

탄산 에틸렌계 용액 중에서 생성되는 흑연 음극 표면피막의 형상 및 저항에 미치는 충방전 속도의 영향

정순기[†] · 김보겸
순천향대학교 나노화학공학과

Effects of Charge-discharge Rate on Morphology and Resistance of Surface Film on a Graphite Negative Electrode in an Ethylene Carbonate-based Solution

SOONKI JEONG[†], POGYOM KIM
Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

Abstract >> The behavior of surface film formation was greatly dependent on the speed of potential cycling. In $\text{LiClO}_4 / \text{EC} + \text{DEC}$, cyclic voltammetry results showed that the peaks originated from surface film formation on graphite electrode at the high charge-discharge rate was shifted to the lower potentials as the charge-discharge rate decrease. This indicates that surface films with different morphology and thickness were formed by different charge-discharge rate. Transmission electron microscopy (TEM) results indicated that the properties such as thickness and morphology of the surface film were greatly affected by the charge-discharge rate. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed that the resistance of surface film was affected by the speed of potential cycling. In addition, the charge transfer resistance was also dependent on the charge-discharge rate indicating that the charge transfer reaction was affected by the nature of surface film. TEM and EIS results suggested that the chemical property as well as the physical property of the surface film was affected by the charge-discharge rate.

Key words : Graphite negative electrode(흑연 음극), Surface film(표면피막), Interfacial reaction(계면 반응), Charge-discharge rate(충방전 속도), Ethylene carbonate(탄산 에틸렌)

1. 서 론

흑연은 리튬 이차전지의 음극 재료로 사용하기에 에너지밀도가 큰 물질은 아니지만, 리튬의 산화 및 환원반응에 대한 가역성이 높고 사이클 특성이 매우 우수하여 널리 사용되고 있다. 흑연 표면에서 진행되

는 리튬 이온의 삽입(환원) 및 탈리(산화) 반응은 매우 낮은 전위 영역($0.0 \sim 0.25\text{V vs. Li/Li}^+$)에서 진행되기 때문에¹⁻⁴⁾ 전극 반응에 수반되어 전해질이 분해되면서 흑연 표면에 피막이 형성된다⁵⁾. 이 피막은 SEI(solid electrolyte interface 또는 solid electrolyte interphase)라고 불리며⁶⁾, 리튬 이온이 흑연에 삽입되기 전에 앞서 비가역적인 전해질의 분해에 의해 전극 표면에 형성되는데, 리튬 이온을 통과시키는 성질을 가지고 있으나 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가

[†] Corresponding author : hamin611@sch.ac.kr

[접수일 : 2013.4.1 수정일 : 2013.4.19 게재확정일 : 2013.4.26]

Copyright © 2013 KHNES

지고 있다. 따라서 일단 피막이 형성되면 전극과 전해질 사이에서의 전자 이동에 의한 전해질 분해가 억제되고 선택적으로 리튬 이온의 삽입과 탈리만 가능하게 된다. 이처럼 표면피막은 비가역용량의 직접적 원인이 되고 있지만, 한편으로는 전해질이 계속하여 분해되지 않도록 하는 보호막으로서의 역할 또한 감당하고 있어 리튬 이차전지에 있어서 매우 중요한 요소이다.

표면피막의 생성 여부는 전해질의 종류에 크게 의존하는데, 탄산 에틸렌(ethylene carbonate, EC)의 분해에 의해 우수한 성질의 피막이 형성된다는 발견 이후에, 현재에 이르기까지 상용 전지에서도 EC계 전해질 용액이 널리 사용되고 있다. 이렇게 전해질의 분해에 의해 흑연 전극에 생성되는 표면피막은 고분자를 함유하는 유기물과 무기물의 혼합물로 이루어져 있고⁷⁻¹⁵⁾, 흑연으로 리튬 이온이 삽입되거나 흑연으로부터 리튬 이온이 탈리되는 반응의 저항 성분으로 작용한다. 또한 충방전 초기에 형성되는 흑연의 표면피막은 전지 수명이 다할 때까지 안정하게 존재하는 것이 아니라, 사이클 진행에 따라 반복되는 전극의 수축 및 팽창에 의해 파괴되기도 하며, 결과적으로 전지의 열화를 초래한다.

