Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 10, No. 3, 2007, 184-189

리튬이차전지용 양극 활물질($LiCoO_2$)의 표면처리의 특성 분석 및 전기화학적 특성 고찰

장윤한†* · 최세영

†㈜L&F신소재, 청주대학교 응용과학부

(2007년 5월 10일 접수 : 2007년 5월 17일 채택)

Analyses on the Physical and Electrochemical Properties of Al_2O_3 Coated $LiCoO_2$

Youn-Han Chang†* and Sei-Young Choi

†*L&F Material co., Ltd, Chilgok-gun, Kyeongsangbuk-do, Korea*
Division of Applied Sciences, CheongJu University, CheongJu, 360-764, Korea

(Received May 10, 2007 : Accepted May 17, 2007)

초 록

전자 산업의 발전과 함께 휴대폰, 노트북, PDA등과 같은 휴대 정보 전자 기기의 고성능 에너지 공급원으로서 이차전지 산업의 중요성이 높아지고 있다. 이에 따라 리튬이차전지의 핵심부품인 양극재료의 고성능화 및 안전성 확보에 대해 많은 관심이 증대되고 있다. 현재 사용되고 있는 양극재료에는 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_xCo_yMn_zO_2$, $LiNi_xCo_yM_zO_2$ (M = Al, Zr, Mg 등)등이 있으며, 그중 가장 대표적으로 사용되고 있는 물질은 $LiCoO_2$이다. 그러나 $LiCoO_2$가 가지고 있는 용량적 한계 및 안전성 문제로 인하여 $LiCoO_2$의 성능 개선 및 3성분계, 올리빈계와 같은 대체물질의 개발에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 특히 산화물(M_xO_3)을 이용한 활물질 표면처리와 같은 성능개선 및 안전성 확보연구는 국내 및 국외에서 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 $LiCoO_2$의 표면처리 과정에서 불균일 코팅된 산화물의 탈리 및 이의 응집에 의한 침전물 생성 및 표면처리량의 증가에 따른 전지에서의 부작용에 대하여 분석하고, 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 코팅량 조정 및 표면처리 공정의 혼합, 건조, 소성 조건등과 같은 신공정에 대한 연구와 전기화학적 특성 고찰을 실시하였다.

Abstract : The importance of secondary battery industry is getting excited according to the development of battery industry as a high efficiency energy supplier of electronic machine of mobile information such as mobile phone, lap-top computer, PDA. It is rasing the interest about security of safety and high efficiency of cathode material for main part of secondary lithium battery. The cathode material which has been used like $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_xCo_yMn_zO_2$, $LiNi_xCo_yM_zO_2$ (M = Al, Zr, Mg etc.,) the most typical material is $LiCoO_2$. But it is studying the development of substitute such as efficiency amelioration of $LiCoO_2$, thetiary element, olivine element because of the capacity of $LiCoO_2$, the matter of security; especially the betterment of efficiency, security research of safety has been actively processed in domestic and overseas about surface coating treatment of active cathode which is using oxide (M_xO_3). This study analyses side effect of battery according to increase of surface treatment, formation of precipitation for reagent condensation, non-reagent residue of oxide (M_xO_3) which is remaing during the surface treatment of $LiCoO_2$; conducts study of new process, the consideration of the electrochemical property to improve oxide solution of mixing rate, mixture of surface treatment, dryness, calcinations conditionetc.

