

# EC:MA 혼합전해질에서 카본 전극의 용량 특성 - I. 전기화학적 특성에 대한 혼합비의 영향 -

박동원·김우성\*·손동언·김성필·최용국†

전남대학교 자연과학대학 화학과 & RRC/HECS & IBS, \*대정화금(주) 중앙연구소  
(2005년 12월 27일 접수, 2006년 3월 16일 채택)

## Properties of Capacity on Carbon Electrode in EC:MA Electrolytes - I. Effect of Mixing Ratio on the Electrochemical Properties -

Dong-Won Park, Woo-Seong Kim\*, Dong-Un Son, Sung-Phil Kim, and Yong-Kook Choi†

Department of Chemistry & RRC/HECS & IBS, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*R&D Center, DaeJung Chemicals & Metals Co., LTD, Gyeonggi 409-848, Korea

(Received December 27, 2005; accepted March 16, 2006)

리튬-이온 전지에서 전해질 용액에 대한 용매의 선택은 충·방전 특성의 개선을 위해 매우 중요하다. 여러 가지 용매 시스템이 리튬-이온 전지의 전해질로서 광범위하게 연구 되어졌다. 본 연구는 다양한 혼합비에서 제조한 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC (ethylene carbonate):MA (methyl acetate) (x:y) 전해질 용액의 용매 분해 전위와 카본 부극 표면에 형성된 Solid Electrolyte Interphase 피막의 전기화학적 성질을 시간대 전위법, 순환 전압-전류법, 임피던스법을 이용하여 관찰하였다. 용매분해 전위는 전해질의 이온 전도도에 따라 전위가 달라졌고, 용매의 혼합비에 따라 피막의 전기화학적 특성이 변화되었음을 확인하였다. 결과적으로, 1 M LiPF<sub>6</sub>/(EC+MA) 시스템에서 가장 적절한 EC와 MA의 혼합비는 대략 1:3 (EC:MA, 부피비)이었다.

The choice of solvents for electrolytes solutions is very important to improve the characteristics of charge/discharge in the Li-ion battery system. Such solvent systems have been widely investigated as electrolytes for Li-ion batteries. In this paper, the electrochemical properties of the solid electrolyte interphase film formed on carbon anode surface and the solvent decomposition voltage in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA(x:y) electrolyte solutions prepared from the various mixing volume ratios are investigated by chronopotentiometry, cyclic voltammetry, and impedance spectroscopy. As a result, the solvent decomposition voltages are varied with the ionic conductivity of the electrolyte. Electrochemical properties of the passivation film were different, which are dependent on the mixture ratio of the solvents. Therefore, the most appropriate mixing ratio of EC and MA as a solvent in 1 M LiPF<sub>6</sub>/(EC+MA) system for Li-ion battery is approximately 1:3 (EC:MA, volume ratio).

**Keywords:** Li-ion battery, solvent decomposition, passivation film (or SEI), mixing ratio, methyl acetate (MA), ethylene carbonate (EC)

### 1. 서 론

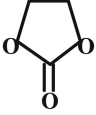
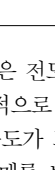
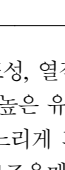
리튬-이온 전지는 4 V에 가까운 높은 방전 전압과 우수한 중량 에너지 밀도를 가지며 자가 방전이 작아서 2차 전지로 매우 유망한 전지이다[1]. 이러한 리튬-이온 전지의 성능은 부극과 양극 활물질의 특성과 전해질에 의해 크게 좌우된다. 특히, 전해질 용액에 대한 연구는 높은 이온전도도, 넓은 전위창 등과 같은 요건을 만족시키는 최적의 전해질을 찾는 연구가 진행되어 왔다[2-5]. 이와 함께 초기 충전 중에 카본 전극 표면에 형성된 피막의 성질이 사용된 용매에 따라 어떻게 변화되는지에 대한 연구도 수행되어 왔다[6,7]. 이 중에서 카본 전극

표면에 용매분해로 인하여 형성된 피막의 성질을 밝히고자 하는 연구들이 많이 진행되었다. 그러한 연구 결과에 의하면 전해질 염[8]과 그 농도[9,10]에 따라, 혼합 용매 성분[3,11]에 따라 피막의 화학적, 전기화학적 성질은 달라진다고 보고 되어왔다. 그러나 현재까지 전해액과 관련된 연구는 대부분 특정 시스템에 국한되어 왔고, 용매분해 메커니즘의 규명이나 용매분해 억제제를 위한 시스템의 개발에 주력 되어왔다.

