

리튬이온 전지의 저온특성에 대한 Ethyl Acetate의 효과

박동원 · 정명우[†] · 김신국[‡] · 최용국*

전남대학교 자연과학대학 화학과

^{*}로켓전기(주) 기술연구소

[‡]성화대학 안경광학과

(2008. 9. 15 접수)

Effect of Ethyl Acetate on Low Temperature Property in Lithium-ion Battery

Dong-Won Park, Myoung-Woo Chung[†], Shin-Kook Kim[‡], and Yong-Kook Choi*

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

^{*}R&D Center, ROCKET ELEC. Co., Ltd., Kwangju, 500-866, Korea

[‡]Department of Ophthalmic Optics, SungHwa College, Jeonnam, 527-812, Korea

(Received September 15, 2008)

요 약. 이성분계 전해질을 이용한 리튬 이온 2차 전지는 실온에서 우수한 에너지 밀도와 싸이클 성능을 갖는다. 그러나 이성분계 전해질들은 저온에서 급격한 용량 손실과 싸이클 수명을 저하시키는 단점을 안고 있다. 따라서 본 연구에서는 저온에서의 방전용량과 싸이클 수명을 향상시키기 위하여 EC와 DEC 혼합용매에 EA를 첨가하여 시간대 전압법, 이온 전도도 측정법, 순환 전압-전류법, 임피던스법, 그리고 선형 주사 전위법을 통하여 저온 특성에 대한 실험을 수행하였다. 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 삼성분계 전해질은 충전하는 동안 탄소 전극표면에 완전한 피막을 형성시켜 리튬과의 반응을 억제 시키며, 제 3의 용매로 선택된 EA의 낮은 녹는점을 갖는 물질 때문에 저온에서 전해질의 이온 전도성 저하를 막아준다. 이 시스템을 이용한 전기 화학적 실험결과 상온뿐만 아니라 저온에서도 우수한 방전용량을 나타냄을 관찰할 수 있었고, 첨가된 ethyl acetate는 리튬 이온 전지의 저온특성을 향상시킬 수 있는 좋은 첨가제임을 알 수 있었다.

주제어: 에틸 아세테이트, 저온, 리튬이온 전지, 방전 용량, 이온전도도

ABSTRACT. The commercialized lithium ion secondary batteries using binary mixtures as co-solvent of electrolyte have an excellent energy density and cycle performance at room temperature. However, one of disadvantages related to the use of the binary mixtures as co-solvents of electrolyte was capacity fade and cycle life loss of the battery at low temperature. The effect of adding ethyl acetate as 3rd solvent having a low melting point and low viscosity to enhanced discharge capacity and cycle life were examined at the low temperature. Studies on low-temperature properties of electrolyte were investigated by using chronopotentiometry, ionic conductivity, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, and linear sweep voltammetry. In 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v) electrolyte added EA as 3rd solvent, the reaction with Li by forming the perfect film on the surface of the carbon anode during charging was restrained and the reduction of ionic conductivity due to low melting point at the low temperature was prevented. Therefore, the electrochemical experiments using this system proved that the electrolyte showed the excellent discharge capacity regardless of the temperature and ethyl acetate was good additives to improve the properties of low temperature in Li ion battery.

Keywords: Ethyl Acetate(EA), Low Temperature, Li-ion Battery, Discharge Capacity, Ionic Conductivity

서 론

리튬 이온 전지는 4V에 가까운 높은 방전 전압과 우수한 중량 에너지 밀도를 가지며 자가 방전이 작아서 2차 전지로 매우 유망한 전지이다¹. 이러한 우수한 특징으로 인하여 휴대정보기기뿐만 아니라 첨단기술 집약체 중의 하나인 우주 항공 기기의 전원으로서 이용이 가능하며, 전력저장용, 전기자동차용 등의 고성능 전지로서 주목 받고 있다^{2,3}. 리튬 이온 전지의 전해질에 대한 연구는 최적의 전해질 시스템 개발, 용매 분해 메커니즘의 규명, 용매분해 억제제를 위한 시스템의 개발, 그리고 전극표면에 형성된 피막의 특성에 미치는 전해질의 영향 등에 대해 수행되어 왔다⁴⁻¹⁰. 또한 리튬 이온 전지의 작동 한계 온도 범위를 고찰하기 위해 저온실험에 관한 많은 연구들이 진행되어 왔다¹¹⁻¹⁶. 리튬 이온 전지는 일반적으로 -20°C 정도의 저온 특성을 나타내며, -30°C 이하의 저온에서도 기능할 수 있는 특성이 필요하다. 대체로 낮은 저온 성능을 나타내고 있다. Plichta와 Behl은 -40°C 저온 상태에선 실온의 12% 용량만을 보인다고 보고하였다³. 저온실험은 전극 사이에 이온의 이동도를 결정짓고 카본계 부극 위에 형성되는 필름 특성에 큰 영향을 끼치는 전해질 용액에 의해 주로 영향을 받는다. 즉, 전해액의 이온 전도도는 전지의 총방전 특성에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 용매의 선택 및 조합시에는 여러가지 특성을 고려하여 전해질 시스템을 구성할 필요가 있다. 특히, 안정적인 저온 실험 수행을 위해서 전해질은 낮은 어는점과 높은 이온전도도를 갖는 유기전해질 개발이 필요하다. 현재 상용화되는 카보네이트 계열의 전해질(EC, DEC, DMC)들은 점성과 유전율을 고려하여 2성분계로 혼합하여 사용하거나^{10,17} EC(ethylene carbonate)나 PC(propylene carbonate)를 기본 용매로 하여 리튬이온의 전도도 증가 및 반응안정성 확보를 도모하기 위해 DEC(diethyl carbonate)나 DMC(dimethyl carbonate) 등의 용매를 함께 투입시킨 혼합용매를 사용하며^{11, 12, 16, 18} 이들은 카본계 부극에 가장 안정적인 필름 성분들을 제공한다. 하지만 저온 실험시 급격한 용량 저하와 저조한 효율특성을 보이는 극단적인 단점을 보인다. 이는 -10°C 이하의 저온으로 내려갈수록 전해질의 전도도값이 급격히 떨어지고 전해질의 환원으로 인해 생성된 분해 생성물들이 부극 표면을 조밀하게 보

