



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](#) 

공학석사 학위논문

리튬 이온 배터리 양극 소재로서  
과량의 니켈을 함유한 층상계  
산화물의 비가역 용량 분석

Analysis on irreversible capacity of  
nickel-rich layered oxide as the positive  
electrode for lithium-ion battery

2015 년 08 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

심 승 희

## 초 록

최근 리튬 이온 전지의 활용이 소형의 모바일 IT 기기에서 벗어나 중대형의 전기차 (electric vehicles, EV) 와 에너지 저장 시스템 (energy storage system, ESS)까지 확대되고 있다. 이에 고용량, 고에너지 밀도, 고출력과 같은 시장의 요구가 점점 커지고 있다. 이러한 요구를 만족하기 위해 여러 활물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, 이중 가장 주목 받는 물질은  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA)이다.  $\text{LiNiO}_2$  에서 Ni의 일부를 Co, Al로 치환하여  $\text{LiNiO}_2$  단점인 구조적, 열적 불안전성을 개선하고,  $\text{LiNiO}_2$  의 장점인 고 에너지 밀도를 내세워 상용화되기 시작하였다. 그러나 NCA는 수명 및 저장 특성 등, 여전히 개선할 항목이 많이 남아있는 활물질이다. 또한 개선에 앞서 특성 분석의 미진한 부분이 있어, 보다 정확한 분석이 필요한 상황이기도 하다.

본 연구에서는 NCA의 수명 특성에 대한 분석을 진행하였다. NCA는 상온에서 수명 평가 진행 하였음에도 불구하고, 쿨롱 효율은 98 % 라는 낮은 수준이다. 수명 평가 내내 낮은 쿨롱 효율을 유지함에 따라 비가역 용량이 매우 증가하여 이론 용량보다 큰 특이점이 있다. 비가역 용량은 충전과 방전의 각각의 단계에서 발생하게 되는데, 본 연구에서는 충전과 방전 단계에서 발생하는 비가역 용량 중 어떤 요인이 낮은 효율에 영향을 미치는지 확인하고자 하였다. 특히 계산 모델을 이용하여 영향을

미치는 정도를 정량화 하는 것을 시도하였다.

계산 모델을 통해, 충전 과정에서 발생하는 비가역 용량이 방전 과정의 비가역 용량보다 훨씬 높은 수준임을 확인하였다. 또한 계산 모델의 결과가 실제 수명 완료 후 전지의 분석 결과가 일치함을 확인하였다. 충전 과정의 비가역 용량 발생을 억제한 재검증 실험에서도 같은 맥락의 결과를 얻을 수 있었다. 즉, NCA 수명 특성에 영향을 미치는 요인에 대한 정량적인 분석을 수행하였고, 분석 결과 상 충전 비가역 용량이 주요한 요인으로 수명 특성 개선을 위해서는 충전 비가역 용량 발생을 억제하여야 한다.

.....  
**주요어** : 리튬이온전지,  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA), 수명 특성, 쿨롱 효율, 비가역 용량,

**학 번** : 2013 - 23165

## 표 목차

Table 1. Coulombic efficiency and capacity retention at room temperature.....	25
Table 2. Results of accumulated irreversible capacity of no VC, add VC.. ..	41

## 그림 목차

Figure 1. Market forecast of rechargeable batteries by LG Economic Research Institute .....	3
Figure 2. Diagram illustrating the lithium ion capacity and electrochemical reduction potentials.....	4
Figure 3 Representation of lithium-ion reaction mechanism.....	9
Figure 4. Cycle performance and Coulombic efficiency at room temperature.....	24
Figure 5. Diagram of irreversible capacity and voltage curve .....	28
Figure 6. Schematic illustration of the calculation model.....	30
Figure 7. Results of accumulated irreversible capacity by using calculation model. ....	33
Figure 8. Differential capacity plot of cycle test ... ..	34
Figure 9. AC impedance spectra of cycle test at room temperature.....	35
Figure 10. Result of ex-situ XRD after cycle test.. ..	36
Figure 11. (a) Coulombic efficiency (b) capacity retention of VC-free and VC-added.....	39
Figure 12. Figure 12. Result of irreversible charge capacity of (a) VC-free and (b) VC-added.....	40

# 목 차

초 록 .....	i
표 목차 .....	iii
그림 목차 .....	iv
제 1 장 서 론.....	1
제 1 절 연구의 배경.....	1
제 2 장 문헌 연구.....	7
제 1 절 리튬 이온 전지의 원리.....	7
제 2 절 리튬 이온 전지의 구성.....	10
제 1 항 양극 활물질.....	10
제 2 항 음극 활물질.....	15
제 3 항 전해액.....	17
제 3 장 실험 방법.....	19
제 1 절 전극 및 전지 제작.....	19
제 2 절 상온 및 고온 사이클 실험.....	20
제 3 절 기기 분석.....	21
제 4 장 결과 및 고찰.....	22
제 1 절 상온 수명 평가 결과.....	22
제 2 절 상온 수명의 누적 비가역 용량 결과.....	26
제 3 절 상온 수명의 누적 비가역 용량 분석.....	29
제 4 절 비가역 용량 재검증 실험.....	37

제 5 장 결 론 .....	43
참고문헌 .....	45
Abstract.....	47



# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구의 배경

1970년대 일본의 SONY에서 리튬 이온 전지를 상품화하여 판매를 시작하였을 때, 현재와 같은 리튬 이온 전지 시장 상황에 대해 예측하는 이는 적었을 것이다. 좌우를 둘러보면, 한 사람당 최소 1개 이상의 리튬 이온 전지를 지니고 있다. 전 세계의 거의 모든 사람들이 모바일 기기를 소유함에 따라 리튬 이온 전지도 같은 수순을 밟고 있다. 즉, 스마트 폰이나 태블릿과 같은 모바일 IT 기기 시장의 성장으로 리튬 이온 전지 또한 자연스럽게 동반 성장하였다. 그러나 여기서 리튬 이온 전지 시장을 멈추지 않을 듯하다. 모바일 IT 기기의 작은 어플리케이션에서 벗어나 전기 자동차와 ESS라는 더 크고 거대한 어플리케이션과 손을 잡고 새로운 시장으로의 도약을 꿈꾸고 있기 때문이다. 수 차례의 시도 끝에 이미 일부 실현되어 지금은 도로 위에서도 전기 자동차를 접할 수 있다. 이제 리튬 이온 전지 시장의 중심축은 이동하고 있다. (Fig.1)

시장의 변화에 따라 고객의 요구 사항도 바뀌고 있다. 우선 높은 에너지 밀도는 기본이다. 작은 부피와 무게에도 상대적으로 높은 용량을 발휘하기 바란다. 그리고 전기 자동차 사용시 고출력 특성에 대한 요구도 계속 되고 있다. 이러한 고객의 요구를

만족하기 위해서는 활물질의 최적화가 필요하다. 특히 양극 활물질에 대한 연구가 필요하다. 음극 활물질의 대표 격인 흑연계 활물질의 이론 용량은 약  $370 \text{ mA h g}^{-1}$ 으로 현재 상용화된  $\text{LiCoO}_2$ 의  $150 \text{ mA h g}^{-1}$  보다도 크고, 다른 양극 활물질과 비교하여도 흑연계 음극 활물질은 용량이 높아 연구 기간에 대한 여유가 있다. 당장의 용량 증가를 위해서는 양극 활물질의 개선이 제일 먼저 필요하다.[1]

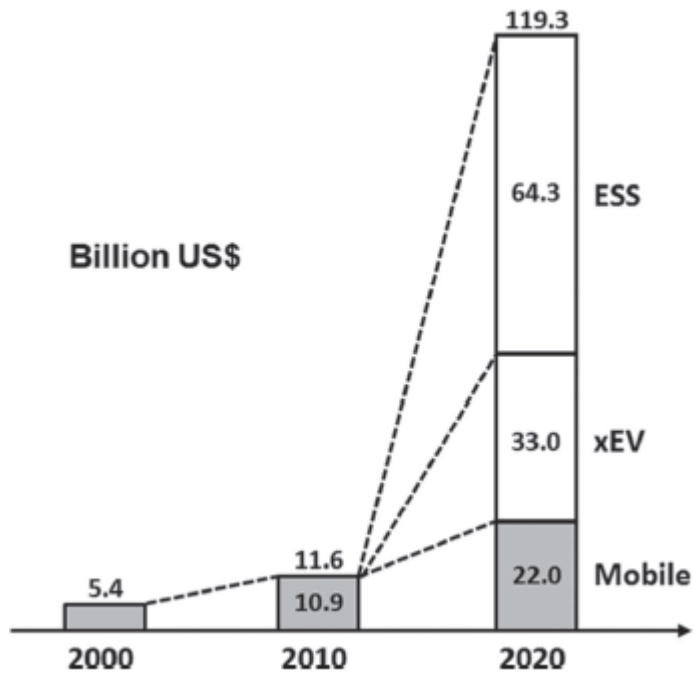


Figure 1 . Market forecast of rechargeable batteries by LG Economic Research Institute. [2]

