

## 전해액 첨가제가 흑연 음극의 저온특성에 미치는 영향

박상진 · 류지현<sup>†</sup> · 오승모\*

서울대학교 화학생물공학부 및 WCU 프로그램(C<sub>2</sub>E<sub>2</sub>), <sup>†</sup>한국산업기술대학교 지식기반기술 · 에너지대학원

(2011년 11월 30일 접수 : 2011년 12월 20일 채택)

## The Roles of Electrolyte Additives on Low-temperature Performances of Graphite Negative Electrode

Sangjin Park, Ji Heon Ryu<sup>†</sup> and Seung Mo Oh\*

Department of Chemical and Biological Engineering, and WCU program of C<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

<sup>†</sup>Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, Siheung, Gyeonggi 429-793, Korea

(Received November 30, 2011 Accepted December 20, 2011)

### 초 록

표준 전해액에 2중량%의 VC(vinylene carbonate)와 FEC(fluoroethylene carbonate)를 각각 첨가한 전해액으로부터 흑연 음극 표면에 SEI(solid electrolyte interphase) 층을 형성시키고, SEI 특성에 따른 흑연 음극의 저온(-30°C) 충전 특성들을 조사하였다. 흑연의 충·방전 용량은 FEC를 첨가한 전해액, 표준 전해액, 그리고 VC를 첨가한 전해액의 순서로 감소하였고, 충·방시 발생하는 과전압은 반대경향을 보이며 증가하였다. 이는 첨가제의 종류에 따라 생성된 SEI 층의 저항과 전하전달 저항에 차이가 있음을 설명하는데, 이를 SEI 층의 화학 조성과 두께를 비교하여 확인하였다. 표준 전해액으로부터 생성된 SEI 층은 C-O 성분을 포함하는 고분자 형태의 화합물과 리튬 염의 환원분해로 생성된 Li<sub>x</sub>PF<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 등으로 구성되었다. VC를 포함한 전해액으로부터 생성된 SEI 층은 C-O 화합물 비율이 높고 조밀하여 리튬 염의 분해가 억제되어 얇은 피막이 생성됨에도 불구하고 가장 큰 저항 값을 보였다. 반면에 FEC로부터 생성된 SEI 층은 C-O 성분의 비율이 VC를 첨가한 전해액의 경우보다는 작으면서도 리튬 염의 분해가 크지 않아서, 리튬 이온의 이동이 가장 용이한 피막을 형성하고 있어 가장 낮은 피막저항 및 전하전달 저항을 나타내었다. 결론적으로 FEC를 첨가제로 사용한 경우 생성된 SEI 층의 저항이 가장 작아서 흑연 음극의 저온특성이 가장 우수하였다.

**Abstract :** SEI (solid electrolyte interphase) layers are generated on a graphite negative electrode from three different electrolytes and low-temperature (-30°C) charge/discharge performance of the graphite electrode is examined. The electrolytes are prepared by adding 2 wt% of vinylene carbonate (VC) and fluoroethylene carbonate (FEC) into a standard electrolyte solution. The charge-discharge capacity of graphite electrode shows the following decreasing order; FEC-added one > standard > VC-added one. The polarization during a constant-current charging shows the reverse order. These observations illustrate that the SEI film resistance and charge transfer resistance differ according to the used additives. This feature has been confirmed by analyzing the chemical composition and thickness of three SEI layers. The SEI layer generated from the standard electrolyte is composed of polymeric carbon-oxygen species and the decomposition products (Li<sub>x</sub>PF<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) of lithium salt. The VC-derived surface film shows the largest resistance value even if the salt decomposition

\*E-mail: seungoh@snu.ac.kr

is not severe due to the presence of dense film comprising C-O species. The FEC-derived SEI layer shows the lowest resistance value as the C-O species are less populated and salt decomposition is not serious. In short, the FEC-added electrolyte generates the SEI layer of the smallest resistance to give the best low-temperature performance for the graphite negative electrode.

**Keywords :** Lithium-ion batteries, Natural graphite, Additive, Low-temperature performance

## 1. 서 론

휴대용 전원기기에 사용되는 리튬이온 이차전지는 주로 제한된 온도영역과 전류크기로 사용되어 왔으나, 그 응용범위가 전기 자동차(electric vehicle) 및 하이브리드 전기 자동차(hybrid electric vehicle) 등으로 확대되면서 전지의 수명 및 출력특성에 대한 요구도 높아졌으며, 특히 전지가 실외에서 주로 사용되기 때문에  $-30^{\circ}\text{C}$ 의 저온에서도 작동될 수 있는 특성을 요구하고 있다. 일반적으로 리튬이온 이차전지는  $0^{\circ}\text{C}$  이하의 저온에서 가역용량이 급격히 떨어질 뿐만 아니라 수명특성도 크게 저하된다.<sup>1,2)</sup> 리튬이온 이차전지의 이러한 저온성능은 음극으로 쓰이는 흑연계 물질의 특성에 의하여 좌우된다고 보고되었다.<sup>2,6)</sup> 이러한 이유로는 흑연의 표면과 전해액 사이의 계면에 생성되는 SEI(solid electrolyte interphase) 층에 의한 영향과,<sup>2,4,7)</sup> 흑연입자의 내부에서 리튬이온의 느린 이동속도에 의한 영향 때문으로 알려져 있다.<sup>5,6)</sup> M. C. Smart 등은 EC(ethylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), DEC(diethyl carbonate)의 조합을 통한 연구에서 흑연 표면에 생성되는 피막이 저온에서의 성능을 결정하는 중요한 인자라 보고한 바 있다.<sup>4)</sup> 이와 비슷하게 co-solvent나 전해액 첨가제에 의하여 전지의 저온성능이 영향을 받고 있다는 문헌도 보고 되었다.<sup>7,8)</sup> 하지만, 이러한 co-solvent나 첨가제는 대부분 저온에서 전해액의 전도도를 향상시키기 위해 사용된 것이며 이들에 의해 형성된 SEI의 성분에 대한 분석이나 SEI 성분이 저항에 미치는 영향에 대해서는 충분히 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 SEI가 저온성능에 미치는 영향을 집중적으로 관찰하기 위하여, 현재 리튬이온 이차전지에 첨가제로 사용되고 있는 VC(vinylene carbonate)와 FEC(fluoroethylene carbonate)를 전해액에 소량 첨가하여 전기화학적 특성을 비교하였다. 또한, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 첨가제로부터 형성된 SEI의 구성성분을 분석하고, 이것이 전지의 저온성능에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 실험

