

흑연과 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 로 구성된 완전지의 과방전 중 전기화학적 거동분석

김봉진¹ · 윤건우¹ · 송인제² · 류지현^{2*}

¹한국공학대학교 생명화학공학과

²한국공학대학교 지식기반기술·에너지대학원

(2022년 12월 4일 접수 : 2022년 12월 13일 채택)

Electrochemical Behaviors of Graphite/ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cells during Overdischarge

Bong Jin Kim¹, Geonwoo Yoon¹, Inje Song², and Ji Heon Ryu^{2*}

¹Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

²Graduate School of Knowledge-based Technology and Energy, Tech University of Korea,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received December 4, 2022 : Accepted December 13, 2022)

초 록

전기자동차 시장의 급속한 성장으로 이차전지의 사용이 급증함에 따라 사용 후 전지의 폐기 및 재활용이 심각한 문제로 제기되고 있다. 사용 후 리튬이온 전지를 처리하기 위해서는 저장된 에너지를 제거하기 위하여 효과적으로 방전하는 과정이 필수적이다. 본 연구에서는 흑연과 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)을 사용하여 코인셀 형태로 반쪽전지 및 완전지를 제조하였고, 이를 과방전할 때 발생하는 전기화학적 거동에 대하여 분석하였다. 반쪽전지를 사용하여 양극과 음극을 각각 과방전시키면, 양극에서는 먼저 전이금속 산화물이 급속으로 환원되는 전환반응을 겪게 되며, 음극에서는 SEI 피막의 분해에 이어 집전체인 Cu가 용출되는 부반응이 발생하였다. 또한, 이러한 과방전의 발생 시에는 큰 분극을 필요로 하였다. 완전지의 과방전 시에는 각각의 부반응이 진행되는 시점에 존재하는 큰 분극들로 인하여 부반응의 본격적인 발생 전에 0 V에 도달하여 방전이 종료되었다. 그러나, 사이클을 통하여 용량이 퇴화된 완전지의 경우에는 과방전 거동이 변화하여 음극에서 Cu 집전체의 부식이 발생됨을 확인하였다. 따라서, 사용 후 전지는 사용 전의 전지와는 과방전 시에 다른 거동을 지니고 있으므로 이러한 점들이 고려되어야 한다.

Abstract : As the use of lithium-ion secondary batteries is rapidly increasing due to the rapid growth of the electric vehicle market, the disposal and recycling of spent batteries after use has been raised as a serious problem. Since stored energy must be removed in order to recycle the spent batteries, an effective discharging process is required. In this study, graphite and NCM622 were used as active materials to manufacture coin-type half cells and full cells, and the electrochemical behavior occurring during overdischarge was analyzed. When the positive and negative electrodes are overdischarged respectively using a half-cell, a conversion reaction

*E-mail: ryujh@tukorea.ac.kr

in which transition metal oxide is reduced to metal occurs first in the positive electrode, and a side reaction in which Cu, the current collector, is corroded following decomposition of the SEI film occurs in the negative electrode. In addition, a side reaction during overdischarge is difficult to occur because a large polarization at the initial stage is required. When the full cell is overdischarged, the cell reaches 0 V and the overdischarge ends with almost no side reaction due to this large polarization. However, if the full cell whose capacity is degraded due to the cycle is overdischarged, corrosion of the Cu current collector occurs in the negative electrode. Therefore, cycled cell requires an appropriate treatment process because its electrochemical behavior during overdischarge is different from that of a fresh cell.

Keywords : Electrochemical behavior, Overdischarge, Spent batteries, Cycled cell, Lithium-ion batteries

1. 서 론

전기자동차 시장의 급속한 성장으로 이차전지의 사용이 급증함에 따라 사용 후 전지의 폐기 및 재활용에 대한 효율적인 처리방안이 필요하다.¹⁻³⁾ 사용 후 배터리의 폐기 및 분해를 위해서 배터리에 저장된 에너지를 효과적으로 방출하고 제거하는 방전 과정이 선행되어야 한다.^{4,5)} 전지 내부의 저장된 에너지를 최대한 소모하기 위해서 정상적인 사용 전압구간을 벗어나서 0 V에 근접한 전압 또는 그 이하까지 방전을 진행할 필요가 있다.