따라서 흑연을 음극 재료로서 사용하는 리튬 이차전지의 저항 크기를 줄이며 열화를 억제하기 위해서는, 흑연 표면피막의 형상 및 저항 특성을 이해하는 것이 매우 중요하다. 이러한 물리적 특성을 이해하기 위해서 저자의 그룹에서는 충방전 속도와 표면피막의 물리적 특성과의 상관관계에 주목하였다. 그 이유는 충방전 속도가 변하면 전극과 전해질 계면에서 전기화학 반응이 크게 영향을 받을 것이기 때문이다. EC계 전해질 중에서 생성되는 표면피막의 본질을 이해하기 위한 다양한 연구가 오랜 기간 진행되어 왔지만, 충방전 속도와 표면피막 특성의 상관성에 관해서는 아직까지 보고된 예가 없다. 본 연구에서는 충방전 속도의 변화가 흑연 표면피막의 형상 및 저항에 어떠한 영향을 주는지를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 전극 제조

음극 재료로는 천연흑연(The Kansai Coke and Chemicals Co., NG-7) 분말을 사용하였다. 투과형 전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 측정을 위해 구리 재질의 마이크로 그리드 위에 흑연 분말이 코팅된 전극을 제조하였다. 흑연 분말을 코팅하기 위해 poly(vinylidene difluoride) 바인더와 1-methyl-2-pyrrolidinone 용매가 사용되었고, 흑연분말과 바인더의 중량비는 9:1 이었다.

2.2 전위주사 시험 및 저항 측정

순환전위주사(cyclic voltammetry, CV) 및 전기화학적 교류 임피던스(electrochemical AC impedance spectroscopy, EIS) 측정은 연구실에서 자체적으로 제작한 3전극 셀을 이용하여 수행되었다. 작업전극으로는 천연흑연을 사용하였고 기준전극과 상대전극은 리튬호일을 사용하였다. 전해질은 EC와 diethyl carbonate (DEC)가 1:1의 체적비로 혼합된 용매에 1mol dm^{-3} (M)의 LiClO₄가 용해된 비수용액(PANAX ETEC Co., Battery grade)을 사용하였다. EIS는 리튬의 삽입 및 탈리 반응이 진행되는 0.2V(vs. Li/Li⁺)에서 측정되었으며, 주파수 범위는 100kHz~10mHz, 진폭은 5mV 이었다.

2.3 전극표면 관찰

마이크로 구리 그리드에 코팅된 흑연 분말의 형상을 확인하기 위해 주사형 전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하였다. CV에 의해 표면피막이 생성된 흑연 전극은 공기와 접촉되지 않도록 특수하게 제작된 시료 홀더를 이용하여 TEM 챔버로 옮겨져 가속전압 300kV의 조건에서 TEM 측정이 진행되었다.

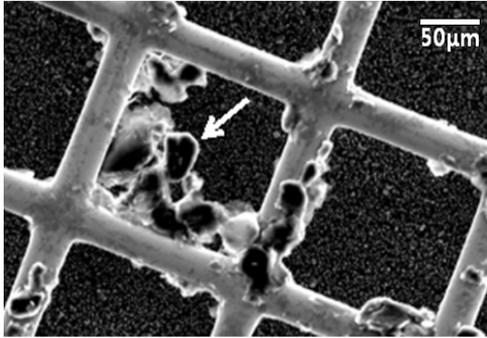


Fig. 1 An SEM image of the graphite-coated micro Cu grid

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TEM을 이용하여 흑연 전극에 생성되는

표면피막의 형상을 관찰하기 위해 제조된 마이크로 그리드 전극의 SEM 관찰 결과이다. 일반적으로 리튬 이차전지에 사용되는 흑연 전극은 구리판 위에 흑연 분말이 코팅된 평판의 형태로 제조된다. 그렇지만 그와 같은 평판형 전극을 음극으로 사용하는 경우에는, 충방전에 의해 흑연표면에 생성된 피막의 형상을 TEM으로 관찰할 수가 없다. 왜냐하면 평판형 전극의 두께로 인해 흑연 표면에 조사된 전자선이 극판을 투과할 수가 없기 때문이다. Fig. 1에서 화살표가 가리키고 있는 것이 흑연 활물질이며, 이러한 입자의 표면에 형성된 피막의 형상을 TEM을 이용하여 관찰하는 것이 가능하였고, 그 결과는 Fig. 3에서 구체적으로 설명하도록 하겠다.

