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

리튬이온전지용 니켈-기반 층상계 양극재의 상분리를 통한 단일 단계 코팅

One-step coating of Ni-rich layered cathode materials through phase segregation for Li-ion batteries

2020 년 8 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 성 민

초 록

현재 리튬이온 배터리는 그 응용이 스마트폰, 태블릿PC 등과 같은 소형 IT 기기를 넘어 전기자동차, ESS(Energy Storage System)와 같은 중대형 크기의 시스템에도 적용될 전망으로 꾸준히 그 시장이 성장하고 있다. 특히 전기자동차의 경우 한 번 충전 시 갈 수 있는 주행거리가 아직 기대에 미치지 못한다는 문제점이 있다. 따라서 기존의 내연기관 자동차에서 전기자동차로의 성공적인 대체를 이루기 위해서는 배터리의 용량을 향상시키는 연구가 필수적이다.

리튬이온 배터리의 용량을 늘리기 위해서는 단위 무게당 전자를 저장할 수 있는 양이 많아져야 한다. 그런데 현재까지 널리 사용되는 배터리의 활물질을 살펴보면, 단위 무게당 발현 가능한 용량이 음극보다 양극에서 많이 뒤처져 있으며 배터리의 고용량을 실현하기 위해서는 무엇보다 양극활물질에 대한 연구가 필요하다.

여러 양극활물질로 쓰이는 물질 중 층상계 산화물의 경우 여기서 사용되는 전이 금속을 기존의 코발트에서 니켈로 치환할 경우 가역 용량이 늘어난다고 알려져 왔다. 하지만 상대적으로 불안정한 니켈에 의한 부반응들로 배터리의 수명 특성이 떨어진다는 연구들이 보고되어 왔다. 그래서 니켈-기반 층상계 산화물의 경우 단독으로 사용하기엔 어려움이 있기 때문에 이러한 부반응을 막고 수명 특성을 개선해서 사용하기 위한 연구가 많이 진행되어 왔다. 그중 코팅을 이용하여 표면부반응을 억제하는 방법의 경우엔 크게 두 가지로 양극 활물질을 합성한 뒤 코팅제를 단순 물리적인 혼합을 통해 소성시키는 건식코팅과 용매 상에서 혼합하는 습식코팅이 있다. 하지만 이 두 코팅 방법 모두 활물질 합성 과정과 코팅 과정이라는 두 단계 과정을 거쳐야 되므로

공정 비용 측면에서 효율이 떨어지고 코팅의 균일도 또한 낮을 수 밖에 없다는 단점이 있다. 그런데 지금까지의 코팅과 관련된 연구로는 여러가지 코팅 물질을 바꿔가며 개선여부를 확인한 경우는 많았지만 코팅 방법적인 측면에서 새로운 방법을 제시 및 적용하는 연구는 부족하다.

본 연구에서는 니켈-기반 층상계 양극재에 상분리를 통한 새로운 단일 단계 코팅법을 적용하고 전기화학적 성능을 개선하는 실험을 진행하였다. 먼저, 디자인한 방향으로의 물질 합성이 잘 되었는지를 확인하기 위해 구조적인 분석으로는 XRD, Rietveld refinement를 통해 알아보았고, 입자 형태 및 코팅 유무 분석으로는 SEM, TEM으로 알아보았다. 이후 전기화학 성능 평가를 위해 Galvanostatic cycling test, Rate test를 진행하였고 Cycling 이후의 EIS 및 Ex-situ XRD로 수명 특성 변화의 원인을 알아보았다.

주요어 : 리튬 이온 전지, 니켈-기반 층상계 양극재, 단일 단계 코팅, Solubility limit, 상분리, Li^{+}/Ni^{2+} cation disorder

학 번 : 2018-29623

List of Figures

Scheme 1. Schematic concept for one-step coating method

Fig. 1. Growth of Li-ion battery market from small application to grid system.

Fig. 2. Unit cell crystal of layered structure for Li-ion cathode materials.

Fig. 3. Li^{+}/Ni^{2+} cation disorder in Ni-rich layered cathode materials

Fig. 4. Several surface degradations on Ni-rich layered cathode materials

Fig. 5. Powder XRD patterns of bare and Sn-added $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2) at various heating temperatures

Fig. 6. Rietveld refinement results of XRD patterns in Fig. 5.

Fig. 7. SEM images of bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)

Fig. 8. SEM-EDS mapping images of Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)

Fig. 9. TEM and corresponding EDS mapping images of Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)

Fig. 10. Voltage profiles and cycle performances of bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)

Fig. 11. Rate performances of bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)

Fig. 12. Nyquist plots of half cells for bare and Li_2SnO_3-

coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2) before and after cycling

Fig. 13. Ex-situ XRD patterns of bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2) after cycling

Fig. 14. Rietveld refinement results of XRD patterns in Fig. 5 and Fig. 13.

목 차

초 록 i

List of Figures iii

제 1 장 서 론 1

1. 1. 연구의 배경 1

1. 2. 연구의 내용 8

제 2 장 실험 방법 9

2. 1. 물질 합성 9

2. 2. 물질 특성 분석 10

2. 3. 전기화학 특성 분석 11

2. 4. 사이클 이후 셀 분석 12

제 3 장 결과 및 고찰 13

3. 1. 합성물질 특성 분석 13

3. 2. 전기화학 특성 분석 24

3. 3. 사이클 이후 특성 분석 27

제 4 장 결 론 33

참고문헌 35

Abstract 44

제 1 장 서 론

1. 1. 연구의 배경

현재 리튬이온 배터리는 그 응용이 스마트폰, 태블릿PC 등과 같은 소형 IT기기를 넘어 전기자동차, ESS(Energy Storage System)와 같은 중대형 크기의 시스템에도 적용될 전망으로 꾸준히 그 시장이 성장하고 있다[1-7]. 특히 높아지는 환경규제를 맞추기 위한 여러 친환경 정책 및 사회적 요구가 커짐에 따라 배기가스가 발생하지 않는 전기자동차에 대한 기대는 더욱 크다. 현재 출시되는 전기자동차의 경우 기존 내연기관 자동차를 대체했을 때 얻을 수 있는 친환경적인 이점이 크지만 한 번 충전 시 갈 수 있는 주행거리가 아직 기대에 미치지 못한다는 문제점이 있다. 따라서 기존 시스템의 자동차에서 전기자동차로의 성공적인 대체를 이루기 위해서는 전기자동차에 들어가는 배터리의 용량을 향상시키는 연구가 필수적이다.(Figure 1)

리튬이온 배터리의 용량을 늘리기 위해서는 단위 무게당 전자를 저장할 수 있는 양이 많아져야 된다. 그런데 현재까지 널리 사용되는 배터리의 활물질을 살펴보면, 양극활물질의 경우 전이 금속을 포함한 무거운 화합물이, 음극활물질의 경우 탄소 또는 실리콘 계열의 가벼운 물질들이 사용되었다. 따라서 단위 무게당 발현 가능한 용량이 음극에 비해 양극이 많이 뒤처져 있으며 이들로 구성되는 배터리의 고용량을 실현하기 위해서는 무엇보다 양극활물질에 대한 연구가 필요하다.

여러 양극활물질로 쓰이는 물질 중 층상계 산화물의 경우 가벼운 산소 원자를 중심으로 산화수가 변하며 쉽게 전자를 주고 받을 수 있는

전이 금속과 격자 구조 사이를 쉽게 이동 가능한 리튬이온이 2차원 배열을 이루며 높은 이론 용량을 낼 수 있는 물질로 각광받아 왔다[8-14].(Figure 2) 이와 같은 대표적인 양극재가 층상계의 리튬 코발트 산화물로 배터리 상용화에 앞장선 물질들 중에 하나로 여겨지며 구조적 안정성 덕분에 높은 수명 특성과 출력 특성을 보여왔다. 하지만 리튬 코발트 산화물의 높은 이론용량에도 불구하고 가역 용량이 낮다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 전이 금속을 기존의 코발트에서 니켈로 치환할 경우 가역 용량이 보다 늘어난다고 알려져 왔다[15-34]. 하지만 상대적으로 불안정한 니켈에 의한 여러 부반응들로 양극재가 퇴화하면서 배터리의 수명 특성이 떨어지게 된다. 따라서 니켈-기반 층상계 산화물의 경우 단독으로 사용하는 것이 거의 불가능하고 여러 부반응을 막아서 수명 특성을 개선하기 위한 연구가 많이 진행되어 왔다[35-56].

니켈-기반 층상계 양극재의 부반응과 관련된 대표적인 퇴화 메커니즘은 크게 다음과 같이 알려져 있다. 전해질과의 부반응으로 인한 두꺼운 CEI 막 형성, 전해질로의 전이 금속 용출 리튬 층의 리튬이온과 전이 금속 층의 니켈이온의 자리 변화로 일어나는 Li^{+}/Ni^{2+} cation disorder, 활물질 합성 이후 표면에서 생기는 다량의 잔존 리튬으로 인한 구조 붕괴 및 표면 근처의 NiO로 상 변화 등이 있다. (Figure 3 and 4) 이를 개선하기 위한 많은 연구로 안정한 다른 물질을 도핑을 해주거나, 표면을 개선시키거나, 잔존 리튬 생성을 억제하기 위한 소수성 코팅을 진행하는 방법들이 연구되었다.

