

3차원 구조 모델링을 이용한 활물질 입자 크기 및 전극 밀도에 따른 복합 전극 내 물리적 특성 분석

양승원¹ · 박주남¹ · 변승우¹ · 김나연¹ · 유명현^{2,**} · 이용민^{1,*}

¹대구경북과학기술원 에너지공학전공, ²한밭대학교 화학생명공학과

(2020년 2월 7일 접수 : 2020년 3월 26일 수정 : 2020년 4월 10일 채택)

Physical Property Analysis of Composite Electrodes with Different Active Material Sizes and Densities using 3D Structural Modeling

Seungwon Yang¹, Joonam Park¹, Seungwoo Byun¹, Nayeon Kim¹,
Myung-Hyun Ryou^{2,**}, and Yong Min Lee^{1,*}

¹Department of Energy Science and Engineering,

Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST)

²Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University

(Received February 7, 2020 : Revised March 26, 2020 : Accepted April 10, 2020)

초 록

이차전지용 전극은 일반적으로 전극 활물질, 도전재, 그리고 고분자 바인더가 혼합된 복합 전극의 형태를 갖는다. 따라서, 크기나 형태가 다른 각 성분의 조성 및 전극 내 분포에 따라 전극의 전기화학적 활성이 달라지게 되나, 이를 효율적으로 예측하고 설계하는 3차원 전극 구조 모델링 기술은 아직 활발히 연구되고 있지 못하다. 따라서, 본 논문에서는 3차원 구조 모델링 툴인 GeoDict를 이용하여, LiCoO₂ 전극 활물질 입자 크기와 복합 전극 밀도에 따른 입자 간 접촉 면적과 전기전도특성을 예측한 결과를 제시한다. 전극의 조성과 로딩은 LiCoO₂ : Super P Li[®] : Polyvinylidene Fluoride (PVdF) = 93 : 3 : 4 (wt%)과 13 mg cm⁻²로 고정하고, LiCoO₂ 평균 입경은 10 μm과 20 μm로 전극 밀도는 2.8 g cm⁻³, 3.0 g cm⁻³, 3.2 g cm⁻³, 3.5 g cm⁻³, 4.0 g cm⁻³로 제어하여 가상의 3차원 전극 구조를 만들었다. 이 구조를 활용하여 LiCoO₂ 입경 증가에 따른 입자 간 접촉 면적 감소와 전기전도특성 증가 경향성이 정량화되었다. 또한, 전극 밀도가 증가함에 따라 입자 간 접촉 면적 및 전기전도특성 향상도 수치화 된 값으로 예상될 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 3차원 전극 구조 분석 기법을 이용하면, 더 효율적인 복합 전극 설계가 가능함을 제시한다.

Abstract : Composite electrodes for rechargeable batteries generally consist of active material, electric conductor, and polymeric binder. And their composition and distribution within the composite electrode determine the electrochemical activity in the electrochemical systems. However, it is not easy to quantify the physical properties of composite electrodes themselves using conventional experimental analysis tools. So, 3D structural modeling and simulation can be an efficient design tool by looking into the contact areas between particles and electric conductivity within the composite electrode. In this study, while maintaining the composition (LiCoO₂ : Super P Li[®] : Polyvinylidene Fluoride (PVdF) = 93 : 3 : 4 by wt%) and loading level (13 mg

*E-mail: yongmin.lee@dgist.ac.kr (Y.M. Lee)
mhryou@hanbat.ac.kr (M.-H. Ryou)

cm^{-2}) of the composite electrode, the effects of LiCoO_2 size ($10\ \mu\text{m}$ and $20\ \mu\text{m}$) and electrode density ($2.8\ \text{g cm}^{-3}$, $3.0\ \text{g cm}^{-3}$, $3.2\ \text{g cm}^{-3}$, $3.5\ \text{g cm}^{-3}$, $4.0\ \text{g cm}^{-3}$) on the physical properties are investigated using a GeoDict software. With this tool, the composite electrode can be efficiently designed to optimize the contact area and electric conductivity.

Keywords : 3D Structural Modeling, Composite Electrode, Active Material, Contact Area, Electric Conductivity

1. 서 론

리튬이차전지의 에너지밀도 향상을 위하여, 새로운 고용량 전극 활물질 개발과 더불어 전극 설계 관점에서 전극 활물질 조성이나 단위 면적당 로딩 (Loading, mg cm^{-2})을 높이는 연구가 함께 진행되고 있다.¹⁻⁴ 전극 내 활물질 조성을 높이기 위해서는 도전재의 전기 전도특성⁵⁻⁷과 바인더 접착특성⁸⁻¹²을 개선해야 할 뿐만 아니라, 전극 내 분포를 적절히 제어할 수 있어야 한다. 또한, 전극 로딩이 높아지면 전극 길이 방향으로의 전극 각 조성 분포에 차이가 생길 수 있으므로 이를 효율적으로 제어해야 한다. 특히, 전극 코팅 및 건조 속도가 높아짐에 따른 전극 구조를 제어하는 것이 더욱 중요해지고 있다.^{13,14}

