

논문 22-10-16

Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ 양극물질의 Li-La-Ti-O 코팅 효과

The Effects of Li-La-Ti-O Coating on the Properties of Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ Cathode Material

이혜진¹, 윤수현¹, 박보건¹, 유제혁¹, 김관수¹, 김석범¹, 박용준^{1,a}
(Hye Jin Lee¹, Su Hyun Yun¹, Bo Gun Park¹, Jea Hyeok Ryu¹, Kwan Su Kim¹,
Seuk Buom Kim¹, and Yong Joon Park^{1,a})

Abstract

Li(Ni, Co, Mn)O₂ has been known as one of the most promising cathode materials for lithium secondary batteries. However, it has some problems to overcome for commercialization such as inferior rate capability and unstable thermal stability. In order to address these problems, surface modification of cathode materials by coating has been investigated. In the coating techniques, selection of coating material is a key factor of obtaining enhanced properties of cathode materials. In this work, we introduced solid electrolyte (Li-La-Ti-O) as a coating material on the surface of Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ cathode. Specially, we focused on a rate performance of Li-La-Ti-O coated Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ cathode. Both bare and Li-La-Ti-O 2 wt.% coated sample showed similar discharge capacity at 0.5C rate. However, as the increase of charge-discharge rate to 3C, the coated samples displayed better discharge capacity and cyclic performance than those of bare sample.

Key Words : Cathode material, Lithium battery, Surface coating, Rate capability

1. 서론

리튬 이차전지는 노트북, 휴대폰, PDA 등에 사용되는 정보통신기기용 소형전지로부터 HEV(hybrid electric vehicle), PHEV(plug-in hybrid electric vehicle)에 사용되는 대형전지에 이르기까지 다양하게 활용되며 우리 생활에 더욱 친숙히 다가오고 있다. 그러나 리튬 이차전지의 활용 분야가 확대됨과 동시에 더욱 뛰어난 성능과 함께 기존에 가지고 있던 여러 가지 문제점에 대한 해결이 요구되고 있다[1]. 리튬이차전지의 해결해야할 과제들은 용량과 수명의 증가, 안정성의 향상, 고속 충방전 특성 향상 등을 들 수 있다. 이를 위해 지금까지

리튬 이차전지의 양극 재료로 사용되어 온 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂)에 비해 높은 에너지 밀도와 낮은 가격, 적은 독성을 가지고 있는 층상구조의 삼원계 산화물이 새로운 양극물질로 각광받고 있다. 그러나 아직 상용화를 위해서는 여러 가지 특성의 안정화가 필요하며 특히 고속의 충·방전이 요구되는 대용량 전지에 활용되기 위해서는 고율특성(rate performance)의 향상이 요구된다. 이를 위해서는 상대적으로 부족한 전도성의 향상이 필수적인데, 전도성이 우수한 카본(carbon)의 코팅, 산화물 코팅을 통한 계면 안정화 등과 같은 방식이 사용되어 왔다[2,3]. 그 중 한 방법인 코팅 법은 양극 산화물의 표면에 산화물, 인산화물과 같은 물질을 코팅하여 계면을 안정시키는 방식이다. 특히 고율특성의 향상 뿐 아니라 열적 특성과 구조적인 안정성의 향상도 함께 얻을 수 있어 최근 각광을 받고 있다. 뛰어난 코팅 효과를 얻기 위해서는 적절한 코팅 물질의 선정이 매우 중요하며 코팅 물

1. 경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공
(경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6)
a. Corresponding Author : yjpark2006@kyonggi.ac.kr
접수일자 : 2009. 7. 15
1차 심사 : 2009. 9. 11
심사완료 : 2009. 9. 17

