

리튬이온전지용 정극활물질 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Ion Battery

공명철^{1,2}, 김현수^{1,a}, 김기택¹, 구활본²
(Mingzhe Kong^{1,2}, Hyun-Soo Kim^{1,a}, Ke-Tack Kim¹, and Hal-Bon Gu²)

Abstract

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material was synthesized by a mixed hydroxide method. Structural characterization was carried out using X-ray diffraction studies. Electrochemical studies were performed by assembling 2032 coin cells with lithium metal as an anode. DSC (Differential scanning calorimetry) data showed that exothermic reactions of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ charged to 4.3 V versus Li started at high temperatures (280~390 °C). The cell of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ mixed cathode delivered a discharge capacity of 150 mAh/g at a 0.2 C rate. The capacity of the cell decreased with the current rate and a useful capacity of 134 mAh/g was obtained at a 2 C rate. The reversible capacity after 100th cycles was 126 mAh/g when a cell was cycled at a current rate of 0.5 C in 2.8 ~ 4.3 V.

Key Words : $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, Cathode material, Differential scanning calorimetry, Reversible capacity

1. 서 론

LiCoO_2 는 비교적 합성이 용이하고 높은 전자전도도와 에너지밀도를 갖고 있을 뿐만 아니라 방전 용량이 안정하다는 등 많은 장점을 가지고 있지만 높은 가격과 환경 친화적 물질이 아닐 뿐만 아니라 열적안정성도 좋지 않은 것이 그의 단점이었다. 최근에 들어 LiCoO_2 를 대체하기 위해 층상구조 LiNiO_2 , LiMnO_2 와 스피넬구조 LiMn_2O_4 에 대한 많은 연구가 이루어져왔다. 그러나 LiNiO_2 는 LiCoO_2 에 비해 유독성이 낮고, 가격 또한 저렴하지만 열적안정성 문제를 갖고 있었고, LiMnO_2 는 사이클이 진행함에 따라 복잡한 반응이 일어난다. 스피넬구조의 LiMn_2O_4 는 구조적 안정성이 우수하지만 가역용량이 약 120 mAh/g 정도로 낮은 것이 단점이다 [1-6].

Ohzuku 등은 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 소재를 제안하여 상업적으로 이용가능 할 수 있도록 고에너지와 고출력을 부여하는 연구를 하였다. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 소재는 LiNiO_2 와 LiMnO_2 의 단점을 보완하여 충방전이 진행됨에 따라 스피넬구조로 변이가 일어나지도 않고, 4.3 V 이상의 높은 전압에서도 부반응이 없었다. 또한, 가역용량은 200 mAh/g으로 높게 나왔으며 30 사이클 후에도 급격한 감소가 일어나지 않았다. 그렇지만, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 소재는 합성이 어려웠으며 DSC (differential scanning calorimetry) 분석결과 LiNiO_2 와 같이 200 °C 부근에서 발열피크가 나타났다[7].

본 연구에서는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 의 낮은 열적안정성과 율특성을 개선하고자 Ni 및 Mn의 일부를 Co로 치환한 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 합성하고, 전기화학적 특성을 평가하였다.

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

2. 전남대학교 전기공학과

a. Corresponding Author : hskim@keri.re.kr

접수일자 : 2006. 4. 5

1차 심사 : 2006. 5. 29

심사완료 : 2006. 6. 12

2. 실험

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 는 수산화물법에 의하여 합성하였으며, 자세한 합성방법은 참고문헌에 제시되어

있다[8].

정극 극판 제조는 활물질 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 에 도전제 SPB (super p black)와 결합제인 PVDF (poly(vinylidene fluoride))를 86 : 8 : 6 wt%로 혼합하였다. 만들어진 극판을 100 °C에서 24시간 건조 후 초기 두께 대비 20~30 %를 hot-roll pressing 하였다. 부극은 금속리튬을 사용하고 분리막은 Asahi사의 PP (polypropylene)를 사용하였으며 전해액으로는 1.1M LiPF_6 이 용해된 EC/PC/DMC/EMC/DEC (30 : 10 : 10 : 30 : 20 vol.%)을 사용하여 2032규격의 코인셀을 만들었다. 코인셀의 조립은 드라이룸에서 진행하였다. 조립된 코인셀을 상온에서 24시간 동안 숙성시켰다.

