In situ Synchrotron X-ray Techniques for Structural Investigation of Electrode Materials for Li-ion Battery

Daseul Han and Kyung-Wan Nam[†]

Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, South Korea

방사광 X-선을 이용한 리튬이온전지 소재의 실시간 구조 분석 연구

한다슬, 남경완[†]

동국대학교 융합에너지신소재공학과

(Received December 16, 2019 ; Accepted December 20, 2019)

Abstracts

The development of next-generation secondary batteries, including lithium-ion batteries (LIB), requires performance enhancements such as high energy/high power density, low cost, long life, and excellent safety. The discovery of new materials with such requirements is a challenging and time-consuming process with great difficulty. To pursue this challenging endeavor, it is pivotal to understand the structure and interface of electrode materials in a multiscale level at the atomic, molecular, macro-scale during charging / discharging. In this regard, various advanced material characterization tools, including the first-principle calculation, high-resolution electron microscopy, and synchrotron-based X-ray techniques, have been actively employed to understand the charge storage- and degradation-mechanisms of various electrode materials. In this article, we introduce and review recent advances in in-situ synchrotron-based x-ray techniques to study electrode materials for LIBs during thermal degradation and charging/ discharging. We show that the fundamental understanding of the structure and interface of the battery materials gained through these advanced in-situ investigations provides valuable insight into designing next-generation electrode materials with significantly improved performance in terms of high energy/high power density, low cost, long life, and excellent safety.

Key words : In-situ characterization, synchrotron X-ray, X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy

1. 서론

리튬이온전지는 (Li-ion Battery, LIB) 기존의 이차전지에 비하여 높은 에너지 밀도 및 출력 특성으로 휴대용 소형 전자기기의 동력원으로써 널리 사용되고 있다. 최근에는 전기자동차 및 신재생에너지를 위한 에너지 저장장치(Energy Storage System)와 같은 중대형 에너지 저장 분야로 적용 범위가 확장되고 있다. 이러한 중대형 응용분야로의 성공적인 적용을 위해서는 소형 LIB의 성능을 뛰어넘는 고에너지 밀도, 저가격, 장수명, 고안전성 등의 성능향상이 필수적이다.¹⁾ LIB의 성능은 핵심 구성요소인 양극 및 음극 소재와 전해질에 의하여 결정되며, 획기적인 성능향상은 궁극적으로 새로운 핵심 신소재의 개발을 통하여 이루어진다.²⁾ 이러한 새로운 전지 소재의 개발은 매우 많은 비용과 시간이 소요되는 고난이도의 기술이며, 전지 소재의 전자구조, 결정구조, 국부구조 및 계면에서 원자 수준의 이해를 바탕으로 고성능 LIB용 신소재의 개발이 앞당겨 질 수 있다.³⁾ 최근 들어 이러한 동향에 발맞추어 제1원리를 이용한 계산과 함께 고분해능 전자현미경 및 방사광 가속기 X-선을 이용한 고도분석을 활용하여 다양한 LIB용 양극 및 음극 소재의 전하 저장 원리, 퇴화 기구, 전극/전해질 계면 등에 대한 기초연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 특히 방사광 가속기 X-선은 고도의 집속도와 함께 기존의 재래식 광원에 비해서 수천 혹은 수만 배나 되는 훨씬 많은 양의 X-선 광자를 가지고 있는 백색광으로 적외선(infra-red)으로부터 경 X-선(hard X-ray)에 이르는 광범위한 파장을 보유하고 있다. 이러한 특성으로 인하여 다양한 X-선 분광 분석법(X-ray spectroscopy)이 가능하고 각종 실시간(in-situ) 실험에 적합하여, 온도변화 및 충·방전 반응 시 전지 소재에서 발생하는 결정 구조, 전자구조 및 국부구조 변화에 대한 정보를 실시간으로 제공할 수 있다.⁴⁾

기존의 분석 기술들은 측정이 필요한 시점까지 리튬이온전지의 전기화학반응을 진행시킨 후, 전지에서 양극 및 음극을 분리하여 분석을 진행하는 ex-situ 실험이 주를 이루고 있다. 이러한 ex-situ 실험은 전기화학 반응이 종료된 이후 상황을 간접적으로 보여주는 것이며, 전지에서

전극을 회수하고 이동하는 과정에서 전극의 오염, 비가역적 반응, 수분이나 산소와의 반응 등 원치 않는 변화를 동반할 수 있다. 따라서 실제 전기화학 반응 거동을 이해하기 위해서는 실시간 기법의 적용이 필수적이다. 실시간 실험은 한 시료의 충·방전 및 열화에 의한 변화 양상을 연속적으로 측정하여, 전극에서 발생하는 변화를 직접적으로 파악할 수 있기 때문에 ex-situ 실험에 대비하여 더 높은 신뢰성과 정밀도를 제공할 수 있다. 또한, 단 시간 존재하거나 빠르게 변화하는 중간 상을 관측할 수 있으며, 시료 준비가 상대적으로 용이하고 오염에 대한 염려가 적다. 이와 같은 특/장점들을 바탕으로 방사광 X-선을 활용한 실시간 고도분석은 전지의 전기화학 및 열적 거동에 대한 깊이 있는 이해를 제공하여 새로운 전지소재의 설계 및 성능 향상에 필요한 핵심적인 역할을 수행할 수 있다.

본 기고에서는 방사광 X-선을 이용한 고도분석법으로 대표적인 in-situ X-선 회절(X-ray diffraction, XRD)과 X-선 흡수분광법(X-ray absorption spectroscopy, XAS) 기법을 활용하여 LIB용 소재의 열적 분해(thermal decomposition) 및 충·방전 시 발생하는 구조 변화를 실시간으로 분석하는 방법에 대해 소개하고자 한다.

2. 방사광 X-선을 활용한 분석기법

2.1 X-ray diffraction (XRD)

X-선 회절 분석법은 1913년 Bragg에 의해 간단한 결정구조를 해석한 이래로 금속, 유기 및 무기 화합물 등 다양한 재료의 미세구조 연구에 가장 널리 사용되고 있는 분석법 중 하나이다. 결정질의 소재에서 X-선 회절이 발생하기 위해서는 브래그 조건($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$)을 만족해야 한다. 이는 X-선의 입사각과 결정면의 거리에 따라 발생한 회절된 X-선의 위상차가 X선의 반 파장만큼 있을 때 상쇄간섭, 정수 배만큼 있을 때 보강간섭이 일어나는 것을 이용한다. 이때 회절광이 충분한 세기를 갖기 위해서는 서로 위상이 맞아야 하기 때문에 위상차가 정수 배여야 한다. 각도를 변화시키며 시료를 측정하게 되면 각도와 회절광의 세기로 이루어진 패턴을 얻을 수 있고, 이를

