

고전압 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 양극 고성능 바인더 개발 연구Development of Advanced Polymeric Binders for High Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes in Lithium-ion batteries윤대희^a, 최성훈^{b*}Dae Hui Yun^a, Sunghun Choi^{b*}^a Small Battery Development office, SAMSUNG SDI CO. LTD, Engineer, Cheonan, 31086, Republic of Korea^b Department of Battery Convergence Engineering, Kangwon National University, Assistant Professor, Chuncheon, 24341, Republic of Korea

Received 18 December 2023; Revised 25 December 2023; Accepted 29 December 2023

Abstract

Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) has been considered as one of most promising cathode material, because of its low-cost and competitive energy density. However, 4.7V vs. Li/Li^+ of high operating potential facilitates electrolyte degradation on cathode-electrolyte interface during charge-discharge process. In particular, commercial polyvinylidene fluoride (PVDF) is not suitable for LNMO cathode binder because its weak van der Waals force induces thick and non-uniform coverage on the cathode surface. In this review, we study high performance binders for LNMO cathode, which forms uniform coating layer to prevent direct contact between electrolyte and LNMO particle as well as modifying high quality cathode electrolyte interphase, improved cell performance.

Keywords: Polymeric binder, LNMO cathode, cathode-electrolyte interphase, Li-ion battery

1. 서론**1.1 배경**

최근 전기차 시장의 급속한 성장 및 전 세계적 탄소중립(Net-zero) 이슈로 인해, 이차전지 수요가 급증하고 있다. 특히, 리튬 이온 전지는 고에너지 밀도 저장 특성으로 인해 핵심 동력원 역할을 할 것으로 기대되고 있으며, 이에 따라 국내 전지 3사(삼성SDI, LG에너지솔루션, SK온)부터 Tesla, 현대자동차 등 국내외 완성차 업체 등은 리튬 이온 전지 대한 대규모 R&D 투자를 진행하고 있다. 하지만 여전히 가솔린 자동차에 비해 부족한 주행 거리 및 높은 가격 문제가 있어 이를 극복할 획기적인 소재 설계 전략이 필요한 시점이다. 특히 리튬 이온 전지 중 양극재 가격이 가장 큰 비중을 차지하고 있으므로, 이에 따라 저가 및 고성능의 양극재 개발이 필요한 실정이다.

스피넬(Spinel) 기반 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)는 저비용, 친환경, 고출력, 높은 에너지밀도(~650Wh/kg) 등의 장점으로 저가/고성능의 차세대 양극재로 주목받고 있다^[1]. LNMO양극의 경우 높은 구동 전압 조건(~4.7V vs. Li/Li^+)에서 작동되는데, 상기 조건에서는 활물질 표면에서의 전해질의 산화반응(Electrolyte Oxidation)이 촉진되어 다양한 열화 반응을 일으키는 문제가 있다^[2]. 특히, 4.4V 이상의 구동 전압 조건에서는 카보네이트 계열의 전해질 용매 분자의 분해는 두껍고 불안정한 양극-전해질 계면(Cathode Electrolyte Interphase, CEI)을 형성하게 되어 전지 성능 저하를 초래한다^[3]. 또한, 리튬 염으로 사용되는 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)는 전해질 내 잔존하는 미량의 물(Trace water)과 반응하여, 충/방전 중 불화수소(HF)를 생성하여 LNMO 양극 내 전이금속(Transition Metal, TM) 이온 용출을 유발하여 전지 수명 특성을 손상시키는 문제를 지닌다^[4]. 특히, LNMO 양극 표면의 TM은 전해질이

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6262

fax: +82-33-259-5548

E-mail address: s.h.choi@kangwon.ac.kr (Sunghun Choi).

직접적으로 노출될 때 가속화되는 경향이 있다⁵⁾.

전해질의 부반응을 억제하기 위해 전해질 첨가제(Electrolyte Additives)⁶⁾, 무기 보호층(Inorganic Coating Layers)^등⁷⁾ 다양한 전략이 선행 연구에서 제안되어 왔다. 특히, 전해질과 LNMO 입자 사이의 직접적인 접촉을 방지하기 위한 코팅층 개발이 주로 연구되었다. 상기 코팅 전략은 전해질 분해의 효과적 억제를 통해 우수한 수명 특성을 구현하는 등 긍정적인 성능 개선 효과를 보였으나, 코팅층에 의한 계면 저항 증가의 문제가 있어, 다각적 관점에서 연구가 필요한 시점이다.

