

층상계 하이니켈 양극재의 잔류 리튬 생성 및 저감 메커니즘 연구

A Mechanism Study on Formation and Reduction of Residual Li of High Nickel Cathode for Lithium-ion Batteries

빈민욱^a, 나범탁^a, 홍태은^{b*}, 김영진^{c*}

MinWook Pin^a, Beom Tak Na^a, Tae Eun Hong^{b*}, Youngjin Kim^{c*}

^a Research Institute of Advanced Manufacturing Materials Technology, Korea Institute of Industrial Technology, Staff Research Scientist, Incheon 21999, Republic of Korea

^b Busan Center, Korea Basic Science Institute, Principal Research Scientist, 30, Gwahaksandan 1-ro 60beon-gil, Gangseo-gu, Busan, 46742 Republic of Korea

^c Department of Materials Science and Engineering, Kangwon National University, Assistant Professor, Chuncheon, 24341, Republic of Korea

Received 13 October 2022; Revised 8 November 2022; Accepted 9 November 2022

Abstract

High nickel layered oxide cathodes are gaining increasing attention for lithium-ion batteries due to their higher energy density and lower cost compared to LiCoO₂. However, they suffer from the formation of residual lithium on the surface in the form of LiOH and Li₂CO₃ on exposure to ambient air. The residual lithium causes notorious issues, such as slurry gelation during electrode preparation and gas evolution during cell cycling. In this review, we investigate the residual lithium issues through its impact on cathode slurry instability based on deformed polyvinylidene fluoride (PVdF) as well as its formation and reduction mechanism in terms of inherently off-stoichiometric synthesis of high nickel cathodes. Additionally, new analysis method with anhydrous methanol was introduced to exclude Li⁺/H⁺ exchange effect during sample preparation with distilled water. We hope that this review would contribute to encouraging the academic efforts to consider practical aspects and mitigation in global high-energy-density lithium-ion battery manufacturers.

Keywords: Lithium-ion battery, High-Ni cathodes, Residual lithium, Titration

1. 서론

1.1 배경

최근 스마트폰 및 노트북과 같은 휴대용 전자 제품과 전기 자동차 산업 분야의 성장에 따라 이들 제품의 주요 동력원으로 사용되는 “이차 전지”가 매우 큰 관심을 받고 있다. 다수의 글로벌 기업들은 뚜렷한 성장세를 보이는 이차 전지 기반 에너지 저장 장치 시장에서 우위를 선점하기 위해 전력을 다하고 있으며, 그 중심에 리튬 이온 전지가 있다¹⁻⁴. 현재 자동차 시장은 화석연료를 사용하는 내연기관에서 전기 자동차로의 전환기에 있으며, 전기 자동차 제조업체는 리튬 이온 전지를 기반으로 하여 기존 내연기관 자동차 대비 전기

자동차의 가격 경쟁력 확보를 위해 고군분투하고 있다. 이를 위한 노력의 일환으로 리튬 이온 전지에서 가장 고가의 재료가 사용되는 양극재의 재료 개선 및 차세대 소재를 개발하기 위해 노력하고 있다. 기존 휴대용 전자 기기에 사용하는 고가의 양극재인 LiCoO₂를 대체하기 위해 배터리의 에너지 밀도를 향상하는데 핵심적인 역할을 하는 니켈의 비율을 높인 LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂ (NCM) 및 LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O₂ (NCA) 과 같은 하이니켈 층상 산화물(Ni ≥ 80%)의 연구 개발이 다른 후보 재료들보다 우선시 되고 있다⁵⁻⁷.

니켈의 함량이 높은 하이니켈계 양극재는 높은 에너지 밀도와 저렴한 비용으로 리튬 이온 배터리 시장에서 유망한 차세대 양극재로 주목받고 있다. 양극 소재에서 니켈 함량을 더욱 높인다는 것

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6261

fax: +82-33-259-5548

E-mail address: ykim@kangwon.ac.kr (Youngjin Kim).