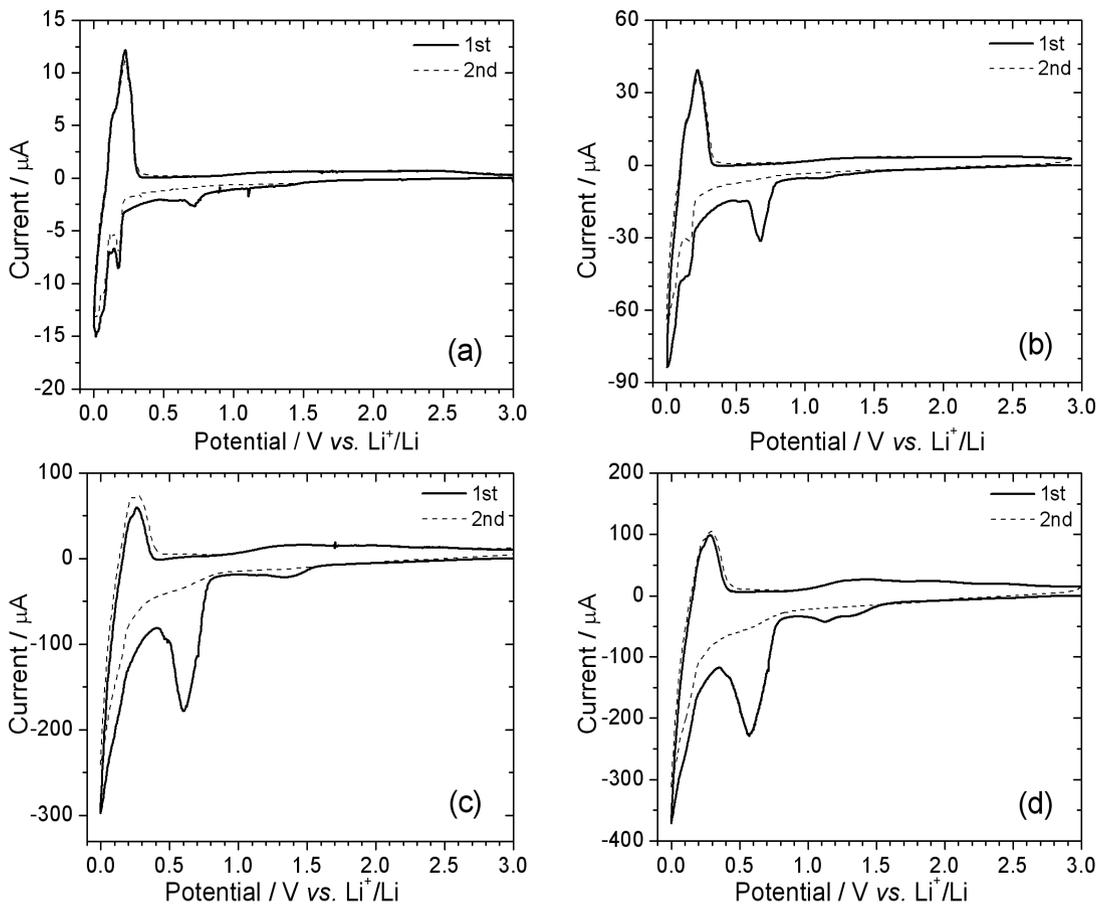


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the natural graphite powder in 1 M LiClO_4 / dissolved in EC + DEC. Sweep rate: (a) 0.1, (b) 1, (c) 5, and (d) 10 mV s^{-1}

흑연 전극의 표면피막은 CV에 의해 생성되었다. 충방전 속도의 변화가 표면피막의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해, 서로 다른 주사 속도(0.1, 1, 5, 10mVs⁻¹의 4가지 조건) CV를 실시하였으며, 이렇게 얻어진 CV 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 흑연 층간으로의 리튬 삽입 반응 및 삽입된 리튬의 가역적 탈리 반응에 기인하는 0V 부근의 산화/환원 피크가 4종의 CV 모두에서 관찰되고 있으며, 이것은 안정적인 피막이 흑연 표면에 형성되었음을 의미한다. 바꾸어 말하면 표면피막의 생성 여부는 주사속도에 의존하지 않는다는 것이 확인되었다.

