

리튬 이차전지의 흑연 음극에 형성된 표면피막의 열적 안정성

정순기* · 이하나 · 김양수†*

순천향대학교 나노화학공학과, †한국기초과학지원연구원 순천센터

(2011년 8월 22일 접수 : 2011년 8월 25일 채택)

Thermal Stability of Surface Film Formed on a Graphite Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries

Soon-Ki Jeong*, Ha-Na Lee, and Yang Soo Kim†*

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan, Chungnam 336-745, Republic of Korea
†Suncheon Center, Korea Basic Science Institute, 413, Jungangno, Suncheon 540-742, Republic of Korea

(Received August 22, 2011 : Accepted August 25, 2011)

초 록

투과형 전자 현미경과 전기화학 임피던스 분광법을 이용하여 리튬 이차전지의 흑연 음극에 생성되는 표면피막의 고온 안정성을 고찰하였다. 투과형 전자 현미경을 이용한 분석에 의해 60°C에서 저장되는 동안 표면피막의 일부가 전해질 용액 중에 용해되는 것이 확인되었으며, 이 과정에서 피막의 두께 감소 및 피막의 형상이 다공성 구조로 변하였다. 한편, 이 과정에서 피막의 조성 변화에 기인하는 것으로 추측되는 표면피막의 저항 증가가 전기화학 임피던스 분광법에 의하여 확인되었다. 표면피막의 고온 안정성은 vinylene carbonate, 1,3-propane sulfone, ethylene sulfite와 같은 첨가제에 의해 제한적으로 개선되었다.

Abstract : The stability at elevated temperatures of a surface film formed on a graphite electrode in lithium secondary batteries was investigated by transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical AC impedance spectroscopy (EIS). TEM analysis revealed that the surface film partly dissolved in the electrolyte solution during storage at 60°C, resulting in a decrease in the thickness of the surface film and a change in its morphology to a porous structure. On the other hand, an increase in the impedance of the surface film which is attributable to a change in composition of the surface film was confirmed by EIS analysis during the storage at 60°C. It was also shown that the addition of vinylene carbonate or 1,3-propane sulfone or ethylene sulfite, even if limited, improves the stability of the surface film at elevated temperatures.

Keywords : Lithium secondary battery, Graphite negative electrode, Thermal stability, Surface film, TEM, EIS

1. 서 론

흑연은 에너지밀도가 큰 재료는 아니지만, 리튬의 산화

및 환원반응에 대한 가역성이 높고 사이클 특성 또한 매우 우수하기 때문에 리튬 이차전지의 음극 재료로써 폭넓게 사용되고 있다. 흑연 표면에서 진행되는 리튬 이온의 삽입(환원) 및 탈리(산화) 반응은 매우 낮은 전위 영역(0.0-0.25 V vs. Li/Li⁺)에서 진행되기 때문에^{1,4)} 전극

*E-mail: hamin611@sch.ac.kr(Soon-Ki Jeong)
kimyangsoo@kbsi.re.kr(Yang Soo Kim)

반응에 수반되어 전해질이 분해되면서 흑연 표면에 피막이 형성된다.⁵⁾ 이 피막은 SEI(Solid Electrolyte Interface) 또는 Solid Electrolyte Interphase라고 불리며,^{6,7)} 리튬 이온이 흑연에 삽입되기 전에 비가역적인 전해질의 분해에 의해 전극 표면에 형성되는데, 리튬 이온을 통과시키는 성질은 가지고 있으나 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가지고 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.

이와 같은 흑연의 표면피막은 고분자를 함유하는 유기물과 무기물의 혼합물로 이루어져 있고,⁸⁻¹⁶⁾ 전지 외부로부터 도입되는 열에 의해 그 성질이 변하는 것으로 보고되어 있다.^{17,18)} 이렇게 피막의 성질이 변하게 되면 앞서 설명한 피막의 기능이 저하되게 되어, 결과적으로는 전지의 열화를 가져오게 된다. 따라서 흑연을 음극 재료로서 사용하는 리튬 이차전지의 열화를 억제하기 위한 한 가지 방법으로, 흑연 표면피막의 열적 안정성을 확보하는 것은 매우 중요하다. 이를 위해서는 표면피막의 물리화학적 성질이 열에 의해 어떻게 변하는지를 이해하는 것이 매우 중요하다 할 수 있는데, 이와 관련하여 지금까지 매우 한정된 연구가 이루어져 있다. 따라서 본 연구에서는 흑연 표면피막의 열안정성에 초점을 맞추어, 25~80°C의 온도 영역에서 열에 의해 흑연 표면 피막의 형상 및 저항이 어떻게 변하는지를 고찰하였다.