Keywords : Lithium battery, Cathode, $LiCoO_2$, Surface treatment, Al_2O_3

1. 서 론

휴대폰, 노트북, PDA와 같은 휴대용 디지털 기기 제품 개발의 핵심 과제인 소형화, 경량화, 고기능화를 위해, 고성능 에너지 공급원으로서 리튬이온이차전지의 중요성이 크게 부각되고 있다. 리튬이온이차전지는 크게 양극활물질, 음극활물질, 세퍼레이터, 전해질등으로 구성되며, 이중 코스트 측면에서 양극재료가 차지하는 비율은 약 35%로 가장 큰 부분을 차지하고있다. 현재 사용되는 대표적인 양극재료에는 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_xCo_yMn_zO_2$, $LiNi_xCo_yM_zO_2$ (M = Al, Zr, Mg 등)등이 있으며, 그 중 $LiCoO_2$가 현재 주류를 이루고 있다. $LiCoO_2$는 합성이 용이하며, 10^{-2}~1S/cm 정도의 전기 전도도와 높은 전지 전압, 그리고 우수한 전극특성을 지니고 있어 가장 널리 사용되고 있다.[1,2]

그러나 $LiCoO_2$는 이론적 용량이 274 mAh/g 임에도 불구하

*E-mail:cyh@landf.co.kr

고, 가역적인 방전용량은 140 mA h/g 정도로 고용량 재료로의 적용에는 한계를 지니고 있다. 리튬 이온의 조성을 0.5이하로 디인터켈레이션 시킬 경우 Co^{3+}가 Co^{4+}로 산화되어 양극의 구조적 안정성이 떨어지게 된다.[3-5] 전지 특성면에서는 Co^{4+}이온이 유기 용매에 용해되어 자기방전(self-discharge)등과 같은 문제가 발생하게된다. 이때 발생하는 상당량의 산소와 열은 전지의 내부압력과 온도를 증가시켜 안전성에 치명적인 문제를 발생시킨다.[6-8] $LiCoO_2$가 가지고 있는 용량적 한계 및 안전성 문제로 인하여 $LiCoO_2$의 성능 개선 및 3성분계, 올리빈계, 스피넬계와 같은 대체물질의 개발 연구가 진행중이며, 특히 산화물 코팅에 의한 $LiCoO_2$의 성능개선 및 안전성 확보 연구는 국내 및 국외에서 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 $LiCoO_2$의 개선된 표면처리 과정을 통하여 전지의 구조적 안정성 및 싸이클 특성 향상을 이루고자 한다. 양극 활물질 표면에 불균일 코팅되어 탈리되는 잔류물, 이의 응집에 의한 침전물 생성 및 표면처리량의 증가에 따른 전지에서의 부작용에 대하여 분석하고, 이를 개선하기 위해 산화물 solution의 제조공정 및 표면처리 공정을 최적화 하는 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

코팅용액 제조시 코팅 미반응 잔류물 및 이의 응집에 의한 침전물이 발생하는 것은 $LiCoO_2$ 표면에서 탈리되는것으로 판단되어, 코팅용액 제조공정에 대한 실험을 실시하였다. 양극활물질인 $LiCoO_2$는 국내 A사 제품을 이용하였으며, Al 소스로 aluminum isopropoxide (98%, Aldrich)를 알코올에 용해시켜, 각각 1%, 0.5%의 코팅용액을 제조하였다. Fig. 1에 기존방법과 본 연구에서 제안하는 공정을 비교 도시하였다. 종전의 제조방법 Fig. 1(a)와 같으며, 일반 mixer로 600~800 rpm의 속도로 Al염을 알코올에 녹여 2~3시간 교반하여 제조하였다. 개선된 코팅용액 제조 방법은 50~60°C로 승온하면서, high share energy를 가할 수 있는 B mixer를 사용하여 균일한 분산 효과를 얻고자 하였다.

개선된 코팅용액 제조방법은 Fig. 2(b)와 같은 방식의 mixer로 하부에서 상부로 유동 흐름을 역류시켜서 교반이 효과적으로 이루어지게 하였다. 개선된 공정으로 Fig. 3 (b)와 같은 코팅용액을 제조하였다.

