

리튬2차전지용 LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂계 복합정극의 전기화학적 특성 연구

A Study on Electrochemical Characteristics of LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Mixed Cathode for Li Secondary Battery

김현수^{1,a}, 김성일¹, 엄승욱¹, 김우성²
(Hyun-Soo Kim^{1,a}, Sung-Il Kim¹, Seung-Wook Eom¹, and Woo-Seong Kim²)

Abstract

In this study, the LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ mixed cathode electrodes were prepared and their electrochemical performances were measured in a high cut-off voltage. As the content of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ increased in a mixed cathode, the reversible specific capacity and cycleability of the electrode enhanced, but the rate capability was deteriorated. On the contrary, the rate capability of the cathode enhanced, but the reversible specific capacity and cycleability were deteriorated, increasing the content of LiCoO₂ in the mixed cathode. The cell of LiCoO₂/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (50:50 wt%) mixed cathode delivered a discharge capacity of ca. 168 mAh/g at a 0.2 C rate. The capacity of the cell decreased with the current rate and a useful capacity of ca. 152 mAh/g was obtained at a 2.0 C rate. However, the cell showed very stable cycleability: the discharge capacity of the cell after 20th charge/discharge cycling maintains ca. 163 mAh/g.

Key Words : LiCoO₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, Mixed cathode, Li-ion secondary battery, Cycle life, Rate capability

1. 서론

휴대폰, 노트북 PC, 전자사전, 캠코더, MP3 등과 같은 휴대전자기기의 수요 급증에 따라 그 기기들의 주 전원으로 사용되는 리튬이온전지를 중심으로 한 2차전지의 수요가 급속도로 증가하고 있는 추세이다[1,2]. LiCoO₂의 일반적인 특성은 작동전압이 높고 사이클특성도 양호하나 고가의 Co를 원재료로 사용하므로 원재료의 가격 부담이 크다[3]. 특히 하이브리드 전기자동차와 같은 대형수송기기에는 대형 2차전지가 필요하게 되나, 이 경우에는 전지의 코스트가 너무 높아 상용화가 곤

란하다. 또한 LiCoO₂는 용량이 낮고 열적 안정성도 낮은 장점을 갖고 있다. 현재 개발가능성이 높은 신규 활물질로는 LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂등이 있다[4,5]. LiNiO의 경우에는 가역용량이 높지만 열적 불안정성 문제가 있고, LiMn₂O₄는 그 반대로 높은 열적 안정성을 나타내며 가격이 저렴하다는 장점이 있지만 상대적으로 가역용량이 낮다. LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂는 이러한 단점들을 거의 보완한다고 할 수 있다. LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂는 LiCoO₂ 보다 높은 가역용량을 가지며 또한, DSC 분석을 통하여 LiCoO₂의 발열온도는 약 220 °C 근방임에 비하여 LiNi_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}O₂의 경우는 발열온도가 270 °C 이상으로 열적으로 매우 안정하다고 알려져 있다[6]. 하지만 LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂은 도전성이 낮다는 단점이 지적되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Co가 없거나 일부 다른 재료로 대체한 LiNiO₂, LiNiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 등의 양극소재에 대한 연구가 활발히

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 대정화금(주) 중앙연구소
a. Corresponding Author : hskim@keri.re.kr
접수일자 : 2005. 9. 16
1차 심사 : 2005. 10. 24
심사완료 : 2005. 11. 5

진행되고 있다[7-10]. 이 중에서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 는 용량이 높고 열적 안정성도 높을 뿐만 아니라 Co의 양이 1/3로 줄어들어 코스트도 낮아 차세대 양극소재로 기대되고 있다. 그러나 고율특성은 약간 낮은 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 이러한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 종래에 사용되는 LiCoO_2 와 혼합하여 양극소재로 사용함으로써 양 재료가 갖고 있는 장점을 취하고자 하였다. 즉 양 소재의 혼합비율에 따른 전지의 사이클 및 고율특성을 평가하여 최적의 혼합비율을 찾고자 하였다.

2. 실험

양극 극판은 용매로 사용한 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)에 결합제인 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)를 첨가하고 약 30분간 교반하여 완전히 용해시킨 다음 활물질인 LiCoO_2 (한국유미코아) 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (대정화금)와 도전제인 Super P Black (SPB)를 각각 86:6:8의 중량비로 혼합하였다.

