



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](#)

공학박사학위논문

**LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 전극의 피막 조성 변화 및
고온에서의 열화 메커니즘**

**Compositional change of surface film and failure
mechanisms of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrode at elevated
temperatures**

2014 년 8 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

윤 태 호

초 록

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 리튬의 환원 전위 대비 4.7 V 라는 높은 작동 전압을 구현 할 수 있기 때문에 에너지/출력 밀도의 향상을 요하는 최근의 수요에 적합한 물질이라 할 수 있다. 또한 스피넬 구조로서 중간 산화물에 비해 충전 시 구조적으로 안정하며 망간이 산화, 환원에 참여하지 않기 때문에 LiMn_2O_4 의 약점으로 지목되는 Jahn-Teller distortion 이나 불균화(disproportionation) 반응 으로부터 자유롭다는 장점이 있다. 그러나 높은 작동 전압은 이 물질의 가장 큰 매력인 동시에 가장 큰 문제점이기도 하다. 즉, 전해질이 전기화학적으로 안정할 수 있는 영역을 벗어난 전위에서 작동하기 때문에 전해질의 산화 분해가 불가피하다. 만약, 흑연 음극의 경우처럼 전해질이 분해되어 전극 표면에 부동태막을 만들어 줄 수 있다면 추가적인 전해질 분해를 막을 수 있으나, 아쉽게도 상용 유기 전해질은 산화 분해 되었을 때 부동태막을 만들어 주지 않는다고 알려져 있다. 그러나 산화 분해되었을 때 생성된 피막이 왜 부동태막의 역할을 할 수 없는지에 대한 이유에 대해서는 알려져 있지 않아서 근본적인 이유는 모른 채 성능 개선을 위한 방법들이 여러 가지로 시도되고 있다.

본 연구에서는 전해질이 산화분위기에서 분해 되었을 때 생기는 피막의 성질을 알아보고 이렇게 생성된 피막이 왜 고전압에서 추가 전해질 분해를 막아주지 못하는지에 대해 알아보았다. 이를 위해 미세 저울인 EQCM(electrochemical quartz crystal microbalance)을 통해 산화 분위기에서 피막의 생성 여부에 대해 알아보고 이때 생긴 피막의 화학적 조성의 특징을 분석하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였다. 백금 전극과 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극의 피막 비교 연구를 통해 4.2 V 에서 생기는 피막 중 LiF 나 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 와 같은 무기물들이 4.9 V 에서 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 저전압 영역에서 생성된 피막의 일부가 고전압

영역에서 녹아 없어지고 새로 피막이 만들어지는 과정을 거쳐야 하므로 안정적인 피막이 만들어지기 까지 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 초기 쿨롱 효율이 낮은 것을 확인하였다. 피막의 무기물 성분을 용해시키는 성분으로 전해질 산화 생성물인 HF(hydrofluoric acid)를 지목하였고 이를 증명하기 위해 활물질 위에 HF scavenger 로서 Al_2O_3 를 코팅하거나 활물질과 직접 혼합하여 전극을 제조하고 이때의 전기화학 성능을 확인해 보았다.

상온에서의 피막 특성과 쿨롱 효율의 관계에 더하여 고온에서의 열화 메커니즘 연구도 수행하였다. 고온에서는 모든 전기화학 반응, 화학 반응의 속도가 빨라지므로 상온에서 영향이 미미했던 반응들이 중요한 퇴화 메커니즘으로 작용할 수 있다. 고온에서 싸이클에 따른 전압-용량 곡선의 변화와 XRD(X-ray diffraction), 전극 단면의 FE-SEM 이미지를 종합했을 때, 전극 내부의 접촉 저항이 크게 증가하면서 전극의 성능이 퇴화 되는 것을 확인할 수 있었다. 전극의 내부의 전자 전도를 향상 시키기 위한 방안으로 에칭된 알루미늄 호일을 집전체로서 이용하거나 바인더, 도전재를 충분히 넣어 혼합해 보았고, 이때 전지의 고온 성능이 향상되는 것을 관찰하였다. 또한 집전체의 퇴화를 막고 활물질 층과 집전체 사이의 전도도를 확보하기 위해 graphene oxide 를 집전체에 코팅했을 때도 고온 성능이 개선되는 것을 확인하였다.

주요어 : 리튬 이차 전지, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 고전압 양극, 표면 피막, 고온 열화 거동

학번 : 2009-23175

List of Figures

Figure 1. Schematic description of representative lithium ion battery.....	9
Figure 2. Design of homemade EQCM cell.....	35
Figure 3. (a); the charge/discharge voltage profile obtained with the graphite/Li cell and its dQ/dV plot for 5 cycles. (b); coulombic efficiency change within 5 cycles. Voltage cutoff = 0.005~2 V. Current density = 74 mA g ⁻¹ . Temp.=25°C.....	39
Figure 4. (a); the charge/discharge voltage profile obtained with the LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ /Li cell and (b); coulombic efficiency and cycleability within 25 cycles. Voltage cutoff = 3.5~4.9 V. Current density = 12 mA g ⁻¹ . Temp.=25°C.....	40
Figure 5. Oxidative decomposition path of EC.....	41
Figure 6. Current and mass change of Pt electrode during linear sweep voltammetry. The potential of Pt electrode was swept from OCV to 5.2 V (vs. Li/Li ⁺).....	44
Figure 7. Compositional change of deposited film on Pt electrode.	45
Figure 8. XPS (F 1s) spectra obtained from (a) Pt and (b) LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ electrode at specified potential.....	47
Figure 9. Schematic illustration of surface film evolution during anodic polarization of Pt electrode.	52
Figure 10. FE-SEM image and XRD pattern for LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ particles	54
Figure 11. The C 1s and F 1s XPS spectra obtained from the charged (delithiated) LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ electrodes in the 1st cycle. The electrodes were prepared by embedding the LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ powder onto gold foil to eliminate the spectroscopic interferences coming from carbon additive and polymeric binder.....	56
Figure 12. Atomic concentration of C and F in the surface films, which is derived from the depth-profiling XPS spectra. The atomic concentration of the other elements (Mn, Ni, O, Li and P) were also calculated, but not provided for clarity.....	58

Figure 13. The depth-profiling F 1s XPS data obtained in the 1st charging: (a); after charging up to 4.2 V, (b);after charging up to 4.7 v and (c); after charging up to 4.9 V. Note a drastic decrease in LiF population with an increase in the charging potential.	59
Figure 14. The atomic concentration of LiF and C in the surface films, which was derived from the depth-profiling XPS spectra taken with cycling. The results obtained after etching for 40s are represented. Note that the scale bar for LiF and C is different to each other.	60
Figure 15. The F 1s XPS data obtained at each cycle: (a); 4.2 V and 4.9 V spectra in 1st charging, (b);2nd charging and (c); 10th charging.	61
Figure 16. Atomic concentration of C and F in the surface film. The electrode was collected after the 10 th charging (4.2 V)	63
Figure 17. The atomic concentration of metal components (Mn and Ni). The results obtained at 4.2 V in each charging are represented. Note that lower metal concentration is a signature for thicker film deposition on LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	65
Figure 18. Ac impedance spectra obtained with the Li/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ cell in the 1st charging. 66	
Figure 19. The evolution of film resistance with continued cell cycling. The charging potential and cycle number where the impedance spectra were obtained are indicated.	67
Figure 20. Schematic illustration for compositional change of surface film deposited on LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ electrode with cycling.....	69
Figure 21. Al 2p XPS spectrum and Al mapping image obtained by EDX. Both indicate that the Al ₂ O ₃ are coated on surface of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	72
Figure 22. The Al 2p obtained from the charged (delithiated) LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ electrodes in the 1st cycle. The electrodes were prepared by embedding the LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ powder onto gold foil.	73
Figure 23. The F 1s XPS spectra obtained from the charged (delithiated) LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ electrodes in the 1st cycle. The electrodes were prepared by embedding the LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ powder onto gold foil to eliminate the spectroscopic interferences coming from carbon additive and polymeric binder.....	76

Figure 24. The depth-profiling F 1s XPS data obtained in the 1st charging: (a); after charging up to 4.2 V, and (c); after charging up to 4.9 V.....	77
Figure 25. The evolution of film resistance with 1st charging. The impedance spectra was fitted with equivalent circuit presented in figure 18.....	78
Figure 26. Cycle performance (a) and coulombic efficiency (b) of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ /Li cell at 25°C.....	80
Figure 27. FE-SEM image of mixed Al ₂ O ₃ powder.....	83
Figure 28. Coulombic efficiency for three electrodes.....	84
Figure 29. (a) Illustration for self-discharge mechanism. Electrolyte oxidation on electrode surface is accompanied with lithiation to make closed circuit. (b) The OCV changes of stored electrodes at specific temperature.....	86
Figure 30. Electrochemical performance of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ /Li cell after storage at 25°C during 27 days; (a) Voltage profile, and (b) cycleability.....	89
Figure 31. Voltage profile of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ /Li cell after storage at 60°C during 7 days.....	90
Figure 32. Illustration for possible degradation mechanisms of positive electrode.....	92
Figure 33. Cycle performance of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ /Li cell at 25°C and 60°C. The current density was switched from 120 mA g ⁻¹ to 12 mA g ⁻¹ for the 90th~92nd cycles and resumed back to 120 mA g ⁻¹ from the 93rd cycle.....	94
Figure 34. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained at 60°C. Voltage cut-off = 3.5–4.9 V (vs. Li/Li ⁺).....	95
Figure 35. X-ray diffraction patterns of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ cycled at 60°C (120 mA g ⁻¹) (a). The XRD patterns were obtained at the discharge state (3.5 V) after the predetermined period of cycling. The magnified views of (111) diffraction peak (b). Note that additional (111) diffraction peaks (arrows) develop after 40 cycles. The (111) diffraction peaks for the LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ samples of different state of charge (SOC) (c). The result obtained from the pristine sample (SOC = 0 %) is also presented in (c).	97
Figure 36. Cross-sectional views of LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ composite electrodes; after 30 cycles (a) and 40 cycles (b) at 60°C. Current density = 120 mA g ⁻¹	100

Figure 37. Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cell with a variation either in the electrode composition (wt. % of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, carbon additive and PVdF) or Al current collector.	101
Figure 38. Evolution of cell impedance upon cycling observed with two composite electrodes. The composition (wt. % of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, carbon additive and PVdF) for two electrodes is: (a); 94:3:3 and (b); 80:10:10.	102
Figure 39. Schematic description of protective role of graphene oxide coating layer. Graphene oxide can preserve the Al foil from the attacks of anions and aluminum corrosion. ..	105
Figure 40. FE-SEM images of (a) Al foil, (b) graphene oxide coated Al foil and, (c) cross-section image of graphene oxide coated Al foil.	106
Figure 41. Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cell at 60°C . The $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode whose current collector is coated with graphene oxide showed better cycleability and coulombic efficiency.	108
Figure 42. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles for two samples whose current collectors are (a) Al foil and (b) graphene oxide coated Al foil.	110
Figure 43. Schematic description for degradation mechanisms of Al foil.	113

Contents

초 록.....	i
List of Figures.....	iii
1. 서 론.....	1
2. 문헌 연구.....	5
2.1. 전기화학 전지의 원리 및 특징.....	5
2.2. 리튬 이차 전지.....	8
2.3. 리튬 이차전지의 구성 요소.....	11
2.3.1. 음극 물질.....	11
2.3.1.1. 리튬 메탈.....	11
2.3.1.1. 탄소계.....	12
2.3.1.2. 합금계.....	13
2.3.1.3. 전이금속 산화물.....	15
2.3.2. 양극 물질.....	16
2.3.2.1. 층상 구조.....	17
2.3.2.2. 스피넬 구조.....	20
2.3.2.3. 올리빈 구조.....	21
2.3.3. 전해질.....	22
2.4. SEI (solid electrolyte interphase).....	25
2.4.1. 음극 계면.....	25
2.4.2 양극 계면.....	27
3. 실험 방법.....	28

3.1. 전극의 제작.....	28
3.2. 전지의 제작.....	29
3.3. 전기화학 분석.....	30
3.4. 기기분석.....	31
3.4.1. X 선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	31
3.4.2 수정 진동자 미세 저울(Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)	32
3.4.3. 기타 기기 및 분석 방법.....	33
4. 결과 및 고찰	36
4.1. 고전압에서 형성된 피막의 조성변화가 전기화학 특성에 미치는 영향	36
4.1.1. 백금 전극에서의 전해질 산화.....	42
4.1.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극에서의 피막 조성 변화가 쿨롱 효율에 미치는 영향	53
4.1.3. HF scavenger 로서 Al_2O_3 의 역할.....	70
4.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극의 고온(60°C)에서의 열화 메커니즘.....	85
4.2.1. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 저장 수명 특성.....	85
4.2.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 고온 충/방전 시 용량 퇴화 메커니즘.....	91
4.2.3. 집전체에 코팅한 Graphene oxide(GO)가 고온 성능에 미치는 영향 ..	103
5. 결론.....	114
참고문헌.....	116
Abstract.....	121

1. 서론

리튬 이온 전지를 에너지원으로 이용하는 기기가 다양해지면서 전지의 성능에 대한 요구 조건도 점점 까다로워지고 있다. 특히 에너지 밀도와 출력 밀도 향상에 대한 요구가 시급한데 이러한 시장의 필요에 비해 리튬 이온 전지의 발전 속도는 매우 더딘 편이다. 이는 전지의 성능 개선을 하기 위한 과정이 복잡 다단하기 때문인데, 먼저 전지를 구성하고 있는 양극, 음극, 전해질, 분리막 각각의 성능 향상을 기반으로 하여 전지 안에서 그들 간의 조화와 균형을 꾀해야 하는, 다소 어려운 단계를 거쳐야 하기 때문이다.

전지의 에너지 밀도나 출력 밀도를 높이는 방법을 전극의 관점에서 보면 활물질의 용량을 늘리거나 작동 전압을 높여야 한다. 현재 상용하고 있는 흑연 음극은 작동 전위가 리튬의 환원 전위에 비해 0.1 ~ 0.2 V 밖에 높지 않으므로 흑연을 대체할 수 있는 음극 물질을 찾더라도 작동 전위 면에서 흑연에 비해 이점을 볼 수 있는 물질은 거의 없다.[1] 따라서 음극은 Si, Sn 과 같이 리튬 이온과 합금을 이루거나 전이 금속 산화물과 같이 전환 반응(conversion reaction)을 통해 대용량을 구현할 수 있는 물질을 개발 하는 방향으로 연구가 이루어져 왔다.[2-8]

반면에 양극에서는 높은 작동 전압과, 대용량 두 가지 선택이 가능한데 현재 고전압과 대용량을 모두 구현할 수 있는 물질에 대한 연구가 학계와 산업계에서 활발히 이루어지고 있다. 현재 상용 전지에서 가장 널리 쓰이고 있는 것은 LiCoO_2 로 4.2 V(vs. Li/Li^+)까지 충전 시 140 mA h g^{-1} 의 용량을 보인다. 그러나 이 물질은 전압을 높일수록 구조적 불안정성이 증가하여 비가역적인 상으로의 상전이(phase transition)가 나타나므로 고전압, 대용량을 구현하는 양극으로의 이용에 제한이 있다.[9] 최근에는 Co 의 일부를 Ni, Mn 등으로 대체하고 Al, Mg 을 도핑

함으로써 구조 변이에 따른 비가역성을 줄인 양극 물질도 상용 전지에서 같이 사용하고 있는 추세이다. [10, 11]

아직 연구단계에 머무르고 있지만 가까운 미래에 고전압 양극으로서 이용될 수 있는 가능성이 큰 물질이 Li-rich layered oxide(overlithiated layered oxide, OLO)와 스피넬 구조인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 이다. OLO 는 Li_2MnO_3 와 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}$ 등의 전이금속) 각각의 상이 고용체로(또는 부분 복합체) 섞여있는 물질로서 4.6 V 이상으로 충전 했을 때 250 mA h g⁻¹ 이상의 큰 방전 용량을 보인다. 그러나 첫 번째 충전 시 Li_2MnO_3 상의 활성화 과정에서 기인하는 비가역 반응이 크다는 것과 높은 전압에 의한 전해질 산화 분해, $\text{Mn}^{3+/4+}$ 반응으로 인한 구조적 불안정성, 스피넬 구조로의 상전이, 반응 전위가 낮아지는 등 문제점이 산재하여 이를 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[12-15]

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 스피넬 구조로서 리튬을 탈리 시키더라도 구조가 안정하게 유지되는 장점을 갖는다. 또한 LiMn_2O_4 와 달리 Mn^{4+} 가 산화, 환원에 참여하지 않으므로 Mn^{3+} 에 의한 구조적 불안정성으로부터 자유롭다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 Ni 이온의 산화, 환원이 4.6~4.8 V(vs. Li/Li⁺)에서 이루어지므로 구조적으로 안정하고 높은 에너지 밀도와 출력 밀도를 구현할 수 있는 고전압 물질로서 좋은 후보라고 할 수 있다. [16, 17]

양극의 높은 반응 전위는 에너지, 출력 밀도 면에서 장점을 가질 뿐 아니라 작동 전위가 다소 높은 음극을 이용할 수 있는, 음극을 선택함에 있어 다양한 기준을 가능하게 하므로 전지의 활용도가 더 높아질 수 있는 장점이 있다. 그러나 전해질과의 조화를 생각했을 때 높은 반응 전위는 그 자체로 큰 약점이 된다. 즉, 전해질이 전기화학적으로 안정할 수 있는 전위창 밖에서 구동한다면, 충/방전 시 전해질이 지속적으로 분해 되는 비가역 반응이 생긴다. 전해질이 분해된다는 것은 전지에 다음과 같은 문제점이 생긴다는 것을 의미한다. [18] 첫째, 전해질의 산화

분해 생성물은 차치하고서라도 전해질이 전기화학적으로 분해된다는 것은 전자와 리튬을 소모하는 반응이므로 가역적으로 반응할 수 있는 전자와 리튬의 양이 제한적인 완전지(full-cell)에 적용하면 필연적으로 용량의 퇴화를 가져온다. 둘째, 전해질이 분해되어 생기는 피막이 리튬의 이동을 방해하여 분극 현상을 유발할 수 있다. 셋째, 전해질이 분해되면서 생기는 생성물 중 일부가 음극에 전착되어 음극의 용량에 영향을 미치는 것도 잘 알려져 있다.[19, 20] 많은 문헌에서 전해질 산화 분해에 생성물 중 불산(HF)이 전지 성능의 퇴화에 큰 영향을 끼치는 것으로 지목하고 있는데, HF의 공격으로 활물질과 집전체의 금속 이온이 용출되고, 이것이 음극에 전착 되어 음극의 SEI(solid electrolyte interphase)를 파괴한다고 이야기하고 있다. 넷째, 전극의 구동전압이 전해질의 전위창 밖에 있다면 충전 후 보관 시 지속적으로 전해질의 분해가 일어나므로 보관 성능에도 악영향을 끼친다. 보관 후 전극에 덮인 피막에 의한 저항의 증가, 완전지의 경우 가역적으로 이용할 수 있는 전자와 리튬의 감소 등으로 인해 회복할 수 없는 퇴화를 일으킬 수 있다. 고온에서는 반응 속도가 빨라지므로 위에서 언급한 성능 퇴화 속도도 훨씬 빨라지고 경우에 따라서는 주된 퇴화의 원인이 상온과 고온에서 다르게 나타날 수 있다.

흑연 음극도 전해질의 환원 분해 한계보다 더 낮은 전위에서 작동하지만 흑연의 표면에는 전해질이 분해되어 생성된 SEI가 전극의 표면으로부터 전자의 전달을 차단하므로 추가적인 전해질 분해를 막을 수 있다. [21] 그러나 양극 표면에서 전해질의 산화 분해가 일어나더라도 SEI(전자의 전달은 차단하되, 이온 전달은 가능하게 함)가 생성되지 않아 전압이 높아질수록 전해질의 분해도 심각해지기만 한다.[22] 양극과 음극의 이러한 차이에 대한 이해가 아직 많이 부족한데, 음극의 SEI는 연구가 많이 되어있는데 반해 양극에 덮이는 피막에 대한 특징은 알려진 바가 거의 없기 때문이다. 이는 지금까지 주로 사용되던 양극 물질에 피막이

상대적으로 적게 덮이기 때문이기도 하고, 피막이 생기더라도 이에 대해 연구할 수 있는 연구 방법의 종류에 한계가 있기 때문인 듯 하다.

본 논문에서는 상온(25°C)에서 충전 시 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 표면에 생성되는 피막의 구조상의 변화와 이것이 쿨롱 효율에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 피막의 화학적 조성과 두께에 대한 이해를 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였고 이때 피막에 대한 정보만을 얻기 위해 활물질을 금에 압착하여 박아 넣은 전극을 이용하여 도전재와 바인더로부터 오는 간섭을 차단하였다. 이로부터 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 충전 초기에 생성된 피막이 충전 말단에서 일부 녹아 없어지는 것을 발견하였고 충/방전을 지속함에 따라 안정한 피막으로 변화하면서 쿨롱 효율이 높아지는 것을 관찰 하였다. 또한 이를 확인하기 위해 활물질에 Al_2O_3 를 코팅하거나 활물질과 단순 혼합하여 이때 생기는 피막의 변화와 쿨롱 효율에 대하여 알아보았다.

상온에서의 피막의 변화에 더하여 고온(60°C)에서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 퇴화 메커니즘을 분석해 보았다. 고온에서는 전해질의 산화 반응이 더욱 빨라지므로 피막 저항에 의한 성능 감소를 생각할 수 있으나 실제로는 피막 저항보다 접촉 저항의 증가가 성능에 지대한 영향을 미치는 것을 전극 단면 FE-SEM 이미지로 확인할 수 있었다. 접촉 저항은 활물질과 도전재 사이에서, 또는 활물질 층과 집전체 사이에서 발생했는데 전극의 전자 전도도를 향상시키기 위해 도전재와 바인더를 충분히 넣어줌으로써 성능을 개선시킬 수 있었다. 활물질과 집전체 사이의 저항 증가를 억제하고 전도도를 확보하기 위해 graphene oxide(GO)를 코팅한 집전체를 이용해 보았고 이를 통해 향상된 성능을 얻을 수 있었다.

2. 문헌 연구

2.1. 전기화학 전지의 원리 및 특징

전극을 염이 녹아있는 전해질에 넣었을 때 전극과 전해질 사이에 계면에서 전하 분리가 일어난다. 이때 생기는 전기장 E 는 다음의 식에 의해 결정 된다.[23]

$$E = \frac{F}{q} = \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}$$

여기서 q 는 단위 전하의 전하량(1.6×10^{-19} C), ϵ 는 유전 상수(물인 경우 78.5), ϵ_0 는 진공 유전율(8.85×10^{-19} C² N⁻¹ m⁻²), r 은 전기 이중층에서의 전하간 거리이다. 전하간 거리를 1 nm 로 가정하면 전기장의 세기는 2×10^7 V m⁻¹ 가 되어 이때의 전위차는 20 mV 가 된다. 이것이 단위 전하량에 의한 전위차 임을 감안하면 극소량의 전하 분리에 의해 전위차가 발생함을 알 수 있다.

전해질에 녹아있는 화학종이 금속 전극 표면에서 전기화학 반응을 일으키는 상황을 가정했을 때 전극 전위는 기준 전극을 이용해서 측정할 수 있다. 이때 사용되는 기준 전극은 이상 비분극 전극(ideal non-polarizable electrode)으로서 전하 전달 저항(charge transfer resistance, R_{ct})이 작아서 전류의 크기가 변하더라도 전극 전위의 변화가 적은 특징을 갖는 전극을 이용한다. 예를 들어 수계 전해질에서는 수소의 산화 환원을 이용하는 NHE(normal hydrogen electrode 또는 SHE, standard hydrogen electrode), 아말감을 이용하는 SCE(saturated calomel electrode, Hg/Hg₂Cl₂(s), KCl(4.2 M, saturated))를 기준전극으로 사용하고 비 수계 전해질에서는 Pt/FeCp₂, FeCp₂⁺ 또는 Ag/Ag⁺ 전극을 이용한다.[23, 24]

두 개의 반쪽 전지로 전기화학 셀을 구성할 수 있는데 이때 반쪽 전지 사이의 표준 기전력(E_{cell}^0)은 다음의 식으로 정의한다.[23]

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{RHS}}^0 - E_{\text{LHS}}^0, \quad \Delta G^0 = -nFE_{\text{cell}}^0$$

환원 경향이 큰 반쪽 전지를 오른쪽(Right-hand side)에, 산화 경향이 큰 반쪽 전지를 왼쪽(Left-hand side)에 놓고 각각의 표준 전극 전위 값($E_{\text{RHS}}^0, E_{\text{LHS}}^0$)을 위 식에 대입하여 계산하면 전기화학 셀의 표준 기전력을 구할 수 있다.

위 식으로부터 갈바니 셀의 표준 기전력을 계산 할 수 있다. 표준 전극 전위 값이 다른 반쪽 전지들을 엮어서 무수히 많은 갈바니 셀을 만들 수 있으나 구리와 아연을 이용한 갈바니 셀에 대하여 예를 들면 다음과 같다.



위 반응에서 $E_{\text{RHS}}^0, E_{\text{LHS}}^0$ 는 각각 0.34, -0.76 V (vs. NHE)이므로 E_{cell}^0 은 1.1 V이다. 그러나 갈바니 셀이 방전될 때 구리와 아연의 농도가 변화하므로 다음의 식에 의해 전지의 기전력이 변화한다.[23]

$$E_{\text{eq}}^c = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad E_{\text{eq}}^a = E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{eq}}^c - E_{\text{eq}}^a = (E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

방전 시 아연의 농도는 증가하고 구리의 농도는 감소하므로 위 식에 의해 열역학적인 전지의 기전력이 감소하게 된다.

전지의 작동 전압(E_{wk})은 열역학적으로 결정되는 값인 E_{cell}^0 에서 전극과 전해질로부터 기인한 모든 전압 강하를 뺀 값으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.[23, 24]

$$E_{wk} = E_{cell} - \eta_a - \eta_c - iR_{total}$$

여기서 η_a 와 η_c 는 전극에서 있을 수 있는 과전압(전하전달 과전압 또는 농도 과전압)이고 R_{total} 은 전해질, 분리막, 전극과 도선의 모든 저항을 포함하는 저항이다. 위에서 보였듯이 E_{cell}^0 이 방전함에 따라 변화하고 전압 강하의 정도도 변화 할 수 있으므로 방전 상태에 따라 전지의 작동전압이 변한다.

전지의 에너지 밀도와 출력 밀도는 전지의 상업적 이용 범위를 결정하는 중요한 인자이다. 전지의 에너지를 무게나 부피로 나눈 것을 에너지 밀도, 전지의 출력을 나눈 것을 출력 밀도라고 하며, 이때 전지의 에너지는 용량과 작동전압의 곱으로, 출력은 전류와 작동 전압의 곱으로 계산한다. 따라서 전지의 작동 전압이 높을수록 에너지 밀도와 출력 밀도가 향상된다.[25]

전지 중 재충전이 불가능한 전지를 일차 전지(primary cell), 재충전이 가능한 전지를 이차 전지(secondary or rechargeable cell)라고 하는데 이차 전지에는 납 축전지(lead-acid cells, $E_{cell}^0=2.07$ V), 니켈-카드뮴 이차전지(Ni-Cd cells, $E_{cell}^0=1.3$ V), 니켈-수소 이차전지(Ni-metal hydride cells, $E_{cell}^0=1.3$ V), 소이움-설퍼 이차전지(sodium-sulfur cells, $E_{cell}^0=2.08$ V), 리독스 플로우 셀(redox-flow cells, 바나듐 셀의 경우 $E_{cell}^0=1.26$ V) 등과 본 논문에서 다루는 리튬 이차 전지(lithium secondary batteries)가 있다.[23]

2.2. 리튬 이차 전지

리튬 이차 전지는 전극 내부에 리튬을 저장할 수 있는 두 개의 전극을 기반으로 구성한다. 이 전지가 갖는 다양한 장점들 때문에 세계 곳곳에서 전지의 성능 향상을 위한 연구가 이루어지고 있고 앞으로도 더 넓은 분야에서 에너지원으로 이용될 것으로 보고 있다. 리튬 이차 전지가 다른 이차 전지에 비해 갖는 장점들은 다음과 같다.[26] A. 에너지 밀도가 높고 출력 특성도 꽤 우수하다. B. 자가방전이 거의 없고 유지 관리 비용이 거의 들지 않는다. C. 수명 특성이 길고 메모리 효과가 없다. D. 작동할 수 있는 온도 범위가 넓은 편이고 초 소형 전지로 제작이 가능하다. 이와 같은 장점 중 특히 부피당 에너지 밀도는 1993 년 이후로 3 배 가까이 증가(18650-타입 리튬 이온 전지)해 왔고 계속되고 있는 전지 재료의 개발을 통해 앞으로 더 증가할 수 있을 것으로 예상하고 있다.

그러나 다음과 같은 단점도 있다.[26] A. 초기 비용이 상대적으로 많이 든다. B. 과충전, 과방전, 열 폭주 등을 막기 위한 보호 회로가 필수적이다. C. 고온에서 열화가 심하다. D. Ni-Cd 나 Ni-MH 에 비해 저온에서의 출력 특성이 약하다. 이러한 단점은 지속적인 연구 개발을 통해 점차 나아지고 있는 추세이다.

Figure 1 에 상용 전지의 구성과 그것의 대략적인 원리에 대한 개략도를 나타내었다.[27] 리튬 이차전지는 리튬이 저장될 수 있는 양극과 음극, 리튬 이온 전도체인 전해질, 양극과 음극의 접촉(단락)을 막아주는 분리막(Fig. 1 에는 나와있지 않지만)으로 구성되어 있다. 충전 시 LiCoO_2 의 격자 내에서 구조를 이루고 있던 리튬 이온이 탈리되어 전해질을 통해 음극으로 이동하고 흑연의 층간 사이에 삽입된다. 전기중성을 이루기 위한 전자는 외부 도선을 통해 이동한다. 방전 시에는 이와 반대의 반응이 일어난다. 따라서 전지의 용량은 양극과 음극에서 저장할 수 있는 리튬의 양으로 결정되고 싸이클 수명은 전극 물질의 손상 없이 가역적으로

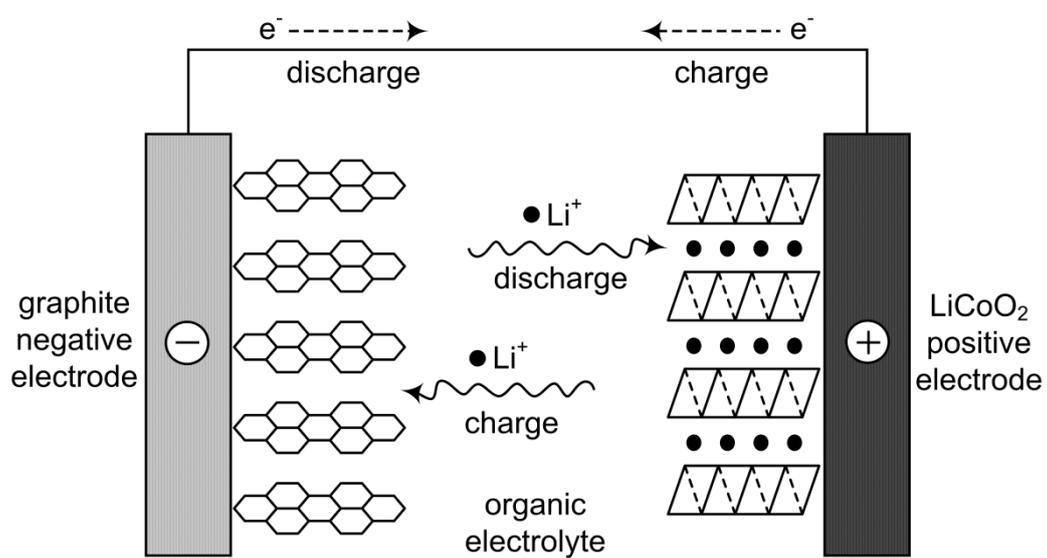


Figure 1. Schematic description of representative lithium ion battery

리튬을 삽입/탈리 시킬 수 있는지가 중요한 변수가 된다.

리튬 이온 배터리의 작동 전압이 높으므로 전해질의 산화, 환원에 대한 안정성 또한 전지 수명에 전극 물질 못지않은 영향을 미친다. 특히 흑연 음극의 경우 전해질의 전위창 밖에서 작동하므로 전해질의 환원 분해를 피할 수 없다. 양극의 경우에도 전기 화학 반응의 촉매 역할을 할 수 있는 Co, Mn, Ni 등의 전이금속 산화물을 이용하므로 표면이 불안정한 나노 크기의 활물질을 이용하거나, 작동 전압이 더 높은 양극 활물질을 이용할 경우에 전해질의 분해가 심각해 질 수 있다. 이러한 부반응은 대부분 비가역 반응으로서 전자나 리튬을 소모하므로 완전지의 수명 특성을 악화시킨다. 따라서 부반응의 양을 가늠할 수 있는 척도가 필요한데, 그것은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE)이 그러한 역할을 할 수 있고, 다음과 같이 정의한다.[25]

$$CE (\%) = \frac{\text{discharge capacity}}{\text{charge capacity}} \times 100$$

쿨롱 효율이 100 %에 가까울수록 비가역 반응이 없다는 것을 의미하고, 100 %에서 멀어질수록 완전지 구성 시 비가역 반응으로 인한 전지의 퇴화가 심할 것이라고 예상할 수 있다. 그러나 쿨롱 효율은 위에서 언급한 비가역 반응들뿐만 아니라 전극 충/방전 시 활물질의 상전이나 부피변화에 기인한 삽입/탈리 반응에서의 비가역성 증가, 충/방전 전위와 각각의 종료 전압간의 차이 정도, 전극의 전기 전도도 등 여러 가지 요인이 영향을 미칠 수 있으므로 분석에 주의가 필요하다.

2.3. 리튬 이차전지의 구성 요소

일반적으로 양극은 전이 금속 산화물을, 음극은 탄소를 사용하며 이들의 작동 전압이 물이 분해되는 전압 영역이기 때문에 유기 용매를 전해질로 이용한다. 이 절에서는 배터리를 구성하는 양극, 음극, 전해질에 대하여 간단히 알아보겠다.

2.3.1. 음극 물질

음극 활물질이 가져야 할 조건을 정리하면 다음과 같다. A. 작동 전위가 충분히 낮아서 완전지를 구성했을 때 충분한 에너지, 출력 밀도를 구현할 수 있어야 한다. B. 리튬과의 반복적인 반응에 따른 구조적 스트레스가 적어야 한다. C 활물질 내에서의 리튬의 이동이 용이(이온 전도도)해야 한다. D. 전자 전도도가 좋아야 한다. E. 용량이 커야 한다.

2.3.1.1. 리튬 메탈

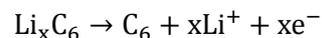
리튬은 자연계에 존재하는 가장 가벼운 금속이고 표준 환원 전위가 낮기 때문에 리튬 이차 전지의 음극으로서 가장 이상적인 물질이다. 만약 상용화 할 수 있다면 이론적으로 3600 mA h g^{-1} 의 높은 비용량을 보이므로 에너지 밀도면에서 상당히 유리하다.[23, 25] 실제로 리튬 이차 전지의 차세대 시스템으로 각광받고 있는 리튬-황 이차 전지나 리튬-공기 이차전지의 경우 음극으로 리튬 금속을 이용하고 있다. 그러나 리튬 금속을 산화, 환원을 반복하면 전극 표면에 리튬이 수지상으로 전착되는 특징을 보인다는 것이 잘 알려져 있다. 수지상으로 자라난 리튬 메탈은 충전 시 떨어져 나가서 죽은 리튬이 되거나 분리막을 뚫고 양극까지 자라나 내부 단락을 일으킬 수 있어 안전성에서 큰 문제가 된다.[23, 28, 29] 이러한 문제를

해결하기 위해 리튬 금속을 코팅하거나 좋은 SEI 를 형성시키는 전해액 첨가제를 넣는 식의 개선 방안이 보고되었다.[28, 30] 최근에는 리튬보다 환원 전위가 낮은 금속 이온을 전해액에 첨가함으로써 수지상으로 자라는 것을 억제한 연구 결과도 있다.[31]

2.3.1.1. 탄소계

탄소계 음극은 흑연계(graphite), 비흑연계(non-graphite)로 나눌 수 있다. 비흑연계는 다시 하드 카본과 소프트 카본으로 나눌 수 있는데, 소프트 카본은 열처리를 통해 흑연화가 가능한 것이고, 그렇지 않은 것은 하드 카본이라 한다.