이를 위해, 복합 전극 내 각 성분의 분포를 분석하는 기술 확보가 선결되어야 하나, 전극 활물질은 수~수십 마이크로 미터 스케일이고 도전재는 수십 나노미터 스케일이며, 그리고 바인더는 활물질과 도전재 표면이나 계면에 얇은 선이나 막 형태로 존재하기 때문에 각 성분의 분포를 파악하기 쉽지 않다.¹⁵ 가장 많이 시도되는 방법은 복합 전극을 Ion-beam Slicing 하여 단면 물폴로지를 관찰하는 것이다. 각 입자의 대략적인 분포를 파악할 수 있으며, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 추가로 진행하면 특정 원소의 분포를 측정함으로써 특정 바인더 분포까지 확인할 수 있다.^{16,17} 최근 개발된 방법으로는 SAICAS (Surface And Interfacial Cutting Analysis System)을 이용하여, 복합 전극을 길이 방향으로 절삭 박리한 후, SEM (Scanning Electron Microscopy)와 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 내부 물폴로지와 성분 분석이 가능함이 보고되고 있다.^{10,14} 또한, 박리 과정 중 수집된 복합 전극 성분을 분석하여 전극 길이 별 바인더를 정량 하거나, 접착력을 비교하여 상대적인 바인더 분포를 유추하는 방법 또한 제안되고 있다. 그러나, 각 성분의 대략적인 분포 분석은 가능하나, 그러한 내부 구조에 따른 각 입자간 접촉 면적이나 기공 구조 분석은 어려운 실정이다. 또한, 전극 자체의 전기전도도 측정은 4-point Probe 등의 장비를 이용하면 실험적으로는 가능하나,

전극 활물질과 도전재의 3차원 구조에 따른 전기전도도 변화를 예측하기는 쉽지 않다.^{5,12}

이러한 실험적 분석 한계를 보완하기 위해, 3차원 전극 구조를 기반으로 한 내부 구조 해석 방법이 새롭게 제시되고 있다.¹⁸⁻²⁵ 대표적으로 FIB (Focused-Ion Beam)와 SEM을 이용하여 다수의 복합 전극의 단면을 얻어낸 후, 이를 3차원 구조로 만들어서 입자간 접촉 면적, 기공 구조 등을 분석하는 것이다.^{18,22,23} 또는, Micro/Nano CT (Computed Tomography)를 이용하여 복합 전극 내부를 3차원 구조로 추출한 후, 상기와 같은 분석을 진행할 수 있다.^{24,25} 그러나, 이 두 가지 방법은 실제 전극을 기반으로 진행하며, 3차원 구조를 만들거나 분석하는 데 있어 많은 시간이 소요되던가 고가의 장비가 구축되어야 하는 단점이 있다. 또한, 실제 제조된 전극을 이용하다 보니, 특정 전극 제조 조건만이 반영된다는 한계점도 명확하다. 이런 단점을 보완하고 더 효율적인 복합 전극 설계를 위해서 GeoDict와 같은 3차원 전극 구조 형성 및 분석 모델링 및 시뮬레이션 툴을 사용할 수 있다. 전극 구성 물질과 함량, 그리고 설계 인자만 주어지면 3차원 전극 구조를 바로 그려낼 수 있으며, 물리적 특성을 바로 계산해 낼 수 있는 것이다.

따라서, 본 논문에서는 LiCoO_2 양극 설계에 있어서, LiCoO_2 입자 크기 및 전극 밀도에 따른 3차원 전극 형성 및 물리적 특성 예측 결과를 보고하고자 한다. 특히, LiCoO_2 입자에 따른 전기전도도 변화를 집중적으로 분석하기 위해 도전재의 함량을 3 wt%로 다른 구성 성분보다 낮췄다. 그 결과 전극 조성을 LiCoO_2 : Super P Li[®] : Polyvinylidene Fluoride (PVdF)의 비율을 93 : 3 : 4 (wt%)로 설정하였다. 또한, 전극 로딩은 $13\ \text{mg cm}^{-2}$ 로 일정하게 제어하고, LiCoO_2 의 평균 입경을 $10\ \mu\text{m}$ 과 $20\ \mu\text{m}$ 로 전극 밀도는 $2.8\ \text{g cm}^{-3}$, $3.0\ \text{g cm}^{-3}$, $3.2\ \text{g cm}^{-3}$, $3.5\ \text{g cm}^{-3}$, $4.0\ \text{g cm}^{-3}$ 로 달리한 3차원 전극 구조를 만들어 냈다. 이 구조를 이용하여, 전극 내 입자간 접촉 면적을 정량화 함으로써, 활물질 입자 크기 및 전극 밀도에 따른 접촉 면적 증감을 예측하였다. 또한, 전극의 두께 방향으로 전자 흐름을 유도하여, 전기전도도 변화도 살펴봄으로써 복합 전극의 물리적 특성 변화를 예측하였다.

