

## 리튬이온전지 양극활물질 Ni-rich NCM의 합성과 전기화학적 특성

김수연 · 최승현 · 이은주 · 김점수\*

동아대학교 화학공학과

(2017년 5월 31일 접수 : 2017년 9월 6일 수정 : 2017년 11월 22일 채택)

## Synthesis and Electrochemical Performance of Ni-rich NCM Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries

Soo Yeon Kim, Seung-Hyun Choi, Eun Joo Lee, and Jeom-Soo Kim\*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Republic of Korea

(Received May 31, 2017 : Revised September 6, 2017 : Accepted November 22, 2017)

### 초 록

층상구조의 Ni-rich NCM계 양극활물질  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Mn}_{(1-x)/2}]\text{O}_2$  ( $x \geq 0.6$ )은  $\text{LiCoO}_2$  대비 높은 에너지밀도와 가격 경쟁력의 장점을 가진다. Ni 함량에 비례하여 가역 방전용량이 증가하는 장점이 있는 반면, 합성 중에 발생하는 양이온 혼잡으로 인해 안정적인 전기화학성능을 구현하기 어려운 문제가 있다. 본 연구에서는 합성 분위기, 리튬 원료물질, 합성 시간, 합성 온도, Li/M (M=transition metal) 비율 등의 다양한 합성조건을 변수로 하여 Ni 함량 증가에 따라 최적의 층상구조 Ni-rich NCM을 각각 합성하고 이에 대한 전기화학성능을 보고하였다.  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  (NCM6)을 기준으로 Ni 함량이 증가한  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$  (NCM7)와  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$  (NCM8)의 합성 시 전이금속 중 Ni의 비율이 증가함에 따라 양이온 혼잡이 증가하는 것이 관찰되었고, 이는 전기화학 성능에 부정적인 영향을 끼치는 것으로 확인되었다. Ni 비율별 NCM에 대한 연구결과 비율 내 확인한 최적의 조건에서 NCM6은  $180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 96.2% (50회), NCM7은  $187 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 94.7% (50회), NCM8은  $201 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 92.7% (50회)의 초기 방전용량 및 수명평가 후 용량유지율 값을 각각 구현하였다.

**Abstract :** Layered Ni-rich NCM cathode materials  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Mn}_{(1-x)/2}]\text{O}_2$  ( $x \geq 0.6$ ) have advantages of high energy density and cost competitive over  $\text{LiCoO}_2$ . The discharge capacity of NCM increases proportionally to the Ni contents. However, there is a problem that it is difficult to realize the stable electrochemical performance due to cation mixing. In this study, synthesis conditions for the layered Ni-rich NCMs are investigated to achieve deliver the ones having good electrochemical performances. Synthesis parameters are atmosphere, lithium source, synthesis time, synthesis temperature and Li/M (M=transition metal) ratio. The degree of cation mixing gets worse as the Ni content is increased from  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  (NCM6) to  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$  (NCM8). It is confirmed that higher level of cation mixing affects negatively on the electrochemical performance of NCMs. Optimum synthesis conditions are explored for NCMx ( $x=6, 7, 8$ ) in order to reduce the cation mixing. Under optimized conditions for three representative NCMx, a high initial discharge capacity and a good cycle life are obtained for  $180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 96.2% (50 cycle) in NCM6,  $187 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 94.7% (50 cycle) in NCM7, and  $201 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 92.7% (50 cycle) in NCM8, respectively.

**Keywords :** Lithium-ion battery, High energy, Cathode material, Layered structure, Ni-rich NCM

\*E-mail: JSenergy@dau.ac.kr

## 1. 서 론

우수한 출력과 에너지밀도의 장점을 가지는 리튬이온전지는 휴대용 전자기기와 같은 소형기기에 널리 사용되어 왔다. 최근 환경문제에 대한 우려가 커짐에 따라 하이브리드 전기자동차(HEV, Hybrid Electric Vehicle), 플러그인 하이브리드 전기자동차(PHEV, Plug-in Hybrid Electric Vehicle), 전기자동차(EV, Electric Vehicle) 등 수송 분야나 에너지저장장치(ESS, Energy Storage Systems) 같은 전력 저장용 중대형 이차전지로서 그 응용분야가 확대되고 있으며 이에 따라서 비용, 출력, 에너지 밀도 등의 측면에서 더욱 성능이 우수한 리튬이온전지의 개발이 요구되고 있는 실정이다.<sup>1,2)</sup> 리튬이온전지의 성능을 결정하는 핵심소재인 양극활물질 중 층상구조를 가지는 LiCoO<sub>2</sub> (LCO)는 합성이 용이하고, 전기화학성능이 우수하기 때문에 현재 상용화되어 있는 리튬이온전지의 양극활물질로 주로 사용되고 있다.<sup>3,4)</sup> 하지만 주원료인 Co 자원의 지정학적 제한성으로 인해 가격이 높고 현재 기술로는 이론용량(274 mAh·g<sup>-1</sup>)의 절반 수준 정도 사용할 수 있기 때문에, 높은 에너지 밀도와 함께 낮은 가격이 동시에 요구되는 중대형 이차전지용 양극 활물질로서는 적합하지 않은 면이 있다.<sup>5)</sup> 이에 따라서, 리튬이온전지의 고에너지 밀도화 및 저가격화를 위해서 이를 대체할 수 있는 새로운 양극활물질에 대한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히, 층상구조 내 전이금속 중에서 Co의 함량을 낮추고 Ni의 함량을 높인 Ni-rich NCM계 양극활물질 Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)/2</sub>Mn<sub>(1-x)/2</sub>]O<sub>2</sub> (x ≥ 0.6)이 LCO의 단점을 극복할 수 있기 때문에 많은 주목을 받고 있다.<sup>6)</sup> Ni, Co, Mn를 주 성분으로 한 3성분계 Ni-rich NCM계 양극활물질은 LiNiO<sub>2</sub> (LNO)의 고용량, LiCoO<sub>2</sub> (LCO)의 우수한 전기화학 성능, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO)의 안정성의 장점을 고루 지닌다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고, Ni의 함량이 증가함에 따라 고온 환경의 합성과정에서 Li<sup>+</sup> (0.76 Å)의 크기와 비슷한 Ni<sup>2+</sup> (0.69 Å)가 층상구조의 리튬 층을 차지하는 현상인 양이온 혼합 (cation mixing)이 발생한다. 국부적으로 전기화학적 반응이 없는 Ni-O의 암염구조 (rock-salt)를 형성하게 되고 이는 리튬 이온의 이동을 방해하기 때문에 유효 용량 및 방전용량 등 전기화학적 성능에 악영향을 미친다.<sup>7-10)</sup> 양이온 혼합은 일반적으로 Ni의 함량이 증가함에 따라서 그 정도도 함께 증가하기 때문에 이 현상을 완화하기 위해서 NCM 조성 별 합성 조건을 조절하는 등 다양한 방법으로 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>11)</sup>

