

첨가제가 나트륨 이온 전지용 고분자전구체 기반 하드카본 음극 표면에 형성되는 고체 전해질 내부상 특성에 미치는 영향

김하영 · 윤승욱 · 박수봉* · 진형준[†]

인하대학교 고분자공학과, *국립수산업과학원 수산공학과
(2019년 9월 18일 접수, 2019년 11월 7일 수정, 2019년 11월 10일 채택)

Additive Dependency on Formation of Solid Electrolyte Interphase on the Surface of Polymeric Hard Carbon Anode in Sodium-ion Batteries

Hayoung Kim, Seung Uk Yoon, Subong Park*, and Hyoung-Joon Jin[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

*Fisheries Engineering Division, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea

(Received September 18, 2019; Revised November 7, 2019; Accepted November 10, 2019)

초록: 고분자 전구체(polymeric precursor) 기반의 하드카본(hard carbon)은 난층 구조(turbostratic structure)와 난층 구조들 사이의 기공으로 이루어져 있기 때문에 나트륨 이온 배터리의 음극소재로써 약 300 mA h g⁻¹의 높은 용량을 나타낸다. 하지만, 불안정하게 형성된 고체 전해질 내부상(solid electrolyte interphase, SEI)의 영향으로 인해, 하드카본은 제한된 수명특성을 가진다. 이러한 문제를 개선하기 위해 적절한 첨가제를 찾는 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 첨가제 fluoroethylene carbonate(FEC) 및 succinic anhydride(SA)가 하드카본의 수명특성에 미치는 영향을 관찰하고 원인을 조사하였다. 그 결과, 첨가제에 의한 필름 저항 증가로 인해 하드카본의 수명 특성이 저하되었다. FEC를 첨가한 전해질에서의 높은 필름 저항은 3.34 eV의 비교적 높은 배리어 에너지를 갖는 sodium fluoride 성분이 도입된 SEI 층 형성에 기인하였다. 반면, SA를 첨가한 전해질에서의 높은 필름 저항은 두껍게 형성된 SEI 층 형성에 기인한 것으로 두 첨가제의 필름 저항 증가 원인이 상이하였다.

Abstract: Polymeric precursor-based hard carbon with a disordered turbostratic structure has a high capacity of approximately 300 mA h g⁻¹ as an anode material for a sodium-ion battery. However, hard carbon has a limited cycle performance owing to the formation of unstable solid electrolyte interphase (SEI). To improve the cycle performance, several studies are underway to find suitable additives. In this study, the effects of fluorocarbon carbonate (FEC) and succinic anhydride (SA) on the life characteristics of hard carbon were investigated and the reasons were examined. All additives negatively affected the cycle performance because they increase film resistance. The high film resistance in the electrolyte with FEC was due to the formation of the SEI layer with the introduction of the sodium fluoride component with a relatively high barrier energy of 3.34 eV. On the other hand, the high film resistance in the electrolyte with SA was due to the formation of a thick formed SEI layer, and the reason of the increase in film resistance of the two additives was different.

Keywords: hard carbon, solid electrolyte interphase, additive, sodium ion battery, anode, fluoroethylene carbonate, succinic anhydride.

서 론

하드카본은 나노미터 수준의 그래파이트 탄소층들이 무질서하게 배향되어 있는 난층 구조(turbostratic structure)를 갖는 영역과 난층 구조들 사이에 존재하는 기공으로 이루어져

있으며, 2800 °C의 고온으로 열처리하는 경우에도 흑연화되지 못하는 미세구조를 가지고 있다.¹ 이러한 하드카본은 석탄, 피치, 바이오 매스, 고분자 수지 등 다양한 원료로부터 제조할 수 있다.²⁻¹⁰ 그중에서도, 고분자 전구체는 균일한 화학구조를 가지며, 탄화 공정 동안 하드카본의 결정도를 제어할 수 있다.^{9,11-14} 2000년대 초반, 캐나다의 D. A. Stevens와 J. R. Dahn 그룹에서 글루코오스 전구체를 이용한 하드카본 탄소소재를 나트륨 이온 전지의 음극소재로 활용하여 약 300 mA h g⁻¹

[†]To whom correspondence should be addressed.
hjjin@inha.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-1763-9455
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

의 가역 용량을 나타낸 것을 보고하여 음극소재로의 가능성을 보였다.^{15,16} 그러나 하드카본의 경우, 약 50회의 낮은 수명 특성을 나타내기 때문에 상용화 부분에서 한계를 겪고 있다.¹⁷

하드카본의 낮은 수명특성은 주로 하드카본 전극 표면에 형성되는 고체 전해질 내부상(solid electrolyte interphase, SEI) 층을 구성하는 화합물의 용해에 기인한다. SEI 층은 전해질과 전극 물질이 접촉하는 계면에서 전해질의 산화 또는 환원 분해에 의해 생성되는 얇은 막이다. 나트륨 이온의 낮은 루이스 산도로 인해 카보네이트 에스테르계 전해질에서 생성된 나트륨산화물은 높은 용해도를 나타낸다.¹⁸ 따라서 기존의 나트륨 기반 전해질에서 하드카본 표면 위에 안정한 SEI 층을 형성하는 것은 어렵다. 만약 불안정한 SEI 층이 형성되면 하드카본의 불충분한 부동태화로 인해 계속해서 전해질이 소비되어 나트륨 이온이 고갈된다.¹⁹ 따라서 나트륨 이온 전지에서 우수한 수명특성을 얻기 위해서는 안정적인 SEI 층을 형성하는 것이 매우 중요하다.

