

고전압 구동 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)/graphite 시스템에서의 전지 수명 및 고온 방치 특성 향상에 효과적인 플루오로 화합물계 전해액에 대한 연구

유정이* · 신우철 · 이병곤

(주)삼성 SDI 중앙 연구소

(2013년 7월 26일 접수 : 2013년 8월 12일 채택)

Improved Cycle Life and Storage Performance in High-Voltage Operated $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)/Graphite Cell System by Fluorine Compounds as Main Electrolyte Solvent

Jung-Yi Yu*, Woocheol Shin, and Byong-Gon Lee

Central Research Division, Samsung SDI

(Received July 26, 2013 : Accepted August 12, 2013)

초 록

$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 나노 복합체는 높은 이론 용량을 가지고 있어 전기 자동차용 2차 전지 활물질 재료로 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)로부터 250 mAh/g 이상의 용량을 구현하기 위해서는 4.4 V 이상의 구동전압이 필요하며, 이러한 높은 구동 전압은 전지의 수명 및 고온 방치 특성의 저해 요소로 작용하고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위해서 FEC (Fluoroethylene carbonate), 플루오로알킬 에테르, LiPF_6 가 주성분인 신규 전해액(F-based EL)을 설계하였다. F-based EL은 1.3 M LiPF_6 EC/EMC/DMC (3/4/3, v/v/v) (STD) 대비 안정한 SEI를 형성하며, 산화 안정성이 뛰어나 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)/graphite 셀의 수명 및 방치 중 가스 저감에 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract : $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) nano-composite is a promising cathode material for xEV application due to its high theoretic capacity. However high voltage operating system of $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) has worked as a hurdle in its application because of the inherent demerits, such as cycle life degradation and gas evolution. In order to enhance cell performance of $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)/graphite cell, we examined electrolyte mainly composed of FEC, fluoroalkyl ether and LiPF_6 (F-based EL). F-based EL showed much better discharging retention ratio than 1.3 M LiPF_6 EC/EMC/DMC (3/4/3, v/v/v) (STD). Furthermore gas evolution, especially CO and CO_2 during 60°C storage for 30 days was dramatically reduced owing to thermal stable SEI formation effect of F-based EL.

Keywords : Lithium ion battery, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ nano-composite, Electrolyte, FEC, Fluoroalkyl ether

*E-mail: jungyi.yu@samsung.com

1. 서 론

세계적으로 전기 자동차에 대한 관심이 증대하면서 2차 전지 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 리튬 이온 전지는 납축전지, 니켈 카드뮴 전지와 비교하여 에너지 밀도가 높고, 자가 방전율이 낮다는 장점이 있어 전기 자동차의 에너지원으로써 최근 활발한 연구가 진행되고 있다.^{1,2)}

전기 자동차용 리튬 이온 전지 개발에 있어 전지의 경량화는 매우 중요한 이슈이며, 이를 위해서 단위 무게당 전지 용량을 향상시킬 수 있는 방안들이 개발되고 있다. 그 중에서도 전지의 무게당 용량을 증가시킬 수 있는 가장 강력한 톨은 양극의 단위 무게당 용량, 즉 양극의 이론 용량(mAh/g)을 증가시키는 것이다. 고용량의 양극 활물질 소재로 Ni-rich LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$),^{3,4)} LiNiO_2 ,^{5,6)} LiNiMnO_2 ,^{7,8)} 등이 있으며, 특히 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) 나노 복합체⁹⁻¹¹⁾는 250 mAh/g 이상의 용량을 달성할 수 있다는 면에서 많은 관심을 받고 있다. 하지만 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) 나노 복합체로부터 250 mAh/g 이상의 높은 용량을 이끌어 내기 위해서는 4.4 V 이상의 충전 전압이 요구되며 이러한 고전압 구동은 충분한 전지 성능을 달성하기 위한 걸림돌로 작용하고 있다. Fig. 1은 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) 나노 복합체를 양극으로 사용하고 흑연을 음극으로 하여 구성한 250 mAh 원통형 전지의 충방전 전압에 따른 상온 수명을 나타낸 결과이다. 이 때 전해액은 1.3 M LiPF_6 EC/EMC/DMC (3/4/3, v/v/v) 전해액을 사용하였다. 그래프에서 나타난 바와 같이 구동 전압이 2.8~4.2 V인 경우, 300 사이클 후의 용량 유지율이 90% 이상인 반면, 2.0~4.55 V의 구동 전압 환경에서는 수명 초기부터 급락하는 양상을 알 수 있다. 이처럼 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) 나노 복합체는 높은 이론 용량으로 인해 2차 전지 경량화를 위한 유용한 양극 활물질로 활용할 수 있겠으나 실용화를 위해서는 수명 및 고온 방치 중 가스 발생 억제 등과 같은 해결해야 할 사안들이 남아 있다.