전극은 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 각각 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 wt%의 무게비로 혼합하여 pre-mixing 한 후 conditioning mixer로 약 1시간 교반하여 합제를 제조하였다. 만들어진 합제를 알루미늄 집전체에 doctor blade법으로 도포하여 100 °C에서 12시간 건조시킨 후 초기 두께 대비 70 %까지 hot-roll pressing하였다. 전극은 코인셀용으로 지름 14 mm의 크기로 편칭하여 사용하였으며 코인셀의 조립은 드라이룸에서 이루어졌다. 부극으로는 금속리튬을 사용하였으며, 전해액으로는 1.1M LiPF_6 이 용해된 EC/PC/DMC/EMC/DEC (30:10:10:30:20 vol.%)을 사용하였다. 제작된 코인셀은 상온에서 12시간 동안 aging 시켰다.

전지의 내부저항은 전기화학기법으로 초기 충방전을 한 후 AC 임피던스를 측정하여 전지의 저항을 계산하였다. 초기 충방전은 자기 용량의 1/5 C로 4.4 V까지 정전류 충전하였으며, 충전된 전지를 30분 동안 휴지시간을 준 이후 2.8 V까지 1/5 C로 방전 하였다. AC 임피던스는 Zahner Elektrik사의 IM6를 이용하였고, 주파수 700 mHz에서 2 MHz까지의 범위에서 스캔하였다.

율특성 시험은 1/5 C로 충전한 후 30분 동안 휴지시간을 두었고, 각각 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C로 방전전류를 달리하여 방전특성을 조사하였다.

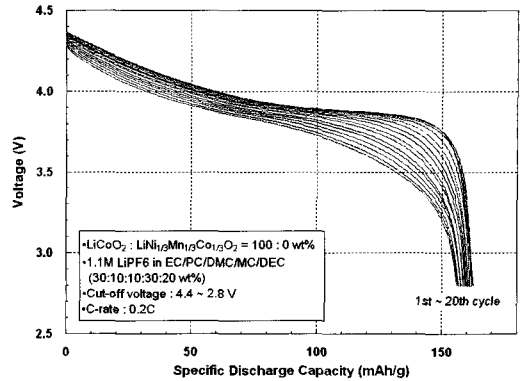


그림 1. $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (100:0 wt%) 복합정극의 충방전 사이클 진행에 따른 전압곡선 변화.

Fig. 1. Voltage profile of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (100:0 wt%) mixed cathode electrode with charge/discharge cycling.

수명특성 시험은 1/5 C로 정전류 충전 후 30분 동안 휴지시간을 준 이후 방전을 시행하는 방법으로 20회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1부터 5까지는 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합비를 달리하여 제조한 전극의 조성비에 따른 리튬이온전지의 방전곡선을 나타낸 것이다. 여기에서는 충방전 상한전압을 4.4 V까지 하였다. 그림 1에서 알 수 있듯이 LiCoO_2 만을 사용한 전지의 방전곡선은 충방전 사이클이 경과됨에 따라 열화가 빠른 것을 알 수 있다. 이는 충방전 전압이 높아짐에 따라 전해액 분해반응이 진행되고, 정극 활물질 중의 코발트 성분이 용해하여 열화가 진행된다고 보고되고 있다[11-13]. 뿐만 아니라 4.35 V 이상의 고전압 충방전시에는 결정구조가 붕괴되거나 양극 활물질 표면이 물리적으로 상당한 손상을 입는 것으로 TEM으로도 확인되었다[14].

그림 2 및 3은 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 비가 각각 75:25 및 50:50 wt%인 정극의 방전곡선을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 정극활물질의 조성에서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 가 차지하는 비율이 높을수록 비용량이 증가하였다. 즉, LiCoO_2 의 함량이 100 %인 셀의 가역비용량은 약 157 mAh/g이며, 25 및 50 wt%의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 혼합한

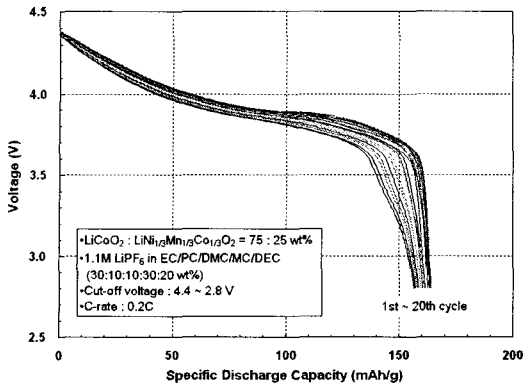


그림 2. $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (75:25 wt%) 복합정극의 충방전 사이클 진행에 따른 전압곡선 변화.