호하지 못하기 때문이다. 리튬 이온 전지의 전해질 저온 실험에서 Plichta등은¹³ 1 M LiPF₆/EC:DMC:EMC (1:1:1, v/v) 전해질이 전도도와 전기화학적 안정성이 높다고 발표하였으며, 리튬과 리튬 이온 전지 적용 시 -40°C 온도에서도 성능을 발휘한다고 하였다. Huang 등은 -40°C 이하에서 0.8 M LiPF₆/EC:DEC:DMC:EMC (3:5:4:1, v/v) 전해질은 100% 액체이며, 1 M LiPF₆/EC:DEC:DMC(1:1:1, v/v) 전해질은 -30°C 에서 100%, -35°C 및 -40°C 에서는 액체와 고체가 공존한다고 발표한 바 있으며,¹⁵ Smart 등은 1 M LiPF₆/EC:DEC:DMC (33:33:34, v/v) 전해질이 -20°C 에서 우수하다고 발표한 바가 있다.¹⁴ 본 연구에서는 카보네이트 계열의 전해질(EC, DEC)에 EA(ethyl acetate)를 첨가하여 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 성질이 다양한 온도 범위에서 전해질의 물리적 특성에 따라 어떻게 변화되는가를 관찰하였다. 또한 다양한 온도 범위에서 방전 용량을 측정하여 부극 표면에 형성된 피막의 특성에 따라 어떤 현상이 나타나는지 관찰하였다. 즉, 전해질의 물리적 성질에 따라 피막의 전기화학적 성질과 저온 방전 용량 특성이 어떻게 영향을 받는 지를 밝히고자 하였다. 이러한 연구를 위하여 전자현미경법, 시간대 전압법, 순환 전압-전류법, 이온전도도 측정법, 그리고 임피던스법이 사용되었다.

실 험

측정용 전지(Cell)의 구성

카본 부극은 활물질인 KMFC(Kawasaki Mesophase Fine Carbon) 파우더와 바인더(polyvinylidene fluoride, PVDF) 그리고 전도성 탄소(KS-15)를 분산용매(N-methylpyrrolidone, NMP)와 함께 혼합하여 구리집전체 위에 도포하였고 그 크기는 1 cm²로 하였다. 상대전극은 1.44 cm² 크기의 리튬-foil을 사용하였다. 또한 두 전극간 단락의 방지를 위하여 separator로서 polypropylene (PP) 재질의 microporous membrane(Celgard #2500)을 사용하였다. 각 시험용 cell은 sandwich-type의 밀착식으로 구성된 2전극 시스템이고, 상대전극이 기준전극의 역할을 겸하고 있다.

전해질 제조

본 실험에 사용된 전해질 용액은 ethylene carbonate (EC; Aldrich, 98%)와 diethyl carbonate(DEC; Grant

Chemical, Battery grade), ethyl acetate(EA; Aldrich, 98%)를 혼합한 용액을 용매로 하고, 전해질 염으로 lithium hexafluorophosphate(LiPF₆; Aldrich, 99.99%)를 넣어 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비)와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)를 직접 제조하여 사용하였다.

