

고전압용 리튬이차전지 바인더 개발을 위한 시뮬레이션 및 전기화학 평가 비교를 통한 산화분해전압 예측 연구

유지민* · 알렉세이 카샤예프 · 이맹은

(주)삼성 SDI 중앙 연구소

(2013년 7월 25일 접수 : 2013년 8월 19일 채택)

The Study on Prediction of Oxidative Decomposition Potential by Comparison between Simulation and Electrochemical Methods to Develop the Binder for High-voltage Lithium-ion Batteries

Jee Min Yu*, Alexey Kashaev, and Maeng-Eun Lee

R&D center, Samsung SDI Co., Ltd.

(Received July 25, 2013 : Accepted August 19, 2013)

초 록

고전압에서도 사용 가능한 바인더 개발에 대한 요구가 증대됨에 따라 이에 적합한 내산화성이 우수한 바인더를 양자화학적 모델링에 기반하여 제안하고자 하였다. 각 고분자 poly(acryl amide)(PAM), poly(methyl acrylate)(PMA), poly(vinylidene fluoride)(PVDF), poly(hexafluoropropylene)(PHFP)에 대하여 반경험적 방법(Semi-empirical method) 및 밀도범함수 이론(Density Functional Theory, DFT) 방법을 이용하여 단량체부터 사량체까지의 고분자 바인더에 대한 최고 점유 분자 궤도함수(Highest occupied molecular orbital, HOMO) 에너지와 이온화 에너지(Ionization Potential, IP) 값을 구하여 실험 값과 비교하였다. 밀도범함수 방법으로 해석한 결과, PHFP, PVDF, PMA, PAM 순으로 고분자의 내산화성이 좋은 것으로 시뮬레이션을 통해 예측되었고, 이러한 결과는 선형 훔음 전압-전류법(Linear Sweep Voltametry, LSV)으로부터 얻은 실험값과 일치하였다. 또한 이 결과는 HOMO 오비탈의 구조를 분석하여 내산화성이 좋은 원인을 규명하였다.

Abstract : As the development of available binder in the harsh conditions is needed, we propose the proper binder for high-voltage lithium-ion secondary batteries based on the quantum chemistry modeling. The optimized structures, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) energies and ionization potentials of 4 binders, which were considered from monomer to tetramer, were investigated by the semi-empirical and DFT (Density Functional Theory) calculations. The results show that the ionization potential values by calculation tend to be close to the oxidation potentials from the measurement of linear sweep voltametry (LSV). The order of oxidative resistance from high value to low value is following: poly(hexafluoropropylene), poly(vinylidene fluoride), poly(methyl acrylate) and poly(acryl amide). Also these results correspond with the experimental values. Thus, we find the reason why HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) energy of PHFP has the highest value than other binders by analysis of HOMO orbital structures.

Keywords : Lithium ion secondary battery, Binder, HOMO, Ionization potential, Simulation

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

1. 서 론

재생 가능한 이차 전지인 리튬 이온 전지(lithium ion battery)는 높은 에너지 밀도와 비메모리 효과(nonmemory effect) 등의 장점으로 휴대폰, 노트북 등의 휴대용 전자 기기의 전지로 널리 사용되고 있다. 또한 리튬 이온 전지의 고용량화 및 전동공구, 전기자동차 등 대용량 고출력 분야로의 응용이 지속적으로 확대됨¹⁻⁵⁾에 따라 폭발, 발화와 같은 전기 안전성에 대한 중요성이 크게 대두되고 있다.^{6,7)} 일반적으로 전기 안전성에 관한 연구는 양극활물질⁸⁻¹⁰⁾, 음극활물질¹¹⁻¹³⁾ 및 전해액¹⁴⁻¹⁶⁾에 집중되어 진행되어왔다.

