4점 탐침 측정법을 이용한 고상전해질계면의 비저항 측정

박준형¹ · 최용석¹ · 심형철² · 안재평³ · 이재철^{1,*}

¹고려대학교 신소재공학부

²한국기계연구원 나노응용역학연구실

³한국과학기술연구원 특성분석센터

Direct Measurement of Electric Resistivity of Solid Electrolyte Interface Using 4-Point-Probe Technique

Jun-Hyoung Park¹, Yong-Seok Choi¹, Hyung Cheoul Shim², Jae-Pyoung Ahn³, and Jae-Chul Lee^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

²Department of Applied Nano-Mechanics, Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon 34103, Republic of Korea

³Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Republic of Korea

Abstract: Lack of understanding on the electrical properties of the solid electrolyte interface (SEI) has been one of the major hurdles for developing fast charging Li-ion batteries. Here, we report our preliminary experimental result on the measurement of the electrical resistivity of SEI using the direct-contact technique based on electron microscopy combined with 4-point-probe micro-electrical method. We observed that the SEI layer, which covers uniformly the surface of the graphite anode, exhibits a high resistivity ($2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$) comparable to those of typical insulators. In this study, using first principles calculations performed on the computational $\text{Li}_x\text{F}_{1-x}$ ($0.25 < x < 0.75$) phases, we elucidate the structural origin responsible for the measured resistivity of SEI by analyzing the electronic structures.

(Received September 4, 2018; Accepted September 19, 2018)

Keywords: Li-ion battery, solid electrolyte interface, resistivity, 4-point-probe technique, ab-initio calculation

두 가지 이상의 물질이 관여하는 화학반응 과정에서는 부반응의 결과로서 부산물이 형성될 수 있다 [1]. 이러한 부산물은 정반응 생성물에 비해서 매우 소량이지만, 일부는 그 양에 관계없이 화학반응에 큰 영향을 미칠 수 있다. 리튬이온전지(Lithium-ion batteries, LIBs)의 경우 전지의 충·방전 과정에서 전해질과 음극 활물질 사이의 전기화학적 반응의 결과로 이 두 가지 물질 사이에 부산물이 형성되는데 이를 고상전해질계면(solid electrolyte interface, SEI)이라고 한다 [2,3]. SEI는 그 두께가 수십 ~ 수백 나노미터로 형성되기 때문에 LIBs에서 차지하는 부피분율은 매우 작다. 그럼에도 불구하고 SEI는 LIBs의 용량, 수명 및 안정성에 영향을 미친다고 알려져 있다 [4-6]. 특히 SEI의 전기적 특성은 전자와 양이온의 이동에 장애물로 작용

하기 때문에 고속충전용 전지의 개발에 핵심적인 분야로 여겨지면서 관심이 집중되고 있다.

SEI의 존재는 1979년 최초로 보고되었지만 [7], 아직까지 SEI의 전기적 특성에 대해서는 알려진 바가 거의 없다. 이는 SEI의 두께가 매우 얇아서 관찰이 어려울 뿐만 아니라 산소 및 수분 접촉에 취약하여 특성 분석에 기술적인 제한이 크기 때문이다. 따라서 SEI의 전기적 특성에 대한 대부분의 연구는 반전지(half-cell)의 특성 변화를 분석하는 간접적인 방법을 활용하였다 [8,9]. 그러나 LIBs에서 SEI가 차지하는 부피분율이 매우 작음($< 0.1\%$)을 고려할 때 반전지 전체의 특성 변화로부터 SEI가 나타내는 전기적 특성만을 분해하기는 거의 불가능하다. 따라서 SEI만의 전기적 특성을 파악하기 위해서는 새로운 분석 방법이 요구된다.

