

## 층상계 산화물 양극의 4.6 V 고전압 특성 향상에서의 Sulfone 첨가제의 역할

강준섭<sup>1,†</sup> · 남경모<sup>2,†</sup> · 황의형<sup>3</sup> · 권영길<sup>3</sup> · 송승완<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 에너지과학기술학과,

<sup>2</sup>충남대학교 응용화학공학과,

<sup>3</sup>리켄(주)

(2015년 9월 1일 접수 : 2015년 12월 8일 수정 : 2016년 1월 12일 채택)

## Role of Sulfone Additive in Improving 4.6V High-Voltage Cycling Performance of Layered Oxide Battery Cathode

Joonsup Kang<sup>1,†</sup>, Kyung-Mo Nam<sup>2,†</sup>, Eui-Hyeong Hwang<sup>3</sup>, Young-Gil Kwon<sup>3</sup>, and Seung-Wan Song<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University,  
Daejeon, 305-764, Republic of Korea

<sup>3</sup>Leechem Co., Ltd., Geumsan 271-4, Republic of Korea

(Received September 1, 2015 : Revised December 8, 2015 : Accepted January 12, 2016)

### 초 록

층상구조 삼성분계  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  양극활물질을 4.3 V 이상 고전압으로 충전시키면 용량 증가를 기대할 수 있으나 기존 전해액의 산화안정성이 낮아 고전압 성능 구현에 제한이 있다. 본 연구에서는 설폰계 전해액 첨가제인 dimethyl sulfone (DMS), diethyl sulfone (DES), ethyl methyl sulfone (EMS)을 사용하여  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  양극의 고전압 특성을 향상시키고자 한다. 본 논문은 다양한 설폰계 첨가제가 포함된 전해액에서 3.0-4.6 V 전압범위에서 양극의 충방전 특성과 양극-전해질간 계면거동과 표면층 분석에 대한 내용으로 이루어져 있다. 특히 Dimethyl sulfone (DMS) 첨가제 사용시, 50 사이클 중 198-173 mAhg<sup>-1</sup>의 방전 용량과 87%의 용량유지율을 보여 기존 전해액 대비 상당히 향상된 충방전 안정성을 보였다. 표면조성 분광 분석 결과, DMS 첨가제 사용시 양극에 안정한 표면보호층이 형성되고 금속 용출이 억제되어 고전압 충방전 특성이 향상되었음을 알 수 있었다.

**Abstract :** Capacity of layered lithium nickel-cobalt-manganese oxide ( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ) cathode material can increase by raising the charge cut-off voltage above 4.3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , but it is limited due to anodic instability of conventional electrolyte. We have been screening and evaluating various sulfone-based compounds of dimethyl sulfone (DMS), diethyl sulfone (DES), ethyl methyl sulfone (EMS) as electrolyte additives for high-voltage applications. Here we report improved cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode by the use of dimethyl sulfone (DMS) additive under an aggressive charge condition of 4.6 V, compared to that in conventional electrolyte, and cathode-electrolyte interfacial reaction behavior. The cathode with

<sup>†</sup>These authors contributed equally.

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

DMS delivered discharge capacities of 198–173 mAhg<sup>-1</sup> over 50 cycles and capacity retention of 84%. Surface analysis results indicate that DMS induces to form a surface protective film at the cathode and inhibit metal-dissolution, which is correlated to improved high-voltage cycling performance.

**Keywords** : Lithium-ion Battery, LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode, Sulfone additive, High-voltage, Surface film

## 1. 서 론

최근 전기자동차와 에너지저장시스템 개발, 상용화, 보급이 활발히 진행되면서 보다 더 높은 에너지밀도와 출력 특성을 가지는 리튬이차전지에 대한 수요가 증가하고 있다. 고에너지밀도를 가지는 리튬이차전지를 구현하기 위해서는 높은 용량과 작동전압을 가지는 이차전지 양극활물질의 개발이 필요하다.<sup>1)</sup> 기존 양극활물질인 LiCoO<sub>2</sub>는 높은 코발트 가격과 고전압에서 안정성이 떨어지는 문제가 있어 이를 대체할 수 있는 양극활물질이 필요하다. LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 각각의 단점과 장점을<sup>2-6)</sup> 보완한 삼성분계 LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 양극활물질이 최근 고에너지 이차전지로의 적용을 위해 주목 받아 왔는데, 그 중 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 양극활물질은 비교적 안정한 구조특성을 가지며 4.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 이상의 고전압에서 작동할 경우 높은 용량을 얻을 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>7-12)</sup>

한편, 기존 전해액 1M LiPF<sub>6</sub>/EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)은 4.3 V 이상 고전압 영역에서 전기화학적 산화-분해가 심해 전해액 손실이 발생하고 양극에 안정한 표면층도 형성되지 않아 결국 사이클 성능이 퇴화되는 문제가 있다.<sup>13,14)</sup> 이를 해결하기 위해 양극활물질 표면을 카본 또는 무기소재로 코팅하거나<sup>7-11)</sup> 고전압용 전해액 및 첨가제를 사용하는 방법<sup>15-18)</sup> 등이 시도되어 왔다. 그 중 고전압 첨가제로서 설펜 화합물 (예: propylene sulfone 등)은 기존 전해액 대비 높은 산화안정성으로 인하여 주목을 받아 왔다.<sup>19-23)</sup> 그러나 설펜 화합물은 점도와 녹는점이 높고, 흑연 음극재 표면에서 안정한 SEI 층을 형성하지 못하며 그래핀 박리 또는 추가적인 전해액 환원을 일으키는 등의 문제가 있다. 또한 대칭 구조를 가지는 설펜 화합물의 경우 PP (polypropylene) 또는 PE (polyethylene) 재질의 기존 분리막에 대한 젖음성이 낮아 단일 용매로서의 사용이 제한되는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 비대칭 구조를 가지는 설펜 화합물을 사용하거나 설펜 화합물을 에스터 또는 카보네이트 용매와 같은 전해액 성분과 블렌딩하는 방법 등이 시도되고 연구되고 있다.<sup>19,23-25)</sup> Xue 등은

