Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 21, No. 3, 2018, 47-54
https://doi.org/10.5229/JKES.2018.21.3.47
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

바인더 함량에 따른 $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ 전극의 접착력 및 전기화학 성능에 관한 연구

노영준[1] · 변승우[1] · 유명현[2,**] · 이용민[1,*]

[1]대구경북과학기술원 에너지공학전공, [2]한밭대학교 화학생명공학과

(2018년 7월 24일 접수 : 2018년 8월 13일 채택)

Adhesive Strength and Electrochemical Properties of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ Electrodes with Lean Binder Composition

Youngjoon Roh[1], Seoungwoo Byun[1], Myung-Hyun Ryou[2,**], and Yong Min Lee[1,*]

[1]*Department of Energy Science and Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST)*
[2]*Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University*

(Received July 24, 2018 : Accepted August 13, 2018)

초 록

동일 전극 로딩 조건(~15 mg cm^{-2})에서 면적당 용량(mAh cm^{-2})을 극대화하기 위해, 고분자 바인더의 함량을 4, 2, 1 wt%로 줄인 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 전극을 제조하였다. 바인더 함량이 1 wt%로 낮춘 경우, 압연 후 펀칭 과정에서 전극 코팅층이 부분적으로 박리되는 문제가 발생하여 추가 분석은 진행되지 않았다. 전극 내 바인더 함량을 4 wt%에서 2 wt%로 줄이면, 계면 접착력은 0.4846에서 0.2627 kN m^{-1}로 약 46% 감소하고, 전극 코팅층의 강도도 3.847에서 2.013 MPa로 약 48%가 떨어졌다. 그러나, 두 전극을 리튬 전극과 반쪽 전지로 구성하여 전기화학적 특성을 살펴보면, 초기 방전 용량과 충방전 효율은 유사하였다. 하지만, 단기 수명 평가에서 2 wt% 바인더 전극은 수명 특성이 떨어질 뿐만 아니라, 전지를 분해하는 과정에서 전극 코팅층이 집전체에서 박리되는 현상이 관찰되었다. 반면, 4 wt% 바인더 전극은 높은 전극 로딩조건에서도 전극 코팅층과 집전체 계면이 잘 유지되고 있음이 확인되었다.

Abstract : To maximize the areal capacity(mAh cm^{-2}) of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523) electrode with the same loading level of 15 mg cm^{-2}, three NCM523 electrodes with 4, 2, and 1 wt% poly(vinylidene fluoride)(PVdF) binder content are fabricated. Due to the delamination issue of electrode composite at the edge during punching process, the 1 wt% electrode is excluded for further evaluation. When the PVdF binder content decreases from 4 to 2 wt%, both adhesion strength and shear stress decrease from 0.4846 to 0.2627 kN m^{-1} by -46% and from 3.847 to 2.013 MPa by -48%, respectively. Regardless of these substantial decline of mechanical properties, their initial electrochemical properties such as initial coulombic efficiency and voltage profile are almost the same. However, owing to high loading level, the 2 wt% electrode not only exhibits worse cycle performance than the 4 wt% electrode, but also cannot maintain its mechanical integrity only after 80 cycles. Therefore, if the binder content is reduced to increase the area capacity, the mechanical properties as well as the cycle performance must be carefully evaluated.

Keywords : Electrode binder, Electrochemical property, Adhesion strength, SAICAS, Lithium secondary battery

*,**E-mail: yongmin.lee@dgist.ac.kr (Y.M. Lee), mhryou@hanbat.ac.kr (M.-H. Ryou)

1. 서 론

리튬이온전지는 가장 높은 중량당 그리고 부피당 에너지밀도로 인해, 휴대용 전자기기뿐만 아니라 전기자동차의 핵심 전원장치로 폭넓게 사용되고 있다.[1-3] 그러나, 무선 통신 속도가 빨라지고 통신량 또한 크게 증가하고 있으며, 일 충전 주행거리 증대에 대한 소비자의 요구가 높아짐에 따라, 전지의 에너지밀도를 조금이라도 높이기 위한 연구와 개발은 전세계적으로 더 치열하게 진행되고 있다. 특히, 새로운 고용량 전극 활물질을 개발하려는 시도부터, 전극 및 전지의 설계 관점에서 에너지밀도를 극대화하려는 연구, 그리고 전지의 사용방법을 최적화하여 높은 에너지밀도를 더 오래 유지하려는 연구까지 활발히 진행되고 있다.[4-8]

