

Cathode Characteristics of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -Coated $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ for Lithium Rechargeable Batteries

Sang Hyo Lee^{*,**}, Kwang Man Kim^{**†}, and Bon Keup Koo^{*}

^{*}Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

^{**}Ionics Devices Team, IT-NT Group, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI), Daejeon 305-700, Korea

(Received January 9, 2008; Accepted January 23, 2008)

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 로 표면코팅한 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 의 리튬 2차전지용 양극재 특성

이상호^{***} · 김광만^{**†} · 구본급^{*}

^{*}한밭대학교 재료공학과

^{**}한국전자통신연구원 IT-NT 그룹 이오닉스소자팀

(2008년 1월 9일 접수; 2008년 1월 23일 승인)

ABSTRACT

To prepare the high-capacity cathode material with improved electrochemical performances, nanoparticles of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ were coated on the powder surface of $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$, which was already synthesized by simple combustion method. The coated powders after the heat treatment at $>700^\circ\text{C}$ surely showed well-structured crystalline property with nanoscale surface coating layer, which was consisted of LiCoPO_4 phase formed from the reaction between $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and lithium impurities. In addition, cycle performance was particularly improved by the $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -coating for the cathode material for lithium rechargeable batteries.

Key words : Cathode material, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, Electrochemical property, Lithium rechargeable battery

1. 서 론

오늘날 휴대전화기, 노트북 PC 등 이동형 정보통신 단말기의 급속한 보급은 물론 DMB (digital multimedia broadcasting) 및 WiBro (wireless broad-band internet) 등 유비쿼터스 사회에서 유용한 단말기의 확산에 따라 그 기기들의 고성능 전원으로서 사용되는 리튬계 2차전지의 고용량화, 고출력화 요구가 급격히 팽창하고 있다. 이에 대한 리튬 2차전지용 양극재 연구는 기존 LiCoO_2 의 고비용 및 자원고갈 경향 때문에 Co 부분을 저가 금속복합 원소체인 Co-Ni-Mn으로 대체하는 재료, 즉 $\text{Li}(\text{Co-Ni-Mn})\text{O}_2$ 의 연구방향으로 전개되고 있는데, 이 재료는 최대 이론용량 277 mAh/g, 공칭용량 135~180 mAh/g, 공칭전압 3.8 V, 높은 열안정성 등의 특징을 가질 수 있기 때문에 각 금속 원소들의 조성변화 시험을 통한 고용량화 및 고출력화 연구가 계속 진행되고 있다.

그 중에서도 단순연소법으로 합성된 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ (참고문헌¹⁾에서 $x=0.2$ 의 경우와 매우 유사)의 경우, 고용량화 및 사이클 안정성뿐만 아니라 어느 정도

의 구조적 안정성까지 보장되는 우수한 양극재로 인정되었다. 특히 구조적 안정성 측면에 있어서, 리튬이온의 삽입/탈리에 의한 충방전시 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 와 $\text{Co}^{3+/4+}$ 의 산화환원 과정이 포함되고 Mn^{4+} 의 산화 포텐셜 상승에 의한 고전압 충방전 조건에서도 층상구조를 유지할 수 있는 특징을 가지고 있다.¹⁾ 또한 최근에는 이러한 양극재에 과충전시 발생할 수 있는 비안전성을 방지하고 격자 결정구조의 안정성을 부여하기 위한 나노입자 코팅법이 최근 제안되어, 기존의 LiCoO_2 및 $\text{Li}(\text{Co-Ni-Mn})\text{O}_2$ 등의 양극 활물질 표면에 ZrO_2 ,²⁾ TiO_2 ,^{2,3)} Al_2O_3 ,^{4,6)} AlPO_4 ⁷⁻¹¹⁾ 등의 금속산화물 나노입자를 코팅하여 용량 보존율, 고출력 특성의 향상은 물론 양극재 자체용량의 손실 없이 열적 안정성이 향상되는 연구가 이루어지고 있다. 양극재 표면에 상기와 같은 금속산화물 나노입자를 코팅하면 양극재와 전해액 사이 계면의 화학적 안정성이 증대되어 충방전 동안 효과적으로 계면저항의 감소를 가져오며, 결과적으로 사이클 성능, 고전압 충방전 특성, 그리고 열적 안정성의 향상 등의 효과를 얻을 수 있었다.¹²⁾ 특히 최근에는 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 나노입자를 LiCoO_2 나 $\text{Li}(\text{Co-Ni-Al})\text{O}_2$ 치환체 양극재 표면에 코팅하여^{13,14)} 반복되는 충방전시에도 매질 내에서 전기화학적 및 열적으로 매우 안정한 LiCoPO_4 상을 형성시켜 전체적으로 리튬 2차전지의 안정성 (stability) 및 안전

[†]Corresponding author : Kwang Man Kim

E-mail : kwang@etri.re.kr

Tel : +82-42-860-6829 Fax : +82-42-860-6836

성(safety)에 기여하는 연구가 이루어졌다.