이와 같은 과방전이 진행될 때에 전극 물질은 가역적인 산화 또는 환원과정을 거치는 구간을 벗어나게 되고, 양극 및 음극 활물질은 물론 전지를 구성하고 있는 각 성분들은 비정상적인 환경에 노출되므로 비가역적 부반응을 겪을 수 있다. 정상영역에서 벗어나서 과방전이 진행됨에 따른 전극물질은 상의 변화를 포함하여 다양한 부반응을 거칠 수 있으며 이로 인하여 성능의 퇴화를 동반할 수 있다.⁷⁻⁹⁾ 리튬이온 전지에서 과방전이 진행되는 경우 양극은 정상영역 보다 낮은 전위에 노출되기 때문에 환원반응이 발생할 수 있으며, 반대로 음극에는 구동조건 보다 높은 전위가 되어 산화될 수 있다. 전이금속 산화물로 구성되는 일반적인 양극 활물질의 경우는 전이금속 산화물이 환원되며 리튬이온과 반응하는 전환반응(conversion reaction)이 발생할 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 반면에 음극에서 흑연은 더 이상 산화될 수 없지만, 음극 활물질 표면에 형성된 solid electrolyte interphase (SEI)가 분해될 수 있으며 3.7 V (vs. Li/Li⁺) 이상까지 높아지면, 음극 집전체인 Cu가 산화되어 전해질로 용출되는 부반응이 발생함이 보고되었다.¹³⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 리튬이온 전지의 과방전 시 전기화학적 거동을 분석하고, 전지의 퇴화에 따라 과방전 특성의 변화를 분석하고자 하였다. 전지의 과방전 시의 문제점을 파악하기 위한 연구에서 얻어지는 결과는 대부분 조립한 직후에 평가가 진행되지만 사용 후 전지

의 경우 전지가 다양한 구동환경에서 사용되어 퇴화가 발생하였기 때문에 그 이전과는 과방전 중 거동이 달라질 수 있기에 이를 비교하고자 하였다.

2. 실험

리튬이온 이차전지의 과방전 시의 전기화학적 거동을 분석하기 위해, 대표적인 양극 및 음극 활물질을 사용하여 반쪽전지와 완전지를 모두 제조하였다. 양극 활물질로는 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ (NCM622)을 사용하였으며, 활물질(NCM622) : 카본블랙(Super P) : PVDF (KF1100) = 90 : 5 : 5의 조성으로 전극을 제조하였다. 활물질, 카본블랙, polyvinylidene fluoride (PVDF) 바인더, 그리고 N-methyl pyrrolidinone (NMP) 용매를 thinky mixer에 넣고 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 만들어진 슬러리를 집전체인 Al foil 위에 코팅한 후에 120 °C에서 약 15분간 건조하였다. 그리고 이를 롤프레스를 사용하여 압착하고 직경 11 mm의 펀치를 사용하여 절단하였다. 전극의 로딩은 활물질 기준으로 6.0~6.2 mg cm⁻²으로 적용하였다. 음극의 경우에는 천연흑연을 활물질로 사용하였으며 수계 바인더인 styrene-butadiene-rubber (SBR)과 carboxymethyl cellulose (CMC)를 사용하여 전극을 제조하였다. 천연흑연: 카본블랙(Super P) : SBR : CMC = 93 : 2 : 2.5 : 2.5의 비율로 증류수와 함께 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이를 Cu 집전체 위에 코팅하여 제조하였다. 전극면적은 양극보다 크게 직경 13 mm의 원형으로 절단하여 양극의 대면에는 반드시 음극이 위치할 수 있도록 구성하였다. 전극로딩은 3.0~3.4 mg cm⁻²으로 제조하였다. 제조된 양극 및 음극은 120 °C의 진공에서 8시간 이상 건조한 후에 글러브 박스에 투입하였으며, 이후 모든 조립과정은 고순도 아르곤 가스가 채워진 글러브 박스에서 수행되었다.

전지의 전기화학적 평가를 위하여 코인셀을 이용하여 반쪽전지 및 완전지를 제조하였다. 반쪽전지의 경

우 양극 및 음극에 대하여 리튬 포일(Li foil)을 상대 전극으로 사용하여 각각 제조하였고, 완전지는 NCM622와 흑연전극을 NP비(NP ratio)가 1.1이 되도록 구성하였다. 전해액은 1 M LiPF₆를 ethylene carbonate (EC)와 ethylmethyl carbonate (EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 녹여서 구성하였고, 여기에 첨가제로 5 wt% fluoroethylene carbonate (FEC)를 사용하였으며, 분리막은 Celgard사의 C2400을 사용하였다.

