creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

리튬이온전지의 전극두께에 따른 양극의 열화현상 규명

Role of electrode thickness in the failure mode of cathodes for Li-ion batteries

2019 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

오 승 교

리튬이온전지의 전극두께에 따른 양극의 열화현상 규명

Role of electrode thickness in the failure mode of cathodes for Li-ion batteries

지도교수 이 규 태

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2017 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

오 승 교

오승교의 공학석사 학위논문을 인준함

2017 년 2 월

위 원 장	오 승 모	(인)
부위원장	이 규 태	(인)
위 원	안 경 현	(인)

초 록

현재 리튬 이온 배터리는 스마트폰, 노트북 등의 소형 전자기기의 수요를 넘어서 전기자동차, ESS(Energy Storage System)와 같은 대형 배터리 사업에까지 폭넓게 수요가 증가하고 있다. 넓은 수요와 더불어 배터리의 용량과 출력을 향상시키기 위한 연구가 필요하다.

리튬이온 배터리의 용량 증가를 위해서는 배터리의 부피 및 질량에 대비하여 최대한의 에너지 밀도를 내는 것이 중요하다. 이에 에너지밀도를 증가시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 후막화란 같은 부피에 많은 활물질을 포함시켜 단위 부피당 용량을 최대화하고자 하는 연구이다. 따라서 큰 용량을 발현하는 양극을 후막화 시켜 단위부피당 에너지 밀도를 높일 수 있다면 대용량 배터리에의 리튬 이온 전지의 활용도가 높아질 것으로 생각된다. 하지만 전극의 두께가 두꺼워질 경우 얇은 전극으로 구성된 전지에 비해 퇴화가 비교적 빠르고 심하게 일어난다. 따라서 본 논문에서는 후막화 전극의 퇴화 원인에 관해 연구해보았다.

기존의 보고된 연구들과 달리 한 개의 전극으로 분석하는 것이 아닌 expanded aluminum metal sheet에 전극을 성형해 3단계로 적층하여 실험하였다. 가장 큰 특징으로 전극의 상부, 중부, 그리고 하부를 나누어 전극의 영역별로 퇴화의 원인을 확인하였다. EIS, XANES, XRD, XPS 등의 분석을 통해 후막화에 따른 전지 퇴화 원인을 분석하였다. 최종적으로 이러한 실험결과를 이용하여 전극의 후막화의 퇴화원인을 개선하였다.

주요어 : 리튬 이온 전지, 양극물질, 전극의 후막화, Al expanded metal

학 번 : 2015-21073

List of Figures

Fig. 1. Capacity distribution chart of electrode material 2

Fig. 2. Expanding applications of Li ion batteries 8

Fig. 3. Schematic structures of cathode materials for Li ion batteries 9

Fig. 4. Crystal structure of $LiCoO_2$ 10

Fig. 5. Schematic view of cation mixed structure of $LiNiO_2$ ...13

Fig. 6. Schematic view of the influence of transition metal addition in electrolyte on graphite anode during initial charge process 15

Fig. 7. Charge−discharge profile of $LiNiO_2$ after storage in air for various times in voltage range of from 2.7V to 4.3V versus Li/Li^+ at $18mAg^{-1}$ 17

Fig. 8. TEM image of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ cycled for only SEI formation cycle. (b) Schematic phase transition mechanisms of LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 after cycle test 19

Fig. 9. Schematic discharge mechansim of (a) normal electrode and (b) crack electrode. (c) discharge curves for NCM electrodes 22

Figure 10. Cycle performance of (a) three electrodes system at (b) 1st cycle 26

Fig. 11. Ex-situ XRD patterns of (a), (e) 25cycle, (b), (e) 50cycle, (c), (g) 75cycle, and (d), (h) 75cycle.....29

Fig. 12. Normalized Ni k edge XANES spectra of (a) 1cycle and (b) 50cycle and normalized Co k edge XANES spectra of (c) 1cycle and (d) 50cycle.....32

Fig. 13. XPS O 1s spectra of 1cycled (a) top, (b) middle, and (c) bottom region of electrodes. At 30s Ar etching, XPS O 1s spectra of 1 cycled (b) top, (b) middle, and (C) bottom region of electrodes.....35

Fig. 14. XPS O 1s spectra of 50 cycled (a) top, (b) middle, and (c) bottom region of electrodes. At 30s Ar etching, XPS O 1s spectra of 50 cycled (b) top, (b) middle, and (C) bottom region of electrodes.....36

Fig. 15. OCV results of 1 to 50 cycled top, middle, and bottom part of electrodes.....37

Fig. 16. Schematic diagram of analysis of degradation mechanisms of thick electrodes. 39

Fig. 17. Schematic diagram of improvement modeling for performance of thick electrode. 41

Fig. 18. SEM images of active materials for (a) top, (c) middle and (e) bottom region of electrode and cross section of (b) top, (d) middle and (f) bottom electrodes. 42

Fig. 19. (a) Half-cell test cycle performance of improvement electrode and electrode for analysis of degradation mechanism. Voltage profiles of (b) 1 cycle and (c) 50 cycle. 44

Fig. 20. Ex-situ XRD patterns of electrode for analysis of degradation mechanism (a),(c) 1cycle, (e),(g) 50cycle and improvement electrode (b),(d) 1cycle, (f),(h) 75cycle.....46

Fig. 21. Normalized Ni k edge XANES spectra of electrode for analysis of degradation mechanism (a) 1cycle and (e) 50cycle and improvement electrode (b) 1cycle and (f) 50cycle. Normalized Co k edge XANES spectra of electrode for analysis of degradation mechanism (c) 1cycle and (g) 50cycle and improvement electrode (d) 1cycle and (h) 50cycle. 48

Fig. 22. . XPS O 1s spectra of 1cycled (a) top, (b) middle, and (c) bottom region of electrodes. At 30s Ar etching, XPS O 1s spectra of 1 cycled (b) top, (b) middle, and (C) bottom region of improvement electrodes. 50

Fig. 23. XPS O 1s spectra of 50cycled (a) top, (b) middle, and (c) bottom region of electrodes. At 30s Ar etching, XPS O 1s spectra of 1 cycled (b) top, (b) middle, and (C) bottom region of improvement electrodes. 51

Fig. 24. OCV results of 1 to 50 cycled top, middle, and bottom part of improvement electrodes 52

목 차

초 록..... i

List of Figures.....ii

제 1 장 서 론 1

제 2 장 문헌 연구 6

2. 1. 리튬 이온 전지용 양극재 5

2. 2 Ni-rich계 산화물의 문제점 11

2. 2. 1. 자리 바뀜 현상(Cation mixing) 12

2. 2. 2. 전이 금속 용해(Transition metal dissolution).....14

2. 2. 3. 저장 특성(Storage characteristics) 16

2. 2. 4. 전극 표면에서의 상전이(Phase transition on near-surface region) 18

2. 3 후막화 전극의 문제점 20

제 3 장 실험 방법 23

3. 1. 물질 합성 23

3. 2. 전기화학 특성 분석 23

3. 3. 물성 특성 분석(기기분석) 24

제 4 장 결과 및 고찰 25

4. 1. 후막화 전극의 퇴화원인 분석 25

4. 1. 1. Aluminum expanded metal foil의 적용 25

4. 1. 2. XRD 분석 27

4. 1. 3. XANES 분석 30

4. 1. 4. XPS와 OCV 분석 33

4. 1. 5. 퇴화원인 분석 결론 38

4. 2. 후막화 전극의 성능 개선 40

4. 2. 1. 전극 성능 개선을 위한 modeling 40

4. 2. 2. 개선책 전극의 성능 향상 43

4. 2. 3. XRD 분석 45

4. 2. 4. XANES 분석 47

4. 2. 5. XPS와 OCV 분석 49

제 5 장 결론 53

참고문헌 54

Abstract 60

제 1 장 서 론

현재 리튬 이온 배터리는 스마트폰, 노트북 등의 소형 전자기기의 수요를 넘어서 전기자동차, ESS(Energy Storage System)와 같은 대형 배터리 사업에까지 폭넓게 수요가 증가하고 있다[1-6]. 이렇게 폭넓은 요구와 사용으로 인해서 리튬이온배터리는 이차전지 산업에서 주목받고 있다. 세계적으로 환경오염의 문제로 인해 자동차의 연비 규제와 이산화탄소 배출 규제를 진행하고 있다. 현재 EURO 6까지 진행되어 더욱 더 엄격하게 이산화탄소 배출량을 단계적으로 줄여가고 있다. 또한 석유 자원의 고갈에 의해서 향후 전기자동차에 관한 요구는 계속 증가할 것으로 여겨지고 있다. 전기자동차의 상용화에 있어 핵심적으로 중요한 부분이 배터리이다. 배터리로 인해서 기존의 자동차의 성능의 지표인 연비와 출력을 배터리의 용량과 출력 특성을 통해서 나타내기 때문이다. 배터리의 용량과 출력을 향상시키기 위해서는 정해진 배터리의 부피 및 질량에 대비하여 최대한의 에너지 밀도를 내는 것이 중요하다. 이에 에너지밀도를 증가시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

리튬 이온 배터리는 양, 음극을 포함하는 전극, 전해질, 그리고 분리막으로 구성되어 있다. 먼저, 전극을 구성하며 배터리의 용량을 결정하는 주요 물질인 활물질은 리튬 이온의 삽입/탈리가 용이해야하며, 반복된 충방전 과정 중 안정한 구조가 유지되어야 한다. 전해질은 양극과 음극에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 매개체 역할을 한다. 분리막은 양극과 음극의 물리적인 접촉을 방지해 셀 구동 중의 단락 현상(short-circuit)을 방지하며, 유사시 셀이 폭발하지 않도록 하는 안전장치로서의 기능 또한 가지고 있다.

기본적인 이차전지의 기본원리는 전기 화학적 산화-환원 반응에

의해 발생하는 이온의 이동 원리를 통해 충전과 방전을 시행한다. 양극과 음극이 지니는 고유의 에너지가 달라서 그 전압차를 이용하여 작동시킨다. 즉 전지에서 전극 내로 삽입되는 이온은 집전체를 통해 전극으로 들어온 전자와 전하중성을 이루며 전극 내에 전기에너지를 저장하는 매개체가 된다. 양극재와 음극재는 활물질을 포함하는 실질적인 배터리의 충방전 과정에서 이러한 이온을 삽입과 탈리를 행하여 용량과 출력을 발현하게 된다.

리튬 이온 전지의 양극재는 전지의 용량 및 작동 전압을 결정하는 요소라고 할 수 있다. 리튬 이온 전지의 성능을 결정하는 에너지 밀도는 용량과 작동 전압의 곱으로 표현되며, 음극 물질에 비해 다양한 작동 전압 및 용량을 발현하는 양극재에 의해 결정되는 경우가 많다. 이에 따라, 고전압 및 고용량을 발현하는 양극을 개발하고자 하는 연구가 많이 진행되었으며, 이를 크게 두 가지 방향으로 정리할 수 있다.

첫째로, 고용량/고전압 소재의 개발이 있다. 양극재는 그 구조에 따라, olivine, spinel 및 층상구조 산화물로 구분할 수 있다. 그 중 층상구조 산화물 양극재는 현재 가장 큰 용량을 발현하며, 합성이 쉬워 상업적으로 널리 사용되고 있다. $LiCoO_2$로 대표되는 산화물은, CoO_2의 층상 간에 Li 이온이 삽입/탈리되는 구조로 되어 있으며, 그 용량은 150mAh/g 정도로 알려져 있다. 하지만 EV의 발전과 함께 대용량 배터리의 요구가 커짐에 따라, Co를 Ni로 치환하고자 하는 연구가 진행되고 있다. $LiNiO_2$는 발현할 수 있는 용량이 200mAh/g 이상으로 차세대 배터리로서의 가능성을 보이고 있다. 하지만, Ni이 풍부한 조성(Ni-rich 산화물)[7-14]에서의 Li-Ni의 자리바꿈 현상(cation mixing), 공기 중에서의 불안정성으로 인한 잔존 리튬의 발생 문제 등은 Ni-rich 산화물의 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있다. 이를 해결하기 위해, 다양한 도핑(Mg[15-20], Zn[21, 22], Ti[23], Fe[24],

Al[25], Cr[26, 27], Ru[28]) 및 코팅을 통한 Ni-rich 산화물의 안정성을 향상하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 하지만, Ni-rich 산화물 소재 자체의 가역 용량이 열역학적 한계에 다다르고 있어 새로운 소재에 대한 연구 또한 지속되고 있다.

둘째로, 전극의 후막화를 통한 전지 성능의 향상 또한 연구되고 있다. 공간이 제한된 EV의 경우, 제한된 공간 안에 최대한 많은 에너지를 저장하는 것이 중요한 기술이다. 이를 위해, 전극을 두껍게 만들어 활물질을 최대한 많이 함유시킴으로써 제한된 부피 내에 최대한의 에너지를 저장하고자 하는 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 그러나 전극이 너무 두껍게 제조될 경우, 전극 내부의 불균일성 및 저항 증가가 발생하게 되며, 이는 전지의 성능을 저해시키는 요소로 작용한다. 하지만 그 원인이 아직 명확히 밝혀지지 않았으며, 이를 밝히기 위한 연구 또한 진행 중에 있다.

후막화란 같은 부피에 많은 활물질을 포함시켜 단위 부피당 용량을 최대화하고자 하는 방법이다. 따라서 큰 용량을 발현하는 양극을 후막화 시켜 단위부피당 에너지 밀도를 높일 수 있다면 대용량 배터리에의 리튬 이온 전지의 활용도가 높아질 것으로 예상된다. 하지만 전극의 두께가 두꺼워질 경우 얇은 전극으로 구성된 전지에 비해 퇴화가 비교적 빠르고 심하게 일어난다.

전극 후막화에 관한 기존 연구[29-32]들에 따르면 후막화에 따른 전극 내 불균일성이 그 문제점으로 추측되고 있다. 그 원인으로는 크게 두 가지 문제점이 전지 성능의 퇴화를 가져온다고 예상되고 있다. 첫째로는, 전기전도도 저하 문제이다. 일반적인 양극 산화물은 부도체로, 전극 내 전기 전도도가 매우 낮으므로 이를 향상하기 위해 도전재로써 나노 크기의 탄소재를 첨가해준다. 하지만, 에너지 밀도를 높이기 위해 줄어든 도전재의 양 때문에 충분한 전기전도도가 확보되지 않아 전극

내의 불균일성이 발생한다. 둘째로, 전극 내 이온전도의 문제이다. 전극 내에 너무 많은 활물질이 함유되어 충방전 과정 중 순간적으로 활물질 표면의 리튬이온농도가 매우 낮아지게 된다. 이때, 전해액으로부터 리튬이온이 충분한 속도로 전달되지 못할 시, 활물질 표면에서 전해액 분해 등의 부반응이 발생해 전지의 성능을 저하시킬 수 있다. 하지만 두 가지 문제 중 어떤 문제가 가장 중요하게 작용하는지는 확실히 밝혀지지 않은 상황이다.

본연구에서는 후막화된 전극의 퇴화 거동을 depth-profiling을 하기 위해 expanded aluminum metal sheet에 전극을 성형해 3단계로 적층하여 실험하였다. 가장 큰 특징으로 전극의 상부, 중부, 그리고 하부를 나누어 전극의 영역별로 퇴화의 원인을 확인하였다. XANES, XRD, XPS 등의 분석을 통해 후막화에 따른 전지 퇴화 원인을 분석하였다. 최종적으로 이러한 실험결과를 이용하여 전극의 후막화의 퇴화원인을 개선하였다.