질에 따라 표면 처리된 양극산화물의 특성은 많은 변화를 일으킨다[4-6], 이에 본 연구에서는 삼원계 양극물질중 하나인 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 의 표면에 Li-La-Ti-O를 코팅(coating)하여 그에 따른 전기화학적 특성의 변화를 고찰하고자 한다. Li-La-Ti-O는 대표적인 고체전해질로서 이온전도도와 함께 높은 전자 전도도를 가지고 있다[7,8]. 대부분 코팅 물질들은 산화물 또는 인산화물로 매우 낮은 전자 전도도를 가질 것으로 예상된다. 이에 반해 상대적으로 높은 전자 전도도를 가지고 있는 Li-La-Ti-O 고체 전해질은 리튬 이온 뿐 아니라 전자의 이동도 상대적으로 원활히 하여 코팅 효과를 더욱 높여주는 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서는 특히 코팅에 따른 고율충방전 특성의 향상에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 상용화된, Daejung Chemicals & Metals 의 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 분말을 사용하였다. 원료물질로는 Lithium nitrate [LiNO_3](Aldrich), Lanthanum(III) nitrate hexahydrat [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$](99.99%, Aldrich), Titanium(IV) isopropoxide [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$] (97%, Aldrich)를 사용하였다. 코팅물질의 조성비는 $\text{Li}(\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 를 기준으로 하였으며 코팅 용액의 농도는 pristine $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 의 무게를 기준으로 2 wt%가 되도록 조절하였다. 먼저 조성비에 맞추어 계량된 원료물질들을 2-propanol 에 용해시켜 코팅용액을 제조하였다. 제조된 코팅용액에 소량의 암모니아수를 첨가하였는데 소량의 암모니아 수가 첨가시에는 맑은 용액을 유지하다 일정량 이상 첨가 시 콜로이드를 형성하며 불투명 용액으로 변화하였다. 본 연구에서는 콜로이드가 형성된 상태와 형성되지 않은 상태를 구별하여 실험을 실시하였다. 불투명한 콜로이드 코팅용액은 12 g의 2-propanol 용매 기준으로 3 wt% 암모니아수 0.4 g을 첨가하여 제조하였고 투명한 비 콜로이드 코팅용액은 12 g의 2-propanol 용매에 0.2 g의 3 wt% 암모니아수가 첨가되었다. 제조된 코팅용액에 각각 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 8 g을 첨가하여 1시간동안 Stirring 과정을 통해 잘 혼합하였다. 혼합물은 드라이오븐을 통하여 건조되었으며 건조된 코팅물을 400°C와 700°C 2가지 조건으로 3시간씩 열처리 하였다. 이때, 콜로이드 형태의 코팅용액을 사용하여 제조한

시료들을 열처리 온도를 따서 400A, 700A로 명명하였으며 비 콜로이드 형태의 코팅 용액을 사용하여 제조한 시료들은 각각 400B, 700B로 하였다(400과 700은 열처리 온도를 표시함). 제조된 분말의 상 분석을 위해 Rigaku사의 엑스선 회절기(X-ray diffractometer)로 10° 에서 100° 범위에서 Cu-K 방사선($=1.5406 \text{ \AA}$)을 사용, 회절도형(diffraction pattern)을 측정하였다. 또한 FESEM (Field-emission scanning electron microscope, JEOL-JSM 6500F)을 이용하여 분말의 형상을 관찰하였다.

전기화학적 측정을 위한 양전극은 4.0 g의 시료와 도전재 역할을 하는 0.6 g의 Super P black (MMM Carbon Co.), 결합제 역할을 하는 0.4 g의 polyvinyl difluoride (Aldrich), 용매인 15 ml의 N-methyl-2-pyrrolidone 를 혼합하여 제조되었다. 제조된 슬러리 형태의 혼합물은 24시간의 볼밀(ball mill)과정을 통해 균일하게 믹싱(mixing)되었다. 이후 Al foil 위에 닥터블레이드(Dr. blade)를 사용하여 후막으로 제조한 뒤 90°C 온도에서 1시간 동안 건조시켜 약 35 μm 두께의 극판으로 제조하였다. 제작된 극판은 다시 100°C 온도의 진공오븐 속에서 24시간 건조시켜 잔류되어 있는 용매와 수분을 완전히 제거하였다. 셀 제작을 위해 음전극으로는 리튬 호일을 사용하였으며 ethylene carbonate/dimethyl carbonate (부피비 1: 1) 용매에 1M의 LiPF_6 이 용해되어 있는 용액을 전해액으로 사용하였다. 전기화학적 특성 측정을 위한 셀은 글러브박스(glove box)안에서 양전극, 음전극, 분리막, 전해액등을 조립하여 제조하였으며 제작된 셀의 전기화학적 성질은 WonAtech사의 갈바노스태틱(galvanostatic) 충·방전기(charge-discharge test system)를 이용하여 측정되었다.

