

단순 연소법으로 합성한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질의 구조 분석 및 전기화학적 특성 연구

조성우 · 주정훈 · 류성현 · 류광선*

울산대학교 화학과

(2010년 10월 7일 접수: 2010년 10월 25일 채택)

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

Sung-Woo Cho, Jeong-Hun Ju, Seong-Hyeon Ryu, and Kawng-Sun Ryu*

Department of Chemistry, University of Ulsan, Daehak-ro 93, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

(Received October 7, 2010 : Accepted October 25, 2010)

초 록

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 리튬이온 이차전지 양극 물질로의 특성을 연구하기 위해서 단순 연소합성법을 이용하여 합성했다. 합성된 물질의 구조적 특징을 분석하기 위하여 X-선 회절분석(XRD)과 주사전자현미경 (FE-SEM)을 측정하였다. X-선 회절분석을 통하여 합성된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 시료가 육방정계 층상구조가 형성된 것을 확인하였다. FE-SEM을 통해 측정된 결과 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자는 일정한 형태를 가지지 않았으며 크기는 대략 100~300 nm의 크기임을 확인할 수 있었다. 그리고 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 충·방전 용량 측정과 CV(Cyclic Voltammetry)를 측정하였다. 2.8 V에서 4.3 V까지 충·방전 용량을 측정한 결과 ~162 mAh/g의 초기 방전 용량을 가졌다.

Abstract : $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ active material was prepared by simple-combustion method and investigated as the cathode material for li-ion battery. The structural characterization was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), respectively. The XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ sample was indicated a phase of layered hexagonal structure. The size of particles has not uniform diameters ranging from 100 to 300 nm. The electrochemical performance of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ was measured by Cyclic Voltammetry and galvanostatics. The $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ shows the discharge capacity of ~162 mAh/g in the range of 2.8 to 4.3 V at the first cycle.

Keywords : $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, Simple-combustion method, Cathode, Li-ion battery

1. 서 론

리튬이온 이차전지가 상용화된 이후로 리튬이온 이차

전지 기술은 많은 발전을 가져왔다. 특히 리튬이온 이차전지는 휴대용 디지털 기기 제품과 미래형 자동차 분야의 용도에 가장 최적의 특성인 소형화, 경량화, 고기능화의 중요성이 크게 부각되고 있다. 탄소를 음극으로 이용하는 리튬이온 이차전지에서는 양극의 특성이 전지 전체의 특

*E-mail: ryuks@ulsan.ac.kr

성에 많은 영향을 미치기 때문에 양극의 종류와 그 특성을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

현재 가장 대표적인 양극 활물질은 층상 구조를 가지는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 와 스피넬 물질 LiMn_2O_4 그리고 올리빈 구조를 가지는 LiFePO_4 를 가장 많이 연구하고 있다. 그 중에서도 LiCoO_2 와 같은 층상 구조를 가지는 양극 활물질이 주류를 이루고 있다. LiCoO_2 를 양극 활물질로 사용할 경우 합성이 쉽고 구조적 안정성이 좋아 사이클 특성이 좋으며 높은 전압평탄영역을 갖는 우수한 양극재료이다. 하지만 Co의 가격이 높아 제조단가가 높고 강한 독성 때문에 환경적으로 많은 문제가 있다. 또한 이론 용량은 274 mAh/g 으로 높지만 구조적 안정성을 유지하면서 리튬을 삽입/방출할 수 있는 범위가 낮아 실제 사용이 가능한 방전 용량은 140 mAh/g 를 나타낸다. LiNiO_2 는 방전 용량이 180 mAh/g 정도로 LiCoO_2 보다 높고, 제조단가도 낮은 장점을 가지고 있다. 그러나 출발원료 물질의 종류가 한정되어 있고, 산소분위기에서 열처리할 때 증기압이 높은 리튬이 다른 원소들에 비해 쉽게 증발하여, 빈 리튬이온층에 Ni^{2+} 가 치환되는 양이온 혼합과 같은 비가역적인 반응이 발생하게 되어 구조적 안정성이 저하된다는 문제점이 있다.^{1,2)} 그리고 LiMnO_2 는 이론 용량이 285 mAh/g 로 매우 높지만 충·방전이 지속됨에 따라서 스피넬 구조로 구조적 변화가 일어남에 따라 용량의 감소가 나타나게 된다. 따라서 이 물질들을 개선시키고 대체할만한 물질을 개발하기 위한 많은 노력이 되어져 왔다.³⁾ 그 결과로 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 \leq y, x \leq 1$)와 같이 LiNiO_2 , LiCoO_2 , 그리고 LiNiCoO_2 에 Mn을 첨가함으로써 구조적 불안정성을 개선시킨 물질이 등장하게 되었다. 또한 이 물질들은 LiNiO_2 의 고용량성, LiCoO_2 의 안정한 전기화학적 특성, LiMnO_2 의 구조적 안정성과 같은 장점을 모두 가지고 가지게 된다. 이 물질에서는 금속의 비율, 합성방법, 충·방전 전압이 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 되는데 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 의 조성은 3.0 V에서 4.3 V의 전압 범위에서 0.1 C의 충·방전 조건으로 146 mAh/g 의 방전 용량을 나타내고 20사이클 후에도 93.7%의 용량 유지율을 가지는 특성을 나타내는 연구 결과가 있다.⁴⁾ 또한 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 의 조성은 3.0 V에서 4.3 V의 전압 범위에서 0.2 C의 충·방전 조건으로 148 mAh/g 의 방전 용량을 나타내고 30사이클 후에 91.8%의 용량 유지율을 가지는 특성을 나타내는 연구 결과가 있다.⁵⁾