양극재의 부반응들을 막는 대표적인 방법 중에 하나로 코팅을 하는 방법이 있는데[57-60] 이는 대부분의 전기화학반응이 계면에서 일어난다는 사실을 고려할 때 입자 표면을 안정한 다른 물질로

덮음으로써 일어날 수 있는 부반응을 물리적으로 막는 방법이다. 지금까지 연구된 코팅방법들로는 크게 두가지로 건식코팅과 습식코팅이 있는데, 건식코팅은 합성된 활물질을 코팅제와 함께 물리적인 mixing을 거친 뒤 소성하는 방법이며, 습식코팅은 합성된 활물질을 용매에 코팅제와 함께 녹여 섞은 뒤 건조 후 소성시키는 방법이다. 하지만 이 두 방법 모두 활물질을 합성한 뒤 코팅제를 넣어 코팅하는 두 단계 과정을 거쳐야 되므로 공정 비용 측면에서 효율이 떨어지고, 습식코팅의 경우 휘발성 용매를 사용해야해서 위험성이 있으며, 기 합성된 물질에 새로운 물질을 붙여주는 것이기에 코팅의 균일도 또한 낮을 수 밖에 없는 단점이 있다. 그런데 현재까지의 코팅을 통한 양극재 성능 개선 연구들은 여러 코팅 물질을 바꾸어 가며 확인해보는 연구들은 많았지만 코팅 방법론에서의 연구는 부족하며 기존 코팅 방식의 단점을 보완할 수 있는 새로운 코팅 방법에 대한 연구가 필요한 상황이다.

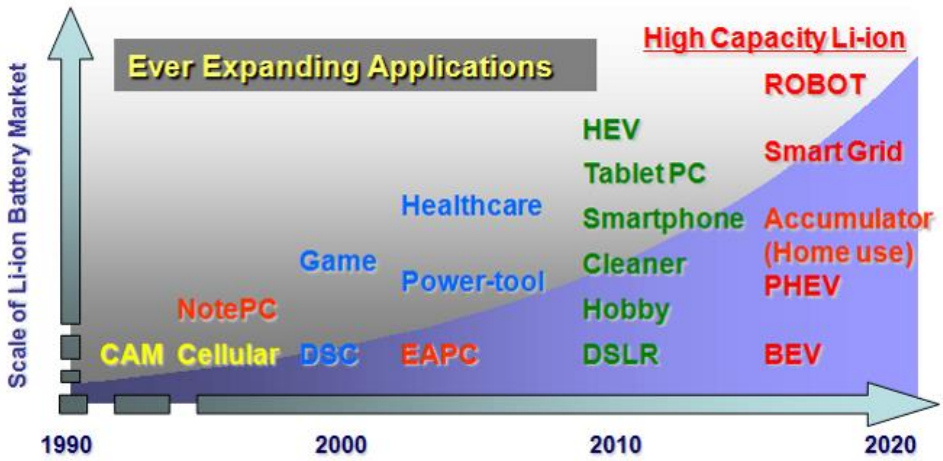


Figure 1. Growth of Li-ion battery market from small application to grid system.

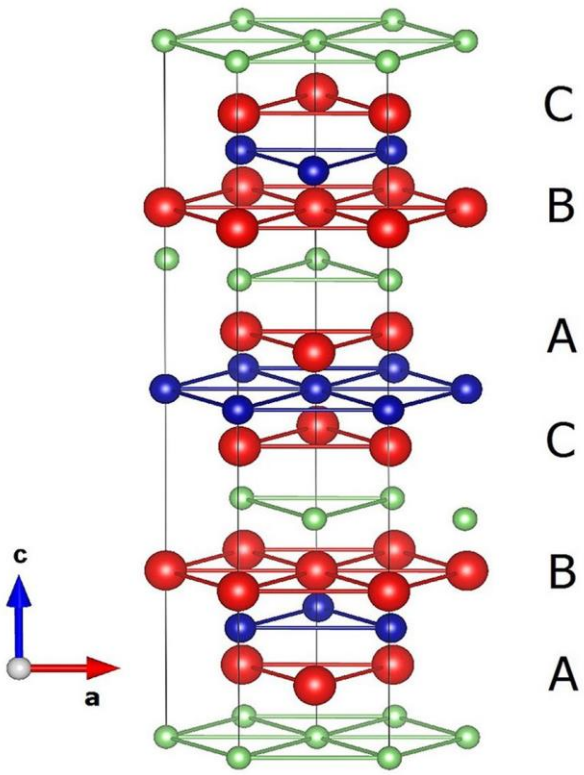


Figure 2. Unit cell crystal of layered structure for Li-ion cathode materials.

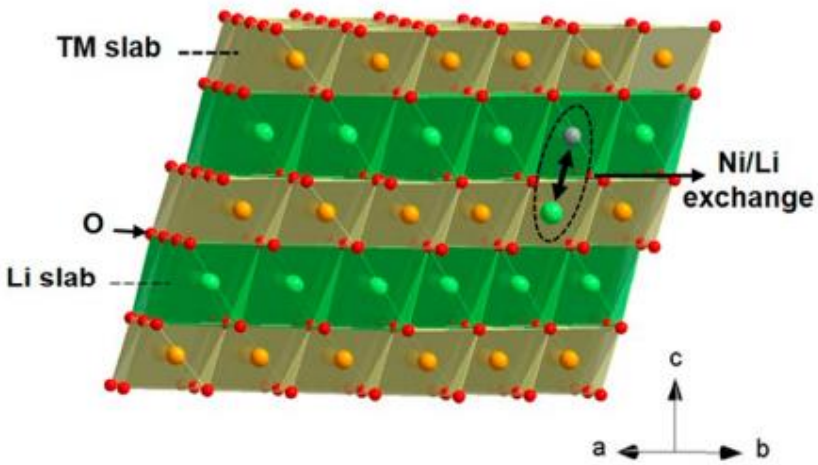


Figure 3. Li^{+}/Ni^{2+} cation disorder in Ni-rich layered cathode materials

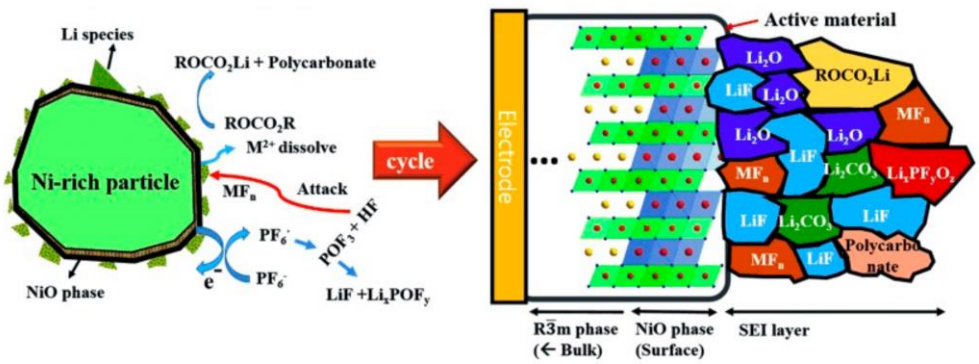


Figure 4. Several surface degradations on Ni-rich layered cathode materials

1. 2. 연구의 내용

본 연구에서는 니켈-기반 층상계 양극재에 상분리를 통한 새로운 단일 단계 코팅법을 적용하고 이렇게 합성된 양극재에 대한 전기화학적 성능을 평가하는 실험을 진행하였다. 먼저, 디자인한 방향으로의 물질 합성이 잘 되었는지를 확인하기 위해 구조적인 분석으로 XRD, Rietveld refinement을 통해 알아보았고, 입자 모양 및 코팅 유무를 확인하기 위해 SEM, TEM 분석으로 알아보았다. 이후에 전기화학 성능 평가는 2032 코인셀을 제작하여 Galvanostatic cycling test, Rate test를 진행하였고 Cycling 이후의 셀 평가로 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS), Ex-situ XRD로 수명 특성 변화의 원인을 알아보았다.

제 2 장 실험 방법

2. 1. 물질 합성

니켈-기반 층상계 산화물 $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)를 합성하기 위해 전구체 준비 과정에서 Sol-gel route를 이용하였다. 메탈 전구체로 사용한 $LiNO_3$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 Ni : Co = 1-x : x (x=0, 0.1, 0.2) 몰 비율 (Li과 TM의 몰 비율 Li/TM =1.03)로 맞춰서 용매 Ethanol 5 mL에 넣어준 뒤 HCl 한 방울과 함께 Chelating agent로 Citric acid($C_6H_8O_7$)를 가해준 Metal의 총 몰수만큼 넣어준 뒤 stirring한다. 이후 완전히 gelation 되었을 때, grinding 한 뒤 파우더를 300℃로 5시간 열처리를 해주고 이후 산소 분위기에서 600~800℃로 10시간 열처리를 해주며 10시간 동안 천천히 식혀서 합성한다.