그렇지만 표면피막의 생성 전위에 있어서는 4종의 CV에서 약간 다른 거동을 나타내었다. 흑연에서의 표면피막 생성 반응은 2 단계로 진행되는 것으로 보고되어 있다^{16,17}. 1 단계는 1.5~0.8V의 전위 영역에

서 진행되는 용매화된 리튬이 흑연 층간에 삽입되어 분해되는 반응이고, 2 단계는 0.8V 보다 낮은 전위 영역에서 진행되는 흑연 표면에서의 전해질 분해 반응이다. 이러한 관점에서 Fig. 1의 CV를 살펴보면, 1 단계의 과정은 각 CV에서 큰 차이가 없으나, 2 단계의 과정은 주사 속도가 커질수록 낮은 전위에서 진행하고 있는 것을 알 수 있다. 즉, 0.1mVs⁻¹의 주사 속도에서 관찰되는 0.7V의 환원 피크가 10mVs⁻¹의 주사 속도에서는 0.6V에서 관찰되고 있다. 이러한 피크 전위의 이동과 환원 피크 전류에 대응하는 산화 피크 전류가 나타나고 있지 않은 것은 비가역 반응에서 나타나는 전형적인 특징이다. 또한 1 단계와 2 단계로 진행되는 표면피막의 생성과 관련된 전류가 2 사이클에서는 거의 관찰되지 않고 있으며, 이것은 피막 생성이 1 사이클에서 거의 완료됨을 의미하

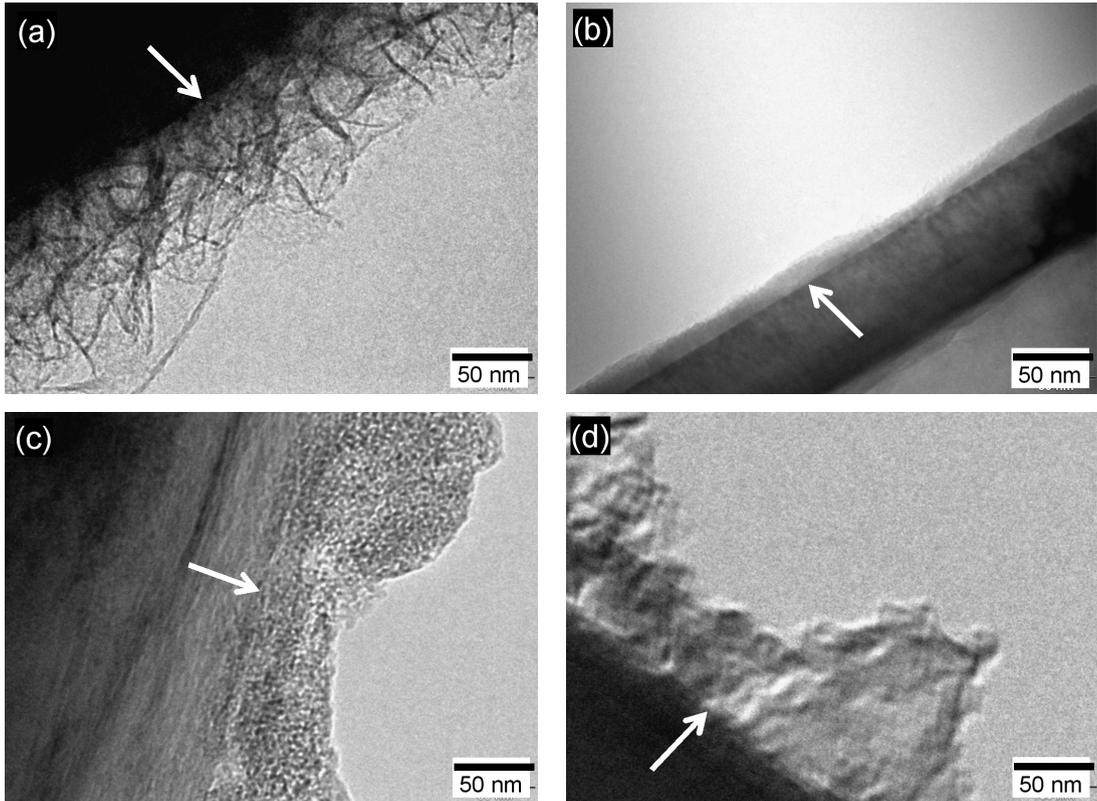


Fig. 3 TEM images of the natural graphite powder after second cycle of CV in 1 M LiClO₄/ dissolved in EC + DEC. Sweep rate: (a) 0.1, (b) 1, (c) 5, and (d) 10 mV s⁻¹

