

리튬이차전지 정극활물질용 LiFePO₄-LiCoO₂의 전기화학적 특성

공명철, 김현수, 김기택
한국전기연구원, 전지연구그룹

Electrochemical Properties of LiFePO₄-LiCoO₂ Cathode Materials in Lithium Secondary Batteries

Mingzhe Kong, Hyun-Soo Kim and Ketack Kim
Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : In this work, the LiFePO₄-LiCoO₂ mixed cathode electrodes were prepared and their electrochemical performances were measured in different current density. The cell of LiFePO₄-LiCoO₂ observed two voltage plateau regions at 3.4 and 3.9V. The cell of LiFePO₄-LiCoO₂ (90:10 wt%) mixed cathode delivered a discharge capacity of ca. 139.8 mAh/g at a 0.2C rate. The capacity of the cell decreased with the current rate and a useful capacity of ca. 85.7 mAh/g was obtained at a 2C rate.

Key Words : LiFePO₄-LiCoO₂, Two voltage plateau

1. 서론

LiFePO₄는 1997년 Goodenough's group에 의해 처음으로 리튬이차전지용 정극활물질 재료로 제안되었다. LiFePO₄는 170 mAh/g의 높은 이론용량과 낮은 가격, 우수한 열적 안정성 특성으로 많은 사람들의 관심을 끌었다. 그러나 LiFePO₄는 전도도가 10⁻⁹~10⁻¹⁰S/cm 으로 매우 낮기 때문에 상용화 되지 못하였다. 전도도를 향상시키기 위하여 많은 연구를 해왔다. 그중 LiFePO₄ 정극 활물질에 carbon, silver 등의 전도성 물질을 코팅하는 방법이 좋은 효과를 나타냈다. 그러나 이러한 코팅 재료는 비활성 물질이기에 용량이 감소하는 경향이 있었다 [1][2][3][4].

한편 LiCoO₂는 합성이 용이하고 전기화학적 특성이 우수한 장점을 갖고 있기에 리튬이차전지의 정극활물질로 사용하여 왔다. 그러나 LiCoO₂는 이론용량 274mAh/g에 비하여 실제용량이 140 mAh/g이었으며, Co로 인하여 가격이 높고 환경 친화적 물질이 아닐 뿐만 아니라 열 안정성도 좋지 않은 것이 그의 단점이었다.

본 연구에서는 LiFePO₄의 낮은 전기전도도와 LiCoO₂의 낮은 열적 안정성, 높은 가격 등의 약점들을 완화하기 위해 정극활물질 LiFePO₄와 LiCoO₂를 혼합하여 제조한 LiFePO₄-LiCoO₂ 혼합전극에 대해 전기화학적 특성을 알아보았다.

2. 실험

LiFePO₄-LiCoO₂의 합성은 LiFePO₄: LiCoO₂ 의 비율을 100:0, 90:10, 80:20, 0:100 wt%로 고순도 알콜을 용매로 하고 Thinky 기기를 사용하여 15분 간격으로 4회 혼합

하였다. 혼합한 정극 활물질 LiFePO₄-LiCoO₂을 건조기에 넣고 100℃ 24h 건조 하였다.

정극 극판 제조는 활물질 LiFePO₄-LiCoO₂에 도전재 SPB (super p black)와 결합제인 PVDF (poly(vinylidene fluoride))를 85:10:5 wt%로 혼합하였다. 만들어진 극판을 100℃에서 24시간 건조 후 초기 두께 대비 20%를 hot-roll pressing하였다. 부극은 금속리튬을 사용하고 분리막은 Asahi사의 PP(polypropylene)를 사용하였으며 전해액으로는 1M LiPF₆이 용해된 EC/DEC(1:1 vol.%)을 사용하여 2032규격의 코인셀을 만들었다. 코인셀의 조립은 드라이룸에서 진행하였다. 조립된 코인셀을 24h 동안 aging시킨 후 전기특성을 알아보았다.

율특성 실험은 0.2C로 충전한 후 30분 동안 휴지시간을 두었고, 각각 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2C, 5C 로 방전전류를 달리하여 방전특성을 조사하였다. 전압범위는 2.0 ~ 4.3V로 하였다.

3. 결과 및 고찰

일정한 비율로 혼합한 정극활물질 LiFePO₄-LiCoO₂ (100:0, 90:10, 80:20 wt%)을 코인셀을 구성한 후 일정한 전류율(0.2, 0.5, 1, 2, 5C)에서 얻어진 방전용량 그래프를 그림 1, 2, 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 활물질 LiFePO₄에 활물질 LiCoO₂를 10 wt% 첨가 하였을 때 3.9V에서 평탄영역이 나타났으며, 활물질 LiCoO₂를 20 wt% 첨가 하였을 때 3.9V의 평탄영역이 한층 더 뚜렷해 졌다. 이러한 3.9V에서의 평탄영역은 활물질 LiCoO₂를 첨가함으로써 생긴 것으로 판단된다.

