

상용 고용량 리튬이온이차전지용 NCA 양극활물질의 전기화학적 특성

김은미 · 이가을 · 나병기[†] · 정상문[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2016년 12월 13일 접수, 2017년 1월 11일 수정본 접수, 2017년 1월 13일 채택)

Electrochemical Properties of Commercial NCA Cathode Materials for High Capacity of Lithium Ion Battery

En Mei Jin, Ga-Eul Lee, Byuong-Ki Na[†] and Sang Mun Jeong[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 13 December 2016; Received in revised form 11 January 2017; accepted 13 January 2017)

요 약

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($x=0.15, y=0.045$ 혹은 0.05 , NCA) 양극소재의 전기화학적 특성 및 양극소재의 입자 크기 분포에 대한 리튬이온이차전지의 수명특성에 대한 영향을 살피기 위해 두 종의 상업용 NCA (NCA#1, NCA#2) 양극소재를 리튬이온이차전지의 양극으로 사용하였다. NCA#1은 약 $5\ \mu\text{m}$ 의 균일한 구형의 입자로 구성되어 있고 NCA#2는 약 $5\ \mu\text{m}$ 와 $11\ \mu\text{m}$ 정도의 입자들이 혼합되어 있는 분말이다. 충방전 측정 결과 NCA#2는 초기 방전용량은 $197.0\ \text{mAh/g}$ 으로 NCA#1에 비해 높게 나타났다. NCA#1과 NCA#2의 용량 유지율(30 사이클 기준)은 각각 92%와 94%로 나타났다.

Abstract – In order to investigate the electrochemical properties and the particle size effect of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($x=0.15, y=0.045$ or 0.05 , NCA) for lithium ion batteries (LIBs), two commercial NCA cathode materials (NCA#1, NCA#2) were used as cathode materials for LIB. The average particle size of the NCA#1 which consisted of uniform spherical particles was found to be approximately $5\ \mu\text{m}$. NCA#2 consisted of particles with bimodal size distribution of approximately $5\ \mu\text{m}$ and $11\ \mu\text{m}$. From the results of charge-discharge performance test, a high initial discharge capacity of $197.0\ \text{mAh/g}$ was obtained with NCA#2, which is a higher value than that with NCA#1. The cycle retentions of NCA#1 and NCA#2 up to 30 cycles were 92% and 94%, respectively.

Key words: Lithium ion battery, High-capacity, NCA, Particle size, Electrochemical

1. 서 론

최근 리튬이온이차전지(LIB)는 기존의 소형전자기기에서 전기 자동차(EV), 에너지저장장치(ESS)와 같은 중대형 에너지원으로 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. EV, ESS와 같은 중대형 에너지원으로 응용하기 위해서는 양극소재의 높은 에너지밀도, 높은 전압과 충방전효율, 고안정성, 그리고 친환경적이 소재가 요구된다 [1,2].

현재까지 LiCoO_2 (LCO) 양극소재는 높은 용량 안정성으로 인해 상업적으로 많이 사용이 되어 왔으나 낮은 용량과 출력, 환경에 대한 오염, 그리고 Co의 자원적인 제약 때문에 가격적인 면에서 불안정하므로 EV 등 중대형 전지로는 적합하지 않다. 이러한 LCO의

단점을 보완하기 위하여 LiNiO_2 (LNO)가 그 대안으로 떠올랐다. LNO 양극소재는 LCO와 비슷한 층상구조로 높은 가역용량($>190\ \text{mAh/g}$)을 갖지만, LNO는 합성이 어렵고 낮은 열안정성과 열악한 수명특성 등 단점이 있다[3,4]. 따라서 LNO 양극소재의 이러한 단점을 보완하기 위하여 층상구조의 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ (LNMO, $1-x>0.6, \text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}$, 등) 양극소재가 대안으로 떠올랐다. 특히 Co, Al을 LNMO에 도핑하여 높은 가격경쟁력과 높은 방전용량($\sim 200\ \text{mAh/g}$) 뿐만 아니라 LNMO에 비해 용량감소를 완화함으로써 최근 중대형 리튬이온 이차전지의 양극소재로 각광을 받고 있다[5-7]. 그러나 Co와 Al을 도핑한 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA, $0.4\leq x\leq 0.1, 0.1\leq y\leq 0.005$) 양극소재는 과충전 시 층상구조의 붕괴로 인한 열적 불안정성, 낮은 수명특성과 율특성, 그리고 사이클 진행에 따른 내부 임피던스가 증가하는 단점이 있다[8,9]. 따라서 이를 개선하기 위하여 많은 연구들이 진행중에 있고 그중에서도 NCA 입자 표면을 코팅하거나 원소를 치환 또는 도핑하는 것이 가장 효과적인 방법으로 떠오르고 있다 [10-13]. NCA 양극소재의 합성방법으로는 주로 고상법, 졸겔법, 그

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr, smjeong@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.

리고 공침법 등이 있다[14-17]. 공침법은 액상방법 중 하나로써 입자 크기 및 형태 조절이 가능하다.

