

초임계 수열법으로 합성한 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 양극 활물질의 소성 온도영향에 따른 구조 및 전기화학적 특성

추소연^{1,*} · 범윤경² · 김성수¹ · 한규승¹

¹충남대학교 녹색에너지기술전문대학원

²충남대학교 정밀응용화학과

(2013년 7월 16일 접수 : 2013년 8월 9일 채택)

Effect of Calcination Temperatures on the Structure and Electrochemical Characterization of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ as Cathode Material by Supercritical Hydrothermal Synthesis Method.

Soyeon-Choo^{1,*}, YunGyeong-Beom², Sungsu-Kim¹, and Kyooseung-Han¹

¹Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea.

²Department of Fine Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 16, 2013 : Accepted August 9, 2013)

초 록

리튬이온 전지의 양극물질로써, 초임계 수열합성법을 이용해 만들어진 분말은 각각 850°C와 900°C 공기 분위기에서 10시간씩 소성하여 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 를 합성하였다. 온도를 조절함에 따라 합성된 분말은 어떠한 영향을 받는지 x-ray pattern, SEM-image, 물리적 특성과 전기화학적 거동을 관찰해 연구하였다. 그 결과, 900°C에서 열처리된 물질의 입자크기가 850°C에서 열처리된 물질에 비해 더 큰 것으로 나타났고, 특히 초기 가역용량 163.84 mAh/g (0.1 C/2.0-4.3 V), 186.87 mAh/g (0.1 C/2.0-4.5 V)의 가역용량을 나타내면서 훌륭한 전기화학적 거동을 보였으며, 50th cycle에서도 91.49%(0.2 C/2.0-4.3 V)와 90.36%(0.2 C/2.0-4.5 V)의 높은 용량 유지율을 보였다.

Abstract : As the cathode material for li-ion battery, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ were synthesized by supercritical hydrothermal method and calcined 850°C and 900°C for 10hrs in air. The effect of temperature in the heat treatment on the powder and its performance were studied of x-ray diffraction pattern, SEM-image, physical properties and electrochemical behaviors. As a result, calcined at 900°C material particle size more increase than calcined at 850°C material, especially shows excellent electrochemical performance with initial reversible specific capacity of 163.84 mAh/g (0.1C/2.0-4.3V), 186.87 mAh/g (0.1C/2.0-4.5V) and good capacity retention of 91.49% (0.2C/2.0-4.3V) and 90.36% (0.2C/2.0-4.5V) after 50th charge/discharge cycle.

Keywords : $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, Cathode, Supercritical Hydrothermal Synthesis, Li-ion battery

*E-mail: soyeon@cnu.ac.kr

1. 서 론

리튬이온 2차 전지가 상용화된 이후로 리튬이온 이차전지를 통한 기술은 많은 발전을 가져왔다.¹⁾ Sony사에서 처음 LiCoO_2 양극 활물질이 소개된 이후, LiCoO_2 는 합성이 용이하고 우수한 수명특성을 가지며 고율특성과 높은 구조적 가역성을 보이는 특성 때문에 이차전지의 주요 양극물질로 자리잡았다.²⁾ 그러나, Co 매장량의 한계성에 따른 가격의 상승과 더불어 안전성의 문제가 야기되면서 새로운 양극물질에 대한 연구의 필요성이 요구되었다.

최근 구조적 안정성에 큰 영향을 미치는 Mn을 포함한 양극 물질인 층상구조의 LiMnO_2 와 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 가 많은 연구자들의 관심을 받는다.⁵⁾ LiMnO_2 는 LiMn_2O_4 에 비해 합성이 어렵지만 2배 가 가까운 높은 이론용량을 나타내는 장점을 나타내는 동시에 충방전 과정이 진행되면서 Mn의 Jahn-Teller distortion 현상의 발생으로 사이클 거동에서 용량이 현저하게 떨어지는 문제점이 나타났고, LiMn_2O_4 또한 온도 상승에 따른 Mn의 용해되는 문제로 인하여 전지의 용량이 크게 줄어드는 현상이 관찰되었다.^{3,5)}