3. 본 론

그림 1은 FESEM을 통해 코팅(coating)되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 시료와 Li-La-Ti-O가 2 wt.% 코팅(coating)된 시료의 표면을 10,000배율과 20,000배율로 관찰한 결과이다. 분말의 외형은 작은 나노 입자들이 뭉쳐 구형의 형상을 하고 있었으며 코팅되지 않은 시료의 경우 매끈한 표면을 가지고 있었다. 반면 코팅(coating)된 시료는 미세한 코팅 입자들이 표면에 반응하여 거친 표면을 형성하고 있었다. 그림 1의 (b)와 (c)는 700°C의 동일한 열처리과정을 거친 코팅된 분말이다. 이 두 사진에서 사용된 코팅용액에 따른 분말 표면의 변

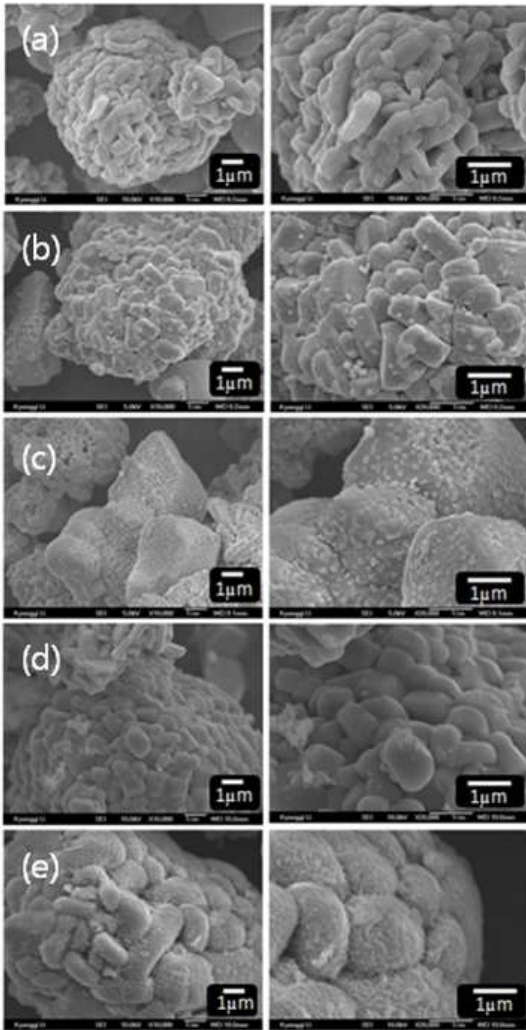


그림 1. 코팅되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 와 2 wt.% Li-La-Ti-O 코팅된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 분말의 SEM 사진. (a) Pristine; (b) 700A; (c) 700B; (d) 400A; (e) 400B.

Fig. 1. SEM images of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ powder. (a) Pristine; (b) 700A; (c) 700B; (d) 400A; (e) 400B.

