Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 24, No. 4, 2021, 120-132
https://doi.org/10.5229/JKES.2021.24.4.120

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

고안정성 리튬이온전지 양극활물질용 Ti 치환형 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 연구

전용희[1] · 임수아[2]*

[1]에너테크(주) 셀 개발팀
[2]호서 대학교, 제약 공학과

(2021년 8월 7일 접수 : 2021년 9월 25일 수정 : 2021년 11월 8일 채택)

Study on Ti-doped $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ Cathode Materials for High Stability Lithium Ion Batteries

Young Hee Jeon[1] and Soo A Lim[2]*

[1]*Department of Cell Development, Chungju-si, Chungbuk,27432, Republic of Korea*
[2]*Department of Pharmaceutical Engineering, Hoseo University Asan, Chungnam 31499, Republic of Korea*

(Received August 7, 2021 : Revised September 25, 2021 : Accepted November 8, 2021)

초 록

기존 $LiCoO_2$의 고전압 사용의 제약에 따른 용량적 한계와 코발트 원료의 높은 가격을 해결하기 위하여 high-Nickel에 대한 개발이 활발히 진행되고 있지만 Ni 함량의 증가에 따른 구조적 안정성의 저하에 의한 전지 특성의 저하는 상용화를 지연시키는 중요한 원인이 되고 있다. 이에 Ni-rich 삼성분계 양극소재 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$의 고안정성을 높이고자 전구체에 균일한 이종원소 Ti를 치환을 위해서 나노크기의 TiO_2 서스펜젼 형태 소스를 사용하여 전구체 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}(OH)_2/xTiO_2$를 제조하였다. Li_2CO_3와 혼합하고, 열처리 후 양극활물질 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}Ti_xO_2$ 합성하여 Ti 함량에 따른 물리적 특성을 비교하였다. Field Emission Scanning electron Microscope (FE-SEM) 및 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) mapping 분석을 통해 Ti 치환된 구형의 전구체와 입자 크기 측정을 통해 균일한 입자크기를 가지는 양극 활물질 제조를 확인하였고, 내부 치밀도와 강도가 증가함을 확인 하고, X-ray Diffractometry (XRD) 구조 분석과 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) 정량분석을 통해 Ti 치환된 양극활물질 제조 및 고온, 고전압에서 충·방전을 지속하더라도 효과적으로 용량이 유지됨을 확인하였다.

Abstract : Although the development of high-Nickel is being actively carried out to solve the capacity limitation and the high price of raw cobalt due to the limitation of high voltage use of the existing $LiCoO_2$, the deterioration of the battery characteristics due to the decrease in structural stability and increase of the Ni content. It is an important cause of delaying commercialization. Therefore, in order to increase the high stability of the Ni-rich ternary cathod material $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, precursor $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}(OH)_2/xTiO_2$ was prepared using a nano-sized TiO_2 suspension type source for uniform Ti substitution in the precursor. It was mixed with Li_2CO_3, and after heating, the cathode active material $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}Ti_xO_2$ was synthesized, and the physical properties according to the Ti content were compared. Through FE-SEM and EDS mapping analysis, it was confirmed that a positive electrode active material having a uniform particle size was prepared through Ti-substituted spherical precursor and Particle

*E-mail: salim0609@hoseo.edu

Size Analyzer and internal density and strength were increased, XRD structure analysis and ICP-MS quantitative analysis confirmed that the capacity was effectively maintained even when the Ti-substituted positive electrode active material was manufactured and charging and discharging were continued at high temperature and high voltage.

Keywords : Co-precipitation, Cathode materials, Precursor, NCM622, Ti

1. 서 론

리튬이차전지는 전기 자동차나 전지전력저장시스템 등의 대용량 전력 저장전지와 휴대 전화, 캠코더, 노트북, 게임기 등의 휴대전자기기의 소형 고성능 에너지원으로 사용되고 있다.[1)] 이러한 기기들에 사용되는 양극소재는 $LiCoO_2$로서 합성이 용이하며, 우수한 수명특성을 가지는 반면, 원재료인 Co의 높은 가격과 독성, 충전상태에서 안정성을 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점으로 인해 고용량, 고출력 및 뛰어난 안정성 등을 확보해야하는 중대형 전지 시장에서의 한계를 지니고 있다. 앞서 언급했던 $LiCoO_2$의 단점들을 극복하기 위해 양극물질 개발 연구가 진행되었다. 그 중 스피넬 $LiMn_2O_4$는 높은 안정성과 수명특성을 지니고 있고 $LiNiO_2$는 $LiCoO_2$ 대비 낮은 원재료 가격 및 높은 에너지밀도를 가지고 있어 주목을 받아왔다. 그러나, 스피넬 $LiMn_2O_3$스피넬은 적은 용량과 고온에서의 망간이온의 용출로 인해 성능이 저하되는 단점이 있으며 $LiNiO_2$는 니켈이온과 리튬이온의 자리바꿈 현상(Cation mixing effect)으로 인해 제조가 용이하지 않으며 리튬 탈리(deintercalation)에 의해 구조가 불안정해지고 이로 인해 저장 안정성, 사이클 특성, 열안정성 크게 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이러한 양극소재들의 단점을 극복하고 장점을 가지고 있는 삼성분계 양극재료 소재가 이다. 삼성분계 양극소재는 앞서 언급했듯이 $LiCoO_2$의 우수한 수명 특성, $LiNiO_2$의 낮은 가격과 높은 에너지밀도, $LiMnO_2$의 높은 안정성과 수명특성, $LiCoO_2$의 우수한 수명 특성과 같은 장점들을 결합한 양극소재이다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 중대형저장장치로 쓰이는 데는 아직 한계가 있으며, Ni 함량이 증가하면 높은 용량 특성은 보이나 Mn, Co 함량의 감소로 구조적 안정성이 저하되는 문제점이 생긴다.[2,3)] 이를 해결하고자 이종원소 치환, 표면개질 등을 이용한 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