Ethylmethyl sulfone (EMS)와 Dimethyl sulfone (DMS)를 Dimethyl carbonate (DMC)와 혼합한 전해액을 사용하여 3.5-4.9 V 전압범위에서 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>2</sub> 양극의 사이클 성능을 향상시켰으며,<sup>24)</sup> Wagner 등은 LiPF<sub>6</sub>/PC(propylene carbonate) 전해액에 Vinyl sulfone 첨가제를 추가하여 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/흑연 폴셀의 기존 전해액 대비 용량유지를 향상과 흑연 음극 표면 위에 안정한 SEI를 형성되는 것을 확인하였다.<sup>25)</sup> 그러나 아직까지 설펜 첨가제를 사용하여 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 양극을 고전압 충전조건의 사이클 특성 평가하거나, 성능 제어와 계면 현상에 대한 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 Dimethyl sulfone (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, DMS) 등 선형 설펜계 화합물을 고전압 첨가제로 사용하여 4.6 V 충전전압 조건하에서 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 양극의 사이클 성능을 향상시키고 양극 표면에 형성된 표면층 조성과 안정성이 충방전 사이클 특성에 미치는 영향과 역할에 대해 보고하고자 한다.

## 2. 실험방법

LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 양극활물질은 전구체 Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub> (EMT)와 LiOH·H<sub>2</sub>O (99.95%, Aldrich)를 1 : 1.05의 비율로 혼합한 뒤 공기중에서 850°C에서 5 시간 열처리하여 합성하였다. LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 양극활물질과 Super-P, PVdF 바인더를 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Aldrich) 용매에 90 : 5 : 5의 비율로 혼합하여 슬러리를 준비하여 Al foil위에 코팅하여 진공오븐에서 110°C 12시간 동안 건조한 후 roll press로 압연하여 양극을 제작하였다. 양극을 작업전극으로 하고 리튬금속을 상대전극과 기준전극으로 하는 3전극셀을 5wt% Dimethyl sulfone (DMS, Leechem), Diethyl sulfone (DES, Leechem), Ethyl methyl sulfone (EMS, Leechem) 설펜계 화합물 첨가제를 각각 추가한 1M LiPF<sub>6</sub>/EC:EMC (3:7 volume ratio, PanaX E-tec) 전해액에서, Potentostat (CHI 663C)를 사용하여 전위범위 3.0-4.6 V vs. Li/Li<sup>+</sup>에서 0.5 mVs<sup>-1</sup>의 주사속도로 cyclic voltammetry (CV)를 수행하였다. 셀 조립은 물과 산소가 0.5ppm 이하로 유지되고 아

르곤으로 채워진 글로브 박스 내에서 진행하였다. 양극을 작업전극으로 하고 리튬금속을 상대전극으로 하는 2016 코인셀을 사용하여 3.0-4.6 V 전압범위에서 0.1C (30 mA $g^{-1}$ )의 전류밀도로 충방전 사이클 특성을 다채널 충방전기(Won-A Tech)를 사용하여 측정하였다. 충방전시 교류 임피던스 스펙트라(VSP SP-150)를 주파수 범위 100 kHz - 10 mHz, amplitude 10 mV의 조건으로 측정하였다.

충방전 후 Ar 가스로 채워진 글로브 박스 내에서 셀을 분해한 뒤 양극을 dimethyl carbonate (DMC, PanaX E-tec)로 세척을 한 후 상온에서 건조하였다. 양극 표면층 화학조성과 원소의 화학적 상태를 분석하기 위해 ATR FTIR (attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy) 분광분석 및 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였다. ATR FTIR 분광 스펙트럼 측정은 Ge optic과 Mercury-cadmium-telluride (MCT) detector가 부착된 적외선 분광기(Nicolet 6700)를 사용하여 Ar 분위기에서 수행하였다. XPS 분석은 monochromatic x-ray dual source Al K가 부착된 광전자 분광기(PHI VersaProbe XPS Microprobe)를 사용하여 15 kV의 가속전압 조건으로 측정하였으며 이때 Ni 원소는

twin source Mg K $\alpha$ 가 부착된 광전자 분광기(Thermo MultiLab 2000)를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전기화학적 특성 평가

LiNi $_{0.5}$ Co $_{0.2}$ Mn $_{0.3}$ O $_2$  양극의 전기화학적 산화-환원 거동을 CV를 사용하여 분석하였다. 기존 전해액에서 얻은 그림 Fig. 1(a)의 1회 사이클 voltammogram에서 3.6-4.0 V에서 나타나는 Li $^{+}$ -deintercalation에 의한 주 산화피크는 (Ni $^{2+} \rightarrow$  Ni $^{4+}$  산화반응에 해당하고, 4 V 이상 영역의 산화피크는 Co $^{3+} \rightarrow$  Co $^{4+}$  산화반응에 기인하는 알려져 있다.<sup>7,8,26</sup> 또한 4.3 V-4.6 V 영역의 산화피크는 고전압 영역에서의 전해액 산화반응에 기인할 수 있다. 2회 사이클에서 이 고전압 영역의 피크전류가 비가역적으로 감소하는 것으로 보아, 1회 사이클의 산화피크가 주로 전해액 산화에 기인한 것으로 해석된다. 역반응은 Li $^{+}$ -intercalation에서 의한 3.61 V 근처의 Ni $^{4+} \rightarrow$  Ni $^{2+}$  환원반응에 해당한다.

