



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](#)

공학석사학위논문

Quercetin 첨가제에 의한 리튬 이온 이
차전지용 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 양극의 고온
사이클 수명 향상 연구

Improvement in Cycle Life of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Positive Electrode
for Lithium-Ion Secondary Batteries by Employing Quercetin
as an Electrolyte Additive at Elevated Temperature

2016년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김성경

초 록

리튬 이온전지는 높은 에너지 밀도, 가벼운 특성을 바탕으로 빠르게 시장에 보급되었다. 그러나, 지속적으로 증가하는 에너지 수요를 맞추기 위해 단위 중량당 또는 단위 부피당 에너지 밀도를 더욱 높이는 연구가 필요한 실정이다. 전지의 에너지 밀도는 전지의 평균 작동 전압 * 용량으로 주어지며, 높은 전압에서 작동하는 전극 물질을 지속적으로 연구함으로써 전지의 작동 평균 전압을 높이는 방향으로 연구가 많이 진행되고 있다. 전지의 작동 평균 전압은 양극의 평균 작동 전압 - 음극의 평균 작동 전압으로 쓸 수 있다. 일반적인 음극의 경우 이미 리튬 전극을 기준으로 0 V 수준이기 때문에, 더욱 낮추기는 어렵고 따라서 양극의 작동 전위를 높이는 것이 전지의 에너지 밀도를 높이는 하나의 방법이 된다. 현 세대의 양극으로써 가장 많이 쓰이는 물질은 LiCoO_2 로, 4 V (vs. Li/Li^+) 수준의 작동 전압을 갖으며 흑연 음극과의 전압 차이로 3.7 V 수준의 실제 작동 전압을 발현한다. 한편 LiCoO_2 를 대체하는 고전위 전극 물질로 연구된 물질에는 LiCoPO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NCA (Nickel Cobalt Aluminium Oxide), OLO (Over lithiated Layered Oxide) 등이 있다. 이 중, LNMO의 경우 평균 작동전압이 4.7 V로 4 V 수준의 LiCoO_2 의 작동전압보다 높으며, 상온을 기준으로 충·방전 특성이 매우 우수하면서도 단위 중량 당 얻을 수 있는 용량이 130 mAh 수준으로 LiCoO_2 와 비견할 수 있을 정도로

준수해 유망한 양극 물질로 볼 수 있다. 그러나 일반적으로 5 V vs. Li/Li⁺ 수준의 높은 전위에서 충·방전이 이루어지기 때문에, 전해질의 산화분해에 의한 표면피막(SEI: Solid Electrolyte Interface)의 생성이 불가피하다. 지속적인 충·방전은 전해액을 지속적으로 분해시킴으로 SEI의 두께를 점차 두껍게 만들고 이는 Li⁺의 전극 내부 및 외부로의 이동을 점차 어렵게 만듦으로써 전지의 전체적인 전하전달이 지연된다. 다시 말해, 전해질의 분해는 전지의 분극도(polarization)를 증가시켜 성능의 감퇴를 초래하게 된다. 본 실험에서는 식물계에 널리 존재하는 flavonoid의 일종인 Quercetin이 전지의 성능 감퇴를 완화할 수 있는지 알아보았다. Quercetin의 HOMO 값은 -5.8 eV 수준으로 -11 eV의 EC 용매보다 더 높아 전해액의 산화 분해이전에 Quercetin의 산화 분해가 진행될 것으로 예상되었다. 실험 결과 Quercetin을 전해액에 첨가한 경우는 약 3.6 V vs. Li/Li⁺의 전위에서 전류가 급격히 증가한 반면 기준전해액의 경우 약 4.3 V vs. Li/Li⁺의 전위에서부터 전류가 증가하기 시작하였고 따라서 Quercetin의 산화가 전해액의 산화보다 먼저 일어남을 확인할 수 있었다.

사이클 특성의 관점에서 Quercetin이 첨가된 경우, 상온의 조건에서는 1 C의 충·방전을 100사이클까지 진행한 결과 용량 유지율 면에서 차이가 없었으나, Quercetin이 첨가된 전지의 평균적인 쿨롱효율이 더 높음을 알 수 있었다. 이는 전해액의 분해에 의한 부반응이 Quercetin이 첨가된 경우 더 적었음을 의미한다. 일반적으로 전해액의 분해에 의한 전극의 퇴화는

고온에서 심해지기 때문에 고온(60℃)의 조건에서는 쿨롱효율이 상온에 비해 더 낮아진다. 고온(60℃) 조건에서 1 C의 전류로 80사이클까지 충·방전을 진행해 본 결과 LNMO // Li 전지의 충·방전에 따른 용량감퇴를 줄일 수 있었음을 알 수 있었다. 실험이 끝난 뒤, LNMO 전극을 회수하여 XRD 및 XPS 분석을 시행하였고, Quercetin의 존재 하에 결정성의 유지가 더 잘 되며 전해액의 분해가 완화됨을 확인하였다.

자가방전(self-discharge) 실험의 경우 고온의 오븐(60℃)에서 전지를 7일간 보관하여 진행하였고 Quercetin이 첨가된 경우의 자가방전 정도가 더 적은 것을 알 수 있었다. 자가방전 이후 1 C의 전류로 사이클을 돌린 결과 용량의 감퇴 또한 더 적음을 알 수 있었다. 또한 자가방전 실험에 쓰인 Lithium metal을 회수하여 ICP-MS 분석을 시행한 결과, Quercetin이 첨가된 전해액을 사용한 경우 Mn과 Ni 등의 전이금속의 농도가 더 적게 검출되었다. 종합적으로 볼 때, Quercetin 기반의 SEI가 기준전해액(Blank) 기반의 SEI보다 더 안정적이기 때문에 전극의 안정성이 향상되었다고 볼 수 있다.

주요어: 리튬이온전지, 첨가제, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 분극도, 표면피막(SEI), Quercetin

학번: 2014-20563

목 차

초록.....	i
LIST OF TABLES.....	vi
LIST OF FIGURES	vii
제 1 장. 서론.....	1
1.1. 이차전지의 원리 및 특징.....	1
1.2. 리튬 이온전지의 구성요소.....	2
1.2.1. 양극(Positive electrode).....	3
1.2.2. 음극(Negative electrode).....	4
1.2.3. 전해액(Electrolyte).....	6
1.2.4. 분리막(Separator).....	6
1.3. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 양극의 특성.....	16
1.4. 표면피막(SEI).....	22
1.4.1. 표면피막 형성.....	22
1.4.2. 표면피막 형성 첨가제.....	23

1.4.3. Quercetin 의 특징	2 4
1.5. 연구 목표.....	3 1
제 2 장. 실험	3 2
2.1. 전극의 제조(Electrode preparation)	3 2
2.2. 전해액 제조(Electrolyte preparation)	3 3
2.3. Quercetin 의 산화 거동(Oxidation of Quercetin)	3 3
2.4. 전기화학적 성능 평가(Electrochemical performance)	3 4
2.5. 고온 퇴화 실험(Degradation)	3 5
2.6. 표면 분석(Surface analysis)	3 5
제 3 장. 결과 및 토론	4 0
3.1. 전극의 특성 확인(Electrode characterization)	4 0
3.2. Quercetin 의 산화 거동(Oxidation of Quercetin)	4 4
3.3. 전기화학적 성능 평가(Electrochemical performance)	4 9
3.3.1. 상온 사이클(Room temperature).....	4 9
3.3.2. 고온 사이클(High temperature)	5 2
3.4. 고온 퇴화 실험(Degradation)	5 6
3.5. 전극 표면 분석(Surface analysis).....	6 0

3.5.1. EIS 분석 (EIS analysis)	6 0
3.5.2. XPS 분석 (XPS analysis)	6 3
3.5.3. FE-SEM 분석 (FE-SEM analysis)	7 3
3.5.4. XRD 분석 (XRD analysis)	7 5
3.5.5. ICP-MS 분석 (ICP-MS analysis)	7 8
제 4 장. 결론	8 2
참고 문헌	8 5
Abstract	9 0

LIST OF TABLES

Table 1.1. Comparison of Various Positive Electrode Materials	8
Table 1.2. Comparison of Various Negative Electrode Materials.....	9
Table 1.3. Comparison of Various Solvent Materials for Lithium ion Battery.....	1 0
Table 1.4. Properties of Salt Materials for Lithium ion Battery.....	1 1
Table 1.5. The required Properties for the Separator for Lithium ion Batteries.....	1 2
Table 1.6. Comparison of Two Types of LNMO.....	1 9
Table 2.1. Electrolyte Conditions with Various Quercetin contents. Blank stands for Quercetin-free System and the Rest of Electrolytes are Quercetin-containing System with a Gradual Change in Quercetin Concentration.....	3 9
Table 3.1. The EIS fitting result: Q7 exhibited the Lower Charge Transfer resistance and SEI resistance.....	6 1
Table 3.2. The Amount of Transition Metal (Mn, Ni) dissolved from LNMO Positive Electrode during Storage Time.....	8 0

LIST OF FIGURES

Figure 1.1. The comparison of the various types of battery in terms of specific power and specific energy: The lithium ion battery is the one of the advanced energy storage media exhibiting high power and capacity.	1 3
Figure 1.2. The schematic diagram of the principle of how lithium-ion secondary battery works.....	1 4
Figure 1.3. The electrochemical stability window of the typical electrolytes are depicted. The working voltage and the capacity of the various electrode materials are also demonstrated.....	1 5
Figure 1.4. The typical charge/discharge curves of LNMO (F _d 3m) and LNMO (P ₄ 32) at 10th, 30th, 50th cycles at 30 °C. (a) LNMO (F _d 3m), at C/7 rate; (b) LNMO (F _d 3m), 3C rate; (c) LNMO (P ₄ 32), C/7 rate; and (d) LNMO (P ₄ 32), 3C rate.	2 0
Figure 1.5. Rietveld refinement profiles of XRD data for (a) LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O _{4-δ} and (b) LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ are demonstrated.....	2 1
Figure 1.6. The demonstration of SEI: SEI covers the surface of each electrodes. SEI acts as a passivation layer.....	2 6

Figure 1.7. Schematic diagram of the oxidation potential of the electrolyte and various additives.....	2 7
Figure 1.8. The structure of (a) general flavonoid and (b) Quercetin	28
Figure 1.9. Cyclic voltammogram of 10^{-5} M Quercetin in pH 3.5 (· · ·) acetate buffer, pH 5.5(---) phosphate buffer, pH 7.7 (—) phosphate buffer. Scan rate was $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	2 9
Figure 1.10. The proposed electrochemical oxidation mechanism of Quercetin: Two electrons involve in the oxidation of Quercetin and it is reversible.....	3 0
Figure 2.1. Schematic diagram of LNMO composite electrode that is coated on the aluminum current collector.....	3 7
Figure 2.2. Schematic diagram of 2032–type coin–cell.	3 8
Figure 3.1. (a) The XRD test result for LNMO powder, Fd3m crystal structure was shown by comparing with (b) reference data.....	4 1
Figure 3.2. The surface of as fabricated composite LNMO electrode shows that it is mixed with conductive carbon (Super P).....	4 2
Figure 3.3. The charge/discharge behavior of LNMO positive electrode at the formation cycle.	4 3
Figure 3.4. The comparison of HOMO values of Quercetin and EC..	4 6

Figure 3.5. The electrochemical behavior of Quercetin in EC based organic solvent that was observed by LSV method. LNMO electrode was used as a working electrode, Li electrode was used both as a reference and counter electrode. (a) Magnified point of view, (b) whole spectra depicted. 4 7

Figure 3.6. The initial behavior of Li // LNMO half cells at RT with and without 0.1 wt.% of Quercetin additive. There were no clear peak that corresponds to the decomposition of Quercetin, but the initial coulombic efficiency was lower than Blank in the presence of Quercetin. 4 8

Figure 3.7. The cycleability test result for up to 100 cycles at room temperature: there were no big differences between the cells. 5 0

Figure 3.8. The coulombic efficiency of the cells that contain various concentration of Quercetin with respect to the number of cycles. 5 1

Figure 3.9. The charge/discharge curves at 1st cycle were demonstrated. The coulombic efficiency at 1st cycle is higher in the presence of Quercetin than Blank. 5 3

Figure 3.10. Cycleability test that was performed at 60°C was shown. The capacity retention was about 90% after 80 cycles in the presence of Quercetin, which is higher than Blank. 5 4

Figure 3.11. The coulombic efficiency at each cycles for each cells were depicted above. All cells initially exhibits the lower coulombic efficiency than that of room temperature case..... 5 5

Figure 3.12. The self-discharge behavior of the cells: Blank and Q7 were compared in this experiment. 5 8

Figure 3.13. (a) The discharge profiles obtained right after the self-discharge experiment, (b) The charge-discharge behavior of Blank and Q7..... 5 9

Figure 3.14. (a) The EIS test result: the impedance comparison of Blank and Q7 that cycled at 60°C for 80 cycles (b) The equivalent circuit that used for fitting the EIS spectra. 6 2

Figure 3.15. XPS spectra of (a) as fabricated LNMO and (b) O_{1s} spectrum (c) C_{1s} spectrum, (d) F_{1s} spectrum are depicted..... 6 7

Figure 3.16. Whole XPS spectra for cycled cells (a) Blank and (b) Q7 are demonstrated..... 6 8

Figure 3.17. F_{1s} peaks of Blank and Q7: the concentration of LiF in Q7 was lower than Blank which means less resistive SEI nature..... 6 9

Figure 3.18. O _{1s} peaks of Blank and Q7: the concentration of O–M in Q7 was higher than Blank which means that the less transition metal dissolution occurred in the presence of Quercetin.....	7 0
Figure 3.19. C _{1s} peaks of Blank and Q7: slightly more C=O and C–O bonds were seen in Q7.....	7 1
Figure 3.20. P _{2p} peaks of Blank and Q7: the higher concentration of P–O was observed in the absence of Quercetin which comes from the hydrolysis of LiPF ₆	7 2
Figure 3.21. Mn _{2p} peaks of (a) Blank and (b) Q7 are depicted: Q7 showed the higher concentration of Mn ³⁺ which means that the less pulverization of LNMO electrode.....	7 3
Figure 3.22. The surface images of LNMO electrodes of (a) Blank, (b) Q7 respectively, after 1 week of storage test.....	7 5
Figure 3.23. The crystallinity of LNMO: the destruction of the crystallinity was severely took places in the absence of Quercetin. All intensities are the same scale.	7 7
Figure 3.24. The crystallinity of LNMO: the destruction of the crystallinity was severely took places in Blank.	7 8

Figure 3.25. The schematic surface pictures of LNMO that treated both in the presence and in the absence of Quercetin: Blank pulverized more severely and SEI was attacked by HF moieties while Q7 was well passivated and lead less transition metal dissolution. 8 1

제 1 장

서 론

1.1. 리튬 이온 이차전지의 원리 및 특징

이차전지(Secondary battery)는 완전히 방전되면 다시 사용할 수 없는 일차전지(Primary battery)와 다르게 전기적인 에너지를 가해 전지를 충전하면 다시 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지의 종류에는 납축 전지(Pb/PbO₂), 니카드 전지(Cd/NiCOOH), 니켈수소 전지, 리튬 이온전지 등이 있다. 이들 중, 리튬 이온전지는 가장 가벼운 금속인 리튬을 사용하기 때문에 단위 중량당 에너지 밀도가 높고 소형화가 가능하며 다른 이차전지에 비해 자가방전의 정도가 적다는 장점을 갖는다. Figure 1.1에 각 이차전지 별 중량 당 에너지 밀도 및 출력을 나타내었다.

리튬 이온 이차전지는 1990년 SONY가 음극으로 흑연을, 양극으로 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)을, 음극으로 흑연(C₆)을 사용한 전지를 상용화 하면서 활발하게 연구되기 시작하였다. 전지가 방전되는 동안 양극에서는 환원반응(cathodic reaction)이 일어나며 음극에서는 산화반응(anodic reaction)이 일어난다. 이 반응은 자발적인 반응이고 galvanic cell이라고도 불린다. 반면 전지가 충전되는 경우 방전되는 경우와 반대의 반응이 일어난다. 상용화된 리튬 이온전지의 충전 및 방전 시 반응을 각각 양극 및 음극으로

나누어서 쓰면 다음과 같다.

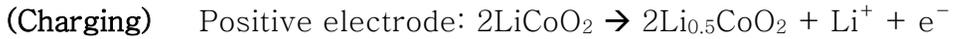
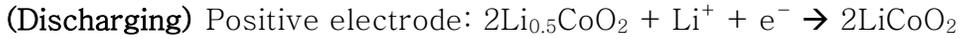


Figure 1.2에 나타내었듯 충·방전 반응이 진행될 때에는 리튬 이온이 한 전극에서 다른 전극으로 전해질이라는 통로를 통하여 이동한다. 이러한 리튬 이온의 두 전극 사이의 이동은 마치 의자가 흔들리듯 이동한다 하여 흔들의자 메커니즘(rocking chair mechanism) 이라고 부르기도 한다. 이와 같은 메커니즘이 성립되기 위해서는 리튬 이온은 양극 또는 음극에 가역적으로 삽입(lithiation) 및 탈리(de-lithiation) 될 수 있어야 한다.

1.2. 리튬 이온 이차전지의 구성요소

리튬 이온 이차전지는 양극(positive electrode), 음극(negative electrode), 분리막(separator) 그리고 전해액(electrolyte)의 4가지로 구성된다.

1.2.1. 양극(Positive electrode)

전지를 구성하는 두 개의 전극 중 전위가 더 높은 전극을 의미한다. 이들 물질은 리튬 이온을 가역적으로 삽입·탈리할 수 있어야 하고, 큰 단위 중량 당 용량(specific capacity)을 갖는 물질이 선호된다.

리튬 이온의 확산 경로에 따라 다음의 세 가지의 구조로 나눌 수 있다.

첫째는, 층상구조(layered)의 전극물질이다. LiCoO_2 (리튬 코발트산화물), 그리고 LiNiO_2 (리튬 니켈산화물) 등이 층상구조를 갖는다. 이들 물질은 흑연과 같이 2차원적인 리튬 이온의 확산 경로를 갖는 특징을 갖는다. LiNiO_2 의 경우 LiCoO_2 에 비해 단위 중량 당 용량이 20% 정도 크고, 독성이 작지만 Li이 탈리될 때 Ni이 Li의 자리로 이동하여 전극의 퇴화가 매우 빠르게 진행된다.[1] 반면 LiCoO_2 의 경우 Co가 편재되어있고 유독한 금속이라는 단점에도 불구하고 합성하기 쉽고 사이클 특성이 우수하다는 장점으로 말미암아 상용화 되었다. [2]

둘째로는, spinel의 구조를 갖는 대표적인 전극물질로는 LiMn_2O_4 이 있다. LiMn_2O_4 는 LiCoO_2 와 비슷한 단위 중량 당 용량 및 작동 전압을 나타내고 Co에 비해 가격이 상대적으로 저렴하여 LiCoO_2 을 대체 양극 물질로 검토되었으나[3] 지속적으로 충·방전을 함에 따라 Mn이 용출되는 문제가 보고되었다. 이 문제를 해결하고자 Mn의 일부를 Nickel 금속으로 첨가(doping)하여 Mn 금속의 용출을 개선한 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)가 연구되었다.[4] 이들 spinel 전극물질은 리튬 이온이 삽입·탈리될 때, 전극

내부에서 리튬 이온이 3차원의 경로를 통해 이동함으로써 출력특성이 우수하다는 장점을 갖는다. [5]

셋째로는, 감람석(olivine)의 구조를 갖는 리튬 금속인화물(LiMPO₄)이 있다. (M = Fe, Mn, Co, Ni 등의 전이금속) 이들 물질은 1차원의 리튬 이온 이동 경로를 갖으며 열적으로 매우 안정적이고 제조단가가 저렴한 편이라는 장점이 있으나, 전자전도성이 매우 낮고(10^{-8} S · cm) 리튬 이온의 이동이 느리기 때문에 충·방전 특성 및 출력 특성이 좋지 못하다는 단점을 갖고 있다.[6] 감람석 구조를 갖는 전극들의 단점은 최근 탄소 코팅(carbon coating)이나 다른 금속 코팅(Au, Ag 등)의 방법[7]과 나노 크기 입자로 전극을 합성해 리튬 이온의 이동 경로를 줄이는 방법을 통해 성능이 점차 개선되고 있다. Table 1.1에 물질에 따른 구조 및 특성을 정리하였다.