최근 리튬 이온 전지는 고용량의 전지를 만들기 위해 4.5 V 이상의 고전압하에서도 구동되는 조건이 요구되고 있으나, 이에 따른 수명 열화와 안전성 문제가 크게 대두되고 있다. 즉, 충방전의 반복 횟수가 늘어날수록, 활물질 또는 도전재 사이의 결합이 느슨해지고, 입자간 접촉 저항이 증가하게 되어, 전극의 용저항(ohmic resistance)이 상승하여 전지 성능이 저하되고, 충방전 중에 양음극 활물질의 열화가 발생하여 수명과 안전성 문제로 직결되고 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾

이는 전극을 기계적으로 안정화 시키는데 매우 중요한 역할을 하는 바인더를 이용하여 활물질 또는 도전재 사이에서 일어나는 기계적 안정성 저하 문제를 해결할 수 있는데, 일반적으로는 바인더로 사용되는 고분자의 구조를 제어함으로써 가능하다. 뿐만 아니라, 양극 활물질은 대개 금속 산화물인데 과충전 등으로 활성산소가 발생할 수 있고 이것은 활물질의 최표면과 결합하기 때문에, 이를 막을 수 있는 바인더의 내산화성과 전기화학적으로 안정한 특성 또한 요구된다. 따라서 고전압에서 안전하게 작동하면서 오랫동안 사용가능한 바인더의 내산화성 확보가 중요해지고 있다.^{20,21)}

본 연구에서는 원자스케일의 전산 모사를 이용하여 리튬 이온 전지의 고분자 바인더 4 가지 물질에 대한 연구를 통해 실험 결과와의 경향성을 살펴보고, 이를 바탕으로 시뮬레이션을 이용한 산화분해 준위에 대한 예측 가능성을 검토하여 고전압용 바인더를 선행 선별하고, 신규 물질 설계에 대한 방향제시에 도움을 주고자 한다.

그 중 가장 널리 쓰이고 있는 바인더는 PVDF (poly

vinylidene fluoride)^{22,23)}로써, 이것은 지금까지 알려진 바인더들 중에서 내산화성을 가지며, 열적으로도 안정한 물질이고 다른 화합물과의 부반응이 적은 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1 에서와 같이 PVDF를 비롯하여 PAM(poly acryl amide), PMA(poly methyl acrylate), 및 PHFP(poly hexafluoropropylene)에 대하여 단량체부터 사량체까지의 화합물에 대한 양자계산과 반경험적 방법을 이용한 시뮬레이션을 진행하였다.

2. 실 험

2.1. 시뮬레이션 방법

본 연구에서는 Material Studio 시뮬레이션 패키지(Accelrys Software Inc.)의 Dmol³²⁴⁻²⁶⁾ 및 VAMP²⁷⁻²⁹⁾ 프로그램과 Gaussian09³⁰⁾ 프로그램으로 계산 방법을 삼원화하여 구조 최적화를 진행하였다. 자세히 서술하면, 본 연구의 시뮬레이션 방법에서는 VAMP 프로그램에서 반경험적 방법을 이용하는 NDDO(neglect of diatomic differential overlap)/PM3(parameterized model 3) 방법을 사용하여 계산하였고, Dmol³에서는 GGA(gradient-corrected functional)/PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof functional)³¹⁾ 방법, 그리고 Gaussian09에서는 B3LYP/6-31G+(d,p)^{32,33)} 방법을 사용하여 밀도범함수와 상관성 범함수를 동시에 적용하여 계산하였다. 모든 분자는 기체 상으로 가정하고 계산을 수행하였다.

또한, 위의 세가지 방법으로 최고 점유 분자 궤도함수 및 이온화 에너지 계산 결과를 비교하여, 단분자들이 고분자화될 때 어떻게 에너지와 전자 분포가 변화하는지를 살펴보았다. 각각의 고분자들의 모델링은 단분자에서부터 이량체, 삼량체, 사량체로 단위체가 증가할 때마다 각각의 분자구조에 대한 구조 최적화를 진행하였으며, Fig. 1 에서 보는 바와 같이, 관능기가 달린 가지상 고분자의 경우는 트랜스(trans)와 시스(cis) 배열을 모두 고려하여 구조 최적화를 수행하였다. 본 시뮬레이션에서는 고분자를 묘사하기 위해, 단량체부터 하나씩 단위체를 증가시키면서 양자계산을 수행하였다. 이는 실제 고분자를 묘사하기에는 매우 간단한 모델링이지만, 본 시뮬레이션 결과 사량체 수준에서 에너지와 전자 상태가 수렴되는 것을 확인하였다.