Ni를 포함하고 있는 LiNiO_2 또한 층상구조의 물질로써 높은 용량과 더불어 경제적인 면과 환경적인 면에서까지 각광받는 양극 물질이지만, Li와 Ni이온의 비슷한 입자크기 때문에 충·방전 과정에서 발생하는 층상구조내 자리바꿈 현상이 발생됨에 따라 비가역 용량이 크게 증가하게 되는 문제점이 대두되었다.^{2,5)}

이와 같은 물질들이 안고 있는 문제점들을 극복하면서 동시에 좋은 전기화학적 특성을 나타내는 양극 활물질이 필요한데 이를 만족시키는 효율적인 물질이 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{x-y})\text{O}_2$ 이다.⁶⁾ $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{x-y})\text{O}_2$ 은 LiCoO_2 와 같은 층상형 구조의 물질이지만, LiCoO_2 보다 높은 이론용량과 전기화학적 안정성을 나타내기 때문에 많은 연구자들에게 관심 받고 있는 물질이다.⁸⁾ $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{x-y})\text{O}_2$ 은 높은 전압에서 더 좋은 용량을 갖는다는 많은 연구결과가 있지만, 고전위에서의 전해액 분해와 구조적 붕괴로 전지의 안전성이 고려되어야 한다. 그렇기 때문에 고전위에서도 구조가 안정하며, 좋은 전기화학적 특성을 나타낼 수 있는 조성이 바로 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 이다.⁶⁾ 이 물질을 합성방법으로는 고상법, 공침법, 졸겔법, 수열합성법 등이 가장 많이 이용되고 있는 방법으로 알려져 있는데 고상법(Solid-state)은 간단한 공정과정으로 쉽게 합성이 가능한 반면, 균일한 입자분포와 모양을 얻기 어렵다. 공침법(Co-precipitation)의 경우 가장 많이 사용되는 합성 방법으로 크기가 작고 균일한 전구체의 합성이 가능하지만 공정과정에서 pH조절, 합성온도, 교반속도 등

의 작은 변화에도 합성물질 특성에 큰 영향을 크게 미치기 때문에 공정 조건이 까다롭다는 단점을 갖고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{x-y})\text{O}_2$ 를 합성 할 수 있는 또 다른 방법으로는 초임계수열 합성법(Supercritical Hydrothermal Synthesis method)이 있다. 초임계수열 합성법은 기존의 수열합성법에서 물질을 초임계 상태까지 이르게 하는 높은 압력과 온도로 도달시킨 후 합성하는 방법으로 합성과정에서의 고온고압을 유지하기 어렵지만, 얻어진 분말은 구형모양의 매우 균일한 나노입자 크기의 전구체로 합성된다.

본 연구에서는 이와 같이 소개된 초임계 수열법을 통하여 합성된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 양극 활물질의 특성과 소성온도가 미치는 영향에 대해 연구하여 본다.

2. 실험방법

질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%), 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%), 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Junsei, 98%)를 출발물질로 하여 물(H_2O)이 초임계 상태에 이르게 되는 221 bar, 374°C 이상의 가압과 온도를 높여주면서 물질이 초임계 상태에 도달할 수 있는 환경에 이르게 되는데 이때, 화학량론적 계산에 의해 미리 증류수(DI)에 녹여 수용액 상태로 만들어 놓은 각 물질을 넣어 합성시킨다. 합성 과정이 진행되는 동안 NH_4OH 수용액을 이용하여 pH를 조절한다. 낮은 고형분량을 농축시켜 일정 농도 이상이 되면 합성된 슬러리는 고온에서 Spray식 분무 건조진행 단계를 거쳐 nano size의 균일하고 일정한 전구체를 얻게된다.