바인더, 첨가제, 전해질의 선택은 SEI 층의 형성과 관련하여 전극의 전기화학적 거동에 상당한 영향을 미친다.²⁰⁻²³ 그 중에서도, 첨가제는 전극 표면에 신속하게 분해되어 안정적인 SEI 층을 형성하여 수명특성을 향상시키는 효율적인 방법으로 알려져 있다. 따라서 하드카본의 수명특성을 향상시키기 위해 첨가제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이전 리튬 이온 전지 연구에서, Profatilova 그룹은 음극의 전기화학적 및 열적 특성에 대한 fluoroethylene carbonate (FEC)의 영향을 조사하였다. 이 그룹은 전해질에 첨가제 FEC를 첨가하면 플루오린화 리튬(lithium fluoride) 성분이 포함된 SEI 층을 형성하여 리튬 이온의 이동을 수월하게 함으로써 저항이 감소되어 수명특성이 향상되는 결과를 보고하였다.²⁴⁻²⁶ 또한 Han 그룹은 1 M lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) EC:DEC 전해질 용액에서 첨가제 succinic anhydride (SA)의 첨가에 따른 전기화학적 성능을 비교하였다.²⁷ 이 그룹은 전해질에 첨가제 SA를 첨가하면 LiPF₆염의 분해가 억제되고, SEI 내의 탄화수소(hydrocarbon)와 탄산 리튬(lithium carbonate)의 함량이 높아져 견고하고 안정한 SEI 층을 형성하여 수명특성이 향상되는 결과를 보고하였다.

Li과 Na은 유사한 화학적 특성을 가지기 때문에 리튬 기반 전해질에서 사용했던 첨가제를 이용하여 나트륨 이온 전지의 수명특성을 개선하는 연구가 최근에 진행되었다. Kim 그룹은 나트륨 이온 전지의 수명특성에 대한 첨가제 FEC와 SA의 영향을 조사하였다.²⁸ 이 그룹의 연구에서 보고된 바로는, 60 °C에서 FEC는 수명특성에 거의 영향을 미치지 못한 반면에 SA는 100회 후에도 약 85%의 용량을 유지하여 개선된 수명특성을 나타냈다. SA를 첨가한 전해질은 탄산 나트륨(sodium carbonate, Na₂CO₃)과 나트륨 알킬 카보네이트(sodium alkyl carbonate)가 풍부하여 열적으로 안정한 SEI 층을 형성하여 수명특성이 개선되는 결과를 보고하였다. 하지

만, 상온에서 나타나는 수명특성의 원인에 대해 자세히 언급한 바가 없었다. 따라서 상온에서의 첨가제 FEC와 SA가 수명특성에 미치는 영향을 관찰하고 그에 따른 원인을 밝힐 필요가 있다.

본 연구에서는 첨가제 FEC와 SA가 하드카본 음극의 수명특성에 미치는 영향을 조사하였고 첨가제 도입에 따른 하드카본 음극 표면에 형성되는 SEI 층의 특성 변화를 SEM 및 XPS를 통해 관찰하였다. 또한 첨가제 도입으로 증가한 저항이 저전압(<0.1 V)에서의 용량발현에 영향을 미치기 때문에 하드카본 미세구조에 따른 첨가제의 효과를 추가적으로 조사하였다.

실 험

특성 분석. 하드카본의 형태학적 특징은 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300SE, Hitachi, Tokyo, Japan)과 투과전자현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다. 미세구조 분석을 위해 X-선 회절 분석(XRD, DMAX-2500, Rigaku)을 10-60°의 범위에서 40 kV, 100 mA 조건으로 수행되었으며, 라만분광법에서는 514.5 nm 파장의 연속 선형 분극 레이저와 1200 groove/mm 그레이팅을 사용하여 스펙트럼을 얻었다. 시료의 비표면적 및 다공성 특징은 196 °C에서 표면적 공극률 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)를 이용하여 질소의 흡-탈착 등온선으로 분석하였으며, Brunauer-Emmett-Teller(BET) 이론을 이용하여 비표면적을 계산하였다. 또한 시료의 화학적 조성 및 깊이 분석은 X-선 광전자 분광법(XPS, PHI 5700 ESCA, Chanhassen, USA)을 이용하여 단색의 알루미늄 K α 방사선 조건 하에서 수행되었다.