본 연구에서는 단순연소법으로 합성한 양극재 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂의 표면에 Co₃(PO₄)₂ 나노입자를 코팅하여 그 전기화학적 및 열적 안정성을 더욱 향상시키는 효과를 기대하고자 한다. 일반적으로 표면개질에 따른 양극재의 성능 향상은 금속산화물 코팅재가 양극재 표면과 물리결합보다 화학결합을 이루고 있을 때 더욱 효과적이어서 이를 위해 적절한 코팅공정 및 열처리 단계를 거치는 것으로 알려져 있다. 따라서 구체적으로 본 연구에서는 코팅공정 조건으로써 코팅제 용액의 농도와 코팅 후 열처리 온도를 변화시켜 얻어지는 양극재 분말의 전기화학적 특성을 조사한다. 그리고 제조된 양극재 특성조사는 분말 자체로 측정하는 결정성 및 모폴로지와 리튬전극과의 반전지를 구성하여 측정하는 임피던스(impedance), 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 및 충방전 특성 등이 행해진다.

2. 실험

2.1. Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂의 합성

기본 양극재 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂의 합성에 사용되는 시약은 그 화학양론적 소요량에 따라 CH₃CO₂Li·2H₂O : LiNO₃ : Ni(NO₃)₂·6H₂O : Co(NO₃)₂·6H₂O : Mn(CH₃CO₂)₂·4H₂O = 51.01 : 6.89 : 21.81 : 14.55 : 67.40의 중량비로 정량하여 증류수 적당량과 함께 혼합하였다(사용된 시약은 모두 Aldrich 제품). 혼합 초기에는 100°C를 유지하여 교반하다 혼합물이 투명점액이 되면 스테인레스스틸 용기에 옮겨담고 400°C로 가열, 혼합물이 겔 상태에서 스펀지 형태로 부풀어 오르다가 ash 상태가 될 때까지 유지시켰다. 이러한 연소반응 후에 남은 산화물을 유발로 갈고 알루미늄 도가니에 담아 대기 분위기의 box furnace에서 열처리하였다. 이 때의 열처리 조건은 100°C/h의 속도로 500°C까지 승온한 후 3시간 유지, 다시 800°C에서 5시간 유지하였다. 열처리 후 공기 중에서 급냉시켜 완전히 냉각된 산화물을 유발에서 분쇄하여 원하는 양극재 분말 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂을 준비하였다.

2.2. Co₃(PO₄)₂ 코팅

코팅용액의 제조는, 증류수 30 ml에 (NH₄)₂HPO₄ 0.45 g을 용해시킨 용액에, 다른 증류수 20 ml에 Co(NO₃)₂·6H₂O 1.5 g을 완전히 용해시킨 용액을 첨가하여 충분히 혼합한 후 암모니아수를 첨가하여 pH=8.5의 용액을 조성한다. 두 용액이 혼합될 때 옅은 보라색의 침전이 생기는데, 이것이 후에 Co₃(PO₄)₂ 나노입자가 된다. 화학양론적으로 Co(NO₃)₂·6H₂O : (NH₄)₂HPO₄ = 3 : 2(몰 기준)의 비율로 투입되어 1몰의 Co₃(PO₄)₂가 생성되므로, 이를 중량으로 환산하면 Co(NO₃)₂·6H₂O : (NH₄)₂HPO₄ = 3.0 : 0.9(중량 기준)의

비율로 투입되어 Co₃(PO₄)₂ 1.26 g이 생성될 수 있다.

양극재 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂의 표면에 Co₃(PO₄)₂를 코팅하는 방법에 있어서, 사용하는 Co₃(PO₄)₂의 농도조절은 상기 코팅용액의 Co₃(PO₄)₂ 생성반응이 완전히 이루어졌다는 가정하에, 양극재 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂의 투입량에 대한 Co₃(PO₄)₂의 함량을 0~5 wt%로 변화시켜 가면서 코팅을 진행하였다. 즉 0~5 wt%에 해당되는 Co₃(PO₄)₂ 코팅용액에 양극재 분말 일정량을 투입하고 분말이 용기의 바닥에 가라앉지 않도록 주기적으로 저어주면서 130°C 오븐에서 약 24시간 정도 건조시켜 수분을 완전히 증발시킨 후 유발에서 분말을 분쇄하였다. 그리고 이렇게 코팅된 분말을 500°C에서 3시간 유지시킨 후 500~1000°C의 온도에서 5시간 동안 열처리하였으며, 이후 상온으로 급냉시키고 유발에서 다시 분쇄과정을 거쳐 최종적으로 코팅된 양극재 분말을 얻었다. 이상의 제조방법에서 중점적으로 변화시킨 조건은, 코팅제인 Co₃(PO₄)₂의 농도 0~5 wt%와 열처리 온도 500~1000°C이었다. 이렇게 얻어진 분말의 특성을 조사하기 위해 전자주사현미경(FE-SEM, Philips)을 사용하여 입자 모폴로지를 관찰하였으며, 투과전자현미경(TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, FEI)을 사용하여 코팅층에 대한 세심한 관찰도 행하였다. 또한 Cu target와 accumulative detector가 부착된 X선 회절기(XRD, Philips X'pert Pro, λ=1.54056 Å)를 사용하여 Bragg angle 15~90° 범위에서 결정성을 조사하였다.