은 전기차의 에너지 밀도를 증가시켜 동일한 부피의 전지에서라도 획기적으로 주행거리를 늘릴 수 있기 때문에 전기차의 성능 개선뿐만 아니라 에너지당 비용을 절감하여 경쟁력을 높일 수 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고, 니켈 함량이 증가함에 따라 고온 산화 분위기의 합성 과정에서 니켈의 산화수가 3+가 아닌 상대적으로 안정한 2+로 일부 전환되고, 이온 크기가 상대적으로 유사한 Ni^{2+} 는 리튬층으로 이동하여 양이온 혼합 (Li/Ni mixing)이 발생한다^[8]. 또한 Ni^{2+} 생성으로 양극 표면에서 rock-salt NiO 구조로의 상전이가 발생하고, 이러한 표면 변화들은 양극재 표면에서 리튬 이온 이동을 방해하여 방전 용량 및 속도 특성 등 전기화학 성능 저하의 원인 중 하나로 알려져 있다^[9].

양극재 표면에 생성된 Li_2O 는 공기 중에 노출 시, 수분과 이산화탄소가 반응하여 $LiOH$, $LiHCO_3$, Li_2CO_3 등의 잔류 리튬 화합물을 생성할 수 있다^[6, 10]. 이러한 잔류 리튬 화합물은 슬러리에 첨가된 폴리 비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF) 바인더의 탈 불소화 (defluorination)를 유발하여 전극 제조용 슬러리의 겔화 (gelation) 또는 응집 (floculation) 현상의 원인이 된다^[7, 10]. 이에 따라 극판 제작 공정 중에 고르지 않은 표면이 형성되는데 이는 실제 생산 라인에서 불량률을 유발하는 가장 큰 원인이다. 또한 잔류 리튬은 충방전을 거듭하며 전지의 팽창 (swelling)으로 이어지는 가스 발생 반응을 촉진하고, 결과적으로 전지의 화재 및 폭발 위험을 증가시킨다.

본 총설에서는 고에너지 밀도 층상계 하이니켈 양극 소재의 잔류 리튬이 실제 상용화된 전지 생산 공정에서 미치는 영향에 대해서 소개하고, 이들의 생성과 저감 메커니즘에 관한 최신 연구 동향에 대해서 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 슬러리 제조 공정에서 잔류 리튬의 영향

극판 제조를 위해 사용되는 재료는 활물질, 전도성 탄소, PVdF 바인더 및 *N*-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매로 구성된다. 이러한 혼합물이 고르게 분산된 상태를 슬러리 (slurry)라고 하는데 이를 집전체 위에 일정한 두께로 코팅 후 건조하게 되면 극판이 완성되는 것이다. 슬러리 건조 과정 중 용매가 기화되면서 고체화되어 바인더에 얽혀 있는 분체들에 의해 극판이 형성되고, 분체와 분체 간 혹은 집전체와 분체 간의 접착력을 갖게 된다. 또한, 우수한 전극을 제조하려면 슬러리 내 투입된 분체들이 응집이나 침전 없이 균질하게 분산되어야 하고 제작 공정 중에 이러한 특성이 유지되어야 한다.

특히, 최근 글로벌 전지 제조업체에서 전극 내 에너지 밀도 향상을 위한 전극 후막화 (thick electrode)에 대한 연구가 급증하고 있는데, 이는 슬러리의 제조 공정이 더욱더 중요해지고 있음을 의미한다. 하지만 층상계 하이니켈 양극의 경우, 극판 제조 시 잔류 리튬으로 인한 슬러리 겔화라는 문제점이 존재한다. 슬러리 제작 과정에서, 잔류 리튬 화합물로 인해 PVdF 바인더가 수산화 이온에 노출되면, 탈 불소화가 일어나고 C=C 이중 결합이 형성되며, 이후 이 이중 결합을 포함하는 생성물은 연속적으로 수산화 이온의 공격을 받아 히드록실기 (hydroxyl group) 및 카르보닐기 (carbonyl group)가 형성된다^[10]. (Fig. 1a) 이렇게 변형된 PVdF 사슬은 슬러리 내부에서 강력한 응고제로 작용하여 겔화된 네트워크를 형성할 수 있다^[11]. (Fig. 1b) 이를 극복하기 위해서, 층상계 하이니켈 양극재에서는 이러한 표면 특성을 개선하기 위해 수세 공정과 다양한 건식 혹은 습식 표면 코팅을 적용하여 잔류 리튬 저감을 위해 노력하고 있다.

