

리튬 이차전지용 양극활물질 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 소성 온도가 전기화학적 특성에 미치는 영향

유기원 · 전효진 · 손종태*

한국교통대학교 나노고분자공학과

(2013년 2월 13일 접수 : 2013년 2월 25일 채택)

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

Gi-Won Yoo, Hyo-Jin Jeon, and Jong-Tae Son*

Department of Nano Polymer Science & Engineering, Korea National University of Transportation,
Chungbuk 380-702, Korea

(Received February 13, 2013 : Accepted February 25, 2013)

초 록

Na_2CO_3 와 $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)을 사용함으로써, Carbonate 공침 합성법에 의해 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{CO}_3$ 전구체를 합성하였다. 합성된 전구체는 공기분위기에서 Li_2CO_3 와 혼합하여 각각, 750, 850 그리고 950°C에서 소성되었고, 이로 인한 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 양극활 물질의 소성온도가 미치는 영향을 조사하였다. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 구조와 특성은 X-선 회절 분석(XRD), 시차주사현미경(SEM) 그리고 전기화학적 측정으로 분석되었는데, X-선 회절 결과 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 는 소성온도가 증가함에 따라서 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 는 증가하고 R-factor는 감소하였으며, 시차주사현미경 결과에서는 1차 입자의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 특히, 950°C에서 24시간 동안 소성된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 는 가역 용량이 165.3 mAhg^{-1} [cut-off voltage 2.5~4.3 V, 0.1 C(17 mAhg⁻¹)] 그리고 50번째 충·방전 사이클 [cut-off voltage 2.5~4.3 V, 1 C(170 mAhg⁻¹)]까지 95.4%의 우수한 용량 보존율을 가지면서 가장 우수한 전기화학적 특성을 보여주었다.

Abstract : Using Na_2CO_3 and MeSO_4 ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$ and Mn) as starting materials, the precursor of $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{CO}_3$ has been synthesized by carbonate co-precipitation. The precursor was mixed with Li_2CO_3 , and calcined at 750, 850, and 950°C in air. Effect of calcinations temperature on characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ cathode materials was investigated. The structure and characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ were determined by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical measurements. The X-ray diffraction (XRD) results show that the intensity ratio of $I_{(003)}/I_{(104)}$ increased and the R-factor ratio decreased with the increase of calcinations temperature. And Scanning electron microscopy (SEM) result show that the primary particle size increased. Especially, the $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ calcined at 950°C for 24 H shows excellent electrochemical performances with reversible specific capacity of 165.3 mAhg^{-1} [cut-off voltage 2.5~4.3 V, 0.1 C(17 mAhg⁻¹)] and good capacity retention of 95.4% after 50th charge/discharge cycles[cut-off voltage 2.5~4.3 V, 1 C(170 mAhg⁻¹)].