리튬-이온 전지의 전해질 용액에 비수용액계 이온 전도체를 사용하고 있는 이유는 수용액계 전해질[12]을 사용하는 경우에 비해서 전지의 작동전압을 높일 수 있는 장점이 있고, 용매분해로 형성된 피막이 비수용액에서 대부분 안정하기 때문이다. 유기 전해질 용액으로서 요구되는 보편적인 특성으로는 비수소성, 높은 끓는점, 낮은 어는점, 낮

† 주 저자 (e-mail: ykchoi@chonnam.ac.kr)

Table 1. Physicochemical Characteristics of Organic Solvents

Solvents	Structural formula	$\epsilon_r$	$\eta_0$ (cP)	DN	m.p. (°C)	b.p. (°C)	$E_{red}$ $E_{ox}$ (V vs. SCE)
Ethylene Carbonate (EC)		90	1.9 (40 cP)	16.4	37	238	-3.0 +3.2
Diethyl Carbonate (DEC)		2.8	0.75	15.1	-43	127	
Methyl Acetate (MA)		6.7	0.37	16.5	-98	58	-2.9 +3.7

은 점도, 큰 유전율, 높은 전도성, 열적 안정성 및 전기 화학적인 안정성을 들 수 있다. 일반적으로 높은 유전율을 갖는 용매는 점도가 높기 때문에 이온의 이동 속도가 느리게 되는 상반된 영향이 있으므로 점도와 유전율이 낮은 용매를 보조용매로서 혼합한 용액이 주로 사용되고 있다[13,14]. 전해질 용액의 역할은 리튬 이온을 빠르게 운송하는 것이므로 리튬 이온의 전도도가 높아야 하며 이는 점도, 유전율, 전해질 염의 용해도 및 농도와 관련되어 결정되는 사항이다. 또한 용매는 리튬과 화학적 또는 전기화학적으로 반응이 없는 것이 최선이나 초기 반응이 있더라도 반응이 계속 진행되지 않도록 하는 보호막이 형성되도록 화학적 안정성을 가져야 한다.

본 연구에서는 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 성질이 전해액의 혼합용매 비에 따라 어떻게 변화되는가를 관찰하였고 그 원인을 규명하고자 하였다. 또한 혼합용매 비에 따라 용매분해 전위를 관찰하였으며 그 원인을 해석하고자 하였다. 즉, 혼합용매 비에 따라 변하는 전해액의 물리적 성질이 피막의 전기화학적 성질과 용매분해 전위에 어떻게 영향을 주고 있는지를 밝히고자 하였다. 그리고 이성분계 전해질 용액의 최적 혼합비를 확인하고자 하였다. 이러한 연구를 위하여 시간대 전압법, 순환 전압-전류법, 임피던스법 등이 사용되었다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정용 전지(Cell)의 구성

Kawasaki Mesophase Fine Carbon (KMFC) 전극은 KMFC 분말과 이를 고정하기 위한 결합제(polyvinylidene fluoride, PVDF) 그리고 전자 전도성을 향상시키기 위한 도전재(KS-15)로 구성되며, 이들 3종의 재료는 분산용매(N-methylpyrrolidone, NMP)를 이용하여 일정비율로 혼합하여 구리 집전체 위에 도포하였고, 그 크기는 1 cm<sup>2</sup>로 하였다. 상대전극은 1.44 cm<sup>2</sup> 크기의 리튬-foil을 사용하였다. 또한 polypropylene (PP) 재질의 microporous membrane (Celgard #2500)을 Separator로 사용하여 두 전극간의 단락을 방지하였다. 각 시험용 전지는 sandwich-type의 밀착식으로 구성된 2전극 시스템이고, 상대전극이 기준전극의 역할을 겸하고 있다.