SEI의 전기적 특성을 분석하기 위해서는 산소 및 수분과의 접촉을 제한하는 밀폐된 공간에서 시편을 준비하여야 하며, 이렇게 준비된 시편을 분석할 때 미량의 SEI로부터

- 박준형·최용석: 박사과정, 심형철·안재평: 연구원, 이재철: 교수

*Corresponding Author: Jae-Chul Lee

[Tel: +82-2-3290-3283, E-mail: jcleee001@korea.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

발생하는 신호를 감지할 수 있는 고도분석 장비가 필요하다. 전자현미경을 기반으로 하는 4점 탐침 측정법 (4-point-probe technique)은 산소 및 수분이 없는 상태에서 수백 나노 두께의 SEI의 관찰, 가공 및 전기저항 측정을 가능하게 한다. 본 연구에서는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 SEI의 형상과 분포를 관찰하고, 현미경 내에 장착된 4점 탐침 장비를 이용하여 SEI의 전기저항을 직접 측정한 최초의 실험결과를 보고한다. SEI는 부도체에 가까운 높은 비저항을 나타내었으며, 이 원인을 제1원리 계산을 이용하여 해석한 예비 연구 결과를 보고한다.

전지 작동 과정에서 LIBs에 형성된 SEI의 전기적 특성을 분석하기에 앞서 SEI의 형상 및 분포를 확인하였다. 이를 위하여 1:1 부피비로 섞은 에틸 카보네이트/디메틸 카보네이트에 1몰의 LiPF_6 염을 녹여서 형성한 액상 전해질과 리튬 및 흑연 전극을 사용하여 반전지를 제작하였다. 전지 반응 전의 흑연 표면에는 SEI가 형성되지 않았음을 알 수 있다(그림 1(a)). 이후 반전지를 완속 충전 조건 (0.02C)에서 충·방전 진행하여 흑연 음극의 표면을 관찰하였다. 그림 1(b)는 흑연 표면에 형성된 SEI의 형상과 분포로서 SEI는 많은 입자들로 이루어진 얇은 막으로 존재하며 흑연 표면에 균일하게 분포하고 있다. 이 SEI의 두께는 약 250 nm로서 SEI가 음극에서 차지하는 분율은 0.1% 이하로 매우 작다 (그림 1(c)). SEI의 작은 분율과 저항에 영향을 미칠 수 있는 전지 내부의 여러 가지 요인을 고려할 때, 과거 반전지를 활용한 간접적인 전기저항 평가법은 그 과정에서 높은 오차를 나타낼 수 있다. 본 연구에서는

Fig. 1. Secondary electron images of graphite particles recorded (a) before and (b) after battery operation, showing the formation of SEI at the surface of the graphite particles. (c) Magnified view of the SEI layer with a thickness of 250 nm.

SEI의 전기저항을 직접 측정하기 위해서 SEI를 얇고 긴 막대 형태로 가공한 후 그 전기저항을 4점 탐침법을 이용하여 측정하였다.

앞서 언급한 바와 같이 SEI는 산소 및 수분에 대한 활성이 매우 크며 그 두께가 매우 얇기 때문에 시편의 관찰 및 가공 그리고 측정의 모든 과정이 밀폐된 공간에서 수행되어야 한다. 본 연구에서는 일련의 실험을 수행할 수 있는 장비가 갖추어진 전자현미경 내에서 4점 탐침 측정 장비를 활용하는 전기저항 측정법을 이용하였다. 그림 2(a)는 SEI의 저항을 측정하기 위하여 막대형태($L \times w \times t = 5 \times 3 \times 0.25 \mu\text{m}$)로 가공한 SEI 시편의 형상과 여기에 접촉된 텅스텐 탐침봉의 모습을 나타낸다. 0에서 5 V의 전위를 인가하면서 측정된 전류는 전압에 관계없이 매우 낮은 일정한 값(10^{-14} A)을 나타냈다 (그림 2(b)). 이 결과는 SEI가

Fig. 2. (a) Experimental setup installed in an electron microscope, showing the SEI sample and four W-probes used for resistivity measurement. (b) Changes in the resistance and current measured as a function of applied voltage. Note that insignificant amounts of current are observed to flow under the presence of external potentials ranging from 0 - 5 V. (c) Resistivity of SEI, which is superimposed with the typical resistivities reported in literatures.