통해 샘플에 들어있는 물질의 종류와 상, 화합물의 구성 성분비, 결정 미립도, 미세변형도 등의 다양한 정보를 얻을 수 있다.⁵⁾

회절기를 구성하는 주 기본요소는 X-선 발생원, 시료, 검출기로 회절기의 기하는 이 세가지 요소들의 위치가 X-선 회절 조건을 만족시키도록 구성되어 있다. 가장 흔히 사용되는 기하 구조인 Bragg-Brentano geometry는 X-선 발생원 및 검출기가 원주를 따라 이동하면서 2 theta 범위를 스캔하는 방식으로, 전체 범위를 측정하기 위해 상대적으로 긴 시간을 요한다. Two-dimensional(2D) 검출기를 사용한 투과(transmission)방식의 측정은 입사 X-선과 일정각을 이루는 결정면들에 의한 회절의 중첩으로 인하여 동심원 모양의 X-선 회절 패턴을 얻을 수 있다. 이와 같은 2D-XRD를 활용한 실시간 분석은 하나의 회절 패턴을 얻는 시간이 매우 짧기 때문에 전극 실시간 구조 변화를 추적하기에 용이하다는 장점이 있다.⁶⁾

이렇게 얻은 X-선 회절 패턴의 정량분석은 Le Bail fitting(Profile matching) 및 Rietveld refinement를 통해 가능하다. 1960년대 후반 H. M. Rietveld에 의해 발표된 Rietveld refinement는 측정된 X-선 회절 패턴과 초기 구조 모델로부터 계산된 회절 패턴의 비교 및 측정

패턴과 계산 패턴의 차이를 줄이는 과정을 최소 자승법(least-square method)의 반복을 통해 이루어진다. 반드시 초기 구조 모델을 알고 있어야 하며, 합리적인 변수 값을 바탕으로 점진적인 정련이 필요하다. 이를 통해 결정학적 정보, 다중상에 대한 정성 및 정량 분석, 결정립의 크기, 평균 변형률, 적층 결함, 전위 분포 등과 같은 다양한 정보를 얻을 수 있으나, XRD 데이터의 질에 크게 좌우된다는 단점이 있다. 1988년에 제안된 Le Bail fitting은 Rietveld refinement보다 적은 정보를 바탕으로 정량 분석이 가능한 방법으로, 결정의 대칭성(공간군) 및 단위체 정보를 바탕으로 profile을 계산하여 격자 상수, 전체 패턴, 다중상의 분석이 가능하다.⁷⁾

2.2 X-ray absorption spectroscopy (XAS)

X-선 흡수 분광법(X-ray absorption spectroscopy)은 단-범위 구조 분석을 위한 방법으로 X-선의 에너지를 변화시키며 입사하였을 때, 최내각 전자(core electron)의 전이에 의해 발생하는 흡수 계수의 변화를 측정한다. 원소마다 전자껍질(electron shell)의 에너지가 달라 흡수 edge가 나타나는 에너지 영역이 상이하기 때문에 원소 선택적이며, 결정성이 낮거나 비정질 구조의 물질을 분석하

그림 1. (a) 방사광 X-선 발생원리 및 (b) 2D X-ray diffraction (XRD) 측정 모식도. (c) X-ray absorption spectroscopy (XAS) 측정 원리 및 X-ray absorption near edge structure(XANES)/extended x-ray absorption fine structure(EXAFS) 에너지 영역 구분.

기에 적합한 분석기법이다. 필요로 하는 X-선의 에너지 범위에 따라 5 keV 이상의 hard XAS, 1 ~ 5 keV의 tender XAS, 1 keV이하의 soft XAS로 구분할 수 있다.⁸⁾ Hard XAS는 입사 X-선의 강도가 세기 때문에 soft XAS에 비해 in-situ cell을 설계하기 용이하다. Hard XAS를 투과 방법으로 측정할 경우 시료의 특정 원소에 대한 전반적인 정보를 얻을 수 있고, 형광(fluorescence) 모드 측정은 표면으로부터 약 300nm에 대한 정보를 얻을 수 있으며 측정하고자 하는 원소가 소량인 경우 활용하기 좋은 방법이다. Soft XAS는 표면 정보를 얻기에 용이한 방법으로 표면 깊이 별로 total fluorescence yield(TFY, ~500nm), total electron yield(TEY, ~10nm), partial electron yield(PEY, ~5nm), auger electron yield mode(AEY)로 나눌 수 있다.

X-선 흡수 분광 측정을 통해 얻은 스펙트럼은 그림 1. (c)와 같이 X-ray absorption near edge structure(XANES)와 extended X-ray absorption fine structure(EXAFS) 두 영역으로 나누어진다.⁹⁾ Absorption edge로부터 30 eV 이하의 에너지 영역에서 나타나는 XANES는 pre-edge 및 absorption edge를 관측할 수 있으며 그에 따른 특정 원소의 산화가 변화, 결합 및 배위 환경(coordination environment)에 대한 정보를 알 수 있다. 40 eV이상의 에너지 영역에서 나타나는 EXAFS는 Fourier-transform을 통해 결합 길이, 배위수(coordination number), 무질서도와 같은 국부구조의 정량적인 정보를 원자 선택적으로 얻을 수 있다. 연 x-선을 이용한 near edge X-ray absorption fine structure(NEXAFS)는 일종의 1 keV이하의 에너지 영역대에서 측정한 XANES로 주변 결합 환경에 예민하여 그에 따라 발생하는 다양한 전이들을 통해 미세구조를 파악할 수 있다.⁸⁾

2.3 실시간 분석을 위한 in-situ cell 설계

적합한 in-situ cell 설계가 이루어지지 않을 경우, 부정확한 실험결과 및 오류에서 발생하는 결함(artifacts)이 포함될 수 있다. 따라서 실시간으로 전지 소재의 구조 분석을 정확히 측정하기 위해서는 활용하고자 하는 분석 기법 및 빔라인에 적합한 in-situ cell을 설계하는 것이

중요하다. 고려해야 할 사항들은 다음과 같다. 분석하는 기법에 따라 샘플부터 검출기(detector)까지의 X-선 경로를 방해하지 않도록 X-선 창(window)을 만들어야 한다. 예를 들어 반사(reflection)모드에서는 하나의 창이면 충분하지만, 투과(transmission)모드에서는 두개의 창이 필요하다. X-선 창의 소재는 샘플과 반응하지 않으며 샘플과 외부의 반응을 방지하기 위해 완전한 외부 공기 차단 및 밀봉을 할 수 있는 소재를 선택하는 것이 중요하다. 주로 사용되는 소재로는 polyimide film(Kapton), polyester film(Mylar), beryllium 등 이 있다. In-situ cell 내부에 들어가는 구성요소들은 X-선의 경로를 방해하지 않으며 결과에 왜곡을 발생시키지 않는 것들로 선정해야 한다. 또한, 설계하고자 하는 전지가 필요로 하는 액체의 양이 많은 경우, X-선이 통과하지 못 할 가능성이 있기 때문에 전극을 최대한 창에 가깝게 하여 형광모드로 측정하는 등의 조치가 필요하다.¹⁰⁻¹¹⁾ 그 외에도 X-선에 의한 샘플의 손상¹²⁾, in-situ cell을 사용하여 전기화학 평가를 하였을 때 결과 재현 여부도 함께 확인하는 것이 필요하다.