Keywords : Carbonate co-precipitation, Cathode material, Lithium ion battery

*E-mail: jt1234@ut.ac.kr

1. 서 론

다양한 양극활 물질들 사이에서, 층상구조의 LiCoO_2 는 합성이 쉽고 구조적 안정성이 좋으면 사이클 수명 특성이 높기 때문에 높은 전압평탄영역을 갖는 상용화된 리튬 이온 배터리 중 가장 널리 양극재료로써 사용되고 있다.¹⁾ 하지만 코발트는 자원이 부족하여 제조단가가 높고 강한 독성 때문에 환경적으로 문제가 되어 층상구조의 LiCoO_2 에 대한 대체 물질 개발에 대한 노력이 현재 까지 계속 되고 있다. 지금까지 연구되어온 물질 중에는 LiNiO_2 와 LiMnO_2 가 있는데, LiNiO_2 의 경우 LiCoO_2 보다 가격이 저렴하고 제조단가가 낮으며 높은 이론적 용량을 가지고 있다. 하지만 산소분위기에서 고온으로 열처리 할 때 가능한 온도 범위가 좁으며, 고온으로 열처리 할 때 증기압이 높은 리튬이 다른 원소들에 비해 쉽게 증발하여, 빈 리튬이온 층에 Ni^{2+} 가 치환되는 양이온 혼합과 같은 비가역적인 반응이 발생하게 되어 구조적 안정성이 저하된다는 문제점이 있다.^{2,3)} LiMnO_2 또한 가격이 저렴하면서도 높은 이론 용량을 가지고 있지만 충·방전 과정 동안 구조가 쉽게 스피넬 구조로 변하기 때문에 충·방전 사이클이 진행될수록 용량이 감소하는 원인이 된다.⁴⁾ 최근에는 LiCoO_2 를 대체하기 위해 연구되고 있는 양극소재로써 LiNiCoO_2 에 Mn을 첨가함으로써 구조적 불안정성을 개선시킨 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}]\text{O}_2$ 에 대한 개발이 계속 되고 있는데,^{5,6)} 그 중에서도, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 의 조성은 3.0 V에서 4.3 V의 전압 범위에서 0.2 C의 충방전 조건으로 148 mAhg^{-1} 의 방전용량을 나타내고 30사이클 후에 91.8%의 용량 유지율을 가지는 특성을 나타내는 연구 결과가 있다.⁷⁾ 또한, 기록된 결과에 의하면, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}]\text{O}_2$ 에서 기록되는 전기 화학적 특성은 구성, 합성 기술 및 조건, 충·방전 전압에 의존하는데, 이에 따라 방전 용량과 사이클 특성이 매우 다르게 나타난다. 양극활 물질 합성 기술에는 많이 기록 되어 있듯이 고상법, 졸-겔법, 수열합성법, 단순 연소합성법, 공침법 등이 있는데 그 중 고상법의 경우 합성이 간단하지만 활물질의 모양을 조절하기 어렵고 입도 분포가 고르지 못하기 때문에 입자 분포에 따른 밀도가 낮다. 공침 법에는 Hydroxide 공침법과 Carbonate 공침법이 있는데 Hydroxide 공침법은 일정하고 구형의 전구체 합성이 가능하기 때문에 입자의 분포에 따른 밀도가 높다. 또한 합성과정에서 Ni 그리고 Co 손실을 줄일 수 있지만, pH 조절과 반응시간이 길다는 등 까다로운 반응에 대한 조절이 필요하다.⁸⁾ Carbonate 공침법은 Hydroxide 공침법에 비해 반응에 대한 조절이 쉬운 장점을 가지고 있다.^{9,10)} 그래서 본 연구에서는, 합성

기술 및 조건을 중심으로, Carbonate 공침 합성법을 이용하여 입자들이 일정 하면서도 구형의 전구체 생산으로 입자 분포에 따른 밀도를 높이고, 각 각 다른 조성온도가 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 양극활 물질에 미치는 구조적인 영향과 전기화학적 특성을 비교하는 연구를 실시하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 CSTR(Continuous Stirring Tank Reactor)에 전이금속 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Samchun Chemical, 99+%), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Samchun Chemical, 99+%), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Daejung, 99+%)를 증류수에 용해시킨 용액과 Na_2CO_3 용액, NH_4OH 용액을 펌프를 이용하여 일정한 유량을 투입하였고, 반응시간(T_R)과 pH 영역을 유지하며 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{CO}_3$ 전구체를 생산하였다. 이 생성된 전구체를 필터링 하여 진공 오븐에 100°C , 24시간 건조 후, Li_2CO_3 와 함께 섞어 각 각 750, 850 그리고 950°C 에서 24시간 동안 소성하여 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 를 제조하였다. 이 제조된 분말의 결정 구조와 결정성을 알아보기 위해 X-선 회절분석(X-Ray diffraction, Siemens D-5000)을 통해 확인하였고, 전구체의 직경 및 형태를 측정하는데 시차주사현미경(Scanning electron microscope, Quanta 400)을 사용하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위해 양극활물질(Active material), 도전재(Super P(MMM carbon Co.)). 바인더(Polyvinyl difluoride (Aldrich))를 8:1:1(w/w/w)의 비율로 슬러리 형태로 만들기 위해서 NMP(N-Methylpyrrolidone)를 용매로 사용하였다. 준비된 슬러리를 유발을 이용하여 균일하게 혼합한 후 $15 \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 호일 표면에 닥터 블레이드(Dr. blade)를 이용하여 전극코팅을 하고, 120°C 에서 12시간 동안 진공 건조하였다. 셀 제작을 위해 음극으로는 Li metal을 사용하였으며, 전해액은 1.0 M LiPF_6 가 함유된 Ethylene carbonate/Diethyl carbonate[EC/DEC, 3/7(w/w)]을 사용하였다. 셀은 2032 Type으로 제조되었으며, 아르곤 기체가 채워진 진공 글러브 박스 안에서 전지 제조 공정에 따라 조립을 하였다. 전기화학측정을 위하여 cut off 전압은 2.5~4.3 V까지 충·방전기(WonAtech, IBC-3000)를 이용하여 용량을 측정하였다.

