

Ethyl Acetate가 첨가된 리튬염 유기전해질 특성 연구

박동원 · 정명우[†] · 이송주[‡] · 최용국^{*}

전남대학교 자연과학대학 화학과

^{*}로켓전기주 기술연구소

[‡]광주보건대학 임상병리과

(2008. 9. 15 접수)

Studies on Property of Li Salt-Organic Electrolytes Adding Ethyl Acetate

Dong-Won Park, Myoung-Woo Chung[†], Song-Joo Lee[‡], and Yong-Kook Choi^{*}

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

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

[‡]Department of Clinical Pathology, Gwangju Health College, Gwangju 506-701, Korea

(Received September 15, 2008)

요 약. 리튬이온 전지의 전해질 용액에 대한 연구는 높은 이온 전도도, 넓은 전위창등과 같은 요건을 만족시키는 최적의 전해질을 찾는 연구가 진행되어 왔으며, 용매분해로 카본 전극 표면에 형성된 피막의 성질을 밝히고자 하는 연구도 수행되어 왔다. 본 연구에서는 EC와 DEC혼합용매에 EA를 첨가하여 카본부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 성질을 관찰하였다. 시간대 전압법, 순환 전압-전류법, 전자 현미경법, 임피던스법을 이용하여 관찰된 결과에 따르면, 제 3의 용매로 선택된 EA의 물성에 따라 혼합용매의 분해 전위 및 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 성질이 달랐음을 확인하였다.

주제어: 리튬이온 전지, 에틸 아세테이트, 용매 분해, 탄소 부극, 부동화막

ABSTRACT. The electrolytes of Li-ion batteries were studied to find the optimum electrolyte with high ionic conductivity, large electrochemical window, etc. And also the chemical and electrochemical properties of passivation film formed on the surface of carbon anode by solvent decomposition in Li-ion batteries were studied. In this work, ethyl acetate was added in the EC:DEC mixed solvent to improve the electrochemical properties of the passivation film and its characterization was investigated. According to the results of chronopotentiometry, cyclic voltammetry, a.c. impedance, and scanning electron microscopy, the electrochemical properties of the passivation film and decomposition voltage of the mixed electrolyte differed depending on the physical properties of the ethyl acetate selected as 3rd solvent.

Keywords: Li-ion Batteries, Ethyl Acetate (EA), Solvent Decomposition, Carbon Anode, Passivation Film

서 론

리튬 이온 전지는 전지전압 3.7 V의 고전압 전지이며, 비에너지와 에너지밀도는 현재 각각 180 Wh/kg 과 490 Wh/L 수준의 고성능이다¹. 이러한 고성능 특징으로 인하여 휴대정보기기뿐만 아니라 첨단기술 집약체 중의 하나인 우주 항공 기기의 전원으로 이

용이 가능하며, 전력저장용, 전기자동차용 등의 고성능 전지로서 주목 받고 있다.²⁻⁶ 리튬 이온 전지용 전해질은 유기계 전해질을 사용하고 있으며, 일반적으로 수용액계 전해질⁷에 비해 이온전도도가 낮다. 그 이유는 물에 비해 유기용매는 유전율이 낮아서 리튬염의 해리도가 낮고, 용매 내에서 리튬이온의 전도가 수용액계 전해질에서 OH⁻의 전도에 비해 늦기 때

문이다. 수용액계 전해질은 실질적인 OH⁻의 물질이동 없이 OH⁻ 전하가 이동될 수 있으나⁸ 비수용액계 전해질에서는 리튬이온의 실질적인 물질이동이 필요하다. 그러나 비수용액계 전해질이 전도도는 낮지만 전기화학적 전위창이 물보다 넓어 전지의 고전압화가 가능하다는 중요한 특성으로 인하여 리튬 이온 전지의 전해질로 사용하고 있다. 비수용액계 전해질용 유기용매는 분자 중에 산소원소를 포함하는 유기화합물이며, 에테르, 에스테르, 카보네이트 화합물 등이 있다. 이들 화합물은 고리형과 선형으로 구분할 수 있으며, 같은 화합물 군에서 고리형이 선형보다 고유전율 및 고점도 특성을 갖는다. 리튬 이온 전지의 성능에 있어서 중요한 것 중의 하나가 전해액의 선형이다. 유기 용매의 선택시에는 특히 탄소 음극에 대한 전기화학적 안정성이 중요한 요소로 작용하는데, 예를 들어 흑연계 음극에 대해서는 EC가, 비흑연계 음극에 대해서는 PC가 주로 사용된다. 실제로는 이러한 EC나 PC를 기본 용매로 하여 리튬이온의 전도도 증가 및 반응안정성 확보를 도모하기 위해 DEC(dimethyl carbonate)나 DMC(dimethyl carbonate) 등의 용매를 함께 투입시킨 혼합용매를 사용하는 경우가 많다.^{9,14} 즉 전해액의 이온 전도도는 전지의 충방전 특성에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 용매의 선택 및 조합시에는 각 성분의 유전율, 점도, 용점 및 비점, 각 성분간 용해도 등을 모두 고려하여 최적의 전해질 시스템을 구성할 필요가 있다. 유기 전해질의 환원에 의해 부극 표면에 발생하는 용매분해 현상은 전지의 용량을 감소시키는 비가역 반응이지만, 그 생성물의 침전으로 카본 부극 표면에 형성된 피막은 전자에 대해서는 부도체로서, 이온에 대해서는 전도체로서 작동하기 때문에 계속된 용매분해 반응을 억제시킬 수 있다. 그러므로 용매분해 반응은 어느 정도는 필연적이다. 물론 이러한 용매분해 반응을 인위적으로 억제시키려는 많은 연구결과들도 있다.¹⁵⁻¹⁸