2.3. 양극판 및 시험셀의 제작

이상의 과정에서 얻어진 분말을 사용하여 리튬 2차전지용 양극판을 아래와 같은 방법으로 제조하였다. Co₃(PO₄)₂가 코팅된 양극재 활물질 분말, poly(vinylidene fluoride) 결합재(Aldrich) 분말, carbon black 도전재(Super P, MMM Carbon)를 각각 90 : 5 : 5의 중량비로 혼합하고, 용매 N-methyl-2pyrrolidone(Aldrich)를 첨가하여 200 rpm, 1시간 동안 볼밀링에 의한 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 점성 슬러리를 Al foil(두께 15 μm)에 붓고 gap이 300 μm로 조정된 doctor blade를 사용하여 균일 코팅을 행한 후 90°C 오븐에서 30 min 건조 및 진공오븐에서 완전히 건조시켜 양극판을 얻었다. 또한 건조된 양극판은 double roll press(선압 1 Ton/cm, gap 60 μm, 110°C)를 사용하여 열융착된 양극판을 얻었다.

다음으로 양극판을 2 cm×2 cm 크기로 재단하고 filter paper를 separator로 사용하고 역시 2 cm×2 cm 크기의 Li 금속을 음전극으로 사용하여, 양전극||separator||음전극의 차례로 중첩시키고 Al pouch에 실장한 다음 전해액(ethylene carbonate와 dimethyl carbonate를 중량비로 1 : 1 혼합된 용액에 LiPF₆가 1몰 농도로 용해되어 있는 액체)을 주입하고 진공 밀봉하여 시험 셀을 제작하였다. 시험 셀 제작 후 전해액이 전극과 separator에 충분히 흡수되도록 6

시간 동안의 aging 시간을 두었다. 상기의 모든 전극판 및 셀 제작작업은 수분이 거의 제거된 초저습 공간(dry room, 이슬점 온도 -40°C 이하)에서 수행되었다.

2.4. 시험 셀 특성 조사

시험 셀 내의 양전극에 대한 전기화학적 특성의 조사에 있어서, 우선 셀 내부의 저항성 조사를 위한 임피던스 측정은 모든 시험 셀에 대해 frequency response analyzer (Solartron SI 1260)를 사용하여 진폭 5 mV, $10^{-1}\sim 10^5$ Hz의 주파수 범위에서 측정되었으며, 특히 충전시의 저항효과도 동시에 조사하기 위해 4.8 V까지 20 mA/g의 속도로 충전한 후의 임피던스도 함께 측정하였다. 이어서 임피던스의 측정시 가장 낮은 저항성을 보인 시험 셀과 코팅되지 않은 양극재를 사용한 셀을 선택하여 셀 내 산화환원 반응시의 응답성 조사를 위해 Solartron Multistat (Model 1480)을 사용하여 2.0~5.0 V (vs. Li/Li^+)의 범위에서 0.1 mV/s의 속도로 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry; CV) 시험을 실시하였다. 또한 이 시험 셀들에 대한 충방전 특성을 측정하기 위해 충방전 시험기(Toscat 3000,

Toyo Systems)를 사용하여 2.0~4.8 V의 범위에서 첫 사이클은 20 mA/g(약 0.1 C-rate에 해당)의 속도로 충방전을 행하고 두 번째 사이클 부터는 40 mA/g(약 0.2 C-rate에 해당)의 속도로 충방전하였다. 충전시 4.8 V까지 상승시키는 이유로는, 양극재 자체 특성상 4.5 V 이상에서 긴 평탄영역이 나타나는 등 4.8 V까지 효율적으로 전기용량을 확보할 수 있는 충전곡선이 얻어지기 때문이다.¹⁾ 또한 첫 번째 사이클을 0.1 C-rate의 저속으로 진행하는 것은 양극재/음극재 사이에서 리튬이온이 원활히 탈리/흡장되어 재료 자체가 가지는 기본용량을 초기에 충분히 구현할 수 있도록 하기 위해서이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모폴로지와 결정성

Fig. 1은 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 양극재 분말을 3 wt%의 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 로 코팅하여 열처리 온도를 달리하여 처리하여 얻은 분말의 전자주사현미경 사진으로써, 합성된 산화물은 매우 큰 비표면적을 가지고 있는 입자임을 알 수 있

