

理學碩士 學位論文

리튬 폴리머 2차 전지의 양극물질,
 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 의 합성과 특성

指導教授 黃金小

이 論文을 理學碩士學位論文으로 提出함



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

化 學 科

朴 孝 準

朴孝準의 理學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 26日

主 審 理學博士 金 墩



委 員 理學博士 姜 永 秀



委 員 理學博士 黃 金 小



목 차

Abstract	1
1. 서 론	2
1. 1. 리튬 2차 전지의 분류	2
1. 2. 리튬 폴리머 전지의 특성	2
1. 3. 고체 고분자 전해질의 조건	3
1. 4. 고분자 전해질의 분류	4
1. 5. 양극 활물질	4
1. 6. 본 연구의 실험 계획	5
2. 실험 방법	7
2. 1. 양극 활물질 합성과 확인	7
2. 1. 1. $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 합성	7
2. 1. 2. Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 합성	8
2. 1. 3. 합성물질 확인	8
2. 2. 고체 고분자 전해질의 합성과 전기화학적 특성	8
2. 2. 1. 고체 고분자 전해질 합성	8
2. 2. 2. 전해질의 전기화학적 특성	9
2. 2. 2. 1. 이온 전도도	9
2. 2. 2. 2. 산화 안정성	9
2. 3. 양극 제작	9
2. 4. 음극 제작	10
2. 5. 충·방전과정에 따른 양극 활물질과 전해질계면의 임피던스 파라미터	10

2. 6. 전지의 제작	10
2. 7. 충·방전 특성	11
3. 결과 및 고찰	12
3. 1. 양극 활물질 확인	12
3. 1. 1. XRD에 의한 양극 활물질 특성	12
3. 1. 2. ICP-AES / MS 에 의한 양극 활물질 조성비 확인	15
3. 1. 3. SEM 분석	15
3. 2. 고체 고분자 전해질의 특성	17
3. 2. 1. 이온 전도도	18
3. 2. 2. 산화 안정성	19
3. 3. 충·방전과정에 따른 양극 활물질과 전해질계면의 임피던스 파라미터	20
3. 3. 1. 충·방전과정에 따른 θ 값의 변화	27
3. 3. 2. 충·방전과정에 따른 전기이중층의 축전량 변화	28
3. 3. 3. 충·방전과정에 따른 전하이동 저항의 변화	29
3. 3. 4. 충·방전과정에 따른 확산계수의 변화	30
3. 4. 충·방전 특성	31
3. 4. 1. 충·방전 특성	31
4. 결 론	35
5. 참 고 문 헌	36

그 립 목 차

Figure 1. Trend of energy density of batteries.	3
Figure 2. Schematic diagram of a rechargeable polymer cell.	11
Figure 3. Layered structure of standard LiNiO_2	13
Figure 4. Powder X-ray diffraction patterns of the synthesized cathode materials . (a) LiNiO_2 , (b) $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, (c) Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	14
Figure 5. SEM(scanning electron microscopy) of the synthesized cathode materials. (a) LiNiO_2 , (b) $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, (b) Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	16
Figure 6. Typical Nyquist plot of S.S. / SPE / S.S. cell at room temperature.	18
Figure 7. Current potential curve of Li / SPE / Li / SPE / S.S. cell at room temperature. electrode area ; 1.33 cm^2 . scan rate ; 1 mV/s . ..	19
Figure 8. The equivalent circuit of SPE / cathode interface.	20
Figure 9. Nyquist plots obtained from the LiNiO_2 electrode in contact with solid polymer electrolyte on the cycle number of the charge / discharge process.	23
Figure 10. Nyquist plots obtained from the $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ electrode in contact with solid polymer electrolyte on the cycle number of the charge / discharge process.	24

Figure 11. Nyquist plots obtained from the Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ electrode in contact with solid polymer electrolyte on the cycle number of the charge / discharge process.	25
Figure 12. Typical Randle's plot for the interface of the cell. (a) SPE / LiNiO_2 , (b) SPE / $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, and (c) SPE / Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	26
Figure 13. The variations of the value of θ at the SPE / cathode interface on the cycle number of the charge / discharge process.	27
Figure 14. The variations of the value of C_{dl} at the SPE / cathode interface on the cycle number of the charge / discharge process.	28
Figure 15. The variations of the value of R_{ct} at the SPE / cathode interface on the cycle number of the charge / discharge process.	29
Figure 16. The variations of the value of diffusion coefficient on the cycle number of the charge / discharge process.	30
Figure 17. Charge / discharge curves of the cells at the constant current density (0.15 mA/cm^2). (a) $\text{Li} / \text{LiNiO}_2$, (b) $\text{Li} / \text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, (c) $\text{Li} / \text{Al}_2\text{O}_3$ -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	33
Figure 18. Discharge capacity and coulombic efficiency of the cells on the cycle number. (a) $\text{Li} / \text{LiNiO}_2$, (b) $\text{Li} / \text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, (c) $\text{Li} / \text{Al}_2\text{O}_3$ -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	34

표 목 차

Table 1. Characteristics of the electrode active materials	5
Table 2. Cost and estimated amount of transition metals	5
Table 3. Lattice parameters and volumes of the synthesized cathode materials	13
Table 4. Chemical compositions of the synthesized cathode materials	15
Table 5. Impedance parameters and diffusion coefficients of LiNiO_2 electrode on the charge / discharge process	23
Table 6. Impedance parameters and diffusion coefficients of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ electrode on the charge / discharge process	24
Table 7. Impedance parameters and diffusion coefficients of Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ electrode on the charge / discharge process	25

Synthesis and Characterization of the Cathode Materials,
 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ for a Rechargeable
Lithium Polymer Battery

Hyo-Joon Park

*Department of Chemistry, Graduate School
Pukyong National University*

ABSTRACT

Compared to Li ion battery which consists of liquid electrolyte, Li polymer battery is very safe and compact, because the solid electrolyte has no danger of leakage. The solid polymer electrolyte (SPE) was synthesized using polyacrylonitrile(PAN) as base material in this study. The cathode materials, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ and Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, were synthesized using " mixed hydroxide " method. The properties were comparatively studied with the standard cathode material, LiNiO_2 . The three kinds of cells, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{LiNiO}_2$, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, and $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-coated Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ were manufactured, respectively. The ionic conductivity of the PAN-based solid polymer electrolyte was determined as $1.49 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, and it is the high enough conductivity to be used as the rechargeable lithium polymer battery. This oxidation stability of the solid polymer electrolyte was over 4.7 V(vs, Li / Li'). The electrochemical properties and the diffusion coefficients of lithium ion in the interface between the solid polymer electrolyte and each cathode were investigated by alternating current(A.C.) impedance spectroscopy. The discharge / charge performances of the three kinds of cells were tested in the potential range of 2.5 ~ 4.2 V. The initial discharge capacity of the cells, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-coated Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{LiNiO}_2$, and $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, at 0.15 mA/cm^2 current density were about 233 mAh/g, 231 mAh/g, and 185 mAh/g, respectively. The first cell, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-coated Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, had the highest discharge capacity and it was lasted only until the fifth cycle and it had a poor cycleability even with high discharge capacity. The second cell, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{LiNiO}_2$, had high discharge capacity as the first cell, but it also had a poor cycleability. The discharge capacity of the third cell, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, was lower than the others. But, it showed a very good cycleability until the twentieth cycles. In this regard, the third system we developed has an excellent performance of cycleability and efficiency as a novel battery as the rechargeable lithium polymer batteries.

1. 서 론

최신 기술의 발전과 더불어 휴대용 전자 기기들의 수요는 증가하고, 크기는 점점 작아지고 있다. 따라서, 사용되어지는 전원은 소형화, 고에너지 밀도화가 요구된다. 그리고 가볍고 오래 사용할 수 있는 신뢰성이 높은 2차 전지의 개발이 이루어져야 한다. 또한 미래 에너지 문제 해결 방법의 하나로 전력 저장이 가능한 신형전지의 개발이 심각히 대두되고 있다.

현재, 휴대전화와 휴대용 컴퓨터, 캠코더, PDA등의 전원과 최근 전기 자동차의 추진력으로 리튬 2차 전지가 개발되고 있다. 일부는 상용화되어 우리들이 사용하고 있다.

1. 1. 리튬 2차 전지의 분류

리튬 2차 전지는 전해질 사용에 따라 분류할 수 있다. 전해질로 유기용매를 사용하는 리튬 이온 전지와, 고분자 전해질을 사용하는 리튬 폴리머 전지로 크게 나눌 수 있다. 고분자 전해질은 젤과 드라이 형태가 있다. 세부적으로, 탄소와 흑연을 음극으로 사용하면, 리튬 이온 전지라하고 리튬금속이 음극으로 사용되면, 리튬 금속 전지라고 한다. 리튬 폴리머 전지에도 똑같이 적용할 수 있지만 일반적으로 구분 없이 사용된다.

