

PC 비율에 따른 $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{EC}+\text{DEC}$ 전해액의 물리적 특성 및 탄소부극과의 초기 전기화학적 특성

도철훈* · 문성인 · 윤문수

한국전기연구소 전략기술연구단 전지연구그룹
(2000년 9월 4일 : 2000년 10월 20일)

Physical Properties of $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{EC}+\text{DEC}$ Electrolyte by the Variation of PC Fraction and Initial Electrochemical Properties of Carbon Anode in the Electrolyte

Chil-Hoon Doh*, Seong-In Moon and Mun-Soo Yun

Battery Research Group, Strategic Electrotechnology Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

(Received September 4, 2000 : Accepted October 20, 2000)

초 록

흑연재료를 부극으로 사용하는 리튬2차전지의 유기 전해액으로 propylene carbonate(PC) 용매를 사용하면 흑연층간에 PC의 비가역적 삽입반응으로 인하여 흑연의 exfoliation이 진행된다. 유기전해액으로 ethylene carbonate(EC)를 사용하면 이러한 문제점은 해결되지만, EC의 어는점이 36.2°C로 높은 것이 단점이다. EC계 전해액에 적정 비율의 PC를 첨가한 혼합 유기 전해액은 전도도가 향상 될 수 있으며, 흑연전극의 exfoliation도 감소시킬 수 있다. EC계 전해액에 첨가한 PC 함량에 따른 유전상수 및 몰전도도를 구하였으며, 동시에 탄소부극에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 전해액에 첨가한 PC 함량이 증가하면 유전상수와 몰전도도는 직선적으로 증가하였다. 충방전 시험결과, MCMB-6-28s 및 MPCF3000의 비가역비용량은 첨가한 PC 함량이 0.83%인 경우에는 감소하였으나, 그 이후에는 PC 함량에 따라 증가하였다. MPCF3000 및 PCG100의 비가역비용량은 PC 함량이 10%까지는 50 mAh/g 이하였다. 그러나, 방전비용량은 첨가한 PC 함량과 관계없이 사용한 탄소재료에 따라서 일정한 값을 나타내었다.

Abstracts : The exfoliation of graphite (layer) was progressed due to the irreversible insertion of PC molecules between graphene layers, when propylene carbonate (PC) solvent was used as the organic solvents. The problem could be mitigated by the replacement of PC by ethylene carbonate (EC). But, the freezing point of EC-based electrolyte increased due to the high freezing point of EC(36.2°C). Therefore, EC+PC mixed electrolyte is expected as a good organic electrolyte for lithium ion battery. The EC-based organic electrolyte containing PC within pertinent quantity can be expected to have high molar conductivity and reduced exfoliation of graphite layer. The dielectric constant and molar conductivity of $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{EC}+\text{DEC}$ electrolyte was investigated with a variation in the PC content. The electrochemical properties of carbon electrode in the electrolyte were also investigated. Molar conductivity and dielectric constant increased linearly by increasing the PC volume fraction in the electrolyte. The results of charge-discharge test for carbon/electrolyte/Li cell indicated that the initial irreversible specific capacity(IIC) of MCMB-6-28s and MPCF3000 decreased by the addition of 0.83 vol% of PC, but increased with PC content over than 0.83 vol%. In the case of MPCF3000 and PCG100 having less than 10 vol% PC, IIC was lower than 50 mAh/g. The discharge specific capacities varied with carbon material, but did not vary with PC content in the electrolyte.

Key words : Lithium ion battery, Characteristics of mixed solvents, Carbon

1. 서 론

전자기술의 발전에 따른 휴대기기의 경량 소형화에 따라 전

지가 차지하는 중량 비율은 상대적으로 증가하는 추세이다. 예를 들어 휴대전화의 총 중량은 1988년에 800g이었으나, 1999년에는 70g 수준으로 감소하였다. 따라서 휴대기기의 에너지원으로 종래의 전지에 비하여 보다 소형 경량 고에너지 특성을 갖는 고성능 2차전지가 요구된다. 리튬2차전지¹⁾는 3V 이상의

*E-mail : chdoh@keri.re.kr

높은 전지전압을 나타내며, 현재 150 Wh/kg의 비에너지를 실현한 고성능 2차전지이다. 또한, 정극^{2,3)} 및 부극^{4,7)}의 host 재료에 대한 리튬의 intercalation^{8,9)}을 사용함으로써 장수명의 특성을 가진다. 이러한 특징으로 인하여 리튬2차전지는 휴대정보기기 뿐만 아니라 전력저장용, 전기자동차용 등에 사용되고 있다.

리튬2차전지에서는 비수계(non-aqueous system) 유기 전해액이 사용되고 있으나, 일반적으로 알칼리계 전해액에 비해 이온 전도도가 낮다. 그 이유로는 물에 비해 유기용매는 유전율이 낮아서 리튬염의 해리도가 낮아 활동도가 낮고, 매질 내에서 리튬 이온의 전도도가 알칼리 수계 전해액에서 OH⁻의 전도도에 비해 낮기 때문이다. 수계 전해액은 실질적인 OH⁻의 이동 없이 OH⁻가 이동될 수 있으나¹⁰⁾ 비수계 전해액에서는 리튬이온의 실질적인 물질이동이 필요하다. 그러나, 비수계 전해액이 전도도는 낮지만 전기화학적 전위창(electrochemical stability window)이 물보다 넓어 전지의 고전압화가 가능하다는 중요한 특성으로 인하여 리튬2차전지의 전해액으로 사용되고 있다. 전위창은 유기 전해액의 부극 및 정극에 대한 전기화학적 안정성 범위를 나타내는 중요한 특성으로서, 저전위의 부극에 의한 환원분해가 없어야 하기 때문에 용매의 환원전위가 부극활동물질의 전위보다도 낮아야 한다. 또한 고전위의 정극에 의한 산화분해가 없어야 하므로 용매의 산화전위가 정극 활동물질의 전위보다도 높아야 한다.

리튬2차전지용 비수계 전해액의 리튬염(lithium salt)은 정극 및 부극에서 충방전 시 생성 및 소비되는 리튬이온을 흡수 및 제공하며, 정극 및 부극에서 소비되는 만큼 상대전극에서 생성되므로 전체적인 리튬이온의 농도는 일정하며, 리튬이온농도가 높을수록 전도도도 높아진다. 용매는 리튬염을 해리하고, 리튬이온의 이동 매질의 역할을 한다.