본 연구에서는 high-Nickel계 중 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$의 전구체인 복합전이금속수산화물 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$을 제조하였으며, 공침반응 시 이종원소 TiO_2를 첨가하여 입자 내부까지 균일하게 치환시킨 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}(OH)_2/_xTiO_2$(X=0,0.01,0.02)를 제조했다. 이종원소로 Ti을 선정한 이유는 Ti^{4+}의 이온반경(0.605 Å)이 $Mn^{4)}$의 이온반경(0.53 Å)과 유사하여 구조적으로 치환이 용이하고, 산소와의 결합에너지가 크기 때문에 구조적 안정성이 기대되기 때문이다. 이후 Li_2CO_3 (99.7%)와 혼합 및 열처리 과정을 거쳐 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}Ti_xO_2$ (X=0, 0.01, 0.02) 양극 활물질를 합성을 하였다. 합성 이후, Ti 치환 함량에 따른 물리적 특성을 수행하였으며 전기화학적 특성평가를 통해 고전압에서의 구조적 안정성 및 고온에서의 열적 안정성을 확인하였다. 이차전지의 양극활 물질 종류 및 구조에는 층상 구조 산화물($LiCoO_2$) 결정구조는 기둥 모양이며 리튬, 산소, 전이금속 순으로 층을 이루고 있다. 리튬이 모두 빠져나오며 산소 층과 산소 층이 붙게 되어 결정구조가 붕괴되며, 리튬이 빠져나오지 않더라도 결정내부에 리튬 이온의 양이 줄어들어서 육방정계(hexagonal system)에서 단사정계(monoclinic system)로 바뀌게 된다. 이로 인해 용량이 감소하고, 충전전압 4.2 V 이상에서 부반응이 일어나 안정한 결정구조와 수명특성을 유지할 수 없기 때문에 리튬의 사용이 제한된다. 이러한 제약으로 $LiCoO_2$의 이론 용량 274 mAh/g의 50% 수준인 135 mAh/g의 용량만 사용할 수 있게 된다.[5,6)] 최근 연구에서는 이러한 $LiCoO_2$의 용량감소 원인을 해결하기 위해 산화 알루미늄(AlO_3), 산화 지르코늄(ZrO_2) 표면개질을 통해 사이클 특성이 향상됨을 보고하였다.[7,8)] 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 양극 재료에 사용되는 Co의 가격이 고가일 뿐 아니라 인체에 유해한 공해물질이라는 단점을 가지고 있어 $LiCoO_2$ 이외에는 사용화 되지 못했다. 최근 차세대 양극 활물질의 하나로 Li $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 주목받고 있다. Li $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$의 각 전이금속은 Ni^{2+}, Co^{3+}, Mn^{4+} 형태로 존재한다. Mn^{4+}은 충방전에 관여를 하지 않고 구조를 유지하는 역할을 하고, Ni^{2+}는 충전 중 Ni^{3+}가 또는 Ni^{4+}로 산화되므로 구조적으로 안정하게 되는 장점이 있다. 하지만 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 역시 Ni, Co, Mn의 약점을 조금씩 가지고 있기 때문에 다른 전이금속을 Ni, Co, Mn에 소량 치환하는 합성방법과 특성을 연구하고 있다.[9-13)] 스피넬 구조 산화물은, 입방정계(cubic system) 공간군 Fd-3m에 속하는 스피넬(spinel) 구조의 $LiMn_2O_4$는 3차원적인 배열을 하고 있다.[14-16)] 120 mAh/g의 비교적 낮은 용량의 원인은 Mn

의 평균산화수가 3.5 미만으로 떨어지면 Jahn Teller 효과로 인해 약 20%에 달하는 부피 팽창이 일어나 격자의 불균일성이 증가되어 입자 내에 나노 입자 결함을 유발한다고 보고되어진다.[17] 현재 이러한 용량 감소를 극복하기 위한 방법으로 표면 코팅 방법이나 망간 일부를 다른 양이온으로 치환하는 방법 등이 제안되어지고 있다.[18,19] 올리빈 구조 산화물의 대표 물질은 사방정계(orthorhombic system)의 Pnma 공간군을 가지는 $LiFePO_4$이다. 결정학적으로는 리튬이온의 이동경로가 3차원으로 형태를 가지고 있으며 기본 골격안의 4a site에 리튬 이온이 점유하는 것이 가능하다. 그러나 실제 Li 이온의 확산을 1차원적인 터널을 통해 일어나는 것으로 알려져 있다.[20]

이러한 올리빈 구조는 산소의 구조가 육방밀집 충진되어 강하게 결합으로 인해 리튬 이온의 이동이 원활하지 못하고, 낮은 전기전도도로 인해 전자의 흐름 또한 원활하지 못하다. 따라서 리튬 탈리 시 입자 중심에 있는 $LiFePO_4$는 주변 $FePO_4$의 낮은 전기전도도로 인하여 리튬이 빠져나오지 못하여 전기화학적으로 고립된다고 보고되어지며, 리튬의 재 삽입 시 계면이동이 입자표면으로부터 시작되는 중심의 불활성 $LiFePO_4$까지는 가지 못하게 되어 $FePO_4$ 구역이 내부에 고립되게 된다. 이와 같이 불활성 영역의 존재로 인해 초기 충전 용량에 비하여 방전 용량이 감소한다고 보고하였다.[21]

본 연구에서는 전구체 합성을 위해 공침법을 이용하였다. 일반적으로 공침법은 서로 다른 이온들을 수용액 상태에서 반응시켜 동시에 침전 시키는 방법이다. 수용액 상에서 두 이온 사이의 상호작용으로 인하여 침전 반응이 진행되며 그 과정은 3단계로 나뉘어 설명할 수 있다.

첫 번째는 핵생성 단계(Formation of the primary nuclei)로 이온쌍들이 뭉쳐 핵이 생성된다. 두 번째는 핵이 성장하면서 콜로이드 크기로 발전하는 과정인 콜로이드 입자 형성 단계(Formation of colloidal particles)를 거치게 된다. 그리고 마지막 세 번째는 침전물의 형성 단계(Formation of precipitate)로 콜로이드 입자가 성장하여 침전되는 과정이다. 공침 시 연속교반식 반응기(CSTR, Continuously Stirred Tank Reactor)를 이용하여, 반응상태가 정상상태에 도달하면 균일한 조성을 갖는 구형의 수산화물을 얻을 수 있다. 정상상태에 도달하기 전까지 반응기 내부에서는 미시적으로 전이금속이온과 수산화이온이 만나는 반응과 그 역반응이 반복적으로 일어나게 된다. 정상상태에 도달하면 Ostwald Ripening 효과에 의해 입자 조대화가 이루어진다. 즉, 용해 속도가 빠른 작은 입자는 용해 속도가 느린 큰 입자에 흡수되어, 작은 입자가 소멸되는 동시에 큰 입자가 성장하면서 수산화물을 형성하게 된다.[22] 또한 공침법은 용액의 농도 및 투입속도, pH, 교반속도, 반응기 온도에 따라 침전물의 형상 및 크기 등이 결정되기 때문에 이를 효과적으로 제어하는 것이 필요하다.

2. 실 험

2.1. 전구체 및 양극 활물질 합성

2.1.1 전구체 합성

전구체(precursor) 제조하기 위해서 공침법을 이용하였다. 출발물질은 $NiSO_4{\cdot}6H_2O$ (NorilskNickel, 100%), $CoSO_4{\cdot}7H_2O$ (Mechema Chemicals International Co. 97.75%), $MnSO_4{\cdot}H_2O$ (Guizhou Housheng Chem, 99.04%) 각 조성에 맞게 측정한 후 Deionized Water를 용매로 사용하여 수용액을 제조하였다. 착화제로 NH_4OH (Junsei)와 NaOH (Deajung, 97.0%)을 사용하였다. Ti 원료로는 Alfa Aesar사의 나노크기의 Titanium (IV) oxide (20~35% in H_2O colloidal dispersion, pH: 7.5-9.5)를 이용하였다. 반응기 내부의 pH는 10.5로 유지하여 실험을 진행하였으며, 일정온도 50°C에서 1000RPM으로 교반하였다. 교반 후 얻은 침전물은 불순물인 NH_4^+, SO_4^{2-}를 제거 하기위해서 Deionized Water로 수차례의 세척과정을 하였다. 세척 후 침전물과 용액을 분리하기위해서 감압여과기를 사용하고 powder 형태의 속에 있는 수분을 완전히 제거하기 위해서 80°C 오븐에 72시간을 건조시키면 powder 형태의 전구체(precursor) $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-X}(OH)_{2/x}TiO_2$ (X=0, 0.01, 0.02) 전구체를 얻었다(Table 1).