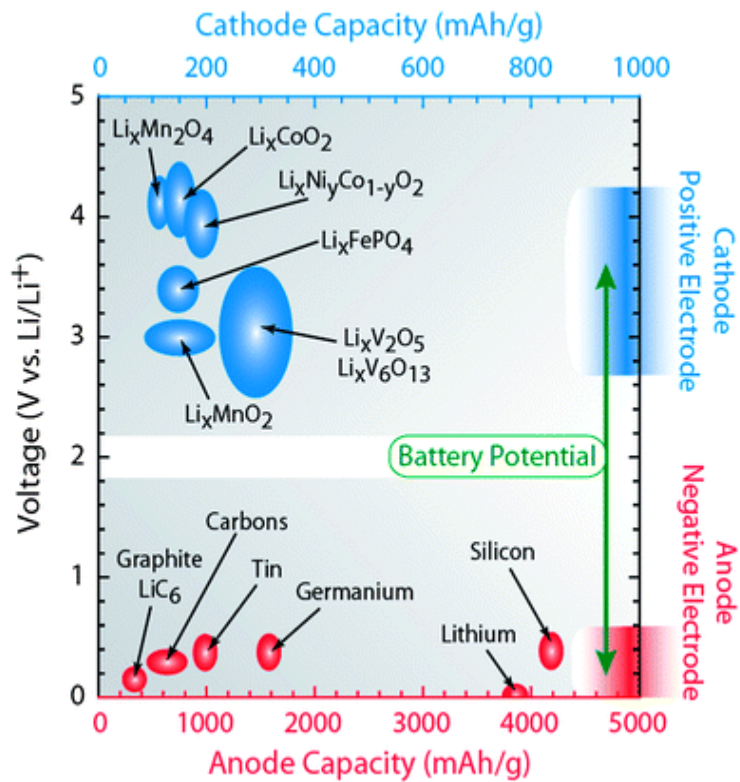


Figure 2. Diagram illustrating the lithium ion capacity and electrochemical reduction potentials with respect to lithium metal for conventional anode (bottom axis) and cathode materials (top axis).[1]

따라서 높은 에너지 밀도 구현이 가능한 양극 활물질에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 여러 후보 물질 중에 단연 관심을 많이 받는 활물질은 과량의 니켈을 함유한 층상계 산화물질이다.  $\text{LiNiO}_2$  에서 Ni 의 일부를 Co, Al, Mn으로 치환하여 구조적 안전성과 열적 안전성을 확보하였다. 본래  $\text{LiNiO}_2$  도 후보 물질 중 하나였지만, 대량 합성이 힘들고 구조의 비가역적 변이 현상이 발생하여 상용화가 어렵다. 대신 위에서 언급한 것과 같이 양이온의 일부 치환하여 일부 상용화까지 진행되었다. 대표적으로  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA),  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (NCM) 이 있다. 이중 NCA는 요즘 제일 주목 받는 활물질 중 하나이다. 바로 시장 요구에 의해 전기차에 적극 활용되고 있기 때문이다.

NCA 양극활물질은 시장 흐름에 의해 상용화되는 경향도 있지만, 기존에 사용되고 있는 원형 전지용 양산 생산 라인을 이용하여 바로 생산을 할 수 있어서 시장 진입 장벽이 낮다. 즉 양산 검토를 위한 장비에 대한 추가 투자 없이 바로 양산이 가능하다. 이로 인해 NCA 양극 활물질의 상용화가 상대적으로 쉽게 진행되고 있다. 그 외 NCM보다 Ni 이 높은 조성에서도 합성이 비교적 간단하고 에너지 밀도가 높은 부분은 매력적인 장점이다. 그러나 NCA의 단점도 존재하는데, 우선 과량의 니켈을 함유한 층상계 산화물질은 공통적으로 첫번째 충방전에서 비가역 용량이 20 - 30 % 발생한다.[3] 또한 대기의 수분과  $\text{CO}_2$ 에 노출되면 표면에 불활성 화합물이 생성되어 가스 발생, 용량 감소 및 전지 특성의 저하로 이어진다.[4] 그리고 무엇보다도 수명과 저장 특성에 대한 명쾌한 분석이 되지 않고 있다. 현재 에너지

밀도를 높이기 위해 Ni의 조성을 점차 증가하는 방향으로 상용화가 검토되고 있다. Ni 조성의 증가하게 되면 구조적 불안전성이 증가되어, 이전 낮은 조성에서는 문제되지 않았던 특성에서 문제점이 발생하게 된다. 따라서 지금의 조성의 NCA 양극 활물질 개선을 위해서, 그리고 향후 필요한 Ni 조성이 보다 높은 NCA의 개선을 위해서는 현재의 특성 파악과 분석이 선행되어야 한다.

## 제 2 장 문 헌 연 구

### 제 1 절 리튬 이온 전지의 원리

전기화학 셀, 즉 전지는 산화 환원 반응을 통해 화학에너지를 전기에너지로 변환하거나, 전기에너지를 화학에너지로 변환하는 장치이다. 전지는 양극과 음극으로 나뉘지는 두 개의 전극과 분리막, 그리고 전해액으로 구성된다. 전지의 전류가 흘러 에너지로 변환되기 위해서는 닫힌 고리 (closed loop)가 형성되어야 하는데, 이때 두 전극은 각각 산화, 환원 반응이 발생하고 이 과정에서 발생한 전자는 두 전극을 연결한 도선을 통하여 이동한다. 이와 동시에 이온은 전해액을 통해 분리막을 통과하여 두 전극 사이를 이동한다. 전지 방전 (discharge) 과정의 반응을 기준으로 양극과 음극을 나눈다. 전기화학적 산화 반응이 발생하는 전극을 음극 (anode), 전기화학적 환원 반응이 발생하는 전극을 양극 (cathode)으로 구분하여 명명한다. 리튬 이온 전지는 방전만이 아니라, 충전 (charge) 과정도 발생하므로 산화 환원 반응이 발생하는 전극이 바뀐다. 따라서 양극을 positive electrode, 음극을 negative electrode라고 명명하여 혼란을 줄이기도 한다. 분리막 (separator)은 두 전극의 직접적인 접촉을 막아 단락 현상을 방지한다. 전해질 (electrolyte)는 이온 전도체로 양극 사이의 이온의 이동 통로

역할을 한다.

전지는 일차 전지와 이차 전지로 나눌 수 있다. 일차 전지(primary cell)은 전극에서 산화 환원 반응이 비가역적으로 일어나는데, 한번 방전하여 사용하면 충전이 불가능하다. 반면 이차전지(secondary cell)은 전극에서 산화 환원 반응이 가역적으로 발생, 충전과 방전 과정을 통해 여러 번 사용이 가능하다. 흔히 사용되는 이차 전지는 납축 전지(lead-acid battery), 니켈-카드뮴 전지(Ni-Cd battery), 니켈 수소 전지(NiMH), 리튬 이온 전지(Li ion battery, LIB)가 있다. 이중 리튬 이온 전지는 다른 이차 전지 대비 높은 에너지 밀도와 긴 수명으로 여러 분야에 활용되고 있다.

리튬 이온 전지에서는 리튬 이온이 전기 화학적 반응에 참여한다. Fig 3. 은 리튬 이온 전지의 메커니즘을 나타낸 것이다. 보통 양극과 음극 물질로 리튬 이온이 삽입(insertion, intercalation)과 탈리(de-insertion, de-intercalation)이 될 수 있는 물질을 사용한다. 충전 과정을 통해 양극에서는 산화 반응이 발생하여 리튬 이온은 전해질을 통해 분리막을 통과, 음극에 삽입 된다. 이와 동시에 전자는 외부의 도선을 통해 음극으로 전달된다. 음극에서는 리튬 이온과 전자를 받아 환원 반응이 발생한다. 방전 과정에서는 음극의 리튬 이온과 전자가 산화 반응을 통해 양극으로 이동하고, 양극에서는 리튬 이온과 전자를 받아 환원 반응이 발생한다. 충전, 방전에 따라 두 전극은 산화, 환원 반응을 반복하므로 “rocking-chair” 메커니즘이라 하기도 한다. [5,6]



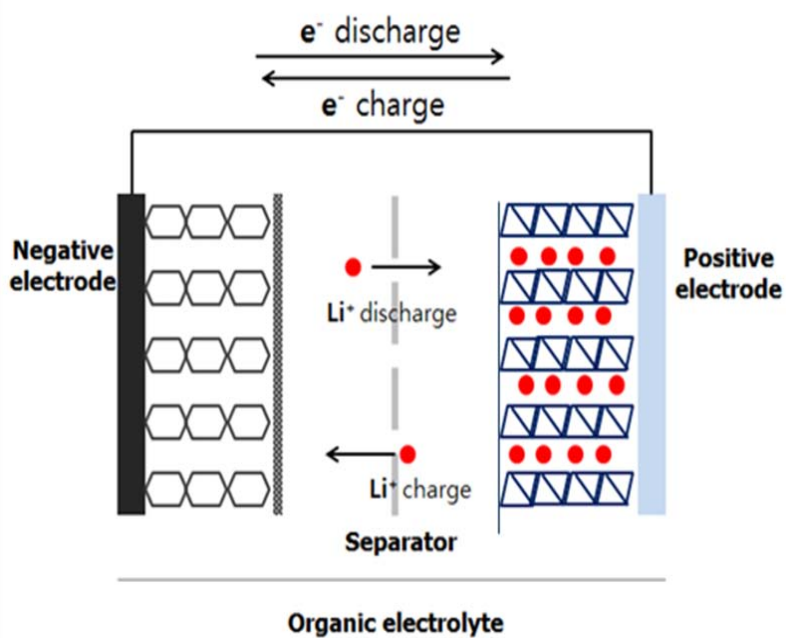


Figure 3. Representation of lithium-ion reaction mechanism

## 제 2 절 리튬 이온 전지의 구성

리튬 이온 전지의 양극은 리튬이 격자 구조를 이루다가 탈리 과정에서 이온의 형태로 빠져 나오므로 안정적인 구조의 물질이 사용되는데, 주로 전이금속계 산화물을 사용한다. 음극은 리튬 이온을 안정적으로 저장하고, 높은 작동 전압을 위해 리튬과 표준환원전위의 차이가 크지 않은 물질을 사용한다. 전해액은 작동 전압 범위내에서 전기 화학적 안전성이 높은 물질을 사용한다. 분리막은 고온에서도 기계적 안전성을 확보하기 위해 고분자 또는 세라믹 물질을 사용한다.

