

리튬이차전지 양극활물질용 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 전기화학적 특성

공명철¹, Van Hiep Nguyen², 구할본^{1,a}

¹ 전남대학교 전기공학과

² 원광전력 기업부설연구소

Electrochemical Properties of $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials in Lithium Secondary Batteries

Ming Zhe Kong¹, Van Hiep Nguyen², and Hal-Bon Gu^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

² Research Institute of Wonkwang Electric Power Corporation, Haenam 59046, Korea

(Received March 12, 2016; Revised April 6, 2016; Accepted April 7, 2016)

Abstract: In this work, LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials are mixed by some specific ratios to enhance the practical capacity, energy density and cycle performance of battery. At present, the most used cathode material in lithium ion batteries for EVs is spinel structure-type LiMn_2O_4 . LiMn_2O_4 has advantages of high average voltage, excellent safety, environmental friendliness, and low cost. However, due to the low rechargeable capacity (120 mAh/g), it can not meet the requirement of high energy density for the EVs, resulting in limiting its development. The battery of $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (50:50 wt%) mixed cathode delivers a energy density of 483.5 mWh/g at a current rate of 1.0 C. The accumulated capacity from 1st to 150th cycles was 18.1 Ah/g when the battery is cycled at a current rate of 1.0 C in voltage range of 3.2~4.3 V.

Keywords: Capacity, Energy density, $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (50:50 wt%), Accumulated capacity

1. 서 론

최근 전기자동차 제품의 에너지를 높이는 시장의 요구가 커지고 있고 이와 더불어 안전성 측면의 기준도 점차 조정되고 있다. 이러한 분위기에서 최근 리튬이온 전지 분야의 크게 이슈화 된 개발 방향은 고에너지화,

고온 특성 강화, 안전성 강화 세 가지를 들 수 있다. 이중 고에너지화를 위한 연구가 기술개발의 대부분을 차지하고 있다.

전기자동차용 리튬이차전지 양극활물질로 많이 사용되고 있는 스피넬 구조인 LiMn_2O_4 활물질은 평균 전압이 높고 안전성이 우수하고 친환경적이며 또한, 저가인 장점을 가지고 있다. 그러나 가역용량이 120 mAh/g으로 낮아 고에너지화를 요구하는 전기자동차 용으로는 한계를 나타내고 있다 [1-6]. 한편 층상 구조의 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 는 가역용량이 170 mAh/g에 달하는 높은 가역용량을 갖고 있지만 3.8 V 부근의 낮은 평균 전압과 안전성 등의 문제로 전지자

a. Corresponding author; hbg@chonnam.ac.kr

동차 전지용으로 적용을 못하고 있다 [7-9].

본 연구에서는 전기자동차용 리튬 이차전지 양극활물질로 많이 사용되고 있는 LiMn_2O_4 의 높은 평균 전압을 최대한 유지하고 가역용량을 높여 고에너지화를 실현하고자 일정한 비율별로 가역용량이 높은 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 단순 추가 혼합하는 방식으로 양극활물질 LiMn_2O_4 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 제조하여 전기화학적 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 코인 셀 제조

양극활물질 LiMn_2O_4 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 제조는 양극활물질 LiMn_2O_4 와 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 비율을 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 그리고 0:100 wt%로 고순도 알콜을 용매로 하고 Thinky (Thinky, ARE-310) 기기를 사용하여 30분 혼합하여 제조하였다. 혼합한 양극활물질 LiMn_2O_4 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 건조기에 넣고 100°C 24 h 건조하였다 [10,11].

양극슬러리 제조는 LiMn_2O_4 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 양극활물질에 도전재 SPB (super p black)와 결합제인 PVDF (poly(vinylidene fluoride))를 86:8:6 wt%로 혼합하여 제조하였다. 제조된 슬러리를 20 μm 의 알루미늄 호일에 도포하여 100°C 에서 24 h 건조 후 초기 두께 대비 20%를 hot-roll pressing 하였다. 음극은 금속 리튬을 사용하고 분리막은 PP (polypropylene, Asahi)를 사용하였으며 전해액으로는 1M LiPF_6 가 용해된 EC/DEC(1:1 vol.%)를 사용하여 CR2032 규격의 코인셀을 만들었다. 코인셀의 조립은 글로브 박스에서 진행하였으며, 조립된 코인셀은 24 h 동안 aging시킨 후 전기화학적 특성을 측정하였다.