Fig. 2. Voltage profile of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (75:25 wt%) mixed cathode electrode with charge/discharge cycling.

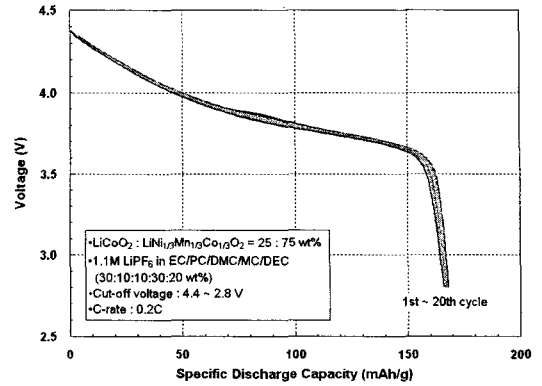


그림 4. $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (25:75 wt%) 복합정극의 충방전 사이클 진행에 따른 전압곡선 변화.

Fig. 4. Voltage profile of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (25:75 wt%) mixed cathode electrode with charge/discharge cycling.

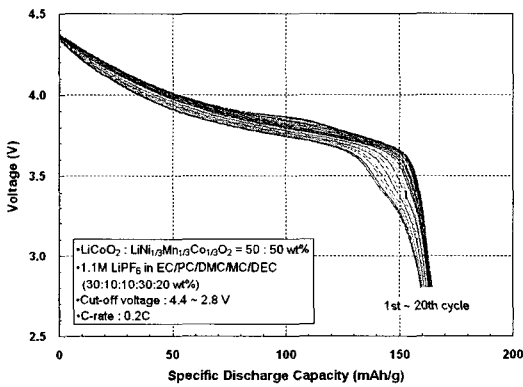


그림 3. $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (50:50 wt%) 복합정극의 충방전 사이클 진행에 따른 전압곡선 변화.

Fig. 3. Voltage profile of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (50:50 wt%) mixed cathode electrode with charge/discharge cycling.

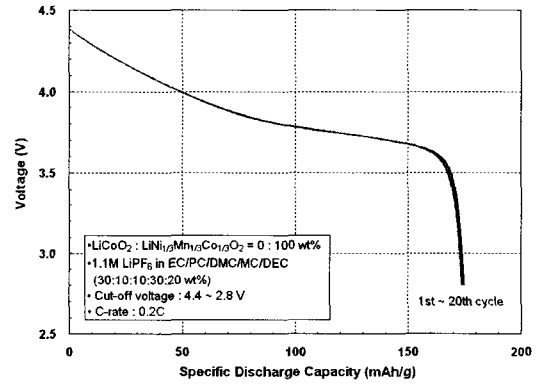


그림 5. $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (0:100 wt%) 복합정극의 충방전 사이클 진행에 따른 전압곡선 변화.

Fig. 5. Voltage profile of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (0:100 wt%) mixed cathode electrode with charge/discharge cycling.

정극의 가역비용량은 각각 162, 167 mAh/g으로 증가하였다. 또한 충방전사이클 경과에 따른 용량 유지율은 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합비율이 높아질 수록 더 개선되었다. 이는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 가 상대적으로 더 높은 충방전전압에서도 안정하다는 것을 의미한다.

그림 4는 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 복합정극(25:75 wt%)의 방전곡선을 나타낸다. 충방전 사

이클이 경과됨에도 불구하고 용량감소가 거의 없으며 방전곡선도 매우 안정적이다. 또한 방전곡선은 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 특징을 갖추면서 유사한 형상을 나타내었다. 그러나 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 낮은 전극은 가역비용량이 낮지만 상대적으로 3.7 ~ 3.9 V에서 plateau 영역이 일정하게 나타나고 있어서 보다 안정적인 정출력 특성을 갖고 있음을 알 수 있다.

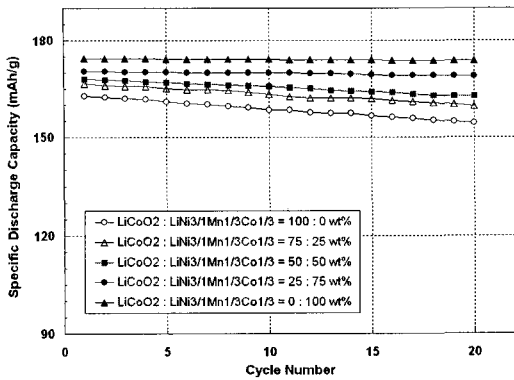


그림 6. 충방전 사이클에 따른 $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 복합정극의 방전용량.

