

겹층구조의 LMO-NCM 복합양극을 통한 고온 사이클 수명개선 연구

유성태¹ · 류지현^{2*}

¹한국공학대학교 생명화학공학과

²한국공학대학교 지식기반기술·에너지대학원

(2022년 11월 13일 접수 : 2022년 11월 16일 수정 : 2022년 11월 17일 채택)

Enhanced Cycle Performance of Bi-layer Structured LMO-NCM Positive Electrode at Elevated Temperature

Seong Tae Yoo¹ and Ji Heon Ryu^{2*}

¹Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

²Graduate School of Knowledge-based Technology and Energy, Tech University of Korea,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received November 13, 2022 : Revised November 16, 2022 : Accepted November 17, 2022)

초 록

스피넬 구조의 LiMn_2O_4 (LMO) 및 층상구조의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM)는 리튬이온 이차전지의 양극 활물질로 널리 사용되어 왔다. 가격이 저렴하고 안전성이 우수한 LMO와 용량이 크고 고온 수명이 유리한 NCM 양극 물질은 상호 보완적인 특성을 가지고 있어, 두 활물질을 혼합하여 특히 hybrid electric vehicle (HEV)를 포함한 중대형 전지 등에서 양극으로 채택되어 사용되고 있다. 본 연구에서는 LMO와 NCM으로 구성된 복합전극을 제조할 때, 이를 단순히 혼합하여 제조한 blend 전극과 두 전극을 겹층구조로 제조한 전극의 수명특성을 비교하였다. 두 활물질의 비율을 모두 1:1로 구성하여 제조한 겹층전극은 blend 전극과 유사한 용량 및 동등한 사이클 수명을 지니고 있었다. 그리고, 완전지의 고온 사이클에서는 LMO를 먼저 코팅하고 나서 NCM을 코팅한 LN 전극이 가장 우수하였으며, NCM을 먼저 코팅하고 LMO를 다음에 코팅한 NL 전극은 표면에 LMO가 주로 위치하면서 blend 전극보다 오히려 용량회수가 더 빠르게 진행되었다. 또한, LSTA (linear sweep thermometry) 분석결과에서도 LMO가 주로 전극내부에 위치한 LN 겹층전극의 열적 안정성이 보다 우수하였다.

Abstract : Spinel LiMn_2O_4 (LMO) and layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM) are widely used as positive electrode materials for lithium-ion batteries. LMO and NCM positive electrode materials have a complementary properties. LMO has low cost and high safety and NCM materials show a relatively high specific capacity and better cycle life even at elevated temperature. Therefore, the LMO and NCM active materials are blended and used as a positive electrode in large-size batteries for electric vehicles (xEV). In this study, the cycle performance of a blended electrode prepared by simply mixing LMO and NCM and a bi-layer electrode in which two electrode layers are sequentially coated are compared. The bi-layer electrode prepared by composing the same ratio of both active materials has similar capacity and cycle performance to the blend elec-

*E-mail: ryujh@tukorea.ac.kr

trode. However, the LN electrode coated with LMO first and then NCM is the best in the full cell cycle performance at elevated temperature, and the NL electrode, in which NCM is first coated with LMO has a faster capacity degradation than the blended electrode because LMO is mainly located on the top of the electrode adjacent to electrolyte and graphite negative electrode. Also, the LSTA (linear sweep thermometry) analysis results show that the LN bi-layer electrode in which the LMO is located inside the electrode has good thermal stability.

Keywords: Blended electrode, Bi-layer electrode, Cycle performance, Lithium-ion batteries

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 스마트 폰에서 전기자동차까지 다양한 응용분야에서 사용되고 있으며 그 시장이 빠르게 확대되고 있다.^{1,2)} 리튬이온 이차전지에는 다양한 양극 활물질이 사용되고 있으며, 대표적으로는 층상구조 및 스핀넬 구조의 산화물이 있다. 이 중에서 스핀넬계 양극 활물질인 LiMn_2O_4 (LMO)는 가격이 저렴하고 안전성과 출력특성에 장점을 지니고 있지만, 물질이 지니고 있는 낮은 무게당 용량과 고온에서 망간의 용출 등으로 수명특성이 부족한 약점이 있다.³⁻⁵⁾ 한편, 층상구조 삼성분계 양극 물질인 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) 계 재료는 LMO와 비교하면 용량 및 사이클수명에서 이점을 나타내지만, 상대적으로 가격이 높고, 안전성은 부족한 측면이 있다. 이에 두 개의 활물질의 특성을 보완하여 최적의 성능을 구현하기 위하여 두 전극 활물질을 적절히 혼합하여 양극으로 사용하고 있으며, 특히 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV)등을 포함하는 중대형 전지에 적용되고 있다.⁶⁻⁹⁾