비수계 전해액용 유기용매는 분자 중에 산소 원소를 포함하는 유기화합물이며, 에테르, 에스테르, 카보네이트(탄산에스테르) 화합물 등이 있다. 최근 저온특성과 전위창 특성이 개선된 sulfone 및 sulfite계 전해액에 대한 연구도 진행 중이다. 이들 화합물은 고리형과 선형으로 구분할 수 있으며, 같은 화합물 군에서 고리형이 선형보다 고유전율 및 고점도 특성을 갖는다. 현재 전해액은 주로 EC(ethylene carbonate), DEC(diethyl carbonate), DMC(dimethyl carbonate), EMC(ethyl methyl carbonate) 등의 혼합용매를 사용하고 있다. 유기전해액의 특성을 나타내는 주요 지표는 전도도, 전위창 및 사용온도범위, 밀도, 안전성 등이며, 전도도와 관련한 항목으로는 용해도, 해리도, 유전율, 점도 등이다.

전극재료의 적합성 면에서 보면, 정극재료는 대부분의 유기전해액에서 안정한 특성을 나타내지만, 부극재료인 리튬금속과 탄소재료는 전해액에 따라 적합성에 많은 차이를 나타낸다. 흑연계 탄소재료는 propylene carbonate(PC)계 전해액에서 비가역반응이 증가한다.¹¹⁾ 그러나, Yoshio 등¹²⁾에 따르면 전해액 중에서 PC는 리튬이온과 강하게 solvation을 형성하며, solvation된 PC는 graphite의 분해반응에 대하여 둔감하였다. 또한, PC*(DEC, DMC 또는 EMC)계 전해액에서 [PC]/[Li⁺] = 2일 때는 PC첨가량에 따라서 전해액의 전도도가 변한다고 보고하였다.

본 연구에서는 LiPF₆ 염을 함유한 PC, ethylene carbonate (EC) 및 diethyl carbonate (DEC)의 혼합 전해액을 제조할 때, PC의 첨가비에 따른 전해질 특성을 조사하였다. 또한, 리튬2차전지의 부극 반전지인 탄소/리튬 이차전지에 적용하여 전지 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 전해액 제조 및 전도도 측정

본 연구에서 전해액은 Mitsubishi 화학사의 리튬이온전지용 1.068M LiPF₆/EC+DEC (43:57 vol%)와 PC를 혼합하여 제조하였다. 표 1에는 1.068M LiPF₆/EC+DEC (43:57 vol%)와 fresh PC를 혼합하여 제조한 전해액의 조성을 나타낸 것이다. PC는 0에서 50 vol%까지 첨가하였으며, 이때 전해액 중 리튬염의 농도는 초기 1.068 mol/l에서 0.534 mol/l로 희석되었다. 전해액 중의 [PC]/[Li⁺] 값은 0~11.1의 범위에 해당한다. 본 논문에서 전해액의 조성비율은 모두 체적비율(vol%)을 사용하였다.

제조한 유기전해액의 전도도 측정은 Metrohm사의 Conductivity meter(Model No. 660)를 사용하였다.

2.2. 탄소/리튬 이차전지 적용 시험

탄소부극용 재료로는 MCMB-6-28s(Osaka Gas Co.), MPCF 3000(Petoca Co.), PCG100 (Osaka Gas Co.) 및 ACP120 (Osaka Gas Co.)을 사용하였다. 결합제로는 PVDF homopolymer (Aldrich Co.)를 사용하였다. 탄소재료와 결합제 (9:1 wt%)의 혼합물에 분산용매인 N-methylpyrrolidone (NMP)을 첨가한 후, zirconia ball과 attrition miller로 분산하여 탄소부극용 합제를 제조하였다. 제조한 합제를 구리박에 일정두께로 도포 후 120°C의 기류에서 건조하여 탄소부극을 제조하였다. 건조한 전극을 twin roller로 압착한 후, 20×40 mm²의 전극으로 제조하였다.

제조한 탄소부극, 상대전극인 리튬금속, 그리고 polyethylene 격리막을 이용하여 jelly roll을 제조하고, glove box 내에서 표 1에 나타난 조성의 유기 전해액을 이용하여 jelly roll형 3 전극 전지¹³⁾를 제작하였다.

Table 1. Electrolyte composition in LiPF₆/PC + EC + DEC system

Solvent Volume Fraction (%)			[PC]/[Li ⁺]	LiPF ₆ (M)	Remark
PC	EC	DEC			
0.0	43.0	57.0	0.00	1.068	◎ ^a ○ ^b
0.8	42.7	56.4	0.09	1.060	○
1.1	42.5	56.4	0.12	1.056	◎
2.2	42.0	55.7	0.26	1.044	◎○
3.0	41.7	55.3	0.34	1.036	◎○
4.0	41.3	54.7	0.47	1.025	◎
4.8	41.0	54.2	0.56	1.020	○
4.9	40.9	54.2	0.57	1.016	◎
5.9	40.5	53.7	0.69	1.006	◎○
6.4	40.3	53.4	0.75	1.000	◎○
7.7	39.7	52.6	0.93	0.985	◎○
9.9	38.7	51.4	1.22	0.962	◎○
11.2	38.2	50.6	1.40	0.948	◎○
11.9	37.9	50.2	1.50	0.941	◎
14.5	36.8	48.8	1.88	0.914	◎○
16.7	35.8	47.5	2.22	0.890	◎
18.7	35.0	46.3	2.55	0.868	◎
20.2	34.3	45.5	2.81	0.852	◎○
22.8	33.2	44.0	3.28	0.824	◎
25.9	31.9	42.2	3.88	0.791	◎
28.6	30.7	40.7	4.44	0.763	◎
33.3	28.7	38.0	5.55	0.712	◎○
50.0	21.5	28.5	11.10	0.534	◎

^a◎ ; used for the conductivity measurement.

^b○ ; used for the electrochemical measurement of the cell.

상기의 전해액 조성에 대한 C(carbon)/electrolyte/Li 전지를 Maccor사의 Series 2000 충방전시험기를 이용하여 정전류 충방전 시험을 하였다. 전압범위는 리튬기준전극에 대하여 2 mV에서 3.0V였으며, 전류밀도는 10~15h rate 해당하는 0.25 mA/cm²로 시험하였다. 단, hard carbon인 ACP120을 사용한 전지는 2 mV에서 0.1 mA의 전류 또는 10h가 될 때를 환원반응의 종료 조건으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유전상수 및 전도도 특성

PC 및 DEC의 유전상수(ϵ)는 25°C에서 측정된 64.92 및 2.84를 사용하였고, EC의 경우는 40°C에서 측정된 89.6을 사용하였다. EC는 상온에서 고체이나, 본 실험에서 사용한 혼합용매 중의 EC는 액체이며, 통상 상전이가 없는 15°C 범위에서의 유전을 변화는 크지 않으므로 40°C에서의 값을 사용하였다. Debye & Onsager^{14,15)}에 의하여 제안된 식 1을 이용하여 구한 EC+DEC (43:57 vol%) 혼합용매의 유전상수는 40이었으며, 이를 기준으로 하여 표 1에 나타낸 혼합용매에 대한 유전상수를 구하였다. 유전상수(ϵ)값은 PC의 체적비율(ϕ)에 대해 직선관계가 얻어졌으며, 이를 그림 1에 나타내었다. 이 그림에서 $\Delta\epsilon/\Delta\phi$ 값은 24.84 였으며, PC+EC+DEC (33:29:38 vol%) 용매의 유전상수는 48이었다.