본 연구에서는 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 성질이 첨가된 EA(ethyl acetate)의 물리적 특성에 따라 어떻게 변화되는가를 관찰하였다. 본 연구에서의 전해질 시스템은 유기 전해액의 전해질 염으로 1 M LiPF₆를 사용하였으며, 유기용매로서는 높은 유전율을 갖는 EC와 낮은 점도를 갖는 DEC혼합용매에 EA를 첨가하여 조성을 달리한 전해액에 대하여 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) 참고 전해액과 함께

특성을 시험하였다. 이러한 연구를 위하여 시간대 전압법, 순환 전압-전류법, 임피던스법, 전자현미경법, 그리고 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)이 사용되었다.

실 험

측정용 전지(Cell)의 구성

실제 리튬 이온 전지에 사용되는 흑연화성 재료로 잘 알려진 리본-type의 Kawasaki Mesophase Fine Carbon(KMFC) 전극은 KMFC 파우더와 이를 고정하기 위한 결합제(polyvinylidene fluoride, PVDF) 그리고 전자전도성을 향상시키기 위한 도전재인 KS-15로 구성되어, 이들 3종의 재료를 분산용매(N-methylpyrrolidone, NMP)를 이용하여 일정비율로 혼합하여 구리집전체 위에 도포하였고, 그 크기는 1 cm²로 하였다. 각 cell은 sandwich-type의 밀착식으로 구성된 2전극 시스템이며, separator로 polypropylene(PP) 재질의 microporous membrane(Celgard #2500)을 사용하여 두 전극간의 단락을 방지하였다.

전해질 제조

전해질 용액은 battery grade인 전해질 염과 용매들을 구입하여 더 이상의 정제를 하지 않고 바로 사용하였다. 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)를 넣어 1.0 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비), 1.0 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)를 직접 제조하여 사용하였다.

전기화학적 측정

KMFC 전극에 대한 전형적인 충·방전 실험은 WBCS 3000 battery cycler(Won-A Tech. Co.)를 사용하여 0.0 V ~ 2.0 V(vs. Li/Li⁺)의 전위영역에서 0.5 mA/cm² 정전류를 가하여 수행하였다. 전해질의 용매 분해 특성 연구는 EG&G PAR M273A potentiostat/ galvanostat를 이용하여 순환 전압-전류 실험을 통해 수행하였다. 용매 분해 전위를 확인하기 위한 주사속도 1 mV/sec였으며, 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 100 kHz~10 mHz 범위에서 진폭 ± 5 mV의 교류 신호로 측정하였다. 리튬의 강한 산화력으로 인해 비활성 기체인 Ar으로 포화된 glove box 내에서 측정용 전지를 구성하였다.

분광학적 측정

초기 만충전된 KMFC 전극위에 형성된 피막의 두께와 형태를 확인하기 위해 전자현미경법(JSM-5400, JEOL)을 이용하였다. 전극의 표면에 묻어있는 전해질 염을 제거 하기 위해 순수 DEC를 이용하여 깨끗이 씻어낸 후 약 24시간동안 Ar 대기하에 실온에서 건조시킨후 측정하였다. 또한, 초기 충전시 용매분해에 의해 형성된 피막의 화학적 조성을 알아보기 위해 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(Noran S II 1609)를 사용하여 분석하였다. 측정 전 전처리 과정은 전자현미경법과 동일하였고 작동 전압 범위는 0~10 keV 이고 작동 거리는 27 mm로 setting 되었다. EA 첨가에 의한 전해질의 변화와 피막의 화학적 조성변화를 분석하기 위하여 FTIR-ATR(Nicolet Fourier transform infrared spectrometer, IMTACT 420)를 이용하여 4000 cm^{-1} ~ 700 cm^{-1} 범위 내에서 측정하였다. 전극표면 위의 성분확인은 위의 전처리 과정을 거친 후 glove box내에서 전극 표면을 긁어내어 KBr과 함께 disk에 압축하여 pellet형태로 제조하였고, CO_2 와 수분의 간섭을 최소화하기 위하여 신속히 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 25°C에서 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비) 와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 전해질 용액에 KMFC 전극을 부극으로 사용한 전기화학 셀에 0.5 mA/cm²의 정전류를 인가하여 충·방전 실험을 수행한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, 1st 충전동안 OCV에서 0.5 V 까지 전위가 빠르게 감소하고 있다. 이와 같은 현상은 용매분해로 인한 부극표면에 부동태 피막이 형성되고 있음을 나타내는 부분이며, 0.5 V에서 0.0 V까지는 매우 느리게 전위변화를 나타내는데, 이것은 리튬이온이 KMFC층 사이로의 삽입이 지배적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. EC:DEC(4:6, 부피비)는 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)에 비해 초기 충전동안 용매분해가 일어나는 전위에서 미세하게나마

