

# 화염분무열분해법을 이용한 구형의 고결정성 리튬 과잉 양극재 제조

임성남<sup>1),2)\*</sup>

## Synthesis of Li-rich Cathode Material with Spherical Shape and High Crystallinity by Using Flame Spray Pyrolysis

Sung Nam Lim<sup>1),2)\*</sup>

Received 17 July 2024 Revised 9 August 2024 Accepted 14 August 2024 Published online 22 August 2024

**ABSTRACT** A Li-rich cathode material,  $\text{Li}_{1.167}\text{Mn}_{0.548}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.105}\text{O}_2$ , with a spherical shape and high crystallinity, is prepared using flame spray pyrolysis. The post-heat treatment condition influences the properties of the prepared material, such as its structure, morphology, and chemical composition, and optimum performance is achieved at 900°C. Various excess Li contents (0-12 wt.%) are introduced in the precursor solution to compensate for volatilized Li during synthesis, bringing it close to the target composition. Compensation for volatilized Li enhances the electrochemical performance, i.e., the Li-compensated sample shows a good discharge capacity of 247 mAh g<sup>-1</sup> at a current density of 20 mA g<sup>-1</sup> in a potential window of 4.6-2.5 V. In addition, the prepared Li-rich cathode material supplemented with 9 wt.% of the Li source shows increased discharge capacity of 175 and 148 mAh g<sup>-1</sup> at 200 and 400 mA g<sup>-1</sup>, respectively, compared with those of a bare sample (164 and 127 mAh g<sup>-1</sup>, respectively).

**Key words** Flame spray pyrolysis(화염분무열분해법), Li-rich cathode material(리튬과잉 양극재), Thermal post-treatment(후열처리), Volatilization of lithium(리튬 휘발), Lithium compensation(리튬보상), High crystallinity(고결정성)

### Subscript

LLOs : lithium-rich layered oxides

FSP : flame spray pyrolysis

### 1. 서론

전기자동차 및 스마트 그리드 에너지 저장 시스템 등 대용량 전지 시장에서 리튬이온전지의 적용이 확대됨에 따라 더욱 높은 에너지 밀도를 발현시킬 수 있는 전극 소재 개발에 대한 요구가 커지고 있다. 다양한 양극재 중, 리튬과잉 양극재(Li-rich Layered Oxides, LLOs)는 넓은 전압 영역에서(~4.6 V) 고용량(>250 mAh g<sup>-1</sup>) 특성을 발현시킬 수 있어서 이러한 요구 조건을 만족시킬 수 있는 유망한 양극재 중 하나로 주목받고 있다. LLOs는 R3m의 층상구조인  $\text{LiMO}_2$ (M = 전이금속) 상과 C2/m의 층상구조

1) Principal researcher, Micro/Nano Sale Manufacturing R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)

2) Professor, HYU-KITECH Joint Department, Hanyang University

\*Corresponding author: foryou@kitech.re.kr

Tel: +82-31-8040-6193

인  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  상이 혼합된 형태로 존재하며, 두 상의 각기 다른 전기화학적 특징에 의해 고전압 범위에서 고용량 발현이 가능하다.<sup>[1~3]</sup>

일반적으로 양극재의 전기화학적 성능은 표면적, 형상, 결정화도, 입도, 상의 순도, 양이온 분포 등 다양한 요인에 영향을 받으며, 합성 방법은 이러한 요인에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 매우 중요하다.<sup>[4,5]</sup> 지금까지 보고된 고상법(Solid-state Method)이나 다양한 액상법(Liquid-phase Method)의 경우 높은 결정화도를 위해 고온에서 장시간(>10 h)의 소성이 필요하다. 그 결과 1차 입자(Primary Particle)의 과도한 성장 및 응집이 발생함에 따라 불균일한 형상 및 입도를 가지게 되고, 전극과 전해액 사이의 리튬이온 확산을 저해시키는 문제로 이어진다.<sup>[6~8]</sup>

다양한 합성 방법 중에서 화염분무열분해법(Flame Spray Pyrolysis, FSP)은 기상법(Gas-phase Method)중 하나로, 입자 크기 및 형상 제어가 용이하며, 높은 결정도, 순도 및 상 균질성을 가진 입자의 제조가 가능하여서 다성분계 산화물 입자를 제조하는 데 널리 사용되었다. 특히 화염에서 입자가 형성되기 때문에 다른 합성 방법에 비해 입자 결정화를 위한 추가 소성 시간을 감소시킬 수 있다.<sup>[9~11]</sup> 이러한 장점 때문에 다양한 리튬 전이 금속 산화물의 대량생산을 위한 합성 방법으로 고려되고 있다.<sup>[12]</sup>

