

액상 반응에 의해 합성한 리튬코발트산화물을 이용한 Lithium ion 2차전지의 충방전 특성

11-11-16

Charge-discharge Behaviour of Lithium Ion Secondary Battery Using LiCoO₂ Synthesized by a Solution Phase Reaction

김상필*, 조정수*, 박정후*, 윤문수**, 심윤보***

(Sang-Pil Kim, Jeong-Soo Cho, Jeong-Hu Park, Moon-Soo Yun, Yoon-Bo Sim)

Abstract

The LiCoO₂ powder was synthesized by a solution phase reaction. This shows a high (003) peak intensity and low (104) or (101) peak intensities in X-ray diffraction spectra. The LiCoO₂/Li cell shows an initial discharge capacity of 102.9mAh/g and an average discharge potential of 3.877V at a current density of 50mA/g between 3.0~4.2V. The peaks of dQ/dV plot are associated with Li ion intercalation/deintercalation reaction. To evaluate the cycleability of an actual battery system, cylindrical lithium ion cell was manufactured using graphitized MPCF anode and LiCoO₂ cathode. After 100th cycle, this cell maintains 80% capacity of 10th cycle value. The LiCoO₂/MPCF cell has a high discharge voltage of 3.6~3.7V and a good cycle life performance on cycling between 4.2~2.7V.

Key Words(중요용어) : LiCoO₂(리튬코발트산화물), Solution phase reaction(액상반응), Cathode(정극)
De/intercalation(탈리/흡장), Potential plateau(전위평탄영역)

1. 서 론

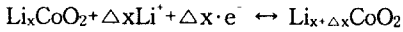
리튬 2차전지는 고체중 전하 밀도가 가장 높고, redox 전위가 가장 낮은 리튬 금속을 guest로 하여 고기전력, 고에너지밀도, 장수명을 도모한 것으로 1973년 Steel과 Armand의 제창 이래 많은 연구가 진행중이다. Li ion을 guest로 수납하여 제작되는 host 화합물로 1차원 쇠상(TiS₃), 2차원 층상(TiS₂), 3차원 채널상 화합물(TiO₂) 및 0차원 비정질 화합물(α -V₂O₅)등이 알려져 있다. 초기 정극 연구는 높은

전도율을 지닌 공유 결합성 전이 금속 할로젠(TiS₂, NbSe₃)이 유망하였지만, 80년대말경부터 고산화력을 지닌 이온 결합성 채널상 전이금속 산화물(V₂O₅, MnO₂)이 연구 주력이 되었다. 80년대에 Li/MoS₂ 및 Li/MnO₂ 2차전지가 개발 되었지만, 충방전 수명 및 안전성 문제때문에 상품화에 실패하였다. 1991년 일본 Sony에 의해 정극 활물질로 리튬코발트산화물(LiCoO₂)을, 부극 활물질로 탄소를 사용한 Li ion 2차전지가 첫 상품화 되었으며, 현재 4V급 고기전력 리튬 전이금속 산화물로 LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiFeO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂등이 집중적으로 연구·개발중이다.^{1), 2)}

LiCoO₂ 구조는 Bonger가 최초로 보고하였으며³⁾, 그림 1에 LiCoO₂의 구조를 나타내었다. LiCoO₂는 층상암염 구조(α -NaFeO₂)를 갖는 LiMO₂(M=Co, Ni, Fe등)계 화합물의 하나로써, 산소원자들의 최밀 충전(close packed) 배열에 기층을 두고, Li ion과 코발트 이온이 각각 입방암염(cubic rock salt) 구조의 (111) 산소이온층간에 나란히 단독 층을 형성하고, 이것이 교대로 적층하여 육방정계형(hexagonal)의 초격자를 구성하고 있다. LiCoO₂ 정극의 전기화

* : 부산대학교 전기공학과
(부산광역시 금정구 산30번지, FAX:051-513-0212)
E-mail : sbcibt@chollian.dacom.co.kr
** : 한국전기연구소
***: 부산대학교 화학공학과
1998년 9월 7일 접수, 1998년 10월 14일 심사완료

학적 반응식은 아래 식과 같으며, Li ion의 흡장 반응은 전지 반응에서 방전 반응이며, 역으로 탈리 반응은 전지 반응에서 충전 반응에 상응한다.



