



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

실시간 전기화학적 코팅을 통한
리튬 코발트 산화물의 전기화학적
특성 개선

Improved electrochemical performance of
LiCoO₂ through in situ electrochemical coating

2017 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

임 정 우

실시간 전기화학적 코팅을 통한
리튬 코발트 산화물의 전기화학적
특성 개선

Improved electrochemical performance of
LiCoO₂ through in situ electrochemical coating

지도교수 이 규 태

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2017 년 2 월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
임 정 우

임정우의 공학석사 학위논문을 인준함
2017 년 2 월

위 원 장 오 승 모 (인)

부위원장 이 규 태 (인)

위 원 김 영 규 (인)

초 록

가장 널리 사용되고 있는 리튬 양극 활물질인 LiCoO_2 는 리튬을 0.5개까지 사용하였을 시 리튬대비 약 4.2V까지 전압이 올라가며, 140mAh/g의 용량을 가역적으로 사용할 수 있는 물질이다. 하지만 리튬을 더 많이 사용하여 고전압까지 충전을 하였을 경우 격자구조의 비가역적인 붕괴, 전이금속인 코발트의 용출, 전해질 부산물과의 부반응 등의 문제들이 발생한다.

이 중 전이금속의 용출과 전해질 부산물과의 부반응은 활물질에 코팅을 해서 억제시킬 수 있는데, 코팅으로 인해 추가되는 공정이 활물질의 대량생산에 방해가 되거나, 비싼 비용적인 면에서 단점들을 가지고 있기에, 좀 더 간편하고 저렴한 방법의 코팅방법이 필요하다. 그렇기에 전해질에 무기화합물 염을 추가로 넣어 전지가 충방전 되는동안 코팅이 되는 방법을 고안했고, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 를 사용하여 이를 성공시켰다.

그리고 이를 확인하기 위해 추가적인 XANES 및 TEM, XPS 분석을 통해 LiCoO_2 에 Mg가 삽입되지 않고, 표면에 코팅막처럼 축적되는 것을 확인하였다. Mg의 경우 LiCoO_2 의 표면에서 MgF_2 의 형태로 존재하는 것을 확인하였다.

또한 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 의 양에 따라서 수명특성의 개선되는 정도가 약간씩 차이가 있기는 했지만, 45°C, 60°C에서 모두 기존 리튬 염만 사용한 전지보다 성능이 개선되는 모습을 볼 수 있었다. 그리고 이것이 표면에 생성된 MgF_2 코팅막에 의한 것임을 확인하였고, 45°C, 60°C, 85°C에서의 저장실험을 통해 MgF_2 코팅막이 생겼을 경우 코발트 용출이 억제되어서 LiCoO_2 의 안정화에 기여한다는 것을 확인하였다.

주요어 : 리튬 이온 전지, LiCoO_2 , 코발트 용해, 코팅, MgF_2

학 번 : 2015-21082

List of Figures

Fig. 1. The crystal structure of LiCoO_2	2
Fig. 2. The graph of relationship between cobalt dissolution, c parameter of lattice crystal and charged voltage	8
Fig. 3. Reaction mechanism of HF production and transition metal dissolution.....	10
Fig. 4. X-ray diffraction(XRD) pattern of synthesized LiCoO_2	22
Fig. 5. Field emission–Scanning electron microscopy (FE–SEM) image of synthesized LiCoO_2	23
Fig. 6. The normalized XANES spectra of Co k edge of charged LiCoO_2 and discharged LiCoO_2 with 0.3M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	27
Fig. 7. TEM data of LiCoO_2 discharged with magnesium salts containing electrolyte	28
Fig. 8. XPS spectra of 4.4V charged LiCoO_2 and 2.0V discharged LiCoO_2 with magnesium salts containing electrolyte	31
Fig. 9. the cycle performance graph of LiCoO_2 with different electrolyte	33
Fig. 10. The TEM data of LiCoO_2 after precycling with 1.3M LiPF_6 and 0.03M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ in EC:EMC:DMC = 3:4:3 (v/v/v)	35
Fig. 11. XPS spectra of LiCoO_2 after precycling with lithium salt containing electrolyte and LiCoO_2 with lithium and magnesium salt containing electrolyte	37
Fig. 12. The graph of storage test for cobalt dissolution	41

List of Table

Table 1. the data of cobalt dissolution depend on storage period and precycle condition.....	40
--	----

목 차

초 록.....	i
List of Figures.....	ii
List of table.....	iii
제 1 장 서 론	1
제 2 장 문헌 연구	5
2. 1. 리튬 이온 전지	5
2. 1. 1. 리튬 이온 전지 시스템.....	5
2. 1. 2. 양극재로써 LiCoO ₂	6
2. 1. 3. 고전압 및 고온에서의 LiCoO ₂ 의 문제점.....	6
2. 2 활물질의 코팅.....	12
2. 2. 1. 활물질 코팅의 장점.....	12
2. 2. 2. 활물질 코팅 방법	12
2. 2. 2. 1. 습식화학 합성.....	12
2. 2. 2. 2. 화학적 고분자 중합.....	13
2. 2. 2. 3. 증착 방식	14
제 3 장 실험 방법	17
3. 1. 물질 합성 및 선정	17
3. 1. 1. 물질 합성.....	17
3. 1. 2. 물질 분석.....	17
3. 1. 3. 시약 선정.....	17
3. 2. 표면의 마그네슘 축적 여부 확인.....	18
3. 2. 1. 셀 구성 및 전기화학 테스트	18
3. 2. 2. 마그네슘의 축적 여부 확인	18

3. 3. 마그네슘 염을 이용한 실시간 코팅.....	20
3. 3. 1. 전해질 제조.....	20
3. 3. 2. 전기화학적 셀 구성 및 실험조건.....	20
3. 3. 3. 마그네슘 코팅 분석.....	21
3. 3. 4. 저장 실험.....	21
제 4 장 결과 및 고찰	22
4. 1. Mg의 코팅여부 확인	22
4. 1. 1. LiCoO ₂ 의 합성확인.....	22
4. 1. 2. Mg의 삽입 및 축적 여부 확인	25
4. 1. 3. 표면의 Mg 분석	30
4. 2. 실시간 Mg 코팅	33
4. 2. 1. 전기화학적 성능 측정 실험	33
4. 2. 2. 표면의 Mg 분석	35
4. 2. 3. MgF ₂ 의 형성 매커니즘	39
4. 2. 4. 저장실험	40
제 5 장 결론	43
참고문헌.....	45
Abstract	50

제 1 장 서 론

리튬 이온 전지는 1991년 Sony에 의해 상용화 된 이후, 지금까지도 널리 이용되는 전지 시스템이다. 기존의 리튬 이온 전지의 경우 소형기기 및 휴대폰에 사용되었으나 점차 늘어나는 시장의 요구에 따라 전기자동차 및 전력 저장 장치(Energy storage system) 등 중대형 전지에 사용되면서 기존의 리튬 이온 전지가 가지는 에너지 밀도보다 더 높은 에너지 밀도가 필요로 하게 되었다.¹

이런 리튬 이온 전지 시스템의 경우 4개의 구성성분인 양극활물질, 음극활물질, 전해질, 분리막으로 이루어져 있는데, 전하운반자인 리튬이온이 양극활물질과 음극활물질을 충방전동안 삽입 및 탈리하는 과정에서 발생하는 에너지를 사용하는 것으로 더 높은 에너지 밀도의 전지를 만들려면 양극과 음극의 활물질의 개발 및 개선이 이루어져야 한다.

하지만 음극활물질의 경우 상용화된 graphite가 양극물질보다 높은 약 372mAh/g의 용량을 가질 뿐만 아니라, 리튬금속이나 실리콘 또는 다른 합금 기반의 고용량 및 고 에너지밀도의 음극활물질 등이 많이 개발되고 있는 추세이다. 반면에 양극활물질의 경우 대부분 용량 및 에너지밀도가 음극활물질보다 훨씬 낮기 때문에, 전지의 전기화학적 성능 향상을 위해서는 양극활물질의 개선 및 개발이 필요하다.

양극활물질의 경우 초기에 상용화된 물질인 LiCoO_2 가 널리 사용되고 있다. LiCoO_2 의 경우 R-3m의 층상구조(layered structure)를 가지는 물질로, 층상구조 물질의 경우 2D 방향으로 리튬의 이동이 용이하다는 장점을 가지고 있다. LiCoO_2 의 경우 리튬을 0.5개 사용할 때 약 140mAh/g의 용량을 가역적으로 발현하며, 이때 리튬이 빠지며 증가하는 전압의 경우 약 4.2V까지 충전 전압이 올라간다.²

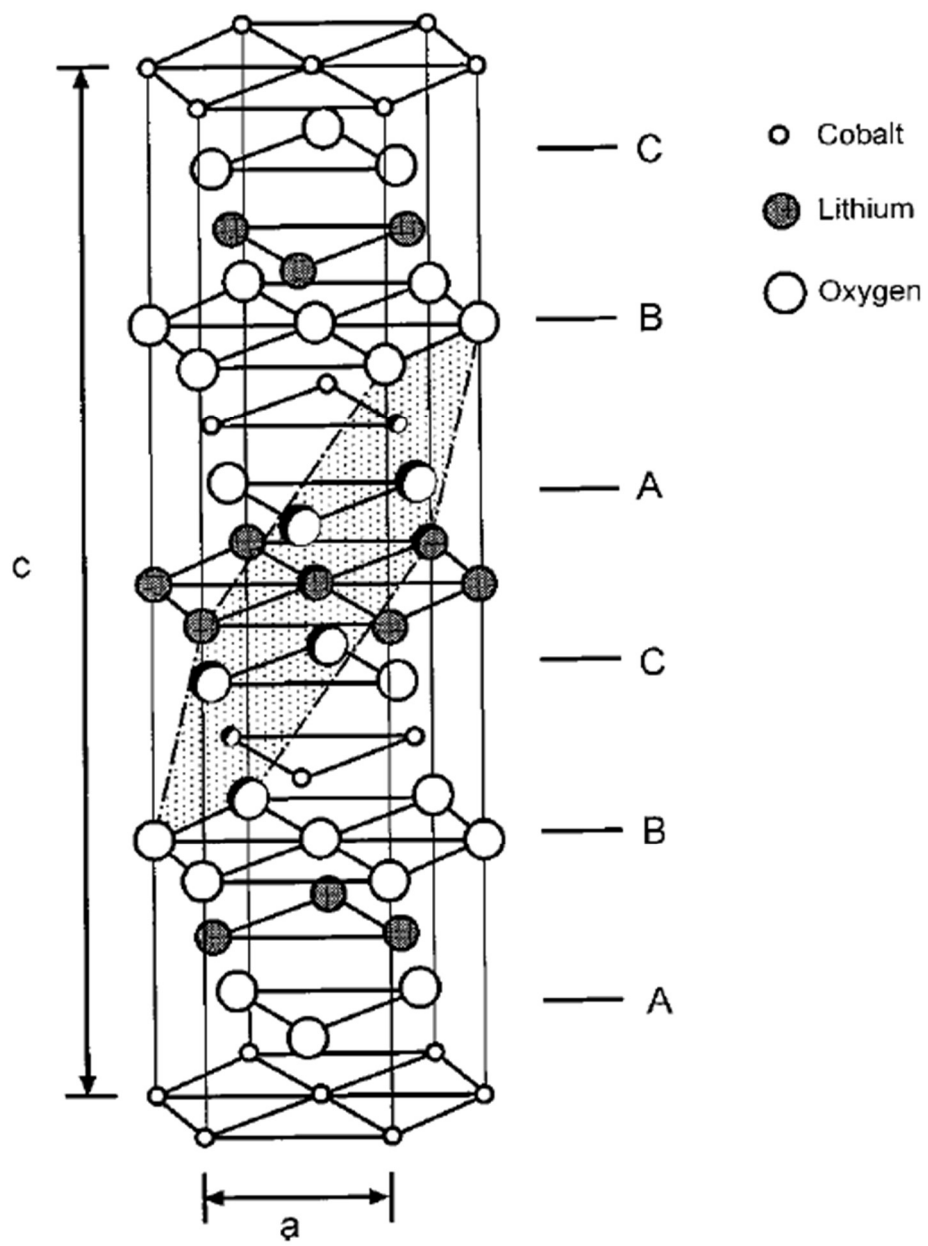


Fig. 1. The crystal structure of LiCoO_2 .³

하지만 중대형전지에서 요구하는 더 높은 용량 및 더 높은 에너지밀도를 사용하기 위해서는 기존에 쓰는 리튬 양보다 훨씬 많은 양을 사용하여야 하며, 이는 충전에서 더 고전압까지 충전을 해야한다는 의미와 일맥상통한다.

그러나 LiCoO_2 를 고전압까지 충전하여 사용할 시 수명 특성이 좋지 않아 가역 용량이 급격하게 감소되는데, 이런 이유로는 고전압에서의 구조 붕괴, 전이 금속인 코발트의 용출로 인한 비가역용량의 증가, 고온 및 고전압에서 일어나는 전해질 부산물과의 부반응 등이 있다. 이 중 코발트의 용출과 고전압에서 일어나는 부반응을 억제하기 위해 이때까지 많은 논문들이 활물질에 코팅을 하는 것을 보고해왔다.