일반적으로 Ni 함량이 높으면 방전용량이 크고 사이클이 진행됨에 따라 급격한 용량감소가 나타나는 것이 특징이다. 본 연구에서는 입자 크기가 균일한 NCA#1 ($\text{LiNi}_{0.805}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.045}\text{O}_2$)과 입자 크기가 상이하며 NCA#1에 비해 Ni 함량이 높은 NCA#2 ($\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$)와 같은 상업용 NCA 양극소재를 리튬이온이차전지에 응용하기 위해 전기화학적 특성 및 내부의 임피던스 특성을 분석하였다. 이를 통해 리튬이온이차전지의 수명특성에 대한 입자 크기 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

리튬이온이차전지는 NCA 양극극판, 전해질로 음극은 금속 리튬 호일을 이용하여 제작하였다. NCA 양극극판은 상업용 $\text{LiNi}_{0.805}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.045}\text{O}_2$ (NCA#1), $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ (NCA#2) 양극소재와 super-P black 및 polyvinylidene fluoride (PVdF, M_w : ~400,000, Sigma-Aldrich)를 94 : 3 : 3의 중량비율로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매에 분산시켜 준비한 슬러리를 제조하였다. 준비한 슬러리는 닥터블레이드 방법으로 약 20 μm 의 두께를 갖는 Al 호일에 도포하여 120 °C에서 건조 후 도포 두께의 80%로 압착하여 극판을 제작하여 사용하였다. 극판은 CR2032 코인셀 용 크기(2 cm^2)로 원형으로 편칭하여 120 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 재차 건조를 진행하였다. 전해질은 1.15M의 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (3:7 vol%) 유기용매를 사용하였고, 양극과 음극의 단락을 방지하기 위하여 폴리에틸렌(Polyethylene,

PE, W-SCOPE, Korea)을 분리막으로 사용하였다. 전지의 제작은 모두 아르곤 분위기의 글러브 박스 안에서 진행되었다.

NCA 양극소재의 결정구조와 표면형상은 X-ray 회절 분석법(X-ray diffraction spectroscopy, XRD, D8 Discover with GADDS, Bruker AXS)과 전계방출형 주사현미경(Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, LEO-1530, Carl Zeiss)을 이용하여 분석하였고 입자분포 및 전기전도도는 분체저항측정장치(HPRM-M2, Han Tech.)와 입도분석기(Particle size analyzer, Mastersizer 3000)를 이용하였다. 제작된 전지(CR2032)의 순환전위전류특성, 충방전 특성 등 전기화학적 측정은 WonAtech사의 WBCS 3000 충방전기기를 이용하여 0.1 C에서 각각 2.8~4.5 V, 3.0~4.3 V의 전압범위에서 측정하였다. 또한 충방전 사이클에 따른 전지의 내부저항 특성은 교류임피던스(Metrohm Autolab, B. V., PGSTAT302N) 스펙트럼으로 10 mHz에서 100 kHz까지의 주파수 범위에서 10 mV의 진폭으로 OCV 전압에서 측정되었으며 측정된 데이터는 NOVA 소프트웨어(Metrohm Autolab B.V.)를 이용하여 피팅하였다. 모든 전기화학적 측정은 25 °C에서 진행되었다. 또한 사이클 진행후의 입자의 형태학적 분석은 집속이온빔(Focused ion beam, FIB, 1540 EsB, CARL ZEISS)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

사용한 NCA#1과 #2의 형태학적 특성은 FE-SEM으로 분석하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1에서 보여준 것과 같이 NCA#1과 NCA#2 입자는 작은 1차 입자들이 서로 응집되어 2차 입자로 이루