초임계 수열법에 의해 합성된 전구체($\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})(\text{OH})_2$ 는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%)와 혼합시킨다. 이때, 소성과정에서 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 휘발을 고려하여 활물질 대비 1.1배의 Li excess로 계산하여 진행한다. 혼합 과정을 거친 뒤, TG-DTA (Thermo gravimetric - Differentialthermal analysis) 분석 결과에 따라 각각 850°C와 900°C에서 10시간씩 소성(Calcination)단계를 거치게 되면 짙은 회색의 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 양극 활물질이 합성 되어진다

2.1. 물질의 분석 및 평가

유도결합 플라즈마 원자 방출분광기(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer) 분석을 통해 물질의 성분비율이 확인된 $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 은 주사전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)과 X선 분말 회절기(XRD, X-ray diffraction)를 이용해 물질의 형상과 모양을 관찰하고, 합성된 양극 활물질의 결정구조 분석

하였다. 또, 입도분석기(PSA, Particle Size Analysis)와 BET측정을 통해 입자크기, 입자의 분포 및 비표면적을 측정하였고 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ 의 큰 영향을 미치는 Tap-Density 또한 측정하여 물성특성 분석하였다.

전기화학적 평가전행은 활물질:바인더(PvDF):도전재(Denaka Black)=85:7.5:7.5 비율에 NMP(n-Methyl-2-pyrrolidone)를 이용하여 약 43%고형분량을 갖는 슬러리를 알루미늄 박막(Al foil)위에 일정한 두께로 도포한 뒤 진공상태의 100°C 오븐에서 12시간 건조시켜 건조된 전극은 Press과정을 거친다. cell조립은 2016 size로 하였으며, 음극으로는 0.75 mm의 metallic lithium foil을 사용하였다. 이때, 사용한 전해액(electrolyte)은 EC (ethylene carbonate):DEC (diethylene carbonate)=1:1의 비율에 1 M LiPF_6 을 사용하였으며, 분리막(separator)은 Asahi ND525를 사용하였다. 조립이 완성된 coin cell은 Formation 단계를 거쳐 rate capability(0.1 C/0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 C) 성능과 Cycling test(0.2 C/0.2 C, 50 cycle)평가가 이루어졌다. 여기서 초임계 수열합성법은 'SHS'로 표기하는 것으로 명명한다.

3. 결과 및 고찰

앞에서 설명한 초임계 수열합성법 따라 생성된 전구체와 각각 다른 온도에서 열처리된 분말들의 모습을 Fig. 1에 나타내었다. 초임계 수열합성법에 의해 생성된 전구체는 FE-SEM Fig. 1(a), (b)에서 확인되듯이 완전한 구형의 모습을 갖는 것으로 나타났다. 완벽한 구형의 단분산 활물질의 경우, 전극 제조시 코팅력의 향상 및 혼합공정에서의 용이성과 패킹밀도의 향상 등의 장점을 가지고 있다. 한편, SHS 850°C와 SHS 900°C 분말의 경우 Fig. 1 (d)와 (f)에서 확인되듯이 아주 미세한 1차 입자들이 모여 마이크로 단위의 2차 입자 Fig. 1 (c), (e)를 생성하였는데 1차 입자의 크기는 더 높은 온도 900°C에서 열처리된 분말의 입자가 더 큰 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 초임계 수열합성법으로 합성된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 의 X선 분말 회절분석 결과이다. Fig. 2에 나타나 있는 바와 같이 모든 회절 피크는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조 (공간군R-3 m)를 나타내고 있다. 일반적으로 Li이온은 3a 자리에 전이금속(M) 이온(M=Co, Ni, Mn)과 O 이온은 각각 3b와 6c 자리를 차지하게 되는데, 이온반경이 Ni^{2+} (0.69 Å)과 Li^+ (0.76 Å)이 매우 비슷하기 때문에 각각 3b와 3a위치 부분 속에서 부분적으로 대체되는 이온상의 고용체가 나타날 수 있게 된다. 이 때문에 층상구조 내의 무질서화 즉, 'cation mixing'을 야기하

