

리튬이온이차전지용 LiCoO₂-유기 전해액의 충전상태에 따른 열적 안정성

Thermal Stability of Delithiated LiCoO₂-organic Electrolyte for Lithium-Ion Rechargeable Batteries

김동훈^{1,2,a}, 이영호¹, 신혜민^{1,3}, 정영동¹, 도철훈¹, 진봉수¹, 김현수¹, 문성인¹, 오대희³, 김기원²
(Dong-Hun Kim^{1,2,a}, Young-Ho Lee¹, Hye-Min Shin^{1,3}, Young-Dong Chung¹, Chil-Hoon Doh¹,
Bong-Soo Jin¹, Hyun-Soo Kim¹, Seong-In Moon¹, Dae-Hui Oh³, and Ki-Won Kim²)

Abstract

Thermal behavior of Li_{1-x}CoO₂ has been investigated employing DSC (Differential Scanning calorimetry) and TGA (Thermogravimetry Analyzer), and the crystal parameters were calculated from XRD (X-ray diffraction) for the commercial rectangular pouch cell(1000 mAh). The cathode materials coated over aluminium foil current collector is made up of a blend consisting of active material LiCoO₂(size 20 μm, 94 wt%), conducting material super p black (SPB, 3 wt%) and binder polyvinylidene fluoride (PVDF, 3 wt%). The anode is a mix consisting of carbon (92 wt%) and PVDF(8 wt%) coated over copper foil. The cells for the experiments were first preconditioned by cycling three times and stabilized at OCV=3.0, 3.5, 4.2, 4.35 and 4.5 V. The stabilized cathode material was used for thermal and crystal parameter investigations.

Key Words : LiCoO₂, Thermal stability, DSC, XRD pattern

1. 서론

리튬이온전지는 높은 에너지 밀도와 우수한 출력성능 때문에 전자기기들의 전원으로써 활용되고 있을 뿐만 아니라 HEV(Hybrid electric vehicles)의 전원으로써 개발하고 있다. HEV의 전원으로써 이용하기 위해서는 전지의 scale-up이 필요하며 고온과 저온의 작동온도에서의 전기화학적 특성이 요구된다. 또한 리튬이차전지의 전극은 고온에 노출 되었을 때 전해액과의 발열반응에 대한 열적 안정성도 갖추어야 한다[1-3].

리튬이온전지의 열적안정성은 전지 구성 물질들의 분해와 발열반응으로 발생한 열과 물질의 특성 연구가 필요하다. 층상구조를 가지는 Li_xCoO₂는 $Li_xCoO_2 \rightarrow xLiCoO_2 + (1-x)/3Co_3O_4 + (1-x)/3O_2$ 의 반응에 의해 발생한 산소가 전해액의 유기용매와 반응하여 열을 발생시킨다. 이러한 열로 인하여 전지를 구성하는 다양한 물질들 간의 발열반응으로 열이 폭주하게 되고 폭주한 열은 격렬한 venting을 포함한 셀의 손상 혹은 발화와 동시에 셀의 파열을 일으킬 수 있다[3-6].

Dahn 등[7]은 특정한 온도 이상에서 Li_xCoO₂, Li_xNiO₂, Li_xMn₂O₄와 같은 양극 활물질은 불안정하고 전해액과의 반응으로 산소를 발생시키며 발화점 이상의 온도가 되었을 때는 격렬히 반응을 일으킨다고 보고하였다. 그리고 산소의 발생은 리튬 함량(x값)이 감소할 수록 증가하는 것을 보여주었다.

본 연구에서는 엘엔에프에서 국산화 개발한 평균입도 20 μm LiCoO₂ 재료의 열안정성을 조사하기

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 경상대학교 IT융 에너지 저장 및 변환센터
3. 부경대학교 공업화학과
a. Corresponding Author : zoom6165@keri.re.kr
접수일자 : 2007. 2. 28
1차 심사 : 2007. 4. 18
심사완료 : 2007. 4. 24

위하여 1000 mAh급 파우치형 전지를 개발하고 충전전압에 따른 양극재료의 열적 안정성을 연구하였다. 평가 결과를 선행 연구 결과와 비교하였다. 또한 상기 전지를 이용하여 다양한 충전전압에서 Li_xCoO_2 의 구조변화를 XRD(X-ray diffraction)를 통해 분석하였고 DSC(Differential Scanning Calorimeter)와 TGA(Thermogravimetric Analyzer)를 사용하여 충전전압별로 양극 활물질 Li_xCoO_2 와 전해액 사이의 특성을 조사하였다.