전지의 평가는 전지조립 후에 상온에서 10 시간 동안 유지하여 안정화시킨 후 충방전기 WBCS3000Le32 (Wonatech)를 이용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 제조된 전지는 먼저 25 °C에서 0.1 C의 전류로 3 사이클을 진행하여 준비하였다. 이 때 반쪽전지의 경우 NCM622 양극은 3.0~4.3 V (vs. Li/Li⁺) 전압 범위에서, 그리고 흑연 음극의 경우 0.0~1.5 V (vs. Li/Li⁺) 전압 범위에서, 그리고 완전지의 경우는 3.0~4.2 V 전압 범위에서 정상 충방전을 진행하였다. 3 사이클이 진행된 이후에는 다시 충전한 이를 각각 과방전 하며 전기화학적 특성을 평가하였다. 또한 과방전 과정을 정전류로 진행하는 것 이외에 전류를 10분간 인가하고 다시 30 분간 중단하는 과정을 반복하는 galvanostatic intermittent titration technique (GITT)를 적용한 과방전 평가도 함께 진행하였다. 완전지 및 양극 반쪽전지의 경우는 0 V에 도달할 때까지 계속하여 과방전을 진행하였으며, 음극의 경우 4 V에 도달할 때까지 방전(delithiation)을 진행하고자 하였으나, 그 이전에 부반응의 발생으로 전압이 불안정해지고 더 이상 증가하지 않아서 부반응의 발생이 관찰되면 중단하였다. 반쪽전지의 용량은 각각의 전극 활물질 무게를 기준으로 용량을 계산하였으며, 완전지의 용량은 양극 활물질의 무게를 기준으로 계산하였다. 또한, 완전지는 조립 후 정상영역에서 3 사이클만을 진행한 사용전의 새 전지(fresh cell) 뿐 아니라 0.5 C의 전류로 25 사이클 및 100 사이클을 진행한 이후에 다시 0.1 C 전류로 충전 후 방전 및 과방전을 진행하여 사이클 진행을 통하여 퇴화된 전지(cycled cell)의 과방전 중의 거동도 평가하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

NCM622 양극과 흑연음극을 사용하여 제조된 반쪽 전지를 정상적인 전압영역에서 3 사이클 동안 0.1 C의 전류로 충방전을 진행하여 안정화하고, 이를 다시 충전하고 과방전한 과정에서의 전압곡선을 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 도시하였다. 먼저 Fig. 1에서 알 수 있듯이 NCM622 전극은 3.0 V (vs. Li/Li⁺)까지 방전

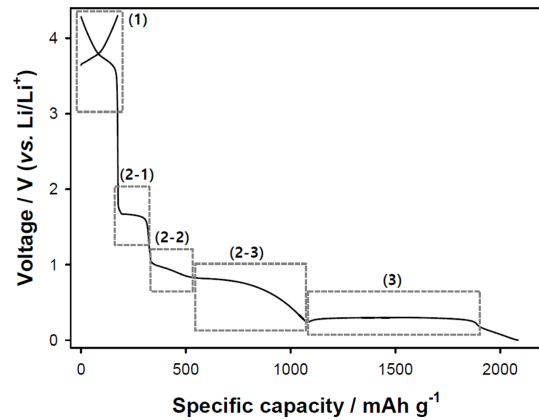


Fig. 1. The galvanostatic charge and overdischarge voltage profiles at 4th cycle of the NCM622 half cell with Li metal.

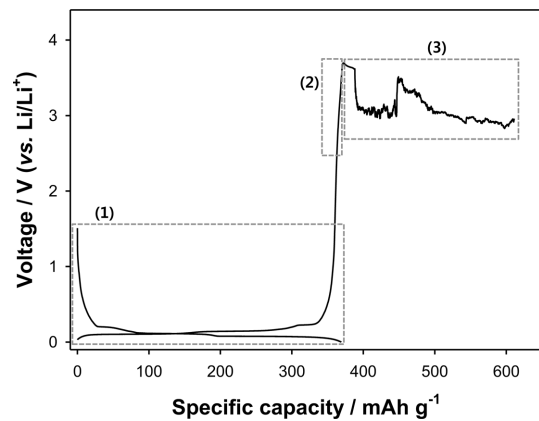
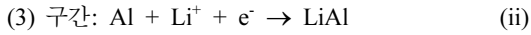
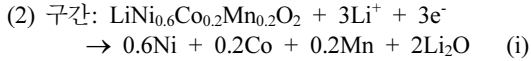


Fig. 2. The galvanostatic charge and overdischarge voltage profiles at 4th cycle of the graphite half cell with Li metal.

하는 정상영역 구간에서 약 170 mAh g⁻¹의 방전용량을 나타냈다. 이를 구간 (1)로 표시하였다. 이후에 계속 방전하며 과방전을 진행하면 약 1.7 V (vs. Li/Li⁺)에서 0.24 V (vs. Li/Li⁺)까지 새로운 반응이 약 920 mAh g⁻¹ 정도가 3 단계에 걸쳐서 진행되는 것이 관찰되었다. 이는 NCM622에 존재하는 Ni, Co, Mn이 각각 환원되는 전환반응(conversion reaction)의 발생으로 판단되며, 각각의 전이금속이 환원되는 과정을 거치기 때문에 3 단계로 진행되는 것이며 이를 각각 구간 (2-1), (2-2), (2-3)로 나타냈다. 각 구간에서 발생하는 용량은 전이금속 비율과 동일하게 2:2:6의 용량비를 나타내어 (2-3) 구간에서 Ni의 환원이, 그리고 (2-1)과 (2-2)에서 Mn 또는 Co가 환원되는 것으로

