



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

High-Ni 양극재의
계면 안정성 향상을 위한
LiFePO₄ 코팅 연구



2025년 8월

국립부경대학교 대학원

스마트그린기술융합공학과

오미림

공학석사학위논문

High-Ni 양극재의
계면 안정성 향상을 위한
LiFePO₄ 코팅 연구

지도교수 오 필 건

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2025년 8월

국립부경대학교 대학원

스마트그린기술융합공학과

오 미 림

오미림의 공학석사 학위논문을 인준함.

2025년 8월 22일



위원장 공학박사 이 송 이 (인)

위원 공학박사 오 필 건 (인)

위원 공학박사 최 재 흥 (인)

목 차

List of Figures.....	iii
요 약.....	iv
Abstract.....	v
1. 서 론.....	1
2. 이 론.....	3
2.1. 리튬이온배터리(LIB)의 역사.....	3
2.2. 리튬이온배터리(LIB)의 원리.....	5
2.3. 층상(Layered)구조 양극 활물질.....	7
2.4. 올리빈(Olivine)구조 양극 활물질.....	8
2.5. Ni-rich 계열 NCM의 열화 메커니즘.....	10
3. 연구 방법.....	12
3.1. 양극 소재 표면 개질 방법.....	12
3.2. 리튬이온전지 (Lithium ion battery, LIB).....	14
3.3. 분석 방법.....	15
3.3.1. Field Emission Scanning Electron Microscope-Schottky type, FE-SEM (JEOL/JSM-IT800SHL).....	15
3.3.2. X-ray Diffraction, XRD (PANalytical, X'Pert Powder).....	15
3.3.3. Electrochemical impedance spectroscopy, EIS (BioLogic VSP- 300).....	15
3.3.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS (KRATOS Analytical	

Ltd./AXIS SUPRA+).....	15
4. 연구 결과 및 논의.....	16
4.1. 열처리 온도에 따른 전기화학적 성능 비교.....	16
4.2. 공정에 따른 전기화학적 성능 비교.....	18
4.3. 표면 개질 유무에 따른 고전압(4.5 V) 전기화학적 성능 비교.....	20
5. 결론 및 고찰.....	25
참고문헌.....	26



List of Figures

- Fig. 1** The history of lithium-ion secondary batteries. *Source: Fondation MAIF, Magnet Academy, Skinnonews (2023).*
- Fig. 2** Composition and charge–discharge process of a lithium-ion battery. *Source: Energy Adv., 2022, 1, 457–510.*
- Fig. 3** Layered crystal structure of NCM cathode materials. *Source: Energy Storage Materials, 18 (2019), 260–268.*
- Fig. 4** Olivine-type crystal structure of LiFePO₄. *Source: International Journal, 19 (2016), 178–188.*
- Fig. 5** Crystal structure of LiFePO₄: (a) overall view, (b) LiO₆ and FeO₆ octahedral units (c) PO₄ tetrahedra. *Source: J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 1774–1780.*
- Fig. 6** Schematic illustration of major degradation mechanisms in Ni-rich cathodes, including oxygen evolution, TM dissolution, CEI rupture, cation mixing, and particle cracking. The background shows the microscopic interface between cathode particles and the current collector. *Source: npj Computational Materials (2022) 223*
- Fig. 7** Comparison of prior coating methods and the proposed coating process: (a) conceptual comparison, (b) schematic of calcination-based blending process.
- Fig. 8** Structure and components of a half-cell lithium-ion battery (coin cell)
- Fig. 9** SEM and electrochemical performance with varying annealing temperatures: (a) SEM images before and after annealing at 200 °C and 400 °C, (b) cycling performance between 2.75 V and 4.3 V at 1 C (205 mA g⁻¹).
- Fig. 10** Effects of different mixing methods on LFP coating: (a) SEM images after coating via magnetic stirrer, hand mixing, and Thinky mixer, along with EDS elemental mapping; (b) formation voltage profiles (0.1 C); (c) cycle performance at 1 C.
- Fig. 11** Electrochemical analysis under high-voltage conditions (4.5 V): (a) formation voltage profiles at 0.1 C, (b) differential capacity plots (dQ/dV), (c) cycle performance at 1 C (220 mA g⁻¹).
- Fig. 12** SEM and EDS mapping (Fe) of bare NCM and LFP-coated NCM before and after 100 cycles: (a) bare NCM before cycle, (b) bare NCM after cycle, (c) LFP-coated NCM before cycle, (d) LFP-coated NCM after cycle.
- Fig. 13** Comprehensive material characterization of bare and LFP-coated NCM electrodes: (a, b) XRD patterns showing (003) and (104) peaks before and after cycling; (c, d) EIS spectra showing SEI and charge transfer resistance changes; (e, f) XPS spectra of F 1s region for bare and LFP-coated NCM.

High-Ni 양극재의 계면 안정성 향상을 위한 LiFePO₄ 코팅 연구

오 미 립

부 경 대 학 교 대 학 원 스마트그린기술융합공학과

요 약

Ni-rich계 양극재는 Ni 함량이 높아 많은 리튬이온의 삽입과 방출이 가능하므로 고에너지 밀도 구현에 매우 유리하다. 그러나 반복적인 충·방전 시 구조적 불안정성과 표면 열화가 심화되며, 특히 고전압(4.5 V) 구동 시 열화 현상이 더욱 가속화된다. 이러한 문제 해결을 위해 본 연구에서는 열적, 구조적으로 안정성이 우수한 LiFePO₄(LFP)를 Ni-rich NCM 양극재 표면에 코팅하여 표면 안정성과 계면 특성을 향상시키고자 하였다. 기존의 복잡한 코팅 공정 대신, 상용성이 높은 Thinky 믹서와 간단한 열처리만으로 LFP 코팅을 수행하였으며, 물리적 혼합 기반의 단순한 코팅만으로도 충분한 성능 개선을 유도하였다. Coin-cell 기반 전기화학 평가 결과, LFP-NCM 시료는 100 Cycle 후 176.8 mAh/g의 방전 용량을 유지하며 85.7%의 Retention을 기록하였고, 이는 Bare NCM 대비 8.2% 향상된 성능이었다. 이후, XRD 분석을 통해 I(003)/I(104) 비율이 Bare NCM에 비해 더 완만하게 감소하여 LFP 코팅이 층상 구조 붕괴(cation mixing)를 억제함을 확인하였고, XPS 분석에서는 LiF 축적 억제를 통해 전해질 분해 반응이 감소한 것을 입증하였다. 또한 EIS 분석에서는 사이클 이후에도 전하전달 저항이 낮게 유지되어 LFP가 단순 코팅층을 넘어 안정적인 계면 형성에 기여했음을 시사한다. 본 연구를 통해, 단순 표면 개질이 아닌 구조적으로 안정한 LFP 양극재를 코팅층으로 활용함으로써 고전압 구동 조건에서도 NCM의 전기화학적 성능 저하를 억제할 수 있음을 입증하였다. 이와 같은 결과는 Ni-rich계 양극재의 수명 향상 및 고신뢰성 LIB 개발에 실질적인 기여를 할 수 있으며, 표면 개질 기술의 응용 범위를 확장하고 상용화 측면에서 경쟁력 있는 공정 개발의 가능성을 제시한다.

LiFePO₄ coating for Enhancing the Interfacial Stability of High-Ni Cathodes

Mirim Oh

Department of Smart Green Technology Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Ni-rich cathode materials are highly advantageous for achieving high energy density due to their high Ni content, which enables significant lithium-ion insertion and extraction. However, this also leads to severe structural instability and surface degradation during repeated charge/discharge cycles, especially under high-voltage operation (4.5 V). To address these issues, this study applies a surface coating of structurally and thermally stable LiFePO₄ (LFP) on Ni-rich NCM cathodes to enhance surface stability and interfacial characteristics. Unlike conventional complex coating processes, a facile and scalable method using a Thinky mixer and low-temperature annealing was employed to achieve effective surface modification. Electrochemical performance evaluated via coin cell tests showed that the LFP-coated NCM exhibited a discharge capacity of 176.8 mAh/g after 100 cycles with a capacity retention of 85.7%, representing an 8.2% improvement as compared to bare NCM. XRD analysis revealed that the decrease in the I(003)/I(104) ratio was more higher in the LFP-coated sample, indicating low cation mixing and improved structural stability. XPS results demonstrated a significant reduction in LiF formation, suggesting the mitigation of electrolyte decomposition. EIS analysis further confirmed that charge transfer resistance remained low even after cycling, implying that the LFP layer not only served as a coating but also contributed to enhance the interfacial stability. This study confirms that the application of LFP as a structurally stable coating material effectively suppresses degradation in Ni-rich cathodes under high-voltage conditions. These findings contributing to extend the cycle life of Ni-rich cathodes and suggest the potential for scalable and competitive surface modification processes in next-generation lithium-ion battery development.

