Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 13, No. 1, 2010, 19-33

총 설

리튬 이차전지의 흑연 음극 표면피막 생성기구와 전해질과의 상관성

정순기*

순천향대학교 나노화학공학과

(2010년 1월 29일 접수: 2010년 2월 16일 채택)

Mechanism of Surface Film Formation on Graphite Negative Electrodes and Its Correlation with Electrolyte in Lithium Secondary Batteries

Soon-Ki Jeong*

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan, Chungnam 336-745, Republic of Korea

(Received January 29, 2010 : Accepted February 16, 2010)

초 록

초기 충전 과정에서 흑연 음극에 생성되는 표면피막은 리튬 이차전지의 중요한 구성 요소로 전지 반응은 표면피막의 본질에 크게 영향을 받는다. 따라서 표면피막의 물리화학적 성질을 이해하는 것은 매우 중요하다. 한편, 표면피막의 형성 반응은 흑연/전해질 계면에서 진행하는 매우 복잡한 계면 현상이며, 표면피막은 반응성이 높고 공기 중에서 불안정하기 때문에 리튬 이차전지의 전극 표면을 연구하는데 있어서 in-situ 실험 기술은 매우 중요하다. 이와 같은 점에서 전위가 제어된 상태에서 다양한 전기화학 반응이 진행하는 전극/용액 계면을 직접 관찰할 수 있는 전기화학적 원자간력 현미경(Electrochemical Atomic Force Microscopy, ECAFM)은 매우 유용한 도구이다. 본 총설에서는 흑연 음극에 생성되는 표면피막의 본질적 이해에 중점을 두어 표면피막의 생성기구 및 전해질과의 상관성에 관하여 in-situ ECAFM 분석 결과를 중심으로 하여 정리하였다.

Abstract : The surface film, which is formed on graphite negative electrodes during the initial charging, is a key component in lithium secondary batteries. The battery reactions are strongly affected by the nature of the surface film. It is thus very important to understand the physicochemical properties of the surface film. On the other hand, the surface film formation is a very complicated interfacial phenomenon occurring at the graphite/electrolyte interface. In studies on electrode surfaces in lithium secondary batteries, in-situ experimental techniques are very important because the surface film is highly reactive and unstable in the air. In this respect electrochemical atomic force microscopy (ECAFM) is a useful tool for direct visualizing electrode/solution interfaces at which various electrochemical reactions occur under potential control. In the present review, mechanism of surface film formation and its correlation with electrolyte are summarized on the basis of in-situ ECAFM studies for understanding of the nature of the surface film on graphite negative electrodes.

Keywords : Lithium secondary battery, Graphite negative electrode, Surface film, SEI, ECAFM, Co-intercalation, EC, PC

*E-mail: hamin611@sch.ac.kr

1. 서 론

리튬 이차전지란 리튬의 산화·환원반응을 전극반응으로 이용하여 에너지를 저장 및 방출할 수 있는 디바이스이다.[1] 충전 과정에서는 양극($LiCoO_2$ 등의 전이금속 산화물)이 산화되며 탈리된 리튬 이온이 음극(흑연 등의 탄소재료)에서 환원되어 삽입되며 외부로부터의 전기에너지를 화학에너지의 형태로 저장하고, 방전 과정에서는 음극이 산화되며 탈리된 리튬 이온이 양극에서 환원되어 삽입되며 화학에너지가 전기에너지로 변환되어 방출된다.[2] 이런 원리로 작동하는 리튬 이차전지의 큰 특징 중 하나는 에너지밀도가 높다는 것인데 그 이유는 음극 반응에 있다고 해도 과언이 아니다. 왜냐하면 에너지밀도란 전지 전압에 용량을 곱한 값으로, 전지의 에너지밀도가 높아지기 위해서는 양극 반응은 고전위에서 음극 반응은 저전위에서 진행해야 할 필요가 있는데, 다른 전지에 비해 리튬 이차전지의 음극 반응 전위가 매우 낮아($Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$와 같은 고전위 음극재를 제외하고는 일반적으로 0.0~1.0 V vs. Li/Li^+) 전지 전압이 상대적으로 높기 때문이다. 이처럼 음극에서의 반응이 매우 낮은 전위에서 진행함으로 인하여 에너지밀도는 높아지지만, 한편으로는 전극 표면에서 전해질 분해 반응이 가속화되어 전지 특성에 다양한 문제를 야기한다.

이와 같은 전해질의 분해 반응을 리튬 이차전지의 음극재로서 널리 사용되고 있는 흑연을 예로 들어 생각해보도록 한다. 흑연 음극에서는 리튬 이온의 삽입(intercalation)·탈리(de-intercalation) 반응이 0.0~0.25 V(*vs.* Li/Li^+) 영역에서 진행하는데,[3-6] 이것은 열역학적으로 매우 강한 환원 분위기이기 때문에 이 영역에서 전해질이 안정하게 존재하는 것은 기대하기 어렵다. 즉, 전극 반응에 수반되어 전해질이 환원되어 분해된다(현재까지 리튬 이온의 삽입·탈리만 진행되고 분해되지 않는 전해질은 보고되어 있지 않다). 따라서 전극 반응인 리튬 이온의 삽입·탈리와 더불어 전해질의 분해 반응이 경쟁적으로 진행한다고 생각하는 것이 타당하다. 이와 같은 전해질의 분해반응은 전지의 중요한 구성 요소 중 하나인 전해질의 소모를 초래하여 결국에는 전해질이 고갈되거나 전해질 분해 등에 의해 기체가 발생하는 경우에는 전지의 안전을 위협하는 원인이 될 수 있다. 수용액계의 전해질이 이 경우에 해당하는데, 물이 분해되며 수소기체가 발생하고 리튬 이온의 삽입·탈리 반응은 진행하지 않기 때문에, 현재까지 리튬 이차전지의 전해질로 수용액계를 사용하는 것은 성공하지 못하고 있다.

따라서 수소 이온을 함유하지 않은 비수용액계의 유기계 전해질을 사용하는 것이 검토되었고, 그 결과로 ethylene carbonate(EC)계의 전해질을 사용하면 흑연에 전기화학적으로 리튬 이온이 삽입·탈리된다는 것이 발견되었다. 흑연에 리튬이 삽입되어 리튬-흑연층간화합물(Li-Graphite Intercalation Compound, Li-GIC)을 형성한다는 것은 1955년에 보고되었지만,[7] 전기화학적으로 Li-GIC의 합성에 성공한 것은 그로부터 35년이 지난 1990년의 일이었다.[8] 이처럼 EC계 전해질이 발견되고 이를 이용한 리튬 이차전지가 1991년 실용화에 이르게 되지만, 그렇다고 해서 EC계 전해질이 흑연 음극에서 분해되지 않는 것은 아니다. 즉, EC계의 전해질을 이용하더라도 전해질은 음극에서 분해가 된다. 그럼에도 불구하고 흑연 음극에서 안정하게 리튬 이온의 삽입·탈리 반응이 진행되는 것은 전해질 분해에 의해 흑연 음극 표면에 생성되는 피막의 존재에 의해 설명되고 있다.

리튬 이온이 흑연에 삽입되기에 앞서 전해질이 분해되어 전극 표면에 피막을 형성하는데, 이 피막은 리튬 이온을 통과시키는 성질은 가지고 있으나 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가지고 있기 때문에, 일단 피막이 형성되면 전극과 전해질 사이에서의 전자 이동에 의한 전해질 분해가 억제되고 선택적으로 리튬 이온의 삽입·탈리만 가능하게 된다. 이와 같은 피막은 SEI(Solid Electrolyte Interface 또는 Solid Electrolyte Interphase)로 불리고 있다. SEI의 개념은 금속 리튬에서의 리튬의 석출·용해 반응을 설명하기 위해 Peled에 의해 처음 제안된 개념으로,[9,10] 이 개념을 흑연 전극에 적용시킨 것은 Yazami 그룹에 의해서이다.[11] 현재 제안되어 있는 흑연 음극의 SEI에 관한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 이와 같은 SEI는 전기화학적

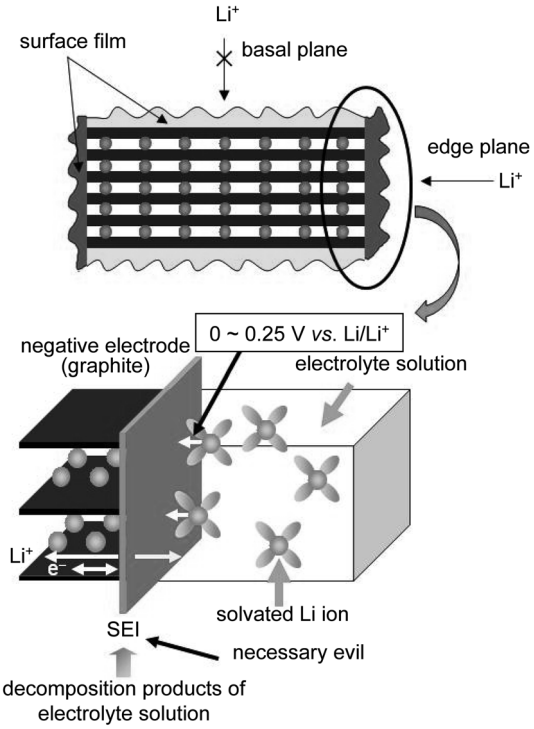

Fig. 1. Schematic illustrations of the SEI.

교류 임피던스의 해석을 통해 제안되었으며, 리튬 이온의 이동 통로인 흑연의 단면(edge plane)과 전해질 계면에 존재한다. 한편, 전해질은 단면뿐만 아니라 기저면(basal plane)에서도 분해되어 단면과 기저면 모두에 피막을 형성하는데, Fig. 1에도 나타냈듯이 리튬 이온의 삽입・탈리 반응은 흑연의 단면을 통해서만 진행한다.[12,13] 따라서 엄밀하게는 단면에 생성된 피막이 SEI이며, 기저면에 생성된 피막이 SEI의 기능을 가지는지에 관해서는 명확하게 규명되어 있지 않다. 단면과 기저면에 생성된 각각의 피막이 서로 다른 조성을 가지고 있다는 보고도 있는데 이처럼 SEI의 깊은 이해를 위해서는 각각의 피막을 구분하여 논의하여야 할 필요가 있다.[14,15] 그렇지만 단면과 기저면에 생성된 피막 모두가 전지의 성능에 영향을 주는 것은 확실하며, 본 총설에서는 이후 SEI라는 표현 대신에 표면피막(surface film)이라는 용어를 사용하여 단면과 기저면에 생성된 피막 모두를 지칭하여 설명하도록 한다.