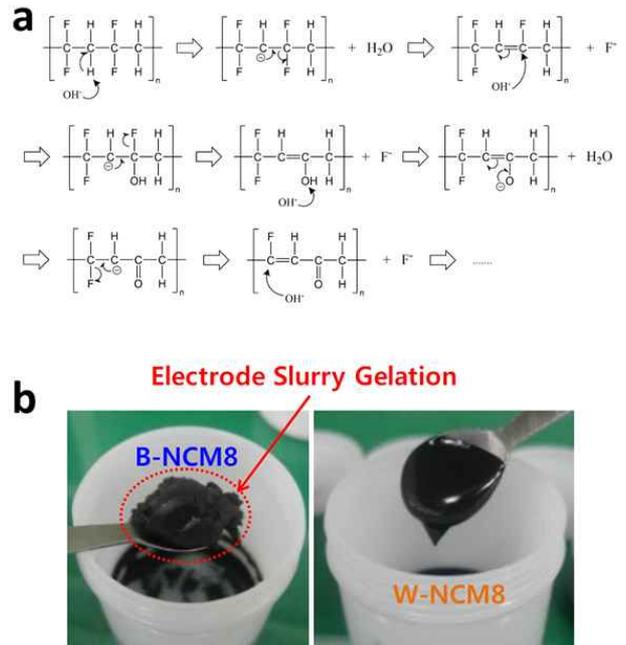


Fig. 1 (a) A proposed degradation mechanism of PVdF by dehydrofluorination in an alkali solution. Reproduced with permission from ref. 10. Copyright 2020 American Chemical Society (b) A cathode slurry gelation due to high residual lithium content. Reproduced with permission from ref. 11. Copyright 2016 Wiley-VCHEnglish

2.2 양극재 표면 잔류 리튬 생성 메커니즘과 저감을 위한 코팅 원소 선별

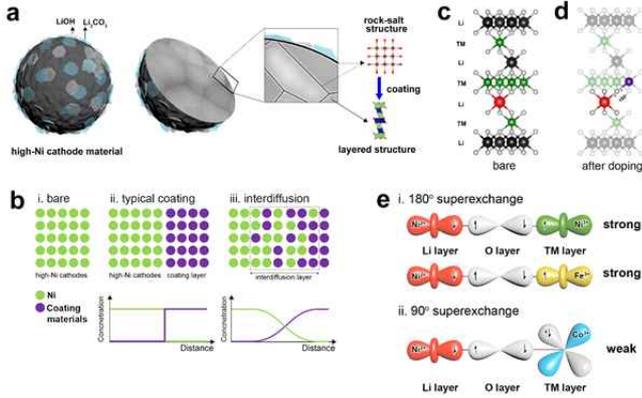
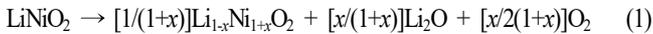
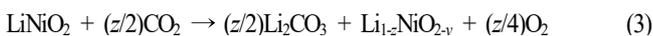


Fig. 2 (a) Formation of residual lithium compound and their reconstruction strategy via coating in high nickel cathodes, (b) various coating strategies on cathodes: (i) uncoated; (ii) typical coating; and (iii) interdiffusion based coating, Li/Ni mixing in high nickel cathodes (c) before and (d) after interdiffusion based coating, and (e) super-exchange interaction of Ni²⁺-O₂--M: (i) 180° (M: Ni³⁺ and Fe³⁺) and (ii) 90° (M: Co³⁺) super-exchange. Reproduced with permission from ref. 9. Copyright 2021 Wiley-VCH

서론에서 언급한 바와 같이 층상계 하이니켈 양극재 표면에서 잔류 리튬 형성은 Ni³⁺의 불안정성이라는 특성에서 비롯된다(Fig.2a) 니켈의 함량이 100%인 LiNiO₂ (LNO) 가 1954년에 최초로 보고된 이후, 수십 년이 지났음에도 불구하고 현재까지 완벽한 양론비를 갖춘 LNO는 보고되지 않고 있는데, 그 원인은 다음과 같은 합성 메커니즘에 기인한다^[8].



