

## 리튬 2차전지용 LiCoO<sub>2</sub> 양극의 제조 및 특성

논문  
7-4-7

### Preparation and Properties of LiCoO<sub>2</sub> Cathode for Li Rechargeable Cell

문성인\*, 정의덕\*, 도철훈\*, 윤문수\*  
(Seong-In Moon, Eui-Duk Jeong, Chil-Hoon Doh, Mun-Soo Yun)

#### Abstract

In this study, new preparation method of LiCoO<sub>2</sub> was applied to develop cathode active material for Li rechargeable cell, and followed by X-ray diffraction analysis, electrochemical properties and initial charge/discharge characteristics as function of current density.

HC8A72- and CC9A24-LiCoO<sub>2</sub> were prepared by heating treatment of the mixture of LiOH H<sub>2</sub>O/CoCO<sub>3</sub>(1:1 mole ratio) and the mixture of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CoCO<sub>3</sub>(1:2 mole ratio) at 850 and 900°C, respectively. Two prepared LiCoO<sub>2</sub>s were identified as same structure by X-ray diffraction analysis. a and c lattice constant were 2.816Å and 14.046Å, respectively. The electrochemical potential of CFM-LiCoO<sub>2</sub>(Cyprus Foote Mineral Co.'s product), HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> and CC9A24-LiCoO<sub>2</sub> electrode were approximately between 3.32V and 3.42V vs. Li/Li<sup>+</sup> reference electrode. Stable cycling behavior was obtained during the cyclic voltammetry of LiCoO<sub>2</sub> electrode. According as scan rate increases, cathodic capacity decreases, but redox coulombic efficiency was about 100% at potential range between 3.6V and 4.2V vs. Li/Li<sup>+</sup> reference electrode. Cathodic capacity of HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> was 32% higher than that of CFM-LiCoO<sub>2</sub> and that of CC9A24-LiCoO<sub>2</sub> was 47% lower than that of CFM-LiCoO<sub>2</sub> at 130th cycle in the condition of 1mV/sec scan rate. Constant current charge/discharge characteristics of LiCoO<sub>2</sub>/Li cell showed increasing Ah efficiency with initial charge/discharge cycle. Specific discharge capacities of CFM- and HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> cathode active materials were about 93mAh/g correspondant to 34% of theretical value, 110mAh/g correspondant to 40% of theretical value, respectively. In the view of reversibility, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> was also more excellent than CFM- and CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>.

Key Words(중요용어) : LiCoO<sub>2</sub>(리튬코발트다이옥사이드), Charge/discharge characteristics(충방전 특성), Current density(전류밀도), Cycling Behavior(충방전 거동), Discharge capacity(방전용량).

#### 1. 서 론

리튬 2차전지는 에너지밀도 및 작동전압이 높고 우수한 충방전효율 등의 많은 장점을 가지고 있기 때문에 전세계적으로 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 특히 최근에는 리튬 2차전지의 양극활물질로 리튬 전극에 대해 전위가 높고, 전기화학당량이 높기 때문에 고에너지밀도의 리튬 2차전지용 양극재

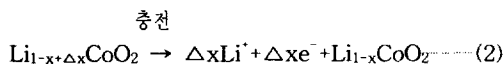
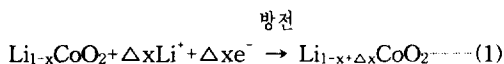
료이며, 비용량이 우수한 전이금속화합물인 LiCoO<sub>2</sub>를 사용한 LiCoO<sub>2</sub>/Li cell은 전지 전압이 4V로 높고 이론에너지밀도도 1068Wh/kg으로 높기 때문에 많은 연구를 하고 있다.<sup>1-7)</sup>

LiCoO<sub>2</sub>의 제법에 대해서는 Bonger<sup>8)</sup>가 최초로 보고하였으며, 층진압염(Layered Rock Salt) 구조를 갖는 LiMCO<sub>2</sub>(M=V, Cr, Co, Ni)계열의 층상 화합물로 Li<sup>+</sup> 이온이 LiCoO<sub>2</sub>의 결정 격자 내부로 층간 삽입 및 탈삽입의 전기화학반응이 상당히 가역적으로 진행되는 금속산화물이다.

LiCoO<sub>2</sub> 양극의 층간 삽입 반응은 아래 식(1)과 같으며 전지반응에서는 방전반응이다. 또한 탈입

\* : 한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀  
접수일자 : 1993년 10월 4일  
심사완료 : 1994년 4월 30일

반응은 식(2)와 같으며 전지반응에서는 충전반응이다.



Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>의 이론적으로 총방전 가능한 범위<sup>1)</sup> Δx는 0 ≤ x ≤ 1로서 1이다. LiCoO<sub>2</sub>의 이론비용량은 식(3)과 같으며 274mAh/g이 된다.

$$26.8 \times 10^3 (\text{mAh/F.W.}) \times \frac{\text{F.W.}}{97.87 \text{g}} = 274 \text{mAh/g} \quad (3)$$

그러나 실전지에서의 용량밀도, 총방전 거동 및 Ah 효율 등의 특성은 LiCoO<sub>2</sub>의 제조방법 즉 출발물질, 열처리 온도, 시간 및 분위기에 따라 달라질 수 있지만 현재 Li 2차전지 재료로서의 LiCoO<sub>2</sub>의 제조방법 및 이에 따른 전기화학적특성에 대해서는 그다지 많은 연구가 되어 있지 않다.

본 연구에서는 LiCoO<sub>2</sub>를 리튬2차전지의 양극활물질로 사용하기 위해 LiCoO<sub>2</sub>의 새로운 제조방법 개발, X-선 회절 분석, 전기화학적특성 및 LiCoO<sub>2</sub>/Li 전지의 전류밀도에 따른 초기 총방전 특성을 순환전압-전류밀도와 정전류충방전에 의해 각각 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 활물질의 제조

본 연구에서 사용한 양극활물질중 CFM-LiCoO<sub>2</sub> (CFM: Cyprus Foote Mineral Co.)는 구입하였으며, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>는 LiOH·H<sub>2</sub>O와 CoCO<sub>3</sub>(1:1몰비)를 메탄올(Junsei Chem. Co., 특급시약) 중에서 혼합하고 공기중에서 400℃로 2시간 동안 하소시킨 후, 850℃에서 24시간 열처리하여 제조한 LiCoO<sub>2</sub>를 막자사발에서 분쇄하여 작은 입자의 분말로 만든 후, 체(sieve)를 사용하여 53μm(270 mesh)이하의 분말만을 취한 다음, 850℃에서 72시간 동안 공기중에서 한번 더 열처리한 것이며, CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CoCO<sub>3</sub>(1:2 몰비)를 헥산(Junsei Chem. Co., 특급시약) 중에서 혼합하여 공기중에서 600℃로 142시간을 유지시키고, 900℃에서 24시간 열처리하여 전술한 방법과 동일하게 입자를 분쇄하고 체로 거른 후, 900℃에서 24시간 동안 공기중에서 한번 더 열처리한 것이다.

### 2-2. 양극활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 LiCoO<sub>2</sub>분말을 Philips사의 PW-1830 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정구조를 분석하였다. Scan 범위(=2θ)는 10° ~ 75° 였고 X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα<sub>1</sub>(1.5405 Å)선이었으며, 이때 전압은 40kV, 주사속도는 4°/min이었다.

### 2-3. 전극의 제조

LiCoO<sub>2</sub> 전극 제조는 85wt%의 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질, 도전재인 흑연(Osaka Gas Co.) 12wt%와 N-methylpyrrolidone(NMP)<sup>9)</sup> 용매에 녹인 3wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF)결합제를 Ar 분위기의 건조상자(Dry Box, VAC Co.)내에서 균일하게 혼합한 다음 1cm×1cm(단면기준, 면적 1cm<sup>2</sup>)의 SUS 316 exmet 집전극 양면에 도포하고 24시간 진공 건조하여 제조하였다. 이들 전극의 양극활물질만의 무게는 10~35mg이었다. 반대전극 및 기준전극은 리튬 박(Foote Mineral Co.)을 SUS 316 exmet 집전극 양면에 압착하여 사용하였으며, 이때 반대전극 면적은 3cm<sup>2</sup>(1.5cm×2cm)로 하여 전지의 성능이 LiCoO<sub>2</sub> 양극에 의해 결정되도록 하였다.

### 2-4. Cell의 구성

제조된 LiCoO<sub>2</sub> 전극, Li 반대전극 및 Li 기준전극을 사용한 3전극법으로 하여 비이커형의 전지(cell)를 구성하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(PC) 용매에 1M LiAsF<sub>6</sub> 전해질을 용해시킨 전해액(Mitsubishi Petrochem. Co., Li Battery Grade)을 사용하였다.

### 2-5. 전기화학적특성 실험

LiCoO<sub>2</sub> 양극의 전기화학적특성 연구를 위해 건조 상자내에 구성된 전지를 EG&G사의 Potentiostat/Galvanostat Model 273으로 전위영역 및 주사속도에 따른 산화환원순환특성을 순환전압-전류법(CV;cyclic voltammetry)으로 측정하였으며, 전위의 변화에 따른 전류의 변화는 X-Y recorder (Yokogawa 3025)로 기록하였다.