음극에 표면피막이 생성되는 과정에서 전해질의 분해와 함께 비가역적으로 전하가 소비된다. 즉, 표면피막의 성분에 리튬이 함유됨으로 인하여 전극반응으로 이용할 수 있는 리튬 이온의 수가 줄어들어 용량 감소를 초래하게 되는 것이다. 또한 일단 생성된 표면피막은 전지 수명이 다할 때 까지 안정하게 존재하는 것이 아니다. 사이클 진행에 따라 반복되는 전극의 수축・팽창에 의해 파괴되기도 하며, 열에 취약하여 외부로부터의 열충격에 의해 쉽게 용해되거나 파괴된다. 이와 같이 파괴된 표면피막은 계속되는 충방전 과정에서 다시 수복이 되는데, 이 과정에서 부가적으로 또다시 비가역적으로 전하가 소비되어 지속적인 가역용량의 감소를 가져온다.

이처럼 표면피막은 비가역용량의 직접적 원인이며 전지의 열안정성을 낮추는 원인 또한 제공하고 있지만 전해질이 계속하여 분해되지 않도록 하는 보호피막으로서의 역할 또한 감당하고 있어 리튬 이차전지에 있어서 필요악과 같은 존재로 자리매김을 하고 있다. 고성능의 리튬 이차전지를 개발하고자 하는 관점에서 표면피막을 결부시켜 생각하면, 높은 이온전도성과 낮은 전자전도성을 가지며 전극의 수축・팽창에 잘 견디는 유연하고도 열적 안정성이 뛰어난 표면피막을 적은 양의 전기량으로 전극 표면에 형성시킬 수 있다면 전지의 성능은 크게 향상될 것이다. 이처럼 표면피막은 전지 성능과 밀접한 관련이 있기 때문에 표면피막에 관한 물리화학적인 본질적 이해를 목적으로 많은 연구가 진행되고 있다.

본 총설에서는 그와 같은 표면피막의 본질적 이해에 중점을 두어 흑연 음극에 생성되는 표면피막의 생성기구 및 전해질과의 상관성에 관하여 in-situ 전기화학적 원자간력 현미경(Electrochemical Atomic Force Microscopy, ECAFM) 분석 결과를 중심으로 하여 소개하고자 한다.

2. 흑연 음극의 표면피막

2.1. 표면피막의 공기 중 안정성 및 조성

Fig. 2에 순환전위주사법(Cyclic Voltammetry, CV)에 의해 천연 흑연 분말의 전극 표면에 피막을 형성시킨 후 투과 전자현미경(Transmission Electron Microsopy, TEM)을 이용하여 관찰한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 흑연 전극의 표면에 약 40 nm의 두께를 가진 피막이 생성되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 2(a)는 CV 실시 후에 공기와 접촉시키지 않은 시료로부터 얻은 결과이고, Fig. 2(b)는 10초간 공기와 접촉시킨 시료로부터 얻은 결과이다. 두 개의 그림을 비교해보면 10초간의 짧은 접촉에 의해 표면피막의 형상이 크게 변했음을 알 수 있다. 이 결과는 흑연의 표면위에 생성된 피막이 공기 중에서 매우 불안정한 물질임을 의미하는 것이다. Edström 그룹은 광전자분광법(Photoelectron Spectroscopy, PES)을 이용한 분석에 의해, 공기와 접촉된 시료의 표면피막 성분 중에 Li_2CO_3

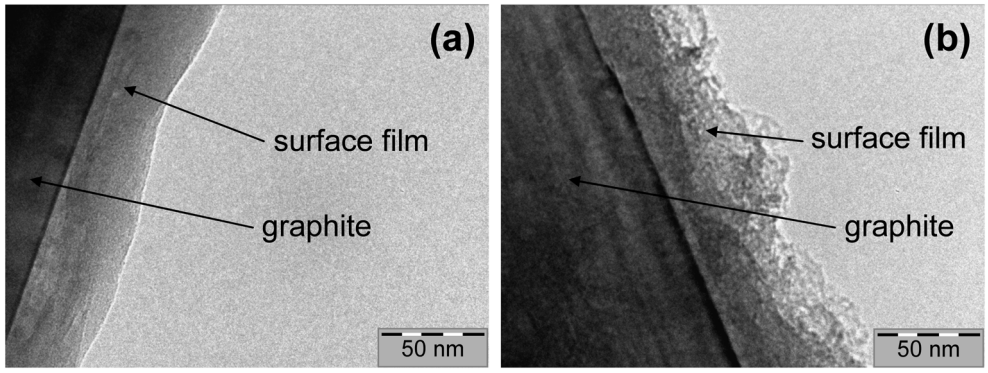

Fig. 2. TEM images of a natural graphite powder (a) without air exposure and (b) with air exposure for 10 seconds after the second cycle of CV in 0.95 mol kg^{-1} $LiClO_4$/EC + DEC (1 : 1).

의 양이 증가되어 있음을 확인하였고, 이를 통해 표면 피막이 공기와 접촉하면 Li_2CO_3 성분이 증가됨을 보고하였다.[16] Fig. 2(a)에 나타낸 변형된 표면피막 중에 Li_2CO_3 성분이 증가되었는지 확실하지는 않다. 그렇지만 이와 같은 TEM 분석 및 PES 분석 결과로부터 ex-situ 분석에 의해 표면피막의 조성을 비롯한 다양한 표면피막의 특성을 연구하는데 있어서 공기와의 접촉을 피하는 것이 매우 중요한 것임을 알 수 있다.

표면피막의 조성과 관련해서는 지금까지 많은 검토가 이루어져 왔는데 연구자들 간의 통일된 의견은 아직까지 얻어지지 않고 있다. Aurbach 그룹은 푸리에변환-적외선 분광법(Fourier Transformation Infrared Spectroscopy, FT-IR)을 주된 분석 수단으로 이용한 연구를 통해 $ROCO_2Li$와 lithium alkoxide 등이 표면피막의 주성분임을 보고하였다.[17-29] 한편, Peled 그룹에서는 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 주된 분석 수단으로 이용한 연구를 통해 LiF, Li_2CO_3, Li_2O, LiOH 등으로 구성된 무기화합물이 표면피막의 주성분임을 보고하고 있다.[14,15,30,31] 또한, Ogumi 그룹에서는 열분해-기체 크로마토그래피-질량분석법(Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectroscopy, Pr-GC-MS)을 이용하여 피막 중에 에틸렌옥사이드(-CH_2-O-) 단위를 가진 올리고머가 존재함을 확인하였고, 이를 통해 표면피막은 polyethyleneoxide(PEO)와 유사한 구조의 고분자를 다량 함유하고 있음을 제안하고 있다.[32]

이와 같은 세 그룹의 연구 결과는 일견 서로 상반되는 것처럼 보이지만 FT-IR과 Pr-GC-MS에 의해서는 무기물의 분석이 용이하지 않으며 XPS에 의해서는 유기물의 분석이 용이하지 않다는 측정법의 원리를 생각하면 서로 상호 보완적인 관계에 있음을 알 수 있다. 즉 흑연의 표면피막은 고분자를 함유하는 유기물과 무기물의 혼합물로서 간주할 수가 있다. 그렇지만 그와 같은 유기물 성분과 무기물 성분 각각의 독립된 기능이 무엇인지는 아직 규명되지 않고 있으며, 또한 그러한 성분들이 표면피막의 어느 부분에 존재하는지(서로 단순히 섞여 있는지 독립적인 층을 이루고 있는지)도 여전히 규명되지 않은 상태로 남아있다. 표면피막의 제어를 통한 전지 성능의 향상을 꾀하기 위해서는 향후 이와 같은 부분이 규명되어야 할 필요가 있다.

아울러 ex-situ 분석을 이용하여 표면피막의 조성을 연구하는데 있어서 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 앞에서 언급했듯이 시료가 공기와 접촉되지 않도록 유의해야 할 필요가 있다. 공기 중의 어떤 성분이 표면피막의 어떤 성분과 반응하여 무슨 물질을 생성하는지에 관한 체계적이고도 조직적인 검토가 이루어진 예는 없지만, Fig. 2로부터 알 수 있듯이 짧은 시간 공기와 접촉되는 것에 의해 표면피막이 변질되는 것은 명백한 사실이다. 또한 ex-situ 분석을 실시하기 전에 시료에 남아있는 리튬염 성분을 제거하기 위하여 세척하는 경우가 있는데, 이와 같은 세척 공정을 통해 표면피막의 일부 성분이 소실될 가능성도 배제할 수가 없다. 따라서 이와 같은 관점에서는 in-situ 분석이 가장 이상적이라 할 수 있지만 모든 분석이 in-situ로 가능하지 않기 때문에 향후 여러 기기분석 분야에 있어서 in-situ 분석법의 개발이 필요하다 하겠다.

2.2. 용매 공삽입(co-intercalation)을 수반하는 표면피막 형성 과정

서론에서 설명한 것처럼 EC계의 전해질 용액은 표면피막 형성 능력이 매우 우수하여 이 전해질을 이용하면 흑연 내부에 전기화학적으로 리튬을 삽입시키거나 삽입된 리튬을 매우 높은 효율로 다시 탈리시키는 것이 가능하다. 그런데 초기 충전 과정에서 리튬만이 흑연 내부에 삽입되는 것이 아니라 전해질 중의 용매도 함께 삽입되는 경우가 있다. 이와 같은 용매 공삽입 현상은 Besenhard 그룹에 의해 처음으로 보고된 것으로 표면피막을 이해하는데 있어서 매우 중요한 현상이다.