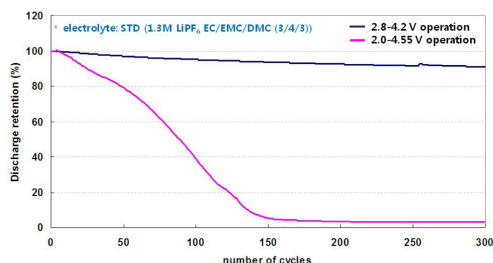


Fig. 1. 45°C cycle life according to operation voltage of 0.2 Li_2MnO_3 -0.8 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)/graphite cell.

한편 FEC,¹²⁻¹⁴⁾ 플루오로알킬 에테르,¹⁵⁻¹⁶⁾ 플루오로알킬 포스페이트^{17,18)}와 같은 불소계 화합물은 전지의 수명 및 안전성 향상에 효과가 있다고 알려져 왔다. FEC는 EC대비 더욱 안정한 음극 피막을 형성하여 전지의 장기 수명에 향상에 효과가 있어 상업적으로도 널리 사용되고 있는 재료이다. 또한 불소계 에테르 및 포스페이트 화합물은 불이 잘 붙지 않는 난연 성질을 가지고 있어 전지의 안전성 향상을 위한 전해액 재료로 관심을 받고 있다. 또한 불소계 화합물들은 불소의 강한 전자 흡인성으로 인해 일반 유기 화합물에 불소를 도입할 경우, 유기물의 산화 분해 전위를 높여주는 효과가 있다.¹⁶⁾

본 연구에서는 고전압 구동 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$)/graphite 셀의 수명 및 고온 방치 특성 개선을 위해 FEC 및 플루오로알킬 에테르로 구성된 전해액을 설계하였다. 본 연구에서 개발된 전해액은 일반 카보네이트계 전해액 대비 수명이 대폭 개선되었으며 고온 방치 후 발생 가스도 대폭 저감되는 효과가 있었다.

2. 실험

음극은 미츠비시 화학사의 인조 흑연 (MC20)과 바인더 CMC/SBR을 각각 97.5:2.5 비율로 넣고 물을 용매로 사용하여 슬러리로 제조하였다. 본 슬러리는 구리 집전체 위에 코팅한 후 120°C 오븐에서 4시간 건조 후 압연하여 음극 극판을 완성하였다. 양극은 에코프로사의 0.2 Li_2MnO_3 -0.8 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$), 도전제 denka black, PVdF (polyvinylidene difluoride)를 각각 92:4:4 비율로 NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone) 용매 중에 분산시켜 준비한 슬러리를 이용하였다. 슬러리는 알루미늄 집전체 위에 코팅 후 110°C 오븐에서 4시간 건조하고 압연하여 양극 극판으로 사용하였다. 세퍼레이터는 Celgard사의 celgard 2320을 사용하였고, 사용하기 전에는 45°C 진공 오븐에서 4시간 이상 건조 후 사용하였다. 본 연구에서 개발한 불소계 전해액의 대조 전해액으로는 1.3 M LiPF_6 EC/EMC/DMC (3/4/3, v/v/v)을 사용하였으며, 이 전해액은 본 논문 내에서 STD로 표기하였다. 또한 본 연구에서 사용한 불소계 화합물, FEC 및 플루오로알킬 에테르 화합물은 Daikin사에서 구매하였다. FEC 및 플루오로알킬 에테르 화합물이 각각 15 vol%와 30 vol% 비율로 구성된 1.3 M의 LiPF_6 염을 포함하는 신규 전해액 조성을 본 논문 내에서는 F-based EL로 표기하였다. 모든 셀은 이슬점이 -50°C 이하로 유지되는 드라이룸에서 조립하였다. 코인셀은 Hosen사의 2032 타입으로 제조하였다.