전기화학 특성 분석. 하드카본의 전기화학적 성능은 동전형 전지(CR2032-type)와 wonatech automatic battery cycler를 통해 측정되었다. 셀은 아르곤 가스로 충전된 글러브박스 안에서 제조되었다. Half-cell 실험의 경우, 작업전극은 하드카본(hard carbon, Kuraray Co., Japan)을 지름 3/8인치의 크기로 준비하였고, 기준 및 상대전극으로 금속성의 나트륨 호일을 사용하였다. 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate(PC)/diethyl carbonate(DEC)(4/5/1, v/v/v) 용액에 1 M의 NaPF₆를 용해시킨 전해질에 각각 첨가제 FEC와 SA를 2, 0.5 wt%씩 첨가하고 glassy microfiber filter(GF/F, Whatman, UK)를 분리막으로 사용하였다. 작업전극은 하드카본(90 wt%)과 바인더 polyvinylidene fluoride(10 wt%, average M_w ~534000 by GPC, powder; Sigma-Aldrich)를 *N*-methyl-2-pyrrolidone (99.7%; Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.)에 혼합하여 제조하였다. 슬러리를 알루미늄 호일에 20 μ m 두께로 코팅하고 80 °C 오븐에서 충분히 건조하였다. 정전류 충-방전 실험은 0.01~2.7 V 전압 범위에서 25 mA g⁻¹의 전류속도로 진행

되었다. 순환 전압전류법(CV) 및 전기화학 임피던스 분광학(EIS)은 potentiostat(PGSTAT302N, Autolab)을 이용하여 수행되었다.

결과 및 토론

Figure 1(a)-(b)는 하드카본의 주사전자현미경과 투과전자현미경 이미지를 보여준다. FE-SEM을 통해서 관찰한 하드카본은 약 $10\ \mu\text{m}$ 의 직경을 가진 운석 형태의 입자를 갖는 것을 확인하였다. FE-TEM을 통해서 하드카본은 비정질 탄소 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다. Figure 1(c)-(d)는 라만 분광기와 X-선 회절분석기를 통해 하드카본의 미세구조에 대한 자세한 분석 결과를 나타낸다. 하드카본의 라만 스펙트럼들은 1350 와 $1600\ \text{cm}^{-1}$ 에서 넓은 D 밴드와 G 밴드를 나타냈다. D 밴드는 방향족 고리의 A_{1g} 대칭성이 있는 고유의 포논 모드에 해당되는 반면, G 밴드가 sp^2 혼성 탄소 원자들의 E_{2g} 진동 모드와 관련된 육각 탄소 구조에 해당된다. 라만 데이터에서 넓고 겹쳐진 D와 G 밴드 모양을 통해 결합을 포함하는 무질서한 탄소 구조 형태임을 뒷받침해준다. X-선 회절분석에서 하드카본은 $\sim 25.5^\circ$ 와 $\sim 44.4^\circ$ 영역에서 두 개의 넓은 (002)와 (100) 피크를 나타냈다. 하드카본의 기공 구조는 질소의 흡·탈착 등은 곡선을 통해 분석하였다. Figure 1(e)

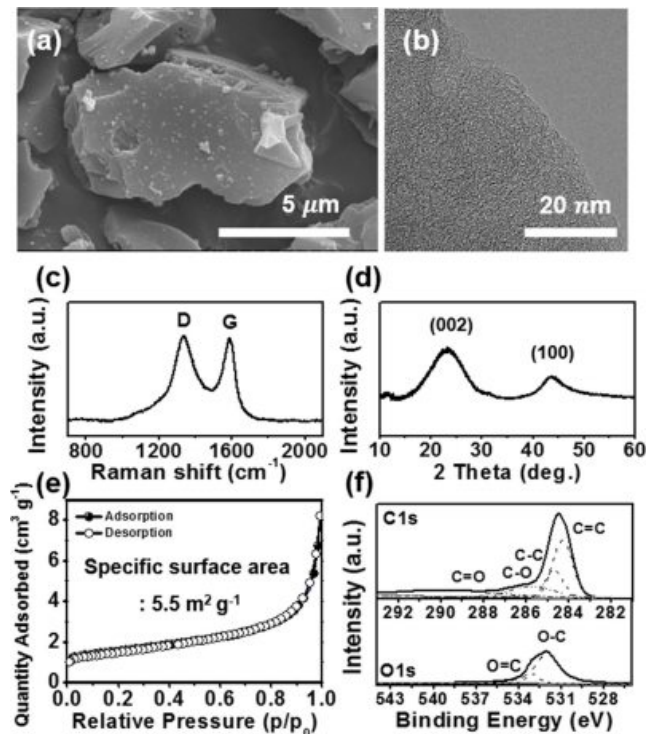


Figure 1. (a) FE-SEM image; (b) FE-TEM image; (c) Raman spectra; (d) XRD pattern; (e) nitrogen adsorption-desorption isotherms; (f) C1s and O1s XPS spectra of the hard carbon.