Fig. 1(b)는 5 wt% DMS 첨가제 포함 전해액에서의 CV 결과이며, 1회 사이클에서 4.3 V 이상의 고전압에서 전해액 산화반응으로 인한 피크가 뚜렷이 관찰되지

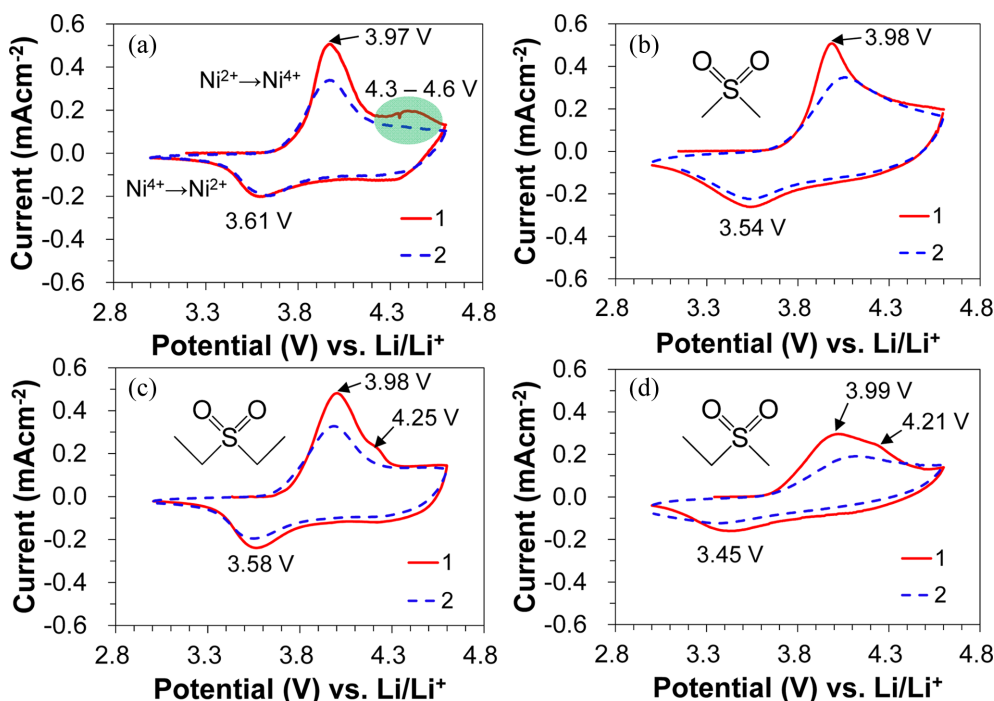


Fig. 1. Cyclic voltammograms of the 3-electrodes cells with LiNi $_{0.5}$ Co $_{0.2}$ Mn $_{0.3}$ O $_2$  working electrode in (a) 1M LiPF $_6$ /EC:EMC only, and with 5 wt% (b) dimethyl sulfone (DMS), (c) diethyl sulfone (DES) and (d) ethylmethyl sulfone (EMS) at the scan rate of 0.5 mV s $^{-1}$ .

않는다. Fig. 1(c)와 (d)는 각각 5 wt%의 DES와 EMS를 첨가한 전해액에서의 결과이다. DMS 첨가제에서와 같이 DES와 EMS 첨가제 모두 기존 전해액에서 관찰된 4.3-4.6 V 영역에서의 산화피크는 관찰되지 않으나 4.20-4.25 V에서 새로운 산화피크가 보인다. 이 새로운 산화피크 또한 1회 사이클에서만 관찰되고 2회에서는 사라지므로 전해액 산화반응에 기인한 것으로 사료된다. CV 결과와 예비 충방전 테스트 결과로부터, 테스트한 셀은 화합물 중 DMS 첨가제가 가장 전해액의 산화안정성과 반응 가역성을 향상시키는 것을 알 수 있다. 따라서 DMS 첨가제가 포함된 전해액과 기존 전해액에 대해 충방전 테스트를 진행하였다.

Fig. 2에 기존 전해액과 5 wt%의 DMS 첨가제가 포함된 전해액을 사용한 셀의 사이클 수에 따른 Voltage profile을 비교하였다. 기존 전해액에서는 초기 충전, 방전 용량이 각각 221, 173 mAhg<sup>-1</sup>이고 초기 효율은 78%이다. 첫번째 충방전 시 평탄면이 3.7 V 근처에서 나타나는 것으로 보아 작동전압이 3.7 V임을 알 수 있다. 그러나 사이클이 진행될수록 평탄면 전압이 감소하였는데, 기존에 보고된 바와 같이 층상구조로부터 spinel-like cubic 상으로의 상전이에 의한 voltage fade 현상이 있는 것으로 보인다. DMS가 첨가된 경우, 초기 충전, 방전 용량은 각각 250,