음극 활물질로는 소디프린소재의 천연흑연(DAG87, 평균입도  $10\ \mu\text{m}$ )을 사용하였다. 전극 활물질인 천연흑연

과 도전제인 Super P, 바인더인 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 각각 90 : 5 : 5의 질량 비로 혼합한 후 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone) 용매에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이를 집전체인 구리 호일에 코팅한 후,  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 건조시킨 후 압착하였다. 직경 11 mm의 크기로 전극을 펀칭한 후에  $120^{\circ}\text{C}$ 의 진공 오븐에서 12시간 이상 건조시켜 전극을 제조하였다. 전기화학 테스트를 위하여 2032 형태의 코인셀(coin cell, Hoshen Co. Japan)을 이용하여 반쪽전지를 제작 하였다. 상대전극으로 리튬 포일(Li foil)을 사용하였다. 전해액으로는 EC, EMC 그리고, DEC가 각각 3 : 2 : 5의 부피비로 혼합되어있는 용매에 1.3 M의 lithium hexafluoro phosphate( $\text{LiPF}_6$ )가 녹아있는 용액을 사용하였다. 또한, 첨가제의 영향을 알아보기 위해 상기 전해액에 FEC와 VC를 각각 2%의 중량비로 추가하였다. 분리막으로는 다공성 polypropylene 필름을 사용하였으며, 모든 셀은 아르곤 가스가 채워진 글러브 박스(VAC Co. model HE-493/Mo-5)에서 제조되었다.

제작된 모든 반쪽전지는 실온에서 첫번째 싸이클을  $0.1\ C$  ( $1\ C = 370\ \text{mAh}\ \text{g}^{-1}$ )의 속도로 1회 충방전한 후 5번째 싸이클까지  $0.2\ C$ 의 전류로 충방전을 진행하는 pre-cycle 과정을 거쳤다. 이때 전압의 범위는  $0.005\ \text{V} \sim 1.5\ \text{V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )였다. 저온특성 실험은 pre-cycle을 거친 전지를 사용하여  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서 안정화시킨 후 특성평가를 수행하였다. 전기화학 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정은 pre-cycle을 거친 전지를 state of charge(SOC) 50%까지 충전한 후에  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 각각 5시간 이상 안정화시키고 수행하였다. 교류 임피던스법은 Zahner IM6e 장비를 사용하여 100 kHz에서 5 mHz의 주파수 범위에서 측정하였으며, 인가해준 교류 전압의 크기는 5 mV로 고정하였다. 전극 표면에 생성된 SEI의 성분분석을 위하여 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 이용하였다. XPS 데이터는  $10^{-10}\ \text{mbar}$ 이하의 고 진공에서 ultra-high vacuum multipurpose surface analysis system(Sigma probe, Thermo, UK)에서 얻었다. 이때 Al Ka( $1486.6\ \text{eV}$ )를 광원으로 사용하였으며, 이를 얻기 위해 150 W (15 kV, 10 mA) 파워를 일정하게 인가하였다. 데이터는 한 step을 0.1 eV, pass 에너지를 30 eV로 하여 constant-analyzer-energy mode 상태에서 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

천연후연 전극에 저장된 리튬이  $-30^{\circ}\text{C}$ 의 저온에서 방전(리튬의 탈리)되어 용량이 발현되는 정도를 전해액에 따라 비교하였다. 표준 전해액과 VC와 FEC를 각각 2 중량%를 첨가한 전해액을 사용한 전지를 실온( $25^{\circ}\text{C}$ )에서 완전히 충전(리튬의 삽입)한 후에  $-30^{\circ}\text{C}$  챔버에서 5시간 이상 안정화시켰다. 그후 방전전류의 크기를 다르게 하여 방전 용량을 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서 0.2 C의 전류로 방전했을 때 전압의 변화를 나타낸 것으로, 표준 전해액을 사용한 전지의 실온 전압곡선과 비교하여 도시하였다. 이때 실온에서의 방전 전압곡선은 첨가제의 유무와 상관없이 0.2 C의 전류에서는 거의 동일한 방전 곡선을 얻을 수 있었기에 동일한 기준을 사용하였다. 실온에서의 방전 전압곡선과 비교 해 보면, VC를 첨가한 전해액의 경우에는 방전 시의 과전압이 약 830 mV, 표준 전해액의 경우 약 460 mV 그리고, FEC를 첨가한 전해액의 경우 약 340 mV정도의 방전 과전압이 요구되고 있다. 이러한