본 연구에서는 화염분무열분해법을 이용하여 구형의 고 결정성  $\text{Li}_{1.167}\text{Mn}_{0.548}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.105}\text{O}_2$  양극재를 제조하였으며, 소성 온도가 입자의 물성 및 전기화학적 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 또한, 합성 과정에서 발생한 리튬 휘발의 문제점을 해결하기 위한 최적의 리튬 보상 함량을 확인하였으며, 이와 관련한 전기화학적 특성 영향을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 합성 방법

타겟 조성( $\text{Li}_{1.167}\text{Mn}_{0.548}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.105}\text{O}_2$ )의 LLOs 양극재는 액적을 형성시키는 초음파 분무 장치, 화염을 형성시키기 위해 가스를 분사하는 노즐, 그리고 형성된 입자를 포집하는 필터가 장착된 콜렉터로 구성되어 있는 화염분무열분해장치를 이용하여 제조되었다. 우선, 질산리튬(98%, Junsei,

Japan), 질산니켈(98%, Junsei, Japan), 질산코발트(97%, Junsei, Japan), 그리고 질산망간(98%, Kanto, Japan)을 양론비에 맞게 증류수에 녹여 0.5M 농도의 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 전구체 용액은 초음파 분무 장치에 의해 액적으로 변환되어 산소 가스 흐름( $15 \text{ L min}^{-1}$ )에 의해 노즐에 형성된 화염으로 이동된다. 이때 화염은 노즐에서 분사 및 혼합되는 프로판 가스( $2 \text{ L min}^{-1}$ )와 산소 가스( $35 \text{ L min}^{-1}$ )에 의해 생성된다. 화염을 지난 액적은 용매의 증발, 전구체의 분해 및 반응의 과정을 거치며 입자로 변환된다. 최종적으로, 콜렉터에 장착된 필터에 의해 얻어진 입자는 결정성 확보를 위해 Air 분위기에서 3시간 동안 후열처리 과정을 거친다. 이때 후열처리 온도가 양극재 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 온도를 700, 800, 900,  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 각각 후열처리를 진행하였다.

제조 과정에서 휘발되는 리튬이온의 양을 보상해 주었을 때의 영향을 확인하기 위해, 양론비의 리튬양 대비 3~12 wt.% 초과 투입하여 전구체 용액을 제조하였고, 이를 이용하여 앞에서 서술한 합성 방법과 동일하게 리튬이 보상된 양극재를 제조하였다.

### 2.2 분석 방법

합성된 입자의 결정구조를 확인하기 위해 10도에서 80도까지의  $2\theta$  범위에서 0.01의 Step Size 조건으로 X선 회절(XRD, Rigaku, D/MAX-2500, Cu Ka radiation, 18 kW) 분석을 진행하였고, 입자 형태를 확인하기 위해 주사현미경(SEM, HITACHI, S-4800)을 이용한 형상 분석을 진행하였다. 그리고 합성된 입자의 표면적은 비표면적 분석기(Micromeritics, ASAP 2010)를 통해 얻은 질소 흡착-탈착 등온선 결과를 BET 방법을 적용해 계산하였다. 또한 합성된 입자의 조성을 확인하기 위해 유도 결합 플라즈마 발광 분광법(ICP-OES, Perkin Elmer Optima 5300DV)을 이용해 분석을 진행하였다.

전기화학 특성을 평가하기 위해 합성된 입자를 이용해 전극을 제조하였다. 우선 합성된 입자를 바인더(Polyvinylidene Difluoride, PVDF)와 카본블랙(Denck Black)과 함께 각각 88:5.5:6.5 무게 비로 용매(N-Methyl-2-Pyrrolidone, NMP)에 혼합한 후, 혼합 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하였다. 제조한 전극을 14 mm 직경의 디스크 형태로 펀칭

한 후, 16 mm 직경의 리튬 호일 음극과 1M LiPF6 전해질 용액(EC:EMC:DMC, 1:1:1 v/v/v)과 함께 코인셀로 조립하였다. 조립한 코인셀을 배터리 평가 장비(TOSCAT 3100 Series)를 사용하여 2.5-4.6 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전압 범위에서 다양한 전류 밀도 변화에 따른 전기화학 거동을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 물성 평가 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 화염분무열분해법을 이용해 제조한 타겟 조성(Li<sub>1.167</sub>Mn<sub>0.548</sub>Ni<sub>0.18</sub>Co<sub>0.105</sub>O<sub>2</sub>)의 LLOs 입자를 다양한 온도 조건에서 후열처리 과정을 진행한 샘플의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 모든 샘플의 XRD 패턴은 육방정계 α-NaFeO<sub>3</sub> 층상 구조에 해당하는 주요 피크를 모두 포함하고 있었다. 하지만 600도와 700도 샘플의 XRD 패턴은 다

른 샘플들의 결과와 비교하였을 때 상대적으로 넓은 폭의 피크 형태를 보였으며, 특히 약 2θ = 65°에서 관찰되는 (108)/(110) 피크가 뚜렷하게 분리되지 않은 모습을 보였다. 또한 LLOs 양극재의 경우 일반적으로 2θ = 20-23° 부근에서 단사정계(C2/m) 대칭의 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 유사 단위셀에 해당하는 피크를 보이는데, Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이 600°C와 700°C 샘플의 XRD 패턴에서는 해당 피크가 뚜렷하지 않았다. 이는 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>의 전이 금속층에서 리튬 이온과 망간 이온의 무질서화를 나타내는 Stacking Faults의 정도가 매우 높은 것을 의미한다.<sup>[13]</sup> 이러한 XRD 결과로부터 600°C와 700°C의 후열처리 온도가 LLOs 양극재를 제조하기에는 충분하지 않음을 알 수 있다.

