

리튬이온전지용 층상 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 에 대한 소성 온도의 영향

고형신 · 박현우* · 이종대*,†

화유신에너지 전지재료연구소
314500 중국 절강성 취저우시 하이테크놀로지 산업단지(phase-2) 입신로 18번지
*충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2018년 3월 16일 접수, 2018년 7월 18일 수정본 접수, 2018년 7월 31일 채택)

The Effect of Calcination Temperature on the Layered $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ for Lithium-ion Battery

Hyoungh Shin Ko, Hyun Woo Park* and Jong Dae Lee*,†

New Material R&D Center, Huayou New Energy Technology Co., Ltd., No.18, Wuzhen E. Rd., Economic Development Zone of Tonxiang, Zhejiang Province, 314500, China

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowongu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 16 March, Received in revised form 18 July 2018; accepted 31 July 2018)

요 약

본 연구에서는 농도구배형 공침합성법을 통해 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였다. 높은 니켈함량의 양극 활물질에서 나타나는 산소 탈리에 따른 구조변화문제를 극복하기 위하여 소성온도 변화에 따른 양극 활물질의 물리적, 전기화학적 분석방법을 사용하여 조사하였다. $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 의 물리적 특성은 FE-SEM, XRD, TGA를 이용하여 분석하였다. 양극 활물질과 $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{EMC}=1:2 \text{ vol}\%)$ 전해질을 사용하여 제조한 코인셀의 전기화학적 성능은 초기 충·방전 효율, 사이클 유지율 및 율속 테스트를 통해 분석하였다. 제조된 양극재의 초기 충전 용량 및 초기효율은 소성 온도 750~760 °C에서 244.5~247.9 mAh/g, 84.2~85.8%로 우수하였다. 또한 용량 보존율은 50사이클 후에 97.8~99.1%의 높은 안정성을 나타내었다.

Abstract – In this study, the $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ precursor was prepared by the concentration gradient co-precipitation method. In order to overcome the structural change due to oxygen desorption in the cathode active material with high nickel content, the physical and electrochemical analysis of the cathode active material according to the calcination temperature were investigated. Physical properties of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ were analyzed by FE-SEM, XRD and TGA. The electrochemical performance of the coin cell using a cathode active material and $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{EMC}=1:2 \text{ vol}\%)$ electrolyte was evaluated by the initial charge/discharge efficiency, cycle retention, and rate capabilities. As a result, the initial capacity and initial efficiency of cathode materials were excellent with 244.5~247.9 mAh/g and 84.2~85.8% at the calcination temperature range of 750~760 °C. Also, the capacity retention exhibited high stability of 97.8~99.1% after 50cycles.

Key words: Calcination temperature, Structural change, Concentration gradient, Oxygen desorption, Cathode material

1. 서 론

최근 들어 대기 중 이산화탄소(CO_2) 농도 증가에 대하여 세계적인 관심사가 되고 있다. 이산화탄소는 화석연료와 같은 탄소를 포함하는 물질이 완전연소 될 때 생성되는데, 자동차를 비롯

한 운송수단과 전력을 생산하는 발전수단으로 인해 대기 중의 이산화탄소 농도가 증가하였고, 이는 지구온난화를 더욱 심화시키는 요인으로 작용하고 있다. 따라서, 높은 에너지 저장능력과 효율을 갖는 리튬이온전지(lithium-ion battery)개발이 이산화탄소 배출량을 줄이기 위한 핵심기술로 인식 되고있다[1-4].

리튬이온전지는 LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 과 같은 니켈(Ni)을 사용한 층상 양극 활물질들이 활발히 연구되었다[5,6]. 하지만 수명특성과 율속 특성이 낮고, 열안정성이 취약하여 전기자동차용 전지성능에 부합하지 못하였다. 이와 같은 특성 개선을 위하

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

여 코발트(Co)와 망간(Mn)을 동시에 치환한 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 을 개발하였으나 충분하지 못한 가용용량(available capacity)으로 인하여 기대수준 보다 에너지 밀도(energy density)가 낮아 대전력 저장에 한계점을 나타내었다[7-9]. 최근 분석기술의 고도화로부터 높은 니켈 함량의 양극 활물질의 성능회하는 충·방전 과정에서 리튬이온들이 전해액과 반응하여 양극 활물질 표면에 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층 형성에 참여하여 리튬이온 결핍을 초래하고, 동시에 표면구조에서 산소가 탈리되어 표면구조 변화를 가속시킨다는 연구결과가 보고되었으며 표면구조 안정화가 중요한 요소임을 재인식하게 되었다[10,11]. 2010년 이후 니켈 함량이 높은 양극재의 표면구조 안정화를 위한 많은 연구들이 시도되었으며, 그들 중 농도구배(concentration gradient) 방법을 적용하여 양극재의 중심부와 표면부의 조성을 다르게 설계하여 용량특성과 표면안정성 연구가 시도되고 있다[12]. 또한 양극재 전구체의 소성온도에 따른 구조 안정화를 통해 양극 활물질의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 연구가 진행되고 있다[13].