하지만 4.3 V 이상으로 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)와 같은 층상구조 산화물을 충전할 경우 전이금속의 용출 및 리튬이온과 전이금속 이온의 자리바꿈 등에 의해 가역용량이 현저하게 감소하게 된다. 리튬이 방출된 Li_xMO_2 는 표면구조의 퇴화 및 급격한 구조붕괴를 동반한 발열반응 등으로 전지의 안정성이 훼손될 가능성이 있기 때문에

4.3 V이하로 충전·방전을 하더라도 좋은 전기화학적 특성을 나타내는 양극 활물질이 필요하다. 이를 만족시키는 가장 효율적인 조성은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 이다. 이 양극 물질은 Ni의 함량이 높기 때문에 방전 용량이 크고 Mn으로 인한 구조적 안정성이 높다. 그리고 좋은 전기화학적 안정성을 가지나 가격과 그 독성에 문제가 있는 Co의 함량을 최소화 하여 저렴하고 효율적인 조성이다. 양극 활물질의 합성방법에는 공침법(co-precipitation reaction), 졸-겔법(sol-gel reaction), 수열합성법(hydrothermal reaction), 고상법(solid state reaction), 단순 연소합성법(simple-combustion reaction) 등 여러 가지가 있지만 그 중에서도 고상법과 공침법을 가장 많이 이용한다. 고상법은 합성이 간단하지만 활물질의 모양을 조절하기 어렵고 입도분포가 고르지 못한 단점이 있다. 그리고 공침법은 활물질의 모양을 용이하게 조절할 수 있으며 입도분포가 고른 장점을 가지나 합성이 어려운 단점이 있다. 하지만 이러한 두 가지 합성법에 비하여 단순 연소합성법은 합성이 간단하고 대량 생산이 가능한 장점이 있다. 무엇보다 가장 중요한 것은 형성된 입자의 입경이 매우 작아 전해액과 계면에서 반응이 일어나는 표면적을 증가시킬 수가 있다는 장점을 가지고 있다.⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 단순 연소합성법을 이용하여 입자의 크기가 작은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질을 합성하고, 또한 단순 연소합성법을 이용해서 얻은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 층상물질의 입자 및 구조적 특성을 XRD, FE-SEM을 이용하여 분석하였으며 충·방전용량 측정과 순환전류곡선을 측정을 통하여 전기화학적 특성도 알아보았다.