활물질을 코팅 하였을 경우 앞서 언급한 단점인 전이금속의 용출을 억제하고, 활물질과 전해질의 직접적인 접촉을 차단하여 부반응을 억제한다는 장점을 가지고 있다. 하지만 이런 코팅의 경우 기존의 상용화된 활물질 합성방법인 고상법(Solid state synthesis)이 아닌 졸-겔(Sol-gel)이나 수열합성법(Hydrothermal synthesis)을 이용하기 때문에 대량합성에 용이하지 않거나 혹은 증착 방식의 코팅의 경우에는 추가 되는 공정들의 비용이 매우 비싸기 때문에 비용적인 면에서 단점을 가진다.⁴⁻⁵

본 연구에서는 기존의 코팅의 단점을 극복하기 위한 방안으로 전지가 충방전 되는 동안 실시간 전기화학적으로 코팅이 되는 방법을 고안하였다. 전기화학적 코팅을 하기 위해 무기화합물을 염으로써 소량 전해질에 추가하는 방법을 생각하였고, 무기화합물중에서 마그네슘을 선정하였다. 마그네슘 기반의 화합물의 경우 이미 코팅 물질로 많은 보고가 되어있고, 마그네슘 염의 경우 마그네슘 전지의 발전으로 인해 전해질에 용해되는 염이 이미 많이 개발되어있기 때문에 염을 구하기가 쉽기 때문이다. 따라서 소량의 마그네슘 염을 기존의 리튬 이온 전지의

전해질에 추가로 녹여서 마그네슘 코팅을 시도하여, 코발트의 용출 억제를 막아 전기화학적 성능을 개선하는 실험을 진행하였다.

제 2 장 문헌 연구

2. 1. 리튬 이온 전지

2. 1. 1. 리튬 이온 전지 시스템

리튬은 분자량이 가장 작은 금속 물질이며 동시에, 환원 전위가 약 -3.045 V (vs. SHE)라는 매우 낮은 값을 가지는 물질이라는 두 장점 덕분에 높은 에너지 밀도를 가지는 물질로 전지 시스템에서 주목을 받아왔고, 현재에 가장 널리 사용되는 전지 시스템의 하나로 많은 분야에서 이용되고 있다.¹

리튬 이온 전지 시스템의 경우 양극(Positive electrode)과 음극(Negative electrode)의 두 물질이 전하운반자(Charge carrier)로서의 리튬이온을 서로 받고 내어주는 시스템으로 구성되어있다. 이 과정은 충전과 방전 과정을 통해서 진행되며, 이 때 양극과 음극은 분리막(Separator)으로 직접적인 접촉이 차단된 상태로 전하운반자는 전해질(Electrolyte)을 통해서 이동한다. 이때 분리막은 전하운반자만 이동이 가능하며 전자는 투과하지 못하게 하며, 폴리에틸렌(polyethylene)과 같이 고분자로 이루어진 분리막이 많이 이용된다.⁶

가장 처음 사용된 리튬 전지 시스템의 경우 M. S. Whittingham에 의해 알려진 양극을 TiS_2 와 음극을 리튬 금속을 사용하는 시스템으로 1970년대에 발표되었으며, EXXON사에 의해 상용화된 이후 더 많은 리튬 이온 전지 시스템에 대한 연구 및 상용화에 박차가 가해졌다.⁷

이 후 1970년대에 들어서 graphite에 리튬이 가역적으로 삽입/탈리되는 현상이 보고되었고, LiCoO_2 의 양극재로서 활용방안이 보고되었다. 그 후 1991년 SONY사에 의해 LiCoO_2 를 양극으로 graphite를 음극으로 사용하는 이차전지가 처음 상용화 되었으며, 이는 지금까지도 널리 사용되고 있으며, 이후에 많은 양극재 물질과 음극재 물질이 여전히 개

발되고 있는 추세이다.^{2, 8-9}

2. 1. 2. 양극재로서 LiCoO₂

LiCoO₂는 1991년에 상용화된 이후 가장 널리 사용되었으며, 지금도 사용되고 있는 리튬 이온 전지의 양극 활물질이다. LiCoO₂는 층상구조(Layered structure)를 가지는 물질로, 이런 층상구조의 물질들의 경우 2D 방향으로 리튬이 이동하기 쉬운 통로가 존재하기 때문에, 전하운반자로서 리튬의 활용이 용이하다. 이런 층상형 LiCoO₂는 암염구조(Rock salt) 구조와 일치하는데, 암염구조의 [1 1 1]방향으로 Li-O-Co-O-Li 배열을 가진다. 이를 단위격자로 나타내면 CoO₂ 층(slab) 사이에 리튬이 들어가 있는 형태이다. 이 층 사이를 리튬이 이동하는데, LiCoO₂는 다음 반응과 같이 리튬이 가역적으로 삽입(insertion)/탈리(deinsertion)가 일어난다.¹⁰



이 가역적인 충방전 반응은 $x=0.5$ 까지 가능하며, 0.5개의 리튬이 빠지는 충전과정에서 LiCoO₂는 약 4.2 V 까지 전압이 올라간다. 약 4.2V 까지 충전하였을 때 사용 가능한 가역적 용량은 140mA h/g이다. 이는 리튬 하나를 온전히 빼냈을 때 이론용량인 274 mA h/g의 절반보다 조금 큰 수치이다. 더 높은 용량 및 에너지 밀도를 이용하기 위해서는 충전 시 전압을 기존의 사용전압인 4.2V보다 더 고전압으로 충전해야한다.

2. 1. 3. 고전압 및 고온에서의 LiCoO₂의 문제점

하지만 현재 사용되는 리튬 이온 전지 시스템의 경우 더 높은 용량을 사용하기 위해서는 더 높은 전압까지 충전을 하여 리튬을 0.5개보다 더

탈리(delithiation) 시켜야 하는데, 리튬이 0.5개 이상 탈리되면 LiCoO_2 의 구조가 육방결정(hexagonal)에서 단사정계(monoclin)으로 비가역적으로 변화하게 되며, 이런 비가역적인 변화는 LiCoO_2 의 용량 감소로 이어지게 된다.

LiCoO_2 의 구조의 경우 다른 층상구조의 산화물처럼 구조를 O3로 표현하기도 한다. O3는 리튬이 팔면체 자리(Octahedral site)에 존재하며, 한 격자구조(Unit cell)에 금속산화물 층이 3개가 들어간다는 의미이다. 하지만 4.2 V 이상으로 충전하였을 시, O3구조가 P3로 바뀌면서 같이 공존하게 되며, 이는 앞에서 언급하였듯이 비가역적인 구조이다. P3구조는 리튬이 prismatic site에 존재하는 구조이다.^{3, 11}

그리고 약 4.7V이상 충전하여서 리튬을 0.72개 이상 사용하였을 경우에는 Co의 산화과정으로 전하를 보상하는 것이 아니라 산소가 비가역적으로 빠져나와서 전하의 균형을 맞추는데, 이는 비가역적인 용량 감소로 이어지게 된다. 이 현상은 고온에서도 발생하는 것으로 보고되어 있는데, 약 50도 이상에서 산소의 방출이 가속화되는 것으로 알려져 있다.¹²⁻¹⁴

이런 구조 변화는 4.2V 이상의 전압으로 충전을 하였을 때, 전이금속인 코발트가 Co^{4+} 의 형태로 용출(dissolution)되는 단점과도 연결되어있다. 이는 리튬이 탈리되면서 발생하는 전하균형(charge balance)을 맞추기 위해 발생하는 코발트의 산화과정인데, 코발트의 경우 4가 이온이 3가 이온보다 불안정하기 때문에 용출 현상이 발생한다. G.G Amatucci에 따르면 충전 전압이 4.2 V를 넘어가면 코발트의 용출의 증가 폭이 증가하며, 전압이 증가할수록 용해되는 양은 점점 더 증가하게 된다. 그리고 코발트 이온의 용출이 일어날수록 단위 격자의 c축 방향의 길이(parameter)가 점점 감소되면서 구조가 변화되기 때문이다. 또한 이런 용출은 미세구조의 붕괴 및 활물질과 집전체 사이의 저항 증가 요인으로도 작용한다.¹⁵

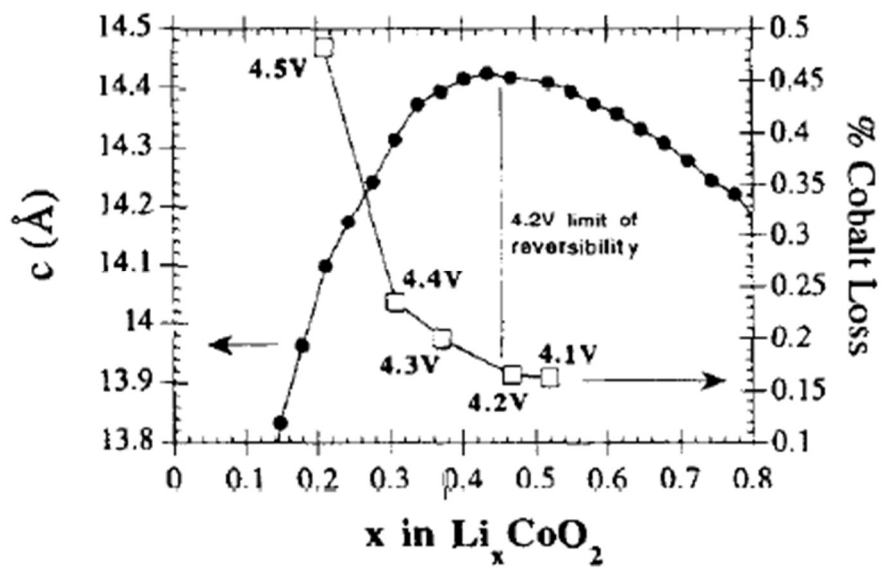
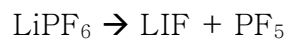


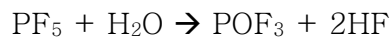
Fig. 2. The graph of relationship between cobalt dissolution, c parameter of lattice crystal and charged voltage

더불어 LiCoO₂뿐만 아니라 다른 양극물질들에서도 공통적으로 나타나는 고전압 혹은 고온에서의 전해질 및 염의 분해와 그로 인해 생기는 부반응(side reaction)은 널리 알려진 문제이다. 리튬이온전지에서 사용되는 일반적으로 탄산염(carbonate) 바탕의 유기계(Organic) 전해질을 사용하는데, 유기 전해질은 고전압이나 저전압에서 전기화학적으로 분해 반응이 일어난다. 이때 일어난 분해산물들이 음극이나 양극에 피막(SEI, Solid electrolyte interphase)로 작용하여 전극을 보호하기도 하지만 전기화학적으로 활성을 띤 전해질 성분이 활물질을 손상시키는 부반응 및 전해질의 고갈을 발생시키기도 한다.¹⁶

대표적으로 알려져 있는 것은 리튬 이온 전지에서 사용하는 리튬염인 LiPF₆와의 부반응이다. LiPF₆는 전지가 충방전되는 과정동안 LiPF₆는 다음과 같은 반응으로 분해된다.



이때 생성된 LiF는 SEI(Solid electrolyte interface)로 전극의 표면 피막 성분으로 작용하지만, PF₅의 경우 고온에서 전해질 내에 녹아있는 소량의 수분과 반응하여서 다음과 같이 HF를 생성하게 된다. 해당 반응은 Fig. 3에도 정리가 되어있다.



그리고 이렇게 생성된 HF의 경우 활물질의 표면과 반응을 할 뿐 아니라, Li₂MnO₄와 같이 Mn기반의 양극물질의 경우 Mn의 용출을 더 촉진시키는 부반응을 일으켜서 양극물질의 성능 퇴화의 원인으로 작용한다고

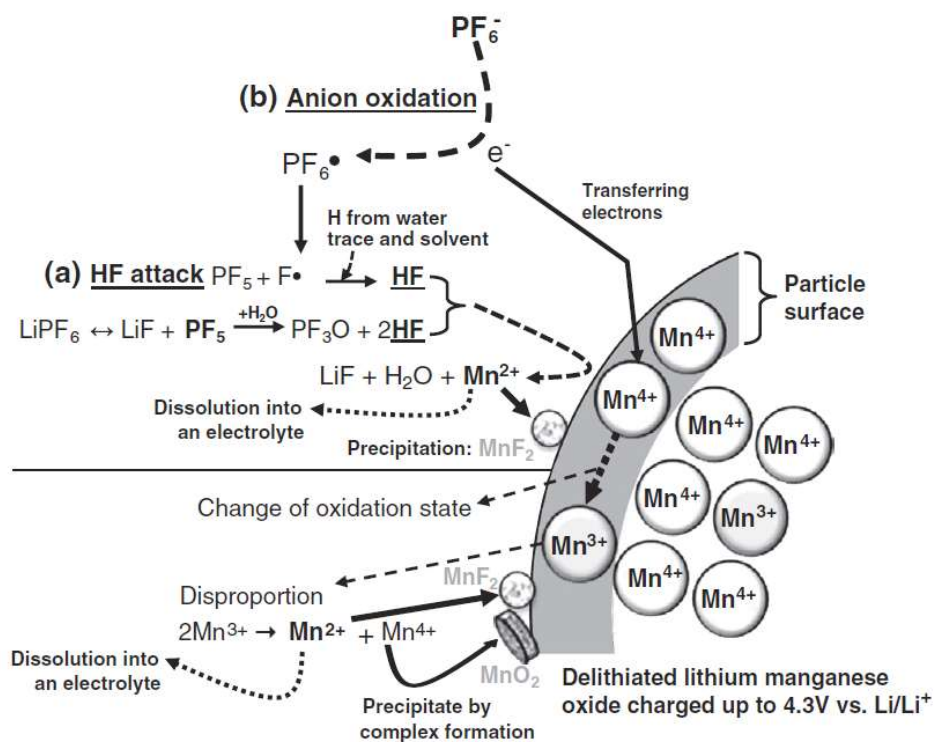


Fig. 3. Reaction mechanism of HF production and transition metal dissolution

알려져 있다.¹⁷⁻¹⁸

O3구조에서 P3구조로 바뀌는 비가역적인 변화가 고전압의 영향을 더 받는다면, Co의 용출 및 HF와 같은 부산물과의 부반응은 온도에 좀 더 영향을 강하게 받는다. 이런 반응들은 보통 동시에 일어나서 전지의 수명 퇴화 원인들로 작용한다.

