

## Study on the feasibility of metallic saggar for synthesizing NCM cathode active materials-I

Yong Il Park, Ji Hun Jung\*, Sung Hyun Woo\*, Jung Heon Lee\* and Hyeong-Jun Kim<sup>†</sup>

Engineering Material Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea

\*Department of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan Univ., Suwon 25115, Korea

(Received June 10, 2024)

(Revised June 13, 2024)

(Accepted June 13, 2024)

**Abstract** In this study, nickel, a pure metal material, was proposed as a saggar for synthesizing NCM [Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>] cathode active material. Nickel is known as a metal that is resistant to oxidation and has a high melting point. Nickel is one of the main components of NCM cathode material and was expected to be free from problems with contamination from saggar during cathode material synthesis. We sought to confirm the possibility of nickel as a saggar for synthesizing NCM cathode active materials. When a Ni metal crucible and Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> (NCM 811) precursor material were reacted at 900°C for a long time, the change in the reaction layer on the surface of the crucible over time was analyzed. The nickel crucible reaction layer formed during heat treatment at 900°C was nickel oxide, and is thought to have been created by simultaneous oxygen diffusion from the cathode precursor oxide and reaction with oxygen in the atmosphere. The change in thickness of the oxide layer appears to slow down after 480 hours, which suggests that the rate of oxygen diffusion from the precursor is reduced. It remained combined without falling out of the crucible until 480 hours. However, it was confirmed that the oxide layer falls off after 720 hours, so it is thought that it can be used as saggar for NCM synthesis only for a certain period of time.

**Key words** Saggar, Nickel, Nickel oxide, NCM cathode material synthesis

## NCM 계 양극활물질 합성용 금속질 내화갑 가능성 연구-I

박용일, 정지훈\*, 우성현\*, 이정현\*, 김형준<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 엔지니어링소재센터, 이천, 17303

\*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 25115

(2024년 6월 10일 접수)

(2024년 6월 13일 심사완료)

(2024년 6월 13일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 NCM [Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>] 양극활물질을 합성하기 위한 내화갑의 재료로 순수 금속 재료인 Nickel을 제안하였다. Nickel은 산화에 강하고 녹는점이 높은 금속으로 알려져 있다. 니켈은 NCM 양극활물질의 주성분 중 하나로 양극물질 합성 동안에 saggar로 부터의 오염에 대한 문제에 자유로울 것으로 기대하였다. 본 연구진은 니켈이 NCM 양극물질 합성용 내화갑으로서의 가능성을 확인하고자 하였다. 900°C에서 Ni 금속 도가니와 Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> (NCM 811) 전구체 물질을 장시간 반응시켰을 때, 시간 변화에 따른 도가니 표면 반응층 변화를 분석하였다. 900°C에서 열처리 동안에 형성된 니켈 도가니 반응층은 니켈 산화물이었으며, 양극 전구체 산화물로 부터의 산소확산과 대기 중의 산소와 반응이 동시에 이루어져서 생성된 것으로 생각된다. 산화층은 480시간 이후로 그 두께의 변화가 느려지는 것으로 보아 전구체로 부터의 산소 확산속도가 감소되는 것으로 생각된다. 480시간까지는 도가니로 부터 탈락되지 않고 결합되어 있었다. 그러나 720시간 후에는 산화층이 탈락되는 것이 확인되어 일정 시간까지만 NCM 합성용 Saggar로서 사용 가능할 것으로 생각된다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: goldbud@kicet.re.kr

## 1. 서 론

최근 전자산업, 정보통신 등 커뮤니케이션 산업의 발전과 함께 하이브리드 및 전기차와 같은 친환경 자동차의 개발이 활발해지면서 고성능, 고용량, 고밀도의 에너지 저장매체가 개발되고 있다. 전자기기, 전기차 등의 성능은 배터리의 용량 및 효율과 밀접한 관련이 있다. 특히 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 높은 전압을 갖는 리튬이온 이차전지가 상용화되었고 그 수요가 급격히 증가하고 있다. 이에 따라 안정성이 우수하며 높은 에너지 밀도를 갖는 고성능 이차전지 개발이 세계 각국에서 경쟁적으로 이뤄지고 있는 실정이다.