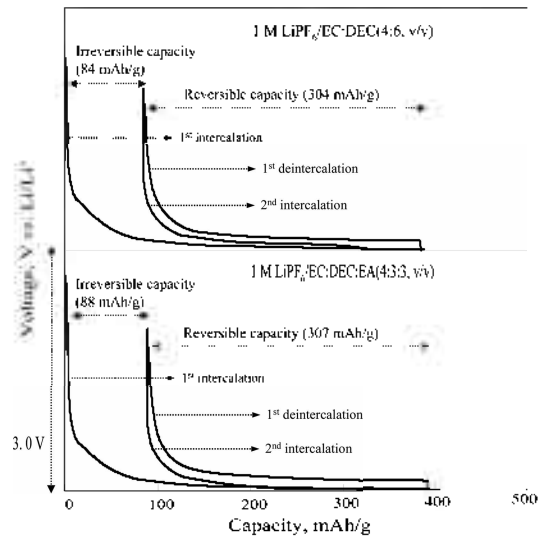


Fig. 1. Voltage-Capacity profiles of the KMFC electrode in (a) 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) and (b) 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v). Current density is 0.5 mA/cm².

빠르게 전위가 떨어지고 있다. 이때 발생하는 용매분해 반응은 전지의 기역용량을 감소시키는 비가역적 반응의 결과이지만, 그 생성물의 침전으로 부극표면에 형성되는 부동태 피막은 전자에 대해 무도체이며 이온에 대해선 전도체로 작용한다. 따라서 초기 충전시 안정된 피막이 형성되면 더 이상의 용매분해 반응을 억제시켜준다. 또한 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)는 EC:DEC(4:6, 부피비)비해 보다 높은 전위에서 용매분해가 일어나고 있는데 이것은 첨가한 EA의 용매분해에 의한 것으로 여겨진다. 방전시에는 0.1 V에서 0.3 V 근처까지 전위가 완만하게 상승한 다음, 이후 급격하게 상승하며 방전이 종료 되었다. 그리고 1st 사이클과 비교해 볼 때 2nd 사이클에서는 더 이상의 용매분해가 나타나지 않았고, 이들 전해질에 대한 가역용량(초기 방전용량)과 비가역용량 값을 나타내었다. 비가역용량은 초기 충전용량에서 초기 방전용량을 뺀 값으로 산출하였다. EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)는 EC:DEC(4:6, 부피비)에 비해 가역용량이 3 mAh/g이 더 크며, 비가역 용량도 오히려 4 mAh/g이 더 크게 나타났다. 이때 비가역용량은 용매분해, 부극표면에서의 피막 형성, 탄소부극 표면의 화학적 작용기, 그리고 카본 층 사이의 고정화된 리튬이온의 양에 의해 발생하는 비가역적 반응으로 인해 발생된다. 하지만 실험조건이 같고 부극으로 사용되는 전극이 동일 하기

때문에 이것은 첨가된 EA에 의한 용매분해로 나타난 비가역용량으로 간주 할 수 있다. 충전전 실험을 통하여 우리는 EA의 첨가로 인한 삼성분계 전해질 용액은 초기 비가역적 용량이 컸어도 불구하고 이성분계 전해질에 비해 거의 비슷한 방전용량을 확인할 수 있었다. 이는 아마도 용매분해로 형성되는 피막의 특성과 가장 관련이 깊을 것으로 보인다. 왜냐하면 용매분해에 의해 전극표면에 형성된 피막이 안정하고 조밀하다면, 충전시 계속되는 용매 분해 반응을 억제 시켜주고 리튬 이온의 전도성을 원활하게 해주어 결국 방전용량을 향상 시켜주기 때문이다. 그와 반면에 극심한 용매분해로 형성된 피막은 두껍고 저항이 크며 조밀하지 않아 리튬이온의 전도성을 떨어뜨려 결국 방전용량을 감소 시키는 결과를 초래한다. 따라서 EA가 첨가된 삼성분계 전해질 용액의 용매분해로 인해 형성되는 피막의 특성을 규명하기 위해 우선 순수 단일 용매와 혼합 용매들이 갖는 환원 전위를 확인하기 위하여 순환 전압-전류법을 실시하였다.