Besenhard 그룹은 고배향성 열분해 흑연(Highly Oriented Pyrolitic Graphite, HOPG)을 음극으로 이용하여 전기화학적 리튬의 삽입·탈리에 따른 전극의 팽창·수축을 in-situ의 조건에서 팽창계(dilatometer)에 의해 관찰하였다.[33,34] 그 결과 리튬 이온이 단독으로 삽입되는 전위 영역(0.0~0.25 V) 이외의 0.8 V 근처에서 반응 전과 대비하여 HOPG 전극이 기저면과 수직방향으로 약 1.5배 팽창하는 것을 확인하였고 이것을 용매화된(solvated) 리튬 이온의 삽입에 의한 것으로 해석하였다. 이와 같은 용매 공삽입 현상은 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석에 의해서는 확인되지 않는다. 이물질의 삽입에 의해 흑연 층의 간격이 넓어지면 Bragg의 이론에 따라 XRD의 피크 위치가 저각으로 이동해야 하는데 실제로 이와 같은 결과는 얻어지지 않는다. 따라서 용매 공삽입이 처음으로 보고되었던 당시에는 Besenhard 그룹의 연구에 대한 신뢰성에 의문을 던지는 연구자도 많았지만, 이후 주사탐침형 현미경(Scanning Probe Microscopy, SPM),[35-44] Raman 분광법[45] 등에 의해 용매 공삽입을 지지하는 결과가 보고되어 현재는 많은 연구자들의 지지를 얻고 있다.

이와 같은 용매 공삽입 현상을 수반하는 표면피막 형성 과정은 Fig. 3을 통해 직접 시각적으로 이해할 수가 있다. Fig. 3은 HOPG를 전극으로 이용하여 리튬의 삽입·탈리 과정을 in-situ ECAFM으로 관찰한 결과이다.[40] 전극 표면의 형상이 1 V 부근에서 변하기 시작하며 용매화된 리튬 이온의 삽입에 의한 hill 구조 및 blister 구조가 0.95~0.80 V 영역에서 관찰되고 있다. Fig. 3(d)의 하단부에 보이는 hill 구조는 전해질이 분해되어 흑연 표면 위에 부착된 것이 아니라 용매화된 리튬 이온이 흑연 내부에 삽입

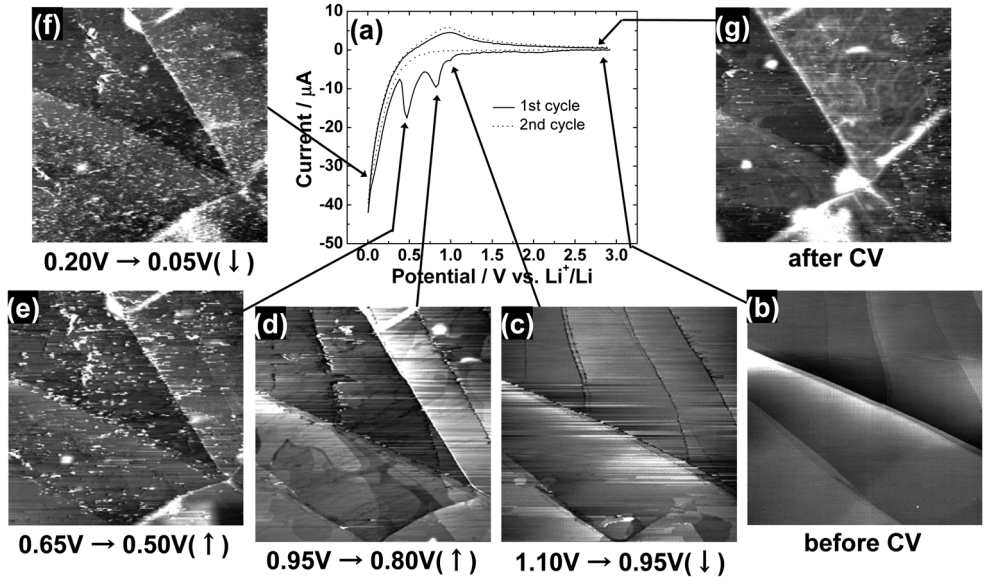

Fig. 3. (a) Cyclic voltammograms and (b-g) in-situ ECAFM images ($5 \times 5\ \mu m^2$) of the HOPG basal plane surface obtained at various potentials during the first cycle at 0.5 mV s^{-1} in 1 M $LiClO_4$/EC + DEC (1 : 1). The arrows in parentheses denote the direction of raster of the micro-cantilever of ECAFM (Reproduced with permission from J. Electrochem. Soc., 148, A989 (2001). Copyright 2001, The Electrochemical Society).

되어 흑연 표면이 부분적으로 완만한 계단 형상으로 부풀어 올라 형성된 것으로 용매 공삽입 현상의 직접적인 증거이다. 이러한 hill 구조를 형성하는 단계에서는 용매화된 리튬 이온의 상태로 흑연 층간에 존재하지만, 여기서 전극 전위가 음의 방향으로 이동하게 되면 흑연 층간에 존재하는 용매가 환원에 의해 분해되어 일정 형태를 취하지 않는 blister 구조를 형성하게 된다. 이와 같은 용매 공삽입에 의한 hill 및 blister 구조의 형성 이외에도, Fig. 3(e)와 Fig. 3(f)에서 알 수 있듯이 0.65 V 이하의 전위 영역에서는 전해질 분자가 직접 전극 표면에서 환원되어 표면에 피막을 형성한다. 이와 같은 일련의 전극 반응을 Fig. 4에 모식적으로 나타내었다.

Fig. 3과 Fig. 4로부터 흑연의 내부와 외부에서 진행하는 서로 다른 두 종류의 반응이 표면피막 형성에 관여하고 있다는 것을 시각적으로 이해할 수 있다. 이와 같은 두 종류의 반응에 의해 생성된 물질 각각의 조성 및 역할에 관해서는 명확하게 규명되어 있지 않은데, 역할의 관점에서는 흑연 내부에 생성된 물질이 계속되는 용매의 공삽입에 의한 흑연의 파괴를 억제하는 역할을 하고, 흑연 외부에 생성된 물질은 전극과 전해질의 직접적 접촉을 차단하는 역할을 하고 있다고 추정되고 있다. 바꾸어 말하면, 흑연에 안정적으로 리튬이 삽입되고 다시 탈리하는데 있어서 흑연 내부 및 외부에 생성된 물질 모두가 중요한 기능을 한다는 것이다. 따라서 표면피막은 이러한 두 종류의 물질을 모두 지칭하는 것으로 생각하여야만 한다.

이처럼 용매 공삽입 반응이 안정하며 효과적인 표면피막 형성 과정에 긍정적인 기능을 하고 있지만, 공삽입된 용매의 분해 생성물이 흑연 내부에 존재함으로 인하여 리튬 이온이 삽입될 수 있는 사이트 수가 감소되어 흑연 전극의 용량이 저하될 가능성도 배제할 수가 없다. 또한, 흑연 전극의 종류에 따라서는 용매 공삽입으로 인하여 발생하는 응력에 의해 부분적으로 흑연 층이 박리되어 결과적으로 유효하게 이용할 수 있는 활물질의 양을 감소시켜 전극의 용량 저하를 유발하는 경우도 있다.[44] 이와 같은 관점에서는 전지 성능의 향상을 위해서 용매 공삽입을 최대한 억제하는 것이 필요하며, 이것은 다음 절에서 설명하는 것처럼 전해질의 종류에 크게 의존하다.

2.3. 표면피막의 구조에 미치는 전해질의 영향

EC계의 유기용매에 리튬염이 용해된 전해질을 이용하면 전기화학적으로 리튬의 삽입·탈리를 가능하게 하는 표면피막이 흑연 전극에 생성되는데, 앞 절에서 언급한 표면피막의 형성에 관여하는 두 종류의 반응 i) 용매화된 리튬 이온의 흑연 층간 삽입 및 분해 반응, ii) 전해질 용액의 흑연 표면에서의 직접적인 분해 반응은 전해질을 구성하는 리튬염과 용매의 종류에 크게 영향을 받는다. 본 절에서는 리튬염과 용매의 영향을 각각 나누어서 설명하도록 한다.

리튬염의 영향에 관해서는 단편적이기는 하지만 Fig. 5

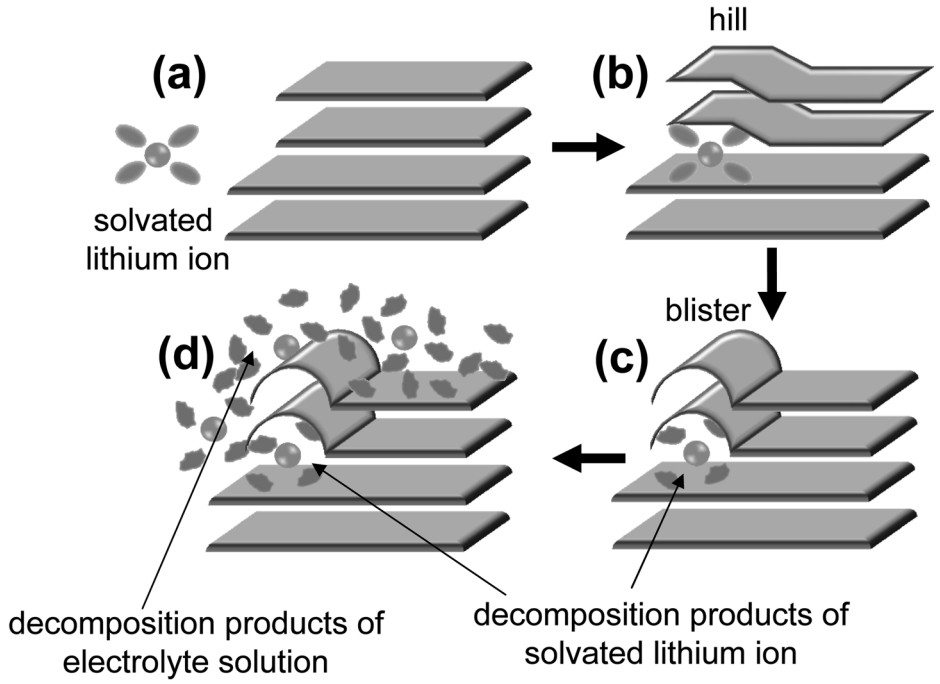

Fig. 4. Schematic illustrations of the morphology changes at (a) 2.9 V before CV, (b) around 1 V, (c) around 0.8 V, and (d) < 0.65 V in 1 M $LiClO_4$/EC + DEC (1 : 1).