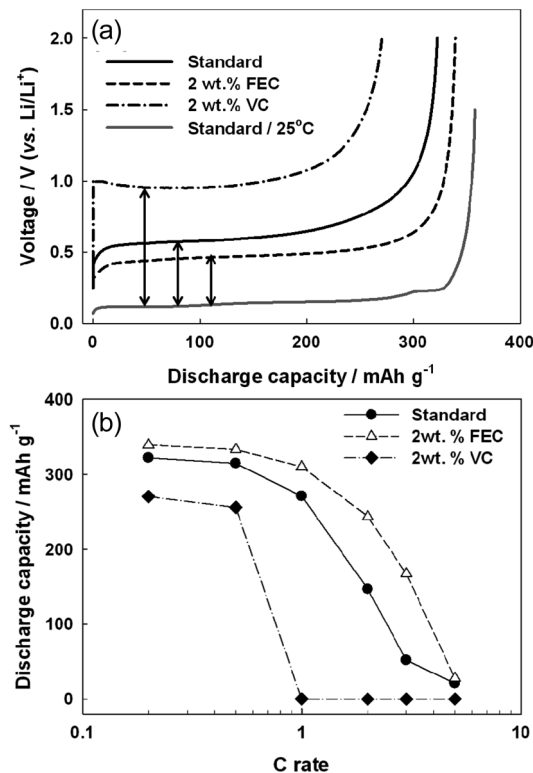


Fig. 1. (a) Galvanostatic discharge profiles at 0.2 C-rate and (b) discharge capacity as a function of C-rates. The results were obtained by discharging at  $-30^{\circ}\text{C}$  after a full charging at  $25^{\circ}\text{C}$ .

과전압의 증가와 동일한 순으로 방전 용량은 감소한다. 실온에서는  $358\text{mAh g}^{-1}$ 의 방전이 가능함에 비하여, VC를 첨가한 전해액의 경우  $270\text{mAh g}^{-1}$ , 표준 전해액의 경우  $322\text{mAh g}^{-1}$  그리고, FEC를 첨가한 전해액의 경우  $339\text{mAh g}^{-1}$  용량을 발현하고 있다. Fig. 1(b)는 방전 속도에 따른 방전용량을 C-rate를 기준으로 나타낸 것이다. 모든 방전속도에서 FEC를 첨가한 전해액, 표준 전해액, VC를 첨가한 전해액 순으로 높은 방전용량을 나타내고, 방전속도가 증가할수록 방전용량이 감소하며, 첨가제에 따른 용량의 차이가 더 크게 나타난다. 그리고, 방전속도가 5 C까지 증가하게 되면 모든 전해액에서 방전이 거의 진행되지 못 한다. 특히, VC를 첨가한 전해액의 경우에는 1 C의 방전속도부터 이미 2 V이상의 과전압이 발생하기 때문에 방전이 전혀 일어나지 않을 정도로 저온 특성이 나쁨을 확인 할 수 있다. 전해액 첨가제에 따라 이러한 방전용량이 차이가 나는 원인은, 사용된 첨가제의 양이 2 중량%로 소량인 것을 감안하여 볼 때, 전해액의 전도도 차이보다는 첨가제로부터 생성된 SEI 특성이 저온 성능에 미치는 영향이 더욱 큰 것으로 판단된다.

전해액에 따른  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서의 충전특성을 확인하기 위하여  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 이상 충분히 안정화시키고, 0.2 C의 정전류로 5시간 동안 충전하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 과전압의 차이로 인해 약간의 차이는 있지만 모든 전지에서 충전 전류가 흐름과 동시에 빠르게 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)이하로 전압이 내려가는 것이 관찰된다. 각 전지가 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에 도달했을 때 용량을 비교해 보면, VC를 첨가한 전해액의 경우 거의  $0\text{mAh g}^{-1}$ 에 가까우며, 표준 전해액의 경우는 약  $10\text{mAh g}^{-1}$  그리고, FEC를 첨가한 전해액의 경우 약  $17\text{mAh g}^{-1}$ 이다. 이는 Fig. 1에서 보여진 방전과정과 동일한 순서로 과전압이 증가하고 있는 것이다. 한편, 충전 시 전압이 0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)이하로 내려 가게 되면, 리튬이온이 금속상의 리튬으로

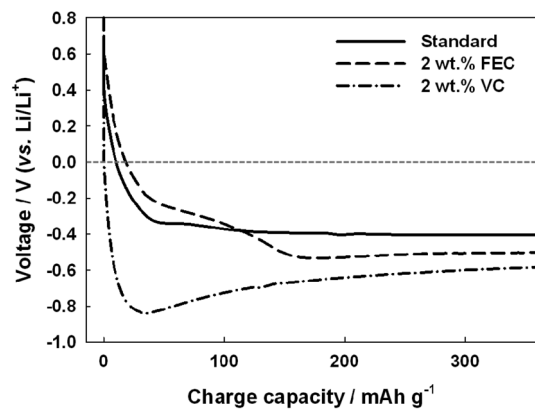


Fig. 2. Galvanostatic charge profiles at  $-30^{\circ}\text{C}$ . The results were obtained by charging at 0.2 C-rate for 5 h.

