

액상반응에 의해 합성한 LiCoO_2 를 정극활물질로 이용한 Li ion 2차전지의 특성

Synthesis of LiCoO_2 by solution route and its behaviour as a cathode material in lithium ion secondary battery

김상필, 조정수, 박정후, *심 윤보, **윤문수
부산대 전기공학과, *부산대 화학과, **한국전기연구소
(S.P.Kim, J.S.Cho, J.H.Park, *Y.B.Sim, **M.S.Yun)
Dept. of Electrical Eng., Pusan National University.
*Dept. of Chemistry. Pusan National University.
**Korea Electrotechnology Research Institute.

Abstract

The LiCoO_2 powder was synthesized at 700°C, 850°C by solution route. In this paper, we investigated X-ray diffraction, and charge-discharge performance for LiCoO_2/Li and $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ cell. The LiCoO_2/Li cell exhibited a high average discharge potential of 3.8~3.9V and a good cycle life performance at 50mA/g during charge-discharge cycling between 4.3~3.0V. And, the $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$ cell showed a high average discharge voltage of 3.6~3.7V and a excellent cycle life performance during charge-discharge cycling between 4.2~2.7V. As a result, the LiCoO_2 powder synthesized by solution route is a good cathode material for lithium ion secondary battery.

Key Words(중요용어): Lithium Ion 2차전지, LiCoO_2 (리튬코발트산화물), Cathode(정극), Anode(부극)
Charge-Discharge (충전-방전), Cycle life(수명), intercalation(흡장), deintercalation(탈리)

1. Introduction

근래 3C(Computer, Communication consumer electronics)등의 휴대용 전자기기의 소형화, cordless화, 경량화 추세에 따라 소형 고성능 전지가 폭발적으로 요구되고 있다. 또한 전세계적으로 환경문제로 인하여 미국에서는 USABC(United States Advanced Battery Consortium)를 결성하여 전기자동차용 고성능 전지를 개발하고 있으며, 일본에서는 New Sunshine Project의 일환으로 LIBES(Lithium Battery Energy Storage) Project로 전기자동차용 및 전력부하평준화용(=load levelling) 고성능 리튬 2차전지를, EC에서는 JOULE Program으로 전기자동차용 Lithium Ion 2차전지를 개발중이다. 국내에서는 G7 프로젝트로 전기자동차용 전지로 Lithium Ion 2차전지를 연구 개발중이다.

본 연구에서는 액상 반응에 의해 합성한 LiCoO_2

분말을 Lithium Ion 2차전지용 정극 활물질로 사용하여 각종 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. Experimental

2. 1. Preparation of LiCoO_2 powder

그림 1은 본 실험에서 제작된 리튬코발트산화물(LiCoO_2)의 합성 과정을 나타낸 개략도이다.

2. 2. Preparation of electrode

정극의 제조는 정극 활물질인 LiCoO_2 (FMC) 87wt%, 도전제인 KS-6(Lonza) 9wt%와 Acetylene Black 1wt%와 N-methyl-pyrrolidone(NMP, Merck Co.) 용매에 녹인 3wt%의 polyvinilidene fluoride(PVDF, Aldrich Co.) 결합제를 혼합하여 적당한 점

도를 지닌 Slurry를 제작한 다음, 정극 집전극인 Al Foil(20 μ m, USA AL Foils Co.)에 Doctor blade로 균일하게 도포한 다음 열풍순환식 건조기에서 100 $^{\circ}$ C, 1시간 건조한 다음, Roll Press기로 적정한 압력으로 전극을 압착한후 정극을 제작하였다.

부극의 제조는 부극활물질인 MPCF (Mesophase Pitch based Carbon Fiber, 3000 $^{\circ}$ C 열처리, PETOCA Co.) 95wt%와 NMP 용매에 녹인 5wt% PVDF 결합제를 혼합하여 Slurry를 제작한 다음, 부극 집전극인 전해동박(10 μ m, 日本 福田金屬)에 도포한 다음 열풍순환식 건조기에서 120 $^{\circ}$ C, 1시간 건조한 다음, Roll Press기로 적정한 압력으로 전극을 압착한후 부극을 제작 완료하였다.