2. 실험

단순 연소합성법으로 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 층상 물질을 합성하기 위해서 우선 질산리튬(LiNO_3), 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 아세트산망간($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 화학량론적인 양으로 증류수에 용해한 후 80°C 의 온도로 유지시키면서 교반시켰다. 반응에 사용된 시약은 모두 Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 또한 아세트산수용액(99 wt%)을 연료로 사용하기 위해 첨가시켰다. (금속이온 : 아세트산 = 1 : 2의 비율로 첨가) 물이 증발되고 나면 Li-Ni-Mn-Co-(nitrate, acetate)가 혼합된 용액은 점도성을 가지는 겔 형태로 변하게 된다. 이를 500°C 에 30분 정도 열을 가하면 연소가 일어나면서 금속산화물의 분말만 존재하게 된다. 이 준비된 분말을 500°C 에서 5시간 동안 소결해 준 후 다시 850°C 에서 10시간 동안 소결하여 층상구조를 가지는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질 분말을 얻었다. 위에서 얻은 분말을 X-선 회절분석(XRD, Rigaku, ultra-X)을 사용하여 분말의 결정구조와 결정성을 확인하였다. 합성

된 물질의 조성을 확인하기 위해서 이온결합플라즈마 방출분광기(ICP, Thermo Electron, IRIS DUO)를 사용하였다. 입자의 크기 및 형태는 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-820)을 사용하여 확인하였다.

그리고 합성된 물질의 전기화학적 특성을 측정하기 위한 전극을 제조하기 위해서 양극 활물질과 도전재(Super P), 결합제(폴리비닐리덴플루오라이드, PVdF)를 85:7.5:7.5의 중량 비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 준비된 슬러리를 20 μm 의 두께를 가지는 알루미늄 호일에 균일하게 도포하고, 120°C에서 2시간 이상 건조하여 양극을 제조하였다. 리튬 호일을 음극으로 하며, 다공성 폴리프로필렌(polypropylene)막을 분리막(separator)으로 사용하고 전해액으로는 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸렌카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC)가 부피비로 3:2:5로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1.5 M의 농도로 용해되어 있는 액체 전해액(TECHNO SEMICHEM Co.)을 사용하여 아르곤 기체가 채워진 진공 글러브 박스에서 전지 제조공정에 따라 2016 코인-전지를 제조하였다. 위와 같이 제조된 코인 전지를 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 2.8 V에서 4.3 V까지 실온에서 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3 및 5 C의 다양한 C-rate로 충전 및 방전 용량측정과 2.7 V에서 4.8 V의 영역에서 0.05 mV/s의 스캔율로 순환전압전류 곡선(CV, Cyclic Voltammetry)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 단순 연소합성법에 의해 합성된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 회절 피크는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -구조($R\bar{3}m$)를 바탕으로 분석되었다. 측정 결과에 의하면 합성된 물질은 이전의 결과인 고상법, 공침법과 같은 다른 방법에 의해 합성된 물질에 비하여 (003)/(104)의 값이 크고 (006), (102) 그리고 (018),

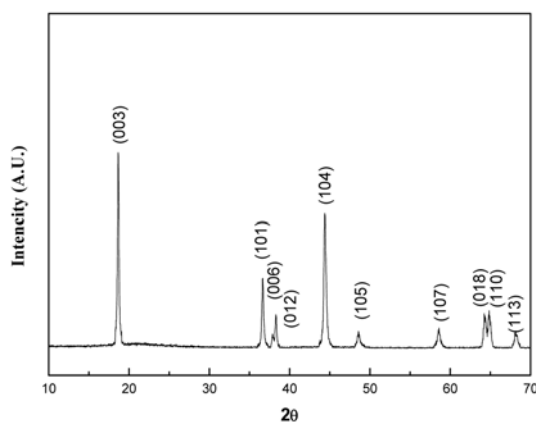


Fig. 1. XRD peak of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

(110)의 갈라짐이 뚜렷하고 불순물 피크는 관찰할 수 없었다. 따라서 전형적인 hexagonal 층상구조가 형성된 것을 보여주었다.⁹⁾ 그리고 rietveld analysis에 의하여 각각의 결정구조 격자 값을 계산하였다. 결정격자 값은 각각 $a = b = 2.8740 \text{ \AA}$, $c = 14.2413 \text{ \AA}$, $c/a = 4.9552$, $V = 101.87 \text{ \AA}^3$ 으로 이전의 고상법, 공침법 등에 의한 방법으로 합성한 결과보다 격자 상수의 값이 크거나 유사하였다. 이로 인하여 리튬 이온의 삽입과 방출이 용이하여 가역적 용량이 높게 나타날 것으로 예상할 수 있다. 또한 회절피크 각각의 상대적 비율이 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 와 비슷하였다.¹⁰⁻¹⁵⁾