### 2.2. 전해질 제조

본 연구에서 사용되어진 전해질 용액은 순도가 battery grade인 전해질 염과 용매들을 구입하여 더 이상의 정제를 하지 않고 사용하였으며, 전해질 염으로서 LiPF<sub>6</sub> (Aldrich, 99.99 +%), 전해질 용매로서 ethylene carbonate (EC, Junsei chemical, 98%), methyl acetate (MA,

Aldrich, battery grade)를 사용하였다. 본 실험의 모든 전해질 용액은 1.0 M LiPF<sub>6</sub>의 이성분계 혼합용매를 여러 가지 부피 비율(x:y)로 직접 제조하여 사용하였다.

### 2.3. 전기화학적 측정

KMFC 전극에 대한 전형적인 충방전 실험은 WBCS 3000 battery cycler (WonATech. Co.)를 사용하여 0.0 V~2.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 영역에서 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 일정전류를 가하여 수행하였다. 순환 전압-전류법은 EG&G PAR M273A Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 3.0 V~0.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위영역에서 scan rate를 1 mV/sec로 가하여 측정하였다. 이 실험은 측정전위 영역에서 용매 분해의 확인과 Li<sup>+</sup>의 삽입에 대한 정보를 얻기 위해 사용하였다. 교류 임피던스 실험은 EG&G PAR M5210 Lock-in Amplifier를 EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat와 연결하여 사용하였다. 임피던스 측정과 분석을 위한 programing software는 M398을 PC와 연결하여 제어하였다. 이때 impedance analyzer의 frequency range는 100 kHz~10 MHz 였으며, 교류신호의 진폭은 ±5 mV로 하였다. 모든 교류 임피던스 실험은 open circuit voltage (OCV)에서 행하였다. 리튬의 강한 산화력 때문에 비활성 기체인 Ar으로 포화된 glove box 내에서 측정용 전지를 구성하였고, 모든 실험은 25 °C 정도의 실온에서 공기내의 수분과의 접촉이 없는 상태에서 이루어졌다.

## 3. 결과 및 고찰

리튬-이온 전지에 상용화되어 있는 이성분계 전해질 시스템은 EC:DEC 혼합 전해질이 주를 이루고 있다. 대체로 EC를 용매로 한 경우 우수한 충방전 거동을 보이는데, 그 환원생성물이 균일하고 조밀한 부동태 막을 형성하여 전해질의 공동삽입과 환원반응에 의한 전극의 손상을 방지하기 때문으로 볼 수 있다. 그러나 Table 1에 보이는 것처럼 유전율과 점도가 높은 EC만을 단일 용매로 사용하기엔 부적합하므로 서로 상호 보완적인 두 가지 종류의 용매를 적당한 비율의 이성분 또는 삼성분계로 혼합하여 사용하는게 바람직하다. 그러므로 EC에 비해 유전율은 낮지만 점도가 매우 낮은 MA를 보조용매로 선택하여 전기화학적 특성을 확인하였다. 상용화된 DEC와 비교해보아도 MA가 유전율이 더 크고 점도는 더 낮음을 알 수 있다. 그러나 이는 단순히 용매의 물리적 특성에 대한 수치일 뿐이다.

0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류 상태에서 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (x:y, 부피비) 혼합전해질에 대한 초기 충방전 곡선은 Figure 1과 같다. 일반적으로 리튬-이온 전지에서 초기 충전과정동안 KMFC 전극표면에 생기는

