

## 활성탄/리튬티탄산화물 커패시터의 전기화학적 특성에 미치는 비닐에틸렌카보네이트의 영향

권용갑<sup>†,††</sup> · 최호석<sup>†,††,†††,\*</sup> · 이중기<sup>†</sup>

<sup>†</sup>한국과학기술원 에너지융합센터, <sup>††</sup>충남대학교 녹색에너지전문대학원, <sup>†††</sup>충남대학교 화학공학과

(2012년 8월 14일 접수 : 2012년 8월 30일 채택)

## Effect of Vinyl Ethylene Carbonate on Electrochemical Characteristics for Activated Carbon/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Capacitors

Yong Kab Kwon<sup>†,††</sup>, Ho-Suk Choi<sup>†,††,†††,\*</sup>, and Joong Kee Lee<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Center for Energy Convergence, Korea Institute of Science and Technology

<sup>††</sup>Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University

<sup>†††</sup>Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

(Received August 14, 2012 : Accepted August 30, 2012)

### 초 록

비닐에틸렌 카보네이트(VEC: vinyl ethylene carbonate)를 전해질 첨가제로 사용했을 때 하이브리드 커패시터(hybrid capacitors) 전극에서 나타나는 전기화학적 특성변화에 대해서 고찰하였다. 하이브리드 커패시터는 양극은 활성탄(AC : activated carbon) 음극은 리튬티타늄옥사이드(LTO: Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)를 사용하였고, 전해질로서는 에틸렌 카보네이트(EC: ethylene carbonate): 디메틸 카보네이트(DMC: dimethyl carbonate) : 에틸메틸 카보네이트(EMC : ethyl methyl carbonate)를 사용하였고, 염으로 육불화인산리튬(LiPF<sub>6</sub>: lithium hexafluoro phosphate)을 사용하였다. 전극 표면의 산소관능기 그룹을 제거하고, 표면을 환원시킴으로써 전극에 안정성을 향상시킨다고 알려진 VEC의 첨가량에 따른 전기화학적 특성을 평가하였으며, 0.7%(부피비)의 VEC첨가시, 가장 우수한 전기화학적 특성을 얻을 수 있었다. 0.7% 이상 첨가하였을 경우, 오히려 부반응 증가로 전기화학적 성능이 감소하였다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 결과로부터 LTO 전극에서 VEC가 첨가되지 않은 전해질에 비해 LiF가 감소한 것을 확인 할 수 있었다. VEC가 첨가되지 않은 전해질은 2500 사이클 후, 43.2 %의 용량 유지를 나타냈지만, 최적화된 VEC 첨가를 통하여 82.7 %의 높은 용량을 유지하는 특성을 가진 하이브리드 커패시터를 얻을 수 있었다.

**Abstract :** We employed the vinyl ethylene carbonate (VEC) as an electrolyte additive and investigated the effect of the electrolyte additive on the electrochemical performance in hybrid capacitor. The activated carbon was adopted as cathode material, and the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> oxide was used as anode material. The electrolyte was prepared with the LiPF<sub>6</sub> salt in the mixed solvent of ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), and ethyl methyl carbonate(EMC). We evaluated the electrochemical performance of the hybrid capacitor with increasing the amount of the VEC electrolyte additive, which is known as the remover of oxygen functional group and the stabilizer of the electrode by reducing the surface of electrode, and obtained the superior performance data especially at the addition of the VEC electrolyte additive of around 0.7

\*E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

vol%. On the contrary, the addition of the VEC more than 0.7 vol% in the electrolyte leads to the degradation in electrochemical performance of hybrid capacitor, suggesting the increase of the side reaction from the excessive VEC additive. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that the addition of the VEC suppressed the formation of LiF component, which is known as the insulator, on the surface of electrode. The optimized addition of VEC exhibited the improved capacity retention around 82.7% whereas the bare capacitors without VEC additive showed the 43.2% of capacity retention after 2500 cycling test.

**Keywords :** Vinyl ethylene carbonate, Activated carbon, LTO, Hybrid capacitor, Electrolyte additive

## 1. 서 론

최근 대체 에너지 수급으로 인해 여러 가지 신재생 에너지의 연구가 진행되고 있으나 신재생 에너지들은 에너지 수급이 일정하지 않아 에너지 공급에 차질을 가져오고 있다. 신재생 에너지들의 원활한 통제 및 공급을 위해서는 smart grid 와 연계가 필연적이라고 볼 수 있다.<sup>1)</sup> 따라서 신재생에너지들에 의해 생산되는 에너지를 안정적으로 저장 할 수 있는 장치들의 개발이 필요하다.

에너지 저장 장치의 대표적인 예로써 이차전지(secondary battery) 와 슈퍼커패시터(super capacitor) 가 있다. 이차전지는 대표적인 에너지 저장 장치로 Ni-Cd전지,<sup>2)</sup> lithium ion battery 등 높은 에너지 밀도와 낮은 자가방전 속도를 가지고 있으며, 넓은 범위의 온도에서 사용 할 수 있는 장치이다.<sup>3-5)</sup> 그러나, 이러한 이차전지들은 느린 충/방전 속도로 인해 빠른 에너지의 수급과 공급에 적합하지 않은 단점을 갖고 있다.

