

논문 21-11-13

리튬2차전지에서 다른 전구체로부터 합성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극 활물질의 특성

Characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials Prepared from Different Precursors in Lithium Rechargeable Batteries

김성근¹, 홍성완², 한경식², 이홍기³, 심중표^{1,a}

(Sung-Keun Kim¹, Sung Wan Hong², Kyeong Sik Han², Hong-Ki Lee³, and Joongpyo Shim^{1,a})

Abstract

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials prepared from different precursors in lithium rechargeable batteries were characterized by various analytical methods. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders were synthesized by using solid-state reaction method and their physical and chemical properties were analyzed by XRD, SEM, particle size analyzer and ICP-AES. These materials showed different crystallinity, particle size, surface morphology and chemical composition. Also, the charge/discharge cycling of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes was carried out under various cut-off voltages and it showed different behaviors. It was found that the electrochemical cyclability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ was strongly related to its crystallinity.

Key Words : Lithium rechargeable battery, Cathode, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, Precursor

1. 서론

리튬이차전지는 높은 전압과 안정된 충방전 특성, 타 전지에 비해 높은 용량 등의 장점으로 인해 많은 휴대용 전자기기의 전원으로 채택되고 있다 [1]. 현재 리튬이차전지에 폭넓게 사용 중인 양극 활물질인 LiCoO_2 는 코발트(Co)가 가지고 있는 매장량의 한계와 유해성으로 인해서 대체 재료의 개발이 시급한 실정이다 [2]. LiCoO_2 의 대체 재료로 LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 등의 재료들이 고려되어 왔으나 [3] LiNiO_2 의 경우 고용량의 장점이 있으나 합성의 어려움, 사이클 수명의 개선 필요성과 낮은 열적 안정성이 문제점이고, LiMn_2O_4 의 경우

Mn의 낮은 가격과 환경친화성이라는 장점이 있으나 저용량과 고온에서 층상구조가 불안정한 단점이 있으며, LiFePO_4 는 우수한 사이클 특성에도 불구하고 물질 자체의 낮은 전기 및 이온전도도로 인해 고율 충방전의 문제점을 안고 있으며 이를 보완하기 위해 표면에 전도성 카본을 코팅하거나 [4,5] 소량의 불순물을 첨가하여 분말의 전도도를 향상시키는 연구가 진행 중이다 [6].

이러한 단점을 보완할 수 있는 물질로 각광받고 있는 $\text{Li}[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$ 는 층상 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 가지며 높은 리튬 이온의 이동성을 가진다 [7]. 잘 배열된 구조에서 리튬 이온은 강하게 결합된 $[\text{NiCoMn}]$ 층상 간의 이차원 공간 사이를 자유롭게 이동한다. 이것은 close-packed 산소이온의 층 사이로 전기적 반발이 일어나기 때문인데, $[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$ 층 사이의 공간이 생기면서, 이웃한 리튬 sites의 입구가 넓혀지게 되고, 운동 엔탈피가 크게 되어 이동이 자유로운 것이다. 여러 조성을 지닌 $\text{Li}[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$ 계 활물질에 대한 연구가 진행되었으며 [8], Co의 첨가로 인해 리튬 이온 자리에 존재하는 Ni의 양

1. 군산대학교 나노화학공학과
(전북 군산시 미룡동 산 68)
2. 우석대학교 화학공학과
3. 우석대학교 연료전지 지역혁신센터
a. Corresponding author : jpskim@kunsan.ac.kr
접수일자 : 2008. 9. 5
1차 심사 : 2008. 10. 21
심사완료 : 2008. 10. 24