2. 2. 활물질의 코팅

2. 2. 1. 활물질 코팅의 장점

다양한 활물질의 코팅이 현재까지 연구되어왔으며, 대표적으로는 탄소와 금속 기반의 물질인 금속 산화물(Metal oxide)¹⁹⁻²¹, 금속 플루오르화물(Metal fluoride)²²⁻²³, 금속 인산화물(Metal phosphate)²⁴ 등이 코팅물질로 연구되어 왔다. 이런 코팅물질의 경우 유기전해질과의 낮은 반응성을 바탕으로 활물질의 전기화학적 성질의 개선 및 열적 안정성 향상을 개선시키는 장점을 가지고 있으며, 일부 코팅 물질의 경우 전해질 내의 수분과 반응하는 HF를 없앨 수 있는 HF Scavenger로 작용한다고 보고되어 있다. 코팅으로 인한 활물질의 성능 개선은 일반적으로 다음과 같은 매커니즘들을 통해 설명된다.⁴

- 1) 활물질과 전해질과의 직접적인 접촉을 차단하여, 전해질 분해물 및 부산물과의 부반응(Side reaction)을 억제²¹
- 2) 표면의 안정화 및 전이금속의 용출을 억제하여 전지의 충방전 동안 구조의 안정성 향상
- 3) 활물질의 표면에서 전하 전달 저항(Charge transfer resistance)를 줄여서 전기화학적 성능 개선

2. 2. 2. 활물질 코팅 방법

2. 2. 2. 1 습식화학 합성

기존의 코팅 방법은 습식화학(wet chemistry) 즉 용액 기반의 합성 방법이었으며, 대표적으로는 졸-겔(Sol-gel) 합성법이 이에 속한다. 졸-겔 합성법이 가지는 장점으로는 물질의 입자가 균일(homogeneous)한 크기를 가지며, 고르게 섞여있기에 합성에 용이하다는 점이 있다.⁵

합성 방법은 전구체 염이 녹아있는 용액을 잘 섞어준 다음 겔화 (gelation) 및 수분을 증발 시킨 후에 이를 고온에서 하소시켜주는 방식이다.²⁵ 현재까지 LiCoO₂에 졸-겔 방법으로 MgO²⁶⁻²⁸, ZrO₂¹⁹, SnO₂²⁹, Al₂O₃^{20,30-31} 등의 금속 산화물들의 코팅 방법 및 코팅 시의 성능에 대한 논문들이 보고되어 있다.

그 외 방법으로는 수열 합성법 (hydrothermal synthesis) 및 Solvothermal 합성법이 존재한다. 두 방법 모두 전구체가 녹아있는 용액을 autoclave에 넣고, 고온 고압을 가해서 합성을 하는 방법이다. LiCoO₂에 수열합성법 및 Solvothermal 합성법으로 Li₂ZrO₃를 코팅한 논문이 보고 되어있다.³²

하지만 이런 졸-겔 및 용액 기반의 코팅의 경우 코팅된 물질이 균일하고 일정한 두께로 되는 것이 아니기 때문에 'rough coating' 혹은 'island type coating'이라고 표현하기도 하며⁴, 고상법으로 합성하는 것보다 더 많은 합성과정이 추가됨에도 수득율 및 재현성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다.³³

2. 2. 2. 2. 화학적 고분자 중합

많은 코팅물질들이 무기화합물 기반인 반면에, 화학적으로 합성한 고분자를 코팅하는 방법은 오직 유기물에만 해당하고 전도성 고분자들이 주를 이루며, 무기화합물에 비해 좀 더 적은 보고가 이루어져있다. 이런 전도성 고분자들은 기본적으로 양극 물질로 쓰기에는 용량이 적어서 사용되지는 않았지만, 전도성을 띄기에 코팅물질로서는 매력적으로 사용될 수 있었다. 기존의 보고가 되어있는 물질로는 Polypyrrole³⁴, Polyaniline³⁵⁻³⁶, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)³⁷ 등이 있다.

고분자 중합 코팅의 경우 두 가지 방법이 있는데, 활물질의 전구체를 고분자 matrix에 화학적으로 접착 시킨뒤 고분자 중합을 시키는 *in situ*

방식과 고분자가 녹아있는 용액에 활물질의 전구체를 분산(dispersion) 시킨 후에 합성을 시도하는 *ex situ* 방식이 있다.

두 가지 방법 모두 각각의 장, 단점을 가지는데 기본적으로 *ex situ* 코팅 방식은 용액 기반의 졸-겔 코팅 방식과 유사하기 때문에, 졸-겔 코팅 방식이 가지는 단점인 코팅이 rough한 형식으로 된다는 문제점을 가지고 있다. 반면 *in situ* 코팅 방식은 *ex situ*에 비해 고분자 코팅이 uniform하게 형성이 되지만, 고분자의 단량체(monomer)가 반응을 하지 않고 남아서 셀의 성능 퇴화에 기여할 수 있고, 또한 이런 반응하지 않고 남아있는 단량체들의 문제로 인해 재현성이 나쁘다는 단점을 가지고 있다. 또한 앞에서 언급하였듯이 두 경우 모두 무기화합물에 비해 코팅을 시도할 수 있는 물질의 제한이 심하다는 단점 또한 두 방법 모두 공통적으로 가지고 있다.^{5, 38}

2. 2. 2. 3. 증착 방식

증착(deposition) 방식은 앞선 두 방법에 비해 코팅을 균일하게 할 수 있고, 코팅 두께를 조절해서 최적의 두께를 시도할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 아주 얇고 균일한 박막(thin film)형식의 코팅이 형성되기 때문에, ‘ultra-thin coating’이라고 표현하기도 한다. 대표적으로 보고된 방법으로는 스퍼터링(sputtering), 화학적 기상증착법(Chemical vapor deposition), Atomic layer deposition(ALD), Pulsed Laser deposition (PLD) 등의 방법이 있다.

스퍼터링의 경우 가속화된 이온이 물질의 표면에 충돌하여 표면의 원자들이 충돌한 이온의 에너지로 인해 표면에서 기질(Substrate)로 증착하는 방식으로 얇은 박막을 만든다. 이온을 가속화시키는데 필요한 에너지를 가하는 방식에 따라서 RF magnetron, 전자파(microwave), 직류 전류(Direct current, DC) 스퍼터링으로 나눌수 있으며, RF magnetron

을 이용하여 LiCoO_2 에 CePO_4 를 코팅하여 전기화학적 성능을 향상시킨 결과가 보고 되어 있다.³⁹

CVD의 경우 증착시키려는 물질을 기체 상태의 전구체로 만들어서 원하는 기질(substrate) 위에서 고온의 반응을 시켜서 접착시키는 방식으로, 고순도의 박막을 원하는 결정상으로 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 기존의 코팅 물질로 많이 활용되었던 금속 산화물의 경우 이 방법으로 활물질에 코팅하기가 쉽지 않으며, CVD의 경우 다른 방식들에 비해 한번 증착을 진행했을 때, 물질이 증착되는 정도가 낮다는 단점을 가지고 있지만, 여전히 활물질에 얇은 코팅 막을 만드는 방법으로 연구되고 있다.⁴⁰⁻⁴¹

ALD 역시 기체 상태의 물질을 사용하기 때문에 CVD의 발전된 기술 중 하나로 알려져 있다. ALD는 두 가지 물질을 전구체로 사용하여 두 전구체가 기체 상태에서 화학적으로 반응을 하여 얇은 박막을 형성한다.⁴²⁻⁴³ ALD는 현재까지 상용화된 증착 기법 중에서 가장 많은 물질에 적용이 가능한 방법으로 알려져 있으며, LiCoO_2 에 Al_2O_3 와 TiO_2 를 코팅시킨 결과가 보고되어 있다.⁴⁴⁻⁴⁷

PLD는 레이저 기반의 증착 방식으로 증착시키고자 하는 물질에 레이저를 가하여 물질을 분리시켜 기질에 코팅시키는 방식이다. PLD의 경우 레이저의 에너지 및 레이저 발생 기반에 따라서 여러 방법이 적용이 가능하며, 대표적으로는 KrF나 ArF를 사용하는 엑시머 레이저(exmimer laser)와 루비나 ND-YAG를 사용하는 고체 기반 레이저(Solid state laser)로 나눌수 있다. PLD의 경우 전고체 리튬 전지(All solid state lithium ion battery)의 고체 전해질(Solid electrolyte)의 합성에 사용되어왔으며, 또한 LiCoO_2 에 MgO를 PLD로 코팅하여 성능을 개선시킨 결과가 보고되어 있다.⁴⁸⁻⁵⁰

하지만 이런 증착 방식의 경우, 추가 되는 공정이 용액 기반의 공정보

다 가격적인 면에서 비용이 더 들어간다는 단점을 가지고 있고, 코팅을 할 수 있는 물질이 방법에 따라 제한적일 수 있기에 아직 많은 공정한 개선이 필요하다.

제 3 장 실험 방법

3. 1. 물질 합성 및 선정

3. 1. 1. 물질 합성

양극물질로 사용된 LiCoO_2 는 고상법으로 합성되었다. LiCoO_2 분말을 (Powder) 합성하기 위해 Li_2CO_3 (99.4%)와 CoCO_3 (Alfa Aesar)를 0.535:1 (mol ratio)로 섞은 뒤, 900°C 에서 10시간동안 하소 (Calcination) 하였으며, 이때 승온 조건은 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 설정하였다.

3. 1. 2. 물질 분석

합성된 LiCoO_2 의 분말구조를 확인하기 위하여 먼저 X-ray Diffraction 분석을 하였다. 이 때 사용된 X-ray diffractometer는 Bruker사의 $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)를 타겟으로 사용하는 D2 phaser 모델을 사용하였으며, 2θ 는 $10\sim 80^\circ$ 의 범위로 측정을 하였다.

또한 LiCoO_2 입자의 표면 상태 및 입자모양을 확인하기 위하여 jeol사의 전계 방사형 주사 현미경 (Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM_6701F)을 이용하여 확인하였다.

3. 1. 3. 시약 선정

실시간 전기화학적 코팅에 사용될 무기물 성분이 포함된 염의 무기물 부분은 토양에 많은 성분이 포함되어있어 가격이 저렴하며, 다양한 화합물의 형태로 코팅에 사용되었던 Mg 성분의 염을 골랐다. 음이온 부분의 경우 리튬 이온 전지에서 염으로 사용되는 과염소산염을 선택하여서, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 를 최종 염으로 선택하였다.

3. 2. 표면의 마그네슘 축적 여부 확인

3. 2. 1. 셀 구성 및 전기화학 테스트

먼저 LiCoO_2 에 Mg이 삽입되는지 아니면 삽입이 되지 않아 표면에 축적되는지를 먼저 확인하기 위해 셀을 구성하였다. LiCoO_2 전극은 활물질(active material)과 PVdF(Polyvinylidene fluoride) 바인더(Binder) 그리고 도전재로 사용한 Super P를 8:1:1(wt%)로 섞어서 사용하였다. 리튬 금속(Metal)을 대극 및 기준 전극으로 사용하고 전해질을 1.3M LiPF_6 가 녹아있는 EC(Ethyl Carbonate):EMC(Ethyl methyl carbonate):DMC(Dimethyl Carbonate)를 3:4:3(v/v/v)로 섞은 용액을 사용하여 2032 type의 코인셀을 만들어서 4.4V까지 충전을 하여 리튬이 부분 탈리(delithated)되어 빈 공간이 존재하는 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 를 만들었다.

그 후에 셀을 분해한 후 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 전극을 꺼낸 뒤 깨끗한 DMC 용액에 씻어서 말린 후에, 대극 및 기준전극으로 활성탄(Activated carbon)을 사용하여, 0.3M의 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 가 녹아있는 EC:EMC:DMC를 3:4:3(v/v/v) 전해질을 사용하여 셀을 재조립한다. 이때 활성탄 전극 역시 활물질과 바인더 그리고 도전재의 비율이 8:1:1(wt%)였으며, 이때 바인더의 경우 PTFE(Polytetrafluoroethylene)을 사용하였다. 재조립 후에는 셀을 활성탄 대비 약 -1.3 V (리튬 대비 약 2 V) 정도까지 방전하였다.

3. 2. 2. 마그네슘의 축적 여부 확인

방전을 한 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 에 만약에 마그네슘이 표면에 축적이 되어 코팅된 것처럼 되려면, 마그네슘이 구조 안으로 삽입이 되었는지의 여부를 확인해야 한다. 방전한 셀을 분해하여 전극을 꺼낸뒤 깨끗한 DMC용액

으로 씻은 후에 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 분석을 통해 마그네슘의 삽입에 의한 Co의 산화수 변화 여부를 확인하였다. XANES는 포항가속기연구소의 6D 라인에서 촬영하였다.

그 후에 표면의 마그네슘의 축적을 구체적으로 확인하기 위하여, HR-TEM(High resolution - Transmission electron microscopy, JEM-2100F, JEOL)와 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, K-alpha, Thermo) 분석을 하였다. TEM 분석을 하기전에 LiCoO₂의 입자는 Ion slicer(EM-09100 IS, JEOL)를 이용하여 입자를 잘라내어 단면을 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 시행하여 마그네슘 원소의 존재유무를 확인하였다. 또한 XPS분석을 통해 표면에 있는 마그네슘이 어떤 형태로 존재하는지를 확인하였다. XPS분석은 Ar etching을 통해 파괴 표면 분석(destructive depth profiling)을 시행하였으며, etching 시간은 50초로 진행하였다.