전기화학적 측정

전해질의 전도도 특성을 알아보기 위해 MODEL 1671 전도도계(JENCO electronics, Ltd.)를 이용하였다. 포화 KCl 용액에 일정한 거리로 고정되어 있는 Pt 전극을 전도도 cell에 넣어 셀 상수값을 결정하였다. 전해질 용액 10 ml를 취하여 넣은 전도도 cell을 Low TEMP INCUBATOR(HS-104, HANBAEK, Co.)에 넣은 후 cell의 내부 온도와 외부온도와의 열적 평형을 이루기 위해 측정하고자 하는 온도에 따라 각각 충분히 방치 한 후 측정하였다. KMFC 전극에 대한 전형적인 충방전 실험은 WonATech사의 WBCS 3000 battery cycler를 이용했다. Galvanostatic cycling에서 충전과정(intercalation)은 0.0 V(vs. Li/Li⁺)까지, 방전과정(deintercalation)은 2.0 V(vs. Li/Li⁺)까지로 potential range를 제한하였다. 이때 정전류 조건은 0.5 mA/cm² 이었다. 전해질의 용매 분해 특성 실험은 EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat에 전지를 연결하여 측정하였으며, 측정된 결과는 M270 software program으로 처리하였다. 이때 scan rate는 1 mV/sec로 3.0 V-0.0 V(vs. Li/Li⁺)까지 측정하였다. 교류 임피던스 실험은 EG&G PAR M5210 Lock-in Amplifier를 EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat와 연결하여 사용하였고

임피던스 측정과 분석은 M398 programing software를 이용하여 수행하였다. 측정시 frequency range는 100 kHz-10 mHz 였으며, 진폭-5 mV의 교류 신호로 임피던스를 측정하였다. 모든 교류 임피던스 실험은 open circuit voltage (OCV)에서 수행하였으며, 리튬의 강한 산화력 때문에 비활성 기체인 Ar으로 포화된 glove box 내에서 측정용 전지를 구성하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 전해질 용액에 대한 저온 특성을 알아보기 위해 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비)와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 전해질 용액의 전도도를

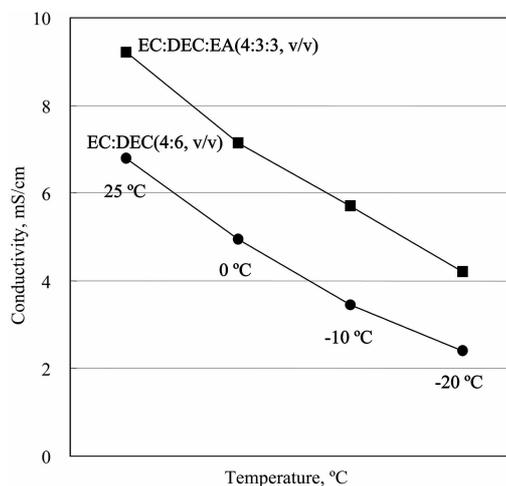
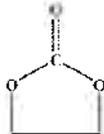
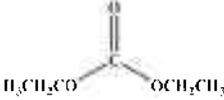
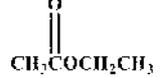


Fig. 1. Ionic conductivity in 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) and 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v).

Table 1. Physical properties of selected aprotic solvents^a

Solvent	Structure	Melting Point (°C)	Viscosity (cP)	Dielectric constant
Ethylene carbonate (EC)		37	1.85 (40°C)	89.6 (40°C)
Diethyl carbonate (DEC)		-43	0.748	2.82
Ethyl acetate (EA)		-84	0.426	6.02

^aTemperature is 25 °C, unless stated otherwise.

-25 °C 에서 -20 °C 까지의 온도 범위에서 측정된 결과이다. 관찰된 결과에 따르면, EA를 포함하고 있는 삼성분계 전해질 용액이 이성분계 전해질 용액에 비해 온도 전 범위에 걸쳐 높은 전도도값을 가졌다. 이와 같은 이유는 Table 1에서 볼 수 있듯이, 첨가된EA가 DEC에 비해 상대적으로 낮은 녹는점, 낮은 점도, 높은 유전상수를 가져 EC:DEC(4:6, 부피비) 전해질에 비해 상온 상태에선 전해질의 점성이 낮아져 이온의 이동도가 증가되어 전기전도율이 증가 되었기 때문이고, 저온에선 낮은 녹는점으로 인해 상온에서 나타나는 특성이 그대로 유지될수 있기에 EC:DEC(4:6, 부피비) 전해질에 비해 높은 전도성을 갖는다. 따라서 첨가된EA에 의해 리튬 이온의 용액 저항이 줄어들어 기존의 이성분계 전해질 용액에 비해 저온에서는 보다 우수한 방전용량을 가질것으로 예상된다.

