

LiCoO₂의 再合成時 電極特性에 미치는 炭素의 影響[†]

李喆京* · 朴正吉* · 孫廷秀**

*金烏工科大学校 新素材시스템工學部
**韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Effect of Carbon on Electrode Characteristics of LiCoO₂ Resynthesis[†]

Churl Kyoung Lee*, Jeongkil Park* and [†]Jeong-Soo Sohn**

*School of Material & System Engineering, Kumoh National Institute of Technology

**Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

요 약

페리튬이온전지의 리사이클링을 위하여 폐전지의 기계적 처리에 의한 Co의 농축과 습식처리에 의한 Co의 회수기술이 개발되었다. 전 연구에서는 폐전지 리사이클링의 부가가치를 향상시키기 위하여 Co 농축 침출액으로부터 양극활물질을 재합성하는 공정으로 citrate precursor combustion법을 제안하고 가능성을 확인하였다. 기존의 전극제조 공정에서는 활물질인 LiCoO₂와 첨가제인 탄소의 비중 및 크기 차이로 균일한 혼합이 이루어지지 않으므로 충방전 용량이 이론용량에 비하여 매우 낮고 또한 싸이클이 반복될수록 용량이 크게 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서는 합성된 LiCoO₂의 전극특성을 향상시키는 일환으로 합성공정의 개선을 통하여 초미립 LiCoO₂을 합성하였으며, 탄소 첨가시 혼합법의 개선에 의하여 우수한 충방전 특성을 갖는 리튬전지용 양극을 개발하였다.

주제어 : 폐전지 재활용, 리튬코발트 산화물 합성, 구연산염 전구체, 연소, 탄소혼합

Abstract

The mechanical process followed by hydrometallurgical treatment has been developed in order to recover cobalt and lithium from spent lithium ion battery. In the previous study, a citrate precursor combustion process to prepare cathodic active materials from the leaching solution was elucidated. Resynthesis of electrode materials should be more valuable in spent battery recycling. Conventional slurry mixing of LiCoO₂ and carbon cannot make uniform distribution, and therefore the cathode cannot reach the theoretical charge-discharge capacity and is easily degraded during the charge-discharge cycling. In this study, ultra-fine LiCoO₂ powders has been prepared by modification of the combustion process and fabricated the enhanced cathode by modification of mixing method of LiCoO₂ and carbon added.

Key words : Recycling of Spent Battery, Synthesis of LiCoO₂, Citrate Precursor, Combustion, Carbon Mixing

1. 서 론

페리튬이온전지의 발생량이 증가하면서 다양한 리사이클링 기술이 개발되어 왔으며, 개발기술의 실용화를 위한 연구도 많이 이루어지고 있다¹⁻⁵⁾. 전 연구에서 페리튬이온전지에 대한 리사이클링의 일환으로 질산침출

액으로부터 양극활물질인 LiCoO₂의 합성에 대하여 연구하였다⁶⁾. 기계적 처리-습식처리-citrate precursor combustion법에 의하여 초미립 LiCoO₂ 분말을 합성하였으며, 전극특성 평가 결과에 의하면 합성된 양극활물질은 상용 분말에 거의 근접하는 충방전 용량을 보였다. 하지만 전 처리과정에서 완전히 제거되지 못한 금속불순물과 습식 처리과정에서 혼입된 비금속 불순물들의 완전제거가 이루어지지 않아 충방전이 반복될수록 충방전 용량의 감

[†] 2007년 6월 14일 접수, 2007년 8월 24일 수리

*E-mail: jss@kigam.re.kr

소가 현저히 관찰되었다.

LiCoO₂는 274 mAh/g의 이론용량을 갖지만 4.2 V (vs. Li/Li⁺)까지만 충전하기 때문에 이론 용량의 약 50%인 140 mAh/g의 용량만을 사용하고 있다. 이는 4.2 V 이상의 전위에서 나타나는 LiCoO₂의 구조적 변화, 즉, Li 이 50%이상 탈리(deintercalation)되면 격자의 부피가 변화하고 상전이가 일어나게 되며^{6,7)} 격자로부터 산소 이온이 탈리되는 등의 변화가 발생하기 때문이다⁸⁻⁹⁾. 이로부터 활물질의 가역적 충전전이 어렵게 된다. 또한 화학적으로는 Co의 용해, 양극표면에서의 전해액 분해 및 전극표면에서의 피막 형성에 의한 비활성화 등의 문제점이 발생하게 된다¹⁰⁻³²⁾.

최근 전자제품의 고성능화로 전지의 고용량 활물질에 대한 수요가 급증하면서 복합활물질의 개발, 다른 활물질의 채택, 전해액의 대체, 활물질의 표면개질 및 전극 제조공정의 개선에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 리사이클링의 공정에서는 위의 방법 중에 LiCoO₂의 개선과 표면개질 등이 적용 가능한 기술로 들 수 있다. 특히 기존 폐전지에 함유되어 있는 Mn, Ni과 같은 불순물은 완전 제거가 불가능하기 때문에 이들이 소량 함유되어 있는 출발물질로부터 중간구조를 갖는 활물질의 합성기술 개발³³⁾이 필요하다. 또한 최근 개발되고 있는 활물질의 표면코팅에 의한 화학적, 구조적 안정성을 높이는 기술이 폐전지 리사이클링에 적용가능하다고 말할 수 있다.

표면코팅 물질로는 Li₂CO₃, MgO, Al₂O₃, AlPO₄, SiO₂, ZrO₂, SnO₂ 등이 있지만 이 물질들은 Li 층간 탈삽입 반응에 대하여 비활성 물질이고 자체의 전기전도도가 낮아 최종적으로는 전극 용량을 감소시키는 요인이 된다. 이에 반하여 탄소의 표면코팅은 전극의 전기전도도 향상과 함께 층간구조를 갖는 탄소의 사용으로 자체의 Li 층간 탈삽입이 가능하므로 첨가물질에 대한 용량감소를 최소화할 수 있다.