바인더는 활물질, 도전재 등 전극 물질을 구리, 알루미늄 등 집전체에 고정시키는 일종의 ‘접착제’로 알려져 있으나, 최근 연구에서는 활물질의 ‘보호층(Protective Layer)’으로서도 핵심적인 역할을 하는 것으로 보고되고 있으며, 더 나아가 CEI 형성에 중요한 영향을 줄 수 있다고 보고하고 있다. 일반적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)가 우수한 전기화학적 안정성의 강점으로 인해 양극용 바인더로 널리 사용되었다. 그러나 약한 반데르 발스 상호작용(Van-der waals interaction)으로 인해 LNMO 양극 표면을 균일하게 보호(Coverage)하지 못하므로 앞서 언급한 전해질의 부반응을 효과적으로 억제하기 힘들다.

본 총설에서는 고전압 LNMO 양극용 바인더 설계 전략, 구체적으로는 바인더 화학 작용기에 따른 이차전지 성능 특성에 미치는 영향에 대해 논의하고, 이에 관한 최신 연구 동향을 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 고접착 작용기 바인더 설계

앞서 언급했듯이 LNMO 양극은 전이금속 기반의 산화물계 세라믹 물질이므로, 상기 표면과 강한 결합을 하기 위해서는 바인더는 수소결합 혹은 이온-극성 결합이 가능한 작용기 구성이 필요하다. Fig 1의 poly(methyl vinyl ether-*alt*-lithium maleic acid, P(MVE-LMA) 바인더의 경우, 수소결합 가능한 카르복시산(Carboxylic acid) 작용기와 이썬(Ether)작용기 기반 단량체(Monomer)가 교차로 합성된 공중합체 바인더이다. 본 바인더는 카르복시산 작용기를 통해 LNMO 양극 표면에 강한 결합을 통해 상기 양극 표면을 균일하게 보호할 수 있는 장점을 지니고 있을 뿐만 아니라, 이썬기를 통해 계면에서의 리튬이온의 이동을 촉진시키는 강점을 가지고 있다. 특히, 상기 바인더는 PVDF 바인더에 비해 우수한 보호 특성을 기반으로 전해질 부반응을 억제하여 양질의 CEI 형성을 유도할 수 있었다(Fig 1a).

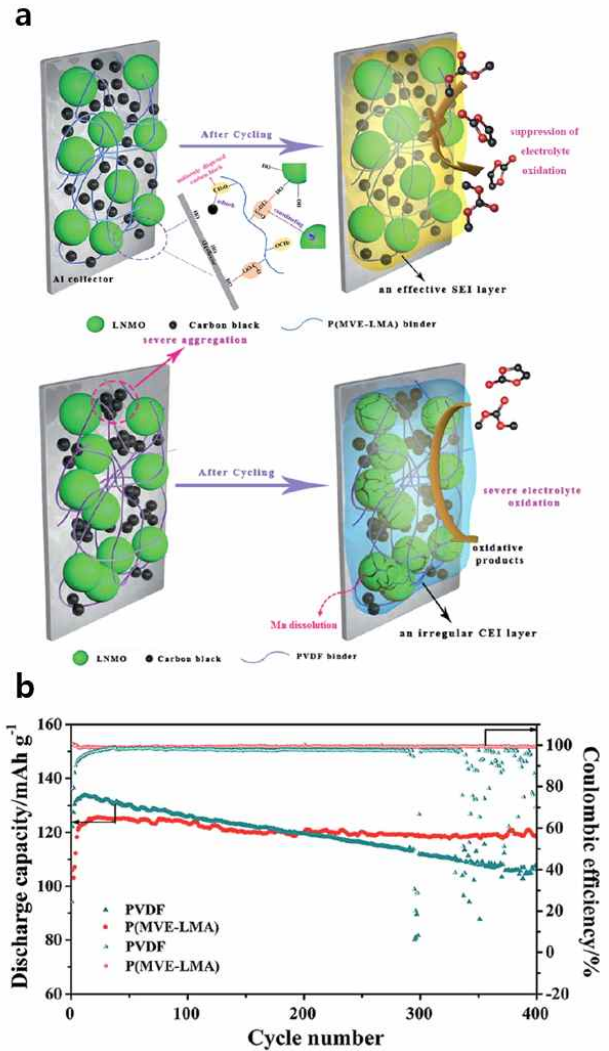


Fig. 1 (a) Proposed Concept of the P(MVE-LMA) binder and PVDF binder for LNMO cathodes (b) Long-term cycling performance and coulombic efficiencies of LNMO/Li half-cells with the PVDF and P(MVE-LMA) binders at 1C rate. Reproduced with permission from ref. 8. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