을 감소시킴으로써 전극의 출력 특성을 향상시켰다. 그 중에서도 Ni/Mn의 비가 1을 이루는 이른바 "424 활물질"과 "333 활물질"이 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다[9]. 그러나 LiCoO₂에 비해 낮은 도전성과 합성 공정에 따른 대량생산의 어려움과 낮은 tap density의 단점도 가지고 있다. Co의 성분이 많이 들어간 물질의 경우 구조적 안정성은 좋으나, 높은 제조원가의 단점이 작용하며, Ni의 성분이 많이 들어가게 되면 고용량을 가지나 열적 안정성에는 약하며 양이온 혼잡이 발생하기 쉬워진다. Mn의 성분을 많이 첨가하면 용량은 다소 떨어지나, 저가격화를 이룰 수 있다. 이처럼 Ni, Co, Mn의 성분비를 어떻게 조절하느냐에 따라서 다양한 특성을 나타내므로 어떤 목적으로 전지를 개발하느냐에 따라서 전이금속의 조성비를 제어하고, 합성조건에 따라 다양하게 전기화학적 특성을 변화시킬 수 있기 때문에 현재 LiCoO₂를 대체할 새로운 양극 재료로 관심을 받고 있다[10]. 따라서 본 연구에서는 다양한 종류의 전구체를 이용하여 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂를 합성하고 다른 전구체를 이용하여 합성된 활물질의 물리적 특성과 이에 따른 충방전 특성을 분석하여 전구체의 종류에 따른 활물질의 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 합성을 위해 4가지 종류의 전구체 (acetate, carbonate, hydroxide, oxide)를 이용하여 합성을 하였다. 출발물질을 화학양론적인 조성비에 대해 Li : (Ni, Co, Mn) = 1.1 : 1 로 고정하였고 Ni : Co : Mn = 1 : 1 : 1 로 하여 mortar를 이용하여 전구체를 혼합하였다[11]. 혼합한 분말을 pelletizer를 이용하여 10 ton의 무게로 가압하여 pellet으로 성형하고 이를 도가니에 넣은 뒤 소성로에서 400 °C로 4시간 동안 1차 소결하였다. 이를 다시 mortar로 분쇄하고 900 °C로 15시간 동안 2차 소결처리 하였다. 마지막으로 mortar를 이용하여 분쇄 시킨 후, 최종분말을 획득하였다.

전구체 (precursor)들이 온도에 따라 화합물의 구성성분과 분해될 때 수반된 반응이 어떻게 일어나는지를 열중량 분석기 (TGA, Thermogravimetric analysis)로 측정하였다. 온도 측정 범위는 0~1100 °C로 하였다. 얻어진 분말의 결정분석을 위하여 X-선 분말 회절기 (X-ray diffraction, Bruker, M18XCE)를 사용하였다. 측정값은 2 θ가 10° ~

90° 범위에서 이루어졌다. 유도결합 플라즈마 원자 방출분광기 (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, OPTIMA 4300 DV, Perkin Elmer)를 통하여 합성된 활물질의 화학 조성비를 조사하였다. 합성된 분말의 표면 구조와 particle size는 주사전자현미경 (SEM, scanning Electron Microscope, JSM-5410, JEOL)과 입도분석기 (PSA, Particle Size Analysis)를 통해 관찰하였다.

양극 제조는 활물질 (LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂분말), 전도성물질 (carbon black) 그리고 바인더 (PVdF, polyvinylidene fluoride)가 각각 88 : 6 : 6의 무게비로 구성하였다. 이를 용매인 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)로 잘 혼합하여 슬러리 (slurry)를 제조하였다. 이를 알루미늄 박막 (Al foil) 위에 일정한 두께 (200 μm)로 도포한 후 60 °C의 온도에서 8시간 건조시키면서 NMP를 증발 시켰다. 순차적으로 진공상태로 60 °C로 2시간, 120 °C에서 8시간 건조시켰다. 건조된 전극을 press를 이용하여 200 psi의 압력으로 1분 동안 press하여 주었다.

충방전 시험을 위한 cell 조립은 Swagelok type cell을 이용하였다. 음극으로는 0.75 mm의 metallic lithium foil (Alfa Aesar)을 사용하였으며, 전해액 (electrolyte)은 EC (ethylene carbonate) : DEC (diethylene carbonate) 가 1:1의 비율로 1M LiPF₆ (Techno-Semichem Co)이 녹아있는 용액을 사용하였다. 분리막 (separator)은 polypropylene (PP) membranes인 Celgard 2400을 사용하였다. 모든 셀 조립은 아르곤 분위기의 glove-box(SK-G1200STD)에서 수행되었다.