의 그래프에서 등온선의 모양은 IUPAC II 유형을 나타내며, $5.5\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ 의 낮은 비 표면적을 보여주었다. 이를 통해 하드카본은 non-porous 구조임을 알 수 있었다. 하드카본의 표면특성은 XPS로 분석하였다. Figure 1(f)에서 하드카본의 C 1s 그래프를 보면, 뚜렷한 sp^2 C=C 결합이 $284.3\ \text{eV}$ 에 존재했으며, sp^3 C-C, C-O, C=O 결합이 각각 284.8 , 286.0 , $288.2\ \text{eV}$ 부근에서 나타났다. 또한 하드카본은 42.1의 높은 C/O 비율을 가지는 것을 확인하였다.

하드카본의 나트륨 이온 음극재료의 전기화학 성능을 측정하기 위해 $1\ \text{M NaPF}_6$ 가 용해되어 있는 EC:PC:DEC(4:5:1=v/v/v) 전해질 내에서 half-cell 테스트를 진행하였다. 실험은 전압범위를 $0.01\sim 2.7\ \text{V}$ 로 설정하였으며, non-additive, FEC, SA를 비교군으로 두었다. Figure 2(a)는 $25\ \text{mA g}^{-1}$ 의 전류속도 하에서 정전류법을 통해 측정된 첫 번째 사이클 충·방전 그래프이다. 초기 쿨롱 효율은 non-additive, SA, FEC 순서로 각각 84, 77, 76%로 감소하였다. 이는 첨가제의 분해로 인해 추가적으로 발생한 비가역 반응에 의한 것으로 예상되었다.

Figure 2(b)는 순환 전압 주사법을 통해 $0.1\ \text{mV s}^{-1}$ 의 주사속도로 측정된 첫 번째 사이클 그래프이다. 모든 셀은 서로 다른 환원 전압 피크를 나타냈다. Non-additive 전해질은 $0.43\ \text{V}$ 에서 작은 환원 피크를 보이는 반면, FEC를 첨가한 전해질

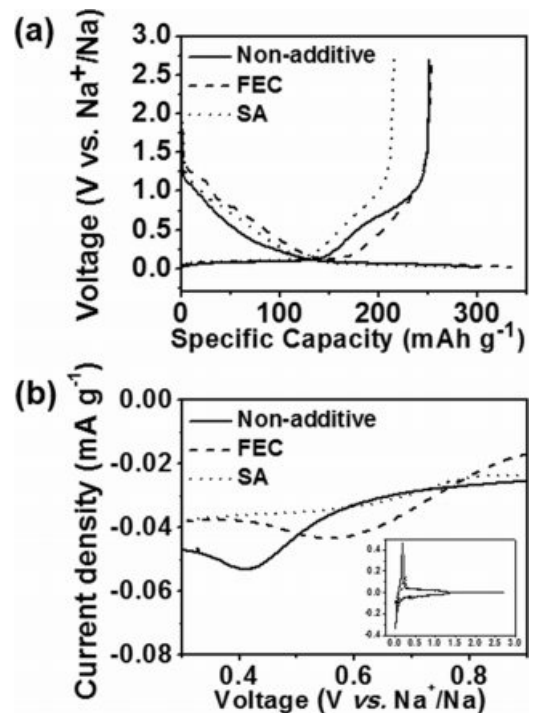


Figure 2. Electrochemical properties of the hard carbon in a voltage window of 0.01 to 2.7 V vs. Na^+/Na in $1\ \text{M NaPF}_6$ dissolved in ethylene carbonate/polycarbonate/dimethyl carbonate (EC/PC/DMC) (4:5:1 v/v): (a) galvanostatic discharge/charge profiles at $25\ \text{mA g}^{-1}$; (b) cyclic voltammograms at a scan rate $0.1\ \text{mV s}^{-1}$.