예상한 조성으로 잘 합성이 되었는지 확인하기 위하여 ICP를 이용하여 원소분석을 하였다. ICP의 원소분석 결과에 따르면 Li : Ni : Mn : Co의 양론비가 1.00 : 0.50 : 0.30 : 0.20인 것으로 나타났으며, 표준 오차 범위는 (± 0.01)이다. 이 결과로부터 목적의 물질이 제조하기 위해 들어간 원료로부터 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 단순 연소합성법에 의해 합성된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 고상법에 의해 합성된 양극 활물질은 0.5~1.2 μm 의 입자의 입경을 가지고 공침법에 의해 합성된 양극 활물질은 1~2 μm 의 입경을 가지는 연구결과가 있다.^{8,16)} 반면 단순 연소합성법에 의해 합성된 양극 물질은 100~300 nm의 입경을 나타내며 일정한 형태를 지니지 않는 다결정이지만 X-선 회절분석과 FE-SEM 이미지를 보면 결정성을 잘 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. 입자 크기가 매우 작고 결정성을 잘 나타내고 있기 때문에 전해액을 첨가하였을 시 리튬이온이 이동할 수 있는 표면적이 증가하게 된다. 이는 전기화학적 특성에 많은 영향을 줄 것이다.

단순 연소합성법에 의해 합성된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 먼저 액체 전해액을 넣고 아르곤 가스가 채워진 진공 글러브 박스에서 조립한 2016 코인-셀을 2.7 V에서 4.8 V 영역까지 실온에서 0.05 mV/s의 주사속도로 측정된 순환전압전류 법으로 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 순환전압전류 곡선을 통하여 삽입(환원)과 방출(산화)이 일어나는 전압 영역을 알 수 있는데, 첫 번째 사이클에서는

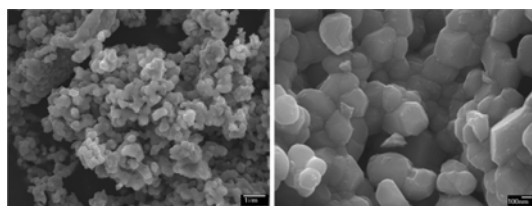


Fig. 2. FE-SEM image of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

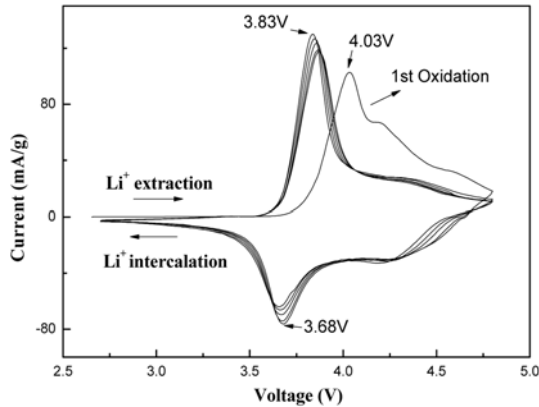


Fig. 3. CV curves during cycling of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

4.03 V에서 산화가 일어나고 3.83 V에서 환원이 일어난다. 그리고 두 번째 사이클에서는 3.83 V에서 산화가 일어나고 산화와 환원의 전압 영역은 사이클이 계속 될수록 그 전압 영역이 매우 조금씩 증가한다. 첫 번째 사이클보다 두 번째 사이클 이후에서 산화가 일어나는 전압의 영역이 낮아지고 더욱 안정적이 곡선이 나타나는데 이는 첫 번째 사이클에서 리튬이온의 삽입과 방출이 진행되면서 전해액 전극내부로 함침 되어 내부저항이 감소하는 형성과정(formation process)임을 알 수 있다. 또한 순환 전압전류 곡선을 보면 한 쌍의 피크만 나타나는 것을 확인할 수 있다. 만약 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 의 산화·환원 반응이 나타나거나 NiO 와 같이 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질의 산소와 전 이금속이 결합하여 용출되어 나타나는 현상인 Li_2MnO_3 와 Li-Ni-Mn-Co 가 혼합된 상태라면 두 개의 피크가 나타날 가능성이 있다.^{17,18)} 즉, 충·방전 과정에서 hexagonal에서 monoclinic으로 구조적 전이가 일어나지 않기 때문에 hexagonal 형태를 유지하는 매우 안정적인 구조를 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이로 인하여 전지의 수명 특성이 안정적으로 유지될 것을 예측 할 수 있다.¹⁹⁾