본 연구에서는 Ni-rich NCM계 양극활물질 Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)/2</sub>Mn<sub>(1-x)/2</sub>]O<sub>2</sub> (x = 0.6, 0.7, 0.8)의 합성

시 합성 분위기, 리튬 원료물질, 합성 시간, 합성 온도, Li/M (M=transition metal) 비율 등의 다양한 합성변수를 조절하여 합성 과정에서 생기는 양이온 혼합 (cation mixing) 제어를 통해 각각의 조성에서 최적의 전기화학적 성능을 구현 하였다. Ni 함량 별 최적의 합성조건 연구 수행을 위해 Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> (NCM6)에 대한 합성변수 연구를 우선 수행하였고 그 결과물을 기준으로 Li[Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.15</sub>]O<sub>2</sub> (NCM7)와 Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub> (NCM8)에 대한 합성변수 연구를 수행하였다. 다양한 합성변수가 양극활물질의 양이온 혼합 및 이로 인한 전기화학적 특성에 영향을 미치는 것을 알 수 있었고, Ni 함량(60%, 70%, 80%)에 따른 우수한 전기화학 특성을 보인 NCM의 합성 조건에 대해 보고한다.

## 2. 실 험

### 2.1 양극활물질의 제조

NCM6, NCM7, NCM8 분말 합성과정을 아래에 상세히 기술하였다. 구형 입자를 갖는 공침 전구체 Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>, Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.15</sub>(OH)<sub>2</sub>, Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> 분말은 금속 황산염을 물에 용해 시키고 pH 조절 용액인 NaOH 및 착화제로서 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 합성 하였다. 공침방법을 통해 얻은 NCM 조성별 전구체와 리튬 원료인 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, ≥99.0%) 및 LiOH (Sigma Aldrich, ≥98.0%)를 사용하여 12시간 동안 ball milling 후, 70°C 건조오븐에서 3시간 건조한 혼합물을 pellet 형태로 만들었다. 혼합물 pellet 들을 air 또는 O<sub>2</sub> 분위기 하에 tube furnace에서 리튬 원료물질, 합성 시간, 합성 온도, Li/M 비율의 조건을 변수로 합성하였다. NCM6 분말의 합성은 전구체로 Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>을 리튬 원료물질로 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용했고 air 분위기에서 합성 온도 850°C, 900°C, 합성 시간 10 시간, 20 시간, 40 시간, Li/M 비율 1.03, 1.05으로 조건을 선정하여 합성하였다. NCM7 분말의 합성은 전구체로 Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.15</sub>(OH)<sub>2</sub>을 리튬 원료물질로 LiOH를 사용했고 O<sub>2</sub> 분위기에서 합성 온도 850°C, 합성 시간 40시간, Li/M 비율 1.03, 1.05, 1.10의 조건에서 합성하였다. 마지막으로 NCM8 분말은 전구체로 Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub>을 리튬 원료로 LiOH를 사용했고 O<sub>2</sub> 분위기에서 합성 온도 850°C, 합성 시간 40시간, Li/M 비율 1.03, 1.05, 1.10, 1.11, 1.13의 조건에서 합성하였다. 합성한 분말의 결정 구조와 합성조건에 따른 양이온 혼합의 정도를 알아보기 위해 X-선 회절 분석(XRD, X-Ray Diffraction, Rigaku Miniflex 600)을 이용하여 결정구조를 측정/분석하였고, 분말입

자의 형태와 분말의 크기를 측정하는데 주사전자현미경 (SEM, Scanning Electron Microscope, Hitachi SU-70)을 사용하였다.

