

LiCoO₂/Li 2차전지의 충방전 특성

Charge-discharge Characteristics of LiCoO₂/Li Rechargeable Cell

문성인, 도철훈, 정의덕, 김봉서, 박대욱 한국전기연구소 전기재료연구부
 윤문수, 엄덕형*, 정목윤*, 박천준*, 윤성규* *(주)서릉 전기기술연구소

S. I. Moon, C. H. Doh, E. D. Jeong, B. S. Kim, D. W. Park
 M. S. Yun, D. H. Yeom*, M. Y. Jeong*, C. J. Park*, S. K. Yun*

Korea Electrotechnology Research Institute,
 *STC Research Institute of Battery Technology

ABSTRACT

This paper describes the development of lithium rechargeable cell.

LiCoO₂ is recently recognized as a suitable cathode active material of a high voltage, high energy lithium rechargeable batteries because Li⁺ ion can be electrochemically deintercalated/intercalated from/to Li_xCoO₂.

The transition metal oxide of LiCoO₂ was investigated for using as a cathode active material of 4V class Li rechargeable cell.

LiCoO₂ cathode was prepared by using a active material of 85 wt%, graphite powder of 12 wt% as a conductor and poly-vinylidene fluoride of 3 wt% as a binder.

The electrochemical and charge/discharge properties of LiCoO₂ were investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge. The open circuit voltage of prepared LiCoO₂ electrode exhibited approximately potential range between 3.32V and 3.42V. During the galvanostatic charge/discharge, LiCoO₂/Li cell showed stable cycling behavior at scan rate of 1mV/sec and potential range between 3.6V and 4.2V. Also its coulombic efficiency as function of cycling was 81%~102%.

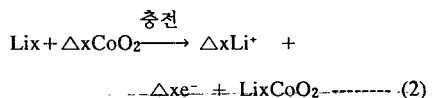
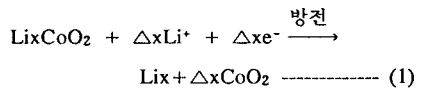
In this study the LiCoO₂/Li cell showed the available discharge capacity of 90.1 mAh/g at current density of 1mA/cm² and cell discharge voltage range between 3.6V~4.2V.

1 서론

Li 2차전지는 에너지 밀도 및 작동 전압 높고 우수한 충방전 효율 등의 많은 장점을 가지고 있기 때문에 전세계적으로 많은 연구가 진행되어 오고 있다.

최근에는 Li 2차전지의 정극활물질로 비용량이 우수한 전이금속 화합물인 LiCoO₂를 사용한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁷⁾ 특히 LiCoO₂/Li cell은 전지 전압이 4V로 높고 이론 에너지 밀도가 1068Wh/kg으로 높기 때문에 LiCoO₂를 사용한 Li 2차전지 개발을 위해 많은 연구를 하고 있다.

본 연구에서 정극활물질로 사용한 LiCoO₂의 제법에 대해서는 Bonger⁸⁾가 최초로 보고하였으며 hexagonal구조의 층상 화합물로 Li⁺ 이온의 in/deintercalation 반응이 전기화학적으로 용이하게 진행되는 금속 산화물이다. LiCoO₂정극의 intercalation 반응은 아래 (1)식과 같으며 전지 반응에서는 방전(cathodic) 반응이다. 또한 deintercalation 반응은 식 (2)와 같으며 전지 반응에서는 충전(anodic) 반응이다.



Li_xCoO₂의 이론적으로 충방전 가능한 범위¹⁾는 0 ≤ x ≤ 1로서 Δx=1이다. LiCoO₂의 이론 비용량은 식(3)과 같으며 274mAh/g이 된다..

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

본 논문에서는 LiCoO₂ 정극활물질로서의 특성을 파악하고자 활물질의 제조 방법, 전극 제조 방법을 개발하고 활물질의 전기화학적 특성, 충방전에 따른 cycling 특성, coulomb 효율 및 전류 밀도에 따른 초기 충방전 특성을 조사하였다.