Li_xCoO_2 의 이론적으로 충전 전 가능한 범위 Δx 는 $0 \leq \Delta x \leq 1$ 로서, 이론 에너지 밀도는 274mAh/g이다. Li_xCoO_2 을 Li ion 2차전지용 정극 활물질로 사용할 경우, 사용 가능한 충전 전 범위 Δx 는 $0 \leq \Delta x \leq 0.55$ 이기 때문에 실제 에너지 밀도는 약 135mAh/g이 된다. 만약 Δx 를 0.5 이상 탈리할 경우, 결정 구조의 변화 및 전해액 분해 반응이 발생하여, 전지 내부 온도가 상승하여 전지의 안정성에 큰 문제가 발생한다. LiCoO_2 의 제법은 J. B. Goodenough 등에 의해 첫 특허화 되었으며⁴⁻⁶⁾, 현재까지 알려진 LiCoO_2 제조 방법으로 Li_2CO_3 , LiOH 와 CoCO_3 , Co 금속, CoO, Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ 등을 혼합하여 열처리 온도, 분위기, 시간 등을 달리하면서 제조하는 방법과 유기산을 사용하는 제조 방법이 보고되고 있으나, 아직도 많은 연구 개발이 진행 중이다.⁷⁾

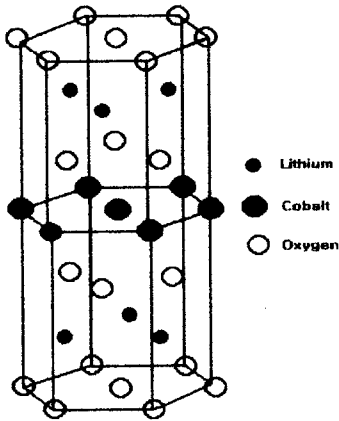


그림 1. LiCoO_2 구조도

Fig. 1. Structure diagram of LiCoO_2

본 연구에서는 종래 방법과 달리 액상 반응에 의해 LiCoO_2 분말을 합성하였으며, 착물 형성을 위한 시약으로 malonic acid를 사용하였다. 합성된 LiCoO_2 분말은 X-선 회절분석기를 사용하여 분석하였으며, Li ion 2차전지용 정극으로써의 특성을 평가하기 위하여, LiCoO_2/Li 전지를 제조하여 각종 충전 전 성능을 평가하였다. 또한 정극 활물질로

LiCoO_2 을, 부극 활물질로 흑연화 MPCF를 사용하여 원통형 Li ion 2차전지를 제작하여 실제 전지 시스템에서의 충전 전 수명 성능을 평가하였다.

2. 실험

2. 1. LiCoO_2 분말의 제조

그림 1은 본 실험에서 합성한 LiCoO_2 분말의 제조 과정을 나타낸 개략도이다. LiCoO_2 의 전구물질(Precursor) 합성을 위하여 유기산(malonic acid, $\text{CH}_3\text{H}_4\text{O}_4$, Aldrich Co.)을 착물 형성 시약으로 사용하였다. 먼저 0.2M malonic acid($\text{CH}_3\text{H}_4\text{O}_4$, Aldrich Co.)를 100ml의 탈이온화된 3차증류수(Milli-Q system, 18M Ω)에 용해시켰다. 이 용액에 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich Co.)을 증류수에 녹인 수용액을 서서히 첨가하여 반응시켰다. 이 혼합 용액에 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Co.)를 증류수에 녹인 수용액을 서서히 첨가하여 금속착물을 형성시켰다. 이때 Li와 Co의 비는 1:1 몰비로 하여 반응시켰다. 이때 pH는 NH_4OH 수용액을 사용하여 조절하였다. 가열판에서 수분을 서서히 증발시켜 농축용액을 켈화 시킨 후, 온도를 올려 LiCoO_2 전구 물질을 합성하였다. 이것을 균일하게 분쇄한 후, 공기 분위기에서 500 $^\circ\text{C}$ 에서 6시간, 600 $^\circ\text{C}$ 에서 12시간 열처리 시켰다. 이후 공기 분위기에서 700 $^\circ\text{C}$ (또는 850 $^\circ\text{C}$)에서 24시간 동안 열처리하고, 재차 균일하게 분쇄한 다음 700 $^\circ\text{C}$ (또는 850 $^\circ\text{C}$)에서 24시간 동안 한번 더 열처리하여 LiCoO_2 분말을 합성하였다.

