

LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>/MPCF 전지의 충방전 특성Charge-discharge behaviour of LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>/MPCF cell

김 상필, 조 정수, 박 정후, 윤 문수\*

(Sang-Pil Kim, Jeong-Soo Cho, Jeong-Hu Park, Mun-Soo Yun)

## Abstract

Lithiated cobalt and nickel oxides are becoming very attractive as active cathode materials for secondary lithium ion secondary battery. LiCoO<sub>2</sub> is easily synthesized from lithium cobalt salts, but has a relatively high oxidizing potential on charge. LiNiO<sub>2</sub> is synthesized by a more complex procedure and its nonstoichiometry significantly degraded the charge-discharge characteristics. But LiNiO<sub>2</sub> has a lower charge potential which increases the system stability. Lithiated cobalt and nickel oxides are iso-structure which make the preparation of solid solutions of LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> for 0 < x < 1 possible. Recently it has been reported that the cathodic material of mixed lithiated cobalt nickel oxide exhibit improved electrochemical properties than those of LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> electrode. The aim of the present paper is to study the electrochemical behaviour, as well as the possibilities for practical application of layered lithiated nickel oxide stabilized by Co<sup>3+</sup> substitution as active cathode materials in lithium ion secondary battery.

**Key Words(중요용어)** : LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(리튬니켈코발트산화물), Charge-Discharge(충전-방전), Cathode(정극)  
Anode(부극), Active material(활물질), Current collector(집전체), Cycle life(수명)

## 1. 서 론

4V급 Li ion 2차전지용 정극 재료로 층간전이금속산화물인 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등이 있다. 현재 LiCoO<sub>2</sub>가 주류로 사용되고 있지만, 코발트의 자원량이 한정되어 있으며, 고가이기에 대체 물질의 개발이 절실하다. LiCoO<sub>2</sub>는 274mAh/g의 높은 이론 용량에도 불구하고 실제로는 135mAh/g에 불과하다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 저가이지만, LiCoO<sub>2</sub>보다 방전용량이 작으며, 수명 성능이 열화하다. 그러나 LiNiO<sub>2</sub>는 150mAh/g 이상의 방전용량을 가진다. 니켈은 코발트에 비하여 자원이 풍부하여 저가이면서 고용량이기 때문에 최근 LiNiO<sub>2</sub>는 차세대 정극 재료로 주목받으며, 많은 연구 개발이 진행되고 있다. LiNiO<sub>2</sub>는 LiCoO<sub>2</sub>보다 충방전 전위가 약 0.3V 정도 낮기 때문에 유기 전해액이 분해 될 가능성은 작다. 그러나 LiNiO<sub>2</sub>는 소성 조건에 의해 비화확량론 조성이 생성되기 쉬워 합성이 어려우며, 소성 조건에 따라 용량 및 수명성능이 크게 변한다. 또한 LiNiO<sub>2</sub>는 충방

전 사이클 진행에 따른 구조 변화가 크며, 용량 열화가 큰 문제점으로 대두된다. 이 해결책으로 니켈 자리(Ni site)의 일부를 코발트, 크롬, 망간등의 전이금속으로 치환하여 구조적 변화를 억제하는 방법이 연구되고 있다. LiNiO<sub>2</sub>는 LiCoO<sub>2</sub>와 같은 구조를 지니기에 쉽게 LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>가 제조된다. LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>는 이상적 cubic-close packing에서 약간 distortion된 close-packed 산소층을 포함하는 결정구조를 가진다. Ni와 Co의 전이금속 이온들은 6개의 산소이온에 둘러싸여 Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>층을 형성하게 되며, Li ion은 Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 층 사이에 위치한다. LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>의 경우, Li ion층에 존재하는 Ni 이온들은 전극의 전기화학적 반응성 특히 Li ion의 확산에 큰 영향을 미친다. 1997년에 일본 Toshiba에서는 정극 활물질로 LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>을, 부극 활물질로 흑연화 MPCF를 사용한 고성능 Li ion 2차전지를 발표하였다. 또한 LIBES (Lithium Battery Energy Storage)에서는 리튬 2차전지용 정극 활물질로 LiM<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(M=Co, B, Mn등)를 채택하여 연구 개발중이다.