SEM 분석은 2032 타입의 코인셀을 각각 4.2 V,

4.5 V, 4.65 V로 0.1 C CC 충전 한 후 2 V까지 CC 방전하고, DMC 용매에 15분간 세척 및 건조 실시하였고, 사용된 장비는 히타치사의 s-5500이었다. 전해액의 산화 안전성을 비교하기 위해서 LSV (linear sweep voltammetry)를 측정하였고, 작업 전극은 Pt ($d=1$ mm)를 상대 전극 및 기준 전극으로는 리튬을 사용하였다. 이 때 주사 속도는 1 mV/sec. 이며 Solartron사의 1470E 모델을 사용하여 측정하였다. 전해액의 점도는 Brookfield 점도계를 사용하였으며, 이슬점이 -50°C 이하로 유지되는 드라이룸에서 측정하였다. 전해액에 따른 rate 특성 평가는 2032 타입의 코인셀을 이용하였고, 조립 완료한 후 25°C 에서 24시간 방치하고 25°C 에서 4.65 V 0.1 C CC 충전, 2.0 V 0.1 C CC 방전 조건으로 formation하였다. 그 후 25°C 에서 4.5 V 0.2 C CCCV (cut-off: 1/20 C current) 충전한 후, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C rate로 2.0 V까지 CC방전하여, C-rate에 따른 방전 용량을 비교하였다.

전지의 수명 특성 평가에는 18650 타입의 셀을 사용하였으며, 조립이 완료된 셀은 45°C 에서 24시간 방치하고 25°C 에서 4.65 V 0.1 C CC 충전, 2.0 V 0.1 C CC 방전 조건으로 formation을 진행한 후에 45°C 에서 4.55 V 1 C CCCV (cut-off: 1/20 C current) 충전과 2.0 V CC 방전을 300회 반복 실시하였다. 고온 방치 전 후 가스 분석은 18650 타입의 셀을 이용하였고, 조립이 완료된 셀은 4.65 V 0.1 C CC 충전 후 2.0 V 0.1 C CC 방전하고 4.55 V 0.5 C CCCV (cut-off: 1/20 C current)로 SOC (state of charge) 100%인 상태에서 방치를 실시하였다. 방치는 60°C 오븐에서 30일간 실시하였고 파라핀 오일 박스에서 셀을 해체한 후 가

스를 포집하여 포집 가스량과 가스 성분을 GC (gas chromatography, Agilent, HP6890)를 이용하여 분석하였다. 고온 방치 전후의 교류 임피던스 측정에는 18650 타입의 셀을 이용하였으며, 조립이 완료된 셀은 4.65 V 0.1 C CC 충전 후 2.0 V 0.1 C CC 방전하고 4.55 V 0.5 C로 1시간 충전 후 교류 임피던스를 측정하였다. 교류 임피던스 측정이 완료된 셀은 4.55 V 0.5 C CCCV (cut-off: 1/20 C current) 조건으로 만충전을 실시하고 60°C 오븐에서 1일 방치하였다. 방치가 완료된 셀은 상온에서 2시간 방치하여 셀의 온도를 상온까지 낮춘 후 4.55 V 0.5 C CCCV (cut-off: 1/20 C current) 충전, 2.0 V 0.5 C CC 방전 후 4.55 V 0.5 C로 1시간 충전하여 고온 방치 전후 셀의 SOC를 동일하게 맞춘 후에 교류 임피던스 측정을 실시하였다. 교류 임피던스는 LSV 측정에 사용한 동일한 장비를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 충전 전압에 따른 전극 표면 SEM 관찰 결과

Fig. 2.에는 STD 전해액을 사용하여 제작한 코인셀의 충전 전압에 따른 음극 표면 SEM 결과를 나타내었다. 충전 전압이 4.2 V인 경우, 균일하고 상대적으로 얇은 음극 피막이 생성된 반면, 충전 전압이 4.55 V 이상이 될수록 음극 계면은 매우 불균일하고 상대적으로 두꺼운 상태라는 것을 알 수 있다. 이것은 충전 전압이 증가할수록 음극 계면에서의 부반응이 증가하였거나 고전압 충전 중에 발생된 부반응물들이 음극 계면으로 이동해오면서 음극 SEI (solid electrolyte interface)의 붕괴를 촉진했을 가능성을 시사한다고