충전/방전 (charge/discharge) test는 WonA Tech사의 WBCS 3000 Battery cyler system을 사용하였다. Formation (첫 번째 사이클)은 C/25 (1C = 140 mAh/g로 지정)로 수행하였고, rate capability 시험은 충전 (charge)은 0.2C로, 방전 (discharge)은 각각 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C로 수행하였다. Cycling test는 0.2C로 충전 (charge), 방전 (discharge)을 실시하였고, 방전 cut-off voltage를 2.8 V로 하고 충전 cut-off voltage를 4.3 V부터 0.1 V씩 높여 4.7 V까지 각각 10 cycle씩 50 cycle을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고상으로 고온에서 합성이 진행되는 동안 전구체의 중량변화와 합성과정을 관찰하기 위해 열중

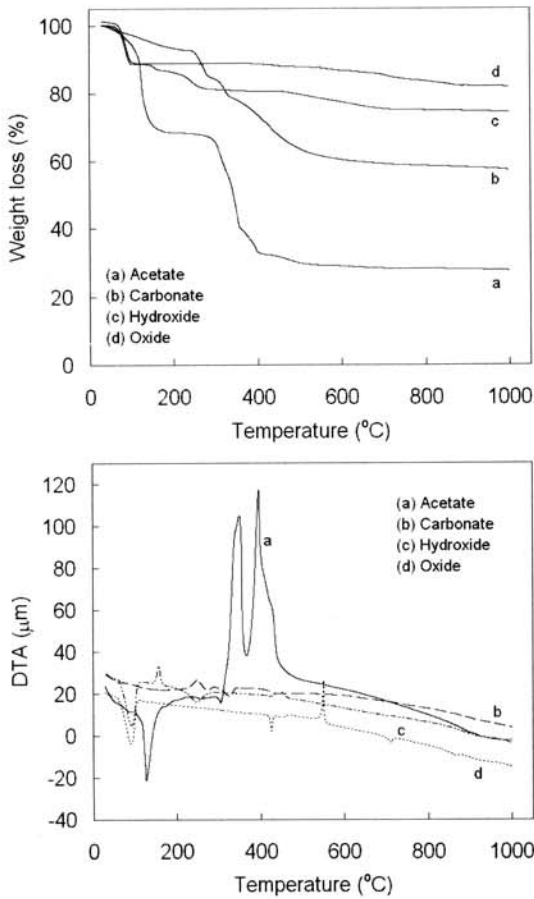


그림 1. 4종류 전구체(Precursor)의 TG-DTA 측정 결과.

Fig. 1. TG-DTA of lithium precursors.

량 분석을 시행하였다. 그림 1은 acetate, carbonate, hydroxide, oxide 4가지 전구체의 TG-DTA 곡선을 나타낸다. 먼저 TG (Thermogravimetry) 즉, weight loss를 보면 acetate의 질량 손실이 가장 큰 70%이다. 곡선을 보면 크게 2단계로 나눌 수 있는데 150 °C까지의 1단계 질량손실은 전구체내의 수분 증발로 인한 발생으로 보이며, 300 °C부터의 2단계 질량손실은 전구체의 acetate 분해에 따른 질량손실을 나타낸 것으로 판단된다.[12] Carbonate의 경우 질량손실의 양이 acetate 다음으로 많으며 2단계 분해과정으로 나누어 250 °C까지의 수분 증발 peak와 330 °C에서 전구체의 분해로 보이는 peak가 발견되고 있다. Hydroxide와 oxide의 경우 포함된 수분양이 적기 때문에 그 질량손실 양이 다른 것에 비하여 현저히 적게 나타나고

있는 것으로 보인다. Hydroxide는 95 °C에서 수분 증발 peak, 159 °C에서 전구체의 분해, 450 °C에서 반응과정이 보이고 있다. 마지막으로 oxide는 95 °C에서 수분 증발, 550 °C에서 미세한 peak가 보이고 있다. 한편 DTA (Differential Thermal Analysis)를 보게 되면 특별히 acetate와 hydroxide는 하나의 흡열반응과 두 개의 발열반응 peak를 보여준다. 이는 앞서 TG의 분석과정에서 나타난 수분의 증발로 인한 흡열반응, 전구체의 분해에 따른 2개의 발열반응 peak가 발생하는 것으로 추측된다. 반면 carbonate는 발열반응 peak와 흡열반응 peak가 보이고 oxide는 흡열반응 3개, 발열반응 1개가 관찰되었다.