탄소의 첨가에 대한 최근 연구결과로는 sol-gel 코팅³⁴⁾과 슬러리 혼합^{35,36)} 등이 있지만 전자의 경우 별도의 코팅과 건조공정이 필요하다는 단점이 있고 후자의 경우 활물질과 첨가 탄소의 비중 및 크기 차이 등으로 혼합시에 분리(segregation)가 일어나서 충전용량을 감소시키게 된다.

본 연구에서는 양극화물질이 농축된 전지스크랩으로부터 Li과 Co를 용해한 침출액을 LiCoO₂ 재합성의 출발물질로 하였다. 또한 전극반응에 악영향을 미치는 금속불순물을 용매추출법³⁷⁾으로 제거한 용액을 사용하면

보다 나은 활물질을 제조할 수 있기 때문에 이에 대한 연구도 병행하였다. Citrate precursor combustion법에 의한 LiCoO₂의 합성 시에 분말의 미립화와 높은 표면적을 얻을 수 있도록 급냉법³⁸⁾을 채택하였다. 또한 합성된 LiCoO₂ 분말을 이용하여 양극을 제조할 때, 기계적 방법에 의한 탄소코팅³⁹⁾을 통하여 전극특성 향상을 꾀하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질

폐전지로부터 양극활물질을 분리하고 침출하는 리사이클링 공정은 이전 연구⁵⁾와 동일하게 수행하였다. 양극 활물질이 농축된 전지 스크랩으로부터 Li과 Co를 추출한 질산 침출액이 전극활물질인 LiCoO₂의 제조 원료이다. 전극특성 향상을 위해서는 금속 불순물의 제거가 중요하며, 특히 Fe는 분말합성 전에 제거하여야 하는데 이는 용매추출에 의한 침출액의 정제에 대한 연구결과³⁷⁾로부터 가능함을 알았으며, 이를 전극활물질 LiCoO₂ 합성의 출발원료로 하였다. 침출액 중의 금속이온농도는 전구체 제조에 큰 영향을 주지 않는데 이는 전구체 제조 시 진공가열방식을 사용하기 때문이다. 다만 층간구조를 갖는 LiCoO₂를 제조하기 위해서는 Li과 Co의 비가 중요하며, LiNO₃ 첨가에 의하여 Li:Co의 비를 1.1:1로 유지하였다. 또한 착체 형성을 위한 citric acid를 금속이온농도에 대해 1:1의 비율로 첨가하였다.

2.2. Citrate 전구체 및 LiCoO₂ 활물질의 제조

활물질 전구체의 제조 공정과 조건은 이전 연구 방법과 동일하게 수행하였다⁵⁾. 전구체의 열분석을 통하여 연소반응조건을 알아보고, 특히 분말의 미립화 및 표면적 증대를 위하여 연소직후 액체질소에 담지하는 급냉법³⁸⁾을 채택하였다.

2.3. 탄소코팅

LiCoO₂ 전극재료에 탄소를 균일하게 분산시키기 위하여 기계적 합금화 방법의 일종인 high energy milling method를 이용하였다. 특히 탄소의 균일한 코팅을 위하여 충격방식이 아닌 마모(abrasion) 형태로 밀링이 되는 방식을 사용하였다³⁹⁾. LiCoO₂ 전극재료와 탄소의 균일한 분산을 위하여 밀링 조건(밀링방법, 회전속도, 시간) 변화에 따른 혼합정도를 분석하였다. LiCoO₂ 분말과 탄소 분말을 각각의 질량비에 맞춰 칭량한 후 1차적으로 마

노 유발에서 잘 섞은 다음, 특수 제작된 abrasion mill 을 사용하여 LiCoO₂와 탄소를 혼합하였다. 공기로 인한 영향을 배제하기 위해 용기는 아르곤으로 채워진 글러브 박스 안에서 조립하였다.

2.4. 전극 및 셀 조립

실험용 전극은 결합제(binder)로 poly-vinylidene fluoride (PVdF)를 사용하였고, 도전제(conducting agent)는 carbon black(Super P)을 사용하였다. 활물질과 도전제, 결합제의 혼합비는 중량비로 85:5:10로 하였다. 먼저 PVdF를 소형 유리병 내에서 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 마그네틱 바와 교반기를 이용하여 12시간 이상 충분히 녹인 후 마노 유발에서 활물질과 도전제를 섞은 혼합분말을 넣어 24시간 동안 교반하여 용매와 혼합분말이 잘 섞이도록 하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 알루미늄 박판에 blade를 이용하여 바른 후 hot-gun을 이용하여 NMP 용매를 증발시킨 다음 롤러를 사용해 전극을 압착시켰다. 제조된 전극은 120°C 진공오븐에서 4시간 이상 건조시켰다. 실험용 전극은 지름 1cm 원형으로 자른 뒤 알루미늄 리드선을 점접합기(spot welder)를 이용해 접합시켜 아르곤이 채워진 글러브 박스 안으로 옮겨 실험에 사용하였다.

실험에 사용된 셀은 글러브 박스 안에서 사용한 polypropylene 재질의 셀을 사용하였다. 대극(counter electrode)과 보조전극(reference electrode)으로는 금속 리튬(Cyprus foote mineral, 두께 25 μm)을 사용하였으며, 분리막(separator)으로는 polypropylene 재질의 Celgard 2400을 사용하였다. 전해액은 제일모직의 1M LiPF₆+EC/DEC (ethylene carbonate:diethyl carbonate=1:1 in vol.) 용액을 사용하였다.

2.5. 전극특성 평가

충방전 실험은 Maccor 사의 충방전 장비(series 4000)를 사용하여 일반적으로 사용되는 전류밀도 30 mA/g의 조건에서 수행하였다. 다공성 전극인 관계로 길보기 면적에 대한 전류 밀도보다는 활물질 중량에 대한 전류량으로 실험을 수행하였다. 전위 범위는 3.0~4.2V로 하였다. 모든 실험은 정전류 실험을 하였으며, 셀 조립 후 전극과 분리막에 전해액이 충분히 스며들도록 하기 위해 3시간 동안 담지하였다.