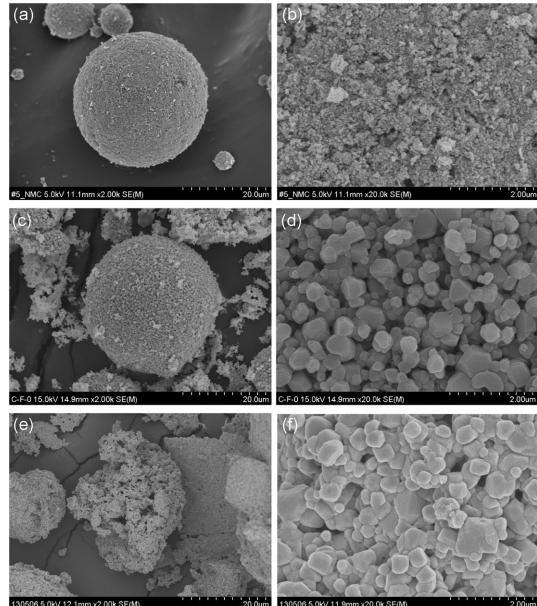


Fig. 1. SEM image of (a), (b) : precursor and calcined at (c), (d) : SHS 850°C, (e), (f) : SHS 900°C.

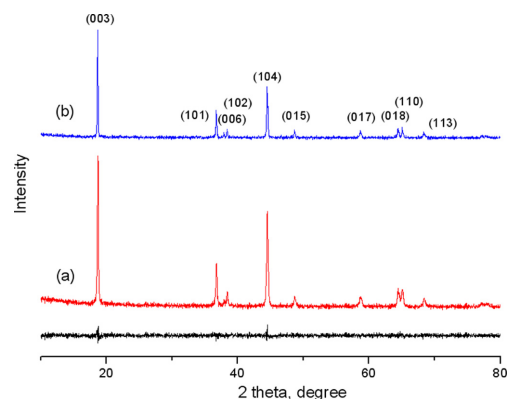


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ prepared with various calcinations temperatures : (a) SHS 850°C, (b) SHS 900°C.

게 된다. 'cation mixing'은 층상계 복합체로 이전의 언급 되었듯이 전기화학적 특성을 악화시키게 된다. 그렇기 때문에 합성된 물질의 XRD 패턴에서 (003)면과 (104)면의 피크의 측정을 바탕으로 (003)/(104)의 비율의 계산으로 cation mixing의 발생 여부를 판단할 수 있는 매우 중요한 관찰로 여겨진다.⁷⁾ 보통, I_{003}/I_{104} 의 값이 >1.2로 측정되면 층상계 구조가 잘 이루어진 양극 물질로 간주하게 되는데 SHS850°C와 SHS900°C 모두 1.2 이상의 값이 계산되므로 낮은 Cation mixing

을 예상 할 수 있다. 또, α - NaFeO_2 구조내 산소 부분 속에서의 6방정계(hexagonal) c-axis 방향의 면심 입방 정계(FCC) 구조에서 무질서화의 발생 여부에 대한 척도로 XRD 패턴에서 (006)/(102)와 (108)/(110) 피크의 뚜렷한 갈라짐의 관찰 또한 스피넬 구조와 층상구조를 구분하는 중요한 지표이다.¹²⁾

만약 c축 방향의 뒤틀림이 존재하지 않는다고 가정하거나, 구조가 완벽한 큐빅 구조라면 격자 상수의 비(c/a)는 4.9 이하로 되며 층상구조의 특징을 예측 할 수 있는 (006), (102)과 (108), (110) peak는 분리되지 못하여 하나의 피크로 나타나게 된다.⁷⁾ Rimers et al. 에 따르면 (006), (102)의 peak부분 intensity 값에 대한 (101)면의 intensity 값을 계산한 R-factor 역시 물질의 hexagonal 구조의 판단여부가 가능하다고 알려져 있는데, R-factor의 값은 낮은 수치를 나타낼수록 그 구조가 더 잘 이루어져 있다고 간주하게 된다.¹¹⁻¹²⁾ 이것을 토대로 결정격자의 변이에 대한 측정 결과를 Table 1에 정리하여 담아두었다. Table 1에서 보듯이 c/a값은 모두 측정 값에 의한 계산 값이 4.9 이상으로 나타났고, R-factor의 값은 각각 0.7537과 0.6895로 900°C에서 열처리 된 분말이 조금 더 낮은 값을 나타내므로 이것은 900°C에서 소성된 분말이 구조적으로 더 높은 결정성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