4종류의 전구체를 사용하여 solid-state reaction 합성법으로 얻어진 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말의 XRD 결과를 그림 2에 나타내었다. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말이 $R\bar{3}m$ 공간군을 가지는 층상의 hexagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조임을 보여주는 peak는 (006)/(102)과 (108)/(110) peak 이다[13]. Acetate와 hydroxide의 peak를 살펴보면 (006)/(110)과 (108)/(110) peak가 뚜렷하게 분리되어 나타났다. 반면 carbonate와 oxide의 경우 peak가 보이기는 하지만 선명하지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 acetate와 hydroxide는 $R\bar{3}m$ 공간군을 가지는 층상의 hexagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조로 합성이 잘 되었고 carbonate와 oxide는 구조가 완전치 않은 것으로 보인다. 표 1은

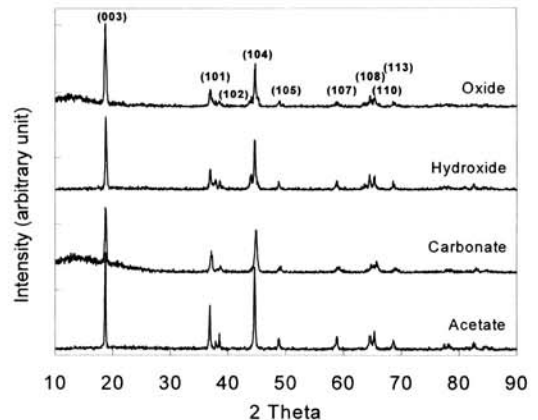


그림 2. 전구체에 따른 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말의 XRD pattern.

Fig. 2. XRD patterns of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders synthesized from different precursors.

다른 전구체들로부터 합성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말의 격자상수를 나타내었다. Standard[14], standard[15]와의 비교를 통하여 각 전구체들의 구조가 어떤지 분석하여 보았다. 표 1에 나타내었듯이, standard의 c/a 값이 4.97을 나타냈으며 acetate가 c/a 값이 4.98을 나타내었고 hydroxide는 c/a 값이 4.96으로써 가장 근접한 수치를 나타낸다. 반면 carbonate와 oxide는 c/a 값이 각각 5.02, 5.03으로 standard와 다른 분말에 비해 a축이 약간 짧은 구조를 가진 것으로 나타났다.

표 1. 다른 전구체로부터 합성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말의 격자상수.

Table 1. Lattice parameters of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders synthesized from different precursors.

| | a(Å) | c(Å) | c/a | V(Å ³) |
|--------------------------|--------|---------|------|--------------------|
| Acetate | 2.8560 | 14.2204 | 4.98 | 100.45 |
| Carbonate | 2.8321 | 14.2211 | 5.02 | 98.78 |
| Hydroxide | 2.8610 | 14.1946 | 4.96 | 100.6 |
| Oxide | 2.8482 | 14.3214 | 5.03 | 100.6 |
| Standard ^[14] | 2.862 | 14.227 | 4.97 | 100.91 |
| Standard ^[15] | 2.862 | 14.238 | 4.97 | 100.99 |

ICP-AES를 통하여 각 전구체들에 따라 합성한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말의 화학 조성비를 표 2에 나타내었다. 모든 전구체들은 합성 시 첨가한 몰비와 거의 유사한 조성을 보여주고 있다. Ni, Co, Mn의 조성비는 이론치에 대해 최대 ±3 % 이내의 오차를 보인 반면, 특별히 리튬의 양이 각 전구체마다 큰 차이를 보였는데 합성 반응 시 연소에 의한 리튬의 휘발을 고려하여 10 %의 리튬을 초과로 첨가하였다. 현재 리튬의 조성이 acetate가 1.083, carbonate 1.157, hydroxide 0.995, oxide 0.967 (리튬 전구체로 lithium hydroxide 사용)으로 나타났는데 lithium hydroxide를 전구체로 사용한 hydroxide와 oxide는 리튬의 휘발이 많이 이루어진 것으로 나타났고 acetate, carbonate는 상대적으로 리튬의 손실이 적게 나타났다.

