

졸-겔법에 의해 제조된 정극 활물질 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [M=Al]의 전기화학적 특성

한창주[†] · 조원일* · 조병원* · 윤경석** · 장 호

고려대학교 공과대학 신소재공학과

*한국과학기술원 나노환경센터

**경원 엔터프라이즈(주) 연구소

(2003년 10월 24일 접수 : 2003년 11월 13일 채택)

A Study on the Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [M=Al] Cathode Materials Prepared by Sol-Gel Method

Chang Joo Han[†], Won Il Cho*, Byung Won Cho*, Kyung Suk Yun** and Ho Jang

Dept. of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Korea University

*Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology

**Kyungwon Enterprise Co. Ltd, Research Center

(Received October 24, 2003 : Accepted November 13, 2003)

초 록

우수한 전기화학적 특성을 갖는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 정극 활물질을 평균 $1\mu\text{m}$ 이하의 균일한 입자 분포를 얻을 수 있는 액상 반응법의 하나인 졸겔법을 이용하여 제조하였다. 제조된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 X선 회절과 TEM(transmission electron microscopy) 분석을 통하여 미세구조를 분석하였다. 충방전 실험전과 실험후의 미세구조의 변화에 중점을 주어 실험하였으며, 그 결과 졸겔법으로 제조된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 정극 활물질은 높은 가역 용량을 가지며 뛰어난 사이클 특성을 가지고 있다. 이는 졸겔법으로 제조함으로써 인하여 Ni와 Co양이온의 균일한 화학조성을 가지고 있기 때문이라 생각된다. 특히 LiCoO_2 에서 관찰되었던 cubic spinel disordering과 심각한 구조적 결함이 관찰되지 않았다. 또한 Al 치환으로 인하여 사이클 특성을 좋아졌지만 용량은 감소하였다.

Abstract : The $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ has shown outstanding electrochemical properties. The microstructure of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode was investigated by using TEM (transmission electron microscopy) and X-ray diffraction techniques. The $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ was produced by sol-gel method to synthesize fine particles less than $1\mu\text{m}$ in the average diameter. In this study, emphasis was given to the examination and interpretation of the microstructural change during charge-discharge cycling experiments, which appeared to be one of the main causes of early degradation of rechargeable batteries. Results showed that the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode produced by sol-gel method had high reversible capacity and excellent cycling stability due to its homogeneous distribution of Ni and Co cations on an atomic scale. In particular, the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode did not show severe strain induced structural defects or cubic spinel disordering during cycling experiments, which had been observed in the conventional LiCoO_2 cathode. The $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x$ [M=Al] compounds show good reversibility but low discharge capacity.

Key words : Sol-gel, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, Spinel disordering, TEM, Aluminum

1. 서 론

최근에 휴대용 전자기기의 소형화, 무선화, 경량화 되어지고 일반 소비자들에게 널리 보급됨에 따라 전력원으로 고성능 전지에 대한 요구가 높아졌으며, 특히 경제성의 측면에서 보다 효율성 있는 이차 전지에 대한 필요성이 더욱 증대되고 있다. 이

에 따라 리튬이차전지에 대한 관심이 증가하고 있으며 리튬이차전지의 정극활물질로 이용 가능한 재료는 층상구조를 갖고 있는 LiCoO_2 ¹⁾, LiNiO_2 ²⁾ 및 스핀넬 구조를 갖는 LiMn_2O_4 ^{3,4)}가 있다. 그러나 이들은 다음과 같은 문제점을 가지고 있다. LiCoO_2 는 현재 상용화되고 있으나 한정된 매장량으로 인한 비용문제와 인체에 유해하다는 단점은 가지고 있다. LiNiO_2 는 LiCoO_2 보다 경제성 및 환경적인 측면에서 유리하다는 장점은 가지고 있으나 재료합성의 어려움, 충전상태의 열적 안정성 그

