

Atomic Layer Deposition의 두께 변화에 따른 NCM 양극에서의 고전압 리튬 이온 전지의 전기화학적 특성 평가

임진솔¹ · 안진혁¹ · 김정민² · 성시준³ · 조국영^{1,*}

¹한양대학교 재료화학공학과, 경기도 안산시 상록구 한양대학로 55 한양대학교, 15588, 대한민국

²성균관대학교 화학공학과, 경기도 수원시 장안구 서부로 2066 성균관대학교, 16419, 대한민국

³DGIST 태양에너지융합연구센터, 대구광역시 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333 DIGST, 42988, 대한민국

(2019년 4월 16일 접수 : 2019년 4월 29일 수정 : 2019년 4월 30일 채택)

Electrochemical Performance of High-Voltage Lithium-Ion Batteries with NCM Cathode Varying the Thickness of Coating Layer by Atomic Layer Deposition

Jinsol Im¹, Jinhyeok Ahn¹, Jungmin Kim², Shi-Joon Sung³, and Kuk Young Cho^{1,*}

¹Department of Materials Science and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, 15588, Korea

²School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, 16419, Korea

³Convergence Research Center for Solar Energy, DGIST, Daegu, 42988, Korea

(Received April 16, 2019 : Revised April 29, 2019 : Accepted April 30, 2019)

초 록

이차 전지의 고전압 구동은 기존 셀 구조의 변화 없이도 고용량을 구현할 수 있는 유용한 접근 방법 중에 하나이나, 전극 표면에서의 극심한 부반응과 전극 활물질의 구조 붕괴 등과 같은 문제를 야기하게 된다. 본 연구에서는 니켈-망간-코발트 삼성분계(NCM) 활물질을 도입한 양극의 고전압 구동을 위해 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition, ALD)을 통해 전극판 표면에 Al_2O_3 와 ZnO 층으로 구성된 코팅 층을 형성하였다. 기존 ALD법으로 제조되는 박막에 비해 유사한 조건에서도 두꺼운 Al-doped ZnO (AZO)층을 최초로 형성하였고, 코팅된 AZO층의 두께를 달리한 NCM 기반의 양극판을 제조하였다. ALD 코팅된 양극이 도입된 코인셀을 제조하여 두껍게 형성된 코팅 층의 두께에 따른 고전압에서 충방전 거동을 확인하였다.

Abstract : High-voltage operation of the lithium ion battery is one of the advantageous approaches to obtain high energy capacity without changing the conventional cell components and structure. However, operating at harsh condition inevitably results in severe side reactions at the electrode surface and structural disintegration of active material particles. Herein we coated layers composed of Al_2O_3 and ZnO on the electrode based on NCM using atomic layer deposition (ALD). Thicker layers of novel Al-doped ZnO (AZO) coating compared to conventional ALD coated layers are prepared. Cathode based on NCM with the varying AZO coating thickness are fabricated and used for coin cell assembly. Effect of ALD coating thickness on the charge-discharge cycle behavior obtained at high-voltage operation was investigated.

Keywords : Lithium Ion Battery, Atomic Layer Deposition, Electrode Coating, AZO

*E-mail: kycho@hanyang.ac.kr

1. 서 론

리튬 이온 전지는 다른 에너지 공급 장치들과 비교했을 때 높은 효율로 반복적인 충전과 방전이 가능한 에너지 저장 장치이다.¹⁾ 전자 기기의 개발이 비약적으로 진행되고 있는 현재, 새로운 시스템을 원활히 구현할 수 있는 높은 에너지 밀도와 출력 효율 및 반복적인 충전 및 방전 진행에 있어서 손실이 적은 에너지 저장 장치의 개발은 필수적으로 이루어져야 하며 이를 성취하기 위해 지속적인 노력이 이루어지고 있다. 그러나 현재 일반적으로 사용하고 있는 전극 재료들, 특히, 양극에서 주로 사용되던 리튬 코발트 산화물(LCO)은 높은 안정성을 나타내지만 낮은 이론적 용량과 높은 가격대를 형성하는 코발트 원재료의 사용으로 인해 새로운 전극의 개발이 요구된다.²⁾ 가장 대표적인 새로운 대안으로는 니켈, 망간, 코발트의 융합을 통한 삼성분계의 NCM 계열의 양극 재료이다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM523)는 높은 용량을 구현할 수 있는 니켈을 절반 이상 함유하고 있어 높은 초기 방전 용량을 나타낼 뿐만 아니라 코발트와 망간의 적절한 비율로 전극 내부의 안정적인 구조를 유지하고 향상된 물리적 특성을 나타낸다.³⁾ 하지만, NCM523 전극은 상대적으로 니켈의 고비율로 인해 낮은 전도성을 나타내며, 이는 전지 구동 시에 전극의 표면과 전해액이 맞닿는 경계에서의 전위차로 인한 부반응이 LCO에 비해 두드러진다. 이런 문제점에 대해 안정성 개선은 장기적인 전지 구동과 전지 내부의 안전성을 위해서 필수적으로 이루어져야 한다.⁴⁾ 전극 표면에서의 안정성을 확보하기 위해서 전극 표면에 직접적으로 코팅 처리를 하거나^{5,6)} 무기물 혼합을 통한 복합 전극 제조,^{7,8)} 전극 구조적 변화,^{9,10)} 전극 구성 재료의 개선을 통한 안정성 향상^{11,12)} 등의 여러 방법이 적용되고 있다.