슈퍼커패시터는 빠른 충방전 속도, 긴 수명, 안정적인 가역성과 고출력 밀도를 가진 에너지 저장체이나 이차전지에 비해 낮은 에너지 밀도를 갖고 있는 한계성 때문에 그 단점을 보완하고자 하는 연구들이 진행되고 있다.<sup>6,7)</sup>

이 두 저장장치의 단점을 보완하고, 장점을 유지하고자 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor) 라는 에너지 저장장치의 연구가 진행되고 있다. 이는 에너지 밀도를 기존의 커패시터보다 향상시킬 수 있고, 긴 수명과 빠른 충/방전 속도를 얻을 수 있는 장점이 있기 때문이다. 하이브리드 커패시터는 여러 방법을 사용하여 제작 할 수 있는데 그 중 하나의 방법으로는 한쪽 전극을 리튬 이차전지용 전극물질을 사용하여 제작하는 방법이 있다.<sup>8-16)</sup> 가장 초기에 연구된 하이브리드 커패시터는 activated carbon (AC)과 graphite를 혼용하여 사용한 커패시터이나 graphite의 느린 충/방전 속도와 전해질의 반응으로 생성되는 solid electrolyte interface (SEI) 막과 열에 의해 그 성질이 변하는 단점으로 인하여 커패시터용으로 사용하기에 불편한 점

이 많았다.<sup>17)</sup> 반면  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO)는 battery에 사용되는 음극 활물질로써 빠른 충/방전 속도와 안정적인 가역성을 가진 물질이고, 충/방전 시 일어나는 부피의 팽창이 거의 없는(zero strain) 물질이며, 반응 구간이 1.55 V로 일반적인 음극 활물질인 graphite에 비해 매우 높은 반응 구간을 가져 전해질과 리튬의 반응이 거의 없는 물질이라 할 수 있다.<sup>18-22)</sup>

Vinyl ethylene carbonate (VEC)는 battery에서 사용되는 전해질 첨가제로써 주된 용도는 전해질과 전극의 반응, 특히 음극과의 반응에 참여하여 음극 표면에 고른 SEI 막의 생성을 도와 충/방전의 안정성에 기여하는 물질로 알려져 있다.<sup>23-25)</sup>

이러한 특성을 가진 VEC는 battery 연구에서는 많이 사용되어 왔고 많은 보고가 있었으나, 커패시터에서는 아직 사용된 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는 activated carbon과 LTO를 전극으로 사용하는 하이브리드 커패시터에 VEC를 적용하였고, 사전실험을 실시한 결과 VEC의 첨가가 activated carbon과 LTO 기반 하이브리드 커패시터의 안정성 향상에 효과를 보여주어 본 연구를 실시하게 되었다.

## 2. 실험

양극은 활물질로 activated carbon (AC, Kuraray co. Ltd.)을 사용하여 도전제로 DB-100을 사용하고, 바인더로는 PVdF를 사용하여 슬러리를 만들었고, 음극은 활물질로  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO, Aldrich)를 사용하여 도전제로 DB-100을 사용하고, 바인더로 PVdF를 사용하여 슬러리를 만들었다. 양극물 질은 Al foil에 200  $\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하고, 음극 활물질 슬러리는 Al foil에 120  $\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하였다. 80°C에서 2시간 건조하고,  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  로 전극을 성형하여 120°C의 온도에서 건조 후 두께의 70-80% 정도가 되도록 압연을 실시하였다. 이후 80°C 진공오븐에 4시간 건조한 뒤 전지를 제조하였다. 전해질로는 ethylene carbonate (EC, Panax Etec), ethylmethyl carbonate (EMC, Panax Etec), dimethylene carbonate (DMC, Panax Etec)를 부피비로 1:1:1로 혼합한 용액에 lithium

hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ , Panax Etec)를 염으로 사용하여 제조하였으며, vinyl ethylene carbonate (VEC, 후성)를 부피비로 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1.0%를 첨가하였다. 제작된 전지는 충/방전 테스트 장비 (Won A tech series 2000)를 사용하였고, 충/방전 특성은 1.5~3.5 V의 전위범위에 충/방전 속도를 10 C로 하여 충/방전을 실시하였다. cyclic voltammogram 테스트는 1.5~3.5 V의 전위범위에서 주사 속도를 0.5 mV로 주사하였다. 전극에 걸리는 저항은 electrochemical impedance spectrometry (EIS, Schlumberger SI 1286)를 사용하여 주파수 범위는  $0.01 \sim 10^6$  Hz, 진폭은 5 mV로 설정하여 측정하였고, 전극의 표면은 scanning electron microscope (SEM, Hitachi S-4100)을 사용하여 관찰하였다. 전극표면 특성분석을 위해서는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, PHI 5000 VersaProbe)을 사용하였다. XPS 데이터 분석은 multipak (Version 6.1 A)을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

LTO는 1.55 V 영역에서의 반응 구간을 제외하고는 빠른 속도로 전위가 떨어지기 시작하며, AC는 전위의 상승함에 따라 화학적 반응이 없기에 반응구간이 없는 직선적인 모습을 나타낸다. Fig. 1은 1.5~3.5 V에서 완전지 실험 시 각 전극이 어떻게 반응 할지 예상한 결과이다. N/P 비율에 따라 음극을 더 크게, 양극을 음극보다 작게 제조하였다.