1991년 리튬이온전지 상용화 이후 수많은 연구자들은 새로운 고용량 전극활물질을 찾기 위해 끊임없는 노력하고 있다. 그럼에도 불구하고, 실제 상용화까지 성공한 전극 활물질은 매우 제한적이다. 대표적으로 $LiCoO_2$의 층상구조를 유지하면서 Co를 Ni과 Mn으로 부분 치환하여 개발된 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$는 기존 150 mAh g^{-1} 수준의 비용량을 200 mAh g^{-1}로 향상시킨 예가 있다.[9-12] 그러나, 소재 관점에서는 상당한 증가이나, 소비자의 높은 기대를 만족시키는 데는 부족한 실정이다. 이를 보완하기 위한 전극 및 전지 설계를 개선하려는 연구도 더욱 적극적으로 진행 중이다. 특히, 단위 면적당 전극 활물질의 양을 높임으로써, 전지의 에너지밀도를 높이려는 노력은 지속되고 있다.[13,14] 전극 코팅량을 높이거나 전극 조성에서 바인더와 도전재 함량을 줄이려는 시도가 대표적이다. 그러나, 리튬이온전지의 사용 기간이 길어지고 충방전 환경이 가혹해짐에 따라, 이러한 전극 설계 변경에 따른 장기 성능 확보가 더욱 중요해지고 있다. 예를 들어, 바인더 함?을 크게 줄인 전극의 경우, 초기 성능은 큰 차이가 없으나 고온 구동, 고율 충방전, 장기 사용에 따른 전극층의 집전체에서 박리와 같은 구조 붕괴가 장기 성능 저하의 핵심 요소로 분석되고 있다.[15-17]

이러한 문제를 해결하기 위해, 전극 조성 변화와 단위 면적당 전극 활물질량 증가에 따른 전극 내 접착력이나 강도 변화를 분석하는 연구가 진행되고 있다. 기존 Peel Test를 이용하여 전극 내 가장 약한 부분의 접착력을 관찰하거나, SAICAS(Surface And Interfacial Cutting Analysis System)란 장비를 이용하여 전극 내 위치별 접착력뿐만 아니라 전극 복합체의 기계적 강도를 분석하고 있다.[18-22] 그러나, 바인더 함량을 최소화하여 전극을 제작할 경우, 전극 내 접착 특성과 전기화학적 성능 변화에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523) 전극에서 Poly(vinylidene fluoride) 바인더 함량을 4, 2, 1 wt% 낮춰 제조한 후, 전극 내 깊이 별 접착력뿐만 아니라 전극 강도를 자세히 분석하였다. 특히, 바인더 함량이 감소함에 따른 초기 충방전 효율, 구현 방전 용량, 수명 특성 등을 비교함으로써 최소 바인더 함량 결정에 요구되는 분석을 진행하였다. 또한, 수명 평가 후 전극 구조 변화를 관찰하여, 전극 바인더 함량 최소화 수준을 제시하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 전극 제조

양극 활물질로 $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$(NCM523, NE-X10S, Particle Size: 11 μm, L&F Co., Ltd., Korea)를 사용하였고, 바인더로는 N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP, Sigma-Aldrich, USA)에 녹인 10 wt% Polyvinylidene Fluoride(KF1300, Mw = 350,000, Kureha, Japan) 용액을 사용하였으며, 도전재로는 전도성 탄소물질(Super P Li®, Imerys, Belgium)을 사용하였다. 위의 혼합물을 NMP를 용매로 사용하여 전극 슬러리를 제조하였고, 이를 닥터블레이드로 알루미늄 집전체(Al Foil, 15 μm, Sam A Aluminum, Korea)에 캐스팅하였다. 이 후, 130도 오븐에서 1시간 건조 후 Roll Presser(CLP-2025, CIS, Korea)를 사용하여 전극의 밀도와 두께를 조절하였다. 전극의 조성과 기공도, 로딩레벨, 두께, 밀도는 Table 1 과 같다.

2.2. SAICAS를 이용한 전극 접착특성 분석

바인더 함량에 따른 복합전극 내 구성원소간, 복합

Table 1. Physical Properties of cathode with different compositions.