본 연구에서는 높은 니켈함량의 양극 활물질에서 나타나는 소성 온도 변화에 따른 구조변화문제를 극복하기 위하여 농도구배형 공침합성법으로 제조한 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 전구체를 사용하여 소성온도를 740 °C, 750 °C, 760 °C 그리고 770 °C로 달리하여 양극활물질을 합성하였다. 제조된 소성온도가 다른 양극소재의 성능을 테스트하기 위해서 FE-SEM, XRD, TGA 분석을 하였다. 또한 LiPF_6 (EC:EMC=1:2 vol%) 전해질을 사용하여 코인타입의 반쪽 전지를 제조한 후 충·방전, 사이클, 율속 테스트를 측정하여 전기화학적 특성을 분석함으로써, 리튬이차전지의 양극소재로서의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 양극 활물질 제조

리튬이온전지용 양극소재 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 전구체는 농도구배형 공침합성법에 의해 제조되었다[14]. 양극 활물질의 합성절

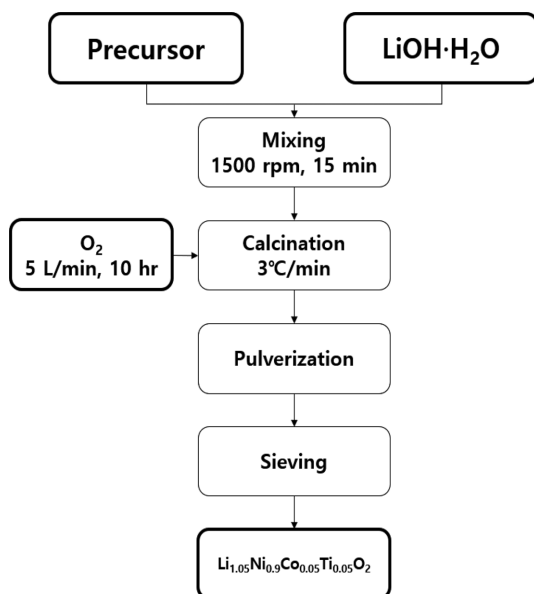


Fig. 1. Block diagram of cathode active material synthesis.

Table 1. Design of experimental for cathode material synthesis

Li/metal ratio, M/M	Calcination Temperature, °C	Ti content, mol%
1.05	740	5
1.05	750	5
1.05	760	5
1.05	770	5

차는 Fig. 1에 도식화하였으며, 합성된 전구체와 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 Table 1의 실험설계(design of experimental) 조건으로 제조하였으며, Li/metal ratio는 니켈, 코발트와 티타늄 원소들의 몰농도 합과 리튬 원소의 몰농도로부터 계산하였으며, Table 1의 조건으로 전구체와 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 계량하여 5 L 부피의 다기능 고속회전믹서(multi-purpose Henschel mixer)를 1,500 RPM으로 15분간 혼합하여 전구체와 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 제조하였다. 2.5 kg의 전구체와 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 혼합물을 혼합하여 740, 750, 760 및 770 °C, 10시간 동안 5 L/min 산소 분위기 하에 소성하였다. 소성온도가 다른 제조된 양극 활물질 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 의 물리적 특성은 결정구조 및 제조 조건별 결정구조 변화를 측정하기 위하여 XRD (X-ray Diffraction, Rigaku)을 이용하였고, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, S-2500C, JEOL)을 통해 표면 특성 및 입자의 형상을 분석하였다. TGA (Thermogravimetric Analysis, SDT-2960, TA-Instruments)를 통해 소성온도에 따른 양극 활물질의 탈산소반응을 측정하였다.

2-2. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

리튬이온전지의 양극 전극 제조는 n-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich) 용매에 양극 활물질, 도전재(denka black, Denka)와 바인더(polyvinylidene difluoride, PVDF, Sigma-Aldrich)의 질량비가 94:3:3가 되도록 하고 호모믹서(AM-1 homogenizer, Nissei)에 투입하여 4,000 RPM에서 15분간 균일하게 혼합하여 슬러리(slurry)를 제조하고, 20 μm 두께의 알루미늄박(aluminum foil) 위에 micrometer applicator를 이용해 150 μm 두께로 일정하게 도포시킨 후 105 °C, 40 torr 진공건조기(vacuum oven)에서 12시간 건조 후 롤 프레스(roll press) 압착하여 전극두께를 $45 \pm 5 \mu\text{m}$ 유지하고, loading 무게를 $8.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$, 전극밀도(packing density)를 $2.8 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ 를 유지하여 전극을 제조하였다. 마지막으로 원형 반전지(coin half cell) CR2032를 제조하였고 이 때 음극으로 99.9%, 0.5 mm 두께의 리튬 금속(Li metal, Honjo Metal)을 사용하고, 전해질은 EC(ethylene carbonate)와 EMC(ethylmethyl carbonate)를 1:2 부피비로 혼합된 혼합용매에 1몰농도의 LiPF_6 용액을 첨가하여 액체 전해액을 사용하였다. 또한 분리막은 25 μm 두께의 microporous trilayer membrane (Celgard 2400, Celgard)을 사용하였다. 상기 전지 조립과정은 이슬 점이 -60 °C 이하로 유지되는 드라이룸에서 진행하였다.

전지 성능 평가는 전기화학적 활성화를 마친 후 상온(25 °C)에서 초기 충·방전 용량 및 효율, 충·방전 율속(current rate, C-rate)변화에 따른 출력 특성(rate capability) 및 50회 충·방전 수명특성은 Toyo 사 Toscat 3100 충·방전기기를 이용하여 평가하였다. 먼저, 합성된 양극 활물질의 전기화학 활성화 목적으로 충전은 0.1 C 율속으로 4.5 V (vs. Li/Li^+)까지 정전류/정전압(constant current/constant voltage, CC/CV) 복합모드를 적용하여 진행하였으며, 정전류 방식으로 충전한 후, 4.5 V에 도달하면 4.3 V에서 전압을 유지시키며 충전을 진행하여 전류가 0.01 mA로 낮아질 때 cut-off 시켰다. 방전은 0.1 C