SEM 이미지를 통하여 입자의 형태를 관찰한 사진을 그림 3에 나타내었다. Acetate와 carbonate

표 2. 다른 전구체로부터 합성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말의 화학조성비 분석.

Table 2. Chemical composition of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders synthesized from different precursors.

| precursor | Li | Ni | Co | Mn |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| Acetate | 1.083 | 0.329 | 0.344 | 0.326 |
| Carbonate | 1.157 | 0.336 | 0.328 | 0.334 |
| Hydroxide | 0.995 | 0.324 | 0.341 | 0.333 |
| Oxide | 0.967 | 0.334 | 0.336 | 0.328 |

의 경우 상대적으로 작은 입자형태를 보여주고 있고, hydroxide와 oxide의 경우 큰 입자들 표면에 작은 입자들의 모습이 보이고 있다. 모든 입자들이 대체적으로 불균일한 입자형태를 보이고 있으며 그 중 acetate의 입자가 가장 작고 균일하며 hydroxide 입자의 경우 입자의 크기는 크지만 균일한 입자 모습을 보여주고 있다.

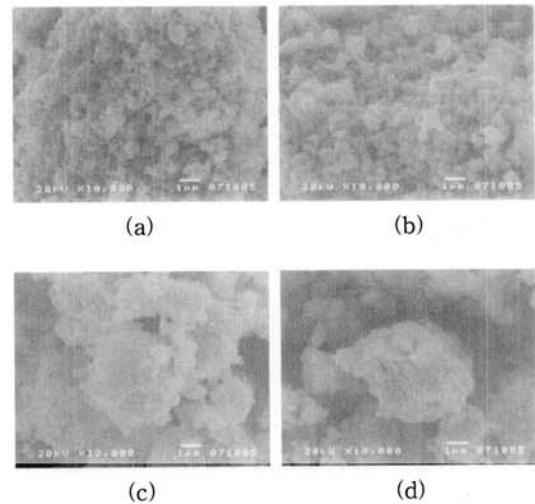


그림 3. 4종류 전구체로부터 제조한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말의 SEM 이미지. (a) acetate, (b) carbonate, (c) hydroxide, (d) oxide

Fig. 3. SEM images of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders synthesized from different precursors. (a) acetate, (b) carbonate, (c) hydroxide, (d) oxide.

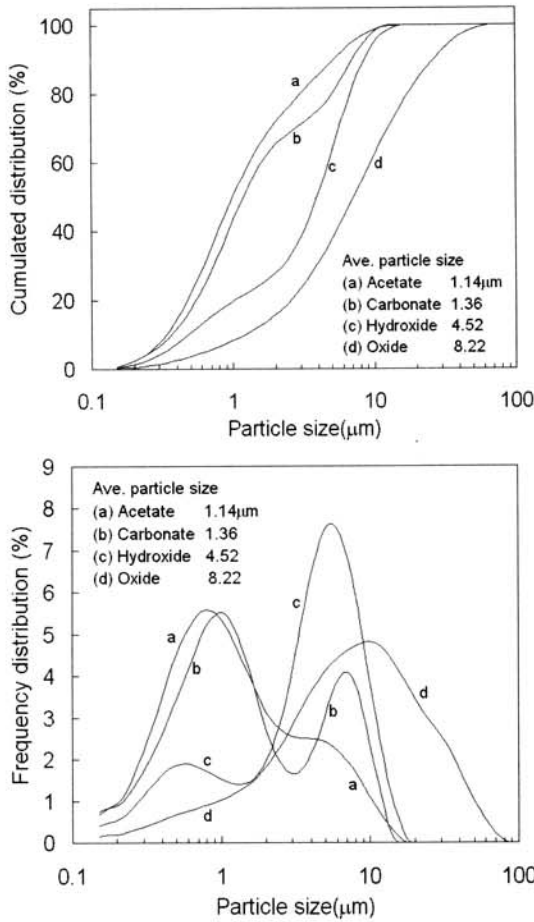


그림 4. 4종류 전구체로부터 제조한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말의 입도분포 측정 결과.