1C 조건에서 400사이클까지 수명 특성 평가를 진행했을 시 PVDF에 비해서 P(MVE-LMA) 바인더가 우수한 수명 유지율 및 쿨롱효율 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 초기 100사이클까지는 PVDF가 높은 용량을 갖는 것을 확인할 수 있었다(Fig 1b). 이는 바인더의 보호 특성의 차이에 의한 것으로 보인다. 바인더는 본질적으로 이온 및 전자 이동이 어려운 절연체이므로 P(MVE-LMA) 바인더와 같이 균일한 보호 특성을 갖는 경우, PVDF

바인더에 비해 초기 사이클에서의 저항이 높게 걸리는 경향이 있으나, 앞서 언급한대로, 활물질 표면으로부터 전해질의 분해 반응을 효과적으로 억제하기 때문에, 수명 유지율이 높다는 강점이 있다.

2.2 라디칼 스캐빈저(Radical Scavenger) 작용기 바인더 설계

고전압 구동 시 LNMO 활물질 표면에서의 전해질 분해 메커니즘은, 전해질의 산화 반응에 의해 최초 라디칼 종(Radical species)이 생성이 되고, 상기 라디칼 종이 개시제(Initiator)가 되어 전파(Propagation)반응을 통해 주변 정상 전해질 분자를 파괴하는 문제가 있다. 리그닌은 목재 등에서 추출 가능한 바이오 유래 고분자로서 페놀(Phenol) 및 퀴논(Quinone)을 주 작용기로 하는 페놀 고분자로 알려져 있는데(Fig 2a), 상기 작용기들은 라디칼을 안정화 시킬 수 있어 라디칼에 의한 중합 반응을 억제시키는 억제제로 사용되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 리그닌을 LNMO 양극 바인더로 사용하면 페놀 등 수소결합 가능한 작용기를 가지고 있어 우수한 활물질 보호 특성을 가질 뿐만 아니라, 라디칼 안정화를 통해 전해질의 라디칼 분해 반응을 효과적으로 억제하여 궁극적으로는 양질의 CEI를 형성할 수 있다는 장점이 있다.

Electron spin resonance spectroscopy (ESR) 분석을 통해 전지 내 라디칼 전해질 분자 측정이 가능한데, 5V까지 충전 시 PVDF 바인더 기반 LNMO 양극의 경우 ~338 Field/mT 부근에서 피크가 관찰되는 것을 통해 전해질 라디칼 분자가 있음을 확인할 수 있으나, 리그닌 바인더 기반 LNMO 양극의 경우 상기 라디칼 분자가 거의 없음을 확인할 수 있었다(Fig 2b). 또한, Density Functional Theory (DFT)를 통해 리그닌 바인더가 PVDF 바인더에 비해 10배 이상 라디칼 스캐빈징 능력이 있음을 확인할 수 있었다(Fig 2c). 이를 통해서, 리그닌 바인더가 라디칼 전해질 종을 포획하여, 추가적인 전해질 분자의 분해 반응을 효과적으로 억제하고 있음을 판단할 수 있었다.

1C 조건에서 1000사이클까지 수명 특성 평가를 진행했을 시 PVDF 비해서 리그닌 바인더가 우수한 수명 유지율 및 쿨롱효율 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 앞서 언급한 P(MVE-LMA) 바인더 사례와 유사하게 초기 200사이클까지는 PVDF가 높은 용량 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다(Fig 2d). 이를 통해, 리그닌 바인더는 균일한 양극 보호 및 라디칼 스캐빈징을 기반으로 우수한 수명 특성을 구현할 수 있었지만, 바인더에 의한 초기 사이클에서의 저항 문제 해결이 여전히 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