AC/LTO 커패시터에 VEC의 첨가량에 따라 전기화학 특성이 어떻게 변하는지 확인 하기 위해 전해질을 제조하여 그 충/방전 특성을 Fig. 2에 도시하였다. 500 회까지의 충/방전 수명 특성을 보면 VEC가 첨가

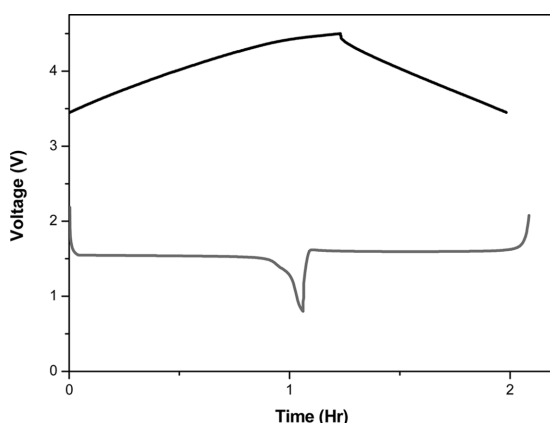


Fig. 1. Prediction of electrochemical behavior at AC/LTO capacitor.

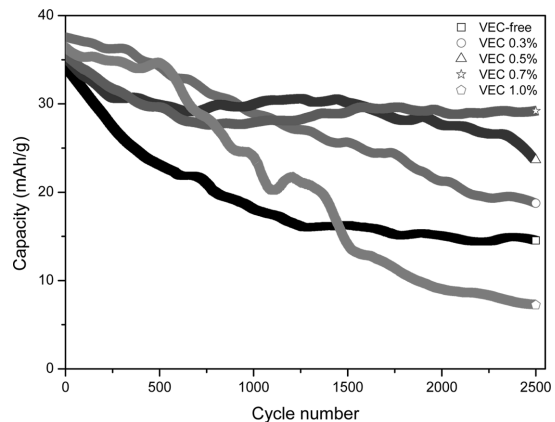


Fig. 2. Cyclic performance of AC/LTO hybrid capacitors with or without VEC additive. The cells were cycled with a constant current of 10 C.

된 전해질의 충/방전 수명 특성이 VEC가 첨가되지 않은 전해질에 비해 용량의 감소가 적은 것으로 보아 VEC 첨가가 충/방전의 안정성 향상에 효과가 있는 것을 확인 할 수 있었다. VEC가 첨가되지 않은 전해질은 충/방전이 시작되면서부터 2000번의 충/방전이 될 때까지 큰 폭의 용량 감소를 보인 반면, VEC가 첨가된 전해질은 500회의 충/방전 이후부터 VEC 첨가량에 따라 각각 상이한 수명 특성을 보여주었다. VEC 0.3%의 경우 VEC가 첨가되지 않은 것 보다는 더 좋은 수명 특성을 보이고 있으나 다른 조건들에 비해 지속적이면서 큰 폭의 용량 감소를 보이고 있다. VEC가 가장 많이 첨가된 1.0%는 500회의 충/방전까지는 5개의 조건 중에 가장 좋은 충/방전 수명 특성을 보여주었으나, 그 이후 급격한 용량의 감소와 불안정한 모습을 보이며, 2500회의 충/방전이 끝났을 때는 VEC가 첨가되지 않은 전지보다 더 적은 용량을 가지는 것을 확인할 수 있었다. VEC 0.5%의 경우 2000회의 충/방전 이후 빠른 용량의 감소를 보였으나, VEC 0.7%는 2500회의 충/방전이 진행되는 동안 가장 안정적인 충/방전 수명 특성을 보여주었다. 따라서, VEC 첨가의 가장 좋은 조건은 0.7% 첨가임을 알 수 있었다. Fig. 3는 VEC를 첨가하지 않은 전해질과 VEC 0.7% 첨가한 전해질의 voltage profile을 첫 번째 충/방전 특성과 2500번째의 충/방전 특성에 대해서 각각 나타낸 것이다. 두 전해질을 포함한 전지들은 첫 번째 충/방전에서는 충전 곡선과 방전곡선이 서로 비슷한 형상을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 2500 번째에서 VEC 첨가 유무에 따른 충전 곡선을 보게 되면 VEC가 첨가되지 않은 전해질은 VEC가 첨가된 전해질에 비해 충전 시작 전압이 더 높고, 곡선의 기

울기가 더 크게 기운 것을 확인 할 수 있었다. 방전 곡선에서는 더 큰 차이를 보여주고 있었는데, VEC가 첨가된 전해질은 첫 번째 방전곡선과 비교해서 크게

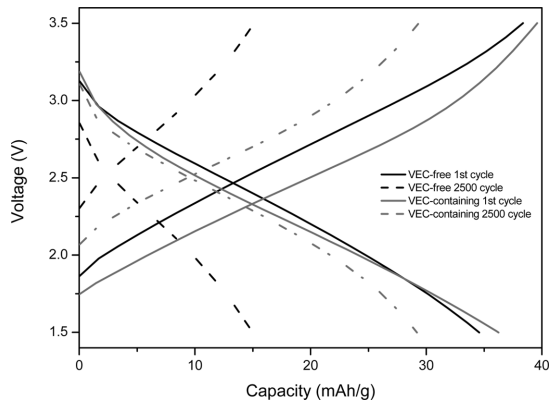


Fig. 3. The voltage profiles of AC/LTO hybrid capacitors with or without VEC additive. straight line: 1<sup>st</sup> cycle, dot line: 2500<sup>th</sup> cycle.

