

## EC : MA 혼합전해질에서 카본 전극의 용량 특성 II. 초기 비가역 용량에 대한 첨가제의 효과

박동원 · 김우성\* · 손동언 · 최용국<sup>†</sup>

전남대학교 자연과학대학 화학과 & RRC/HECS & IBS, \*대정화학(주) 중앙연구소  
(2006년 1월 2일 접수, 2006년 11월 8일 채택)

## Properties of Capacity on Carbon Electrode in EC : MA Electrolyte II. Effect of Additives on Initial Irreversible Capacity

Dong-Won Park, Woo-Seong Kim\*, Dong-Un Son, and Yong-Kook Choi<sup>†</sup>

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 January 2, 2006; accepted November 8, 2006)

리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소전극은 첫 사이클 동안 카본전극 계면에 solid electrolyte interface가 형성된다. 초기 충전 과정에서의 용매분해로 형성된 막은 전지의 성능에 영향을 미치게 되며, 이러한 용매분해는 초기 비가역 용량의 주된 요인 중의 하나이다. 본 연구에서는 초기 비가역 반응을 억제하기 위해 카본 표면 위에 부동태 막 형성을 위한 첨가제로서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  을 사용하였다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  첨가 효과를 시간대 전압법, 순환 전압-전류법, 그리고 임피던스법을 이용하여 조사하였고, 또한 SEM, EDX 그리고 XRD를 통해 표면 현상과 조성의 변화를 관찰하였다. 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{MA}$  (1:3, v/v) 전해질 용액에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가는 전극 표면에서의 용매분해 억제를 통하여 초기 비가역 용량을 감소시킴을 확인하였다.

Solid electrolyte interface is formed on a carbon electrode used as an anode in Li-ion battery, which can be of  $\text{Li}^+$  intercalation/deintercalation during the first cycle. The passivation film formed by a solvent decomposition during the initial charge process affects cell performance and it was one of the main reason of an initial irreversible capacity. This paper describes the use, for the first time, of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  as the additive for the formation of a passivation film on the carbon surface to suppress the initial irreversible reaction. Chronopotentiometry, cyclic voltammetry, and impedance spectroscopy were used to investigate the effects of the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  additive. Scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, and X-ray diffraction were also used to monitor changes in the surface morphology and composition of the passivation film formed by solvent decomposition and the precipitation of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . The addition of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  to a solution of 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{MA}$  (1:3, v/v) resulted in a decrease in the initial irreversible capacity and it was due to the suppression of the solvent decomposition on the electrode surface.

**Keywords:** Li-ion battery, initial irreversible capacity,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  additive

### 1. 서 론

리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소전극은 초기 충전과정 동안에 전극/전해질 계면에 solid electrolyte interface (SEI)[1]가 형성되는데 이러한 SEI의 성분과 여러 가지 인자들은 전체적인 셀 성능에 영향을 미치게 된다[2-4]. 특히 탄소재료 중 결정구조가 발달한 흑연계의 경우 전해액에 더욱 민감하여 propylene carbonate (PC) 등을 사용하였을 때 리튬 이온과 용매의 공동삽입으로 인한 결정격자의 파괴가 SEI 형성 시에 나타나게 됨에 따라 용량의 현저한 감소가 따르게 된다[5-7]. Aurbach와 Yair 등의 연구에 따르면 Figure 1에서와 같이 용매 분해에 의해 생성된 피막의 특성은 사용된 용매에 따라 다르게 나타남을 보고하고 있다. 생성된 피막의 성격이 Figure 1(a)처럼 조밀하고

IR drop이 낮은 피막 일수도 있고, Figure 1(b)처럼 카본 표면이 부분적으로 파괴되어 생긴 입자들과 용매분해 생성물로 이뤄진 피막일 수도 있으며, Figure 1(c)처럼 피막이 용매에 불안정하여 용액 속으로 떨어져 나갈 수도 있다. 즉, 초기 충전 과정에서 용매분해로 인해 형성된 피막이 계속되는 사이클 동안 총방전 용량에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