1. 서론

현재 지구온난화가 심화됨에 따라 IPCC는 2050년까지 탄소중립을 실현하기 위한 정책을 추진하고 있으며, 이에 따라 이차전지 기술의 중요성이 더욱 부각되고 있다. 또한, 최근 휴대용 전자기기 및 에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)의 수요 증가와 함께 고에너지 밀도, 고출력 특성을 갖는 양극재 개발이 필수적이다. 특히, Ni-rich 계열의 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM, $1-x-y \geq 0.6$)는 전기차 및 모바일 기기용 이차전지에 널리 사용되고 있으며, 높은 Ni 함량은 고에너지 밀도 특성을 가능하게 한다.[1-3]

그러나 Ni 함량이 높은 양극재일수록 단점도 존재한다. 반복적인 충·방전 과정 중 Li^+ 과 Ni^{2+} 의 양이온 혼합(cation mixing)과 산소 공극이 발생함에 따라 구조적 변형이 일어나게 된다. 또한, 양극재 계면 부반응과 전이금속 용출, 입자 미세 균열 형성 등 복합적인 열화 현상이 발생하며 전지 수명 및 안정성 저하로 이어지게 된다. [4] 이는 고전압(≥ 4.5 V) 구동 시 더 극심하게 열화 현상이 일어나게 되며, 많은 리튬이온이 방출됨에 따라 Ni^{4+} 의 형성과 활성 산소의 방출로 인해서 안정성의 문제를 생성하게 된다.

이러한 문제를 해결하기 위해 양극재 표면에 다양한 물질을 코팅하여 계면 안정성을 향상시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적으로 비활성 물질, 리튬이온 전도성 물질, 전자 전도성 물질, 혼합 전도성 물질 등이 사용되며, 본 연구에서는 리튬을 제공할 수 있는 전기화학 활성 물질인 LiFePO_4 (LFP)를 코팅제로 활용하였다. LFP는 낮은 가격, 무독성, 우수한 구조적 안정성, 뛰어난 열적/화학적 안정성을 갖춘 물질로, 충·방전 시 구조 변화가 적고 긴 수명을 보인다. 따라서 LFP를 Ni-rich NCM에 코팅함으로써 고전압 구동 시 표면 안정성 향상과 열화 억제를 동시에 달성하고자 하였다.[5-6]

본 연구는 기존 연구에서 사용된 Mechanical Fusion 장비를 사용한 방식이 아닌, 실험실 수준에서도 구현 가능한 공정을 통해 표면 개질을 수행하였다.

총 두 가지 방식인 습식 및 건식 공정으로 나누어 LiFePO_4 (LFP)와 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.07})\text{O}_2$ (Ni83)의 장점을 극대화하고, 고전압 조건에서도 안정적인 구동이 가능하도록 설계하였다. 동시에, 공정 단순화를 통해 비용 경쟁력을 확보할 수 있는 양극재 제조 기술 개발도 함께 진행되었다.

각 코팅 방식의 차이를 비교하기 위해 습식 및 건식 공정을 적용한 샘플을 제조하고, 전기화학적 특성을 평가하였다. 특히, Thinky 혼합기를 활용한 습식 공정의 경우 4.3 V에서 초기 방전 용량은 207.7 mAh/g, 초기 쿨롱 효율은 93.3%로, 기존의 Ni83 bare 대비 약 3% 향상된 성능을 나타냈다. 이에 따라, 후속 고전압 전기화학 평가에서도 동일한 습식 조건을 활용하였다.

고전압(4.5 V) 장기 사이클 성능 시험 결과, 초기 방전 용량은 bare 샘플이 230.5 mAh/g, LFP 코팅 샘플이 227.6 mAh/g로 bare 샘플에 비해 다소 낮았으나, 100사이클 후 방전 용량은 각각 156.7 mAh/g (bare) 및 176.8 mAh/g (coated)로 나타나, LFP 코팅 샘플의 사이클 유지율 (100 Cycle Retention)이 85.7%로 bare 샘플 (77.5%) 대비 뚜렷하게 향상되었다.

이러한 고전압 구동 시 전기화학 안정성 증가는 LFP의 표면 안정화 효과에 기인한 것으로 판단되며, 특히 고온 조건에서 발생하는 전해액 부반응을 억제함으로써 계면 안정성을 개선한 것으로 분석된다. 실제로 EIS 분석에서는 낮은 계면 저항 특성이 확인되었고, XPS 분석 결과에서도 SEI 층 형성이 억제된 것을 통해 LFP 코팅이 계면 열화를 완화시킨다는 것을 입증하였다.

2. 이 론

2.1. 리튬이온배터리(LIB)의 역사

이차전지는 약 120여 년 전 납축전지의 등장으로 시작되어, 이후 더욱 작고, 가볍고, 고에너지 밀도를 지닌 방향으로 발전해왔다. 최근에는 스마트폰, 노트북, 태블릿 등 IT 기기의 급속한 보급으로 인해, 에너지를 효율적으로 저장하고 안정적으로 공급할 수 있는 전원의 중요성이 더욱 강조되고 있다. 특히 리튬이온전지의 상용화는 모바일 기기의 성능 혁신뿐만 아니라 전기차(EV), 에너지저장장치(ESS) 등 다양한 산업 분야로의 적용 확대를 가능하게 하였다.

초기 이차전지는 자동차 시동용으로 사용된 납축전지에서 출발하였다. 납축전지는 구조가 단순하고 대량생산이 가능하여 오랜 기간 널리 사용되었으나, 낮은 에너지 밀도, 짧은 수명, 무거운 무게 등의 한계가 존재했다. 1899년에는 니켈카드뮴(Ni-Cd) 전지가 등장하여 휴대용 전자기기에 일부 사용되었으나, 카드뮴의 독성과 환경 유해성 문제로 인해 점차 사용이 줄어들었다. 이를 대체하기 위해 1990년대에는 니켈수소(Ni-MH) 전지가 도입되었고, 당시 향상된 에너지 밀도와 환경 친화성 덕분에 주요 IT 기기에서 널리 활용되었다.

결정적으로 1991년, 소니에 의해 리튬이온전지가 상용화되면서 이차전지 기술은 비약적인 전환점을 맞이하였다. 리튬이온전지는 기존 전지보다 높은 에너지 밀도, 경량성, 긴 수명, 우수한 충·방전 효율을 바탕으로 스마트 기기뿐만 아니라, 전기차, ESS 등 다양한 분야의 핵심 에너지원으로 자리매김하였다. [7]

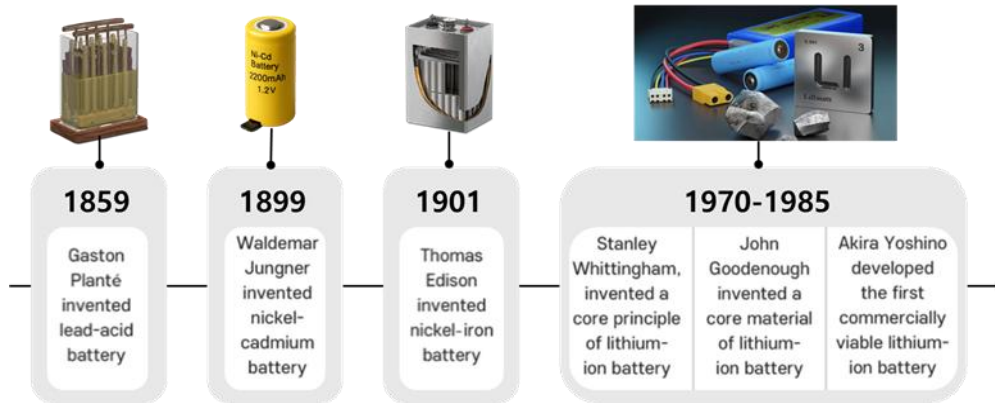


Fig. 1 The history of lithium-ion secondary batteries. *Source: Fondation MAIF, Magnet Academy, Skinnews (2023).*



2.2. 리튬이온배터리(LIB)의 원리

리튬이온전지는 기본적으로 양극, 음극, 전해질, 분리막의 네 가지 주요 구성 요소로 이루어져 있다. 양극과 음극은 리튬이온이 삽입(Intercalation) 및 탈리(Deintercalation)되는 활성 물질로, 전지의 에너지 저장 및 방출의 중심이 된다. 전해질은 리튬이온이 양극과 음극 사이를 이동할 수 있도록 돕는 이온 전도성 매질이며, 일반적으로 유기용매 기반의 리튬염이 사용된다. 전자는 외부 회로를 통해 이동하고, 전해질 내부에서는 이동할 수 없으므로 전해질은 전기 절연성과 이온 전도성을 동시에 갖추어야 한다. 분리막은 양극과 음극이 직접 접촉하여 단락(Short Circuit)이 발생하는 것을 방지하는 역할을 하며, 리튬이온이 통과할 수 있도록 다공성 구조로 설계된다.

충전 시에는 양극에서 리튬이온이 탈리되어 전해질을 통해 음극으로 이동하며, 음극 내에 삽입된다. 이는 외부 에너지를 필요로 하는 비자발적인 과정이다. 반대로 방전 시에는 음극에서 리튬이온이 탈리되어 다시 양극으로 이동하며, 이는 자발적인 반응으로 외부 회로를 통해 전류가 흐르게 된다.