3. 3. 마그네슘 염을 이용한 실시간 코팅

3. 3. 1. 전해질 제조

전해질은 앞에서 사용된 것과 같이 기존에 고전압용 전해질로 사용되던 LiPF_6 가 1.3M이 EC:EMC:DMC를 3:4:3(v/v/v) 용매에 녹아있는 전해질에 추가적으로 코팅에 사용될 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 염을 녹여서 실험을 진행하였다. 이때 사용한 마그네슘 염의 농도는 0.01M, 0.03M, 0.05M로 각각 다르게 넣어서 3종류의 전해질을 만들었다.

3. 3. 2. 전기화학 적 셀 구성 및 실험조건

양극활물질인 LiCoO_2 를 앞에서 언급된 전해질 및 리튬 금속을 대극으로 사용하여 2032 타입의 코인셀을 조립하여서 실험을 진행하였다. LiCoO_2 는 앞에서 언급한 것처럼 활물질과 바인더, 도전재를 8:1:1(wt%)로 섞어서 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 녹인 뒤, 알루미늄 집전체(Current collector)에 캐스팅하여 사용하였다. 셀 조립에 사용된 전극에서 LiCoO_2 의 순수 전극 무게는 약 6.4mg에 맞추어서 사용하였다.

만들어진 코인셀은 3V에서 4.4V의 전압영역대에서 충방전을 진행하였으며, 실시간 코팅이 진행되기 위한 precycling을 15mA/g의 전류밀도(약 0.1C-rate)으로 5회 진행한 후에 추가적인 실험을 진행하였다. precycling후에 기존의 cycle 수명 및 율속 특성(Rate performance) 테스트를 진행하였다. cycle 수명 특성의 경우 30°C, 45°C, 60°C 3온도에서 15 mA/g(약 1C-rate)의 전류밀도로 100회 충방전을 진행하였다. 율속 특성 시험의 경우 precycling후에 0.2C, 0.5C, 1C, 3C, 5C, 7C, 10C, 20C, 0.1C의 전류밀도 순서로 3회씩 충방전을 진행하였다.

3. 3. 3. 마그네슘 코팅 분석

실시간으로 코팅된 마그네슘을 분석하기 위해, 앞에서 이용된 TEM과 XPS분석이 동일하게 적용되었다. 0.03M의 $Mg(ClO_4)_2$ 가 용해 되어있는 전해질로 만든 코인셀을 precycling을 한 후, 셀을 분해해서 $LiCoO_2$ 전극을 회수하여 깨끗한 DMC 용액으로 Ar분위기 글러브박스에서 씻은 뒤 이를 분석하였다. XPS분석의 경우 Ar etching을 이용하여 0, 50, 100, 150초로 진행하였다.

3. 3. 4. 저장 실험

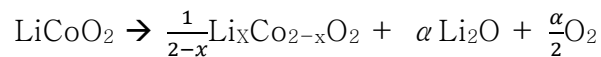
실시간 코팅된 마그네슘 화합물에 의해 개선된 성능의 $LiCoO_2$ 분석을 진행하였다. 먼저 저장 실험(Storage test)을 통해 고전압에서 일어나는 코발트의 용해 정도를 측정하였다. 0.01M, 0.03M의 마그네슘 염이 들어간 전해질로 precycling을 진행한 $LiCoO_2$ 전극을 마그네슘 염이 들어가지 않은 전해질로 precycling한 $LiCoO_2$ 전극과 같이 분석하였으며, precycling후 1.5 mA/g의 전류밀도로 4.55V로 충전한 뒤 전극을 회수하여 45°C에서 7일, 60°C에서 7일을 보관한 후에 남은 전해질을 ICP-MS(Inductively coupled plasma - mass spectroscopy, 7900, Agilent) 분석을 진행하였다. 그리고 추가적으로 0.01M precycle을 돌린 전극과 리튬 염만 존재하는 전해질로 precycle을 돌린 전극을 85°C에서 15일간 보관한 후 ICP-MS 분석을 진행하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

4. 1. Mg의 코팅 여부 확인

4. 1. 1. LiCoO₂의 합성 및 확인

양극활물질로 사용한 LiCoO₂는 고상법(Solid state synthesis)로 합성되었다. 전구체로 사용한 물질은 Li₂CO₃와 CoCO₃를 사용하였으며, 두 물질을 acetone을 용매로 하여 wet milling방식으로 볼밀을 하여서 고르게 섞었다. 이후 precursor를 900℃에서 10시간동안 하소하여 합성하였으며, 승온조건은 10℃/min으로 설정하였다. 합성온도가 400℃정도 일 경우 LiCo₂O₄의 층상구조가 아닌 spinel 구조의 물질이 합성되며, 900℃를 넘어가게 되면 다음과 같은 분해 반응이 일어나기 때문에, 이를 고려하여서 합성 온도를 결정하였다.⁵¹



합성된 물질을 확인하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray powder diffraction, XRD)과 전계 방사형 주사 현미경(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용한 분석을 진행하였다. XRD 데이터에서 나온 peak들의 위치와 레퍼런스 데이터의 peak 위치가 일치하였고, 18.9° 에서 나오는 (0 0 3) peak과 45.2° 에서 나오는 (1 0 4) peak의 상대적인 peak intensity가 약 2:1로 비슷하게 나온 것으로 보아 LiCoO₂가 잘 합성되었음을 알 수 있다. 추가적으로 SEM 이미지를 통해 합성된 LiCoO₂ 입자의 모형을 확인하였다.

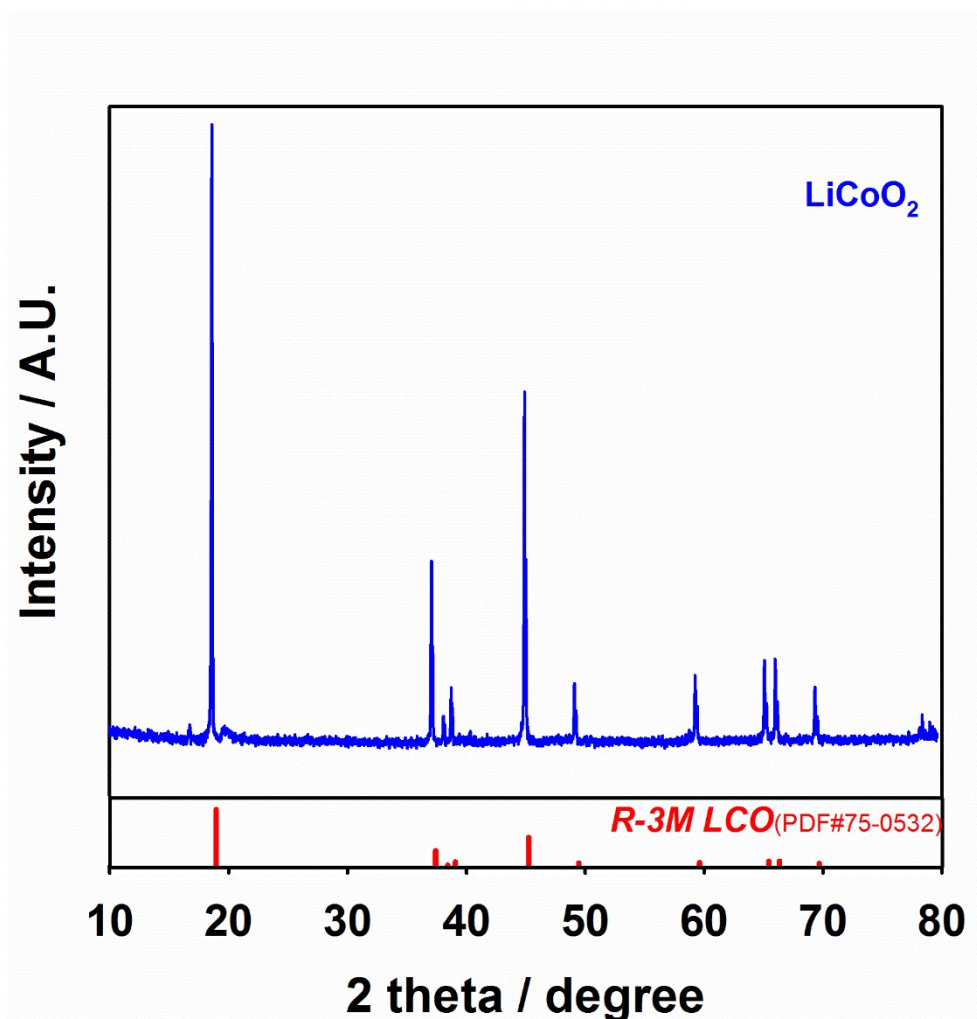


Fig. 4. X-ray diffraction (XRD) pattern of synthesized LiCoO_2

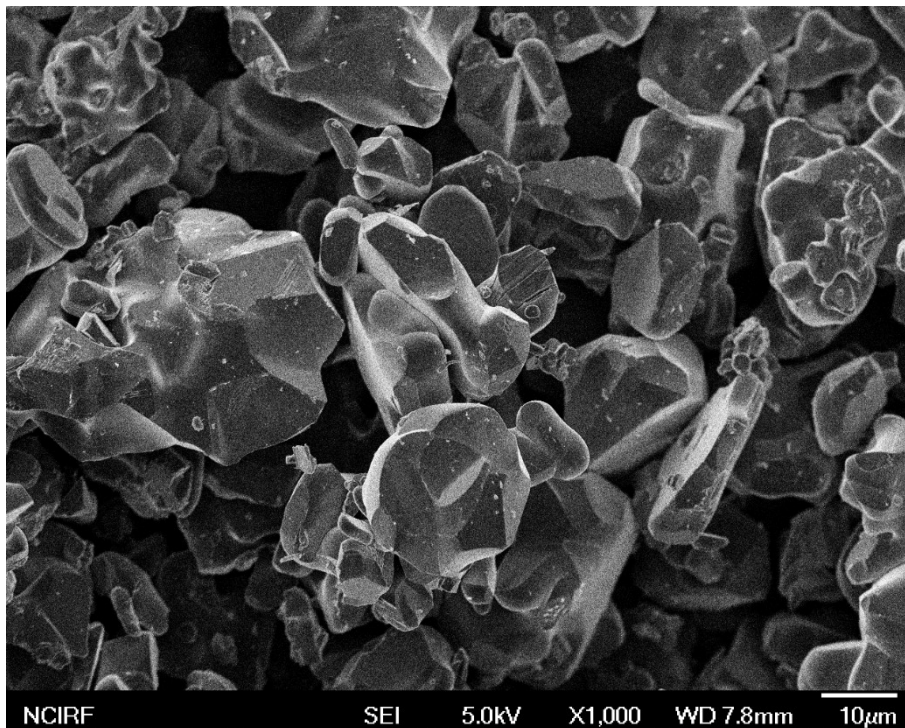


Fig. 5. Field emission – Scanning Electron Microscopy (FE–SEM) image of synthesized LiCoO_2

4. 1. 2. Mg의 삽입 및 축적 여부 확인

LiCoO₂에 마그네슘이 실시간 코팅이 되는지 확인을 하기 위해, 먼저 마그네슘이 LiCoO₂의 격자구조 내부로 삽입(insertion)이 되는지 혹은 삽입되지 않고 표면에 쌓이게 되는지를 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 마그네슘 이온의 경우 팔면체 구조 내에서 이온 반지름이 0.72Å으로 리튬 이온의 팔면체 구조 내의 이온 반지름인 0.76Å과 비슷한 값을 가지지만, +1의 전하량을 가지는 리튬보다 마그네슘은 전하량이 +2로 더 큰 양의 값을 가지기 때문에 격자의 산소와의 더 강한 인력을 가지므로 구조내부로의 삽입 거동이 리튬과 다르게 나타나기 때문이다.

먼저 LiCoO₂를 리튬 메탈을 대극 및 기준전극으로 이용하는 반쪽 전지로 만들어서 4.4V까지 충전을 하여서 격자구조내의 리튬 일부를 탈리시켜서, 마그네슘이 들어갈 수 있는 리튬 자리(Li site)의 빈공간을 만들었다. 4.2 V까지 충전을 하였을 때 약 0.5개의 리튬이 빠지기 때문에 좀 더 마그네슘이 삽입이 잘 될 수 있는 환경을 만들기 위해 4.4 V 까지 충전을 하였다. 이후 셀을 분해해서 Li_{1-x}CoO₂ 전극을 회수하여, 마그네슘 염만이 있는 전해질을 이용하여 활성탄을 대극 및 기준전극으로 사용하는 반쪽 전지를 만들어서 방전 실험을 진행하였다.

전해질은 기존에 사용했던 용매에 리튬 염 대신 0.3M의 Mg(ClO₄)₂를 녹여서 만들었으며, 활성탄을 전극으로 사용하여 재조립한 셀 내부에 방전과정동안에 Li_{1-x}CoO₂내부로 들어갈 수 있는 리튬이 존재하지 않도록 셀을 구성하였다. 활성탄의 전압은 리튬 대비 약 3.3 V의 전압을 가지기에, 활성탄을 기준으로 -1.3 V(리튬 대비 2 V)까지 방전 실험을 하였다. 일반적인 LiCoO₂의 충방전 전압 구간이 약 3V에서 4.2V까지이기에 방전을 3V까지 할 수도 있지만, 좀 더 아래 전압까지 방전시켜서 마그네슘의 삽입 여부를 강하게 확인하기 위해 2V까지 방전을 진행하였다.

