creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

**저작자표시**. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

**비영리**. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

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

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

**저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.**

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

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

# 압축효과가 발포금속에 채워진 양극의 전기화학적 성능에 미치는 영향

# Press Effect on Electrochemical Performance in Metal Foam Cathode

2016년 12월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 재 호

# 국문초록

# 압축효과가 발표금속에 채워진 양극의 전기화학적 성능에 미치는 영향

이재호

서울대학교 공과대학 재료공학부

리튬 이온 배터리는 1990년대 이후로 많은 연구가 되어 왔다. 리튬 이온 배터리는 다른 2차 배터리에 비해 에너지 밀도가 높고 출력 특성도 우수하기 때문에 휴대용 전자기기에 쓰이고, 더 나아가 드론이나 전기자동차(Electrical Vehicle)에도 사용 할 수 있도록 연구를 하고 있다. 하지만 실제로 대용량 에너지 저장장치를 구축하기 위해서는 리튬 이온 배터리의 에너지 밀도와 전기화학적 특성이 더 향상되어야 한다.

시중에 사용되고 있는 배터리는 포일형 집전체를 사용한다. 하지만 포일형의 단점은 활물질을 두껍게 쌓아 용량을 크게 만들기 힘들다는 점이다. 휴대용 전화기기에 사용되는 배터리의 활물질의 두께는 60~80 $\mu$m정도 되고, 높은 출력특성을 갖는 배터리를 만들기 위해서는 활물질 두께가 20~60$\mu$m 정도로 더 얇다. 포일형 집전체 배터리의 용량을 크게 하기 위해서는 넓게 만들어야 하며, 반응에 직접적으로 참여하지 않는 집전체와 분리막의 량이 많아지고, 이는 무거워지고 더 크기가 크

게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 발포 금속(Metal Foam)을 양극(Cathode)으로 이용해서 연구를 하게 되었다.

Cell size 450um에 두께 1.6mm 크기의 NiCrAl foam를 사용하여 다섯 가지 종류의 Metal Foam Cathode를 제조하였다; Metal foam을 1.6mm에서 0.5mm로 압축(Press) 후 슬러리 형태로 만든 활물질을 채운 것, 1.6mm 두께에서 활물질을 채워 넣고 0.5mm로 Press한 것, 1.6mm에서 활물질을 채워 넣고 firing 한 후에 0.5mm로 Press한 것, 1.6mm 두께에 활물질을 채우고 press가 없는 것, 그리고 0.5mm로 연마를 한 후 활물질을 채운 것을 만들었다.

이 다섯 가지 양극을 제작하여 전류별 충방전 실험(Charge-Discharge Testing), Charge-rate 충방전 실험, 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry Analysis) 그리고 교류저항분석법(AC Impedance Analysis) 측정을 하여 전기화학적 특성을 분석하였다.

Press를 제작 과정 중에 언제 하느냐에 따라 성능이 다르게 나왔다. 활물질을 채우기 전에 metal foam을 press한 양극이 소자 저항(Bulk Resistance)이 4.6Ω 그리고 전하이동저항(Charge Transfer Resistance)은 4.0Ω으로 가장 작게 나타났다. 전류 별로 단위 무게당 용량 또한 가장 컸고 kinetic performance를 알 수 있는 Cyclic Voltammetry에서도 최대 전류(Peak current)가 0.3A/g으로 가장 크게 나왔다.

Press를 하지 않은 양극은 두껍고, 리튬이 확산하는 이동거리가 길기

때문에 소자 저항은 9.6Ω, 전하이동저항은 11Ω으로 가장 크게 나왔다. 같은 두께로 연마를 한 양극보다는 metal frame이 많기 때문에 삼중 접합(Triple Junction)이 많아 반응이 더 빠르게 진행된다.

이 결과, metal foam을 1.6mm에서 0.5mm로 누르고 활물질을 채운 양극이 가장 좋은 성능을 보여주었다.

본 논문을 토대로, Press Effect에 대한 연구이며, Metal Foam 의 무게와 단가를 낮추면, 고용량 리튬 이온 배터리의 상업적 응용에 유망한 집전체 중의 하나가 될 것이다.

**Keywords:** 발포 금속(Metal Foam), 집전체(Current Collector), 리튬 이온 배터리, 압축(Press), 삼중 접합(Triple Junction), 전극 두께 (Electrode Thickness)

**Student Number:** 2015-20856

# 목 차

국문초록..... i

목 차.....iv

그림 목차.....vi

표 목차.....ix

제 1장 서론.....1

1.1 Li-ion Battery.....1

1.2 Metal Foam Current Collector.....4

1.3 본 연구의 목표 몇 내용.....9

제 2장 실험방법.....10

2.1 Metal Foam cathode의 제작..... .....10

2.2 Li 배터리 셀 제작..... .....16

2.3 전극의 측정..... ..... .....18

제 3장 실험결과..... ..... .....20

3.1 Thickness Effect..... ..... ..20

3.2 Press Effect..... ..... .....34

3.3 Press vs. Non-Press ..... .....46

제 4장 결론..... ..... ..... .....56

참 고 문 헌..... ..... ..... .....58

Abstract..... ..... .....62

# 그림 목차

Figure 1.2.1 SEM images of 3000μm metal foam (a), 450μm metal foam(b), metal foam filled with active materials(c).....7

Figure 1.2.2 Schematic diagram of fabrication of metal foam.....8

Figure 2.1.1 Preparation of slurry for loading the slurry into metal foam.....11

Figure 2.1.2 Schematic of Fabrication of Metal foam cathodes.....13

Figure 2.1.3 Fabrication of Metal foam cathodes.....14

Figure 2.2.1 Schematic images of Li battery cell preparation.....17

Figure2.3.1 WBCS3000 Battery Cycler System and Electrochemical Analyzer (CHI608A).....19

Figure3.1.1 Comparison of the charge-discharge curves of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes at 2mA(a) 5mA(b) 10mA(c).....23

Figure3.1.2 Comparison of the capacities with cycle number of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes.....24

Figure3.1.3 Comparison of the AC impedance curves of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes.....25

Figure3.1.4 comparison of the charge-discharge curves of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes at 0.2C(a) 0.5C(b) 1.0C(c) 2.0C(d).....28

Figure3.1.5 comparison of the Cyclic Voltammetry (CV) curves of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes.....31

Figure3.2.1 comparison of the charge-discharge curves of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes at 2mA(a) 5mA(b) 10mA(c).....37

Figure3.2.2 Comparison of the capacities with cycle number of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes.....38

Figure3.2.3 Comparison of the AC impedance curves of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes.....39

Figure3.2.4 Comparison of the charge-discharge curves of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes at 0.2C(a) 0.5C(b) 1.0C(c) 2.0C(d).....42

Figure3.2.5 Comparison of the Cyclic Voltammetry (CV) curves of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes.....44

Figure3.3.1 Comparison of the charge-discharge curves of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes at 2mA(a) 5mA(b) 10mA(c).....49
Figure3.3.2 Comparison of the capacities with cycle number of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes.....50
Figure3.3.3 Comparison of the AC impedance curves of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes.....51
Figure3.3.4 Comparison of the Cyclic Voltammetry (CV) curves of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes.....54

# 표 목차

Table3.1.1 Analytical data of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes..... ..... .....20

Table3.1.2 Value of Bulk resistance and Charge Transfer Resistance of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes..... ..... .....26

Table3.1.3 Value of C-rate current of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes..... .....27

Table3.1.4 Value of peak current voltages and peak currents of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes.....32

Table3.2.1 Analytical data of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes.....34

Table3.2.2 Value of Bulk resistance and Charge Transfer Resistance of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes..... .....40

Table3.2.3 Value of C-rate current of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathode. .....41

Table 3.2.4 Value of peak current voltages and peak currents of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-

Press cathodes..... ..... .....45

Table3.3.1 Analytical data of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes..... ..... .....46

Table3.3.2 Value of Bulk resistance and Charge Transfer Resistance of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes..... ..... .....52

Table3.3.3 Value of Peak current voltages and Peak Currents of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes.....55

# 제 1 장 서론

## 1.1 Li-ion battery

핸드폰, 노트북 등 휴대용 전자제품의 사용이 많아 졌고, 화석연료를 주로 이용하는 자동차를 대체할 전기차(Electric Vehicle)의 연구가 이뤄지고 있기 때문에 고출력 및 고용량의 Li-ion배터리의 연구를 필요로 하고 있다[1-6]. Lead-Acid, Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion 같이 충전 가능한 배터리는 20세기 중반부터 활발히 연구되어 왔으며, 사회에서도 용도에 따라 다양하게 배터리들이 사용되고 있다[7]. 이런 충전 가능한 배터리들 중에서, Li-ion 배터리가 대규모 에너지 저장 시스템으로 가장 적합한데, 그 이유는 Li-ion 배터리가 뛰어난 에너지와 power 역량을 갖고 있기 때문이다 (specific Energy Density, 150-250 Wh $Kg^{-1}$; volumetric energy density, 250-350 Wh $L^{-1}$; specific power density, 300-1500 W $Kg^{-1}$)[8-12]. 다른 충전 가능한 배터리들에 비해 뛰어난 역량을 갖고 있지만, 대규모 응용에 적용하기 위해서는 에너지 밀도와 전기화학적 성능은 더 향상되어야 한다.

성능을 높이는 방법으로는 전극에 들어가는 활물질에 대해서 연구하는 것이 있다. $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ 그리고 $LiFePO_4$ 등을 많이 쓰이고 있으며, 이들의 용량과 cyclic performance를 향상시키는 방법은 다양하다. 그

방법으로는 다른 물질들을 첨가해서 충전과 방전시에 구조적으로 안정적으로 만들거나 활물질 표면처리를 하여 전도도를 높이거나 활물질의 크기를 nano size로 만들어 반응의 표면적을 넓히는 등 다양한 방법이 연구되고 있다[13-23].

활물질에 대한 연구뿐만 아니라, 전극의 구조를 바꿈으로써 특성을 향상시킬 수 있다.

현재 사용하고 있는 Li-ion 배터리의 집전체(current collector)는 foil-type을 쓰고 있으며 양극에는 Al foil을 쓰고 음극에는 Cu foil을 쓰고 있다. 양극과 음극의 Foil 위에다가 각각 활물질을 도포한 후 분리막을 사이에 넣고 말아서 배터리를 제작한다. 일반적으로, 양극의 두께는 약 100um 정도 하며, 고출력을 요구하는 제품의 배터리의 양극 두께는 60um로 더 얇았다[24,25].

더 큰 규모의 에너지 저장을 하기 위해서 더 두껍게 쌓거나 더 넓게 만들어야 하는데, 두껍게 쌓을 경우 활물질 두께만큼 전자 또는 Li 이온이 확산해야 할 거리가 길어지기 때문에 저항이 커지게 된다[26]. 또한 활물질이 두꺼운 상태에서 말아서 제작할 때 foil과 활물질이 분리가 더 잘 일어난다[27]. 넓게 만들 경우는 Al foil, Cu foil 그리고 분리막과 같이 용량에 직접적으로 반응을 하지 않는 물질 또한 넓게 만들어야 하며, 그 결과 무게도 무거워지고 크기도 커지며 제작 과정이 더 길어지게 된다[28].

이런 문제를 해결하기 위해서 foil type과 같은 2차원 대신에 3차원으

로 만들어 고출력 그리고 고용량 전극의 연구방법이 이루어졌다.

## 1.2 Metal Foam Current Collector

Foil-type current collector와 같이 2차원으로 전극을 만들 경우 large-scale로 만들기에는 많은 문제들이 있었고, 이런 문제들을 해결하기 위해 2차원 대신에 Interdigitated rod 또는 interdigitated plate electrode, textile 등 3차원으로 된 current collector에 대한 연구가 이루어졌다[29-31]. 하지만, Interdigitated 된 rod 또는 interdigitated plate electrode는 큰 크기로 만들기 힘들다는 단점이 있고 textile 과 같은 비금속으로 된 3차원 current collector는 저항이 커서 전기화학적 특성이 낮다는 단점이 있다.

본 실험에서는 크게 만들기 양호하며 금속으로 되어있어 전자의 전도도가 비금속보다 우수한 발포금속(Metal Foam)이 제안되었다. Figure 1.2.1은 Metal Foam의 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, JEOL-5600) 이미지로, back-scattered electron (BSE) detector를 사용하였다. Metal Foam의 기공은 구형으로 되어있으며, Figure 1.2.1(a)에서 구의 지름의 길이를 Cell Size라고 하고 이 Cell size에 따라 Metal Foam의 크기를 나누게 된다. 구이기 때문에 지름 외에도 원형의 금속 프레임이 생길 수 있는데 이때의 크기는 Pore size라고 한다. Figure 1.2.1(b)는 cell size가 450$\mu$m인 Metal Foam이다.