리튬이차전지에 사용되는 양극활물질 중 NCM 계는 리튬(Li), 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 등의 금속 산화물 복합체로 이뤄져 있다. 이를 제조하기 위해 원료 물질을 내화갑(Sagger) 용기에 담아 500~900°C로 소성한다. 이때 내화갑 소재는 Cordierite( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )와 같은 저열팽창성 세라믹 소재를 이용하고 있다. 세라믹 계열의 내화갑은 수명 측면에서 짧게는 5회에서 20회 반복 사용만으로 내화갑이 파손되는 문제점이 있으며, 나아가 양극활물질로 불필요한 성분을 확산시켜 품질 저하를 일으킬 수 있다고 한다[1-6].

본 연구진은 이를 극복하기 위해 NCM과 유사성분의 내화갑을 사용해 보고자 하였다. Ni 금속 도가니는 NCM 계 양극활물질의 주성분인 Nickel과 동일 성분으로 구성되었기에 양극물질이 오염으로 인한 품질 불량에서 자유로울 것으로 기대한다. 따라서 산화에 강하고 녹는점(1,453°C)이 높다고 알려진[7] Nickel을 내화갑으로 활용할 수 있는지를 확인하고자 하였다.

따라서 본 연구는 NCM 계 양극활물질 반응 안정성 분석의 선행 연구로 900°C 고온에서 Ni 금속 도가니와  $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$  (NCM 811) 전구체 물질의 장시간 반응을 통해 Ni 금속 도가니의 반응 안정성을 분석하였다. Ni 금속 도가니 계면에서 확산 반응의 속도론적 고찰을 통해  $\text{NiO}_x$ 의 성장 거동을 확인하였다. 이 결과를 바탕으로 Ni 금속 도가니의 수명을 예측하고 내화갑으로서의 가능성을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 재료 준비

외경 37 mm, 높이 39 mm, 두께 0.78 mm, 용량 30 ml 크기를 가지는 Ni 금속 도가니( $\geq 99.0$  wt% purity)를 준비하였다. 이 중 하나의 내화갑은 대조군으로 사용하기 위해 어떠한 열처리도 진행하지 않는다.

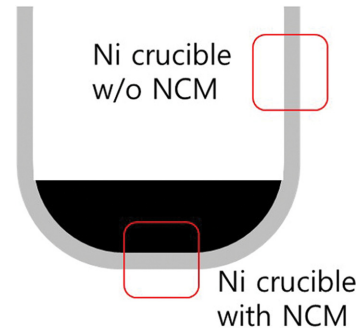


Fig. 1. Nickel crucible schematic diagram.

Table 1  
Heat treatment temperature and time conditions for Ni crucible

Specimens number	Temperature [°C]	Time [hrs]
#1		0
#2		12
#3		24
#4	900	48
#5		72
#6		480
#7		720

Ni 금속 도가니 바닥면 침식 반응성 분석을 위한 전구체 물질은  $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$  (NCM 811)를 사용하며 도가니에 6 ml 투입하였다.

양극 전구체 산화물이 투입된 Ni 금속 도가니들을 Table 1에 따라 각각의 열처리 조건을 달리해 상압 대기의 노(furnace) 안에서 열처리를 하였다.

### 2.2. 미세구조분석

계면에서 확산 반응에 의해 형성된 화합물을 확인하고 반응층의 두께 측정을 위해 JEOL JSM-6390 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하였다.

