

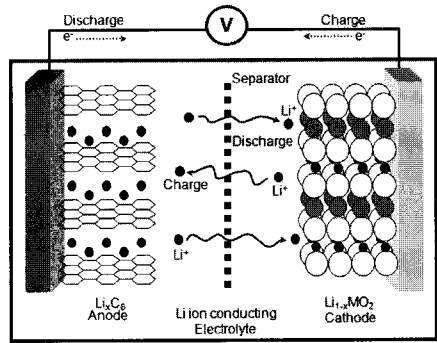
# 고용량 리튬2차전지용 $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 양극 활물질의 합성 및 전기화학적 특성

박상호(삼성SDI) · 이윤성(전남대)

## I. 리튬2차전지의 개요

전자·통신 산업의 발전으로 휴대 전화, MP3, 노트북 PC 등의 모바일 전자 기기의 사용이 급속도로 증가하고 있다. 이러한 모바일 전자기기의 동력원으로는 2차 전지가 사용되고 있는데 모바일 전자 기기의 기능이 다양화 되면서 고용량, 고에너지 밀도를 가지면서 장시간 사용할 수 있는 2차 전지의 개발 요구가 증대되고 있다. 특히, 리튬2차전지는 상대적으로 높은 에너지 밀도와 우수한 사이클 특성 때문에 2차 전지 중에서도 가장 주목 받고 있는 전지라 할 수 있다. 리튬2차전지(Lithium secondary battery)는 양극과 음극 사이를 리튬 이온이 가역적으로 삽입 / 탈리되면서 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 2차 전지로서 구성은 그림 1과 같이 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 구성되어 있다. 양극으로는 리튬 금속 산화물계와 음극으로는 탄소계 물질이 사용되고 있으며, 리튬이온을 전달하는 매개체인 전해질로 리튬염이 포함되어 있는 유기용매를 사용하고 있다.

리튬2차전지는 음극 및 전해질 형태에 따라

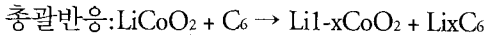
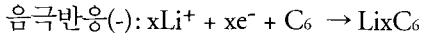
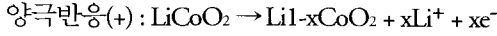


(그림 1) Schematic diagram for lithium ion battery.

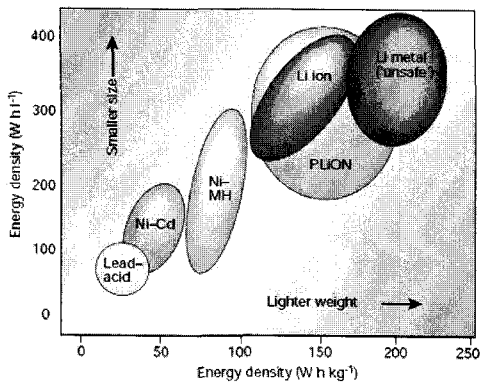
크게 리튬금속전지(LMB), 유기용매 전해질을 사용하는 리튬이온전지(LIB)와 고분자전해질을 사용하는 리튬폴리머전지(LPB)로 나눌 수 있다. 리튬금속전지는 리튬금속을 음극으로 사용하는 것으로 리튬이온이 리튬금속표면에 환원되어 국부적인 수지상 형성에 따른 내부 단락 등의 안전성에 관한 문제점으로 현재

2차전지로서의 사용은 제한적이다. 이를 극복하기 위해 1991년 일본 Sony Energytec 사에서 카본을 음극으로 사용하는 리튬이온전지가 개발되어 처음으로 상용화하였고, 현재까지 그 형태가 유지되어져 오고 있다<sup>1)</sup>. 현재 상용

화되어 있는 리튬2차전지에서 이루어지는 대표적인 양극 및 음극반응은 아래와 같다.



리튬2차전지의 전압은 사용되는 양극 활물질의 종류에 따라 결정되는데, 현재 상용화되어 사용되어지고 있는  $\text{LiCoO}_2$  산화물은 카본 음극 대비 3.8V의 공칭전압을 가지고 있어, 기존의 니카드(Ni/Cd), 니켈수소(Ni/MH) 전지에 비해 3배 이상의 높은 고에너지 밀도를 가진다. 이를 바탕으로 휴대용 단말기(PDA), 멀티미디어플레이어(MP3, PMP등), 노트북 PC 등의 모든 휴대용 전자기기의 이동용 전원으로 채용되어 그 수요가 날로 증가되고 있으며, 리튬2차전지의 고출력밀도 특성을 향상·개선시켜 전동공구, 전기자전거(EB) 및 하이브리드 자동차(HEV) 전원으로 적용중에 있다.