1. 2. 리튬 폴리머 전지의 특성

리튬 폴리머 전지는 액체 전해질형 리튬 이온 전지의 단점인 안전성 문제, 제조비용의 고가, 대형전지 및 고용량화 등의 어려운 문제를 해결할 수 있는 전지이다. 즉, 리튬 폴리머 전지는 고체 전해질의 사용으로 전해질 누수의 위험이 전혀 없어서 안전성이 확보된다. 뿐만 아니라, 용도에 따라 다양한 크기와 모양으로 전지 제조가 가능하고, 전지와 전지사이에 전지 용량과 무관한 쓸데없는 공간이 생기는 문제를 해결함으로써 에너지 밀도가 높은 전지를 제조할 수 있다. Figure 1은 여러 가지 전지들의 에너지 밀도 경향을 나타내었

으며, 이 중 리튬금속을 사용한 리튬 폴리머 전지가 가장 좋은 경향성을 보임을 알 수 있다.²

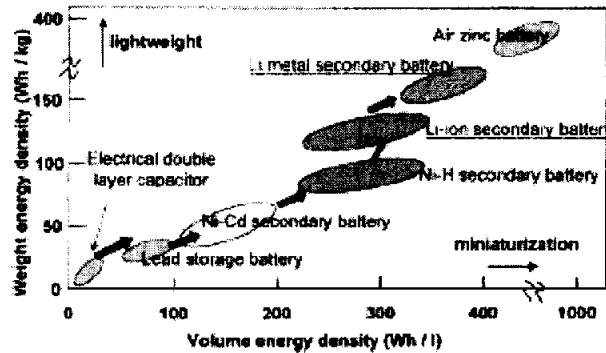


Figure 1. Trend of energy density of batteries.

1. 3. 고체 고분자 전해질의 조건

리튬 폴리머 전지가 기술적으로 실현 가능하기 위해서는 고체 고분자 전해질은 다음과 같은 조건을 만족해야 한다.¹⁰

- 1) 전기 화학적으로 넓은 전압범위에서 안정해야 한다.
- 2) 상온에서 10^{-3} S/cm 정도로 이온 전도도가 높아야 한다.
- 3) 리튬금속과 접촉시 열적 안정성이 우수해야 한다.
- 4) 전극 활물질과의 반응성이 낮을수록 좋다.

일반적으로 연구되고 있는 높은 전도도를 갖는 물질은 여분의 전자쌍을 가지는 hetero 원자(O, N)등을 갖는 polyethylene oxide(PEO)와 polypropylene oxide(PPO)등과 같은 polyether, 그리고 polyacrylonitrile(PAN)등의 고분자 host와 리튬염(LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 등)과 복합체로 구성된 Li^+ 전도성 고체 고분자 전해질들이다.

1. 4. 고분자 전해질의 분류

고분자 전해질은 젤과 드라이 형태로 구분되고, 젤 고분자(gel-polymer) 전해질로 고분자가 용매에 의해 swelling 되어 용매에 의해 염이 해리된 것으로 높은 이온 전도도를 갖는 특성이 있는 반면, 불량한 기계적 성질을 나타낸다. 드라이 형태로는 고분자염(polymer salt)의 형태로 음이온 또는 양이온이 고분자의 주사슬 및 가지사슬을 구성한다. 작은 상대이온이 정전기적 인력에 의해 결합되어 있는 것과 용매화 고분자(solvating polymer) 형태로 액체용매를 대신하여 고분자 염을 녹여서 이온을 해리 시킨 상태의 젤 고분자 전해질이 사용된다. 액체가 전혀 없는 상태에서도 이온 이동이 가능하다. 본 실험에서는 상대적으로 이온 전도도가 우수한 젤 고분자 전해질을 사용하여 전지를 구성하였다.

1. 5. 양극 활물질

리튬 2차 전지의 대표적 양극 활물질은 니켈계(LiNiO_2), 코발트계(LiCoO_2), 망간계(LiMn_2O_4)로 나눌 수 있다. 현재 이들 각각의 단점들을 보완하기 위해 다른 전이금속(M, M' ; Ni, Co, Mn, V, Cr, Fe, Cu, Al,)등을 치환하는 계층($\text{LiMM}'\text{O}_2$)의 연구들이 이루어지고 있다. 리튬 금속 산화물들은 리튬이 삽입/방출 할 수 있는 층상구조를 가지고 있다. 이런 층상구조 내에 리튬이 삽입/방출되면서 금속이온의 산화수가 바뀌며 이 원리에 따라 전극물질로 사용 되어진다. 코발트계는 합성이 비교적 쉽기는 하나, Co의 가격이 높다. 그리고 충전된 상태에서 열적 안정성이 떨어져 가열되면, 격자 산소가 탈리되는 문제를 가지고 있다. 그리고, 망간계는 다른 재료보다 가격이 싸고 합성이 용이하다. 그리고 작동전압 일부분에서 망간의 산화수가 3.5미만으로 되면, Jahn-Teller 일그러짐에 의해 입방체에서 정방체로 상전이가 일어나는 단점이 있다. 니켈계는 낮은 가격과 높은 전기용량을 가지고 있다. 합성시 3^+ 의 산화수를 가진 Ni의 일부가 2^+ 로 환원되어 Li^+ (0.90 Å)과 이온반경이 거의 같은 Ni^{2+} (0.83 Å)이 혼입 된다. 혼입 때 Li의 층상구조를 왜해시키므로, 합성이 용이하지 못하다. 그러나, 이미 보고된 바에 의하면^{23,24}, Co의 첨가로 니켈계의 층상구조의 파괴가 줄어든다는 사실을 알 수 있다. 최근 이 세 종류의 리튬

금속 화합물을 잘 활용하여 새로운 양극 활물질들을 합성하고 있다.⁵⁾

Table 1에 이들 양극 활물질들의 특성을 나타내었다.

Table 2에는 Fe, Mn, Ni, Co 금속의 가격과 상대적 존재량을 나타내었다.

Table 1. Characteristics of the electrode active materials

	LiCoO₂	LiMn₂O₄	LiNiO₂	LiMM'O₂
Structure	Layered	Spinel	Layered	Layered
Preparation	Easy	Easy	Difficult	Moderate
Cost	High	Low	Moderate	Moderate
Capacity	135 mAh/g	120 mAh/g	160 mAh/g	195 mAh/g
Cycle life	Long	Moderate	Moderate	Long

Table 2. Cost and estimated amount of transition metals

Transition metals	Fe	Co	Mn	Ni
Cost (\$/kg)	0.23	25	0.5	13
Estimated amount (ppm)	50,000	25	950	75

- Yoshio Mashaki, " Li ion rechargeable battery " Chapter 3,
Dasom book company (2002).

1. 6. 본 연구의 실험 계획

효율과 가역성이 좋은 신뢰성이 있는 전지를 제작하기 위해, 양극 활물질로는 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)금속을 활용하여, LiMM'M'O₂의 리튬복합산화물을 만든다. 합성은 " mixed hydroxide " 방법을 이용하여 Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂을 합성하였다. Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂는 리튬 이온 전지에서 전극물질, Li(Ni_{0.8}Co_{0.2})O₂와 Li(Ni_{0.7}Co_{0.3})O₂에 비해서 효율이 월등히 좋다고 보고된 바 있다.²⁵⁾ 합성물질의 충·방전 중 전극구조 파괴를 최소화하기 위해 1%의 Al₂O₃를 첨가하여 전극 활물질 Al₂O₃가 코팅된 Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂을 합성하

었다. 이 들 활물질은 XRD, ICP-AES/MS와 SEM등을 이용하여 분석되었다.

이온 전도도가 10^{-3} S/cm 이상이고 기계적 성질이 좋은 고분자 전해질을 얻기 위하여, Abraham등⁴이 보고한 방법을 활용하였다. 본 연구에서도 polyacrylonitrile(PAN)을 기저로 한 고분자 전해질을 합성하여, 이온 전도도 및 산화 안정성을 측정하였다.

리튬금속을 음극으로, 위에서 언급한 고분자 전해질과 양극 활물질을 사용하여 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ / SPE(solide polymer electrolyte) / Li 및 Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ / SPE / Li의 2극 폴리머 전지를 제작하였다. 표준물질, LiNiO_2 / SPE / Li의 2극 폴리머 전지와 충·방전 특성을 조사하고 상호비교 하였다. 또한, alternating current(A.C.) impedance spectroscopy를 사용하여 전지에서 각 전극과 전해질 사이의 계면 특성 등을 조사하였다.⁶

2. 실험 방법

2. 1. 양극 활물질 합성과 확인

2. 1. 1. $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 합성

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 의 합성은 " mixed hydroxide " 방법^{1,3,16}을 응용하였다. 출발물질로 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 LiOH 를 사용하여 합성하였다. NiSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 (junsei사)을 0.6 : 0.3 : 0.1의 몰비로 2차 증류수에 녹여서 수용액(A 수용액)을 만든다. 2.5 M의 NaOH 수용액(B 수용액)을 제조한 후 약 60 °C의 온도로 반응용기에서 교반시킨다. A 수용액을 B 수용액에 혼합한다. 이때, 고르게 혼합하기 위해서 다음의 반응에서 사용하는 교반속도(4.5 r.p.m)보다 빠르게 교반하면서(7.5 r.p.m) B 수용액에 첨가한다. 처음에는 푸른색에서 점점 수분이 증발하고 숙성되면서 회색, 밝은 갈색으로 되었다가 나중에는 짙은 갈색상태의 slurry가 된다.

숙성이 끝나면, slurry의 pH가 중성이 될때까지, Na^+ , SO_4^{2-} 이온등의 제거를 위해, 2차 증류수로서 씻어주고 여과를 한다. 여과 후 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 의 침전물을 얻는다.³ 이 침전물을 120 °C로 유지된 오븐기내에서 10시간 동안 건조시킨다.