2 실험

2-1 전극의 제조

본 실험에서는 구입한 LiCoO₂(CFM; Cyprus Foote Mineral Co.) 및 다음과 같은 방법^{1,3)}으로 Li₂CO₃와 CoCO₃(Aldrich Co., 99 + %)를 Ar 분위기에서 600°C에서 12시간을 유지시키고, 900°C에서 24시간 열처리하여 제조한 LiCoO₂를 막자사발에서 작은 입자의 분말(270 mesh)로 만든 후 900°C에서 24시간동안 재 열처리하여 정극활물질(K-LiCoO₂)로 사용하였다.

LiCoO₂ 전극 제조는 85 wt%의 LiCoO₂ 정극 활물질, 도전재인 graphite(Osaka Gas Co.) 12 wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP) 용매에 녹인 3 wt%의 polyvinylidene fluoride (PVDF)⁸⁾를 Ar 분위기의 Dry Box 내에서 균일하게 혼합한 다음 1cm x 1cm (단면기준, 면적 1cm²)의 SUS 316 exmet 집전극 양면에 도포하고 24시간 진공 건조하여 제조하였다. 이들 전극의 정극활물질만의 무게는 10~35mg이었다. 반대전극 및 기준전극은 Li ribbon (Foote Mineral Co.)을 SUS 316 exmet 집전극 양면에 압착하여 사용하였으며, 이때 전극 면적은 3cm² (1.5cm x 2cm)로 하였다.

2-2 Cell의 구성

제조된 LiCoO₂ 전극, Li 반대전극 및 Li 기준 전극을 사용한 3전극법으로 하여 비이커형의 cell을 구성하였다. 본 실험에서는 propylene carbonate (PC) 용매에 1M LiAsF₆ 전해질을 용해시킨 전해액으로 모든 실험을 하였다.

2-3 전극의 표면 형상 분석

CFM-LiCoO₂ 분말, 전극으로 제조한 상태 및 전해액에 침적된 상태의 형상을 Hitachi사의 S-2700 SEM을 사용하여 관찰하였다.

2-4 전기화학적 특성 및 전지 특성 실험

2-4-1 전기화학적 특성 연구

LiCoO₂ 정극의 전기화학적 특성 연구를 위해 Dry Box내에 구성한 cell을 EG&G사의 Potentiostat/Galvanostat Model 273 (P&G)으로 전위영역 및 주사속도에 따른 산화 환원 cycling 특성을 순환 전압 전류법 (CV; cyclic voltammetry)으로 측정하였으며 전위의 변화에 따른 전류의 변화

는 X-Y recorder (Yokogawa 3025)로 기록하였다.

2-4-2 초기 충방전 특성조사

전극 제조법 및 cell 구성을 전기화학적 특성 연구시와 동일한 방법으로 하여 상한전압을 4.2V, 하한전압을 3.6V로 하여 전류밀도에 따른 정전류 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 전극의 표면 형상 분석

전지 반응에 있어 전극의 전기 저항, 비표면적, 다공성 등이 전지의 충방전 효율, 전지 내부 저항에 의한 IR손 (이로인한 용량감소) 및 출력 밀도 등에 직접적인 영향을 미치게 되므로 전극 제조시 충분히 고려하여야 한다.

사진 1~3에 정극활물질로 사용된 CFM-LiCoO₂ 분말, LiCoO₂ 전극 및 전해액에 침적되었을 때의 전극 형상의 SEM 사진을 각각 나타내었다.