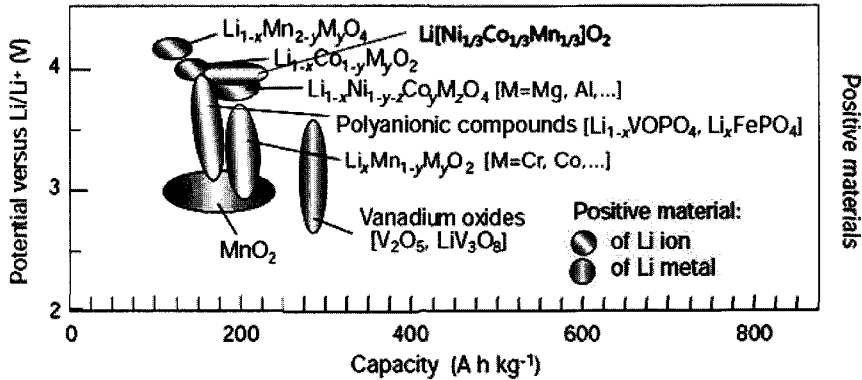


(그림 2) Comparison of the different battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy density(from the Ref.[2]).

## II. 리튬2차전지 양극 활물질

앞서 소개하였듯이, 고 에너지 밀도를 가지는 리튬2차전지 개발은 지난 15년간 전 세계의 많은 연구자들에 의해 집중적으로 수행되어왔다. 현재 상용화되어 범용적으로 사용되고 있는  $\text{LiCoO}_2$  양극 활물질은 3.8V의 공칭전압을 보이며 가역적으로 리튬의 삽입과 탈리가 이루어지는 물질로서 합성이 용이하고, 우수한 수명특성을 가지며, 고율특성과 높은 구조적 가역성을 보이는 물질로 잘 알려져 있다. 하지만, 충전말기의  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 구조적 불안정성에 기인하여 한계 용량이 150mAh/g 정도로 낮은 문제점과 코발트 화합물의 매장량의 한계성에 따른 가격상승과 환경적인 문제점이 대두되어  $\text{LiCoO}_2$ 와 같이 높은 공칭전압을 가지며 높은 가역용량을 보이는 새로운 양극 물질 개발이 연구되고 있는 상황이다. 이를 위한 한 대안으로써 제시되었던  $\text{LiNiO}_2$  산화물의 경우, 코발트 산화물과 같은 2차원적인 층상구조를 가지며 200mAh/g 이상의 높은 가역용량 구현할 수 있으며, 상대적으로 코발트 산화물에 비해 저렴하고, 환경적인 허용 배출능도가 높은 장점을 가지고 있으나, 충전말기  $\text{NiO}_2$  결정구조의 불안정성, 및 격자내의 산소 탈리 등의 문제점에 기인한 열안정성이 매우 취약한 단점에 의하여 니켈계 단독으로의 이용은 현재 어려운 실정이다.

반면, 스피넬구조를 가지는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  활물질의 경우 4V영역의 평탄한 전위곡선과 중심 금속으로 망간을 사용하는 장점과 3차원적인 터널구조의 구조적 안정성 때문에 가장 가능성이 높은 대체 활물질로 많은 연구가 진행되어 왔다 [3,4]. 하지만 실제 이용 가능한 가역용량



(그림 3) Voltage vs. capacity for cathode materials presently used or under serious considerations for the next generation of rechargeable lithium battery cells

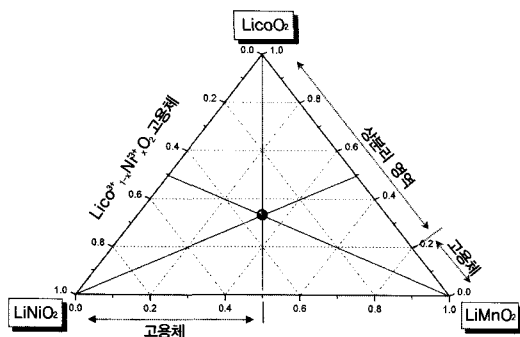
이 120mAh/g 정도로  $\text{LiCoO}_2$ (150mAh/g)보다 낮고, 망간이온의 고온에서의 용출에 의한 음극 SEI막의 분해 및 전해질과의 분해반응이 고온에서의 가속화되는 단점을 가지고 있어, 고용량의 전지를 구현하기에는 현실적으로 많은 어려움이 직면해있는 실정이다<sup>[5,6]</sup>. 이에 반해 동일한 스피넬 구조를 가지며 중심금속인 망간을 전기화학적으로 불활성인  $\text{Mn}^{4+}$ 로 고정시키며 산화·환원반응에 참여하는 활성종인 Ni을 일부 망간자리에 치환하여, Ni의 2+/4+의 산화·환원 반응을 이용하는 5V급  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{1.5}^{4+}]\text{O}_4$  구조의 스피넬이 보고되었다<sup>[7,8]</sup>. 이러한 활물질은 4.75V영역에서 평탄한 전위곡선을 가지며 이용 가능한 가역용량도 140mAh/g 정도로 높아  $\text{LiCoO}_2$ 보다 더 높은 에너지밀도를 가지는 전지시스템을 구성할 수 있는 장점을 가지고 있으나 상용화를 위해서는 4.7V이상의 고 전위영역에서의 안정한 전해질 및 분리막 등의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