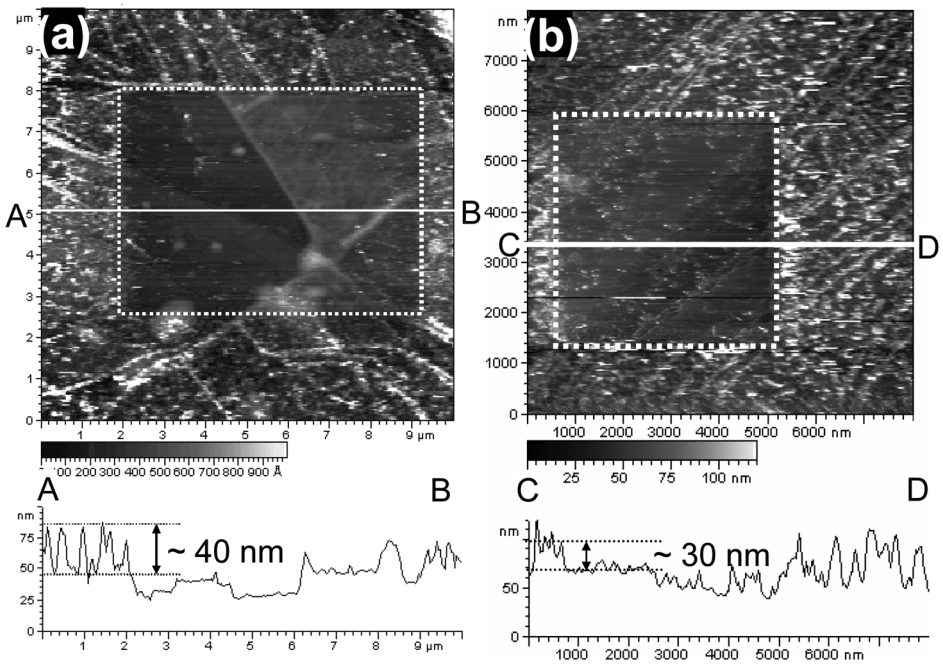

Fig. 5. In-situ ECAFM images (10 × 10 μm^2) and height profiles of the HOPG basal plane surface obtained at 2.9 V after the first cycle of CV in (a) 1 M $LiClO_4$ and (b) 1 M $LiPF_6$ dissolved in EC + DEC. The dotted square in each image shows the area where the surface film was scraped off by repeated ECAFM scanning (Reproduced with permission from J. Electrochem. Soc., 148, A989 (2001). Copyright 2001, The Electrochemical Society).

를 통해 이해할 수가 있다.[40,46] Fig. 5는 리튬염으로 $LiClO_4$와 $LiPF_6$를 함유한 EC계의 전해질이 분해되어 생성된 각각의 표면피막을 in-situ ECAFM으로 관찰한 결과이다. 물론 안전성의 관점에서 $LiClO_4$가 아닌 $LiPF_6$를 이용하는 전해액이 실용화되어 있지만, $LiClO_4$는 매우 안정한 화합물로 신뢰성과 재현성이 우수한 실험 결과를 제공하기 때문에 기초연구에 사용하기 적합한 물질이다. ECAFM 측정은 탐침과 시료가 접촉하는 접촉모드와 접촉하지 않는 비접촉모드에서 실시하는 것이 가능한데, 접촉모드에서 ECAFM을 가동시키면서 시료와 탐침 사이에 작용하는 힘을 적절히 제어하면 Fig. 5에서와 같이 흑연 표면을 덮고 있는 피막의 일부만을 제거할 수가 있다.[47] 이와 같은 방법에 의해 피막이 제거된 부분과 제거되지 않은 부분의 높이차를 측정하여 피막의 두께를 알 수 있다. Fig. 5에서 각 그림의 중앙부분에 점선의 사각형으로 나타낸 부분이 ECAFM의 탐침에 의해 전극 표면에 생성된 피막이 제거된 부분이다. 이 결과로부터 $LiClO_4$를 함유한 전해질 용액에서 생성된 피막의 두께는 약 40 nm로 $LiPF_6$를 함유한 전해질로부터 생성된 피막보다 약간 두껍지만 좀 더 치밀한 피막이 생성되는 것을 알 수 있다. 이 두 종류의 표면피막 조성이 무엇이며 어느 표면피막이 보다 우수한 전지 특성을 나타내도록 기능하는지는 명확하게 규명되어 있지 않지만 리튬염의 종류에 따라, 바꾸어 말하면 전해질 중에 존재하는 음이온의 종류에 따라 표면피막의 구조가 영향을 받는 것은 틀림없다. 아울러 이 두 종류의 전해질 용액에서 진행하는 용매 공삽입 반응은 큰 차이를 나타내지 않으며 Fig. 4에 나타낸 것과 같은 반응 기구에 의해 진행된다.

리튬염을 해리시키고, 해리되어 생성된 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있도록 역할을 하는 전해질 중의 용매 또한 표면피막 형성에 큰 영향을 끼친다. EC와 propylene carbonate(PC)가 그 대표적인 예이다. PC는 리튬 금속을 음극으로 이용하는 리튬 일차전지의 전해액 주성분으로 상용화될 만큼 우수한 특성을 가진 용매이지만, PC를 주성분으로 하는 전해질 용액 중에서는 몇 가지 특수한 경우를 제외하고는 EC계에서와 같은 일반적인 전기화학적 방법에 의해 Li-GIC가 생성되지 않는다. 이것은 물리화학적으로 매우 흥미로운 현상인데 이에 관해서는 아직 명확한 과학적 해석이 얻어지지 않고 있다.

환형 카보네이트인 EC는 비유전율이 높지만 상온에서 고체이기 때문에 EC에 diethyl carbonate(DEC), dimethyl carbonate(DMC), ethylmethyl carbonate(EMC)와 같은 저점도의 선형 카보네이트가 혼합된 전해질 용매가 상용화되어 있다.[48,49] EC는 기본적으로 우수한 표면피막을 형성하는 용매인데, EC에 혼합되는 공용매(co-solvent)인 선형 카보네이트에 의해 표면피막의 구조가 크게 영향을 받는다. Fig. 6은 EC에 DEC와 DMC가 각각 혼합된 용매와 EC 단독 용매 중에서 생성된 세 종류의 표면피막을 in-situ ECAFM에 의해 관찰한 결과이다.[43] Fig. 5에서와 동일한 방법에 의해 표면피막의 일부분을 제거한 후, 피막의 두께를 측정하면 DEC와 DMC를 함유하는 전해질 중에서 생성된 피막이 이들 선형 카보네이트를 일절 함유하지 않은 EC 단독 용매 중에서 생성된 피막보다 2배 이상 두꺼운 것을 확인할 수 있다. 또한, EC 단독 용매 중에서 생성된 피막이 다른 두 종류의 전해액에서 생성된 피막보다 치밀한 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 전해질 용액이 흑연 표면에서 직접 분해되어 피막을 형성하는 과정에 용매가 깊이 관여한다는 것을 이해할수 있다. 이처럼 서로 다른 구조의 피막이 생성되는 이유로는 용매가 분해되는 과

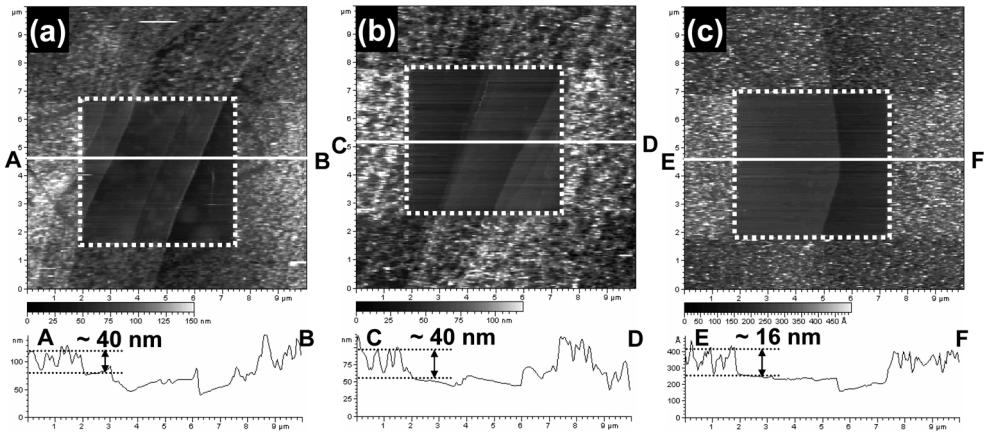

Fig. 6. In-situ ECAFM images (10 × 10 μm^2) of the HOPG basal plane surface after the first cycle of CV in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ dissolved in (a) EC + DEC (1 : 1), (b) EC + DMC (1 : 1), and (c) EC. The dotted square in each image shows the area where the surface film was scraped off by repeated ECAFM scanning (Adapted with permission from Electrochim. Acta, 47, 1975 (2002). Copyright 2002, Elsevier).

정에서 환형 카보네이트에 비해 선형 카보네이트가 다량의 기체상 물질을 발생하기 때문인 것으로 추정되고 있다.[50,51]

한편, Fig. 6에 나타낸 각각의 이미지에서 표면피막이 제거된 부분을 자세히 관찰하면 용매가 공삽입되어 분해되어 생성된 blister를 확인할 수 있고 이로부터 용매의 공삽입 반응에 미치는 용매의 영향을 알 수 있다. 그 결과를 Fig. 7에 나타낸다. Fig. 7(a)-(c)는 Fig. 6에서 피막이 제거된 부분만을 확대하여 나타낸 것이며, Fig. 7(d)는 EC를 함유하지 않은 DMC 단독 용매를 사용하여 얻은 결과이다. 각 이미지에서 화살표로 표시된 부분은 흑연 표면이 불규칙적인 모양으로 부풀어 오른 blister로 흑연 층의 사이에서 용매화된 리튬 이온이 분해되어 생성된 구조이다. 이 결과로부터 용매의 공삽입 반응이 EC 단독 용매와 EC+ DMC 혼합 용매에서보다 EC+DEC 혼합 용매와 DMC 단독 용매에서 상대적으로 활발하게 진행되는 것을 알 수 있다. 또한, Fig. 7(d)에 나타낸 DMC 단독 용매 중에서의 결과가 다른 세 가지의 EC계에서 얻어진 결과보다 좁은 관찰 영역에서 얻어진 결과라는 것을 고려하면, DMC 단독 용매 중에서 가장 활발하게 용매 공삽입 반응이 진행되었다는 것을 알 수 있다. 이처럼 용매의 공삽입 반응은 사용하는 전해질 용매에 의해 크게 영향을 받으며, 이것은 본질적으로 각 전해질 용액 중에 존재하는 용매화된 리튬 이온의 구조적 차이에 기인하는 것으로 생각되어지고 있는데 구체적인 것은 다음 절에서 설명하도록 한다.