Binder content	Composition (AM:B:C) (wt %)	Porosity[21] (%)	Loading level (mg cm^{-2})	Density (g cm^{-3})	Thickness (um)
1 wt%	97:1:2	42.1			
2 wt%	96:2:2	41.8	15.0	2.7	56
4 wt%	94:4:2	41.0			

AM: Active Material, B: Binder, C: Conductor

전극층과 집전체간 계면 접착특성을 측정하기 위해 SAICAS(Surface And Interfacial Cutting Analysis System, SAICAS-DN, Daipla Wintes, Japan)를 사용하였다. 접착특성 측정을 위해 Boron Nitride 칼날(칼날 너비: 1 mm, Rake Angle: 20°, Clearance Angle: 10°)을 수평으로 2 μm sec^{-1}, 수직으로 0.2 μm sec^{-1}로 움직이도록 설정하였다. 복합전극 내 구성원소간 접착특성은 복합전극 내 10 μm 깊이마다 측정하였다. 복합전극층과 집전체의 계면 접착특성은 복합전극층을 SAICAS칼날로 절삭하여 집전체 표면에 도달하였을 때 칼날을 수평방향으로만 움직이도록 설정하여 측정하였다.

2.3. 코인셀 조립

전지 전기화학 특성 및 신뢰성 평가를 위해 반쪽전지 형태의 2032-type 코인셀을 제조하였다. 리튬금속(Lithium, Thickness: 200 μm, Diameter: 16.2 mm, Honjo Metal, Japan)과 Polyethylene(PE) 분리막(ND420, Thickness: 20 μm, Diameter: 18 mm, Asahi Kasei E-materials, Japan), 그리고 앞서 제조된 NCM523 양극(Diameter: 12 mm)을 적층한 후, Ethylene Carbonate/Ethyl methyl Carbonate(EC/EMC, 3/7, v/v)에 1.15 M Lithium Hexafluorophosphate ($LiPF_6$)이 녹아있는 전해액을 주액한 후, Crimping 하여 사용하였다.

2.4. 전지 평가

전지 수명 평가는 전지 조립 후 12시간의 Aging 시간 후 시작되었다. 이는 주액한 전해액이 전극과 분리막 내로 잘 함침되도록 기다리기 위함이다. 그 후, 충방전기(PNE Solution, Korea)를 이용해 1/10 C의 전류 속도로 3.0~4.3 V사이에 충/방전을 1회 진행하는 Formation 단계를 마쳤으며, 안정화(Stabilization)단계를 위해 1/5 C로 정전류/정전압 충전, 정전류 방전을 3회 진행하였다. 이와 같은 Precycling 이후에, 1/2 C로 정전류/정전압 충전, 정전류 방전을 반복하여 전지의 용량감소거동을 관찰하였다.

2.5. 전극 표면 및 단면 몰폴로지 및 조성 분석

전지 수명평가 전/후 전극의 표면 및 단면 몰폴로지와 조성 분석을 위해 EDX(Energy-dispertive X-ray Spectroscopy) 검출기가 장착된 전계 방출 주사 전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800, Hitachi, Japan)을 사용하였다. 특히, EDX의 원소 Mapping을 통한 바인더 함량이 다른 전극의 단면 시편을 제조하였는데, 2.1 W (6 kV 및 0.35 mA)와 $<2.0 \times 10^{-4}$ Pa의 진공도에서 Argon-ion Milling System(E3500, Hithachi, Japan)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

바인더 함량에 따른 $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$(NCM523) 복합전극의 접착 및 기계적 물성 비교를 위해 각각 1, 2, 4 wt%의 바인더 함량을 가지는 전극을 제조하였다. 이 후 바인더 함량에 따라 복합전극의 구조 유지 특성을 확인하기 위해 Optic Microscope를 이용하여 제조 단계별 전극의 형상을 Fig. 1에 나타내었다. 특히, 바인더 함량을 1 wt%까지 줄이게 되면, 압연 과정은 물론 전극 건조 과정에서 전극층 일부가 집전체에서 떨어졌다. 이에 비해 2 wt%와 4 wt%의 바인더 함

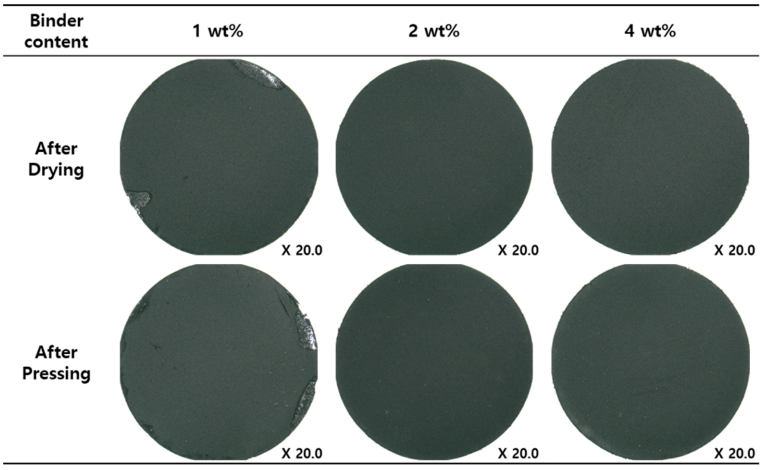


Fig. 1. Surface images of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ electrodes having different polymeric binder content (1, 2, and 4 wt%) using an optic microscope.