Table 2에는 합성된 물질들의 물질분석 결과를 나타내었다. $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 물질의 탭 밀도는 LiCoO_2 (약 2.7 g/cc)에 비해 상대적으로 낮은 것이 단점으로 지적되는데 합성된 물질의 탭 밀도 측정결과 900°C에서 소성된 분말은 많은 연구에 의해 보고된 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{x-y})\text{O}_2$ 와 큰 차이를 보이지 않지만, 850°C에서 소성된 분말은 그 값이 많이 떨어지는 것으로 측정되었는데, 낮은 탭밀도는 전극 제조시 도전제 및 결합제의 함량을 증가시킬 뿐 아니라, 전지의 압연성에 취약하기 때문에 고에너지 밀도의 전지 구현을 어

렵게 한다. 또, PSA(Particle Size Analysis)의 측정결과 앞에서 분석한 SEM image에서 측정한 바와 같이 D_{50} 에서 850°C에서 소결한 분말에 비해 900°C에서 소결한 분말의 크기가 더 크고 넓은 표면적을 나타냈고 BET측정에서도 역시 이와 대응하였다. 이는 뒤에서 거론 될 물질의 전기화학적 특성 평가를 위한 충·방전 결과에 대해 입자크기의 분포와 탭밀도의 영향으로 에너지 밀도 향상 될 것으로 간주 되어진다.

초임계 수열합성법에 의해 만들어진 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 양극 물질의 소성온도에 따른 초기 방전용량과 충방전이 진행되어짐에 따라 나타나는 비가역 반응을 비교해 보기 위해 전기화학적 특성 평가가 이루어졌다. 먼저, Fig. 3에는 SHS 850°C (a)물질과 SHS 900°C (b)물질을 cut-off voltage 2.0-4.3 V 영역에서, (c)와 (d)는 각각 SHS850°C, SHS900°C 물질을 cut-off voltage 2.0-4.5 V 영역에서 충방전(0.1/0.1 C) 초기 용량을 비교한 그래프를 담고있다. (a)물질은 충전용량 185.71 mAh/g, 방전용량 162.3 mAh/g로 87.96% 효율을 나타냈으며, (b)물질은 187.93 mAh/g의 충전용량 대비 87.18%의 효율을 갖는 163.84 mAh/g의 방전용량을 나타내 초기용량은 두 물질 모두 비슷한 방전용량과 초기효율 나타내는 것으로 측정되었다. 또, (c)와 (d)순서로 충전용량 223.34 mAh/g, 219.13 mAh/g와 방전용량 188.01 mAh/g, 186.87 mAh/g로 각각 84.18%,

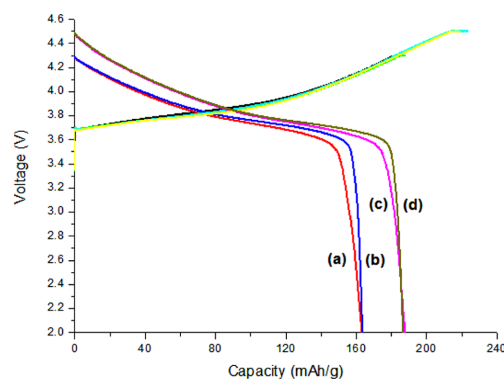


Fig. 3. First charge-discharge profile for $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ with 0.1 C/0.1 C current at different cut-off voltage : (a)(b) 2.0-4.3V, (c)(d) 2.0-4.5 V and different calcined temperature at (a)(c) SHS 850°C, (b)(d) SHS 900°C.