건조 후 얻어진 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (이론적 분자량 92.404 g)와 LiOH 의 혼합비가 1 : 1.1 몰비가 되도록 하여 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 을 만든다. 우선 LiOH (junsei사, 분자량 41.96 g)를 수분을 없애기 위해서 100 °C의 진공상태에서 충분히 전처리 후, $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 을 먼저 1시간 불 밀 후에 전처리된 LiOH 와 함께 Ar 가스로 채워진 글로브 상자에서 혼합하여 2시간 동안 다시 불 밀 혼합한다. 혼합된 시료를 554~566 kg/cm²의 압력으로 약 3분간 pellet(반지름 2.25 cm)을 만든다. 만들어진 pellet은 0.5 l/min의 O_2 흐름하의 전기로에서 550 °C의 온도로 10시간 동안 1차 소결을 하고, 시료를 막자 유발에서 고르게 분쇄를 한 후, 위와 같은 방법으로 pellet을 만든다. 이것을 다시 0.5 l/min의 O_2 흐름하의 전기로에서 750 °C의 온도로 5시간 동안 2차 소결을 한다. 소결이 완전히 끝나면, 진한 검은색의 시료를 막자 유발에서 1차 분쇄를 하고 다시 불 밀을 하여 전극 활물질로 사용한다.

2. 1. 2. Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 합성

전 항의 방법으로 합성된 활물질 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 양의 무게비 1 %의 Aluminium acetate dihydrate(katayama 화학사)를 충분한 양의 증류수에 녹여 Al_2O_3 코팅용액을 만든다. 위 코팅용액에 magnetic bar를 이용하여 5.5 r.p.m 교반 속도로 저어 주면서 정해진 양의 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 를 넣어준다. 그리고 이 용액을 실온에서 4시간 동안 잘 교반한 후, 오븐에서 120 °C로 건조한다. 건조 후, 막자에서 곱게 갈고 이 시료를 554~566 kg/cm²의 압력으로 약 3분간 pellet(반지름 2.25 cm)을 만든다. 다시 이 Pellet은 400 °C에서 1시간 동안 0.5 l/min 의 O_2 흐름하에서 소결 된다.^{7,8}

2. 1. 3. 합성물질 확인

합성된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 와 Al_2O_3 가 코팅된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 를 XRD (X-ray diffraction, Philips)를 사용하여 각각의 lattice parameter와 unit cell volume을 확인, LiNiO_2 와 비교했다. 그리고 ICP-AES/MS(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy/mass spectroscopy, PerkinElmer)를 사용하여 합성된 물질, 각각의 조성비를 구하였다. Al_2O_3 가 코팅된 합성물질의 표면차이를 비교하기 위해 SEM(scanning electron microscopy, Jeol)을 촬영하여 조사하였다.

2. 2. 고체 고분자 전해질 합성과 전기화학적 특성

2. 2. 1. 고체 고분자 전해질 합성

전해질은 ployacrylonitrile(PAN)을 기본물질로 사용하였으며, 가소제로는 리튬과 반응성이 낮고 끓는점이 높으며, 유전상수가 큰 ethylene carbonate(EC)와 propylene carbonate(PC)를 사용하였다. 그리고 리튬염으로는 LiClO_4 를 사용하여 Abraham등⁴이 사용한 방법으로 합성하였다. PAN(Mw : 150,000)은 60 °C에서 24시간 진공 건조하여 사용하였고, LiClO_4 는 130 °C에서 12시간 진공 건조하여 사용하였다. 그리고 EC와 PC는 molecular sieve(4 Å)로 전처리 하여 사용하였다. EC와 PC 혼합용액에 LiClO_4 를 완전히 녹여 균일한 혼합용액

을 만든 후, PAN을 넣고 잘 분산시켜 준다. 고르게 분산된 혼합용액을 110 °C에서 약 1시간 동안 교반 하면서 가열하면, 점성이 높고 투명한 용액을 얻게된다. 이것을 테프론 판 사이에 붓고 냉각하여 두께가 100 ~ 150 μm 정도의 기계적 강도가 강하며, 이온 전도도가 높은 고체 고분자 전해질을 얻었다. 이때 전해질의 조성은 물비로 아래와 같다.

PAN (Mw : 150,000) 21 : EC 38 : PC 33 : LiClO₄ 8

2. 2. 2. 전해질의 전기 화학적 특성

전해질의 모든 전기화학적 특성조사는, Ar 가스로 채워진 글로브 상자 (argon-filled glove box ; Unilab 2000, Mbraun)내에서, EG & G PAR potentiostat/galvanostat (model 273A)와 EG & G Lock-in amplifier (model 5210)를 사용하였다.

2. 2. 2. 1. 이온 전도도

상온에서의 이온 전도도는 S.S.(stainless steel) / SPE(solid polymer electrolyte) / S.S. blocking cell을 제작하여, A.C. impedance방법을 통해 측정하였다. 1 Hz ~ 100 kHz의 주파수 범위에서 10 mV의 교류전원을 사용하였다.

2. 2. 2. 2. 산화 안정성

전해질의 산화 안정성은 Li / SPE / Li / SPE / S.S.의 3극 전지를 제작하여 sweep voltammetry로 조사하였다. 여기서 S.S.가 작업전극이고, 리튬은 기준전극과 상대전극으로 사용되었다. 전압 주사속도는 5 mV/s이고, 주사범위는 3.0 ~ 5.0 V로 하였다.

2. 3. 양극 제작

양극은 활물질, 전도성물질(acethylene black, a.b.) 그리고 SPE바인더가 각각 60 : 10 : 30의 무게비로 구성되어지고, SPE바인더의 조성은 무게비로

PAN 12.7 : EC 44.8 : PC 42.5였다. EC, PC 그리고 PAN이 섞여있는 혼합용액에 열을 가해 PAN이 녹아 투명한 점성의 액체가 되는 것을 확인한 후, 24 시간 동안 볼 밀하여 균일하게 섞인 활물질과 acethylene black을 넣어 혼합하여 슬러리(slurry)형태로 만들었다. 이것을 Al 박막 위에 일정한 두께(100~150 μm)로 도포한 후, Ar 가스로 채워진 글로브-상자내에서 건조하여 얻었다.

2. 4. 음극 제작

리튬금속을 음극으로 사용하기 위해서 구리 박막을 current collector로 이용하였다. 구리 박막 위에 리튬금속을 가압하여 접착시키고 일정모양(전극면적, 1.33 cm^2)으로 절단하여 얻었다. 두께는 약 50~100 μm 이다.

2. 5. 충·방전과정에 따른 양극 활물질과 전해질계면의 임피던스 파라미터

충·방전과정에 따른 SPE와 LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 및 Al_2O_3 가 코팅된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 계면의 임피던스 파라미터 및 확산성질등의 특성을 A. C. impedance방법으로 구하였다. 충·방전과정에 따른 조사는 0.33 mA/cm^2 의 정전류밀도로 충·방전한 후 평형시간을 20분씩 주었다. 평형전압을 얻은 후, 임피던스 조사는 10 mV의 교류전압을 사용하여 100 kHz에서 0.1 Hz의 주파수 범위에서 조사하였다.⁶

2. 6. 전지 제작

전지는 고체 고분자 전해질의 양쪽에 양극 활물질과 리튬금속으로 구성하여 다음과 같은 LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 와 Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ / SPE / Li metal 전지를 제작하였다. 전지의 봉합(sealing)은 알루미늄으로 코팅된 polyethylene필름으로 하였다. 전지의 모식도를 Figure 2에 나타내었다.

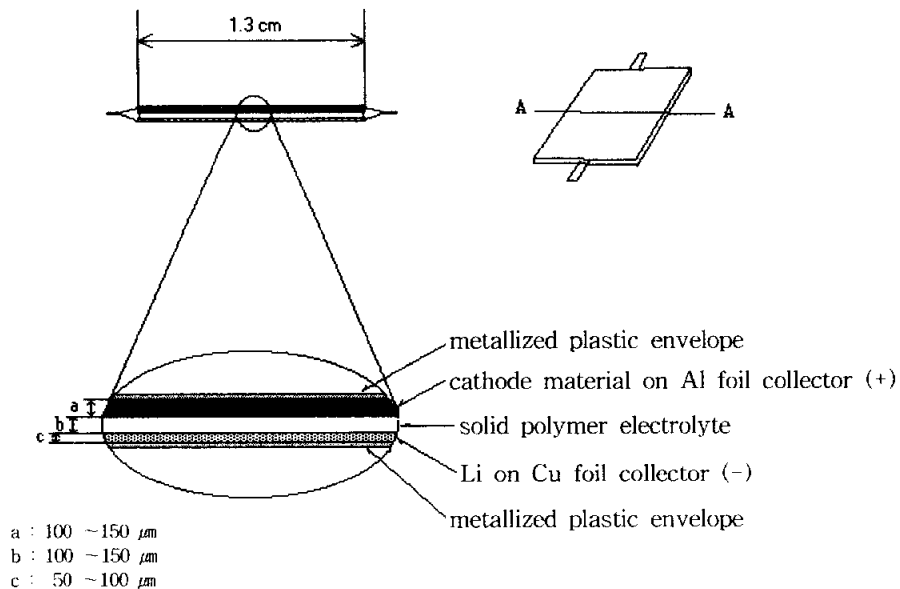


Figure 2. Schematic diagram of a rechargeable polymer cell.