화를 관찰 할 수 있다. 다량의 암모니아 수를 첨가하여 콜로이드 형태의 용액으로 코팅 처리한 700A 시료는 커다란 입자들이 표면에 형성되어 있는 모습이였다. 반면 비 콜로이드 용액을 사용하여 코팅 처리한 700B 시료의 경우 작은 입자들이 상당히 균일하게 표면에 형성되어 있었다. 이와 동일한 형

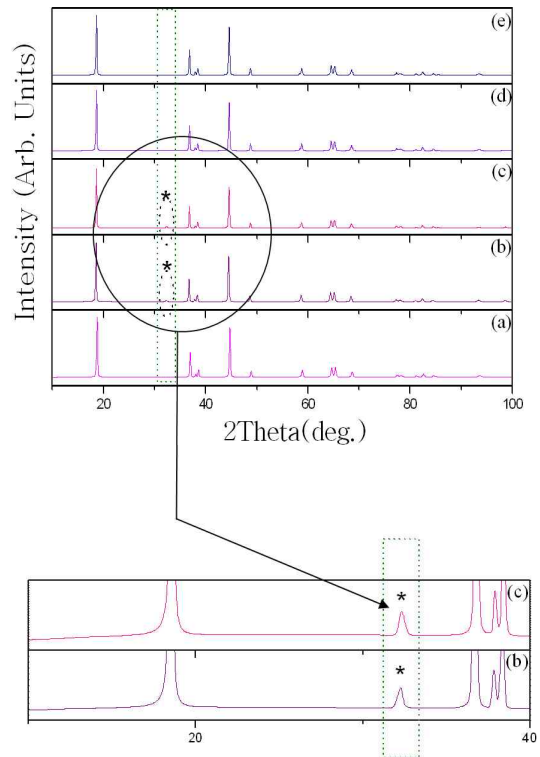


그림 2. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 시료들의 회절도형. (a) Pristine; (b) 700A; (c) 700B; (d) 400A; (e) 400B.

Fig. 2. XRD patterns of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ samples. (a) Pristine; (b) 700A; (c) 700B; (d) 400A; (e) 400B.

상은 그림 1의 (d)와 (e)에서도 관찰되었다. 역시 비 콜로이드 용액을 이용하여 코팅 처리한 400B 시료가 훨씬 균일한 코팅막을 형성하고 있었으며 콜로이드를 이용한 400A 시료는 큰 코팅 입자가 표면에 불규칙하게 형성되어 있었다. 이를 통해 비 콜로이드 코팅 용액이 균일한 코팅층 형성에 유리하다는 것을 알 수 있었다[9,10].

그림 2는 코팅전과 코팅 후의 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 의 XRD pattern의 변화를 관찰한 것이다. 모든 분말들에서 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (space group : $R\bar{3}m$) 층상구조(layered structure)를 나타내는 피크(peak)들이 관찰된다. 흥미로운 것은 700°C에서 열처리한 코팅 시료들에서는 고체전해질 $\text{Li}(\text{La},\text{Ti})\text{O}_3$ 로 상동정 될 수 있는 피크(peak)들이 관찰된다는 것이다(그래프 내에 ★로 표기). 즉 700°C의 열처리 조건에서는

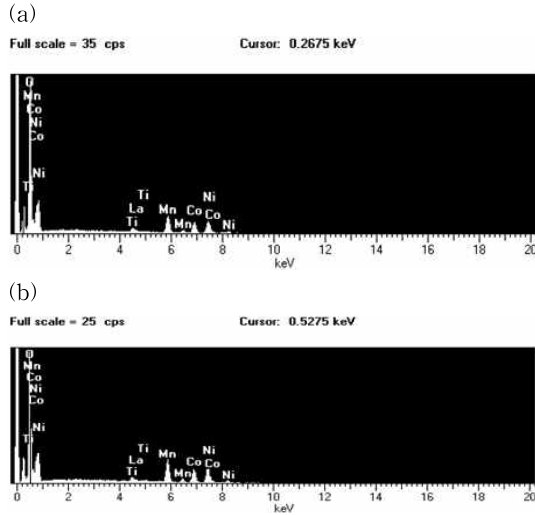


그림 3. 코팅된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 분말의 표면에서 검출된 EDS 피크(peak). (a) 700A; (b) 400A.

Fig. 3. EDS peaks of coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ powder. (a) 700A; (b) 400A.