[†]E-mail: aimcjh@korea.ac.kr

리고 용량감소의 문제점을 가지고 있다. 또한 LiMn_2O_4 는 이론 용량이 작고 작동전압이 높아 전해질이 분해 되는 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 같은 층상구조를 갖고 있는 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)^{5,6)}에 관한 연구가 많이 진행되어 왔으며 그 중에서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ⁷⁻⁹⁾가 우수한 전지 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 다른 한편으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 의 성능 향상을 위해서 치환제(Ni, Mn, Al, B)¹⁰⁻¹³⁾에 의한 영향을 연구 중이나 치환제의 영향에 대한 연구가 아직 확실하게는 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 전지 특성이 좋은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 층상 구조가 잘 발달할 수 있고 고른 입자 분포를 가지게 되는 졸겔법을 이용하여 정극활물질을 합성하여 결정구조 및 전기화학적 특성을 고찰하고, Aydinli등에 의하면 LiAlO_2 의 이론적인 전압은 약 5 V로 일반적인 리튬 전이금속 산화물보다 큰 탈리 전압을 가지고 있고 또한 LiAlO_2 은 600°C 이하에서 안정된 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 형성한다고 알려져 있다 따라서 본 연구에서는 Co의 일부를 Al 치환한 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [M=Al]의 전기화학적 특성을 살펴보았다.

2. 실험

정극 활물질은 Figure 1에 나타나는 졸겔법을 통하여 제조하였다. 젤 상태의 전구체는 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ACROS, 98%) $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Lancaster, 99%)를 킬레이트제로 사용되는 아크릴산과 함께 증류수에 녹여서 140°C 열처리를 통하여 얻어졌다. 정극은 정극 활물질인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [M=Al]를 도전재인 KS6 10 wt%와 결합제인 PVdF(polyvinylidene difluoride) 6 wt%와 함께 섞어서 알루미늄 박막위에 코팅하여 만들었다. 만들어진 정극은 80°C에서 24시간 건조하였다.

만들어진 정극의 충방전 특성을 측정하기 위하여 dry room에서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x/\text{Li}$ cell을 구성하였고 전해액으로는 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC}$ 를 사용하였다. 전류밀도는 C/5 rate (0.4 mA/cm²) 상한 전압은 4.3 V(4.5 V)로 하한 전압은 2.5 V(3.0 V)로 하여 상온에서 각각 실험하였다.

졸겔법을 이용하여 만들어진 정극 활물질의 형상 및 구조특성은 XRD, SEM과 TEM을 통하여 분석하였으며 X선 회절은 RINT/DMAX-2500 (RIGAKU/JAPAN) Cu Ka를 타겟으로 분

석하였고 형상특성은 SEM (Hitach S-4300)을 구조특성은 XRD와 TEM (JEM-200CX)을 통하여 분석하였다.

3. 결 과

3.1. 형상분석

정극활물질의 형상과 크기는 리튬이온의 삽입과 탈리 작용에 영향을 미치므로 SEM을 통하여 졸겔법으로 만들어진 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 입자 크기를 조사하였다. Figure 2(a)에서 졸겔법으로 만들어진 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 분말의 SEM 사진이다. 정극활물질은 1 μm 이하의 입자 크기를 보여주며 무딘 다각형의 형상을 가지고 있다. Figure 2(b)에서는 같은 부분에서 더 큰 배율의 SEM 사진으로 정극활물질이 약 30 nm의 작은 입자들로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

3.2. 구조분석(XRD)

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자의 결정구조는 XRD를 통하여 분석하였다. Figure 3(a)는 졸겔법으로 만들어진 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자의 X선 회절 형상을 보여준다. 이것은 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형태의 층상구조(space group, R3m)를 보여주며 (003)/(104) 비율이 1.565이고 (006)과 (102), (108)과 (110)의 잘 구분되는 XRD 형태는 층상구조에서 Li과 Ni/Co의 분포가 잘 이루어졌음을 나타낸다. Figure 3(b)에서는 실온에서 상한전압 4.3 V 하한전압 2.5 V사이에서 50번 충방전 실험후의 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 분말의 X선 회절 형상이다. 이 Figure 3(b)는 50번 충방전 후의 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 분말 결정구조

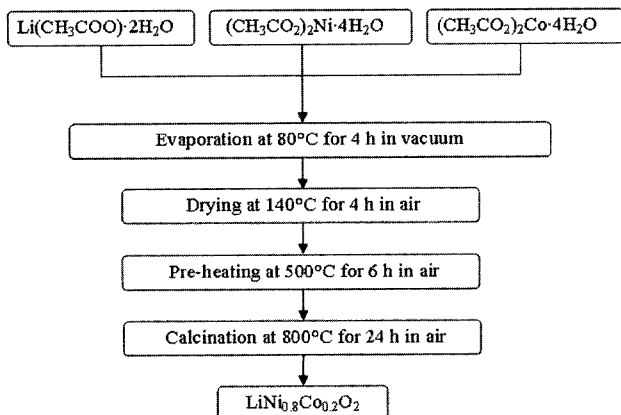


Fig. 1. The experimental procedure for synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders by sol-gel process.

