



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

정전분사법을 이용한 탄소나노튜브 도전재 분산과
이를 통한 리튬이온 배터리용 LiFePO_4 양극
후막전극 제조 및 전기화학 특성 평가

Troubleshooting Carbon Nanotube Bundling via
Electrospray for LiFePO_4 Thick Electrode in Li-ion Batteries

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

김 일 규

정전분사법을 이용한 탄소나노튜브 도전재 분산과
이를 통한 리튬이온 배터리용 LiFePO_4 양극
후막전극 제조 및 전기화학 특성 평가

Troubleshooting Carbon Nanotube Bundling via
Electrospray for LiFePO_4 Thick Electrode in Li-ion Batteries

지도교수 정 지 원

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2024년 8월

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

김 일 규

김일규의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장 신 상 용 (인)

심사위원 정 지 원 (인)

심사위원 진 정 호 (인)

울산대학교 대학원

2024년 8월

요약

후막전극의 개념은 일반적으로 상용전극 기준 면적당 용량이 5~6 mAh cm⁻² 이상이 되는 전극을 의미한다. 전극의 두께를 높이면 셀 내부에서 에너지밀도에 직접적으로 기여하지 않는 집전체, 분리막과 같은 수동부품의 비율을 줄일 수 있어 차세대 리튬 이온배터리가 요구하는 조건을 충족할 수 있는 방안으로 여겨진다.

하지만 전극의 두께가 두꺼워지면 전하의 이동 경로가 증가하여 내부 저항이 커지게 되어 전극 전체에서 전기화학반응이 균등하게 일어나지 않는 문제가 있다. 따라서 일부 전극이 반응에 참여하지 못하게 되고 상대적으로 반응에 많이 노출된 전극 표면 부분에서 열화가 급격하게 일어나 전극의 failure 가 발생하게 된다.

이를 개선하기 위해 탄소나노튜브 (carbon nanotube, CNT) 도전재의 도입이 제시되었다. CNT 는 1 차원 구조를 갖는 나노물질로, 높은 종횡비와 전자전도도를 가지기 때문에 전극의 출력특성을 향상시킬 수 있으며 전극의 전반적인 전기화학반응 구동력을 향상시킬 수 있다. 또한, 높은 비표면적을 가지고 있기 때문에 기존의 카본블랙 도전재와 비교했을 때 더 적은 양으로 동일한 성능을 구현할 수 있는 장점이 있다.

하지만 CNT 가 가지는 고유 특성인 1 차원 나노구조로 인해, 나노튜브의 축방향으로 강한 반데르발스 상호작용이 발생하여 CNT끼리 응집되는 현상이 일어난다. 따라서 물리적 또는 화학적으로 분산시키는 과정이 동반되어야 한다.

본 연구에서는 정전분사법을 이용하여 CNT 를 분산시켰다. 동시에 활물질로 사용되는 LiFePO₄(LFP)를 함께 분사하여 활물질에 도전재가 선분산되어있는 복합체형태를 구현하였다. 이렇게 얻어진 활물질-도전재 복합체를 습식공법을 이용하여 후막전극으로 제조하였을 때 균일한 분포를 나타내는 것을 확인하였다. 전기화학평가 결과 전극 내부 저항이 완화되고 리튬이온의 확산성이 향상된 것이 나타났다. 결과적으로 0.1C rate 에서 8.26 mAh cm⁻², 0.3C 에서 7.27 mAh cm⁻²의 용량을 보이는 LFP 후막전극을 구현하였다.

추후 이러한 활물질-도전재 선분산 개념을 차세대 이차전지 기술인 건식공법에도 적용하여
고질적인 문제점인 불균일한 합제 분포를 해결할 수 있을 것으로 기대한다.

핵심 낱말 : Thick electrode, LiFePO_4 , Electro spray, Carbon nanotubes, Li-ion batteries

목차

1. 서론	10
2. 이론적 배경	12
2.1 리튬이온배터리	12
2.1.1 개요	12
2.1.2 양극물질	15
2.1.3 분리막	18
2.1.4 도전재	19
2.3 정전분사	23
2.4 후막전극	25
3. 실험방법	28
3.1 정전분사	28
3.2 전극 제조	29
3.3 물성 평가	30
3.4 전기화학 평가	32
4. 결과 및 고찰	33
4.1 LFP/MWCNT 물성평가	33
4.2 전극 물성 평가	41
4.3 전기화학특성 평가	48
4.4 사이클 특성 평가	54
5. 결론	66
6. 참고문헌	67

그림 목록

- 그림 1. 리튬이온 이차전지의 대표적인 모식도
- 그림 2. LiCoO_2 의 결정구조
- 그림 3. (A) c 축에서 바라본 LFP 결정구조와 (B) LFP 올리빈 구조 내에서 리튬 이온의 확산 경로.[33,34]
- 그림 4. 카본 도전재 종횡비에 따른 이론적 변곡곡선
- 그림 5. 탄소나노튜브 직경에 따른 비표면적 변화
- 그림 6, 정전분사법에 대한 개략도
- 그림 7. 후막전극의 개념
- 그림 8. 전극 두께 증가에 따른 tortuosity 증가
- 그림 9. 후막전극 열화에 대한 메커니즘
- 그림 10. LFP/MWCNT 복합체
- 그림 11. LFP와 MWCNT SEM 이미지
- 그림 12. LFP/MWCNT 복합체 SEM 이미지
- 그림 13. LFP/MWCNT 복합체 TEM 이미지
- 그림 14. LFP/MWCNT 복합체 STEM-EDS 분석
- 그림 15. LFP/MWCNT 복합체 XRD 분석
- 그림 16. LFP/MWCNT 복합체 XPS 분석
- 그림 17. LFP/MWCNT 복합체 Raman 분석
- 그림 18. LFP/MWCNT 복합체 TGA 분석. (3 회 반복실행)
- 그림 19. Electropray 전극과 conventional 전극의 점도 측정
- 그림 20. 180° peel test
- 그림 21. Conventional 전극 사진.
- 그림 22. Electropray 전극 사진.
- 그림 23. 전극 표면 분석.

- 그림 24. 전극 단면 분석
- 그림 25. Conventional 전극 로딩별 단면 분석
- 그림 26. Conventional 전극 단면 EDS 분석
- 그림 27. CV 측정
- 그림 28. EIS 분석 및 리튬이온 확산계수 계산
- 그림 29. GITT 분석
- 그림 30. 전압-용량곡선 및 사이클 특성 (활물질 로딩 5 mg cm^{-2})
- 그림 31. 전압-용량곡선 및 사이클 특성 (활물질 로딩 8.5 mg cm^{-2})
- 그림 32. 율속특성 비교 (활물질 로딩 5 mg cm^{-2})
- 그림 33. 로딩 증가에 따른 율속특성 비교
- 그림 34. 활물질 로딩 증가에 따른 사이클 특성.
- 그림 35. 나노 LFP 전극의 50th 사이클에서의 용량
- 그림 36. 마이크로 LFP 전극의 사이클 특성
- 그림 37. 바이모달 electro spray 전극의 사이클 특성.
- 그림 38. 후막전극 깊이별 라만 분석. 바이모달 electro spray 전극의 충전 후의 라만 스펙트럼.
- 그림 39. 후막전극 깊이별 라만분석. 바이모달 electro spray 전극의 방전 후 라만 스펙트럼

표 목록

표 1. 상용화 된 리튬이온배터리용 양극 물질의 특성

표 2. SWCNT 와 MWCNT 의 비교

표 3. Conventional 전극과 electro spray 전극의 과전압 계산.

표 4. Conventional 전극과 electro spray 전극의 내부저항 계산

1. 서론

리튬이온배터리가 1991 년 첫 상용화 된 이후, 더 높은 에너지밀도를 갖는 배터리를 만드는 것은 배터리 연구의 근본적인 목표였다. [1,2] 이러한 노력은 근래에 결실을 맺어, 소형 전자기기에만 사용되었던 배터리가 현재 자동차, 드론 등에 적용되고, 대형 화물차와 항공기로 적용 범위가 확대되고 있다. [3] 이러한 분야에 적용되는 배터리는 현재 층상구조를 갖는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM) 또는 올리빈 구조의 LiFePO_4 (LFP) 양극재가 적용되고 있다. NCM 의 경우 고에너지밀도의 전극을 만들기 위해 Ni 의 함량을 증가시킨 Ni-rich 양극이 포스코퓨처엠 Inc. 등의 기업에서 이미 양산되고 있다. [4,5] 하지만 NCM 에 사용되는 Co, Ni 같은 핵심 전이금속의 높은 가격은 대중적인 사용의 장애물로 작용한다. [6] LFP 양극의 경우 NCM 대비 상대적으로 낮은 가격과 우수한 수명특성으로 인해 배터리 제조업계에서 환영을 받고 있다. [7,8] 이러한 선호는 특히, 최근 LFP 생산관련 특허가 만료됨에 따라 더욱 증가하고 있다. [9] LF 가 업계에서 가지는 입지는 전기자동차 시장의 급격한 성장을 견인하는 초석이 되었다. 하지만 LF 의 낮은 이론용량 (170 mAh g^{-1}) 및 물질 자체의 낮은 밀도(3.6 g cc^{-1})는 LFP 가 잠재적으로 에너지밀도를 향상시키는 데 큰 어려움으로 작용한다. [10] 한가지 이를 돌파할 수 있는 방법은 에너지 집약적으로 셀을 설계하는 것이다. 이 분야에서 대표적인 예는 BYD Inc. 의 블레이드 배터리 (Blade battery)이다. 이는 배터리 모듈의 냉각시스템을 줄이고 셀을 추가하는 방식으로 에너지 밀도를 효과적으로 늘렸다. 근원적인 단위 셀의 관점에서 본다면 후막전극 설계를 통한 에너지밀도 향상이 가능하다. 배터리 셀을 구성할 때 여러 층의 전극을 적층하여 설계를 하게 되는데, 이때 전극의 두께를 증가시키게 되면 상대적으로 더 적은 층의 전극으로 동일한 용량을 얻게 되므로 집전체나 분리막과 같이 전극의 용량에 직접적인 영향을 주지 않는 수동부품의 비율을 줄일 수 있어 더 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다. [11-16] 하지만 전극의 두께를 늘리게 되면 전하의 이동 통로가 기하학적으로 확장되어 복잡성이 증가한다. 결과적으로 전극 내부의 저항이 증가하여 용량 저하 및 수명 저하가 발생하는 문제가 수반된다. 또 다른 중요한 문제점은 전극 바인더의 마이그레이션 (binder migration)이다. 습식공정으로 후막전극을 만들게 되면 단위면적당 도포된

슬러리의 양이 증가함에 따라 건조 과정에서 바인더의 마이그레이션이 심화되고, 전극 전체에서 바인더 및 도전재의 농도구배가 발생하게 된다. 그 결과 전극에 균열이 발생하거나 집전체와 박리되는 현상이 나타나고, 전극 구동 시 불균일한 합제 분포로 인해 분극이 발생하여 전극의 열화가 심화되는 문제가 발생한다. [17-20]

이러한 문제를 해결하기 위해 탄소나노튜브 (carbon nanotube, CNT) 도전재가 제시되었다. [21] CNT 는 1 차원의 나노물질로, 높은 종횡비를 가지기 때문에 직선적인 전자의 이동 통로를 제공해주어 리튬이온 확산 구동력을 높여줄 수 있다. 또한 넓은 비표면적을 가지기 때문에 기존에 사용되던 도전재인 카본블랙과 비교했을 때 더 적은 양으로도 동등한 성능을 구현할 수 있다. 그러므로 후막전극에 사용되었을 때 전극 내부에 효율적인 도전재 도메인을 형성시켜 내부저항을 줄이고 사이클 특성을 향상시켜 줄 수 있다. [22-25] 하지만 CNT 의 고유한 특성인 높은 종횡비로 인해 카본블랙 대비 낮은 탭밀도를 가지게 되어 높은 로딩의 전극을 구현하는 데 한계가 있다. 또한 선형의 나노구조로 인해 반데르발스 힘이 CNT 의 축방향으로 강하게 작용하여 서로 응집되는 문제가 있다. 이로 인해 전극 내부의 분극을 유도하여 열화를 가속시키는 문제를 초래한다. [26] 추가적으로, 전극 준비 단계에서 만약 슬러리 내부에 CNT 가 응집된 형태로 존재하게 되면 CNT 의 높은 비표면적으로 인해 지엽적인 부분에서 많은 양의 용매를 포함하고 있게 된다. 이어지는 전극 건조과정에서 CNT 가 응집된 부분에서 많은 양의 용매가 휘발되게 되면서 국부적인 지점에서 강한 모세관응력 (capillary stress)이 작용하여 전극에 균열이 생성된다. 따라서 CNT 를 전극 내부에 균일하게 분포하도록 하는 것이 후막전극에서 특히 중요하다. [27, 28] 본 연구에서는 정전분사법 (electrospray)을 이용하여 CNT 를 분산시켰다. 이때 LFP 나노입자를 함께 정전분사하여 LFP 와 CNT 로 구성된 나노복합체를 형성하였다. CNT 가 LFP 활물질에 선 분산된 형태의 복합체로 기존의 습식공법을 이용해 전극을 제조하였을 때 최대 26.82 mg cm^{-2} 의 활물질 로딩을 가지는 전극을 제조할 수 있었고 1C (170 mA g^{-1})에서 3.96 mAh cm^{-2} 용량을 보였다. 이는 단순히 파우더 믹싱으로 얻은 전극에서는 얻을 수 없는 수치였다. 추가적으로, 나노 LFP 가 가지는 낮은 탭밀도를 보완하고 전극 로딩을 높이기 위해 마이크로 입경의 LFP 를 함께 사용하여 정전분사 한 뒤 전극을 만들었을 때 55.61 mg cm^{-2} 의 로딩을 가지는 전극을 제조하였고 0.3C에서

7.27 mAh cm⁻²의 용량을 보였다. 이를 통해 CNT 도전재가 활물질에 선 분산된 (pre-dispersed) 형태의 복합체가 후막전극 제조에 효과적인 전략이 될 수 있다는 것을 입증하였다.

2. 이론적 배경

2.1 리튬이온배터리

2.1.1 개요

전기화학셀은 양극, 음극 두개의 전극으로 이루어져 있고 분리막과 전해액이 그 사이에 위치한다. 분리막은 전해질이 투과할 수 있는 다공성 구조로 이루어져 있다. 전해질은 양극과 음극간 화학반응에 참여하는 리튬이온을 전달해주는 역할을 한다. 이때 반응에 동반되는 전자는 외부 회로를 통해 이동한다. 전해질 내의 이온 전도도는 금속 내의 전자 전도도와 비교했을 때 훨씬 낮기 때문에 셀은 넓은 면적의 전극으로 구성된다. 금속의 전류집전체가 전극 아래에 위치하며, 전극으로 전자를 전달하여 산화/환원 반응에 참여하도록 한다.

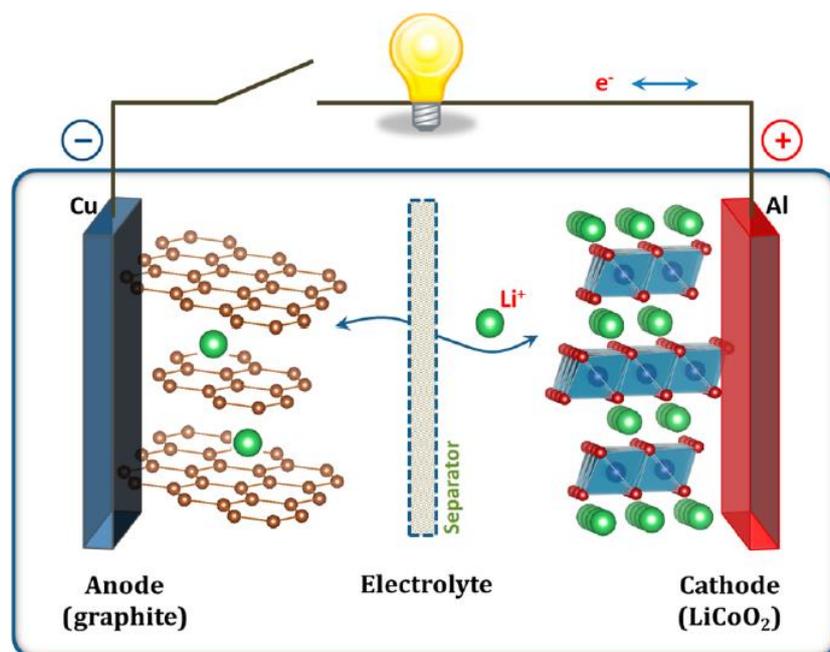


그림 1. 리튬이온 이차전지의 대표적인 모식도 (양극: LiCoO₂/음극: Graphite) [29]

이차전지에서는 양극과 음극 사이에 가역적인 전기화학반응이 발생한다. 셀의 용량(Q)은 단위질량당 전하량 (Ah kg^{-1}) 혹은 단위부피당 전하량 (Ah L^{-1})으로 표기된다. 이는 충전/방전 시 전류 ($i = dq/dt$)에 따라 다른 값을 가질 수 있다.

반복되는 충전/방전 반응에서 리튬의 삽입으로 인한 전극의 부피변화, 전극-전해질 부반응, 전극 분해반응 등의 작용으로 인한 리튬이온 손실이 발생하여 비가역적인 용량 저하가 유발될 수 있다. 대표적인 전극-전해질 반응은 부동태피막 계면(solide-electrolyte interphase, SEI)을 형성하는 반응이다. 이는 첫번째 충전반응에서 음극표면에서 발생된다. 따라서 첫번째 사이클에서 분명한 용량 감소가 관찰된다. 쿨롱효율을 (Coulombic efficiency, CE) 계산하는 방법으로 확인이 가능하다. 쿨롱효율 계산 식은 아래와 같다.

$$\text{Coulombic efficiency} = Q_{\text{dis}}/Q_{\text{ch}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

통상적으로 전기자동차용 배터리의 수명은 일반적으로 초기 방전 용량의 80%가 되는 시점으로 본다. 일반적인 전기자동차용 상용 셀에서는 수명이 500 사이클 이상 되어야 하기 때문에 이를 쿨롱효율로 환산한다면 매 사이클 99.96%이상을 유지하여야 한다. [30]

표 1. 상용화 된 리튬이온배터리용 양극 물질의 특성 [31]

Cathode materials	Theoretical capacity (mAh g ⁻¹)	Advantages	Disadvantages
LiCoO ₂	274	Good cycle life Good energy	Thermal runaway Low practical capacity
LiMn ₂ O ₄	148	Good thermal stability Inexpensive Good Power capability	Moderate cycle life Lower energy
Li(Ni,Co,Al)O ₂	274	Good energy Good power capability Good cycle life	Thermal runaway Sensitive with moisture Moderate cycle life
Li(Ni,Co,Mn)O ₂	274	Good thermal stability Good energy, power, and cycle life	Patent issues
LiFePO ₄	170	Good thermal stability Good cycle life Good power capability	Low energy Elevated self-discharge
LiFeSO ₄ F	150	High potential	Toxicity & environmental impact
LiVPO ₄ F	156	Low activation energy	Low capacity Low cycle life

2.1.2 양극물질

- LCO (LiCoO_2)

처음 개발된 산화물 형태의 양극은 층상구조를 갖는 LiCoO_2 (LCO)이다. 1 개의 Li^+ 와 3 개의 Co^{3+} 이온이 입방정계 (111) 면을 따라 번갈아 정렬되어 있는 rock salt 구조로, 산화물 이온이 cubic close-packed 배열을 가진다. 이러한 구조를 O3 구조라고 한다. Li^+ 와 Co^{3+} 의 전하차이가 크고, 이온반경차이가 크기 때문에 안정적인 양이온 배열을 이룬다. 따라서 리튬이 배열된 면을 따라 2 차원의 리튬이온 확산 경로를 갖는다.

