

AC Impedance를 이용한 리튬 이온 이차전지의 음극재료인 탄소 물질의 특성연구

윤성훈 · 박철완 · 오승모

서울대학교 공업화학과 무기 및 전기화학 실험실

탄소재료는 리튬 이온 및 폴리머 전지의 음극 물질로서 많이 연구되어 왔다. 탄소재료는 초기 충전시 전해질 분해 반응에 의한 비가역 용량이 있어서 충방전 효율을 떨어뜨린다. 이러한 분해반응은 복잡한 경로를 통해 발생하며 탄소재료의 특성에 따라 차이가 나타난다. 그러나 전해질 분해 반응에 의해 형성되는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)의 역할과 생성경로는 완전히 밝혀지지 않은 실정이다. 그 중 흑연재료의 연구 결과에 따르면 SEI의 morphology와 chemical composition은 전위에 따라 달라진다고 보고되어 있다. 또한 흑연화된 탄소섬유에서도 유사한 분해 산물이 형성되는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 미세구조가 다른 두 종의 흑연재료를 사용하여 표면에 형성되는 SEI의 전기화학적 특성을 impedance spectroscopy와 electrochemical voltage spectroscopy(EVS)를 이용하여 조명하고자 하였다.

본 실험에서는 두가지 탄소재료로 인조 흑연(KS 44), g-MPCF (Melblown™)를 음극 활물질로 사용하여 여러 OCV에서 impedance 실험을 하여 SEI의 특성을 조사하였다. 그리고 정전류 충방전 실험과 EVS 실험을 수행하여 전기화학적 거동을 조사하였다. 결정구조와 표면적을 조사하기 위해 XRD와 BET 측정을 수행하였다.

실험의 결과 인조 흑연의 impedance spectrum 변화에서 중간 주파수 영역($10\text{Hz}-10^3\text{Hz}$)의 반원 저항과 저 주파수 영역의 전하 전달 저항($10^{-1}\text{Hz}-10\text{Hz}$)은 전위가 낮아짐에 따라 증가하고 $0.3\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 에서 0.2V 로 변할 때 크게 증가하고 일정해 졌다. 또한 저 주파수 영역($10^{-3}\text{Hz}-10^{-1}\text{Hz}$)에서의 확산은 0.2V 이하에서 뚜렷이 느려지는 모습이 관찰되었다. g-MPCF에서는 인조흑연에 비해 전체 저항이 매우 크며 중간 주파수 영역의 반원 저항과 전하전달저항은 전위가 낮아짐에 따라 계속적으로 증가하였다. 그리고 중간 주파수 영역의 반원 저항은 0.4V 에서 0.3V 로 변할 때 크게 증가하였다. 이러한 차이는 미세구조 변화에 의한 intercalation 발생 전위 영역과 표면 분해 반응에 의한 SEI형성 과정의 차이에 기인한 것이라 여겨진다.