

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

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

정인성*
구할본

전남대학교 전기공학과
전남대학교 전기공학과

In-Seong Jeong*
Hal-Bon Gu

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

(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 Ni(OH)_2 (mole ratio respectively) and heating at 850°C for 5h.

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, but the more $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ involve Ni, the more hexagonal structure is not well formed.

In the result of charge/discharge test, charge/discharge characteristic of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ is similar to that of LiCoO_2 . therefore, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ is superior to LiCoO_2 for Li secondary battery

1. 서 론

최근 휴대용 기기 및 smart card 등의 사용이 급속하게 늘어나고 있고 환경문제가 크게 대두되고 있다. 이에 따라 고성능 무공해 전지가 필요로 하게 되었는데 이 요구를 만족시킬 수 있는 전지가 바로 리튬 2차 전지이다.

리튬 2차 전지는 에너지 밀도 및 출력 밀도, 동작 전압이 높고, 우수한 충방전 효율등의 많은 장점을 가지고 있으며 증금속 등의 환경문제를 유발시키지 않아 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 최근 리튬 2차 전지의 정극 활물질중에 LiCoO_2 ¹⁾나 LiNiO_2 ²⁾ 등이 많이 연구되고 있는

나, LiCoO_2 는 Co가 Ni보다 값이 더 비싸고, LiNiO_2 는 제도가 까다롭다는 단점이 있어 이를 개선하기 위해 Co와 Ni를 혼합한 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ³⁾에 대해 많은 관심이 모아지고 있다.

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

본 연구에서는 최근 관심이 높은 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 정극에 대해 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2/\text{Li}$ cell을 구성하여 충방전 방식에 따른 충방전 특성의 변화에 대한 연구 결과를 보고한다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. 정극 활물질의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 는 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ni(OH)_2 및 $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x값에 따른 몰비)를 에탄올 중에서 24시간 혼합하고, 100°C 로 3시간 동안 진공 건조한 후 각각 850°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 θ)

는 $10^\circ - 80^\circ$ 였고, X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha_1(1.5405\text{\AA})$ 선이였다.

2-3. 전극의 제조

전극 제조는 85wt%의 정극 활물질, 도전제인 KS-6 12wt%와 N-methylpyrrolidone(NMP)용매에 녹인 3wt%의 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 결합제를 균일하게 혼합한 다음 2cm x 2cm(단면기준, 면적 4cm^2)의 Al foil에 도포하고, 3시간 동안 진공 건조하여 제조하였다. 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 구성하였다. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 전극과 대향 전극은 separator를 사이에 두고 겹쳐서 구성하였다. 전해액으로는 Ethylene Carbonate(EC) + Diethylene Carbonate(DEC) 용매에 1M LiPF_6 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2-5. 충방전 특성 실험

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 정극 활물질의 충방전 특성 연구를 위해 dry box내에 구성한 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2/\text{Li}$ 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

제작된 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다.

그림 1에 각 정극 활물질을 850°C 로 열처리하여 제작한 분말들의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 이 결과를 각 분말에 대한 JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크의 위치와 비교하여 잘 일치하는 것을 확인하였다.

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.

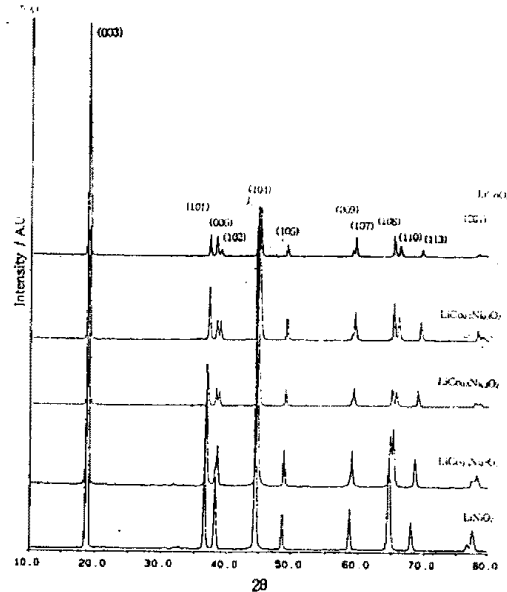


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ powder.