(a)

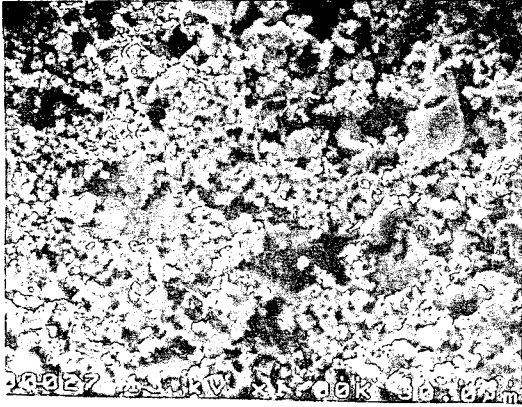


(b)

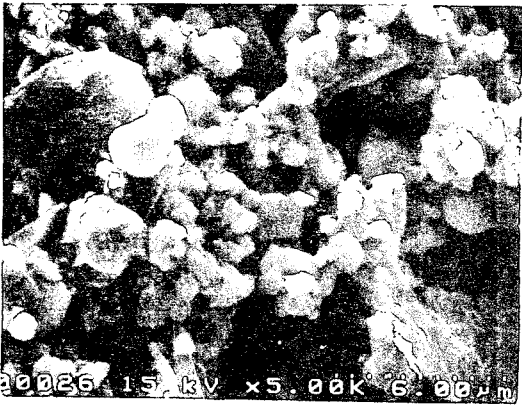
Photo.1 SEM photographs of the LiCoO₂ powder.

(a) Magnification:5000 X

(b) Magnification:10000 X



(a)



(b)

Photo.2 SEM photographs of the LiCoO₂ cathode surface.

(a) Magnification:1000 X

(b) Magnification:5000 X

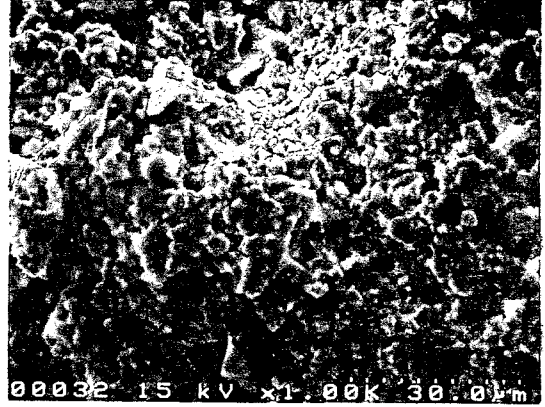
사진 1에서 CFM-LiCoO₂ 분말의 입자는 약 0.3~3 μ m 정도임을 알 수 있으며, 사진 2(a),(b)에서는 LiCoO₂ 활물질과 함께 도전제로 첨가한 보다 큰 graphite를 볼 수 있다.

사진 3(a),(b)는 전해액에 침적시킨 LiCoO₂ 정극의 형상으로서 동일 배율의 사진 2(a),(b)와 비교해 볼 때 형상의 차이를 관찰할 수 있다. 이것은 binder로 사용된 PVDF가 전해액에 의해 팽윤되어 LiCoO₂ 분말과 graphite 표면을 덮고 있는 것으로 보인다. 이로써 전극 반응에서 발생한 전자가 집전극으로 전달되는 과정에서 전기저항이 발생하게 되고, 따라서 충방전 효율 및 용량 감소가 생기고 고 전류밀도의 방전이 어렵게 된다. 향후 전극 제조 방법, 활물질 도포 방법 및 전해액종을 달리하여 전지 성능에 미치는 표면의 morphology와의 관계에 대한 연구가 필요하다.

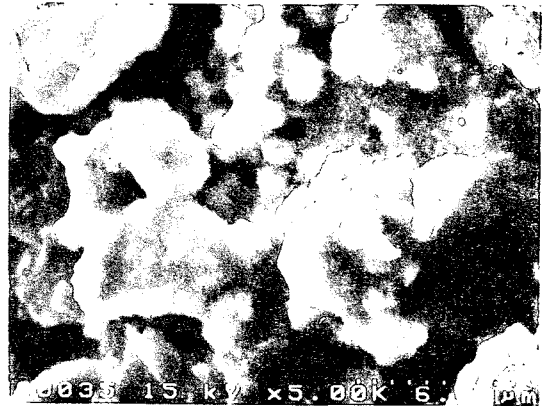
3-2 전기화학적 특성

3-2-1 LiCoO₂의 CV 특성

Li 2차전지의 정극활물질로 사용되는 LiCoO₂



(a)



(b)

Photo.3 SEM photographs of the LiCoO₂ cathode surface after electrolytic solution treatment.