단순 연소합성법에 의해 합성된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질의 초기 충전과 방전의 과정에서 나타나는 비가역 용량을 측정하기 위하여 만들어진 코인-셀을 실온에서 2.8 V에서 4.3 V까지 0.1 C-rate로 충전과 방전 용량을 측정하였다. 0.1 C에서 측정한 초기 첫 번째 충전, 방전 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 충전시 173 mAh/g의 용량이 나타났으며 방전시 162 mAh/g의 용량으로 비가역 용량이 11 mAh/g로 93.6%의 보존 율을 가졌다. 첫 번째 사이클은 앞의 CV 곡선에서 나타난 바와 같이 리튬이온의 삽입과 방출이 일어나면서 전해액이 전극 내부로 함침 되는 형성과정이다.²⁰⁾ FE-SEM 이미지에서 확인한 바와 같이 입자의 입경이 작은 결정형을 나타내기 때문에 이전의

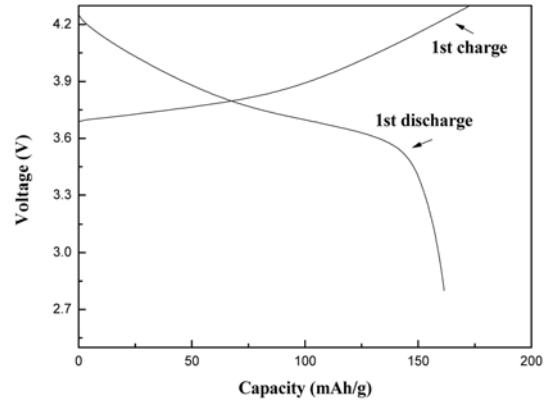


Fig. 4. First cycle charge and discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

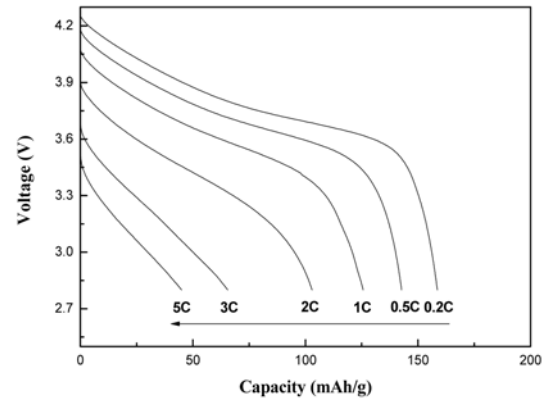


Fig. 5. Discharge curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ at various C-rate.

다른 합성방법과 조성에 비하여(146 mAh/g, 148 mAh/g) 충전과 방전 용량이 증가한 것을 확인할 수 있었다.^{4,5)}

또한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질의 율 특성을 측정하기 위하여 0.2 C에서 5 C까지 C-rate가 증가함에 따라 나타나는 방전 용량 곡선을 2.8 V에서 4.3 V까지 충전을 0.2 C로 고정하고 방전을 각각 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 3 C, 5 C의 다양한 C-rate로 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 전지를 방전시킬 때 전류 밀도가 낮은 경우에는 가역적 용량은 높지만 방전 전류 밀도가 높아질수록 비가역 용량이 증가함을 확인할 수 있다. 이는 전류 밀도가 높아질수록 양극의 계면이나 전해액에 큰 저항체(전이금속의 용출 또는 그에 따른 리튬이온과 전이금속의 자리바꿈)에 의하여 셀의 저항이 증가하기 때문에 나타나는 현상이다. 즉, 낮은 전류 밀도에서는 가역적 용량이 높은 좋은 특성을 나타내지만 전류 밀도가 높아질수록 그 특성이 저하되므로 표면개질을 통하여 높은 전류 밀도에서의 저항을 감소시키는 방법이 필요하다.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 충·방전 수명 특성을 측정하기 위하여 충전과 방전 과정에서의 전류 밀도를 0.1 C-rate로 고정하고 50회 충전 및 방전을 반복하여 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 50회 충·방전 후 초기 방전용량인 162 mAh/g보다 감소한 150 mAh/g의 방전용량을 보였으나 첫 사이클이 지나고 두 번째 사이클에서 방전 용량이 168 mAh/g으로 증가하였음을 알 수 있다. 이는 그림에서 알 수 있듯이 초기 형성 과정을 지난 후 증가한 방전용량이 사이클이 증가할수록 점차 감소함을 나타낸다. 50회 충전 및 방전을 반복하여 유지되는 방전 용량은 92.8%를 나타내었다. 이 결과로부터 Mn의 함량이 적거나 없는 이전의 결과에 비하여 Mn의 첨가에 따른 구조적 안정성을 확인할 수 있다.²¹⁾ 또한 사이클을 증가하여도 충전 및 방전 용량감소가 매우 적을 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 7에 율 특성 및 수명 특성을 나타내었다. 2C에서의 방전 용량은 0.1C에 비하여 61%정도의 방전 용량을 나