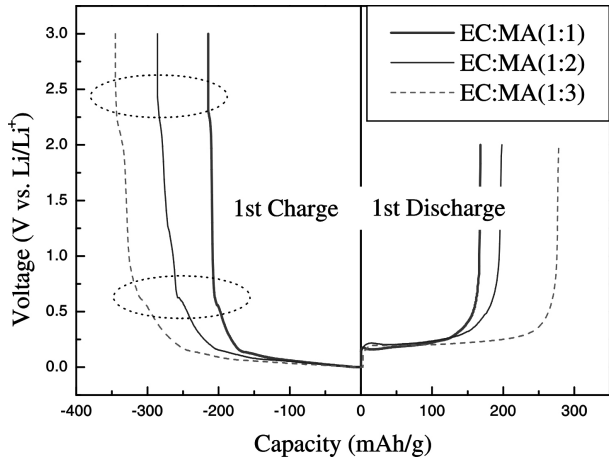


Figure 1. Voltage-capacity profiles of KMFC electrode in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (x : y, v/v) at current density of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>.

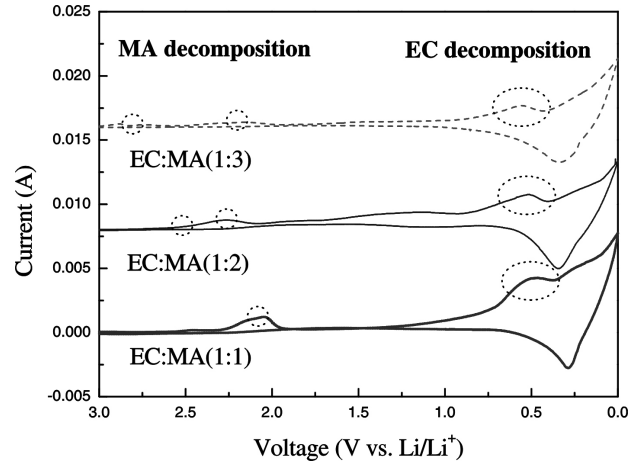


Figure 3. Cyclic voltammograms of KMFC electrode in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA(x : y, v/v) at scan rates of 1 mV/sec.

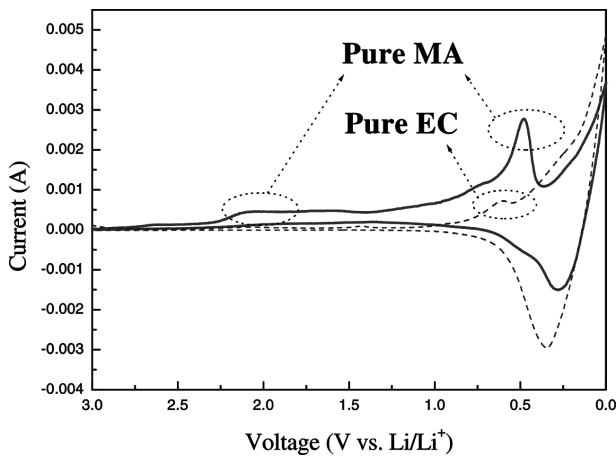


Figure 2. Cyclic voltammograms of KMFC electrode in 1 M LiPF<sub>6</sub>/Pure EC and Pure MA at scan rate of 1 mV/ses.

현상은 다음과 같다. 먼저 전해질의 용매분해로 인한 SEI (Solid Electrolyte Interface)막이 2.0 V ~ 0.8 V 영역에서 형성되고, 0.5 V 영역 이하에서부터 Li<sup>+</sup>이 전자를 받아 환원되면서 KMFC 전극의 층간으로 삽입이 이루어지면 충전이 완료된다. 이때 발생하는 용매분해 반응은 전지의 가역 용량을 감소시키는 비가역적 반응이지만, 그 생성물의 침전으로 카본 부극 표면에 형성된 SEI막은 전자에 대해서는 부도체이고, 이온에 대해서는 전도체로 작용하므로 사이클 동안에 계속되는 용매분해 반응을 억제 시킬 수 있다. 세 개의 곡선 모두 2.2 V에서부터 용매분해 반응을 일으키고 있으며, 0.2 V 이하에서 평탄전위를 보이는 것으로 보아 리튬 이온의 삽입반응이 진행되었음을 알 수 있다. 혼합 전해질 각각에 대한 초기 비가역 용량은 EC:MA (1:1)은 47 mAh/g, EC:MA (1:2)는 89 mAh/g, 그리고 EC:MA (1:3)은 74 mAh/g 이었다. 초기 비가역 용량은 EC:MA (1:1)의 경우가 가장 작으나 전체적인 용량이 EC:MA (1:3) 보다 100 mAh/g 정도 작음으로 큰 의미가 없다고 볼 수 있다.