2. 실험

음극 재료로는 천연흑연(The Kansai Coke and Chemicals Co., NG-7) 분말을 사용하였다. 순환전위 주사법(Cyclic Voltammetry, CV)에 의해 흑연 표면에 피막을 생성시킨 후, 투과형 전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM, Hitachi, H-800)을 이용하여 피막의 형상을 관찰하였고, 전기화학 교류 임피던스 분광법(Electrochemical AC Impedance Spectroscopy, EIS, Radiometer, Voltalab 402)에 의해 피막의 저항을 측정하였다. TEM 측정에는 구리 재질의 마이크로 그리드 위에 흑연 분말을 코팅한 전극을 사용하였다. 흑연 분말을 코팅하기 위해 poly(vinylidene difluoride)(PVDF) 바인더와 1-methyl-2-pyrrolidinone 용매가 사용되었고, 흑연분말과 PVDF의 중량비는 9:1이었다. CV에 의해 표면 피막이 생성된 흑연 전극은 공기와 접촉되지 않도록 특수하게 제작된 시료 홀더를 이용하여 TEM 챔버로 옮겨져 가속전압 300 kV의 조건에서 TEM 측정이 진

행되었다. CV 및 EIS 측정은 연구실에서 자체적으로 제작한 테플론 재질의 3전극 셀을 이용하여 수행되었다. 작업전극으로는 천연흑연을 사용하였고 기준전극과 상대전극은 리튬호일을 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 diethyl carbonate(DEC)가 1:1의 체적비로 혼합된 용매에 1mol dm⁻³(M)의 LiClO₄가 용해된 비수용액(PANAX ETEC Co., Battery grade)을 사용하였다. 전해질 첨가제로는 vinylene carbonate(VC, Aldrich, 97%), 1,3-propane sultone(PS, Aldrich, 99%), ethylene sulfite(ES, Aldrich, 98%)가 사용되었고, 이러한 첨가제를 각각 중량비 3%로 전해질에 첨가하여 사용하였다. 5 mVs⁻¹의 주사속도로 2사이클의 CV가 진행된 전극은 25°C, 45°C, 60°C, 80°C의 온도에서 각각 12시간 저장된 후에 EIS 측정이 이루어졌다. EIS는 리튬의 삽입 및 탈리 반응이 진행되는 0.2 V(vs. Li/Li⁺)에서 측정되었으며, 주파수 범위는 100 kHz~10 mHz, 진폭은 5 mV 이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 CV에 의해 25°C에서 천연 흑연 분말의 전극 표면에 피막을 형성시킨 후, 25°C와 60°C 각각의 온도에서 12시간 저장한 후에, TEM을 이용하여 ex-situ로 관찰한 결과를 나타내었다. 생성된 온도와 동일한 온도인 25°C에서 저장된 시료의 피막에서는 12시간 후에 형상의 변화가 없었으며 약 100 nm의 두께를 가진 치밀한 피막이 관찰되었다(Fig. 1(a)). 한편, 60°C에서 저장된 시료에서는 피막의 형상 및 두께가 크게 변해있는 것이 관찰되었다(Fig. 1(b)). 피막의 두께는 약 100 nm에서 약 50 nm로 얇아졌고, 치밀했던 피막은 다공성의 피막으로 바뀌었다. 이것은 흑연 표면피막이 열에 의해 전해질 중에 용해된 것으로 추측되는데, 두께에 있어서 문헌에 보고된 이전 연구와는 다른 결과를 나타내고 있다. 원자간력 현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 이용하여 고배향성 열분해 흑연의 기저면(basal plane)에 생성된 피막의 두께 및 형상을 in-situ로 관찰한 이전

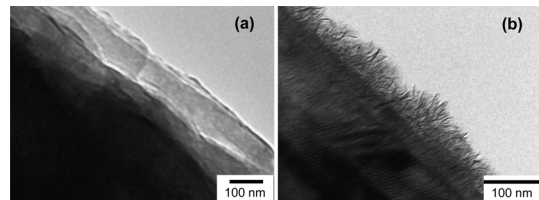


Fig. 1. TEM images of the natural graphite powder (NG-7) after second cycle of CV in 1 M LiClO₄/EC + DEC (1:1) at 25°C, followed by storage at (a) 25°C and (b) 60°C for 12 hours.