흑연은 현재 LIB 에서 가장 기본적으로 쓰이는 음극 물질로 리튬 이온이 흑연의 층간에 삽입되어 LiC_6 구조를 이루어 372 mA h g^{-1} 의 이론 용량을 갖는다.[32] 1991 년 흑연 음극을 이용한 LIB 가 최초로 상업화된 이후 20 년이 지난 지금까지도 흑연의 대체 물질을 찾지 못한 것은 흑연의 장점이 다른 후보물질들의 그것을 압도하기 때문이다. 흑연은 작동 전위가 리튬과 매우 가깝고 리튬이 삽입/탈리되는 동안 결정 구조가 안정적으로 유지되어 이차전지로서 우수한 성능을 보이는 등 위에서 언급한 음극 활물질로서의 자격을 훌륭하게 만족하는 물질이다. 흑연의 충전 반응은 다음과 같다.

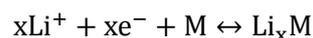


이때 반응 전위는 $0\sim 0.3 \text{ V(vs. Li/Li}^+)$ 이며, 리튬은 흑연의 층간을 일정한 주기성을 보이며 채우게 된다. 즉, 충전 초기에는 리튬이 삽입된 층간과 몇 개의 비어있는 층이 이 주기적으로 배열되는 구조를 갖도록 진행되다가 충전이 더 진행되면서 비어있는 층간이 점차 채워진다. 이를 staging 현상이라 한다.[33]

소프트 카본(이흑연화성 탄소, graphitizable carbon)은 2000°C 이상에서 흑연화가 크게 진행되고 3000°C에서는 흑연 구조가 잘 발달된다고 알려져 있다.[25, 34] 900°C 이하에서 열처리한 소프트 카본은 흑연에 비해 리튬의 저장 용량이 크지만 충전에 비해 방전의 전압이 높은 특성을 보인다. 큰 용량과, 이력(hysteresis) 특성을 보이는 것은 소프트 카본에 존재하는 수소의 양과 관련이 있는데, 이 때문에 1000°C 이상에서 열처리하거나, 충/방전을 반복하면 수소에 의한 고용량, 이력 특성이 사라지게 된다. 하드 카본(난흑연화성 탄소, non-graphitizable carbon)은 1000°C 이상에서 열처리하여 수소를 제거하더라도 높은 용량을 보이는데 이것은 리튬이 클러스터 형태로 저장 될 수 있는 미세 공극이 풍부하고, 탄소의 망목면 위에 흡착되기 때문으로 추적하고 있다. 비흑연계 탄소는 흑연에 비해 속도 특성이 좋고, 특히 하드 카본의 경우 고용량, 안정적인 수명 특성을 보인다는 장점이 있지만, 비가역 용량이 크고 제조 비용이 높아 상업화에 한계가 있다.

2.3.1.2. 합금계

흑연과 같이 리튬이 층간에 삽입/탈리 할 수 있는 물질과 달리 전기화학적으로 리튬과 합금을 이루는 금속을 이용하면 더 큰 용량을 얻을 수 있다. 대표적인 합금계 물질인 Si 의 경우 특정 전위에서 리튬 이온과 alloying/dealloying 반응을 가역적으로 할 수 있는데, 이때 이론적으로 4000 mA h g⁻¹ 이상의 용량을 얻을 수도 있다.[7] 이는 LiC₆ 의 구조를 갖는 흑연에 비해 Si 원자 하나당 최대 4.4 개의 리튬과 반응할 수 있기 때문이다. 합금계 금속의 반응은 다음과 같다.[25, 34]



Si 이외에도 In, Pb, Ga, Ge, Sn, Al, Bi, Sb 등이 합금계 음극으로서 작동할 수 있으며, 이들 대부분이 흑연에 비해 훨씬 많은 용량을 보인다. 그러나 이때 너무 많은 리튬을 이 금속의 결정 구조 사이에 위치하면서 단위 격자의 부피가 크게 증가한다. 격자 내에 위치한 리튬 원자는 금속 원자와 이온성 결합을 하게 되면서 부피 변화에 대한 저항력이 줄어들어 응력에 쉽게 깨지거나 균열이 생기는 상태가 된다. Si의 경우 약 400%까지 부피가 팽창하게 되므로 충/방전 시 균열이 생기고 이때 새로 노출된 표면에는 다시 피막이 덮인다. 이런 충/방전을 지속하면 깨진 입자들이 많아지고 이 입자들 사이의 전자 전달이 어렵게 되거나 고립된 입자가 생겨서 전지의 용량이 감소하게 된다.

이렇게 부피 변화에 의한 성능 퇴화를 억제하기 위한 방법들이 연구되었는데 다음과 같다.

첫째, 활물질의 크기를 작게 하면 부피 변화에 따른 응력을 최소화 할 수 있다. 부피 변화에서 오는 스트레스가 입자가 깨져서 표면적 증가 할 때의 표면 에너지 증가분 보다 작아지는 임계 크기를 구함으로써 금속 입자의 적당한 크기를 추측 할 수 있는데, 그 식은 다음과 같다.

$$d_{\text{crit}} = \frac{32.2\gamma(1-2\nu)2V_0^2}{E\Delta V^2}$$

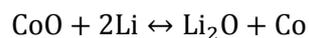
위 식에서 d_{crit} 은 입자의 임계 크기, γ 는 표면 에너지, ν 는 프와송비, V_0 는 초기 부피, ΔV 는 부피 변화이다.

둘째, 반응 전위가 다른 다중상 합금을 만들거나 리튬과 반응하지 않는 금속과의 화합물을 만드는 것이 제안되었다. 전자는 리튬과 합금 반응을 하되, 반응 전위를 다르게 하여 부피 팽창에 대한 응력을 두 번(또는 여러 번)으로 나누어 주는 전략이지만 결과적으로 부피 팽창 정도는 같으므로 성능 개선에는 한계가 있다.

후자는 활물질의 금속 입자를 리튬과 반응하지 않는 금속에 분포시켜 활물질 입자의 부피가 팽창하더라도 이를 억제하거나 완화해주는 버퍼 역할을 하도록 하는 것이다. 이것은 효과가 있으나, 반응에 참여하지 않는 금속이 들어가므로 리튬의 저장 용량이 줄어들고, 버퍼 금속이 리튬 이온에 대한 전도도가 없으므로 전지의 속도 특성면에서도 불리하다. 이 외에도 탄소와 복합체, 나노 와이어 등의 형태에서 부피 변화가 극복될 수 있다는 것도 문헌에서 보고된 바 있다.

2.3.1.3. 전이금속 산화물

CoO, NiO, FeO 의 경우, 충전/방전 시 다음과 같은 반응을 겪는다.[25, 34]



즉, 금속 산화물이 리튬과 반응하여 나노 크기의 금속 입자가 Li₂O 와 함께 형성된다. 이것을 전환(conversion) 반응이라 한다. Li₂O 는 전자 전도도가 작고 금속 입자를 다시 산화시킬 정도의 산화력을 갖고 있지 않지만, 금속 입자가 나노 크기이므로 금속 입자의 표면 에너지가 높아지게 되어 역반응이 가능하게 된다. 그러나 쉽게 일어날 수 있는 반응은 아니므로 분극 저항이 생기고 방전 곡선과 충전 곡선 사이에 전압 차가 커지는 것이 특징이다. 또한 이러한 물질들의 반응 전압이 0.8 V(vs. Li/Li⁺) 이상으로 높아서 에너지 밀도 측면에서도 불리한 점이 있다. 하지만 여전히 흑연에 비해 큰 용량을 보이므로, Li₂O 에 의한 낮은 전자 전도도, 낮은 쿨롱 효율 등을 개선시킬 수 있다면 특정 용도로 상용화 할 수 있는 가능성이 존재한다.

2.3.2. 양극 물질

리튬 이차전지의 양극 물질로 전이금속 산화물을 주로 이용한다. 전지의 에너지 밀도와 출력 밀도를 결정하는데 작동 전압이 중요한 역할을 하는데, 리튬 이차전지에서 평형 상태에서의 개방 회로 전압(Open circuit voltage, OCV)는 다음과 같이 결정된다.[26, 35]

$$V(x) = -\frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{cathode}}(x) - \mu_{\text{Li}}^{\text{anode}}}{ze}$$

이때 μ_{Li} 는 리튬 이온의 화학 포텐셜(chemical potential), x 는 양극에서의 리튬 조성($\text{Li}_x\text{M}_a\text{O}_b$), z 는 리튬 이온의 산화수, e 는 전자의 전하 값이다. 따라서 음극으로 리튬 금속을 이용한다면 양극의 리튬 이온의 화학 포텐셜에 따라 OCV 가 달라지는데, 양극 활물질의 격자 구조 내에서 리튬 이온의 화학 포텐셜에 영향을 미치는 요인은 (a) 리튬이 결정 내에서 위치하는 곳의 자리 에너지(site energy)와 (b) 리튬 이온 사이의 거리로 요약할 수 있다. $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 와 LiMn_2O_4 는 같은 스피넬 구조이지만 각각의 리튬이 차지하는 위치의 자리 에너지의 차이 때문에 방전 전압이 1 V 가량 차이가 난다. 또한 LiCoO_2 와 LiMnCoO_4 는 같은 Co 이온이 산화, 환원에 참여하지만 각각 층상과 스피넬 상이므로 리튬의 자리 에너지가 달라서 방전전압이 1 V 정도 차이가 난다. 또한 층상 Li_2NiO_2 와 Immm 구조의 Li_2NiO_2 는 격자 내의 리튬 이온들 간의 거리가 다르므로 각자의 반발력 차이에 의해 방전 전압이 차이가 난다.

또한 전이금속의 종류에 따라 방전 전압이 달라진다. 같은 주기의 원소인 경우 원자번호가 커질수록 방전 전압이 증가하지만 같은 족의 원소인 경우 주기가 커짐에 따라 전자와의 결합에너지가 감소하여 방전 전압이 감소하게 된다.

음이온이 PO_4^{3-} 인 경우 P - O 사이의 강한 공유 결합이 금속 이온의 d 궤도함수의 전자를 끌어당기므로 금속의 산화 전압이 올라가게 된다. 예를 들어 LiFePO_4 의 경우 LiFeO_2 와 비교했을 때 작동 전압이 더 높는데 이와 같은 효과를 유도 효과(inductive effect)라 한다.

이 밖에도 앞에서 언급한 분극 저항의 크기가 활물질의 방전 전위를 결정하는데, 이때 전자, 이온 전도도가 주요한 원인이 된다. 따라서 이를 개선하기 위해 카본 코팅, 입도 및 형상 조절 등의 처리를 하고 있다.

리튬 이차전지의 양극 활물질에 요구되는 조건을 정리해 보면 다음과 같다. A. 높은 에너지 밀도를 위해 리튬 이온 저장 용량이 커야 하고 B. 출력 특성을 위해 전자, 이온 전도도가 높아야 한다. 또한 C. 충/방전 시 비가역적인 상변이나 부피변화가 없어야 하고, 전해질과의 반응성이 작아서 부반응을 억제할 수 있어야 한다.

2.3.2.1. 층상 구조

리튬, 전이 금속 이온, 산소 원자 중 산소 원자를 입방조밀구조(cubic close packed, CCP)로 쌓은 뒤 산소 이온들 사이에 존재하는 팔면체 자리에 리튬과 전이금속 이온이 위치하게 하되, 전이 금속과 산소로 된 금속 산화물 층(MO_2)과 리튬을 둘러싸고 있는 산소 팔면체 층이 서로 교대로 배열하게 한 것이 현재 리튬 이차전지에서 양극 물질로 쓰고 있는 층상 LiCoO_2 의 기본적인 구조가 된다. 이때 Co 자리에 니켈이나 망간이 차지하고 있으면 LiNiO_2 , LiMnO_2 가 되고 각각 다른 전기화학적 특징을 갖는다.[25, 34]

금속 산화물 층(MO_2) 내부는 강한 이온 결합으로 연결되어 있고 MO_2 와 MO_2 층 사이에는 산소 원자에 의한 강한 반발력이 작용하는데, 이 면을 따라서 리튬 이온이 확산하므로 이온 전도도가 좋다. 그러나 충전 시 리튬이 어느 정도 이상

탈리되면 산소간의 반발력에 의해 층간이 멀어지고, 불안정해진 구조를 상쇄하기 위한 구조 변이가 일어난다. 이것은 전이금속의 종류에 상관 없이 층상 구조를 가진 양극 활물질의 공통적인 특징으로 이러한 구조적 한계 때문에 이론 용량을 충분히 사용하지 못하고 있다.

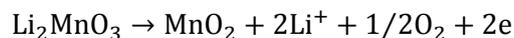
LiCoO_2 는 합성이 쉽고 대량생산이 용이하여 Co 의 비싼 가격에도 불구하고 가장 널리 쓰이는 양극 물질 중 하나이다. Co 의 3+/4+ 산화, 환원 반응을 모두 이용했을 경우 이론 용량이 274 mA h g^{-1} 에 달하지만, 리튬이 절반 이상 탈리되면 비가역적인 상전이를 보이므로 실제로는 이론 용량의 절반보다 조금 많은 약 150 mA h g^{-1} 만 이용할 수 있다. 특히 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 에서 $x > 0.72$ 인 환경에서는 Co 가 산화되기 보다 격자의 산소를 방출하는 반응이 우세해 지면서 구조가 파괴되고 발생한 산소에 의한 전해질 분해 등이 심화되어 전지의 성능이 퇴화된다.[9, 36, 37]

LiNiO_2 는 LiCoO_2 보다 가격이 싸고 같은 전압 영역에서 발현하는 용량이 더 커서 LiCoO_2 를 대체하기 위한 물질로 연구되었으나, 니켈 이온이 3+보다 2+인 상태에서 더 안정하여 NiO 등의 불순물이 생성되어 화학양론적 조성의 LiNiO_2 를 합성하는 것이 매우 어렵다. 또한 Ni^{2+} 가 Li^+ 와 크기가 비슷하여 리튬 층에 자리잡는 양이온 교환(cation mixing) 현상이 잘 일어난다. 리튬 이온 층의 Ni^{2+} 는 리튬 이온의 확산을 막으므로 용량과 출력 특성이 저하시킨다. 또한 LiCoO_2 와 마찬가지로 높은 SOC(state of charge)에서 구조적으로 불안정하여 격자 내에서 산소가 방출되며 NiO_2 의 비가역적인 상으로의 전이가 일어나므로 양극 활물질로 사용되지 않고 있다.[25, 34]

LiMnO_2 는 2~4.5 V(vs. Li/Li^+) 범위 안에서 약 200 mA h g^{-1} 의 용량을 발현하므로 대용량의 장점이 있지만 열역학적으로 준 안정성이므로 합성이 어렵다. $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 를 이온 교환법으로 합성하는 것이 가능하지만 역시 SOC 가 높은 상태에서 구조적으로 불안정하여 스피넬 상으로의 상전이가 일어난다.[25, 38]

이들 Co, Ni, Mn 을 사용한 층상 구조 산화물들의 각각의 장점을 발휘하도록 유도한 물질이 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 이다. 니켈 산화물의 고용량성, 코발트 산화물의 안정적인 전기화학 성능, 망간 산화물의 열적 안정성을 한 물질 안에 섞어놓은 것으로 비록 기대한 만큼의 성능 향상은 이루어지지 않았으나 각각을 따로 쓸 때에 비해 이점이 있고 여러 가지 조성에서 다른 전기화학적 특성을 보이므로 활발히 연구되고 있고 일부 상용화에도 성공하였다. 특히 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 는 $0 < x < 0.8$ 에서 상 전이가 없으므로 충/방전 특성이 뛰어나고 수명 및 안전성이 우수하다고 알려져 있다.[10, 39, 40] 또한 입자의 내부와 외부에 Ni, Co, Mn 산화물의 농도를 조절하여 core-shell type 의 활물질을 만들어 원하는 전기화학적 성능을 얻을 수 있다는 연구 또한 보고 되었다.[41]

최근 리튬 과잉 산화물 상(lithium-rich phase)인 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M=Ni, Co, Mn)가 조성에 따라 250 mA h g^{-1} 이상의 방전 용량을 보이므로 대용량, 고전압 양극으로서 활발히 연구 되었다.[13, 15, 42] $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 는 Li_2MnO_3 와 LiMO_2 의 고용체로서 두 물질 각각의 전기화학적 특징을 모두 갖는다. 이 중 Li_2MnO_3 는 Mn 의 산화수가 4+로 가역적으로 산화, 환원 할 수 있는 금속(redox center)이 없으므로 전기화학적으로 비활성이다. 그러나 4.5 V (vs. Li/Li^+) 이상에서 격자의 산소가 방출되는 활성화 과정을 거쳐 MnO_2 상으로 전이되어 남은 MnO_2 상이 용량을 발현한다. 그 식은 다음과 같다.[43, 44]



이때 MnO_2 는(LiMnO_2) 열역학적으로 준 안정상이라는 것을 위에서 이야기했다. 따라서 충/방전을 지속하면 더 안정한 스피넬 상으로 상 변이가 일어난다.

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 를 충/방전 할 때 Li_2MnO_3 의 이 같은 특징이 나타나는데 첫 번째 충전 시 4.5 V(vs. Li/Li^+) 이상에서 산소 기체 발생, 높은 SOC 까지 충/방전 반복 시 스피넬 상의 생성이 여러 문헌에서 보고되고 있다.[12, 14, 45, 46]

이와 같이 첫 번째 싸이클에서의 높은 비가역 용량, 충/방전 반복 시 상 전이로 인한 방전 전압의 강하, Mn^{3+} 이온의 불균형화 반응 및 Jahn-Teller distortion, 높은 전압에 의한 전해질 산화 등의 문제에도 불구하고 큰 방전 용량 구현이 가능하다는 것과, 충전 전압을 낮출 시 Li_2MnO_3 가 비활성 상태로 유지되면서 층상 구조를 안정화 시켜준다는 장점이 있기 때문에 계속해서 연구되고 있다.

2.3.2.2. 스피넬 구조

스피넬 구조에서 산소 이온의 충전 구조는 면심 입방구조(FCC, face centered cubic)로서 층간 산화물에서와 유사한 구조를 갖고 있고 전이금속과 리튬 이온의 위치에만 차이가 있다. 스피넬 구조는 3 차원적인 리튬 이온의 이동 통로를 제공함으로써 출력 특성에 유리한 구조를 갖고 있고, 층간 산화물과 달리 높은 SOC 에서도 구조적 안정성을 유지하는 특징이 있다.[25]

대표적인 스피넬 양극 물질로 LiMn_2O_4 가 있다. 4 V (vs. Li/Li^+) 영역에서 이용 시 이론적으로 148 mA h g^{-1} 의 용량을 발현할 수 있으며 값이 싸고 열적으로 안정하며 출력 특성이 우수하여 상용화를 위한 연구가 많이 진행되어 있다. 그러나 Mn^{3+} 의 Jahn-Teller 효과 및 불균형화 반응으로 인해 부피 변화, 활물질 용출 등의 문제가 심각하다.[47-49] 이를 막기 위해 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 와 같이 리튬 과량인 형태의 물질을 합성하여 망간의 평균 산화수를 높이거나 Al, Mg 같은 이종 원소를 도핑하여 구조적 안정을 꾀하는 연구가 많이 보고 되었다.

또 다른 스피넬 구조의 산화물로서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 를 들 수 있다. 이 물질은 4 V 급 스피넬 $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ 에서 Mn^{3+} 의 절반을 Ni^{2+} 로 치환한 것으로 산화수를 보상하기

위해 Mn 은 모두 4+로 존재 한다. 따라서 Mn^{3+} 에 의한 구조적 불안정성으로부터 자유로우며, $Ni^{2+/4+}$ 의 산화, 환원이 4.7 V (vs. Li/Li⁺)에서 이루어지므로 높은 에너지 밀도와 출력 밀도를 구현하는데 유리하다.[50-52] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 는 합성 조건에 따라서 Mn^{3+} 를 소량 포함하는 Fd3m, Mn^{4+} 만 존재하는 P4₃2 두 가지 공간군이 가능하다. 즉, 높은 온도에서 합성하여 약간의 환원분위기를 만들어주면 산소가 이탈하여 이를 보상해주기 위해 소량의 망간이 3 가인 채로 합성된다. 이때 Mn^{3+} 를 소량 포함하는 구조가 그렇지 않은 구조에 비해 전기 전도성이 좋아 더 우수한 전기 화학적 특성을 보인다고 알려져 있다. 그러나 작동 전압에서 전해질이 안정하지 않으므로 지속적으로 전해질이 산화 분해되어 피막 생성되거나, 금속 이온 용출 등의 문제가 있다고 이야기하고 있고 이를 개선하기 위해 표면을 코팅하거나 전해질 첨가제를 이용하는 연구가 이루어지고 있다.[53, 54]

2.3.2.3. 올리빈 구조

리튬 이차전지를 위한 양극 활물질로 고려되고 있는 양극활물질 중 올리빈 구조(M_2XO_4)를 갖는 대표적인 물질은 $LiFePO_4$ 이다.[25] 현재 양극 물질로 가장 많이 이용하는 코발트 산화물이 비싼 가격이 문제가 되므로 저각에 풍부한 철을 이용하는 $LiFePO_4$ 는 매력적인 대안이 된다. 평균 전압 영역은 3.4 V 로 다른 양극 물질에 비해 전해질의 분해를 최소화 할 수 있고 이론 용량이 170 mA h g⁻¹ 이기 때문에 작동 전압이 낮지만 에너지 밀도 면에서 불리하지 않다. 또한 완전히 충전된 상태에서도 열적으로 안정한 모습을 보이며 구조적으로 안정하고 매우 우수한 수명 특성을 보인다. 그러나 1 차원 채널을 통해 리튬 이온이 이동하므로 이온 전도도가 작고, 다중산 음이온(PO_4^{3-})을 포함하는 구조가 그렇듯 전자 전도도 또한 상당히 낮아서 고속 충/방전 시 분극 현상이 심화 될 수 있다는 문제점이

있다. 이를 보상하기 위해 입도를 줄이고, 카본을 코팅하는 등의 처리가 필요한데 이 때문에 제조 공정의 단가가 올라간다는 단점이 생긴다.

또 한가지 특징적인 것은 충/방전 전압 곡선이 넓은 SOC 범위에서 평탄하게 나타난다는 것이다.[25] 이것은 충/방전 시 충전 상(LiFePO₄)과 방전 상(FePO₄)의 상의 경계가(phase boundary) 이동하는 경우에 나타나는 현상으로(two phase reaction), 만약 충/방전 중 결정 구조의 변화 없이 리튬의 확산으로 진행된다면 충/방전 곡선은 사선의 형태로 경사져서 나타난다(one phase reaction).

2.3.3. 전해질

리튬 이차전지에서 전자는 외부 도선을 따라 흐르고 이온 전류는 전해질을 통해 흐른다. 즉, 전지에서 전해질은 이온 전도의 기능을 담당한다. 따라서 전해질이 갖고 있어야 할 특성 중 하나는 ‘높은 이온 전도도’를 가져야 한다는 것이다. 리튬 이차전지에서 일반적으로 이용하는 액체 전해질에서 이온 전도도는 다음과 같은 식으로 결정된다.[23, 25]

$$\sigma = N_A e \sum |z_i| c_i u_i$$

N_A , e , z_i , c_i , u_i 는 각각 아보가드로수와 전자의 전하량, 이온을 수송하는 이온 종 i 의 전하수, 농도, 이동도를 나타낸다. 충분한 이온 농도와 이동도를 확보하기 위해 최적의 유기 용매와 리튬 염의 조합을 찾는 것이 중요하다. 일반적으로 리튬 이차전지에서 사용하는 전해액은 환형, 선형 카보네이트를 섞은 용매에 LiPF₆ 염을 녹인 것을 사용한다. 이때 사용하는 환형 카보네이트는 ethylene carbonate(EC), 선형 카보네이트는 diethyl carbonate(DEC), dimethyl carbonate(DMC), ethylmethyl carbonate(EMC) 등으로 환형 카보네이트는 높은 유전율을 갖으므로 리튬 염을 잘 해리시킬 수

있지만 점성이 높아서 선형 카보네이트와 혼합하여 이용하고 있다. 보통 리튬 이차전지의 전해질의 이온 전도도는 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상이어야 하며 전해질의 이온 전도도가 낮으면 분극에 의해 전지의 충/방전 전압에 영향을 주어 특히 속도 특성에 악영향을 미친다.

전해질에 요구되는 다른 중요한 특성은 전기화학적 안정성이다. 즉, 리튬 이차전지는 작동전압이 높기 때문에 양극과 음극의 계면에서 강한 산화, 환원 분위기가 조성 된다. 이 때문에 전해질로서 수용액이 아닌 유기 용매를 이용한다. 용매의 산화, 환원 특성은 분자궤도 함수의 에너지를 계산하여 추측 할 수 있다. 즉, 용매가 전기화학적으로 산화할 때 전자가 채워진 분자궤도 함수 중 가장 높은 에너지 준위를 가진 분자 궤도 함수(HOMO, highest occupied molecular orbital)에서 전자가 방출되므로 HOMO 의 에너지를 계산하면 산화 전위를 계산할 수 있다. 반대로 환원은 비어 있는 분자 궤도 함수 중 가장 낮은 에너지 준위를 가진 궤(LUMO, lowest unoccupied molecular orbital)에 전자를 받아들이므로 LUMO 를 계산하면 환원 전위를 계산할 수 있다. 그러나 실제로는 전해질에 녹아있는 리튬 염의 종류나 전극의 종류에 따라 영향을 받는다.

리튬 금속이나 흑연 음극의 경우 전해질의 전위창 밖에서 작동하기 때문에 전해질의 환원분해가 불가피하다. 이때 전극 표면에서 분해된 전해질의 산물이 피막을 형성하여 추가적인 전해질 분해를 막는 부동태막의 역할을 하며, 리튬 이온의 전달도 가능하여 solid electrolyte interphase(SEI)라 부른다. SEI 는 전지의 성능에 직접적인 영향을 미치는데 이 때문에 리튬 이차전지의 상용화에 큰 역할을 했다. SEI 의 물리, 화학적 특징, 전기화학적 안정성은 전해질의 조성에 영향을 받는다. 따라서 전해질이 갖춰야 할 특성으로 전극 표면에 좋은 SEI 를 만들어 줄 수 있어야 하는 것이 포함된다. 이에 따라 전해질 조성을 제어하여 SEI 를 개선하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

이 밖에도 전해질이 가져야 할 조건으로 넓은 온도 범위에서 물성을 유지하여야 한다. 리튬 이차 전지의 활용 범위가 확대 되면서 점차 중요해지는 특성인데, 특히, 저온에서 충분한 이온 전도도를 확보 할 수 있어야 하며 고온에서 열적으로 안정해야 한다. 또한 전지 내부/외부 단락에 의해 발열 반응이 생길 수 있는데 이때 전해질이 가연성 물질이므로 폭발의 위험이 있다. 따라서 전해질은 발화점이나 인화점이 높아야 한다. 이러한 안정성 측면에서는 이온성 액체와 같은 난연성, 불연성 전해질이 강점을 갖는다. 상용 전지의 경우 그 가격이 중요한 요구 조건 중 하나가 되므로 전해질도 가격이 저렴해야 한다.

2.4. SEI (solid electrolyte interphase)

전해질이 전기화학적으로 안정할 수 있는 전압 범위인 전위창(electrochemical stability window) 밖에서는 전해질이 환원 또는 산화되어 분해된다. 대다수의 음극 물질과 고전압 양극 물질의 표면에서 전해질 분해가 일어난다. 흑연 음극의 경우 첫 번째 충전 시 ethylene carbonate(EC)가 환원되어 부동태막(SEI, solid electrolyte interphase)을 만듦으로써 이후의 전해질 분해를 막을 수 있다. 이때 생성되는 SEI의 특징에 따라 흑연 전극의 전기화학적, 열적 성능이 달라지게 되므로 SEI의 생성 메커니즘과 특징을 알고 이를 제어하는 것이 중요하다. 양극의 경우에도 고전압 양극 물질의 경우 전해질의 산화 분해가 불가피하므로 음극의 SEI와 같은 좋은 피막을 만들어 주는 것이 전지 성능에 큰 영향을 미친다. 이 절에서는 리튬 이차전지의 음극과 양극에 덮이는 피막의 특징에 대해서 설명하려 한다.

2.4.1. 음극 계면

전해질이 음극 표면에서 환원되어 생성된 SEI의 물리, 화학적 특징은 유기 용매, 리튬 염의 종류나 음극 표면의 상태에 따라 다르다.

리튬 금속의 경우 리튬의 표준 환원 전위가 매우 낮으므로 EC, DEC 등 카보네이트 계열의 전해질과 접촉함과 동시에 전해질의 환원 분해가 일어난다. 그 결과 피막이 생성되는데, 이때 생성된 피막의 구조에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), FTIR(Fourier transform infrared), NMR(Nuclear magnetic resonance) spectroscopy 등으로 분석한 결과 LiF, Li₂CO₃, LiOH, Li₂O 등의 무기물과 lithium alkyl carbonate 등의 유기물이 다층 구조를 이루고 있다는 것이 보고되고 있다.

흑연 음극의 반응 전압이 전해질의 전위창에 비해 충분히 낮으므로 흑연의 표면에서도 전해질이 환원되어 SEI가 생성된다. 흑연 음극의 SEI는 흑연의

상용화에 큰 역할을 했는데, 유기 전해액으로 PC 를 적용 했을 때, 리튬 이온을 용매화하고 있던 PC 가 흑연의 층상 구조 내로 같이 삽입되면서 구조를 파괴(박리, exfoliation) 했다. 그러나 EC 를 이용하면 표면에 생성되는 SEI 의 특성이 바뀌면서 박리 현상이 사라지고 리튬 이온만 흑연의 구조 내로 삽입시키는 역할을 하게 되었다. 이때 SEI 가 생성되는 전위는 격자면, basal-to-edge 면의 비율, 전해질의 종류, 온도, 화성 조건에 따라 달라지나, 보통 0.5~1.7 V(vs. Li/Li⁺)에서 SEI 가 생성되기 시작하여 수 사이클을 반복하면서 완전한 기능을 하는 SEI 가 만들어진다.

Si 이나 Sn 같은 합금계 음극이나, 전환 반응을 겪는 금속 산화물의 표면에서의 SEI 도 전지 성능에 중요한 역할을 한다. 특히 이러한 물질들은 충/방전 시 입자의 부피가 크게 변화하므로 이때 파괴되지 않도록 기계적 유연성이 요구된다.

흑연을 비롯한 Si, Sn 등의 SEI 도 리튬 표면에 생기는 SEI 와 같이 유기물과 무기물이 다층 구조로 되어있음을 여러 문헌에서 보고하고 있다. 이때 성분의 차이에 따른 리튬 이온의 이동도를 ⁷Li⁺의 동위원소인 ⁶Li⁺을 이용하여 연구한 논문이 최근 발표 되었다. SEI 가 생성된 전극을 ⁶Li⁺로 만든 리튬 염이 녹아있는 전해질에 넣고, SEI 안에서 ⁶Li⁺의 위치를 TOF-SIMS 로 추적하여 확산 속도를 가능하였다. 그 결과 SEI 바깥쪽의 유기물 층에서의 확산 속도가 안쪽의 무기물에서 보다 빠른 것을 알 수 있었다. 즉, 리튬 이온의 이동도가 유기물 층이 무기물보다 더 높았다.[55, 56]

유기물과 무기물에서의 리튬 이동도 차이뿐만 아니라 SEI 안에서 이들의 비율에 따른 전극의 전기화학적, 열적 성능의 차이를 보고한 문헌도 있다. 이들 문헌에서 유기물이 풍부한 피막이 전지 성능에 더 유리하다고 이야기 하는데 그것은 다음과 같다. (i) 유기물이 풍부한 피막이 활물질 표면을 더 고르게 덮어, 보호막으로서의 역할을 더 잘 할 수 있다.[57-59] (ii) 부피 변화가 큰 음극의 경우 무기물보다 유기물이 풍부한 피막이 기계적으로 유연하여 활물질의 팽창/수축 시 파괴되는

정도가 적다.[3] (iii) 85°C의 고온에 노출 시 무기물이 풍부한 피막이 유기물 위주의 피막보다 더 불리한데, 이는 무기물들이 고온에서 전해액으로 쉽게 녹을 수 있기 때문이다.[21]

2.4.2 양극 계면

음극과 달리 양극 계면에서 생성된 피막에 대한 연구는 턱없이 부족하다. 이것은 지금까지 주로 사용하는 전극이 4 V (vs. Li/Li⁺) 영역에 있었기 때문이기도 하고, 양극의 피막을 연구하기 위한 방법이 많지 않기 때문이기도 하다. 양극의 피막에 대해서는 그 존재 여부부터 SEI와 같은 역할을 할 수 있는지에 대한 것까지 아직 논란이 있지만 최근 고전압 양극의 적용에 대한 요구가 증가하면서 이들의 계면과 좋은 SEI를 만들어 주기 위한 첨가제 등에 대한 연구가 증가하고 있는 추세이다.

양극에서의 전해질 분해는 활물질과 리튬 염의 종류에 따라 크게 달라진다. 즉 LiNiO₂에서와 LiCoO₂에서의 전해질 분해에 따른 기체 발생의 시작 전압이 각각 4.2 V와 4.8 V로 크게 다르고, 용매에 녹아있는 리튬 염에 따라서도 이 전압이 크게 달라지는 것이 보고된 바 있다. 이것은 단순히 EC, DEC, EMC와 같은 유기 용매의 HOMO 값으로 산화 전압을 예측하는 것이 실험 값과 큰 차이를 보일 수 있다는 것을 암시한다.

또한 양극의 피막에서는 LiF가 자주 관찰된다.[60, 61] LiF는 전해액의 물에 의한 리튬 염(LiPF₆)의 가수분해에 의해 생길 수 있고, 또 이 반응의 생성물 중 하나인 HF가 활물질의 Li과 반응하여 만들어낸다고 알려져 있다. 많은 문헌에서 LiF를 양극의 저항 증가의 주된 원인으로 이야기하고 있는데 이와 같이 양극에서도 음극에서와 같이 무기물과 유기물이 혼합되어 피막을 이루고 있으며 이때 LiF와 같은 무기물이 전지의 저항이나 부동태막 형성에 악영향을 미친다고 보고하고 있다.

3. 실험 방법

3.1. 전극의 제작

전극 제작을 위한 활물질로 일본의 Tanaka Chem. Corp. 에서 구입한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 분말을 이용하였다. 이때 전극의 전기 전도도를 확보하기 위한 도전재로써 Super P, 접착을 위한 바인더로 polyvinylidene fluoride(PVdF, Solef 6020)를 첨가하였다. PVdF 를 N-methyl pyrrolidone(NMP, Sigma-Aldrich Co.)에 녹인 후 도전재와 활물질을 정량하여 마노유발에서 혼합, 슬러리를 제조하였다. 본문에서 따로 비율을 언급하지 않은 전극에 대해서는 활물질, 도전재, 바인더의 질량 비율을 94:3:3 으로 통일 하였다. 알루미늄과 파우더를 혼합한 전극의 경우 위와 같은 전극 조성에 Al_2O_3 를 무게비로 1.5 % 더하여 슬러리를 제조하였다. 혼합한 슬러리를 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 도포하여 120°C 에서 20 분간 건조하였다. 이렇게 제조한 극판을 roll-press 를 사용하여 압착함으로써 입자간 접촉을 향상시켰고, 이를 지름 11 mm 의 원형으로 천공하여 120°C 에서 10 시간 진공 건조 후 이용하였다.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 입자에 Al_2O_3 를 코팅하는 과정은 다음과 같다.[11] Aluminum triisopropoxide (Sigma-Aldrich, >98 %) 0.055 g 을 에탄올 200 ml 에 완전히 녹인 후 활물질 3 g 을 천천히 넣는다. 이 용액을 70°C 에서 교반하면 에탄올이 서서히 증발한다. 남은 파우더를 400°C 에서 5 시간 공기 중에서 열처리하면 Al_2O_3 가 코팅된 활물질을 얻을 수 있다.