예상할 수 있다. 이와 같은 NCM622의 전환반응을 거치는 경우에는 아래와 같은 반응 (i)이 진행될 것으로 예상할 수 있으며, 이 경우의 이론적 용량은 829.5 mAh g^{-1} 에 해당하며, 초기 전환에는 전해질 분해 등의 부반응이 동반하기 때문에 그 보다 높은 값을 가지는 것으로 볼 수 있을 것이다.¹⁰⁻¹²⁾ 이와 같은 전환반응이 완료되면, 전압이 소폭 상승된 후 0.3 V (vs. Li/Li^+) 부근에서 지속되는 반응이 나타나는데, 이는 반응전압과 전극의 구성으로 보아, 반응 (ii)와 같은 집전체인 Al foil이 리튬이온과 합금화 반응(alloying reaction)을 진행하는 것으로 예상된다.¹⁷⁾ 하지만, (2)구간 반응에서 매우 많은 전하를 소모하기 때문에, 실제 전지의 과방전 시에는 (3)구간의 반응이 발생하기는 어렵다.



흑연음극의 대부분의 용량은 0.4 V (vs. Li/Li^+) 이하에서 발생되어 흑연 내에 저장된 리튬이온과 전자가 사용되었다. 과방전의 발생을 고려하여 계속 전류를 인가하면 전위가 급격하게 상승하다가 3.7 V (vs. Li/Li^+)를 넘어서게 되면 오히려 전위가 소폭 감소하였다가 불안정하게 지속되는 거동이 관찰되었다. 흑연음극의 반쪽전지에서는 통상적으로 방전(delithiation)과정의 상한전압을 $1.5\sim 2.0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+)로 적용하며, 이는 해당 전압구간에서 비가역 반응의 발생이 거의 존재하지 않기 때문이다. 흑연음극을 방전을 진행하게 되면 정상적인 가역반응이 진행되며 이를 구간 (1)로 표시하였다. 그리고, 이 과정에서 1 V (vs. Li/Li^+) 이상에서는 급격한 전압의 상승이 발생하지만, 계속해서 과방전을 진행하게 되면 2.5 V (vs. Li/Li^+) 이상에서는 기울기가 아주 소폭 감소하면서 작은 용량을 발현하게 되는데 이는 흑연음극 표면에 형성된 SEI 층의 일부가 산화분해가 되는 것으로 알려져 있다. 이를 구간 (2)로 표시하였다. 그러나 3.7 V (vs. Li/Li^+)를 넘어서게 되면 전압이 감소하다가 불안정하게 변화하는 영역이 나타나게 된다. 이를 구간 (3)으로 표시하였으며, 이는 집전체인 Cu가 부식되어 용출되는 반응으로 알려져 있다. 이와 같이 리튬이온 이차전지를 구성하는 전극은 각각 과방전이 진행되면, 전하저장에 사용되는 가역적인 반응이 아닌 다른 부반응이 발생하게 되며, 양극의 경우 양극 물질의 전환반응 및 집전체의 합금화 반응이 진행되며, 음극의 경우 피막 분해로 인한 용량이 짧게 진행된 이후 집전체의 부식반응이 주로 발생하게 된다.

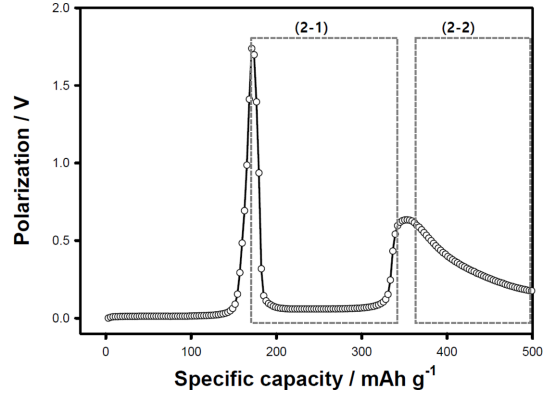


Fig. 3. Polarization curve of the NCM622 half cell with Li metal obtained by GITT during overdischarge.

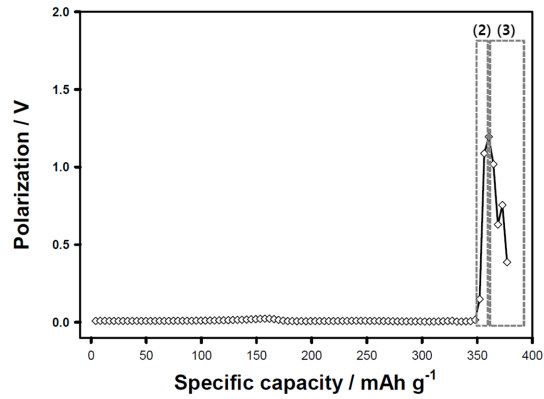


Fig. 4. Polarization curve of the graphite half cell with Li metal obtained by GITT during overdischarge.