두 종류의 양극 활물질을 동시에 사용하는 혼합전극의 경우에는 전극 전체에 두 종류의 활물질이 균질하게 분포되어 있어, 각 활물질의 단점을 좀 더 보완하기 위해서는 각 활물질에 적합한 특정한 배치가 더욱 유리할 수 있다. 두 종류의 전극물질을 겹층구조로 구성하여 성능개선에 대한 연구도 다양한 형태로 진행되어 오고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 본 연구에서는 LMO와 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM)를 혼합전극으로 제조할 때, 각 활물질에 대하여 각각의 슬러리를 제조한 후에 순차적으로 코팅하여 겹층전극(bi-layer electrode)을 제조하여 사이클 특성을 향상시키고자 하였다. LMO가 전해액과 만나서 Mn의 용출이 발생하여 전지의 퇴화가 가속화되기 때문에 상대적으로 안정한 NCM이 전극의 위쪽에 배치되는 경우 그 수명특성의 향상을 기대할 수 있을 것이다.

2. 실험

활물질로는 LiMn_2O_4 (LMO, doped, 일본N사)와

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523, 이하 NCM, 한국 E사)을 사용하였다. 전극의 조성은 모두 활물질 : 카본블랙(Super P) : PVDF (KF1100) = 90 : 5 : 5의 비율로 적용하였다. 먼저 LMO와 NCM을 동일한 무게를 사용하여 위의 비율로 전극을 제조하였다. 전극의 로딩은 활물질 기준으로 14~16 mg cm^{-2} 으로 적용하였다. 각각의 활물질과 카본블랙 재료를 먼저 칭량하여 유발에서 잘 섞어주고 나서, PVDF (polyvinylidene fluoride)를 NMP (N-methyl pyrrolidinone) 용매에 녹인 바인더 용액을 투입한 후에 thinky mixer에 넣고 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 만들어진 슬러리를 집전체인 Al foil에 baker blade를 이용하여 코팅한 후에 120 °C에서 약 15분간 건조하였다. 이를 롤프레스를 사용하여 압착하고 직경 11 mm의 펀치를 사용하여 절단한 후에 120 °C의 진공에서 8시간 이상 건조한 후에 글러브 박스에 투입하였다. 두 활물질이 동시에 투입되어 균질하게 제조된 혼합전극을 blend 전극으로 명명하였다.

다음으로는 적층방식으로 겹층전극을 제조하였다. 위와 동일한 방식으로 LMO 활물질을 사용한 슬러리를 제조한 후에 이를 Al 집전체 위에 먼저 코팅하였고, 이를 120 °C에서 15분간 먼저 건조시켜 하부 전극을 제조하였다. 다시 NCM 활물질은 사용한 슬러리를 제조한 후에 위의 전극층에 추가로 코팅하여 상부 전극을 구성하여 두 개의 층으로 구성된 겹층전극을 제조하였다. 두 번째 코팅이 이루어진 후에 120 °C에서 15분간 먼저 건조한 후 이를 롤프레스에서 압연하였다. 이와 같이 제조된 전극은 하부에 LMO가 위치하고 상부에 NCM이 위치하고 있으며, 이를 코팅한 순서에 따라 LN 전극(LMO-NCM 전극)으로 명명하였다. LMO와 NCM 전극층에게는 각각 활물질 무게기준으로 7~8 mg cm^{-2} 의 로딩이 이루어지도록 제조하였다. 또한 위의 과정에서 NCM과 LMO 순서로 코팅한 것을 제외하고 동일하게 다시 겹층전극을 제조하였으며, 이를 NL 전극(NCM-LMO 전극)으로 명명하였다. 전극제조 과정에 대한 모식도를 Fig. 1에 도시하였다.