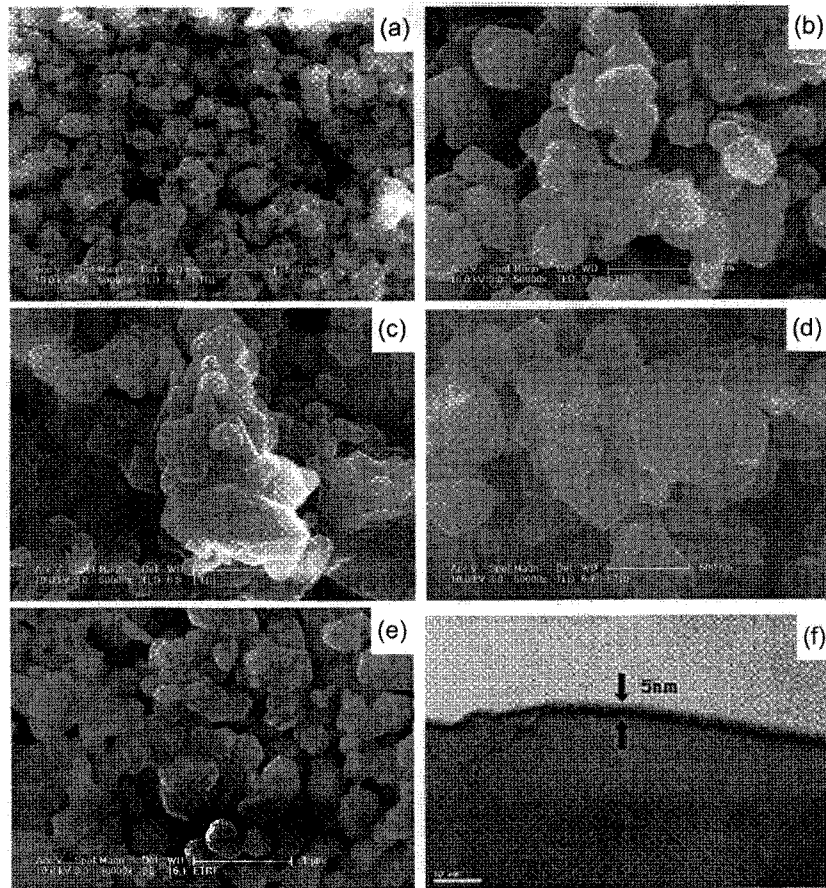


Fig. 1. Scanning electron microscopic (SEM) images of the $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (3 wt%)-coated powder samples obtained after heat treatment at (a) 500°C , (b) 700°C , (c) 900°C , and (d) 1000°C . SEM image of uncoated powder sample is also shown in (e) for comparison. All SEM images are taken at the same magnification ratio ($\times 50,000$). (f) is a transmission electron microscopic (TEM) image of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (3 wt%)-coated powder after heat treatment at 800°C .

다. 또한 연소과정에서 발생하는 가스로 인하여 미세한 분말이 형성되고 이것들은 다시 다양한 결합과정을 거쳐 불규칙적인 형상을 지닌 덩어리 형태로 관찰된다. 열처리 온도의 변화에 따라서는 우선 입자의 크기 변화가 확연히 나타나고 있는데, 500°C 열처리 시료는 매우 미세한 입자로 구성되다가 700~900°C 시료는 1차입자(평균입경 50~500 nm) 크기는 비슷하나 열처리 온도 상승에 따라 1차입자들의 응집이 이루어지는 현상을 관찰할 수 있으며 1000°C에 이르면 부드러운 모서리(smooth edge)를 갖는 2차입자 응집체(평균입경 5~10 μm)가 확연히 관찰된다. Co₃(PO₄)₂가 코팅되지 않은 시료 (평균입경 100~500 nm)의 경우 부드러운 모서리가 두드러지지 않는 점과 비교하면, 이 2차입자 응집체의 부드러운 모서리 부분은 Co₃(PO₄)₂ 나노입자와의 반응, 즉 코팅에 의한 것으로 생각할 수 있다. 이것은 고배율 TEM 사진(예를 들어 Fig. 1(f) 참조)에서 보는 바와 같이 매우 얇은 Co₃(PO₄)₂ 코팅층(두께 약 5 nm 이하)의 형성 때문으로 판단된다. 더욱 구체적으로는 이러한 표면층의 형성이, 단순 코팅되는 ZrO₂나 AlPO₄ 나노입자의 경우^{2,7-11})와는 달리 Co₃(PO₄)₂ 입자가 양극재 표면으로 완전히 확산하여 양극재 내의 리튬 성분과 반응하는 성향이 큰 점¹³) 때문에 700°C 이상의 고온 열처리시 양극재 표면의 Li₂CO₃나 LiOH 등의 불순물과 반응하여 olivine 구조의 Li_xCoPO₄ phase를 형성할 수 있으므로¹⁴) Fig. 1(f)의 코팅층도 이에 따르는 것으로 생각할 수 있다.

X선 회절패턴 (Fig. 2 참조)을 보면 코팅전의 시료와 대부분의 코팅된 시료가 모두, 리튬과 전이금속의 거대격자(superlattice)에 의해 나타나는 2θ=20~25° 범위의 피크를

제외하고, R3_m 공간그룹의 hexagonal-type 층상구조로 판별할 수 있다. 그러나 코팅 후 500°C에서 열처리한 시료는 피크 세기의 미약성으로 보아 상 형성이 불완전하게 이루어짐을 알 수 있으며, 대개 700°C 이상에서 전기화학적 특성과 관련있는 상의 형성이 완성된다고 할 수 있다. 또한 열처리 온도의 상승에 따른 입자 크기와 비표면적 등의 요소가 그 전기화학적 특성에 영향을 줄 수 있음도 고려할 수 있다. 그리고 코팅제 농도를 달리하는 경우에도 시료의 상 변화가 거의 나타나지 않음은 물론 순수 Co₃(PO₄)₂에 해당하는 피크도 거의 검출되지 않는 점으로 보아, 700°C 이상의 고온 열처리시 양극재 표면의 리튬 불순물과 Co₃(PO₄)₂가 반응하여 생성된 Li_xCoPO₄ phase가 Fig. 1(f)와 같은 표면층으로 나타나 기존 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 내부의 상을 더욱 보호하여 전이금속 원소의 dissolution을 막는 역할을 할 것으로 예상할 수 있다. 단 Fig. 2의 XRD 패턴에서 Li_xCoPO₄에 관한 피크가 검출되지 않는 점은 0~5 wt%의 저농도로 형성되는 매우 얇은 코팅층(약 5 nm 이하)이라 X선 회절에 의한 피크 검출이 코팅층을 쉽게 통과하므로 그 결정구조를 반영하기 어렵기 때문이라 생각된다.