2000년대 초반 Dahn 그룹을 중심으로 전이 금속 자리에 과량의 리튬이온을 치환시킨

$\text{Li}[\text{Li}_x\text{NiMn}]\text{O}_2$  층상 구조 형태의 양극 활물질에 대한 보고가 많은 연구자들에 의해 이루어졌다<sup>[9,10]</sup>. 이러한 층상구조를 가지는 리튬니켈망간 형태의 활물질은 200mAh/g이상의 고용량을 얻을 수 있으나, 높은 용량을 얻기 위해서는 2.0-4.8V영역의 매우 넓은 충·방전 전위를 인가해야 한다. 특히, 4.6V이상에서의 1차 비가역적인 충전용량에 따른 전지설계의 한계와  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 의 초격자에 의한 고열특성 열화 및 망간의 전기화학적 반응 참여에 따른 상전이등의 구조적 문제점은 상용화를 위한 걸림돌로서 인식되어지고 있는 실정이다.

2001년 일본 오사카 시립대의 Ohzuku 교수팀은 일본의 소재회사인 다나카 화학(Danaka Chemical Co. Ltd., Japan)에서 합성한  $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$  전구체(MX-034-1)를 이용하여 합성한 층상구조를 가지는  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  복합전이 금속산화물(composite transition metal oxide)을 최초로 보고 하였다. 상기의 물질은  $\text{LiCoO}_2$ 와 같은 층상구조를 가지며  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ , 그리고  $\text{Mn}^{4+}$ 의 산화상태를 가지며 전기 화학적 활성은  $\text{Ni}^{2+/4+}$ ,  $\text{Co}^{3+/4+}$ 의 산화/환원반응을 이용하며  $\text{LiCoO}_2$  대

비 평균전압은 다소 낮기는 하지만 가역용량이  $\text{LiCoO}_2$  보다 더 높은 특성을 가진다<sup>[11,12]</sup>. 조성의 구조를 좀 더 살펴보기 위하여 그림 4에  $\text{LiNiO}_2$ - $\text{LiCoO}_2$ - $\text{LiMnO}_2$ 의 3상계 상태도를 나타내었다. 상태도의 중심부는  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  형태로,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ 의 일대일대일의 혼합조성을 나타낸다. Ohzuku 교수의 보고에 의하면  $\text{LiCoO}_2$ 와  $\text{LiNiO}_2$ 는 전 영역에서의 고용체 형성이 가능하며,  $\text{LiNiO}_2$ 와  $\text{LiMnO}_2$ 는 50%가 가능하나,  $\text{LiCoO}_2$ 와  $\text{LiMnO}_2$ 는 전 영역에서의 상분리 현상에 의한 단일상 형성이 불가능하다고 보고하였으나<sup>[13]</sup>, Watanabe 교수팀의 경우는  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  조성에서의  $x=0.2$  까지 고용체 형성이 가능하다고 보고하기도 하였다<sup>[14,15]</sup>. Ohzuku 교수팀의 Ni-Co-Mn계 발표 이후 지난 6년간 3상계(NCM) 형태의 층상활물질에 대한 다양한 합성법, 구조적, 전기화학적 특성등의 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다. 본 논문에서는 지금까지 보고되어진  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  활물질의 대표적인 합성법, 결정구조, 표면구조 및 전기화학적 특성 등을 살펴보고자 한다.

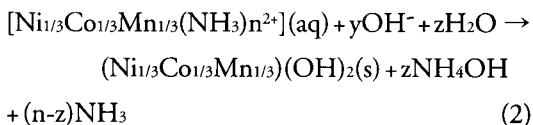
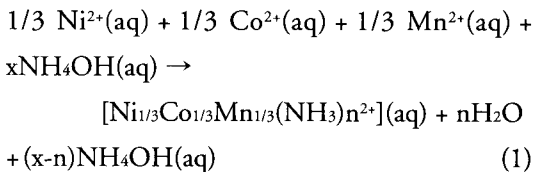


〈그림 4〉 Phase diagram of  $\text{LiNiO}_2$ - $\text{LiCoO}_2$ - $\text{LiMnO}_2$ .