Fig. 6. Discharge capacity of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ mixed electrode with charge/discharge cycling.

그림 5는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 정극의 방전곡선을 나타낸다. 가역비용량은 약 175 mAh/g으로 매우 높을 뿐만 아니라, 그림에서 알 수 있듯이 높은 충방전 전압으로 충방전함에도 불구하고 용량감소가 거의 없으며 방전곡선도 매우 안정적이다. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 정극의 경우 충방전 전압을 4.6 V 까지 높여도 안정한 사이클 특성을 얻을 수 있으며 용량도 190 mAh/g에 근접하는 것으로 보고되고 있다. 이는 Mn^{4+} 이 산화환원 반응에 관여하지 않고 그대로 존재함으로써 결정구조의 안정성이 유지되기 때문인 것으로 보고되고 있다[15]. 이는 종래의 LiCoO_2 에 비하여 고전압에서도 안정한 사이클을 얻을 수 있으며, 더 높은 가역용량이 얻어질 리튬 2차 전지의 에너지밀도를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 또한 Choi 등은 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 에서 매우 낮은 리튬농도 ($x < 0.35$) 까지도 oxygen loss가 별로 없이 화학적 안정성이 우수하여 고전압에서도 우수한 사이클 특성이 얻어진다고 보고하였다[16].

그림 6은 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합 비율을 달리한 전극의 사이클과 방전용량과의 관계를 나타낸 것이다. LiCoO_2 전극의 경우, 초기 방전용량은 163 mAh/g이고 20회 충방전 후 방전용량은 약 154 mAh/g으로 용량유지율은 약 94.5 %였다. 혼합정극에서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 비율이 증가함에 따라 초기용량은 증가하고, 또한 용량유지율도 증가하는 경향을 나타내었다. 예를 들어 $\text{LiCoO}_2 : \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합비율이 50:50인

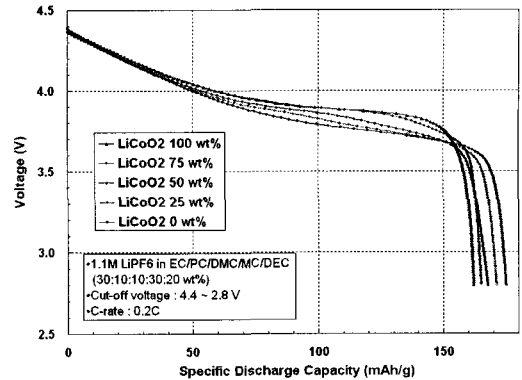


그림 7. $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 복합정극의 방전곡선 변화.

Fig. 7. Voltage profiles of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ mixed electrodes.

전극의 경우, 초기 방전용량은 약 168 mAh/g이고 20회 충방전 후의 방전용량은 약 163 mAh/g으로 용량유지율은 97.0 %였다. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 전극의 경우에는 초기 방전용량이 약 174 mAh/g이고 20회 충방전 후에는 약 173 mAh/g의 방전용량을 나타내어 용량유지율이 약 99.4 %로써 매우 우수한 사이클 안정성을 보여주었다.

그림 7은 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합 비율을 달리한 전극으로 제조한 리튬전지를 0.2C 전류율로 방전하였을 경우의 방전곡선을 비교한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 증가할수록 가역 비용량은 증가하고 있고, 상대적으로 낮은 전압구간에서 plateau 영역이 일정하게 나타나고 있어서 보다 안정적인 정출력 특성을 갖고 있다.

그림 8은 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합 비율이 75: 25 wt%인 전극으로 제조한 리튬전지의 방전전류에 따른 방전곡선을 나타낸 것이다. 0.2 C 전류율에서의 방전용량은 168 mAh/g에서 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C로 증가함에 따라 방전용량이 166, 162, 155 mAh/g으로 점점 감소하였다. 이는 방전 전류가 증가함에 따라 리튬이온의 이동이 원활하지 못하여 내부저항이 증가하기 때문으로 그림에서 보면 내부저항 증가에 따른 전압강하가 보이고 있다. 그러나 2.0 C의 고전류율에서도 방전용량이 0.2 C 대비 약 92.3 %로 고출특성은 양호하였다.