표면의 코팅 물질들이 결정화 되어 계면에 존재함을 확인할 수 있다. 그에 비해 400°C 열처리과정을 거친 시료들에서는 $\text{Li}(\text{La},\text{Ti})\text{O}_3$ 결정상이 나타나지 않았다. 이는 코팅층이 비정질(amorphous)상으로 존재하고 있기 때문으로 생각할 수 있다. 즉 코팅에 사용된 Li-La-Ti-O 산화물은 열처리 조건에 따라 비정질, 결정질 형태로 존재하며 이것이 전기화학적 특성에도 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상된다. 회절도형(diffraction pattern)에 검출되지 않은 다른 소량의 상의 형성 가능성을 완전히 배제할 수는 없지만, $\text{Li}(\text{La},\text{Ti})\text{O}_3$ 결정상에 관련된 피크(peak)를 제외하고는 코팅(coating)된 시료와 코팅되지 않은 시료의 회절도형(diffraction pattern)은 거의 동일하였다. 이는 Li-La-Ti-O 코팅이 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 의 기본 구조에는 특별히 영향을 주지 않는 것으로 해석할 수 있다[11,12]. 그림 3은 700A와 400A의 표면에서 검출된 EDS 피크(peak)를 보여주고 있다. 표면에만 소량 코팅되었기 때문에 검출된 양은 많지 않으나 Ti와 La 피크(peak)가 뚜렷이 관찰되는바, 표면에 Li-La-Ti-O 코팅층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

Li-La-Ti-O 코팅(coating)에 따른 전기화학적 특성의 변화를 관찰하기 위해 0.5C, 1C, 2C, 3C, 6C로 충·방전 속도를 변화시켜 가면서 각각 10회

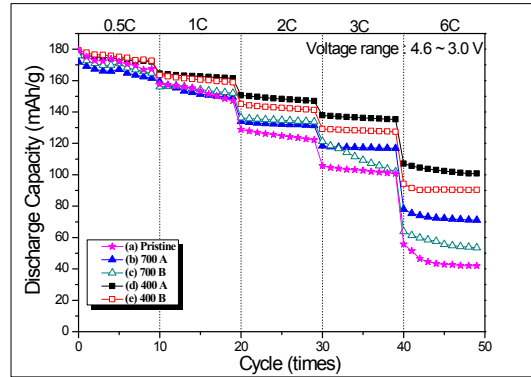


그림 4. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 양극의 0.5C, 1C, 2C, 3C, 6C 속도에서의 방전용량. (전압영역 : 3.0~4.6 V)

Fig. 4. Discharge capacities of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ electrodes at 0.5C, 1C, 2C, 3C and 6C rate. (voltage range : 3.0 ~ 4.6 V)

씩 차례로 방전용량을 측정하였다. 이때 사용된 전압영역은 3.0~4.6 V였으며, 그림 4는 그 결과를 나타내고 있다. 0.5C의 조건으로 충·방전 시켰을 때 초기 방전용량은 코팅(coating)하지 않은 시료와 코팅(coating)한 시료 모두 170~180 mAh/g 정도로 유사한 값을 나타내었다. 코팅한 시료들 중 400°C에서 열처리한 시료가 700°C에서 열처리한 시료에 비해 상대적으로 약간 높은 용량을 나타내었으나 그 차이는 크지 않았다. 그러나 충방전 속도를 증가시키기에 따라 Li-La-Ti-O 코팅(coating)에 따른 율속특성(rate performance)의 향상 효과가 뚜렷이 관찰되었다. 2C의 충방전 조건에서는 400A, 400B와 같은 코팅된 시료가 ~150 mAh/g의 용량을 나타내는데 비해 코팅하지 않은 시료는 128 mAh/g의 용량밖에 보여주지 못하였다. 이는 Li-La-Ti-O 코팅 층이 양극의 표면에 코팅되어 양극물질의 표면을 보호하는 효과 때문인 것으로 생각된다. 이전에 보고된 바에 따르면 전해질은 수분과 반응하여 불산(HF)을 생성하고 전해질 내에 포함된 불산은 양극 산화물 표면과 반응, 양이온의 용출, 원하지 않은 계면의 형성, 계면구조의 붕괴 등을 일으킨다[13]. 이와 같은 과정을 통해 계면층은 리튬 이온 및 전자의 이동이 어려운 계면층이 형성되어 빠른 충방전 속도하에서 충분한 방전 용량을 얻을 수 없는 원인이 된다. 그러나 Li-La-Ti-O 코팅층은 전해질 내에 생성된 불산으로부터 양극 물질을 보호해 주고 또한 전자 및 이온 전도도도