Fig. 2는 상온에서 1 M LiPF₆/EC, 1 M LiPF₆/DEC, 그리고 1 M LiPF₆/EA 전해질용액에 대해 각각 0.5 mV/sec의 전압 변환율을 주어 측정된 순환 전압-전류 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이, 순수 단일 용매인 EC의 환원 피크는 0.6 V 근처에서 나타났다. 그와 반면에 순수 단일 용매인 DEC는 EC보다 매우 높은 전위인 2.2~2.0 V 근처에서 환원 피크가 나타났으며, 기보고^{12,17}했던 결과와도 일치하였다. 삼성분계 용매로

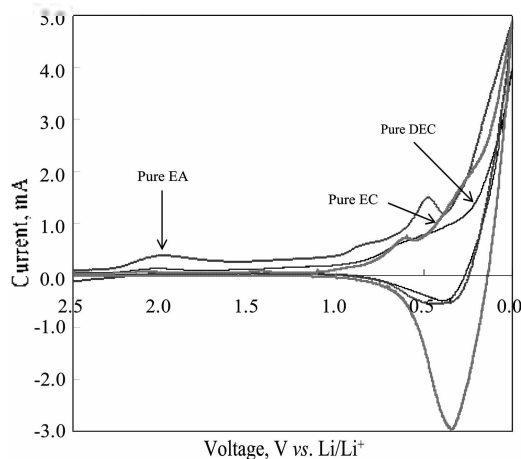


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the KMFC electrode in 1 M LiPF₆/EC, 1 M LiPF₆/DEC, and 1 M LiPF₆/EA; Scan rate is 0.5 mV/sec.

쓰인 순수 단일용매 EA는 2.0, 0.8, 그리고 0.5 V 근처에서 각각의 환원 피크가 나타났다. 2.0 V 에서 나타난 환원 피크는 DEC의 환원 피크와 매우 유사한 전위에서 나타났으며, 0.5 V 근처에서 나타난 환원 피크는 EC의 환원 피크보다 더 낮은 전위에서 나타났으며, 미세하게나마 0.8 V 근처에서 환원 피크를 보였다. 순수 단일용매를 이용한 순환 전압-전류 실험을 통하여 이들이 갖는 고유한 용매분해 전위를 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 25 °C에서 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비)와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 혼합전해질 용액에 대한 순환 전압-전류 곡선을 보여주고 있다. 3.0 V~0.0 V (vs. Li/Li⁺) 전위영역에서 0.5 mV/sec의 전압 변환율로 2nd 사이클까지 수행하여 얻은 결과이다. 첫번째 환원과정동안 이들 피크는 비가역적 반응을 보이고 있다. 이는 초기 충전동안 일어나는 용매 분해 전위와 같은 범위를 이루고 있으며 순수 단일 용매에서 나타난 환원 피크와 매우 유사한 형태를 이루고 있다. 그러나 두번째 환원 과정에서는 이러한 환원 피크들이 더 이상 관찰되지 않았다. 이것은 첫번째 환원과정에서 일어난 용매분해에 의해 안

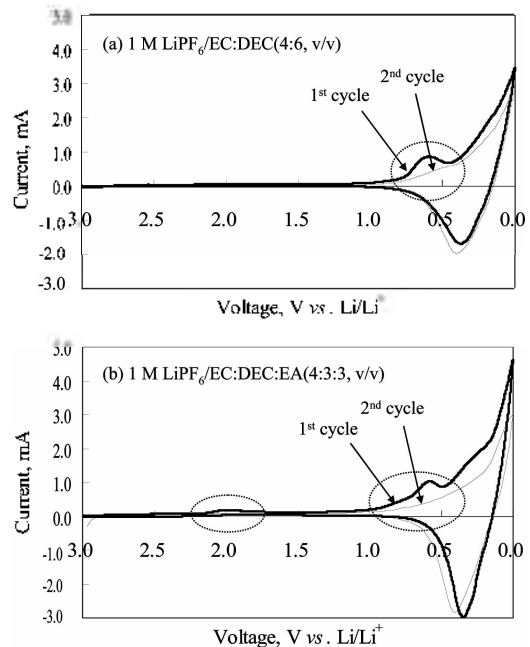


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the KMFC electrode in (a) 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) and (b) 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v); Scan rate is 0.5 mV/sec.