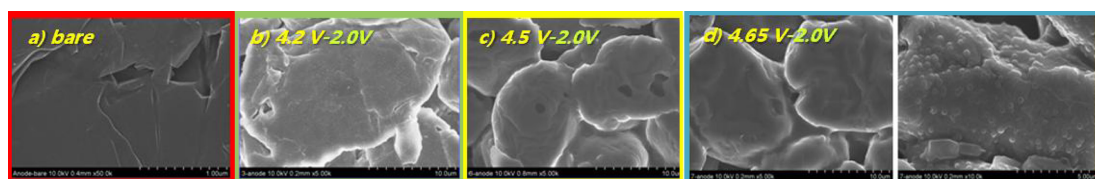


Fig. 2. Graphite anode SEM before and after charging and discharging, a) bare graphite, b) 4.2 V charging, c) 4.5 V charging, d) 4.65 V charging.

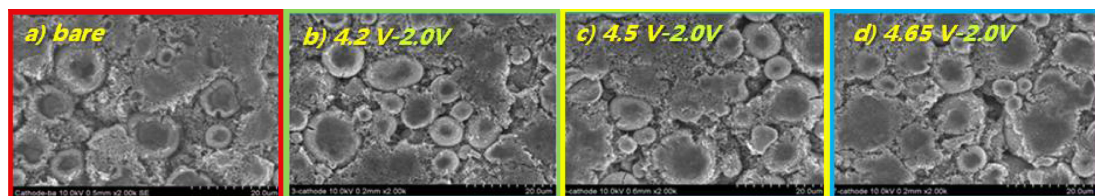


Fig. 3. $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.8\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni, Co, Mn}$) cathode SEM before and after charging and discharging, a) bare graphite, b) 4.2 V charging, c) 4.5 V charging, d) 4.65 V charging.

볼 수 있겠다. 이러한 결과를 통해서 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.8\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni, Co, Mn}$)/graphite 셀의 전지 특성 향상을 위해서는 STD 전해액 대비 안정한 음극 SEI를 형성하는 것이 중요한 요소임을 알 수 있다. Fig. 3에는 양극 표면의 SEM 결과를 나타내었다. 양극 표면의 경우, 충방전 전압에 관계없이 충방전을 실시하지 않는 전극과 표면 형상적으로는 차이점을 발견할 수 없었다. 하지만 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.8\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni, Co, Mn}$)/graphite 셀이 고전압 충전 시스템이라는 점을 감안할 때, 양극 계면에서의 반응, 특히 전해액의 산화 분해는 더욱 촉진될 수 있음을 예상할 수 있으며 따라서 전지 성능의 향상을 위해서는 전해액의 산화 분해를 억제할 수 있는 방안들이 요구된다고 할 수 있다.^{19,20)}