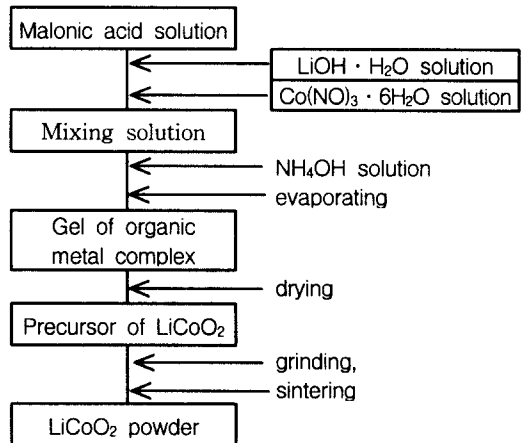


그림 2. LiCoO_2 분말의 합성 공정도

Fig. 2. Schematic diagram for synthesis of LiCoO_2 powder

2. 2. LiCoO₂의 결정 구조 분석

본 연구에서 합성한 LiCoO₂ 분말의 결정 구조는 X-선 회절분석기(Rigaku, Cu target, Ni filter 30kV-20mA)를 사용하여 분석하였으며, 주사 범위 (2θ)는 10°에서 80°이고, 주사 속도는 2°/min이다.

2. 3. 전지 제조 및 충방전 측정

정극은 정극 활물질 LiCoO₂ 87wt%, 도전제인 Lonza KS-6 10wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP) 용매에 녹인 3wt%의 polyvinilidene fluoride (PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음, Al foil에 도포하여 100°C에서 1시간 건조하여 제작하였다. 부극은 정극과 동일한 방법으로 MPCF(Mesophase Pitch based Carbon Fiber, Petoca Co., 3000°C 열처리) 95wt%와 NMP 용매에 녹인 5wt%의 PVDF 결합제를 혼합한 후, 부극 집전체인 전해동박에 도포하여 120°C에서 1시간 건조하여 제작하였다.

Li ion 2차전지용 정극 특성을 평가하기 위하여 LiCoO₂/Li 전지를 구성하였다. 대극은 리튬박(FMC)을 니켈 메쉬(Exmet Co.)에 압착하여 사용하였다. 격리판은 Polypropylene(Hoechst Celanese 2400)을, 전해액은 1M LiClO₄/EC-DMC(1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다. 또한 실제 전지 시스템에서의 충방전 수명 성능을 평가하기 위하여, 정극 활물질로 LiCoO₂을, 부극 활물질로 MPCF를 사용하여 원통형 Li ion 2차전지(18650형)를 제작하였다. 이때 정극 및 부극 활물질의 중량비는 2.2:1로 하였으며, 전해액은 1M LiPF₆/EC-DEC(1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다. 충방전 시험은 아르곤 분위기의 Glove Box내에서 실시하였고, 전류 및 용량은 정극 활물질 중량을 기준으로 표시 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. LiCoO₂의 결정 구조 분석

그림 3에 700°C-LiCoO₂, 850°C-LiCoO₂ 및 FMC-LiCoO₂의 XRD 패턴을 나타내었다. 육방정계로 하여 왼쪽부터 각 피크는 (003), (101), (006), (104), (105), (107), (108), (110), (113) 결정면에 해당한다. 18° 부근의 피크는 코발트 원자층에 의한 것이며, 850°C-LiCoO₂가 700°C-LiCoO₂보다 (003) 피크가 크며, 상대적으로 (101) 및 (104) 피크가 작은 경향을 나타낸다. 따라서 700°C-LiCoO₂는 850°C-LiCoO₂보다 결정화가 덜 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나 모두 (003) 피크가 뚜렷하게 관측되는

것으로 보아 층상 구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다. 층상구조 산화물에서 가장 중요한 피크는 (003)과 (104)면에서 나타나는 피크이며, Ohzuku 등에 의하면 LiMO₂(M:전이금속)의 전기화학적 반응성을 평가하기 위하여 I(003)/I(104) 강도비를 계산 하였는데, 이 비의 값이 클수록 다른 상에 대한 오염이 적으며, 전기화학적 반응성이 좋다고 보고하였다. 만약 강도비가 1.2 이하가 되면 비용량은 크게 감소하고, 1.0 이하에서는 전기화학적 반응성이 없어진다고 한다.^{8~9)} XRD 분석 결과, 각 시료의 I(003)/I(104) 강도비는 700°C-LiCoO₂는 1.21, 850°C-LiCoO₂는 2.66, FMC-LiCoO₂는 2.40으로 본 연구에서 제조된 LiCoO₂ 분말은 우수한 전기화학적 특성을 지닐 것으로 예측된다.