2.1.2. 양극 활물질 합성

합성된 전구체(precursor)를 Li_2CO_3 (99.7%)와 정량적인 비율로 혼합하여 도가니 속에 넣고 Air 분위기에서 열처리를 진행하였다. 열처리 시 승온 속도는 3°C/min 으로 900°C에서 10시간 유지하고, 이 과정을 통해 양극 활물질 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-X}$ Ti_xO_2 (X=0, 0.01, 0.02)를 합성하였다.

2.2 분석 방법

2.2.1 주사 전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)

본 실험에서는 전구체 및 활물질의 형상과 입자크기를 확인하기 위해 FIB-SEM을 사용하였고 양극 활물질 내부로 Ti 치환의 균일정도를 확인하기 Cross-Section Polisher (SM-09010, JEOL)를 이용하여 입자 단면을 제조 후 EDS (Energy Dispersive X-Ray Sepctrophotometer)를 통해 내부의 조성을 관찰하였다.

Table 1. Co-precipitation conditions for precursor synthesis

	Co-precipitaion				
Start Material	$NiSO_4·6H_2O$	$CoSo_4·7H_2O$	$MnSO_4·H_2O$	$TiO + NH_4OH$	NaOH
Conentration	2.0 M	2.0 M	2.0 M-X (X = 0, 0.01, 0.02)	X(X = 0, 0.01, 0.02) + 0.5M	2 M
Feeding Sped	0.12 L/h				Auto
pH	pH 10.5				
Temperature	50°C				
RPM	1,000 RPM				
Time	80 hr				

2.2.2 **X-선 회절 분석**(XRD, X-ray Diffraction)

XRD는 X선 결정에 입사시키면 Ti (= 0, 0.01, 0.02)의 결정구조 및 불순물을 확인하기 위하여 Microtrac, S-3500을 이용해 장비를 이용하였다.

2.2.3 **플라스마 원소 분석** (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)

고온의 플라즈마를 이용하여 원소의 원자들 사이의 충돌을 증가시켜 여기 된 전자의 스펙트럼 파장 분석을 통하여 시료의 정량·정성 분석을 하는 분석방법을 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP) 발광 분석법이라 한다.[23] 분석 시료는 이를 위해 산염기 용액을 통한 전처리 과정을 거치며 이를 묽혀서 사용한다.

측정 장비는 BRUKER사의 Aurora M90을 사용하였다. 본 실험에서는 합성된 정량을 분석하기 위해서 ICP-MS 이용하였다.

2.2.4 **입자 강도** (Particle Hardness)

Ti 함량에 따른 양극 활물질을 강도를 알아보기 위해서 각각의 Particle Hardness를 측정하였다. 측정 장비로는 Shimadzu 사의 MCT-W500-EGA 이용하였다. 본 실험에는 3.8736 mN/sec의 loading speed로 200 mN의 힘을 각 샘플의 Particle에 가하여 실시하였다.

2.2.5 **분체 저항율 측정기**

개개의 입자가 아닌 집합 상태에 압력변화에 따른 저항률(Resistance)변화를 측정하는 분석방법이다. 측정 장비는 AST WEST HI-TECH사의 분체기(MCP-PD51)를 사용했다. 실험방법은 4KN씩 압력을 추가적으로 가하여 저항률을 측정했다.

2.3. **전기화학적 특성 평가**

2.3.1 **전극 제조**

합성한 양극 활물질과 도전재 사이의 결합을 유지시키기 위해서 PVdF를 바인더로 사용하였으며, 전기도도를 높이기위해서 전도성 입자를 가진 Super-p를 도전재로 첨가하였다. 전극은 양극 활물질 : 도전재(Super-P) : 바인더(PVdF, Polyvinylidenedifluoride)) = 95 : 2 : 3 (wt%) 비율로 섞고 NMP (N-Methtlyl-2-pyrrolidone)을 넣은 후, 고속교반기를 이용하여 2500~3000 rpm의 속도로 1시간 이상을 교반하였다. 슬러리(slurry)는 집전체인 Al-foil 위에 Dr. Blade를 이용하여 80 μm 정도의 두께로 도포하는 casting을 하고 80°C 오븐에서 NMP를 제거하였다. 그리고 120°C 오븐에 24시간 동안 진공 건조시킨 후, roll-press를 이용하여 전극을 60~70 μm 두께로 압축하여 사용하였다.

2.3.2 **전지 조립**

전지 조립은 수분이 제어된 dry-room (dew point ≤ -60°C)에서 실시하였다. Cell은 Coin-cell type (CR2032)로 진행하였으며 음극으로는 Li-metal(99.9%) foil, 분리막은 16um (NH616:아사히)두께의 다공성 PE (polyethylene)를 사용하였다. 전해질로 EC (ethylene carbonate) : EMC(Ethyl methyl carbonate) = 3 : 7 용매에 첨가제 VC (vinly carbonate)를 2% 첨가하고 1.15 M의 $LiPF_6$염이 용해된 유기 전해질을 사용하였다.

2.3.3 **충·방전 실험**

전지 성능 평가를 하기위해 정전류인가법(galvanostatic mode)을 사용할 수 있는 Toyo사 충·방전기를 이용하여 Current Rate (C-rate) 변화에 따른 출력 특성(Rate Capability)과 상온(25°C) 수명 및 고온(60°C) 수명을 평가하였다. 출력 특성은 3.0~4.3 V 전위영역에서 출력특성은 0.1 C-rate 충·방전 1 cycle 실시하여 전지를 활성화 시킨 후 0.2 C-rate로 충전하여 0.2C, 0.5C, 1C, 2C로 각각 1 cycle로 방전을 하였다.

상온전지성능 평가로는 Toyo사의 충·방전기에 실험용 전지(half-cell)를 연결하여 충·방전 실험을 실시하여 3.0~4.3 V / 4.5 V의 영역에서 측정하였으며 1 C-rate 충·방전을 실시하여 50 cycle로 진행하였다. 그리고 고온수명특성을 실험하기 위해서 Toyo사의 충·방전기에 실험용 전지(half-cell)를 연결하여 충·방전 실

험을 실시하여 3.0~4.3 V의 영역에서 1 C-rate 충·방전을 실시하여 40 cycle로 진행하였다.