정한 필름을 부극 표면위에 형성시켜 더 이상의 용매분해 반응을 억제 시켜주기 때문이다. 초기 환원 과정동안 EC:DEC(4:6, 부피비)은 2.2 V~2.0 V에서 약간의 환원 피크가, 0.6 V 근처에서 커다란 환원 피크가 나타 났다. 순수 단일 용매를 이용한 순환 전압-전류 정보로부터 2.2 V~2.0 V에서 나타난 환원 피크는 DEC에 의한 용매분해 전위이고, 0.6 V 근처에서 나타난 환원 피크는 EC에 의한 용매분해 전위라고 할 수 있다. EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)는 초기 환원 과정 동안 2.2~2.0, 0.8, 그리고 0.6 V에서 환원 피크가 나타났다. 이것 또한 2.2 V~2.0 V에서 나타난 환원 피크는 DEC와 EA에 의한 용매분해 전위이고, 0.8 V 근처에서 나타난 환원 피크는 EA에 의한 용매분해 전위로 해석할 수 있다. 또한 0.6 V 근처에서 나타난 환원 전위는 두가지로 볼 수 있다. 우선, EC와 EA의 분해전위가 겹쳐있다고 볼 수 있다. 물론 순수 EA의 용매분해 전위는 0.5 V에서 나타났지만 혼합 전해질에서 순수 용매에 대한 물리적 성질이 변화하여 약간의 환원 전위가 달라질 수 있기 때문이다. 또 하나는 단지 EC만의 용매분해 전위로 생각할 수 있다. EC의 용매분해로 인해 형성된 피막이 안정하여 그 보다 낮은 전위에서 일어나는 EA의 용매분해를 억제시켰다고 볼 수 있기 때문이며, 이는 분광학적 실험을 통해 확인하였다.

EA가 첨가된 삼성분계 전해질 용액에 대한 피막의 표면 특성을 확인하기 위하여 용매분해에 의해 KMFC 전극표면에 형성된 피막을 전자 현미경을 통하여 확인하였다. Fig. 4는 초기 충전 전의 original KMFC 전극 표면과 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비)와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 혼합 전해질을 사용하여 초기 충전이 끝난 후의 KMFC 전극표면으로 KMFC 전극 입자 하나에 대해 비교 측정하였다. 우선, 충전된 KMFC 전극은 original 전극표면과는 분명히 다른 표면 구조를 보여주고 있다. Original KMFC 전극 입자는 10 μm 크기의 bead 형태로 매우 기친 표면을 보여주고 있다. 그러나 충전된 KMFC 전극은 매우 매끄럽고 carbon 입자 틈새부분을 더욱 조밀하게 감싸고 있는 구조를 보여주고 있다. 이것은 초기 충전동안 용매분해의해 형성된 생성물이 부극 표면을 조밀하게 감싸고 있다는 것을 알 수 있다. 또한 EC:DEC(4:6, 부피비)와 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)에 의해 형성된 전극표면은 서로 다른 표면 상태를 보여주고 있으며, EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)가 더욱 매끄럽고 조밀하게 부극 표면을 확실하

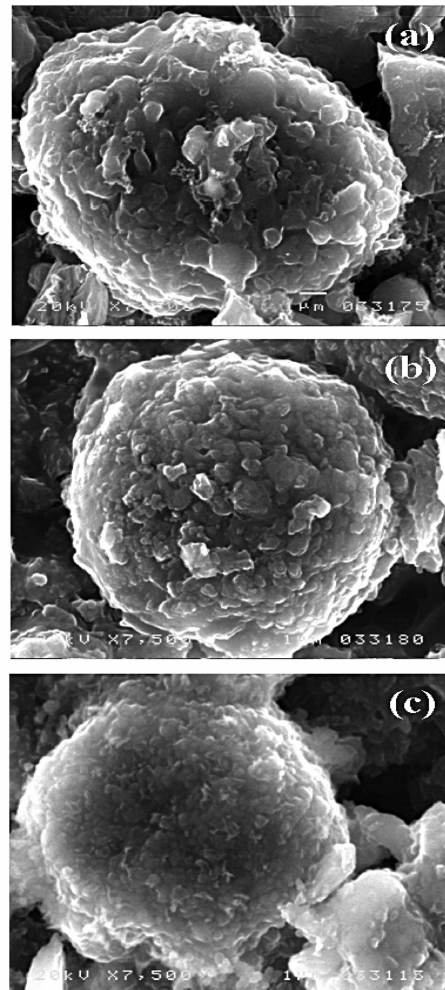


Fig. 4. SEM images of the (a) Original KMFC electrode before 1st charge and KMFC electrode surface after 1st charge in (b) 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v), (c) 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v).