### III. $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 합성법

단일상의  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  활물질을 합성하기 위한 효과적인 합성법의 선택은 매우 중요하다고 할 것이다. 일반적으로 단일상의  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 양극활물질은 고체상태의 시작물질(산화물, 수산화물, 탄산화물)과 리튬염과의 혼합, 분쇄, 가스결 및 본소결등의 일련의 공정을 수행함으로써 제조가 가능하다. 그러나 고상법을 이용한  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  활물질 합성의 경우, 각 시작원소와 리튬염과의 불균등 반응에 의한 2차상 생성과 생성된 불순물에 의한 가역용량 저하 및 열악한 수명특성을 보이는 단점이 보고되었다. 특히, 망간의 불균등화 반응에 의한  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 상의 생성과 불규칙한 모폴로지는  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 계 활물질의 고율 특성을 저하시키는 결과를 초래하게 된다<sup>[16-18]</sup>. 이러한 문제점을 극복하기 위한 다양한 합성법의 적용 연구가 보고되고 있다. Ohzuku 교수팀은 다나카(Danaka Co. Ltd, Japan)로부터 수산화 공침법으로 제조된  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$  전구체를 공급받아  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  양극 활물질의 성공적 합성을 보고한 이후 다양한 합성법에 대한 연구를 활발히 진행하였다. 기존의 보고를 통하여 잘 알려졌듯이, 공침법은 각 금속이온을 원자 단위에서 조절하는 것이 가능하며, 특히 단분산 구형형상의 모폴로지 제어가 가능하여 활물질의 탭밀도 및 패킹밀도 등을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 금속수화물( $\text{M}(\text{OH})_2$ ) 전구체를 이용한 NCM 활물질의 성능은 현재까지 보고된 다양한 합성법 중 가장 상업화에 적합한 방법으로 평가되고 있다. 또한, 다른 연구팀에서는 수산화 공침법 이외에도 탄산화 공침법을 이용한 복합전

이금속 탄산화물 전구체를 이용한 고출력 특성이 향상된 활물질을 보고한 바 있다<sup>[19,20]</sup>. 이러한 공침법은 리튬염과의 소결반응에서의 불균등화 반응을 억제할 수 있고 단분산 모폴로지의 제어에 의한 덩어리 산화물을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있으나, Ni-Co-Mn 공침물(수산화물, 탄산화물 등등)의 물리-화학적 형상 및 제법에 따른 최종물의 전기화학적, 구조적인 영향이 크며, 복합전이금속 전구체 제조를 위한 여러 단계의 공정 추가에 따른 원재료비의 상승을 단점으로 뽑을 수 있다. (Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)(OH)<sub>2</sub> 같은 복합전이금속 수화물의 공침은 각 시작물질의 산성 수용액을 NaOH 같은 알칼리 수용액에 동시에 투입하여 일정시간 교반, 채집, 필터링, 건조 공정을 거쳐 합성하게 된다. 이때, 전이금속 산용액과 알칼리 공침제의 급격한 공침 반응을 제어하기 위하여, 킬레이트제를 적정량 투입하거나, 반응분위기(온도, 반응rpm, pH, 분위기 가스투입 등등)를 제어함으로써 구형의 형상을 지니는 고순도, 고밀도의 (Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)(OH)<sub>2</sub>의 합성이 가능하다<sup>[21]</sup>. Ni-Co-Mn계의 수화물 공침의 반응메커니즘은 아래와 같다.

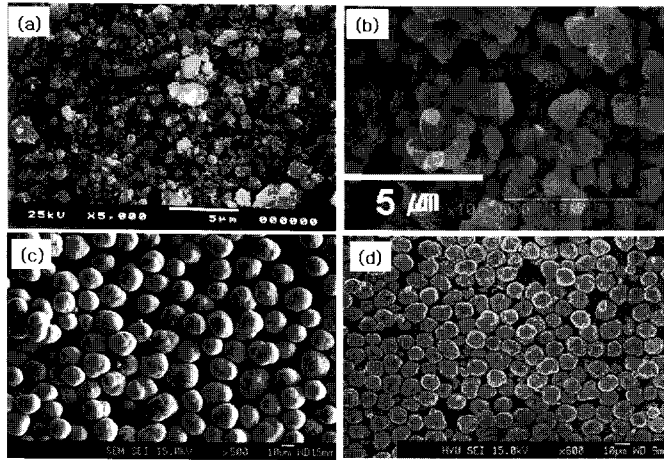


특히, 한양대 선양국 교수팀에 의하면 상기

의 공침반응에서 적정량의 암모니아(NH<sub>4</sub>OH) 첨가가 복합전이금속수화물의 형상 및 탭밀도에 중요한 영향을 준다고 보고하고 있다<sup>[21]</sup>.

#### IV. Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> 모폴로지

그림 5에서는 Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> 활물질의 합성법에 따른 전자주사현미경 사진을 나타내었다. 그림 5(a), (b)에서 볼 수 있듯이, 고상법과 분무건조법으로 합성된 분말은 제조 공정상 형상제어가 어렵기 때문에 분말 크기 분포가 매우 크며, 작은 미분들이 물리적으로 응집되어 있는 특성을 보인다. 이러한 형태의 활물질은 매우 낮은 탭밀도로 인하여 전극 제조시 도전체 및 결합제의 함량을 증가시키고, 전극의 압연성이 취약해 고에너지 밀도의 전지를 구현하기 난해하며, 작은 입자들의 전해질과의 부반응에 의한 열화 반응 또는 국부적인 과충전에 따른 전지 안정성에 악영향을 주게 된다. 반면에 그림 5(c), (d)에서 보듯이 공침법으로 합성된 전구체(~(OH)<sub>2</sub>, 또는 ~CO<sub>3</sub>)의 사용에 의한 Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> 활물질은 매우 균일한 분말크기를 보이며, 완벽한 구형의 형상을 보이고 있다. 이러한 구형의 단분산 활물질의 경우, 전극 제조시 코팅력의 향상 및 혼합공정에서의 용이성과 패킹밀도의 향상등의 장점을 가지고 있다. 반면, Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> 물질의 탭밀도는 LiCoO<sub>2</sub>(약 2.7g/cc)에 비해 상대적으로 낮은 약 ~2.3g/cc를 보일뿐 아니라, 소결 공정에서 1차 입자의 결정성장에 의한 입자의 응집현상이 전극공정 중 고압의 압연과정에