율속으로 3.0 V 까지 정전류(constant current, CC) 모드를 적용하여 진행하였다. 이때 기준용량을 200 mAh/g으로 설정하였다. 초기용량 평가는 3.0~4.3 V (vs. Li/Li^+)의 범위에서 전기화학 활성화 방법과 동일하게 수행하였다. 획득된 결과로부터 율속 특성은 초기용량 평가 이후 3.0~4.3 V (vs. Li/Li^+)의 범위에서 충전 율속을 0.5 C로 고정하고 방전 율속을 0.1~6 C로 하여 출력특성을 확인하였다. 수명특성은 율속 특성 평가 후 율속을 0.1 C로 충·방전을 각각 1회 실시한 후, 충전 율속을 0.5 C로 고정하고 방전 율속을 1 C로 고정하여 50회 충·방전을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소성온도에 따른 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 물성 분석

합성된 양극 활물질의 형상을 확인하여 전계방사형 주사전자현미경을 사용하여 촬영한 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 양극 활물질 모두 전구체의 구형형상을 유지하고 있었으며, 소성온도별(740~770 °C) 양극 활물질의 평균입도는 약 10 μm 이고, 9~11 μm 크기의 입자가 약 50%로 구성되어 있으며, 소성온도에 따라 크게 차이를 보이지 않는다. 따라서 전계방사형 주사전자현미경을 사용하여 분석한 결과 소성온도 변화에 따른 형상변화는 구분할 수 없었다. 합성된 양극 활물질의 결정구조 및 격자상수를 분석하기 위하여 X-선회절분석기를 사용하여 X-선회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. X-선회절 패턴에서 [006]면과 [102]면 그리고 [108]면과 [110]면의 peak들이 선명하게 분리되어 층상구조가 잘 발달되었음을

알 수 있다. 이들 특성 peak로 부터 양극 활물질 모두 $R\bar{3}m$ 공간군을 가지며 잘 발달된 층상의 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형태의 hexagonal구조임을 확인하였다[15].

니켈을 포함하는 층상구조 양극 활물질은 전구체와 리튬원료를 혼합하여 소성을 통한 재결정 과정에서 이온반경이 유사한 Li^+ ($r=0.76 \text{ \AA}$)와 Ni^{2+} ($r=0.69 \text{ \AA}$)의 자리를 바꾸는 양이온 혼합현상(cation mixing)이 발생된다. 이는 니켈계 층상구조 양극체의 대표적인 결정구조의 문제점으로 인식되고 있다. 이러한 양이온 혼합은 충·방전 과정에서 리튬이온 층에 존재한 니켈이온이 리튬이온의 확산을 방해하여 전기화학적 성능을 감소시키는 원인으로 작용하기 때문이다. 이와 같은 양이온 혼합은 층상계 양극 활물질 중 니켈 함량이 높을수록 많이 발생하는 것으로 알려져 있다[16]. Li^+ 와 Ni^{2+} 의 자리바꿈은 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 비율로 알 수 있으나, [003]면의 peak 강도는 측정 시 orientation의 영향을 크게 받을 수 있으므로 보다 정확하게 확인하기 위하여 R-factor값을 사용할 수 있다. Dahn 등[17]의 연구에 따르면 R-factor는 $(I_{(102)}+I_{(006)})/I_{(101)}$ 의 값으로 표현되며, 결정성(hexagonal ordering)을 의미하는데 R-factor 값이 작을수록 높은 결정성을 의미하며 이 값이 작을수록 양이온 혼합이 거의 존재하지 않는다고 판단 할 수 있다. Fig. 3의 X-선 회절 패턴으로부터 unit cell refinement 결과를 Table 2에 나타내었다. 소성온도 변화에 따른 결정학적 변화, 즉 특성 a축, c축의 변화 및 단위 cell의 부피변화는 크게 나타나지 않았으며, Fig. 4(a), (b)를 통해 R-factor값의 차이가 존재함을 확인 할 수 있었다. R-factor값은 소성온도가 760 °C 까지 증가할수록 감소하는 경향으로 나타났으나, 770 °C에서 다시 증가

