

## 리튬 2차 전지용 정극 활물질 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 의 제조와 충방전 특성

정인성<sup>o</sup>, 구할본

전남대학교 전기공학과

### A Study on preparation and charge/discharge characteristics of cathode active material $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ for Li rechargeable batteries

In-Seong Jeong<sup>o</sup>, Hal-Bon Gu

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National University

(abstract)

We prepared  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  by reacting stoichiometric mixture of  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (mole ratio respectively) and heating at  $850^\circ\text{C}$  for 5h.

In the result of X - ray diffraction analysis, along fluctuation of the function of x in  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ , (003) peak and (104) peak intensities and ratio were varied.

We awared through XRD that from 0 to 0.5 at x in  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  is well formed for hexagonal structure at one step heat treatment( $850^\circ\text{C}$ ), but if Ni involve at  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ , hexagonal structure is not well formed.

In the result of charge/discharge test, charge/discharge capacity and efficiency is different about various cathode. Therefore, the appropriate charge/discharge method must be selected for good characteristics.

#### 1. 서 론

리튬 2차 전지는 에너지 밀도 및 동작 전압이 높고, 우수한 충방전 효율등의 많은 장점을 가지고 있기 때문에 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 최근 리튬 2차 전지의 정극 활물질중에  $\text{LiCoO}_2$ <sup>1)</sup>나  $\text{LiNiO}_2$ <sup>2)</sup> 등이 많이 연구되고 있으나,  $\text{LiCoO}_2$ 는 Co가 Ni보다 값이 더 비싸고,  $\text{LiNiO}_2$ 는 제조가 까다롭다는 단점이 있어 이를 개선하기 위해 Co와 Ni를 혼합한  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ <sup>3)</sup>에 대해 많은 관심이 모아지고 있다.

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  계열은  $\text{LiCoO}_2$ 나  $\text{LiNiO}_2$ 와 같이 층진압염(Layered Rock Salt)구조를 갖는 층상 화합물로,  $\text{Li}^+$ 이온이  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 의 결정 격자 내부로 intercalation 및 deintercalation의 전기화학반응이 상당히 가역적으로 진행되는 금속 산화물이다. 즉,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 의 구조는  $\text{LiMO}_2$ 의 구조에서 M자리에 Co와 Ni가 x값의 비율로 혼합되 채워져 있는 상태이다.

$\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 이 이론적으로 충방전이 가능한 범위는  $0 \leq y \leq 1$ 이며, 이론 비용량은 x값에 따라 미세한 차이는 있지만, 대략 274mAh/g이 된다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 의 제조 방법을 2단계 열처리에서 1단계 열처리 방식으로 개선을 하였고, 이 방법으로 제조된 정극 활물질에 대하여 X-선 회절 분석을

통해 층상 구조의 발달 정도를 조사하였으며,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2/\text{Li}$  cell을 통하여 여러 종류의 충방전 방식에 따른 충방전 특성의 변화를 알아보았다.

#### 2. 실 험

##### 2-1. 정극 활물질의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 는  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  및  $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (x값에 따른 몰비)를 에탄올 중에서 24시간 혼합하고,  $100^\circ\text{C}$ 로 3시간 동안 진공 건조한 후 각각  $850^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 열처리 하였다. 열처리 된 각각의  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하였다.

##### 2-2. 정극 활물질의 결정구조 분석

정극 제조에 사용된 각각의  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  분말을 Philips사의 PW-1830 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위(=2 $\theta$ )는  $10^\circ - 80^\circ$ 였고, X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha_1(1.5405\text{\AA})$ 선이였다.

##### 2-3. 전극의 제조

정극 제조는 85wt%의 정극 활물질, 도전제인 KS-6 12wt%와 N-methylpyrrolidone(NMP)용매에 녹인 3wt%의 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합체를 24시간 동안 균일하게 혼합한 다음 2cm x 2cm(단면기준, 면적 4cm<sup>2</sup>)의 Al foil에 도포하고, 3시간 동안 진공 건조하여 제조하였다. 이들 전극의 정극 활물질만의 무게는 약 30mg이었다. 대향 전극 및 기준 전극은 Li foil을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 2.5cm x 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다.

##### 2-4. Cell의 구성

제조된  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  전극, Li 대향 전극 및 Li 기준 전극을 사용한 3전극법으로 반전지를 구성하였다.  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  전극과 대향 전극은 seperator를 사이에 두고 겹쳐서 구성하였다. 전해액으로는 Ethylene

Carbonate(EC) + Diethylene Carbonate(DEC) 용매에 1M LiPF<sub>6</sub> 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

### 2-5. 충방전 특성 실험

LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 정극 활물질의 충방전 특성 연구를 위해 Dry Box내에 구성된 LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell을 4.35V의 상한 전압, 3V의 하한 전압으로 하여 충방전 방식에 따라 충방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해 x-선 회절 분석을 하였다.