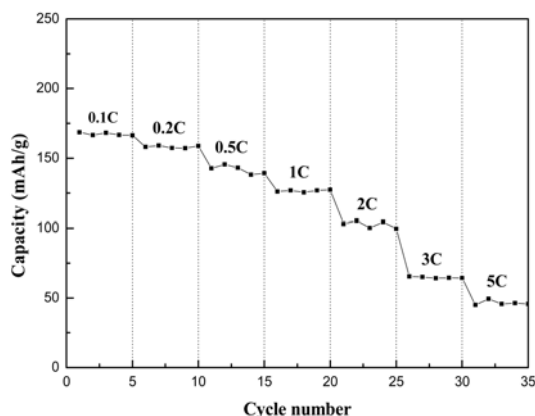


Fig. 6. Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials obtained at 0.1C.

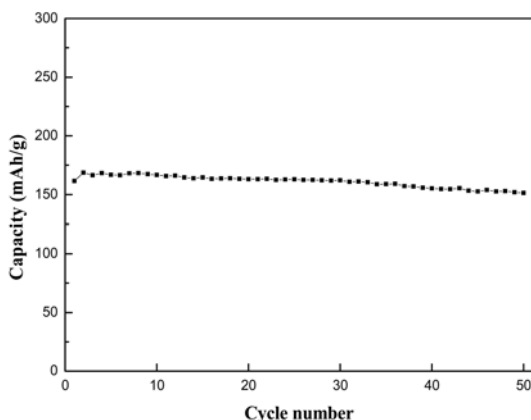


Fig. 7. Rate capabilities and cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

타내었다. C-rate가 증가 할수록 비가역손실이 증가하지만 사이클 특성은 유지되는 것을 그림에서 확인 할 수 있다. 즉, 구조적인 안정성은 뛰어나지만 C-rate가 증가할수록 셀의 저항이 점점 증가하였다. 앞에서 서술한 바와 같이 Mn의 첨가로 인한 구조적 안정성은 좋지만 전류밀도가 높아질수록 저항이 증가함을 확인하였다. 따라서 표면 개질과 코팅을 통하여 높은 전류밀도에서의 저항을 감소시키는 방안이 필요함을 알 수 있었다.

4. 결 론

단순 연소법을 이용하여 리튬이차전지를 위한 양극 물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 합성하였다. 앞에서 기술한 바와 같이 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 조성은 Ni의 비율이 높기 때문에 값이 저렴하고 Mn으로 인해 구조적 안정성을 가진다. 그리고 단순 연소법은 조작이 간편하며 많은 양을 만들 수 있고 입자 크기가 매우 작은 장점이 있다. 단순 연소법을 통하여 합성된 양극 물질에 대하여 XRD, FE-SEM을 측정하여 입자 및 구조적 성질을 알아보고 코인 셀(coin cell)을 제조하여 순환전압전류 곡선, 충·방전 용량측정을 통하여 전기화학적 성질을 알아보았다. 먼저 입자 및 구조적 성질을 확인한 결과, 100~300 nm의 작은 크기로 인하여 넓은 표면적을 가지는 육방정계 층상구조가 잘 형성됨을 확인할 수 있었고, 조성도 이론적인 조성도와 큰 차이가 없음을 확인하였다. 그리고 CV를 측정함으로써 구조적 안정성을 확인했고, 이 결과와 충·방전 용량을 측정함으로써 전기화학적 특성을 알아보았다. 구조적 안정성이 뛰어나기 때문에 첫 사이클의 충·방전 용량은 각각 173 mAh/g와 162 mAh/g로 93.6%의 용량 보존율을 가졌고, 50사이클 후에 형성 과정 후의 용량이 92.8%로 보존 되었다. 하지만 C-rate가 증가함에 따라 방전 용량이 크게 감소함을 확인하였다. 이는 전이금속의 용출 및 리튬이온과 전이금속의 자리바꿈 등에 의한 가역용량의 감소가 나타난 것이다. 따라서 표면개질이나 코팅을 통하여 고전압에 대한 안정성을 강화시켜 고전압에서의 충·방전이 가능하게 하여 가역용량을 증가시키는 방법이 필요하다는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(No. 2009-0083818).