그림 2. (a), (b)는 전극 소재의 열처리시 열화 거동을 분석하기 위해 활용되는 in situ cell의 구성이다.¹³⁾ 실시간 X-선 회절 측정을 위해 캐필러리(capillary) 튜브 내부에 들어간 시료의 온도 조절이 가능해야 하며, 일직선의 X-선 진행경로에 장애물이 없도록 양면에 창이 요구된다. 또한, Mass spectroscopy(MS)와 조합한다면 열분해 시 발생하는 기체의 종류 및 양에 대한 정보를 실시간으로 습득할 수 있다(그림 2. (a)). 실시간 X-선 흡수 분광분석을 위해서는 마찬가지로 온도 조절이 가능해야 하고, 투과 및 형광 측정 방법을 고려하여 그림 2. (b)와 같이 입사 X-선의 직선 및 45도 방향으로 창을 보유한 cell을 사용해야 한다. 그림 2. (c), (d)는 전기화학 반응 중 전극소재의 구조 변화를 실시간으로 분석하기 위해 변형된 coin cell 및 pouch cell의 구성도이다.⁴⁾ 입사 X-선이 전극을 포함한 전지의 전 구성요소를 수직으로 통과하기 때문에 전지의 양면(bottom, top) 및 스페이서(spacer)에 창을 만들어야 한다. 또한, 양면에 위치한 창에 적합한 소재의 필름을 부착하여 내부 전해액이 새어

그림 2. 온도 변화에 따른 (a) in-situ XRD 및 in-situ XAS 측정을 위한 가열전지(heating cell) 모식도. (b) Soft XAS 측정을 위한 실험 모식도. In-situ 분석을 위해 변형된 구조의 (c) coin cell 및 (d) pouch cell 모식도. (e) Radially accessible tubular in-situ x-ray (RATIX) cell의 사진

나가지 않도록 만드는 것이 중요하다. 그림 2. (e)는 전극과 X-선이 수평으로 배열된 구조의 전지로, 전극의 깊이 따른 반응을 분석하기에 용이하다.¹⁴⁾ 이러한 in-situ cell들과 같이 분석 목적에 맞춰 전지를 잘 설계한다면 양질의 결과를 얻을 수 있다.

3. 리튬이온전지 소재의 실시간 방사광 가속기 X-선 고도 분석 활용

3.1. 층상구조 기반 양극소재의 열분해(Thermal decomposition) 거동 분석

니켈(Ni)을 함유한 LIB용 양극소재는 LiCoO_2 에 비하여 높은 에너지밀도 및 낮은 가격으로 전기자동차용 전원과 같은 중대형 배터리분야로의 적용을 위해 매우 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나 Ni 기반 양극소재의 경우, 방전된 상태에서는 비교적 안정한 상태인 Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 사이의 평균 산화가를 나타내지만, 충전 시 Li^+ 이온의 탈리(de-intercalation)에 의해 점진적으로 Ni^{4+} 상태로 산화가 발생한다. 충전된 상태의 Ni^{4+} 는 열역학적으로 매우 불안정하기 때문에, 전지 내부 및 외부 단락 등에 의해 발

생된 온도 증가는 이러한 Ni^{4+} 이 안정한 상태의 Ni^{2+} 으로 환원을 유도한다. 이때 전기적 중성을 유지하기 위하여 격자구조 내의 산소가 방출되며 전해질과의 발열반응 발생 및 구조 붕괴에 의한 열분해(thermal decomposition)로 이어진다.¹⁵⁾ 이와 같은 산소 방출에 의한 열분해는 가연성을 지닌 액체 유기전해질의 발화를 유발하는 원인으로, LIB의 안전성(safety)에 매우 큰 영향을 미치는 요소 중의 하나이다. 따라서 Ni 기반 양극소재의 열분해 원리를 명확히 이해하여, 이 정보를 활용함으로써 다양한 해결책을 제시하고 고용량을 유지하며 동시에 우수한 열적 안전성을 지닌 차세대 LIB용 Ni계 양극소재의 개발 전략이 필요하다.

Brookhaven National Lab.의 Dr. Yang 연구팀은 고에너지밀도 특성을 가진 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 리튬이차전지용 양극소재의 충전 깊이 별($x=0.5, 0.33, 0.1$) 열분해 시 구조변화 및 그에 따른 기체 발생 거동을 in-situ XRD-MS, XAS 분석을 조합하여 규명하였다.¹⁶⁾ 그림 3. (a)의 in-situ XRD-MS 결과는 충전 깊이가 낮은 상태($x=0.5, 0.33$)에 비해 과충전된 NCA 양극소재($x=0.1$)가 층상구조에서 스피넬 구조로의 상전이 온

그림 3. (a) 500°C까지 온도변화에 따른 $Li_{0.8}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ ($x=0.1$) 양극의 in-situ XRD 패턴 및 O_2 , CO_2 MS 그래프. (b) 모델 구조로 사용된 규칙적인 암염구조 및 비규칙적인 암염구조. (c) $x=0.1$ 과 0.5인 경우, 온도 변화에 따른 Ni K-edge EXAFS 패턴 및 그에 따른 첫 번째(Ni-O)와 두 번째(Ni-Metal) 전자껍질에서의 결합길이, 무질서도, 배위수 변화

도가 175°C로 더 낮다는 것을 보여주고 있다. 열 분해에 의한 반응물로 CO_2 가 생성되고 있기 때문에 산소의 반응성으로 인하여 바인더(binder)나 도전재(conducting carbon)의 분해가 발생하고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 열분해에 따른 국부 구조의 변화를 분석하기 위해 그림 3. (b), (c)와 같이 in-situ XAS 분석을 수행하였다. EXAFS의 정량분석은 소재의 구조를 특징 지을 수 있는 적합한 구조 모델을 사용하는 것이 중요하다. 따라서 초기 NCA의 구조모델로는 기존의 hexagonal 단위포를 지니는 층상구조가 아닌, Li와 Ni이 규칙성을 보유한 암염구조(ordered rock-salt)를 선정하였으며, 열분해로 인하여 변화된 구조에 적용할 구조 모델로는 무질서하게 배열된 암염구조 (disordered rock-salt)를 사용하였다. 이 두가지 구조 모델은 동일한 암염구조이지만, 원자 배열의 차이로 인하여 두 번째 전자껍질인 M-M의 배위수 (정렬된 암염구조: 6, 무질서한 암염구조: 12)가 다르기 때문에 암염구조의 형성 및 양이온 이동의 정도에 대한 훌륭한 지표로 사용할 수 있다. 이를 활용한 정량분석 결과는 충전 깊이가 낮은 상태에 비해 과충전된 NCA($x=0.1$)에서 온도 변화에 따른 NiO 암염구조의 형성이 더욱 활발해지며, 150°C ~ 300°C 온도영역에서 Ni-O의 결합길이 및 Debye-Waller factor의 점차적인 증가를 보여주고 있다. 이는 산소의 대량 손실에 따른 무질서도의 증가

를 의미한다. Co K-edge EXAFS의 정량분석 또한 수행하였고, 350°C 이상의 온도 영역대에서 CoO의 형성 및 결합길이의 증가를 확인하였다. 이를 통해 Co 이온의 열적 안정성이 Ni 이온에 비해 우수하다는 것을 확인하였다. 이와 같이 다양한 고도분석을 조합함으로써 상전이가 발생하는 온도 및 상의 종류, 발생하는 기체의 종류, 양이온의 이동 경로와 같은 정보들을 유기적으로 연결하여 NCA 양극 소재의 열분해 거동을 규명하였다. 이러한 이해를 바탕으로 열분해에 의한 야기된 상변화 경로를 방지할 수 있는 이종 원소의 doping 혹은 전극소재 표면에서 산소의 발생을 억제할 수 있는 산소와의 결합력이 높은 표면코팅 등의 방법론을 통하여 고에너지밀도와 동시에 우수한 열적안정성을 보유한 양극 소재를 설계하여 우수한 성능의 리튬이온전지의 구현이 가능할 것으로 판단된다.