Table 1. Lattice parameter a, c, c/a, R-factor and intensity ratio of (003) to (104) of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ synthesized with different temperature

| | a (Å) | c (Å) | c/a | I_{003}/I_{104} | R |
|-----------|--------|---------|---------|-------------------|--------|
| SHS 850°C | 2.8652 | 14.2222 | 4.96377 | 1.633 | 0.7537 |
| SHS 900°C | 2.8652 | 14.2429 | 4.97099 | 1.8911 | 0.6895 |

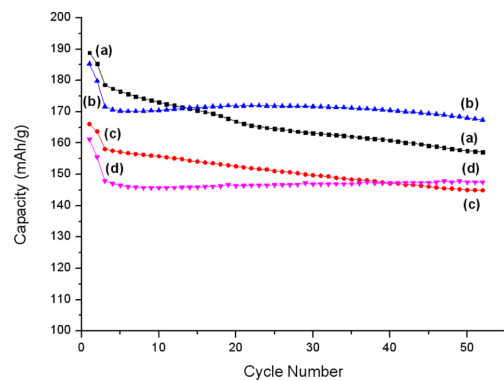
Table 2.S Physical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ cathode

| | ICP | | | | D 50 (μm) | BET (m ² /g) | Tap-Density (mL/g) |
|-----------|-------|-------|-------|-------|----------------|-------------------------|--------------------|
| | Li | Ni | Mn | Co | | | |
| SHS 850°C | 1.087 | 0.512 | 0.309 | 0.201 | 9.855±0.0103% | 2.1838±0.0031 | 1.7641 |
| SHS 900°C | 1.066 | 0.508 | 0.304 | 0.206 | 15.907±0.0077% | 0.6808±0.0011 | 2.2155 |

Table 3. Rate capability efficient of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ Cathode.

| 전압범위 | | | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 5.0 |
|-----------|-----------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 2.0-4.3 V | SHS 850°C | Discharge. | 156.26 | 146.75 | 137.16 | 128.18 | 119.1 | 103.65 |
| | | Eff. (%) | 100 | 93.91 | 87.78 | 82.03 | 76.22 | 66.33 |
| | SHS 900°C | Discharge. | 163.52 | 159.18 | 152.82 | 146.67 | 139.65 | 127.00 |
| | | Eff. (%) | 100 | 97.34 | 93.46 | 89.69 | 85.40 | 77.67 |
| 2.0-4.5 V | SHS 850°C | Discharge. | 183.32 | 174.13 | 163.44 | 153.07 | 141.26 | 124.23 |
| | | Eff. (%) | 100 | 94.99 | 89.15 | 83.50 | 77.05 | 67.76 |
| | SHS 900°C | Discharge. | 185.76 | 181.19 | 174.81 | 163.13 | 161.88 | 148.43 |
| | | Eff. (%) | 100 | 97.54 | 94.11 | 87.82 | 87.15 | 79.90 |