Fig. 2는 다양한 온도 (25, 0, -10, 그리고 -20 °C)에서 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비) 와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 혼합전해질 용액을 사용한 전기화학 셀에 0.5 mA/cm²의 일정전류를 주어 측정된 1st 방전곡선을 보여주고 있다. 일반적으로 알려진 충전온도 범위는 40 °C-0 °C 이기 때문에 측정 전지는 실온에서 충전후 다양한 온도 범위에서 방전을 실시하였다. 저온 방전 실험을 수행하기 이전에 측정셀의 내부온도와 외부온도의 열적 평형상태를 유지하기 위해 0, -10, -20 °C에서 각각 30분, 1시간, 2시간 방치

하였다. 25 °C에서 EC:DEC(4:6, 부피비)와 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)는 ~300 mAh/g의 우수한 방전용량을 나타내었다. 상온에선 두 전해질의 분해로 인해 생성되는 피막의 성분들이 우수한 특성을 가져 부극 표면에 조밀하고 안정되게 감싸게 되어 우수한 방전용량을 가졌으나, 저온으로 내려감으로 인해 두 전해질 시스템은 급격한 방전용량의 차이를 보인다. 이는 EC의 어는 점이 매우 낮기 때문에 저온으로 내려갈수록 전해질의 이온 전도성이 떨어지고 우수한 피막 구성 성분을 가진 EC의 역할이 줄어들기 때문에 상온에서 조밀하게 부극 표면에 피막을 형성시키는 것에 비해 저온에선 DEC의 분해 생성물들이 부극 표면에 다공성의 피막을 형성시켜 상대적으로 방전시 IR drop이 커지며 방전 용량의 급격한 저하 현상이 나타난다. 0 °C 에서는 상온(25 °C)에 비하여 용량은 조금 낮아졌지만 비교적 우수한 용량을 나타내었다. 그러나 -10 °C 에서는 이러한 경향성이 매우 다르게 나타났다. EC:DEC(4:6, 부피비)의 용량은 실온에 비해 75%의 용량을 갖는 반면에 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)는 실온에 비해 88%의 용량을 가지며, 또한 0 °C 와 비교했을 땐 거의 차이가 없다. 특히 -20 °C 에서 EC:DEC(4:6, 부피비)는 커다란 히스테리시스가 관찰되며 상온에 비하여 커다란 방전 용량손실을 갖는데 비해 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)는 상온에 비하여 낮은 용량을 갖지만 EC:DEC(4:6, 부피비)에 비해 상대적으로 전위가 안정하고 우수한 방전 용량을 갖는다. 온도변화에 따라 이러한 용량변화를 갖는 이유는 필름의 안정성과 용액의 이동도와 커다란 관련이 있다. 상온과 0 °C에서 이들 용매들은 리튬의 이온 전도성을 향상 시켰으며, 용매분해로 형성된 피막이 전극표면에 보호막 역할을 해주어 전극 속으로 Li⁺의 원활한 삽입/탈삽입이 이루어지기 때문에 우수한 방전용량을 갖는다. 그러나 Fig. 1의 전도도 측정 결과에서 나타났듯이, 저온으로 갈수록 EC:DEC는 EA에 비해 상대적으로 DEC의 높은 점도, 높은 녹는점으로 인하여 이온의 이동도가 급격히 떨어지게 되고 커다란 히스테리시스로 인하여 피막이 불안정하게 되어 방전용량의 커다란 손실을 갖게 되었다. 이러한 히스테리시스는 전극표면을 매우 불안정하게 하고 필름이 녹이나 계속적인 용매분해로 인하여 필름이 두터워지고 표면저항이 커져 방전용량에 커다란 손실을 가져오게 되며, 이러한 경향은 또한 사이클 수명에 커다란 손실을 미치게 된

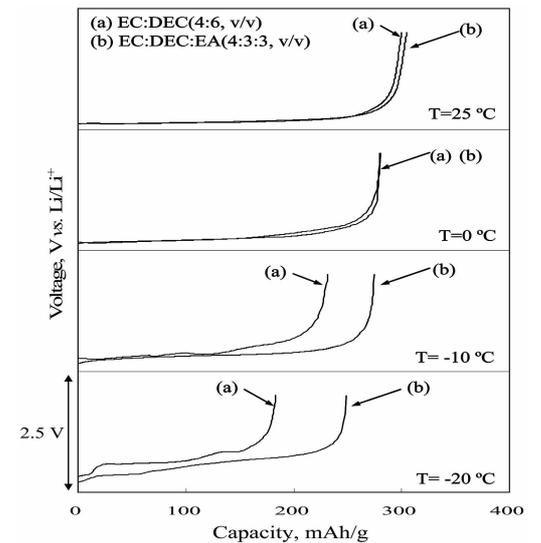


Fig. 2. The 1st discharge voltage profiles of KMFC electrode in (a) 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) and (b) 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v) at various temperatures (25, 0, -10, and -20 °C); Current density is 0.5 mA/cm².

다. 반면에 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)는 저온에서 첨가된 EA가 DEC에 비해 상대적으로 낮은 녹는점과 낮은 점도, 높은 유전상수를 포함하고 있기 때문에 저온에서도 높은 이온 전도성을 갖게 되고 전극 표면 피막이 EC:DEC의 용매분해로 형성된 피막에 비하여 안정하여 전극 속으로 리튬이온의 원활한 삽입이 이루어져 싸이클 수명의 향상을 가져오게 된다.