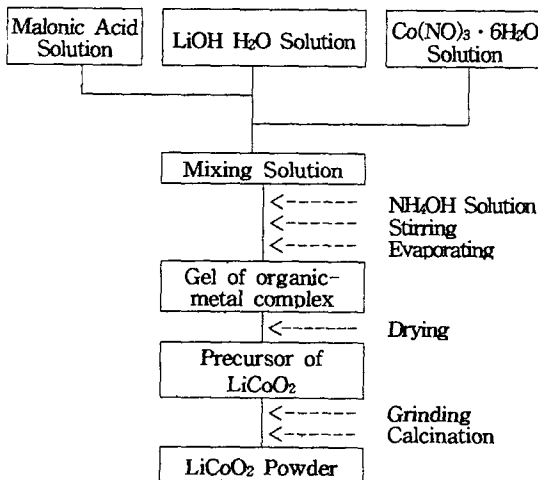


Fig 1. Flow Chart for the synthesis method of LiCoO₂ powder by solution route

2. 3. Structure of LiCoO₂ powder

합성한 LiCoO₂ 분말의 결정성을 조사하기 위하여 X-Ray Diffraction(XRD) 실험을 Rigaku사의 X-Ray Diffractometer(D/Max)를 사용하였다. X선은 CuK α 1(1.5405 \AA)선으로 니켈 필터로 단색화된 후 시료에 조사 되었다. 폭은 0.01 $^{\circ}$, 주사속도는 2 $^{\circ}$ /min, 가속전압은 30kV, 전류는 20mA이었으며 주사범위는 10 $^{\circ}$ 에서 80 $^{\circ}$ (+2 θ)였다.

2. 4. The electrochemical cell

합성한 LiCoO₂ 분말의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 LiCoO₂/Li 전지를 구성하였다. LiCoO₂ 전극(단면 도포) 치수는 가로 30mm \times 세로 35mm(두께 100 μ m)이며, 대극으로는 Li foil(Foot Mineral Co., FMC)을 Ni Mesh(EXMET Co.)에 압착하여

사용하였다. 두 전극간에 Separator(USA Hoechst celense 2400, 두께 25 μ m)를 두어 전기적 단락을 방지하였고, 요철상의 2개의 PE제 판으로 압착하여 Flat cell을 구성하였다. 전해액으로는 1M LiClO₄/EC-DMC(1:1 v/o, Merck Co.)를 사용하였다.

또한 본 연구에서 제작된 LiCoO₂ powder를 정극 활물질로, 3000 $^{\circ}$ C에서 열처리된 MPCF를 부극 활물질로 사용하여 원통형 lithium Ion 2차전지(18650형)를 제작하여 충방전 특성등을 조사하였다. 전해액으로는 1M LiPF₆/EC-DEC(1:1,Merck Co.)을 사용하였다.

2. 5. Charge-Discharge measurements

상기 Half cell 및 Full Cell로 구성된 전지의 충방전 시험은 MACCOR(USA)사의 Series 2000 Charge-Discharge Tester를 이용하였으며, IBM PC를 Interface하여 Control 및 Data Processing을 하였다. 모든 전지의 충방전 시험은 Ar 분위기의 Glove Box (USA VAC, 6인용, 10ppm 이내)내에서 실시하였다.