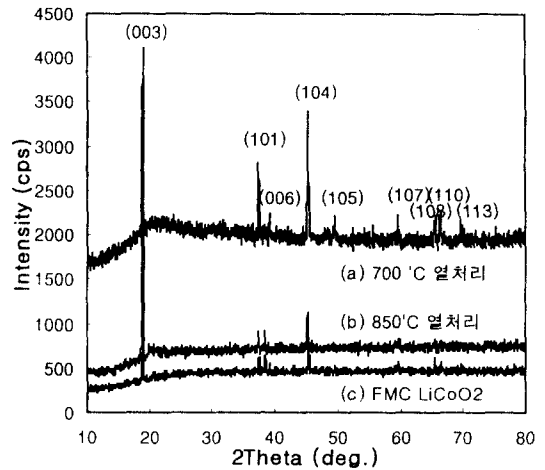


그림 3. LiCoO₂ 분말의 XRD 패턴
Fig. 3. XRD Patterns for LiCoO₂ powders

3. 2. 전지의 충방전 특성

Li ion 2차전지용 정극으로써의 충방전 특성을 평가하기 위하여 700°C에서 합성한 LiCoO₂을 이용하여 LiCoO₂/Li 전지를 구성하였다.

그림 4는 LiCoO₂/Li 전지의 초기 충방전 전압 곡선으로, 초기 싸이클때의 방전용량은 102.9mAh/g이며, 3싸이클때의 방전용량은 121.7mAh/g이다. 충방전 개시 직전의 개로전압(open circuit voltage)은 2.851V이며, 충전이 진행함에 따라 전지 전압은 점차 증가한다. 충전시 3.95V 근처에서, 방전시 3.86V 근처에서 전위평탄영역(potential plateau)이 나타나며, 이 영역의 길이가 전지 용량을 좌우한다.

그림 5는 LiCoO₂/Li 전지의 충방전 전압을

Li_xCoO_2 에서 x 값, 즉 리튬 농도에 대하여 도시하여 나타낸 곡선이다. 이때 Li_xCoO_2 내의 리튬 함량 x 는 인가 전기량 및 활물질 증량으로부터 계산하였다. 충전시에는 Li_xCoO_2 에서 x 의 감소에 따라, 즉 Li_xCoO_2 로부터 Li ion이 탈리하면서 전지 전압은 서서히 증가한다. 방전시에는 Li_xCoO_2 에서 x 의 증가에 따라, 즉 Li ion이 Li_xCoO_2 내로 흡장함에 따라 전지 전압은 서서히 감소한다. 방전 전압은 3.86V 근처에서 평탄하게 감소하다가 3.760V에서 급격히 감소하였다. 따라서 본 연구에서 합성한 LiCoO_2 는 전압 평탄성이 우수한 것을 알 수 있었다.

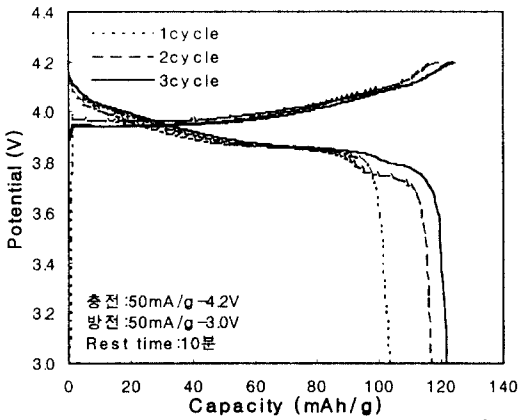


그림 4. LiCoO_2/Li 전지의 초기 충전/방전 전압 곡선
Fig. 4. Initial Charge/discharge curves of LiCoO_2/Li cell