이와는 다르게 800°C 이상에서 후열처리 된 샘플들은 모두 2θ = 65°에서의 (108)/(110) 피크가 뚜렷하게 분리된 모습을 보였으며, 2θ = 20-23° 부근에서 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>의 (020) 및 (110) 면에 해당하는 뚜렷한 피크를 보였다. 또한 XRD 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)을 이용하여 계산한 결정 크기의 비교 결과(Fig. 1(d) 참조)에서 볼 수 있듯이, 후열처리 온도가 높을수록 결정 크기가 커지는 것을 확인하였다. 하지만 Fig. 1(c)에서 볼 수 있듯이, 1,000°C에서 후열처리 된 샘플의 XRD 패턴 중, 약 35° 부근에서 2차 상인 Spinel Li-TM-O 상에 해당하는 피크를 확인할 수 있었다. 이는 과도한 열처리 온도에 의해 발생한 다량의 리튬 이온 휘발로부터 기인한 것으로, 1,000°C의 후열처리 조건은 타겟 조성의 LLOs 양극재를 제조하기에 적합하지 않다는 것을 의미한다.<sup>[14]</sup> 이러한 결과를 종합적으로 고려하였을 때, 2차 상이 없고 고결정성을 갖는 LLOs 구조를 갖기 위해서는 800~900°C 범위의 후 열처리 온도가 적절하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2(a)는 화염분무열분해법을 이용해 제조한 As-prepared LLOs 입자의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 제조된 입자는 서로 응집되지 않고, 약 1 μm 지름의 구형 모습을 가지고 있었다. Fig. 2(b)-(f)는 제조된 As-prepared 샘플을 다양한 온도 조건에서 후열처리 과정을 진행한 샘플들의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 1,000°C에서 후열처리 된 입자를 제외한 다른 샘플들은 후열처리 온도가 증가할수록 입자의 더 많은 그레인 성장이 진행된 것으로 확인되었지만, 모두 As-prepared 입자의 형상과 큰 차이가

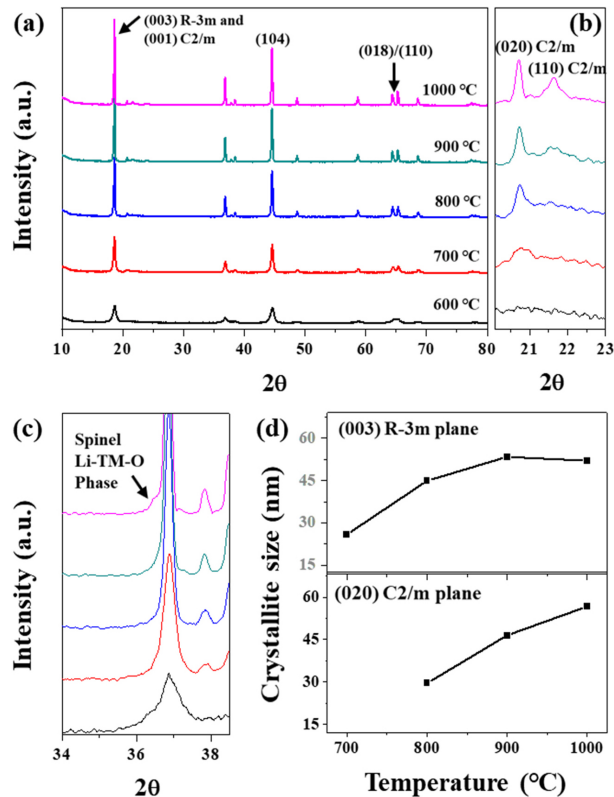


Fig. 1. (a-c) XRD patterns and (d) crystallite sizes of prepared powders calcined at 600, 700, 800, 900, and 1,000°C