방전용량의 차이에 대해 좀 더 이해하기 위해 다양한 온도범위에서의 초기 방전전위와 초기 방전용량과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 초기 방전전위는 피막과 상당한 관련이 있다.¹⁹ 만약 피막이 안정된 보호막 역할을 한다면 초기 방전전위는 낮게 나타나 피막의 이온전도성이 향상될 것이다. 반대로 피막이 불안정하고 표면저항이 크다면 초기 방전전위는 크게 나타나 이온전도성이 감소하게 될 것이며, 저온으로 갈수록 저항요인으로 작용되어 용량의 감소를 가져올 것이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, EC:DEC(4:6, 부피비), EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 모두 저온으로 갈수록 초기 방전전위가 증가하였고 방전용량은 감소하고 있다. 상온에서 이들 두 혼합 전해질의 초기 방전전위는 거의 같으나 저온에서는 이러한 경향성이 크게 벗어나고 있으며, 초기 방전전위 차이가 커질수록 방전용량의 차이도 커짐을 알 수 있다. 이는 EC:DEC(4:6, 부피비)는 저온으로 갈수록 이온의 이동도가 급격히 감소하게 되고 피막 저항이 커지게 되어 방전시 리튬이온이 키프부극 속에서 빠져 나오기 위해 보다 높

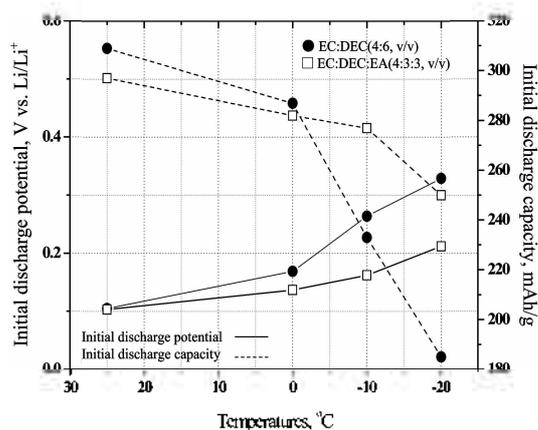


Fig. 3. Relations between the initial discharge potential and initial discharge capacity of KMFC electrode in 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) and 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v) at various temperatures (25, 0, -10, and -20 °C).

은 전위를 기해주어야 하기 때문에 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)에 비해 높은 초기 방전전위를 가지게 되며, 이는 방전용량에 영향을 미치게 되어 결과적으로 방전용량의 감소를 가져오게 된다. 이러한 결과로부터 초기 방전전위(방전용량)-피막-온도와의 관계는 상호 연관성을 기짐을 알 수 있다.

이러한 설명을 뒷받침하기 위하여 다양한 온도범위에서 선형 주사 전위법을 통하여 과전위를 측정하였다. 과전위가 높을수록 전극표면의 저항이 커져 리튬이온이 탈삽입될 수 있는 반응은 매우 적을 것이다. 다시말하면, 반응저항이 클수록 IR drop이 커 방전이 끝나는 전위에 쉽게 도달함을 의미한다. Fig. 4는 다양한 온도범위에서 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비)와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 전해질 용액에 대한 Linear sweep voltammogram이다. 3.0 V~0.0 V (vs. Li/Li⁺)의 전위영역에서 0.5 mV/sec의 주사속도를 걸어 주었을 때 초기 산화전위를 보여주고 있다. 상온에서 초기 충전후 저온에서 순환 전압-전류법 실험을 수행하기 이전에 측정전지의 내부온도와 외부온도의 열적 평형상태를 유지하기위해 초기 방전실

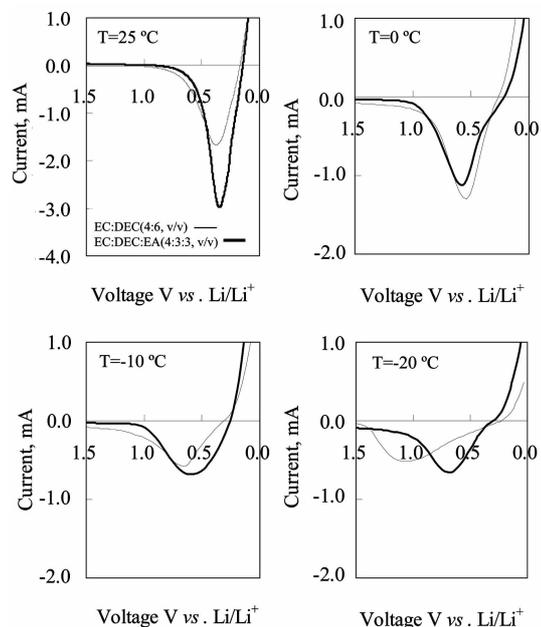


Fig. 4. Linear sweep voltammograms of 1st overpotential in 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) and 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v) at various temperatures (25, 0, -10, and -20 °C); Current density is 0.5 mA/cm².