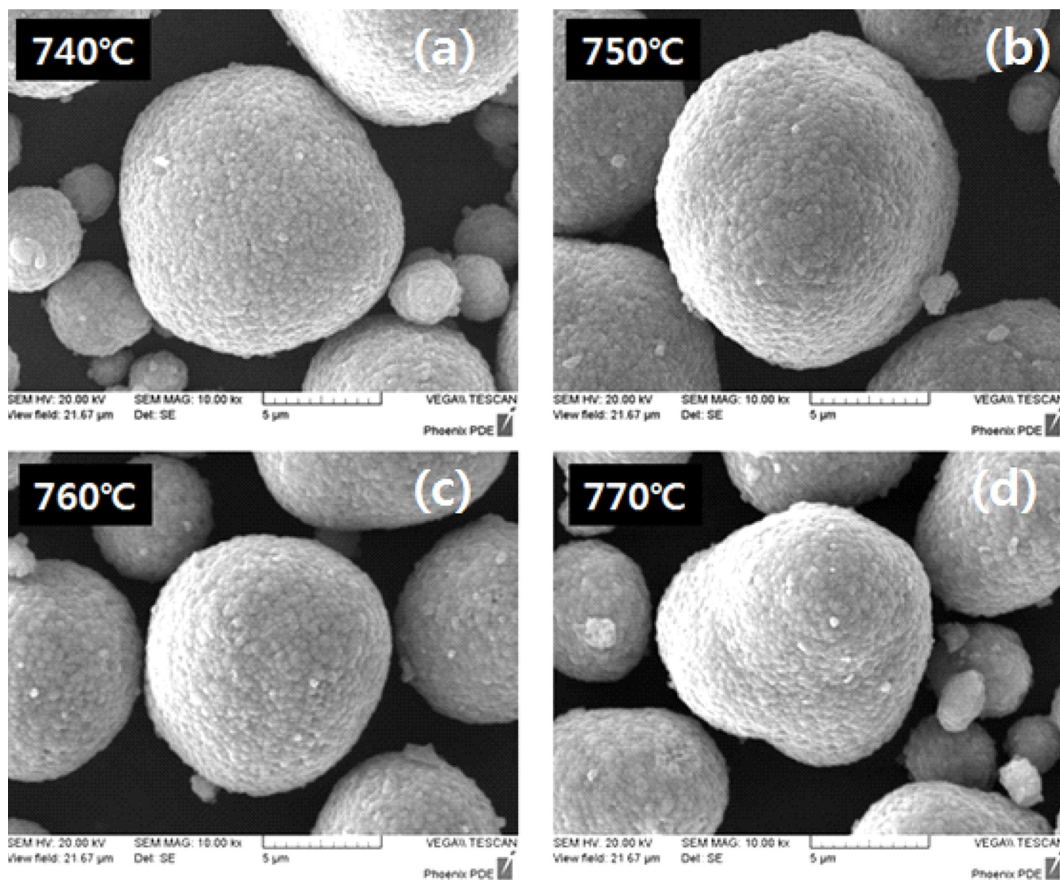


Fig. 2. FE-SEM images of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures; (a) 740 °C, (b) 750 °C, (c) 760 °C and (d) 770 °C.

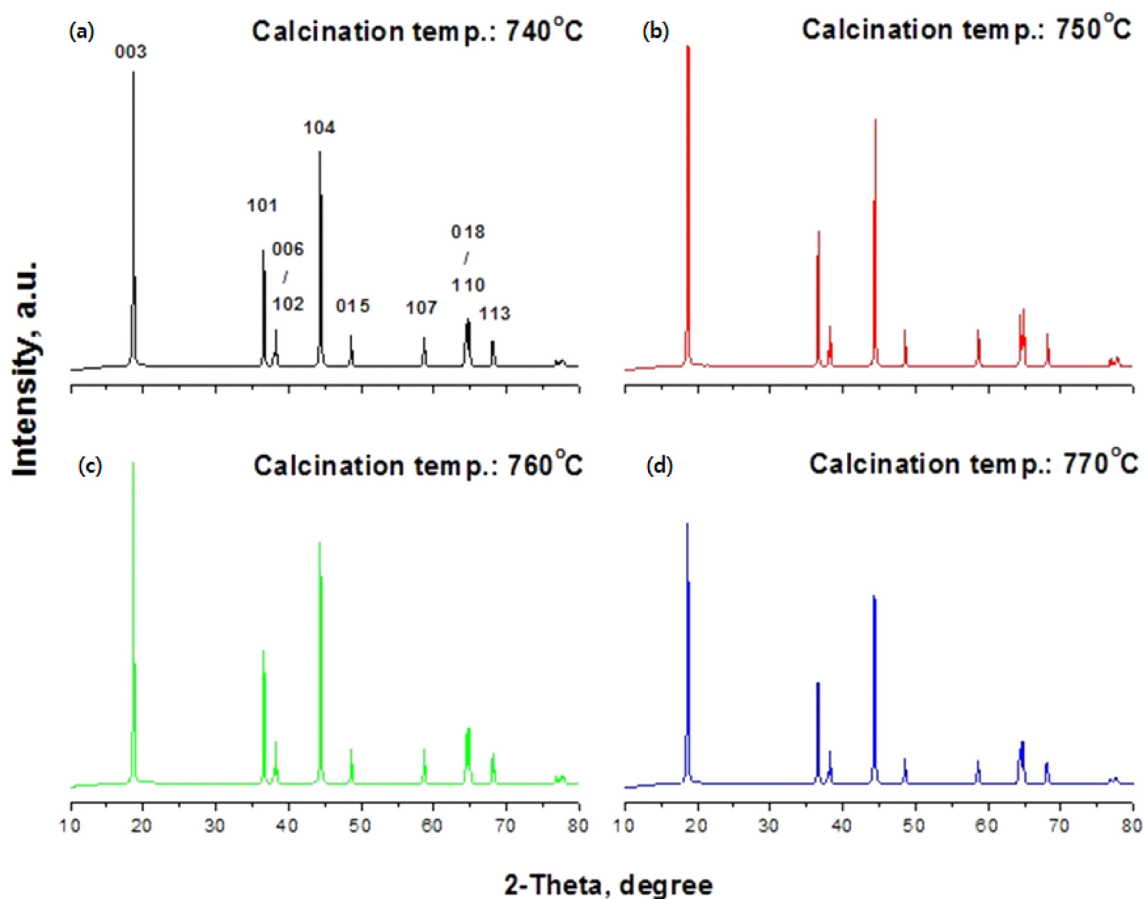


Fig. 3. (a-d) XRD patterns of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures; (a) 740 °C, (b) 750 °C, (c) 760 °C and (d) 770 °C.