## 2.2 전기화학특성 평가

전기화학특성 평가는 2032 coin-type cell을 이용하여 제작된 half cell을 이용하였고, Ar (99.999%) 분위기에 수분과 산소가 1 ppm 이하로 제어된 glove box 내에서 조립하였다. 전극의 제조는 용매 NMP (N-Methylpyrrolidone)를 사용하여 양극활물질 (Active material), 도전재 (Super-P), 바인더 (PVdF, Polyvinylidene difluoride)를 90:5:5 비율 (질량기준)로 혼합하여 준비한 슬러리를 Al foil에 도포하여 제작하였다. 전극 loading 과 전극밀도가 각각 12 mg/cm<sup>2</sup>, 3 g/cm<sup>3</sup> 이 되도록 제어하였고 cell 조립 전 전극은 120°C 에서 12 시간 동안 진공 건조 하였다. 음극으로 금속 Li, 분리막으로 polypropylene (PP), 전해액으로 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC, 3:7 (부피기준) (PanaX etec. Co.)을 사용하였다. 전기화학적 특성을 평가하기 위해 특별히 표기하지 않은 이상 2.5 V에서 4.3 V의 전압범위에서 충·방전, 수명, 율 특성을 전지시험설비 (BaSyTec. CTS-LAB)를 이용하여 측정하였다.

으로 발생할 수 있는 양이온 혼합 또한 상대적으로 줄일 수 있기 때문이다.<sup>13)</sup> 잘 발달된 층상구조를 가지는 NCM6 합성을 위해 전구체로 Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>, 리튬 원료물질 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 선정하고 air 분위기에서 각각 10 시간, 20 시간, 40 시간의 합성 시간, 850°C, 900°C의 합성 온도 그리고 1.03, 1.05의 Li/M 비율의 합성 조건을 변경하여 활물질을 합성하고 조건 별 상의 형성 정도를 XRD를 통해 비교 분석하였다(Fig. 1a). 합성된 모든 소재는 R-3m 공간 그룹과 hexagonal의 α-NaFeO<sub>2</sub> 구조를 기반으로 불순물이 없는 잘 정렬된 층상 구조를 나타냈고, 합성 온도가 850°C 에서 900°C로 높아지고 합성 시간이 10 시간, 20 시간, 40 시간으로 길어짐에 따라서 65° 근처에서 (108)과 (110)면에 대한 peak의 분리가 뚜렷하게 형성되었다. (Fig. 1b) 이러한 결과는 잘 발달된 층상구조에서 나타나게 되는데,<sup>14)</sup> 충분한 합성 시간과 높은 합성 온도가 층상구조의 성장에 긍정적인 영향을 미친 것으로 보인다.<sup>15)</sup> Fig. 2 에 나타난 SEM 결과에서는 Li/M=1.03, 1.05의 비율에 따른 특별한 형상 변화는 관찰되지 않았고, 전구체와 유사한 구형의 형상을 나타내었다. 합성한 소재들 중 우수한 결정구조 분석결과를 보인 NCM6 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 40 시간, 900°C) 중 Li/

## 3. 결과 및 고찰

각각의 Ni 함량이 다른 Ni-rich NCM계 양극활물질 Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>(1-x)/2</sub>]O<sub>2</sub> (x = 0.6, 0.7, 0.8)의 합성 시, 층상구조를 잘 형성하기 위해서 전이금속 대비 리튬의 함량을 과잉으로 하여 합성을 진행하였다. 그 이유는 Li는 높은 증기압을 가지므로 고온에서 잘 증발하여 이에 따른 보상을 하기 위함이고<sup>12)</sup> 리튬 부족

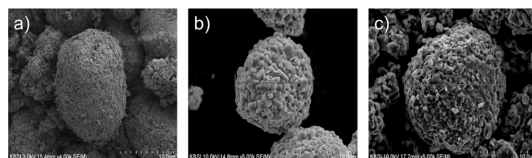


Fig. 2. SEM images of (a) (Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>)OH<sub>2</sub> precursor and synthesized NCM6 powders: (b) Li/M=1.03, (c) Li/M=1.05.

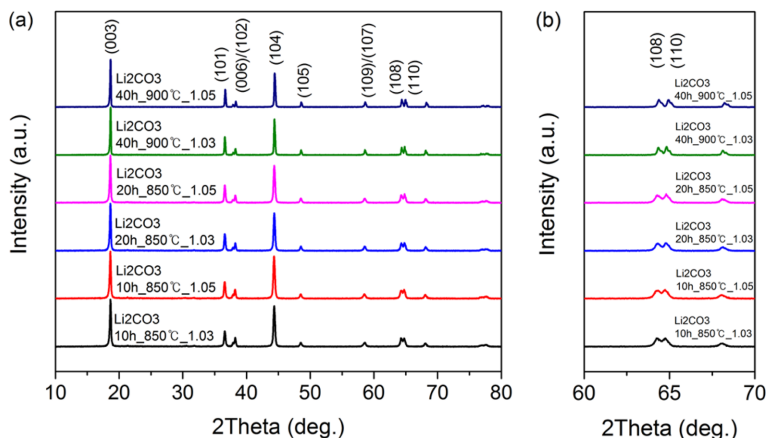


Fig. 1. Powder XRD patterns of synthesized NCM6s with various synthesis conditions: (a) whole range of 2 theta (10-80 degree) and (b) specific region of 2 theta (60-70 degree).