전착될 수 있다. VC를 첨가한 전해액의 경우를 먼저 살펴 보면, 약  $30 \text{ mAh g}^{-1}$  정도의 용량까지 충전되면서  $-0.8 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )까지 그 전압이 내려가다가 이후 전압이 다시 상승한다. 이는 흑연전극의 표면에 리튬의 전착이 시작되는 것을 의미한다.<sup>9)</sup> 전착된 리튬이 리튬전착 반응의 활성 자리가 되어 리튬전착 반응의 과전압이 감소하기 때문이다. FEC를 첨가한 전해액의 경우, VC의 경우보다 높은 전압인 약  $-0.5 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )까지 전압이 감소하다가 다시 미세하게 증가하는 것으로 보아 리튬이 전착되기 전 약  $160 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 리튬 삽입반응 용량을 발현하고 있는 것을 알 수 있다. 또한,  $-0.3 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 부근에서 완만한 전위 평탄부를 나타내는 것을 관찰 할 수 있는데 이는 리튬의 삽입 반응에 의한 것으로 판단된다. 정전류 충전시 리튬의 전착 반응이 발생하면 반응 전압의 증가 이후 일정한 전압을 유지하는데 반해  $-0.3 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 부근의 전압은 지속적으로 감소하고 있기 때문이다. 마지막으로 표준 전해액의 경우는 두드러지게 전압이 상승하는 모습은 나타나지 않으나, 약  $-0.4 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )까지 감소하다가 유지 되는 것으로 보아  $-0.4 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 부근에서 리튬의 전착이 일어나는 것으로 판단되며, 리튬 이온의 전착이 일어나기 전  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  정도의 리튬 이온의 삽입반응에 의한 용량을 나타내는 것으로 판단된다.

음극표면에 리튬의 전착이 발생하게 되면, 전착된 리튬의 표면에서 전해질 분해반응이 추가로 일어나게 되고, 이로 인하여 저항이 증가할 뿐만 아니라, 가역적으로 반응해야 할 리튬 이온이 소모되어 전지의 수명 특성이 저하된다.<sup>2)</sup> 따라서, 첨가제에 따라 리튬의 전착 반응이 일어나는 전압을 관찰해 볼 필요가 있다. 리튬의 전착이 발생하는 과전압은 VC를 첨가한 전해액의 경우 약  $-0.8 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), FEC를 첨가한 전해액의 경우는 약  $-0.5 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 그리고, 표준 전해액의 경우는 약  $-0.4 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )로 나타났으며, 그 순서는 낮은 것부터 VC를 첨가한 전해액 > FEC를 첨가한 전해액 > 표준 전해액의 순이었다. 이는 첨가제에 따라 흑연 표면 위에 생성된 SEI 층의 형성 정도에 의존하는 것으로 추측할 수 있다. 리튬이온이 전극에 전착되기 위해서는 전자가 전도되지 않는 SEI 표면 위에 바로 생성될 수 없으며, 전극의 표면에서 전자를 직접 전달받을 수 있어야 한다. VC의 분해로 이루어진 SEI 필름의 경우 전극의 표면을 충분히 덮고 있으며 생성된 SEI가 매우 안정하여 쉽게 붕괴되지 않기 때문에 리튬 전착이 발생하는 과전압이 더욱 크게 발생한 것으로 추정된다. VC나 vinylene기를 가진 첨가제를 사용할 경우 전해액의 추가 분해 반응 및 흑연의 exfoliation반응을 억제할 수 있다는 문헌의 보고가 이를 뒷받침하고 있다.<sup>10-12)</sup>

그러나, 동일한 전류가 인가되는 상황에서 리튬의 전착이 발생되기 전 리튬 이온의 삽입에 의한 충전용량은

앞서 언급한 바와 같이 VC를 첨가한 전해액의 경우 약  $30 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 가장 적고, 표준 전해액의 경우 약  $50 \text{ mAh g}^{-1}$ , 그리고, FEC를 첨가한 전해액의 경우 약  $160 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 순으로 나타나고 있다. 이는 충전시 발생하는 과전압과 관련 있으며, 충방전시 발생하는 과전압은 VC를 첨가한 전해액 > 표준 전해액 > FEC를 첨가한 전해액의 순으로 감소한다. 따라서 저온에서 충전할 때 FEC와 같은 구조를 가지고 있는 첨가제를 사용하는 경우 충방전시 발생하는 과전압이 작기 때문에 가장 안정적인 성능을 유지할 수 있을 것이다.

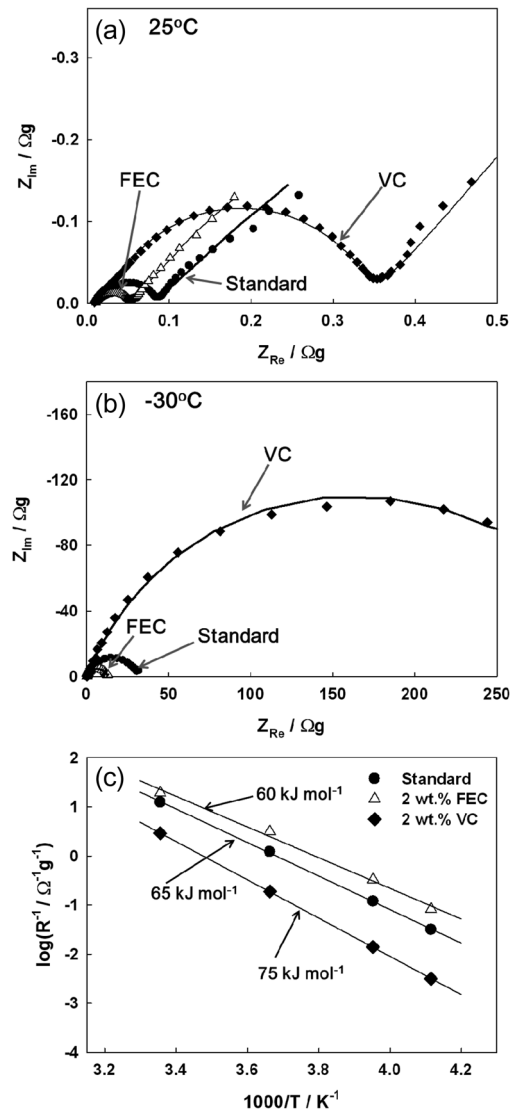


Fig. 3. EIS results at SOC 50% obtained at two temperatures. Nyquist plots (a) at  $25^\circ\text{C}$  and (b) at  $-30^\circ\text{C}$ , (c) Arrhenius plot for calculating the activation energy.