2. 7. 충 · 방전 특성

LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 와 Al_2O_3 가 코팅된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 을 이용한 전지의 충 · 방전 특성은 0.15 mA/cm^2 의 전류밀도로, $2.5 \sim 4.2 \text{ V}$ 의 전위범위에서 조사하였다. 이때 사용된 정 전류는 battery cycling system (WBCS 3000 Wonatech com.)을 사용하여 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 양극 활물질 확인

3. 1. 1. XRD에 의한 양극 활물질 특성

합성한 양극 활물질은 XRD방법을 이용하여 다음과 같이 확인 하였다.^{3,11} Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂와 Al₂O₃가 코팅된 Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂의 결정구조는 LiNiO₂와 LiCoO₂의 층상암염 구조와 같다. 모두 산소이온(Figure 3에서 흰색 큰 원)이 A-B-C 적층인 입방조밀 충진으로 배열한 기본 골격을 갖고 있고, 산소 이온층과 이들 인접층 사이의 팔면체 공간 모두에 양이온 즉, Li⁺과 Ni³⁺, Co³⁺, Mn³⁺가 번갈아 가며 점유되어 있는것으로 해석한다. Figure 3에 육방정계(hexagonal system) 공간군(R3m)에 속하는 층상구조에 대한 개략도를 나타내었다.⁹ 합성한 양극 활물질들의 XRD pattern은 Figure 4에 나타내었고, 그림 (a)는 LiNiO₂, (b)는 Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂, (c)는 Al₂O₃가 코팅된 Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂의 XRD pattern으로 동일한 peak pattern을 보인다. 그리고 그림 (a)는 표준물질 LiNiO₂의 XRD pattern으로 서로간에 intensity만 다를 뿐 동일한 2θ 값의 XRD pattern을 나타내었다. Al₂O₃의 코팅 효과는 XRD pattern에서 뚜렷이 나타나진 않았다. 그리고, LiNiO₂에서는 잘 구분이 되지 않았던 (018)면과 (110)면의 splitting정도가 다른 전이금속을 첨가함으로 인해서 명확해졌다. 이는 Delmas등^{5,12}이 보고한 바에 의하면, (018)면과 (110)면의 splitting정도가 클수록 결정속에 있는 리튬의 함량이 정량적이며, LiNiO₂처럼 Ni층에 Li⁺이온이 존재하거나, 혹은 Li층에 Ni²⁺이온이 존재함(cation mixing)으로써 야기되는 현상, 즉 Li의 이동을 방해하거나, 비가역적 용량이 증가되는 것을 줄일 수 있다고 했다. 따라서 LiNiO₂에 다른 전이금속을 첨가시킴으로서, 이러한 특성들을 보완할 수 있을 것으로 예상된다.^{13,14} Table 3에서는 합성된 양극 활물질들의 lattice parameter, unit cell volume과 I(003)/I(104)값을 XRD에 의해 확인하였다. 그리고 Ni이 Co에 비해 2가로 환원되기 쉽기 때문에, 고온소성때 원료 리튬염의 휘발에 의해 리튬결핍이 되기 쉽고, 그 빈공간에 Li⁺(0.90 Å)과 이온반경이 거의 같은 Ni²⁺(0.83 Å)이 혼합, 삽입되어 비화학양론 조성인[Li_{1-x}Ni_x]_{3a}[Ni]_{3b}[O₂]_{6c}가 되는 경향이 있다. 이런 현상은 전기화학적으로 불활성일 뿐만 아니라, 리튬 자리에 혼입한 Ni²⁺가 리튬 단독층의 2차원 고상 확산을 방해하기 때문에, 전지 반응도 억제하게 된다. 따라서, 리튬결핍을

억제하기 위해 저온에서 반응성이 높은 LiOH를 사용하여 합성하였다. 또한 Ni^{2+} 의 발생을 억제하기 위해 최대 산소분위기 중에서 합성을 하였다.

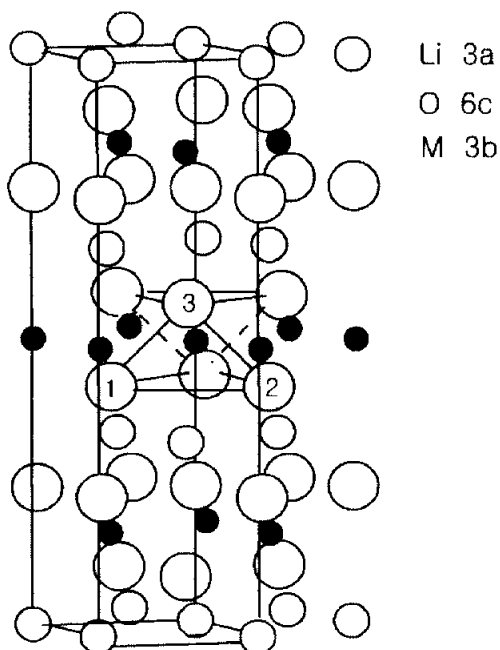


Figure 3. Layered structure of standard LiNiO_2 .

Table 3. Lattice parameters and volumes of the synthesized cathode materials

Compositions	a(Å)	c(Å)	V(Å) ³	I(003)/I(104)
LiNiO_2	2.87926	14.18755	102.68	1.630
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	2.85090	14.15720	101.38	1.655
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	2.85178	14.15921	101.09	1.667

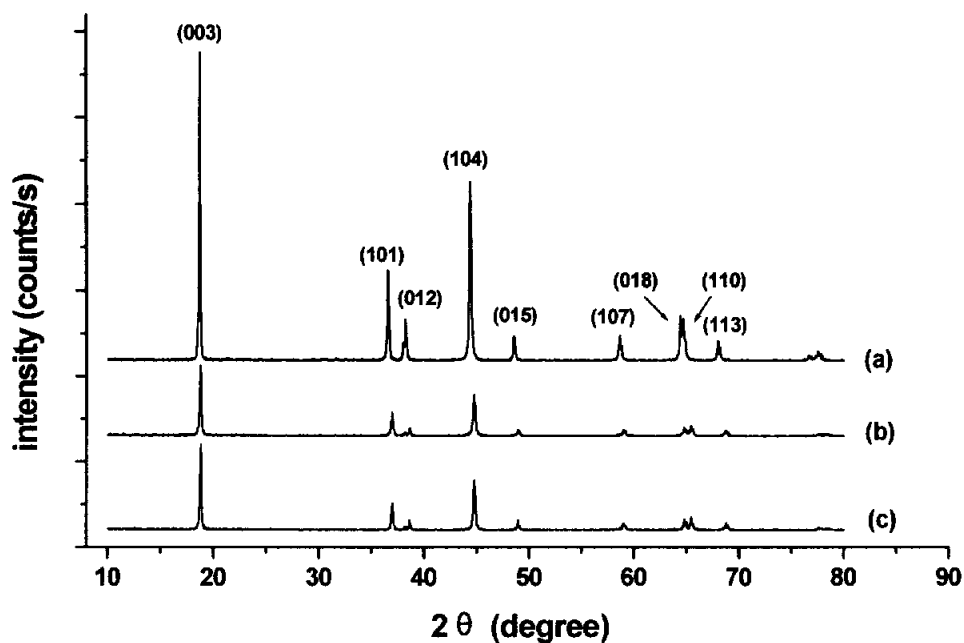


Figure 4. Powder X-ray diffraction patterns of the synthesized cathode materials. (a) LiNiO_2 , (b) $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, and (c) Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$.

3. 1. 2. ICP-AES / MS에 의한 양극 활물질 조성비 확인

ICP-AES / MS에 의해 합성한 활물질의 화학조성을 Table 4에 나타내었다. 합성시 첨가한 물비와 거의 유사한 조성을 나타내었다. 그러나 리튬에 대한 조성비는 분석 방법에 따라 조금의 차이를 보였다.

Table 4. Chemical compositions of the synthesized cathode materials

Compositions	Formular determined by ICP-AES / MS
LiNiO_2	$\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$ / $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.92}\text{O}_2$
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.09}(\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.29}\text{Mn}_{0.10})\text{O}_2$ / $\text{Li}_{1.23}(\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.29}\text{Mn}_{0.10})\text{O}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.11}(\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.10})\text{O}_2$ / $\text{Li}_{1.25}(\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.29}\text{Mn}_{0.10})\text{O}_2$

3. 1. 3. SEM 분석

양극 활물질들의 SEM측정 결과를 Figure 5에 나타내었다. 표준물질 LiNiO_2 (a)보다는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ (b)이 비교적 조밀한 입자들의 분산을 보인다. 입자 크기는 sub micrometer로 추정할 수 있다. Al_2O_3 가 코팅된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ (c)는 Al_2O_3 가 코팅됨으로 Figure 5의 (a), (b)에 비하여 입자들 사이에 크기가 더 작은 입자들이 고르게 퍼져 있음을 볼 수 있으며, 이것으로 Al_2O_3 가 고르게 코팅 되었음을 추정할 수 있었다.