상기 반응식에서 안정한 Ni²⁺형성은 양극재 표면에서 격자 구조 내 리튬과 산소가 방출되어 Li₂O를 형성하여 양극재의 전하 중성(charge neutrality) 상태를 유지하게 된다. 이 반응은 산소 방출이 용이한 표면에서 주로 나타나는데 그 결과 대부분의 Li/Ni mixing 이 양극재 표면에서 관찰된다. 생성된 Li₂O가 대기 중의 수분 및 이산화탄소와 만나 수산화 리튬(LiOH)과 탄산 리튬(Li₂CO₃)을 형성하는 반응은 열역학적으로 자발적인 반응이다. 또한, 층상계 하이니켈 양극재를 대기 중에 보관할 때, 식 (2)와 (3)과같이 Ni³⁺이 Ni²⁺로 전환되며 잔류 리튬이 생성된다^[10].



따라서, 양극재 표면에 존재하는 잔류 리튬을 제거하는 근본적인 해결책은 Ni²⁺의 생성을 억제하고, 생성된 Ni²⁺를 다양한 방법을 통해 Ni³⁺로 재전환하는 것이다.

일반적으로 층상계 하이니켈 양극 소재에서 Ni²⁺ (rock-salt NiO) 가 형성되는 층은 표면으로부터 약 30nm 이내다^[9]. Ni²⁺의 Ni³⁺ 전환을 위한 방법으로 원소 도핑이 적절하나, 소성 과정 중에 도핑 원소가 표면에만 존재하는 것이 아니라 양극재 2차 입자 내부까지 침투 가능하기 때문에 또 다른 문제가 발생할 수 있다. 또한, 전형적인 양극재 표면 코팅은 잔류 리튬 제거는 가능하지만, Ni²⁺에 영향을 미치기 어렵다. (Fig.2b) 이러한 문제를 극복하기 위한 적절한 방법으로 표면 코팅 원소 중 양극재와 고용체 (solid solution)를 이룰 수 있는 원소를 적용하면 코팅층의 원소와 양극재 표면의 이온이 상호 확산(interdiffusion) 현상을 보이게 되는데, 이때 적절한 원소를 선별하여 적용하게 되면 표면 재구성에 의해 Ni²⁺의 Ni³⁺로의 전환과 잔류 리튬 저감이라는 일석이조의 효과를 얻을 수 있다. 따라서, 층상계 하이니켈 양극재와 고용체를 이룰 수 있으며, 코팅 원소로 주용 사용되는 Al, Ti, Fe, Co 원소에 대해 평가했다^[9].

자기모멘트 관점에서 Li/Ni mixing 발생 후 리튬층에 존재하는 Ni²⁺는 super-exchange rule에 의해 매우 안정하다. Super-exchange는 비자성 중간 음이온(O²⁻)을 공유하는 두 개의 인접한 전이 금속 양이온 간의 자기 상호작용을 나타낸다(예: Mⁿ⁺-O₂-Mⁿ⁺)^[12-14]. 이 super-exchange 상호작용의 강도는 양이온-음이온-양이온 결합 각도에 크게 의존한다. 180° super-exchange는 d 오비탈에 비공유 전자쌍이 있는 각 두 개의 자성 양이온(magnetic cations)이 포함되어 강력한 σ 결합을 형성하며 반강자성 상호작용(antiferromagnetic interaction)을 형성하는 반면, 90° super-exchange는 비공유 전자쌍이 없는 상대적으로 약한 강자성 상호작용(ferromagnetic interaction)을 형성하는 하나 또는 두 개의 비자성 양이온(non-magnetic cation)을 포함한다. p 오비탈의 O²⁻는 결정격자 내에서 리튬층의 Ni²⁺와 전이 금속층의 Ni³⁺와 강한 σ 결합을 형성하여 180° super-exchange를 형성하고, 이는 Li/Ni mixing 발생이 매우 강한 결합으로 구성되어 있음을 의미한다. (Fig.2c) 대조적으로, 전이 금속층의 비자성 양이온과의 90° super-exchange는 리튬층의 Ni²⁺에 대해 안정성을 제공하지 않음을 의미한다. 따라서 핵심 설계 원칙은 표면 코팅 원소의 상호확산으로 전이 금속층의 Ni³⁺를 비자성 양이온으로 대체하여 Ni²⁺(리튬층)-O²⁻-Mⁿ⁺(전이금속층)을 형성하고, 그 결과 Li/Ni 혼합 정도를 효과적으로 감소시키는 것이다. 전이 금속층을 신규 이온이 차지하면서 180°에서 90° super-exchange로 전환되는데 이때 Ni²⁺는 리튬층 존재보다 전이 금속층으로 이동이 더 선호된다. (Fig.2d) Ni 과 후보 원소들의 전자배치는 각각 low spin인

