, 전해질의 산화반응이 증가하고 있음을 잘 알 수 있다. 또한 전하이동저항(R_p)과 병렬로 연결된 전기이중층 커패시턴스(C_p)의 실험치는 4~6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 보편적인 전기이중층 커패시턴스임을 알 수 있었다.

Al 집전체는 전해질내에서 시간이 경과함에 따라 임피던스가 조금씩 증가하는(Figure 4(b) 참조) 것은 Al 표면에 아주 미세한 계면물질(Li₂O, LiF, Li₂CO₃, ROCO₂Li 등)이 개로전압에서 생성되고 있음을 Cole-Cole plot의 변화로부터 추정할 수 있으며, 특히 3사이클의 순환전압전류실험을 행한 후 2.5 V에서 얻은 임피던스 결과는 미량의 계면물질이 Al 표면에 생성된 후 계면이 비교적 안정되었다는 것을 알 수 있다. 따라서 임피던스 결과로부터 Al 집전체의 전해질에 따른 안정성을 비교해 볼 때 LiPF₆ EC:EMC, LiPF₆ EC:DMC, LiBF₄ EC:DMC(1:1), LiBF₄ EC:EMC 순으로 우수한 것으로 판단된다.

4종류의 전해질에서 Al 집전체의 전위창을 조사하기 위하여 Figure 5에 0.2~4.5 V 전위범위에서 얻은 순환전압전류곡선을 각각 나타내었다. 서로 다른 4가지 조성의 전해질 특성이 매우 비슷하며 Figure 1에서 나타난 CV 특성과 유사하다. 즉 2.0 V 이하의 전위에서 반응에 참여한 다른 종류의 염인 LiPF₆ 리튬염은 환원반

