

# 흑연전극상의 SEI 형성에 미치는 EC계 전해질 농도의 영향

최동귀, 정순기  
순천향대학교 나노화학공학과  
hamin611@sch.ac.kr

## Electrolyte-concentrations Effects on SEI Formation on Graphite Negative Electrode in EC-based Electrolyte Solutions

Dong-Gui Choi, Soon-ki Jeong  
Dept. of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

### 요 약

본 논문에서는 농도가 다른 EC계의 전해질 용액 중에서 흑연의 Cyclic voltammetry(CV)를 측정하였다. CV후 전극표면에 생성된 SEI를 투과형 전자현미경으로 분석한 결과, PC계에서 얻어지는 결과와 유사하게 충·방전 반응 및 생성된 SEI의 성질이 전해질의 농도에 크게 의존하고 있음을 확인하였다.

### 1. 서론

리튬이온 전지의 발명은 전기화학적 에너지 저장 기술의 가장 중요한 진보이다. 이 전지는 충·방전이 가능한 여러 종류의 전지 중에서 가장 많은 양의 에너지를 저장하며, 전기 자동차나 휴대 전자장치에서 폭넓게 사용하고 있다.

상업적으로 사용하고 있는 리튬이온 전지는 음극에 흑연을 사용해서 높은 가역효율(이론용량 372mAh g<sup>-1</sup>)과 낮은 비가역 효율, 우수한 사이클 특성을 보여 준다[1,2]. 음극 물질로 흑연을 사용한 리튬이온 전지의 성능은 전극/전해질의 계면 특성에 의해 크게 좌우되는데, 특히 표면피막의 성질에 크게 영향을 받는다. 이러한 표면피막은 일반적으로 solid electrolyte interface(SEI)라 알려져 있다[3].

흑연전극은 ethylene carbonate(EC)계의 전해액 중에서 우수한 가역성을 나타내기 때문에, 상업적으로도 실용화가 되었으며, 따라서 EC계의 전해액 중에서 일어나는 전기화학적 특성을 이해하는 것은 매우 중요하다[4].

본 실험은 EC에 diethyl carbonate(DEC)를 부피비 1:1로 혼합한 (EC-DEC) 용액에 LiClO<sub>4</sub>를 용해시킨 다양한 농도의 비수용액을 전해질로 이용하여, 리튬이온 전지의 흑연 음극에서 일어나는 계면 반응의 해석에 따른 SEI의 형성에 미치는 영향을 살펴 보았다.

### 2. 실험방법

천연 흑연 분말을 충전과 방전 실험에 사용하였다. 흑연(NG-7)과 PVDF를 중량비 9:1로 섞어서 3시간 교반시킨 후, 각각 동박과 그리드 위에 코팅하여 작용전극으로 이용하였다[5]. EC-DEC에 LiClO<sub>4</sub>를 용해시켜 전해질로 사용하였으며, 제조된 전해질의 농도는 각각 몰랄농도로 0.1m, 1m, 2m, 3m 이었다. 흑연 전극의 CV 측정에는 Fig. 1과 같은 3전극 셀을 사용하였으며, 참조전극과 상대전극은 리튬박을 이용하였고, 작용전극은 흑연을 코팅한 동박을 사용하였다. 또 다른 흑연 전극의 CV측정은 흑연을 입힌 구리 그리드를 삼전극셀의 작용전극으로 사용

하였다. CV는 0에서 3.5V사이에서 0.5mV s<sup>-1</sup>로 실험하였다. 각 농도별로 CV측정에 사용되었던 구리 그리드는 실험이 끝난 뒤 글로브박스 안에서 TEM 홀더에 장착 한 뒤 이미지 관찰을 하였다. 본 실험에서 주의할 점은 CV를 마친 그리드는 공기 중에 노출되어서는 안 된다. 모든 실험은 수분이 제거된 글로브박스 안에서 시행되었다.

