

리튬이차전지용 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 양극활물질의 표면개질에 따른 전지특성

김현수, 공명철, 김기택, 문성인
한국전기연구원 전지연구그룹

Cell Performances of Surface-Treated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Material for Li Secondary Battery

Hyun-Soo Kim, Ming-Zhe Kong, Ketaek Kim and Seong-In Moon
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ material was surface modified with Zr-phosphate. Scanning electron microscope, energy dispersive spectroscopy and electrochemical studies indicate that surface modification improve the rate capability. Electrochemical studies were performed by assembling 2032 coin cells with lithium metal as an anode.

Key Words : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, surface modified, SEM, EDS, rate capability.

1. 서 론

최근 높은 에너지밀도뿐만 아니라 높은 출력이 요구되는 전원장치의 수요가 많아지고 있다. 리튬이차전지는 사용전압이 3.7 V로 휴대폰, PCS, 캠코더, 디지털카메라, 노트북 등에 사용되며 양산 전지중 성능이 가장 우수하고 가볍다. 일반적으로 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등의 재료들은 리튬이차전지의 전극재료로 많이 연구되어져 왔다. 그렇지만 이러한 재료들은 가격이 비싸거나(LiCoO_2), 열적 안정성이 좋지 않으며(LiNiO_2), 부반응이 심하고 가역 용량이 낮다는(LiMn_2O_4) 단점들이 있다.

새로운 정극소재로 관심이 고조되고 있는 올리빈(olivine) 구조의 LiFePO_4 는 가격이 저렴하고 환경친화적이며, 열적 안정성이 우수한 장점을 가지고 있다. 그러나 LiFePO_4 는 전도성과 사이클 특성이 낮은 것이 단점이다. 층상구조를 가지고 있는 리튬이차전지 양극소재 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 는 Ohzuku 와 Makimura에 의해 처음으로 개발 되었으며, 높은 용량과 안정한 구조로 LiCoO_2 의 대체물질로 주목을 끌어왔다. 또한, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 는 하이브리드 전기자동차 전원시스템의 전극재료로 유력한 후보인 하나로 Amine와 co-workers에 의해 검토 되었다¹⁾²⁾³⁾⁴⁾. 그러나 이 재료는 출력특성이 다소 낮은 것이 단점이다.

본 연구에서는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 전지 특성을 향상시키고, 고에너지밀도 및 고출력 요구를 만족시키기 위해 활물질 표면에 코팅을 실시하였다. 코팅된 활물질의 분석 및 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험

실험에서 사용된 활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 는 대정화 금에서 제공되었다. 코팅 물질은 Zr-phosphate를 사용하였으며, 코팅 방법은 2차 필터링을 거쳐 코팅하였다. 또한, 필터링한 활물질을 건조기 110 °C에서 12시간 건조하였다.

코팅한 활물질의 표면 구조와 구성 성분을 Hitachi사의 S-4800을 사용하여 SEM (scanning electron microscope), EDS (energy dispersive spectroscopy)을 통해 분석하였다.

Zr-phosphate를 코팅한 활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 을 도전재 SPB (super p black)와 결합제인 PVDF (poly(vinylidene fluoride))를 86: 8: 6 wt%로 혼합하여 극판을 제조하였다. 만들어진 극판을 100 °C 에서 24시간 건조 후 초기 두께 대비 20%을 hot-roll pressing 하였다. 부극은 금속리튬을 사용하고 분리막은 Asahi사의 PP (polypropylene)를 사용하였으며 전해액으로는 1M LiPF_6 이 용해된 EC/DEC (1: 1 vol.%)을 사용하여 전극을 제조하였다. 전극은 2032규격의 코인셀을 사용하여 만들었다. 코인셀의 조립은 드라이룸에서 진행하였다. 또한, 조립된 코인셀을 24시간 aging 시킨 후 충방전기기 TOSCAT-3100에서 실험을 행하였다.

율특성 실험은 0.2C로 충전한 후 30분 동안 휴지시간을 주고, 각각 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C, 5.0C로 방전전류를 달리하여 방전특성을 조사하였다.

3. 결과 및 검토

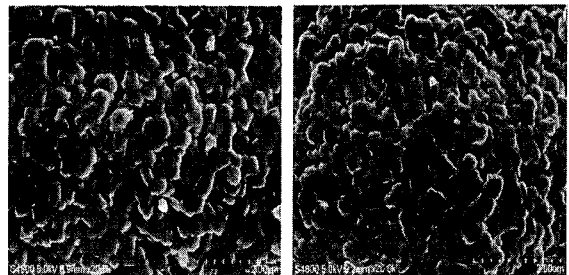


그림 1. Zr-phosphate 코팅한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 활물질의 FE-SEM 사진.