완전지 제조를 위하여 사용한 반대전극인 흑연 음극의 경우에는 인조흑연을 사용하였으며 인조흑연: 카

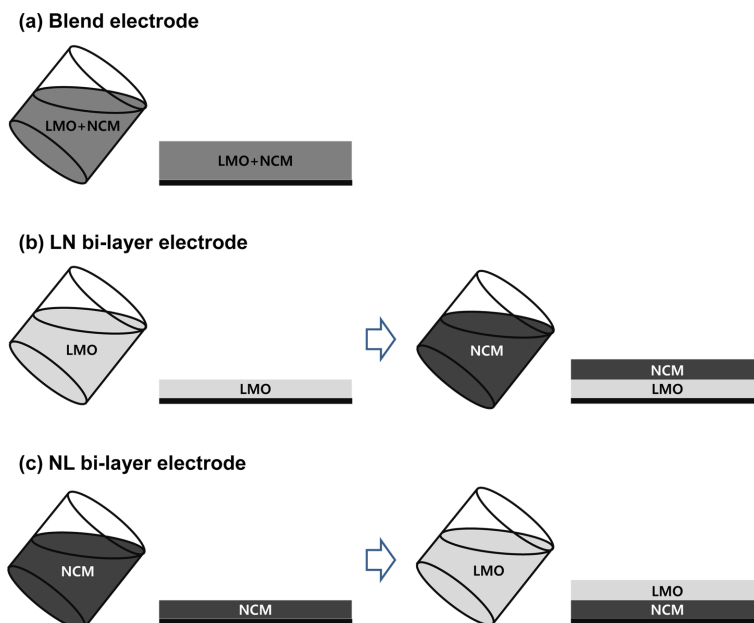


Fig. 1. Schematic diagram of the blend and bi-layer electrode manufacturing process; (a) blend electrode, (b) LN bi-layer electrode, and (c) NL bi-layer electrode.

본블랙(Super P) : PVDF (KF1100) = 93 : 1 : 6의 비율로 제조하였으며, 전극로딩은 NP비(NP ratio)가 1.1에 해당하도록 준비하였으며, 전극면적은 양극보다 크게 직경 13 mm의 원형으로 준비하여 양극의 대면에는 반드시 음극이 위치할 수 있도록 구성하였다.

그리고, SERON사의 AIS1800C 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 사용하여, 제조된 blend 전극과 bi-layer 전극에 대하여 윗면 및 절단면의 이미지를 측정하여 형태를 확인하였다. 전극 절단면의 경우 전극제조 시 사용하는 펀치를 사용하여 전극을 절단하여 준비하였다.

전지평가를 위하여 코인셀(coin cell 2032, Hoshen Co. Japan)을 이용하여 반쪽전지 및 완전지를 제조하였다. 상대전극으로는 리튬 포일(Li foil) 또는 인조흑연 음극을 사용하였다. 또한, 전해액은 1 M LiPF_6 를 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethylmethyl carbonate)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 녹여서 구성하였고, 여기에 5 질량% FEC (fluoroethylene carbonate)를 첨가제로 추가하여 사용하였다. 전지의 모든 조립과정은 고순도 아르곤 가스로 채워진 글러브 박스에서 진행되었다.

전지를 조립한 이후에 상온에서 10시간 동안 유지하여 안정화시킨 후 충방전기 WBCS3000Le32 (원아테크)를 이용하여 전기화학적 수명특성을 평가하였다. 제조된 전지는 먼저 25 °C에서 20 mA g^{-1} 의 전류로 3 사이클을 진행한 후에, 상온(25 °C) 및 고온(60 °C)에서

각각 50 mA g^{-1} 의 전류로 사이클 특성을 평가하였다. 이 때 반쪽전지의 경우는 3.3~4.3 V (vs. Li/Li^+) 전압 범위에서 진행하였으며, 완전지의 경우는 3.3~4.2 V 전압 범위에서 진행하였다. 모든 완전지의 용량은 양극에 존재하는 활물질 무게의 총합을 기준으로 계산하였다.