제조된 코팅용액은 양극재료와 함께 mixer를 이용하여 혼합하였다. mixer로 2시간 가량 충분히 교반 후 저속의 rpm으로 교반하면서 알코올을 제거해주었다. 건조된 시료는 600°C의 온도에서 8~11시간 동안 열처리하였다. Fig. 4에 코팅용액 제조 및 전체적인 표면처리 절차를 나타내었다.

양극활물질의 형상 및 구조적 특성 분석은 TEM, XRD 및

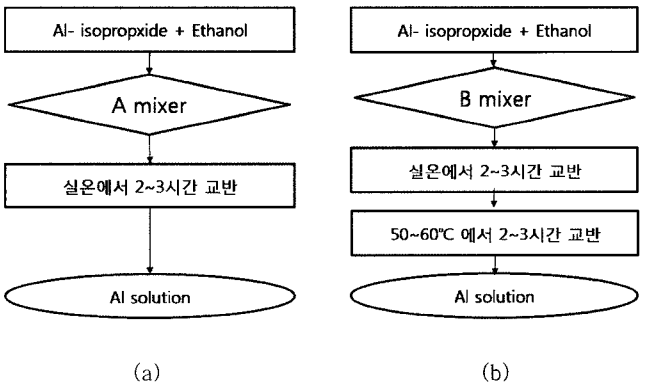


Fig. 1. Manufacturing method of (a) Existing coating solution and (b) advanced coating solution.

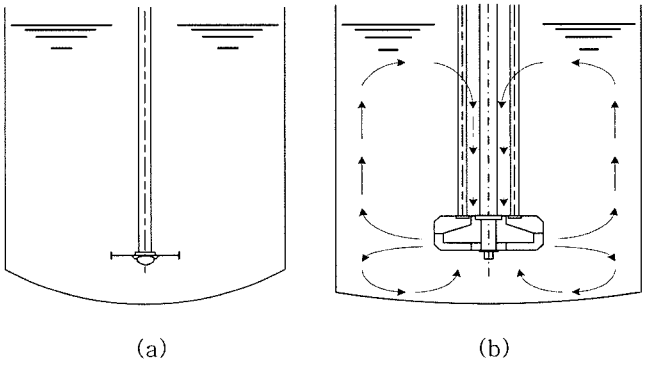


Fig. 2. The mixer which is used in (a) existing coating process and (b) advanced coating process.

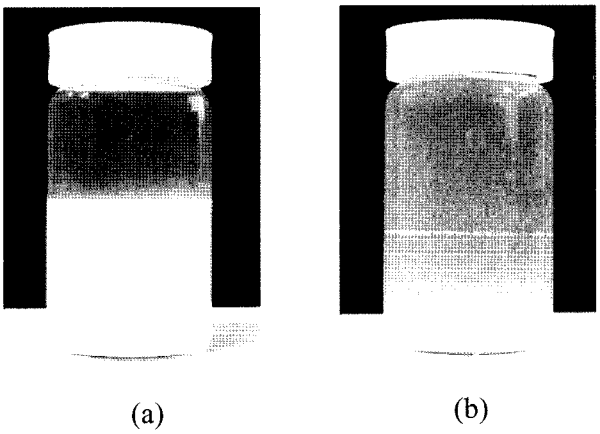


Fig. 3. (a) Existing coating solution and (b) Advanced coating soluton.

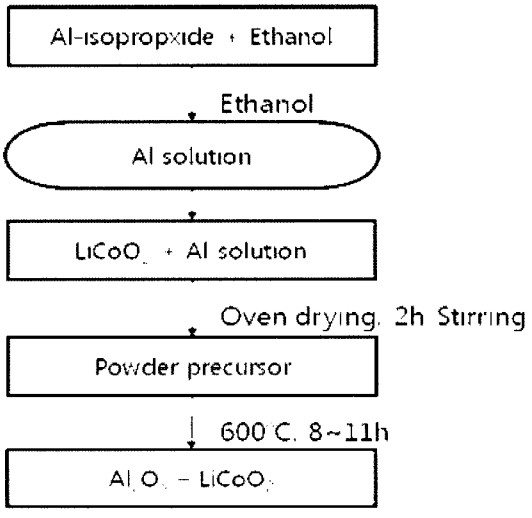


Fig. 4. Surface treatment process.