그 중 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)는 자체적으로 재료 표면에서의 반응을 기반으로 하기 때문에 복잡한 모양과 나노 구조를 균일하게 코팅할 수 있으며 대부분의 공정이 200°C 이하의 온도에서 진행된다. 기존에 보고된 연구결과에 의하면, ALD는 태양전지나 연료전지에 활발히 사용할 뿐만 아니라 리튬 이차전지 등 여러 에너지 저장 시스템에 있어서 양극 및 음극 코팅, 전해질 코팅, 전도성 코팅, 분리막 코팅 등 여러 재료와 기능에 따라서 다양한 향상된 성능을 부여할 수 있다.¹³⁻¹⁶⁾

Al_2O_3 은 널리 알려진 무기물로서 쉽게 접근이 가능하기 때문에 ALD에서 널리 사용되고 있다. 특히, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 와 같은 양극재에서 이미 연구 결과가 발표된 바가 있다.^{5,17-19)}

이전의 연구 결과에서 ALD를 통해 전극 위에 직접 Al_2O_3 을 코팅한 후 사이클 성능을 크게 향상시키는 것으로 보고했다.²⁰⁾ 또한 ALD를 통해 Al_2O_3 을 전극에 코팅함으로써 보다 우수한 리튬 이온 전도성 물질로 변형시킨다는 연구 결과가 발표된 바 있다.²¹⁾ 특히, 에너지 밀도 향상에 영향을 주는 고전압 구동에서의 연구 결과는 CNT 처리를 한 NCM 전극의 표면에 ALD를 통해 Al_2O_3 을 코팅하여 향상된 전도성 및 안정성을 갖는 것이 보고되었다.²²⁾

ZnO 역시 Al_2O_3 과 더불어 ALD 코팅에 있어서 관심을 집중시키는 재료 중에 하나이다. 양극 재료에서는 LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 소재에 대해서 ZnO코팅의 연구가 보고되었다.^{23,24)} 이러한 ZnO를 도입한 전극에서는 전극의 물리적 특성을 개선한다는 장점을 보이고 있으며, 전도성 향상을 통해 높은 리튬 이온 확산 계수를 보이고 안정적인 사이클 수명 특성을 나타내었다.^{25,26)}

전자 소재에 있어서 장점을 갖는 ZnO과 Al_2O_3 을 결합하여 복합적으로 사용한 것을 Al-doped ZnO(AZO)라고 언급한다. 이 소재는 특히 태양전지 분야에서 주로 사용되어왔는데, 이는 에너지 전환 효율을 효과적으로 높이고 높은 전도성을 부여함으로써 에너지 손실을 줄일 수 있다. 또한, 높은 안정성을 통해 태양전지에서 효과적으로 사용될 수 있다는 사실이 보고되었다.^{27,28)}

본 논문에서는 태양전지에서 주로 사용된 AZO를 NCM523 양극상에 ALD 코팅을 수행하고, 코팅 횟수를 통해 두께를 조절하여 형성된 코팅층에 의해 발현되는 전기화학적 특성을 평가하였다. 전도성을 부여하는 ZnO 층을 증착 사이클 별로 나눠서 두께를 조절하였고 Al_2O_3 은 모든 ZnO 증착에 대해서 최상단에 한 사이클의 코팅만 진행하여 고전압으로 구동하였을 때의 전기화학특성을 보고한다.

2. 실험

실험에 사용된 양극의 구성 비율은 활물질인 NCM523($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)을 90 wt%, 도전 재료로 사용한 Super-P Li를 5 wt%, 바인더 고분자로 사용한 PVdF(polyvinylidene fluoride)를 용액의 형태로 5 wt%의 질량 비율로 하여 혼합하였으며 PVdF를 용해한 용매와 전체적인 전극 슬러리의 점도를 조절하기 위해서 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)를 사용하였다. 한편, 음극의 구성 비율은 활물질은 흑연(Graphite)을 85 wt%, Super-P Li 5 wt%, PVdF 10 wt%을 질량 비율로 하여 혼합하고, 양극과 마찬가지로 전극 슬러리의 점도 조절을 위해 NMP를 사용

하였다. 제조된 슬러리 형태의 양극 및 음극 혼합물은 닥터 블레이드를 이용하여 각각 알루미늄과 구리 집 전체에 일정한 두께로 코팅하였다.

제조된 양극 표면에만 ALD 코팅을 진행하였는데 120°C의 분위기에서 DEZn(Diethylzinc)을 H₂O의 전구체를 이용하여 ZnO를 증착하였다. ZnO를 다양한 두께로 증착한 후에 마지막에 모든 ALD증착 전극에 대해 TMA(trimethylaluminium)와 H₂O를 전구체로 하여 Al₂O₃를 추가로 한 층 증착하였다. 증착에 사용한 기기는 CN1사의 ATOMIC CLASSIC을 이용하였다.

제조된 양극 및 음극은 각각 11 mm, 13 mm의 원판 모형으로 만들어서 전지 조립에 사용하였으며 2032-type coin cell의 형태로 제작되었다. 전지 조립에서 분리막은 25 µm의 두께를 갖는 다공성 폴리프로필렌(polypropylene) 분리막을 사용하였으며, 전해액은 1 M의 LiPF₆ 염 농도를 갖는 EC(Ethylene carbonate)와 EMC(Ethyl methyl carbonate)를 3:7의 비율로 제조한 용매에 녹인 전해액을 사용하였다. 모든 전극은 제조 전 60°C의 온도에서 12시간 이상 진공 오븐을 통해 건조를 진행하였으며, 전지 조립은 아르곤 기체 분위기의 글러브 박스 내부에서 제작되었다.

표면의 이미지를 얻기 위해 사용한 분석 방법으로 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope)은 Hitachi사의 HF-3300을 통해 같은 비율을 통해 분석하였고, 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)은 Hitachi사의 S-

4800을 통해 분석하였다. 표면의 원소 분석을 위해 사용된 에너지 분산 분광법(Energy dispersion spectroscopy, EDS)은 Bruker사의 QUANTAX-200을 통해 분석하였다.