Sn이 들어간 $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)를 합성할 때에는 메탈 전구체를 넣어줄 때 $SnCl_2$을 TM : Sn = 95 : 5 몰 비율로 같이 넣어주어서 gel을 만들고 그 이후는 동일한 방법으로 합성을 진행하였다.

2. 2. 물질 특성 분석

합성된 파우더의 XRD 패턴은 D2 Phaser with Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å) 를 사용하여 2θ 범위 10-120° 에서 작동하여 얻었다. SEM은 Field emission scanning electronic microscope (Carl Zeiss, Auriga)를 사용하여 얻었다. TEM과 EDS 데이터는 Cs-corrected transmission electron microscope (JEOL Ltd., JEM-ARM200F)를 사용하여 Ethanol dispersion 시킨 powder로부터 얻었다. 얻은 XRD 데이터들은 TOPAS 프로그램을 통해 Rietveld refinement 진행하였다.

2. 3. 전기화학 특성 분석

활물질 샘플과 Carbon black (Super P)와 Polyvinylidene fluoride (PVDF)를 8:1:1 무게 비율로 섞어서 만든 슬러리를 알루미늄 호일 집전체 위에 캐스팅하여 전극을 만들었다. 활물질은 ~5 mg cm^{-2} 로딩 레벨로 올려졌다. 수명 특성 평가는 전압 범위 3.0-4.4V (vs Li/Li^{+})에서 0.1 C rate로 precycling 한 뒤 0.5 C rate (100 mA g^{-1}, 110 mA g^{-1}, 120 mA g^{-1} for $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$, $Li[Ni_{0.9}Co_{0.1}]O_2$, $LiNiO_2$)로 진행되었다. 2032 코인셀은 Li metal을 counter로 사용하고 전해질은 1.3M LiPF6 in Ethylene Carbonate(EC) /Ethyl-Methyl Carbonate(EMC) /Dimethyl Carbonate(DMC) (3:4:3 부피 비, Soulbrain Co. Ltd.) with 2wt% of Fluoroethylene Carbonate(FEC, Enchem Co., Ltd.)을 사용하여 준비하였으며 이렇게 만든 코인셀에 대한 Galvanostatic cycling test와 Rate test는 30℃에서 진행하였다.

2. 4. 사이클 이후 셀 분석

Galvanostatic cycling test(100번째 사이클)가 끝난 이후엔 Constant Current & Constant Voltage (CC&CV)를 가해주어 4.0V state로 맞춰준 뒤 Biologic 기기를 이용하여 60kHz-1mHz 범위의 주파수에서 스캔하여 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)를 진행하였다. 마찬가지로 precycling만 끝내고 사이클링 하지 않은 셀의 경우에도 같은 방법으로 EIS를 진행하였다. Ex-situ XRD 패턴은 100번째 사이클이 끝난 코인셀을 분해하여 전극을 회수한 후 DMC에 washing하였고 이를 Reference material로 사용한 Be window에 대고 D2 Phaser with Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å) 를 사용하여 2θ 범위 10-120° 에서 작동하여 얻었다. Ex-situ XRD 데이터는 같은 방법으로 TOPAS 프로그램을 통해 Rietveld refinement 진행하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

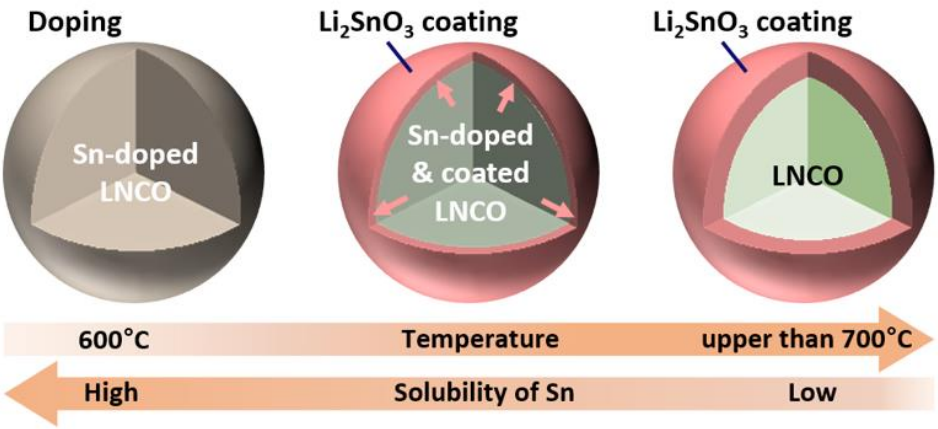
3. 1. 합성물질 특성 분석

3. 1. 1. XRD, Rietveld refinement 분석

Bare and Sn-added $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2) 파우더들은 Sol-gel route를 통해 준비한 precursors로부터 고상법으로 합성하였다. Figure 5 에서 이 파우더들의 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 볼 수 있다. 이를 보면, 합성 온도가 600℃에서는 모든 파우더들에서 Li_2SnO_3 main peak(002)이 보이지 않지만 합성 온도가 올라감에 따라 Li_2SnO_3 main peak이 생겨난 뒤 peak intensity가 강해지고, host material의 main peak(003)이 오른쪽으로 조금씩 shift한다는 것이 확인되었다. Ionic radius가 $r(Sn^{4+})=0.69$ Å, $r(Ni^{3+})=0.56$ Å, $r(Co^{3+})=0.54$ Å 인 점을 고려할 때, 저온부 600℃에서 Sn이 도핑 되어 있다가 합성 온도가 올라감에 따라 Sn의 solid solubility limit이 떨어지면서 host material 구조 내에 있던 Sn이 Li_2SnO_3 상으로 빠져나오게 되고, 그로 인해 상대적으로 크기가 큰 Sn이 빠져나가면서 host material의 lattice parameter도 따라 줄어들게 된다는 것을 보여준다. 이를 정리한 개략도가 Scheme 1에 해당된다.

Figure 5에 대한 Rietveld refinement 를 통해 확인해본 결과가 Figure 6 이다. 이 또한 합성 온도가 올라가면서 host material의 Sn의 solid solubility limit이 감소하게 되고 그로 인해 구조체 내의 Sn amount가 줄어들면서 lattice parameter a, c 또한 감소하는 것을 수치적으로 보여준다. 그런데 여기서 Figure 6.(a)를 보면, Sn-added $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 에서는 750℃ 보다 높은 온도부터는 여전히 Sn의

solubility가 떨어지면서 구조체 내의 Sn이 빠져나가긴 하지만 lattice parameter가 오히려 증가하는 영역으로 들어간다. 이는 합성 온도가 최적보다 더 높아지면서 구조적 불안정성으로 Ni^{2+}가 발생하고, Li^{+}/Ni^{2+} cation disorder가 일어나는 양이 늘어나면서 발생하기 때문이다. 따라서 Sn이 Li slap에 있어야할 Li^{+}까지 소모 시키면서 Li_2SnO_3 상으로 빠져나가고 이로 인해 host material의 구조가 무너지는 영역이라고 해석할 수 있다. Figure 6.(b)에서 Sn-added $Li[Ni_{0.9}Co_{0.1}]O_2$ 에서 700℃ 보다 높은 온도에서 비슷한 경향성이 나타나는 이유도 같은 이유로 볼 수 있다. Figure 5과 Figure 6를 종합해보면, Sn-added $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2) 에서 최적 합성 온도를 각각 750℃, 700℃, 700℃ 임을 확인할 수 있었고 이 온도로 합성한 물질에 대해 Sn이 없는 Bare $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2) 물질과 함께 이후 분석들을 진행하였다.