DSC 장비를 활용하였다. 형상특성 및 표면처리 상태 확인은 TEM, EDX를 이용하여 분석하였으며, 합성한 powder의 결정상을 확인하기 위해 XRD를 이용하여 회절 분석하였다. 열 분석은 DSC를 사용하였다.

전기 화학적 특성을 분석하기 위해서 dry room에서 CR2016 타입의 반전지를 제작하였다. 활물질로는 개선된 방식과 기존방식의 표면처리 powder이며, 도전제로는 Super-P, 결합제로는 PVdF solution (12% in NMP)를 91 : 6 : 3의 wt% 비율의 조성으로 극판을 제작하였다. 음극으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하였다. 전해질로는 1M의 $LiPF_6$염이 용해된 EC : DMC = 1 : 1 고순도 유기전해질을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

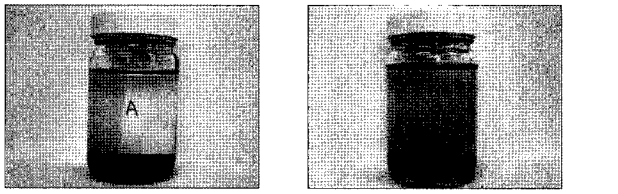
3.1 표면처리된 $LiCoO_2$ 분말의 특성 분석

3.1.1 침강 test

기존 방식의 표면처리된 powder와 개선된 방식의 표면처리 powder를 증류수 속에서 침강실험을 실시하였다. 각각의 powder가 든 병을 흔들어서 침강상태 및 코팅 산화물의 탈리 현상 유무를 확인하였다. 그 결과 개선된 표면처리 powder가 빠른 속도로 침전되는 것을 알 수 있었으며, 기존 표면처리 powder의 경우 활물질 표면에서 코팅 산화물의 탈리 현상이 발생하여 Fig. 5(b)와 같은 흰색의 부유물이 발생하였다. Table 1은 물리적 특성을 비교한 것이다.

3.1.2 표면 형상 분석

각각 표면 처리한 시료의 표면형상 및 표면처리상태 확인은 TEM과 EDX로 관찰하였으며, 이를 Fig. 6, 7에 나타내었다. Fig. 6(a)는 기존 방식으로 표면처리 한 powder이다. 표면처리가 제대로 되지 않아 코팅물질이 표면의 극히 일부분에만 붙어 있는 것이 확인되었다. 반면에 (b)는 $LiCoO_2$의 표면에 30~50 nm 두께의 균일한 코팅층을 형성하고 있는 것이 확인되었다. Fig. 7은 균일하게 표면처리된 $LiCoO_2$의 일정 면에서 EDX 분석한 결과이다. 개선된 표면처리 방식의 powder에서는 Fig. 7에서와 같이 Al의 peak이 나타나지만 코팅 산화물이 powder 표면에서 탈리된 경우는 Al peak가 나타나지 않았다. 이것으로 보아 개선된 방식의 코팅용액이 $LiCoO_2$에 효과적으로 표면처리 되었다는 것을 알 수 있었다.



(a) Advanced surface treatment powder (b) Existing surface treatment powder

Fig. 5. Sedimentation test results.

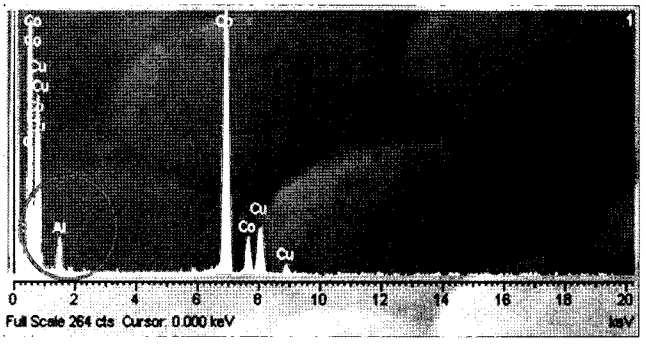


Fig. 7. EDX results of $LiCoO_2$ surface with advanced surface treatment.