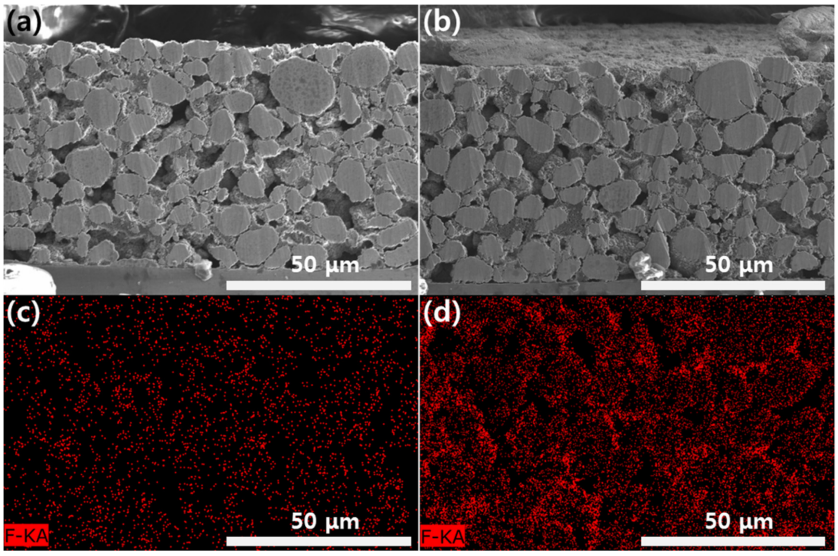


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ electrodes having (a) 2 wt%, (b) 4 wt% polymeric binder. (c, d) is corresponding EDX images mapped by fluorine (F) of (a, b).

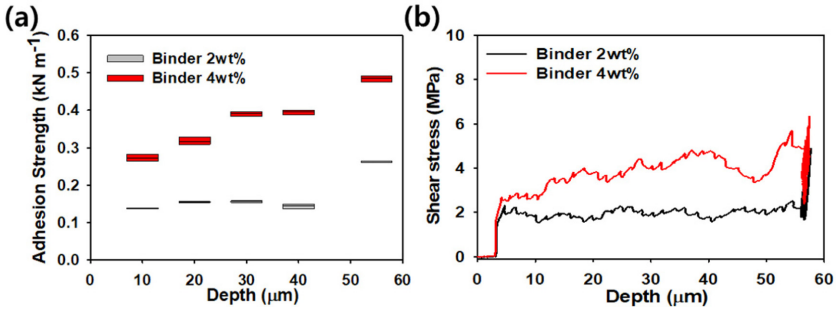


Fig. 3. (a) Adhesion strength and (b) shear stress of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ electrodes as a function of depth.

량의 전극은 건조부터 압연과정까지 전극층이 집전체에서 박리되지 않고 전극 형상이 잘 유지되었다.

제작된 전극 내부의 균열 또는 구성물질 간의 접착 특성을 확인하기 위해 압연된 전극의 단면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 2에 정리하였다. Fig. 2(a)와 (b)를 통해, 4wt%의 바인더 함량을 가진 전극뿐만 아니라, 2wt%의 바인더 함량을 가진 전극 모두 전극 내 균열이나 박리가 발생하지 않았다. 또한, Table 1에 정리된 기공도 차이도 거의 없기 때문에, 바인더 함량에 따른 내부 구조 차이는 거의 없다. 다만, 바인더 함량 차이는 EDX의 F 원소 Mapping을 통해 확인하였다 (Fig. 2(c)와 (d)). 4wt% 바인더가 함유된 NCM523 전극이 2wt% 전극보다 F 원소 검출량이 바인더 함량에 비례하는 수준이었다.

