Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 5, No. 3, 2002, 159-163

리튬 금속 음극의 첨가제 효과에 따른 전기 화학적 특성에 관한 연구

조성미† · 조원일 · 조병원 · 주재백* · 손태원*

한국과학기술연구원 나노환경연구센터, 홍익대학교 화학공학과*

(2002년 7월 11일 접수 : 2002년 8월 29일 채택)

A Study on the Electrochemical Properties for Effect of Additive of the Lithium Metal Anode

S. M. Cho†, S. W. Lee, B. W. Cho, W. I. Cho, J. B. Ju*, and T. W. Sohn*

Korea Insiitute of Science and Technology(KIST), Dept. Chemical Engeering, Hong-Ik Univercity

(Received July 11, 2002 : Accepted August 29, 2002)

초 록

리튬 이차 전지에서 음극으로 리튬 금속은 매우 높은 에너지 밀도를 가지고 있으나 짧은 충방전 수명, 안정성 결여 및 고율 충방전특성 불량 등의 단점을 가지고 있다. 이는 리튬금속과 전해액의 반응에 의해 표면보호막의 형성, 침상리튬 생성, 음극 표면적의 증가로 인한 리튬석출의 불균일성에 기인되어 싸이클 효율과 수명이 저하된다. 본 연구는 전해액에 첨가제 benzene, toluene, tetramethylethylenediamine를 넣어 줌으로 전지 테스트에서 싸이클 효율과 수명이 향상됨을 확인 할 수 있었다. Impedance 측정결과 필름 저항의 감소와 전하전이 저항의 증가로 전해액의 첨가제가 리튬 표면에 새로운 층을 형성시킴으로서 이런 구성물들이 리튬과 전해액과의 반응성을 억제시킴과 동시에 리튬이 특이적으로 표면에 흡착되어 리튬의 석출 형태가 향상된 것으로 사료된다.

Abstracts: The use of lithium metal anode at lithium metal secondary battery can provide the very high energy density. Nevertheless, there are some problems that are short cycle life, lack of safety and poor thermal stability. Cycle life and cycling efficiency decline due to passivating films, dendritic lithium and increasing surface film by the reaction of lithium metal and electrolyte. This work investigated the additive effect of benzene, toluene, tetramethylethylenediamine, into the electrolyte. The cycling efficiency and cyclability are improved. The reason is confirmed by decreasing film resistance and increasing polarization resistance at AC impedance analysis. Electrolyte additive has a relatively less reactivity than electrolytes lithium and is adsorbed on lithium leading to suppression of the reaction between the electrolyte and lithium as well as an improvement in the lithium deposition mophology.

Key words: Lithium metal anode, Dendrite, Additive

1. 서 론

전기자동차, load leveling, 컴퓨터, 휴대폰, 캠코더를 포함한 다양한 휴대품과 같은 새로운 응용분야의 빠른 개발로 인해 높은 에너지 밀도를 가진 이차전지가 필요하다. 전지는 미래 전자정보산업을 이끌어갈 부품 중의 하나로서, 특히 전자 정보기기가 portable화 되는 추세를 보임에 따라 고성능의 소형 이차전지 개발이 절실히 요구되고 있다.

전지가 고성능이냐 하는 것은 에너지 밀도(Wh/kg, Wh/l)로 나타낼 수 있다. 리튬(금속)전지 > Li-ion, Li-ion polymer 전지 > Ni-Cd > Lead-Acid 으로 리튬금속은 3860 mAh/g이라는 비용량 및 금속 중 가장 가벼운 금속으로 표준전극전위가 -3.045 V (SHE)인 가장 낮은 전기음성도를 갖고 있기 때문에 양이온을 형성하기 가장 쉬운 전자를 공여하는 음극재료이다.

리튬 이차 전지(lithium secondary battery)는 전해질 형태에 따라 유기용매 전해질을 사용하는 리튬금속전지 및 리튬이온전지와 고체고분자 전해질을 사용하는 리튬고분자전지로 나눌 수 있다. 리튬금속전지(lithium metal battery)는 리튬금속을 음극으로 사용하는 것으로서 충방전시 리튬의 석출, 용해(deposition/dissolution)로 인하여 리튬금속의 부피변화와 리튬금속에서 국부적으로 침상리튬의 석출이 일어남으로 인해 전지단락의 원인이 되어 낮은 싸이클 수명 및 안전성이 낮아 상용화에 어려움을 겪고 있다.

