



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](#)

석사학위논문

리튬 이온 전지용 단결정 Ni-rich NCM계
양극 소재 합성 및 흑연 코팅을 통한
전기화학적 특성 향상

이 현 수

제주대학교 대학원

에너지화학공학과

2024년 2월

리튬 이온 전지용 단결정 Ni-rich NCM계
양극 소재 합성 및 흑연 코팅을 통한
전기화학적 특성 향상

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

이 현 수

제주대학교 대학원

에너지화학공학과

지도 교수 이연건

이현수의 공학 석사 학위논문을 인준함

2024년 2월

심사위원장 _____ 강재혁 _____ (인)

위 원 _____ 이연건 _____ (인)

위 원 _____ 김찬훈 _____ (인)



Synthesis of single crystal Ni-rich NCM cathode materials for lithium-ion batteries and enhancement of electrochemical properties through graphite coating

A Thesis submitted to the graduate school of
Jeju National University in partial fulfillment of
the requirements for the degree of Master of Engineering
under the supervision of Yeon-Gun Lee

The thesis for the degree of Master of Engineering
by Hyeon-Soo Lee
has been approved by the dissertation committee

2024. 2.

Chair _____ Jaehyuk Kang _____ (인)

Member _____ Yeon-Gun Lee _____ (인)

Member _____ Chanhoo Kim _____ (인)

목 차

List of Figures	III
List of Tables	V
요 약 문	VI
I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
2.1. 리튬 이차 전지	3
2.2. 양극 활물질	4
2.2.1. 층상구조 양극 활물질	4
2.2.2. NCM 3 성분계 양극 활물질	5
2.3. Ni-rich NCM의 문제점	8
2.3.1. 양이온 혼합 (Cation mixing)	8
2.3.2. Particle cracking	10
2.3.3. 잔여 리튬 화합물	11
2.4. 양극 활물질 해결방안	14
2.4.1. 표면개질	14
2.4.2. 단결정화	16
2.5. 탄소 기반 코팅 공정	18
III. 실험	20
3.1. 양극 활물질 합성	20
3.1.1. 단결정 NCM(LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂) 합성	20
3.1.2. APTES coated expanded graphite(EG) 제조	22
3.1.3. EG coated 단결정 NCM(EG@SC-NCM) 제조	23
3.1.4. 양극 극판 및 셀 제작	23
3.2. 전기화학적 특성 측정 실험	26

3.3. NCM 분석	27
3.3.1. SEM, EDS	27
3.3.2. TEM	27
3.3.3. TGA	28
3.3.4. XRD	28
IV. 결과 및 고찰	29
4.1. NCM 분석 결과	29
4.1.1. SEM, EDS 분석	29
4.1.2. TEM 분석	34
4.1.3. TGA 분석	35
4.1.4. XRD 분석	35
4.2. 전기화학적 특성	38
4.2.1. 정전류식 간헐적 적정 테크닉 (GITT, Galvanostatic Intermittent Titration Technique)	38
4.2.2. 초기 충/방전 시험	40
4.2.3. 율 특성, 상온 수명 특성평가	42
4.2.4. 임피던스 분광법 (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)	46
V. 결론	49
참고 문헌	50
Abstract	56

<List of Figures>

[Fig. 1] The applications of lithium ion battery	2
[Fig. 2] Compositions on Lithium ion battery	3
[Fig. 3] Characteristics of NCMs with different compositions	6
[Fig. 4] Crystal structures of various cathodes (a) LiMO_2 , (b) LiM_2O_4 , (c) LiMPO_4	7
[Fig. 5] Comparison between different types of cathodes	7
[Fig. 6] Step-by-step illustration of cation mixing	9
[Fig. 7] Microcrack of Ni-rich NCM	10
[Fig. 8] Issues about residual lithium compounds	12
[Fig. 9] The result of side reactions on the surface of the NCM	12
[Fig. 10] Changes in the SEI layer due to salt dissolution and degradation	13
[Fig. 11] Surface coating mechanism of Ni-rich NCM	15
[Fig. 12] Issue of single crystal Ni-rich NCM	17
[Fig. 13] Adhesion Enhancement Mechanisms with APTES Coatings	19
[Fig. 14] Synthesis process of single crystal NCM	21
[Fig. 15] The graphite separation process	24
[Fig. 16] Expanded graphite coating process	24
[Fig. 17] The parts of cell fabrication	25
[Fig. 18] SEM images of (a) graphite, (b) ball milled graphite, (c) expanded graphite, (d) ball milled expanded graphite	31
[Fig. 19] SEM images of (a) single crystal NCM, (b) graphite coated single crystal NCM, (c) EG coated single crystal NCM	32
[Fig. 20] EDS mapping of C, N, Si	33
[Fig. 21] Morphology and elemental distribution in EG@SC-NCM (a) low-magnification cross-sectional TEM image, (b) HRTEM image, (c) SAED pattern of EG@SC-NCM	35

[Fig. 22] TGA curve of the SC-NCM and EG@SC-NCM	36
[Fig. 23] X-ray diffraction patterns of samples	37
[Fig. 24] GITT curves of SC-NCM and EG@SC-NCM	39
[Fig. 25] Li^+ ion diffusivity of SC-NCM and EG@SC-NCM on (a) discharge and (b) charge	39
[Fig. 26] Initial voltage profiles at 0.1 C 1st cycle	41
[Fig. 27] Cycle performance of samples for 50 cycles at 0.2 C-rate	43
[Fig. 28] Cycle performance of samples for 50 cycles at 1 C-rate	44
[Fig. 29] The rate capability of samples	45
[Fig. 30] (a) Equivalent circuit model for fitting, EIS spectra of SC-NCM and EG@SC-NCM measure at 25 °C (b) before and (c) after 50th cycling	47

<List of Tables>

[Table. 1] Capacity retention values obtained at 25 °C	45
[Table. 2] The fitted values of EIS data of SC-NCM and EG@SC-NCM	48

리튬 이온 전지용 단결정 Ni-rich NCM계 양극 소재 합성 및 흑연 코팅을 통한 전기화학적 특성 향상

이 현 수

제주대학교 대학원 에너지화학공학과

요약

본 연구에서는 단결정의 과 니켈계 전이금속 산화물 양극 활물질, NCM의 낮은 확산도로 인한 용량 저하 문제를 해결하기 위해 높은 전기전도성을 가지는 graphite의 표면처리 코팅을 제안한다. 층상 구조를 갖는 양극 활물질은 공침법 및 고상법을 통해 성공적으로 합성되었다. 표면처리를 위한 graphite는 추가적인 처리들을 통해 (3-Aminopropyl)triethoxysilane이 코팅된 plate 형태를 갖는 2 μm 이하의 expanded graphite로 가공한 후 합성한 단결정 NCM에 건식 코팅 방식으로 표면처리를 하였다. Expanded graphite 코팅된 단결정 NCM은 기존 대비 전기전도성이 향상되어 작동 온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 작동 전압 2.7 V ~ 4.3 V에서 더 높은 확산도를 보이는 것을 확인하였다. 그 결과 코팅된 단결정 NCM 양극 활물질은 모든 충/방전 속도에서 기존 대비 10 ~ 30 mAh/g 정도 향상된 방전 용량과 고율에서 높은 용량유지율을 지니는 것을 확인하였다.

I. 서론

지난 10년간 휴대용 전자기기, 노트북, 전기자동차 등과 같은 다양한 전자기기들에 대한 관심과 시장의 성장, 산업의 발달로 인해 주 동력원으로 그 역할을 해오는 배터리 개발의 중요성이 대두되고 있다. 동력원으로는 여러 가지가 있지만 그중에서 높은 에너지 밀도와 출력 밀도, 오랜 충/방전 수명을 견딜 수 있다는 특성을 가지는 리튬 이온 전지가 가장 각광 받고 있다.

양극 활물질은 리튬 이온 전지의 핵심 부품 중 하나이며, 양극 활물질의 품질과 특성은 전체 배터리의 성능과 안정성에 큰 영향을 미친다. 현재 보편적으로 사용되고 있는 양극 활물질은 LiCoO_2 (LCO)이다. LCO는 LiNiO_2 (LNO)에 비해 합성이 용이하고, LiMnO_2 (LMO)에 비해 높은 에너지 밀도와 좋은 수명 특성을 지니고 있다 [1,2]. 위 활물질에 사용되는 Co, Ni, Mn은 각각 특색을 지니고 있다. Co는 좋은 수명특성을 가지고 있지만 자원적 한계로 인해 가격이 비싸고, 이온용량 대비 가역용량이 절반 정도로 나온다는 단점이 있다. Mn은 원료로서 자원이 풍부하기 때문에 저렴하다는 장점을 가지고 있지만 용량이 작고, 고온에서 사이클 특성이 나빠지는 단점을 가지고 있다. Ni은 가역용량이 LCO의 용량(약 160 mAh/g)을 뛰어넘는 약 200 mAh/g에 근접하지만, 지속된 충/방전에 따라 비가역적인 상전이가 발생하여 빠른 열화가 진행된다[3,4].

이러한 문제점들을 해결하기 위해 기존 LCO에서 Co의 자리에 Ni과 Mn을 적절한 비율로 첨가하여 만드는 3원계 양극 활물질 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ (NCM)이 제안되었다. NCM은 LCO와 같은 층상 구조로 이루어져 있기 때문에 부피당 용량 및 작동전압이 유사하며 우수한 전기화학적 특성을 지니고, Mn을 사용함으로써 구조적 안정성을 가지고, Ni의 함량을 조절하여 에너지밀도를 증가시킴으로써 기존의 LCO가 갖는 단점들을 해결하고 있다[5,6,7]. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 여전히 상용화 과정에서 한계를 지니고 있다. 다결정 형태를 가지는 NCM의 경우 고용량화를 위해 Ni의 함량을 높이는 과정에서 Co, Mn 함량의 감소로 인해 구조적 안정성이 저하되는 단점을 가진다. 이러한 구조적 안정성을 효과적으로 보완해주는 단결정화가 각광받고 있다[8]. 기존의 다결정 NCM의 열처리 조건보다 50 ~ 100 °C 정도 더 높은 온도의 열처리를 통하여 원자의 확산을 유도하여 결정립계를 없

애고 서로 달라붙게 하여 단결정 NCM을 합성할 수 있다. 하지만 고온의 열처리를 하는 과정에서 Ni의 확산성이 높아짐에 따라 cation mixing 문제가 매우 크게 발생하게 된다는 단점을 지니고 있고, 기존의 다결정 형태를 단결정화 하였기 때문에 반응에 참여하는 표면적이 줄어들어 Li⁺ 이온의 확산 속도가 줄어드는 단점을 지니고 있다. 이러한 낮은 Li⁺ 이온의 확산 속도로 인해 단결정 NCM의 경우 같은 전류밀도 내에서 다결정 형태의 NCM 대비 원소 함량이 같더라도 용량이 낮아진다는 단점을 가진다[8]. 이를 극복하기 위해 단결정 NCM의 표면에 추가적인 코팅을 하는 방법을 통하여 Li⁺ 이온의 확산속도를 향상시키는 다양한 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 구조적 안정성을 지니는 단결정 형태의 Ni-rich NCM의 표면에 graphite를 코팅하여 전기전도성을 높이고, 표면에서의 부반응을 억제하는 방법을 제안하고, 이를 통해 전기화학적 성능을 향상시키는 방법에 대해 제시하였다.

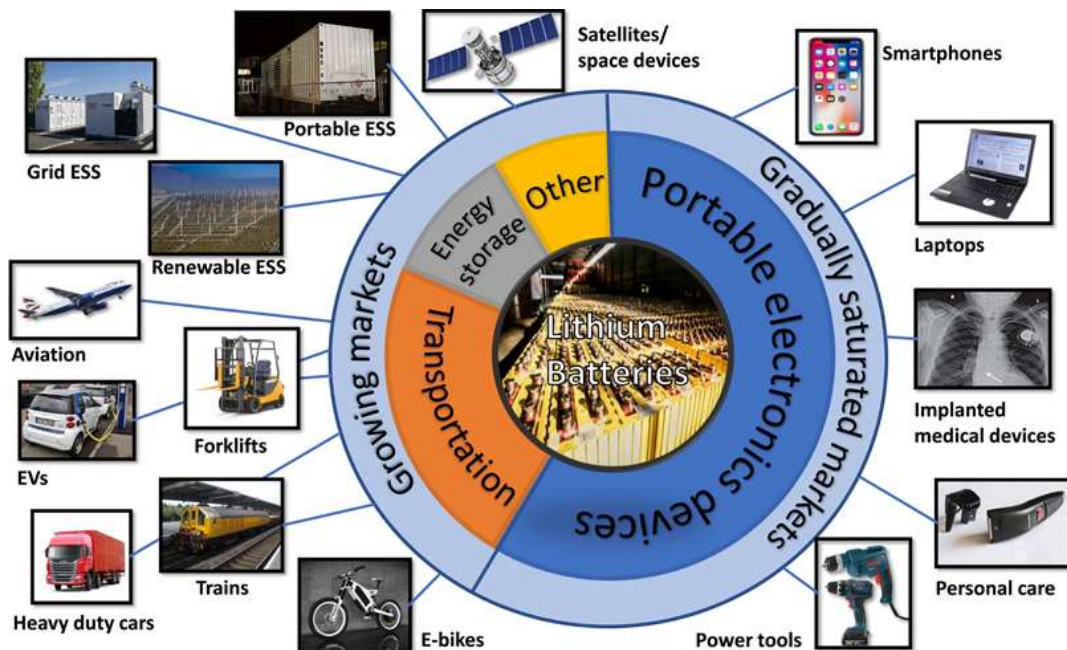


Fig. 1. The applications of lithium ion battery[5]

II. 이론적 배경

2.1. 리튬 이차 전지

리튬이차전지는 리튬을 사용하여 전기 에너지를 저장하고 방출하는 장치로, 현대 전자 제품부터 전기 자동차까지 다양한 응용 분야에서 사용되고 있는 축전지이다. 화학적 에너지를 전기 에너지로 변환하는 장치로, 이러한 반응이 가역적으로 발생하기 때문에 반복적인 충전 및 방전이 가능하다. 리튬이차전지는 4가지의 요소로 구성되어 있는데 Fig. 2에서 확인할 수 있듯 기본적으로 양극(cathode), 음극(anode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator)으로 이루어져 있다. 양극은 방전 시 Li^+ 이온이 활물질로 삽입 및 환원이 일어나고, 충전 시 활물질로부터 탈리 및 산화가 일어나야 하는 물질로 이뤄져 있다. 양극은 리튬이차전지의 용량과 작동 전압을 결정한다. 음극은 충전 시 양극에서 나온 Li^+ 이온을 저장하고, 방전 시 방출하는 역할을 한다. 이러한 반응 도중 리튬 이온은 양극과 음극 사이를 전해질을 통해 이동한다. 반응이 진행되며 발생하는 전자는 외부 도선을 통해 이동하고, 양극과 음극의 직접적인 접촉을 막기 위해 분리막을 사용한다.

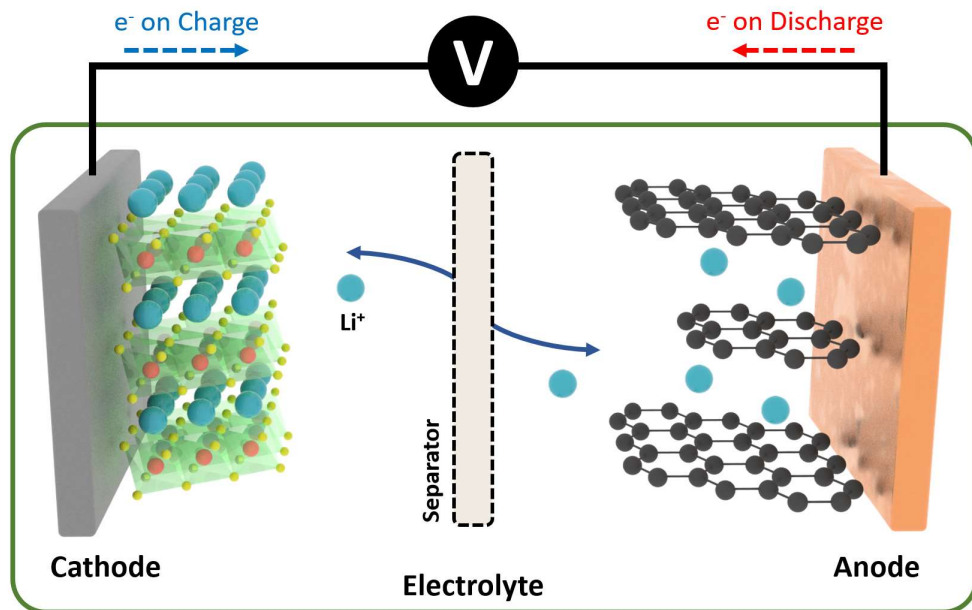


Fig. 2. Compositions on Lithium ion battery

2.2. 양극 활물질

2.2.1. 층상구조 양극 활물질

현재 가장 각광받고 있는 양극 활물질은 층상구조 양극 활물질이다. 지난 몇십 년 간 안정적인 수명 특성과 뛰어난 출력을 갖는 LCO가 주목받게 되면서 스마트폰과 같은 휴대용 전자기기 시장에서 많이 쓰이게 되었다. LCO는 층상구조를 가지고 있으며 이론 용량은 274 mAh/g으로 매우 크지만 실제 가역 용량은 이론 용량의 절반인 145 mAh/g밖에 되지 않는다. 이는 Co의 구조 변화와 안정성으로 인한 결과이다. LCO 내부의 Li^+ 이온의 함량이 떨어지게 되면 Li의 빈자리가 많이 발생하게 되고, 이는 산소층 사이에 큰 반발력을 유발하여 구조적 불안정성을 유도한다. 이러한 구조적 불안정성으로 인해 SOC가 증가함에 따라 O3 구조에서 P3 구조로 바뀌게 되고 Li^+ 이온의 함량이 50% 미만이 되게 되면 O1으로 비가역적인 상전이가 발생하게 된다[4].