(a) Magnification:1000 X

(b) Magnification:5000 X

의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 순환 전압 전류법을 이용하여 주사속도 및 순환 전위 영역을 달리하면서 K-LiCoO₂ 및 CFM-LiCoO₂의 충방전 cycling 특성을 조사하였다.

그림 1은 앞서 언급한 전해질 용액에서 주사속도 0.025mV/sec로, 전위영역을 4.5V~3.5V로 했을 때의 CFM-LiCoO₂의 cyclic voltammogram이다.

LiCoO₂/Li cell 구성시의 개로전압은 3.32V~3.42V였다. 따라서 x=1인 상태의 Li_xCoO₂는 LiCoO₂/Li cell에서 완전 방전 상태에서의 개로전압이 3.32V~3.42V임을 의미한다. Li 2차전지의 충전에 해당하는 LiCoO₂의 산화 과정은 Li/Li⁺ 기준전극에 대해 3.8V에서부터 산화 즉 Li⁺ 이온이 deintercalation되기 시작하여 4.03V에서 큰 산화파, 4.15V에서 두번째 산화파 및 4.22V에서 세번째 산화파가 나타났다. 한편 방전에 해당하는 Li⁺ 이온의 intercalation, 즉 LiCoO₂의 환원 과정에서는 4.13V 및 4.03V에서 두개의 작은 환원파와 3.81V에서 큰 환원파를

볼 수 있었다. 이것으로 보아 LiCoO₂에 Li⁺ 이온의 in/deintercalation 이 여러 단계의 전기화학적 반응이 일어남을 알 수 있었으며 4.4V~3.6V 전압 범위에서의 산화 환원과정 중 초기 산화전류 용량은 LiCoO₂ 활물질의 단위 중량당 163.81 mAh/g이고, 환원전류 용량은 147.25 mAh/g 으로 2차전지로서의 LiCoO₂ 정극의 충방전 효율은 약 89.9% 정도였다. 또 방전 과정에 해당하는 환원전류 용량 147.25 mAh/g은 LiCoO₂에서 Li⁺ 이온의 intercalation량, 즉 Δx는 이론 용량 (x는 0→1로서 274mAh/g)의 53.7%(이용율;utility)에 해당하였다.

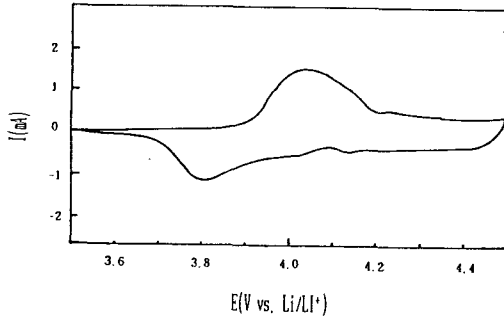


Fig.1 Cyclic voltammogram for CFM-LiCoO₂ electrode.
amounts of CFM-LiCoO₂;30.86mg
potential range;3.5V~4.5V
scan rate;0.025mV/sec