표 1의 전해액에 대해 비전도도(σ)를 측정하고, 몰전도도(molar conductivity, Λ)를 구하여 PC의 체적비율(ϕ)과 유전율(ϵ)에 대한 관계를 그림 2a 및 그림 2b에 각각 나타내었다. PC를 첨가하지 않은 LiPF₆/EC+DEC (43:57 vol%) 전해액의 몰전도도 7.48 mS/cm/M^{1/2}이었으며, 몰전도도는 PC의 체적비율이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. 이때 기울기($\Delta\Lambda/\phi$)는 7.8이었다. LiPF₆/PC+EC+DEC (33:29:38 vol%) 전해액의 몰전도도는 10.1 mS/cm/M^{1/2}이었다. 몰전도도는 이론적으로 계산한 유전율과 직선관계였으며, 그 기울기($\Delta\Lambda/\epsilon$)는 0.31이었다.

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{\Phi_A(\epsilon_A - 1)(2\epsilon_A + 1)}{9\epsilon_A} + \frac{\Phi_B(\epsilon_B - 1)(2\epsilon_B + 1)}{9\epsilon_B} \quad (1)$$

여기에서, A는 A 용매의 volume fraction, B는 B 용매의 volume fraction, ϵ 는 A 및 B 혼합 용매의 유전상수, ϵ_A 는 A 용매의 유전상수, ϵ_B 는 B 용매의 유전상수이다.

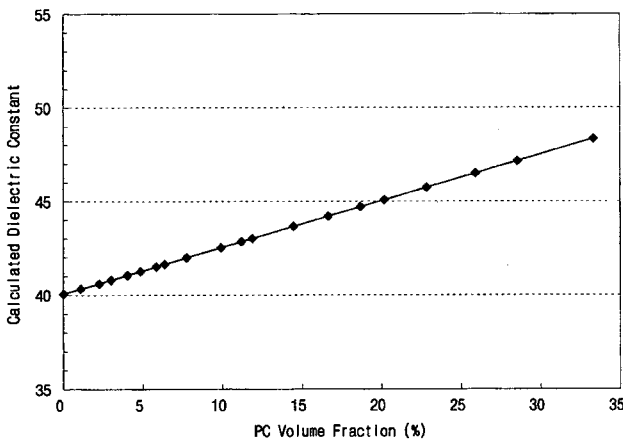


Fig. 1. Calculated dielectric constant of PC based electrolyte.

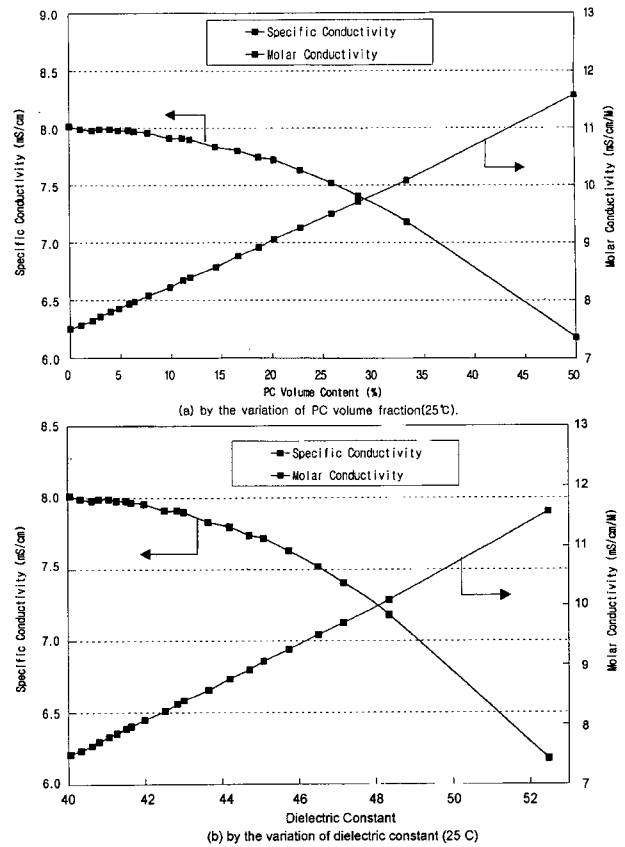


Fig. 2. Specific conductivity and molar conductivity of PC based electrolyte. (a) by the variation of PC volume fraction(25°C). (b) by the variation of dielectric constant(25°C).

3.2. 탄소재료별충방전특성

표 1에 나타낸 전해액을 사용하여 MCMB-6-28s(graphite계), MPCF3000 (graphiter계), PCG100(pitch coated graphite) 및 ACP120(hard carbon) 재료를 이용하여 제조한 전지의 초기 충방전 특성을 평가하였다. 전해액 중의 리튬이온의 농도에 의한 영향을 최소화하기 위하여 10~15h rate의 저율 충방전을 행하였다.

탄소재료는 전해액의 종류에 따라서 초기 충방전효율, 비용량, 싸이클특성에 민감하게 영향을 받는다. 그림 3에는 [PC]/[Li⁺]의 값이 2.8인 0.85M LiPF₆/PC+EC+DEC (20.2:34.4:45.4 vol%)에서 탄소재료별 충방전 특성을 나타내었다. 그림 3에서 왼쪽은 비용량에 대한 충방전의 전위변화를 나타내었으며, 오른쪽은 전위변화에 대한 differential capacity로써 환원과정의 경우를 음의 값으로 나타내었고, y2 축은 log scale로 나타내어 미소의 potential plateau를 쉽게 확인할 수 있도록 하였다.

PC를 포함하지 않은 LiPF₆/EC+DEC계 용매에서 흑연계 탄소재료는 용매분해반응에 해당하는 0.8V(vs. Li/Li⁺)영역에서 충전 전기량이 적게 나타나는 것이 일반적이다. 0.85M LiPF₆/PC+EC+DEC (20.2:34.3:45.4 vol%)에서 MCMB-6-28s는 실질적인 intercalation 반응이 일어나는 0.2V(vs. Li/Li⁺)까지 약 200 mAh/g의 전기량이 소요되었으며, MPCF3000의 경우는 60 mAh/g이 소요되었다. 또한 MPCF의 경우, Differential capacity plot에서도 0.8V 영역의 비가역적 환원반응이 다른 3종의 재료에 비해 현저히 낮았다.