Metal Foam의 제작 방법은 Figure 1.2.2와 같이 만든다. 먼저 3차원 polyurethane에다가 금속을 sputtering 하고, polyurethane을 다 덮을

수 있도록 추가적으로 도금(plating)을 한다. Polyurethane을 제거하기 위해서 열처리를 통해 태워야 하며, 태운 후 3차원 current collector인 metal foam을 만들 수 있다.

Metal Foam Cathode의 장점은 다음과 같다.

첫 째, 3차원이기 때문에 표면적이 넓다.

둘 째, 삼중접합점(Triple Junction)이 많다. Triple Junction 이란 Figure 1.2.1(c)에서 보시다시피 Metal frame 과 활물질 그리고 전해질 세 개 사이의 접합이다. 전해질과 활물질 사이에서 리튬 이온의 전달이 이루어 지고 이때 전하량을 맞춰주기 위해서 전자도 필요하다. Triple Junction은 전자를 공급해주는 current collector도 접해 있기 때문에 반응이 빠르게 이루어질 수 있다.

셋 째, Foil-type current collector의 경우 일반적으로 100um정도 두께의 활물질을 사용하는데, 활물질을 이 두께보다 두껍게 쌓으면 조립과정에서 current collector와 분리가 일어날 수 있다.

하지만 Metal Foam의 경우 Metal Foam의 두께만큼 활물질을 채워 넣어서 만들기 때문에 한번에 100um 두껍게 만들 수 있다.

넷 째, 한번에 두껍게 만들 수 있는 것과 양극(cathode)에 분리막 한 장을 감싸고 음극(anode)을 감싸는 방법으로 만들기 때문에 반응에 직접적으로 참여하지 않는 물질의 사용이 줄어들어 작고 가벼운 배터리 제작에 도움이 된다.

이런 장점들을 가지고 Metal foam을 cathode current collector로 사용해서 foil type과 비교하여 연구를 하였다[32]. Foil에 비해 높은 C-rate에서 특성이 좋게 나왔고, 이런 특성을 더 살리기 위해서 더 많은 연구들이 이뤄지고 있다[24,27,28,33,34]

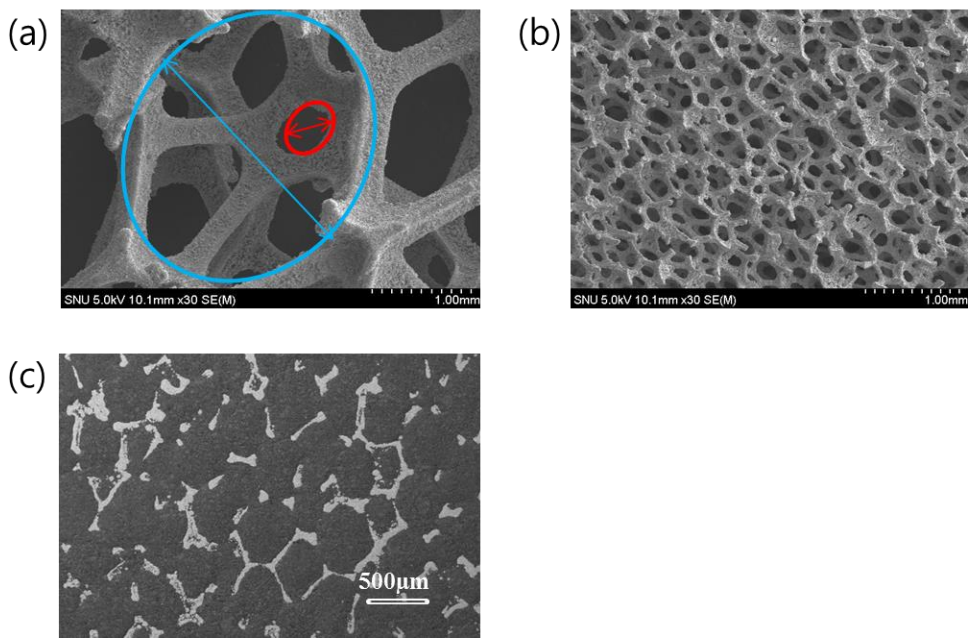


Figure 1.2.1 SEM images of 3000μm metal foam (a), 450μm metal foam(b), metal foam filled with active materials(c).

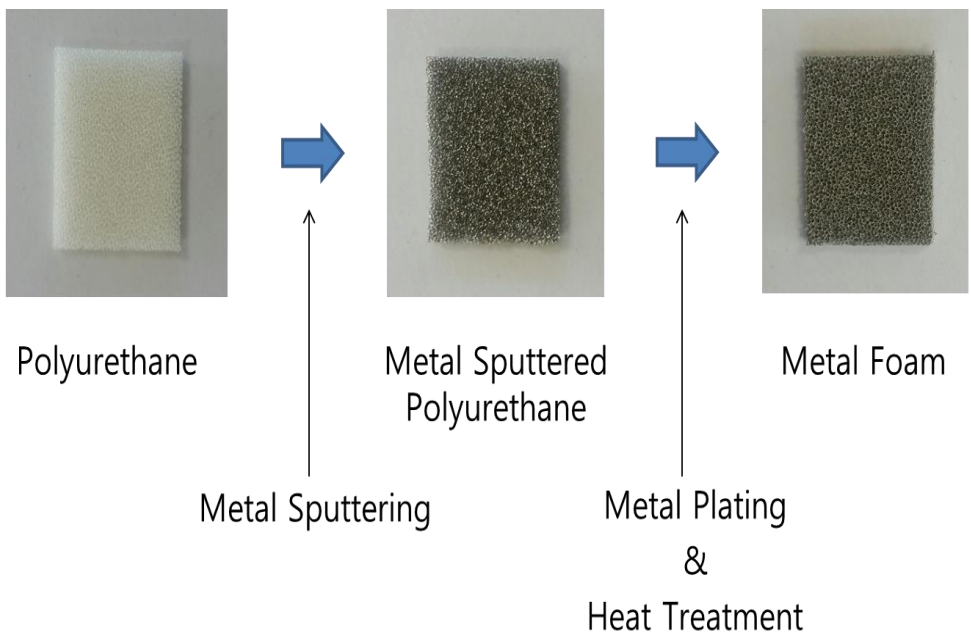


Figure 1.2.2 Schematic diagram of fabrication of metal foam.

## 1.3 본 연구의 목표 몇 내용

Li-ion 배터리는 노트북, 휴대폰, 보조배터리 등 작은 휴대용 전자기기에 많이 사용되고 있으며 더 나아가 전기차(Electric Vehicle) 및 드론에도 사용한다[1-6]. Li-ion 배터리에는 여러 가지가 있으며, 그 중 Metal Foam 배터리는 Foil-type 배터리에 비해 많은 장점들을 가지고 있어 그 동안 많은 연구들이 진행되어 왔다[24,27,28,33,34].

하지만 Metal Foam cathode가 foil-type cathode에 비해 높은 C-rate에서 전기화학적 성능이 좋게 나온 것은 확인 되었으나[27], 아직 고출력에서 사용되기 위한 최적화된 두께나 제작 방법이 명확하게 연구되지 않았다.

핸드폰과 같은 휴대용 전자기기의 크기는 작아지고 있지만 용량은 더 큰 것을 원하고 있다. 적은 용량 때문에 휴대용 보조배터리도 따로 가지고 다니지만 무겁다는 단점이 있다. 이런 작은 휴대 장치에 적용할 때 Metal Foam의 특성을 살리면서 energy density를 증가시키는 연구가 필요하고 Metal Foam cathode의 제작 방법에 대한 연구가 더 필요하다.

본 연구는 Metal foam을 cathode current collector로 이용하여 2차전지로 만들 때, 두께의 영향, 제작 단계에서 언제 Press하는 영향, Pres에 따른 전기화학적 성능을 높일 수 있는 방법을 찾고 적합한 모델을 제시하는 것이 목표이다.

# 제 2 장 실험방법

## 2.1 Metal Foam cathode의 제작

Metal Foam은 Alantum Corporation에서 제작한 NiCrAl alloy foam을 사용하였다. 3차원 polyurethane에 Ni을 sputtering 후 도금을 한 후 열처리를 통해 polyurethane을 태워 Ni foam substrate를 만든다. 그 다음, 금속 NiCrAl 합금 파우더를 Ni foam에 열처리를 하여 NiCrAl 합금 foam을 얻었다. 이 3차원 NiCrAl foam의 크기는 가로1cm 세로 3cm로 두께1.6mm를 사용했다. NiCrA foaml의 cell size는 450㎛로 사용 했고 두께는 1.6mm이다.

Metal foam cathode에 들어가는 활물질 슬러리는 Figure 2.1.1과 같이 만들었다. $LiFePO_4$/C (Hanwha Chemical Co., Korea) 와 Super P Li conductive carbon black (TIMCAL Ltd., Switzerland) 그리고 binder 역할을 하는 Polyvinylidene fluoride (PVdf, Sigma-Aldrich) 세 가지 분말을 무게 비율 75:15:10으로 섞어 혼합 분말로 만든다. 그 후, 혼합 분말을 N-methyl-2-ptrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich) 용액과 섞어서 활물질 슬러리를 만들었다. NMP는 혼합분말 안에 있는 PVdf 분말을 녹여 망구조로 바꾸고 $LiFePO_4$/C 와 Super P Li conductive carbon black이 더 잘 붙게 도와준다.

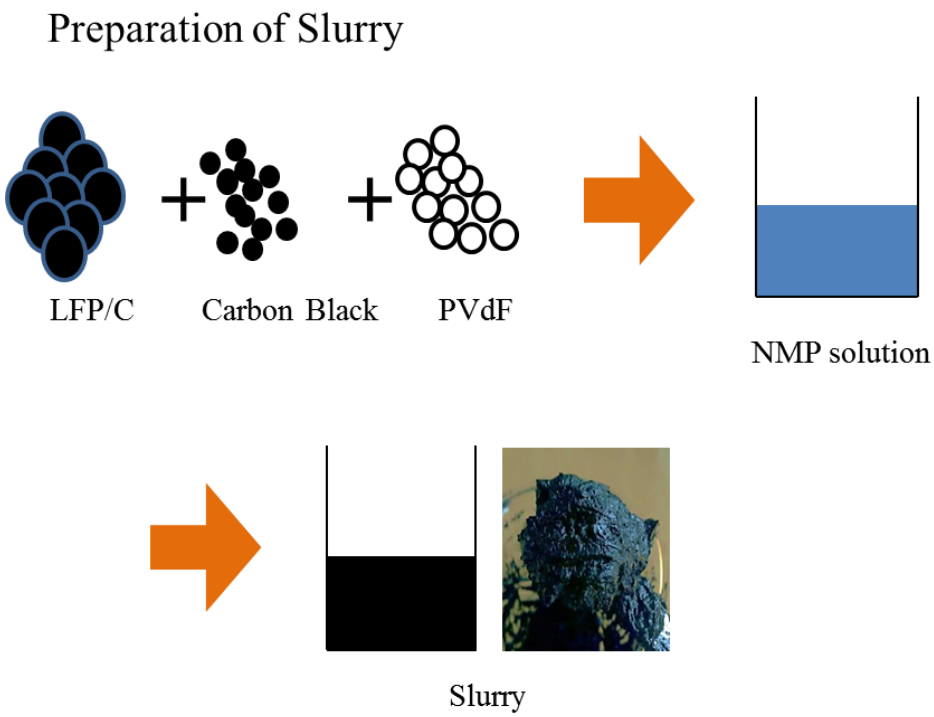


Figure 2.1.1 Preparation of slurry for loading the slurry into metal foam.

활물질 슬러리를 만든후 Figure 2.1.2와 같이 다섯 가지의 NiCrAl Foam에 슬러리를 채워 cathode를 만들었다. 1cm * 3cm 크기의 NiCrAl foam에 1cm * 1cm만큼 활물질 슬러리를 채웠는데, 채우는 방법에 따라 cathode를 5가지로 나눴다.

1번 cathode, NiCrAl foam을 500㎛로 mechanical polishing을 한 후 슬러리를 채운 후 firing을 한 것,

2번 cathode, NiCrAl foam에 슬러리를 채우고 firing 을 한 것.

3번 cathode, 초기 NiCrAl foam을 먼저 500㎛로 press한 후, 활물질 슬러리를 채우고 firing을 한 것.