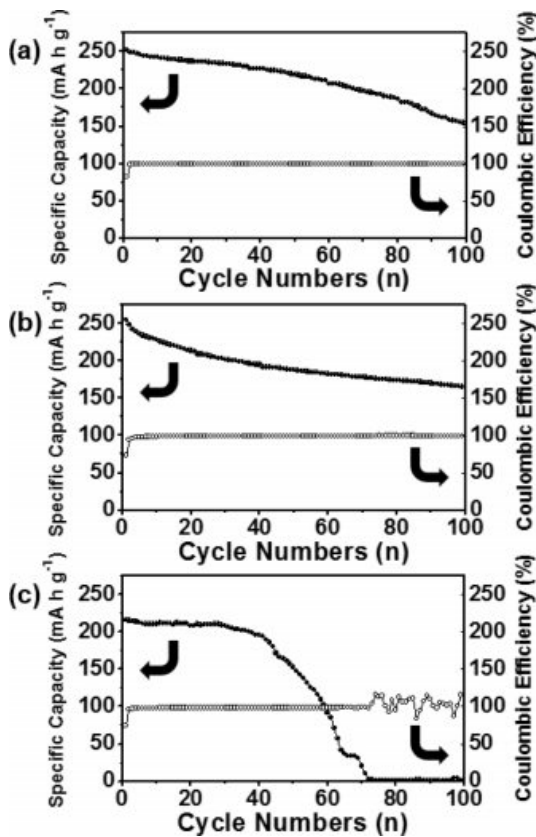


Figure 3. Cycling performance of hard carbon at a current density of 25 mA g⁻¹: (a) without additive; (b) FEC; (c) SA.

은 0.59 V에서 환원 피크를 보였고, SA를 첨가한 전해질은 0.67 V에서 환원 피크를 나타냈다. 첨가제에 따라 상이한 성분의 SEI 층이 형성된다는 것을 의미하며 이는 이후에 XPS 분석을 통해 상세하게 논의될 것이다.

Figure 3은 기본 전해질과 첨가제 FEC 및 SA를 포함하는 전해질을 이용하여 사이클에 따른 충전 용량과 쿨롱 효율의 변화를 나타낸다. 기본 전해질과 FEC를 첨가한 전해질은 약 100%의 쿨롱 효율을 보이며 각각 60.3과 66.4%의 유사한 용량 유지율을 나타냈다. 그러나 FEC를 첨가한 전해질은 초기 50회 동안 기본 전해질보다 빠른 용량 감소를 보였다. 또한 SA를 첨가한 전해질은 40회 이후 급격하게 용량이 감소하고 약 70회 이후에는 용량을 발현하지 못하는 것을 확인했다. 따라서 FEC와 SA를 첨가한 전해질을 사용할 때 기본 전해질보다 수명특성이 낮아지는 것을 의미한다.

Figure 4는 첨가제가 셀의 임피던스에 미치는 영향을 분석하기 위하여, 동등한 조건에서 EIS를 수행하여 얻은 Nyquist plot을 보여준다. 모든 셀은 고주파에서의 SEI 층을 통한 나트륨 이온의 이동과 관련된 필름 저항(R_f)과 저주파에서의 계면 전하 이동에 대한 저항(R_{ct})에 해당되는 두 개의 반원이 관찰되었다.^{29,30} FEC 및 SA를 첨가한 전해질은 기본 전해질보

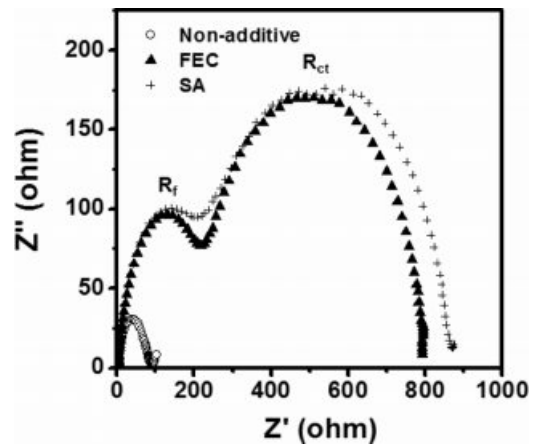


Figure 4. Nyquist plots of the Hard carbon electrode with non-additive, FEC and SA after pre-cycling.

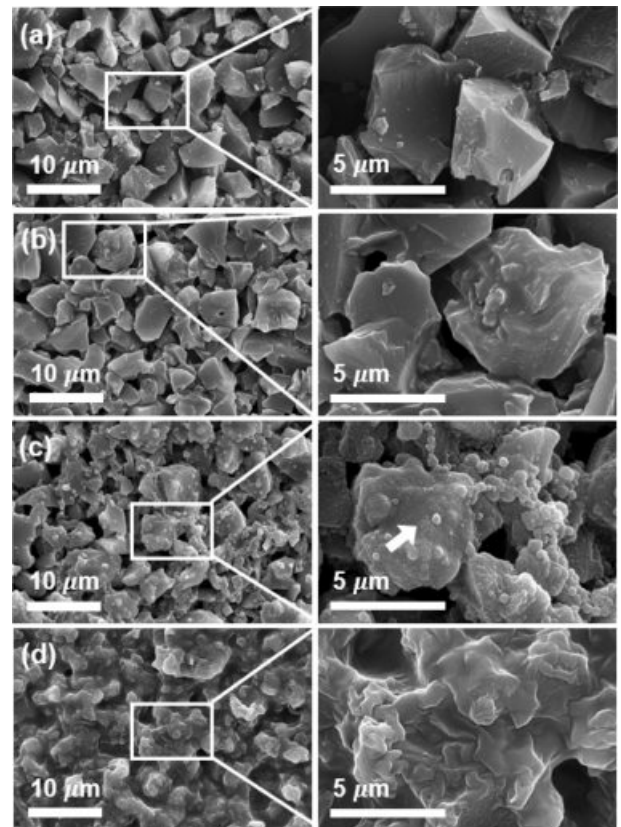


Figure 5. FE-SEM images for hard carbon electrodes: (a) pristine; after the 5 cycles test (b) no additive; (c) with FEC; (d) with SA at a rate of 25mA g⁻¹ in coin-type Na cells.