알루미늄 집전체에 graphene oxide(GO)를 코팅하는 과정은 다음과 같다. 먼저 잘 알려진 GO 합성법인 modified Hummers method 를 이용하였다. [62] Graphite 와 NaNO_3 각 1 g 을 황산(H_2SO_4) 46 ml 에 넣고 얼음 수조에서 30 분 동안 혼합한다. 그리고 과망간산칼륨(KMnO_4) 5 g 을 천천히 넣어주고 이를 50°C 에서 2 시간 혼합한다.

여기에 증류수 100 mL 와 과산화수소(H_2O_2 , 30 %) 8 mL 혼합 용액을 추가로 넣은 후 이를 염산(HCl , 30 %)과 증류수 혼합 용액 (각각 50 mL, 200 mL)으로 여과하면 graphite oxide 를 얻을 수 있다. 이를 증류수 400 mL 에 1mg mL^{-1} 의 농도로 녹여서 120 분 sonication 하면 GO 를 얻을 수 있다. GO 를 알루미늄에 코팅하기 위하여 $75\ \mu\text{g mL}^{-1}$ 의 농도로 에탄올에 분산시켜서 1 mL 를 10 cm X 10 cm 의 알루미늄 호일에 스펀 코팅 하였다. 이때 알루미늄 호일은 500 rpm 으로 회전시켰다. GO 를 코팅한 알루미늄 호일을 집전체로 이용하여 위에서 설명한 것과 동일한 과정을 거쳐 극판을 제조하였다.[63]

전극은 로딩(loading) 양이 $5\ \text{mg} \sim 6\ \text{mg cm}^{-2}$ 가 되도록 하였으나 집전체를 GO 로 코팅한 전극과 그 대조군은 $1\ \text{mg cm}^{-2}$ 로 제한하였다. 이는 전극 내부의 활물질과 도전재간의 접촉 저항의 증가가 전극의 성능에 미치는 영향을 제한하고 집전체와 전극 층 사이의 접촉 저항이 성능에 미치는 영향을 극대화하기 위함이다.

3.2. 전지의 제작

전기화학 실험 위한 전지는 2032-type coin cell 을 사용했다. 이때 기준 전극 (reference electrode)과 반대 전극 (counter electrode)는 리튬 금속 호일을 이용했으며, 분리막 (separator)으로 다공성의 polypropylene(PP)와 polyethylene(PE)가 PP/PE/PP 의 형태로 적층된 것을 사용하였다.

전해질은 ethylene carbonate (EC), diethyl carbonate (DEC), ethyl methyl carbonate (EMC)를 각각의 부피를 3:5:2 의 비율로 혼합한 용액에 리튬 염인 lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)를 1.3 M 녹여서 이용하였다. 전해질에 녹아있는 물의 양은 3~4 ppm 으로 Karl-Fischer 적정법으로 확인하였다. 전지의 제작은 비활성 기체인 Ar 을 채워놓은 드라이 박스 (Model HE-493/Mo-5, Vac. Co.)에서 진행하였다.

이때 전해질이 전극과 분리막에 함침 되는 것을 돕기 위해 조립한 전지를 25°C 에서 24 시간 동안 보관 후 전기화학 분석을 수행하였다.

3.3. 전기화학 분석

전지를 충/방전하는 실험은 WonATech battery cyler(WBCS3000)를 이용하여 수행하였다. 상온(25°C)에서 정전류(constant current, CC) 충/방전 시 12 mA g⁻¹(약 0.1 C-rate)의 전류 밀도를 3.5 ~ 4.9 V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 인가하였다. 고온(60°C)에서 충/방전 실험 시 상온에서 3 회 충/방전을 먼저 해서 전극에 피막을 형성시켜주는 pre-cycling 과정을 거쳤다. Pre-cycling 한 전지를 고온에 1 시간 보관 후 120 mA g⁻¹의 전류 밀도로 상온에서와 동일한 전압범위에서 충/방전 했으나 이때 매 충전 시 4.9 V 에서 전압을 유지해 주는 과정(정전압, constant voltage)을 삽입하였다. 정전압 과정은 전류 밀도가 12 mA g⁻¹ 이하로 내려가면 종료되도록 설정하였다.

Electrochemical quartz crystal microbalance(EQCM)을 이용한 전해질 산화 실험에서는 선형 주사 전압 전류법(linear sweep voltammetry, LSV)을, grapene oxide 를 코팅한 알루미늄의 산화 안정성을 테스트하기 위하여 순환 전압 전류(cyclic voltammetry, CV)법을 활용하였다. 이들 전위 주사실험에서 주사 속도는 0.1 mV s⁻¹ 로 고정하였으며, LSV 와 CV 실험에서 각각 전압 범위는 3 ~ 5.2 V, 3.5 ~ 4.9 V (vs. Li/Li⁺) 로 설정하였다.

3.4. 기기분석

3.4.1. X 선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

특정 에너지의 X 선을 전극에 조사했을 때 방출되는 전자의 에너지를 측정하여 다음과 같이 전자의 결합 에너지를 계산할 수 있다. [64]

$$E_{binding} = E_{photon} - (E_{kinetic} + \phi_s)$$

$E_{binding}$ 은 전자의 결합 에너지, E_{photon} 은 X 선의 에너지, $E_{kinetic}$ 은 방출된 전자의 운동에너지, ϕ_s 는 분광기의 일 함수이다. 같은 원자에서 방출된 전자일 지라도 원자가 본래 어떤 화학결합을 하고 있었느냐에 따라 결합에너지가 변화하는데 이 결합에너지를 분석하면 피막의 화학적 구조를 유추할 수 있다. XPS 로부터 얻은 스펙트럼으로부터 대략적인 정량 분석도 가능하다. 스펙트럼으로부터 얻은 피크의 세기(I)는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$I = n\phi\sigma\varepsilon\eta ATl$$

여기서 n 은 원자의 부피당 입자 수(atoms cm^{-3}), ϕ 는 X 선의 플럭스(photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), σ 는 특정 원자에서의 photoelectric cross-section (cm^2), ε 는 입사하는 X 선과 방출되는 전자 사이의 각도에 의해 결정되는 효율 인자, η 는 광전자 생성 효율(photoelectrons photon^{-1}), A 는 광전자가 방출되는 영역의 넓이, T 는 광전자 검출 효율, l 은 샘플 안에서 광전자의 평균 자유 행로(mean free path) 이다. 변수들 중 특정 원자와 분광기에 대하여 일정한 값을 묶어 S 로 정의하면 다음과 같다.

$$S = \sigma \epsilon \eta A T I$$

따라서 일정한 X 선으로 측정 한다면 다음 식에 의해 피크의 세기 I 는 단위 부피당 입자 수에 비례하게 되어 피크의 세기를 통해 정량 비교가 가능 하다.

$$I = n \phi S$$

그러나 측정하고자 하는 시료 사이에 표면의 거칠기나 전도도 등에 의해 피크의 세기가 영향을 받을 수 있으므로 주의가 필요하다.

한 시료 안에서 원자들간의 농도(C) 비교 또한 가능한데 계산하고자 하는 물질 x 의 농도는 다음과 같은 식으로 계산된다.

$$C_x(\%) = 100 \times \frac{n_x}{\sum n_i} = 100 \times \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}$$

본 실험에서 XPS 는 10^{-10} mbar 이하의 고 진공에서 수행하였다. Al K α (1486.6 eV)를 광원으로 이용했고 이때 조건은 150 W (15 kV, 10 mA)이다. Constant-analyzer-energy mode, pass energy 30 eV, 0.1 eV step 에서 측정했고 X-ray 의 스팟 크기는 400 μm^2 이다. XPS 에서 얻은 실험값은 C 1s 의 hydrocarbon 의 C-H, C-C bond 에 해당하는 peak 을 285 eV 로 보정하는 과정을 거친 후에 분석하였다.

3.4.2 수정 진동자 미세 저울(Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)

백금 전극 위에서 전해질의 산화 분해 시 생기는 피막의 특징을 보기 위하여 수정진동자 미세저울(quartz crystal microbalance, QCM)을 이용하였다. 9 MHz AT-cut

수정 진동자 위에 백금이 증착된 전극을 이용하였고 이때 백금의 직경은 5 mm 이다. Figure 2 에서 보이는 바와 같이 수정진동자의 한쪽 면을 작동 전극으로, 리튬 금속 호일을 반대 전극과 기준 전극으로 이용하여 2 극 반쪽 전지로 구성하였다. 전해질은 1.3 M LiPF₆ in EC/ DEC/EMC (3:2:5 in vol. ratio)를 이용하였다. 전극에 전위를 인가하기 위한 potentiostat 으로 CH instrument, model CHI660b 를, 수정진동자 분석기는 Seoko EG&G Co. Ltd., model QCA 922 를 사용하였다.

전극에 RF(Radio frequency) 전위를 인가하면 압전효과에 의해 고유의 진동수로 진동한다. 이때 공진 주파수는 수정 판의 형상과 특성에 따라 다르고 특히 수정 진동자 표면에 흡착된 물질의 질량과의 상관관계가 Sauerbrey 에 의해 다음의 식으로 유도되었다. [65]

$$\Delta f = -\frac{2f^2}{(\mu \cdot \rho_Q)^{\frac{1}{2}} A} \cdot \Delta m = C \cdot \Delta m$$

여기서 Δf 는 공진주파수의 변화, f 는 공진 주파수, Δm 은 수정진동자의 질량 변화, μ 는 수정진동자의 shear modulus($\mu=2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$), ρ_Q 는 수정진동자의 밀도($\rho_Q=2.648 \text{ g cm}^{-3}$), A 는 수정진동자의 표면적($A=0.196 \text{ cm}^2$)이다.

3.4.3. 기타 기기 및 분석 방법

활물질의 결정구조나 전극의 state of charge(SOC)를 확인하기 위해 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)를 사용하였다. Cu K α radiation source($\lambda= 1.541 \text{ \AA}$)가 장착되어있는 Rigaku 회절분석기를 사용했으며 40 kV, 40 mA 의 전압, 전류 조건에서 측정하였다. 충/방전 후의 전극은 Ar 으로 채운 드라이 박스에서 회수 한 후 잔류

염 등을 제거하기 위해 DEC 로 세척하였다. 그리고 베릴륨(Be) 윈도우에 붙여 밀봉하여 이동 후 측정하였다.

입자의 모양이나 코팅 여부 등을 확인하기 위해 전계방출 주사전자 현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL JSM-6700F)과 에너지 분산형 X 선 측정기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX, JEOL JSM-6700F)를 활용하였고 전극의 단면을 관찰하기 위해 cross-section polisher(JEOL, SM-09010)를 이용하였다. Cross-section polisher 는 Ar 이온 빔을 이용해 단면을 자르는 장비로 본 실험에서는 0.5 W (5 kV, 0.1 mA) 조건에서 수행하였다.

EIS(electrochemical impedance spectroscopy)는 CH instrument 의 model CHI660b 를 이용하여 5 ~ 100 kHz 의 주파수 범위에서 측정하였고 이때 인가해준 교류의 크기는 5 mV 이다. 특정 전압/SOC 에서 1 시간동안 방치하여 평형에 도달한 후 측정을 수행하였다.

활물질로부터 녹은 금속 이온의 농도를 측정하기 위하여 ICP-AES(SHIMADZU, ICPS-1000IV, Japan)를 이용하였다. Coin cell 에서 60°C 충/방전 후 리튬을 회수하여 물에 녹인 후 이 용액을 왕수로 희석하여 금속 이온의 농도를 측정 하였다.

전해질 중 HF 의 농도를 측정하기 위해 전해질을 분취한 후 HF 적정기(Metrohm, 905 Titrand)를 이용하였다. 전해질 0.8 g 을 정량하여 증류수 100 ml 에 용해 시킨 후, 0.01 N NaOH 용액으로 적정하였다. 실험 시간은 10 분 이내에서 완료하였고 2 회 반복하여 측정 시 유사한 값을 얻을 수 있었으므로 염의 가수 분해에 인한 간섭이 거의 없었음을 유추할 수 있었다.

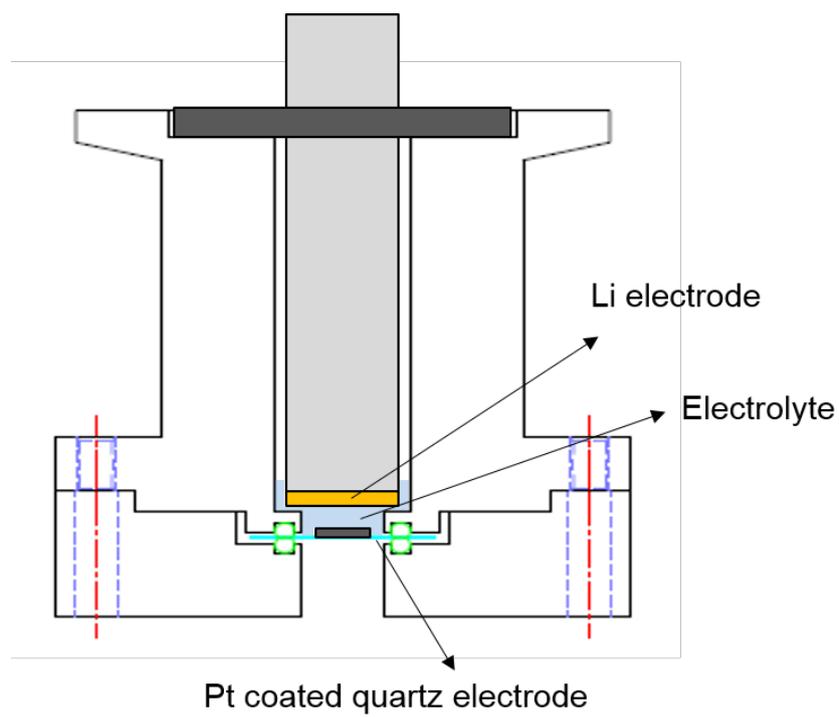


Figure 2. Design of homemade EQCM cell

4. 결과 및 고찰

4.1. 고전압에서 형성된 피막의 조성변화가 전기화학 특성에 미치는 영향

리튬 이온 배터리가 상용화된 이래로 음극 활물질로서의 흑연은 활물질로 사용 가능한 여타의 물질에 비해 점유율 면에서 독보적인 위치를 점하고 있다. 흑연의 여러 장점 중 하나는 작동 전압이 낮다는 것이다. 특히 대부분의 충/방전이 리튬의 표준 환원 전위 대비 0.3 V 이하에서 이루어 진다는 사실은 매우 고무적인데, 이 전압 영역에서는 전해질이 안정적으로 존재할 수 없기 때문이다. 즉, 리튬 이온 배터리에서 사용하는 유기 전해질의 전위 창(electrochemical stability window) 밖에서 전극의 충/방전이 이루어지기 때문에 전극의 표면에서 전해질이 환원 분해된다. 흑연 음극 표면에서 전해질이 지속적으로 분해된다면 리튬과 전자의 양이 제한되어 있는 full cell 은 비가역 반응으로 인해 매 사이클마다 성능의 퇴화가 일어나 이차전지로서의 장점을 잃어버리게 된다.[18] 그러나 특정한 전해액 조성에서는 전해질이 흑연 전극 표면에서 환원 분해되어 부동태막을 만들어 전자의 이동을 차단, 이후의 전해질 환원 분해를 막을 수 있음과 동시에 이러한 부동태막이 리튬 이온을 전달하는 기능을 함으로써 고체 전해질의 역할을 하는 것이 알려져 있다. [21, 66, 67] 이렇게 생긴 부동태막을 solid electrolyte interphase (SEI)라 한다.

Figure 2 는 흑연 음극의 충/방전 프로파일과 쿨롱 효율을 나타낸 것이다. 흑연 음극의 경우 0.8 V (vs. Li/Li⁺)에서 SEI 가 생성되는 것을 Fig. 3a 에서 볼 수 있다. 즉, Fig. 3a 의 전압 용량 곡선의 약 0.8 V (vs. Li/Li⁺) 부근에서 전해질이 환원 분해되는 반응이 전위 평탄면으로 나타나는데 이는 Fig. 3a 에 삽입한 용량 차등 곡선을 통해 분명하게 확인할 수 있다. 한 번 SEI 가 생성 되면 다음 충전 시 전해질 분해를

억제할 수 있으므로 2 번째, 5 번째 충전에서 0.8 V 의 피크, 전해질 분해반응이 일어나지 않는 것을 용량 차등 곡선을 통해 알 수 있다. 비가역 반응인 전해질 분해의 정도에 따라 쿨롱 효율이 변화하는 것이 예상된다. Fig. 3b 에서 그것을 확인할 수 있는데, 첫 번째 충/방전 시 쿨롱 효율은 88.3 %로 다소 낮는데 반하여 전해질 분해가 억제된 두 번째 이후의 사이클에서는 쿨롱 효율이 비약적으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

고전압 양극재인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 Fig 4a 에서 보이는 바와 같이 같이 구동 전압이 4.7 V (vs. Li/Li^+) 이상으로 전해질의 전위 창 밖에서 충/방전이 이루어진다는 점에서 흑연과 유사한 조건에 있다. 그러나 흑연과는 달리 충/방전 함에 따라 전해질 분해가 지속되어 낮은 쿨롱 효율을 보이는데 이 점이 상용화에 가장 큰 걸림돌 중 하나이다. (Fig 4b) 첫 충/방전에서 87.6 %의 낮은 효율을 보이지만 두 번째, 세 번째 사이클에서도 두드러진 효율 증가가 나타나지 않을 뿐 아니라 10 회 충/방전을 거듭하여도 쿨롱 효율이 98 % 이하에 그치는 것을 확인할 수 있다. 이는 충/방전 초기에 전해질 분해에 의한 비가역량이 적지 않음에도 불구하고 그 부산물들이 전극 표면에 부동태막을 형성하지 못했다는 것을 의미한다.

전해질이 산화하여 분해되었을 때의 생성물(피막, gas 등)에 대한 연구는 환원 분해의 생성물 대한 연구에 비해 턱없이 부족하다. 그러나 여러 group 에서 전해질 산화의 주요 반응물이라 예측되는 ethylene carbonate 의 산화 메커니즘을 제시하였고 그것을 Fig. 5 에 나타내었다. D. Aurbach 는 FTIR 을 이용하여 충/방전을 거친 LiNiO_2 전극의 표면에 polycarbonate species 가 생겼다는 것을 관찰하고 EC 라디칼이 polymerization 을 유발하는 Fig. 5b 와 같은 반응을 제안하였다.[68] 이와 유사한 결과를 B. Lucht 도 FTIR-ATR 과 XPS 분석을 이용하여 얻었다고 보고하고 있다.[69] EC 가 분해하여 전극에 피막을 만들어주는 것과 달리 분자량이 작은 물질로 분해되어 피막 형성에 참여하지 못하는 생성물을 만드는 메커니즘을 제시한 보고도

있다. 특히 O. Borodin 은 여러 가지 양자 계산법을 이용하여 유기용매와 음이온 복합체의 산화 전압과 산화 메커니즘을 제시하였는데, 이때 생성물로 CO_2 , CO , acetone, propanal 등을 예측했다.[70-72] 반응 식을 Fig. 5a 에 간단히 표시하였는데, 실험적으로도 이러한 생성물이 존재한다는 것이 증명된 바 있다. [22, 73, 74] 그러나 이러한 연구들은 전해질이 산화 분해되었을 때 나올 수 있는 부산물들을 확인하거나 예측만 하는데 그쳐서 이러한 부산물들이 양극의 전기화학적 거동에 어떻게 영향을 미치는지 설명하기에 한계가 있다.

이번 장에서는 고전압이라는 강한 산화분위기에서 생성된 피막의 화학적 조성을 알아보고 이 조성이 전압에 따라 어떻게 변화해 가는가를 확인해 보았다. 즉, 고전압으로 전압이 올라감에 따라 피막의 무기물이 사라지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상이 백금과 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극에서 전압에 따른 조성의 변화가 유사한 거동을 보였고, 이를 통해 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극이 초기 수 사이클 동안 효율이 증가하는 현상을 설명할 수 있었다. 또한 가설을 확인하기 위하여 Al_2O_3 를 활물질에 코팅하거나 복합 전극에 전극 첨가제로서 소량 사용하여 전기화학 성능이 향상되는 것을 확인하였다.

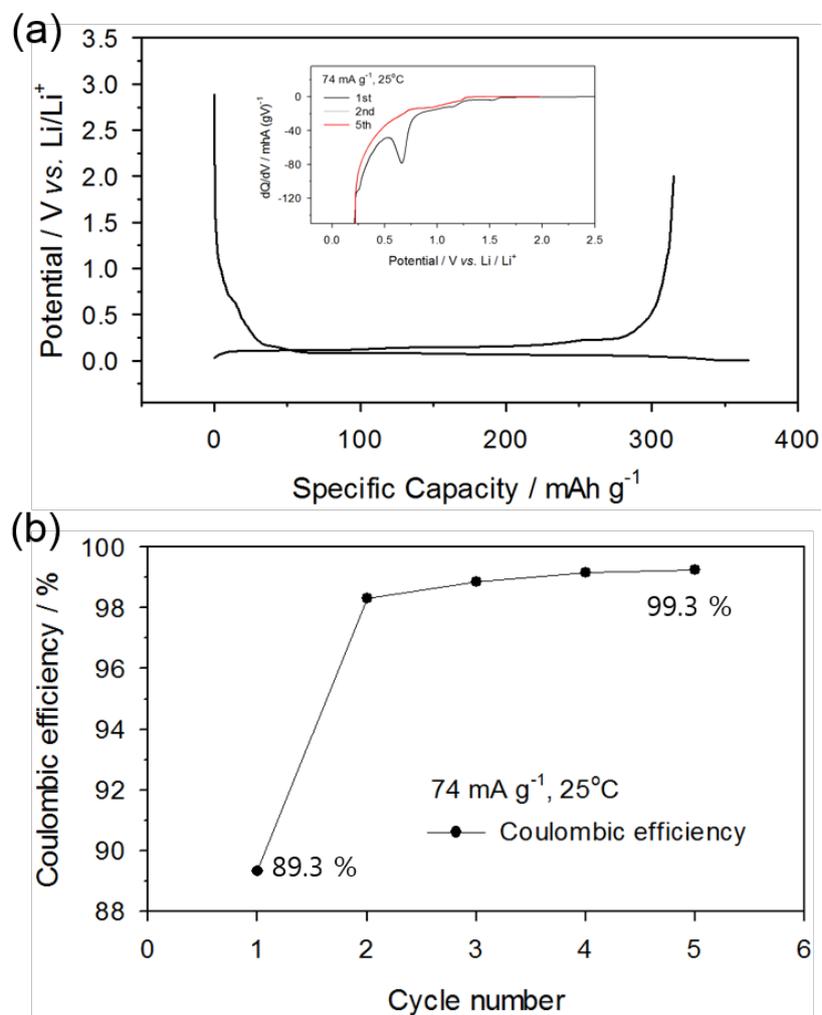


Figure 3. (a); the charge/discharge voltage profile obtained with the graphite/Li cell and its dQ/dV plot for 5 cycles. (b); coulombic efficiency change within 5 cycles. Voltage cutoff = 0.005~2 V. Current density = 74 mA g⁻¹. Temp.=25°C

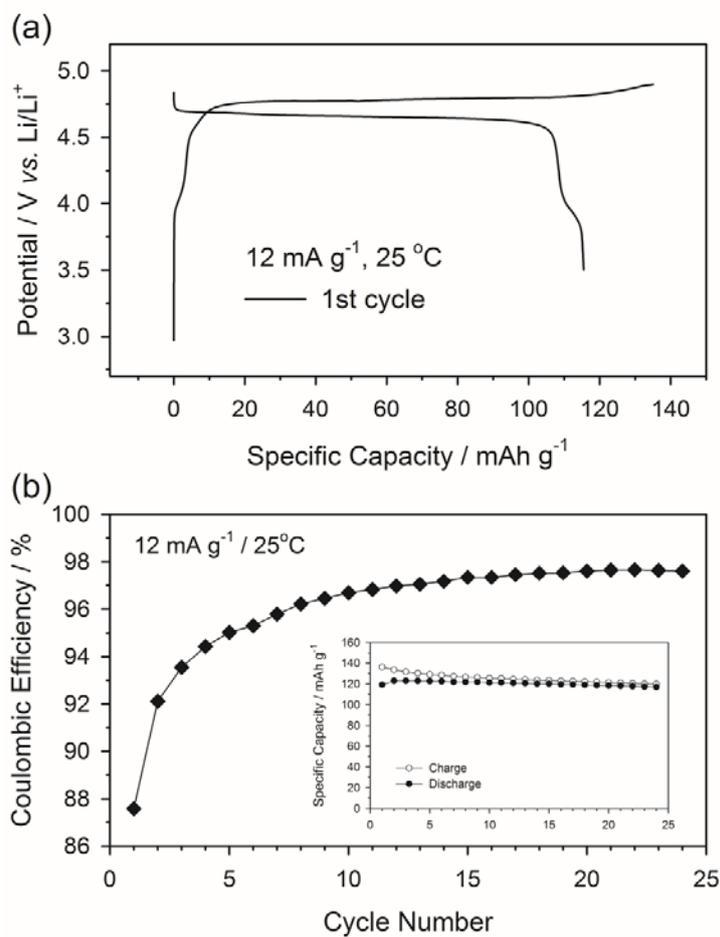


Figure 4. (a); the charge/discharge voltage profile obtained with the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li cell and (b); coulombic efficiency and cycleability within 25 cycles. Voltage cutoff = 3.5~4.9 V. Current density = 12 mA g⁻¹. Temp.=25°C

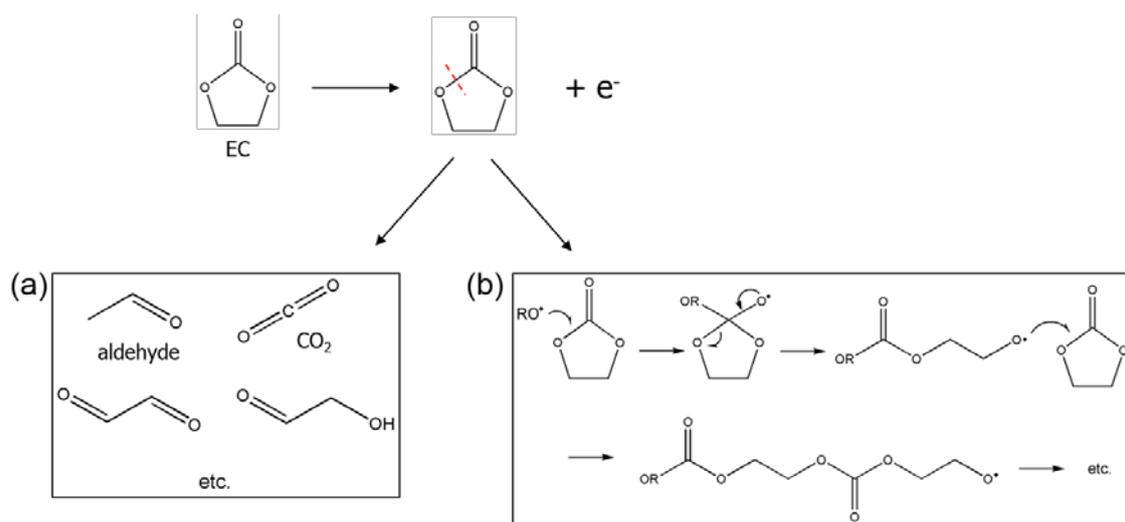


Figure 5. Oxidative decomposition path of EC

4.1.1. 백금 전극에서의 전해질 산화

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 표면에서 전해질이 산화하는 거동과 이 때 생성되는 피막의 화학 조성을 확인하기 전에 기준이 되는 정보를 얻기 위해 백금 전극을 이용하였다. 백금 전극을 이용하면 리튬의 탈리에 의한 전류 간섭이 없을 뿐 아니라 매끄러운 표면에서 실험할 수 있어서 피막에 대하여 더 신뢰성 있는 정보를 얻을 수 있다. 본 실험에서는 백금 전극에 전압을 인가하였을 때 흐르는 산화 전류를 기록함과 동시에 피막의 형성 여부와 속도를 확인하기 위하여 수정진동자 미세저울(Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM, Fig. 2)을 이용하였다. 수정진동자 미세 저울로부터 얻은 정보를 분석할 때 쓰는 식은 다음과 같다.

$$\Delta f = -\frac{2f^2}{(\mu \cdot \rho_Q)^{\frac{1}{2}}A} \cdot \Delta m = C \cdot \Delta m$$

각 변수에 대해서는 3.4.2 절에서 설명했는데 본 실험에서는 Δm 이외의 값들은 모두 일정하므로 상수(C)로 취급하면 $C = -935.6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ 로, 이는 $1 \mu\text{g}$ 의 질량의 피막이 덮이면 935.6 Hz 의 진동수 변화가 있음을 의미한다.

EQCM 으로부터 얻은 결과를 figure 6 에 도시했다. 백금의 전위를 개방 회로 전압(Open circuit voltage, OCV)에서 $5.2 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 까지 0.1 mV s^{-1} 의 속도로 주사하였다. 이때 흐르는 전류는 전해질이 전기화학적으로 산화 되고 있음을 반영하고 있고 그래프로부터 전해질의 산화 분해가 $4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 에서 시작됨을 알 수 있다. QCM 으로부터 얻은 전극의 질량 또한 이때부터 증가하기 시작하는 것을 볼 수 있다. 이로부터 전해질의 산화물이 백금 전극에 침전하여 피막을 만들었음을 유추할 수 있다. 특이한 점은 전극의 질량이 증가하는 속도가 $4.7 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 이상에서 완화되는데 반해 전해질의 분해 반응은 더욱 많이 일어난다는 것이다. 즉,

4.7 V (vs. Li/Li⁺) 이상에서 피막이 덮이는 반응이 둔화된다는 뜻인데 만약 전해질 분해가 억제되었기 때문이라면 산화 전류의 양도 같이 줄어들어야만 한다. 그런데 피막의 생성반응만 적어질 뿐 산화 전류가 커진다는 것은 (i) 생성되었던 피막이 부동태막으로써 작동하지 못한다는 것과 (ii) 전해질의 산화는 더 많이 일어나는데 그 산화물이 전극 표면에 피막으로 증착되지 않는다는 것을 의미한다. 후자의 경우 앞서 설명한 EC 의 두 가지 분해 메커니즘과 기존 연구들의 내용을 종합해 볼 때 4.7 V 이상의 고전압일수록 분자량이 작은 물질의 생성물이 더 많이 생겼기 때문이라 추측할 수 있다. 전압이 낮은 경우 전자를 잃은 일부 EC 라디칼이 주변의 EC 분자와 중합하여 피막을 만들 기회가 충분한데 반해 더 높은 전압에서는 전극 표면의 대부분의 EC 가 전자를 잃고 더 작고 안정한, 분자량이 작은 물질로 깨질 가능성이 더 높을 것이다. 이렇게 해서 생긴 CO₂, aldehyde 등은 피막을 형성하는데 참여하지 않고 전해질에 녹거나 기체상태로 존재하게 된다.

4.7 V 이하에서 백금 표면에 덮인 피막이 전해질의 산화분해를 억제하지 못하는 이유를 알아보기 위해 특정 전압에서 피막의 화학 조성을 XPS 를 통해 확인해 보았다. 백금에서 4.2, 4.7, 4.9 V 에서 만들어진 피막의 표면의 조성을 figure 7 에 나타내었다. EQCM 으로부터 4.2 V 는 피막이 생기기 시작하는 단계, 4.7, 4.9 V 는 어느 정도 피막이 덮이고 나서 피막 생성이 둔화되는 단계라 할 수 있다. 이때 조성상의 큰 변화는 먼저 Li 과 F 이 4.2 V 에서의 피막에는 각각 10.2 %, 17.6 %씩 존재하는데 반해 4.7 V 에서는 Li 은 완전히 사라지고 F 이 8.3 %만 남아있다는 것이다. 4.9 V 에서도 4.7 V 의 조성과 거의 유사하다. 또한 4.2 V 에서 Li 과 F 가 고전압에서 대부분 사라지면서 백금의 비율이 10 % 이상 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 표면의 약 30 %를 차지하고 있던 Li 과 F 을 포함하는 화합물이 사라지면서 백금 전극의 표면이 노출되었다는 것을 유추할 수 있다. 이때 사라지는 화합물이 무엇인지 확인하기 위해 F 1s 스펙트럼을 figure 8 에서 분석해 보았다.

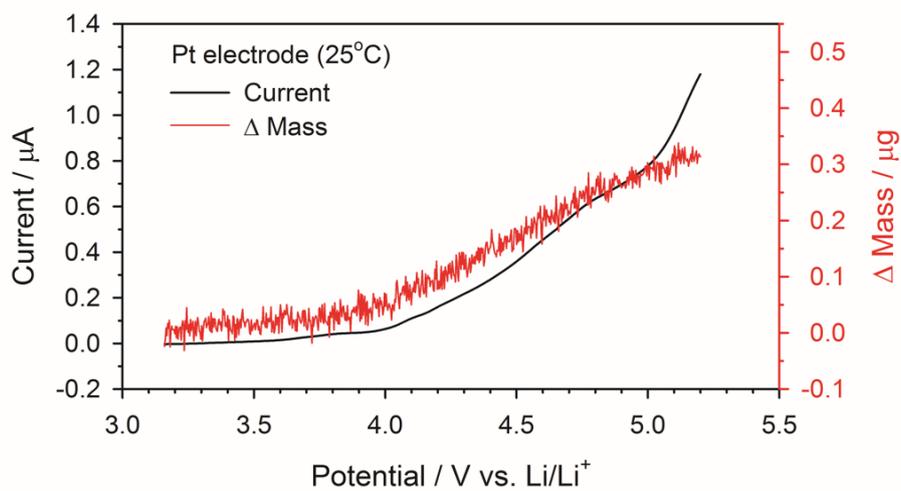


Figure 6. Current and mass change of Pt electrode during linear sweep voltammetry. The potential of Pt electrode was swept from OCV to 5.2 V (vs. Li/Li⁺).

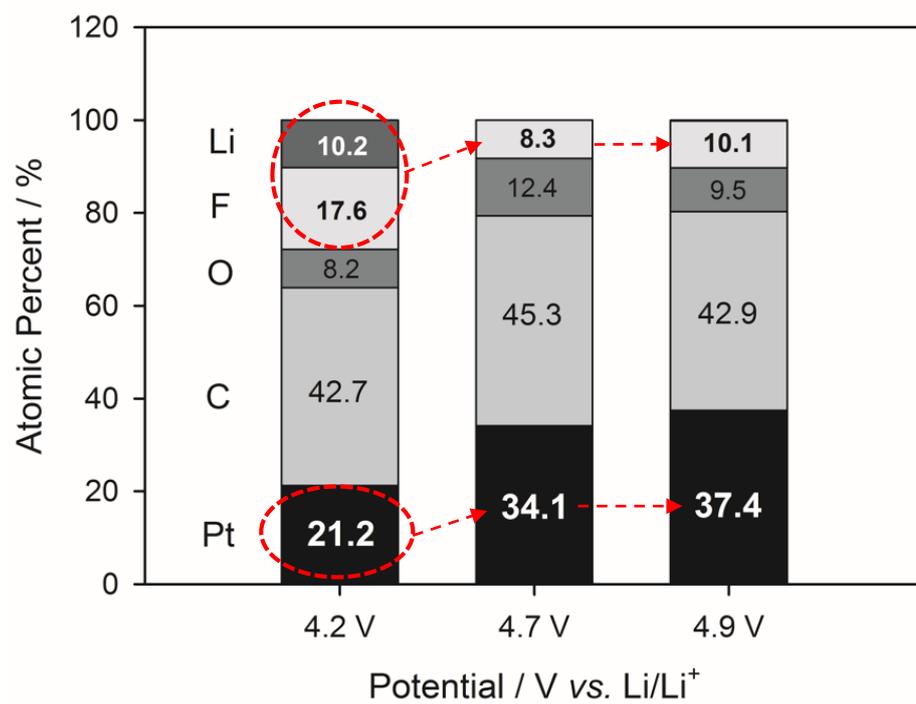


Figure 7. Compositional change of deposited film on Pt electrode.