Table 1 Thickness of the surface film formed on graphite in different sweep rate

Sweep rate (mV s^{-1})	Thickness (nm)
0.1	98 ~ 124
1	9 ~ 18
5	71 ~ 118
10	65 ~ 140

는 것이다.

피크 전위의 이동은 주사 속도의 변화가 전해질이 분해되는 열역학적 환경에 영향을 주었다는 것을 의미하며, 이것은 흑연 표면피막의 물성 변화를 유발할 가능성이 크다고 생각된다. 그래서 TEM을 이용하여 2 사이클이 완료된 흑연 전극의 피막을 ex-situ로 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. TEM 사진 속의 화살표는 흑연 표면과 피막이 접하고 있는 경계를 나타낸다. 이 경계를 기준으로 하여 표면피막의 형상을 관찰하면, 피막의 형상이 주사 속도에 큰 영향을 받았다는 것을 알 수 있다. 1mVs^{-1} 와 10mVs^{-1} 에서 상대적으로 치밀한 피막이 흑연 표면에 생성되었으며(Fig. 3(b), (d)), 0.1mVs^{-1} 와 5mVs^{-1} 에서는 다공성의 피막이 생성되었다(Fig. 3(a), (c)). 흑연 표막의

형상이 EC와 혼합되는 저점도 용매의 구조에 의해 영향을 받는다는 것이 보고되어 있는데¹⁸⁾, Fig. 3의 결과는 공용매 뿐만 아니라 주사 속도 또한 중요한 인자임을 나타내고 있다.

흑연 표면의 피막 두께도 주사 속도에 크게 영향을 받았다. TEM 결과로부터 측정된 피막의 두께를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 피막은 두께가 일정하지 않고 어느 정도의 범위 내에 분포하고 있었는데, 20nm 이하의 두께를 가지는 상대적으로 매우 얇은 피막이 주사 속도 1mVs^{-1} 의 조건에서 생성되었다. 다른 주사 속도 조건에서는 65nm 이상의 두꺼운 피막이 생성되었으며, 주사 속도와 피막의 두께 사이에 정량적인 비례관계는 얻어지지 않았다. 즉 주사 속도가 가장 느린 0.1mVs^{-1} 와 가장 빠른 10mVs^{-1} 의 조건에서 상대적으로 매우 두꺼운 피막이 생성되었다.

서론에서 언급했듯이 흑연 표면의 피막은 전극 반응의 저항 성분으로 작용하며, 전지의 열화와 관계가 있다. 따라서 Table 1에 나타낸 피막의 두께와 저항의 상관성을 알아보는 것은 의미 있다고 할 수 있다. 본 연구에서는 EIS 분석법을 이용하여 각 조건에서 생성된 흑연 표면피막의 저항을 측정하였으며, 그 결