2.2 실험 방법

양극활물질 LiMn_2O_4 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 과 도전재와의 분산 상태는 SEM (scanning electron microscope, Hitachi, S-4800)를 통해 분석하였다.

LiMn_2O_4 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 코인셀의 충·방전 측정은 충·방전기 (WonaTech, WBCS3000)를 사용하여 충·방전 실험을 실시하였다. 수명특성 실험은 1.0 C의 정전류로 충전 후 30분 동안 휴지시간을 준 이후 방전을 시행하는 방법으로 150회 반복하였으며, 용량 곡선

과 평균 방전전압 곡선은 수명 특성 실험에서 진행된 초기 충·방전에서 용량 값에 따른 전압과 용량 백분율에 따른 전압 곡선으로 나타내어 확인하였다. 또한, 전압 범위는 3.2 V~4.3 V로 하여 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

양극활물질 LiMn_2O_4 와 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 단순 혼합한 활물질과 도전재 및 바인더를 첨가 후 분산 상태를 알아보기 위해 양극슬러리를 100°C 챔버에서 1 h 건조하여 표면 SEM 사진을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 양극활물질 입자 표면에 도전재가 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 또한, SEM 사진에서 LiMn_2O_4 의 비율이 감소함에 따라 $20\mu\text{m}$ 의 큰 입자 크기를 가지고 있는 LiMn_2O_4 활물질이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

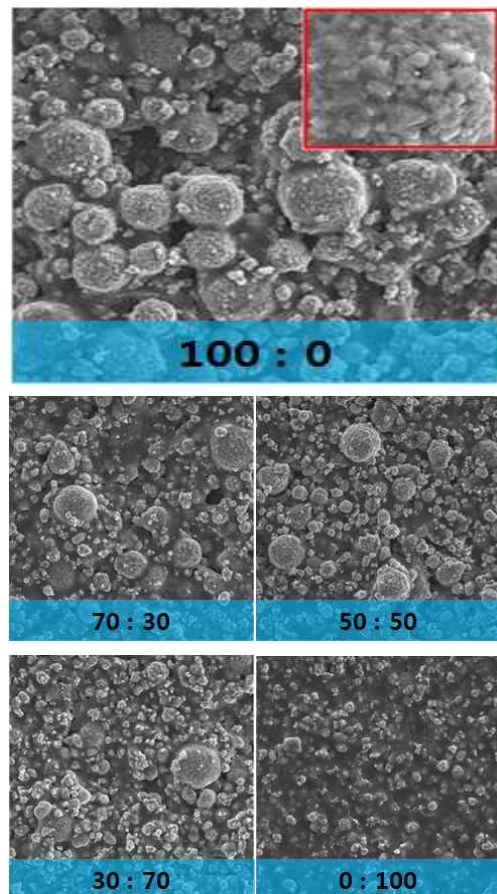


Fig. 1. SEM photographs of LiMn_2O_4 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

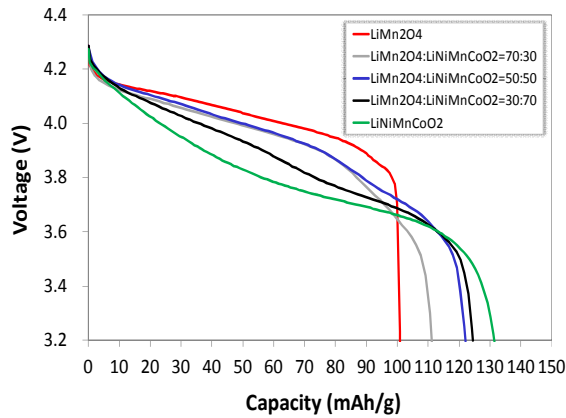


Fig. 2. Capacity curve of $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ coin cell as a function of 1.0 C rate.

양극활물질 LiMn_2O_4 와 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 일정한 비율로 혼합한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 양극활물질을 코인셀을 구성한 후 1.0 C의 전류밀도에서 초기 방전시의 용량 곡선을 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 양극활물질 LiMn_2O_4 로 제작한 코인셀은 초기 방전용량이 100.8 mAh/g으로 가장 낮게 나타났으며, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 로 제작한 코인셀은 131.4 mAh/g으로 가장 높게 나타났다.

양극활물질 LiMn_2O_4 에 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 각각 30, 50, 그리고 70 wt% 혼합하여 제작한 코인셀의 초기 방전용량은 각각 111.2, 122.1 그리고 124.5 mAh/g으로 나타났으며, 이러한 초기 방전용량 값들은 양극활물질 LiMn_2O_4 로 제작한 코인셀의 초기 방전용량 100.8 mAh/g 보다 각각 10, 21 그리고 24% 증가하였다. 이러한 결과는 가역용량이 높은 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 혼합으로 인하여 용량이 증가한 것으로 판단된다.