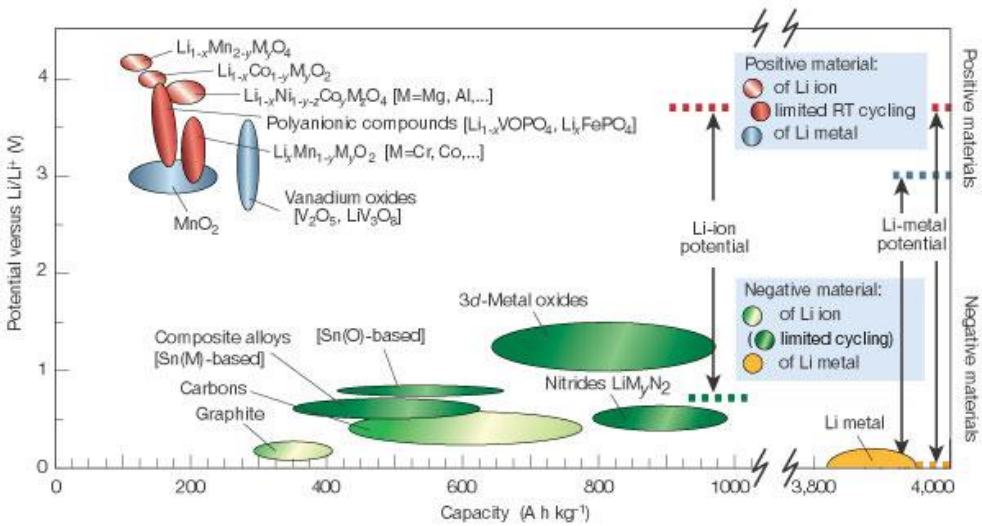

Figure 1. Capacity distribution chart of electrode material

제 2 장 문헌 연구

2.1. 리튬 이온 전지용 양극재

1991년 $LiCoO_2$와 Graphite를 각각 양극 및 음극 재료로 사용한 리튬 이온 배터리의 역사가 시작되었다. 지난 30년 동안 다양한 종류의 양극재 물질들이 개발되었으며(Figure 2), 층상 구조 양극 산화물 ($LiMO_2$, M=전이 금속 원소)[33-35], 스피넬 구조 양극 산화물 (LiM_2O_4, M=Mn, Ni, Co 및 Fe)[36, 37] 및 올리빈 구조 인산화물 ($LiMPO_4$, M=전이 금속 원소)[38-40]으로 구분된다. 각각의 구조적 차이는 서로 다른 전기 화학적 특성을 나타낸다(Figure 3).

올리빈 구조 인산화물은 인과 산소의 강한 결합을 통해서 구조적인 안정성을 보인다. 또한, 인의 산소보다 높은 전기 음성도는 표준 환원 전위보다 높은 작동 전압을 제공한다. 올리빈 구조 인산화물은 안정성이 뛰어나지만 전자 전도성이 낮고 이온 전도도가 낮기 때문에 상용화되기 어렵다[41, 42]. 많은 연구들에서 탄소 혹은 다른 물질들을 이용하여 코팅이나 도핑을 통해서 이 문제점을 해결하려 시도했다.

스피넬 구조 양극 산화물은 다른 양극 물질에 비해서 저렴한 생산 비용을 장점으로 가지고 있다. 가장 널리 알려진 스피넬 구조 양극 산화물은 $LiMn_2O_4$이다. 망간은 자원의 양이 풍부하여 저렴하고 친환경적인 양극 물질 재료이다. 또한 다양한 산화 상태를 통해 높은 작동 전압을 구현할 수 있다. 전기화학반응 과정 중 $LiMn_2O_4$으로부터 전해질로 용출된 Mn^{2+}의 불안정성으로 인해서 문제를 발생시킨다[43]. 불안정한 Mn^{3+}는 Mn^{4+}와 Mn^{2+}으로 나뉘어 전해질분해를 통해 양극 표면에 리튬 고체 전해질 계면 (SEI)을 만든다. 이 문제를 해결하기 위해 많은 원소들을 코팅 및 도핑하여 개선하려는 많은 연구가

진행되어왔다.

층상구조 양극 산화물은 이론적으로 $270mAhg^{-1}$ 이상의 고용량을 발현할 수 있다. Figure 4에서 양이온은 O^{2-} 음이온으로 구성된 cubic-close packed (CCP) 구조에서 octahedral site에 위치하며, Li^{+} 이온들은 [111] 방향으로 배열 된 MO_2 slabs 사이에 위치함을 보여준다. M은 전이 금속이며 일반적으로 코발트, 니켈 및 망간의 단독 또는 혼합물이다[44-49]. 층상 구조 양극 산화물의 확산 메커니즘은 보통 MO_2 slabs 사이에 Li^{+} 이온이 확산되기 때문에 2차원 확산 반응이라고 불린다. 적층된 산화물 사이(slab)에서의 diffusion pathway는 층상구조 양극 산화물의 높은 이온전도도를 갖게 해준다. 높은 속도 성능뿐만 아니라 Li 금속 대비 3.5V 이상의 높은 작동 전압은 높은 에너지 밀도를 제공한다.

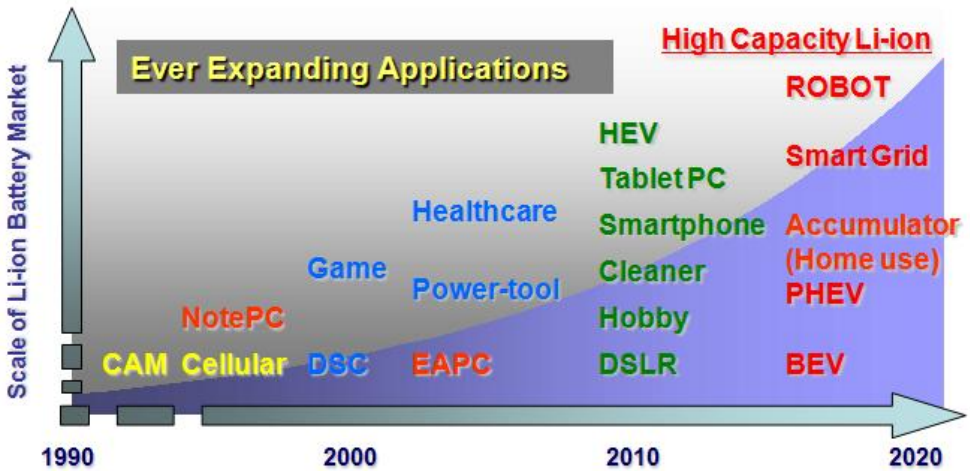

Figure 2. Expanding applications of Li ion batteries

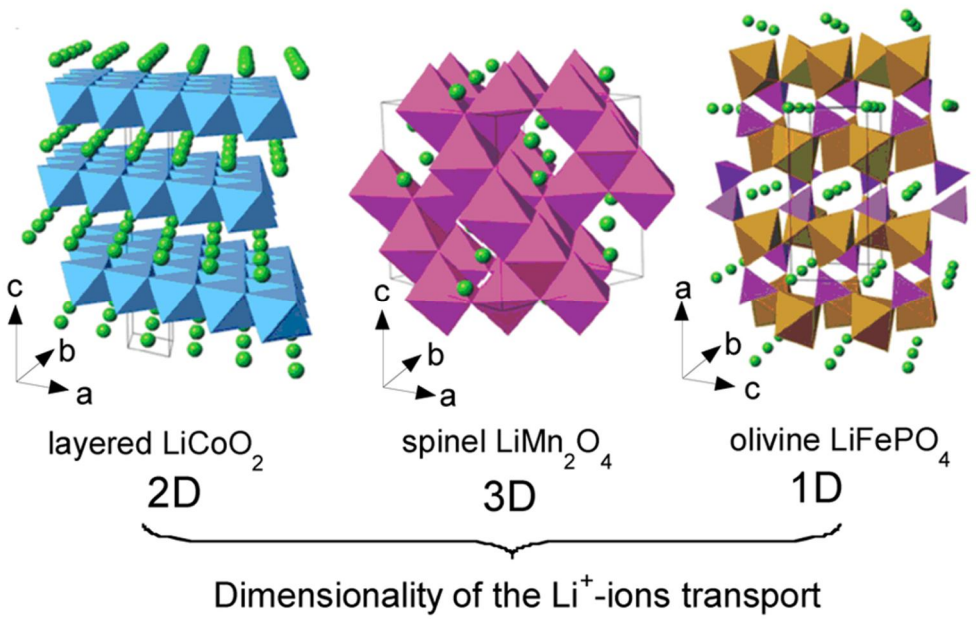

Figure 3. Schematic structures of cathode materials for Li ion batteries

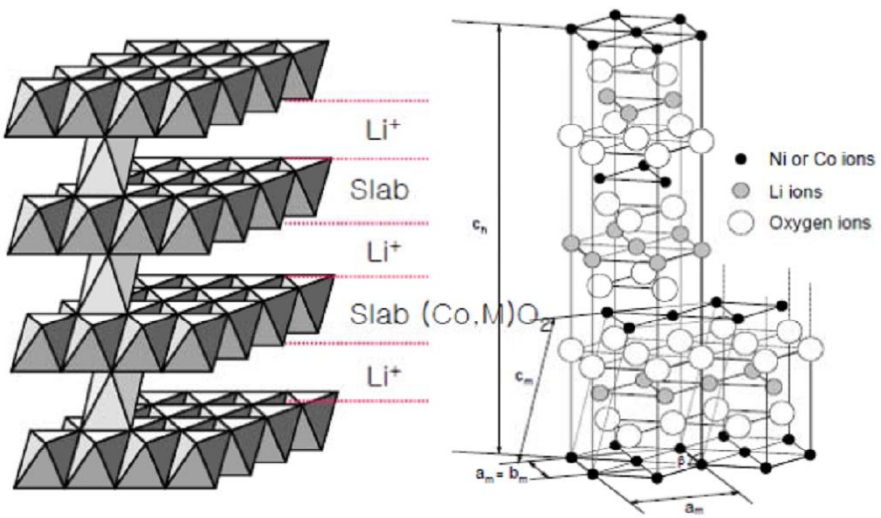

Figure 4. Crystal structure of $LiCoO_2$

2. 2. Ni-rich계 산화물의 문제점

Ni-rich계 재료는 높은 가역 용량을 나타내지만 Ni^{3+} 이온의 불안정성으로 인한 다양한 결점이 있다. Crystal field theory에 따르면, 3d 오비탈의 전자는 t_{2g}와 e_g로 분할되며, 각각 팔면체로 조정되면서 서로 다른 에너지 레벨을 갖는다. Ni 이온의 CFSE(Crystal Field Stabilization Energy)에 따르면 $Ni^{2+}(t_{2g}^6e_g^2)$, $Ni^{3+}(t_{2g}^6e_g^1)$ 및 $Ni^{4+}(t_{2g}^6)$의 상대적 에너지 준위는 각각 −12Dq, −18Dq+P, −24Dq+2P이다. The pairing energy(P)가 비교적 작다고 가정하면, Ni 이온의 가장 안정한 산화 상태는 Ni^{2+}이다. 따라서, Ni-rich계 재료의 Ni 이온은 Ni^{3+}에서 Ni^{2+}로 환원되는 경향이 있다. Ni^{2+}의 생성은 cation mixing[50, 51], 전이 금속 용해 (transition metal dissolution)[52], 표면상의 잔류 리튬[53-55] 및 표면 근처의 상전이(phase transition on near-surface region)[56]와 같은 다양한 문제를 일으킨다.

2. 2. 1. 자리 바뀜 현상(Cation mixing)

Ni-rich계 양극 재료의 구조적 안정성은 lithium sites (octahedral 3a site)과 transition metal sites (octahedral 3b site)사이에서의 disordering과 관련이 있다. 일반적인 층상구조 양극 산화물의 R-3m 구조는 [001] 방향으로 [산소-리튬-산소-전이 금속] 단위의 반복이다. 완벽한 결정 구조에서는 Li와 Ni 이온은 각각 제 위치에서 존재한다. 그러나 octahedral site에 Ni^{3+} 이온은 이전에 설명한 불안정성 때문에 쉽게 Ni^{2+}로 환원된다.

Ni^{2+} 이온은 Li 이온(~0.76A°)과 비슷한 이온 크기(~0.69A°)를 나타낸다. 이 비슷한 이온 크기로 인해, 전이 금속 사이트의 Ni^{2+} 이온은 쉽게 Li 이온이 선호하는 사이트로 확산된다(Figure 5). 리튬 탈리 과정에서 Li층으로 이동한 Ni^{2+} 이온이 Ni^{3+}로 산화 된다. Ni^{2+}보다 Ni^{3+}의 크기가 작기 때문에 slab 간의 간격이 줄어들고 Li 확산이 방해되어 속도 기능이 저하된다[57].

Cation mixing에 관한 기존의 보고들에 의하면 합성 단계에서뿐만 아니라 장기간의 전기 화학 사이클에서도 일어난다. 구조적 불안정성으로 인해 Ni-rich계 양극재는 심각한 structural disorder가 발생된다. 따라서, cation mixing의 영향으로 인해 Ni-rich계 양극재의 전기 화학적 성능에 영향을 미친다[58-60].

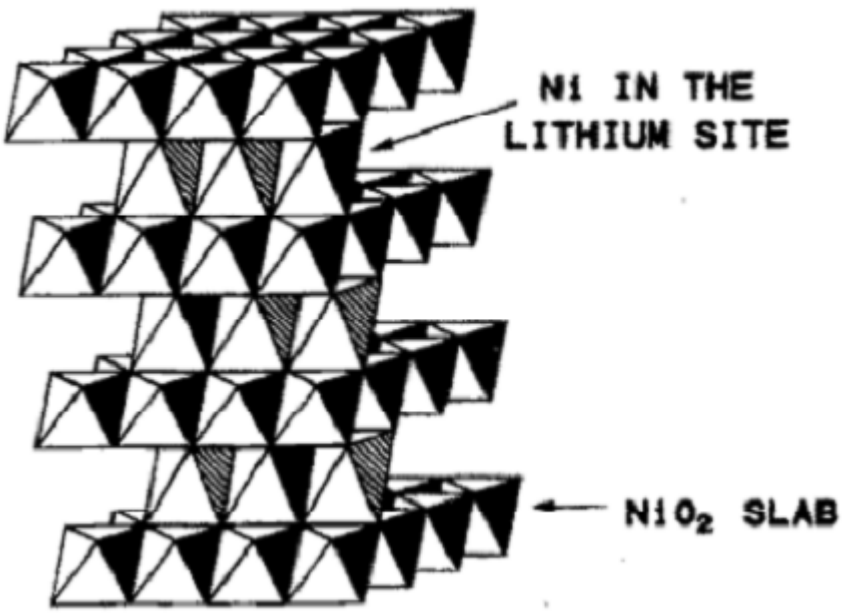

Figure 5. Schematic view of cation mixed structure of $LiNiO_2$

2. 2. 2. 전이 금속 용해(Transition metal dissolution)

전이 금속 산화물(transition metal oxide)로 구성된 양극재들은 전기화학 반응 과정 중에 전이 금속이 전해질로 용해되는 문제점이 있다. 특히, 스피넬 구조 망간 산화물의 경우, Mn^{2+}의 전해질 용해는 보다 심각한 문제를 가지고 있다. 스피넬 구조의 화학적 및 구조적 불안정성 때문에, Mn^{3+}는 Mn^{2+} 및 Mn^{4+}로 쉽게 산화 환원 반응을 보인다. 전해질로 용해된 Mn^{2+} 이온은 탄소계 음극재 표면에서 환원되어 음극재 표면에 화합물을 형성하여 리튬이온 확산을 방해한다. 이는 Mn/Mn^{2+}(1.87V vs Li/Li^{+})의 표준 산화 환원 전위가 흑연으로의 리튬이 삽입(intercalation)되는 전위(<0.3V vs Li/Li^{+})보다 높기 때문이다.

Figure 6을 통해서 스피넬 구조 망간 산화물과 유사하게, 층상계 구조 전이 금속 산화물도 유사한 문제를 볼 수 있다. $LiCoO_2$ 및 $LiNiO_2$의 경우 고전압에서 전기화학적 반응을 할 때, 전해질 내로 Co 및 Ni 이온의 심각한 용해를 초래한다. Ni/Ni^{2+} 과 Co/Co^{2+}의 표준 산화 환원 전위는 각각 (2.80V vs Li/Li^{+})과 (2.77V vs Li/Li^{+})이다[52]. 특히 Ni-rich 산화물의 경우 전해질에 쉽게 용해 될 수 있는 Ni^{2+}가 쉽게 생성된다. 음극재 표면 상에 침착 된 Ni 화합물은 Co 및 Mn계 화합물과 같은 다른 부반응을 일으키지 않지만, Ni-rich 산화물의 Ni 용해는 여전히 redox center 손실 및 리튬 확산의 방해 역할로 인해 문제가 된다.