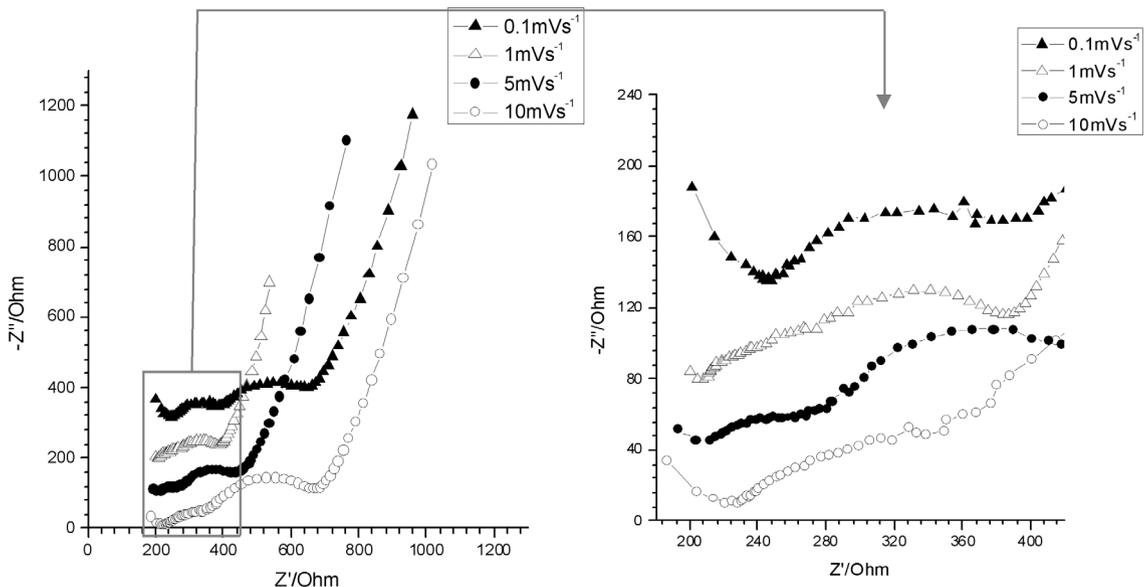


Fig. 4 EIS data of the natural graphite powder after second cycle of CV in 1 M LiClO_4 / dissolved in EC + DEC. The scale of the vertical axis on the right-hand expanded image was normalized to show the shape of semicircle in high frequencies

Table 2 Impedances of surface film and charge transfer estimated from electrochemical impedance measurements

Sweep rate (mV s ⁻¹)	Impedance (Ω)	
	Surface film	Charge transfer
0.1	127.1 \pm 5.4	263.3 \pm 9.4
1	48.90 \pm 2.9	111.2 \pm 4.2
5	50.00 \pm 2.9	151.0 \pm 5.8
10	120.6 \pm 5.3	281.8 \pm 9.7

과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 흑연 전극의 EIS 측정 데이터로부터는 2개의 반원이 얻어지는데, 고주파 영역의 반원이 표면피막의 저항에 기인하며, 중주파 영역의 반원은 전하전달 저항에 기인하는 것으로 해석할 수 있다¹⁹⁾. 이와 같은 해석에 근거하여 Fig. 4의 EIS 측정에 의해 얻어진 저항의 크기를 Table 2에 정리하여 나타내었다.

0.1mVs⁻¹에서 생성된 피막이 가장 큰 저항 값을 나타내었고, 1mVs⁻¹와 5mVs⁻¹에서 생성된 피막이 상대적으로 작은 저항 값을 나타내었다. 전반적으로는 두꺼운 피막일수록 큰 저항 값을 가진다고 할 수 있다. 그러나 한 가지 특이한 결과는, 5mVs⁻¹에서 생성된 피막의 경우에, 1mVs⁻¹에서 생성된 피막보다 약 7 배 두꺼움에도 불구하고, 두 피막 사이의 저항 값에는 큰 차이가 없다고 하는 것이다. 이에 대한 이유는 정확하게 알 수 없지만, 피막을 구성하는 화합물의 조성이 서로 다르기 때문인 것으로 추정된다. 이 부분에 관해서는 향후 추가적인 분석을 통한 고찰이 필요한 부분이다. Table 2의 EIS 결과로부터 주목할 만한 또 한 가지는, 피막의 저항뿐만 아니라 전하전달 저항의 크기도 주사 속도에 따라 피막 저항과 유사한 증감 거동을 나타내고 있다는 것이다. 이러한 현상 역시 주사 속도의 변화에 따른 피막의 두께 및 조성 변화와 관련이 있을 것으로 추측되나 구체적인 이유는 명확하지가 않다.

흑연 전극은 충방전 과정에서 팽창 및 수축을 경험하게 되므로, 얇을수록 표면피막의 내구성이 우수하며, 그 저항 값도 작을수록 전지 성능에 유리하다고 할 수 있다. 이와 같은 관점에서 보면 본 연구에서

얻어진 결과는, 우수한 성능을 가지는 피막의 생성 조건과 관련하여 적절한 주사 속도(충방전 속도)가 존재한다는 것을 의미한다.