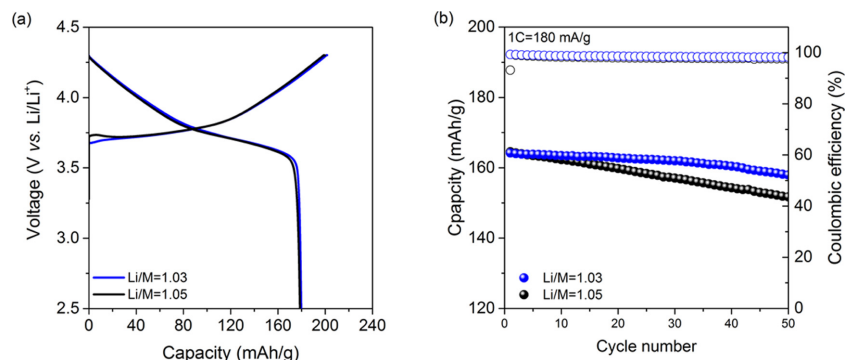


Fig. 3. Electrochemical properties of NCM6s: (a) initial charge-discharge curves, (b) cycle performance at 25°C. The applied current density across the cell was  $18 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (0.1C),  $180 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (1C) in the voltage range of 2.5–4.3 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ).

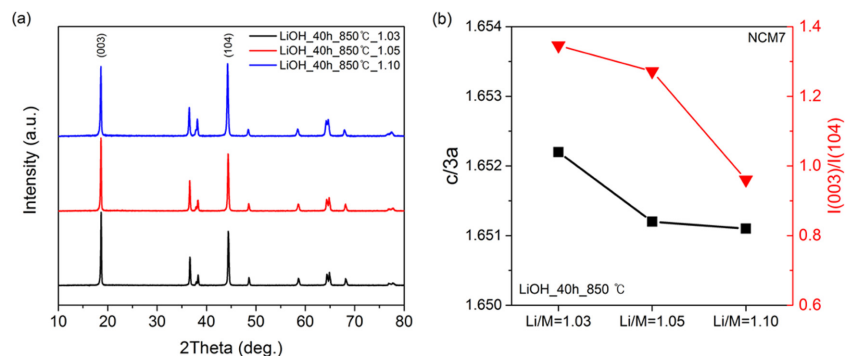


Fig. 4. Powder XRD results of synthesized NCM7 powders: (a) measured patterns and (b) analysis results of  $\text{Li/M}=1.03$ ,  $\text{Li/M}=1.05$  and  $\text{Li/M}=1.10$ .

$\text{M}=1.03$ ,  $1.05$ 의 비율의 소재에 대해 전기화학 성능을 알아보기 위해 충·방전 평가를 진행하였다.  $\text{Li/M}=1.03$ 일 때 초기 방전용량은  $180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로서 (Fig. 3a)  $\text{Li/M}=1.05$ 와 비교해 큰 차이는 없었으나 초기 충전시 분극현상이 적었고, 50회 수명평가 후 용량 유지율 또한 96.2%로 92.2%를 보인  $1.05$  비율의 경우 대비 우수한 결과를 나타내었다. (Fig. 3b) 이러한 결과는  $1.05$  비율의 경우 과잉 리튬에 의해 표면에 잔류한 리튬화합물등이  $1.03$  비율에 비해 보다 많아서 전기화학적 특성에 악영향을 미친 것으로 보인다. 상기의 결정구조 정보와 전기화학 특성평가 결과를 종합한 NCM6의 합성조건으로 air,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 40 시간,  $900^\circ\text{C}$ ,  $\text{Li/M}=1.03$ 을 최적 조건으로 보고한다.

Ni 함량이 증가함에 따라 양이온 혼합도 역시 증가하기 때문에 NCM6의 합성 기본조건을 토대로 NCM7과 NCM8 합성 시 합성 시간을 40 시간으로 고정하고 합성 온도를  $900^\circ\text{C}$ 에서  $850^\circ\text{C}$ 로 낮추었으며, 충분한 산화분위기를 만들기 위해 air에서  $\text{O}_2$ 로 변

경하였다. 또한 NCM6에서 사용했던  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 경우 분해온도가 높기 때문에 합성 온도가 낮아질 경우 반응성이 저하 될 것을 고려하여 분해온도가 낮은 LiOH를 리튬 원료물질로 선정하였다.<sup>16)</sup> 상기 조건에서 최적의 층상구조 NCM7 합성을 위해  $\text{Li/M}=1.03$ ,  $1.05$ ,  $1.10$ 의 비율로 합성 후 양이온 혼합 정도를 XRD를 통해 비교 분석하였다. (Fig. 4a) NCM6 대비  $\text{Li/M}$  비율 조건이 하나 증가한 이유는 양이온 혼합도의 증가 예상에 따른 적절한 제어를 위해 NCM6 합성조건 보다 많은 Li 양인  $\text{Li/M}=1.10$ 을 추가조건으로 선정하게 되었다. 양이온 혼합의 정도를 가늠할 기준으로 격자상수  $c/3a$ 와  $I_{(003)}/I_{(104)}$  peak 강도 비를 선정하였고 문헌 보고에는 이상적인 cubic close-packed lattice의  $c/3a$  값인 1.633 에 가까울수록 양이온 혼합이 많이 발생한 것으로,<sup>17)</sup>  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값은 1.2에 가까울수록 양이온 혼합의 정도가 심한 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> Fig. 4b 에서  $\text{Li/M}=1.03$ 의  $c/3a$  값과  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값이 각각 1.6522, 1.3459로 다른 조건 대비 상대적

으로 가장 큰 값을 나타내었으며, 이는 NCM7의 경우 다른 합성조건이 동일할 때 (LiOH, 40 시간, 850°C)