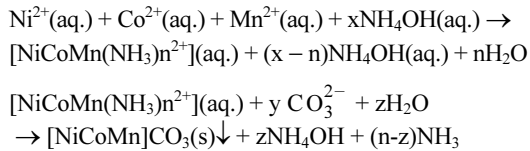
3. 결과 및 고찰

3.1 전자현미경과 SEM을 통한 미세구조 관찰

구형의 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{CO}_3$ 전구체는 Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} 가 용해 되어있는 $[\text{M}(\text{SO}_4)]$ 용액(M = Ni, Co,

Mn])과 침전제를 Na_2CO_3 , 그리고 킬레이트제를 NH_4OH 를 사용하여 Carbonate 공침법으로 합성되었다.

이에 따른 반응식은,



와 같다.

반응은 pH를 7.5~8 사이로 유지시켜주었으며, 반응

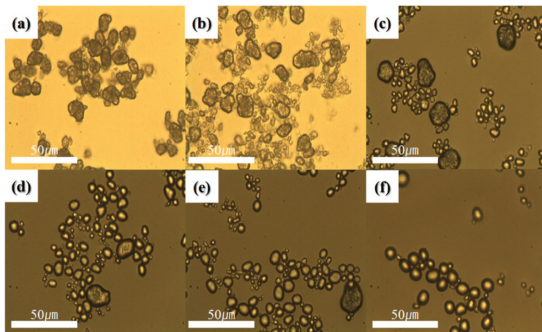


Fig. 1. Optical microscope images of $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{CO}_3$ depending on precipitation time: (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 12 h, (d) 16 h, (e) 20 h, (f) 24 h.

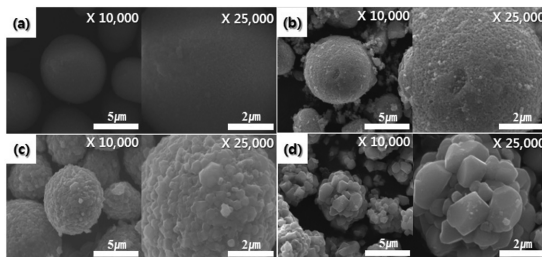


Fig. 2. SEM images of (a) $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{CO}_3$ precursor and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ calcined at (b) 750°C , (c) 850°C , (d) 950°C .

시간은 총 24시간까지 진행하였다. 전구체가 합성되는 과정은 편광현미경을 통해 4시간 마다 측정하여 Fig. 1에 나타내었는데, 이를 통해서 가수분해(Hydrolysis), 축합(Condensation), 핵처리(Nucleation), 성장(Growth) 과정을 확인하였다. Fig. 2(a)는 Carbonate 공침법에 의해 합성된 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{CO}_3$ 전구체의 SEM 사진이며, 측정된 전구체의 직경은 약 6~8 μm 정도이다. Fig. 2(b-d)는 (b) 750°C , (c) 850°C , (d) 950°C 으로 써 각 각 다른 온도에서 소성된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 양극 물질의 SEM 사진이다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b, c, d)를 통해 전구체와 소성된 분말의 미세구조를 비교해 보았을때, 750°C 에서 소성 한 샘플(Fig. 2(b))의 표면의 경우 각진 모양의 1차 입자들이 존재하였고, 온도가 증가 할수록 각진 모양의 1차 입자들의 크기가 증가함으로써 표면적이 증가하였다.