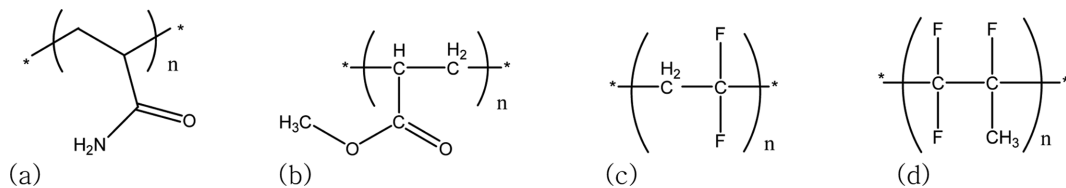
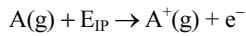


Fig. 1. Polymer unit (a)poly(methyl acrylate) (b)poly(vinylidene fluoride) (c)poly(acryl amide) (d)poly(hexafluoropropylene).

본 연구에서 이용한 이온화 에너지는 기체 상태의 원자에서 전자 하나를 떼어내는 데 필요한 에너지로 정의되며, 이온화 에너지가 클수록 내산화성이 커진다고 가정할 수 있다. 그 식은 다음과 같다.



$$IP = E_{A(g)} - E_{A^+(g)}$$

2.2. 전기화학평가 방법

LSV평가를 위해 작업 전극으로는 Platinum disk electrode(d=1 mm)를 사용하고, 기준전극(quasi reference)과 상대전극으로는 리튬 호일을 사용하여 3 전극 셀을 제작하였다. 또한 모든 셀은 드라이 룸에서 제작되고 파라필름(NEENAH, WI 54956)으로 막음 처리를 한 후 측정하였다.

전해액은 기본 카보네이트계 용매로서, EC(Ethylene carbonate), EMC(Ethyl methyl carbonate) 그리고 DEC(Diethyl carbonate)가 각각 3:5:2의 부피비로 혼합되어있는 용매에 1M의 lithium hexafluoro phosphate(LiPF₆)가 녹아있는 용액을 사용하였다. 또한, 각 고분자에 따른 산화 분해 전위 변화를 알아보기 위해 상기 전해액에 PMA, PVDF, PHFP 및 PAM를 각각 1%의 중량비로 추가하였다.

고분자의 산화분해 전압을 전기화학적으로 측정하기 위해서 용매에 녹인 고분자 용액을 Platinum disk 위에 1 mL 떨어뜨리고 60°C에서 4 시간 보관하는 준비 작업을 한다. 준비 작업이 끝난 후, 전해액을 셀에 넣고 일정전위기(potentiostat:Solatron1470E)에 연결하여 초기에 1시간 동안 전기 화학적 평형에 이르게 한 후, cut-off voltage를 3 V에서 7 V로 설정한 상태에서 주사속도(scan rate)는 1 mV/sec 로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HOMO 에너지 비교

바인더로 많이 사용되고 후보군으로 고려되는 고분자인 PAM, PMA, PVDF, 그리고 PHFP의 4가지 고분자 단위체에 대하여 단량체, 이량체, 삼량체, 사량체의 순서대로 반경험적 계산인 PM3 방법을 이용하여 구조 최적화를 진행하고, 그 결과를 살펴보았다.

그 결과, Fig. 2 의 맨 위의 그래프와 같이 PAM, PMA, PVDF 및 PHFP의 단량체의 경우 HOMO 에너지의 순서는 PAM > PVDF > PMA > PHFP 순이었으나, 이량체부터는 PVDF의 에너지 값이 낮아지면서 순서가 바뀌었으며, 다음과 같은 PAM > PMA > PVDF > PHFP 순서로 높은 HOMO 에너지 경향성을 나타내었다. 여기서 HOMO 에너지가 높다는 것은 전자를 잃기 쉽다는