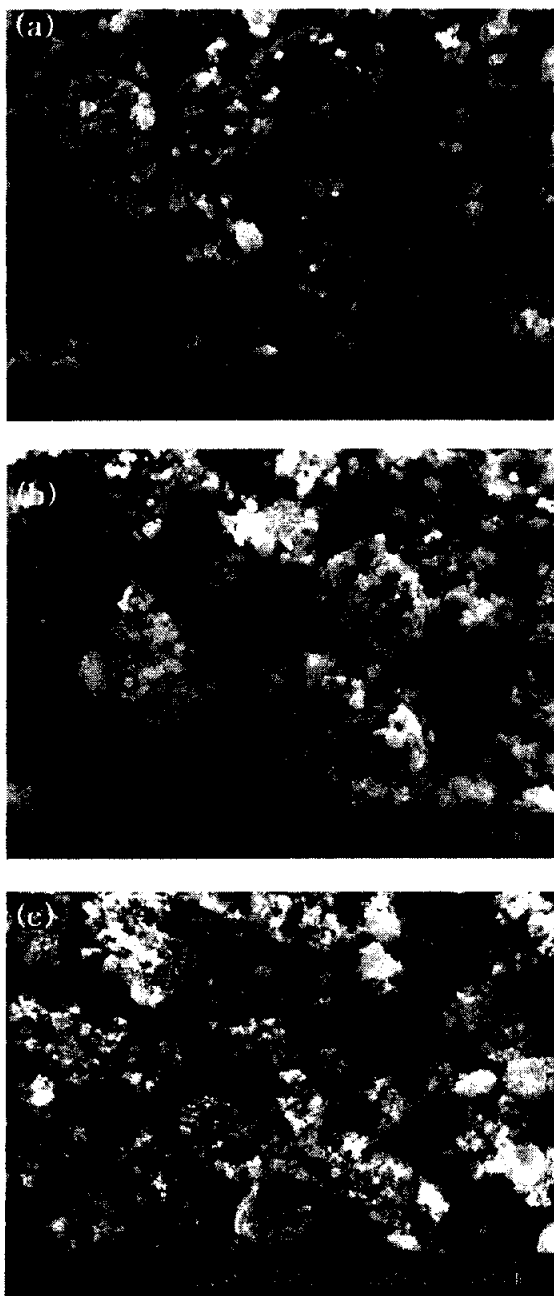


Figure 5. SEM(scanning electron microscopy) of the synthesized cathode materials. (a) LiNiO_2 , (b) $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, and (c) Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$.

3. 2. 고체 고분자 전해질의 특성

리튬 2차 전지중 고체 고분자 전해질에 요구되는 사항은 크게 이온 전도도와 기계적 안정성 등이다.¹⁰ 아래의 식에서 알 수 있듯이, 이온 전도도를 액체 전해질 수준으로 높이기 위해서는,

$$\sigma = \sum n_i z_i \mu_i$$

n_i : 하전 운반체의 수(number of charge carrier)

z_i : 이온의 하전(ionic charge)

μ_i : 이온 이동도(ionic mobility)

이온의 하전 운반체의 농도와 이온 이동도를 증가시켜야 하는데, 이것은 가소제로써 작용하는 낮은 분자량과 높은 유전상수를 가지는 유기용매를 첨가함으로써 가능하다. 그리고 유기용매는 전해질 합성과 저장기간동안 용매의 증발에 의한 전해질 구성비의 변화를 최대한 억제해야 한다. 이렇게 하기 위해, 낮은 증기압을 가지며, 리튬전지의 효과적인 충·방전 주기를 확보하기 위해 리튬과 화학적, 전기화학적으로 잘 양립될 수 있는 것이어야 한다.

리튬의 높은 반응성으로 인해 충·방전과정 중에 리튬전극 표면에 침상구조의 부동태가 형성되어 단락(short)이 일어나는 경우가 종종 있기 때문에, 고체 고분자 전해질의 기계적 강도는 separator로 사용되는 polypropylene 필름 정도의 강도가 일반적으로 요구된다.

3. 2. 1. 이온 전도도

Figure 6은 실온에서 측정한 블로킹 전지(S.S. / SPE / S.S.)의 전형적인 Nyquist plot을 나타내었다. 이는 용액저항(R_{Ω})과 축전성분이 직렬로 연결된 등가회로가 나타내는 impedance와 일치한다. Figure 6에서 X축의 절편에 해당하는 용액저항을 구하고, 아래 식에 대입하여 전도도(conductivity, σ)를 구했다.

$$\sigma = \frac{l}{R_{\Omega} \times A}$$

l 은 전해질의 두께이고, A 는 전극의 면적이다. 위와 같은 방법으로 구한 고체 고분자 전해질의 전도도는 1.49×10^{-3} S/cm이상으로 실제로 전지에 사용하기에 충분하였다.

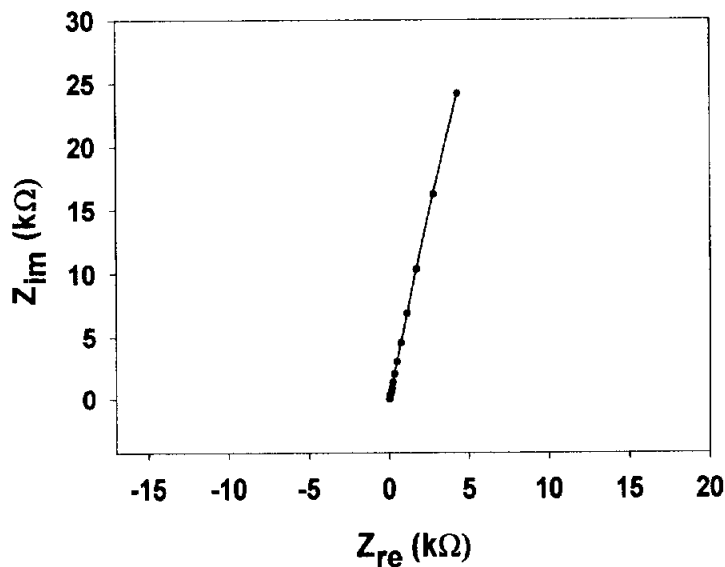


Figure 6. Typical Nyquist plot of S.S. / SPE / S.S. cell at room temperature.

3. 2. 2. 산화 안정성

Figure 7은 전해질의 전형적인 sweep voltammogram을 나타낸 것이다. Li / SPE / Li / SPE / S.S. 형태의 3극 전지에서는 전류가 흐르기 시작하는 전압에서 전해질의 분해가 일어남으로, 그 때의 전압을 전해질이 가지는 전위창으로 결정하여 산화적 안정성을 산출하였다.¹⁷

본 실험에 사용되어진 전해질은 4.7 V 이상의 높은 산화적 안정성을 가졌다.

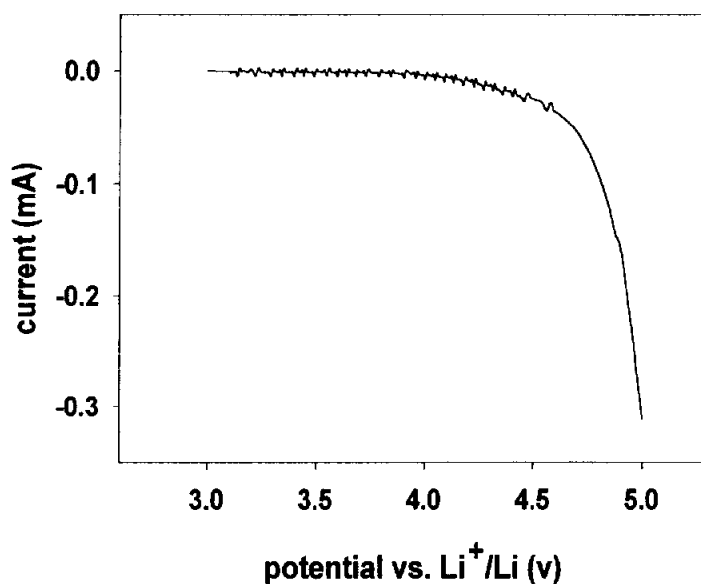


Figure 7. Current-potential curve of Li / SPE / Li / SPE / S.S. at room temperature. electrode area ; 1.33 cm², scan rate ; 1 mV/s.

3. 3. 충 · 방전과정에 따른 음극과 전해질 계면의 임피던스 파라미터 변화

충 · 방전과정에서의 전해질과 양극계면, SPE / LiNiO₂, Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂ 및 Al₂O₃-coated Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂에 나타나는 여러 가지 특성들을 임피던스 파라미터들의 변화로 조사하였다. 이들 임피던스 파라미터의 변화를 조사하기 위해 등가회로를 Figure 8과 같이 가정하였다.¹⁸

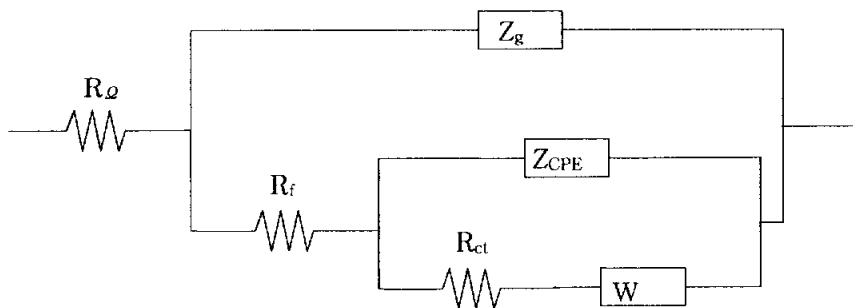
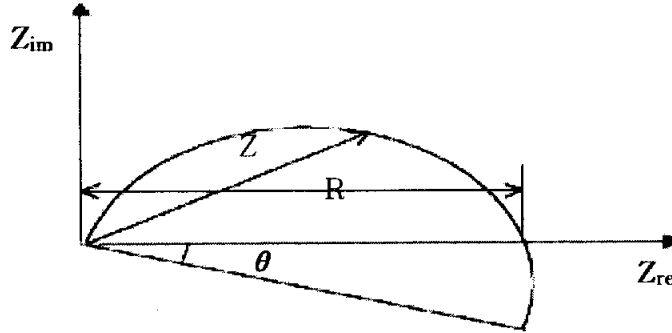


Figure 8. The equivalent circuit of SPE / cathode interface.