용매분해는 전지의 용량을 감소시키는 비가역 반응이지만, 그 생성물의 침전으로 카본 전극 표면에 형성된 피막은 전자에 대해서는 부도체로서, 이온에 대해서는 전도체로서 작동하기 때문에 계속된 용매 분해 반응을 억제시킬 수 있다[1]. 그러므로 용매분해 반응은 어느 정도는 필연적이다. 물론 이러한 용매분해 반응을 인위적으로 억제시키려는 많은 연구 결과들도 있다[9-14]. 용매분해 반응이 카본 전극 속으로 리튬이 삽입되는 전위에서 일어나면, 카본 전극이 박리되는 현상을 관찰할 수 있다. 이것은 용매분해 반응이 단순한 표면반응이

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: ykchoi@chonnam.ac.kr)

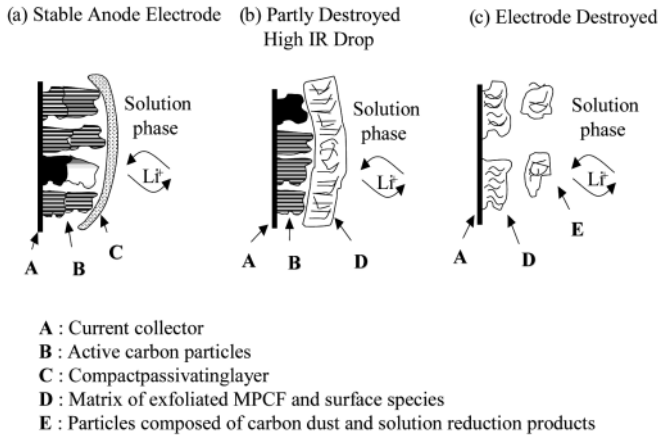


Figure 1. Schematic description of the three cases of passive film on carbon anode surface.

아니라 리튬과 함께 공동삽입(co-intercalation)된 후 분해반응이 전개되기 때문이다. 따라서 용매분해 반응은 리튬이 삽입되는 전위(보통 0.3 V 이하)보다 훨씬 높은 전위에서 진행되어야 한다.

본 연구는 앞선 연구에서[16] 선택한 가장 적절한 혼합비인 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비)에 피막의 주성분 중 가장 낮은 저항을 가지는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가시켜 전해질/전극 계면에서의 비가역적 반응을 억제하는 효과적인 피막을 형성시키고자 하였다. 이러한 연구를 위하여, 시간대 전압법, 순환 전압-전류법, 임피던스법, 그리고 전자 현미경법 등이 사용되었다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정용 전지(Cell)의 구성

Kawasaki Mesophase Fine Carbon (KMFC) 전극은 KMFC 파우더와 이를 고정하기 위한 결합제(polyvinylidene fluoride PVDF, 99.9%, Kynar) 그리고 전자 전도성을 향상시키기 위한 도전제(KS-15)로 구성되며, 이들 3종의 재료를 분산용매(N-methylpyrrolidone NMP, 99.7%, ISP)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 cell은 sandwich-type의 밀착식으로 구성된 2전극 시스템이고, 상대전극이 기준전극의 역할을 겸하고 있다.

### 2.2. 전해질 제조

본 연구에 사용된 전해질은 ethylene carbonate (EC; Junsei chemical, 98%)와 methyl acetate (MA; Aldrich, battery grade)를 부피비율(1 : 3)로 혼합한 용액을 용매로 하고, lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>; Aldrich, battery grade)의 전해질염을 넣어 1.0 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비)를 제조한 후, 첨가제로서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aldrich, 99.9%)를 포화시켜 장시간 교반 후, 상층의 맑은 액만을 취하여 테스트 하였다.

### 2.3. 전기화학적 측정

KMFC 전극에 대한 전형적인 충·방전 실험은 WonATech사의 WBCS 3000 battery cyler를 이용했다. 정전류에서 충전과정(inter-

calation)은 0.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)까지, 방전과정(deintercalation)은 2.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)까지로 전압범위를 제한하였다. 이때 인가한 전류밀도는 0.5 mA/cm<sup>2</sup>이었다. 순환 전압-전류 실험을 위하여 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<sup>+</sup>)까지 측정하였다. 교류 임피던스 실험은 EG&G PAR M5210 Lock-in Amplifier를 EG&G PAR M273A potentiostat/galvanostat와 연결하여 사용하였다. Impedance 측정과 분석을 위한 programing software는 M398을 PC와 연결하여 제어하였다. 이때 impedance analyzer의 frequency range는 100 kHz ~ 10 mHz였으며, 교류신호의 진폭은 5 mV로 하였다. 모든 교류 impedance 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.