Fig. 4. Particle size analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders synthesized from different precursors.

구체적인 입자의 크기 분포를 PSA (Particle Size Analyzer)를 통해 자세히 측정하여 보았으며 이 결과를 그림 4에 나타내었다. 먼저 평균 입자 크기를 보면 acetate가 1.14 μm로 가장 작은 입자 크기를 보이고 carbonate가 1.36 μm으로 다음으로 작은 입자 크기를 나타낸다. Hydroxide와 oxide는 4.52 μm과 8.22 μm의 평균 입자크기를 보여 SEM 이미지에서도 확인하였듯이 상당한 차이를 보이고 있으며 특별히 oxide의 경우 hydroxide에 비해 두 배의 평균 입자크기를 보이고 있다. 그림 4를 보면 모든 전구체들은 입자의 크기가 넓게 분포되어 있으며 그중 acetate가 상대적으로 가장 고른 입자

분포를 보이고 있고 hydroxide가 그 다음으로 고른 입자분포를 보여주고 있다. SEM 이미지에서 관찰하였듯이 큰 입자 표면에 작은 입자들이 붙어 있는 특징이 나타나는데 hydroxide의 1 μm이하 입자 peak와 1~10 μm의 peak를 보면 알 수 있다. 반면 carbonate는 1 μm와 10 μm의 입자가 섞여 있는 모습을 보이고 oxide는 10 μm 전후로 하여 가장 폭넓은 입자크기 분포를 보였다.

지금까지 분석한 각각의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 들에 대해 충방전 성능을 시험하였다. 먼저 초기 리튬의 거동을 관찰하기 위해 합성된 분말로부터 제조된 전극의 formation 특성을 알아보았다. Cut-off 전압을 2.8 V에서 4.3 V로 하고 0.04C (1C = 140 mAh/g로 계산)로 충전/방전을 하였으며 이를 그림 5에 나타내었다. 먼저 가장 높은 용량을 보이는 acetate의 경우 충전 용량은 174 mAh/g으로 비교적 고용량의 초기충전용량을 보였으나 방전 용량은 132 mAh/g으로 25 %의 용량이 손실된 75 %의 용량을 유지했다. 두 번째로 높은 용량을 보이는 hydroxide의 경우 159 mAh/g의 충전용량과 128 mAh/g의 방전용량으로 80 %의 용량을 유지하였다. 수득율에 있어서는 acetate보다 좋은 특성을 보여주었다. Oxide가 세 번째로 높은 용량을 보였는데 충전 131 mAh/g, 방전 99 mAh/g으로 75 %의 용량을 유지하였으며 carbonate는 113 mAh/g의 충전, 61 mAh/g의 방전용량으로 단 54 %의 용량을 유지하는데 그쳤다. 상대적으로 acetate와 hydroxide가 초기 충방전용량이 높게 나왔으며 carbonate와 oxide는 낮게 나왔다. 그림 5의 dQ/dV 그래프를 보면 acetate와 hydroxide은 충전, 방전 시 곡선에서 3.7 V에서 peak가 발생하였다. 이는 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 의 산화, 환원과정에 해당하는 것으로 해석할 수 있으며 Ni의 산화과정 peak는 통상 3.6 ~ 3.8 V에서 관찰된다[16]. Acetate와 hydroxide가 peak를 보인 전압과 달리 oxide는 충전 곡선에서 3.7 V 근처에서 peak가 발생하였으나 방전에서 3.9 V 영역에서 peak가 나타났으며 크기 또한 작은 것을 관찰할 수 있다. 또한 carbonate는 충전에서는 peak가 높은 전압으로 상당히 shift하여 3.9 V에서 관찰되었으며 방전에서는 peak가 사라져 잘 나타나지 않았다. 이는 앞서 분석하였던 XRD pattern과 표 1에 나타낸 격자상수 값을 통하여 hexagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조에 가장 근접하고 c축에 대한 a축의 비가 표준시료와 가장 유사한 acetate와 hydroxide의 성능이 가장 우수하였으며 oxide와 carbonate는 상대적으로 낮은 특성을 보였다. 이로써 결정구조의 완전성과 충방전 특성과의 관계가 상당히 밀접함을 확인할 수 있었다.