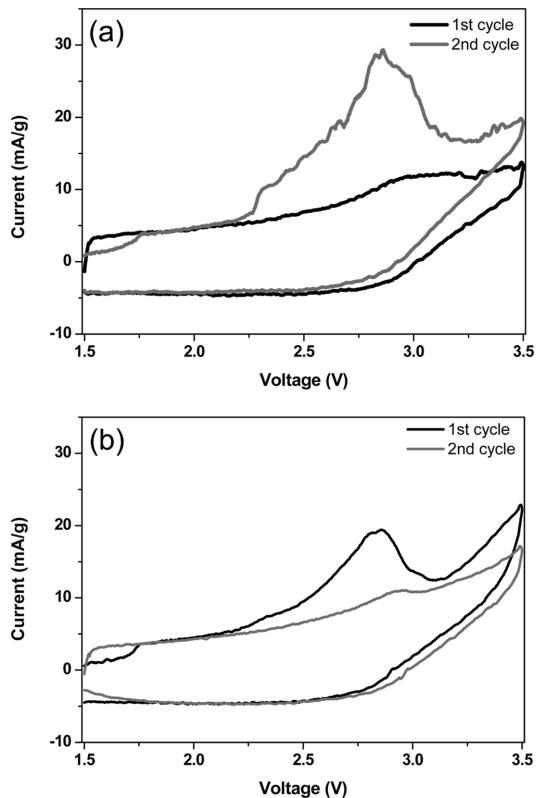


Fig. 4. Cyclic voltammograms of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> cycle measurements in the indicated electrolytes of (a) VEC-free, (b) VEC-containing.

달라지지 않은 방전곡선을 나타내고 있지만, VEC가 첨가되지 않은 전해질에서는 첫 번째 와 2500 번째의 방전곡선이 시작점과 기울기가 크게 달라진 것을 확인 할 수 있었다. 이 그래프로 보아 VEC가 첨가되지 않은 전해질의 경우 전지에 걸리는 분극이 크게 증가 함은 물론 충전 후의 전압 강하와 방전 후 생기는 과전압이 매우 커지는 현상이 나타나지만, 이러한 현상들이 VEC가 첨가됨으로써 분극이 작아지고 과전압의 폭이 감소하여, 전압 강하를 억제해주는 역할을 하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4에서는 충/방전 기기로 CV 2회 측정 결과를 도시하였다. VEC가 첨가되지 않은 전해질과 VEC가 첨가된 전해질을 각 충/방전 마다 비교했을 때, VEC가 첨가되지 않은 전해질이 VEC가 첨가된 전해질에 비해 조금 더 큰 전류 값과 불안정한 형상을 보이고 있지만 전체적으로는 서로 유사한 형태로 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. VEC 첨가 유무에 따라 비교를 해보면, VEC가 첨가되지 않은 전해질은 두 번째 충/방전 보다 첫 번째 충/방전이 더

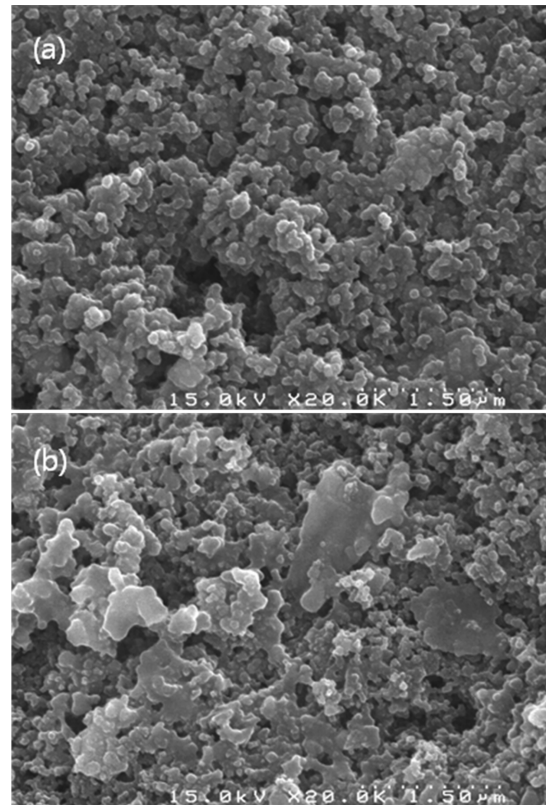


Fig. 5. SEM images of LTO anodes after cycling in different electrolytes: (a) after the 100<sup>th</sup> cycle in VEC-free electrolyte; (b) after the 100<sup>th</sup> cycle in VEC-containing electrolyte.