Fig. 3. (a) Representative atomic structures of amorphous $\text{Li}_{0.25}\text{F}_{0.75}$, LiF , and $\text{Li}_{0.75}\text{F}_{0.25}$ phases prepared using first-principles calculations. (b) Potential energies of various Li_xF phases evaluated using first-principles calculations. (c) Representative band structures calculated for $\text{Li}_{0.25}\text{F}_{0.75}$ and LiF . (d) Electrical resistivities calculated for the various Li_xF phases listed in (b). The error bars in (b) and (d) indicate the maximum and minimum values of the calculated data.

계면 저항이 매우 높은 물질임을 시사한다. 측정된 저항값을 $\rho = R \times (t \times w) / L$ 의 관계로부터 환산하여 SEI가 매우 높은 비저항값($\rho = 2.3 \times 10^5 \Omega\cdot\text{m}$)을 가진 계면임을 확인하였다. 본 연구에 사용된 방법의 신뢰성을 검증하기 위하여 비저항값이 알려진 재료(Ag, Ni, Ti, In-Sn-O (ITO))를 동일한 형상과 크기로 가공하여 비저항을 측정하였다. 그림 2(c)는 다양한 재료의 비저항에 대한 실험값과 문헌값 [10-14]을 비교한 결과로서 두 값이 서로 일치함을 알 수 있다. 이 결과는 본 실험에 활용한 전기저항 측정법이 나노 수준의 크기를 지니는 재료의 전기저항 측정에 매우 높은 신뢰성을 지님을 의미한다. 특히 SEI의 전기적 특성을 평가하기 위하여 측정된 비저항값을 다양한 반도체 및 부도체의 비저항과 비교한 결과 SEI는 부도체에 가까운 특성을 지님을 알 수 있다.

앞서 측정된 SEI의 높은 비저항의 물리적 근원을 해석하기 위해서는 이 재료가 나타내는 전자구조에 대한 분석이 필요하다. 본 연구에서는 제1원리 계산을 이용하여 SEI의 원자 구조를 모델링하고 SEI의 전자구조와 이에 관련된 저항을 해석하였다. 이를 위하여 먼저 SEI의 화학조성을 결정할 필요가 있다. SEI는 5 가지(Li, F, C, P, O) 정도로 다양한 원소로 구성되지만, 이중 주된 원소는 Li와 F이다 [15]. 따라서 SEI는 Li와 F으로 이루어진 2원계 비정질 합금($\text{Li}_x\text{F}_{1-x}$)으로 가정하였다. 이후 Li와 F를 서로 다른 조성으로 섞은 뒤 이들을 제 1 원리 분자동역학 계산을 통해 1500 K에서 300 K로 급냉(50 K/ps)하여 7가지

서로 다른 $\text{Li}_x\text{F}_{1-x}$ 조성($x = 0.25, 0.41, 0.50, 0.52, 0.53, 0.59, 0.75$)의 비정질 상을 제작하였다 (그림 3(a)).

앞선 실험에 사용한 SEI가 완속의 충방전 과정에서 충분한 안정화 시간(50 시간)을 거쳐서 형성되었음을 고려할 때, SEI의 조성은 평형 조성으로 간주할 수 있다. 따라서 다양한 조성의 SEI 구조들 중, 내부에너지가 가장 낮은 구조가 실제로 형성될 것으로 예상된다. 본 연구에서는 제 1 원리 계산을 활용하여 앞서 모델링한 다양한 조성의 $\text{Li}_x\text{F}_{1-x}$ 비정질 상에서 내부에너지를 계산함으로써 형성 가능성이 가장 높은 SEI구조를 선정하였다. 그림 3(b)는 제작된 비정질 $\text{Li}_x\text{F}_{1-x}$ 상의 내부에너지 변화를 Li 조성에 따라 계산한 결과이다. $\text{Li}_x\text{F}_{1-x}$ 구조는 Li 50 at%에서 가장 낮은 내부에너지를 가지며, 따라서 SEI가 비정질 LiF 상임을 의미하며 이 계산결과는 Li-F이원계에서 존재하는 평형상이 LiF의 조성을 가진다는 평형 상태도의 예측결과와도 부합한다.