$Ni^{2+}(t_{2g}^6 d_{2z}^1 d_{x^2-y^2}^1)$, $Ni^{3+}(t_{2g}^6 d_{2z}^1 d_{x^2-y^2}^0)$, $Co^{3+}(t_{2g}^6)$, high spin인 $Fe^{3+}(t_{2g}^3 d_{2z}^1 d_{x^2-y^2}^1)$ 로 구분된다. 비공유 전자쌍을 갖는 Ni^{3+} 와 Fe^{3+} 는 전이 금속층에 존재하게 되면 Ni^{2+} 와 180° super-exchange를 형성하고, 반면에 비공유 전자쌍이 없는 Co^{3+} 는 90° super-exchange를 형성하여 Ni^{2+} 가 리튬층에 존재하는 것을 상대적으로 불안정하게 한다. (Fig.2e) 또한, Al^{3+} 과 Ti^{4+} 는 d 오비탈에 전자가 없어 결과적으로 180° super-exchange 형성이 제한된다¹⁵⁾. 따라서, Fe^{3+} 는 이 후보군에서 제외된다. 마지막으로, 산화수 관점에서 전이 금속층의 평균 산화수는 3+인데 추가로 Ti^{4+} 가 도핑되면 이는 전하 중성을 유지하기 위해 불가피하게 일부의 Ni^{3+} 가 Ni^{2+} 로 전환될 수 있다. 이는 Ti^{4+} 는 90° super-exchange를 형성이 가능함에도 불구하고 적절한 원소가 아님을 의미한다. 이러한 선별 과정을 거쳐 층상계 하이니켈 표면 특성 제어에 적절한 코팅 원소 Al과 Co가 선택되었다.

상호확산 메커니즘을 기반으로 Al과 Co를 실제 적용했을 때 우수한 잔류 리튬 저장 특성이 확인됐고, 특히 Co를 적용했을 때 Ni^{2+} 에 의한 표면 rock-salt 상이 층상구조로 변하는 것 또한 관찰되었다. Co 원소에 의해 표면 재구성이 된 층상계 하이니켈 양극재는 잔류 리튬 저장과 $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ 전환으로 완전지 (full-cell) 장수명 평가에서 우수한 수명 특성을 확인할 수 있었다⁹⁾.

2.3 잔류 리튬 함량에 미치는 외부 요소

대표적인 잔류 리튬 화합물은 LiOH와 Li_2CO_3 이다. 상기 서술한 대로 표면에 생성된 잔류 리튬은 Li_2O 생성에 기인하는데 첫째로 비 화학 양론적으로 합성된 층상계 하이니켈 양극재의 본질적인 문제와 장기 보관 중 Ni^{3+} 가 Ni^{2+} 로 전환으로 인한 것이고, 이때 Li_2O 가 수분과 이산화탄소와 반응하여 잔류 리튬이 생성된다. 하지만 잔류 리튬 두 요소의 함량은 다르고, 일반적으로 LiOH의 함량이 많은 편이다. 따라서 각 성분이 생성되는 메커니즘을 이해하면 잔류 리튬을 저감하는데 근본적인 해결책을 제시할 수 있을 것이다.