이처럼 리튬이온의 이동과 삽입/탈리 반응은 전지의 기본적인 작동 원리를 이루며, 특히 양극 소재의 구조와 조성에 따라 전지의 용량, 수명, 출력 특성이 결정된다. 따라서 양극재의 구조적 안정성과 계면 특성 제어는 리튬이온 전지의 고성능화에 있어 핵심 요소라 할 수 있다.

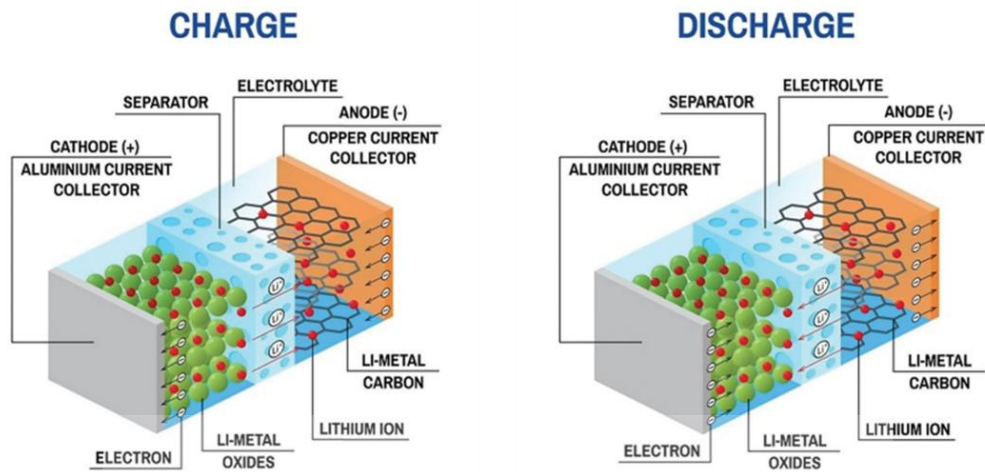
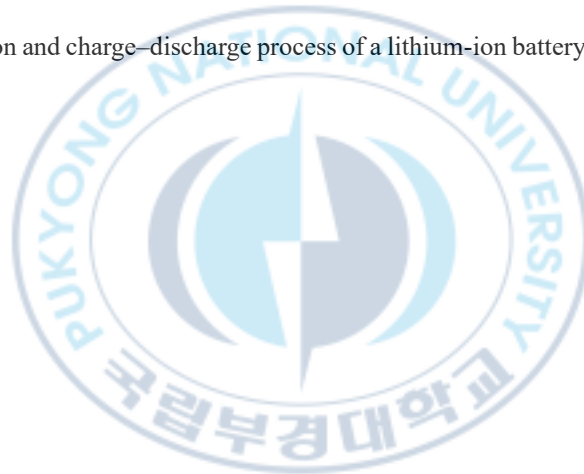


Fig. 2 Composition and charge–discharge process of a lithium-ion battery. *Source: Energy Adv., 2022, 1, 457–510.*



2.3. 층상(Layered) 구조 양극 활물질

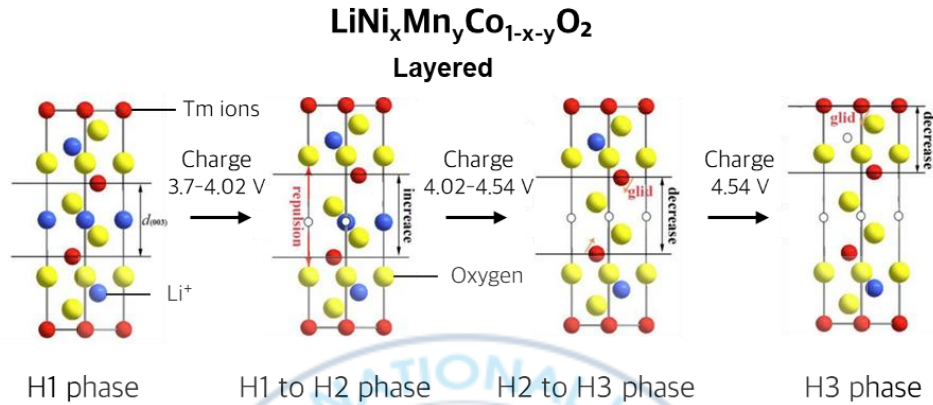


Fig. 3 Layered crystal structure of NCM cathode materials. Source: Energy Storage Materials, 18 (2019), 260–268.

LiMO₂ 형태를 갖는 리튬 전이금속 산화물은 올리빈 또는 스피넬 구조와 달리, 리튬이온(Li⁺), 전이금속 이온(Mⁿ⁺), 산소 이온(O²⁻)으로 구성된 조밀한 구조를 가지며, 전형적인 이온 결합성 결정 구조를 형성한다. 층상 구조는 금속 산화물 층(MO₂)과 리튬 이온이 위치한 산소 팔면체 층이 교대로 배열되어 있으며, MO₂ 층 간에 존재하는 정전기적 반발력으로 인해 리튬이온이 삽입 및 탈리가 용이한 구조를 이룬다.

또한, 리튬이온은 이 층간을 따라 2차원 평면 방향으로 확산할 수 있어 높은 이온 전도성을 나타낸다. 충전 과정에서는 입자 표면으로부터 리튬이온이 방출(Deintercalation)되고, 인접한 리튬이온이 그 자리를 채우며 확산된다. 반대로 방전 시에는 리튬이온이 표면으로부터 삽입(Intercalation)되어 내부로 이동한다. 이러한 반복적인 삽입/탈리 반응은 MO₂ 층 사이의 반발력에 의해 C축 방향으로의 부피 팽창 및 수축을 유도하며, 그에 따라 다양한 상전이(Phase transition) 현상이 발생하게 된다. [8]

2.4. 올리빈(Olivine) 구조 양극 활물질

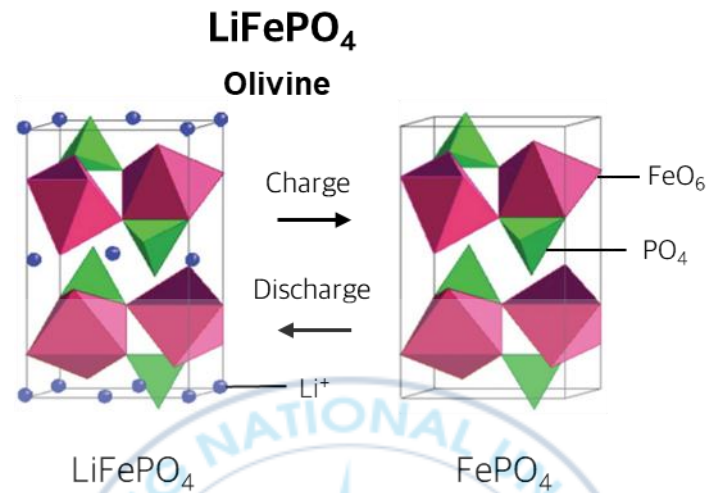


Fig. 4 Olivine-type crystal structure of LiFePO₄. Source: International Journal, 19 (2016), 178–188.

올리빈 구조는 스피넬 구조의 육방정계 상동체로, 왜곡된 hcp 음이온 배열을 기반으로 한다. 대표적인 올리빈 구조 기반 양극재로는 LiFePO₄ (LFP)가 있으며, 현재 리튬이온전지에서 가장 널리 사용되고 있는 활물질 중 하나다. LFP는 Fe을 중심으로 하는 FeO₆ 팔면체와 PO₄ 사면체가 결합한 구조로, 열적 및 화학적으로 매우 높은 안정성을 가진다.