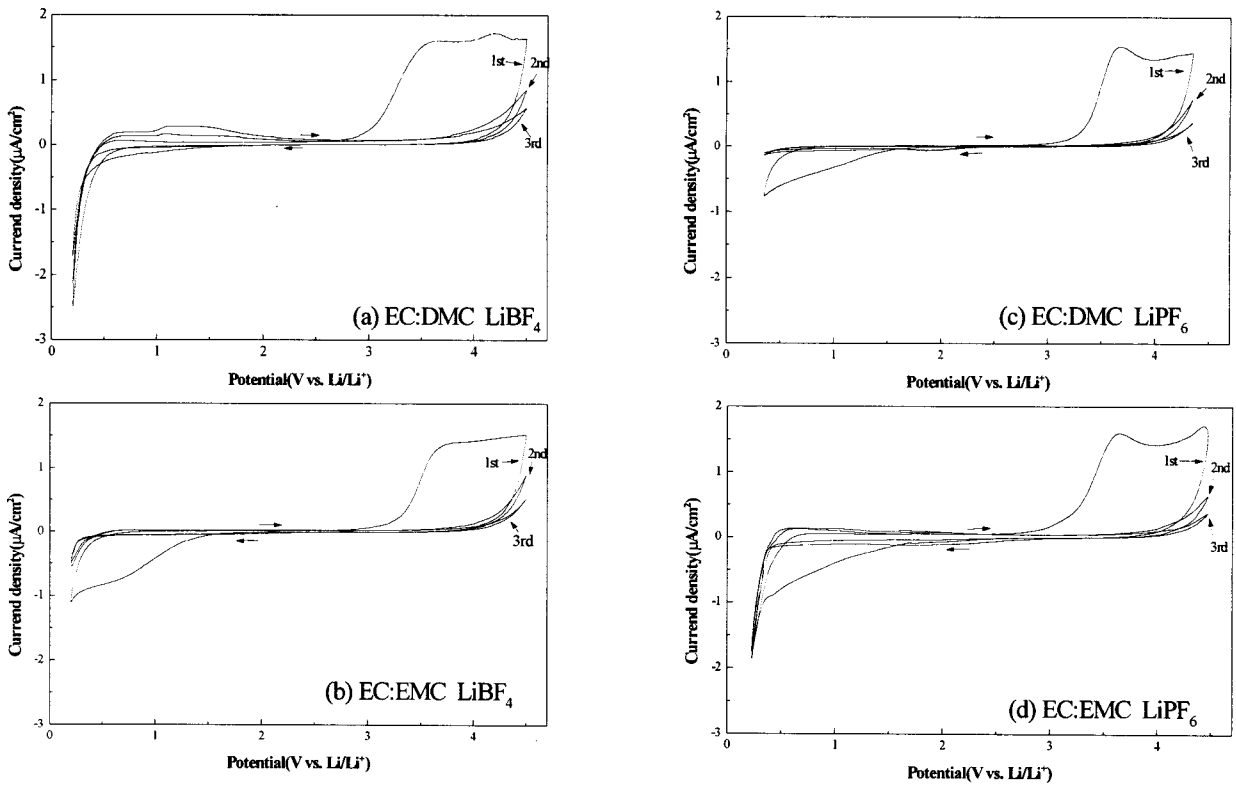


Figure 5. Cyclic voltammogram of the Al current collector in (a) 1 M LiBF₄ EC:DMC, (b) 1 M LiBF₄ EC:EMC, (c) 1 M LiPF₆ EC:DMC, and (d) 1 M LiPF₆ EC:EMC at potential ranges 0.2~4.5 V and scan rate 1 mV/s.

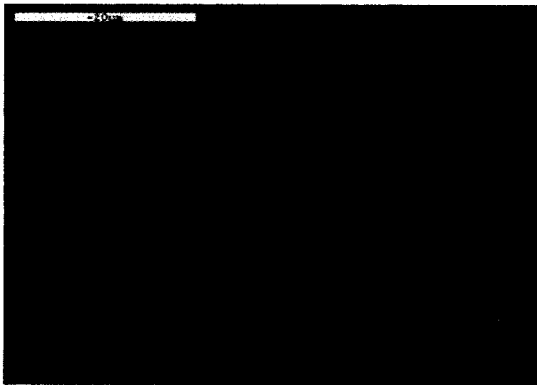


Figure 6. SEM micrograph of the bare Al current collector prior to electrochemical test(20 kV, 2000X).

응에 의하여 LiF, PF₅, HF, PF₃O, Li_xPF_{3-x}O 등과 같은 계면물질을 생성하며, EMC 또한 ROCO₂Li(R = CH₃, C₂H₅), ROH, Li₂CO₃ 등의 환원반응에 의한 표면물질이 생성된다[14]. 1.0 V 이하의 전위에서 나타나는 환원전류의 상대적 크기는 4 종류의 전해질에서 서로 조금씩 상이하다. 그러나 Al 집전체가 리튬이차전지에서 실제 노출되는 전위가 2.5~4.2 V인 점을 고려해 볼 때 저 전위의 CV 결과는 전해질의 선택에 큰 영향이 없을 것으로 보인다. 또한 3.0 V 이상에서 나타나는 산화전류의 크기도 비슷하여 CV를 이용하여 4 종류 전해질의 안정성을 판단하는 것은 어려우며, 임피던스 측정 결과를 이용하여야 될 것으로 판단된다. Figure 5의 첫 번째 사이클의 3.0 V 이상에서 나타나는 산화전류는 Al(OH)₃, Al₂O₃, Al₂O_xF_y, Al₂O_xP_y 등의 산화물이 Al 표면에 생성되는 것에 관련되

며, Al 표면 층을 EDX/WDX로 분석한 결과 Al, O, F, P가 주성분임을 확인할 수 있었다. 연속된 2, 3번째 사이클에서 산화전류의 크기가 4가지 전해질에서 모두 급격히 감소하였으며, 4.0 V 이상 전위에서 증가하는 환원전류는 피팅에 의한 부식반응과 전해질의 산화반응에 따른 전류에 기인되는 것으로 생각된다.