3.2. 임피던스 분석

미코팅 및 코팅된 양극재 시료를 사용하여 제작한 리튬 2차전지에 대한 전기화학적 계면저항성을 조사하기 위해 임피던스 측정을 실시한 결과 얻어진 스펙트럼과 약 0.1 C-rate로 4.8 V까지 첫 번째 충전을 행한 후의 임피던스 스펙트럼을 Fig. 3에 각각 나타내었다. 충전을 하지 않은 시료의 경우 모두 단일 반원과 일정 각도를 갖는 경사선의 형태로 나타나는데, 이 때의 단일 반원은 양극판 표면필름 저항(surface film resistance)과 전하이동 저항(charge transfer resistance)이 함께 중첩된 영향이며 경사선은 산화물 전극 내부로 리튬이 확산하는데 대한 Warburg 영향이라 할 수 있다.¹⁵) 그리고 Co₃(PO₄)₂의 코팅에 의한 효과로써, 열처리 온도 상승에 따라서는 동일 크기의 양극판에 대해 50~70 Ω의 벌크저항(bulk resistance=표면필름 저항+전하이동 저항)을 보이다가 900°C 이상의 고온 시료는 매우 큰 저항성을 나타내고 있다. 이것은 900°C 이상의 고온 시료가 1차입자의 응집체가 다량 형성되어 큰 입경을 갖는 분말로 구성되므로(Fig. 1의 SEM 사진 참조), 양전극으로 제조할 때에 입자 크기에 따른 접촉저항이 커지므로 이에 따라 벌크저항이 크게 증가할 수 있기 때문이다. 또한 코팅제 농도 변화에 따른 벌크저항의 경향을 보면, 대개 3 wt% 시료가 코팅되지 않은 양극재와 유사하게 가장 낮은 벌크저항을 보이고 그 외의 시료는 이보다 약간씩 높은 벌크저항을 보인다.

또한 4.8 V까지 초기 충전을 행한 경우에는 대부분 2개의 반원을 보이는 경향을 볼 수 있는데 (Fig. 3(b) 참조), 자

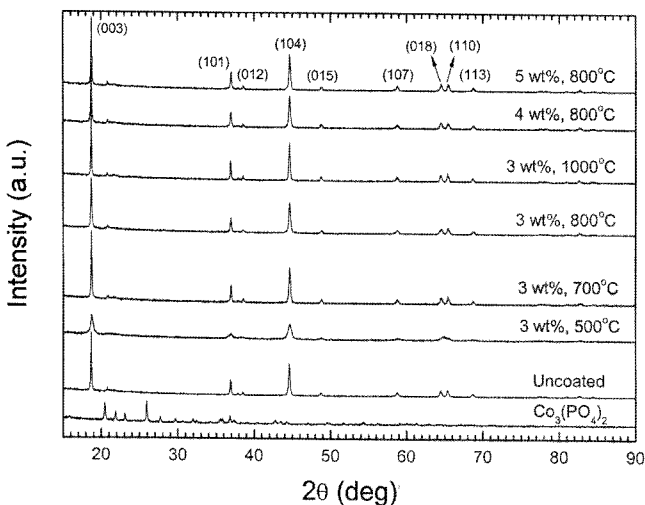


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of uncoated and Co₃(PO₄)₂-coated powder samples: the numbers before the “wt%” and “°C” indicate the weight ratio of Co₃(PO₄)₂ in powder and the heat treatment temperature, respectively.