2.6. 분석

X선 회절 분석(Brusker axs D5005)을 통하여 기계적 밀링 방법에 의해 혼합된 LiCoO₂ 탄소 전극 물질의

상확인과 동시에 결정성을 확인하였다. Target은 Co-Kα, 2θ의 범위는 15~90°, scan speed는 0.05°/sec로 측정하였다. XRD peak index는 hexagonal symmetry를 고려하여 나타내었고, 격자상수는 XRD peak의 최소자승법에 의하여 계산하였다. 활물질의 morphology 관찰을 위해 SEM(JSM-6500F)를 이용하였으며, EDS(INCA Energy/Crystal) 분석을 통하여 제조된 복합물의 조성을 확인하였다. TGA(TA Instrument, SDT 2960, 10°C/min)를 이용하여 citrate 전구체의 열거동 분석을 통하여 연소조건을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Citrate 전구체 및 LiCoO₂ 활물질 제조

침출액에 citric acid를 첨가하고 진공증발법에 의하여 전구체를 제조한 다음 연소조건을 알기 위하여 열분석을 수행하여 Fig. 1에 도시하였다. 80~150°C 부근과 200~340°C에서 중량감소와 흡열피크가 관찰되는데, 이는 전구체에 함유되어 있는 수분 증발과 결정수 분해에 기인한다. 또한 340~420°C 사이에서의 중량감소는 citrate의 분해 때문으로 생각되며, 700°C에서의 반응완결 때까지의 소량의 중량감소는 Li₂O, Co₂O₃와 같은 산화물이 층간구조를 갖는 LiCoO₂ 복합산화물로의 전이과정에서 오는 것으로 생각된다.

이를 확인하기 위하여 800°C에서 전구체를 연소시킨 다음 수행한 X선 회절분석 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. XRD pattern으로부터 citrate precursor combustion법에 의하여 단일 결정상을 갖는 LiCoO₂의 합성이 가능함

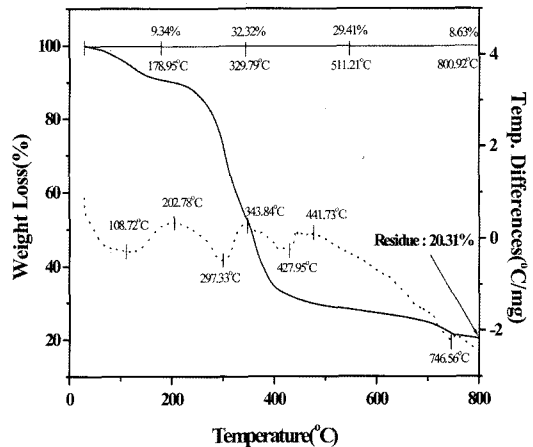


Fig. 1. Thermal analysis of the citrate precursor.

을 알 수 있다. 또한 냉각속도가 합성분말의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전구체 연소 후 10°C/min (Fig. 2(a)), 자연냉각(Fig. 2(b)) 및 급냉(Fig. 2(c))으로 냉각속도를 조절하였을 때, XRD pattern과 결정상 및 격자 상수를 Fig. 2와 Table 1에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 보면 냉각속도를 달리 하여도 단일 결정상을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 냉각속도가 합성분말의 격자상수와 peak ratio에 미치는 영향을 요약한 Table 1에서 보면 peak ratio가 기존의 1.2¹⁷보다 큼을 볼 수 있고 이로부터 LiCoO₂의 결정성이 우수함을 알 수 있다. 또한 격자상수의 비(c/a)로부터 Li의 층간탈삽입이 용이한

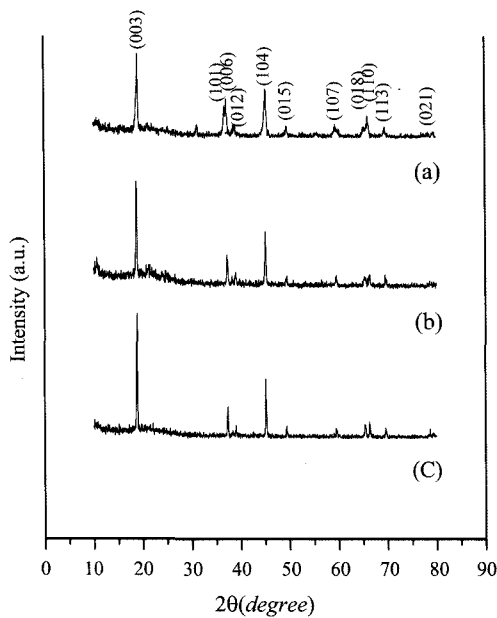


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) 10°C/min cooled, (b) air cooled, and (c) quenched powders prepared followed by the precursor combustion.

정도를 알 수 있는데 냉각속도가 클수록, 즉, 연소 후 급냉에 의한 경우 c축의 발달로 층간거리를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

냉각속도에 따른 합성분말의 morphology를 SEM으로 관찰하여 Fig. 3에 수록하였다. 그림에서 보면 냉각속도가 증가할수록 입자가 미세해짐을 알 수 있는데, 10°C/min으로 냉각할 때 평균입경이 약 5 μm이고, 자연냉각의 경우 1 μm, 그리고 급냉의 경우 1 μm 이하로 보인다. 이는 복합산화물의 합성에서 냉각속도와 비표면적에 대한 관계를 연구한 Lee 등의 연구결과³⁸⁾와 일치하며, 대략 비표면적이 2배 이상 증가하는 것으로 알려져 있다. 활물질이 미세할수록, 또한 표면적이 증가할수록 Li의 층간탈삽입이 용이하여 충방전 용량을 증가시킬 수 있다. 다만 입자가 미세할수록 고충전 전위에서 전해액과의 반응성이 커지면서 Co의 용해에 의한 용량감소가 나타나는데, 이는 표면개질을 통하여 억제할 수 있다.

