

## 전구체의 물성에 따른 리튬 2차전지용 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성 변화

강동현<sup>1,2</sup> · Nurpeissova Arailym<sup>1</sup> · 채정은<sup>1</sup> · 김성수<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 녹색에너지기술전문대학원

<sup>2</sup>(주)이엠티 중앙연구소

(2013년 10월 11일 접수 : 2013년 10월 24일 채택)

## Influence of Precursor on the Electrochemical Properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ Cathode for the Lithium Secondary Battery

Donghyun Kang<sup>1,2</sup>, Nurpeissova Arailym<sup>1</sup>, Jeong Eun Chae<sup>1</sup>, and Sung-Soo Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University  
79 Daehangno, Yuseong-gu Daejeon 305-764, KOREA

<sup>2</sup>R&D center, EMT Corp, #302, Hansol Technotown, 16-1, Danjung-dong, Gunpo-si, Kyonggi-do, 435-735

(Received October 11, 2013 : Accepted October 24, 2013)

### 초 록

리튬2차전지용 양극소재인  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 를 공침법을 이용해  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  전구체로부터 합성하였고, 공침조건을 조절하여 전구체의 1차 입자 형상을 Flake형상과 Needle형상으로 제어하였다. 동일한 공정으로 리튬과 혼합하고 열처리하여, 입도, 탭밀도, 화학적 성분 등이 동일한 분체 물성의 양극 소재를 합성하였다. 전구체의 1차입자 형상에 따른  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성을 평가하고, 이 특성의 변화를 SEM, XRD, EELS로 이용하여 분석하여 연관성을 고찰하였다. Needle형상 전구체로 합성한  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  양극의 1차입자는 Flake형상 전구체로 합성한 경우보다 작고, EELS결과로는 입자표면의 Li농도가 내부보다 상대적으로 높았다. 전기화학적인 수명과 출력특성에서 Needle형상 전구체로 합성한 양극이 Flake형상 전구체의 경우보다 우수한 특성을 보였는데, 임피던스 측정으로부터 낮은 전하이동저항에 연관되어 있을 것으로 생각된다.

**Abstract :** The one of the cathode material,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ , was synthesized by the precursor,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ , from the co-precipitation method and the morphologies of the primary particle of precursors were flake and needle-shape by controlling the precipitation parameters. Identical powder properties, such as particle size, tap density, chemical composition, were obtained by same process of lithiation and heat-treatment. The relation between electrochemical performances of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  and the primary particle morphology of precursors was analyzed by SEM, XRD and EELS. In the  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  cathode from the needle-shape precursor, the primary particle size was smaller than that from flake-shape precursor and high Li concentration at grain edge comparing grain center. The cycle and rate performances of the cathode from needle-shape precursor shows superior to those from flake-shape precursor, which might be attributed to low charge-transfer resistance by impedance measurement.

**Keywords :** Cathode materials, Primary particle, Morphology, Precursor, Co-precipitation method

\*E-mail: kimss@cnu.ac.kr

## 1. 서 론

리튬2차전지는  $\text{LiCoO}_2$ 를 양극으로, 탄소를 음극으로 사용하여 상용화된으로서 다양한 특성의 전극 활물질에 대한 활발한 연구가 시작되었다. 리튬 이차전지의 중요한 구성소재 중 하나인 양극은 기존의  $\text{LiCoO}_2$  일변도에서 벗어나 용량이 높은 3원계 물질( $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}] \text{O}_2$ ), 저렴한 가격의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ 와 같은 새로운 양극 활물질이 개발되어 부분 상용화 되어 있다.<sup>1,14)</sup>  $\text{LiCoO}_2$ 의 대체 재료로  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  등의 대표적인 재료들이 고려되어왔으나, 고용량 양극소재로 알려진  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우, 제조상에서 발생하는 구조적인 불안정성인 문제가 있고,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  경우, 가역 용량이 120 mAh/g 내외로  $\text{LiCoO}_2$ 에 비해 작고 사이클 진행에 따른 용량의 감소가 발생하며, 특히 고온에서 수명 특성이 크게 저하된다는 문제점이 보고되고 있으며,  $\text{LiFePO}_4$ 는 낮은 전기 및 이온 전도도, 낮은 전지전압이 걸림돌이 되고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup>