또한, 열적 안정성을 평가하기 위하여 온도에 따라 부반응의 발생을 관측할 수 있는 LSTA (Linear Sweep Thermammetry)를 진행하였다.^{12,13)} 각각의 전극을 사용하여 반쪽전지로 제조한 코인셀에 대하여 상온에서 3 사이클을 진행한 후에 다시 4.3 V (vs. Li/Li^+)까지 충전하였다. 그리고 이 전지들을 OCV로 측정된 전압에 해당하는 수치로 유지시키면서 발생하는 전류를 온도에 따라 기록하였다. 이 때, 전지의 온도는 0.1 °C min^{-1} 의 느린 주사속도로 천천히 증가시켰다.

3. 결과 및 고찰

LMO와 NCM 활물질 및 이를 사용하여 제조한 전극의 SEM 사진을 Fig. 2에 나타냈다. LMO는 팔면체 형태를 지니고 있는 수 μm 크기의 입자로 구성되어 있었으며, NCM의 경우 작은 크기의 일차입자가 뭉쳐진 이차입자로 구성되어 있고 이차입자는 10 μm 정도로 대부분 LMO보다 큰 입도를 가지고 있었다. 전극의 윗면 및 절단면에서도 카본블랙 및 바인더가 함께

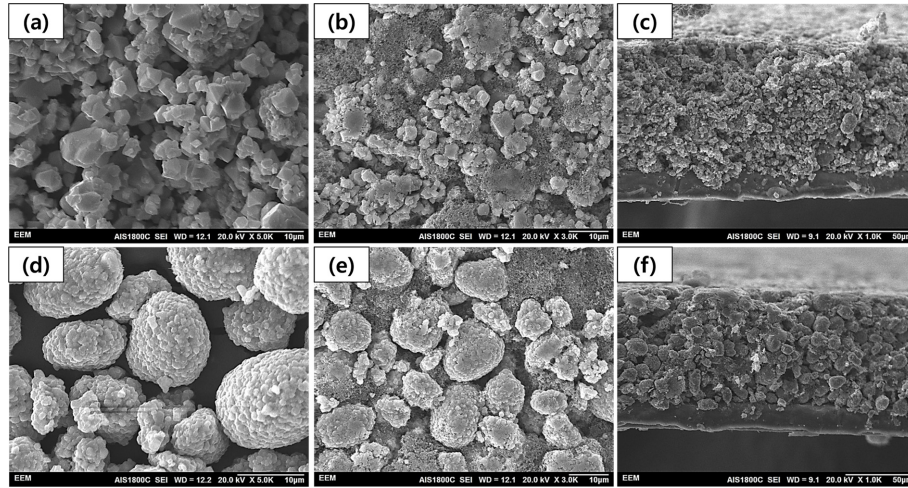


Fig. 2. SEM images of the LMO (LiMn_2O_4) and NCM ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) powders and electrodes; (a) LMO powders, (b,c) top view and cross-sectional images of LMO electrode, (d) NCM powders, and (e,f) top view and cross-sectional images of NCM electrode.

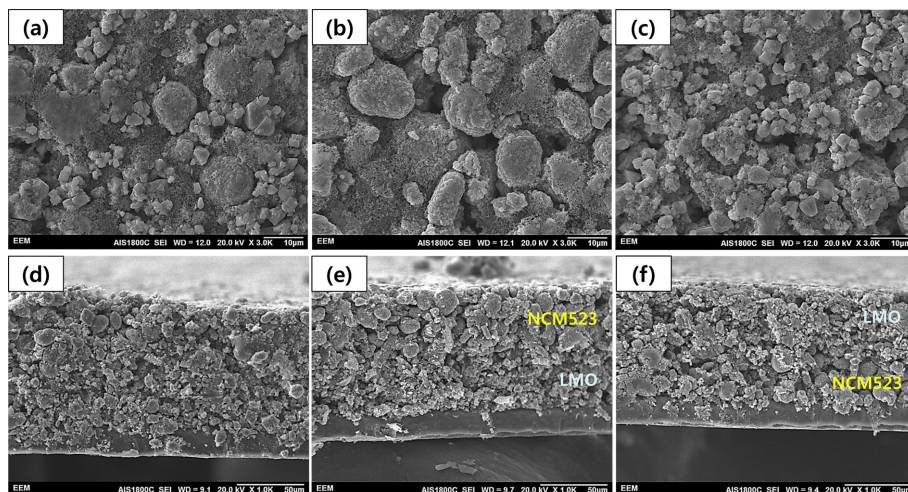


Fig. 3. (a,b,c) top view and (d,e,f) cross-sectional images of LMO-NCM composite electrodes; (a,d) blend electrode, (b,e) LN (LMO-NCM) bi-layer electrode, and (c,f) NL (NCM-LMO) bi-layer electrode.