리튬 금속 이차전지의 실현관건은 활성인 리튬금속의 반응성을 억제하여 수지상이나 dead Li의 발생이 없는 균일하고 평활한 리튬석출 형태를 실현하는 것과 전지내부 온도가 상승하는 경우에 대한 전지의 열안정성을 확보하는데 있다.

본 연구는 전해액 중 첨가물을 넣어 리튬과 전해액의 반응

†E-mail: esm-ise@hanmail.net

성을 저하시켜 리튬과 반응하지 않는 것을 특이적으로 표면에 흡착시켜 리튬과 전해액과의 반응을 억제하는 방법으로서 리튬 금속전지의 높은 싸이클 효율과 수명을 향상시키고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 전극의 제조

전지 조립은 Dry room (상대습도 ≤3%)에서 반 전지를 제작하였다. 분리막으로 poly-propylene(PP, Cellgard)와, 전해질은 용매로 ethylene carbonate(EC), ethyl methyl carbonate (EMC) solution과 리튬염 lithium hexafluorophosphate($LiPF_6$)를 일정 비율로 혼합한 1 M $LiPF_6$/EC : EMC(1 : 2)혼합액에 첨가제 benzene, toluene, tetramethylethylenediamine(TMEDA), 2,5-dimethylfuran(DMF)를 농도별(ppm)로 넣은 것을 전해질로 사용하여 anode로 lithium metal과 cathode로 $LiCoO_2$를 적층하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

2.2. 전기화학적 분석

충·방전 실험은 Maccor사의 charge/discharge cycling system을 사용하여 정전류법(galvanostatic)으로 충·방전 싸이클의 용량 및 효율을 확인하였으며, Zahner IM6를 이용하여 AC-impedance측정을 통해 각각의 전극 계면의 저항 특성(solid electrolytes interphase; SEI)을 파악하고 전지 반응이 진행되면서 전극의 임피던스가 변화하는 특성을 고찰함과 동시에 리튬 이온의 확산 및 반응 속도론적인 부분까지 고찰하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 충방전 효율

리튬 금속 전극의 첨가제 효과에 따른 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 넣었을 때와 첨가제를 benzene, toluene, TMEDA, DMF로 하고 첨가제 농도별로 전해액을 제조하여 정전류법(galvanostatic)으로 충방전 효율을 측정하였다. 먼저 Fig. 1에서와 같이 일반적으로 유기용매 사용에 있어서 주로 사용되는 주용매와 저점도 용매로 1 M $LiPF_6$/PC : EMC(1 : 2) 혼합액과 1 M $LiPF_6$/EC : EMC(1 : 2) 혼합액을 비교하여 시험한 결과 전해액으로 1 M LiPF6/EC : EMC가 높은 싸이클 효율을 나타내었다. Fig. 2은 1 M $LiPF_6$/EC :EMC(1 : 2)에 첨가제 benzene,

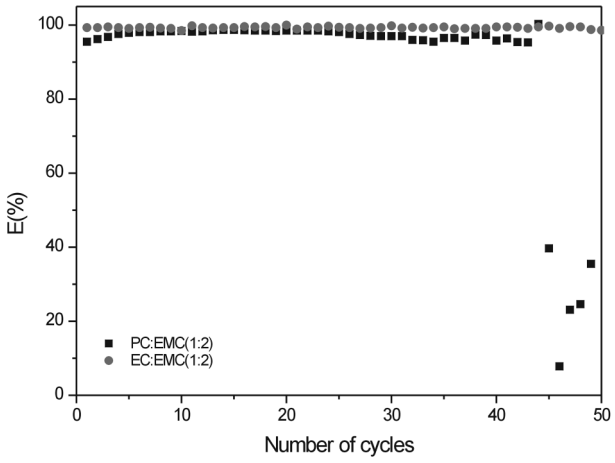


Fig. 1. Cycling efficiency of 1 M in PC : EMC (1 : 2) and EC : EMC (1 : 2).