이후 SEI의 높은 비저항을 해석하기 위하여, 선정된 LiF 구조의 밴드구조를 계산하고 이를 다른 조성($\text{Li}_{0.25}\text{F}_{0.75}$)의 구조에서 계산한 밴드구조와 비교하였다 (그림 3(c)). $\text{Li}_{0.25}\text{F}_{0.75}$ 상과는 달리, LiF 비정질 상의 밴드구조는 3.7 eV 정도의 밴드갭을 갖는다. 이러한 밴드갭이 높은 전기저항을 갖는 부도체 재료에서 관찰됨을 고려할 때, 이 계산결과는 LiF가 다른 조성에 비해 높은 비저항을 가질 것임을 시사한다. LiF 상이 실제 높은 저항을 갖는지 확인하기 위하여, $\text{Li}_x\text{F}_{1-x}$ 상이 갖는 비저항을 조성에 따라 계산하고

그 값을 실제 실험값과 비교하였다 (그림 3(d)). 대부분의 상들은 Li_xF 구조가 도체에 가까운 낮은 비저항을 갖는 반면에, LiF 근처의 구조만이 실험의 측정값에 가까운 높은 비저항($10^5 - 10^9 \Omega\cdot\text{m}$)을 나타낸다. 이는 LiF 비정질상이 비저항이 높은 전자구조를 가지며, 이는 실제 SEI가 LiF 의 조성과 전자구조를 가지며, 이 재료가 나타내는 높은 비저항을 나타냄을 설명한다.

본 연구에서는 주사전자현미경 내에서 4점 탐침 측정법을 활용하여 흑연 음극 표면에 형성된 SEI의 비저항을 직접 측정함으로써 SEI가 부도체에 상응하는 높은 비저항을 나타냄을 확인하였다. 제1원리 계산을 활용하여 분석한 결과 SEI는 비정질 LiF 상으로 추측되었다. 특이하게도 이 상은 큰 밴드갭을 나타내었으며 이 예측결과는 SEI로부터 측정된 높은 전기저항의 원인으로 작용한다. 본 연구는 SEI의 전기저항을 직접 측정하고 높은 저항의 원인에 대한 최초의 해석결과로서 SEI의 전기적 특성 및 충·방전 과정에서 그 역할에 대한 실마리를 제공한다. 그러나 전지의 작동거동은 전자의 이동 뿐만 아니라 이온의 이동에 의하여 결정되기 때문에 전지 내부에서 SEI가 수행하는 역할을 보다 정확히 이해하기 위해서는 SEI가 이온전도도에 미치는 영향에 대한 체계적이고 깊이 있는 후속연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자 미래기술육성사업(과제번호 SRFC-MA1602-04)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Watson, *Org. Process Res. Dev.* **16**, 1877 (2012).
2. E. Peled and S. Menkin, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A1703 (2017).
3. H. W. Yang, J. H. Lee, S. C. Jung, S. T. Myung, W. S. Kang, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 780 (2016).
4. Y. M. Yang, C. Loka, D. P. Kim, S. Y. Joo, S. W. Moon, Y. S. Choi, J. H. Park, and K. S. Lee, *Met. Mater. Int.* **23**, 610 (2017).
5. A. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, and K. Edström, *J. Power Sources* **119**, 522 (2003).
6. S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood III, *Carbon* **105**, 52 (2016).
7. E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047 (1979).
8. S. Zhang, K. Xu, and T. Jow, *Electrochim. Acta* **51**, 1636 (2006).
9. P. Lu, C. Li, E. W. Schneider, and S. J. Harris, *J. Phys. Chem. C* **118**, 896 (2014).
10. Y. Tsuda, H. Omoto, K. Tanaka, and H. Ohsaki, *Thin Solid Films* **502**, 223 (2006).
11. W. Kemp, P. Klemens, and G. White, *Aust. J. Phys* **9**, 180 (1956).
12. M. S. Farhan, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, and A. A. D. Sarhan, *Int. J. Precis. Eng. Man.* **14**, 1465 (2013).
13. D. C. Giancoli, *Physics: Principles with Applications*, 4th ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, London (1995).
14. D. Raimondi and E. Kay, *J. Vac. Sci. Technol.* **7**, 96 (1970).
15. K. Edström, M. Herstedt, and D. P. Abraham, *J. Power Sources* **153**, 380 (2006).