198 mAhg<sup>-1</sup>이고, 초기 효율은 79%로 기존 전해액에서 보다 약간 향상된 특성을 보였다. 또한 50 사이클에서 voltage fade가 기존 전해액의 경우보다 상당히 감소하였음을 알 수 있다. Fig. 2(c)와 (d)는 DMS의 첨가 유무에 따른 사이클 특성을 나타낸 것으로, 기존 전해액에서는 사이클이 진행되는 동안 용량이 빠르게 감소하여 50회 사이클에서 용량유지율이 66%로 낮았고 평균 98.7% coulombic efficiency를 보였으나 가변적이었다. DMS를 첨가한 경우에는 50회 사이클에서 87%의 향상된 용량유지율과 4회 이후부터 100%에 가까운 향상된 coulombic efficiency를 보였다. 이를 통하여 DMS 첨가제 사용이 고전압에서의 충방전 성능을 향상시키는데 효과적임을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 DMS 첨가제 사용 유무에 따른 임피던스 결과를 Nyquist plot으로 비교하였다. 고주파 영역의 반원은 표면 막 저항 ( $R_p$ )에 기인하며 중-저 주파수 영역의 반원은 전하전달 저항( $R_{ct}$ )과 물질 전달 (mass transfer)에 의한 임피던스 ( $Z_w$ )에 해당된다.<sup>17,27</sup> 임피던스 스펙트럼에 대한 등가회로는 Fig. 3(c)에 나타내었다. 커브피팅 결과는 Fig. 3(d)에 요약하였다. Fig. 3(d)에서 보는 바와 같이 기존 전해액에서는 1회 사이클 후 저항 대비 50회 사이클 후  $R_p$ 과  $R_{ct}$ 가 크게 증가하는 것으로 보아 지속적인 전해액 분해가 일

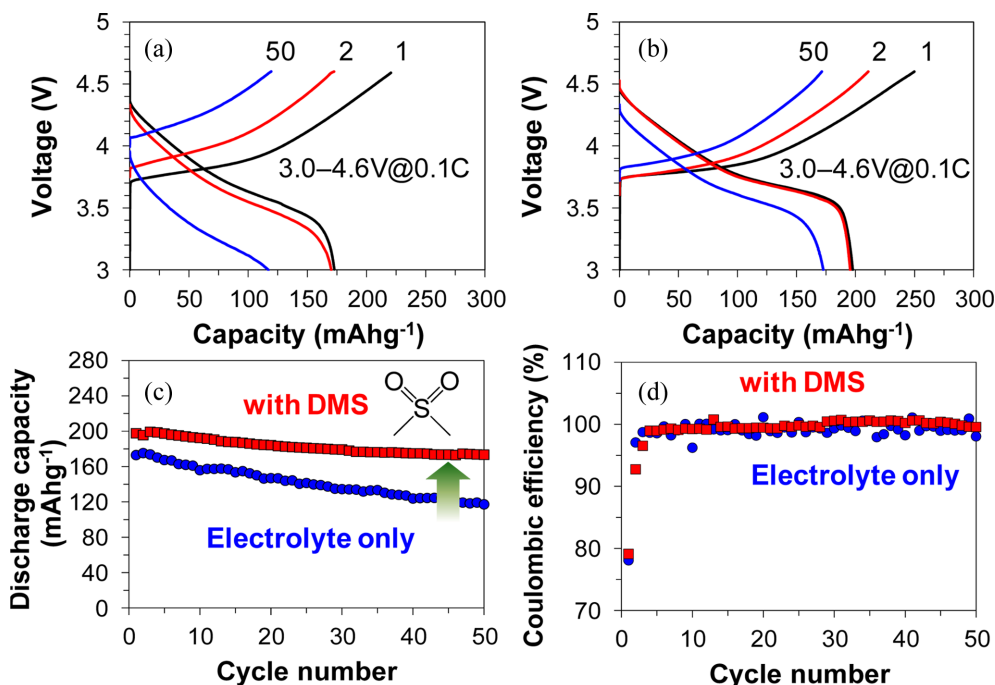


Fig. 2. Voltage profiles of half-cells with  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode in (a) 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$  only and (b) with 5 wt% DMS at different cycle numbers, and plots of (c) discharge capacity and (d) coulombic efficiency.

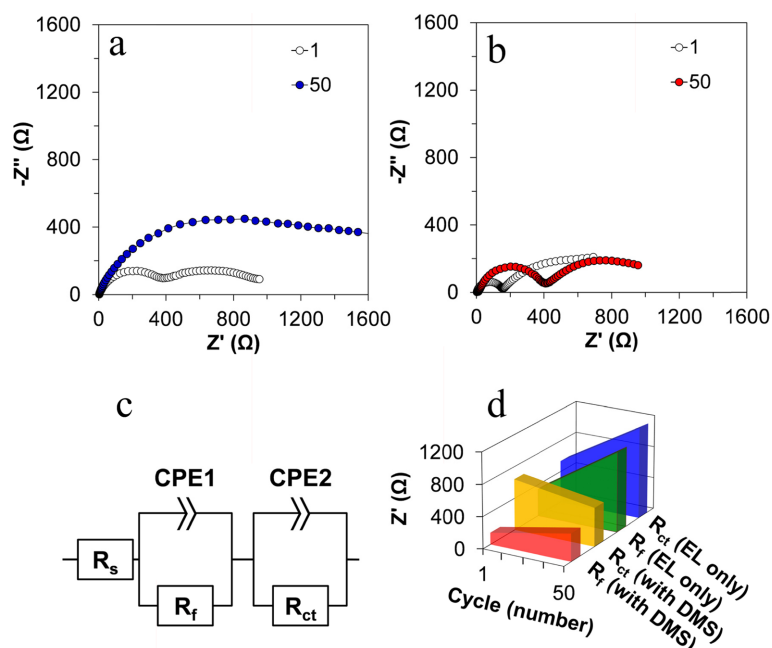


Fig. 3. Nyquist plots of coin half-cells with  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode in (a) 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$  only and (b) with 5 wt% DMS at the 1<sup>st</sup> and 50<sup>th</sup> cycles, (c) equivalent circuit model and (d) curve-fitting results.