### 2.4. 분광학적 측정

KMFC 전극표면에 초기 충전과정동안 용매분해로 인해 생성된 피막의 화학적 조성을 확인하기 위해 EDX (Energy Dispersive X-ray, Noran S II 1609)을 사용하여 분석하였다. 측정 전처리 과정으로 충전된 KMFC 전극의 표면에 묻어있는 전해질 염을 제거하기 위해 순수 MA를 사용하여 깨끗이 씻어낸 후 약 24 h 동안 Ar 대기상태 실온에서 건조시켰다. 피막의 두께와 형태를 확인하기 위해 전자현미경법(SEM, JSM-5400, JEOL)을 사용하여 KMFC 전극의 형태를 확인하였다. 또한, 1<sup>st</sup> 충전 후 리튬 이온 삽입에 의한 전극의 결정화도를 확인하기 위해 XRD (X-ray Diffraction, Rigaku D/max-1200)를 측정하였으며, 전처리 과정은 동일하다.

## 3. 결과 및 고찰

초기 비가역 반응들을 억제하기 위해, 앞선 연구[16]에서 선택된 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비) 전해질에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가한 후 3.0 V ~ 0.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위영역에서 1 mV/sec의 전압변환율로 순환 전압-전류 실험을 수행하였다. Figure 2는 용매분해가 초기 1<sup>st</sup> 사이클에서만 일어나고 그 이후부터는 일어나지 않음을 확인하고, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 전해질에서의 용매분해와 비교하기 위해 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비) 전해질에 대해 2<sup>nd</sup> 사이클까지 수행한 순환 전압-전류 곡선이다. 2<sup>nd</sup> 사이클까지 순환 전압-전류법을 수행한 결과, 1<sup>st</sup> 사이클에서 나타나는 EC와 MA에 의한 분해 피크가 두 번째 사이클에서 나타나지 않았음을 통해 첫 사이클에서 안정한 피막이 형성되어 더 이상의 용매분해 없이 Li<sup>+</sup>의 삽입/탈삽입이 이루어짐을 알 수 있었다. Figure 3은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때를 비교한 순환 전압-전류 곡선이다. 여기에서 알 수 있듯이 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하였을 경우 2.2 V와 0.6 V에서 발생하는 비가역적인 용매분해 피크가 관찰되지 않았다. 이를 통해 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 초기 첫 사이클의 용매분해를 억제해줄 수 있음을 확인할 수가 있었다.

이러한 억제효과가 충방전 용량에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위해 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 일정전류로 충방전 실험을 수행한 결과 순환 전압-전류 실험과 동일하게 용매분해 현상이 사라짐을 확인할 수 있었으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비)의 경우 초기 비가역용량(IIC; 초기 충전용량 - 초기 방전용량)은 105 mAh/g이었지만, 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비)에

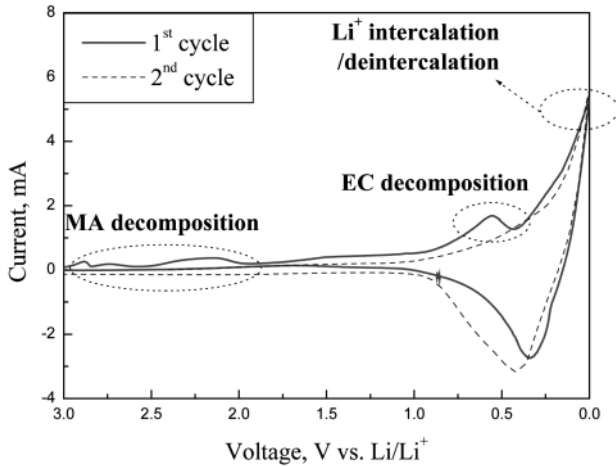


Figure 2. Cyclic voltammograms of a KMFC electrode in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v); scan rate is 1 mV/S.