그림 1은 활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 에 Zr-phosphate을 코팅 전과 코팅 후의 FE-SEM사진을 나타냈다. 입자를 2만배 배율로 확대해서 본 결과 코팅 후 입자의 표면에 Zr-phosphate가 코팅된 것을 확인할 수 없었고, 향후 TEM을 이용하여 관찰할 예정이다.

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 활물질 입자 표면에 코팅된 물질을 알아보기 위해 EDS 분석을 해보았다. 그림 2에서 알 수 있듯이 입자 표면에는 Zr원소와 P원소가 동시에 나타났다. 이로부터 Zr-phosphate가 입자 표면에 코팅된 것을 알 수 있었다.

그림 3은 활물질 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 표면에 Zr-phosphate을 코팅한 전극의 방전율에 따른 전압곡선을 나타낸 것이다. 코팅전에 비하여 Zr-phosphate을 코팅한 전극의 고율특성이 다소 증가하였다. 향후 Zr-phosphate의 코팅량 및 조건을 최적화하면 고율 성능을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

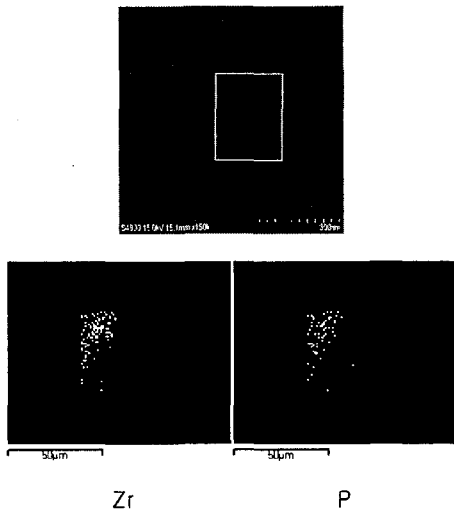


그림 2. Zr-phosphate 코팅한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 활물질의 EDS.

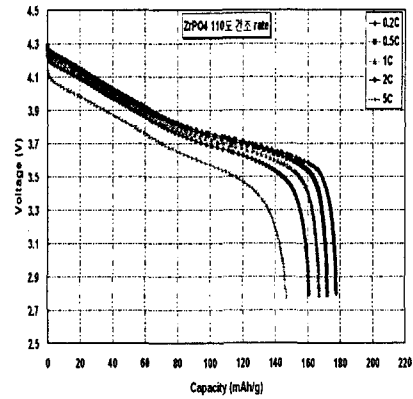
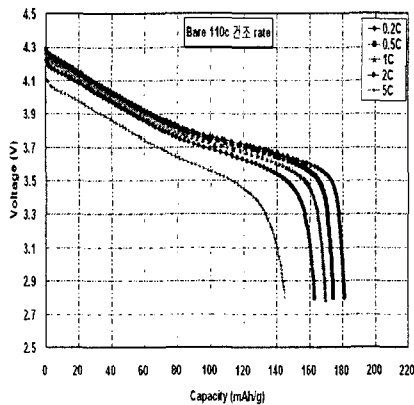


그림 3. 코팅전 활물질과 Zr-phosphate 코팅한 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 활물질의 방전율에 따른 전압곡선.

4. 결론

본 연구에서는 Zr-phosphate을 정극 활물질 LiNiMnCoO_2 의 표면에 코팅 하였으며, 코팅된 입자를 EDS로부터 알아 보았고, 율 방전 그래프로부터 Zr-phosphate 코팅 후 고율 5C에서 향상된 방전 그래프를 얻었다.

참고 문헌

- 1) 김현수, 김성일, 엄승욱, 김우성, "리튬이차전지용 $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 계 복합정극의 전기화학적 특성연구", 전기전자재료학회논문지, 19권, 1호, p. 64, 2006.1) X. Zhang, Z. Wen, "Characterization of $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Prepared from NiMn layered double hydroxide", Materials Letters, Vol. 60, No. 12, p. 1470, 2005.
- 2) 김현수, 신정환, 나성환, 엄승욱, 문성인, 김상필, "PMMA IPN계 겔폴리머 전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 11호, p. 994, 2003.
- 3) 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, "이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도특성", 전기전자재료학회지, 8권, 4호, p. 412, 1995.
- 4) 김현수, 김성일, 이창우, 문성인, 김우성, " $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 계 정극활물질을 적용한 전극 제조조건 최적화 연구", 전기전자재료학회, 19권, 2호, p. 139, 2006.