3.2. 탄소코팅 및 전극특성 평가

최근에 리튬이온전지의 음극 재료의 합성법으로서 널리 이용되고 있는 기계적 밀링을 통하여 양극 활물질 LiCoO₂ 표면에 전기전도도가 높은 탄소를 고르게 분산시켜서 LiCoO₂의 전기전도도를 향상시키고자 하였다. 일반적으로 전극 제작을 위하여 슬러리를 만들 때 활물

Table 1. Lattice parameter and integrated ratio for powder (LiCoO₂) prepared by the precursor combustion

| Specimen | 10°C/min | air cooled | quenched |
|------------------------------------|----------|------------|----------|
| a(Å) | 2.8264 | 2.8130 | 2.8172 |
| c(Å) | 13.93 | 14.15 | 14.11 |
| c/a | 4.9285 | 5.0302 | 5.0085 |
| I ₀₀₃ /I ₀₀₄ | 2.06 | 1.93 | 1.90 |

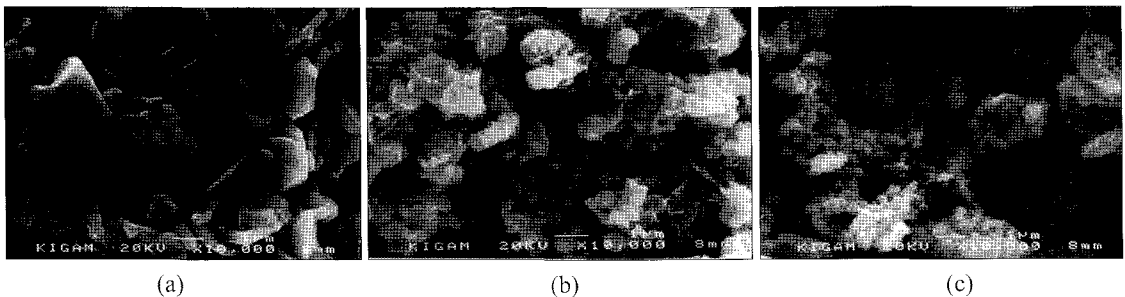


Fig. 3. SEM images of (a) 10°C/min cooled, (b) air cooled, and (c) quenched powders prepared followed by the precursor combustion.

질, 도전재(super P)와 바인더의 혼합과정이 있지만, 이 과정은 입자와 집전체간의 전기적 접촉을 잘 형성시켜 주기 위한 것이며, super P와 LiCoO_2 입자크기와 비중의 차이로 인하여 두 재료가 서로 고른 분포를 가지기 보다는 한 물질이 편재된 영역(segregated region)이 나타난다고 보고되어 있다³⁴⁾. 그리고 두 물질의 밀도 차이가 크기 때문에 슬러리 제조 과정에서 균일한 혼합을 얻기는 힘들다. 따라서 전극 제작 과정 이전에 기계적 밀링을 통하여 전기 전도성이 뛰어난 탄소를 첨가하여 입자 자체들 간의 전기적 접촉을 형성시켜 줌으로서 전극물질 자체의 전기전도도를 향상시킬 수 있으며, 셀 분극과 활물질의 활용을 결정하는 매우 중요한 요인인 전극층 내부 전체에 걸친 활물질과 도전재의 균일한 분포를 만들 수 있다.

LiCoO_2 분말에 전기전도도를 향상시키기 위하여 전기 전도도가 우수한 탄소의 기계적 밀링 개념을 도입하였다. 탄소 중에서 천연흑연 외에 나노 사이즈, 비정질 물질을 대표할 수 있는 카본 블랙(super P)과 인조흑연이라 볼 수 있는 mesocarbon microbeads(MCMB)를 전

기전도도 향상 물질로 사용하여 전극특성을 비교하였다.

층상구조를 갖는 천연흑연은 $7 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 정도의 전기 전도도를 가지는 반면에 super P의 경우는 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 가지는 것으로 알려져 있으며, MCMB의 경우 제조 방법이나 제조 환경에 의해 많이 좌우되는 것으로 알려져 있다. 이 실험에서 사용된 MCMB의 경우 2800°C 에서 제조되었으며, $10 \mu\text{m}$ 사이즈의 구형 입자로 이루어져 있다. Fig. 4는 bare LiCoO_2 (a)과 탄소들{(b)~(d)}의 SEM 이미지이다. Super P가 가장 미세한 입자이며, 흑연이 가장 큰 입자로서 LiCoO_2 와 유사한 크기였다.

마모방식의 기계적 밀링에 의하여 LiCoO_2 와 탄소를 혼합한 다음 XRD 분석을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. MCMB와 super P 1 wt%를 첨가한 두 샘플 모두 bare LiCoO_2 의 결정구조와 동일한 결정구조를 나타내는 것을 볼 수 있었다. $I(003)/I(104)$ ratio가 모두 1.2를 넘는 것으로 보아 탄소를 기계적 밀링에 의하여 첨가하였을 때, Li와 Co의 자리이동이 없었으며, (006)/(012), (108)/(110) peak의 명확한 split도 관찰됨으로서