어나고 또한 저항이 높은 화학종이 축적되는 것으로 해석된다. 그러나 DMS 첨가제 사용시 기존 전해액 대비  $R_f$ 과  $R_{ct}$  값과 그 변화가 확연히 적었다. 이러한 계면저항 감소가 사이클 성능 향상과 연계되는 것으로 사료된다. DMS 사용시 사이클 초기에 표면보호층이 형성되어 추가적인 전해액 분해에 의한 저항 증가가 억제되고 상대적으로 저항이 낮은 표면층이 형성된 것으로 보인다.

### 3.2. 양극 표면 조성 분석

DMS 첨가제 사용 유무에 따라 충방전 사이클 후 형성된 양극 표면층 화학종의 차이를 알아내기 위해 *ex situ* ATR FTIR 분광분석을 실시하였고, Fig. 4에 IR 스펙트럼을 비교하였다. Pristine 양극과 전해액 residue의 스펙트럼을 추가하여 비교하였다. Fig. 4(a)는 DMC로 세척하기 전의 양극표면에 대한 것이므로, 공통적으로 양극내 바인더인 PVdF와 전해액 residue의 피크들이 주로 관찰되나 새로이 형성된 표면화학종 또한 뚜렷이 관찰된다. 2929-2858  $\text{cm}^{-1}$  과 1457-1407  $\text{cm}^{-1}$  피크는 메틸( $\text{CH}_3$ -), 메틸렌( $-\text{CH}_2-$ ) 기능기에 의한 것이고 이는 전해액 residue, PVdF 바인더, 표면 화학종의 알킬 그룹에 해당된다.<sup>28,29)</sup> 1805, 1768  $\text{cm}^{-1}$  피크는 전해액 residue인  $\text{LiPF}_6:\text{EC}$ 에서의  $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$  and  $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$  진동, 904, 838  $\text{cm}^{-1}$  에서

의 피크는  $\text{LiPF}_6$ 의 진동에 의한 것이다.<sup>30)</sup> Fig. 4(a) iii-iv에서 1731  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 ester의  $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$  진동에 의한 것으로 1274, 1086  $\text{cm}^{-1}$ 의  $\nu_{\text{asym}}(\text{COC})$  and  $\nu_{\text{asym}}(\text{OCC})$  피크를 통해 ester 임이 확인되었다. 이 ester 피크의 강도가 DMS 첨가제 사용시 상당히 증가되어 관찰되므로, DMS 첨가제가 ester 형성을 촉진시켰음을 알 수 있다. 1457  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의  $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_3)$ 에 의한 것이며, DMS 첨가제 사용의 유무와 상관없이 소량 존재하는 것으로 보인다. 1315-1303, 1168-1162, 946  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 각각 유기인산불소화물 ( $\text{O}=\text{PF}_{3-y}(\text{OR})_y$  ( $\text{R} = \text{alkyl}$ ))의  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{asym}}(\text{POC})$ ,  $\nu(\text{POR})$  진동이다. 또한 DMS 첨가제 사용시 (Fig. 4(a) iv), 1330, 1288  $\text{cm}^{-1}$ 와 1145  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각  $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym}}$ ,  $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{asym}}$ 에 의한 피크가 관찰되는데 이는 DMS 분해생성물로 보인다.<sup>31)</sup>

Fig. 4(b)는 사이클 후 양극을 DMC로 세척하여 전해액 residue를 제거한 후 측정된 스펙트라이다. 세척 전 피크들이 대부분 그대로 관찰된다. Fig. 4(b) iii-iv에서 보는 바와 같이 DMS 첨가제 사용 유무와 상관없이, 추가로 1619, 1577  $\text{cm}^{-1}$ 에서 새로운 피크도 관찰되는데, 이는 carboxylate salt  $\text{RCO}_2\text{M}^{n+}$  ( $\text{R} = \text{alkyl}$ ,  $\text{M} = \text{Li/Ni/Co/Mn}$ )의  $\nu(\text{C}=\text{O})$  진동 피크에 해당된다.<sup>29,32)</sup> DMS첨가제 사용시 (Fig. 4(b) iv), ester 피크 강도가 상대적으로 강한 것으로 보아 양극 세척