Ni를 기반으로 한 양극 소재의 열분해 원리를 규명을 목적으로 방사광 가속기 in-situ XRD와 가스질량분석법(MS)를 동시에 사용하여 다양한 Ni 조성을 가지는 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x+y+z=1$, NMC) 양극소재의 열분해 시 상변화 거동을 분석한 연구가 발표되었다. In-situ XRD와 MS를 함께 사용하게 될 경우 구조 변화와 함께 발생할 수 있는 기체의 종류와 상대적인 양을 실시간으로 관측할 수 있다는 장점이 있다. 충전된 상태에서 NMC433, NMC532, NMC622 및 NMC811의 다양한 Ni

그림 4. (a) 충전된 NCM433, NCM532, NCM622, NCM811 양극의 온도변화에 따른 in-situ XRD 등고선 그래프(contour plot). (b) 각 조성 별 충전된 NMC 양극 소재의 온도 증가에 따른 기체 발생량 및 상 변화 막대 그래프.

조성의 NMC 양극소재에 대한 열분해 거동에 대한 결과가 그림 4. (a)에 나타나 있다.¹⁷⁾ 4.3 V까지 충전된 상태에서는 모든 조성에서 층상구조(space group = R-3m)를 잘 유지하고 있지만 온도가 증가함에 따라 두 가지 상이한 양이온 분포를 보유한 스피넬 구조(Fd-3m)로의 상변화가 발생한다(LiM₂O₄ 및 M₂O₄, M=Ni, Mn, Co). 또한 Ni의 함량이 증가할수록 상변화가 발생하는 온도가 낮아지고 있으며, 특히 NMC622 및 NMC811의 high-Ni 조성은 최종적으로 열분해에 의하여 암염구조(Fm-3m)로 상전이가 발생하였다. 이와 같은 상전이에 따른 NMC 양극소재의 격자 구조에서의 산소 발생량을 MS를 이용하여 측정하였다(그림 4. (b)). Ni의 함량이 낮은 NMC433, NMC532 조성에서는 스피넬 구조로의 상전이에 따라 극소량의 산소만이 발생하였지만, Ni 함량이 높은 NMC622 및 NMC811 조성에서는 다량의 산소가 방출되고 있음을 보여주었다. 실시간 고도분석 결과를 바탕으로 열분해에 따른 NMC 양극 소재의 거동 과정을 도식화하면 그림 5와 같다. 이를 통해 전기화학적으로 활성이온이지만 불안정한 원소인 Ni의 함량이 높을수록 열적 안정성은 낮아지며, Mn이나 Co는 스피넬 구조를 유지하고 있는 온도의 영역을 넓힘으로써 열적 안정화 요인임을 입증하였다. 이러한 열분해시 각 원소의 이동경로 이해를 통하여 열분해를 방지 할 수 있는 이중 원소 doping 및

표면 개질에 대한 아이디어를 제공하여 열적안정성이 우수한 양극소재의 설계에 도움을 줄 수 있다. 또한, 높은 용량과 안정성을 둘 다 확보함으로써 상용화에 가장 근접한 조성으로 NMC532를 제시하였다.

In-situ XRD와 MS 실험은 양극 소재의 장-범위 구조를 기반으로 열분해 거동의 분석을 가능하게 해주는 기법이다. 여기에 원소 선택적이며 전이금속의 산화가 뿐만 아니라 전이금속 주변의 국부구조 및 전자구조 변화에 대한 정보를 제공할 수 있는 실시간 경 X-선 분석(in-situ hard XAS)을 도입할 경우, 온도 변화에 따라 소재

그림 5. 충전된 NMC 양극 소재의 열분해에 따른 전이금속의 가능한 이동경로 및 상 변화 도식

그림 6. (a) 375°C까지의 온도 변화 과정 중 충전된 d-, o-LNMO의 in-situ XRD 및 MS 그래프. (b) 충전된 d-, o-LNMO의 3가지 상 변화에 따른 특징적인 피크 변화 (c) 충전된 d-, o-LNMO의 온도 변화에 따른 Ni K-edge EXAFS 패턴

에서 발생하는 구조변화를 장-범위부터 단-범위까지 더욱 세밀하게 분석할 수 있다. 위의 3가지 방법을 조합하여, 정렬된 구조(o-) 및 무질서한 구조(d-)를 가지는 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스핀넬 양극 소재의 충전된 상태에서 열분해 거동의 차이를 밝혔다.¹⁸⁾ 그림 6. (a)는 충전된 d-LNMO 및 o-LNMO가 200°C 이상에서 산소 발생과 동시에 (220), (422)의 새롭게 형성된 피크를 보여준다. 이는 양이온이 사면체에서 팔면체로 이동하고 있으며, 산소발생온도가 d-LNMO와 o-LNMO가 각각 210°C, 250°C로 o-LNMO가 더 높은 온도에서 상전이가 발생함을 의미한다. 온도 증가에 따라 발생하는 상을 규명하고 격자상수를 도출하기 위해 375°C에서 측정된 X-선 회절 패턴을 Le Bail fitting(profile matching)법을 활용하여 정량분석을 수행하였다. 이를 통해 기존의 LNMO보다 더 큰 격자 상수를 가지는 NiMn_2O_4 -type의 스핀넬, NiMnO_3 ilmenite, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 가 형성된다는 것을 확인하였다. 그림 6. (b)는 온도 증가에 따른 산소 발생량 및 3가지 상의 대표적인 (hkl)면의 피크 강도 변화를 나타낸다. d-LNMO는 NiMnO_3 및 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 가 초기에 형성되는 반면, o-LNMO에서는 형성되지 않고 NiMn_2O_4 스핀넬 구조가 초기에 형성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, Ni K-edge EXAFS 결과(그림 6. (c))는 온도증가에 따라 Ni-O, Ni-Metal의 결합길이가 증가하고 있음을 나타내는데, 이는 격자상수가 큰 NiMn_2O_4 -type의 스핀넬

구조로의 변화와 일맥상통한다고 할 수 있다. 이를 통해 d-LNMO는 220°C~270°C, o-LNMO는 270°C~320°C 사이에서 NiMn_2O_4 -type의 스핀넬 형성 및 Mn의 이동에 의하여 결합길이가 증가하고 있음을 확인하였다. 이와 같은 결과들을 바탕으로 LNMO가 금속 양이온의 규칙적인 격자분포 여부에 따라 상이한 열분해 특성을 갖고 있으며, o-LNMO가 더 높은 열적 안정성을 가졌다는 것을 입증하였다. 따라서 정렬된 구조의 LNMO가 무질서한 구조에 비해 용량이 상대적으로 낮지만, 안정성 측면을 고려한다면 이에 대한 개선이 필요하다는 것을 강조하고 있다.