3.2 XRD 분석을 통한 구조적 변화 관찰

Fig. 3은 750°C , 850°C 그리고 950°C 에서 소성된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 양극 물질의 X-선 회절 분석결과를 보여주고 있다. 모든 데이터는 R $\bar{3}m$ 공간 그룹에

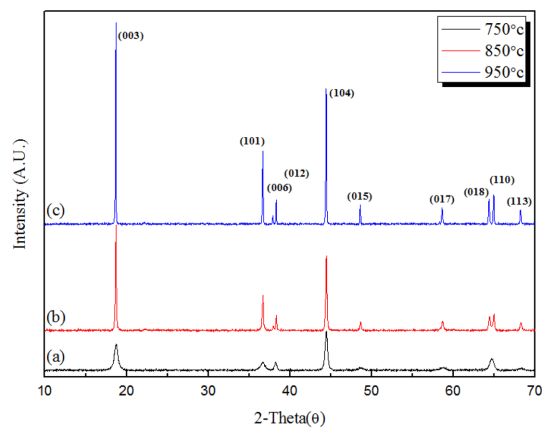


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ prepared with various calcinations temperatures: (a) 750°C , (b) 850°C , (c) 950°C .

Table 1. Lattice parameters of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ electrode materials

Composition	Lattice parameter		Cellvolume (\AA)	(003)/(104)	R-factor
	a (\AA)	c (\AA)			
750°C	2.8205 (± 0.0002)	14.0060 (± 0.0010)	96.4911 (± 0.0149)	0.6999	1.1376
850°C	2.8664 (± 0.0001)	14.2062 (± 0.0004)	101.0848 (± 0.0036)	1.4264	0.5330
950°C	2.8699 (± 0.0001)	14.2223 (± 0.0007)	101.4421 (± 0.0068)	1.4901	0.4461

서 잘 발달된 hexagonal의 α -NaFeO₂ 구조가 관찰되었다. 또한 38°와 65° 근처에서 분석되는 (006)/(102) 피크와 (108)/(110) 피크가 분리된 것은 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂가 층상구조의 성격을 가지는 것으로 기록되어 있는데,¹¹⁾ 본 실험에서는 소성온도가 증가함에 따라 정확한 피크가 분리됨으로써 좀더 발달된 층상구조의 성격을 가지는 것으로 분석되었다. Table 1은 X-선 회절 분석결과를 통해 측정된 격자상수의 값을 나타낸 표인데, 소성온도의 증가와 함께 a축과 c축 모두 증가하였고, Cell Volume 또한 96.4911(750°C)에서 101.4421(950°C)까지 약 5% 증가하였다. 또한 소성온도에 따른 구조적 변화는 3a site 안의 Li⁺와 Ni²⁺의 혼합을 의미하는 Cation mixing 값인 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 값을 통해 확인 할 수 있는데, 이 값은 전기화학적 특성을 예측하기 위한 중요한 결과이다. 이 값이 1.2보다 낮다는 것은 Cation mixing이 높다는 것인데, 이것은 즉, 리튬 층 내에 니켈이온이 존재해 리튬의 확산 계수와 양극으로 부터의 용량이 줄어드는 원인이 된다.¹²⁾ 750°C에서 소성된 경우 1.2보다 낮은 0.6999의 값을 가진다. 이 경우 Cation mixing이 높기 때문에 전기 화학적 특성에서 용량이 줄어드는 원인이 될 수 있다. 또한 850°C와 950°C에서 소성된 경우 1.4264, 1.4901로써 높은 값을 가지는데 이 것은 낮은 양의 Cation mixing을 의미한다. 그렇기 때문에 750°C에서 소성된 전극과 비교해 보았을 때 더 높은 용량을 나타낼 것이라고 예측 할 수 있다. R-factor는 Hexagonal ordering, 즉, 결정성을 의미하는데, R-factor의 값이 작을수록 높은 결정성을 가진다.¹³⁾ 이 값 역시 750°C에서 소성된 경우에 비해 850°C와 950°C에서 소성된 경우 0.5330과 0.4461으로 750°C에 비해 약 1/2배 낮게 나타났는데, 이것은 750°C에서 소성된 경우와 비교해 보았을 때 850°C와 950°C의 소성 온도가 구조적으로 높은 결정성을 가진다는 것을 알 수 있다.