Scheme 1. Schematic concept for one-step coating method

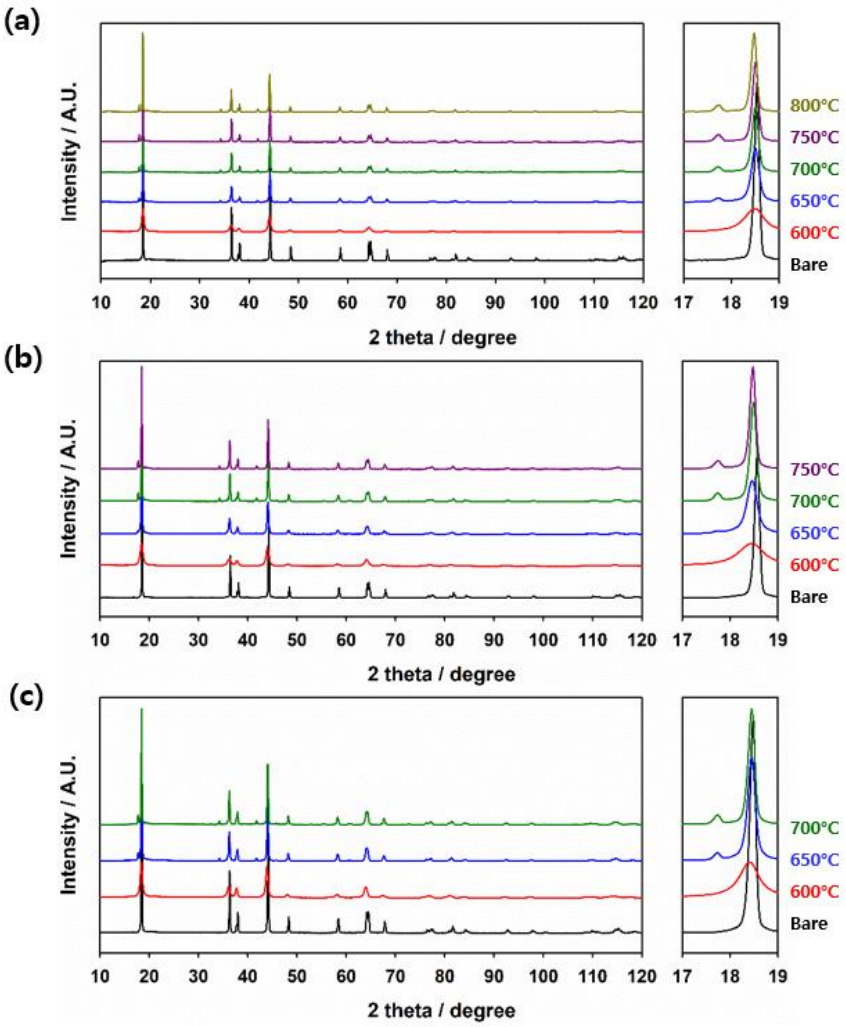


Figure 5. Powder XRD patterns of bare and Sn-added $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ at various heating temperatures (a) x=0.2, (b) x=0.1, (c) x=0

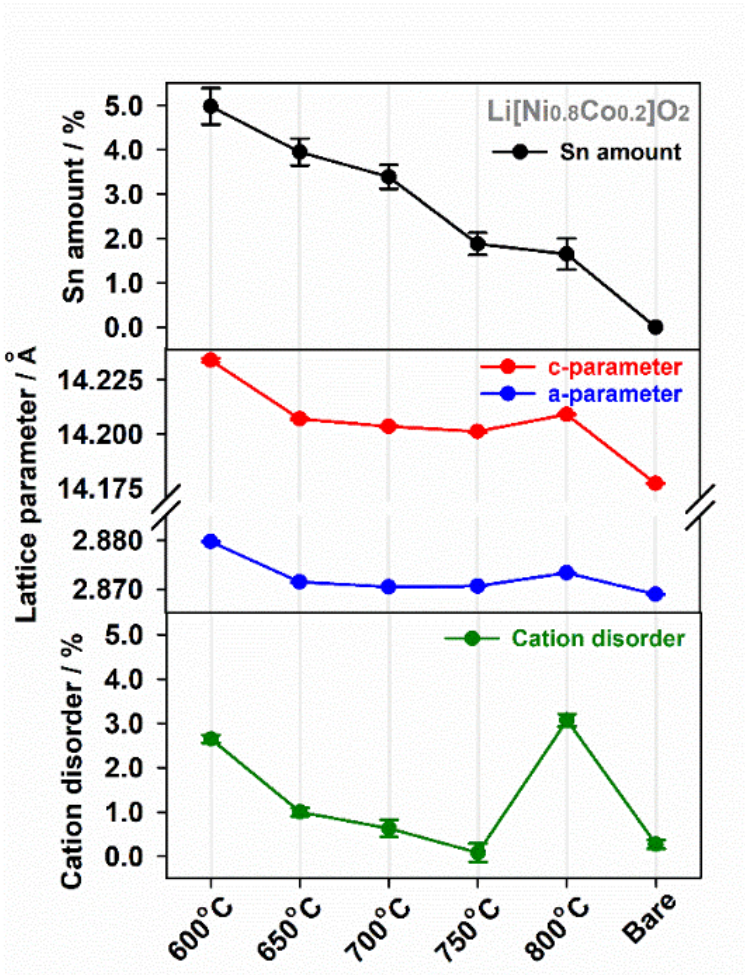


Figure 6.(a) Rietveld refinement results of XRD patterns in Fig. 5.(a)

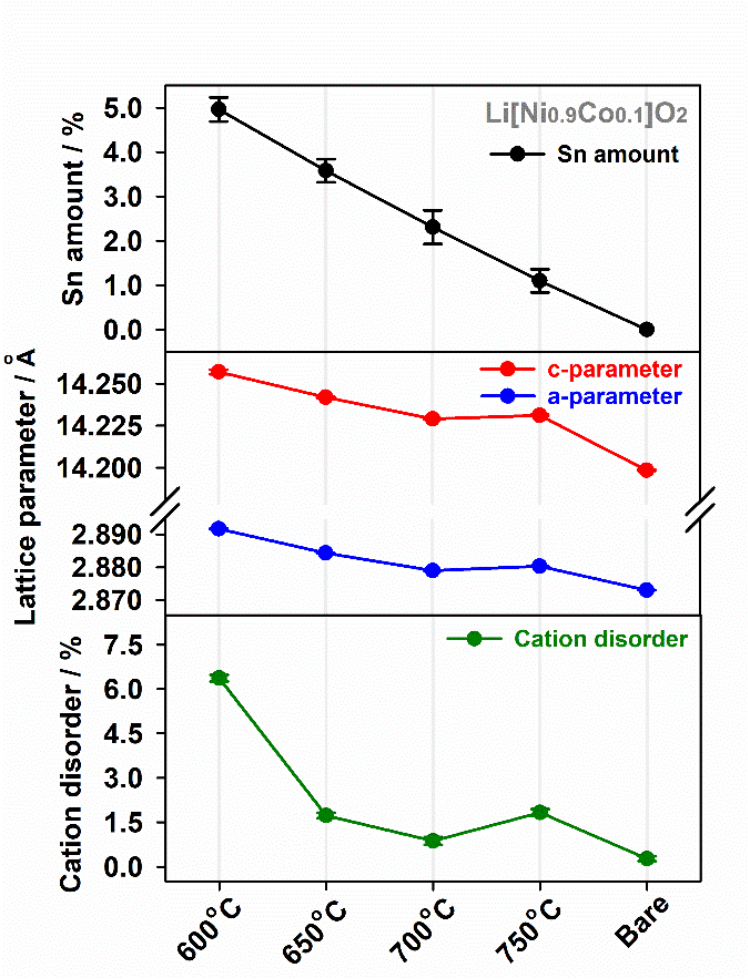


Figure 6.(b) Rietveld refinement results of XRD patterns in Fig. 5.(b)

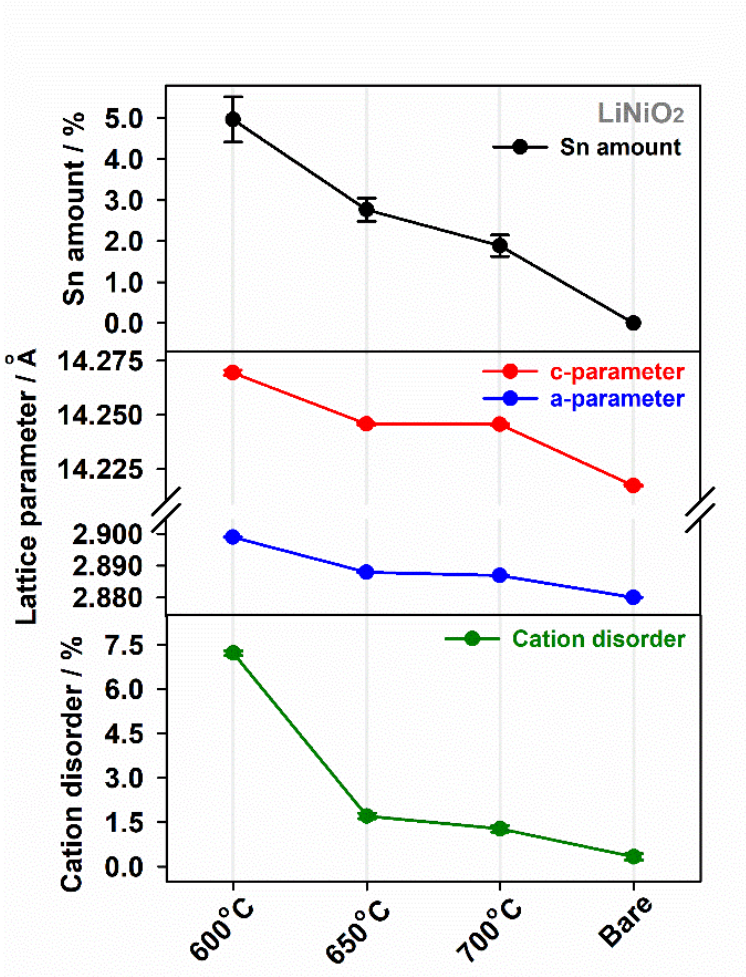


Figure 6.(c) Rietveld refinement results of XRD patterns in Fig. 5.(c)

3. 1. 2. SEM, TEM 분석

Figure 7는 Bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2) 파우더들에 대한 SEM image를 보여준다. 이를 통해 입자들의 Morphology에서 뚜렷한 큰 차이를 보이진 않으며 입자의 크기는 대략 수백 nms ~ 2 μm 정도임을 확인하였다. Figure 8는 SEM-EDS mapping images인데, 이를 통해 Li_2SnO_3 상이 뭉쳐져 있지 않고 입자 전체에 고르게 분포되어 있다는 것을 알 수 있다.