위 연구에서는 in-situ XRD 측정을 통해 얻은 X-선 회절 패턴의 정량분석을 위해 더 많은 정보를 얻을 수 있는 Rietveld refinement가 아닌 Le Bail fitting을 이용하였다. 이유는 다음과 같다. 1. 기존의 구조 분석은 상온에서 진행되었기 때문에 Rietveld refinement에 사용되는 atomic position, site occupancy와 같은 상수들을 이용하여 정량 분석을 진행하기에는 어려움이 있으며, 2. 회전 없이 측정이 진행되기 때문에 preferred orientation에 대한 보정을 할 수 없기 때문이다. 따라서 in-situ XRD를 통해 얻은 데이터의 정량분석을 위해서는 데이터를 측정하는 방사광 가속기 장치 및 정량분석 기법에 대한 이해를 바탕으로 적합한 기법을 선정하는 것이 필요하다.

X-선 회절 및 경 X-선 흡수 분광법은 전극 소재의

그림 7. 25 ~ 300°C까지 온도변화에 따른 $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 양극의 (a) in-situ XRD 패턴 및 (b) FY와 PEY 모드로 Ni L-edge, Co L-edge, O K-edge에서 측정된 in-situ XAS 패턴.

bulk 특성에 대하여 열화 거동을 규명할 수 있다. 성공관 대 윤원섭 교수 연구팀에서는 표면 특성을 분석할 수 있는 in-situ soft XAS와 in-situ XRD를 조합하여, 충전된 $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 양극소재의 열분해 거동을 표면과 bulk의 관점에서 분석하였다.¹⁹⁾ 그림 7. (a)의 in-situ XRD 결과는 충전된 $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 가 저온에서 층상구조를 잘 유지하고 있지만, 200℃ 이상에서 (440) 및 (220)면의 피크가 형성되면서 스피넬 구조로 상전이되고 있음을 보여준다. 그림 7. (b)의 in-situ soft XAS 분석은 FY(fluorescence yield) 및 PEY(partial electron yield) 측정을 통해 이루어졌으며, 각각 표면에서 약 300nm와 5nm 깊이의 국부 구조 변화를 나타낸다. FY 측정에 의한 Ni L-edge NEXAFS는 변화가 없지만, PEY 측정을 통한 표면에 대한 Ni L_2 -와 L_3 - edge NEXAFS 결과는 200℃ 이상의 온도에서 낮은 에너지 영역으로 스펙트럼의 이동을 보여주고 있다. 반면에 Co L-edge NEXAFS에서는 변화가 관측되지 않았다. Oxygen K-edge에서의 soft XAS 측정도 마찬가지로 전체 특성의 변화는 없지만, 표면에서는 200℃ 이상에서 532 eV 피크의 세기 증가 및 528.5 eV 피크 세기의 감소를 통해 NiO상의 형성을 확인하였다. 따라서 온도 증가에 따라 층상구조에서 스피넬 구조로의 상전이가 발생하더라도 Ni의 bulk 특성에는 큰 변화가 없으나, 표면에 존재하는 Ni의 평균 산화가는 점차적으로 낮아지고 있으며 압연구조의 NiO가 형성되고 있다는 것을 의미한다. 또

한, Co는 bulk 및 표면에서의 변화가 거의 없기 때문에 Ni에 비하여 상당히 열적으로 안정한 특성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 연구 결과는 in-situ soft XAS가 원소 선택적으로 bulk와 표면의 변화를 실시간으로 관측할 수 있기 때문에 열분해 거동의 이해를 위해 타 고도분석기법과 조합하여 활용할 수 있는 유용한 분석 기법이라 할 수 있다.

3.2. 충/방전 시 리튬이온전지 전극 소재의 실시간 구조 분석

전기화학 반응 시 전극에서는 전하이동(charge transfer), 이온 확산(ion diffusion), 화학 결합의 붕괴 및 새로운 결합의 생성, 전체 상 및 표면에서의 변화와 같은 다양한 반응들이 복합적으로 발생한다. 따라서 충·방전 중 전극에서 발생하는 복합적인 반응을 분석하기 위해서는 전기화학 반응과 연관되는 물리·화학적 변화에 대하여 신뢰성 있는 정보를 제공할 수 있는 실시간 고도분석기법들을 적절하게 조합하여 사용하는 것이 중요하다.

Li과량의 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ [$0.5\text{Li}(\text{Ni}_{0.345}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375})\text{O}_2[0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3]$] 층상 양극 소재의 첫 충·방전에서 나타나는 높은 전위평탄구역(plateau) 및 열악한 Li 탈삽입 반응속도(rate capability)의 원인을 in-situ XRD, 시간분해(time-resolved) XAS를 이용하여 분석한 연구가 2014년도에 발표되었다.²⁰⁾ 첫 번째 전기화학반응 중 국부 구조 변화를 규명하기 위해 그림 8. (a)와 같이 in-situ XAS를 수행하

그림 8. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 양극 소재의 첫 번째 충·방전 과정 중 (a) Ni, Mn, Co K-edge에서의 XANES 및 EXAFS 패턴 및 (b) in-situ XRD 패턴. (c) $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 양극 소재를 5V까지 충전 후 5V 정전압 충전 중, EXAFS 스펙트럼에서 Ni-O, Co-O, Mn-O 피크 세기의 변화.