그림 1에 각 정극 활물질을 850°C로 열처리하여 제작한 분말들의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 각 분말에 대해 얻어진 X-선 회절 분석으로부터 격자 상수와 d값, 피크가 나타나는 각도 등은 표 1에 나타내었다. 각 정극 활물질의 격자 상수 값이나 d값, 피크가 나타나는 각도 등이 약간씩 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

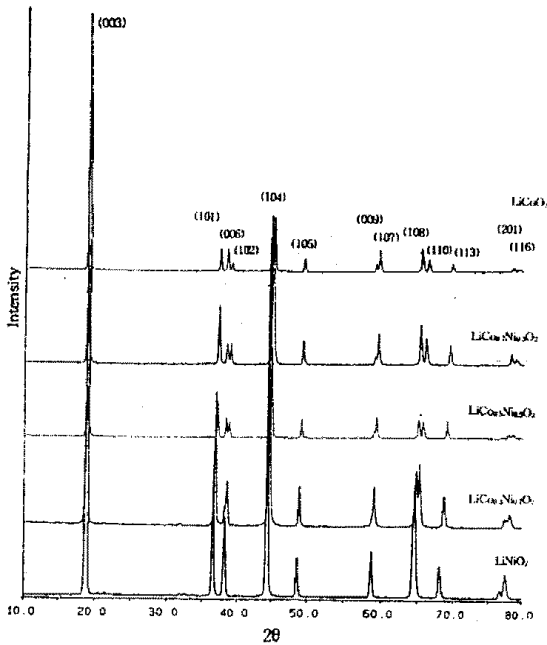


그림 1 LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 분말의 x-선 회절 분석

표 1 LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 분말의 격자 상수, 각도 그리고 (003)/(104) 피크 비

LiCo <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	격자 상수		(003) 피크 위치		(104) 피크 위치		I(003)/I(104) ratio
	a 값(Å)	c 값(Å)	d 값	2θ	d 값	2θ	
LiCoO <sub>2</sub>	2.816	14.109	4.703	18.85°	2.004	45.20°	약 3.0
LiCo <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	2.83	14.109	4.703	18.85°	2.013	45.00°	약 2.1
LiCo <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	2.844	14.1	4.700	18.86°	2.017	44.89°	약 1.8
LiCo <sub>0.3</sub> Ni <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub>	2.858	14.148	4.716	18.80°	2.028	44.65°	약 0.7
LiNiO <sub>2</sub>	2.884	14.133	4.711	18.82°	2.039	44.40°	약 0.6

LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>에서 x값이 커질수록 격자 상수 a와 c의 값이 커지는 경향을 나타내고, (003)피크는 더 높은 각도

에서, (104)피크는 더 낮은 각도에서 나타나는 경향을 보인다. 이것은 제작된 정극 활물질이 모두 같은 결정 구조를 가지지만, Ni<sup>3+</sup>의 이온 반경이 Co<sup>3+</sup>의 이온 반경보다 크고, Ni원자가 Co원자에 비해 전기음성도(electronegativity)값이 크기 때문으로 생각된다.

X-선 회절 분석 결과에서 가장 중요한 피크는 (003), (104), (006), (102), (108), (110)이다. 이 피크의 intensity와 분리 정도에 따라 층상 구조의 발달 정도를 판가름하게 된다.

Ohzuku<sup>2)</sup> 등에 의하면 정극 활물질의 전기화학적 반응성을 평가하기 위한 방법으로 (104)에 대한 (003) 피크의 intensity 비, 즉, I(003)/(104)를 계산하였는데, 이 비의 값이 1.2이상이면 전기화학적 반응성이 좋고, 이 비가 1.2이하가 되면 가역 용량은 크게 감소하며, 1.0이하가 되면 전기화학적 반응성이 없어진다고 하였다. 또한 (006) 피크와 (102) 피크, (108) 피크와 (110) 피크가 뚜렷하게 분리될수록 좋은 특성을 나타낸다고 하였다.

X-선 회절 분석 결과, LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>에서 x값이 0부터 0.5까지는 I(003)/(104)값이 1.8이상이고 (006) 피크와 (102) 피크, (108) 피크와 (110)피크가 뚜렷하게 분리되어 있어 충방전 특성이 우수할 것으로 예측되고, LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>에서 x값이 0.5를 넘어설 경우에는 I(003)/(104) 피크의 비가 0.7이하이고, (006) 피크와 (102) 피크, (108) 피크와 (110) 피크가 뚜렷하게 분리되지 않아 충방전 특성이 좋지 않을 것으로 생각된다.