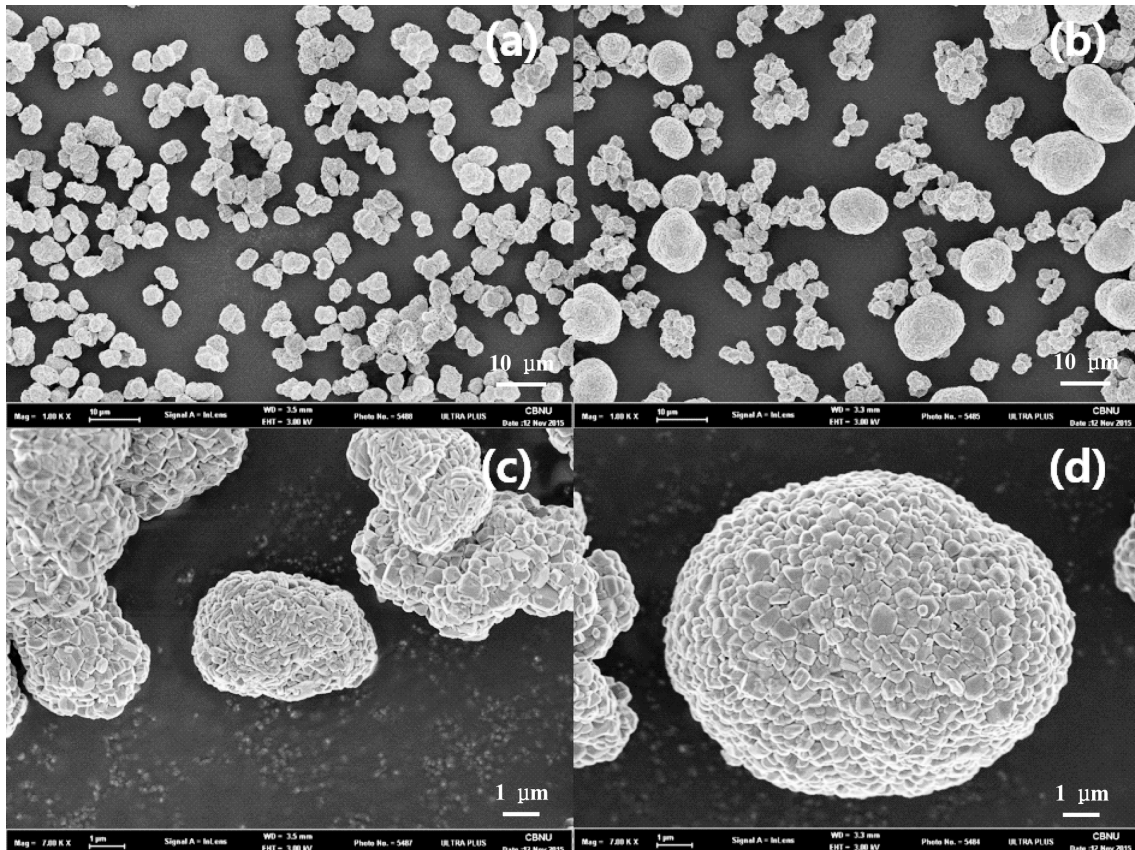


Fig. 1. FE-SEM images of commercial NCA powders; (a) and (c) are analyzed with NCA#1 at low and high magnifications. (b) and (d) are analyzed with NCA#2 at low and high magnifications.

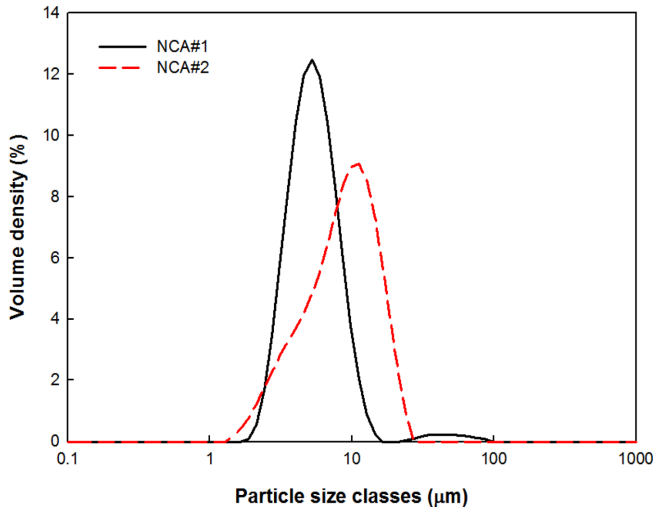


Fig. 2. Particle size distributions of NCA#1 and NCA#2 powders.

어져 있는 것을 확인할 수 있었고 NCA#1 입자인 경우 약 5 μm의 균일한 구형의 2차입자로, NCA#2인 경우는 NCA#1과 비슷한 약 5 μm 크기의 입자와 약 11 μm의 큰 입자들이 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 좀 더 자세한 입자 분포를 확인하기 위하여 입도 분포도를 측정하였고 Fig. 2에서 NCA#1과 NCA#2의 입도분포 결과를 나타내었다. NCA#1은 부피의 95% 이상이 약 5 μm의 입자들이 구성되어 있고, NCA#2는 5 μm 정도의 입자와 11 μm 입자들로 혼합되어 구성된 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 입자 크기와 모양은 전기전도도와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 다양한 입자크기를 갖는 NCA 양극소재의 전기전도도 특성을 확인하기 위하여 압력에 따른 분체저항을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 측정된 결과 NCA#2 분말의 전기전도도는 NCA#1에 비해

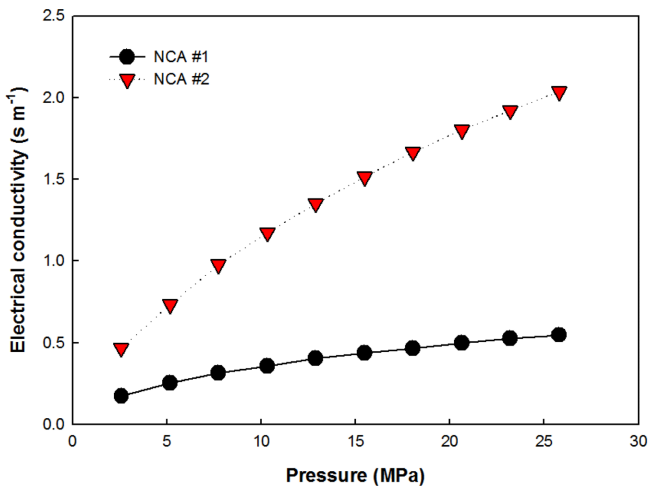


Fig. 3. Electrical conductivity with applied pressure for the NCA#1 and NCA#2 powders.

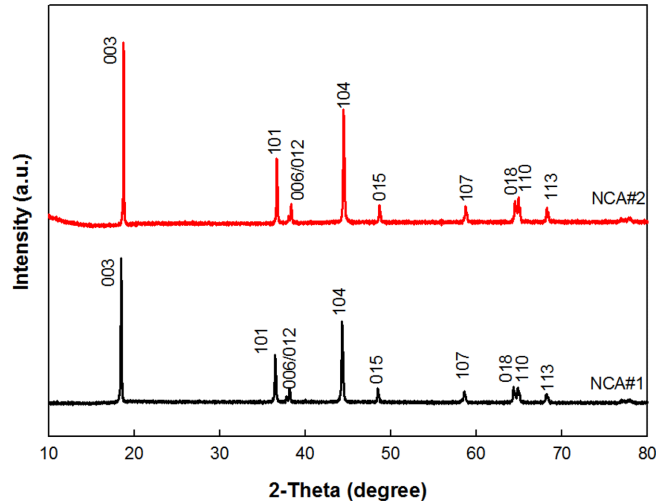


Fig. 4. XRD patterns of NCA#1 and NCA#2 powders.

