

LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 복합 정극의 특성 연구

김현수, 이영호¹, 김성일, 문성인, 김우성²

한국전기연구원 전지연구그룹, ¹창원대학교 화학공학과, ²대정화금 연구소.

A Study on Electrochemical Characteristics of LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Mixed Cathode Materials

Hyun-Soo Kim, ¹Youn-Ho Lee, Sung-Il Kim, Seong-In Moon, and ²Woo-Seong Kim

Korea Electrotechnology Research Institute, ¹Changwon National Univ., ²Daejung Chemicals & Metals

Abstract

본 연구에서는 LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 혼합 정극활물질로 사용하여 전극을 제작하고 성능을 평가하였다. LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂와 LiCoO₂의 혼합비에 따른 총방전 거동 및 임피던스 변화를 측정하였다. 각 조성에서의 초기용량은 160 ~ 170 mAh/g 정도였으며, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂의 첨가 비율이 증가함에 따라 비용량이 증가하였으나 고율에서의 방전용량은 낮았다.

Key Words : LiCoO₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, mixed cathode material, Li-ion secondary battery

1. 서 론

LiCoO₂는 작동전압이 높고 사이클특성도 양호하나 고가의 Co를 원재료로 사용하므로 원재료의 가격 부담이 크다. 또한 LiCoO₂는 용량이 낮고 열적 안정성도 낮은 장점을 갖고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 LiNiO₂, LiNiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 등의 양극소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1~4]. 이 중에서 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂는 용량이 높고 열적 안정성도 높을 뿐만 아니라 코스트도 낮아 차세대 양극소재로 기대되고 있다.

본 연구에서는 이러한 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂를 종래에 사용되는 LiCoO₂와 혼합하여 양극소재로 사용하였을 때의 전지의 특성변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

양극 극판은 활물질인 LiCoO₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂와 결합제인 PVDF, 도전재인 SPB를 각각 86: 6: 8의 중량비로 혼합하였다. 전극은 LiCoO₂ 및 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂를 각각 100: 0, 75: 25, 50: 50, 25: 75, 0: 100의 무게비로 혼합하였다. 부극으로는 금속리튬을 사용하였으며, 전해액으로는 1.1M LiPF₆이 용해된 EC/PC/DMC/EMC/DEC (30: 10: 10: 30: 20 vol.%)을 사용하였다.

전지의 내부저항은 전기화학기법으로 초기 총방전을 한 후 측정하였으며, 얻어진 교류저항을 통해 전지의 저항을 계산하였다. 율특성 시험은 각각 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C로 방전전류를 달리하여 방전특성을 조사하였다. 수명 특성 시험은 1/5C로 방전하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각 조성비에 따른 리튬이온전지의 방전곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 양극활물질의 조성에서 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂가 차지하는 비율이 높을수록 비용량이 증가하였다. 즉, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂의 함량이 100%인 셀은 175 mAh/g의 높은 비용량을 보여주었으며 조성 중 LiCoO₂가 증가함에 따라 비용량은 165 mAh/g 정도로 약간 감소하였지만 상대적으로 3.7 ~ 3.9V에서 plateau 영역이 일정하게 나타나 보다 안정적인 정출력 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 전반적으로 사이클은 안정적으로 진행되어서 방전용량의 감소는 비교적 적게 나타났다.

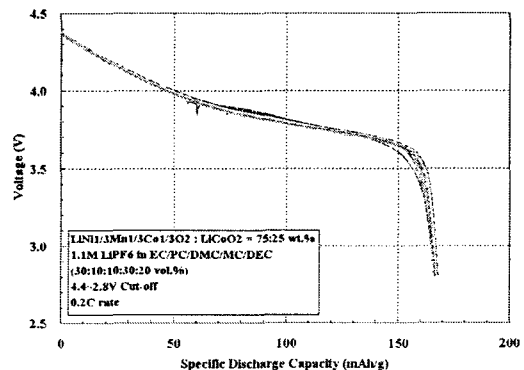


그림 1. Voltage profile of LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (75/25) mixed cathode electrode.

그림 2는 각 조성의 전지를 방전전류를 달리하였을 때의 비용량을 나타낸 것이다. LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂의 함량이 100%일 때,

저율(0.2C) 대비 고율(2.0C)에서의 방전용량이 84.6%였으며 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 감소함에 따라 각각 89.0, 92.0, 92.3% 였으며 LiCoO_2 가 100%일 때 93.9%의 고율방전용량을 나타내었다.