전해질의 용매분해와 그로 인해 형성되는 SEI 막의 전기화학적 특성을 자세히 알아보기 위해 각각의 순수 용매와 혼합전해질에 대해 순환 전압-전류법을 수행하여 그들의 용매분해 전위를 확인하였다.

먼저 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC, 1 M LiPF<sub>6</sub>/MA 전해질을 각각 제조한 후, 순환

전압-전류법을 통하여 각각의 용매 분해 전위를 확인하였다. 이때 전위영역은 3.0 V에서 0.0 V 까지였으며, 전압변환율은 1 mV/sec였다. 이는 전압변환율에 따라 용매분해 전위가 이동할 수 있기 때문에 각각의 전해용액을 비교하기 위하여 동일한 전압변환율을 사용하여 측정하였고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. EC 환원 분해 피크는 0.6 V, MA의 환원 분해 피크는 2.2 V ~ 2.0 V, 0.5 V 근처에서 각각 용매 분해에 대한 비가역적인 피크가 관찰되었다.

이를 바탕으로 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (x : y, 부피비) 혼합전해질에서의 용매분해 과정을 확인하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 관찰된 용매분해 피크들은 혼합용매 비에 따라 약간씩 차이가 있었다. MA의 함량이 많을수록 MA의 분해 피크 전위는 양의 전위방향으로 이동하였고, 이 전자 분해 반응으로 추정되는 두개의 분해피크가 관찰되었다. 서론에서 언급하였듯이, 용매분해 반응은 리튬 이온이 함께 참여하기 때문에 용매분해 피크가 전해액의 이온 전도성과 관계가 있을 것으로 판단하였다. 즉, 전해액의 이온 전도성이 낮은 경우 리튬 이온이 용매와 함께 반응전극으로 전도가 느리게 되어, 용매분해는 음의 전위 방향으로 이동한 전위에서 일어날 것으로 생각되었다. Table 1에서 보였던 바처럼, MA의 점도가 EC나 DEC에 비해 우수함으로 MA 함량 증가에 따라 전도성이 향상된 것으로 볼 수 있으며, 충방전 곡선과 임피던스 결과와도 일치하였다. 또한 Figure 3에서의 환원곡선 부분은 Figure 1과 같이 2.2 V 근처에서 나타나는 MA의 분해피크와 0.6 V 근처에서의 EC에 의한 분해 피크가 관찰되며, 0.5 V ~ 0.0 V 영역에서 Li<sup>+</sup>의 삽입 피크가 관찰되었다.

Figure 4는 각각의 혼합 전해질 용액에 대해 half cell을 구성하여 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류 밀도에서 측정된 2<sup>nd</sup> 충방전 곡선이다. 보통 리튬-이온 전지에서 1<sup>st</sup> 충전은 2<sup>nd</sup> 충전보다 상당한 비가역 용량이 관찰된다. 이것은 용매 분해, 음극표면에서 SEI 형성, 그리고 음극 속에서 고정화되어 방전되지 못한 Li의 양 때문이다. 특히 이들 중 용매 분해에 의한 비가역 용량은 전해질의 조성에 따라 극심한 차이를 보인다. 1<sup>st</sup> 충전과 2<sup>nd</sup> 충전을 비교해 볼 때, 2<sup>nd</sup> 충전에서는 더 이상의 용매분해가 관찰되지 않았다. 이는 1<sup>st</sup> 충전 과정동안 용매분해에 의해 형성된 SEI 막이 음극표면을 안정화 시키고 있기 때문이다. 각각의 혼합 전해질 중에서 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (1 : 3, 부피비)의 경우가 1<sup>st</sup> 사이클과 마찬가지로 가장 우수한 용량을 나타내었다. 이는 전해질 비에 따라 유전율과 점도, 그리고 DN값 등 여러 가지 물리적인 값들이