1.2.2. 음극(Negative electrode)

두 전극 중 전위가 낮은 물질을 말한다. 음극 역시 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 탈리 할 수 있는 물질로써 단위 중량 당 용량이 큰 물질이 검토되고 있다. 실제로 음극재료로서 상용화된 물질은 흑연(graphite)인데, 1 g당 372 mAh의 이론용량을 나타내며, 실제로도 1 g당 330 mAh 수준의 용량을 발현한다. 흑연 음극의 경우 리튬 이온이 그래핀(graphene) 단일 층 사이의 공간에 이온 상태로 삽입 및 탈리(de-lithiation)된다. 리튬 이온의 삽입에 의한 부피 팽창 정도는 약 10% 수준으로 알려져 있다.[8] 흑연을 대체할 수

있는 물질에는 용량이 큰 Li, Si, 그리고 전이금속 산화물인 MoO_2 등이 있다.

리튬 금속을 음극으로 쓸 경우, 1 g당 약 3862 mAh의 용량을 얻을 수 있으며 작동 전압을 최대화 할 수 있으나 지속적인 충·방전에 따른 죽은 리튬(dead lithium) 및 침상(dendrite)의 생성으로 안정성에 문제가 생겨 실제로 사용하기에는 무리가 따른다. [8, 9]

실리콘(Si) 음극의 경우 1g당 당 최대 4.4g의 리튬 이온을 저장할 수 있기에($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) 1 g 당 4200 mAh의 이론 용량을 얻을 수 있으나 충·방전 특성이 매우 나쁘다. 이는 충·방전 상태에 따른 부피변화가 300% 수준으로 매우 심각하여 지속적인 충·방전을 함에 따라 집전체(current collector)와 전극 활물질간의 박리가 일어나기 때문이다.[10, 11] 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 입자를 나노 크기로 줄이거나 패튼 형상을 만들어 집전체와의 결합을 더욱 강하게 만드는 연구[12] 또는 빈 core-shell 구조의 형상을 만드는 연구가 진행되고 있다.[13]

전이금속 산화물(transition metal oxide)에는 대표적으로 MoO_2 및 MoO_3 가 있다. 이들 물질은 전환반응(conversion reaction)을 통해 리튬 이온을 저장하며, 충·방전에 따른 부피팽창이 100% 수준으로 큰 편이다. [14] 전이금속 산화물 전극은 일반적으로 전환반응의 높은 활성화 에너지 때문에 상온에서는 반응이 일어나기 힘들다는 단점 때문에 사용에 제약이 있었으나 최근 입자의 크기를 나노 단위의 크기로 줄이고 입자의 형상을 비정질화(amorphitization)함으로써 개선되고 있다.[15]

Table 1.2에 여러 음극물질의 특성들에 대해 정리하였다.

1.2.3. 전해액(Electrolyte)

전해질은 양극과 음극의 사이에서 리튬 이온이 이동하는 통로의 역할을 한다. 그렇기 때문에, 리튬 이온에 대한 높은 전도성이 필요하다. 높은 이온 전도성을 추구할 목적에는 물이 적합하다 볼 수 있으나 물이 안정적으로 구동할 수 있는 범위인 전해창(Electrolyte stability window)은 약 1.23 V 수준으로 작으며 리튬과 접촉할 경우 폭발적으로 반응하기에 실질적으로 사용하기에는 제약이 크다는 단점이 있다. 이에 대한 대안으로 리튬과 직접 반응하지 않는 물질로써 유기계열 용매가 연구되었고, Figure 1.3에 나와있듯 전해창의 범위가 약 3.5 V 수준으로 물에 비해 넓다. 하지만, 물과 달리 유기물질은 인화성을 나타내기에 고온에서 안정성에 대한 문제가 많이 보고되었고 이에 대한 연구도 많이 진행되었다. 일반적으로 유기계열 용매에서의 리튬 이온 전도도는 물에서의 리튬 이온 전도도의 1/100 수준으로 낮기 때문에 리튬 이온에 대한 전도도를 향상시켜야 한다. 이를 위해 유전상수가 크면서도 점도가 낮은 용매에 대한 연구의 필요성이 대두되었고 이온성 액체(Ionic liquid)가 이에 대한 일환으로 연구되고 있다. 현재 일반적으로 유전상수가 큰 물질인 EC (Ethylene carbonate)에 유전상수가 작지만 점도가 낮은 물질인 사슬형 카보네이트(Acyclic

carbonate)를 일정 비율로 섞은 용액에 일정량의 염(salt)를 녹인 물질을 사용한다. 일반적으로 사용되는 용매 물질의 특성은 Table 1.3에 정리하였다. 전해액에 사용되는 염은 리튬 이온의 전도성을 더욱 높일 목적으로 첨가되며 LiPF₆, LiAsF₆, LiBOB, LiBF₄, LiClO₄ 등의 다양한 물질이 있고 이 중 LiPF₆가 습도에 민감하다는 단점에도 불구하고 전해액에 대한 용해도가 크고 우수한 리튬 이온 전도도를 바탕으로 상용화 되었다. 염에 대한 특징은 Table 1.4에 정리하였다.

1.2.4. 분리막(Separator)

두 전극이 물리적으로 직접 맞닿아 합선(short-circuit)되는 것을 방지할 목적으로 양극과 음극 사이에 넣는 물질이다. 분리막은 전극과 직접 접촉을 하기 때문에, 산화 및 환원에 안정적이어야 한다. 또한, 리튬 이온 잘 전도해야 하기 때문에 균일한 크기의 다공성을 띄어야 한다. 일반적으로 공극률이 50% 이상의 수준으로 제조된다. 분리막의 두께는 균일해야 하며 두께가 적당해야 한다. 만일 분리막의 두께가 너무 두꺼우면 리튬 이온의 이동 자체를 방해하며 너무 얇으면 물리적인 합선의 가능성이 있기 때문이다. 일반적으로 15 ~ 25 um 수준의 두께를 갖는 분리막을 사용한다. 또한, 사용하는 전해액에 잘 적셔져야 한다는 특징을 갖는다. Table 1.5에 분리막이 가져야 할 특성에 대하여 정리하였다.

Table 1.1. Comparison of Various Positive Electrode Materials

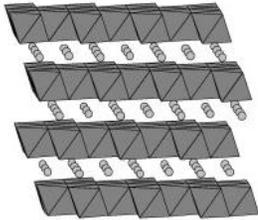
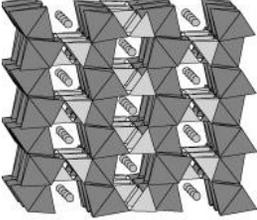
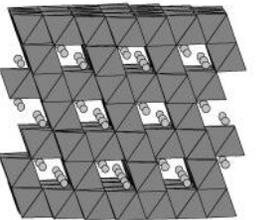
	LiCoO₂	LiMn₂O₄	LiFePO₄
Voltage (V vs. Li/Li⁺)	4.0	4.1	3.5
Electric conductivity (S/cm)	10 ⁻²	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸ (very low)
Rate capability	Mild	Good	Poor
Li⁺ diffusion path	2-dimensional	3-dimensional	1-dimensional
Specific capacity (mAh/g)	130 ~ 140	120 ~ 130	160 ~ 170
Thermal stability	Mild	Good	Best
Structure	Layered 	Spinel 	Olivine 

Table 1.2. Comparison of Various Negative Electrode Materials [16]

	Li	Graphite	Li₄Ti₅O₁₂	Si	Sn	MoO₂
Lithiated Phase	Li	LiC ₆	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4.4} Si	Li _{4.4} Sn	Li ₂ O
Theoretical capacity (mAh/g)	3862	372	175	4200	994	874
Volume change (%)	100	12	1	300	300	100
Potential (V vs. Li/Li⁺)	0	0.05	1.5	0.4	0.5	0.8

Table 1.3. Comparison of Various Solvent Materials for Lithium ion Battery [17]

Solvent	Structure	M. Wt	T _m / °C	T _b / °C	η/cP 25 °C	ε 25 °C	Dipole Moment/debye	T _f / °C	d/gcm ⁻³ , 25 °C
EC		88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
BC		116	-53	240	3.2	53			
γBL		86	-43.5	204	1.73	39	4.23	97	1.199
γVL		100	-31	208	2.0	34	4.29	81	1.057
NMO		101	15	270	2.5	78	4.52	110	1.17
DMC		90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC		118	-74.3 ^a	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC		104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006
EA		88	-84	77	0.45	6.02		-3	0.902
MB		102	-84	102	0.6			11	0.898
EB		116	-93	120	0.71			19	0.878

Table 1.4. Properties of Salt Materials for Lithium ion Battery [18]

	LiPF₆	LiClO₄	LiBF₄	LiAsF₆
Advantages	High solubility	No HF Good Anodic stability	Thermally stable	High Li ⁺ conductivity
Disadvantages	Moisture problem Thermally unstable	Explosive	Moisture problem	Toxic

Table 1.5. The required Properties for the Separator for Lithium ion Batteries [19]

Parameter	Requirement
Chemical and electrochemical stabilities	Stable for a long period of time
Wettability	Wet out quickly and completely
Mechanical property	$>1000 \text{ kg cm}^{-1}$ (98.06 MPa)
Thickness	20–25 μm
Pore size	$<1 \mu\text{m}$
Porosity	40–60%
Permeability (Gurley)	$<0.025 \text{ s } \mu\text{m}^{-1}$
Dimensional stability	No curl up and lay flat
Thermal stability	$<5\%$ shrinkage after 60 min at $90 \text{ }^\circ\text{C}$
Shutdown	Effectively shut down the battery at elevated temperatures

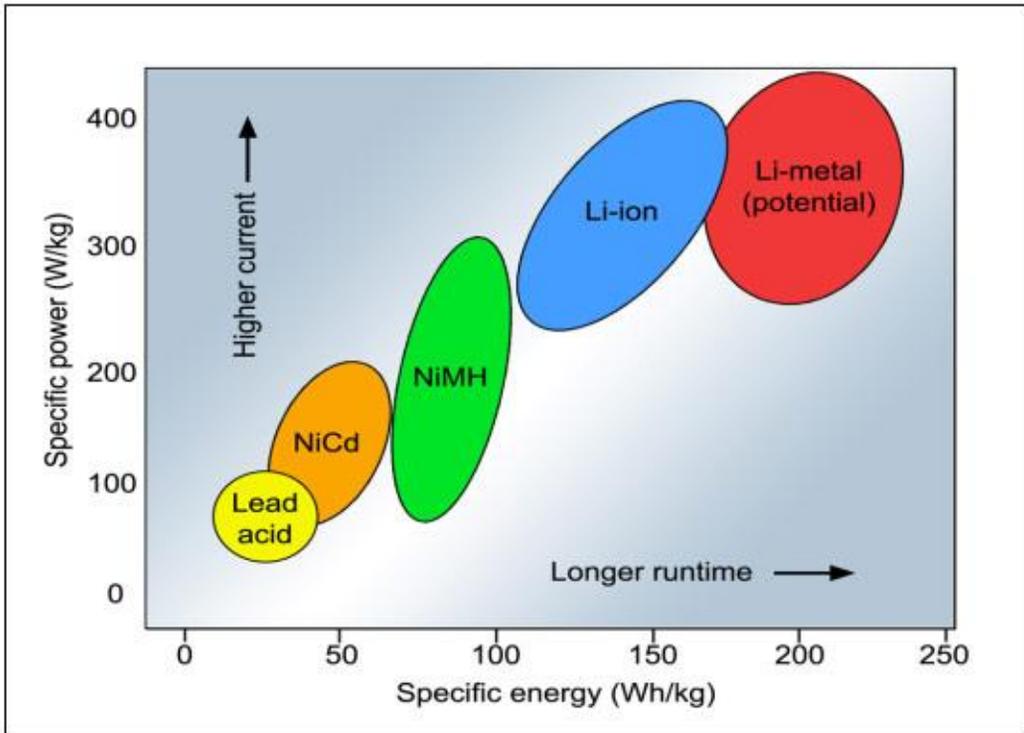


Figure 1.1. The comparison of the various types of battery in terms of specific power and specific energy: The lithium ion battery is the one of the advanced energy storage media by exhibiting the high power and capacity. Excerpted from the website of Battery University.

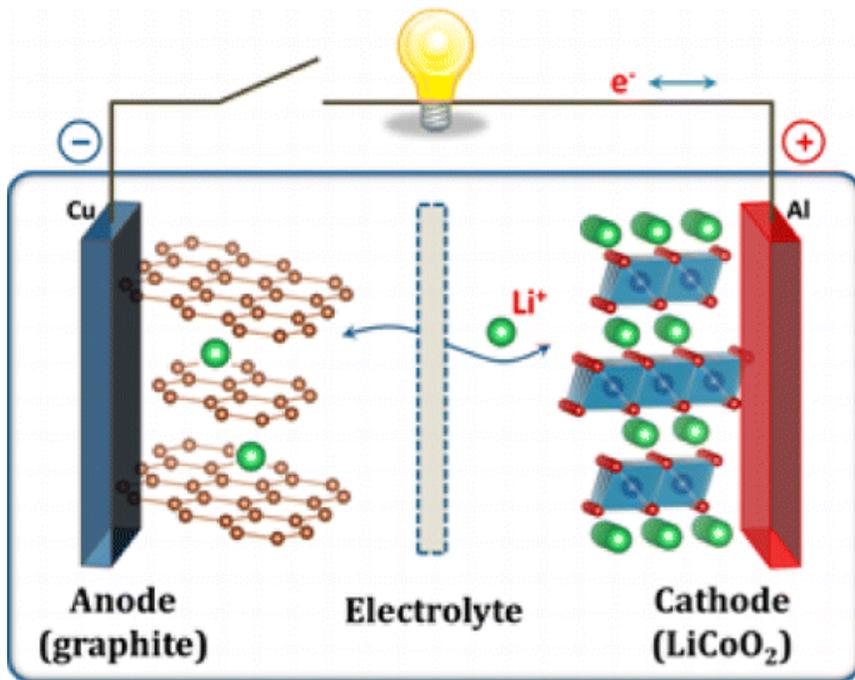


Figure 1.2. The schematic diagram of the principle of how lithium ion battery works.[20]

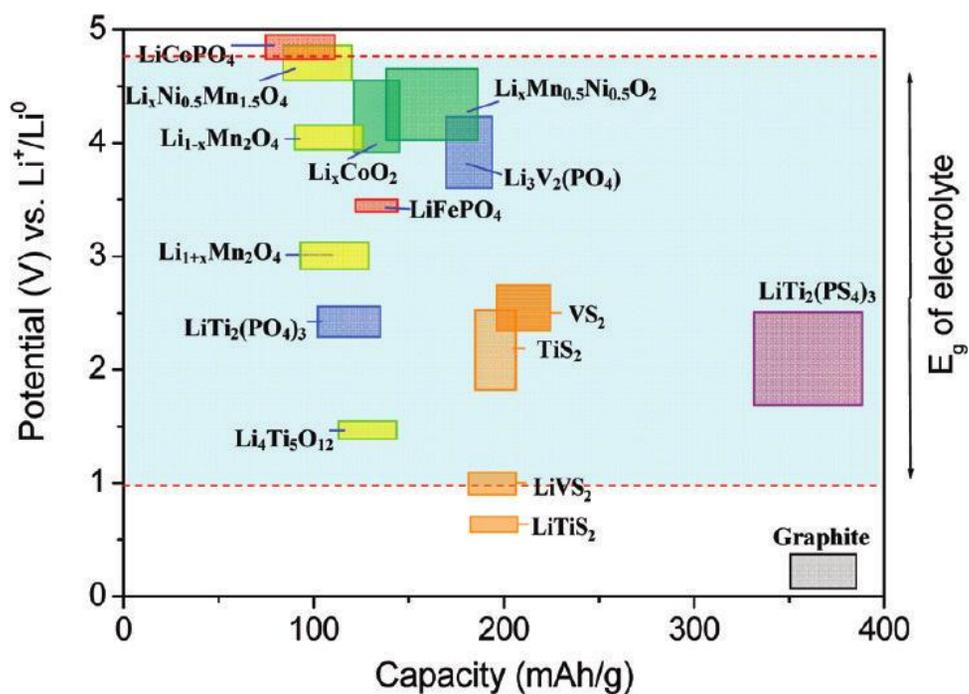


Figure 1.3. The electrochemical stability window of the typical electrolytes are depicted. The working voltage and the capacity of the various electrode materials are also demonstrated. [21]

1.3. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 양극의 특성

LNMO는 대표적인 spinel 구조의 전극 물질인 LiMn_2O_4 (LMO)에 Ni을 부분적으로 첨가(doping)한 전극 물질이다. 공간군(space group)은 F_d3m , $P4_332$ 등의 두 가지가 있다.

F_d3m 의 공간군을 갖는 LNMO는 결정 내 Ni과 Mn이 무작위로 섞여있으며, 산소의 부분적인 유실로 이론적인 양론계수인 4보다 부족해 Mn이 부분적으로 3가(Mn^{3+})로 존재한다. 그러므로 이 물질의 화학식은 정확하게는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ 라 할 수 있다. F_d3m 의 구조를 갖는 LNMO는 충·방전시 전위평탄부(voltage plateau)가 2개 나타나며, 이들은 각각 4 V 및 4.7 V vs. Li/Li^+ 에 해당한다.

4.7 V vs. Li/Li^+ 의 높은 전위평탄부는 Ni의 산화수가 변화하는 부분으로 알려져 있으며 [4] 5 V에 준하는 높은 전위로 기존의 4 V급 LiCoO_2 등의 전극에 비해 에너지 밀도를 향상할 수 있다는 장점을 갖는다.

4 V vs. Li/Li^+ 에 해당하는 전위평탄부는 Mn의 산화수가 변화하는 부분이며 ($\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$) Mn^{3+} 의 상태를 경유한다. Mn^{3+} 의 존재로 전극 자체의 전자전도성(electric conductivity)이 $P4_332$ 의 구조를 갖는 LNMO에 비해 좋아 출력특성이 더 우수하다는 장점을 갖는다.[22] 하지만 일반적으로 Mn^{3+} 는 Jahn-Teller distortion에 의한 Mn의 용출을 초래하기 때문에 장기적인 사이클 특성에 있어 불리할 수 있다. F_d3m 의 구조를 갖는 LNMO와는 반대로, $P4_332$ 의 구조를 갖는 LNMO는 Mn과 Ni이 격자 내 잘

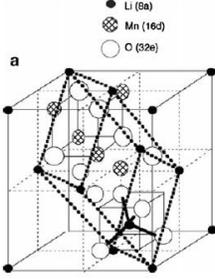
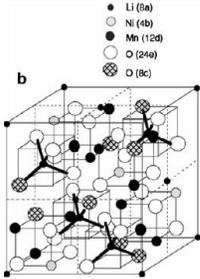
정돈돼 있으며, 온전한 양론계수의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)이기에 Mn의 산화수가 변화하지 않고, Ni의 산화수만 변한다. 따라서 충·방전시 4 V vs. Li/Li^+ 에서의 전위평탄부는 나타나지 않는다. 공간군에 따른 충·방전 거동 및 출력특성의 차이는 Table 1.6과 Figure 1.4에 나타내었으며, 두 공간군의 XRD 스펙트럼 차이는 Figure 1.5에 나타내었다.