높게 나타났고 압력이 증가함에 따라 전기전도도의 증가는 더욱 선명하게 나타났다. 이것은 크고 작은 입자의 혼합으로 인하여 압력이 증가할수록 큰 입자간의 기공 사이를 작은 입자들이 채워줌으로써 입자간의 더욱 긴밀한 접촉에 의한 것으로 판단된다. 또한 밀접한 입자간의 거리는 전자 전달이 더욱 용이하여 전극 내부의 저항이 작을 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 4는 NCA#1과 NCA#2 분말의 XRD 패턴을 나타내었다. NCA#1과 NCA#2 분말은 모두 2θ가 18.7°, 36.6°, 37.9°, 38.2°, 44.4°, 48.5°, 58.6°, 64.4°, 64.8°, 68.1°에서 각각 (003), (101), (006), (012), (104), (015), (107), (018), (110), 및 (113) 결정면에 해당하는 전형적인 R3m 공간그룹을 갖는 층상구조의 α-NaFeO₂ 패턴으로 나타났다. XRD 결과에 의해 계산된 a와 c 격자상수의 값은 표1에 나타내었다. 큰 c/a 값과 I₍₀₀₃₎/I₍₁₀₄₎ 값은 결정성이 우수함과 보다 양호한 육방정계(Hexagonal) 정렬을 의미하며, Ni²⁺와 Li⁺이 더욱 무질서하게 배열됨을 의미함으로써 더욱 우수한 전기화학적 특성을 기대할 수 있다[18-20]. Table 1에서 나타낸 것과 같이 NCA#2의 c/a와 I₍₀₀₃₎/I₍₁₀₄₎ 값이 각각 4.9478과 1.8515로 NCA#1에 비해 모두 크게 나타났다. 이는 또한 NCA#2인 경우 Ni²⁺와 Li⁺이 NCA#1에 비해 더욱 무질서하게 배열된 것을 알 수 있으며 따라서 NCA#2를 리튬이온이차전지의 양극소재로 활용하였을 경우 더욱 우수한 전기화학적 특성을 기대할 수 있다. 그리고 NCA#2는 NCA#1에 비해 a축 길이가 조금 증가하고 c축은 조금 감소한 것으로 나타났으며 전체 부피는 증가한 것으로 나타났다.

Fig. 5는 NCA#1과 NCA#2 양극소재를 이용한 리튬이온이차전지의 전기화학적 특성을 나타내었다. Fig. 5(a)는 NCA#1과 NCA#2의 초기 사이클의 CV 곡선을 나타내었고, Fig. 5(b)와 (c)는 NCA#1과 NCA#2의 충전-방전 곡선을 나타내었으며 Fig. 5(d)는 방전용량-사이클 특성을 나타내었다. CV 특성 분석은 2.8-4.5 V의 전압영역과 0.1 mV/s의 주사속도에서 측정되었다. NCA#1은 약 3.84, 4.05, 그

Table 1. Structural and lattice parameters of NCA#1 and NCA#2 powders

Samples	Main Element (mol%)			a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎
	Ni	Co	Al					
NCA#1	80.5	15.0	4.5	2.8708	14.1905	101.2884	4.9430	1.8308
NCA#2	81.5	15.0	3.5	2.8695	14.1980	101.2508	4.9478	1.8515