관찰되나 활물질의 형상이 잘 유지되고 있었다. 전극의 두께는 활물질의 종류와 무관하게 약 90~95 μm 정도로 나타났다. Fig. 3에는 blend 전극과 겹층전극인 LN 및 NL 전극의 윗면 및 단면의 SEM 사진을 도시하였다. Fig. 3(a,d)에 나타난 blend 전극의 경우에는 전극에 전체적으로 LMO와 NCM이 혼합되어 구성되었으며, 윗면에는 두 종류의 활물질 입자가 비슷한 수준으로 위치하여 노출된 것으로 확인되었다. Fig. 3(b,e)에 나타난 LN 전극의 경우에는 윗면에 나중에 코팅한 상부 NCM 전극이 위치하기 때문에 전극의

윗면에는 NCM만이 관찰되었으며, 단면의 형태로 볼 때 하부 LMO 전극층과 상부 NCM 전극층이 겹층구조를 잘 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 마찬가지로, Fig. 3(c,f)에 나타난 NL 전극의 경우에는 윗면에 나중에 코팅한 상부 LMO 전극이 위치하기 때문에 전극의 윗면에는 LMO만이 관찰되었으며, 단면의 형태에서도 하부 NCM 전극층과 상부 LMO 전극층이 겹층구조를 잘 형성하고 있었다.

Fig. 4(a)에는 LMO와 NCM의 단일 활물질을 사용하여 제조한 각각의 전극 및 blend 전극을 사용하여

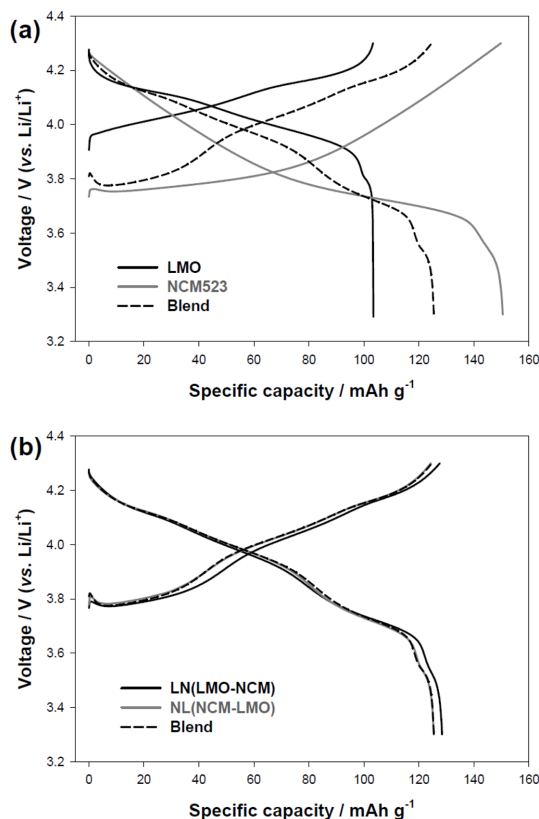


Fig. 4. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles at 5th cycle of the half cells with Li metal; (a) LMO, NCM, and blend electrode, and (b) bi-layer electrodes (LN, NL) and blend electrode.

제조한 반쪽전지의 전압곡선을 나타냈다. 이 때 전류의 크기는 50 mA g^{-1} 이었으며 초기 안정화를 거친 후인 5번째 상온 사이클의 결과이다. 알려진 바와 같이 LMO는 $4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 부근에서 반응이 진행되었으며 약 103 mAh g^{-1} 의 용량을 가지고 있었다. NCM의 경우에는 약 $3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 후반 대에서 반응이 진행되었으며 약 150 mAh g^{-1} 의 용량을 가지고 있었다. 이를 동일한 무게비로 혼합하여 제조한 blend 전극의 경우에는 넓은 전압영역에서 약 125 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내고 있어, 두 활물질 용량의 평균값 정도에 해당되었다. Fig. 4(b)에는 blend 전극 및 겹층전극인 LN과 NL 전극에 대하여 반쪽전지 충방전 곡선을 비교하여 도시하였다. 매우 유사한 거동과 용량을 지니고 있으나, blend 전극의 제조 시와는 다르게 겹층전극의 제조 시에는 전극로딩을 맞추기가 어렵기 때문에 전극 사이에 작은 용량차이가 안타깝게도 존재하였다.