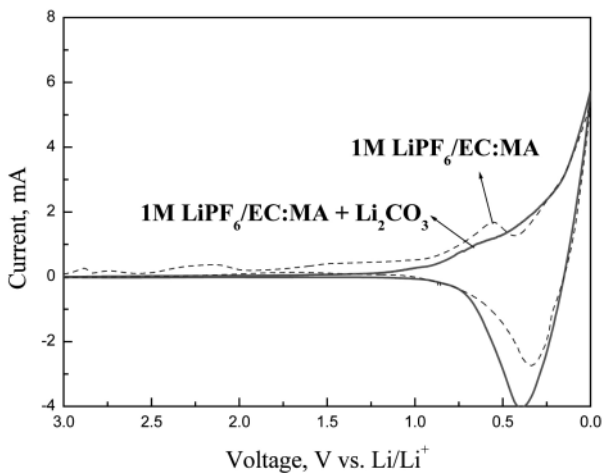


Figure 3. Cyclic voltammograms of a KMFC electrode in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v) and in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v) with added Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. scan rate is 1 mV/S.

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가한 경우의 초기 비가역 용량은 55 mAh/g으로 두 배 가까이 줄어들었음을 알 수 있었다. 이는 결국 용매분해로 생성되는 피막의 주성분인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 미리 첨가시켜 카본전극 표면에 안정한 필름을 형성시켜줌으로써 용매분해를 억제하였고 이로 인하여 초기 비가역 용량의 감소로 인한 전체적인 용량의 증가를 가져왔다고 할 수 있다.

위의 결과에 미루어, 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비) 전해질 용액을 기본으로 하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가시킨 경우와 비교하기 위해 1<sup>st</sup> 충전 전위를 변화시키면서 EC와 MA의 용매분해로 형성된 피막의 저항과 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가에 의해 개선되었을 전해질의 저항을 측정하였다.

1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비) 전해질 용액에서 1<sup>st</sup> 충전 전위에 따라 측정된 임피던스 데이터를 Figure 5(a)에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 일정 주파수에 대한 임피던스 값과 반원에서의 위치가 변화하고 있다. 용액저항의 값은 전 영역에서 거의 일정하게 관찰되었고, 전하 이동 저항은 Li<sup>+</sup>이 삽입되어감에 따라 감소하였다. SEI 피막 형성이 없는 시점을 경계로, Li<sup>+</sup>이 피막 속으로 삽입하여 이온 전도도가 향상되어감에 따라 저항이 감소하였다. 만약, 안정한 SEI가

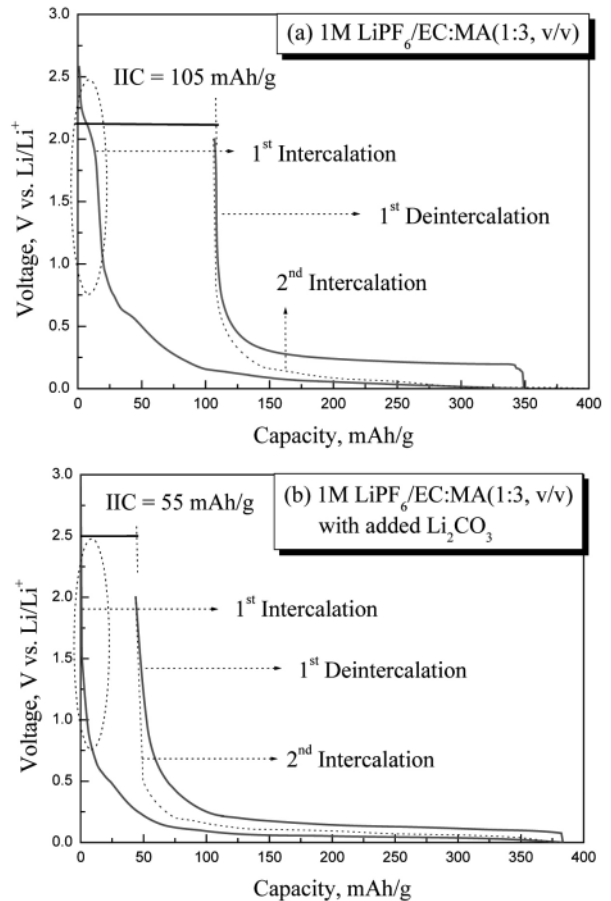


Figure 4. Voltage-capacity profile of a KMFC electrode in (a) 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v) and (b) 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v) with added Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Current density is 0.5 mA/cm<sup>2</sup>.

형성되었다면 0.5 V 이하의 전위영역에서는 피막의 저항 값이 거의 변화가 없어야 할 것이다.