Fe는 지각 내 풍부하게 존재하며, Co 기반 층상형 양극재에 비해 환경 독성과 원재료 가격 면에서 유리한 특성을 지닌다. 특히 PO₄ 사면체 내의 P-O 결합은 그 길이가 짧고 결합 에너지가 커서, Fe-O 및 Li-O 결합보다 강하게 결합되어 있으며, O-O 결합보다도 약 5배 이상 강한 결합 에너지를 나타낸다. 이러한 구조적 특징 덕분에 LFP는 상전이 없이 안정한 결정 구조를 유지할 수 있으며, 충·방전 반복 과정에서도 구조 붕괴가 발생하지 않는다. 결과적으로 LFP는 상대적으로 낮은 이론 용량(170 mAh/g)을 가지더라도 높은 수명 특성과 안전성을 제공하여 전기차 및 ESS 등 고안정성을 요구하는 응용 분야에 적합하다. [9]

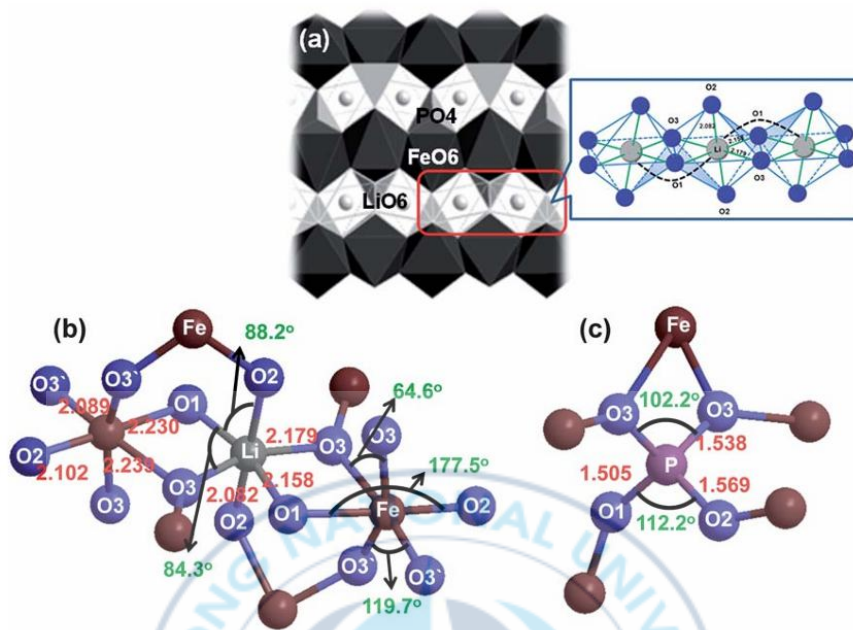


Fig. 5 Crystal structure of LiFePO_4 : (a) overall view, (b) LiO_6 and FeO_6 octahedral units (c) PO_4 tetrahedra. Source: *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 1774–1780.

2.5. Ni-rich 계열 NCM의 열화 메커니즘

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM)은 층상형 구조를 갖는 대표적인 고용량 양극재로, 소재 비용 효율성과 에너지 밀도 측면에서 우수한 성능을 제공하기 때문에 상용 리튬이온전지에서 널리 사용되고 있다. 특히 Ni 함량이 높은 Ni-rich 계열은 더 많은 리튬을 저장할 수 있어 고에너지 밀도 구현에 유리하지만, 열화가 더욱 심각하게 발생하는 단점이 존재한다. 해당 양극재는 반복적인 충·방전 시 다음과 같은 열화 현상이 보고된다.

리튬이온과 전이금속 이온 간의 혼합 현상(cation mixing)은 층상 구조 내 이온 배열을 무질서하게 만들며, 이는 양극의 구조적 열화를 초래한다. 이러한 혼합과 더불어 산소 자리의 공극(oxygen vacancy)이 발생하게 되고, 이는 곧 산소 방출과 이에 따른 상전이(phase transition), 표면 구조의 재배열로 이어져 양극의 결정 구조를 불안정하게 만든다. 또한, 전해질은 제한된 전기화학적 안정성 범위(Electrochemical window)를 가지기 때문에 고산화 수 상태의 Ni^{4+} 이온과 반응하여 전해질 분해를 유발할 수 있으며, 그로 인해 표면에 불균일하고 두꺼운 CEI(Cathode Electrolyte Interphase)층이 형성된다. 이외에도 반복적인 충·방전 과정에서는 부피 변화와 함께 입자 내부에 미세 균열이 발생하고, 계면에서는 전이금속 이온의 용출과 전해질과의 부반응이 지속되어 계면 저항 증가 및 장기적인 전기화학 성능 저하로 이어진다. [4]

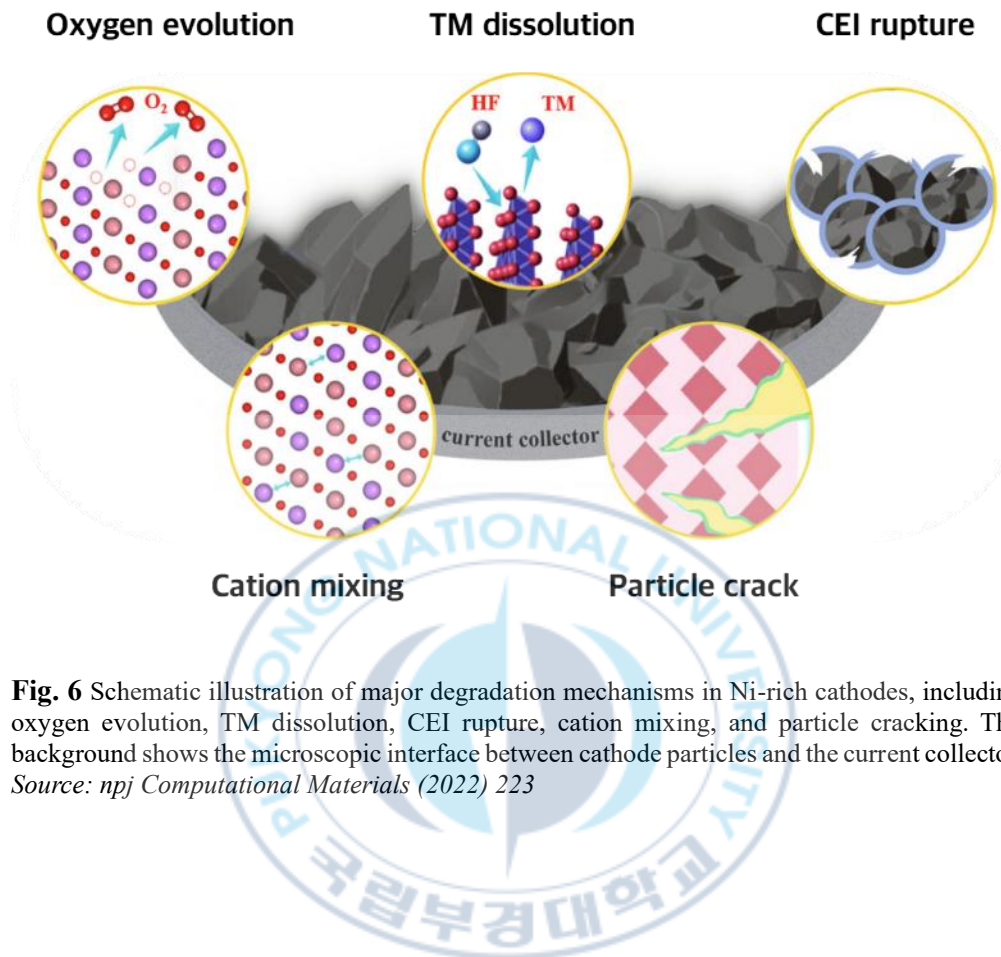


Fig. 6 Schematic illustration of major degradation mechanisms in Ni-rich cathodes, including oxygen evolution, TM dissolution, CEI rupture, cation mixing, and particle cracking. The background shows the microscopic interface between cathode particles and the current collector. *Source: npj Computational Materials (2022) 223*

3. 연구 방법

3.1. 양극 소재 표면 개질 방법

본 연구에서는 High-Ni계 NCM인 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.07})\text{O}_2$ (Ni83) 소재를 대상으로 올리빈 구조를 갖는 LiFePO_4 (LFP)를 코팅하여 표면 개질을 진행하였다. 공정은 습식 및 건식 두 가지 방식으로 구분하여 진행하였으며, 공정 단순화 및 비용 절감을 위해 실험실에서 구현 가능한 Thinky Mixer, Magnetic Stirrer, Mortar 장비를 사용하였다.

코팅에 사용된 LFP의 함량은 선행 연구[5,10,11]에 기반하여 10 wt%로 고정하였다. 이는 5 wt% 또는 15 wt%와 비교했을 때 전기화학적 성능이 가장 우수한 결과를 나타내었으며, 과도한 LFP 코팅(≥ 15 wt%)은 표면에 LFP 나노입자의 뭉침(agglomeration)을 유발하여 에너지 밀도에 부정적인 영향을 미쳤다.

습식 공정은 NCM:LFP = 9:1의 비율로 에탄올 용매에 분산시켜 ① Thinky Mixer 또는 ② Magnetic Stirrer를 이용하여 혼합 후, 100°C 에서 1시간 건조하였다. 건식 공정은 동일 비율로 Mortar를 이용한 Hand Mixing 방식으로 수행하였다.