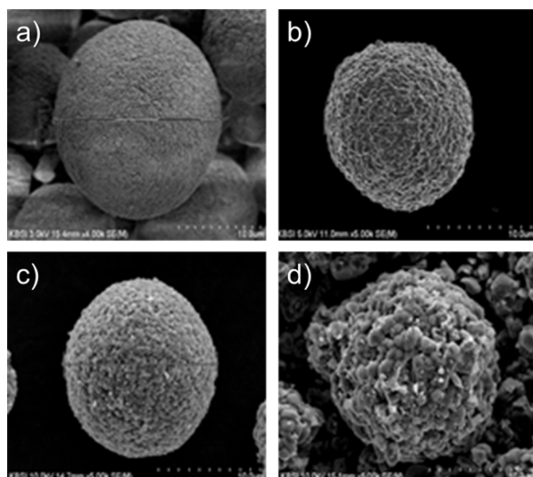


Fig. 5. SEM images of (a)  $(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15})\text{OH}_2$  precursor and NCM7 powders with various Li/M: (b) 1.03, (c) 1.05 and (d) 1.10.

Li/M = 1.03 조건에서 양이온 혼잡이 가장 적게 나타나는 것으로 추정할 수 있다. SEM 결과를 보면 NCM6에서와 같이 합성물질의 형상이 전구체와 유사한 구형의 형상을 유지하였으며 Li/M 비율에 따라 1차입자의 크기가 점점 커지는 결과가 관찰되었고 Li/M=1.10의 경우 성장한 1차입자에 의해 2차입자의 형상에도 영향을 미치는 것을 볼 수 있다(Fig. 5). Li/M의 증가에 따른 전기화학 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 방전용량 및 수명 특성 평가를 진행하였다. 양이온 혼잡도가 가장 낮은 것으로 추정되는 Li/M=1.03 조건의 소재가 초기 방전용량  $187 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로 가장 높은 용량을 나타내었고 Li/M 비율이 증가할수록 방전용량이 감소함을 보였다(Fig. 6a). 이는 결정구조 분석 결과에서 확인한 Li/M 비율의 증가가 1.03 이상에서는 양이온 혼잡의 정도를 증가시키는 결과를 초래하고  $\text{Li}^+$ 의 자리를 차지한  $\text{Ni}^{2+}$ 로 인해 전기화학 특성 중 리튬 층에 위치한 리튬량에 직접적인 영향을 받는 가역 방전용량에 부정적 영향을 미치는 것으로 추정된다. 가장 낮은 방전용량을 보인 Li/M = 1.10을 제외하고 상대적으로 유사한 방전 특성을 보인 1.03과

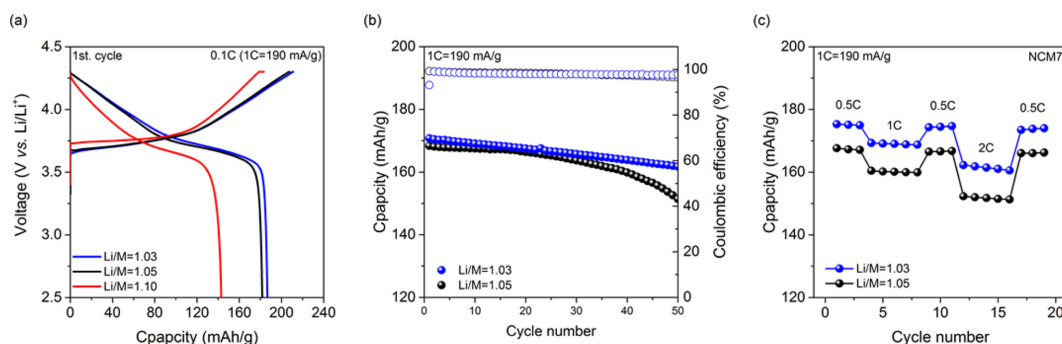


Fig. 6. Electrochemical properties of NCM7s: (a) initial charge-discharge curves, (b) cycle performance, and (c) rate characteristics at 25°C. The applied current density across the cell was  $19 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (0.1C),  $95 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (0.5C),  $190 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (1C) and  $380 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (2C) in the voltage range of 2.5–4.3 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ).

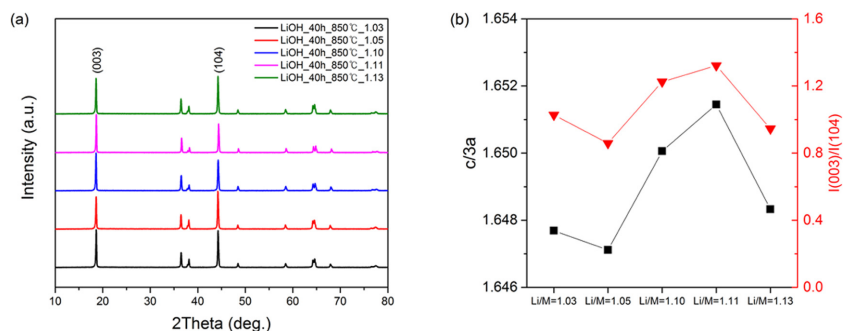


Fig. 7. Powder XRD results of synthesized NCM8 powders: (a) measured patterns and (b) analysis results of Li/M=1.03, Li/M=1.05, Li/M=1.10, Li/M=1.11 and Li/M=1.13.