저온 충방전시 발생하는 과전압이 전해액 첨가제에 따라 달라지는 것을 확인하기 위해 EIS 실험을 수행하였다. EIS 측정은 전지를 pre-cycle 진행 후에 50%까지 충전한 상태(SOC 50%)에서, 25°C, 0°C, -20°C, -30°C에서 충분히 안정화시킨 후 각각 측정하였다. Fig. 3(a)와 (b)는 각각 실온인 25°C와 저온인 -30°C에서 첨가제에 따른 EIS 결과를 나타낸 것이다. EIS로부터 측정되는 저항은 전극 내에 존재하는 활물질의 무게에 반비례하는 관계를 지니고 있다. 따라서, 사용된 전극의 무게는 거의 동일하였으나 좀더 정확한 저항의 비교를 위하여 EIS로 측정된 저항을 측정된 저항과 활물질의 무게의 곱으로 표준화하여 Fig. 3에 도시하였다. 앞선 실험의 결과와 마찬가지로, 실온 및 저온에서 측정된 저항의 크기는 VC를 첨가한 전해액 > 표준 전해액 > FEC를 첨가한 전해액 순으로 나타난다. 또한, Fig 3(a)와 (b)의 축의 크기에서 알 수 있듯이 온도가 감소함에 따라 저항이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. Fig 3(c)에는 1/T vs. 저항의 역수를 로그 값으로 도시하였다. 여기서 저항은 SEI의 저항과 전하전달 저항의 합으로 나타내었다. 그림에서와 같이, 1/T vs. 저항의 역수를 로그 값으로 도시하게 되면 직선으로 나타나고 있어, 온도에 따라 전극의 저항이 Arrhenius 거동을 보이고 있음을 확인 할 수 있다. 따라서, 온도가 낮아짐에 따라 저항이 지수적으로 증가하게 되어, 저온에서 전극의 과전압은 급격히 증가하게 되고 전지성능의 급격한 감소가 발생하게 된다. 문헌에 따르면 피막의 저항과 전하전달 저항은 온도의 영향을 받으며, Arrhenius 거동을 보이고, 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.<sup>13-16)</sup> 전극

반응에 대한 활성화 에너지는 VC를 첨가한 전해액의 경우 75 kJ mol<sup>-1</sup>, 표준 전해액의 경우 65 kJ mol<sup>-1</sup> 그리고 FEC를 첨가한 전해액의 경우 60 kJ mol<sup>-1</sup>의 값을 각각 나타내고 있으며, 그 순서는 높은 것부터 VC를 첨가한 전해액 > 표준 전해액 > FEC를 첨가한 전해액 순이었다. 따라서, VC 첨가제를 사용하는 경우 높은 활성화 에너지를 지니고 있어 온도가 낮아질수록 급격한 성능저하를 나타낼 것이다.

정전류 충방전 실험을 통하여 평가된 전지의 특성 및 EIS를 통한 저항의 측정으로부터 전해액 첨가제의 종류에 따라 천연흑연 음극의 저온성능이 크게 차이가 남을 확인하였다. 사용한 첨가제는 전극의 표면에 생성되는 SEI의 구성을 바꾸는 역할을 수행하기 때문에 저온성능의 차이는 SEI의 특성에 의한 영향이라 할 수 있다. 각각의 SEI 구성의 차이점을 파악하기 위하여, 각각의 전해액이 사용된 전지를 pre-cycle 진행 후에 50%까지 충전한 상태(SOC 50%)에서 전지를 분해하여 흑연 활물질의 표면을 XPS로 분석하였고, 이를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 각각 C 1s, O 1s, F 1s의 스펙트럼을 나타낸 것이며, 전해액으로부터 생성되는 각각의 물질들은 보고된 문헌을 토대로 피팅하였다.<sup>17-20)</sup> 피팅된 결과를 바탕으로 하여 Fig. 5에는 성분별 원소의 퍼센트를 나타내었다. C 1s spectra는 문헌의 보고에 따라 흑연 또는 carbon black에 관한 피크를 284.2 eV, 탄화수소 (C-C 및 C-H)는 285 eV, C-O는 286.5 eV, O-C-O 또는 C=O는 287.6 eV, O-C=O는 289 eV, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 ROCO<sub>2</sub>Li는 290.3 eV, 마지막으로 CF<sub>n</sub>는 291.2 eV를 기준으로 하여 각각 피팅하였다. 이 중에서 바인더에 의하여 발생하는