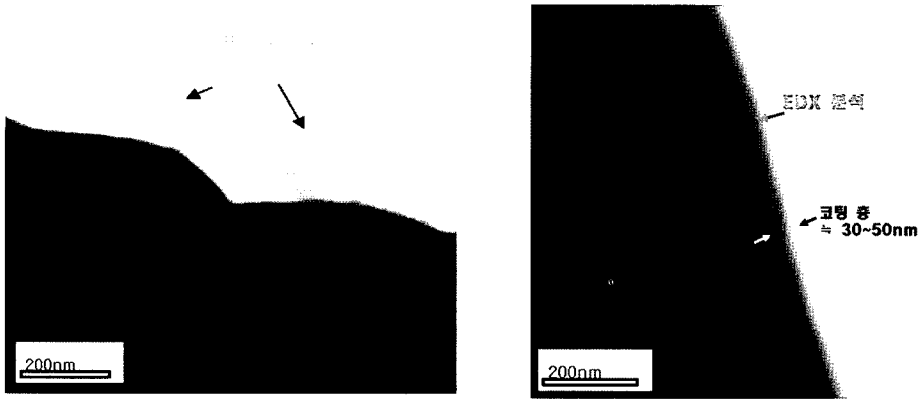


Fig. 6. TEM images of (a) Existing surface treatment $LiCoO_2$ and (b) Advanced surface treatment $LiCoO_2$.

Table 1. Physical Property comparison of existing surface treatment powder, advanced surface treatment powder.

	Advanced surface treatment		Existing surface treatment
Coating material	Al_2O_3		
부유물질	없음		흰색 부유물 발생
활물질 침강속도	Fast	>	Slow
산화물 coating도 (%/g)	0.1%/g	>	0.05%/g
활물질 pH	High	>	Low
슬러리 점도	High	>	Low

3.1.3 구조 분석

Fig. 8(a)는 표면처리되지 않은 Bare 상태의 $LiCoO_2$이며, (b)는 개선된 표면처리 방식의 $LiCoO_2$이다. 각각의 powder를 구조분석해 본 결과 둘다 층상구조(layered structure)의 전형적인 peak들이 나타났으며, 표면처리된 $LiCoO_2$의 경우 다른 peak가 나타나거나, peak이 shift하는 현상은 보이지 않았다. 동일한 XRD 패턴이 나타나는 것은 소량의 Al_2O_3가 $LiCoO_2$표면에 코팅되기 때문에 구조변화가 생기지 않은 것으로 생각된다.[9,10]

3.1.4 열적 안정성 평가

표면처리 방식에 의한 열적 안정성을 평가하기 위해 DSC를 측정하여 Fig. 9에 도시하였다.

열적 안정성을 측정한 결과 bare 상태와 표면처리 방식에 따라서 열적 안정성의 차이가 큰 것을 알 수 있다. Bare상태와 기존 표면처리 방식에서는 반응개시 온도가 197°C 이었던 반면에 개선된 표면처리 방식의 경우 233°C 부근으로 측정되었다. 발열량은 개선된 방식의 경우 116.1 J/g인 반면, 종전방식으로 제조된 코팅용액으로 표면처리한 것은 228.1 J/g으로 개선된 표면처리 방식의 powder 열량이 현저히 적게 측정 되었다. 반응개시 온도 및 발열량의 측정 결과를 통해 코팅용액이 활물질 표면을 보호함으로써 열적 안정성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 표면처리된 $LiCoO_2$의 전기화학적 특성 분석