험과 같은 조건으로 하였다. 전체적으로 EC:DEC(4:6, 부피비)와 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 모두 온도가 낮아짐에 따라 과전위가 증가하였다. 상온과 0에서 이들 혼합용매에 대한 과전위는 매우 낮고 거의 차이가 없다. 이러한 이유는 초기 충전과정동안 용매 분해에 의해 형성된 피막이 안정하여 더 이상의 용매분해를 억제시켜주며, 용매의 m.p가 0 °C 까지 커다란 감소를 나타내지 않아 이온의 전도성을 향상시켰기 때문이다. 그러나 더 낮은 온도인 -10 °C, -20 °C에서는 EC:DEC(4:6, 부피비)가 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)에 비하여 높은 과전위를 나타내고 있다. 이는 위에서 설명하였듯이 온도가 낮아짐에 따라 필름 저항이 커지게 되고 m.p가 높아 이온전도성을 감소시켰을 것으로 확신 할 수 있다.

다양한 온도범위에서 이들 전해질 용액에 대한 이온 이동도와 전극 표면 피막에 대한 특성을 더욱 더 구체적으로 확인하기 위하여 2nd 사이클 충전후에 교류 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정결과에 대한 해석은 Norio Takami²⁹가 제시한 등가회로 모델을 바탕으로하여 나타내었다²⁹. 주파수 범위는 100 KHz ~0.01 Hz였으며, 교류신호의 진폭은 15 mV로 하였다. 모든 교류 임피던스 실험은 다양한 온도범위에서 OCV형태로 행하였으며, 피막이 충분히 안정화 되도록 하기위해 2nd 사이클까지 충전시킨 후 다양한 온도 범위에서 측정된 임피던스를 Fig. 5에 나타내었으며, 일정 주파수를 통하여 임피던스값과 반원에서의 위치 변화를 확인하였다. 또한, Nonlinear least square(NLLS) fitting program을 이용하여 측정된 parameter를 Table 2에 나타내었다. Fig. 5와 Table 2에서 볼 수 있듯이, 상온에서 이성분계 전해질 용액은 삼성분계 전해질 용액에 비하여 높은 저항값을 보여주고 있으며 온도가 낮아질수록 이들에 대한 저항은 더욱 더 뚜렷하게 구별되어 시고있다. 삼성분계 전해질 용

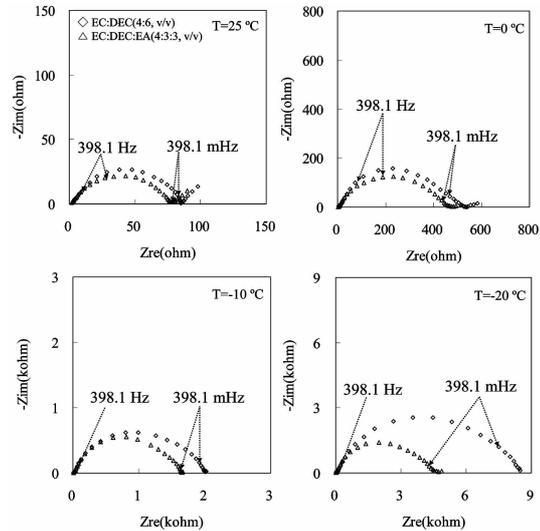


Fig. 5. Impedance spectra presented as Nyquist plot at OCV after 2nd cycle charge.

액은 이성분계 전해질 용액에 비하여 모든 범위의 온도에서 낮은 용액저항값을 나타내고있다. 이는 이성분계 전해질 용액은 상온에서 그리 높은 저항값을 갖고 있지 않지만, 저온에서 EA에 비해 상대적으로 m.p가 높은 DEC로 인하여 이온 전도성이 급격히 떨어져 매우 높은 용액 저항을 나타내고 있다. 하지만 삼성분계 전해질 용액은 저온에서도 상온에 비하여 그리 높지않은 용액저항값을 보여주고있다. 이러한 이유로는 첨가된 EA의 물성으로 인해 상온에서 뿐만아니라 저온에서도 높은 전도성을 갖기 때문이며, 이러한 결과는 전도도측정에서 얻어진 결과와 같은 경향성을 갖는다. 필름 저항값은 모든 온도범위에서 이성분계 전해질 용액에 비하여 삼성분계 전해질 용액이 작은값을 보여주고있다. 이는 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 전해질이 EC:DEC(4:6, 부피비) 전해질에 비

Table 2. Solution resistance(R_s), film resistance(R_f), and charge transfer resistance(R_{ct}) values of KMFC electrode after 2nd cycle charge in 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) and 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v)