Figure 9는 TEM images and corresponding EDS mapping images로 Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)에서 입자 표면을 확대하였을 때 Sn이 표면에 고르게 분포해 있음을 알 수 있다. $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)에서 x=0.2에서 x=0으로 갈수록 Sn이 더 뭉쳐져 있으려는 경향성을 파악하였지만 세 경우 모두 Sn이 상분리 되어있는 Li_2SnO_3 형태로 입자 표면에 잘 코팅이 되었음을 확인하였다.

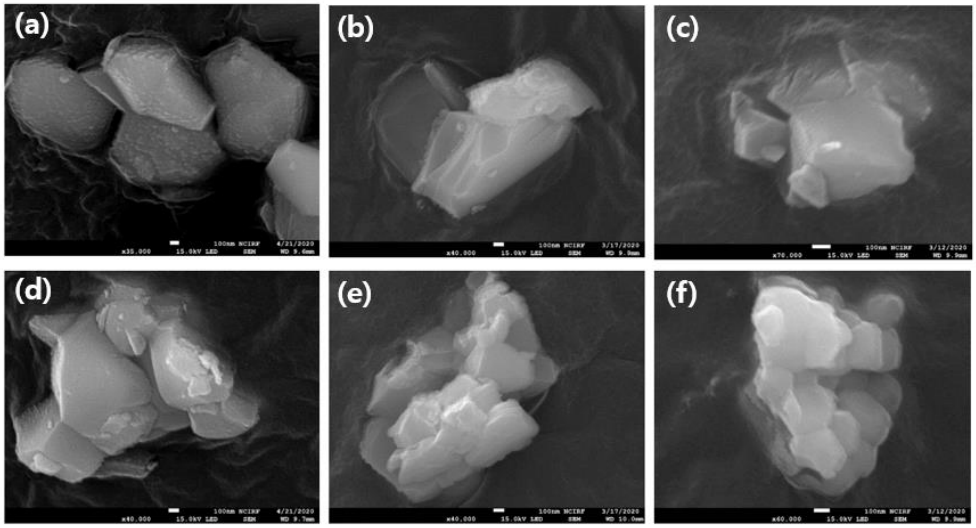


Figure 7. SEM images of bare $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ for (a)x=0.2, (b)x=0.1, and (c)x=0, and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ for (d)x=0.2, (e)x=0.1, and (f)x=0

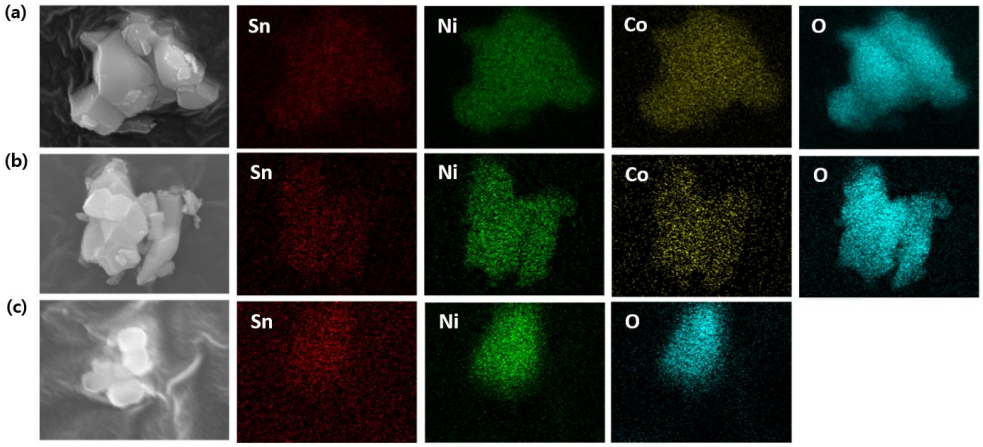


Figure 8. SEM-EDS mapping images of Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ for (a) x=0.2, (b) x=0.1, and (c) x=0.

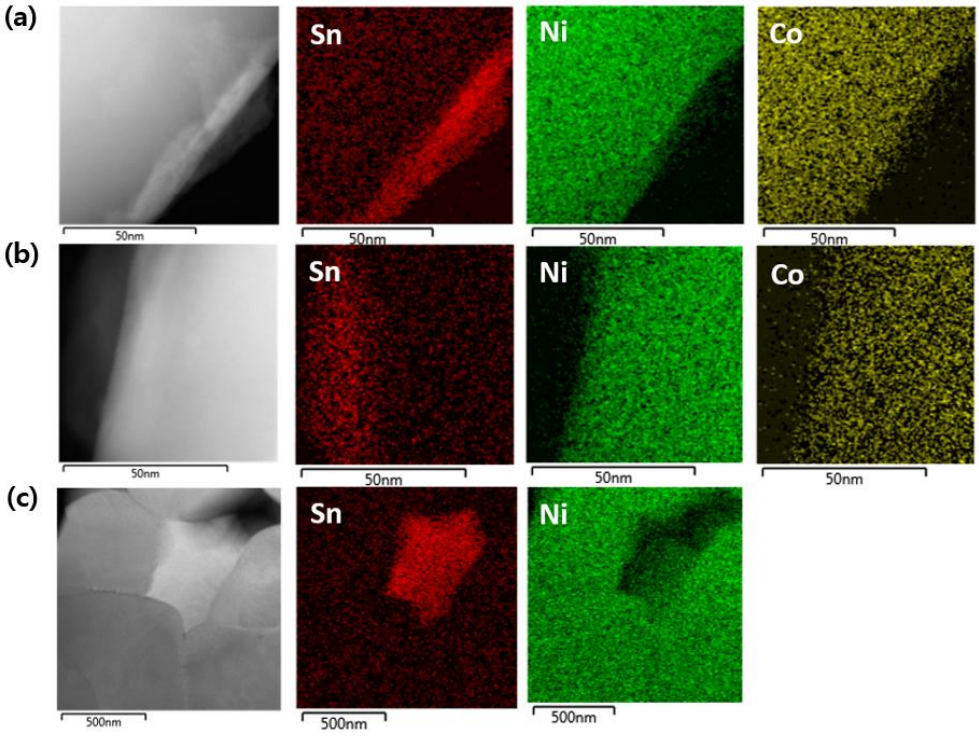


Figure 9. TEM and corresponding EDS mapping images of Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (a) x=0.2, (b) x=0.1, (c) x=0

3. 2. 전기화학 특성 분석

Bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)의 Voltage profile 및 정전류 수명 특성을 비교한 결과가 Figure 10이다. Figure 10.(a), (c), (e)에서 Voltage profile을 보면, Bare $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2)에 비해 Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 에서 Specific discharge capacity가 조금 줄었음을 확인하였는데 이는 전기화학적으로 비활성인 5 mol% of Sn이 들어가면서 산화환원 가능한 전이금속의 양이 줄었기 사실과 일치한다. Figure 10.(b)에서 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 의 경우 Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 의 Cycle retention이 Bare $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 에 비해 향상되었고 이는 표면에 코팅된 Li_2SnO_3가 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 의 안정적인 CEI 형성을 하였고 그 이후 사이클 과정에서의 표면 부반응을 성공적으로 억제하였기 때문이라고 볼 수 있다. 하지만 Figure 10.(d), (f)에서 $Li[Ni_{0.9}Co_{0.1}]O_2$, $LiNiO_2$ 의 경우 Bare에 비해 각각 Cycle retention이 비슷하거나 오히려 더 안좋아지는 것을 알 수 있다. 이는 Figure 11에서 보여주는 출력 특성 분석에서도 비슷한 경향을 얻었다. 이 결과에 대한 원인을 알아보기 위해 사이클 이후의 특성에 대한 분석을 다음과 같이 진행해 보았다.