현재 성능 및 가격 면에서  $\text{LiCoO}_2$ 를 대체할 후보소재 중 하나로 꼽히는 것이 3성분계의 양극 활물질 Ni-rich  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ 계이다.<sup>1-5,8-10,12-15)</sup> 이는  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  층상 구조로 높은 리튬 이온의 이동성을 가지며, 가격이 상대적으로 저렴하고, 독성이 적으며, 200 mAh/g 에 가까운 높은 방전 용량을 가지고 있는 장점을 가지고 있다. 이 중에 하나인  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5-x}\text{Mn}_x)\text{O}_2$  계열 소재는 경제성 및 제반 전기 특성을 고려하여 중요한 후보로 활발히 연구되고 있으며, 이 계열 중에서는  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 의 용량과 수명특성이 가장 우수하고, 상용화되어 있는  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 에 비해 확산계수가 10배 정도 높아 고율특성에도 유리한 것으로 알려져 있다.<sup>4,5)</sup> 현재까지 고상법, 공침법, 수열합성법, 졸겔법, 연소법 등 다양한 방법으로 합성된  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 에 대한 많은 연구결과가 발표되고 있으나,<sup>1-5,8,9,12,13)</sup> 양극소재의 특성을 좌우하는 전구체의 물성 제어는 공침법이 비교적 용이하고 양산에 적합한 것으로 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 이러한 공침법에 의한 고밀도 구형의 전구체 물성제어에 관한 연구는 다수 발표되었으나,<sup>2-5)</sup> 전구체의 1차입자 형상에 따른 최종산물의 전기화학적 거동 및 물성에 관한 연구결과는 보고된 바 없으므로, 본 연구에서는  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 의 전구체의 1차입자 형상 및 결정립 크기 등의 물성과 리튬화 반응한 후의 최종산물인  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성의 연관성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 소재 합성 및 평가

본 실험에서는 Fig. 1과 같이 CSTR (Continuous

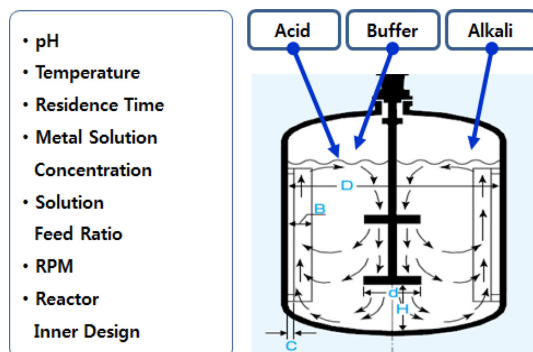


Fig.1. Schematic diagrams of CSTR (Continuous Stirring Tank Reactor).

Stirring Tank Reactor)를 이용하여  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 의 조성비를 5:2:3 mol%로 Metals Acid 상태로 만들고, 착물 형성제(Chelating Agent)인 암모니아를 사용하여 공침 반응 (Co-Precipitation)을 수행하고 공침제로서 산화이온( $\text{OH}^-$ )을 제공하는  $\text{NaOH}$ 를 사용하여 공침물을 얻고 이를 세정한 후 100~120°C의 건조기에서 12시간 정도로 건조하여  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  전구체 분말을 제조하였다. 이 과정에서 반응기 내부의 반응액 상태에서의 암모니아 농도를 조정하여 3000 ppm수준으로 낮게 하는 것과 10000 ppm 이상으로 농도를 높게 하는 것으로 하여  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  전구체의 1차입자 형상이 Flake형태와 Needle형태의 형상을 가진 전구체를 제조할 수 있었다. 이때 반응기의 내부조건은 반응액의 온도 50°C  $\pm$  0.5로 유지하고, 교반 속도는 550 rpm으로 하였으며,  $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{SO}_4$ 의 Metals Acid와 착물 형성제인 암모니아는 정량펌프를 이용하여 일정하게 연속으로 투입되게 하였으며, 공침제인  $\text{NaOH}$ 는 반응기내부 반응액 기준으로 pH 10.5~11.8 기준으로 pH센서와 연동시켜 투입되게 하였다. 합성된 Flake형상과 Needle형상의  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  전구체를 기준으로 Lithium Carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )를 1.07 mol%로 혼합한 다음 소성 조건으로 1단계로 상온에서 5°C/min으로 승온하고 700°C에서 2시간 유지하였다. 이어서 2°C/min으로 승온한 후 940°C에서 8시간 열처리하여 최종적으로  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  양극 활물질을 합성하였다. 제조된 분말의 미세구조 관찰을 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, Quanta 400)을 사용하였다. 결정상 확인을 위해 XRD (BRUKER D8 ADVANCE)를 이용하여 분석하였으며, 1차입자의 형상 및 결정립 크기 및 국부적인 위치에 따른 Li분포 상태를 분석하기 위해 TEM (JEOL, JEM-ARM200FA)과 EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy, GATAN사,

ENFINA)를 이용하였다. TEM-EELS와 같은 경우 미세한 부분의 측정에 의해 국부적인 편재가능성을 고려하고 재현성 확보를 위해, 복수 측정에 의한 결과를 비교하여 가장 대표적인 결과를 채택하였다. 또한, 양극소재의 물성인 Metals조성비와 불순물 등을 파악하기 위해 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometry)는 Perkin Elmer사의 Optima-7000DV장비를 사용하였고, 겉보기 밀도분석인 탭밀도 (Tap density) 측정은 Micromeritics사의 GeoPyc-1360 장비를 사용하였다.