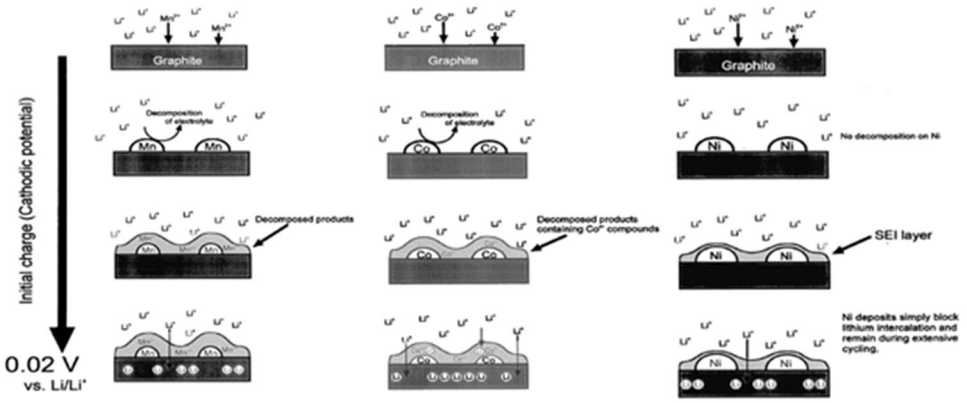

Figure 6. Schematic view of the influence of transition metal addition in electrolyte on graphite anode during initial charge process

2. 2. 3. Storage characteristics

이전에 잘 알려진 바와 같이, $LiNiO_2$ 및 Ni-rich계 산화물의 염기성은 $LiCoO_2$의 염기성보다 훨씬 높다. 염기성은 활성 물질 표면의 Li_2CO_3 및 LiOH와 같은 잔여 리튬 화합물과 밀접한 관련이 있다. Ni rich oxide($LiNi_{0.85}Co_{0.163}O_2$)는 실온에서도 대기 중 이산화탄소와 반응할 수 있다[61]. Figure 7에서는 대기중에 $LiNiO_2$를 저장하였을 때의 용량 감소를 보여준다. 이를 통해서 $LiNiO_2$가 H_2O와 반응 할 수 있고, 이는 H_2O와 전자 교환 반응없이 발생된 화학적 탈리 현상으로 해석 될 수 있다[62]. Ar 분위기에서 저장을하여도 $LiNiO_2$의 열화로 인해 전기화학적 성능을 감소한다[54]. 이 현상은 $LiNiO_2$의 Ni^{3+}의 불안정성으로 인해 발생한다. Ni^{3+}는 격자 내의 산소로부터 전자를 받아 Ni^{2+}로 쉽게 환원되고, 불안정화 된 O^- 이온은 산소 발생을 일으킨다. 또한, 활성화 된 O^{2-} 이온은 대기 중에서 CO_2 또는 H_2O와 반응 할 때, 산소 발생뿐만 아니라 자발적인 반응을 통해서 Li_2CO_3 또는 LiOH (잔류 리튬)를 생성한다[55]. 이 화학 반응 동안 벌크 구조의 Ni 이온은 표면 반응의 영향을 받는다. 저장 특성은 Ni-rich 및 lithium nickel oxide를 이용하는 주요 문제점 중 하나이다.

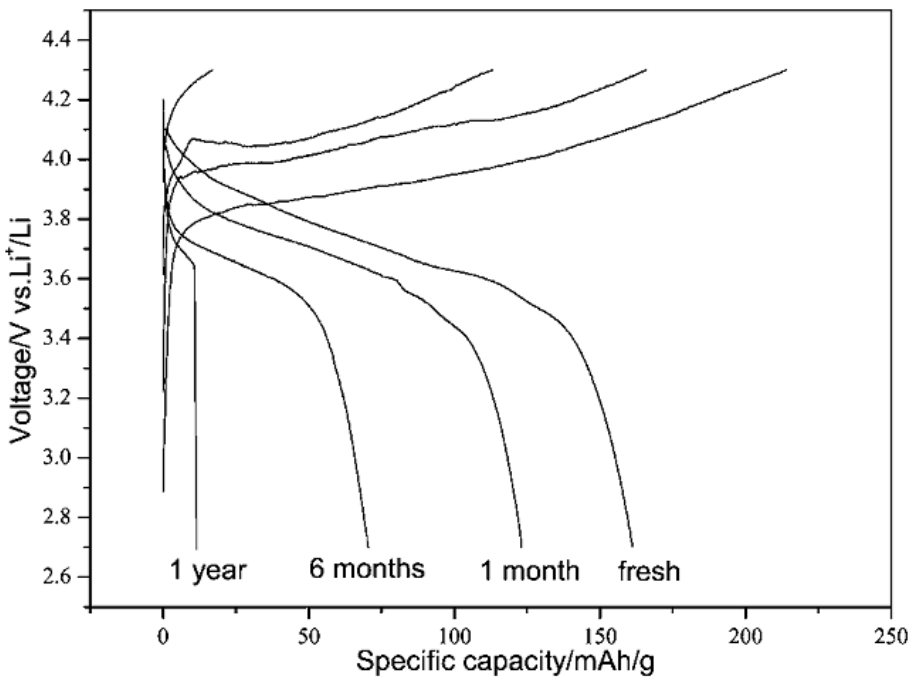

Figure 7. Charge−discharge profile of $LiNiO_2$ after storage in air for various times in voltage range of from 2.7V to 4.3V versus Li/Li^+ at 18mA g^{-1}

2. 2. 4. 전극 표면에서의 상전이(Phase transition on near-surface region)

앞서 언급했듯이 표면 근처의 안정성은 Ni 이 풍부한 산화물의 구조적 안정성에 영향을 미친다. 비슷한 맥락에서 표면 근처의 상전이는 물질의 전기 화학적 성능에도 영향을 미친다. 저장 중에 뿐만 아니라 전기 화학적 반응 동안에도, 상전이 영역에서 상전이가 일어난다 (Figure 8). $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523)의 고전압영역에서의 충방전 사이클링은 rock-salt 및 스피넬 영역을 형성한다[63]. 이 결과는 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NCM111)과는 다른 열화 반응을 나타낸다. NCM111 물질의 분해 메커니즘은 리튬이 많이 탈리된 상황에서 O1 phase 형성되는 것으로 알려져 있다. 이 현상이 Ni-rich 계 산화물에서 Li-Ni 교환(cation mixing)에 의해서 sliding of slabs 을 억제한다. 따라서 니켈이 풍부한 산화물의 경우, 표면 근처의 상전이가 열화의 원인 중 하나이다.

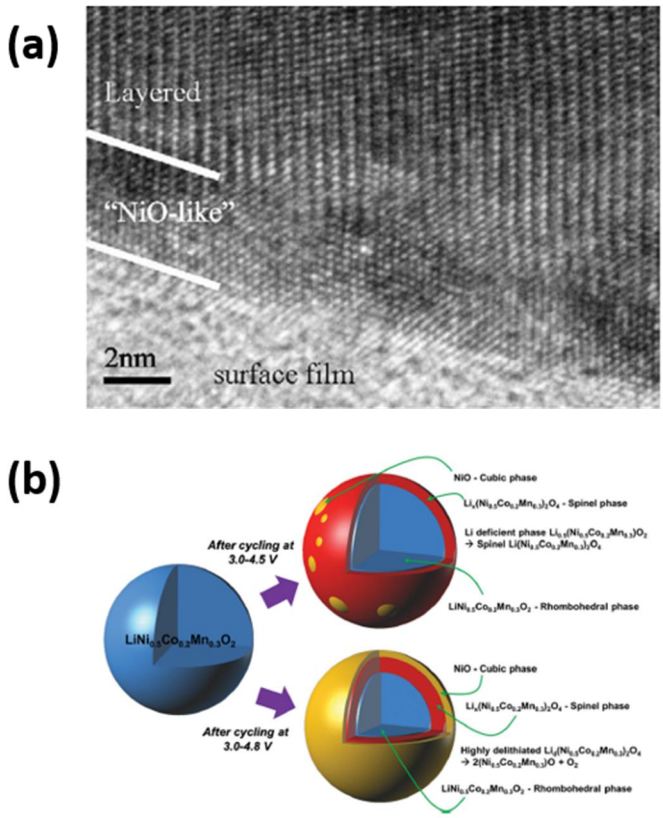

Figure 8. (a) TEM image of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ cycled for only SEI formation cycle. (b) Schematic phase transition mechanisms of LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 after cycle test

2. 3. 후막화 전극의 문제점

후막화는 단위 부피당 최대의 용량을 발현하기 위해서 기존의 전극 성형 조건보다 많은 활물질을 포함시켜 전극을 두껍게 제조하는 방법이다. 따라서 전극의 두께가 두꺼워져서 기존의 전극보다 퇴화가 빠르다는 문제점이 있다[31]. 보고된 큰 두가지의 문제점으로서는 두가지의 문제가 존재한다.

첫번째로는 전극의 불균일성으로 인한 전기전도도 저하의 문제이다. 두꺼운 전극을 성형할 때, 기존의 전극보다 crack이 심하게 발생하여 전극의 균일성이 떨어진다[29]. Figure 9-(a)는 기존의 얇은 전극으로 성형할 경우의 균일한 형태를 나타낸다. 전극이 균일하기 때문에 전기 전도가 전극 전체에 균일하게 전달될 수 있으며, 리튬이온전도에도 영향을 주지 않는다. 하지만 Figure 9-(b)처럼 두꺼운 전극을 형성하여 crack이 발생할 경우 불균일하기에 전기 전도도는 균일하지 않고, 리튬 이온 전도에도 영향을 준다. 따라서 파란색으로 나타낸 전기 전도가 원할하지 못한 영역에서는 전극의 충방전시에 전기화학적 반응을 이룰 수 없다. 또한 분균일해진 전극으로 인해 전해질의 소모가 더 커지게 되어 전지 성능에도 영향을 미치게 된다.

두번째는 리튬 이온 전도도의 감소로 인한 전극의 용량 감소 문제이다[32]. Figure9-(c)에서는 24~104㎛의 두께가 다른 전극에서의 방전 용량을 나타낸다. 4개의 전극 모두 동일한 전류밀도 5C를 주었을 때, 전지 내부 저항의 상승으로 인해서 on-set 전위인 4.24V에서 4.06V로 낮아졌다. 하지만 전극 두께의 증가에 따른 방전 용량의 감소는 cell polarization의 문제보다 Li 이온의 확산의 문제로 인해 발생한다. 전극의 두께가 50㎛에서 76㎛로 증가하였을 때,

전지 내부의 저항으로 인한 전압의 감소보다 큰 용량의 감소의 폭은 Li 이온 확산의 문제를 나타낸다.

다음과 같은 연구들처럼 후막화에 의한 전극의 퇴화원인에 대해서는 간접적인 방법을 통해서 그 원인을 추측하고 있는 연구들이 많다. 하지만 직접적인 방법을 통하여서 그 원인을 밝혀내지 못하고 있다. 특히 후막화 전극의 경우 기존의 전지보다 그 두께가 매우 두꺼워지기에 퇴화가 발생하는 영역을 보여주는 것도 중요하다. 전극의 상부부터 퇴화가 발생할 경우에는 전기전도도에 의한 퇴화가 주된 원인일 것이다. 전기전도는 전극의 하부로부터 상부로 전달되기에, 전기전도도가 감소하여 상부로 전달되지 못한다면 전극의 상부가 먼저 퇴화하게 된다. 반면에 전극의 하부의 퇴화가 먼저 발생한다면, 리튬 이온 전도는 전극의 상부부터 하부로 진행되기에 리튬 이온 전도가 후막화 전극에서의 문제이다.

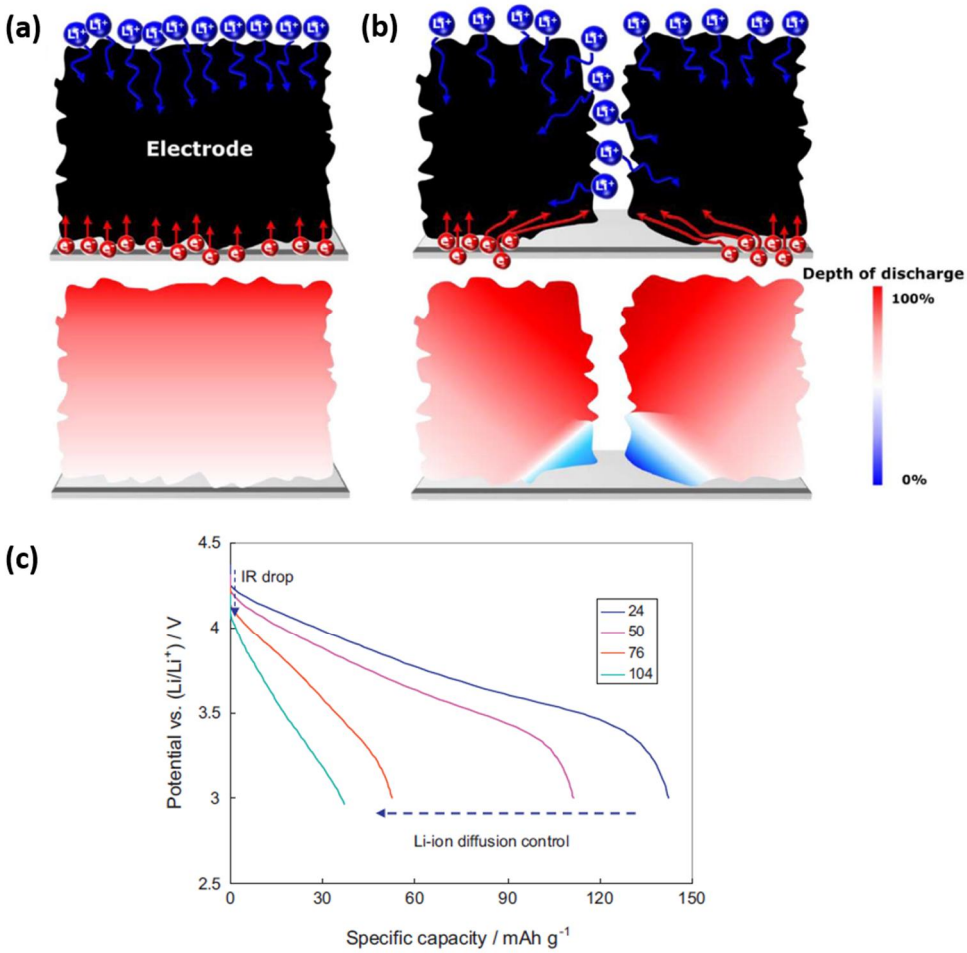

Figure 9. Schematic discharge mechansim of (a) normal electrode and (b) crack electrode. (c) discharge curves for NCM electrodes

제 3 장 실험 방법

3. 1. 물질 합성

$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$(NCM622)을 합성하기 위해서 CSTR(Continuous stirred tank reactor)을 이용하여 공침법으로 제조하였다. 우선 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot H2O$을 6 : 2 : 2의 비율로 2M을 만들어 공침기에 넣어준다. 공침기를 질소 분위기를 유지하여 주면서 pH를 조절하기 위해서 Na_2CO_3나 NaOH를 넣어주고, 착화제(chelating agent)로서 NH_4OH 수용액을 넣어준다. 반응이 완료될 때까지 pH, 온도, 주입량, 그리고 stirring 속도를 유지시켜 준다. 공침 후에 반응기에서 회수된 전구체 $(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}) \cdot (OH)_2$는 여과, 세척을 거쳐 80℃에서 24시간동안 건조한다. 다음으로 전구체를 Li_2CO_3(molar ratio 1:0.5)와 섞어서 800℃로 10시간동안 공기 분위기에서 가열한다.