또한 LiCoO<sub>2</sub>/Li 전지를 4.2V의 상한전압, 3.6V의 하한전압으로 하여 전류밀도에 따른 정전류충방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 양극활물질의 결정구조 분석

LiCoO<sub>2</sub> 양극활물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다. 그림 1에 CFM-LiCoO<sub>2</sub>, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> 및 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>의 XRD 결과를 나타내었다. 육방정계(hexagonal crystal system)로 하여 피크를 조사하면 왼쪽으로부터 각 피크는 (003), (101), (006), (102), (104), (105), (107), (108), (110), (113) 결정면에 해당된다. 그림 1(a)~(c)의 측정된 세가지 양극활물질의 (003)면의 주 피크 및 (104)면의 제 2피크를 각각 비교하면 주 피크 위치는 각각 18.8975° (d=4.6922), 18.9925° (d=4.6690), 18.8975° (d=4.6922)였으며 JCPDS(16-427)의 d값은 4.68로 동일하였으며, 제 2피크는 45.2500° (d=2.0023), 45.3025° (d=2.0002), 45.2975° (d=2.0004) JCPDS(16-427)의 제 2피크 d값이 2.001로 역시 동일하였다. 이로써 제조한 LiCoO<sub>2</sub>는 JCPDS의 LiCoO<sub>2</sub>와 d값이 같기 때문에 동일한 구조를 하고 있음을 확인하였으며, 또한 격자 상수를 구하면 a와 c는 각각 2.816Å과 14.046Å이다.

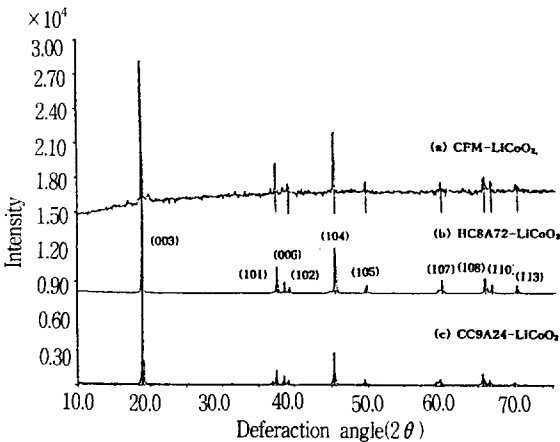


그림 1. LiCoO<sub>2</sub> 분말의 X-선 회절 패턴.  
Fig. 1. X-ray diffractograms of LiCoO<sub>2</sub> powder.

3-2. 전기화학적 특성

3-2-1. LiCoO<sub>2</sub>의 CV 특성

Li 2차전지의 양극활물질로 사용되는 LiCoO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 순환전압-전류법을 이용하여 주사속도 및 전위영역을 달리하면서 각 LiCoO<sub>2</sub>의 산화환원특성을 조사하였다.

그림 2는 앞서 언급한 전해질 용액에서 주사속도를 0.01mV/sec로, 전위영역을 4.4V~3.6V로 했을 때의 CFM-LiCoO<sub>2</sub>의 순환전압전류그림(cyclic voltammogram)이다. LiCoO<sub>2</sub>/Li 전지 구성시의 개로전압은 3.32V~3.42V였다. 따라서 x=0인 상태의 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>는 LiCoO<sub>2</sub>/Li 전지에서 완전 방전 상

태에서의 개로전압이 3.32V~3.42V임을 의미한다. Li 2차전지의 충전에 해당하는 LiCoO<sub>2</sub>의 산화과정은 Li/Li<sup>+</sup> 기준전극에 대해 3.8V에서부터 산화 즉 Li<sup>+</sup> 이온이 탈삽입되기 시작하여 3.98V에서 큰 산화파(E<sub>pa</sub>), 4.08V에서 두번째 산화파 및 4.18V에서 세번째 산화파가 나타났다. 한편 방전에 해당하는 Li<sup>+</sup> 이온의 충전 삽입, 즉 LiCoO<sub>2</sub>의 환원과정에서는 4.16V 및 4.06V에서 두개의 작은 환원파와 3.86V에서 큰 환원파(E<sub>pc</sub>)를 볼 수 있었다. 이것으로 보아 LiCoO<sub>2</sub>에 Li<sup>+</sup> 이온의 충전 삽입/탈삽입 반응이 여러 단계의 전기화학적 반응으로 일어남을 알 수 있었으며 저전류밀도로 충방전할 경우 3개의 전압 평탄 영역이 생길 것으로 판단된다. 4.4V~3.6V 전위 범위에서의 산화환원과정 중 초기 산화전류용량(Q<sub>a</sub>)은 LiCoO<sub>2</sub> 활물질의 단위 중량당 176.5mAh/g이고, 환원전류용량(Q<sub>c</sub>)은 113.8mAh/g으로 2차전지로서의 LiCoO<sub>2</sub>의 산화환원 쿨롱 효율(Q<sub>eff.</sub>; Q<sub>c</sub>/Q<sub>a</sub>)은 약 64.5%였다. 방전과정에 해당하는 환원전류용량 113.8mAh/g은 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>에서 Li<sup>+</sup> 이온의 충전 삽입량, 즉 Δx는 이론용량(Δx는 1로서 274mAh/g)의 41.5%(이용율; utilization)에 해당하였다.