였다. 각 전이 금속 별 EXAFS의 첫 번째 피크는 주변 산소와의 결합에 의해 발생하며, 두 번째 피크는 전이금속과의 결합으로 인해 나타난다. Ni 및 Co K-edge EXAFS에서 첫 번째 피크는 전위평탄구역이 발생하기 전(4.4 V)에 변화가 완료되지만, Mn은 충전이 끝나는 4.8 V까지 연속적인 변화 및 Li/Mn의 무질서도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 즉, Ni와 Co는 4.4 V까지만(113 mAhg^{-1}) 용량 구현에 기여를 하고, 그 이상의 전압 영역대에서 Mn의 기여분이 크다는 것을 확인하였다. 또한, 전위평탄구역 전까지는 LiMO_2 구조에 존재하는 Mn에 의해 국부 변화가 발생하며, 그 후에는 대부분 Li_2MnO_3 에서 전하보상을 유발한다. 이는 Li/Mn의 무질서도 증가 및 산소 발생과 일맥상통하는 결과이다. 그림 8. (b)의 in-situ XRD 결과는 전위평탄구역에서 (020) 초격자(super lattice) 피크 세기의 감소가 비가역적으로 발생하고 있으며, Li_2MnO_3 에서 Li/Mn의 무질서도가 비가역적으로 증가함을 확인할 수 있다. 각 원소 별 동역학적 반응을 조사하기 위해 5V 정전압 충전 시 시간분해 in-situ XAS를 그림 8. (c)와 같이 측정하였다. Ni는 초기 100초에 큰 변화를 보이고 Co는 200초 까지만 반응이 일어나는 반면, Mn은 동역학적으로 매우 느린 Li 탈리(de-intercalation) 속도로 인하여 지속적인 변화를 보이고 있다. 이는 양극의 전체적인 탈리 속도를 Mn이 좌우한다는 것을 의미한다. 두 종류의 전기화학반응에 대하여 실시간 고도분석기

법을 적용함으로써 Li-rich 양극소재의 열악한 전기화학적 거동의 원인이 Mn의 느린 탈리 속도 및 Li_2MnO_3 구조와 관련이 깊다는 것을 규명하였다.

충·방전 속도(high-rate capability)에 따른 전극의 구조 변화 및 중간상을 관측하기 위해 in-situ XRD, quick X-ray absorption spectroscopy(Q-XAS)를 활용하여 다양한 속도(0.1–60C)에서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 변화를 실시간으로 관측하였다.²¹⁾ 0.1, 1, 10, 30, 60C의 속도로 $x=0.7$ 까지 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 충전하는 과정을 in-situ XRD로 측정하였다(그림 8. (a)). 0.1C에서는 H1, H2 두가지 hexagonal 상을 확인하였으며, 충전속도(C-rate)가 빨라질수록 더 낮은 충전 깊이에서 H2상이 두드러지게 발생하였다. 30C에서의 (003)피크를 자세히 조사한 결과, 충전이 끝날 때 비교적 날카로운 H1, H2 피크와 중간상 피크가 넓은 영역에서 명확하게 나타났다. 반면에 480초의 휴식기에는 리튬 이온이 재정렬 되면서 새로운 중간상들이 연속적으로 생겨났다. 고속 충전은 리튬 농도 기울기를 형성하고 입자 내외에 큰 불균형과 결함을 만드는데, 이 과정에서 발생하는 과전압이 구동력이 되어 다양한 중간상이 형성된다. 위 샘플을 STEM으로 분석한 결과, 전이금속층은 잘 유지되고 있지만 리튬은 두 전이금속 층 사이가 아닌 pseudo tetrahedral site에 위치하는데, 이는 특정 층간 거리에서는 사면체의 활성화 에너지가 더 낮기 때문에 사면체 자리를 더 선호하기 때

그림 9. (a) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 C-rate에 따른 (003)피크의 in-situ XRD 등고선 그래프. (b) 30C의 속도에서 첫 충전 중 Ni, Co, Mn K-edge XANES 패턴 및 1C, 10C, 30C 속도에서 Ni K-edge 흡수 엣지 에너지 변화 도식.

문이다. 그림 9. (b)와 같이 충전 속도 별로 각 전이금속의 in-situ Q-XAS를 측정을 수행하였다. Ni의 산화는 계속적으로 발생하지만 Co와 Mn에서는 변화가 거의 발생하지 않으며, 충전 속도가 빨라질수록 Ni의 산화가는 더 높다. 이는 총 이동하는 전하량이 같다면 충전 속도가 빠를수록 리튬을 빼내는데 더 효율적이라는 것을 의미한다. 이러한 결과는 고속 충·방전을 위한 NMC 설계 시 NMC의 높은 Ni 함량은 고출력 특성에 유리할 수 있다는 것을 시사한다.

리튬이온전지의 음극소재로 상용화된 천연 흑연(graphite)은 약 $375 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 제한적인 용량만을 구현 가능하기 때문에 이에 대한 대체 소재로서 금속산화물들의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 금속산화물은 삽입·탈리 반응(intercalation/deintercalation reaction) 및 전환 반응(conversion reaction)을 통해 용량을 구현하는 것으로 보고되어 왔다.²²⁾ 비이상적으로 큰 용량을 구현할 수 있는 ordered mesoporous MoO_2 소재가 기존에 알려진 전환 반응이 아닌 초기 충전 삽입 후, Li_xMoO_2 상 사이에 metallic Li-rich 상을 형성하여 리튬을 저장한다는 것을 in-situ XAS, 저각 x-선 산란(small angle x-ray scattering, SAXS) 및 ex-situ XRD, TEM 등의 고도분석기법을 활용하여 규명한 연구가 발표되었다.²³⁾ 리튬을 수용하는 과정을 실시간 Mo K-edge XANES를 측정한 결과(그림 10. (a)), Mo의 산화가 변화(+4 → +1)에 따라 흡수 edge가 낮은 에너지로

이동한다는 것을 확연하게 보여주고 있다. Mo의 산화가가 +1까지 변화했기 때문에 EXAFS 영역에서는 Mo 금속상이 관측될 것으로 예상되지만, 그림 10. (b)와 같이 Mo 금속상은 관측되지 않았으며, ex-situ XRD에서도 주요 피크들의 가역적인 이동은 관측되었으나 Mo 금속상의 피크는 나타나지 않았다. 이는 ordered mesoporous MoO_2 가 전환반응이 아닌 다른 반응을 통해 리튬을 저장한다는 것을 의미한다. DFT 계산은 Li^+ 이온이 MoO_2 사이에 삽입된 이후 금속성 Li-rich 상을 형성할 가능성이 높다는 것을 보여주었고, 이를 실험적으로 입증하기 위해 ex-situ TEM을 측정하였고, 이를 통해 최대 리튬을 수용한 상태에서 금속성 Li-rich 상을 확인함으로써 새로운 리튬 저장원리를 제시하였다. 위 연구와 같이 비이상적인 거동을 하는 특정 소재 대하여 실시간 고도분석기법을 적절하게 조합하여 적용함으로써 새로운 원리를 제시할 수 있다.

RuO_2 음극 소재 또한 이론용량을 넘어서는 용량으로 주목을 받았으나, 금속과 전해질 염 사이의 표면에 생성된 부산물을 규명하는 것이 실험적으로 어려워 리튬 저장 기구가 명확히 밝혀지지 않은 오랜 논쟁의 주제 중 하나였다. 이를 밝히기 위해 국부 구조 및 산화가를 확인할 수 있는 Ru K-edge in-situ XAS 분석을 활용하였으며, 3 단계로 나누어진 전기화학 반응 과정에 따른 각 영역별 XANES 및 EXAFS 패턴의 변화는 . (c), (d)와 같다.²⁴⁾ 첫 번째 방전 영역에서는 Ru의 환원에 의한 absorption edge의 낮은 에너지 영역대로의 이동을 관측할 수 있는

그림 10. 방전 과정에서 ordered mesoporous MoO₂의 (a) in-situ XANES 및 (b) in-situ EXAFS 패턴; RuO₂의 in-situ XAS 정량 분석을 위한 (c) RuO₂와 LiRuO₂ 모델 구조 및 초기 RuO₂ 및 첫 번째 충·방전 후 LiRuO₂의 EXAFS 정량분석 결과(Ru-O 결합길이의 변화: 1.95→2.00 Å). (d) 충·방전에 따른 Ru K-edge에서의 XANES 및 EXAFS 패턴 변화.