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 활물질의 결정구조를 알아 보기 위해 Philips사의 PW 1830 X-선 회절분석기를 사용 하였다. 주사범위(2θ)는 10°부터 100°까지 하였으며 step size는 0.02°이었다. 얻어진 분말의 표면구조와 구성성분을 Hitachi사의 S-4800을 사용하여 SEM (scanning electron microscope)를 통해 분석하였다. 입자의 크기는 Mastersizer Micrplus사의 PSA (particle size analyzer)을 통해 알아보았다.

활물질의 열적안정성 DSC 측정은 TA사의 DSC Q 1000을 사용하였다. DSC 측정을 위한 샘플은 코인셀을 4.3 V까지 충전 시킨 후 80 °C에서 24시간 건조하여 만들었다. 측정 온도범위는 150 ~ 400 °C로 하였고 승온속도는 10 °C/min로 하여 측정하였다.

출특성 실험은 0.2 C로 충전한 후 30분 동안 휴지시간을 두었고, 각각 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2 C로 방전전류를 달리하여 방전특성을 조사하였다. 수명 특성 실험은 0.2 C로 정전류 충전 후 30분 동안 휴지시간을 준 이후 방전을 시행하는 방법으로 100회 반복하였다. 전압 범위는 2.8 - 4.3 V로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 활물질 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 X-선 회절피크를 나타내었다. XRD 피크로 보아 불순물이 형성 되지 않았고 구조는 trigonal symmetry이며, R3m 공간군으로, 육방정 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 결정구조를 가지며[9], 38° 부근 006/012 피크와 65° 부근 층상구조 형성을 보여주는 108/110 피크 분리 상태로 보아 층상구조가 잘 발달되었음을 알 수 있다. Reimers등은[10] R-factor가 작을수록 결정구조가

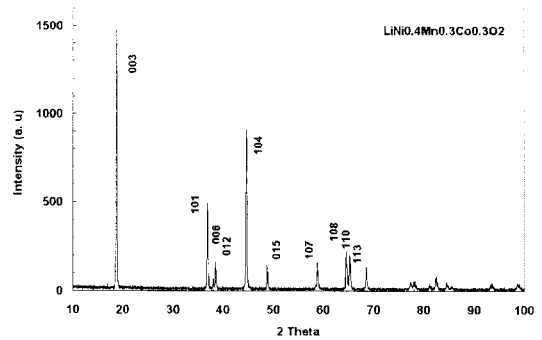


그림 1. $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 X-선 회절패턴.

Fig. 1. X-ray pattern of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ powder.

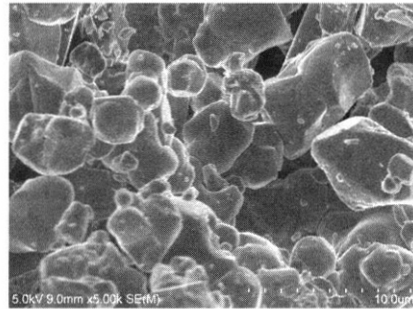


그림 2. $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 SEM 사진.

Fig. 2. SEM photograph of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$.

우수하다고 논문에서 보고하였다. 합성한 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 활물질의 R-factor값은 0.45로써, 유사한 활물질에서 보고되는 0.60 보다 R-factor값이 작았다. 또한, 층상구조에서는 I_{003}/I_{104} 비율이 1.2 이상이 되면 결정구조가 잘 발달되고 전기화학적 특성이 우수한 것으로 보고되고 있으며, 그림 1의 XRD 결과에서 얻은 I_{003}/I_{104} 비율은 1.63으로 높은 값을 나타내었다[11].