제조된 NCM523 전극의 접착 및 기계적 강도를 정량분석하기 위해 SAICAS를 이용하였다. Fig. 3에는 전극의 깊이별 접착 특성뿐만 아니라 전극 강도가 포함되어 있다. Fig. 2(a)와 (b)에서 확인된 유사한 전극 내부 구조와는 다르게, 깊이별 접착력은 바인더의 절대 함량에 지배적이었다. 전극 코팅층 중간 지점인 30 μm 깊이에서의 결과를 비교해 보면, 2 wt% 바인더를 함유한 전극의 접착력은 0.1557 kN m^{-1}인 반면, 4 wt% 전극은 0.3910 kN m^{-1}로 2.5배 이상 높은 값이 확인되었다. 전극/집전체 계면인 56 μm의 깊이에서도, 4 wt% 전극의 접착력이 0.4846 kN m^{-1}로 2 wt% 전극의 0.2627 kN m^{-1}보다 약 1.8배 높게 측정되었다. 각 접착력의 차이를 평균내면, 4 wt% 전극의 접착력이 2 wt% 전극보다 약 0.18 kN m^{-1} 높게 확인되었다.

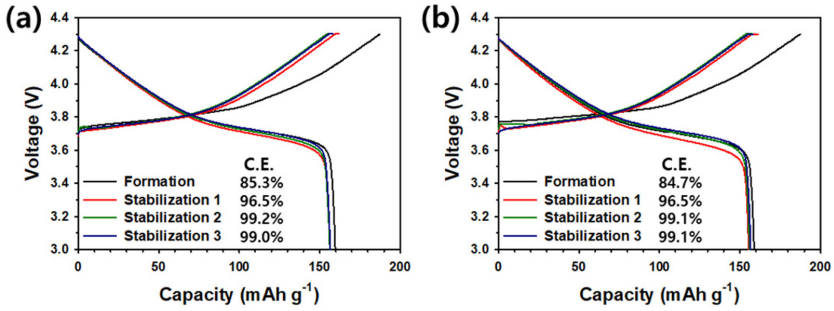


Fig. 4. Voltage profiles of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ electrodes having (a) 2 and (b) 4 wt% PVdF binders during precycling (one cycle for formation + three cycles for stabilization)

Fig. 3(b)에 정리된 전극 코팅층의 전극 강도 (Shear Stress)도 바인더 함량에 비례하여 차이가 관찰되었는데, 4 wt% 전극이 3.847 MPa로 2 wt% 전극의 2.013 MPa보다 약 1.83 MPa 크게 측정되었다. 따라서, 전극 내 바인더 함량이 전극 내 접착력뿐만 아니라 전극 강도도 높인다는 것이 확인되었다.

바인더 함량에 따른 전극의 전기화학적 특성은 NCM523/Li 반쪽전지 평가로 확인되었다. Fig. 4는 2 wt% 및 4 wt% 바인더 함량에 따른 전지의 초기 전압 곡선을 나타내고 있다. 초기 충방전 효율 변화나 전압 곡선 개형은 바인더 함량에 따른 차이가 크지 않다. 그러나, 충전 초기 전압곡선을 면밀히 살펴보면, 바인더 4 wt% 전지에서 과전압 현상이 관찰되고 있다. 이는 바인더 함량 증가에 따른 전극 저항 증가와 관계 있다고 해석되는데, 특히, 전극 로딩 레벨이 높을수록 더 잘 나타난다고 기존 문헌에 보고되고 있다.[14] 하지만, 안정화 단계의 마지막 Cycle에서, 2 wt% 및 4 wt%의 전극의 비용량과 충방전 효율이 각각 159.74 mAh g^{-1}, 99.0%와 158.89 mAh g^{-1}, 99.1%로 매우 유사해졌다. 따라서, 초기 단계에서 바인더 함량에 따른 전기화학적 특성 차이는 관찰되지 않는다고 판단된다.

충방전 속도를 1/2 C 수준으로 올려 진행된 수명 특성 평가에서는 바인더 함량에 따른 수명 차이가 Fig. 5와 같이 확인되었다. 상온 충방전 평가임에도 불구하고, 기존 문헌 대비 열위에 있는 수명 특성의 원인은 본 연구의 전극 설계에 있다. 전극 로딩 레벨이 ~15 mg cm^{-2}이고, 바인더 함량이 2와 4 wt%로 연구실의 전극 제조 장비 수준을 고려하면 설계 조건이 꽤 가혹한 편이다. 바인더 2 wt% 전극은 80회 충방전 이후 초기 용량의 20% 밖에 유지되지 않았으며, 과전압 증가에 따른 방전 전압이 지속적으로 떨어지고 있다. 반면, 바인더 4 wt% 전극은 용량 유지율 50%에 더 높은 방전 전압을 나타내었다. 특히, 각 전극의 방전 전압 곡선의 열화 거동을 면밀히 살펴보면, 방전 초기 전