2.3.1 잔류 리튬 생성 시 수분의 영향

두 잔류 리튬 화합물 생성 시, 각 성분의 생성 메커니즘이 독립적 인지를 확인하기 위해 층상계 하이니켈 양극재를 CO_2 에 노출하고 수분의 유무에 따라 잔류 리튬 증가율의 차이를 확인한 연구 결과가 보고되었다¹⁶⁾. 수분이 존재할 경우, 잔류 리튬 성분 중 Li_2CO_3 의 함량이 현격히 증가하는데, 이는 식 (2)의 반응이 더 우세함을 의미하고 생성된 LiOH가 Li_2CO_3 로 상대적으로 쉽게 전환되는 것을 의미한다. 또한, 높은 함량의 Li_2CO_3 를 포함하는 층상계 하이니켈 양극재는 비 수세와 건식 코팅법을 적용한 표면 처리에서 우수한 잔류 리튬 저장 특성을 보인다. 이는 상대적으로 양극재 표면에 코팅제와 잔류 리튬이 반응할 수 있는 면적을 증대시켜, 그 둘의 반응성이

향상되어 잔류 리튬 저장 효과를 극대화한 것이다.

2.3.2 잔류 리튬 측정법의 영향

잔류 리튬 측정은 산-염기 적정법으로 시행하고, 분석 샘플은 양극재의 무게, 증류수 부피, 교반 속도 및 시간 등을 일정하게 유지하여 준비한다. 하지만 앞서 대기 중에 수분이 리튬 생성을 촉진한다 언급했는데, 이를 고려하면 잔류 리튬 측정을 위한 적정 샘플 준비 과정 중에 증류수를 용매로 사용하기 때문에 오차가 발생할 수 있다. 예를 들면, 적정 용액 샘플 준비 후 양극재를 건조하고 이 양극재로 적정 용액 샘플을 다시 준비했을 때 Li_2CO_3 는 존재하지 않지만 LiOH는 계속 측정된다¹⁷⁾. 층상계 하이니켈 양극재를 특정 부피의 증류수에 투입하게 되면 표면에 존재하는 LiOH와 Li_2CO_3 의 용해가 가능하지만, 추가로 양극재 표면에서부터 Li^+/H^+ 이온교환이 발생할 수 있다. 이때 적정 샘플 용액으로 빠져나온 리튬 이온은 전체 샘플의 pH를 증가시키고 적정 시 LiOH의 농도를 증가시킬 수 있다⁷⁾.

표면에 존재하는 잔류 리튬 각 구성 성분들을 분리하기 위해서 새로운 적정법이 제시되었다⁷⁾. 일반적으로 메탄올과 에탄올과 같은 알코올계 용매는 층상계 하이니켈 양극재에 Li^+/H^+ 이온교환을 최소화하여 표면 열화가 발생하지 않아 증류수를 대신하여 양극재 코팅 공정에 널리 사용되어 왔다. 또한, 메탄올의 경우 LiOH 용해가 가능하고 Li_2CO_3 의 용해도가 매우 낮다고 보고되어 있다. 따라서, 무수 메탄올을 적정 샘플을 위한 용매로 사용하여, Li^+/H^+ 이온교환의 영향과 Li_2CO_3 용해를 배제하고 오직 표면에 존재하는 LiOH의 함량만을 획득할 수 있다. 이 신규 적정법을 통해서 표면에 존재하는 LiOH 함량은 미량이고 대부분의 LiOH 함량은 Li^+/H^+ 이온교환의 영향이라는 결과를 얻을 수 있었다.