정극 활물질의 표면 SEM사진을 그림 2에서 나타내었다. 그림에서 보듯이 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 는 입자 크기가 균일하지 않았고 제일 큰 입자 크기가 약 8 μm 이었다. 주로 구형의 입자들이 형성 되었으며 일부분의 미세한 입자들이 표면에 붙어 있는 형상을 알 수 있다. 입자크기를 정확히 알아 보기위해 입도분석을 하였다. 그림 3은 입도분석 (PSA) 결과를 나타낸 것이다. 입도분석결과 D_{10} 은 5.18 μm , D_{50} 은 11.01 μm , D_{90} 은 21.92 μm 이었으며 비표면적은 0.6649 m^2/g 이었다.

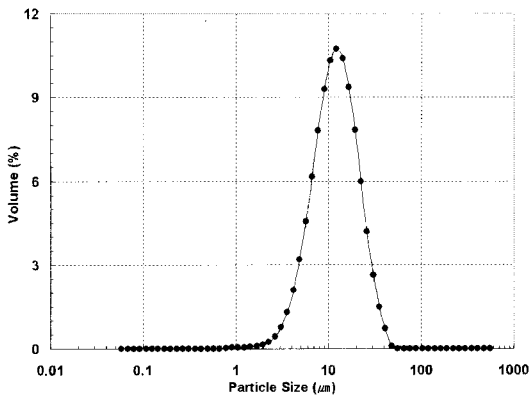


그림 3. $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 입도분포.
 Fig. 3. Distribution of particle size for $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$.

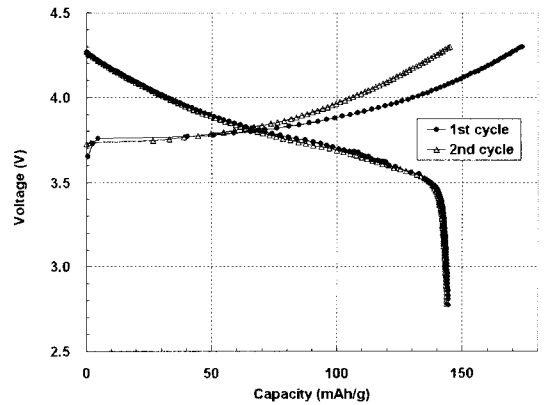


그림 5. $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 충방전시 전압곡선.
 Fig. 5. Voltage profile of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ with charge/discharge.

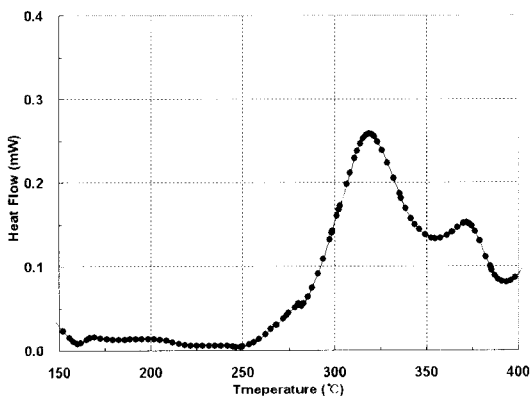


그림 4. 4.3 V 충전 후 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 DSC 그래프.
 Fig. 4. DSC profile of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ after charging to 4.3 V.

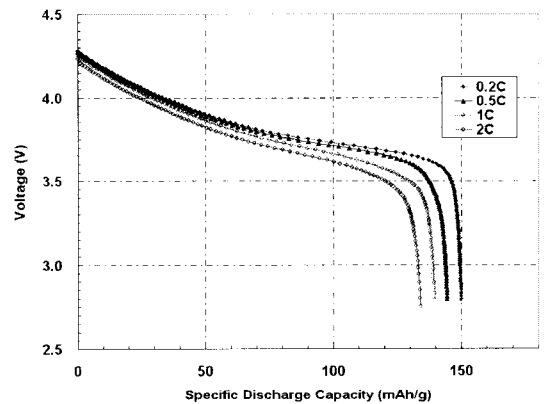


그림 6. 방전진류에 따른 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 방전곡선 변화.
 Fig. 6. Rate capability of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$.