그림 9는 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합 비율을 달리한 전극으로 제조한 리튬전지의 방전

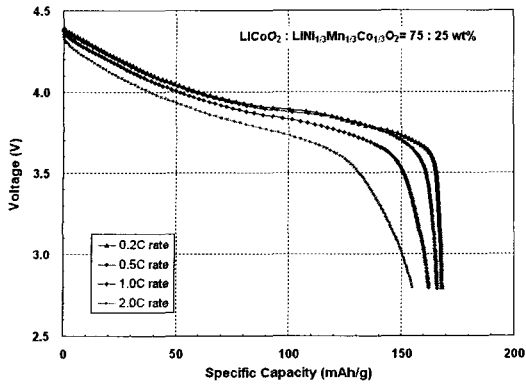


그림 8. 방전전류에 따른 $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 복합정극의 방전곡선 변화.
 Fig. 8. Rate capability of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ mixed electrode.

전류에 따른 방전용량을 비교한 것이다. LiCoO_2 전극으로 제조한 리튬전지는 0.2 C에서 방전용량이 163 mAh/g에서 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C로 증가함에 162, 157, 152 mAh/g으로 감소하였고, 2.0 C 용량은 0.2 C 대비 약 93.8 %로 우수한 고율특성을 나타내었다. 그러나 복합전극에서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합비율이 증가할수록 고율특성은 감소하였다. 예를 들어 LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합비율이 50:50 wt%인 전극을 이용한 리튬2차전지는 0.2C에서 방전용량이 168 mAh/g에서 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C로 증가함에 166, 160, 152 mAh/g으로 감소하였고, 2.0 C 용량은 0.2 C 대비 약 90.5 %로써, LiCoO_2 전극의 경우 93.8 %에 비해 고율특성이 감소하였다. 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 증가하면서 내부저항의 증가로 인해 고율방전용량이 감소되고 있음을 확인할 수 있다. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 전극의 경우, 0.2 C 방전용량은 174 mAh/g에서 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C로 전류율이 증가함에 172, 167, 149 mAh/g으로 감소하였고, 2.0 C 용량은 0.2 C 대비 약 85.4 %로써 제일 낮은 값을 나타내었다.

복합정극을 이용한 리튬2차전지의 임피던스 특성을 충방전 사이클 전후에 측정하여 비교하였다. 그림 10은 충방전 사이클을 진행하기 전의 활물질 조성별 임피던스를 비교한 것이다. 임피던스곡선은

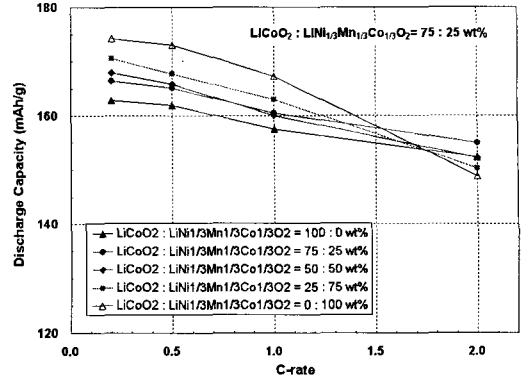


그림 9. $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 복합정극의 방전전류에 따른 방전용량 변화.
 Fig. 9. Discharge capacity of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ mixed electrode with various current rates.

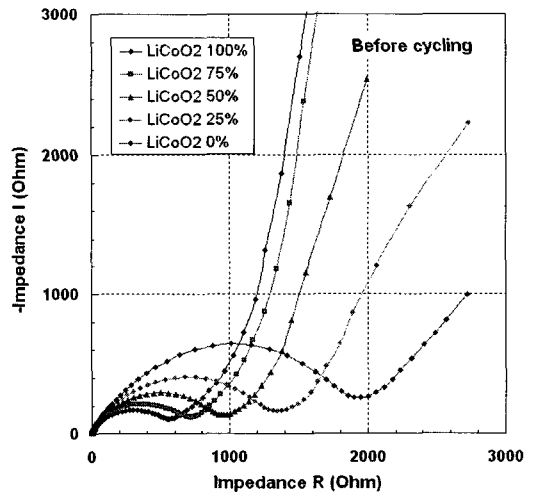


그림 10. $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 복합정극의 임피던스 곡선.
 Fig. 10. Electrochemical impedance spectra of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cells before cycling.