그림 3은 CFM-LiCoO<sub>2</sub> 전극의 주사속도 및 전위 범위를 다르게 했을 때의 그림을 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 주사속도를 2mV/sec, 전위영역을 3.0V~4.5V로 하여 CFM-LiCoO<sub>2</sub>로 제조한 전극을

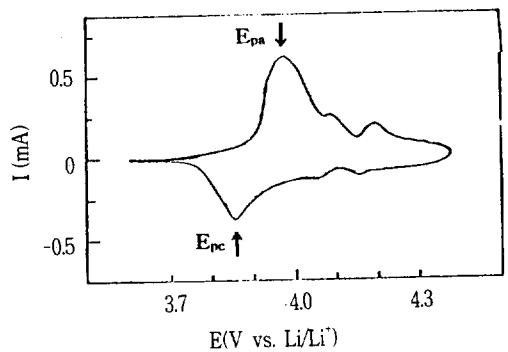


그림 2. CFM-LiCoO<sub>2</sub> 전극의 순환전압전류그림 전위영역; 3.6V~4.4V  
주사속도; 0.01mV/sec  
Fig. 2. Cyclic voltammogram for CFM-LiCoO<sub>2</sub> electrode.  
potential range ; 3.6V~4.4V  
scan rate ; 0.01mV/sec

사용하여 63회까지 순환시킨 CV 특성을, 그림 3(b)에는 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>에서 안정한 충방전이 가능한 범위로<sup>1)</sup> 알려져 있는 3.6V~4.2V에서 CFM-

LiCoO<sub>2</sub>를 주사속도 1mV/sec로 순환시킨 CV 특성을 나타내었다. 그림 3은 그림 2와는 달리 주사속도를 빠르게 하면 LiCoO<sub>2</sub>가 각각 한개의 산화환원파를 나타내고 있으며 이는 고전류밀도로 방전할 경우 한개의 전압 평탄 영역을 예상할 수 있으며, LiCoO<sub>2</sub> 층상 구조 속으로의 Li<sup>+</sup> 이온의 층간 삽입/탈삽입 반응이 상당히 늦다고 볼 수 있다. 향후 Li 이온의 층간 삽입/탈삽입 반응에 대한 속도 및 상 변화에 대한 상세한 연구가 필요하다. 그림 4에 주사속도 2mV/sec, 전위영역 3.0V~4.5V로 하여 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>전극으로 62회까지 순환 시켜 구한 환원용량 (Qc) 및 Q<sub>eff</sub>와 비교하여 나타내었다. 그림 3(a)에서 알 수 있는 바와 같이 CFM-LiCoO<sub>2</sub>의 경우 산화과정(전지반응에서는 충전) 즉 Li<sup>+</sup>이온이 탈삽입될 때는 3.7V 이후에서 산화전류가 미약하게 흐르기 시작하여 3.8V 이후 급격하게 증가하였으며 4.0V까지 산화가 일어났다. 환원과정(전지반응에서는 방전) 즉 Li<sup>+</sup> 이온이 층간 삽입될 때는 3.3V에서 환원파가 나타났으며 2 번째 환원시부터는 약간 이동하여 3.25V부근에서 환원파가 나타났다. 63회까지 순환시켰을 때 Q<sub>eff</sub>의 변화는 초기 91.3%에서 서서히 증가하여 약 100%를 나타내었으며, Q<sub>c</sub>는 초기 38.5mAh/g에서 서서히 감소하여 60여회 후에는 약 32.76mAh/g을 나타내었다. 이로써 순환 특성이 우수하여 리튬 2차전지의 양극활물질로의 사용이 적합할 것으로 판단된다. 본 연구실에서 제조한 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>의 경우 Q<sub>eff</sub>는 초기에는 79%였지만 3회 이후부터 62회까지는 거의 100%를 유지하였으며, Q<sub>c</sub>의 경우 첫회에서는 24.6mAh/g이었지만 3회에서는 28.5mAh/g까지 증가한 후, 서서히 감소하여 60여회 후에는 약 15.4mAh/g을 나타내었다.

그림 4에서 보듯이 Q<sub>c</sub>의 경우는 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>에 비해 초기에는 약 67%~64%, 60여회 이후에는 47.2%~47.8%의 용량을 나타내었지만, Q<sub>eff</sub>는 CFM-LiCoO<sub>2</sub>와 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub> 모두 거의 100%를 나타내었다.

그림 5에는 CFM-LiCoO<sub>2</sub>, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>, 및 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>를 산화환원이 보다 더 가역적인 3.6V~4.2V의 전위영역에서 주사속도가 1mV/sec 일 때, 그림 6에는 CFM-LiCoO<sub>2</sub>와 HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>를 동일한 전위영역에서 주사속도가 0.5 mV/sec일 때의 Q<sub>eff</sub> 및 Q<sub>c</sub>를 각각 나타내었다.