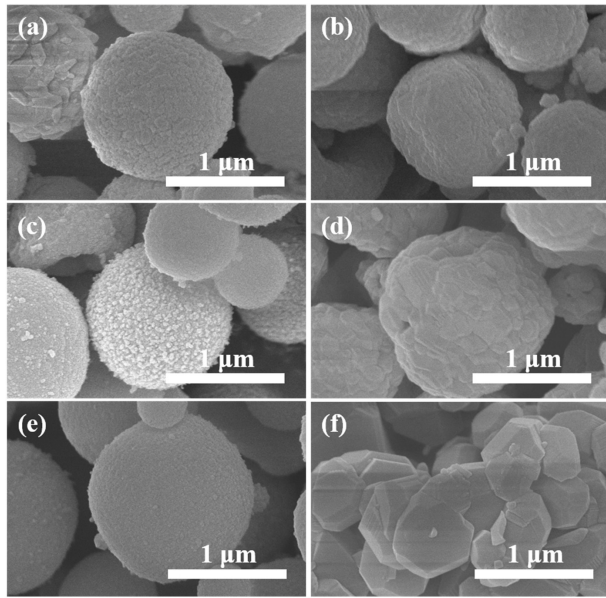


Fig. 2. SEM images of prepared powders: (a) as-prepared, (b-f) calcined at 600, 700, 800, 900, and 1,000°C

Table 1. BET surface areas for prepared powders calcined at different temperatures

Calcination temperature (°C)	Surface Area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
700	8.9
800	5.4
900	3.8
1,000	2.2

없는 구형의 형태를 유지하고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이와는 다르게 1,000°C에서 후열처리 된 입자는 입자들끼리 서로 응집되면서 모서리를 가진 다면체 형상을 지니고 있었다. 이러한 형상은 높은 후열처리 온도에 의해 발생된 과도한 그레인 성장과 2차 상의 생성으로부터 기인한 것이다.<sup>[15]</sup> 후열처리 온도에 따른 입자의 그레인 성장 및 형태 변화는 입자의 비표면적에 영향을 주었으며, 그 결과를 Table 1의 BET 비표면적 분석 결과에서 확인할 수 있었다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 후열처리 온도가 올라갈수록 샘플의 비표면적은 8.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 에서 2.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 으로 감소하였다.

### 3.2 전기화학적 특성 평가 결과 및 고찰

화염분무열분해법을 이용해 제조한 LLOs 입자의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 2.5–4.6 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전압 범위에서 다양한 전류 밀도 조건별 전기화학 거동을 확

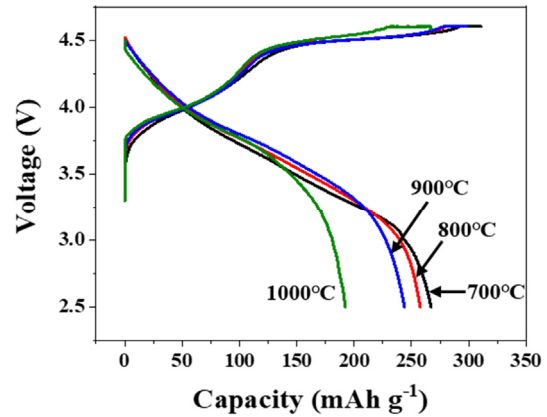


Fig. 3. Initial charge-discharge curves for prepared samples calcined at different temperatures, recorded by cycling in a voltage range of 2.5–4.6 V at a current densities of 20 mA g<sup>-1</sup>

인하였다. Fig. 3은 20 mA g<sup>-1</sup>의 전류밀도 조건에서 진행한 초기 충전/방전 곡선을 보여주고 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 다른 샘플들 대비 700°C에서 후열처리 된 샘플은 267 mAh g<sup>-1</sup>의 가장 높은 초기 방전 용량을 보였다. 이는 XRD 결과에서 확인하였듯이 700°C에서 후열처리 된 입자가 Stacking Faults의 정도가 가장 높아서, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 구조에서 Li 이온의 확산에 대한 Activation Barrier가 다른 샘플 대비 가장 낮기 때문이다.<sup>[16]</sup> 800°C와 900°C에서 후열처리 된 샘플의 초기 방전 용량은 각각 258과 244 mAh g<sup>-1</sup>으로, 후열처리 온도가 올라갈수록 초기 방전 용량이 감소하는 것이 확인되었으며, 이는 Stacking Faults 정도의 감소로부터 기인한 것이다. 1,000°C에서 후열처리 된 샘플은 900°C에서 후열처리 된 샘플 대비 급격하게 용량이 감소하였는데, 이는 XRD 결과에서 확인하였듯이 Stacking Faults 정도의 감소뿐만 아니라 Spinel Li-TM-O 2차 상의 형성 때문이다.