85.28%의 효율을 나타내면서 측정전압 범위가 달라짐에 따라 cut-off voltage 4.3 V 전압 대비하여 조금 더 낮은 효율을 보였지만 900°C에서 열처리된 (b), (d) 물질의 효율이 조금 더 높았고, 두 전압영역 모두에서 SHS900°C 물질의 방전곡선이 더 안정적인 그래프 특성을 보였다. 이 결과는 앞에서 보여줬던 XRD 분석결과에서 900°C에서 열처리된 물질에서 조금 더 높은 구조적 결정성을 나타낸다는 결과에 상응하는 결과였다. 또한, 낮은 cation mixing을 예상했던 것과 달리 비가역 용량이 큰 것은 XRD 패턴에서는 나타나지 않았지만, 합성과정과 조립과정에서 미세한 불순물의 작용으로 비가역 용량이 증가하여 충전용량 대비 방전용량의 효율을 떨어뜨리는 영향을 미친 것으로 간주되어진다. 초기용량이 측정된 cell들의 고율특성(c-rate) 평가가 이루어졌는데, c-rate 평가에서 역시 SHS850°C에 비해 SHS900°C에서 열처리된 분말의 전극 cell의 방전 곡선 그래프가 더 평탄한 곡선을 나타내는 것으로 관찰되었으며, 측정된 모든 rate에서도 0.1C용량 대비 용량 유지율이 더 높은 수치를 갖고 있었고, 그 수치를 Table 3에 정리하였다. 방전 전류밀도가 높아질수록 비가역 용량이 증가하는데, 이는 전류밀도가 높아질수록 양극의 계면과 전해액에 큰 저항체에 의해 cell의 저항이 증가하기 때문에 나타나는 현상이다.⁶⁾ 사이클 특성 역시 cut-off voltage 2.0-4.3 V와 2.0-4.5 V 두 영역에서 0.1 C/0.1 C로 2 cycle 까지 formation 단계를 형성시켜 안정화 시켜 준 후 0.2 C/0.2 C로 50cycle까지의 효율 특성을 관찰하여 결과를 Fig. 4에서 보여주고 있다. (a), (c)와 (b), (d)는 각각 SHS850°C와 SHS900°C로 (a)와 (b)는 cut-off voltage 2.0-4.5 V에서의 특성을 관찰한 기록인데, 초기 특성에서는 (a) 그래프가 더 높은 용량은 나타내고 있지만, cycle이 반복됨에 따라 유지율이 87.31%로 낮아지는 것이 관찰되었고, 그에 비해 (b)에서는 cycle이 진행됨에 따라 용량 유지율의 91.49%로 감소폭이 적은 것으로 나타났다. (c)와 (d)에서는 cut-off voltage 2.0-4.3 V에서 사이클 특성을 보여주고 있다. 여기서도 마찬가지로 (c)는 83.42% 효율과, (d)에서는 90.36%의 효율을 나타낸다. 그래프에

**Fig. 4. Cycling performance $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ Cathodes with 0.2 C/0.2 C current at different cut-off voltage : (a)(b) 2.0-4.3 V, (c)(d) 2.0-4.5 V and various calcinations temperatures at (a)(c) SHS 850°C, (b)(d) SHS 900°C**

서 보듯이 SHS850°C는 cycle의 횟수가 증가함에 따라 그 효율이 떨어지고 있음을 확실히 확인할 수 있었고, SHS900°C의 경우는 cycle 횟수의 증가할수록 더 안정되고 반복적으로 비슷한 가역용량을 나타낸다는 것으로 기록되었다. 이로써, cut-off voltage 두 영역 모두에서 SHS850°C 대비 SHS900°C에서 더 높은 효율을 관찰 할 수 있었다.

4. 결 론

초임계 수열합성법(Supercritical hydrothermal synthesis method)을 이용해 만들어진 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 를 각기 다른 두 온도(850°C, 900°C)에서 10 시간씩 열처리를 한 후, 물질의 특성 및 성능을 분석하고 평가해 본 결과, 먼저 SEM image를 통해 900°C 온도에서 열처리된 분말이 더 큰 입자와 표면적을 갖는 것으로 확인되었고, x-선 회절 분석에서는 온도가 높아짐에 따라 I_{003}/I_{104} 의 값이 높아지는 동시에 R-factor값은 낮은 것으로 분석되었다. 전기화학적 특성 평가에서는 cut-off voltage 2.0-4.3 V 영역에서 0.1 C 대비 각각 162.3 mAh/g와 163.84 mAh/g의 초