4번 cathode, NiCrAl foam에 슬러리를 채운 후 500㎛로 누른 다음 firing을 하는 것

5번 cathode, NiCrAl foam에 슬러리를 채운 후 firing을 한 다음 500㎛로 누른 것

다섯 가지 cathode를 Figure 2.1.3과 같이 정리하였다.

각 제작 과정에서 firing이 들어갔는데, 이는 슬러리에 있는 NMP를 기화시키기 위한 과정으로 진공분위기에서 120 ℃ 10hr 이상 해준다.

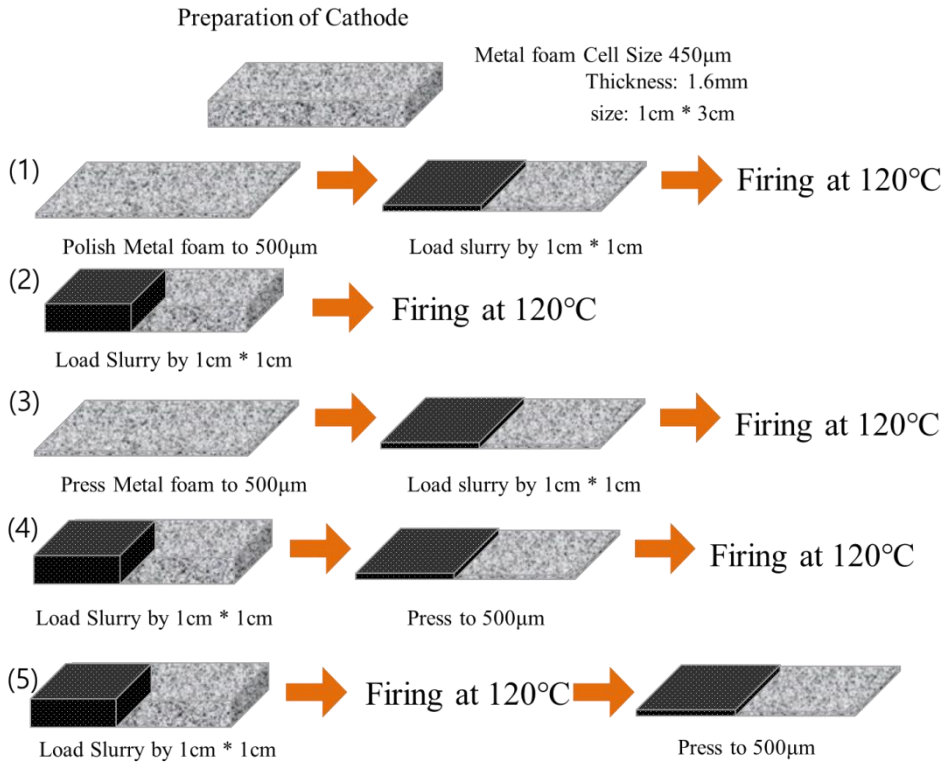


Figure 2.1.2 Schematic of Fabrication of Metal foam cathodes.

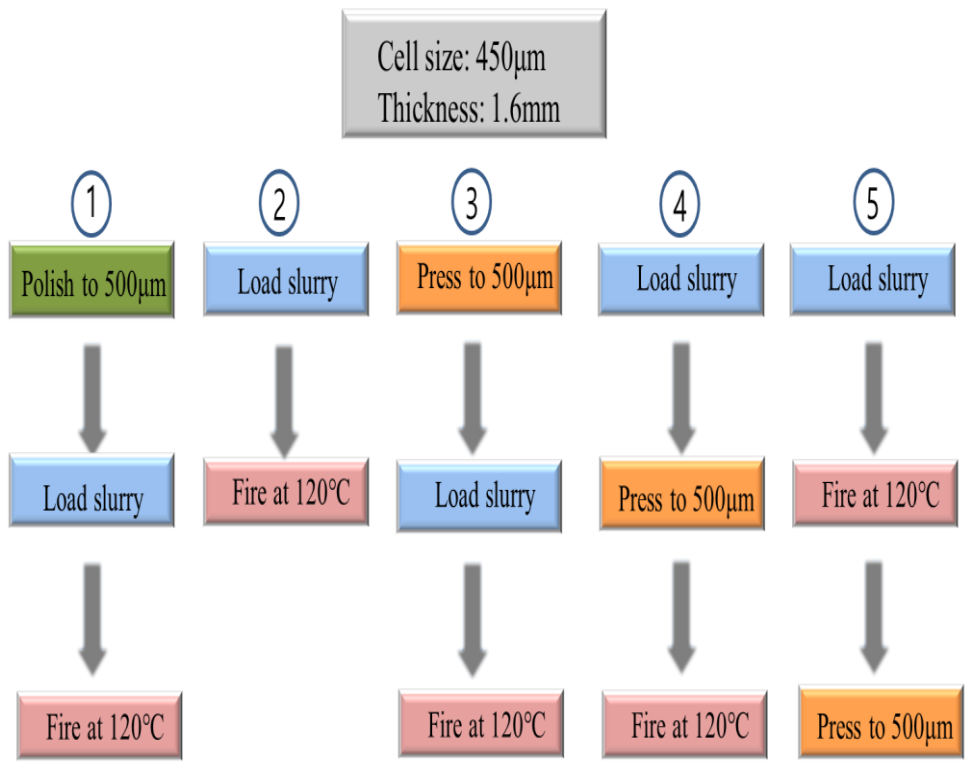


Figure 2.1.3 Fabrication of Metal foam cathodes.

다음 식을 통해 metal foam cathode의 전극 밀도를 구할 수 있다;

$\rho_m V(1-P) = \rho_m V'(1-P')$

$\rho V' P' = M_a$

$V = tA$

$V' = t' A$

($\rho$: electrode density, $\rho_m$: mass density of the metal, V: volume of the metal foam including the pore before pressing, V': volume of the metal foam including the pore after pressing, P: porosity of the metal foam before pressing, P': porosity of the metal foam after pressing, $M_a$: mass of the active meterial in the metal foam, t: thickness of the electrode before pressing, t': thickness of the electrode after pressing, A: one side of the electrode area= 1 $cm^2$)

## 2.2 Li 배터리 셀 제작

Cell은 pure argon gas로 채워져 있는 dry glove box에서 조립했다. Figure 2.2.1과 같이, 각각의 방법으로 만들어진 양극은 활물질이 채워진 1cm * 1cm를 덮을 수 있는 크기의 분리막과 음극으로 사용된 리튬을 감싸서 만들었고, 양극과 음극에 tap을 달아서 pouch 안에 넣었다. Cell을 넣은 후 ethylene carbonate(EC): diethyl carbonate (DEC) (1:1 v/v)에 $LiPF_6$ 1M이 있는 전해질을 넣고 pouch를 밀봉하였다. 그 후 철판으로 고정을 하였다.

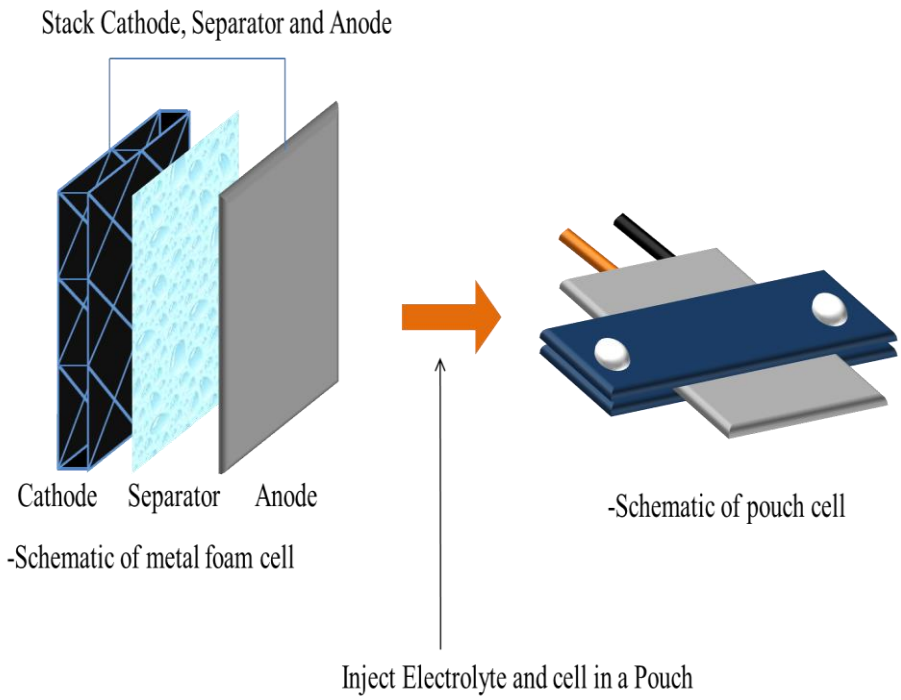


Figure 2.2.1 Schematic images of Li battery cell preparation.

## 2.3 전극의 측정

충-방전 실험은 (전류일정)galvanostatic 방법으로 실행되었는데, 충전은 2mA로, 방전은 2mA, 5mA, 10mA, C-rate 0.2, 0.5, 1.0, 2.0으로 주었다. 전압 범위는 2.5-4.0 V로 설정을 하였다. 이 실험으로 용량과 용량 유지 비율, IR drop, Plateau voltage를 분석할 수 있었다.

순환전압 전류법(Cyclic Voltammetry Analysis, CV)를 통한 곡선은 산화 환원의 정도를 알아보는 실험으로, 이 배터리의 전기화학적 성능을 분석할 수 있었다. 2.5-4.3 V 사이에서 constant voltage scan rate를 주어서 얻었다. 충-방전 실험과 CV 분석은 WBCS3000 battery cycler system(Figure 2.3.1)을 사용했다.

교류저항분석법(AC Impedance Analysis)는 이 배터리의 내부저항, Charge Transfer Resistance(전하 이동 저항) 그리고 Mass Transfer Resistance(물질 전달 저항)과 같이 여러 가지 저항들을 분석할 수 있는 실험이다. 각각의 셀들을 충분히 방전을 시킨 후에 two-electrode system을 사용해서 분석하였다. 주파수 범위는 $10^5$에서 0.01-0.02Hz, signal of 5mV amplitude 이었다. 장비는 electrochemical analyzer (Model CHI608)(Figure 2.3.1)을 사용하였다.

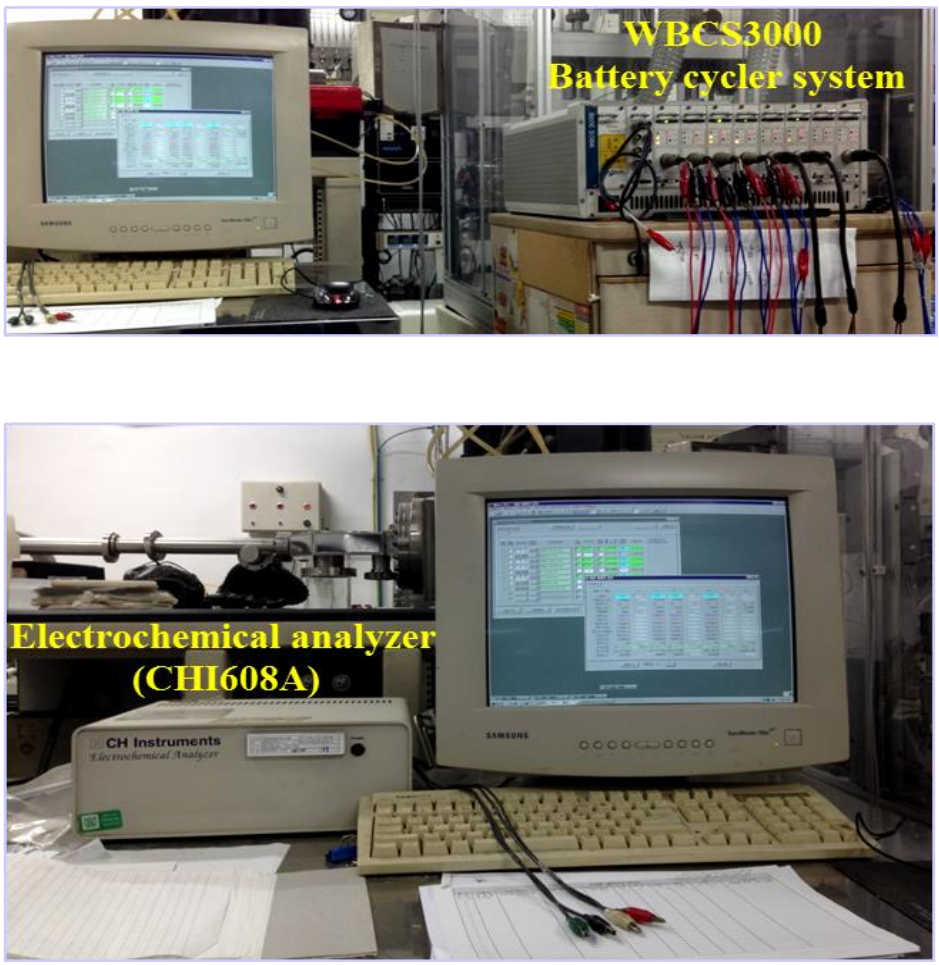


Figure2.3.1 WBCS3000 Battery Cycler System and Electrochemical Analyzer (CHI608A).