MCMB-6-28s의 1차 충전 및 방전 비용량은 각각 580.8 mAh/g 및 326.2 mAh/g이었으며, 1차 충방전효율과 1차 비가역

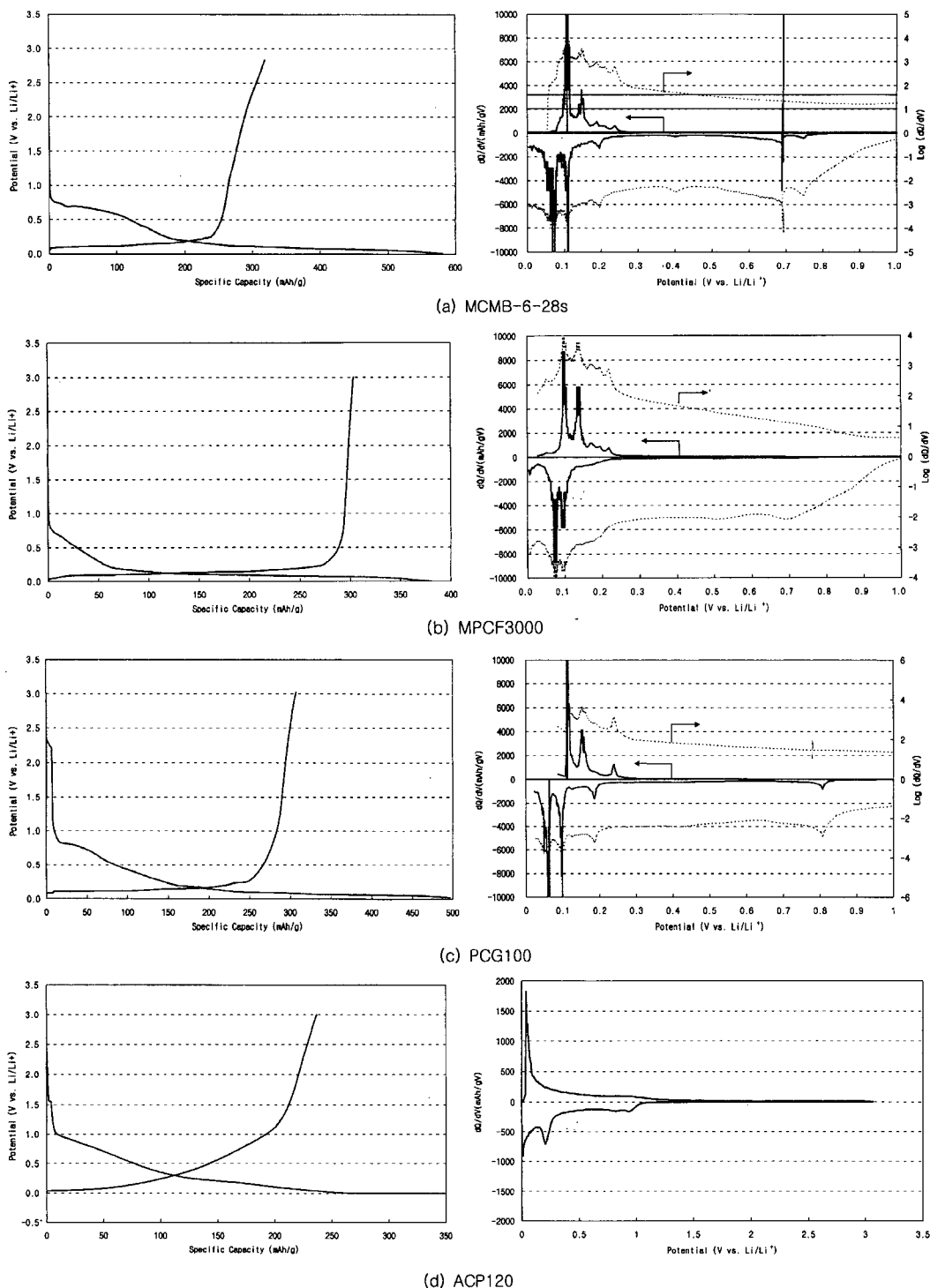


Fig. 3. Charge/discharge potential pattern and differential capacity of carbon/electrolyte/Li cells. (a) MCMB-6-28s (b) MPCF3000 (c) PCG100 (d) ACP120

비용량은 각각 59.1% 및 229.4 mAh/g이었다. MPCF3000의 1차 충전 및 방전 비용량은 각각 348.0 mAh/g 및 303.6 mAh/g이었으며, 1차 충방전효율과 1차 비가역비용량은 각각 87.2% 및 44.4 mAh/g이었다. 즉, PC를 함유한 MPCF3000이 MCMB-6-28s보다 비가역 반응이 상대적으로 적었다(표 2). 이는 MPCF의 경우 섬유표면이 basal plane structure^{16,17}로 발달되어 표면에 chemical functional group이 적어서, 리튬과의 반응으로 부

동태 피막을 형성하는 비가역 반응이 감소한 결과이다. 반면, MCMB는 meso-phase의 층상 구조로서 전체 표면이 edge로 구성되어 있어서 표면에 chemical functional group이 많다. 특히 MCMB-6-28s grade는 분쇄된 제품으로 chemical functional group이 통상의 MCMB 계열의 제품보다 많기 때문에 높은 비가역 반응을 나타내었다고 생각된다..

PCG100 재료에 대한 1차 충전 및 방전 비용량은 각각

Table 2. Charge/discharge properties of carbon/Li cells using LiPF₆/PC+EC+DEC(20.2:34.3:45.5 vol.%) electrolyte system

Carbon	Property	The specific charge capacity (mAh/g)	The specific discharge capacity (mAh/g)	The irreversible specific capacity (mAh/g)	The Ah efficiency(%)
MCMB-6-28s		580.8	326.2	229.4	59.1
MPCF3000		348.0	303.6	44.4	87.2
PCG100		503.3	307.5	195.8	61.1
ACP120		346.5	236.9	109.6	68.4

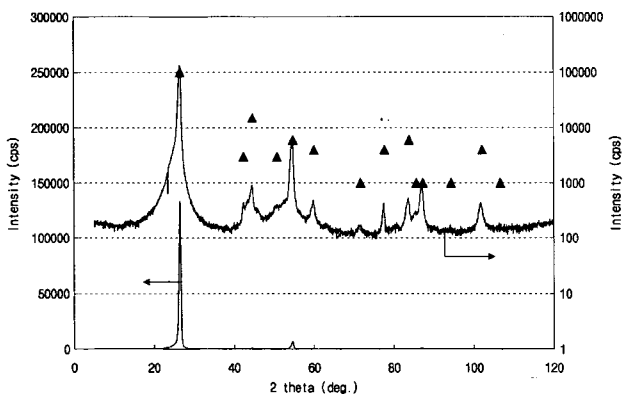


Fig. 4. XRD diffraction pattern of PCG100 material.