하지만 점차 리튬이차전지가 필요로 하는 영역이 커짐에 따라 ESS, 전기차와 같은 중대형 전자기기에 사용되는 고에너지밀도 전지에 대한 수요가 증가하게 되었고, 가역 용량이 낮은 LCO는 점차 그 입지를 잃어가고 있다.

2.2.2. NCM 3 성분계 양극 활물질

NCM은 층상구조를 가지며, 기존의 LCO의 전이금속인 Co의 자리에 Ni과 Mn으로 치환하여 만든 삼원계 양극 활물질이다. Ni은 2+ ~ 4+ 의 산화수를 가질 수 있기 때문에 Li 층으로 들어올 수 있는 Li⁺ 이온의 수가 더욱 많아지게 되면서 용량이 증가한다는 장점이 있고, Mn은 경제적 이점과 Li 과잉 산화물 상에서 Mn⁴⁺의 산화 형태를 유지하며 Jahn-teller 효과가 작아지기 때문에 안정성이 좋다는 장점이 있다[5,10,11,12]. 고에너지밀도 전지에 대한 수요가 증가함에 따라 고용량을 위하여 Ni의 함량을 높인 Ni-rich에 연구 개발이 계속해서 이뤄지고 있다. Ni의 함량이 80% 가 넘어갈 경우 NCM은 약 200 mAh/g의 높은 가역 용량을 지니게 되는데, 타 양극 활물질과 달리 고용량을 위하여 전압을 올릴 필요가 없고 다결정 형태로 되어있기 때문에 전기전도도 또한 우수하여 높은 율속에서도 용량 감소가 적다는 장점을 가지고 있다. 하지만 Ni의 함량을 높임에 따라서 잔여 리튬 화합물이나 cation mixing, particle cracking, 잔여 리튬 화합물과 같은 문제들로 인해 성능 저하가 발생한다는 단점이 존재한다.

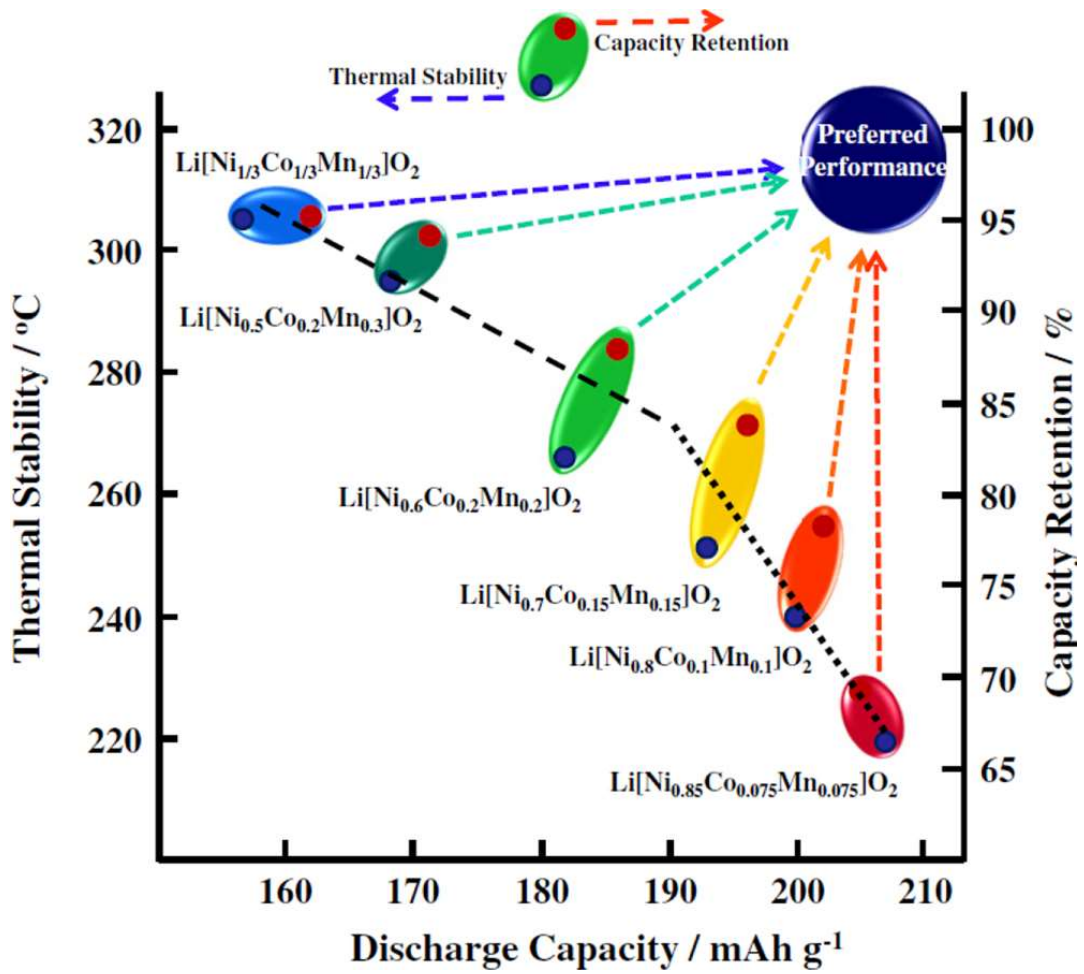


Fig. 3. Characteristics of NCMs with different compositions[5]

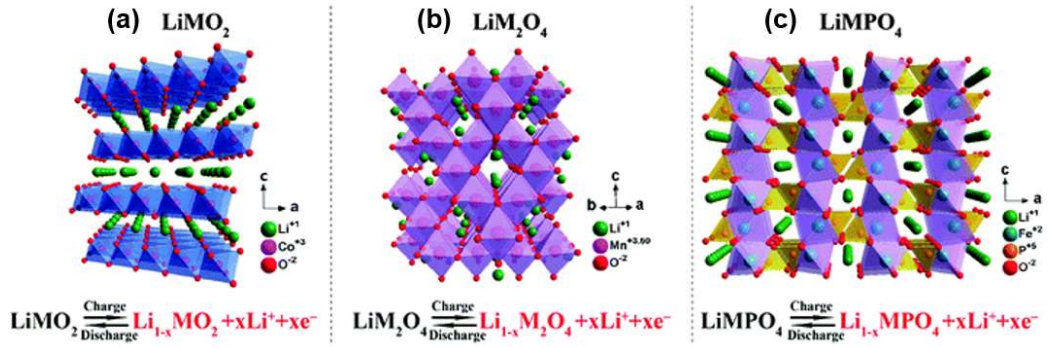


Fig. 4. Crystal structures of various cathodes (a) LiMO_2 , (b) LiM_2O_4 , (c) LiMPO_4 [13]

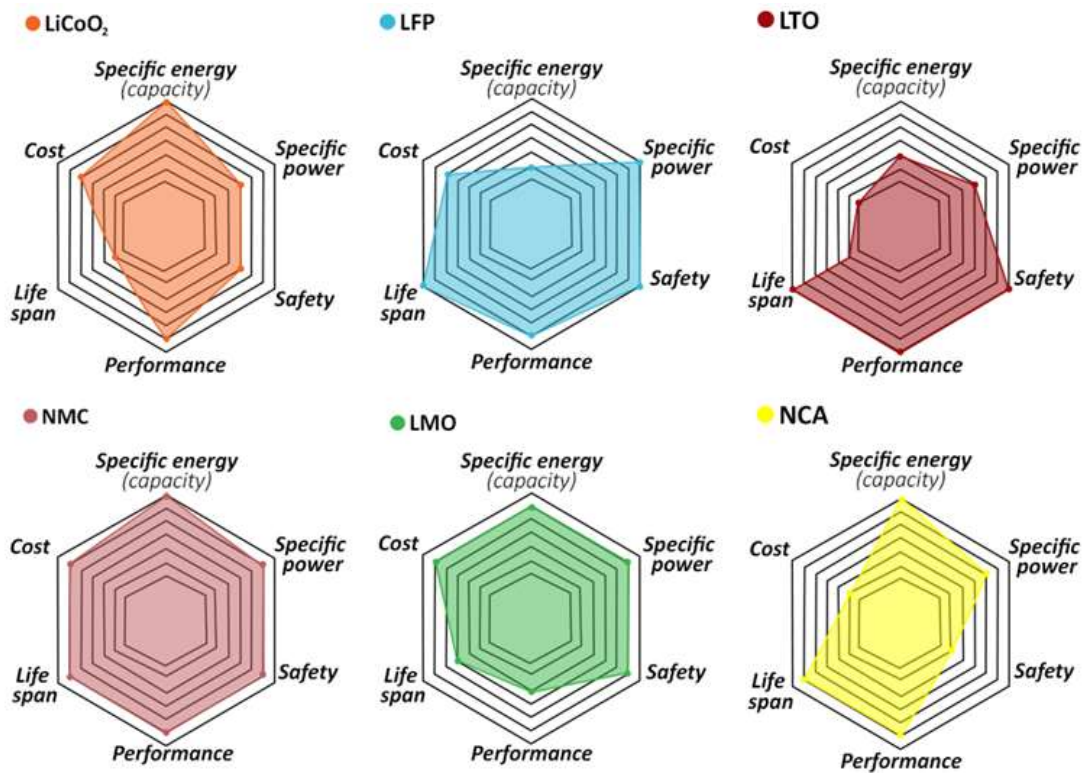


Fig. 5. Comparison between different types of cathodes[14]

2.3. Ni-rich NCM의 문제점

2.3.1. 양이온 혼합 (Cation mixing)

NCM은 Fig. 4 (a)와 같이 층상구조로서 각 산소 층 사이의 산소가 만들어내는 octahedral site에 각각 전이금속과 리튬 이온이 각 층으로 나뉘어있다. Li⁺ 이온은 충/방전 시 리튬 층에서 삽입 및 탈리 반응을 반복하여 이동한다. Cation mixing은 Li⁺ 이온과 Ni²⁺ 이온의 이온 반경이 유사하여 생기는 문제점으로, Ni²⁺ 이온이 리튬 층으로 이동하여 리튬 층에서 Li⁺ 이온의 이동을 막아버리는 현상이다. 양극 소재 내에서 Ni의 함량이 높아질수록 충전 중 불안정한 Ni⁴⁺ 이온의 생성이 가속화되고, 불안정한 Ni⁴⁺ 이온이 격자 내부의 산소에서 전자를 빼앗아 Ni²⁺ 이온 상태로 안정해지려 하게 된다. 이로 인해 층상 구조에서 국부적인 스피넬 구조를 갖게 되며, 최종적으로 전기화학적 반응이 없는 Ni-O (rock salt) 구조로 변하게 된다. 이 결과로 Li⁺의 이동이 차단되어 용량 면에서 큰 저하가 발생할 뿐만 아니라 비가역적인 상변화가 발생하므로 NCM 양극재의 열화에 큰 원인이 된다[15,16,17].

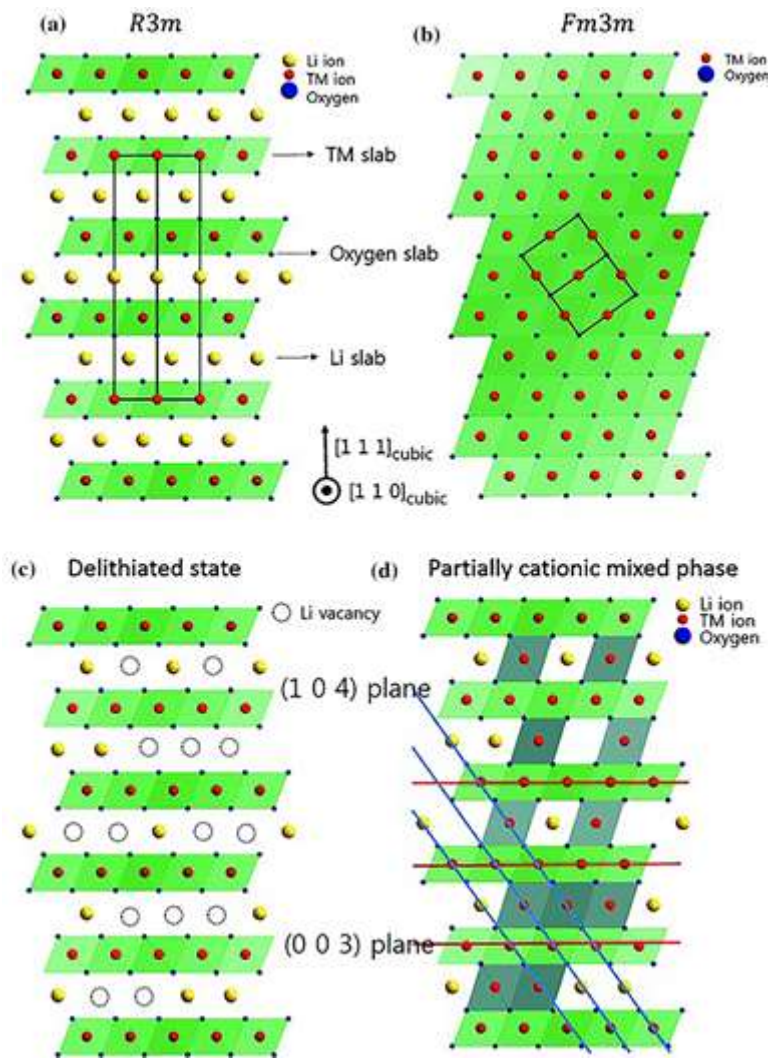


Fig. 6. Step-by-step illustration of cation mixing[16]

2.3.2. Particle cracking

Particle cracking은 공침법을 통해 합성된 전구체에 열처리를 진행하여 얻은 다결정 NCM에 자주 발생하는 문제점이다. 다결정 NCM의 경우 수십~수백 나노미터의 1차 입자들이 뭉쳐 2차 입자를 이루고 있는 형태를 지니고 있다.

이러한 형태로 인해 충전 시 4.0 V 부근에서 H2-H3 상변이가 발생하게 되면 NCM 입자에서 급격한 수축이 발생하게 되고, 방전 시 다시 돌아오면서 입자가 팽창하게 된다[18~20]. 이때 발생한 스트레스가 결정립계를 통해 전파되어 최종적으로 입내균열이 발생하게 된다. 이러한 스트레스 전파 외에도 입자 내부에서 발생한 cation mixing에 의한 상변화, 격자 산소의 방출 표면 재구성 또한 이 문제점에 대한 원인이 될 수 있다.

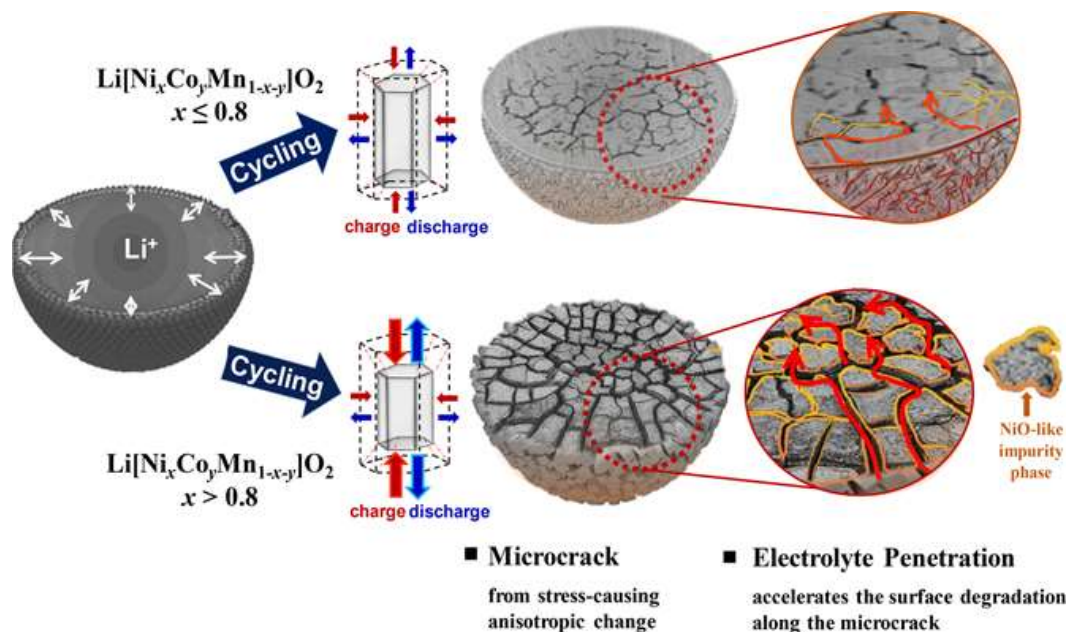


Fig. 7. Microcrack of Ni-rich NCM[9]

2.3.3. 잔여 리튬 화합물

잔여 리튬 화합물은 Ni-rich NCM에서는 반드시 일어나는 문제점이다. Ni의 함량에 증가하게 되면 높은 온도로 소성을 진행할수록 Ni-O 구조가 많이 생성되기 때문에 이를 방지하기 위해 소성 온도를 낮춰야만 한다. 이로 인해 Li⁺ 이온의 확산 속도가 감소하여 격자 내부까지 확산되지 못하는 문제가 있기 때문에 소성 과정에서 Li 원료를 과잉으로 투입하여 열처리를 진행하게 된다. 열처리가 끝나고 나면 NCM에 Li₂O 형태의 미반응 리튬 산화물이 생성되고 대기 중의 H₂O, CO₂, O₂와 반응하게 되면서 LiOH, Li₂CO₃와 같은 잔여 리튬 화합물들을 형성하게 된다[21~24].