전기화학적 특성 평가에서 충방전 사이클 실험은 PNE solution사의 전지 시험 장치를 이용하여 2.5 V와 4.5 V 사이에서 진행하였으며 90 mA/g(약 0.5 C에 해당)의 속도로 진행되었다. 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)과 임피던스 분석은 HS technology사의 임피던스 분석 장비인 IVIUM을 통해 진행되었으며, CV측정은 충방전 사이클과 동일한 전압대인 2.5 V와 4.5 V 사이에서 진행되었으며, 이 때 전압 주입 속도는 0.1 mV/s로 진행하였다. 임피던스 분석은 100 kHz와 10 mHz의 범위에서 10 mV의 전압 진폭으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnO와 Al₂O₃를 양극 재료 위에 코팅한 과정을 Fig. 1a에 나타내었다. ZnO는 증착한 사이클을 5회, 9회 19회 사이클로 구분하였다. 모든 증착 전극은 ZnO를 증착 한 후에 물성과 안정성 향상을 위해 추가로 Al₂O₃를 1회 증착 하였다. 두꺼운 코팅층의 영향을 알아보기 위해 19회 ZnO를 증착한 전극에 추가적으로 19회의 ZnO와 1회의 Al₂O₃를 동일한 조건으로 총 40회 사이클을 증착하였다. 총 4종류의 각각 다른 코팅

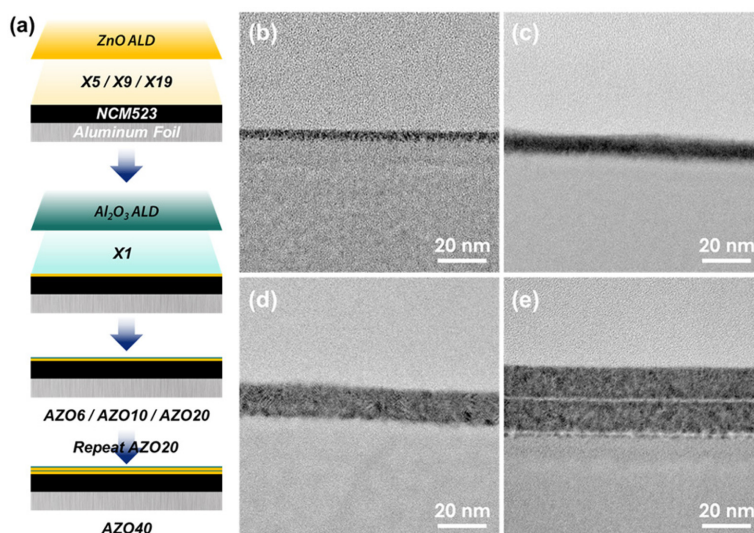


Fig. 1. (a) Schematic of ALD coating process: mainly ZnO deposition and only one layer of Al₂O₃ deposition. TEM image of ZnO:Al₂O₃ ALD coating layer on glass. (b) ZnO:Al₂O₃ = 5:1 (AZO6), (c) ZnO:Al₂O₃ = 9:1 (AZO10), (d) ZnO:Al₂O₃ = 19:1 (AZO20), and (e) ZnO:Al₂O₃ = (19:1)×2 (AZO40)

두께를 갖는 전극을 제조하여 실험을 수행하였다. 이하 총 코팅 사이클 횟수에 따라 구별되는 코팅 두께 별로 ZnO 5회와 Al_2O_3 1회를 증착한 샘플을 AZO6, ZnO 9회와 Al_2O_3 1회를 증착한 샘플을 AZO10, ZnO 19회와 Al_2O_3 1회를 증착하고 이 과정을 한 번 더 진행한 샘플을 각각 AZO20, AZO40으로 명명하였다. 각기 서로 다른 두께로 증착 된 전극은 TEM 이미지를 통해 증착 된 두께를 확인할 수 있었다. 유리 위에 동일한 조건으로 증착한 서로 다른 층을 갖는 4종의 증착층 단면을 관찰한 결과 AZO6은 약 3 nm 이하의 증착층 두께를 갖는 것을 확인하였고, (Fig. 1b) AZO10은 약 7 nm 이하의 두께를 갖는 것으로 확인되었다. (Fig. 1c) AZO20의 경우는 약 13 nm의 두께를 나타내며 (Fig. 1d) AZO40은 약 28 nm의 코팅층 두께를 나타내었다. (Fig. 1e) 이를 통해 증착 된 두께와 횟수는 비례하는 것을 확인할 수 있었고 증착 사이클 1회에 약 0.65 nm 정도의 두께로 증착 되는 것을 확인하였다.

ALD를 통해 ZnO와 Al_2O_3 가 균일하게 코팅 되었는지 확인해보기 위해 EDS를 통해 성분분석을 진행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. EDS결과는 전극에 직접적으로 코팅한 부분에 대하여 관찰하였으며 AZO20 전극의 성분분석을 진행하였다. Fig. 2b에 나타난 바와 같이 측정된 영역에서 전체적으로 알루미늄의 분포가 확인되었는데, 이는 전극에 사용된 알루미늄 집전체의 영향에 의한 것으로 판단되나, Fig. 2a에서 나타난 코팅 부위를 따라 알루미늄 층이 더욱 진하게

관찰됨을 확인하였다. Fig. 2c에 보이는 아연의 분포를 보면 코팅층을 더 정확히 알 수 있다. 푸른색으로 나타난 아연 원소는 전극 표면에 집중하여 균일하게 분포되어 있는 것이 확인되었다. 아연 원소의 집중도를 나타내는 Fig. 2d에서도 전극 표면에서만 일정한 강도를 나타내고 있음을 확인하였다. ALD를 통해 표면에 일정한 두께로 균일하게 ZnO와 Al_2O_3 이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 불규칙하게 형성되어 있는 전극 표면에서 ALD를 통해 전극 표면 morphology에 관계없이 일정한 코팅이 되었음을 확인하였다.