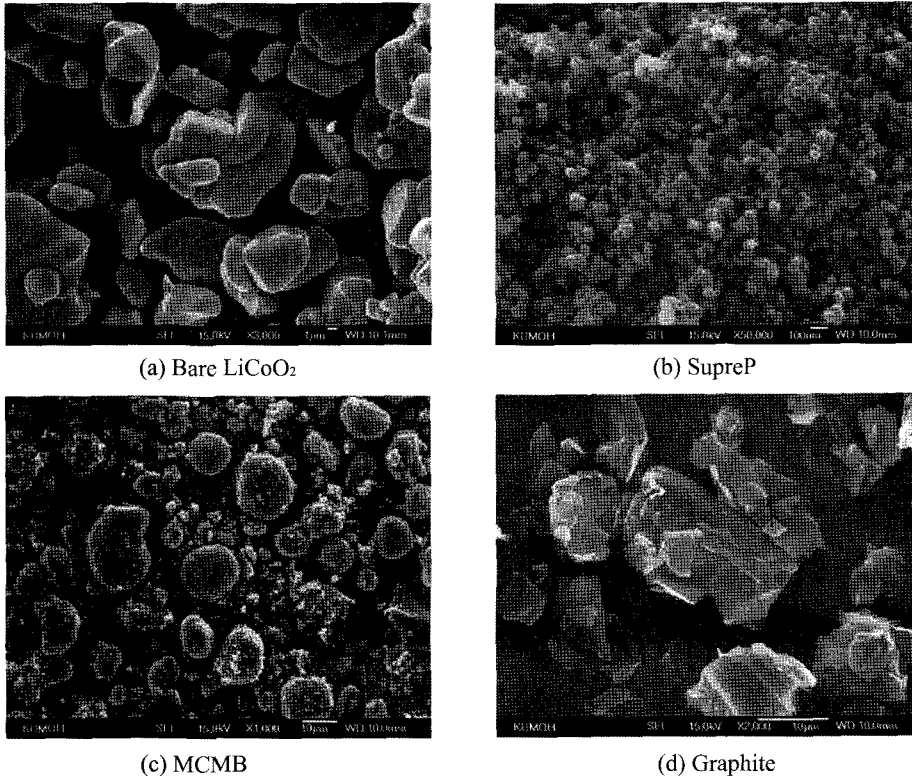


Fig. 4. SEM image of LiCoO_2 and carbonaceous materials.

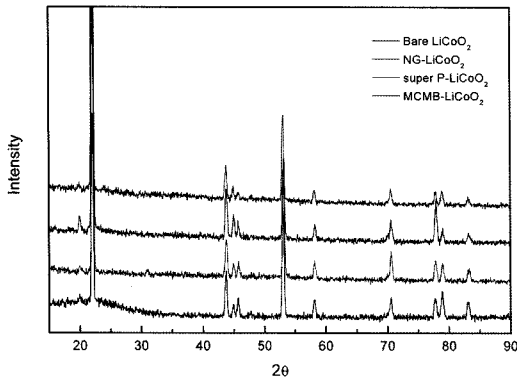


Fig. 5. XRD patterns of LiCoO₂-1 wt% various carbonaceous materials powders.

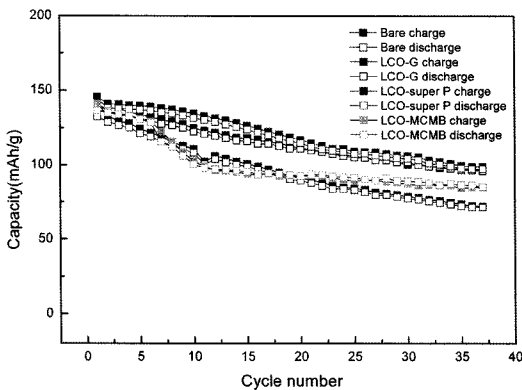


Fig. 6. Cycle performance of LiCoO₂ cathodes at 30 mA/g charge-discharge.

LiCoO₂의 전형적인 구조에 영향을 미치지 않는 것이 확인되었다. 또한 c^0/a^0 ratio(=4.9 in cubic)는 구조의 비등방성을 나타내는 한 척도로서, 이 수치가 증가한다는 것은 구조의 이차원적인 성격이 증대된다고 볼 수 있는데, 모든 조건에서 4.9이상인 것을 확인하였다^{10,40}.

여러 탄소의 첨가에 따른 LiCoO₂의 충방전용량과 사이클 특성을 나타낸 Fig. 6에서 보면 탄소코팅 LiCoO₂ 분말들의 충방전 용량과 사이클 특성이 우수한 것을 볼 수 있으며, 천연흑연과 super P의 첨가가 MCMB의 첨가에 비하여 보다 우수한 전극특성을 가짐을 볼 수 있다.

일반적으로 LiCoO₂는 충방전이 진행됨에 따라 지속적으로 분극현상이 증가되며 이것이 LiCoO₂의 용량감소를 일으키는 주요 원인으로 알려져 있다. 이와 같은 분극의 증가는 전극 내의 저항 증가에 기인한다. 충방전 과정에서 전극의 분극을 야기할 수 있는 요인은 여

러 가지가 있겠지만 가장 큰 요인은 다음 3가지로 요약할 수 있다. a) 충방전 과정에서의 구조적인 변화와 격자의 부피변화, b) 양극재료의 전해질로의 용해, c) 전해질의 분해와 이로 인해 생성되는 SEI(Solid Electrolyte Interface) 생성이다. 양극의 충방전은 복합 양극(활물질, 도전재, 결합제)내에서 활물질 입자(active material)와 도전재(carbon additive) 사이의 접촉점을 통해 전자가 전달되며, 활물질 입자와 도전재 입자 그리고 전해질이 만나는 삼상계면(three-phase boundary)을 통해 리튬 이온의 추출과 삽입이 이루어져야 가능하다. a)의 경우처럼 지속적인 부피의 팽창 및 수축이 LiCoO₂ 격자의 구조적인 붕괴를 일으키거나 복합 양극내의 양극 활물질과 카본 도전재 사이의 접촉을 어렵게 만들어서 전체적인 저항증가를 일으키는 경우이다. b)의 경우는 양극재료의 용해에 의해 양극 활물질 입자 표면에 결핍층(depleted layer)이 생성되고 이것이 도전재와 양극 활물질 사이의 접촉면적을 감소시켜 전자의 이동뿐만 아니라 리튬 이온의 삽입과 추출반응에 대한 장벽으로 작용하는 경우이다. 마지막으로 전해질의 분해에 의해 SEI가 양극 활물질 표면에 생성되어 전자 전도를 막거나, 또는 LiF와 같은 강한 이온 저항체가 생성되어 저항을 증가시키는 경우로, 이러한 표면막이 양극 분극을 증가시킨다고 볼 수 있다.

전기전도도가 뛰어난 탄소를 첨가함으로써 사이클링 수명의 향상과 방전 용량의 효율 또한 증가되었다. 이는 충방전이 거듭됨에 따라 구조적인 붕괴를 일으키면서 저항의 증가를 가져왔던 bare LiCoO₂와는 달리 전기전도도가 우수한 탄소에 인해서 electronic network를 기대할 수 있기 때문이며, 이는 활물질 표면상의 모든 점에서 전자들이 이동할 수 있게 되었다고 볼 수 있다. 먼저 탄소 농도의 경우 Dominko³³의 연구에서와 같이 LiCoO₂의 경우 1.5 wt% 이가 임계농도로 보고된 바와 같이 2wt%보다 1wt%의 graphite 첨가시에 우수한 전기화학적 특성이 나타났다. 1~2 wt%의 탄소를 첨가한 충방전 곡선을 비교해보면 2 wt%의 경우 37사이클 후에 비가역 용량이 1wt%보다 매우 큰 것으로 나타났다. 또, Kim 등의 연구³⁴에 의하면 보다 낮은 양의 super P(1 wt%)의 코팅으로 인하여 packing density를 향상시키며, 향상된 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다고 보고된 것과 일치하였다.