1.05 비율의 소재에 대해 수명 특성(Fig. 6b)과 율 특성(Fig. 6c)을 평가하였다. 1.03 비율의 시료의 경우 수명평가 후 용량 유지율이 94.7% (50회 충·방전 후)로 1.05 비율의 89.1% 보다 높은 수명특성 결과를 보였고, 다양한 전류밀도에 대한 용량 유지율 또한 0.2 C 대비 96.1% (0.5 C), 92.9% (1.0 C), 89.0% (2.0 C)를 보여 1.05 비율의 94.1%, 90.1%, 85.5% 결과 보다 우수한 율특성을 나타내었다. 전기화학특성 결과와 구조분석 결과를 종합하면 NCM7의 경우 양이온 혼합의 정도가 상대적으로 적은 1.03 비율 소재의 전기화학 특성이 가장 우수한 것으로 정리할 수 있다. 이 결과를 통해, NCM7의 합성에서는  $O_2$ , LiOH, 40 시간,  $850^\circ\text{C}$ , Li/M = 1.03 최적 합성조건이라 할 수 있다.

마지막으로 NCM8의 경우 NCM7 보다 Ni 함량이 더욱 증가하므로 양이온 혼합의 관점에서 더욱 불리한 상황이 된다. 이를 고려하여 NCM7의 LiOH, 40 시간,  $850^\circ\text{C}$ 의 합성조건을 기준으로 Li/M을 1.03, 1.05, 1.10, 1.11, 1.13의 비율을 변수로 합성하여 결

과를 비교 평가 하였다. XRD 측정 결과(Fig. 7a) Li/M = 1.11 비율에서  $c/3a$  값과  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값이 각각 1.6514, 1.3221로 상대적으로 가장 큰 값을 얻어 양이온 혼합 수준이 가장 적게 나타나는 결과를 보이며, 1.11 이상의 비율인 1.13 에서는 다시 양이온혼합 수준이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다(Fig. 7b). SEM 결과에서는 합성소재가 전구체와 유사한 형상을 유지하며 Li/M 비율이 증가 할수록 입자 표면이 거칠어지고 일차입자의 성장이 관찰되었다. 합성된 소재를 이용하여 전기화학 평가를 진행한 결과 초기 충·방전 시 방전용량(Fig. 9a)은 양이온 혼합 정도가 가장 적은 1.11 비율이  $201\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 로 높은 초기 방전용량을 나타내고 수명 특성 (Fig. 9b)은 또한 50회 기준으로 92.7%의 높은 용량 유지율을 나타내었다. 수명 특성 결과가 우수한 1.10, 1.11 비율의 활물질을 선정하여 율특성을 평가한 결과 0.2C 대비 0.5C, 1C, 2C 용량 유지율이 각각 96.2%, 93.3%, 89.1%로서 유사한 방전 용량을 보인 1.10 비율의 95.8%, 92.5%, 88.4% 결과 대비 우수한 율특성을 나타내었다. 이 결과로부터 상대적으로 낮은 양이온 혼합이 발생한 1.11 비율의 소재가 1.10 비율 소재에 비해 우수한 전기화학특성을 보임을 확인하였다. 결론적으로 NCM8의 합성에서는  $O_2$ , LiOH, 40시간,  $850^\circ\text{C}$ , Li/M = 1.11 조건이 가장 적절한 합성조건임을 알 수 있었다.

앞에서 소개된 Ni 함량에 따른 세가지 NCM 소재 (NCM6, NCM7, NCM8)의 최적 합성조건과 합성된 소재의 정보를 Table 1 에 요약하여 나타내었다. 각 조성에서 합성조건 별 결과물들 중 가장 우수한 전기화학특성 결과를 보인 조건을 합성조건에 대해 정리한 결과로 Li/M 값은 합성 시 사용한 값과 ICP-OES 분석 결과를 비교하였다. 전이금속 중 Ni 함량의 증가에 따라 우수한 전기화학 특성을 가지는 소재를 얻기 위해서 합성조건에서 리튬 원료물질, 합성 온도,

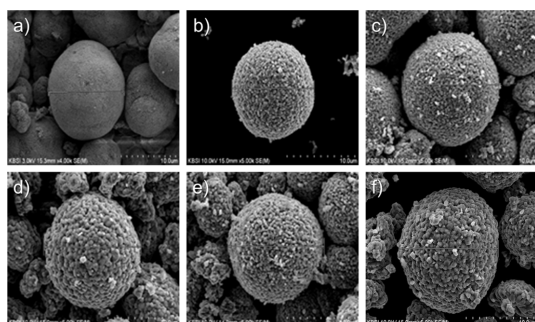


Fig. 8. SEM images of (a)  $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{OH}_2$  precursor and NCM8 powders with various Li/M: (b) 1.03, (c) 1.05 (d) 1.10, (e) 1.11 and (f) 1.13.

