

리튬이온 전지의 초기 흡착 거동 해석

정철수* · 이도원

서울시립대학교 화학공학과, 서울 130-743

(2007년 2월 6일 받음)

리튬이온 제조공정에서 전해질 주입 후 반드시 거쳐야 하는 숙성공정은 일반적으로 별로 중요하게 다루어 지지 않고 있다. 왜냐하면 전지 숙성공정이 전지성능에 영향을 주는 인자에 대하여 그다지 깊이 있게 연구가 되어있지 않기 때문이다. 하지만 숙성공정 중에 나타나는 OCV 변화는 전해질 내에 포함되어 있는 성분이 전극으로 전기화학적 흡착되어 나타나는 현상으로 SEI 피막 형성에 매우 중요한 역할을 하게 된다. 이에 본 연구에서는 숙성기간 중에 변하게 되는 OCV와 SEI피막의 관계, 그리고 전지성능과의 연계에 대하여 깊이 있게 논의하고자 한다.

주제어 : 숙성 공정, 리튬이온전지, 전해질, 전기화학적 흡착, 리튬염

I. 서 론

리튬 이온 이차 전지가 각광을 받기 시작한 것은 휴대폰이나 노트북 등 모바일 기기의 사용이 점차 일반인들에게 까지 확대되기 시작한 1990년대 접어들면서부터이다. NiCd, NiMH 등 이차전지에 대한 이론적 연구에 있어서는 미국과 유럽 등에서도 활발하게 연구/개발 및 상업화가 진행되어 왔었지만, 1990년도부터 시작된 상업화가 되기 시작한 리튬이온 이차전지에 있어서는 일본이 주역이었다. 이러한 경향은 1990년대 내내 지속되어 온 일본의 경제적 침체기임에도 불구하고 전 세계적으로 휴대폰, 노트북, 전동기기, HEV자동차 등 모바일 관련 전자산업이 지속적으로 성장할 수 있는 계기가 되었다고 해도 과언이 아니다. 2000년부터는 삼성 SDI, LG화학 등의 참여로 인해, 리튬이온 전지 관련 모바일 에너지 시장은 일본 독주에서 점차 한국의 세력을 확대시켜 나가고 있다. 그러나 불과 7년밖에 지나지 않은 현 시점에서 살펴보면, BYD를 필두로 하여 40여 개의 이차전지 업체가 활약하고 있는 중국에 이미 생산량으로 압도당하고 있으며, 리튬이온 전지를 개발하기 시작한 지 10여년이 지났지만, 아직도 리튬이온 전지 관련 제반 시설 및 소재들의 대부분은 국산화를 이루고 있지 못한 것이 작금의 현실이다. 우리의 이차전지 산업이 이렇게 열악한 이유는 이차전지 관련 제반 기술들이 일본에 비해 매우 열악할 뿐만 아니라, 중국의 풍부한 자원과 낮은 인건비에서 창출될 수 있는 경쟁력에도 뒤쳐지기 때문이다.

그럼에도 불구하고 이차전지 관련 연구가 지속적으로 진

행되어야 하는 이유는, 모바일 어플리케이션이 일상생활에 급속하게 확대되고 있는 시점에서 이차전지의 시장성은 매우 희망적이기 때문이다. 따라서 이제라도 우리에게도 이러한 이차전지 관련 제반 기술들의 균형 있는 발전이 요구된다고 할 수 있다.