3.2. 불소계 화합물로 구성된 전해액의 설계 및 산화 안정성

고전압 구동 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.8\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni, Co, Mn}$)/graphite 셀의 특성 향상을 위해서는 음극에 안정한 SEI를 형성할 수 있고, 카보네이트계 용매 대비 산화 안정성이 우수한 용매의 도입이 필요하다는 것을 전술하였다. FEC는 대표적인 음극 SEI 형성 첨가제로 EC와 구조적으로는 유사하지만 에틸렌기에 도입된 불소 원자로 인해 음극 하프셀 기준으로 EC 대비 더 높은 전위에서 환원 분해를 진행한다. 또한 환원 분해 생성물은 음극에 상대적으로 안정한 SEI를 형성하여 전지의 수명 향상에 효과적이라고 알려져 있다.¹²⁾ 이러한 FEC의 특성을 고려하여 본 연구에서는 FEC를 EC 대체 용매로 활용하여 전해액 설계를 진행하였다. 한편 플루오로알킬 에테르 화합물의 경우, 카보네이트계 화합물 대비 음극 계면에서의 환원 분해성이 낮고 특히 산화 안정성은 불소의 강한 전기 음성도로 인해 카보네이트계 화합물 대비 오히려 우수하다는 연구가 보고된 바 있다.¹⁶⁾ 또한 셀을 고온에 노출하였을 경우, 플루오로알킬 에테르 화합물을 포함하는 전해액의 경우, 셀의 내부 압력 증가가 상대적으로 적다는 결과도 발표된 바 있다.¹⁵⁾ 이러한 플루오로알킬 에테르 화합물의 장점은 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.8\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni, Co, Mn}$)/graphite 셀의 성능 향상에도 효과가 있을 것이라고 예상하였다. 그 이유로는 첫째 카보네이트계 화합물 대비 산화 안정성이 우수하다면 고전압 구동에서 문제가 될 수 있는 전해액의 산화 분해를 억제할 수 있을 것으로 예상하였다. 둘째 고온 방치 시 셀의 swelling을 억제하기 위해서는 열적으로 안정한 SEI를 형성시켜주는 것도 중요하지만 전해액 자체의 열적 안정성을 확보하는 것도 중요하다고 할 수 있다. 플루오로알킬 에테르 화합물을 전해액 성분으로 사용할 경

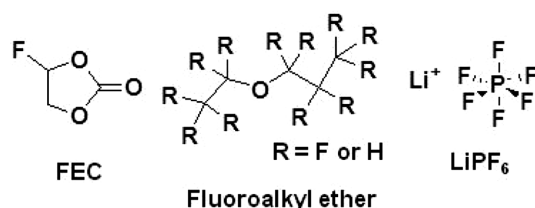


Fig. 4. The structures of main materials composed of F-based EL.

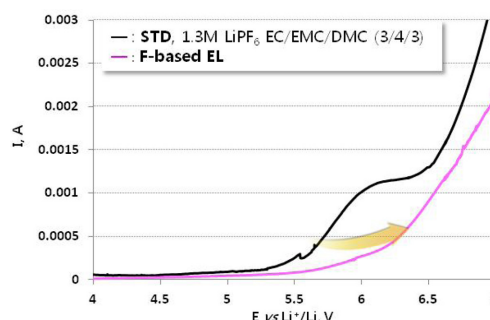


Fig. 5. Linear sweep voltammograms of STD and F-based EL, working electrode is 1 mm radius of Pt disk, counter and reference electrodes are lithium, scan rate was 1 mV/sec.

우, 고온에서의 셀 내부 압력이 감소한다는 연구 결과는 고온 방치 특성 개선에도 효과가 있을 수 있다고 예상하였다. 이러한 예상을 바탕으로 FEC와 플루오로알킬 에테르를 메인 조성으로 하는 전해액(F-based EL)을 설계하였다. F-based EL에 사용된 리튬염은 LiPF_6 이며, 이들의 구조는 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 5에는 STD 전해액과 F-based EL의 LSV 결과를 나타내었다. F-based EL의 경우, STD 전해액 대비 산화 분해가 시작되는 전위가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 특징은 고전압 구동 시 전해액의 산화 분해를 억제할 수 있어 전지의 특성 향상에 기여할 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

3.3. 점도 및 rate 특성

Table 1에는 STD 전해액과 F-based EL의 점도를 나타내었다. F-based EL의 주성분인 플루오로알킬 에테르의 점도는 DMC, EMC와 같은 linear 카보네이트 화합물 대비 2배 이상 높기 때문에 F-based EL의 점

Table 1. Electrolyte viscosity at 20°C

	STD	F-based EL
Viscosity (cP)	4.32	6.05

도는 STD 전해액 대비 약 1.4배 높았다. Fig. 6에는 C-rate에 따른 방전 용량을 나타내었다. F-based EL의 경우, 2 C rate의 방전용량이 STD 전해액 대비 약 96% 수준으로 큰 유의차가 없다는 것을 알 수 있다. F-based EL은 STD 전해액 대비 점도가 높아 C-rate 특성이 저하될 수 있지만 rate 특성은 전해액의 점도뿐만 아니라 극판의 분산성, 단위 면적당 활물질의 양, 극판의 압연 정도, 세퍼레이터 등과 같은 영향도 크기 때문에 사료된다.