이후, Ar 분위기 하에서 200°C 및 400°C 에서 각각 4시간 동안 열처리하여 표면 개질된 활물질을 제조하였다. 특히 200°C 는 선행 연구에서 제안한 물리적 접착 기반 코팅이 가능한 최적 온도로, 불필요한 화학 반응 없이 계면 안정성을 부여할 수 있는 조건으로 알려져 있다. [5,10]

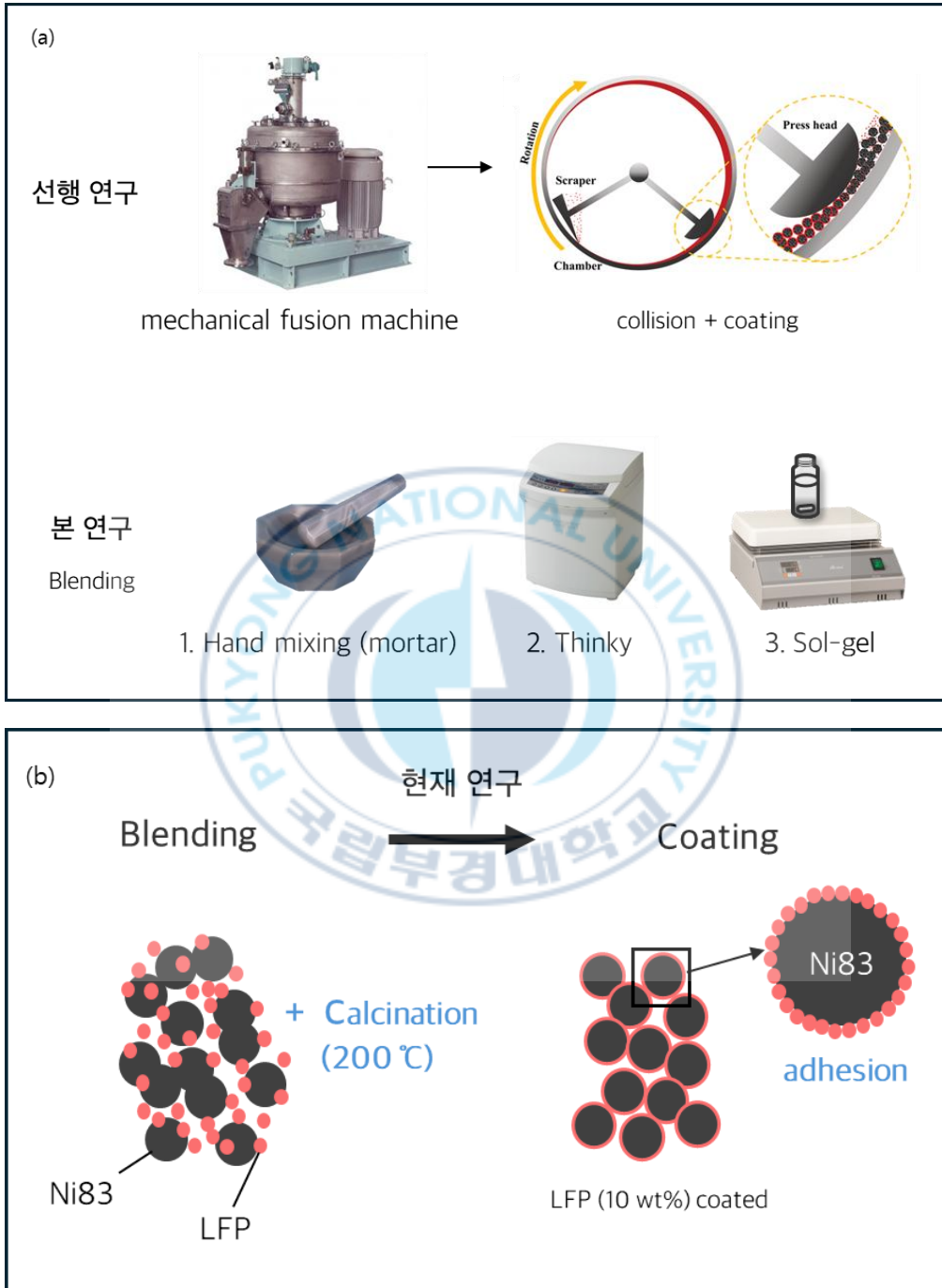


Fig. 7 Comparison of prior coating methods and the proposed coating process: (a) conceptual comparison, (b) schematic of calcination-based blending process.

3.2. 리튬이온전지 (Lithium ion Battery, LIB)

양극 전극 제작 시 활물질, 도전재(Super P) 및 바인더 (93:4:3) 질량비로 구성하였으며, NMP를 통하여 고형분을 조절하였다. 혼합물은 Thinky 믹서 (ARE-210, THINKY)를 사용하여 2000 rpm에서 20분간 믹싱을 진행하였다. 제작된 슬러리는 Al foil에 $6.0\sim 7.0 \text{ mg cm}^{-2}$ 의 로딩값으로 도포한 후, $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 40분 동안 건조시켰다. 그 후 60 MPa에서 1분간 압연하고, $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 진공에서 6시간 동안 건조하였다.

이후, CR 2032를 이용하여 Ar 분위기의 글러브 박스에서 Coin 셀을 조립하였다. 양극 전극은 준비된 전극으로 사용하였으며, 음극은 0.5 T Li-metal을 사용하였으며, 분리막은 $15 \text{ }\mu\text{m}$ 폴리에틸렌(Wellcos)을 사용하였다. 전해액은 1.3M LiPF_6 (EC:EMC:DMC=3:5:2)의 리튬염이 포함된 10% FEC, 0.5% VC, 1% PS, 0.2% LiBF_4 를 사용하였다. 전기화학평가 조건은 2.75~4.5 V (vs. Li/Li^+) 범위에서 전류 밀도 $0.1\text{-}1.0\text{C}$ ($1\text{C} = 220 \text{ mA g}^{-1}$)로 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 진행되었다.

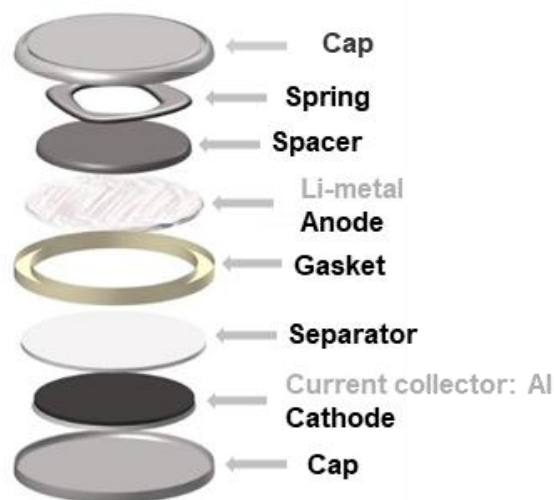


Fig. 8 Structure and components of a half-cell lithium-ion battery (coin cell)

3.3. 분석 방법

3.2.1 Field Emission Scanning Electron Microscope-Schottky type, FE-SEM (JEOL/JSM-IT800SHL)

FE-SEM 장비 기기를 활용하여 양극 입자 표면 형태를 분석하였으며, SE 모드를 사용하여 10.00 kV 전압에서 수행되었다.

3.2.2. X-ray Diffraction, XRD (PANalytical, X'Pert Powder)

본 장비를 활용하여 양극 결정 구조와 사이클 이후 양극 결정 구조의 표면 개질 유무에 따른 차이점을 분석하고자 하였다. 분석은 40 kV의 전압과 40 mA의 방출 전류를 적용하여 Cu K α (1.54056 Å)로 진행되었다. 측정은 2 θ 범위 5°~90°, 스캔 속도는 2°/min로 진행하였다.

3.2.3. Electrochemical impedance spectroscopy, EIS (BioLogic VSP-300)

본 장비를 활용하여 전극과 전해질 간의 계면 반응을 평가하는 데 사용되었다. 분석은 100 kHz에서 0.1 Hz의 주파수 범위에서 Nyquist plot을 이용하여, 진폭 설정 10 mV로 수행되었다.

3.2.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS (KRATOS Analytical Ltd./AXIS SUPRA+)

본 장비를 활용하여 양극 전극의 표면 결합 상태를 분석하는 데 사용되었다. 또한, 방전 후 전극과 전해질 사이의 인터페이스에서 형성된 SEI 층의 원소 조성, 구조 및 화합물 결합 상태를 조사하였다. 분석은 단색 모드에서 방출 전류 15.0 mA, 해상도 20 cm⁻¹, 출력 225.0 W으로 진행하였다.

4. 연구 결과 및 논의

4.1. 열처리 온도에 따른 전기화학적 성능 비교

열처리 온도에 따른 표면 코팅 효과를 확인하고자 200 °C 및 400 °C 조건에서 전기화학적 성능 평가를 진행하였다. 표면 개질의 차이를 분석하기 위해 FE-SEM 장비를 활용하였으며, Fig. 9a에 따르면 두 온도 조건 간 표면 개질의 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다. 이에 따라 2.75~4.3 V (vs. Li/Li⁺) 전압 범위, 전류 밀도 0.1~1.0 C (1 C = 205 mAh g⁻¹), 30 °C 조건에서 전기화학 평가를 수행하였다.

1C/1C 조건에서의 Cycle 데이터를 비교한 결과, 200 °C에서 열처리한 시료는 100 Cycle 기준 172.79 mAh/g의 용량과 93.13%의 용량 유지율을 보였으며, 400 °C 열처리 시료는 155.85 mAh/g, 83.83%로 상대적으로 낮은 성능을 나타냈다. 이는 200 °C에서의 물리적 접촉 기반 코팅이 효과적이었던 반면, 400 °C 고온 열처리 시 LFP와 NCM 간 화학 반응 또는 반응층 형성으로 인해 성능 저하가 발생한 것으로 해석된다. 따라서 본 연구에서는 200 °C 조건의 열처리 공정을 기반으로 최종 평가를 진행하였다.