(104)에 대한 (003) 피크의 intensity 비, 즉, $I(003)/(104)$ 를 계산하여 이 비의 값이 1.2이상이면 전기화학적 반응성이 좋고, 이 비가 1.2이하가 되면 가역 용량은 크게 감소하며, 1.0이하가 되면 전기화학적 반응성이 없어진다. 또한 (006) 피크와 (102) 피크, (108) 피크와 (110) 피크가 뚜렷하게 분리될수록 좋은 특성을 나타낸다

X-선 회절 분석 결과, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 에서 x값이 0부터 0.5까지는 $I(003)/(104)$ 값이 1.8이상이고 (006) 피크와 (102) 피크, (108) 피크와 (110) 피크가 뚜렷하게 분리되어 있어 hexagonal 구조가 잘 형성되었으며 충방전 특성도 우수할 것으로 예측되고, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 에서 x값이 0.5를 넘어설 경우에는 $I(003)/(104)$ 피크의 비가 0.7이하이고, (006) 피크와 (102) 피크, (108) 피크와 (110) 피크가 뚜렷하게 분리되지 않아 hexagonal 구조가 잘 형성되지 않았으며 충방전 특성도 좋지 않을 것으로 생각된다.

3-2. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2/\text{Li}$ 전지의 정전류 충방전 특성

그림 2는 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도 충전, $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도 방전 방식으로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다.

LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 및 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 각각의 1차 충전량은 $159\text{mAh}/\text{g}$, $138\text{mAh}/\text{g}$, $136\text{mAh}/\text{g}$ 으로 1차 충전량에서 LiCoO_2 가 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 와 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 보다 조금 많지만 그다지 큰 차이를

보이지 않고 있다.

충전 용량에서, LiCoO_2 는 5사이클 동안 약 28%의 감소율을 나타내고 있으며, $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 는 약 40%, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 는 약 31%의 감소율을 나타내며 세 정극 활물질의 충전 용량 감소율도 1차 충전량에서와 같이 그다지 큰 차이를 보이지 않고 있다.

LiCoO_2 의 1차 방전량은 131.3mAh/g, 그리고 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 와 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 가 각각 120mAh/g, 128mAh/g으로 1차 방전 용량도 1차 충전 용량과 같이 Co와 Ni를 혼합한 정극 활물질들이 순수하게 Co만을 사용한 정극 활물질과 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

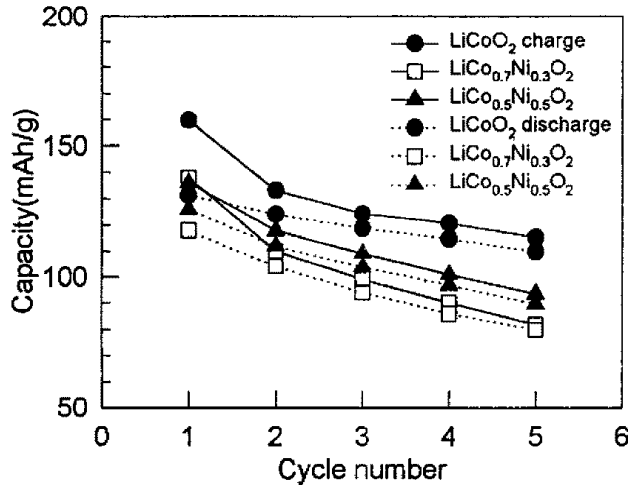


Fig. 2. Charge and discharge capacity of 1mA/cm² current density charge - 0.1mA/cm² current density discharge.

$\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 와 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 에 대해서도 충방전을 행하였지만 충방전이 이루어지지 않았다. 이는 hexagonal 구조가 잘 형성되지 않았기 때문으로 생각된다.

Co와 Ni를 혼합한 정극 활물질이 순수하게 Co만을 사용한 정극 활물질과 충방전 용량이 거의 비슷한 값을 나타내고 있고 Co에 비해 Ni가 더 싸고, 더 풍부다는 점을 감안한다면 Co와 Ni를 혼합한 정극 활물질이 Li 2차 전지에 더욱 유용할 것이다.

그림 3은 1mA/cm²의 전류밀도 및 정 전압 충전 - 1mA/cm²의 전류밀도 방전 시험의 충방전 용량을 나타낸 것이다.

1차 충전 용량은 177mAh/g, 164.8mAh/g, 176.4mAh/g 등을 나타내고 있다. LiCoO_2 의 충전 용량이 177mAh/g으로 가장 많았으나 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 가 176.4mAh/g으로 LiCoO_2 와 비슷한 값을 나타내고 있다.

각 정극의 5사이클까지 충전량 감소율은 LiCoO_2 가 약 30%, $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 가 약 37%, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 가 약 37%의 감소율을 나타내 이 방식에서도 1mA/cm²

충전 - 0.1mA/cm² 방전과 같이 세 정극 활물질의 충전량 감소율이 큰 차이가 없었다.