## 2.2. 전기화학적 특성평가

극판 조성은 양극 활물질 95 wt%, 도전제 Denka Black 2.5 wt%, 결합제 PVDF 2.5 wt%의 비율로 사용하였으며, N-methyl-2-pyrrolidone 용매로 혼합하여 Slurry를 제조하였고, Al-foil 위에 닥터블레이드를 이용하여 동일한 두께로 도포하여, 전극으로 제조한 뒤 100°C온도 4시간이상 건조시킨 후 압연을 통해 전극 밀도를 조정하였다. 압연 후 100°C 진공 오븐에서 건조하여 잔류수분을 제거하였다. 전기화학적 특성 측정을 위한 Coin type half Cell은 대극으로는 Lithium Metal을 사용한 2016형을 사용하였으며, 셀 제작은 Ar 분위기의 glove box 내에서 수행하였다. 전해액은 1 mol LiPF<sub>6</sub> EC/EMC/DMC = 1:1:1를 사용하였으며, 분리막은 폴리에틸렌 다공성 필름을 사용하였으며, 제작된 셀의 전기화학적 특성분석은 Won A Tech사의 WBCS 3000 Battery Cycler장비를 사용하여 2.5~4.5 V 전압범위에서 CCCV조건으로 0.2C 2회 충방전 후 0.2C와 1C로 수명특성을 평가하였고, 출력특성은 동일한 전압범위에서 0.2C~2C의 방전율을 측정하여 평가하였다. 동일하게 제조된 셀로 임피던스 분석은 Ivium nStat를 이용하여 0.1Hz-100KHz의 주파수영역에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 양극 소재 물성

3성분계인 Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>(OH)<sub>2</sub>계를 만들기 위해 Fig. 1과 같은 구조의 반응기를 이용하여 하였으며, 반응조 내의 암모니아 농도와 pH를 조절하여 Fig. 2와 같이 2종류의 전구체를 만들었다. Fig. 2(a)의 경우는 전구체의 1차입자 형상이 Flake형상으로, Fig. 2(b)의 경우는 Needle형상으로 합성되도록 조절하여 전구체를 제조하고, 세정 후 120°C 오븐에서 12시간 건조를 실시하였다. 연속 공침 반응장치를 사용하여 전구체를 제조하는 반응조건에 따라서 1차 입자 모양이 여러 가지 형태로 제어가 가능함을 알 수 있다. Fig. 2의 합

성된 전구체의 SEM사진에서 관찰한 바와 같이 1차입자 크기는 Flake형상(Fig. 2a)인 것이 Needle형상(Fig. 2b)보다 조금 큰 것으로 보이고, 2차입자는 Flake, Needle 모두 구형으로 형성되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 3에 두 전구체의 XRD를 측정결과를 나타내었고, 두 시료간의 패턴이 유사하여 P-3m1의 동일한 공간군을 가진 것으로 판단되나, Needle형상시료의 경우 Flake형상시료보다 약간 고각으로 시프트 되는 경향이 있어 이 두 시료의 결정격자에 다소 유의의 차가 있는 것으로 보이고, 정량적인 평가를 하기에 충분한 결정성 격자가 아니지만 다음과 같이 고찰할 수 있다. Fig. 3의 전구체에 대한 XRD 결과에서 수산화니켈, 니켈-망간 수산화물, 니켈-망간-코발트 수산화물 비교 시 모두 유사한 XRD 패턴을 하고 있는 것으로 알려져 있으며<sup>2)</sup>, 38도 부근에서의 Co(OH)<sub>2</sub>의 Extra Peak

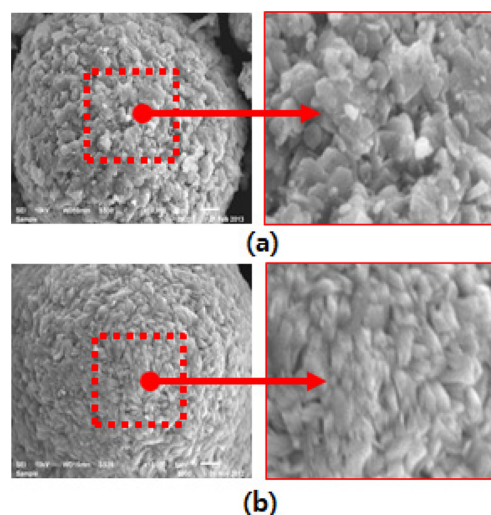


Fig. 2. SEM image of Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub> precursors (a) Flake-type and (b) Needle-type.