현재 리튬 이온 전지의 소재로 활발하게 연구되고 있는 양극, 음극, 전해액에 대하여 간단히 알아보겠다.

### 제 1 항 양극 활물질

양극 활물질로 사용되기 위해서는 아래와 같은 기본적인 요구 특성을 만족하여야 한다.

- 1) 단위 무게 또는 단위 부피당 고용량을 구현하기 위하여 가볍고, 치밀한 구조를 갖고 있으며, 고출력을 위해 전자 및 이온 전도도가 커야한다.
- 2) 많은 양의 리튬이 삽입, 탈리되어야 하며, 충방전 과정에서 높은 에너지 효율을 나타내기 위해 넓은 범위의 조성에서도 가역적인 반응이 가능하여야 한다.
- 3) 충방전 과정에서 결정 구조의 비가역적인 상전이가

발생하지 않아야 하며, 리튬의 삽입과 탈리 과정에서 부반응이 발생하면 아니 된다.

- 4) 전해질과 반응하지 않기 위해 넓은 전압 범위에서도 화학적, 전기적 안전성을 확보하여야 한다.

### 제 1 목 층상 구조의 양극 활물질

층상 구조의  $\text{LiMO}_2$  활물질은 전이 금속 산화물( $\text{MO}_2$ ) 층과 리튬을 둘러싸고 있는 산소 팔면체 층이 번갈아 배열되어 있다.  $\text{MO}_2$  층 간의 electrostatic repulsion이 강하지만, 전이금속과 산소는 강한 이온 결합을 이루기 때문에 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능하고 2 D 방향으로 이온이 확산되므로 이온 전도도가 높다.[7]

층상구조 양극 활물질의 대표 물질인  $\text{LiCoO}_2$  는 다른 양극 활물질보다 구조적 안전성이 높고, 제조가 비교적 용이하여 대량 생산이 가능하기 때문에 쉽게 상용화 되었다. 이론 용량은  $274 \text{ mA h g}^{-1}$  의 수준 이나, 실제로 Li이 모두 탈리되면, 구조적 비가역적 상전이가 발생하여,  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  에서  $x=0.5$  수준만 사용, 실제 사용 용량은  $130 - 150 \text{ mA h g}^{-1}$  에 불과하다.[2] 이와 같은 고용량 구현의 한계와 Co 가격의 상승으로  $\text{LiCoO}_2$  를 대체하는 층상 구조의 양극 활물질 연구가 활발하게 진행되고 있다.

$\text{LiNiO}_2$  는 경제적인 장점과  $\text{LiCoO}_2$  와 동일 전압 대에서도 높은 용량을 발현할 수 있다는 면에서 주목 받았다. 그러나 니켈 이온이 3+ 보다 2+ 에서 안정하고,  $\text{Ni}^{2+}$  이온은  $\text{Li}^+$  이온과

크기가 비슷하여 니켈 이온이 리튬 이온과 서로의 자리를 바꾸는 양이온 교환 (cation mixing) 현상이 쉽게 발생한다. 이에 합성이 어렵고, 양이온 교환 현상이 발생하면 출력과 용량이 감소하게 된다. 또한  $\text{LiNiO}_2$  는 구조의 열적 안전성이 낮고,  $\text{LiCoO}_2$  와 유사하게 Li의 탈리 량이 증가하게 되면 비가역적 구조적인 상전이가 발생하여 양극 활물질로 사용하는 것에 한계가 있다.[7, 8]

$\text{LiNiO}_2$  의 구조적 안전성을 극복하기 위해 니켈 이온 대신 코발트 이온과 알루미늄 이온을 일부 치환한 형태인  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA,  $y=0.15$ ,  $z=0.05$  조성이 대표적) 활물질을 활용하고자 하였다. Co는 양이온 교환 현상을 억제하여 구조의 안전성을 높여주고, 충방전 과정에서 구조의 상변이가 가역적으로 일어나도록 한다. Al은 전기화학적으로 반응하지 않는 물질로, NCA의 층상 구조를 안정적으로 유지하게 한다. 그 결과, 용량 및 출력의 양이 안정적으로 유지되고, 구조의 열적 안전성까지 확보할 수 있다.[9, 10] 그러나 가용 용량을 높이기 위해서 Ni의 비율이 높아지는데, 이때 구조의 불안전성이 증가하므로 이를 위한 개선이 필요하다.

$\text{LiNiO}_2$  의 문제점을 개선하기 위해 망간 이온과 코발트 이온을 치환한  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (NCM) 활물질에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. Co과 Mn이 구조적 안전성을 확보함을 물론, 양이온 교환 현상을 억제하여 출력 성능을 개선하였다.[2] 그러나 구형 입자로 합성되어 이에 따른 낮은 탭밀도 (tab density) 문제와 NCA와 같이 Ni의 조성이 증가하면 구조

불안전성이 증가하는 문제도 개선이 필요하다.

리튬 과잉 산화물 상 (lithium-rich phase) 의  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$   $(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni, Co, Mn}$ ) 도 연구가 활발히 진행되고 있는 활물질이다. 통상 Over-Lithiated Oxides (OLOs)라고 불리는데, 조성에 따라 4.5 V (*vs*  $\text{Li/Li}^+$ ) 이상의 전압에서 용량이  $250 \text{ mA h g}^{-1}$  까지 발현되므로 고전압 고용량 활물질로 각광받고 있다. 그러나 고전압에서 안전한 전해액이 확보되지 않은 점과  $\text{Mn}^{3+}$  이온이 불균형화 반응 (disproportionation reaction)으로 망간 이온 용해 현상이 발생하는 점은 상용화하는데 장애 요소로 작용된다. 그러나 충전 전압을 낮출  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  가 비활성 상태로 유지되면서 층상 구조를 오히려 안전화 시켜준다는 장점이 있기 때문에 연구가 계속 되고 있다. [11, 12]

## 제 2 목 스피넬 구조의 양극 활물질

스피넬 (spinel) 구조는 입방정계 (cubic system)로 층간 구조와 유사하나, 전이금속과 리튬 이온의 위치에만 차이가 있다. 리튬의 이동 통로가 3 D이므로 출력 특성에 유리한 조건이며, 많은 량의 리튬이 탈리가 되어도 안정적인 구조를 유지한다. [13] 가장 대표적인 스피넬 구조의 양극 활물질은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  화합물이다. 이론용량이  $148 \text{ mA h g}^{-1}$ 로  $\text{LiCoO}_2$  보다 낮은 용량을 발현하지만, 구조적 안전성이 높고 망간 이온이 가격이 저렴하면서 친환경적이라는 장점이 있다. 그러나 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  는  $\text{Mn}^{3+}$  의 용출로 효율 감소 및 활물질 손실로 인한 용량 퇴화가 발생하는 큰 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해

망간 이온의 일부를 알루미늄 이온 혹은 마그네슘 이온으로 치환하였으나, 이 경우 산화 환원 반응에 관여하는 망간 이온의 양이 줄어 최종적으로 발현되는 용량의 양이 감소한다.[14, 15]

스피넬 구조의 활물질 중  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$  도 고전압에 적합한 양극 활물질이다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  중  $\text{Mn}^{3+}$  의 절반을  $\text{Ni}^{2+}$  로 치환한 것으로 전체 charge neutral을 유지하기 위해 Mn은 4+로 존재한다. 망간 이온이 4+로 존재하여 구조의 안전성을 확보하며,  $\text{Ni}^{2+/4+}$  의 산화 환원 반응이 4.7 V (vs  $\text{Li/Li}^+$ ) 로 높은 전압에서 이뤄진다. 이에 높은 에너지 밀도 및 출력 밀도 구현이 가능하다. 그러나 작동 전압이 높아서 전해액이 고전압의 높은 산화 분위기에 노출되기 때문에 지속적인 전해액 분해가 발생한다.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$  의 안정적인 활용을 위해서는 전해액의 개발도 수반되어야 한다.[16, 17]

### 제 3 목 올리빈 구조의 양극 활물질

올리빈 (olivine) 구조 ( $\text{M}_2\text{XO}_4$ ) 의 물질 중, 양극 활물질 후보로 연구가 진행되는 화합물은  $\text{LiFePO}_4$  이다. 이 물질은 구조가 매우 안정하다는 장점이 있다. 안전성을 우선으로 하는 어플리케이션에 적용하고자 여러 차례 시도되었다. 그러나 리튬 이온의 이동 통로가 1 D에 국한되어 출력 특성에 한계가 있다. 또한 다른 양극 활물질 대비 에너지 밀도가 낮고, poly anion에 의해 전자 전도도가 낮다. 특히 전자 전도도 개선을 위해 나노 사이즈로 합성하거나 표면에 탄소 코팅을 하는 등의 연구가 진행되고 있으나, 안정적인 상용화에는 어려움이 있다.[18, 19]

## 제 2 항 음극 활물질

음극 활물질로 사용되기 위해서는 아래와 같은 기본적인 요구 특성을 만족하여야 한다.