1997년 $\text{LiNi}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)가 처음 연구된 이래로 고상 합성법(solid state method)이 합성의 용이성 때문에 LNMO의 합성 방법으로 널리 사용되었으나 불순물 상(impurity phase)인 Li_xNiO_y 의 생성을 피할 수 없었고 이 때문에 LNMO의 이론용량이 147 mAh/g임에도 불구하고 1 C 기준 약 120 mAh/g의 용량밖에 얻지 못하였다.[23] 이후 졸-겔(sol-gel)법에 의한 LNMO 단일 상의 합성방법이 연구되었으며 1 C 기준 130 mAh/g 이상의 용량을 얻을 수 있게 되었다.[24] 이는 현세대의 LiCoO_2 의 용량과 비견할만하며 작동 전압을 고려하면 단위중량당 LiCoO_2 보다 약 20% 가량 더 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있어 차세대의 양극물질로 유망하다 할 수 있다. 하지만 4.7 V vs. Li/Li^+ 의 높은 전위는 전해액의 안정적인 구동 범위를 벗어나기 때문에 전극 표면에서 전해액의 산화분해가 활발히 진행된다. 따라서 LNMO 전극을 지속적으로 충·방전을 진행할 시 SEI가 지속적으로 생성되며 이는 리튬 이온을 비가역적으로 소모해 용량의 감퇴를 초래한다.

한편, 고온에서 LNMO 전극을 충·방전 할 경우 상온에 비해 사이클

특성이 크게 떨어지는 것으로 보고돼 LNMO 전극의 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 이와 같이 사이클 특성이 크게 떨어지는 이유로 제안된 것은 전해액의 산화에 의한 활물질(LNMO)과 집전체(current collector)의 결착이 끊어지는 것과 [25] 전이금속의 용출이다. [26] 하지만 전극 활물질과 집전체의 결착이 끊어진 이유는 명확하게 설명되지 않았으며 D. Lu *et al.*의 연구 결과에서는 결착이 끊어진 것이 보고되지 않았다. [26] 따라서 LNMO의 고온 사이클 특성이 떨어지는 이유는 불명확하다. 다만 전해액에 소량의 첨가제를 넣어 전극 표면에 견고한 SEI를 만들면 전해액의 산화로부터 전극 표면을 잘 보호하여 고온에서도 상대적으로 안정적인 용량을 발현 하는 것으로 보고 되었다. 이는 전해액의 산화가 고온에서 촉진되어 전극과 전해질의 계면을 불안정하게 만드는 것임을 의미한다.

Table 1.6. Comparison of Two Types of LNMO [27]

Electrode	LNMO	
Space group	$Fd\bar{3}m$	$P4_332$
Stoichiometry	Non-stoichiometric	Stoichiometric
Voltage plateau	4.0 V & 4.7 V	4.7 V
Rate capability	Better	Acceptable
Electric conductivity	Higher	Lower
Structure	 <p style="text-align: center;">Disordered</p>	 <p style="text-align: center;">Ordered</p>

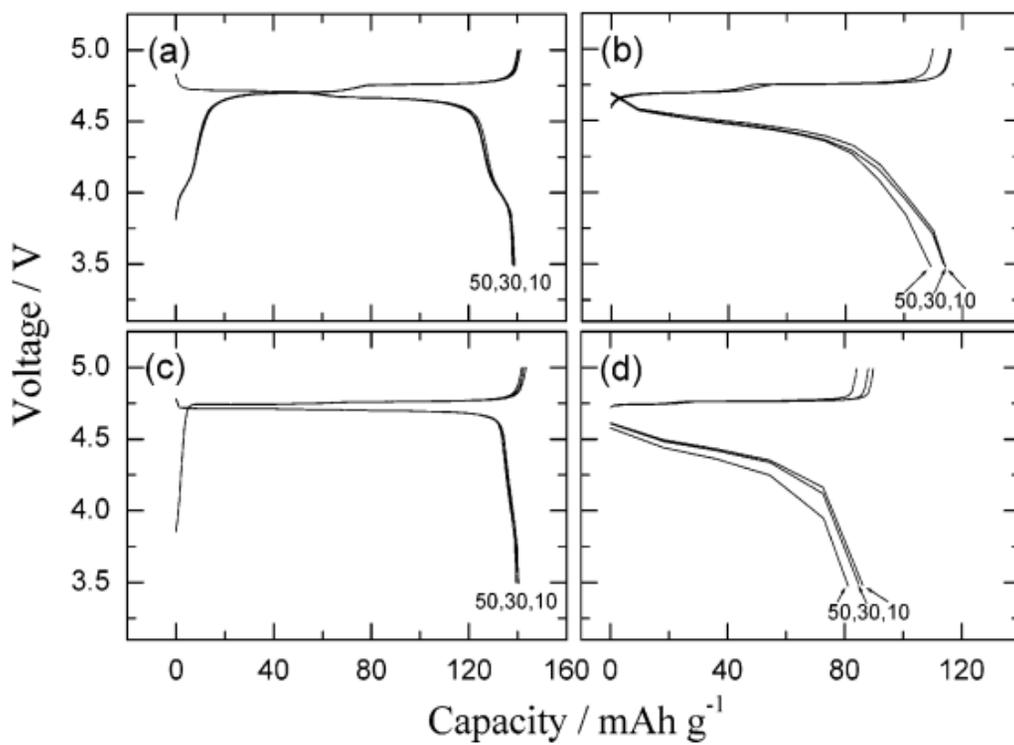


Figure 1.4. The typical charge/discharge curves of LNMO (F_d3m) and LNMO ($P4_332$) at 10th, 30th, 50th cycles at 30°C . (a) LNMO (F_d3m), at C/7 rate; (b) LNMO (F_d3m), 3C rate; (c) LNMO ($P4_332$), C/7 rate; and (d) LNMO ($P4_332$), 3C rate [28]

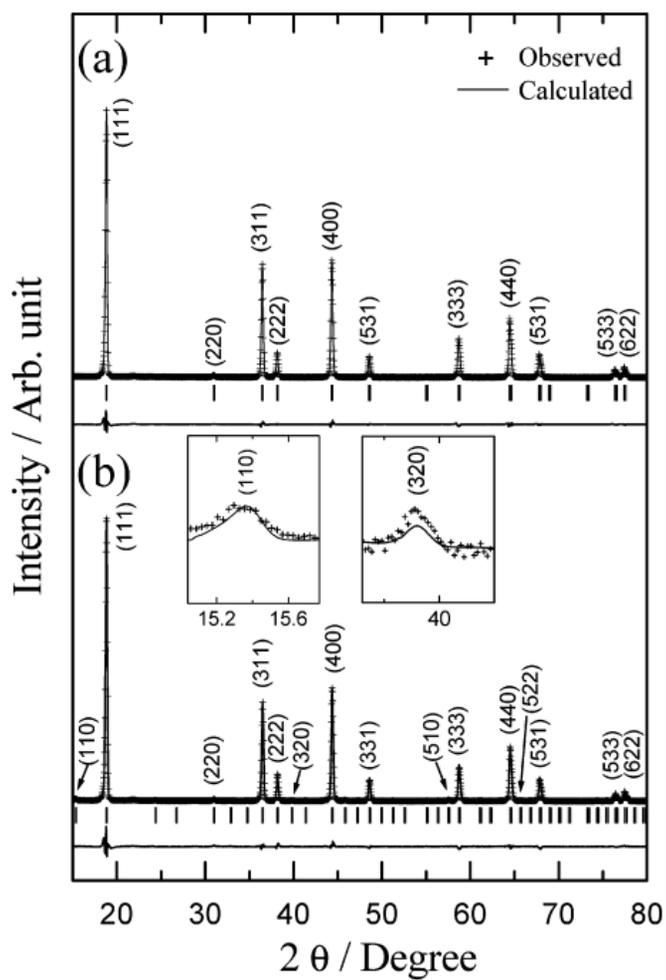


Figure 1.5. Rietveld refinement profiles of XRD data for (a) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ and (b) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ are demonstrated. [28]

1.4. 표면피막(SEI)

1.4.1. 표면피막

전해질은 구성성분의 변화 없이 안정적으로 구동할 수 있는 범위를 갖는다. 이를 전해창(Electrolyte stability window)이라 한다. 일반적으로 전해창은 0.8 ~ 4.3 V vs. Li/Li⁺의 범위를 갖는다, 전해창은 Figure 1.3의 E_g of electrolyte에 해당한다. 만일 전극의 구동 전압 범위가 이보다 높거나 낮아 이 범위를 벗어나면 전해액의 분해가 일어나게 된다. 리튬 이차전지에서 음극의 경우 흑연 전극이 상용화 되었는데 약 0.05~0.2 V vs. Li/Li⁺의 낮은 전위에서 구동되기에 전해질의 환원분해에 의한 SEI 형성이 있고, 이로 인한 초기용량 감소가 큰 문제였다. 따라서 이와 같은 비가역 용량(irreversible capacity)을 줄이고자 많은 연구가 진행되었다. 반면에 양극의 경우 4 V 수준의 LiCoO₂가 상용화 되었다. LiCoO₂의 경우 전극의 작동범위가 전해창의 범위이기에 음극에 비해 상대적으로 전해액이 안정적이다. 따라서 상대적으로 양극의 SEI는 덜 연구되었다. 하지만 최근 5 V급의 양극 물질이 활발히 연구됨에 따라 양극 표면에서 전해액의 산화분해가 심각한 문제로 대두되었고 양극의 SEI 또한 활발히 연구되는 추세다.[21]

이러한 5 V급의 양극(LNMO, LiCoPO₄)의 경우 특히 충전 초기에 전해액의 산화분해(oxidative decomposition)가 일어나는데, 이 과정에서 Li⁺가

비가역적으로 소모되며 그 결과 SEI가 전극 표면에 생성되어 안정적인 충·방전이 가능하게 된다. 이와 같은 SEI는 Figure 1.6에 SEI의 모식도를 그렸다. 음극뿐만 아니라 양극의 표면에도 SEI가 있으며 리튬 이온을 전도하는 것을 알 수 있다.

1.4.2. 표면피막 형성 첨가제

전해액의 분해에 의한 비가역적인 용량의 감소를 줄이기 위해 첨가제가 연구되었다. 전해액이 전극 표면에서 분해되기 전에 첨가제가 분해돼 전극을 치밀하게 덮을 수 있으면 전해액의 분해에 의한 추가적인 SEI의 생성을 억제할 수 있다. 이 때, 첨가제의 분해 산물은 전극의 작동 범위 내에서 안정적이어야 하며 균일한 두께이어야 한다.

음극에 있어서는 VC (Vinylene Carbonate) [29], VEC (Vinyl Ethylene Carbonate) [30], FEC (Fluoroethylene Carbonate) [31], LiBOB (Lithium Bis(oxalate) Borate) [32] 등의 첨가제가 전해액이 환원분해 되기 이전에 먼저 환원분해 되어 전극의 표면을 덮는다. 이 SEI는 전해액의 추가적인 환원분해를 막게 되므로 용량 유지에 있어 효과적인 것으로 보고되었다.

LNMO 양극의 경우, 작동 전위가 4.7 V vs. Li/Li⁺로 매우 높기 때문에 전극 표면에서 전해액의 산화분해를 피할 수 없다. 따라서 소량의 첨가제를 전해액에 첨가한다, 첫 충전시 첨가제의 산화분해가 일어나며 산화 분해 산물이 전극 표면을 덮어 전해액의 추가적인 분해를 막는다. LiBOB[33],

TMSB (Tris trimethyl silyl borate) [34], TMSP (Tris trimethyl silyl Phosphite) [35], TMSPP (Tris trimethyl Silyl Phosphate), LiDFOB (Lithium Difluoro Oxalato Borate) [36], FEC [37], thiophene [38] 등의 첨가제가 고전위의 양극물질의 용량 유지에 상당한 기여를 하는 것으로 보고되어 있다. 이들 첨가제는 전극 표면을 보호(passivation)하는데, 이는 리튬이온을 통과시키되 전극 표면을 통한 전해액으로의 전자 전달을 막아 전해질이 추가로 산화되는 것을 막기 때문이다. Figure 1.7에 양극 첨가제와 전해액의 관계를 나타내었다.

1.4.3. Quercetin의 특징

Quercetin은 자연계에 널리 존재하는 flavonoid의 일종으로 항산화제(antioxidant)로서의 작용을 한다. 즉, 전자를 내놓으려는 경향성이 강한 물질로 주로 라디칼(radical) 등의 물질에 전자를 내놓는 반응을 함으로써 대상 물질을 안정화 시키는 특성을 갖는다.[39] Quercetin의 이러한 특성은 리튬이온전지의 전해액 내에 존재하는 강한 루이스 산(Lewis acid)인 PF_5 와 반응하여 PF_5 의 가수분해(hydrolysis) 반응을 차단할 가능성을 갖고 있다고 생각된다.

Flavonoid의 기본 구조 및 Quercetin의 구조는 Figure 1.8에 나타내었다. Figure 1.8의 (b)를 보면, Quercetin은 hydroxy작용기 ($-OH$)를 B 고리의 3번 및 4번 탄소에, A 고리에는 5번 및 7번 탄소에, C 고리에는 3번에 갖고

있음을 알 수 있다.

Quercetin은 전기화학적으로 산화될 경우 A고리 및 C 고리는 비가역적으로 산화되며, B 고리는 catechol 작용기에서 quinone 작용기로 변하는 것으로 알려져 있다.[40] Figure 1.9에 Quercetin이 포함된 전해액에 대해 전압의 주사 범위를 1.4 V vs. Ag/AgCl 까지 올리면 Quercetin의 환원에 의한 peak가 관찰되지 않는 것을 알 수 있다. 이는 Quercetin의 전기화학적 최종 산화물은 전기화학적으로 활동성을 갖지 않고, 전극 표면에 흡착되어 전해액에 존재하는 Quercetin의 추가적인 산화를 막아주었기 때문이다.[40] 한편, 가역적인 Quercetin의 산화 환원과 관련된 1번 peak에 대해서는 Figure 1.10에 나타내었다.

2012년 Quercetin이 전해액에 존재할 경우 Li // LiCoO₂ 전지의 충·방전 용량이 상온에서 350사이클까지 더 잘 유지되었다고 보고 되었다.[41] 하지만 성능향상 원인에 대한 설명이 명확하게 되어있지 않았으며 Quercetin의 EC 기반의 유기 용매에서의 산화 거동에 대해서는 알려진 바가 없다. 다만 Quercetin의 최종 산화물이 전기화학적으로 활성을 나타내지 않는다는 것을 볼 때, Quercetin 기반의 SEI가 첨가제가 없는 기준 전해질 기반의 SEI보다 안정적이어서 전해액의 분해에 의한 용량 감퇴를 줄여 LiCoO₂의 용량 유지에 도움이 되었을 것으로 생각된다.

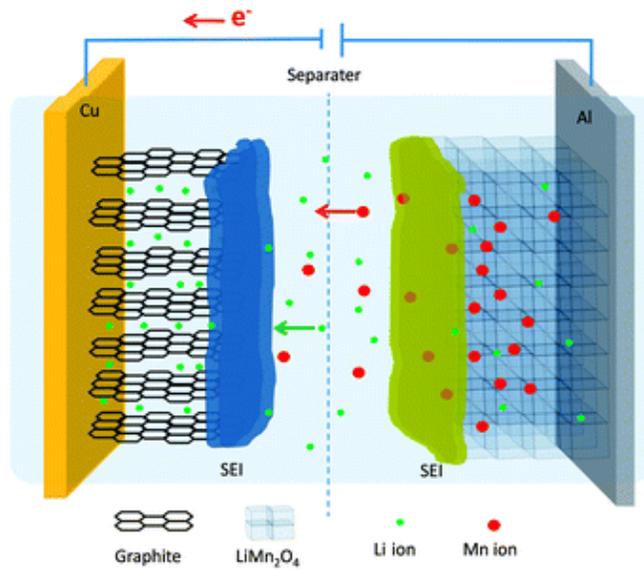


Figure 1.6. The demonstration of SEI: SEI covers the surface of each electrodes. SEI acts as a passivation layer.

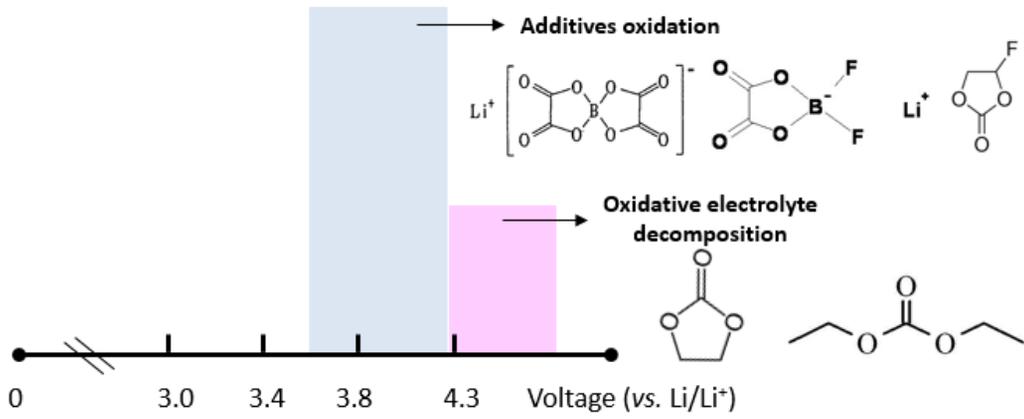


Figure 1.7. Schematic diagram of the oxidation potential of the electrolyte and various additives are demonstrated.