이러한 잔여 리튬 화합물들은 전극 제조 과정 중 슬러리를 제조하는 과정에서 NMP에 녹아들어 pH 12 이상의 강염기화가 진행되고, 바인더인 PVdF와 반응하여 gelation 반응을 일으키게 된다. 또한 충/방전 도중 고온, 고전압의 상태에서 전해액의 리튬염과 반응하여 CO₂와 같은 가스를 방출하게 되어 전지 내압(cell swelling)이 증가하는데 크게 기여하게 된다. 또한 카보네이트계 EC(ethylene carbonate) 및 EMC(ethyl methyl carbonate)의 부반응물과 전해액인 LiPF₆로부터 기인된 PF₅는 화학적/전기화학적 반응에 의해 HF를 형성하게 되어 전이 금속과 F의 복합체들이 전해액에 과량 용출이 되기 시작하여 양극의 구조 붕괴와 전해액의 고갈을 통해 전지의 안정성과 전기화학적 성능을 저하하는데 큰 영향을 미친다[25,26].

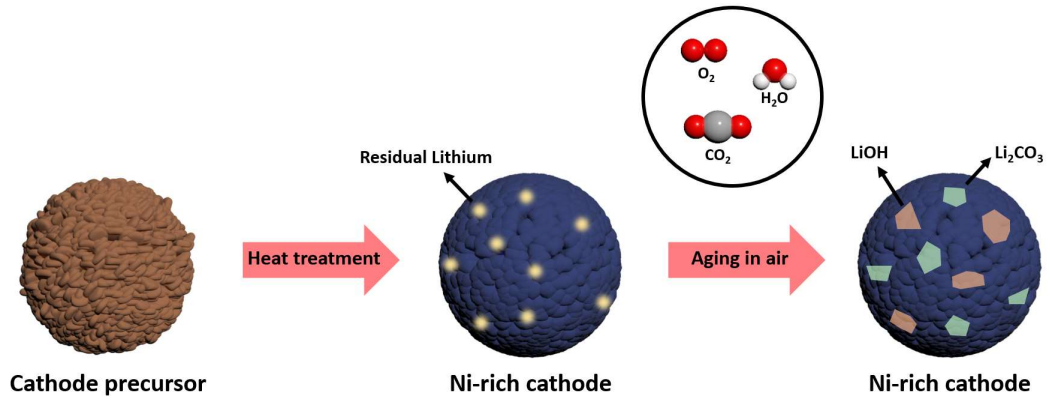


Fig. 8. Issues about residual lithium compounds

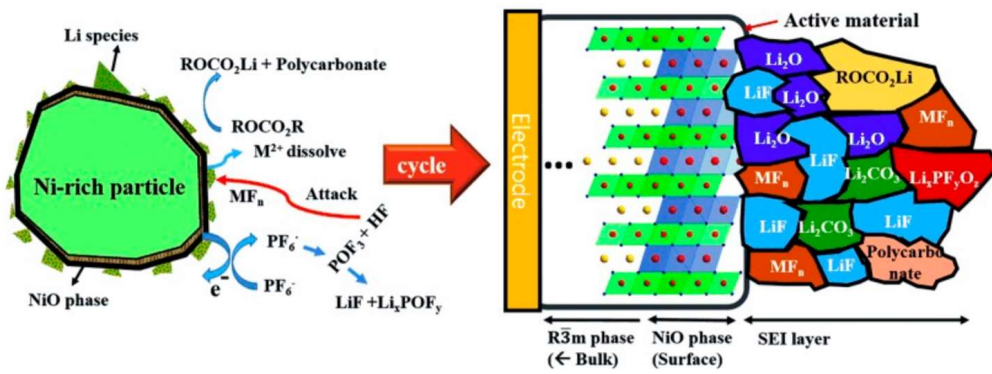


Fig. 9. The result of side reactions on the surface of the NCM[25]

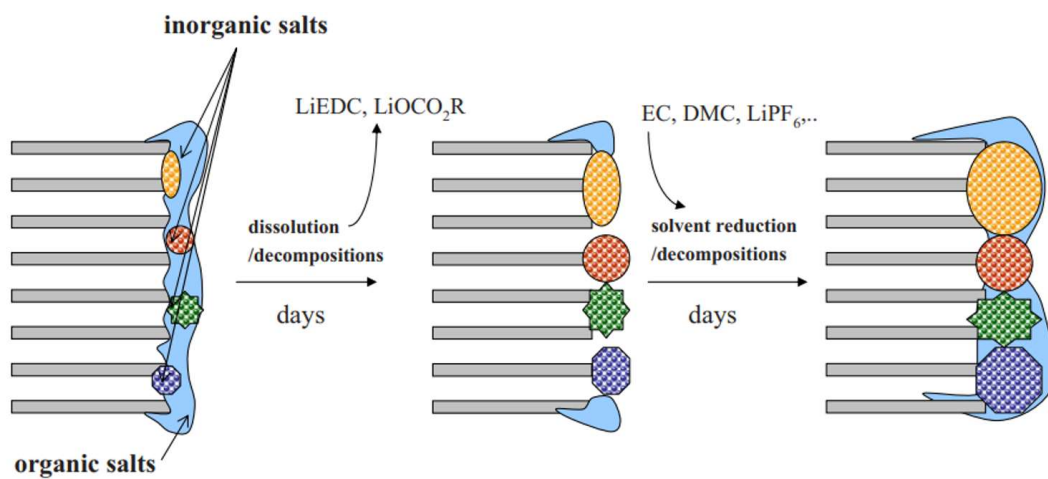


Fig. 10. Changes in the SEI layer due to salt dissolution and degradation[26]

2.4. 양극 활물질 해결방안

앞서 소개된 Ni-rich NCM 양극 소재의 경우 전이금속 중 Ni의 함량이 증가함에 갖는 문제점들을 해결하기 위한 노력으로 소성조건 최적화, 원소 도핑 공정, 표면개질, 단결정화, 전해질 첨가제 등의 많은 연구가 진행되고 있다.

2.4.1. 표면개질

표면개질은 Ni-rich NCM 양극 소재의 내부 구조 안정화보다는 계면에서의 문제 해결 및 성능 향상을 위한 방법으로, 양극 소재 표면에서 전해액과 직접 접촉하는 것을 방지하고 전해액의 분비나 산화를 방지하는 방법이다. 양극 소재의 표면에 붙어있는 잔여 리튬 화합물과 전해액 간의 반응을 억제하여 전극의 안정성을 증가시키거나, 전도성이 좋은 물질을 코팅하여 전도성을 향상시켜 용량 유지율을 향상시킬 수 있다. Ni-rich NCM 양극 소재에 일반적으로 사용되는 코팅 재료는 Al_2O_3 [27~29], ZrO_2 [30,31], TiO_2 [32~34] 등 금속 산화물이나 phosphite, fluoride[35,36] 및 전도성 폴리머이다. 하지만 이러한 코팅 재료들은 Li^+ 이온과 전자의 이동을 제한하여 용량을 저하시키는 문제를 야기할 수 있기 때문에 이를 극복하기 위해 LiAlO_3 [28,29,37], LiTiO_2 [38], LiZrO_2 [39], Li_3PO_4 [40~43], Li_2WO_4 [44], graphene[45,46] 같은 전도성 소재와 고속 이온 도체를 적용하여 용량 저하를 억제하는 방법을 적용하고 있다.

본 연구에서는 합성된 NCM 표면에 건식 볼 밀 공정을 통하여 존재하는 잔여 리튬 화합물 부반응을 막아 전이금속의 용출을 억제하고 수명특성에 영향을 주지 않으며 높은 전기전도성을 지니는 graphite를 코팅하였다.

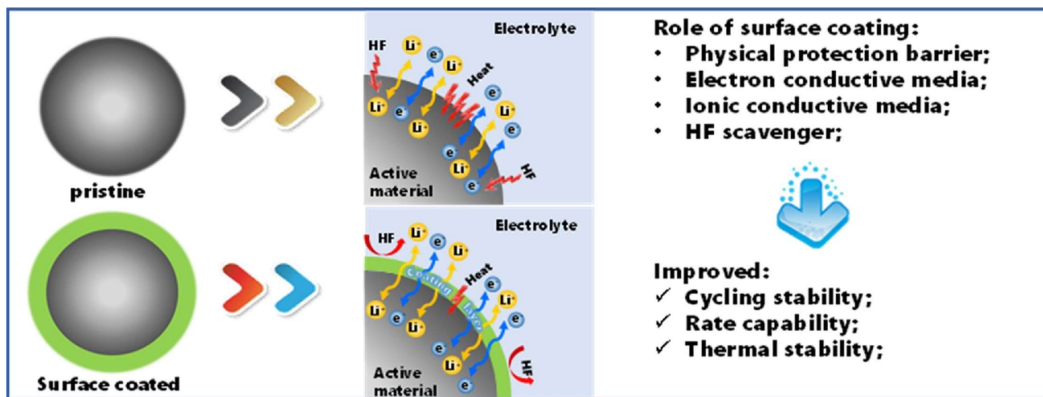


Fig. 11. Surface coating mechanism of Ni-rich NCM[46]

2.4.2. 단결정화

현재 상용화된 Ni-rich NCM 양극 소재의 경우 1차 입자들이 서로 뭉쳐진 다결정 형태를 지니고 있다. 하지만 에너지 고밀도화를 위해 전극을 압연하는 과정에서 일정 이상으로 압연을 가하게 되면 다결정 형태에 균열이 생기게 되고, 이는 충/방전이 반복될 수록 소재 사이의 균열이 커지게 된다. 균열에 의한 파괴는 셀 내부 가스 발생을 증가시키고, 수명 특성을 감소시키는 결과를 초래한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 전구체 소성 과정에서 열처리 온도를 50 ~ 100 °C 더 높임으로써 기존의 다결정 형태를 단결정 형태로 바꾸는 방법이 대두되고 있다[8,48,49,51]. 단결정화를 함으로써 입자 간 균열이 발생하지 않아 위와 같은 문제가 일어나지 않고, 압연 과정에서 보다 더 높은 밀도로 압연이 가능하여 셀 용량을 증가시킬 수 있다.

하지만 단결정화를 하는 과정에서 얻는 이점과 동시에 단점 또한 존재한다. 기존의 다결정 형태를 단결정화 하였기 때문에 반응에 참여하는 표면적이 달라지기 때문에 Li^+ 이온의 path way가 매우 줄어들게 되어 Li^+ 이온의 확산 속도가 낮아진다는 단점이 존재하고, 이로 인해 용량이 저하된다는 단점이 있다[9]. 또한 단결정이기 때문에 입자의 표면에 cation mixing 반응으로 인해 Ni-O 층이 형성되게 되면 다결정 형태 대비 더 큰 영향을 받게 된다.

이러한 단점들을 보완하기 위해 기존의 다결정 형태의 Ni-rich NCM 양극 소재를 개선하는 방법들을 단결정 NCM에 적용하는 연구가 진행되고 있다[50]. 도핑 공정을 통해 표면의 cation mixing 반응을 억제하거나[52~54], 표면 개질을 통하여 양극 소재 표면과의 직접적인 반응을 막아 표면에서의 Ni-O층 형성을 억제하고 전기전도성 및 이온전도성을 향상시켜 용량 저하를 억제하는 방법[52,54,55,56], 그리고 단결정의 형태를 변형시켜 Li^+ 이온의 path way를 직접적으로 줄여 Li^+ 이온의 확산속도를 개선하는 방법 [57,58] 등 다양한 연구들이 진행되고 있다.

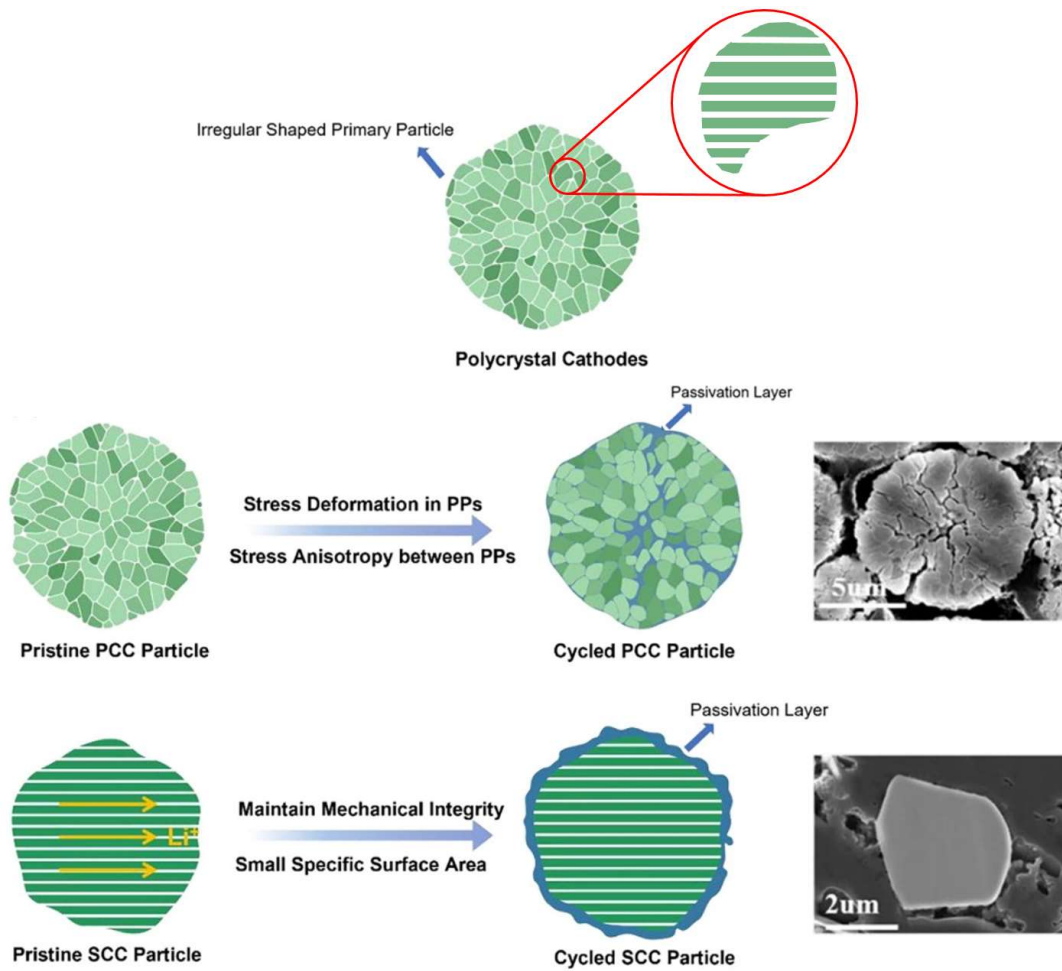


Fig. 12. Issue of single crystal Ni-rich NCM[59]

2.5. 탄소 기반 코팅 공정

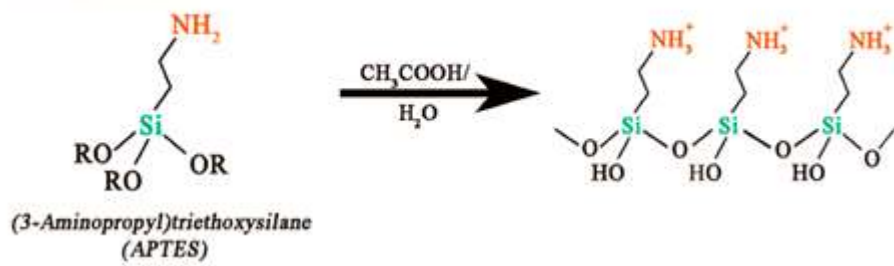
탄소 기반 코팅은 양극재의 전기전도성을 향상시킬 수 있는 장점으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 탄소 코팅을 진행함으로써 소재의 표면에 전기전도성이 높은 막이 형성됨에 따라 소재의 전반적인 전기전도성이 향상되고 SEI(solid electrolyte interface) 층에서의 전이금속 용출과 같은 부반응을 억제할 수 있다.

이러한 코팅을 양극재에 도입하는 기술로는 rGO(reduced graphene oxide) 코팅, chemical deposition, 볼 밀 공정 등이 사용되고 있다. 코팅층의 구성요소, 두께, 형태를 최적화함으로써 양극재의 안정성을 향상시켜 코팅의 효과를 극대화할 수 있다 [60~63].

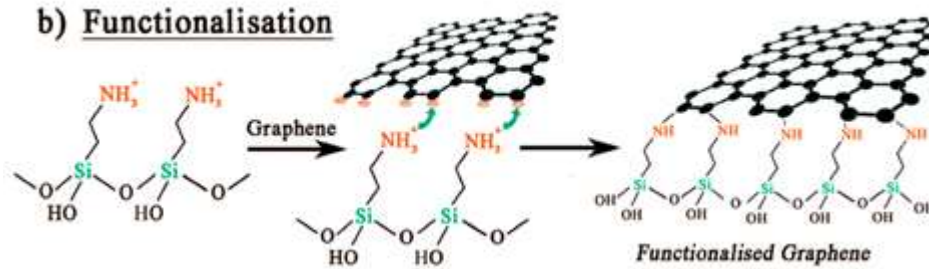
본 연구에서는 건식 볼 밀 공정을 통해 단결정 NCM의 표면에 graphite 코팅을 진행하였다. 타 코팅 공정들과는 달리 용매를 사용하지 않아 용매와 입자 표면에서의 부반응이 일어나지 않고, 추가적인 열처리 공정이 필요 없어 공정을 최소화할 수 있다[64].