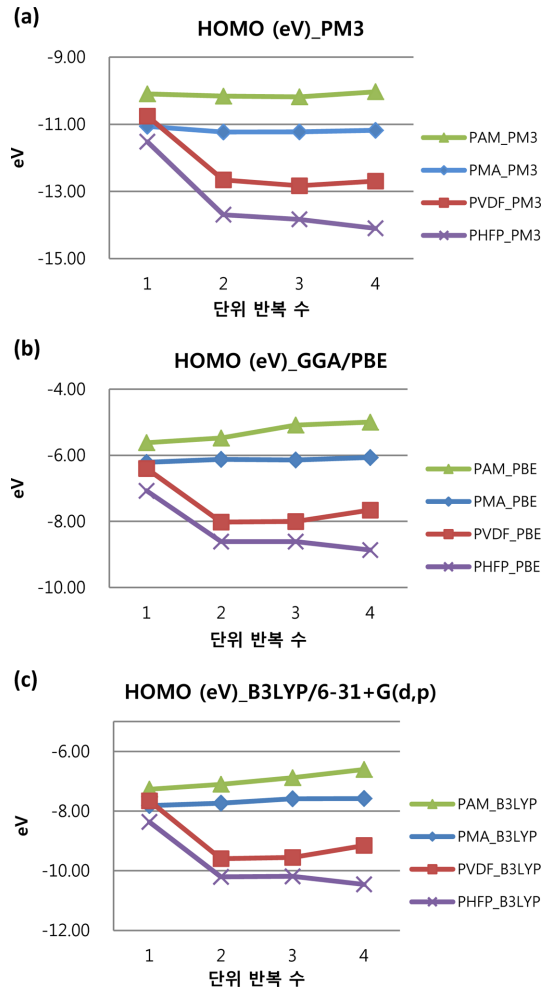


Fig. 2. The relative HOMO energies(eV) of 4 binders from monomer to tetramer by simulation with (a)NDDO/PM3 (b)GGA/PBE (c)B3LYP/6-31+G(d,p). Lines are given to guide the eye.

것을 의미하므로, 쉽게 산화될 수 있다고 생각할 수 있다. 따라서, 반경험적 방법인 PM3의 시뮬레이션 결과, PAM이 가장 산화되기가 쉬우며, PHFP의 경우가 가장 내산화성이 있다고 판단할 수 있다.

또한 Fig. 2 의 (b)와 (c)에서 볼 수 있듯이, 밀도 범함수 방법으로 계산한 Dmol³의 GGA 방법과 Gaussian09의 B3LYP 방법을 이용하여 계산한 결과도 같은 경향성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

3.2. 이온화 에너지 비교

Fig. 3 에 나타내었듯이, 이온화 에너지의 경향성은 3.1 절에서 언급한 HOMO 에너지와 비슷한 경향을

볼 수 있었다. 본 연구의 시뮬레이션 결과에서는 반경험적인 방법인 PM3의 계산결과는 차이가 있었지만, 밀도 범함수 방법인 Dmol³의 GGA 방법과 Gaussian09의 B3LYP 계산 결과는 HOMO 에너지와 이온화 에너지가 같은 경향성을 나타내었다.

PHFP 고분자부터 순서대로 PVDF, PMA 및 PAM가 높은 이온화 에너지를 가지는 것을 시뮬레이션 결과를 통해 확인할 수 있었다. 즉, 이온화 에너지가 클수록 전자를 잃기에 많은 에너지가 필요하므로 내산화성이 클 것으로 생각되며, 시뮬레이션 방법을 통해 비교한 HOMO 에너지와 이온화 에너지 계산 결과는 모두 Table 1에서 확인할 수 있다.