계면 반응에 의해 생성된 화합물 성분과 분포를 분석하기 위해 주사 전자 현미경에 부착된 에너지 분산형 X-선 분광계(Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)의 Mapping 분석을 이용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Figure 2은 900°C에서 480시간 열처리한 도가니와 내부 표면 반응층의 EDX Mapping 분석 결과로 표면에서의 새로운 상은 nickel oxide로 판단된다. Ni 금속 도가니의 표면 반응층과 내부 도가니층 간의 산소 존재 차이는 확인하고, 표면 반응층에서의 산소 농도 기울기는 뚜

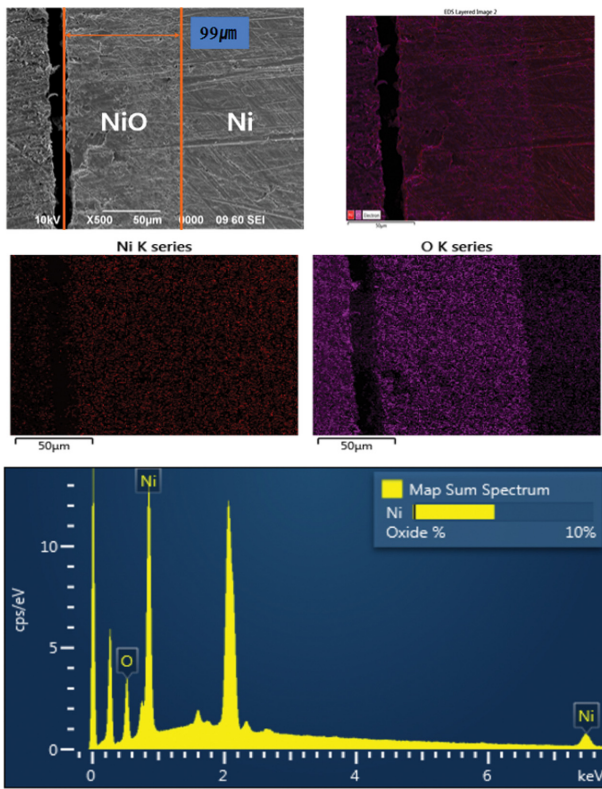


Fig. 2. SEM-EDX image of the damage saggars after heat treatment for 480 hrs at 900°C.

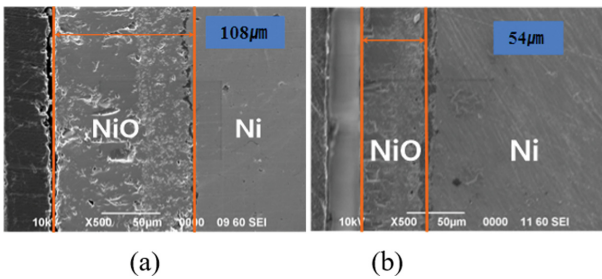


Fig. 3. Cross-sectional microstructure images of nickel crucible, (a) 720 h with NCM 811, (b) 720 h w/o NCM 811.

렸하지 않다.

Ni 금속 도가니와 양극 전구체 산화물 간의 접촉 여부에 따른 반응성을 분석하고자 Fig. 1의 모식도와 동일한 위치에서 시편을 채취하였다.

Figure 3는 720시간에서 양극 전구체 산화물과의 접촉 여부에 따른 표면 반응층의 두께 변화를 보여주고 있다.

Figure 3에서 보이는 바와 같이 양극 전구체 산화물과 접촉하지 않은 시편에서도 시간이 지남에 따라 반응층의 두께가 늘어났음을 확인할 수 있다. 이를 통해 Ni 금속 도가니 표면 반응층은 양극 전구체 산화물로부터 산소화산과 대기 중의 산소와 반응이 동시에 이뤄진 것으로 보인다.