Table 2. Precursor : (a) Bare, (b) Ti mol%, (c) Ti 2 mol%

(a) Bare

Elemnet	Wt%	At%
Ni	60.76	60.06
Co	21.10	20.77
Mn	18.14	19.16
Ti	-	-

(b) Ti mol%

Elemnet	Wt%	At%
Ni	60.01	59.23
Co	22.00	21.63
Mn	16.89	17.81
Ti	01.10	01.33

(c) Ti 2 mol%

Elemnet	Wt%	At%
Ni	61.41	60.48
Co	19.81	19.43
Mn	16.69	17.56
Ti	02.10	02.53

3. 실험 결과

3.1 물리적 특성

3.1.1 Scanning Electron Microscope

a. 전구체

공침법을 이용하여 얻어진 전구체를 SEM은 Fig. 1에 나타내었으며, EDS 통해서 입자 표면 및 조성 분석하였고 Fig. 2, Table 2에 결과를 나타내었다. EDS mapping의 결과는 Fig. 3, Fig.4에 나타내었다. 공침법을 통하여 균일한 구형의 2차 입자를 유지를 하며 균일한 크기를 갖는 입자가 형성되었음을 확인 할 수 있었다. 입자의 크기와 그 형태는 전기화학적 특성을 좌우하는 주요한 인자로 판단된다, 그 이유는 작은 구형의 입자의 경우 Li 이온의 확산거리가 짧아지고 표면적당 부피변화가 작아지기 때문에 충·방전 시 우수한 전기화학적 특성을 나태는 것으로 보고되고있기 때문이다.[23)]

b. 양극 활물질

공침법을 이용하여 얻어진 전구체를 Li_2CO_3와 혼합한 후, Air 분위기에서 900°C, 10시간 열처리하여 얻은 양극 활물질에 대하여 SEM 결과는 Fig. 5에 나타내었으며 EDS 결과는 Fig. 6 Table 3에 나타내었다. 양극 활물질의 형상은 전구체의 형상과 유사한 구형

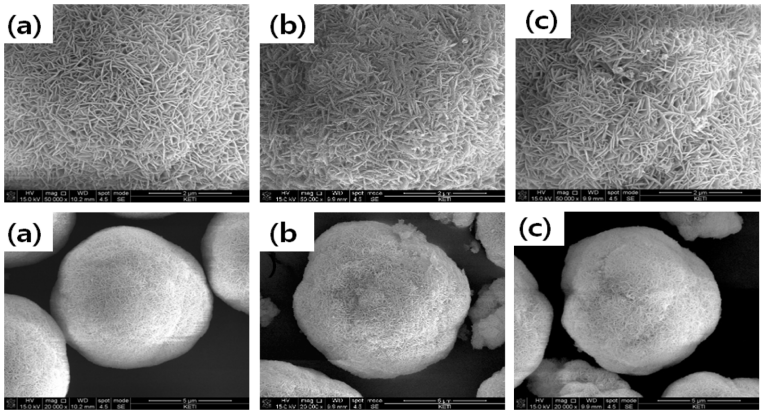


Fig. 1. Precursor shape(SEM): (a) Bare (b) Ti 1mol% (c) Ti 2mol%

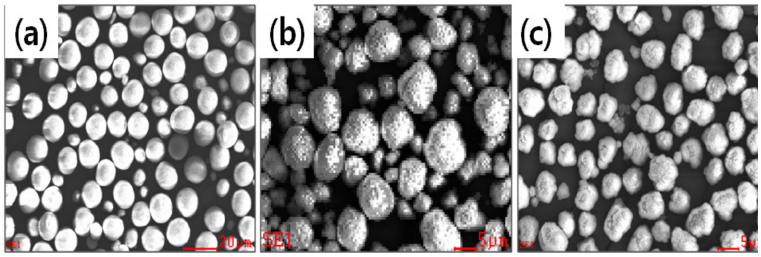


Fig. 2. Precursor shape (EDS): (a) Bare (b) Ti 1mol% (c) Ti 2mol%

의 형상을 갖는 것을 확인하였다. EDS mapping 결과는 Fig. 7, 8에 나타내었다. 입자 내부까지의 Ti의 치환 정도를 확인하기 위해 Cross-section Polisher를 이용하여 입자 단면을 분석하였다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이를 통해 Ti 1 mol%는 다소 불균일하게 Ti가 치환 되었으며 Ti 2 mol%는 균일하게 치환되었음을 확인하였다.

Table 3. Cathode active material shape EDS: (a) Bare, (b) Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%

(a) Bare

Elemnet	Wt%	At%
Ni	62.16	61.46
Co	20.27	19.97
Mn	17.57	18.57
Ti	-	-

(b) Ti 1 mol%

Elemnet	Wt%	At%
Ni	62.14	61.36
Co	20.27	19.94
Mn	16.71	17.63
Ti	00.88	1.07

(c) Ti 2mol%

Elemnet	Wt%	At%
Ni	60.28	59.41
Co	21.07	20.69
Mn	16.99	17.89
Ti	1.66	02.01

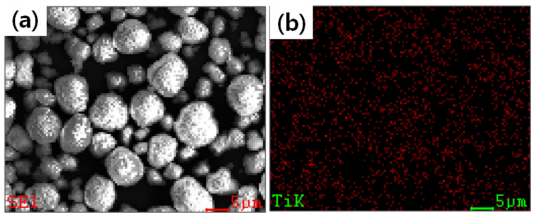


Fig. 3. Precursor EDS mapping (a) Ti 1mol% (b) Ti K

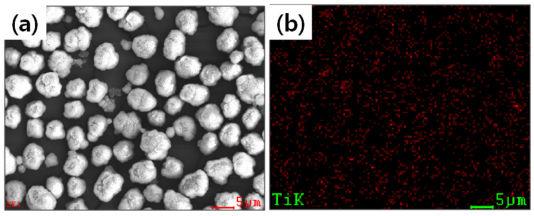


Fig. 4. Precursor EDS mapping (a) Ti 2mol% (b) Ti K

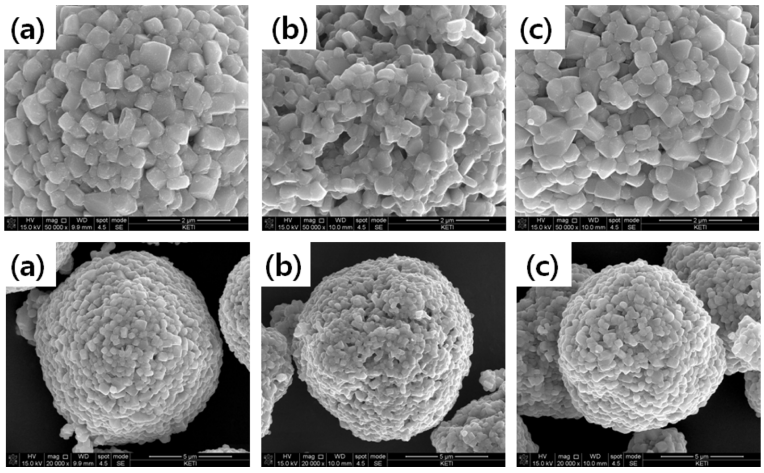


Fig. 5. Cathode active material shape: (a) Bare, (b) Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%

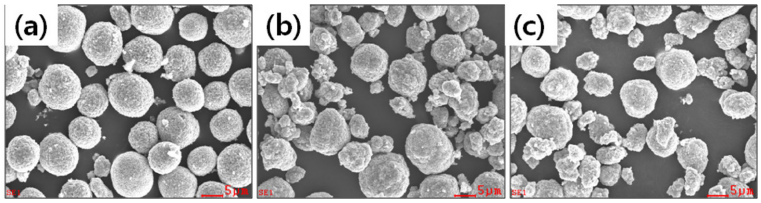


Fig. 6. Cathode active material shape EDS: (a) Bare, (b) Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%

또한 Ti 함량에 따라 입자내부의 변화가 있음을 확인할 수가 있다. Ti의 치환이 증가 할수록 입자내부 치밀도가 증가하였음을 확인하였다. 반경(0.53 Å)보다 크기 때문에 격자가 팽창됨을 나타낸다.[24] 좀 더 세밀한 분석을 위해서 Rietveld Analysis에 의해 격자 상수 계산하였고 그 결과는 Table 4에 나타내었다. Ti함량의 증가함에 따라 c/a 값이 증가함을 확인하였다. 이는 Ti이 층상 구조의 발달 여부를 가늠하는 c/a값의 증가는 층상 구조를 유지시키는데 중요한 역할을 할 것이라 예상된다.