Al 집전체의 전기화학특성 실험 전 후의 표면 형상을 비교 분석하기 위하여 SEM을 이용하여 얻은 결과를 Figure 6 및 Figure 7에 각각 나타내었다. Figure 6에 제시된 전해질 용액에 침적시키기 전의 Al 집전체 표면은 비교적 깨끗한 상태인 것을 알 수 있으나, Figure 7에 나타난 7일 동안의 임피던스 및 3차례의 연속된 CV 실험 후 얻은 Al 표면형상은 전해질에 따라 상당한 차이를 보이고 있다. 특히 주목할 현상은 표면에 다수의 깊은 홈이 나타난 것을 볼 수 있다. 이러한 홈은 전형적인 피팅 부식에 의해서 나타나는 국부부식 현상으로 유기용매 내에 미량 불순물로 존재하는 불산 및 염소이온 등에 의한 것으로 판단된다[15]. 또한 Al 표면에 불균일하게 부분적으로 나타난 물질은 Al 산화물로 보이며 형상 또한 4종류의 전해질에서 모두 상이한 것으로 보아 반응성, 생성기구 등이 각각 다른 것으로 보인다.

국부부식에 의한 표면을 세밀히 관찰하기 위하여 Figure 8에 SEM 확대 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 국부적으로 심하게 부식된 피트를 관찰 할 수 있어 불산 및 염소이온에 의한 피팅 부식이 진행되었음을 확인할 수 있었으나, 수용액의 국부부식에서 관찰되는 둥근 형태의 피트는 발견되지 않는 것으로 보아 유기용매의 국부부식이 수용액의 그것과 다른 것을 알 수 있다.

리튬이온전지에서 양극의 집전체로 사용되는 Al 전극에 실제 인가되는 전위는 2.5 V에서 4.2 V의 전위범위이다. 따라서 2.5 V~4.2 V 전위범위에서 Al 집전체의 CV 특성을 조사하기 위하여 4종류의 전해질에서 얻은 CV를 Figure 9에 제시하였다. Figure 5의