높은 주파수에서의 반원영역과 낮은 주파수에서의 곡선으로 이루어져 있다. 고주파의 반원영역은 전극내부의 활물질에 의한 저항 및 전극계면에 의한 것으로 설명되어지며 저주파에서의 곡선은 전해질에서의 리튬이온의 확산의 억제에 의한 것이다 [17]. LiCoO_2 의 함량이 많을수록 저항이 낮게 나타

났으며 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 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 확인할 수 있었다.

4. 결론

$\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 복합정극을 제조하고 전기화학적 특성을 평가한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 함량이 증가할수록 가역비용량이 증가하고 사이클 특성이 향상되었으나, 고율특성은 약간 열화하였다. 반대로 LiCoO_2 의 함량이 증가할수록 고율특성이 향상되었으나, 가역비용량 및 사이클특성은 열화하였다.

LiCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합비율이 50:50 wt%인 정극의 경우, 0.2 C 방전용량이 168 mAh/g에서 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C로 방전 전류율이 증가함에 따라 166, 160, 152 mAh/g으로 감소하였고, 2.0 C 용량은 0.2 C 대비 약 90.5 %로써, LiCoO_2 의 경우인 93.8 %에 비해 고율특성이 감소하였다. 그러나, 20회 충방전 후의 방전용량은 약 163 mAh/g으로써 용량유지율은 97.0 %를 나타내어 우수한 사이클 안정성을 보여주었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 김현수, 신정한, 나성환, 엄승욱, 문성인, 김상필, "PMMA IPN계 겔폴리머 전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 11호, p. 994, 2003.
- [2] 김현수, 김성일, 최관영, 문성인, 김상필, "리튬이온전지용 Urethane계 겔폴리머 전해질에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 12호, p. 1033, 2002.
- [3] 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, "이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질

의 전도특성", 전기전자재료학회지, 8권, 4호, p. 412, 1995.

- [4] M. M. Thackeray, "Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 8, p. 2558, 1995.
- [5] M. N. Obrovac, O. Mao, and J. R. Dahn, "Structure and electrochemistry of LiMO_2 (M=Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis", Solid State Ionics, Vol. 112, No. 1-2, p. 9, 1998.
- [6] M. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "A new cathode material for batteries of high energy density", Mater. Res. Bull., Vol. 15, No. 6, p. 783, 1980.
- [7] M. N. Obrovac, O. Mao, and J. R. Dahn, "Structure and electrochemistry of LiMO_2 (M=Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis", Solid State Ionics, Vol. 112, No. 1-2, p. 9, 1998.
- [8] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, " Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density", Mater. Res. Bull., Vol. 15, No. 6, p. 783, 1980.
- [9] K. Brandt, "Practical batteries based on the SWING system", J. Power Sources, Vol. 54, No. 1, p. 151, 1995.
- [10] T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, "Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 (R3m) for 4 volt secondary lithium cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 7, p. 1862, 1993.
- [11] Y. Jang, N. Dudney, D. A. Blom, and L. F. Allard, "High-voltage cycling behavior of thin-film LiCoO_2 cathodes", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, No. 11, p. A1442, 2002.
- [12] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein, "Cobalt dissolution in LiCoO_2 -based non-aqueous rechargeable batteries", Solid State Ionics, Vol. 83, No. 1-2, p. 167, 1996.
- [13] J. Cho, J. Lee, B. Kim, T. Kim, J. Kim, and B. Kim, "Control of AlPO_4 -nanoparticle coating on LiCoO_2 by using water or ethanol", Electrochim. Acta, Vol. 50, p. 4182, 2005.

- [14] H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D. R. Sadowa, and Y. -M. Chiang, "Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanism of a Li-ion cell based LiCoO_2 ", J. Electrochem. Soc., Vol. 146, p. 473, 1999.
- [15] S. Myung, M. Lee, S. Komaba, N. Kumagai, and Y. Sun, "Hydrothermal synthesis of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as positive electrode material for lithium secondary battery", Electrochim. Acta, Vol. 50, p. 4800, 2005.
- [16] J. Choi and A. Manthiram, "Role of chemical and structural stabilities on the electrochemical properties of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes", J. Electrochem. Soc., Vol. 152, No. 9, p. A1714, 2005.
- [17] Y. Kim, K. Kim, and D. Moon, "Characteristics of layered $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ synthesized by PVA-assisted sol-gel and molten-salt method for lithium secondary battery", Appl. Chem., Vol. 7, No. 2, p. 651, 2003.