후열처리 온도가 율속 특성(Rate Capability)에 미치는 영향을 확인하기 위해 2.5–4.6 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전압 범위에서 20 mA g<sup>-1</sup>의 전류 밀도로 충전 후 다양한 전류 밀도 조건으로 방전시켰으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이, 전류 밀도 조건이 높아질수록 모든 샘플은 방전 용량이 감소함을 보였다. 하지만 후열처리 온도 조건에 따라 감소 비율의 차이를 보였다. 이를 쉽게 비교하기 위해 각 샘플의 20 mA g<sup>-1</sup> 전류 밀도 조건에서의 방전 용량을 기준으로 다른 전류 밀도 조건에서의 방전 용



량을 비율로 노멀라이즈(Normalize)한 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 700°C에서 후 열처리된 샘플은 20 mA g<sup>-1</sup> 조건에서의 용량 대비 200 mA g<sup>-1</sup> 전류 밀도 조건에서 약 77%의 방전 용량을 발현했다. 이와 비교하여 800°C, 900°C, 그리고 1,000°C에서 후열처리 된 샘플은 각각 74%, 71%, 그리고 69%의 결과를 보였다. 후열처리 온도가 증가할수록 율속 특성이 감소 되는 것이 확인되었는데, 이는 후열처리 온도 변화에 따른 그레인 크기 및 표면적의 변화로부터 기인한 것이다. SEM 및 BET 결과에서 확인했듯이, 700°C와 800°C에서 후열처리 된 샘플은 상대적으로 입자의 그레인 크기가 작고 비표면적이 넓어서 리튬이온의 확산 거리가 짧고 입자와 전해액 사이의 접촉 계면이 넓어, 상대적으로 높은 율속 특성을 보이는 것이다.

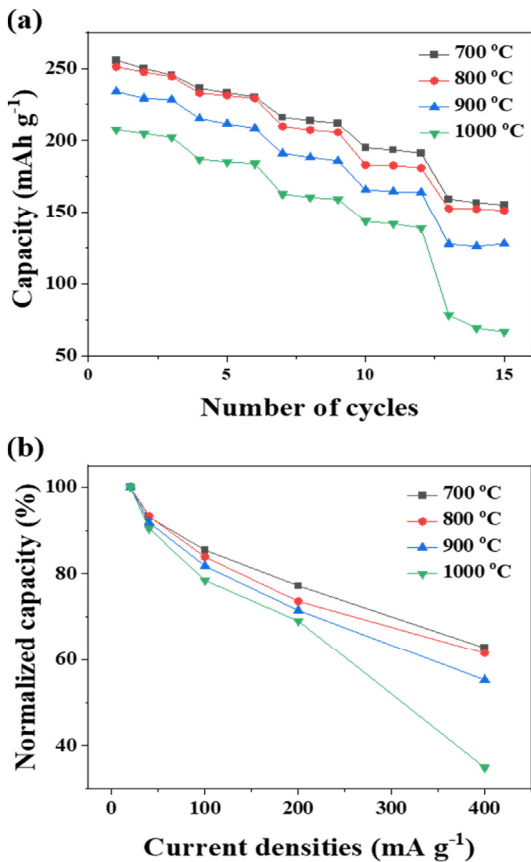


Fig. 4. (a) Discharge capacities of prepared samples calcined at different temperatures, recorded by cycling in a voltage range of 2.5–4.6 V at a current densities (20, 40, 100, 200, and 400 mA g<sup>-1</sup>), (b) Normalized capacities, i.e., ratio of discharge capacity at a current density of 20 mA g<sup>-1</sup> to discharge capacities at different current densities

Fig. 5는 2.5–4.6 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전압 범위에서 100 mA g<sup>-1</sup>의 전류 밀도로 충전과 방전을 반복적으로 진행한 사이클 테스트 결과를 보여주고 있다. 700°C에서 후 열처리 된 샘플은 30사이클의 충전과 방전이 진행되는 동안 급격한 용량 감소가 나타났으며, 초기 방전 용량 대비 약 76%의 용량 보존율을 보였다. 이는 앞서 확인한 결정구조 및 표면적과 관련이 있다. 700°C에서 후 열처리된 샘플은 Stacking Faults 정도가 높고 비표면적이 넓어 샘플들 중에서 초기 방전 용량 및 율속 특성이 가장 높았지만, Stacking Faults 정도가 높은 만큼 구조의 불안정성이 높고 비표면적이 넓은 만큼 입자 표면과 전해액과의 부반응 빈도 역시 높아서 급격한 용량 감소로 이어지는 것이다. 이와 비교하여 800°C, 900°C, 그리고 1,000°C에서 후열처리 된 샘플은 각각 83%, 88%, 그리고 92%의 결과를 보였으며, 후열처리 온도가 증가할수록 사이클 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 올라갈수록 Stacking Faults 정도의 감소 및 결정성 향상으로 구조 안정성이 향상되었을 뿐만 아니라, 비표면적 감소에 의한 입자 표면과 전해액과의 부반응 빈도 역시 감소하기 때문이다.