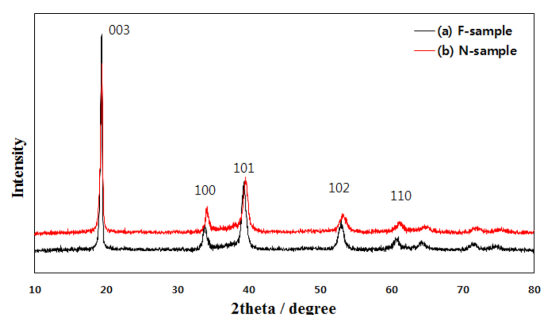


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub> precursors (a) Flake-type and (b) Needle-type.

는 관찰되지 않았으며,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 Extra Peak이 존재한다 하더라도 최종 생성물의 특징에는 영향을 끼치지 않는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 또한 Ni, Co, Mn의 고용체를 형성한  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 의 수화물의 경우  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 보다 저각으로 시프트하는 것으로 알려져 있고, 전이금속의 종류에 따라서 피크 위치만 변화하는 것을 알 수 있다<sup>2,3)</sup>. Fig. 3에서는 의도한 전이금속수산화물 외에 제2상은 관찰 되지 않았고, 50도 이하의 저각에서는 피크의 위치가 거의 같으나 60도 이상의 고각에서는 Flake형상시료가 Needle형상 시료보다 Peak가 고각 쪽으로 시프트해 Flake형상시료의 결정 격자가 상대적으로 큰 것을 알 수 있었다. 앞에서 기술한 것과 같이 불순물상이 없고, 회절피크가 저각에 있는 것이 니켈에 망간과 코발트가 균일하게 치환되어 상대적으로 결정성이 좋은 것으로 판단되며, Flake형상보다 Needle형상 전구체가 화학양론적으로 혹은 결정구조적으로 더 균일하게 합성된 전구체라고 생각할 수 있다<sup>12)</sup>.

이런 두 가지 형태의 전구체를 이용하여 동일한 리튬원료와 혼합 공정 및 열처리 공정을 통해 합성한 양극의 SEM결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의 Flake형상의 전구체를 사용한 경우는 1차 입자의 크기는 2~3  $\mu\text{m}$ 로 관찰되나, Fig. 4(b)의 Needle형상 전구체를 사용한 경우의 1차입자는 (a)보다 작은 크기인 0.5  $\mu\text{m}$ ~1  $\mu\text{m}$ 수준인 것으로 보인다. 합성된 양극의 물성 중에 1차입자의 크기 외에 ICP를 통한 화학적인 성분분석, 입도 분석 및 분말의 탭밀도 등 대표적인 분말 물성에 대한 비교표를 Table 1.에 나타내었다.

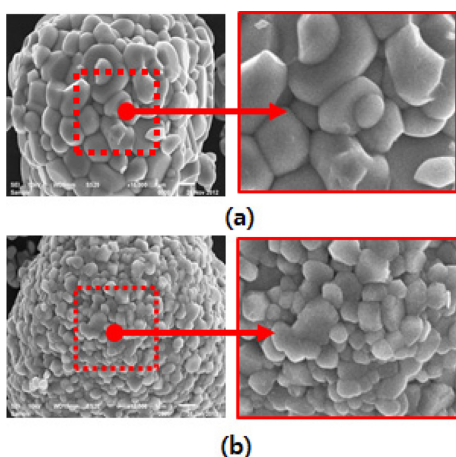


Fig. 4. SEM image of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  from precursors of (a) 2~3  $\mu\text{m}$  sized primary particle of flake-type and (b) 0.5~1  $\mu\text{m}$  sized of primary particle of needle-type sample.

ICP결과로 보면 전이금속 간의 약간의 차이는 있으나 전체적으로 의도했던 Ni:Co:Mn의 몰비가 5:2:3으로 제어되고 있음을 알 수 있다. 1차입자의 크기 차이는 있으나 입도분석을 통해 나타난 2차 입자들의 입도 분포는 평균 입경 외에도 전체적인 입도 분포가 유사함을 알 수 있으며, 전극밀도에 영향을 주는 탭밀도의 경우에도 유사한 값으로 제어되었음을 알 수 있다.