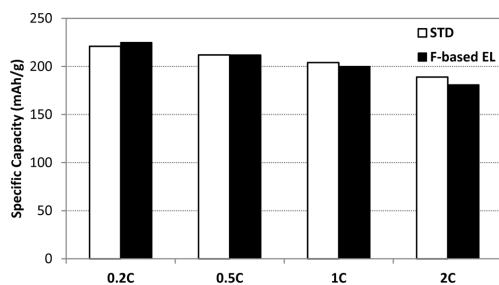


Fig. 6. Discharge specific capacity at different C-rate.

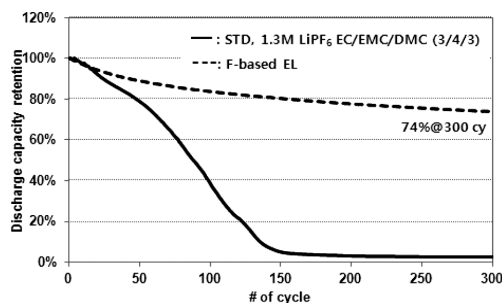


Fig. 7. Discharge retention ratio vs cycle # at 45°C with 1 C rate.

3.4. 수명 특성

Fig. 7에는 STD 전해액과 F-based EL의 45°C 수명 특성을 비교한 결과이다. STD 전해액의 경우, 사이클 초반부터 방전 용량이 급락하는 반면, F-based EL의 경우 상대적으로 우수한 방전 용량유지율을 나타내었다. 이것은 FEC 사용으로 수명 중에도 안정한 음극 계면을 유지할 수 있었고, 상대적으로 우수한 산화 안정성으로 인해 전해액의 산화 분해를 억제할 수 있었기 때문에 사료된다.

3.5. 60°C 방치 중 가스 분석 및 방치 전후 계면 저항 변화 고찰

만충전 상태에서 30일 동안 60°C 오븐에서 방치한 후의 가스량 및 가스 성분을 비교하였다. (Fig. 8) F-based EL의 경우, STD 전해액 대비 발생 가스량이 1/2 이하의 수준에 불과하였다. 특히 CO와 CO₂의 발생량 감소가 두드러짐을 알 수 있었는데 CO와 CO₂는 양극 SEI 분해 및 전해액의 분해로 인해 발생할 수 있는 대표적인 가스 성분임을 미루어 볼 때, STD 대비 F-based EL의 피막 열안정성 및 전해액의 열적 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이러한 예상을 검증하기 위해 고온 방치 전후의 교류 임피던스 측정을 진행하였다. (Fig. 9) STD 전해액을 사용한 전지의 경우, 1일간의 방치 기간에도 불구하고 계면 저항이 큰 폭으로 감소하는 반면, F-based EL을 사용한 전지의 경우, 계면 저항의 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 이것은 F-based EL 전해액은 STD 전해액 대비 열적으로 안정한 0.2Li₂MnO₃-0.8LiMO₂ (M=Ni, Co, Mn)/graphite 전지 계면을 형성하고 있음을 시사하고 있다. 특히 과량의 FEC는 음극 계면에서 분해하여 LiF와 같은 무기 피막 및 poly(ethylene) 혹은 poly(ethylene carbonate)와 같은 안정한 고분자 피막을 형성한다고 알려져 있다.^{21,22)} 또한 플루오로알킬 에

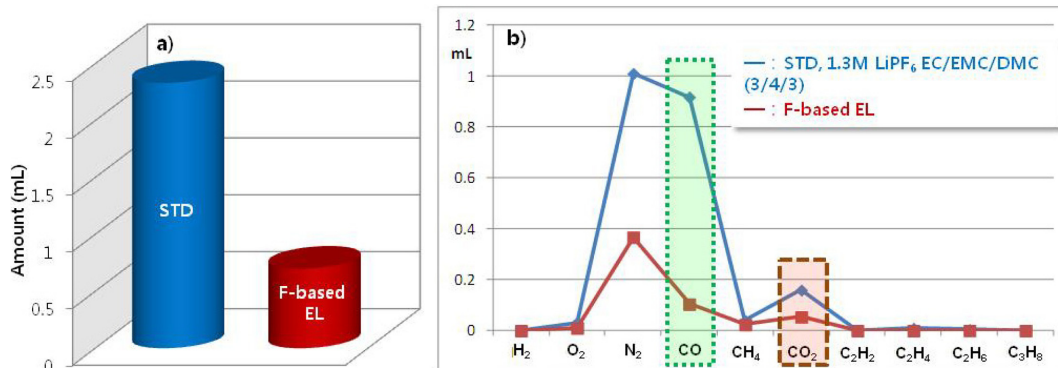


Fig. 8. Gas analysis after 60°C storage for 30 days, a) total amount of generated gas, b) components and amount of each generated gas.