2. 실험

20 μm 의 평균 입도를 가진 LiCoO_2 (L&F Co.,Ltd.)와 이를 고정하기 위한 결합제인 PVDF (polyvinylidene fluoride)와 전자전도성을 향상시키기 위한 도전재로 SPB(super p black)을 각각 94:3:3의 중량 비율로 혼합하여 제조한 양극과 함께 MCMB와 PVDF 바인더를 92:8로 혼합하여 제조한 음극을 사용한 1000 mAh급 파우치 전지를 제조하였다. 전해액은 LiPF_6 염을 1.12 M 포함한 EC/PC/DEC/EMC 4성분계 액체전해액을 사용하였다. 전극을 다양한 충전전압 상태로 만들기 위해 충·방전시험기(Maccor사)를 사용하여 정전류/정전압 법으로 전지의 전압을 3.0 V, 3.5 V, 4.0 V, 4.35 V, 4.5 V (Li/Li^+)로 충전하였다. 충전전압이 다른 각 전극의 결정구조를 알아보기 위해 XRD (Philips사, PW3710, $10\sim 80^\circ$ $0.04^\circ/\text{step}$ $0.5 \text{ sec}/\text{step}$)를 통하여 X선 회절 분석을 행하였고 양극 활물질과 전해액간의 반응성을 알아보기 위해 TGA(TA사, Q600, $40\sim 600^\circ\text{C}$, $5^\circ/\text{min}$)와 DSC(TA사, Q1000, $40\sim 400^\circ\text{C}$, $5^\circ/\text{min}$)분석을 행하였다. 이때 시험시편의 준비는 이슬점 -60°C 의 드라이룸 내에서 이루어졌으며 분해한 각 충전전압 상태의 전극표면에 남아있는 액체전해액을 제거하기 위해 25°C 에서 2시간 동안 진공건조 하였다. 건조한 전극 분말을 채취하여 분석에 사용하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 전지전압을 3.0 V, 3.5 V, 4.2 V, 4.35 V, 4.5 V로 각각 충전한 LiCoO_2 양극의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것이다. 결과로부터 LiCoO_2 전극의 특징적인 peak들을 확인 할 수 있다[8]. 3.0 V에서 4.5 V로 충전상태가 높아짐에 따라 3.5 V와 4.2 V 사이에서 peak의 형태가 확연하게 다르게 나타나 상전이가 일어난 것을 알 수 있다[9]. 표 1에 XRD 결과로부터 계산한 hexagonal 단위격자의

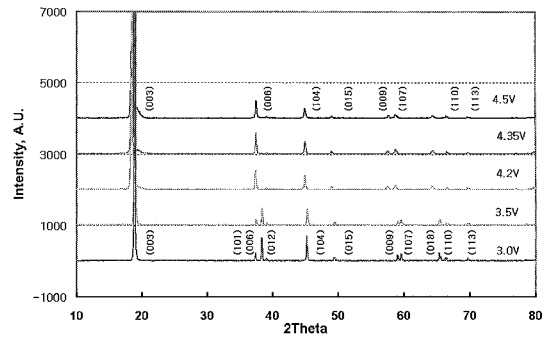


그림 1. LiCoO_2 충전전압별 전극의 XRD 회절 패턴.
Fig. 1. XRD patterns of the delithiated LiCoO_2 .

표 1. Li_xCoO_2 의 단위격자 파라미터

Table 1. Lattice parameters of delithiated LiCoO_2 .

Battery Voltage (V)	c [Å]	a [Å]	c/a	Unit cell volume [Å ³]	Density [g/cm ³]
3.0	14.0450	2.8157	4.9880	96.4352	5.0575
3.5	14.0157	2.8112	4.9856	95.9265	5.0844
4.2	14.3760	2.8097	5.1165	98.2882	4.9622
4.35	14.3453	2.8082	5.1083	97.9734	4.9781
4.5	14.3453	2.8113	5.1027	98.1894	4.9781

a축과 c축의 길이, 부피 그리고 밀도를 나타내었다. 충전이 진행되어 4.2 V이상이 되면 c/a ratio 값이 커지고 단위격자의 부피가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

그림 2(a)는 충전전압별 전극의 TGA분석 결과이다. 질량 감소를 그림 2(a) 및 그림 2(b)에서 확인할 수 있다. 충전상태가 비교적 안정한 3.0 V와 3.5 V에서는 100°C 와 450°C 에서 질량감소가 있었으며 충전상태가 상대적으로 불안정한 높은 전압상태에서는 100°C 부근과 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 의 구간에서 질량 감소가 있었다. 모든 전압상태에서 나타난 100°C 부근의 질량 감소는 전해액-전극사이에 형성되어있는 SEI(solid electrolyte interface) film의 분해에 기인한 것이다. 본 결과는 Roth[5]의 결과와 유사하다. $250\sim 300^\circ\text{C}$ 구간의 질량 감소는 4.2 V 이상의 충전전압에서 나타났다. 이는 4.2 V 이상에서 단위격자의 부피 증가로 인해 표면적이 증가하여 산소의 산화가 쉽게 이루어져 250°C 이상에서 질량감소가 일어난 것으로 사료된다.