503.3 mAh/g 및 307.5 mAh/g이었으며, 1차 충방전효율과 1차 비가역비용량은 각각 61.1% 및 195.8 mAh/g이었다(표 2). PCG의 특성은 분쇄품인 MCMB-6-28s 특성과 유사한 결과를 나타내었다. PCG는 흑연재료를 pitch로 도포한 후 열처리를 하여 제조한 탄소재료로서 이상적으로는 모든 표면이 pitch의 탄화물로 구성되어야 한다. 본 실험에서 사용한 PCG를 XRD로 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. y1 축은 X선 강도를 normal scale로 나타낸 것이고, y2 축은 log scale로 표현한 것이며, marking은 흑연의 피크위치를 나타낸 것이다. Normal scale에서는 26.6°에서 (002)면에 의한 강한 피크만 보이지만, 이를 log scale로 나타내면 pitch 탄소에 의한 피크가 존재하였다. 그림 5는 PCG를 주사현미경으로 분석한 것으로서 표면이 매끈한 입자와 flake형 입자가 혼합되어 있음을 볼 수 있다. XRD 회절상과 SEM image로부터 PCG의 표면은 흑연상과 탄소상이 혼합된 형태임을 알 수 있었다. 따라서 비가역반응 특성은

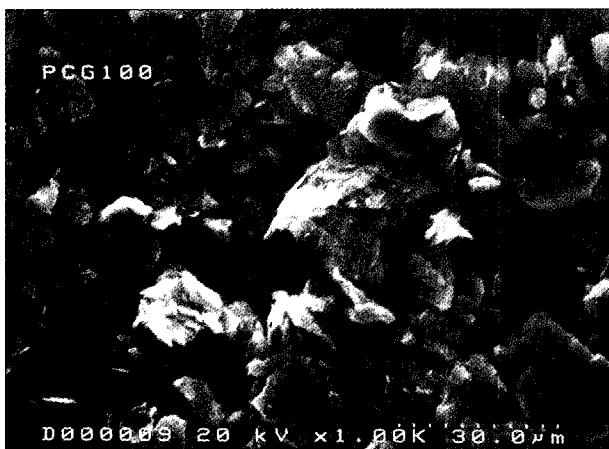


Fig. 5. SEM images of PCG100 material (x1000).

MCMB-6-28s와 아주 유사할 것으로 추측된다.

ACP120의 1차 충전 및 방전 비용량은 각각 346.5 mAh/g 및 236.9 mAh/g이었으며, 1차 충방전효율과 1차 비가역비용량은 각각 68.4% 및 109.6 mAh/g이었다(표 2). ACP120은 hard carbon이지만, 비용량 및 효율 등은 pitch coke 수준이었다.

PCG100와 ACP120의 경우 가역적인 충전이 약 1V(vs. Li/Li⁺)에서부터 진행됨으로서 비가역반응이 가역반응과 함께 진행된다. MCMB와 MPCF 등의 흑연재료는 흑연 층간에 용매 삽입으로 인한 흑연층의 exfoliation이 일어나서 비가역 반응이 증가한다. 그러나, ACP의 표면과 PCG의 표면 중에서 탄소상의 부분은 흑연구조화 되지 않은 비정질이어서 exfoliation되지는 않는다. 저온 열처리 탄소재료는 고온 열처리한 흑연재료보다 결정화도가 낮아서 리튬이온의 초기 intercalation efficiency¹⁸⁾가 낮고 결과적으로 높은 비가역반응을 나타낸다.

3.3. PC 함량별 충방전 특성

MCMB-6-28s, MPCF3000, PCG100 및 ACP120에 대해 표 1에 나타난 혼합 유기전해액을 이용하여 충방전 시험을 행하여 1차 및 2차 전기화학적 특성을 평가하였다.

3.3.1. MCMB-6-28s

그림 6에는 PC 함량이 33.3%인 MCMB-6-28s의 충방전 시험결과와 한 예를 나타내었다. 전술한 바와 같이 1차 충전에서 상당량의 비가역 전기량이 충전에 사용되었다. 즉, 1차 충전에서 692 mAh/g이 충전되고, 338 mAh/g이 방전되어 354 mAh/g의 비가역용량이 나타났다. 그러나 2차 충전의 경우는 비가역용량이 34 mAh/g으로 1차 과정에 비해 급격히 감소하였다. 즉, PC 첨가로 인하여 1차 충전과정에서는 높은 비가역반응을 하지만, 2차 충전에서는 그 영향이 감소하였다. 이는 비가역 반응과 함께 형성되는 부동태피막(passivation film)의 성장이 멈추었기 때문이며, 이러한 특성은 다른 탄소재료에서도 유사하게 나타났다.

그림 7에는 MCMB-6-28s의 1차 충방전시험에서 얻은 충전비

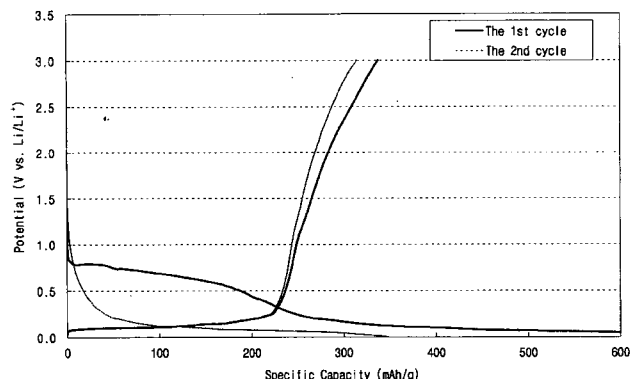
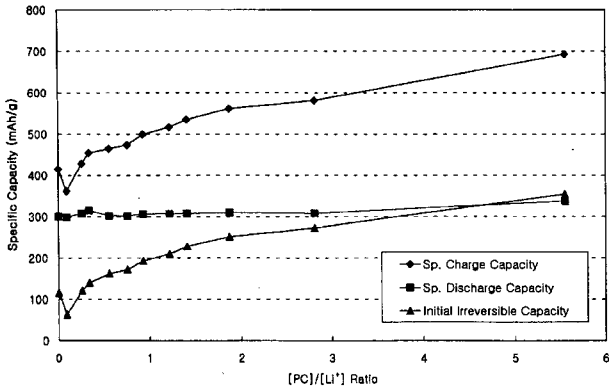
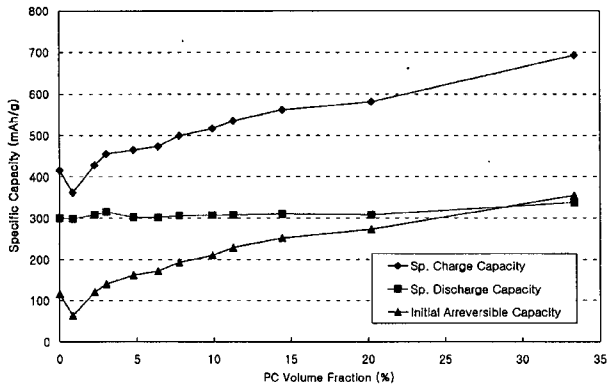


Fig. 6. Galvanostatic charge-discharge pattern of MCMB-6-28s electrode in 0.67M PPEDEC(50:43:57 vol.%) electrolyte.