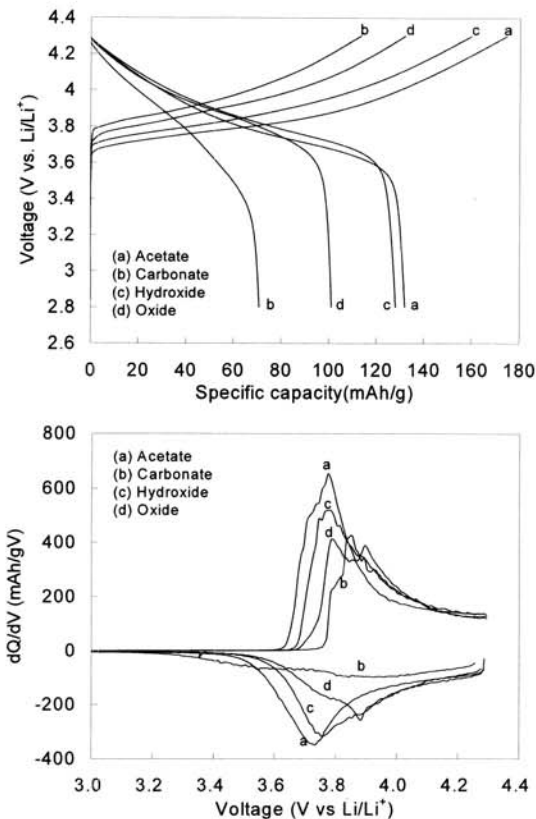


그림 5. 다양한 전구체(precursor)로 부터 합성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 formation 특성.

Fig. 5. First charge/discharge curve (formation) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes prepared from different precursors.

Formation에 이어서 각 전구체들의 cycle 능력을 알아보기 위해서 cycling test를 하였다. 방전 cut-off 전압을 2.8 V로 고정하고 충전 cut-off 전압을 4.2 V부터 4.7 V까지 각각 10 cycle씩 총 50 cycle을 측정하였다. 충전/방전은 0.2C로 하였다. Cycling 그래프를 그림 6에 나타내었다. 처음 10 cycle (cut-off 2.8 - 4.2 V)에서 acetate는 130 mAh/g, carbonate 66 mAh/g, hydroxide 120 mAh/g, oxide 90 mAh/g의 평균용량을 보여주며 용량손실이 거의 없었다. 모든 전구체들이 4.5 V인 30 cycle까지 용량이 증가 하는 것을 보여주고 있다. 하지만 40 cycle 이후부터 용량감소가 나타났는데, 특히 가장 높은 용량을 보여주던 acetate가 30 cycle 이후 급격히 용량이 감소하고 있다. 반면 hydroxide는 30 cycle 이후로도 계속 용량이 증가 하여 최고 147 mAh/g까지 나타내었다. Carbonate

는 acetate와 비슷한 곡선을 보이고 있지만 용량에서 많은 차이를 나타내었고 oxide 역시 hydroxide와 비슷한 곡선을 보이지만 상당히 낮은 용량을 나타내었다.

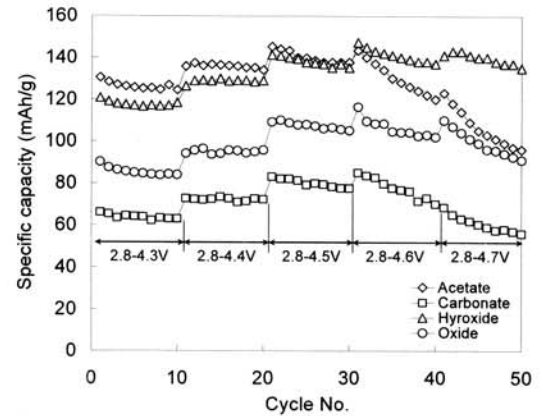


그림 6. 4종류 전구체의 충전 cut-off 전압 변화에 따른 cycling 변화.