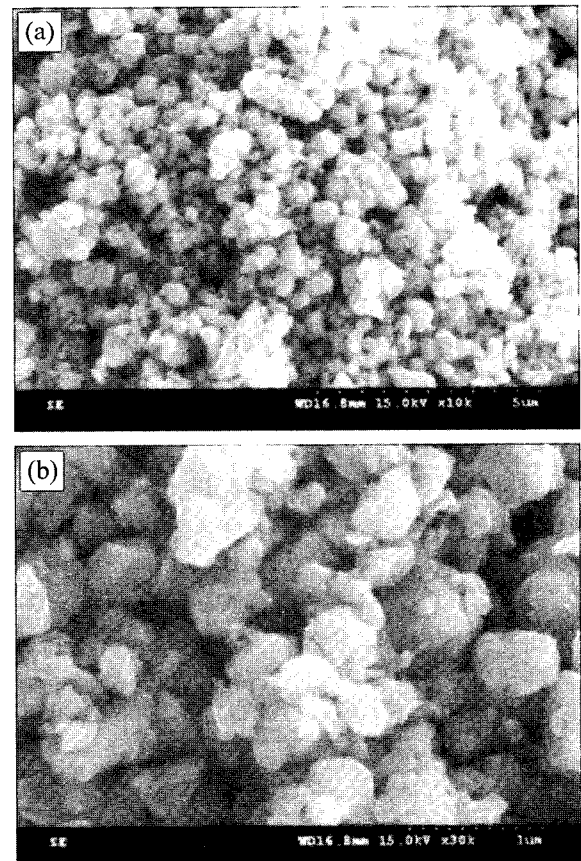


Fig. 2. SEM micrographs of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders obtained by sol-gel method.

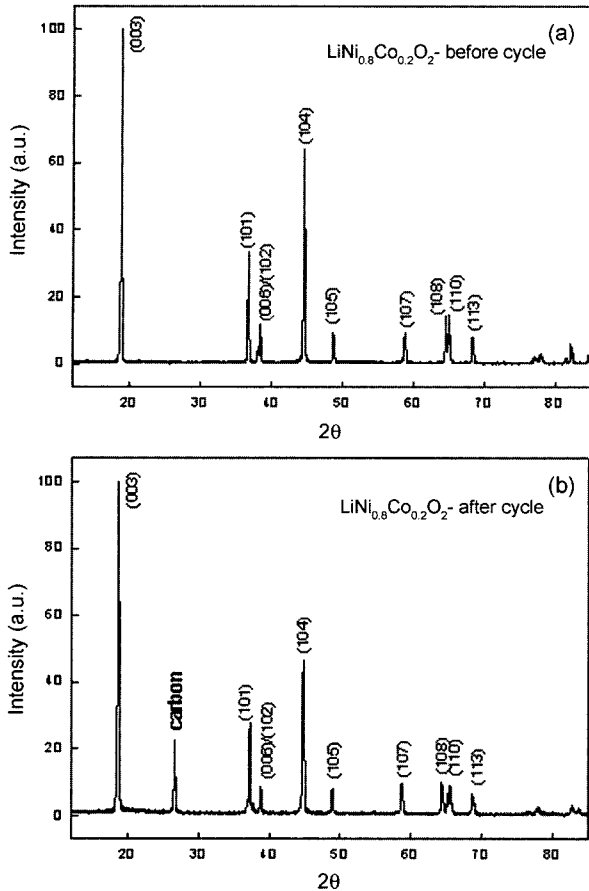


Fig. 3. (a) XRD pattern of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders obtained by sol-gel method; (b) XRD pattern of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode cycled 50 times between 2.5 and 4.3 V.

가 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 형태의 층상구조를 잘 유지하고 있음을 보여주며 졸겔법으로 만들어진 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 분말의 결정구조가 안정함을 알게 한다.