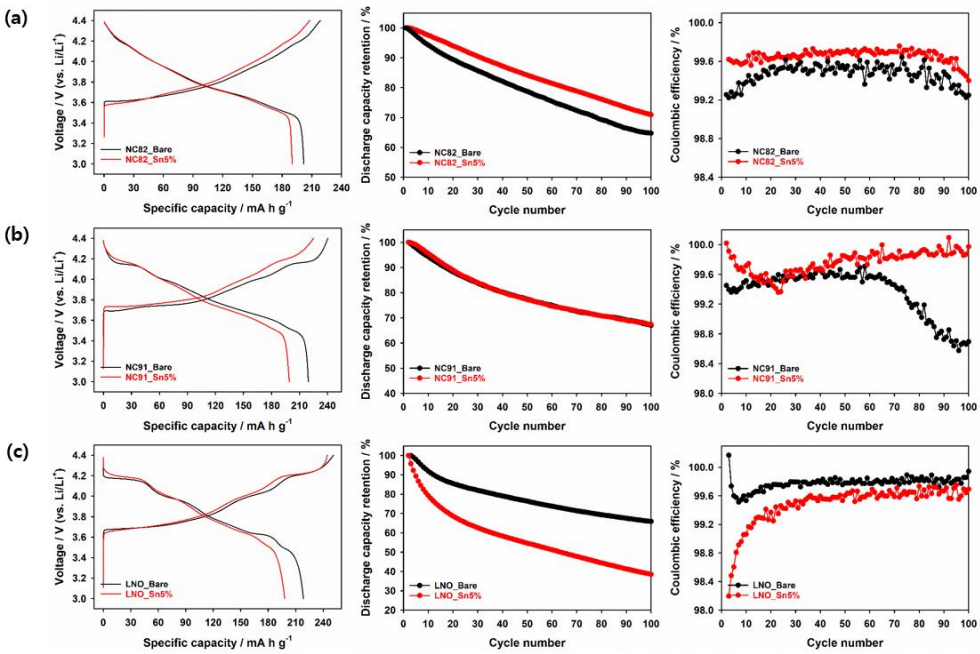


Figure 10. Voltage profiles and cycle performances of bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (a) x=0.2, (b) x=0.1, (c) x=0

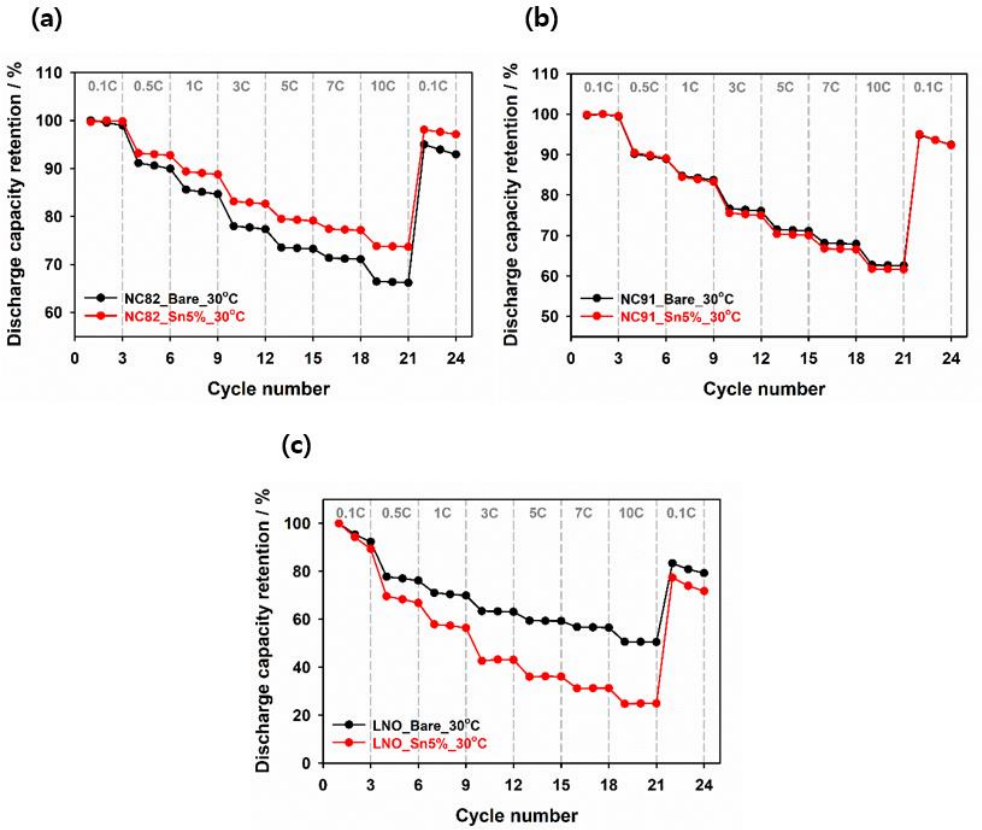


Figure 11. Rate performances of bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (a) x=0.2, (b) x=0.1, (c) x=0

3. 3. 사이클 이후 특성 분석

3. 3. 1. 표면 저항 분석

Figure 12은 정전류 사이클링으로 100th cycle이 지난 코인셀에 대하여 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)를 통해 얻은 Nyquist plots을 보여준다. Figure 12.(a)에서 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 의 경우 100 사이클 이후 표면 저항이 증가하는 것을 Li_2SnO_3 coating이 성공적으로 억제하였음을 보여준다. 이는 초기 Li_2SnO_3 coating에 의해 형성된 안정한 CEI 피막이 사이클 과정에서 생길 수 있는 표면 부반응들로부터 두꺼워지는 것을 막았다는 것을 알 수 있다. 그 결과로 Bare에 비해 우수한 전기화학 성능이 나왔음을 알 수 있다. 하지만 Figure 12.(b)에서 $Li[Ni_{0.9}Co_{0.1}]O_2$ 의 경우, 100 사이클 이후 표면 저항 증가를 Li_2SnO_3 coating이 막아주었음에도 불구하고 Bare와 비슷한 Cycle retention을 보여주었다. 그리고 Figure 12.(c) 의 $LiNiO_2$ 경우에서도 Li_2SnO_3 coating된 물질이 Bare와 비슷한 저항을 보인다는 것이 확인되었지만 오히려 낮은 Cycle retention을 보여주었다. 이러한 점들을 보았을 때 $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1)에서는 Li_2SnO_3 coating이 된 host material 표면에서의 부반응을 억제함으로써 얻는 효과보다 구조적으로 퇴화되는 문제가 Bare보다 더 심각해졌기에 위와 같은 결과가 나왔다고 예상할 수 있다.

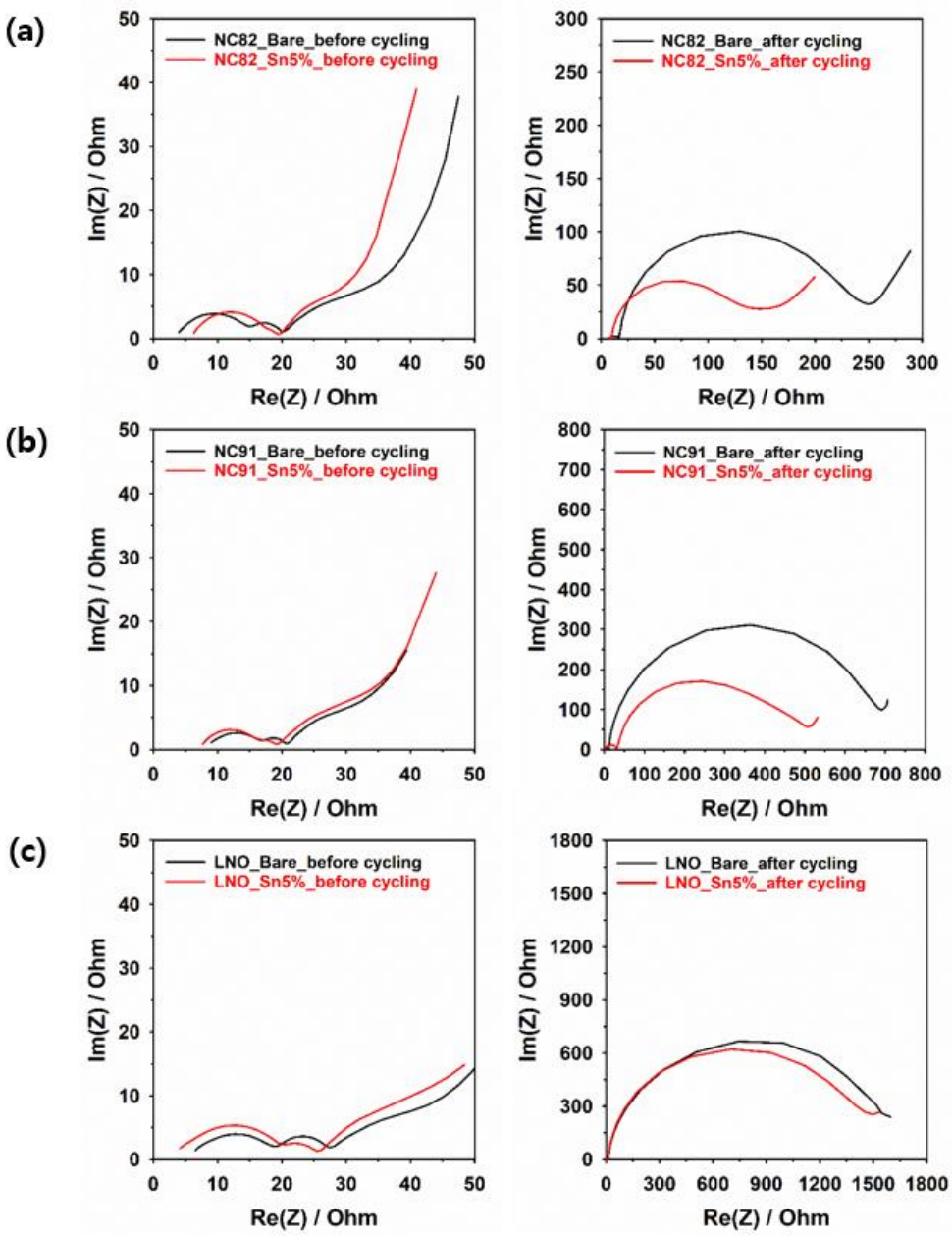


Figure 12. Nyquist plots of half-cells for bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ before and after cycling (a) x=0.2, (b) x=0.1, (c) x=0