그리고 마그네슘의 삽입 여부를 확인하기 위해 XANES(X-ray

Absorption Near Edge Structure) 분석을 진행하였다. Mg이 구조내부로 삽입되었을 시에는 리튬이 탈리과정에서 증가했던 Co의 산화수가 Mg에 의하여 다시 감소할 것이기 때문이다. XANES 분석결과는 Fig 6에 있다. Fig 6에서 볼 수 있듯이, 마그네슘 염이 녹아있는 전해질로 방전된 LiCoO_2 와 4.4V까지 충전만 한 LiCoO_2 의 경우 XANES의 pre-edge 및 main peak이 완전히 겹치는 양상을 확인할 수 있다. 또한 이는 회색선으로 나타낸 기준 물질인 4.4V까지 충전된 LiCoO_2 의 그래프와 일치한다. 따라서 코발트의 산화수는 방전실험을 하더라도 변화하지 않았다는 뜻이기에, Mg가 실제로 LiCoO_2 의 구조내부로 삽입이 되지 않았음을 알 수 있다.

마그네슘이 구조 내부로 삽입되지 않았음을 알았기에, 이번에는 마그네슘이 전하운반자로서 구조 내부가 아닌 LiCoO_2 의 표면에 코팅막처럼 존재하는지의 여부를 확인하기 위해 TEM(Transmission electron microscope) 분석을 진행하였다. XANES 분석에서 진행되었던 2V까지 마그네슘 염만 들어있는 전해질로 방전 실험을 한 후, 셀을 분해하여 전극을 회수하였다. TEM 분석을 하기 전에 전극을 먼저 Ion Slicer를 이용해 입자를 잘라내어 단면을 확인할 수 있게 했고, 이를 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 진행하여 표면에 존재하는 원소를 확인하였다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이, EDS mapping결과에서 LiCoO_2 의 표면에 존재하는 Mg을 확인할 수 있었다. EDS mapping 이미지는 입자에서 강하게 측정되는 코발트와 산소와 다르게 마그네슘은 소량이 나타났고, 이는 표면 입자를 따라서 나타나있다. 또한 Mg이 약 0.2 at%가 존재함을 알 수 있었다.

Mg이 구조 내부로 들어갔는지 좀 더 정확히 하기 위해 LiCoO_2 의 단면 쪽이 아닌 입자 내부 부분을 확대하여서 EDS Mapping을

시도하였다. 그 결과 Mg이 입자 내부부분에서는 확인되지 않는 것을 알 수 있었고, 이를 바탕으로 Mg이 LiCoO_2 의 구조 내부로 들어가지 않고, 표면에 존재함을 확인 할 수 있었다.

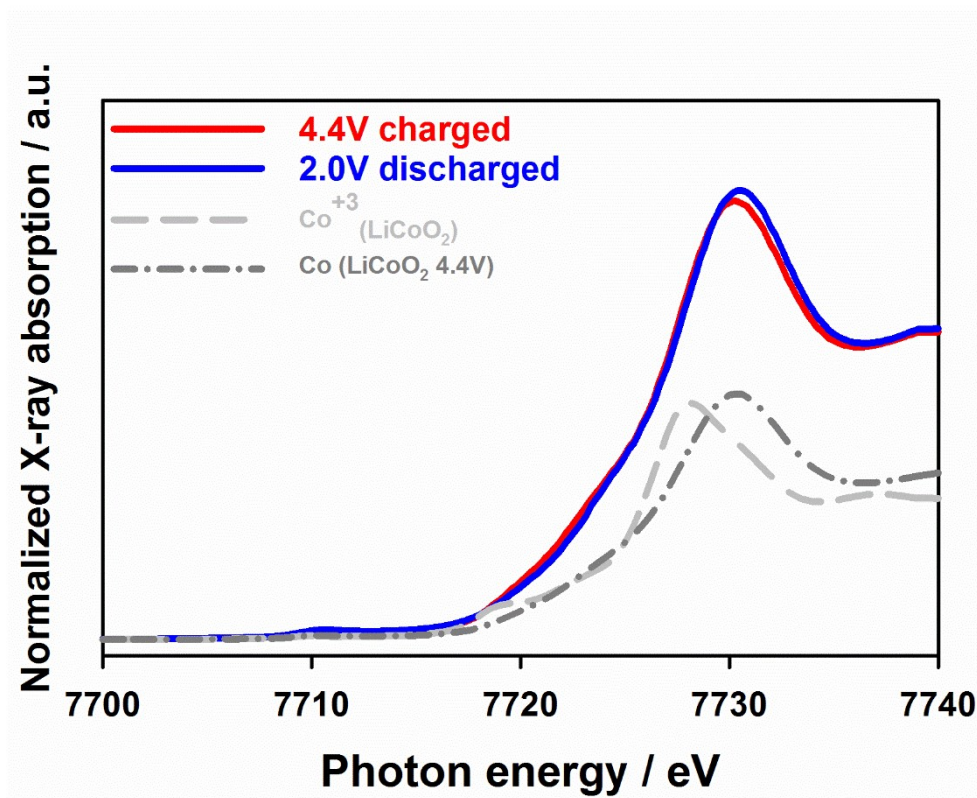


Fig. 6. The normalized XANES spectra of Co k edge of charged LiCoO₂ and discharged LiCoO₂ with 0.3M Mg(ClO₄)₂

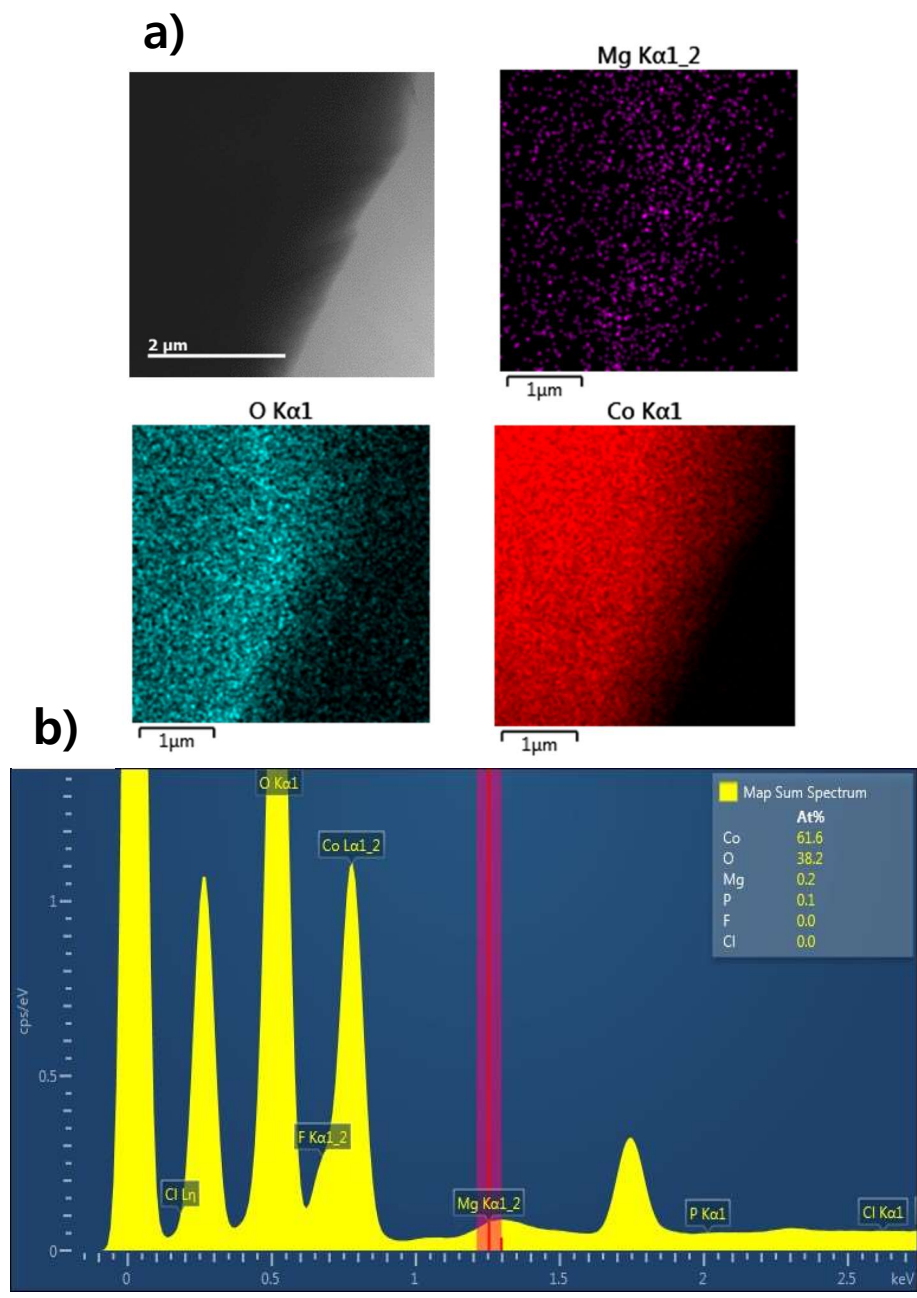


Fig. 7. Tem data of LiCoO_2 discharged with magnesium salts containing electrolyte a) EDS mapping of LiCoO_2 b) EDS spectra and atomic percentage

4. 1. 3. 표면의 Mg 분석

표면에 있는 Mg의 형태를 분석하기 위해 추가적으로 XPS 분석을 진행하였다. XPS는 4.4V까지 리튬 염이 녹아있는 전해질로 충전만 한 LiCoO₂ 전극과 마그네슘 염을 이용해 2V까지 방전한 LiCoO₂ 전극 2개를 분석하였고, 해당 분석결과는 Fig 8에 있다.

먼저 Mg 1s에 대한 XPS 분석 결과를 보면 충전된 LiCoO₂의 경우 전해질에 마그네슘 염이 없기 때문에 Mg에 해당하는 peak이 존재하지 않음을 알 수 있다. 반면 마그네슘 염을 이용하여 방전한 전극의 경우 Mg 1s에 해당하는 peak이 존재함을 알 수 있었고, peak fitting을 통해 약 1305.8eV의 에너지에서 Mg의 단일 peak이 나오는 것을 확인할 수 있었다. 앞선 연구에서 1305.6eV와 1306eV에서 Mg 1s에서 MgF₂의 peak이 나타난다는 보고가 있었고⁵², 해당 에너지의 오차범위에는 MgF₂에 해당하는 peak이 존재하였고, 이를 바탕으로 F 1s에서도 MgF₂에 해당하는 peak을 찾기 위해 F spectrum을 peak fitting 하였다.

F의 경우 충전만 진행된 샘플과, 방전까지 진행된 샘플 모두 2개의 peak이 fitting되었다. 먼저 두 샘플 모두 688.2eV에서 peak을 공통적으로 가졌다. 이 688.2eV peak의 경우 Beamson G.와 Brigs.D에 의하면 688.15eV는 바인더로 사용된 PVdF의 F 결합에 해당하는 에너지이고, 이는 오차범위에 해당하는 에너지이기 때문에 688.2eV에 해당하는 peak은 PVdF의 peak으로 확인할 수 있다.⁵³⁻⁵⁴

그리고 충전한 샘플의 경우 약 685.6eV에서, 방전한 샘플의 경우 약 686 eV에서 또 다른 peak이 나타나는데, 이는 기존에 알려진 LiF와 MgF₂의 peak의 오차범위에 해당하는 peak이다. Hamrin. K 에 따르면 LiF는 685.7eV에서 F 1s의 결합에너지가 나타나며⁵⁵, MgF₂ 역시 Nefedov, V.I 에 따르면 685.7 eV 에서 결합에너지를 가진다고 보고되어 있다.⁵⁶ 해당 F에 관한 peak은 소수점 첫째자리까지 보았을 때 매우

근접하게 peak이 나타나기 때문에, 두 물질에 대한 정확한 peak을 분리해서 볼 수가 없고, 그렇기에 방전된 전극의 경우 MgF_2 와 LiF가 공존할 것이라 예측할 수 있다.