연구에서는, 60°C에서 12시간 보관 후에, 치밀한 피막이 다공성의 피막으로 변하긴 하였으나 피막의 두께가 16 nm에서 50 nm로 증가하였음을 보고하고 있다.^{17,18)} 이처럼 피막의 두께에 있어서 본 연구에서 얻어진 결과가 이전의 결과와 다른 이유는 다음과 같이 두 가지 관점에서 설명이 가능하다고 생각된다. 첫째는, 본 연구에서 관찰된 피막은 흑연의 단면(edge plane)에 생성된 것이고, 이전 연구에서는 흑연의 기저면에 생성된 피막을 관찰한 것이므로, 생성된 피막의 본질이 다르기 때문에 서로 다른 열적 거동을 나타낸 것으로 생각된다. 단면과 기저면에 생성된 피막의 조성이 다르다는 Peled 그룹의 보고는 이러한 생각을 일부 지지하는 것이다.^{9,10)} 둘째는, 사용된 전해질의 용매가 다르다는 점이다. 본 연구에서는 EC와 DEC의 혼합용매를 사용하였는데, 이전 연구에서는 EC 단일 용매를 사용하였으므로, 생성된 피막의 본질이 다를 것으로 생각된다. 전해질 용매의 종류는 기저면에 생성된 피막의 두께 및 충방전 특성에 크게 영향을 주는 것으로 보고되어 있다.

열에 의한 피막의 두께 및 형상 변화는 리튬 이온의 전도에 영향을 줄 것으로 예상할 수 있다. 왜냐하면 리튬 이온이 흑연 내부로 삽입되거나(환원 반응) 흑연 내부로부터 빠져나오기(산화 반응) 위해서는 반드시 피막을 통과하면서 이동하기 때문이다. 이러한 리튬 전도에 영향을 알아보기 위해 EIS 분석법을 이용하여 피막의 저항을 측정하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타낸다. 열에 의한 저항의 변화를 보다 세밀하게 검토하기 위하여 표면피막이 생성된 흑연 전극의 저장 온도를 25°C, 45°C, 60°C, 80°C로 설정하였다. 일반적으로 흑연 전극의 EIS 측정 데이터로부터는 2개의 반원이 얻어지는데, 고주파 영역의 반원이 표면피막의 저항에 기인하며, 중주파 영역의 반원은 전하전달 저항에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.¹⁹⁾ 이와 같은 해석에 근거하여 Fig. 2로부터,

45°C와 60°C에서 저장된 전극의 표면피막 저항이 약 2배 정도 증가한 것을 알 수 있다. Fig. 1의 TEM 결과에서는 60°C에서 저장 후에 피막의 두께가 약 1/2로 줄어들었는데, EIS 결과에서는 피막의 저항이 약 2배 증가하였다. 저항의 크기는 이동거리에 반비례하므로 TEM 결과와 EIS 결과는 서로 일치하지 않는 것처럼 보이지만, 이것은 표면피막의 조성이 열에 의해 변했기 때문인 것으로 추정된다. 바꾸어 말하면, 표면피막의 조성이 변하지 않은 상태에서 두께가 1/2로 줄었다면, 저항 또한 1/2로 감소해야 하지만, 오히려 저항이 증가했다는 것은 피막의 조성 자체가 변하여 리튬 이온과의 상호 작용이 달라졌기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 80°C에서 저장된 흑연 전극의 표면피막 저항은 낮은 온도에서 저장된 전극의 피막 저항보다 작은 값을 나타내었다. 이러한 원인 또한 리튬 이온이 전도되기 쉬운 물질로 피막의 조성이 바뀌었기 때문으로 추정되나, 각 온도에서 피막의 조성이 어떻게 변하였는지에 관한 구체적인 정보를 얻기 위한 연구는 본 연구에서는 진행되지 않았다. Fig. 2의 EIS 결과로부터 주목할 만한 또 한 가지는, 피막 저항뿐만 아니라 전하전달 저항의 크기도 온도에 따라 피막 저항과 유사한 증감 거동을 나타내고 있다는 것이다. 이러한 현상 역시 온도 변화에 따른 피막의 조성 변화와 관련이 있을 것으로 추측되나 구체적인 이유는 명확하지가 않다.