Figure 8a 는 각 전압에서 백금에 덮인 피막의 F 1s 스펙트럼이다. 여기서 686.5 eV 에 위치한 피크는 리튬 염의 분해 생성물인 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, 687 eV 는 Pt 와 F 의 결합, 688 eV 는 잔여물로 남은 리튬 염(LiPF_6) 또는 $\text{PF}_x(\text{OH})_y$ 로 해석하였다.[36, 53] 스펙트럼으로부터 686.5 eV 의 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 피크가 전압이 올라가면서 크게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상이 백금 전극에 국한되는 것인지, 전위를 높이면 보편적으로 일어나는 현상인지 확인하기 위해 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에서도 같은 방법으로 실험해 보았다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극은 활물질 입자 소량을 금 호일에 유압 프레스로 압착하여 준비했다. 이렇게 제조한 전극에는 도전재와 바인더가 없기 때문에 XPS 분석이 용이하다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극 세 개에 12 mA g^{-1} 의 전류를 인가하여 각각 4.2, 4.7, 4.9 V(vs. Li/Li^+)까지 충전 후 활물질 표면에 덮인 피막을 XPS 로 분석하여 figure 8b 에 나타내었다. 이때도 백금전극과 유사한 현상이 나타났는데, 전극 표면에 생긴 LiF 와 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, 즉 F 과 Li 을 포함하는 무기물이 전압이 올라가면서 사라지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 피막의 최상층에서만 일어나는 변화가 아니라 피막 두께 전반에 걸친 변화임을 확인 했는데, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극에서의 피막의 조성 변화는 이 전극의 쿨롱 효율 변화와 관련 지어 다음 절에서 자세히 논의해보려 한다.

백금 전극과 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극에서의 실험으로부터 피막을 구성하는 성분 중 LiF 나 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 와 같은 Li 과 F 을 포함하는 무기물이 고전압에서 사라지는 것을 알 수 있었다. 사라지는 원인은 고전압에서의 산화 분해와 전해질로의 용해 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 그러나 LiF 나 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 와 같은 무기물은 전기화학적으로 안정하여 산화 분해되기 어렵다. 따라서 전해질로 용해되는 반응일 가능성이 높다. 그런데 4.2 V 에서는 용해되지 않은 채 전극 표면에 존재하다가 4.7 V 이상에서 용해되기 위해서는 가설이 필요하다. 즉 4.2 V 에서는 없거나 충분치 않다가 전해질의 산화 분해 결과 고전압(4.7 V)에서야 비로소 충분히 생성되어 전극의 표면에 있는 무기물을 녹여낼 수 물질의 존재를 가정해야 한다.

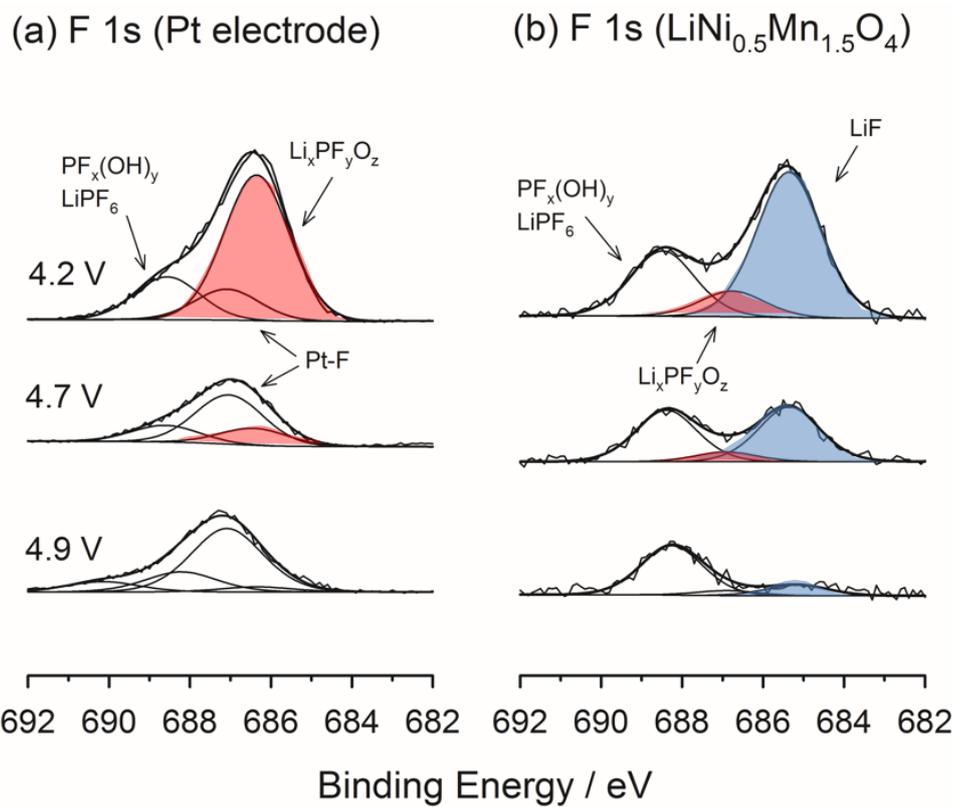
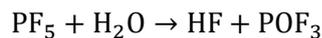
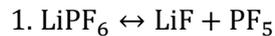


Figure 8. XPS (F 1s) spectra obtained from (a) Pt and (b) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode at specified potential.

이와 같은 가정에 비교적 잘 맞는 물질이 불산(hydrofluoric acid, HF)이다. HF 는 이미 잘 알려진 전해질 산화 분해 생성물로서 LiCoO₂ 나 LiMn₂O₄ 등 거의 대부분의 양극 물질을 퇴화 시키는 주범으로 지목되는 물질이다. 특히 LiMn₂O₄ 의 경우 HF 가 활물질을 녹이고 녹은 금속 이온이 음극에 금속 형태로 전착되어 음극의 퇴화를 가속시키거나 LiMn₂O₄ 표면에 다시 MnF₂ 로 침전하여 저항을 증가시키는 요인으로 보고되고 있다.[19, 20, 75] 또한 HF 는 LiF 를 잘 녹이는 용매이다. 즉, 12°C 에서 HF 100 g 당 10 g 의 LiF 를 녹일 수 있다는 것이 실험적으로 알려져 있다.[76] 따라서 백금 전극의 전압을 올릴 때 전해질이 분해되면서 HF 생성이 동반 된다면 피막에서 무기물(LiF, Li_xPF_yO_z)이 녹을 수 있는 환경이 만들어 질 것이다.

HF 의 생성 메커니즘은 크게 두 가지로 알려져 있는데 첫 번째는 전해질에 존재하는 리튬 염(LiPF₆)과 불순물인 H₂O 과의 반응에 의한 것과 두 번째는 EC 나 DEC 등 유기 용매와 PF₆⁻¹ 음이온의 착물(complex)이 산화하여 생성되는 것이다. 이 둘을 식으로 표현하면 다음과 같다.



전자는 가수분해로서 전자의 전달 반응이 없는 화학 반응, 즉 전압에 독립적인 반응이고 후자는 전자 전달 반응이 있는, 전압에 의존하는 전기 화학 반응이다. 따라서 후자가 전압에 따른 피막의 조성 변화와 부합하는 반응이라 볼 수 있다. 특히 이 반응의 경우 EC, DEC 같은 용매는 열역학적인 산화 전압이 약 6 V(vs. Li/Li⁺)이상으로 상당히 높지만 만약 PF₆⁻¹ 와 착물(complex)을 이룬다면 각각이 따로

있을 때보다 쉽게 산화하여 산화 전압이 4.5~5 V(vs. Li/Li⁺)로 떨어진다고 보고하고 있다.[70] 그러나 이러한 보고는 양자 역학을 이용한 계산 결과에 기반한 것이므로 실험적으로 확인하는 것이 필요하다. 이를 위해 비이커 삼극 셀을 구성하여 각각 OCV, 4.2 V, 4.9 V 에서 10 시간 동안 보관한 후 전해질을 회수하여 HF 의 농도를 측정하였다. 그 결과 OCV 에서 72 ppm, 4.2 V 에서 140 ppm, 4.9 V 는 187 ppm 으로 HF 의 농도가 전압에 대하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 고전압에서 전해질이 분해될 때 분해 산물로 HF 가 생성된다는 것을 알 수 있었다. 이때 HF 농도를 NaOH 용액으로 적정하여 측정하였으므로 (i) 전해질에 존재하는 HF 가 모두 해리되어야 한다는 것과 (ii) H⁺가 모두 HF 에 기인한 것이라는 가정이 필요하다. 두 가정 모두 직접 확인하기 어려운 점이 있으나, 세 시료에 대하여 HF 해리 정도가 거의 유사할 것이라는 점과 전해질의 구성 성분에 비추어 보아 강산으로서 작용할 수 있는 산이 HF 가 유력하다는 점에 비추어 보았을 때 본 실험에서의 가정이 타당하다 볼 수 있다.

HF 의 생성 여부 확인과 함께 HF 가 피막의 무기물을 녹이고 활물질, 집전체 등을 공격하는 메커니즘에 대한 고찰이 필요하다. 다른 할로젠 족 음이온을 포함한 산(HX, X=Cl, Br, I)과 달리 HF 는 약산으로 알려져 있다. 즉, HF 는 수용액상에서 잘 해리가 되지 않는다고 알려져 있는데(HF 의 pKa = 3.2, HCl, HBr, HI 는 각각 -7.0, -9.5, -10) 이것이 어떻게 피막의 무기물을 녹일 수 있는지에 대해 논의할 필요가 있다.[77]

물은 수용액 상에서 HF 가 약산인 것은 수소와 불소 이온간의 결합이 강하여 물속에서 잘 해리 되지 않기 때문이라는 것이 고전적인 설명이다. 그러나 이것은 정확한 설명이 아님이 IR(Infrared spectroscopy) 연구를 통해 밝혀졌다.[77, 78] 엄밀히 말하면 HF 는 거의 대부분 해리되지만 F⁻ 음이온이 안정하지 못하여 H₃O⁺(hydronium

ion)와 수소 결합을 함으로써 hydronium ion 의 activity 를 낮추어 약산처럼 작용하게 한다는 것이 정확한 설명이다.

반면에 HF 의 농도가 높아지면 강산으로 작용한다. HF 의 농도가 충분히 높으면 F가 주변의 HF 와 수소 결합하여 HF₂를 이루면서 HF 의 해리도가 높아진다. 즉 HF 의 해리도를 결정하는 것 중 중요한 인자가 F가 안정하게 존재할 수 있는지의 여부임을 알 수 있다. 이러한 특징으로 인해 HF 는 수용액에서의 농도에 비례하여 산의 세기가 강해지지 않고 그보다 더 급격하게 산도가 증가하는 양상을 보인다.[77, 79]

100 %의 HF 용액(liquid HF)에서 HF 는 자동 이온화(auto ionization, self-ionization)을 거쳐 H₂F⁺와 HF₂⁻로 이온화 된다. 이때 H₂F⁺는 H₂O 와 같은 구조로서 극성을 갖는다. HF 의 자동 이온화 현상과 더불어 높은 유전 상수(83.6, 물은 78.5)는 HF 가 좋은 용매의 역할을 할 수 있는 원인이 된다. 즉, 이러한 성질들로 인해 여러 가지 염들을 녹일 수 있는 용매로서 화학 실험실에서 물과 함께 널리 이용되고 있다. 특히 무기 염을 녹일 수 있는 용매로서 물보다 더 유용하게 쓰이는데, 산화수가 낮은 금속의 불소 화합물을 상당히 잘 녹이는 것으로 알려져 있다. 12°C 에서 100 g 의 liquid HF 에 녹을 수 있는 불소 화합물의 양은 CsF, BaF₂, AlF₃ 에 대하여 각각 199 g, 5.6 g, 0.002 g 으로 금속 이온의 산화수가 커짐에 따라 줄어든다. 이때 LiF 도 HF 용액에 10.3 g 이 녹을 수 있다고 보고되었다.[77, 79, 80]

HF 의 이러한 성질을 바탕으로 전극 표면에서 HF 의 영향을 추측해 보면 다음과 같다. 앞선 실험에서 보였듯이 전해질의 산화 분해는 HF 의 생성을 동반한다. 그런데 전해질의 분해가 전극과 전해질의 계면에서 일어나므로 전극에 근접한 표면에서 HF 의 농도가 상대적으로 짙을 것임을 예상할 수 있다. 전압이 높아짐에 따라 전해질의 산화가 많이 일어나므로 이때 전극의 표면에는 HF 의 농도가 상당히 높을 수 있다. 이러한 환경에서는 피막의 무기물이 HF 에 의해 쉽게 녹을 것이라 예상할 수 있다. 만약 양극에서 생성된 HF 가 전해질로 확산되어 음극에

도달한다면 양극에서와 다른 역할을 할 것이 예상된다. 음극의 표면에서는 양극과 달리 HF의 농도가 높지 않기 때문에 무기물을 해리시키지는 못할 것이다. 오히려 음극 피막의 Li_2CO_3 , LiOH , Li_2O 와 반응하여 LiF 를 생성시킬 가능성이 크다. 이와 일치하는 결과를 문헌을 통해 확인할 수 있는데, 전해질에 포함된 HF의 유무에 따라 리튬 금속 표면에 생긴 SEI에 Li_2CO_3 , LiOH , Li_2O , LiF 의 양이 위에 언급한 바와 같이 달라진다는 것을 보고하고 있다.[81]

백금 전극에서 전해질의 산화 분해에 의한 피막 형성과 전압에 따른 피막의 조성의 변화를 종합하면 다음과 같다. 백금 전극의 전압이 4.0 V 이상 올라가게 되면 전해질의 분해가 일어나고 전극 표면에 피막이 형성된다.(Fig. 6) 이때 생기는 피막은 유기 용매의 분해 산물인 유기물(polymeric phase)과 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 와 같은 무기물을 포함한다.(Fig. 7) 이때 전압을 더 올리면 전해질이 산화 분해되면서 HF가 만들어지고 이 HF는 피막의 무기물을 녹여낸다.(Fig. 8) 피막의 일부가 녹으면서 백금 전극이 새로 노출되어 전해질이 계속 분해된다. 그러나 고전압에서 전해질 분해 시 분자량이 작은 물질로 깨지는 반응이 우세하여 피막이 더 성장하지 못하고 전해질이 지속적으로 분해되게 된다.(Fig. 6) 이러한 일련의 과정을 figure 9에 그림으로 묘사했다.

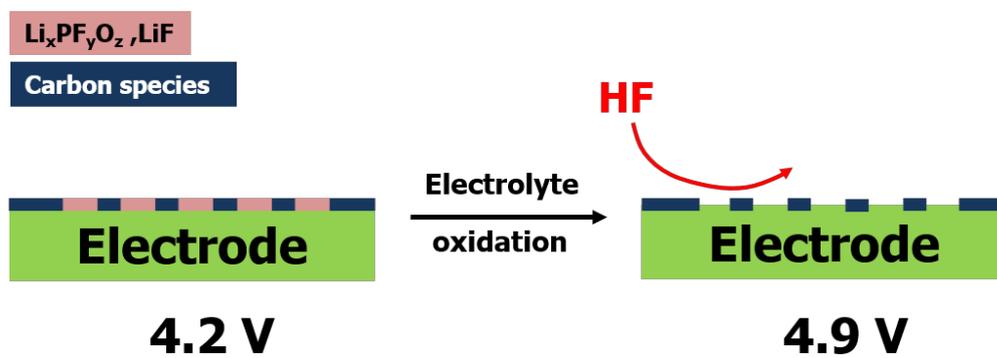


Figure 9. Schematic illustration of surface film evolution during anodic polarization of Pt electrode. Electrolyte should be decomposed on newly exposed surface at 4.9 V.

4.1.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극에서의 피막 조성 변화가 쿨롱 효율에 미치는 영향

백금 전극에서 얻은 결과를 토대로 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 활물질 표면에 생긴 피막의 조성을 확인하고 전압, 사이클에 따른 조성의 변화와 쿨롱 효율의 관계에 대하여 알아보았다. 활물질로 사용한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 FE-SEM 이미지와 XRD 패턴을 figure 10 에 나타내었다. FE-SEM 이미지 상에서 보았을 때 1~5 mm 크기의 입자들이 혼재하고 있는 것을 볼 수 있었다. XRD 패턴에서 활물질의 높은 결정성과 순도를 확인할 수 있었다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 망간 이온의 산화수가 4 가로 존재하면서 니켈이 2 가와 4 가 사이에서 산화/환원 하지만, 합성 조건에 따라 망간의 산화수가 3 가인 것이 소량 섞일 수 있다. 리튬 이온 배터리의 양극으로서 Mn^{3+} 가 소량 섞여있는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 가 더 유리한데, 이는 Mn^{3+} , Mn^{4+} 가 같이 존재하면 활물질의 전기 전도도가 향상되어 전극의 사이클 성능과 속도 특성이 향상되기 때문이다.[50, 51] Mn^{3+} 를 포함하는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 그렇지 않은 것과 다른 공간군 (space group)에 속해있는데 Mn^{4+} 만 존재하는 것은 $\text{P4}_3\text{32}$, 그렇지 않은 것은 Fd3m 으로 이 둘은 XRD 패턴으로도 구별이 가능하다.[50] 그러나 XRD 패턴으로는 그 차이가 크지 않아 전기화학적으로 구별하는 것이 더 수월한데, 즉, Mn^{3+} 를 포함하는 것은 전압 용량 곡선에서 4 V 영역에서 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 의 산화/환원 반응에 의한 전위 평탄면이 나타난다.(fig. 4a) 본 실험에서는 Mn^{3+} 가 소량 존재하는 활물질을 이용하였다.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 표면에서 전해질의 산화 분해, 피막 생성을 확인하기 위해 XPS 를 이용하였다. Figure 11 은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극을 첫 충전 시 4.2, 4.7, 4.9 V 에서 회수하여 XPS 의 C 1s 와 F 1s 스펙트럼을 분석한 것이다. 피막 분석을 위해 사용한 전극은 도전재나 바인더가 없으므로 XPS 로 얻은 모든 정보는 활물질 표면에 덮인 피막에 대한 것임을 알 수 있다. Figure 11a 의 C 1s 스펙트럼은 285 eV 의 C - C 또는 C - H 결합, 286.5 eV 에서 C - O, 287.8 eV 에서 C=O, O - C - O, 289 eV 에서 O - C=O, 291 eV 는 Li_2CO_3 로 피팅 하였다.[53] C 1s 스펙트럼은 전압에 따른 차이

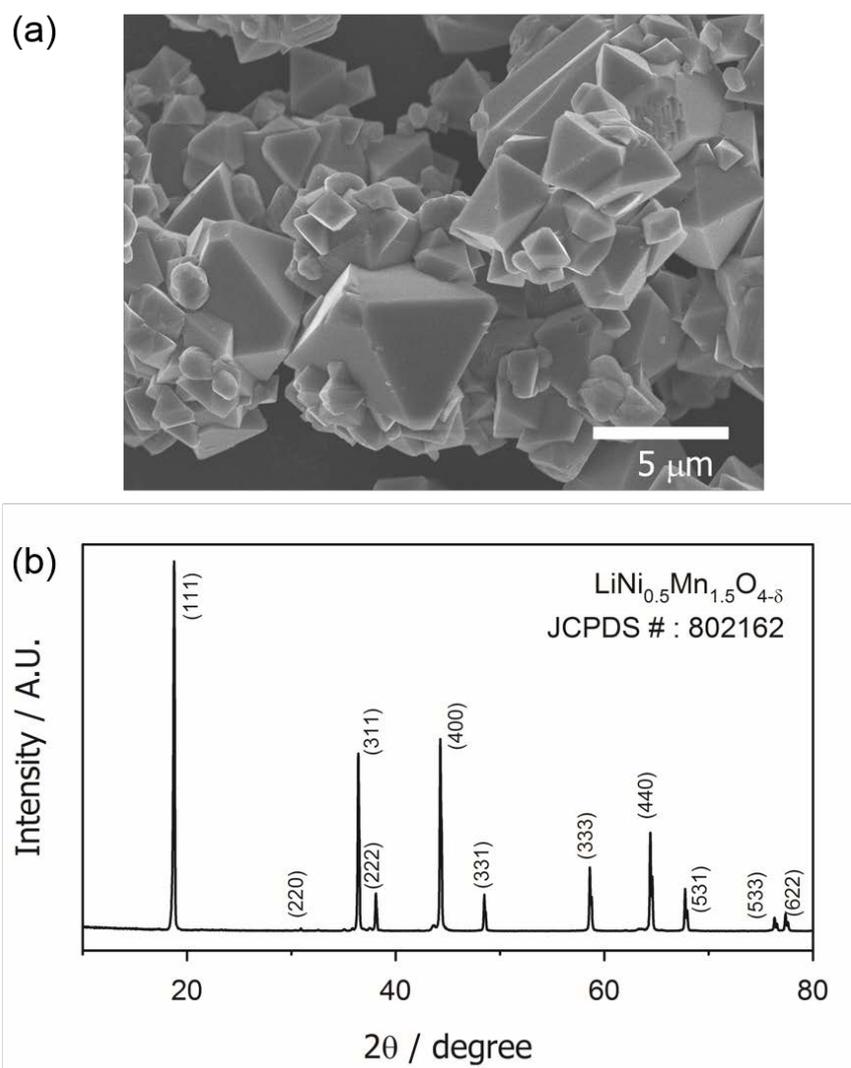


Figure 10. FE-SEM image and XRD pattern for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles

가 크지 않지만 4.9 V 에서 C=O/O-C-O 와 Li_2CO_3 가 약간 늘어난 것을 확인할 수 있다. Figure 11b 의 F 1s 스펙트럼은 685 eV, 686.5 eV, 688 eV 세 개의 피크로 나누어서 분석 했는데 각각 LiF, $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, $\text{PF}_x(\text{OH})_y/\text{LiPF}_6$ 이다.[53] 여기서는 C 1s 스펙트럼과 달리 전압에 따른 극명한 차이를 확인 할 수 있다. 전압이 높아짐에 따라 F 를 포함하는 화합물의 양이 점점 줄어드는 것을 볼 수 있는데 이 현상은 백금 전극에서 얻었던 결과에 대응하여 생각해 보면 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극에서도 전해질 산화 결과 생성된 HF 가 피막의 LiF, $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 를 녹여내는 것이라 추측 할 수 있다. 단지, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 표면에서는 백금 전극에서 없었던 LiF 가 많이 생성됨을 알 수 있는데 이것에 대한 고찰은 조금 뒤에 하려고 한다.

LiF, $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 의 피크가 전압이 올라감에 따라 점점 작아지는 것이 피막의 최상층에서만 유효한 것인지 피막 전반에 걸친 현상인지 확인하기 위해 depth-profiling 분석을 수행하였다. 이를 위해 각 해당 전압까지 충전한 전극을 Ar-ion beam 으로 특정한 시간 동안 에칭한 후 각각의 에칭 레벨에서 XPS 측정을 수행하였다. Figure 12 에 피막에 존재하는 C 와 F 의 함량을 에칭 시간에 따라 도시하였다. Figure 12 로부터 두 가지 특징을 알 수 있다. 먼저 4.2 V 까지 충전 했을 때 피막 중 F 의 함량이 전극의 최 외곽에서 10 %이고, 이중 6 %는 LiF, 나머지 4 %는 $\text{PF}_x(\text{OH})_y$ 나 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 였다. 그러나 에칭 시간을 길게 했을 때 피막의 안쪽에서는 LiF 가 F(7%)의 대부분을 차지하고 있다. Figure 12a 에 나타낸 4.2 V 에서의 F 1s 스펙트럼에서 피막의 상층에는 LiF 와 $\text{PF}_x(\text{OH})_y$, $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 가 함께 존재하지만 피막의 안쪽에는 LiF 가 F-화합물의 대부분을 차지하고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 전극을 4.2 V 로 충전하는 초기에 LiF 가 생기고 나머지 F-화합물들은 그 이후에 생긴다는 것을 의미한다. 피막의 안쪽에 있는 F-화합물들의 대부분이 LiF 라는 조성상의 특징은 4.7, 4.9 V 에서도 확인 할 수 있다.(Fig. 12b, 12c) Figure 12 로부터 얻을 수 있는 두 번째 정보는 LiF 의 농도가 전압이 높아질수록 작아진다

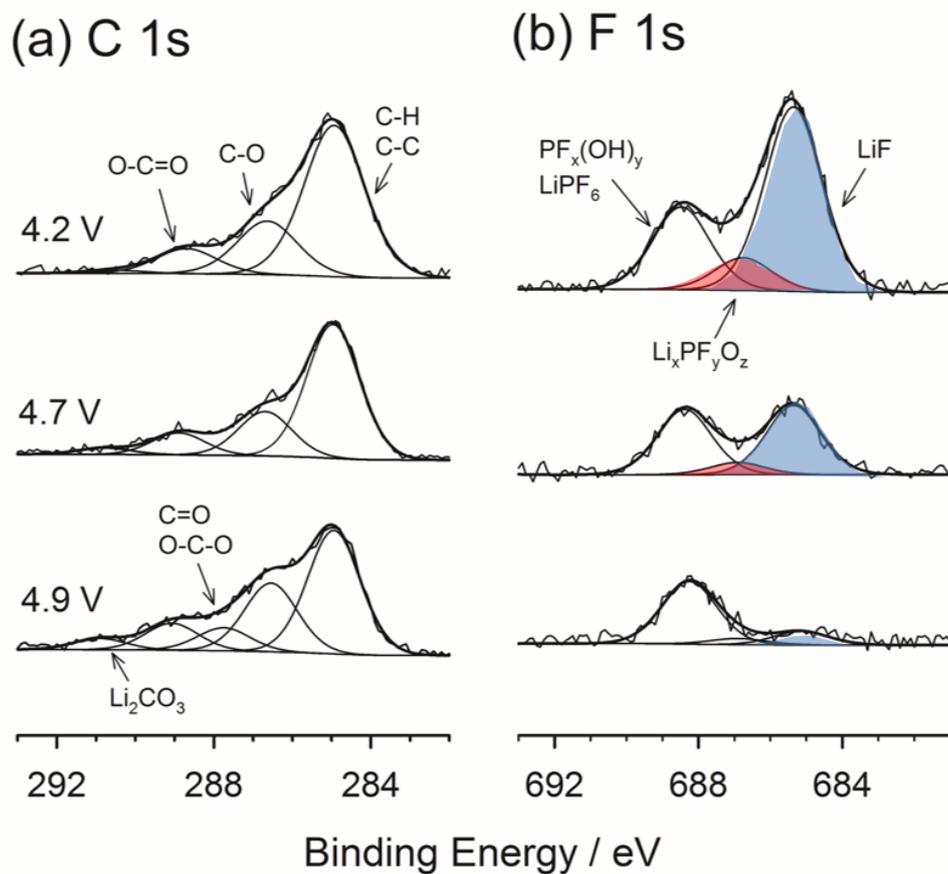


Figure 11. The C 1s and F 1s XPS spectra obtained from the charged (delithiated) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes in the 1st cycle. The electrodes were prepared by embedding the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powder onto gold foil to eliminate the spectroscopic interferences coming from carbon additive and polymeric binder.

는 것이다. 즉, 4.2 V 에서 6~7 % 였던 LiF 농도가 4.7 V 에서 2~3%로 줄어들고, 4.9 V 에서 0.1~1.1 %까지 작아지는 것을 확인할 수 있었다. Figure 13 에 나타난 F 1s 스펙트럼에서도 피크의 세기가 전압이 높아짐에 따라 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그 결과 4.9 V 에서 F 에 비해 C 의 농도가 훨씬 높아지게 되었다. Figure 12, 13 를 종합해 볼 때 첫 번째 충전 시 전압을 높일수록 LiF 가 사라지는 현상이 피막의 최 외곽부터 안쪽에 걸쳐 일어나는 현상이라는 것을 알 수 있다.

첫 충전 시 LiF 가 생성되었다 사라지는 현상을 이후의 사이클에서도 확인 해 보았다. Figure 14 는 LiF 와 C-화합물의 농도를 3 번째, 10 번째 사이클에서 나타난 것이다. 각 사이클의 특정 전압에서 40 초 에칭해서 얻은 정보를 이용했다. 첫 번째 충전 시 4.2 V 에서 LiF 의 농도는 7.8 %임에 반해 4.9 V 까지 충전했을 때 1.1 %로 줄어들었음을 확인 할 수 있고 이는 Fig. 12 로부터 확인한 결과이다. 이후의 사이클에서도 흥미로운 결과를 확인할 수 있는데 세 번째 충전 시 4.2 V 에서 4.9 V 로 전압을 높일 때 7.6 %에서 1.1 %로 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 첫 번째 충전 시 LiF 가 사라지더라도 다음 사이클에 초기에 다시 생성됨을 암시한다. Figure 14 으로부터 알 수 있는 또 다른 점은 LiF 가 첫 번째, 세 번째, 열 번째 사이클에서 충전 초기와 말단에 농도 변화가 반복적으로 나타나면서 이와 함께 LiF 의 전반적인 농도가 줄어든다는 것이다. 특히 10 번째 사이클에서 LiF 농도가 2 % 이하인 것을 볼 수 있다. 이에 대한 스펙트럼을 figure 15 에 나타내었다. 모두 40 초 동안 에칭한 후의 스펙트럼으로, figure 14 에서 농도 비교를 통해 설명한 LiF 양의 변화와 그 절대량의 변화가 같음을 알 수 있다. 이와 동시에 C-화합물의 농도가 커지는데 첫 번째 사이클에서 7~8 %, 세 번째는 22~27 %, 열 번째에 35~54%로 사이클이 진행됨에 따라 점차 증가했다. 이를 확실히 하기 위해 열 번째 사이클에서의 피막의 농도를 Figure 16 에 나타내었다. Figure 12a 와 비교했을 때 4.2 V 임에도 불구하고 열 번째 사이클에서는 C-화합물, 즉 유기물의 농도가 훨씬 많아

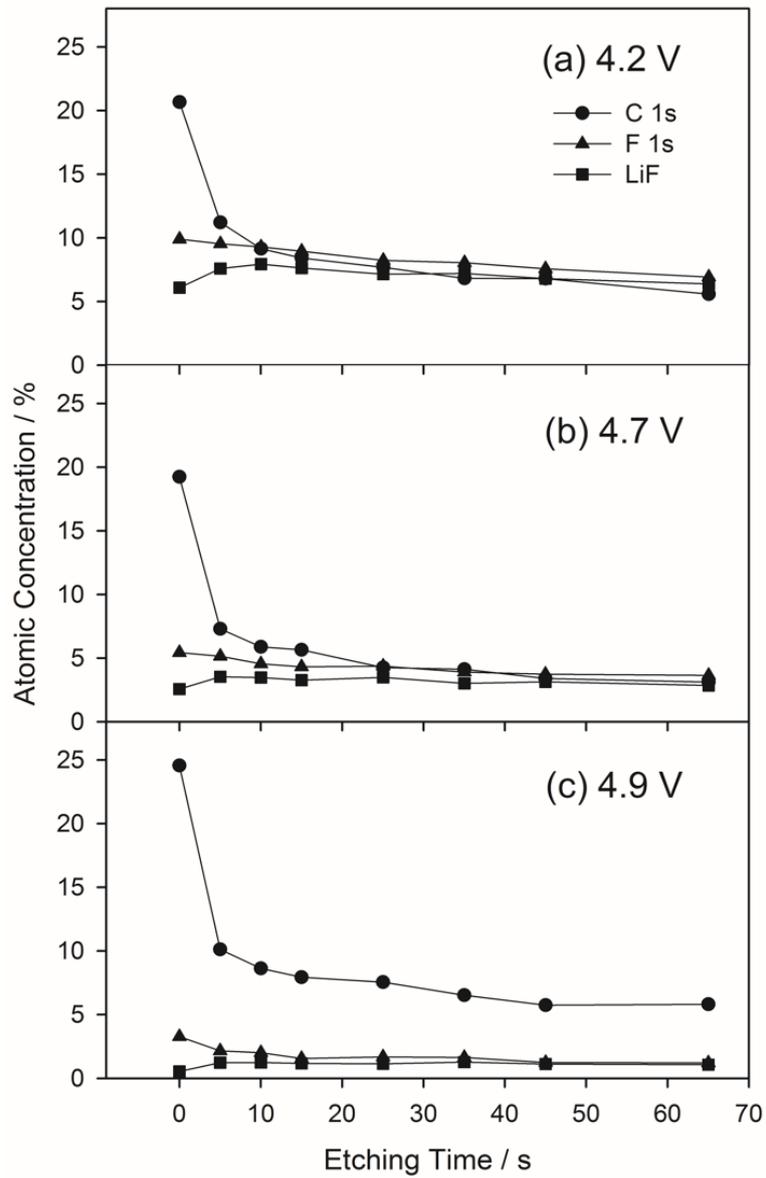


Figure 12. Atomic concentration of C and F in the surface films, which is derived from the depth-profiling XPS spectra. The atomic concentration of the other elements (Mn, Ni, O, Li and P) were also calculated, but not provided for clarity.

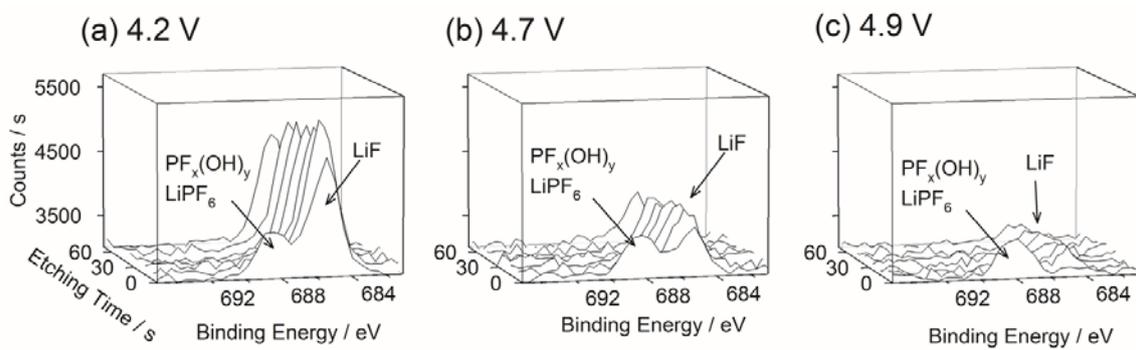


Figure 13. The depth-profiling F 1s XPS data obtained in the 1st charging: (a); after charging up to 4.2 V, (b); after charging up to 4.7 v and (c); after charging up to 4.9 V. Note a drastic decrease in LiF population with an increase in the charging potential.

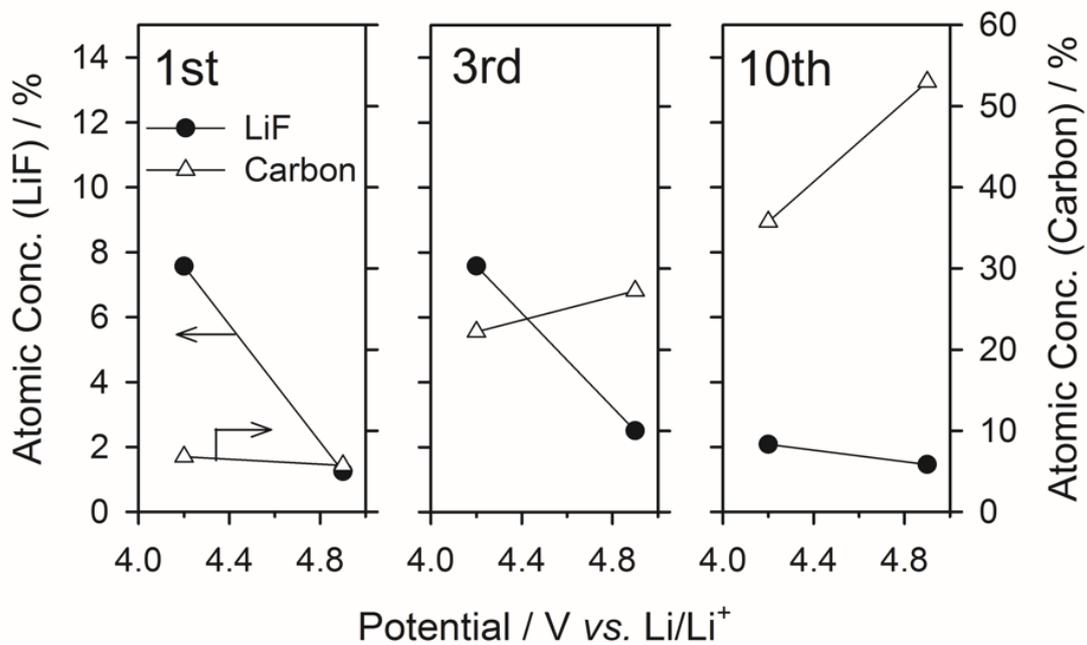


Figure 14. The atomic concentration of LiF and C in the surface films, which was derived from the depth-profiling XPS spectra taken with cycling. The results obtained after etching for 40s are represented. Note that the scale bar for LiF and C is different to each other.