그림 2는 주사속도 2mV/sec, 전위영역 3.0V~4.5V로 한 CFM-LiCoO₂로 제조한 정극을 사용하여 63회까지 cycling시킨 CV 그림을 나타내었고, 그림 3에 동일 조건으로 제조한 K-LiCoO₂ 정극을 62회까지 cycling시킨 결과를 비교하여 환원 용량 (Q_c), 충방전 coulomb 효율 (Q_{eff.}; Q_c/Q_a) 및 이용율을 비교하여 나타내었다. 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 산화과정 (전지 반응에서는 충전) 즉 Li⁺ 이온이 deintercalation될 때는 3.7V 이후에서 산화전류가 미약하게 흐르기 시작하여 3.8V 이후 급격하게 증가하였으며 4.0V 까지 산화가 일어났다. 환원과정 (전지 반응에서는 방전) 즉 Li⁺ 이온이 intercalation될 때는 3.3V 에서 환원파가 나타났으며 2번째 환원시부터는 약간 이동하여 3.25V 부근에서 환원파가 나타났다. 63회 cycle까지 cycling 시켰을 때 충방전 효율의 변화는 초기 91.3%에서 서서히 증가하여 101% 정도를 나타내었다. 이로써 LiCoO₂의 산화 환원 반응 자체가 전기화학적으로 상당히 가역적임을 알 수 있었다.

한편 환원용량은 초기 38.5 mAh/g에서 서서히 감소하였지만 25회 cycle 에서 63회 cycle까지는 31.7 mAh/g에서 32.7 mAh/g 사이에서 거의 일정치를 유지하는 경향을 나타내었다. cycling 특성이 우수하여 향후 Li 2차전지의 정극활물질로 사

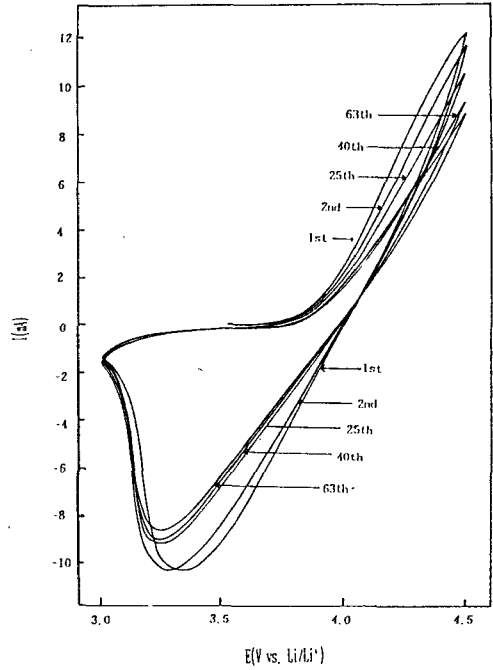


Fig.2 Cyclic voltammogram for CFM-LiCoO₂ electrode.
amounts of CFM-LiCoO₂;22.44mg
potential range;3.0V~4.5V
scan rate;2mV/sec

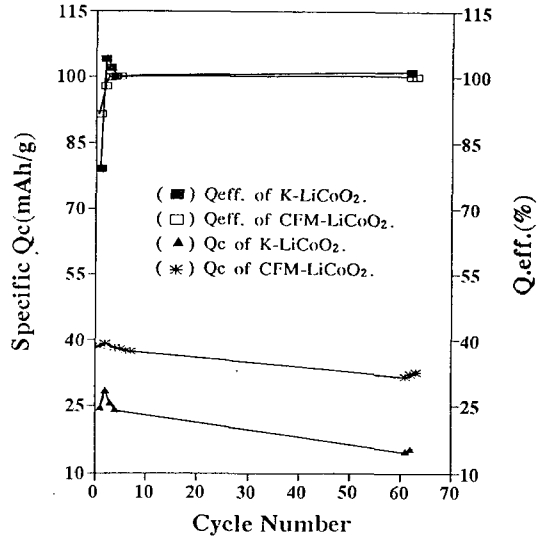


Fig.3 Variation of the specific cathodic capacity and Q_{eff.} of K-LiCoO₂ and CFM-LiCoO₂ during CV.
amounts of CFM-LiCoO₂;22.44mg and K-LiCoO₂;23.98mg.
potential range;3.0V~4.5V.
scan rate;2mV/sec.