3.3. 충방전 특성

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 충방전 특성은 실온에서 전류밀도는 C/5 rate (0.4 mA/cm^2) 상한전압은 4.3 V로 하한전압은 2.5 V로 하여 상온에서 50번 충방전 실험하였다. Figure 4(a)에서 초기 방전 용량이 173.2 mAh/g 이고 첫 번째 사이클에서의 쿨롱 효율은 97.5%이고 50번째 쿨롱 효율은 95.7%이고 50번 충방전 동안의 용량 감소는 18.3%로 우수한 전지 특성을 나타내고 있다. 이것은 정극재료인 LiCoO_2 를 상한전압은 4.3 V로 하한전압은 2.5 V에서의 충방전 실험보다 더 우수한 결정구조 안정성을 보여준다. 이것은 LiCoO_2 , LiNiO_2 의 2성분계 산화물보다 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 3성분계 산화물이 구조 안정성으로 인하여 전지 특성이 더 좋은 것으로 사료된다.

3.4. 구조분석(TEM)

리튬이차전지의 경우 충방전 동안에 리튬의 삽입/탈리 과정 동안에 발생하는 부피변화로 인하여 정극활물질 내에 상전이와 구조결합이 발생한다. 이러한 상전이는 정극활물질의 용력을 완화시켜주며 리튬이차전지의 초기의 용량감소에 영향을 미친다. LiCoO_2 정극활물질의 경우 반복되는 충방전으로 인하여 내부에

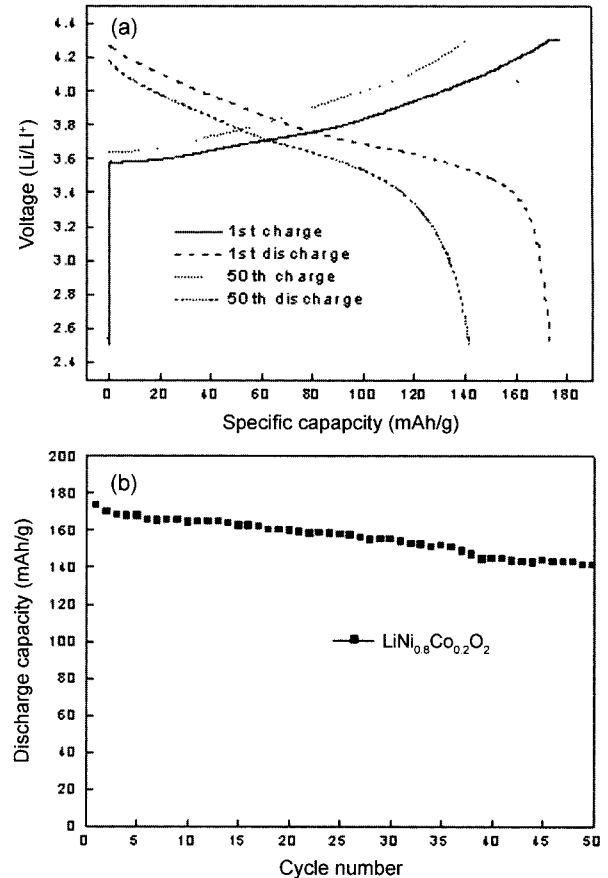


Fig. 4. (a) Electrochemical property of $\text{Li/LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cell at the first and the 50th charge-discharge cycle; (b) Discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ electrode as function of cycle number during 50 cycles.

부분적인 상전이, 심각한 구조 결합, 드물게 균열 등이 발생한다고 알려져 있다.¹⁴⁾

그러나 졸겔법으로 제조된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 경우에는 단지 약한 부분적인 상전이와 낮은 결합 밀도가 TEM분석으로 관찰되었다. Figure 5는 50번 충방전 전과 후의 사진이다. Figure 5(a)는 충방전 전의 입자로 용력이 없는 입자와 전형적인 결정화된 회절패턴을 보여준다. Figure 5(b)부피 변화에 의한 전위나 strain contrast가 거의 없는 Figure 5(a)와 비슷한 strain free grain을 보여준다. Figure 5(b)에서의 입자 둘레의 검은색 선은 시편의 두께 차이에 의한 줄무늬이다.¹⁵⁾ 또한 충방전 후의 SAD(selected area diffraction) 패턴에서 결정구조가 변하지 않았음을 보여준다. 위에서 언급한 TEM의 이미지와 SAD 패턴으로 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자의 안정성을 확인할 수 있었다. 그러나 졸겔법으로 만들어진 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자의 결정구조 안정성 기구를 완전하게 이해되지는 않았으며 더 많은 실험이 필요하다.