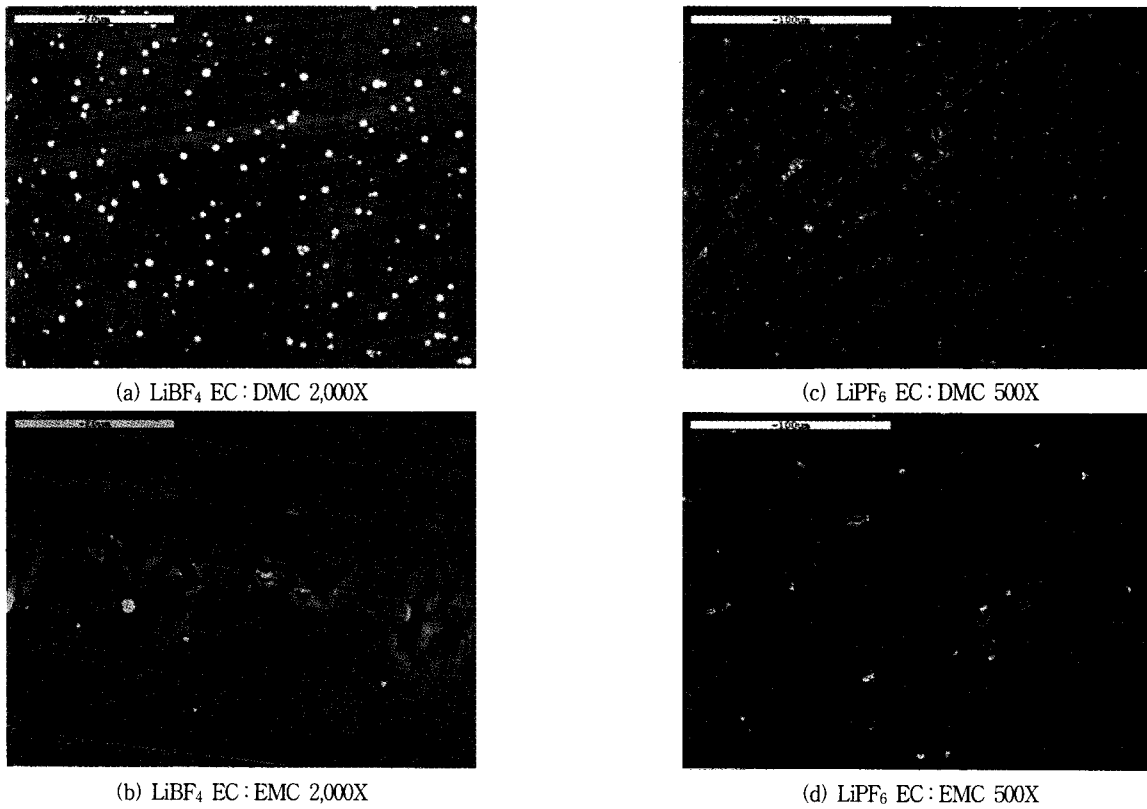


Figure 7. SEM micrograph of the Al current collector after electrochemical tests in (a) 1 M LiBF₄ EC:DMC, (b) 1 M LiBF₄ EC:EMC, (c) 1 M LiPF₆ EC:DMC, and (d) 1 M LiPF₆ EC:EMC.

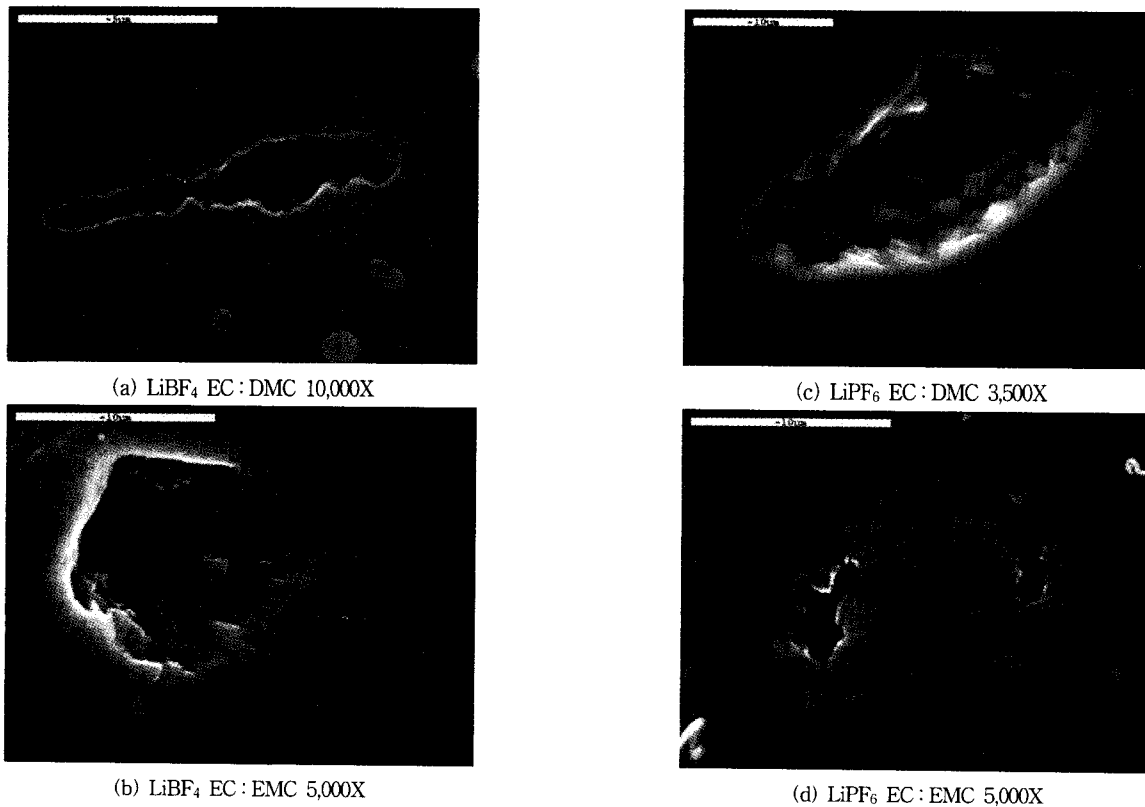


Figure 8. SEM micrograph of the Al current collector on the pitted area after CV measurements in (a) 1 M LiBF₄ EC:DMC, (b) 1 M LiBF₄ EC:EMC, (c) 1 M LiPF₆ EC:DMC, and (d) 1 M LiPF₆ EC:EMC.