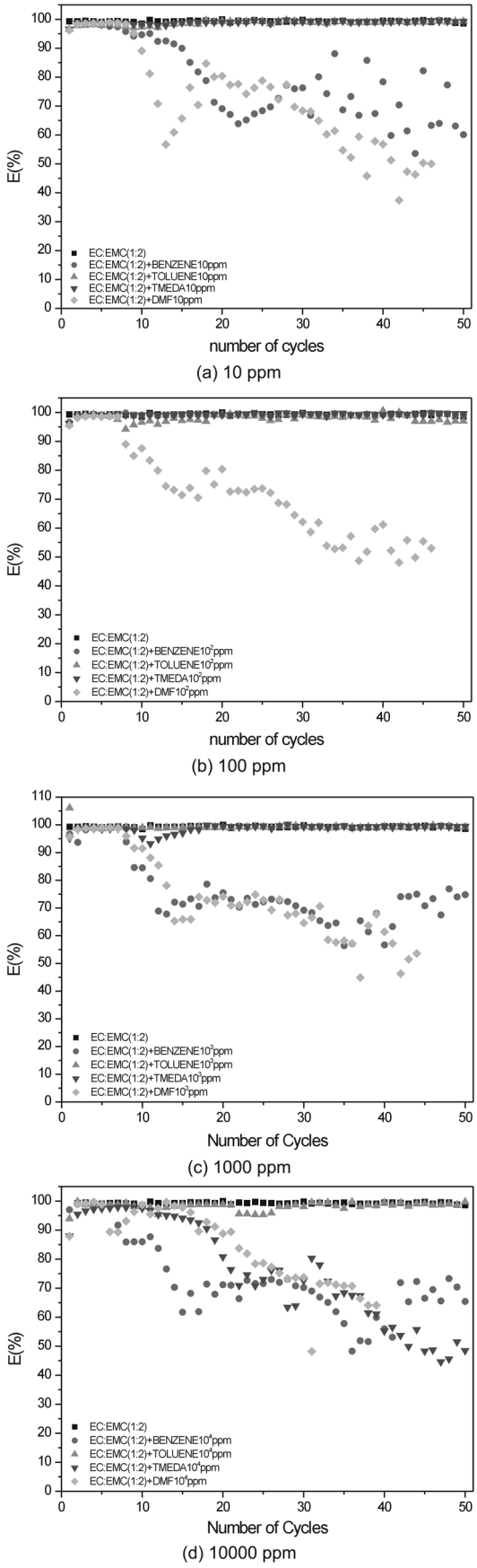


Fig. 2. Cycling efficiency on concentration of additive - (a) 10 ppm, (b) 100 ppm, (C) 1000 ppm, (D) 10000 ppm.

toluene, TMEDA, DMF에 각각 10, 100, 1000, 10000 ppm 농도의 효율을 나타낸 것으로 100 ppm 농도 범위에서 균일한 99.5% 이상의 좋은 효율을 나타내었고, 각 각의 첨가제의 최적 농도 범위는 benzene은 100 ppm, toluene 1000 ppm, TMEDA 100 ppm이었다.

3.2. 리튬 전지의 싸이클 특성

Fig. 3은 C/3에서 1 M $LiPF_6$가 들어있는 PC:EMC(1:2) 전해질과 EC:EMC(1:2) 전해질의 싸이클에 따른 방전용량을 나타낸 것으로 1 M $LiPF_6$ in PC:EMC(1:2) 전해질이 들어간 전지의 방전용량이 24회부터 감소하는 반면 1 M $LiPF_6$ in EC:EMC(1:2) 전해질이 들어간 전지는 우수한 싸이클 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 EC(ethylene carbonate) based 전해질이 더욱 안정한 SEI film을 형성시키기 때문에 PC가 첨가된 전해질보다 안정한 싸이클 특성을 나타내는 것으로 판단된다. Fig. 4는 1 M $LiPF_6$가 들어있는 EC:EMC 전해액에 첨가제 benzene, toluene, TMEDA, DMF의 10, 100, 1000, 10000 ppm 농도 범위에서의 싸이클에 따른 방전용량을 나타낸

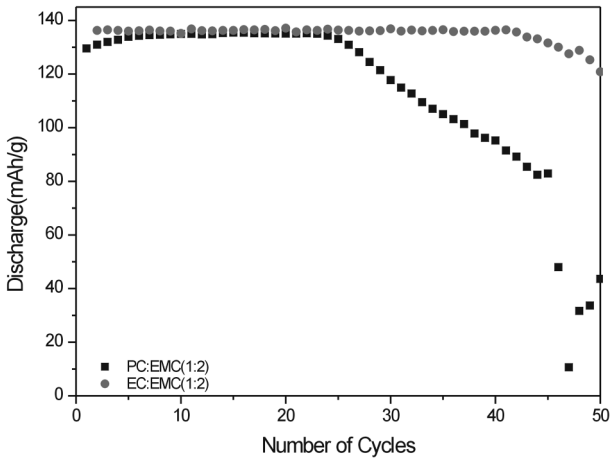


Fig. 3. The discharge capacity 1 M $LiPF_6$ in PC:EMC(1:2) and EC:EMC (1:2).