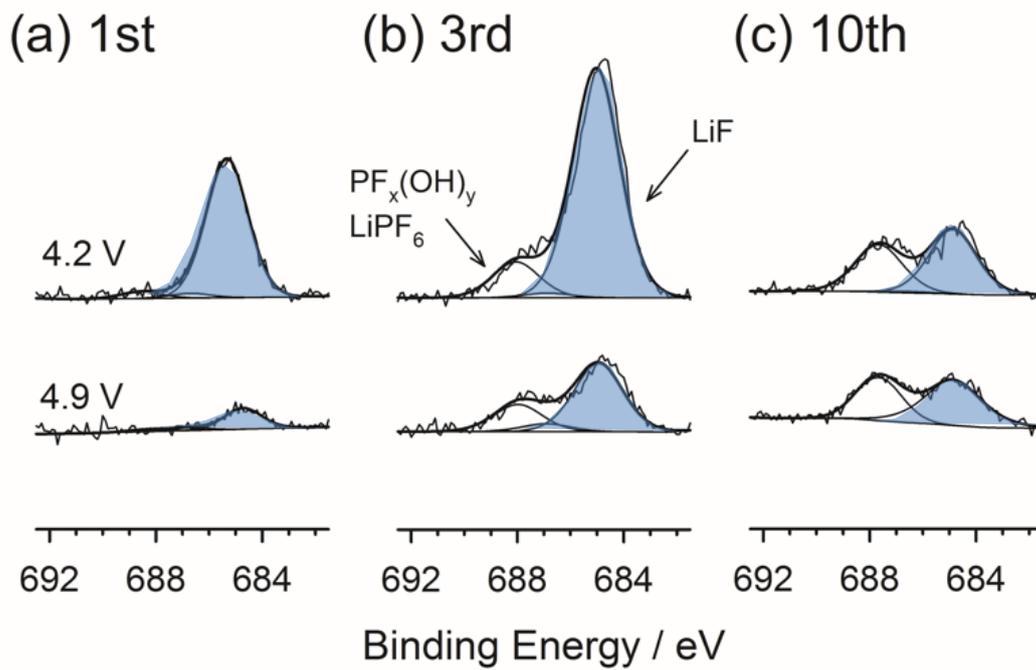


Figure 15. The F 1s XPS data obtained at each cycle: (a); 4.2 V and 4.9 V spectra in 1st charging, (b); 2nd charging and (c); 10th charging.

진 것을 확인할 수 있다. XPS 데이터에서 에칭 시간에 따른 망간과 니켈의 농도를 비교함으로써 피막의 두께를 비교해 볼 수 있다. 피막의 두께가 두껍다면 망간과 니켈의 농도가 작고, 반대로 얇다면 농도가 높을 것이다. Figure 17 에 싸이클에 따른 망간과 니켈의 농도를 나타내었다. 첫 번째 싸이클에서 망간과 니켈의 농도를 모든 에칭 레벨에 대하여 평균값을 구하면 약 30 %이지만 싸이클이 진행될수록 점차 감소하여 10 번째 싸이클에서는 약 15 %가 된다. 첫 번째 충전 시 금속의 농도가 높은 것은 피막의 두께가 XPS 의 검출한계에 비해 얇게 형성되어 있거나 피막이 활물질을 고르게 덮지 못했다고 볼 수 있는데 이후의 충/방전 시 피막이 두꺼워지거나 고르게 덮인다고 해석할 수 있다. Figure 14~17 을 종합하면 매 충전 시 LiF 가 생성되었다 사라지는 현상이 나타남과 동시에 LiF 의 함량이 싸이클이 진행되면서 점차 감소하고, 피막이 두꺼워지는데 이때 유기물의 함량이 늘어난다는 것을 알 수 있다.

LiF 는 전자, 이온 전도도가 좋지 않다고 알려져 있다. [60, 61, 82] 따라서 충전 시 전극의 피막에서 LiF 가 사라진다면 피막 저항도 작아질 것이라 예상할 수 있다. 이를 교류 임피던스 측정법으로 확인해 보았다. Figure 18 는 비이커 셀 형태의 삼극 셀을 이용하여 전압에 따라 측정한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극의 임피던스이다. 모든 스펙트럼에서 두 개의 반원이 나타나는데 이것은 첫 번째 반원은 피막에서의 이온 이동 저항, 두 번째 반원은 전하 전달 저항으로 해석하고 피팅하였다. 피팅을 위해 figure 18 에 삽입된 등가회로를 적용하였다. 충전 전압에 따른 피막의 무기물(LiF)의 양의 변화로부터 예측 할 수 있듯이 전압이 올라감에 따라 피막 저항(첫 번째 반원의 지름)이 크게 줄어드는 모습을 확인할 수 있다. 피막의 조성이 충/방전을 지속함에 따라서 점차 변화하므로 이후의 싸이클에 대해서도 교류 임피던스를 측정해 보았고 그 결과 얻은 스펙트럼을 피팅하여 figure 19 에 도시 하였다. 전압에 따른 피막 저항은 첫 번째 충전 시 가장 심했고 그 이후의 싸이클에서는 완화되는

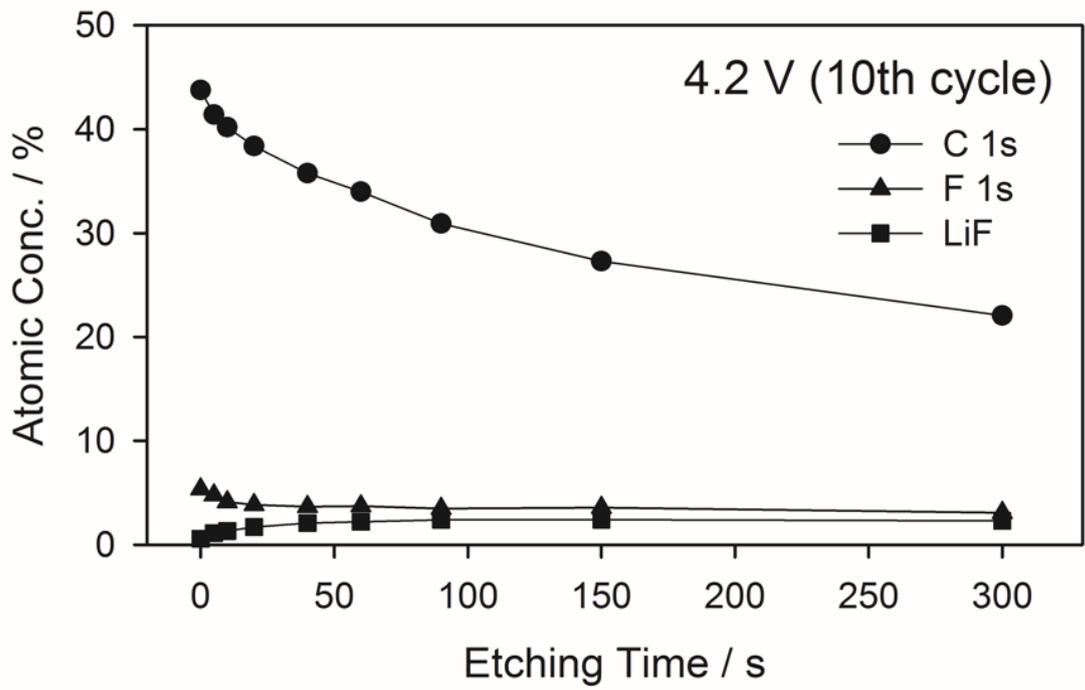


Figure 16. Atomic concentration of C and F in the surface film. The electrode was collected after the 10th charging (4.2 V)

모습을 볼 수 있는데 이는 XPS 의 스펙트럼에서 살펴 봤듯이 피막에서 LiF 의 함량이 점점 줄어들고 유기물이 풍부한 피막으로 변화하면서 충전 전압에 따른 변화가 적기 때문으로 보인다. 또한 5 번째 사이클 이후로 충/방전을 반복하면서 전반적인 피막의 저항이 증가하는데, 이는 figure 17 에서 확인 했듯이 피막의 두께가 점차 증가 했기 때문으로 보인다. 즉, LiF 에 비해 유기물이 풍부한 피막이 Li 이온의 전도에 더 유리하지만 두께가 증가하면 저항도 증가한다는 것을 확인할 수 있다.

지금까지 LiF 가 생성되었다 사라지는 현상을 실험적으로 증명하였다. 문헌에 보고된 바에 따르면 LiF 는 LiPF_6 의 분해로 인해 생성되거나($\text{LiPF}_6 \leftrightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$) HF 가 활물질을 공격함으로써 생성된다고 알려져 있다.[22, 68] 후자의 경우 HF 와 방전상태의 양극 활물질이(예를 들어, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 $x=1$ 인 경우) 반응하여 LiF 가 만들어지는 메커니즘인데 이는 완전 충전상태의 전극($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 $x=0$ 인 경우), 즉, 활물질에 Li 이온이 존재하지 않으면 LiF 가 생성되지 않음을 의미한다. 두 가지 LiF 생성 메커니즘 중 전자의 경우도 가능할 것이나, 본 실험 결과를 토대로 보면 후자가 더욱 많은 부분을 차지할 것으로 보인다. 첫 번째 근거는 본 실험 조건이 강한 산화 조건이기 때문에 HF 생성을 동반한 전해질 분해가 일어나기 쉽다. HF 의 생성 메커니즘에 대해서는 앞 절에서 설명한 바 있다. 두 번째 근거는 LiF 가 전압이 낮을 때(4.2 V) 특히 더 많이 존재한다는 것이다. Figure 14 에서 매 사이클마다 4.2 V 에서는 LiF 농도가 높은 반면 4.9 V 에서는 상대적으로 낮다. LiF 함량에 대한 전압 의존성은 HF 와 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 반응으로 설명할 수 있다. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 $x=1$ 일 때(4.2 V)는 HF 와 반응하여 LiF 가 생성되지만 $x=0$ 일 때(4.9 V)는 활물질에 Li 이온이 없으므로 LiF 를 만들지 못한다. 즉, 전압이 낮을 때는 LiF 가 생성될 확률이 높고 전압이 높을 때는 LiF 가 생성되는 양보다 전해질 산화와 함께 생성된 HF 가 LiF 를 녹이는 반응이 더 주요해 질 것이다. 지금까지의

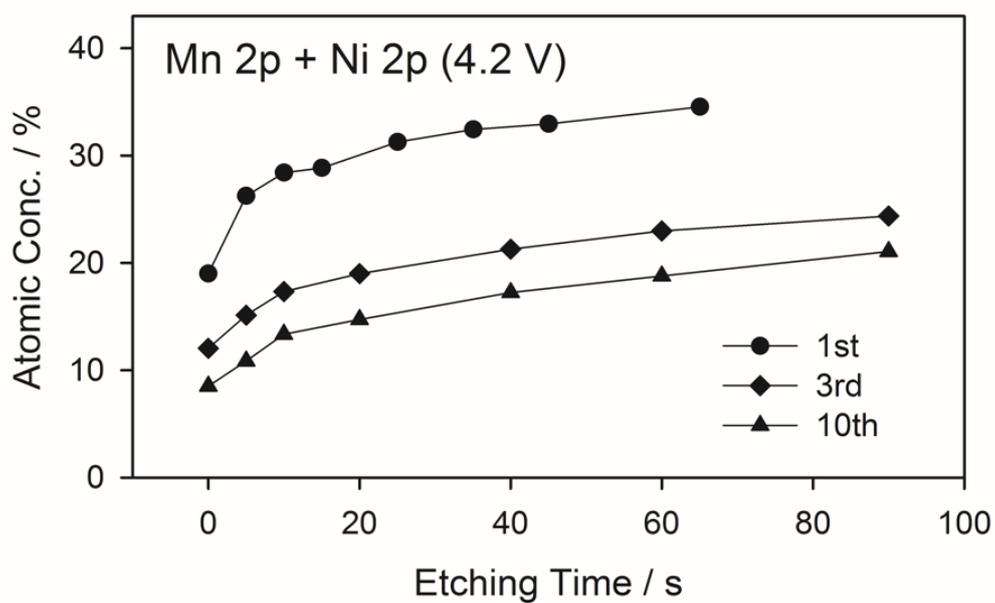


Figure 17. The atomic concentration of metal components (Mn and Ni). The results obtained at 4.2 V in each charging are represented. Note that lower metal concentration is a signature for thicker film deposition on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

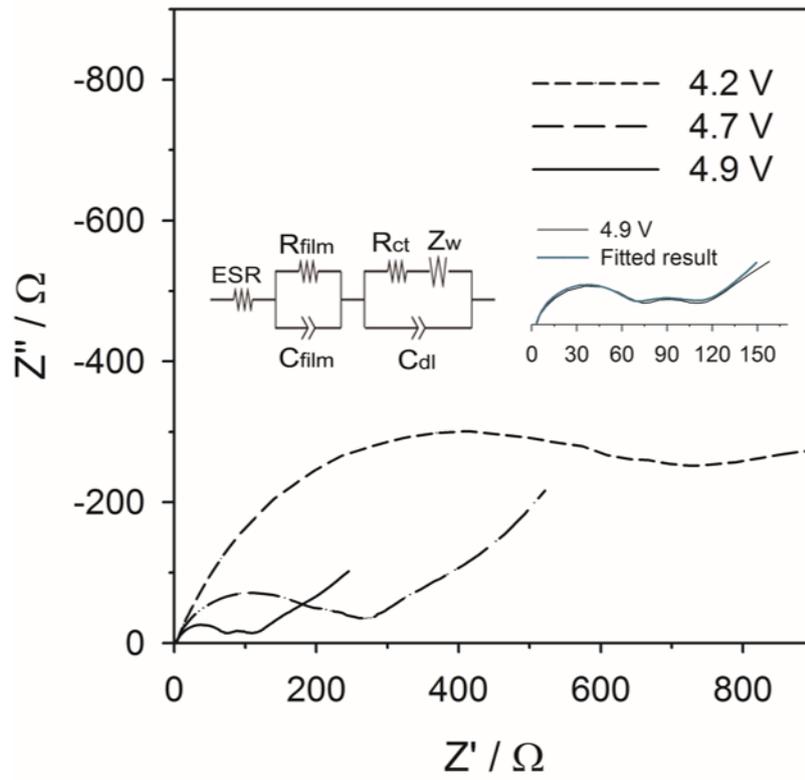


Figure 18. Ac impedance spectra obtained with the Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cell in the 1st charging.

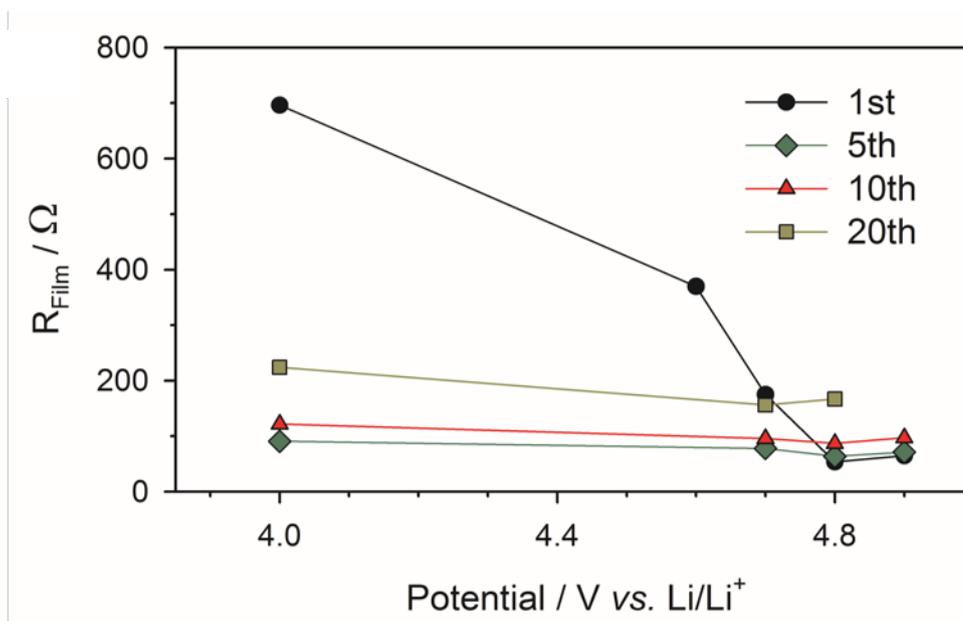


Figure 19. The evolution of film resistance with continued cell cycling. The charging potential and cycle number where the impedance spectra were obtained are indicated.

결과를 토대로 전극 피막의 조성 변화와 쿨롱효율간의 관계를 설명하면 다음과 같다. 첫 번째 충전 시 4.2 V 에서 유기물과 LiF 를 포함한 무기물로 이루어진 피막이 생성된다. 충전 전압이 올라감에 따라 전해질이 산화되어 발생한 HF 가 피막 성분 중 무기물, LiF 를 녹여내어 새로운 표면이 노출된다. 이때 노출된 표면에서 전해질이 추가로 분해(낮은 쿨롱 효율 유발)될 것이다. 그러나 백금 전극에서의 EQCM data 에서 볼 수 있듯이 고전압에서 전해질이 많이 산화하더라도 그 양에 비해 피막 생성량은 적다.(Fig. 6) 충/방전을 지속하면 LiF 가 적은, 유기물이 풍부한 피막으로 조성이 서서히 바뀐다. 10 번째 싸이클 이후, 유기물이 대부분인 피막이 만들어 지면서 향상된 쿨롱 효율을 보인다. 즉, 충/방전 초기에 무기물이 포함된, 화학적으로 안정하지 않은 피막이 생성되었다가 유기물이 풍부한 피막으로 대체되면서 쿨롱 효율이 점차 증가한다고 해석할 수 있다. 이에 대한 schematic diagram 을 figure 20 에 나타내었다.

HF 에 의한 피막 조성의 변화와 이에 따른 쿨롱 효율의 변화를 증명하기 위해 HF 를 제거 할 수 있는 첨가제를 도입하였다. 이때 첨가제로서 Al_2O_3 를 이용하였고, 활물질에 코팅하거나 활물질과 혼합하여 위에서 제안한 메커니즘을 확인하는 실험을 다음 절에서 수행하였다.

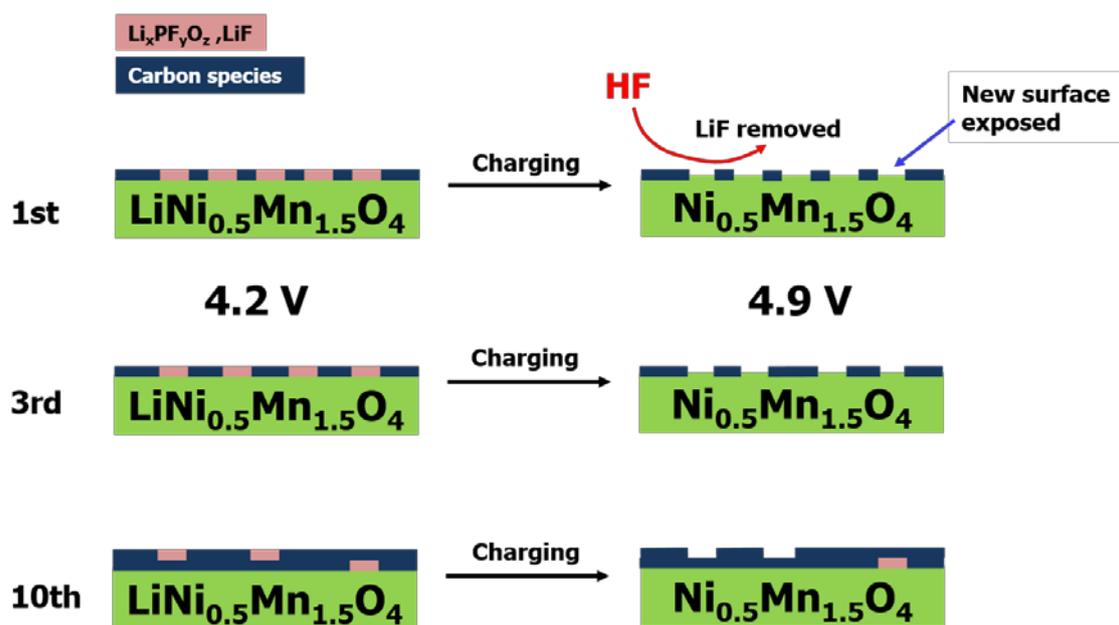
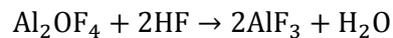
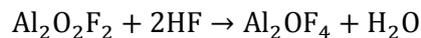
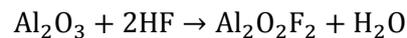


Figure 20. Schematic illustration for compositional change of surface film deposited on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode with cycling.

4.1.3. HF scavenger 로서 Al₂O₃ 의 역할

앞 절에서 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 의 표면에 생긴 피막의 LiF 가 고전압에서 녹아서 사라지면 새로 노출된 표면에서 전해질이 추가로 분해고 이 때문에 초기의 쿨롱 효율이 나쁜 것이라고 설명했다. LiF 는 HF 에 의해 생성되거나 사라지므로 HF scavenger 를 도입한다면 초기 쿨롱 효율 향상을 기대할 수 있다. 여기서는 HF scavenger 로서 Al₂O₃ 를 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 에 코팅하여 기대한 현상이 보이는지 확인해보았다.

Al₂O₃ 가 HF scavenger 로서 역할 한다는 것은 이미 여러 문헌에서 보고 된 바 있다. 반응 메커니즘은 다음과 같다.[11]



HF 는 활물질을 공격하여 금속 이온을 녹이고, 녹은 금속 이온이 분리막, 음극 등에 전착되거나 또는 양극에 불소 화합물의 형태로 재 전착되어 전지의 성능을 악화 시킨다는 것이 이미 잘 알려져 있다. 때문에 활물질에 Al₂O₃ 를 코팅하면 HF scavenger 로서 작동하여 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 그러나 이와 동시에 Al₂O₃ 코팅 층이 전해질과 활물질 계면에서 부도체 막으로서 존재하면서 전해질의 분해를 억제하는 역할도 한다. 따라서 Al₂O₃ 를 코팅하는 것은 두 가지 역할을 기대할 수 있는데 첫 째는 전해질의 분해를 억제하는 것, 둘째는 전해질의 분해 결과 생긴 HF 를 제거 하는 것이다. 본 연구에서는 Al₂O₃ 가 HF scavenger 로서 역할을 확인하고 HF 의 존재 여부에 따른 피막의 조성 변화와 쿨롱 효율에 미치는 영향을 확인하기 위해 Al₂O₃ 를 활물질에 직접 코팅한 전극과 수 십 마이크로미터

크기의 Al_2O_3 파우더를 활물질과 혼합한 전극의 전기화학 테스트를 실시해서 비교해 보았다.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 무게 대비 0.5 %에 해당하는 양의 Al_2O_3 를 활물질에 코팅하였고 코팅여부는 XPS Al 2p 스펙트럼 (74.3 eV)과 EDX mapping 를 통해 알 수 있었다.(Fig. 21)[83]

충전 시 Al_2O_3 가 HF 와 반응하여 AlF_3 로 변화하였는지 확인하기 위해 XPS 를 이용하였다. Figure 22 는 Al_2O_3 를 코팅한 전극을 충전 했을 때 전압에 따른 Al 2p spectrum 의 변화를 보여준다. 첫 번째 충전 시 4.2 V 에서는 Al - O 결합이 계속 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 4.9 V 에서는 75.8 eV 에 새로운 피크가 생기는 것을 볼 수 있는데 이것은 Al - F 결합에서 오는 것이라 추측 할 수 있다. F 의 전기 음성도가 O 에 비해서 크므로 F 과 결합할 때가 O 와 결합할 때보다 Al 2p 의 결합 에너지가 더 커지게 된다. AlF_3 에서 Al - F 의 결합 에너지가 77 eV 이상임을 생각할 때 75.8 eV 에 생긴 피크는 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_2$ 나 Al_2OF_4 에서의 Al - F 결합을 나타낸다고 볼 수 있다.[36, 84]

HF scavenger 로서 Al_2O_3 가 있을 때와 없을 때의 피막에서 무기물 성분의 함량과 전압에 따른 변화 량의 차이를 알아보기 위해 figure 23 에 코팅한 전극과 코팅하지 않은 전극의 전압에 따른 F 1s 스펙트럼을 도시하였다. 스펙트럼 피팅은 앞 절에서와 같이 685 eV 를 LiF, 686.5 eV 를 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, 688 eV 를 $\text{PF}_x(\text{OH})_y/\text{LiPF}_6$ 로 수행 하였다. Figure 23a 의 코팅한 전극의 경우 figure 23b 와 비교했을 큰 차이점 중 한 가지는 $\text{PF}_x(\text{OH})_y$ 이다. 코팅하지 않은 전극의 경우 $\text{PF}_x(\text{OH})_y$ 가 피막의 최 상층에 전압에 관계 없이 항상 존재하고 있었으나 코팅한 전극의 경우 4.2 V 에서는 존재하지 않다가 더 높은 전압까지 충전하고 나서야 생성되는 것을 볼 수 있다. 그 다음으로 LiF 와 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 의 전압에 따른 변화 양상이 코팅 여부에 따라 크게 달라지는 것을 확인 할 수 있다. 앞 절에서 LiF 와 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 두 물질 모두 전해질의 HF(또는 극성의 부산물)에 의해 용해될 수 있어서 충전 전압이 높아질수록 피막

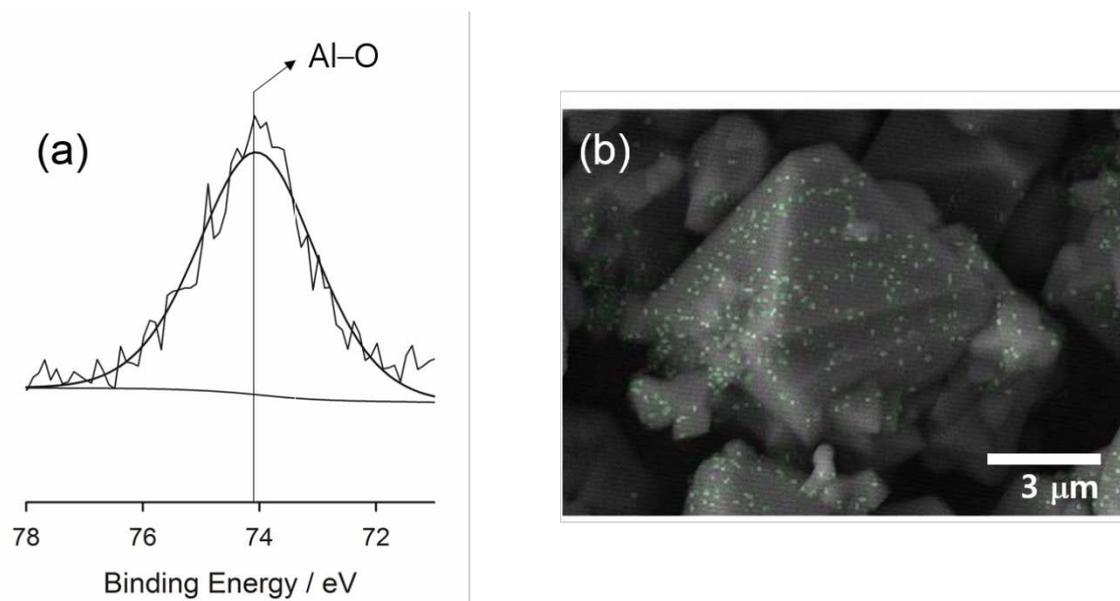


Figure 21. Al 2p XPS spectrum and Al mapping image obtained by EDX. Both indicate that the Al_2O_3 are coated on surface of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

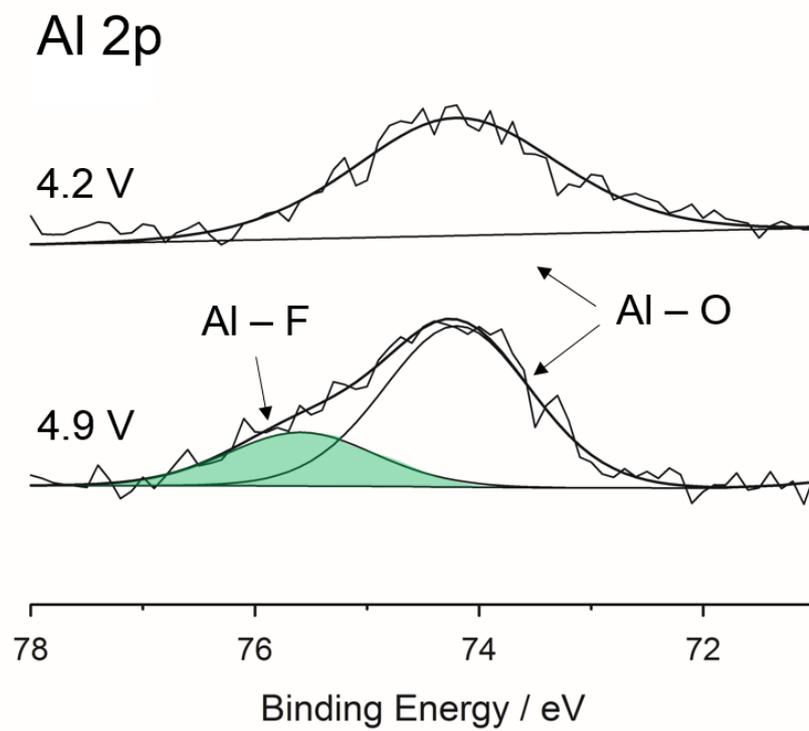


Figure 22. The Al 2p obtained from the charged (delithiated) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes in the 1st cycle. The electrodes were prepared by embedding the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powder onto gold foil.

에서 사라지게 된다고 이야기 한 바 있다. 그러나 Al_2O_3 를 코팅 했을 경우 LiF 와 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 가 고전압에서도 남아있는 것을 확인할 수 있다. 특히 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 의 양이 4.9 V 에서 크게 증가했다. F 1s spectrum 에서 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 와 Al - F 사이의 결합에너지 차이가 크지 않기 때문에 686.5 eV 의 피크가 이 두 화합물의 합이라 생각할 수 있지만 Al 2p 로부터 계산한 Al - F 결합을 갖는 화합물의 함량이 1.34 %에 불과함에 비해 F 1s 의 686.5 eV 의 피크가 7.86 %를 차지하는 것을 볼 때 분명 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 의 양이 고전압에서 늘어났다는 것을 의미한다.[84] Figure 22 과 23 로부터 HF(또는 극성의 부산물)가 제거되었을 때 고전압에서 LiF 와 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 두 물질 모두 피막에 남아있다는 것을 확인 할 수 있었고 이로부터 LiF 와 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 가 HF(또는 극성의 부산물)에 의해 피막에서 녹아 없어진다는 가설을 확인할 수 있었다. 또한 figure 23 로부터 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 와 $\text{PF}_x(\text{OH})_y$ 의 생성 메커니즘을 추측해 볼 수 있다. LiF 의 생성은 LiPF_6 의 가수분해에 의한 생성물이거나, HF 와 활물질과의 반응에 의한 것, 즉, 전자의 전달이 없는 화학 반응에 의해 생성된다고 문헌에서 이야기하고 있다. $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 와 $\text{PF}_x(\text{OH})_y$ 의 경우에는 figure 23a 에서 전압에 의존하는 양상을 보이므로 고전압에서 LiPF_6 가 유기 용매와 함께 전기화학적으로 산화 분해된 생성물이라고 추측할 수 있다.

Figure 24 에서는 figure 23a 의 결과가 피막의 최상층에서만 의 경향성이 아니라 피막 전반에 걸친 특징임을 보여주는 depth profiling 을 3 차원으로 도시한 그래프이다. 위에서 언급한 것과 같이 4.2 V 에서 생긴 LiF 가 충전 전압이 높아지더라도 사라지지 않았고, $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 의 경우에 오히려 더 많아진 현상이 피막의 안쪽에도 적용됨을 알 수 있다. 이는 충전 전압이 올라갈수록 F 1s 피크의 크기가 현저하게 줄어드는 figure 13 과 대비되는 현상이다.

앞 절에서 피막의 LiF 가 제거되면 저항이 줄어드는 것을 Fig. 18 에서 확인할 수 있었다. 활물질 표면에 코팅한 Al_2O_3 가 고전압에서 생성된 HF 를 제거하고,

무기물이 용해되어 없어지는 것을 억제하는 것을 XPS 로 보았으므로, 전압에 따른 피막 저항의 변화 폭이 적을 것으로 예측할 수 있다. 이를 Ac 임피던스법으로 측정된 결과를 figure 25 에 도시하였다. 대조군의 경우 4.2 V 에서 1.32 Ω g, 4.8 V 에서 0.19 Ω g 으로 크게 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 앞 절에서 얻었던 결과와 일치한다. 그러나 Al₂O₃ 를 코팅한 전극의 경우 1.26 Ω g 에서 0.74 Ω g 로 그 감소폭이 완화된 것을 볼 수 있다. 충전 전압에 따른 피막 저항의 변화 폭이 감소했다는 것은 저전압 영역에서 생긴 피막이 상대적으로 안정하다는 것으로 해석할 수 있고 이는 저전압 영역에서 생긴 무기물이 고전압 영역에서도 없어지지 않고 남아있기 때문이라는 것을 XPS 에서 얻은 결과로부터 알 수 있었다.

앞 절에서 4.2 V 에서 만들어진 피막의 일부, 즉 무기물이 고전압에서 용해됨으로써 활물질의 일부가 노출되고 새로 노출된 표면에서 전해질 분해가 일어남으로써 쿨롱 효율이 낮아진다고 설명 하였다. 무기물의 용해를 유발하는 HF 를 제거하기 위해 Al₂O₃ 를 코팅함으로써 전압에 따른 피막의 변화를 억제할 수 있다는 것을 figure 23~25 까지 확인했다. 이에 따른 쿨롱 효율의 변화를 확인하기 위해서 12 mA g⁻¹(0.1 C-rate)의 전류 밀도로 충/방전 실험을 수행하였다. Figure 26a 에서 사이클에 따른 용량의 변화를 보여주는데, 코팅 여부에 따른 성능의 차이는 크지 않은 것을 알 수 있다. 기존의 문헌에 의하면 Al₂O₃ 코팅 시 용량, 속도 특성 등에서 이점을 보인다는 보고가 많이 있으나 본 실험에서는 상온에서 충분히 느린 속도로 충/방전하고 초기 15 회 이하에서의 변화를 관찰하였기 때문에 성능의 차이가 제한적인 것으로 보인다. 용량의 측면에서 큰 차이가 없는 반면에 figure 26b 에서 나타낸 쿨롱 효율의 경우 두 전극간에 큰 차이를 보인다. Al₂O₃ 를 코팅했을 때 모든 사이클에서의 쿨롱 효율이 향상되는 것을 볼 수 있다. 이때 특이한 것은 코팅하지 않은 전극의 경우 쿨롱 효율이 97 % 가까이 수렴하는 양상을 보이기 전까지 10 회 충/방전 동안 서서히 증가하는 것에 반해서 Al₂O₃ 를 코팅한

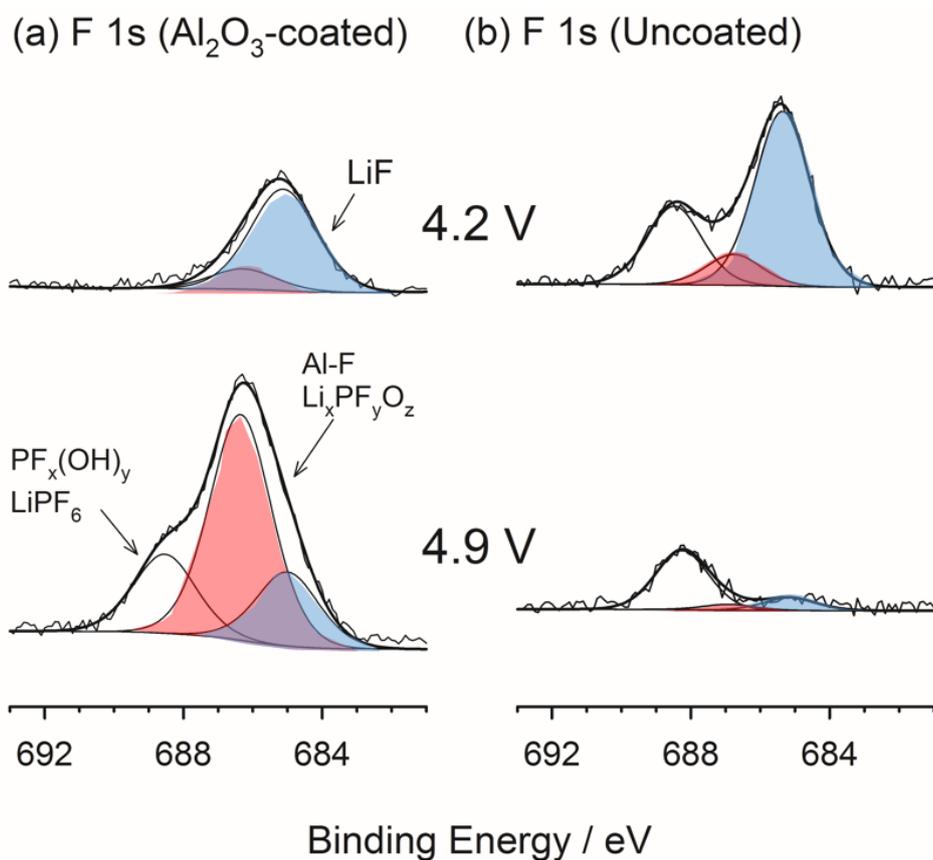


Figure 23. The F 1s XPS spectra obtained from the charged (delithiated) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes in the 1st cycle. The electrodes were prepared by embedding the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powder onto gold foil to eliminate the spectroscopic interferences coming from carbon additive and polymeric binder.