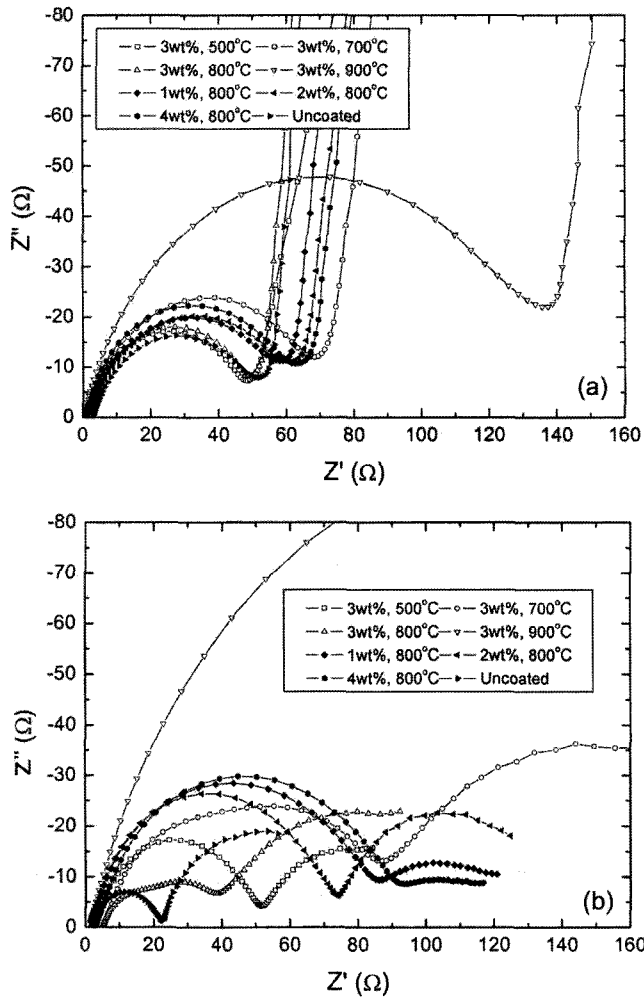


Fig. 3. Complex impedance spectra of test cells with uncoated and coated cathode materials: (a) before and (b) after the first charging process up to 4.8 V at 20 mA/g.

세히는 고주파수 영역에서 나타나는 벌크 저항에 의한 반원과 저주파수 영역에서 나타나는 계면 저항(interfacial resistance)에 의한 반원으로 나누어 생각할 수 있다. 이 계면저항은 4.8 V의 고전압에서 전해액과 양극재(및 코팅층) 사이에서 일어나는 전기화학적 계면반응에 의해 생성되는 새로운 저항요소라 할 수 있는데, 양극재 분말과 이를 이용해 제작한 양극판 상태에 따라 각기 다른 값의 저항이 나타날 수 있다. 그리고 일반적으로 코팅된 양극재의 경우 충전시 계면저항이 대체로 증가하는 경향이 보이는데, 이것은 고전압시에 전해액-양극재 및 전해액-코팅층의 반응으로 인한 계면저항의 증가가 한층 강화되고 있음을 의미하는 것이다. 또한 Fig. 3(b)에서 보인 바와 같이 열처리 온도의 상승이나 코팅제 농도 변화에 따른 계면저항의 추이에는 특정한 관련성은 없는 것으로 보이며, 다만 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 농도 3 wt%로 코팅한 후 800°C에서 열처리한 시료의 경우가 비교적 낮은 저항을 보이므로 이것을 기준으로 CV 및 충방전 시험을 실시, 그 전기화학적 특

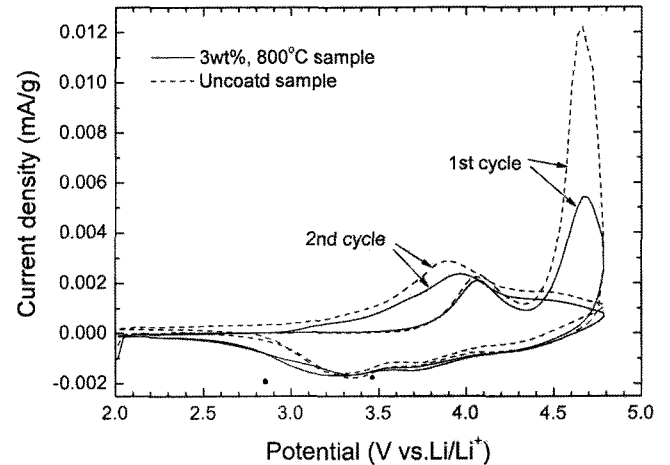


Fig. 4. Cyclic voltammograms of test cells with uncoated and coated (3 wt%, 800°C powder sample) cathode materials.

성을 측정하여 코팅하지 않은 경우와 비교함으로써 코팅 효과를 알아본다.

3.3. CV 및 충방전 특성

Fig. 4는 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 로 코팅한 대표적인 시료와 코팅하지 않은 시료에 대해 충방전 측정시에 적용하는 전압 영역과 동일한 범위의 전위 영역에 대해 CV를 2회 연속하여 실시한 결과이다. 두 시료 모두 첫 번째 사이클에서 나타나는 4.1 V 부근의 단일 산화 피크는 겉보기로는 $\text{Co}^{3+/4+}$ 에 해당하는데,¹⁶⁾ 실제로는 Co^{3+} 이온이 이 산화영역의 촉매중심 (catalytic center) 역할을 하여 $\text{Ni}^{2+/3+}$ 와 $\text{Co}^{3+/4+}$ 의 산화 피크들이 중첩되어 단일 피크로 나타나는 것이다.¹⁾ 그리고 4.6~4.7 V에서 나타나는 큰 피크는 층상구조의 망간 산화물에서 흔히 관찰되는 것으로서 Mn^{4+} 가 더욱 높은 산화상태로 갔다가 다시 Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$)로 환원되는데 따르는 것이라는 견해¹⁷⁾가 있다. 즉 이러한 Mn^{4+} 의 산화 전위에 따라서 Mn 함량이 큰 층상구조 망간 산화물 매트릭스의 깊은 내부로부터 리튬이온의 탈리가 순조롭게 진행될 수 있다는 점에서 실제로 양극재의 고용량화를 가능하게 하는 구조라 할 수 있다.