〈그림 5〉 SEM images for  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  materials with various synthetic methods, (a) solid state reaction refer from [22], (b) spray dry method refer from [23], (c) carbonate co-precipitation method refer from [20], (d) hydroxide method refer from [21].

서 2차 입자의 붕괴 현상 및 집전체의 파임(dimping) 현상을 초래하는 문제점은 고용량 전지시스템 구현을 위한  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  계 복합전이금속 활물질이 극복해야 할 단점으로 지적되고 있다.

## V. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 구조

그림 6에 나타난 바와 같이  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  는  $\text{LiCoO}_2$ 와 같은  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  층상구조를 가지며 공간군으로 육면체의 격자를 지닌다. 이러한 육면체 구조에서 리튬이온은 3a 자리를 점유하고, 전이금속( $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ )은 3b 자리와 산소는 6c 자리를 각각 점유한 층상구조를 이루고 있다. 이러한 채널 형상의 층상구조는 합성 초기부터 부분적인 전이금속과 리튬이온과의 양이온 혼합(cation mixing)을 초래하게 되며, 이러한 양이온 혼합은 정도에 따라 층상화합물의 전기화학적 특성

에 큰 영향을 미치게 된다. 일반적으로 리트벨트 구조정산은 양이온 혼합비를 계산하는데 유용한 정보를 제공한다. 그러나,  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ) 시스템에서의 양이온 혼합 정도를 리트벨트 구조분석의 결과를 보면, 코발트의 양이 증가함에 따라 선형적으로 양이온 혼합 정도가 감소함을 알 수 있다[24]. 이러한 현상은 Co의 양이 증가함에 따라 양이온 혼합에 가능성이 있는  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 감소에 따른 결과이다. 이렇듯이  $\text{Ni}^{2+}$  이온(0.69Å)은 리튬이온(0.76Å)과 원자반경이 비슷하며 사면체 점유율이 높은 경향을 보여 양이온 혼합 현상의 주된 원인으로 분석되고 있다. 이러한 양이온 혼합 정도는 리트벨트 구조정산을 통하여 계산될 수 있지만, 간단한 X-선 패턴의 분석으로도 예측 가능하다. X선 피크의 (003) 방향과 (104) 방향의 비(R), R로써 양이온 혼합의 정도를 예측할 수 있는데, 1.2 값 이하일 때는 바람직하지 않는 양이온 혼합이 발생된다고 보고하고 있다[25]. 또한  $\alpha\text{-NaFeO}_2$

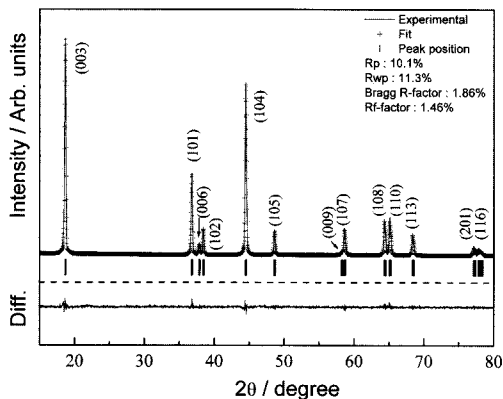
형태의 구조에서는 산소의 서브 격자가 c-축으로의 뒤틀어짐이 고려되는데 면심입방(fcc) 구조의 이러한 뒤틀림은 밀러지수 (006/102) 방향과 (108/110) 피크의 분리를 초래하게 되며 이러한 피크의 분리됨은 층상구조와 스핀넬 구조를 구분할 수 있는 중요한 지표가 된다. 만약 c축 방향의 뒤틀림이 존재하지 않는다고 가정하거나, 구조가 완벽한 큐빅 구조라면(극단적인 양이온 혼합의 결과에 의한) 격자 상수의 비(c/a)는 4.9 이하로 되며 층상구조의 특징을 예측할 수 있는 (006, 102)과 (108, 110) 피크는 분리되지 못하여 하나의 피크로 나타나게 된다<sup>[26]</sup>. 특히, 이러한 현상은  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$  시스템에서 자주 발견되는데 Ni의 양이 감소함에 따라 c/a비는 4.9보다 증가하게 되며 (006, 102)/(108, 110) 피크들의 분리도 명확하게 관찰되어 진다. 이러한 현상은 격자내의 Ni의 양이 많을수록 양이온 혼합 현상이 발생할 확률이 높으며, 고온 소결시 리튬의 승화에 의한 구조 불안정성에도 원인을 찾을 수 있다. 최근의 연구 동향은 리튬의 과량조건에 따라 양이온 혼합도가 선형적으로 감소되며 층상구

조의 대표적인 피크의 분리 정도도 더욱 명확해짐을 보고하고 있다. 층상구조를 가지는  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 대체적으로 a축은 2.864 Å, c 축은 14.233 Å 정도의 격자크기를 보이지만, 합성방법 및 합성 조건에 따라서 약간의 차이를 가지는 것으로 보고되고 있다.