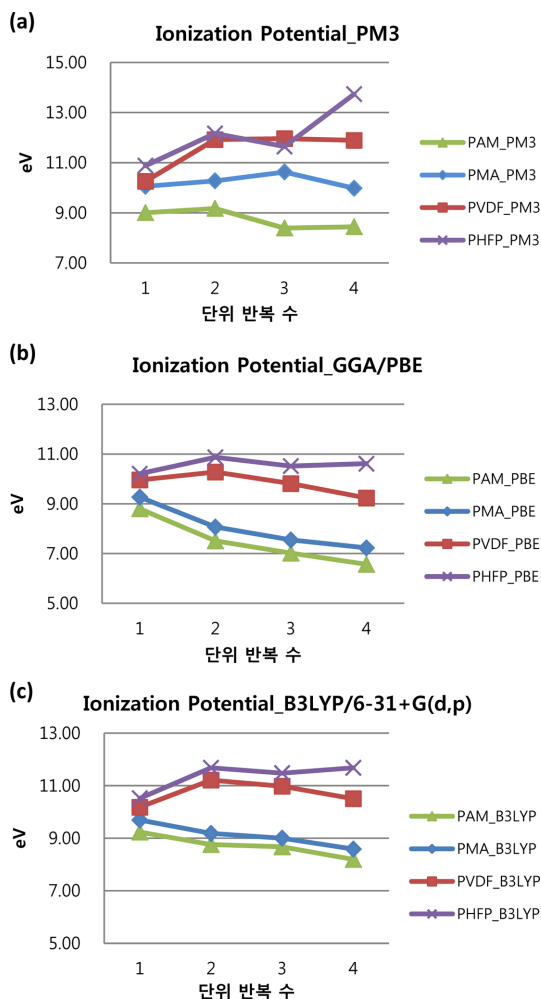


Fig. 3. The relative ionization potential energies(eV) of 4 binders from monomer to tetramer by simulation with (a)NDDO/PM3 (b)GGA/PBE (c)B3LYP/6-31+G(d,p). Lines are given to guide the eye.

Table 1. Calculated HOMO Energies and Ionization Potential Energies (IP). NDDO/PM3, GGA/PBE and B3LYP/6-31+G(d,p) are used for 4 binders of monomer(n=1), dimer(n=2), trimer(n=3) and tetramer(n=4). Unit is electron volt (eV).

Binder	n	PM3		GGA		3B3LYP	
		HOMO	IP	HOMO	IP	HOMO	IP
PAM	1	-10.1	9.0	-5.6	8.8	-7.3	9.2
	2	-10.2	9.2	-5.5	7.5	-7.1	8.8
	3	-10.2	8.4	-5.1	7.0	-6.9	8.7
	4	-10.0	8.4	-5.0	6.6	-6.6	8.2
PMA	1	-11.1	10.1	-6.2	9.3	-7.8	9.7
	2	-11.2	10.3	-6.1	8.1	-7.7	9.2
	3	-11.2	10.6	-6.1	7.6	-7.6	9.0
	4	-11.2	10.0	-6.1	7.2	-7.6	8.6
PVDF	1	-10.8	10.3	-6.4	10.0	-7.7	10.2
	2	-12.7	11.9	-8.0	10.3	-9.6	11.2
	3	-12.8	12.0	-8.0	9.8	-9.6	11.0
	4	-12.7	11.9	-7.7	9.2	-9.2	10.5
PHFP	1	-11.5	10.9	-7.1	10.2	-8.4	10.5
	2	-13.7	12.2	-8.6	10.9	-10.2	11.7
	3	-13.8	11.6	-8.6	10.5	-10.2	11.5
	4	-14.1	13.7	-8.9	10.6	-10.5	11.7

3.3. LSV 결과 분석

각각의 고분자에 대하여 LSV를 측정된 결과, Fig. 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 측정된 LSV의 데이터로부터 바인더 PAM, PMA, PVDF, PHFP의 산화분해준위를 판단하는 기준은 분해 피크가 가장 크게 증가하는 부분의 기울기와 4.2 V에서 4.8 V 사이에서 서서히 분해가 시작되는 부분의 기울기를 외삽하여 만나는 지점을 읽어 비교해 보았다. PAM, PMA, PVDF, PHFP 바인더들은 각각 4.92 V, 4.94 V, 4.97 V, 4.99 V의 순으로 산화 분해가 일어남을 측정할 수 있었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯, 이렇게 실험으로부터 얻은 산화분해 준위(V)는 시뮬레이션 방법으로 구한 이온화 에너지(eV)와 상관관계가 있음을 알 수 있었다. Fig. 5에서 왼쪽 Y축은 이온화 에너지를 표시한 것이고, 오른쪽 Y축은 LSV의 산화 분해 준위를 표시한 것이다. 이 그래프에서 볼 수 있듯이, 실험 결과와 시뮬레이션과의 경향성을 비교해보면 시뮬레이션 방법을 이용하여 도출된 이온화 에너지가 클수록 전자를 잃기에 더 많은 에너지가 필요하므로 산화 분해가 어려울 것이라고 생각되며, 이러한 3가지 다른 방법을 이용한 시뮬레이션 결과는 LSV를 통해 얻은 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 이러한 결과는 바인더의 산화분해준위를 직접 실험으로 평가하기 전에 미리 시뮬레이션을 이용하여 선별하거나, 신규한 바인더를 설계

