

## 리튬 이차전지용 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 정극의 전기화학적 특성

이종민\*, 김형선, 백지흠, 조원일, 조병원, 윤경석, 주재백\*, 손태원\*  
한국과학기술연구원 화공연구부  
홍익대학교 화학공학과\*

### Electrochemical Characteristics of $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ Cathodes for Lithium Secondary Battery

J.M. Lee\*, H.S. Kim, C.H. Paik, W.I. Cho, B.W. Cho,  
K.S. Yun, J.B. Ju\*, and T.W. Sohn\*  
Division of Chemical Engineering, KIST  
Dept. of Chem. Eng., HongIk Univ\*

#### 1. 서론

리튬 이차전지는 사용전압이 약 3.5V 이상으로 높고 에너지밀도 또한 높을 뿐만 아니라 사용온도범위가 넓고(-30°C ~ 70°C) 저장 수명이 우수한 장점을 가지고 있다. 리튬 이차전지용 정극 활물질은 층상구조를 가진 무기화합물로서 층사이로 리튬이 가역적으로 intercalation 및 deintercalation될 수 있어야 한다.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ [1-3]는 layered rock salt structure를 갖는  $\text{LiMO}_2$  (M=V, Cr, Co, Ni) 계열의 화합물 중의 하나이고, 산소의 closed packed network을 기본 골격으로 하고 있다.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 는 고가임에도 불구하고 출력전압이 3.5~4.5V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )로 높고 수명이 길기 때문에 현재 정극 활물질로 가장 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는, 자체 합성된  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  와 Cyprus사에서 구입한  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  각각에 대한 입자형상, 입도분포, XRD, 전극의 순환전위전류특성, 전지의 충·방전특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ Powder의 합성 및 분석

본 실험에서 합성한  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말은  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및 에탄올을 ball mill로 8시간동안 혼합한 후 공기 분위기하에서 900°C에서 8시간 동안 열처리 하였다. 그리고 입자의 크기를 줄이기 위하여 분쇄한 다음 체질(-400mesh) 하여 건조기에서 80°C로 처리하여 제조하였다. 합성된  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말의 특성은 SEM(S-2700, Hitachi) 과 XRD로 조사하였다.

### 2.3. Cyclic Voltammetry 측정

전해액에 따른  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  전극을 일전극으로, 리튬전극을 각각 대전극과 기준전극으로 하여 3전극 시스템에서 순환전위전류법을 이용하였다. 전위주사속도는  $5\text{mV}/\text{sec}$ , 전위영역은  $4.3\sim 2.5\text{V}$ 로 하였다. 이 실험에서는 PAR 173 potentiostat/galvanostat과 175 universal programmer 및 X-Y Recorder(Type 3036, YEW)가 사용되었다.

### 2-4. 충·방전 실험

제작된 셀의 충·방전 실험은 정전류에 의하여 이루어 졌으며, 특수 제작된 전원장치가 사용되었다. 전지로 공급되는 전류의 양과 전지의 전압은 PGA 131 card가 장착된 286 PC에 의하여 제어시켰다. 이때 전위영역은  $4.3\sim 3.0\text{V}$ 이며 전해액의 종류와 전류밀도를 달리하면서 전지전압 변화 및 방전용량을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

고온에서 제조한  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말과 Cyprus사에서 구입한 분말을 SEM을 통해 관찰한 결과 입자의 크기는 수  $\mu\text{m}$  정도이었으나, 본 실험에서 제조한 분말의 입도분포는 매우 분산되게 나타났다.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말을 정극 활물질로 사용하기 위해서는 입자의 크기와 입도분포가 중요하며 본 실험에서 제조한 분말은 입도분포에 있어서 미흡한 것으로 사료된다. Fig.1에 본 실험실에서 합성한  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말과 Cyprus사에서 구입한  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말의 XRD Pattern을 나타내었는데 그림으로부터 두 종류 모두 (003)면이 상당히 발달되어 있음을 알 수 있다. Yoshio[4]에 의하면 이 (003)면이 리튬의 Intercalation과 Deintercalation 되는 특성에 큰 영향을 미친다고 보고하였다.

Cyprus사에서 구입한  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말을 일전극 활물질로 사용하여 전해질 네 종류중 하나에 대하여 순환전위전류 특성을 조사한 결과 Fig.2와 같이 나타났다. 다른 전해질에 비해 cycle수가 증가함에 따라 방전용량이 늘어나는 것을 볼 수 있는데, 이는 정극 활물질의 활성화가 더디게 일어난다는 것을 의미하는 것으로 전해질의 전극 활물질 표면에서의 피막형성과 관계가 있는 것으로 사료된다. 네 개의 전지에 대한 CV로부터 산화용량(Qa), 환원용량(Qc), 산화·환원 Coulomb 효율(Q.eff.:Qc/Qa) 및 이용율을 계산하였다. 첫번째 전지의 이용율은 96%, 두번째 전지의 이용율은 42.6%, 세번째 전지의 이용율은 97.4%, 네번째 전지의 이용율은 98.5%를 얻어 한 전지를 제외하고는 대부분 높은 이용율을 얻을 수 있었으며 전해질의 영향이 매우 큰 것을 알 수 있었다.