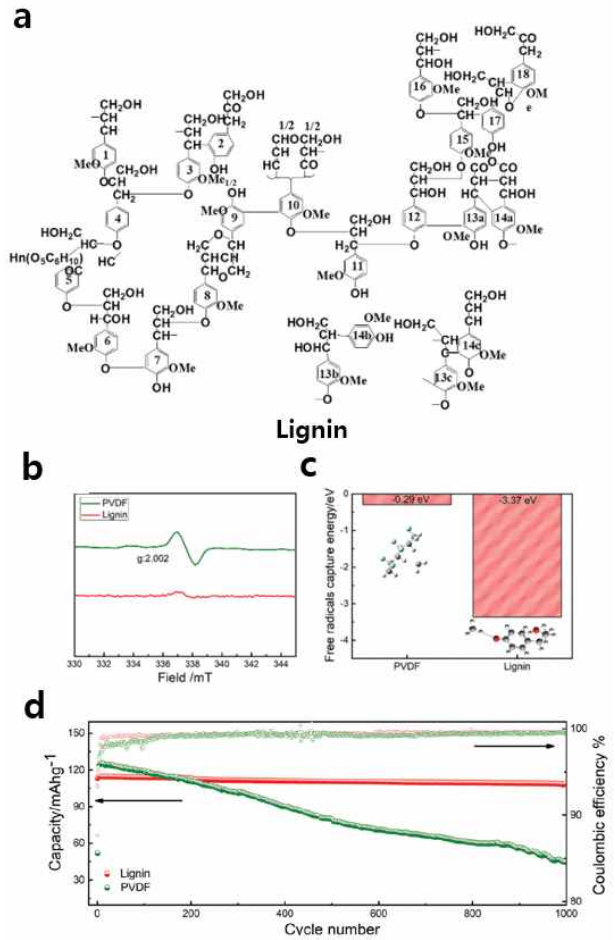


Fig. 2 (a) Chemical Structure of Lignin (b) ESR signals for electrolyte solvent from LNMO-half cells at a charged state with lignin and PVDF binders subjected to 5.0V. (c) Potential Energy Diagram for the reaction between free radicals and the lignin/PVDF binder. (d) Charge/discharge capacities and coulombic efficiencies of LNMO half-cells with lignin and PVDF binders at 1C. Reproduced with permission from ref. 9. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

2.3 희생(Sacrificial) 작용기 바인더 설계

일반적으로, 전해질 첨가제는 전해질 다른 성분보다 먼저 비가역적 산화 혹은 환원 반응을 통해, 양극 혹은 음극 표면에 양질의 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 혹은 CEI를 설계할 수 있다는 강점을 지니고 있다. 다만, 상기 전해질 첨가제의 경우 특성상 양극 및 음극 표면 모두 접할 수 있다는 단점이 있다. 즉, 양극용 전해질 첨가제로 작용 시 양질의 CEI를 형성할 수 있는 강점을 지녔다고 할지라도, 음극 표면에서 부반응이 발생하면 전해질 첨가제로써

사용할 수 없다는 한계가 있다. 본 문제를 해결하기 위해서는 상기 전해질 첨가제가 양극 표면에 고정되어, 상기 양극 표면에서만 작동할 수 있는 전극 설계가 필요하다.

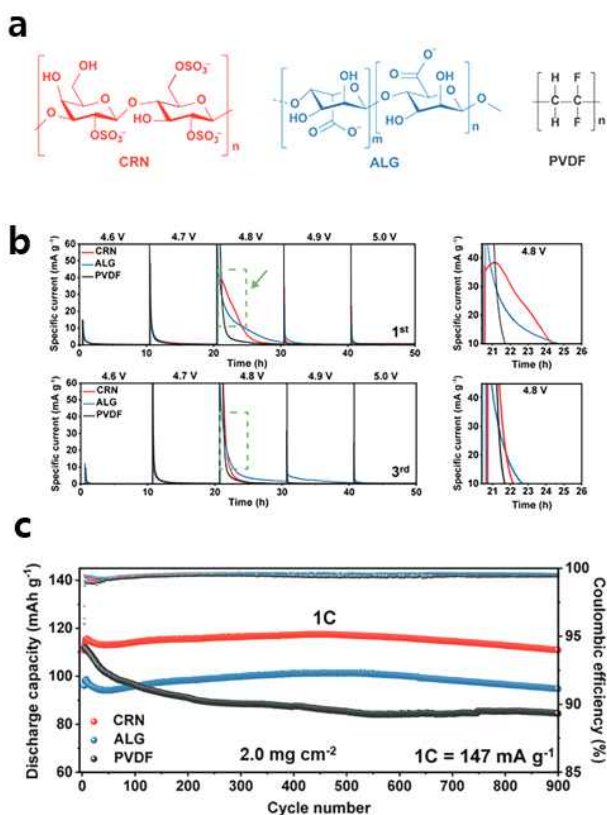


Fig. 3 (a) Chemical structures of CRN, ALG and PVDF, (b) Electrochemical floating tests of the PVDF-, ALG-, and CRN-based electrodes at first and third charging periods (c) Discharge capacities and CEs during 900 cycles when performed at 1C. Reproduced with permission from ref. 10. Copyright 2023 Wiley-VCH