기방전 용량을 나타내 초기 충전용량 대비 87.96%, 87.18%의 비슷한 효율을 나타내었고, cut-off voltage 2.0-4.5 V 영역에서는 각각 188.01 mAh/g과 186.87 mAh/g의 초기방전 용량으로 초기충전 용량 대비 84.18%와 85.28%의 효율을 기록하였다. 고율특성 평가(C-rate) cut-off voltage 2.0-4.3 V와 2.0-4.5 V로 설정된 두 영역 모두에서 850°C에서 열처리 된 물질을 대비하여 900°C에서 열처리 된 활물질로 제작한 cell에서 더 안정된 전압평탄 구간 그래프를 나타낼 뿐 아니라 모든 rate에서 더 높은 가역용량과 유지율을 보였다. 0.2 C에서 50Cycle 평가에서도 850°C 소성물질은 서로 다른 cut-off voltage(2.0-4.3 V, 2.0-4.5 V) 두 영역에서 87.31%와 83.42%의 유지율을 보이는 반면, 900°C에서 소성된 물질은 91.49%와 90.36%의 유지율을 보이면서 더 좋은 효율을 나타내었는데 이는 더 높은 온도에서 소성된 분말이 전기 화학적으로 안정된 것으로 판단 할 수 있었다.

References

1. T. H. Cho, S. M. Park and M. Yoshio, 'Effect of synthesis condition on the structure and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by carbonate coprecipitation method' *J. Power Sources.*, **142**, 306 (2005).
2. J.-H. Kim, 'Electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(3x)/2}\text{Mn}_{(1+x)/2}]\text{O}_2$ cathode materials synthesized by a sol-gel method' *J. Power Sources.*, **119**, 166 (2003).
3. E. Y. Bang, Daniel R. Mumm, and HyeRyoung Park, 'Lithium nickel cobalt oxides synthesized from Li_2CO_3 , NiO and Co_3O_4 by the solid-state reaction method' *Ceramics International.*, **38**, 3635 (2012).
4. Y. Nishida, K. Nakane, and T. Satoh, 'Synthesis and properties of gallium-doped LiNiO_2 as the cathode material for lithium secondary batteries' *J. Power Source.*, **68**, 561 (1997).
5. M. Y. Song, J. Song, E. Y. Bang, and D. R. Mumm, 'Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode materials synthesized from different starting materials by the solid-state reaction method' *Ceramics International.*, **35**, 1625 (2009).
6. Sung-Woo Cho, Jeong-Hun Ju and Seong-Hyeon Ryn, 'Structure and Electrochemical Characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ as the Cathode Material Synthesized by Simple-combustion Method' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **13**, 4 (2010).
7. HU Chuan-yue, GUO Jun, DU Yong, XU Hong-hui, and HE Yue-hui, 'Effect of synthesis condition on layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries' *Trans Nonferrous Met. Soc. China.*, **21**, 114 (2011).
8. Ping He, Haoran Wang, Li Qi, and Tetsuya Osaka, 'Electrochemical characteristics of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and with different synthesis conditions' *J. Power Source.*, **160**, 627 (2006).
9. Tao Wang, Zong-Huai Liu, Lihong Fan, Yinfeng Han and Xiuhua Tang, 'Synthesis optimization of $\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ with different spherical sizes via co-precipitation' *Power Technology.*, **187**, 124 (2008).
10. Gi-Won Yoo, Hyo-Jin Jeon and Jong-Tae Son, 'Effect of Calcinations Temperature on the Electrochemical Properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ Lithium-ion Cathode Materials' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 59 (2013).
11. De-Cheng Li, Takahisa Muta, Lian-Qi Zhang, Masaki Yoshio, and Hideyuki Noguchi, 'Effect of synthesis method on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ' *J. Power Source.*, **132**, 150 (2004).
12. Hyun-Soo Kim, Ke-Tack Kim and Padikkasu Periasamy, 'Synthesis, and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Rechargeable Battery' *J. Electronic Materials Letter.*, **2**, 119 (2006).
13. Xiangfeng Zhang, Zhaoyin Wen, Xuelin Yang, Xiaoxiong Xu, and Jingxin Li, 'Synthesis and electrochemical behavior of a new layered cathode material $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_2$ ' *J. Materials Research Bulletin.*, **41**, 662 (2006).