EDS를 통해 관심 원소의 균일 분포에 대한 정보를 확인할 수 있다. ALD 코팅 사이클 횟수에 따라서 증착 된 원소의 정량적인 분석을 수행하기 위해 표면의 국소 부위에 대하여 정량 성분분석을 추가로 진행하였다. Fig. 3에서는 AZO20 전극 표면에서 코팅층의 단면을 따라 수행된 성분분석 결과를 나타내고 있다. Fig. 3b에 보여지는 초록색 화살표를 따라 선 스캔을 진행하였고, 이에 대한 원소의 세기 결과는 Fig. 3c에 나타내었다. 세기를 나타낸 결과에 의하면 특정 영역에서 아연의 세기가 매우 강하게 나타나고 알루미늄의 세기 역시 아연의 세기가 강해지는 위치와 동일하게 강해지는 것을 알 수 있다. 반면, 산소의 강도는 일정하게 유지되었는데, 이는 전극 부분에서의 산소와 ZnO 및 Al_2O_3 으로부터 발현되는 산소를 나타낸다. Fig. 3d에서는 위치에 따른 원자 비율을 나타내고 있다. Fig. 3e에서 증가된 아연의 강도에 따라서 아연의 원소 비율도 높아지는 것을 보이며 알루미늄 역시 소

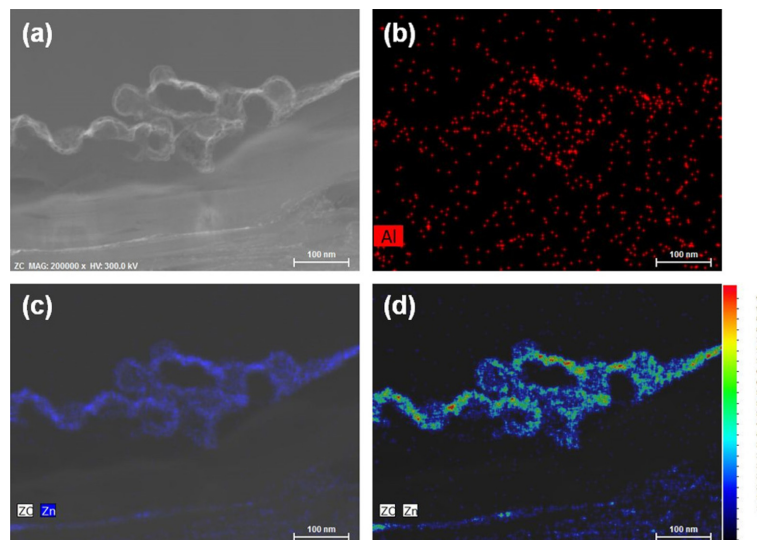


Fig. 2. EDS mapping of ALD coated NCM523 at AZO20: (a) SEM image of analysis site, and mapping image of elements of (b) Al (aluminum), and (c) Zn (zinc). (d) Element intensity of Zn.

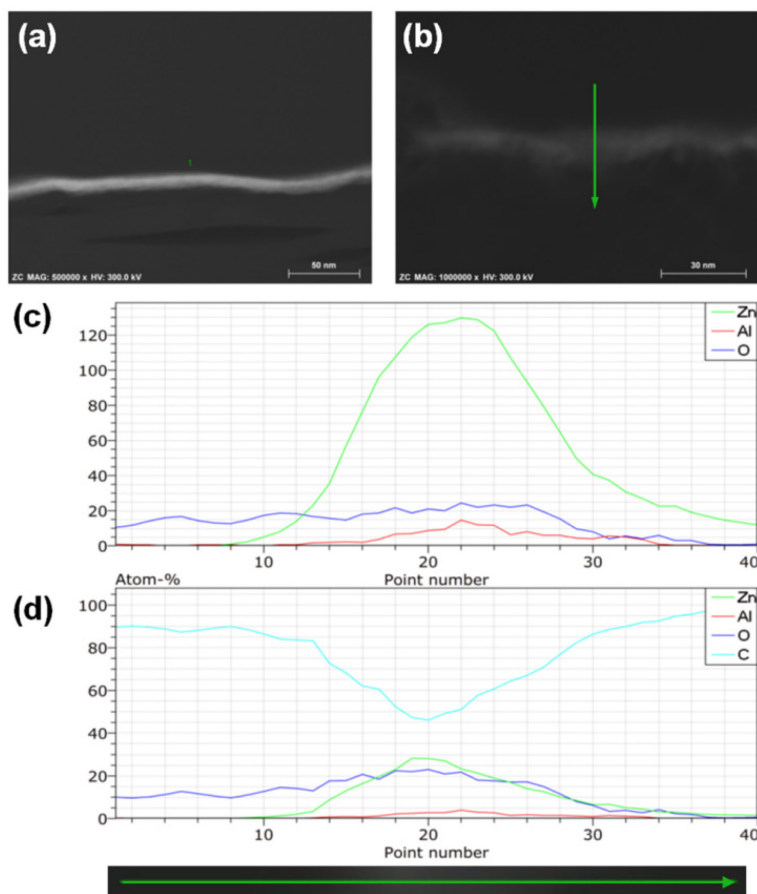


Fig. 3. EDS elemental line concentration profile of ALD coated NCM523 at AZO20: (a), (b) SEM image of analysis area point, (c) intensity, and (d) atomic %.