3. 2. 전기화학 특성 분석

퇴화원인 분석에는 삼성 SDI 社에서 공급받은 상용화된 NCM622 을 활물질로 사용하였고, 개선시에는 공침법을 통해 합성한 NCM622 을 활물질로 사용하여 전극을 성형하였다. 활물질의 비율을 85wt%, 도전재로서 carbon black(Super-P, Timcal Inc.)을 10wt%, 바인더는 polyvinylidene fluoride(PVdf, KF1000, Kureha Chemical Industry)을 5wt%로 슬러리를 만들었다. 이를 Aluminum expanded metal foil 에 도포하였다. Coin type cell(2032)에 NCM622 전극을 양극재, Li-metal 음극재, polyethylene(PE) 분리막, 그리고 1.3M lithium hexafluorophosphate($LiPF_6$)염이 ethylene carbonate(EC),

ethyl methyl carbonate(EMC), dimethyl carbonate(DMC)을 volume ratio 로 3: 4: 3 으로 섞인 용매에 녹아있는 전해질을 이용하여 half-cell test 를 진행하였다. 기존의 실험들과 다른 점은 후막화로 인한 전극의 퇴화분석을 위해서 Aluminum expanded metal foil 에 성형한 NCM622 전극 3 개를 적층하여 실험하였다. Coin type half cell(2032)은 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 조립되었으며, galvanostatic 실험은 30℃ 에서 (3V~4.4V vs. Li/Li^+)의 전압으로 충방전 하였다. Cycle 실험에서 첫번째 cycle 에서는 pre-cycle 로서 0.1C, 이후 100cycle 은 0.5C 로 충방전을 하며 cycle test 를 진행하였다.

3. 3. 물성 특성 분석(기기분석)

Coin type half cell(2032)에 적층한 NCM622 전극들을 cycle test 후에 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 분리하여 분석에 사용하였다. 4.4V 의 전압으로 충전을 한 전극들을 회수하여 과량의 DMC 로 세척하여 주었다. 분리막에 가까운 전극을 상부라고 하였을 때, 전극의 상부, 중부, 그리고 하부를 각각 분석하여 후막화 전극의 퇴화원인을 분석하였다. 구조적인 변화를 확인하기 위하여 X-ray diffraction(XRD)을 통해서 확인하였다. 전극의 피막의 변화를 보기위해서 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)로 분석하였다. 전극의 산화수 변화를 확인하기 위해서 X-ray Absorption Near Edge Structure(XANES) 분석을 하였다. 또한 전극의 입자크기와 morphology 를 Scanning electron microscopy (SEM)을 통해서 확인하였다. 또한 회수한 전극을 다시 Coin type half cell(2032)으로

재조립하여 Open circuit voltage(OCV)를 측정하여 전극 상부, 중부, 그리고 하부에서 전압차이를 확인하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

4. 1. 후막화 전극의 퇴화원인 분석

4. 1. 1. Aluminum expanded metal foil 의 적용

전극이 후막화 될 경우에 용량의 감소와 성능의 퇴화에 관한 보고들은 많이 있다. 하지만 후막화된 전극의 어느 영역에서 먼저 퇴화가 발생되며, 그 원인을 분석한 연구는 없었다. 본 연구에서의 가장 큰 특징은 기존의 Al foil에 성형된 전극이 아닌 Al expanded metal foil에 전극을 성형하여 3개의 전극을 적층하여 분리된 영역에서의 각각 다른 분석이 가능하다는 것이다. 반대편 대극인 음극에 가까운 전극을 상부라고 지칭하고, 중부, 하부로 분리하여 후막화 전극의 퇴화 원인을 분석하였다.

기존의 한 개의 전극을 사용했던 cycle test와 달리 분리된 전극을 사용하며, Al expanded metal foil에 전극을 성형하였기에 이 새로운 적용법에 활용할 활물질의 무게를 선정하기 위하여 Figure 10과 같은 cycle test를 진행하였다. Figure 10-(a)에서는 Al expanded metal foil에 성형된 세 개의 전극을 Coin type half cell(2032)로 cycle test한 결과이다. 기존의 보고들과 같이 활물질의 양이 늘어나면 용량이 감소된다는 것을 알 수 있었다. Figure 10-(b)에서는 전극의 활물질의 양이 증가할수록 충전과전압과 방전과전압이 증가함을 2.5mA(0.5C-rate)에서의 첫 번째 싸이클을 통해서 알 수 있었다. 이를 통해 활물질의 무게가 증가함에 따라서 cell polarization 증가하고 수명특성이 감소됨을 알 수 있었다.

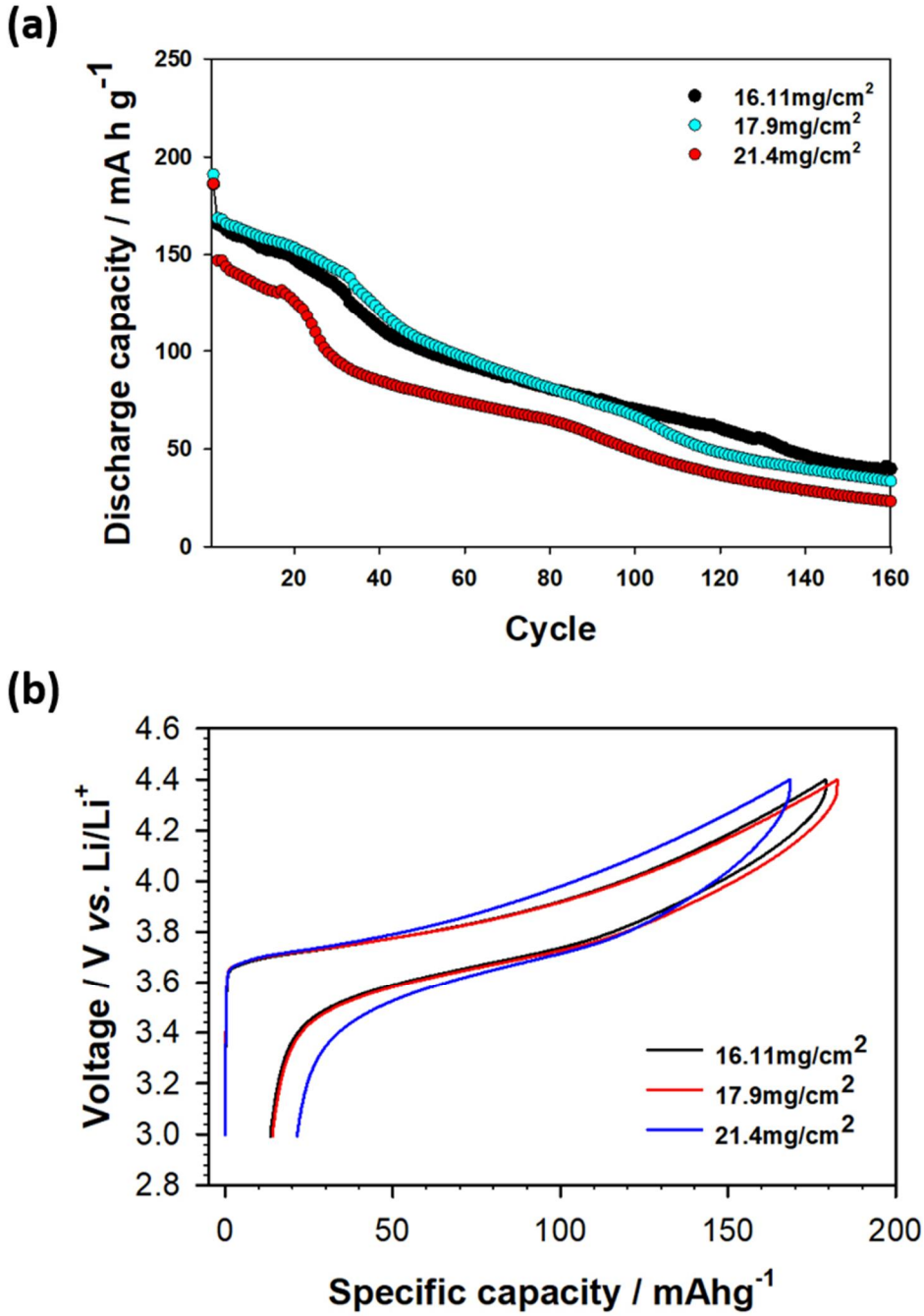

Figure 10. Cycle performance of (a) three electrodes system at (b) 1st cycle

4. 1. 2. XRD 분석

100 cycle 까지 3 개의 분리된 전극을 각각 25cycle 마다 분석시점을 정하여 완충상태(4.4V vs Li/Li^+)에서 cell 을 회수하여 분석하였다. 실험방법에서의 언급한대로 cell 을 분해하여 전극을 과량의 DMC 로 세척한 후에 건조하여 sample 들을 준비하였다. Ex-situ XRD 분석을 위해서 Be window foil 을 이용하여 공기와의 반응을 차단하였다. Figure 11-(a)~(d)는 10~80° 사이의 25,50,75,100cycle 에서의 전극의 상/중/하부의 XRD 결과를 나타낸다. 전영역에서의 큰 구조적인 변화는 없었다. 하지만 Figure 11-(e)~(h) 에서는 17~20°의 영역을 확대하여, (003)peak 의 영역에서의 변화를 관찰했다.

Ni-rich 계 양극 산화물과 같은 층상구조에서는 충/방전시에 1 phase reaction 으로 반응한다. 따라서 부가적인 XRD peak 이 생성되지 않으며, 충전과 방전의 상태에 따라서 (003)peak 의 shift 만 발생한다. 충전시에는 리튬이 탈리되면서, 층상구조의 Oxygen 사이의 반발력이 커지게 된다. 따라서 C 축 lattice parameter 의 값이 증가하게 되므로, Bragg 법칙($2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$)에서 d 값이 증가하게 되어 (003)peak 의 θ 값이 감소하게 된다. 반대로 방전시에는 리튬이 삽입되기 때문에 (003)peak 의 θ 값이 증가하게 된다.

모든 구간에서 전극 전체에 충전 전류를 흘려서 완충상태(4.4V vs Li/Li^+)로 전압을 설정하였으나, 전극의 상부보다 전극의 중부와 하부영역의 (003)peak 의 θ 값이 증가함을 확인할 수 있었다. 즉 전극의 상부보다 중부와 하부가 충전이 덜 된 상태이며, 중부에서 하부로 갈수록 증가한 (003)peak 의 θ 값은 하부로 갈수록 덜 충전된 상태를 의미한다. 결과적으로 충전전류를 흘려 주었을 때, 후막화된

전극은 전극의 상부로부터 하부까지 모든 영역이 충전되지 않으며 하부로 갈수록 전기화학적 반응 참여가 어렵다는 것을 알 수 있었다.

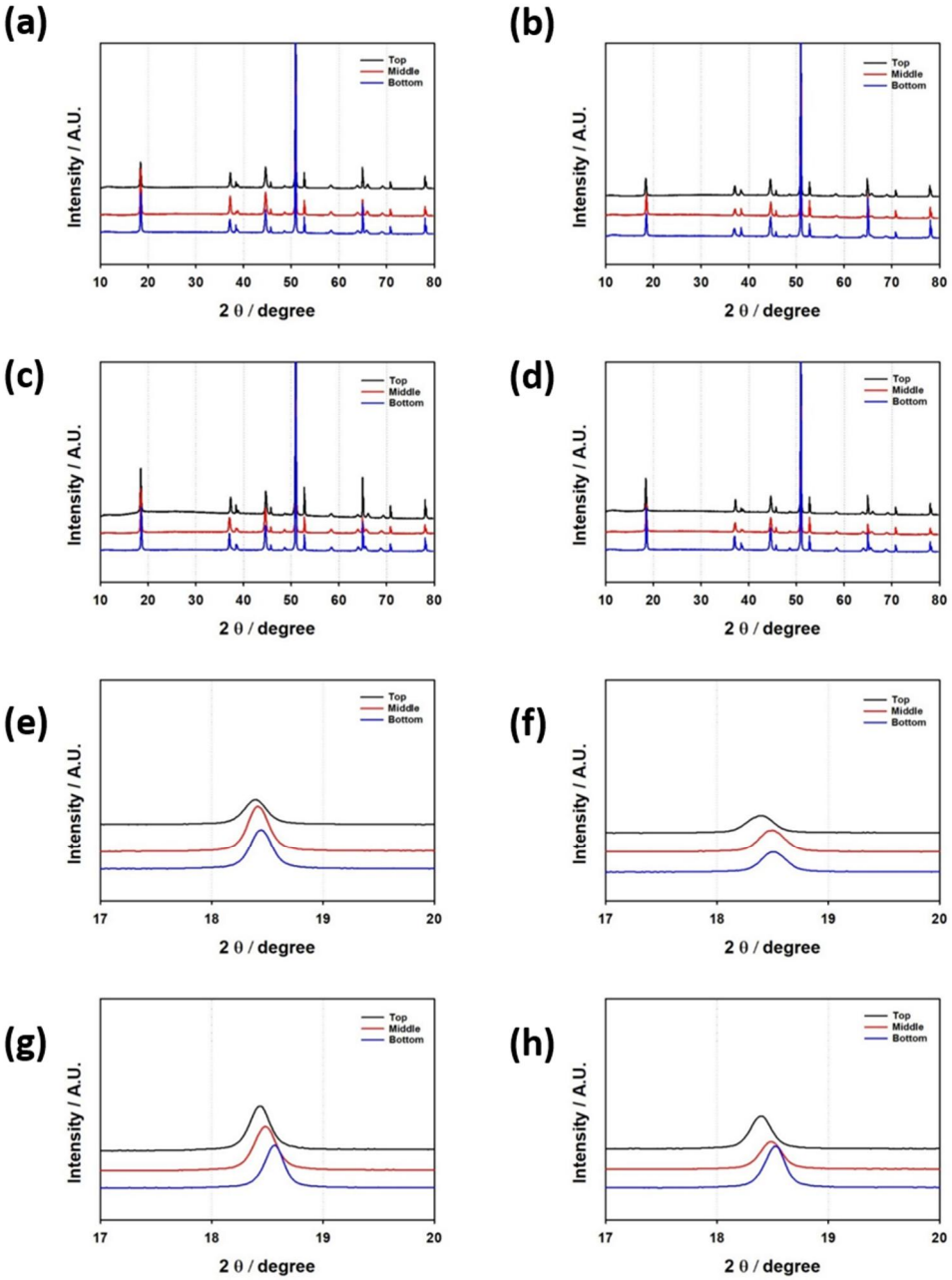

Figure 11. Ex-situ XRD patterns of (a), (e) 25cycle, (b), (e) 50cycle, (c), (g) 75cycle, and (d), (h) 75cycle

4. 1. 3. XANES 분석

XRD 분석을 통해서 전극의 상부로부터 하부까지 영역별로 다른 충전상태를 나타내는 것을 확인하였다. 보다 명확하게 전극의 산화수 변화를 측정하여 전극의 상부 영역이 충전에 가까운 상태를 나타내는지를 확인하기 위해서 XANES 분석을 시행하였다. 분석과정 중 전극이 공기 중에 노출되지 않도록 밀폐하였다. 1cycle 과 50cycle cycle test 를 한 완충상태(4.4V vs Li/Li^+)에서 XRD 분석 때와 같은 방법으로 전극을 회수하였다. XANES 분석에서 충전된 샘플의 경우 리튬이 탈리된 상태이므로, 산화수가 증가하기 때문에 XANES 스펙트럼의 edge 가 더 높은 에너지를 나타낸다. 반대로 방전된 경우에는 리튬이 삽입되어 산화수가 감소하기 때문에, edge 가 더 낮은 에너지영역에서 나타난다.