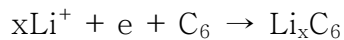
- 1) 리튬 이온이 메탈 형태로 석출되는 것을 방지하기 위해 표준환원 전위가 리튬 이온과 근접하게 낮아야 한다.
- 2) 리튬이의 삽입과 탈리가 반복적으로 발생하기 때문에 이에 대한 구조 변화가 적어야 한다.
- 3) 전자 전도도가 높아 전기 화학반응시 전자의 이동이 쉬워야 한다.
- 4) 높은 효율을 위해 리튬 이온과의 반응 가역성이 높아야 한다.
- 5) 단위 중량당 저장할 수 있는 전기량, 리튬의 양이 많아야 한다.

## 제 1 목 리튬 금속

리튬 금속은 이온화 경향이 높고 원자량이 작고 (6.941) 밀도가 낮아 (0.534 g/cc) 높은 에너지 밀도 구현이 가능하다. 그러나 리튬 금속을 음극으로 사용할 경우, 반복적인 충방전 과정에서 리튬 금속이 전극 표면에 수지 형태로 성장하여 내부 단락을 야기한다. [20]

## 제 2 목 탄소계 음극 활물질

탄소계 음극 활물질 중 흑연 음극 활물질이 가장 많이 사용되고 있다. 흑연은  $sp^2$  혼성궤도의 탄소 원자가 육각평면으로 결합하여 탄소 육각망면이 형성된다. 육각망면 간의 파이( $\pi$ ) 결합이 형성되는데 이는 약한 반데르 발스 결합으로 육각망면의 사이가 리튬 이온이 저장되었다가 빠져나가는 공간이 된다.



리튬 이온이 흑연에 삽입되면, 리튬 이온이 흑연의 육각망면 사이에 차례로 삽입되는 스테이징 (staging) 과정을 거쳐 최대 탄소 원자 여섯 개당 한 개의 리튬이 결합하는  $Li_xC_6$  상이 생성된다. 이론 용량은  $372 \text{ mA h g}^{-1}$  이다. [21]

탄소계 음극활물질 중에서는 비흑연계 탄소 활물질도 존재한다. 흑연과 달리 비정질 구조로, 소프트 카본 (soft carbon)과 하드 카본 (hard carbon)으로 구분할 수 있다. 바로 graphitizing 과정을 위해 열처리하는 온도의 차이로, 소프트 카본은  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  이상의 온도를 가해 열처리 한다. 낮은 온도로 열처리 하는 경우 보다 높은 용량을 발현하지만, 충전 전압보다 방전 전압이 더 높아 에너지 효율은 낮다. 하드 카본은  $800^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도로 열처리 하지만, 높은 용량과 수명 특성은 양호하다. 그러나 대기의 수분과 반응성이 높고, 0 V에서 계속하여 충전이 진행되며 리튬 메탈의 전착 현상이 발생할 수 있어서 안전성 특성에 문제가 되는 단점이 있다. [22, 23]



### 제 3 목 합금계 음극 활물질

탄소계 음극 활물질 보다 합금계 음극활물질의 용량이 더 높기 때문에 역시 많은 연구가 진행되고 있다. 대표적인 합금계 음극 활물질은 Si, Sn로  $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ 의 이론 용량은  $3580 \text{ mA h g}^{-1}$ ,  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 는  $900 \text{ mA h g}^{-1}$  이다. 리튬 이온이 삽입, 탈리되는 반응 보다는 리튬 이온이 음극 활물질의 물질과 합금화 (alloying - dealloying) 반응을 한다. 이 과정에서 활물질 부피 변화가 400 %까지 발생하는데, 전극의 균열이 생겨 새로운 면이 노출됨에 따라 전해액의 추가적인 분해가 생겨 피막의 두께가 고르지 못해 전극 저항이 증가하는 문제점이 발생한다. 또한 부피 증가 및 감소가 반복적으로 발생하면, 활물질 입자 간, 입자와 집전체 간의 접촉면이 감소하여 이에 의한 저항이 증가하는 문제가 발생한다.

이를 개선하기 위해 나노 사이즈로 활물질 입자를 만들어 부피 팽창 및 수축의 차이를 감소하고자 하는 노력 등이 시도 되고 있다. [24, 25]

### 제 3 항 전해액

전해액으로 사용되기 위해서는 아래와 같은 기본적인 요구 특성을 만족하여야 한다.

- 1) 리튬이온 전도도가 높아야 한다.
- 2) 산화와 환원 반응이 동시에 발생하기 때문에 넓은 전압 범위에서 전기화학적 안정성이 높아야 한다.

- 3) 넓은 온도 범위에서 사용 가능해야 한다.
- 4) 안전성이 우수해야 한다.

전해액은 리튬 이온을 양극에서 음극, 음극에서 양극으로 운반하는 역할을 한다. 리튬 이온 저지 내부에서 한 극은  $3.0 - 4.3 \text{ V}(vs \text{ Li/Li}^+)$ , 다른 한 극은  $3.0 - 0.0 \text{ V}(vs \text{ Li/Li}^+)$  까지 전압의 범위가 매우 높으므로 유기 전해질을 사용한다. 활물질과 달리, 산화 분위기와 환원 분위기가 동시에 노출되기 때문에, 전기화학적 안전성이 매우 중요하다. 작동 전압 범위에서 수용액은 가스 등 분해 현상이 발생한다. 그러나 수용액 계에 비해 유기 용매의 유전율 상수가 상대적으로 낮아 리튬염의 용해도 면에서 수용액 대비 불리하다. 유전율 상수가 높은 유기 용매는 점도가 높은 경향이 있어, 보통 유전율 상수가 높은 용매와 점도가 낮은 용매를 혼합하는 유기 용매를 사용한다. 리튬염의 경우 상대적으로 잘 해리되면서, 이동도가 높은 물질인  $\text{LiPF}_6$ 를 많이 사용한다. [20, 26]

최근에는 안전성 특성을 보다 강화하기 위해 폴리머 (polymer) 타입의 전해질을 많이 사용한다. 액상의 전해액보다는 기계적 강도가 크고 고온에서의 가스 발생 현상이 적고 누액과 같은 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다. 그러나 역시 전극과 폴리머 전해질의 계면에 물리적인 거리가 발생함에 따라 저항이 증가하고, 리튬 이온의 전도도가 낮아지는 단점이 있어 이에 대한 개선이 필요하다. [20, 26]

## 제 3 장 실험 방법

### 제 1 절 전극 및 전지 제작

본 연구를 진행하기 위해 삼성 SDI에서 제공한  $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 을 활물질 (active material)로 사용하였다. 전극의 전도성 향상을 위해 도전제 (conducting agent)인 Super P를 적용하였고, 전극의 구성 물질간 그리고 전극 구성 물질과 집전체 (current collector)간의 접착력을 높이기 위해 PVdF (polyvinylidene fluoride)를 바인더 (binder)로 사용하였다. 활물질, 도전제, 바인더를 94 : 3 : 3의 질량 비율로 혼합한 뒤, NMP (N-methyl pyrrolidone)에 고루 분산시켜 전극 물질 슬러리 (slurry)를 제작하였다. 이후 코터 (coater, doctor blade model)를 이용하여 전극 물질 슬러리를 Al 집전체에 일정한 두께로 도포하였으며, 120°C 오븐에서 20분간 1차 건조 과정과 일정 압력으로 프레스 (roll presser)를 하는 과정을 거쳤다. 이는 NMP를 증발시키고, 전극 구성 물질간의 접촉 면적을 높이기 위해 필요한 과정이다. 본 연구에 사용된 전지는 2032-type의 코인셀로, 제작된 전극을 1.1cm 지름의 원형으로 펀칭하여 120°C 진공 오븐에서 10시간동안 2차 건조하는 과정을 진행하여 불순물을 제거하였다.

전지의 제작은 Ar-filled glove box 내부에서 진행하여, 전지의 구성 물질이 대기의 수분과  $\text{CO}_2$ 와 접촉하는 것을

방지하였다. 코인셀은 작동 전극 (working electrode), 대전극 (counter electrode), 분리막, 전해액으로 구성된다.  $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 로 제작한 전극이 작동 전극, Li foil을 대전극 겸 기준 전극으로 설정 및 제작하였다. 양 전극 사이에는 Separator을 위치하도록 하여 전극간 직접적인 접촉 및 단락(short) 발생을 방지 하였다. Separator는 Celgard 에서 판매하는 PP(polypropylene)/ PE(polyethylene)/ PP film을 사용하였다. 전해액은 1.0 M LiPF<sub>6</sub>, EC : EMC = 3 : 7 (vol. ratio)을 사용, 양은 0.13 ml 로 동일하게 제작하였다. VC (vinylene carbonate) 첨가 실험에서는 1.0 M LiPF<sub>6</sub>, EC : EMC = 3 : 7 (vol. ratio), VC 2 wt. % 전해액을 사용 하였다.

## 제 2 절 상온 및 고온 사이클 실험

제작된 전지는 모두 상온, 즉 25°C 항온조에서 24h 시간 동안 보관하여 전해액이 충분히 흡습되도록 하였다. 보관 과정이 끝난 전지는 상온에서 Won ATech battery cycler system (WBCS-3000)을 이용, 충방전 2 cycle 진행하여 formation을 거쳤다. 비교적 느린 전류 밀도로 충방전을 진행하여 전극 표면에 안정적인 필름을 형성하는데 영향을 미치는 과정에 해당한다. Formation의 충전은 CC (constant current) - CV (constant voltage) 방식으로 진행하였다. 전류 밀도 0.2 C-rate 로 충전하여 전압이 4.3 V (vs Li/Li<sup>+</sup>) 에 도달하면, 전압은 일정하게 유지한 상태에서 인가하는 전류 밀도를 감소하여 0.02

C-rate 에 도달하면 충전을 종료한다. 이때의 전류 밀도를 중지 전류 (cut-off current)라고 한다. 방전은 CV 방식으로, 전류 밀도 0.2 C-rate 를 인가하고, 전압이 3.0 V (*vs* Li/Li<sup>+</sup>) 에 도달하면 방전을 종료한다. 이때의 전압은 중지 전압 (cut-off voltage)라고 한다. Formation 이후, 상온 항온조에서 충방전 진행하였다. 수명을 진행한 조건은 다음과 같다. 충전은 0.5 C-rate CC-CV 방식이며 전압은 4.3 V (*vs* Li/Li<sup>+</sup>), 중지 전류는 0.05 C-rate 이다. 방전은 0.5 C-rate CV 방식으로 중지 전압은 3.0 V (*vs* Li/Li<sup>+</sup>) 이다. 총 100 cycle 진행하고, 해당 결과에 대해 분석하였다.