볼 밀 공정 시 graphite의 접착력을 향상시키기 위해 APTES((3-aminopropyl)triethoxysilane) 코팅을 진행하였다. APTES 코팅을 통한 접착력 향상 메커니즘은 Fig. 13에 나타내었다. APTES를 EtOH(ethanol)과 D.I. water(deionized water)에 넣어 NH_3^+ , OH 작용기를 형성한다. 제작된 APTES 용액에 graphite를 넣어 graphite에 APTES 작용기가 형성되게 하여 최종적으로 형성된 작용기가 소재 표면의 OH와 반응하게 하여 접착력을 향상시키는 결과를 가진다.

a) Hydrolysis



b) Functionalisation



c) Condensation

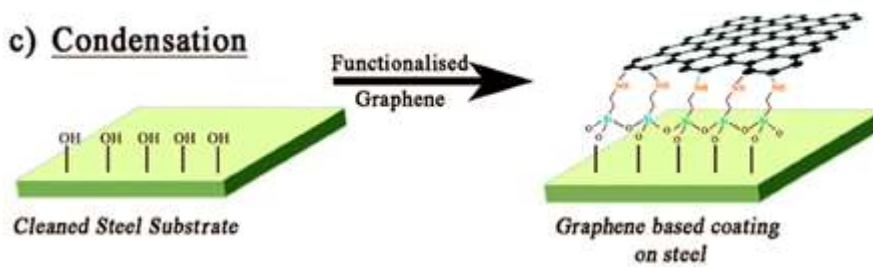


Fig. 13. Adhesion Enhancement Mechanisms with APTES Coatings[65]

Ⅲ. 실험

3.1. 양극 활물질 합성

3.1.1. 단결정 NCM(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂) 합성

양극 소재에 대한 충 방전 실험을 하기 위해 Ni 함량이 80%인 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH) 전구체를 우선적으로 합성하였다. 출발 원료로는 NiSO₄·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, MnSO₄·H₂O를 사용하였고 착화제로는 NH₃OH solution, pH 값을 맞추기 위한 용액으로는 NaOH solution을 사용하였다. 공침법을 통해 12시간 동안 교반하여 전구체를 합성하였다. 교반이 끝난 용액을 filter paper를 통해 필터링을 진행하며 D.I. water를 이용하여 washing 후 진공 오븐을 통하여 110 °C에서 12시간 건조시킨 후 완성한 파우더를 리튬 원료인 LiOH·H₂O와 Li/TM=1.06의 몰비로 혼합하였다. 그 후 튜브 퍼니스를 이용하여 산소 분위기에서 500 °C 5시간의 열처리를 통해 리튬 원료들이 제대로 녹게 만든 후 900 °C 12시간 동안 열처리를 통하여 1차적인 단결정 NCM(Single crystal NCM, SC-NCM)을 제조한다. 활물질은 열처리 과정 도중 뭉침 현상으로 인해 추후 전극 제조 과정 중 다양한 결함들이 발생할 수 있기 때문에 mortar를 통해 갈아준 후 sieve를 통하여 입자들의 사이즈를 균일화한다. 합성한 SC-NCM의 표면에 있는 cation mixing이 진행된 층을 없애기 위해 튜브 퍼니스를 이용하여 산소 분위기에서 500°C 5시간의 열처리를 추가적으로 진행하였다.

열처리가 끝난 파우더는 표면의 잔여 Li 화합물들을 제거하기 위해 D.I. water에 넣은 후 vortex mixer를 이용하여 5분간 섞어준다. 교반이 끝난 용액을 membrane filter를 통해 필터링을 진행한 후 진공오븐에서 110 °C 12시간 동안 건조하였다.

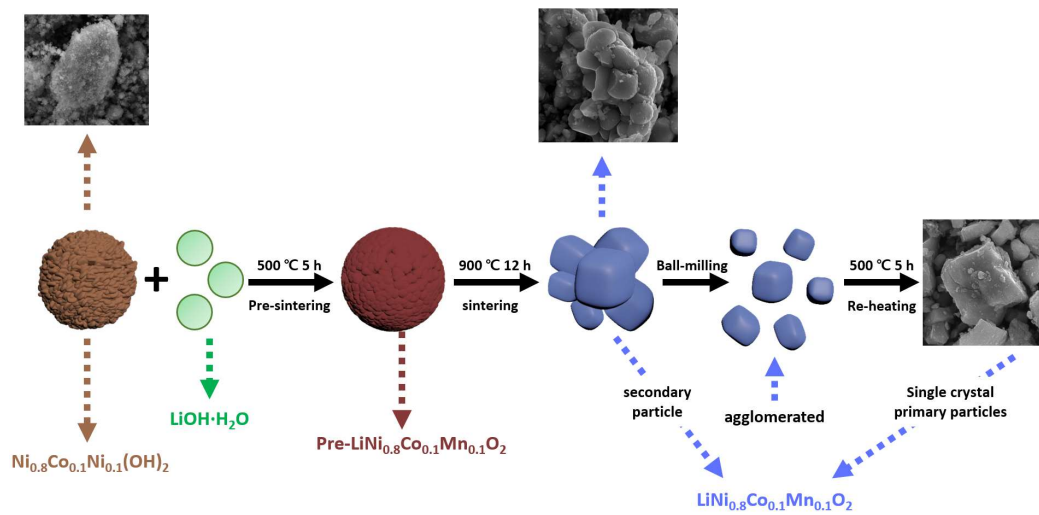


Fig. 14. Synthesis process of single crystal NCM

3.1.2. APTES coated expanded graphite(EG) 제조

기존의 natural graphite의 경우 얇은 plate가 겹겹이 쌓여 하나로 뭉쳐진 구형을 이루고 있으며, 입자 당 10 ~ 30 μm 의 직경을 지닌다. 이는 입자 당 1 ~ 3 μm 의 직경을 지니는 SC-NCM에 비해 너무나도 크고, 구형을 이루고 있어 코팅에 적합하지 않다. 이를 해결하기 위해 graphite에 acid 반응을 이용하여 층간 간격을 넓혀 expanded graphite(EG)를 제작하고, 볼 밀을 진행하여 입자 사이즈를 더욱 적합하게 조절하였다 [66,67].

황산 용액 5 ml에 natural graphite를 0.25 g 넣고 교반을 한 다음 ammonium persulfate를 1:7의 무게비로 추가로 투입하여 교반을 진행하였다. 혼합물이 잘 섞인 것을 확인한 후 교반기의 온도를 올려 expanded 반응이 일어나면서 부피가 증가한 것을 확인한 뒤 다시금 용액이 정상화되면 필터링을 통하여 D.I. water로 washing 후 얻어진 파우더를 70 °C의 오븐에 6시간 동안 건조를 진행한다. 추가적으로 EG를 분리하고 사이즈를 조절하기 위해 추가적인 볼 밀을 진행하였다. 450 RPM의 조건에서 7시간 동안 볼 밀을 진행하여 EG의 입자 사이즈를 2 μm 보다 작게 조절하였다.

SC-NCM 표면에 graphite를 코팅하는 과정에서 graphite의 접착력을 향상시키기 위해 graphite의 표면에 APTES((3-aminopropyl)triethoxysilane)을 코팅하였다[68,69]. APTES 1 ml, D.I. water 1 ml, EtOH 4 ml를 2시간 동안 교반하여 APTES solution을 제작한 후 ball milled EG를 0.5 g 투입하여 2시간 동안 추가적으로 교반을 진행한다. 교반이 끝난 후 membrane filter를 통해 필터링을 진행하여 D.I. water 와 EtOH로 washing 후 얻어진 파우더를 70 °C의 오븐에 12시간 건조한 다음 건조된 파우더를 진공건조기에서 200°C 2시간 동안 열처리를 진행하여 APTES coated EG를 제작하였다.

3.1.3. EG coated 단결정 NCM(EG@SC-NCM) 제조

APTES coated EG를 SC-NCM 대비 10%의 무게비로 넣어 총 0.5 g 의 파우더로 코팅을 진행하였다. 계량이 끝난 파우더를 볼 밀 용기에 넣은 후 450 RPM의 조건에서 3 시간 동안 볼 밀을 진행하여 SC-NCM의 표면에 EG 코팅을 완료하였다.

3.1.4. 양극 극판 및 셀 제작

코팅이 완료된 양극 활물질 EG coated SC-NCM과 도전재로 carbon black(super P), 바인더로 PVDF(polyvinyliden fluoride; Solef 5130)를 사용하였다. 양극 집전체는 두께 20 μm 인 Al foil 을 사용하였다.

양극 극판을 제작하기 위해 양극 활물질과 도전재, 바인더의 비율을 각각 80:10:10 로 혼합하였다. 혼합 시에는 바인더와 도전재 만을 넣은 후 교반하여 슬러리 내에 도전재가 잘 분산되도록 하고, 양극 활물질과 용매인 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 첨가하여 적당한 점도를 맞춰 추가 교반을 진행한다. 혼합된 슬러리는 집전체 위에 doctor blade 법으로 코팅하였다. 양극 집전체로 사용되는 Al foil을 에탄올을 이용하여 유리판에 고정한 후 이물질을 제거하였다. Doctor blade의 눈금은 250 μm 로 조절하였다. 코팅된 극판은 진공건조기에서 110 $^{\circ}\text{C}$ 12시간 동안 건조한다. 건조된 극판은 roll press를 이용하여 양극 내부 파우더의 결착을 향상시키고, 압연된 전극은 펀칭기(punching machine)를 이용하여 직경 14 mm로 천공하여 제작하였다.

천공한 전극을 양극으로 사용하고, 전지 부품은 CR2032 coin type cell(welcos Co.), 음극으로는 Li foil을 사용하여 half cell로 구성하였다. 분리막은 Cellgard-2400 폴리 에틸렌 막을 사용하였으며, 전해액으로는 1.15 M LiPF_6 in EC:EMC:DMC(3:4:3 v/v)의 유기전해액을 사용하였다. 전지 조립 중 일부 소재들의 경우 수분 및 공기와의 접촉을 차단하기 위해 아르곤으로 채워진 glove box에서 모든 조립 과정을 진행하였다.



Fig. 15. The graphite separation process

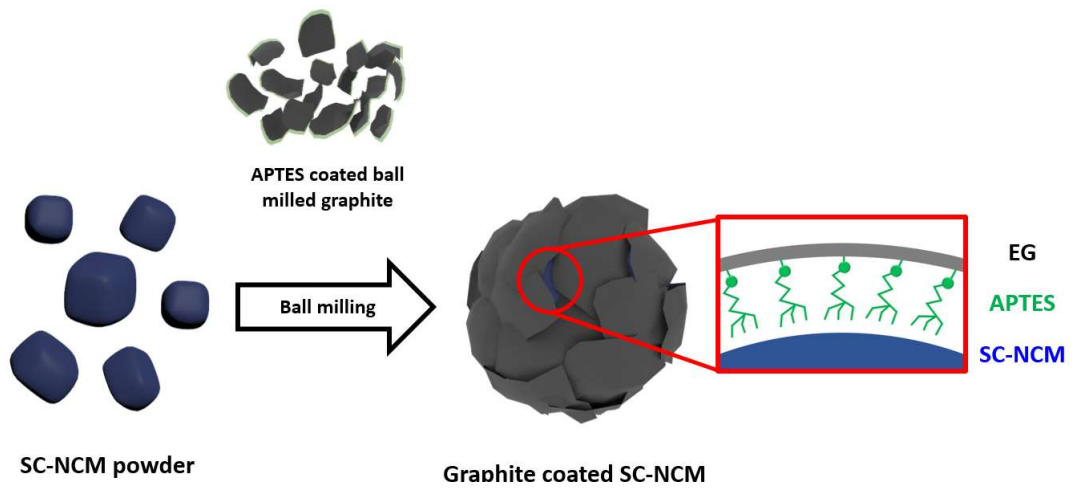


Fig. 16. Expanded graphite coating process

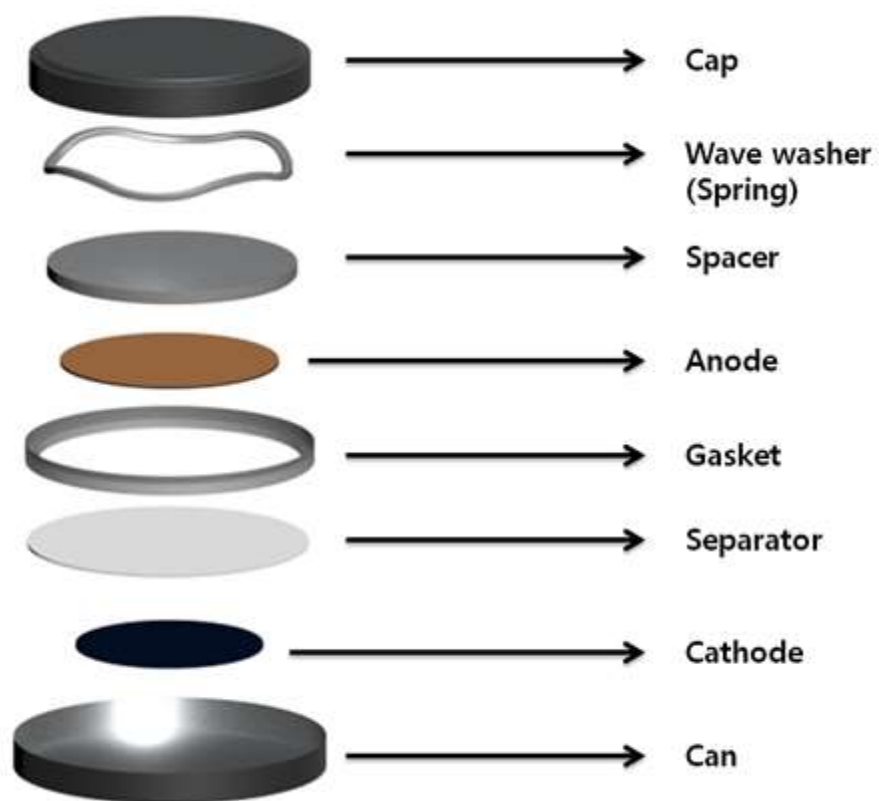


Fig. 17. The parts of cell fabrication

3.2. 전기화학적 특성 측정 실험

전기화학적 특성을 분석하기 위하여 조립된 coin cell에 우선적으로 충방전 및 수명 특성 실험, 율 특성 실험을 진행하였다. 위 테스트들은 electrochemical cycler(WonATech)을 사용하여 25 °C에서 진행하였다. C-rate는 합성된 NCM의 이론 용량인 1 C = 200 mAh/g을 기준으로 하여 설정하였고, 초기 충/방전은 0.1 C로 2 cycle을 진행 후 원하는 C-rate의 실험을 진행하였다. 추가적으로 cell 내부의 저항 및 리튬 이온의 확산속도를 측정하기 위해 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy)과 정전류식 간헐적 적정 테크닉(Galvanostatic Intermittent Titration Technique)을 진행하였다.

3.3. NCM 분석

실험에 사용한 합성된 NCM에 대하여 샘플의 형상과 graphite 코팅 정도와 구조적 안정성을 관찰하기 위해 SEM, EDS, TEM, XRD 장비를 사용하였다.

3.3.1. SEM, EDS

합성한 NCM의 형상 및 표면의 코팅 정도를 보기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope, Model : MIRA3, Teskan, Czech)을 통하여 관찰하였다. 전자 현미경인 SEM은 가속 전압에 의해 가속된 전자빔을 표본 표면에 쏘아 부딪혀서 발생하는 후방 산란 전자를 검출함으로써 시료의 표면을 관찰하는 장치이다. 고에너지 전자 빔을 이용하여 표면의 형태 및 입자 분포 등을 상세하게 관측하는 장비이다.

EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)는 SEM과 결합하여 사용되며, SEM에서 생성된 전자 빔이 표본과 상호작용할 때 발생하는 X선의 에너지를 측정하여 각 원소의 특성 X선 스펙트럼을 얻게 된다. 이를 통해 표본 내 원소의 분포 및 함량을 정량적으로 평가할 수 있는 장비이다.

3.3.2. TEM

합성한 NCM의 surface reconstruction과 graphite의 코팅 정도를 보기 위해 TEM(Transmission Electron Microscope)을 통하여 관찰하였다. TEM은 SEM과 달리 전자빔을 이용하여 표본을 투과시켜 내부 구조를 고해상도로 관찰하는 장치이다. 전자빔이 표본을 통과하면서 발생하는 이미지는 나노스케일의 구조, 결정 구조, 격자 상의 결함 등을 확인할 수 있는 장비이다.

3.3.3. TGA

불 밀을 통하여 생성된 합성한 NCM 표면 위에 코팅된 graphite layer의 양을 알아보기 위해 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 통하여 분석하였다. TGA는 시료에 온도 프로그램을 가했을 때 나타나는 질량 변화에 대하여 시간이나 온도의 함수로 측정하는 분석법이다.

SC-NCM과 EG@SC-NCM을 10°C/min 의 속도로 800°C까지 가열하여 온도에 따른 중량 변화를 분석하였다. 모든 분석 과정은 Air 분위기에 진행되었다.

3.3.4. XRD

합성한 NCM의 결정학적 구조를 알아보기 위해 XRD(X-ray Diffractometer, Model : Empyrean, Panalytical B.V, Netherlands)를 통하여 분석하였다. XRD는 고에너지의 X선을 표본에 입사하여 물질의 분자 및 결정구조를 파악하기 위해 사용하는 장비이다. X선을 표본에 입사하게 되면 물질 내부에서 일부 파장은 회절을 일으키게 되고, 이때 얻어진 회절각과 강도는 소재 구조상의 고유한 값으로 이 수치를 측정하여 소재에 포함된 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 확인할 수 있다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. NCM 분석 결과

4.1.1. SEM, EDS 분석

본 연구에서는 건식의 불 밀을 진행하여 SC-NCM의 표면에 graphite 층을 만드는 단일 과정의 코팅을 도입하여 SC-NCM 소재의 전기전도성을 향상하고자 하였다. 코팅 과정 후 SC-NCM의 표면에 graphite 코팅이 제대로 이뤄졌는지 확인하기 위해 SEM 및 EDS 분석을 진행하였다.