3. Result and Discussion

3. 1. Structure Analysis of LiCoO₂ powder

그림 2는 pH 7에서 합성된 전구물질을 700 $^{\circ}$ C, 850 $^{\circ}$ C에서 각각 열처리하여 제조된 LiCoO₂ 분말의 X-선 회절무늬(XRD patterns)를 나타내었다. 850 $^{\circ}$ C에서 열처리한 LiCoO₂가 700 $^{\circ}$ C에서 열처리하여 얻은 LiCoO₂보다 (003) 피크가 큰 형태를 나타내었다. 또한 850 $^{\circ}$ C에서 열처리한 시료는 (003) 피크의 세기에 비하여 (101) 및 (104) 피크의 상대적인 크기가 작은 경향을 나타내었다. 즉 고온에서 합성한 시료보다 저온에서 제작된 LiCoO₂ 분말이 결정화가 덜 진행되었음을 알수 있다.

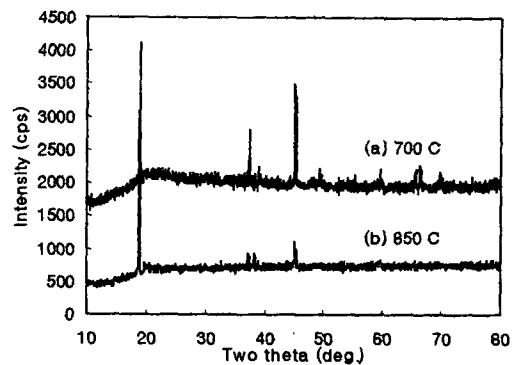


Fig 2. XRD Patterns for LiCoO₂ powders

3. 2. Charge-Discharge characteristics of LiCoO₂/Li cell

700℃에서 열처리한 LiCoO₂ powder를 정극 물질로 이용하여 LiCoO₂/Li cell을 구성 하였으며, 전해액으로는 1M LiClO₄/EC-DMC(1:1, Merck)를 사용하였다. 그림 3은 3.0~4.2V 전위영역에서 50mA/g (정극활물질 중량)의 정전류로 3회 예비 충방전 한 LiCoO₂/Li cell 전지의 초기 충방전 전압 곡선이다. 1cycle때의 충·방전용량은 124.99/102.89 mAh/g, AH 효율은 82%이며, 3cycle때 충·방전용량은 123.39/121.65 mAh/g이며, AH 효율은 97.07%이다.

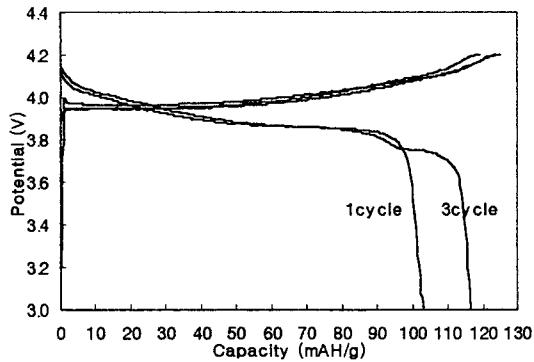


Fig 3. Initial Charge/discharge Potential curve of LiCoO₂/Li cell

그림 4는 2.5~4.3V 전위 영역에서 50mA/g의 정전류 충방전에서 시간에 따른 전위 변화를 나타낸 DCP(Differential Chronopotentialiogram=dQ/dV) 곡선이다. 충전반응(=산화)에 의해 LiCoO₂에서 Li ion이 deintercalation(탈리)하며, 3.94V 근처에서 최대 peak점을 가지며, 이후 4.09V, 4.207V에서 작은 peak점을 가진다. 따라서 충전반응에서 3개의 potential plateau가 존재함을 알수 있다. 역으로 방전(=환원)반응에 의해 LiCoO₂으로 Lithium ion이 intercalation(흡장)하며, 3.859V 근처에서 최대 peak점을 가지며, 4.118V, 4.01V, 3.810V 근처에서 작은 peak값을 가진다. 즉 방전반응에서 4개의 potential plateau가 있음을 알수 있다. 따라서 본연구에서 제작된 LiCoO₂는 이 전위 영역에서 매우 우수한 가역 반응 특성을 지님을 알수 있다.