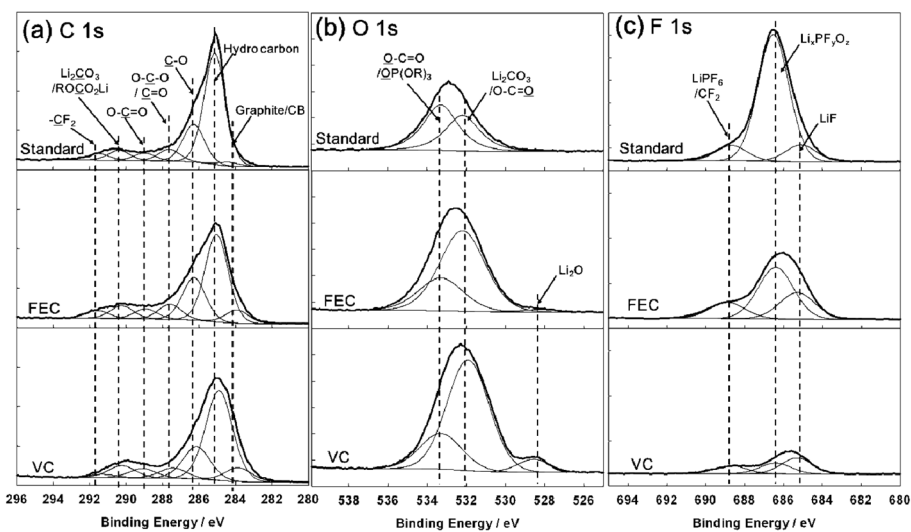


Fig. 4. XPS spectra of graphite surface obtained at SOC 50%; (a) C 1s, (b) O 1s and (c) F 1s.

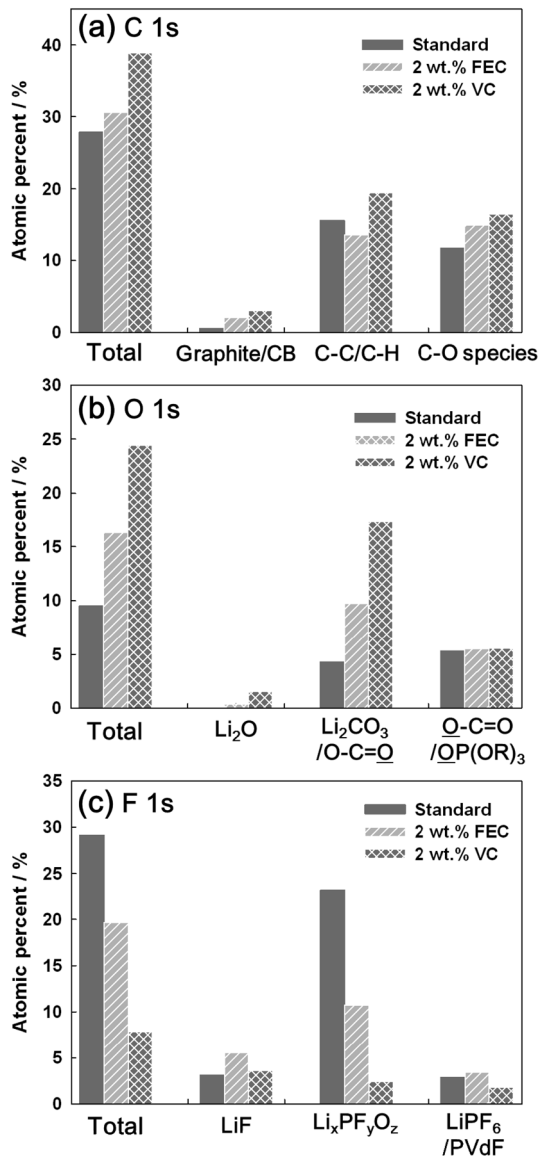


Fig. 5. The chemical compositions of SEI layers obtained by fitting of the XPS data in Fig. 4.

CF<sub>2</sub>에 의한 부분을 제외하고, 흑연/carbon black 성분 부분, 탄화수소 성분부분 (C-C 및 C-H), 산소와 결합된 C-O 성분부분 (C-O, O-C-O, C=O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 ROCO<sub>2</sub>Li)으로 분류하였다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이, VC의 첨가에 의해 생성된 피막은 다른 전해액에 의한 피막에 비해 C-O 성분이 많은 것을 알 수 있으며, Fig. 5(a)에 나타낸 원소의 성분비를 보면, 전체 탄소의 성분 순서는 VC를 첨가한 전해액 > FEC를 첨가한 전