Table 2. Lattice parameters of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures (740, 750, 760 and 770 °C)

Item	Unit	Calcination temperature, °C			
		740	750	760	770
<i>a</i>	Å	2.8763	2.8765	2.8777	2.8767
<i>c</i>	Å	14.2285	14.2280	14.2275	14.2275
<i>c/a</i>	-	4.9468	4.9463	4.9438	4.9458
Cell volume	Å ³	101.94	101.95	102.03	101.96
R-factor	-	0.455	0.443	0.424	0.431

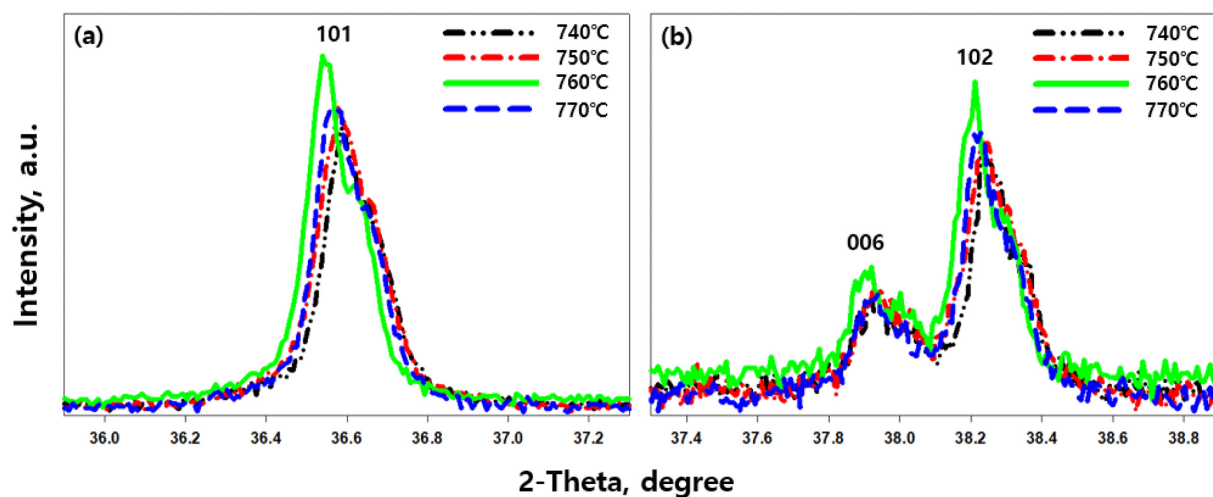


Fig. 4. Partial XRD patterns of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures; (a) [101], (b) [006] and [102].

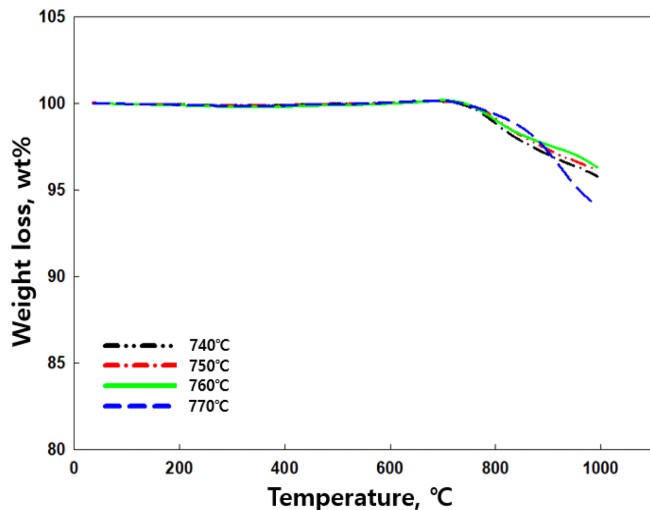


Fig. 5. TGA results of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures (740, 750, 760 and 770 °C) under nitrogen.

하는 경향이 나타났다. 따라서 소성온도가 760 °C까지 증가할수록 R-factor값이 낮아짐에 따라 결정성이 높아지고 양이온 혼합이 가장 낮아짐을 알 수 있다. 770 °C 이상에서 R-factor 값이 증가하는 경향으로 나타남에 따라 770 °C에서 소성된 양극 활물질은 상대적으로 높은 온도에서 소성되어 전이금속 층의 산소원소가 탈리되어 나타나는 현상으로 이해 할 수 있다.

Fig. 5는 질소분위기에서 5 °C/min 승온속도로 50~1000 °C까지 소성온도 740, 750, 760 그리고 770 °C인 양극 활물질을 열중량분석기를 사용하여 탈산소량을 분석하였다[18]. 그래프에서 질소분위기에서 재가열된 소성온도변화에 따른 양극 활물질의 중량 감소는 약 700 °C에서 발생하였으며, 1000 °C까지 중량 변화 값을 확인한 결과 소성온도가 740, 750, 760 그리고 770 °C인 양극 활물질은 4.2, 3.9, 3.7, 5.9 wt%의 중량 감소가 발생하였다. 이는 XRD 분석 결과와 마찬가지로 소성온도 740, 750 그리고 760 °C로 제조한 양극 활물질은 결정성이 높아짐에 따라 구조안정성이 증가하여 양극 활물질의 탈산소량이 적어졌으며, 소성온도를 770 °C로 제조한 양극 활물질은 전이금속 층의 산소원소가 탈리되는 현상으로 인해 결정구조변화가 생겨 더 많은 양의 산소를 손실하게 되는 현상으로 생각된다.