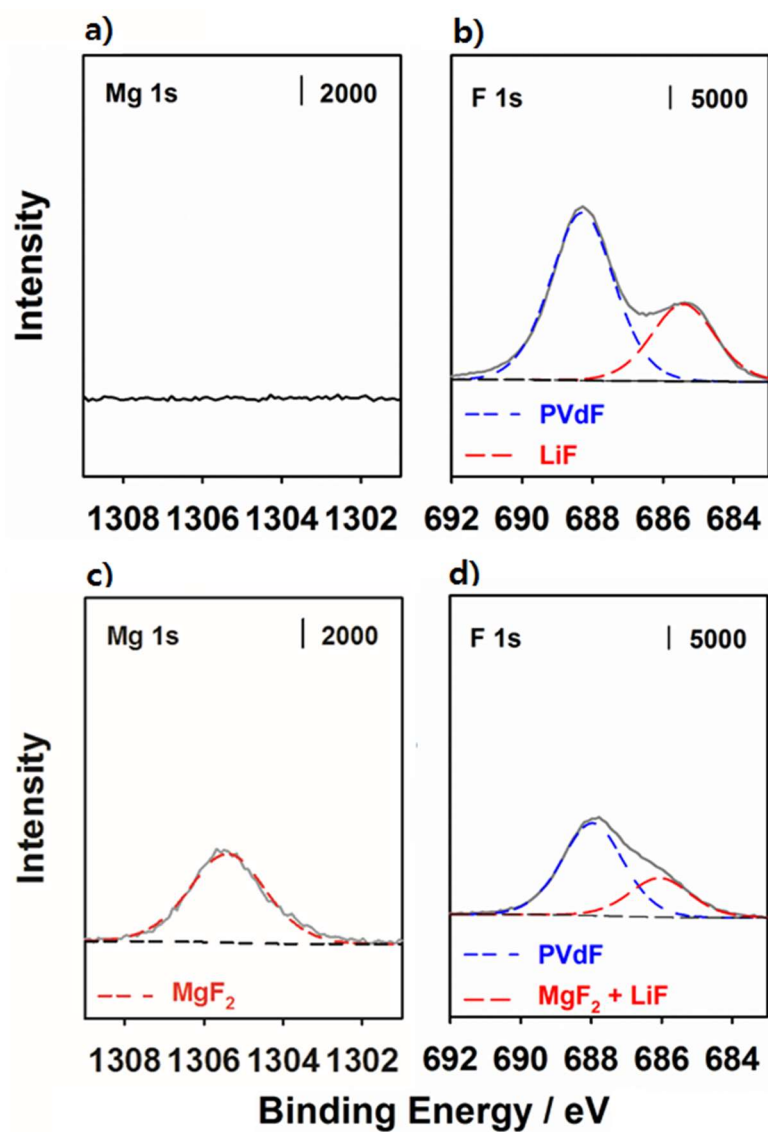


Fig. 8. XPS spectra of 4.4V charged LiCoO₂ and 2.0V discharged LiCoO₂ with magnesium salts containing electrolyte a) Mg 1s spectrum b) F 1s spectrum of charged LiCoO₂ c) Mg 1s spectrum d) F 1s spectrum of discharged LiCoO₂

4. 2. 실시간 Mg 코팅

4. 2. 1. 전기화학적 성능 측정 실험

앞선 실험들을 통해 마그네슘이 LiCoO_2 의 구조 내부로 들어가지 않고, 표면에 쌓여서 코팅막처럼 작용할 수 있다는 것을 확인하였다. 따라서 리튬 염과 마그네슘 염이 같이 들어있는 전해질을 통해 충방전 동안 실시간 코팅을 시도하였다. 마그네슘 염의 양은 전해질에 약 0.01M, 0.03M, 0.05M을 기존의 리튬염이 녹아있는 전해질에 녹여서 실험을 진행하였으며, 사이클 수명 특성은 각각 45°C, 60°C에서 진행하였고, 45°C의 경우 160번째 사이클까지, 60°C의 경우 50번째 사이클까지 실험을 진행하였다. 해당 사이클 수명 특성은 Fig.9에 있다.

두 온도 모두 마그네슘 염을 사용하였을 경우 LiCoO_2 의 전기화학적 수명특성이 더 개선되었다. 160번째 사이클까지 비교해보았을 때, 0.03M이 들어간 전해질을 이용한 전극의 수명 특성이 제일 좋았으며, 비슷한 그래프 개형을 보이긴 했지만 0.01M이 그 다음, 그리고 0.05M 순서로 성능이 개선되었다. 이때 리튬 염만 들어있는 전해질의 전극은 용량의 유지율이 약 72.4%이지만 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 가 0.01M이 들어간 전해질을 사용한 경우 용량 유지율이 약 86.7%로 상승하였다.

60°C의 경우 리튬 염만 들어있는 전해질의 전극은 수명특성이 좋지 않아 용량이 가파르게 감소하였다. 하지만 마그네슘 염이 들어가있는 전해질을 사용하였을 때, 양에 상관없이 모두 기존 전해질보다 수명특성이 상당히 개선되는 것을 알 수 있었다.

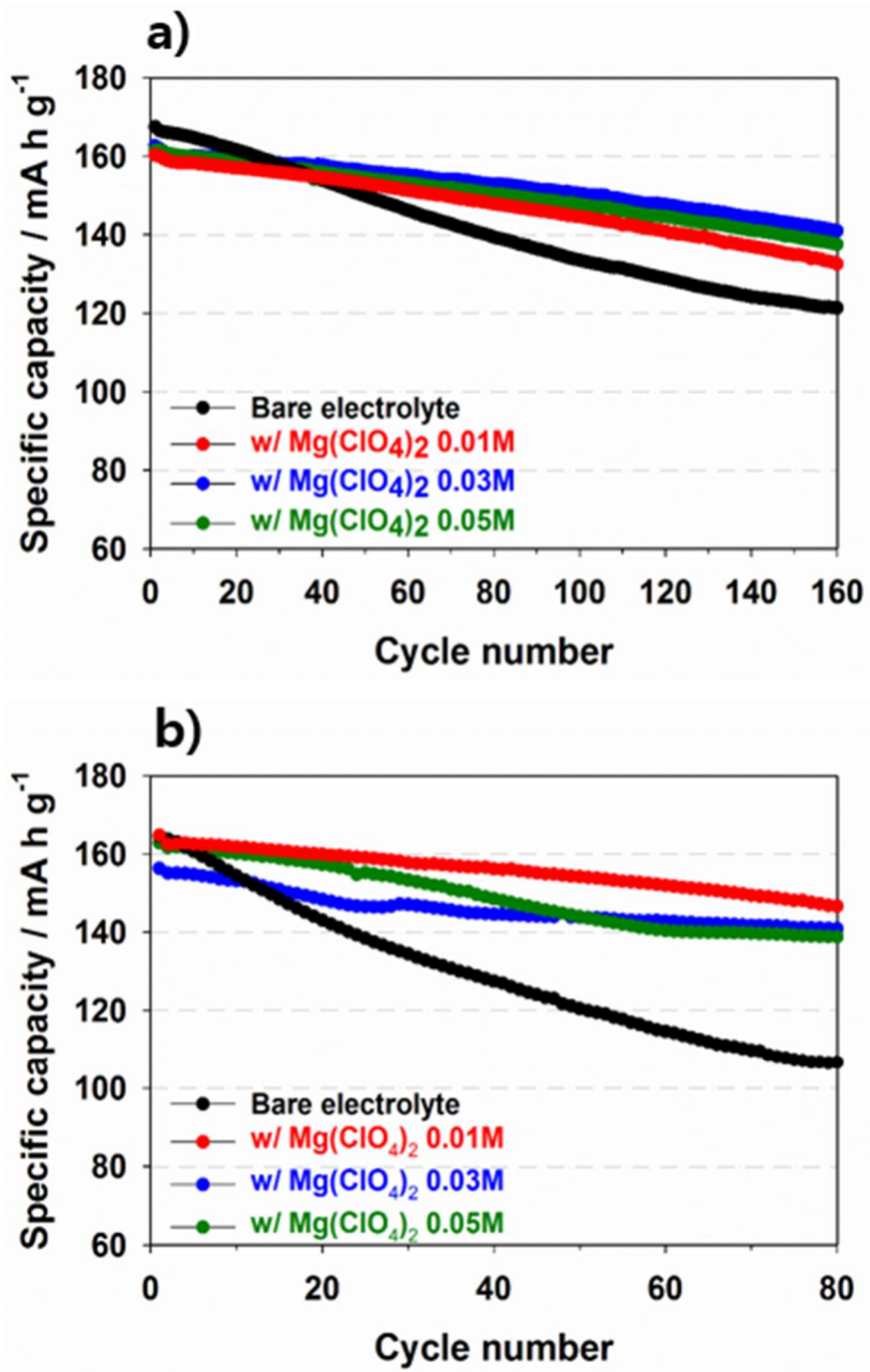


Fig. 9. Cycle performance graph of LiCoO₂ with different electrolyte
 a) 45°C b) 60°C

4. 2. 2. 표면의 Mg 분석

마그네슘 염을 추가로 넣은 전해질을 이용하여 precycle을 5회 진행하였을 때, 마그네슘이 양극활물질에 제대로 증착 되었는지를 확인하기 위해 앞선 실험에서처럼 TEM을 통한 입자 단면의 EDS mapping과 XPS분석을 진행하였다. TEM과 XPS분석 모두 0.03M의 $Mg(ClO_4)_2$ 가 추가로 들어간 전해질을 이용하여 분석을 진행하였다.

먼저 precycle을 5회한 $LiCoO_2$ 전극을 Ion slicer로 입자의 단면을 잘라내어 입자의 표면 부분을 EDS mapping을 시도하였으며, 이는 Fig. 10에 있다. Figure에서 볼 수 있듯이, 마그네슘이 표면부분에서 좀 더 확연히 들어나는 것을 확인할 수 있었고, 역시 Spectrum에서도 마그네슘이 소량 존재하는 것을 확인할 수 있었기에, 마그네슘이 표면에 코팅이 되었다는 것을 알 수 있었다.

그리고 같은 방법으로 진행된 샘플을 XPS 분석을 진행하였다. XPS 분석의 경우 리튬 염만이 들어있는 전해질로 precycle을 5회 돌린 전극과 $Mg(ClO_4)_2$ 가 0.03M 추가로 들어가있는 전해질로 같은 실험을 진행한 전극을 50초만 etching하여 비교분석 하였고, 이는 Fig 11에 정리되어있다.

마그네슘 염이 들어있는 전해질의 경우 Mg 1s의 약 1305.7eV에서 에너지 peak이 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 이는 앞에서 언급한 MgF_2 결합에 해당하는 에너지인 1305.8eV의 오차범위에 들어가는 값이기 때문에 MgF_2 가 형성되었음을 추정할 수 있다.

MgF_2 가 생성되었다면 앞선 마그네슘의 코팅 여부를 확인했던 실험과 마찬가지로 F 1s에서는 LiF와 MgF_2 에 해당하는 peak에서 분리되지 않는 하나의 peak이 나올 것이기에 F 1s에 대한 XPS 분석을 진행하였다. 약 688.1eV에서 나타나는 하나의 peak은 앞선 실험에서 나왔던 PVdF의 C-F결합에 해당하는 peak이고, 이는 $Mg(ClO_4)_2$ 의 존재유무와 관계

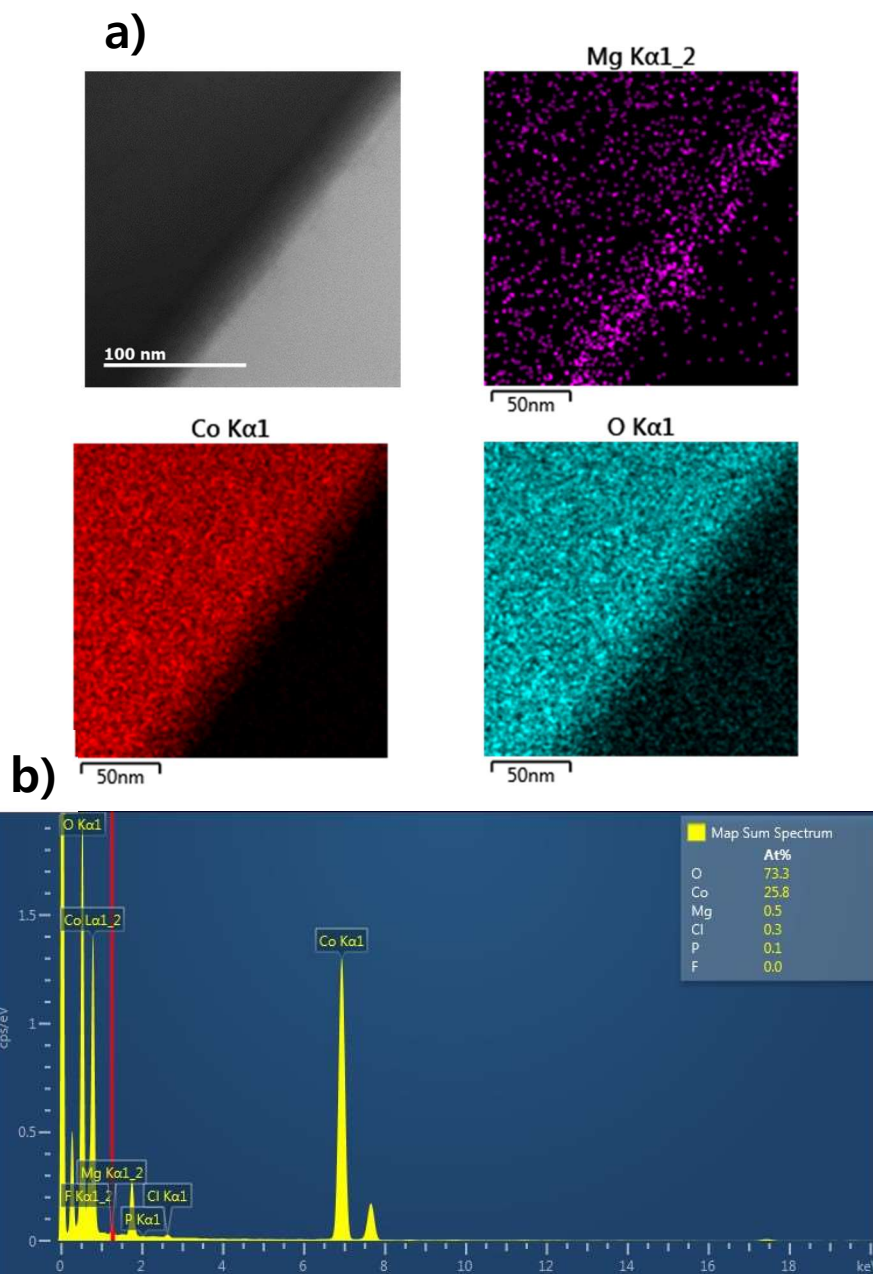


Fig. 10. The TEM data of LiCoO₂ after precycling with 1.3M LiPF₆ and 0.03M Mg(ClO₄)₂ in EC:EMC:DMC = 3:4:3(v/v/v) a) EDS mapping data of Mg, Co, O b)EDS spectra of LiCoO₂ and atomic percentage

없이 두 전극 모두에서 공통적으로 나타나는 peak이다.