Temperature (°C)	EC:DEC(4:6, v/v)			EC:DEC:EA(4:3:3, v/v)		
	R_s (ohm)	R_f (kohm)	R_{ct} (kohm)	R_s (ohm)	R_f (kohm)	R_{ct} (kohm)
25 °C	2.6	0.052	0.029	1.5	0.046	0.029
0 °C	5.1	0.347	0.212	1.7	0.258	0.201
-10 °C	8.7	1.378	0.600	2.5	1.299	0.324
-20 °C	17	4.369	3.950	4.3	3.217	1.200

하여 EA의 용매분해 반응으로 인하여 형성된 생성물이 더욱 더 전체 표면 피막을 유연하고 조밀하게 감싸 전극이 매우 인성하기 때문으로 해석할 수 있다. 그리고 상온에서 -10°C 에 걸쳐서 전하이동저항은 이들 혼합용매에 상관없이 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 그러한 이유로는 전하이동저항은 전극의 구조적인 형태에 의존하기 때문이다. 하지만 -20°C 에서 매우 다른 값을 보여주고 있다. 이는 온도가 낮아질수록 전극구조에 의존할 뿐만 아니라 매우 낮은 온도일수록 전극표면이 불안정해지고, 그로인해 반응속도가 매우 느려져 전극속에 있는 리튬 이온의 반응성을 저하시키기 때문이다.

앞서 Fig. 5에서 설명하였듯이 임피던스 스펙트럼의 분석으로부터 KMFC전극 속으로 들어가는 리튬 이온의 확산계수를 얻을 수 있다. 낮은 주파수 범위에 형성된 선형부분은 확산 저항과 관련된 Warburg 임피던스를 나타낸 것이다. Warburg coefficient, s 값은 Randles plot(Z' vs. $\omega^{-1/2}$ plot)에서 낮은 주파수 범위에 있는 직선의 기울기에 의해서 얻을 수 있으며, 식 (1)²¹에 나타내었다.

$$\sigma = RT/n^2 F^2 A^2 l^{1/2} [1/(D_0^{1/2} C_0) - 1/(D_R^{1/2} C_R)] \quad (1)$$

여기서 R 은 기체상수, T 는 절대온도, n 은 transferred 전자수, A 는 전극면적, 그리고 C 는 산화종(O)과 환원종(R)의 농도이다. 실험조건 하에서 $D_0^{1/2} C_0 \gg D_R^{1/2} C_R$ 이기 때문에 식 (1)은 다음과 같이 간략화할 수 있다.

$$s = RT/n^2 F^2 A^2 l^{1/2} (1/D_R^{1/2} C_R) \quad (2)$$

C_R (mol/cm³)의 값은 전극의 molar부피와 삽입된 리튬의 양으로부터 계산할 수 있다.

온도변화에 따른 각각의 혼합용매에 대한 확산계수 값을 Fig. 6에 도시하였다. 교류 임피던스 측정으로부터 EC:DEC(4:6, 부피비)와 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)의 확산계수($D_R^{1/2}$)값은 온도가 낮아짐에 따라 감소하고 있다. 이는 온도저하로 인해 리튬이온이 KMFC 전극 속으로 확산하는 속도가 떨어지기 때문이다. 상온에서 이들 혼합용매들은 거의 비슷한 값을 나타내나 온도가 낮아짐에 따라 이들 혼합용매에 대한 확산계수 값은 차이가 나타나고 있다. 이는 지금까지 얻어진 결과에서 볼 수 있듯이 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 전해질은 첨가된 EA로 인해 전도성이 우수해지고, 용매분해에 의해 안정하고 조밀한 피막이 부극표면

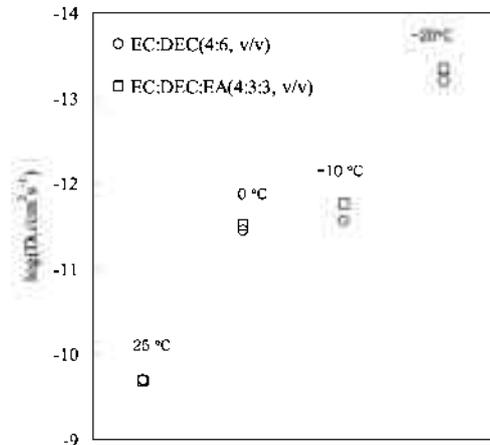


Fig. 6. Variation of the chemical diffusion coefficient of Li^+ in KMFC electrode in 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}(4:6, \text{v/v})$ and 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{EA}(4:3:3, \text{v/v})$ at various temperatures (25, 0, -10, and -20°C).

에 형성되어 리튬이온이 KMFC전극 속으로 원활히 삽입되게 하여 저온에서도 우수한 특성을 보이게 해주었다고 할 수 있다.