그림 5에서 처럼 각 LiCoO<sub>2</sub>들의 Q<sub>eff</sub>는 첫회에서는 각각 75.4%, 79.5% 및 85.3%에서 약 10회 이후에는 LiCoO<sub>2</sub>의 종류에 관계없이 약 100%를 나타내었다. 이것은 전위 범위 3.0V~4.5V에서의

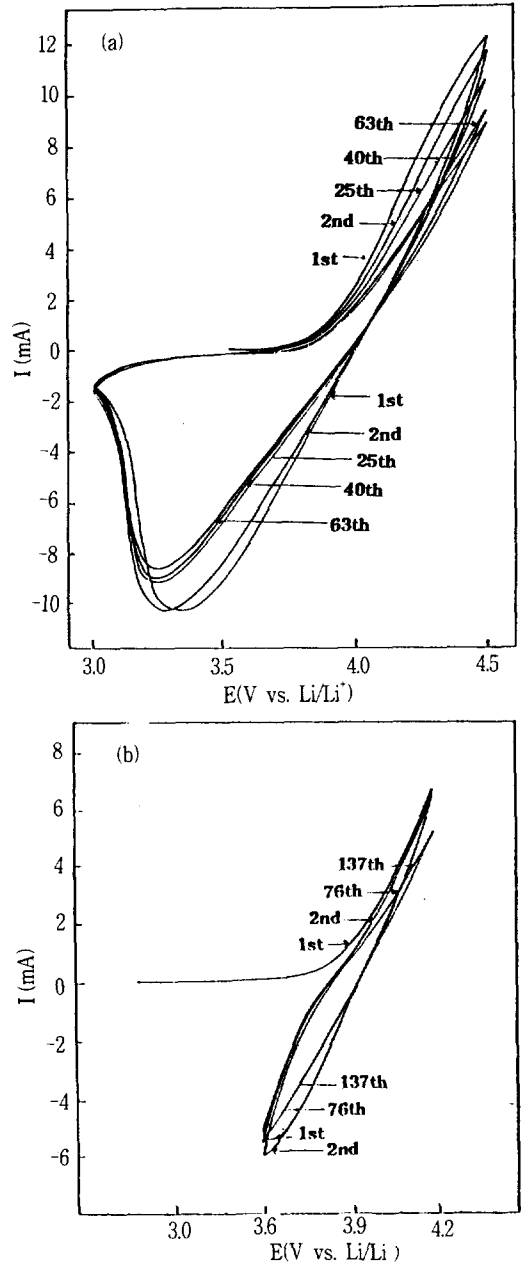


그림 3. 주사속도 및 전위영역 변화에 따른 CFM-LiCoO<sub>2</sub> 전극의 순환전압전류그림. 전위영역 ; (a) 3.0~4.5V, (b) 3.6~4.2V 주사속도 ; (a) 2mV/sec, (b) 1mV/sec

Fig. 3. Cyclic voltammogram for CFM-LiCoO<sub>2</sub> electrodes according to change of scan rate and potential range. potential range ; (a) 3.0V~4.5V, (b) 3.6~4.2V scan rate ; 2mV/sec, (b) 1mV/sec

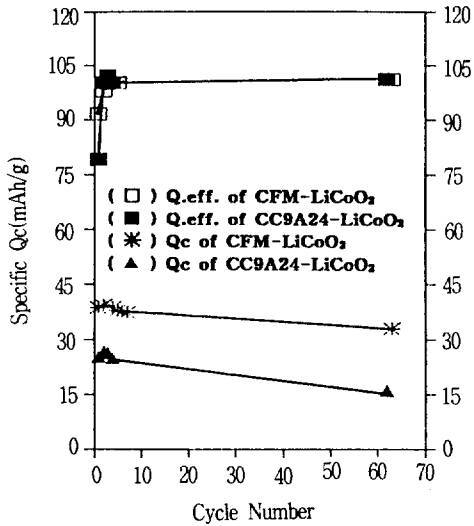


그림 4. 순환전압-전류법에 의한 CFM-LiCoO<sub>2</sub> 및 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>의 비환원용량 및 산화-환원 효율의 변화.  
전위영역 ; 3.0~4.5V  
주사속도 ; 2mV/sec

Fig. 4. Variation of the specific cathodic capacity and Q<sub>eff</sub> of CFM-LiCoO<sub>2</sub> and CC9A24-LiCoO<sub>2</sub> during CV.  
potential range; 3.0V~4.5V  
scan rate ; 2mV/sec

CV결과와 비슷한 경향이다. 한편 Q<sub>c</sub>의 경우 CFM-LiCoO<sub>2</sub>는 137회까지 13.2mAh/g~16.1mAh/g, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>는 15.9mAh/g~20mAh/g 및 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>는 9.7mAh/g~11.1mAh/g범위를 거의 일정하게 유지하였다. 130여회에서의 Q<sub>c</sub>는 CFM-LiCoO<sub>2</sub>에 비해 HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>는 132%로 높았으며, CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>는 53%로 낮았다.