# 제 3 장 실험결과

## 3.1 Thickness Effect

본 실험에서는 두께 1.6mm NiCrAl Foam을 mechanical polishing의 방법으로 500㎛로 만들고 슬러리를 넣고 firing을 한 (1)Polish-Load-Fire cathode와 1.6mm NiCrAl Foam에 슬러리를 넣고 firing한 (2)1.6mm-Load-Fire cathode 두 종류의 전기화학적 성능을 비교하였다. 각각의 cathode에 활물질의 무게는 18mg $cm^{-2}$와 72mg $cm^{-2}$이 들어갔고, 전극밀도는 실험방법 2.1에서 언급한 전극밀도 계산방법을 통해 각각0.43g $cm^{-3}$과 0.53g $cm^{-3}$이 나왔고 Table 3.1.1에 나타내었다.

| Type of Cathode | Thickness | Weight (mg/cm2) | Density (g/cm3) |
|---|---|---|---|
| (1) Polish-Load-Fire | 500μm | 18 | 0.43 |
| (2) 1.6mm-Load-Fire | 1600μm | 72 | 0.53 |

Table3.1.1 Analytical data of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes

Figure 3.1.1은 각각의 cathode를 2mA로 충전을 하고, 2mA, 5mA, 10mA로 세 번씩 방전한 그래프를 비교한 것이다. 방전 및 충전을 할 때 cell의

평탄 전압(Plateau voltage) 구간이 나타나는 것을 확인 할 수 있는데, 이는 LiFePO4의 특성이다[35-44]. Cathode의 표면에 있는 활물질이 $LiFePO_4$상과 $FePO_4$상 두 가지가 공존하기 때문에 나타나는 Plateau region이다. 이 두 개의 상이 한 개의 상으로 변하면 전압이 급격하게 변하게 된다. 충전과 방전 실험을 하는 동안, 두 개의 상이 공존하는 구간이 단일상 구간보다 더 오래 있는데 이는 Li 이온이 내부로 확산해 들어가기 때문에 단일상으로 되는 것을 지연시키기 때문이다. 높은 전류에서는 용량이 저하되는데, 표면으로 이동하는 Li이온의 량은 전류가 높아짐에 따라 많아지지만 활물질 내에 Li 이온의 확산 속도는 제한되어 있기 때문이다. (1)Polish-Load-Fire cathode와 (2)1.6mm-Load-Fire cathode 둘 다 plateau region을 보인다. 하지만 (1)Polish-Load-Fire cathode의 경우 용량저하가 더 적었다. (2)1.6mm-Load-Fire cathode의 2mA 130mA h $g^{-1}$을 나타났으나 5mA, 10mA 높은 전류로 방전했을 때 용량이 124mA h $g^{-1}$ 그리고 87mA h $g^{-1}$로 줄어 들었지만, (1)Polish-Load-Fire cathode는 2mA방전서는 용량이 125mA h $g^{-1}$로 나타났고 5mA와 10mA에서는 각각 123 mA h $g^{-1}$와 116 mA h $g^{-1}$로 나타났고 Figure 3.1.2에 사이클에 따른 용량변화를 나타내었다. 용량 유지 비율이 (1)Polish-Load-Fire cathode이 우수하다는 것을 알

수 있었다. (2)1.6mm-Load-Fire cathode는 2mA의 전류에서는 내부까지 Li 이온이 확산 할 시간이 있지만, 높은 전류에서는 확산하기 전에 표면에서 단일상이 되어 내부까지 완전한 반응을 하지 못한다. 하지만 (1)Polish-Load-Fire cathode는 더 높은 전류에서도 내부까지 활물질이 반응을 할 수 있다고 분석할 수 있었고, 두께에 따라 kinetic peformance가 달라진다고 분석할 수 있었다. 용량뿐만 아니라, 저항과 관련된 IR drop과 plateau 구간에서 overpotential 또한 (1)Polish-Load-Fire cathode가 전류가 증가할수록 적게 나왔다. Figure 3.1.3에 나타난 AC impedance에 따르면, bulk resistance와 charge transfer resistance가 (1)Polish-Load-Fire cathode가 더 작게 나타났다. 저항들의 값은 (1)Polish-Load-Fire cathode bulk resistance가 5.5Ω charge transfer resistance가 9Ω으로 나타났고 (2)1.6mm-Load-Fire cathode는 각각 9.6Ω, 11Ω이 나왔고 Table3.1.2에 나타냈다. 이런 저항적 특성으로 IR drop과 overpotential이 (1)Polish-Load-Fire cathode가 우수하게 나왔다. (1)Polish-Load-Fire cathode가 더 얇았기 때문에 bulk resistance가 작게 나오고, charge transfer resistance 또한 전자가 확산해야 할 거리가 적기 때문에 작게 나타난 것으로 분석할 수 있었고, 더 작은 charge transfer resistance가 고전류에서 더 높은 power performance와 더 큰 용량을 가진다는 것으로 분석할 수 있다.

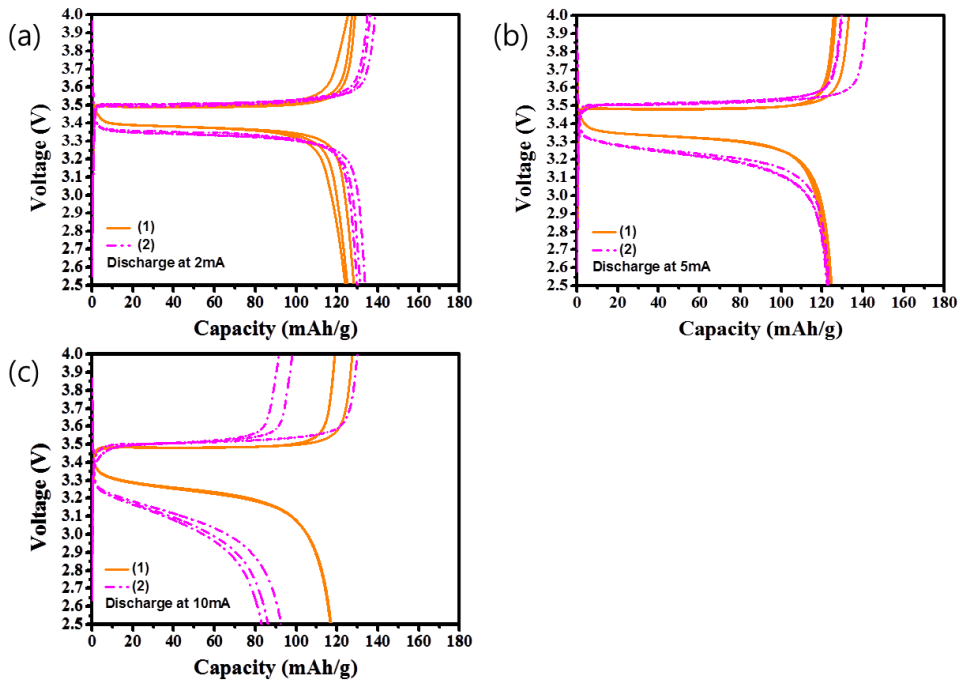


Figure3.1.1 Comparison of the charge-discharge curves of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes at 2mA(a) 5mA(b) 10mA(c)

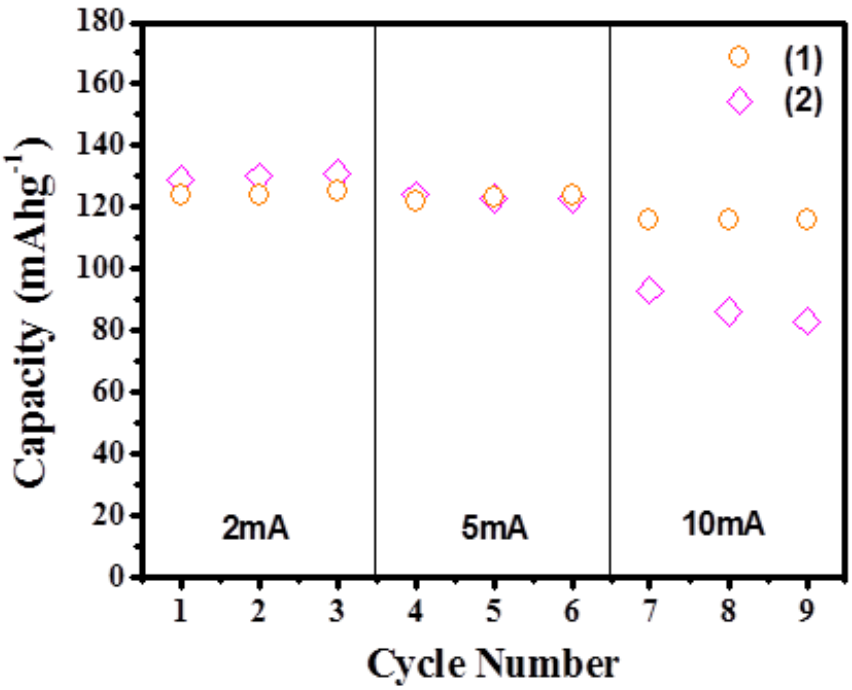


Figure3.1.2 Comparison of the capacities with cycle number of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes

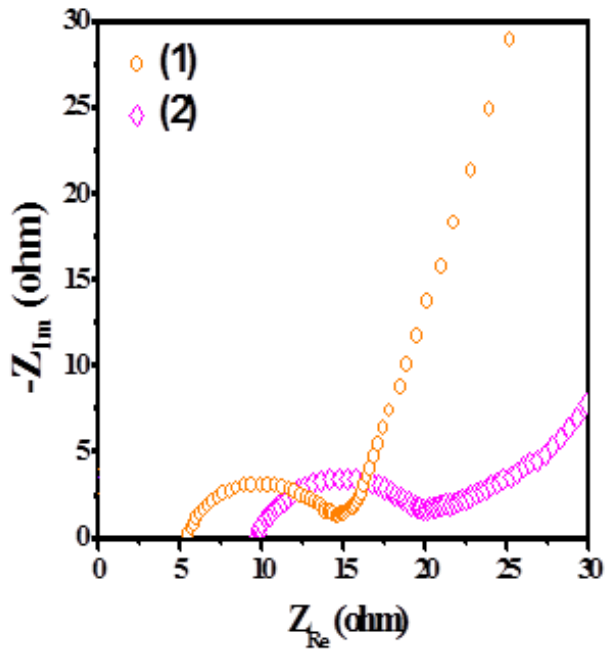


Figure3.1.3 Comparison of the AC impedance curves of

(1)Polish−Load−Fire and (2)1.6mm−Load−Fire cathodes

| Type of Cathode | Bulk Resistance | Charge Transfer Resistance |
|---|---|---|
| (1) Polish-Load -Fire | 5.5Ω | 9Ω |
| (2) 1.6mm-Load -Fire | 9.6Ω | 11.0Ω |

Table3.1.2 Value of Bulk resistance and Charge Transfer Resistance of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes

(1)Polish-Load-Fire cathode와 (2)1.6mm-Load-Fire cathode는 각각 들어간 질량이 다르기 때문에 용량이 다르다. 그래서 각각의 용량이 일정 시간당 낼 수 있는 전류인 C-rate에 따른 충전과 방전을 하였고 Figure3.1.4는 0.2C, 0.5C, 1.0C 그리고 2.0C로 세번씩 충전과 방전 실험을 비교한 그래프이다. 각각의 C-rate에 대한 전류 값은 Table3.1.3에 나타냈다. 2mA, 5mA, 10mA 전류 별로 방전한 그래프와 비슷한 경향을 나타난 것으로 분석할 수 있었다.

| Type of Cathode | 0.2C | 0.5C | 1.0C | 2.0C |
|---|---|---|---|---|
| (1) Polish-Load-Fire | 0.5mA | 1.4mA | 2.7mA | 5.4mA |
| (2) 1.6mm-Load-Fire | 2.2mA | 5.4mA | 8.4mA | 21.6mA |