Figure 12 에서는 Co 와 Ni 의 영역에서의 전극 상/중/하부의 산화수 변화를 보여준다. 1cycle 에서는 Co 와 Ni 의 영역에서 전극의 상/중/하부가 Ni^{4+}, Co^{4+}와 가까운 높은 에너지 영역에서 edge 가 나타났다. 이를 통해 1cycle 상태에서는 아직 충/방전이 많이 진행되지 않아 전극의 모든 영역이 비슷한 충전상태를 갖는다는 것을 알 수 있었다. 하지만 50cycle test 한 경우에는 전극의 상부가 전극의 하부보다 높은 에너지에서 edge 가 위치한다. 전극의 상부는 Ni 영역에서 Ni^{4+}에 가까운 충전상태를 나타내었으며, 하부는 낮은 에너지 영역에서 edge 가 상부보다 충전이 덜 된 상태임을 보여준다. 또한 리튬 이온 전도도의 문제로 인해서 전극의 상부에서 하부로 갈수록 충전이 덜 된 상태임을 전극의 상/중/하부의 다른 edge 의 에너지를 통해서 알 수 있다.

NCM622 에서 Ni 이 더 많은 조성을 가지고 있으므로, Ni 영역에서의 결과가 Co 영역에서보다 뚜렷하게 나타났다.

XRD 분석결과와 XANES 분석을 통해서 후막화된 전극은 상부에서 주된 충전반응을 보이며 중부와 하부에서는 전기화학적 반응에 참여하지 못해서 전극이 용량 발현을 못하는 것으로 확인되었다.

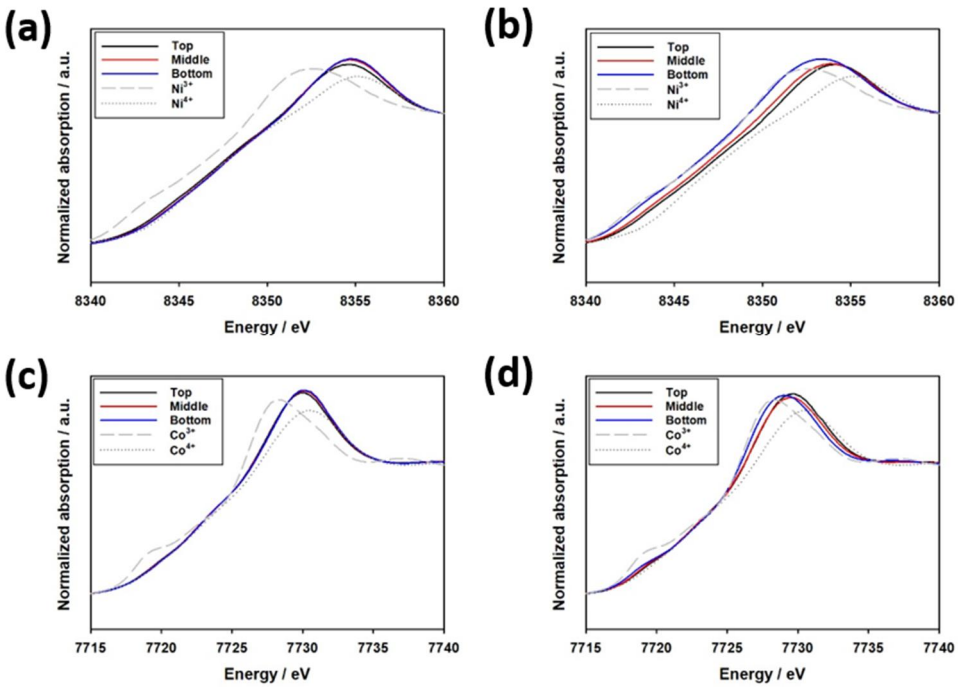

Figure 12. Normalized Ni k edge XANES spectra of (a) 1cycle and (b) 50cycle and normalized Co k edge XANES spectra of (c) 1cycle and (d) 50cycle.

4. 1. 4. XPS 와 OCV 분석

전극의 상부가 주된 반응으로 참여하며, 중부와 하부의 영역에서 전극이 반응하지 못한다면 전극의 피막의 두께 차이를 보일 것으로 예상하여 XPS 분석을 시행하였다. Ar etching 을 통해 30 초 간격으로 파괴 표면 분석(destructive depth profiling)하였다. XANES 분석의 결과와 일치하는지 확인 하기 위해서 똑같이 1cycle 과 50cycle 에서의 전극을 회수하여 분석하였다. Figure 13 O 1s spectra 에서는 1 cycle test 한 sample 들의 XPS 분석 결과를 보여준다. 30 초 etching 을 하였을 때, 전극의 상/중/하부에서의 약 529eV 영역에서 나타나는 lattice oxygen peak 을 확인할 수 있었다. 상부전극의 lattice oxygen peak 의 크기가 중부와 하부의 lattice oxygen peak 보다 작다는 것은 상부전극의 피막이 보다 두껍게 형성되었음을 보여준다. 또한 50cycle 까지 충전과 방전을 한 Figure 14 에서는 1cycle 보다 더 작은 lattice oxygen peak 을 보여주며, 지속적으로 상부전극이 반응하여 더욱 더 퇴화가 진행된 것을 나타낸다.

이는 전극의 중부와 하부가 (4.1V vs Li/Li^+)이상의 고전압영역까지 전압이 도달하지 못하여 전극의 표면에서 피막형성 반응이 일어나지 않았음을 나타낸다. OCV 결과에서 전극의 상/중/하부에서의 각기 다른 전압을 보여주며, 중부와 하부의 영역은 (4.1V vs Li/Li^+)미만의 결과를 보여준다. XPS 분석결과와 동일하게 OCV 에서도 1cycle 에서보다 50cycle 에서 충/방전의 횟수가 증가할수록 전극의 상부와 중/하부의 전압차이는 0.3V 이상 크게 벌어짐을 알 수 있었다. XPS 와 OCV(Figure 15)에서의 연관성에서 상부의 전극이 충전조건에서 주된 반응으로 진행되며, (4.1V vs Li/Li^+)이상의 전압형성으로 피막이 형성된다 것을 알 수 있었다. 또한

OCV 결과에서도 상부로부터 하부로 갈수록 전기화학반응의 참여가 어려워져서 전압의 크기가 하부로 갈수록 전압이 낮음을 알 수 있었다.

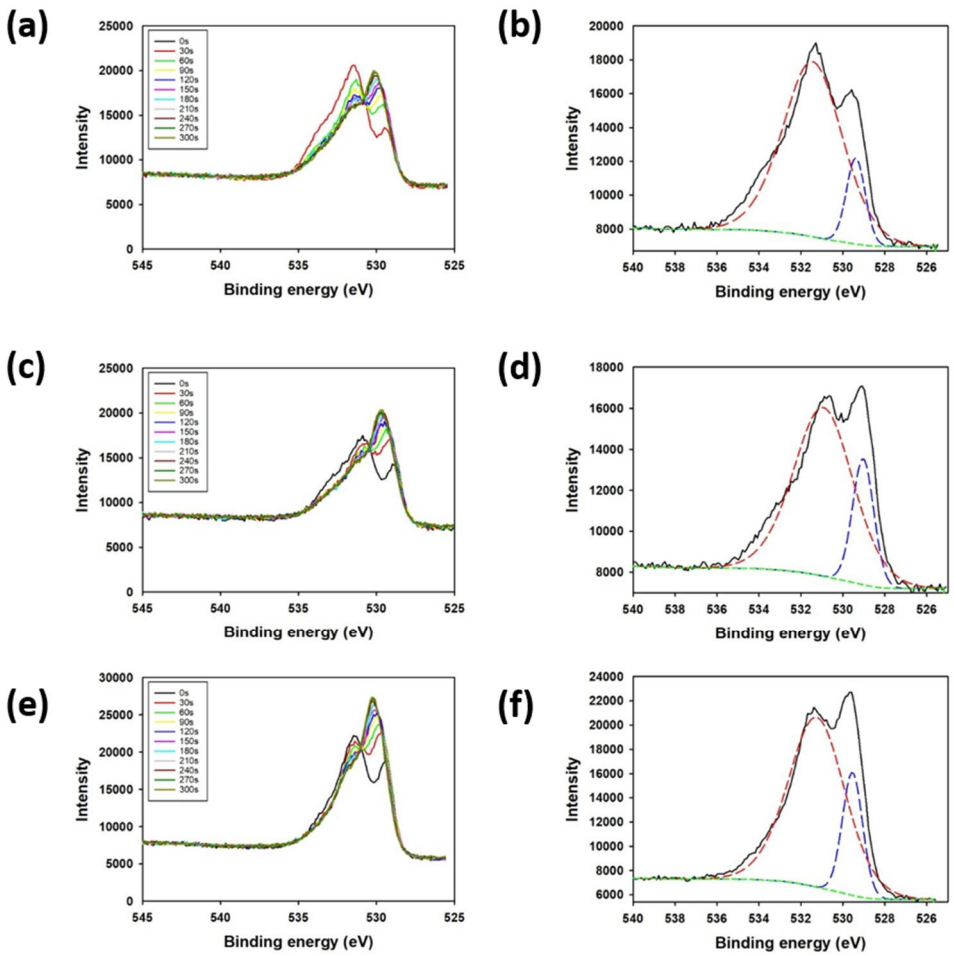

Figure 13. XPS O 1s spectra of 1cycled (a) top, (b) middle, and (c) bottom region of electrodes. At 30s Ar etching, XPS O 1s spectra of 1 cycled (b) top, (b) middle, and (C) bottom region of electrodes.

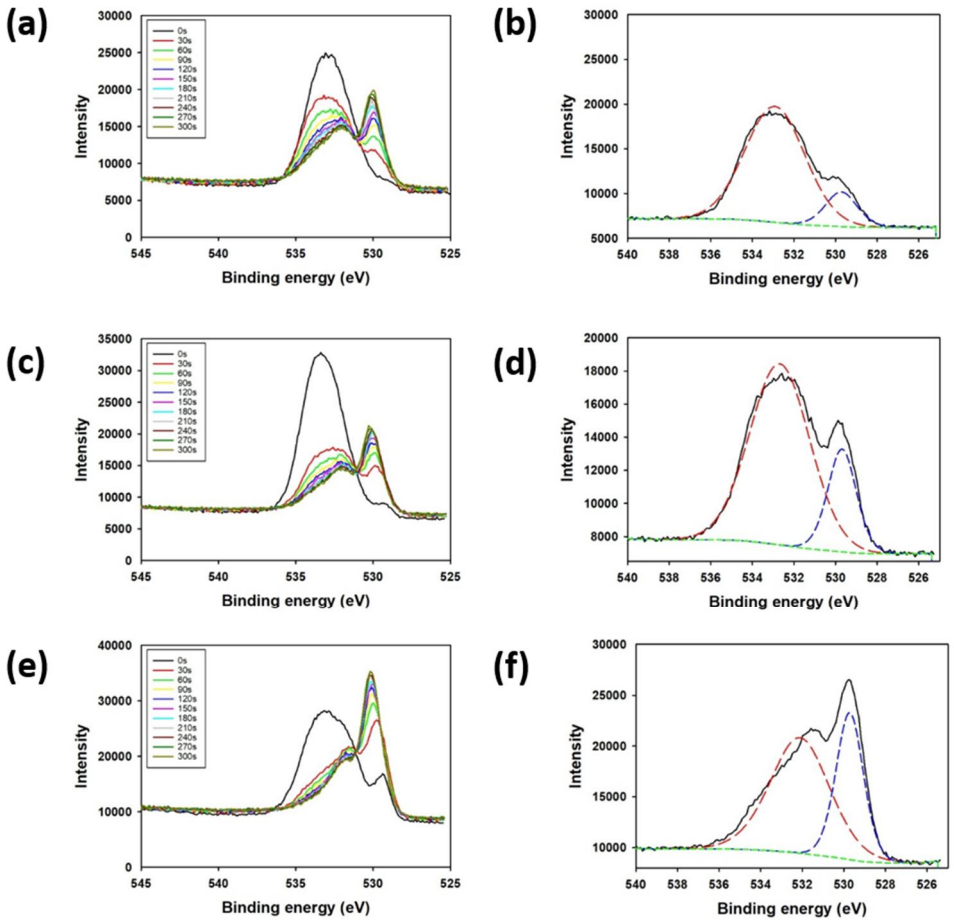

Figure 14. XPS O 1s spectra of 50 cycled (a) top, (b) middle, and (c) bottom region of electrodes. At 30s Ar etching, XPS O 1s spectra of 50 cycled (b) top, (b) middle, and (C) bottom region of electrodes.

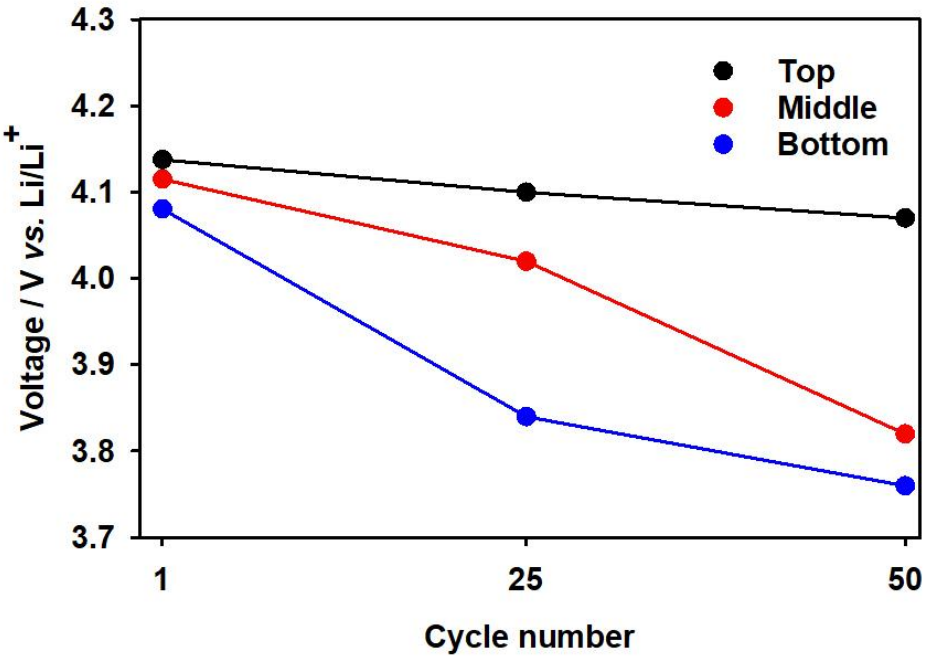

Figure 15. OCV results of 1 to 50 cycled top, middle, and bottom part of electrodes.

4. 1. 5. 퇴화원인 분석 결론

Figure 16 에는 퇴화원인의 분석들의 결과를 통해서 다음과 같은 간략한 그림으로 나타내었다. XRD, XPS, XANES, OCV 분석을 통해서 전극의 상부가 주된 전기화학반응에 참여하며, 하부로 갈수록 반응하기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 이를 통해서 서론에서 언급한대로 전극후막화의 큰 두가지 원인으로 추측되었던 전기전도도와 이온전도도의 문제 중 리튬 이온 전도의 문제임을 확인 할 수 있었다. 전기전도도의 문제였다면 전극의 하부부터 전자가 이동하므로 하부가 주된 반응을 보여야 한다. 하지만 분석결과 충전상황에서 전극의 상부만 충전이 되어 중부와 하부와 달리 높은 전압을 나타내었으며, 그로 인해 산화수와 피막의 변화를 볼 수 있었다. 따라서 리튬 이온 전도 문제로 인해 전극을 후막화할 경우 전극이 제 성능을 낼 수 없다는 퇴화 원인 분석 결론을 도출 할 수 있었다.