한편 마그네슘 염이 없는 기본전해질의 전극에선 685.7eV에서, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 가 0.03M이 들어간 전해질에서는 685.8eV에서 peak이 나왔는데, 이는 앞선 마그네슘 코팅 여부 실험에서 나온 것처럼 MgF_2 와 LiF가 함께 나타나는데다, 두 결합 모두 약 685.7eV에서 스펙트럼이 나타난다고 보고가 되어있기에 완벽히 분리해 낼 수가 없어서 F 1s는 두 전극 모두 똑같은 개형의 spectrum 그래프가 나왔다. 따라서 F 1s spectrum으로 완벽히 MgF_2 의 존재여부를 확인할 수는 없지만, Mg 1s spectrum의 데이터와 비교해 보았을 때, MgF_2 코팅이 표면에 존재한다고 결론을 내릴 수 있다.

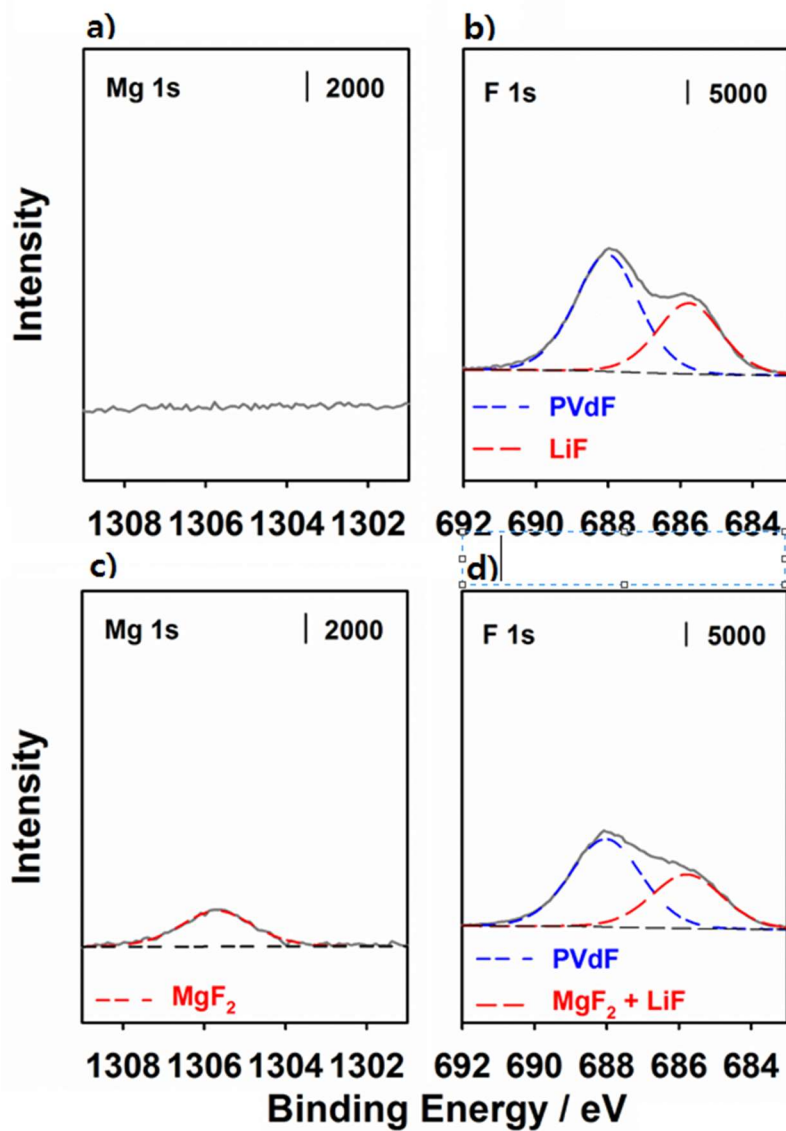
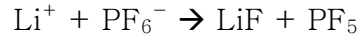


Fig. 11. XPS spectra of LiCoO₂ after precycling with lithium salt containing electrolyte and LiCoO₂ with lithium and magnesium salt containing electrolyte a) Mg 1s spectrum b) F 1s spectrum of bare electrolyte cycled LiCoO₂ c) Mg 1s spectrum d) F 1s spectrum of magnesium salts added LiCoO₂

4. 2. 3. MgF₂의 형성 매커니즘

앞선 연구들에 의해 LiPF₆염의 PF₆⁻는 고전압에서 분해가 되면서 LiF와 PF₅를 형성하는 것으로 알려져 있다.



하지만 최근 R.Wagner에 따르면 LiPF₆가 마그네슘 염과 함께 있을 때 PF₆⁻의 분해에 생기는 부산물이 LiF보다는 MgF₂가 열역학적으로 좀 더 선호된다는 보고가 있었다.⁵⁷ 해당 논문에서 R.Wagner는 1M의 LiPF₆가 질량 비율로 1:1로 섞인 EC와 EMC 용액에 녹아있는 전해질에 2wt%의 Mg(TFSI)₂를 녹여서 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂로 전기화학적 테스트를 해 보았을 때 표면에 MgF₂가 생긴다는 결과를 보고하였다. 그리고 R.Wagner의 계산 결과에 따르면 PF₆⁻가 분해되면서 LiF와 MgF₂가 형성되는 반응의 경우 발열 반응이라 비자발적인 반응이지만 MgF₂가 좀 더 낮은 에너지 값을 가지기 때문에, 안정적이라고 보고하였다.

또한 K.Edstrom의 논문에 의하면 바인더로 사용하는 Polyvinylidene fluoride (PVdF)의 경우 전지 내에서 전기화학적으로 반응을 거의 하지않지만 극소량의 PVdF는 화학 반응을 하는데, 이 때 일어나는 반응으로 탈수소화 및 탈플루오르화 반응(Dehydrofluorination)을 일으켜서 아주 소량의 HF를 생성하고, 이 HF는 이어지는 반응을 통하여 소량의 LiF를 생성하는 것으로 알려져 있다.¹⁶

이를 종합적으로 정리해 보았을 때, 전지가 충방전 되는 동안 코팅된 MgF₂의 경우 첨가된 Mg(ClO₄)₂와 고전압에서 PF₆⁻의 분해로 생기는 부산물에 의한 F와 반응에 참여하는 소량의 PVdF에 의해서 제공되는 F와의 반응을 통해서 표면에 MgF₂가 생성되는 것으로 추론할 수 있다. 이는 LiF의 생성 매커니즘과 비슷하게 진행되며, 열역학적으로는 LiF보

다 MgF_2 가 더 생성이 잘 되는 편이지만 마그네슘 염 자체가 소량으로 들어가고 일부는 리튬 메탈에서 환원 될 것을 감안하면 매우 소량의 MgF_2 가 코팅막처럼 생성된다 할 수 있다.

4. 2. 4. 저장 실험

$LiCoO_2$ 의 성능 개선의 원인을 확인 하기 위해 코발트 용출에 대한 저장실험을 진행하였다. 저장실험의 조건은 $45^\circ C$ 에서 7일간, $60^\circ C$ 에서 7일간 마지막으로 $85^\circ C$ 에서 15일간 보관하여 각 전극에 대하여 전해질 내로 코발트가 얼마나 용출 되는지를 ICP-MS(Inductively coupled plasma - mass spectroscopy) 분석을 통하여 확인하였다.

먼저 $45^\circ C$ 에서 7일간 보관한 전극의 경우 $Mg(ClO_4)_2$ 가 0.01M 들어가있는 전해질과 들어가있지 않은 전해질 두 경우 모두 코발트 이온이 각각 1.1ppb정도가 측정이 되었다. 이 수치는 매우 극미량의 수치이기 때문에, MgF_2 로 인한 성능이 개선되었다고 하기보다는 코발트 용출이 거의 없었다고 할 수 있다.

반면 $60^\circ C$ 에서 7일간 보관한 전극 실험의 경우 좀 더 확연한 차이가 있었다. 마그네슘 염이 들어가있지 않은 기본 전해질로 실험한 전극은 용출된 코발트의 양이 약 6.2 ppb가 나왔다. 반면 $Mg(ClO_4)_2$ 가 0.01M 들어간 전해질로 실험을 한 경우 2.2ppb가 나왔고, $Mg(ClO_4)_2$ 가 0.03M 들어간 전해질로 실험한 경우 약 1.9ppb의 코발트가 검출되었다. 이를 보아 MgF_2 코팅이 생겼을 경우 코발트 용출을 억제하는데 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.

코발트 용출의 억제 효과를 좀 더 확인하기 위해, 4.55V로 충전한 후 $85^\circ C$ 에서 15일간 보관한 후 코발트 용출량을 측정해보았다. 해당 결과는 Table 1에 정리가 되어있다. 마그네슘 염이 들어있지 않은 전해질로 precycle을 진행한 $LiCoO_2$ 의 경우 약 2.685 ppm의 코발트가 용출된

것으로 나왔고, 0.01M의 $Mg(ClO_4)_2$ 가 들어있는 전해질로 실험을 진행한 $LiCoO_2$ 의 경우 약 0.512ppm의 코발트가 전해질 내에서 검출이 되었다. 이는 코발트 용출을 약 80%정도 억제한것으로 이를 통해 MgF_2 가 고온에서 활물질을 더 안정적으로 만든다는 것을 확인할 수 있다.

이를 그래프로 나타낸 것이 Fig. X에 해당하는 그래프이며, ICP-MS의 결과를 보아 $LiCoO_2$ 의 표면에 생긴 MgF_2 의 경우 코팅막으로 작용하여 코발트의 용출을 억제하였고 이는 고온에서 개선된 전기화학 결과와 연결되는 것으로 확인을 하였다.

Table 1. the data of cobalt dissolution depend on storage period and precycle condition

	1.3M $LiPF_6$	1.3M $LiPF_6$ + 0.01M $Mg(ClO_4)_2$	1.3M $LiPF_6$ + 0.03M $Mg(ClO_4)_2$
45°C 7days	1.1	1.1	1.2
60°C 7days	6.1	2.2	1.9
85°C 15days	2685	512	

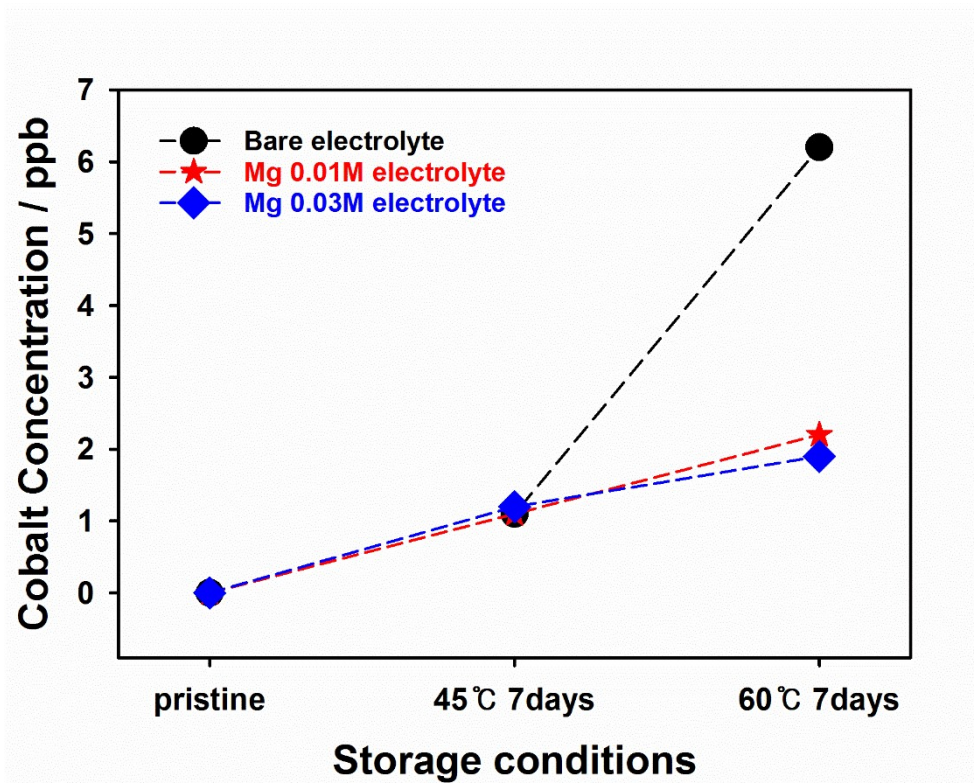


Fig. 12 The graph of storage test for cobalt dissolution

제 5 장 결 론

본 연구의 목적은 기존의 코팅방법보다 간단하고 비용이 저렴한 전기 화학적 코팅을 하고, 이를 바탕으로 LiCoO_2 의 고온 및 고전압에서 발생하는 문제점을 해결하는 것이었다.

1. 기존의 코팅 방법은 고온 및 고전압에서 발생하는 전이금속의 용출 및 전해질로 인해 발생하는 부반응을 억제한다는 장점을 가지고 있음에도, 추가공정이 비용이 비싸거나 아니면 활물질의 대량 생산에 적합하지 않다는 단점을 가지고 있다. 이를 개선하기 위해 전해질에 무기화합물을 녹여서 전기화학적으로 활물질을 코팅하는 방법을 고안했다.
2. 활물질은 리튬 이온 전지에서 가장 처음으로 상용화된 양극 물질인 LiCoO_2 를 선택하였다. 코팅물질로 사용할 염은 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 를 선택하였다.
3. LiCoO_2 를 충전시켜서 리튬 자리를 비게 한 다음 마그네슘염만 녹아있는 전해질을 통해 방전시켰다. 그 결과 마그네슘은 LiCoO_2 에 삽입되기 보다는 표면에 MgF_2 코팅막로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.
4. 기존에 사용하는 리튬 염만이 녹아있는 전해질에 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 를 소량 녹여서 전기화학적 실험을 하였다. 그 결과 마그네슘 염을 사용하였을 때, 45°C 및 60°C 에서 수명 특성이 리튬 염만을 사용하였을 때 보다 개선되는 것을 확인하였다.
5. TEM과 XPS를 통해 해당 코팅막 역시 MgF_2 로 이루어져있는 것을 확인하였다. 또한 생성된 코팅막이 고온에서 코발트 용출을 억제하는 것

을 확인할 수 있었고, 이것이 고온에서의 전기화학적 성능 향상에 원인
이라 파악하였다.