양극 전구체 산화물과 접촉하지 않은 시편의 반응층

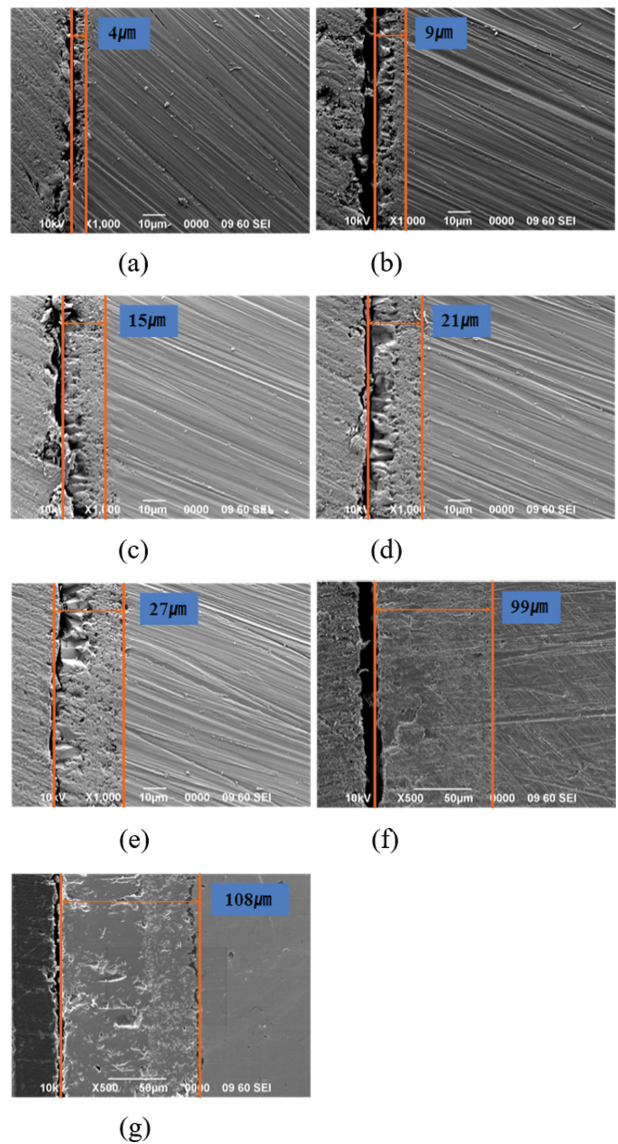


Fig. 4. Cross-sectional microstructure images of nickel crucible reaction layer with retention time, (a) 0 h, (b) 12 h, (c) 24 h, (d) 48 h, (e) 72 h, (f) 480 h, (g) 720 h.

두께는 접촉한 시편의 절반 가량으로 본 연구의 목적인 Ni 금속 도가니 수명을 예측하고 내화갑으로서의 가능성을 확인함에 있어서 영향을 미치지 않을 것이다.

또한 Ni 금속 도가니가 양극 전구체 산화물로부터 산소화산과 대기 중의 산소와의 반응이 표면 반응층 형성에 미치는 영향에 대한 추가 연구를 진행한다면 결과를 명확히 해석하는데 도움이 될 것으로 생각한다.

Figure 4는 900°C에서 0시간부터 720시간까지 열처리를 진행한 후 SEM으로 관찰된 반응층의 변화를 보여준다. 표면 반응층을 관찰해보면, 산소가 풍부한 양극 전구체 물질과 반응하며 성장한 Ni 금속 도가니의 표면 반응층에서 2중 미세 구조가 관찰된다. 특히 720시간이 지난 시료에서 뚜렷하다. 900°C의 반응 온도에서 nickel

도가니 표면에  $\text{NiO}_x$ 이 형성되면서 나타내는 구조로 거친 외부 영역과 세밀하고 다공성의 내부 영역으로 나타난다.