그림 6의 주사속도가 0.5mV/sec일 때 Q<sub>eff</sub>는 초기 81.4% 및 95.4%에서 3회 순환 이후 약 100%에 도달했으며, Q<sub>c</sub>의 경우 CFM-LiCoO<sub>2</sub>는 24.0mAh/g~27.9mAh/g, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>는 초기 37.7mAh/g에서 서서히 감소하여 138회에서는 33.3mAh/g였다. 60여회에서의 Q<sub>c</sub>를 비교할 때 CFM-LiCoO<sub>2</sub>에 비해 HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>가 140%로 높았다. 따라서 그림 4의 1mV/sec의 주사속도와 비교하면 Q<sub>c</sub>가 증가하였음을 알 수 있었으며, 전기화학적 방법에 관계없이 전극활물질의 제조 조건에 따라 산화환원용량이 달라짐을 알 수 있었으며, CFM에서 구입하여 제조한 전극보다 높은 산화환원용량을 가진 활물질을 본 실험실에서 제조할 수

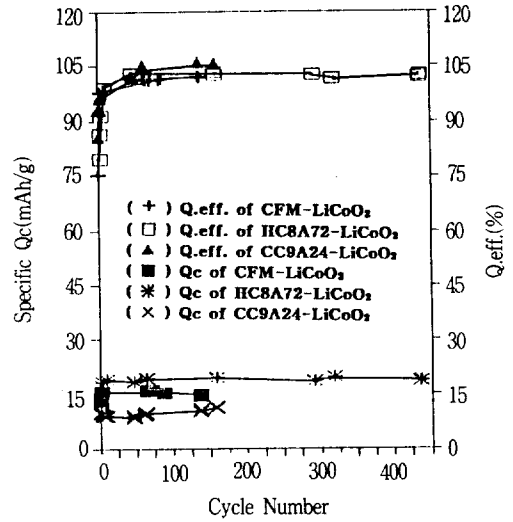


그림 5. 순환전압-전류법에 의한 CFM-LiCoO<sub>2</sub>, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> 및 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>의 비환원용량 및 산화환원 효율의 변화.  
전위영역 ; 3.6V~4.2V  
주사속도 ; 1mV/sec

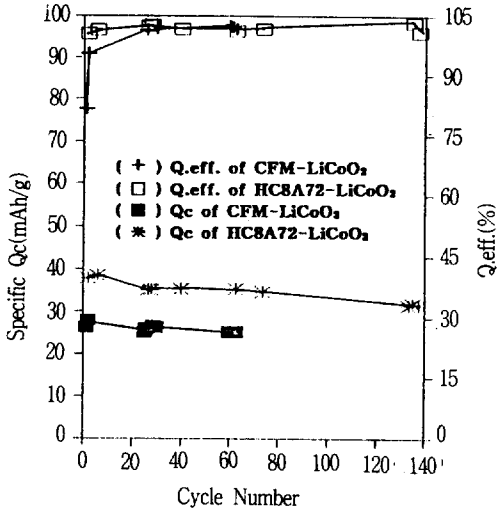
Fig. 5. Variation of the cathodic capacity and Q<sub>eff</sub> of CFM-LiCoO<sub>2</sub>, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> and CC9A24-LiCoO<sub>2</sub> during CV.  
potential range ; 3.6V~4.2V  
scan rate ; 1mV/sec

있었다.

### 3-2-2. LiCoO<sub>2</sub>/Li 전지의 정전류충방전 특성

LiCoO<sub>2</sub>가 Li 2차전지의 양극활물질로 사용될 때의 충방전 특성을 알아보기 위해 CFM-LiCoO<sub>2</sub>를 사용한 LiCoO<sub>2</sub>/1M LiAsF<sub>6</sub>, PC/Li cell로써 초기용량 변화와 함께 CFM-LiCoO<sub>2</sub>, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> 및 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>에 대해 각각 충방전 특성의 전류밀도 의존성을 조사하였다.