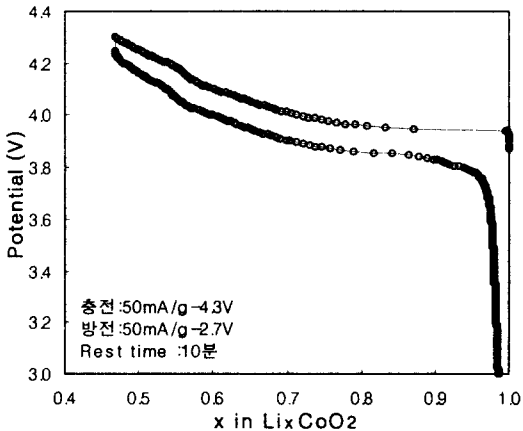


그림 5. LiCoO_2/Li 전지의 전위 대 x in Li_xCoO_2 곡선
Fig. 5. Potential vs. x in Li_xCoO_2 plot of LiCoO_2/Li cell

그림 6은 2.7~4.3V 전위 영역에서 50mA/g의 정전류로 충방전할 때, 통전한 전기량을 그때의 전위로 미분한 값을 전위에 대하여 나타낸 dQ/dV 곡선이다. 각 피크는 LiCoO_2 로부터 Li ion의 흡장 및 탈리 반응에 따른 상 조성 변화와 관련 있다. 충전 반응에 의해 LiCoO_2 에서 Li ion이 탈리하며, 3.944V에서 최대 피크 값을 가지며, 4.085V, 4.207V에서 작은 피크 값이 나타난다. 최대 피크 전위는 Li ion의 탈리 반응에 따라 LiCoO_2 내에 존재하는 두 개의 상 (pseudo-phase), 즉 리튬 함량이 높은 β -상과 리튬 함량이 낮은 α -상의 평형에 의해 나타나는 것으로 생각된다. 4.085V 및 4.207V 피크 전위는 층상구조인 LiCoO_2 로부터 Li ion이 과도하게 빠져 나와서 층상구조가 불안정해지고, 결국 육방정계형 구조에서 단사정계형(monoclinic) 구조로 상 전이 되는 과정을 나타낸다.⁹⁻¹⁰⁾ 역으로 방전 반응에 의하여 LiCoO_2 내로 Li ion이 흡장하게 되며, 3.863V에서 최대 피크 값을 가지며, 4.132V, 4.005V, 3.81V에서 작은 피크 값이 나타난다. 상기 dQ/dV 곡선에서 충전 말기 영역과 방전 초기 영역이 대칭적으로 나타나는 것을 볼 수 있으며, 따라서 LiCoO_2 는 상기 전위 범위 내에서 가역적으로 충방전이 진행되는 것을 알 수 있었다.

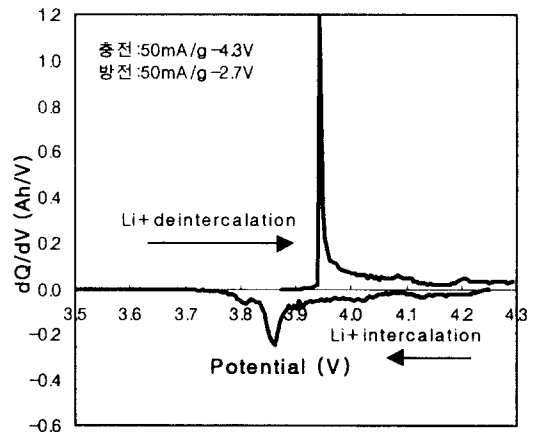


그림 6. LiCoO_2/Li 전지의 dQ/dV 곡선
Fig. 6. dQ/dV plot of LiCoO_2/Li cell

그림 7은 3.0~4.3V 전위 영역에서 50mA/g의 정전류로 충방전할 때 충방전 사이클에 따른 충방전 전압 및 전류 곡선이다. 충방전 사이클이 증가할수록 충전 전압은 충전 상한전압인 4.3V에 빨리 도달

하고, 충전 전류는 포물선 상으로 감소하게 된다. 따라서 충전 사이클의 경과에 따라 정전류에 의한 충전용량이 서서히 감소하고, 오히려 정전류-정전압에 의한 충전용량이 점차 증가하였다. 결국 전체적인 충전용량은 충전 사이클이 증가하면서 감소하며, 이에 따라 방전용량도 함께 감소하였다.