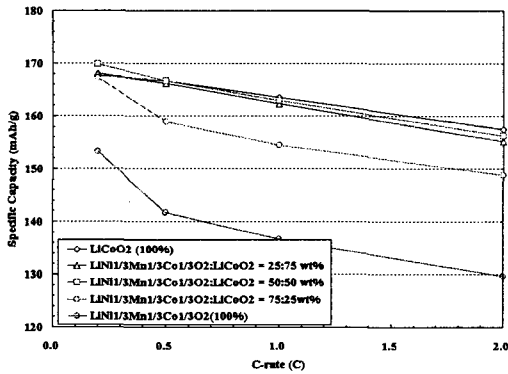


그림 2. Rate capability of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ mixed cathode electrode.

이는 전기도전성이 상대적으로 낮은 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 정극활물질의 특성에 기인하는 것으로 앞서 사이클 실험에서의 비용량의 결과와 상반되는 것이다. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 50%를 초과하면서 내부저항의 증가로 인해 고율방전용량이 현저히 감소되고 있음을 확인 할 수 있다.

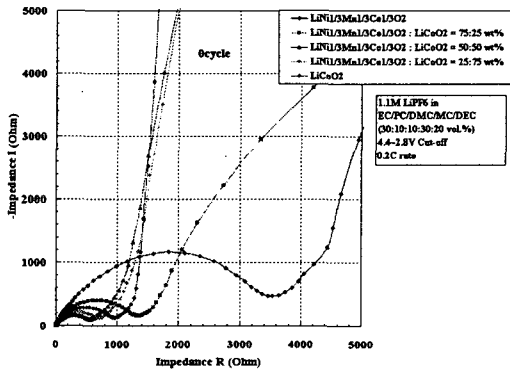


그림 3. Electrochemical impedance spectra of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cells before cycling.

그림 3은 활물질의 조성을 달리하였을 때 사이클 진행에 따른 Impedance를 측정해본 결과를 나타낸 것이다. 임피던스 그래프는 높은 주파수에서의 반원영역과 낮은 주파수에서의 곡선으로 이루어져 있다. 고주파의 반원영역은 전극내부의 활물질에 의한 저항 및 전극계면에 의한 것으로 설명되어지며 저주파에서의 곡선은 전해질에서의 리튬 이온의 확산의

억제에 의한 것이다[5]. LiCoO_2 의 함량이 많을수록 저항이 적게 나타났으며 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 증가할수록 저항이 증가하기 시작하여 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 100%일 때, 급격한 저항의 증가를 확인 할 수 있었다. 20cycle후의 그래프를 보면 사이클을 진행하기 전의 그래프와 달리 전하이동저항으로 설명되는 2번째 반원이 생긴 것을 확인 할 수 있었다. 사이클이 진행됨에 따라 전체적인 저항이 줄어들었는데 이는 초기 충방전이 진행되면서 전극내부부의 리튬이온의 path way가 형성됨에 따라 이온전도도가 상승하였기 때문인 것으로 설명될 수 있다[5].

4. 결론

본 연구에서는 LiCoO_2 와 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 혼합하여 전극을 제조하고 이를 적용한 전지를 제작한 후 전기화학적 특성에 대해 조사하였다.

실험결과 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 증가할수록 비용량이 증가하고 사이클 특성이 향상되었으며, LiCoO_2 의 함량이 증가할수록 고율특성이 향상되었다. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 75%인 조성의 경우 LiCoO_2 단독으로 사용한 전지에 비해 20 사이클이 진행될 때 비용량은 154.5 mAh/g에서 165.8 mAh/g으로 약 7% 정도 상승하였으며, 충방전 사이클에 따른 용량 유지율도 94%에서 99%로 향상되었다. 2.0C 고율특성에서는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 75%일 때, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 단독으로 사용한 것에 비해 84.6%에서 로 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원 (과제번호: 05K1501-01910)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Obrovac MN, Mao O, Dahn JR, Solid State Ion., 112(1-2), 9 (1998)
- [2] Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB, Mater. Res. Bull., 15 783 (1980)
- [3] Brandt K, J. Power Sources, 54, 151 (1995)
- [4] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M, J. Electrochem. Soc., 140(7), 1862 (1993)
- [5] Kim YS, Kim K, Moon DJ, Appl. Chem., 7(2) 651 (2003)