량의 비율을 차지하는 것을 보인다. 비율의 차이 역시 아연과 알루미늄의 ALD 코팅 사이클 횟수에 비례하여 19:1의 정량적 결과를 나타내고 있어, 코팅 실험을 설계한 대로 전극 표면에 일정하게 코팅되었음을 알 수 있다.

ALD로 코팅된 전극의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해서 순환전압전류법 (cyclic voltammetry, CV)을 통해 전극의 활성화되는 위치를 관측하였다. Fig. 4에서 보이는 것과 같이 ALD로 코팅된 전극에서는 모두 비슷한 전위에서 비슷한 활성 전류를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 코팅된 전극은 모두 첫 사이클의 4.3 V 전압 지점에서 활성 전류가 개시되고, 이후에 환원 과정에서도 모두 3.7 V의 전위 범위 안에서 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, 모든 코팅 조건에서 첫 번째 사이클 이후에는 산화 및 환원 과정에서 모두 유사한 반응을 보인다. 산화 과정에

서는 3.85 V 부근에서의 니켈의 산화 반응이 관측되었고, 환원 과정에서는 3.55 V 부근에서 니켈의 환원 반응이 관측되었다. 이처럼 CV스펙트럼을 통해 NCM 전극에서 나타나는 반응이 정상적으로 이뤄짐을 확인하였고, 리튬 이온의 삽입과 탈리 과정이 원만하게 진행되어 코팅 후에도 양극으로써 정상적인 구동이 가능하다는 것이 확인되었다.

충방전에서의 전기화학적 성능을 알아보기 위해 코팅 처리를 하지 않은 순수한 NCM523 전극과 ALD를 통해 구별되는 두께 별로 코팅된 전극으로 전지를 만들어 고전압 (4.5 V) 상한 전압까지 사이클 실험을 진행하였다. Fig. 5a에서 보이는 대로 0.2C의 속도로 200사이클까지 진행하였을 때, 코팅을 하지 않은 전극에서 높은 용량을 나타내어 가장 우수한 성능을 보였다. 그 다음으로는 코팅 두께가 얇은 순으로 성능이 좋게 나타났는데 ALD를 통해 코팅이 된 전극에서는

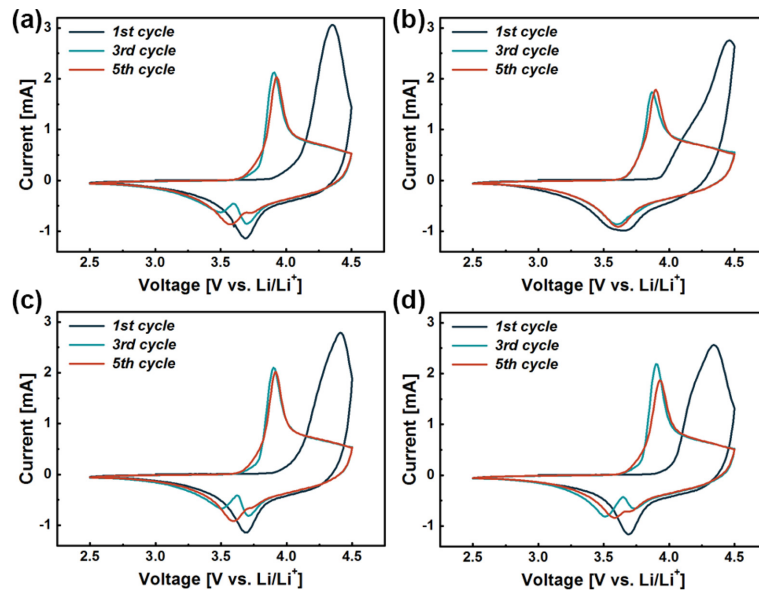


Fig. 4. Cyclic voltammetry on ALD coated cathode half cell: (a) AZO6, (b) AZO10, (c) AZO20, and (d) AZO40.

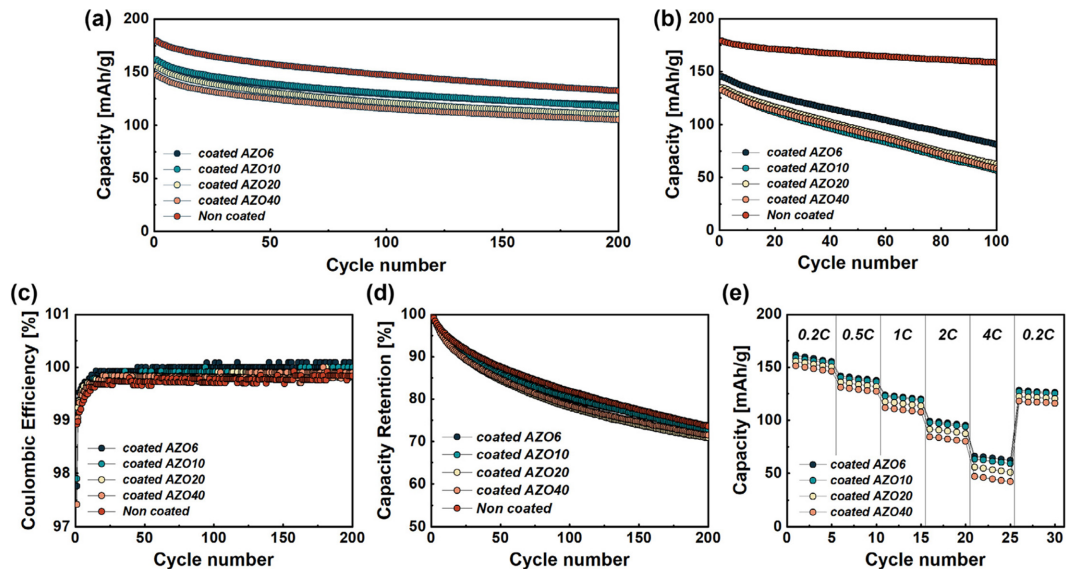


Fig. 5. Electrochemical result of cells using ALD coated and non-coated cathode: cycle performance of the cell operated at the cut off voltage of 4.5 V. (a) cycle rate of 0.2 C, (b) cycle rate of 0.5 C, (c) coulombic efficiency, (d) capacity retention plot using the result of (a), and (e) rate capability.