Graphite의 경우 기존 graphite에 불 밀을 진행하게 되면 형태가 파괴되면서 사이즈가 감소하지만 완전한 파괴가 일어나지 않아 graphite layer 간의 뭉침 현상이 발생한 것을 확인할 수 있다. 그에 반해 acid 반응을 진행하게 되면 층간 간격이 넓어지면서 기존의 구형의 형태가 깨지는 것을 관찰할 수 있다. 그 후 불 밀을 진행하게 되면 구형의 형태가 완전히 깨지면서 직경이 2 μm 이하를 갖는 plate 형태로 존재하게 되는 것을 확인할 수 있었다.

그다음 SC-NCM의 형태와 표면에 graphite가 제대로 코팅이 되었는지를 관찰하였다. Fig. 19 (a)에서 코팅 과정을 거치지 않은 기존 SC-NCM에서는 상용 다결정 NCM과 달리 서로 뭉쳐있지 않고, 1차 입자의 사이즈가 2 ~ 3 μm 으로 단결정 형태를 띄는 것을 확인할 수 있다. 입자 표면에 존재하는 작은 알갱이들은 열처리 시 핵성장이 제대로 이뤄지지 않은 NCM 1차 입자이거나 입자들을 분리하는 과정 생긴 결과물이다.

기존 graphite를 이용하여 코팅을 진행한 SC-NCM 표면에서는 graphite layer가 부분적으로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 나온 SEM image에서 알 수 있듯이 graphite가 완전히 분리되지 않고 뭉치는 현상으로 인해 제대로 코팅이 이뤄지지 않은 것이다. 이와 대조적으로 acid 반응을 진행한 EG를 이용하여 코팅을 진행한 SC-NCM 표면에서는 입자 표면에 graphite layer가 잘 형성이 된 것을 확인할 수 있다. 이 코팅층의 구성요소를 확인하기 위해 EDS 분석을 추가적으로 진행하였다.

EDS 분석 결과에서 C의 경우 SC-NCM 입자뿐만 아니라 빈 공간에도 많이 mapping

이 된 것을 확인할 수 있다. 이는 SEM 및 EDS 분석을 위해 샘플을 고정하는 과정에서 카본 테이프를 이용하였기 때문에 테이프에 존재하는 C가 mapping이 된 것이다. C의 mapping만으로는 코팅의 정도를 제대로 확인할 수 없기 때문에 EG에 추가적으로 코팅 하였던 APTES의 주된 원소인 N과 Si의 mapping을 확인하였다. N과 Si의 mapping의 경우 SC-NCM 입자 주위에서 mapping이 나타나는 것을 확인할 수 있고, 이는 SC-NCM 입자 표면에 APTES가 코팅된 EG가 제대로 코팅이 되었다는 것을 나타낸다.

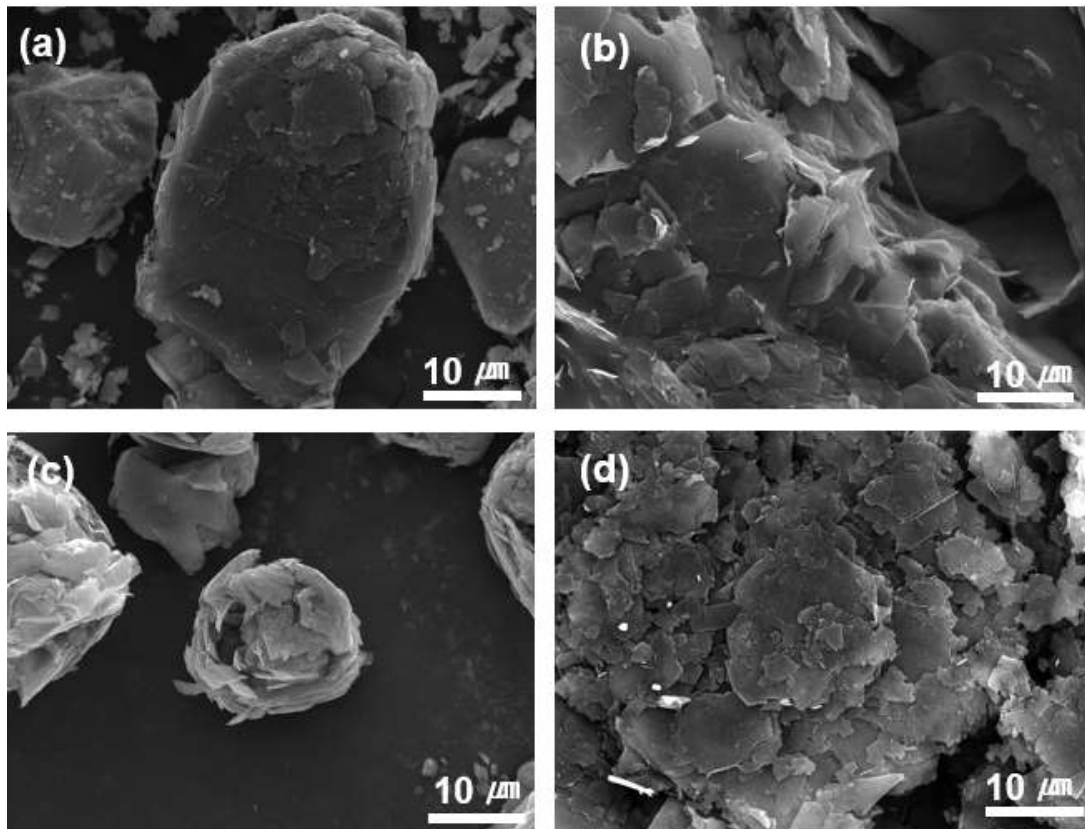


Fig. 18. SEM images of (a) graphite, (b) ball milled graphite, (c) expanded graphite, (d) ball milled expanded graphite

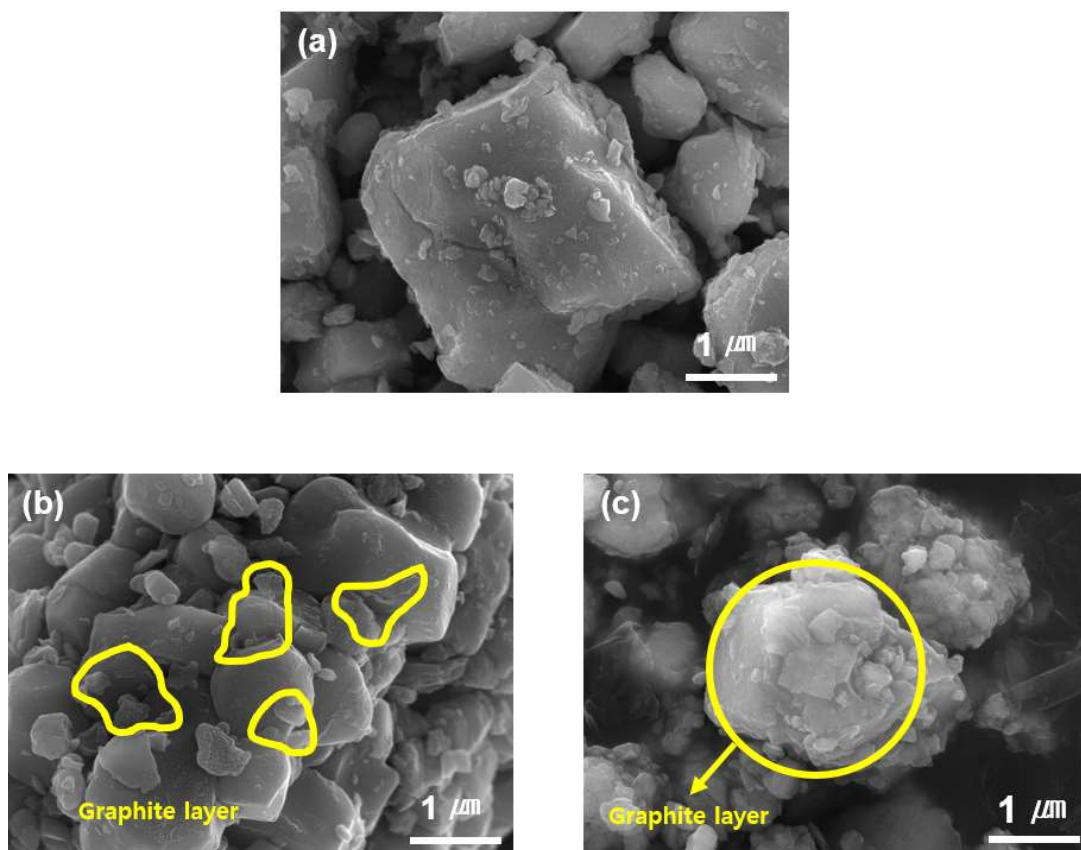


Fig. 19. SEM images of (a) single crystal NCM, (b) graphite coated single crystal NCM, (c) EG coated single crystal NCM

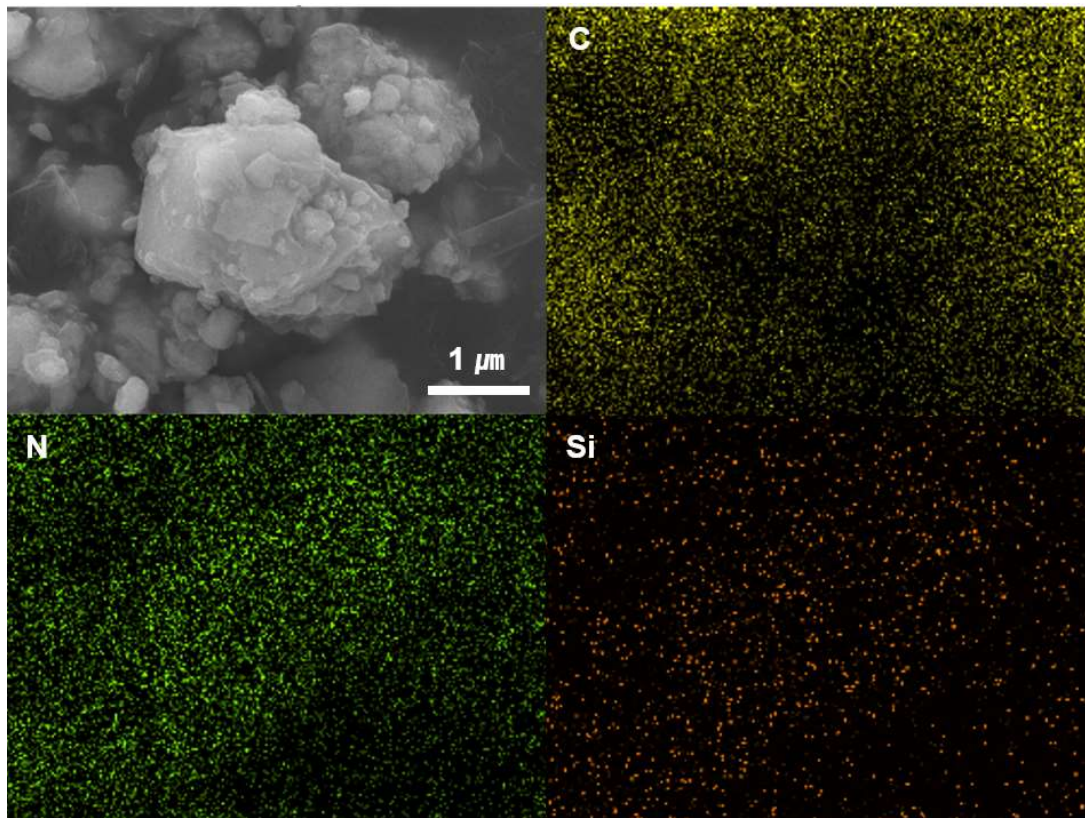


Fig. 20. EDS mapping of C, N, Si

4.1.2. TEM 분석

코팅을 진행한 소재의 내부 결정성과 코팅 층의 두께를 확인하기 위해 TEM 분석을 진행하였다.

Fig. 21 (a)에서 코팅을 진행한 EG coated SC-NCM에 FIB를 이용하여 가공한 단면의 형태를 확인하였다. 단면의 경우 입자 내부에 grain boundary가 없는 단결정의 형태를 갖는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 21 (b), (c)에서 HRTEM image와 SAED pattern을 통해 입자 내부에서 층상구조를 확인할 수 있다. 이때 측정을 진행한 면간 거리는 0.47 nm으로 관찰되어 이후의 XRD 분석 중 d-spacing과 대조하였을 때 측정을 진행한 결정면의 방향이 [003]인 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 6에서 층상구조를 나타내는 [003]면이 잘 형성되었음을 뜻하고, 이로 인해 합성한 SC-NCM이 R-3m의 층상구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

하지만 코팅층을 확인할 수 있는 Fig. 21 (a)에서 SC-NCM 겉의 Pt 코팅층을 제외한 다른 것을 확인할 수 없었다. 이 결과는 sampling 도중 EtOH에 시료를 넣은 후 sonication을 진행하여 입자를 분산시키는 과정에서 입자 표면에 코팅되어 있는 graphite layer가 분리된 것으로 관찰된다.

4.1.3. TGA 분석

열중량 분석을 통해 코팅을 진행하였던 EG가 열분해되며 손실되는 무게비를 확인하였다. 기존 연구에서 natural graphite와는 달리 낮은 온도인 60 °C에서부터 열분해가 시작되어 800 °C 부분에서 80% 가량 열분해가 일어나는 연구에 의거하여 온도 범위를 0 ~ 800 °C으로 설정하여 분석을 진행하였다[70].

SC-NCM의 경우 800 °C에 다다르게 되어도 열분해가 거의 일어나지 않아 0.8 wt%의 중량 손실이 발생하였다. 그에 반해 EG coated SC-NCM의 경우 12.8 wt%의 중량 손실이 발생하여 두 물질 간 무게손실 차가 약 11 wt% 이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 코팅재로 사용하였던 EG의 경우 10 wt%를 투입하였지만, 이 경우 시료 중 코팅에 참여하지 못한 EG가 더 투입이 되어 열분해가 진행되어 무게 손실이 추가적으로 이뤄진 것으로 보인다. 그리고 450 °C 부근에서부터 제대로 무게 손실이 발생하는 것을 통해 코팅에 참여하지 못한 EG 뿐만 아니라 코팅에 참여한 EG가 열분해 되는 것을 확인할 수 있고, 이는 SC-NCM 표면에 8.3 wt%의 EG가 코팅되어 있음을 의미한다.

4.1.3. XRD 분석

합성한 소재와 건식 볼 밀 공정을 통해 코팅을 진행한 소재의 결정학적 구조분석을 위하여 XRD 분석을 진행하였다. SC-NCM과 EG coated SC-NCM 모두 정상적인 NCM 양극의 구조인 R-3m의 공간 그룹에 속하는 hexagonal type의 잘 발달된 층상구조를 가졌음을 알 수 있다. 특히 코팅이 진행된 샘플의 경우 단결정 형태를 지니기 때문에 추가적인 볼 밀 공정에도 불구하고 XRD peak의 intensity가 낮아지지 않은 것을 확인하여 입자의 파괴가 일어나지 않고 NCM 양극의 구조인 층상구조를 유지할 수 있음을 확인할 수 있었다. EG coated SC-NCM의 경우 $2\theta \approx 26.5^\circ$ 부근에서 코팅에 사용된 graphite가 검출된 것을 확인할 수 있고, 이는 양극 활물질에 EG가 코팅이 되어 있다는 것을 보여준다.