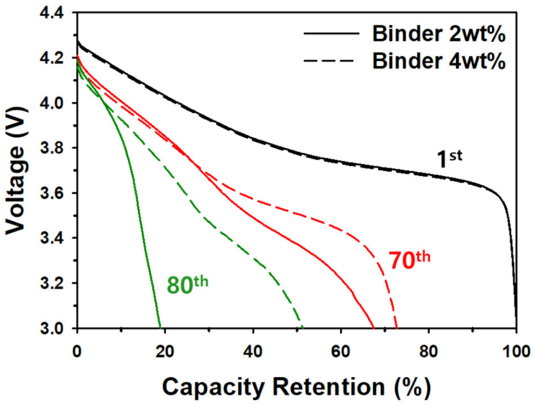


Fig. 5. Discharge voltage profiles of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ electrodes having 2 and 4 wt% PVdF binders at 1st, 70th and 80th cycle numbers (solid line: 2 wt% PVdF, dashed line: 4 wt% PVdF)

압은 상당히 높은 수준을 유지하나, 방전이 진행됨에 따라 전압 곡선이 급격히 떨어지는 것으로 전극 내 저항 증가보다 전극 활물질의 전기화학적 활성 저하에 기인하는 것으로 해석된다. 즉, 전극 내 활물질이 전기적 연결이 부분적으로 파괴되거나 전극코팅층 일부가 집전체로부터 박리되어 벌어지는 현상으로 판단된다.[15,23,24]

이와 같은 전극 구조 변화를 확인하기 위해, 충방전 평가가 종료된 전극의 형상 및 미세 구조 변화를 Optical Microscope와 SEM을 이용하여 분석하였다. Fig. 6(a)와 (b)는 전지 분해 후, NCM523 전극이 집전체로부터 얼마나 박리되는지 보여준다. 바인더 함량이 4 wt%인 전극 코팅층은 집전체에 잘 결착되어 있는 반면, 2 wt%인 전극은 절반 정도의 전극 코팅층이 집전체로부터 박리되었다. 따라서, 본 연구에서 선택된 높은 전극 로딩 조건에서는 2 wt%의 바인더 함량이 충분하지 않았음을 반증하고 있다.

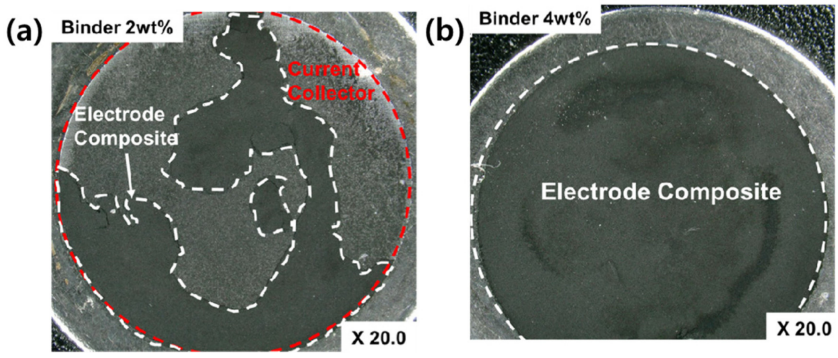


Fig. 6. Optical surface images of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ electrodes having (a) 2 and (b) 4 wt% PVdF binders after 80 cycles.