Hong 등³⁵은 슬러리의 제작과정에서 활물질과 도전재의 균일한 분포에 대한 영향을 연구하였는데, 연속된 network를 형성하기 위하여 활물질사이의 공간을 다양

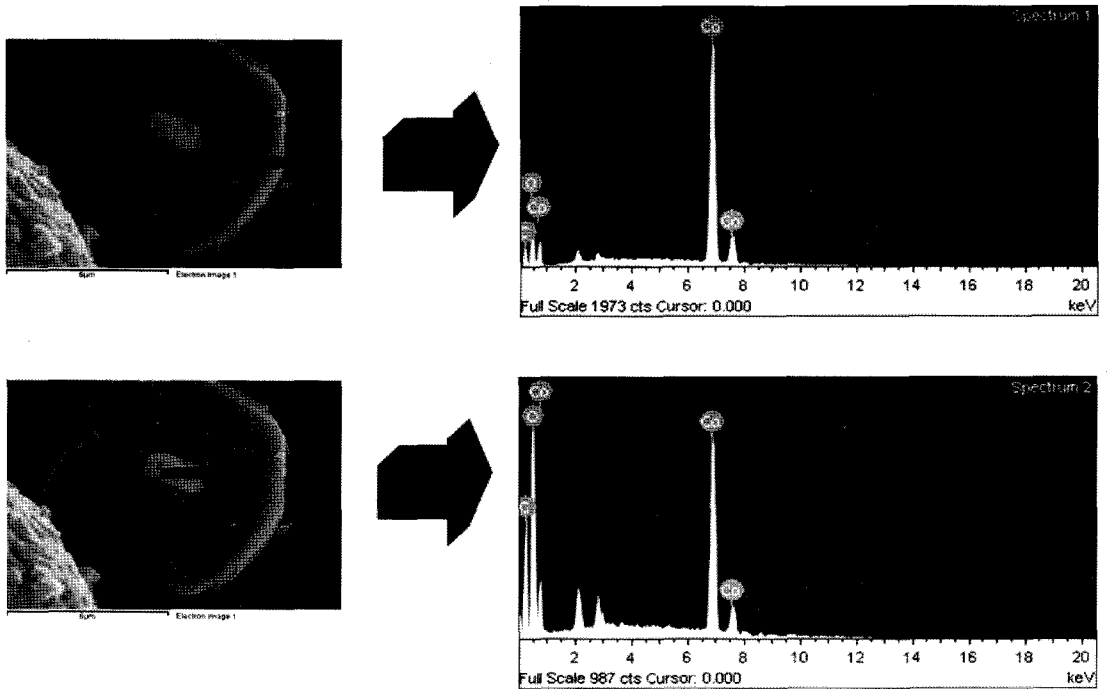


Fig. 7. EDS results for carbon coated LiCoO_2 powder.

한 탄소로 채움으로서 전극의 전도도 향상 효과를 보고 하였다. Lonza KS6(천연흑연)의 경우 유사한 입자 사이즈로 인해 LiCoO_2 와 고른 분포를 가질 수 있었으며 이로 인해 LiCoO_2 와 탄소 사이의 활성 면적이 증가되어 전기화학적 특성이 향상될 수 있다고 보고했다. 또한, carbon black을 사용할 경우 입자 사이즈의 차이로 인하여 고른 혼합을 기대할 수 없었고, 전기화학적 특성도 향상되지 않았다고 보고되었다.

이와는 대조적으로 Cheon 등³⁶⁾에 의하면 슬러리의 혼합 과정 중에는 LiCoO_2 활물질에 충분한 전기전도도를 부여할 정도로 super P와 활물질의 혼합이 달성되기 힘들다고 보고하였다. 따라서 제 2의 도전제(Lonza KS6)를 첨가함으로써 입자들 사이의 전기적 networking을 향상시키고 전기전도도의 향상을 시도하였다. 오직 super P만을 사용할 경우 super P의 농도가 증가함에 따라 전기전도성은 증가하지만 이온전도성이 감소하며, Lonza KS6의 경우 균일한 혼합이 되지 않는다고 하였다. 따라서 슬러리의 제작 과정에서 두 도전제를 일정 비로 혼합하여 입자가 작은 super P가 LiCoO_2 와 Lonza KS6 사이 빈 공간을 채움으로서 전극 자체의 밀도도 향상시키고 전기전도도의 향상을 도모하였다.

슬러리 과정만으로 균일하고 완전한 LiCoO_2 입자들

사이 또는 도전제와의 networking을 달성하기 어려우므로 본 연구에서는 수직방향의 거리가 매우 낮고 충격방식이 아닌 마모방식의 기계적 밀링을 이용하였다. 마모방식의 기계적 밀링을 이용할 경우에 중력에 의한 물질간 segregation을 억제하면서 경도가 낮은 탄소계 물질이 경도가 높은 산화물의 표면에 쉽게 접촉할 수 있으므로 활물질 표면 전체에 탄소가 고르게 분포하도록 하였다. 균일한 탄소 분포는 전극 활물질 입자들 사이의 전기적 접촉을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 이로 인해 충방전 시에 야기되는 국부적 mechanical stress와 열 발생을 감소시킬 수 있다.