3.3 합성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂로 부터의 전기화학적 특성

Fig. 4는 소성 온도에 따른 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂의 초기 충전용량과 방전용량의 곡선을 보여준다. 각각의 셀은 Voltage를 2.5~4.3 V까지 0.1 C(17 mAhg⁻¹)로 측정하였는데, 모든 초기 충전방전 곡선의 그래프는 단조로운 전압 변화를 확인할 수 있었다. 750, 850 그리고 950 °C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂의 초기 방전 용량은 134.8, 162.7 그리고 165.3 mAhg⁻¹를 기록 하였는데 950 °C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂의 경우 가장 높은 방전 용량을 기록 하였다. 더 자세한 비교를 위해서 비 가역 용량과 충전 용량

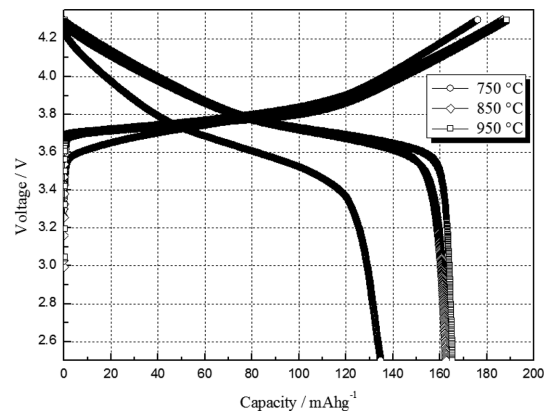


Fig. 4. Initial charge-discharge curves of calcined at 750°C, 850°C and 950°C Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ cathodes With 0.1 C current at the range of 2.5~4.3 V.

Table 2. Initial charge-discharge efficiency of Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ cathodes

	Initial charge	Initial discharge	Efficiency
750°C	176.0	134.8	76.6%
850°C	186.8	162.7	87.1%
950°C	188.4	165.3	87.7%

대비 방전 용량의 효율을 Table 2에 나타내었다. 소성 온도가 750°C에서 950°C로 증가 할수록 비 가역 용량이 41.2 mAhg⁻¹에서 23.1 mAhg⁻¹로 감소하였고, 충전 용량 대비 방전 용량의 효율은 76.6%에서 87.7%로 증가함으로써 950°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂가 초기 충전방전에서는 높은 전기화학적 특성을 나타내면서 X-선 회절 분석에서 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 의 예측

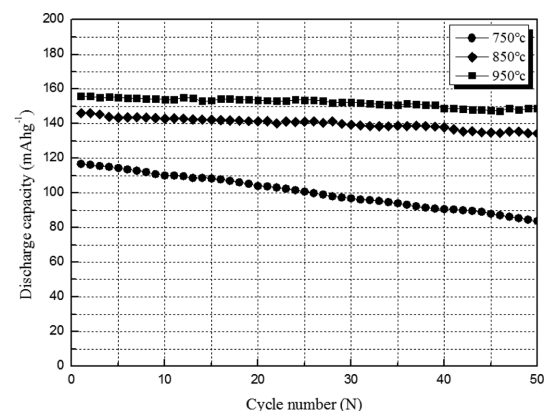
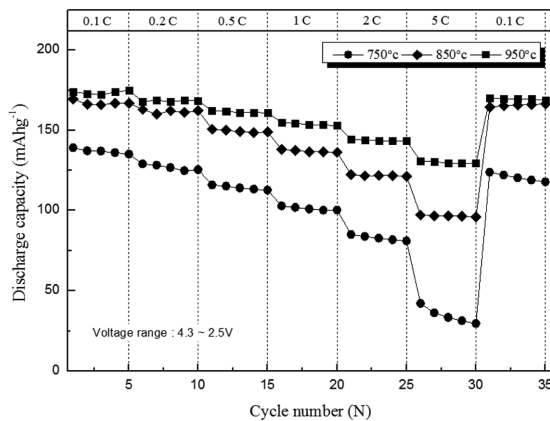