참고 문헌

1. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M., Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334* (6058), 928.
2. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B., Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (6), 783–789.
3. Van der Ven, A.; Aydinol, M. K.; Ceder, G.; Kresse, G.; Hafner, J., First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2 . *Physical Review B* **1998**, *58* (6), 2975–2987.
4. Lee, K. T.; Jeong, S.; Cho, J., Roles of Surface Chemistry on Safety and Electrochemistry in Lithium Ion Batteries. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (5), 1161–1170.
5. Kalluri, S.; Yoon, M.; Jo, M.; Park, S.; Myeong, S.; Kim, J.; Dou, S. X.; Guo, Z.; Cho, J., Surface Engineering Strategies of Layered LiCoO_2 Cathode Material to Realize High-Energy and High-Voltage Li-Ion Cells. *Advanced Energy Materials* **2016**, 1601507–n/a.
6. Pistoia, G., *Lithium batteries: new materials, developments, and perspectives*. Elsevier Science Ltd: 1994; Vol. 5.
7. WHITTINGHAM, M. S., Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* **1976**, *192* (4244), 1126–1127.
8. Xu, B.; Qian, D.; Wang, Z.; Meng, Y. S., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2012**, *73* (5–6), 51–65.
9. Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F., Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (3), 691–714.
10. Ohzuku, T.; Ueda, A., Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141* (11), 2972–2977.
11. Reimers, J. N.; Dahn, J. R., Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 . *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, *139* (8), 2091–2097.
12. Yazami, R.; Ozawa, Y.; Gabrisch, H.; Fultz, B., Mechanism of electrochemical performance decay in LiCoO_2 aged at high voltage. *Electrochimica Acta* **2004**, *50* (2–3), 385–390.

13. Sun, X.; Yang, X. Q.; McBreen, J.; Gao, Y.; Yakovleva, M. V.; Xing, X. K.; Daroux, M. L., New phases and phase transitions observed in over-charged states of LiCoO₂-based cathode materials. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 274-276.
14. Wang, H.; Jang, Y. I.; Huang, B.; Sadoway, D. R.; Chiang, Y. M., TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146* (2), 473-480.
15. Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C., Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics* **1996**, *83* (1), 167-173.
16. Edström, K.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O., The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochimica Acta* **2004**, *50* (2-3), 397-403.
17. Aoshima, T.; Okahara, K.; Kiyohara, C.; Shizuka, K., Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 377-380.
18. Choi, N.-S.; Yeon, J.-T.; Lee, Y.-W.; Han, J.-G.; Lee, K. T.; Kim, S.-S., Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of LiPF₆-based electrolyte at 60 °C. *Solid State Ionics* **2012**, *219*, 41-48.
19. Li, C.; Zhang, H. P.; Fu, L. J.; Liu, H.; Wu, Y. P.; Rahm, E.; Holze, R.; Wu, H. Q., Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (19), 3872-3883.
20. Kweon, H.-J.; Park, J.; Seo, J.; Kim, G.; Jung, B.; Lim, H. S., Effects of metal oxide coatings on the thermal stability and electrical performance of LiCoO₂ in a Li-ion cell. *Journal of Power Sources* **2004**, *126* (1-2), 156-162.
21. Kim, Y. J.; Cho, J.; Kim, T.-J.; Park, B., Suppression of Cobalt Dissolution from the LiCoO₂ Cathodes with Various Metal-Oxide Coatings. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (12), A1723-A1725.
22. Lee, H. J.; Park, Y. J., Interface characterization of MgF₂-coated LiCoO₂ thin films. *Solid State Ionics* **2013**, *230*, 86-91.
23. Lee, K.-S.; Myung, S.-T.; Kim, D.-W.; Sun, Y.-K., AlF₃-coated LiCoO₂ and Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ blend composite cathode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (16), 6974-6977.
24. Kim, J.; Noh, M.; Cho, J.; Kim, H.; Kim, K.-B., Controlled Nanoparticle Metal Phosphates (Metal = Al, Fe, Ce, and Sr) Coatings on LiCoO₂ Cathode Materials. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (6), A1142-A1148.

25. Hench, L. L.; West, J. K., The sol-gel process. *Chemical Reviews* **1990**, *90* (1), 33-72.
26. Mladenov, M.; Stoyanova, R.; Zhecheva, E.; Vassilev, S., Effect of Mg doping and MgO-surface modification on the cycling stability of LiCoO₂ electrodes. *Electrochemistry Communications* **2001**, *3* (8), 410-416.
27. Zhao, H.; Gao, L.; Qiu, W.; Zhang, X., Improvement of electrochemical stability of LiCoO₂ cathode by a nano-crystalline coating. *Journal of Power Sources* **2004**, *132* (1-2), 195-200.
28. Wang, Z.; Liu, L.; Chen, L.; Huang, X., Structural and electrochemical characterizations of surface-modified LiCoO₂ cathode materials for Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **2002**, *148* (3-4), 335-342.
29. Cho, J.; Kim, C. S.; Yoo, S. I., Improvement of Structural Stability of LiCoO₂ Cathode during Electrochemical Cycling by Sol-Gel Coating of SnO₂. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2000**, *3* (8), 362-365.
30. Cho, J.; Kim, Y. J.; Park, B., LiCoO₂ Cathode Material That Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to Monoclinic Phase. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148* (10), A1110-A1115.
31. Cho, J.; Kim, Y. J.; Park, B., Novel LiCoO₂ Cathode Material with Al₂O₃ Coating for a Li Ion Cell. *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (12), 3788-3791.
32. Zhang, J.; Gao, R.; Sun, L.; Zhang, H.; Hu, Z.; Liu, X., Unraveling the multiple effects of Li₂ZrO₃ coating on the structural and electrochemical performances of LiCoO₂ as high-voltage cathode materials. *Electrochimica Acta* **2016**, *209*, 102-110.
33. Fu, L. J.; Liu, H.; Li, C.; Wu, Y. P.; Rahm, E.; Holze, R.; Wu, H. Q., Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods. *Progress in Materials Science* **2005**, *50* (7), 881-928.
34. Cao, J.; Hu, G.; Peng, Z.; Du, K.; Cao, Y., Polypyrrole-coated LiCoO₂ nanocomposite with enhanced electrochemical properties at high voltage for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *281*, 49-55.
35. Cho, D.-h.; Yashiro, H.; Sun, Y.-K.; Myung, S.-T., Electrochemical Properties of Polyaniline-Coated Li-Rich Nickel Manganese Oxide and Role of Polyaniline Coating Layer. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161* (1), A142-A148.
36. Şahan, H.; Dokan, F. K.; Aydın, A.; Özdemir, B.; Özdemir, N.; Patat, Ş., Electrochemical performance of polyaniline coated LiMn₂O₄ cathode active material for lithium ion batteries. *AIP Conference Proceedings* **2013**,

1569 (1), 61–64.

37. Liu, X.; Li, H.; Li, D.; Ishida, M.; Zhou, H., PEDOT modified $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *243*, 374–380.
38. Wang, Y.; Wang, Y.; Hosono, E.; Wang, K.; Zhou, H., The Design of a $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon}$ Nanocomposite With a Core–Shell Structure and Its Synthesis by an InSitu Polymerization Restriction Method. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (39), 7461–7465.
39. Ahn, D.; Kim, C.; Lee, J.-G.; Kim, B.; Park, Y.; Park, B., Electrochemical stability in cerium-phosphate-coated LiCoO_2 thin films. *Journal of Materials Research* **2007**, *22* (3), 688–694.
40. Holzapfel, M.; Buqa, H.; Krumeich, F.; Novák, P.; Petrat, F.-M.; Veit, C., Chemical Vapor Deposited Silicon/Graphite Compound Material as Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, *8* (10), A516–A520.
41. Zhang, R.; Yang, X.; Gao, Y.; Ju, Y.; Qiu, H.; Meng, X.; Chen, G.; Wei, Y., In-situ preparation of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ and carbon nanofibers hierarchical cathode by the chemical vapor deposition reaction. *Electrochimica Acta* **2016**, *188*, 254–261.
42. Guan, C.; Wang, J., Recent Development of Advanced Electrode Materials by Atomic Layer Deposition for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Science* **2016**, *3* (10), 1500405–n/a.
43. Ahmed, B.; Xia, C.; Alshareef, H. N., Electrode surface engineering by atomic layer deposition: A promising pathway toward better energy storage. *Nano Today* **2016**, *11* (2), 250–271.
44. Jung, Y. S.; Cavanagh, A. S.; Dillon, A. C.; Groner, M. D.; George, S. M.; Lee, S.-H., Enhanced Stability of LiCoO_2 Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157* (1), A75–A81.
45. Scott, I. D.; Jung, Y. S.; Cavanagh, A. S.; Yan, Y.; Dillon, A. C.; George, S. M.; Lee, S.-H., Ultrathin Coatings on Nano- LiCoO_2 for Li-Ion Vehicular Applications. *Nano Letters* **2011**, *11* (2), 414–418.
46. Cheng, H.-M.; Wang, F.-M.; Chu, J. P.; Santhanam, R.; Rick, J.; Lo, S.-C., Enhanced Cycleability in Lithium Ion Batteries: Resulting from Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 or TiO_2 on LiCoO_2 Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (14), 7629–7637.
47. Jung, Y. S.; Lu, P.; Cavanagh, A. S.; Ban, C.; Kim, G.-H.; Lee, S.-H.;

George, S. M.; Harris, S. J.; Dillon, A. C., Unexpected Improved Performance of ALD Coated LiCoO₂/Graphite Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3* (2), 213–219.

48. Iriyama, Y.; Kurita, H.; Yamada, I.; Abe, T.; Ogumi, Z., Effects of surface modification by MgO on interfacial reactions of lithium cobalt oxide thin film electrode. *Journal of Power Sources* **2004**, *137* (1), 111–116.

49. Zhao, S.; Fu, Z.; Qin, Q., A solid-state electrolyte lithium phosphorus oxynitride film prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **2002**, *415* (1–2), 108–113.

50. Kuwata, N.; Kawamura, J.; Toribami, K.; Hattori, T.; Sata, N., Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (4), 417–421.

51. Antolini, E.; Ferretti, M., Synthesis and Thermal Stability of LiCoO₂. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117* (1), 1–7.

52. Umehara, H.; Takaya, M.; Terauchi, S., Chrome-free surface treatments for magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* **2003**, *169–170*, 666–669.

53. Beamson, G.; Briggs, D., *High resolution XPS of organic polymers*. Wiley: 1992.

54. Verdier, S.; El Ouatani, L.; Dedryvère, R.; Bonhomme, F.; Biensan, P.; Gonbeau, D., XPS Study on Al₂O₃- and AlPO₄-Coated LiCoO₂ Cathode Material for High-Capacity Li Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154* (12), A1088–A1099.

55. Hamrin, K.; Johansson, G.; Gelius, U.; Nordling, C.; Siegbahn, K., Valence bands and core levels of the isoelectronic series LiF, BeO, BN, and graphite studied by ESCA. *Physica Scripta* **1970**, *1* (5–6), 277.

56. Nefedov, V.; Buslaev, Y. A.; Kokunov, Y. V., X-ray electron spectroscopy of alkali metal fluorides and alkaline earth metal fluorides. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* **1974**, *19* (5), 1166–1169.

57. Wagner, R.; Streipert, B.; Kraft, V.; Reyes Jiménez, A.; Röser, S.; Kasnatscheew, J.; Gallus, D. R.; Börner, M.; Mayer, C.; Arlinghaus, H. F.; Korth, M.; Amereller, M.; Cekic-Laskovic, I.; Winter, M., Counterintuitive Role of Magnesium Salts as Effective Electrolyte Additives for High Voltage Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, *3* (15), 1600096–n/a.

Abstract

Improved electrochemical performance of LiCoO_2 through in situ electrochemical coating

Jungwoo Lim

Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

LiCoO_2 is first commercialized cathode material for lithium ion battery. Charging up to 4.2V, 0.5 mol of lithium are delithated from 1 mol of LiCoO_2 which is related to 140mAh/g of specific capacity. However, using lithium more than 0.5 mol, there are several problems occurred such as structural degradation, cobalt dissolution and side reaction with decomposition product of electrolyte and salt.

Cobalt dissolution and side reaction with electrolyte can be inhibited by coating on LiCoO_2 . However, coating on active material adds some processes and not apt to large-scale synthesis. Furthermore, coating methods like deposition cost expensive. To solve these disadvantages, dissolving the metal salts in electrolyte to make coating film electrochemically during cycling.

Firstly, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ was discharged with magnesium electrolyte to check possibility of intercalation by XANES, TEM and XPS. Magnesium ions are coated on LiCoO_2 as MgF_2

Secondly, by adding small amounts of magnesium salts in bare electrolyte to make electrochemical coating on LiCoO_2 . Magnesium added cells show improved cycleability at 45°C and 60°C than bare electrolyte cell. By TEM and XPS analysis, coating film was identified

as MgF_2 . Furthermore, storage test was conducted at 45°C , 60°C and 85°C . MgF_2 reduces the amount of cobalt dissolved which leads improved electrochemical performance at 45°C and 60°C

Keywords : lithium ion battery, LiCoO_2 , Cobalt dissolution, coating

Student Number : 2015–21082