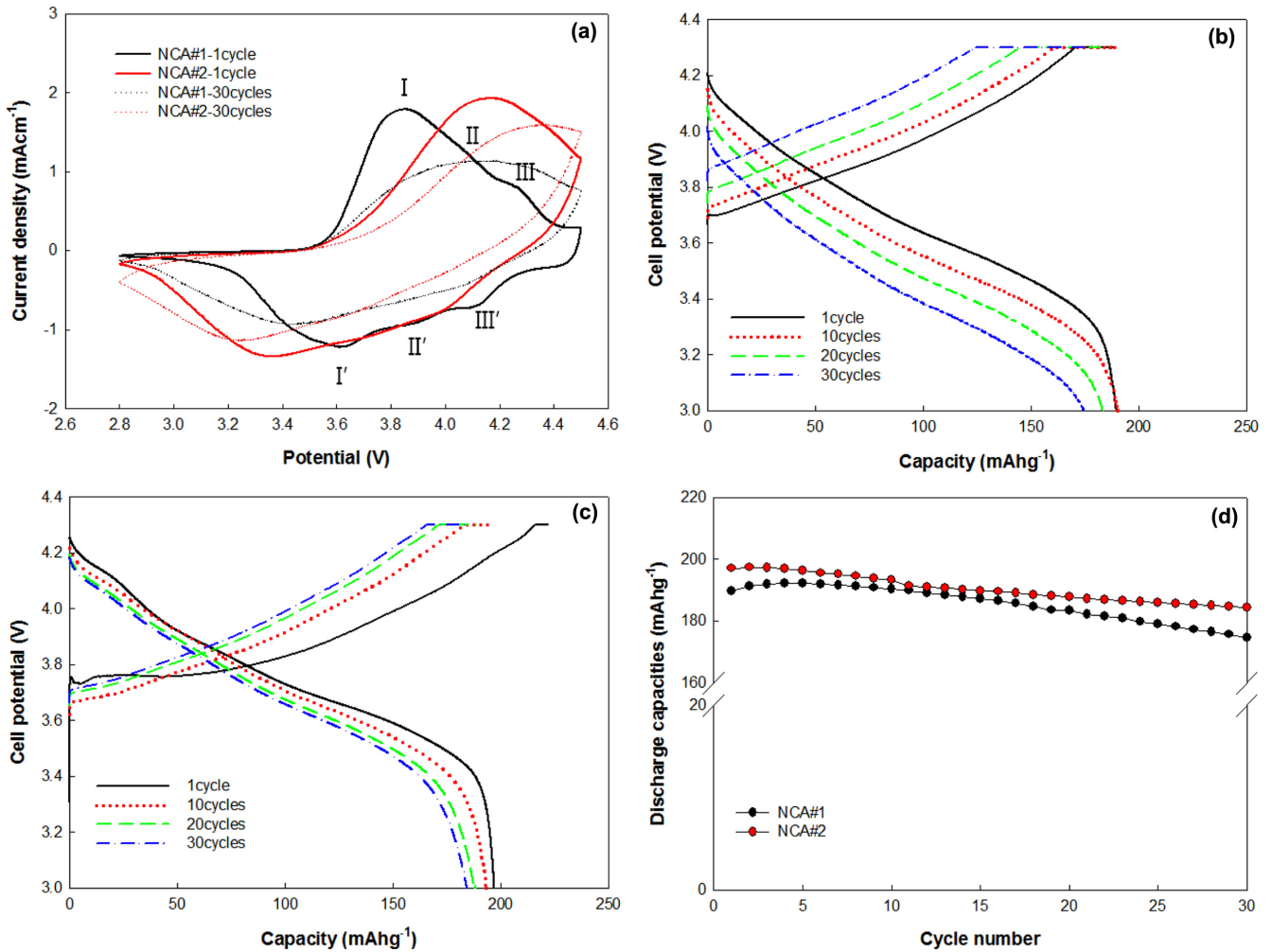


Fig. 5. Electrochemical performance of NCA#1 and NCA#2 electrodes used in lithium ion batteries. (a) Cyclic voltammograms after the first cycle and the 30th cycle at a scan rate of 0.1 mV/s at 25 °C; charge-discharge curves of (b) NCA#1 and (c) NCA#2 with different cycles; (d) cycling performance with cutoff voltage of 3.0~4.3 V at a current density of 0.1 C rate.

리고 4.25 V 등 세 영역에서 산화피크가 나타났고 환원피크는 각각 3.62, 3.78, 4.11 V에서, NCA#2는 4.15와 3.35 V에서 넓은 산화환원피크가 나타났다. I-I' 산화환원피크는 육방정계에서 단사정계 (Monoclinic) 구조로 변화에 의해 나타나고 II-II'는 단사정계에서 육방정계 구조로, III-III'는 육방정계에서 육방정계 구조로의 변화에 의해 나타나는 현상이다[21]. 산화환원피크가 선명하지 않고 넓게 나타난 이유는 입자 크기가 다른 NCA는 전해액 중의 Li⁺이 입자 크기에 따라 2차 입자 내부까지의 반응 속도에 대한 차이에 의해 나타난 것으로 판단된다. 또한 NCA#2인 경우 피크전류밀도가 NCA#1비해 크게 나타났으며 이는 NCA#2의 용량이 NCA#1에 비해 클 것으로 예상된다. Fig. 5(b)와 (c)는 NCA#1과 NCA#2의 총 방전 곡선을 나타내었다. NCA#1과 NCA#2는 초기 사이클에 각각 189.6과 197.0 mAh/g의 방전용량을 나타내었고, 사이클이 진행됨에 따라 NCA#1은 NCA#2에 비해 심한 용량감소를 나타내었다. 일반적으로 Ni 함량이 높을수록 높은 초기 방전용량을 갖지만 사이클이 진행됨에 따라 급격한 용량감소가 일어나는 것이 특징이다[22]. 하지만 본 실험결과에서는 NCA#2 (Ni=0.815)는 NCA#1 (Ni=0.805)에 비해 용량감소가 적을 것을 확인할 수 있다. 이는 5 μm와 11 μm 크기의 입자들로 구성되어 총방전이 거둬됨에 따라 전극과 Al 집전

체의 분리 또는 전극 붕괴현상을 억제하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 5(d)에서 NCA#1과 NCA#2의 사이클 특성을 나타내었다. NCA#2/NCA#1에 비해 모든 사이클에서 높은 방전용량 값을 나타내었고 30번째 사이클의 NCA#1과 NCA#2의 방전용량은 각각 174.6 mAh/g와 184.3 mAh/g으로 방전용량 유지율을 각각 92와 94%로 나타났다. 따라서 NCA#2는 NCA#1에 비해 Ni 함량이 높음에도 불구하고 용량유지율이 높게 나타난 것은 두 가지 크기를 갖는 입자의 영향으로 판단된다.