Fig. 5. Cycling performance Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ cathodes with 1 C [170 mAhg⁻¹] current at the range of 2.5~4.3 V.

Table 3. Cycling performance efficiency of Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ cathodes

	1 st	50 th	Efficiency
750°C	116.8	83.8	71.7%
850°C	146.1	134.4	92.0%
950°C	155.9	148.8	95.4%

**Fig. 6. Rate capability curves of Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ cathodes in the voltage range of 2.5~4.3 V at 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 0.1 C rate.**

과 일치함을 확인하였다. 사이클 특성은 50번째 사이클 까지 Cut-off를 2.5~4.3 V에 1 C(170 mAhg⁻¹)로 측정하여 Fig. 5에서 나타내었고, 그에 따른 첫번째 사이클 부터 50번째 사이클 까지의 효율을 Table. 3에서 나타내었다. 그 결과 750°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂의 경우 가장 낮은 용량과 71.7%로 가장 낮은 사이클 효율 특성을 확인하였지만, 이에 비해 850°C, 950°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂의 경우에는 90 % 이상의 높은 사이클 효율 특성을 확인할 수 있었다. 특히 950°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂는 148.8 mAhg⁻¹의 용량에 95.4%의 높은 사이클 특성을 나타내었다. Fig. 6은 고율 특성(C-rate)을 나타낸 그래프이다. 전류 밀도를 0.1 C(17 mAhg⁻¹), 0.2 C(34 mAhg⁻¹), 0.5 C(85 mAhg⁻¹), 1 C(170 mAhg⁻¹),

Table 4. Rate capability efficiency of Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ cathodes.

	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	0.1C
750°C	100	92.8	83.4	74	61.2	30.4	89.2
850°C	100	96.2	89	81.5	72.3	57.4	97.2
950°C	100	96.6	93.4	89.1	83.1	75.4	97.9

2 C(340 mAhg⁻¹), 5 C(850 mAhg⁻¹), 0.1 C(17 mAhg⁻¹) 순으로 설정을 하였는데, 그래프를 확인해 보았을 때 950°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂의 경우 가장 좋은 C-rate 특성을 확인할 수 있었고, 각 소성 온도에 따른 0.1 C 대비 각 C-rate의 용량 보존 효율을 확인하기 위해서 Table 4에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Carbonate 공침 합성법을 이용하여 전구체를 합성하고, 이를 Li₂CO₃와 혼합하여, 750°C, 850°C 그리고 950°C에서 24시간 소성 한 후 비교 분석을 실시하였다. 850°C와 950°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂의 경우 X-선 회절 분석 결과 750°C에 비해 1.4264, 1.4901의 높은 Cation mixing 값과 0.5330, 0.4461의 낮은 R-factor 값을 나타냄으로써 결정성이 증가했기 때문에 750°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂에 비교 했을 때, 사이클 특성이 우수할 것으로 예측했고, 또한 높은 방전용량을 예측하였다. 전기화학적 특성 분석결과 750°C에서 소성된 것에 비교 해 보았을 때 0.1 C에서 162.7 mAhg⁻¹, 165.3 mAhg⁻¹의 초기 방전용량과 87.1%, 87.7%의 초기 충전용량 대비 방전용량의 효율을 기록했고, 1 C에서 50 번째 사이클 까지의 특성 결과 92.0%, 95.4%를 기록했다. 고율특성 결과에서 0.1 C 대비 C-rate의 용량 보존을 또한 750°C에 비해 더 높게 측정이 되었다. 750°C, 850°C 그리고 950°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂를 비교해 보았을 때 전체적으로 가장 좋은 특성을 지닌 것은 950°C에서 소성된 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂이다. 950°C 온도에서 소성되었을 때 구조적으로 가장 높은 Cation mixing 값과 가장 낮은 R-factor 값을 가짐으로써 리튬 이온의 확산이 가장 높기 때문에 0.1 C에서 165.3 mAhg⁻¹의 높은 초기 방전용량을 기록하였고, 결정성이 가장 높기 때문에 50 번째까지의 사이클 특성에서도 95.4%의 높은 효율을 나타냈으며, 0.1 C 대비 각각 C-rate 용량 보존율을 비교해 보았을 때, 가장 높은 용량 보존 효율을 나타내었기 때문이다. 그렇기 때문에 Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂에 적합한 소성온도는 950°C로 그 특성이 가장 우수하다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 기본 연구과제(2012-0003715) 및 지역혁신인력양성사업(2011-005529)의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