Fig. 1과 Fig. 2의 결과로부터 흑연 표면피막이 80°C 이하의 비교적 낮은 온도 영역에서도 열적으로 불안정하다는 것을 확인할 수 있었는데, 이러한 열적 불안정성을 개선하기 위한 목적으로 전해질 중에 VC, PS, ES와 같은 유기물을 첨가하여 피막 특성을 조사하였다. 이러한 유기물은 propylene carbonate계의 전해질 중에서 우수한 피막을 형성하는 물질로 제안된 것으로,^{20,23)} EC계에도 일부 적용되어 왔으나, 피막의 열적 안정성에 미치는 영

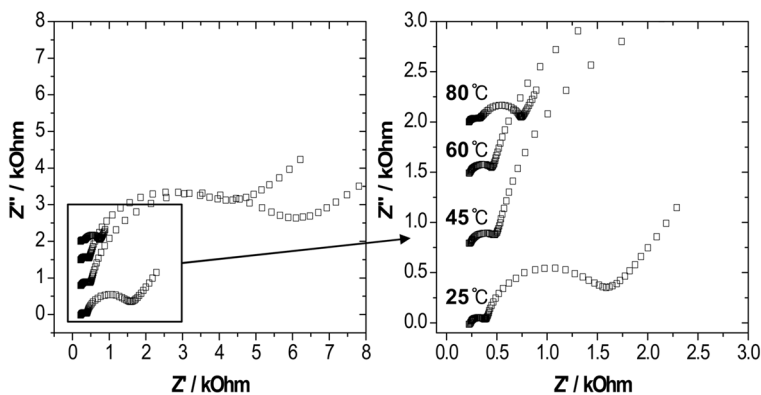


Fig. 2. EIS spectra of the natural graphite powder (NG-7) after second cycle of CV in 1 M LiClO₄/EC + DEC (1 : 1) at 25°C, followed by storage at each temperature for 12 hours.