코발트 기반의 코팅층을 형성하게 되면 표면 잔류 리튬은 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ 형태로 전환되고 양극재 표면에 Ni의 농도가 감소하고 Co의 농도가 증가된 층상계 하이니켈층이 형성된다. 상대적으로 높은 코발트 함량은 적정 샘플 준비 과정 중, Li^+/H^+ 이온교환을 억제하여 상대적으로 적정 시 LiOH 함량이 감소하게 된다. (Fig. 3) 무엇보다도 이러한 결과를 단순히 실험상 오차로 인식하지 않는 것이 중요하다. 슬러리 제조를 위한 NMP의 경우 매우 강한 극성을 띄고 있어 수분의 함량이 높은 편이다. 그런데 대량 생산 공정에서 투입되는 NMP의 부피는 실험실 수준의 슬러리 제조 때 보다 훨씬 많은데 이는 NMP 내부의 수분 절대량도 많아진다는 것을 의미한다. 이에 따라, 수분과 양극재가 접촉할 확률이 높아지고 표면의 잔류 리튬뿐만 아니라 양극재 입자 내에서의 리튬 침출 또한 증가하게 되어 실제 실험실보다 scale-up 된 대량 생산 라인에서 잔류 리튬으로 인한 슬러리 겔화 현상이 많이 발생하고 있다. 따라서,

코팅과 1차 입자 형상 제어를 통해서 리튬의 침출을 제어하는 것이 매우 중요하다.

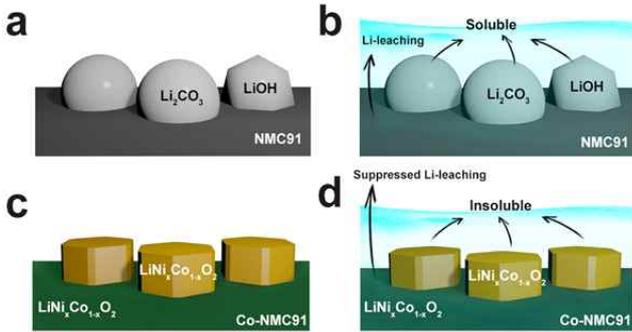


Fig. 3 Illustration of the Li-leaching mechanism of high nickel cathodes during analyte preparation: (a) Residual lithium compounds (LiOH and Li₂CO₃) can be observed on the surface of LiNi_{0.91}Mn_{0.03}Co_{0.06}O₂ (NMC91), (b) Water for analyte preparation can lead to dissolve residual Li and additional Li⁺/H⁺ exchange from NMC91. (c) Co-rich LiNi_xCo_{1-x}O₂ (yellow) and lower nickel content LiNi_xCo_{1-x}O₂ (green) were formed on the surface of cobalt hydroxide coated NMC91 (Co-NMC91) after dry cobalt precursor coating on NMC91, and (d) additional Li⁺/H⁺ exchange from NMC91 effectively suppressed with cobalt-rich surface coating layer on the Co-NMC91 in water during analyte preparation. Reproduced with permission from ref. 7. Copyright 2021 American Chemical Society

3. 결론

수십 년 동안 글로벌 전지 업계는 고에너지 밀도 전지 개발을 목표로 층상계 하이니켈 양극재 생산을 위한 최적의 기술을 개발하기 위해 수많은 노력을 해왔다. 그러나 안타깝게도 니켈 함량이 증가함에 따라 발생하는 다양한 본질적인 문제들로 인해 상용화가 지연되었다. 본 총설은 충방전 시 양극재와 전해질 사이의 표면 부반응 문제 외에도 상기 언급한 슬러리 겔화 및 잔류 리튬 측정 기술의 한계와 의미에 대해 소개하였다. 향후 층상계 하이니켈 양극재 대량 생산 및 상용화를 위해서는 잔류 리튬 생성 및 저감 메커니즘에 대한 근본적인 이해를 바탕으로 우수한 표면층 설계를 통해 층상계 하이니켈 양극재의 고성능화를 달성해야 할 것으로 생각한다.