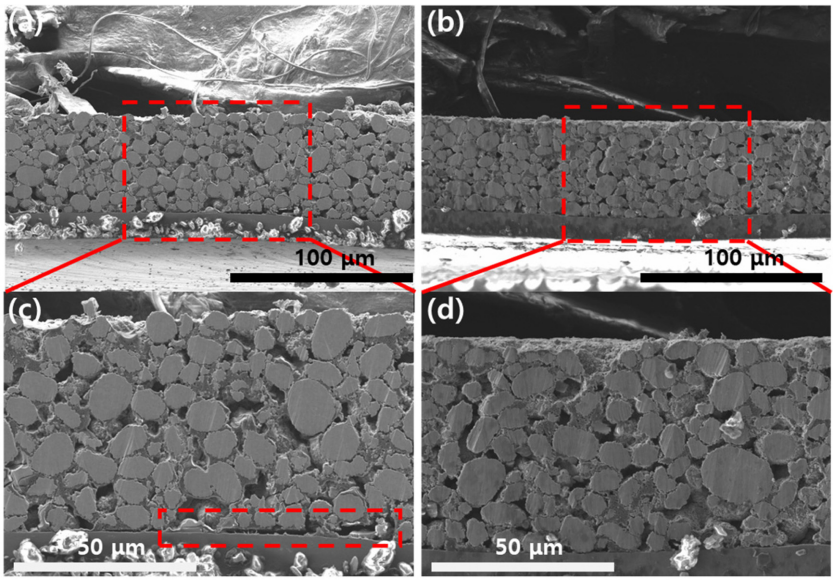


Fig. 7. Cross-sectional SEM images of $Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$ electrodes having (a) 2 and (b) 4 wt% PVdF binders after 80 cycles. (c, d) is the magnified images of (a, b).

그러나, 바인더 함량 4 wt%인 NCM523 전극의 경우도 미세 구조 수준에서 박리현상이 있을 수 있기 때문에, Fig. 2를 측정한 방법과 동일하게 전극 단면을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 바인더 함량이 2 wt%인 전극은 전지 분해 과정에서 박리되지 않은 부분을 측정했음에도 불구하고, 미세하게 집전체로부터 박리된 부분이 관찰되었다. 바인더 함량이 4 wt%인 전극은 전극/집전체 계면뿐만 아니라 전극 내부 구조가 잘 유지되어 있었다. 이러한, 전극 구조 유지 특성을 통해 이번 전극 설계에서 필요한 접착력이나 전극 강도 수준을 예상할 수 있다. 또한, 약 0.18 kN m^{-1} 정도의 접착력 차이가 전극 내 미세구조 변화에 영향을 줄 수 있음을 확인하였다. 따라서, 전극 설계에 있어 전극 로딩 수준이 높아지고 바인더 함량이 줄어듦에 따라, 초기 전기화학적 특성만으로 최적 함량을 결정하기 어렵다. SAICAS와 같이 접착력 및 전극 강도 분석 장비를 이용한 상세 분석과 더불어 이를 전극 또는 전지 성능 간 상관관계를 규명하는 것이 매우 중요하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 높은 수준의 전극 로딩에서 바인더 함량 감소가 전극의 접착력 및 전극 강도에 미치는 영향을

보고한다. 특히, SAICAS란 분석 장비를 이용하여 전극 깊이에 따른 접착력을 정밀하게 측정함으로써, 전극 바인더 함량이 전극 내부뿐만 아니라 전극/집전체 계면에서의 접착 특성을 지배하고 있음을 확인하였다. 또한, 전지 평가를 통해 초기 특성의 차이는 미비하나, 수명 평가 과정에서 부족한 바인더 함량이 전극 복합층의 박리현상을 야기하고 있음을 보고하였다. 따라서, 높은 전극 로딩과 낮은 바인더 함량의 리튬이온전지 전극 설계에서, 전극 내 접착 특성 분석이 면밀히 분석되어야 함을 제안한다.

감사의 글

This work was supported by Technology Development Program(S2414576) funded by the Ministry of SMEs and Startups(MSS, Korea) and by the Technology Innovation Program (10067183) of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MI, Korea).