여기서 R_{Ω} 은 전해질의 저항이고, R_f 는 충 · 방전과정 중 양극표면에 형성되는 필름층에 의해 발생하는 저항성분이다. R_{ct} 는 전하이동 저항이며, W 는 Warburg 임피던스로 전해물질의 확산으로 인한 비효율적인 질량운반이 전하전이에 얼마만큼의 저항을 제공하느냐를 나타낸다. Z_{CPE} (impedance of constant phase element)는 실험적인 임피던스로써 R_{ct} 와 병렬로 구성된다. Z_{CPE} 는 다음식과 같이 정의된다.

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha}, \quad j = \sqrt{-1}$$

여기에서 ω 는 각 진동수(angular frequency, $\omega = 2\pi f$)이고, A 는 상수이며, α 는 $1 - (2\theta/\pi)$ 이다. θ 는 음극과 전해질계면의 불균일성과 관계하는 값으로 임피던스 스펙트럼에 나타나는 반원의 찌그러진 정도를 나타낸다.²¹



θ 가 영(zero)도이면, Z_{CPE} 는 이상적인 축전기가 되어진다. 즉 Z_{CPE} 는 음극과 전해질계면의 축전이중층의 하전량과 관계되고, θ 는 계면의 불균일(inhomogeneity, roughness)과 관계된다.

충·방전과정을 통해 나타난 임피던스 스펙트럼의 변화를 Figure 9, Figure 10 그리고 Figure 11에 Nyquist plot으로 나타내었다. Nyquist plot에서 높은 진동수 영역의 반원은 전하이동 저항과 관련되고 낮은 진동수 영역에서의 약 45° 정도 기울어진 직선은 확산저항과 관계되어 진다. 확산계수의 측정을 위해 Nyquist plot에서 확인된 확산관련 낮은 진동수 영역을 Randle's plot (Z_{re} vs. $\omega^{-1/2}$)으로 Figure 12에 도시하여 선의 기울기로부터 warburg coefficient (σ)를 구했다. 그리고 아래의 식을 이용하여 확산계수를 계산했다.²⁰

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(-\frac{1}{D^{1/2} C^*} \right)$$

R : 기체상수

T : 절대온도

n : 반응에 참여한 전자수

F : Faraday상수

A : 전극의 표면적

C^* : 태반(bulk)에서의 활물질의 농도

사이클 수에 따른 임피던스 파라미터를 Table 5, Table 6 및 Table 7에 각각 SPE / LiNiO₂, SPE / Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂, 및 SPE / Al₂O₃-coated Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂을 나타내었다.

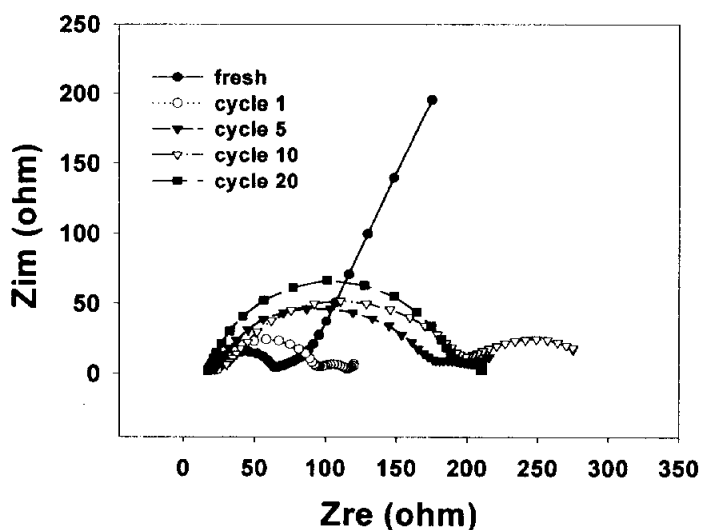


Figure 9. Nyquist plots obtained from the LiNiO_2 electrode in contact with solid polymer electrolyte on the cycle number of the charge / discharge process.

Table 5. Impedance parameters and diffusion coefficients of LiNiO_2 electrode on the charge / discharge process

Cycle number	R_o (Ω)	C_{dl} (μF)	θ (degree)	R_{ct} (Ω)	$D^{1/2} \cdot A \cdot C^* \cdot 10^8$ ($\text{mol}/\text{sec}^{1/2}$)
Fresh	17.22	12.79	26.4	49.31	0.92
1	22.35	8.73	22.0	72.30	6.09
5	20.35	6.34	28.1	157.65	3.06
10	27.49	5.70	28.7	175.41	0.57
20	17.48	14.30	16.2	175.52	1.11

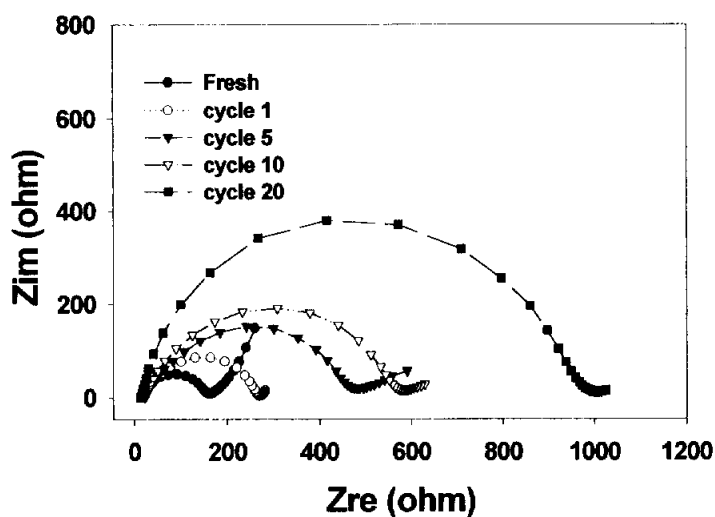


Figure 10. Nyquist plots obtained from the $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ electrode in contact with solid polymer electrolyte on the cycle number of the charge / discharge process.

Table 6. Impedance parameters and diffusion coefficients of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ electrode on the charge / discharge process

Cycle number	R_{Ω} (Ω)	C_{dl} (μF)	θ (degree)	R_{ct} (Ω)	$D^{1/2} \cdot A \cdot C^* \cdot 10^8$ ($\text{mol}/\text{sec}^{1/2}$)
Fresh	13.99	17.47	19.3	143.81	0.79
1	19.11	22.65	20.1	278.49	4.60
5	24.63	22.55	20.8	443.37	0.70
10	23.02	18.34	19.9	545.38	1.03
20	16.49	17.52	9.0	904.51	1.22

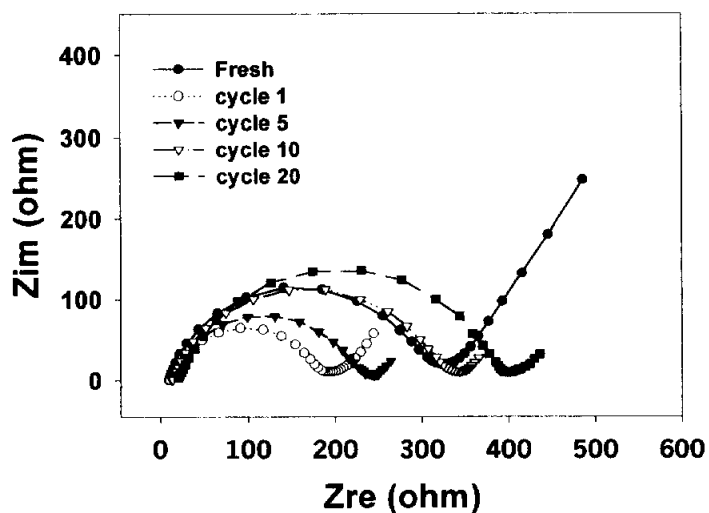


Figure 11. Nyquist plots obtained from the Al_2O_3 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ electrode in contact with solid polymer electrolyte on the cycle number of the charge / discharge process.

Table 7. Impedance parameters and diffusion coefficients of Al_2O_3 - $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ electrode on the charge / discharge process

Cycle number	R_{Ω} (Ω)	C_{dl} (μF)	θ (degree)	R_{ct} (Ω)	$D^{1/2} \cdot A \cdot C^* \cdot 10^8$ ($\text{mol}/\text{sec}^{1/2}$)
Fresh	9.353	13.25	14.8	300.35	0.49
1	10.97	14.52	16.0	173.03	1.40
5	12.68	11.65	16.2	215.62	3.44
10	13.62	20.19	17.9	312.48	2.88
20	20.31	10.75	16.8	370.19	1.73