또한, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 30 wt%과 50 wt% 혼합하여 제작한 코인셀은 10%씩의 큰 용량 증가폭을 보였으나 70 wt% 혼합 시에는 50 wt% 대비 3%의 증가를 보였고 100 wt% 혼합 시에는 70 wt% 대비 6%의 증가로 보아 50 wt%의 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합이 최소량의 혼합으로 최대의 용량증가 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 혼합 후 평균 전압의 변화를 알아보기 위하여 방전전압 곡선을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보듯이 양극활물질 LiMn_2O_4 로

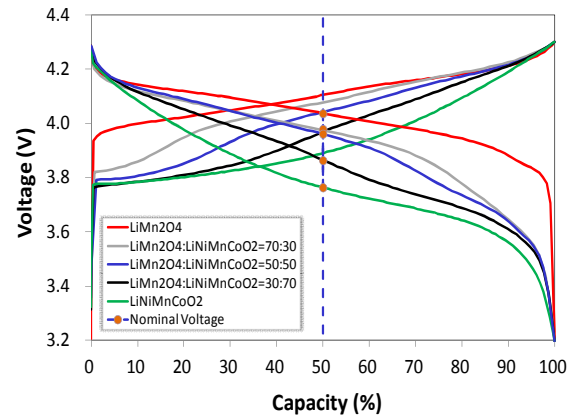


Fig. 3. Voltage curves of $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ coin cell as a function of 1.0 C rate.

제작한 코인셀 경우 SOC 50% (state of charge, SOC)의 평균 전압이 4.04 V로서 가장 높게 나타났고, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합 비율이 증가할수록 평균 전압은 반대로 감소하였다. 이는 작동전압이 낮은 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합에 의한 것으로 판단되며, 그 중 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 30과 50 wt%를 각각 혼합하였을 때 평균 전압이 3.98과 3.96 V로 감소폭이 가장 작았으며, 70과 100 wt% 각각 혼합하였을 때는 3.86과 3.76 V로 감소폭이 각각 0.10 V로 감소폭이 크다.

양극활물질의 가역용량과 평균 전압의 종합적 평가 지수인 에너지밀도 값을 표 1에 나타내었다. 표 1에서 보듯이 양극활물질 LiMn_2O_4 로 제작한 코인셀은 에너지밀도가 407.2 mWh/g으로 가장 낮게 나타났으며, 가역용량이 높은 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 로 제작한 코인셀은 494.1 mWh/g으로 가장 높게 나타났다. 그 다음으로 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 50 wt% 혼합하여 제작한 코인셀이 483.5 mWh/g으로 그 뒤를 이었다.

Table 1. Energy density of $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ coin cell as a function of 1.0 C rate.

Weight rate (%)	Average Voltage (V)	Capacity (mAh/g)	Energy Density (mWh/g)
100:0	4.04	100.8	407.2
70:30	3.98	111.2	442.6
50:50	3.96	122.1	483.5
30:70	3.86	124.5	480.6
0:100	3.76	131.4	494.1

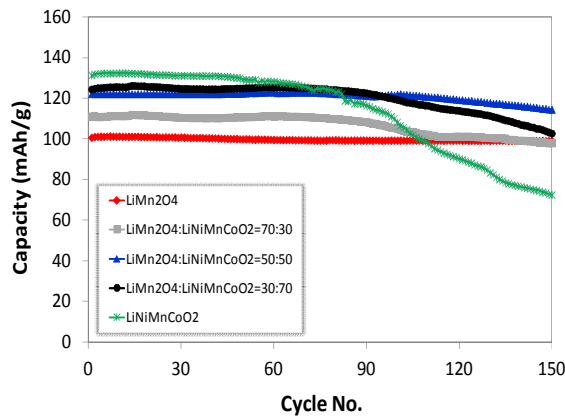


Fig. 4. Cycling performance of $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ coin cell as a function of 1.0 C rate.