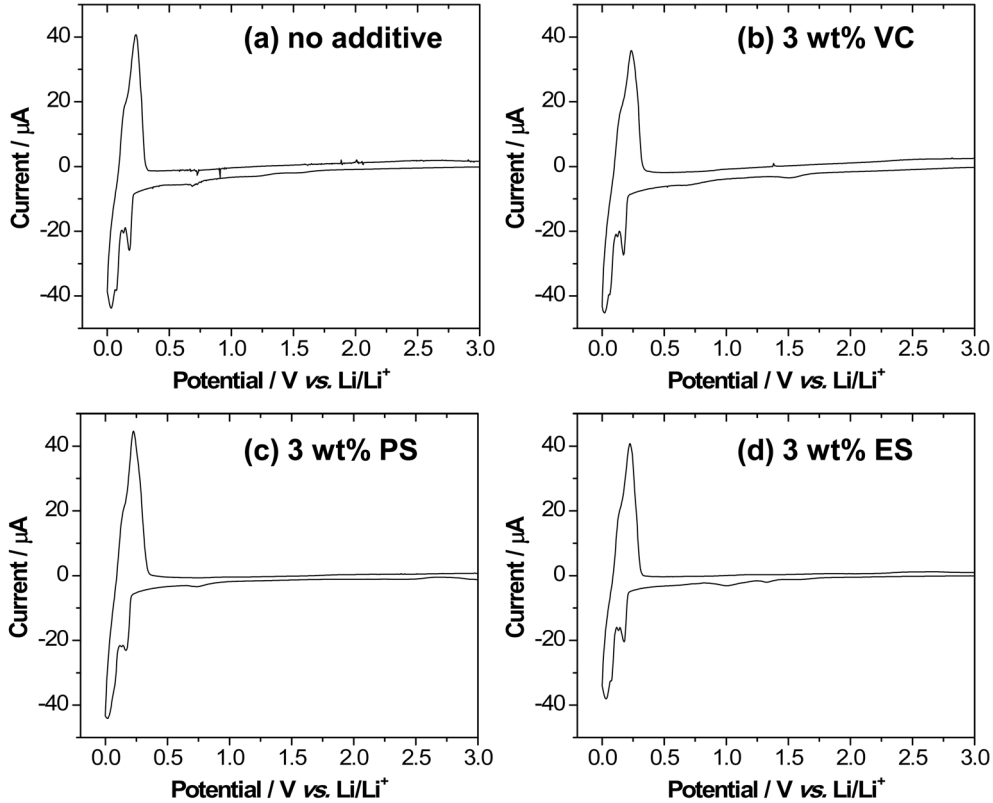


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the natural graphite powder (NG-7) during the first cycle in 1 M $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ (1 : 1) with and without additives.

향에 관해서는 보고되어있지 않다. 이들 유기물이 첨가된 전해질 중에서의 피막 생성 거동을 알아보기 위해 CV를 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타낸다. 모든 전해질 중에서 리튬의 환원 및 산화 반응이 가역적으로 진행되었고, 피막 형성과 관련해서는 첨가제를 포함하지 않은 전해질 중에서는 약 1.25 V와 0.75 V(Fig. 3(a)), VC 함유 전해질 중에서는 약 1.5 V와 0.75 V(Fig. 3(b)), PS 함유 전해질 중에서는 약 0.75 V(Fig. 3(c)), ES 함유 전해질 중에서는 약 1.3 V와 1.05 V(Fig. 3(d))에서 관찰되었다. 이처럼 피막 형성 전위가 다른 것은 물리화학적 성질이 다른 피막이 흑연 표면에 생성되었음을 의미한다.

Fig. 3에서 생성된 피막의 열적 안정성을 알아보기 위해 Fig. 2와 동일한 방법으로 EIS 측정을 실시하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타낸다. Fig. 4와 첨가제를 포함하지 않은 Fig. 2의 결과에서 25°C에서 저장된 결과를 비교해보면, 첨가제를 사용한 모든 경우에 피막의 저항이 감소하였음을 알 수 있으며, VC 및 ES를 사용한 경우에는 전하전달 저항도 감소함을 확인할 수 있다. 특히 ES를 사용한 경우에 가장 작은 피막 저항과 전하전달 저항

을 나타내었다. VC를 사용한 경우에는, 저장 온도의 상승에 따라 피막 저항도 서서히 증가하였고 전하전달 저항은 급격히 증가하였다. PS를 사용한 경우에는, 피막 저항은 VC의 경우와 유사하게 저장 온도의 상승에 따라 서서히 증가하였고, 전하전달 저항은 첨가제를 사용하지 않은 경우와 유사하게 60°C까지 급격히 증가하다가 80°C에서 다시 감소하였다. ES를 사용한 경우에는 VC와 PS의 경우에는 다르게 60°C까지 피막 저항과 전하전달 저항이 매우 완만하게 증가하였으나, 80°C에서는 블로킹 전극의 거동을 나타내었다(Fig. 4에는 80°C의 결과를 표시하지 않음). 이러한 EIS 결과는, VC, PS, ES와 같은 첨가제를 이용하여 흑연 표면피막의 열적 안정성을 온도 영역에 따라 제한적으로 개선할 수 있음을 의미하는 것이다.