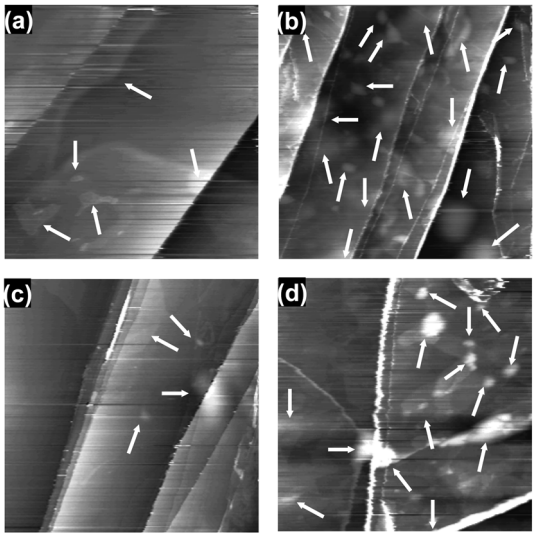

Fig. 7. In-situ ECAFM images of the HOPG basal plane surface obtained at 2.9 V after the first cycle of CV in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ dissolved in (a) EC, (b) EC + DEC (1 : 1), (c) EC + DMC, and (d) DMC. The area of (a)-(c) is $5 \times 5\ \mu m^2$, and (d) is $2 \times 2\ \mu m^2$ (Reproduced with permission from Electrochim. Acta, 47, 1975 (2002). Copyright 2002, Elsevier).

2.4. 용매화된 리튬 이온의 구조와 용매 공삽입 반응의 상관성

전해질 용액 중에서 리튬 이온은 용매 분자에 의해 둘러싸여 용매화된 리튬 이온의 형태로 존재하며 이러한 용매화된 리튬 이온이 전해질 중을 이동하여 전극 반응에 참여한다. 이것은 용매인 카보네이트 구조 중에 존재하는 산소의 비공유 전자쌍과 리튬 이온이 약하게 결합하기 때문이다. 이 결합력은 donor number로 표현되는 용매의 전자 공여성 크기에 따라 다르며, 리튬 이온을 둘러싸는 용매화수(solvation number) 또한 전해질의 용매에 크게 영향을 받는다. 리튬과 용매사이의 결합력은 전지의 입출력 특성에 큰 영향을 준다. 왜냐하면 리튬 이온이 흑연 전극 내부에 삽입되기 위해서는 리튬과 용매 사이의 결합이 끊어져야 하기 때문이다. 즉, 흑연 음극에서의 반응이란 용매화된 리튬이 전극에 접근하여 리튬으로부터 모든 용매가 떨어져나간 후 리튬 이온만이 SEI를 통과하여 전극 내부로 삽입되는 것인데, 이 과정에서 리튬 이온과 용매와의 결합 에너지가 흑연 음극 반응의 활성화 에너지 장벽으로서 작용하게 된다.[52-54] 최근 용매화된 리튬 이온의 구조 해석에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데 그 한 가지 이유가 전극 반응의 활성화 에너지 장벽을 낮추어 전지의 입출력 특성을 개선하려는 목적에서의 기초 연구이고, 또 다른 이유로는 앞 절에서 언급했었던 용매의 공삽입 현상이 용매화된 리튬 이온의 구조에 크게 영향을 받기 때문에 표면피막의 형성 과정에 대한 본질적 이해를 위해서는 그와 같은 정보가 필요하기 때문이다.[55-57]

용매화된 리튬 이온의 구조 해석에는 Raman 분광법이 널리 이용되고 있다. Fig. 8(a)에 EC+DEC 혼합 용매에 $LiClO_4$가 용해되어 있는 전해질 용액의 Raman 스펙트럼을 나타낸다. 이 전해질 용액 중에는 두 종류의 EC(리튬 이온의 용매화에 참여하는 EC와 참여하지 않는 EC)가 존재하며, DEC도 EC와 동일하게 두 종류의 DEC가 존재하여 총 네 종류의 용매가 존재한다. 이렇게 전자적 환경이 다른 각각의 용매들은 Fig. 8의 (b)와 (c)로부터 알 수 있듯이 서로 다른 파수의 전자기파를 흡수하게 된다. 따라서 각각의 용매에 대해 용매화에 참여하는 분자의 적분 강도 I_S와 참여하지 않는 분자의 적분 강도 I_F를 구하여 용매화에 참여하는 분자의 분율을 계산하고, 전해질 용액의 제조 과정에서 얻어지는 정보인 용액 중 전체 용매 분자의 농도 C_M과 리튬염의 농도 C_S를 이용하면 아래 식에 의해 간단하게 겉보기 용매화수 n을 구할 수 있다.[48]

$$n = \frac{C_M I_S}{C_S(I_S + I_F)}$$

그런데 용매의 종류에 따라서는 용매화에 참여하는 분자의 피크와 참여하지 않는 피크가 서로 중첩되어 간단하게 적분 강도를 얻기 어려운 경우가 있다. Fig. 8(a)에

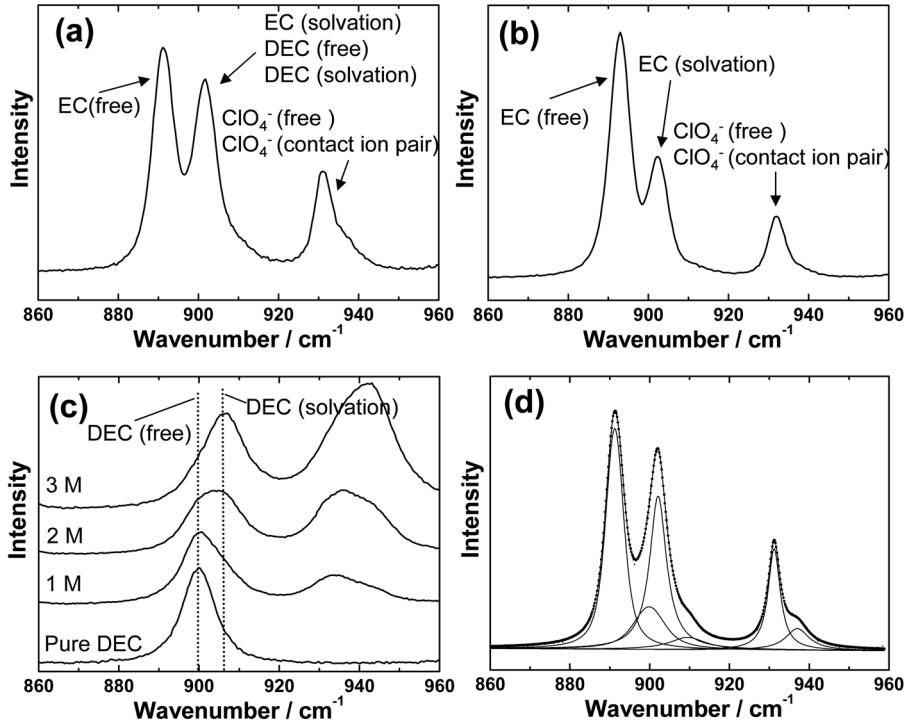

Fig. 8. Raman spectra of (a, d) 1 M $LiClO_4$/EC + DEC, (b) 1 M $LiClO_4$/EC, and (c) different concentration of $LiClO_4$/DEC. The (d) was obtained by the curve fitting of the (a). Dotted lines: experimental data, solid lines: deconvoluted bands; bold lines: fitted curves (Reproduced with permission from Electrochim. Acta, 47, 1975 (2002). Copyright 2002, Elsevier).

나타낸 Raman 스펙트럼도 그와 같은 경우에 해당하는데, 네 종류의 화학종에(용매화된 EC, 용매화된 DEC, 용매화되지 않은 DEC 그리고 이온쌍을 형성하지 않고 자유롭게 존재하는 ClO_4^- 이온) 기인하는 피크가 파수 900 cm^{-1} 부근에서 중첩되어 나타난다. 이와 같은 경우에는 peak fitting의 방법에 의해 각각의 성분을 분리할 수가 있으며 그렇게 얻어진 결과를 Fig. 8(d)에 나타내었다.

이와 같은 Raman 스펙트럼의 분석을 통해 얻어진 몇 가지 전해질의 용매화수와 각 전해질 중에서의 용매 공삽입 거동을 Table 1에 요약하여 나타내었다. 이 결과로부터 선형 카보네이트가 많이 용매화되어 있는 리튬 이온은 흑연 내부로 용이하게 삽입된다는 해석을 하는 것이 가능하다. 이것은 용매화된 리튬 이온이 공간에서 차지하는 체적을 고려하면, 환형 카보네이트보다도 선형 카보네이트가 공간에서의 자유 체적이 크기 때문에, 선형카보네이트로 용매화된 리튬 이온의 크기가 환형 카보네이트로 용매화된 리튬 이온의 크기보다도 커져서 흑연 내부에 삽입되는 것이 용이하지 않을 것이라는 예상과 상반되는 해석으로, 향후 보다 폭넓고 깊은 연구를 필요로 하는 부분이다. 최근 이온액체의 장점을 활용하기 위해 활발하게 검토가 되고 있는 것이 유기 전해액과 이온액체의 혼합 용액인데,[58-61] 이 경우에도 리튬 이온 이외의 양이온이 전극 내부에 삽입될 가능성이 높으며 이것은 표면피막 형성에 악영향을 줄 수 있기 때문에 향후 구체적인 검토가 필요한 부분이라 하겠다.

Table 1. Apparent solvation numbers of Li^+ with EC, DEC, and DMC in some EC-based electrolyte solutions and degree of solvent co-intercalation in each solution (Reproduced with permission from Electrochim. Acta, 47, 1975 (2002). Copyright 2002, Elsevier)

Solution	*n* (EC)	*n* (DEC)	*n* (DMC)	*n* (total)	degree of solvent co-intercalation
EC	4.6	-	-	4.6	inactive
EC + DEC (1 : 1)[b]	3.1	1.1	-	4.2	active
EC + DMC (1 : 1)[b]	2.9	-	0.2	3.1	inactive
DMC	-	-	-	-	very active

[a] Lithium salt: 1 M $LiClO_4$; [b] By volume.