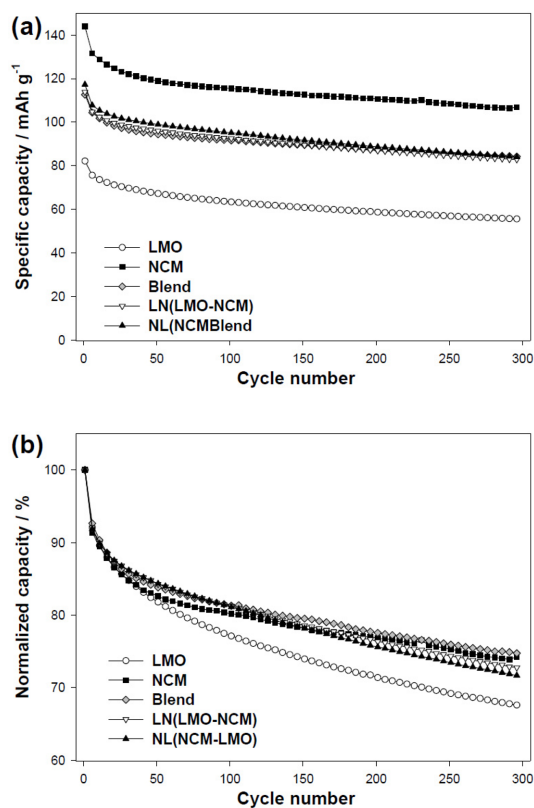


Fig. 5. Cycle performance of full cell with graphite negative electrode at ambient temperature (25°C); (a) specific capacity based on weight of positive active materials (LMO+NCM) and (b) normalized capacity based on the initial capacity.

각각의 전극이 완전지에서 사용될 때의 수명특성을 비교하기 위하여, 인조흑연 음극을 사용하여 완전지를 각각 제조하고 이의 사이클 수명특성을 비교하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 상온에서 사이클 수명은 활물질의 종류 및 전극의 제조방법에 따른 큰 차이는 없었다. 전체적으로 LMO만 비교적 빠른 수명퇴화가 발생하였다. 그러나 blend 전극 및 겹층전극으로 제조한 전극은 LMO를 50% 포함하고 있음에도 불구하고, NCM 단독전극 수준의 용량을 300 사이클 까지도 유지하고 있는 장점을 보여주었다. 이를 보다 상세히 비교하기 위하여 Fig. 5(b)에 초기용량을 기준으로 한 상대적인 용량유지율을 비교하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 LMO의 수명퇴화가 상대적으로 다소 빠르게 진행되었고, 나머지 전극들 사이에서는 주목할 만한 차이점을 발견할 수 없었다. 따라서 blend 전극 또는 겹층전극을 구성함으로써 보다 향상된 수명의 확보가 가능함을 알 수 있었다. 상세하게 살펴보면

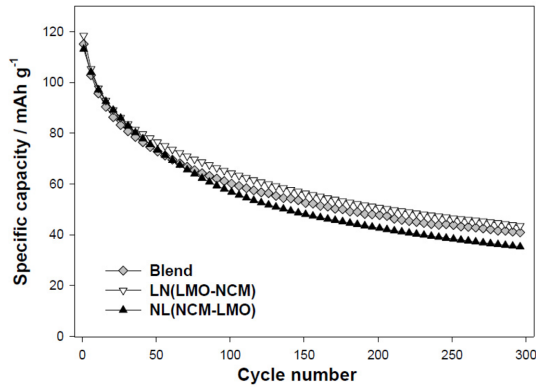


Fig. 6. Cycle performance of full cell with graphite negative electrode at elevated temperature (60 °C) of the blend electrode and bi-layer electrodes (LN, NL).