3-2. 소성온도에 따른 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 전기화학적 특성

소성 온도를 달리하여 합성된 양극 활물질의 전기화학적 활성화 및 초기 충·방전 profile을 Fig. 6에 나타내었다. 전기화학적 활성화 단계의 충·방전은 CC/CV 모드에서 행하였으며, cut-off 전압과 충·방전 율속은 각각 3.0~4.5 V와 0.1 C (20 mA/g)으로 설정하여 측정하였다. Fig. 6(a)의 전기화학적 활성화 단계 충·방전 곡선에서 양극 활물질 충전곡선은 모두 겹쳐 나타났으며 충전용량은 242~245 mAh/g 유사한 반면, 방전 profile은 소성온도 증가에 따라 용량이 증가하는 경향으로 나타났으며, 각 소성 온도를 740, 750, 760 그리고 770 °C에 따른 방전용량은 200, 206, 213 그리고 222 mAh/g으로 나타났으며, 가역효율 역시 각 소성온도에 따라 83, 84, 89 그리고 91%로 확인되었다. 위 결과로부터 소성온도에 따른 전기화학적 활성화 특성 차이는 방전 시 가역특성에 기인한 문제로 인식 하였고

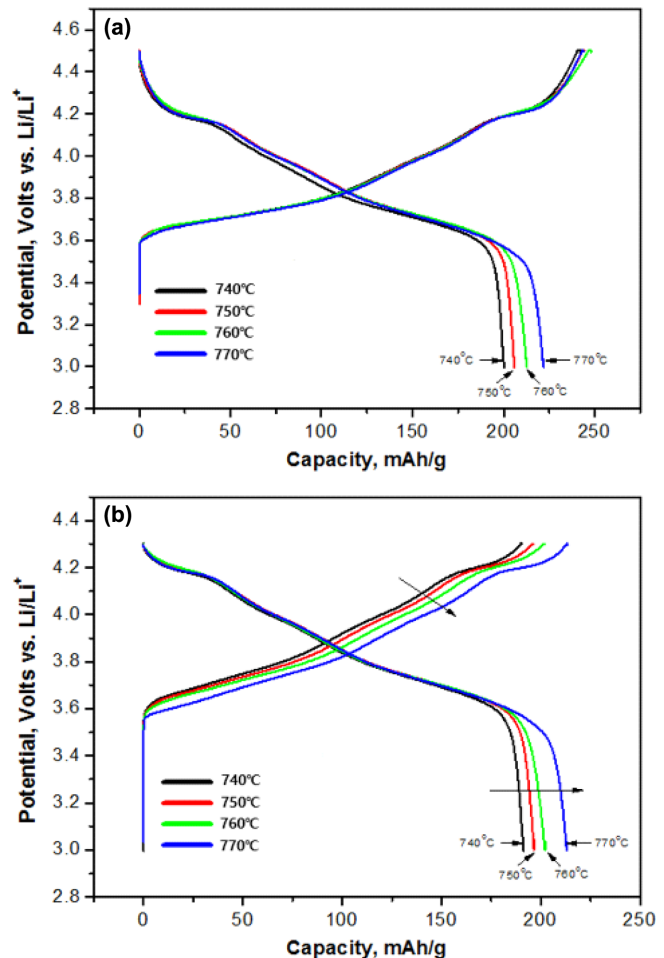


Fig. 6. Electrochemical profiles of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures (740, 750, 760 and 770 °C); (a) electrochemical activation and (b) 1st charge-discharge.

1회 전기화학적 활성화를 마친 후 초기 충·방전은 CC/CV 모드에서 행하였으며, cut-off 전압과 충·방전 율속은 각각 3.0~4.3 V와 0.1 C (20 mA/g)으로 설정하여 측정하였다. Fig. 6(b)에서 양극 활물질의 초기 충·방전용량과 가역효율은 전기화학적 활성화 단계의 결과와 달리 소성온도가 증가함에 따라 충·방전용량은 증가하는데 비교하여 가역효율은 유사하게 나타났다. 상기결과는 Fig. 4(a), (b)의 피크로부터 얻어낸 결과와 마찬가지로 소성온도 760 °C까지는 결정성의 증가로 인하여 초기 방전용량과 가역효율이 증가하는 경향으로 나타나고 770 °C에서는 소성과정에서 산소가 탈리되어 금속이 환원됨으로 초기용량과 가역효율이 증가하는 경향으로 나타났다 [19,20].

소성 온도를 달리하여 합성된 양극 활물질의 율속특성은 초기용량 평가 후 3.0~4.3 V (vs. Li/Li^+)의 범위에서 충전 율속을 0.5 C로 고정하고 방전 율속을 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 4 C 및 6 C로 변화 시키가며 방전용량을 측정하여 Fig. 7(a)에 도식화 하였다. 양극 활물질 모두 방전 율속 증가에 따른 용량변화의 기울기는 유사하게 감소경향으로 나타났으나, 소성온도가 증가될수록 율속별 방전용량 절대 값이 높게 나타났다. 이 결과로부터 결정성에 기인되는 문제로 설명할 수 있다.