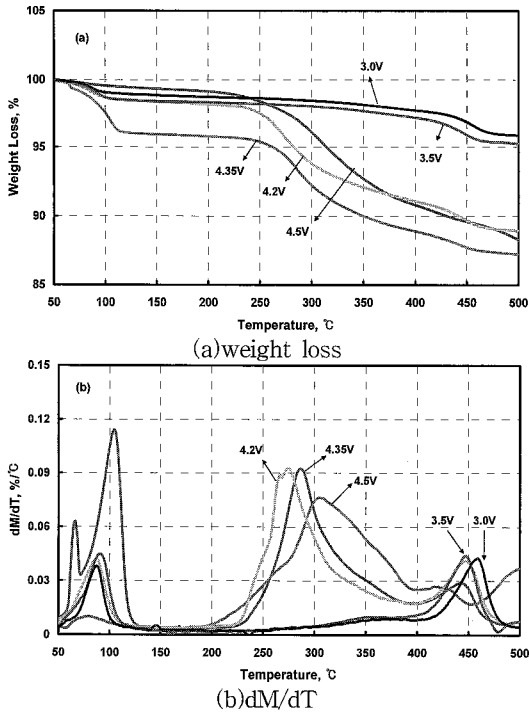
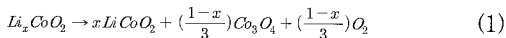


그림 2. LiCoO₂의 충전전압별 TGA 패턴.
 Fig. 2. TGA profiles of delithiated LiCoO₂ with electrolyte for various end of charge voltage.

그림 3은 그림 2의 4.35 V로 충전한 전극에 대한 TGA 결과에서 100 °C 부근의 질량 감소 원인을 알아보기 위해 유기용매(DMC)로 세정한 전극의 활물질 분말과 기존의 결과와 비교를 한 그림이다. 그 결과 유기용매로 세정을 한 전극의 활물질에서는 온도가 올라감에 따라 SEI의 분해로 사료되는 100 °C 부근의 질량 감소가 없는 것을 확인하였다. 200 °C 이상의 온도에서 나타난 질량 감소는 산화물인 LiCoO₂에서 식 1의 반응으로 인해 산소가 빠져나오면서 활물질이 분해되어 질량이 감소한 것이다[3,11].



Bang. 등[10]은 Li-ion 전지용 양극 활물질이 온도가 증가하였을 때 구조변화에 기인하는 산소의 발생이 S.O.C(State of charge)에 따라 달라지는 TGA/DTA 결과를 보여주었다. 본 연구에서는 3.0 V와 3.5 V는 0.50 %, 0.54 %의 질량 감소가 있었으며, 4.2 V, 4.35 V, 4.5 V 각각 6.06 %, 6.94 %, 8.39 %의 감소를 나타내었다.

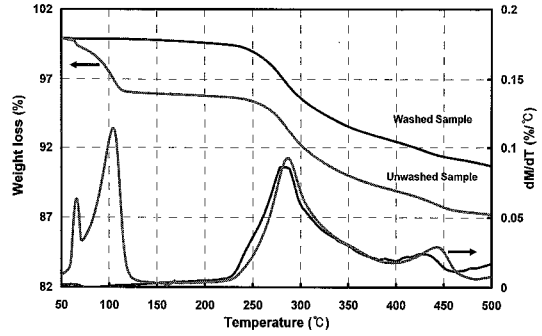


그림 3. 4.35 V로 충전된 LiCoO₂의 세정 전·후 TGA 결과.
 Fig. 3. TGA patterns of washed and unwashed Li_xCoO₂ cathode of 4.35V cell.

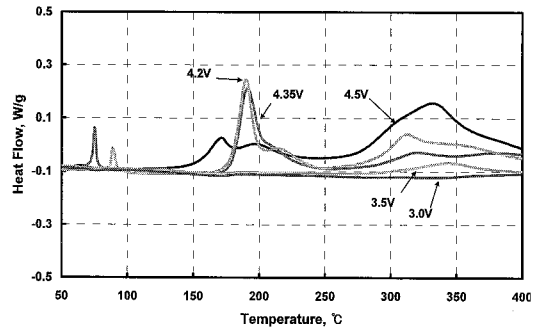


그림 4. LiCoO₂ 양극 활물질의 충전전압별 DSC 결과.
 Fig. 4. DSC profile of the delithiated LiCoO₂ with electrolyte for various end of charge voltage.