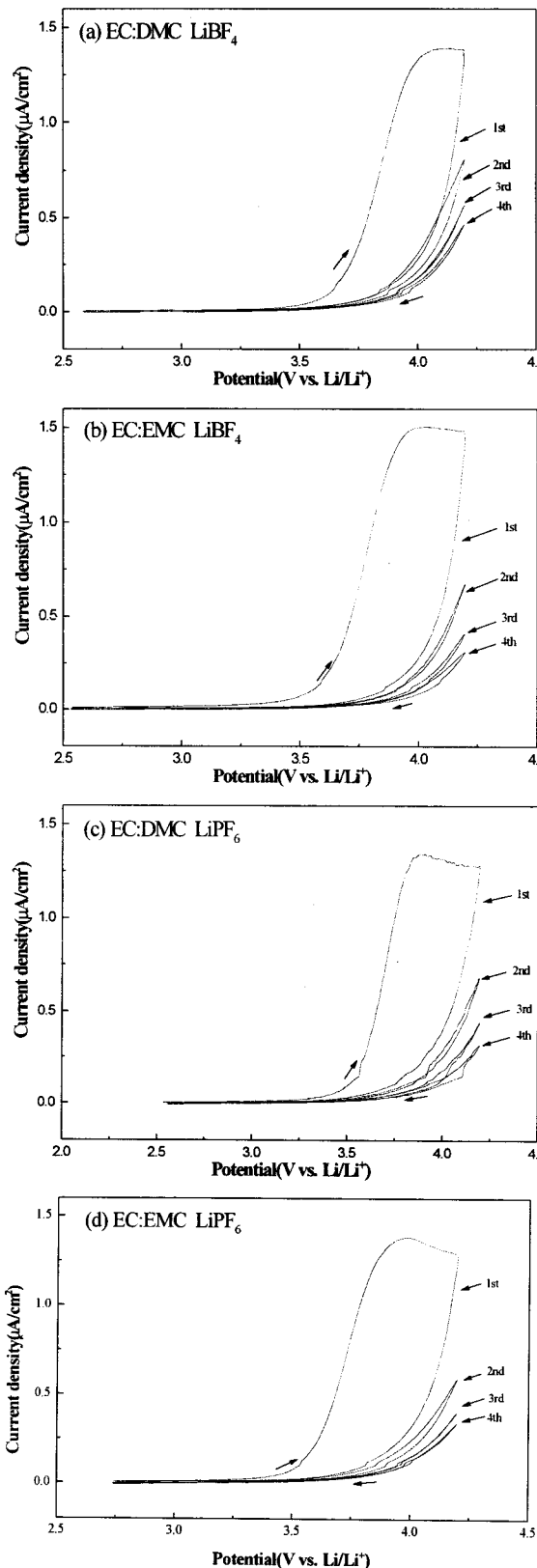


Figure 9. Cyclic voltammogram of the Al current collector in (a) 1 M LiBF₄ EC:DMC, (b) 1 M LiBF₄ EC:EMC, (c) 1 M LiPF₆ EC:DMC, and (d) 1 M LiPF₆ EC:EMC at potential ranges OCV~4.2 V and sweep rate 1 mV/s.

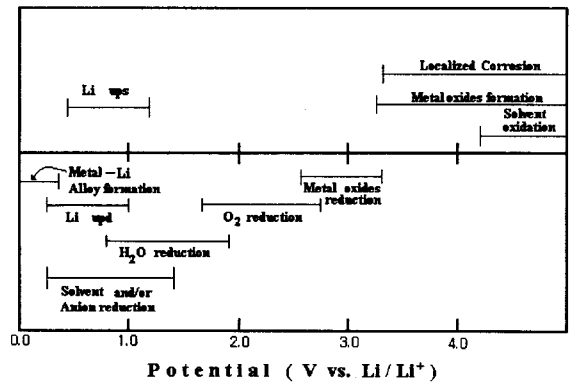


Figure 10. Redox reactions on Al current collector in Li ion batteries.