데, 이는 1.3개의 Li⁺ 이온의 삽입되었음을 나타낸다. 두 번째 방전 영역에서는 3개의 Li⁺ 이온 수용에 따라 EXAFS 패턴에서의 Ru-Ru 피크 세기는 증가하지만 XAENS 패턴의 변화는 없기 때문에 2상 전환 반응 ($\text{LiRuO}_2 + 2\text{Li}^+ + 3\text{e}^- = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Ru}$)이 진행되고 있음을 알 수 있다. 추가적인 용량이 구현되는 마지막 영역에서 EXAFS 패턴의 근소한 변화 외에는 관측되는 것이 없는데, 이는 추가적인 용량 구현은 Ru를 함유한 상에 의해 발생하는 것이 아님을 의미한다. 이를 분석하기 NMR 측정을 수행하여, 0.8V 이하의 전압 영역대에서 LiOH가 Li₂O 및 LiH로의 가역적인 전환을 확인함으로써 추가 용량 구현의 원리를 규명하였다.

위 연구들에서 사용한 in-situ coin cell은 전지의 부품들과 X-선이 수직으로 배열되어 X-선이 모든 부품들을 통과하기 때문에 전극 소재만을 측정하는 것이 불가능하다. 하지만 Argonne National Lab.의 Dr. Chupas 연구팀에서 설계한 radially accessible tubular in-situ x-ray(RATIX) cell(그림 2. (f))은 전극과 X-선이 수평

으로 배열되어 있기 때문에 전극만 측정할 수 있을 뿐만 아니라전극 소재의 집전체로부터 깊이 별 구조분석이 가능하다.¹⁴⁾ LiFePO₄ 양극소재를 RATIX cell에 적용하여 전기화학 평가를 진행하였을 때, 일반적인 coin cell에서 평가한 경우와 유사한 결과를 얻었다. RATIX cell을 조립한 상태에서 집전체(current collector) 근처부터 분리막(separator) 근처까지 전극 깊이 별 XRD를 그림 11. (a), (b)와 같이 측정하였다. 그 결과 약 150 μm부터 피크 세기가 감소하는데, 이는 거친 전극 표면이나 X-선과 전극이 수평을 이루지 못한 영향으로 추측된다. 또한, 그림 11. (c), (d)와 같이 1/2C와 2C의 속도에서 전극의 깊이 별 구조 변화를 in-situ XRD로 측정하여 FePO₄상의 비율을 계산하였다. FePO₄상의 분포가 충전된 정도 및 속도에 따라서도 상이하지만 동일한 상태의 전극 내에서도 다를 수 있다는 것을 확인시켜주었다. 이와 같은 RATIX cell을 사용한다면 전극의 깊이 별 분석이 가능하기 때문에 표면의 구조 분석에 용이할 것으로 판단된다.

그림 11. 방전 과정에서 ordered mesoporous MoO_2 의 (a) in-situ XANSES 및 (b) in-situ EXAFS 패턴.²¹⁾ LiFePO_4 초기 상태 전극의 깊이 별 (c) X-선 회절 패턴 및 (d) 그에 따른 scale factor. C-rate에 따른 (e) 충전 상태 및 (d) 방전 상태에서 전극 깊이 별 FePO_4 상의 비율 변화.¹³⁾ (f) 전기화학반응 중 내부 형상변화 및 리튬 마이크로 구조의 실시간 변화 측정.

4. 결론

리튬이온전지(LIB)를 포함한 차세대 이차전지의 개발을 위해서는 고에너지/고출력 밀도, 저가격, 장수명, 고안전성 등의 성능향상이 요구되고 있으며, 이러한 획기적인 성능향상은 양극, 음극 및 전해질 등 핵심 신소재의 개발을 통하여 이루어 진다. 이러한 새로운 전지 소재의 개발은 매우 많은 비용과 시간이 소요되는 초고난이도의 기술이며, 이를 위해서는 전지소재의 충/방전시원자/분자/거시 수준 멀티스케일(multiscale)에서의 전지구조, 결정구조, 국부구조 및 계면 현상의 이해가 바탕이 되어야 한다. 이러한 동향에 발맞추어 최근 들어 제1원리를 이용한 계산, 고분해능 전자현미경 및 방사광 가속기 X-선을 이용한 고도분석을 활용하여 다양한 LIB용 양극 및 음극 소재의 전하 저장 원리, 퇴화 기구, 전극/전해질 계면 등에 대한 기초연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 본 기고에서는 그 중에서 방사광 가속기 X-선을 이용한 리튬이온전지 전극 소재의 실시간 구조분석에 대해 고찰하였다.

실시간으로 전지 소재의 구조분석을 위해 활용하고자 하는 분석 기법 및 빔라인에 적합한 in-situ cell의 설계가 중요하고 다양한 in-situ cell 설계에 대해 고찰하였다. 방사광 X-선을 이용한 in-situ X-선 회절, 질량분석 및 X-선 흡수분광법을 조합한 LIB용 양극소재의 열분해 거동 연구를 통하여 상전이가 발생하는 온도 및 상의 종류, 발생하는 기체의 양과 종류, 및 양이온의 이동 경로를 이해하였고, 다양한 양극 소재의 열분해 거동을 규명할 수 있었다. 이러한 이해를 바탕으로 열분해를 억제할 수 있는 이중 원소의 doping 및 전극소재 표면에서 산소의 발생을 억제할 수 있는 산소와의 결합력이 높은 표면코팅 등의 방법론을 통하여 고용량을 유지하며 동시에 우수한 열적 안정성을 보유한 양극 소재 설계에 도움을 줄 수 있다. 또한 충/방전 시 다양한 방사광 가속기 실시간 고도 분석의 조합을 통하여 전극 소재의 원소 선택적 구조변화, 반응속도에 대한 정보를 얻을 수 있었고, 이를 통하여 고출력, 장수명, 고에너지 밀도의 차세대 전지 소재 설계에 대한 아이디어를 제공 할 수 있다. 본 기고에

서 고찰한 구조분석 기법 외에도 다양한 방사광 가속기 x-선 고도분석 기법들이 속속 개발되고 이차전지 전극소재 분야 연구에 적용이 되고 있다. 최근 들어 방사광 가속기 x-선을 활용한 멀티스케일 이미징 분석기법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 본 기고에서 소개된 분석기법과의 조합을 통해 더욱 명확한 전지소재의 반응기구 등에 대한 이해가 기대된다. 이러한 다양한 방사광 가속기 x-선 고도분석법을 활용하여 고성능 리튬이온전지 소재뿐만 아니라 나트륨 이온전지, 리튬-금속전지, 리튬-황전지, 리튬-공기전지 등의 차세대 이차전지 소재 개발의 큰 진전을 기대해본다.