후열처리 온도에 따른 물리적 특성 및 전기화학적 거동 영향을 고려했을 때, 화염분무열분해법을 이용해 제조한 타겟 조성 LLOs 입자의 최적 후열처리 온도는 900°C 이다. 하지만 고온의 후열처리 과정은 필연적으로 리튬의 휘발을 발생시키기 때문에 제조하고자 하는 입자의 타겟 조

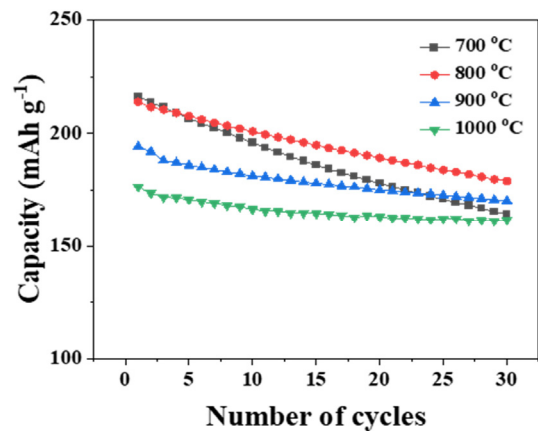


Fig. 5. Cycling stability for prepared samples calcined at different temperatures, recorded by cycling in a voltage range of 2.5–4.6 V at a current density of 100 mA g<sup>-1</sup>

Table 2. Compositions of LLOs powders calcined at 900°C after being supplemented by lithium sources (0–12 wt.%), as determined by ICP–OES

Samples	Mole ratio			
	Li	Mn	Ni	Co
Bare (900°C)	1.154	0.556	0.183	0.107
3 wt.% excess	1.158	0.553	0.183	0.106
6 wt.% excess	1.159	0.554	0.182	0.105
9 wt.% excess	1.164	0.552	0.179	0.105
12 wt.% excess	1.169	0.552	0.176	0.103

성 대비 리튬 부족을 발생시킨다.<sup>[17]</sup> Table 2에 나와 있는 ICP–OES 결과에서 볼 수 있듯이 최적 후열처리 온도인 900°C에서 제조된 입자는 목표 조성 대비 리튬의 함량이 부족한 것이 확인되었다. 이러한 리튬 부족은 로컬 구조 결함을 발생시켜 리튬의 이동을 방해하고 결과적으로 온전한 전기화학적 특성을 발휘하지 못하게 한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 휘발된 리튬을 보상해 주는(3~12 wt.%) 실험을 진행하였으며, 리튬 보상이 전기화학적 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

Fig. 6(a)는 리튬 보상 함량별 제조된 입자의 율속 특성을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 리튬의 보상 함량이 증가할수록 상대적으로 높은 전류 밀도에서의 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 9 wt.%의 리튬이 보상된 샘플은 200 과 400 mA g<sup>-1</sup>의 전류 밀도 조건에서 각각 175와 148 mAh g<sup>-1</sup>의 방전 용량을 보였으며, 리튬 보상을 하지 않은 샘플의 164와 127 mAh g<sup>-1</sup>에 비해 향상된 방전 용량 특성을 보였다. 샘플들의 율속 특성을 쉽게 비교하기 위해, 각 샘플의 20 mA g<sup>-1</sup> 전류 밀도 조건에서의 방전 용량을 기준으로 하여 다양한 전류 밀도 조건에서의 방전 용량을 비율로 노멀라이즈(Normalize)한 결과를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 리튬을 추가로 보상하지 않은 샘플은 20 mA g<sup>-1</sup> 조건에서의 용량 대비 200 mA g<sup>-1</sup> 전류 밀도 조건에서 약 71%의 방전 용량을 발휘했다. 이와 비교하여 리튬을 추가로 9 wt.% 보충한 샘플은 75%의 방전 용량 보였으며 율속 특성이 향상되었음을 확인하였다. 하지만, 리튬을 12wt.% 보충한 샘플은 동일 조건에서 전기화학적 특성이 감소함으로 보였으며, 이로부터 과도한 리튬 추가 보충은 전기화학적 특성을 저하하는 것이 확인되었다.

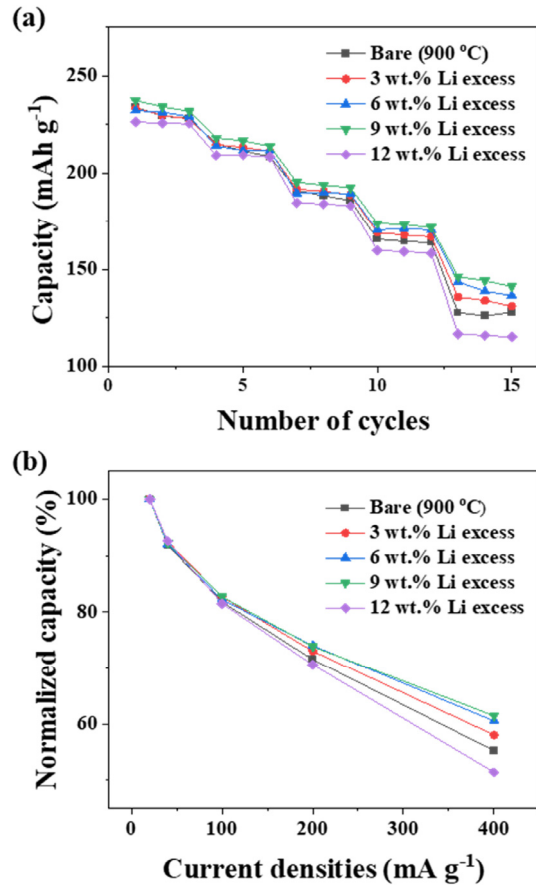


Fig. 6. (a) Discharge capacities of prepared samples with Li supplement (0–12 wt.%) and calcined at 900°C, which cycled in a voltage range of 2.5–4.6 V at different current densities (20, 40, 100, 200, and 400 mA g<sup>-1</sup>), (b) Normalized capacities, i.e., ratio of discharge capacity at a current density of 20 mA g<sup>-1</sup> to discharge capacities at different current densities