$\text{Co}^{3+/4+}$ 밴드가 O^{2-} 2p 밴드와 겹치는 부분이 존재하기 때문에 리튬이 50% 이상 빠져나갈 경우 결정격자에서 산소가 용출되는 문제가 발생하여 가용 용량이 $\sim 140 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 제한된다.

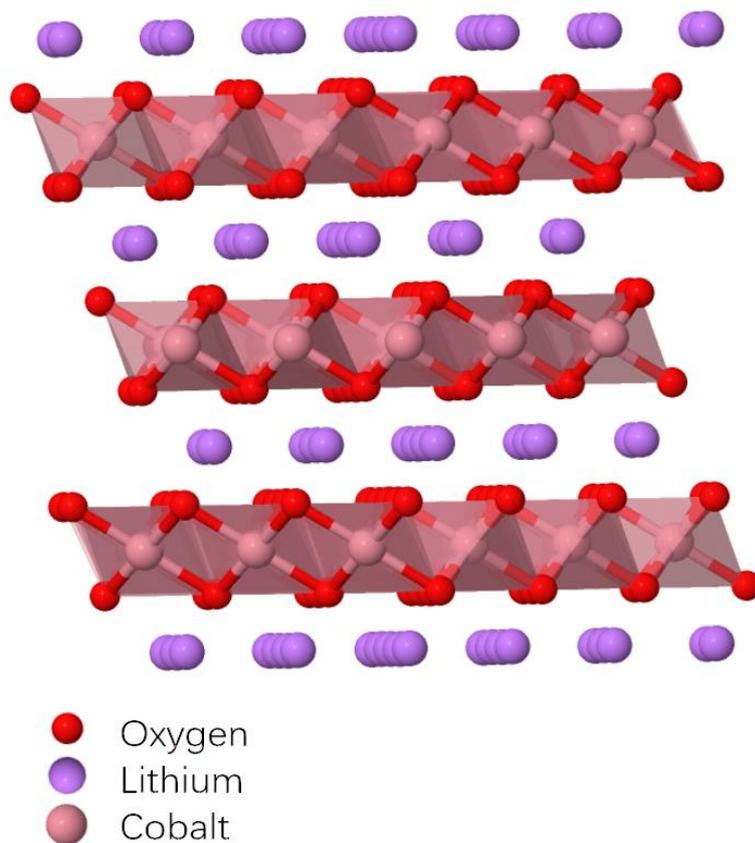


그림 2. LiCoO_2 의 결정구조

- NMC ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$)

LCO 의 높은 가격과 한정된 용량으로 인해 Co 를 Mn 과 Ni 로 대체하려는 연구가 오랜 기간 진행되었다. NMC 에서 Mn^{3+} 은 합성 과정에서 Ni^{3+} 를 환원시키고 Mn^{4+} 로 산화되려는 경향이 강하다. 따라서 Mn^{4+} 는 Ni 을 안정적인 Ni^{2+} 상태로 유지하며, 충전/방전 반응에 참여하지 않기 때문에 층상구조를 안정화시키는 역할을 한다. Ni 의 경우, $\text{Ni}^{3+/4+}$ 밴드와 O^{2-} 2p 밴드와 겹치는 부분이 거의 존재하지 않기 때문에 O^{2-} 2p 밴드에서 전자가 빠져나가면서 발생하는 산소 용출 문제에 자유로워 Ni^{4+} 상태까지 완전히 충전시킬 수 있다.

- LFP (LiFePO_4)

LFP 는 orthorhombic crystal system 에 속해 있으며 올리빈 구조를 가진다. FeO_6 octahedra 가 corner-sharing 하며 bc-plane 을 구성하고, edge-sharing LiO_6 octahedra 가 b-axis 를 따라 stacking 되어있다. 리튬 이온의 확산은 b 축 방향을 따라 발생하며, 리튬 이온이 octahedral site 를 hopping 하며 이루어진다. a 와 c 축 방향으로는 연속적인 LiO_6 octahedra 가 존재하지 않기 때문에 확산 구동력이 제한된다. P 와 O 의 강한 공유결합으로 인해 구조적 안정성이 높고 열적 안정성이 높다는 장점이 있지만 이온 전도도와 전자 전도도가 낮다는 단점이 있으며, 이론용량이 170 mAh g^{-1} 로 층상계 물질의 274 mAh g^{-1} 대비 낮다는 점이 LFP 양극물질이 가지는 한계이다.

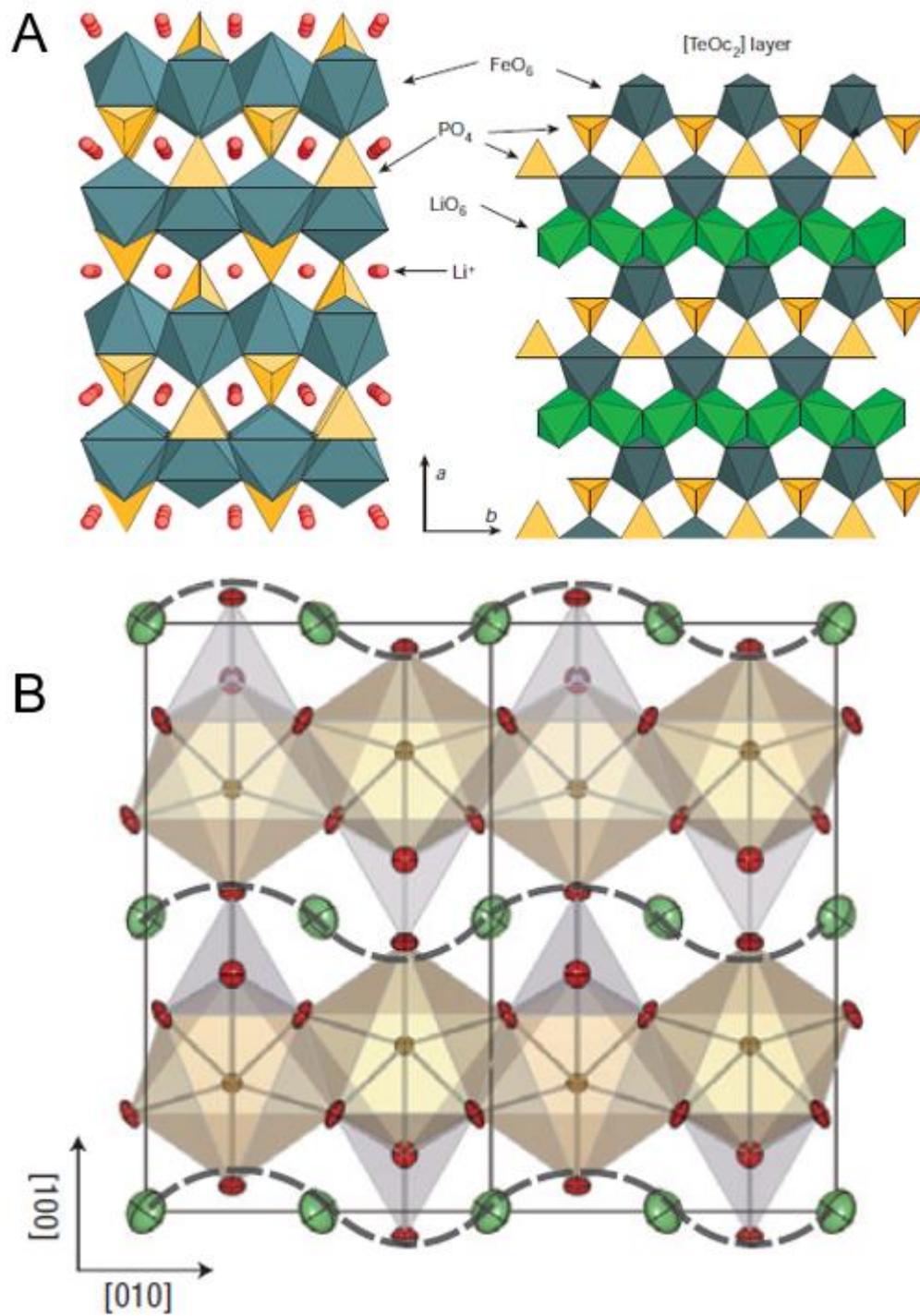


그림 3. (A) *c* 축에서 바라본 LFP 결정구조와 (B) LFP 올리빈 구조 내에서 리튬 이온의 확산 경로. [8], [32]

2.1.3 분리막

분리막은 양극과 음극을 물리적으로 분리시켜주는 역할을 한다. 분리막은 전해질을 함침하고 있어 충전/방전 반응에서 리튬이온이 양극-음극 혹은 음극-양극으로 이동할 수 있도록 촉진시켜 준다. 이때 전자의 이동은 차단해야 하기 때문에 절연성 물질을 사용한다.

초기의 분리막은 유리섬유, 셀룰로오스, 폴리에틸렌 등을 사용하였다. 현재 상용화되어 리튬이온배터리에 사용되고 있는 분리막은 폴리올레핀 계열이다. 기계적 성질이 우수하고 화학적 안정성이 우수하며 가격이 저렴한 특징이 있다. 기본적으로 폴리에틸렌 (polyethylene, PE) 단일 층으로 구성된 분리막과 안정성을 강화하여 PE 를 폴리프로필렌 (polypropylene, PP) 층 사이에 라미네이션 시켜 PP/PE/PP 구조로 된 구성이 있다. 세라믹 코팅층을 도입하여 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.

분리막은 전해질과 호환이 되어야 하고 쉽게 젖을 수 있어야 한다. 그렇지 못한 영역에서 저항이 증가하여 셀 고장을 일으키는 원인이 될 수 있다. [33]

2.1.4 도전재

전극에서 도전재의 역할은 충전/방전 반응 동안 전극의 전자전도도 유지, 전극 내에서 전해질 용액을 흡수하고 유지하며 양극 활물질과 리튬 이온 간의 긴밀한 접촉 유지, 양극의 전자전도도 향상 등의 목적으로 사용된다. 리튬이온배터리에 사용되는 도전성 첨가제는 카본블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등이 있다.

- 카본블랙

일반적인 전도성 카본 블랙에는 Super P, 아세틸렌 블랙, Ketjen 블랙이 있다. 아세틸렌 블랙은 Super P 에 비해 비표면적이 크지만 분산이 어렵다. Ketjen 블랙은 더 좋은 성능을 나타내지만 가격이 높다. 따라서 전도성 카본블랙으로 Super P 가 대부분 사용되고 있다.

카본블랙의 구조는 구형의 입자이며, 0 차원의 점형태이다. 전극에서 카본블랙이 형성하는 전도성 네트워크는 카본 입자간 접촉되는 정도에 따라 저항이 결정된다.

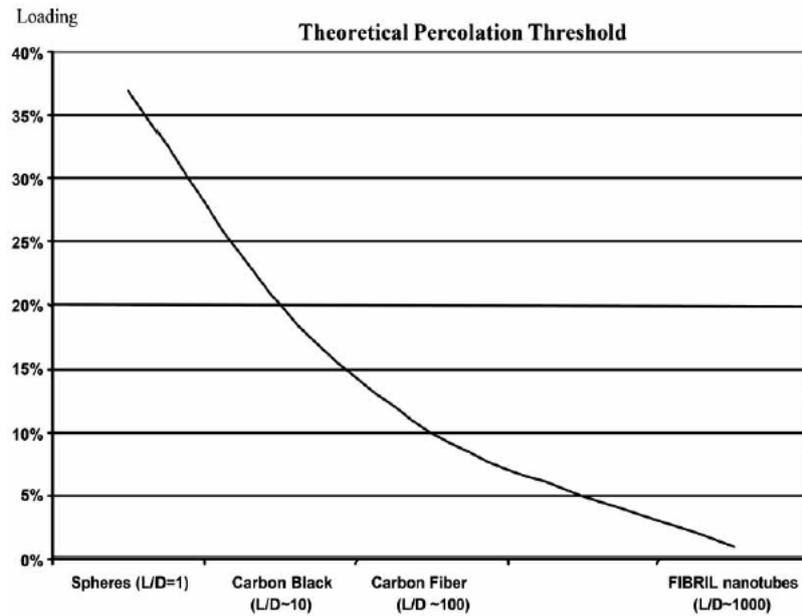


그림 4. 카본 도전재 종횡비에 따른 이론적 변곡곡선. [34]

그림 4에서는 카본 도전재가 높은 종횡비를 가질수록 향상된 전자전도 능력을 보인다는 것을 알 수 있다. 하지만 선형성이 커질수록 제조 난이도가 높기 때문에 성능과 비용의 적정선을 고려하여야 한다.

- 탄소나노튜브

표 2. SWCNT 와 MWCNT 의 비교 [35]

Properties	Units	SWCNTs	MWCNTs
Specific gravity (bulk)	g/cm ³	0.8-1.3	1.8-2.6
Specific area	m ² /g	400-900	200-400
Young's modulus	Pa	~1,000	~1,000
Tensile strength	Pa	(3-5) × 10 ¹⁰	(1-15) × 10 ¹⁰
Thermal conductivity	W/m/K	3,000-6,000	2,000-3,000
Electrical conductivity	S/cm	10 ² -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵
Thermal stability temperature in air	°C	550-650	550-650

탄소나노튜브 (carbon nanotube, CNT)는 탄소 원자가 벤젠고리 형태로 연속적으로 배열된 구조가 튜브처럼 말린 형상이다. 튜브가 단일층일 경우 단일벽 탄소나노튜브 (single-walled CNT, SWCNT)이며, 여러층이 동축을 가지는 형태를 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled CNT, MWCNT)라고 한다. SWCNT 는 0.4 ~ 2 nm 의 직경으로, 10⁶ S cm⁻¹ 의 전자전도도를 보인다. MWCNT 의 외부 직경은 2 ~ 100 nm 이며, 내부 직경은 1 ~ 3 nm 이다. 길이는 0.2 ~ 수 μm 로 이루어져 있고 SWCNT 대비 낮은 수치인 10⁵ S cm⁻¹ 의 전도도를 나타낸다. 일반적으로 층이 여러 겹일수록 합성이 용이하며 가격이 저렴하다.

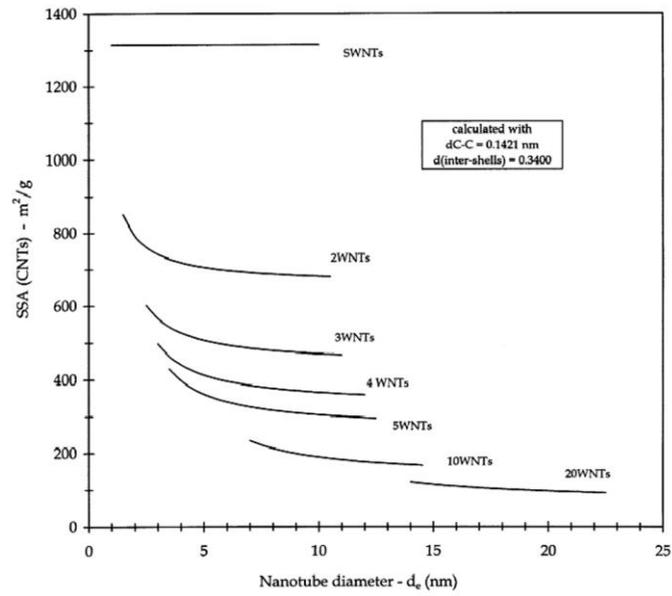


그림 5. 탄소나노튜브 직경에 따른 비표면적 변화. [36]

SWCNT 의 비표면적은 $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이며, 층이 늘어날수록 비표면적은 줄어든다. 이중벽 탄소나노튜브의 경우 $680 \sim 850 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이며, MWCNT 는 $295 \sim 430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 가진다. 또한, CNT 가 서로 응집될수록 비표면적은 감소하는 경향이 있다.

2.3 정전분사

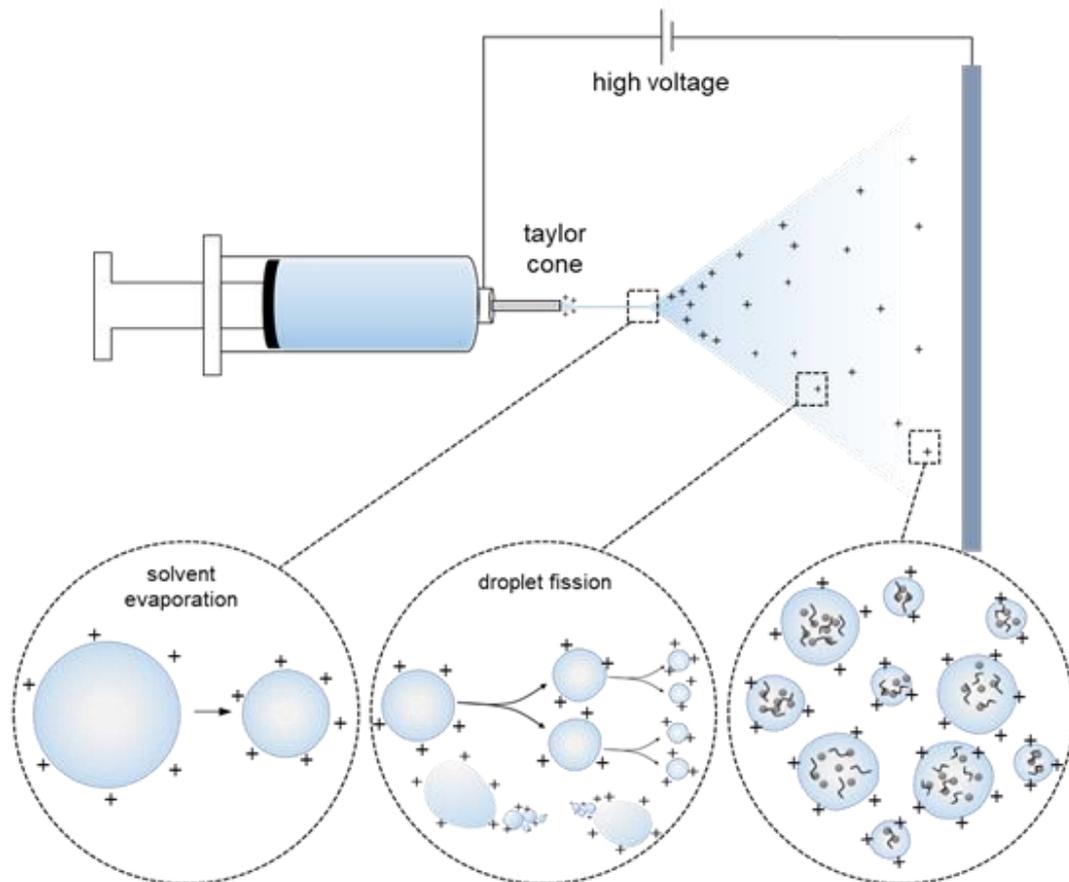


그림 6, 정전분사법에 대한 개략도.