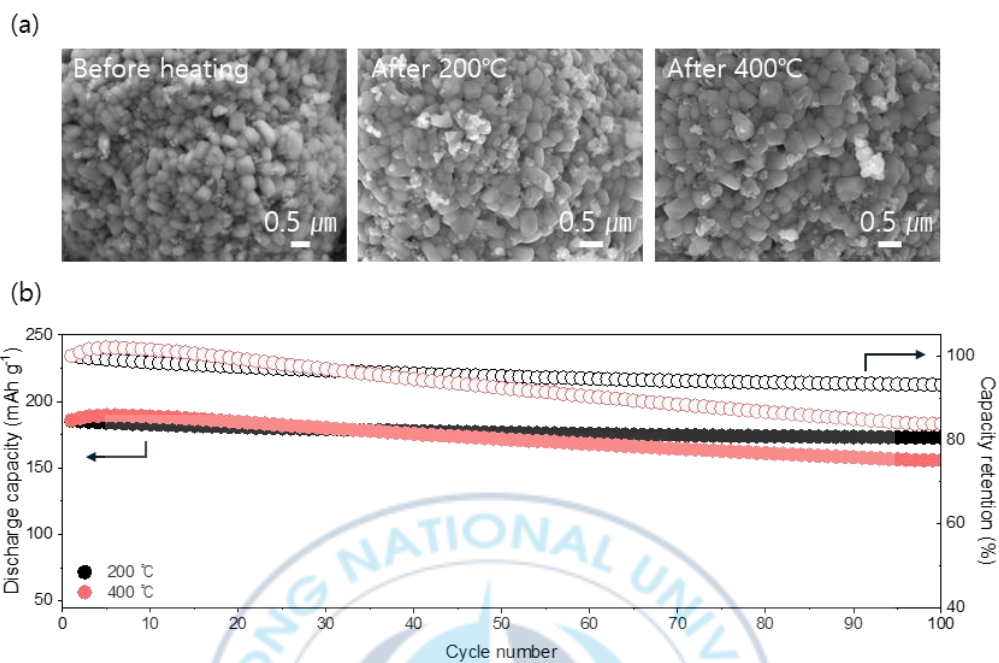


Fig. 9 SEM and electrochemical performance with varying annealing temperatures: (a) SEM images before and after annealing at 200 °C and 400 °C, (b) cycling performance between 2.75 V and 4.3 V at 1 C (205 mA g^{-1}).

4.2. 공정에 따른 전기화학적 성능 비교

습식 및 건식 공정 방식에 따른 표면 개질의 최적 조건을 확인하고자, 동일한 전압 범위(2.75~4.3 V), 전류 밀도(0.1~1.0 C), 온도(30 °C) 조건에서 전기화학 평가를 수행하였다. 습식 공정 중 Magnetic stirrer와 Thinky 장비는 각각 rpm 조절을 통해 최적의 조건을 도출하고 비교하였다.

Fig. 10a의 SEM 및 EDS 분석 결과, Magnetic stirrer를 활용한 코팅 공정에서 표면 부착 정도가 가장 높게 관찰되었으며, 이는 Stirrer 특성상 ethanol 용액이 완전히 증발될 때까지 장시간 코팅이 진행되었기 때문으로 판단된다. 그러나 LFP wt%가 10%로 설정되어 있어, 과도한 코팅층 형성에 따른 저항 발생이 예상되었다. 실제로 Fig. 10b의 Voltage profile에서는 LFP의 3.5 V 부근 Li^+ 방출 이후 NCM에서 Li^+ 방출 시 과전압이 크게 나타났으며, 이는 저항층 형성에 기인한 것으로 분석된다.

공정별 초기 방전 용량은 NCM bare, Hand mixing, Thinky, Magnetic stirrer 각각 195.1, 196.6, 207.7, 213.7 mAh/g이었으며, 100 Cycle 후에는 167.1, 162.1, 172.8, 141.5 mAh/g로 측정되었다. 이에 따른 용량 유지율은 95.1%, 92.6%, 93.1%, 78.5%로 도출된 것을 통하여 세 가지 공정 중 Thinky 장비를 활용한 방식은 LFP가 단순한 비활성 피막이 아닌 리튬 저장 가능한 Li host로 작용함으로써, 저항층이 아닌 활성 코팅층으로서 작용했음을 알 수 있다.

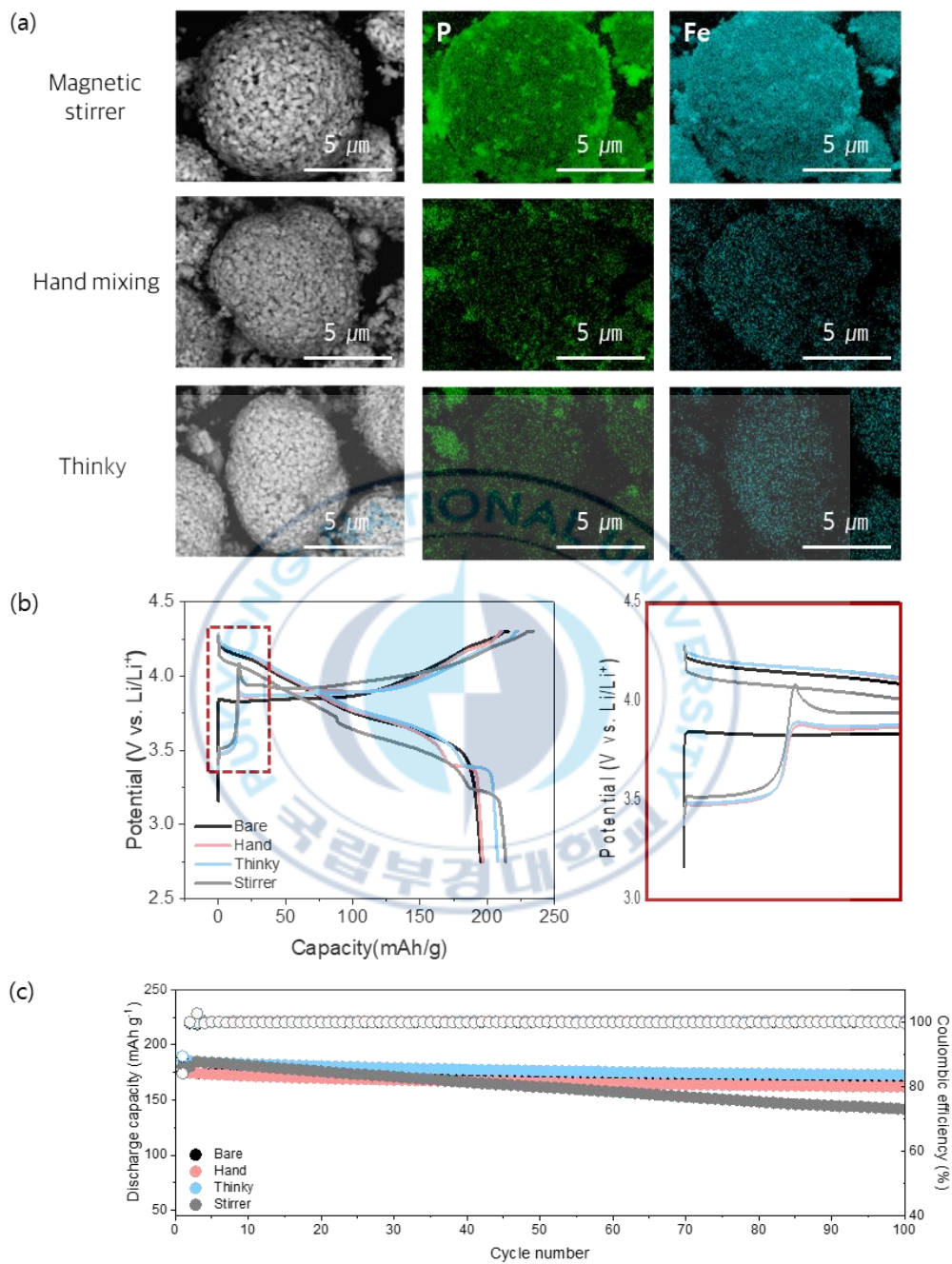


Fig. 10 Effects of different mixing methods on LFP coating: (a) SEM images after coating via magnetic stirrer, hand mixing, and Thinky mixer, along with EDS elemental mapping; (b) formation voltage profiles (0.1 C); (c) cycle performance at 1 C.