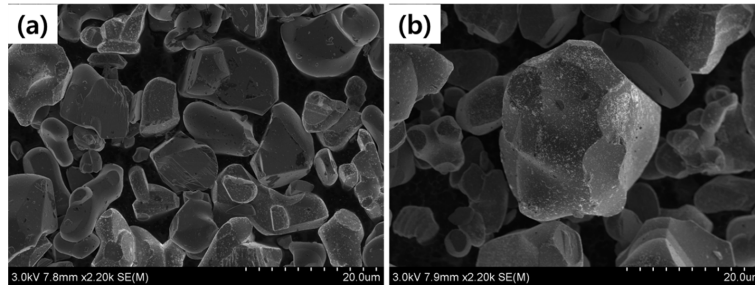


Fig. 1. SEM images of LiCoO₂ particles; (a) KD-10 (D50 = 10 μm) and (b) KD-20 (D50 = 20 μm).

2. 실험방법

2.1 3차원 전극 구조 생성 방법

컴퓨터 상에 3차원 전극 구조를 구현하기 위해서는 먼저, 해석하고자 하는 시스템의 크기를 고려해 도메인을 설정한다. 이후, 도메인에서 구조체를 구성하는 가장 기본이 되는 단위인 복셀(Voxel)을 조합해 입자를 구현한다. 크기가 작은 복셀을 사용할수록 정교한 구조체를 구현할 수 있지만 해당 3차원 구조를 형성하는 데 시간이 오래 걸린다. 따라서, 모든 입자의 특성이 모사될 수 있도록 구현할 가장 작은 물질이 최소 3×3×3개의 복셀을 가지도록 설정하는 것이 바람직하다. 이차전지용 전극은 복합 전극의 형태를 띄기에 각 물질을 구별하기 위해서는 도메인을 유지한 채, 물질을 순차적으로 구현해야 한다. 이 때, 실제 전극의 물폴로지를 반영하기 위해 전극 활물질과 바인더, 도전체는 서로 연결되어 있다. 본 연구에서는 이를 전극 구조 상에 일정 부분 겹친 형태를 가지도록 하여 나타냈다.

2.2 3차원 전극 구조 생성

3차원 전극 구조를 생성하고 물리적 인자를 해석하기 위해 GeoDict 2020 (Math2Market GmbH, Germany)를 사용하였다. 자세한 전극 설계는 Table 1에 정리한 바와 같다. 이는 복합 전극의 구성 물질간 접촉면적 변화를 분석하기 위해 전극 조성과 로딩은

고정하고, 전극 활물질 입경 및 전극 밀도를 두 가지 변수로써 제어하였다. 전극 활물질 입경은 Umicore사의 LiCoO₂ KD-10 (D50 = 10 μm)와 KD-20 (D50 = 20 μm)을 고려하여 설정하였다. 특히, 실제 입자의 형상을 반영하기 위해 각 활물질의 SEM image로 입경의 범위를 확인하고, 다면체인 LiCoO₂ 입자가 최대 입경과 최소 입경 사이에 균등하게 존재한다는 가정하에 구조체를 형성하였다(Fig. 1). 이 때, 전극 밀도는 2.8 g cm⁻³, 3.0 g cm⁻³, 3.2 g cm⁻³, 3.5 g cm⁻³, 4.0 g cm⁻³로 설정하였다. 3차원 전극 구조의 크기는 가로 및 세로가 각각 50 μm로 고정된 반면, 전극 두께는 전극 로딩이 일정하기 때문에 전극 밀도가 증가함에 따라 전극 두께가 약 46 μm에서 약 32 μm로 감소하게 된다. 그와 같이 생성된 각 3차원 전극 구조를 Fig. 2에 시각화 하였다.

2.3 입자간 접촉 면적 및 전기전도도 계산

전극 활물질 입경 크기 및 전극 밀도가 다르게 제어된 3차원 전극 구조를 기반으로 LiCoO₂와 전극 내부 기공 (Air로 명시)과의 접촉 면적뿐만 아니라, LiCoO₂와 Super P Li[®] 도전체 그리고 LiCoO₂와 PVdF 바인더간 접촉 면적도 정량화 할 수 있다. 또한, Fig. 3과 같이 전극 두께 방향으로 전압(1V)을 인가하면서 형성된 전류값을 기반으로 전기전도 특성을 예측하였다.

Table 1. Design parameters of LiCoO₂ electrode.