인용문헌

1. B. Scrosati, J. Hassoun, and Y.-K. Sun ‘Lithium-ion batteries. A look into the future’, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3287 (2011).
2. M. Armand, and J.-M. Tarascon ‘Building better batteries’, *Nature*, **451**, 652 (2008).
3. B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, ‘Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices’, *SCIENCE*, **334**, 928 (2011).
4. 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**, 860 (2012).
5. J. Qian, W. A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, and J.-G. Zhang, ‘High Rate and Stable Cycling of Lithium Metal Anode’, *Nat. Commun.*, **6**, 636 (2015).
6. J. Park, J. Jeong, Y. Lee, M. Oh, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, ‘Micro-Patterned Lithium Metal Anodes with Suppressed Dendrite Formation for Post Lithium-Ion Batteries’, *Adv. Mater. Interfaces*, **3**, 1600140 (2016).
7. Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang, and A. M. Sastry, ‘Porous Cathode Optimization for Lithium Cells: Ionic and Electronic Conductivity, Capacity, and Selection of Materials’, *J. Power Sources*, **195**, 2851-2862 (2010).
8. M. H. Ryou, D. J. Lee, J. N. Lee, Y. M. Lee, J. K. Park, and J. W. Choi, ‘Excellent Cycle Life of Lithium-Metal Anodes in Lithium-Ion Batteries with Mussel-Inspired Polydopamine-Coated Separators’, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 645-650 (2012).
9. Y.-K. Sun, D.-H. Kim, C. S. Yoon, S.-T. M, J. Prakash, and K. Amine, ‘A Novel Cathode Material with a Concentration-Gradient for High-Energy and Safe Lithium-Ion Batteries’, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 485-491 (2010).
10. Y.-K. Sun, Z. Chen, H.-J. Noh, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C. S. Yoon, S.-T. Myung, and K. Amine, ‘Nanostructured High-Energy Cathode Materials for Advanced Lithium Batteries’, *Nat. Mater.,* **11**, 942-947 (2012).
11. S.-K. Jung, H. Gwon, J. Hong, K.-Y. Park, D.-H. Seo, H. Kim, J. Hyun, W. Yang, and K. Kang, ’Understanding the Degradation Mechanisms of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ Cathode Material in Lithium Ion Batteries’, *Adv. Energy. Mater.*, **4**, 1300787 (2014).
12. J. H. Lee, C. S. Yoon, J.-Y. Hwang, S.-J. Kim, F. Maglia, P. Lamp, S.-T. Myung, and Y.-K. Sun, ‘High-energy-density lithium-ion battery using a carbon-nanotube-Si composite anode and a compositionally graded $Li[Ni_{0.85}Co_{0.05}Mn_{0.10}]O_2$ cathode’, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2152-2158 (2016).
13. J. Choi, B. Son, M.-H. Ryou, S. H. Kim, J. M. Ko, and Y. M. Lee, ‘Effect of $LiCoO_2$ Cathode Density and Thickness on Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries’, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **4**, 27-33 (2013).
14. M. Singh, J. Kaiser, and H. Hahn, ‘Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries’, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1196-A1201 (2015).
15. T. Yoon, S. Park, J. Mun, J. H. Ryu, W. Choi, Y.-S. Kang, J.-H. Park, and S. M. Oh, ‘Failure Mechanisms of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ Electrode at Elevated Temperature’, *J. Power Sources*, **215**, 312-316 (2012).
16. Y. K. Jeong, T.-w. Kwon, I. Lee, T.-S. Kim, A. Coskun, and J. W. Choi, ‘Millipede-Inspired Structural Design Principle for High Performance Polysaccharide Binders in Silicon Anodes’, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1224-1230 (2015).
17. M. Baunach, S. Jaiser, S. Schmelzle, H. Nirschl, P. Scharfer, and W. Schabel, ‘Delamination Behavior of Lithium-Ion Battery Anodes: Influence of Drying Temperature during Electrode Processing’, *Drying Technol.*, **34**, 462-473 (2016).
18. B. Son, M.-H. Ryou, J. Choi, T. Lee, H. K. Yu, J. H. Yu, and Y. M. Lee, ‘Measurement and Analysis of Adhesion Property of Lithium-Ion Battery Electrodes with SAICAS’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 526-531 (2014).
19. W. Haselrieder, B. Westphal, H. Bockholt, A. Diener, S. Höft, and A. Kwade, ‘Measuring the Coating Adhesion Strength of Electrodes for Lithium-Ion Batteries’, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **60**, 1-8 (2015).
20. J. Choi, K. Kim, J. Jeong, K. Y. Cho, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, ‘Highly Adhesive and Soluble Copolyimide Binder: Improving the Long-Term Cycle Life of Silicon

Anodes in Lithium-Ion Batteries', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 14851-14858 (2015).
21. K. Kim, S. Byun, I. Cho, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, 'Three-Dimensional Adhesion Map Based on Surface and Interfacial Cutting Analysis System for Predicting Adhesion Properties of Composite Electrode'. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 23688-23695 (2016).
22. S. Byun, Y. Roh, D. Jin, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, 'Analysis on Adhesion Properties of Composite Electrodes for Lithium Secondary Batteries using SAICAS', *J. Korean Electrochem. Soc*., **21**, 28-38 (2018).
23. K. Kim, S. Byun, J. Choi, S. Hong, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, 'Elucidating the Polymeric Binder Distribution within Lithium-Ion Battery Electrodes Using SAICAS', *Chem. Phys. Chem.,* **19**, 1627-1634 (2018).
24. J. Choi, M.-H. Ryou, B. Son, J. Song, J.-K. Park, K. Y. Cho, and Y. M. Lee, 'Improved high-temperature performance of lithium-ion batteries through use of a thermally stable co-polyimide-based cathode binder', *J. Power Sources*, **252**, 138-143 (2014).