용이 가능할 것으로 기대된다. 본 연구실에서 제조한 K-LiCoO₂의 경우 충방전 효율은 초기에는 79% 였지만 3회 이후의 cycle부터 62회 cycle까지는 거의 100%를 유지하였으며, 환원용량의 경우 첫 cycle에서는 24.6 mAh/g이었지만 3번째 cycle에서는 28.5 mAh/g까지 증가한 후, 25회 cycle까지 서서히 감소하였지만 그 후에는 15 mAh/g의 일정한 값을 유지하였다. 그림 3에서 보듯이 충방전 효율의 경우 CFM-LiCoO₂ 및 K-LiCoO₂가 모두 거의 100%를 나타내었으며 환원 용량의 경우에는 K-LiCoO₂가 CFM-LiCoO₂에 비해 초기에는 약 67%~64%, 60회 cycle 이후에는 47.2%~47.8%의 용량을 나타내었다. 본 연구에서 의도하는 우수한 성능의 LiCoO₂ 정극 활물질을 제조하기 위하여 향후 열처리시의 분위기, 온도조건 및 전극 성형 방법 등에 대한 연구를 계속 수행할 예정이다.

그림 4에는 Li_{1-x}CoO₂에서 안정한 충방전이 가능한 범위로 알려져 있는¹⁾ 3.6V~4.2V에서 scan rate 1mV/sec로 137회 cycling시킨 충방전

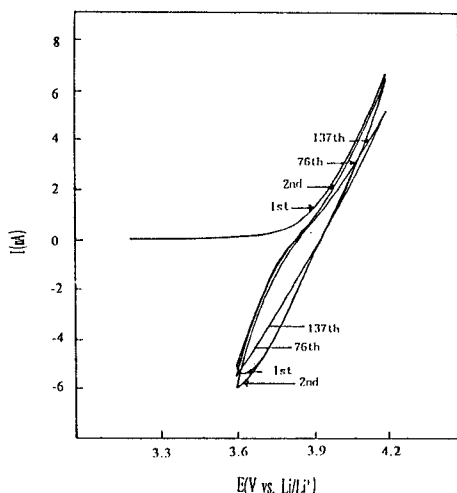


Fig.4 Cyclic voltammogram for CFM-LiCoO₂ electrode.

amounts of CFM-LiCoO₂;29.5mg
potential range;3.6V~4.2V
scan rate;1mV/sec

CV 그림을 나타내었다. 그림 5에는 scan rate가 각각 0.5mV/sec 및 1mV/sec 일 때의 충방전 효율과 환원용량에 대해 나타내었다. 그림 5에서처럼 충방전 효율은 scan rate가 1mV/sec 및 0.5mV/sec 일 때는 첫 cycle에서는 각각 75.4%와 81.4%에서 4회 cycle 이후에는 scan rate에 관계없이 100%~100.9%정도를 나타내었고, 이것은 전위 범위를 3.6V~4.4V에서의 결과와 일치하는 경향을 나타내었다. 한편 환원용량은 scan rate가 1mV/sec 일 때는 137회 cycle까지 거의 일정하게 13.3 mAh/g~16.1 mAh/g 범위를 유

지하였으며 0.5mV/sec 일 때는 26.1 mAh/g~24.5 mAh/g사이에서 거의 일정한 범위를 유지하였다. 그리고 CV에 의해 137회 cycling한 전극을 계속해서 3mA/cm²의 전류밀도로 정전류 충방전시킨 결과 충전용량은 46.6mAh/g, 방전용량은 45.8 mAh/g의 일정치를 나타내었다. 이는 scan rate가 0.5mV/sec 일 때보다 1.8배의 용량을 나타내었고, 충방전 효율은 98.3% 였다. 결과적으로 scan rate를 증가시켰을 경우 충방전 효율은 일정하지만 환원용량은 감소함을 알 수 있었다. 이로써 전지 반응시 고전류 밀도에서의 용량감소 현상을 보일 것으로 예상되며 보다 우수한 전지 개발을 위해서는 정극활물질의 개량, 전극의 제조 조건에 대한 연구가 지속적으로 요구된다.