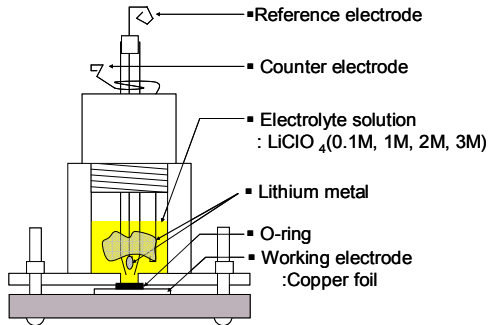


Fig.1 three electrode cell

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. CV 측정

Fig.2는 그리드를 사용한 셀의 CV의 결과를 보여준다. 1m, 2m, 3m의 전해질 용액에서는 0에서 0.2V사이에서 환원 피크가 관찰되고, 0에서 0.3V 사이에 날카로운 산화 피크가 첫 사이클에서 관찰되었다. 0.1m은 같은 위치에서 환원 피크가 관찰되었으나 산화 피크는 관찰되지 않았다.

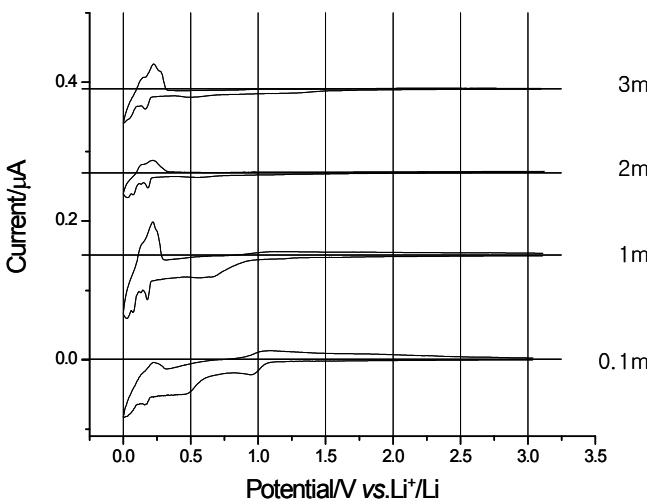


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Graphite electrodes in LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1) on Grid

Fig. 3은 동박을 사용한 셀의 CV 그래프를 보여준다. 각각의 농도에 따른 환원 피크는 0에서 0.7V 사이에 관찰되었으며 0.1m을 제외한 나머지 농도에서는 0에서 0.6V사이에서 산화 피크가 관찰 되었다. 앞의 그리드와 비교해서 0.1m뿐만 아니라 1m에서도 산화 피크가 관찰되지 않기 때문에 2m과 3m에서 흑연 전극에 다른 표면의 전기화학적 반응이 나타난다고 추측하고 있다.

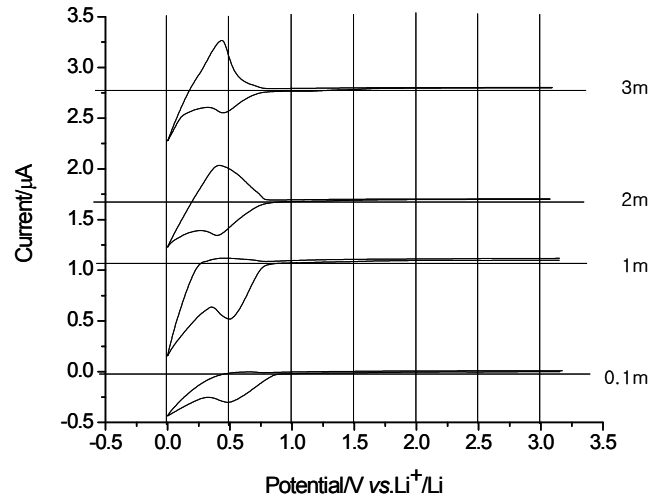
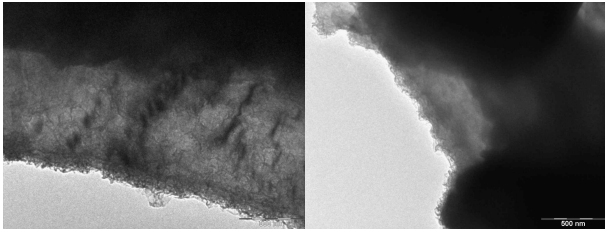


Fig. 3. Cyclic voltammograms of Graphite electrodes in LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1) on Copper foil