그림 7에 CFM-LiCoO<sub>2</sub>의 상·하한 전압을 Li/Li<sup>+</sup> 기준전극에 대해 각각 4.2V, 3.6V로 하고, 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 CFM-LiCoO<sub>2</sub>/Li 전지를 정전류충방전시켰을 때의 첫번째와 두번째의 정전류충방전 특성 곡선을 나타내었으며, 표 1에 CFM-LiCoO<sub>2</sub>, HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> 및 CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>를 전류밀도를 1mA/cm<sup>2</sup>, 2mA/cm<sup>2</sup> 및 4mA/cm<sup>2</sup>로 각각 달리하여 정전류충방전하였을 때의 초기 충방전 용량의 변화를 비교해 나타내었다. 그림 7 및 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 CFM-LiCoO<sub>2</sub> 양극의 1차 충방전 Ah 효율은 약 78%였고 2차에서는 91.9%정도로 증가함을 알 수 있었으며, CV에

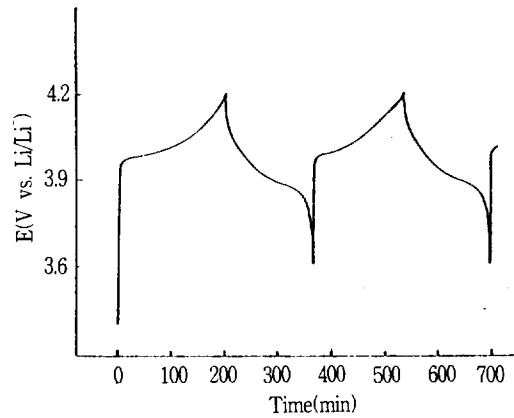


**그림 6.** 순환전압-전류법에 의한 CFM-LiCoO<sub>2</sub> 및 HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>의 비환원용량 및 산화환원 효율의 변화. 전위영역 ; 3.6V~4.2V 주사속도 ; 0.5mV/sec

**Fig. 6.** Variation of the cathodic specific capacity and Q.eff. of CFM-LiCoO<sub>2</sub> and HC8A72-LiCoO<sub>2</sub> during CV. potential range ; 3.6V~4.2V. scan rate ; 0.5mV/sec

의한 순환에서의 결과와 비슷한 경향을 얻었다. 한편 전지를 제조하여 충방전을 계속하면 충방전 Ah효율은 100%에 도달할 것으로 예측된다. 한편 첫회에서 방전 비용량은 93.9mAh/g으로 이온비용량에 비하면 이용율이 34.3%이며, 그림 6의 주사속도 0.5mV/sec에서 동일 전위 범위로 CV순환했을 때의 Qc인 26.1mAh/g에 비해 약 3.6배 정도였다. 이는 그림 3(b)에서의 약 6mA/cm<sup>2</sup>의 산화환원 전류밀도에 비해 상대적으로 낮은 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 인한 용량 증대의 결과로 보인다. 2번째 충방전시의 이용율도 32.3%로 첫번째 순환시와 거의 유사하였다.

표 1에 나타난 것처럼 충방전 용량은 전류밀도가 높을수록 충방전 용량은 점차 감소하였다. HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>의 경우 전류밀도가 2mA/cm<sup>2</sup> 일 때는 2회와 3회에서 방전 비용량이 거의 같은 약 99mAh/g으로 높고, 충방전 Ah 효율도 98% 이상을 나타내었으며, CFM-LiCoO<sub>2</sub>보다 더 우수하였다. 4mA/cm<sup>2</sup>일 때는 2회 이후는 약 36.9mAh/g으로 거의 일정한 특성을 나타내었다. CC9A24-LiCoO<sub>2</sub>의 경우는 4mA/cm<sup>2</sup>의 고전류 밀도에서 용



**그림 7.** CFM-LiCoO<sub>2</sub>/Li 전지의 정전류충방전 특성. 충방전 전압범위 ; 3.6V~4.2V 전류밀도 ; 1mA/cm<sup>2</sup>

**Fig. 7.** Galvanostatic charge/discharge curves of a CFM-LiCoO<sub>2</sub>/Li cell. voltage range of C/D ; 3.6V~4.2V current density ; 1mA/cm<sup>2</sup>

**표 1.** LiCoO<sub>2</sub> /Li 전지의 전류밀도에 따른 초기정전류 충방전 특성.

**Table 1.** Galvanostatic Initial Charge/discharge Characteristics of a LiCoO<sub>2</sub>/Li Cell as Function of Current Density.

current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Cycle Number	Specific Qch. (mAh/g)			Specific Qdisch. (mAh/g)		
		CFM-LiCoO <sub>2</sub>	HC8A72-LiCoO <sub>2</sub>	CC9A24-LiCoO <sub>2</sub>	CFM-LiCoO <sub>2</sub>	HC8A72-LiCoO <sub>2</sub>	CC9A24-LiCoO <sub>2</sub>
1	1	120.4	148.9	-	93.9	111.9	-
	2	101.1	110.1	-	92.9	106.4	-
2	1	113.0	127.5	107.5	87.2	96.2	68.8
	2	91.9	101.1	67.1	85.1	99.2	64.5
	3	80.3	101.1	65.4	77.6	99.8	63.6
4	1	59.0	80.0	78.7	44.2	33.8	40.8
	2	44.2	40.0	40.8	40.0	33.8	32.1
	3	41.3	40.0	37.9	40.0	36.9	32.1
	4	40.0	40.0	35.0	36.9	36.9	26.3
	5	40.0	40.0	20.4	36.9	36.9	14.6