리튬 보상이 전기화학 성능에 미치는 영향의 원인을 확인하기 위해 EIS 분석을 진행하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보이는 것처럼, 리튬을 보상하지 않은 샘플 대비 리튬을 추가로 보충했을 때 저항이 감소한 것을 확인할 수 있었으며, 특히 리튬 보상 함량이 증가할수록 저항 감소 효과도 증가하는 것이 확인되었다. 이는 ICP–OES 결과에서 확인하였던 것처럼, 리튬의 보상 함량이 증가할수록 샘플의 조성이 타겟 조성에 가까워져 국부적 구조 결함이 감소하였기 때문이다. 하지만, 리튬 보상 함량이 12 wt.% 일 때는 리튬을 보상하지 않은 샘플보다 저항이 증가하였다. 이는 과도한 리튬 추가 보충은 입자의 조성 불균일과 함께 불순물을 형성시키기 때문에, 저항 증

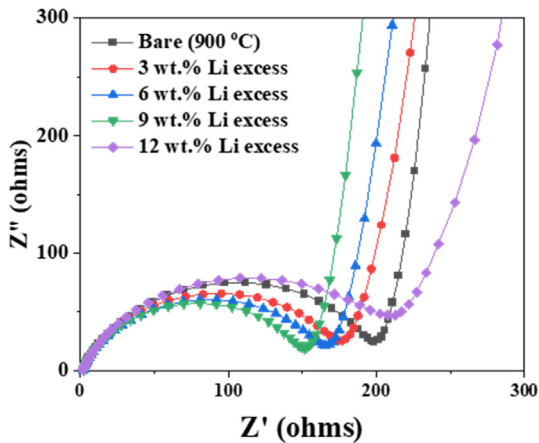


Fig. 7. Nyquist plots for prepared samples with Li supplement (0–12 wt.%)

가 발생한 것으로 판단된다.<sup>[18]</sup> 따라서 화염분무열분해법을 이용해 제조 후 900°C에서 후열처리 된 LLOs 입자가 온전한 전기화학적 특성을 확보하는 데 필요한 리튬 추가 보상의 최적 함량은 9 wt.%임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

구형의 고결정성  $\text{Li}_{1.167}\text{Mn}_{0.548}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.105}\text{O}_2$  입자를 화염분무열분해법을 이용해 제조하였으며, 후열처리 온도 및 휘발된 리튬에 대한 추가 보상 함량이 전기화학적 특성에 미치는 영향에 관해서 확인하였다. 제조된 분말의 형상, 표면적, 구조 및 결정성은 후열처리 온도에 크게 의존하였으며, 이는 전기화학적 성능에 반영되는 사실을 확인하였다. 화염분무열분해법을 이용해 제조한 LLOs 입자의 최적 후열처리 온도는 900°C였으며, 그 이유는 다음과 같다: (1) 불순물 없이 가장 고결정성의 육방정계  $\alpha\text{-NaFeO}_3$  층상 구조 및 단사정계(C2/m) 대칭의  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  유사 단위셀 구조를 형성시킬 수 있었다. (2) 고율속 특성을 발현시킬 수 있도록 전해액과의 충분한 접촉을 가질 수 있는 최적의 그래인 성장 및 입자 크기, 그리고 구형의 형상을 가질 수 있었다. 또한 본 연구에서는 열처리 과정에서 휘발된 리튬을 보상하여 입자의 조성을 타겟 조성에 근접시켜 구조적 결함을 줄이고 최적의 율속 특성을 발현시킬 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2024년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 글로벌 TOP 전략연구단 지원사업(No. GTL24011-000)과 산업통상자원부 한국산업기술진흥원-전기 이륜차 배터리 공유스테이션 기술개발 및 실증사업(No. P0020636)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