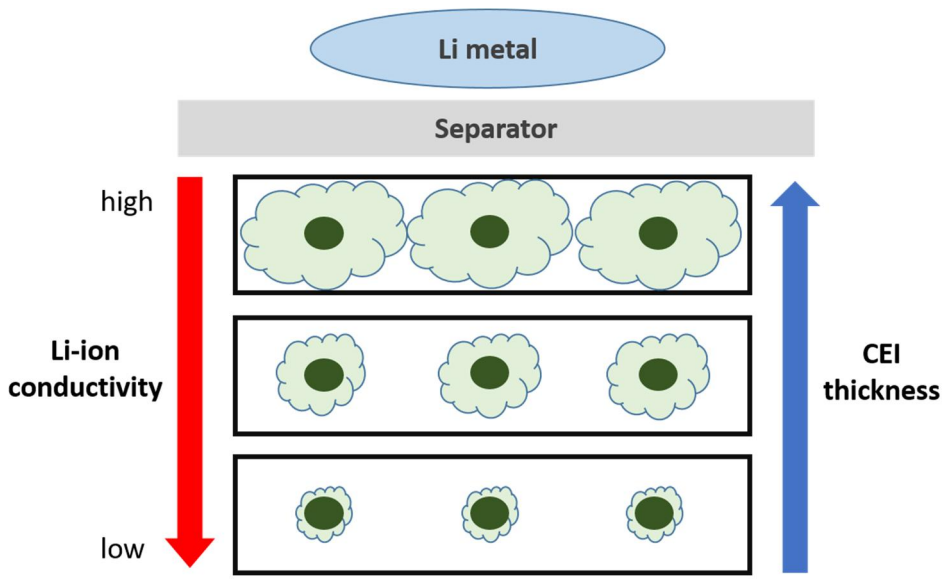

Figure 16. Schematic diagram of analysis of degradation mechanisms of thick electrodes.

4. 2. 후막화 전극의 성능 개선

4. 2. 1. 전극 성능 개선을 위한 modeling

앞부분에서 후막화의 퇴화원인 분석을 토대로 리튬이온전도 문제를 개선하기 위한 modeling 을 Figure 17 에 나타냈다. 전극의 상부부터 하부로 갈수록 입자의 크기를 줄이는 방식을 택했다. 상부의 입자의 크기가 크면 전극의 porosity 가 커지므로 하부까지 리튬 이온이 전달되기 쉬울 것이라 예상했다[30]. 따라서 공침의 조건을 달리하여 입자의 크기가 다른 전극의 상부와 중부의 활물질을 제조하였다. 하부는 수백나노 사이즈로 제작하기 위해서 sol-gel 합성법 통해 제조하였다. Figure 18 에서는 Cross section Polisher(CP)을 이용하여 성형된 전극의 단면과 성형전의 활물질 입자의 크기를 SEM 을 통하여 확인하였다. Modeling 과 부합하게 입자의 크기를 조절하여 성형된 전극은 상부에서 하부로 갈수록 작은 porosity 를 보여주었다.

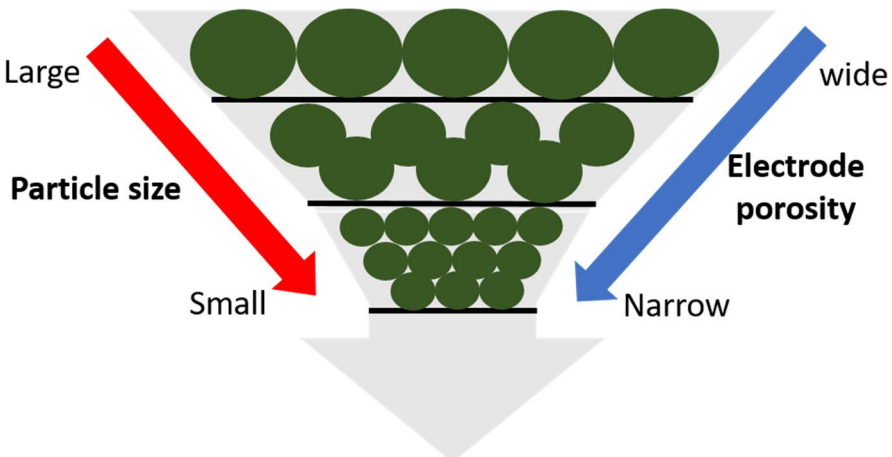

Figure 17. Schematic diagram of improvement modeling for performance of thick electrode.

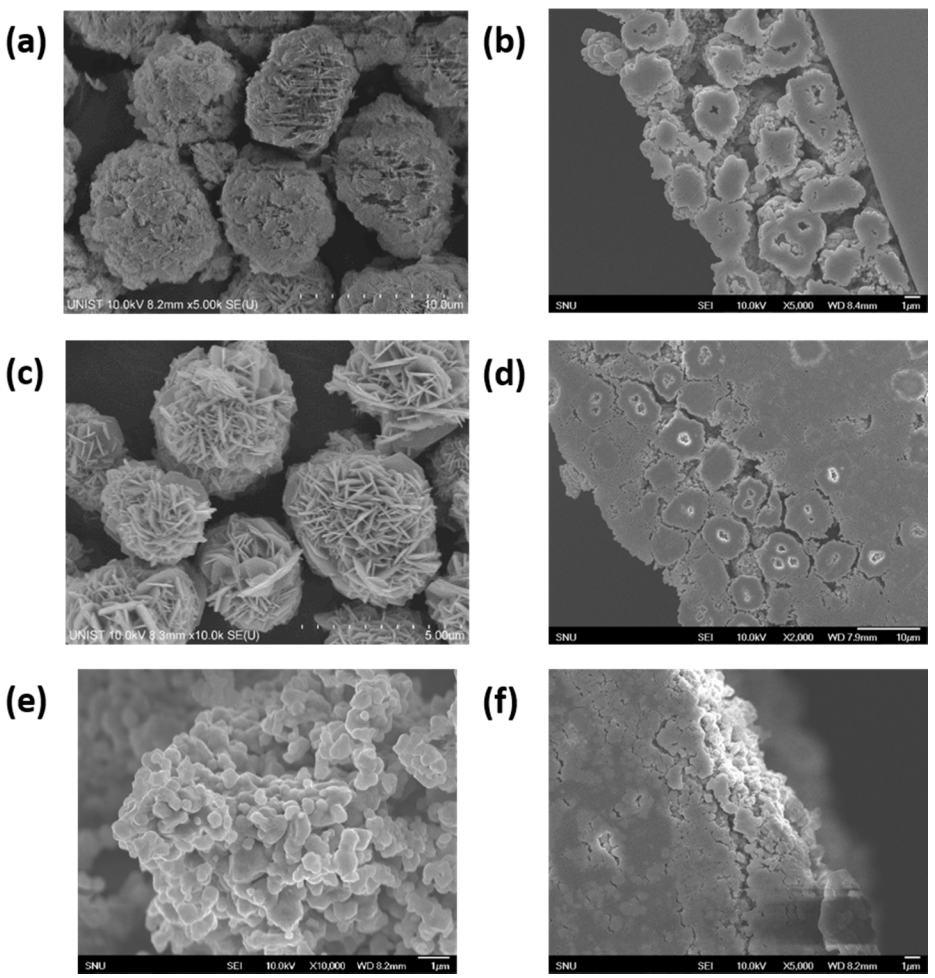

Figure 18. SEM images of active materials for (a) top, (c) middle and (e) bottom region of electrode and cross section of (b) top, (d) middle and (f) bottom electrodes.

4. 2. 2. 개선책 전극의 성능 향상

전극의 상/중/하부의 입자크기를 달리한 개선책 전극 3 개를 퇴화분석용 전극 3 개와 같은 조건으로 Coin type cell(2032)로 조립하여 half-cell test 하였다(Figure 19). 정확한 용량비교를 위해서 개선전극의 총 활물질 무게를 20.36mg/cm^2, 퇴화분석용 전극은 19.76mg/cm^2 으로 맞추어 동일한 2.5mA(0.5C-rate)전류로 cycle test 를 진행하였다. 같은 활물질 양의 후막화 전극임에도 다른 cell 용량을 보여주었다. 개선모델의 경우 시작부터 100cycle 까지 모두 퇴화분석용 전극보다 높은 용량을 보여주었으며, cycle retention 또한 좋았다. 용량이 증가하였다는 것은 후막화 전극에서 상/중/하부가 모두 전기화학반응에 참여하여 용량을 발현한 것으로 예상하고 이 전극을 퇴화분석시와 같은 방식으로 분석했다. 개선전극과 퇴화분석전극을 각각 1cycle, 50cycle 의 두 분석지점을 선정하여 XRD, XPS, XANES, OCV 을 활용한 같은 분석기법으로 기존의 퇴화분석전극과 비교하였다.

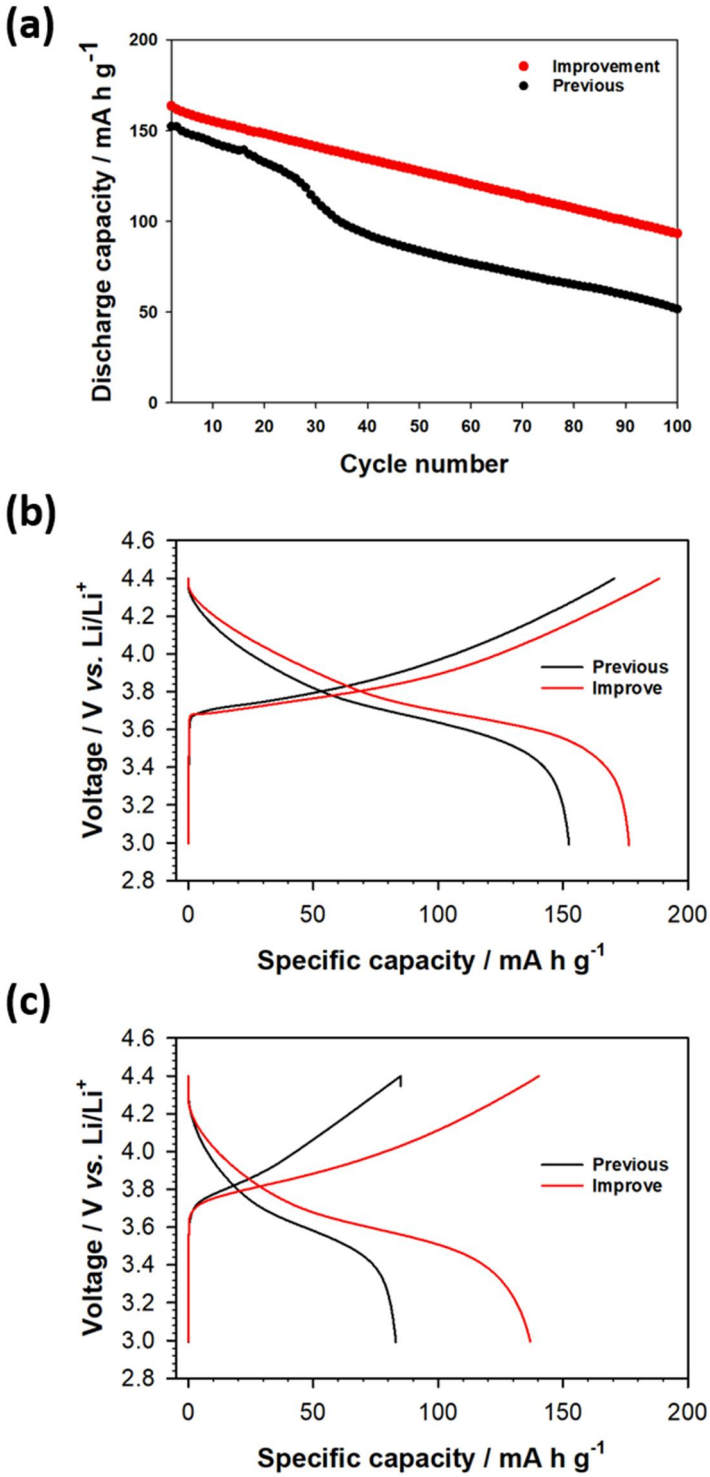

Figure 19. (a) Half-cell test cycle performance of improvement electrode and electrode for analysis of degradation mechanism. Voltage profiles of (b) 1 cycle and (c) 50 cycle.

4. 2. 3. XRD 분석

퇴화분석때와 동일한 실험조건으로 수행하였다. 1cycle, 50cycle 모두 개선전극은 기존의 퇴화분석전극과 달리 전극의 상/중/하부의 (003)peak 의 θ 값이 모두 같았다. 50cycle 의 충/방전을 하여도 개선전극은 상/중/하부가 같은 (003)peak 의 θ 값을 보이며, 전극의 모든 영역이 전기화학적반응을 참여한다는 것도 알 수 있었다. 다음과 같은 결과로서 Cycle test 에서 용량 증가의 원인이 전극의 상/중/하부가 모두 반응에 참여하였기에 가능하였다는 것을 알 수 있었다. 반면 (4.4V vs Li/Li^+)의 충전 조건을 인가하였을 때, 퇴화분석전극은 상부만 충전되어 하부로 갈수록 높은 (003)peak 의 θ 값을 보인다. 개선전극의 경우 설계했던 예상대로 Li 이온전도가 될 수 있는 통로를 확보하여 얻어진 결과이다. 퇴화전극의 경우 1cycle 에서도 전극의 상/중/하부의 전기화학적 반응이 다름을 나타내었고, cycle 이 진행됨에 따라서 퇴화로 인한 Li 이온 전도도가 감소하는 것이 아닌 반응의 시작부터 Li 이온이 하부에 전달되지 못함을 확인할 수 있었다. 또한 반응이 50cycle 로 증가하면서 상부에서부터 하부까지의 (003)peak 의 θ 값의 차이는 더 증가했다.

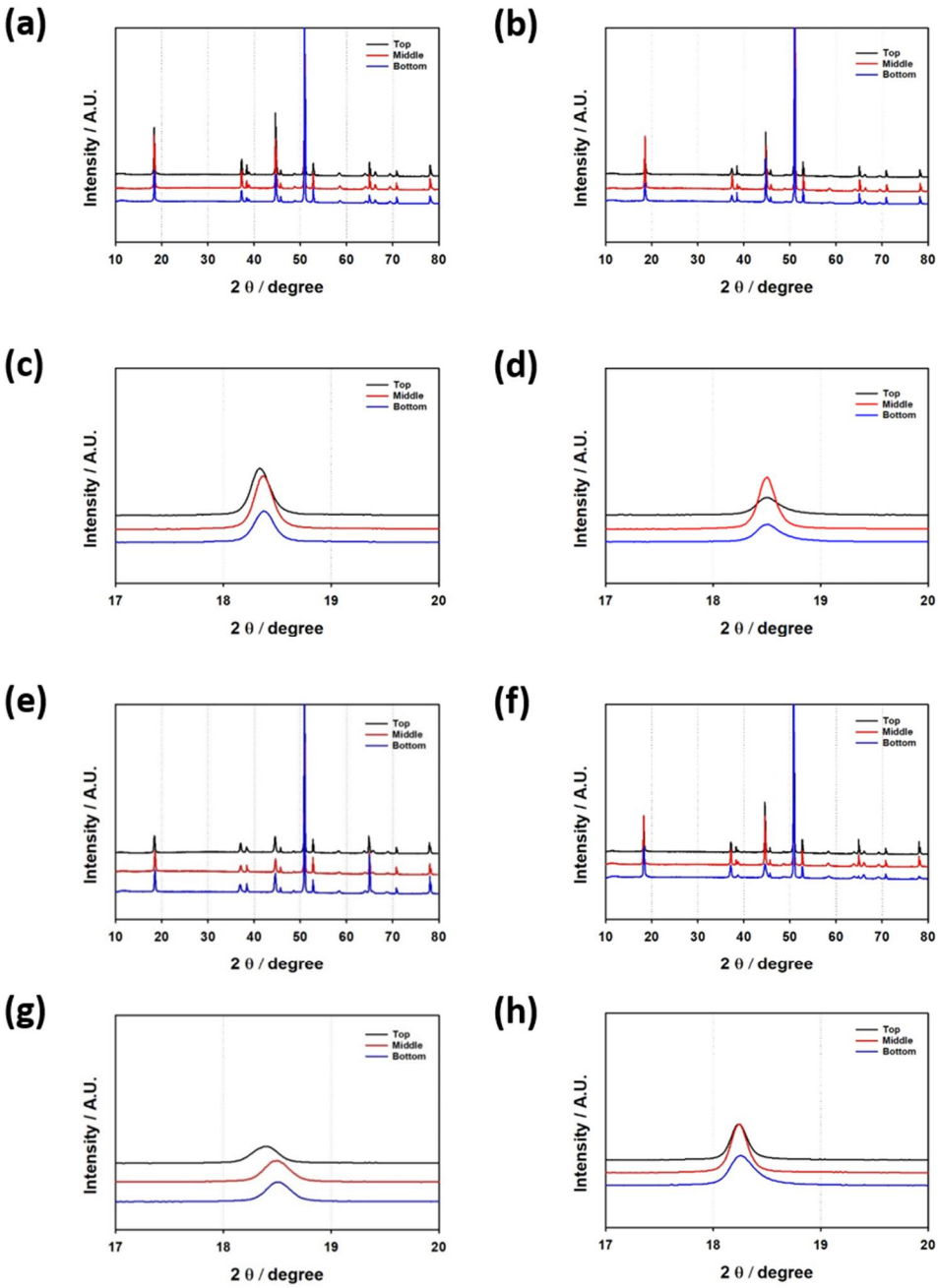

Figure 20. Ex-situ XRD patterns of electrode for analysis of degradation mechanism (a),(c) 1cycle, (e),(g) 50cycle and improvement electrode (b),(d) 1cycle, (f),(h) 75cycle.