감싸고 있기 때문에 더욱 안정한 피막을 형성시켰다고 볼 수 있다. 이는 0.6 V 근처에서 EC의 용매분해 생성물이 먼저 전극 표면을 감싼 뒤, EA의 용매분해 생성물이 더욱 부극 표면을 조밀하고 안정하게 감싸고 있는 것이다. 따라서 우수한 피막 특성을 가져 방전 용량의 급격한 저하를 막을 수 있었을 것이다. 이러한 현상은 FTIR-ATR 과 EDX를 통해서도 확인할 수 있었다.

서로 다른 두 전해질에 의한 초기 충전동안 KMFC 전극표면에 형성된 피막의 성분을 비교 분석하기 위하

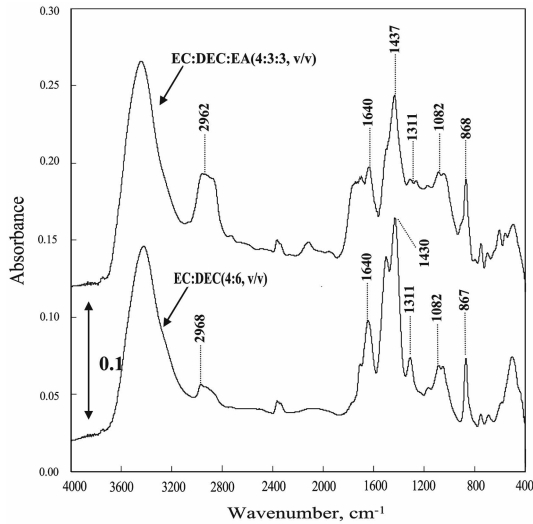
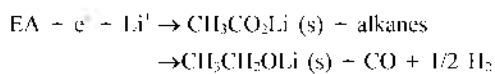


Fig. 5. FTIR-ATR spectra of the KMFC electrode surface after 1st charge in 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v), and 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v).

여 FTIR-ATR technique를 이용하였다. Fig. 5는 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비)와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 전해질 용액을 사용하여 초기 충전이 끝난 후 찍은 KMFC 전극의 FTIR-ATR 스펙트럼을 나타내었다. 먼저 EC와 DEC에 의해 형성된 피막 성분들은 (CH₃CO₂Li)₂, Li₂CO₃, CH₃CH₂OLi, 그리고 CH₃CH₂OCO₂Li 등으로 구성되어 있다. 전형적인 (CH₃CO₂Li)와 Li₂CO₃ 피크는 2962 cm⁻¹(ν_{C-H}), 1640 cm⁻¹(ν_{C=O}), 1438 cm⁻¹(δ_{C-H}), 1260~1320 cm⁻¹(ν_{C-O}), 1045~1100 cm⁻¹(ν_{C-O}), 868 cm⁻¹(ν_{C-O})에서 나타났고, CH₃CH₂OLi 피크는 2790~2920 cm⁻¹(ν_{C-H}), 1450~1480 cm⁻¹(ν_{C-H}), 1050~1070 cm⁻¹(ν_{C-H}), 550~650 cm⁻¹(ν_{C-O})에서 나타났다. 또한 CH₃CH₂OCO₂Li 피크는 2790~2970 cm⁻¹(ν_{C-H}), 1735 cm⁻¹(ν_{C=O}), 1400~1480 cm⁻¹(δ_{C-H}), 1000~1300 cm⁻¹(ν_{C-O}), 500~600 cm⁻¹(ν_{C-O})에서 나타났다. 분석결과, 이들 혼합용매에 의해 형성된 IR 피크는 거의 비슷한 위치에서 나타났다. 이것은 각각의 혼합용매의 분해로 인해 생성된 물질이 거의 유사함을 뜻한다. 여러 논문을 통하여 EA 대한 용매분해로 생성되는 물질중에 가장 안정한 물질로 CH₃CO₂Li, CH₃CH₂OLi를 제시하였다.^{19,21} 그리고 EA의 분해 메커니즘은 다음과 같다.



CH₃CO₂Li에 대한 IR 피크는 2700~3000 cm⁻¹(ν_{C-H}), 1735 cm⁻¹(δ_{C-H}), 1000~1300 cm⁻¹(ν_{C-O}), 500~600 cm⁻¹(ν_{C-O})이다. CH₃CO₂Li에 대한 피크 위치를 자세히 보면 EC와 DEC에 의해 형성된 물질의 피크 위치와 매우 유사함을 알 수 있다. 그리고 CH₃CH₂OLi 피크는 DEC의 용매분해 생성물과 동일하다. 그러므로 EA의 용매분해로 형성된 물질들은 EC와 DEC 용매분해 생성물의 피크에 겹쳐있어 이에 대한 피크를 확인 할 수 없었다. 이러한 메커니즘을 뒷받침하기 위해 초기 충전동안 용매분해로 인해 KMFC전극표면에 형성된 피막의 화학적 구성성분과 양을 알아보기 위해 EDX를 측정하였다.