3.2.1 충·방전 특성 및 수명특성

표면처리 방법에 따른 싸이클 특성, 초기 충·방전용량, 충·방전 효율과 같은 전기화학적 특성을 평가하기 위해 TOYO사의 TOSCAT-3100U Battery testing Unit LO33-HR를 이용하였다. 충·방전 rate 특성은 1st 싸이클 0.1C formation 후 0.1/

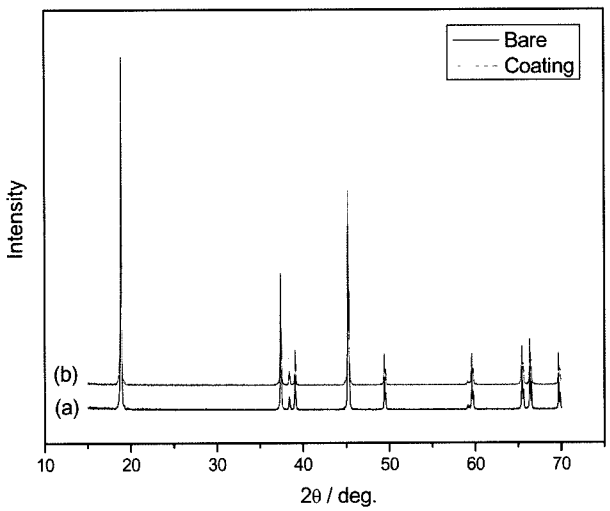


Fig. 8. XRD patten of (a) Bare and (b) Coated.

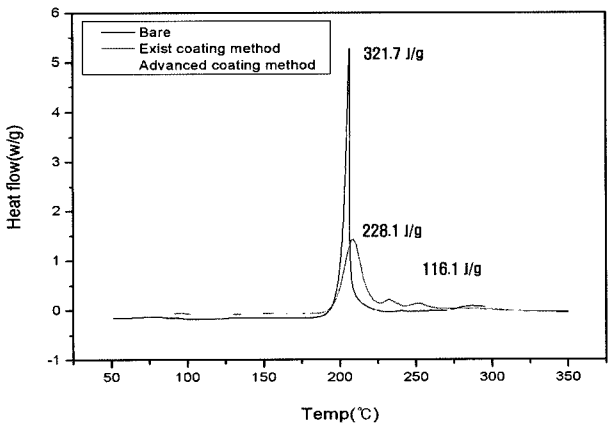


Fig. 9. DSC analysis results which it follows in coating solution condition.