해액 > 표준 전해액 순이었고, C-O 성분의 순서 또한 같은 경향을 나타내고 있었다. 이러한 결과는 Fig. 4(b)의 O 1s spectra의 결과와도 일치하고 있다. O 1s spectra는 Li<sub>2</sub>O 성분을 528 eV로, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 O-C=O를 532 eV 그리고, O-C=O 및 리튬염의 분해에 의한 OP(OR)<sub>3</sub>를 533.5 eV를 기준으로 피팅하였으며, VC의 경우에서 산소의 성분이 가장 많으며, 특히 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 O-C=O의 구성비율이 높게 나타났다. 문헌에 따르면, VC는 탄소 원자간의 이중결합에 의해 단일결합을 하고 있는 탄소원자에 비해 쉽게 환원되며, 쉽게 고분자화(polymerization)되는 경향이 있다.<sup>19,21-23</sup> 그 결과로 인해 Fig. 4(a), (b)에서 볼 수 있듯이, VC를 첨가한 전해액의 경우 VC가 분해되며 고분자화되어 생성된 C-O의 성분이 다른 경우에 비해 많은 것을 알 수 있다. FEC를 첨가한 전해액의 경우에는, VC를 첨가한 전해액의 경우와 표준 전해액 사이의 C-O 성분의 함량을 가지고 있는데, 이는 FEC에 의해 형성되는 피막이 EC의 분해로 생성된 피막에 비해 좀더 쉽게 고분자화(polymerization) 되는 경향이 있기 때문으로 판단된다. FEC의 경우 이중결합을 가지고 있지 않으나, FEC가 VC와 HF의 형태로 분해 될 수 있다는 측면에서 이를 뒷받침 해 줄 수 있을 것이다.<sup>21</sup> 이러한 고분자화된 SEI 층은 앞서 말한 바와 같이 전해액이 추가적으로 분해되는 반응을 막아주는 역할을 한다.<sup>10-12</sup> 그로 인해, Fig. 2에서 논한 바와 같이 리튬의 전착을 막아 주는 역할을 하는 것으로 판단된다. 하지만, 이러한 작용은 전극의 저항 증가시키는 원인이 되어, VC를 첨가한 전해액의 경우 저항이 커지게 되고, 특히 저온에서의 성능이 크게 저하되는 결과를 가져왔다. FEC를 첨가한 전해액의 경우, 이러한 C-O 성분이 VC가 첨가된 전해액의 경우와 표준 전해액의 중간 정도의 수치를 가지게 된다. 따라서, FEC를 첨가한 경우 저항의 크기가 중간 값을 가져야 하지만 실제로는 가장 낮은 저항을 가지고 있다(Fig. 3). 그 이유는 리튬염인 LiPF<sub>6</sub>의 분해와 관련이 있다. F 1s의 피크들을 관찰해 보면, C 1s와 O 1s의 경우와 반대의 경향을 나타내는 것을 알 수 있다(Fig. 4(c)). FEC를 첨가한 경우를 제외하면 리튬염 이외의 다른 전해액의 구성요소들은 F 원소를 가진 것이 없기 때문에, F 1s 피크의 경우 리튬염(LiPF<sub>6</sub>)의 분해 반응에 의해 형성된 것이라 할 수 있다. 따라서, F 1s의 피크로부터 리튬염이 전해액 첨가제의 종류에 따라 얼마나 많은 양이 분해되었는가를 파악할 수 있다. F 1s의 경우 LiF 성분은 685 eV, Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 성분은 686.6 eV, LiPF<sub>6</sub> 및 CF<sub>2</sub> 성분은 688.5 eV를 기준으로 피팅하였다. 그 결과를 보면, F의 전체 함량은 물론이고, 리튬염의 분해 반응으로 인해 형성된 Li<sub>x</sub>PF<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 성분은 표준 전해액 > FEC를 첨가한 전해액 > VC를 첨가한 전해액 순으로 나타났다. FEC의 경우 첨가제 자체에 F원소를 지니고 있음에도 불구하고

F의 함량이 첨가제를 넣지 않은 것에 비해 그 성분 비가 작게 나타났다. 이는 표준 전해액의 경우에서 리튬염의 분해가 급격히 일어나고 있음을 의미한다. 표준 전해액의 경우에는 VC 또는 FEC를 첨가한 전해액의 경우와는 다르게 고분자화 반응이 원활히 발생되지 않기 때문에, 전해액의 환원 분해반응이 추가적으로 진행되며 리튬염이 분해되어  $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$  성분인 무기계 물질이 중심이 된 피막을 형성하고 있는 것이다. 이와 같이 생성된 SEI 층은 전극의 표면을 충분히 안정화시키지 못하기 때문에, 추가적인 전해액의 분해 특히 리튬염의 분해와 함께 피막이 성장하게 됨에 따라 전해액/활물질 계면의 SEI가 두껍게 생성될 것이다. SEI의 두께는 Fig. 5(a)의 XPS에서 나타나는 흑연/carbon black의 구성비율을 통하여 간접적으로 확인할 수 있다. SEI 피막이 두꺼울수록 X선이 투과하기 어렵기 때문에 흑연/carbon black의 구성비율이 낮아지게 된다. 따라서, VC를 첨가한 전해액 > FEC를 첨가한 전해액 > 표준 전해액 순으로, 흑연/carbon black의 구성비율이 높아지므로 VC를 첨가한 전해액의 경우 SEI 피막의 두께가 가장 얇다는 것을 유추할 수 있다. 전해액에 VC를 첨가하는 경우에는 SEI의 두께가 매우 얇게 생성됨은 이미 문헌에 보고된 바 있어 본 연구의 결과를 뒷받침하고 있다.<sup>11,12,24)</sup>

전극에서의 저항은 SEI 층의 구성성분 및 두께에 의존하게 된다. VC의 경우에는 두께는 얇더라도 C-O를 기반으로 하는 안정적인 SEI를 형성하게 되지만, C-O 성분을 포함한 화합물 위주로 구성된 SEI 층은 저항을 크게 증가시키는 단점을 지니고 있다. 그러나, 이러한 C-O 성분의 부재는 전해액의 추가적인 분해반응 및 리튬염의 분해반응을 억제 할 수 없기 때문에, 두꺼운 SEI를 형성하게 되므로 역시 전극의 저항을 증가시키는 효과를 나타내게 된다. 반면에, FEC를 사용하는 경우에는 흑연전극에서 SEI 층을 구성함에 있어서 C-O 성분의 함량이 상대적으로 낮아서 저항이 크지 않은 구성을 유지하면서도, 추가적인 전해액 분해의 발생도 완화되어 가장 낮은 저항을 보이는 것으로 예측할 수 있다.