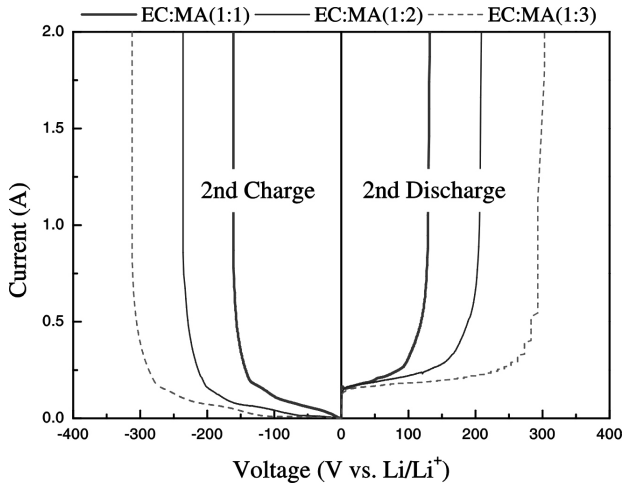


Figure 4. 2<sup>nd</sup> cycle voltage-capacity profiles of KMFC electrode in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (x : y, v/v) at current density of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>.

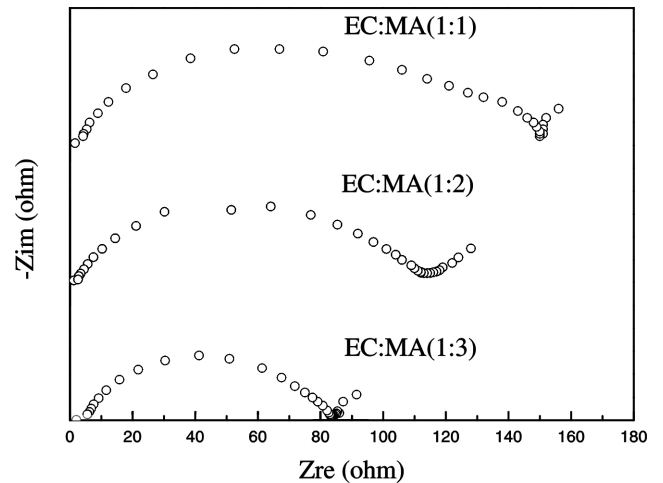
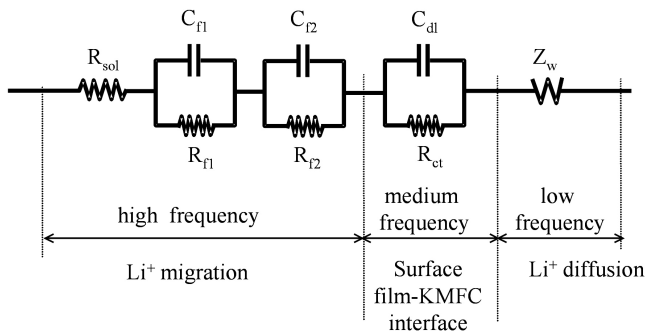


Figure 6. Impedance spectra of KMFC electrode after initial charge in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (x : y, v/v) at frequency range of 100 kHz ~ 0.01 Hz.



- $R_{sol}$  : Solution resistance
- $R_f$  : Film resistance
- $R_{ct}$  : Charge transfer resistance
- $C_f$  : Film capacitance
- $C_{dl}$  : Double layer capacitance
- $Z_w$  : Warburg impedance

Figure 5. Equivalent circuit model for film-covered carbon/electrolyte solution.

(1:3, 부피비) 혼합비에서 최적의 상황을 만들었다고 볼 수 있다. MA의 비가 증가되어짐에 따라 전해질의 점성이 낮아졌고, 이는 이온의 이동도 증가를 가져오고 다시 전기전도율의 증가를 가져왔다. 그러나 MA 비의 증가는 다시 EC의 비를 감소시켜 상대적으로 유전율의 감소를 가져오지만 비유전율은 20이 그 목표이고 그 이하는 이온의 해리가 어렵다고 보았을 때, 이번 연구에서 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (1:3, 부피비) 혼합전해질이 점도와 비유전율에서 최적의 조건을 보였다고 할 수 있다.