수명특성은 율속특성 평가 후 충전 율속을 0.5 C로 고정하고 방전

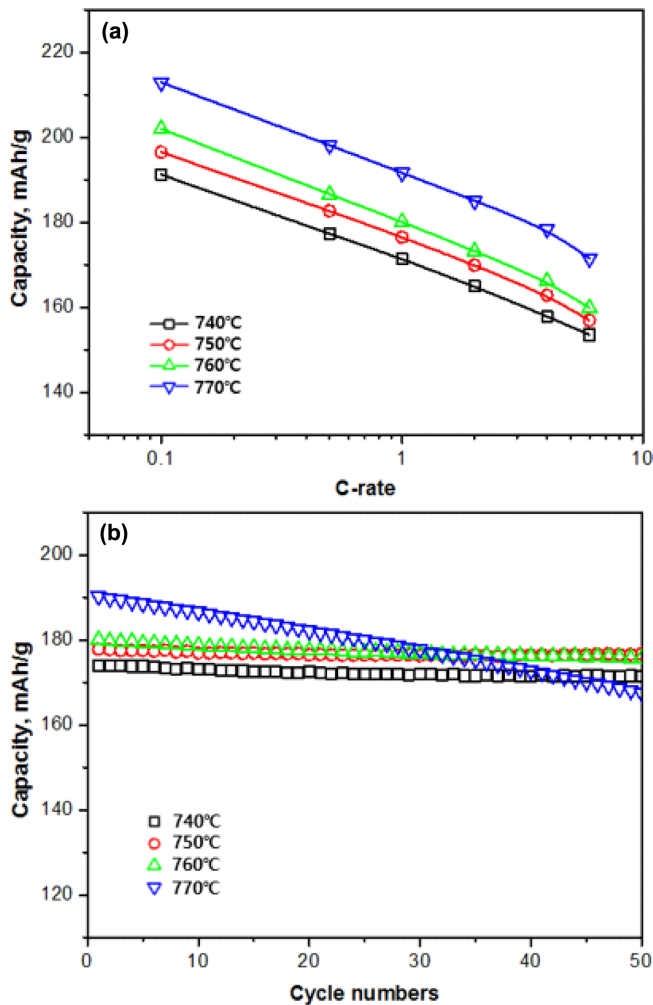


Fig. 7. Electrochemical performances of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures (740, 750, 760 and 770 °C); (a) rate and (b) cycle.

Table 3. Electrochemical characterization results of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures (740, 750, 760 and 770 °C)

			Calcination temperature, °C			
			740	750	760	770
Activation	0.1 C charge	mAh/g	242.0	244.5	247.9	243.7
	0.1 C discharge	mAh/g	200.1	205.8	212.7	221.8
	Efficiency	%	82.7	84.2	85.8	91.0
1st Cycle	0.1 C charge	mAh/g	190.5	196.2	201.7	213.3
	0.1 C discharge	mAh/g	191.3	196.5	202.0	212.9
	Efficiency	%	100.4	100.2	100.1	99.8

Table 4. Electrochemical performances of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ synthesized at various calcination temperatures (740, 750, 760 and 770 °C)

			Calcination temperature, °C			
			740	750	760	770
C-rate	0.5 C discharge	mAh/g	177.3	182.7	186.6	198.1
	1.0 C discharge	mAh/g	171.4	176.5	180.1	191.6
	2.0 C discharge	mAh/g	164.9	169.9	173.2	185.1
	4.0 C discharge	mAh/g	157.9	162.7	166.1	178.4
	6.0 C discharge	mAh/g	153.4	158.3	159.8	171.4
	6.0 C/0.1 C	%	80.2	80.6	79.2	80.5
Cycle	1 st discharge	mAh/g	173.9	177.8	180.1	190.3
	50 th discharge	mAh/g	171.9	176.2	176.2	167.4
	Retention	%	98.8	99.1	97.8	88.0

율속을 1 C로 고정하여 50 회 충·방전을 진행하여 매회 방전량의 Fig. 7(b)에 나타내었다. 그림에서 수명특성 결과 770 °C 합성된 양극 활물질을 제외하고 소성조건에 따라 방전용량에는 차이가 있으나, 기울기는 유사하게 나타났다. 반면 770 °C 합성된 양극 활물질은 충·방전 횟수가 증가함에 따라 상대적으로 급속한 방전용량 감소현상이 나타났다. 이런 현상은 니켈 함량에 기인된 원인으로 니켈 함량이 높을수록 소성온도가 일정온도 이상에서 상승하게 되면 소성 과정에서 쉽게 산소가 탈리되어 금속이 환원됨으로 초기용량은 증가하는 경향으로 나타나게 되나 산소결핍에 의한 결정구조 변화로 충·방전 횟수가 증가될수록 퇴화속도가 빨라지는 특성을 나타낸다[21].

Table 3에 소성 온도를 달리하여 합성된 양극 활물질의 전기화학적 활성화 및 초기 충·방전테스트 결과를 나타냈으며, Table 4에 율속과 수명 특성 결과를 나타내었다. 따라서 전기화학적 활성화 과정에서 양극 활물질 충전특성의 차이는 구분할 수 없었으나 방전특성은 소성온도가 740 °C에서 770 °C까지 증가하는 경향이 나타났으며, 이를 포함한 초기 충·방전, 율속 특성 결정성에 기인되는 문제로 설명할 수 있다. 수명특성에서 770 °C에서 소성된 양극 활물질의 상대적으로 빠른 퇴화는 니켈 함량에 기인된 원인으로 니켈 함량이 높을수록 소성온도가 일정온도 이상에서 상승하게 되면 소성과정에서 쉽게 산소가 탈리되어 금속이 환원됨으로 초기용량은 증가하는 경향으로 나타났으나 산소결핍에 의한 결정구조 변화로 충·방전 횟수가 증가될수록 퇴화속도가 빨라지는 특성으로 설명이 가능하다. 따라서 소성 온도에 따른 연구에서 양극 활물질 합성 시 용량과 사용수명이 고려된 소성온도를 설정하는 것이 매우 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 농도구배형 공침합성법을 이용하여 제조한 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 전구체를 사용하여 소성 온도를 740, 750,