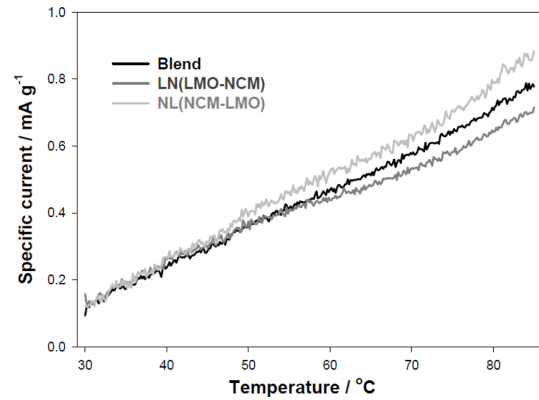


Fig. 7. LSTA (linear sweep thermometry) profiles of the half cells with Li metal of the blend electrode and bi-layer electrodes (LN, NL).

blend 전극의 수명특성이 상대적으로 조금 더 우수하였다. 이는 아주 작은 차이이지만 현재 적용한 겹층전극의 제조 시에, 각 전극층의 코팅 및 건조공정이 분리되어 진행되면서 전극층 사이 계면이 불안정할 가능성이 존재하므로, 전극제조 측면에서의 공정개선이 더욱 성능을 향상시킬 수 있는 방향이 될 수 있을 것이다.

특히, LMO 활물질의 경우 고온에서 Mn의 용출이 발생하고, 이 용출된 Mn이 음극에 전착되어 전지의 성능을 빠르게 저하시키는 문제가 있기 때문에 고온 사이클의 성능향상이 필요하다. 이에 blend 전극과 겹층전극을 사용하여 제조한 각각의 완전지에 대하여 60 °C에서 사이클 수명을 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 동일한 전극조성을 지니고 있기 때문에 초기용량도 거의 일치하고 있으나, 사이클이 진행될수록 NL 전극이 상대적으로 좀 더 용량감소가 크고, LN 전극이 보다 우수한 특성을 나타냈다. 이는 고온 사이클 성능을 저하시키는 LMO 활물질이 전극 내에 배치된 위치를 바탕으로 설명될 수 있다. NCM 전극이 상부에 위치하고 LMO 전극이 하부에 위치하는 LN 전극의 경우에는 LMO가 상대적으로 전해액과 접촉되는 정도가 작으며, 또한 용출된 Mn이 음극까지 이동할 때 거쳐야 하는 경로가 길어지는 특성이 있다. 이로 인하여 고온에서 전지의 열화가 상대적으로 느리게 진행될 수 있다. 반면에 LMO 전극이 상부에 위치하고 NCM 전극이 하부에 위치하는 NL 전극의 경우에는 LMO가 상대적으로 전해액과 접촉되는 정도가 증가할 뿐 아니라, 위치 상 음극에 인접하여 위치하기 때문에 Mn이 용출되는 경우에 음극까지 빠르게 이동할 수 있어 고온에서 전지의 열화가 빠르게

진행될 수 있는 것이다.

이와 같이 전극에서 발생하는 부반응의 정도가 LMO 전극이 좀 더 심한 것인지 확인하기 위하여 LSTA 평가를 진행하였다. Blend 전극과 겹층전극으로 반쪽전지를 제조한 이후에 충전상태에서 전압을 고정시키고, 온도를 증가시키면서 전류를 측정하였다. 이미 충전된 상태이므로 추가적인 충전반응의 용량은 크지 않으며, 온도의 증가에 따라 전해액 분해 및 Mn 용출 등의 반응이 빠르게 진행될 수 있을 것이다. Fig. 7에 나타낸 결과를 보면 온도를 서서히 증가시키는 과정에서 45 °C 이후부터 전류의 수치에서 점차 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 고온 사이클 수명의 순서와 동일하게, LN<blend<NL 순으로 부반응의 전류가 발생하고 있으며, 부반응 전류가 큰 전극의 고온 사이클 수명이 빠르게 퇴화되는 것이 Fig. 6의 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

이에, 두 종류 이상의 혼합 양극을 통하여 전극을 제조함에 있어서 혼합하여 균일한 전극을 구성하는 것 보다는 각 활물질이 가지는 물성과 전지에서 요구되는 성능을 고려하여 적층구조의 겹층전극 또는 다층전극(multi-layer electrode)를 구성함으로써 좀 더 우수한 전지의 구현이 가능할 수 있다.