참고문헌

1. T. Ohzuku, 'Electrochemistry and structural chemistry of

- LiNiO₂ cathode' *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993).
2. P. barboux, 'The use of acetates as precursors for the low-temperature synthesis of LiMn₂O₄ and LiCoO₂ intercalation compounds' *J. Solid State Chem.*, **94**, 185 (1991).
3. G. CEDER and S. K. MISHRA, 'The stability of orthorhombic and monoclinic-layered LiMnO₂' *J. Electrochem. Soc.*, **2(11)**, 550 (1999).
4. H. Yu-Shi, 'Synthesis and characterization of submicron-sized LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ by a simple self-propagating solid-state metathesis method' *J. Power Sources*, **163**, 1053 (2007).
5. ZHONG Sheng-kui, 'Synthesis and electrochemical performances of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode materials' *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 1499 (2009).
6. T. Ohzuku, 'Comparative Study of LiCoO₂, LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ and LiNiO₂ for 4 Volt Secondary Lithium Cells' *J. Electrochim. Acta*, **38**, 1159 (1993).
7. M. Okada, '8th International Meeting on Lithium Batteries, Extended Abstracts' II-B-10 424 (1996).
8. E. Rossen, 'Structure and electrochemistry of Li_xMn_yNi_{1-y}O₂' *J. Solid State Ionics*, **57**, 311 (1992).
9. Decheng Li, 'Structure, morphology and electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{0.5x}Co_xO₂ prepared by solid state reaction' *J. Power Sources*, **148**, 85 (2005).
10. Y. Gao, 'Novel LiNi_{1-x}Ti_{x/2}Mg_{x/2}O₂ Compounds as Cathode Materials for Safer Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **1**, 117 (1998).
11. J. Cho, 'Electrochemical Properties and Thermal Stability of Li_aNi_{1-x}Co_xO₂ Cathode Materials' *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3571 (1999).
12. W. Li, 'In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of Li_{1-x}NiO₂' *J. Solid State Ionics*, **67**, 123 (1993).
13. T. Ohzuku, 'Layered lithium insertion material of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ for lithium-ion batteries' *Chem. Lett.*, **30**, 642 (2001).
14. D.D. MacNeil, 'Structure and electrochemical of Li[Co_xNi_{1-2x}Mn_x]O₂ (0 ≤ x ≤ 1/2)' *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1332 (2002).
15. I. Belharouak, 'Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as a suitable cathode for high power applications' *J. Power Sources*, **123**, 247 (2003).
16. J. Choi, 'Structural and electrochemical characterization of the layered LiNi_{0.5-y}Mn_{0.5-y}Co_{2y}O₂ (0 ≤ 2y ≤ 1) cathodes' *J. Solid State Chem.*, **176**, 2251 (2005).
17. D.C. Li, 'Effect of synthesis method on the electrochemical performance of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂' *J. Power Sources*, **132**, 150 (2004).
18. K.M. Shaju, 'Performance of layered Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as cathode for Li-ion batteries' *J. Electrochim. Acta*, **48**, 145 (2002).
19. J.R. Mueller-Neuhaus, 'Understanding Irreversible Capacity in Li_xNi_{1-y}Fe_yO₂ Cathode Materials' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3598 (2000).
20. K.M. Shaju, 'Performance of layered Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as cathode for Li-ion batteries' *J. Electrochim. Acta*, **48**, 145 (2002).
21. Z. Liu, 'Synthesis and characterization of LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ as the cathode materials of secondary lithium batteries' *J. Power Sources*, **81**, 416 (1999).