760 그리고 770 °C로 달리하여 양극 활물질을 합성하고, 제조된 소성온도가 다른 리튬이차전지용 양극 활물질의 전기화학적 특성을 분석하였다. 소성온도 740, 750, 760 그리고 770 °C에 대하여 초기 용량은 770 °C가 가장 높은 용량을 보임을 확인하였으며, 초기 가역용량은 91.0%를 나타냄을 확인하였다. 소성온도가 750~760 °C 일 때 97.8~99.1%의 용량유지율을 보였으며, 770 °C일 때 용량 유지율이 88.0%로 감소하는 것을 확인하였다. $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 전구체의 소성온도가 증가될수록 0.1 C~6.0 C의 방전용량 절대 값이 높게 나타났다. 소성온도에 따른 영향에 있어서 소성온도가 일정 온도 이상으로 상승하게 되면 결정화 과정에서 니켈로부터 쉽게 산소가 탈리되어 니켈이 환원됨으로 초기용량 증가에 기여할 수 있으나 산소결핍으로 인하여 결정구조 변화가 발생되고 충·방전 횟수가 증가 될수록 퇴화속도가 빨라지는 특성을 확인하였으며, 750~760 °C 소성온도 범위에서 우수한 전기화학적 성능을 확인하였다.

References

1. Tarascon, J. M. and Armand, M., "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries," *Nature*, **414**, 359-367(2001).
2. Armand, M. and Tarascon, J. M., "Building Better Batteries," *Nature*, **451**, 652-627(2008).
3. Pacala, S. and Socolow, R., "Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies," *Science*, **305**, 968-971(2004).
4. Jo, Y. J. and Lee, J. D., "Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 320-326(2018).
5. Ohzuku, T. and Ueda, A., "Why Transition Metal (di) Oxides are the Most Attractive Materials for Batteries," *Solid State Ionics*, **69**, 201-211(1994).
6. Vu, D. L. and Lee, J. W., "Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ as a High Energy Cathode Material for Lithium-ion Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(2), 514-526(2016).
7. Ceder, G., Chiang, Y. M., Sadoway, D. R., Aydinol, M. K., Jang, Y. I. and Huang, B., "Identification of Cathode Materials for Lithium Batteries Guided by First-principles Calculations," *Nature*, **392**, 694-696(1998).
8. Breger, J., Jiang, M., Dupre, N., Meng, Y. S., Shao-Horn, Y., Ceder, G. and Grey, C. P., "High-resolution X-ray Diffraction, DIFFaX, NMR and First Principles Study of Disorder in the $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ Solid Solution," *J. Solid State Chem.*, **178**, 2575-2585(2005).
9. Lee, M. H., Kang, Y. J., Myung, S. T. and Sun, Y. K., "Synthetic Optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via Co-precipitation," *Electrochim. Acta*, **50**, 939-948(2004).
10. Jung, S. K., Gwon, H., Hong, J., Park, K. Y., Seo, D. H., Kim, H., Hyun, J., Yang, W. and Kang, K., "Understanding the Degradation Mechanisms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material in Lithium Ion Batteries," *Advanced Energy Materials*, **4**, 1300787(2014).
11. Xu, J., Chen, X., Wang, C., Yang, L., Gao, X., Zhou, Y., Xiao, K. and Xi, X., "Nano- Y_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathodes with Enhanced Electrochemical Stability under High Cut-off Voltage and High Temperature," *Ceram. Int.*, **43**, 11848-11854(2017).
12. Sun, Y. K., Noh, H. J. and Yoon, C. S., "Effect of Mn Content in Surface on the Electrochemical Properties of Core-Shell Structured Cathode Materials," *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1-A5(2012).
13. Cho, T. H., Park, S. M., Yoshio, M., Hirai, T. and Hedeshima, Y., "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*, **142**, 306-312(2005).
14. Ko, H. S., Kim, J. H., Wang, J. and Lee, J. D., "Co/Ti Co-substituted Layered LiNiO_2 Prepared Using a Concentration Gradient Method as an Effective Cathode Material for Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, **372**, 107-115(2017).
15. Patoux, S. and Doeff, M. M., "Direct Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from Nitrate Precursors," *Electrochem. Commun.*, **6**, 767-772(2004).
16. Luo, X., Wang, X., Laio, L., Wang, X., Gamboa, S. and Sebastian, P. J., "Effects of Synthesis Conditions on the Structural and Electrochemical Properties of Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Cathode Material via the Hydroxide Co-precipitation Method LIB SCITECH," *J. Power Sources*, **161**, 601-605(2006).
17. Reimers, J. N., Rossen, E., Jones, C. D. and Dahn, J. R., "Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$," *Solid State Ionics*, **61**, 335-334(1993).
18. Dahn, J. R., Fuller, E. W., Obrovac, M. and von Sacken, U., "Thermal Stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and Consequences for the Safety of Li-ion Cells," *Solid State Ionics*, **69**, 265-270(1994).
19. Park, B. C., Kim, H. B., Myung, S. T., Amine, K., Belharouak, I., Lee, S. M. and Sun, Y. K., "Improvement of Structural and Electrochemical Properties of AlF_3 -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Cathode Materials on High Voltage Region," *J. Power Sources*, **178**, 826-831(2008).
20. Zheng, J., Yan, P., Estevez, L., Wang, C. and Zhang, J. G., "Effect of Calcination Temperature on the Electrochemical Properties of Nickel-rich $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ Cathodes for Lithium-ion Batteries," *Nano Energy*, **49**, 538-548(2018).
21. Park, T. J., Lim, J. B. and Son, J. T., "Effect of Calcination Temperature of Size Controlled Microstructure of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode for Rechargeable Lithium Battery," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **35**, 357-364(2014).