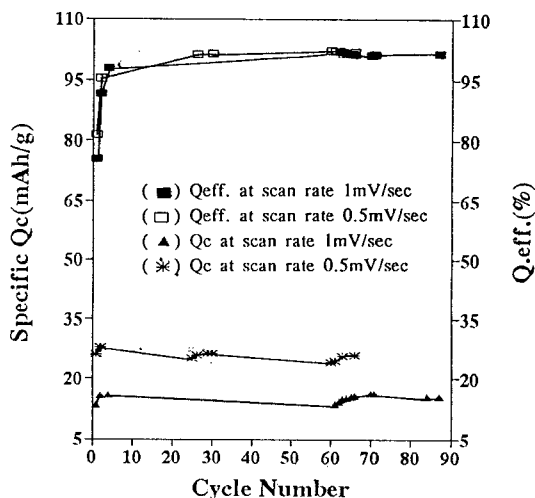


Fig.5 Variation of the cathodic capacity and Q.eff. of CFM-LiCoO₂ during CV. amounts of LiCoO₂;29.5mg and LiCoO₂;31.2mg. potential range;3.6V~4.2V. scan rate;1mV/sec(LiCoO₂:29.5mg), 0.5mV/sec(LiCoO₂:31.2mg).

3-2-3 LiCoO₂/Li Cell의 초기 충방전 특성

LiCoO₂가 Li 2차전지의 정극활물질로 사용될 때 전류밀도에 따른 초기 용량 변화를 조사하기 위해 LiCoO₂/1M LiAsF₆, PC/Li cell로써 각각 0.5mA/cm², 1mA/cm² 및 2mA/cm²의 전류밀도로 초기 충방전 특성을 조사하였다.

그림 6에 상.하한 전압을 LiCoO₂의 전압 특성을 고려하여 각각 3.6V, 4.2V로 하고, 1mA/cm²의 전류 밀도로 정전류 충방전 시켰을 때의 첫번째와 두번째의 정전류 충방전 특성 곡선을 나타내었다. 사용된 LiCoO₂ 정극 활물질의 양은 29.16mg으로 이론적으로는 용량이 7.99 mAh가 되며 Li₂ 부극은 정극에 비해 과량으로 사용하였다. 1차 충방전 효율은 약 77%였고 2차 및 3차 충방전에서는 각각 86.5% 및 91.2%정도로 증가함을 알 수 있었으며 CV에 의한

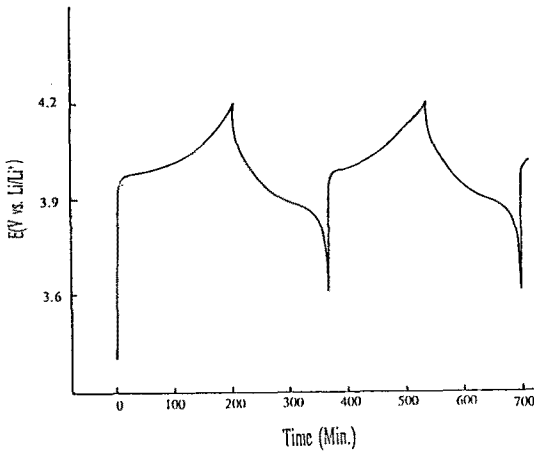


Fig. 6 Galvanostatic charge/discharge curves of a LiCoO₂/Li cell.
amounts of CFM-LiCoO₂; 29.16mg
voltage range of C/D; 3.6V~4.2V
current density; 1mA/cm²

cycling에서의 결과와 비슷한 경향을 얻었으며 이로써 전지로 구성되어 충방전을 계속함에 따라 충방전 효율은 100%에 도달할 것으로 예측된다. 한편 방전 비용량은 이론비용량에 비하면 첫 cycle에서는 33.2%로 scan rate 0.5mV/sec에서 동일 전위 범위로 CV cycling했을 때의 Q_{eff}인 9.5%의 약 3배 정도였다. 이는 Fig.4에서의 약 3mA/cm²의 산화 환원 전류 밀도에 비해 상대적으로 낮은 1mA/cm²의 전류밀도로 인한 용량 증대의 결과로 보인다. 2번째 충방전시의 환원 용량도 32.3%로 첫번째 cycling시와 거의 유사하였다.

