

리튬이온전지의 양극소재 NCM811의 열처리 조건에 따른 특성

신준영, 김기출*

목원대학교, 도시환경화학공학과

*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Characterization of NCM811 by Heat Treatment Conditions for Cathode of Lithium Ion Battery

Jun-Yeong Shin, Ki-Chul Kim*

Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

요약

니켈코발트망간 산화물(lithium Nickel Cobalt Manganese oxides, 이하 NCM)은 니켈(Ni)의 함량에 따라서 NCM111, NCM622, NCM811 등으로 명명된다. NCM 양극소재는 다른 양극제들과 비교하여 더 낮은 비용, 더 나은 내구성, 더 높은 전기용량을 가진다는 장점으로 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 NCM811 양극제가 열처리조건에 따라 변화하는 전기용량의 변화와 구조변화를 조사하였다. 열처리 조건을 달리하며 처리한 NCM811 양극제의 구조변화는 X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, 이하 XRD)으로 조사하였다. 또한 전계 방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 NCM 전구체의 표면을 관찰하였다. 분석결과 열처리를 단계적으로 진행한 NCM811 양극제가 더 좋은 전기화학적 성능을 낼 것으로 기대된다.

1. 서론

리튬이온전지(lithium ion battery)는 양극재(cathode), 음극재(anode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator) 등으로 이루어져 있다. 리튬이온전지의 구동 전압과 전기용량은 양극재에 가장 큰 영향을 받는다[1]. NCM은 Lithium Cobalt Oxides(이하 LCO)에 Ni이랑 Mn을 추가한 물질을 말한다. 이때 Ni의 비율을 높이면 용량이 증가되고, 니켈에 비해 비교적 고가의 물질인 코발트의 양을 줄일 수 있게 되어 NCM에 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다. NCM은 니켈(Ni)의 함량에 따라서 NCM111(Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂), NCM622(Li[Ni₆Co₂Mn₂]O₂), NCM811(Li[Ni₈Co₁Mn₁]O₂) 등으로 명명된다. NCM111의 경우 약 150 mAh/g의 실제 전기용량을 보여준다[2]. NCM622는 약 160 mAh/g[3], NCM811은 약 200 mAh/g의 실제 전기용량이 가능하다. 최근 니켈의 비중을 더 늘인 NCM9 1/2 1/2의 경우 약 220mAh/g의 실제 전기용량이 가능한 것으로 보고되었다. NCM은 에너지 밀도가 높고 배터리 성능이 안정적이라는 장점들로 인해 전기자동차 배터리로 많이 사용되고 있다[4].

이러한 NCM 양극재를 합성하는 방법으로는 졸-겔

법(sol-gel)[5]과 공침법(co-precipitation)[6], 고체상법(solid-state method)[7], 연소합성(combustion synthesis)[8], 분무열분해법(spray pyrolysis)[9] 등 다양하지만, 최근 연구계는 NCM전구체 합성에 사용되는 졸-겔법과 공침법에 주목하고 있다. 공침법은 긴 반응시간, 복잡한 운영방법과 높은 비용의 문제가 있는 반면에 졸-겔법은 공침법과 비교하여 더욱 간단하고 편리하다는 장점이 있다[5, 10].

따라서 본 연구에서는 졸-겔법을 활용하여 NCM전구체를 합성한 후 CVD(Chemical Vapor Deposition) 시스템에서 열처리 방법을 다르게 진행하여 열처리 조건에 따른 NCM811 양극제의 구조변화와 전기용량 특성 변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

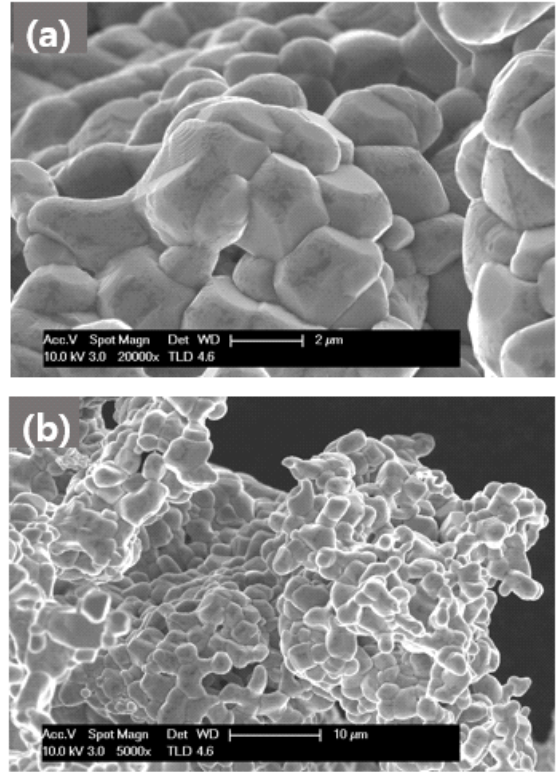
초산리튬2수화물(lithium acetate dihydrate, >98 %, Daejung), 초산니켈(II)4수화물(nickel(II) acetate tetrahydrate, 98 %, Sigma Aldrich), 초산코발트(II)4수화물(cobalt(II) acetate tetrahydrate, 98 %, Daejung), 초산망간 4수화물(manganese acetate tetrahydrate, >99 %, Junsei)를 탈이온수(Deionized water, 이하 DI water)에 각각 첨가한 뒤, 상온에서 300 rpm으로 2시간 동안 교반시킨 후에 brij-58을 에탄올에 용해시켜