정전분사에 의해 분산이 이루어지는 메커니즘은 다음과 같다. 금속 니들과 substrate 에 전압을 인가하여 전기장이 가해지면 니들 내부의 용액의 전자는 도선을 따라 이동하고 용액은 표면이 양전하로 대전된다. 이 상태에서 주사기를 밀어주는 압력과 전기장에 의해 용액이 니들 끝으로 나오게 된다. 이때 용액의 표면은 전기적 인력과 표면장력이 균형을 이루게 되면서 테일러 콘 형상이 만들어진다. 인가되는 전압이 임계점을 넘게 되면 테일러콘의 끝에서 fine jet 형태가 나타나고 jet 가 깨지면서 양전하를 띠는 입자들이 droplet 형태로 분사된다. 이때 droplet 의 직경은 Rayleigh limit 을 따른다. 이는 특정 반경에서 가질 수 있는 최대의 전하량을 나타낸다.

$$r_{Rayleigh} = \left(\frac{Q^2}{64\pi^2 \sigma \epsilon_0} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Droplet 이 substrate 으로 이동하는 과정에서 droplet 의 용매는 휘발된다. 이때 정전기적 힘에 의해 휘발은 더 활발히 일어난다. 따라서 droplet 의 반경 r 이 줄어들게 되지만 표면의 대전된 입자의 전하량 Q 는 동일하게 유지되기 때문에 입자들간 반발력이 강해진다. 이 힘이 임계점을 넘게 되면 coulombic fission 이 발생하여 더 작은 droplet 들을 형성한다. 이를 charge residue model 이라 한다. 한편, 임계점을 넘지 않더라도 대전된 입자들을 droplet 밖으로 밀어낼 충분한 반발력을 가지고 있다면 이 힘을 해소하기 위해 fission 이 발생하기도 하는데 이를 ion evaporation model 이라 한다. 이 두가지 과정이 복합적이면서 연속적으로 진행되어 droplet 내부의 입자들이 분산된다. [37-40]

2.4 후막전극

일반적으로 상용 전극의 면적당 용량 (5 mAh cm^{-2})보다 높은 용량을 가지는 전극을 후막전극이라 한다. 전극 후막화는 단순하면서도 범용적인 방법으로 에너지밀도를 증가시킬 수 있다. 배터리의 용량은 전기적 활성이 있는 물질에 기인하기 때문에 그렇지 않은 부품의 비율을 셀에서 줄이면서도 동일한 성능을 유지하는 방식으로 비에너지 관점에서나 에너지 밀도 관점에서 향상된 값을 얻을 수 있다.

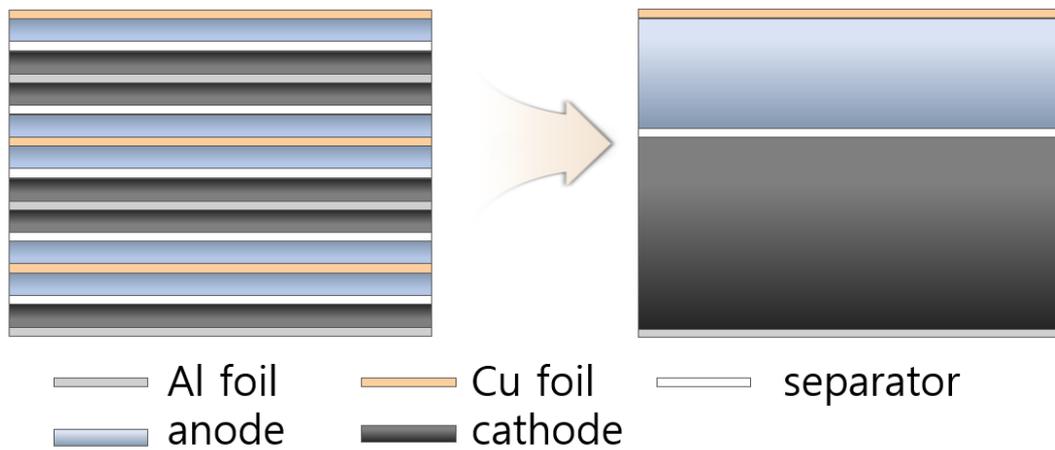


그림 7. 후막전극의 개념

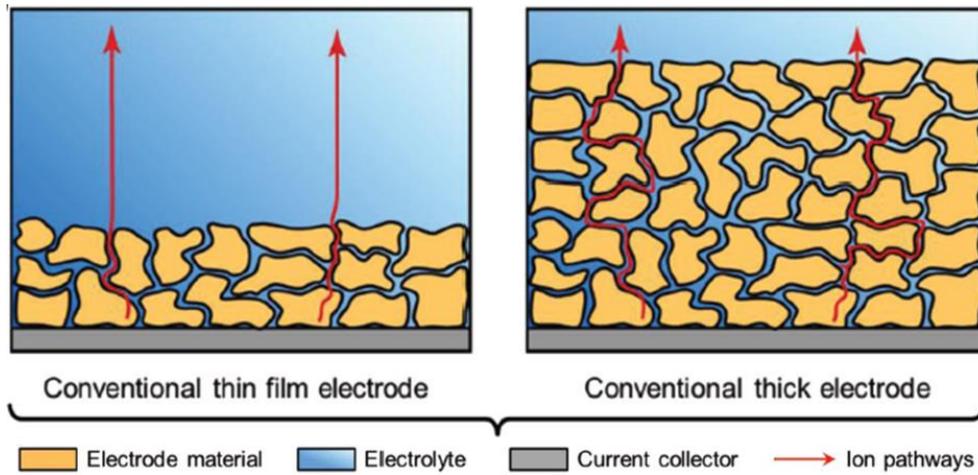


그림 8. 전극 두께 증가에 따른 tortuosity 증가에 대한 그림. [17]

하지만 기존의 습식 공법으로 단순히 전극을 후막화 했을 때, 전하의 이동거리를 증가시켜 전극 저항을 증가시킬 수 있다. 특히 전극의 두께가 증가하게 되면 전하의 이동 경로가 선형적으로 증가하는 것이 아니라 exponential 하게 증가한다는 것을 유념해야 한다. 또한 휘발되는 용매의 증가로 인해 바인더와 도전재가 전극 표면층으로 migration 되어 불균일한 합제 분포를 야기하고, 전극 건조 과정에서 균열이 발생하거나 집전체와 전극이 박리되는 문제가 있다.

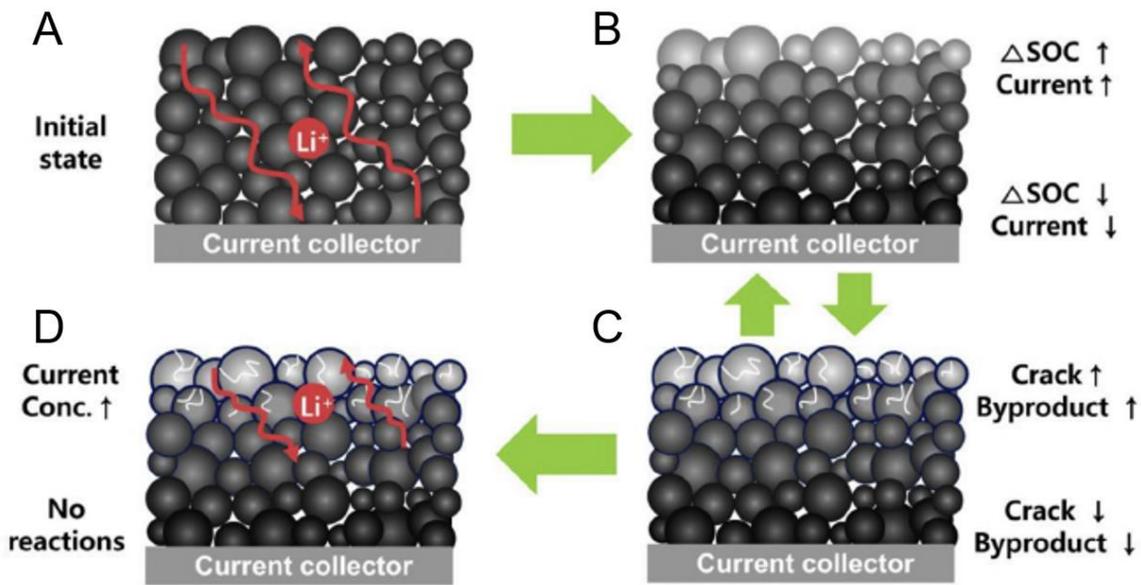


그림 9. 후막전극 열화에 대한 메커니즘. (A) 사이클 초기 상태의 후막전극, (B) 전기화학 반응에 불균일한 참여, (C) 표면에서 균열 발생 및 부산물 생성, (D) 장기 사이클 이후 전극 열화. [15]

전극 구동 시에는, 전하 이동경로의 증가로 인해 충전/방전 반응 시 과전압이 발생하여 출력특성이 낮아지는 문제, 불균일한 합제 분포로 인해 내부 분극이 발생하여 전극 전체에서 전기화학 반응에 참여하지 못하는 문제가 발생한다. 따라서 국부적인 부분에 열화가 급속하게 진행되어 수명특성이 감소한다.

후막전극의 성능확보를 위해서는 도전재/바인더 도메인이 전극의 두께방향으로 균일한 분포가 있어야 하며, 지속적인 사이클 진행에도 구조가 유지되도록 기계적 물성이 뒷받침되어야 한다. 따라서 높은 중형비를 갖는 도전재 및 고성능의 바인더 물질이 적용되어야 한다. 특히 도전재/바인더의 균일한 분포와 강한 결합력을 유지할 수 있는 공정이 요구된다.

기존의 용매 기반 습식공정의 경우, 전극 건조 과정에서 도전재/바인더가 마이그레이션되어 전극 축방향으로 농도구배가 나타나는 문제가 있다. 후막 전극에서는 특히 이러한 문제점들이 악화된다. 이를 개선하기 위해 용매를 사용하지 않는 건식공정으로 전극을 제조하려는 연구가 많이 진행되는 추세이다.

3. 실험방법

3.1 정전분사

12 ml 의 N,N-dimethylformamide (DMF, Sigma Aldrich)에 polyacrylonitrile (PAN, Sigma Aldrich) 0.012g 을 첨가하고 65°C 에서 12 시간 이상 교반하여 용액을 만들었다. PAN 용액에 0.6 g 의 LiFePO_4 (LFP, Alfa Aesar)와 0.0375 g 의 multi-walled carbon nanotube (MWCNT, 금호석유화학)을 넣은 뒤 교반시켜 분산액을 만들었다.

정전분사는 15 kV 의 전압을 인가하면서 $14 \mu\text{l min}^{-1}$ 의 속도로 용액을 주입하며 진행되었다. 니들과 substrate 의 거리는 15 cm 로 조절했다.

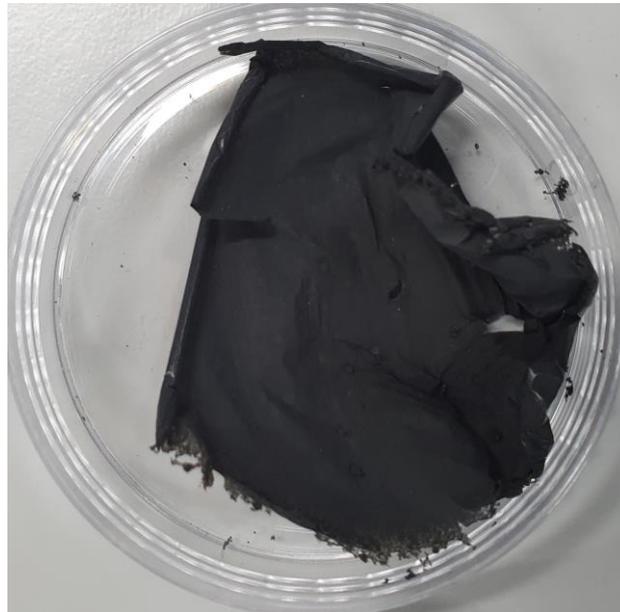


그림 10. 정전분사 후 얻어진 LFP/MWCNT 복합체

얻어진 샘플은 PAN 을 탄화시켜 탄소섬유로 만들기 위해 700°C 에서 N_2 가스 분위기로 2 시간동안 열처리하였다. 승온 속도는 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 설정하였다.

3.2 전극 제조

전극은 비교를 위해 2 가지 종류로 준비하였다. 첫번째는 정전분사한 LFP/MWCNT 복합체를 사용한 전극, 두번째는 같은 조성을 가지는 단순 믹싱한 전극이다. LFP/MWCNT 복합체를 사용한 전극을 electro spray 전극, 단순 믹싱하여 얻은 전극은 conventional 전극이라 지칭하겠다.

전극 준비 과정은 다음과 같다. Electro spray 전극은 LFP/MWCNT 복합체를 분쇄하여 파우더화 한 뒤 카본블랙 (super P, Alfa Aesar) 도전재와 함께 poly(vinylidene fluoride) (PVDF, Sigma Aldrich) 바인더가 용해된 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) 용액에 넣고 20 분간 믹싱하였다. 얻어진 슬러리는 알루미늄 집전체에 코팅하여 100°C 로 진공오븐에서 40 분간 건조 후 30% calendaring 한 뒤 120°C 에서 진공건조하여 전극 내부의 용매를 휘발시켰다. Conventional 전극도 동일한 방법으로 LFP, MWCNT, 카본블랙 각각의 파우더와 PVDF 용액을 넣고 20 분간 믹싱한 뒤 같은 조건으로 전극을 제조하였다.

합제의 조성은 conventional 전극의 경우 LFP 80%, MWCNT 5%, carbon black 5%, PVDF 10%, electro spray 전극에서는 LFP 80%, MWCNT 5%, carbon black 4.2%, CNF 0.8%, PVDF 10%이다.

3.3 물성 평가

3.3.1 Scanning electron microscope (SEM)

제조한 LFP/MWCNT 복합체의 형상을 관찰하기 위해 cold field emission scanning electron microscope (cold FE-SEM, SU8220, Hitachi)를 사용하였다. 전극 제조 후 전극의 표면 및 단면 관찰에도 동일한 SEM 을 사용하였다.

3.3.2 Transmission electron microscope (TEM)

LFP/MWCNT 복합체의 형상 및 MWCNT 관찰을 위해 Cs-corrected transmission electron microscope (Cs-TEM, JEM-ARM200F, JEOL)을 사용하였다.

3.3.3 X-ray diffraction (XRD)

LFP/MWCNT 복합체의 결정 구조를 확인하기 위해 X-ray diffraction (XRD, Miniflex 600, Rigaku)을 사용하였다. 10° - 80° 범위에서 스캔속도 $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$ 으로 측정하였다.

3.3.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

LFP/MWCNT 복합체의 표면 분석을 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, K-Alpha, Thermo Fisher Scientific) 분석을 하였다.

3.3.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

LFP/MWCNT 에서 탄소가 차지하는 비율을 계산하기 위해 thermogravimetric analysis (TGA/SDTA851e, Mettler Toledo)를 사용하였다. 산소 분위기에서 열처리를 진행하였고 상온에서 800°C 까지 10°C min⁻¹의 승온속도로 테스트하였다.

3.3.6 Raman spectroscopy

LFP/MWCNT 샘플에서 LFP와 MWCNT의 정보를 확인하기 위해 Raman (HEDA, Weve) 분석하였다. 후막전극의 전극 깊이 별 ex-situ 분석도 동일한 장비로 진행하였다.

3.3.7 Rheology

LFP/MWCNT의 CNT 분산 정도를 확인하기 위해 rheometer (HR20, TA Instruments)를 이용하여 슬러리의 점도를 측정하였다.

3.4. 전기화학 평가

3.4.1 Cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), galvanostatic intermittent titration technique (GITT)

전극의 산화/환원 반응의 가역성 및 과전압을 확인하기 위해 cyclic voltammetry (CV) 분석하였다. 2.5 – 4.3 V 구간을 0.1 mV s^{-1} 으로 스캔하였다. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)와 galvanostatic intermittent titration technique (GITT) 분석은 전극 내부에서 리튬 이온의 확산성을 계산하기 위해 진행하였다. 모두 potentiostat (Biologic, SP-200)를 사용하여 25°C 에서 측정하였다.

3.4.2 사이클 특성 평가

전극의 용량, 율속 및 수명특성을 확인하기 위해 constant current 모드로 사이클 테스트를 진행하였다. 테스트는 battery testing system (MIHW-200-160CH, NEWARE)를 이용하여 진행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 LFP/MWCNT 물성평가

4.1.1 Scanning electron microscope (SEM)

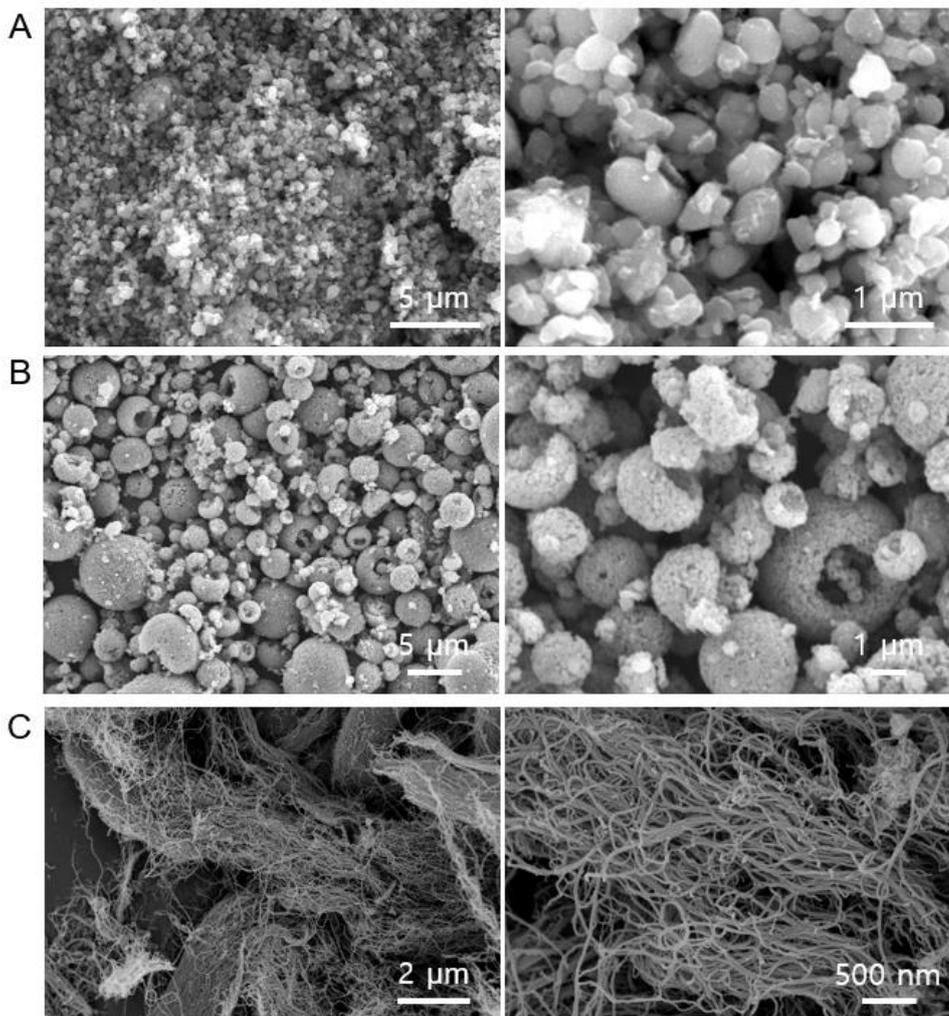


그림 11. (A) 나노입경의 LFP, (B) 마이크로 입경의 LFP, (C) MWCNT

정전분사를 하기 전 각각의 파우더를 SEM 을 통해 확인하였다. 사용된 물질은 나노 사이즈의 LFP 와 마이크로 사이즈의 LFP, MWCNT 이다. 나노 사이즈의 LFP 의 입경은 약 200 – 500 nm 인

것으로 확인이 되었고, 마이크로 사이즈의 LFP 는 $\sim 6 \mu\text{m}$ 로 확인된다. MWCNT 의 경우 축 방향으로 응집되어 있는 것이 확인되었다.