교류임피던스 분석법은 전지의 양극/음극과 전해질 사이에서 일어나는 전기화학반응을 등가회로의 형태로 모형화하여 해석하는 방법이다. 교류임피던스는 시간에 따라 주기적으로 방향이 변하는 교류 전압을 인가할 때 전류의 응답 특성을 해석하여 저항(R)과 캐패시턴스(C) 그리고 인덕턴스(L) 등을 측정할 수 있다. Fig. 6은 총 방전 전 (a)과 30번째 사이클 방전 후 (b)의 임피던스 스펙트럼을 나타내었다. 측정된 임피던스 스펙트럼은 Fig. 6에 삽입된 등가회로와 같이 나타낼 수 있다. 먼저 총방전 전의 리튬이온이차전지인 경우 높은 주파수 영역에서 한 개의 반원과 경사진 직선이 저주파수 영역에서 나타났다. Fig. 6(a)에 삽입된 등가회로와 같이 총방전 전의 임피던스 스펙트럼은 먼저 외부의 전해질 저항(R_e), 반원의 형

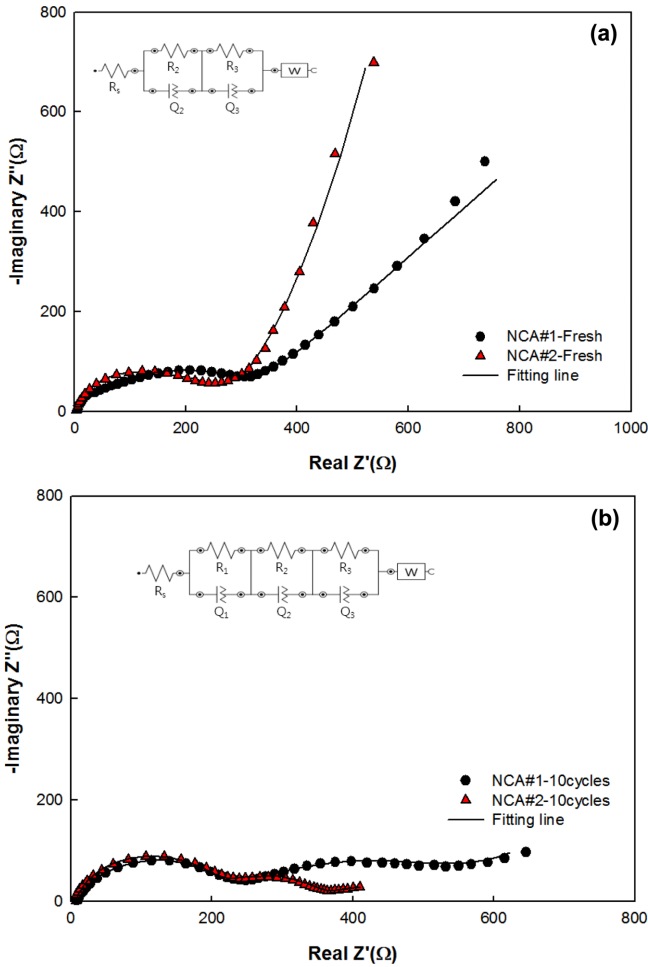


Fig. 6. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of NCA#1 and NCA#2 electrode used in lithium ion batteries (a) before the electrochemical test and (b) after the 30th cycle at discharge state. The frequency range from 100 MHz to 0.5 mHz with an input signal amplitude of 10 mV.

태로 나타나는 전극 물질 계면에서의 Li⁺ 산화/환원반응을 나타내는 전하전달 저항(R_2 , R_3)과 입자결정구조내부로의 충전삽입에 의한 화학적 확산저항(R_W)로 구성할 수 있다. 본 실험에서는 사용한 양극소재가 1차 입자들이 서로 응집하여 2차 입자로 구성되었으므로 1차 입자와 2차 입자의 전하전달 저항을 구분하여 R_2 과 R_3 로 구분하여 등가회로를 구성하였다. 등가회로를 구성한 후 이를 측정된 임피던스 스펙트럼결과와 비선형 최소 자승법(Non-linear least square fitting)을 통해 얻은 각각의 저항 값을 Table 2에 나타내었다. NCA#1과 NCA#2의 R_s 는 2.72 Ω과 2.01 Ω으로 나타났고, R_2+R_3 는 NCA#2가 239.8 Ω으로 NCA#1에 비해 작게 나타났다. 이는 NCA#2와 같이 큰 입자와 작은 입자를 사용함으로써 NCA 양극소재가 더욱 면밀한 접촉에 의해 전극에서의 전자의 전달을 더욱 용이하게 하여 나타난 결과로 생각된다. 30번째 방전후 측정된 임피던스 스펙트럼은