결정성이 확보되는 범위 내에서 밀링을 통하여 전극 활물질에 천연흑연, super P 그리고 MCMB 1wt%을 첨가한 양극 활물질의 경우 거의 유사하게 향상된 충방전 특성을 얻을 수 있으며, 사이클 수명 또한 향상되었다(Fig. 6). 이는 위에서 언급한 바와 같이 소량의 탄소를 기계적 밀링을 통하여 첨가한 경우, slurry 제작과정에서 달성할 수 없었던 보다 균일한 분포를 가능하게 해서 양극 활물질 입자들 사이의 전기적 접촉이 향상되었기 때문으로 보인다. Fig. 7을 보면 탄소코팅 LiCoO_2 분말 입자 중 LiCoO_2 로 추정되는 큰 입자와 탄소로 추정되는 큰 입자 표면의 작은 입자를 볼 수 있다. 각각의

입자를 EDS로 정성 분석한 결과인 오른쪽 그림을 보면 양쪽 모두 탄소와 코발트가 측정되는 것으로 보아 탄소들이 LiCoO₂ 분말 표면에 고르게 분포하고 있다는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

페리튬이온전지의 리사이클링 일환으로 앞선 연구에서는 질산침출액으로부터 양극활물질인 LiCoO₂를 합성하기 위한 공정을 개발하였으며, 이를 바탕으로 본 연구에서는 초미립 분말합성을 위하여 citrate precursor combustion을, 비표면적 증대를 위해서는 급냉법을, 전극특성 향상을 위해서는 탄소코팅을 적용하였으며, 이에 따른 LiCoO₂의 양극특성 향상에 대한 조사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양극활물질이 농축된 전지스크랩의 침출용액에서 Fe를 제거한 Li, Co 함유 용액을 LiCoO₂ 재합성의 출발물질로 하여 citrate precursor combustion법을 이용하여 LiCoO₂를 합성하였다.
2. 전구체 연소 후 급냉을 통하여 submicron의 초미립 LiCoO₂ 분말을 합성할 수 있었으며, 합성된 분말은 결정성이 우수하고 층간거리가 넓어져 Li의 층간 탈삽입에 유리한 결정구조를 나타내었다.
3. 양극 활물질에 탄소를 고르게 분포하도록 기계적 밀링을 이용하였고, 양극 활물질의 구조적 안정성을 확보하기 위한 최적의 조건으로, 300rpm, 혼합시간 10 min 그리고 1wt%의 천연흑연을 첨가하는 기계적 밀링 반응으로 제조된 양극 활물질의 충방전 실험에서 가장 우수한 사이클 특성을 나타내었다. 이는 낮은 milling power로 인한 양극 활물질의 구조적 안정성 확보와 더불어 LiCoO₂ 표면에 탄소가 균일한 분포 때문으로 생각된다.
4. 최적의 기계적 밀링 조건에서 탄소 종류에 따른 첨가 영향을 알아보기 위하여 탄소 종류를 super P, MCMB, 천연흑연으로 다양화하였다. 모든 탄소의 경우 bare LiCoO₂ 보다 37th 사이클 이후에 10% 이상 더 용량이 유지됨을 알 수 있었다. 성능향상은 탄소 첨가에 의해 양극 활물질의 전기적 접촉이 향상되었기 때문이며 성분분석을 통하여 LiCoO₂ 상에 각각의 탄소가 분포함을 확인할 수 있었다.
5. 4.2 V 이상의 충전 영역에서 LiCoO₂의 용량 감소 원인은 충방전에 따른 양극 분극의 증가와 깊은 관련이

있다. 양극 분극을 일으키는 주요한 요인은 LiCoO₂의 충방전 과정에서 나타나는 상전이와 이에 따른 격자의 부피변화, Co 용해에 의한 활물질과 도전제 사이의 접촉저항의 증가, 그리고 양극 표면에서 전해질 분해에 의해 생성된 SEI와 LiF 등의 저항체에 의하여 전기전도 및 이온전도를 방해받기 때문이다. 따라서 사이클 특성의 향상은 탄소를 기계적 밀링에 의해 LiCoO₂ 상에 고르게 분포함으로써 활물질간의 전기적 접촉을 향상시키기 때문이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 자원재활용 사업과 금오공과대학교 교내학술비의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드린다.

참고문헌

1. 이철경, 김태현, 2000: 페리튬이온전지로부터 분리한 양극 활물질의 침출, 자원리사이클링 학회지, **9**(4), pp. 37-43.
2. 이철경, 양동효, 2001: 페리튬이온전지로부터 유기금속의 회수, 공업화학회지, **12**(8), pp. 890-895.
3. 이철경, 양동효, 김낙형, 2002: Oxalic acid 용액에서 LiCoO₂의 선택침출, 자원리사이클링학회지, **11**(3), pp. 10-16.
4. Lee, C. K. and Rhee, K.-I., 2002: Preparation of LiCoO₂ from spent Lithium Ion Batteries, Journal of Power Sources, **109**, pp. 17-21.
5. Lee, C. K. and Rhee, K.-I., 2003: Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery waste, Hydrometallurgy, **68**, pp. 5-10.
6. Reimers, J. N. and Dahn, J. R., 1992: Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂, J. Electrochem. Soc., **139**, pp. 2091-2097.
7. Reimers, J. N., Dahn, J. R., and von Sacken, U., 1993: Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of LiCoO₂, J. Electrochem. Soc., **140**, pp. 2752-2754.
8. Chebiam, R. V., Kannan, A. M., Prado, F., and Manthriam, A., 2001: Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries, Electrochem. Commun., **3**(11), pp. 624-627.
9. Chebiam, R. V., Prado, F., and Manthriam, A., 2002: Comparison of the Chemical Stability of Li_{1-x}CoO₂ and Li_{1-x}Ni_{0.85}Co_{0.15}O₂ Cathodes, J. Solid State Chem., **163**(1), pp. 5-9.
10. Amatucci, G. G., Tarascon, J. M., and Klein, L. C., 1996: Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechar-