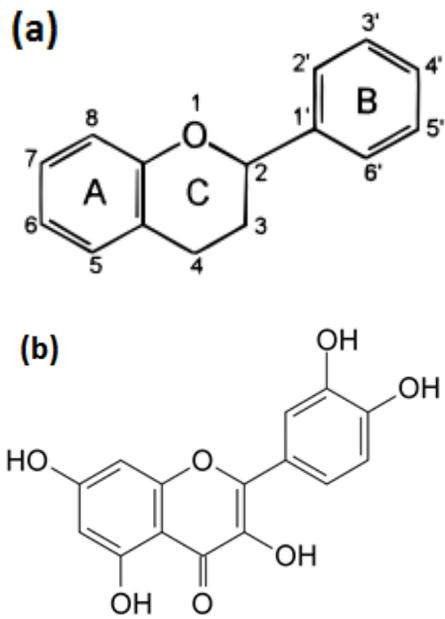


Figure 1.8. The structure of (a) general flavonoid and (b) Quercetin

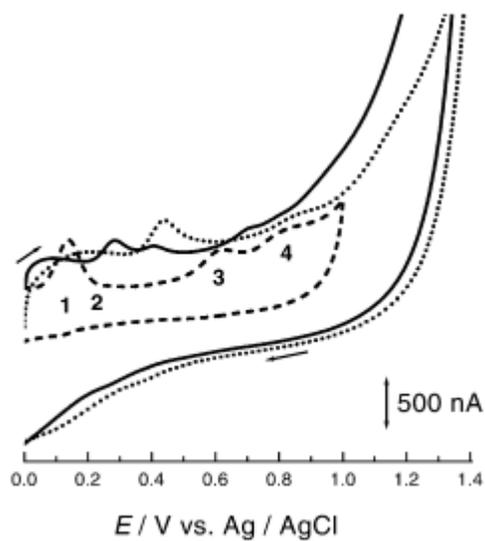


Figure 1.9. Cyclic voltammogram of 10^{-5} M Quercetin in pH 3.5 ($\cdot \cdot$) acetate buffer, pH 5.5($-\cdot-$) phosphate buffer, pH 7.7 ($-$) phosphate buffer. Scan rate was $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [41]

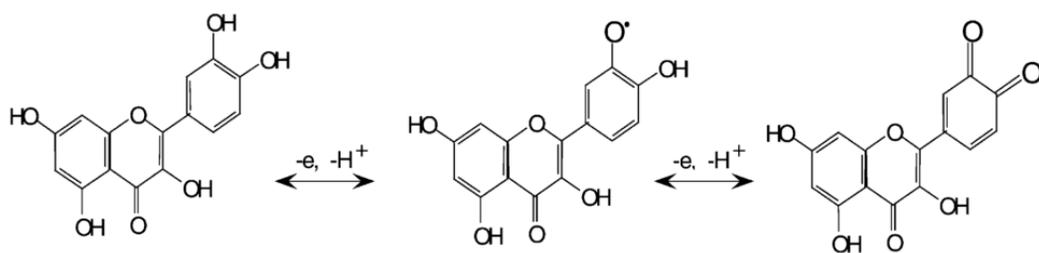


Figure 1.10. The proposed electrochemical oxidation mechanism of Quercetin: Two electrons involve in the oxidation of Quercetin and it is reversible. [41]

1.5. 연구 목표

본 연구에서는 지속적인 충·방전에 따른 LNMO 전극의 용량 감퇴, 특히 고온에서의 성능 감퇴를 줄이기 위해 소량의 Quercetin을 전해액에 녹여 전극의 퇴화를 완화할 수 있는지를 확인하고자 하였다. Quercetin의 항산화 작용에 의한 PF₅의 작용 억제 및 전극 표면의 SEI 형성이 예상되었다. 이를 위하여 Quercetin이 녹아있는 전해액을 Li//LNMO 반쪽 전지에 사용하였다. 전기화학적인 방법으로는 사이클에 따른 용량 유지율(cycleability) 및 자가방전 경향 실험을 진행하였으며 전극의 표면 및 SEI 분석을 위해 EIS, XPS 분석을 시행하여 임피던스의 차이와 SEI의 조성의 차이의 상관관계를 알아보았다. 또한, FE-SEM을 이용하여 충·방전이 끝난 LNMO 전극의 표면을 직접 관찰하여, 차이를 확인하고자 하였다. EIS 및 XPS, FE-SEM 등의 분석을 토대로 LNMO 전극에서의 전이금속 용출이 예상된 바 XRD, ICP-MS의 두 방법을 통해 LNMO 전극의 결정성 유지 정도 및 전이금속의 농도를 분석하였다. 최종적으로 충·방전이 끝난 후 전극의 표면을 이루고 있는 물질들의 조성 및 전극의 결정성이 Quercetin의 존재 유무에 따라 어떻게 다른지를 XPS 및 XRD 및 ICP-MS 등의 방법을 통하여 분석하고자 하였다.

제 2 장

실 험

2.1. 전극의 제조(Electrode preparation)

LNMO (LG Chem. 에서 받음) 활물질(active material, powder form)을 전극으로 제조하기 위하여 다음의 과정을 거쳤다.

LNMO: Super P (전도성 탄소): PVdF (Polyvinylidene difluoride) 바인더 = 90: 5: 5 (wt.%)의 비율이 되도록 계량한 다음 이 물질들을 균일하게 섞어 슬러리(slurry) 형태로 만들었다. 이 때, PVdF를 녹이기 위해 NMP를 용매로 사용하였다. 만들어진 슬러리는 알루미늄 포일(current collector)에 doctor blade 기술을 이용해 균일한 두께(8 μm)로 코팅되었다.

코팅된 LNMO 전극물질(LNMO composite electrode)에 잔류하는 NMP를 없애기 위해 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 20분간 건조하였으며, LNMO 활물질과 알루미늄 포일(current collector)과의 접착을 좋게 만들기 위해 두 차례 압착(pressing)하는 과정을 거쳤다. 그 다음 전극 물질을 0.95 cm^2 의 면적을 갖는 원형으로 자른 후, 12시간 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 진공건조 하여 잔류하는 NMP를 온전히 제거하였다. 이 과정으로 만들어진 전극(composite electrode)에는 평균적으로 단위면적(1 cm^2) 당 2.7 mg만큼의 LNMO가 올라가 있었다. 제조된 전극의 모식도는 Figure 2.1에 나타내었다.

2.2. 전해액 제조(Fabrication of the electrolyte)

실험에 사용된 기준전해액(Blank)은 1.3M LiPF_6 in EC: DEC = 3: 7 (vol.%)의 조성을 갖는 것으로 Panaxetec에서 구매하였다. Quercetin (Sigma-aldrich)은 별도의 정제과정 없이 전해액에 첨가되었다. Quercetin의 농도는 기준 전해액의 무게 대비 각각 0.05 wt.%, 0.075 wt.%, 0.1 wt.%로 설정하였으며 Quercetin을 첨가한 전해액은 격렬하게 교반(stirring)하여 24시간 보관하여 균일하게 전해액 내에 녹을 수 있게 하였다. Table 2.1에 각 전해액의 조성을 나타내었다.

2.3. Quercetin의 산화 거동(Oxidation of Quercetin)

LiPF_6 염을 포함하는 EC 기반의 전해액 내에서 Quercetin의 산화 거동을 파악하기 위하여 Li // LNMO의 반쪽 전지를 구성하였고 이 반쪽전지를 LSV (Linear Sweep Voltammetry) 실험에 이용하였다. 본 실험에서는 3 V에서 5 V vs. Li/Li^+ 의 전압에서 0.1 mV/s의 주사속도로 주사 하였다.

2.4. 전기화학적 성능 평가

실험을 위해 Fig 2.2의 모식도를 갖는 CR2032 규격의 코인셀(coin-cell)을 조립하여 충·방전기(cycler, Wonatech)를 이용해 충·방전 특성을 측정하였다. 전해액이 전지 내에 온전하게 적셔지도록(fully-wet) 하기 위하여 전지를 제작한 뒤 24시간의 대기시간을 두어 상온에서 보관하였다. 전압 범위(cut-off voltage)는 3.5~ 4.9 V로 설정하였다.

사이클 초기 단계에서는 0.1 C에서 formation 과정을 통해 전극 표면에 표면피막(SEI)을 생성하는 단계를 거쳤고, 그 이후 0.2 C에서 2 사이클의 pre-cycle 과정을 통해 전극의 활성화를 피하였다. 사이클 특성을 측정하는 실험은 1 C의 전류에서 이루어졌으며 다음의 두 과정을 거쳐 충전을 하였다.

1. 1 C의 전류(constant current)에서 전압이 4.9 V에 도달할 때까지 충전
2. 4.9 V vs. Li/Li⁺로 전위를 고정한 채(constant voltage)로 흐르는 전류의 크기가 0.1 C에 도달하도록 충전을 지속 하는 세류 충전(trickle charge)

세류 충전이 끝난 직후 1 C 전류로 전압이 3.5 V vs. Li/Li⁺까지 떨어질 때까지 방전을 진행하였다. 전류밀도는 1 C = 130 mA/g을 기준으로 계산하였다.

실험에서 설정한 실험 온도는 상온 및 60°C의 두 조건이며 상온에서는 100 사이클까지, 고온(60°C)의 조건에서는 80사이클까지 진행하였다.

2.5. 고온 특성(Degradation)

고온의 조건에서 전지를 각각 7일간 보관하면서 전압이 시간에 따라 어떻게 변화하는지 관찰하였다. 이 실험을 위해 상온에서 formation 단계 및 pre-cycle 단계의 충·방전을 진행하여 SEI를 형성하였다.

Pre-cycle 단계가 끝난 후에는 0.25 C의 전류에서 4.9 V vs. Li/Li⁺까지 충전한 다음 7일간 60 °C 의 오븐에서 보관하며 시간에 따른 전압(open circuit voltage)의 감소 경향을 확인하였다. 보관 단계가 끝난 후 3.5 V vs. Li/Li⁺까지 전극을 방전시킨 다음 1 C의 전류로 5사이클 충·방전을 진행하여 Quercetin이 얼마나 자가방전 및 전극의 퇴화를 막아주는지를 확인하였다.

2.6. 표면 분석(Surface analysis)

사이클이 끝난 전지는 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석 방법을 통해 2 MHz ~ 0.01 Hz의 측정주파수 범위 내에서 분석되었다. 이 방법으로 전해액의 저항 및 전하전달 저항, SEI 저항 등을 측정하였다.

EIS 분석이 끝난 전지는 비활성 분위기의 글로브박스 내에서 분리하여 LNMO 전극을 수거하였다. 이 전극을 세척 용매인 DMC에 3차례 헹구어 전극 표면에 잔류하고 있는 LiPF₆ 기반 용매를 제거하였다. Mn 및 Ni 금속의 용출에 따른 전극의 결정성 유지 정도의 차이 및 용출된 양을 정량적으로

알아보기 위하여 XRD (X-ray Diffraction, New D8-Advance) 및 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass-Spectroscopy, ELAN6100) 분석을 시행하였다.

XRD의 경우 5°/min의 scan rate로, 10 ~ 80°의 2θ의 범위에서 분석을 진행하였으며 비교를 깨끗한 전극물질(pristine)을 추가하였다.

ICP-MS 분석의 경우, 7일간 고온 자가방전 실험을 마친 전지에 사용된 리튬 전극을 이용하였다. 이 분석을 위하여 질산(HNO₃): 염산(HCl) = 1: 3의 부피 비율로 왕수(aqua regia)를 제조한 다음 회수한 리튬 금속을 녹이는 전처리 과정을 거쳤다.

한편 전극 표면의 원소들의 조성 차이를 알아보기 위하여 C, O, P, F, Mn의 5개의 원소에 대한 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, Sigma Probe) 분석을 시행하였다. 얻어진 스펙트럼은 각각 peak deconvolution 과정을 통해 분리되었고, 이를 바탕으로 전극 표면에 존재하는 물질들의 조성 차이를 알아낼 수 있었다.

FE-SEM 분석(Field Emission Scanning Electron Microscopy, JEOL, JSM-6701F)은 사이클 전(pristine)과 후(cycled)의 차이 및 Quercetin의 존재 유무에 따른 LNMO 전극 표면의 morphology의 차이를 관찰하기 위하여 시행하였다.

Table 2.1. Electrolyte Conditions with Various Quercetin contents. Blank stands for Quercetin-free System and the Rest of Electrolytes are Quercetin-containing System with a Gradual Change in Quercetin Concentration

Electrolyte abbreviation	Li salt	Organic solvent (in vol%)		Additive (in wt.%)
		EC	DEC	Quercetin
Blank	1.3 M LiPF ₆	30	70	–
Q5				0.05
Q7				0.075
Q10				0.1

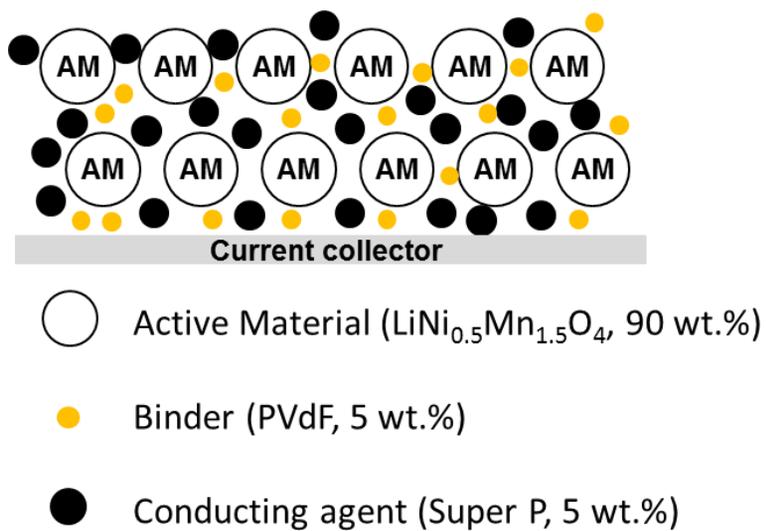
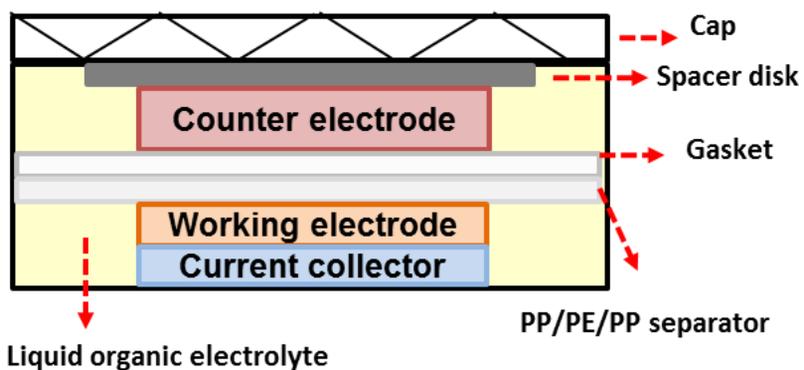


Figure 2.1. Schematic diagram of LNMO composite electrode that is coated on the aluminum current collector.



- Counter electrode: Lithium metal (Alfa aesar)
- Separator: PP/PE/PP (Celgard™ 2325)
- Current collector: Al foil

Figure 2.2. Schematic diagram of 2032-type coin-cell

제 3 장

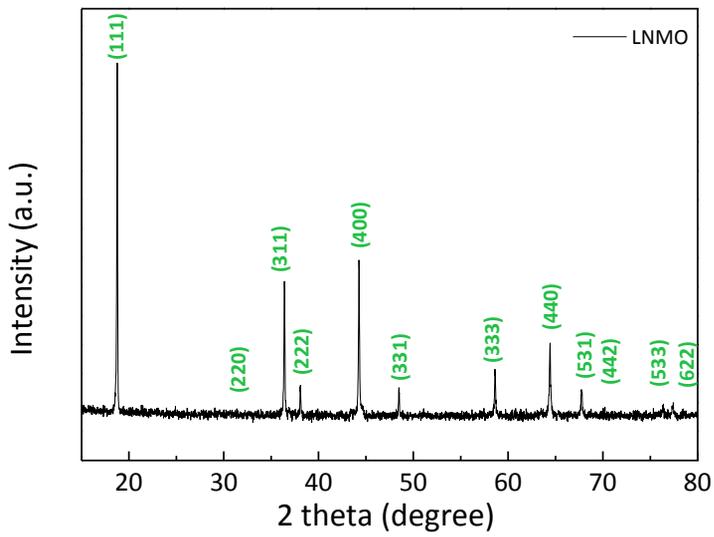
결과 및 토론

3.1. 전극의 특성(Electrode characterization)

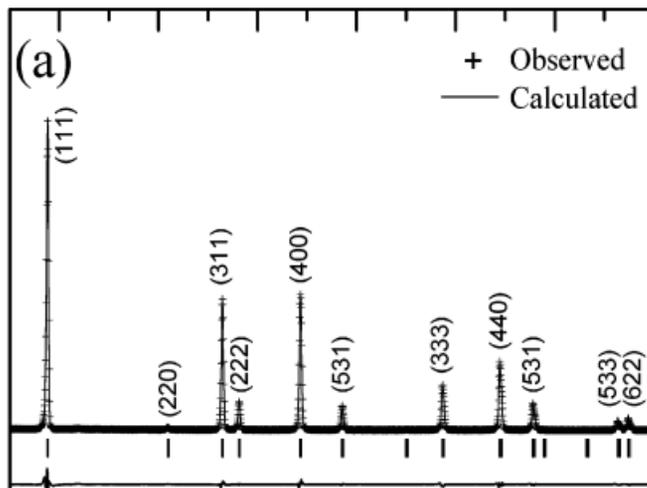
LNMO는 $Fd3m$ 또는 $P4_332$ 의 공간군(space group)을 갖는다. Figure 3.1에는 본 실험에 사용된 LNMO 가루(powder)를 XRD를 이용하여 결정성을 확인한 결과를 나타내었다. 실험에 사용된 LNMO 활물질 가루는 $Fd3m$ 의 공간군을 갖는 LNMO임을 $Fd3m$ 의 LNMO 논문 자료를 통해 확인하였다. Topas 프로그램을 통해 격자상수(lattice parameter)를 계산하였는데, 8.17\AA 의 값을 나타내었고 이는 문헌상의 값과 일치한다.

Figure 3.2에는 제조된 전극(LNMO composite electrode)의 표면 모습을 나타내었다. LNMO 입자(particle)와 전도성 탄소(Super P)가 섞여 있으며 입자는 크기 및 형상에서 차이가 있는 것으로 보인다.

제조된 LNMO의 초기 거동(formation cycle)은 Figure 3.3에 나타내었다. 초기의 충·방전 거동을 보면 4.0 V vs. Li/Li^+ 및 4.7 V vs. Li/Li^+ 에서 전위 평탄부(voltage plateau)가 나타남을 알 수 있다. 한편 쿨롱효율(coulombic efficiency)이 89%로 낮게 측정되었는데 이는 충전시의 높은 전위에 따른 전해액의 분해가 일어나기 때문으로 볼 수 있다.



(a)



(b)

Figure 3.1. (a) The XRD test result for LNMO powder, $Fd\bar{3}m$ crystal structure was shown by comparing with (b) reference data [28]

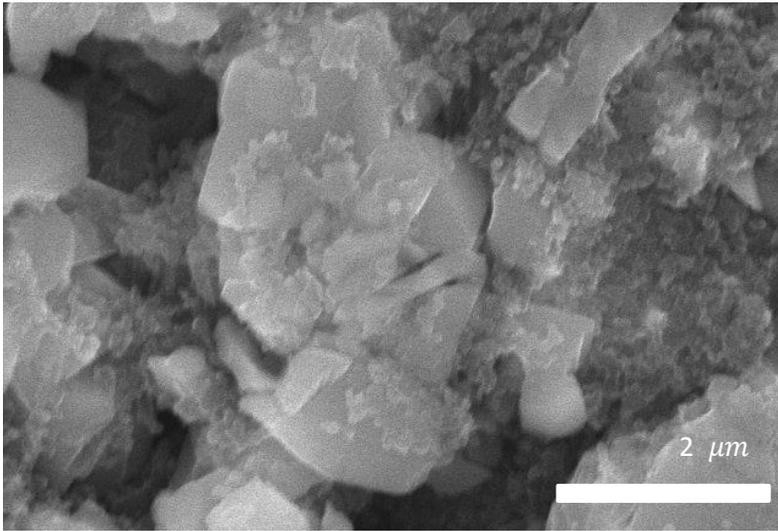


Figure 3.2. The surface of as fabricated composite LNMO electrode shows that it is mixed with conductive carbon. (Super P)

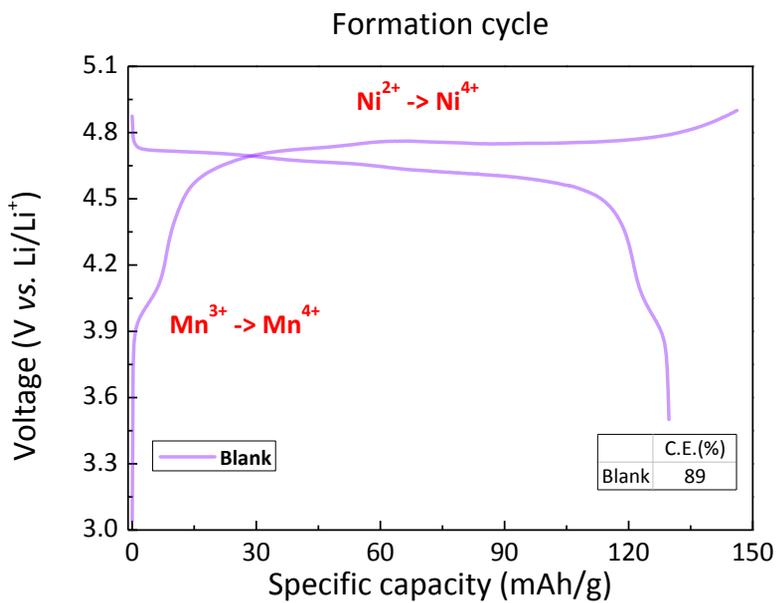


Figure 3.3. The charge/discharge behavior of LNMO positive electrode at the formation cycle

3.2. Quercetin의 산화 거동 (Oxidation of Quercetin)

LNMO는 4.7 V vs. Li/Li⁺의 높은 전위에서 작동하기 때문에 전해액의 분해가 심각하게 일어난다. 전해액의 분해가 일어나기 전에 첨가제가 먼저 분해되어 전극 표면을 부동화(passivation)하면 전해질의 추가적인 분해를 줄일 수 있다. Figure 3.4에 유기계열의 용매 물질로 많이 쓰이는 EC (Ethylene carbonate)와 Quercetin의 HOMO 값을 나타내었다. Quercetin은 EC에 비해 HOMO값이 크기 때문에 EC가 산화되기 전에 산화될 것으로 예측되었고 이를 확인하고자 실험을 진행하였다. Figure 3.5(a) 및 (b)에는 LSV 방법을 통해 Quercetin의 전기화학적 거동을 분석한 것을 나타내었다. Figure 3.5(a)는 Figure 3.5(b)의 영역을 확대한 것이다. Figure 3.5(a)를 보면 Q10의 경우 약 3.4 V vs. Li/Li⁺ 부근에서 전류가 증가하기 시작하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Quercetin의 산화에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

상온에서 Li // LNMO 반쪽전지를 0.1 C의 전류로 formation cycle을 돌린 결과는 Figure 3.6에 나타내었다. Formation cycle에서는 Figure 3.4의 경우에서처럼 도드라지는 peak 차이는 보이지 않았으나 Q10의 경우 초기 쿨롱효율이 약 85%로 Blank의 경우에서 보여준 89%보다 낮았음을 알 수 있다.