본 논문에서는 관련 분야의 관심을 확대해 나가기 위한 의미에서, 리튬이온 전지에 적용되는 전해질 부문에 대하여 논의해 보고자 한다. 리튬이온 전지에서 전해질의 역할은 리튬이온의 이동(고율, 저온 특성), 리튬이온 전지의 안전성(고온, 과충전, 과방전 등)과 관련된 제반 문제를 해결하기 위해서 필수적으로 연구되어야 하는 분야이다. 그 중에서 리튬이온 이차전지가 이차전지로서의 기능을 갖게 되는데 필수적인 SEI(Solid Electrolyte Interface)피막 형성에 대한 고찰은 매우 중요한 연구 분야이다. 이에 본 연구에서는 리튬이온 전지의 제조공정으로부터 살펴본 SEI 피막형성 메커니즘에 대하여 집중적으로 다루어 보고자 한다. 전해질 염이 SEI 피막을 형성시키는 데 주도적인 역할을 하고 있다는 결과에 대해서는 많이 보고되고 있지만 [1-3], 리튬이온 전지의 제조공정으로부터 살펴본 SEI 피막형성 메커니즘에 대한 연구 결과는 많지 않은 것이 현실이다. 그 이유는 대부분의 제조공정이 기업의 비밀로 되어 있기 때문이다. 이에 본 논문에서는 제조 공정 중에서 초기 숙성공정으로부터 살펴본 SEI 피막형성 메커니즘에 대하여 논의해 보고자 한다.

* [전자우편] csjung@uos.ac.kr

II. 실험

본 연구에서 전해액으로 사용된 유기 용매는 Ethylene carbonate(EC, 제일모직(주)), Diethyl carbonate(DEC, 제일모직(주)), Fluoroethylene carbonate(FEC, Kanto denka)등으로서, 각 용매는 전해액 급으로 구입하여 추가적인 처리 없이 글러브 박스 내에서 혼합하여 사용하였다. 또한 전해질 염으로서 LiPF₆와 LiBF₄를 제일모직으로부터 리튬이온 전지용으로 구입하여 추가적인 처리 없이 사용하였다. 전극으로서 LiCoO₂계 양극과 Graphite계 음극을 전지제조 업체로부터 구입하여 실험에 사용하였다. 성능 평가용 전지는 2 × 2cm² 규격의 파우치 전지(Single Full Cell, SFC)형태로 글러브 박스 내에서 제조하여 평가하였다. 본 연구에서는 또한 전해질이 전지의 각 구성 성분 내에 흡착되어 나타나는 현상을 파악하기 위해 SFC를 제조한 직후부터 전지 제조 시에 적용되는 숙성(aging)공정 동안에 변하게 되는 개방전압(open circuit Voltage, OCV)의 변화에 예의 주시하여, OCV가 실제 전지 성능에 어떠한 영향을 미치게 되는지에 대하여 중점적으로 조사하였다. 제작된 SFC에 대한 초기 충전 방식으로는 4.2V까지 0.2C의 조건으로 CC-CV충전을 실시하였다. 또한, 이 초기 충전 시에 진행된 초기 분해거동을 통하여 전해질 조건에 따른 SEI layer형성 메커니즘에 대하여 논의 하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기본 전해질 조성(EC/DEC (=3/7) LiPF₆ 1M)의 조건에 전해질염의 첨가제로 LiBF₄를 소량씩 첨가하였을 때 OCV의 변화 경향에 대하여 조사한 실험 결과이다. 그림에서 보이는 바와 같이, LiBF₄의 함량이 증가함에 따라, SFC의 OCV가 점차 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 추가로 첨가된 LiBF₄가 전지의 숙성(aging)기간 동안에 양극 또는 음극에 어떠한 식으로든 영향을 미쳤기 때문에 발생되었다고 판단 할 수 있다. 그렇다면 LiBF₄가 전지 내에서 숙성기간 중에 양/음극 극판에 어떤 영향을 주는 경우에 전지의 OCV가 LiBF₄의 함량에 따라 증가하게 되는 것일까? 우선 기본적으로 전지의 OCV가 양(+)의 방향으로 증가하기 위해서는 전기화학적으로 산화전극(anode electrode)의 전위가 첨가제에 의해 負(negative)의 방향

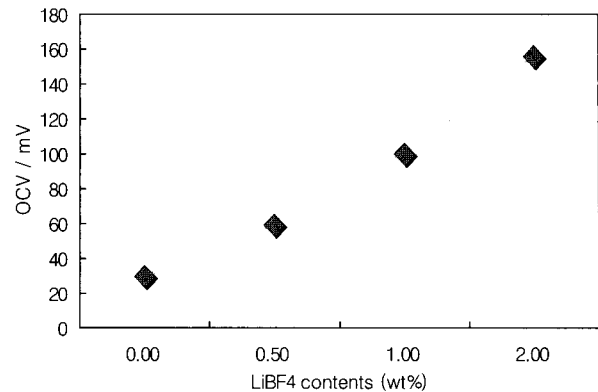


Fig. 1 OCV trends with increasing LiBF₄ contents based on EC/DEC(= 3/7, LiPF₆ 1M)