Table3.1.3 Value of C-rate current of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes

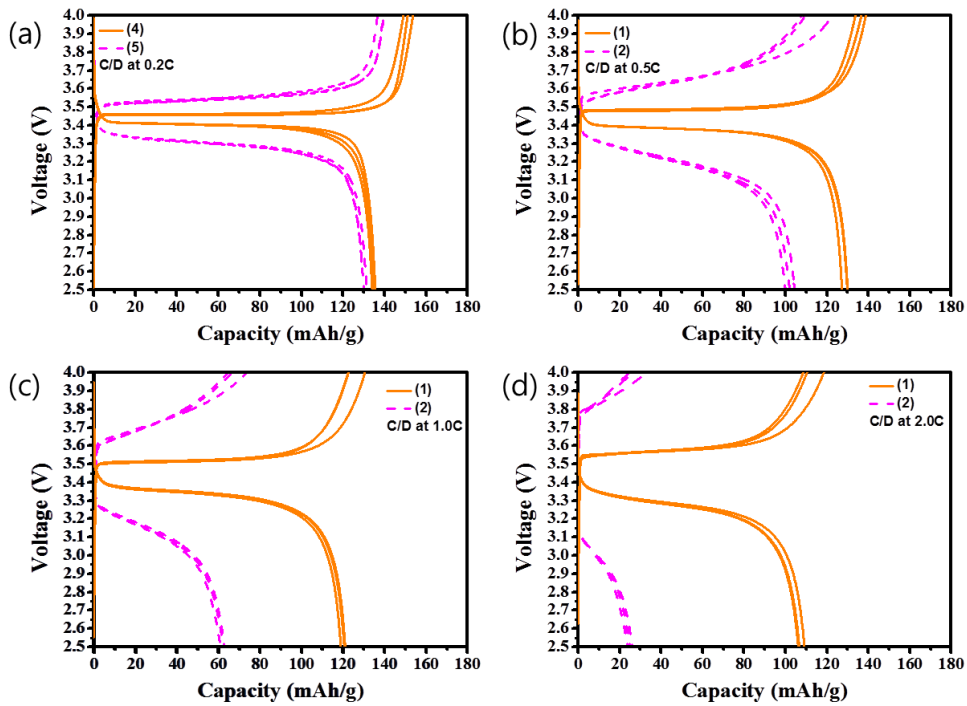


Figure3.1.4 Comparison of the charge-discharge curves of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes at 0.2C(a) 0.5C(b) 1.0C(c) 2.0C(d)

Figure 3.1.5는 (1)Polish-Load-Fire cathode와 (2)1.6mm-Load-Fire cathode의 Cyclic Voltammetric (CV) 곡선을 나타내고 이 때의 scan rate 는 0.1mV $s^{-1}$이다. 인가한 전압이 3.4V이상일 때 산화반응이 일어나고, 전압을 인가할수록 추출되는 Li의 량은 많아진다. 활물질 표면에서의 Li 농도구배가 커지고, 리튬의 확산량이 Fick's $1^{st}$ Law에 따라 증가하게 된다. 하지만 활물질 안에 제한된 Li량 때문에 Li 농도구배가 최대값에 도달하게 되고, Li이 추출되는 량과 확산되는 량이 감소하기 시작한다. 더 높은 전압에서도 전류가 줄어드는 이유이다. 환원반응이 이루어질 때는 3.4V 이하에서 반응이 나타나며, 전압을 인가함에 따라 전류가 증가했다가 최대값을 도달한 후 감소한다. 이 때 최대전류가 높을수록, 그리고 최대전류가 나타나는 전압이 open circuit voltage(OCV)에 가까울 수록 좋은 kinetic performance를 나타난다고 분석할 수 있다. (1)Polish-Load-Fire cathode와 (2)1.6mm-Load-Fire cathode의 산화반응에서의 최대 전류 값은 각각 0.26A $g^{-1}$과 0.13A $g^{-1}$이고 그 이 때의 전압은 각각 3.61V 와 3.75V이다. 환원반응에서는 전류 값은 각각 -0.2A $g^{-1}$과 -0.09A $g^{-1}$나왔고 전압은 3.29V와 3.13V이다. 그 값들을 Table3.1.4에 나타냈다. (2)1.6mm-Load-Fire cathode의 값들이 낮게 나온 것은 두께가 두껍기 때문에 내부에서 있는 Li이 다 반응하기 위해서는 더 큰 전압이 필요하다고 생각된다. CV 곡선을 통해 (1)Polish-Load-Fire cathode가 산화반응과 환원반응에서 전류가 더 높아 반응이 더 빠르게 일어나는 것으로 분석할 수 있

었다. 또한 최대 전류가 나타나는 전압이 OCV와 가까운 것은 저항이 작기 때문이며 따라서 kinetic performance는 (1)Polish-Load-Fire cathode가 우수하다고 분석할 수 있었다

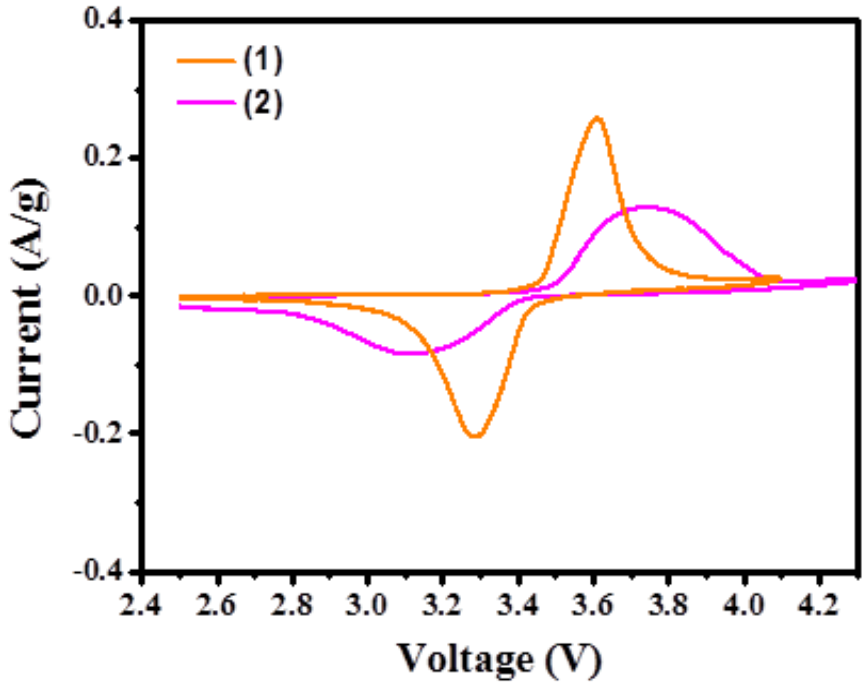


Figure3.1.5 Comparison of the Cyclic Voltammetry (CV) curves of (1)Polish-Load-Fire and (2)1.6mm-Load-Fire cathodes

| Types of cathode | Oxidation Peak Voltage | Peak Current (A/g) | Reduction Peak Voltage | Peak Current (A/g) |
|---|---|---|---|---|
| (1) Polish-Load -Fire | 3.61 | 0.26 | 3.29 | -0.2 |
| (2) 1.6mm-Load -Fire | 3.75 | 0.13 | 3.13 | -0.09 |

Table3.1.4 Value of peak current voltages and peak currents of (1)Polish−Load−Fire cathode and (2)1.6mm−Load−Fire cathode.

이 실험을 통해서, Foil-type cathode 보다는 두껍게 만들면서[28], 500$\mu$m 두께의 metal foam cathode가 bulk resistance와 charge transfer resistance가 작고 Li 이온이 활물질 내에서 확산해야 할 거리가 적기 때문에 전기화학적 성능이 우수하게 나왔다. 하지만 전극밀도를 비교했을 때 (1)Polish-Load-Fire cathode는 0.43g $cm^{-3}$이지만 (2)1.6mm-Load-Fire cathode는 0.53g $cm^{-3}$으로 낮았다. 전극밀도를 증가시키면서 얇은 두께의 metal foam에 대한 실험은 다음 장에서 논의하겠다.

## 3.2 Press Effect

본 실험에서는 press를 통해 전극밀도를 증가를 시켜 실험을 하였다. Press를 할 수 있는 방법은 총 3가지이며, 두께 1.6mm NiCrAl Foam을 먼저 500㎛로 누른 후 활물질을 채우고 firing을 한 (3)Press-Load-Fire cathode, 두께 1.6mm NiCrAl Foam에 활물질을 채운 후 500㎛로 누르고 firing을 한 (4)Load-Press-Fire cathode, 마지막으로 활물질을 채우고 firing이 끝나고 500㎛로 press를 해서 얻은 (5)Load-Fire-Press cathode가 있다. 이 cathode의 무게는 순서대로 18mg $cm^{-2}$, 30mg $cm^{-2}$ 그리고 56mg $cm^{-2}$이 들어갔고 각각의 전극밀도는 0.71g $cm^{-3}$과 1.19g $cm^{-3}$ 그리고 2.22g $cm^{-3}$이였으며, Table3.2.1에 나타내었다.

| Type of Cathode | Thickness | Weight (mg/cm2) | Density (g/cm3) |
|---|---|---|---|
| (3) Press-Load-Fire | 500μm | 18 | 0.71 |
| (4) Load-Press-Fire | | 30 | 1.19 |
| (5) Load-Fire-Press | | 56 | 2.22 |

Table3.2.1 Analytical data of (3)Press-Load-Fire,
(4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes

Figure 3.2.1은 각각의 cathode를 2mA로 충전을 하고, 2mA, 5mA, 10mA로 세 번씩 방전한 그래프를 비교한 것이다. 2mA, 5mA, 10mA 모든 방전 값에서 (3)Press-Load-Fire cathode가 용량이 가장 높게 나왔으며, 각 전류에서의 용량은 140mA h $g^{-1}$와 134mA h $g^{-1}$와 117mA h $g^{-1}$이었다. 다음으로 용량이 높게 나온 것은 (4)Load-Press-Fire cathode로 122mA h $g^{-1}$와 101mA h $g^{-1}$와 68mA h $g^{-1}$이었다. 마지막으로 (5)Load-Fire-Press cathode는 55mA h $g^{-1}$와 44mA h $g^{-1}$와 30mA h $g^{-1}$이었다. 이 값을 plot해서 Figure3.2.2처럼 나타내었고 용량 저하가 (3)Press-Load-Fire cathode가 가장 적었고 그 다음은 (5)Load-Fire-Press cathode였고 (4)Load-Press-Fire cathode가 용량저하가 가장 컸다.

각각의 cathode는 firing을 하면 NMP가 날라가면서 그 자리에 기공이 생기게 된다. 이 기공은 cell을 만들고 전해질을 넣을 때 전해질이 내부까지 들어갈 수 있도록 통로 역할을 한다. Foil-type Li-ion 배터리도 전극밀도가 높아지면 용량이 고전류로 방전할수록 줄어들고 저항이 커지는 경향과 마찬가지로[43], 전극밀도가 0.71g $cm^{-3}$으로 상대적으로 작어 (3)Press-Load-Fire cathode는 전해질이 내부에도 침투할 수 있어서 내부에서의 반응이 활발히 이루어 질 수 있는 것으로 분석 할 수 있었다. 하지만 (4)Load-Press-Fire cathode는 (3)Press-Load-Fire cathode에 비해 전극밀도가 높아서 내부까지 전해질이 침투하기 힘들기 때문에 고전류로 갈수록 용량감소가 커졌다. (5)Load-Fire-

Press cathode는 비록 전극밀도는 가장 컸지만 (3)Press-Load-Fire cathode의 세 배 이상인 2.22g $cm^{-3}$으로 내부에서의 반응이 이뤄지기 전에 표면에서 반응이 다 이루어져서 용량이 가장 적은 것으로 생각된다. 저항과 관련 있는 IR drop과 plateau region도 (3)Press-Load-Fire cathode가 가장 적었고 (4)Load-Press-Fire cathode과 (5)Load-Fire-Press cathode은 비슷하게 나타났다. AC impedance의 그래프인 Figure3.2.3에 따르면, bulk resistance는 각각 4.6 Ω, 6.1 Ω, 4.5 Ω로 나타났고, charge transfer resistance는 4.0 Ω, 9.0 Ω, 11.0 Ω으로 나타났고 Table3.2.2에 나타냈다. (3)Press-Load-Fire cathode가 bulk resistance와 charge transfer resistance 둘 다 낮았고 그 중 charge trasnfer resistance가 가장 낮게 나왔다. 낮은 charge transfere reistance 때문에 전자의 이동에 방해가 가장 적어서 반응이 활발히 이루어졌고 방전용량이 가장 우수하게 나온 것으로 분석할 수 있었다. (5)Load-Fire-Press cathode의 경우 bulk resistance는 가장 작게 나왔지만, charge transfer resistance가 11.0 Ω으로 (3)Press-Load-Fire cathode보다 약 3배정도 나와서 전기화학적 성능이 낮게 나온 것으로 분석할 수 있었다.