표 1. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 시료의 다양한 C-rate에서의 첫 번째 방전용량과 용량유지율(%는 0.5C 대비 얼마나 용량을 유지하고 있는가를 나타냄).

Table 1. Discharge capacities and capacity retentions of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ samples at various C rates (values of the first cycle)(% means capacity retention compared to the discharge capacity at 0.5C rate).

	Pristine (mAh/g)	(%)	700A (mAh/g)	(%)	700B (mAh/g)	(%)	400A (mAh/g)	(%)	400B (mAh/g)	(%)
0.5C	179.25	100.0	171.87	100.0	175.83	100.0	177.72	100.0	179.24	100.0
1C	157.71	88.0	159.25	92.7	155.99	88.7	164.42	92.5	163.45	91.2
2C	128.81	71.9	133.95	77.9	136.32	77.5	150.57	84.7	145.08	80.9
3C	105.73	59.0	118.38	68.9	121.34	69.0	137.84	77.6	129.11	72.0
6C	55.72	31.1	78.05	45.4	63.78	36.3	107.03	60.2	94.21	52.6

상대적으로 높기 때문에 빠른 속도의 충방전 조건 하에서 높은 방전용량을 유지시켜 주는 것으로 생각된다. 주목할 만한 것은 열처리 온도에 따른 고율특성의 변화이다. 코팅하지 않은 시료에 비해서는 높으나 코팅 후 700°C에서 열처리한 시료들은 400°C에서 열처리한 시료에 비해 상대적으로 낮은 고율특성을 보여주고 있다. 앞의 XRD 분석에서 살펴 본 바와 같이 700°C에서 열처리한 시료들의 표면에는 코팅층이 결정상으로 형성되어 있고 400°C에서 열처리한 시료들의 표면에는 비정질 형태로 코팅층이 존재한다. 따라서 고율특성의 차이는 결정질 코팅층에 비해 비정질의 코팅층이 좀 더 높은 전자 및 이온 전도도를 가지고 있기 때문으로 생각된다. 결정질에 비해 비정질은 좀 더 빈공간이 많은 구조로 상대적으로 이온의 이동이 유리하므로 많은 경우 고체 전해질로 활용되는 물질은 비정질 형태로 제조되어 사용하고 있다. 따라서 비정질의 코팅층이 표면에 존재하는 경우가 높은 전자 및 이온 전도도로 인해 상대적으로 우수한 고율특성을 나타낼 수 있는 것으로 생각된다[14]. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 전극의 여러 C-rate에서의 방전용량과 용량유지율은 표 1에서 정리하였다.

그림 5는 코팅된 것과 코팅되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 의 사이클 특성을 관찰한 것이다. 이때 cut-off 전압을 앞의 실험에서 사용한 4.6 V가 아닌 4.8 V까지 올려 측정하였다. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 양극물질은 cut-off 전압을 4.6 V 이하로 할 경우에는 안정된 사이클 특성을 보이나 그 이상의 높은 영역에서는 구조적 안정성 저하로 인하여 급격한 용량 감소를 보이는 것으로 알려져 있다[15]. 이와 같은 원인은 4.6 V 이상의 높은 충전 상태에서 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 양극 내에