#### 4. 결 론

전해액 첨가제인 VC와 FEC를 사용하여 흑연음극이 저온에서 충방전되는 특성을 연구하였다. 흑연음극은  $-30^\circ\text{C}$ 의 저온에서 첨가제에 따라 충방전시 발생하는 과전압 및 리튬이 전착되는 경향성이 크게 차이 나며, 이는 첨가제에 의하여 형성된 SEI 층의 성분 및 두께와 밀접한 관련이 있다. 이를 정리하면 다음과 같다.

i) 저온에서의 방전용량은 FEC를 첨가제로 사용한 전해액에서 가장 크고 표준 전해액, VC를 첨가제한 전해액 순으로 감소하며, 반응의 과전압 및 저항은 VC를

사용한 경우가 가장 크며 표준 전해액, FEC를 첨가한 전해액 순으로 감소하고 있어, FEC 첨가제가 가장 우수한 저온특성을 지니고 있었다.

ii) VC의 분해로 생성된 SEI는 C-O를 주성분한 피막이 생성되어 안정하지만 높은 저항을 나타내고, 표준 전해액의 경우에는 피막이 충분히 안정하지 못하여 리튬염의 분해가 함께 발생되며 F성분이 많은 두꺼운 피막이 형성되었다.

iii) FEC의 사용 시 생성되는 SEI는 C-O 성분의 양은 VC를 사용한 경우 보다 작으면서도 리튬염의 분해가 크지 않아 가장 낮은 저항값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 '세계수준의 연구중심대학(WCU) 육성사업'의 지원을 받아 수행되었음(R31-10013).

#### 참고문헌

1. E. J. Plichta, M. Hendrickson, R. Thompson, G. Au, W. K. Behl, M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, and S. Surampudi, 'Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DoD applications' *J. Power Sources*, **94**, 160 (2001).
2. H. p. Lin, D. Chua, M. Salomon, H. C. Shiao, M. Hendrickson, E. Plichta, and S. Slane, 'Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells' *Electrochem. Solid-state Lett.*, **4**, A71 (2001).
3. E. J. Plichta and W. K. Behl, 'A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **88**, 192 (2000).
4. M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, and S. Surampudi, 'Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates' *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 486 (1999).
5. C. K. Huang, J. S. Sakamoto, J. Wolfenstine, and S. Surampudi, 'The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2893 (2000).
6. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, 'Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells' *Electrochim. Acta*, **48**, 241 (2002).
7. B. V. Ratnakumar, M. C. Smart, and S. Surampudi, 'Effects of SEI on the kinetics of lithium intercalation' *J. Power Sources*, **97-98**, 137 (2001).
8. C. Wang, A. J. Appleby, and F. E. Little, 'Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement' *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A754 (2002).
9. J. H. Ryu, E. Y. Oh, and S. M. Oh, 'Charge/discharge capacity of natural graphite anode according to the charge/discharge rate in lithium secondary batteries' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **7**, 32 (2004).

10. K. C. Moller, H. J. Santner, W. Kern, S. Yamaguchi, J. O. Besenhard, and M. Winter, 'In situ characterization of the SEI formation on graphite in the presence of a vinylene group containing film-forming electrolyte additives' *J. Power Sources*, **119-121**, 561 (2003).
11. O. Matsuoka, A. Hiwara, T. Omi, M. Toriida, T. Hayashi, C. Tanaka, Y. Saito, T. Ishida, H. Tan, S. S. Ono, and S. Yamamoto, 'Ultra-thin passivating film induced by vinylene carbonate on highly oriented pyrolytic graphite negative electrode in lithium-ion cell' *J. Power Sources*, **108**, 128 (2002).
12. 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).
13. 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).
14. K. Xu, "'Charge-Transfer" Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li<sup>+</sup> in Nonaqueous Electrolytes' *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A162 (2007).
15. T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, 'Lithium-Ion Transfer at the Interface Between Lithium-Ion Conductive Ceramic Electrolyte and Liquid Electrolyte-A Key to Enhancing the Rate Capability of Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2151 (2005).
16. T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, 'Solvated Li-Ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1120 (2004).
17. Y.-C. Lu, A. N. Mansour, N. Yabuuchi, and Y. Shao-Horn, 'Probing the Origin of Enhanced Stability of "AlPO<sub>4</sub>" Nanoparticle Coated LiCoO<sub>2</sub> during Cycling to High Voltages: Combined XRD and XPS Studies' *Chem. Mat.*, **21**, 4408 (2009).
18. L. El Cluallania, R. Dedryvere, J. B. Ledeuil, C. Siret, P. Biensan, J. Desbrieres, and D. Gonbeau, 'Surface film formation on a carbonaceous electrode: Influence of the binder chemistry' *J. Power Sources*, **189**, 72 (2009).
19. L. Chen, K. Wang, X. Xie, and J. Xie, 'Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **174**, 538 (2007).
20. R. Dedryvere, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J. M. Tarascon, and D. Gonbeau, 'Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study' *J. Phys. Chem. B*, **109**, 15868 (2005).
21. S. S. Zhang, 'A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **162**, 1379 (2006).
22. H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, and S. Yamaguchi, 'Analysis of vinylene carbonate derived SEI layers on graphite anode' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1659 (2004).
23. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider, 'On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **47**, 1423 (2002).
24. S. Park, J. H. Ryu, and S. M. Oh, 'Passivating Ability of Surface Film Derived from Vinylene Carbonate on Tin Negative Electrode' *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A498 (2011).