으로 증가하거나, 환원전극(cathode electrode)의 전위가 첨가제에 의해 正(positive)의 방향으로 점차적으로 변화되어져야 만이 일어 날 수 있는 현상이다. 그런데, 추가로 첨가되어지는 LiBF₄는 전해질 내에서 Li 양이온과 BF₄ 음이온으로 해리된 뒤, 전해액을 구성하고 있는 유기용매와 용매화를 이루는 형태로 안정한 상황을 유지하게 된다. 따라서 전체 전해질 시스템을 고려해 볼 때, LiBF₄가 첨가됨으로서 전해질 내에서는 Li 양이온의 농도가 조금 증가하고, BF₄ 음이온이 새롭게 추가되는 것 이외에는 화학적 조성물로서의 변화는 없게 되는 셈이 된다. 그렇다면 Li 양이온의 농도에 변화와 BF₄ 음이온의 추가가 전지 전체의 OCV를 변화 시키는 요인(driving force)이 되었다고 말할 수 있다.

Li 양이온은 전해질 내에서 유전율이 큰 EC등에 의해 전자를 제공 받아 안정한 Li 용매화(solvation)를 이루고 있는 것으로 알려져 있다 [4-7]. 따라서, 추가로 Li 양이온의 농도가 증가한다고 해서 쉽게 OCV가 급격하게 변화되리라고는 생각하기 힘들다. 그렇다면 새롭게 추가되는 BF₄ 음이온은 어떠한가? 만일 BF₄ 음이온에 의해 OCV가 변하였다고 하면, 전기화학적으로 Graphite로 사용된 음극이 추가적으로 첨가되는 BF₄ 음이온에 의해 전기화학적으로 전자가 추가되는 전극의 환원반응(첨가제의 산화반응)에 의해 전지의 OCV가 양(+)의 방향으로 변화하게 되었다고 판단할 수가 있다. 이러한 판단의 증거로 실제 반쪽 전지에 대한 OCV변화를 확인해 본 결과 음극으로 사용된 graphite전극의 OCP(open circuit potential)이 변화되었음을 확인 할 수 있었다. 이러한 실험 결과들로부터, SFC의

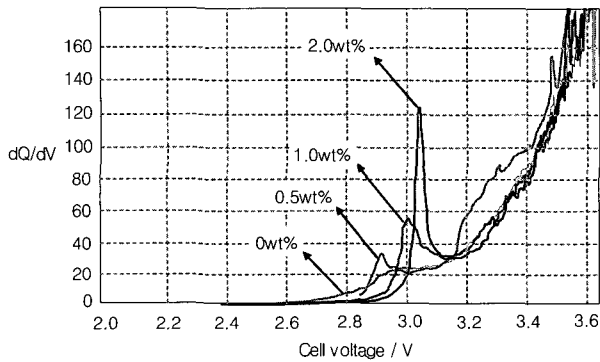


Fig. 2 dQ/dV curve at the initial charge process

숙성기간 중에 변화된 OCV 증가는 첨가된 LiBF_4 의 음이온이 graphite계의 음극에 전기화학적으로 흡착되어 나타난 현상이라고 해석할 수 있다. 이러한 현상은 매우 흥미로운 것으로서, graphite계 음극 표면을 전기화학적으로 숙성기간이라는 조건을 통해 개질 할 수 있다는 것을 보여준다고 할 수 있다. 이러한 음극 표면의 개질에 대한 효과를 확인하기 위해 OCV가 변화된 SFC를 0.2C의 조건으로 초기 충전한 뒤, 그 분해 거동을 Fig. 2와 같이 살펴보았다.