Figure 5(b)는 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비) 전해질에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가시킨 후, 1<sup>st</sup> 충전 전위를 변화시키면서 관찰한 임피던스이다. 용액저항과 전하 이동 저항의 변화는 첨가되어지지 않은 경우와 유사한 경향을 가졌다. 그러나 저항이 낮은 피막 성분중의 하나인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가로 인해 1.0 V에서부터 일정한 피막 저항을 가짐을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 앞의 충전 용량 결과와 잘 일치함을 보여주는데, 피막의 저항이 작은 값을 갖는 것으로 보아 피막이 좀더 안정하고 조밀하여 충전 용량의 증가를 가져왔다고 할 수 있다.

이처럼 초기 충전 과정 동안 Li<sup>+</sup>이 삽입되기 전에 용매의 분해에 의해서 형성되는 피막이 조밀하게 형성되면 Li<sup>+</sup>이 용매화된 상태로 카본 층 사이로 들어가는 공동삽입을 막아주기 때문에 카본 층간 거리를 크게 손상시키지 않게 할 수 있다. 그래서 충전 용량을 크게 유도시킨다. 하지만, 형성된 피막이 조밀하지 않고 부분적으로 파괴되어 있으면 공동삽입을 막을 수 없어서 카본 층을 손상시키게 된다. 또 이런 피막은 큰 IR drop을 갖고 있어서 Li<sup>+</sup>의 삽입을 방해한다.

Figure 6에 용매분해 반응과 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가로 형성된 피막의 조밀성을 알아보기 위해 1<sup>st</sup> 충전 후 KMFC 전극 표면의 XRD 데이터를 비교하였다. 결과를 보면, Figure 6(a)와 Figure 6(b) 모두 25° 근처에서 카본의 전형적인 (002) 피크를 보여주고 있으며 카본 구조의 파괴에

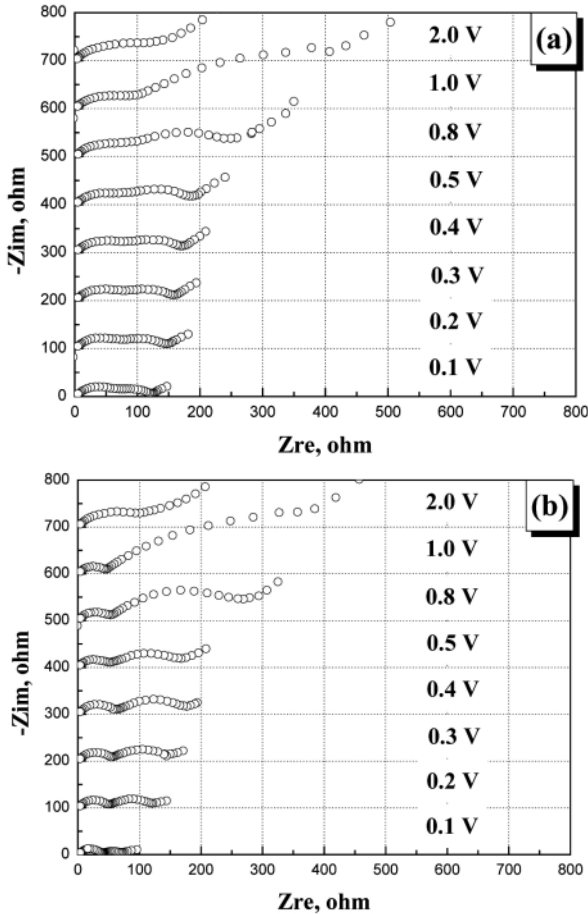


Figure 5. Impedance spectra measured at potential steps (a) in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v) and (b) in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v) with added Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> during the initial charge. Frequency range is 100 kHz~0.01 Hz.

대한 흔적을 찾아볼 수는 없었다. 다만 (b)의 경우, (002) 피크 옆에 또 하나의 피크를 보여주고 있는데 이는 JCPDS를 통해 확인한 결과 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의한 피크라고 확인할 수 있었다. 즉, 혼합 전해질에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가시킴으로 인해 용매분해 이전에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 카본 전극 표면에 흡착되어서 생긴 결과로 여겨진다. 이는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 흡착 시 카본의 구조에 영향을 주지 않으면서 Li<sup>+</sup>이 가장 원활하게 이동할 수 있는 환경을 만들어줬다고 할 수 있으며 임피던스 결과와도 일치한다.