### 제 3 절 기기 분석

전극의 결정 구조나 state of charge (SOC)를 확인하기 위해 X-선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD)를 사용하였다. Cu K $\alpha$  radiation source ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ) 가 장착되어 있는 Bruker, D8 모델을 사용하여 40 kV, 40 mA의 전압 전류 조건에서 분석을 진행하였다. XRD분석은 2 가지 방법으로 진행하였다. 먼저 ex-situ 방법으로 분석하였는데, 이는 전극을 특정 조건으로 만들고, Ar-filled glove box 내부에서 전지를 해체하여 전극을 별도로 분리한다. 전극에 묻은 전해액은 DMC를 이용하여 세척하고, Be 윈도우에 부착하여 밀봉 후 Ar-filled glove box 외부로 이동하여 분석하는 방법이다. 전극이 수분과 공기에 접촉하지 않도록 주의한다.

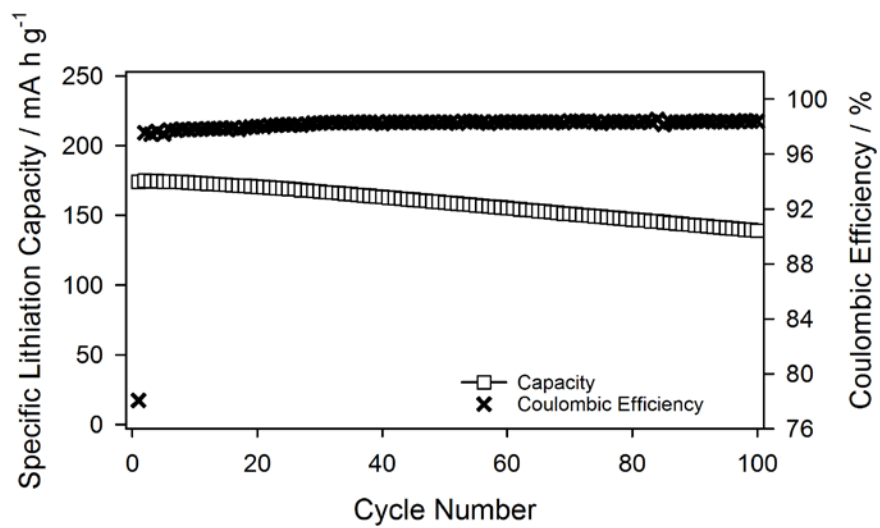
## 제 4 장 결 과 및 고 찰

### 제 1 절 상온 수명 평가 결과

제작된 2032-type 코인 셀을 상온에서 수명 평가를 진행하였다. (Fig. 4) 충방전 진행에 따라 비용량 (specific capacity)가 점차 감소하여 100 사이클 완료 후 capacity retention은 80% 로 낮은 수준이다. 상온에서 수명을 진행하였음에도 불구하고, capacity retention이 낮은 이유는 쿨롱 효율이 지속적으로 낮은 값을 나타내기 때문이다. 상온 수명의 쿨롱 효율을 자세히 보면, 첫번째 사이클에서도 약 74%의 효율을 보이고, 이후 사이클에서도 약 98% 의 낮은 쿨롱 효율을 나타내고 있다. (Table 1) 이는 첫번째 사이클에서 리튬이 탈리되며 활물질 입자에서 발생하는 미세한 크랙 및 NiO-layer 생성에 의한 비가역 용량이 상당량 발생하였음에도 불구하고 [27], 이후 사이클에서도 계속하여 비가역 용량이 발생하는 것을 의미한다.

비가역 용량이 지속적으로 발생하기 때문에, 100 사이클 완료 후, 충전 용량과 방전 용량의 차이를 누적한 값은  $288 \text{ mA h g}^{-1}$  으로 실험 진행한 전지의 첫번째 방전용량인  $174 \text{ mA h g}^{-1}$  을 훨씬 상회한 값을 나타내고 있다. 실험에 리튬 메탈을 대극으로 하는 반쪽 전지를 사용하였기에 비가역적으로 소모되는 리튬 이온과 전자를 보충할 수 있다. 상용화 전지 시스템에서는

양극 활물질 외 별도의 리튬 공급원이 없으므로, 전지의 수명 특성 열화가 심각하게 발생할 것이다. 계속하여 발생하는 비가역 용량의 원인을 분석하여 이를 발생을 억제할 수 있다면, NCA 활물질의 문제점인 수명 특성을 개선하는 효과를 얻을 수 있다.



**Figure 4. Cycle performance and Coulombic efficiency at room temperature.**



---

<b>Cycle Number</b>	<b>Coulombic Efficiency (%)</b>
<b>1</b>	<b>78.1</b>
10	97.8
30	98.3
50	98.3
70	98.4
<b>100</b>	<b>98.4</b>

---

**Table 1. Coulombic efficiency at room temperature.**

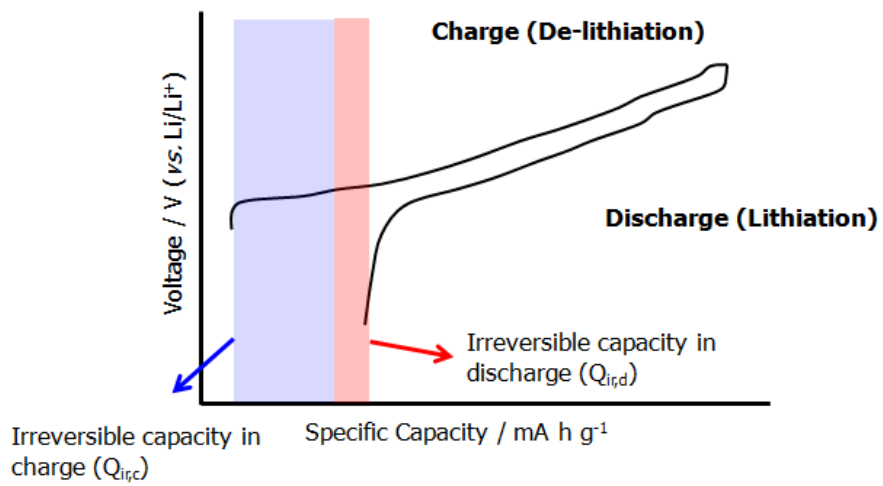
## 제 2 절 상온 수명의 누적 비가역 용량 결과

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  즉, NCA 양극 활물질은  $\text{LiCoO}_2$  와 유사하게 리튬 탈리 및 삽입 양에 따라 구조 변이가 발생한다. 리튬의 탈리량이 계속하여 증가하게 되면, 이와 같은 조건이 바로 과충전 (over charge)에 해당하는데, 구조를 이루는 격자내의 산소가 방출되어 구조의 붕괴가 발생하고, 양극 활물질과 전해액의 부반응에 의해 전해액 분해시 가스 발생 및 전지의 안전성 문제가 발생한다.[28] 안정적인 사용을 위해 Li의 탈리 삽입 량의 제한이 있게 되는데, 본 연구 과정에서 사용되는 전압 범위에서는  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  중 리튬의 최대 탈리량  $x=0.7$ 에 해당한다. 즉, 충전과 방전 과정에서 NCA 내부에 약 0.3개의 Li 이 잔존하였다는 것을 의미, 수명 초반에는 Li이 발현되지 않을 수 있지만, 점차 충 방전을 진행하게 되면, 잔존 Li이 용량 발현에 참여 할 수 있는 것을 의미 한다. 다만, 구조의 안전성은 감소하게 된다.

또한 실험에 사용하는 전지가 상대 전극을 리튬 메탈로 사용하는 반쪽 전지라는 것도 분석시 고려해야 할 중요한 요소이다. 양극 활물질의 경우, 충전 과정 중에는 활물질 내부의 리튬이 탈리되고, 방전 과정 중에 리튬이 삽입된다. 탈리된 리튬의 소비가 발생하여도 양극 활물질이 리튬을 삽입하는데 문제가 없다면, 리튬 메탈에서 충분한 양을 공급해주어 방전 용량이 안정적으로 발현될 수 있다.

상기의 특이점을 바탕으로 충전 과정, 방전 과정에서 발생하는 비가역 용량을 산술적으로 나눠 계산 할 수 있었다. 비가역 용량은 충전 단계와 방전 단계에서 각각 발생하지만, 1 사이클에서 얻은 용량으로는 각각의 단계에서 발생한 비가역 용량을 산술적으로 나눌 수 없다. (Fig.5) 그러나 연속적으로 충방전 사이클을 반복하면, 전후의 용량 결과를 근거로 비가역 용량을 충전 단계와 방전 단계 발생 값으로 정량화 할 수 있다. 바로 실리콘 음극 활물질의 비가역 용량을 분석한 연구가 이에 해당하는 경우이다. 실리콘 음극 활물질을 계산 모델을 세워 리튬 트랩과 전해액 부반응에 의해 발생하는 비가역 용량을 정량화, 비가역 용량의 주요 원인에 대해 분석하였다.[25, 29] NCA를 활용한 연구에서도 본 계산 모델을 이용하여 비가역 용량 발생에 영향을 미치는 요소를 확인하고자 하였다.