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 정극으로 셀을 구성하여 4.3 V에서 충전한 후 DSC 측정할 결과를 그림 4에 나타내었다. DSC 열분석 결과 318 °C 부근에서와 373 °C 부근에서 발열피크가 나타났으며 열량은 58.26 J/g이었다. 이는 LiCoO_2 의 213 °C 발열피크보다 향상 되었으며[12], $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 222 °C 발열피크보다 향상되었다[13]. 또한, $\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우 285 °C 부근에서 보이는 발열피크와 비교하여 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 조성의 열적안정성이 우수하다는 것을 알 수 있었다[14].

그림 5는 2.8-4.3 V에서 충방전시의 전압곡선을 나타낸 것이다. 첫 사이클에서는 충전용량이 173

mAh/g이었고 방전용량은 145 mAh/g이었다. 이는 Zhang 등이 보고한 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_2$ [15]의 비가역용량과 유사한 수준이다. Lee등은[16] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 에 대해 분석한 결과 첫 사이클 용량이 감소하는 중요한 원인은 니켈이온이 리튬 3a 위치에 차지하기 때문이라고 하였다. Ni^{2+} 이온반경은 0.69 Å으로 Li^+ 이온반경 0.76 Å에 가까우므로 소량의 니켈이 리튬자리에 차지하게 되고 같은 양의 리튬이 니켈 3b 자리에 있게 된다. 그러므로 첫 사이클에서 높은 비가역용량이 나타났으며, 그 후에는 리튬이온의 삽입/탈리가 정상적으로 진행됨에 따라 우수한 가역성을 나타내게 되었다.

그림 6은 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 율특성을 나타낸

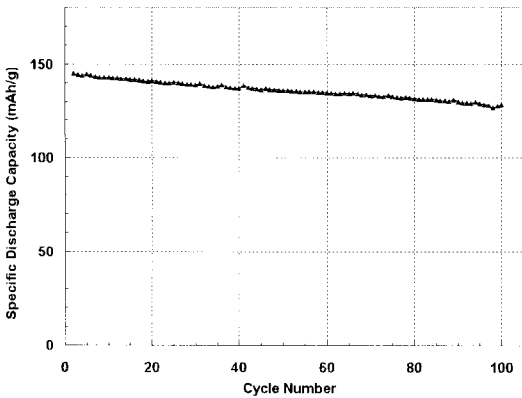


그림 7. 충방전 사이클에 따른 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 방전용량.

Fig. 7. Discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ with charge/discharge cycling.

그래프이다. 0.2 C 방전용량은 150 mAh/g이었으며 0.5 C 방전용량은 144 mAh/g으로써, 0.2 C 대비 96 %의 용량유지율을 나타냈다. 또한, 1 C에서는 방전용량이 139 mAh/g으로 93 %, 2 C에서는 방전용량이 134 mAh/g으로 89 %의 우수한 율특성을 나타냈다. Na 등에 따르면 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ 의 0.5 C에서의 용량유지율이 0.2 C 대비 0.5 C에서 83.9 %이었다[8].

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 전극을 0.5 C (0.44 mA/cm²), 전압범위는 2.8 ~ 4.3 V에서 100사이클 충방전을 반복한 사이클 수명 실험 결과를 그림 7에 나타냈다. 초기 방전용량 144 mAh/g에서 100사이클 후 126 mAh/g으로 유지되었다. Li 등은 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 합성하고 0.2 mA/cm²의 전류밀도, 3.0~4.5 V의 전압범위에서 충방전을 행한 결과 35사이클 후 약 85 %의 용량유지율을 나타냈다고 보고했으나, 본 실험에서 얻은 사이클 특성이 더 우수한 결과이다[17].

4. 결론

본 연구에서는 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 정극 활물질을 합성하여 셀을 구성한 후 전기화학적 특성을 평가한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 정극 활물질은 우수한 충상구조를 가지고 있으며, 구형의 입자가 주로 생성되었으며, D₅₀은 11.01 μm이었으며 비표면적은 0.6649

m²/g이었다. 열분석 결과 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 정극 활물질은 300 °C 이상에서 발열피크가 나타났으며, 발열량은 58.26 J/g으로 매우 안정한 열 특성을 보였다.