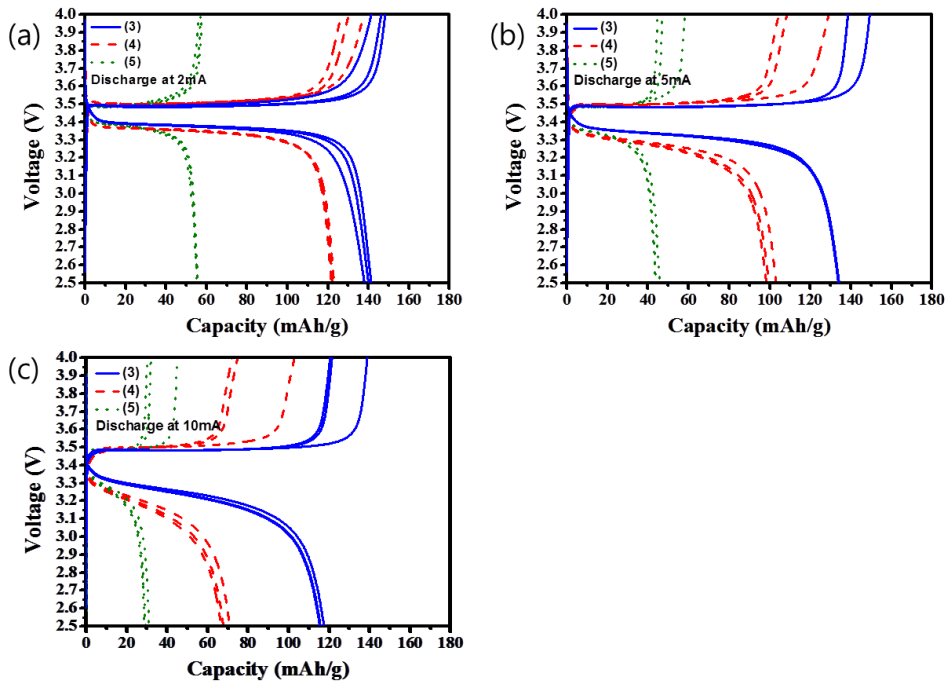


Figure3.2.1 Comparison of the charge-discharge curves of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes at 2mA(a) 5mA(b) 10mA(c)

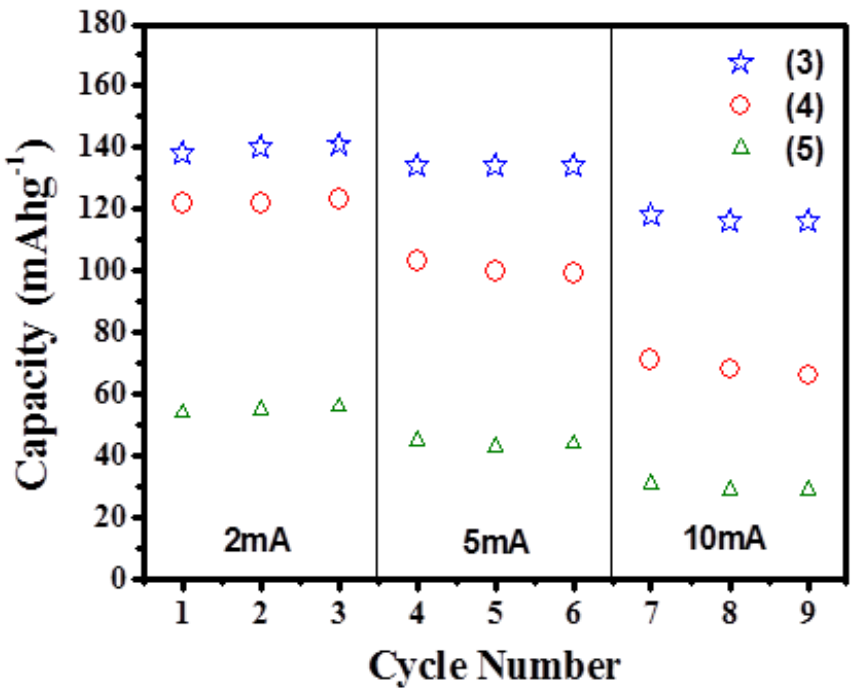


Figure3.2.2 Comparison of the capacities with cycle number of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes

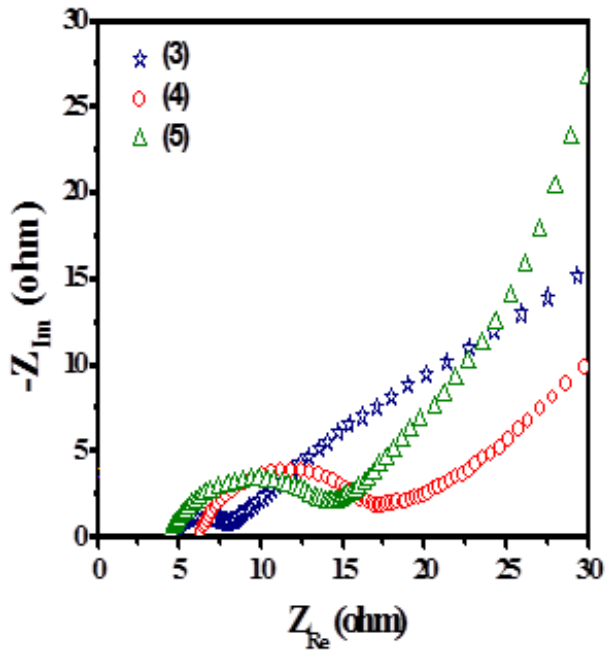


Figure3.2.3 Comparison of the AC impedance curves of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes

| Type of Cathode | Bulk Resistance | Charge Transfer Resistance |
|---|---|---|
| (3) Press-Load-Fire | 4.6Ω | 4.0Ω |
| (4) Load-Press-Fire | 6.1Ω | 9.0Ω |
| (5) Load-Fire-Press | 4.5Ω | 11.0Ω |

Table3.2.2 Value of Bulk resistance and Charge Transfer Resistance of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes

(3)Press-Load-Fire cathode, (4)Load-Press-Fire cathode 그리고 (5)Load-Fire-Press cathode는 각각 들어간 질량이 다르기 때문에 각각의 용량이 다르다. 그래서 그 용량이 일정 시간당 낼 수 있는 전류인 C-rate에 따른 충전과 방전을 하였고 Figure3.2.4는 0.2C, 0.5C, 1.0C 그리고 2.0C로 세 번씩 충전과 방전 실험을 비교한 그래프이다. 각각의 C-rate에 대한 전류 값은 Table3.2.3에 나타냈다. 2mA, 5mA, 10mA 전류 별로 방전한 그래프와 비슷한 경향을 나타난 것으로 분석할 수 있었다.

| Type of Cathode | 0.2C | 0.5C | 1.0C | 2.0C |
|---|---|---|---|---|
| (3) Press-Load-Fire | 0.5mA | 1.4mA | 2.7mA | 5.4mA |
| (4) Load-Press-Fire | 1.0mA | 2.3mA | 4.5mA | 9.0mA |
| (5) Load-Fire-Press | 1.7mA | 4.2mA | 8.4mA | 16.8mA |

Table3.2.3 Value of C-rate current of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathode.

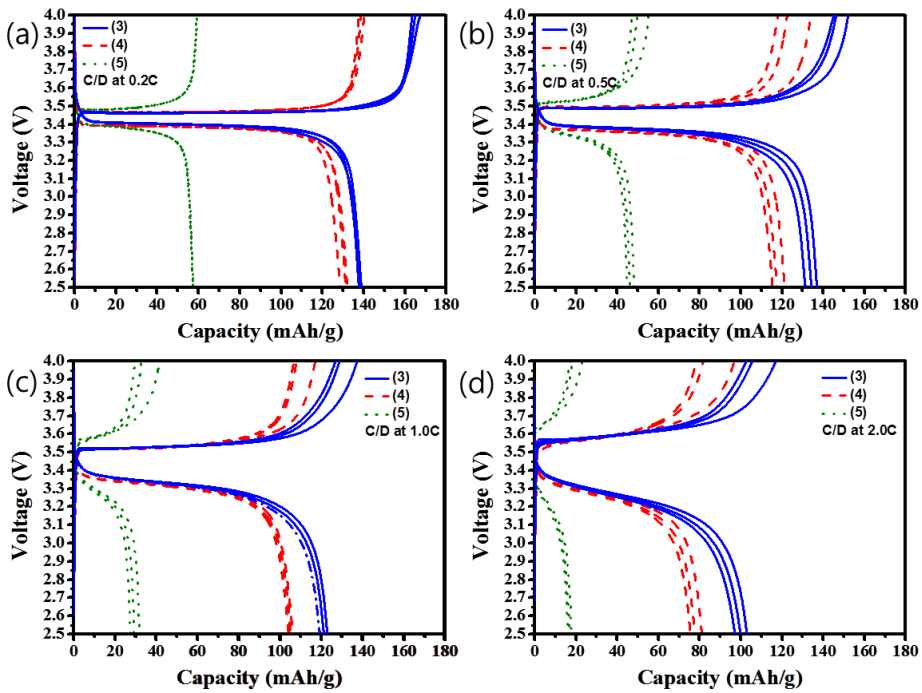


Figure3.2.4 Comparison of the charge-discharge curves of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes at 0.2C(a) 0.5C(b) 1.0C(c) 2.0C(d)

Figure 3.2.5는 (3)Press-Load-Fire cathode, (4)Load-Press-Fire cathode 그리고 (5)Load-Fire-Press cathode의 Cyclic Voltammetric (CV) 곡선을 나타내고 이 때의 scan rate 는 0.1mV $s^{-1}$ 이다. (3)Press-Load-Fire cathode가 산화반응에서의 최대 전류는 0.3A $g^{-1}$이였고 그때의 전압은 3.57V, 환원반응에서의 최대 전류는 -0.2A $g^{-1}$이였고 그때의 전압은 3.31로 가장 우수한 kinetic performance를 보여주었다. (4)Load-Press-Fire cathode 그리고 (5)Load-Fire-Press cathode의 산화반응에서 최대 전류는 각각 0.22A $g^{-1}$와 0.1A $g^{-1}$로 나왔고 그때의 전압은 각각 3.63V와 3.59V이다. 비록 (5)Load-Fire-Press cathode의 조금 더 낮은 전압에서 최대 전류가 나타났지만, 그 전류값은 (4)Load-Press-Fire cathode의 반보다 작은 0.1A $g^{-1}$이기에 반응이 더 적게 일어나는 것으로 분석 할 수 있었다. 환원반응에서 최대 전류는 각각 −0.15 A $g^{-1}$와 −0.08 A $g^{-1}$로 나타났고 그때의 전압은 3.25V와 3.3V로 나타났고, Table3.2.4에 나타냈다. 환원반응에서도 산화반응과 같은 경향을 보였다

.