**Total irreversible capacity**



**Figure 5. Diagram of irreversible capacity and voltage curve.**

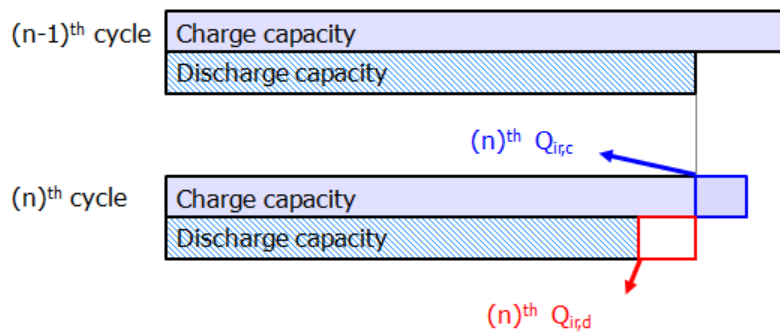
### 제 3 절 상온 수명의 누적 비가역 용량 분석

계산 모델의 사용에 앞서 다음과 같은 주요 가정을 세웠다.

- 1) 첫번째 충방전 완료 후, 충전 용량과 방전 용량의 차이가 비가역 용량에 해당한다.
- 2) 충전 과정 중 발생하는 비가역 용량은 표면에서 발생하는 부반응에 의해 발생한다.
- 3) 방전 과정 중 발생하는 비가역 용량은 구조의 비가역 요소로 인해 발생한다.

첫번째 사이클의 충전 용량은 전류 밀도가 변경되고 난 후에 측정된 결과이므로 의도치 않은 변수가 작용되었기에 제외하였다. 또한 각 사이클 단계별 발생하는 비가역 용량은 해당 사이클의 충전 용량과 방전 용량의 차이로 계산하였다.

NCA 양극 활물질의 표면에서는 활물질 입자와 전해액의 계면에서 표면 부반응이 발생하게 되는데, 충전 과정에서 전해액 부반응의 생성물인 표면 피막이 두껍게 생성된다.[21, 30] 따라서 방전 단계에서는 추가적인 표면 부반응은 억제되기 때문에 방전 과정의 비가역 용량에서 표면 부반응의 영향을 제외할 수 있다. 또한 방전 과정에서 발생하는 비가역 용량은 상 전이 과정에서 발생하는 구조의 비가역 요소로 인해 발생하였다고 특정할 수 있다.



- $(n)^{\text{th}} Q_{ir,c} = (n)^{\text{th}} \text{ charge capacity} - (n-1)^{\text{th}} \text{ discharge capacity}$
- $(n)^{\text{th}} Q_{ir,d} = (n-1)^{\text{th}} \text{ discharge capacity} - (n)^{\text{th}} \text{ discharge capacity}$

**Figure 6. Schematic illustration of the calculation model.**

상기 가정을 바탕으로 계산 모델에 대해 구체적인 식을 세울 수 있었다. (Fig 6.) 충전 비가역 용량과 방전 비가역 용량을 구하는 식을 (2), (3)로 나타내었다.

$$Q_{ir,d}^n = Q_{dis}^{n-1} - Q_{dis}^n \quad (2)$$

$$Q_{ir,c}^n = Q_{ch}^n - Q_{dis}^{n-1} \quad (3)$$

$Q_{ir,d}^n$ : n 번째 사이클의 방전 단계에서 발생한 비가역 용량

$Q_{dis}^{n-1}$ : n-1 번째 사이클의 방전용량

$Q_{dis}^n$ : n 번째 사이클의 방전용량

$Q_{ir,c}^n$ : n 번째 사이클의 충전 단계에서 발생한 비가역 용량

$Q_{ch}^n$ : n 번째 사이클의 충전용량

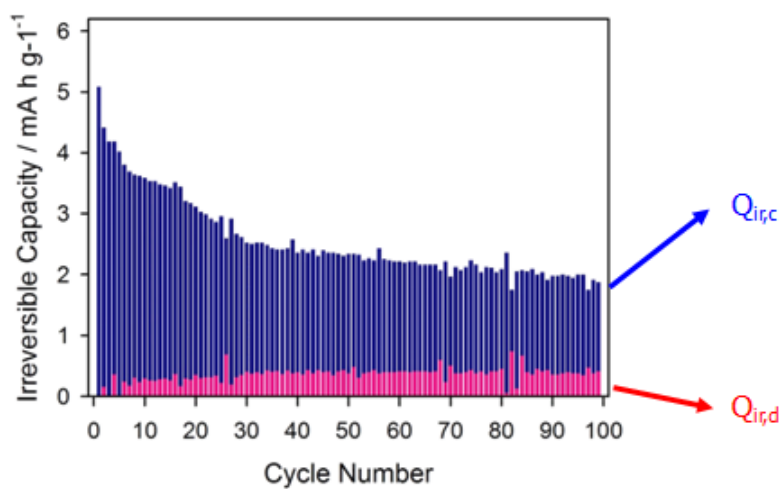
위의 식으로 사이클 단위별 충전 비가역 용량과 방전 비가역 용량을 실제 값을 구하여 비교 하였다. (Fig 7.) 확인 결과, 충전 과정 중 발생한 비가역 용량의 누적 값은  $253.7 \text{ mA h g}^{-1}$  이며, 방전 과정의 비가역 용량의 누적 값은  $35.0 \text{ mA h g}^{-1}$  이었다. 충전 과정중 발생한 비가역 용량이 방전 과정의 비가역 용량 대비 7.25배 정도 높은 값이다. 즉, NCA 양극 활물질의 수명 진행 중, 충전 비가역 용량이 계속하여 발생하고 있고, 방전 비가역 용량에 영향을 주는 요인 보다는 충전 비가역 용량 증가와 연관된 요인이 수명 특성에 지배적인 영향을 줄 것으로 예상할 수 있었다.

본 계산 모델이 유효함을 입증하기 위해, 실제 수명 결과와

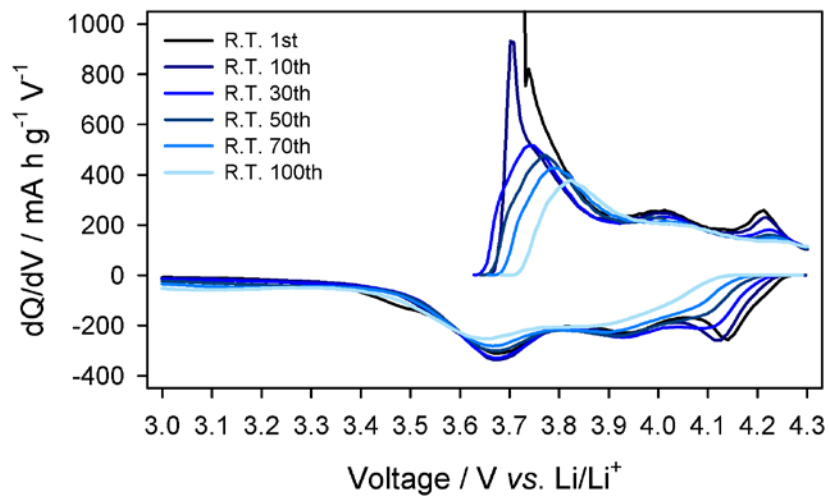
해당 계산 모델의 결과와 비교 검증하는 절차를 거쳐 계산 결과가 의미가 있음을 확인하였다. 충전 비가역 누적 용량 증가는 표면 반응이 지속적으로 발생하였음을 의미한다. 표면 반응이 계속하여 발생하게 되면, 활물질 표면에 부반응 산물이 쌓여 이로 인해 표면의 저항이 증가하였을 것이다. 상온 수명 평가 진행 중 사이클 단위별로 용량차분곡선을 확인한 결과, polarization 증가에 따른 peak의 움직임이 관찰되었다. (Fig. 8) 또한 EIS를 통해 저항의 변화를 측정하였을 때, Nyquist plot의 두 개의 반원 중 필름 저항에 해당하는 첫번째 반원이 점차 증가하는 것이 확인되어 수명이 진행될수록 필름의 저항 증가 하는 것을 알 수 있었다. (Fig. 9)

즉 저항의 증가를 야기하는 표면 부반응이 지속적으로 발생하여 리튬 이온과 전자가 소모되고, 이로 인해 충전 중의 비가역 누적 용량이 계속하여 증가하게 되는 것이다.