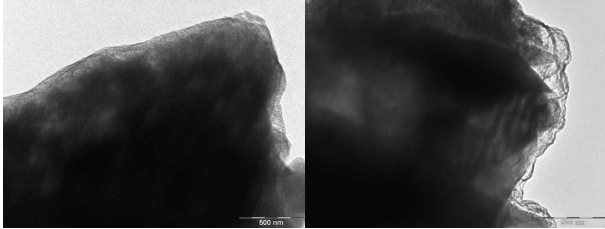
#### 3.2. TEM 측정

Fig. 3은 CV측정에 사용된 그리드를 TEM으로 흑연 표면상의 SEI를 관찰한 것이다. 공기 중에 노출되면 SEI가 변형되는 약한 특성을 가지고 있어서, TEM 가동 이전에 이것을 차단시켜 주는 것이 상당히 중요하다. 출력된 이미지를 통해서 각 샘플의 SEI의 외형적 차이와 농도에 따른 특성이 관찰되었다. 흑연에 전착된 상태는 샘플 모두 고르지 않다. LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC의 농도에 대한 조건만을 고려한 실험이기 때문에 SEI에 나타난 전체적인 형태는 유사한 부분이 많았으며, 각각의 농도에서 50nm~100nm 정도로 SEI의 두께로 관찰 되었다. 하지만 각 농도에 따른 차별된 특성이 관찰되었다.

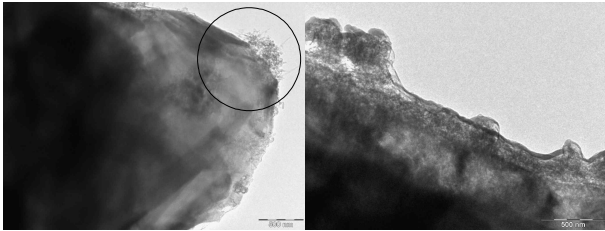
0.1m LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)은 SEI이 고르지 못하며 그리드 표면 전체에 걸쳐 거의 같은 형태로 분포되어있다. 결정이 석출된 것 같은 모양으로 얇은 젤라틴 같은 것이 얇게 퍼져있다. TEM 레이저를 비추었을 때는 SEI의 변화가 일어나지 않았다.



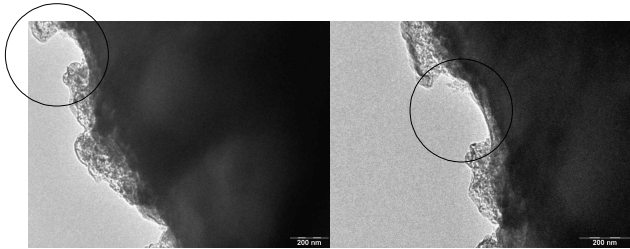
(a) 0.1 m LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC



(b) 1 m LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)



(c) 2 m LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)



(d) 3 m LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)

Fig. 4. TEM image of SEI from various concentration in LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)

1m LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)은 그리드 표면 전체에 생성된 SEI의 형태가 고르지 않다. 이미지 측정을 위해 TEM의 레이저를 비추게 되면 SEI가 반응해 짧은 시간에 그 모양이 변한다(그림에 원으로 표시). 불규칙적인 형태로 인해 그리드의 전체적으로 생성

된 SEI의 두께 측정이 어려웠다.

2m LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)은 거의 변화가 없었지만, 시간을 두고 고배율로 올리면 SEI가 벌어지기 시작하고 일부 변형이 되었다(그림에 원으로 표시). 그리고 전체적으로 SEI의 형태가 농도 1m과 유사한 경향을 보여준다.

3m LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC(1:1)은 그리드 전체에 걸쳐 일정한 SEI의 특성을 관찰하기 어려웠고, TEM 레이저에 의한 흑연표면 SEI의 변화가 나타났으며, 가지처럼 자라는 형태가 나타났다.

LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC의 농도에 따라 SEI에 다른 영향을 주는 것을 CV와 TEM 이미지를 통해서 관찰하였다.

본 실험을 통해 전기화학적 특성의 차이로 다른 SEI가 생성되는데 이것이 전지의 효율에 어떠한 영향을 주는지 연구되어야 할 것이다.

#### 참고문헌

- [1] Z. Ohumi and M. Inaba, Bull. *J. Chem. Soc., Jpn.*, 521. 71(1998).
- [2] M. Winter and J.O. Besenhard, M.E. Spahr, and P. Novak, *Adv. Mater.* 10(1998).
- [3] S.Leroy, H. Martinez, R. Dedryvere, D. Lemordant, D. Gonbeau. *J. Applied Surface Science* 4895-4905. 253(2007).
- [4] R. Fong, U. von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2009. 137(1990).
- [5] S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, T. Abe, and Z. Ogumi, *Langmuir*, 8281. 17(2001).