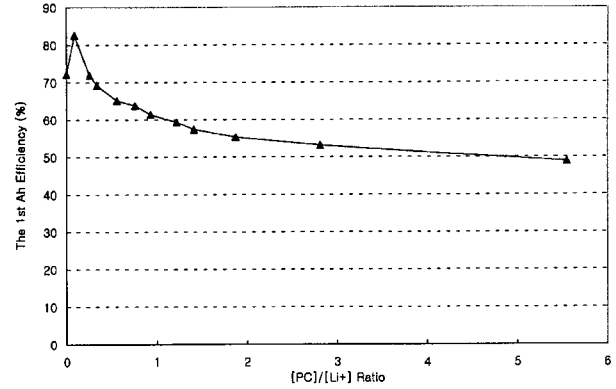


(a) [PC]/[Li⁺] scale

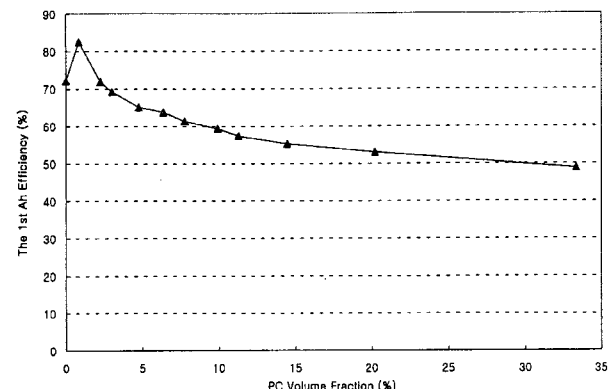


(b) PC volume fraction

Fig. 7 The 1st specific charge, discharge and irreversible capacities of galvanostatic charge-discharge of MCMB-6-28s electrode in PC-added LiPF₆/EC+DEC(43:57 vol.%) electrolyte. (a) [PC]/[Li⁺] scale (b) PC volume fraction



(a) [PC]/[Li⁺] scale



(b) PC volume fraction

Fig. 8 The 1st coulombic efficiencies of galvanostatic charge-discharge of MCMB-6-28s electrode in PC-added LiPF₆/EC+DEC(43:57 vol.%) electrolyte. (a) [PC]/[Li⁺] scale (b) PC volume fraction

용량, 방전비용량 및 비가역비용량을 [PC]/[Li⁺] 및 PC의 체적 비율에 대하여 각각 나타낸 것으로, PC 함량이 증가함에 따라 충전비용량 및 비가역비용량은 점진적으로 증가하였다. PC 함량이 15%까지의 방전비용량은 300 mAh/g을 유지하였으며, 33%에서는 338 mAh/g이었다. 즉, 방전비용량은 전해액 중의 PC 함량에 크게 영향을 받지 않았다.

그림 8에는 1차 충방전효율의 변화를 [PC]/[Li⁺] 및 PC 체적 비율의 변화로 나타낸 것이다. 충방전효율은 PC가 첨가되지 않은 전해액에서는 72%이었으며, PC 함량 0.83%([PC]/[Li⁺]=0.09)에서는 82.5%로 증가하였으며, 이후 PC 함량이 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 나타내었다. PC 함량 0.83%에서 충전비용량이 감소하는 것은 부동태피막이 보다 효율적으로 형성되어 비가역 반응이 감소하였기 때문으로 추측된다.

MCMB-6-28s/Li 전지의 전해액에 따른 제2차 충방전 특성을 그림 9에 나타내었다. 방전비용량은 1차 방전에서와 같이 전해액 중의 PC 함량에 대한 영향을 그다지 받지 않았으며, 비가역비용량은 1차 충방전에 비해 급격히 감소하여 33% PC에서도 34 mAh/g을 나타내었다. 이는 1차 충방전 시험에서 얻어진 354 mAh/g의 10%에 해당하는 것으로, PC 첨가에 의한 비가역 반응의 증가는 초기 충방전에 한정되었다.

3.3.2. MPCF3000

그림 10은 MPCF3000을 사용한 전지의 1차 충방전 효율, 충전비용량, 방전비용량 및 비가역비용량을 [PC]/[Li⁺] 및 PC 함량에 대하여 각각 나타낸 것으로, PC 함량이 증가함에 따라 충

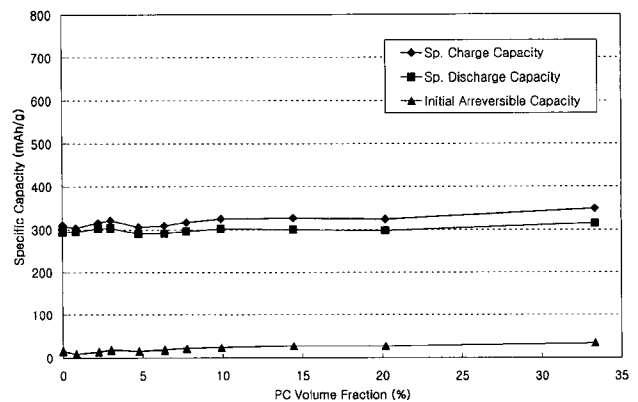
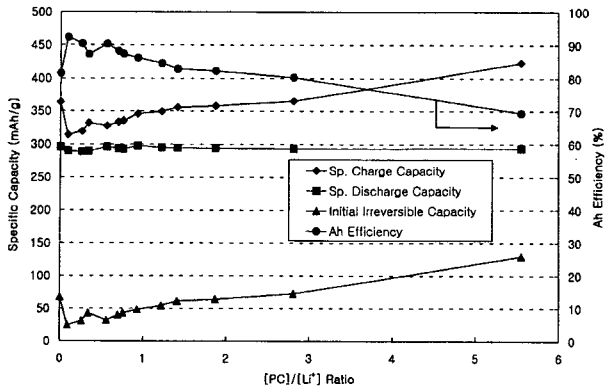
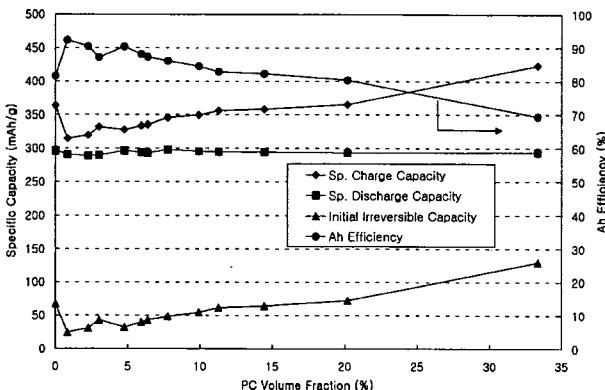


Fig. 9 The 2nd specific charge, discharge and irreversible capacities of galvanostatic charge-discharge of MCMB-6-28s electrode in PC-added LiPF₆/EC+DEC(43:57 vol.%) electrolyte.