즉, Quercetin은 전해액의 산화보다 더 먼저 일어나며 전지의 초기 거동(formation cycle)에서의 효율을 더 낮게 만든다고 결론지을 수 있으며 이 경향은 Figure 3.4에 나온 HOMO와 일치한다.

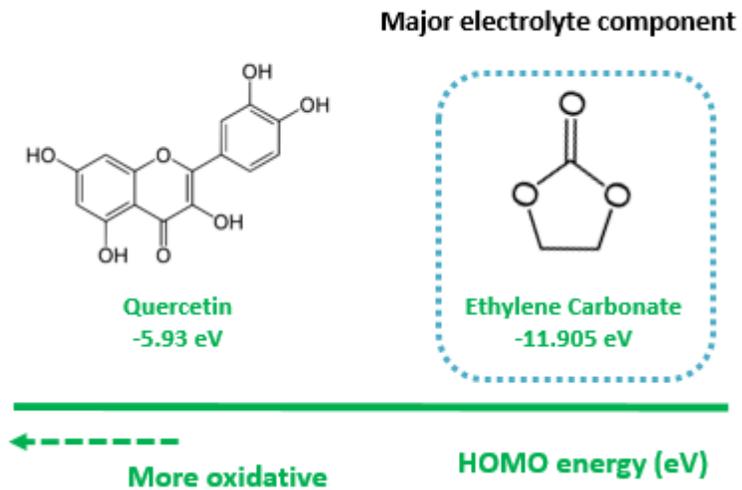
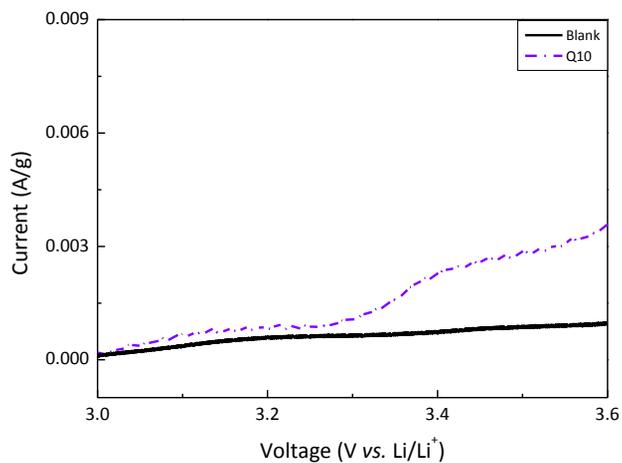
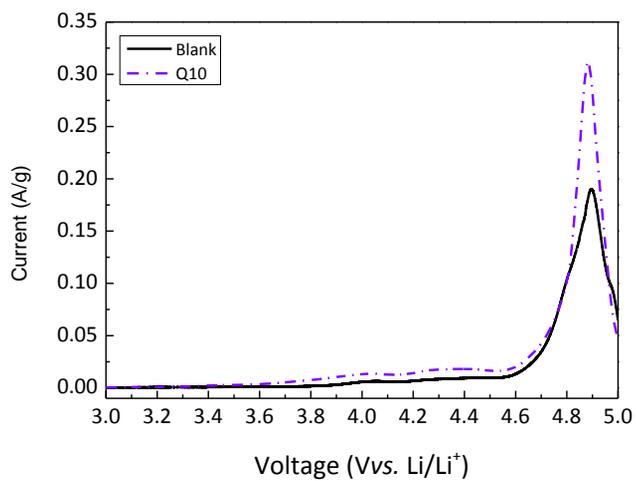


Figure 3.4. The comparison of HOMO values of Quercetin and EC [35, 42]



(a)



(b)

Figure 3.5. The electrochemical behavior of Quercetin in EC based organic solvent that was observed by LSV method. LNMO electrode was used as a working electrode, Li electrode was used both as a reference and counter electrode. (a) Magnified point of view, (b) whole spectra depicted.

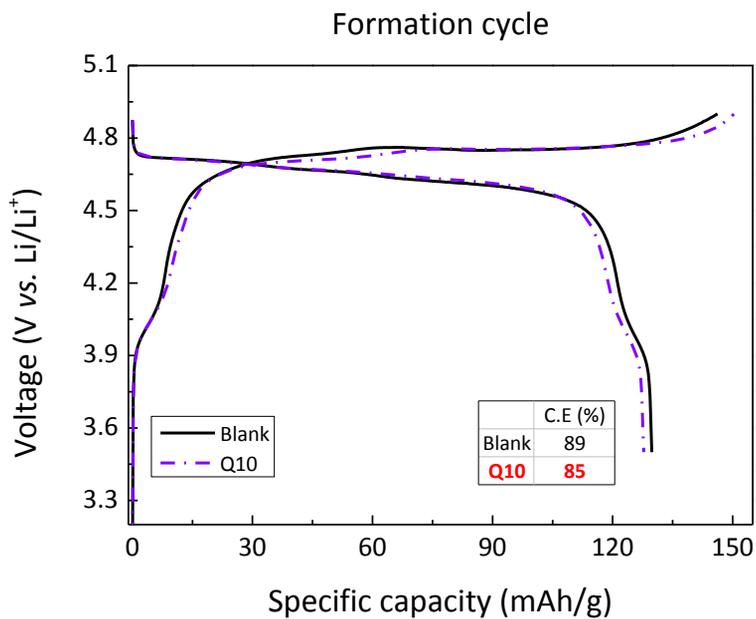


Figure 3.6. The initial behavior of Li // LNMO half cells at RT with and without 0.1 wt.% of Quercetin additive. The initial coulombic efficiency was lower than Blank case in the presence of Quercetin.

3.3. 사이클 특성의 평가

3.3.1. 상온에서의 충·방전 특성 평가

Figure 3.7에는 Quercetin을 사용한 전지들의 사이클 특성을 나타내었으며 Figure 3.8에는 쿨롱효율을 사이클별로 나타내었다. Quercetin이 전해액에 첨가된 전지는 100사이클까지 평균적으로 기준전해질을 사용한 전지에 비해 다소 높은 쿨롱효율을 나타냈었음 통해 알 수 있다. 이는 Quercetin을 사용한 경우 충·방전됨에 따른 부반응(side reaction)이 Blank에 비해 더 적게 일어났음을 나타낸다. 즉, Quercetin이 첨가된 경우 전극과 전해질의 계면이 더 안정적이었다고 볼 수 있다. 특히 Q5 및 Q7의 경우가 쿨롱효율이 가장 높았다. 하지만 Figure 3.7에 나타난 용량 유지율의 측면에서 볼 때 100 사이클 후 전지들 사이의 차이가 없었는데, 이는 상온에서는 LiPF_6 의 분해에 따른 전해액의 분해가 고온의 경우에 비해 상대적으로 적으며 HF의 생성이 고온에서보다 적어 전이금속의 용출에 따른 LNMO 전극의 퇴화가 느리기 때문으로 볼 수 있다.

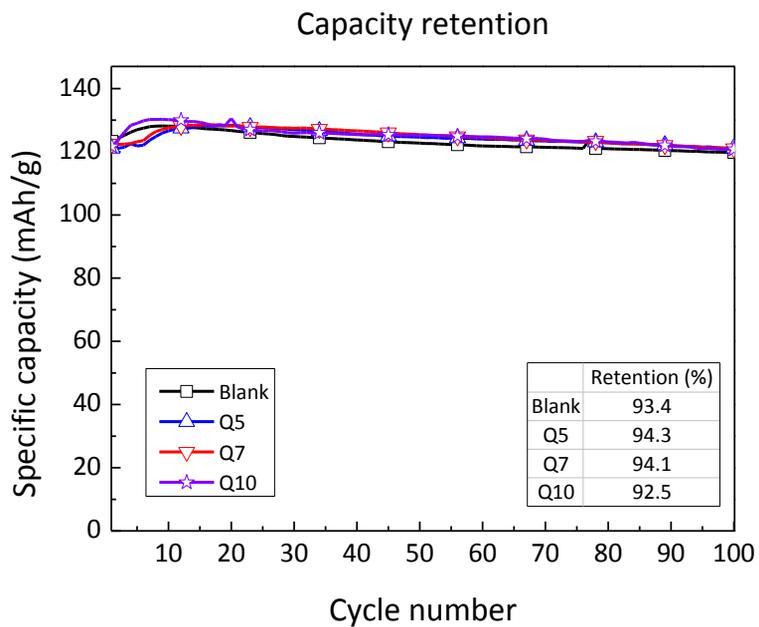


Figure 3.7. The cycleability test result for up to 100 cycles at room temperature: there were no big differences between the cells

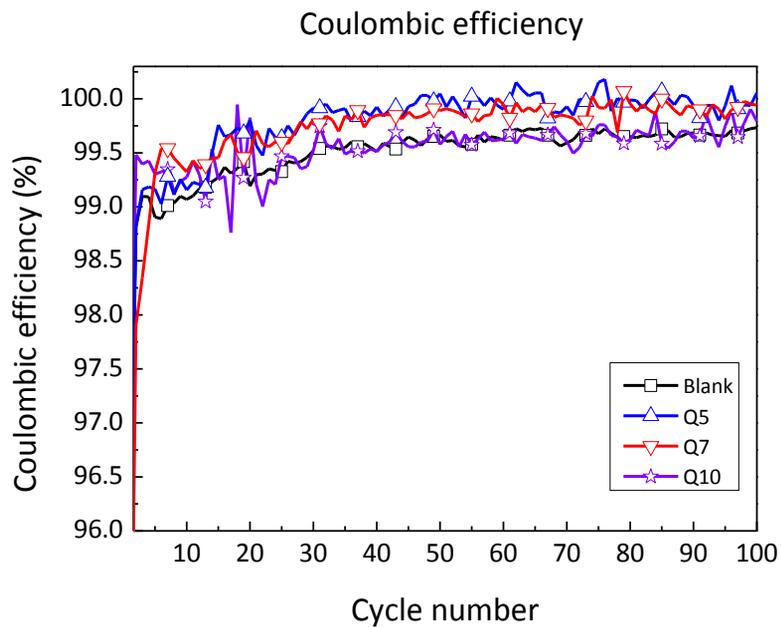


Figure 3.8. The coulombic efficiency of the cells that contain various concentration of Quercetin with respect to the number of cycles

3.3.2. 고온에서의 사이클 특성 평가

Figure 3.9에서 고온에서의 첫 충·방전 거동이 Blank의 경우 쿨롱효율이 약 86% 수준으로 낮은 반면, Q7은 약 89%의 쿨롱효율을 보였음을 알 수 있다. Figure 3.10에서 제시된 바와 같이 80사이클 후 Blank는 첫 방전용량의 약 84% 수준의 용량 유지율만을 보였으나 Quercetin을 사용한 경우는 농도에 상관없이 90% 이상의 용량 유지율을 보였음을 알 수 있다. 이는 Quercetin이 존재하는 조건 하에 상온의 formation 단계에서 생성된 표면피막이 기준전해액 기반의 표면피막보다 더 견고하기 때문에 전해액의 전기화학적 산화가 더욱 심하게 진행되는 고온의 조건에서 안정적인 거동을 가능하게 하였기 때문으로 생각된다. Figure 3.8의 결과와 마찬가지로 사이클 별 쿨롱효율의 측면에서 Blank에 비해 Quercetin이 첨가된 경우의 쿨롱효율이 더 높음을 Figure 3.11을 통해 알 수 있다. 특히 가장 높은 쿨롱효율을 보인 Q7을 Blank와의 추가적인 분석에 있어서의 비교대상으로 삼았다.

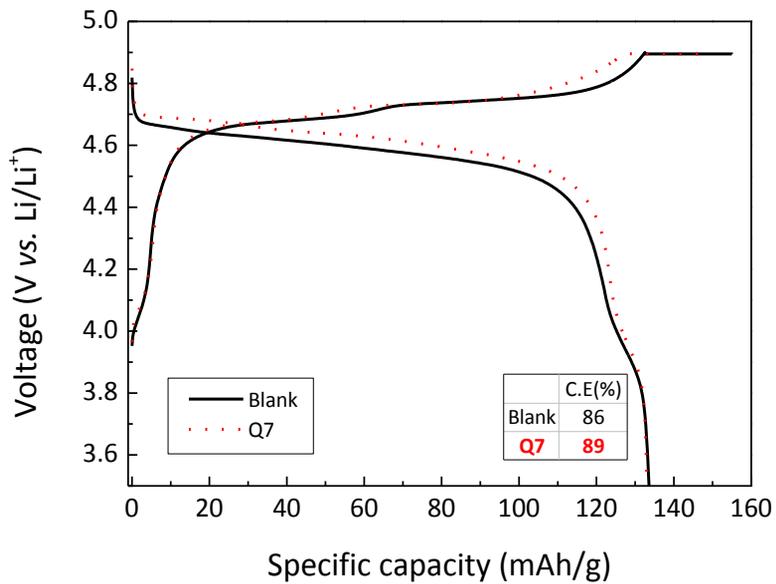


Figure 3.9. The charge/discharge curves at 1st cycle were demonstrated. The coulombic efficiency at 1st cycle is higher in the presence of Quercetin than Blank.

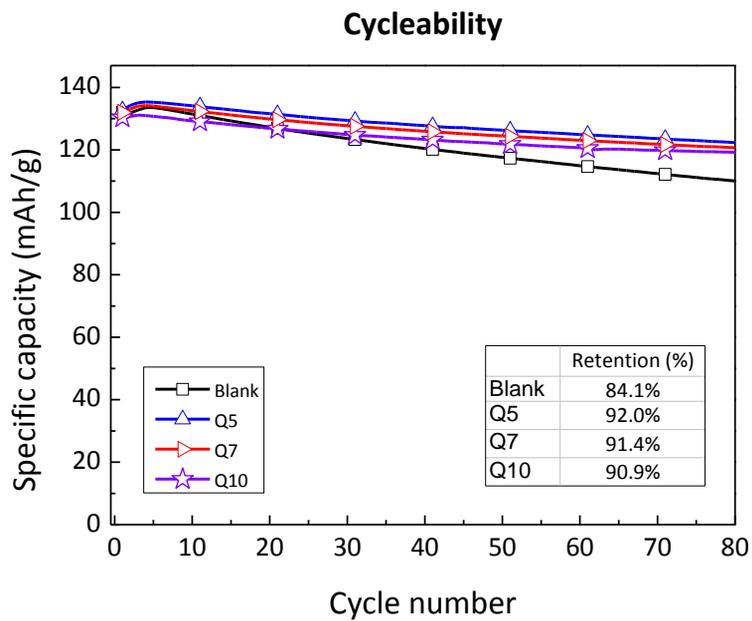


Figure 3.10. Cycleability test that was performed at 60°C was shown. The capacity retention was about 90% after 80 cycles in the presence of Quercetin, which is higher than Blank.

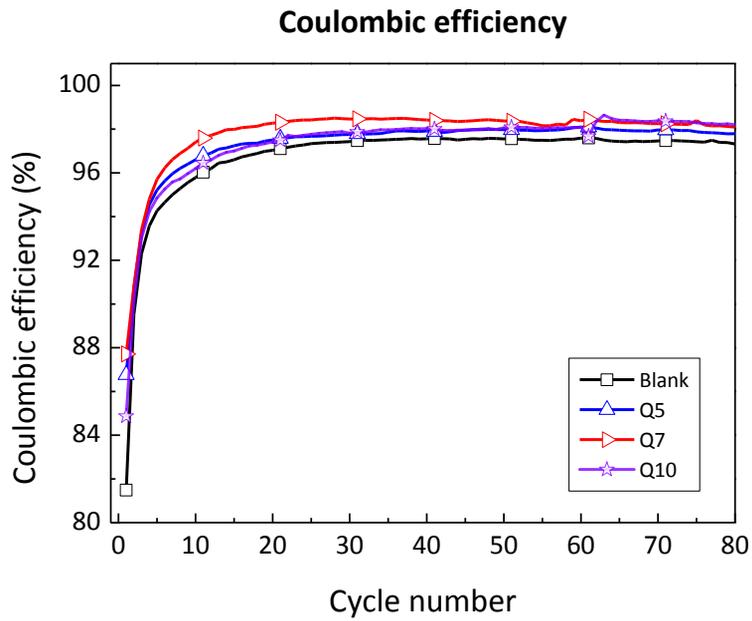


Figure 3.11. The coulombic efficiency at each cycles for each cells were depicted above. All cells initially exhibits the lower coulombic efficiency than that of room temperature case.

3.4. 고온 퇴화 실험(Degradation)

상온에서 0.1 C로 한 사이클 충·방전 한 다음 0.2 C로 두 사이클을 충전하여 표면피막을 생성한 다음, 0.25 C의 전류로 4.9 V까지 전지를 충전하였다. 충전된 전지를 고온의 오븐(60°C)에서 7일간 보관하면서 시간에 따른 전압(open circuit voltage)의 추이를 기록하였고 Figure 3.12에 결과를 나타내었다. 자가방전 실험을 진행한 결과 Q7은 7일간 4.7 V vs. Li/Li⁺ 수준의 전위를 유지한 반면 Blank의 경우는 상대적으로 큰 전압의 감소가 관찰되었다. 한편, Figure 3.13(a)의 자가방전 이후 전지의 첫 번째 방전 거동을 확인하면 Blank는 51 mAh/g 정도의 용량만을 발현한 반면 Q7는 85 mAh/g의 용량을 발현하였음을 알 수 있다.