참고문헌

- Chen, R., Luo, R., Huang, Y., Wu, F. & Li, L. Advanced High Energy Density Secondary Batteries with Multi-Electron Reaction Materials. *Adv. Sci.* **3**, 1600051–1600090 (2016).
- Goodenough, J. B. & Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries†. *Chemistry of Materials* **22**, 587–603 (2010).
- Tarascon, J. M. Key challenges in future Li-battery research. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* **368**, 3227–3241 (2010).
- Bak, S.-M., Shadike, Z., Lin, R., Yu, X. & Yang, X.-Q. In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research. *NPG Asia Materials* **10**, 563–580 (2018).
- Powder Diffraction—Theory and practice. (2008).
- Bob B. He, U. P., and Kingsley L. Smith. COMPARISON BETWEEN CONVENTIONAL AND TWO DIMENSIONAL XRD. *Advances in X-ray Analysis* **46**, 37–42 (2003).
- Bail, L., H. Duroy & J. L. Fourquet. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* **23**, 447–452 (1988).
- Calvin, S. XAFS for Everyone. *CRC Press* (2013).
- Newville, M. Fundamentals of XAFS. (2004).
- Yang, Z., Trahey, L., Ren, Y., Chan, M. K. Y., Lin, C., Okasinski, J. & Thackeray, M. M. In situ high-energy synchrotron X-ray diffraction studies and first principles modeling of $\alpha\text{-MnO}_2$ electrodes in Li-O_2 and Li-ion coin cells. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 7389–7398 (2015).
- Zheng, Y., Song, K., Jung, J., Li, C., Heo, Y.-U., Park, M.-S., Cho, M., Kang, Y.-M. & Cho, K. Critical Descriptor for the Rational Design of Oxide-Based Catalysts in Rechargeable Li-O_2 Batteries: Surface Oxygen Density. *Chemistry of Materials* **27**, 3243–3249 (2015).
- Pervez, S. A., Cambaz, M. A., Thangadurai, V. & Fichtner, M. Interface in Solid-State Lithium Battery: Challenges, Progress, and Outlook. *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 22029–22050 (2019).
- Nam, K.-W., Bak, S.-M., Hu, E., Yu, X., Zhou, Y., Wang, X., Wu, L., Zhu, Y., Chung, K.-Y. & Yang, X.-Q. Combining In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Absorption Techniques with Transmission Electron Microscopy to Study the Origin of Thermal Instability in Overcharged Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* **23**, 1047–1063 (2013).
- Liu, H., Allan, P. K., Borkiewicz, O. J., Kurtz, C., Grey, C. P., Chapman, K. W. & Chupas, P. J. A radially accessible tubular in situ X-ray cell for spatially resolved operando scattering and spectroscopic studies of electrochemical energy storage devices. *Journal of Applied Crystallography* **49**, 1665–1673 (2016).
- Hu, E., Bak, S. M., Senanayake, S. D., Yang, X.-Q., Nam, K.-W., Zhang, L. & Shao, M. Thermal stability in the blended lithium manganese oxide - Lithium nickel cobalt manganese oxide cathode materials: An in situ time-resolved X-Ray diffraction and mass spectroscopy study. *Journal of Power Sources* **277**, 193–197 (2015).
- Bak, S.-M., Nam, K.-W., Chang, W., Yu, X., Hu, E., Hwang, S., Stach, E. A., Kim, K.-B., Chung, K. Y. & Yang, X.-Q. Correlating Structural Changes and Gas Evolution during the Thermal Decomposition of Charged $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Materials. *Chemistry of Materials* **25**, 337–351 (2013).
- Bak, S. M., Hu, E., Zhou, Y., Yu, X., Senanayake, S. D., Cho, S. J., Kim, K. B., Chung, K. Y., Yang, X. Q. & Nam, K. W. Structural changes and thermal stability of charged $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_2\text{O}_7$ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 22594–22601 (2014).
- Hu, E., Bak, S.-M., Liu, J., Yu, X., Zhou, Y., Ehrlich, S. N., Yang, X.-Q. & Nam, K.-W. Oxygen-Release-Related Thermal Stability and Decomposition Pathways of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials. *Chemistry of*

- Materials* **26**, 1108–1118 (2013).
19. Yoon, W. S., Haas, O., Muhammad, S., Kim, H., Lee, W., Kim, D., Fischer, D. A., Jaye, C., Yang, X. Q., Balasubramanian, M. & Nam, K. W. In situ soft XAS study on nickel-based layered cathode material at elevated temperatures: a novel approach to study thermal stability. *Scientific Reports* **4**, 6827–6832 (2014).
 20. Yu, X., Lyu, Y., Gu, L., Wu, H., Bak, S.-M., Zhou, Y., Amine, K., Ehrlich, S. N., Li, H., Nam, K.-W. & Yang, X.-Q. Understanding the Rate Capability of High-Energy-Density Li-Rich Layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ Cathode Materials. *Advanced Energy Materials* **4**, 1300950–1300961 (2014).
 21. Zhou, Y.-N., Yue, J.-L., Hu, E., Li, H., Gu, L., Nam, K.-W., Bak, S.-M., Yu, X., Liu, J., Bai, J., Dooryhee, E., Fu, Z.-W. & Yang, X.-Q. High-Rate Charging Induced Intermediate Phases and Structural Changes of Layer-Structured Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **6**, 1600597–1600605 (2016).
 22. Reddy, M. V., Subba Rao, G. V. & Chowdari, B. V. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chem. Rev.* **113**, 5364–5457 (2013).
 23. Shon, J. K., Lee, H. S., Park, G. O., Yoon, J., Park, E., Park, G. S., Kong, S. S., Jin, M., Choi, J. M., Chang, H., Doo, S., Kim, J. M., Yoon, W. S., Pak, C., Kim, H. & Stucky, G. D. Discovery of abnormal lithium-storage sites in molybdenum dioxide electrodes. *Nat. Commun.* **7**, 11049–11058 (2016).
 24. Hu, Y. Y., Liu, Z., Nam, K. W., Borkiewicz, O. J., Cheng, J., Hua, X., Dunstan, M. T., Yu, X., Wiaderek, K. M., Du, L. S., Chapman, K. W., Chupas, P. J., Yang, X. Q. & Grey, C. P. Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes. *Nature Materials* **12**, 1130–1136 (2013).

한다슬

- ◎ 2016년 동국대학교 융합에너지 신소재공학과 학사
- ◎ 2018년 동국대학교 융합에너지 신소재공학과 석사
- ◎ 2019년 - 현재 동국대학교 융합에너지 신소재공학과 박사과정

남경완

- ◎ 2005년 연세대학교 금속공학과 박사
- ◎ 2006년 미국 Brookhaven National Lab. 화학과 (Post-Doctor)
- ◎ 2009년 미국 Brookhaven National Lab. 화학과 (Staff Scientist)
- ◎ 2014년 - 현재 동국대학교 융합에너지 신소재공학과 조/부교수