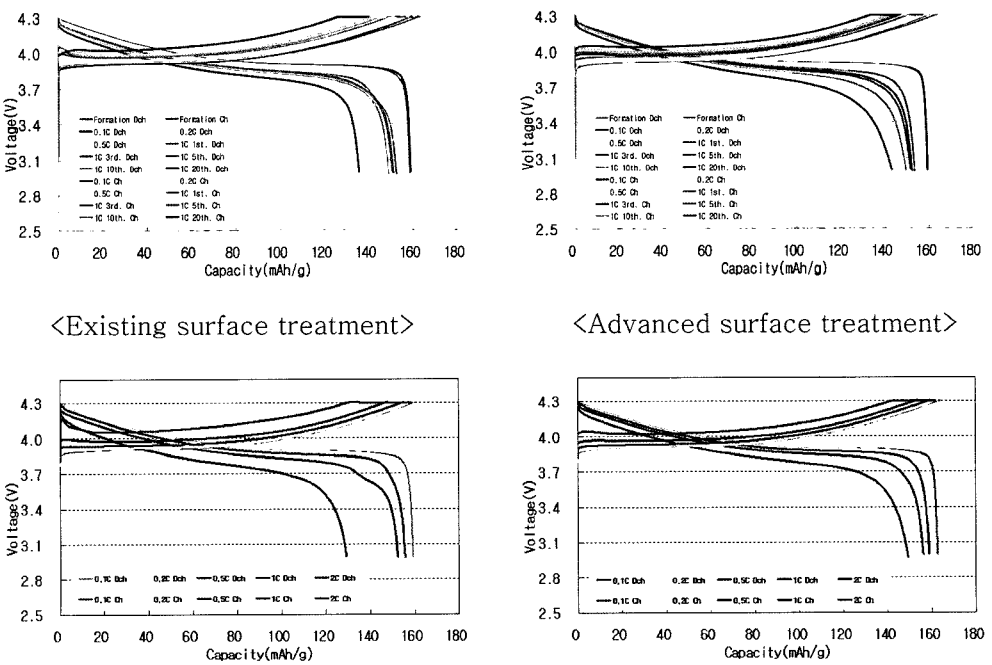


Fig. 10. Property comparison of Charge-Discharge curves of existing Al_2O_3 coated $LiCoO_2$ and advanced Al_2O_3 coated $LiCoO_2$.

Table 2. Cycle data comparison of existing Al_2O_3 coated $LiCoO_2$ and advanced Al_2O_3 coated $LiCoO_2$.

	Existing method (mAh/g)	Advanced method (mAh/g)
Formation	159	160
0.1C	159	159
0.2C	158	158
0.5C	156	156
1C 1st	153	154
1C 3rd	151	152
1C 5th	151	152
1C 10th	149	150
1C 20th	136	143

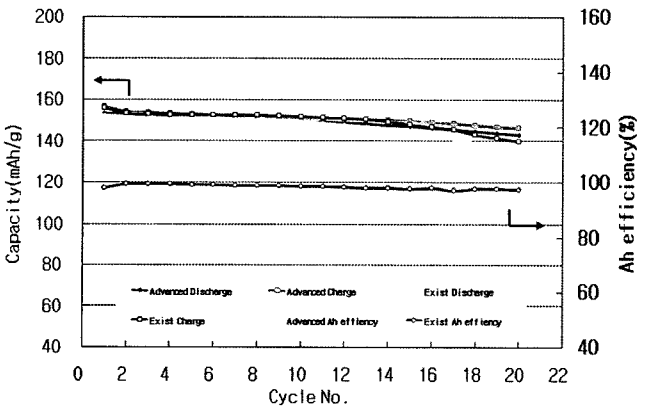


Fig. 11. Cycle property and efficiency comparison of Charge-Discharge curves of existing Al_2O_3 coated $LiCoO_2$ and advanced Al_2O_3 coated $LiCoO_2$.

0.2/0.5/1/2C rate 테스트를 실시하였고, 싸이클 특성은 0.1C formation 후 1.0C에서의 20회 싸이클 테스트(1C = 140 mA/g)를 실시하였다. Cut-off voltage는 3.0~4.3 V범위이다. 충·방전 테스트 결과는 Fig. 10과 11, Table 2에서 알 수 있듯이 종전 방법과 개선 방법 모두 초기 방전 용량은 159, 160 mAh/g으로 차이가 나지 않았다. 그러나 Fig. 10의 rate 특성 결과와 1.0C 싸이클 테스트 결과에서 싸이클이 진행 될수록 개선된 표면처리 방법이 종전의 표면처리 방법에 비해 열화가 억제됨을 알 수 있다. Rate 특성 테스트 결과 저율에서는 표면처리 방법에 따른 용량 차이는 없었으나, 2.0C에서는 종전 방법이 130 mAh/g, 개선된 방법이 149 mAh/g으로 차이가 남을 알 수 있다. 1.0C 싸이클 테스트에서도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 초기 용량에는 차이가 없었으나, 20회 싸이클 충·방전 후 종전 방법은 136 mAh/g, 개선된 방법은 143 mAh/g로 종전의 표면처리 방법보다 개선된 표면처리 방법의 충·방전 특성이 향상되었음을 알 수 있었으며, 수명특성도 기존 품보다 개선됨을 알 수 있었다.