것이다. 첨가제가 없는 1 M $LiPF_6$ EC:EMC (1:2) 전해액에서는 42회부터 방전용량이 감소하기 시작하였으며, 10 ppm 농도 범위에선 TMEDA가 안정한 싸이클 특성을 보이며, 100 ppm 농도 범위에서는 benzene, TMEDA와 1000 ppm 범위에선 toluene이 136 mAh/g이상의 균일한 방전용량과 싸이클 수명이 향상됨을 확인할 수 있었다.

3.3. 이온 전도도 측정

향상된 싸이클 효율, 싸이클 특성을 나타낸 최적 첨가제 농도에서의 이온 전도도를 Table 1에 나타내었다. 첨가제를 사용한 경우 일부의 첨가제는 이온전도도가 약간의 상승하는 반면 나머지는 저하됨을 알 수 있었다.

3.4. 계면특성

Fig. 5는 1 M $LiPF_6$/EC:EMC(1:2) 전해액에 대하여 최적 첨가제의 종류 및 농도에 따른 초기 평형전위에서의 임피던스를 Nyquist plots으로 나타낸 것으로 전해액에 첨가제를 사용한 경우 적은 임피던스 값을 나타냄을 알 수 있었다. 이로서 첨가제를 넣은 전극에 생성되는 피막이 더 안정함을 판단할 수 있

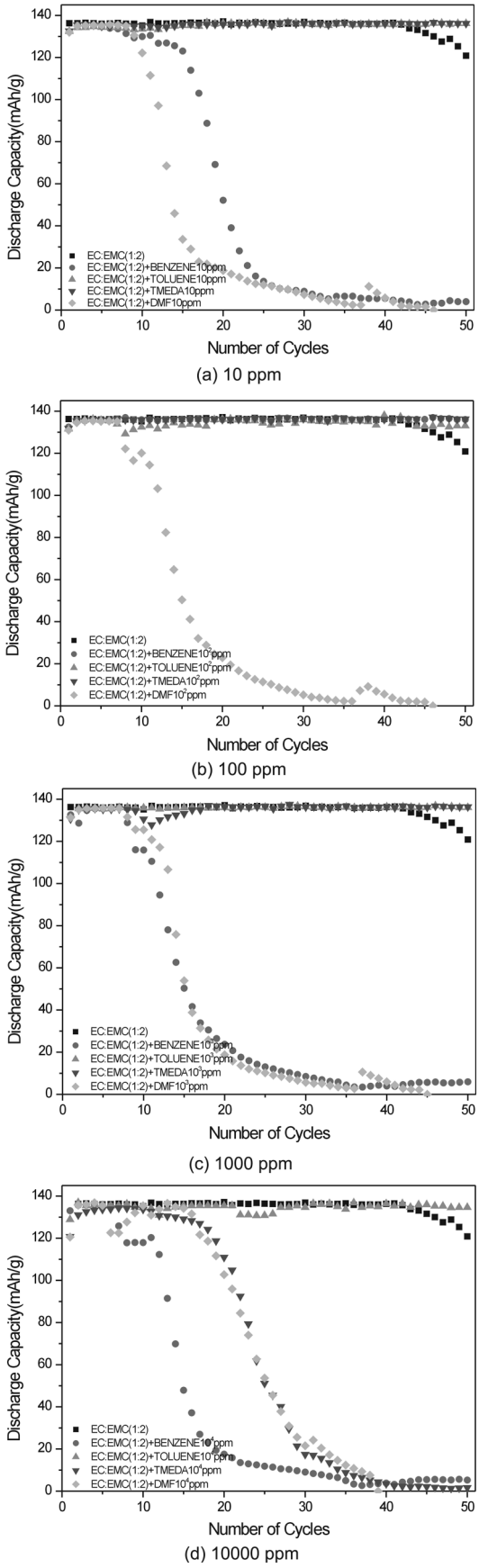


Fig. 4. The discharge capacity on concentration of additive - (a) 10 ppm, (b) 100 ppm, (C) 1000 ppm, (D) 10000 ppm.

Table 1. Ionic conductivity of electrolytes.

