

BFA01

전기화학 AFM을 이용한 SEI 형성과정의 관찰 *In-Situ* Investigations of SEI Formation via Electrochemical AFM

정순기, Minoru Inaba, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi
교토대학 대학원 공학연구과 물질에너지 화학 전공

SEI(Solid Electrolyte Interface)는 리튬이온 2차전지의 음극인 탄소전극 표면에 생성되어, 전극상에서의 지속적인 전해액 분해반응을 억제하여 전지 전체의 안정된 충방전 반응이 가능하도록 하는 매우 중요한 역할을 하고 있다. 지난 수년간 SEI에 관한 많은 연구들이 행해졌지만, 그럼에도 불구하고 아직껏 SEI의 구성에 관해서도 학자간 의견이 일치되지 않고 있으며, 형성기구 및 물리적 구조에 관해서도 정확한 것은 규명되지 않은 상태이며 일부분밖에 이해하지 못하고 있다. 본 연구에서는 SEI에 관한 실체를 좀더 깊이 이해하는 것을 목적으로 하여, 전기화학 AFM을 이용 전극표면을 관찰하여 SEI의 형성기구 및 물리적 구조에 관한 고찰을 하였다.

AFM(Atomic Force Microscopy) 관찰에 사용된 셀은 고배향성 열분해 흑연의 기저면을 작업전극으로 하고, 기준전극 및 상대전극에는 Li 금속을 사용했다. 전해액으로는 1M의 LiClO_4 가 용해되어 있는 ethylene carbonate계의 비수용매를 이용했다. AFM 관찰은, CV(Cyclic Voltammetry)에 의해 전극반응을 진행시키는 동시에, 탐침을 전극표면에 접촉시켜 전극전위의 변화에 따른 전극표면의 변화를 관찰했다. 모든 실험은 산소 및 수분을 제거한 아르곤 분위기에서 이루어졌다.

CV와 동시에 AFM 관찰을 한 결과, 1.0V 부근에서 전극표면의 일부분에 구상구조(hill structure)가 나타나, 0.8V 부근에서는 전극표면 전체에 걸쳐 구상구조가 관찰되었다. 이러한 구상구조는 전극 내부에 용매화리튬이 삽입되어 형성된 것으로 생각되어진다. 0.6V 부근에서는 전해액의 환원 분해 반응이 급격히 진행되어 그 생성물이 전극표면 전체를 덮는 것을 알았다. 그리고, 이 생성물은 AFM 관찰을 수회 반복하면 탐침에 의해 긁혀져 제거되는 연성의 물질이었으며, 이와 같은 조작에 의해 전극표면 뿐만 아니라 전극내부에도 분해생성물이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 1 사이클의 CV후 관찰영역을 확대함으로써 인해 전극표면 및 전극내부에서의 생성물을 동시에 관찰하는 것이 가능했고, 전극표면의 생성물은 적어도 40nm 이상의 두께를 가지고 있다는 것을 알았다. 2 사이클의 CV에 의해 전극내부의 구조에는 거의 변화가 없음에도 불구하고, 전극표면에서의 생성물은 두께가 두꺼워져 있고, AFM 관찰에 의해 분해생성물이 제거되어 새롭게 전해액과 접하게 된 전극표면에도 다시 전해액의 분해물이 생성되어 있는 것이 관찰되었다. 이와 같은 사실로부터 전극표면은 1 사이클만으로는 완전히 불활성화되지 않는다는 것과, 전극표면의 피막뿐만 아니라 전극내부의 생성물도 일부 SEI로서의 역할을 수행하고 있다고 생각된다.