- geable batteries, *Solid State Ionics*, **3**(1-2), pp. 167-173.
11. Aurbach, D., *et al.*, 2002: On the capacity fading of LiCoO_2 intercalation electrodes: the effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives, *Electrochem. Acta*, **47**(27), pp. 4291-4306
 12. Thomas, M. G. S. R., Bruce, P. G., and Goodenough, J. B., 1986: AC impedance of the $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ electrode, *Solid State Ionics*, **18-19**, pp. 794-798.
 13. Jang, Y., 1999: $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ Intercalation Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, pp. 862-868.
 14. Tukamoto, H., and West, A. R., 1997: Electronic Conductivity of LiCoO_2 and Its Enhancement by Magnesium Doping, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, pp. 3164-3168.
 15. Holzapfel, M., Schreiner, R., and Ott, A., 2001: Lithium-ion conductors of the system $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$: a first electrochemical investigation, *Electrochim. Acta*, **46**(7), pp. 1063-1070.
 16. Julien, C., Nazari, A. A., and Rougier, A., 2000: Electrochemical performances of layered $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$; $\text{M}'=\text{Mg}, \text{Al}, \text{B}$) oxides in lithium batteries, *Solid State Ionics*, **135**(1-4), pp. 121-130
 17. Chen, Z., Christensen L., and Dahn, J. R., 2003: Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers, *Electrochem. Comm.*, **5**(11), pp. 919-923.
 18. Mladenov, M., *et al.*, 2001: Effect of Mg doping and MgO-surface modification on the cycling stability of LiCoO_2 electrodes, *Electrochem. Comm.*, **3**(8), pp. 410-416.
 19. Delmas, C. and Saadoun, I., 1992: Electrochemical and physical properties of the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ phases, *Solid State Ionics*, **53/56**, pp. 370-375.
 20. Ohzuku, T. and Ueda, A., 1997: Phenomenological Expression of Solid-State Redox Potentials of LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, and LiNiO_2 Insertion Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, pp. 2780-2785.
 21. Rougier A., *et al.*, 1996: Effect of cobalt substitution on cationic distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode materials, *Solid State Ionics*, **90**(1-4), pp. 83-90.
 22. Cho, J., *et al.*, 1999: Effect of Preparation Methods of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ Cathode Materials on Their Chemical Structure and Electrode Performance, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, pp. 3571-3576.
 23. Delmas, C., *et al.*, 1999: An overview of the $\text{Li}(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_2$ systems: syntheses, structures and properties, *Electrochim. Acta*, **45**(1-2), pp. 243-253.
 24. Cho, J., *et al.*, 2000: Electrochemical Properties and Thermal Stability of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ Cathode Materials, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, pp. 15-20.
 25. Madhavi, S., *et al.*, 2001: Effect of aluminium doping on cathodic behaviour of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, *J. Power Sources*, **93**(1-2), pp. 156-162.
 26. Kobayashi, H., *et al.*, 2000: Electrochemical Properties of Hydrothermally Obtained $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ as a Positive Electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, pp. 960-969.
 27. Alcantara, R., *et al.*, 1999: X-ray diffraction, ^{57}Fe Mössbauer and step potential electrochemical spectroscopy study of $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ compounds, *J. Power Sources*, **81/82**, pp. 547-553.
 28. Madhavi, S. and Subba Rao, G. V., 2001: Synthesis and Cathodic Properties of $\text{LiCo}_{1-y}\text{RhyO}_2$ ($0 \leq y \leq 0.2$) and LiRhO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, **148**, pp. A1279-1286.
 29. Yoon, W., *et al.*, 2000: Structural and Electrochemical Properties of $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ Cathode for Li Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, pp. 2023-2028.
 30. Imanish, N., *et al.*, 2001: Cycling performances and interfacial properties of a $\text{Li}/\text{PEO-Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ -ceramic filler/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cell, *J. Power Sources*, **97/98**, pp. 795-797.
 31. Cho, J., Kim, Y. J., and Park, B., 2001: LiCoO_2 Cathode Material That Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to Monoclinic Phase, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, pp. A1110-A1115.
 32. Scorati, B., 1992: Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, pp. 2776-2781.
 33. Dominko, R., *et al.*, 2003: Influence of carbon black distribution on performance of oxide cathodes for Li ion batteries, *Electrochim. Acta*, **48**(24), pp. 3709-3716.
 34. Kim, J., *et al.*, 2005: Direct carbon-black coating on LiCoO_2 cathode using surfactant for high-density Li-ion cell, *J. Power Sources*, **139**, pp. 289-294.
 35. Hong, J. K., *et al.*, 2002: Effect of carbon additive on electrochemical performance of LiCoO_2 composite cathodes, *J. Power Sources*, **111**, pp. 90-96.
 36. Cheon, S. E., *et al.*, 2000: Effect of binary conductive agents in LiCoO_2 cathode on performances of lithium ion polymer battery, *Electrochim. Acta*, **46**, pp. 599-605.
 37. Swain, B., *et al.*, 2007: Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, **167**, pp. 536-544.
 38. Lee, C. K., *et al.*, 1997: Thermal Treatment of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ Perovskite Oxides for Bifunctional Air Electrodes, *Journal of Electrochem. Soc.*, **144**(11), pp. 3801-3807.
 39. 박정길, 2007: 리튬이온전지 양극에 탄소물질 첨가의 영향, 석사학위논문, 금오공과대학교 대학원.
 40. Ohzuku, T., *et al.*, 1993: Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells, *Electrochim. Acta*, **38**(9), pp. 1159-1167.



李 喆 京

- 1984년 2월 서울대학교 자원공학과 공학사
- 1990년 8월 서울대학교 대학원 자원공학과 공학박사
- 1991년-2002년 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 2002년-현재 國立金烏工科大学 新素材시스템工學部 교수 공학박사



朴 正 吉

- 2007년 2월 금오공과대학교 금속공학과 석사
- 2006년 11월-현재 LG 실트론 技術研究所 웨이퍼 特性 研究팀 연구원, 공학석사

孫 廷 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제 12권 1호 참조

《 廣 告 》 本 學 會 에서 發 刊 한 資 料 을 販 매 하 오 니 學 會 事 務 室 로 문 의 바 람 니 다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價 格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價 格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV, V, VI 價 格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호, V: 통권 제41호~제50호, VI: 통권 제51호~제60호)
- * 한· 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價 格 : 30,000원
- * 한· 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價 格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價 格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價 格 : 15,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價 格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價 格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價 格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價 格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價 格 : 27,000원, 발행처-淸文閣