4.1 V 부근의 $\text{Co}^{3+/4+}$ 피크는 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 코팅에 관계 없이 두 시료가 유사한 산화상태에 있으나 4.6~4.7 V의 Mn^{4+} 피크는 코팅한 시료의 피크 세기가 매우 약화되어 있음을 알 수 있다. 이것은 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 코팅에 의해 Co 성분의 산화에 관련되는 전위에서는 동일종의 산화현상에 따라 코팅하지 않은 경우와 별다른 산화현상이 일어나지 않는 반면에, Mn 성분의 산화 전위에서는 코팅층에 의해서 Mn 성분의 산화가 어느정도 방해받는데 기인하여 피크 세기가 약화되는 것으로 이해할 수 있다. 즉 첫 번째 사이클에서는 Mn 성분의 산화환원에 따라 고용량화를 확보하는데에 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 코팅이 불리한 점이 있을 수 있으

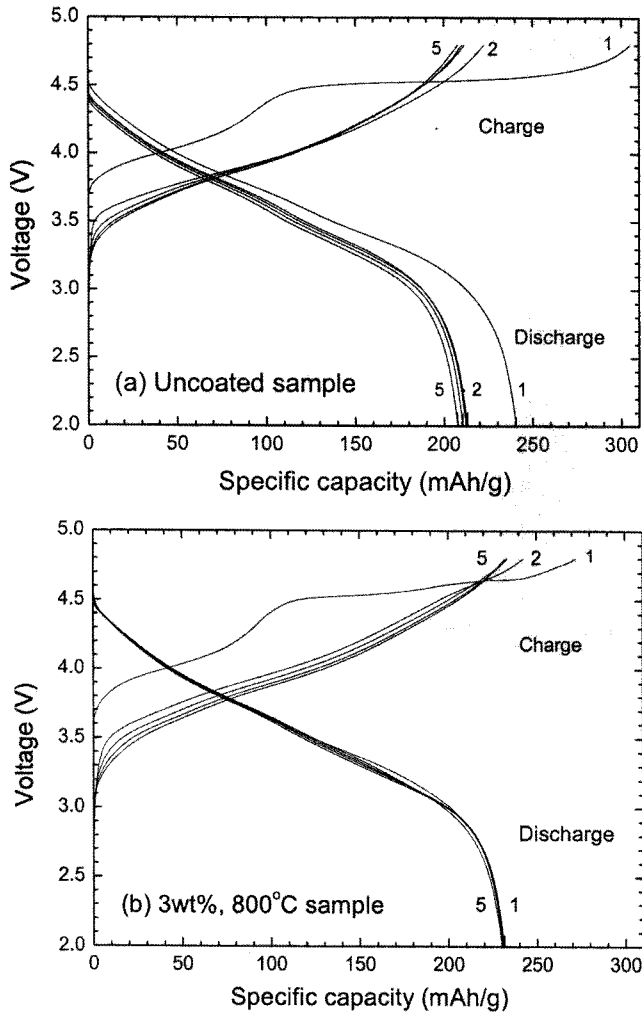


Fig. 5. Specific capacity profiles of test cells with (a) uncoated and (b) coated (3 wt%, 800°C powder sample) cathode materials.

나, 두 번째 사이클에서는 Co 성분의 산화에 관련되는 피크가 낮은 전위 방향으로 shift되면서 (3.9~4.0 V) 피크 세기는 약간씩 증가함을 볼 수 있다. 이 때에도 코팅되지 않은 시료의 경우가 코팅한 경우보다 약간 피크 세기가 증가하고 있다. 이 피크 세기의 차이는 어느정도 용량 차이에 해당하므로 코팅한 시료의 용량이 약간 작게 나타날 수 있으나, 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클의 Co 성분의 산화전위 차이는 사이클 특성에 기여하는 바가 크다고 할 수 있다. 즉 코팅한 시료의 경우 이 Co 성분 산화전위 차이 (약 0.1 V)가 코팅하지 않은 경우 (약 0.2 V) 보다 좁으므로 이에 해당하는 만큼의 사이클 특성 향상을 기대할 수 있다.

Fig. 5는 코팅하지 않은 시료 및 대표적으로 코팅한 시료 셀에 대해 2.0~4.8 V의 범위에서 1~5회의 충방전을 반복한 결과를 나타낸 것이다. 첫 번째 충방전은 20 mA/g (약 0.1 C-rate에 해당)의 저속으로 행하였으며 2~5회 충방전

은 40 mA/g (약 0.2 C-rate에 해당)의 표준 전류속도로 행하였다. 코팅된 양극재와 코팅되지 않은 양극재 시료 모두 CV에서 예상한 바와 같이 4.5 V 이상에서 Mn 성분의 산화에 의한 긴 평탄영역을 나타내며 고용량화 가능성을 보여주고 있다. 첫 번째 방전용량의 경우, 코팅되지 않은 양극재는 240 mAh/g 정도인데 반해 코팅된 경우는 230 mAh/g 정도로 약간 낮은 값을 보인다. 그러나 2~5번째 사이클에서의 방전용량은, 코팅되지 않은 양극재의 경우에 사이클 경과에 따라 점점 감소되는 경향을 보이는데 반해, 코팅된 양극재의 경우에는 거의 감소되지 않고 있다. 즉 Co₃(PO₄)₂의 코팅에 의해 양극재의 사이클 특성이 크게 보완됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 CV에서의 환원곡선 (Fig. 4에서 전류밀도 0 mA/g 이하의 곡선)에서 사이클 경과에 따라서 거의 변화가 없는 점으로부터도 예상할 수 있는 결과라 생각된다.