이와 같이 발생하는 부반응에 대하여 가역반응에 대비하여 과전압(overpotential)정도를 비교하기 위하여 3 사이클 이후에 충전된 전극에 대하여 방전 및 과방전을 전류의 인가/중단을 반복하는 GITT 방식으로 진행하였다. 0.1 C 의 전류로 10 분간 인가하고 30 분간 중단하는 과정을 반복하며 과방전을 진행하였고, 전류가 인가되는 구간의 전압을 closed circuit voltage (CCV)라 하고, 전류가 중단되는 구간에서 안정화된 후의 전압을 quasi-open circuit voltage (QOCV)라 명명하였다, 그리고 그 두 전압의 차이를 통하여 분극(polarization)을 계산하였으며, 이 분극에는 각 전극에서 발생하는 과전압이 포함된다. 방전 및 과방전이 진행되는 동안의 양극 및 음극 반쪽전지에서의 분극의 변화를 Fig. 3과 4에 각각 나타냈다. Fig. 3에서 NCM622 전극의 분극을 살펴보게 되면, 정상영역에서도 증분까지는 0.02 V 이하의 작은 분극이 유지되고

있으나, 통상적인 Ni계 양극과 같이 방전 후반에 과전압이 크게 증가하게 되어 0.1 C의 작은 전류에서도 부반응이 발생하기 전에 1.7 V의 큰 과전압을 지니고 있다. 이는 과방전이 진행되어 (2)구간의 전환반응에 해당하는 부반응의 발생이 시작되는 것을 억제하는 효과를 지니게 된다. 또한 높은 분극을 지니는 영역을 지나서 부반응인 전환반응이 시작되면 약 0.06 V의 과전압이 존재하고 있다. 이는 정상적인 방전영역인 (1)구간 대비하여 여전히 3-4배 정도 높은 수치의 분극을 지니고 있는 것이며, 과방전 시의 부반응은 정상영역에서의 가역반응에 비하여 진행되기 어려운 것임을 알 수 있다. Fig. 4에서 흑연전극의 분극을 살펴보면, 정상영역에서는 0.1 C의 전류에서 0.01 V 이내의 범위에서 분극을 지니고 있다. 방전이 진행됨에 따라 변화하지만 0.1 V 이내에서 작은 변화를 유지하다가, 흑연 내에 삽입된 리튬이온이 모두 빠져나가며 0.4 V (vs. Li/Li⁺) 이상의 전압에 위치하게 되면서부터 급격하게 분극이 증가하여, CCV가 3 V (vs. Li/Li⁺) 이상으로 높아지게 되면 1 V 이상의 높은 분극을 나타내며, 그 이후에는 과전압이 0.5 V 이하로 감소하며 부반응이 발생하는 (3)구간에 진입하게 된다. 이는 양극에서와 같이 본격적인 부반응인 Cu 용출이 시작되기 위해서는 1.1 V 이상의 분극을 넘어서야 하며, 이후의 부반응의 진행을 위해서도 정상영역 보다는 충분히 큰 분극을 필요로 하는 것이다.

이와 같이 반쪽전지에서 발생하는 과방전 중 거동에 대한 결과를 바탕으로 완전지에서의 과방전 거동을 파악하고자 하였다. 앞서 사용한 양극 및 음극을 사용하여 코인셀 형태의 완전지를 제조하였고, 마찬가지로 0.1 C의 전류로 3 사이클 동안 안정화하고, 충전 후 방전 및 과방전을 진행하였다. 방전 및 과방전의 진행은 0.1 C의 정전류 및 GITT로 각각 수행하였으며, 그 결과를 각각 Fig. 5의 (a)와 (b)에 도시하였다. Fig. 5(a)에서 나타낸 바와 같이, 먼저 정전류로 0 V까지 과방전을 진행한 경우에는 특별한 부반응이 관찰되지 않았다. 3.0 V까지 방전되었을 때의 용량이 NCM622의 무게를 기준으로 할 때 143.9 mAh g⁻¹이었으며, 0 V에 도달하였을 때 157.8 mAh g⁻¹로 13.9 mAh g⁻¹의 작은 용량차이만 존재하였다. 이를 Fig. 5(b)에서 GITT로 측정된 분극을 나타낸 결과를 살펴보면, 방전의 종료시점에 분극의 증가가 시작되며 분극이 크게 증가한 상태로 0 V에 도달하여 실제로 어느 쪽 전극에서도 부반응이 시작되지 못하고 과방전이 종료되었다. 이는 앞서 Fig. 3과 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 양극 및 음극 모두에서 정상구간 반응이 완료되고, 부반응의 발생이 시작되기 전에 큰 분극을 지니고 있기 때문에 정전류로 과방전을 진행하