만든 계면활성제 용액을 첨가하여 A 용액을 제조하고 시트르산(citric acid, 99.5 %, Samchun)을 에탄올에 용해시켜 B 용액을 제조한다. 이후 B 용액에 A 용액을 drop-wise 방법으로 첨가하여 C 용액을 제조한다. C 용액에 질산(nitric Acid, 68.0 -70.0 %, Samchun)을 pH가 1이 될 때까지 첨가한다. pH가 1이 된 C 용액을 상온에서 12시간 동안 교반한다. 교반이 끝난 용액을 120 °C의 oil bath에서 3시간 30분 동안 리비히냉각기를 사용하여 교반하며 환류시킨 뒤, 120 °C의 oil bath에서 증발시켜 NCM 전구체를 합성하였다.

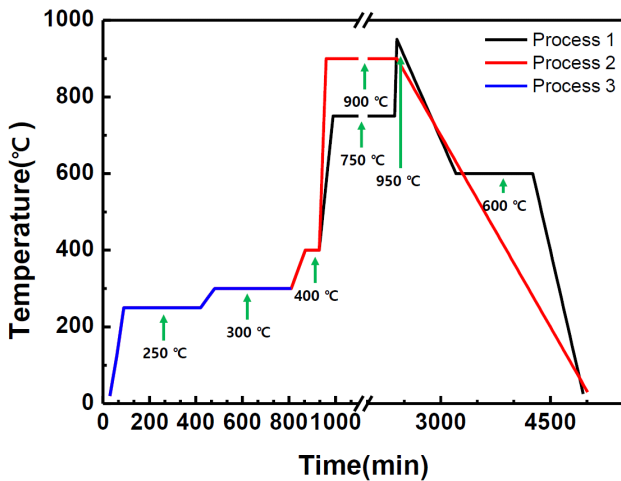
수득한 NCM 전구체를 thermal CVD를 이용하여 단계적으로 열처리를 진행하여 최종적으로 NCM powder를 수득하였다. 열처리를 진행하는 동안 질량 유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC)를 이용해 고순도 질소(N₂, 99.999 %) 가스와 고순도 산소(O₂, 99.995 %) 가스를 각각 35 SCCM(Standard Cubic Centimeter per Minute), 15 SCCM을 흘려주었다. 단계적 열처리 과정의 온도 변화는 [그림 1]에 나타내었다.

합성된 NCM powder의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 NCM811 파우더를 양극재로 적용하여 CR2032 형태의 coin cell을 제작하였다. 코인셀의 양극은 NCM811 활물질(NCM 811 powder) 85 wt%, 도전제(Super P, Actylene black) 10 wt%, 바인더(PVDF, polyvinylidene fluoride) 5 wt%를 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)와 교반시켜 슬러리를 제조하였고, Dr. Blade 방법을 이용해 Al foil위에 슬러리를 코팅한 뒤, 진공 오븐에서 70 °C로 12시간동안 건조시켜 전극을 제작하였다.

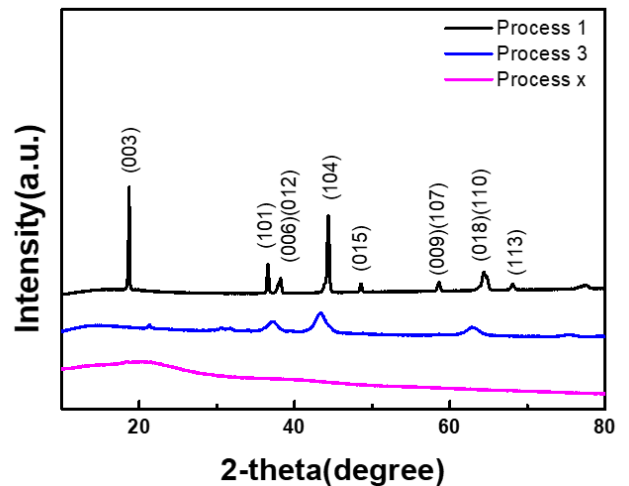
림 2]에 나타내었다. FE-SEM 분석 결과 입자간 융합 후 생성된 미세 다공성 구조와 입자 크기 등을 확인하였다.