침강 test 및 TEM, EDX분석의 결과에서와 같이 종전의 표면처리 방법은 코팅물질이 $LiCoO_2$의 표면에서 탈리되었기 때문에 전해액과 계면의 부반응 및 $LiCoO_2$ 표면의 손상과 같은 문제로 인하여 용량열화와 같은 현상이 발생하였다. Fig. 11은 1.0C에서 20회 싸이클 충·방전 용량 및 효율을 비교한 것이다.

Table 2는 방전용량을 수치화한 것이다.

4. 결 론

리튬이차전지의 양극활물질로 가장 많이 이용되고 있는 $LiCoO_2$는 많은 장점들을 가지고 있음에도 불구하고, 용량 및 안전성 문제로 인하여 기존 $LiCoO_2$의 성능 개선 및 3성분계, 올리빈계와 같은 대체물질의 개발에 대한 많은 연구가 진행 중이다. 특히 산화물(M_xO_3)을 이용한 활물질 표면처리와 같은 성능개선 및 안정성 확보연구는 국내 및 국외에서 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 $LiCoO_2$의 표면처리 과정에서 불균일 코팅된 산화물의 탈리 및 이의 응집에 의한 침전물 생성으로 인한 전지의 특성 저하에 대해 분석하였다.

개선된 산화물 solution의 제조공정과 코팅공정에 의한 효과와 향후 연구 개발 방향에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 코팅액 제조방식을 mixer 내에서 고형물을 상부로 역류 이동시키면서 유동성과 흐름을 바꾸어 주었고, 기존 상온에서 교반하였던 것을 일정 고온상태에서 교반 함으로써 코팅액을 장기간 방치해 두어도 침전물이 발생하거나, 침전물이 응집되지 않는 안정된 코팅액을 제조 확보 할 수 있었다.

2. NMP 및 순수를 사용한 침강 test 결과에서 활물질 표면에 부착되지 않은 코팅물질 (Free Al 화합물)이 거의 존재하지 않음을 확인 할 수 있었다.

3. XRD에 의한 구조분석 결과 둘 다 동일한 패턴이 나타나 구조변화가 없는 동일한 상태라는 것을 알 수 있었다.

4. 열적 안정성 분석결과 종전의 표면처리 방법보다 발열량이 상대적으로 감소되고 반응개시 온도가 높아지는 것을 알 수 있었다.

5. $LiCoO_2$의 용량 저하 문제는 반복되는 충·방전으로 인해서 전해액과의 계면 반응에 의해 Co^{3+}가 Co^{4+}로 산화되면서 $LiCoO_2$로부터 용출되고 저항이 증가되어 발생한다. 본 연구에서는 이와 같은 현상을 방지하기 위해서 개선된 코팅용액 제조방법으로 안정된 코팅액을 제조하여 균일하게 Al_2O_3를 표면 처리한 결과 상기 물리적 특성 개선뿐만 아니라, 충·방전 및 수명특성 등 전기화학적 특성 역시 향상됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *Chem. Mater.*, **12**, 3788 (2000).
2. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996).
3. L. Z. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ionics*, **148**, 335 (2002).
4. J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091(1992).
5. D. Zhang, B. S. Haran, A. Durairajan, R. E. White, Y. Podrazhansky, B. N. Popov, *J. Power Sources*, **91**, 122 (2000).
6. S. T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, H. T. Chung, *Solid State Ionics*, **139**, 47 (2001).
7. J. Li, E. Murphy, J. Winnick, P. A. Kohl, *J. Power Sources*, **102**,

294 (2001).
8. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *Solid State Ionics*, **83**, 167 (1996).
9. L. Z. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ionics*, **341**, 152 (2002).
10. Z. Chen, J.R.Dahn, *Electrochimica Acta,* **49**, 1079 (2004).