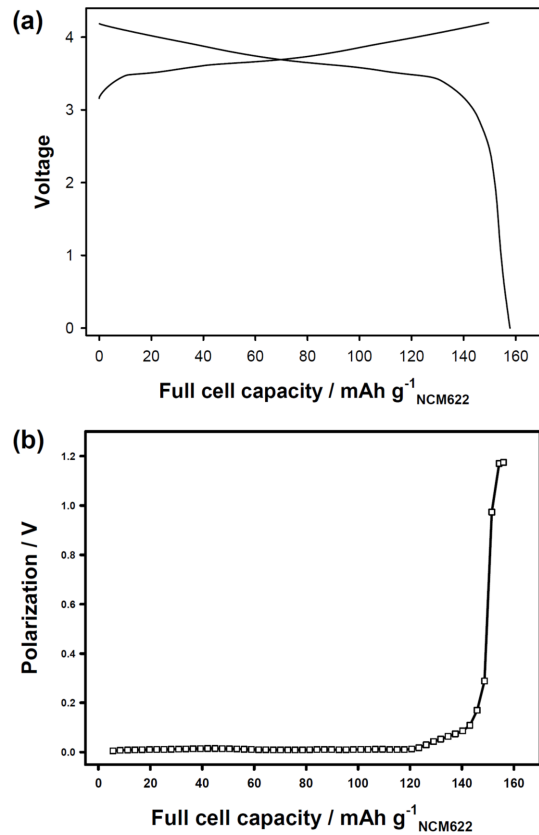


Fig. 5. Polarization curve of the graphite/NCM622 coin-type full cell obtained by GITT during overdischarge.

게 되는 경우에 부반응의 발생이 제한되기 때문인 것으로 판단할 수 있다. 따라서 리튬이온 이차전지에서 과방전이 발생하게 되면 양극 및 음극에서 모두 부반응을 겪을 수 있으나, 부반응이 진행되기 위해서는 큰 활성화 분극을 지니고 있어 부반응의 시작이 제한되는 것으로 예상하였다.

그러나, 이러한 과방전 시의 평가결과는 조립 후 3 사이클 동안 안정화만 진행한 새 전지(fresh cell)에서 측정된 결과이다. 실제 재활용을 위한 폐전지를 방전하여 사용하게 되는 경우 새 전지가 아닌 사용하여 용량이 퇴화된 전지를 과방전 하는 경우에 대한 확인이 필요하다. 이에 앞서 3 사이클 이후 안정화한 전지 외에 안정화 시점에서 사이클을 진행하고 과방전을 수행하였다. 완전지를 25 사이클 및 100 사이클을 0.5 C의 전류로 진행하여 용량이 감소된 전지를 다시 0.1 C의 전류로 충전한 후 이를 0.1 C 전류로 0 V까지 방전 및 과방전을 진행한 결과를 Fig. 6의 (a)와 (b)에 도시하였다. 0.5 C 사이클을 기준으로 25 사이클

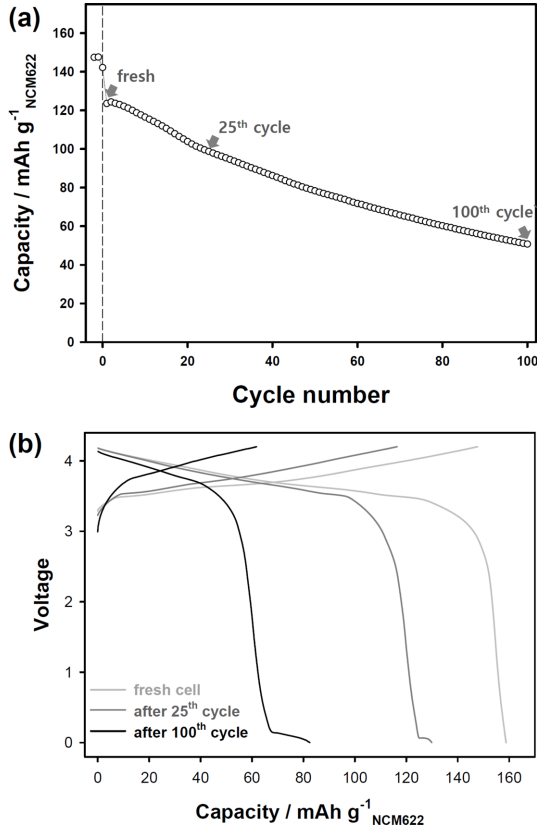


Fig. 6. (a) Cycle performance and (b) voltage profiles during overdischarge after cycling of the graphite/NCM622 coin-type full cell.

에서는 초기 용량의 80%를 유지하고 있었으며, 100 사이클에서는 41%를 유지하였다. 추가 사이클이 없이 바로 과방전한 전지와 사이클 후 과방전한 전지 2종에 대한 과방전 곡선들을 Fig. 6(b)에 도시하여 비교하였다. 여기에서 사이클이 진행되는 동안 퇴화되어 전지의 용량이 감소할 수록 0 V 부근에서 새로운 용량의 발현이 나타났다. 100 사이클이 진행되어 용량퇴화가 더욱 증가한 경우에는 0 V 부근의 용량의 발현도 증가하였다. 25 사이클 후 과방전한 경우는 대략 0.06 V에서 시작되었고 약 3 mAh g⁻¹ 정도의 용량을 가졌고, 100 사이클 후 과방전한 경우는 약 0.15 V에서 시작되어 14 mAh g⁻¹의 용량을 나타냈다. 전지의 용량이 퇴화되는 원인 중 가장 주요한 것은 음극에서의 지속적인 부반응의 발생으로 활성 리튬의 손실에 의한 것으로 음극의 비가역 용량이 사이클 중에 지속적으로 발생하기 때문이다. 따라서 사이클이 진행됨에 따라 음극의 비가역 용량이 계속 발생하여 과방전 시