Quercetin을 첨가한 경우 자가방전이 덜 진행된 만큼 실제 방전에서의 용량 발현이 더 큰 것으로 보인다.

Figure 3.13(b)에는 자가방전실험 이후 1 C의 전류로 충·방전 실험을 한 결과를 나타내었다. Blank는 단지 113 mAh/g의 용량만을 발현하여 1 C의 기준 용량인 130 mAh/g에 못 미쳤지만 Q7의 경우 1 C의 전류에서 134 mAh/g의 용량을 발현하였으며 전극의 분극도 또한 Blank에 비해 더 작았음을 알 수 있다. 이와 같은 관찰로부터 Quercetin이 고온에서의 자가방전 및 성능 퇴화를 완화하는 것을 알 수 있다.

고온에서의 사이클 특성 향상 및 자가방전 경향의 완화는 Quercetin 기반의 SEI가 Blank 기반의 SEI에 비해 더욱 견고하기 때문에 전해액의 분해 관련 부반응에 의한 성능의 감퇴를 줄인 결과라고 생각되었고, 이를 확인하고자 전극 표면 분석을 진행하였다.

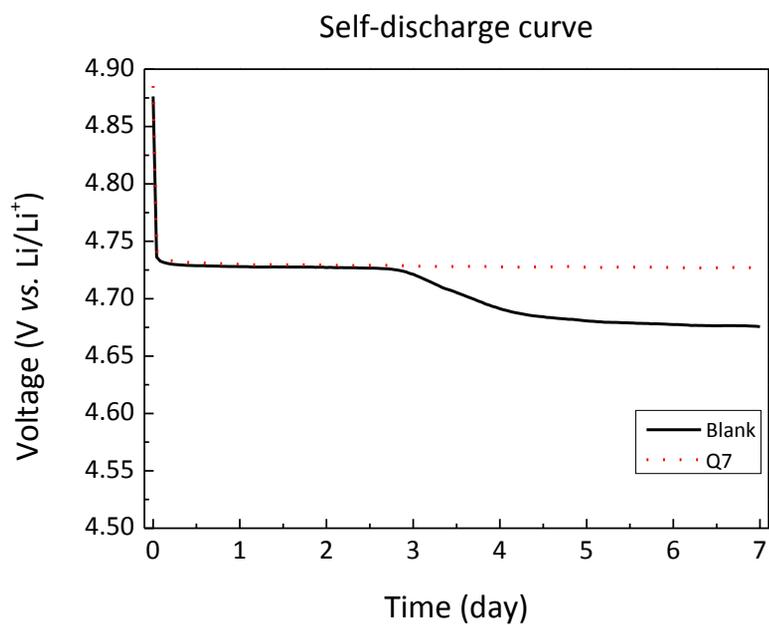
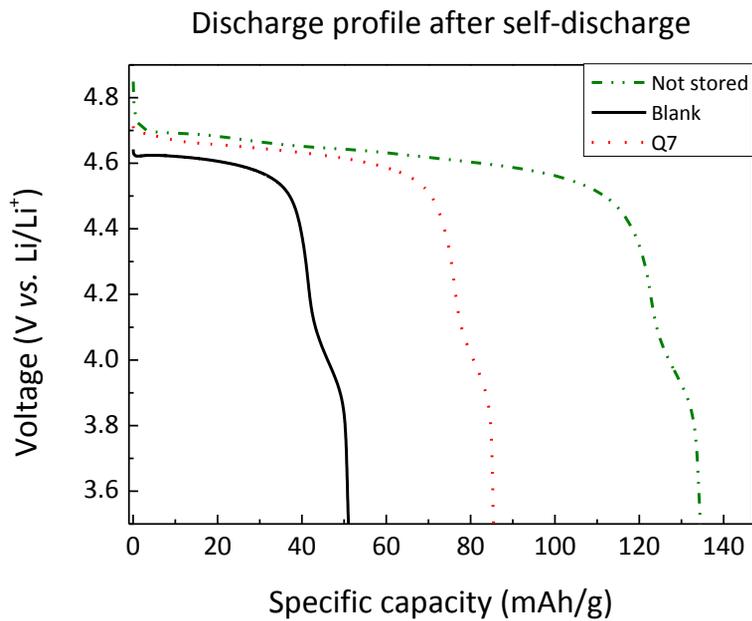
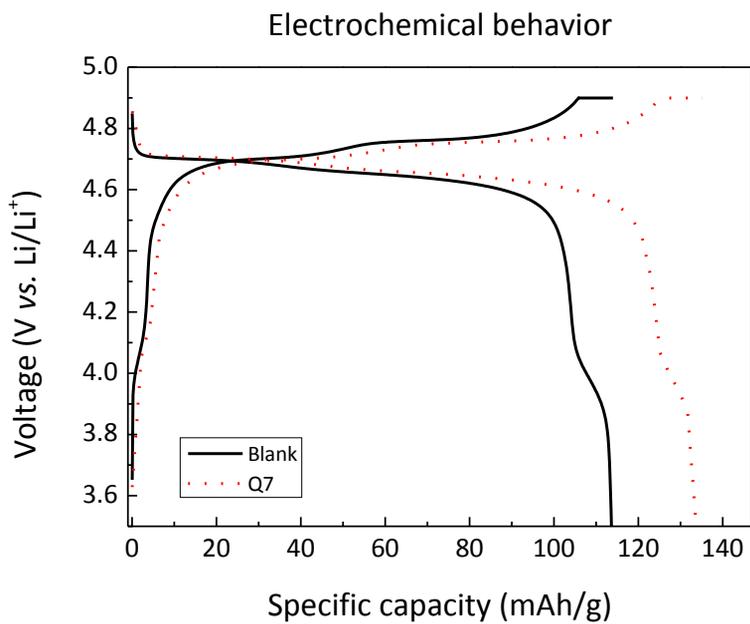


Figure 3.12. The self-discharge behavior of the cells: Blank and Q7 were compared in this experiment.



(a)



(b)

Figure 3.13. (a) The discharge profiles obtained right after the self-discharge experiment, (b) The charge-discharge behavior of Blank and Q7

3.5. 전극 표면 분석(Surface analysis)

3.5.1 EIS 분석(EIS analysis)

Figure 3.14 (a)에는 Blank와 Q7의 80사이클 후의 EIS 스펙트럼을 나타내었다. 또한 얻어진 EIS 스펙트럼의 각 성분의 값을 fitting하기 위해 사용한 등가회로(equivalent circuit)는 Figure 3.14 (b)에 나타내었으며, Table 3.1에 fitting 결과를 나타내었다. Table 3.1의 결과에서 Blank의 경우 전하전달 저항(R_{ct})이 229Ω , 표면피막 저항(R_{SEI})은 273Ω 으로 Q7의 R_{ct} 인 195Ω 와 R_{SEI} 인 129Ω 에 비해 큰 값을 나타내었음을 알 수 있다.

표면피막의 저항 및 전하전달 저항의 차이는 각각 Quercetin 산화물과 관련되어 있다고 생각하였고, 따라서 SEI의 조성 및 전극 표면의 조성의 차이를 규명하기 위하여 XPS 분석을 진행하였다.

Table 3.1. The EIS fitting result: Q7 exhibited the Lower Charge Transfer resistance and SEI resistance

	R_{sol} (Ω)	R_{SEI} (Ω)	R_{ct} (Ω)	$R_{SEI} + R_{ct}$ (Ω)
Blank	2.0 [4.4%]	229 [1.2%]	273 [9.6%]	502
Q7	4.0 [1.7%]	195 [0.9%]	129 [7.7%]	324

*where bracket [] means the error value

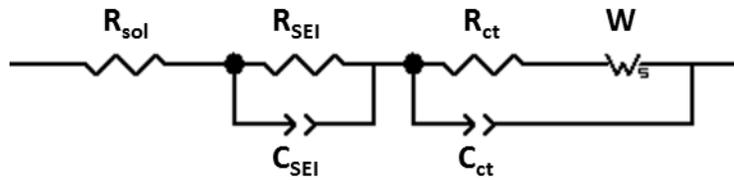
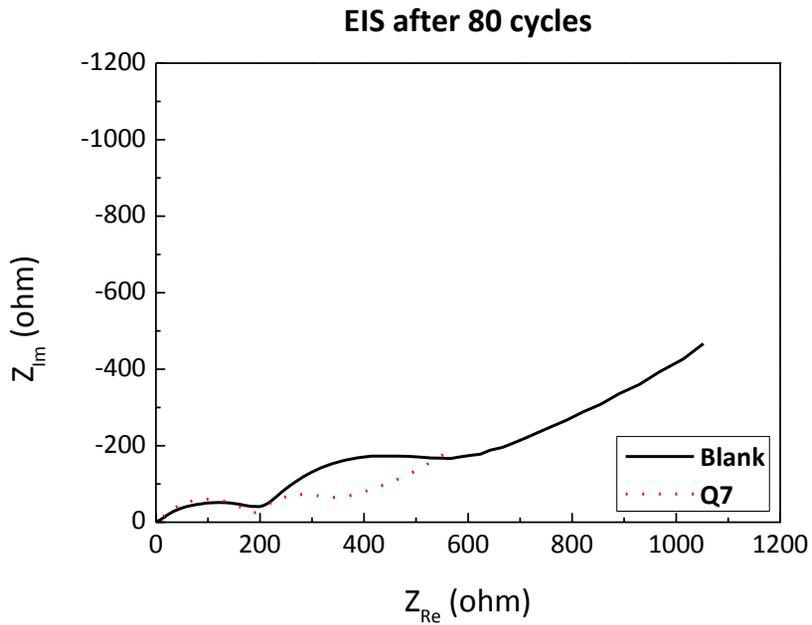
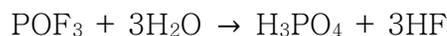
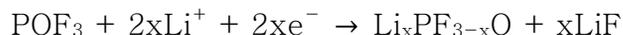
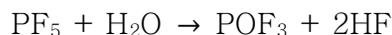


Figure 3.14. (a) The EIS test result – the impedance comparison of each cells that cycled at 60°C. (b) The equivalent circuit that used for fitting the EIS spectra

3.5.2 XPS 분석(XPS analysis)

Table 3.1의 EIS 결과로부터 사이클이 끝난 전지는 Quercetin이 존재하는 경우 SEI의 저항 및 전하전달의 저항이 크게 감소되었음을 알 수 있다. 이는 LNMO전극과 전해액의 계면, 즉 SEI의 안정성 차이에서 기인한 것으로 생각되었고 따라서 Q7과 Blank의 전극 표면 조성의 차이를 확인하고자 XPS 분석을 시행하였다.

일반적으로 전지 내에서 전해액의 염(salt)인 LiPF_6 는 전지 내에서 다음의 연쇄 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다. [32, 43, 44]



위의 반응은 상온에서 보다는 고온에서 가속화 되는 것으로 알려져 있으며 위의 반응으로 생성된 LiF는 전극 표면에서 리튬 이온의 이동을 막는 저항의 역할을 함으로써 전극의 분극도(degree of polarization)를 높이게 된다.[45] 위의 반응식에서 PF_5 는 강한 루이스 산(Lewis acid)이기에 전자를 얻으려는 경향이 강하다. PF_5 는 전해액 내에 존재하는 소량의 H_2O (< 20 ppm)와 반응하여 HF를 만들고, 여기서 생성된 HF는 LNMO 전극의 Mn 및 Ni을 다음의 반응(disproportionation)을 통해 용출시키는 것으로 알려져 있다.



따라서 HF가 전해액에 많이 존재할수록 전극의 퇴화가 가속화된다고 결론지을 수 있다. 전해액 내에는 소량의 수분(H₂O)이 존재함으로 LiPF₆의 가수분해 반응은 항상 진행된다.

전해액의 첨가제가 전극 표면에 견고한 SEI를 만들 경우[34], 전해액 내에 존재하는 HF 자체를 제거할 경우[35] 또는 PF₅와 결합하여 PF₅의 강한 반응성을 약화시킬 경우 전극의 퇴화를 늦출 수 있는 것으로 알려져 있고 이 경우 PF₅에 전자를 주기 때문으로 보고 되었다.[47, 48]

Figure 3.15에는 pristine의 XPS 결과를 나타내었고 Figure 3.16의 (a)와 (b)에는 각각 Blank와 Q7의 전체 XPS 스펙트럼을 나타내었다. Figure 3.17의 F 1s 결과에서 알 수 있듯, Blank의 LiF 농도가 약 35.2%로 27.7% 수준의 Q7에 비해 더 크게 나왔음을 알 수 있다. 이것은 강력한 루이스 산인 PF₅와 Quercetin이 결합하여 HF가 생성되는 추가적인 반응을 억제했기 때문으로 생각된다. 전극 표면에서 LiF는 저항으로 존재하는 물질이므로 LiF가 많은 경우 전극의 분극도가 증가하여 전지의 전체적인 임피던스가 증가하고 결과적으로 용량이 감퇴하는 사이클 경향과 일치함을 알 수 있다.

Figure 3.18을 보면 O_{1s}에서 530 eV에서 peak가 있음을 알 수 있는데 이는 M-O (전이금속-산소)에 해당하는 결합이다. 이 peak의 경우 Q7이

Blank에 비해 더 높은 농도로 존재함을 알 수 있다. 이는 Quercetin이 전해액 내에서 LNMO 금속의 격자 내에 존재하는 Ni과 Mn의 용출을 완화해 주었기 때문이거나[49] 전해액의 분해가 더 적어서 SEI 자체의 두께가 얇기 때문으로 생각할 수 있다. 따라서 전이금속의 용출을 확인하고자 Figure 3.23의 XRD 데이터에 나온 결정성 유지의 정도 및 전이금속 용출의 경향성을 확인하였다.

Figure 3.19의 C_{1s} 스펙트럼에서 Blank의 경우 C-F 결합(291.0 eV) 및 C-H 결합(285.4 eV) 등은 바인더 물질인 PVdF에 해당하며 C-C 결합(284.4 eV)과 C=O 결합(289.4 eV), C-O 결합(287 eV)은 전도성 탄소(Super P)에 해당한다. Q7 경우 C-O (286.9 eV) 및 C=O (289.8 eV)의 농도가 Blank에 비해 더 높게 측정되었는데, 이는 Quercetin의 최종 산화물이 C=O 및 C-O 결합을 많이 포함하고 있기 때문으로 생각된다. 한편 C-C결합의 농도가 Pristine에 비해 줄어든 것은 전도성 탄소인 Super P의 산화 때문이다. [50] 이러한 관점에서 Quercetin의 존재로 인해 전해액의 산화가 더 적게 일어났다고 생각할 수 있다. Figure 3.18의 O_{1s} 결과에서도 O-M 결합 세기에 있어 같은 경향을 볼 수 있다.

Figure 3.20의 P_{2p} 스펙트럼의 경우, 사이클을 돌리지 않은 전극에서는 P 원소가 검출되지 않았는데 이는 P의 출처는 전해액의 염($LiPF_6$)이기 때문이다. Blank와 Q7을 비교하면 P-O 결합($Li_xPO_yF_z$)의 농도가 Blank의 경우가 Q7보다 더 크게 나왔음을 알 수 있다. 이는 $LiPF_6$ 염의 가수분해가

Blank의 경우 더욱 활발히 일어났기 때문으로 생각된다. 따라서 이 때문에 전해질 내의 HF의 생성이 더 가속화 됐고 이 때문에 LNMO 성능이 더욱 빨리 퇴화됐을 것으로 생각된다. P_{2p}의 P-O결합의 경향성은 F_{1s}의 결과와도 상응하는 것을 알 수 있다.

Mn_{2p}을 통해 전극 표면에 존재하는 Mn의 산화수를 분석한 결과 Q7이 첨가된 경우 Mn³⁺가 더 높은 농도로 존재함을 알 수 있었다. F_{d3m}의 구조를 갖는 LNMO 전극에서 Mn³⁺는 Mn⁴⁺로 산화되는 과정을 거친다. 즉, F_{d3m}의 구조가 더욱 잘 유지되어 Mn³⁺의 농도가 크게 나온 것으로 생각된다.[51] 또한 Mn³⁺이 Mn⁴⁺과 혼재할 경우 전자 전도성이 더 향상되는 것으로 보고 되었는데, 이로 인해 EIS에서 전하전달 저항이 더 적게 나온 것으로 생각된다. Figure 3.21에 나타내었다.

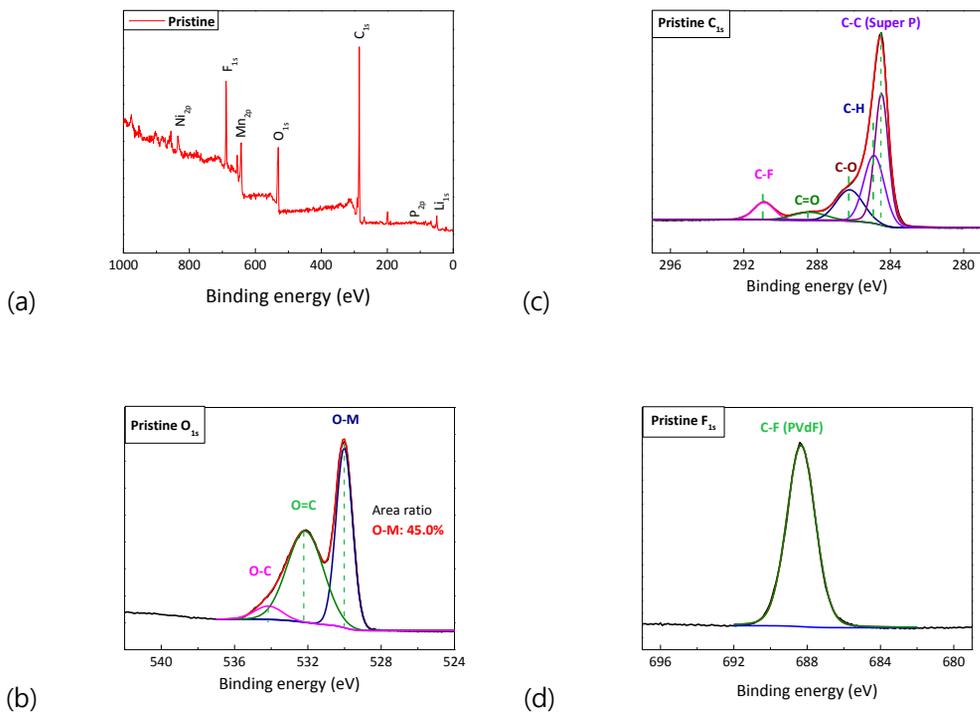
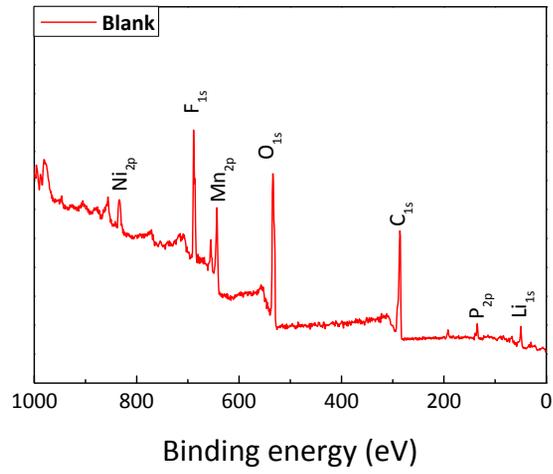
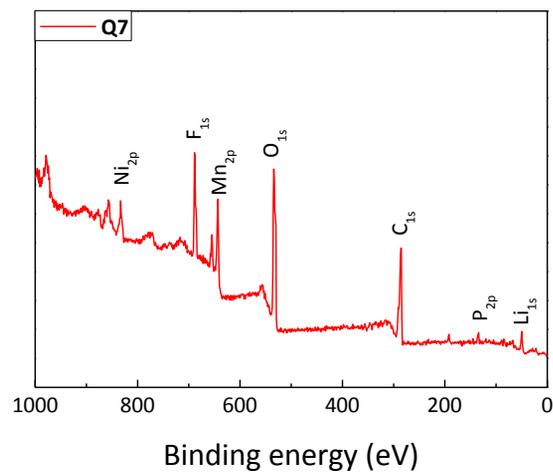


Figure 3.15. XPS spectra of (a) as fabricated LNMO and (b) O_{1s} spectrum (c) C_{1s} spectrum, (d) F_{1s} spectrum are depicted.