많은 전류 값을 가지기 때문에 처음과 두 번째의 비가역 용량이 매우 큰 것을 알 수 있다. 그러나, VEC가 첨가된 전해질에서는 형상은 비슷하나 첫 번째와 두 번째의 전류값 차이가 그리 크지 않음을 알 수 있었고, VEC 첨가가 과도한 전류의 유입을 방지해 주는 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

첨가된 VEC가 전해질 및 전극과 반응하여 전극 표

면의 형상에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 SEM 분석을 실시하였다. VEC가 첨가되지 않은 전해질과 첨가된 전해질로 만든 전지에서 음극인 LTO의 표면을 DMC를 이용하여 세척하고, 진공 오븐에 80°C의 온도로 1시간 동안 건조한 후에 SEM으로 관찰하였다. Fig. 5는 VEC가 첨가되지 않은 전해질과 첨가된 전해질의 음극인 LTO의 표면을 보여주고 있다.

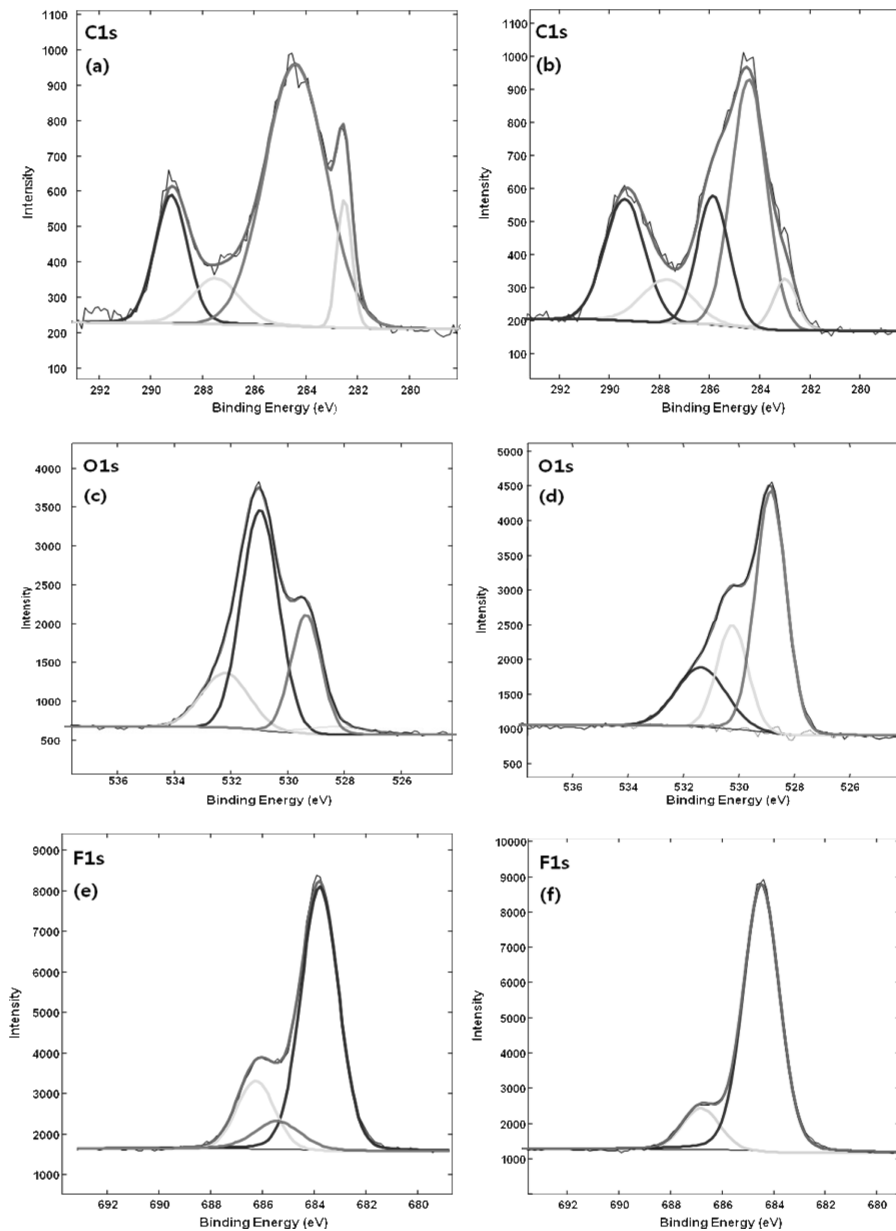


Fig. 6. C1s, O1s, F1s XPS spectra for a LTO spinel electrode after 100<sup>th</sup> cycles at 10C. (a),(c),(e) VEC-free, (b),(d),(f) VEC-containing.