Fig. 6. Charge/discharge cycling of different $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes as a function of cut-off voltage.

4. 결론

Acetate, carbonate, hydroxide, oxide 4종류의 리튬 전구체로부터 합성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 를 분석하였다. SEM과 PSA 분석을 통하여 acetate가 가장 작은 입자 크기를 나타내었으며 hydroxide와 oxide가 큰 입자상으로 형성되었으며 그중 oxide가 가장 큰 입자 크기를 보였다. 하지만 입자의 균일함에 있어서는 acetate와 hydroxide가 입자가 균일하게 나타났다. 충방전 성능테스트 결과 XRD에서 hexagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조가 잘 형성되었던 acetate와 hydroxide는 높은 충방전 용량과 낮은 용량 손실을 보여주었으나 hexagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조가 불완전한 carbonate와 oxide는 낮은 충방전 용량과 높은 용량손실을 보여주었다. 특히 formation이나 초기 30 cycle까지의 cycling 결과는 acetate가 가장 좋은 충방전 거동을 보여주었지만 30 cycle이후 hydroxide의 용량이 더 높게 나왔으며 용량감소 또한 상대적으로 낮았다. Acetate와 hydroxide의 결과로 입자가 작을수록 전기화학적 특성이 우수하게 나타나기 보다는 입자가 어떠한

형태로 얼마나 균일하고 정확한 hexagonal α - NaFeO_2 구조를 가지느냐에 따라서 전기화학적 특징이 좌우되는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2006년 한국학술진흥재단의 지원 (KRF-2006-511-D00107)으로 수행되었으며, 또한 지식경제부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구입니다.

참고 문헌

- [1] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, Vol. 414, p. 359, 2001.
- [2] 요시오 마사키(김상필 역), "리튬 이온 2차 전지 2판", 재료와 응용, 다솜출판사, 2002.
- [3] M. S. Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials", *Chem. Rev.*, Vol. 104, p. 4271, 2004.
- [4] www.phostechlithium.com
- [5] 공명철, 김현수, 구할본, "리튬폴리머전지용 정극활물질 LiFePO_4 의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 6호, p. 519, 2006.
- [6] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, and Y.-M. Chiang, "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes", *Nature Materials*, Vol. 1, p. 123, 2002.
- [7] M. Thacheray, "Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, p. 2558, 1995.
- [8] 공명철, 김현수, 김기택, 구할본, "리튬이온전지용 정극활물질 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 7호, p. 650, 2006.
- [9] S. W. Oh, S. H. Park, C. W. Park, and Y. K. Sun, "Structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ positive materials synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method", *Solid State Ionics*, Vol. 171, p. 167, 2004.
- [10] 전자부품 연구원, 리튬 이차전지 기술동향 보고서, p. 18, 2005.
- [11] J.-M. Kim, N. Kumagai, and S. Komaba, "Improved electrochemical properties of $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_{2-6}$ ($x = 0, 0.03$ and 0.06) with lithium excess composition prepared by a spray drying method", *Electrochim. Acta.*, Vol. 52, p. 1483, 2006.
- [12] J.-P. Tu, H.-M. Wu, Y.-Z. Yang, and W.-K. Zhang, "Spray-drying technology for the synthesis of nanosized LiMn_2O_4 cathode material", *Mat. Lett.*, Vol. 61, p. 864, 2007.
- [13] L.-Q. Wang, L.-F. Jiao, H.-T. Yuan, and J. Guo, "Synthesis and electrochemical properties of Mo-doped $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion battery", *J. Power Sources*, Vol. 162, p. 1367, 2006.
- [14] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, "Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, Vol. 119, p. 171, 2003.
- [15] I. Belharouak, Y.-K. Sun, J. Liu, and K. Amine, " $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications", *J. Power Sources*, Vol. 123, p. 247, 2003.
- [16] N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama, and T. Ohzuku, "Solid-state chemistry and electrochemistry of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, p. A1434, 2005.