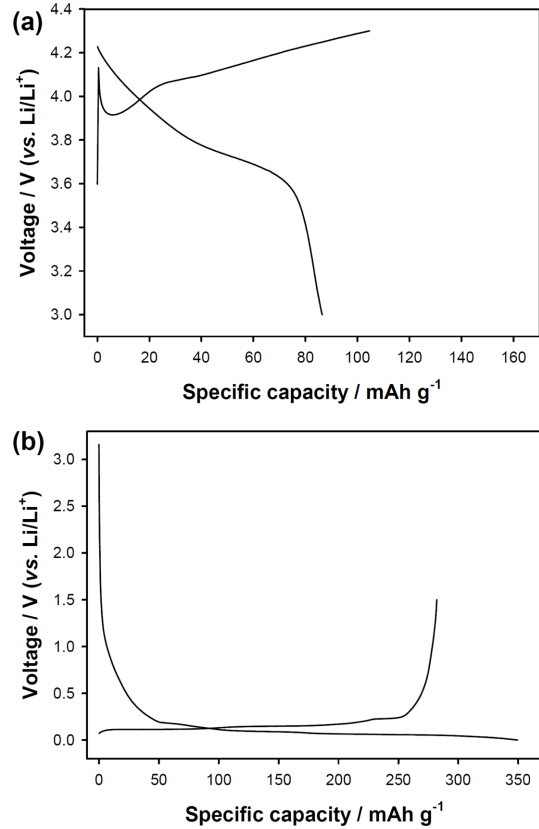


Fig. 7. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles of the half cells of (a) the NCM622 electrode and (b) the graphite electrode from the cycled cell (25 cycles).

에 양극은 정상적인 전압영역을 유지한 상태에서 음극의 전압이 증가하면서 과방전이 진행되기 때문에 음극에 충분한 과전압이 인가되므로 부반응이 발생할 수 있기 때문이다. 전지의 설계 시에 비가역 용량이 큰 음극을 사용한 완전지에서는 과방전 중 음극에서 Cu 용출이 발생함이 보고되어 있으며, 본 연구에서 사이클의 진행으로 음극의 비가역 용량이 누적되므로 이와 동일한 현상이 발생되는 것으로 파악된다.¹³⁾ 이를 확인하기 위하여 사이클 후 과방전된 전지를 분해하여 양극과 음극을 각각 회수하여 다시 금속 리튬과 반쪽전지로 조립한 후에 각각 반쪽전지의 평가조건에 따라 0.1 C의 전류로 1 사이클을 진행한 결과를 Fig. 7의 (a)와 (b)에 각각 도시하였다. 100 사이클을 구동한 전지의 경우 심각한 전극의 손상으로 재조립하지 못하였고, 25 사이클을 진행한 전지의 결과이다. 양극을 재조립한 경우 OCV는 약 3.6 V (vs. Li/Li⁺)로 정상적인 전압구간에 위치하고 있었으나, 음극을 제조

립한 전지의 경우 OCV가 약 3.1 V (vs. Li/Li⁺)로 정상적인 전압구간을 벗어나 있었으며, 다시 충전하여 리튬화(lithiation)하는 과정에서 1.2 V (vs. Li/Li⁺) 부근에서 반응이 시작되어 SEI를 다시 생성하였다. 이는 과방전 중에 음극의 경우 리튬이 모두 탈리되고, 이후 SEI의 분해 및 Cu 용출까지 발생할 정도로 높은 전압영역에 도달하였음을 알 수 있다. 따라서 새로 조립된 전지에서는 정전류 과방전 시에 Cu용출과 같은 부반응이 발생하기 어렵지만, 사이클이 진행되어 용량이 퇴화된 경우에는 동일한 거동이 나타나지 않을 수 있다. 특히 음극에서 발생하는 비가역 반응이 누적되어 용량이 퇴화되는 경우에는 과방전 시에 음극의 전위가 점차 높아지는 형태로 되어 Cu 부식으로 인한 용출반응의 발생이 가능하기 때문에 이에 대한 대비를 필요로 할 것이다.

4. 결 론

NCM622 양극 활물질 및 흑연 음극 활물질을 사용하여 반쪽전지 및 완전지를 제조하고 이의 과방전을 진행하며 전기화학적 거동을 분석하였다.

(1) NCM622 양극이 과방전 되면 먼저 활물질에 존재하는 전이금속 산화물이 환원되어 전이금속으로 바뀌는 전환반응이 발생하였으며, 전환반응이 모두 발생한 이후에는 Al 집전체가 Li과 합금을 형성하는 합금화 반응이 진행되었다.