카라기난(CRN)은 고점착 특성이 가능한 소듐카르복시산염 (Carboxylate) 작용기 이외에도 황산염(Sulfate Functional Groups)작용기를 갖는, 다당류(Polysaccharide) 기반 바이오 고분자로 알려져 있다. 알지네이트(ALG)의 경우, 유사 구조를 갖는 다당류 기반 바이오 고분자로서 다만 황산염 작용기는 없는 것을 확인할 수 있었다(Fig 3a). CRN 바인더의 황산염 작용기의 역할을 확인하기 위해 전기화학 플로팅 테스트를 실시했다. 전기화학 플로팅 테스트는 일정시간 동안 전압을 단계적으로 상승시킬 때 나타나는 전류의 변화를 관찰하는 분석 기법으로, 특정 전압 구간에서의 전해질의 분해 반응의 확인이 가능하다(Fig 3b). 먼저, 첫 번째 사이클에서 4.7 ~ 4.8V 전압 구간을 확인해 볼 때, ALG 및 PVDF 바인더 기반 전극은 4.7V에서

용량 구현에 의한 강한 피크 강도를 찍은 이후에 지속적으로 하강하는 곡선을 그리는 반면, CRN의 경우 하강하는 곡선 중에 슬더 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 CRN 바인더 내 황산염 작용기의 분해 반응, 즉 작용기의 희생반응 확인이 가능했다. 흥미로운 점은 3번째 사이클에서의 전기화학적 플로팅 테스트에서는 상기 분해 반응이 관찰되지 않는다는 점이며, 이는 전해질 첨가제처럼 비가역 산화반응을 통해 형성됨을 확인할 수 있었다.

1C 조건에서 900사이클까지 수명 특성 평가를 진행했을 시, 다당류 기반 CRN과 ALG 바인더의 경우, 양극 표면과 강한 이온-극성 결합을 통해 효과적으로 보호하므로 우수한 수명 유지율 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다(Fig 3c). 이에 비해, PVDF 바인더의 경우 보호 특성이 나빠 수명 유지율이 낮은 것을 확인할 수 있다. 특히, CRN이 ALG보다 용량이 약 10 mAh/g 이상 높은 것을 확인할 수 있었다.

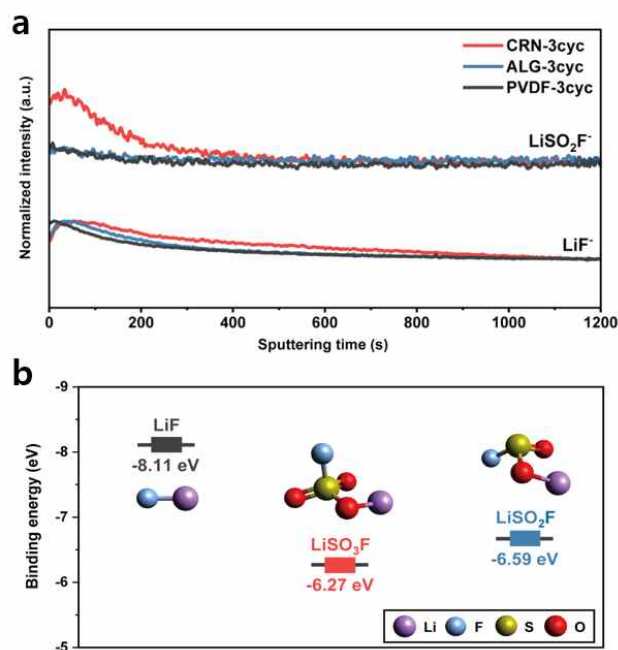


Fig. 4 (a) ToF-SIMS depth profiles of LiSO₂F and LiF secondary ion fragments for CRN-, ALG- and PVDF-based electrodes after formation cycles (b) Li ion binding energy of LiF and LiSO_xF (x=2, 3) via DFT calculation. Reproduced with permission from ref. 10. Copyright 2023 Wiley-VCH

Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) Depth 분석을 통해 각 전극들의 계면 성분 및 구조를 분석했을 때, CRN은

LiSO_xF, LiF ALG의 경우 LiF 등 무기염 기반 CEI가 전극 안쪽에 위치하는데 비해, PVDF의 경우 바깥쪽에 위치하는 것을 확인할 수 있었다(Fig 4a). 특히, LiSO_xF의 경우 CRN에서만 발견된 CEI 성분이므로, 이는 황산염 작용기의 희생반응에 의한 것임을 확인할 수 있다. DFT 계산을 통해 각 LiF와 LiSO_xF 무기염의 Li 이온과 상대 음이온과의 결합 에너지를 계산해 볼 때, LiSO_xF가 LiF에 비해 약한 결합 에너지를 가짐을 확인할 수 있었다(Fig 4b). 따라서, CRN이 ALG에 비해 우수한 출력 특성을 갖는 이유는, 황산염의 희생반응에 의해 형성된 LiSO_xF 무기염에 의한 것임을 알 수 있었다.