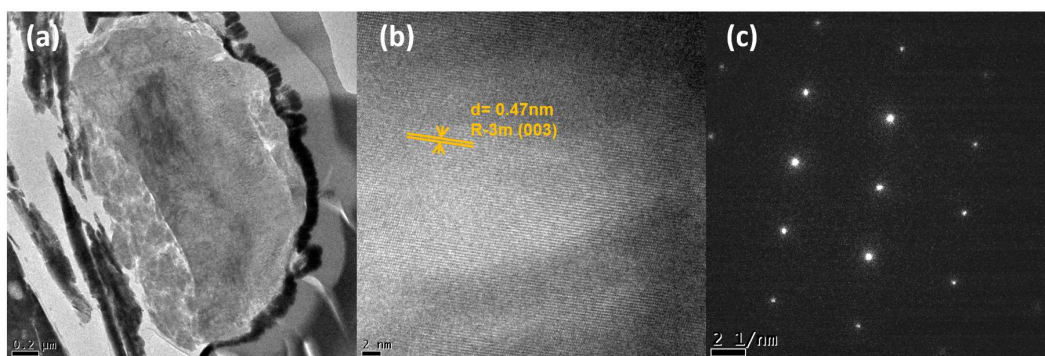


Fig. 21. Morphology and elemental distribution in EG@SC-NCM (a) low-magnification cross-sectional TEM image, (b) HRTEM image, (c) SAED pattern of EG@SC-NCM

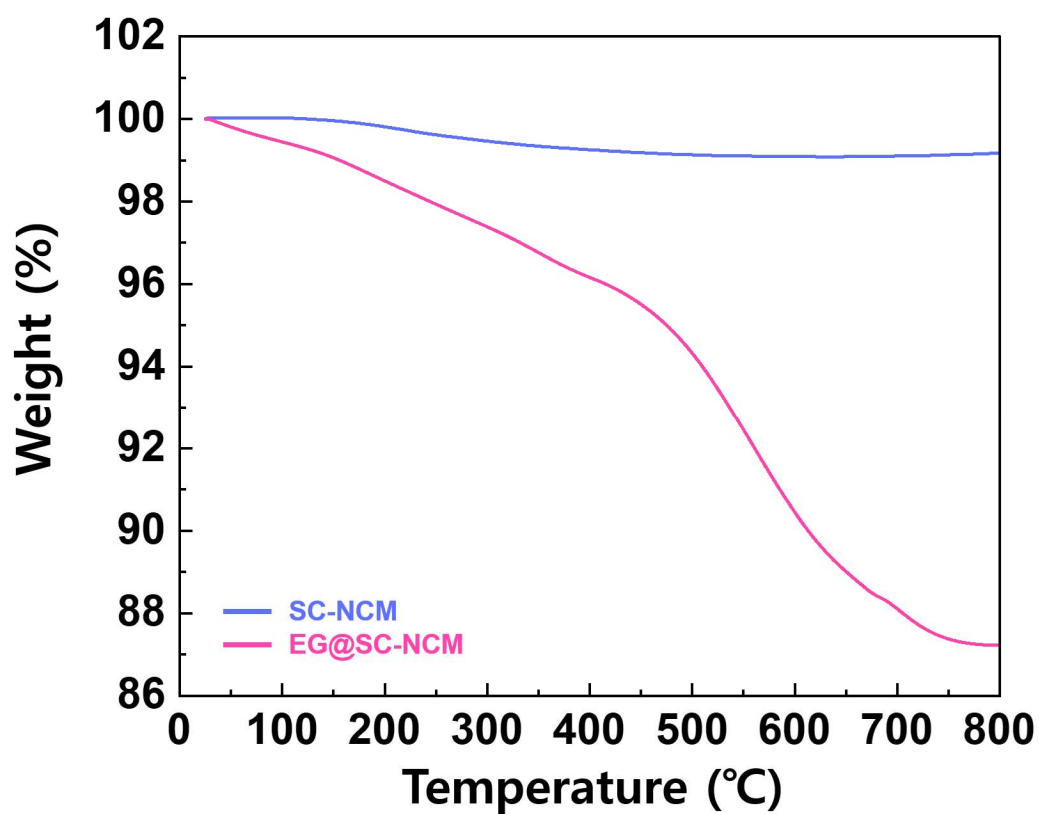


Fig. 22. TGA curve of the SC-NCM and EG@SC-NCM

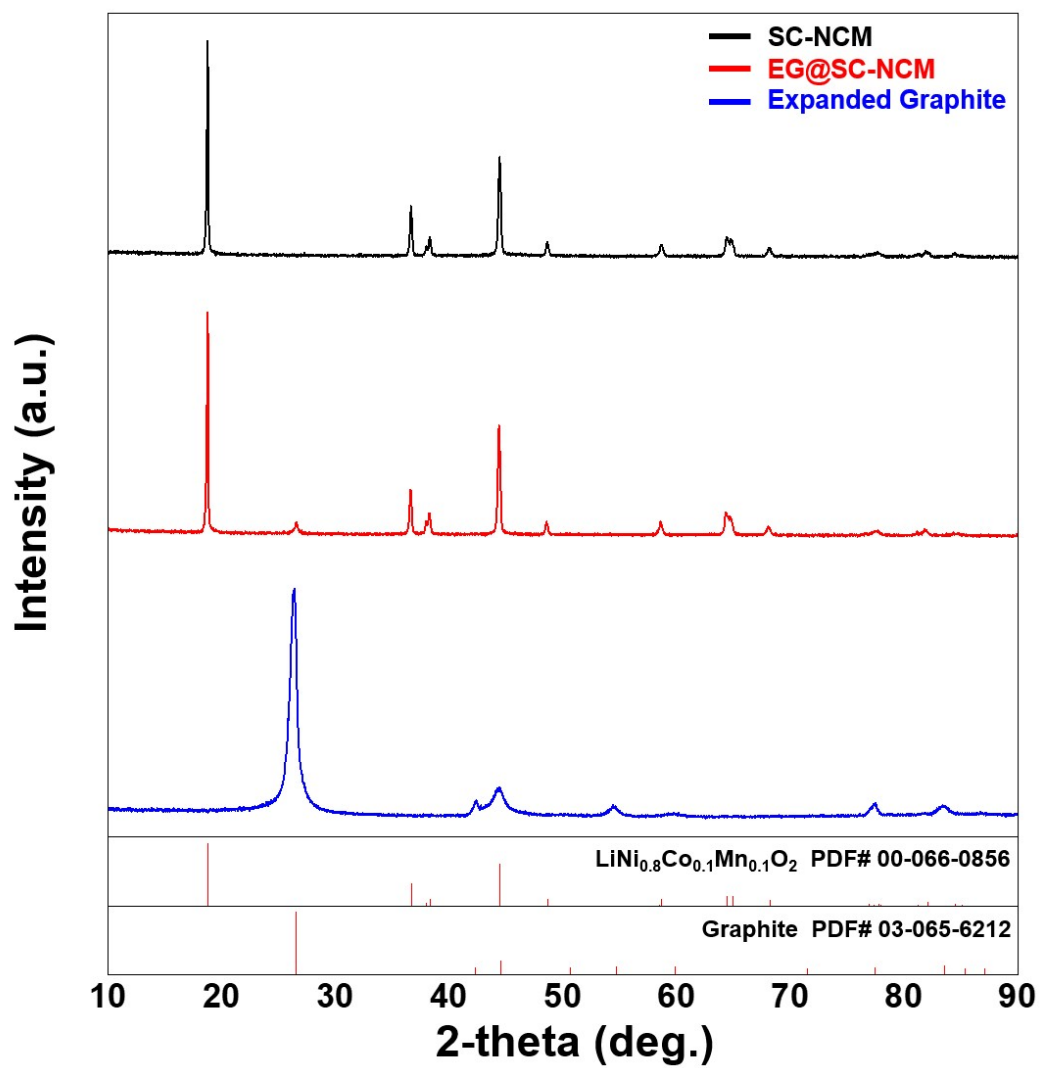


Fig. 23. X-ray diffraction patterns of samples

4.2. 전기화학적 분석

4.2.1. 정전류식 간헐적 적정 테크닉 (GITT, Galvanostatic Intermittent Titration Technique)

두 샘플의 Li^+ 이온의 확산 속도를 확인하기 위해 GITT 측정을 진행했다. 코팅의 유무에 따라 Li^+ 이온의 확산 속도의 차이를 보였다. 테스트의 경우 SC-NCM과 앞선 결과로부터 코팅이 잘 되어있는 것을 확인한 APTES가 코팅된 EG를 코팅한 샘플(EG coated SC-NCM, EG@SC-NCM)의 Li^+ 이온의 확산 속도를 비교하였다.

GITT 측정의 경우 0.1 C의 충/방전 속도로 1800초 동안 충전, 3600초 동안 휴지 상태를 반복하여 측정하였다. Li^+ 이온 확산계수 D_{Li^+} 는 다음과 같은 식을 통해 계산하였다[71].

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad \left(t \ll \frac{L^2}{D} \right)$$

m_B , V_m , M_B 는 각각 양극 소재의 질량, 몰부피, 몰질량을 뜻한다. S는 전극과 전해질간의 접촉 면적인 양극의 직경이고, L은 집전체를 제외한 양극의 두께를 의미한다. Fig. 23에 나타난 그래프를 통하여 계산한 Li^+ 이온 확산계수는 Fig. 24에 나타내었다.

EG coated SC-NCM의 경우 거의 모든 영역에서 D_{Li^+} 값이 높아진 것을 볼 수 있었다. 이는 샘플 표면에 전기전도도가 높은 물질인 EG 층의 형성으로 인해 Li^+ 이온과 전자가 빨리 이동할 수 있는 네트워크가 생성되어 전반적인 이온전도성이 향상된 것을 확인할 수 있다.

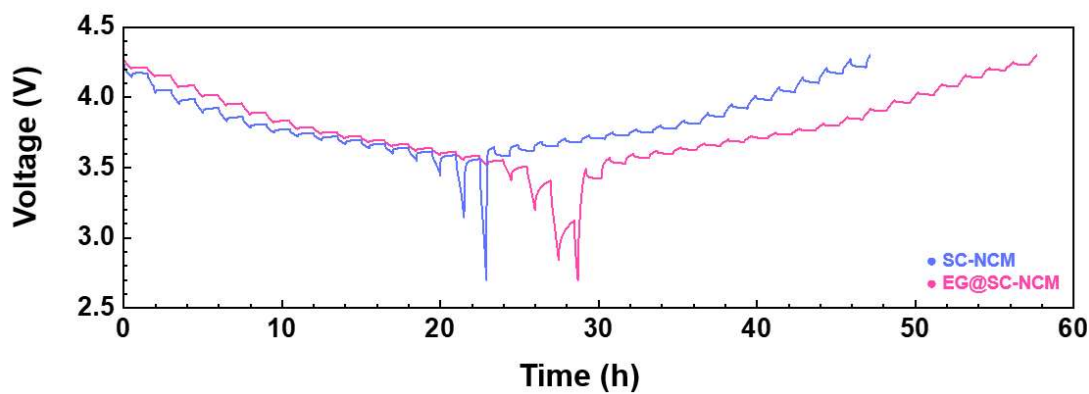


Fig. 24. GITT curves of SC-NCM and EG@SC-NCM

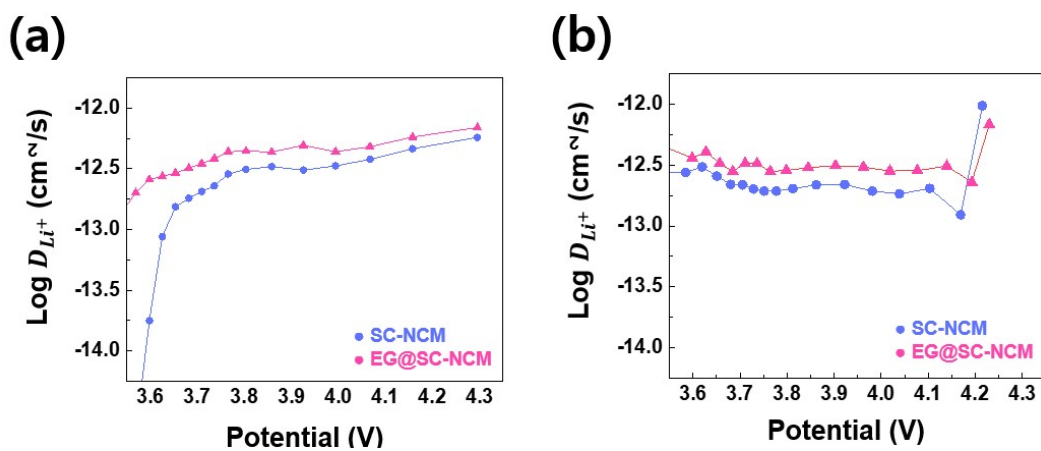


Fig. 25. Li^+ ion diffusivity of SC-NCM and EG@SC-NCM on (a) discharge and (b) charge

4.2.2. 초기 충/방전 시험

SC-NCM과 EG coated SC-NCM의 초기 충/방전 실험을 진행한 결과를 Fig. 25에 나타내었다.

SC-NCM으로 제작한 셀의 경우 160.5 mAh/g의 방전 용량을 보여주었다. 하지만 EG를 코팅한 샘플로 제작한 셀의 경우 상대적으로 높은 방전 용량인 175.2 mAh/g을 보여주었다. 이러한 결과는 앞서 GITT에서 확인한 전기전도성의 향상으로 인한 결과물로써 입자 표면의 EG 층으로 인해 기존 SC-NCM에서는 나오지 못한 입자 내부의 전자와 Li^+ 이온의 움직임으로 인해 용량이 더 많이 나오는 것을 확인할 수 있다. 이는 단결정 형태의 NCM이 가지는 문제점인 낮은 전기전도도에 의한 용량 저하 문제를 억제한 결과이다.

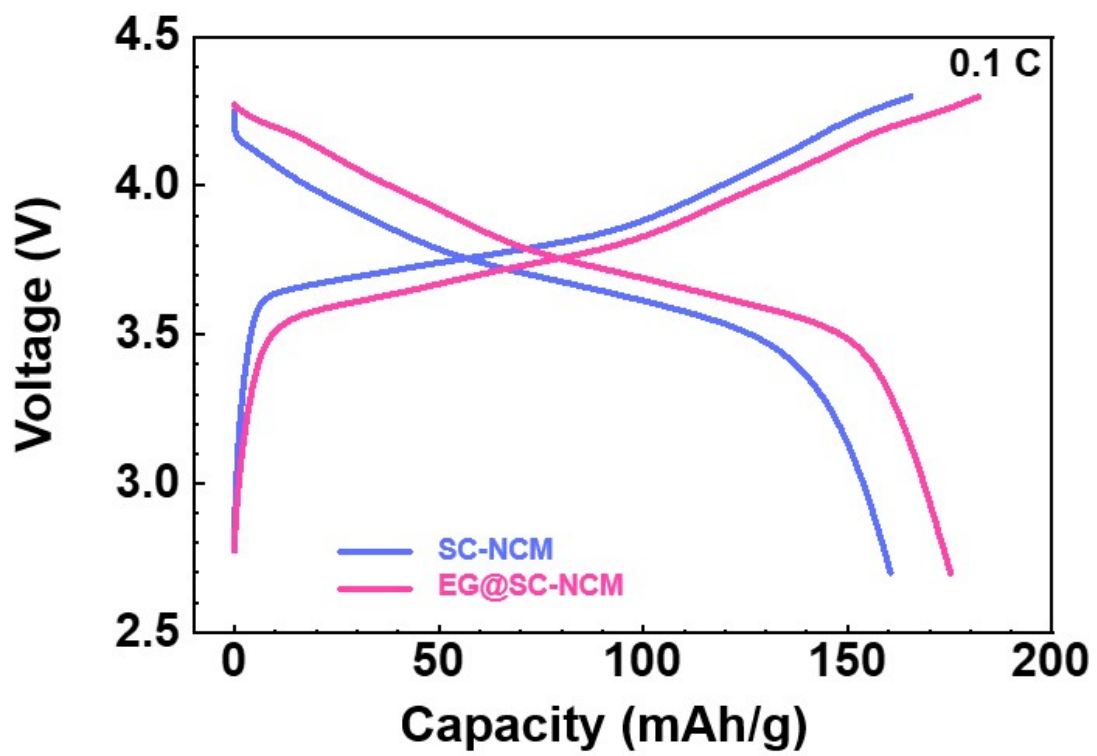


Fig. 26. Initial voltage profiles at 0.1C 1st cycle

4.2.3. 상온 수명특성, 율 특성평가

SC-NCM과 EG coated SC-NCM의 충/방전 속도의 변화에 따른 전기화학적 특성과, 가역적인 Li^+ 이온의 삽입 및 탈리 반응 수준을 파악하기 위해 상온의 조건에서 각각의 충/방전 속도에서 평가를 진행하였다.

상온 수명특성 평가를 위해 0.2 C와 1 C의 두 가지의 충/방전 속도에서 평가를 진행하여 Fig. 26, 27에 나타내었다. 50회 사이클 이후의 각 샘플에 대하여 용량유지율을 비교하게 되면, 0.2 C의 충/방전 속도에서는 SC-NCM은 72.3%, EG coated SC-NCM은 85.4%로 13.2%의 차이를 보인다. 보다 더 높은 율속인 1 C의 충/방전 속도에서는 SC-NCM은 68.8%, EG coated SC-NCM은 87.4%로 18.6%의 더 큰 차이를 나타낸다. 이는 EG 층 코팅으로 인해 전기전도성이 향상되며 초기 충/방전 테스트의 결과와 같은 메커니즘으로 인해 용량이 증가하게 되고, SC-NCM과 전해질 간의 직접적인 접촉이 억제됨에 따라 전이금속 용출과 같은 부반응이 억제가 되어 용량저하 및 내부 저항 증가가 억제된 결과물이다.

율 특성평가를 나타내는 Fig. 28에서 두 샘플에 대하여 각각의 충/방전 속도에서 초기 충/방전 실험에서의 용량 저하 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 두 샘플을 비교하였을 때 코팅을 진행한 샘플이 모든 충/방전 속도에서 방전 용량이 높게 나오는 것을 확인할 수 있고, 특히 5 C의 고율에서 초기 방전용량이 30.4 mAh/g의 차이를 보여 준다. 또한 초기 0.2 C 대비 시험이 끝난 후의 0.2 C 에서의 용량유지율은 SC-NCM은 74.5%, EG coated SC-NCM은 80.1% 로 더 좋은 용량유지율을 나타낸다.

이는 용량 저하 메커니즘에서 알 수 있듯이 높은 충/방전 속도에서 테스트를 진행하게 되면 단결정 NCM의 낮은 전기전도도로 인해 Li^+ 이온 및 전자가 제대로 이동하지 못하여 소재가 갖는 이론 용량 대비 낮게 나오는 문제를 전기전도성이 높은 물질을 코팅함으로써 계면뿐만 아니라 소재 내부에서의 Li^+ 이온의 이동을 활성화하여 용량 저하를 억제해준 결과로 볼 수 있다.