용매분해 전위와 카본 속으로 Li<sup>+</sup>의 삽입에 의한 경계전위 값을 좀더 명확하게 규명하기 위해서 충전이 완료된 KMFC 전극에 100 kHz ~ 0.01 Hz의 AC voltage를 가해 혼합용매 비에 따른 각각의 저항을 측정하였다. 이 정도의 주파수 범위에서는 용액과 피막의 저항 특성과 전하이동 저항에 대한 정보를 보여주기엔 충분했으며, 측정 결과에 대한 해석은 Figure 5와 같은 Boris Markovskyy와 그의 공동 연구자들 [15]이 제시하였던 모델을 이용하여 해석하였다. 여기서  $R_{sol}$ ,  $R_f$ ,  $R_{ct}$ ,

$C_f$ ,  $C_{dl}$ , 그리고  $Z_w$ 는 각각 용액저항, 피막저항, 전하이동 저항,  $R_f$ 에 대응되는 전기용량,  $R_{ct}$ 에 대응되는 전기용량, 그리고 Warburg 임피던스를 나타낸 것이다. 특히 해석의 용이함을 위해서  $R_f$ 와  $R_{ct}$ 를 편극저항( $R_p$ ),  $C_f$ 와  $C_{dl}$ 을 편극 커패시턴스( $C_p$ )로 간략화시켜 해석하였다. Figure 5와 같이 아주 높은 주파수에서 탄소 전극 표면에 형성된 부동태 막의 저항과 전기용량에 대한 정보를 얻을 수 있다. 특히 이것에 대한 정보가 하나의 병렬회로로 이루어지지 않고 여러 회로가 직렬로 연결된 이유는 부동태 막의 층이 하나로 이루어진 것이 아니라 여러 부동태 막의 층들로 이루어져 있기 때문이다. 중간 정도의 주파수에서 얻어질 수 있는 정보는 Li<sup>+</sup>의 전하이동에 관한 저항과 전기용량에 대한 정보이다. 아주 낮은 주파수에서는 Zre와 -Zim으로 도시하는 Nyquist plot에서 그 응답이 Zre와 -Zim축에 대하여 45° 각으로 얻어질 경우 Li<sup>+</sup>의 탄소전극 속에서 확산에 관한 정보를 얻을 수 있다.

앞에서 언급한 충방전 용량 값의 변화요인을 찾기 위해 전해액의 저항과 용매분해 생성물에 의해 카본전극 표면에 형성된 피막저항을 측정하였고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 측정된 임피던스 결과를 Nyquist plot을 사용하여 각각의 저항을 측정하였다. 각각의 저항을 정확하게 측정하기 위해서 시스템에 합당한 전기화학적 등가회로와 측정된 결과를 시뮬레이션 시켜서 오차 범위가 최소가 되도록 조절하였다. 전해액 저항의 변화는 피막 저항의 변화와 비교하여 혼합용매 비에 따라 그리 심하지 않았다. 그러나 피막 저항의 변화는 MA의 함량이 증가할수록 감소하는 변화를 보였다. 이는 전해액의 이온전도도에 따라 변화하는 용액저항은 그 변화가 크지 않았기 때문에 전지 용량에 큰 영향을 주지 않았을 것으로 사료된다. 또한 혼합용매 비에 따라 용량 값의 변화는 MA의 용매분해로 형성된 피막의 전기화학적 성질에 따라 변화함을 확인하였다. 다시 말해서 MA의 함량이 증가함에 따라 피막저항이 더욱 작게 나옴을 통해 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (1:3, 부피비) 혼합비에서 형성되는 SEI 막이 탄소전극 표면에 가장 조밀하고 안정하게 형성되어 Li<sup>+</sup>이 탄소 부극 속으로 삽입되는 과정에서 피막을 통과할 때 받는 저항이 상대적으로 적게 나타난 결과이며, 이는 Figure 4의 결과를 초래시켰다고 할 수 있다.