그림 4에서는 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 코인셀의 1.0 C의 전류밀도에서 충·방전에 따른 방전용량을 나타내었다. 그림에서 보듯이 1.0 C의 전류밀도에서 충·방전을 150회 반복 진행 후 방전용량은 초기 대비 모두 감소하였으며, 양극활물질 LiMn_2O_4 로 제작한 코인셀은 충·방전을 150회 반복 진행 후 방전용량이 99.1 mAh/g으로 초기 방전용량 100.8 mAh/g 대비 1.7% 감소로 가장 적게 감소하였고, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 로 제작한 코인셀은 방전용량이 72.5 mAh/g으로 초기 방전용량 131.4 mAh/g 대비 44.8% 감소로 가장 많이 감소하였다. 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 30 wt% 혼합하여 제작한 코인셀은 방전용량이 98.0 mAh/g으로 초기 방전용량 111.2 mAh/g 대비 11.9% 감소하였고, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 70 wt% 혼합하여 제작한 코인셀은 방전용량이 102.8 mAh/g으로 초기 방전용량 124.5 mAh/g 대비 17.4% 감소하였다.

양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 50 wt% 혼합하여 제작한 코인셀은 충·방전을 150회 반복 진행 후 방전용량이 114.5 mAh/g으로 초기 방전용량 122.1 mAh/g 대비 6.2% 감소로 용량보유율 면에서는 양극활물질 LiMn_2O_4 로 제작한 코인셀 방전용량 1.7% 감소보다 다소 높지만, 1~150회 충·방전이 진행되는 동안 누적 방전용량은 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 50 wt% 혼합하여 제작한 코인셀이 18.1 Ah/g으로 가장 높았으며, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 70 wt% 혼합하여 제작한 코인셀이 18.0 Ah/g, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 로 제작한 코인셀이 17.0 Ah/g,

양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 30 wt% 혼합하여 제작한 코인셀이 16.1 Ah/g으로 그 뒤를 이었다. 양극활물질 LiMn_2O_4 로 제작한 코인셀은 용량 보유율 면에서 가장 우수하였지만 누적 방전용량이 14.9 Ah/g으로 누적 방전용량 면에서는 가장 낮은 수준이었다.

4. 결론

양극활물질 LiMn_2O_4 에 가역용량이 높은 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 혼합하였을 때 혼합 비율이 증가 할수록 1.0 C에서의 방전용량은 증가하였지만, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 작동전압이 낮은 관계로 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합비율이 증가함에 따라 평균 전압은 반대로 감소하였다. 그 중 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 50 wt% 혼합하였을 때 혼합비율 대비 용량 증가 폭이 가장 높았고, 평균 전압 감소폭이 가장 낮았기에 에너지 밀도는 483.5 mWh/g으로 높았다. 또한, 150회 충·방전이 진행되는 동안 가역용량이 높은 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합으로 하여 누적 방전용량은 양극활물질 LiMn_2O_4 로 제작한 코인셀에 비하여 모두 증가하였으며, 양극활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 50 wt% 혼합하여 제작한 코인셀이 18.1 Ah/g으로 가장 높게 나타내었다.

REFERENCES

- [1] G. H. Waller, *J. Power Sources*, **306**, 162 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.114>]
- [2] T.Y.S.P. Putra, M. Yonemura, S. Torii, T. Ishigaki, and T. Kamiyama, *Solid State Ionics*, **262**, 83 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.10.049>]
- [3] Y. Nishi, *J. Power Sources*, **100**, 101 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00887-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00887-4)]
- [4] M. M. Thackeray, *Solid State Chemistry*, **25**, 1 (1997). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6786\(97\)81003-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81003-5)]
- [5] K. Du, G. R. Hu, Z. D. Peng, and L. Qi, *Electrochimica Acta*, **55**, 1733 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.058>]
- [6] Y. J. Liu, X. H. Li, H. J. Guo, Z. X. Wang, Q. Y. Hu, W. J. Peng, and Y. Yang, *J. Power Sources*, **189**, 721 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.044>]
- [7] H. S. Kim, M. Z. Kong, K. T. Kim, I. J. Kim, and H. B. Gu, *J. Power Sources*, **171**, 917 (2007).

- [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.028>]
- [8] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119**, 171 (2003). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00173-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00173-3)]
- [9] H. J. Guo, R. F. Liang, X. H. Li, X. M. Zhang, Z. X. Wang, W. J. Peng, and Z. Wang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **17**, 1307 (2007).
- [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60267-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60267-2)]
- [10] M. Z. Kong, H. S. Kim, and K. T. Kim, *Proc. of KIEEME Autumn Conference*, **19**, 214 (2006).
- [11] H. S. Kim, S. I. Kim, and W. S. Kim, *Electrochimica Acta*, **52**, 1457 (2006).
- [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.045>]