3. 3. 2. 구조 변화 분석

사이클 전과 후의 변화를 구조적으로 알아보기 위해 100 사이클 이후의 전극에서 얻은 Ex-situ XRD 패턴이 Figure 13 이고, 이를 Rietveld refinement를 진행해서 얻은 결과가 Figure 14 이다. Figure 14 을 보면, Bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 의 cation disorder 된 정도를 봤을 때, 사이클 전과 후 모두 둘의 차이는 크지 않았다. 하지만 $Li[Ni_{0.9}Co_{0.1}]O_2$ 의 경우 사이클 전에서도 Bare보다 Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{0.9}Co_{0.1}]O_2$ 의 cation disorder 양이 많았으며 사이클 후에는 조금 더 그 차이가 벌어졌고, $LiNiO_2$ 의 경우 그 차이가 더욱 극명하게 벌어져서 사이클 후 Li_2SnO_3-coated $LiNiO_2$ 의 구조적 퇴화가 Bare $LiNiO_2$ 보다 훨씬 더 크게 일어났음을 알 수 있다. 이는 합성과정에서 coating agent로 넣어준 Sn이 전부 Li_2SnO_3 상으로 빠져나오는 것이 아니라 Sn solubility limit을 넘지 않는 양은 여전히 도핑되어 남아있는 것에서 원인을 찾을 수 있다. 도핑된 Sn이 $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1) 에서 Ni^{2+}양을 증가시키면서 극심한 Li^+/Ni^{2+} cation disorder가 일어나게 만들었다고 볼 수 있다. 하지만 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 에서는 구조적 안정성을 잡아줄 수 있는 Co^{3+}가 $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1) 에 비해 많아서 도핑으로 남아있는 Sn이 크게 영향을 주지 못 하였다.

종합해보면, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 의 경우엔 도핑으로 남아있는 Sn이 일으킬 수 있는 구조적 퇴화를 Co^{3+}가 억제함으로써 Bare와의 구조적 퇴화 차이를 미비하게 만들었고, 동시에 Li_2SnO_3 coating이 표면부반응을 성공적으로 충분히 억제하여 Bare에 비해 수명 특성을 증가시킬 수 있었다. 그런데 $Li[Ni_{0.9}Co_{0.1}]O_2$ 부터는 host material의 줄어든 Co^{3+}가

도핑된 Sn이 일으키는 구조적 퇴화를 충분하게 막지 못하면서 표면부반응을 억제하였음에도 불구하고 Bare와 비슷한 수명 특성을 보이게 되었다. 마지막으로 $LiNiO_2$ 의 경우 도핑으로 남아있는 Sn이 일으키는 구조적 퇴화가 더 우세해지면서 코팅의 효과를 전혀 보지 못하였다.

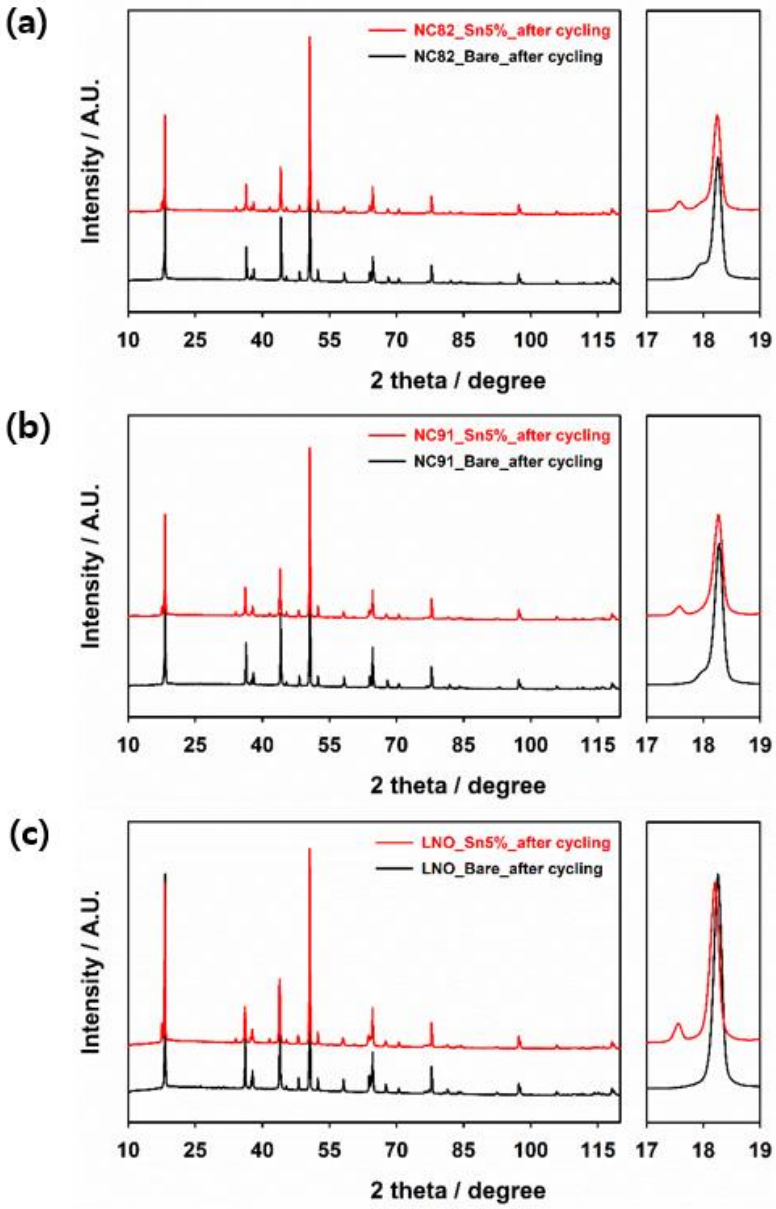


Figure 13. Ex-situ XRD patterns of bare and Li_2SnO_3-coated $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ after cycling (a) x=0.2, (b) x=0.1, (c) x=0

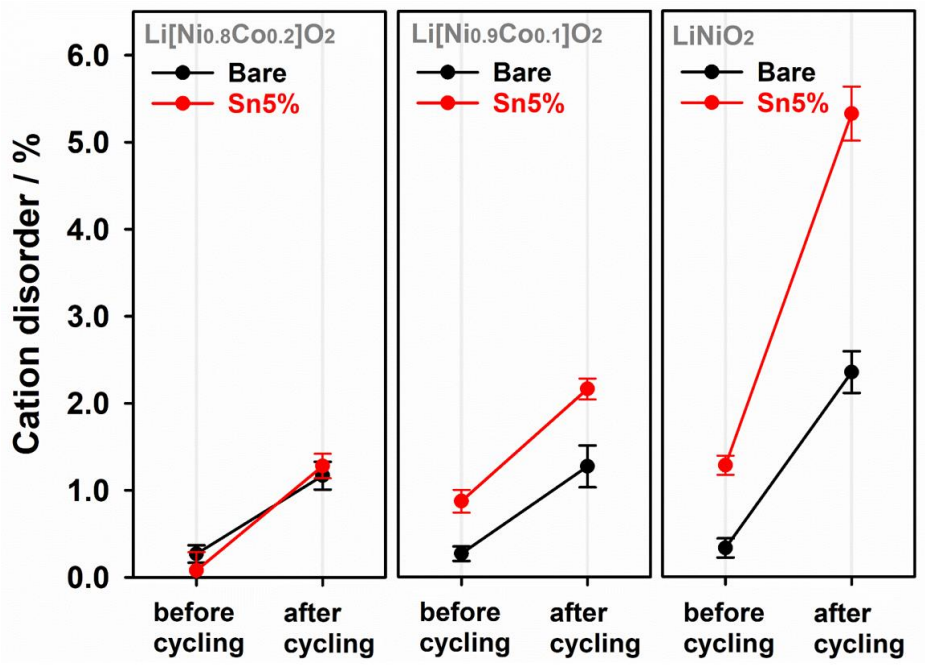


Figure 14. Rietveld refinement results of XRD patterns in Fig. 1 and Fig. 9.

제 4 장 결 론

본 연구에서는 니켈-기반 층상계 양극재에서 사이클 과정 중 발생하는 표면 부반응을 막기 위한 방법으로, 기존에 많이 보고되었던 코팅방식에서 벗어나 상분리를 통한 새로운 단일 단계 코팅법을 적용하고 이렇게 합성된 양극재에 대한 전기화학적 성능을 평가하는 실험을 진행하였다.