또한 Table. 2의 XRD lattice parameter를 통한 결정 성분분석결과로는 결정성에 대한 강도비  $I(003)/I(104)$  값이 Needle형상 전구체를 사용한 경우가 1.47로 Flake형상 전구체의 사용 시료의 1.32 보다 높아, 전기화학적 특성도 유리할 것으로 예상되었다.<sup>12)</sup> 반면,  $I(003)/I(104)$  강도비가 낮을수록 결정성이 떨어지고, Ni이 Li자리로 들어가는 cation mixing 현상이 생기는 등 전기화학 특성에서도 불리한 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> Fig. 5의 XRD상에서는 두 시료 모두 스피넬 구조와 층상구조를 구분하는 기준이 되는<sup>3)</sup> (006)과 (012)의 Peak 및 (108)과 (110)에서도 peak split이 관찰되었다. 또한, 두 시료간의 열처리조건 등이 변화될 경우 Peak의 위치가 달라질 수 있으나, 이번 실험에서는 Peak의 위치는 동일한 결정상으로 판단되었다.

출발 원료인 전구체의 형상에 따른 최종 소재의 국부적인 차이를 살펴보기 위해 1차 입자를 미세하게 center와 edge부분으로 나누어, Li 및 각 전이 금속의

Table 1. The Powder properties of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$

Item	Unit	(a) Flake-type sample	(b) Needle-type sample
Main components	Ni/(Ni+Co+Mn)	53.1	49.7
	Co/(Ni+Co+Mn) mol%	19.7	20.2
	Mn/(Ni+Co+Mn)	27.1	30.2
	Li/(Ni+Co+Mn)	0.99	0.99
Particle size	D50	10.59	10.71
	D5	6.51	6.43
	D95	18.74	18.71
Density	Tap density g/cm <sup>3</sup>	2.1819	2.1783

Table 2. The XRD Lattice Parameter, of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$

	Lattice parameter		Lattice volume	$I(003)/I(104)$	c/a
	a	c			
(a) Flake-type sample	2.871	14.230	101.5	1.3210	4.9575
(b) Needle-type sample	2.871	14.238	101.6	1.4779	4.9595

분포 및 산화수 변화를 살펴 본 TEM-EELS의 결과를 Fig. 6부터 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 6에서는 각 시료들의 EELS측정한 1차입자의 edge부분과 center부분을 표시하였다. 1차입자에서 표면에서의 부분과 2차입자 내부의 부분으로 나누어 EELS측정을 측정한 것을 알 수 있다. Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9에서는 두 시료의 Li K-edge EELS spectrum, Flake형상 전구체를 사용한 시료의 O K-edge, Mn, Co, Ni L-edge EELS spectrum 및 Needle형상 전구체를 사용한 시료의 O K-edge, Mn, Co, Ni L-edge EELS spectrum을 각각 나타내고 있다. Fig. 7(a)에서 알 수

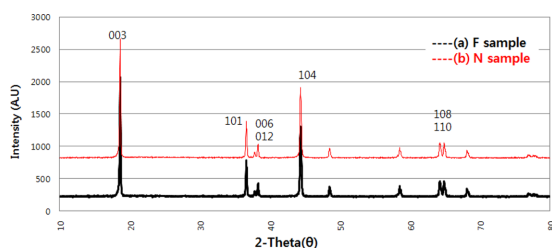


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  from precursors of (a) Flake-type and (b) Needle-type.

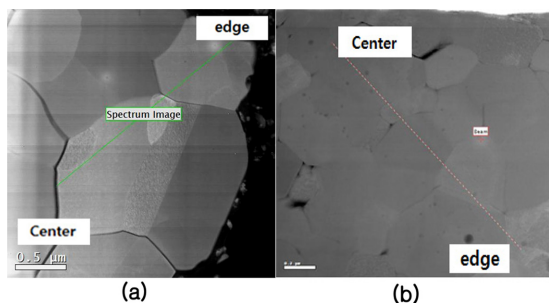


Fig. 6. TEM images of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  from precursors of (a) Flake-type and (b) Needle-type.

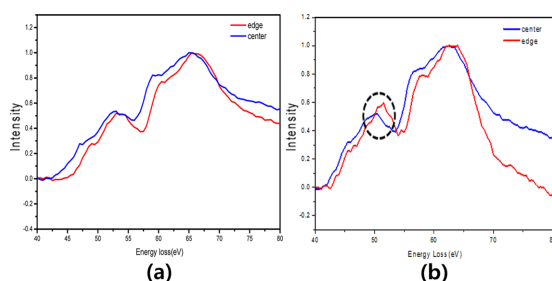


Fig. 7. EELS spectra of K-edge Li of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  at edge and center from precursors of (a) Flake-type and (b) Needle-type.