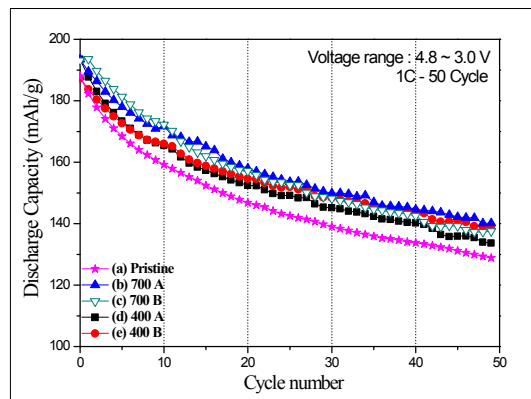


그림 5. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 양극의 1C 속도에서의 사이클 라이프(전압영역 : 3.0~4.8 V).

Fig. 5. Cyclic performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ electrodes(voltage range : 3.0~4.8 V).

있는 산소가 빠져나오기 때문이며 이 때문에 대부분 3원계 양극물질은 4.6 V 이하로 cut-off 전압을 설정하여 사용하고 있다. 그러나 본 실험에서는 용량 감소가 뚜렷이 일어나는 cut-off 전압 영역을 설정하여 코팅에 따른 사이클 특성의 변화를 관찰해 보았다. 즉 앞에서 실험한 3.0~4.6 V 전압영역에서는 코팅의 유무와 관계 없이 모두 우수한 사이클 특성을 나타냈기 때문에 전압영역을 3.0~4.8 V로 하여 코팅이 사이클에 따른 용량 감소에 어떻게 영향을 줄 수 있는지를 고찰하였다. 그림 5와 표 2에서 나타내는 바와 같이 50회 충방전 과정에서 코팅을 실시하지 않은 시료의 용량유지율은 68.6%였다. 코팅한 시료의 경우 상대적으로 높은

표 2. 3.0~4.8 V 전압영역에서 1C의 율속 조건으로 충방전 시킨 Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ 시료의 첫 번째와 50번째 사이클의 방전용량 및 용량유지율.

Table 2. Discharge capacities (1st and 50th cycle) and capacity retentions of Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ samples at 1C rate. (voltage range : 3.0~4.8V)

	Pristine (mAh/g)	(%)	700A (mAh/g)	(%)	700B (mAh/g)	(%)	400A (mAh/g)	(%)	400B (mAh/g)	(%)
1 st	187.92	68.6	193.45	72.5	193.11	71.2	193.54	69.1	187.24	74.3
50 th	128.84		140.17		137.54		133.68		139.06	

용량 유지율을 보여 주었는데 균일하게 코팅된 400B 시료가 가장 높은 74.3%의 용량유지율을 나타내었다. 이는 코팅에 의해 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 것을 보여주는 결과이다. 그러나 획기적인 사이클 특성을 얻지는 못하였고 이것은 3원계 양극의 고전압영역에서의 구조적인 변화를 Li-La-Ti-O 코팅물질이 완벽하게 방지하지는 못하였음을 알려준다. 그러나 이후 코팅 조건 변화에 따라 더 우수한 결과를 얻을 수도 있을 것으로 생각되며 이에 대한 실험을 진행할 계획으로 있다.