충방전 사이클 특성이 향상되지 않는 결과를 나타내었다. 0.5C의 속도로 구동했을 경우에는 코팅하지 않은 양극과의 차이는 더욱 심하게 나타났는데, Fig. 5b에서 보이는 바와 같이 코팅 처리가 되지 않은 일반 NCM 전극에서는 우수한 용량을 나타내는 반면, ALD

코팅처리가 된 것은 모두 코팅하지 않은 것에 비해 초기 용량도 낮게 측정되었고 용량 손실 또한 크게 나타나는 것을 보인다. 이러한 결과를 보이는 것은 이번 실험에 진행된 ALD 코팅 방법에 대해 1회에 증착 되는 코팅층의 두께가 두껍게 진행이 되었기 때문

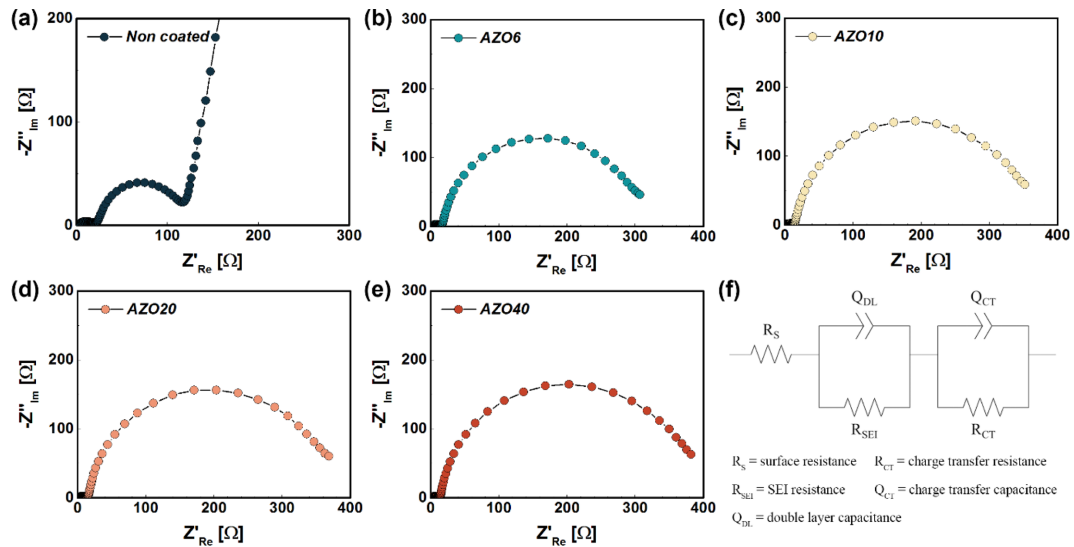


Fig. 6. Nyquist plots of coated cathode and anode full cell systems: (a) non-coated, (b) AZO6, (c) AZO10, (d) AZO20, (e) AZO40, and (f) equivalent circuit used to model the impedance spectra of cells.

이다. 보통 1회의 ALD를 진행하면 해당 원자의 수준인 Å 단위로 증착 된다. 그렇기 때문에 ALD로 코팅된 전극에서는 표면에서 전자의 이동과 리튬 이온의 이동 경로를 방해하지 않는 수준의 두께를 갖는 코팅층을 형성한다. 하지만 이번 실험에서 접근한 방법은 태양전지에서 주로 사용되는 증착 방식을 이용하면서도 전극에 사용할 수 있도록 증착 온도 조건을 낮춤으로써 매우 느슨한 구조의 코팅 증착층이 형성되었다. 고전압 사이클 실험 결과를 통해, 비록 전도성 부여를 한 AZO코팅층에서도 두꺼운 코팅층을 가지면 전지의 사이클 성능이 저하될 수 있다는 것을 확인하였다. 또한 두꺼운 두께일수록 일정 비율로 성능이 쇠퇴하는 경향을 보이는 것을 확인하였다. 그럼에도 불구하고, 전극으로써 기능은 제대로 발현되고 있는 것을 알 수 있었는데, Fig. 5c에서의 쿨롱 효율과 Fig. 5d의 용량 유지율이 두껍게 ALD코팅된 양극이 그 기능을 원만히 나타냄을 보여준다. 쿨롱 효율에서는 200 사이클까지 진행이 되어도 모두 99% 이상의 충전 용량과 방전 용량의 효율을 보이는 것을 알 수 있었고, 용량 유지율에서도 코팅을 하지 않은 일반적인 NCM와 ALD 코팅을 진행한 NCM 모두 코팅 두께와 관계없이 비슷한 거동으로 유지율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 두꺼운 코팅층이 단순히 리튬 이온이 전극과의 삽입 및 탈리 과정에서의 경로가 길어지기 때문에 용량이 저하되는 것을 보이고, 양극으로서 큰 문제없이 역할을 수행하고 있음을 보여준다. ALD 코팅을 한 전극과의 율속 특성 평가를 진행한 결과가

Fig. 5e에서 보여지고 있는데, 이는 고전압 사이클 특성에서의 결과를 그대로 반영하여 두꺼운 코팅층을 가질수록 (AZO40) 속도에 관계없이 낮은 용량을 나타내었고, 상대적으로 얇은 코팅층에서는 (AZO6) ALD 코팅을 한 전극 중에서 가장 좋은 성능을 나타내었다.