	Unit	Materials or Values				
Active Material (AM)	-	LiCoO ₂ (KD-10, KD-20)				
Composition (AM : Conductor : Binder)	wt%	93 : 3 : 4				
Loading Level	mg cm ⁻²	13				
Electrode Density	g cm ⁻³	2.8	3.0	3.2	3.5	4.0
Coating Thickness	μm	46.43	43.33	40.63	36.57	32.00

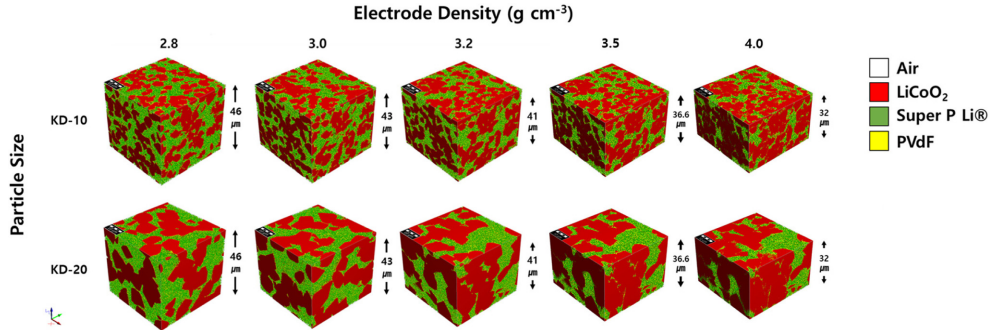


Fig. 2. 3D microstructures of LiCoO₂ electrodes with different particle sizes (KD-10 and KD-20) and densities (2.8 g cm⁻³, 3.0 g cm⁻³, 3.2 g cm⁻³, 3.5 g cm⁻³, and 4.0 g cm⁻³).

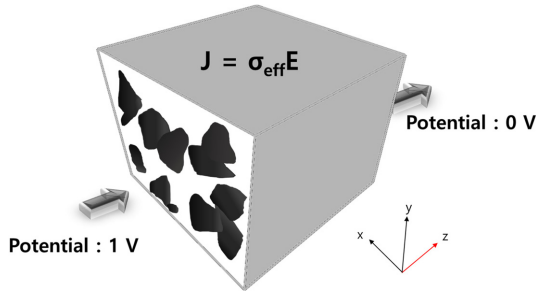


Fig. 3. Schematic on how to calculate the electric conductivity of the electrode.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 정리된 바와 같이 LiCoO₂ 입경 및 밀도에 따른 3차원 전극 구조가 생성되었다. 붉은 색 영역이 전극 활물질인 LiCoO₂가 차지하고 있는 부피이고, 초록색 영역이 도전재인 Super P Li[®]의 부피, 그리고 노란색 영역은 바인더인 PVdF의 부피를 의미한다. 특히, 바인더는 나노 입자인 도전재와 혼재되어 있거나 전극 활물질 표면에 존재하여 분포되어 있다. 그리고, 전극 내부 기공은 흰색으로 표시되어 있으나, 다른 전극 성분 대비 잘 구분되어 보이지 않는다. 이는 대부분의 기공이 도전재/바인더 혼재 영역에 존재하고, 모델링 조건 상 마이크로미터 수준의 기공이 존재하지 않게 전극 구조가 생성되었기 때문이다. 조금 더 자세히 살펴보면 첫째, 전극 활물질의 중량비는 93 wt%로 높지만 부피 분율은 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. 전극 밀도를 2.8 g cm⁻³, 3.0 g cm⁻³, 3.2 g cm⁻³로 설정하면, 전극의 기공도가 약 38%, 33%, 28%의 높은 값을 갖게 된다. 이는, Super P Li[®] (2.1~2.2 g cm⁻³)이나 PVdF (1.78 g cm⁻³) 대비 LiCoO₂의 밀도(약 5.2 g cm⁻³)

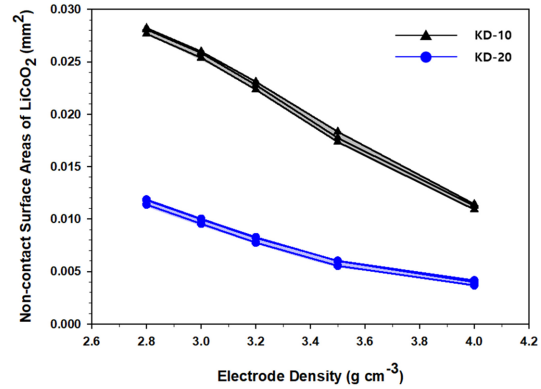


Fig. 4. Calculated non-contact surface areas of LiCoO₂ particles (KD-10 and KD-20) as a function of electrode density.