다 전하 이동 저항 값은 5.8 Ω에서 각각 601.0과 645.2 Ω로 증가하였고 필름 저항 값은 92.8 Ω에서 각각 200.1과 203.1 Ω으로 2배 이상 증가하였다. 이는 앞서 언급한 내용처럼 동일하게 첨가제에 따라 형성되는 SEI 층의 특성이 상이

하다는 것을 뒷받침할 수 있다.

하드카본의 필름저항에 영향을 주는 인자를 파악하기 위해 5회 충·방전 후에 *ex-situ* 분석을 진행하였다. Figure 5에서 5회 충·방전 후 나트륨 이온을 모두 제거한 전극의 FE-SEM 이미지를 통해 전해질 간의 차이를 극명하게 확인할 수 있다. 기본 전해질의 경우 5회 충·방전 후에도 초기 상태를 잘 유지하고 있는 것을 보아 SEI 층이 얇게 형성된 것을 확인할 수 있다. 반면, 첨가제를 넣은 전해질은 동일한 충·방전 후에 초기 상태와 비교하면 FEC 경우에는 화살표 부분과 같이 하드카본 표면에 미세 구형 입자가 증착되어 있으며 거친 표면을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 SA 경우에는 초기 하드카본의 형태를 구분할 수 없는 것을 보아 분해물이 전극 표면에 두껍게 뒤덮인 것을 확인할 수 있었다.

하드카본 표면에 상이하게 형성된 SEI 층의 성분을 파악하기 위해 5회 충·방전 후에 *ex-situ* XPS 분석을 진행하였다. Figure 6(a)-(d)에 C 1s 스펙트럼의 경우에는 뚜렷한 sp^2 C=C/ sp^3 C-C 결합이 284.5 eV에 존재하며 탄산나트륨(sodium carbonate, Na_2CO_3), 바인더 PVDF, 나트륨 알킬 카보네이트(sodium alkyl carbonate)의 C-O와 C=O 결합이 각각 290, 291, 286, 288.2 eV 부근에 나타나는 것을 확인하였다. 사이클 후에 모든 셀은 사이클 전 하드카본과 비교하여 탄소 sp^2 C=C/ sp^3 C-C 결합이 감소하는 경향을 보이며, 조성이 변하는 것을 확인하였다. 이는 탄소 방향족 육각고리 구조가 사이클이 진행됨에 따라 손상되는 것을 의미하며, SEI 층이 하드카본 표면 상에 형성되었음을 시사한다. FEC를 첨가한 전해질은 sp^2 C=C/ sp^3 C-C 결합이 상대적으로 뚜렷한 것으로 보아

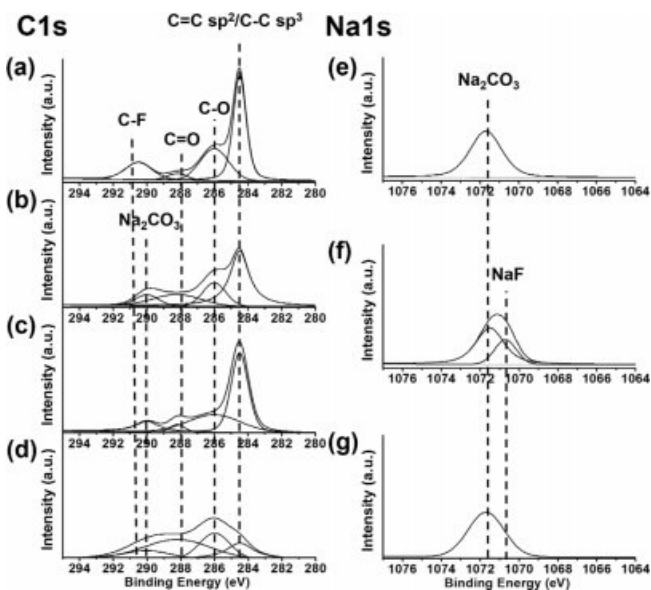


Figure 6. XPS spectra for hard carbon electrode: (a) C1s of pristine; after pre-cycling C1s of (b) non-additive; (c) with FEC; (d) with SA; O1s of (e) non-additive; (f) with FEC; (g) with SA.