예상과 다르게 두 전극의 표면형상 만으로는 어떠한 차이점도 찾지를 못하였다. 그것은 LTO의 반응 범위가 1.55 V이기 때문에 1.55 V 밑에서 반응되는 다른 전해질들보다 더 먼저 반응하여 LTO 전극 위에 일반적인 흑연에서 전해질과 리튬의 반응으로 생성되는 SEI 막이 생성 되지 않는 것으로 여겨진다.<sup>20-22</sup> 그러나, 충/방전이 진행이 되는데 전극과 전해질 사이에 반응이 없다고 생각 할 수는 없기 때문에 다른 분석 방법으로 전극 표면을 조사하였다. Fig. 6는 Fig. 5와 같은 조건으로 두 전극을 준비하여 XPS 분석을 수행한 결과이다. Fig. 6(a)와 (b)는 C1s, Fig. 6(c)와 (d)는 O1s, Fig. 6(e)와 (f)는 F1s의 peak들을 분석한 그림이다. C1s에서 VEC가 첨가되지 않은 전해질은 O-C=O (289~291.1 eV), C=O (287.5 eV), C-C (284.6 eV)와 같은 결합을 보여주며, 이 결합들은 ROCO<sub>2</sub>Li, ROLi 그리고 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 결합 들로 예측된다.<sup>26</sup> 그리고 LiC (282.5~282.8 eV)도 관찰 되었다.<sup>27</sup> 이 반응물들은 기본적으로 battery에서 SEI막을 구성하는 성분들로 알려져 있고, SEM에서 확인되지는 않았으나 LTO 표면 위에도 반응물들이 생성된다는 것을 알 수 있다. VEC가 첨가된 전해질에서는 VEC가 첨가되지 않은 전해질에서 발견된 네 가지의 결합과 C-O (285.5~285.8 eV)이라는 새로운 결합이 관찰되었고, LiC 결합이 감소한 것을 확인 할 수 있었다. O1s에서는 두 전극 모두 O=C (531~532 eV), O-C (530.5 eV), O-O (529 eV)의 결합이 관찰 되었다.<sup>28</sup> VEC 첨가 유무에 따른 결합의 변화는 O-C와 O-O의 변화인데, 이것은 vinylene carbonate (VC)를 EC에 첨가했을 때 환원 반응에서 CO와 CO<sub>2</sub> 가스의 발생이 많아진 것으로 추측해보아 VC와 비슷한 구조를 가진 VEC 역시 CO와 CO<sub>2</sub>가스의 발생으로 인해 O-C 결합 반응물보다 O-O 결합 반응물이 많아진 것으로 추측된다.<sup>29</sup> F1s 스펙트럼에서 VEC가 첨가되지 않은 전지에서는

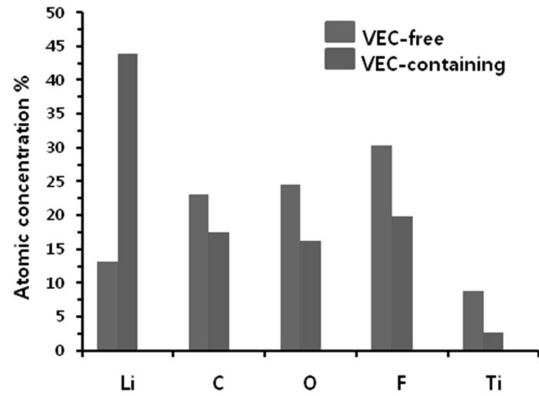


Fig. 7. The atomic concentration of various elements on LTO surface in VEC-free and VEC-containing electrolytes.

LiP<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (688 eV), LiF (685 eV), F-C (638.7 eV)가 발견되었고,<sup>30</sup> VEC가 첨가된 전지에서는 LiF의 결합이 사라진 것이 확인되었다. LiF는 절연성 무기화합물이며, 다른 전해질 반응물과 달리 전해질을 통과시켜 전해질과 전극과의 반응을 지속적으로 일으키는 물질이다.<sup>31</sup> 따라서, 전해질에 첨가된 VEC가 LiF 생성을 억제했다고 볼 수 있다.

XPS 스펙트럼의 정량 분석은 원자 감도 계수를 기반으로 수행된다. VEC가 첨가되지 않은 전해질과 VEC가 첨가된 전해질의 반응으로 생성된 부산물들의 다양한 원소 농도 비교를 Fig. 7에 나타내었다. 두 전극 위에 생성된 반응물들의 원소함유량을 보면 VEC가 첨가된 전해질이 VEC가 첨가되지 않은 전해질보다 F의 함유량이 낮은 것을 알 수 있는데 VEC 첨가로 인해 LiF생성이 억제되었기 때문이다. 또한 전체적으로 산소의 함유량도 낮아졌는데 이것은 VEC 환원에 의해 산소 관능기 그룹이 환원되기 때문으로, VEC의 첨가가 전극 전해질의 반응에 따른 부산물 생성에

