

리튬2차전지용 층상계 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 표면개질에 따른 전지특성 변화

김현수, 공명철, 김기택, 문성인, 윤문수, *김우성
한국전기연구원 전지연구그룹, *대정화금 중앙연구소

Battery Performances of with Surface Treatment of Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Materials in Lithium Secondary Batteries

Hyun-Soo Kim, Mingzhe Kong, Hyun-Soo Kim, Ke-Tack Kim, Seong-In Moon, Mun-Soo Yun, and *Woo-Seong Kim
Korea Electrotechnology Research Institute, *Daejung Chemicals & Metals Co.

Abstract : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material was synthesized by a mixed hydroxide method. The surface of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ was coated with a carbon by using a sol-gel method to improve further its electrochemical properties. Electrochemical studies were performed by assembling 2032 coin cells with lithium metal as an anode. DSC (differential scanning calorimetry) data showed that exothermic reactions of charged to 4.3V vs. Li was suppressed in the carbon-coated materials. The carbon-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ showed the improved rate capability and thermal stability.

Key Words : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, Surface treatment, Rate capability, Thermal stability

1. 서론

LiCoO_2 는 합성이 용이하고 전지 특성이 우수하여 리튬 2차전지의 정극활물질로 사용되어 왔다. 그러나 LiCoO_2 는 실제용량이 140mAh/g로 낮고 Co로 인하여 가격이 높고 환경 친화적 물질이 아닐 뿐만 아니라 열적안정성도 좋지 않은 것이 그의 단점이었다.

일부 Co를 전기화학적 활성 소재(Ni, Mn)로 대체하여 얻어진 새로운 정극활물질 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 등은 높은 용량, 열적안정성, 우수한 사이클 특성이 있어서 관심이 높다.

본 연구에서는 새로운 정극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 율특성과 열적안정성을 개선하기 위하여 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 표면에 carbon을 코팅하였으며, 그의 전기화학적 및 열적 특성을 평가하였다.

2. 실험

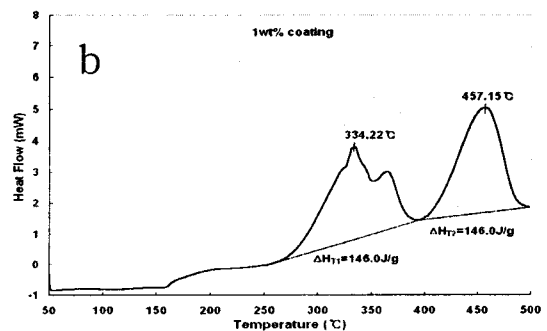
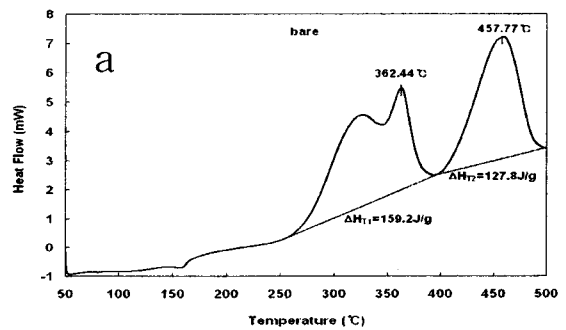
정극 극판은 활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 에 도전재 SPB(super p black)와 결합제인 PVDF (poly(vinylidene fluoride))를 86:8:6 wt%로 혼합하여 제조하였다. 만들어진 극판을 100 °C에서 24시간 건조 후 초기 두께 대비 20~30%를 hot-roll pressing 하였다. 부극은 금속리튬을 사용하고 분리막은 Asahi사의 PP (polypropylene)를 사용하였으며 전해액은 1M LiPF_6 이 용해된 EC/DEC (1:1 vol.%)을 사용하여 2032 규격의 코인셀을 만들었다. 코인셀의 조립은 드라이룸에서 진행하였으며, 조립된 코인셀을 24h 동안 aging시켰다.

활물질의 열적안정성을 위한 DSC (differential scanning calorimetry) 측정은 TA사의 DSC Q 1000을 사용 하였다. 측정을 위한 샘플은 코인셀을 4.3 V까지 충전

시킨 후 80 °C에서 24h 건조하여 만들었다. 측정 온도범위는 50~500 °C으로 하였고, 승온속도는 10 °C/min로 하여 N_2 분위기에서 측정하였다.

율특성 실험은 0.2C로 충전한 후 30분 동안 휴지시간을 두었고, 각각 0.2C, 0.5C 1.0C, 2C, 5C 10C, 20C로 방전전류를 달리하여 방전특성을 조사하였다. 전압범위는 2.8~4.3V로 하였다.