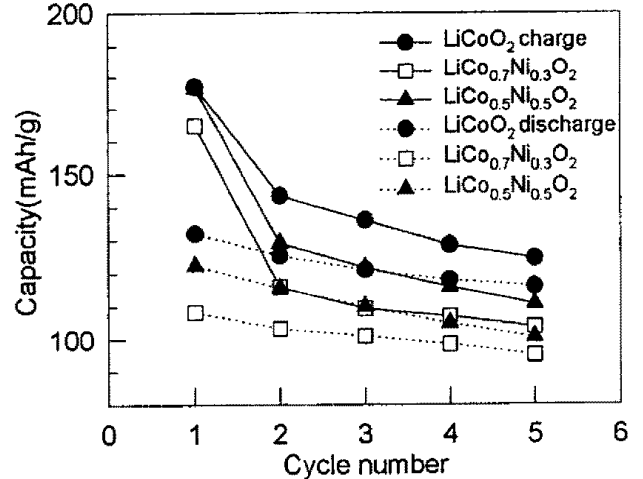
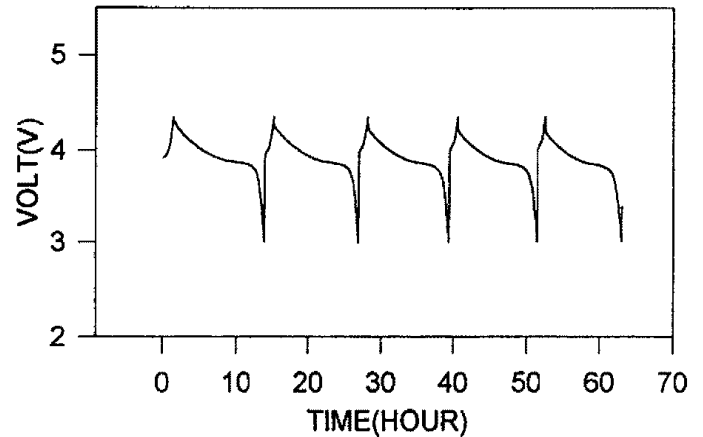


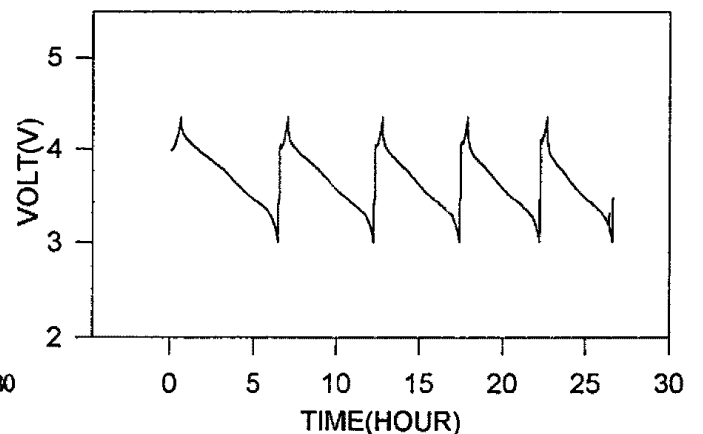
Fig. 3. Charge and discharge capacity of 1mA/cm² current density and 4.35V constant voltage charge - 1mA/cm² current density discharge

1차 방전량은 LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 가 각각 132mAh/g, 108.3mAh/g 및 122.4mAh/g을 나타내었다. 방전량도 충전량과 같이 LiCoO_2 가 가장 많긴 하지만, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 의 방전량이 122.4mAh/g으로 LiCoO_2 의 방전량과 비슷하였다.

각 정극들의 5사이클까지 방전량 감소율은 LiCoO_2 가 약 12%, $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 와 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 가 각각 약 12%와 18%였다. 모든 정극들이 대체적으로 적은 감소율을 나타내고 있다.



(a)



(b)

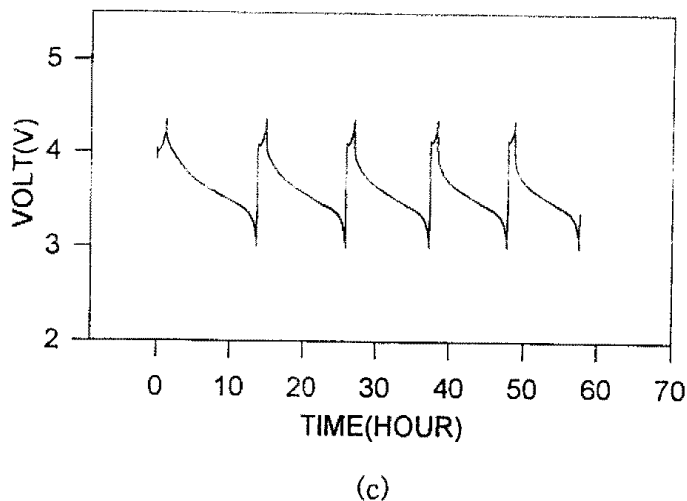


Fig. 4. Variation of the voltage for 1mA/cm² current density charge - 0.1mA/cm² current density discharge.