먼저, $Li[Ni_{1-x}Co_x]O_2$ (x=0, 0.1, 0.2) 타겟 물질에 대해 이 코팅법을 적용하기에 적합한 Sn을 coating agent로 활용하여 합성한 결과, 합성 온도가 높아짐에 따라 Sn의 solubility가 떨어지게 되면서 도핑되어 있던 Sn이 Li_2SnO_3 형태로 상분리가 일어나면서 합성이 된다는 것을 XRD와 Rietveld refinement를 통해 확인하였다. SEM과 EDS mapping으로 확인해본 결과 Sn에 의한 입자의 Morphology 변화가 크지 않으며 Sn이 입자에 고루 잘 퍼져 있음을 확인하였다. 동시에 TEM and EDS-mapping을 통해 Li_2SnO_3가 입자 표면에 코팅이 되어있고 디자인한 방향의 양극재가 성공적으로 만들어졌음을 확인하였다.

이후에 전기화학 성능 평가는 2032 코인셀을 제작하여 Galvanostatic cycling test, Rate test를 진행하였고 Cycling 이후의 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Ex-situ XRD를 통해서 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ 의 경우엔 Li_2SnO_3 coating이 표면 부반응을 성공적으로 충분히 억제하여 Bare에 비해 수명 특성을 증가시킬 수 있었다. 하지만 $Li[Ni_{0.9}Co_{0.1}]O_2$ 와 $LiNiO_2$ 의 경우 도핑으로 남아있는 Sn이 일으키는 구조적 퇴화가 더 우세해지면서 표면 부반응을 막는

코팅의 효과만을 기대하긴 어려웠다.

앞으로 이 새로운 방식의 상분리를 이용한 단일 단계 코팅법이 양극재에 구조적인 영향을 해치지 않으면서 동시에 표면 부반응을 성공적으로 막아줄 수 있는 방법으로 발전하여 양극재의 퇴화를 효과적으로 막을 수 있는 방법이 되기를 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. 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.

8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Lu, Z., D.D. MacNeil, and J.R. Dahn, *Layered Li [Ni x Co1 - 2x Mnx] O 2 Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2001. 4(12): p. A200-A203.
13. 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.
14. 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.
15. Manthiram, A.; Knight, J. C.; Myung, S.-T.; Oh, S.-M.; Sun, Y.-K. *Nickel-Rich and Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes: Progress and Perspectives*. Adv. Energy Mater. 2016, 6, 1501010.
16. Myung, S.-T.; Maglia, F.; Park, K.-J.; Yoon, C. S.; Lamp, P.; Kim, S.-J.; Sun, Y.-K. *Nickel-Rich Layered Cathode*

Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. ACS Energy Lett. 2017, 2, 196-223.

17. Liu, W.; Oh, P.; Liu, X.; Lee, M.-J.; Cho, W.; Chae, S.; Kim, Y.; Cho, J. *Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries*. Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, 4440-4457.
18. Lu, J.; Chen, Z.; Ma, Z.; Pan, F.; Curtiss, L. A.; Amine, K. *The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles*. Nat. Nanotechnol. 2016, 11, 1031-1038.
19. Weigel, T.; Schipper, F.; Erickson, E. M.; Susai, F. A.; Markovsky, B.; Aurbach, D. *Structural and Electrochemical Aspects of LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 Cathode Materials Doped by Various Cations*. ACS Energy Lett. 2019, 4, 508-516.
20. Whittingham, M. S. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Chem. Rev. 2004, 104, 4271-4302.
21. Zou, L.; Zhao, W.; Liu, Z.; Jia, H.; Zheng, J.; Wang, G.; Yang, Y.; Zhang, J.-G.; Wang, C. *Revealing Cycling Rate-Dependent Structure Evolution in Ni-Rich Layered Cathode Materials*. ACS Energy Lett. 2018, 3, 2433-2440.
22. Yoon, W.-S., et al., *Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the Electrochemically Li-Ion DeintercalatedLi1-xCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 Electrode System by Combination of Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2015. 127(49): p. 17479-17487.
23. 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.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

27. 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.

28. 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.

29. 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.

30. 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.

31. Arai, H., et al., *Reversibility of LiNiO2 cathode*. Solid State Ionics, 1997. 95(3): p. 275-282.
32. 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.
33. Park, K.-J.; Hwang, J.-Y.; Ryu, H.-H.; Maglia, F.; Kim, S.-J.; Lamp, P.; Yoon, C. S.; Sun, Y.-K., *Degradation Mechanism of Ni-Enriched NCA Cathode for Lithium Batteries: Are Microcracks Really Critical?* ACS Energy Lett. 2019, 4 (6), 1394-1400.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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.
39. Nayak, P.K., et al., *Understanding the influence of Mg doping*

for the stabilization of capacity and higher discharge voltage of Li- and Mnrich cathodes for Li-ion batteries. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. 19(8): p. 6142-6152.

40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. 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.
46. 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.

47. You, Y.; Celio, H.; Li, J.; Dolocan, A.; Manthiram, A. *Modified High-Nickel Cathodes with Stable Surface Chemistry Against Ambient Air for Lithium-Ion Batteries*. Angew. Chem., Int. Ed. 2018, 57, 6480-6485.
48. 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.
49. Lee, M.-J.; Noh, M.; Park, M.-H.; Jo, M.; Kim, H.; Nam, H.; Cho, J. *The Role of Nanoscale-range Vanadium Treatment in LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 Cathode Materials for Li-ion Batteries at Elevated Temperatures*. J. Mater. Chem. A 2015, 3, 13453-13460.
50. 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.
51. 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.
52. Xiong, X.; Wang, Z.; Yan, G.; Guo, H.; Li, X. *Role of V2O5 Coating on LiNiO2-based Materials for Lithium Ion Battery*. J. Power Sources 2014, 245, 183-193.
53. Shi, Y.; Zhang, M.; Qian, D.; Meng, Y. S., *Ultrathin Al2O3 Coatings for Improved Cycling Performance and Thermal Stability of LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 Cathode Material*.

Electrochim. Acta 2016, 203, 154−161.

54. Hu, G.; Zhang, M.; Wu, L.; Peng, Z.; Du, K.; Cao, Y., *Enhanced Electrochemical Performance of LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 Cathodes Produced via Nanoscale Coating of Li+−Conductive Li2SnO3*. Electrochim. Acta 2016, 213, 547−556.

55. Zhao, J.; Wang, Z.; Wang, J.; Guo, H.; Li, X.; Yan, G.; Gui, W.; Chen, N. *The Role of a MnO2 Functional Layer on the Surface of Ni−rich Cathode Materials: Towards Enhanced Chemical Stability on Exposure to Air*. Ceram. Int. 2018, 44, 13341−13348.

56. 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.

57. Park, K.; Yu, B. −C.; Jung, J. −W.; Li, Y.; Zhou, W.; Gao, H.; Son, S.; Goodenough, J. B., *Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid−State Lithium−Ion Battery: Interface between LiCoO2 and Garnet Li7La3Zr2O12*. Chem. Mater. 2016, 28, 8051−8059.

58. Li, W.; Dolocan, A.; Oh, P.; Celio, H.; Park, S.; Cho, J.; Manthiram, A., *Dynamic Behaviour of Interphases and its Implication on High−Energy−Density Cathode Materials in Lithium−ion Batteries*. Nat. Commun. 2017, 8, 14589.

59. Culver, S. P.; Koerver, R.; Zeier, W. G.; Janek, J., *On the Functionality of Coatings for Cathode Active Materials in Thiophosphate−Based All−Solid−State Batteries*. Adv. Energy Mater. 2019, 9, 1900626.

60. Myung, S.−T.; Noh, H.−J.; Yoon, S.−J.; Lee, E.−J.; Sun, Y.−

K., *Progress in High-Capacity Core-Shell Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5 (4), 671-679.

Abstract

One-step coating of Ni-rich layered cathode materials through phase segregation for Li-ion batteries

Seongmin Kim

Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Currently, the market for lithium-ion batteries is steadily growing as its application is expected to be applied to larger scale systems such as electric vehicles and energy storage systems(ESS). In particular, in the case of electric vehicles, there is a problem that the mileage that can be reached once does not meet expectations. Therefore, research to improve the capacity of the batteries is needed for a successful replacement with an electric vehicle.

In the case of layered cathode materials, it has been known that the reversible capacity increases when the transition metal Co is replaced with Ni. However, studies have been reported that the cycle performances of the batteries are poor due to side reactions triggered by unstable Ni. Therefore, in the case of Ni-based layered oxides, many studies have been conducted to prevent side reactions and improve cycle performances.

One method to suppress the surface side reaction is a surface modification by coating. There is a disadvantage in that efficiency is

lowered in terms of process cost and the uniformity of the coating is also low because it is necessary to undergo a two-step process of synthesizing the positive electrode active material and then coating with a coating agent.

In this study, a new one-step coating method through phase segregation was applied to the Ni-rich layered cathode material and an experiment was conducted to improve the electrochemical performance. First, XRD, Rietveld refinement, SEM, and TEM analysis were conducted to confirm that the designed material synthesis was successful. To evaluate the electrochemical performance, Galvanostatic cycling test and rate test were conducted, and the cause of the change in cyclability was investigated by EIS and Ex-situ XRD after cycling.

Keywords : Lithium ion battery, Ni-rich layered cathode material, One-step coating, Solubility limit, Phase segregation, Li^{+}/Ni^{2+} cation disorder

Student Number : 2018-29623