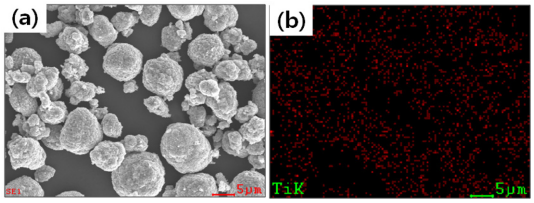


Fig. 7. Cathode active material shape EDS mapping (a)Ti 1mol%, (b) Ti K

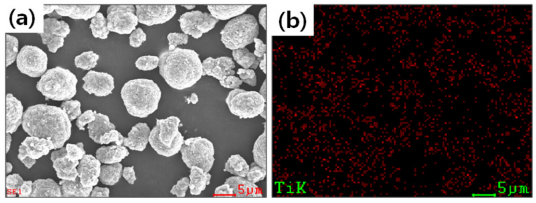


Fig. 8. Cathode active material shape EDS mapping (a) Ti 2 mol%, (b) Ti K

Table 4. Lattice constant according Ti content

	Bare	Ti 1 mol%	Ti 2 mol%
a-axis (Å)	2.8684	2.8684	2.8686
c-axis (Å)	14.2192	14.2216	14.2250
c/a	4.9571	4.9580	4.9588

3.1.2 X-선 회절 분석 (X-ray Diffraction, XRD)

Fig. 10은 합성된 양극재 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-X}Ti_XO_2$ (x=0, 0.01 0.02)의 구조 분석을 하기 위해서 XRD 분석한 결과이다. 그 결과 18° 부근에서 주 (003) Peak이 관찰 되었고 (006)/(012), (018)/(110)면이 갈라짐이 뚜렷하게 관찰됐다. 이는 불순물 없는 전형적인 R-3 m과 일치한다.[24] Ti 함량이 증가할수록 003peak이 저각으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Ti^{4+}이온 반경(0.605 Å)이 Mn^{4+}이온 반경보다 크기 때문에 격자가 팽창됨을 나타낸다.

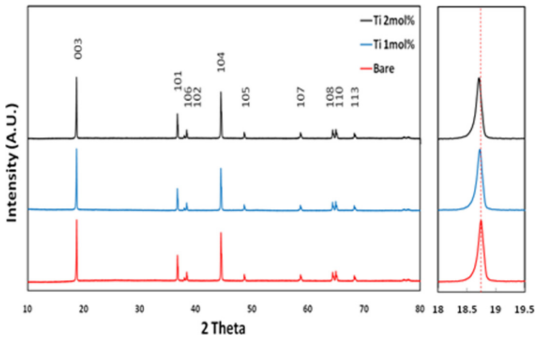
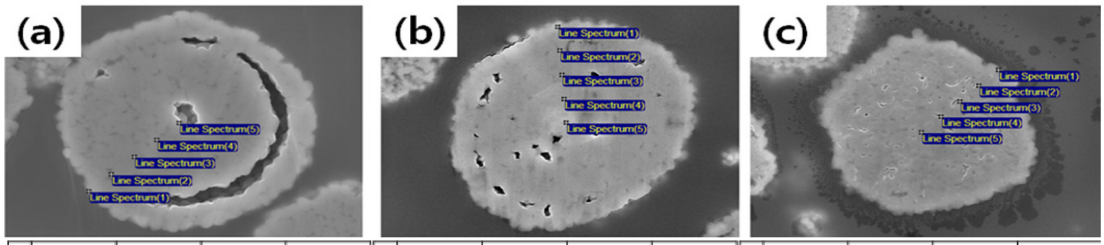


Fig. 10. XRD pattern according to Ti content



	Ni (At%)	Co (At%)	Mn (At%)	Ti (At%)		Ni (At%)	Co (At%)	Mn (At%)	Ti (At%)		Ni (At%)	Co (At%)	Mn (At%)	Ti (At%)
1	61.21	20.34	18.45	-	1	60.88	21.09	17.62	0.41	1	62.41	20.89	15.92	0.78
2	58.27	20.52	20.61	-	2	60.29	21.13	17.90	0.68	2	61.19	20.81	16.85	1.15
3	59.86	20.70	19.44	-	3	60.41	21.05	17.73	0.81	3	60.90	21.24	16.82	1.04
4	59.96	20.15	19.89	-	4	61.04	20.54	17.94	0.48	4	59.96	21.77	17.08	1.19
5	59.07	20.75	20.18	-	5	59.70	22.25	17.38	0.66	5	60.82	20.95	17.27	0.97

Fig. 9. Cross section of cathode active material: (a)Bare, (b)Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%

3.1.3 **입자크기 측정기**(PSA, Particle Size Analyzer)

앞서 언급했듯이 입자의 크기와 그 형태는 전기화학적 특성을 좌우하는 주요한 인자로 작용하기 때문에 합성된 양극 활물질을 PSA를 통하여 입자 크기를 확인해 보았다. 측정결과는 Fig. 11에 나타내었으며 그 값을 수치화 하였다. 평균 입자 크기가 약 12~15 μm이며 거의 균일한 분포를 가지는 양극 활물질을 제조함을 확인하였다.

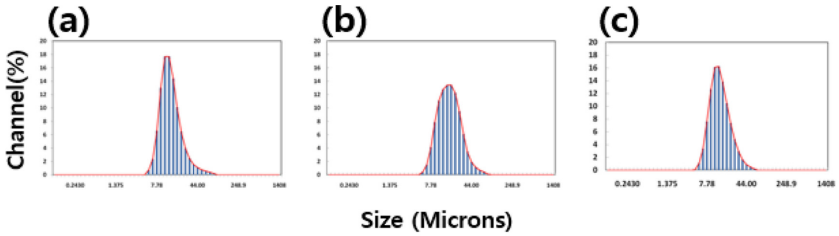
3.1.4 **플라스마 원소 분석** (ICP-MS)

좀 더 세밀한 조성 분석을 위해 플라즈마 원소 분석을 실시하였다. 측정한 결과는 Fig. 12에 나타내었으며 조성을 알아보기 위해 결과 값을 몰분율로 환산하여 나타내었다. 측정 결과, 일한 조성을 가지는 양극활물질 $LiNi_{i0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}Ti_xO_2$(x = 0, 0.01, 0.02)를 제조함을 확인 하였다.