Fig.3에 Cyprus사의  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말을 정극 활물질로 하고 전해질의 종류를 변화하여 제작한  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$  전지의 첫번째 충·방전 곡선을 나타내었다. 그림에서 보게 되면 충전시 평탄전위는 약  $3.95\text{V}$ 에서 나타났고 방전시에는 다소 낮은  $3.9\text{V}$ 에서 나타났음을 알 수가 있다. 그리고 충전시 전위가 빨리 증가하는 전지는 방전량이 줄어 들고 있음을 알 수가 있는데 이는 충전시 Li 이온이  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 로부

터 빠져 나오지 못하고 전해질의 분해반응이 일어나 충·방전 효율이 낮아졌기 때문으로 생각된다. 각 전지의 싸이클수에 따른 방전용량 곡선을 Fig.4에 나타내었는데 순환전위전류 특성조사에서와 마찬가지로 전해질 종류에 많은 영향을 받았으며, 전극용량 및 이용율은 각각 110~130mAh/g 및 86~95%로 대체로 높게 나타났다.

본 실험에서 합성한  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  분말인 경우 Cyprus사의 분말보다 전지용량이 적게 나타났는데 이는 본 실험실에서 제조한 분말의 입도분포가 균일하지 못하였기 때문으로 사료된다. 전극용량이 저하된 전지의 정극 활물질에 대한 XRD 관찰의 결과, 활물질은 결정구조가 없어져 비결정질화 되었는데, 이로부터 전극수명을 증대시키기 위해서는 결정구조의 유지가 요청되며 이를 위한 적절한  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 의 분말제조와 전해질의 선택이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 참고문헌

1. Mizushima, K., et al., *Mat. Res. Bull.*, 15, 783 (1980).
2. Reimers, J. N., Dahn, J. R., and Sacken, U., *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2752 (1993).
3. Plichta, E., et al., *J. Power Sources*, 21, 25 (1987).
4. Yoshio, M. et al., *J. Power Sources*, 40, 347 (1992).

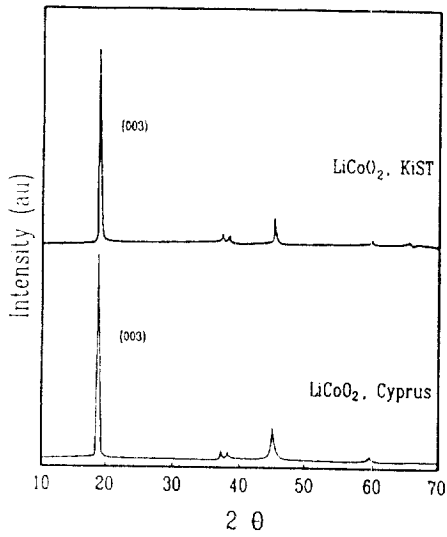


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  powders.

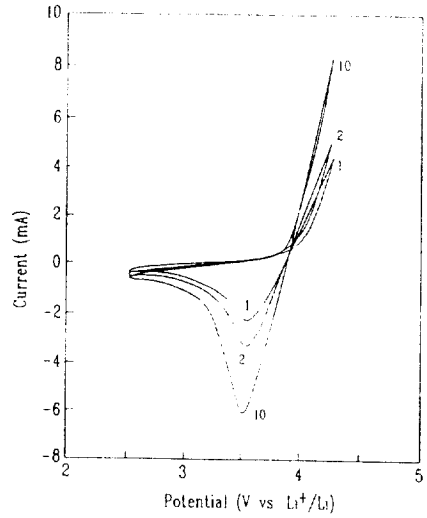


Fig. 2. Cyclic voltammograms of  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cell.

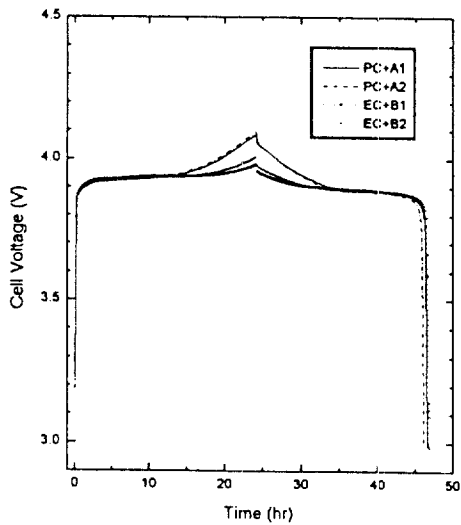


Fig. 3. Effect of electrolytes on the charge-discharge characteristics.

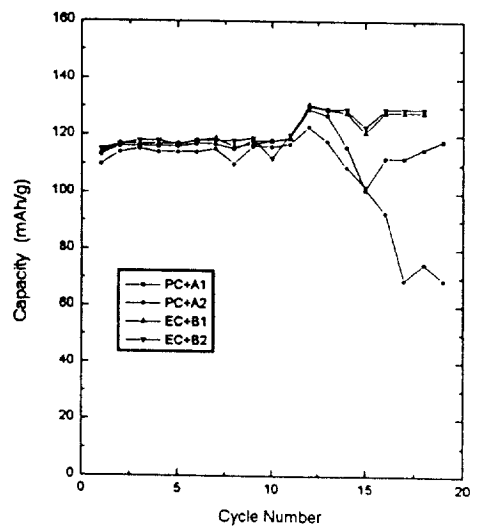


Fig. 4. Capacity performance of  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cell.