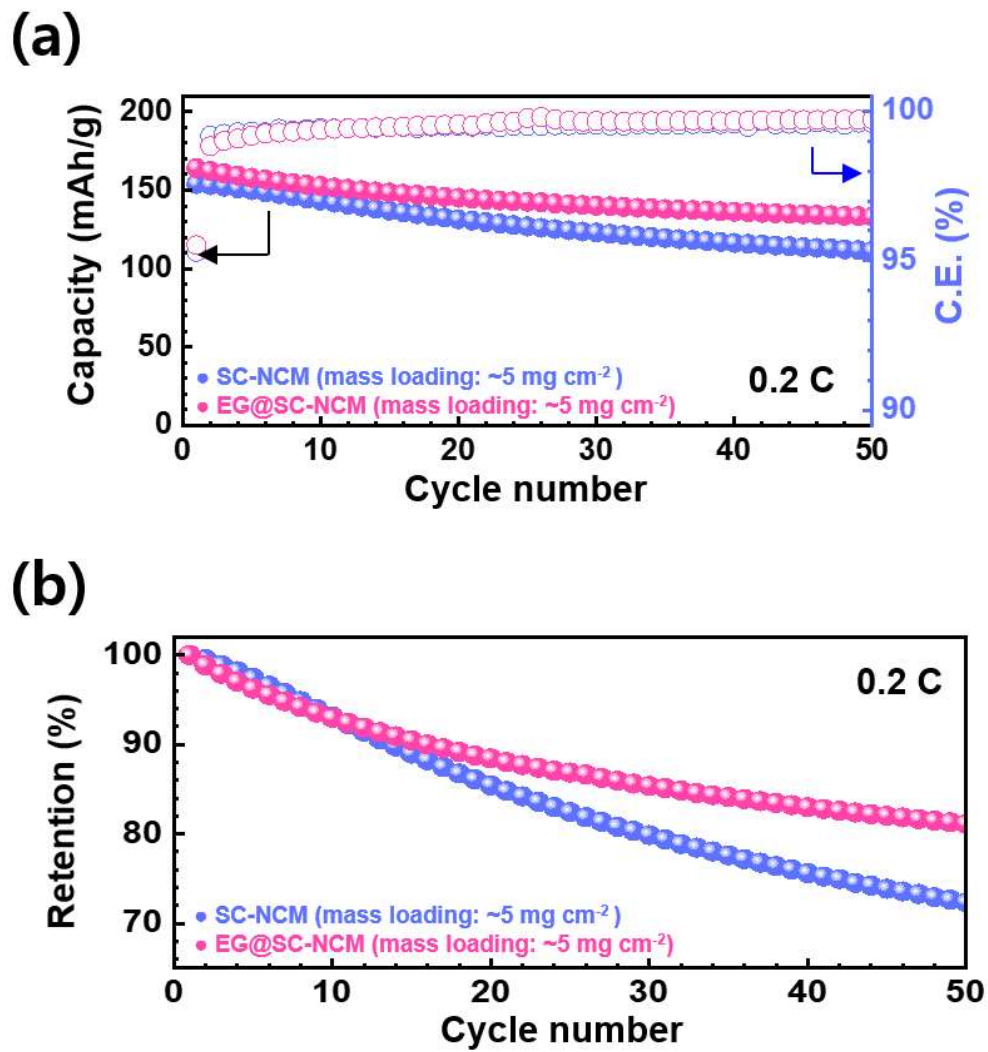


Fig. 27. Cycle performance of samples for 50 cycles at 0.2 C-rate

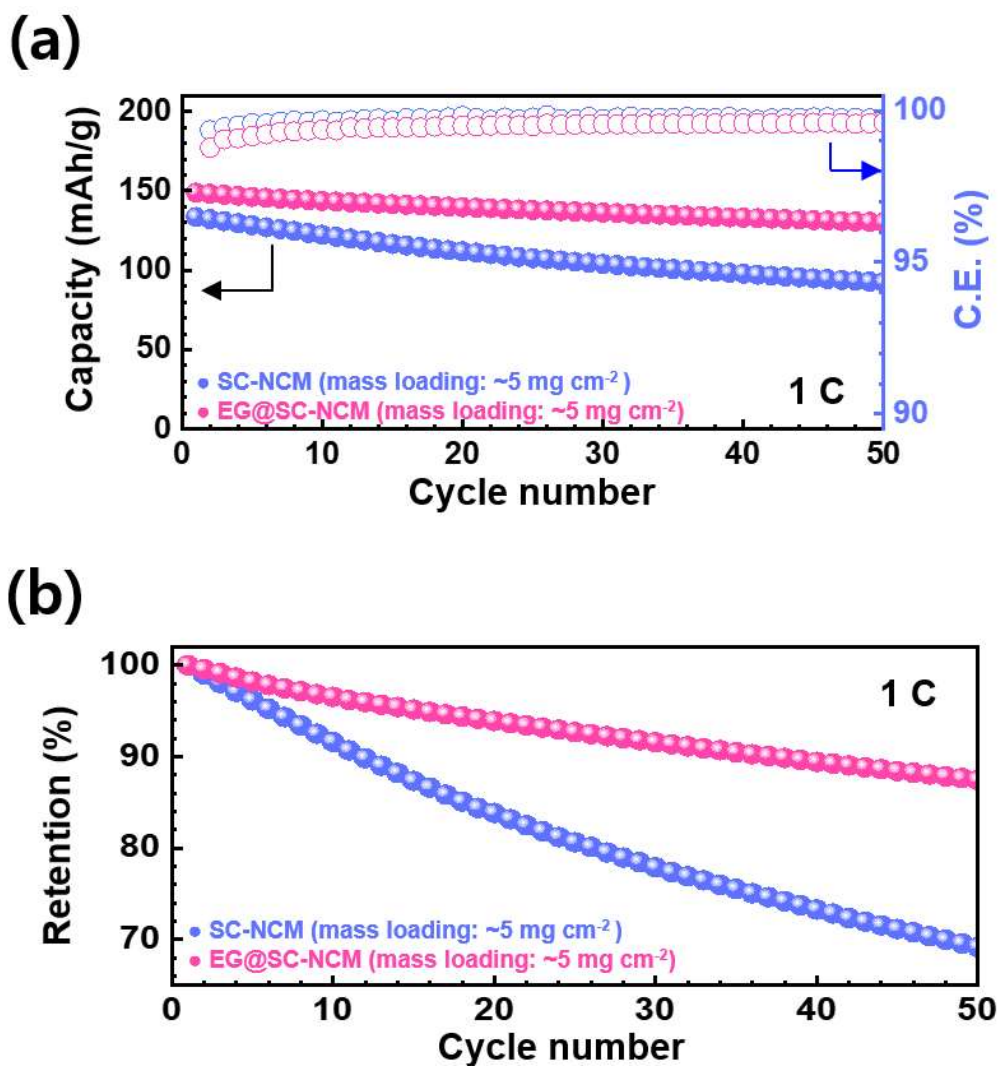


Fig. 28. Cycle performance of samples for 50 cycles at 1 C-rate

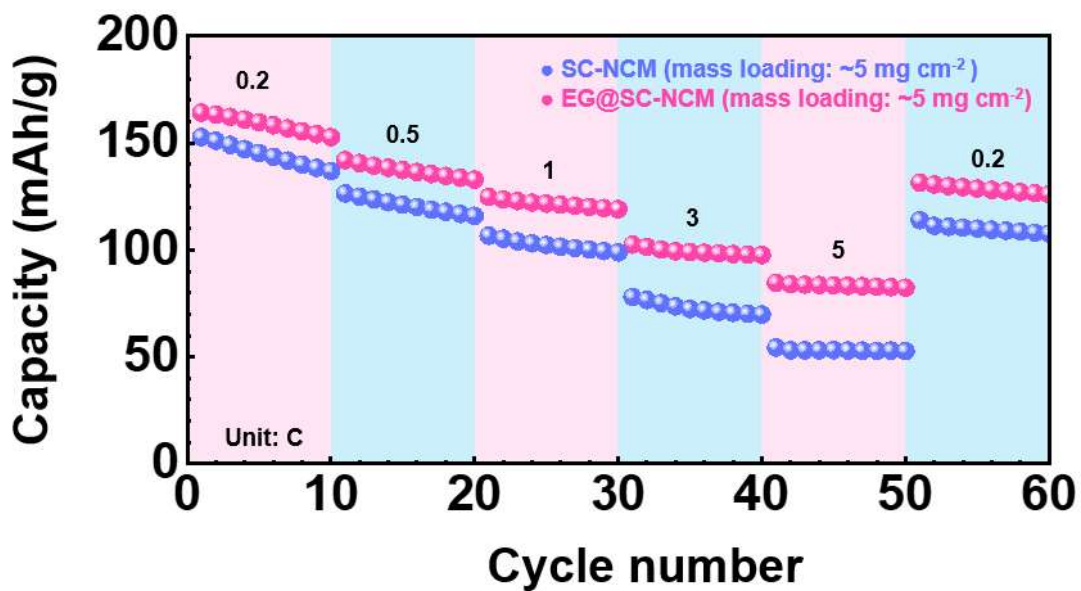


Fig. 29. The rate capability of samples

Table. 1. Capacity retention values obtained at 25 °C

	SC-NCM	EG@SC-NCM
0.2C Retention (%)	72.3	80.2
1C Retention (%)	68.8	87.4

4.2.4. 임피던스 분광법 (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)

충/방전에 따른 내부 저항 증가 양상을 확인하기 위해 첫 번째 cycle과 50번째 cycle의 임피던스 분광법 측정을 진행했다. 피팅 모델로는 Fig. 29 (a)를 사용했다. 측정한 데이터는 Fig. 29 (b), (C)에 나타내었다. 이때 나타난 저항 값의 경우 R_{Ohm}, R_{SEI}, R_{ct} 중 전극 표면에서의 부반응에 의한 저항 값을 알아보기 위해 R_{SEI}을 확인하였다.

초기 사이클에서는 EG coated SC-NCM이 SC-NCM 보다 초기 저항이 10.2 Ω 더 높게 나온 것을 볼 수 있고, 50 사이클 후의 셀 내부 저항을 측정한 결과 두 셀 모두 저항이 증가했지만 EG coated SC-NCM의 내부 저항이 최종적으로 30.3 Ω 더 낮은 저항을 가지는 것을 볼 수 있다. 이는 초기 사이클에서 EG coated SC-NCM에서 코팅에 참여하지 못한 EG가 내부 저항으로 작용하여 더 높은 저항을 가지지만, 사이클이 진행됨에 따라 EG 층이 표면에서의 부반응을 억제한 결과이다. 이는 최종적으로 코팅한 EG 층이 SC-NCM 표면의 부반응을 성공적으로 억제하였다는 것을 나타낸다.

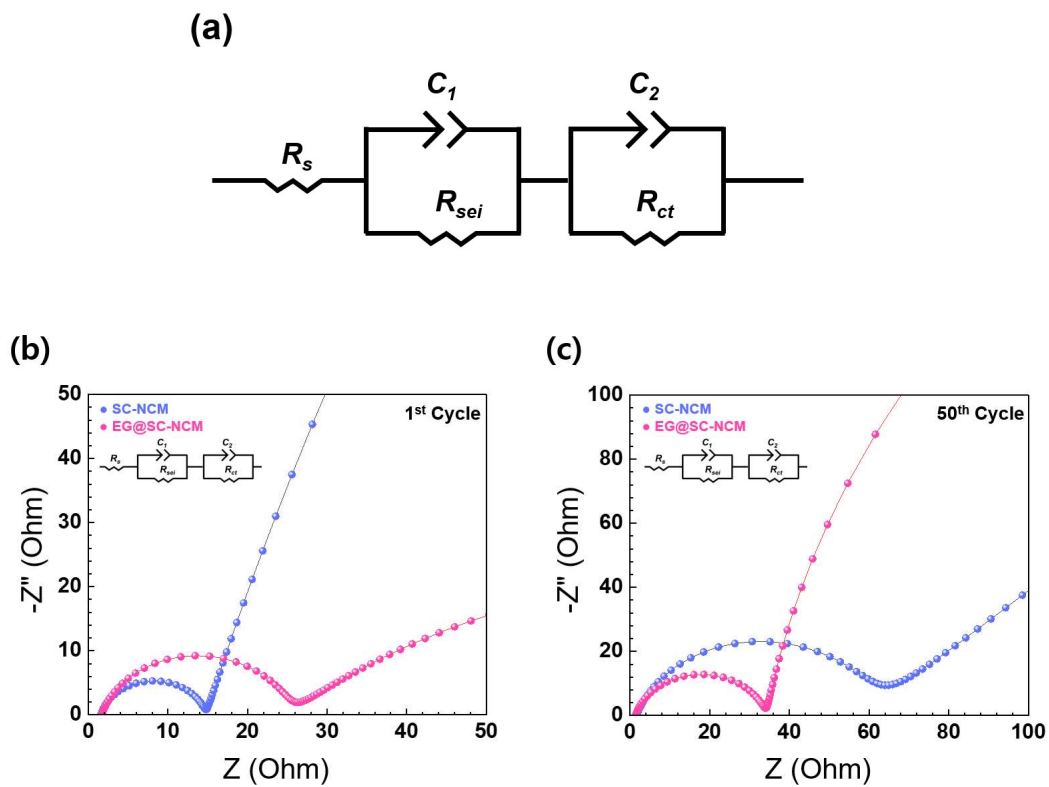


Fig. 30. (a) Equivalent circuit model for fitting, EIS spectra of SC-NCM and EG@SC-NCM measure at 25°C (b) before and (c) after 50th cycling

Table. 2. The fitted values of EIS data of SC-NCM and EG@SC-NCM measure

	SC-NCM	EG@SC-NCM
1st Cycle R_{SEI} [Ω]	13.2	23.4
50th Cycle R_{SEI} [Ω]	62.6	32.3

V. 결론

본 연구에서는 단결정 Ni-rich NCM의 중요한 문제점으로 제기되고 있는 낮은 Li^+ 이온 확산속도를 해결하고자 하였다. 전기전도성이 높은 graphite를 코팅에 용이하게 층을 분리한 후 흡착성을 위해 APTES를 코팅한 다음, 코팅이 이뤄진 EG를 단결정 NCM에 코팅함으로써 낮은 Li^+ 이온 확산속도에 의한 용량 저하를 억제시키는 연구를 진행하였다. Graphite의 층을 acid 반응을 통해 분리하고 분쇄하여 ball milled expanded graphite를 제작한 후 코팅한 APTES의 영향으로 expanded graphite가 단결정 NCM 입자 표면에 코팅이 되었다.

전기화학적 성능평가 시 EG를 코팅한 소재의 경우 소재 표면에 전기전도성이 높은 막을 통해 리튬 이온과 전자의 빠른 이동이 가능한 네트워크가 형성되었기 때문에 전기전도성이 크게 향상된 것을 확인할 수 있고, 표면과 전해질 간 직접적인 접촉을 차단하여 부반응을 억제함에 따라 안정성을 향상시킬 수 있었다. 이로 인해 율 특성 및 상온 수명특성 평가에서 용량 및 용량유지율이 크게 증가하는 결과를 나타내며, 특히 고율에서의 용량유지율이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 일정 사이클을 돌린 후 임피던스 분석을 통해서 EG를 코팅한 소재의 구조적 안정성이 향상된 결과와 일치한다.

이러한 전기전도성 물질을 단결정 Ni-rich NCM에 코팅한 소재는 높은 에너지 밀도를 가지는 전지의 용량과 구조적 안정성과 가역성을 향상시킴으로써 상용 제품에 활용을 기대한다.

참고 문헌

- [1] Chen, A., Wang, K., Li, J., Mao, Q., Xiao, Z., Zhu, D., Wang, G., Liao, P., He, J., & You, Y. "The formation, detriment and solution of residual lithium compounds on Ni-rich layered oxides in lithium-ion batteries", *Frontiers in Energy Research*, 8, p. 593009, 2020.
- [2] Yoshio, M., Tanaka, H., Tominaga, K., & Noguchi, H. "Synthesis of LiCoO₂ from cobalt-organic acid complexes and its electrode behaviour in a lithium secondary battery". *Journal of Power Sources*, 40(3), pp. 347-353, 1992.
- [3] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. "Li-ion battery materials: present and future", *Materials Today*, 18(5), pp. 252-264, 2015.
- [4] Wang, L., Chen, B., Ma, J., Cui, G., & Chen, L. "Reviving lithium cobalt oxide-based lithium secondary batteries-toward a higher energy density", *Chemical Society Reviews*, 47(17), pp. 6505-6602, 2018.
- [5] Heck, C. A., von Horstig, M.-W., Huttner, F., Mayer, J. K., Haselrieder, W., & Kwade, A. "Review-Knowledge-Based Process Design for High Quality Production of NCM811 Cathodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 167(16), p. 160521, 2020.
- [6] Liu, S., Xiong, L., & He, C. "Long cycle life lithium ion battery with lithium nickel cobalt manganese oxide (NCM) cathode", *Journal of Power Sources*, 261, pp. 285-291, 2014.
- [7] Huang, Z.-D., Liu, X.-M., Oh, S.-W., Zhang, B., Ma, P.-C., & Kim, J.-K. "Microscopically porous, interconnected single crystal LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2 cathode material for Lithium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 21(29), pp. 10777-10784, 2011.
- [8] Xu, C., Reeves, P. J., Jacquet, Q., & Grey, C. P. "Phase Behavior during Electrochemical Cycling of Ni-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 11(7), p. 2003404, 2021.
- [9] Ryu, H.-H., Namkoong, B., Kim, J.-H., Belharouak, I., Yoon, C. S., & Sun, Y.-K. "Capacity Fading Mechanisms in Ni-Rich Single-Crystal NCM Cathodes", *ACS Energy Letters*, 6(8), pp. 2726-2734, 2021.
- [10] Freitag, R., & Conradie, J. "Understanding the Jahn-Teller Effect in Octahedral Transition-Metal Complexes: A Molecular Orbital View of the Mn(β -diketonato)₃ Complex", *Journal of Chemical Education*, 90(12), pp. 1692-1696, 2013.
- [11] Chombo, P. V., & Laonual, Y. "A review of safety strategies of a Li-ion battery", *Journal of Power Sources*, 478, p. 228649, 2020.
- [12] Kim, H., Yoon, G., Park, I., Park, K.-Y., Lee, B., Kim, J., Park, Y.-U., Jung, S.-K., Lim, H.-D., Ahn, D., Lee, S., & Kang, K. "Anomalous Jahn-Teller behavior in a manganese-based mixed-phosphate cathode for sodium ion batteries", *Energy & Environmental Science*, 8(11), pp. 3325-3335, 2015.