있듯이 Flake형상 전구체를 사용한 시료의 경우 Li의 분포는 center와 edge에서 큰 유의 차를 관찰할 수 없으나, Fig. 7(b)의 Needle형상 전구체를 사용한 시료의 경우에는 center에 비해 edge의 Li의 에너지손실피크강도가 증가함을 관찰할 수 있다. Mn, Co, Ni의 M-edge의 에너지손실이 각각 49, 60, 68 eV로 Li K-edge 에너지손실인 55 eV와 유사하고 중첩되어<sup>7)</sup> 정량분석이 용이하지는 않으나, center와 edge에서 Li의 에너지손실이 차이가 나고 이는 center와 edge에서의 Li의 분포를 정성적으로 판단할 수 있다. XRD와 ICP와 같은 평균적인 결정구조나 화학성분 분석에서는 관찰할 수 없었으나, 국부적인 TEM-EELS분석에서는 center와 edge에서의 Li농도가 달라지며, edge에서의 농도가 높아짐을 알 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9에서는 사용 전구체의 차이와 center와 edge에 따른 전이금속의 분포 및 산화수 변화는 큰 변화를 관찰할 수 없었다.

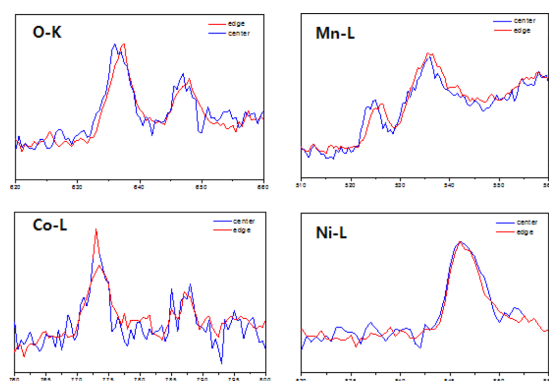


Fig. 8. EELS spectra of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  from Flake-type precursor.

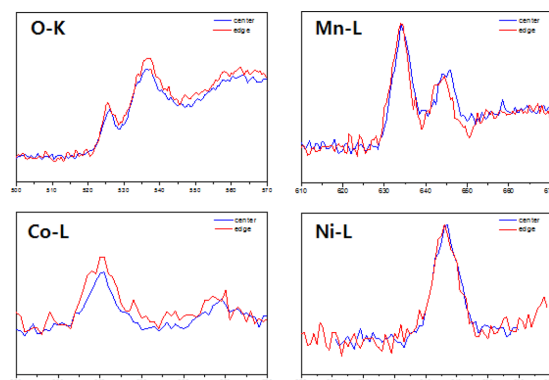


Fig. 9. EELS spectra of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  from Needle-type precursor.



### 3.2. 전기화학적 특성

Fig. 10은 Coin half cell을 사용하여 제작한 시험 결과로 0.2C, 30cycle에서 두 시료간의 수명내구성을 나타내고 있다. Fig. 10(a)의 Flake형상 전구체를 사용한 시료의 경우 30회 수명 유지율이 80.9% 수준이고, Fig. 10(b)의 Needle형상 전구체를 사용한 시료의 경우 수명 유지율이 94% 수준임을 알 수 있다. 또한 초기 방전용량의 경우도 Flake형상 전구체를 사용한 경우

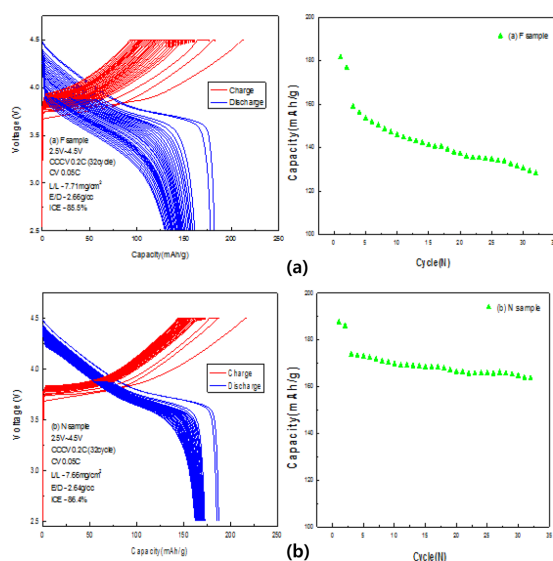


Fig. 10. Cycle Performances of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  at 0.2C(2Cycles)-1C(30Cycles) from the precursors of (a) Flake-type sample (b) Needle-type sample.