(2) 흑연 음극이 과방전 되면 전극의 표면에 형성된 SEI 피막의 분해로 예상되는 반응이 먼저 짧게 진행된 이후, 집전체인 Cu가 부식되어 용출되는 반응이 발생하였다.

(3) 완전지의 과방전 시에는 0 V에 도달할 때까지 부반응이 거의 관찰되지 않았으며, 이는 양극 및 음극에서의 부반응의 시작에 필요한 과전압이 모두 매우 크기 때문에 0 V에 도달할 때까지 발생하지 못한 것으로 판단된다.

(4) 새로 준비된 완전지의 과방전 시에는 특별한 부반응이 관찰되지 않았으나, 사이클이 진행된 완전지의 경우에는 용량의 퇴화된 정도가 증가할 수록 과방전 시에 0 V 부근에서 음극의 Cu 부식으로 인한 부반응의 발생이 관찰되었으며, 완전지의 퇴화 정도에 따라 과방전 거동에서 차이가 발생함을 확인하였다.

Acknowledgments

이 연구는 환경부 및 한국환경산업기술원(KEITI) 연구비 지원에 의한 연구임(2022003500005, 미래발생 폐자원의 재활용 촉진 기술개발사업).

References

1. T.-H. Kim, J.-S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H.-K. Song, The current move of lithium ion batteries towards the next phase, *Adv. Energy Mater.*, **2**(7), 860 (2012).
2. X. Zhang, L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu, and R. Chen, Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 7239 (2018).
3. R. Wang, Y. Zhang, K. Sun, C. Qian, and W. Bao, Emerging green technologies for recovery and reuse of spent lithium-ion batteries – a review, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 17053 (2022).
4. D. Yu, Z. Huang, B. Makuza, X. Guo, and Q. Tian, Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, *Miner. Eng.*, **173**, 107218 (2021).
5. L. Wu, F.-S. Zhang, K. He, Z.-Y. Zhang, and C.-C. Zhang, Avoiding thermal runaway during spent lithium-ion battery recycling: A comprehensive assessment and a new approach for battery discharge, *J. Clean. Prod.*, **380**, 135045 (2022).
6. K. Qian, Y. Li, Y.-B. He, D. Liu, Y. Zheng, D. Luo, B. Li, and F. Kang, Abuse tolerance behavior of layered oxide-based Li-ion battery during overcharge and overdischarge, *RSC Adv.*, **6**, 76897 (2016).
7. R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, and X. Feng, Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries, *Sci. Rep.*, **6**, 30248 (2016).
8. D. Juarez-Robles, A. A. Vyas, C. Fear, J. A. Jeevarajan, and P. P. Mukherjee, Overdischarge and aging analytics of Li-ion cells, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 090558 (2020).
9. D. Ouyang, M. Chen, J. Liu, R. Wei, J. Weng, and J. Wang, Investigation of a commercial lithium-ion battery under overcharge/over-discharge failure conditions, *RSC Adv.*, **8**, 33414 (2018).
10. C.-H. Doh, B.-S. Jin, J.-H. Lim, and S.-I. Moon, Electrochemical characteristics of lithium transition-metal oxide as an anode material in a lithium secondary battery, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(5), 749 (2002).
11. J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacin, Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions, *Adv. Mater.*, **22**, E170 (2010).
12. J. Zhou, D. Li, J. Han, and X. Fan, Novel ternary transition metal oxide solid solution: mesoporous Ni-Mn-Co-O nanowire arrays as an integrated anode for high-power lithium-ion batteries, *Dalton Trans.*, **48**, 2741 (2019).
13. H. Lee, S.-K. Chang, E.-Y. Goh, J.-Y. Jeong, J. H. Lee, H.-J. Kim, J.-J. Cho, and S.-T. Hong, Li₂NiO₂ as a novel cathode additive for overdischarge protection of Li-ion batteries, *Chem. Mater.*, **20**(1), 5 (2008).

14. M. Flüge, M. Kasper, C. Pfeifer, M. Wohlfahrt-Mehrens, and T. Waldmann, Cu dissolution during over-discharge of Li-ion cells to 0 V: A post-mortem study, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 020506 (2021)
15. T. Langner, T. Sieber, and J. Acker, Studies on the deposition of copper in lithium-ion batteries during the deep discharge process, *Sci. Rep.*, **11**, 6316 (2021).
16. C. E. Hendricks, A. N. Mansour, D. A. Fuentevilla, G. H. Waller, J. K. Ko, and M. G. Pecht, Copper dissolution in overdischarged lithium-ion cells: X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption fine structure analysis, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 090501 (2020).
17. B. Ji, F. Zhang, M. Sheng, X. Tong, and Y. Tang, A novel and generalized lithium-ion-battery configuration utilizing Al foil as both anode and current collector for enhanced energy density, *Adv. Mater.*, **29(7)**, 1604219 (2017).