4. 결 론

LMO와 NCM으로 구성된 복합전극을 겹층구조로 제조한 후, 흑연음극과 함께 코인셀 완전지로 조립한 후 이의 사이클 수명특성을 평가하였다. LMO 및 NCM을 동시에 투입하여 균질하게 혼합하여 제조한 blend 전극의 수명과 비교하였다.

(i) 완전지를 통한 상온 사이클을 평가한 결과로, LMO와 NCM 단독 전극의 경우보다는 blend 전극 또는 겹층전극을 통하여 두 활물질을 함께 사용하는 경우에 보다 향상된 수명특성을 얻을 수 있었다.

(ii) 60도에서 진행한 완전지의 고온사이클에서는 LMO를 먼저 코팅하고 나서 NCM을 코팅한 LN 전극이 가장 우수하였으며, NCM을 먼저 코팅하고 LMO를 다음에 코팅한 NL 전극이 용량퇴화가 가장 빠르게 발생하였다(NL<blend<LN)

(iii) 전극의 상단부에 LMO의 양을 줄일 수록 전해액과 LMO와 전해액의 접촉이 감소하여 Mn용출이 완화되며, 동시에 용출된 망간이 음극까지 이동이 느려지기 때문인 것으로 판단된다.

(iv) 각 전극이 사용된 반쪽전지를 충전상태에서 측정한 LSTA 분석결과에서도 동일한 순서로 고온에서의 부반응 발생이 완화되었다. LMO가 주로 전극내부에 위치한 LN 겹층전극의 열적 안정성이 상대적으로 우수하였다.

Acknowledgments

이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(20017477, 소재부품기술개발사업) 및 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0002007, 2022년 산업혁신인재성장지원사업)을 받아 수행된 연구임.

References

1. T.-H. Kim, J.-S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H.-K. Song, The current move of lithium ion batteries towards the next phase, *Adv. Energy Mater.*, **2**(7), 860 (2012).
2. J. M. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **414**, 359 (2001).
3. G.-W. Lee, J.-H. Lee, J. H. Ryu, and S. M. Oh, Improvement of high-temperature performance of LiMn_2O_4 cathode by surface coating, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **12**(1), 81 (2009).
4. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996).
5. Y. Y. Xia, Y. H. Zhou, and M. Yoshio, Capacity fading on cycling of 4 V $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593 (1997).
6. A. J. Smith, S. R. Smith, T. Byrne, J. C. Burns, and J. R. Dahn, Synergies in blended LiMn_2O_4 and $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ positive electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1696 (2012).
7. D. Wu, H. Ren, Y. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, and J. Li, Synergetic effects of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ - LiMn_2O_4 blended materials on lithium ionic transport for power performance, *Ionics*, **25**, 595 (2019).
8. S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, and L. Liu, A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **248**, 91 (2014).
9. D. Ren, L. Lu, M. Ouyang, X. Feng, J. Li, and X. Han, Degradation identification of individual components in the $\text{Li}_y\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ - $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ blended cathode for large format lithium ion battery, *Energy Procedia*, **105**, 2698 (2017).
10. C. Huang, N. P. Young, J. Zhang, H. J. Snaith, P. S. Grant, A two layer electrode structure for improved Li Ion diffusion and volumetric capacity in Li Ion batteries, *Nano Energy*, **31**, 377 (2017).
11. M. Wood, J. Li, Z. Du, C. Daniel, A. R. Dunlop, B. J. Polzin, A. N. Jansen, G. K. Krumdick, and D. L. Wood III, Impact of secondary particle size and two-layer architectures on the high-rate performance of thick electrodes in lithium-ion battery pouch cells, *J. Power Sources*, **515**, 230429 (2021).
12. H. Kang, Y. M. Kim, B. K. Park, J. H. Yang, S. Jeong, K. J. Kim, and J. Mun, Effective dual-layer fabrication solution for the lateral axial failure of the electrode in lithium-ion batteries, *Int. J. Energy Res.*, in press. DOI: 10.1002/er.8694