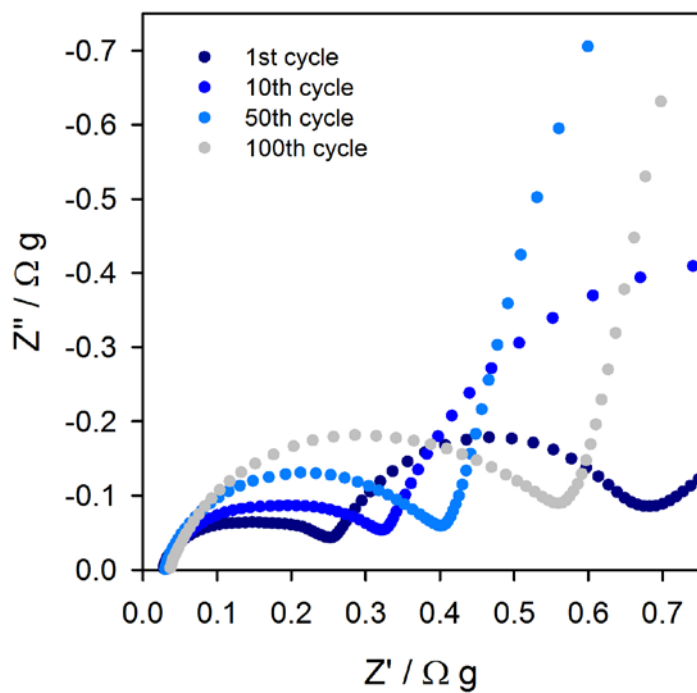




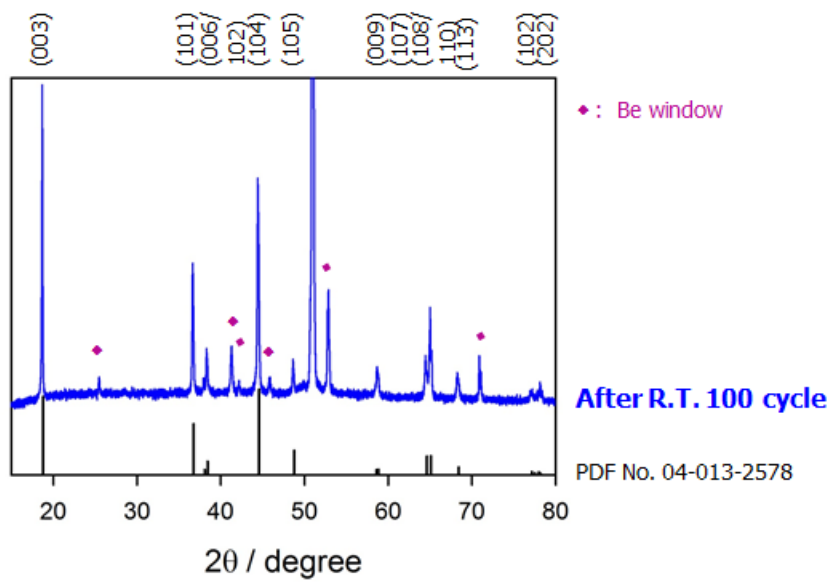
**Figure 7. Results of accumulated irreversible capacity by using calculation model.**



**Figure 8. Differential capacity plot of cycle test at room temperature.**



**Figure 9. AC impedance spectra of cycle test at room temperature.**



**Figure 10. Result of *ex-situ* XRD after cycle test.**

수명 완료된 전지의 전극으로 *ex-situ* XRD를 측정하여 구조의 변화를 확인하였다. JCPDS 결과와 비교, XRD peak의 특이점이 없었다. 즉 구조의 비가역적 변이가 발생하지 않았음을 알 수 있었다. (Fig 10.) 만약 구조의 붕괴가 발생하였다면, XRD peak의 위치의 큰 변화가 발생하였을 것이다. 그러나 수명 완료 전극에서 peak 변화는 관찰되지 않았으며, 이는 계산 모델의 결과와 일치한다. 방전 비가역 용량은 구조 변이로 발생한다고 할 수 있는데, 방전 비가역 용량 값은 충전의 경우보다 작으므로, 구조 변이가 capacity retention 감소에 미치는 영향이 미비하다고 판단할 수 있다.

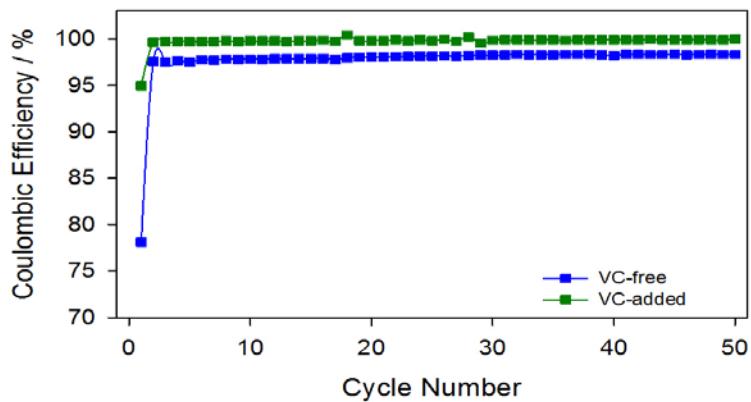
#### 제 4 절 비가역 용량 재검증 실험

앞서 계산 모델을 통해 충전 과정의 비가역 용량의 누적 값이 방전 과정보다 월등히 높고, 이로 인해 충전 과정이 capacity retention의 감소에 영향을 미친 것을 알 수 있었다. 또한 수명 진행 중 활물질 표면의 저항이 지속적으로 증가하는 것을 확인하여, 표면 부반응이 충전 비가역 용량의 원인임을 알 수 있었다. 이에 대한 재검증 실험을 진행하였다. 충전 과정에서 발생하는 표면 부반응을 줄여주게 되면, 충전 과정의 비가역 용량이 감소되고, 이로 인해 capacity retention의 개선이 이뤄질 것으로 생각하였다. 이에 표면 부반응을 억제하는 조건으로 전해액에 첨가제 vinylene carbonate (VC) 를 넣어 수명 평가를 진행하였다. VC는 활물질 표면의 피막을 균일하고 안정적으로

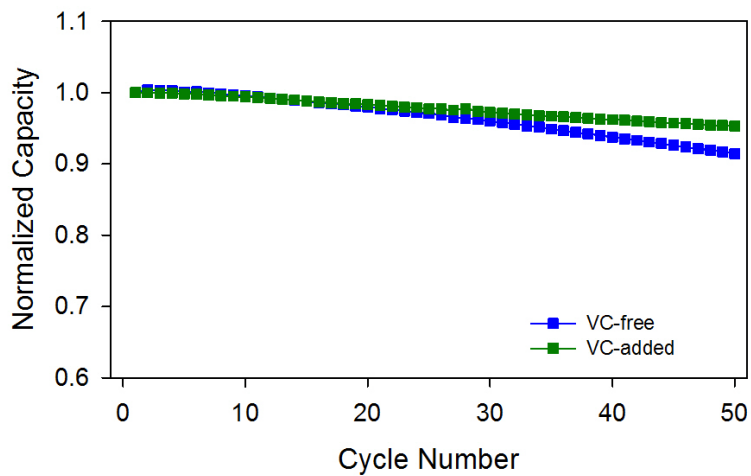
형성하는 것에 도움을 주는 첨가제로 널리 알려져 있다.[26, 31, 32] VC 첨가 전해액을 사용하여 사이클 초반에 입자 표면에 피막을 안정적으로 형성하여 이후에 발생하는 부반응을 억제하도록 하였다. 이후 수명을 진행하여 capacity retention과 쿨롱 효율, 비가역 누적 용량에 대해 비교하였다. (Fig. 11,12)

VC 2 wt % 첨가하여 전지를 조립하고 상온에서 0.5 C-rate로 CCCV 충전 및 CV 방전 조건, 전압은 3.0 - 4.3 V (*vs* Li/Li<sup>+</sup>)으로 50 사이클 수명을 평가하였다. VC 첨가한 조건의 capacity retention는 95 %로 첨가하지 않은 조건, 91 % 대비 양호한 수준이다. 쿨롱 효율 또한 99.8 % 이상으로 이전 대비 1 % 상승하였다. 즉 수명 특성이 개선되었으며, 수명 결과를 계산 모델을 이용하여 충전 비가역 누적 용량 추이를 확인하였다.

(a)

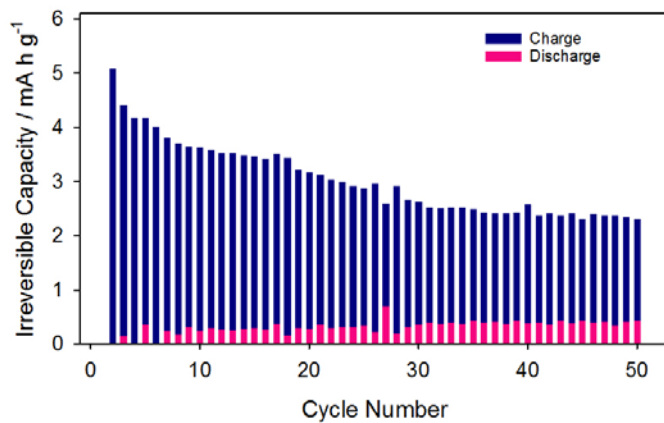


(b)

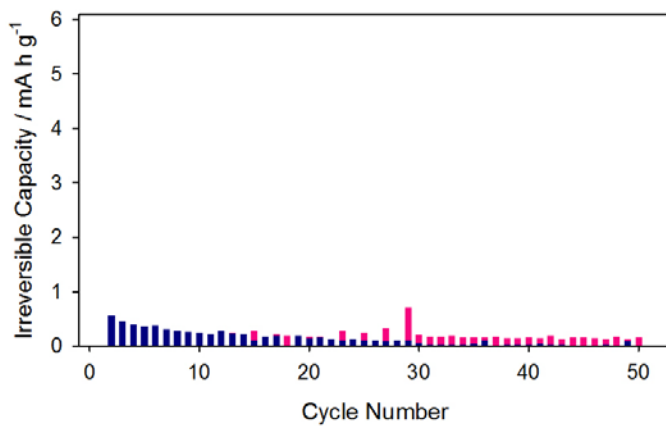


**Figure 11. (a) Coulombic efficiency (b) capacity retention of VC-free and VC-added.**

(a)



(b)



**Figure 12. Result of irreversible charge capacity of (a) VC-free and (b) VC-added.**



At room temperature,  
After 50<sup>th</sup> cycle

	<b>Charge irreversible Capacity (mA h g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Discharge irreversible Capacity (mA h g<sup>-1</sup>)</b>
<b>VC-free</b>	<b>148.20</b>	<b>14.87</b>
<b>VC-added</b>	<b>5.85</b>	<b>8.00</b>
	<b>Decrease 142.35</b>	<b>Decrease 6.87</b>

**Table 2. Results of accumulated irreversible capacity of VC-free and VC-added.**

VC 첨가 조건의 충전과 방전의 비가역 용량 모두 감소하였는데, 특히 충전 비가역 용량의 누적 값이  $142.35 \text{ mA h g}^{-1}$  의 큰 값이 감소하였다. 초기에 활물질 입자 위에 안정적인 피막을 생성하자, 이후 진행된 사이클에서 표면 부반응이 억제되었다. 따라서 충전 과정중의 리튬 이온과 전자의 추가적인 소모가 억제되어 비가역 누적 용량의 감소 및 수명 개선 효과를 나타냈다.