이를 좀더 자세히 알아보기 위해, 용매분해와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가에 의해 KMFC 전극 표면 위에 형성된 SEI가 어떠한 성분들로 이루어져 있는지를 확인하고자 0.0 V까지 충전시킨 KMFC 전극을 EDX법을 사용하여 분석하였다.

Figure 7은 (a) 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비)와 (b) 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, 부피비)+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전해질 용액을 이용하여 충전시킨 KMFC 전극 표면을 분석한 EDX 데이터이다. 이미 문헌[15]에서 용매분해로 인해 형성된 피막성분은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ROCO<sub>2</sub>Li, LiF, Li<sub>2</sub>O, 그리고 LiOH 등이라고 보고 된 바 있다. Figure 7의 그래프에서 탄소(C)는 KMFC 전극과 용매분해 생성물들에 포함된 양일 것이다. 산소(O)는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ROCO<sub>2</sub>Li, Li<sub>2</sub>O, 그리고 LiOH 와 같은 분해 생성물에 포함된 양이다. 그리고 인(P)과 플루오르(F)의 경우는 염으로 사용되는 LiPF<sub>6</sub>의 분해 생성물들이다. 이러한 모든 것을 종합해 볼 때, 혼합 전해질

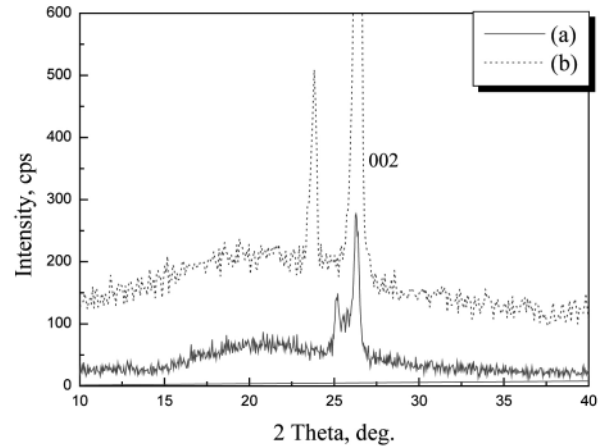


Figure 6. XRD patterns of a KMFC electrode after the initial charge in an electrolyte (a) without and (b) with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

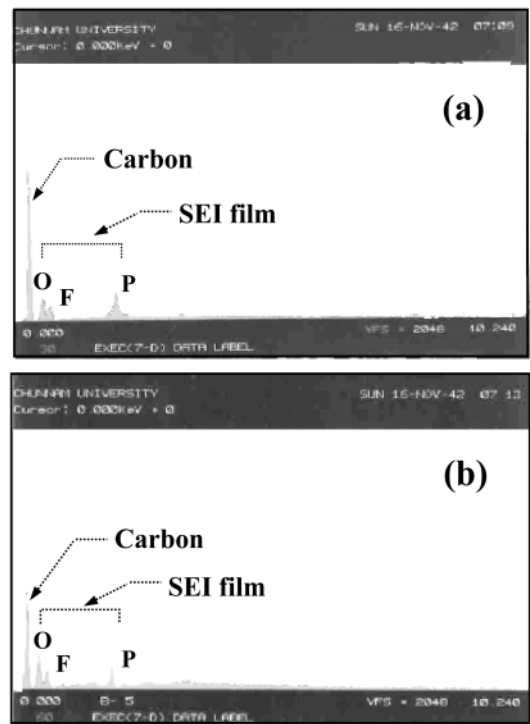


Figure 7. EDX data of a KMFC electrode after the initial intercalation in (a) 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v) and (b) 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : MA (1 : 3, v/v) with added Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

에 의해 생성된 피막은 여러 가지 복합성분으로 이루어져 있음을 알 수가 있다. Figure 7의 (a)와 (b)에서 크게 차이를 보이는 점은 산소의 양이다. Figure 7(b)의 경우 (a)에 비해 산소의 양은 증가하고 탄소의 양은 감소함을 보여주고 있는데, 이는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가시킴으로 인한 산소의 양의 증가로 볼 수 있다. 또한 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 용매분해 이전에 카본 전극 표면에 흡착됨으로써 용매분해로 생성되는 ROCO<sub>2</sub>Li와 같은 유기성 피막 성분의 생성을 억제하였기 때문에 일어난 결과로 볼 수 있다. 즉, 충전전 곡선과 순환 전압전류 곡선으로 미루어 볼 때, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가된 전해질의 경우는 용매분해가 억제되었으므로 SEI 성분의 대부분은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O와 같은 효과적인 피막 성분들이 주가 되었다