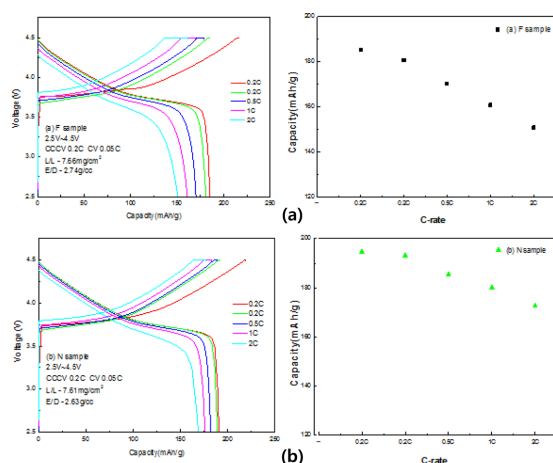


Fig. 11. C-Rate Performances of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  from the precursors of (a) Flake-type sample (b) Needle-type sample.

182.4 mAh/g 이나, Needle 형상의 전구체를 사용한 경우 187.2 mAh/g 로 증가함을 알 수 있다. 또한 0.2C부터 2C까지의 방전출력을 나타낸 Fig.11에서도 나타낸 바와 같이 Needle형상 전구체를 사용한 시료의 2C/0.2C의 용량비는 92% 로, 81% 인 Flake형상 전구체를 사용한 시료에 비해 우수한 출력특성을 보임을 알 수 있다.

Fig. 12에서는 각 시료의 0%, 50%, 100%의 동일한 SOC에서의 임피던스 스펙트럼을 나타내고 있다. 일반적으로 SOC가 증가함에 따라 film저항과 전하이동 저항이 감소함을 알 수 있고<sup>16,17</sup>, 두 시료간의 film 저항을 비교해보면 Flake형상 전구체를 사용한 경우가 Needle형상 전구체의 경우보다 작음을 관찰할 수 있는데, 이는 작은 1차 입자를 가진 Needle형상 전구체를 사용한 시료의 경우가 미세한 1차입자를 가지고 있어, 더 큰 Film저항을 유발하는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 중주파수영역에서의 전하이동저항의 경우는 더 큰 Film저항을 보이는 Needle형상 전구체를 사용한 시료의 경우가 훨씬 더 작음을 알 수 있다. 이는 앞으로 좀더 정밀하고 다양한 분석이 필요할 것으로 사료되지만 앞서 기술한 계면 쪽에서 국부적으로 높은 리튬의 분포를 가짐으로써<sup>17</sup> 계면에서의 낮은 전하이동저항을 유도한 것으로 추측된다. 이와 같이 높은 Film저항에도 불구하고 낮은 전하이동 저항을 가짐으로써 수명과 출력과 같은 전기화학 특성에서는 상대적으로 우수한 특성을 나타낸 것으로 판단할 수 있다.

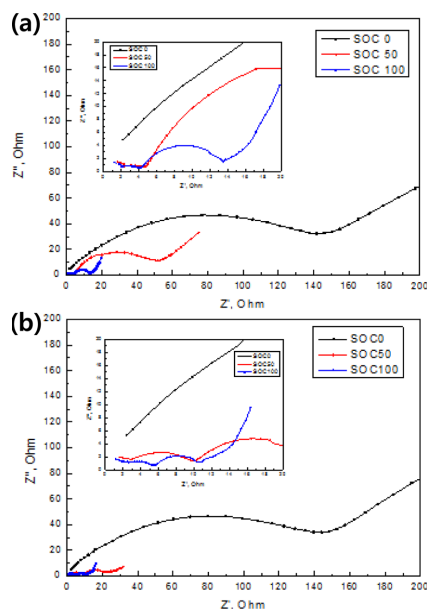


Fig. 12. EIS spectra of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  from the precursors of (a) Flake-type sample (b) Needle-type sample at various SOC levels.