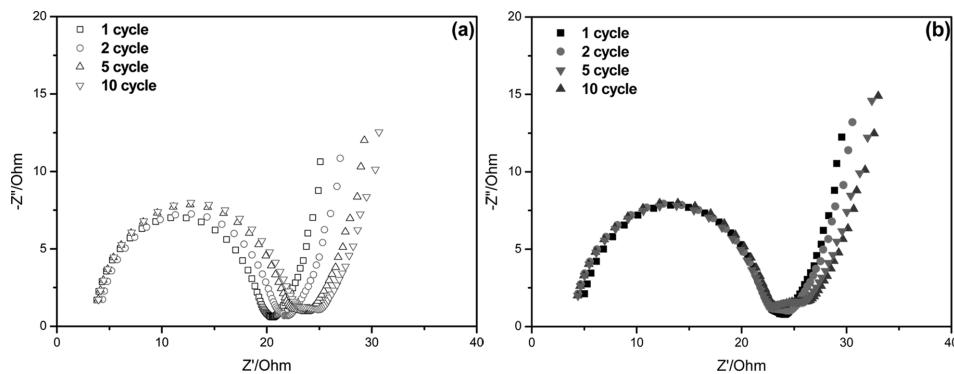


Fig. 8. Nyquist plots of LTO anodes in (a) VEC-free and (b) VEC-containing electrolytes, which represent the change of impedance spectra upon different cycling.

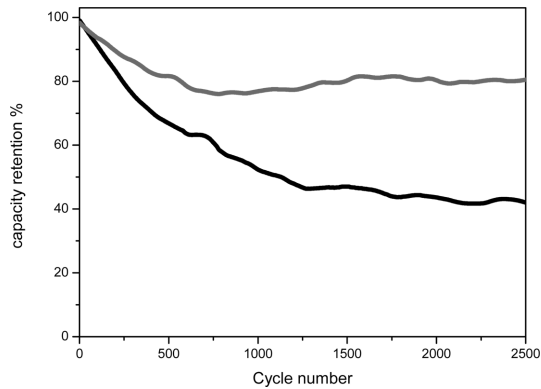


Fig. 9. Capacity retention of AC/LTO hybrid capacitors with or without VEC additive.

긍정적으로 기여한다고 볼 수 있다.

VEC의 첨가가 전해질 반응물들의 생성에 영향을 미쳤다면 전극의 저항성에는 어떠한 영향을 미쳤는지를 알아보았다. VEC가 첨가된 전해질과 VEC가 첨가되지 않은 전해질의 음극 전극을 impedance로 측정하였다. Fig. 8에서 두 전해질을 서로 비교해 봤을 때 VEC가 첨가되지 않은 전해질이 VEC가 첨가된 전해질보다 초기 충/방전 시 저항이 더 낮은 것을 알 수 있었다. 그러나, VEC가 첨가되지 않은 전해질은 충/방전이 진행 됨에 따라 그 수치가 점점 더 커지는 반면, VEC가 첨가된 전해질은 충/방전이 진행 되도 초기 저항 치에서 거의 변하지 않은 모습을 보여주고 있다. 이는 전극 계면과 전해질의 반응이 VEC가 첨가됨으로써 일정하게 유지가 된다는 것을 보여주고 이것이 충/방전의 안정성을 유지시켜준다는 것을 보여주었다. Fig. 9은 VEC가 첨가되지 않은 전해질과 VEC가 첨가된 전해질을 적용한 커패시터의 용량감소율을 나타낸 그림이다. VEC가 첨가되지 않은 전해질은 초기 용량에 비해 2500회의 충/방전 후 남은 용량이 43.2% 밖에 되지 않고 있으나 VEC가 첨가된 전해질에서는 초기 용량에 비해 2500회의 충/방전 후 남은 용량이 82.7%로 VEC가 첨가되지 않은 전해질에 비해 무려 2배 정도 높은 용량 유지를 나타내줌으로써 VEC가 안정성 특성면에서 좋은 효과를 발휘한다고 볼 수 있다.

## 5. 결 론

AC와 LTO를 기반으로 한 커패시터에 VEC를 첨가하여 그 효과를 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 하이브리드 커패시터에 VEC의 첨가는 긍정적인 효과를 미치고 있으나 그 양의 조절이 필요하고, 최적의

VEC 함량은 0.7%임을 알 수 있었다. VEC의 첨가로 인해 충/방전 진행 시 과전압의 발생과 전압 강하를 억제해주며, 극성 관능기들의 증가를 억제한다는 것을 알 수 있었다. CV 테스트에서는 충/방전 시 안정적이며, 초기와의 용량 차이가 적어 비가역 용량의 생성이 적다는 것을 알 수 있었다. SEM 분석 결과에서는 VEC 첨가 유무에 따라 전극 표면에 별다른 차이를 찾지 못하였지만, XPS 표면 분석 결과 VEC가 첨가된 전해질의 LiF의 감소가 눈에 띄게 관찰되었으며, 스펙트럼의 정량 분석에서도 F의 함량이 낮은 것을 확인 할 수 있었다. EIS에서 VEC의 첨가가 초기 저항의 증가를 불러왔으나, 충/방전 진행에 따라서는 커패시터의 안정성을 향상시킨다는 것을 확인 하였고, 이에 따라 VEC가 첨가된 전해질은 초기용량 대비 용량 유지율이 82.7%나 되었으며, VEC가 첨가되지 않은 전해질의 43.2%에 비해 약 2배에 가까운 용량을 유지 할 수 있었다.