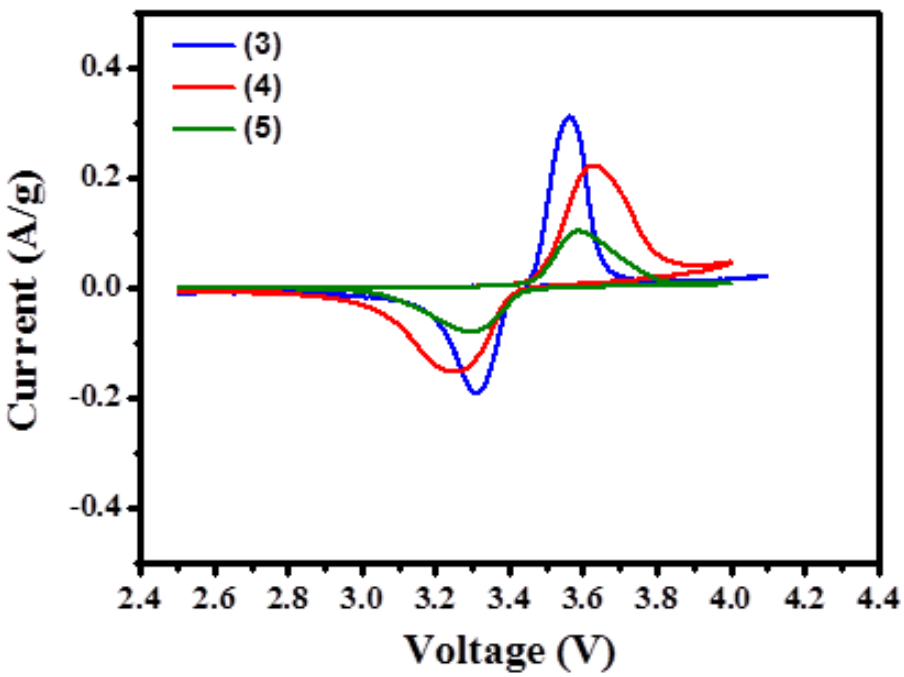


Figure3.2.5 Comparison of the Cyclic Voltammetry (CV) curves of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes

| Types of cathode | Oxidation Peak Voltage | Peak Current (A/g) | Reduction Peak Voltage | Peak Current (A/g3 |
|---|---|---|---|---|
| (3)Press-Load-Fire | 3.57 | 0.3 | 3.31 | -0.2 |
| (4) Load-Press-Fire | 3.63 | 0.22 | 3.25 | -0.15 |
| (5) Load-Fire-Press | 3.59 | 0.1 | 3.3 | -0.08 |

Table 3.2.4 Value of peak current voltages and peak currents of (3)Press-Load-Fire, (4)Load-Press-Fire and (5)Load-Fire-Press cathodes

## 3.3 Press Effect vs. Non-Press Effect

본 실험에서는 500㎛로 Press를 하는 방법들 중 가장 전기화학적 성능이 우수하게 나온 (3)Press-Load-Fire cathode와 mechanical polishing의 방법으로 500㎛ 두께로 만든 (1)Polish-Load-Fire cathode와 비교함으로써 Press Effect를 한 효과가 있는지 비교해보았다. 각각의 cathode에 활물질의 무게는 18mg $cm^{-2}$와 18mg $cm^{-2}$이 들어갔고, 전극밀도는 각각 0.71g $cm^{-3}$과 0.43g $cm^{-3}$이 나왔고 Table 3.3.1에 나타내었다

| Type of Cathode | Thickness | weight (mg/cm2) | density (g/cm3) |
|---|---|---|---|
| (1) Polish-Load-Fire | 500μm | 18 | 0.43 |
| (3) Press-Load-Fire | | 18 | 0.71 |

Table3.3.1 Analytical data of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes

Figure 3.3.1은 각각의 cathode를 2mA로 충전을 하고, 2mA, 5mA, 10mA로 세 번씩 방전한 그래프를 비교한 것이다. 활물질이 들어간 무게가 같기 때문이 이때의 C-rate는 동일하고 그때의 값은 0.8C, 1.9C, 3.8C이다. (3)Press-Load-Fire cathode의 용량은 140mA h $g^{-1}$와 134mA h $g^{-1}$와 117mA h $g^{-1}$으로 나왔고 (1)Polish-Load-Fire cathode는 125mA h $g^{-1}$, 123mA h $g^{-1}$ 그리고 116 mA h $g^{-1}$로 나왔으며 Table3.3.2에 cycle 별로 용량을 plot을 하여 Figure3.3.2에 나타냈다. Plot을 한 것을 보면 2mA와 5mA에서 요량은 (3)Press-Load-Fire cathode가 조금 더 높게 나왔고 10mA에서는 비슷한 용량을 나타내었다. 하지만 용량 감소 비율은 (1)Polish-Load-Fire cathode이 더 적게 나왔다. 용량 감소 비율로 봤을 때는 (1)Polish-Load-Fire cathode이 더 우수하나 2mA와 5mA에서는 이론용량에 (3)Press-Load-Fire cathode가 더 근접하게 나오기 때문에 (3)Press-Load-Fire cathode가 전기화학적 반응이 좋다고 말할 수 있다. 이렇게 2mA와 5mA에서 용량이 더 높게 나온 이유는 (3)Press-Load-Fire cathode는 press를 한 것 이기 때문에 cathode내에 metal frame이 많이 존재한다. 즉, triple junction이 많이 존재하기 때문에 반응이 내부까지 활발히 일어날 수 있었다. 반면에 (1)Polish-Load-Fire cathode는 두께는 같지만 frame이 mechanical polish로 인해 많이 줄었기 반응이 (3)Press-Load-Fire cathode에 비해 적게 일어난 것으로 분석할 수 있었다. 하지만 10mA에서는 두 개의 용량이 비슷하게 나왔는데, 이는

10mA가 C-rate로 약 4.0C이다. 4.0C는 cell이 15분동안 방전을 하는 전류로 매우 높은 전류이기 때문에 두 cathode의 내부에서 반응하기 전에 표면에서 반응이 다 끝났기 때문에 비슷한 용량을 나타난 것으로 분석할 수 있었다. IR drop과 overpotential plateau는 비슷하게 나왔으나 미세하게 (3)Press-Load-Fire cathode가 작게 나왔고, Figure3.3.3에 나온 AC impedance를 통해 확인할 수 있었다. Bulk resistance와 charge transfer resistance (3)Press-Load-Fire cathode는 각각 4.6과 4.0이 나왔고, (1)Polish-Load-Fire cathode는 5.5와 9.0으로 Table 3.3.2에 나타내었다. 이렇게 전반적인 저항이 (3)Press-Load-Fire cathode가 작게 나와 반응에 저항이 적게 들었고, 2mA와 5mA에서 용량이 더 높게 나왔다.

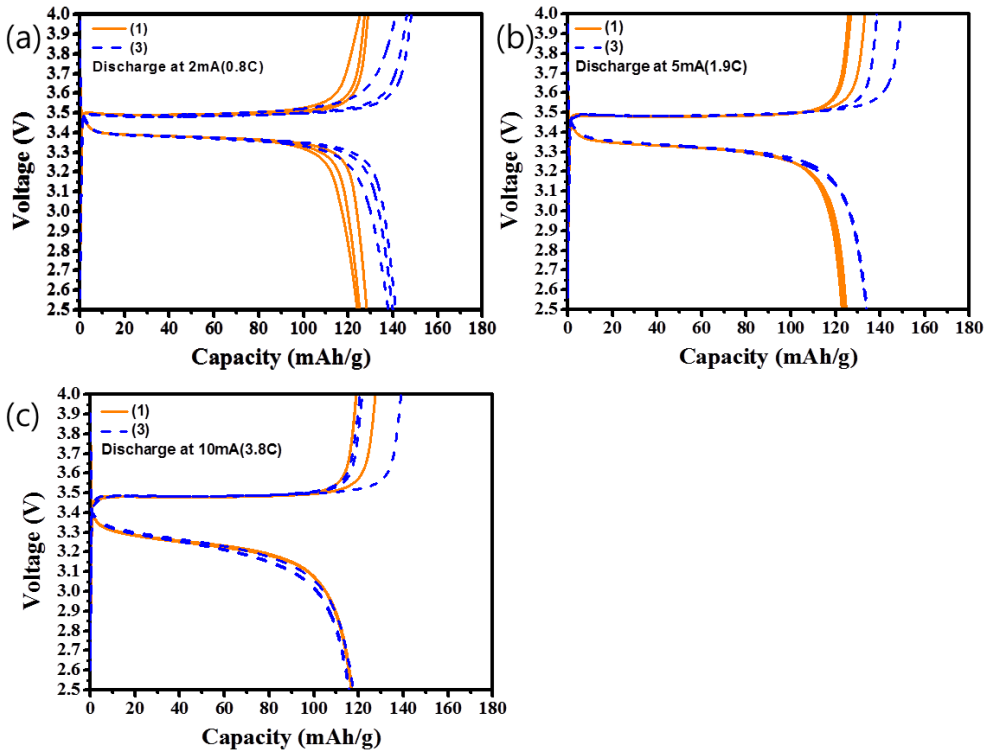


Figure3.3.1 Comparison of the charge-discharge curves of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes at 2mA(a) 5mA(b) 10mA(c)

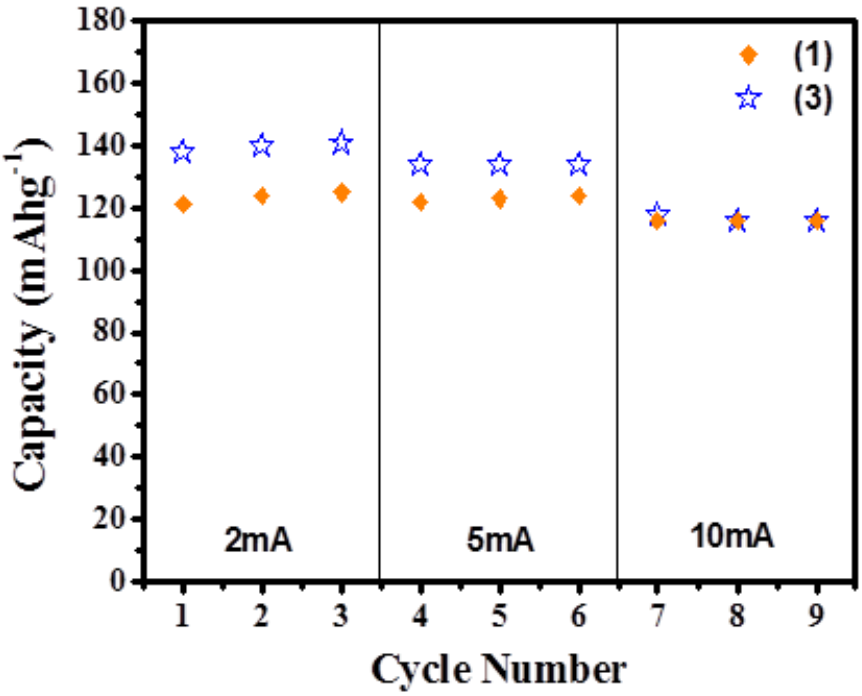


Figure3.3.2 Comparison of the capacities with cycle number of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes

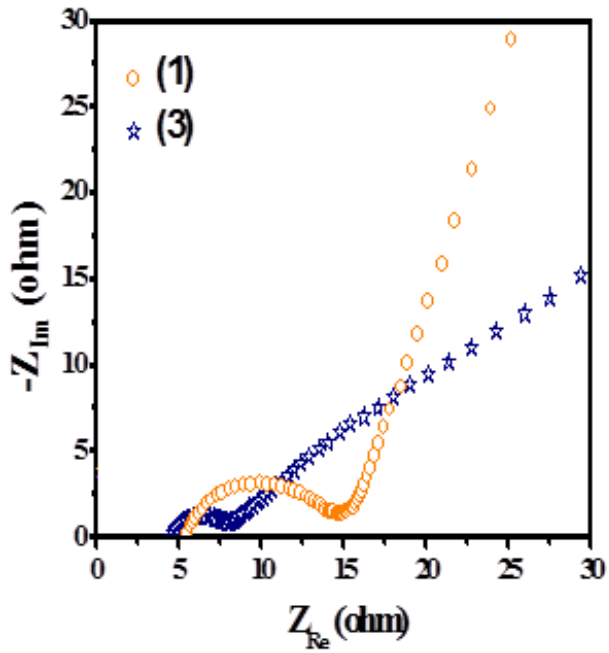


Figure3.3.3 Comparison of the AC impedance curves of

(1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes

| Type of Cathode | Bulk Resistance | Charge Transfer Resistance |
|---|---|---|
| (1) Press-Load-Fire | 5.5Ω | 9.0Ω |
| (3) Press-Load-Fire | 4.6Ω | 4.0Ω |

Table3.3.2 Value of Bulk resistance and Charge Transfer Resistance of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes

Figure3.3.4는 (3)Press-Load-Fire cathode 그리고 (1)Polish-Load-Fire cathode 의 Cyclic Voltammetric (CV) 곡선을 나타내고 이 때의 scan rate 는 0.1mV $s^{-1}$이다. (3)Press-Load-Fire cathode와 (1)Polish-Load-Fire cathode의 산화반응에서의 최대 전류 값은 각각 0.3A $g^{-1}$과 0.26A $g^{-1}$이고 그 이 때의 전압은 각각 3.57V 와 3.61V이다. 환원반응에서는 전류 값은 각각 -0.2A $g^{-1}$과 -0.2A $g^{-1}$나왔고 전압은 3.31V와 3.29V이다. 그 값들을 Table3.1.4에 나타냈다. (3)Press-Load-Fire cathode의 산화전류가 (1)Polish-Load-Fire cathode가 조금 더 높게 나왔으며, 최대 전류가 나타나는 전압이 (3)Press-Load-Fire cathode가 더 낮게 나와서 kinetic performance 가 더 우수하다고 분석할 수 있었다.