결론

이성분계 전해질 용액은 상온에서 초기 충전 동안 용매분해로 형성된 표면 피막이 안정하여 리튬 이온의 전도성을 향상시킨다. 그러나 이들 이성분계 전해질 용액은 m.p에 의존하는 저온에서 충전전 동안 리튬이온의 전도성이 급격히 떨어짐으로인해 용량 손실과 싸이클 수명을 단축시키는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보다 개선하기 위해 이성분계 전해질 용액에 유전율, m.p, 그리고 점도등의 제한된 물리적 성질을 개선시킬 수 있는 제 3의 용매인 EA를 첨가한 삼성분계 전해질 용액을 제조하여 전기 화학적 실험을 수행하였다. 상온에서 -20°C 에 이르기까지 다양한 온도에서 측정된 방전용량은 이성분계 전해질 용액에 비하여 보다 우수한 특성을 보였다. 이러한 결과가 얻어지는 이유는 제 3의 용매인 EA 첨가로 인한 용액의 이온 전도성과 용매분해로 형성된 피막의 특성이 커다란 요인으로 작용하였다. 다양한 온도범위(25, 0, -10°C , 그리고 -20°C)에서 전도도를 측정된 결과 EA를 첨가한 삼성분계 전해질 용액은 이성분계 전해질 용액에 비하여 높은 전도도값을 나타

내었다. 이러한 결과는 임피던스 측정결과에서 얻어진 용액저항(R_s)값과 일치함을 알 수 있었다. 또한 초기 방전전위와 과전위로부터 전극 표면 저항이 이성분계 전해질 용액에 비해 낮은 값을 가짐을 알 수 있었고, 이는 임피던스 측정결과에서 얻어진 필름 저항(R_f)값과 일치함을 알 수 있었다. 특히 저온으로 갈수록 이러한 측정값이 크게 차이를 보였다. 이와 같은 측정 결과로부터, EA를 첨가한 삼성분계 전해질 용액은 m.p가 낮고 유전율이 높아 저온에서 리튬 이온의 전도성을 향상시켰으며, 초기 충전과정 동안 용매분해로 형성된 피막이 저온에서도 우수한 특성을 가져 리튬 이온이 원활히 탈착입되도록 해주었다. 따라서, 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 전해질을 이용한 리튬 이온 이차 전지는 상온에서 뿐만 아니라 저온에서도 우수한 방전용량과 사이클 수명특성을 가짐을 알 수 있었다.

본 논문은 2007년 전남대학교 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Extended Abstracts, 8th Int. Meeting on Lithium Batteries, Nagoya, Japan, 1996, June 16-21.
- Ratnakumar, B.V.; Smart, M.C.; Whitchanack, L.D.; Ewell, R.C. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 1428.
- Marsh, R. A.; Vukson, S.; Surampudi, S.; Ratnakumar, B. V.; Smart, M. C.; Manzo, M.; Dalton, P. J. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 25.
- Nishio, K.; Yoshimura, S.; Saito, T. *J. Power Sources* **1995**, *55*, 115.
- Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yaug, J.; Biberacher, W. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 228.
- Inaba, M.; Siroma, Z.; Kawatate, Y.; Funabiki, A.; Ogumi, Z. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 221.
- Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yaug, J.; Biberacher, W. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 228.
- Chung, K.-i.; Chung, M.-W.; Kim, W.-S.; Kim, S.-K.; Sung, Y.-E.; Choi, Y.-K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 189.
- Park, D.-W.; Kim, W.-S.; Choi, Y.-K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, *12*, 571.
- Kim, W.-S.; Park, D.-W.; Jung, H.-J.; Choi, Y.-K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 82.
- Ein-Eli, Y.; McDevitt, S. F.; Laura, R. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, L1
- Plichta, E. J.; Slane, S. *J. Power Sources* **1997**, *69*, 41.
- Plichta, E. J.; Behl, W. K. *J. Power Sources* **2000**, *88*, 192.
- Smart, M. C.; Ramakumar, B. V.; Whitchanack, L. D.; Chin, K. B.; Surampudi, S.; Croft, H.; Tice, D.; Staniewicz, R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *119-121*, 349.
- Huang, C. K.; Sakamoto, J. S.; Wolfenstine, J.; Surampudi, S. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2893.
- Herreyre, S.; Huchet, O.; Barusseau, S.; Pertion, F.; Bodet, J. M.; Biensan, Ph. *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 576.
- Doran Aurbach; Eran Grano. *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 697.
- Sazhin, S. V.; Khimchenko, M. Y.; Tritenivhenko, Y. N.; Lim, H. S. *J. Power Sources* **2000**, *87*, 112.
- Osaka, T.; Momma, T.; Matsumoto, Y.; Uchida, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1709.
- Takami, N.; Satoh, A.; Hara, M.; Ohsaki, T. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 371.
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methodes, Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1980**, Chap.3 and 9.