가 2배 이상 높다는 점을 감안하면 이해될 수 있다. 둘째, LiCoO₂ 입경에 따른 전극 내부 구조의 차이가 명확하게 확인된다. 마지막으로, 동일 전극 로딩에서 전극 밀도를 높였기 때문에, Table 1에서 정리한 바와 같이 전극 두께는 조금씩 감소하게 된다.

이와 같은 3차원 전극 구조 생성 모델링은 전극 내부 구조를 시각화 함으로써 연구자의 전극 구조적 이해를 도울 수 있다는 장점이 있다. 또한, 본 논문에서는 활물질 입경 2가지와 전극 밀도 3가지를 변수로 둔 사례 연구를 제공하지만, 훨씬 많은 경우에 대한 예측이 가능하다. 특히, 전극 공정에 따른 영향을 최소화할 수 있으며, 실제 전극 구조와 비교를 통해 해당 공정의 전극 내부 구조 형성에 미치는 영향도 파악할 수 있는 장점이 있다. 그렇지만, 가장 중요한 부분은 앞으로 설명할 전극 입자간 접촉 면적이나 전기 전도도와 같은 물리적 인자를 정량화 하여 비교할 수

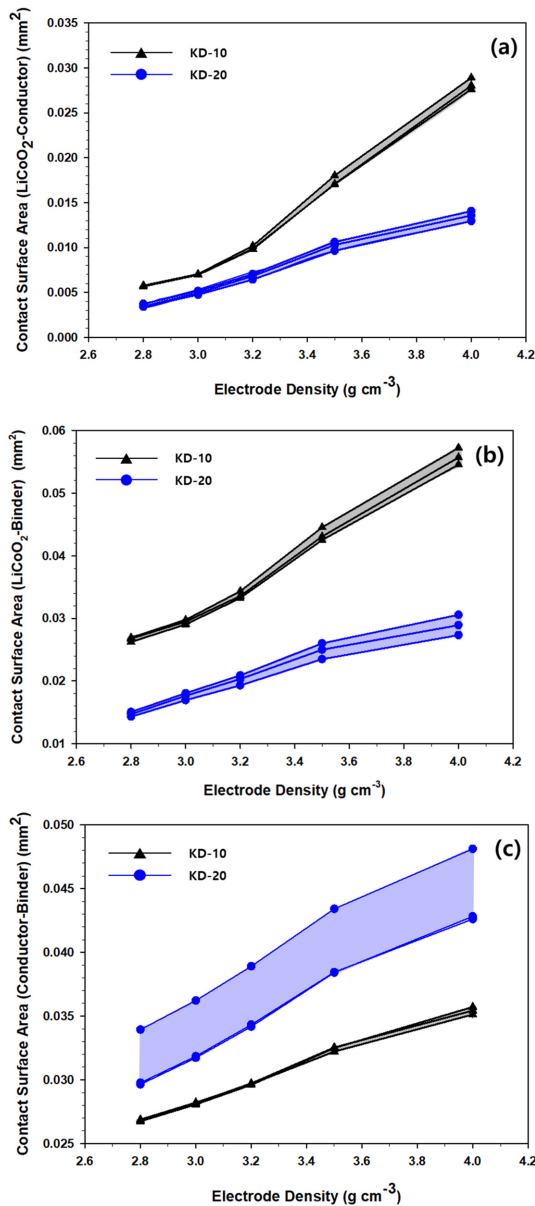


Fig. 5. Calculated contact surface areas between (a) LiCoO₂ and Super P Li[®] conductor, (b) LiCoO₂ and PVdF binder, and (c) Super P Li[®] and PVdF as a function of electrode density.

있다는 점이다.

그런 관점에서 Fig. 4는 전극 활물질이 도전재나 바인더와 접촉하고 있지 않은 면적을 계산한 결과이다. 즉, 실제 전지에서 액체 전해액이 전극 내로 함침되면, 전극 활물질과 전해액이 형성하는 계면을 정량화 한

것이다. Fig. 3의 3차원 전극 구조 상에서는 LiCoO₂와 기공의 Air가 맞닿는 계면으로 표현된다. Fig. 4에 정리된 것처럼 입자의 크기가 작은 KD-10이 KD-20보다 항상 큰 Air와의 접촉면적을 보였다. 또한 전극 밀도가 높아짐에 따라, 전해액에 노출될 수 있는 전극 활물질 표면은 줄어드는 경향이 확인되었다.