Additive (ppm)	Conductivity (S/cm)
No additive (0)	1.01×10^{-3}
Benzene (10^2)	1.02×10^{-3}
Toluene (10^3)	1.07×10^{-3}
TMEDA (10^2)	9.16×10^{-4}
DMF (10^3)	9.40×10^{-4}

*Electrolyte : 1 M $LiPF_6$ in EC : EMC(1 : 2)

다. 50 사이클 후의 임피던스는 첨가제가 안 들어간 전극은 전체 저항이 가장 컸고, 첨가제를 넣은 것은 Table 1에서와 같이 전해액의 이온 전도도가 저하되어 필름 저항(Rf)이 감소되고 전하전이저항(Rct)이 증가됨을 알 수 있는데, 이는 전해액의 첨가제가 리튬의 반응성을 억제시킴과 동시에 리튬이 특이적으로 표면 흡착되어 리튬의 석출 형태가 향상된 것으로 사료된다.

3.5. Scanning Electron Microscopy(SEM)

Fig. 6은 SEM을 이용하여 전해액에 최적 농도의 첨가제를 사용한 경우의 50 싸이클 후 의 리튬 금속 음극의 표면을 형상을 2000배율로 확대하여 관찰한 것이다. benzene, toluene, TMEDA첨가제를 넣었을 때가 리튬 이온의 반응성이 억제되어 입자 크기가 감소됨을 알 수 있었다. 그러나, 첨가제 DMF를 넣은 것은 첨가제를 안 넣었을 때와 마찬가지로 dead lithium이 관찰된다.

4. 결 론

리튬 이차 전지 음극용 리튬 금속 전극 전해액 첨가제에 따른 표면 분석 및 전기화학적 특성 분석 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

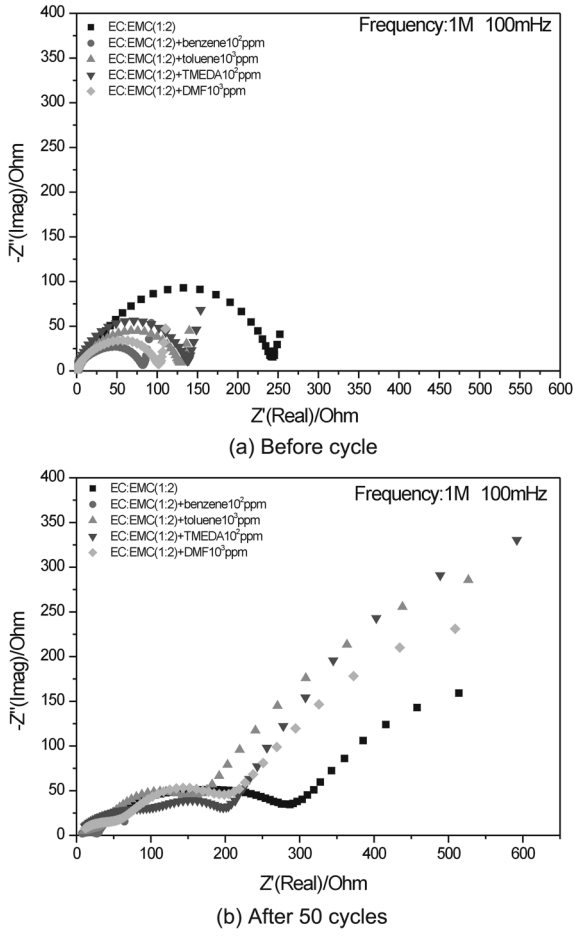


Fig. 5. Electrochemical Impedance Spectroscopy of electrodes - (a) before cycle, (b) after 50 cycles.