3.5. 충방전 특성(Al 치환)

알루미늄을 치환한 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [$\text{M}=\text{Al}$]의 충방전 특성은 상한전압은 4.3 V(4.5 V)로 하한전압은 3.0 V로 하여 상온에서 50번 충방전 실험하였다. 처음 3 cycle은 C/5 rate로 다음 5 cycle은 C/3 rate 그리고 나머지 cycle은 C/2 rate로 충방전 실험을 하였다. Figure 6에서는 알루미늄을 치환한 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$

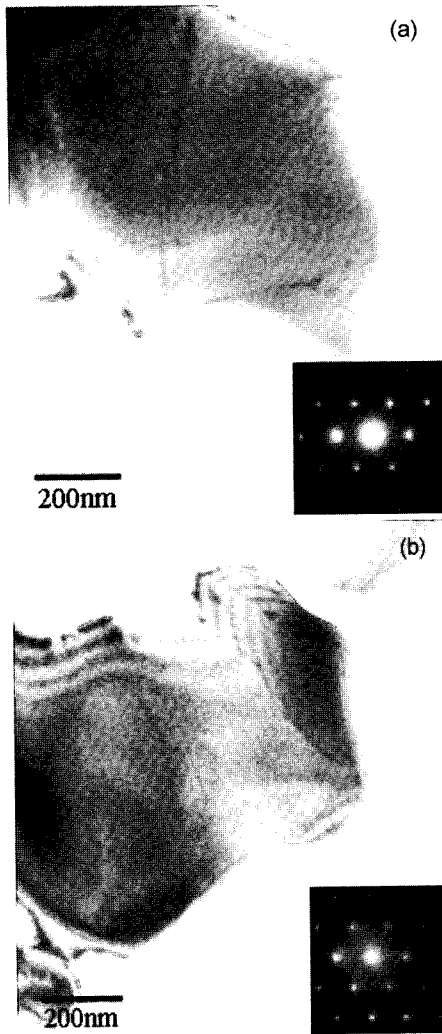


Fig. 5. Bright field TEM images and selected area electron diffraction patterns of (a) as-fired $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ particles obtained by sol-gel method and (b) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ particles in the cathode cycled 50 times between 2.5 and 4.3 V.

$x\text{M}_x\text{O}_2$ [M=Al]의 XRD로 층상구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. Figure 7에서 Al의 치환량이 많을수록 초기용량은 감소하지만 사이클 특성은 좋아진다. 특히 고전압 영역인 4.5 V에서의 우수한 사이클 특성은 Al치환으로 인한 안정된 고용체 형성으

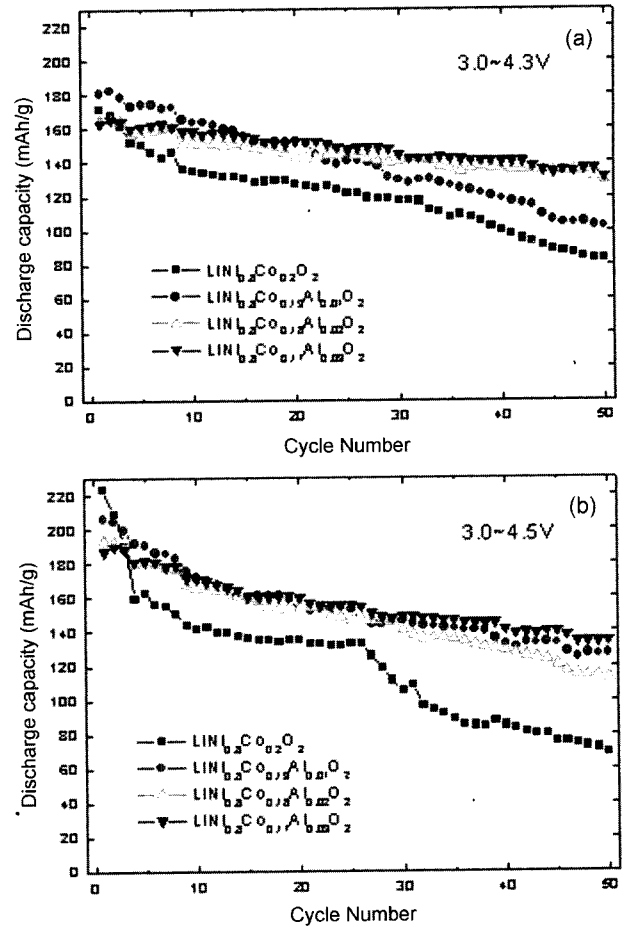


Fig. 7. Discharge capacities of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [M=Al]; (a) voltage range was 3.0~4.3 V and (b) voltage range was 3.0~4.5 V.