그림에서 보이는 바와 같이, BF_4 음이온의 농도가 증가할수록 초기 충전 시 분해 전위가 증가하고 있음을 알 수 있다. 리튬이온 전지에서 초기 충전시 분해 현상은 리튬이온 전지가 이차 전지로서의 기능을 하는데, 절대적으로 필요한 SEI피막의 형성과 매우 관련이 깊다. 즉 리튬이온 전지에서 SEI피막은 리튬이온이 음극으로 사용되는 graphite에 지속적으로 탈/삽입 되면서 전자를 저장/방출 할 수 있는 기능이 갖게 되기 때문이다. 만일 이 SEI피막이 이러한 충방전 과정 중에 전자 전도성을 갖게 되면 극판으로부터 전자가 지속적으로 유출되어 전해질의 환원/산화 반응이 지속적으로 일어나게 되며, 결국에 전지로서의 기능을 할 수 없게 된다. 또한 이 SEI피막이 이온 전도성을 갖지 못하게 되면 리튬금속 산화물로부터 나온 리튬이온이 graphite속으로 삽입 될 수 없기 때문에 리튬이온 전지는 에너지 저장 매개체로서 활용할 수 없게 된다. 따라서 전지 제조 직후의 OCV변화와 그로부터 유도되는 분해 거동에 대한 관찰 및 해석은 SEI피막 형성을 최적화 시키는데 매우 중요한 개발 포인트라고 할 수 있다. 본 연구에서는 아

직 최적화 된 전해질 시스템의 설계까지는 도달하지 못하였지만, 전지개발 과정에서 발견될 수 있는 전해질 성분에 의한 극판으로의 전기화학적 흡착에 의한 전해질 설계의 방향성 설정에 대한 아이디어를 찾아내는데 의미를 둘 수 있다 하겠다.

IV. 결 론

본 연구에서는 리튬이온전지의 제조 과정의 하나인 숙성(aging)기간 중에 진행되는 전기화학적 흡착과 초기 분해 거동의 관계, 그리고 이러한 거동들에 의한 SEI피막의 형성 과정에 대하여 고찰하였다. 이러한 거동들에 대한 해석은 SEI피막 최적화에 중요한 열쇠가 될 수 있으며, 리튬이온전지 설계에도 핵심적인 요소로 작용될 수 있다.

* 이 논문은 2006년도 서울시립대학교 학술연구용 첨단 장비 지원에 의하여 이루어진 것임.

참고문헌

- [1] S. S. Zhang, K. Xu and T. R. Jow, *J. of Power Sources* **156**, 629 (2006).
- [2] G. Mousouzas, G. Ritzoulis, D. Siapakas and D. Terzidis, *J. of Power Sources* **122**, 57 (2003).
- [3] Z. Takehara, K. Kanamura and H. Hanawa, *J. of Power Sources* **20**, 231 (1987).
- [4] H. J. Ploehn, P. Ramadass, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A456 (2004).
- [5] Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, and P. B. Balbuena, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11708 (2001).
- [6] H. Tsunekawa, A. Narumi, M. Sano, A. Hiwara, M. Fujita, and H. Yokoyama, *J. Phys. Chem. B* **107**, 10962 (2003).
- [7] H. Noh, C. Jung, and E. Song, EP 1463143 A2.

Analysis of the initial absorbing behavior of Li ion battery

Cheolsoo Jung*, Do Weon Lee

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743

(Received February 6, 2007)

In the Li ion battery fabrication process, an aging step has treated as a minor step because there is not so much data to define the relationship between the phenomena generated in aging process and the battery performances. However, the OCV(open circuit voltage) change in the aging process is shown by the electrochemical absorption of the electrolyte component to the both electrodes(anode or cathode) and the absorbed layer to the electrode affects to form the solid electrolyte interface(SEI) layer during the first charge process. In this report, the adsorbed materials are designed deliberately and are cleared to affect to the SEI layer formation.

Keywords : aging process, Li ion battery, electrolyte, electrochemical absorption, Li salt

* [E-mail] csjung@uos.ac.kr