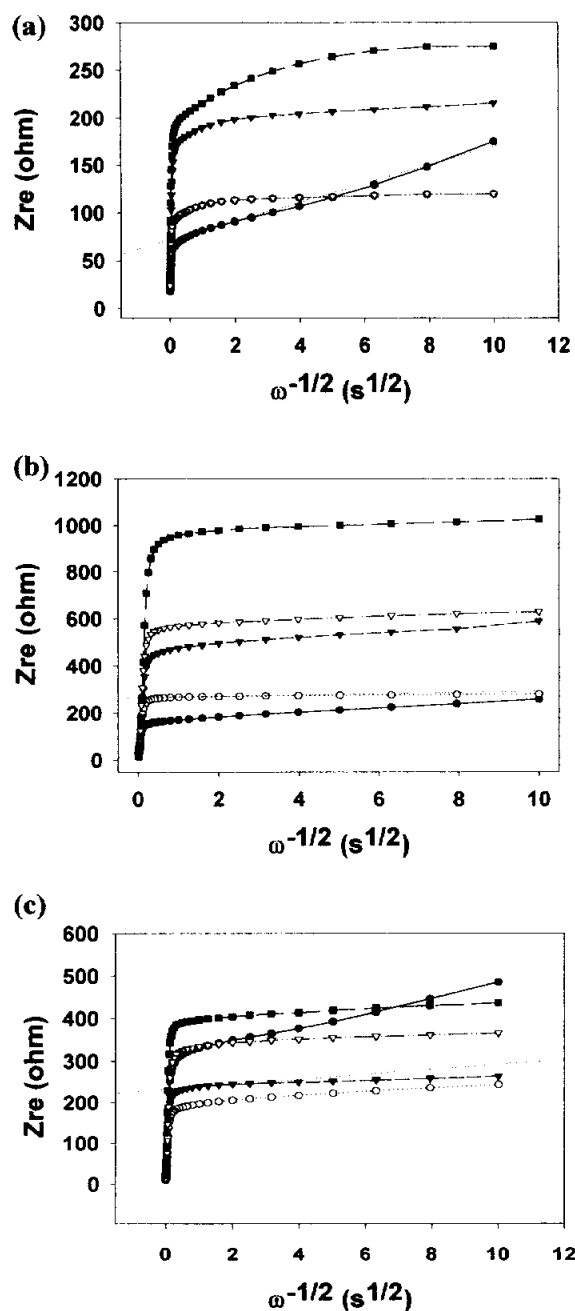


Figure 12. Typical Randle's plot for the interface of the cell,
 (a) SPE / LiNiO₂, (b) SPE / Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂, and
 (c) SPE / Al₂O₃-coated Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂,

* ●; fresh, ○; 1 cycle, ▼; 5 cycle, ▽; 10 cycle, ■; 20 cycle.

3. 3. 1. 충 · 방전과정에 따른 θ 값의 변화

충 · 방전 횟수에 따라, 전해질과 전극간의 계면 불균일성의 변화를 Figure 13에 나타내었다. LiNiO_2 의 경우, 충 · 방전 수의 증가에 따라 θ 값의 변화가 두드러졌다. Tsutomu Ohzuku 등¹⁹의 보고에 의하면, hexagonal setting을 가지는 lithium nickelate(III)가 충전과정중에 산화에 의해서 monoclinic lattice를 가지는 nickel dioxide로의 상변형에 의한 것이라 본다. 계면 불균일성이 커진 것으로 예상된다. 반면에, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 는 전체적으로 θ 값의 변화가 적었다. 특히, Al_2O_3 가 코팅된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 의 경우는 충 · 방전 수의 증가에 따라, θ 값의 증가폭이 작고 일정값을 가진다. 이것은 다음과 같이 해석된다. 즉, LiNiO_2 에서 John-Teller 이온인 Ni^{3+} 를 보다 안정한 다른 원소들로 부분 치환한 시료에서는 충전 도중 monoclinic lattice영역을 소멸시켜 구조를 안정화 시킬수 있기 때문이다.⁵

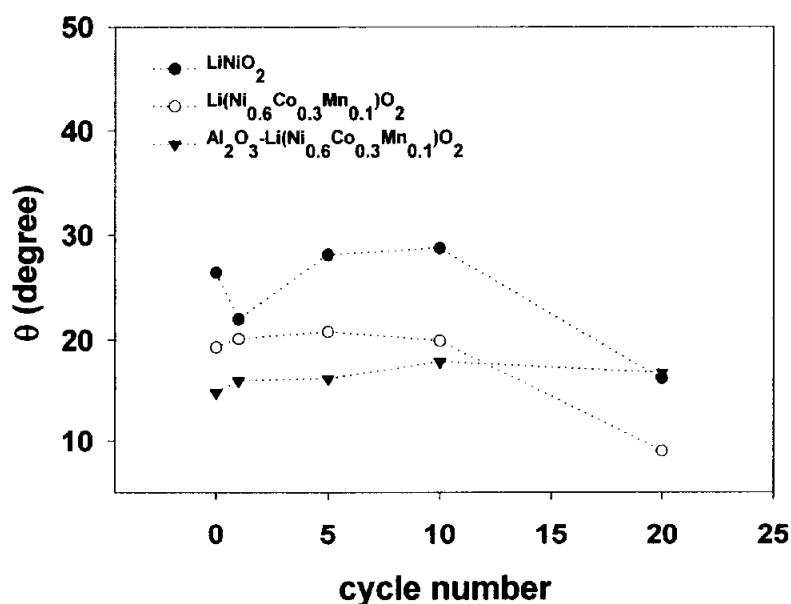


Figure 13. The variations of the value of θ at SPE / cathode interface on the cycle number of the charge / discharge process.

3. 3. 2. 충 · 방전과정에 따른 전기 이중층의 축전량 변화

Figure 14에서는 충 · 방전과정이 진행됨에 따라, 전극과 전해질 계면에 생성되는 전기 이중층의 축전량을 나타낸 것이다. 이는 전극 활물질내로 Li^+ 이온이 삽입되거나 빠져나올 때 완전히 삽입되거나 탈리되는 것이 아니다. 부분적으로 Li^+ 이온이 전극 활물질표면에 흡착되어 있음을 알 수 있다. 이러한 현상으로 인해 비가역적 손실이 발생할 수 있다. LiNiO_2 의 경우는 3.3.1.에서 고찰한 바와 같이, 구조적 상변형에 의해 더욱 복잡한 계면을 형성하게 된다. 5회 이후부터 증가하는 경향을 보인다. 반면에, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 는 초기에는 변화가 컸지만, 충 · 방전 수가 증가할수록 일정한 값을 나타내었다. Al_2O_3 가 코팅된 경우에는 10회 이후부터 축전량의 감소를 보여 주었다.

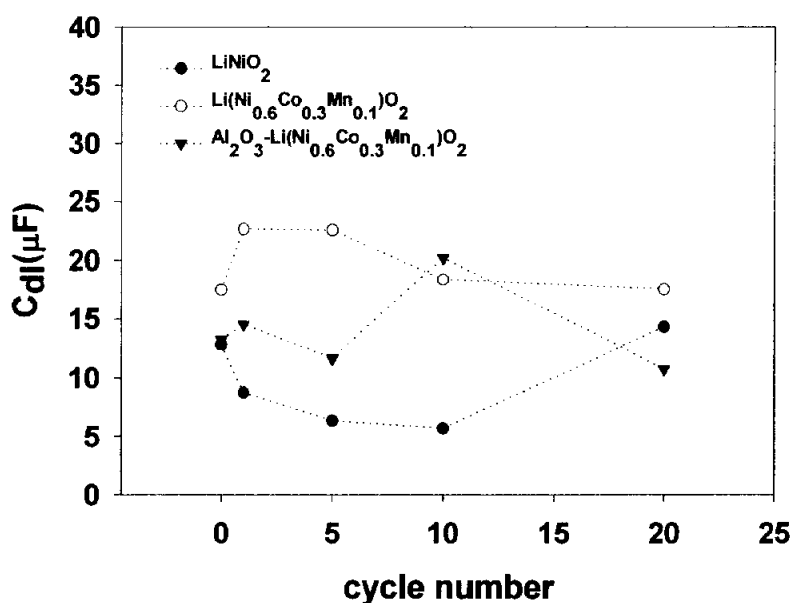


Figure 14. The variations of the value of C_{dl} at the SPE / cathode interface on the cycle number of the charge / discharge process.

3. 3. 3. 충·방전과정에 따른 전하이동 저항의 변화

충·방전과정에서의 전하이동 저항의 변화를 Figure 15에 나타내었다. 전하이동 저항의 변화는 전체적으로 증가하는 경향성을 나타내고 있다. 이는 양극과 전해질계면의 불균일성과 θ 값의 변화와 관계있다. 이 불균일한 계면은 전하이동을 방해할 것이다. LiNiO_2 의 Nyquist plot을 살펴보면(Figure 9 참조), 1회 충·방전후부터 2개의 semi circle이 관찰 되었다. 두 번째 semi circle은 충·방전이 진행됨에 따라, 계속 커지는 현상을 볼 수 있다. 따라서, LiNiO_2 의 전하이동 저항값은 크게 변하지 않았지만, 양극과 전해질 계면사이에 Li^+ 이온의 이동을 방해하는 필름층이 생성되었음을 알 수 있다.²² 나머지 두 전극의 Nyquist plot에서는 2개의 semi-circle이 관찰되지 않았고, R_{ct} 값의 증가만 보였다. 반면에, Al_2O_3 가 코팅된 전극의 R_{ct} 값의 변화는 크게 증가하지 않았다. 다른 것들과 달리, 1회 충·방전후 R_{ct} 값이 감소하다가 다시 증가하였다. 이는 Al_2O_3 코팅의 효과로 추정된다.

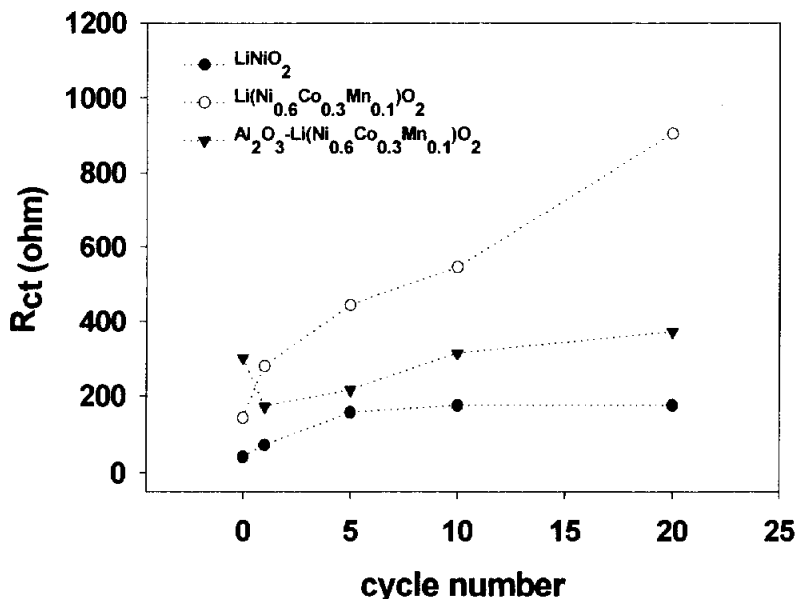


Figure 15. The variations of the value of R_{ct} at the SPE / cathode interface on the cycle number of the charge / discharge process.