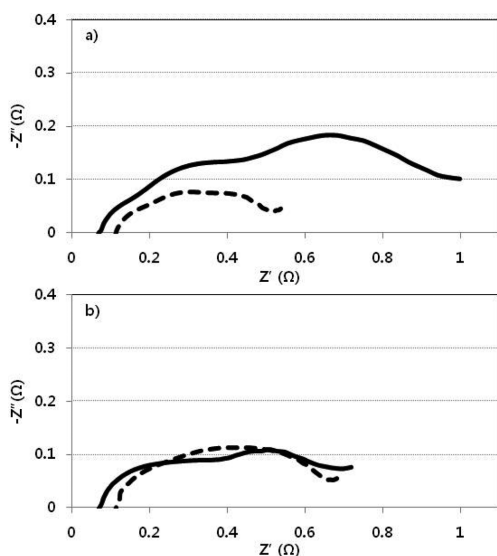


Fig. 9. Nyquist plot a) STD and b) F-based EL, plain line is before storage and dash line is after 60°C storage for 1 day.

테르 화합물은 일반 카보네이트계 용매 대비 SEI를 용해시키는 능력이 낮고 이러한 낮은 용해도는 고온 방치 중에 발생할 수 있는 SEI의 용해를 억제시킬 수 있다. 이처럼 FEC에 의한 안정한 피막 형성 및 플루오로알킬 에테르 화합물의 낮은 SEI 용해 능력은 고온 방치 과정 중에 발생하는 SEI의 분해 및 용해를 억제할 수 있으며, 이러한 효과는 고온 방치 중의 가스 발생을 억제하여 전기 swelling을 억제하는 효과를 기대할 수 있다.

4. 결 론

고전압 구동 0.2Li₂MnO₃-0.8LiMO₂ (M=Ni, Co, Mn)/graphite 셀의 수명 및 60°C 방치 중 가스 발생을 억제하기 위해서 본 연구에서는 FEC 및 플루오로알킬 에테르를 메인으로 하는 신규 전해액 조성 (F-based EL)을 개발하였다. 이러한 불소 화합물로 구성된 전해액의 경우, 음극에 안정한 SEI를 형성하고 고전압 구동 시스템의 문제점인 전해액의 산화 분해를 억제하는 효과를 기대할 수 있었고, 결과적으로 0.2Li₂MnO₃-0.8LiMO₂ (M=Ni, Co, Mn)/graphite 셀의 수명이 일반 카보네이트계 전해액 대비 비약적으로 개선되는 효과가 있었다. 또한 F-based EL의 경우 활물질 계면의 열안정성도 향상되어 60°C 방치 후의 가스도 대폭 감소되는 효과를 확인할 수 있었다. 반면 F-based EL의 경우, 일반 카보네이트계 전해액 대비

점도가 높고 이온전도도가 낮아 전지의 출력을 떨어뜨리는 저해 요소로 작용할 수 있어 향후 개선이 필요하다. 하지만 불소계 전해액의 개발은 고전압 구동 Li₂MnO₃-LiMO₂ (M=Ni, Co, Mn) 나노 복합물 적용 전지가 일정 수준의 성능을 달성할 수 있게 된 계기가 되었고, 이러한 점진적인 진보는 Li₂MnO₃-LiMO₂ (M=Ni, Co, Mn) 활물질의 실용화를 한층 앞당겨 줄 수 있을 것으로 기대해 본다.