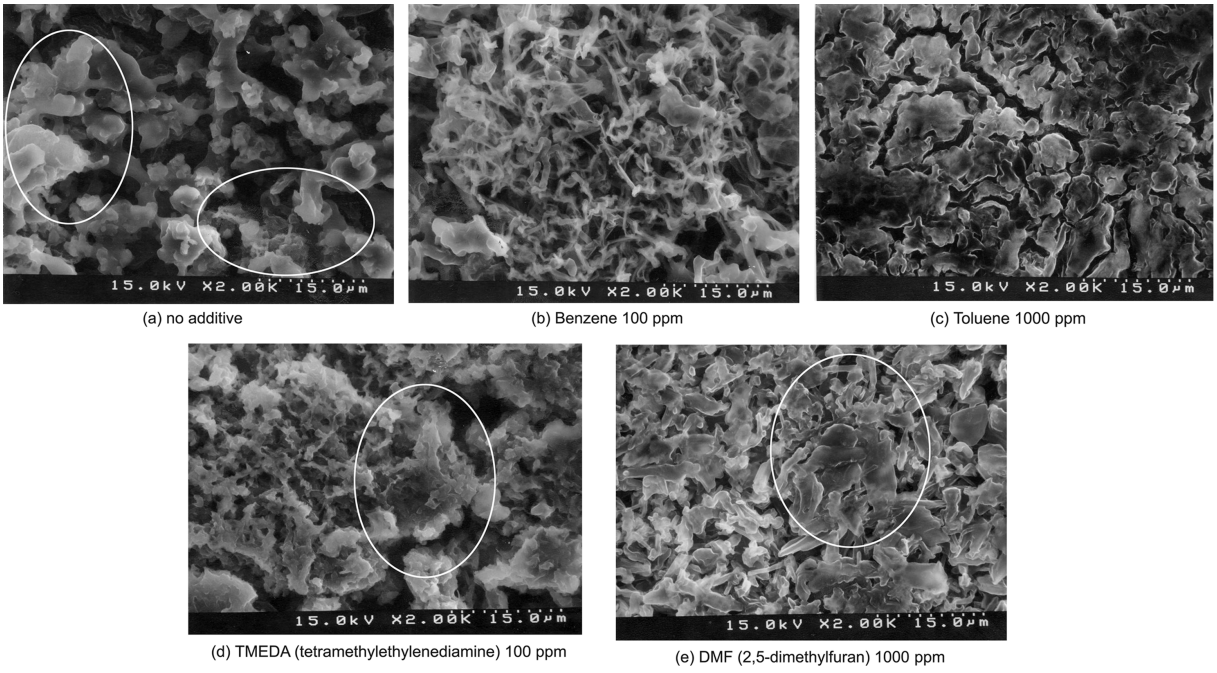


Fig. 6. SEM images - (a) no additive, (b) benzene 100 ppm, (c) toluene 1000 ppm, (d) TMEDA(tetramethylethylenediamine) 100 ppm, (e) DMF(2,5 dimethylfuran) 1000 ppm.

1. 전지의 싸이클 특성으로부터 충방전 효율은 100~1000 ppm에서 최적을 나타냈으며, 첨가제가 안 들어간 전해액에서의 방전용량이 42회부터 점차 감소하기 시작하였으나, 전해액에 첨가제가 들어감으로서 리튬이온의 석출형태가 개선되어 136 mAh/g 이상의 균일한 방전용량 및 싸이클 수명이 향상됨을 확인할 수 있었다.

2. 이온 전도도는 전해액에 첨가제를 넣음으로 인해 benzene, toluene은 약간 감소, TMEDA, DMF는 상승됨을 확인할 수 있었다.

3. Impedance는 필름 저항의 감소와 전하전이 저항의 증가로 전해액의 첨가제가 리튬 표면에 새로운 층을 형성시킴으로서 이런 구성물들이 리튬과 전해액과의 반응성을 억제시킴과 동시에 리튬과 반응하지 않는 것을 표면에 특이적으로 흡착시켜 리튬의 석출 형태가 향상되어 전극의 싸이클 수명이 증대된 것으로 판단된다.

4. 전지반응 50 싸이클 후의 리튬 음극 표면을 SEM images로 관찰한 결과 첨가제 benzene, toluene, TMEDA를 넣어 줌으로 인하여 입자 크기가 감소됨에 따라 싸이클 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 그러나, 첨가제 DMF는 첨가제 효과로 싸이클 특성을 향상시키지 못함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. K. Saito, Y. Nemoto, S. Tobishima, J. Yamaki, Journal of power sources 68, 476-479(1997).
2. M. Mrita, S. Aoki, Y. Matsuda, Electrochemica Acta 37, 119(1992).
3. M. Yoshio, H. Nakamura, K. Isono, Ito, Holtstleither, Prog. Batteries Solar Cells 7, 271(1998).
4. Zen-ichiro Takehara, Journal of power sources 68, 82-86(1997).
5. Jun-ichi Yamaki, shin-ichi Tobishima..etc, Journal of power sources 74, 219-277(1998).
6. Yoshiharu Matsuda, Masaaki Sekiya, Journal of power sources 81-82, 759-761(1999).
7. Doron Aurbach, Alexander Schechter, Electrochemica Acta 46, 2395-2400(2001).
8. Donon Aurbach, Journal of Power Sources 89, 206-218(2000).