References

1. Q. Cao, H. P. Zhang, G. J. Wang, Q. Xia, and Y. P. Wu, 'A novel carbon-coated LiCoO₂ as cathode material for lithium ion battery' *Electrochem. Comm.*, **9**, 1228 (2007).
2. Y. Makimura and T. Ohzuku, 'Secondary Batteries-Lithium Rechargeable Systems-lithium-ion|Positive Electrode: Layered Mixed Metal Oxides' *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources.*, 249 (2009).
3. M. N. Obrovac, O. Mao, and J. R. Dahn, 'Structure and electrochemistry of LiMO₂ (M = Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis' *Solid state Ionics.*, **112**, 9 (1998).
4. G. Ceder and S. K. Mishra, 'The stability of orthorhombic and monoclinic-layered LiMnO₂]' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 550 (1999).
5. L. Y. Yu, W. H. Qiu, F. Lian, W. Liu, X. L. Kang, and J. Y. Huang 'Comparative study of layered 0.65 Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂-0.35LiMO₂ (M = Co, Ni_{1/2}Mn_{1/2} and Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}) cathode materials' *Materials Letters.*, **62**, 3010 (2008).
6. Z. G. Li, T. D. Wang, and X. Y. Kang, 'Synthesis and characterization of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ prepared by Pechini process' *Rare Metals.*, **27**, 7 (2006).
7. S. K. Zhong, 'Synthesis and electrochemical performances of Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O₂ cathode materials' *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 1499 (2009).
8. K. H. Dai, Y. T. Xie, Y. J. Wang, Z. S. Song, and Qilu, 'Effect of fluorine in the preparation of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ via hydroxide co-precipitation' *Electrochimica Acta.*, **53**, 3257 (2008).
9. K. Yin, W. Fang, B. Zhang, and X. Guo, 'The effects of precipitant agent on structure and performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material via a carbonate co-precipitation method' *Electrochimica Acta.*, **85**, 99 (2012).
10. T. H. Cho, S. M. Park, Yoshio, T. Hirai, and Y. Hideshima, 'Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ prepared by carbonate co-precipitation method' *J. Power Sources.*, **442**, 306 (2005).
11. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, 'In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of Li_{1-x}NiO₂' *Solid State Ionics.*, **67**, 123 (1993).
12. K. K. Cheralathan, N. Y. Kang, H. S. Park, Y. J. Lee, W. C. Choi, Y. S. Ko, and Y. K. Park, 'Preparation of spherical LiNi_{0.80}Co_{0.15}Mn_{0.05}O₂ lithium-ion cathode material by continuous co-precipitation' *J. Power Sources.*, **195**, 1486 (2010).
13. J. N. Reimers, E. Rossen, C. C. Jones, and J. R. Dahn, 'Structure and electrochemistry of Li_xFe_yNi_{1-y}O₂' *Solid State Ionics*, **61**, 335 (1993).