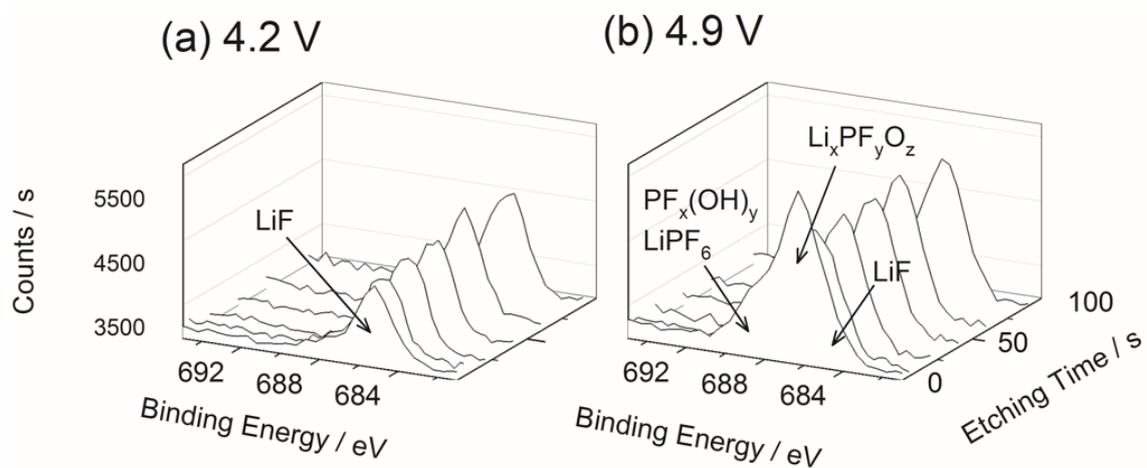


Figure 24. The depth-profiling F 1s XPS data obtained in the 1st charging: (a); after charging up to 4.2 V, and (c); after charging up to 4.9 V.

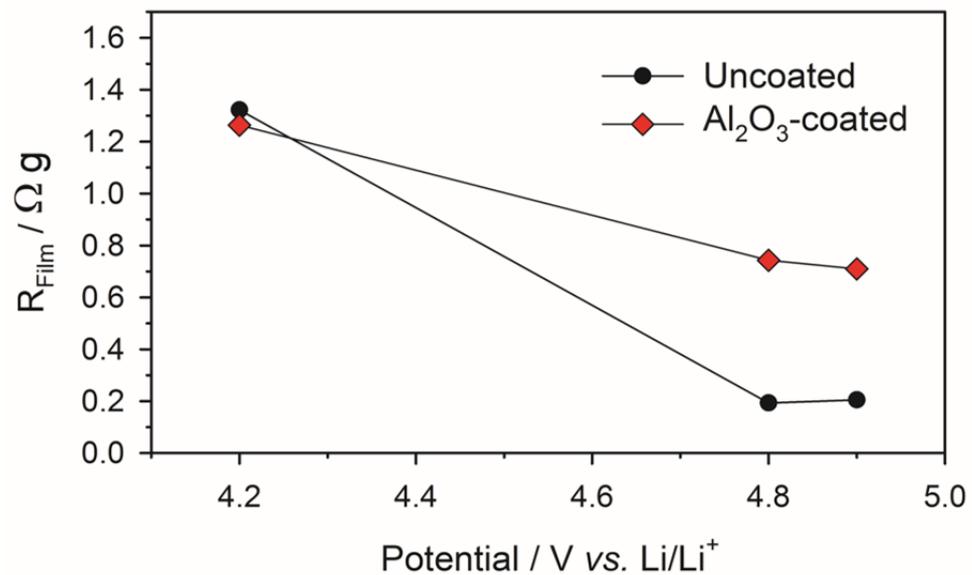


Figure 25. The evolution of film resistance with 1st charging. The impedance spectra was fitted with equivalent circuit presented in figure 18.

전극은 첫 번째 사이클에서 상대적으로 낮은 효율을 보인 후에 두 번째 사이클에서 바로 97 %에 가까운 효율을 보인다는 것이다. 안정적인 쿨롱 효율을 보이기까지의 과정이 비가역 반응 억제를 위한 계면의 안정화, 즉 안정한 피막을 형성하는 과정이라고 생각하면 코팅하지 않은 전극은 안정한 피막을 만들기까지 10 회에 달하는 충/방전 과정이 필요하다는 것을 의미한다. 이는 앞에서 XPS 로 확인한 사이클에 따른 피막의 변화와도 일맥 상통하는 결과이다. 즉, 4.2 V 에서 생성된 무기물(피막의 일부)이 고전압에서 녹아 없어지는 과정이 초기 수 사이클 동안 반복되다가 10 사이클 이후에 안정한 유기물 위주의 피막으로 변화하는데, 이와 궤를 같이하여 쿨롱효율도 초기 10 사이클 동안 서서히 증가하는 모습을 보인다. 그러나 Al_2O_3 를 코팅한 전극의 경우 첫 번째 사이클에서 피막이 형성되고 나면 그 이후 사이클에서의 전압에 따른 변화가 상대적으로 미미하다는 것을 보았을 때 첫 충전 시 만들어진 피막이 계면에서의 부반응을 억제할 수 있다는 것을 알 수 있다.

그러나 이러한 쿨롱 효율의 변화가 온전히 Al_2O_3 가 HF 를 제거하기 때문이라 해석하기에는 무리가 있다. Al_2O_3 가 부도체이기 때문에 전극의 계면에서 전자 전달을 억제하여 부반응의 양을 줄인 부분도 쿨롱 효율에 기여하기 때문이다. 이 효과를 없애기 위해 Al_2O_3 분말을 슬러리 혼합 단계에서 첨가제로 넣어서 극판을 제조한 후 충/방전 실험을 진행해 보았다. 활물질과 도전재, 바인더를 94:3:3 의 비율로 NMP 와 혼합할 때 슬러리 무게의 1.5 %에 해당하는 Al_2O_3 를 넣어 주었다. 이때 섞는 Al_2O_3 입자의 FE-SEM 이미지를 figure 27 에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 활물질의 입자 크기에 비해 Al_2O_3 의 크기가 상당히 큰데 이렇게 하면 활물질에 코팅됨으로써 얻을 수 있는 이점(전해질 분해 억제)을 완전히 배제할 수 있다. 또한 확대 이미지로부터 Al_2O_3 의 일차 입자가 나노 크기임을 확인 할 때 이차입자는 수십 마이크로미터의 크기지만 표면적은 넓은 것으로 예상된다. Figure 28 에 Al_2O_3 를 코팅한 전극과 Al_2O_3 입자를 혼합한 전극, 아무 처리하지 않은

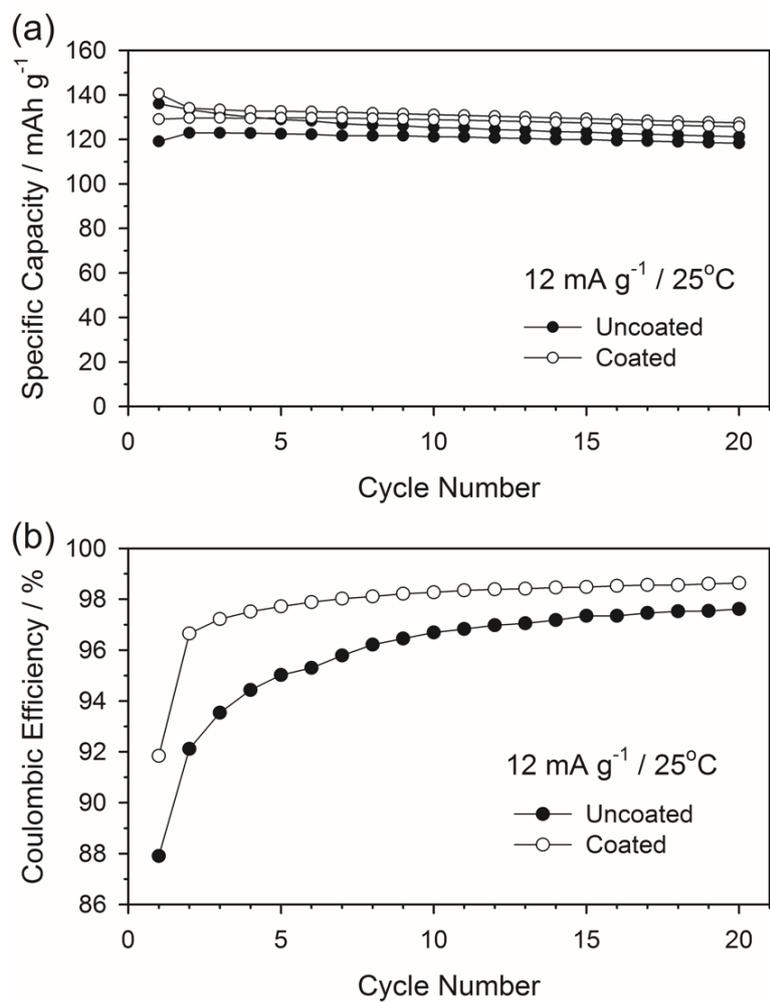
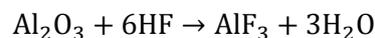


Figure 26. Cycle performance (a) and coulombic efficiency (b) of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cell at 25°C .

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 전극의 쿨롱 효율을 나타내었다. Al₂O₃ 입자를 단순히 혼합하는 것으로도 효율이 증가하는 효과를 얻을 수 있었는데 효율이 증가하는 정도가 Al₂O₃ 를 코팅한 것과 유사할 뿐만 아니라 사이클에 따른 쿨롱 효율의 변화 양상도 비슷한 것을 확인할 수 있다. 즉 첫 번째 충전 시에 상대적으로 쿨롱 효율이 낮지만 두 번째 사이클에서 큰 폭으로 향상되었고, 5 회 충/방전 이후에 안정적인 효율을 보이는 구간에 도달하는 것을 볼 수 있다. 즉, 기존 전극에 비해 이른 시간에 안정한 피막이 만들어졌다는 것을 의미한다. 앞선 결과들에 비추어 보았을 때 이는 Al₂O₃ 가 HF 를 제거하는 역할을 했기 때문이고 이에 따라 전반적인 쿨롱 효율이 향상된 것으로 해석된다. 이때 Al₂O₃ 를 단순히 혼합한 전극에서의 쿨롱 효율이 활물질 표면에 코팅한 전극의 쿨롱 효율과 거의 비슷함을 볼 때 본 실험에서는 HF 제거를 통한 피막 안정화 효과가 쿨롱 효율에 더 큰 부분을 차지한다는 것을 유추할 수 있다.

Al₂O₃ 의 HF 제거 효과를 확실하게 위해 Al₂O₃ 와 HF 가 반응하여 생성되는 H₂O 의 역할도 고려해 주어야 한다. H₂O 가 생성되어 전해질의 리튬 염과 반응하여 다시 HF 를 만드는데 참여하거나 전기 화학적으로 산화하여 그 부산물이 영향을 준다면 HF 제거 효과가 반감될 것이기 때문이다.

전자의 가능성을 확인하기 위해 Al₂O₃ 와 HF 의 반응 생성물에 대해 더 자세히 이해해야 한다. 앞에서 나타낸 반응식을 간단히 하면 다음으로 나타낼 수 있다.



이때 생성물인 AlF₃ 와 H₂O 는 서로 결합하여 수화물로 존재하는 것이 따로 떨어져 있는 상태보다 더 안정하다는 것이 보고되어 있다.[85] 즉, AlF₃ 가 Lewis acid, 물 분자 한 개가 Lewis base 로 작용하여 Al-O 결합을 이루고 또 다른 물 분자 두 개는 F-H, O-H 간의 수소 결합에 의해 결합되어 AlF₃·3H₂O 의 형태가 결합되어있지

않은 상태보다 더 안정한 것을 양자역학적으로 증명하였다. 이때 결합 에너지(ΔG)는 Al-O 결합으로 연결된 물 분자에 대하여 $-105.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, 수소 결합에 의해 묶인 물 분자 2 개에 대하여 각각 -57.8 , $-45.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 으로 계산되었다. 즉, 물 분자 세 개가 AlF_3 와 결합하였을 때 $209.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 만큼 에너지 면에서 안정하다는 것을 의미한다. 만약 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 물 분자 중 가장 약하게 결합되어 있는 것($-45.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)이 전해질의 가수분해 반응에 참여할 수 있다고 가정하고 이 반응의 깃스 자유 에너지(reaction energy)를 계산하면 $+38.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 비자발적 반응임을 알 수 있다.[86] 즉, AlF_3 와 결합하고 있는 물 분자는 화학반응에 참여할 수 없다는 것을 열역학적으로 규명할 수 있다.

전기 화학적 분해 반응의 경우 H_2O 가 산화하여 산소 기체와 수소 이온을 방출하는 전압이 NHE 대비 1.23 V , Li metal 을 기준 전극으로 이용했을 때 약 4.23 V 이므로 작동 전압이 4.7 V 이상인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에서 충분히 분해될 수 있다. 그러나 이러한 산소 발생 반응이 과전압이 많이 걸리는 반응이므로 그 영향이 제한적일 것으로 예상된다. 실제로 LiMn_2O_4 전극으로 수계 전해질에서 실험 했을 시 물의 산화반응에 1 V 이상 과전압이 걸리는 것이 보고되었다.[87] 또한 위에서 언급했듯이 물 분자가 AlF_3 와 결합하여 보다 안정한 상태이기 때문에 산화 반응에 대한 과전압이 더 커질 것으로 예측된다.

이와 같이 Al_2O_3 와 HF 의 반응에 의해 생성되는 물의 경우 전지 내에서 화학 반응과 전기화학 반응에의 참여가 제한적이라 예상되지만 고온, 고압 등의 특정한 환경에서는 전지 성능에 부정적인 영향을 끼칠 수 있음을 배제할 수는 없다. 이러한 영향에 대해서는 추가 연구가 필요하다.

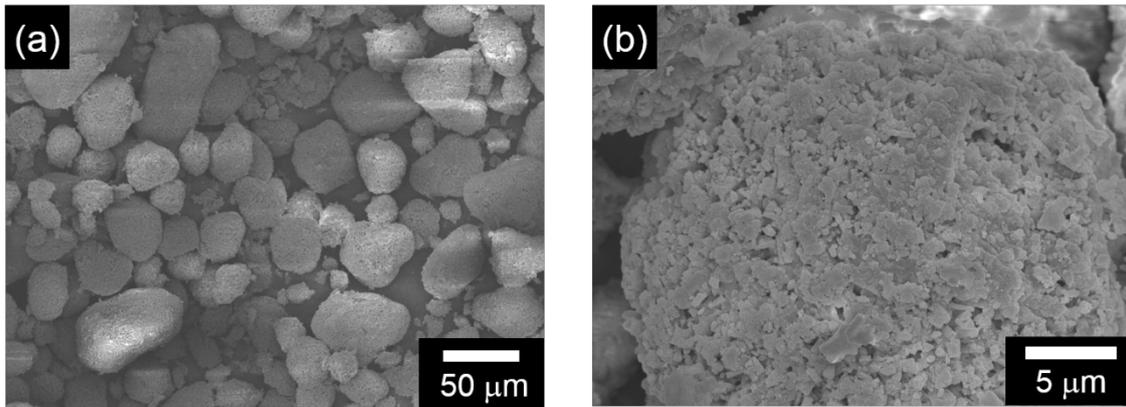


Figure 27. FE-SEM image of mixed Al_2O_3 powder.

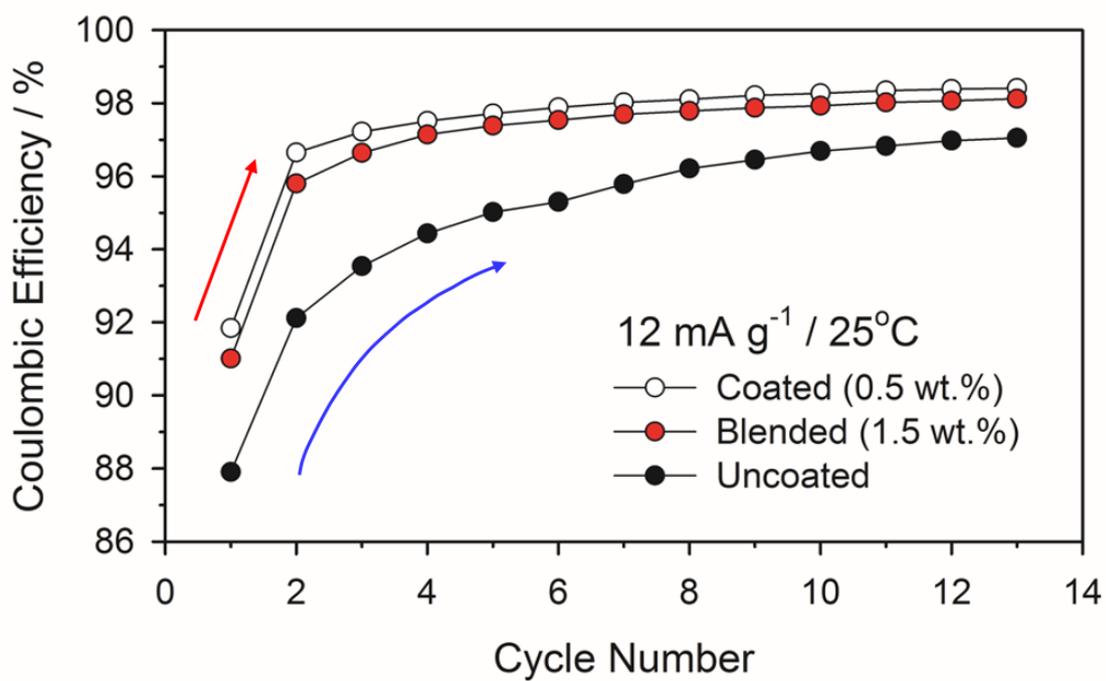


Figure 28. Coulombic efficiency for three electrodes.

4.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극의 고온(60°C)에서의 열화 메커니즘

4.2.1. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 저장 수명 특성

지금까지 상온에서 피막의 형성, 변화와 쿨롱 효율과의 상관 관계에 대해서 알아보았다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 작동 전압이 4.7 V 이상으로 이미 전해질이 전기화학적으로 안정할 수 있는 전압 범위 밖에서 구동하므로 상온(25°C)이라 하더라도 전해질 산화를 피할 수 없고 충/방전을 지속하면서 피막이 점점 두꺼워지는 것을 확인하였다.

온도를 60°C 로 올리면 속도 상수가 커지므로 전해질 산화 반응의 속도가 빨라지는데 이는 상온(25°C)과 고온(60°)에서의 저장 수명의 차이에서 극명하게 드러난다. 보관 시 전해질이 산화하면 전극이 환원되면서 전기적 중성을 충족시키기 위해 전해질에 녹아있던 리튬을 받아들이는데 이때 폐쇄 회로가 만들어진다.(Fig. 29a) 전자의 전달이나 리튬의 전달 둘 중 한 가지라도 차단되지 못하면 이 폐쇄회로에 전류가 계속 흐르게 되며 이는 곧 자가 방전이 계속됨을 말한다. Fig. 29a는 자가 방전 메커니즘의 schematic diagram이다.

Figure 29b에서는 화성 단계(pre-cycling)를 거친 전극의 상온과 고온에서의 저장 수명을 나타내었다. 보관 전 12 mA h g^{-1} (0.1 C-rate)의 전류 밀도로 상온에서 3회 충/방전 후 다시 완전히 충전하여 해당 온도에서 보관하면서 OCV (open circuit voltage)의 변화를 기록하였다. 전해질의 산화 결과 전해질에 녹아있던 리튬 이온이 활물질 안으로 삽입 되므로 SOC가 작아지면서 OCV가 떨어진다. 상온에서 보관 시 27일 동안 OCV가 4.897 V에서 4.734 V (vs. Li/Li^+)로 약 0.16 V 떨어진 것을 확인할 수 있었다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극의 반응 전압이 모든 SOC에서 거의 일정하기 때문에 전압으로부터 전해질이 산화된 양을 가늠하기는 어렵다. 따라서 보관 후

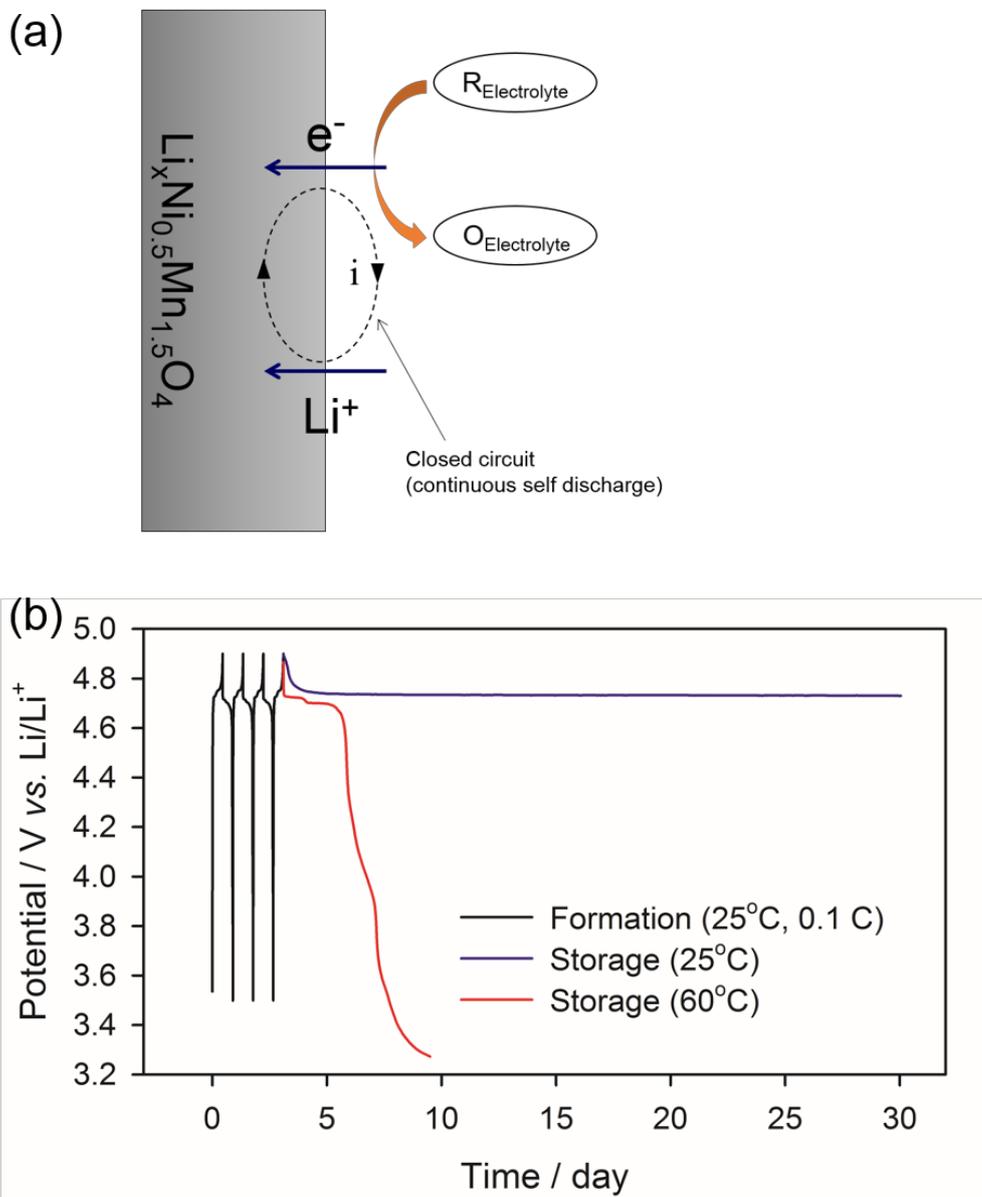


Figure 29. (a) Illustration for self-discharge mechanism. Electrolyte oxidation on electrode surface is accompanied with lithiation to make closed circuit. (b) The OCV changes of stored electrodes at specific temperature.

첫 충전 시 발현되는 용량으로 자가 방전의 양을 추측 할 수 있는데 이는 figure 30a 에 나타내었다. 보관 후 첫 번째 충전 용량이 14 m Ah g^{-1} 이므로 상온 보관 시 27 일 동안 14 m Ah g^{-1} 만큼의 자가 방전이 일어났다는 것, 즉 평균 $0.52 \text{ m Ah g}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 의 속도로 자가 방전이 진행되었다는 것을 알 수 있다. 반면 고온에서의 자가 방전은 상온에 비해 상당히 심각하여 6.5 일만에 OCV 가 3.3 V, 즉 완전히 방전 된 것을 Fig. 29b 으로부터 알 수 있다. 보관 전 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 용량이 120 m Ah g^{-1} 이었으므로 고온에서의 평균 자가 방전 속도는 $18.5 \text{ m Ah g}^{-1} \text{ day}^{-1}$ 로 상온에 비해 무려 35.6 배 빠르게 자가방전이 진행되었음을 보여준다.

상온과 고온에서의 자가 방전의 속도뿐 아니라 보관 후 전지의 성능도 상당한 차이를 보인다. Figure 30 는 상온에서 27 일 동안 보관 후 120 mA g^{-1} (1 C-rate)의 빠른 속도로 충/방전을 진행한 전압-용량 곡선(Fig. 30a)과 용량-사이클(Fig. 30b) 그래프이다. 전압-용량 곡선에서 첫 번째 방전 시 저항이 큰 것을 볼 수 있는데 이 분극 저항은 다음 충/방전을 진행할 때는 보이지 않는다. 이것은 보관 중에 저항이 큰 피막이 덮여 있었으나 첫 방전 시 피막이 벗겨진 것을 의미한다. 즉, 4.7 V 이상에 전해질이 산화 분해하여 덮인 피막이 방전 시에 4.6 V 이하로 내려오면서 환원 분해되었음을 암시한다. 피막이 일부 환원 분해 되면서 피막의 저항이 작아지고 이후의 충/방전 시에는 첫 방전 시 보였던 저항이 사라지게 되었다고 볼 수 있다. 이렇게 피막이 안정화 된 이후에는 1 C 의 고속 충/방전에서도 보관 전과 동일한 용량을 발현함을 fig. 30b 로부터 확인할 수 있다.

상온에서와 달리 고온에서 보관하면 이후의 전지 성능에 큰 영향을 주는 것을 figure 31 의 전압-용량 곡선으로부터 확인할 수 있다. 고온에서 6.5 일 보관 후 상온에서 12 mA g^{-1} (0.1 C)의 느린 속도로 충/방전하더라도 정상적인 전압-용량 곡선의 형태가 나오지 않는 것을 볼 수 있다. 먼저 보관 후 첫 번째 충/방전 시, 상온임에도 불구하고 84.36 %의 낮은 쿨롱 효율을 보인다. 이는 고온에서

보관하면서 부반응을 일으킬 수 있는 물질이 생성되었음을 이야기한다. 쿨롱 효율은 2 번째 사이클에서 93.8 %로 향상 되었지만 여전히 낮은 효율을 보이고 방전 용량 또한 보관 전에 비해 약 40 % 가까이 줄어 들었다. 용량의 감소는 분극 저항이 증가한 것이 주된 원인이나 분극 증가의 원인이 무엇인지에 대해서는 다음 절에서 설명할 고온, 고전압에서 있을 수 있는 퇴화 메커니즘에 대한 고찰이 필요하다.

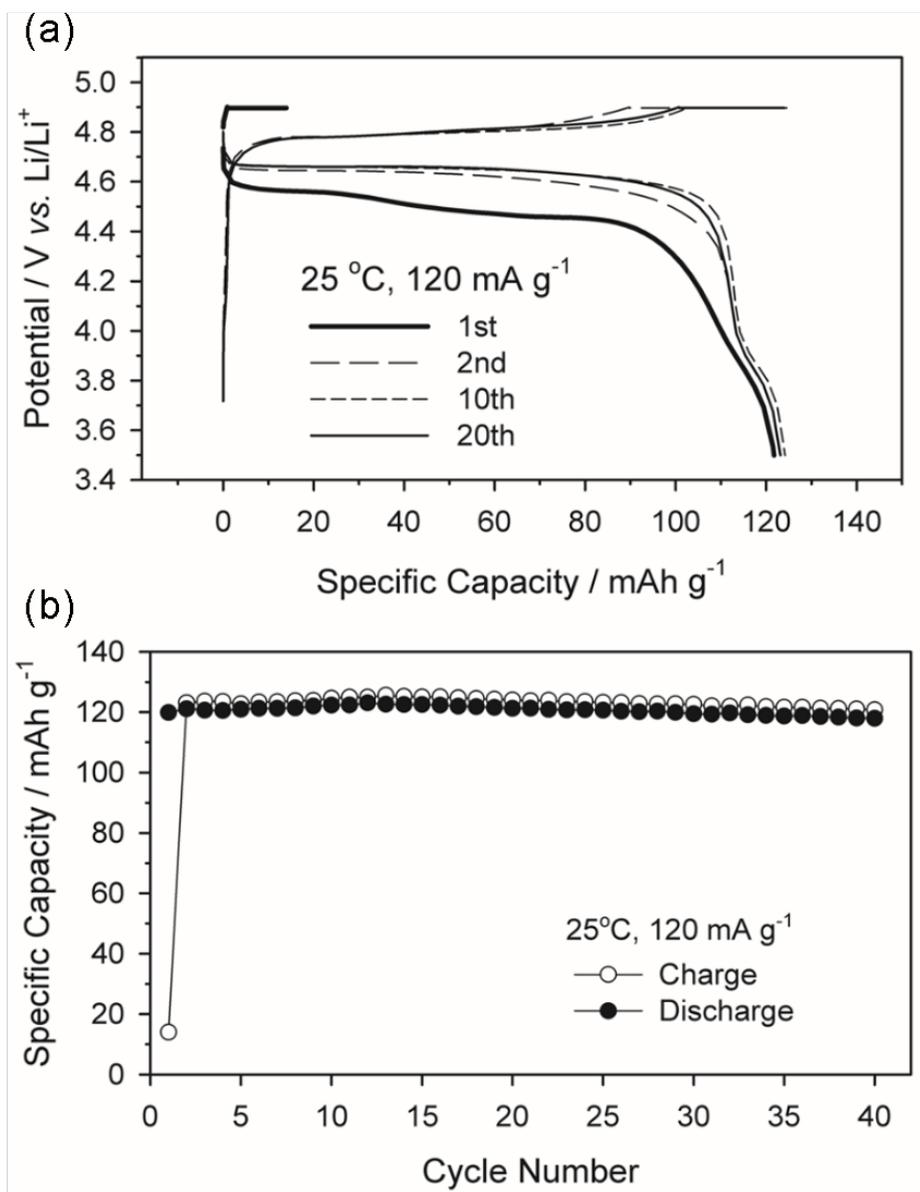


Figure 30. Electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cell after storage at 25°C during 27 days; (a) Voltage profile, and (b) cycleability.

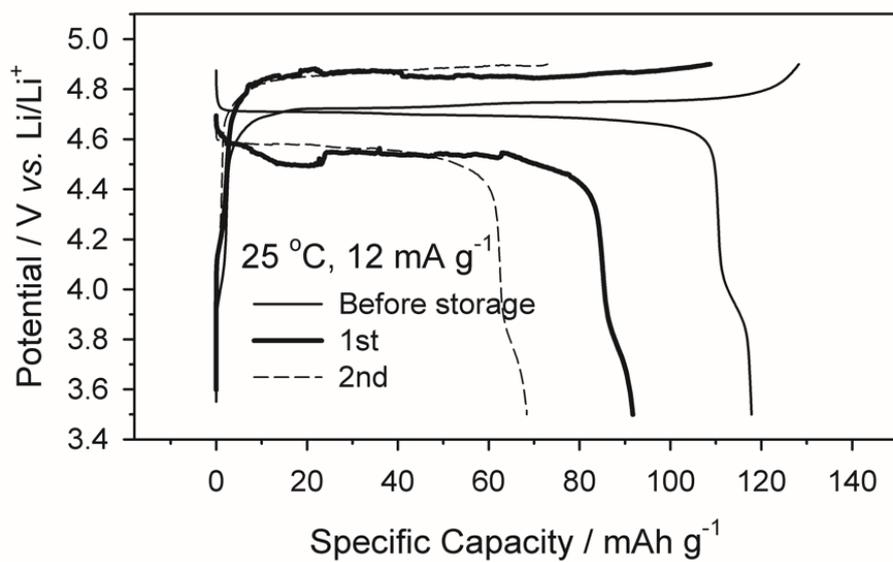


Figure 31. Voltage profile of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li cell after storage at 60°C during 7 days.