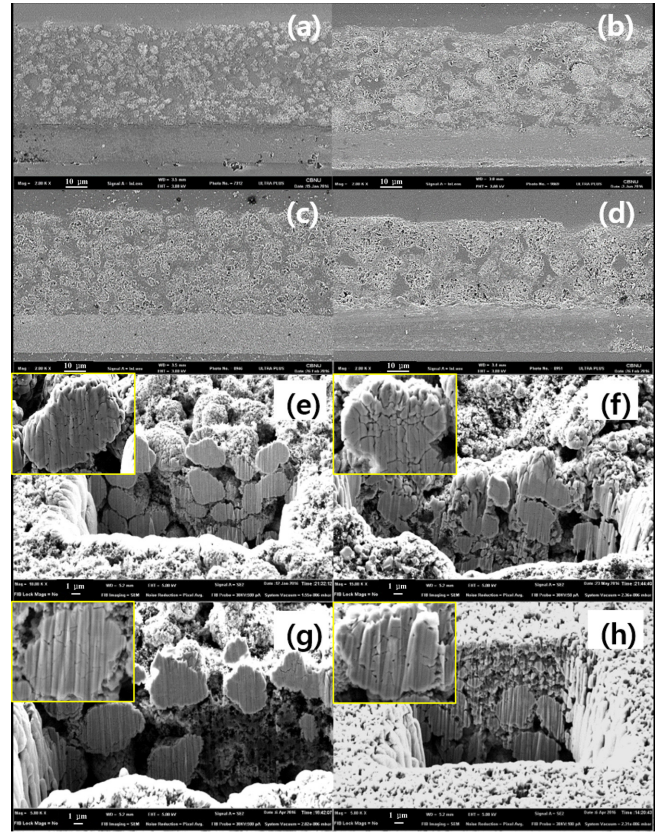


Fig. 7. Cross-sectional FE-SEM images of the electrodes; (a) fresh NCA#1, (b) NCA#1 after the 100th cycle at discharge state, (c) fresh NCA#2 and (d) NCA#2 after the 100th cycle at discharge state. Cross-sectional focused ion beam generated images of the electrodes; (e) fresh NCA#1, (f) NCA#1 after the 100th cycle at discharge state, (g) fresh NCA#2 and (h) NCA#2 after the 100th cycle at discharge state.

Fig. 6(b)에 삽입된 등가회로와 같이 구성하였다. 여기서 R_1 은 내부 전극 입자표면에 생성되는 SEI (Solid electrolyte interphase)에서의 전하전달에 해당하는 필름저항이다. 30번째 방전 후에는 고주파수에서 중간 주파수 영역에서 두 개의 반원과 저주파수 영역에서 경사진 직선이 나타났다. 방전 후의 임피던스 스펙트럼 피팅 값을 보면 R_3 은 NCA#1이 4.55 Ω, NCA#2가 2.98 Ω으로 나타내었다. 반면에 R_1+R_2 는 NCA#1에 비해 NCA#2가 훨씬 작은 값을 나타내었다. 이는 NCA#2의 큰 입자와 작은 입자의 혼합효과로 인하여 전극 내에서의 전하의 이동이 훨씬 용이하여 나타난 현상으로 판단된다.

충방전 사이클에 따른 전극의 형태학적 특성은 충방전 전과 후의 FE-SEM 이미지 및 FIB를 이용해 분석되었다. Fig. 7(a)~(d)는 충방전 하기 전과 100번째 방전 전후의 NCA#1과 NCA#2 전극의 FE-SEM 단면 이미지를 나타내었고, Fig. 7(e)~(f)는 충방전 전과 100번째 방전 전후 전극의 FIB 이미지를 나타내었다. NCA#1은 사이클 진행한 후 전극의 단면 이미지(Fig. 7(b))에서와 같이 입자들의

Table 2. Resistance values obtained from equivalent circuit fitting of experimental data for NCA#1 and NCA#2

Samples	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	R_3 (Ω)	Z_W (mMho)
NCA#1-Fresh	2.72	/	91	201	1.84
NCA#2-Fresh	2.01	/	33	207	4.91
NCA#1-10cycles	3.60	4.55	202	375	120
NCA#2-10cycles	3.42	2.98	158	198	110

부피변화로 인해 사이클 진행하기 전의 단면 이미지에 비해 입자들 간의 거리가 선명하게 감소되었고 전극의 부피 또한 증가한 것으로 나타났다. 그러나 NCA#2는 사이클 진행 후(Fig. 7(d)) 비록 입자의 부피변화는 조금 일어났으나 전극의 부피변화는 거의 일어나지 않은 것을 알 수 있었다. Fig. 7(e)~(h)는 사이클 전후의 입자 내부의 형태학적 분석을 위해 측정된 FIB 결과이다. NCA#1과 NCA#2 모두 사이클 진행 전에 비해 사이클 진행 후의 입자의 내부에 크랙이 발생한 것을 확인할 수 있다. 또한 NCA#1는 사이클 진행하기 전에 비해 입자의 성장을 확인할 수 있고 전극의 불균일한 단면을 나타내었다. 반면에 NCA#2인 경우, 입자의 내부에 크랙이 발생한 것으로 나타났으나 전극의 단면은 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 위의 FE-SEM 이미지에서 설명한 바와 같이 입자의 다양한 크기에 대한 영향으로 판단된다. 따라서 NCA#2와 같은 다양한 입자크기를 같은 양극소재를 이용하였을 경우 사이클 특성 및 전기화학적 특성이 우수한 것으로 판단된다.

4. 결 론

약 5 μm 의 균일한 구형의 NCA#1과 약 5 μm 와 11 μm 의 입자가 혼합된 NCA#2를 리튬이온이차전지의 양극소재로 응용하여 전지를 조립하고 이의 전기화학적 특성을 분석하였다. 충방전 특성 측정 결과 NCA#1과 NCA#2는 초기 사이클에 각각 189.6과 197.0 mAh/g의 방전용량을 나타내었고, 30번째 사이클 후의 방전용량은 각각 174.6 mAh/g와 184.3 mAh/g로 나타났다. 그리고 방전용량 유지율을 30 사이클을 기준으로 각각 92와 94%로 나타났다. 따라서 NCA#2는 NCA#1에 비해 Ni 함량이 높음에도 불구하고 용량유지율이 높게 나타난 것은 두 가지 크기를 갖는 입자를 이용함으로써 전극 내에서의 전하의 이동이 훨씬 용이할 뿐만 아니라 전극의 부피증가를 억제하는 결과를 나타내었다. 이는 또한 임피던스 스펙트럼에서도 증명되었다. 따라서 다양한 입자크기를 같은 양극소재를 이용함으로써 사이클 수명특성을 향상하는 효과를 기대할 수 있다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 경제협력권산업육성사업(비즈니스협력형 R&D)의 일환으로 수행하였음 [R0004144].