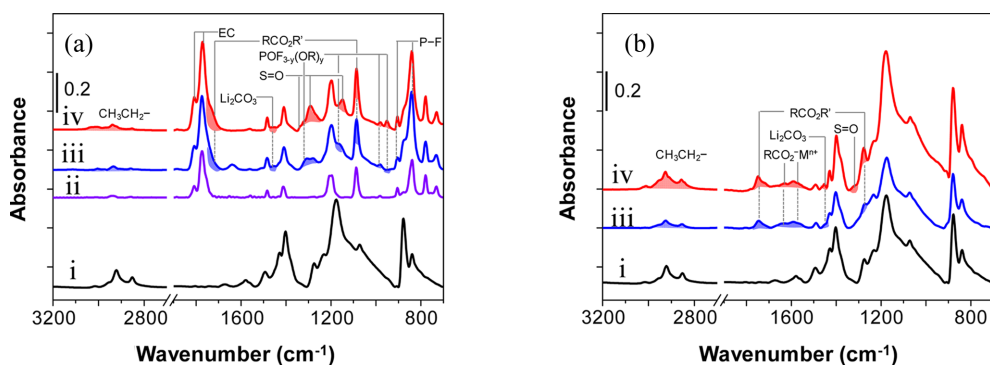


Fig. 4. ATR FTIR spectral comparison for (i) pristine  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode, (ii) electrolyte residue, and the cathodes cycled in (iii) 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$  only and (iv) with 5 wt% DMS, (a) unwashed and (b) after washing with DMC.

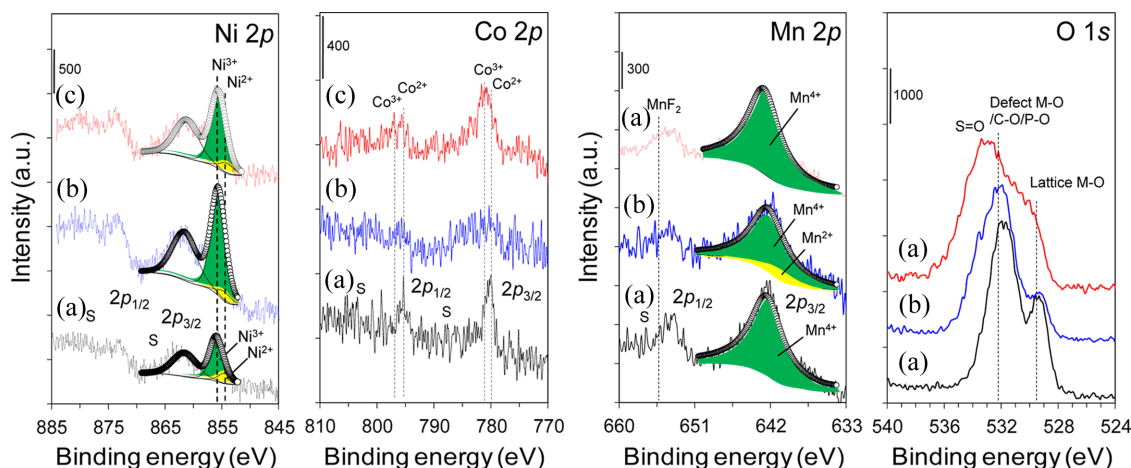


Fig. 5. XPS spectral comparison of surface elements of (a) pristine  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode, and cycled cathodes in (b) 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$  only and (c) with 5 wt% DMS.

전에 관찰한 바와 같이 ester 생성이 촉진된 것이 확인되었고, DMS 분해생성물도 세척 후에도 관찰된다.<sup>31)</sup> IR 분석을 통해 기존 전해액 대비 DMS 첨가제 사용 시 보다 많은 농도의 ester계 유기화합물과 S=O 기능기가 포함된 표면화학종이 생성되어 표면층을 이루는 것을 알 수 있었다.

사이클에 따른 양극 표면 원소의 화학상태 변화를 *ex situ* XPS 분석을 통해 평가하였다. Fig. 5에서 pristine 양극 (a), 기존 전해액 (b) 및 DMS첨가제 포함 전해액 (c)에서 사이클 후 양극표면 XPS 스펙트라를 비교하였다. Ni 2p 스펙트라에서 Pristine (Fig. 5(a)) 표면에  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{Ni}^{3+}$ 가 혼재하고, 커브 피팅 결과 (Table 1)  $\text{Ni}^{3+}$  78%,  $\text{Ni}^{2+}$  22%로 구성됨을 알 수 있다. DMS 첨가제 사용시  $\text{Ni}^{2+}$  비율이 pristine과 비슷하게 24%로 유지된 반면, 기존 전해액에서는  $\text{Ni}^{2+}$

Table 1. Curve-fitting results for the  $2p_{3/2}$  peaks of Ni and Mn surface atoms of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathodes

Cathode	Ni		Mn	
	$\text{Ni}^{3+}$ (%)	$\text{Ni}^{2+}$ (%)	$\text{Mn}^{2+}$ (%)	$\text{Mn}^{4+}$ (%)
Pristine	78	22	0	100
Electrolyte only	62	38	17	83
with DMS	76	24	0	100

비율이 38%로 증가하였다. 일반적으로 전해액 산화시 전자가 양극 표면으로, 특히 Ni-rich삼성분계 양극제에서는 표면 Ni로 전달되므로 이러한 전해액-양극간 계면반응에 의해 일부  $\text{Ni}^{3+}$  이온이  $\text{Ni}^{2+}$ 로 환원된 것으로 보인다. 또한 DMS 첨가제 사용시, Ni 피크 강도가 기존 전해액 대비 상대적으로 약한데, 새로이 형성