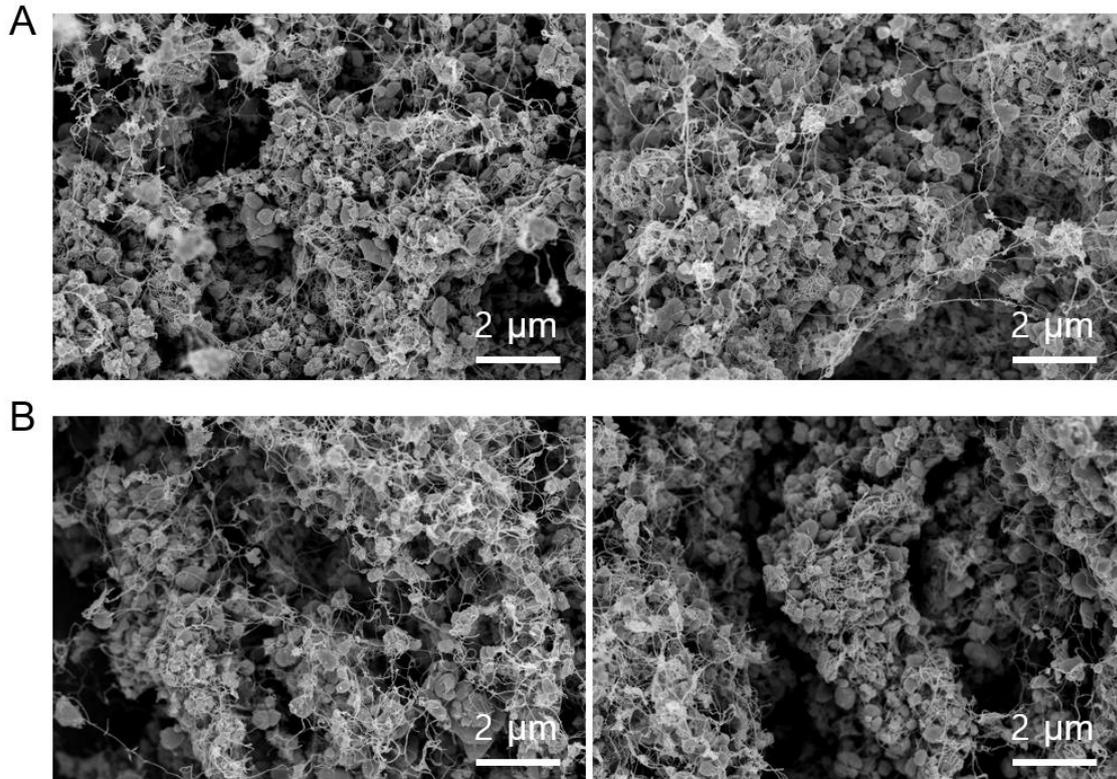


그림 12. (A) 정전분사 후 얻은 LFP/MWCNT 복합체, (B) 열처리 이후 복합체.

정전분사 이후 얻어진 LFP/MWCNT 복합체를 그림 11 (A)에 나타내었다. LFP 와 MWCNT 가 잘 분산되어 서로 네트워킹된 구조를 확인하였다. 이를 N_2 분위기에서 700°C 로 2 시간 열처리하여 polyacrylonitrile (PAN)을 탄화시킨 이후 확인하였을 때 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다.

4.1.2 Transmission electron microscope (TEM)

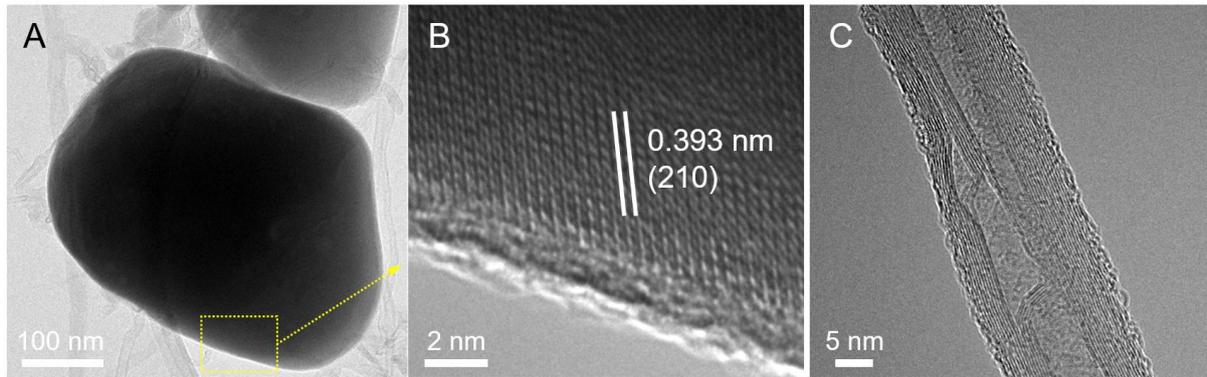


그림 13. (A) LFP/MWCNT의 HRTEM 이미지, (B) LFP 격자, (C) MWCNT의 HRTEM 이미지

TEM을 이용하여 LFP/MWCNT 복합체를 분석하였을 때 LFP 입자와 MWCNT가 함께 관찰되었고, 등간 입자는 LFP의 (210)면에 해당하는 면간 거리가 확인됨에 따라 LFP인 것을 알 수 있다. 선형의 입자는 MWCNT의 대표적 특징인 다층의 튜브 형태를 가지는 것을 확인하였다.

4.1.3 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

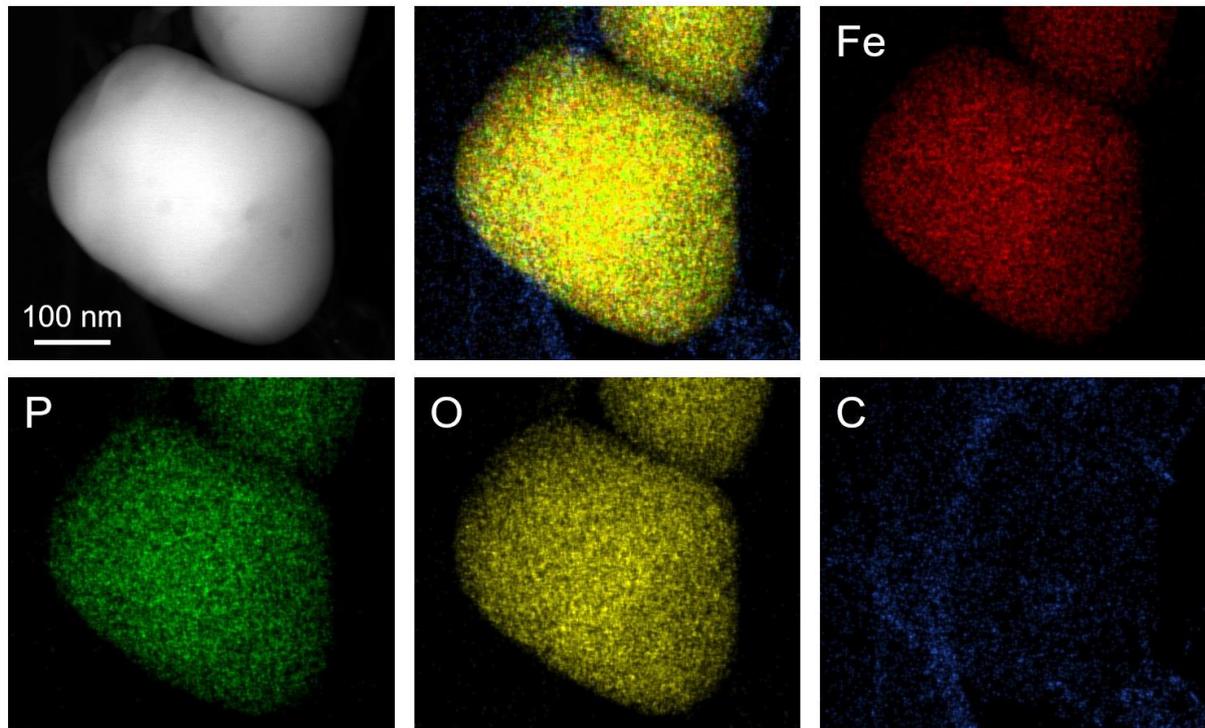


그림 14. LFP/MWCNT 복합체의 STEM-EDS 분석.

그림 12 에 나타난 LFP/MWCNT 를 STEM-EDS 분석을 통해 원소분석을 진행하였다. 측정결과 LFP 를 구성하는 Fe, P, O 가 입자에 고르게 분포하는 것을 확인하였다. 입자 주변에서 MWCNT 에 해당하는 C 원소의 신호가 확인되었다. 추가적으로, TEM 그리드에 탄소코팅이 되어있어 그에 대한 신호가 함께 검출되었다.

4.1.4 X-ray diffraction (XRD)

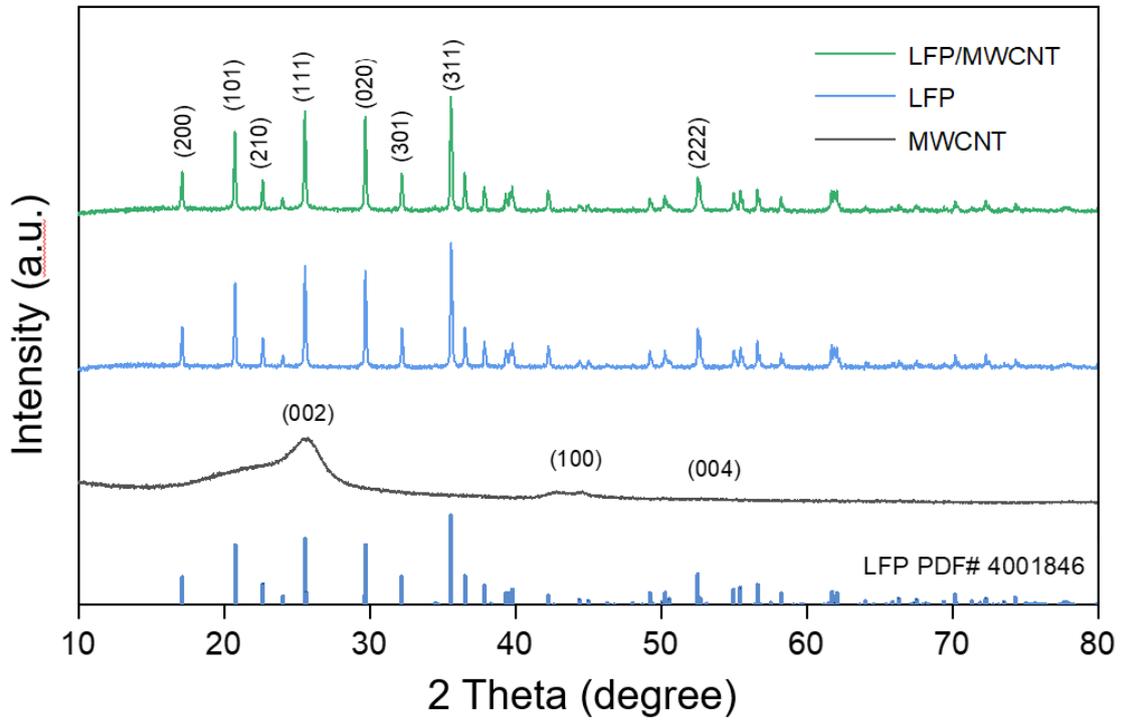


그림 15. LFP/MWCNT 복합체의 XRD 패턴

LFP/MWCNT 의 XRD 분석 결과 LFP 에 대한 peak 은 확인이 되었으나 MWCNT 에 대한 것은 나타나지 않았다. 이는 두 물질 간의 상대적인 결정성 차이로 인한 결과이다.

4.1.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

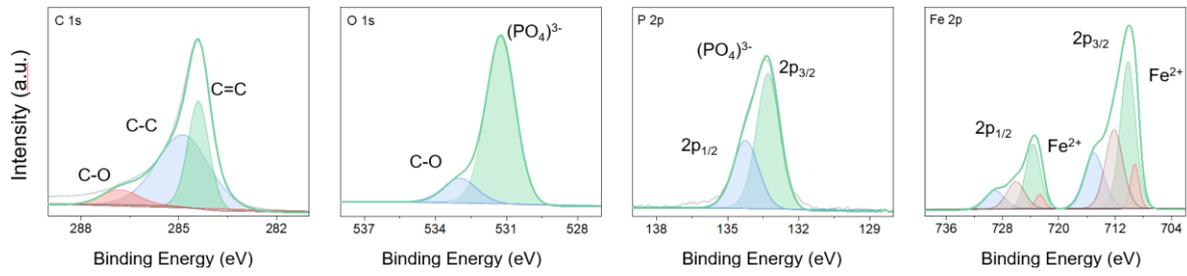


그림 16. LFP/MWCNT 복합체의 XPS 패턴

XPS 분석을 통해 LFP/MWCNT 의 표면에 대한 정보를 확인하였다. C 1s 에 대한 peak 에서 MWCNT 에 해당되는 C-C 결합과 C=C 결합에 대한 신호가 확인되었고, O 1s, P 2p 에 해당되는 구간에서 LFP 의 P 와 O 결합을 나타내는 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 상태의 P-O 결합 에너지가 나타났다. [41]

4.1.6 Raman spectroscopy

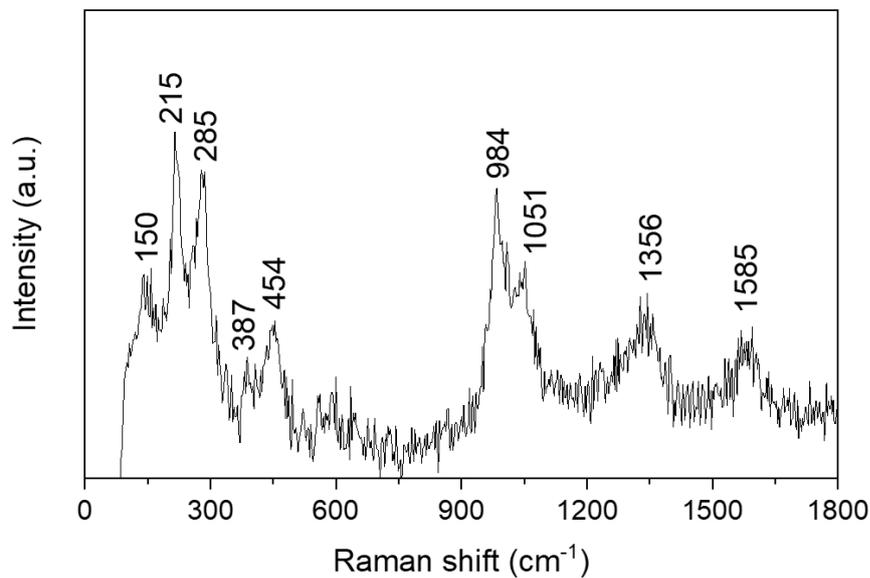


그림 17. LFP/MWCNT 복합체의 Raman 분석.

LFP/MWCNT 에 대한 정보는 라만 분석에서 정확히 확인되었다. 984 와 1051 cm^{-1} 에서 나타나는 peak 은 PO_4 의 ν_3 와 ν_2 에 해당하는 intermolecular stretching mode 이다. 추가적으로 1356 과 1585 cm^{-1} 에서는 MWCNT 를 이루고 있는 탄소의 D 와 G band 에 대한 signal 이다. 따라서 앞서 분석한 XRD, XPS 결과 등으로 비춰 볼 때 LFP/MWCNT 복합체가 LFP 와 MWCNT 로 구성되어 있다는 것을 입증할 수 있다.[42], [43]

4.1.7 Thermogravimetry analysis (TGA)

	A	B	C	Average
Carbon contents (wt%)	7.92	8.37	8.22	8.17

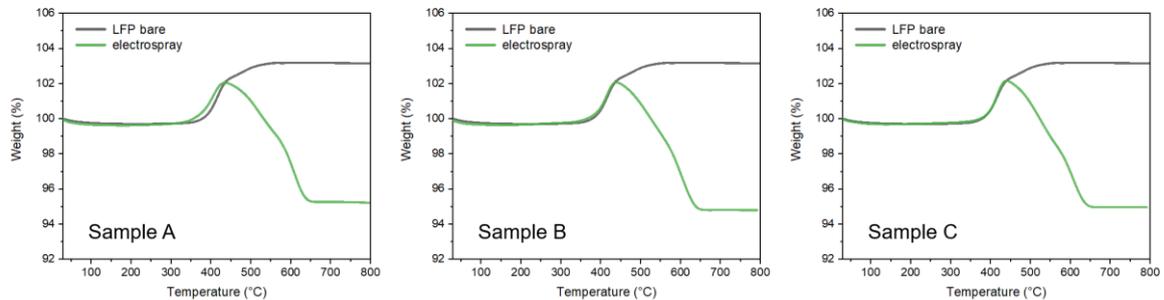
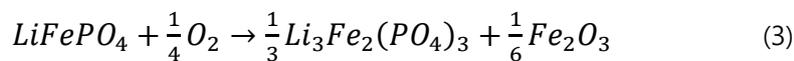


그림 18. LFP/MWCNT 복합체의 TGA 분석. (3 회 반복실험)

LFP/MWCNT의 탄소 함량을 계산하기 위해 TGA 분석을 실시하였다. LFP는 산소분위기에서 승온 시 300 – 600°C 구간에서 분해되어 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 Fe_2O_3 를 형성한다.