CV 결과와 일치함을 알 수 있으며, 사이클 횟수가 증가할수록 산화전류는 감소하여 전기화학적으로 안정한 계면을 생성하였음을 알 수 있으나, 4.0 V 이상의 전위에선 전해질의 산화반응 및 국부 부식이 지속적으로 일어남을 알 수 있다. 또한 임피던스 결과도 Figure 2와 동일하게 나타났다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때 리튬이온전지용 전해질의 Al 집전체 표면에서 일어날 수 있는 가능한 산화·환원반응을 Figure 10과 같이 요약하여 나타낼 수 있다. 그림에서 제시된 바와 같이 전해질 내 미량으로 존재하는 물, 산소는 대부분 첫 번째 사이클에서 소진되어 계면물질을 생성하며, 리튬이차전지의 충방전시 0.1~1.5 V의 전위에 노출되는 음극표면에선 리튬염과 전해질의 환원반응에 의한 계면물질이, 3.0~4.2 V의 전위가 인가되는 양극에선 산화반응에 의한 계면물질이 생성된다. 특히 전해질내 소량 존재하는 불산 및 염소이온 등에 의하여 국부부식이 일어나며 Al 집전체는 4.0 V 이상의 산화전위에 노출되면 국부부식 및 전해질의 산화반응이 현저히 증가할 것으로 판단된다.

4. 결 론

리튬이온전지용 Al 양극 집전체와 비수용성 전해질의 전기화학적 특성을 연구하기 위하여 1 M LiBF₄ EC:DMC, 1 M LiBF₄ EC:EMC, 1 M LiPF₆ EC:DMC, 1 M LiPF₆ EC:EMC의 네 가지 전해질의 CV 및 임피던스 특성을 조사하였다. 전해질 내 미량 존재하는 불순물(H₂O, O₂, HF, Cl⁻ 등)에 의한 산화·환원반응이 4종류의 전해질에서 모두 진행되어 계면물질을 생성하며, 리튬염 및 전해질 또한 일정 전위 범위에서 Al 집전체와 반응하는 것을 알 수 있었다.

Al 집전체는 비교적 넓은 전위창(0.5~4.1 V)에서 4 종류 전해질에 비교적 안전하며 EC:EMC 용매가 EC:DMC 용매보다, LiPF₆ 리튬염이 LiBF₄보다 전기화학적 특성이 우수한 것으로 판단된다. 그러나 4종류의 전해질에서 불순물로 존재하는 소량의 불산 및 염소이온 등으로 인하여 Al 집전체가 고 전위에 노출된 후 국부부식이 진행되었다.

감 사

본 연구는 계명대학교 비사연구비 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. Larcher, M. R. Palacin, G. G. Amatucci, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 408(1997).
2. J. B. Bates, D. Lubben, N. J. Dudney, and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L149(1995).
3. T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994).
4. B. Garcia, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, and N. Baffier, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1179(1997).
5. H.-K. Park, W. H. Smyrl, and M. D. Ward, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1068(1995).
6. Y. Matsuda, M. Morita, and M. Ishikawa, *J. Power Sources*, **68**, 30(1997).
7. Z. X. Shu, R. S. McMillan, J. J. Murray, and I. J. Davidson, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L161(1995).
8. D. Aurbach and H. Gottlieb, *Electrochimica Acta*, **34**, 141 (1989).
9. A. Kominato, E. Yasukawa, T. Ijuuin, H. Asahina, and S. Mori, *J. Power Sources*, **68**, 471(1997).
10. D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, O. Abramson, and M. Ben-Zion, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 687(1995).
11. K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraiishi, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 340(1995).
12. E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047(1979).
13. K. Naoi, M. Mori, Y. Naruoka, W. M. Lamanna, and R. Atanasoski, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 462(1999).
14. D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, and E. Granot, *J. Power Sources*, **68**, 91(1997).
15. J. W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S. J. Lucero, D. E. Peebles, J. A. Ohlhausen, and W. R. Cieslak, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 448(1999).