4. 2. 4. XANES 분석

1cycle 에서는 퇴화분석용(Figure 21-(a),(c)) 전극과 개선전극(Figure 21-(b),(d)) 모두 전극 상/중/하부가 비슷한 에너지 영역에서 edge 가 발생되었다. 하지만 50cycle 에서는 개선전극의 성능개선(Figure 21-(f),(h))을 확인할 수 있었다. Ni, Co 영역 모두 전극의 상/중/하부의 edge 의 에너지 차이를 보이던 퇴화분석전극(Figure 21-(e),(g))과는 달리, 상/중/하부의 edge 의 에너지가 모두 동일하였다. 이 결과는 XRD 와 마찬가지로 충전전류를 인가하였을 때, 개선전극에서는 상/중/하부가 모두 충전된 상태임을 보여준다. 또한 50cycle Ni 영역에서 퇴화분석전극은 상/중/하부의 모든 영역에서 Ni^{3+}에 가까운 낮은 에너지영역에서 edge 를 보여주었고, 개선전극은 상/중/하부가 모두 Ni^{4+}에 가까운 높은 에너지에서의 edge 를 나타내었다. 퇴화분석전극은 상부만 전기화학적 반응을 참여하기에 cycle test 의 횟수가 거듭될수록 퇴화되어 용량이 감소된 것으로 여겨진다. 상/중/하부로 나뉘어진 전극의 전체 활물질의 양만큼 인가된 전류량을 상부가 혼자 감당해야 하기에 퇴화가 증가되었을 것이다.

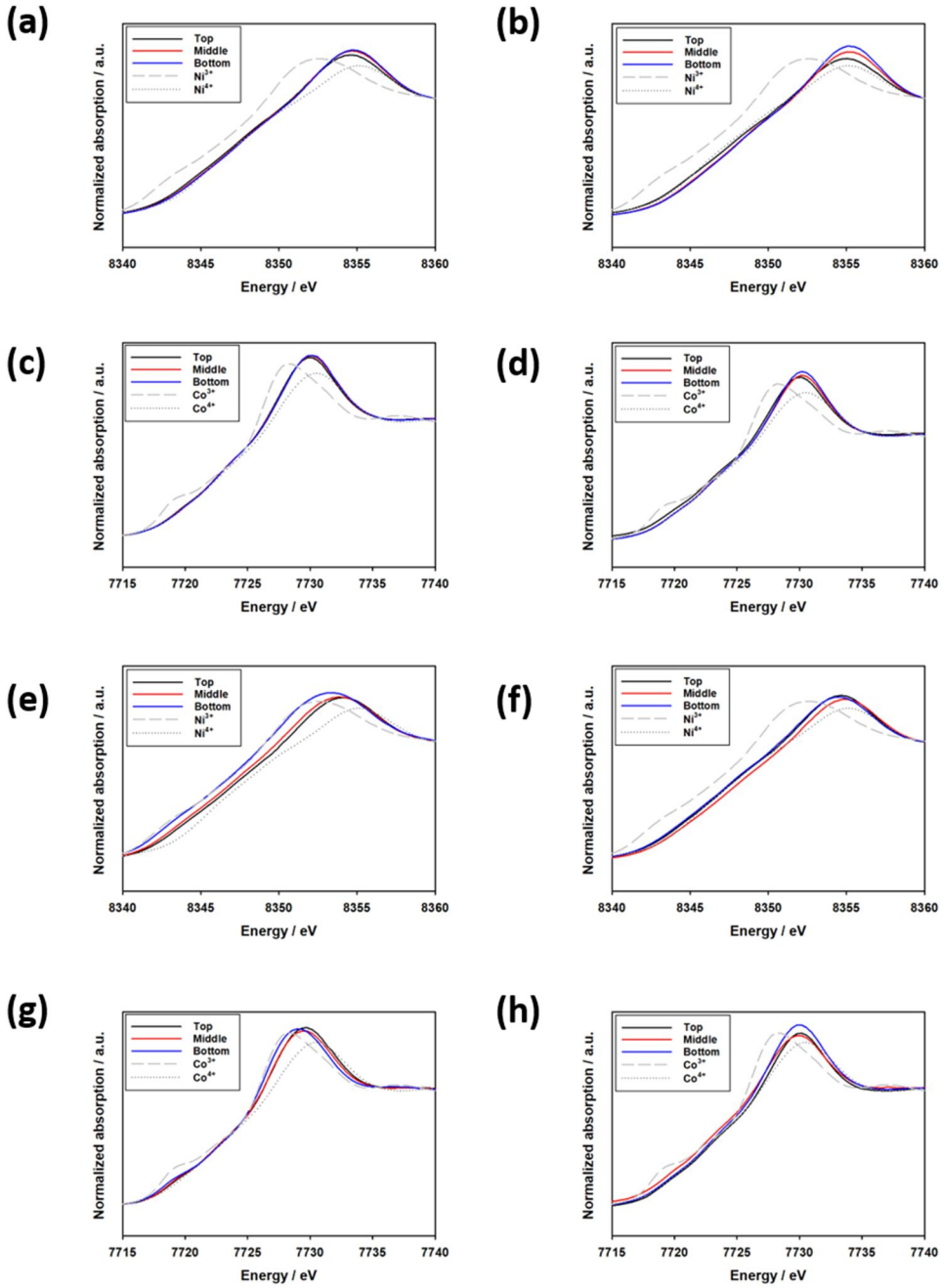

Figure 21. Normalized Ni k edge XANES spectra of electrode for analysis of degradation mechanism (a) 1cycle and (e) 50cycle and improvement electrode (b) 1cycle and (f) 50cycle. Normalized Co k edge XANES spectra of electrode for analysis of degradation mechanism (c) 1cycle and (g) 50cycle and improvement electrode (d) 1cycle and (h) 50cycle.

4. 2. 5. XPS 와 OCV 분석

개선전극에서는 전극의 입자크기 조절로 인한 porosity 증가로 인해서 Li 이온전도 pathway 증가효과로 상/중/하부가 모두 동일하게 전기화학적 반응에 참여한다는 것을 XRD, XANES 를 통하여 확인하였다. 앞선 퇴화분석용 전극에서도 XRD, XANES 를 통해 상부로부터 하부까지 반응이 다름을 확인한 뒤, XPS 분석을 통해 피막을 분석했다. 같은 방법으로 개선전극에서도 연관성 있는 결과가 도출되었다. XRD, XANES 에서 상/중/하부에서 균일하게 반응하듯이 XPS 에서도 개선전극의 경우 1cycle(Figure 22), 50cycle(Figure 23) 모두 lattice oxygen peak 의 세기가 중부에 하부에 비해 매우 크거나 작지 않았다. 이는 퇴화전극과도 일치되는 결과이다. OCV 분석결과 개선 전극 같은 경우 50cycle 에서 상부와 중부는 비슷한 전압을 보였으며, 하부는 0.1V 의 적은 전압차이를 보였다. 퇴화분석전극 같은 경우에는 50cycle 에서 상부와 중부의 차이가 약 0.3V 를 보였으며, 하부는 중부전극보다도 0.05V 의 전압차이가 더 벌어졌다. XPS 와 OCV 의 결과를 종합해볼 때, 개선전극에서는 상/중/하부가 비슷한 전압을 유지하며 동시에 반응하기에 전극에 모든 영역에 피막이 비슷하게 형성된 것을 알 수 있었다.

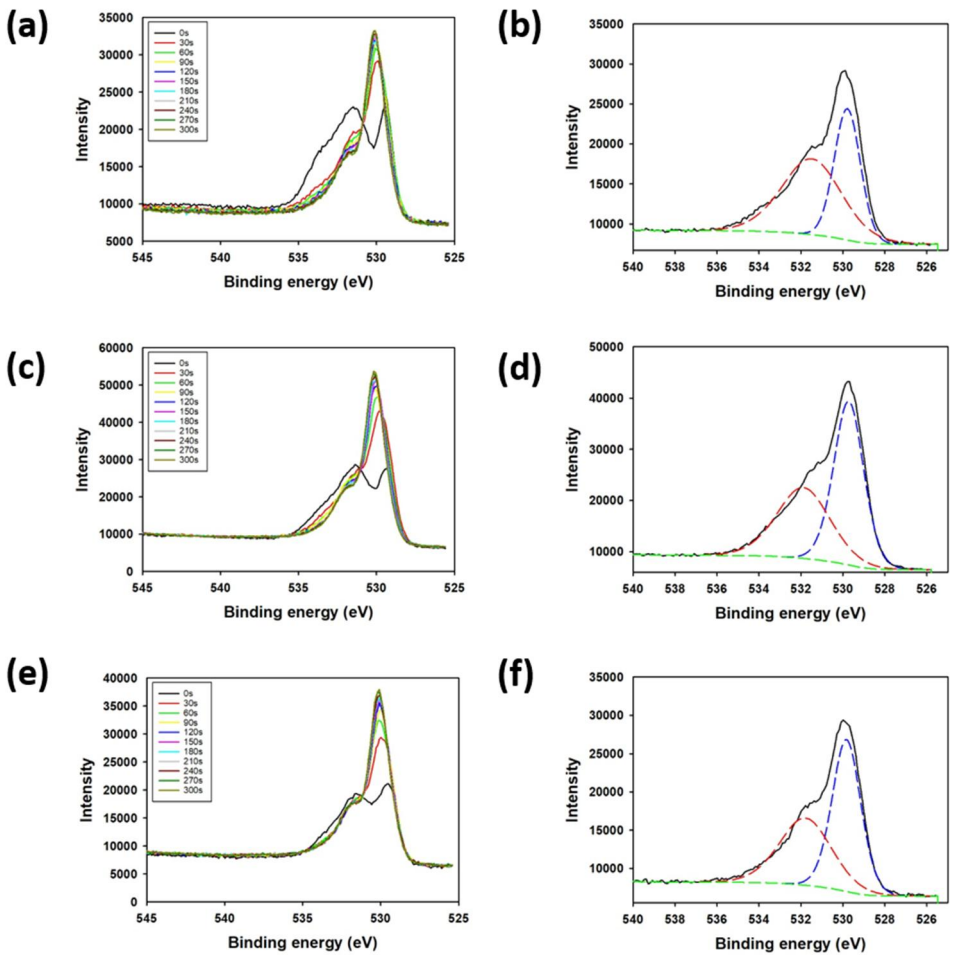

Figure 22. XPS O 1s spectra of 1cycled (a) top, (b) middle, and (c) bottom region of electrodes. At 30s Ar etching, XPS O 1s spectra of 1 cycled (b) top, (b) middle, and (C) bottom region of improvement electrodes.

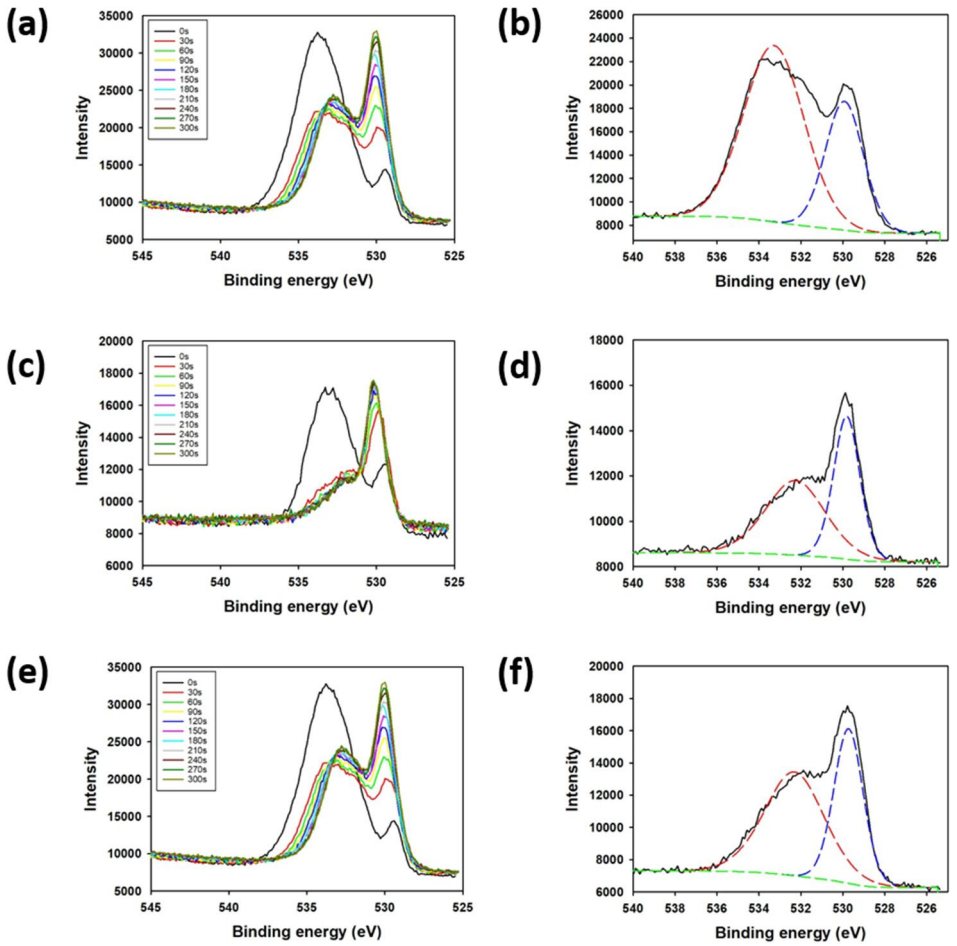

Figure 23. XPS O 1s spectra of 50cycled (a) top, (b) middle, and (c) bottom region of electrodes. At 30s Ar etching, XPS O 1s spectra of 1 cycled (b) top, (b) middle, and (C) bottom region of improvement electrodes.