- [1] Zeng, L., Liang, H., Qiu, B., Shi Z., Cheng, S., Shi, K., Liu, Q., and Liu, Z., 2023, "Voltage decay of Li-rich layered oxides: Mechanism, modification strategies, and perspectives", *Adv. Funct. Mater.*, **33**(25), 2213260.
- [2] Kang, S.K., Choi, D.Y., Lee, H.W., Choi, B.J., and Kang, Y.M., 2023, "A mechanistic insight into the oxygen redox of Li-rich layered cathodes and their related electronic/atomic behaviors upon cycling", *Adv. Mater.*, **35**(43), 2211965.
- [3] Wang, B., Cui, J., Li, Z., Wang, H., Zhang, D., Wang, Q., Sun, H., and Wu, Y.A., 2023, "Review on comprehending and enhancing the initial coulombic efficiency of Li-rich Mn-based cathode materials in lithium-ion batteries", *Mater. Chem. Front.*, **7**, 2570-2594.
- [4] Dong, H., and Koenig Jr., G.M., 2020, "A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials", *CrystEngComm.*, **22**, 1514-1530.
- [5] Malik, M., Chan, K.H., and Azimi, G., 2022, "Review on the synthesis of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) cathodes for lithium-ion batteries", *Mater. Today Energy*, **28**, 101066.
- [6] Sattar, T., Lee, S.H., Jin, B.S., and Kim, H.S., 2020, "Influence of Mo addition on the structural and electrochemical performance of Ni-rich cathode material for lithium-ion batteries", *Sci. Rep.*, **10**, 8562.
- [7] Quilty, C.D., Wu, D., Li, W., Bock, D.C., Wang, L., Housel, L.M., Abraham, A., Takeuchi, K.J., Marschilok, A.C., and Takeuchi, E.S., 2023, "Electron and ion transport in lithium and lithium-ion battery negative and

- positive composite electrodes”, Chem. Rev., **123**(4), 1327-1363.
- [8] Li, Z., Fu, N., and Yang, Z., 2023, “Particulate modification of lithium-ion battery anode materials and electrolytes”, Particuology, **83**, 129-141.
- [9] Zhang, H., Goh, B.H.H., Chong, C.T., Zhang, Y., Lee, C.T., Gao, Y., Tian, B., Tran, M.V. Yasin, M.F.M., and Ng., J.H., 2024, “A review of flame aerosol synthesis technology for the synthesis of nanoparticles and functional energy materials”, J. Solid State Chem., **336**, 124774.
- [10] Ismael, M., Sharma, A., and Kumar, N., 2024, “An extensive catalytic potential of sustainable TiO<sub>2</sub>-based materials fabricated via flame spray pyrolysis: A comprehensive review”, Sustain. Mater. Techno., **40**, e00826.
- [11] Bhat, M., Luo, S., Zhang, J., Zhang, C., Zhou, B., and Deng, S., 2024, “Multi-component precursor droplet evaporation in spray synthesis of cathode materials”, Chem. Eng. J., **479**, 147417.
- [12] Zang, G., Zhang, J., Xu, S., and Xing, Y., 2021, “Techno-economic analysis of cathode material production using flame-assisted spray pyrolysis”, Energy, **218**, 119504.
- [13] Li, J., Li, W., Zhang, C., Han, C., Chen, X., Zhao, H., Xu, H., Jia, G., Li, Z., and Li, J., *et al.*, 2023, “Tuning Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-like domain size and surface structure enables highly stabilized Li-rich layered oxide cathodes”, ACS Nano, **17**(17), 16827-16839.
- [14] Menon, A.S., Khalil, S., Ojwang, D.O., Edstrom, K., Gomez, C.P., and Brant W.R., 2022, “Synthesis-structure relationships in Li- and Mn-rich layered oxides: phase evolution, superstructure ordering and stacking faults”, Dalton Trans., **51**(11), 4435-4446.
- [15] Nomura, F., Liu, Y., Tanabe, T., Tamura, N., Tsuda, T., Hagiwara, T., Gunji, T., Ohsaka, T., and Matsumoto, F., 2018, “Optimization of calcination temperature in preparation of a high capacity Li-rich solid-solution Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.18</sub>Co<sub>0.03</sub>Mn<sub>0.58</sub>]O<sub>2</sub> material and its cathode performance in lithium ion battery”, Electrochim. Acta, **269**, 321-330.
- [16] Zhuo, H., Liu, Y., Wang, Z., Zhang, A., Li, Z., Ren, Z., Liu, X., Peng, H., Wang, L., and Shi, J., *et al.*, 2021, “Insight of reaction mechanism and anionic redox behavior for Li-rich and Mn-based oxide materials from local structure”, Nano Energy, **83**, 105812.
- [17] Liu, Y., Zhuo, H., Yin, Y., Lu, S., Wnag, Z., and Zhuang, W., 2020, “Remaining Li-content dependent structural evolution during high temperature re-heat treatment of quantitatively delithiated Li-rich cathode materials with surface defect-spinel phase”, ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**(24), 27226-27240.
- [18] Ma, Q., Yin, S., Ding, F., Meng, J., Zhong, S., and Dai, C., 2019, “Understanding effects of lithium content on structural and electrochemical characteristics of Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.2</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2.25+x/2</sub> cathode materials for lithium-ion batteries”, Mater. Sci. Eng. B, **246**, 143-152.