전비용량이 증가하였다. MCMB-6-28s의 경우, PC 함량이 10% 이하에서 60%이상의 Ah 효율을 나타내었으나, MPCF3000의 경우는 85%이상의 효율을 나타내어, PC 첨가에 따른 비가역용량의 증가는 MPCF3000이 MCMB-6-28s보다 둔감하였다. 비가역비용량은 PC를 첨가하지 않았을 때 67 mAh/g이었으나, 0.83%를 첨가한 경우 24.3 mAh/g으로 감소하였다. 이후 PC 첨가량의 증가에 따라 점차적으로 증가하였으나, 14% PC에서 64 mAh/g로 PC를 첨가하지 않은 경우 보다 적었다. 전반적인



(a) [PC]/[Li⁺] ratio



(b) PC volume Fraction

Fig. 10. The 1st Ah efficiencies, specific charge, discharge and irreversible capacities of galvanostatic charge-discharge of MPCF 3000 electrode in PC-added LiPF₆/EC+DEC(43:57 vol.%) (a) [PC]/[Li⁺] ratio (b) PC volume fraction.

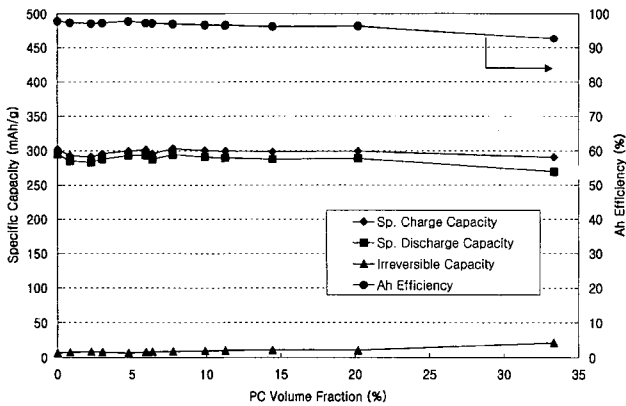


Fig. 11. The 2nd Ah efficiency, specific charge, discharge and irreversible capacities of galvanostatic charge-discharge of MPCF 3000 electrode in PC-added LiPF₆/EC+ DEC(43:57 vol.%) electrolyte.

경향은 MCMB-6-28s에서와 동일하였다.

2차 충방전 시험에 대한 결과를 그림 11에 나타내었다. 2차 충방전의 Ah 효율은 14% PC 이하에서 96% 이상으로, 1차 충방전에 비하여 높았으며, 비가역비용량은 11 mAh/g 이하였다.

3.3.3. PCG100

그림 12는 PCG100을 사용한 전지의 1차 충방전 효율, 충전 비용량, 방전비용량 및 비가역 비용량을 PC의 체적분율에 대하여 나타낸 것으로, PC 함량이 증가함에 따라 MCMB-6-28s나 MPCF3000과 같이 충전비용량이 증가하였다. PC 함량이 약

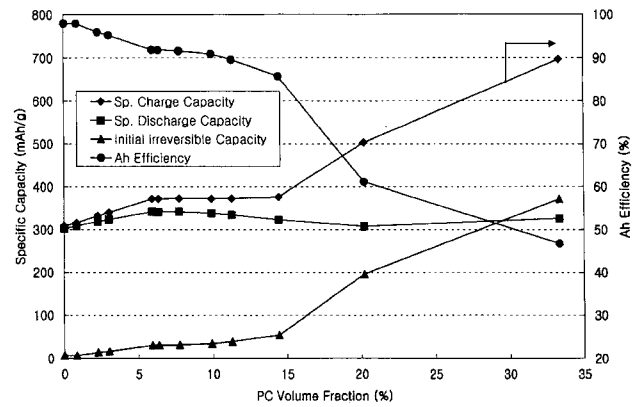


Fig. 12. The 1st Ah efficiency, specific charge, discharge and irreversible capacities of galvanostatic charge-discharge of PCG100 electrode in PC-added LiPF₆/EC+DEC(43:57 vol.%) electrolyte.

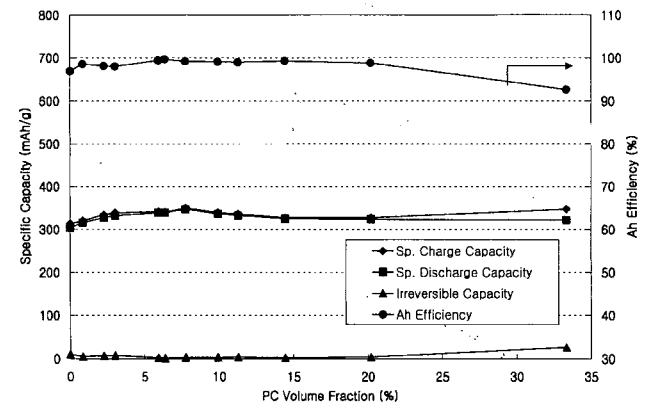


Fig. 13. The 2nd Ah efficiency, specific charge, discharge and irreversible capacities of galvanostatic charge-discharge of PCG100 electrode in PC-added LiPF₆/EC+DEC(43:57 vol.%) electrolyte.

6%([PC]/[Li⁺] = 0.7)까지는 충전비용량이 증가하였지만, 이후 14%([PC]/[Li⁺] = 1.9)까지는 일정한 충전비용량을 나타내었다. 따라서 비가역비용량도 충전비용량과 동일한 경향을 나타내었다. 방전비용량의 경우 PC 함량이 6%까지는 증가하다가 그 후에는 감소하였으나, 전반적으로 유사한 비용량을 나타내었다. 0.83%의 PC 첨가로 비가역비용량이 감소하였던 MCMB-6-28s와 MPCF3000과 달리 PCG100에서는 PC 첨가에 따라 계속 증가하였다. 제2차 충방전 시험결과를 그림 13에 나타내었으며, 14% PC까지 약 99%의 정량적인 Ah 효율을 나타내었고, 7 mAh/g 이하의 비가역 용량을 나타내었다. 방전비용량은 제1차 충방전의 경우와 같은 경향을 나타내었다.