4. 결 론

이상에서 단순연소법으로 제조된 고용량 양극재 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 분말의 표면에 Co₃(PO₄)₂ 나노입자를 코팅하고 열처리한 분말의 모폴로지와 결정성 및 전기화학적 특성을 조사하여 리튬 2차전지용 양극재로서의 성능개선 가능성을 조사하였다. 결과적으로 700°C 이상의 열처리 조건이 적용된 경우에 양극재 내부의 결정상이 잘 형성되고, 표면에도 균일한 나노크기 두께의 층이 형성되는데 이는 Co₃(PO₄)₂ 나노입자와 표면의 리튬 불순물과의 반응으로 생성된 LiCoPO₄ 상이라 생각된다. 전기화학적 특성의 개선점으로는, Co₃(PO₄)₂ 코팅에 의해 사이클 특성의 향상을 특징적으로 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. Y.-S. Hong, Y. J. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, and Y.-J. Shin, "Structural and Electrochemical Properties of (1-x)Li[Ni_{0.20}Li_{0.20}Mn_{0.60}]O₂-xLi[Co_{0.50}Li_{0.167}Mn_{0.333}]O₂ for Lithium Secondary Batteries," *J. Power Sources*, **147** 214-19 (2005).
2. J. Cho, Y. J. Kim, T.-J. Kim, and B. Park, "Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-ion Cell," *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **40** 3367-69 (2001).
3. Z. R. Zhang, H. S. Liu, Z. L. Gong, and Y. Yang, "Comparison of Electrochemical and Surface Properties of Bare and TiO₂-Coated LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **151** A599-603 (2004).
4. J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, "Novel LiCoO₂ Cathode Material with Al₂O₃ Coating for a Li Ion Cell," *Chem. Mater.*, **12** 3788-91 (2000).
5. J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, "LiCoO₂ Cathode Material That Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to Monoclinic Phase," *J. Electrochem. Soc.*, **148** A1110-15 (2001).

6. Y. J. Kim, H. Kim, B. Kim, D. Ahn, J.-G. Lee, T.-J. Kim, D. Son, J. Cho, Y.-W. Kim, and B. Park, "Electrochemical Stability of Thin-Film LiCoO₂ Cathodes by Aluminum-Oxide Coating," *Chem. Mater.*, **15** 1505-11 (2003).
7. J. Cho, J.-G. Lee, B. Kim, and B. Park, "Effect of P₂O₅ and AlPO₄ Coating on LiCoO₂ Cathode Material," *Chem. Mater.*, **15** 3190-93 (2003).
8. J. Cho, "Improved Thermal Stability of LiCoO₂ by Nanoparticle AlPO₄ Coating with Respect to Spinel Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄," *Electrochem. Commun.*, **5** 146-48 (2003).
9. J. Cho, Y.-W. Kim, B. Kim, J.-G. Lee, and B. Park, "A Breakthrough in the Safety of Lithium Secondary Batteries by Coating the Cathode Material with AlPO₄ Nanoparticles," *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **42** 1618-21 (2003).
10. J. Cho, H. Kim, and B. Park, "Comparison of Overcharge Behavior of AlPO₄-Coated LiCoO₂ and LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Materials in Li-ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **151** A1707-11 (2004).
11. J. Cho, J.-G. Lee, B. Kim, T.-G. Kim, J. Kim, and B. Park, "Control of AlPO₄-Nanoparticle Coating on LiCoO₂ by Using Water or Ethanol," *Electrochim. Acta*, **50** 4182-87 (2005).
12. Z. Chen and J.R. Dahn, "Methods to Obtain Excellent Capacity Retention in LiCoO₂ Cycled to 4.5 V," *Electrochim. Acta*, **49** 1079-90 (2004).
13. H. Lee, M. G. Kim, and J. Cho, "Olivine LiCoPO₄ Phase Grown LiCoO₂ Cathode Material for High Density Li Batteries," *Electrochem. Commun.*, **9** 149-54 (2007).
14. Y. Kim and J. Cho, "Lithium-Reactive Co₃(PO₄)₂ Nanoparticle Coating on High-Capacity LiNi_{0.8}Co_{0.16}Al_{0.04}O₂ Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **154** A495-99 (2007).
15. E. Barsoukov, D. H. Kim, H.-S. Lee, H. Lee, M. Yakovleva, Y. Gao, and J. F. Angel, "Comparison of Kinetic Properties of LiCoO₂ and LiTi_{0.05}Mg_{0.05}Ni_{0.7}Co_{0.2}O₂ by Impedance Spectroscopy," *Solid State Ionics*, **161** 19-29 (2003).
16. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, "Comparative Study of LiCoO₂, LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ and LiNiO₂ for 4 Volt Secondary Lithium Cells," *Electrochim. Acta*, **38** 1159-67 (1993).
17. Z. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas, and J. R. Dahn, "Synthesis, Structure, and Electrochemical Behaviors of Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O₂," *J. Electrochem. Soc.*, **149** A778-91 (2002).