4. 결 론

EC계 전해질 용액 중에서 흑연 표면에 생성되는 피막의 TEM 및 EIS 분석으로부터 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

- 1) 흑연 표면피막의 형상 및 저항에 충방전 속도가 큰 영향을 준다는 것이 처음으로 확인되었다.
- 2) 1mVs⁻¹의 전위 주사 조건에서 생성된 표면피막의 두께 및 저항이 가장 작은 값을 나타내었다.
- 3) 충방전 속도는 피막의 물리적 성질뿐만 아니라 화학적 성질에도 영향을 주고 있음을 시사하는 결과가 얻어졌다.

후 기

This research was financially supported by the Ministry of Knowledge Economy (MKE), Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) through the Inter-ER Cooperation Projects

참 고 문 헌

1. J. R. Dahn, "Phase-diagram of Li_xC₆", Phys. Rev. B, Vol. 44, No. 17, 1991, pp. 9170-9177.
2. T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, "Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for lithium ion (shuttlecock) cell", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 9, 1993, pp. 2490-2498.
3. E. Jang, and B. Jeon, "Electrochemical characteristics of porous modified silicon impregnated with metal as anode materials for lithium secondary batteries", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy

- Society, Vol. 23, No. 4, 2012, pp. 353-363.
4. S. Hong, "Synthesis and electrochemical properties of Sn-based anode materials for lithium ion battery by electrical explosion method", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 4, 2011, pp. 504-511.
 5. R. Yazami and D. Guerard, "Some aspects on the preparation, structure and physical and electrochemical properties of Li_xC_6 ", J. Power Sources, Vol. 43-44, No. 1-3, 1993, pp. 39-46.
 6. E. Peled, "The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems? The solid electrolyte interphase Model", J. Electrochem. Soc., Vol. 126, No. 12, 1979, pp. 2047-2051.
 7. Z. Ogumi, A. Sano, M. Inaba, and T. Abe, "Pyrolysis/gas chromatography/mass spectroscopy analysis of the surface film formed on graphite negative electrode", J. Power Sources, Vol. 97-98, 2001, pp. 156-158.
 8. D. Bar-Tow, E. Peled, and L. Burstein, "A study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 146, No. 3, 1999, pp. 824-832.
 9. E. Peled, D. Bar-Tow, A. Merson, A. Gladkikh, L. Burstein, and D. Golodnitsky, "Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies", J. Power Sources, Vol. 97-98, 2001, pp. 52-57.
 10. C. Menachem, E. Peled, L. Burstein, and Y. Rosenberg, "Characterization of modified NG7 graphite as an improved anode for lithium-ion batteries", J. Power Sources, Vol. 68, No. 2, 1997, pp. 277-282.
 11. E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem, and D. Bar-Tow, "An advanced tool for the selection of electrolyte components for rechargeable lithium batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 10, 1998, pp. 3482-3486.
 12. O. Chusid (Youngman), Y. E. Ely, D. Aurbach, M. Babai, and Y. Carmeli, "Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems", J. Power Sources, Vol. 43-44, No. 1-3, 1993, pp. 47-64.
 13. Y. Ein-Eli, B. Markovsky, D. Aurbach, Y. Carmeli, H. Yamin, and S. Luski, "The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition", Electrochim. Acta, Vol. 39, No. 17, 1994, pp. 2559-2569.
 14. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid (Youngman), Y. Carmeli, M. Babai, and H. Yamin, "The correlation between the surface chemistry and the performance of Li-carbon intercalation anodes for rechargeable rocking-chair Type Batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 3, 1994, pp. 603-611.
 15. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, and H. Yamin, "The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 9, 1995, pp. 2882-2890.
 16. S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, "Surface Film Formation on Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: AFM Study in an Ethylene Carbonate-Based Solution", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 9, 2001, pp. A989-A993.
 17. S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "AFM study of surface film formation on a composite graphite electrode in lithium-ion batteries", J. Power Sources, Vol. 119-121, 2003, pp. 555-560.
 18. S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions", Electrochim. Acta, Vol. 47, No. 12, 2002, pp. 1975-1982.
 19. A. Funabiki, M. Inaba, and Z. Ogumi, "AC impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic graphite", J. Power Sources, Vol. 68, No. 2, 1997, pp. 227-231.