4. 결론

리튬 2차전지의 유망한 양극물질의 하나로 기대되고 있는 Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ 조성을 사용하여 Li-La-Ti-O 코팅(coating)에 따른 전기화학적 특성의 변화를 관찰하였다. 실험에 사용된 코팅용액은 콜로이드 형태와 비 콜로이드 형태로 구분하여 사용하였는데 비 콜로이드 형태의 코팅용액을 사용한 경우가 균일한 형상의 코팅층을 얻을 수 있었다. 코팅 후 700℃에서의 열처리한 시료에서는 결정질의 코팅층이 관찰되었으며 400℃에서는 열처리한 시료에서는 비정질의 코팅층이 형성된 것으로 판단된다. 전기화학적 측정 결과 비정질의 코팅층이 형성된 시료가 높은 율속특성을 나타내었다. 이것은 비정질 고체전해질 코팅층이 결정질에 비해 상대적으로 높은 전자 및 이온전도도를 가지고 있어 리튬 이온 및 전자의 빠른 이동이 요구되는 고율 충방전 조건하에서 높은 용량을 유지하는 것으로 판단된다. 코팅한 시료와 코팅하지 않은 시료를 4.8 V의 cut-off 전압 조건에서 사이클 특성을 비교한 결과 코팅한 시료가 상대적으로 높은 용량을 유지하고 있었다. 이를 통해 Li-La-Ti-O 코팅 층은 Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Mn_{0.3}]O₂ 양극분말의 표면에 일어나는 부가적인 반응을 억제하여 양극물질을 보호함과 동시에 율속특성과 사이클 특성의 개선에 기여하는 것으로 결론지을 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-313-D00451).

참고 문헌

- [1] B. L. Cushing and J. B. Goodenough, "Influence of carbon coating on the performance of a LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ cathode", Solid State Sciences, Vol. 4, p. 1487, 2002.
- [2] J. T. Son, K. S. Park, H. G. Kim, and H. T. Chung, "Surface-modification of LiMn₂O₄ with a silver-metal coating", J. Power Sources, Vol. 126, p. 182, 2004.
- [3] Y. J. Park, "High rate performance of Li[Co_{0.5}Li_{0.17}Mn_{0.33}]O₂ cathode", J. of KIEEME (in Korean), Vol. 19, No. 8, p. 737, 2006.
- [4] C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, H. Liu, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Q. Wu, "Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries", Electrochimica Acta, Vol. 51, p. 3872, 2006.
- [5] H. B. Kim, B. C. Park, S. T. Myung, K. Amine, J. Prakash, and Y. K. Sun, "Electrochemical and thermal characterization of AlF₃-coated Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O₂ cathode in lithium-ion cells", J. Power Sources, Vol. 179, p. 347, 2008.
- [6] S. H. Lee, B. K. Koo, J. C. Kim, and K. M. Kim, "Effect of Co₃(PO₄)₂ coating on Li[Co_{0.1}Ni_{0.13}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ cathode material for lithium rechargeable batteries", J. Power Sources, Vol. 184, p. 276, 2008.
- [7] T. Tsurui, T. Katsumata, and Y. Inaguma,

- "Microstructural analysis of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ single crystals and quenched samples observed by high resolution transmission electron microscopy", *Solid State Ionics*, Vol. 180, p. 607, 2008.
- [8] J. Li, Z. Wen, X. Xu, and J. Zhang, "Synthesis and characterization of Li ion conducting $\text{La}_{2/3x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ by a polymerizable complex method", *Ceramics International*, Vol. 33, p. 1591, 2007.
- [9] Y. J. Park, "Stability of $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary battery", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 20, No. 5, p. 443, 2007.
- [10] H. T. Chung and D. S. Cheong, "The microscopic features of $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{TiO}_3$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 120, p. 199, 1999.
- [11] G. T. K. Feya, C. Z. Lua, T. P. Kumara, and Y. C. Changb, "TiO₂ coating for long-cycling LiCoO₂: A comparison of coating procedures", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 199, p. 22, 2005.
- [12] A. D. Robertson and P. G. Bruce, "Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3 ", *Chem. Mater.*, Vol. 15, p. 1984, 2003.
- [13] S. T. Myung, K. Izumi, S. Komaba, H. Yashiro, H. J. Bang, Y. K. Sun, and Naoaki Kumagai, "Functionality of oxide coating for $\text{Li}[\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ " as positive electrode materials for lithium-ion secondary batteries", *J. Phys. Chem.*, Vol. 111, p. 4061, 2007.
- [14] J. H. Ryu, S. B. Kim, and Y. J. Park, "Ag doping effect on $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 21, No. 3, p. 249, 2008.
- [15] 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. Electrochemical Society*, Vol. 152, p. A1714, 2005.