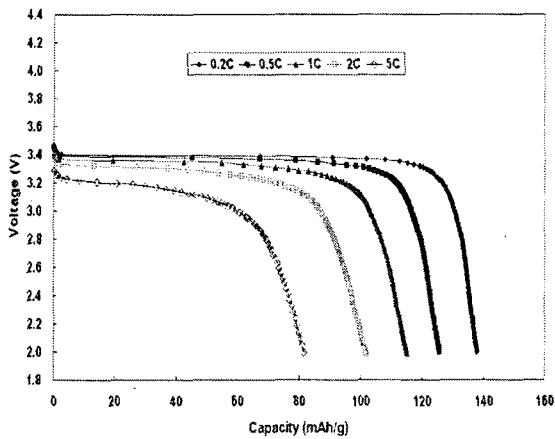


그림 1. 정극활물질 LiFeOP₄-LiCoO₂(100:0 wt%)의 방전 전류에 따른 방전 곡선.

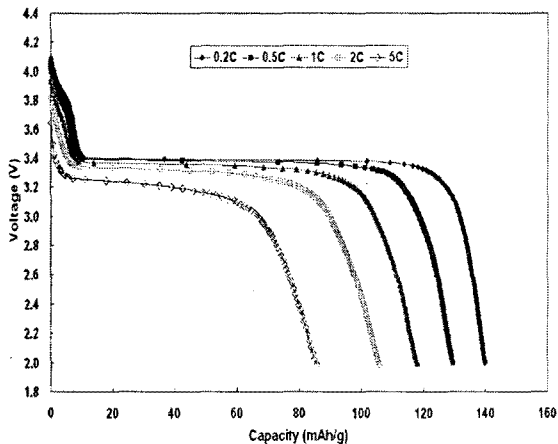


그림 2. 정극활물질 LiFeOP₄-LiCoO₂(90:10 wt%)의 방전 전류에 따른 방전 곡선.

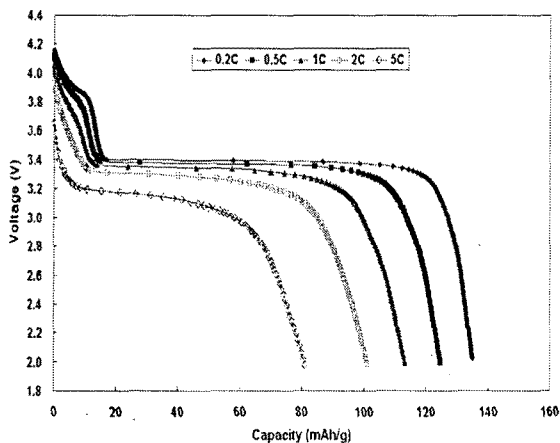


그림 3. 정극활물질 LiFeOP₄-LiCoO₂(80:20 wt%)의 방전 전류에 따른 방전 곡선.

일정한 비율로 혼합한 정극활물질 LiFeOP₄-LiCoO₂ (100:0, 90:10, 80:20 wt%)의 일정한 전유율에서의 방전용량 보유율을 표 1에 정리하였다. 표에서 보듯이 활물질 LiCoO₂를 첨가하지 않았을 때 5C에서 81.6 mAh/g으로 0.2C에서의 137.81 mAh/g에 비해 59%의 보유율을 나타냈으며, 활물질 LiCoO₂를 10 wt% 첨가하였을 때 5C에서 용량이 4.1 mAh/g 증가한 85.7 mAh/g으로 0.2C에서의 139.8 mAh/g에 비해 61%의 보유율을 나타냈다. 그러나 활물질 LiCoO₂를 20 wt% 첨가하였을 때는 첨가하지 않았을 때와 보유율에서는 같은 특성을 나타냈다.

표 1. 정극활물질 LiFeOP₄-LiCoO₂의 방전용량의 보유율

전류량	0.2C	0.5C	1C	2C	5C
100:0 wt%					
방전용량	137.81	125.70	115.17	101.82	81.6
보유율	100%	91%	84%	74%	59%
90:10 wt%					
방전용량	139.8	129.5	118.0	105.9	85.7
보유율	100%	93%	84%	76%	61%
80:20 wt%					
방전용량	135.0	124.7	113.4	101.1	80.9
보유율	100%	92%	84%	75%	60%

4. 결론

- 1) 정극활물질 LiFePO₄에 LiCoO₂를 첨가하였을 때 3.4V와 3.9V에서 두 개의 평탄영역이 나타났으며, 활물질 LiCoO₂를 증가함에 따라 3.9V의 평탄영역이 더 뚜렷이 나타났다.
- 2) 정극활물질 LiFePO₄에 LiCoO₂를 10 wt% 첨가하였을 때 율특성이 향상 되었으며 방전용량도 증가하였다.

참고 문헌

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144, p. 1188, 1997.
- [2] Ho Chul Shin, Won Il Cho, Ho Jang, "Electrochemical properties of the lithium-ion secondary batteries", Journal of Power Sources, Vol. 159, p. 1383, 2006.
- [3] 공명철, 김현수, 구활본, "리튬폴리머전지용 정극활물질 LiFePO₄의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 19권, 6호, p. 519, 2006.
- [4] 공명철, 김현수, 김기택, 구활본, "리튬이온전지용 정극활물질 LiNi_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.3}O₂의 전기화학적 특성", 19권, 7호, p. 650, 2006.