Fig. 6은 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, 부피비)와 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비) 전해질 용액으로 사용하여 초기 충전이 끝난 후 KMFC 전극표면 전제를 측정 한 EDX 스펙트럼이다. EC:DEC(4:6, 부피비)와 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)에 대한 각각의 성분들은 모두 C, O, F, P, 그리고 Cu로 나타났다. 이들 원소들은 용매분해로 생성된 물질의 원소들이며 특히 모든 생성물에 함유된 C의 함량이 가장 크게 나타났다. 이것은 용매분해로 인해 형성된 피막이 Li₂CO₃, CH₃CO₂Li, 그리고 CH₃CH₂OLi 성분들로 조밀하게 형성되어 있다는 것

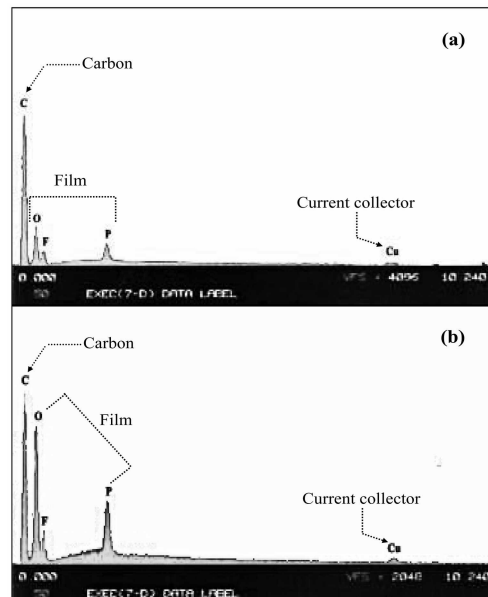


Fig. 6. EDX spectra of the KMFC electrode surface after 1st charge in (a) 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v) and (b) 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v).

이다. 이들 스펙트럼에서 가장 주목해야 할 점은 O의 피크에 있다. EC:DEC(4:6, 부피비)에 비해 상대적으로 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)의 O 피크가 매우 큼을 알 수 있다. 이러한 차이는 EA의 첨가로 인한 EA의 주 생성물인 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ 에 의한 것이다. 그러므로, 순환 전압-전류법에서 측정된 0.6 V (vs. Li/Li) 근처에서 나타난 환원피크는 EC와 EA의 용매분해 전위가 겹쳐서 나타났다고 할 수 있으며, 다공성의 부분을 조밀하게 감싸주어 이온전도성을 증가시켜 피막의 전기화학적 특성에 차이를 가져왔다고 할 수 있다.

피막의 전기화학적 특성을 규명하기 위해 Li^+ 을 완전히 KMFC 전극에 intercalation시킨 후 얻은 impedance 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 임피던스 측정결과에 대한 해석은 Fig. 7과 같은 등가회로를 바탕으로 해석하였고,²² 각각의 저항을 정확하게 측정하기 위해서 시스템에 합당한 전기화학적 등가회로와 측정된 결과를 시뮬레이션 시켜서 오차범위가 최소가 되도록 조절하였다. 전해액 저항의 변화는 피막 저항의 변화와 비교하여 그리 심하지 않았다. 그러나 EA가 첨가된 EC:DEC:EA(4:3:3, 부피비)의 경우 전체적으로 피막 저항이 보다 작게 나옴을 알 수 있다. 이는 피

막이 부극 표면에 조밀하게 형성되어 Li^+ 이 carbon부극 속으로 삼입되기 위하여 피막 통과 시 받는 저항과 전하이동에 대한 저항이 상대적으로 작게 나타난 결과이며, 이러한 결과는 총전용량, SEM 결과와 잘 일치함을 보여준다. 따라서, EA 첨가된 삼성분계 전해질의 용매분해로 형성된 피막은 안정하고 전기전도성이 우수함을 알 수 있었다.

결론

시간대 전압법을 통해 EA가 첨가된 삼성분계 전해질 용액은 초기 비가역적 용량이 크에도 불구하고 이성분계 전해질과 거의 비슷한 방전용량을 가짐을 확인하였다. 이는 용매분해로 형성되는 피막의 특성과 깊은 관계가 있었다. 전자현미경법, FTIR-ATR, 그리고 EDX를 통해 확인한 결과, EA에 의해 형성된 주된 피막 성분이 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$, 임을 확인하였고, 이성분계 전해질의 피막성분과 동일하였다. 이들 성분들로 덮인 피막은 충전하기전 전극표면과는 달리 매우 유연하고 다공성의 부분을 잘 감싸고 있는 구조를 확인할 수 있었다. 이로부터, EA의 용매분해에 의한 피막은 이성분계 전해질의 피막에 더해져 두꺼운 피막 형성을 통한 성능을 감소시키는게 아니라 다공성의 부분을 채워주어 이온 전도성을 증가시켜 피막의 성질이 달라짐을 확인할 수 있었다. 또한 이는 낮은 녹는점을 갖는 EA의 첨가로 인해 이온 전도성을 향상시켜 리튬 이차 전지의 단점으로 지적되는 지온에서의 사이클 성능을 개선시켜 줄것으로 기대된다.