4.2.2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 고온 충/방전 시 용량 퇴화 메커니즘

강한 산화 조건에서는 전해질의 산화 분해에 더하여 기체 발생, 활물질의 용해, 집전체의 부식, 바인더의 퇴화, 도전재 산화 등의 반응들이 일어날 수 있다. 이를 figure 32 에 그림으로 설명하였다.[88] 온도를 60°C 로 올리면 속도 상수가 커지므로 전해질 산화를 비롯한 모든 반응의 반응 속도가 빨라지는데, 이에 따라 상온에서는 반응 속도가 느려서 성능 퇴화에 적은 영향을 주는 부분이 고온에서 큰 문제가 될 수 있을 것이다. 즉, 고전압 고온에서는 전해질의 산화 분해 반응뿐 아니라, 집전체, 도전재, 바인더 등 전지 부재료들의 열화가 전지의 성능에 큰 영향을 미칠 수 있다. 이번 절에서는 고온에서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 가 고온에서 성능이 퇴화하는 현상의 원인을 분석하여 이를 개선시키는 연구 결과에 대하여 설명하려고 한다.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극의 고온(60°C) 사이클 성능은 figure 33 에 도시하였다. 25°C 에서의 결과와 함께 비교해서 나타내었는데, 이를 보면 상온에서는 준수한 성능을 보이는데 반하여 고온에서는 크게 다른 거동을 보이는 것을 알 수 있다. 60°C 충/방전 시 초기 30 사이클까지는 성능이 안정적으로 지속되었으나 40 번째 사이클이 지나면서 용량이 급격히 감소한다. 일반적으로 급격한 용량 감소의 원인을 넓은 범위에서 두 가지로 나누었을 때, 분극 저항 증가에 의한 용량 감소와 활물질의 손상에 의한 용량 감소로 생각 할 수 있다. 전자의 경우 전극 반응에 대한 과전압 또는 ohmic 저항으로 나눌 수 있는데 이러한 종류의 분극은 그 크기가 전류 밀도의 크기에 의존한다. 즉, 이 같은 경우에는 고속 충/방전 시 용량이 줄어들었다 하더라도 느린 속도로 충/방전하면 용량이 다시 회복된다. 반면에 용량 퇴화의 원인이 금속 이온의 용출이나 비가역적인 상으로의 변이와 같은 활물질의 손상에 있다면 충/방전 속도를 느리게 하더라도 용량이 회복되지 않는다. 이러한 가능성을 확인하기 위하여 사이클 성능 확인 시 전류 밀도를 바꾸어보는 실험을 수행하였다. Figure 33 에 보이듯이 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전지

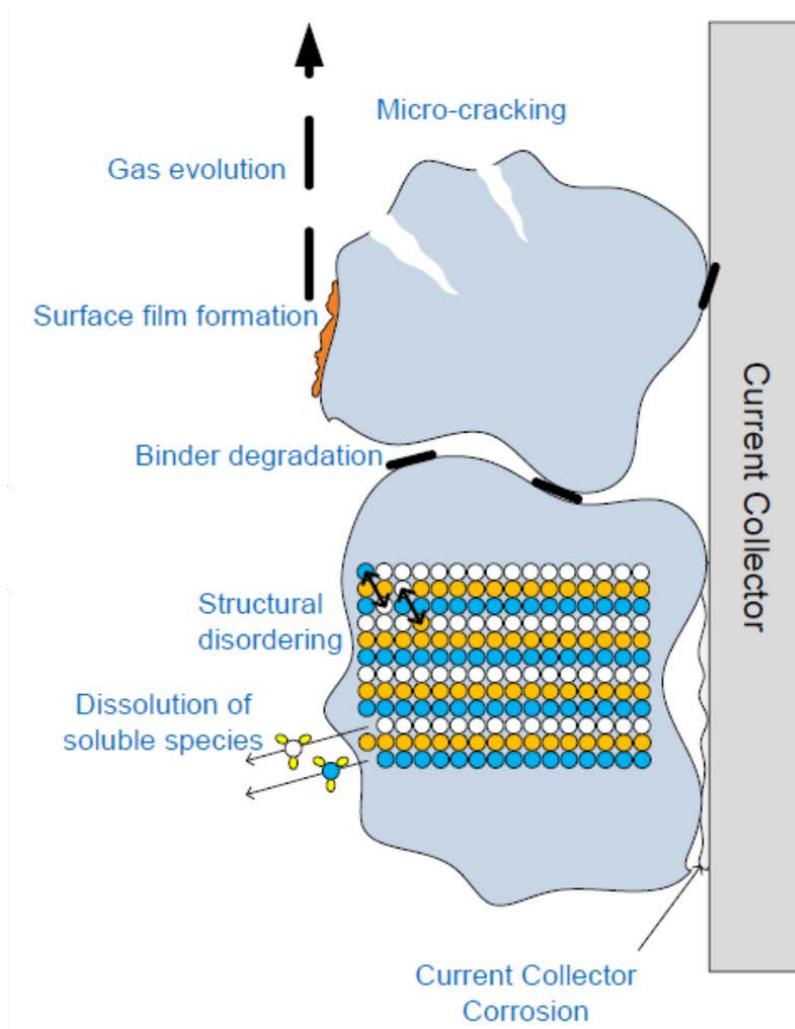


Figure 32. Illustration for possible degradation mechanisms of positive electrode.

를 60°C 에서 120 mA g⁻¹ 의 전류로 충/방전 했을 때 89 번째 사이클에서 용량이 10 m Ah g⁻¹ 까지 감소한다. 그러나 90 번째 사이클에서 전류 밀도를 12 mA g⁻¹ 으로 줄이면 방전 용량이 110 m Ah g⁻¹ 까지 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이로부터 활물질 자체의 퇴화는 60°C 사이클 성능에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 이를 확실히 하기 위하여 80 회 충/방전 후 금속이온의 용출 양을 ICP 분석을 이용해 확인해 보았다. 이때 Mn 과 Ni 이온의 용출 양은 각각 활물질의 0.7 %, 2.2 %에 불과했다. 높은 Ni 의 양으로부터 퇴화한 용량을 계산하면 2.8 m Ah g⁻¹ 으로 아주 작은 양이므로 figure 33 에서 보이는 심각한 용량 감소를 설명할 수 없다. Figure 34 에 나타낸 60°C 충/방전 전압-용량 곡선에서 분극 증가에 의해 용량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 충전과 방전 곡선 사이의 전압 차로 분극의 크기를 가늠했을 때 40 번째 사이클에서부터 크게 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 의 구조가 장기 사이클 실험에서도 비가역적인 상으로의 변이가 없는지 확인하기 위해서 XRD 측정을 수행하였다. 각각의 사이클에서 완전히 방전한 전극에서 얻은 XRD 패턴을 figure 35 에 나타내었다. Fig. 35a 에서 10, 30, 40 번째의 전극의 XRD 패턴이 충/방전 하지 않은 전극의 것과 같은 것을 볼 수 있다. 이것은 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 의 스피넬 구조가 고온에서 충/방전하더라도 비가역적인 상으로 전이되지 않음을 보여주고 있다. 그러나 40 회 사이클링한 전극의 (111) 피크를 확대 보면 fig. 35b 에서와 같이 더 높은 각도에서 두 개의 피크가 추가로 보임을 확인할 수 있었다. 이 새로운 피크는 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 의 SOC 를 변화를 주면서 얻은 XRD 패턴과 비교함으로써 그 의미를 파악할 수 있었다. 즉, Fig. 35c 에서 볼 수 있듯이 (111)의 회절 피크는 SOC 가 증가함에 따라 더 높은 각도로 이동한다. 40 회 충/방전 후 얻은 전극의 XRD 패턴에서 (111) 의 가장 큰 피크는 SOC 가 0 %일 때의 피크의 위치와 잘 맞는다. 이는 이 전극의 대부분은 완전히 방전되었음을 의미한다. 그러나 화살표로 나타낸 새로운 피크들이 완전히 방전되지

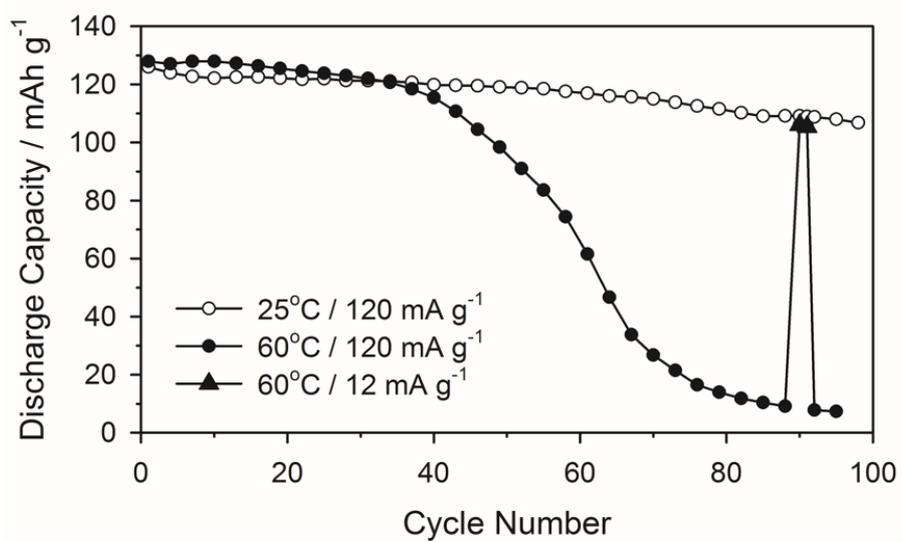


Figure 33. Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cell at 25°C and 60°C . The current density was switched from 120 mA g^{-1} to 12 mA g^{-1} for the 90th~92nd cycles and resumed back to 120 mA g^{-1} from the 93rd cycle.

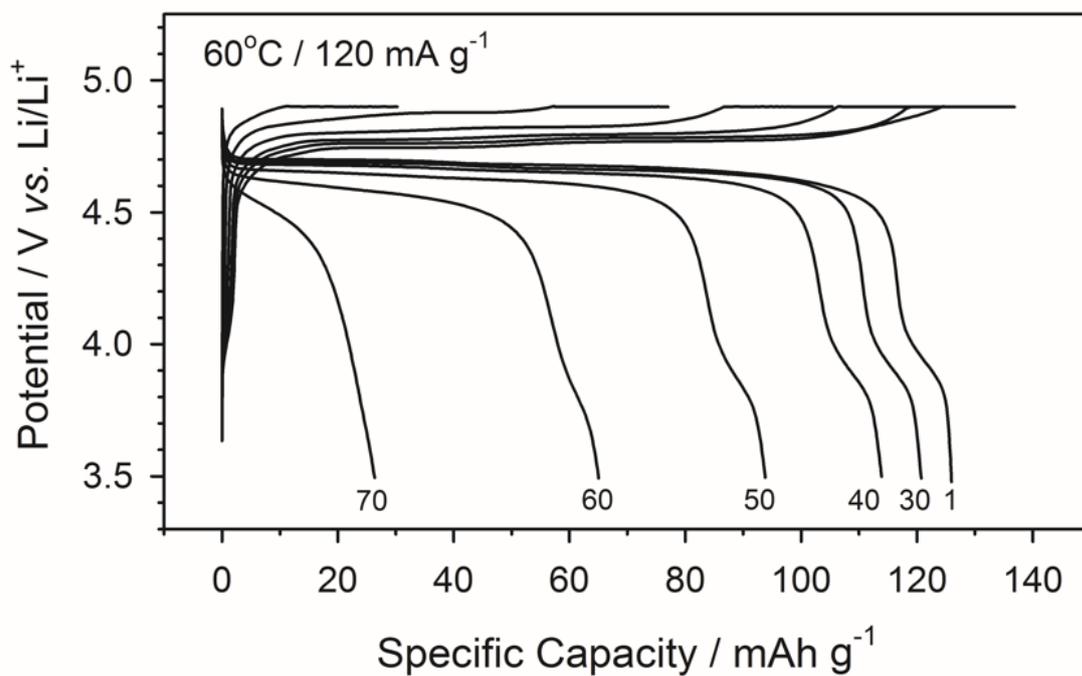


Figure 34. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles obtained at 60°C. Voltage cut-off = 3.5–4.9 V (vs. Li/Li⁺)

않은, SOC 가 높은 전극에서 얻은 (111) 피크들과 일치하는 것으로 보아 전극에 완전히 방전되지 않은 입자들이 남아있다는 것을 알 수 있다.

전극이 완전히 방전되지 않았다는 것은 일부 입자들이 전기적으로 고립되어있음을 뜻한다. 이를 확인하기 위해 Ar 이온 빔을 이용하여 충/방전한 전극을 자르고, 단면을 FE-SEM 으로 확인해 보았다. 이 이미지를 figure 36 에 나타내었다. 30 회 충/방전한 전극의 경우 알루미늄 집전체에 잘 붙어있고 전극 층의 구성물(활물질과 도전재)들이 서로 잘 붙어있는 것을 확인할 수 있다. (Fig. 36a) 그러나 40 회 충/방전 후 회수한 전극의 경우 전극 층이 집전체로부터 떨어져 나와있는 것을 볼 수 있고, 활물질과 도전재 사이에도 서로 떨어져서 틈이 보이는 부분들이 생긴 것을 볼 수 있었다. 충/방전을 60 회 이상 하면 전극 층이 알루미늄으로부터 떨어져서 전극을 온전한 채로 회수 할 수 없었다. 이 FE-SEM 결과는 전압-용량 곡선에서 분극의 증가(Fig. 34) 와 40 회 충/방전한 전극에서 아직 방전이 덜 된 입자의(Fig. 35b) 존재의 원인을 설명할 수 있다. 즉, 전극 층과 알루미늄 집전체 사이, 활물질과 활물질(또는 도전재) 사이의 접촉 저항의 증가가 전극의 저항을 증가시키는 것이다. 또한 전기적 저항(또는 단락)으로 인해 일부 활물질 입자는 충/방전에 참여하지 못하게 된다.

전극의 팽창과 접촉 저항 증가는 충/방전 시 부피변화가 큰 합금계(Si, Sn)나 전환 반응(conversion reaction)을 겪는 금속 산화물계 음극에서 종종 관찰되고, 퇴화 원인으로 지목되는 문제점이다.[89-93] 양극으로 쓰는 활물질의 경우에는 지금까지 알려진 바로 부피변화가 충분히 작고 특히 LiMn_2O_4 스피넬은 충/방전 시 3% 이하의 부피 변화를 보이는 것이 알려져 있다.[35] 따라서 본 실험에서 사용하는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극에서의 접촉저항의 증가는 부피변화로 설명할 수 없다. 대신에 고온, 고전압이라는 강한 산화 조건하에서 전극의 구성 요소들이 산화했다고 보는 것이 더 타당하다. 여러 가지의 시나리오를 제시하는 것이 가능한데, 만약 활물질

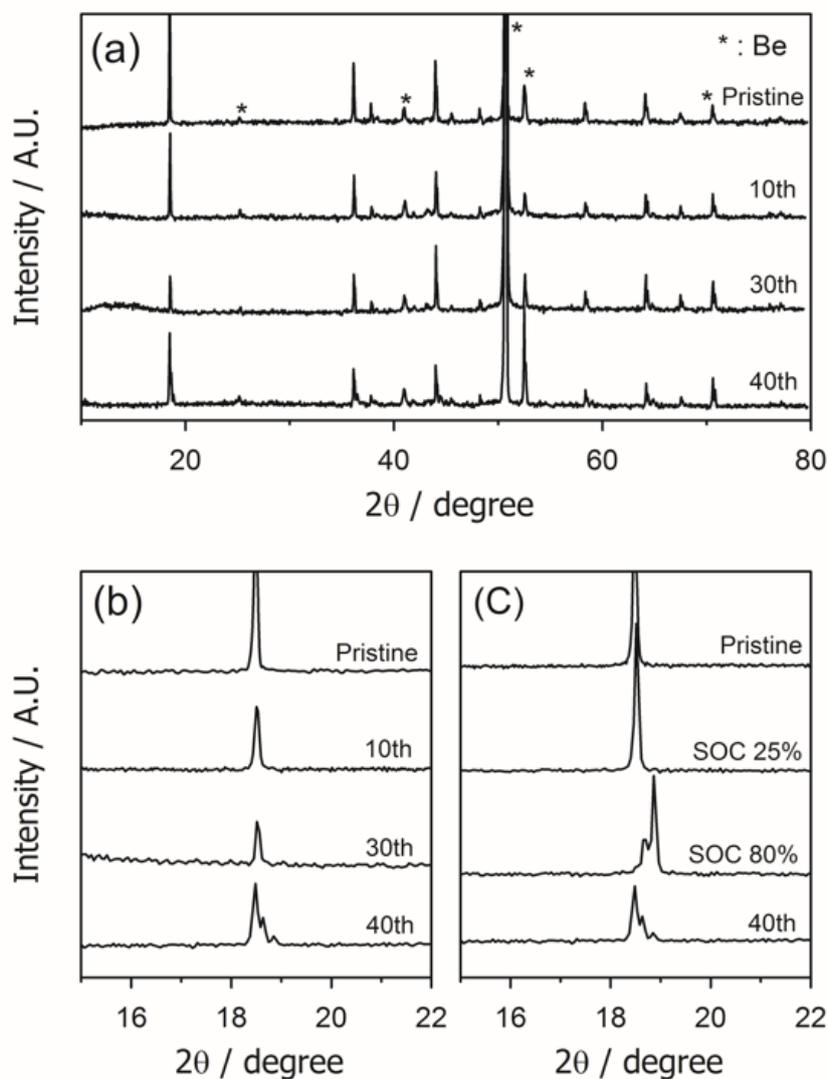


Figure 35. X-ray diffraction patterns of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cycled at 60°C (120 mA g⁻¹) (a). The XRD patterns were obtained at the discharge state (3.5 V) after the predetermined period of cycling. The magnified views of (111) diffraction peak (b). Note that additional (111) diffraction peaks (arrows) develop after 40 cycles. The (111) diffraction peaks for the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ samples of different state of charge (SOC) (c). The result obtained from the pristine sample (SOC = 0 %) is also presented in (c).

입자 사이에서 피막이 두껍게 덮이면 일부 활물질 입자들은 전기적으로 단락이 될 수 있다. 또한 전해질 분해에 의해 생성되는 산성 물질(예를 들어 HF)들이 활물질, 바인더, 집전체 등을 공격할 수도 있다.[16] 바인더와 도전재 자체의 산화 또한 접촉저항을 증가시키는 요인이 될 수 있다. [94]

고온에서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 전극의 사이클 성능을 개선시키기 위해 접촉 저항이 증가하는 근본 원인을 찾아서 이것을 억제 하거나 저항이 증가하더라도 전극에 충분한 전기 전도도를 부여함으로써 이를 보완 할 수 있는 방법이 필요하다. 후자의 효과는 집전체를 교체하거나 전극의 도전재, 바인더의 조성에 변화를 줌으로써 쉽게 확인이 가능한데, Fig. 37 에 각 방법 따라 성능에 나타나는 효과를 도시하였다. 먼저 알루미늄 집전체와 전극 층 사이에 접촉을 개선 시키기 위하여 집전체의 표면이 에칭된 것을 이용해 보았다. 이때 용량의 퇴화가 보이기는 하지만 제한적으로나마 성능이 향상되는 것을 볼 수 있었다. 전극 슬러리 제조 시 바인더의 함량을 10 %까지 높였을 때도 에칭한 집전체를 사용했을 때와 마찬가지로 약간의 향상을 확인할 수 있었다. 그러나 바인더와 도전재를 각각 활물질의 무게의 10 %까지 늘였을 때 가장 좋은 성능을 보였는데, 이때 가장 좋은 성능을 보이는 전극의 분극 저항 증가를 대조군과 비교하기 위하여 교류 임피던스 법을 이용하였다. Figure 38 에서 볼 수 있듯이 충/방전을 지속하면 저항이 계속해서 증가했다. 그러나 도전재와 바인더를 풍부히 넣어주어 좋은 성능을 보이는 전극의 경우에는 저항이 증가하는 정도가 적은 것을 확인할 수 있다.(Fig. 38b) 그러나 전극 조성이 94:3:3 인 전극의 경우 35 번째와 55 번째 사이클에서 저항이 급격히 증가하는 것을 보인다. 이것은 figure 37 에서 이 전극의 사이클 성능이 40 번째 사이클을 지나면서 급격히 용량이 감소하는 것과 일치하는 결과이다. 이로부터 용량의 퇴화가 분극 저항의 증가 양상과 깊은 관련이 있음을 다시 한번 확인할 수 있다. 또한 이러한 증가는 전극의 전기 전도도 저하에 따른 것으로 이를 개선시키

기 위해 충분한 양의 도전재와 바인더를 넣어 주는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

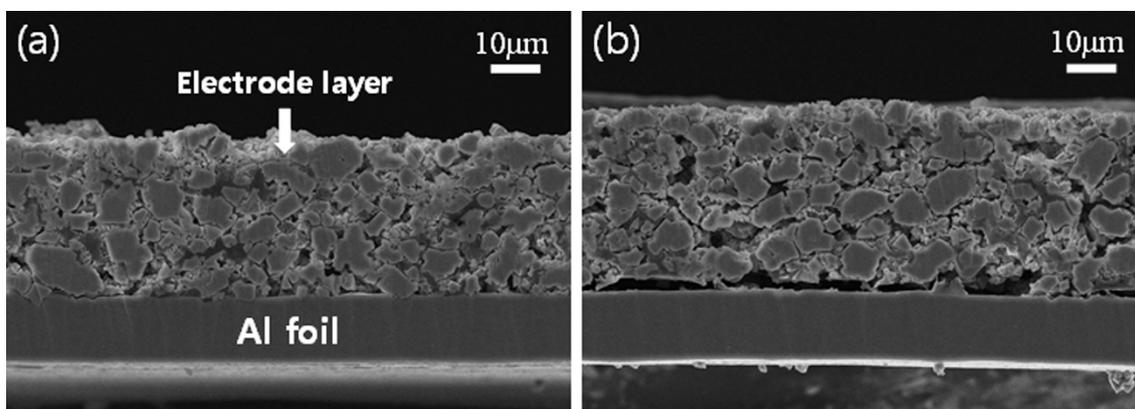


Figure 36. Cross-sectional views of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ composite electrodes; after 30 cycles (a) and 40 cycles (b) at 60°C . Current density = 120 mA g^{-1} .

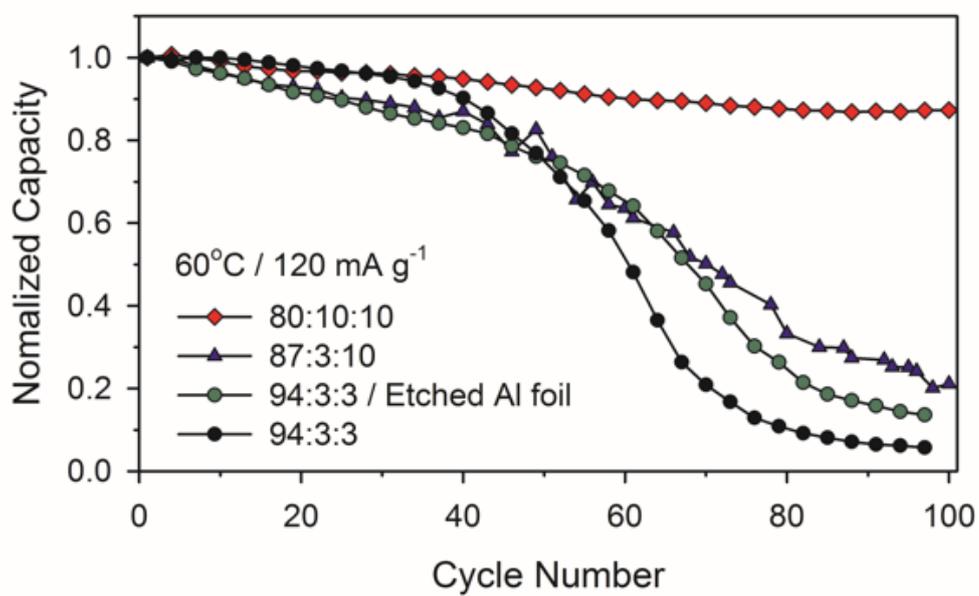


Figure 37. Cycle performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li cell with a variation either in the electrode composition (wt. % of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, carbon additive and PVdF) or Al current collector.

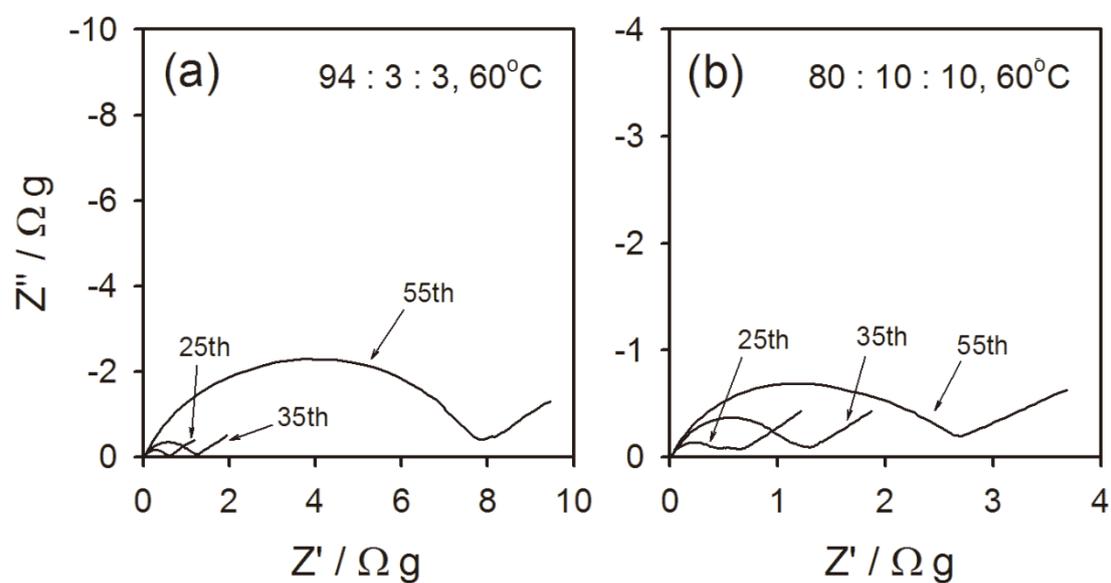
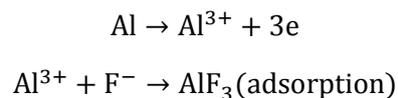


Figure 38. Evolution of cell impedance upon cycling observed with two composite electrodes. The composition (wt. % of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, carbon additive and PVdF) for two electrodes is: (a); 94:3:3 and (b); 80:10:10.

4.2.3. 집전체에 코팅한 Graphene oxide(GO)가 고온 성능에 미치는 영향

알루미늄의 표준 환원 전위는 Li 금속의 표준 환원 전위 대비 약 1.4 V 로 쉽게 산화한다. 그러나 공기 중에서 산소 또는 수분과 반응하여 산화물/수화물의 부동태막을 형성하는 것이 잘 알려져 있다.[95] 리튬 이온 배터리의 상용 양극의 작동 전위가 리튬 전극 대비 4.0 V 이상으로 공기 중에서 형성된 부동태막이 그 기능을 하기에 너무 높은 전압이다.[63, 96] 따라서 양극의 집전체로서 기능을 하기 위해서는 리튬 이온 전지 안에서 새로운 부동태막을 만들어 줄 수 있어야 하는데, 현재 널리 사용하고 있는 리튬 염인 LiPF₆ 가 부동태막 형성에 큰 기여를 한다고 알려져 있고 메커니즘은 다음과 같다.[97]



알루미늄 산화막인 Al₂O₃ 와 AlF₃ 의 부동태막이 집전체의 전기화학적 안정성을 향상시켜주지만 고전압, 고온의 강한 산화조건에서는 알루미늄의 부식을 피할 수 없고, 이와 관련한 전지 성능의 퇴화가 몇몇 문헌에서 보고되고 있다.[63, 98] 집전체의 부식을 막기 위한 방법 중 하나로 집전체 표면에 graphene 이나 graphene oxide 를 코팅하는 것이 보고되었다.[63, 99] GO 는 알루미늄 표면의 산화막이나 그 작용기에 강하게 결합하므로 알루미늄 표면을 덮은 GO 가 부동태막 역할을 하여 전해질로부터 오는 부식성 음이온으로부터 알루미늄을 보호하고 알루미늄 이온의 용출을 막을 수 있다. 제시된 메커니즘을 schematic diagram 으로 figure 39 에 나타내었다.[63]

잘 알려진 GO 합성법인 modified Hummers method 를 이용해 GO 를 합성해서 스핀 코팅 법으로 알루미늄 호일에 GO 를 코팅하였다.[62] Figure 40 은 코팅 전과 후의

알루미늄의 표면을 찍은 FE-SEM 이미지와 코팅한 알루미늄의 단면의 이미지이다. 단면 이미지(Fig. 40c)로부터 GO 가 알루미늄에 약 100 nm 두께로 덮여있음을 확인할 수 있었다.

GO 를 코팅한 집전체로 제조한 극판과 그 대조군은 실험 방법에 설명했듯이 로딩 양을 1 mg cm^{-2} 정도로 했다. 앞에서 수행한 다른 실험에서 $5\sim 6 \text{ mg cm}^{-2}$ 로 했던 것을 고려하면 상당히 작은 양이다. 이는 앞 절에서 고온에서의 용량의 퇴화 메커니즘이 활물질/도전재 사이에서의 접촉 저항과 전극 층과 집전체 사이에서의 접촉 저항 증가 때문인 것으로 밝혀졌기 때문에, 전극의 로딩양을 작게, 즉 전극 층을 얇게 하면 집전체와 전극 층 사이에서의 접촉 저항을 전지 퇴화의 주된 원인이 되도록 유도할 수 있다. 실제로 로딩 양을 작을 때와 로딩 양을 클 때 서로 다른 전기화학적 특성을 보였다. Figure 41 은 용량-사이클/쿨롱 효율 곡선을, figure 42 은 60°C 에서 충/방전 하여 얻은 전압-용량 곡선을 나타낸 것이다. 이때 GO 의 코팅 여부와 상관 없이 고온에서 첫 번째 방전 용량이 100 mA h^{-1} 으로 작은 것을 알 수 있다. 또한 GO 를 코팅하지 않았을 때 고온 첫 번째 사이클에서의 쿨롱 효율이 73 %로 전극을 두껍게 준비했을 때의 88.5 %보다 15 % 이상 감소한 것을 보였다. 쿨롱 효율은 첫 번째 사이클 이후 향상되지만 두껍게 준비한 전극에 비해 1~2 % 줄어든 효율을 보였다. 사이클에 따라 용량이 감소하는 거동도 다른 형태로 나타나는데, 얇은 전극의 경우 퇴화가 서서히 진행됨에 반해 두꺼운 전극의 경우에는 40 사이클 이후에 용량이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 차이는 고온, 고전압에서의 가능한 여러 가지 퇴화 메커니즘 중 전극의 두께에 따라 주요한 원인이 달라지게 때문인 것으로 이해할 수 있다. 즉, 전극의 로딩양을 작게하면 활물질에 가하는 충/방전 전류 밀도를 일정하게 유지하기 위해 전류 적대적인 크기가 작아지는데, 이 때 알루미늄 집전체에 가해지는 전류 밀도가 작아지므로 집전체 산화 반응에 대한 분극 저항이 작아져서 집전체의 퇴화

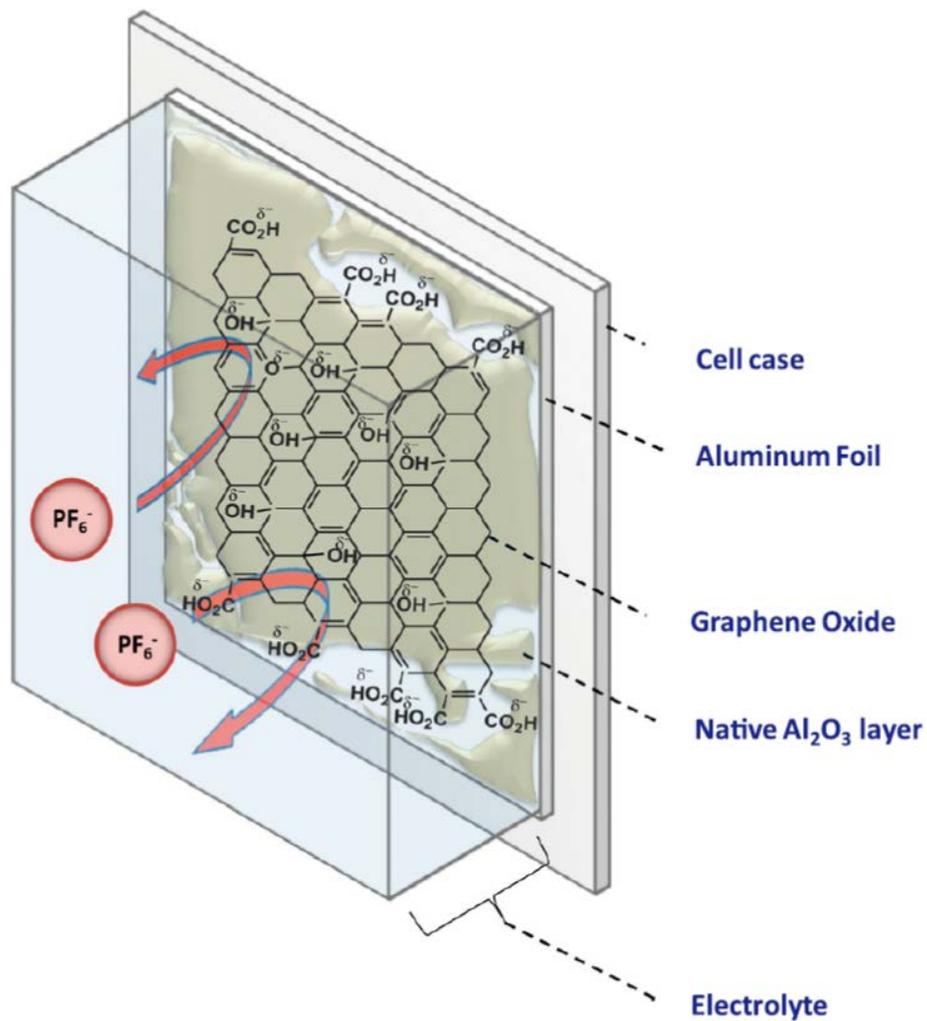


Figure 39. Schematic description of protective role of graphene oxide coating layer. Graphene oxide can preserve the Al foil from the attacks of anions and aluminum corrosion.

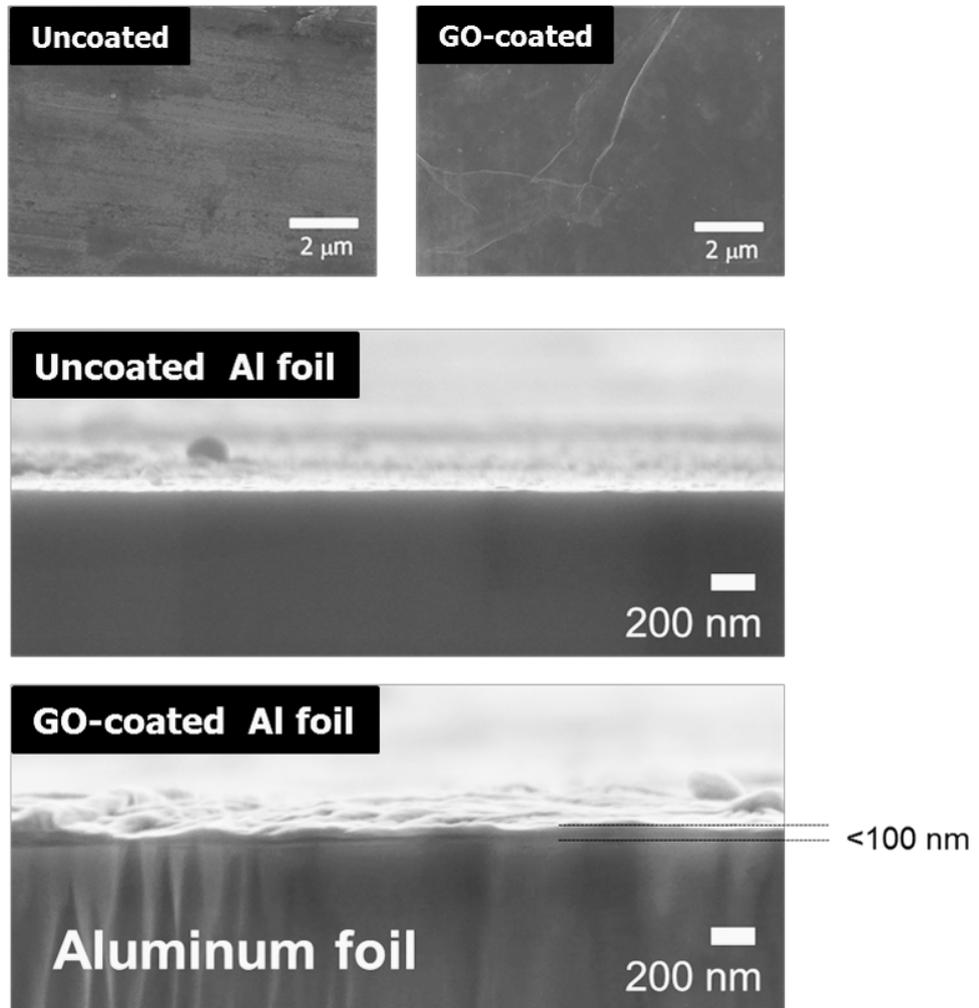


Figure 40. FE-SEM images of uncoated Al foil, graphene oxide coated Al foil, and cross-section images of both foils.