SEI 층이 하드카본 표면에 고르게 형성되어 있지 않은 것을 예상할 수 있다. 반면, 기본 전해질과 SA를 첨가한 전해질은 sp^2 C=C/ sp^3 C-C 결합이 눈에 띄게 약해진 것을 보아 하드카본 표면이 SEI 층으로 고르게 덮여 있다고 예상할 수 있다. 추가적으로 SA를 첨가한 전해질에서는 비교적 나트륨 알킬 카보네이트의 C-O와 C=O 피크의 세기가 증가한 것을 확인할 수 있었다. Figure 6(e-g)에 Na 1s 스펙트럼의 경우, 기본 전해질과 SA를 첨가한 전해질에서는 Na_2CO_3 피크만 관찰되는 반면에 FEC를 첨가한 전해질에서는 NaF 피크가 추가로 관찰되었다. 이전 연구에 따르면, NaF의 배리어 에너지는 3.34 eV로 Na_2CO_3 의 에너지 배리어(1.88 eV)보다 높다고 알려져 있다.³¹ 따라서 FEC를 첨가한 전해질에서의 높은 필름 저항은 에너지 배리어가 높은 NaF 성분이 도입된 SEI 층 형성에 기인한다고 판단할 수 있다.

Figure 7은 *ex-situ* XPS를 통해 하드카본 전극의 표면으로부터 깊이에 따라 탄소, 산소, 나트륨, 플루오린 및 인 원소의 비율을 관찰한 그래프이다. FEC를 첨가한 전해질에서는 앞서 확인한 XPS 결과와 동일하게 플루오린 성분이 비교적 높게 나타났다. 기본 전해질과 FEC를 첨가한 전해질에서는 각각 200초, 400초 에칭 후 탄소의 함량이 급격하게 증가하

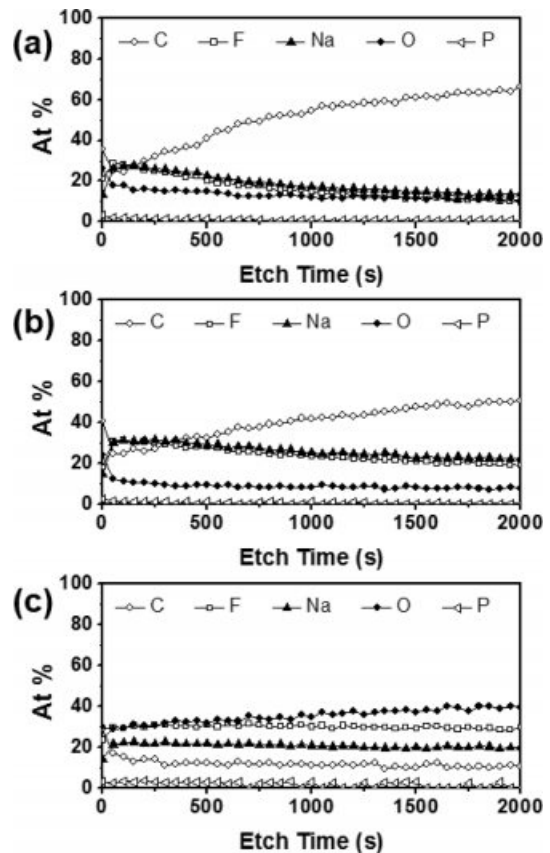


Figure 7. Depth XPS spectra for hard carbon electrode: (a) Non-additive; (b) with FEC; (c) with SA.

는 반면에 SA를 첨가한 전해질에서는 2000초 에칭 후에도 20% 이하의 낮은 탄소 함량을 보이며 40%의 높은 산소 함량을 나타냈다. 이를 통해 SA를 첨가한 전해질에서는 하드카본 전극 표면에 상대적으로 두껍고 Na₂CO₃와 나트륨 알킬 카보네이트가 풍부한 SEI 층을 형성한다는 것을 알 수 있다. 따라서 SA를 첨가한 전해질에서의 높은 필름 저항은 배리어 에너지가 낮은 Na₂CO₃와 나트륨 알킬 카보네이트 성분으로 SEI 층이 구성됨에도 불구하고 두껍게 형성된 SEI 층에 기인한다고 판단할 수 있다.