된 표면층 화합물이 양극표면을 에워싸고 있기 때문으로 해석된다. Co 2p 스펙트럼에서는 많은 피크들이 모두 비슷한 위치에서 중첩되어 나타나므로 산화수 분석이 어렵다.<sup>33,34)</sup> Pristine Mn 2p 스펙트럼에서 표면이 100% Mn<sup>4+</sup>로 이루어져 있는데, DMS 첨가제 사용시 Mn<sup>4+</sup>가 유지되는 반면, 기존 전해액에서는 약 17%의 Mn<sup>2+</sup>가 관찰된다 (Table 1). 전해액의 전기화학적 산화반응에 의한 전자전달로 Mn<sup>4+</sup>가 우선 Mn<sup>3+</sup>로 환원되고 Mn<sup>3+</sup>가 Mn<sup>2+</sup>와 Mn<sup>4+</sup>로 disproportionation되어 Mn<sup>2+</sup>가 생성된 것으로 사료된다. Mn<sup>2+</sup> 생성은 곧 Mn<sup>2+</sup> 용출과 전하중성을 위한 산소 발생, 더 나아가 양극표면으로부터 시작되는 구조퇴화와 성능퇴화를 의미한다.<sup>34,35)</sup> 이러한 퇴화모드는 빠른 충방전 성능퇴화(Fig. 2(a), (c))와 연계성을 가진다. Pristine의 O 1s 스펙트럼에서 531.8 eV, 529.7 eV에서 각각 표면결합의 M-O, 격자 M-O 결합에 의한 피크가 각각 관찰된다.<sup>36)</sup> Pristine 대비 기존 전해액에서 사이클 후 양극표면에서는 격자 M-O 피크 세기가 현저히 감소하였는데 이는 위에서 설명한 바와 같이 Mn<sup>2+</sup> 용출과 산소 발생으로 인해 격자구조가 퇴화되었기 때문으로 해석된다. 반면 DMS 첨가제 사용시 격자구조가 상대적으로 잘 유지되는 것으로 나타났다.

XPS 분석결과를 통해 DMS첨가제 사용시, 안정한 표면보호층이 형성되어 금속 용출을 방지하고 표면구조 유지성이 향상되었고, 이로 인해 사이클 성능이 향상되었음을 알 수 있었다. 이로부터 DMS 첨가제가 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 양극의 4.6 V 고전압 충전이라는 어려운 조건하에서도 사이클 특성 향상에 효과적임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Dimethyl sulfone (DMS) 첨가제 사용시 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 양극에 안정한 표면층이 형성되어 고전압 충전조건하에서 양극의 용량 증가 및 충방전 특성 향상 효과가 있음을 알 수 있었다. 사이클 후 양극표면에 대한 분광분석 결과, 기존 전해액에서는 고전압 사이클 중 금속 용출에 따른 표면구조 퇴화와 전해액의 지속적인 분해와 분해생성물의 축적이 관찰되었고 이는 빠른 성능 퇴화와 연계성을 보였다. 반면 DMS 첨가제 사용시 사이클 초기에 안정한 표면층이 형성되어 계면저항 변화를 억제시켰으며, 금속 용출이 관찰되지 않은 것으로 보아 안정한 표면층이 양극 표면을 효율적으로 passivation 시킨 것으로 보인다. 본 결과는 소량의 기능성 전해액 첨가제 사용을 통해 양극의 계면안정성이 확보된다면 고전압 충전조건하에서 삼성분계 양극의 고용량화가 가능함을 보여준다.

#### Acknowledgements

이 논문은 산업통산자원부(A0022-00725 & R0004645), 한국연구재단 (2012026203), 충남대학교의 지원을 받아 수행된 연구임. 논문수정에 도움을 준 Hieu Quang Pham과 김재희에게 감사드립니다.

#### References

1. J. B. Goodenough and Y. Kim, 'Challenges for rechargeable Li batteries', *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2010).
2. Y. Nishida, K. Nakane and T. Satoh, 'Synthesis and properties of gallium-doped LiNiO<sub>2</sub> as the cathode material for lithium secondary batteries', *J. Power Sources*, **68**, 561 (1997).
3. S. Yamada, M. Fujiwara and M. Kanda, 'Synthesis and properties of LiNiO<sub>2</sub> as cathode material for secondary batteries', *J. Power Sources*, **54**, 209 (1995).
4. P. Kalyani and N. Kalaiselvi, 'Various aspects of LiNiO<sub>2</sub> chemistry: A review', *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**, 689 (2005).
5. D. H. Jang, Y. J. Shin and S. M. Oh, 'Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V Li/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells', *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996).
6. A. R. Armstrong, A. J. Paterson, A. D. Robertson, and P. G. Bruce, 'Nonstoichiometric layered Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> with a high capacity for lithium intercalation/deintercalation', *Chem. Mater.*, **14**, 710 (2002).
7. T. Liu, S.-X. Zhao, K. Wang and C.-W. Nan, 'CuO-coated Li[Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub> cathode material with improved cycling performance at high rates', *Electrochim. Acta*, **85**, 605 (2012).
8. Y. Huang, F.-M. Jin, F.-J. Chen and L. Chen, 'Improved cycle stability and high-rate capability of Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>-coated Li[Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub> cathode material under different voltages', *J. Power Sources*, **256**, 1 (2014).
9. W. Liu, M. Wang, X. L. Gao, W. Zhang, J. Chen, H. Zhou and X. Zhang, 'Improvement of the high-temperature, high-voltage cycling performance of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode with TiO<sub>2</sub> coating', *J. Alloys Compds.*, **543**, 181 (2012).
10. Y. Bai, X. Wang, S. Yang, X. Zhang, X. Yang, H. Shu and Q. Wu, 'The effects of FePO<sub>4</sub>-coating on high-voltage cycling stability and rate capability of Li[Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub>', *J. Alloys Compds.*, **541**, 125 (2012).
11. J.-Z. Kong, C. Ren, G.-A. Tai, X. Zhang, A.-D. Li, D. Wu, H. Li and F. Zhou, 'Ultrathin ZnO coating for improved electrochemical performance of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode material', *J. Power Sources*, **266**, 433 (2014).
12. H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon and Y.-K. Sun, 'Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (x = 1/4, 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, **233**, 121 (2013).