3차원 전극 구조체가 만들어 지게 되면, 각 성분 간 접촉 면적 계산도 Fig. 5처럼 용이하게 진행할 수 있다. LiCoO₂와 Super P Li[®]의 계면과 LiCoO₂와 PVdF 계면은 전극 밀도에 따라 증가하는 경향성을 나타냈지만 KD-20이 KD-10에 비해 증가폭이 작은 것을 확인할 수 있었고 이는 KD-20의 비표면적이 적은 영향으로 예측된다. 또한, 모든 계면의 절대 면적은 KD-10이 KD-20보다 높은 값을 나타내고 있는 점도 명확하다. 한편, Fig. 5(c)에서 예측된 Super P Li[®]와 PVdF 계면이 전극 밀도에 따라 증가했지만, KD-20 전극에서 KD-10보다 절대 면적이 크게 나타났는데 이는 KD-20 비표면적이 KD-10보다 적어서 상대적으로 도전재와 바인더 간 접촉 계면이 넓은 것으로 예측된다. 또한 KD-10과 KD-20 모두 특히 밀도가 3.5 g cm⁻³에서 4.0 g cm⁻³으로 변할 때 접촉면적 증가 기울기가 다소 감소하는 경향이 예측되고 있다. 이와 같은 계면 분석은 실험적으로 분석해 내기 어려운 인자지만, 3차원 전극 구조체 분석 시뮬레이션 기법을 적용하면 용이하게 계산할 수 있다. 특히, 전기화학적 활성이 있는 계면이나 표면적은 전기화학적 특성 분석을 통해 예측할 수는 있으나, 비활성 계면을 분석해 내는 기법은 아직 제대로 도출되어 있지 못한 실정이다. 물론, 본 분석에서 사용된 3차원 전극 구조가 실제 전극 내부 구조를 완벽하게 반영했다고 볼 수는 없다. 하지만, 그런 부분이 보완되면 해석의 신뢰도는 더욱 높아질 것으로 기대된다.

3차원 전극 구조를 이용하여 예측할 수 있는 또 다른 물리 인자는 바로 전기전도도이다. 왜냐하면, 각 성분의 전기전도도 값이 이미 알려져 있고, 3차원 구조 내에 각 성분의 위치 정보가 확인되어 있기 때문이다. 전기 전도 특성을 확인하기 위해, Fig. 3에서 설명한 바와 같이 특정 방향으로 전압을 인가하면, Fig. 6과 같은 전류밀도가 입체적으로 표시된 구조체를 얻을 수 있다. 전자는 도전재와 전극 활물질로 흐를 수 있고, 전극 내에서는 각 전기 전도성 물질이 입체적으로 연결되어 있어야 한다. 예측된 결과를 살펴보면, 전극 활물질 입경과 유사한 크기의 영역에서 높은 전류 밀도가 예측되고 있는 3차원 구조가 도출되었다. 이는 도전재 자체의 전기전도도는 활물질보다 높지만, 전극 내 구조적 연결성 측면에서 활물질 주변으로 전류가 잘 흐르고 있음을 예측하고 있다. 또한 전극 밀도가

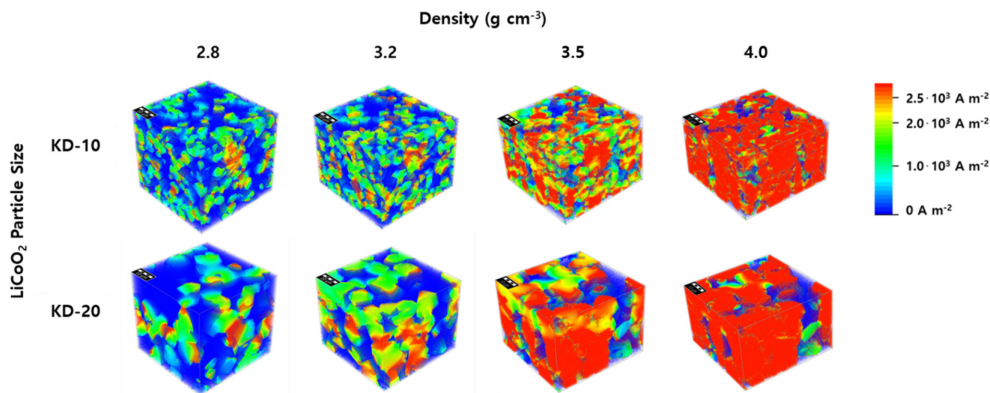


Fig. 6. Calculated current density of the 3D electrode.

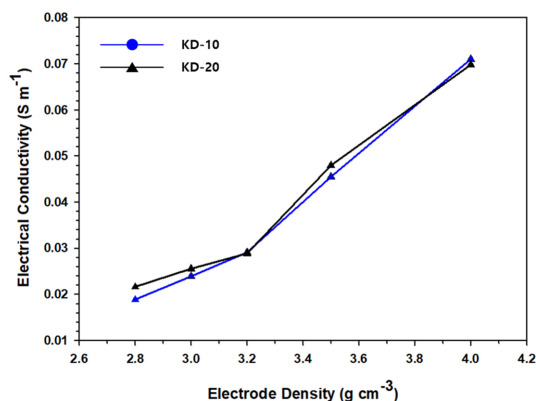


Fig. 7. Calculated electric conductivities of LiCoO₂ electrode with different particle sizes (KD-10 and KD-20) and densities.