8.39 %의 감소를 나타내었다. 낮은 충전전압 상태의 질량감소가 높은 충전전압 상태의 질량 감소에 비해 약 6~8 % 적었다.

3.0 V, 3.5 V, 4.2 V, 4.35 V, 4.5 V 각각의 충전전압상태의 DSC 열분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 100 °C 이하에서는 4.2 V, 4.35 V로 충전된 Li_xCoO₂에서만 발열피크가 나타났고 그때의 발열량은 각각 4.9 J/g, 7.0 J/g이었다. 200 °C 부근의 발열피크는 3.0 V와 3.5 V로 충전된 전극에서는 나타나지 않았으나 4.2 V, 4.35 V, 4.5 V로 충전된 전극에서는 각각 83.0 J/g, 80.1 J/g, 45.6 J/g의 열흐름이 발열피크로 나타났다. 이때 4.5 V로 충전된 활물질과 전해액간의 반응은 136 °C 부근에서 시작

되었고 4.2 V와 4.35 V는 160 °C 부근에서 반응이 시작되었음을 확인 할 수 있었다. 300~350 °C 영역에서는 완만한 피크들이 관찰 되었다. 200 °C 이상의 영역에서 나타나는 발열 피크들은 전해액과 충전된 Li_xCoO_2 사이의 반응에 의해 나타난 것이다 [3,12].

4. 결 론

20 μm 평균입도를 가진 LiCoO_2 양극재료를 이용하여 제조한 파우치형 전지를 이용하여 다양한 충전전압으로 충전한 전극으로부터 채취한 양극 활물질 Li_xCoO_2 와 전해액 사이의 열적안정성을 평가한 결과 아래와 같았다.

충전전압이 높아질수록 단위격자의 부피와 c/a ratio 증가로 구조적으로 변화가 생기면서 높은 충전전압상태와 낮은 충전전압상태의 온도가 증가함에 따라 구조변화에 기인하는 산소발생량이 달랐다. 높은 충전전압상태에 있는 활물질은 6~8 %의 산소에 의한 무게손실이 있었으며 낮은 충전전압상태에서는 보다 적은 0.5~0.54 %의 활물질분해로 인한 산소가 발생 하였다.

DSC 결과에 따르면 3.0 V와 3.5 V로 충전된 전극의 활물질과 전해액 사이에서는 열이 발생하지 않았으나 4.2 V 이상의 높은 충전전압상태의 활물질은 전해액과 반응하여 열이 발생되었다. Li_xCoO_2 는 충전전압이 높아지면(≥ 4.2 V) 구조변화가 진행되며 전해액과의 반응으로 인하여 열적 불안정성을 나타내었다.

참고 문헌

[1] S. I. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, and J. I. Yamaki, "Lithium ion cell safety", J. Power Sources, Vol. 90, p. 188, 2000.
[2] P. Biensan, B. Simon, J. P. Peres, A. deGuibert, M Broussely, J. M. Bodet, and F. Pertont, "On safety of lithium-ion cells", J. Power Sources, Vol. 81-82, p. 906, 1999.
[3] H. Maleki, G. Deng, A. Ananu, and J. Howard, "Thermal stability studies of Li-Ion cells and components" J. Electrochem.

Soc., Vol. 146, p. 3224, 1999.
[4] M. N. Richard and J. R. Dahn, "Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. II. modeling the results and predicting differential scanning calorimeter curves", J. Electrochem. Soc., Vol. 146, No. 2078, 1999.
[5] E. Peter Roth, "Thermal characterization of Li-ion cells using calorimetric techniques", Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference 2, p. 962, 2000.
[6] D. D. MacNeil and J. R. Dahn, "The reaction of charged cathode with nonaqueous solvents and electrolyte", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, p. A1211, 2001.
[7] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, and U. von Sacken, "Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells", Solid State Ionics, Vol. 69, p. 265, 1994.
[8] 문성인, 정의덕, 도칠훈, 윤문수, "리튬 2차전지용 LiCoO_2 양극의 제조 및 특성", 전기전자재료학회논문지, 7권, 4호, p. 317, 1994.
[9] J. N. Reimers and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 ", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, p. 2091, 1992.
[10] H. J. Bang, H. Joachin, H. Yang, K. Amine, and J. Prakash, "Contribution of the structural changes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ cathodes on the exothermic reaction in Li-Ion cells", J. Electrochemical Soc., Vol. 153 p. A731, 2006.
[11] D. D. MacNeil and J. R. Dahn, "The reactions of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ with nonaqueous solvents at elevated temperature", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A912, 2002.
[12] R. Spotnitz, J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", J. Power Sources, Vol. 113, p. 81, 2003.