이론적으로 산화반응이 일어났을 때 5.07%의 질량 증가가 발생한다. MWCNT와 CNF의 경우 비슷한 온도 구간인 400 – 600°C에서 탄소가 산화되며 CO_2 가 형성되어 질량이 감소한다. 따라서 열처리 이후 LFP와 LFP/MWCNT 간의 질량 변화를 비교하여 LFP/MWCNT에 포함된 탄소의 양을 유추할 수 있다. 3번 반복 실험해서 평균 내었을 때 8.17wt%의 값을 얻었다. 이는 정전분사 용액에 포함된 MWCNT, CNF의 양과 LFP 표면에 코팅된 탄소의 양을 고려할 때 대체로 일치하는 값이다.[44], [45]

4.2 전극 물성 평가

4.2.1 슬러리의 유변물성 측정

우선 electro spray 전극 슬러리와 conventional 전극 슬러리의 점성을 분석하였다. 슬러리 내부에 MWCNT 가 잘 분산되어 있을수록 용매와 접촉하는 비표면적이 넓어지기 때문에 점성이 증가하는 특성을 보인다.

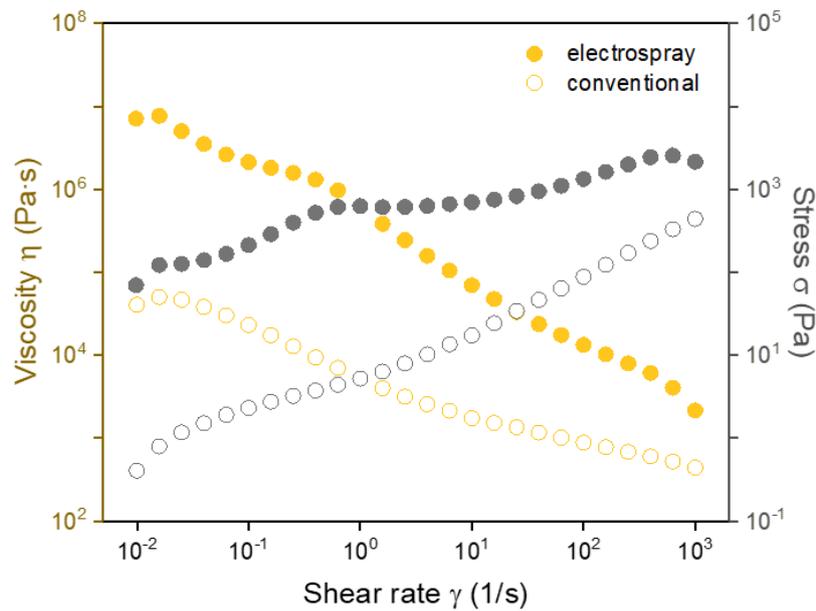


그림 19. Electro spray 전극과 conventional 전극의 점도 측정.

분석은 shear rate 를 변화시키면서 그에 따른 슬러리의 점성을 측정하였다. 동일한 합제 밀도로 전극 슬러리를 제조했을 때 electro spray 전극에서 약 10^2 Pa·s 가량 높은 점성이 나타났다. 따라서 LFP/MWCNT 복합체로 슬러리를 제조하였을 때 MWCNT 의 분산성이 유지된다는 것을 확인하였다.

4.2.2 전극 180° peel test

Electrospray 전극과 conventional 전극의 접착력을 측정하기 위하여 180° peel test 를 진행하였다.

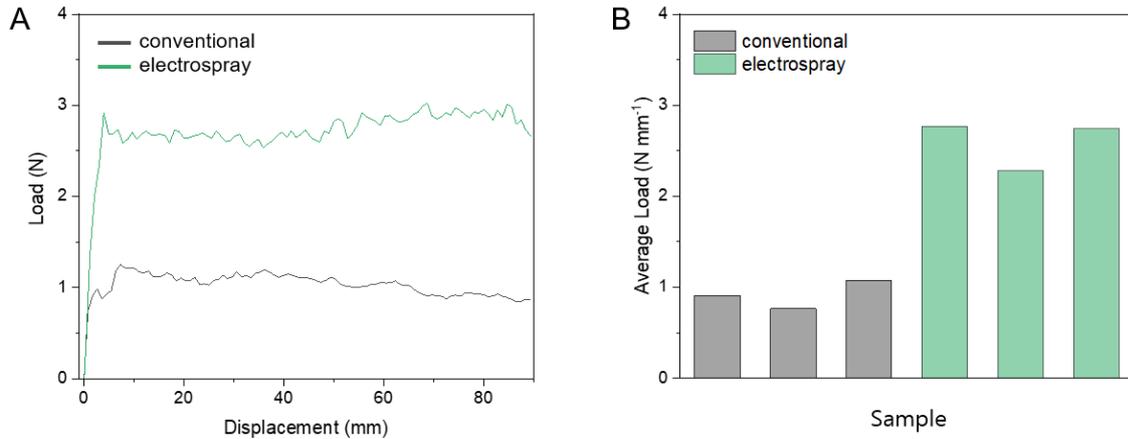


그림 20. (A) conventional 전극과 electrospray 전극의 180° peel test, (B) 3 회 반복 실험한 결과를 각각 평균한 값.

동일한 합제밀도 및 코팅조건으로 제조한 electrospray 전극과 conventional 전극의 peel test 결과 electrospray 전극에서 약 2 배 이상의 접착력을 보였다. 이는 바인더의 균일한 분포로 인한 결과이다. LFP/MWCNT 복합체에서 선형의 MWCNT 가 분산되어 네트워크된 구조를 형성하면서 바인더의 마이그레이션을 억제하였기 때문에 더 높은 전극 접착력이 나타났다. 다른 전극으로 반복하여 3 회 실험을 진행하였을 때 일관성 있는 값이 나타났다.

4.2.3 코팅 된 전극 비교

코팅 두께를 높여가며 electrospray 전극과 conventional 전극을 각각 제조하였다.

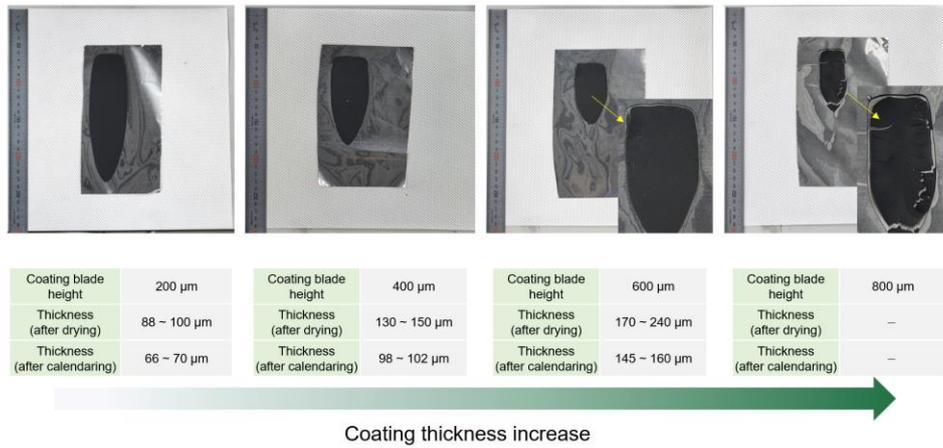


그림 21. Conventional 전극 제조 후 사진.

Conventional 전극에서는 코팅 블레이드 높이를 600 μm 로 코팅하였을 때부터 건조 시 크랙이 나타난 것을 볼 수 있다. 800 μm 가 되면 전극이 집전체와 완전히 박리되어 전극을 제조할 수 없었다.

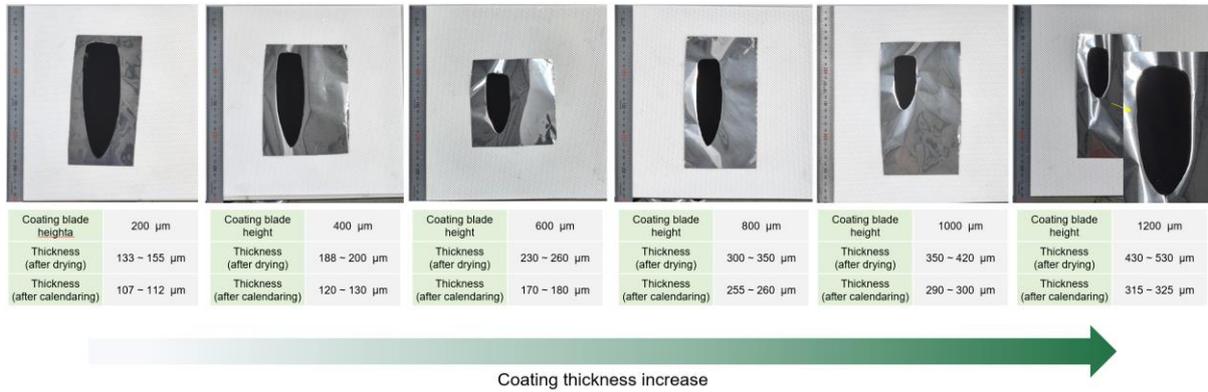


그림 22. Electro spray 전극 제조 후 사진.

Electro spray 전극에서는 coating blade 높이를 1200 μm 로 설정하여 코팅하였을 때까지 전극에 균열이 관찰되지 않았다. 이는 앞선 슬러리 점도와 peeling test 에서 확인되었듯이 분산되어있는 MWCNT 가 건조시 발생하는 바인더 마이그레이션을 효과적으로 억제하였기 때문이다.

4.2.4 전극 표면 및 단면 분석

SEM 을 이용하여 전극의 표면과 단면을 분석하였다.

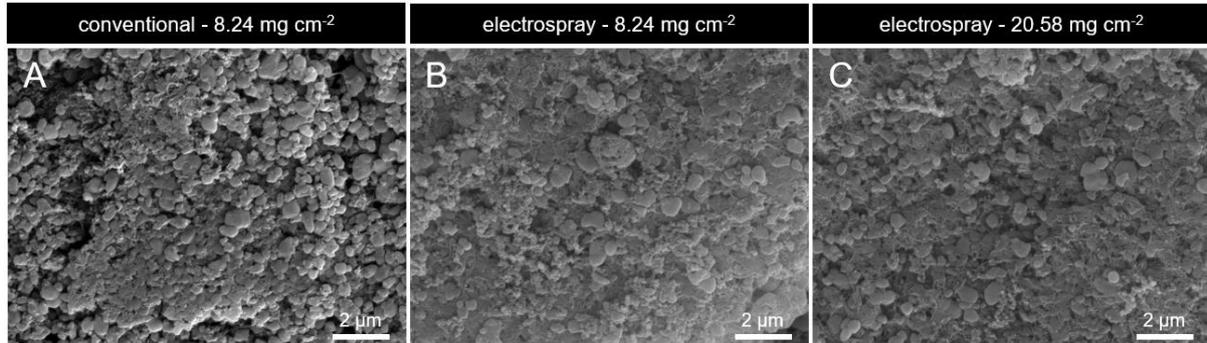


그림 23. Conventional 전극과 electro spray 전극의 표면 분석.

동일한 활물질 로딩을 가지는 conventional 전극과 electro spray 전극의 표면을 분석하였을 때, 두드러지는 차이가 관찰되지는 않았다. (그림 22 (A), (B)) 활물질 로딩을 증가시킨 전극에서도 큰 차이가 나타나지 않았다.

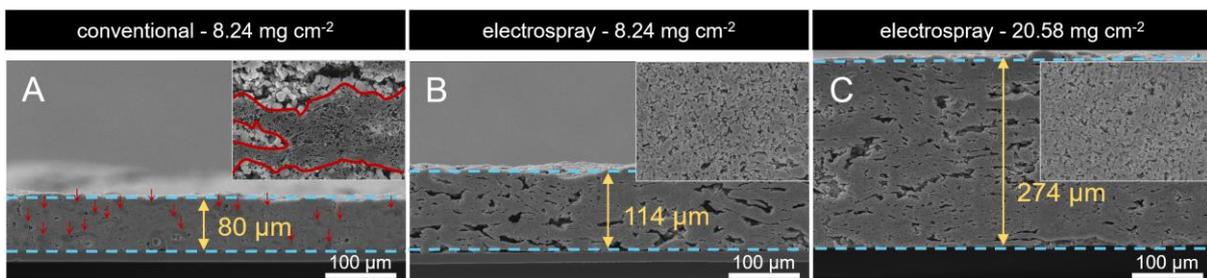


그림 24. Conventional 전극과 electro spray 전극의 단면 분석.

Conventional 전극과 electro spray 전극의 차이는 전극 단면에서 두드러지게 나타났다. (A)에서 conventional 전극 내부에 전반적으로 MWCNT 가 응집되어있는 부분이 관찰되었다. 반면 (B)의 electro spray 전극에서는 응집된 부분 없이 균일한 형상이 관찰되었다. 이는 electro spray 전극의

로딩이 높았을 때도 일치하는 결과를 얻었다. 추가적으로 electro spray 전극은 같은 로딩값에도 더 높은 두께가 나타났는데 이는 MWCNT 가 전극 내부에 분산되며 탭밀도가 낮아졌기 때문이다.

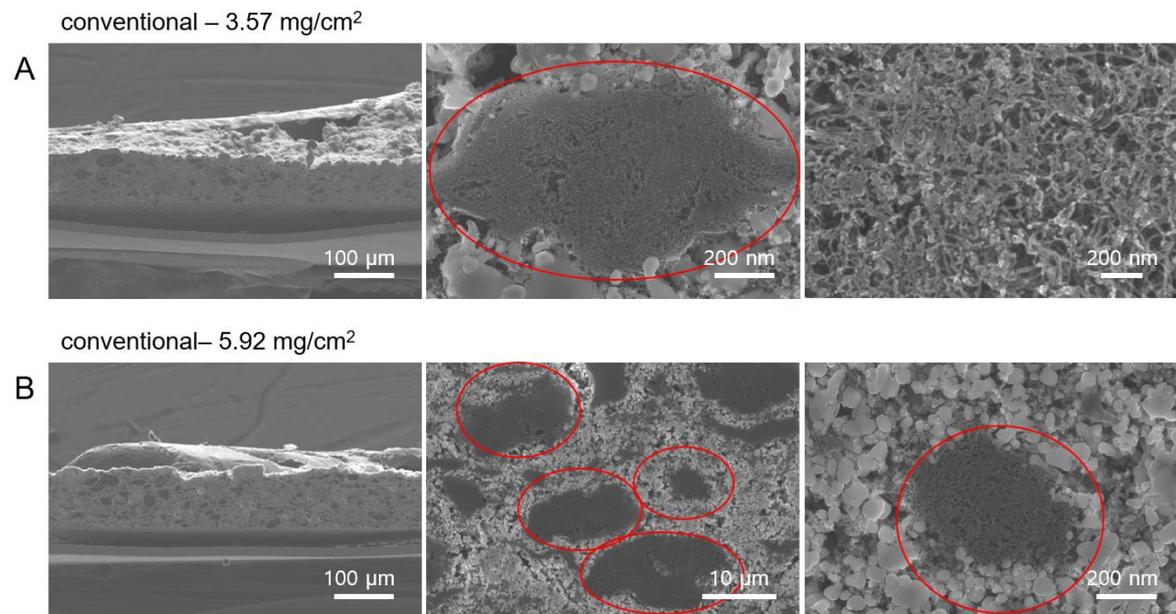


그림 25. Conventional 전극의 로딩별 단면 분석.

Conventional 전극에서는 로딩이 낮은 경우에도 MWCNT 가 묻혀있는 부분이 나타났다. 빨간색 동그라미로 나타낸 부분이 응집된 MWCNT 이다. 이를 확대한 사진을 (A)의 맨 오른쪽에 나타내었다.

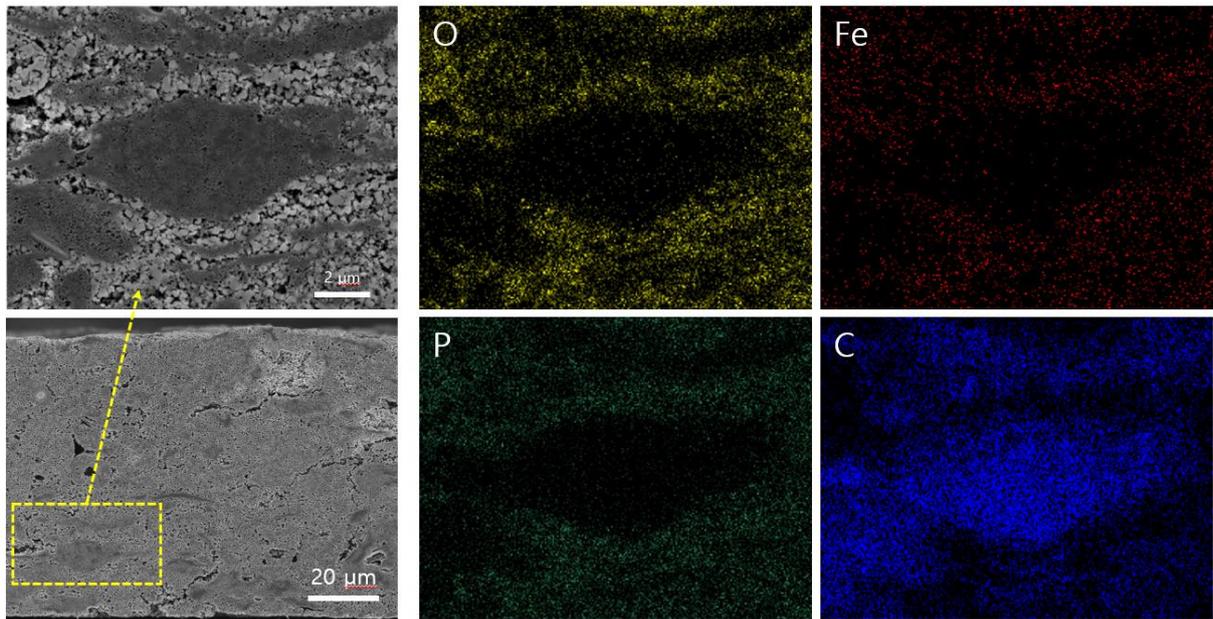


그림 26. Conventional 전극 단면 EDS 분석.

Conventional 전극에서 MWCNT 가 응집된 부분을 EDS 분석하였다. 짙게 나타낸 부분에서 C 에 대한 신호가 강하게 관찰되었고 LFP 에 대한 signal 은 나타나지 않았다. 따라서 이는 MWCNT 가 응집된 부분인 것을 입증하였다.