따라서 혼합용매 비에 따라 변화된 이온전도도 값보다는 각 용매 비에서 분해 되어 생성된 피막의 저항 값에 따라 용량 값들이 영향을 받았음을 확인하였고, 이로부터 EC:MA 이성분계 혼합전해질 중에서

1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:MA (1:3, 부피비)가 가장 우수한 전기화학적 특성을 가짐을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전해액의 혼합용매 비에 따른 카본 부극 표면에 형성된 피막의 전기화학적 특성을 관찰하였다. 각 혼합비에 따른 전해질의 초기 용매분해 반응을 시간대 전압법, 순환 전압-전류법으로 확인한 결과, 용매분해 전위는 사용된 용매의 혼합비에 따라 차이가 있었고, 이러한 차이는 이온의 전도성과 관련이 있었다. 이것은 용매분해 반응이 일어날 때 리튬 이온이 그 반응에 참여하기 때문에, 리튬 이온의 전도도에 따라 용매 분해 전위가 달라진 것이다. 즉, MA의 함량이 낮음으로 인해 MA의 함량 증가에 따라 용매분해 전위가 양의 전위 방향으로 이동하게 되었고 또한, 전도도가 증가되어 용량의 향상을 가져온 것으로 보여 진다. 그러나 이러한 변화는 임피던스법을 이용하여 확인한 결과, 전해액의 이온전도도의 영향이라기보다는 용매분해로 형성된 피막의 저항과 상관관계가 있었다. 따라서 리튬-이온 전지의 충방전 곡선에서 관찰되는 용매 분해에 의한 평탄 전위는 전해액의 이온 전도성에 따라 그 전위 값이 달라질 수 있고, 초기 방전용량은 용매분해 생성물로 형성된 피막의 성질에 따라 달라질 수 있음을 확인하였다. 결과적으로, 1 M LiPF<sub>6</sub>/(EC+MA)시스템에서 가장 적절한 EC와 MA의 혼합비는 대략 1:3 (EC:MA,부피비)이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2005년 한국학술진흥재단 기초과학연구지원사업(KRF 2005-015-000301)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Extended Abstracts, 8th Int. Meeting on Lithium Batteries, Nagoya, Japan, June (1996).
2. K. Nishio, S. Yoshimura, and T. Saito, *J. Power Sources*, **55**, 115 (1995).
3. Y.-K. Choi, J.-G. Park, K.-I. Chung, B.-D. Choi, and W.-S. Kim, *Microchem J.*, **64**, 227 (2000).
4. D. Aurbach and E. Granot, *Electrochim. Acta*, **42**, 697 (1997).
5. M. W. Wagner, *Electrochim. Acta*, **42**, 1623 (1997).
6. J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher, *J. Power Sources*, **54**, 228 (1995).
7. M. Inaba, Z. Siroma, Y. Kawatate, A. Funabiki, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **68**, 221 (1997).
8. M. Ue and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2577 (1995).
9. K.-I. Chung, M.-W. Chung, W.-S. Kim, S.-K. Kim, Y.-E. Sung, and Y.-K. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 189 (2001).
10. B. V. Ratnakumar, M. C. Smart, and S. Surampudi, *J. Power Sources*, **97**, 139 (2001).
11. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2882 (1995).
12. R. L. Deutscher, T. M. Florence, and R. Woods, *J. Power Sources*, **55**, 41 (1995).
13. V. Manev, B. Banov, A. Momchilov, and A. Nassalevska, *J. Power Sources*, **57**, 99 (1995).
14. L. A. Dominey, *New Materials, Developments and Perspectives*, ed. Pistoia, G., Elsevier, Amsterdam, ch. 4 (1994).
15. B. Markovsky, Mikhail D. Levi, and D. Aurbach, *Electrochim. Acta*, **43**, 2287 (1998).