3. 결과 및 고찰



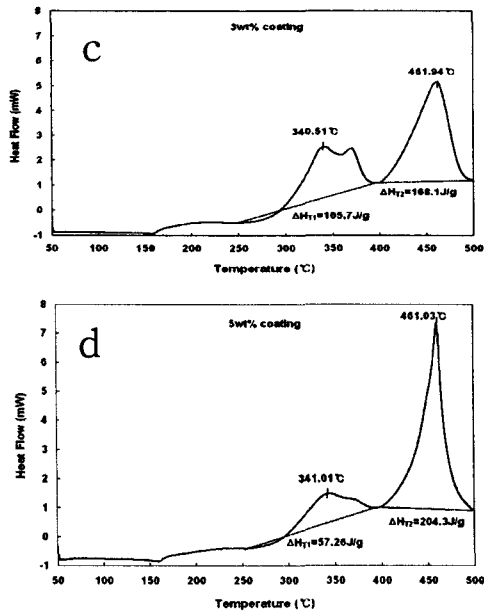


그림 1. 4.3V 충전 후 bare 및 carbon을 코팅한 정극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 DSC 그래프. (a) bare, (b) 1wt% carbon 코팅, (c) 3wt% carbon 코팅, (d) 5wt% carbon 코팅.

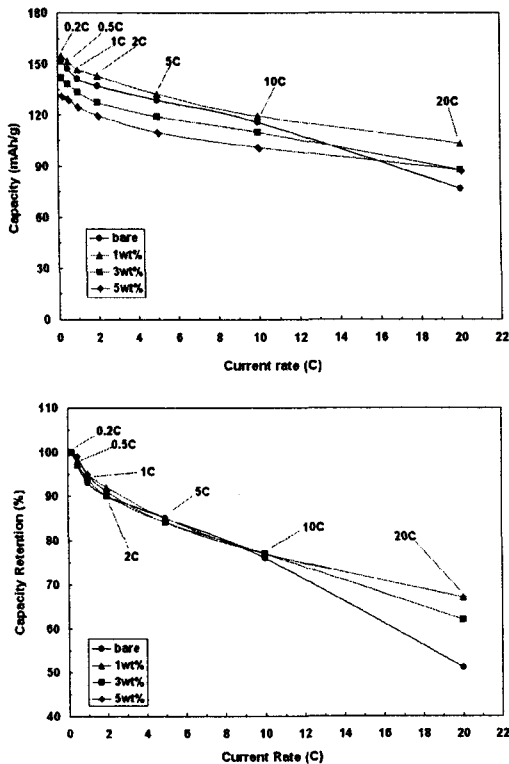


그림 2. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 활물질에 carbon을 1, 3, 5wt% 코팅 후 (a) 전류율에 따른 방전용량의 변화, (b) 전류율에 따른 방전용량의 보유율.

그림 1은 bare 및 carbon을 코팅한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 정극으로 셀을 구성하여 4.3V까지 충전한 후 측정된 DSC 그래프를 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 보듯이

carbon을 코팅하지 않은 bare는 2개의 발열피크가 나타났으며 발열량은 각각 146.0 J/g, 146.5 J/g이었다. 그림 1(b, c, d)에서 보듯이 carbon을 코팅 하였을 때도 2개의 발열피크가 나타났으며 코팅량이 증가함과 동시에 첫 발열피크가 작아지고 두 번째 발열피크가 크지는 형상을 관찰할 수 있다. carbon을 5wt% 코팅하였을 때 첫 발열피크는 bare에 비하여 65% 감소하였으며 발열량은 57.3 J/g 이었다. 이는 코팅한 carbon이 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 입자표면에 코팅되어 산소방출을 억제하므로 열적안정성이 개선된 것으로 판단된다.

그림 2는 bare와 carbon(1, 3, 5wt%) 코팅한 정극을 여러 전류율 (0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20C)로 방전하였을 때 얻어진 방전용량과 보유율을 나타낸 것이다. 그래프에서 보듯이 carbon 첨가량이 증가함에 따라 방전용량은 다소 감소되었지만, 고율(20C)에서 1wt% carbon을 첨가 하였을 때 방전용량이 103 mAh/g으로 0.2C 대비 67%의 보유율을 나타냈으며, 3wt%, 5wt% carbon을 코팅 하였을 때 87 mAh/g 이상으로 0.2C 대비 60% 이상의 우수한 고율특성을 보여 주었다. 또한, bare에 비해 20C에서 10% 이상 율특성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이는 carbon의 첨가로 하여 전기전도도가 향상되어 우수한 고율특성을 얻은 것으로 판단된다. 그중에서도 carbon을 1wt% 코팅하였을 때가 3wt%, 5wt% 코팅 하였을 때 보다 용량 손실이 적었으며 율특성도 향상되었다.

4. 결론

- 1) carbon이 코팅된 정극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 은 고온에서 산소방출이 억제되므로 열적안정성이 개선되는 것으로 판단된다.
- 2) carbon을 코팅하여 제조된 셀은 고율특성이 우수하였으며 그중에서도 carbon을 1wt% 코팅하였을 때 고율특성이 우수하였고 용량 손실도 적었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원 (과제번호 : 05K1501-01910)으로 수행 되었습니다.

참고 문헌

- [1] 김현수, 김성일, 이창우, 문성인, 김우성, "LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂계 정극활물질을 적용한 전극 제조조건 최적화 연구", 전기전자재료학회, 19권, 2호, p.139, 2006.
- [2] 김현수, 김성일, 엄승욱, 김우성, "리튬이차전지용 LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂계 복합정극의 전기화학적 특성연구", 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 60, 2006.