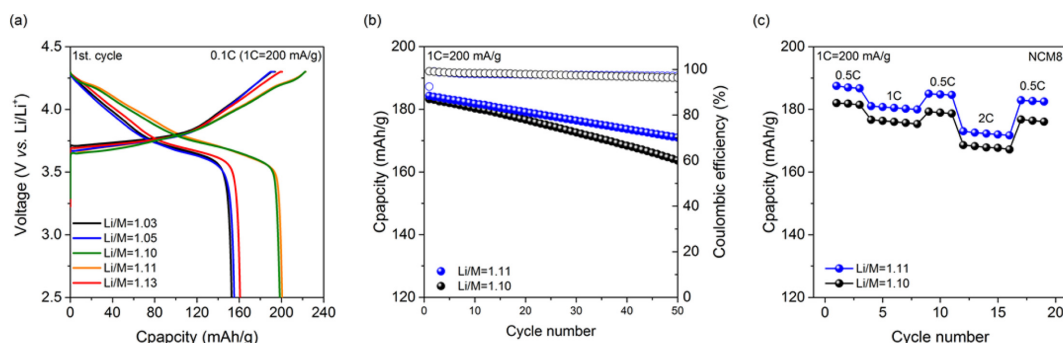
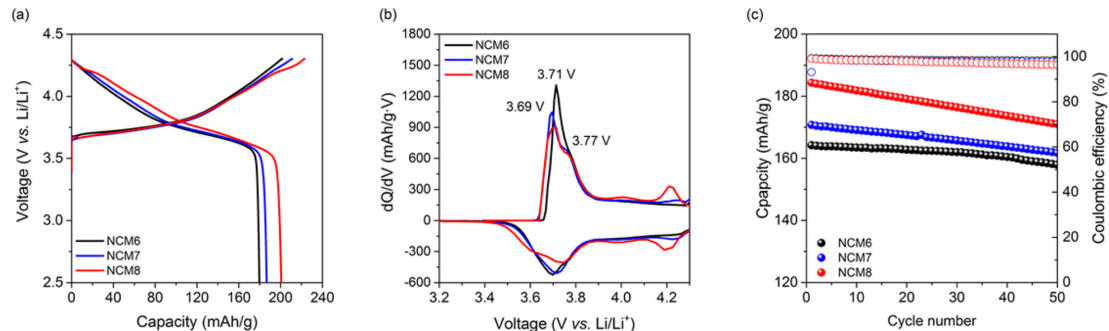


Fig. 9. Electrochemical properties of NCM8s: (a) initial charge-discharge curves, (b) cycle performance, and (c) rate characteristics at  $25^\circ\text{C}$ . The applied current density across the cell was  $20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (0.1C),  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (0.5C),  $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (1C) and  $400\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  (2C) in the voltage range of 2.5–4.3 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ).

**Table 1. Results of structure analysis on NCMs synthesized with optimum conditions.**

ID	Composition (ICP)	Atm.	Li-source	Time (h)	Temp. (°C)	Li/M	Li/M (ICP)	c/3a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
NCM6	Ni <sub>0.603</sub> CO <sub>0.198</sub> Mn <sub>0.199</sub>	air	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	900	1.03	1.01	1.6531	1.3984
NCM7	Ni <sub>0.699</sub> CO <sub>0.149</sub> Mn <sub>0.152</sub>	O <sub>2</sub>	LiOH	40	850	1.03	1.02	1.6522	1.3459
NCM8	Ni <sub>0.796</sub> CO <sub>0.149</sub> Mn <sub>0.152</sub>	O <sub>2</sub>	LiOH	40	850	1.11	1.05	1.6515	1.3221

**Fig. 10. Electrochemical properties of NCMx (x=6, 7, 8): (a) initial charge-discharge curves, (b) dQ/dV curves of the 1st cycle and (c) cycle performance at 25°C.**

Li/M 등의 변수가 조절 되어야 함을 알 수 있다. Ni 70% 이상의 조성에서는 LiOH를 리튬 원료물질로 사용하여야 하며, 온도는 60% 합성조건 대비 낮게 선정하고 Li/M은 Ni 함량 증가에 따라 함께 증가시키는 방향이 바람직한 것으로 정리할 수 있다. 각각의 Ni 함량에서 최적화된 합성조건임에도 불구하고 c/3a 값과  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값이 Ni 함량에 증가에 따라 감소하여 양이온 혼합이 증가하는 경향을 보이며, 특히  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 리튬 원료물질, 합성 온도, 그리고 Li/M 변수만으로는 Ni 함량이 70% 이상일 때 60% 와 동일한 수준의 양이온 혼합을 제어하는데 한계가 있음을 나타낸다.

Fig. 10 에서 Ni 함량 별 최적 합성조건에서 얻은 NCM6, NCM7, NCM8의 전기화학 특성 결과를 비교하였다. 초기 방전용량 (Fig. 10a)은 Ni 함량 증가에 따라 180 mAh·g<sup>-1</sup>, 187 mAh·g<sup>-1</sup>, 201 mAh·g<sup>-1</sup>로 각각 증가하는 경향을 보이며 평균 방전전압 또한 함께 증가하여 전이금속 중 Ni 비율의 증가가 에너지 증가에 직접적으로 기여함을 확인하였다. 방전전압 거동을 자세히 살펴보면 Ni 70% 이상에서 방전 초기 전압 평탄영역이 생성되며 이 현상은 80% 에서 더욱 발달한다. 보다 상세한 비교를 위해 세가지 NCM의 첫 번째 충·방전 거동에 대해 dQ/dV plots 을 도식화 하였다 (Fig. 10a). 앞서 방전전압 거동에서 보인 방전 초기의 평탄 영역이 명확하게 peak (~4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)로 확인되었고 또한 단순 방전전압 비교 시에는 관찰하기 어려웠던 4.0 V 부근에서 peak의 형성이 Ni 함량 증