충방전을 진행한 후의 표면에서의 저항은 임피던스 분석법을 통해 확인하였다. 충방전을 진행한 후의 각 전지에서의 임피던스 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Nyquist 식에서 보여주는 대로 반구형의 너비와 높이는 각각 저항과 capacitance의 크기를 의미한다. 해당 영역에서 저항과 capacitance를 도식화한 것을 Fig. 6f에 나타내었다. 실험에 사용된 전지는 양극재와 음극재로 이루어진 전지이므로 총 3개의 저항을 갖는다. 처음 전지를 구성하는 외부 저항인 R_s 는 공통적으로 전지가 가지고 있는 저항으로써 이는 모든 구성 셀에서 거의 동일한 수치를 나타낸다. 전해액과 전극이 마주치는 부분에서의 계면 저항을 나타내는 R_{SEI} 는 전극에서의 표면에서 생성되는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)저항을 주로 나타내는 영역으로써 ALD 코팅은 SEI 형성에 있어서 큰 영향을 주지 않고 약 20 Ω 이하의 저항을 나타내는 것을 보인다. R_{SEI} 가 나타내는 저항은 모든 전지에서 R_{CT} 에 비해 상대적으로 낮은 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 반면 전극 내부에서의 전하의 이동에 관련된 저항인 R_{CT} (Charge transfer)는 코팅이 되지 않은 일반적인 전극에 비해서 코팅 두께가 두꺼워질수록 R_{CT} 이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 수치의 증가는 사

이클 특성평가에서 보여준 용량 발현과 관련된 결과로써 양극 표면의 코팅층으로 인해 양극 내부에 침투하는 전하의 이동이 방해되는 장벽으로 작용했음을 알 수 있다. 물리적으로 두께가 두꺼워질수록 저항이 증가하며 이와 같은 결과가 사이클 특성평가에서 낮은 용량을 발현하는 것에 기여한 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

우리는 NCM 양극에 ZnO와 Al₂O₃를 ALD를 이용하여 코팅을 하였고 EDS 결과에 따라 일정한 두께로 성공적으로 코팅한 것을 관찰할 수 있었다. TEM 이미지에 따르면 한 번 코팅된 코팅층에서의 두께는 ZnO 및 Al₂O₃의 원자 수준의 두께보다 높은 것을 알 수 있었으며 이는 총 두께에서 결과적으로 예상했던 것보다 두껍게 코팅이 되었다는 것을 알 수 있었다. 전기 화학적 충전 및 방전 고전압 사이클 평가를 통한 결과, ALD 코팅 처리가 된 전극에서는 코팅층이 전극 표면에서 리튬 이온의 통로 경로를 방해함으로써 코팅이 되지 않은 전극에 비해 방전 용량 및 용량 유지율이 낮았다. ZnO의 우수한 전기 전도성으로 인해 ALD 코팅 전극에서 율속 사이클 평가 결과가 개선될 것으로 예상하였으나 두꺼운 코팅층의 장벽 효과로 인해 예상했던 결과를 얻지 못하고 낮은 성능을 보였다. CV를 통한 실험 결과에서 코팅의 유무에 상관없이 NCM 양극에서 나타날 수 있는 전압 피크에서 반응이 진행되었으며 전류 활성화 정도 또한 코팅 유무 및 두께 차이에 대해서는 변화가 없었다. 본 연구를 통해 코팅층의 종류의 장점이 반영되기 위해서는 고밀도의 얇은 ALD층의 코팅이 필요하며, 또한 ALD 코팅층을 전극표면에 구현하기 위해서는 기존 다른 응용에서의 방법을 그대로 적용하는 것은 바람직하지 않다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20154030200680)를 통하여 이루어졌습니다.

참고 문헌

1. J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, and Z.X. Shen, 'Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design' *Adv. Sci.*, **5**, 1700322 (2018).
2. B. Scrosati and J. Garche, 'Lithium Batteries: Status,