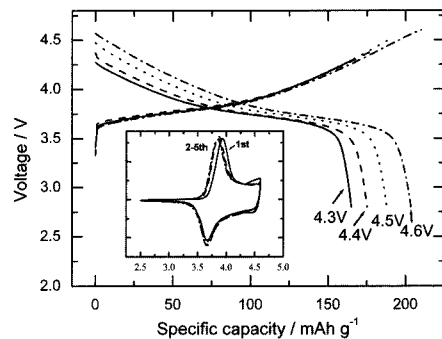
## VI. $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성

그림 7은  $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  셀의 2.8V-4.3, 4.4, 4.5, 4.6V의 다양한 충전 전위에 따른 전압곡선과 충·방전 용량을 나타내었다.  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  양극 활물질은 전형적인 층상화합물이 보이는 전압곡선을 나타내며, 매우 안정적인 수명특성을 보유하고 있다. 특히 4.6V 고전위의 충전영역에서도 전압곡선의 변곡이 발생하지 않는 매우 우수한 특성을 보이고 있다.

Ohzuku 교수팀의 최근 발표에 의하면 본 시스템에 5V까지 상한 충전전위를 인가하였을



〈그림 6〉 X-ray diffraction patterns with Rietveld refinements for  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  materials.



〈그림 7〉 Voltage profiles with various cut-off voltage for  $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cell, inset fig was cyclic voltammetry.

때 약 270mAh/g 정도의 충전용량을 나타내었다<sup>[27]</sup>. 이러한 용량은 이론 용량(278mAh/g) 대비 97%의 용량을 나타내고 있다. 따라서 100%충·방전 효율을 가정하면  $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  ( $x = 0.97$ )로 계산될 수 있고, 그림 7에서 도시한 바와 같이 4.6V 상한전위에서 200mAh/g 이상의 용량을 나타낼 수 있다. 상한 충전 전압이 상승할수록 방전용량은 선형적으로 증가하는 경향을 보이며 그림 7에 도시한 초음파 분무 열분해로 합성한 시료의 경우 2.8-4.3V, 4.4V, 4.5V, 4.6V에 해당하는 방전 용량은 약 163, 175, 189, 204mAh/g 정도로 0.1V 전위 상승마다 약 11mAh/g의 용량 증가를 보였다<sup>[28]</sup>. 또한 *ex-situ* XRD 분석을 통한 격자상수  $a$ 와  $c$ 값의 부피변화를 고려하면 4.4V의 상한 충전전압을 인가하여도 격자수축에 의한 부피변화가 매우 미비해 충전 상한전압 4.4V로 한정하는 것이 수명특성을 유지하는데 유리하였다<sup>[22,29,30]</sup>.

그림 7의 삽입그림에 100mV/s의 전압을 인가하여 2.5-4.6V 영역에서 측정된 순환전류측정법(Cyclic voltammetry) 결과를 도시하였다. 첫 번째 산화피크가 다소 높은 전위에서 발생되었으며 중심전압 3.9V 영역과 4.5V 영역에서의 두개의 산화 피크가 발견되었다. 4.5V에서의 산화피크는 1차 충전 비가역 용량에 기인한 결과로 판단되며, 이후 사이클이 진행됨에 따라 산화-환원 곡선의 변화는 발견되지 않았다<sup>[28,31]</sup>. 이는 충·방전 공정이 진행됨에 따라 육방정계(Hexagonal)에서 단사정계(Monoclinic)로의 상변이가 발생하지 않았음을 의미하며, 3V 영역에서도  $\text{Mn}^{3+/4+}$ 에 의한 어떠한 산화/환원 반응도 존재하지 않는다고 해석할 수 있다. 따라서 이

러한 현상은 초기 활성화 과정 또는 전극반응 안정화와 관련되는 것 일뿐만 아니라, 충·방전이 지속됨에도 유지되는 하나의 산화/환원 곡선은 리튬의 삽입/탈리에 의한 급격한 구조 변화가 발생되지 않고 있음을 예측할 수 있는 결과이다<sup>[32,33]</sup>. 이러한 전기화학적 거동은 팔면체층의 전이금속 주위의 local structure와 매우 밀접한 관련이 있으며,  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  활물질은 3가지 다른 전이금속( $\text{LiNiO}_2$ - $\text{LiCoO}_2$ - $\text{LiMnO}_2$ )의 고용체 구조를 형성하였으므로, 충·방전에 의한 리튬의 격자 구조 사이로의 삽입/탈리 양에 따른 전이금속의 산화상태의 규명이 필요하여 이에 대한 연구가 몇몇 과학자에 의해 진행되었다<sup>[22, 34-41]</sup>.