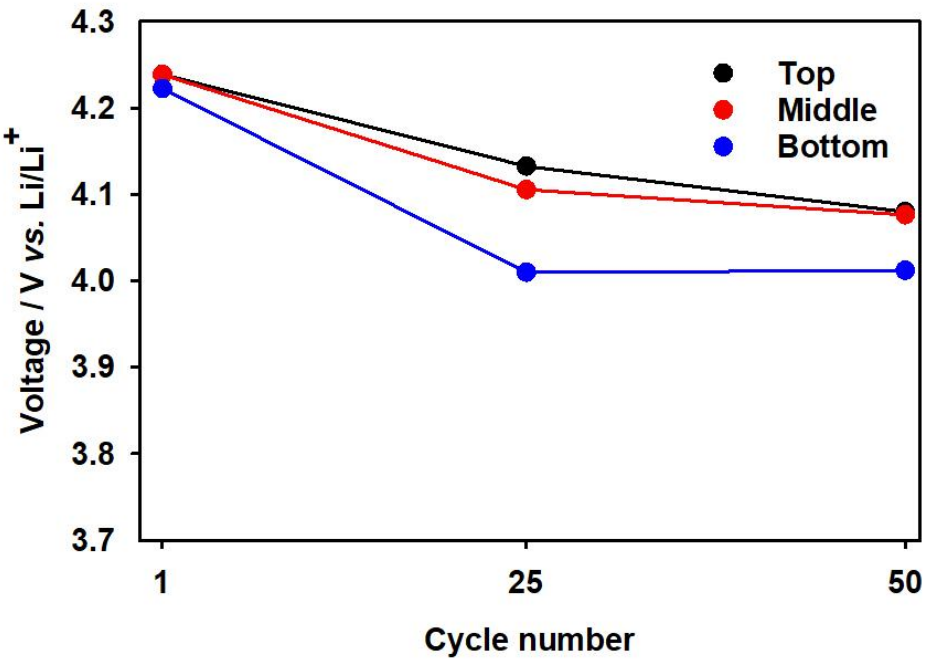

Figure 24. OCV results of 1 to 50 cycled top, middle, and bottom part of improvement electrodes.

제 5 장 결 론

본 연구의 핵심은 기존의 후막화 전극의 퇴화 보고들과 달리 전극을 3 개로 분리하여 전극의 상/중/하부의 영역별 depth profiling 이 가능한 점이 였다. 분리된 전극을 이용하여 XRD, XANES, XPS, OCV 의 분석기법을 이용하여 후막화 전극의 퇴화원인을 확인하였다. 두꺼워진 전극을 Li 이온이 전극의 상부에서부터 하부까지 도달하지 못하여 전극의 상부만이 전기화학적 반응에 참여하였다. 이로 인해서 후막화로 인해 늘어난 활물질의 양에 비례하여 증가한 전류량을 상부전극만이 감당해야 하기에 제 용량을 발현하지 못했다.

후막화 전극의 퇴화원인을 분석하여 개선하기 위한 설계를 하였다. 하부부터 상부까지 커진 입자의 크기는 전극으로 성형하였을 때 다른 porosity 를 나타내었다. 따라서 전극의 상부부터 하부까지 입자의 크기를 달리하여 Li 이온의 pathway 을 확보함으로써 전극의 하부까지 균일하게 반응할 수 있도록 하였다. 퇴화 원인 분석과 같은 분석방법을 통해서 개선된 전극과 퇴화 분석 전극의 직접적인 비교가 가능하였다. 분석을 통하여 개선전극은 전극의 상/중/하부 모든 영역이 동시에 균일하게 반응한다는 것을 확인하였다. 결론적으로 같은 조건에서 cycle test 했을 때 용량이 개선되었다. 현재 음극재에 비해 용량이 작은 양극재의 개발의 한계로 인해 배터리 용량 증가에 한계를 보이고 있는 상황에서 후막화를 통한 양극합재의 양을 늘리는 직접적인 방법을 통해서 배터리 용량 증가를 기대해본다.

참고 문헌

1. Ellis, B.L., K.T. Lee, and L.F. Nazar, *Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries.* Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 691-714.

2. Grey, C.P. and J.M. Tarascon, *Sustainability and in situ monitoring in battery development.* Nature Materials, 2016. **16**: p. 45.

3. Lu, J., et al., *The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles.* Nature Nanotechnology, 2016. **11**: p. 1031.

4. Liu, J., et al., *Materials Science and Materials Chemistry for Large Scale Electrochemical Energy Storage: From Transportation to Electrical Grid.* Advanced Functional Materials, 2013. **23**(8): p. 929-946.

5. Schipper, F., et al., *Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes: I. Nickel-Rich, LiNixCoyMnzO2.* Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(1): p. A6220-A6228.

6. Erickson, E.M., et al., *Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes: II. Lithium-Rich, xLi2MnO3·(1-x)LiNiaCobMncO2.* Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(1): p. A6341-A6348.

7. Yoon, W.-S., et al., *Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the Electrochemically Li-Ion Deintercalated Li1-xCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 Electrode System by Combination of Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy.* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(49): p. 17479-17487.

8. Shaju, K.M. and P.G. Bruce, *Macroporous Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O2: A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries.* Advanced Materials, 2006. **18**(17): p. 2330-2334.

9. Noh, H.-J., et al., *Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[NixCoyMnz]O2 (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2013. **233**: p. 121-130.

10. Lee, J.-H., et al., *The effect of energetically coated ZrOx on enhanced electrochemical performances of Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O2 cathodes using modified radio frequency (RF) sputtering.* Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(24): p. 12982-12991.

11. Zhao, J., et al., *In Situ Probing and Synthetic Control of Cationic Ordering in Ni-Rich Layered Oxide Cathodes.* Advanced Energy Materials, 2017. **7**(3): p. 1601266.

12. Yan, P., et al., *Ni and Co Segregations on Selective Surface Facets and Rational Design of Layered Lithium Transition-Metal Oxide Cathodes.* Advanced Energy Materials, 2016. **6**(9): p. 1502455.

13. Manthiram, A., B. Song, and W. Li, *A perspective on nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries.* Energy Storage Materials, 2017. **6**: p. 125-139.

14. Wise, A.M., et al., *Effect of Al2O3 Coating on Stabilizing LiNi0.4Mn0.4Co0.2O2 Cathodes.* Chemistry of Materials, 2015. **27**(17): p. 6146-6154.

15. Pouillerie, C., L. Croguennec, and C. Delmas, *The LixNi1−yMgyO2 (y=0.05, 0.10) system: structural modifications observed upon cycling.* Solid State Ionics, 2000. **132**(1): p. 15-29.

16. Levasseur, S., M. Ménétrier, and C. Delmas, *On the Dual Effect of Mg Doping in LiCoO2 and Li1+δCoO2: Structural, Electronic Properties, and 7Li MAS NMR Studies.* Chemistry of Materials, 2002. **14**(8): p. 3584-3590.

17. Liu, A., et al., *Synthesis of Mg and Mn Doped LiCoO2 and Effects on High Voltage Cycling.* Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(7): p. A1655-A1664.

18. Kim, D., et al., *Composite 'Layered-Layered-Spinel' Cathode Structures for Lithium-Ion Batteries.* Journal of The Electrochemical Society, 2013. **160**(1): p. A31-A38.

19. Nayak, P.K., et al., *Understanding the influence of Mg doping for the stabilization of capacity and higher discharge voltage of Li- and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(8): p. 6142-6152.

20. Wang, C.-C. and A. Manthiram, *Influence of cationic substitutions on the first charge and reversible capacities of lithium-rich layered oxide cathodes.* Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(35): p. 10209-10217.

21. Chen, Y., et al., *Synthesis and characterization of Zn-doped LiCo0.3Ni0.4(xMn0.3ZnxO2 cathode materials for lithium-ion batteries.* Journal of Alloys and Compounds, 2009. **476**(1): p. 539-542.

22. Wei, X., et al., *Synthesis and properties of mesoporous Zn-doped Li1.2Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 as cathode materials by a MOFs-assisted solvothermal method.* RSC Advances, 2017. **7**(56): p. 35055-35059.

23. Kam, K.C. and M.M. Doeff, *Aliovalent titanium substitution in layered mixed Li Ni–Mn–Co oxides for lithium battery applications.* Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(27): p. 9991-9993.

24. Abdel-Ghany, A.E., et al., *Structural properties and application in lithium cells of Li(Ni0.5Co0.5)1−yFeyO2 (0 ≤ y ≤ 0.25) prepared by sol–gel route: Doping optimization.* Journal of Power Sources, 2016. **320**: p. 168-179.

25. Nayak, P.K., et al., *Al Doping for Mitigating the Capacity Fading and Voltage Decay of Layered Li and Mn-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries.* Advanced Energy Materials, 2016. **6**(8): p. 1502398.

26. Pan, C., et al., *6Li MAS NMR Studies of the Local Structure and Electrochemical Properties of Cr-doped Lithium Manganese and Lithium Cobalt Oxide Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries.* Chemistry of Materials, 2002. **14**(5): p. 2289-2299.

27. Lee, E., et al., *Role of Cr3+/Cr6+ redox in chromium-substituted Li2MnO3·LiNi1/2Mn1/2O2 layered composite cathodes: electrochemistry and voltage fade.* Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(18): p. 9915-9924.

28. Knight, J.C., et al., *Effect of Ru substitution on the first charge–discharge cycle of lithium-rich layered oxides.* Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(5): p. 2006-2011.

29. Lee, B.-S., et al., *Analysis of Rate-Limiting Factors in Thick Electrodes for Electric Vehicle Applications.* Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(3): p. A525-A533.

30. Singh, M., J. Kaiser, and H. Hahn, *Effect of Porosity on the Thick Electrodes for High Energy Density Lithium Ion Batteries for Stationary Applications.* Batteries, 2016. **2**(4): p. 35.

31. Zheng, H., et al., *A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes.* Electrochimica Acta, 2012. **71**: p. 258-265.

32. Zhao, R., J. Liu, and J. Gu, *The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery.* Applied Energy, 2015. **139**: p. 220-229.

33. Armstrong, A.R. and P.G. Bruce, *Synthesis of layered LiMnO2 as an electrode for rechargeable lithium batteries.* Nature, 1996. **381**: p. 499.

34. Ohzuku, T. and A. Ueda, *Solid□State Redox Reactions of LiCoO2 (R3̄m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells.* Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(11): p. 2972-2977.

35. Ohzuku, T., A. Ueda, and M. Nagayama, *Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO2 (R3̄m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells.* Journal of The Electrochemical Society, 1993. **140**(7): p. 1862-1870.

36. Wang, Z.-x., et al., *Synthesis and characterization of high-voltage cathode material LiNi0.5Mn1.5O4 by one-step solid-state reaction.* Journal of Central South University of Technology, 2005. **12**(1): p. 54-58.

37. Tarascon, J.M., et al., *The Spinel Phase of LiMn2 O 4 as a Cathode in Secondary Lithium Cells.* Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(10): p. 2859-2864.

38. Li, G., H. Azuma, and M. Tohda *LiMnPO4 as the Cathode for Lithium Batteries.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2002. **5**(6): p. A135-A137.

39. Amine, K., H. Yasuda, and M. Yamachi, *Olivine LiCoPO4 as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2000. **3**(4): p. 178-179.

40. Padhi, A.K., K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, *Phospho□olivines as Positive□Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries.* Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(4): p. 1188-1194.

41. Morgan, D., A. Van der Ven, and G. Ceder, *Li Conductivity in Li x MPO 4 (M = Mn , Fe , Co , Ni) Olivine Materials.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(2): p. A30-A32.

42. Chung, S.-Y., J.T. Bloking, and Y.-M. Chiang, *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes.* Nature Materials, 2002. **1**: p. 123.

43. Choi, N.-S., et al., *Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of LiPF6-based electrolyte at 60°C.* Solid State Ionics, 2012. **219**: p. 41-48.

44. Myung, S.-T., et al., *Progress in High-Capacity Core-Shell Cathode*

Materials for Rechargeable Lithium Batteries. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014. **5**(4): p. 671-679.

45. Kim, M.-H., et al., *Synthesis and electrochemical properties of Li[Ni0.8Co0.1Mn0.1]O2 and Li[Ni0.8Co0.2]O2 via co-precipitation.* Journal of Power Sources, 2006. **159**(2): p. 1328-1333.

46. Shizuka, K., et al., *Characterization of Li1+yNixCo1−2xMnxO2 positive active materials for lithium ion batteries.* Journal of Power Sources, 2005. **146**(1): p. 589-593.

47. Shaju, K.M., G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, *Performance of layered Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O2 as cathode for Li-ion batteries.* Electrochimica Acta, 2002. **48**(2): p. 145-151.

48. Lu, Z., D.D. MacNeil, and J.R. Dahn, *Layered Li [Ni x Co1 − 2x Mn x] O 2 Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2001. **4**(12): p. A200-A203.

49. Yoshio, M., et al., *Preparation and properties of LiCoyMnxNi1−x−yO2 as a cathode for lithium ion batteries.* Journal of Power Sources, 2000. **90**(2): p. 176-181.

50. Arai, H., et al., *Reversibility of LiNiO2 cathode.* Solid State Ionics, 1997. **95**(3): p. 275-282.

51. Peres, J.P., et al., *The relationship between the composition of lithium nickel oxide and the loss of reversibility during the first cycle.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(6): p. 1057-1060.

52. Choi, W. and A. Manthiram, *Comparison of Metal Ion Dissolutions from Lithium Ion Battery Cathodes.* Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(9): p. A1760-A1764.

53. Xiong, X., et al., *Enhanced electrochemical properties of a LiNiO2-based cathode material by removing lithium residues with (NH4)2HPO4.* Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(30): p. 11691-11696.

54. Liu, H.S., et al., *Origin of Deterioration for LiNiO2 Cathode Material during Storage in Air.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(7): p. A190-A193.

55. Liu, H., Y. Yang, and J. Zhang, *Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiNiO2 with CO2.* Journal of Power Sources, 2007. **173**(1): p. 556-561.

56. Abraham, D.P., et al., *Surface changes on LiNi0.8Co0.2O2 particles during testing of high-power lithium-ion cells.* Electrochemistry Communications, 2002. **4**(8): p. 620-625.

57. Kim, H.-S., et al., *Electrochemical properties of LiMxCo1−xO2 [M = Mg, Zr] prepared by sol-gel process.* Journal of Power Sources, 2004. **138**(1): p. 232-239.

58. Li, H.H., et al., *Changes in the Cation Ordering of Layered O3 LixNi0.5Mn0.5O2 during Electrochemical Cycling to High Voltages: An Electron Diffraction Study.* Chemistry of Materials, 2007. **19**(10): p. 2551-2565.

59. Yu, H., et al., *Study of the lithium/nickel ions exchange in the layered LiNi0.42Mn0.42Co0.16O2 cathode material for lithium ion batteries: experimental and first-principles calculations.* Energy & Environmental Science, 2014. **7**(3): p. 1068-1078.

60. Sun, Y.-K., et al., *Cobalt-Free Nickel Rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(21): p. 11434-11440.

61. Zhu, X.J., et al., *Storage characteristics of LiNi0.85Co0.15O2 in air as cathode material for lithium-ion batteries.* Journal of Materials Science, 2005. **40**(11): p. 2995-2997.

62. Moshtev, R., et al., *Synthesis, XRD characterization and electrochemical performance of overlithiated LiNiO2.* Journal of Power Sources, 1999. **81-82**: p. 434-441.

63. Jung, S.-K., et al., *Understanding the Degradation Mechanisms of LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 Cathode Material in Lithium Ion Batteries.* Advanced Energy Materials, 2014. **4**(1): p. 1300787.

Abstract

Role of electrode thickness in the failure mode of cathodes for Li-ion batteries

Seung Kyo Oh

Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Currently, demand for lithium-ion batteries is expanding beyond the demand for small-sized electronic devices such as smart phones and notebooks to large-sized battery businesses such as electric vehicles and ESS (Energy Storage System). Research is needed to improve battery capacity and output with wide demand.

To increase the capacity of a lithium-ion battery, it is important to maximize the energy density against the volume and mass of the battery. Therefore, much research is being conducted to increase the energy density. It is a study to maximize the capacity per unit volume by including many active materials in the same volume as the thick film. Therefore, if it is possible to increase the energy density per unit volume by thickening the cathode which exhibits a large capacity, the utilization of the lithium ion battery in a large capacity battery will be increased. However,

when the thickness of the electrode is increased, degeneration occurs relatively quickly and more seriously than in the case of a cell composed of a thin electrode. Therefore, in this paper, we investigated the causes of degeneration of thickened electrodes.

Unlike the previous studies, the electrode was formed on an aluminum expanded metal sheet instead of one electrode. The major features of the electrode were divided into the upper, middle, and lower parts of the electrode. EIS, XANES, XRD, XPS, and other factors to analyze the causes of cell degeneration associated with thick film formation. Finally, the cause of degeneration of electrode thickening was improved using these experimental results.

Keywords: Lithium ion battery, Cathode material, Thick electrode, Al expanded metal

Student Number: 2015-21073