를 더욱 가속화 시킬 수 있는 조건이 된다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.[23]

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{cell}} + \eta_a + \eta_c + iR_{\text{total}}$$

위 식은 전해 셀(electrolytic cell)에서 반응이 일어나기 위해 걸어야 하는 전압을 표현한 식이다. 즉, 전지를 충전하거나 전해질, 집전체 등이 산화 분해되는 전압에 적용할 수 있는 식이다. 위 식에서 전류가 줄어들면 과전압 및 ohmic 저항이 줄어들어 E_{appl} (applied potential)이 감소할 것임을 알 수 있다. 위 식을 현재 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 실험조건에서 해석하면 만약 전극의 로딩량을 적게하여 절대적인 충/방전 전류가 작아진다면 전해질의 산화, 집전체, 도전재, 바인더의 부식 반응에 대해서 E_{appl} 이 작아지는 효과가 있다. 따라서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 작동 전압인 4.7 V 에서 전해질의 산화 분해량이 증가하여 쿨롱 효율이 감소할 뿐만 아니라 전지 부재료의 부식 반응 또한 심각해 질 것이라 예상할 수 있다. Figure 41 에서 보이는 싸이클 성능이 figure 33 과 다른 이유가 이렇게 설명된다.

지금까지 출판된 문헌을 참고하면 각 문헌마다 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 성능이 천 차 만별인 것을 확인할 수 있다.[100-103] 이는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 전압이 강한 산화 조건인데 이에 더하여 고온이라는 가혹한 조건에서 평가하므로 성능 열화에 영향을 미치는 요인이 많은데, 로딩 양, 충/방전 전류의 크기, 전해질의 불순물 등 실험 조건에서의 미세한 차이에 따라 주된 열화 메커니즘이 바뀌기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 물론, 활물질의 합성 조건에 따른 차이도 배제 할 수 없다.

집전체에 GO 를 코팅하지 않은 전극의 경우 20 번째 싸이클 이후에 용량이 서서히 감소하여 140 번째 방전 용량이 10 mA h g^{-1} 까지 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 반면에 집전체에 GO 를 코팅하면 150 회 충/방전 하더라도 초기 용량(100 mA h g^{-1}) 계속 유지되는데 이는 집전체에 GO 코팅을 하더라도 쿨롱 효율이 95 % 정도에서 머무른다는 것을 생각하면 놀라운 결과이다. 즉 계속해서 비가역 반응,

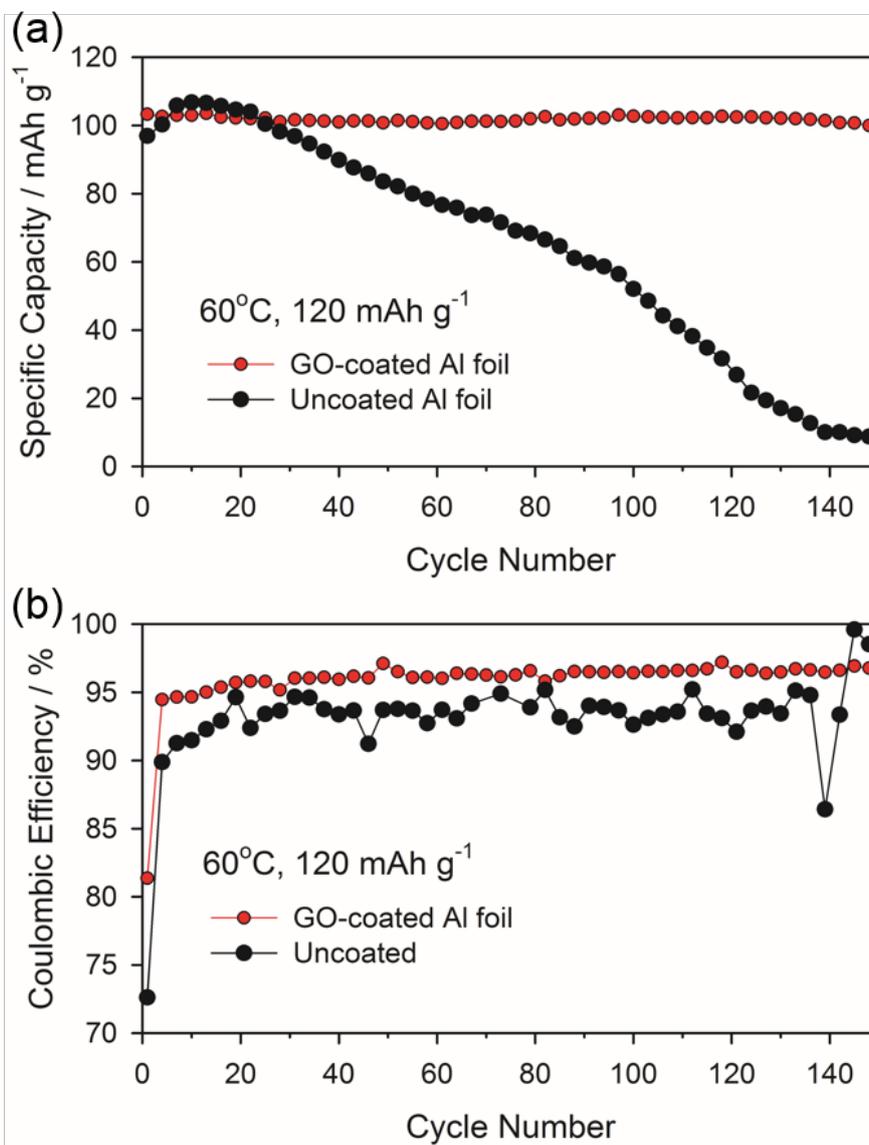


Figure 41. Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cell at 60°C . The $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode whose current collector is coated with graphene oxide showed better cycleability and coulombic efficiency.

전해질의 산화 분해 등이 일어나고 있고 피막이 덮이므로 피막의 저항이 커지지만 이 저항에 의해 용량이 감소하지는 않음을 보여준다. 피막의 저항이 증가가 방전 용량의 감소로 이어지는 것은 다음 두 가지 경우이다. 두껍게 덮인 피막이 활물질 입자 중 일부를 전기적으로 고립시키거나 전기 전도도를 줄임으로써 용량이 감소하거나 피막의 저항에 의해 생긴 분극 저항 때문에 충전이나 방전이 충분한 양만큼 이루어지지 못해서 완전한 용량을 발휘하지 못하는 두 가지 가능성이 있다. 첫 번째 가능성인 피막에 의한 전기적 저항(접촉 저항)의 증가는 전극을 얇게 만듦으로써 최소화할 수 있는데 본 실험에서는 전극의 로딩 양을 1 mg cm^{-2} 이하로 낮춤으로써 전극 층 안에서의 전기 저항 증가를 최소화하려고 하였다.

후자의 가능성을 생각해 보았을 때 집전체에 GO 를 코팅한 전극에서 전해질 분해가 지속적으로 일어나는데도 불구하고 용량이 감소가 없는 것은 피막 저항에 의한 분극 저항 증가가 방전 용량에 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 즉 피막의 저항에 의한 분극 저항 그리 크지 않거나, 크더라도 충전 말단에 정전압을 인가하는 단계에서 모두 극복 될 수 있는 수준이라는 것을 이야기하고 있다. Figure 42 의 전압-용량 곡선에서 이것을 확인 할 수 있는데 싸이클이 지속될수록 방전 전압이 점차 낮아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 저항이 증가하더라도 충전 시에는 정전압 단계에서 부족해진 충전 량을 채워주고 있고, 방전 시에는 방전 종료 전압(cut-off voltage)이 충분히 낮으므로 결국 방전 용량은 줄어들지 않는 것을 볼 수 있다.

대조군의 전압-용량 곡선을 보면 싸이클이 진행됨에 따라 분극 저항의 증가와 용량의 감소가 함께 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이때 분극 저항의 증가 요인 중 피막 저항에 의한 것은 대조군에서도 동일하게 일어나는 현상인데 이 것은 충/방전 조건으로 충분히 극복 될 수 있는 것을 위에서 설명하였다. 본 실험 조건에서 피막 저항이 용량 감소의 원인이 되지 않는다는 사실과 실험 변수가 집전

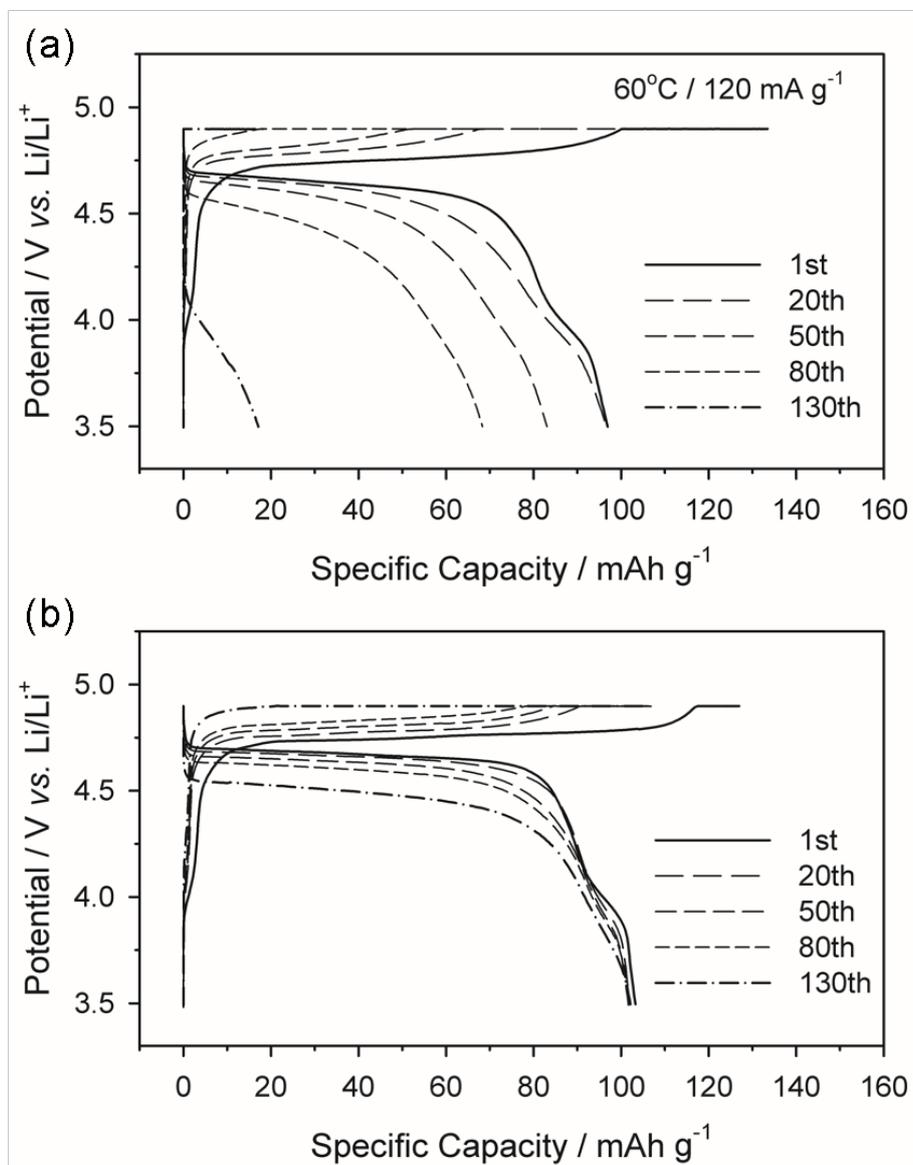


Figure 42. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles for two samples whose current collectors are (a) Al foil and (b) graphene oxide coated Al foil.

체에 GO 의 코팅 여부라는 것을 생각했을 때 대조군의 용량 감소를 일으키는 큰 요인은 집전체와 전극 층 사이의 전기적 저항 때문인 것으로 추측 할 수 있다. 즉 앞 절에서 얻은 결과에 비추어 보면 활물질 층과 집전체 사이의 전기적 단락이 전기적으로 고립된 부분을 만들고 이 부분이 저항으로서 작용하여 분극 저항이 증가하는 것으로 보인다.

여기서 집전체에 코팅된 GO 역할에 대하여 고찰해 볼 필요가 있다. 문헌에 의하면 GO 는 집전체에서 금속 이온이 용출되는 것을 막고 부식성의 음이온이 알루미늄을 공격하는 것을 막는 역할을 해준다고 보고하고 있다.[63, 99] 만약 활물질 층과 집전체와의 단락의 직접적인 원인이 부식 의한 것이라면 figure 36b 에서 전극의 단면을 보았을 때 알루미늄이 심각하게 부식된 면이 보이거나 전극 층을 벗겼을 때 부식된 흔적이 많이 보여야 한다. 그러나 일련의 실험에서 알루미늄 집전체가 심각하게 부식된 흔적을 찾을 수 없었다. 물론 고온, 고전압에서 장시간 보관하거나 더 느린 전류로 긴 시간 동안 충/방전을 반복했을 경우에 일부에서 부식된 것을 확인할 수 있었으나 figure 34 의 실험 조건에서 충/방전 했을 때 40 회 정도 충/방전 후에는 집전체의 부식이 그리 심각하지 않았다. 따라서 집전체와 활물질 층 간의 접촉 저항 증가는 알루미늄 집전체의 부식, 금속 이온 용출 보다 더 타당한 설명이 필요한데 알루미늄 호일의 표면에 생기는 AlF_3 로 설명할 수 있다. 알루미늄 표면에 생기는 부동태막인 AlF_3 는 위에서 이야기한 전기화학적인 방법으로도 생성될 수 있으나 4.1.3 절에서 설명한 바와 같이 HF 와의 화학반응에 의해 생길 수도 있다. 고온, 고전압에서 충/방전을 지속하면서 전해질이 분해가 되면 용매와 PF_6^- 이온의 산화 과정에서 HF 가 생성될 수 있으므로 이때 생성된 HF 가 알루미늄의 Al_2O_3 산화막과 반응 할 수 있다. 그 결과 AlF_3 가 과량으로 생성되면 이때 알루미늄 표면의 형태(morphology), 계면의 성질이 바뀌어 활물질 층과의 접촉 특성이 나빠지거나 두꺼워진 AlF_3 층으로 인해 전기 저항이

커지는 요인으로 작용할 수 있다. 그런데 GO 를 코팅하면 HF 와 Al_2O_3 의 반응을 억제함으로써 이러한 변화를 억제함과 동시에 집전체와 활물질 층 사이의 전기 전도도를 강화하는 역할을 함으로써 전지의 성능을 개선시킬 수 있다. GO 코팅에 의한 전지 성능 개선 메커니즘을 figure 43 에 schematic diagram 으로 정리해 놓았다.

지금까지 집전체/활물질 간의 접촉 저항의 원인을 확인하고 개선 방안에 대하여 살펴보았다. 본 실험에서는 전극을 얇게 하여 전극 층 내부에서 발생하는 접촉 저항의 효과를 억제하였다. 이를 바탕으로 전극의 두께, 도전재, 바인더 등에 변수를 조정하여 전극 층 내부의 접촉 저항이 성능에 큰 영향을 미치는 조건 하에서 이들의 발생 원인과 개선 방안에 대한 연구가 진행 중이다.

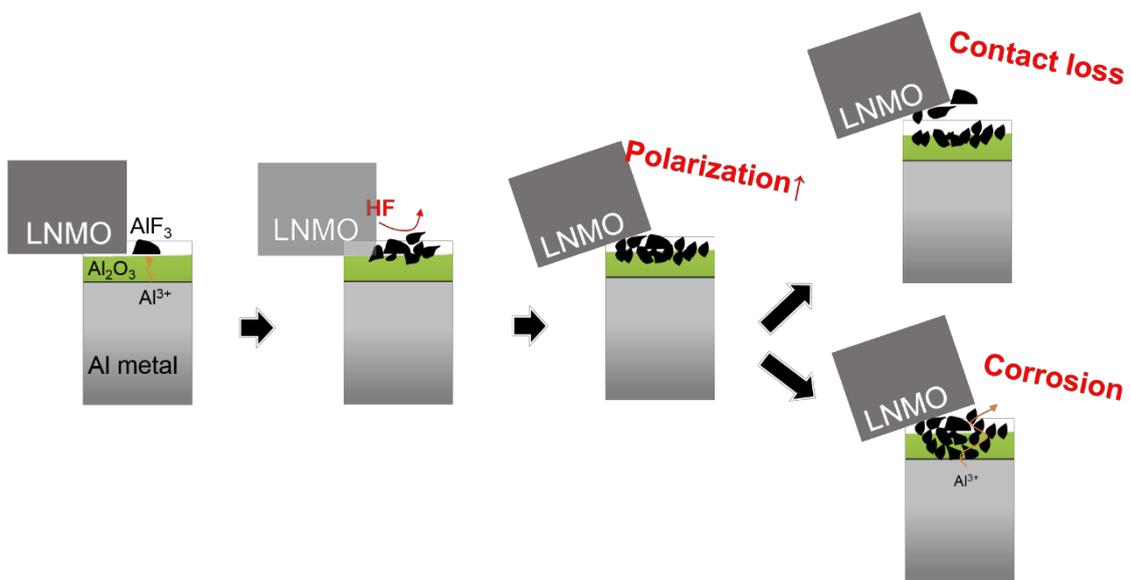


Figure 43. Schematic description for degradation mechanisms of Al foil.

5. 결론

본 연구에서는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 상온과 고온에서의 퇴화 메커니즘에 대하여 분석해 보았다.

상온에서는 충/방전을 지속하더라도 용량의 감소가 심각하지 않으나 초기에 낮은 쿨롱 효율을 보였다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 반쪽 전지에서는 리튬 이온과 전자의 공급원이 과량으로 존재하므로 쿨롱 효율이 전지 성능에 큰 영향을 미치지 않지만 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Graphite}$ 와 같은 완전지의 경우 비가역 반응의 존재는 전지의 성능에 직접적인 영향을 미친다. 따라서 초기 쿨롱 효율이 낮은 원인을 피막의 전압에 따른 변화와 관련 지어 분석해 보았다.

첫 번째 충전 시 4.2 V 이하에서 유기물과 LiF 등의 무기물이 함께 존재하는 피막이 생성된다. 그러나 4.7 V 이상의 전압에서 피막에 LiF, $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 의 무기물이 사라지는 것을 확인 할 수 있었고 이러한 무기물이 전기화학적으로 매우 안정하다는 것을 생각할 때 높은 전압에 의한 분해가 아니라 전해질로 용해되는 것이라 추측 할 수 있다. 이때 무기물을 녹이는 용매로 가능성 있는 물질은 전해질의 산화 분해 시 생성되는 HF 이다. HF 는 고전압에서 피막의 무기물 성분을 녹이는 역할을 할 뿐만 아니라 낮은 SOC(state of charge)에서 활물질의 Li 과 반응하여 LiF 를 다시 생성하게 하므로 초기 수 사이클 동안 낮은 전압에서는 LiF 가 생기고 높은 전압 영역에서는 LiF 가 녹는 반응이 반복된다. 이때 전해질의 분해에 의해 유기물 위주의 피막이 계속해서 생기므로 사이클이 지속될수록 LiF 의 양은 줄어들고 유기물이 풍부한 피막이 만들어지는 것을 XPS 를 통해 확할 수 있었다.

피막의 일부(무기물 성분)가 고전압에서 사라지고 그 자리에 다시 전해질이 분해될 것이므로 초기에 낮은 쿨롱 효율을 보이는 것이라 생각할 수 있는데 이를 확인하기 위해 무기물 성분을 녹이는 HF 를 제거하기 위한 첨가제를 도입하는

실험을 해 보았다. Al_2O_3 는 HF 와 반응하여 AlF_3 를 생성하므로 HF scavenger 로 이용할 수 있고, 이를 활물질에 코팅하거나 활물질과 섞어 전극을 제조하여 이극판의 쿨롱 효율을 확인함으로써 제시한 메커니즘을 증명할 수 있었다. 표면에 Al_2O_3 를 코팅했을 때 HF 와 반응하여 Al-F 결합이 생기는 것을 확인하였고 이때 저전압 영역에서 생성된 무기물이 고전압 영역에서 사라지지 않는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 초기에 형성된 피막이 안정적으로 존재하는 경우에는 쿨롱 효율이 향상되는 것을 확인하였고 이는 Al_2O_3 를 코팅한 전극뿐만 아니라 활물질과 혼합하여 제조한 전극에서도 같은 결과를 보여, Al_2O_3 의 HF scavenger로서의 역할이 전극 표면의 피막의 변화를 억제하고, 쿨롱 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

고온에서는 부반응에 의해 완전지에서 예상되는 성능 퇴화 뿐만 아니라 반쪽 전지에서도 싸이클에 따른 용량의 감소가 심각한데 이때 전극의 접촉저항이 증가하기 때문임을 밝혀내었다. 즉, 싸이클에 따른 전압-용량 곡선에서 나타나는 분극 저항의 증가의 원인이 전극 내부의 접촉 저항 때문임을 XRD 와 전극 단면의 FE-SEM 이미지로부터 알 수 있었다. 특히 XRD 에서는 용량이 감소한 전극을 방전 후 측정된 XRD 패턴에서 높은 SOC 의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 입자가 존재하는 것으로 볼 때 전기적으로 단락 된 입자가 생긴 것을 확인할 수 있었다. FE-SEM 으로부터 활물질과 도전재간 접촉, 활물질과 집전체간의 접촉이 불량해진 것을 볼 수 있었다. 전극 층 내부의 전기 저항 증가를 상쇄하기 위해 예칭된 알루미늄 포일을 이용하거나 도전재나 바인더를 충분히 넣어줌으로써 성능을 향상시킬 수 있었고, 집전체와 활물질 층간의 접촉을 확보하고 집전체 부식을 막기 위해 graphene oxide 를 코팅한 집전체를 이용함으로써 고온 장기 충/방전 성능이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. S. Yoon, H. Kim, and S. M. Oh, *J. Power Sources*, **94** (1), 68-73 (2001).
2. J. H. Ku, J. H. Ryu, S. H. Kim, O. H. Han, and S. M. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, n/a-n/a (2012).
3. S. Park, J. Heon Ryu, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (5), A498 (2011).
4. O. B. Chae, S. Park, J. H. Ku, J. H. Ryu, and S. M. Oh, *Electrochim. Acta*, **55** (8), 2894-2900 (2010).
5. Y. S. Jung, K. T. Lee, J. H. Kim, J. Y. Kwon, and S. M. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, **18** (19), 3010-3017 (2008).
6. K. T. Lee, Y. S. Jung, J. Y. Kwon, J. H. Kim, and S. M. Oh, *Chem. Mater.*, **20** (2), 447-453 (2007).
7. J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, and S. M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (10), A306-A309 (2004).
8. K. T. Lee, Y. S. Jung, and S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (19), 5652-5653 (2003).
9. J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (8), 2091-2097 (1992).
10. R. Kostecky and F. McLarnon, *Electrochemical and Solid State Letters*, **7** (10), A380-A383 (2004).
11. S.-T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, Y.-K. Sun, H. Yashiro, and N. Kumagai, *Chem. Mater.*, **17** (14), 3695-3704 (2005).
12. D. Mohanty, S. Kalnaus, R. A. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D. L. Wood, and C. Daniel, *J. Power Sources*, **229** 239-248 (2013).
13. K. A. Jarvis, Z. Deng, L. F. Allard, A. Manthiram, and P. J. Ferreira, *Chem. Mater.*, **23** (16), 3614-3621 (2011).
14. J. Hong, D.-H. Seo, S.-W. Kim, H. Gwon, S.-T. Oh, and K. Kang, *J. Mater. Chem.*, **20** (45), 10179 (2010).
15. C. S. Johnson, N. Li, C. Lefief, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, *Chem. Mater.*, **20** (19), 6095-6106 (2008).
16. Y. Talyosef, B. Markovsky, R. Lavi, G. Salitra, D. Aurbach, D. Kovacheva, M. Gorova, E. Zhecheva, and R. Stoyanova, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (7), A682-A691 (2007).

17. Y. Talyosef, B. Markovsky, G. Salitra, D. Aurbach, H. J. Kim, and S. Choi, *J. Power Sources*, **146** (1-2), 664-669 (2005).
18. P. B. Balbuena and Y. Wang, *Lithium-ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase*, Imperial College Press (2004).
19. D. H. Jang and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (10), 3342-3348 (1997).
20. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (7), 2204-2211 (1996).
21. H. Park, T. Yoon, J. Mun, J. H. Ryu, J. J. Kim, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (9), A1539-A1543 (2013).
22. M. Moshkovich, M. Cojocar, H. E. Gottlieb, and D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.*, **497** (1-2), 84-96 (2001).
23. 오승모, *전기화학*, 자유아카데미 (2010).
24. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley (1980).
25. 박정기, *리튬이차전지의 원리 및 응용*, 홍릉과학출판사 (2010).
26. G. Pistoia, *Battery Operated Devices and Systems: From Portable Electronics to Industrial Products*, Elsevier Science (2008).
27. 박호상, Vol. 학위논문 (박사)--. 서울대학교 대학원, 서울, 2014.
28. N. Schweikert, A. Hofmann, M. Schulz, M. Scheuermann, S. T. Boles, T. Hanemann, H. Hahn, and S. Indris, *J. Power Sources*, **228** 237-243 (2013).
29. C. Monroe and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (10), A1377 (2003).
30. R. Mogi, M. Inaba, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (12), A1578-A1583 (2002).
31. F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu, and J.-G. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (11), 4450-4456 (2013).
32. T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (9), 2490-2498 (1993).
33. J. O. Besenhard and H. P. Fritz, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **22** (12), 950-975 (1983).
34. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novák, *Advanced Materials*, **10** (10), 725-763 (1998).
35. Y. Shin and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2), A204 (2004).

36. Y.-C. Lu, A. N. Mansour, N. Yabuuchi, and Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.*, **21** (19), 4408-4424 (2009).
37. A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, and J. Hafner, *Physical Review B*, **58** (6), 2975-2987 (1998).
38. 김사흠, Vol. 학위논문(박사)--. 서울대학교 대학원, 서울, 1998.
39. Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, and K. Amine, *Nat. Mater.*, **8** (4), 320-324 (2009).
40. M. G. Kim, H. J. Shin, J.-H. Kim, S.-H. Park, and Y.-K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (7), A1320-A1328 (2005).
41. Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, and K. Amine, *Nat. Mater.*, **8** (4), 320-324 (2009).
42. A. Ito, Y. Sato, T. Sanada, M. Hatano, H. Horie, and Y. Ohsawa, *J. Power Sources*, **196** (16), 6828-6834 (2011).
43. A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (1), A1 (2004).
44. A. D. Robertson and P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, **15** (10), 1984-1992 (2003).
45. J. Hong, H.-D. Lim, M. Lee, S.-W. Kim, H. Kim, S.-T. Oh, G.-C. Chung, and K. Kang, *Chem. Mater.*, **24** (14), 2692-2697 (2012).
46. A. Ito, K. Shoda, Y. Sato, M. Hatano, H. Horie, and Y. Ohsawa, *J. Power Sources*, **196** (10), 4785-4790 (2011).
47. D. Kim, S. Park, O. B. Chae, J. H. Ryu, Y.-U. Kim, R.-Z. Yin, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (3), A193-A197 (2012).
48. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (7), 2204-2211 (1996).
49. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (7), 2204-2211 (1996).
50. M. Kunduraci and G. Amatucci, *Electrochim. Acta*, **53** (12), 4193-4199 (2008).
51. J. H. Kim, S. T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, and Y. K. Sun, *Chem. Mater.*, **16** (5), 906-914 (2004).
52. T. Ohzuku, S. Takeda, and M. Iwanaga, *J. Power Sources*, **81-82** (0), 90-94 (1999).
53. T. Yoon, D. Kim, K. H. Park, H. Park, S. Jurng, J. Jang, J. H. Ryu, J. J. Kim, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (4), A519-A523 (2014).
54. T. Yoon, S. Park, J. Mun, J. H. Ryu, W. Choi, Y.-S. Kang, J.-H. Park, and S. M. Oh, *J. Power Sources*, **215** (0), 312-316 (2012).

55. S. Shi, P. Lu, Z. Liu, Y. Qi, L. G. Hector, H. Li, and S. J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (37), 15476-15487 (2012).
56. P. Lu and S. J. Harris, *Electrochem. Commun.*, **13** (10), 1035-1037 (2011).
57. J. Mun, T. Yim, K. Park, J. H. Ryu, Y. G. Kim, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (5), A453 (2011).
58. J. Mun, S. Kim, T. Yim, J. H. Ryu, Y. G. Kim, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2), A136-A141 (2010).
59. J. Mun, Y. S. Jung, T. Yim, H. Y. Lee, H.-J. Kim, Y. G. Kim, and S. M. Oh, *J. Power Sources*, **194** (2), 1068-1074 (2009).
60. M. Murakami, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14** (9), A134-A137 (2011).
61. M. Balasubramanian, H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, A. R. Moodenbaugh, J. McBreen, D. A. Fischer, and Z. Fu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5** (1), A22-A25 (2002).
62. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39** (1), 228-240 (2010).
63. S. J. Richard Prabakar, Y.-H. Hwang, E. G. Bae, D. K. Lee, and M. Pyo, *Carbon*, **52** (0), 128-136 (2013).
64. J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics (1995).
65. S.-M. Chang, H. Muramatsu, C. Nakamura, and J. Miyake, *Materials Science and Engineering: C*, **12** (1-2), 111-123 (2000).
66. A. M. Andersson and K. Edstrom, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (10), A1100-A1109 (2001).
67. S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen, and T. R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4** (12), A206-A208 (2001).
68. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, and M. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (4), 1322-1331 (2000).
69. L. Yang, B. Ravdel, and B. L. Lucht, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13** (8), A95-A97 (2010).
70. O. Borodin, W. Behl, and T. R. Jow, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (17), 8661-8682 (2013).

71. L. Xing and O. Borodin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (37), 12838-12843 (2012).
72. L. Xing, O. Borodin, G. D. Smith, and W. Li, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115** (47), 13896-13905 (2011).
73. M. Arakawa and J.-i. Yamaki, *J. Power Sources*, **54** (2), 250-254 (1995).
74. R. Imhof and P. Novak, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (5), 1702-1706 (1999).
75. D. Kim, S. Park, O. B. Chae, J. H. Ryu, Y. U. Kim, R. Z. Yin, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **159** A193 (2012).
76. A. W. Jache and G. H. Cady, *The Journal of Physical Chemistry*, **56** (9), 1106-1109 (1952).
77. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochmann, (1999).
78. P. A. Giguere and S. Turrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (17), 5473-5477 (1980).
79. J. House and J. E. House, *Inorganic Chemistry*, Elsevier Science (2010).
80. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon Press (1984).
81. S. Shiraishi, K. Kanamura, and Z. I. Takehara, *J. Appl. Electrochem.*, **29** (7), 867-879 (1999).
82. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocaru, E. Levi, and H.-J. Kim, *Electrochim. Acta*, **47** (12), 1899-1911 (2002).
83. J. A. Rotole and P. M. A. Sherwood, *Surface Science Spectra*, **5** (1), 18-24 (1998).
84. A. Makarowicz, C. L. Bailey, N. Weiher, E. Kemnitz, S. L. M. Schroeder, S. Mukhopadhyay, A. Wander, B. G. Searle, and N. M. Harrison, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (27), 5664-5673 (2009).
85. M. Krossner, G. Scholz, and R. Stösser, *The Journal of Physical Chemistry A*, **101** (8), 1555-1560 (1997).
86. D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data : 2000-2001*, CRC Press (2000).
87. X. Wang, Y. Hou, Y. Zhu, Y. Wu, and R. Holze, *Sci. Rep.*, **3** (2013).
88. J. Groot, *Chalmers University of Technology, Göteborg*, (2012).
89. C. J. Wen and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (6), 1181-1187 (1981).
90. M. Winter and R. J. Brodd, *Chemical Reviews*, **104** (10), 4245-4270 (2004).
91. S.-C. Chao, Y.-C. Yen, Y.-F. Song, Y.-M. Chen, H.-C. Wu, and N.-L. Wu, *Electrochem. Commun.*, **12** (2), 234-237 (2010).

92. Y. K. Sun, K. J. Hong, J. Prakash, and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **4** (4), 344-348 (2002).
93. J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacín, *Advanced Materials*, **22** (35), E170-E192 (2010).
94. L. Fransson, T. Eriksson, K. Edström, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, *J. Power Sources*, **101** (1), 1-9 (2001).
95. 탁용석, 강진욱, 최진섭, Y. Tak, J. Kang, and J. Choi, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **17** (4), 335-342 (2006).
96. X. Zhang and T. M. Devine, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (9), B375 (2006).
97. X. Wang, E. Yasukawa, and S. Mori, *Electrochim. Acta*, **45** (17), 2677-2684 (2000).
98. T. C. Hyams, J. Go, and T. M. Devine, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (8), C390-C396 (2007).
99. D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings, and K. I. Bolotin, *ACS Nano*, **6** (2), 1102-1108 (2012).
100. J.-H. Cho, J.-H. Park, M.-H. Lee, H.-K. Song, and S.-Y. Lee, *Energy & Environmental Science*, **5** (5), 7124-7131 (2012).
101. T.-F. Yi, Y. Xie, M.-F. Ye, L.-J. Jiang, R.-S. Zhu, and Y.-R. Zhu, *Ionics*, **17** (5), 383-389 (2011).
102. J. Liu and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (11), A833-A838 (2009).
103. M. Mohamedi, M. Makino, K. Dokko, T. Itoh, and I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **48** (1), 79-84 (2002).

Abstract

The crisis of fossil fuel economy triggered the demand for lithium ion battery (LIB) whose energy and power density are high enough for the criteria of electric vehicles. Among others, spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ is one of the most promising positive electrode materials for LIBs because its working voltage is over 4.7 V (vs. Li/Li^+), which could deliver higher energy and power density. Spinel structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ has excellent structural stability even at highly delithiated state, contrast to other positive electrode materials of layered structure such as LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}\cdots$). Furthermore, the oxidation state of Mn ions remain intact during

galvanostatic charge and discharge to eliminate the structural deformation of Jahn-Teller distortion or disproportionation from which LiMn_2O_4 suffer. The advantages of its high working voltage, however, is largely offset due to electrolyte decomposition. Electrolyte could be easily oxidized on the surfaces of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles since the working potential is beyond the electrochemical stability window of electrolyte. Electrochemical stability window is the potential range in which the electrolyte could stay in stable without electrochemical oxidation and reduction. It is possible to block the electrolyte oxidation if the passivation layer is formed on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode surfaces as a result of electrolyte decomposition. Unfortunately, it has been widely believed that commercial electrolyte cannot make the protective film on surface of positive electrode. To the best of our knowledge, however, there was no academic research about a reason why the film formed in oxidation condition could not work as the protective layer.

In this work, the stability of surface film derived by oxidative decomposition of electrolyte was estimated on high voltage region (>4.7 V vs. Li/Li^+). First, an EQCM (electrochemical quartz crystal microbalance) was used to confirm whether the surface film is formed by oxidation of commercial electrolyte or not. Because the EQCM measures the mass change of electrode, we can monitor the quantity and rate of film formation in real time. Second, chemical composition of surface film formed at specific potential was analyzed using XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Comparative study of compositional change of surface film formed on Pt and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode clarified that inorganic phases, LiF and $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, in surface film formed at 4.2 V were removed at higher potential (>4.7 V). The removal of inorganic phases, partial disappearance of surface film, could lead additional decomposition of electrolyte on newly exposed electrode surfaces and low coulombic efficiency. Because the LiF and $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ are electrochemically stable species, the removal of them should be by dissolution, not decomposition. Dissolution mechanism of inorganic compounds by hydrogen fluoride (HF) was proposed and Al_2O_3 as an HF scavenger was introduced to prove the dissolution mechanism.

The Failure mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at elevated temperature were elucidated addition to the former work. At elevated temperatures, new degradation mechanisms of electrode

ignorable at room temperature could be significant since all kinds of chemical and electrochemical reactions are accelerated due to an increase of rate constant. To clarify the failure mechanism of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode, XRD (X-ray diffraction) and FE-SEM (field-emission scanning electron microscope) were employed. Some evidences such as the polarization increase in galvanostatic charge/discharge voltage profile, existence of charged particles in fully discharged electrode, and cross-section image of electrode implied that capacity degradation at elevated temperature is strongly related with contact loss in electrode layer. The failure, however, was suppressed by reinforcing the electric network in electrode layer; adding more conducting agent and binder, and using etched Al foil or graphene oxide coated Al foil as a current collector.

Keywords: Lithium-ion batteries, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, high-voltage positive electrode, surface film, failure mechanisms

Student number: 2009-23175