이는 Unutulmazsoy와 Haugrud의 연구 결과와 유사한 결과를 보인다. R. Haugrud의 연구 결과에 따르면  $700^\circ\text{C}$ 에서 nickel이 산화되면 산화물-금속 계면과 산화물-기체 계면에서 미세한 입자 형태의 산화물이 형성되고, 중간층은 보다 거친 기둥 모양의 형태를 띤다. 산화온도를 증가하여  $900^\circ\text{C}$ 에서는 중간층의 거친 기둥 모양의 입자가 성장하여 거친 외부 영역과 세밀하고 다공성의 내부 영역의 2중 미세구조가 생성된다고 한다[8,9].

다만 720시간이 경과된 후 산화층이 도가니로부터 탈락되는 현상이 보인다[Fig. 4(g)]. 이는 추후 Ni 금속의 이차전지 내화갑으로 사용가능한 한계 시간이 될 수 있다.

또한 반응층의 두께 변화를 살펴보면 Fig. 5에서 보이는 바와 같이 반응층의 두께는 열처리 시간이 길어짐에 따라  $100\ \mu\text{m}$  이상 점진적으로 증가하고 있다.

Cho 등은 금속 박막의 두께를 측정하고 [(반응층 두께)<sup>2</sup>/반응시간] 식을 적용하여 침투 상수(Penetration constant)를 구하였다[10]. 본 연구에서도  $\text{NiO}_x$  상의 두께를 측정하고 위 식을 적용하여 침투 상수를 구한 뒤 Fig. 6과

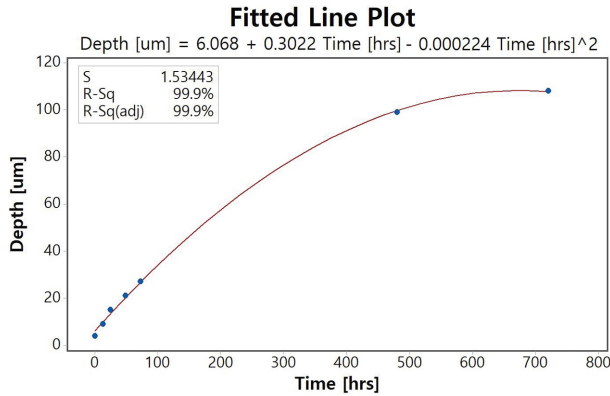


Fig. 5. Variation of  $\text{NiO}_x$  depth with time.

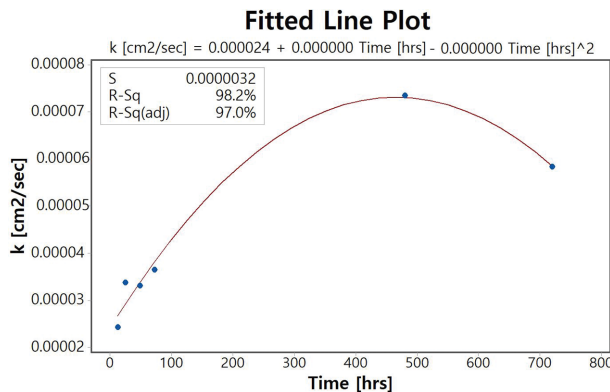


Fig. 6. Variation of penetration constant of  $\text{NiO}_x$  with time.

같이 나타났고, 열처리 시간이 길어짐에 따라 침투 상수는 증가하다 감소하였다. 12시간 열처리한 경우 침투 상수가 약  $2.43 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$ , 480시간 열처리한 경우  $7.35 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$ , 720시간 열처리한 경우  $5.83 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 로 계산되었다. 현재의 연구결과로 보면, 기존의 cordierite계 내화갑이 10회 이내로 사용되고 버려져 환경오염을 유발하고 있으나, Ni 도가니의 경우 480시간 즉 20일을 연속 사용할 수 있는 내화갑 재료로서 충분히 가능성이 높다고 생각할 수 있다. 뿐만 아니라 Ni 금속의 경우 환원 제련 처리를 통해 재활용이 가능할 것으로 기대되므로 친환경적으로도 매우 기대된다.