결론

본 연구에서는 하드카본의 수명특성에 대한 FEC 및 SA 첨가제의 영향을 체계적으로 조사하였다. 첨가제 FEC 및 SA를 함유하는 전해질은 필름저항을 증가시켜 수명특성을 더욱 악화시켰다. 저항 증가 원인을 밝히기 위해 *ex-situ* XPS 분석을 통해 전극 표면에 형성된 SEI 층의 특성을 관찰하였다. FEC를 첨가한 전해질에서는 하드카본 표면에 에너지 배리어가 높은 NaF 성분이 함유된 SEI 층을 형성하여 필름저항이 증가하였다. 반면, SA를 첨가한 전해질에서는 비교적 낮은 에너지 배리어를 가지는 Na₂CO₃와 나트륨 알킬 카보네이트로 구성된 SEI 층이 형성됨에도 불구하고 두껍게 형성되어 필름 저항이 증가하였다. 첨가제 FEC와 SA의 필름 저항 증가의 원인은 각각 SEI의 구성성분과 두께 차이로 상이한 것을 확인하였다. 따라서 이 논문은 첨가제에 따라 하드카본 표면 위에 형성되는 SEI 층의 특성을 조사함으로써 첨가제가 SEI 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2019년도 한국연구재단(NRF-2019R1A2B5B01070270, NRF-2019H1D2A2020508)과 2019년도 국립수산물품질관리원 수산시험연구사업(R2019014)의 지원으로 수행된 연구입니다.

참고 문헌

- R. E. Franklin, *Proc. R. Soc. A*, **209**, 196 (1951).
- H.-M. Lee, H.-G. Kim, K.-H. An, and B.-J. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, 8797 (2015).
- H.-M. Lee, L.-K. Kwac, K.-H. An, S.-J. Park, and B.-J. Kim, *Energy Convers. Manag.*, **125**, 347 (2016).
- Y.-J. Heo and S.-J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **31**, 330 (2015).
- X. Liu, C. Zhang, Z. Geng, and M. Cai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **194**, 60 (2014).
- Y.-K. Choi and S.-J. Park, *Carbon Lett.*, **16**, 127 (2015).
- D. Kim, J. Cheon, J. Kim, D. Hwang, I. Hong, O. H. Kwon, W. H. Park, and D. Cho, *Carbon Lett.*, **22**, 81 (2017).
- J. Baek, H.-M. Lee, J.-S. Roh, H.-S. Lee, H. S. Kang, and B.-J. Kim, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **219**, 258 (2016).
- J. Baek, H.-S. Shin, D. C. Chung, and B.-J. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **54**, 324 (2017).
- M. E. Lee, H. W. Kwak, H.-J. Jin, and Y. S. Yun, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 12734 (2019).
- S. J. Yang, J. H. Im, H. Nishihara, H. Jung, K. Lee, T. Kyotani, and C. R. Park, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 10529 (2012).
- V. Jiménez, A. Ramírez-Lucas, P. Sánchez, J. L. Valverde, and A. Romero, *Appl. Surface Sci.*, **258**, 2498 (2012).
- Y. S. Yun, K.-Y. Park, B. Lee, S. Y. Cho, Y.-U. Park, S. J. Hong, B. H. Kim, H. Gwon, H. Kim, S. Lee, Y. W. Park, H.-J. Jin, and K. Kang, *Adv. Mater.*, **27**, 6914 (2015).
- J. Choi, M. E. Lee, S. Lee, H.-J. Jin, and Y. S. Yun, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 1185 (2019).
- D. A. Stevens and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1271 (2000).
- M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 947 (2013).
- M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, and S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014).
- M. Okoshi, Y. Yamada, A. Yamada, and H. Nakai, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A2160 (2013).
- R. Mogensen, D. Brandell, and R. Younesi, *ACS Energy Lett.*, **1**, 1173 (2016).
- H. Chu, K. Lee, S. Lim, and T.-H. Kim, *Macromol. Res.*, **26**, 738 (2018).
- J. Lee, Y. Ahn, and D. Kim, *Macromol. Res.*, **27**, 175 (2019).
- B. Park, J. Kim, J. Y. Lee, S. H. Bhang, J. Mun, and T. Yu, *Macromol. Res.*, **26**, 1167 (2018).
- E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
- I. A. Profatilova, S.-S. Kim, and N.-S. Choi, *Electrochim. Acta*, **54**, 4445 (2009).
- M.-H. Ryou, G.-B. Han, Y. M. Lee, J.-N. Lee, D. J. Lee, Y. O. Yoon, and J.-K. Park, *Electrochim. Acta*, **55**, 2073 (2010).
- A. M. Andersson and K. Edström, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1100 (2001).
- G.-B. Han, M.-H. Ryou, K. Y. Cho, Y. M. Lee, and J.-K. Park, *J. Power Sources*, **195**, 3709 (2010).
- D.-H. Kim, B. Kang, and H. Lee, *J. Power Sources*, **423**, 137 (2019).
- Q.-C. Zhuang, J. Li, and L.-L. Tian, *J. Power Sources*, **222**, 177 (2013).
- M. Itagaki, N. Kobari, S. Yotsuda, S. Kinoshita, and M. Ue, *J. Power Sources*, **135**, 255 (2004).
- F. A. Soto, P. Yan, M. H. Engelhard, A. Marzouk, C. Wang, G. Xu, Z. Chen, K. Amine, J. Liu, V. C. Sprenkle, F. E.-Mellouhi, P. B. Balbuena, and X. Li, *Adv. Mater.*, **29**, 1606860 (2017).