References

- [1] Lee H., Brown, Z., Zhao Y., Fadon, J., Song W., Lee, J. H., Ihli, J., Pasta, M., 2021, Ordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode in Bis(fluorosulfonyl)imide-Based Ionic Liquid Electrolyte: Importance of the Cathode-Electrolyte Interphase, *Chem. Mater.*, 33, 1238-1248.
- [2] Yoon, E., Lee, J., Byun, S., Kim, D., Yoon, T., 2022, Passivation Failure of Al Current Collector in LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 32, 2200026.
- [3] Chang, J. H., Cheong, J. Y., Yuk, J. M., Kim, C., Kim, S. J., Seo, H. K., Kim, I.-D., Lee, J. Y., 2017, Direct Realization of Complete Conversion and Agglomeration Dynamics of SnO₂ Nanoparticles in Liquid Electrolyte, *ACS Omega*, 2, 6329-6336.
- [4] Lee, H. J., Darminto, B., Narayanan, S., Diaz-Lopez, M., Xiao, A. W., Chart, Y., Lee, J. H., Dawson, J. A., Pasta, M., 2022, Li-ion conductivity in Li₂OHCl_{1-x}Br_x solid electrolytes: grains, grain boundaries and interfaces, *J. Mater. Chem. A*, 10, 11574-11586.
- [5] Kim, H.-s., Kim, T. H., Park, S. S., Kang, M. S., Jeong, G., 2021, Interphasial Engineering via Individual Moiety Functionalized Organosilane Single-Molecule for Extreme Quick Rechargeable SiO/NCM811 Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 44348-44357.
- [6] Kim, Y., Park, H., Dolocan, A., Warner, J. H., Manthiram, A., 2021, Wet-CO₂ Pretreatment Process for Reducing Residual Lithium in High-Nickel Layered Oxides for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 27096-27105.
- [7] Kim, Y., Park, H., Warner, J. H., Manthiram, A., 2021, Unraveling the Intricacies of Residual Lithium in High-Ni Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 33, 1238-1248.
- [8] Bianchini, M., Roca-Ayats, M., Hartmann, P., Brezesinski, T., Janek, J., 2019, There and Back Again—The Journey of LiNiO₂ as a Cathode Active Material, *Angew. Chem. Int. Ed*, 58, 10434-10458.
- [9] Kim, Y., Park, H., Shin, K., Henkelman, G., Warner, J. H., Manthiram, A., 2021, Rational Design of Coating Ions via Advantageous Surface Reconstruction in High-Nickel Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 11, 2101112.
- [10] Seong, W. M., Kim, Y., Manthiram, A., 2020, Impact of Residual Lithium on the Adoption of High-Nickel Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 32, 9479-9489.
- [11] Choi, J., Kim, J., Lee, K.-T., Lim, J., Lee, J., Yun, Y. S., 2016, Effect of Na₂SO₄ Coating layer on Nickel-Rich Li(Ni_xCo_yMn_z)O₂ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 3, 1600784.
- [12] Kanamori, J., 1957, Theory of the Magnetic Properties of Ferrous and Cobaltous Oxides, I, *Prog. Theor. Phys.*, 17, 177-196.

- [13] Goodenough, J. B., 1955, Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M (II)]MnO₃, Phys. Rev., 100, 564-573.
- [14] Anderson, P. W., 1950, Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction, Chem. Mater., 33, 1238-1248.
- [15] Chen, H., Dawson, J. A., Harding, J. H., 2014, Effects of cationic substitution on structural defects in layered cathode materials LiNiO₂, J. Mater. Chem. A, 2, 7988-7996.
- [16] Doo, S. W., Lee, S., Kim, H., Choi, J. H., Lee, K. T., 2019, Hydrophobic Ni-Rich Layered Oxides as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Energy Mater., 2, 6246-6253.
- [17] Pritzl, D., Teufel, T., Freiberg, A. T. S., Strehle, B., Sicklinger, J., Sommer, H., Hartmann, P., Gasteiger, H. A., 2019, Washing of Nickel-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Towards a Mechanistic Understanding, J. Electrochem. Soc., 166, A4056-A4066.

대표저자소개

김영진(Youngjin Kim)



- 2016년 2월 : 서울대학교 화학생물공학부 (공학박사)
- 2016년 3월 : 서울대학교 화학공정신기술연구소 (박사후과정)
- 2017년 7월 : University of Texas at Austin (박사후과정)
- 2021년 8월 : 포항산업과학연구원, RIST (수석연구원)
- 2022년 9월 ~ 현재 : 강원대학교 재료공학전공 (조교수)

<주요 연구 분야>

- 이차전지 양·음극재 및 셀 퇴화 거동 규명과 개선법 탐색