후속 연구로 NCM [ $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ] 양극활물질을 활용하여 본 연구와 동일한 방식으로 진행할 것이다. 이를 통해 Ni 금속 도가니 계면에서의  $\text{NiO}_x$  성장 거동을 분석하고 내화갑으로서의 가능성을 확인하고자 한다.

#### 4. 결 론

Ni 금속 도가니와  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  (NCM 811) 전구체 물질을 장시간 반응시켰을 때, 시간 변화에 따른 도가니 표면 반응층 변화를 분석하였다.  $900^\circ\text{C}$ 에서 0시간부터 720시간까지 열처리를 진행하며,  $\text{NiO}_x/\text{Ni}$  확산 계면 조적을 관찰한 결과 시간이 지남에 따라 반응층이 지속적으로 증가하는 것을 확인하였다. 또한 EDX 분석을 통해 계면에서 새로운 상이 nickel oxide 상과 부합했고, Ni 내 Oxide% 결과를 통해 시간이 지남에 따라 계면에서의 확산 반응이 지속적으로 증가함을 확인하였다.

시간이 증가함에 따라 침투 속도는 증가하다 일정 시간 이후 감소하였다. 이를 통해 실험 초기 1회 투입된 양극 전구체 물질과 Ni 금속 도가니 간의 농도 구배가 시간이 지남에 따라 감소하며 반응 속도가 느려진 것을 알 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 Ni 금속 도가니의 수명은 480시간 이상으로 예측된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원통상부 소재부품기술개발사업(과제명: High-Ni 계 이차전지 양극재 제조용 리튬 고내식성 내화세라믹 부품 제조기술 개발, 과제번호 20024235, 과제고유번호 1415187563)의 지원을 받았습니다.

#### References

[ 1 ] H.J. Kim, H.T. Kim and S.S. Ryu, "Sagger for synthe-

- sizing positive electrode active material of secondary battery and manufacturing method of the same”, Korea Patent Application No. 1020120038227, Application Date 20120413, Registration Date 20131023.
- [ 2 ] U.S. Kim, J.H. Kim, K.S. Han, J.H. Choi and K.T. Hwang, “Sagger for synthesizing cathode active material of secondary battery, its manufacturing method, and glaze for it”, Korea Patent Application No. 1020230101393, Application Date 20230803.
- [ 3 ] J.H. Kim, D.S. Kim, S.U. Choi and J.H. Kim, “Sagger for synthesizing electrode active material of secondary battery”, Korea Patent Application No. 1020180125034, Application Date 20181019, Registration Date 20200113.
- [ 4 ] J.H. Kim and I.K. Hwang, “Co-precipitation reactor for composing a big concentrat gradient precurs and this method”, Korea Patent Application No. 1020160171847, Application Date 20161215, Registration Date 20181112.
- [ 5 ] K.P. Hong and S.S. Kim, “Reuse method of sagger for manufacturing positive electrode active material and sagger using same”, Korea Patent Application No. 1020210181050, Application Date 20211216.
- [ 6 ] J.L. White, F.S. Gittleson, M. Homer and F. El Gabaly, “Nickel and cobalt oxidation state evolution at Ni-rich NMC cathode surfaces during treatment”, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 16508.
- [ 7 ] W.L. Phillips Jr., “Oxidation rates of pure and less pure nickel”, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 1015.
- [ 8 ] Y. Unutulmazsoy, R. Merkle, D. Fischer, J. Mannhart and J. Maier, “The oxidation kinetics of thin nickel films between 250 and 500°C”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 9045.
- [ 9 ] R. Haugrud, “On the high-temperature oxidation of nickel”, *Corrosion Science* 45 (2003) 211.
- [10] J.S. Cho and D.H. Kim, “Formation of TiNi intermetallics by a diffusion reaction at Ti/Ni multi-layer interface”, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.* 35 (1997) 1439.