그림 5는 상기 예비 충방전 사이클한 LiCoO₂/Li 전지를 3.0~4.3V 전위영역에서 50mA/g의 정전류로 충방전할때의 사이클에 따른 방전용량 및 AH 효율을 나타낸 곡선이다. 1cycle때 충전용량은 145.8 mAh/g, 방전용량은 142.98mAh/g이며, AH 효율은 98.07%이다. 5사이클때 최대 용량을 가지며, 이때의

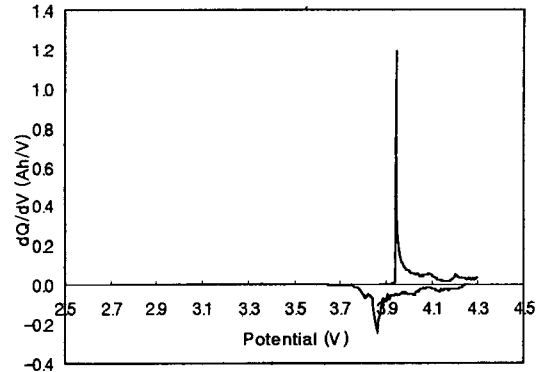


Fig 4. Differential Chronopotentialiogram of LiCoO₂/Li cell

충전용량은 149.53mAh/g,방전용량은 147.72mAh/g이며, AH 효율은 98.79%이다. 5사이클 이후 방전용량은 서서히 감소하지만 AH 효율은 97~98% 이상을 유지한다. 또한 충방전 사이클에 따른 평균 방전전압은 3.95~3.65V 범위이다.

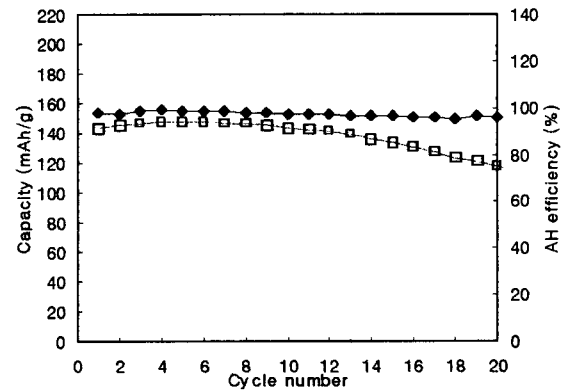


Fig 5. Capacity and AH efficiency variation with cycle number of LiCoO₂/Li cell

3. 3. Charge-Discharge characteristics of LiCoO₂/MPCF cell

700℃ 및 850℃에서 열처리한 LiCoO₂을 정극활물질로, MPCF를 부극 활물질로 사용하여, LiCoO₂/MPCF 전지를 제작 하였으며, 전해액으로는 1M LiPF₆/EC-DEC(1:1,Merck)를 사용하였다.

그림 6은 LiCoO₂/MPCF 전지의 예비 충방전 사이클때의 전지 전압곡선이며, 정전류 20mAh/g로 6시간 충전하였고, 정전류 20mA/g로 2.5V까지 방전하였다. 1cycle때의 AH효율은 약 88%로 비가역용량은 12%이며, 3cycle때의 AH효율은 96.4%이다.