3.3.4. ACP120

ACP120은 Nisshinbo사에서 개발한 hard carbon의 일종인 glassy carbon으로서, MCMB-6-28s, MPCF3000 및 PCG100과는 달리 저온 열처리한 탄소재료로서 PC 전해액에서 안정한 탄소재료로 알려져 있다. 본 연구에서는 PC의 함량에 따른 비가역 반응의 변화가 적음을 확인하기 위하여 행하였다. 충전방법은 앞에서 행한 정전류 충전방식과 달리 정전류정전압방식을 사용하였으며, 충전 하한전위를 0V(vs. Li/Li⁺)로 하였다. Hard carbon을 부극재료로 사용한 전지의 충방전 시험에서 불완전한 전위제어는 용량의 편차를 크게 나타내며, 특히 정전압충전에서 보다 큰 편차를 나타낸다. 시험결과 충전용량의 경우 PC 함량의 변화에 대해 일관성을 나타내지 못하여 비가역비용량의 해석

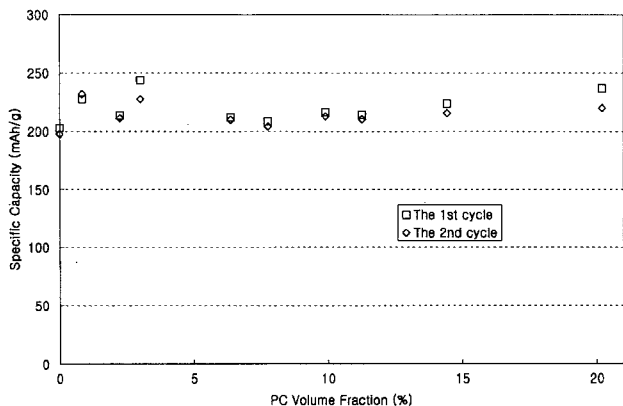


Fig. 14. The 1st and 2nd specific discharge capacities of galvanostatic charge-discharge of ACP120 electrode in PC-added LiPF₆/EC+DEC(43:57 vol.%) electrolyte.

에는 무리가 있었다. 그림 14에는 방전비용량을 나타내었으며, PC 함량의 변화에 대해 1회 및 2회 방전에서 200-250 mAh/g의 비용량을 나타내었다.

4. 결 론

EC+DEC (43:57 vol%) 혼합용매에 PC를 첨가했을 때의 유전율(ϵ)은 PC의 체적분율(ϕ)과 직선관계를 나타내었으며, 그 기울기($\Delta\epsilon/\Delta\phi$)는 24.84이었다. EC+DEC (43:57 vol%) 및 PC+EC +DEC (33:29:38 vol%) 혼합용매의 유전상수는 각각 40과 48이었다. LiPF₆/PC+EC+DEC 혼합 전해액의 몰전도도(Λ)는 PC의 체적비율(ϵ)에 따라 직선적으로 증가하였으며, LiPF₆/EC+DEC (43:57 vol%) 및 LiPF₆/PC+EC+DEC (33:29:38 vol%)의 몰전도도는 각각 7.48 및 10.1 mS/cm/M⁻¹이었으며, 그 기울기($\Delta\Lambda/\Delta\phi$)는 7.8이었다.

LiPF₆/PC+EC+DEC (25.3:43:57 vol%) 전해액에서 MCMB-6-28s는 0.2V(vs. Li/Li⁺)까지 약 200 mAh/g의 전기량이 소요되었으며, MPCF3000는 60 mAh/g이 소요되었다. 또한, 비가역반응은 MPCF의 경우가 MCMB에 비해 낮았다.

LiPF₆/PC+EC+DEC 전해액에서 방전비용량은 동일한 탄소 재료의 경우 PC 함량에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었으며, MCMB-6-28s, MPCF3000, PCG100 및 ACP120의 방전비용량은 각각 306, 294, 325 및 218 mAh/g이었다. 따라서 PC 함량의 증가에 따른 충전비용량과 초기 비가역비용량의 증가 특성은 유사한 경향을 나타내었다. PC 함량이 0%인

MCMB-6-28s와 MPCF3000의 초기 비가역비용량은 각각 116 및 67 mAh/g이었으나, PC 함량이 0.83%인 경우에는 각각 63 및 24 mAh/g을 나타내어, 소량의 PC 첨가 시에는 비가역비용량이 감소하였다. 이에 따라 MCMB-6-28s의 1차 충전전효율은 72%에서 82%로 향상되고, MPCF3000의 경우 81%에서 92%로 향상되었다. PC 함량 0.83, 10, 33%의 MCMB-6-28s의 비가역비용량은 각각 63, 210, 354 mAh/g으로, PC 함량에 따라 증가하였다. 동일한 PC 함량의 MPCF3000에서는 24, 54, 129 mAh/g으로, 유사하게 증가하였으나 약간 낮은 값을 나타내었다. PCG100의 경우 0.83%의 PC 첨가로 인한 비가역비용량의 변화는 없었으며, PC 첨가에 따라서 MPCF3000과 유사한 증가경향과 크기를 나타내었다. PC의 함량 0.83, 10 및 33%에서 PCG100의 비가역비용량은 각각 7, 34 및 371 mAh/g이었다.

참고문헌

1. G. Pistoia ed., "Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives", **1**, Elsevier, Tokyo (1994).
2. C. Wolverton and A. Zunger, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2424 (1998).
3. M. Kumagai, *Denki Kagaku*, **62**, 1018 (1994).
4. M. Endo, J. Nakamura, Y. Sasabe, T. Takahashi and M. Inagaki, *Tanso*, **165**, 282 (1994).
5. S. Yata, *Denki Kagaku*, **65**, 706 (1997).
6. M. Nishigima, *Denki Kagaku*, **65**, 711 (1997).
7. Y. Idota et al., *Denki Kagaku*, **65**, 717 (1997).
8. N. Kambe, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. Basu, A. R. McGhie and J. E. Fischer, *Mat. Sci. Eng.*, **40**, 1 (1979).
9. M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, "Intercalation Chemistry", **1**, Academic Press, Tokyo (1982).
10. D.R. Crow, Principles and Applications of Electrochemistry, 2nd Ed., Chapman and Hall, New York, p.62 (1979).
11. T. Piao, S.M. Park, C.H. Doh and S.I. Moon, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2794 (1999).
12. H. Nakamura, H. Komatsu and M. Yoshio, *J. Power Sources*, **62**, 219 (1996).
13. C.H. Doh, S.I. Moon, M.S. Yun, C.J. Park, D.H. Yum and S.K. Yun, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **2**, 123 (1999).
14. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
15. J. R. Weaver and R.W. Parry, *Inorg. Chem.*, **5**, 703 (1966).
16. S.-H. Hong, Y. Korai and I. Mochida, *Carbon*, **38**, 805 (2000).
17. S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida K. Yokogawa, S. Fukuyama and M. Yoshimura, *Carbon*, **34**, 83 (1996).
18. C.H. Doh, S.I. Moon, M.S. Yun, C.S. Jin, B.S. Jin, and S.W. Eom, *Carbon Science*, **1**, 36 (2000).