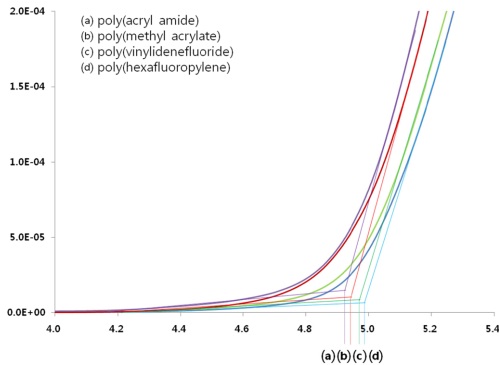


Fig. 4. Linear sweep voltammograms obtained from 1 M of (a) PAM, (b) PMA, (c) PVDF, (d) PHFP in EC/EMC/DEC(3/5/2) solution with 1 M of LiPF₆ at a 1.0 mm radius Pt disk electrode with scan rates (from top to bottom) of 1 m·V s⁻¹.

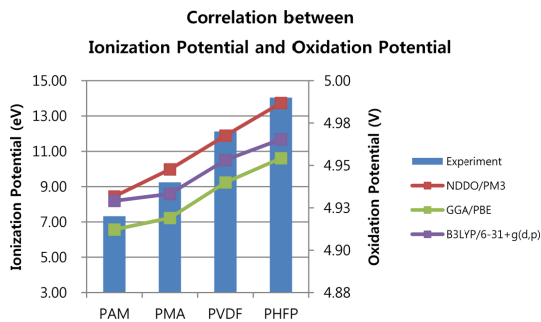


Fig. 5. Correlation between ionization potential energies (eV) with simulation and oxidation potentials(V) by LSV experiments.

하는데 이용할 수 있다고 생각된다.

3.4. 결과 분석 및 해석

반경험적 계산방법인 PM3를 이용한 HOMO 에너지 계산에서는 단량체일때와 단위가 반복되는 이량체 구조에서부터는 PMA와 PVDF의 HOMO 에너지 순서가 바뀌었으나, 이온화 에너지 계산에서는 PHFP와 PVDF의 순서가 달라지는 결과를 나타내었다. 이와 반대로 밀도 범함수(DFT) 계산인 GGA 방법과 B3LYP 방법으로 수행한 시뮬레이션에서는 HOMO 에너지와 이온화 에너지에서 PHFP가 단량체부터 사량체까지 꾸준히 가장 강한 내산화성을 가지며, PAM은 상대적으로 내산화성이 좋지 않을 것으로 예측되었다.

이러한 밀도범함수 계산 결과에서의 경향성은 각 고분자 구조의 HOMO 오비탈을 해석함으로써 원인을 유추할 수 있다. Fig. 6 에서 볼 수 있듯이 각 구조의 반복 단위를 증가시켜 가면서 분석해 본 결과, 내산화성이 뛰어난 것으로 예측되는 PHFP 와 PVDF의 HOMO 오비탈은 단위체 반복 정도에 관계없이 모든 구조에서 전체적으로 오비탈이 넓게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 여기에서 HOMO 오비탈이 한쪽으로 치우친 모양을 가진다는 것은 편중된 부분에서 전자를 쉽게 빼앗길 수 있다고 해석할 수 있다. 즉, 그 위치에서 쉽게 산화될 수 있다고 가정한다. 따라서 HOMO 오비탈이 골고루 분포되는 모양을 가지는 PHFP 및 PVDF는 강한 내산화성을 가질 수 있고, 이와는 반대로 오비탈이 한쪽으로 편중된 모양을 갖는 PAM 구조는 단위체가 반복될수록 그 경향이 뚜렷하게 나타나 단위가 반복될수록 쉽게 산화될 수 있음을 알 수 있다. 이 결과는 실험