- (a) LiCoO₂ cathode
- (b) LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂ cathode
- (c) LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂ cathode

그림 4는 4.35V ~ 3.0V의 범위에서 1mA/cm²의 전류 밀도로 충전시키고 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 방전시켰을 때의 충방전 과정동안 전압의 변화를 나타내고 있다.

방전 전압에 있어 LiCoO₂ 정극의 경우, 3.9V 부근에서 전압 평탄 영역을 나타내며 약 4.05V의 평균 전압을 나타내고 있다. LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂와 LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂로 갈수록, 즉 Ni의 함량이 많아질수록 전압 평탄 영역이 조금씩 더 낮아지고 있어 평균 전압이 LiCoO₂에 비해 약 0.2 - 0.3V 정도 낮음을 볼 수 있다. 비록 LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂와 LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂가 LiCoO₂에 비해 평균 전압이 조금 낮지만 LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂와 LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂도 평균 전압이 4.0V이상으로써 고성능 리튬 2차 전지의 정극 활물질로서 유용할 것으로 생각된다.

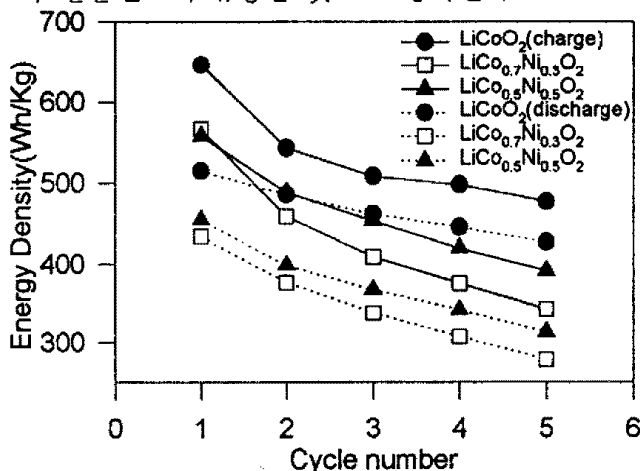


Fig. 5. Energy density of the voltage for 1mA/cm² current density charge - 0.1mA/cm² current density discharge.

그림 5는 1mA/cm²의 전류 밀도로 충전시키고, 0.1mA/cm²의 전류밀도로 방전시켰을 때의 정극들의 충방전 과정 동안에 전압과 충방전 용량의 곱으로 나타내는 에너지 밀도의 변화를 나타내고 있다.

여기에 보이는 에너지 밀도 변화 곡선은 모두 충방전 용량과 비슷한 형태를 하고 있다. 그러나, LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂나 LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂가 LiCoO₂에 비해 평균 전압이 조금 낮음에 따라 에너지 밀도 변화 곡선도 충방전 용량에 비해 약간 더 차이가 나는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 정극 활물질에 대한 XRD 분석 및 LiCo_{1-x}Ni_xO₂/Li 전지의 전류밀도에 따른 초기 충방전특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. x-선 회절 분석 결과, LiCo_{1-x}Ni_xO₂에서 x값이 0부터 0.5까지는 hexagonal 구조가 잘 발달하여 정극의 전기화학적 특성이 좋은 것으로 판단되고, x값이 0.5를 넘어설 경우에는 hexagonal 구조가 잘 형성되지 않았다.
2. 충방전 시험 결과, hexagonal 구조가 잘 발달한 정극 활물질은 충방전이 가역적이었다.
3. 충방전 시험에서, 순수하게 Co만 사용한 정극 활물질과 Co와 Ni를 혼합한 정극 활물질의 충방전 용량이 거의 비슷하고 전압의 차이가 거의 없어 Co와 Ni의 매장량이나 자원의 잔존량 등을 고려할 때 Co와 Ni를 혼합한 정극 활물질이 리튬 2차 전지의 정극 활물질로 유용할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. E. Plichta, et al., "An Improved Li/Li_xCoO₂ Rechargeable Cell", J. Electrochem. Soc., Vol. 136, 7, pp.1865-1869, 1989
2. J. R. Dahn et al., "Rechargeable LiNiO₂/Carbon Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, 7, pp.2207-2211, 1991
3. T. Ohzuku et al., "Preliminary Results on Synthesis and Characterization of LiCo_{1-x}Ni_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.5) for 4-Volt Class of Rechargeable Lithium Cells", Chemistry Express, Vol. 5, 10, pp.733-736, 1990