- Prospects and Future' *J. Power Sources*, **195**, 2419-2430 (2010).
3. S. Jung, 'Mathematical Model of Lithium-Ion Batteries with Blended-Electrode System' *J. Power Sources*, **264**, 184-194 (2014).
4. B. Reuter, 'Assessment of Sustainability Issues for the Selection of Materials and Technologies during Product Design: A Case Study of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles' *Int. J. Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)*, **10**, 217-227 (2016).
5. Y.S. Jung, A.S. Cavanagh, A.C. Dillon, M.D. Groner, S.M. George, and S.-H. Lee, 'Enhanced Stability of LiCoO₂ Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition' *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A75-A81 (2010).
6. E. Kazyak, K.N. Wood, and N.P. Dasgupta, 'Improved Cycle Life and Stability of Lithium Metal Anodes through Ultrathin Atomic Layer Deposition Surface Treatments' *Chem. Mater.*, **27**, 6457-6462 (2015).
7. S.-H. Kang and M.M. Thackeray, 'Enhancing the Rate Capability of High Capacity xLi₂MnO₃(1-x)LiMO₂ (M=Mn, Ni, Co) Electrodes by Li-Ni-PO₄ Treatment' *Electrochem. Commun.*, **11**, 748-751 (2009).
8. Y.-J. Kim, H. Lee, H. Noh, J. Lee, S. Kim, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, and H.-T. Kim, 'Enhancing the Cycling Stability of Sodium Metal Electrodes by Building an Inorganic-Organic Composite Protective Layer' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 6000-6006 (2017).
9. G. Zhou, D.-W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z.-S. Wu, L. Wen, G.Q. Lu, and H.-M. Cheng, 'Graphene-Wrapped Fe₃O₄ Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries' *Chem. Mater.*, **22**, 5306-5313 (2010).
10. C. Wang, L. Yin, D. Xiang, and Y. Qi, 'Uniform Carbon Layer Coated Mn₃O₄ Nanorod Anodes with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 1636-1642 (2012).
11. F.-H. Du, B. Li, W. Fu, Y.-J. Xiong, K.-X. Wang, and J.-S. Chen, 'Surface Binding of Polypyrrole on Porous Silicon Hollow Nanospheres for Li-Ion Battery Anodes with High Structure Stability' *Adv. Mater.*, **26**, 6145-6150 (2014).
12. M.J. Lacey, F. Jeschull, K. Edström, and D. Brandell, 'Functional, Water-Soluble Binders for Improved Capacity and Stability of Lithium-Sulfur Batteries' *J. Power Sources*, **264**, 8-14 (2014).
13. M.E. Donders, W.M. Arnoldbik, H.C.M. Knoops, W.M.M. Kessels, and P.H.L. Notten, 'Atomic Layer Deposition of LiCoO₂ Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3066-A3071 (2013).
14. X. Wang and G. Yushin, 'Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition for Advanced Lithium Ion Batteries and Supercapacitors' *Energy & Environ. Sci.*, **8**, 1889-1904 (2015).

15. N.P. Dasgupta, H.-B.-R. Lee, S.F. Bent, and P.S. Weiss, 'Recent Advances in Atomic Layer Deposition' *Chem. Mater.*, **28**, 1943-1947 (2016).
16. J. Ahn, E.K. Jang, S. Yoon, S.-J. Lee, S.-J. Sung, D.-H. Kim, and K.Y. Cho, 'Ultrathin ZrO_2 on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Electrode Surface via Atomic Layer Deposition for High-Voltage Operation in Lithium-Ion Batteries' *Appl. Surf. Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.123>
17. Y.S. Jung, A.S. Cavanagh, L.A. Riley, S.H. Kang, A.C. Dillon, M.D. Groner, S.M. George, and S.H. Lee, 'Ultrathin Direct Atomic Layer Deposition on Composite Electrodes for Highly Durable and Safe Li-Ion Batteries' *Adv. Mater.*, **22**, 2172-2176 (2010).
18. D. Guan, J.A. Jeevarajan, and Y. Wang, 'Enhanced Cycleability of LiMn_2O_4 Cathodes by Atomic Layer Deposition of Nanosized-Thin Al_2O_3 Coatings' *Nanoscale*, **3**, 1465-1469 (2011).
19. Y.S. Jung, A.S. Cavanagh, Y. Yan, S.M. George, and A. Manthiram, 'Effects of Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 on the $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1298-A1302 (2011).
20. S. Boukhalfa, K. Evanoff, and G. Yushin, 'Atomic Layer Deposition of Vanadium Oxide on Carbon Nanotubes for High-Power Supercapacitor Electrodes' *Energy & Environ. Sci.*, **5**, 6872-6879 (2012).
21. H.-M. Cheng, F.-M. Wang, J.P. Chu, R. Santhanam, J. Rick, and S.-C. Lo, 'Enhanced Cycleability in Lithium Ion Batteries: Resulting from Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 or TiO_2 on LiCoO_2 Electrodes' *J. Phys. Chem. C*, **116**, 7629-7637 (2012).
22. Y.S. Jung, P. Lu, A.S. Cavanagh, C. Ban, G.-H. Kim, S.-H. Lee, S.M. George, S.J. Harris, and A.C. Dillon, 'Unexpected Improved Performance of ALD Coated LiCoO_2 /Graphite Li-Ion Batteries' *Adv. Energy Mater.*, **3**, 213-219 (2013).
23. A.Y. Shenouda and H.K. Liu, 'Studies on Electrochemical Behavior of Zinc-Doped LiFePO_4 for Lithium Battery Positive Electrode' *J. Alloys Compd.*, **477**, 498-503 (2009).
24. J.-Z. Kong, C. Ren, G.-A. Tai, X. Zhang, A.-D. Li, D. Wu, H. Li, and F. Zhou, 'Ultrathin ZnO Coating for Improved Electrochemical Performance Of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material' *J. Power Sources*, **266**, 433-439 (2014).
25. X. Xiao, P. Lu, and D. Ahn, 'Ultrathin Multifunctional Oxide Coatings for Lithium Ion Batteries' *Adv. Mater.*, **23**, 3911-3915 (2011).
26. O.B. Chae, S. Park, J.H. Ryu, and S.M. Oh, 'Performance Improvement of Nano-Sized Zinc Oxide Electrode by Embedding in Carbon Matrix for Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A11-A14 (2013).
27. C. Roldán-Carmona, O. Malinkiewicz, A. Soriano, G. Mínguez Espallargas, A. Garcia, P. Reinecke, T. Kroyer, M.I. Dar, M.K. Nazeeruddin, and H.J. Bolink, 'Flexible High Efficiency Perovskite Solar Cells' *Energy & Environ. Sci.*, **7**, 994-997 (2014).
28. Z.-L. Tseng, C.-H. Chiang, S.-H. Chang, and C.-G. Wu, 'Surface Engineering of ZnO Electron Transporting Layer via Al Doping for High Efficiency Planar Perovskite Solar Cells' *Nano*, **28**, 311-318 (2016).