3.1.5 **입자 강도** (Particle Hardness)

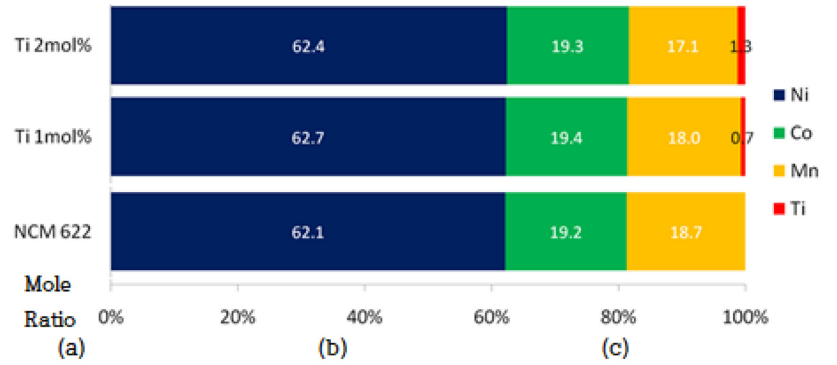
입자 단면 형상을 통해 Ti이 치환된 양극재의 내부 치밀도가 증가함을 확인 하였다. 입자 내부 치밀도가 입자의 강도에 주는 영향을 확인하기 위해 입자강도를 측정하였다.

측정결과는 Fig. 13에 나타내었으며 표에 그 값을 수치화하여 나타내었다. Ti이 함량에 따라 평균입자강도가 커짐을 확인하게 되었다. Ti가 치환되지 않은 양



	Size (μm)		Size (μm)		Size (μm)
D_{10}	7.82	D_{10}	5.58	D_{10}	7.47
D_{50}	12.07	D_{50}	15.85	D_{50}	12.09
D_{90}	22.87	D_{90}	28.88	D_{90}	22.70

Fig. 11. Particle size of cathode active material (a) Bare, (b)Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%



(a)

Elements	ppm
Ni	338349.30
Co	104910.70
Mn	95165.26
Ti	-

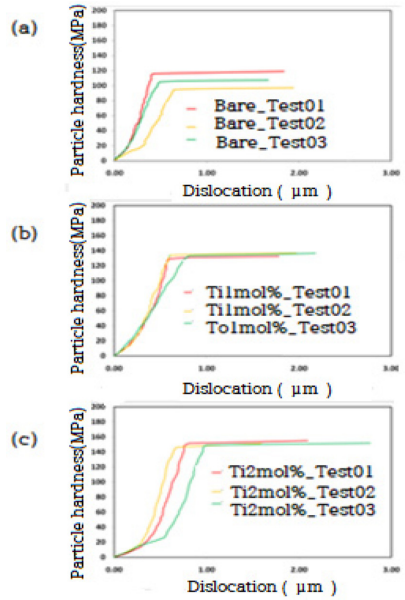
(b)

Elements	ppm
Ni	350924.60
Co	108794.90
Mn	95131.52
Ti	3370.25

(c)

Elements	ppm
Ni	350924.60
Co	108764.49
Mn	90053.78
Ti	5794.51

Fig. 12. ICP-MS analysis result (a) Bare, (b) Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%

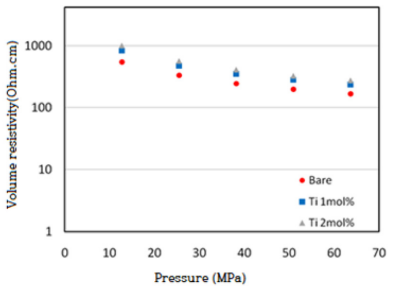


(a)	Force mN	Disp. μm	St MPa
Test. 01	11.83649	1.099	117.385
Test. 02	13.49941	1.05	96.173
Test. 03	13.66037	0.708	106.143
Ave.	12.99876	0.952333	106.567

(b)	Force mN	Disp. μm	St MPa
Test. 01	11.65693	0.806	130.722
Test. 02	15.91662	1.093	135.288
Test. 03	13.04924	1.526	134.76
Ave.	13.54093	1.141667	133.59

(c)	Force mN	Disp. μm	St MPa
Test. 01	13.64371	1.465	153.174
Test. 02	11.10248	1.141	148.792
Test. 03	17.02107	1.923	150.198
Ave.	13.92242	1.509667	150.7213

Fig. 13. Particle strength: (a) Bare, (b) Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%



	Bare	Ti-1mol%	Ti-2mol%
Pressure(MPa)	Volume resistivity (Ohm.cm)		
12.73	549.68	836.76	1004.67
25.46	333.87	475.03	567.70
38.20	245.62	349.53	412.56
50.93	198.48	280.65	328.16
63.66	167.97	235.23	276.56

Fig. 14. Powder resistivity according to Ti content

극 활물질는 입자내부가 porous하여 입자 강도가 작으며 Ti가 함량이 증가할수록 입자내부 치밀도 증가하여 2차 입자강도가 증가 되었을 것이라고 판단된다. 그리고 입자강도의 증가로 인하여 고온·고전압에서 충·방전 시 구조적으로 안전하여 수명특성에 효과가 있을 것이라고 예상된다.

3.1.6 분체 저항율 측정기

Ti 함량에 따른 체적 저항율(Volume resistivity)을 알아보기 위해 분체 저항율 측정기를 측정하였다. 각 압력별로 12.73 kN, 25.46 kN, 38.20 kN, 50.93 kN, 63.66 kN 힘을 주어 체적 저항율을 측정하였으며 측정결과는 Fig. 14에 나타내었다. Ti의 함량이 늘어날수록 Ti는 산소와의 결합력이 높아 Ti 함량이 높을수록 조밀도가 높아짐을 ICP로 알 수 있었고.체적 저항율이 증감함을 확인하게 되었다. 이는 곧 Li 이온 확산 시 저항으로 작용하여 출력 특성 및 용량 발현에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

3.2. 전기 화학적 특성

3.2.1 출력 특성

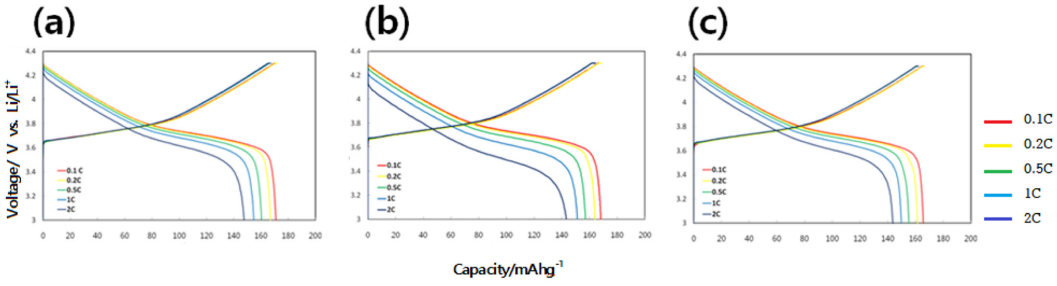
$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}Ti_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.02)의 출력 특성은 3.0~4.3 V 전위영역에서 C-rate별 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C로 하여 평가하였다.

출력 특성 비교 결과 및 각 C-rate 별로 충·방전 용량을 Fig. 15, 16, 17에 나타내었다.

Ti 함량이 증가함에 따라 출력 특성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Ti 치환 따른 용량 감소의 원인은 출력 특성에 기인함을 확인할 수 있었다. Ti 치환에 따른 용량 감소의 원인으로 앞서 언급했듯이 Fig.14의 Ti함량이 증감함에 따라 양극 활물질에서의 저항 증가로 Li이온 확산이 어려워져 출력 특성이 감소하였다고 예상된다.