3. 결론

미래 전기차 시장은 기존 기술된 자동차에 비해 저렴한 가격 경쟁력이 반드시 확보되어야 하고, 이를 위해서는 배터리 원가 절감이 필수적이다. 따라서, 저가 기반 고전압 LNMO 양극재 맞춤형 전극 설계, 특히 적절한 바인더 선정이 매우 중요하다. 본 총설은 고전압 LNMO 양극 맞춤형 바인더 설계 방법 및 연구 동향에 대해 소개하였다. 향후 고전압 LNMO 양극의 상용화를 위해서는 바인더 설계에 대한 이해를 기반으로 안정적이고 고성능의 계면 설계를 통해 고성능화가 필요하다고 생각된다.

References

- [1] Li, W., Cho, Y. -G., Yao, W., Li, Y., Cronk, A., Shimizu, R., Schroeder, M. A., Fu, Y., Zou, F., Battaglia, V., 2020, Enabling high areal capacity for Co-free high voltage spinel materials in next-generation Li-ion batteries, *J. Power Sources* 473, 228579.
- [2] Manthiram, A., Chemelewski, K., Lee, E. -S., 2014, A perspective on the high-voltage LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ cathode for lithium-ion batteries, *Energy. Environ. Sci.* 7, 1339-1350.
- [3] Yang, L., Ravdel, B., Lucht, B. L., 2010, Electrolyte reactions with the surface of high voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Solid-State Lett.* 13, A95.
- [4] Zhan, C., Wu, T., Lu, J., Amine, K., 2018, Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes – a critical review, *Energy Environ. Sci.* 11, 243-257.
- [5] Matsui, M., Dokko, K., Kanamura, K., 2017, Surface layer formation and stripping process on LiMn₂O₄ and LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ thin film electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 157, A121.
- [6] Han, J. G., Kim, K., Lee, Y., Choi, N. S., 2019, Scavenging materials to stabilize LiPF₆-containing carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries, *Adv. Mater.* 31, 1804822.
- [7] Fu, C., Wang, G., Wang, J., Meng, L., Zhang, W., Li, X., Li, L., 2019, A LiPF₆-electrolyte-solvothermal route for the synthesis of LiF/Li_xPF_yO_z-coated Li-rich cathode materials with enhanced cycling stability, *J. Mater. Chem. A* 7, 23149-23161.
- [8] Dong, T., Zhang, H., Ma, Y., Zhang, J., Du, X., Lu, C., Shangguan, X., Li, J., Zhang, M., Yang, J., Zhou, X., Cui, G., 2019, A well-designed water-soluble binder enlightening the 5V-class LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes, *J. Mater. Chem. A* 7, 24594-24601.
- [9] Ma, Y., Chen, K., Ma, J., Xu, G., Dong, S., Chen, B., Li, J., Chen, Z., Zhou, X., Cui, G., 2019, A biomass based free radical scavenger binder endowing a compatible cathode interface for 5V lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 12, 273-280.
- [10] Chang, B., Yun, D. H., Hwang, I., Seo, J. K., Kang, J., Noh, G., Choi, S., Choi, J. W., 2023, Carrageenan as a sacrificial binder for 5V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes in lithium-ion batteries, *Adv. Mater.* 35, 2303787.

대표저자소개

최성훈(Sunghun Choi)



- 2015년 2월 : KAIST 대학교 EEWS대학원 (공학석사)
- 2018년 2월 : KAIST 대학교 EEWS대학원 (공학박사)
- 2018년 3월 ~ 2018년 10월 : 서울대학교 화학생명공학부 (박사후 연구원)
- 2018년 11월 ~ 2023년 08월 : 한국에너지기술연구원 (선임연구원)
- 2023년 9월 ~ 현재 : 강원대학교 배터리융합공학과 (조교수)

<주요 연구 분야>

- 이차전지 및 차세대 이차전지 유기/고분자 소재 개발