로 구조적인 안정성을 유지하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

균일한 크기의 분포를 가지고 있는 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자를 졸겔법을 이용하여 제조하였다. 분석결과에서 정극활물질로 사용되는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자는 전기화학적 반응에 매우 안정적이며 충방전 동안에 리튬이차전지의 전기화학적 성질의 느린 감소를 보여준다. XRD와 TEM의 분석은 충

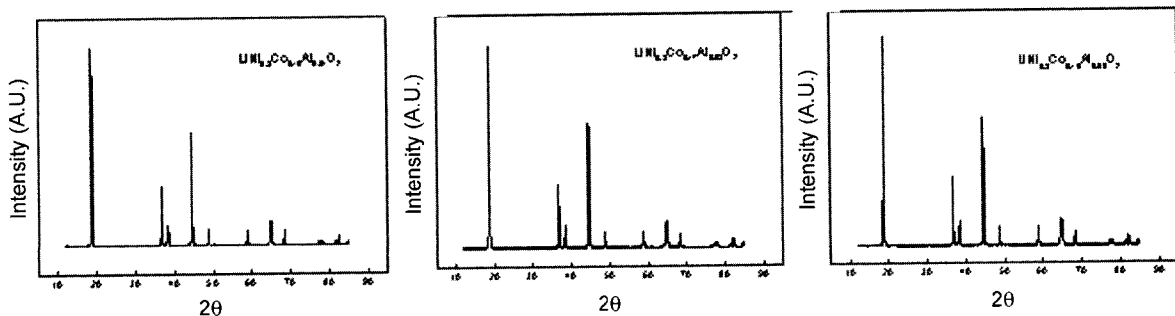


Fig. 6. XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [M=Al].

방전 후에 부분적인 상전이, 심각한 구조 결함과 spinel disordering을 보여주지 않는다. 따라서 줄겔법으로 제조된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자의 전기화학반응에 대한 우수한 구조적 안정성을 보여준다. 그러나 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 입자의 미세구조 안정성의 기구를 완전하게 이해하기 위해서는 더 많은 분석이 필요하다. 그리고 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [M=Al] 정극활물질의 뛰어난 전지 특성은 알루미늄 치환에 의하여 더 우수한 구조적 안정성을 갖기 때문이라고 사료된다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 21세기 프론 티어 연구개발사업의 일환인 '나노소재기술개발사업'의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Naganura and K. Tazawa, *Prog. Batteries Solar Cells*, **9** (1990) 20.
2. W. Ebner, D. Fouchard, and L. Xie, *Solid State Ionics*, **69** (1994) 238.
3. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. Mekinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **38** (1991) 2859.
4. T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 769.
5. B. J. Hwang, R. Santhanam, and C. H. Chen, *J. Power Sources*, **114** (2003) 244.
6. K. Amine, H. Yasuda, and Y. Fujita, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **23** (1998) 37.
7. J. Saadoun and C. Delmas, *Solid State Chem.*, **136** (1998) 8.
8. A. G. Ritchie, C. O. Gowa, J. C. Lee, P. Bowles, A. Gilmour, J. Allen, D. A. Rice, F. Brady, and S. C. E. Tsang, *J. Power Sources*, **80** (1999) 98.
9. D. Caurant, N. Baffier, B. Carcia, and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics*, **91** (1996) 45.
10. I. Saadoun and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, **136** (1998) 8.
11. R. Stoyanova, E. Zhecheva, and L. Zarkova, *Solid State Ionics*, **73** (1994) 233.
12. Y-I. Jang, B. Huang, H. Wang, and H. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 862.
13. R. Alcantare, P. Lavela, and J. L. Tirado, *J. Solid State Chem.*, **134** (1997) 265.
14. H. Wang, Y. Jang, B. Huang, D. Sadoway, and Y. Chiang, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 473.
15. P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D. W. Pashley, and M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals* (Butterworth, London 1977).