2.5. 용매화된 리튬 이온의 구조 제어를 통한 표면피막의 형성

앞 절에서 설명한 것처럼 표면피막의 형성 반응은 용매

화된 리튬 이온의 구조에 크게 영향을 받는다. 이와 같은 실험적 사실을 역으로 생각하면 용매화된 리튬 이온의 구조를 적절히 바꾸는 것에 의해 표면피막의 특성을 개량하는 것이 가능하다고 추론할 수 있다. 용매화된 리튬 이온의 구조를 인위적으로 바꾸는 것이 용이한 것은 아니지만, 앞 절에서와 같이 공용매를 바꾸는 것 이외의 방법으로는 전해질 중에 존재하는 리튬염의 농도를 제어하는 방법이 있다. 즉, 전해질 중의 리튬 이온과 용매의 몰비를 바꿈으로 인해 1개의 리튬 이온에 용매화되는 용매의 수를 조절하는 것이 어느 정도는 가능하다. 이와 같은 방법에 의해 리튬 이온을 둘러싼 용매의 수를 조절하면 전혀 다른 표면피막의 생성 거동을 나타내며 결과적으로 충방전 거동에도 영향을 미친다는 것이 알려져 있다.[56,61,62,63] 이에 관한 구체적인 내용을 PC계의 전해질을 예로 들어 설명하면 다음과 같다.

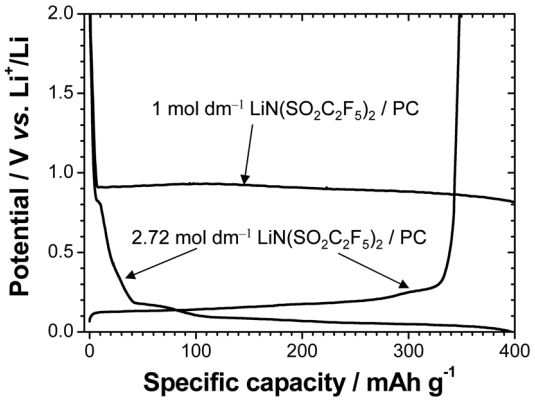

Fig. 9. Charge and discharge curves of natural graphite powder in two kinds of PC-based solutions (Reproduced with permission from Electrochemical and solid-state letters, 6, A13 (2003). Copyright 2003, The Electrochemical Society).

흑연을 음극으로 사용하고 PC 단독 용매에 $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 등과 같은 리튬염이 1몰 용해된 유기 용액을 전해질로 사용하는 경우, 전기화학적인 방법에 의해 Li-GIC를 합성할 수 없다는 것은 오래전부터 보고가 되어 있는 실험적 사실이다.[64-67] 이것은 흑연에 안정한 표면피막이 생성되지 않고 용매화된 리튬 이온의 삽입에 의해 흑연 구조가 파괴되기 때문이다. 이들 용액에서는 리튬 이온 1개에 약 4개의 PC 분자가 용매화되어 있는데, 용액 중의 리튬염 농도를 높여 용매화되는 PC의 수를 감소시킬 수 있다. 용매화되는 PC의 수가 변한다는 것은 전해질 용액 중에 존재하는 용매화된 리튬 이온의 구조가 바뀌는 것을 의미하며 이로 인하여 흑연 전극의 충방전 거동이 Fig. 9에서와 같이 획기적으로 변하게 된다.[61] Fig. 9에 보이는 충방전 곡선의 형태와 비용량 수치로부터, 고농도의 전해질 용액에서 충방전이 진행된 흑연 전극에는 안정한 표면피막이 생성되었으며, 이로 인하여 충전 과정에서 stage-1의 Li-GIC가 생성되었음을 추측할 수 있는데 이에 관한 구체적 증거는 in-situ ECAFM과 XRD 분석에 의해 주어진다.

In-situ ECAFM에 의해 Fig. 9의 고농도 용액에서 생성되는 흑연의 표면피막을 관찰한 결과를 Fig 10에 나타낸다.[62] CV를 통해 전극 표면에 균일한 피막이 생성되었음을 Fig. 10(a)로부터 확인할 수 있으며 이 표면피막에 의해 전해질 분해가 억제되어 안정되게 충방전 반응이 진행했음을 알 수 있다. 이러한 표면피막은 반복되는 스캔 과정에서 ECAFM의 탐침에 의해 제거할 수가 있다. Fig. 10(c)에 원으로 표시된 부분은 탐침에 의해 피막이 부분적으로 제거된 부분으로 연속되는 스캔에 의해 넓은 영역에 걸쳐

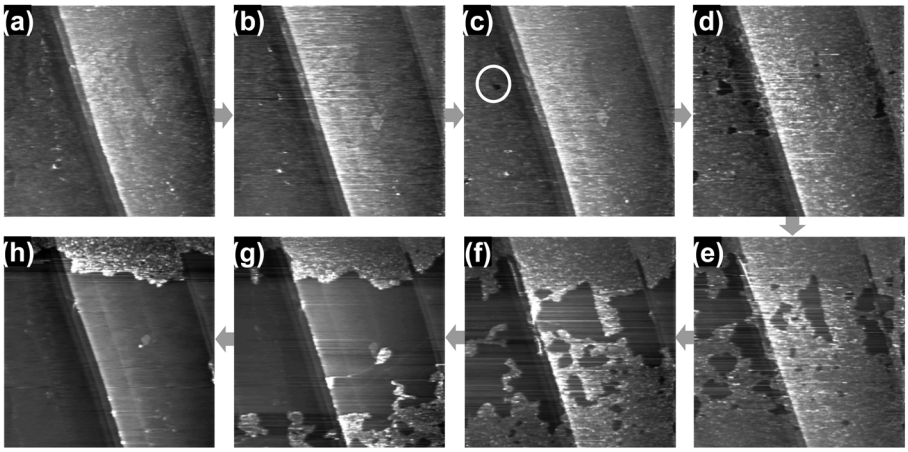

Fig. 10. In-situ ECAFM images ($5 \times 5\ \mu m^2$) of the HOPG basal plane surface obtained at 2.9 V after the first cycle of CV at 0.5 mV s^{-1} in 2.72 mol dm^{-3} $LiN(SO_2C_2F_5)_2$/PC. Each image was obtained at (a) first (b) 20, (c) 50, (d) 70, (e) 85, (f) 100, (g) 120, and (h) 170th AFM scans (Adapted with permission from J. Power Sources, 175, 540 (2008). Copyright 2008, Elsevier).

피막이 제거되는 양상을 Fig. 10으로부터 알 수 있다. Fig. 10(h)의 이미지에서 피막이 제거된 부분과 표면에 남아있는 부분의 높이 차를 측정하면 약 8 nm로, 이것은 앞서 설명한 EC계에서 생성된 피막보다도 얇은 두께이다.

흑연 전극에 안정한 표면피막이 생성되면 PC를 주성분으로 하는 전해질 용액 중에서도 EC계에서와 동일한 stage-1의 구조를 가지는 Li-GIC 화합물이 생성되며 이것은 XRD로 확인하는 것이 가능하다. Fig. 11(a)는 반응 전의 순수한 흑연 전극으로부터 얻어지는 XRD 패턴으로 26.6° 부근에 (002)면에 기인하는 강한 피크가 관찰된다. 이러한 흑연의 내부에 전기화학적 방법에 의해 EC계 전해질 용액 중에서 최대 LiC_6의 조성까지 리튬 이온을 삽입시킬 수 있는데 이렇게 합성된 stage-1 구조의 Li-GIC에 대한 XRD 패턴이 Fig. 11(b)이다. 리튬의 삽입에 의해 면간 간격이 넓혀져 Fig. 11(a)에서의 (002)면에 의한 피크가 Fig. 11(b)에서는 저각으로 이동한 것을 알 수 있다. 이처럼 XRD 분석은 Li-GIC의 합성 여부에 대한 결정적인 실험적 증거를 제시하는데, PC를 주성분으로 하는 전해질 용액 중에서 얻어진 흑연 전극의 XRD 패턴인 Fig. 11(c)를 보면 Fig 11(b)에서와 같이 stage-1 구조의 Li-GIC가 생성된 것을 알 수 있다.

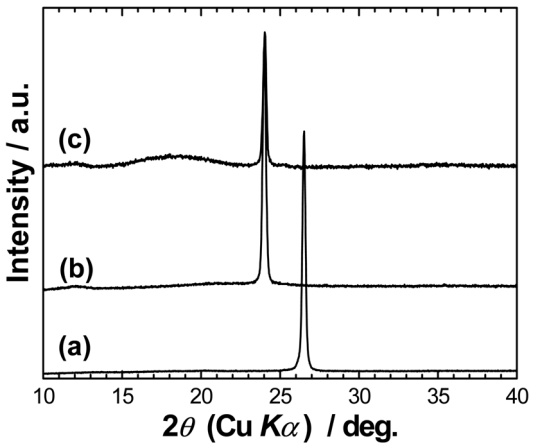

Fig. 11. XRD patterns of the graphite electrodes (a) before and (b, c) after the first charging in (b) 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC + DEC (1 : 1), (c) 2.72 mol dm^{-3} $LiN(SO_2C_2F_5)_2$/PC (Reproduced with permission from J. Power Sources, 175, 540 (2008). Copyright 2008, Elsevier).

이처럼 in-situ ECAFM과 XRD 분석을 통하여 용매화된 리튬 이온의 구조를 인위적으로 바꿈으로 의해 표면피막이 생성되지 않는 계가 표면피막이 생성되는 계로 바뀌었음이 확인되었다. 이 연구에서 사용된 고농도의 전해액은 전도도와 가격적 측면에서 불리하기 때문에 실용적인 관점에서는 난점을 가지고 있지만, EC의 분해 생성물보다도 PC의 분해 생성물이 얇은 표면피막을 형성한다는 것은 PC의 피막 형성 능력이 우수함을 나타내는 것이다. 따라서 이와 같은 기초 연구를 발판으로 흑연과 PC 계면에서의 전기화학적 현상에 관한 보다 깊은 이해를 위한 노력이 필요하다 하겠다.