높아짐에 따라, 전류 밀도가 증가하는 경향을 통해 전극 압연을 통한 전류 밀도 상승을 예측할 수 있는 것이다. 이를 전극의 전기전도도로 환산하면 Fig. 7과 같은 결과를 계산해 낼 수 있다. 전극 밀도가 낮을 때에는 입경이 큰 KD-20 활물질을 적용한 경우가 전기전도도가 높게 예측되지만, 전극 밀도가 높아짐에 따라 그 차이는 차츰 줄어들다 전극 밀도가 4.0 g cm⁻³ 까지 높아지면 전기전도도가 역전되는 현상이 확인된다. 이를 통해, 전극 활물질 입경이나 밀도에 따른 전극 전기전도도를 예측하고, 적용 디바이스나 예상 작동 조건에 따른 물리적 인자 관점에서 전극 설계가 모델링 만으로 가능하게 된다.

그러나, 정확한 3차원 전극 구조를 만들어 내기 위해서는, 실제 전극의 물폴로지와 비교하고 이를 반영

하는 작업이 같이 수반되어야 한다. 이를 위해 3차원 전극 구조 재형성(3D Reconstruction)을 이용한 비교 및 개선 작업이 필요하다. 그럼에도 불구하고, 3차원 전극 형성 및 해석 소프트웨어만으로 정밀한 3차원 전극 구조를 만들고 물리적 인자를 도출하고 이를 통해 전극 설계에 활용할 수 있다는 가능성을 확인했다는 점에서 본 논문의 의의를 찾을 수 있다.

4. 결 론

GeoDict란 3차원 전극 구조 형성 및 해석 모델링/시뮬레이션 툴을 이용하여, LiCoO₂ 입경 및 전극 밀도가 제어된 3차원 전극 구조를 만들어 내는 데 성공했다. 입경과 전극 밀도에 따른 전극 내부 물폴로지 뿐만 아니라 각 성분의 접촉 면적과 전기전도도란 물리적 인자까지 정량화 되고, 각 설계 별 차이가 비교되었다. 특히, LiCoO₂가 93 wt%라는 높은 중량비율에도 불구하고 전극 기공도와 높은 밀도값을 고려하면 상대적으로 낮은 부피 분율을 전극 내 차지하고 있음을 시각화 할 수 있었다. 또한, 각 성분 간 접촉 면적 분석과 전기전도도 예측을 통해, 입경과 전극 밀도 변화에 따른 물리적 인자의 최적화를 할 수 있는 토대를 마련하였다. 아직, 본 연구에서 사용된 3차원 전극 구조가 실제 전극 구조를 정확히 반영하고 있지 않지만, 이러한 방법론을 제시하여 향후 고에너지밀도 전극 설계에 있어 하나의 유용한 방법을 제시했다는 점에서 그 의미와 미래 활용가치가 크다고 하겠다.

감사의 글

This research was supported by the Undergraduate Group Research Program (UGRP) funded by

DGIST. We are also very thankful for the support from the DGIST Supercomputing and Bigdata Center.