량이 급격히 줄어드는 좋지 않은 특성을 나타내었다. 결과적으로 CV 순환에서와 마찬가지로 HC8A72-LiCoO<sub>2</sub>가 용량 및 가역성에 있어서 가장 좋은 특성을 나타내었으며, 전류밀도가 1mA/cm<sup>2</sup>에서 2mA/cm<sup>2</sup>로 증가시의 비용량 감소에 비해 2mA/cm<sup>2</sup>에서 4mA/cm<sup>2</sup>로 증가시의 비용량 감소가 훨씬 심하여 적정 전류밀도는 2mA/cm<sup>2</sup>로 볼 수 있다. 한편 고전류밀도에서의 용량 감소는 충방전 과

정 즉  $\text{LiCoO}_2$  양극으로의  $\text{Li}^+$ 이온의 층간 삽입/탈삽입 과정이 확산 속도에 의해 제한되어 고전류밀도에서는 전지 내부저항 증가에 의한 IR drop이 커지기 때문인 것 같다.

#### 4. 결 론

$\text{LiCoO}_2$ 를 리튬 2차전지의 양극활물질로 사용하기 위해  $\text{LiCoO}_2$ 의 새로운 제조 방법 개발, X-선 회절 분석, 전기화학적특성 및  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}$  전지의 전류 밀도에 따른 초기 충방전 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. HC8A72- 및 CC9A24- $\text{LiCoO}_2$ 는 출발 물질로  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{CoCO}_3$ (1:1 몰비) 및  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CoCO}_3$ (1:2 몰비)를 각각 850 및 900°C에서 열처리하여 전기화학적 특성이 우수한 새로운  $\text{LiCoO}_2$ 를 제조하였으며, 제조된  $\text{LiCoO}_2$ 는 X-선 회절 분석 결과 JCPDS(16-427)의  $\text{LiCoO}_2$ 와 d값이 같기 때문에 동일한 구조를 하고 있음을 확인하였으며, 격자 상수 a와 c는 각각 2.816Å과 14.046Å이었다.
2. CFM- $\text{LiCoO}_2$ , HC8A72- $\text{LiCoO}_2$  및 CC9A24- $\text{LiCoO}_2$  전극은  $\text{Li}/\text{Li}^+$  기준전극에 대해 3.32V~3.42V였으며, 3.6V~4.2V 사이의 전위 범위에서 안정한 순환전압전류특성을 나타내었고, 주사속도가 증가할수록 환원용량은 감소하지만 산화환원쿨롱 효율은 약 100%를 나타내었다.
3. 본 연구실에서 제조한 HC8A72- $\text{LiCoO}_2$  및 CC9A24- $\text{LiCoO}_2$ 에 비해 1mV/sec의 주사속도에서 130여회에서 환원용량은 HC8A72- $\text{LiCoO}_2$ 의 경우 132%로 높았으며, CC9A24- $\text{LiCoO}_2$ 는 53%로 낮았다.
4.  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}$  전지는 1mA/cm<sup>2</sup>의 정전류충방전에

서 충방전 Ah 효율은 초기에 충방전 회수에 따라 점차 증가하였으며, 양극으로서 CFM- $\text{LiCoO}_2$ 의 경우 방전 비용량은 약 93.9mAh/g으로 이론치에 비해 약 34%에 해당하였으며, HC8A72- $\text{LiCoO}_2$ 의 경우 방전 비용량은 약 110mAh/g으로 이론치에 비해 약 40%로 CFM- 및 CC9A24- $\text{LiCoO}_2$ 에 비해 용량 및 가역성이 우수하였으며, 적정 충방전 전류밀도는 2mA/cm<sup>2</sup>이었다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. T. Wiseman, and J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull., 15, 783 (1980).
2. M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull., 132, 1521 (1985).
3. E. Pichta, M. Salomon, S. Salan, M. Uchiyama, D. Chua, W. B. Ebner, and H. W. Lin, J. Power Sources, 21, 25 (1987).
4. J. J. Auborn and Y. L. Barberio, J. Electrochem. Soc., 134, 638 (1987).
5. E. Pichta, M. Salomon, S. Salan, M. Uchiyama, W. B. Ebner, and D. Chua, J. Electrochem. Soc., 136, 7, 1865(1989).
6. J. N. Reimers and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 139, 8, 2091(1992).
7. 문성인외, 전기전자재료학회 학술대회 논문집, May, 15, pp79-84(1993).
8. P. F. Bongor, Ph. D dissertation, The University of Leiden, Leiden, The Netherlands(1957)
9. A. Hideto, O. Atsuo, and N. Yoshio, Application for Canadian Patent 2, 022, 191(1990).