### 3-2. LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>/Li 전지의 정전류 충방전 특성

그림 2는 저 전류 밀도 충전(0.1mA/cm<sup>2</sup>), 방전(0.1mA/cm<sup>2</sup>) 방식으로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.

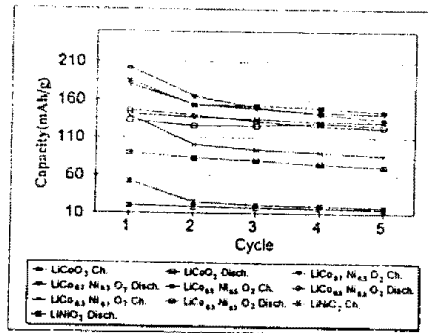


그림 2 저 전류 밀도 충전(0.1mA<sup>2</sup>) - 저 전류 밀도 방전(0.1mA<sup>2</sup>) 충방전 용량

첫 번째 사이클에서는 LiCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>가 충전량 202mAh/g, 방전량 146mAh/g으로써 충방전량이 가장 많았다. LiCoO<sub>2</sub>는 1차 충전량이 185mAh/g으로써 LiCo<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>의 1차 충전량 180mAh/g보다 더 많았지만, 1차 방전량은 LiCo<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>가 146.4mAh/g으로써 LiCoO<sub>2</sub>의 1차 방전량보다 약 10%보다 더 많았다.

위의 결과로 볼 때, LiCoO<sub>2</sub>부터 LiCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>까지에서 Ni의 양이 더 많이 포함될 수록 방전량이 더 많아짐을 알 수 있었다. LiCo<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>는 1차 충전량이 138.8mAh/g, 1차 방전량이 89.4mAh/g로써 LiCoO<sub>2</sub>, LiCo<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>, LiCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>에 훨씬 못 미치고, 2차 이후의 충방전 용량은 급격하게 감소하였다. LiNiO<sub>2</sub>도 그림 2에 나타나는 것처럼 충방전 용량이 매우 낮았다. 이는

XRD분석에서 보았던 contamination과 관계가 있는 것으로 생각된다.

그림 3은 고 전류 밀도 충전( $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ), 방전( $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 방식으로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.

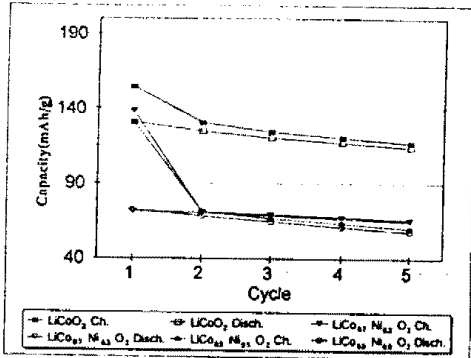


그림 3 고 전류 밀도 충전( $1\text{mA}^2$ ) - 고 전류 밀도 방전( $1\text{mA}^2$ ) 충방전 용량

$\text{LiCoO}_2$ 가 5사이클동안 20%의 감소율을 나타냈고, 1차에는  $154.2\text{mAh}/\text{g}$ 의 충전량을 나타냈다.  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 와  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 는 1차 충전량에 비해 2차 충전량이 급속하게 감소하였다. 방전량도 저 전류 밀도 충방전 방식에 비해 감소를 하였는데, 이처럼 고 전류 밀도 충방전 방식이 저 전류 밀도 충방전 방식보다 충방전 용량이 낮은 이유는 충방전 과정, 즉 정극 활물질로의  $\text{Li}^+$  이온의 충전 intercalation/deintercalation 과정이 확산 속도에 의해 제한되어 고 전류 밀도에서는 전지 내부 저항 증가에 의한 IR drop이 커지기 때문으로 생각된다.

$\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ 와  $\text{LiNiO}_2$ 에 대해서도 충방전 테스트를 행하였지만, 전지 내부의 내부 저항과 IR drop에 의해 충방전이 전혀 이루어지지 않았다.

그림 4는 고 전류 밀도 충전( $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 저 전류 밀도 방전( $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 방식으로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.