2.6. 표면피막의 열적 안정성

흑연의 표면피막은 전극이 놓여 있는 열적 환경에 크게 영향을 받는다. Fig. 12는 표면피막의 열적 안정성을 알아보기 위해, CV에 의해 표면피막이 생성된 흑연 전극을 여러 온도에서 보관한 후에 in-situ ECAFM에 의해 관찰한 결과이다.[68,69] Fig. 12(a)는 표면피막이 생성된 온도와 동일한 온도에서 보관된 전극의 이미지로, 16 nm의 두께를 가진 매우 치밀한 구조의 피막이 생성되었음을 알 수 있다. 그런데 전극의 보관 온도가 높아짐에 따라 Fig. 12(b)와 Fig. 12(c)에 보이는 것처럼 표면피막의 두께가 45°C에서는 약 2배, 60°C에서는 약 3배 정도 두꺼워졌고, 치밀했던 피막이 다공성 구조의 피막으로 변형된 것을 알 수

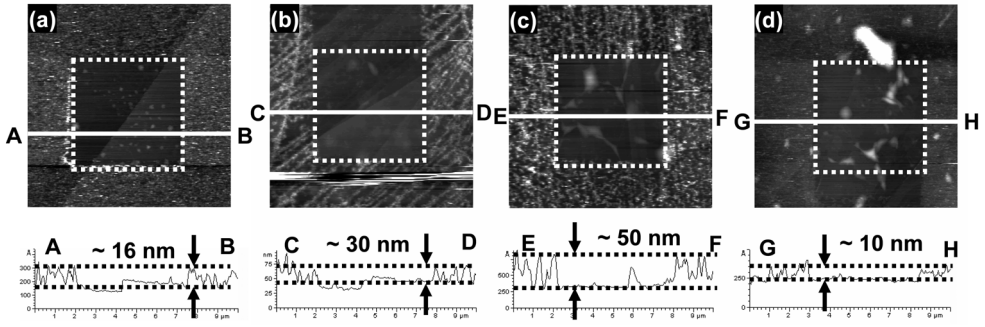

Fig. 12. In-situ ECAFM images (10 × 10 μm^2) and height profiles of the HOPG basal plane surface obtained at 2.9 V in 1 M $LiClO_4$/EC (a) after the first cycle of CV at 30°C, followed by storage at 2.9 V at (b) 45, (c) 60, and (d) 80°C for 12 hours. The dotted square in each image shows the area where the surface film was scraped off by repeated ECAFM scanning (Reproduced with permission from Langmuir, 20, 1348 (2004). Copyright 2004, American Chemical Society).

있다. 이것은 보관 온도의 상승에 의해 표면피막이 파괴(변질)되었음을 의미하는 것이다. 한편, 80ºC에서 보관된 전극의 표면피막은 오히려 두께가 얇아졌는데 이것은 보관 과정에서 표면피막의 성분이 전해질 중에 용해되었음을 의미한다. 이렇게 열에 의해 파괴된 표면피막이 다시 수복되기 위해서는 추가적으로 전하가 소비되어야 하기 때문에 비가역용량이 발생하여 전지의 성능을 악화시키는 요인으로 작용하게 됨을 이해할 수 있다.

Fig. 12의 결과로부터 흑연의 표면피막이 열에 매우 취약함을 확실하게 알 수 있으며, 전지가 지속적인 성능을 발현하기 위해서는 내열성 피막을 흑연 전극에 형성시킬 필요가 있다는 것을 이해할 수 있다. 이것은 전극 또는 전해질을 개선하여 달성할 수 있을 것으로 생각되는데, 전해질 개선의 관점에서 vinylene carbonate(VC)와 같은 첨가제를 사용하여 표면피막의 열적 안정성이 개선된 예를 Fig. 13에 나타낸다. Fig. 13은 VC가 함유되지 않은 또는 함유된 각각의 전해질 용액 중에서 표면피막이 생성된 흑연 전극을 60ºC에서 보관한 후에 in-situ ECAFM에 의해 첨가제의 효과를 분석한 결과이다. Fig. 12(b)와 Fig. 13(a)를 비교하면 열에 의한 표면피막의 파괴가 Fig. 13(b)에서 상대적으로 활발하게 진행된 것을 알 수 있다. 그 이유는 Fig. 12에서는 흑연 전극이 전기화학적 반응이 진행되지 않는 2.9 V에서 보관되었지만 Fig. 13에서는 전기화학적 반응이 진행되는 0.05 V에서 보관됨으로 인해 표면피막이 파괴되어 다시 전해질 용액과 접촉하게 된 전극 표면에서 전해질 분해를 수반하는 전기화학적 반응이 진행되었기 때문이다. 그런데 이와 같은 표면피막의 변형이 Fig. 13(b)에서 확인할 수 있는 것처럼 VC를 함유한 전해질 용액 중에서는 현저하게 억제되는 것을 알 수 있다. 이것은 표면피막 형성 과정에서 VC가 관여하여 다른 조성을 가진 표면피막이 생성되었기 때문으로 이해할 수 있다. 구체적으로 성분이 어떻게 다른지는 아직 명확하게 규명되어 있지 않아 현재로서는 실험적 사실로밖에 이해할 수 없으나, 향후 이와 같은 부분이 명확하게 규명된다면 표면피막의 열적 안정성을 향상시키는 방법을 찾는데 있어서 보다 체계적이고 논리적인 접근이 가능하리라 생각된다.

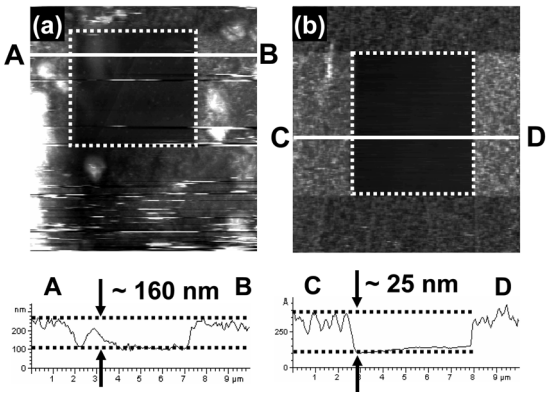

Fig. 13. In-situ ECAFM images (10 × 10 μm^2) and height profiles of the HOPG basal plane surface obtained at 2.9 V 1 M $LiClO_4$/EC (a) without (b) with 3 wt% VC after the first cycle of CV at 30ºC followed by storage at 0.05 V at 60ºC for 12 hours. The dotted square in each image shows the area where the surface film was scraped off by repeated ECAFM scanning (Reproduced with permission from Langmuir, 20, 1348 (2004). Copyright 2004, American Chemical Society).

3. 결 론

본 총설에서는 리튬 이차전지의 흑연 음극과 전해질 계면에서 진행하는 전해질 분해 반응을 억제하여 전극 반응이 성립하도록 작용하지만, 한편으로 전지의 가역용량 감소, 사이클 특성 저하, 열안정성 저하 등을 유발하여 리튬 이차전지에 있어서 필요악과 같은 존재로 자리매김하고 있는 흑연 음극의 표면피막에 관한 본질적 이해를 목적으로, in-situ ECAFM을 주된 분석 수단으로 이용하여 실시된 기초연구의 예를 소개하였다. 본문에서 계속하여 언급한 내용이지만 과거 20년간 많은 연구자들의 노력에 의해 표면피막과 관련된 다양한 물리화학적 현상에 관해 이해할 수 있게 되었다. 그러나 그럼에도 불구하고 이와 같은 지식들이 산업 현장에서 크게 활용되지 못하고 있는 현실은 매우 유감스러운 일이다. 이것은 표면피막에 관한 지식적 이해가 여전히 부족하여 산업 현장에서 필요로 하는 정보를 충분히 제공하고 있지 못하기 때문이 그 원인이라고 생각한다. 따라서 향후 보다 깊고도 본질적인 이해를 목적으로 하는 연구가 활성화될 필요가 있다 하겠다. 이것은 기존의 연구방법에 대한 개선 및 새로운 관점에서의 접근을 포함하는 방향이 되어야 할 것이다.

연구방법의 개선에 관한 한 가지 방향으로는 in-situ 분석 기술의 개발을 들 수 있다. 본문에서 언급한 것처럼 표면피막을 분석하는 데에는 공기와 접촉시키지 않아야 하며 가능하면 세척을 하지 않은 상태로 분석하는 것이 바람직한데 이것은 실험 기술적으로 용이한 것이 아니다. 따라서 표면피막 분석을 위한 in-situ 기술이 더욱 발전되어야 할 필요가 있다. 현재 in-situ 분석 기술로 in-situ XRD와 in-situ Raman 분석법이 폭넓게 이용되고 있는데, 이 방법은 전극의 벌크 구조를 해석하는 데에는 유용하지만 표면피막과 같은 전극의 표면에 중점을 두어 분석하는 것은 용이하지가 않은 상황이다. 최근 대기압 주사전자현미경(Atmospheric Scanning Electron Microscopy, SEM)이 개발되어 전기화학 반응에 의한 용액 중에서의 금속 석출을 관찰한 예가 보고되고 있는데,[70] 이와 같은 분석 기술이 리튬 이차전지의 연구에 적용된다면 표면피막에 관한 이해가 더욱 넓어질 것으로 기대된다.

연구방향과 관련하여 새로운 관점에서 접근한다면 수용액을 전해질로 이용하여 표면피막을 형성시키는 것을 생각할 수 있다. 수용액은 수소를 발생하며 분해되기 때문에 리튬 이차전지의 전해질로 고려되고 있지 않으나, 수용액의 이론 분해전압인 1.23 V를 훨씬 뛰어넘어 열역학적 관점에서 전해질이 안정하게 존재할 수 없는 2 V에서 작동하고 있는 납축전지를 생각하면 리튬 이차전지의 전해질로 수용액을 사용하는 것도 가능성이 있다고 생각한다. 리튬의 삽입・탈리가 가능한 물질로서 수소과전압이 크며 수소가 발생하기 전에 전극 표면에 안정한 피막이 형성된다면 전지로서 작동할 가능성이 있으며, 이 경우 수용액 전해질의 높은 이온전도도로 인해 전지의 입출력 특성은 획기적으로 향상될 것이다. 또한, 표면피막 생성에 따른 용량 감소를 개선하기 위한 방법으로 음극 물질의 합성 과정에서 표면에 미리 표면피막을 형성시키는 것을 생각할 수 있는데 이것 역시 표면피막에 관한 구체적인 정보를 필요로 하는 부분으로 향후 보다 깊은 연구가 필요한 부분이다.