13. M. Moshkovich, M. Cojocar, H. E. Gottlieb and D. Aurbach, 'The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS', *J. Electroanal. Chem.*, **497**, 84 (2001).
14. H.-K. Park, 'The research and development trend of cathode materials in lithium ion battery', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **11**, 197 (2008).
15. A. Abouimrane, I. Belharouak, and K. Amine, 'Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries', *Electrochem. Commun.*, **11**, 1073 (2009).
16. T. Achiha, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa and H. Aoyama, 'Electrochemical behavior of nonflammable organo-fluorine compounds for lithium ion batteries', *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A483 (2009).
17. Y.-M. Lee, K.-M. Nam, E.-H. Hwang, Y.-G. Kwon, D.-H. Kang, S.-S. Kim and S.-W. Song, 'Interfacial origin of performance improvement and fade for 4.6 V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  battery cathodes', *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10631 (2014).
18. H. Q. Pham, K.-M. Nam, E.-H. Hwang, Y.-G. Kwon, H. M. Jung and S.-W. Song, 'Performance enhancement of 4.8 V  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  battery cathode using fluorinated linear carbonate as a high-voltage additive', *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A2002 (2014).
19. Y. Watanabe, S. Kinoshita, S. Wada, K. Hoshino, H. Morimoto and S. Tobishima, 'Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone-ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells', *J. Power Sources*, **179**, 770-779 (2008).
20. K. Xu and C. A. Angell, 'High anodic stability of a new electrolyte solvent: Unsymmetric noncyclic aliphatic sulfone', *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 70 (1998).
21. N. Shao, X. Sun, S. Dai and D. Jiang, 'Oxidation potentials of functionalized sulfone solvents for high-voltage Li-ion batteries: A computational study', *J. Phys. Chem.*, **116**, 3235 (2012).
22. K. Xu and C. A. Angell, 'Sulfone-based electrolytes for lithium-ion batteries', *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A920 (2002).
23. S. Tan, Y. J. Ji, Z. R. Zhang, and Y. Yang, 'Recent progress in research on high-voltage electrolytes for lithium-ion batteries', *Chem phys chem*, **15**, 1956 (2014).
24. L. Xue, S.-Y. Lee, Z. Zhao and C. A. Angell, 'Sulfone-carbonate ternary electrolyte with further increased capacity retention and burn resistance for high voltage lithium ion batteries', *J. Power Sources*, **295**, 190 (2015).
25. R. Wagner, S. Brox, J. Kasnatscheew, D. R. Gallus, M. Amereller, I. Cekic-Laskovic and M. Winter, 'Vinyl sulfones as SEI-forming additives in propylene carbonate based electrolytes for lithium-ion batteries', *Electrochem. Commun.*, **40**, 80 (2014).
26. A. Manthiram and J. Kim, 'Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries', *Chem. Mater.*, **10**, 2895 (1998).
27. F. Amalraj, M. Talianker, B. Markovsky, D. Sharon, L. Burlaka, G. Shafir, E. Zinigrad, O. Haik, D. Aurbach, J. Lampert, M. Schulz-Dobrick and A. Garsuch, 'Study of the lithium-rich integrated compound  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $x$  around 0.5;  $M = \text{Mn, Ni, Co}$ ; 2:2:1) and its electrochemical activity as positive electrode in lithium cells', *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A324 (2012).
28. R. Aroca, M. Nazri, G. A. Nazri, A. J. Camaro and M. Trsic, 'Vibrational spectra and ion-pair properties of lithium hexafluorophosphate in ethylene carbonate based mixed-solvent systems for lithium batteries', *J. Solution Chem.*, **29**, 1047 (2000).
29. S.-W. Song, G. V. Zhuang and P. N. Ross, 'Surface film formation on  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathodes using attenuated total reflection IR spectroscopy', *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1162 (2004).
30. G. V. Zhuang and P. N. Ross, 'Analysis of the chemical composition of the passive film on Li-ion battery anodes using attenuated total reflection infrared spectroscopy', *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A136 (2003).
31. G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies, Table and Charts, Second Edition", John Wiley & Sons, New York, (1994).
32. S.-W. Song and S.-W. Baek, 'Silane-derived SEI stabilization on thin-film electrodes of nanocrystalline Si for lithium batteries', *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, A23 (2009).
33. N. V. Kosova, E. T. Devyatkina and V. V. Kaichev, 'Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition', *J. Power Sources*, **174**, 735 (2007).
34. J. F. Moulder, J. Chastain, and R. C. King, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data", 82, Physical Electronics, Inc., Chanhassen, MN (1995).
35. E. Regan, T. Groutso, J. B. Metson, R. Steiner, B. Ammundsen, D. Hassell and P. Pickering, 'Surface and bulk composition of lithium manganese oxides', *Surf. Interface Anal.*, **1068**, 1064 (1999).
36. R. A. Quinlan, Y.-C. Lu, Y. Shao-Horn and A. N. Mansour, 'XPS studies of surface chemistry changes of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  electrodes during high-voltage cycling', *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A669 (2013).