3.2.2 수명 특성

$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}Ti_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.02)의 Ti 치



(a)	Chage (mAh/g)	Discharge (mAh/g)
0.1 C	171.67	171.01
0.2 C	172.10	167.07
0.5 C	167.85	160.53
1 C	167.33	154.99
2 C	166.88	147.79

(b)	Chage (mAh/g)	Discharge (mAh/g)
0.1 C	168.60	168.26
0.2 C	169.04	163.95
0.5 C	164.40	157.20
1 C	164.34	151.29
2 C	164.30	143.22

(C)	Chage (mAh/g)	Discharge (mAh/g)
0.1 C	166.43	165.65
0.2 C	166.50	161.43
0.5 C	161.93	155.20
1 C	162.16	149.85
2 C	162.14	143.78

Fig. 15. Voltage profile for rate capability (a) Bare, (b) Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%

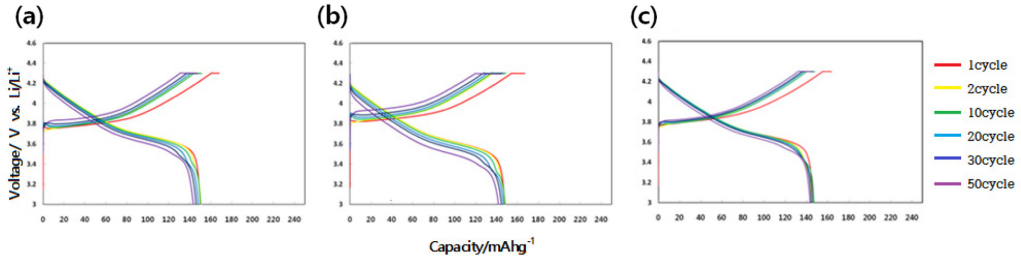


Fig. 16. Voltage profile for 4.3 V lifespan rate capability at room temperature (a) Bare, (b) Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%

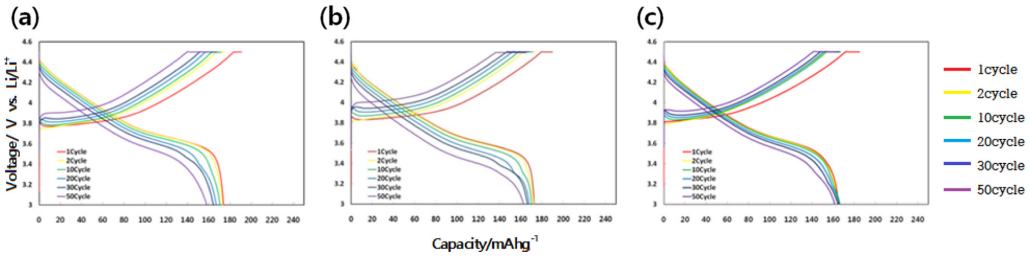


Fig. 17. Voltage profile for 4.5 V lifespan rate capability at room temperature (a) Bare, (b) Ti 1 mol%, (c) Ti 2 mol%

환에 따른 상온(25°C) 수명 특성을 알아보고자 3.0~4.3 V/4.5 V의 영역에서 C-rate를 1C로 50 cycle 충·방전 하여 수명 특성을 비교하였다. Ti 치환에 따른 상온 수명특성 결과를 1cycle 용량을 100%로 환산하여 각각의 전압에서 수명 유지율을 각각 Fig. 18, 19에 나타내었다. 4.3 V의 종지전압으로 충전된 수명 특성은 Ti가 치환되지 않은 양극에서 증가할수록 50cycle 이후에 가장 낮은 용량 유지율을 보이나 Ti 함량의 따른 상온 용량 유지율은 근소한 차이를 보였다. 하지만 4.5 V의 종지전압으로 충전된 수명 특성에서는 Ti 1 mol%, 2 mol%의 용량유지율은 각각 94.02%, 97.87%으로, Ti이 치환되지 않은 전극의 용량 유지율(90.74%)보다 개선됨을 확인할 수 있었다. 이로써 고용량 구현을 하기 위하여 충전 전압을 증가시키면 Li 탈리량 증가에 따른 구조적인 불안정성이 발생하나 Ti 도핑이 구조적 불안정성을 억제에 기여

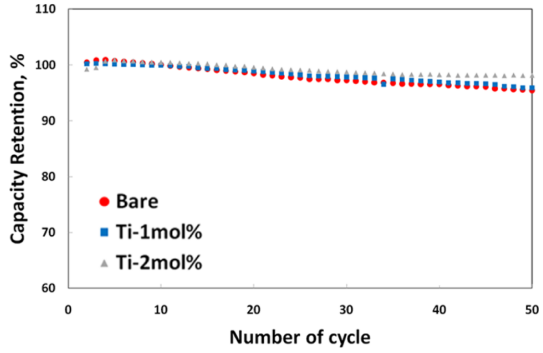


Fig. 18. Comparison of capacity retention for room temperature 4.3 V lifespan characteristics

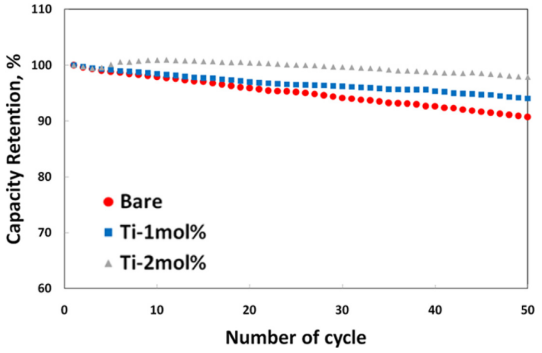


Fig. 19. Comparison of capacity retention for room temperature 4.5 V lifespan characteristics

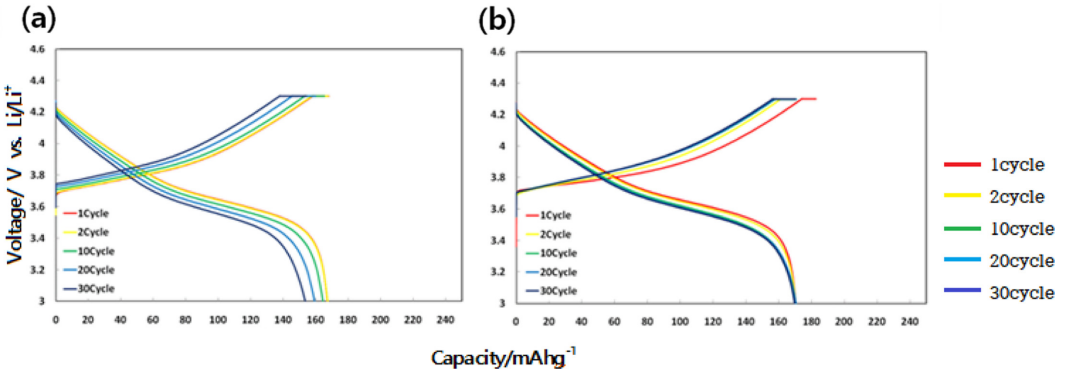


Fig. 20. Voltage profile for high temperature 4.3 V lifespan characteristics (a) Bare, (b) Ti 2 mol%

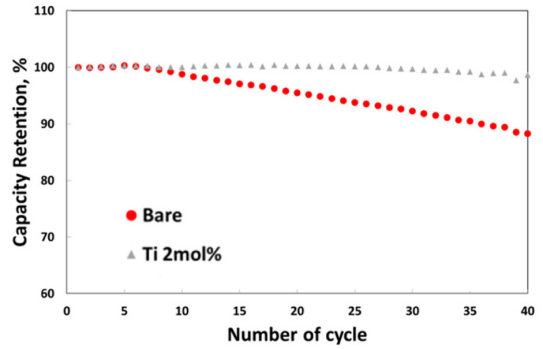


Fig. 21. Comparison of capacity retention at 600C 4.3 V lifespan characteristics

한다고 판단된다. $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}Ti_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.02)의 Ti에 따른 고온(60°C) 수명 특성을 알아보고자 3.0~4.3V의 영역에서 C-rate를 1C로 40 cycle 충·방전 하여 수명 특성을 비교하였다. Ti 치환에 따른 고온 수명 특성 결과를 1cycle 용량을 100%로 환산하여 각각의 전압에서 수명 유지율을 각각 Fig. 21에 나타내었다.