4.3 전기화학특성 평가

4.3.1 Cyclic voltammetry (CV)

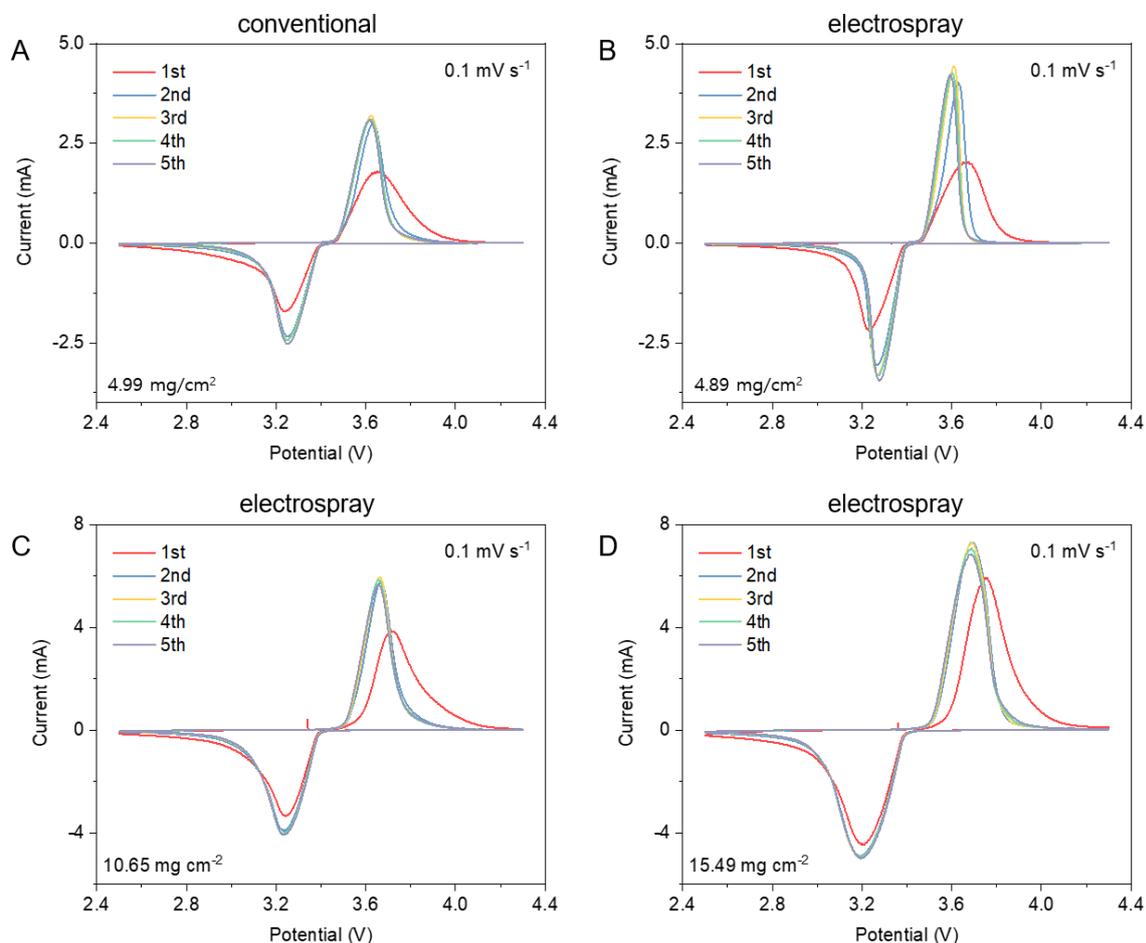


그림 27. Conventional 전극과 electro spray 전극의 CV 측정.

Electrospray 전극과 conventional 전극의 CV 측정 결과, 비슷한 로딩을 갖는 (A)와 (B)를 비교하였을 때 electro spray 전극에서 산화/환원 반응의 과전압이 낮게 측정되었다. 또한 산화와 환원이 발생하는 전압에서 굉장히 높은 전류 값이 나타났다. 이는 그림 23 - 25 에서 나타낸 것과 같이 MWCNT의 균일한 분산에 의한 차이이다. Electro spray 전극은 MWCNT가 고르게 분포되어 도전재 도메인을 형성하기 때문에 내부저항을 줄여 전기화학반응의 구동력을 향상시켰다. (B),

(C)에서는 로딩을 증가시켜 CV 분석을 하였다. 불가피하게도 전극의 두께가 증가함에 따라 과전압이 증가하는 경향을 보였다.

4.3.2 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

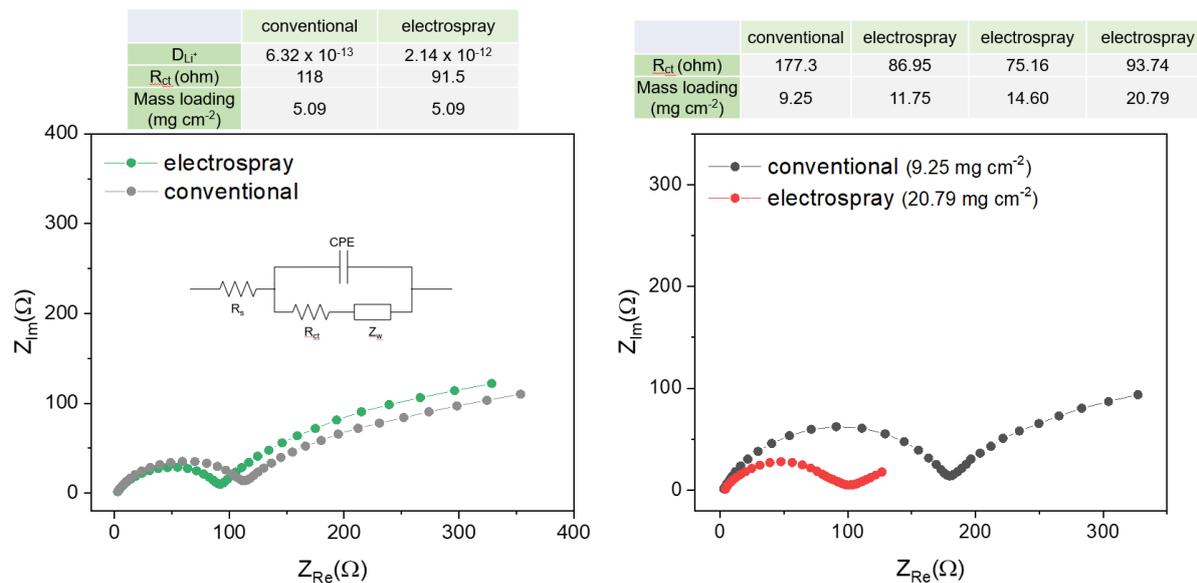


그림 28. Conventional 전극과 electro-spray 전극의 EIS 분석 및 리튬이온 확산계수 계산

비슷한 로딩에서 Electro-spray 전극과 conventional 전극 표면의 전하전달저항을 측정했을 때 electro-spray 전극에서 91.5 Ω 으로 conventional 전극의 118 Ω 과 비교했을 때 낮은 값이 관찰되었다. 로딩을 증가시켜서 비교를 하였을 때 로딩 20.79 $mg\ cm^{-2}$ 의 electro-spray 전극에서는 비슷한 저항값이 측정되었지만 9.25 $mg\ cm^{-2}$ 의 conventional 전극의 경우 저항이 177 Ω로 크게 증가하였다.

와버그 임피던스값을 토대로 전극 내부로의 리튬 확산계수를 계산해 보았을 때 conventional 전극에서 $6.32 \times 10^{-13}\ S\ cm^{-1}$, electro-spray 전극에서 $2.14 \times 10^{-12}\ S\ cm^{-1}$ 값을 얻었다. 따라서 electro-spray 전극의 표면저항 및 내부의 이온 확산성이 개선된 것을 확인하였다.

계산은 아래의 식을 이용하였다.

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^4 \sigma^2} \quad (4)$$

위 식에서 R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타내며, A 는 전극 면적, n 은 전기화학반응에 참여하는 이온의 원자가, F 는 패러데이 상수, C 는 전극 내부의 리튬이온 농도를 의미한다. 마지막으로 σ 는 Z_{re} 와 $\omega^{-1/2}$ 의 기울기이다.

4.3.3 Galvanostatic intermittent titration technique (GITT)

추가적인 리튬이온 확산성을 GITT 를 이용해서 계산을 하였다. GITT 계산의 가정은 리튬 삽입/탈리 시 2-phase reaction 이 발생하는 LFP 물질에는 적합하지 않으나, conventional 전극과 electro spray 전극 간 단순 비교 목적으로 테스트하였다.

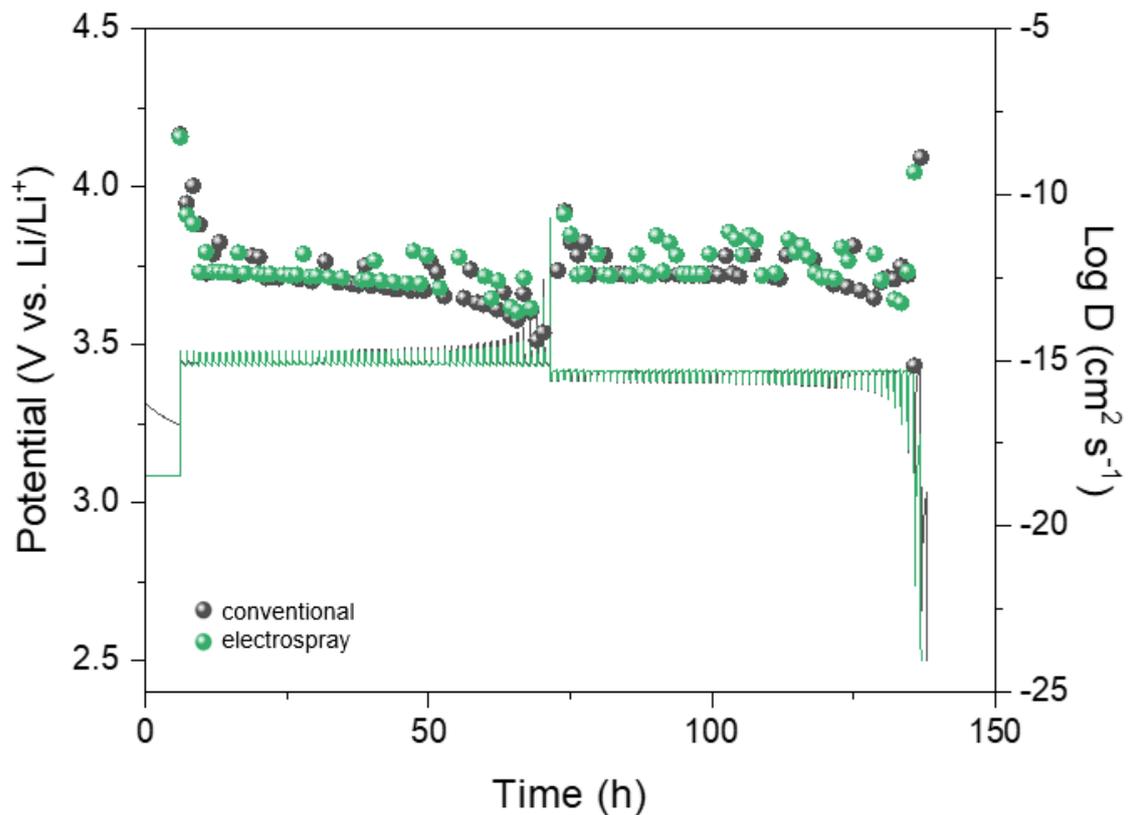


그림 29. Conventional 전극과 electro spray 전극의 GITT 분석.

GITT 측정 결과 전체적인 반응에서 electro spray 전극의 확산계수가 높게 측정되었다. 이때 계산은 아래의 식을 활용했다.

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (5)$$

추가적으로 전류를 pulse 로 가한 뒤 relaxation 되는 구간을 관찰하여 전극의 내부저항을 계산하였다. 이를 표에 나타내었다.

표 3. Conventional 전극과 electro spray 전극의 과전압 계산.

Overpotential (V)	Conventional	Electrospray
charge	0.049	0.044
discharge	0.038	0.036

표 4. Conventional 전극과 electro spray 전극의 내부저항 계산

Internal resistance (Ω)	Conventional	Electrospray
charge	0.368	0.330
discharge	0.285	0.270

계산 결과 electro spray 전극에서 conventional 전극 대비 낮은 저항값이 나타났다.

그림 26 - 28 에 나타난 결과를 토대로, LFP/MWCNT 복합체를 전극에 적용하였을 때 균일한 MWCNT 분산으로 인해 전기화학반응의 구동력이 향상된 것이 확인되었다. 이는 높은 전도성을 갖는 MWCNT 가 도전재 도메인을 균일하게 형성하여 전극 내 분극을 완화시켰기 때문으로 여겨진다.

4.4 사이클 특성 평가

4.4.1 나노입경의 LFP/MWCNT 복합체 전극

나노입경의 LFP 를 사용하여 만든 LFP/MWCNT 복합체를 이용하여 만든 electro spray 전극과 conventional 전극의 사이클 특성을 비교하였다.

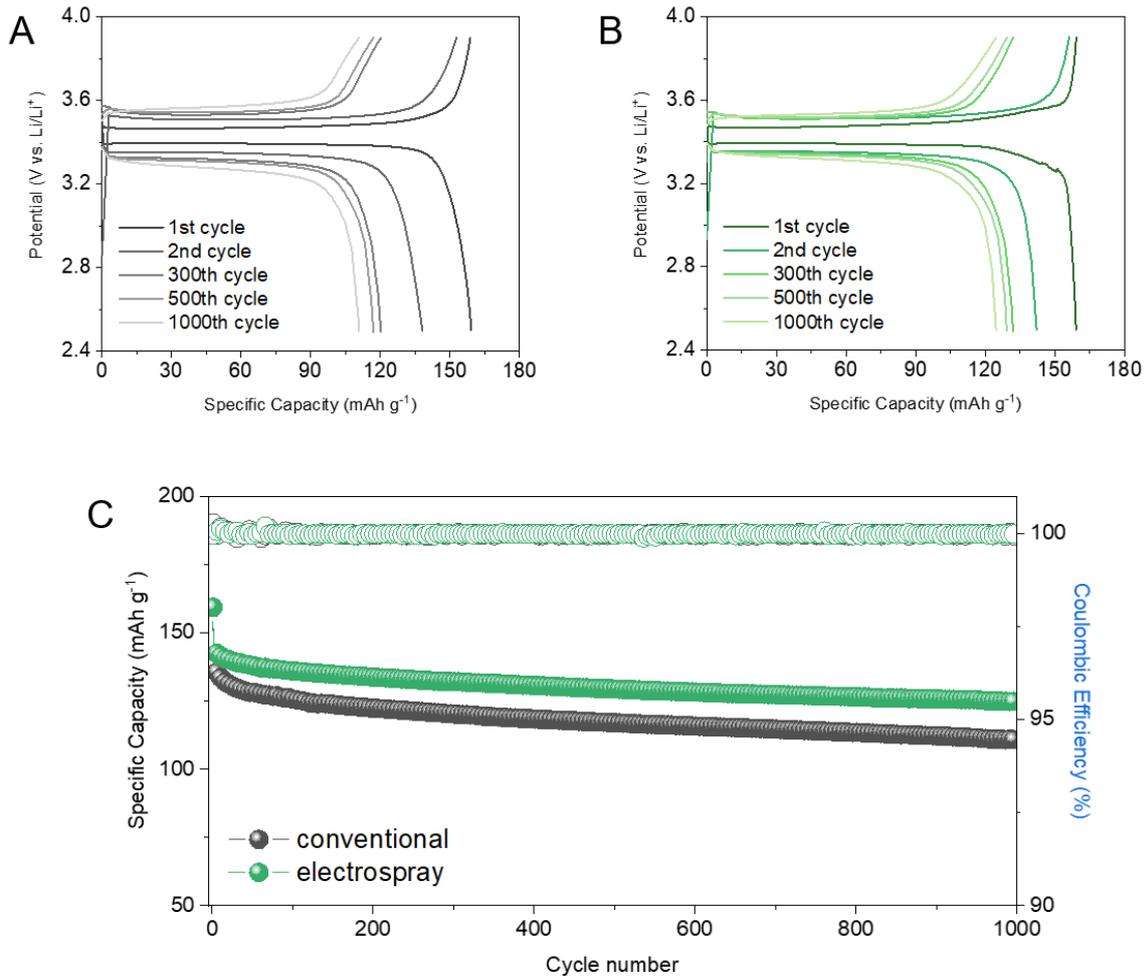


그림 30. (A) conventional 전극의 전압-용량 곡선 (5.35 mg cm^{-2}), (B) electro spray 전극의 전압-용량 곡선 (5.04 mg cm^{-2}), (C) (A, B) 두 전극의 사이클 그래프.

2.5 – 3.9 V 구간에서 constant current 모드로 사이클 테스트를 진행하였을 때 electro spray 전극에서 더 높은 용량과 용량유지율이 관찰되었다. 0.1C 의 전류밀도에서 electro spray 와

conventional 전극은 각각 159.1, 159.3 mAh g⁻¹ 의 용량으로 비슷한 성능이 나타났지만 전류밀도가 1C 로 증가하였을 때 electro spray 전극은 142.3 mAh g⁻¹ 의 용량을 보였다. conventional 전극은 138.2 mAh g⁻¹ 로 감소하였다. 1C 의 전류밀도로 1000 사이클동안 구동시켰을 때 electro spray 전극은 87.69%의 용량유지율을 가졌다. Conventional 전극은 80.24%으로 낮은 값이 나타냈다.

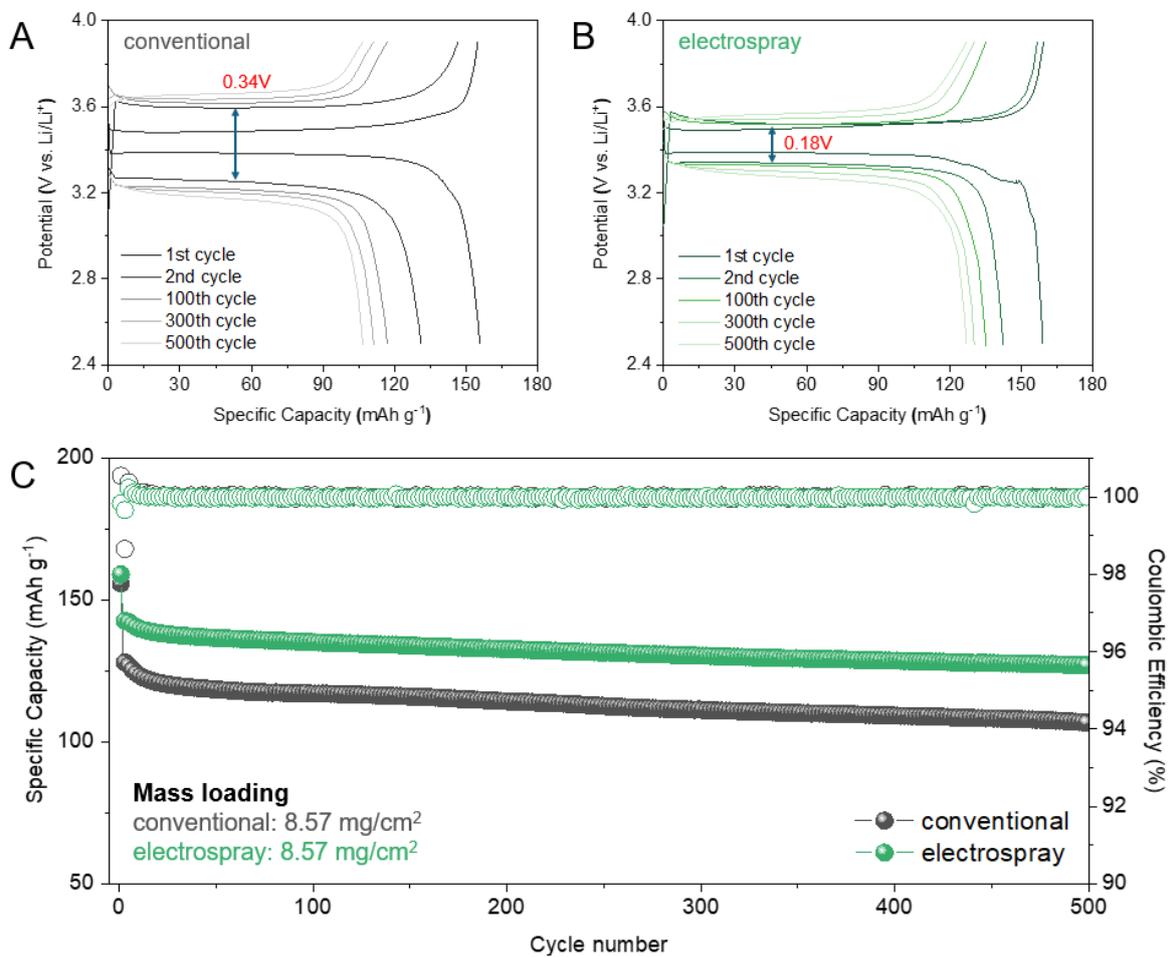


그림 31. (A) conventional 전극의 전압-용량 곡선 (8.57 mg cm⁻²), (B) electro spray 전극의 전압-용량 곡선 (8.57 mg cm⁻²), (C) (A, B) 두 전극의 사이클 그래프.