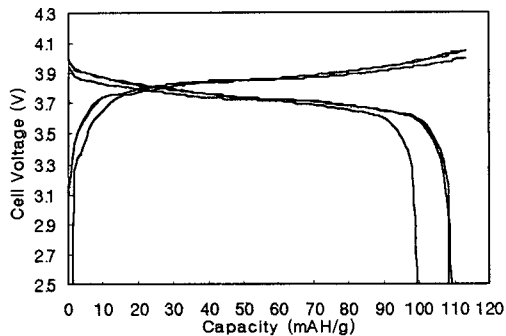


Fig 6. Initial Charge-discharge Voltage curve of LiCoO₂/MPCF cell

그림 7은 LiCoO₂/MPCF cell의 충방전 사이클에 따른 방전용량 곡선이며, 충방전 사이클 조건으로 충전은 정전류 100mA/g(정극 활물질 중량)으로 충전 상한전압 4.2V, 충전시간 2.5시간으로 설정하였고, 방전은 정전류 50mA/g 방전 하한전압을 2.7V로 설정 하였다. 초기 사이클에서는 700°C에서 열처리한 LiCoO₂을 사용한 전지가 850°C 경우보다 방전용량이 높으며, 최대 약 140mAh/g 정도의 방전용량을 나타낸다. 충방전 사이클이 진행함에 따라 점차 방전용량은 감소하며 100사이클때에 약 105mAh/g의 방전용량을 유지한다. 또한 LiCoO₂/MPCF cell의 평균 방전전압은 3.6V 이상의 값을 유지한다.

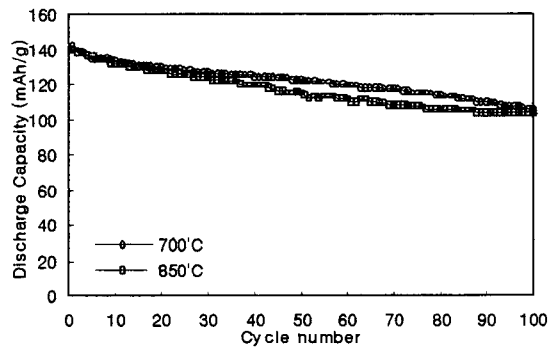


Fig 7. Discharge Capacity variation with cycle number for LiCoO₂/MPCF cell

이상 상기 시험 결과 본 연구에서 제작된 LiCoO₂를 Lithium ion 2차전지용 정극 활물질로 이용할 경우, 전압 평탄성이 우수할 뿐만 아니라 AH 효율이 높고, 충방전 사이클 수명이 길며, 단위 중량당 높은 에너지밀도를 지닌 우수한 전지를 제조하는 것이 가능하다.

4. Conclusion

본 연구에서 합성한 LiCoO₂ 정극 활물질에 대한 XRD 분석 및 LiCoO₂/Li cell의 충방전 특성 및 LiCoO₂/MPCF cell의 충방전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 유추할 수 있다.

- 1) 액상반응에 의해 기존의 고상반응보다 낮은 온도에서도 결정구조가 잘 발달된 LiCoO₂ 분말을 합성 할 수 있으며, XRD 결과로부터 850°C에서 열처리한 LiCoO₂가 700°C 경우보다 결정 구조가 잘 발달함을 알 수 있다.
- 2) LiCoO₂/Li cell에서 3.0~4.3V 전위영역에서 50 mA/g의 정전류로 충방전 사이클할때 최대 방전 용량은 147.72mAh/g이며, AH 효율은 98.79%이다. 또한 충방전 사이클에 따른 평균방전전압은 3.65~3.95V 범위를 유지한다.
- 3) LiCoO₂/MPCF 전지의 초기 사이클에서 AH 효율은 약 88%이며, 약 12%의 비가역 용량손실이 발생하였다.
- 4) 본 연구에서 합성한 LiCoO₂을 정극활물질로 이용한 LiCoO₂/MPCF cell의 충방전 사이클에 따른 시험 결과 700°C 열처리한 경우가 850°C 경우보다 초기에 높은 방전 용량을 유지하며, 모두 98% 이상의 AH 효율을 유지한다. 또한 충방전 사이클에 따른 평균 방전전압은 3.6V 이상의 범위를 유지한다.

[Reference]

- 1.G,Pistoia, Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives, Elsevier, 1994
- 2.Ralph J.Brodd, Lithium Ion Battery Technology, ITE-JEC Press Inc, 1995
- 3.芳尾眞.辛/小尺昭弘, 리튬-이온 2차電池-材料と應用,日刊工業新聞社,1996
- 4.O.Yamamoto,Z.Ogumi,M.Morita,Proceedings of the eighth international meeting on Lithium Batteries, Elsevier, 1997