일반적으로  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  활물질의 산화/환원 반응에서 예측 가능한 금속 이온 반응은  $\text{Ni}^{2+/3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+/4+}$ ,  $\text{Co}^{3+/4+}$ 이며, 이론적으로 아래의 3가지 단계의 조성으로 산화/환원 반응이 이루어지고 있다.



- i)  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ , ( $0 \leq x \leq 1/3$ )
- ii)  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ , ( $1/3 \leq x \leq 2/3$ )
- iii)  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ , ( $2/3 \leq x \leq 3/3$ )

이러한 전극반응에서 i, ii 구간에서의 반응은  $\text{Ni}^{2+}$  ( $t_{6g}^2e^2g$ ) 이온은 low spin 상태의  $\text{Ni}^{3+}$  ( $t_{6g}^2e^1g$ )에서  $\text{Ni}^{4+}$ ( $t_{6g}^2e^0g$ )로의 산화상태로 변하게 되는 메커니즘인데, 이는 XANES(X-ray absorption near-edge structure)를 이용한 스펙트럼 분석을 통하여 일반적으로 보고되고 있



는 사실이다. 그러나 Co이온의 고체상태 산화/환원 반응의 경우, 리튬의 양, 즉  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , x에 따른 Co이온의 반응에 관련되는 산화상태에 대한 해석은 차이를 보이고 있다. 정훈택 교수팀의 경우  $\text{Co}^{3+/4+}$  산화/환원 반응이 전 영역에서 반응하는 것으로 보고한 반면, 윤원석 박사팀의 전이금속 과 산소의 K-edge x-ray absorption spectroscopy (XAS) 보고에 의하면, 고상 매트릭스로부터 전자와 리튬이온이 방출됨에 따라 많은 양의 전자가 산소 자리에서 보상되어진 현상을 코발트의 존재와 관련 있다고 보고 하였다. 그러나 MIT에 Ceder 그룹에서는 산소는 전자 도너의 역할을 담당하며, Mn과 Co는 충·방전 전 영역(상한 전압 4.5V)에서  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ 의 상태로 존재하고 있다고 보고하고 있어 아직 다소간의 논란이 존재하고 있다 [22,37-41].

## VII. 결론

상기에서 서술하였듯이  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  활물질은 매우 높은 구조적 안정성, 우수한 전기화학적 특성 및 열 안정성에 기인하여 차세대 리튬2차전지용 양극활물질로 각광받고 있는 물질이다.  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  복합 전이금속 활물질은 층상구조를 이루고 있으며, 각 전이금속은  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ 의 산화상태를 유지하고 있다. 전기화학적으로 불활성인  $\text{Mn}^{4+}$ 의 구조적 안정성에 이온이 리튬 탈리시에 층상구조의 격자팽창을 완화시켜 상한전압 4.5V ( $0 < x < 2/3$ )까지는 격자내의 부피팽창이 적어 고안정성을 가지면서 200mAh/g 이상의 높은 전극 용량을 실현할 수 있는 활물질로 보고되고

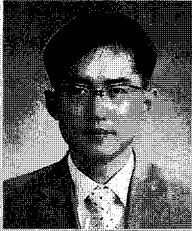
있다. 특히,  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 와  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  활물질에 비해 우수한 전기화학적 특성 및 열적 안정성을 보이고 있다. 이러한 복합전이금속 산화물계의 제조에는 다양한 방법이 적용되고 있으며, 전지 특성 측면만을 고려한다면 공침법으로 제조된 활물질이 균일한 분말크기를 보일뿐 아니라 완벽한 구형의 형상을 보이고 있어 전극 제조상의 수월성과 패킹밀도 향상등에 유리하여 상용화에 가장 근접한 특성을 보이는 것으로 잠정 결론지었다.

## 참고문헌

- [1] Sony lithium ion battery performance summary, JEC Batt. Newsletter 2, 31, 1994.
- [2] J. M. Tarascon & M. Armand, Nature, Vol 144, 359-367, 2001.
- [3] G. Amatucci, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 149, K31-K46, 2001.
- [4] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Solid State Ionics 69, 59-67, 1994.
- [5] D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, J. Electrochem. Soc. 143, 2204, 1996.
- [6] M. M. Thackeray, Prog. In Solid State Chem. 25, 1, 1997.
- [7] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, and Y. Fujita, J. Electrochem. Soc. 143, 1607, 1996.
- [8] K. Arayoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, and T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc. 151, A296, 2004.
- [9] J. M. Paulsen, D. Larcher, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 147, 2862, 2000.
- [10] Zhonghua Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 149, A778, 2002.
- [11] T. Ohzuku, Y. Makimura, Chem. Lett. 30, 642-