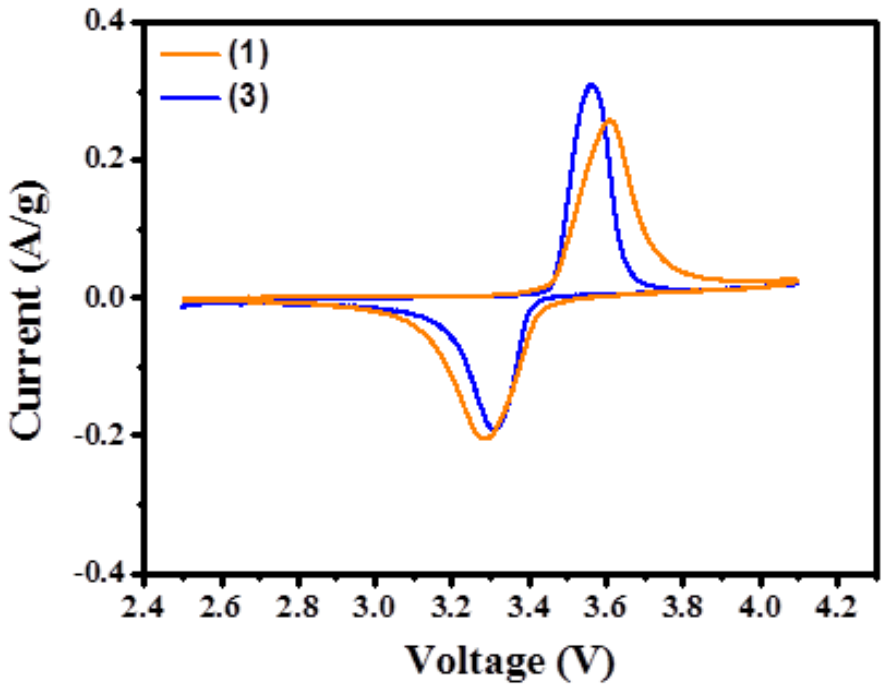


Figure3.3.4 Comparison of the Cyclic Voltammetry (CV) curves of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes

| Types of cathode | Oxidation Peak Voltage | Peak Current (A/g) | Reduction Peak Voltage | Peak Current (A/g) |
|---|---|---|---|---|
| (1) Press-Load-Fire | 3.61 | 0.26 | 3.29 | -0.2 |
| (3) Press-Load-Fire | 3.57 | 0.3 | 3.31 | -0.2 |

Table3.3.3 Value of Peak current voltages and Peak Currents of (1)Polish-Load-Fire and (3)Press-Load-Fire cathodes

# 제 4 장 결론

본 연구에서는 Metal foam의 두께, 어느 제작 단계에서 Press의 영향 그리고 Press에 따른 Metal Foam cathode의 전기화학적 성능의 영향에 대해서 알아보았으며, 다음과 같은 결과들을 얻을 수 있었습니다.

1. 500㎛로 mechanical polish한 후 활물질을 채운 (1)Polish-Load-Fire cathode가 (2)1.6mm-Load-Fire cathode보다 전기화학적 성능이 우수하였고, 이는 두께가 더 얇기 때문에 저항이 작고 Li 이온이 활물질 내에서 확산하는 거리가 더 적기 때문에 반응이 빠르게 이뤄질 수 있었다.

2. Press를 하는 단계를 다르게 했을 경우, metal foam을 press 먼저 한 후 활물질을 채운 (3)Press-Load-Fire cathode가 활물질을 채우고 press한 (4)Load-Press-Fire cathode와 firing 후에 press한 (5)Load-Fire-Press cathode에 비해 전기화학적 성능이 우수하였다. 기공성이 적으면 charge transfere resistance가 커져 반응이 느려지지만 기공성이 많으면 전해질이 내부까지 침투해 내부에서도 빠르게 반응할 수 있는 환경을 주어 충전과 방전의 용량에서 향상을 주었다.

3. Press 한 것 중 가장 잘나온 (3)Press-Load-Fire cathode와 press가 없는 (1)Polish-Load-Fire cathode를 비교했을 때 press를 한 (3)Press-Load-Fire cathode이 전극밀도가 높으면서 전기화학적 반응이 높게 나왔으며, 이는 metal foam내에 triple junction이 많아 charge transfer resistance가 작어 반응이 빠르게 이뤄질 수 있었다.

# 참고문헌

.

[1] M. Ge, J. Rong, X. Fang, and C. Zhou, nano lett., 12, 2318 (2012).

[2] B. Scrosati, nature, 373, 557 (1995).

[3] W. Lu, A. Jansen, D. Dees, P. Nelson, N. R. Veselka, and G. Henriksen, J. Power Sources, 196, 1537 (2011).

[4] Y. S. Chen, K. H. Chang, C. C. Hu, and T. T. Cheng, Electrochim. Acta, 55, 6433 (2010).

[5] C. K. Park, Z. Zhang, Z. Xu, A. Kakirde, K. Kang, C. Chai, G. Au, and L. Cristo, J. Power Sources, 165, 892 (2007).

[6] W. J. Zhang, J. power source, 196, 2962 (2011).

[7] R.-S. Liu, L. Zhang, X.sun, H.Liu, J.Zhang, , Wiley-VCH, Germany, Volume1 (2012)

[8] J.M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001) 359-367.

[9] M. Armand, J.-M. Tarascon, Nature, 451 (2008) 652. [10] K. Kang, Y.S. Meng, J. Breger, C.P. Grey, G. Ceder, Science, 311 (2006) 977-980.

[11] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Energy & Environmental Science, 4 (2011) 3243-3262.

[12] Y. Li, J. Song, J. Yang, Renewable and Sustainable Energy

Reviews, 37 (2014) 627-633.

[13] Xiaoling Xiao, Jun Lu, Yadong Li, Nano Research, October 2010, Volume 3, Issue 10, pp 733-737

[14] T Ohzuku, Y Makimura - Chemistry Letters, 2001 Vol.30 , No.8, pp. 744 - 745

[15] J. Wang and X. Sun, Energy Environ. Sci., 5, 5163 (2012).

[16] Y. H. Ding, H. M. Ren, Y. Y. Huang, F. H. Chang, and P. Zhang, Mater. Res. Bull. 48, 3713 (2013).

[17] G. Liang, L. Wang, X. Ou, X. Zhao, and S. Xu, J. power sources, 184, 538 (2008).

[18] P. P. Prosini, D. Zane, and M. Pasquali, Electrochim. Acta, 46, 3517 (2011).

[19] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand, J. Power Sources, 97-98, 503 (2001).

[20] L. H. Hu, F. Y. Wu, C. T. Lin, A. N. Khlobystov, and L. J. Li, Nat. Commun., 4, 1687 (2013).

[21] C. C. Yang, Y. C. Chen, and Y. C. Liao, Mater. Res. Bull., 47, 2616 (2012).

[22] F. Croce, A. D' Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, and B. Scrosati, Electrochem. Solid-State Lett., 5(3), A47 (2002).

[23] Y. S. Hu, Y. G. Guo, R. Dominko, M. Gaberscek, J. Jamnik, and

J. Maier, Adv. Mater., 19, 1963 (2007).

[24] G.-F. Yang, K.-Y. Song, S.-K. Joo, RSC Adv., 5 (2015) 16702-16706.

[25] J.S. Wang, P. Liu, E. Sherman, M. Verbrugge, H. Tataria, Journal of Power Sources, 196 (2011) 8714-8718.

[26] H Zheng, J Li, X Song, G Liu, VS Battaglia, Electrochimica Acta Volume 71, 1 June 2012, Pages 258-265

[27] G.-F. Yang, S.-K. Joo, Electrochimica Acta, 170 (2015) 263-268.

[28] G.F. Yang, K.Y. Song, S.K. Joo, J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 19648-19652.

[29] J.W. Long , B. Dunn , D.R. Rolison , H.S. White, Chem. Rev. 2004, 104 , 4463

[30] N.S. Ergang , M.A. Fierke , Z. Wang , W.H. Smyrl , A. Stein, J. Electrochem. Soc., 2007, 154, A1135

[31] Liangbing Hu, Fabio La Mantia, Hui Wu,Xing Xie,James McDonough, Mauro Pasta, Yi Cui, Volume 1, Issue 6, November, 2011, Pages 1012-1017

[32] G. F. Yang, J. S. Song, H. Y. Kim and S. K. Joo,

Japanese Journal of Applied Physics, 2013, Volume 52, Number 10S

[33] K. Y. Song, G. S. Jang, Jin Tao, J. H. Lee and S. K. Joo, J. Electrochem. Soc. 2016volume 163, issue 14,A2981-A2987

[34] Q. Wang, D. Wang, B. Wang, Int J Electrochem Sci, 2012

[35] C. V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, and K. Zaghib, J. power sources, 187, 555 (2009).

[36] J. M. Tarascon and M. Armand, nature, 414, 359 (2001).

[37] L. X. Yuan, Z. H. Wang, W. X. Zhang, X. L. Hu, J. T. Chen, Y. H. Huang, and J. B. Goodenough, Energy Environ. Sci., 4, 269 (2011).

[38]. M. Takahashi, H. Ohtsuka, K. Akuto, and Y. Sakurai, J. Electrochem. Soc., 152(5), A899 (2005).

[39] J. Wang and X. Sun, Energy Environ. Sci., 5, 5163 (2012). 14. Y. H. Ding, H. M. Ren, Y. Y. Huang, F. H. Chang, and P. Zhang, Mater. Res. Bull., 48, 3713 (2013).

[40]. G. Liang, L. Wang, X. Ou, X. Zhao, and S. Xu, J. power sources, 184, 538 (2008).

[41] P. P. Prosini, D. Zane, and M. Pasquali, Electrochim. Acta, 46, 3517 (2011).

[42]. N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand, J. Power Sources, 97-98, 503 (2001).

[43] S Yu, S Kim, TY Kim, JH Nam, WI Cho, Journal of Applied Electrochemistry, 2013, Volume 43, Issue 3, pp 253-262

# Abstract

## Press Effect on Electrochemical Performance in Metal Foam Cathode

Jae Ho Lee
Deparment of Materials Science and Engineering
The Graduate School
Seoul National University

Li-ion batteries have been studied since 1990. Because Li-ion batteries have high energy density and higher power performance than other secondary batteries, Li-ion batteires have been used in portable devices. Furthermore, Li-ion batteries have been studied to use in drone or Electrical Vehicle (EV). However, Li-ion batteries' energy density and electrochemical performance need to be enhanced to apply to large capacity energy storage devices

Foil-type current collector is used in commercial batteries. However, the fact that active material cannot be made thickly on foil-type current collector is one disadvantage. The thickness of

active material used in cell phones is around 60~80㎛. High power performance batteries' active material thickness is only 20~60㎛. To make large capacity batteries using foil-type current collector, larger area is required. More use of inactive materials, such as current collector and separator, makes battery bigger and heavier. To solve this problem, metal foam was used as a cathode in this study.

By using thickness 1.6mm and cell size 450㎛ NiCrAl foam, 5 kinds of metal foam cathode were fabricated: metal foam pressed to 0.5mm before slurry form of active material was filled, metal foam pressed to 0.5mm after slurry was filled, metal foam pressed after firing, metal foam filled with slurry with no additional press and metal foam mechanically polished to 0.5mm before slurry was filled.

After five cathodes were fabricated, electrochemical performance were evaluated by galvanostatic charge-discharge test, Cyclic Voltammetry analysis (CV), and AC Impedance analysis.

The performance turned out differently depending on the time it was pressed during fabrication process.

Metal foam cathode which was pressed before active material was filled showed the lowest resistances, which were 4.6Ω (bulk resistance) and 4.0Ω (charge transfer resistance). It showed the

highest specific capacity and the highest peak current (0.3A $g^{-1}$) of cyclic voltammetry curve, which could tell a degree of kinetic performance.

Because un-pressed was thick and had long Li diffusion length, it exhibited highest resistance; 9.6 Ω bulk resistance and 11 Ω charge transfer resistance.

Pressed metal foam cathode showed better performance than polished metal foam due to more triple junctions.

As a result, metal foam pressed to 0.5mm before paste filling achieved the best performance.

Based on the study, metal foam is one of the promising current collector for commercial application of high power and high capacity Li-ion batteries after reducing the weight and cost

**Keywords:** Metal Foam, Current Collector, Li-ion batteries, Press, Triple Junction, Active Material Thickness,

**Student Number:** 2015-20856