References

- Kang, K. Y., Choi, M. G., Lee, Y. G. and Kim, K. M., "Phase Change of Nanorod-Clustered MnO_2 by Hydrothermal Reaction Conditions and the Lithium-ion Battery Cathode Properties of LiMn_2O_4 Prepared from the MnO_2 ," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(5), 541-547 (2011).
- Lee, H. Y. and Lee, J. D., "Electrochemical Performance on the H_3BO_3 Treated Soft Carbon modified from PFO as Anode Material," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(6), 746-752(2016).
- Wu, B., Wang, J., Li, J., Lin, W., Hu, H., Wang, F., Zhao, S., Gan, C. and Zhao, J., "Morphology Controllable Synthesis and Electrochemical Performance of LiCoO_2 for Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **209**, 315-322(2016).
- 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).
- Hua, W., Zhang, J., Zheng, Z., Liu, W., Peng, X., Guo, X. D., Zhong, B., Wang, Y. J. and Wang, X., "Na-doped Ni-rich $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material with Both High Rate Capability and High Tap Density for Lithium Ion Batteries," *Dalton Trans.*, **43**, 14824-14832(2014).
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. and Yushin, G., "Li-ion Battery Materials: Present and Future," *Materials Today*, **18**, 252-264(2015).
- Liu, J., Wang, S., Ding, Z., Zhou, R., Xia, Q. J., Chen, L., Wei, W. and Wang, P., "The Effect of Boron Doping on Structure and Electrochemical Performance of Lithium-Rich Layered Oxide Materials," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 18008-18017(2016).
- Choo, S., Kim, H. Y., Yoon, D. Y., Choi, W., Oh, S. H., Ju, J. B., Ko, J. M., Jang, H. and Cho, W. I., "Electrochemical Properties of Co-less Layered Transition Metal Oxide as High Energy Cathode Material for Li-ion Batteries," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **31**, 905-910(2014).
- Conry, T. E., Mehta, A., Cabana, J. and Doeff, M. M., "Structural Underpinnings of the Enhanced Cycling Stability upon Al-Substitution in $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ Positive Electrode Materials for Li-ion Batteries," *Chem. Mater.*, **24**, 3307-3317(2012).
- Lim, S. N., Ahn, W., Yeon, S. H. and Park, S. B., "Enhanced Elevated-temperature Performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ Electrodes Coated with $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ Glass," *Electrochim. Acta*, **136**, 1-9(2014).
- Lee, D. J., Scrosati, B. and Sun, Y. K., " $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ Lithium Battery Electrode with Improved Cycling Performance at 55 °C," *J. Power Sources*, **196**, 7742-7746(2011).
- Lee, S. H., Yoon, C. S., Amine, K. and Sun, Y. K., "Improvement of Long-term Cycling Performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ by AlF_3 Coating," *J. Power Sources*, **234**, 201-207(2013).
- Liu, W., Hu, G., Du, K., Peng, Z. and Cao, Y., "Surface Coating of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with LiCoO_2 by a Molten Salt Method," *Surface & Coatings Technology*, **216**, 267-272(2013).
- Kang, S. H., Kim, J., Stoll, M. E., Abraham, D., Sun, Y. K. and Amine, K., "Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_{2x})\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}, \text{Ti}; x=0, 0.025$) Cathode Materials for Li-ion Rechargeable Batteries," *J. Power Sources*, **112**, 41-48(2002).
- Santhanam, R. and Rambabu, B., "High Rate Cycling Performance of $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Materials Prepared by Sol-gel and Coprecipitation Methods for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **195**, 4313-4317(2010).
- Chang, Z. R., Chen, Z. J., Wu, F., Tang, H. W. and Zhu, Z. H., "Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Material by Eutectic Molten Salt $\text{LiOH}-\text{LiNO}_3$," *Acta Phys. Chim. Sin.*, **24**, 513-519 (2008).
- Chang, Z., Chen, Z., Wu, F., Yuan, X. Z. and Wang, H., "The Synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Using Eutectic Mixed Lithium Salt $\text{LiNO}_3-\text{LiOH}$," *Electrochim. Acta*, **54**, 6529-6535(2009).
- Dahn, J. R., Sacken, U. V., Michal, C. A., "Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and a New Li_2NiO_2 Phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Structure," *Solid State Ionics*, **44**, 87-97(1990).
- 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**,

- 335-344(1993).
20. Wu, K., Wang, F., Gao, L., Li, M. R., Xiao, L., Zhao, L., Hu, S., Wang, X., Xu, Z. and Wu, Q., "Effect of Precursor and Synthesis Temperature on the Structural and Electrochemical Properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$," *Electrochim. Acta*, **75**, 393-398(2012).
21. Li, W., Reimers, J. N. and Dahn, J. R., "In situ x-ray Diffraction and Electrochemical Studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$," *Solid State Ionics*, **67**, 123-130(1993).
22. Makimura, Y., Sasaki, T., Nanaka, T., Nishimura, Y. F., Uyama, T., Okuda, C., Ito, Y. and Takeuchi, Y., "Factors Affecting Cycling Life of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ for Lithium-ion Batteries;" *J. Mater. Chem. A*, **4**, 8350-8358(2016).