이러한 용량 차이는 로딩양이 증가했을 때 두드러지게 나타났다. 이를 그림 30 에 나타내었다. Conventional 전극과 electro spray 전극의 로딩을 동일하게 8.57 mg cm^{-2} 로 하여 앞선 사이클 테스트와 같은 조건으로 테스트하였을 때, 0.1C에서는 비슷한 성능을 보였다. 하지만 1C로 전극을 구동시켰을 때 급격한 용량 저하가 나타났다. 그림 30 의 (A)와 (B)에서 충전전압과 방전전압의 차이를 계산해보았을 때 conventional 전극에서는 0.34 V 의 전압차이가 나타났지만 electro spray 전극에서는 0.18V 의 낮은 과전압이 나타났다.

1C 로 500 사이클 구동했을 때 electro spray 전극에서는 89%의 용량유지율을 보였다. Conventional 전극은 81%의 용량유지율로 상대적으로 낮은 값이 관찰되었다. 로딩이 증가함에 따라 불균일한 합제 분포를 가지는 conventional 전극에서는 분극이 심화되었지만 electro spray 전극에서는 동일한 성능을 유지하였다.

도전자 분산에 의한 성능 차이는 율속특성을 테스트했을 때 확연히 드러났다.

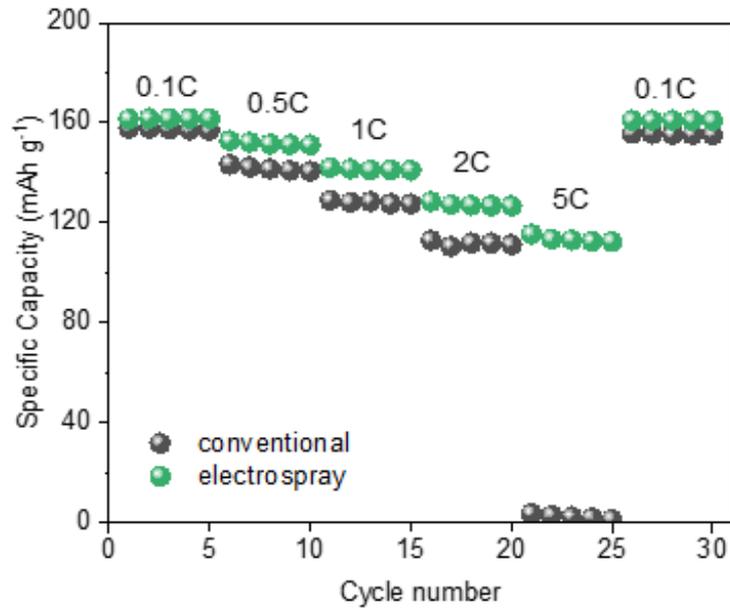


그림 32. Conventional 전극과 electro spray 전극의 율속특성 비교.

비슷한 로딩을 가지는 conventional 전극과 electro spray 전극을 전류밀도를 변화시키며 테스트하였다. Electro spray 전극에서 conventional 전극 대비 높은 용량을 나타내었다. 특히 5C의 고율속에서 electro spray 전극은 1C에서의 용량 기준 80%의 용량이 나타났지만 conventional 전극에서는 내부 저항으로 인해 용량이 거의 나타나지 않았다. 이때 테스트한 전극들의 활물질 로딩은 conventional 전극이 5.35 mg cm⁻², electro spray 전극이 5.08 mg cm⁻²이다.

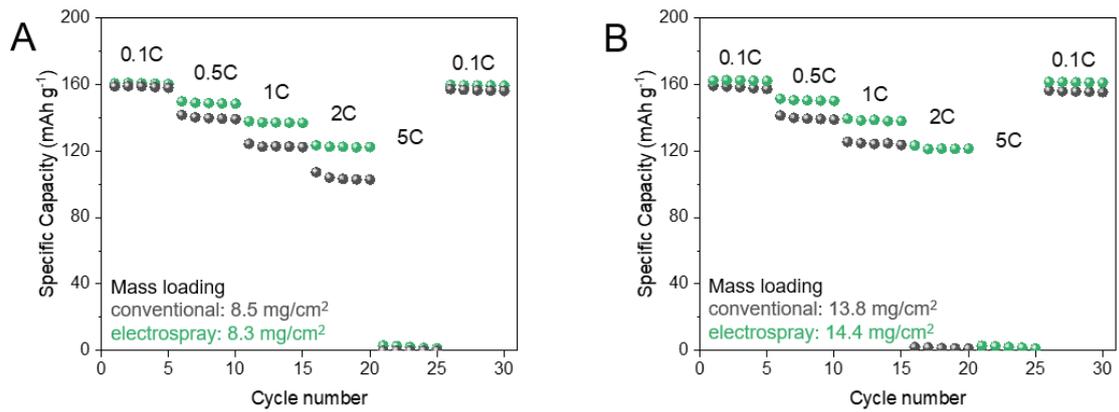


그림 33. Conventional 전극과 electrospay 전극의 율속특성 비교. 각각의 전극 로딩은 그래프에 기입되어 있음.

전극 로딩을 높여가며 테스트하였을 때도 electrospay 에서 더 우수한 율속특성이 나타났다. 다만 전극 두께가 늘어나면서 5C 에서는 electrospay 전극에서도 충방전반응이 원활히 일어나지 못하였다.

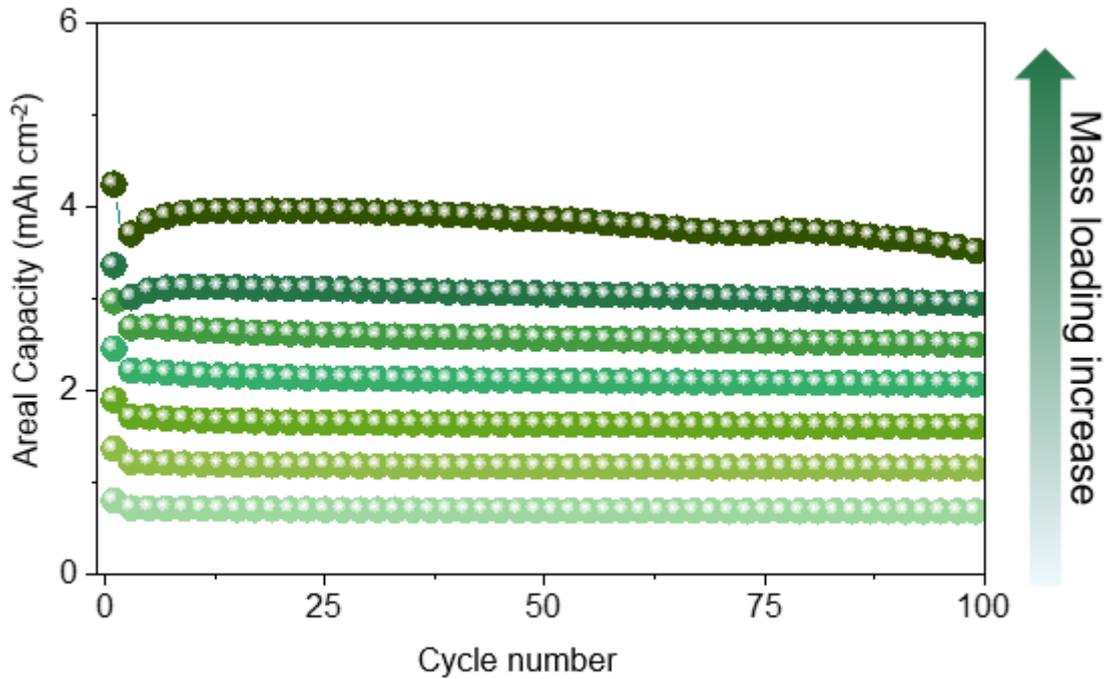


그림 34. 활물질 로딩 증가에 따른 사이클 특성.

Electrospray 전극의 로딩을 높였을 때 나타나는 사이클 특성을 관찰하였다. 활물질 로딩은 5에서 26 mg cm⁻² 까지 높여가며 1C 의 전류밀도로 2.5 - 3.9 V 구간에서 테스트를 진행하였다. Electrospray 전극은 100 사이클까지 안정적인 사이클을 나타내었고, 0.1C 에서 4.24 mAh cm⁻². 1C 에서 최대 용량 3.96 mAh cm⁻² 을 보였다. 이는 conventional 전극에서 구현될 수 없었던 수치이다.

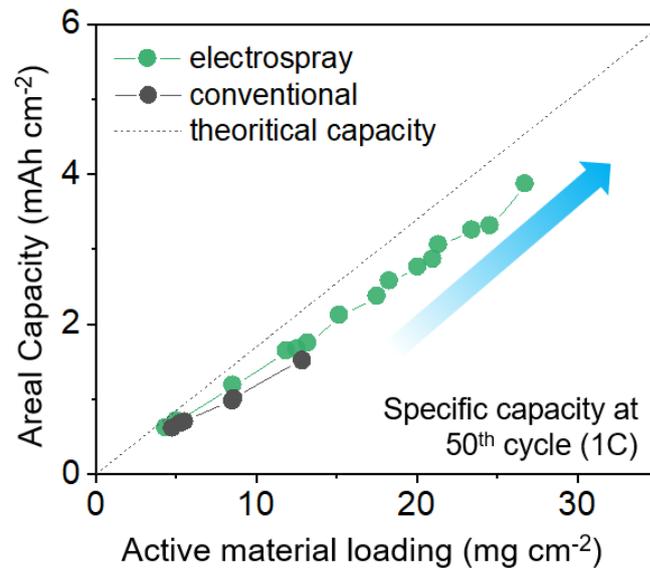


그림 35. Conventional 전극과 electro spray 전극의 50th 사이클에서의 용량.

Conventional 전극과 electro spray 전극을 1C로 구동하였을 때 나타나는 50 번째 사이클의 용량을 활물질 로딩별로 도식화하였다. Conventional 전극은 응집된 MWCNT로 인한 균열로 인해 14 mg cm⁻² 이상의 활물질 로딩을 갖는 전극을 제조할 수 없었다. 반면 electro spray 전극은 26 mg cm⁻² 이상의 로딩을 갖는 전극을 제조했을 때도 전극에 균열 발생이 없었다. 위 그래프에 나타난 사이클에서 electro spray 전극의 경우가 conventional 전극 대비 이론 용량에 가까운 수치를 보였고 로딩이 증가함에도 선형적으로 증가하는 추세를 보였다.

하지만 그 이상의 전극 로딩에서는 LFP 나노파우더가 가지는 낮은 탭밀도로 인하여 정상적인 전극 제조가 불가능하였다.

4.4.2 바이모달 (bimodal) LFP/MWCNT 복합체 전극

앞서 언급하였듯 LFP 나노파우더의 낮은 탭밀도로 인해 전극의 로딩을 증가시키는 데 어려움이 있었다. 따라서 마이크로 입경을 가지는 LFP 를 나노 LFP 파우더와 함께 사용하여 전극 밀도를 높이고자 하였다.

우선 마이크로 LFP 파우더만을 사용하여 제조한 LFP/MWCNT 복합체를 제조하였고 이를 습식공정으로 전극을 만들어 사이클 테스트하였다. 그 비교군으로 같은 조성을 갖는 conventional 전극을 제조하여 비교했다

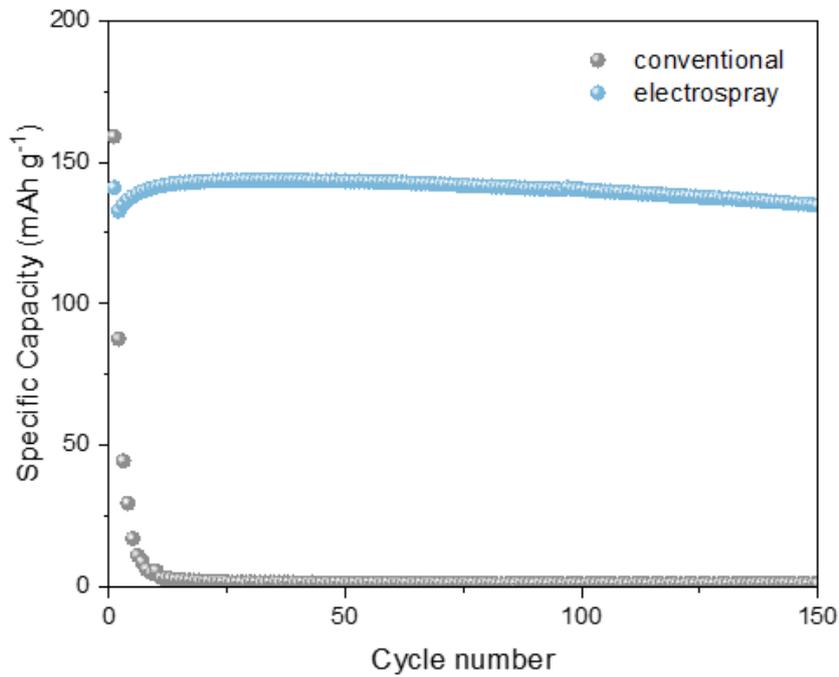


그림 36. 마이크로 LFP 를 사용한 conventional 전극과 electro spray 전극의 사이클 특성. (각각 25.40, 32.27 mg cm⁻²의 로딩을 갖는다.)

사이클 테스트 결과 마이크로 입경을 갖는 LFP 를 사용했을 때 활물질 로딩이 높은 전극을 제조할 수 있었지만 conventional 전극의 경우 전극 내부 저항으로 인해 전기화학반응이 정상적으로 일어나지 않았다. Electro spray 전극에서는 conventional 전극보다 더 높은 로딩을 가졌음에도 불구하고 150 사이클 이상 안정적인 사이클을 보였다. 따라서 마이크로 사이즈 LFP 를 electro spray 하였을 때 도 MWCNT 분산이 문제없이 잘 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

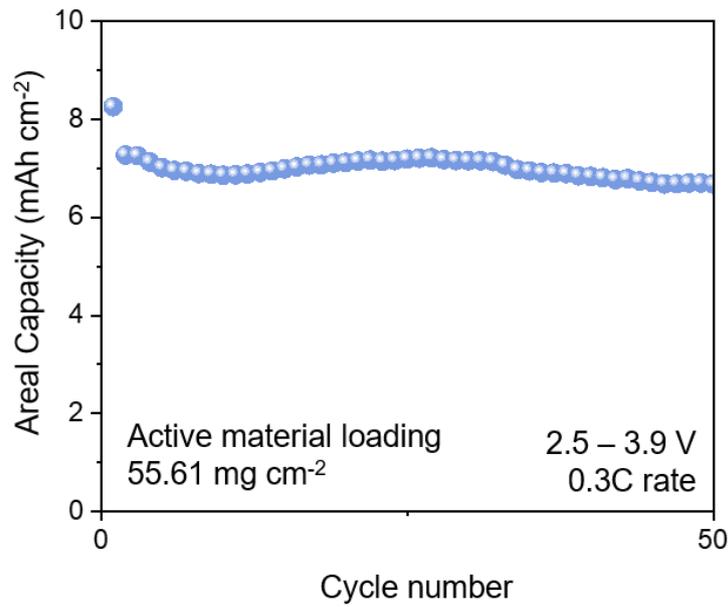


그림 37. 바이모달 electro spray 전극의 사이클 특성.

나노입경의 LFP 와 마이크로 입경의 LFP 를 MWCNT 와 정전분사하여 바이모달 LFP/MWCNT 복합체를 만들었다. 이때 나노 LFP 와 마이크로 LFP 의 비율은 1:4 이다. 이를 습식공정을 이용하여 바이모달 electro spray 전극을 만들고 사이클 특성을 테스트하였다. 얻어진 전극의 로딩은 55.61 mg cm⁻² 이다. 전류밀도는 0.3C 로 설정하여 테스트하였다. 이때 7.27 mAh cm⁻² 이상의 용량을 나타내었고 50 사이클 동안 안정적인 사이클을 유지하였다.

후막전극을 제조하였을 때 전극 전체에서 반응에 참여하는지 확인하고자 ex-situ Raman 분석을 진행하였다.