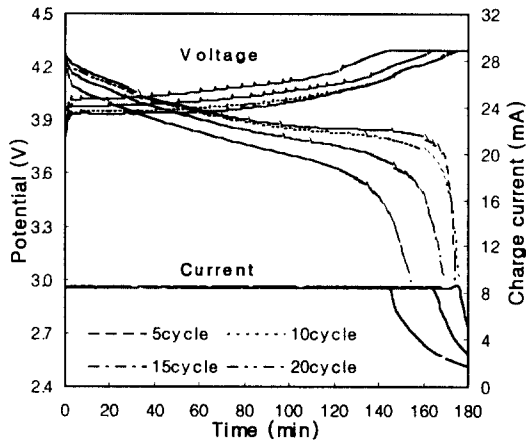


그림 7. 충전 사이클에 따른 LiCoO₂/Li 전지의 전압 곡선

Fig. 7. Potential curves vs. cycle number of LiCoO₂/Li cell

그림 8은 LiCoO₂/Li 전지의 충전 사이클에 따른 방전용량, 평균 방전전압, 충전 효율을 나타낸 곡선이다. 초기 방전용량은 142.98mAh/g, 충전 효율은 98.07%이며, 이때 평균 방전전압은 3.909V이다. 1사이클 이후 방전용량은 서서히 증가하며, 5사이클 때 최대 방전용량(147.7mAh/g)을 나타낸다. 이것은 충전 사이클이 경과함에 따라 리튬 표면이 점차 활성화 되어 반응 표면적이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 이후 충전 사이클이 경과함에 따라 방전 용량은 점차 감소하지만, 20사이클 경과후에도 120mAh/g을 유지하였다. 또한 충전 사이클에 따른 평균 방전전압은 3.925~3.707V로 4V급 전위를 유지하며, 충전 효율은 97% 이상을 유지하였다.

실제 전지 시스템에서의 충전 수명 성능을 평가하기 위하여, LiCoO₂/MPCF 전지를 제작하였다.

그림 9에 충전 사이클에 따른 방전용량을 나타내었다. 700°C-LiCoO₂의 초기 사이클 때의 방전용량은 142.5mAh/g, 충전 효율은 96.5%인데 반하여, 850°C-LiCoO₂의 방전용량은 139.4mAh/g, 충전

효율은 98%이었다. 초기 사이클 때 최대 방전용량을 가지며, 충전 사이클이 경과하면서 점차 방전용량은 감소하였다.

10사이클 때의 방전용량을 기준으로 할 때, 100사이클 때 700°C-LiCoO₂의 경우 79.9%, 850°C-LiCoO₂의 경우 78.7%의 방전용량을 유지하였다. 충전 사이클에 따른 방전 용량 감소는 전극 표면에서의