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

인용문헌

1. Pistoia, G. *Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives*, 1 Ed, Elsevier, Tokyo, **1994**.
2. Dahn, J. R.; Sacken, U. Von.; Juzkew, M. W.; Al-Janaby, H. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2207.
3. Aurbach, D.; Zaban, A.; Ein-Eli, Y.; Weissman, I.; Chusid, O.; Markovsky, B.; Levi, M.; Levi, E.; Schechter, A.; Granot, E. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 91.
4. Manev, V.; Naidenov, I.; Puresheva, B.; Pistoia, G. *J. Power Sources* **1995**, *57*, 133.
5. Inaba, M.; Siroma, Z.; Kawatate, Y.; Funabiki, A.;

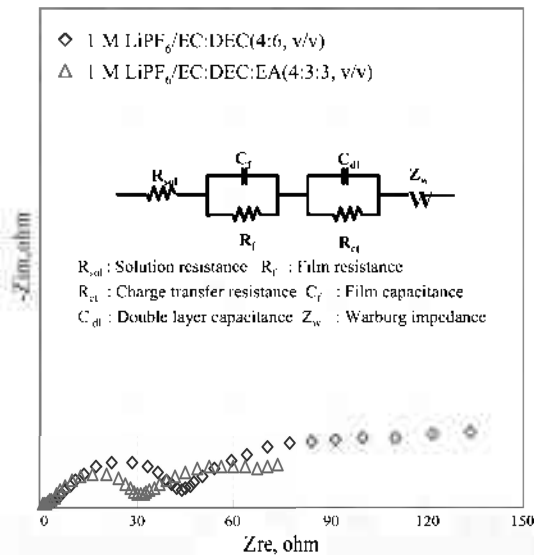


Fig. 7. Nyquist diagrams of the impedance spectra obtained for KMFC electrode after intercalation in 1 M LiPF₆/EC:DEC(4:6, v/v), and 1 M LiPF₆/EC:DEC:EA(4:3:3, v/v), insert shows equivalent circuit model.

- Ogumi, Z. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 221.
6. Hanai, K.; Liu, Y.; Matsumura, T.; Imanishi, N.; Hirano, A. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1725.
7. Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1636
8. Deutscher, R. L.; Florence, T. M.; Woods, R. *J. Power Sources* **1995**, *55*, 41.
9. Crow, D. R. *Principles and Applications of Electrochemistry*, 2nd Ed., Chapman and Hall, New York, p.62, **1979**.
10. Ein-Eli, Y.; Mcdevitt, S. F.; Laura, R. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, L1.
11. Wang, H.; Yoshio, M. *J. Power Sources* **2001**, *93*, 123.
12. Smart, M. C.; Ratnakumar, B. V.; Whitcanack, L. D.; Chin, K. B.; Surampudi, S.; Croft, H.; Tice, D.; Staniewicz, R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *119-121*, 349.
13. Chung, K.-i.; Cho, J.-H.; Sim, W.-J.; Choi, Y.-K. *J. Korean Chem. Soc.* **2000**, *3*, 224.
14. Kim, W.-S.; Park, D.-W.; Jung, H.-J.; Choi, Y.-K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 82.
15. 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.
16. Ein-Eli, Y.; Thomas S. R.; Koch, V. R. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *144*, 1159.
17. Kim, W.-S.; Chung, K.-i.; Cho, J.-H.; Park, D.-W.; Kim, C.-Y.; Choi, Y.-K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2003**, *9*, 699.
18. Choi, Y.-K.; Chung, K.-i.; Kim, W.-S.; Sung, Y.-E.; Park, S.-M. *J. Power Sources* **2002**, *104*, 132.
19. Park, D.-W.; Kim, W.-S.; Choi, Y.-K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, *12*, 571.
20. Aurbach, D.; Markovsky, B.; Shechter, A.; Ein-Eli, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3809.
21. Aurbach, D.; Daronx, M. L.; Faguy, P. W.; Yeager, E. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 1611.
22. Ein-Eli, Y.; Thomas, S. R.; Chadha, R.; Blakley, T. J.; Korch, V. R. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 823.
23. Takami, N.; Satoh, A.; Hara, M.; Ohsaki, T. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 371.
-