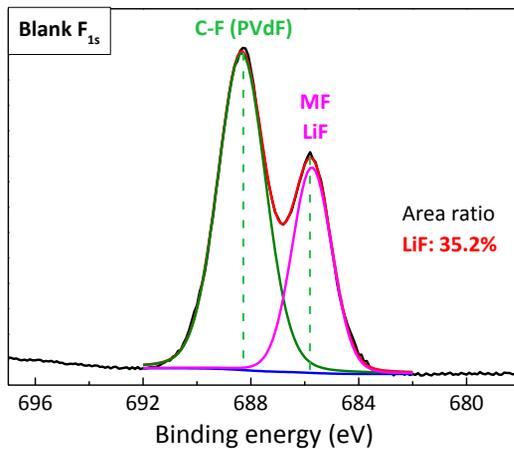


(a)

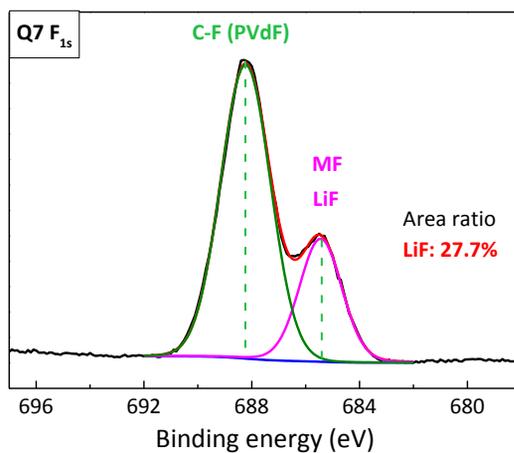


(b)

Figure 3.16. Whole XPS spectra for cycled cells (a) Blank and (b) Q7 are demonstrated.

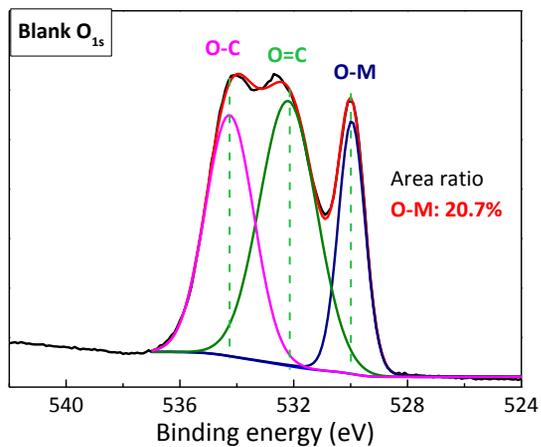


(a)

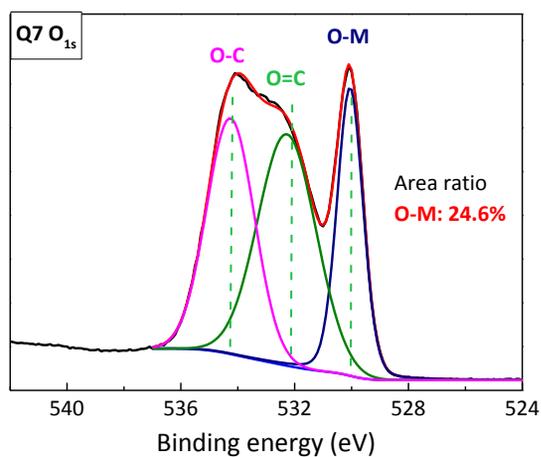


(b)

Figure 3.17. F_{1s} peaks of Blank and Q7: the concentration of LiF in Q7 was lower than Blank which means less resistive SEI nature

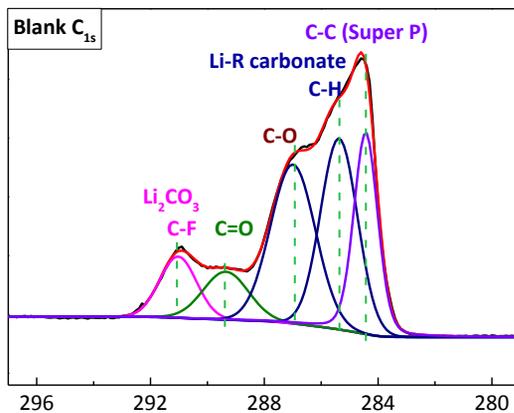


(a)

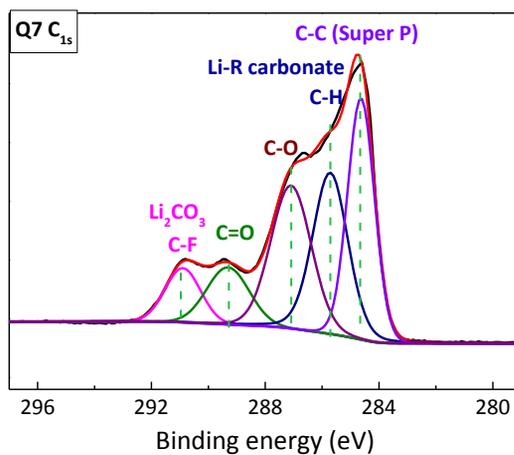


(b)

Figure 3.18. O_{1s} peaks of Blank and Q7: the concentration of O–M in Q7 was higher than Blank which means that the less transition metal dissolution occurred in the presence of Quercetin.

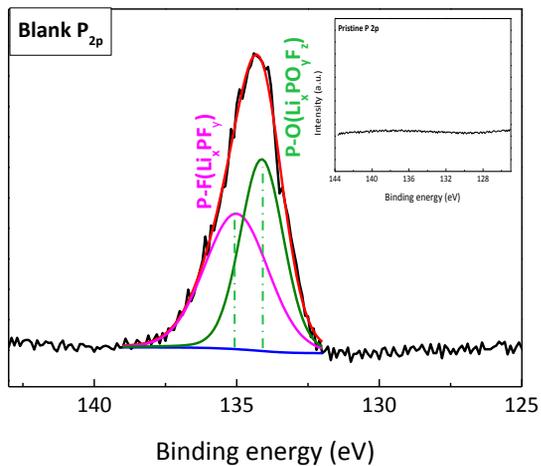


(a)

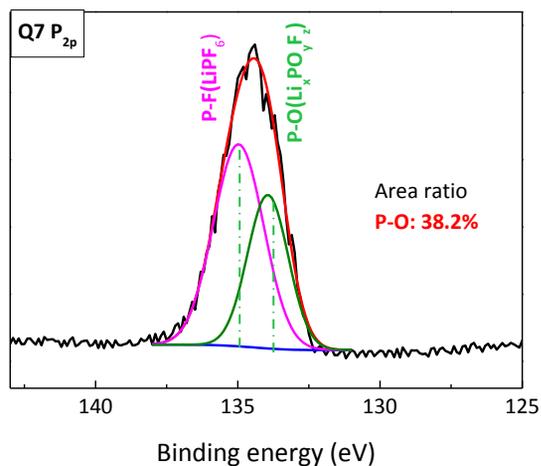


(b)

Figure 3.19. C_{1s} peaks of Blank and Q7: slightly more $C=O$ and $C-O$ bonds were seen in Q7.

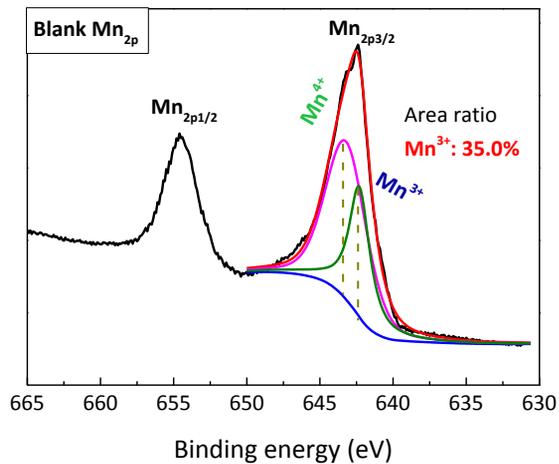


(a)

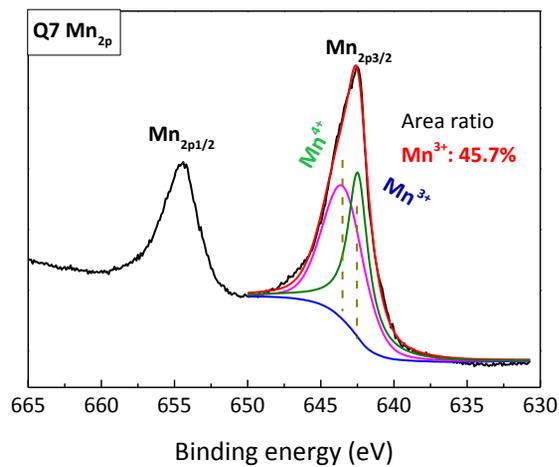


(b)

Figure 3.20. P_{2p} peaks of Blank and Q7: the higher concentration of P–O was observed in the absence of Quercetin which comes from the hydrolysis of LiPF₆.



(a)



(b)

Figure 3.21. Mn_{2p} peaks of (a) Blank and (b) Q7 are depicted: Q7 showed the higher concentration of Mn³⁺ which means that the less pulverization of LNMO electrode.

3.5.3 SEM 분석(SEM analysis)

앞선 분석 결과, Quercetin 은 저항이 적은 SEI 를 전극 표면에 형성함으로써 전극의 퇴화를 막을 수 있음을 알았다. 이 것이 전극 표면의 형상에 미치는 영향을 분석하고자 FE-SEM 방법으로 전극의 표면을 직접 관찰하였다. 본 실험은 고온에서 7 일간 보관한 전지에 사용된 LNMO 전극을 이용하였다. Figure 3.22 의 (a) 및 (b)는 이와 같은 관찰 결과를 나타낸다.

Blank 의 경우가 Q7 의 경우와 비교하여 상대적으로 더 많은 분해물로 덮여 있음을 알 수 있다. 이는 전해액의 분해가 기준전해액의 경우 더 활발하게 일어나 전해액의 분해 산물이 전극의 표면을 더욱 크게 덮었기 때문으로 생각되며 반면 Quercetin 이 전해액 내에 존재하는 경우는 전해액의 분해가 상대적으로 적게 일어나 전해액 분해 산물이 전극의 표면에 덜 쌓였기 때문으로 생각된다. 또한, XPS 의 결과로부터 Blank 에서 더욱 큰 전이금속의 용출이 일어났으리라고 기대된 바 이 것이 전극의 결정성의 유지 정도에 어떠한 차이를 주었는지 확인하고자 XRD 분석을 하였다.

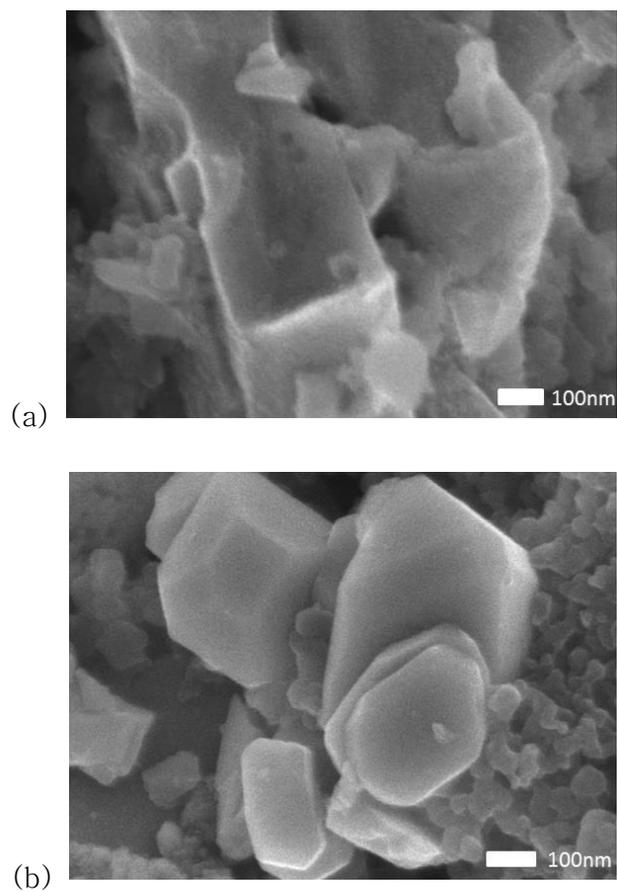


Figure 3.22. The surface images of LNMO electrodes of (a) Blank, (b) Q7 respectively, after 1 week of storage test.

3.5.4 XRD 분석(XRD analysis)

LNMO 전극의 SEI 조성이 Quercetin이 존재하는 환경에서 LiF의 농도 및 전해액의 가수분해 산물 등을 적게 포함하여 표면피막 저항 및 전하전달 저항이 더 작음을 EIS를 통해서 알게 되었고 전이금속의 용출 경향을 XPS 방법을 이용하여 확인할 수 있었다. 각각의 분석에서 Blank의 경우가 전극의 퇴화가 더 심각하다는 일관된 결론을 얻었다. 한편, 전이금속의 용출이 결정성의 유지 정도에 관여하는지를 알아보기 위해 XRD분석을 시행하였다. Figure 3.23 및 Figure 3.24는 사이클이 끝난 전극의 결정성 유지 정도를 나타낸다. 비교를 위해 사이클을 하지 않은 전극(pristine)을 추가하였다. 실험 결과 Q7의 경우가 Blank보다 결정성의 유지 정도가 더 좋았다. 전극의 결정성이 잘 유지되는 경우는 일반적으로 사이클에 따른 전극 본연의 구조가 잘 유지되는 경우인 것으로 알려져 있다.[52]

이 관점에서 생각해보면 Quercetin이 전해액 내에 존재하는 경우 LNMO의 전극 표면에서 Mn과 Ni의 용출이 더 적게 일어나 전극의 구조가 더욱 잘 유지되었기 때문에 전극 결정성의 유지 정도가 더 크다고 할 수 있다.

한편 LNMO 전극으로부터 용출되어 나온 Mn과 Ni의 양은 대부분 Li 금속 표면에서 환원된다. 따라서 Li 금속 표면에 용출되어 나온 Mn과 Ni의 양은 ICP-MS 방법을 통하여 정량적으로 계산되었다.

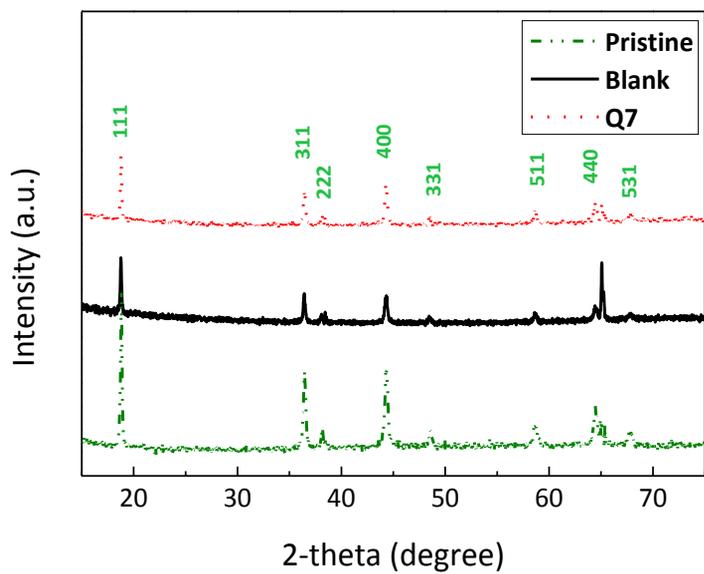


Figure 3.23. The crystallinity of LNMO: the destruction of the crystallinity was severely took places in the absence of Quercetin. All intensities are the same scale.

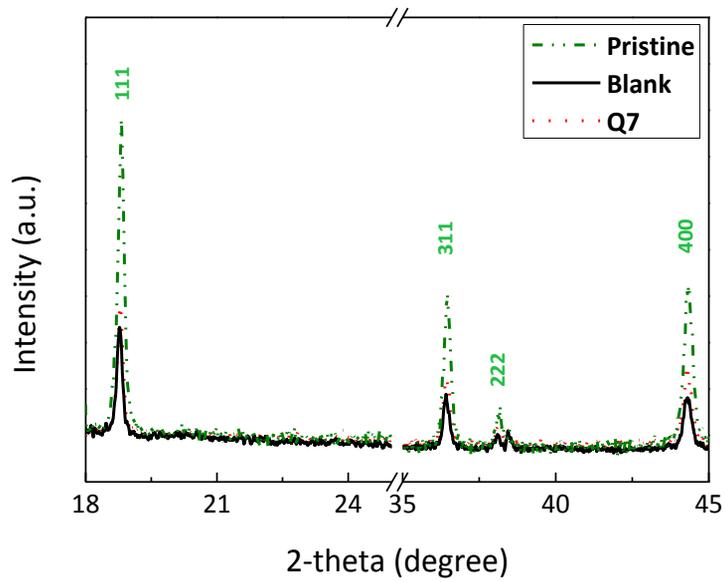


Figure 3.24. The crystallinity of LNMO: the destruction of the crystallinity was severely took places in Blank.

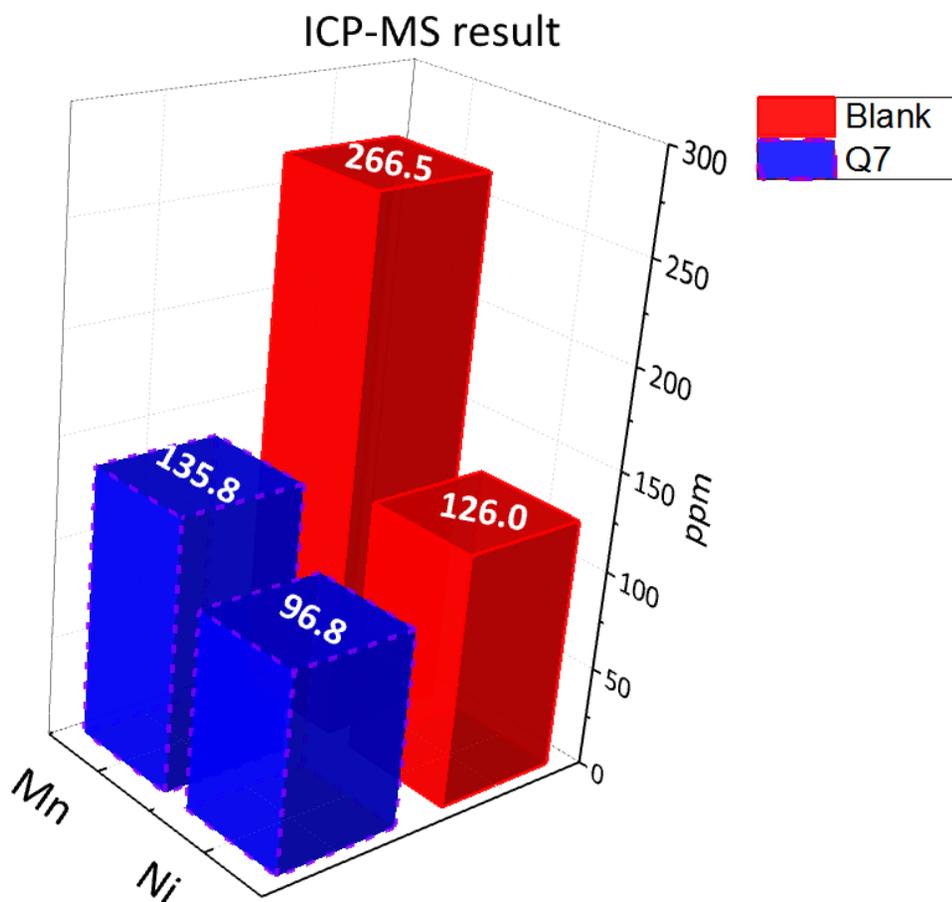
3.5.5 ICP-MS 분석(ICP-MS analysis)

4.9 V 로 충전된 전지를 고온의 오븐(60 °C) 에서 7 일간 보관해 열화(degradation) 시킨 다음 LNMO로부터 용출되어 나온 Mn 과 Ni 의 양을 정량화 하기 위하여 전지를 분리해 리튬 금속을 회수하였다. Table 3.2 는 용출된 Mn 과 Ni 의 양을 정량적으로 보여준다. Blank 의 경우, 용출된 Mn 의 양은 266.5 ppm, Ni 의 양은 126 ppm 으로, 용출된 Mn 의 양이 135.8 ppm, Ni 의 양이 126 ppm 으로 나온 Q7 의 경우에 비해 높음을 알 수 있다.