표 1에 전류밀도를 달리하여 정전류 충방전하였을 때의 초기 충방전 용량을 나타내었다. 표 1에 나타난 것처럼 충방전 용량은 전류밀도가 높을수록 충방전 용량은 점차 감소하였다. 전류밀도가 1mA/cm² 일 때는 2 번째 cycle과 3 번째 cycle에서의 방전용량이 동일한 88.61 mAh/g을 나타내었다.

Table 1 Galvanostatic initial charge/discharge characteristics of a LiCoO₂/Li cell as function of current density

Current density(mA/cm ²)	Cycle number	Specific Qc (mAh/g)	Specific Qa (mAh/g)
0.5	1	130.34	100.59
	2	102.01	-
1	1	117.90	90.91
	2	102.90	88.61
	3	97.18	88.61
2	1	102.74	77.75
	2	83.3	66.65

한편 고전류밀도에서의 용량 감소는 충방전 과정 즉 LiCoO₂ 정극으로의 Li⁺ 이온의 in/deintercalation 과정이 확산 속도에 의해 제한되어 고전류밀도에서는 전지 내부저항 증가에 의한 IR drop이 커지기 때문이다.

4. 결론

고성능 Li 2차전지를 개발하기 위해 정극재료 LiCoO₂에 대한 제조와 함께 CV시의 충방전 cycling 특성 및 LiCoO₂/Li cell의 전류 밀도에 따른 초기 정전류 충방전 특성을 연구한 결과는 다음과 같았다.

○ LiCoO₂는 0.025mV/sec의 scan rate로 산화 환원시 각각 세개의 산화 환원파를 보이며 Li2차전지의 정극으로서의 방전 과정에 해당하는 환원 전류 용량은 이론 용량의 53.7%에 달하는 147.25mAh/g이었으며, 산화 환원 coulomb 효율은 89.9%였다.

○ Scan rate가 0.5mV/sec, 1mV/sec로 증가할수록 LiCoO₂의 환원 용량은 감소하지만 coulomb 효율은 이에 관계없이 약 100%였다.

○ LiCoO₂/Li cell은 1mA/cm²의 정전류 충방전에서도 coulomb 효율은 첫번째 cycle에서는 약 77%, 세 번째 cycle에서는 약91%로 cycling함에 따라 점차 증가하였으며 방전 비용량은 88.6mAh/g으로 이론치에 비해 약 33%에 해당하였다.

○ 본 연구실에서 제조한 K-LiCoO₂의 환원 용량은 CFM-LiCoO₂에 비해 초기에는 약 65%, 수십 cycle 이후에는 약 47% 정도였지만, coulomb 효율은 CFM-LiCoO₂와 마찬가지로 거의 100%였다.

참고 문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. T. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15, 783 (1980)
2. A. Mendiboure, C. Delmas, and P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.*, 19, 1382 (1984).
3. M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 132, 1521 (1985)
4. E. Pichta, M. Salomon, S. Salan, M. Uchiyama, and W. B. Ebner, *J. Power Sources*, 21, 25 (1987)
5. J. J. Auborn and Y. L. Barberio, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 638 (1987)
6. E. Pichta, M. Salomon, S. Salan, M. Uchiyama, W. B. Ebner, and D. Chua, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 7 (1989)
7. P. F. Bongor, *Ph. D dissertation, The University of Leiden, Leiden, The Netherlands* (1957)
8. A. Hideto, O. Atsuo, and N. Yoshio, *Application for Canadian Patent 2,022,191* (1990)