References

- Armand, M.; Tarascon, J. M., Building better batteries. *Nature* **2008**, 451 (7179), 652-657.
- Chu, S.; Cui, Y.; Liu, N., The path towards sustainable energy. *Nature Materials* **2016**, 16, 16.
- Cano, Z. P.; Banham, D.; Ye, S.; Hintennach, A.; Lu, J.; Fowler, M.; Chen, Z., Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nature Energy* **2018**, 3(4), 279-289.
- Placke, T.; Klopsch, R.; Dühnen, S.; Winter, M., Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2017**, 21 (7), 1939-1964.
- Cho, I.; Choi, J.; Kim, K.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., A comparative investigation of carbon black (Super-P) and vapor-grown carbon fibers (VGCFs) as conductive additives for lithium-ion battery cathodes. *RSC Advances* **2015**, 5 (115), 95073-95078.
- Wang, Y.; Zhao, D.; Zhang, K.; Li, Y.; Xu, B.; Liang, F.; Dai, Y.; Yao, Y., Enhancing the rate performance of high-capacity $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$ cathode materials by using Ti_4O_7 as a conductive additive. *Journal of Energy Storage* **2020**, 28, 101182.
- Toçoğlu, U.; Alaf, M.; Akbulut, H., Towards high cycle stability yolk-shell structured silicon/rGO/MWCNT hybrid composites for Li-ion battery negative electrodes. *Materials Chemistry and Physics* **2020**, 240, 122160.
- Son, B.; Ryou, M.-H.; Choi, J.; Lee, T.; Yu, H. K.; Kim, J. H.; Lee, Y. M., Measurement and Analysis of Adhesion Property of Lithium-Ion Battery Electrodes with SAICAS. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6 (1), 526-531.
- Choi, J.; Kim, K.; Jeong, J.; Cho, K. Y.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., Highly Adhesive and Soluble Copolyimide Binder: Improving the Long-Term Cycle Life of Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (27), 14851-14858.
- Byun, S.; Roh, Y.; Jin, D.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., SAICAS를 이용한 리튬이차전지용 복합전극 결착특성 분석. **2018**, 21.
- Kim, K.; Byun, S.; Cho, I.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., Three-Dimensional Adhesion Map Based on Surface and Interfacial Cutting Analysis System for Predicting Adhesion Properties of Composite Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (36), 23688-23695.
- Byun, S.; Choi, J.; Roh, Y.; Song, D.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., Mechanical robustness of composite electrode for lithium ion battery: Insight into entanglement & crystallinity of polymeric binder. *Electrochimica Acta* **2020**, 332, 135471.
- Baunach, M.; Jaiser, S.; Schmelzle, S.; Nirschl, H.; Scharfer, P.; Schabel, W., Delamination behavior of lithium-ion battery anodes: Influence of drying temperature during electrode processing. *Drying Technology* **2016**, 34 (4), 462-473.
- Kim, K.; Byun, S.; Choi, J.; Hong, S.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., Elucidating the Polymeric Binder Distribution within Lithium-Ion Battery Electrodes Using SAICAS. *ChemPhysChem* **2018**, 19 (13), 1627-1634.
- Lee, Y.; Choi, J.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M. J. P. S.; Technology, Polymeric Materials for Lithium-Ion Batteries (Separators and Binders). **2013**, 24 (6), 603-611.
- Kim, N.; Chae, S.; Ma, J.; Ko, M.; Cho, J., Fast-charging high-energy lithium-ion batteries via implantation of amorphous silicon nanolayer in edge-plane activated graphite anodes. *Nature Communications* **2017**, 8 (1), 812.
- Lee, J.; Kitchaev, D. A.; Kwon, D.-H.; Lee, C.-W.; Papp, J. K.; Liu, Y.-S.; Lun, Z.; Clément, R. J.; Shi, T.; McCloskey, B. D.; Guo, J.; Balasubramanian, M.; Ceder, G., Reversible $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ double redox in lithium-excess cathode materials. *Nature* **2018**, 556 (7700), 185-190.
- Park, J.; Kim, D.; Appiah, W. A.; Song, J.; Bae, K. T.; Lee, K. T.; Oh, J.; Kim, J. Y.; Lee, Y.-G.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., Electrode design methodology for all-solid-state batteries: 3D structural analysis and performance prediction. *Energy Storage Materials* **2019**, 19, 124-129.
- Song, J.; Park, J.; Appiah, W. A.; Kim, S.-S.; Munakata, H.; Kanamura, K.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., 3D electrochemical model for a Single Secondary Particle and its application for operando analysis. *Nano Energy* **2019**, 62, 810-817.
- Park, J.; Kim, D.; Jin, D.; Phatak, C.; Cho, K. Y.; Lee, Y.-G.; Hong, S.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., Size effects of micro-pattern on lithium metal surface on the electrochemical performance of lithium metal secondary batteries. *Journal of Power Sources* **2018**, 408, 136-142.
- Park, J.; Kim, J. Y.; Shin, D. O.; Oh, J.; Kim, J.; Lee, M. J.; Lee, Y.-G.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., Dimension-controlled solid oxide electrolytes for all-solid-state electrodes: Percolation pathways, specific contact area, and effective ionic conductivity. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 123528.
- Park, J. H.; Bae, K. T.; Kim, K. J.; Joh, D. W.; Kim, D.; Myung, J.-h.; Lee, K. T., Ultra-fast fabrication of tape-cast anode supports for solid oxide fuel cells via resonant acoustic mixing technology. *Ceramics International* **2019**, 45 (9), 12154-12161.
- Joh, D. W.; Cha, A.; Park, J. H.; Kim, K. J.; Bae, K. T.; Kim, D.; Choi, Y. K.; An, H.; Shin, J. S.; Yoon, K. J.; Lee, K. T., In Situ Synthesized $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ Nanocomposite Cathodes via a

- Modified Sol–Gel Process for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Applied Nano Materials* **2018**, *1* (6), 2934-2942.
24. Yan, B.; Lim, C.; Yin, L.; Zhu, L. J. J. o. T. E. S., Three dimensional simulation of galvanostatic discharge of LiCoO₂ cathode based on X-ray nano-CT images. **2012**, *159* (10), A1604-A1614.
25. Xia, S.; Mu, L.; Xu, Z.; Wang, J.; Wei, C.; Liu, L.; Pianetta, P.; Zhao, K.; Yu, X.; Lin, F.; Liu, Y., Chemomechanical interplay of layered cathode materials undergoing fast charging in lithium batteries. *Nano Energy* **2018**, *53*, 753-762.