4.3. 표면 개질 유무에 따른 고전압(4.5 V) 전기화학적 성능 비교

LFP 코팅을 통해 고전압 구동 시 NCM의 표면 및 구조적 열화를 억제하고자 하였으며, 이를 검증하기 위해 1C/1C 조건에서 Cycling을 진행하여 전기화학적 성능을 평가하였다. Fig. 11 (a, b)의 formation voltage profile 및 differential capacity plot(dQ/dV)에서 LFP-NCM의 경우 3.5 V 부근에서 LFP 특유의 Li^+ 삽입/방출 피크가 관찰되었으며, 초기 충전 및 방전 용량은 각각 240.4 mAh/g, 227.6 mAh/g으로, 쿨롱 효율은 94.7%로 나타났다. 반면, Bare NCM은 초기 충전 250.3 mAh/g, 방전 230.5 mAh/g의 용량을 보였으며, 쿨롱 효율은 92.1%로 도출되었다. 초기 방전 용량은 Bare NCM이 소폭 우세하였으나, 가역성 면에서는 LFP-NCM이 더 높은 효율을 나타냈다. 100 Cycle 후, LFP-NCM은 176.8 mAh/g의 방전 용량과 99.5%의 쿨롱 효율, 첫 번째 사이클 대비 85.7%의 retention을 보여, Bare NCM(156.7 mAh/g, retention 77.5%)보다 우수한 사이클 안정성을 보였다. 이는 LFP 코팅이 고전압에서 발생하는 구조 및 표면 열화를 효과적으로 억제했음을 시사한다.

사이클 이후 정확한 물성 분석을 통하여 LFP 코팅 효과를 추가적으로 검증하였다. SEM, XRD 및 EIS, XPS data를 통하여 이를 증명하였다. Fig. 12 (a, b)에서는 사이클 전후의 SEM 이미지 분석을 통해 Bare NCM 입자에서 입자 파괴 및 균열이 심화된 반면, LFP-NCM은 구조적으로 더 안정적인 표면을 유지하고 있는 것을 확인하였다. Ion-milling을 통해 절단된 전극 단면에서도 LFP-NCM은 균열이 현저히 적었으며, Fig. 12 (c, d)의 EDS mapping에서도 사이클 후 Fe가 여전히 표면에 존재함을 통해 LFP 코팅의 안정적인 유지를 입증하였다. 이후, XRD 분석을 통해 층상 구조의 안정성을 평가하였다. NCM 계열 양극재의 XRD 패턴에서 (003) Peak는 Li 층과 전이금속 층(TMO_2) 간의 층상 구조 정렬을 반영하며, (104) Peak는 전이금속 층 기반의 결정 구조

를 나타낸다. 특히 (003) 면은 Li^+ 이 위치하는 층에 민감하게 반응하기 때문에, 충·방전 과정 중 Ni^{2+} 가 Li site로 이동하는 양이온 혼합(cation mixing)이 발생하면 (003) 피크 강도가 감소하게 된다. 반면, (104) 피크는 비교적 구조 변화에 영향을 덜 받기 때문에 이를 기준으로 한 $I(003)/I(104)$ 비율은 구조적 열화의 정량적 지표로 사용된다. 일반적으로 이 비율이 1.2 이하로 감소할 경우, 상당한 수준의 cation disorder 및 층상 구조 붕괴가 발생한 것으로 해석된다.

본 실험에서 Bare NCM은 사이클 전 $I(003)/I(104)$ Ratio가 1.61에서 0.99 이하로 급감하여 심각한 구조적 붕괴가 발생했음을 나타낸 반면, LFP-NCM은 1.55에서 1.12로 감소하며 상대적으로 안정된 층상 구조를 유지하였다. 이를 통하여, LFP 코팅이 NCM bulk 구조 내부 양이온 혼합을 억제하고 층상 구조를 보다 안정적으로 유지하는 데 기여했음을 시사한다. [12]

EIS 분석 결과(Fig. 13 e, f), 사이클 전에는 LFP-NCM이 전하전달 저항 및 확산 저항에서 상대적으로 높은 임피던스를 나타내었다. 이는 LFP 코팅으로 인해 공극률이 높아져, 초기 이온확산을 방해하여 확산저항이 증가함을 나타낸다. 그러나 사이클 후에는 Bare NCM 대비 낮은 임피던스를 유지하며 안정적인 계면 형성을 확인하였다. 이는 LFP가 단순한 코팅재료를 넘어 리튬 호스트로 작용하면서 전해액과의 부반응 억제 및 전기화학적 계면 안정성에 기여했기 때문이다. [13]

XPS 분석(Fig. 13 g, h)에서는 F 1s Peak를 통해 CEI 내 분해 부산물인 LiF 의 형성 정도를 확인하였다. Bare NCM은 LiF 성분이 F 1s 영역의 약 74.6%를 차지하였으나, LFP-NCM은 12.7%로 현저히 억제되어, 코팅층이 전해질 분해 및 부반응을 효과적으로 억제하였음을 알 수 있다. 결과적으로 LFP 코팅은 구조적 안정성, 계면 안정성, 전기화학적 성능 모두에서 유의미한 개선 효과를 나타내었음을 입증하였다. [14]

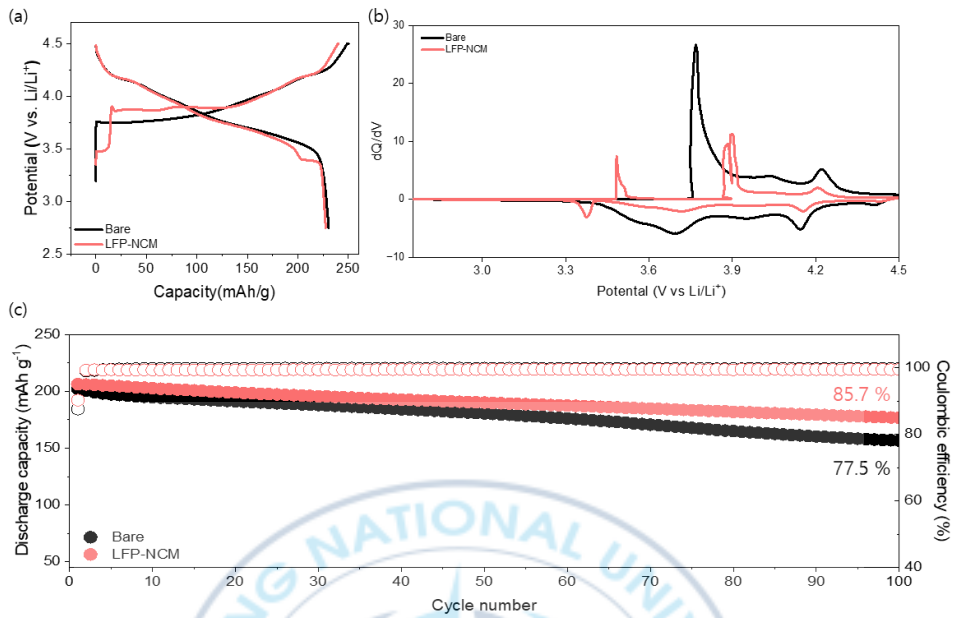


Fig. 11 Electrochemical analysis under high-voltage conditions (4.5 V): (a) formation voltage profiles at 0.1 C, (b) differential capacity plots (dQ/dV), (c) cycle performance at 1 C (220 mA g⁻¹).

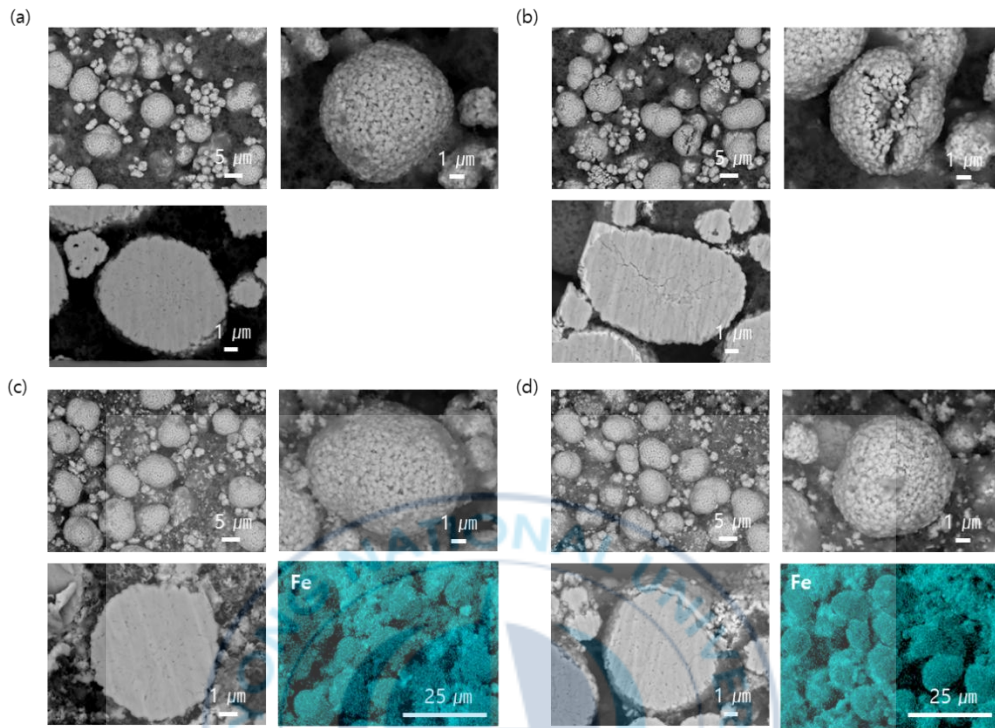


Fig. 12 SEM and EDS mapping (Fe) of bare NCM and LFP-coated NCM before and after 100 cycles: (a) bare NCM before cycle, (b) bare NCM after cycle, (c) LFP-coated NCM before cycle, (d) LFP-coated NCM after cycle.