## 제 5 장 결 론

본 연구에서는 NCA 양극 활물질의 상온 수명 특성을 평가하고, 평가 결과에 대해 분석을 진행하였다. NCA 양극 활물질을 이용하여 상대 전극이 리튬 메탈인 반쪽 전지를 제작하여 상온에서 수명을 평가한 결과, capacity retention은 급격히 감소하지 않으나 쿨롱 효율이 98% 수준으로 낮은 특이점을 확인할 수 있었다. 사이클 마다 충전 용량 대비 방전 용량이 2% 정도 낮은 현상이 지속되었으며, 총 100 사이클 동안 발생한 비가역 용량의 누적 값이  $288 \text{ mA h g}^{-1}$  로 첫번째 방전 용량  $174 \text{ mA h g}^{-1}$  보다 훨씬 높았다. 이렇듯 큰 비가역 누적 용량 발생 현상에 대하여 정량적 분석을 진행하여 수명 특성에 가장 큰 영향을 미치는 요인에 대해 확인하는 연구를 진행하였다.

비가역 용량의 정량 분석을 위하여 계산 모델을 이용하여 충전과 방전 단계에서 발생하는 각각의 비가역 용량 값을 수치화 하였다. 그 결과, 충전 비가역 용량의 누적 값이 방전의 약 7.5배 정도로 큰 값을 나타냈다. 즉, 충전 비가역 용량이 수명에 영향을 미치는 중요한 요인임을 확인할 수 있었다. 충전 비가역 용량이 표면 부반응에 의하여 발생하며, 수명 중 저항 증가하는 현상도 관찰됨에 따라 계산 모델 결과와 수명 중 특이점이 일치함을 알 수 있었다.

추가로 표면 계산 모델을 재검증하고, 충전 비가역 용량의 주요 원인을 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 바로 표면

부반응이 억제 되는 조건, 즉 전해액 첨가제 VC를 이용하여, 초기 사이클에서 안정적인 피막을 형성케 하고 수명을 평가하였다. 이전의 수명 결과와 달리 열 번째 사이클 이내에 쿨롱 효율이 99.8% 에 도달하고, capacity retention도 증가하였다. 계산 모델로 충방전 가역 누적용량 값을 정량적으로 구한 결과, VC 첨가하지 않은 조건 대비 96 %의 비가역 누적용량이 감소하는 것을 확인하였다. 특히 충전 비가역 용량이 급격히 감소하여 표면 부반응으로 인해 충전 비가역 누적 용량이 증가하였음을 알 수 있었다.

이상의 결과를 통해 NCA 양극활물질의 수명 특성에 영향을 미치는 요소에 대해 정량적으로 분석이 가능함을 확인 할 수 있었다. 이전에는 충전과 방전의 단계가 어느 비율로 수명 퇴화에 영향을 미치는지 수치적으로 말하기 어려웠으나, 이번 연구를 통해 가능케 되었다. 정량적 분석 결과와 VC 첨가 실험을 통해, 충전 중 발생하는 비가역 용량이 수명 특성에 미치는 영향을 크고, 이를 개선하기 위해서는 표면 부반응을 억제하는 방안이 필요하다는 결론을 얻을 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] B.J. Landi, M.J. Ganter, C.D. Cress, R.A. DiLeo, R.P. Raffaele, *Energy & Environmental Science* 2 (2009) 638.
- [2] T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, H.-K. Song, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 860-872.
- [3] R. Robert, C. Bünzli, E.J. Berg, P. Novák, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 526-536.
- [4] J. Kim, Y. Hong, K.S. Ryu, M.G. Kim, J. Cho, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006) A19.
- [5] Y. Kim, H. Lee, S. Kang, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 12874.
- [6] J. McDowall, Battcon, Marco Island, FL (2008) 1-10.
- [7] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 1862-1870.
- [8] M. Jo, M. Noh, P. Oh, Y. Kim, J. Cho, *Advanced Energy Materials* 4 (2014) 1301583.
- [9] T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi, A. Ueda, *Journal of Power Sources* 68 (1997) 131-134.
- [10] W. Li, J. Reimers, J. Dahn, *Solid State Ionics* 67 (1993) 123-130.
- [11] Z. Lu, J. Dahn, *J. Electrochem. Soc. Synthesis* 149 (2002) A815-A822.
- [12] Y. Koyama, Y. Makimura, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) A1499-A1506.
- [13] M.M. Thackeray, *Progress in Solid State Chemistry* 25 (1997) 1-71.
- [14] S.J. Bao, Y.Y. Liang, W.J. Zhou, B.L. He, H.L. Li, *Journal of colloid and interface science* 291 (2005) 433-437.
- [15] H. Gabrisch, Y. Ozawa, R. Yazami, *Electrochimica Acta* 5

- 2 (2006) 1499-1506.
- [16] Z.J. Chen, R.R. Zhao, A.J. Li, H. Hu, G.Q. Liang, W.J. Lan, Z.F. Cao, H.Y. Chen, *Journal of Power Sources* 274 (2015) 265-273.
- [17] T. Yoon, S. Park, J. Mun, J.H. Ryu, W. Choi, Y.-S. Kang, J.-H. Park, S.M. Oh, *Journal of Power Sources* 215 (2012) 312-316.
- [18] J.-H. Kim, S.C. Woo, M.-S. Park, K.J. Kim, T. Yim, J.-S. Kim, Y.-J. Kim, *Journal of Power Sources* 229 (2013) 190-197.
- [19] Z. Chen, J. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A1184-A1189.
- [20] D. Aurbach, *Journal of Power Sources* 89 (2000) 206-218.
- [21] D. Aurbach, *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 497-503.
- [22] S. Flandrois, B. Simon, *Carbon* 37 (1999) 165-180.
- [23] B. Markovsky, A. Rodkin, Y.S. Cohen, O. Palchik, E. Levi, D. Aurbach, H.J. Kim, M. Schmidt, *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 504-510.
- [24] Y.N. Zhou, J. Ma, E. Hu, X. Yu, L. Gu, K.W. Nam, L. Chen, Z. Wang, X.Q. Yang, *Nat Commun* 5 (2014) 5381.
- [25] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.-E. Sung, S.M. Oh, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A306-A309.
- [26] S.S. Zhang, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1379-1394.
- [27] S. Zheng, R. Huang, Y. Makimura, Y. Ukyo, C.A.J. Fisher, T. Hirayama, Y. Ikuhara, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) A357.
- [28] W. Liu, P. Oh, X. Liu, M.J. Lee, W. Cho, S. Chae, Y. Kim, J. Cho, *Angewandte Chemie* 54 (2015) 4440-4457.
- [29] J.G. Lee, J. Kim, H. Park, J.B. Lee, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, *Journal of the Electrochemical Society* 162 (2015) A15

79-A1584.

[30] K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 397-403.

[31] G.Y. Kim, J.R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014) A1394-A1398.

[32] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1423-1439.

Abstract

**Analysis on irreversible capacity of  
nickel-rich layered oxide as the  
positive electrode for lithium-ion  
battery**

Seunghee SIM

The School of Chemical and Biological  
Engineering Graduate School  
Seoul National University

Recently, the market of lithium ion battery is being expanded to electric vehicles (EV) and energy storage system (ESS), not only portable electronic devices such as mobile phone, notebook computer and power tools. The requirements for those uses are high volumetric energy density and specific capacity, high rate capability. To meet the needs of market, many researches have been carried out.



Among the candidate materials,  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA) is considered the most promising material. Structural disadvantages and thermal instability of  $\text{LiNiO}_2$ , are improved by substituting a part of Ni with Co, Al, And NCA shows are high energy density, so the commercially available NCA have partly replaced LCO. However, NCA has still some problems.

In this study, cycle performance of NCA and the factors which caused irreversible capacity are studied. Although cycle test was performed at room temperature, Coulombic efficiency is low, 98 %. Irreversible capacity has happened every cycle, so accumulated irreversible capacity, 288 mA h  $\text{g}^{-1}$ , is larger than practical capacity, 174 mA h  $\text{g}^{-1}$ . The factors which caused the irreversible capacity in the charge and discharge are confirmed by using calculation model.

It is clear that charge irreversible capacity is larger than discharge irreversible capacity, based on calculation model. And the result of calculation model corresponds with the result of cycle performance. Revalidation test which alleviates surface side reaction also show same phenomena.

This study has found that the factor which caused irreversible capacity is related to charge step on the basis of numerical analysis. Prevention of surface side reaction helps enhancing cycleability.

.....  
Keywords : Lithium ion battery, ,  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA),  
Cycle performance, Coulombic efficiency,  
Irreversible capacity

Student Number : 2013 – 23165