References

1. Y. Qin, Z. Chen, W. Lu and K. Amine, 'Electrolyte additive to improve performance of MCMB/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Li-ion cell', *J. Power Sources*, **195**, 6888-6892 (2010).
2. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, 'Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review', *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243-3262 (2011).
3. H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, 'Electrochemical performance of all-solid-state lithium secondary batteries with Li-Ni-Co-Mn oxide positive electrodes', *Electrochimica Acta*, **55**, 8821-8828 (2010).
4. Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak and K. Amine, 'High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries', *Nature Materials*, **8**, 320-324 (2009).
5. H. Liu, Y. Yang and J. Zhang, 'Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiNiO₂ with CO₂', *J. Power Sources*, **173**, 556-561 (2007).
6. R. Kanno, 'Secondary batteries-lithium rechargeable systems-lithium-ion positive electrode: lithium nickel oxide', *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 297-306 (2009).
7. L. Baggetto, N. J. Dudney and G. M. Veith, 'Surface chemistry of metal oxide coated lithium manganese nickel oxide thin film cathodes studied by XPS', *Electrochimica Acta*, **90**, 135-147 (2013).
8. J. Yang, X. Zhang, Z. Zhu, F. Cheng and J. Chen, 'Ordered spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ nanorods for high-rate lithium-ion batteries', *J. Electroanalytical Chemistry*, **688**, 113-117 (2013).
9. O. Toprakci, H. A.K. Toprakci, Y. Li, L. Ji, L. Xue, H. Lee, S. Zhang and X. Zhang, 'Synthesis and characterization of xLi₂MnO₃·(1-x)LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ composite cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, **241**, 522-528 (2013).
10. J. Li, S. Jeong, R. Kloepsch, M. Winter and S. Passerini, 'Improved electrochemical performance of LiMO₂ (M=Mn, Ni, Co)-Li₂MnO₃ cathode materials in ionic liquid-based electrolyte', *J. Power Sources*, **239**, 490-495 (2013).
11. S. F. Amalraj, B. Markovsky, D. Sharon, M. Talianker, E.

- Zinigrad, R. Persky, O. Haik, J. Grinblat, J. Lampert, M. Schulz-Dobrick, A. Garsuch, L. Burlaka and D. Aurbach, 'Study of the electrochemical behavior of the "inactive" Li_2MnO_3 ', *Electrochimica Acta*, **78**, 32-39 (2012).
12. N.-S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim and S.-S. Kim, 'Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode', *J. Power Sources*, **161**, 1254-1259 (2006).
 13. S. Dalavi, P. Guduru and B. L. Lucht, 'Performance enhancing electrolyte additives for lithium ion batteries with silicon anodes', *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A642-A646 (2012).
 14. I. A. Profatlova, S.-S. Kim and N.-S. Choi, 'Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate', *Electrochimica Acta*, **54**, 4445-4450 (2009).
 15. G. Nagasubramanian and C. J. Orendorff, 'Hydrofluoroether electrolytes for lithium-ion batteries: Reduced gas decomposition and nonflammable', *J. Power Sources*, **196**, 8604-8609 (2011).
 16. N. Ohmi, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa and H. Aoyama, 'Effect of organo-fluorine compounds on the thermal stability and electrochemical properties of electrolyte solutions for lithium ion batteries', *J. Power Sources*, **221**, 6-13 (2013).
 17. M. S. Ding, K. Xu and T. R. Jow, 'Effects of tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphate as a flame-retarding cosolvent on physicochemical properties of electrolytes of LiPF_6 in EC-PC-EMC of 3:3:4 weight ratios', *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1489-A1498 (2002).
 18. K. Xu, M. S. Ding, S. Zhang, J. L. Allen, 'Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-ion batteries: I. physical and electrochemical properties', *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A161-A169 (2003).
 19. Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson, 'High-voltage electrolytes based on adiponitrile for Li-ion batteries', *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A60-A65 (2009).
 20. M. Kunduraci and G.G. Amatucci, 'Synthesis and characterization of nanostructured 4.7 V $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinels for high-power lithium-ion batteries', *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1345-A1352 (2006).
 21. H. Nakai, T. Kubota, A. Kita and A. Kawashima, 'Investigation of the solid electrolyte interphase formed by fluoroethylene carbonate on Si electrodes', *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A798-A801 (2011).
 22. S. S. Zhang, 'A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, **162**, 1379-1394 (2006).