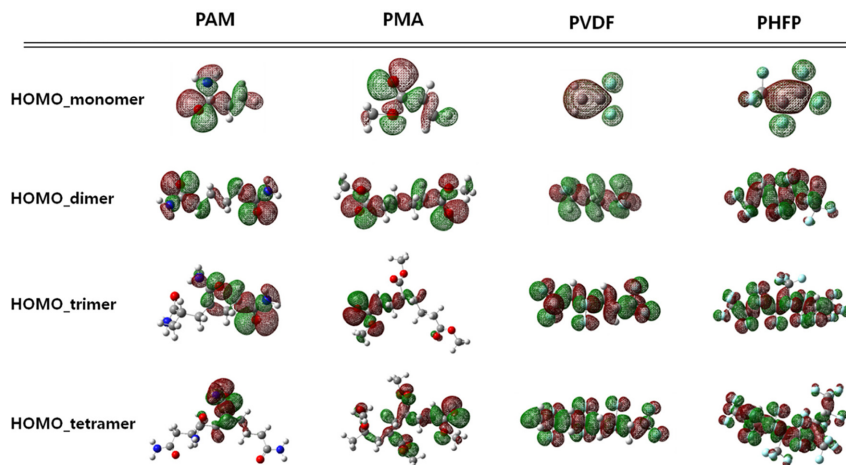


Fig. 6. The HOMO orbital distributions of polymeric binders, PAM, PMA, PVDF and PHFP from monomer to tetramer.

으로부터 얻은 산화분해준위 결과와 일치하였고, 이로써 HOMO와 이온화 에너지 계산 결과로부터 내산화성의 경향성을 예측할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 내산화성을 가지는 고분자형 바인더를 개발하기 위하여, 전기화학 평가 및 시뮬레이션 평가 등 두 가지의 평가 방법을 적용하여 그 상관성을 비교하고 예측 정확도를 판단하고자 하였다. 특히 시뮬레이션 평가에서는 반경험적 방법과 밀도범함수 방법으로 수행한 계산 결과를 함께 비교하여 산화분해 전위의 보다 정확한 예측을 하고자 했다. 각 전산모사 방법으로 계산된 바인더의 단량체부터 사량체까지의 HOMO 및 이온화 에너지 값과 LSV와 같은 전기화학 평가에서 측정된 산화 분해 전위 값을 비교한 결과, 반경험적 방법을 적용한 결과를 제외한 두 가지 밀도범함수 계산 결과는 실험 값과 유사한 경향성으로 HOMO 에너지와 이온화 에너지 값을 예측하는 것을 확인할 수 있었다.

또한 각 고분자의 HOMO 오비탈을 해석하여 내산화성을 갖는 PVDF와 PHFP의 HOMO 오비탈의 모양이 한쪽으로 치우치지 않고 전체 구조에 넓게 분포해 있음으로써 보다 전자를 잃기 어렵게 되고 이에 따라 강한 내산화성을 나타냄을 알 수 있었다.

이러한 해석을 통해 전산모사를 이용한 고분자형 바인더의 내산화성을 예측할 수 있다는 것을 증명하였고 이러한 시뮬레이션 방법은 내산화성이 우수한 바인더의 후보군을 선별하는데 실험을 직접 하지 않고도 미리 예측해 볼 수 있는 선별 도구로써 활용될 것으로 기대된다.