0.2 C에서의 방전용량이 150 mAh/g이었으며, 2 C에서는 0.2 C 대비 용량유지율이 89 %로써 좋은 율특성을 나타냈다. 100사이클 후에도 방전용량이 126 mAh/g으로 초기용량 대비 87 % 이상으로 좋은 사이클 특성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 ‘나노소재기술개발사업단’의 지원 (과제번호: 05K1501-01910)으로 수행 되었습니다.

참고 문헌

- [1] 김현수, 김성일, 엄승욱, 김우성, “리튬이차전지용 $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 계 복합정극의 전기화학적 특성연구”, 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 64, 2006.
- [2] X. Zhang and Z. Wen, “Characterization of $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared from NiMn layered double hydroxide”, Materials Letters, Vol. 60, No. 12, p. 1470, 2005.
- [3] A. Eftekhari, “Aluminum oxide as a multi-function agent for improving battery performance of LiMn_2O_4 cathode”, Solid State Ionics, Vol. 167, No. 3-4, p. 237, 2004.
- [4] X. Wu, Xi Li, and Z. Xiao, “Synthesis and characterization of LiMn_2O_4 powders by the combustion-assisted sol-gel technique”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 84, No. 1, p. 182, 2004.
- [5] 김현수, 신정환, 나성환, 엄승욱, 문성인, 김상필, “PMMA IPN계 겔폴리머 전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 전기화학적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 11호, p. 994, 2003.
- [6] 김중욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, “이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도특성”, 전기전자재료학회지, 8권, 4호, p. 412, 1995.
- [7] Y. Makimura and T. Ohzuku, “Lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for

- advanced lithium-ion batteries", J. Power Sources, Vol. 119-121, p. 156, 2003.
- [8] S. Na, H. Kim, and S. Moon, "The effect of Si doping on the electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ", Solid State Ionics, Vol. 176, No. 3-4, p. 313, 2005.
- [9] J. Kim, C. Park, and Y. Sun, "Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ cathode materials", Solid State Ionics, Vol. 164, No. 1-2, p. 43, 2003.
- [10] J. N. Reimers, E. Rossen, C. D. Jones, and J. R. Dahn, "Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ", Solid State Ionics, Vol. 611, p. 335, 1993.
- [11] H. Kang, B. Jung, and M. Kim, "Direct thermal reaction for preparation of lithiated cathode materials without any artificial mixing procedures", Solid State Ionics, Vol. 169, No. 1-4, p. 151, 2004.
- [12] H. Kweon, J. Park, J. Soh, G. Kim, B.n Jung, and H. Lim, "Effects of metal oxide coatings on the thermal stability and electrical performance of LiCoCO_2 in a Li-ion cell", J. Power Sources, Vol. 126, No. 1-2, p. 156, 2004.
- [13] H. Ha, K. Jeong, N. Yun, M. Hong, and K. Kim, "Effects of surface modification on the cycling stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes by CeO_2 coating", Electrochimica Acta, Vol. 50, No. 18, p. 3764, 2005.
- [14] S. Kang and K. Amine, "Comparative study of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_{2x})\text{O}_2$ ($\text{M}'=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}; x=0.025$) cathode materials for rechargeable lithium batteries", J. Power Sources, Vol. 119-121, p. 150, 2003.
- [15] X. Zhang, Z. Wen, and X. Yang, "Synthesis and electrochemical behavior of a new layered cathode material $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_2$ ", Materials Research Bulletin, Vol. 41, No. 3, p. 662, 2005.
- [16] K. Lee and K. Kim, "Electrochemical and structural characterization of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.2$) positive electrodes during initial cycling", The Electrochemical Soc., Vol. 147, p. 1709, 2000.
- [17] D. Li, T. Muta, L. Zhang, M. Yoshio, and H. Noguchi, "Effect of synthesis methode on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ", J. Power Sources, Vol. 132, No. 1-2, p. 150, 2004.