가에 따라 새롭게 관찰되었다. 이와 같이 3.9 V 이상 영역에서의 두 개의 peak로 관찰된 새로운 반응의 형성이 방전전압의 증가에 기여하는 결과를 가져왔다. 이처럼 NCM에서의 Ni 함량 증가가 에너지 향상이라는 긍정적인 효과와는 달리 소재의 수명특성은 Ni 함량 증가가 부정적인 영향을 미치는 것으로 확인되었다 (Fig. 10c). 50회 충·방전 후 용량 유지율은 Ni 함량 증가에 따라 각각 96.2% (NCM6), 94.7% (NCM7), 92.7% (NCM8)로 감소하는 경향을 보였다. 소재 결정구조 내의 리튬 이온의 이동이 낮은 전류값 (0.1 C)에서는 큰 문제 없이 높은 가역성을 보였으나 (Fig. 10a) 수명 평가 시 사용된 상대적으로 큰 전류값 (1.0 C)에 대해서는 양이온 혼합의 정도가 낮은 순 (Table 1)으로 가역성이 좋은 결과를 나타내 양이온 혼합이 수명특성에 부정적으로 작용함을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

층상구조 NCM계 양극활물질 Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)/2</sub>Mn<sub>(1-x)/2</sub>]O<sub>2</sub> (x≥0.6) 합성 시 합성 분위기, 리튬 원료물질, 합성 시간, 합성 온도, Li/M 등 다양한 조건 변수에 대한 연구를 수행하여 조성 별 우수한 전기화학 특성 구현이 가능한 최적 합성조건을 보고하였다. NCM6는 40 시간, 900°C, Li/M = 1.03 조건에서 180 mAh·g<sup>-1</sup>의 가역 방전용량과 수명 평가 후 용량 유지율 96.2%의 특성을 나타내었다. 이 기본 합성 조건을 바탕으로 NCM7과 NCM8 합성 시에는 예상되는 양이온 혼합

을 줄이기 위해서 합성 온도를 900°C에서 850°C로 낮추었고, 이에 따라 분해온도가 낮은 LiOH를 적용하였다. NCM7은 40 시간, 850°C, Li/M=1.03 조건에서 187 mAh·g<sup>-1</sup>의 방전용량과 용량 유지율 94.7%를 NCM8은 40 시간, 850°C, Li/M=1.11 조건에서 가장 높은 방전용량 201 mAh·g<sup>-1</sup>과 용량 유지율 92.7%의 특성을 각각 나타내었다. NCM 조성에서 Ni 함량의 증가 시 용량 및 방전전압 증가에 따라 에너지는 향상되었고 양이온 혼합의 영향으로 인한 가역성 저하로 수명특성은 나빠지는 결과를 확인하였다.

### 감사의 글

이 논문은 2014년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원(NRF-2014H1C1A1073093)으로 수행된 연구와 산업통상자원부 및 한국산업기술평가기원의 소재부품기술개발 사업 중 WPM사업(10037921) 수행의 결과물임.

### 참고문헌

1. J. B. Goodenough, Y. Kim, 'Challenges for Rechargeable Li Batteries' *Chem. Mater.*, 22, 587 (2009).
2. J. Tarascon, M. Armand, 'Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries' *Nature*, 414, 359 (2001).
3. B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, 'Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries' *Mater. Sci. Eng., R* 73, 51 (2012).
4. T. Kim, J. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, H. Song, 'The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase' *Adv. Energy Mater.*, 2, 860 (2012).
5. J. Xiao, N. A. Chernova, M. S. Whittingham, 'Influence of Manganese Content on the Performance of LiNi<sub>0.9-y</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (0.45 ≤ y ≤ 0.60) as a Cathode Material for Li-Ion Batteries' *Chem. Mater.*, 22, 1180 (2009).
6. K.-S. Lee, S.-T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, Y.-K. Sun, 'Structural and Electrochemical Properties of Layered Li[Ni<sub>1-2x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> (x = 0.1 – 0.3) Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, 154, A971 (2007).
7. H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, 'Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, 233, 121 (2013).
8. W. Liu, P. Oh, X. Liu, M. Lee, W. Cho, S. Chae, Y. Kim, J. Cho, 'Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries' *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 4440 (2015).
9. Z. Huang, J. Gao, X. He, J. Li, C. Jiang, 'Well-ordered spherical LiNi<sub>x</sub>Co<sub>(1-2x)</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cathode materials synthesized from cobalt concentration-gradient precursors' *J. Power Sources*, 202, 284 (2012).
10. K. Lee, K. Kim, 'Electrochemical and Structural Characterization of LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ y ≤ 0.2) Positive Electrodes during Initial Cycling' *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1709 (2000).
11. X. Zhang, W.J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C.M. Julien, 'Minimization of the cation mixing in Li<sub>1+x</sub>(NMC)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> as cathode material' *J. Power Sources*, 195, 1292 (2010).
12. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki, 'Characterization and cathode performance of Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub> prepared with the excess lithium method' *Solid State Ionics*, 80, 261 (1995).
13. Chaochao Fu, Guangshe Li, Dong Luo, Qi Li, Jianming Fan, and Liping Li, 'Nickel-Rich Layered Microspheres Cathodes: Lithium/Nickel Disordering and Electrochemical Performance' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 15822 (2014).
14. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, 'In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of Li<sub>1-x</sub>NiO<sub>2</sub>' *Solid State Ionics*, 67, 123 (1993).
15. G.-W. Yoo, H. J. Jeon, and J.-T. Son, 'Effects of Calcinations Temperature on the Electrochemical Properties of Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> Lithium-ion Cathode Materials' *J. Korean Electrochem. Soc.*, 16, 59 (2013).
16. J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, 'The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered LiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> compound' *J. Mater. Chem.*, 14, 214 (2004).
17. M. S. Whittingham, 'Lithium Batteries and Cathode Materials' *Chem. Rev.*, 104, 4271 (2004).