References

1. W. Wei, J. Wang, L. Zhou, J. Yang, B. Schumann, Y. NuLi, 'CNT enhanced sulfur composite cathode material for high rate lithium battery' *Electrochem. Commun.*, **13**, 399 (2011).
2. M. S. Whittingham, 'Lithium Batteries and Cathode Materials' *Chem. Rev.*, **104**, 4271 (2004).
3. M. Armand, J. M. Tarascon, 'Building Better Batteries' *Nature*, **451**, 652 (2008).
4. J. M. Tarascon, M. Armand, 'Why Li Ion Batteries' *Nature*, **414**, 359 (2001).
5. M. H. Ryou, D. J. Lee, J. N. Lee, Y. M. Lee, J. K. Park, J. W. Choi, 'Excellent Cycle Life of Lithium-Metal Anodes in Lithium-Ion Batteries with Mussel-Inspired Polydopamine-Coated Separators' *Adv. Energy Mater.*, **2**, 645 (2012).
6. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, and T. P. Kumar, 'Safety mechanisms in lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **155**, 401 (2006).
7. T. Hayes, 'Root cause for failures in Li-ion batteries', 24th International Battery Seminar & Exhibit, Florida (2007).
8. C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, 'Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries: $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$)' *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995).
9. H. Kawai, M. Nagata, M. Tabuchi, H. Tukamoto, A. R. West, 'Novel 5 V Spinel Cathode $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ for Lithium Ion Batteries' *Chem. Mater.*, **10**, 3266 (1998).
10. F. Wang, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, 'Highly promoted electrochemical performance of 5 V LiCoPO_4 cathode material by addition of vanadium' *J. Power Sources*, **195**, 6884 (2010).
11. M. Wachtler, M. Winter, J. O. Besenhard, 'Anodic materials for rechargeable Li-batteries' *J. Power Sources*, **105**, 151 (2002).
12. Z. Chen, V. Chevrier, L. Christensen, J. R. Dahn, 'Design of Amorphous Alloy Electrodes for Li-Ion Batteries' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A310 (2004).
13. J. Hassoun, S. Panero, P. Simon, P. L. Taberna, B. Scrosati, 'High-Rate, Long-Life Ni-Sn Nanostructured Electrodes for Lithium-Ion Batteries' *Adv. Mater.*, **19**, 1632 (2007).
14. K. Xu, C. A. Angell, 'High Anodic Stability of a New Electrolyte Solvent: Unsymmetric Noncyclic Aliphatic Sulfone' *J. Electrochem. Soc.*, **145**, L70 (1998).
15. X. Sun, C. A. Angell, 'Doped sulfone electrolytes for high voltage Li-ion cell applications' *Electrochem. Commun.*, **11**, 1418 (2009).
16. Z. Zhang, L. Hu, H. Wu, W. Weng, M. Koh, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, K. Amine, 'Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry' *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1806 (2013).
17. Z. Chen, L. Christensen, J. Dahn, 'Large volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers' *Electrochem. Commun.*, **5**, 919 (2003).
18. 박정기 외, "리튬이온 이차전지의 원리 및 응용", 239, 흥릉과학출판사, 서울 (2010).
19. T. M. Bandhauer, S. Garimella, T. F. Fuller, 'A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **158**, 3, R1 (2011).
20. M. H. Ryou, J. Kim, I. Lee, S. Kim, Y. K. Jeong, S. Hong, J. H. Ryu, T. S. Kim, J. K. Park, H. Lee, J. W. Choi, 'Mussel-Inspired Adhesive Binders for High-Performance Silicon Nanoparticle Anodes in Lithium-Ion Batteries' *Adv. Mater.*, **25**, 1571 (2013).
21. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, 'Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3004 (2010).
22. Z. Chen, L. Christensen, J. R. Dahn, 'Comparison of PVDF and PVDF-TFE-P as Binders for Electrode

- Materials Showing Large Volume Changes in Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 8, A1073 (2003).
23. J. Chen, J. Liu, Y. Qi, T. Sun, X. Li, 'Unveiling the Roles of Binder in the Mechanical Integrity of Electrodes for Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **160**, 9, A1502 (2013).
 24. B. Delley, 'From molecules to solids with the DMol3 approach' *J. Chem. Phys.*, **113**, 7756 (2000).
 25. B. Delley, 'DMol3 DFT studies: from molecules and molecular environments to surfaces and solids', *Comput. Mater. Sci.*, **17**, 122 (2000).
 26. B. Delley, 'An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules' *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990).
 27. B. Bernd, U. W. Grummt, 'Semiempirical Calculations of First-Order Hyperpolarizabilities: Testing the Performance of Different Methods in Comparison to Experiment' *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 664 (1998).
 28. J. E. Alliot, Y. Shibuta, 'A semi-empirical molecular orbital study of freestanding and fullerene-encapsulated Mo nanoclusters' *Molecular Simulation*, **34**, 891 (2008).
 29. S. R. Stanislav, C. X. Yin, M. R. Gray, J. M. Stryker, S. Gusarov, A. Kovalenko, 'Computational and Experimental Study of the Structure, Binding Preferences, and Spectroscopy of Nickel(II) and Vanadyl Porphyrins in Petroleum' *J. Phys. Chem. B.*, **114**, 2180 (2010).
 30. M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010).
 31. J. P. Perdew, et al., 'Generalized gradient approximation made simple' *Phys. Rev. B.*, **78**, 1396 (1997).
 32. A. D. Becke, 'Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange' *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648. (1993).
 33. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, 'Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density' *Phys. Rev. B.*, **37**, 785. (1988).
 34. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed." Wiley New York (2001).