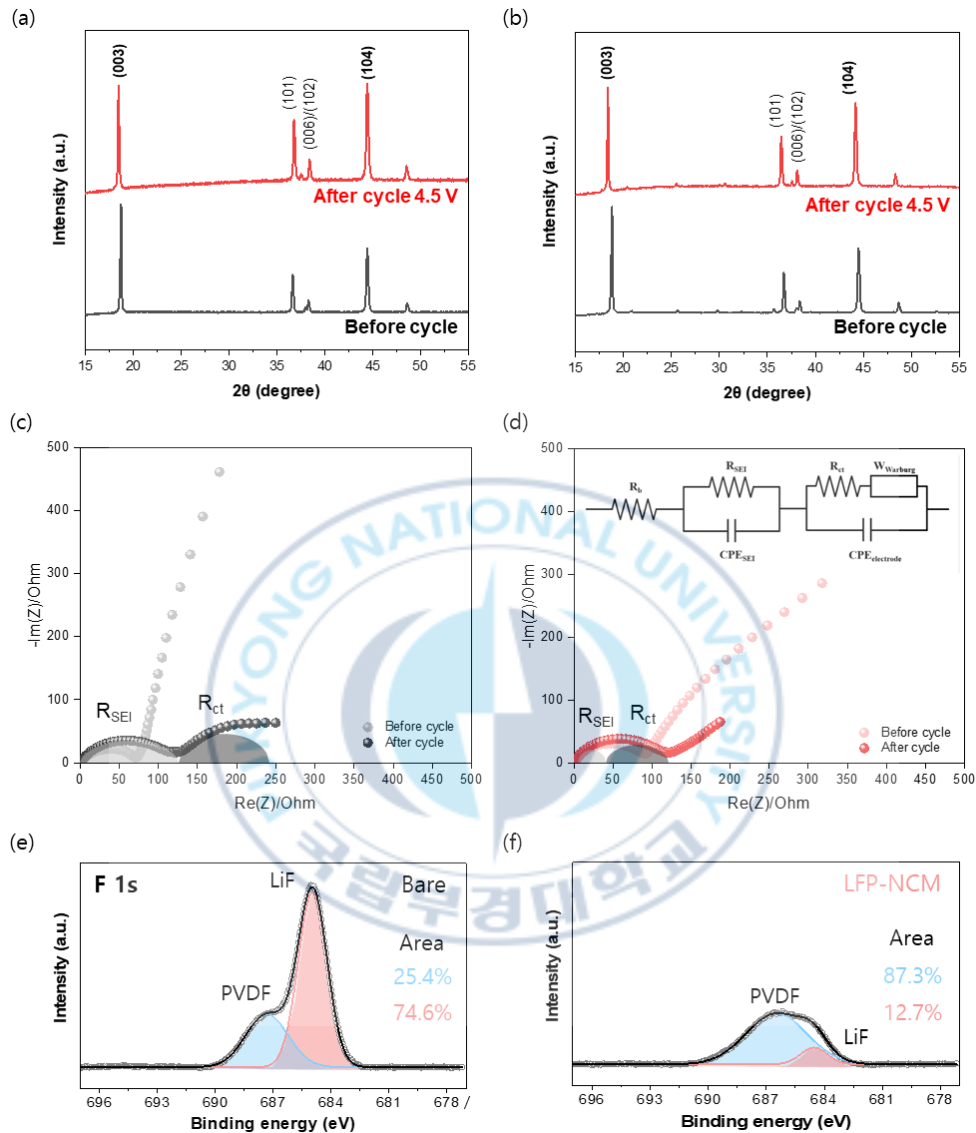


Fig. 13 Comprehensive material characterization of bare and LFP-coated NCM electrodes: (a, b) XRD patterns showing (003) and (104) peaks before and after cycling; (c, d) EIS spectra showing SEI and charge transfer resistance changes; (e, f) XPS spectra of F 1s region for bare and LFP-coated NCM.

5. 결론 및 고찰

본 연구를 통하여 고전압 조건(4.5 V)에서 LFP 코팅이 Ni-rich NCM 양극재의 구조적 및 표면 안정성에 미치는 영향을 입증하였다. 특히 선행 연구에서 사용되는 코팅용 장비가 아닌 상용 장비인 Thinky 믹서를 활용한 단순 물리적 혼합 및 저온 열처리 공정으로도 효과적인 표면 개질이 가능함을 확인하였다. 코팅된 LFP는 단순 비활성 피막이 아닌 리튬 저장 기능을 지닌 활성 물질로 작용하여 전기화학 반응에 기여하였다. 전기화학 평가 결과, 100 Cycle 후에도 높은 용량 (176.8 mAh/g) 및 85.7%의 용량 유지율을 확보하였다.

SEM, XRD, EIS, XPS 등 다각적 물성 분석을 통해, LFP 코팅이 구조 열화 및 CEI층 형성, LiF 생성 억제 등 다양한 방식으로 양극재의 안정성을 향상시키는 것을 확인하였다. XRD 분석에서는 I(003)/I(104) 비율이 Bare NCM의 0.99에 비해 LFP-NCM은 1.12로 구조 안정성이 우수하였으며, XPS에서는 LiF 축적 면적이 74.6% → 12.7%로 크게 억제되어 전해질 분해가 현저히 감소함을 보였다. EIS 분석 결과에서도 사이클 이후 LFP-NCM의 전하전달 저항이 상대적으로 낮게 유지되었으며, 이는 LFP 코팅이 안정적인 CEI 형성을 유도한 것으로 해석된다.

이러한 결과는 LFP 고유의 열적·구조적 안정성이 NCM 표면에서의 부반응을 억제하고, 고전압에서의 계면 열화를 효과적으로 완화했기 때문으로 판단된다. 본 연구는 단순한 저비용 공정으로도 고전압 대응이 가능함을 보여주며, 상용화 가능성이 높은 고안정성 표면 개질 기술로서의 가치를 제시한다. 나아가 본 공정은 다양한 고에너지 밀도 시스템에서의 응용 확장이 가능하며, pouch cell 환경에서의 장기 성능 검증 등 후속 연구를 통해 보다 넓은 활용 가능성을 확인할 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] MO, Yan, et al. Correlating structural changes of the improved cyclability upon Nd-substitution in $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$ cathode materials. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 260-268.
- [2] ZHAO, Wengao, et al. Assessing long-term cycling stability of single-crystal versus polycrystalline Nickel-Rich NCM in pouch cells with 6 mAh cm^{-2} Electrodes. *Small*, 2022, 18.14: 2107357.
- [3] WU, Zhenzhen, et al. Ni-rich cathode materials for stable high-energy lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2024, 109620.
- [4] SHA, Wuxin, et al. Degradation mechanism analysis of $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$ single crystal cathode materials through machine learning. *NPJ Computational Materials*, 2022, 8.1: 223.
- [5] YOU, Longzhen, et al. LiFePO_4 -coated $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries with enhanced cycling performance at elevated temperatures and high voltages. *RSC advances*, 2020, 10.62: 37916-37922.
- [6] YAN, Junqing, et al. Recent progress on the modification of high nickel content NCM: Coating, doping, and single crystallization. *Interdisciplinary Materials*, 2022, 1.3: 330-353.
- [7] ENSOLPEDIA. 2차전지의 종류. 배터리 산업의 심장을 뛰게 하다: Part 1. 2차전지의 원리, 2023.
- [8] 김성근, 김택수. 리튬이차전지의 원리 및 응용, 자유아카데미, 2020.
- [9] KIM, Jae-Kwang, et al. A layer-built rechargeable lithium ribbon-type battery for high energy density textile battery applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2.6: 1774-1780.
- [10] WU, Zhongzhen, et al. Aligned Li^+ tunnels in core-shell $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2@ \text{LiFePO}_4$ enhances its high voltage cycling stability as Li-ion

battery cathode. *Nano letters*, 2016, 16.10: 6357-6363.

[11] ZHU, Lei, et al. LiFePO₄-coated LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials with improved high voltage electrochemical performance and enhanced safety for lithium ion pouch cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166.3: A5437-A5444.

[12] LI, Tianyu, et al. Degradation mechanisms and mitigation strategies of nickel-rich NMC-based lithium-ion batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 2020, 3.1: 43-80.

[13] CHOI, Woosung, et al. Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2020, 11.1: 1-13.

[14] CHEN, Long, et al. Effective Upcycling of Degraded NCM Cathode Materials Assisted by Surface Engineering for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35.1: 2411182.