최근 日輝化學(日)에서 촉매를 만드는 제법을 이용하여  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  (샘플명:LN-5)을 개발하였다. 본 저자는 이것을 제공받아 이를 Li ion 2차전지로의 적용 가능성 및 전기화학적 특성을 고찰하였다. X-선회절분석(XRD) 및 주사전자현미경(SEM)을 통하여  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 결정 구조 및 형상을 분석하였다.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$  전지를 제조하여 Li ion 2차전지용 정극으로써의 충방전 특성을 평가하였다. 또한 정극 활물질로  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 을, 부극 활물질로 MPCF(Mesophase Pitch based Carbon Fiber, PETOCA Co., 3000°C 열처리)를 사용하여 Li ion 2차전지를 제작하여 각종 충방전 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2-1. $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 분말의 결정구조 분석

본 연구에 사용된  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  분말은 日輝化學에서 촉매법을 이용하여 제작한 것을 제공 받은 것이다.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 결정 구조는 XRD(Rigaku, Cu target, Ni filter 30kV-20mA)를 사용하여 분석하였으며, 형상은 SEM(RJ Lee Group, PSEM-75, 15KV-2.5mA)을 이용하여 관측하였다.

### 2. 2. 전지 제조 및 충방전 시험

정극은 정극 활물질인  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  87wt%, 도전재인 Lonza KS-6 10wt%와 결합제인 PVDF 3wt%를 NMP 용매에 균일하게 혼합하여 제작하였다. 부극은 부극 활물질인 MPCF 95wt%와 결합제인 PVDF 5wt%를 NMP 용매에서 혼합하여 제작하였다.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$  전지를 구성하여 Li ion 2차전지용 정극 특성을 평가하였다. 대극은 Lithium foil(FMC)을, 전해액은 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}(1:1 \text{ v/o}, \text{Merck Co.})$ 을 사용하였다. 또한  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 을 정극 활물질로, MPCF를 부극 활물질로 사용하여 원통형 Li ion 2차전지(18650형)를 제작하여 각종 충방전 특성을 조사하였다. 전지 조립전 전해액과 리튬금속을 제외한 모든 물질은 물의 흡수를 피하기 위해 적어도 120°C에서 2시간 이상 건조시켰다. 충방전 시험은 아르곤 분위기의 Glove Box(VAC, 6인용)내에서 실시하였고, 각 전지의 전류 및 용량은 정극 활물질 중량을 기준으로 표시 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 결정 구조 분석

그림 1은  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  분말의 XRD 패턴이다.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 는 Li, Ni, 혹은 Co, O 원자가 각각 Wyckoff position 3b, 3a, 3c에 해당하는 space group  $R\bar{3}m$  인 결정 구조를 갖는다. 층상구조 산화물에서 가장 중요한 피크는 (003)과 (104)면에서 나타나는 피크이며, XRD 패턴에서 (003) 피크가 뚜렷하게 관측되는 것으로 보아  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 는 층상구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 그림에서 (006) 및 (102) 피크뿐만 아니라, (108) 및 (110) 피크는 명확히 분리되어 있으며, 이것은 구조내에서 less disorder 하다는 것을 나타낸다. SEM 관측으로부터  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 는 구상이며, 입도 분석(HORIBA LA700) 결과 평균 입경은 7.4 $\mu\text{m}$ 이다.

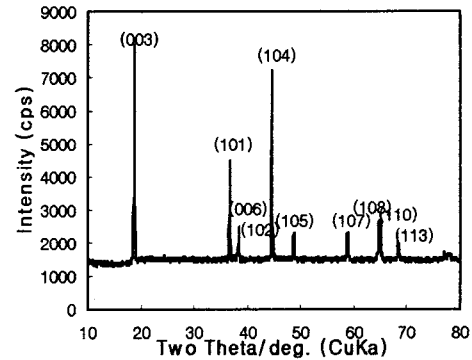


그림 1.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  분말의 XRD 패턴

Fig 1. XRD Pattern of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  powder

### 3. 2. $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$ 전지의 충방전 특성

그림 2는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$  전지의 초기 충방전 곡선을  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 에서 x값, 즉 리튬 농도에 대하여 나타낸 곡선이다. 초기 개로전압은 3.561V이며, 평균 충·방전전압은 3.995V/3.509V로,  $\text{LiCoO}_2$ 보다 평균 방전전압이 약 0.4V 낮다. 전지 전압은 Li ion의 흡장·탈리에 따라 단조 변화를 나타내며, 단상반응(single phase reaction)이 발생하는 것을 의미한다. 즉 고온에서 합성한  $\text{LiNiO}_2$ 와 달리 육방정계형 구조에서 단사정계형 구조로의 구조 전이가 발생하지 않는 것을 의미한다. 이것은  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 내에서 치환된 Co 존재는  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  slab의 공유결합을 강화하여 구조 전이를 방지하기 때문이다.

그림 3에  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$  전지의 충방전 사이클에 따른 충·방전용량 및 충방전 효율을 나타내었다. 초기 사이클때 최대 방전용량을 가지며, 충방전 사이클이 경과함에 따라 방전용량은 감소하였다.