4. 결 론

TEM 및 EIS를 분석 수단으로 이용하여 흑연 표면 피막의 열적 안정성에 관한 고찰을 하였다. 60°C에서 저

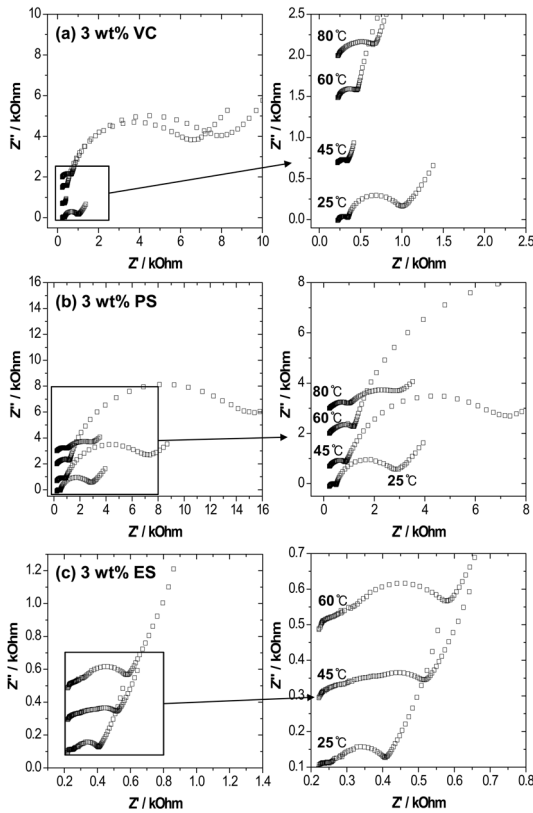


Fig. 4. EIS spectra of the natural graphite powder (NG-7) after second cycle of CV in 1 M $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ (1 : 1) with additives at 25°C, followed by storage at each temperature for 12 hours.

장된 흑연 전극의 표면피막은 열에 의해 두께가 얇아지고 치밀했던 형상이 다공성으로 변하였고, 피막의 저항은 증가하였다. 공기 중에서 불안정한 흑연 표면피막의 열적 안정성을 공기와 접촉하지 않은 상태로 TEM을 이용하여 직접 관찰한 결과는 지금까지 보고된 예가 없으며, 본 논문에서 처음으로 보고되는 것으로, 흑연 표면피막의 열적 거동을 이해하는데 있어서 TEM은 매우 유용한 분석 수단이다. VC, PS, ES와 같은 유기물을 전해질에 첨가함으로써 인해 제한된 온도 영역에서 흑연 표면피막의 열적 안정성이 개선되었다.

참고문헌

1. J. R. Dahn, 'Phase-diagram of Li_xC_6 ' *Phys. Rev.*, **B44**, 9170 (1991).
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.*, **140**, 2490 (1993).
3. Z. Jiang, M. Alamgir, and K. M. Abraham, 'The electrochemical intercalation of Li into graphite in Li/polymer electrolyte/graphite cells' *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 333 (1995).
4. M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, and M. Asano, 'In situ Raman study on electrochemical Li intercalation into graphite' *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 20 (1995).
5. R. Yazami and D. Guerard, 'Some aspects on the preparation, structure and physical and electrochemical properties of Li_xC_6 ' *J. Power Sources*, **43-44**, 39 (1993).
6. E. Peled, "Handbook of Battery Materials" 419, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
7. E. Peled, 'The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems? The solid electrolyte interphase Model' *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
8. 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*, **97-98**, 156 (2001).
9. 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.*, **146**, 824 (1999).
10. 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*, **97-98**, 52 (2001).
11. 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*, **68**, 277 (1997).
12. 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.*, **145**, 3482 (1998).
13. 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*, **43-44**, 47 (1993).
14. 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*, **39**, 2559 (1994).
15. 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.*, **141**, 603 (1994).
16. 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.*, **142**, 2882 (1995).
17. M. Inaba, H. Tomiyasu, A. Tasaka, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, 'Surface film formation on graphite negative electrode at elevated temperatures' *Electrochemistry*, **71**, 1132 (2003).
 18. M. Inaba, H. Tomiyasu, A. Tasaka, S.-K. Jeong, and Z. Ogumi, 'Atomic force microscopy study on the stability of a surface film formed on a graphite negative electrode at elevated temperatures' *Langmuir*, **20**, 1348 (2004).
 19. A. Funabiki, M. Inaba, and Z. Ogumi, 'AC impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic graphite' *J. Power Sources*, **68**, 227 (1997).
 20. M. Itagaki, S. Yotsuda, N. Kobari, K. Watanabe, S. Kinoshita, and M. Ue, 'Electrochemical impedance of electrolyte/electrode interfaces of lithium-ion rechargeable batteries: Effects of additives to the electrolyte on negative electrode' *Electrochim. Acta*, **51**, 1629 (2006).
 21. G. H. Grodnigg, T. M. Grodnigg, J. O. Besenhard, and M. Winter, 'Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **97-98**, 592 (2001).
 22. M. Xu, W. Li, and B. L. Lucht, 'Effect of propane sultone on elevated temperature performance of anode and cathode materials in lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **193**, 804 (2009).
 23. B. T. Yu, W. H. Qiu, F. H. Li, and L. Cheng, 'A study on sulfites for lithium-ion battery electrolytes' *J. Power Sources*, **158**, 1373 (2006).