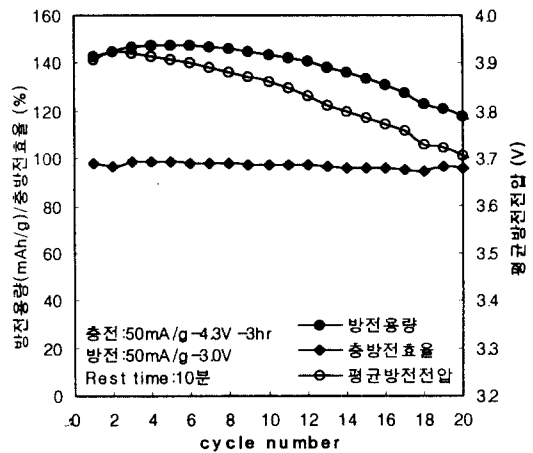


그림 8. LiCoO₂/Li 전지의 충전 사이클 성능

Fig. 8. Charge-discharge cycling performance of LiCoO₂/Li cell

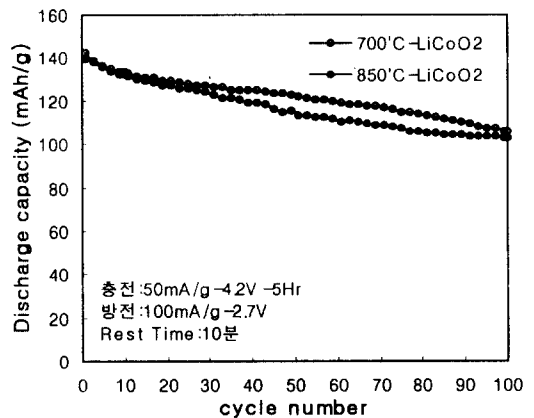


그림 9. LiCoO₂/MPCF 전지의 충전 사이클에 따른 방전용량 곡선

Fig. 9. Discharge capacity vs. cycle number of LiCoO₂/MPCF cell

물리적 결합 및 전해액 고갈등에 기인한 것으로 사료된다. 충방전 사이클 진행에 따른 방전용량은 850°C-LiCoO₂보다 700°C-LiCoO₂가 다소 크다. 이것은 저온에서 합성한 LiCoO₂ 분말은 고온에서 합성한 LiCoO₂보다 미세하고 고른 입도 분포를 가지며, 따라서 반응 비표면적이 증가되어 충방전 용량이 증가되었기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 역상 반응에 의해 LiCoO₂ 분말을 제조하였으며, X-선 회절분석기를 이용하여 결정 구조를 분석하였다. 이것을 Li ion 2차전지용 정극 활물질로 사용하여 각종 충방전 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) XRD 분석 결과, 본 연구에서 합성한 LiCoO₂는 층상 구조가 잘 발달되어 있으며, I(003)/I(104) 강도 비는 700°C-LiCoO₂는 1.21이며, 850°C-LiCoO₂는 2.66이었다.
- 2) LiCoO₂/Li 전지의 최대 방전용량은 147.7mAh/g이며, 20사이클 경과 후에도 120mAh/g을 유지하였다. 또한 평균 방전전압은 3.925~3.707V이며, 충방전 효율은 97% 이상을 유지하였다. dQ/dV 곡선에서 최대 피크 전위는 LiCoO₂내에 존재하는 리튬 함량이 높은 β-상과 리튬 함량이 낮은 α-상의 공존에 의해 나타나는 것으로 생각된다.
- 3) 충방전 사이클에 따른 LiCoO₂/MPCF 전지의 방전용량은 850°C-LiCoO₂보다 700°C-LiCoO₂가 크다. 이것은 저온에서 합성한 LiCoO₂의 미세하고 고른 입도 분포로 인하여 반응 비표면적 증가하여 충방전 용량이 향상되었기 때문인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 芳尾眞辛, 小尺昭弘, 리튬-이온 2차電池-材料と應用, 日刊工業新聞社, pp.29~48, 1996.3.

2. G. Pistoia, Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives, Elsevier, pp.239~280, 1994.
3. P. F. Bongor, Ph. D dissertation, The University of Leiden, Leiden, The Netherlands, 1957
4. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂(0<x≤1):A New cathode material for batteries of high energy density", Mater. Res. Bull. Vol.15, No.6, pp.783~789, 1980.6.
5. P. C. Jones, J. B. Goodenough, 水島公一, "高速イオン導電体に關する改良", 日本特許 No. 昭55-136131, 1980.10.
6. J. B. Goodenough, K. Mizushima, "Electrochemical cell with new fast ion conductors", United States Patent No.4302518, 1981.11.
7. M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga, "Synthesis of LiCoO₂ from cobalt-organic acid complexes and its electrode behavior in a lithium secondary battery", J. Power Sources, Vol.40, pp.347~353, 1992.7.
8. T. Ohzuku, A. Ueda Nagayama, Y. Iwakoshi, "Comparative study of LiCoO₂, LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ and LiNiO₂ for 4 volts secondary battery", Electrochimica Acta, Vol.38. No.9, pp.1159-1167, 1993.9.
9. S. I. Pyun, Y. M. Choi, "Electrochemical lithium intercalation into and deintercalation from porous LiCoO₂ electrode by using potentiostatic current transient technique", J. Power Sources, Vol.68, No.2, pp.524~529, 1997.10.
10. K. Ozawa, "Lithium ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes:the LiCoO₂/C system", Solid States Ionics, Vol.69, No.3-4, pp.212~221, 1994.7.