- 643, 2001.
- [12] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.* 30, 744-745, 2001.
- [13] Y. Koyama, Y. Makimura, I. Tanaka, H. Adachi, and T. Ohzuku, *Journal of The Electrochemical Society* 151, 9, A1499-A1506, 2004.
- [14] Ikuo Yanase, Takugo Ohtaki, Mamoru Watanabe, *Solid State Ionics* 151, 189-196, 2002.
- [15] P. Suresh, S. Rodrigues, A.K.Shukla, H. N. Vasan, N. Munichandraiah, *Solid State Ionics* 176, 281-290, 2005.
- [16] T. Nukuda, T. Inamasu, A. Fujii, D. Endo, H. Nakagawa, S. Kozono, T. Iguchi, J. Kuratomi, K. Kohno, S. Izuchi, M. Oshitani, *J. Power Sources* 146, 611, 2005.
- [17] Z. Wang, Y. Sun, L. Chen, X. Huang, *J. Electrochem. Soc.* 151, A914, 2004.
- [18] S. Patoux, M. M. Doeff, *Electrochem. Commun.* 6, 767, 2004.
- [19] T.H. Cho, S.M. Park, M. Yoshioa, T. Hirai, Y. Hideshima, *Journal of Power Sources* 142(1-2), 306-312, 2005.
- [20] S.-H. Park, H.-S. Shin, S.-T. Myung, C. S. Yoon, K. Amine, Y.-K. Sun, *Chemistry of Materials* 17, 6-8, 2005.
- [21] M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Electrochimica Acta* 50, 939-948, 2004.
- [22] Jung-Min Kim, Hoon-Taek Chun, *Electrochimica Acta* 49, 937-94, 2004.
- [23] Jung-Min Kim, Naoaki Kumagai, Yoshihiro Kadoma, Hitoshi Yashiro, *Journal of Power Sources*, in press.
- [24] S. W. Oh, S. H. Park, C.-W. Park, Y-K Sun, *Solid State Ionics* 171, 167-172, 2004.
- [25] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, H. Komori, *Electrochim. Acta* 38, 1159, 1993.
- [26] Y. Gao, M.V. Yakovleva, W.B. Ebner, *Electrochem. Solid-State Lett.* 1, 117, 1998.
- [27] Naoaki Yabuuchi,\* Yoshinari Makimura,\*\* and Tsutomu Ohzuku\*\*, *Journal of The Electrochemical Society* 154, 4A, 314-A321, 2007.
- [28] S. H. Park, C. S. Yoon, S. G. Kang, H.-S. Kim, S.-I. Moon, Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta* 49, 557, 2004.
- [29] J. Choi and A. Manthiram, *Journal of The Electrochemical Society* 152, 9, A1714-A1718, 2005.
- [30] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku, *J. Power Sources* 119-121, 644, 2003.
- [31] J. Choi, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, C102, 2005.
- [32] H. Cao, Y. Zhang, J. Zhang, B. Xia, *Solid State Ionics* 176, 1207, 2005.
- [33] S. Gopukumar, K. Y. Chung, K. B. Kim, *Electrochim. Acta* 49, 803, 2004.
- [34] H. Kobayashi, Y. Arachi, S. Emura, H. Kageyama, K. Tatsumi, and T. Kamiyama, *J. Power Sources* 146, 640, 2005.
- [35] L. S. Cahill, S.-C. Yin, A. Samoson, I. Heinmaa, L. F. Nazar, and G. R. Goward, *Chem. Mater.* 17, 6560, 2005.
- [36] M. G. Kim, H. J. Shin, J.-H. Kim, S.-H. Park, and Y.-K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* 152, A1320, 2005.
- [37] W.-S. Yoon, M. Balasubramanian, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, J. McBreen, C. P. Grey, and D. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 174-179, 2005.
- [38] W. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X. Yang, D. A. Fisher, and J. MacBreen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A53, 2004.
- [39] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta* 48, 145-151, 2002.
- [40] B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder, *Chem. Mater.* 15, 3676, 2003.
- [41] Y. W. Tsai, B. J. Hwang, G. Ceder, H. S. Sheu, D. G. Liu, and J. F. Lee, *Chem. Mater.* 17, 3191-3199, 2005.

### 저자소개



**박 상 호**

1998년 전북대학교 화학공업공학부(학사)  
 2001년 전북대학교 공업화학과(석사)  
 2005년 한양대학교 화학공학부(박사)  
 2007년 미국 알곤국립연구소(방문연구원)  
 2007년 6월-현재 삼성 SDI 전지개발팀 책임연구원  
 주관심 분야 : 리튬2차전지, 양극활물질, HEV용 전지



**이 윤 성**

1996년 전북대학교 공업화학과(학사)  
 1998년 전북대학교 공업화학과(석사)  
 2001년 일본 Saga Univ. 에너지물질과학(박사)  
 2003년 일본 문부과학성 High-Tech Research Center(박사연구원)  
 2003년 8월-2005년 9월 전남대학교 응용화학공학부 (전임강사)  
 2005년 10월-현재 전남대학교 응용화학공학부 (조교수)

주관심 분야 : 리튬2차전지, 양극활물질, SOFC, Capacitor