참고문헌

1. D. Linden, “Handbook of Batteries”, McGraw-Hill, New York (1995).
2. M. Winter and J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, ‘Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries’ *Adv. Mater.*, **10**, 725 (1998).
3. J. R. Dahn, ‘Phase-diagram of Li_xC_6’ *Phys. Rev.*, **B44**, 9170 (1991).
4. T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, ‘Formaion 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).
5. 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).
6. 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).
7. A. Herold, ‘Recherches sur les composes dinsertion du graphite’ *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **187**, 999 (1955).
8. R. Fong, U. von Sacken, and J. R. Dahn, ‘Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells’ *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).
9. 0E. Peled, “Handbook of Battery Materials”, 419, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
10. 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).
11. R. Yazami and D. Guerard, 'Some aspects on the ppeparation, structure and physical and electrochemical properties of Li_xC_6’ *J. Power Sources*, **43-44**, 39 (1993).
12. T. Tran and K. Kinoshita, ‘Lithium intercalation deintercalation behavior of basal and edge planes of highly oriented pyrolytic-graphite and graphite powder’ *J. Electroanal. Chem.*, **386**, 221 (1995).
13. 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).
14. 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).
15. E. Pled, D. Bar-Tow, A. Merson, A. Gladkich, 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).
16. K. Edström, M. Herstedt, and D. P. Abraham, ‘A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries’ *J. Power Sources*, **153**, 380 (2006).
17. 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).
18. 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).
19. 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 snodes for rechargeable rocking-chair Type Batteries’ *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 603 (1994).
20. 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).
21. Y. Ein-Eli, S. R. Thomas, V. Koch, D. Aurbach, B. Markovsky, and A. Schechter, ‘Ethylmethylcarbonate, a promising solvent for Li-ion rechargeable batteries’ *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L273 (1996).
22. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Schechter, and E. Ein-Eli, ‘A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures’ *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3809 (1996).
23. Y. Ein-Eli, S. F. McDevitt, D. Aurbach, B. Markovsky, and A. Schechter, ‘Methyl propyl carbonate: A promising single solvent for Li-ion battery electrolytes’ *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L180 (1997).
24. D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chuid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, and E. Granot, ‘Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several

important electrolyte systems' *J. Power Sources*, **68**, 91 (1997).
25. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, and A. Schechter, 'Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes' *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2195 (1997).
26. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, and G. Salitra, 'Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides' *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3024 (1998).
27. D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, and Y. Ein-Eli, 'On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries' *Electrochim. Acta*, **45**, 67 (1999).
28. D. Aurbach, 'Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries' *J. Power Sources*, **89**, 206 (2000).
29. D. Aurbach, J. S. Gnanaraj, M. D. Levi, E. A. Levi, J. E. Fischer, and A. Claye, 'On the correlation among surface chemistry, 3D structure, morphology, electrochemical and impedance behavior of various lithiated carbon electrodes' *J. Power Sources*, **97-98**, 92 (2001).
30. 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).
31. 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).
32. 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).
33. J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher, 'Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes' *J. Power Sources*, **54**, 228 (1995).
34. M. Winter, G. H. Wrodingg, J. O. Besenhard, W. Biberacher, and P. Novak, 'Dilatometric investigations of graphite electrodes in nonaqueous lithium battery electrolytes' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2427 (2000).
35. M. Inaba, Z. Siroma, A. Funabiki, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, and M. Asano, 'Electrochemical scanning tunneling microscopy observation of highly oriented pyrolytic graphite surface reactions in an ethylene carbonate-based electrolyte solution' *Langmuir*, **12**, 1535 (1996).
36. M. Inaba, Z. Siroma, Y. Kawatate, A. Funabiki and Z. Ogumi, 'Electrochemical scanning tunneling microscopy analysis of the surface reactions on graphite basal plane in ethylene carbonate-based solvents and propylene carbonate' *J. Power Sources*, **68**, 221 (1997).
37. M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, 'STM study on graphite/electrolyte interface in lithium-ion batteries: solid electrolyte interface formation in trifluoropropylene carbonate solution' *Electrochim. Acta*, **45**, 99 (1999).
38. M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S.-K. Jeong, T. Abe, and Z. Ogumi, 'STM study of well-defined graphite/electrolyte interface polarized in propylene carbonate solution containing 12-crown-4' *Electrochemistry*, **67**, 1153 (1999).
39. Z. Ogumi, S.-K. Jeong, M Inaba, and T. Abe, 'Surface film formation on graphite negative electrodes in rechargeable lithium batteries' *Macromol. Symp.*, **156**, 195 (2000).
40. 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*., **148**, A989 (2001).
41. S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, 'Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: Atomic force microscopy study on the effects of film-forming additives in propylene carbonate solutions' *Langmuir*, **17**, 8281 (2001).
42. Z. Ogumi, M. Inaba, T. Abe, and S.-K. Jeong, "Studies in Surface Science and Catalysis", 929, Elsevier Science B.V., Amsterdam (2001).
43. 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*, **47**, 1975 (2002).
44. 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*, **119-121**, 555 (2003).
45. W. Huang and R. Frech, 'In situ Raman studies of graphite surface structures during lithium electrochemical intercalation' *J. Electrochem. Soc*., **145**, 765 (1998).
46. S.-K. Jeong, 'AFM study on surface film formation on a graphite negative electrode in a $LiPF_6$-based non-aqueous solution' *J. Academia-Industrial Technology*, **7**, 1313 (2006).
47. H. X. You, J. M. Lau, S. Zhang, and L. Yu, 'Atomic force microscopy imaging of living cells: a preliminary study of the disruptive effect of the cantilever tip on cell morphology' *Ultramicroscopy*, **82**, 297 (2000).
48. M. Morita, Y. Asai, N. Yoshimoto, and M. Ishikawa, 'A Raman spectroscopic study of organic electrolyte solutions based on binary solvent systems of ethylene carbonate with low viscosity solvents which dissolve different lithium salts' *J. Chem. Soc., Faraday Trans*., **94**, 3451 (1998).
49. B. Klassen, R. Aroca, M. Nazri, and G. A. Nazri, 'Raman spectra and transport properties of lithium perchlorate in ethylene carbonate based binary solvent systems for lithium batteries' *J Phys. Chem. B*, **102**, 4795 (1998).
50. H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Mizutani, and M. Yamachi, 'Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging' *J. Power Sources*, **68**, 311 (1997).
51. S. Mori, H. Asahina, H. Suzuki, A. Yonei, and K. Yokoto, 'Chemical properties of various organic electrolytes for lithium rechargeable batteries: 1. Characterization of passivating layer formed on graphite in alkyl carbonate solutions'

J. Power Sources, **68**, 59 (1997).
52. Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, 'Kinetics of lithium ion transfer at the interface between graphite and liquid electrolytes: effects of solvent and surface film' *Langmuir*, **25**, 12766 (2009).
53. F. Sagane, T. Abe, and Z. Ogumi, 'Li^+-ion Transfer through the interface between Li^+-ion conductive ceramic electrolyte and Li^+-ion-concentrated propylene carbonate solution' *J. Physical Chemistry C*, **113**, 20135 (2009).
54. Z. Ogumi, T. Abe, T. Fukutsuka, S. Yamate, and Y. Iriyama, 'Lithium-ion transfer at interface between carbonaceous thin film electrode/electrolyte' *J. Power Sources*, **127**, 72 (2004).
55. T. Saeki, H. Ohtani, A. Ito, K. Tanaka, and O. Hatozaki, "Extended Abstracts of the 50th Battery Symposium", 169, Kyoto, Japan (2009).
56. Y. Yamada, Y. Koyama, T. Abe, and Z. Ogumi, 'Correlation between charge-discharge behavior of graphite and solvation structure of the lithium ion in propylene carbonate-containing electrolytes' *J. Physical Chemistry C*, **113**, 8948 (2009).
57. K. Xu, 'Charge-transfer process at graphite/electrolyte interface and the solvation sheath structure of Li^+ in nonaqueous electrolytes' *J. Electrochem. Soc*., **154**, A162 (2007).
58. A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagace, A. Vijh, and K. Zaghib. 'Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance' *J. Power Sources*, **195**, 845 (2010).
59. A. Kanetomo, M. Egashira, N. Yoshimoto, and M. Morita, "Extended Abstracts of the 50th Battery Symposium", 162, Kyoto, Japan (2009).
60. H. Nakagawa a, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, 'Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs) for lithium-ion cells' *J. Power Sources*, **174**, 1021 (2007).
61. S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, 'Electrochemical intercalation of lithium ion within graphite from propylene carbonate solutions' *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, A13 (2003).
62. S.-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe and Z. Ogumi, 'Interfacial reactions between graphite electrodes and propylene carbonate-based solutions: electrolyte-concentration dependence of electrochemical lithium intercalation reaction' *J. Power Sources*, **175**, 540 (2008)
63. S.-K. Jeong, H. Seo, D. Kim, H. Han, J. Kim, Y. Lee, Y. Iriyama, T, Abe, and Z, Ogumi, 'Suppression of dendritic lithium formation by using concentrated electrolyte solutions' *Electrochemistry Communications*, **10**, 635 (2008).
64. A. N. Dey and B. P. Sullivan, 'The electrochemical decomposition of propylene carbonate on graphite' *J. Electrochem. Soc*., **117**, 222 (1970).
65. J. O. Besenhard and H. P. Fritz, 'Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR^{4+} salts' *J. Electroanal. Chem*., **53**, 329 (1974).
66. G. Eichinger, 'Cathodic decomposition reactions of propylene carbonate' *J. Electroanal. Chem*., **74**, 183 (1976).
67. M. Arakawa and J. Yamaki, 'The cathodic decomposition of propylene carbonate in lithium batteries' *J. Electroanal. Chem*., **219**, 273 (1987).
68. 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).
69. 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).
70. M. Suga, Y. Konyuba, S. Iwamatsu, Y. Watanabe, J. Osuga, H. Nishiyama, T. Ogura, and C. Sato, "Extended Abstracts of the 50th Battery Symposium", 265, Kyoto, Japan (2009).