고 볼 수 있다.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가되지 않은 경우와 첨가된 전해질 용액에서 1<sup>st</sup> 충전 후에 KMFC 전극의 입자를 전자현미경으로 확인한 결과, 두 경우 모두 용매 분해 또는 흡착에 의해 형성된 생성물들이 이들을 둘러싸고 있음을 확인할 수 있었고,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가된 경우가 좀더 피막을 유연하고 조밀하게 둘러싸고 있었다. 결과적으로 앞에서 언급했던 전해질들의 용매분해 반응이  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 첨가함에 따라 억제되고,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 물리적 흡착으로 인해 SEI를 형성시켜 전도성을 향상시킴으로써 용량의 향상을 가져왔다고 여겨진다.

#### 4. 결 론

리튬-이온 전지의 초기 충전과정 중에 발생하는 피할 수 없는 용매 분해 반응을 인위적으로 억제하고자 용매 분해에 의해 생성되는 주된 성분중의 하나인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 전해질에 첨가시켜 피막의 전기화학적 성질을 관찰하였다. 순환 전압-전류법에서 보여 지던 초기 용매 분해 환원 피크가 사라진 것을 확인하였고, 시간대 전압법에서도 역시 초기 충전 시 용매 분해에 의해 보이던 평탄전위가 보이지 않았다. 또한, 임피던스를 측정할 결과, 초기 용매 분해 전위 이전의 전위에서  $\text{Li}^+$ 이온의 삽입 완료까지 일정한 저항이 유지됨을 통해 전해질/전극 계면에 전도성이 우수한 피막이 형성되었음을 확인하였다. 이 피막이  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 에 의한 것인지를 좀더 명확히 하기 위해 전자현미경법, XRD, 그리고 EDX를 이용하여 수행한 결과,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 용매 분해 전위 이전에 KMFC 전극 표면에 물리적 흡착에 의해 피막을 형성하고 있음을 확인하였다. 결과적으로 혼합 전해질에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가는 전해질 내의  $\text{Li}^+$ 의 전도도를 증가시키고, KMFC 전극 표면에 전도성이 좋은 조밀한 피막을 형성하여 비가역적 용매 분해 반응을 억제 시킬 뿐만 아니라  $\text{Li}^+$ 의 전하이동 저항이 줄어 충방전 용량의 증가를 이끌었다고 할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 ‘나노소재

기술개발사업단’의 지원(과제번호: M105K0010019-06K1501-01910)으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher, *J. Power Sources*, **54**, 228 (1995).
2. D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, and P. Aped, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 451 (1992).
3. U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundger, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **138**, 2207 (1991).
4. M. Kikuchi, Y. Ikezawa, and T. Takamura, *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 451 (1995).
5. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid (Youngman), Y. Carmeli, M. Babai, and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 603 (1994).
6. T. Abe, N. Kawabata, Y. Mizutani, M. Inaba, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A257 (2003).
7. M. Egashira, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **124**, 237 (2003).
8. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2882 (1995).
9. Y. Ein-Eli, S. R. Thomas, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1159 (1997).
10. T. Osaka, T. Momma, Y. Matsumoto, and Y. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1709 (1997).
11. M. Winter, R. Imhof, F. Joho, and P. Novk, *J. Power Sources*, **81**, 818 (1999).
12. Y.-K. Choi, K.-I. Chung, W.-S. Kim, Y.-E. Sung, and S.-M. Park, *J. Power Sources*, **104**, 132 (2002).
13. K.-I. Chung, J.-G. Park, W.-S. Kim, Y.-E. Sung, and Y.-K. Choi, *J. Power Sources*, **112**, 626 (2002).
14. W.-S. Kim, K.-I. Chung, J.-H. Cho, D.-W. Park, C.-Y. Kim, and Y.-K. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 699 (2003).
15. D. Aurbach and A. Zaban, *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 155 (1993).
16. D.-W. Park, W.-S. Kim, D.-U. Son, S.-P. Kim, and Y.-K. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 183 (2006).