일반적으로  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 에서 Ni 일부를 Co로 치환하여 NiO에서 Ni vacancy 형성을 억제하여 층상 구조의 발달을 도모하였다. 그러나 층방전 싸이클에 따른 방전용량 감소는 Ni 일부를 Co로의 치환을 억제하였기 때문인 것으로 고려된다. 즉 Co로의 치환이 억제되는 곳에 Ni 빈자리가 형성되어 층상 구조의 발달을 억제 하였기 때문에 용량 감소가 일어나는 것으로 고려된다. 따라서 Ni vacancy 형성의 억제 정도에 따라 안정한 층방전 용량을 얻을 수 있다.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 방전용량은 180mAh/g 이상으로,  $\text{LiCoO}_2$ (137mAh/g) 및  $\text{LiNiO}_2$  (150mAh/g)보다 훨씬 크다. 따라서  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 을 정극 활물질로 사용할 때 고용량 Li ion 2차전지의 제조가 가능하다.

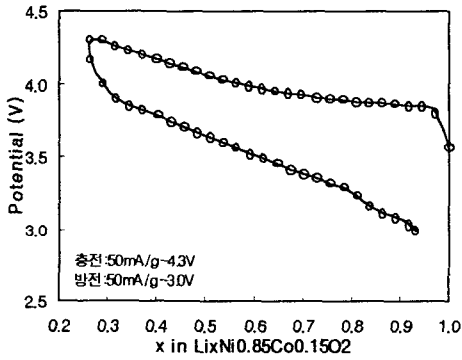


그림 2.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$  전지의 전위 대 x in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  곡선

Fig 2. Potential vs. x in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  plot of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$  cell

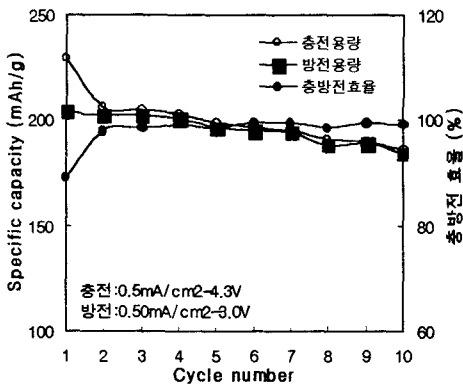


그림 3.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$  전지의 층방전 성능  
Fig 3. Charge-discharge performance vs. cycle number of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{Li}$  cell

### 3.3. $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$ 전지의 층방전 특성

그림 4는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  전지의 층방전 특성 곡선이다. 전지는 정전류-정전압 충전 방식에 의해 만충전 시킨 후, 정전류로 방전 하였다. 충전 반응에 의해 Li ion이  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 에서 탈리하여 부극인 MPCF내로 흡장되면서 전지 전압은 상승하게 된다. 전지 전압이 충전 상한전압인 4.2V에 이르게 되면, 정전압 충전으로 이행하게 된다. 정전류 충전에서는 전지 내부 저항에 의한 IR drop에 의해 전지는 만충전되지 못한다. 그러나 전지는 정전압 충전에 의해 만충전 상태에 도달하게 된다. 정전압 충전에 의한 충전 전기량은 전체 충전 전기량의 약 15%를 차지한다. 곧 만충전된 전지를 정전류로 방전하였다. 방전 반응에 의해 부극인 MPCF로부터 Li ion이 탈리하여 정극내로 흡장하게 된다. 방전 전압은 선형적으로 감소하며, 3.3V 근처에 이르러 급격히 감소하였다. 정전류 영역에서의 평균 충전전압은 3.818V이며, 평균 방전전압은 3.624V이다.

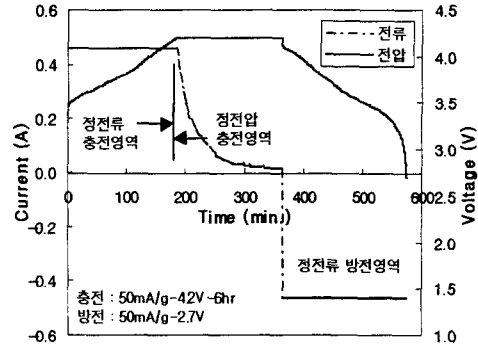


그림 4.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  전지의 층방전 곡선

Fig 4. Charge-discharge curve of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  cell

그림 5는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  전지의  $dQ/dV$  곡선이다.  $dQ/dV$  곡선은 전극내의 Li ion의 흡장-탈리에 따른 결정구조의 상 변화와 order-disorder 변화에 대한 정보를 제공한다.  $dQ/dV$  곡선의 피크는 2상 공존영역을 의미하며, 전압이 조성에 따라 선형적으로 변하는 단상영역은 최소치로 표시된다. 충전곡선에서는 3.704V에서 최대 산화 피크 전위가 나타나며, 4.094V에서 작은 피크가 존재한다. 방전 곡선에서는 3.469V에서 최대 환원 피크전위가, 3.904V에서 작은 피크가 나타난다.