이상의 수명과 출력의 특성 유의차를 보이는 것으로 유추할 수 있는 것은 출발 원료인 전구체의 형상을 제어할 경우, 리튬과의 화합물을 만드는 동일한 2차 공정을 거치고, 평균적인 화학조성, 입경 및 탭밀도와 같이 대표적인 분말 물성에서 유사한 물성을 보이는 시료의 경우라 하더라도, 앞서 기술한 바와 같이 최종산물의 1차입자의 크기 및 국부적인 Li의 농도 차이를 보이고, 이런 물성 차이에 의해서 전지특성에도 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 리튬2차전지용 3성분계 대표적인 양극소재인 NCM에 대해 전구체의 물성에 따른  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  양극소재의 전기화학적 특성변화를 관찰하였다. 출발물질인 전구체를 Flake형상 전구체와 Needle형상의 전구체로 만들기 위한 공침반응 조건에 조정하여 1차입자의 형상을 제어하였고, 이후 동일조건으로 혼합과 열처리공정을 거쳐 Lithium화하여 평가하였다. 최종적으로 합성된  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  소재에 대한 입경 및 탭밀도 등의 분체 특성과 결정성을 나타내는 XRD 결과에서는 큰 유의 차가 없었다. 그러나 전기화학적 특성 평가에서는 Flake형상 보다는 Needle형상의 전구체가 수명 특성과 출력 특성과 같은 전기화학적 특성면이 상대적으로 우수한 것으로 평가 되었다. 이는 1차입자의 크기와 입자 내에서의 Li의 농도 구배에 따라 전지 특성에 영향을 주었다고 판단할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 2012년도 “교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업”으로 수행된 “연구과제(No. 2012026203).”의 연구비를 지원받아 수행되었음을 밝히며 이에 감사 드립니다.

#### References

1. D.-C. Li, T. Muta, L.-Q. Zhang, M. Yoshio, and H. Noguchi, “Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by carbonate co-precipitation method”, *J. Power Sources*, **132**, 150 (2004).
2. A. V. Bommel and J. R. Dahn, “Analysis of the Growth Mechanism of Coprecipitated Spherical and Dense Nickel, Manganese, and Cobalt-Containing Hydroxides in the Presence of Aqueous Ammonia”, *Chem. Mater.*, **21**, 1500 (2009).
3. K. Wu, F. Wang, L. Gao, M.-R. Li, L. Xiao, L. Zhao, S. Hu, X. Wang, Z. Xu, and Q. Wu, “Effect of precursor and synthesis temperature on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ ”, *Journal of Power Sources*, Volumes 119 - 121, *Electrochimica Acta.*, **75**, 393 (2012).
4. D. C. Li, Y. K. Sasaki, M. Kageyama, K. Kobayashi, and Y. Sato, “Structure, morphology and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_x\text{O}_2$  prepared by solid state reaction”, *J. Power Sources*, **148** 85 (2005).
5. J.-Z. Kong, H.-F. Zai, C. Ren, G.-A. Tai, X.-Y. Yang, F. Zhou, H. Li, J.-X. Li, and Z. Tang, “High-capacity  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  lithium-ion battery cathode synthesized using a green chelating agent”, *J. Solid State Electrochem.*, published online:22 September (2013).
6. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, “Electrochemistry and Structural Chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 7 (1993).
7. F. Cosandey, “Analysis of Li-Ion Battery Materials by Electron Energy Loss Spectroscopy”, *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, A. Mndez-Vilas, J. Daz (Eds.), *Formatex*, 1662 (2010).
8. J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalija, and M. S. Whittingham, “The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  compound”, *J. Mater. Chem.*, **14**, 214 (2004).
9. G.-W. Yoo, H.-J. Jeon, and J.-T. Son, “Effects 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”, *This journal.*, **16**, 59 (2013).
10. T. Ohzuku and Y. Makimura, “Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries”, *Chem. Lett.*, **30**, 642 (2001).
11. T. Ohzuku and Y. Makimura, “Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ : A Possible Alternative to  $\text{LiCoO}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries”, *Chem. Lett.*, **30**, 744 (2001).
12. S.-W. Cho, J.-H. Ju, S.-H. Ryu, and K.-S. Ryu, “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”, *This journal.*, **13**, 264 (2010).
13. S. Patoux and M. M. Doeff, “Direct synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from nitrate precursors”, *Electrochem. Comm.*, **6**, 767 (2004).
14. H.-K. Park, “The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery”, *This journal.*, **11**, 197 (2008).
15. Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, and T. Ohzuku, “Crystal and electronic structures of superstructural  $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )”, *J. Powder Sources.*, **119**, 644 (2003).
16. J. H. Jang and S. M. Oh, “Complex Capacitance Analysis of Impedance Data and its Applications”, *This journal.*, **13**, 223 (2010).
17. H.-J. Jeon, C.-S. Kang, G. W. Yoo, C. Kim, and J.-T. Son, “The influence of lithium content in  $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}]\text{O}_2$  cathode materials prepared by co-precipitation method”, *J. Electroceram.*, **30**, 172 (2013).