[그림 2] Process 1의 단계적 열처리 공정으로 합성된 NCM811 양극재의 FE-SEM 이미지. (a) 20000배율, (b) 5000배율



[그림 1] 다양한 단계적 열처리조건에 대한 개략도



[그림 3] 다양한 단계적 열처리 조건으로 합성된 NCM811 파우더의 XRD 분석결과

3. 실험결과 및 고찰

합성된 NCM811 파우더의 표면 형상을 관찰하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 분석하였고, 그 결과를 [그

합성된 NCM811 파우더의 결정학적 특성을 확인하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray Diffraction, 이하 XRD)을 진행하였고, 그 결과를 [그림 3]에 나타내었다. 분석결과 Process 1과 Process 3은 R-3m 공간 그룹에 포함되어 있는 육방정계(hexagonal)의 α-NaFeO₂ 구조인 것을 확인하였다(PDF Card No. 01-080-4027). Process 1, Process 3은 (003), (101), (006),

(012), (104), (015), (009), (107), (110) 면에 해당하는 peak가 관찰되어 Process 1, Process 3의 조건에서 합성된 NCM811이 층상구조를 갖는 것을 알 수 있다[5]. 특히 Process 1, Process 3의 열처리 조건에서는 (003), (101), (006), (012), (104)면에 해당하는 peak가 두드러지는 것을 확인하였다. 따라서 높은 열처리 온도와 긴 열처리 시간이 NCM811 파우더에서 층상구조 성장에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다[4]. Process x는 XRD peak가 관찰되지 않았는데, 이것은 파우더 생성 후 열처리를 진행하지 않아 결정이 성장되지 않은 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 안정적이며 층상구조를 갖는 NCM811 파우더의 합성 후 열처리 조건에 따른 결정학적 변화를 XRD 분석으로 조사하였다. Process 1의 단계적 열처리 조건으로 합성된 NCM811 파우더가 층상구조로 잘 합성된 것을 XRD 분석을 통해 확인하였다. 따라서 Process 1의 단계적 열처리 조건으로 합성된 NCM811 파우더를 리튬이온전지의 양극으로 적용하면 다른 조건보다 우수한 전기화학적 성능을 보여줄 것으로 기대된다.

Acknowledgement : 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1F1A1074745).

참고문헌

- [1] Hong-Kyu Park, "The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 11, pp. 197-210, 2014.
- [2] Po Gao et al, "Improved High Rate Capacity and Lithium Diffusion Ability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with Ordered Crystal Structure", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 159, pp. A506-A513, 2014.
- [3] Yun-Fei Xia, "Structural, Morphological and Electrochemical Investigation of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized in Different Sintering Conditions", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 11815-11823, 2015.
- [4] Jeom-Soo Kim 외, "Synthesis and Electrochemical Performance of Ni-rich NCM Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 20, No. 4, pp. 67-74, 2017.
- [5] Zhen-Dong Huang et al, "Microscopically porous, interconnected single crystal $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for Lithium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, Issue. 29, pp. 10777-10784, 2011.
- [6] Ho-Hyen Sun et al, "Control of electrochemical properties of nickel-rich layered cathode materials for lithium ion batteries by variation of the manganese to cobalt ratio", *Journal of Power Sources*, Vol. 551, pp. 877-883, 2015.
- [7] Zhiqiang Nie et al, "Effect of Sintering Conditions on Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ as Cathode Material", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 17, pp. 1881-1892, 2020.
- [8] Wook Ahn et al, "Combustion-synthesized $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 931, pp. 143-149, 2014.
- [9] C. Navone et al, "A short process for the efficient utilization of transition-metal chlorides in lithium-ion batteries: A case of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{1.1}$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ", *Journal of Power Sources*, Vol. 347, pp. 495-503, 2017.
- [10] Jia Guo et al, "Synthesis of Single-Crystal $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ Materials for Li-Ion Batteries by a Sol - Gel Method", *ACS Appl. Energy Mater.*, Vol. 5, pp. 397-406, 2021.