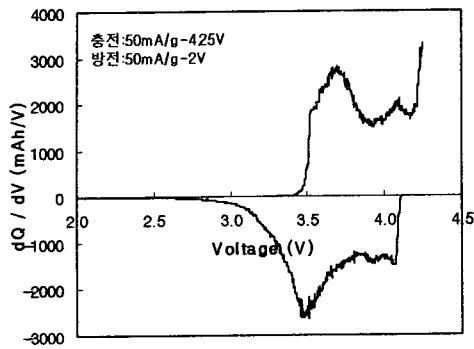


그림 5.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  전지의  $dQ/dV$  곡선  
Fig 5.  $dQ/dV$  plot of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  cell

그림 6은 중량비를 달리한  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  전지의 충방전 사이클에 따른 방전용량 곡선이다. 초기 사이클 때 최대 방전용량을 가지며, 충방전 사이클의 경과에 따라 방전용량은 감소한다. 중량비가 1.80인 전지는 중량비가 1.52인 전지보다 방전 용량 감소율이 크다. 이것은 정극 용량이 부극 용량보다 크기 때문에, 정·부극의 용량 불균일이 초래되기 때문이다. 결국 충전시 정극에서 대량의 Li ion이 탈리하여 부극으로 흡장되지만, 잉여 Li ion이 부극 표면에 수지상 형상(dendritic growth)으로 석출되어, dead lithium을 형성하게 된다. 결국 충방전 사이클 경과에 따라 전지 용량은 감소하며, 전지 수명은 단축된다. 따라서 Li ion 2차전지의 설계에서 최적의 정·부극 용량 balance는 매우 중요하다.

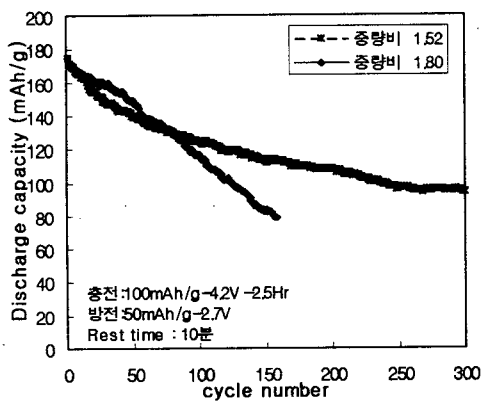


그림 6.  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  전지의 방전용량 곡선  
Fig 6. Discharge capacity vs. cycle number of  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  cell

#### 4. 결론

본 연구에서는  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 을 Li ion 2차전지용 정극 활물질로 사용하여 각종 충방전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 내릴수 있었다.

- 1)  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 XRD 분석 결과, (003) 피크가 뚜렷하게 관측되는 것으로 보아 층상 구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있었으며, SEM 관측 결과 분말 형상은 구상, 평균 입경은  $7.4\mu\text{m}$ 이다.
- 2)  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 높은 방전용량은  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 에서 Ni 일부가 Co로 치환되어 NiO에서 Ni vacancy 형성을 억제하였기 때문으로 생각된다.
- 3)  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2/\text{MPCF}$  전지의 초기 방전용량은  $175\text{mAh/g}$ 이며, 300사이클후에도  $100\text{mAh/g}$ 의 방전 용량을 유지하였다.

#### 참고 문헌

1. 芳尾眞幸, 小尺昭弘, 리튬-이온 二次電池-材料と應用, 日刊工業新聞社, pp.105-142, 1996.3.
2. T. Ohzuku, H. Komori, K. Sawai, "Preliminary results on synthesis and characterization of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) for 4 volts class of rechargeable lithium cells", Chemistry Express., Vol.5 No.10, pp.733-7365, 1990
3. T. Ohzuku, A.Ueda, "Comparative study of  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  for 4 volt secondary lithium cells", Electrochem. Acta., Vol.38 No.9, pp.1159-1166, 1993
4. A.Ueda, T. Ohzuku, "Solid state redox reaction of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2(\text{R3m})$  for 4 volts secondary lithium cells", J. Electrochem. Soc., Vol.141, No.8, pp.2010-2014, 1994
5. K. Hirota, H. Yoshizawa, "Controlled frustration in the antiferromagnetic triangular lattice  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2(0 < x < 1)$ ", J. Phys. Condens. Matter, Vol.4, pp.6291-6302, 1992
6. C. Delmas, I. Sadoune and A. Rougier, "The cycling properties of the  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  electrode", J. Power Sources, Vol.43-44, pp.595-602, 1993
7. B. Banov, J. Bouvilkov, "Cobalt stabilized layered lithium nickel oxides, cathodes in lithium rechargeable cells", J. Power Sources, Vol.54, pp.268-270, 1995