Fig. 20을 통해 반복되는 cycle 진행 중에도 방전 곡선이 유지되는 것을 확인할 수 있으며, 50cycle 이후 Ti 2 mol% 치환된 양극에서는 용량 유지율(91.34%)이 Ti이 치환되지 않은 양극의 낮은 용량 유지율(82.66%)보다 8.68% 높은 유지율을 보여줌으로써 Ti가 치환된 전극에서의 고온수명 특성이 현저하게 개선되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 high-Nickel 양극 소재의 고안정성을 향상시키기 위해 Ti을 치환한 양극재 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-x}Ti_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.02)을 합성하고자 공침법을 진행하였으며 Ti 함량에 따른 물리적 및 전기화학을 특성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 내었다. 1) 공침법을 이용하여 균일한 조성을 갖는 구형의 전구체를 제조하였으며 양극활물질의 단면 ICP 분석 결과 Ti이 입자내부까지 치환되었음을 확인하였다. PSA분석 결과, 균일한 입자 사이즈를 가지며, ICP-MS 분석

결과, 균일한 조성을 가지며 Ti가 치환된 양극활 물질를 제조하였음을 확인할 수 있었다. 2) X선 회절 분석 결과, (003) Peak에서 낮은 각으로 이동하고 격자상수 c/a 비 값이 증가함을 확인하였다. 이는 이온반경이 Mn이온에 비해 크기 때문에 나타나는 현상으로 해석되며 Ti가 내부까지 치환된 양극 활물질을 제조하였다. 3) 입자 강도 측정 결과, Ti의 함량에 따라 내부구조의 치밀함 증가로 입자 강도 값이 현저하게 증가하였음을 확인했다. 4) 분체 저항율 측정 결과, 체적 저항율이 Ti 증가함에 따라 체적 저항률이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 곧 Li 이온 확산 시 저항으로 작용하여 출력 특성 및 용량 발현에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 5) 전기화학적 특성 평가 결과, 출력 특성에서는 Ti의 함량이 증가함에 따라 출력 특성 및 용량 발현이 감소함을 확인했다. 수명 특성에서는 상온에서의 용량유지율은 큰 차이는 없으나 고온·고전압에서 Ti 함량의 따른 치환효과가 두드러지게 나타난다. 이는 Ti 이온과 산소이온간의 강한 결합력으로 인하여 입자강도가 향상되어, 고온·고전압에서 수명특성이 개선되었다고 사료된다.

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2021R1G1A1010154).

참고문헌

1. 정인수, 김은주, 박규순, 이상원, 조세호, 에너지 저장용 탄소복합재의 개발 동향 및 시장 전망. *KISTI*, 1-124 (2014).
2. J. Shim, R. Kostecki, T. Richardson, X. Song, K.A. Striebel. Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature. *J. Power Sources*, **112(1)**, 222-230, (2002).
3. B. Perla, Y.W. Balbuena, Lithium-ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase: Imperial college press (2004).
4. G.-A. Nazri and G. Pistoia (ed), Lithium Batteries Solid-Electrolyte Interphase (2004).
5. KIST, 리튬 2차 전지 양극소재 표면개질기술 현황, 1-147, (2005).
6. B. Perla, Balbuena, Y. Wang, Lithium-ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase, **424**, (2004).
7. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough. $LixCoO_2$ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull.*, **15(6)**, 783-9 (1980).
8. T. Ohzuku and A. Ueda, Solid-State Redox Reactions of $LiCoO_2$ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994).
9. N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **119-121**, 171-174 (2003).
10. N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **119-121**, 171-174 (2003).
11. M.H. Lee, Y.J. Kang, S.T. Myung and Y.K. Sun, Synthetic optimization of $Li[Ni_1/3Co_1/3Mn_{1/3}]O_2$ via co-precipitation, *Electrochimica Acta*, **50**, 939-948 (2004).
12. S.H. Park, C.S. Yoon, S.G. Kang, H.S. Kim, S.I. Moon, Y.K. Sun, Synthesis and structural characterization of layered $Li[Ni_1/3Co_1/3Mn_{1/3}]O^{-2}$ cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method. *Electrochimica Acta*, **49(4)**, 557-63 (2004).
13. S.-K. Hu T.C. Chou, B.-J. Hwang, G. Ceder. Effect of Co content on performance of $LiAl_{1/3}-xCoxNi_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ compounds for lithium-ion batteries. *J. Power Sources,* **160(2)**, 1287-1293 (2006).
14. B. Ammundsen, J. Desilvestro, T. Groutso, D. Hassell, J. B. Metson, E. Regan, R. Steiner, P. J. Pickering, Formation and Structural Properties of Layered LiMnO[sub 2] Cathode Materials. *J. Electrochem. Soc.*, **147(11)**, 4078 (2000).
15. M.M. Thackeray, A. de Kock, W.I.F David, Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system. *Mat. Res. Bull.*, **28(10)**, 1041-1049 (1993).
16. Y.S. Lee, M. Yoshio, Preparation of Orthorhombic LiMnO[sub 2] Material by Quenching. *Electrochem. Solid-State Letters*, **4(10)**, A166 (2001).
17. Y. Xia, Y. Zhou, M. Yoshio, Capacity Fading on Cycling of 4 V $Li/LiMn_2O_4$ Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **144(8)**, 2593-600 (1997).
18. R.V. Chebiam, A.M. Kannan, F. Prado, A. Manthiram, Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries. *Electrochem. Comm.,* **3(11)**, 624-627 (2001).
19. Y. Xia, H. Noguchiand and M. Yoshio, *J. Solid State Chem.*, **119**, 335 (1997).
20. S. I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, Experimental visualization of lithium diffusion in $LixFePO_4$. *Nat. Mat.*, **7(9)**, 707-11 (2008).
21. P.P Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in $LiFePO_4$. *Solid State Ion.* **148(1-2)**, 45-51 (2002).
22. S. Verma, S. Kumar, R. Gokhale, D.J. Burgess, Physical stability of nanosuspensions: investigation of the role of stabilizers on Ostwald ripening. *Int. J. Pharmaceutics*, **2011**, 406(1-2), 145-52.
23. S. H. Kang, J. B. Goodenough, and L. K. Rabenberg, Effect of ball-milling on 3 V capacity of lithium manganese oxospinel cathodes. *Chem. Mater.*, **13**, 1758-1764 (2001).
24. U. Rokakuho, X-ray diffraction analysis, Ban Do

publishing company, 320 (1993).