Quercetin 이 존재하는 경우 결정성이 더 잘 유지되며 전극 표면에서 금속-산소의 결합이 더 크게 나온 XRD 및 XPS 의 결과와도 일치하는 결과이다. Mn 의 용출의 경우 Ni 보다 심각한 것은 Jahn-Teller distortion 때문으로 알려져 있다.[53]

이와 같이, Quercetin 의 존재로 전이금속의 용출이 감소되고 성능의 유지가 오래 된다는 사실로부터 Figure 3.25 의 모식도를 그릴 수 있다.

Table 3.2. The Amount of Transition Metal (Mn, Ni) dissolved from LNMO Positive Electrode during Storage Time



Schematic figure of the capacity fading

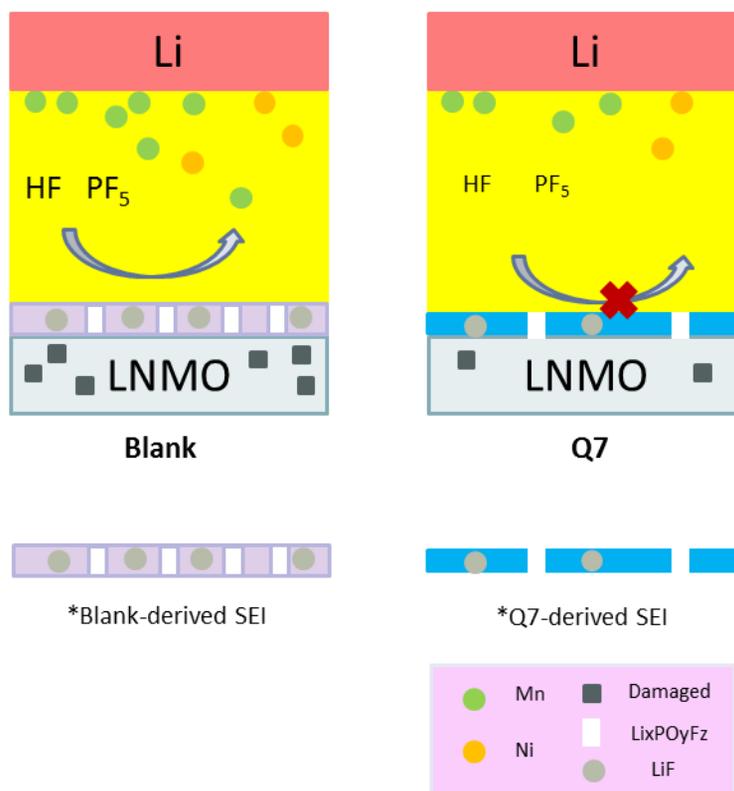


Figure 3.25. The schematic surface pictures of LNMO that treated both in the presence and in the absence of Quercetin: Blank pulverized more severely and SEI was attacked by HF moieties while Q7 was well passivated and lead less transition metal dissolution.

제 4 장

결 론

본 연구에서는 전해액에 소량의 Quercetin을 첨가제로서 사용함으로써 전극의 지속적인 충·방전에 따른 용량의 감퇴를 줄이는 것을 목표로 실험을 진행하였다. Li // LNMO 조합의 반쪽 전지를 이용하여 Quercetin이 첨가된 전해액의 산화 경향을 분석한 결과 Quercetin은 약 3.4 V vs. Li/Li⁺의 비교적 낮은 전위에서 산화 분해됨을 알 수 있었다. 이는 일반적으로 전해액의 산화가 일어나는 4.4 V vs. Li/Li⁺보다 더 낮은 전위이다.

상온에서 1 C의 전류로 100사이클 동안 충·방전을 진행한 경우 용량 유지율 면에서는 Quercetin이 첨가된 전지와 첨가되지 않은 전지간에는 차이가 없었지만 쿨롱효율 측면에서 Quercetin이 첨가된 경우 더 높았다.

60 °C 에서 진행된 충·방전 실험의 경우 80사이클까지의 용량 유지율이 Quercetin이 첨가된 경우가 더 높았음을 알 수 있었다. 일반적으로 LiPF₆의 가수분해(hydrolysis)는 상온 보다는 고온에서 더 활발하게 일어나는 것으로 알려져 있다. LiPF₆는 전해액 내에서 LiF 과 PF₅의 형태로 존재하며, PF₅는 H₂O과 반응하여 HF를 생성한다. 이렇게 생성된 HF는 LNMO 전극 표면에서 Mn 및 Ni의 용출을 가속화 시킨다.

고온에서 처음 사이클을 돌릴 경우 Blank의 경우 쿨롱효율이 Quercetin이 첨가된 전해질에 비해 낮으며, 초기의 용량 감퇴가 빠른 것을 알 수 있다.

이로부터 고온에서 전해질/전극의 계면이 안정화 되는 데에 상온에 비해 더 많은 시간이 소요되었음을 알 수 있다. 이 때문에 초기의 용량 감소 경향이 Blank에서 크다는 것 또한 설명 할 수 있다.

EIS 방법을 통해 사이클이 끝난 전지를 분석한 결과, 전하전달 저항 및 표면피막의 저항 모두 Q7의 경우가 더 낮음을 확인하였다. 특히, Blank의 경우 전하전달 저항이 Q7에 비해 2배 이상 크게 측정된 것을 알 수 있었는데, 이는 표면 피막의 두께가 더 두껍거나 전극의 구조(spinel)를 유지하지 못했기 때문으로 생각되었고 추가적으로 전극의 용출 경향을 알기 위해 XRD 및 XPS 분석을 진행하였다.

XRD 결과를 보면 Q7의 경우 Blank보다 peak intensity가 크게 나왔음을 알 수 있고 이로부터 Quercetin이 LNMO 전극의 결정성의 유지에 도움이 되었음을 알 수 있다. 이는 LNMO전극으로부터 Li 전극으로의 Mn과 Ni의 용출이 적게 일어났기 때문이며 ICP-MS 방법을 통해 확인한 경향과도 일치한다.

XPS 분석을 통해 전극 표면을 분석한 결과 저항으로 작용하는 물질인 LiF의 농도가 Quercetin이 존재할 경우 Blank에 비해 전극 표면에 적게 존재함을 알 수 있었고 EIS에서의 SEI 저항이 Q7의 경우 더 작게 측정된 것과 일치하는 결과임을 알 수 있었다. 또한 O_{1s} 스펙트럼의 O-M 결합세기로 미루어 보아 LNMO에서의 전이금속의 용출이 더 적었음을 알 수 있었으며 앞선 XRD 및 EIS 결과와도 일치하는 결과임을 알 수 있다.

한편, P_{2p} 스펙트럼을 통해 전해액의 가수분해 산물이 더 적게 존재함을 알 수 있었는데, 이는 Quercetin이 PF₅의 전해액 내에서의 분해를 억제했거나 HF를 잡았기 때문으로 보인다. Q7의 경우 Mn_{2p} 스펙트럼을 통해서 Mn³⁺의 용출 없이 안정적인 성능을 유지할 수 있음을 알 수 있었다. 이로부터 Quercetin은 LNMO 표면에서 기준전해액보다 우선적으로 산화되고 전해액의 분해에 의한 부반응을 차단하여 전지의 안정적인 구동이 가능하도록 하였음을 알 수 있으며 LiPF₆의 가수분해에 의한 전이금속 용출을 완화하였다는 것으로 전해액 내의 PF₅와 complex를 이루었을 가능성을 갖고 있다고 할 수 있다.

LNMO 전극에 대한 SEM 분석 결과 Blank의 경우 LNMO 전극이 더욱 두꺼운 물질로 덮여 있음을 알 수 있었고, 이는 Quercetin이 존재하는 경우 전해액의 분해에 의한 SEI가 더 많이 생성됨을 의미하며 사이클 결과에서의 낮은 쿨롱효율을 보였던 것과 연관지을 수 있다.

이상의 관측으로 미루어 보아 고온에서 Quercetin은 산화피막을 형성하여 LNMO 전극을 보호하고, PF₅의 분해에 따른 전해액의 분해를 줄이는 효과가 있으며 LNMO 전극의 Mn과 Ni 금속의 용출을 줄임으로써 LNMO 전극의 수명을 길게 하였음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 6 (2005) 689–703.
- [2] R. Alcantara, P. Lavela, J. Tirado, E. Zhecheva, R. Stoyanova, *J. Solid State Electrochem.*, 3 (1999) 121–134.
- [3] Y.-K. Sun, I.-H. Oh, K.Y. Kim, *Industrial & engineering chemistry research*, 36 (1997) 4839–4846.
- [4] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 205–213.
- [5] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 725–763.
- [6] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7 (2004) A30–A32.
- [7] H. Li, H. Zhou, *Chemical Communications*, 48 (2012) 1201–1217.
- [8] R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 9938–9954.
- [9] J. Christensen, P. Albertus, R.S. Sanchez–Carrera, T. Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke, J. Ahmed, A. Kojic, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2011) R1–R30.
- [10] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.-E. Sung, S.M. Oh, *Electrochemical and Solid–State Letters*, 7 (2004) A306–A309.0
- [11] I. Choi, M.J. Lee, S.M. Oh, J.J. Kim, *Electrochim. Acta*, 85 (2012) 369–

376.

- [12] X. Xiao, P. Liu, M. Verbrugge, H. Haftbaradaran, H. Gao, *J. Power. Sources.*, 196 (2011) 1409–1416.
- [13] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, Y. Cui, *Nano Lett.*, 9 (2009) 3370–3374.
- [14] J. Kim, M.K. Chung, B.H. Ka, J.H. Ku, S. Park, J. Ryu, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A412.
- [15] J. Park, I. Choi, M.J. Lee, M.H. Kim, T. Lim, K.H. Park, J. Jang, S.M. Oh, S.K. Cho, J.J. Kim, *Electrochim. Acta*, 132 (2014) 338–346.
- [16] H. Wu, Y. Cui, *Nano Today*, 7 (2012) 414–429.
- [17] K. Xu, *Chemical reviews*, 104 (2004) 4303–4418.
- [18] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.K. Liu, *Chemistry*, 17 (2011) 14326–14346.
- [19] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 3857–3886.
- [20] J.B. Goodenough, K.S. Park, *J Am Chem Soc*, 135 (2013) 1167–1176.
- [21] J.B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mat.*, 22 (2010) 587–603.
- [22] J. Yang, X. Han, X. Zhang, F. Cheng, J. Chen, *Nano Research*, 6 (2013) 679–687.
- [23] Y. Idemoto, H. Narai, N. Koura, *J. Power. Sources.*, 119 (2003) 125–129.
- [24] H.-s. Fang, Z.-x. Wang, X.-h. Li, H.-j. Guo, W.-j. Peng, *J. Power. Sources.*, 153 (2006) 174–176.
- [25] T. Yoon, S. Park, J. Mun, J.H. Ryu, W. Choi, Y.-S. Kang, J.-H. Park, S.M.

- Oh, J. Power. Sources., 215 (2012) 312–316.
- [26] D. Lu, M. Xu, L. Zhou, A. Garsuch, B.L. Lucht, J. Electrochem. Soc., 160 (2013) A3138–A3143.
- [27] G.Q. Liu, L. Wen, Y.M. Liu, J. Solid State Electrochem., 14 (2010) 2191–2202.
- [28] J.–H. Kim, S.–T. Myung, C. Yoon, S. Kang, Y.–K. Sun, Chem. Mat., 16 (2004) 906–914.
- [29] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, Electrochim. Acta, 47 (2002) 1423–1439.
- [30] Y. Hu, W. Kong, Z. Wang, H. Li, X. Huang, L. Chen, Electrochemical and solid–state letters, 7 (2004) A442–A446.
- [31] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, Langmuir, 28 (2011) 965–976.
- [32] N.P. Pieczonka, L. Yang, M.P. Balogh, B.R. Powell, K. Chemelewski, A. Manthiram, S.A. Krachkovskiy, G.R. Goward, M. Liu, J.–H. Kim, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 22603–22612.
- [33] S. Dalavi, M. Xu, B. Knight, B.L. Lucht, Electrochemical and Solid–State Letters, 15 (2011) A28–A31.
- [34] H. Rong, M. Xu, B. Xie, X. Liao, W. Huang, L. Xing, W. Li, Electrochim. Acta, 147 (2014) 31–39.
- [35] Y.–M. Song, J.–G. Han, S. Park, K.T. Lee, N.–S. Choi, J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 9506–9513.

- [36] J. Mun, J. Lee, T. Hwang, J. Lee, H. Noh, W. Choi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 745 (2015) 8–13.
- [37] R. Sharabi, E. Markevich, K. Fridman, G. Gershinsky, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, N. Schall, C. Bruenig, *Electrochem. Commun.*, 28 (2013) 20–23.
- [38] H.B. Lin, W.Z. Huang, H.B. Rong, S.W. Mai, J.N. Hu, L.D. Xing, M.Q. Xu, W.S. Li, *J. Solid State Electrochem.*, 19 (2015) 1123–1132.
- [39] C.A. RiceEvans, J. Miller, G. Paganga, *Trends Plant Sci.*, 2 (1997) 152–159.
- [40] A.M.O. Brett, M.–E. Ghica, *Electroanalysis*, 15 (2003) 1745–1750.
- [41] M.–L. Lee, Y.–H. Li, J.–W. Yeh, H.C. Shih, *J. Power. Sources*, 214 (2012) 251–257.
- [42] P. Trouillas, P. Marsal, D. Siri, R. Lazzaroni, J.–L. Duroux, *Food Chem*, 97 (2006) 679–688.
- [43] S.E. Sloop, J.B. Kerr, K. Kinoshita, *J. Power. Sources.*, 119 (2003) 330–337.
- [44] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3809–3820.
- [45] S.S. Zhang, *J. Power. Sources.*, 162 (2006) 1379–1394.
- [46] N.P. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K.L. Olson, J. Moote, B.R. Powell, J.–H. Kim, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 15947–15957.
- [47] K. Takechi, T. Shiga, in, *Google Patents*, 2001.

- [48] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, G. Henriksen, J. Power. Sources., 129 (2004) 14–19.
- [49] Q. Yu, Z. Chen, L. Xing, D. Chen, H. Rong, Q. Liu, W. Li, Electrochim. Acta, 176 (2015) 919–925.
- [50] E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, Electrochem. Commun., 7 (2005) 1298–1304.
- [51] J. Chong, S. Xun, J. Zhang, X. Song, H. Xie, V. Battaglia, R. Wang, Chemistry–A European Journal, 20 (2014) 7479–7485.
- [52] Y. Liu, L. Tan, L. Li, J. Power. Sources., 221 (2013) 90–96.
- [53] J.J. Xu, Y.Y. Hu, T. Liu, X.D. Wu, Nano Energy, 5 (2014) 67–73.

ABSTRACT

Lithium ion batteries have been widely utilized thanks to its high energy density. But since the energy demand is continuously increasing, the development of high-voltage lithium ion battery becomes the hot issue. To attain the high-voltage, increasing the voltage of the positive electrode have been proposed. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) delivers 4.7 V vs. Li/Li^+ , which is higher than LiCoO_2 (4 V vs. Li/Li^+) and it also shows the capacity comparable to LiCoO_2 . But, owing to its high working voltage, electrolyte decomposition is unavoidable. Electrolyte decomposition results in SEI layer formation which irreversibly consumes Li^+ . This is one of the main reasons of the degradation of LNMO. So, alleviating the electrolyte decomposition during cycle is important. Many attempts have been tried to increase the stability of the electrolyte, such as designing the solid electrolyte or doping fluorine atom in carbonate-based electrolyte. But these kinds of attempts are problematic and expensive.

Adding small amounts of additives (less than either 5 wt.% or 5 vol.%) to the electrolyte turned out to be effective to enhance the stability of electrolyte. Typically, the additives (such as LiBOB, LiDFOB, etc.) are oxidized prior to the oxidation of the electrolyte. The oxidation products

form the stable SEI on the surface of the electrode and it alleviates the electrolyte decomposition during cycle.

It is reported that by employing Quercetin, the cycleability of $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}$ half cells have ameliorated. The author didn't clearly demonstrated the reason of the improvement. But it is speculated that Quercetin may be oxidized prior to the oxidation of the electrolyte that yield SEI on the surface of LiCoO_2 .

LNMO typically exhibit the upper cut-off voltage of 4.9 V *vs.* Li/Li^+ . It is clearly far beyond the electrochemical stability window of the typical electrolyte. So the highly oxidizing atmosphere at the surface of LNMO is important. It is reported that the cycleability of LNMO fades drastically when it is cycled at high temperature such as 55°C or 60°C. It is speculated that the oxidative stress becomes even more severe at high temperature than at the room temperature owing to the thermal instability of LiPF_6 which yield PF_5 that is so reactive.

In this experiment, the effect of Quercetin on cycleability of LNMO positive electrode was investigated for both room temperature and high temperature cases, respectively. The concentration of Quercetin were set to be from 0.05 wt.%, 0.075 wt.%, 0.1 wt.%, respectively. At room temperature, the capacity retention was not ameliorated. But in the

presence of Quercetin, the higher coulombic efficiency were shown.

At high temperature, the capacity retention was ameliorated for up to 7% in the presence of Quercetin. This result accords with the tendency of self-discharge tendency. In self-discharge test, the cells were stored at 60°C for 7-days. It was proven that the self-discharge was prohibited in the presence of Quercetin and exhibited the reasonable discharge capacity of 134 mAh/g even after the self-discharge test.

To investigate such improvements, the surface of LNMO were investigated by EIS, XRD, XPS and SEM methods. It was proven that LNMO that cycled in Blank loses its original crystallinity severely owing to the transition metal dissolution and electrolyte decomposition. But, in the presence of Quercetin, the degree of such degradation mitigated. In this experiment, the dissolved amount of transition metals were measured by ICP-MS method, the amount of dissolved Mn, Ni ions were lower than Blank. The improvements are mainly attributed to the enhancement of the quality of SEI layer and less decomposition of PF₅ salt in the electrolyte.

Keyword: Lithium ion battery, electrolyte additive, polarization.

SEI (Solid Electrolyte Interphase), Positive electrode, Quercetin, LNMO (LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄), Electrochemical stability window,