- [13] Chen, R., Zhao, T., Zhang, X., Li, L., & Wu, F. "Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics", *Nanoscale horizons*, 1(6), pp. 423-444, 2016.
- [14] Salgado, R. M., Danzi, F., Oliveira, J. E., El-Azab, A., Camanho, P. P., & Braga, M. H. "The latest trends in electric vehicles batteries. *Molecules*", 26(11), p. 3188, 2021.
- [15] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. "Li-ion battery materials: present and future", *Materials Today*, 18(5), pp. 252-264, 2015.
- [16] Liu, W., Oh, P., Liu, X., Lee, M. J., Cho, W., Chae, S., Kim, Y., & Cho, J. "Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 54(15), pp. 4440-4457, 2015.
- [17] Chen, Y., Song, S., Zhang, X., & Liu, Y. "The challenges, solutions and development of high energy Ni-rich NCM/NCA LiB cathode materials", *Journal of Physics: Conference Series*, 1347(1), p. 012012, 2019.
- [18] Jung, C.-H., Shim, H., Eum, D., & Hong, S.-H. "Challenges and recent progress in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) cathodes for lithium ion batteries", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 58(1), pp. 1-27, 2021.
- [19] Kebede, M. A. "Ni-rich $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM; M= Mn, Al) cathode materials for lithium-ion batteries: challenges, mitigation strategies and perspectives", *Current Opinion in Electrochemistry*, p. 101261, 2023.
- [20] Liao, C., Li, F., & Liu, J. "Challenges and modification strategies of Ni-rich cathode materials operating at high-voltage", *Nanomaterials*, 12(11), p. 1888, 2022.
- [21] Ni, L., Zhang, S., Di, A., Deng, W., Zou, G., Hou, H., & Ji, X. "Challenges and Strategies towards Single-Crystalline Ni-Rich Layered Cathodes", *Advanced Energy Materials*, 12(31), p. 2201510, 2022.
- [22] Wang, X., Ding, Y.-L., Deng, Y.-P., & Chen, Z. "Ni-Rich/Co-Poor Layered Cathode for Automotive Li-Ion Batteries: Promises and Challenges", *Advanced Energy Materials*, 10(12), p. 1903864, 2020.
- [23] Zhang, S. S. "Problems and their origins of Ni-rich layered oxide cathode materials", *Energy Storage Materials*, 24, pp. 247-254, 2020.
- [24] Teichert, P., Eshetu, G. G., Jahnke, H., & Figgemeier, E. "Degradation and aging routes of Ni-rich cathode based Li-ion batteries", *Batteries*, 6(1), p. 8, 2020.
- [25] Liu, W., Oh, P., Liu, X., Lee, M. J., Cho, W., Chae, S., Kim, Y., & Cho, J. "Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*", 54(15), pp. 4440-4457, 2015.
- [26] Tasaki, K., Goldberg, A., Lian, J.-J., Walker, M., Timmons, A., & Harris, S. J. "Solubility of lithium salts formed on the lithium-ion battery negative electrode surface in organic solvents", *Journal of The Electrochemical Society*, 156(12), p. A1019, 2009.

- [27] Negi, R. S., Celik, E., Pan, R., Stäglich, R., Senker, J., & Elm, M. T. "Insights into the Positive Effect of Post-Annealing on the Electrochemical Performance of Al₂O₃-Coated Ni-Rich NCM Cathodes for Lithium-Ion Batteries", *ACS Applied Energy Materials*, 4(4), pp. 3369-3380, 2021.
- [28] Liu, W., Li, X., Xiong, D., Hao, Y., Li, J., Kou, H., Yan, B., Li, D., Lu, S., Koo, A., Adair, K., & Sun, X. "Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: The effect of Al₂O₃ and LiAlO₂ coatings on LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂", *Nano Energy*, 44, pp. 111-120, 2018.
- [29] Negi, R. S., Yusim, Y., Pan, R., Ahmed, S., Volz, K., Takata, R., Schmidt, F., Henss, A., & Elm, M. T. "A Dry-Processed Al₂O₃/LiAlO₂ Coating for Stabilizing the Cathode/Electrolyte Interface in High-Ni NCM-Based All-Solid-State Batteries", *Advanced Materials Interfaces*, 9(8), p. 2101428, 2022.
- [30] Kong, J.-Z., Wang, S.-S., Tai, G.-A., Zhu, L., Wang, L.-G., Zhai, H.-F., Wu, D., Li, A.-D., & Li, H. "Enhanced electrochemical performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material by ultrathin ZrO₂ coating", *Journal of Alloys and Compounds*, 657, pp. 593-600, 2016.
- [32] Xi, X., Fan, Y., Liu, Y., Chen, Z., Zou, J., & Zhu, S. "Enhanced cyclic stability of NCM-622 cathode by Ti³⁺ doped TiO₂ coating", *Journal of Alloys and Compounds*, 872, p. 159664, 2021.
- [33] Yao, L., Liang, F., Jin, J., Chowdari, B. V. R., Yang, J., & Wen, Z. "Improved electrochemical property of Ni-rich LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode via in-situ ZrO₂ coating for high energy density lithium ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, 389, p. 124403, 2020.
- [34] Ban, H. J., Kim, M.-Y., Park, S.-J., Kang, B.-S., Lim, J., Hong, Y., Yang, S. H., & Kim, H.-S. "Electrochemical behavior of rutile phase TiO₂-coated NCM materials for ASLBs operated at a high temperature", *Surface and Coatings Technology*, 430, p. 127984, 2022.
- [35] Jeong, H. Y., Jung, Y. H., Chan Seok, D., Yoo, S., Kwon, S. K., & Han, D. "Surface cleaning effect of NCM powder and improvement of lithium ion battery on the thermal stability and life cycle employing dielectric barrier discharge technique", *Current Applied Physics*, 18(9), pp. 961-967, 2018.
- [36] Xiong, X., Wang, Z., Yin, X., Guo, H., & Li, X. "A modified LiF coating process to enhance the electrochemical performance characteristics of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode materials. *Materials Letters*", 110, pp. 4-9, 2013.
- [37] Wu, Y., Li, M., Wahyudi, W., Sheng, G., Miao, X., Anthopoulos, T. D., Huang, K.-W., Li, Y., & Lai, Z. "Performance and Stability Improvement of Layered NCM Lithium-Ion Batteries at High Voltage by a Microporous Al₂O₃ Sol-Gel Coating", *ACS Omega*, 4(9), pp. 13972-13980, 2019.
- [38] Wang, Z., Huang, S., Chen, B., Wu, H., & Zhang, Y. "Infiltrative coating of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ microspheres with layer-structured LiTiO₂: towards superior cycling performances for Li-ion batteries", *Journal of materials chemistry A*, 2(47), pp. 19983-19987, 2014.
- [39] Wang, D., Li, X., Wang, Z., Guo, H., Huang, Z., Kong, L., & Ru, J.

- “Improved high voltage electrochemical performance of Li_2ZrO_3 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material”, *Journal of Alloys and Compounds*, 647, pp. 612-619, 2015.
- [40] Zou, P., Lin, Z., Fan, M., Wang, F., Liu, Y., & Xiong, X. “Facile and efficient fabrication of Li_3PO_4 -coated Ni-rich cathode for high-performance lithium-ion battery”, *Applied Surface Science*, 504, p. 144506, 2020.
- [41] Kim, A. Y., Strauss, F., Bartsch, T., Teo, J. H., Hatsukade, T., Mazilkin, A., Janek, J., Hartmann, P., & Brezesinski, T. “Stabilizing Effect of a Hybrid Surface Coating on a Ni-Rich NCM Cathode Material in All-Solid-State Batteries”, *Chemistry of Materials*, 31(23), pp. 9664-9672, 2019.
- [42] Sattar, T., Sim, S.-J., Jin, B.-S., & Kim, H.-S. “Dual function Li-reactive coating from residual lithium on Ni-rich NCM cathode material for Lithium-ion batteries”, *Scientific Reports*, 11(1), p. 18590, 2021.
- [43] Lee, S.-W., Kim, M.-S., Jeong, J. H., Kim, D.-H., Chung, K. Y., Roh, K. C., & Kim, K.-B. “ Li_3PO_4 surface coating on Ni-rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ by a citric acid assisted sol-gel method: Improved thermal stability and high-voltage performance”, *Journal of Power Sources*, 360, pp. 206-214, 2017.
- [44] Yang, X., Zuo, Z., Wang, H., Chen, Q., Zhang, H., Huang, Z., Wu, B., & Zhou, H. “The Contradiction Between the Half-Cell and Full-Battery Evaluations on the Tungsten-Coating $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode”, *Electrochimica Acta*, 180, pp. 604-609, 2015.
- [45] Habibi, A., Jalaly, M., Rahmanifard, R., & Ghorbanzadeh, M. “Microwave-reduced graphene oxide wrapped NCM layered oxide as a cathode material for Li-ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, 834, p. 155014, 2020.
- [46] Shim, J.-H., Kim, Y.-M., Park, M., Kim, J., & Lee, S. “Reduced Graphene Oxide-Wrapped Nickel-Rich Cathode Materials for Lithium Ion Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(22), pp. 18720-18729, 2017.
- [47] Chen, Z., Chao, D., Lin, J., & Shen, Z. “Recent progress in surface coating of layered $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ for lithium-ion batteries”, *Materials Research Bulletin*, 96, pp. 491-502, 2017.
- [48] Liu, Y., Harlow, J., & Dahn, J. “Microstructural observations of “single crystal” positive electrode materials before and after long term cycling by cross-section scanning electron microscopy”, *Journal of The Electrochemical Society*, 167(2), p. 020512, 2020.
- [49] Weber, R., Fell, C. R., Dahn, J., & Hy, S. “Operando X-ray diffraction study of polycrystalline and single-crystal $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ”, *Journal of The Electrochemical Society*, 164(13), p. A2992, 2017.
- [50] Ni, L., Zhang, S., Di, A., Deng, W., Zou, G., Hou, H., & Ji, X. “Challenges and Strategies towards Single-Crystalline Ni-Rich Layered Cathodes”, *Advanced Energy Materials*, 12(31), p. 2201510, 2022.
- [51] Bi, Y., Tao, J., Wu, Y., Li, L., Xu, Y., Hu, E., Wu, B., Hu, J., Wang, C., &

- Zhang, J.-G. "Reversible planar gliding and microcracking in a single-crystalline Ni-rich cathode", *Science*, 370(6522), pp. 1313-1317, 2020.
- [52] Bao, W., Qian, G., Zhao, L., Yu, Y., Su, L., Cai, X., Zhao, H., Zuo, Y., Zhang, Y., Li, H., Peng, Z., Li, L., & Xie, J. "Simultaneous Enhancement of Interfacial Stability and Kinetics of Single-Crystal $\text{LiNi}_0.6\text{Mn}_0.2\text{Co}_0.2\text{O}_2$ through Optimized Surface Coating and Doping", *Nano Letters*, 20(12), pp. 8832-8840, 2020.
- [53] Zhang, B., Cheng, L., Deng, P., Xiao, Z., Ming, L., Zhao, Y., Xu, B., Zhang, J., Wu, B., & Ou, X. "Effects of transition metal doping on electrochemical properties of single-crystalline $\text{LiNi}_0.7\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.2\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 872, p. 159619, 2021.
- [54] Zhou, G., Wei, Y., Li, H., Wang, C., Huang, X., & Yang, D. "Al₂O₃-Coated, Single Crystal Zr/Y co-Doped High-Ni NCM Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries", *Particle & Particle Systems Characterization*, 39(7), p. 2200061, 2022.
- [55] Fan, X.-M., Huang, Y.-D., Wei, H.-X., Tang, L.-B., He, Z.-J., Yan, C., Mao, J., Dai, K.-H., & Zheng, J.-C. "Surface Modification Engineering Enabling 4.6 V Single-Crystalline Ni-Rich Cathode with Superior Long-Term Cyclability", *Advanced Functional Materials*, 32(6), p. 2109421, 2022.
- [56] Zeng, X., Jian, T., Lu, Y., Yang, L., Ma, W., Yang, Y., Zhu, J., Huang, C., Dai, S., & Xi, X. "Enhancing High-Temperature and High-Voltage Performances of Single-Crystal $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$ Cathodes through a $\text{LiBO}_2/\text{LiAlO}_2$ Dual-Modification Strategy", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(16), pp. 6293-6304, 2020.
- [57] Jeon, H., Kwon, D.-H., Kim, H., Lee, J.-H., Jun, Y., Son, J.-W., & Park, S. "Tailoring shape and exposed crystal facet of single-crystal layered-oxide cathode particles for all-solid-state batteries", *Chemical Engineering Journal*, 445, p. 136828, 2022.
- [58] Kimijima, T., Zettsu, N., & Teshima, K. "Growth Manner of Octahedral-Shaped $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Single Crystals in Molten Na_2SO_4 ", *Crystal Growth & Design*, 16(5), pp. 2618-2623, 2016.
- [59] Zhang, X., Zhang, Y., Liu, J., Yan, Z., & Chen, J. "Syntheses, challenges and modifications of single-crystal cathodes for lithium-ion battery", *Journal of Energy Chemistry*, 63, pp. 217-229, 2021.
- [60] Shim, J.-H., Kim, Y.-M., Park, M., Kim, J., & Lee, S. "Reduced Graphene Oxide-Wrapped Nickel-Rich Cathode Materials for Lithium Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(22), pp. 18720-18729, 2017.
- [61] Park, C. W., Lee, J.-H., Seo, J. K., Jo, W. Y., Whang, D., Hwang, S. M., & Kim, Y.-J. "Graphene collage on Ni-rich layered oxide cathodes for advanced lithium-ion batteries", *Nature Communications*, 12(1), p. 2145, 2021.
- [62] Tian, R., Liu, H., Jiang, Y., Chen, J., Tan, X., Liu, G., Zhang, L., Gu, X., Guo, Y., Wang, H., Sun, L., & Chu, W. "Drastically Enhanced High-Rate

- Performance of Carbon-Coated LiFePO₄ Nanorods Using a Green Chemical Vapor Deposition (CVD) Method for Lithium Ion Battery: A Selective Carbon Coating Process”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(21), pp. 11377–11386, 2015.
- [63] Sim, S.-J., Lee, S.-H., Jin, B.-S., & Kim, H.-S. “Use of carbon coating on LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode material for enhanced performances of lithium-ion batteries”, *Scientific Reports*, 10(1), p. 11114, 2020.
- [64] Pritzl, D., Teufl, T., Freiberg, A. T., Strehle, B., Sicklinger, J., Sommer, H., Hartmann, P., & Gasteiger, H. A. “Washing of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries: towards a mechanistic understanding”, *Journal of The Electrochemical Society*, 166(16), pp. A4056–A4066, 2019.
- [65] Tanjil, M. R.-E., Jeong, Y., Yin, Z., Panaccione, W., & Wang, M. C. “Ångström-scale, atomically thin 2D materials for corrosion mitigation and passivation”, *Coatings*, 9(2), p. 133, 2019.
- [66] Hou, B., Sun, H.-j., Peng, T.-j., Zhang, X.-y., & Ren, Y.-z. “Rapid preparation of expanded graphite at low temperature”, *New Carbon Materials*, 35(3), pp. 262–268, 2020.
- [67] Liu, Y., Wu, X., Tian, Y., Zhou, X., Yu, B., Zhang, Q., Du, R., Fu, Q., & Chen, F. “Largely enhanced oxidation of graphite flakes via ammonium persulfate-assisted gas expansion for the preparation of graphene oxide sheets”, *Carbon*, 146, pp. 618–626, 2019.
- [68] Lee, S. H., & Lee, J. D. “Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites Bonded with Graphite Surface PVP and Silica Amine Function Group”, *Korean Chemical Engineering Research*, 57(1), pp. 118–123, 2019.
- [69] Zheng, H., Li, J., Bian, D., Ni, Z., Qian, S., & Zhao, Y. “Improving the Tribological Performance of Phosphate-Bonded Coatings Reinforced by Carbon Fiber/Graphene Oxide”, *ACS Applied Nano Materials*, 6(14), pp. 13374–13384, 2023.
- [70] Tian, Y., Zhang, N., Liu, Y., Chen, W., Lv, R., & Ma, H. “Adsorption performance of expanded graphite and its binary composite microbeads toward oil and dyes”, *Desalin. Water. Treat.*, 178, pp. 283–295, 2020.
- [71] Kim, J., Park, S., Hwang, S., & Yoon, W.-S. “Principles and applications of galvanostatic intermittent titration technique for lithium-ion batteries”, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 13(1), pp. 19–31, 2022.

Synthesis of single crystal Ni-rich NCM cathode materials
for lithium-ion batteries and enhancement of
electrochemical properties through graphite coating

Hyeon-Soo Lee

Department of Energy and Chemical Engineering
The Graduate School
Jeju National University

Abstract

In this study, we propose a surface-coating approach using graphite with high electrical conductivity to address the capacity degradation issue caused by the low diffusion coefficient of nickel-cobalt-manganese (NCM) transition metal oxide cathode materials in single-crystal form. Layered cathode materials were successfully synthesized through co-precipitation and solid-state methods. For surface coating, graphite was processed into expanded graphite with a plate shape of less than 2 μm , coated with (3-Aminopropyl)triethoxysilane through a dry coating method, and then applied to the synthesized single-crystal NCM. The expanded graphite coated

single crystal NCM exhibited improved electrical conductivity compared to the conventional counterpart, demonstrating higher diffusivity at an operating temperature of 25 °C and operating voltage range of 2.7 V to 4.3 V. Consequently, the coated single-crystal NCM cathode material showed a 10-30 mAh/g increase in discharge capacity compared to the conventional one at all charge/discharge rates, along with excellent capacity retention at high rates.