## 참고문헌

1. E. F. Camacho, T. Samad, M. Garcia-Sanz, and I. Hiskens, 'Control for renewable energy and smart grids' The Impact of Control Technology, *Control Systems Soc.*, **69** (2011).
2. C. A. Nogueira and F. Delmas, 'New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction' *Hydrometallurgy*, **52**, 267 (1999).
3. T. OHZUKU, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakuchi, and H. Komori, 'Comparative study of  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  for 4 volt secondary lithium cells' *Electrochimica Acta.*, **38**, 1159 (1993).
4. J.-M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P. C. Warren, 'Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries' *Solid State Ionics*, **86**, 49 (1996).
5. J. Shim, R. Kostecki, T. Richardson, X. Song, and K. A. Striebel, 'Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature' *J. Power Sources*, **112**, 222 (2002).
6. M. Winter and R. J. Brodd, 'What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?' *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004).
7. A. Burke, 'R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors' *Electrochim. Acta*, **53**, 1083 (2007).
8. G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier, and T. Zheng, 'An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell' *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 930 (2001).
9. A. D. Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, and G. Amatucci, 'A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications' *J. Power Sources*, **115**, 171 (2003).

10. J. R. Dahn and J. A. Seel, 'Energy and capacity projections for practical dual-graphite cells' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 899 (2000).
11. A. Yoshino, T. Tsubata, M. Shimoyamada, H. Satake, Y. Okano, S. Mori, and S. Yata, 'Development of a lithium-type advanced energy storage device' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 2180 (2004).
12. T. Aida, I. Murayama, K. Yamada, M. Morita, 'Analyses of capacity loss and improvement of cycle performance for a high-voltage hybrid electrochemical capacitor' *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 798 (2007).
13. S.-W. Woo, K. Dokko, H. Nakano, and K. Kanamura, 'Bimodal porous carbon as a negative electrode material for lithium-ion capacitors' *Electrochemistry*, **75**, 635 (2007).
14. N. Ogihara, Y. Igarashi, A. Kamakura, K. Naoi, Y. Kusachi, and K. Utsugi, 'Disordered carbon negative electrode for electrochemical capacitors and high-rate batteries' *Electrochim. Acta*, **52**, 1713 (2006).
15. V. Khomenko, E. Pinero, and F. Beguin, 'High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte' *J. Power Sources*, **177**, 643 (2008).
16. K. Naoi and P. Simon, 'New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors' *J. Electrochem. Soc.*, Interface **17**, 34 (2008).
17. M. Inaba, H. Tomiyasu, A. Tasaka, S.-K. Jeong, and Z. Ogumi, 'Atomic force microscopy study on the stability of a surface film formed on a graphite negative electrode at elevated temperatures' *Langmuir*, **20**, 1348 (2004).
18. M. Masatoshi, U. Satoshi, Y. Eriko, K. Keiji, and I. Shinji, 'Development of long life lithium ion battery for power storage' *J. Power Sources*, **101**, 53 (2001).
19. N. Kiyoshi, N. Ryosuke, M. Tomoko, and M. Hiroshi, 'Preparation of particulate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells' *J. Power Sources*, **117**, 131 (2003).
20. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, 'EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery' *Electrochim. Acta*, **51**, 1636 (2006).
21. H. Schranzhofer, J. Bugajski, H. J. Santner, C. Korepp, K.-C. M'oller, J. O. Besenhard, M. Winter, and W. Sitte, 'Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes' *J. Power Sources*, **153**, 391 (2006).
22. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, 'Optimization of the forming conditions of the solid-state interface in the Li-ion batteries' *J. Power Sources*, **130**, 281 (2004).
23. Y. Fu, C. Chen, C. Qiu, and X. Ma, 'Vinyl ethylene carbonate as an additive to ionic liquid electrolyte for lithium ion batteries' *J. Appl Electrochem*, **39**, 2597 (2009).
24. W. Yao, Z. Zhang, J. Gao, J. Li, J. Xu, Z. Wang, and Y. Yang, 'Vinyl ethylene sulfite as a new additive in propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries' *Energy & Environ. Sci.*, **2**, 1102 (2009).
25. Y. Hu, W. Kong, H. Li, X. Huang, L. Chen, 'Experimental and theoretical studies on reduction mechanism of vinyl ethylene carbonate on graphite anode for lithium ion batteries' *Electrochemistry Commun.*, **6**, 126 (2004).
26. 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).
27. A. Schechter, D. Aurbach, and H. Cohen, 'X-ray photoelectron spectroscopy study of surface films formed on Li electrodes freshly prepared in alkyl carbonate solutions' *Langmuir*, **15**, 3334 (1999).
28. D. Bar-Tow, E. Peled, and L. Bursteinb, 'A study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 824 (1999).
29. H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, and S. Yamaguchi, 'Analysis of vinylene carbonate derived SEI layers on graphite anode' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 1659 (2004).
30. A. Bismarck, R. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T. M. Klapijtk, H. Zell, and W. Michaeli, 'Influence of fluorination on the properties of carbon fibres' *J. Fluorine Chem.*, **84**, 127 (1997).
31. A. M. Andersson and K. Edstrom, 'Chemical composition and morphology of the elevated temperature SEI on graphite' *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 1100 (2001).