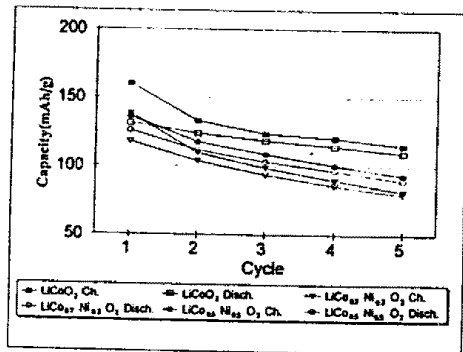


그림 4 고 전류 밀도 충전( $1\text{mA}^2$ ) - 저 전류 밀도 방전( $0.1\text{mA}^2$ ) 충방전 용량

이 충방전 시험 조건에서  $\text{LiCoO}_2$ 는 5사이클동안 충전량 감소율이 고 전류 밀도 충방전 때에 비해 크게 변하지 않았으나,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 나  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 는 고 전류 밀도 충방전 방식 때보다 현저하게 향상되었다.

방전량에서도  $\text{LiCoO}_2$ 의 1차 방전량은  $131.3\text{mAh}/\text{g}$ 으로 고 전류 밀도 충방전 때와 거의 비슷하였지만,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 와  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 의 1차 방전량은 크게 증가하였다.

그림 5는 고 전류 밀도 충전( $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ), 정 전압( $4.35\text{V}$ ) - 고 전류 밀도 방전( $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 방식으로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.

1차 충전 용량은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  각각  $177\text{mAh}/\text{g}$ ,  $164.8\text{mAh}/\text{g}$ ,  $176.4\text{mAh}/\text{g}$ 으로,  $\text{LiCoO}_2$ 의

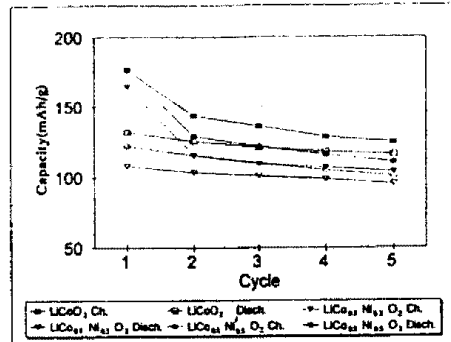


그림 5 고 전류 밀도 충전( $1\text{mA}^2$ ), 정 전압( $4.35\text{V}$ ) 충전 - 고 전류 밀도 방전( $1\text{mA}^2$ ) 충방전 용량

충전 용량은 가장 많았으나,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 가  $176.4\text{mAh}/\text{g}$ 으로  $\text{LiCoO}_2$ 와 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

1차 방전량도  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  각각  $132\text{mAh}/\text{g}$ ,  $108.3\text{mAh}/\text{g}$ ,  $122.4\text{mAh}/\text{g}$ 으로 방전량도 충전량과 함께  $\text{LiCoO}_2$ 가 가장 많았지만,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 가  $122.4\text{mAh}/\text{g}$ 으로  $\text{LiCoO}_2$ 의 방전량과 비슷하였다.

#### 4. 결 론

열처리 조건을 달리한  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  정극 활물질에 대한 XRD 분석 및  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2/\text{Li}$  전지의 전류밀도에 따른 초기 충방전특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- x-선 회절 분석 결과,  $\text{LiCoO}_2$ 에서  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 에서 x값이 0부터 0.5까지는 1단계( $850^\circ\text{C}$ ) 열처리로도 층상 구조가 잘 발달하는 것으로 보이지만,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 에서 x값이 0.5를 넘어설 경우에는 층상 구조는 잘 형성되지 않았다.
- 충방전 시험에서, 충방전 용량면을 검토하면  $\text{LiCoO}_2$ 는 대체적으로 충방전 시간이 짧을 수록 유리하고,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 와  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 는 대체적으로 충방전 시간이 길 때 유리하였다.  
 $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ 와  $\text{LiNiO}_2$ 는 저 전류 밀도( $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 충전 - 저 전류 밀도( $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 방전에서만 충방전이 이루어졌고, 충방전 용량이  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 에는 훨씬 못 미치는 양이었다. 고 전류 밀도에서는 충방전이 이루어 지지 않는 이유는 IR drop과 층상 구조가 잘 형성되지 않았기 때문으로 생각된다.

#### 참고문헌

- J. N. Reimers et al., "Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of  $\text{LiCoO}_2$ ", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, 8, pp.2091-2096, 1992
- T. Ohzuku et al., "Electrochemistry and Structural Chemistry of  $\text{LiNiO}_2(\text{R}3\text{m})$  for 4 Volt Secondary Lithium Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, 7, pp.1862-1870, 1993
- A. Ueda et al., "Solid-State Redox Reactions of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2(\text{R}3\text{m})$  4 Volt Secondary Lithium Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 141, 8, pp.2010-2014, 1994
- Douglas A. Skoog and Donald M. West, "Analytical chemistry", 탐 출판사, 397, 1981