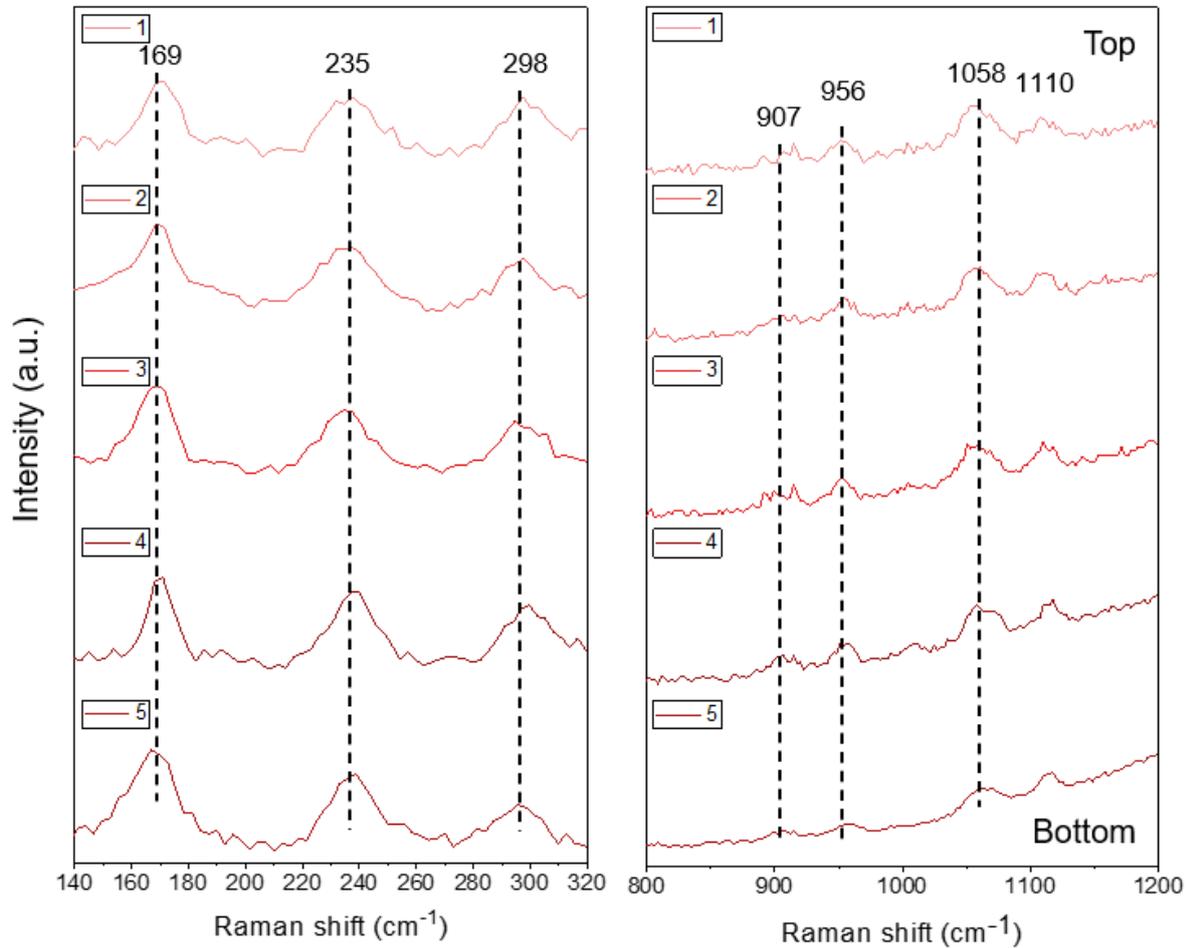


그림 38. 후막전극 깊이 별 라만 분석. 바이모달 electrospay 전극의 충전 후의 라만 스펙트럼.

3.9V 까지 충전시킨 후 셀을 분해하여 전극의 깊이 별 라만 분석을 진행하였다. 주된 peak 은 169, 235, 298 cm^{-1} 에서 나타난다. 이는 FePO_4 의 external vibrational mode 이다. 800 이상의 파장대에서는 907, 956, 1058, 1110 cm^{-1} 에서 주요한 peak 이 관찰된다. 이들은 FePO_4 의 stretching mode 이다.

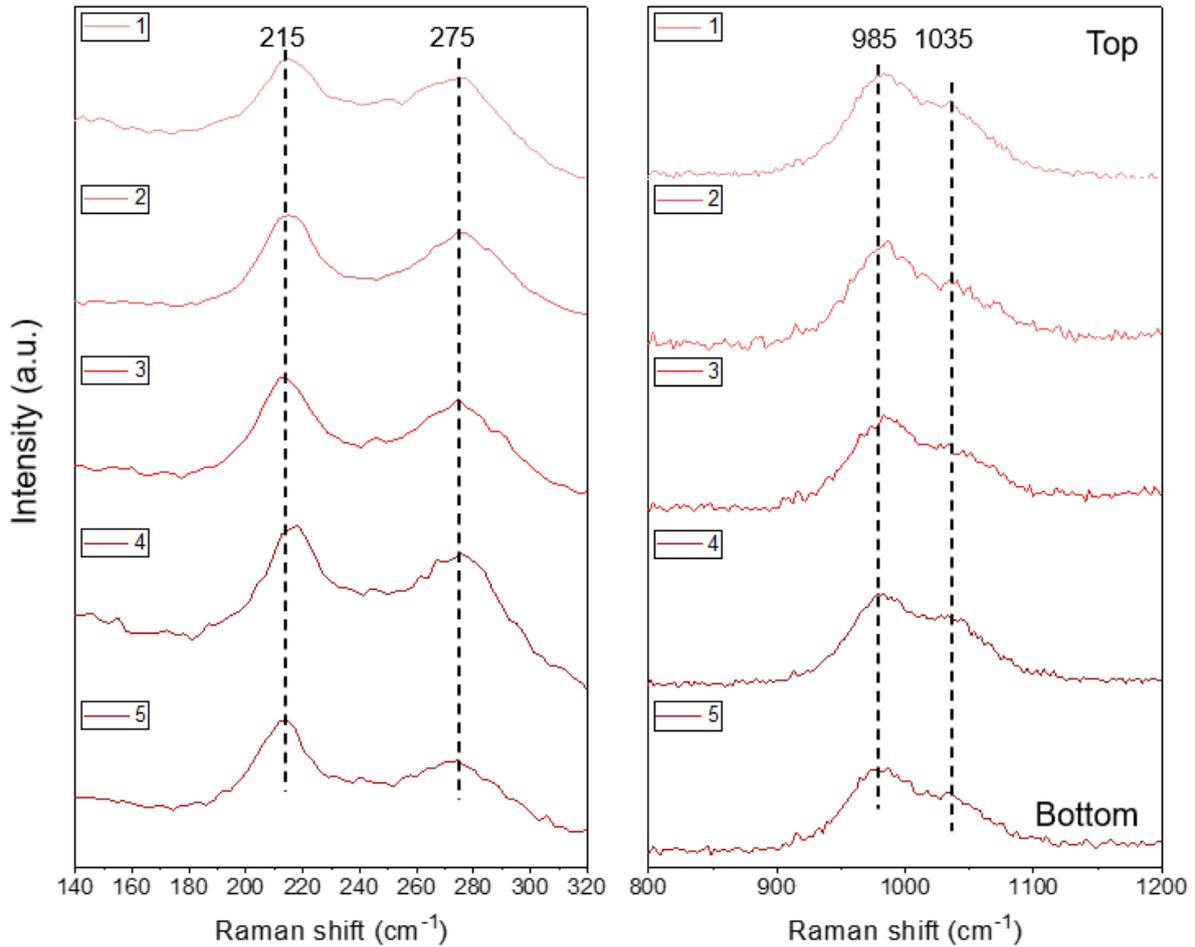


그림 39. 후막전극 깊이 별 라만분석. 바이모달 electro-spray 전극의 방전 후 라만 스펙트럼

셀을 2.5V 까지 방전시킨 후 분해하여 전극의 깊이 별 라만분석을 진행하였다. 215, 275 cm^{-1} 의 파장에서 LiFePO_4 의 external mode 가 관찰되었다. 또한 LiFePO_4 에서 PO_4^{3-} 의 symmetric stretching mode 와 asymmetric stretching mode 가 985, 1035 cm^{-1} 에서 관찰되었다. [46]

그림 37, 38 에서 나타낸 전극 깊이 별 라만 분석을 통해 바이모달 electro-spray 후막전극에서 충전/방전 시 전극 전반적으로 반응에 참여한다는 것을 확인하였다.

5. 결론

본 연구에서는 정전분사법을 사용하여 활물질과 MWCNT 를 사전에 분산시켜 LFP/MWCNT 복합체를 제조하였다. 이 복합체를 사용하여 슬러리 코팅 공정으로 전극을 제조하였을 때 MWCNT 분산성이 높은 전극을 얻을 수 있었다. 잘 분산된 MWCNT 는 전극 건조 시 capillary stress 를 완화하고 바인더 마이그레이션을 방지하여 후막전극을 제조하는 데 중요한 역할을 하였다. 또한 전극 내부에 도전재 도메인을 효과적으로 형성하여 0.3C 에서 7.27 mAh cm⁻² 의 용량을 구현하는 후막전극을 얻을 수 있었다. 따라서 CNT 와 같은 전도성 물질을 활물질에 사전 분산시키는 방법이 균일한 합제 분포를 얻는데 도움을 주며, 후막전극 제조에 효과적으로 활용 가능하다는 것을 입증하였다.

6. 참고문헌

- [1] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 Years of Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 33, pp. 1–24, (2018).
- [2] C. P. Grey and D. S. Hall, "Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 2–5, (2020).
- [3] MarketsandMarkets, "Electric Truck Market worth Report", pp. 1–7, (2023).
- [4] B. K. Park, "Global EV Battery Sales Surge as Demand for Clean Cars Booms", Bloomberg, pp. 4–6, (2021).
- [5] L. Kang, "Global EV battery market share", CNEVPOST, pp. 7–10, (2022).
- [6] W. Li, S. Lee, and A. Manthiram, "High-Nickel NMA: A Cobalt-Free Alternative to NMC and NCA Cathodes for Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 33, pp. 1–6, (2020).
- [7] B. Schweber, "Lithium Batteries for EVs : NMC or LFP ?", EETimes pp. 1–5, (2024).
- [8] S. I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, and A. Yamada, "Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 ," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 9, pp. 707–711, (2008).
- [9] Matt Blois, "Lithium iron phosphate comes to America," *Chem. Eng. News*, pp. 22–27, (2023).
- [10] T. Liu, C.J. Tong, B. Wang, L.M. Liu, S. Zhang, Z. Lin, D. Wang, and J. Lu, "Trifunctional Electrode Additive for High Active Material Content and Volumetric Lithium-Ion Electrode Densities," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. 1–9, (2019).
- [11] BYD newsroom, "BYD's New Blade Battery Set to Redefine EV Safety Standards", pp. 1–5, (2021).
- [12] Z. Han, S. Li, R. Xiong, Z. Jiang, M. Sun, W. Hu, L. Peng, R. He, H. Zhou, C. Yu, S. Cheng, and J. Xie, "Low Tortuosity and Reinforced Concrete Type Ultra-Thick Electrode for Practical Lithium–Sulfur Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 12, pp. 1–9, (2022).
- [13] S. Lin, Y. Wang, Y. Chen, Z. Cai, J. Xiao, T. Muhmood, and X. Hu, "3D Ordered Porous Nanostructure Confers Fast Charge Transfer Rate and Reduces the Electrode Polarization in Thick Electrode," *Small*, vol. 18, no. 7, pp. 1–8, (2022).
- [14] T. P. Plateau, H. Pham, Y. Zhu, M. Leu, and J. Park, "Enabling Ultrathick Electrodes via a Microcasting Process for High Energy and Power Density Lithium-Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 38, pp. 1–16, (2022).

- [15] K. Y. Park, J.W. Park, W.M. Seong, K. Yoon, T.H. Hwang, K.H. Ko, J.H. Han, Y. Jaedong, K. Kang, "Understanding capacity fading mechanism of thick electrodes for lithium-ion rechargeable batteries," *J. Power Sources*, vol. 468, no. May, p. 228369, (2020).
- [16] C. Heubner, K. Voigt, P. Marcinkowski, S. Reuber, K. Nikolowski, M. Schneider, M. Partsch, and A. Michaelis, "From Active Materials to Battery Cells: A Straightforward Tool to Determine Performance Metrics and Support Developments at an Application-Relevant Level," *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 46, (2021).
- [17] Y. Kuang, C. Chen, D. Kirsch, and L. Hu, "Thick Electrode Batteries: Principles, Opportunities, and Challenges," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 33, pp. 1–19, (2019).
- [18] P. Zhu, P. R. Slater, and E. Kendrick, "Insights into architecture, design and manufacture of electrodes for lithium-ion batteries," *Mater. Des.*, vol. 223, p. 111208, (2022).
- [19] N. Kumano, Y. Yamaguchi, Y. Akimoto, A. Ohshima, H. Nakamura, and M. Yamamura, "Migration of binder and conductive agent during drying process of Li-ion battery cathodes," *J. Power Sources*, vol. 591, no. December 2023, p. 233883, (2024).
- [20] T. Lombardo, A. C. Ngandjong, A. Belhacen, and A. A. Franco, "Carbon-Binder Migration: A Three-Dimensional Drying Model for Lithium-ion Battery Electrodes," *Energy Storage Mater.*, vol. 43, no. July, pp. 337–347, (2021).
- [21] J. K. Yoo, Y. Oh, T. Park, K. E. Lee, M. K. Um, and J. W. Yi, "Optimization of Carbon Nanotubes as Conductive Additives for High-Energy-Density Electrodes for Lithium-Ion Batteries," *Energy Technol.*, vol. 7, no. 5, (2019).
- [22] A. R. Barron and M. R. Khan, "Carbon nanotubes: Opportunities and challenges," *Adv. Mater. Process.*, vol. 166, no. 10, pp. 41–43, (2008).
- [23] Z. H. Fu, X. Chen, N. Yao, L.G. Yu, X. Shen, S. Shi, R. Zhang, Z. Sha, S. Feng, Y. Xia, Q. Zhang, "Diameter-dependent ultrafast lithium-ion transport in carbon nanotubes," *J. Chem. Phys.*, vol. 158, no. 1, (2023).
- [24] J. H. Williams, M. Gbadomosi, A. B. Greytak, and M. L. Myrick, "Measuring the Surface Area of Carbon Black Using BET Isotherms: An Experiment in Physical Chemistry," *J. Chem. Educ.*, vol. 100, no. 12, pp. 4838–4844, Dec. (2023).
- [25] R. Vajtai, *Springer handbook of nanomaterials*. (2013).
- [26] T. Liu, X. Li, S. Sun, X. Sun, F. Cao, T. Ohsaka, and J. Wu, "Analysis of the relationship between vertical impurity distribution of conductive additive and electrochemical behaviors in lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 269, pp. 422–428, (2018).
- [27] J. Kumberg, M. Muller, R. Diehm, S. Spiegel, C. Wachsmann, W. Bauer, P. Scharfer, and W. Schael, "Drying of Lithium-Ion Battery Anodes for Use in High-Energy Cells: Influence of

- Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion, and Crack Formation," *Energy Technol.*, vol. 7, no. 11, (2019).
- [28] Y. S. Zhang, N.E. Courtier, Z. Zhang, K. Liu, J.J. Bailey, A.M. Boyce, G. Richardson, P.R. Shearing, E. Kendrick, and D.J.L. Brett, "A Review of Lithium-Ion Battery Electrode Drying: Mechanisms and Metrology," *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 1–19, (2022).
- [29] J. B. Goodenough and K. S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: A perspective," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1167–1176, (2013).
- [30] A. Manthiram, "A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, (2020).
- [31] V. H. Nguyen and Y. H. Kim, "Recent advances in cathode and anode materials for lithium ion batteries," *Appl. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 6, pp. 635–644, (2018).
- [32] J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, (2001).
- [33] S. Luiso and P. Fedkiw, "Lithium-ion battery separators: Recent developments and state of art," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 20, pp. 99–107, (2020).
- [34] Q. Zhang, Z. Yu, P. Du, and C. Su, "Carbon Nanomaterials Used as Conductive Additives in Lithium Ion Batteries," *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 2, pp. 100–110, (2010).
- [35] Q. Cao, Q. Yu, D. W. Connell, and G. Yu, "Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 15, no. 6, pp. 871–880, (2013).
- [36] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, and A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 4, pp. 507–514, (2001).
- [37] M. Wilm, "Principles of electrospray ionization," *Mol. Cell. Proteomics*, vol. 10, no. 7, p. M111.009407, (2011).
- [38] P. Kebarle and M. Peschke, "On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions," *Anal. Chim. Acta*, vol. 406, no. 1, pp. 11–35, (2000).
- [39] L. Konermann, "A Simple Model for the Disintegration of Highly Charged Solvent Droplets during Electrospray Ionization," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 20, no. 3, pp. 496–506, (2009).
- [40] W. Crookes, "On Electrical Evaporation", *Royal Society of London*, vol. 50, pp. 88-105, (1891).
- [41] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, "Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 12, pp. 1564–1574, (2004).

- [42] W. Paraguassu, P. T. C. Freire, V. Lemos, S. M. Lala, L. A. Montoro, and J. M. Rosolen, "Phonon calculation on olivine-like LiMPO_4 (M = Ni, Co, Fe) and Raman scattering of the iron-containing compound," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 36, no. 3, pp. 213–220, (2005)
- [43] C. M. Burba and R. Frech, "Vibrational spectroscopic investigation of structurally-related LiFePO_4 , NaFePO_4 , and FePO_4 compounds," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 44–50, (2006).
- [44] C. Li *et al.*, "Optimization of LiFePO_4 cathode material based on phosphorus doped graphite network structure for lithium ion batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 3, pp. 927–937, (2019).
- [45] F. Pignanelli, M. Romero, D. Mombro, E. Teliz, V. Diaz, J. Castiglioni, F. Zinola, R. Faccio, and A.W. Mombro, "Insights of cobalt doping on carbon-coated LiFePO_4 olivine nanoparticles prepared by citric acid combustion route as cathodes for lithium batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 8, pp. 3593–3601, (2019).
- [46] J. Wu, G.K.P. Dathar, C. Sun, M.G. Theivanayagam, D. Applestone, A.G. Dylla, A. Manthiram, G. Henkelman, J.B. Goodenough, and K.J. Stevenson, "In situ Raman spectroscopy of LiFePO_4 : Size and morphology dependence during charge and self-discharge," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 42, (2013).

Abstract

Thick lithium iron phosphate (LiFePO_4) cathode, which is relatively thicker than conventional electrodes, has garnered interest because it enables the reduction of component parts such as separators and current collectors and the increase in energy density for next-generation lithium-ion batteries (LiBs).

To achieve a thick LiFePO_4 cathode, it is essential to depart from conventional LiB chemistry and opt for engineering progress. Specifically, replacing carbon black, a zero-dimensional conductive agent, with one-dimensional carbon nanotubes (CNTs) is crucial. This substitution ensures efficient electron transfer pathways throughout the cathode, from the bottom to the electrode surface. However, due to intrinsic characteristics of CNT, such as high aspect ratio, significant Van der Waals interaction arises. This renders dispersing CNTs difficult as they tend to aggregate themselves, thereby leading to rapid degradation of thick LiFePO_4 cells. In this work, we adopted an electrostatic energy-driven spray method to get a homogeneous dispersion of multi-walled CNTs (MWCNTs) and LiFePO_4 for thick cathode. During the electrospray process, the uniform distribution of LiFePO_4 and MWCNTs is facilitated by the charge residue model (CRM) and ion evaporation model (IEM). This approach yielded e- LiFePO_4 /MWCNTs composite with a uniformly dispersive morphology, even at high MWCNTs concentration, as confirmed by cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) and microcomputed tomography (micro-CT) scan analyses. The thick e- LiFePO_4 /MWCNTs cathode exhibited a notable reduction in overpotential during the electrochemical Li ion redox process, coupled with enhanced areal capacity and capacity retention, achieving 7.27 mAh cm^{-2} contrasted with the conventional mixing-only method. These outcomes are attributed to the uniform distribution of MWCNTs, as proved by electrochemical analyses.