3. 3. 4. 충 · 방전과정에 따른 확산계수의 변화

충 · 방전과정 중에서 3가지 양극의 확산계수의 변화를 Figure 16에 나타내었다. 이들 양극에서 충 · 방전과정이 진행됨에 따라 확산계수는 감소하였다. 모두 비슷한 경향을 나타내었다. Li^+ 이온이 전극 활물질내로 삽입 · 탈리될 때, 필요한 에너지는 결정구조 속의 산소 격자와의 쿨롱 인력과 비례한다. 또한 격자상수의 조그만한 변화에도 크게 영향을 받게 될 것이다. 충 · 방전 수가 증가됨에 따라, 각 전극과 전해질계면에서의 θ , R_{ct} , 및 C_{dl} 값들이 변화한다. 이로 인해 구조적인 상전이 현상도 부분적으로 야기될 것으로 예상되어 진다. 이러한 상전이 현상은 결정구조내의 Li^+ 이온의 이동을 방해하는 요소로서, 점차적인 계면에서의 불균일성의 증가와 전기이충충 내의 축전량의 증가와 전하 이동 저항의 증가를 가져온다. 결국에는 비가역적 용량의 증가를 가져올 것으로 예상된다.

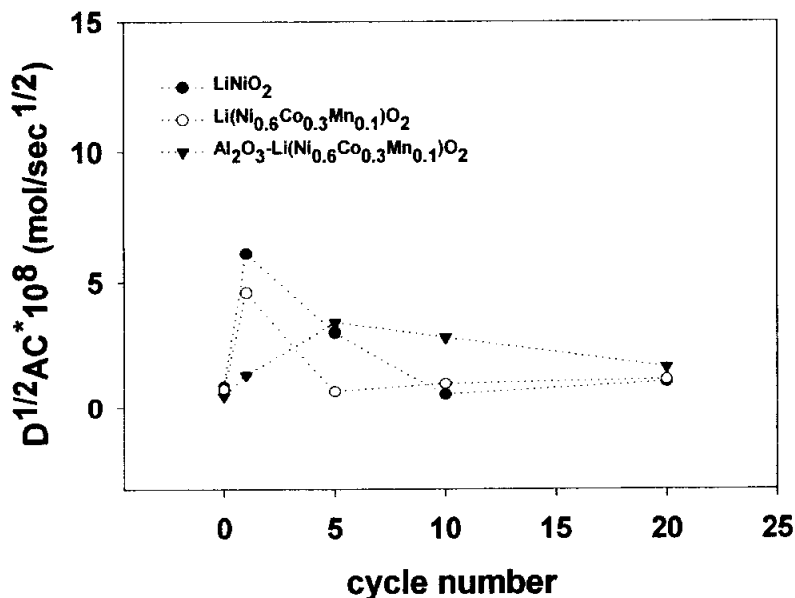


Figure 16. The variations of the value of diffusion coefficient on the cycle number of the charge / discharge process.

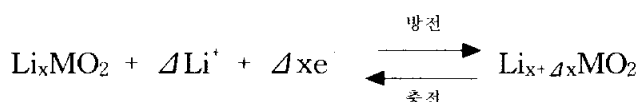
3. 4. 충 · 방전 특성

3. 4. 1. 충 · 방전 특성

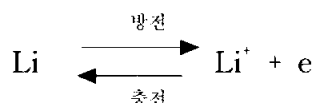
LiNiO₂, Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂와 Al₂O₃가 코팅된 Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂양극 활물질을 이용한 전지들의 충 · 방전 성능을 Figure 17과 18에 각각 나타내었다. 충 · 방전 전류밀도는 0.15 mA/cm²이었고, 2.5 ~ 4.2 V의 전압범위 내에서 조사되었다. 리튬 2차 전지의 대표적인 양극 반응 및 음극 반응은 아래와 같다.

▶ 양극반응

금속산화물 (LiMO₂, [M = Ni, Co, Mn, V.....])



▶ 음극반응



전지 방전때, 양극으로 리튬 이온의 삽입이 일어나고, 음극으로부터 리튬 이온의 탈리현상이 일어난다. 전지의 충전때는 이와 반대의 현상이 일어난다.

Figure 17은 LiNiO₂, Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂와 Al₂O₃가 코팅된 Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂의 충 · 방전 곡선을 보여준다. LiNiO₂의 초기 방전용량은 약 231 mAh/g으로 충 · 방전 수가 증가함에 따라, 비가역적 용량변화가 있었다. 충 · 방전 성능이 좋지 않았다. 이는 충 · 방전과정 중에 양극활성물질내의 리튬이온이 삽입/탈리때 충 · 방전전류에 의해 결정구조의 파괴를 가져온 것으로 보인다. 반면, Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂의 초기 방전용량은 약 185 mAh/g으로 2회 때 169 mAh/g (보존율 91 %)를 유지하였다. 충 · 방전 횟수가 증가할수록, 방전용량이 잘 유지되는 특성을 보였다. 20회 때 약 163 mAh/g (보존율 88 %)으로 방전용량의 손실이 거의 없었다. 그러나 전극과 전해질 계면간의 전기화학적 특성이 우수하여 충 · 방전 성능이 좋을 것으로 예상했던 Al₂O₃가 코팅

된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 의 충·방전 성능은 5회~7회까지만 얻어졌다. 하지만 초기 충·방전 용량은 233 mAh/g 으로 매우 좋았다. 초기 충·방전에서 방전 용량의 손실 변화가 적었으며, 우수한 용량보존($92 \sim 96 \%$)을 보였다. 이것은 Al_2O_3 의 코팅에 의한 결정구조 와해를 막기 때문에, 초기 방전용량의 유지성이 우수해 지는 것으로 예상된다.¹⁵

Figure 18은 사이클 수에 따른 방전용량과 쿨롱효율을 나타낸 것이다. 이들 또한 충·방전 곡선과 일치된 결과를 보인다. LiNiO_2 , Al_2O_3 가 코팅된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 의 5회까지의 방전용량과 효율은 아주 우수한 주기성을 보였으나, 전지 수명이 그다지 좋지 못했다. $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 의 방전용량은 위의 두 전지와 비교할 때 그다지 크진 않지만, 충·방전에 따른 용량 감소는 거의 없음을 확인할 수 있었다. 또한, 쿨롱효율은 95% 이상이었다.

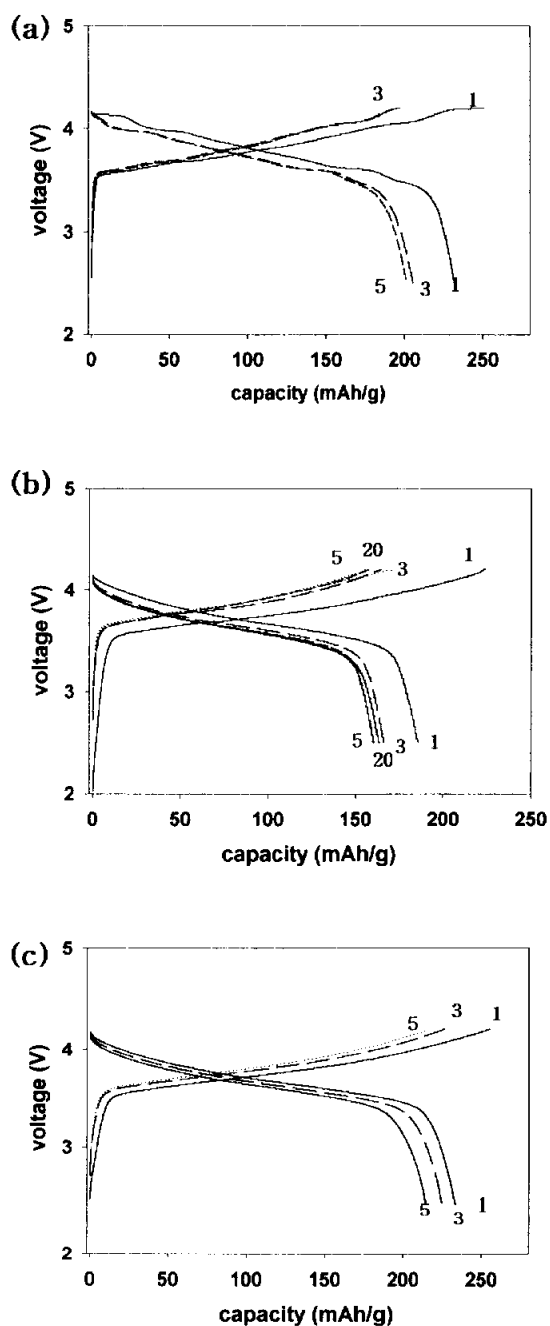


Figure 17. Charge / discharge curves of the cell at the constant current density (0.15 mA/cm^2). (a) Li / LiNiO₂ , (b) Li / Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂ , and (c) Li / Al₂O₃ coated Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂.

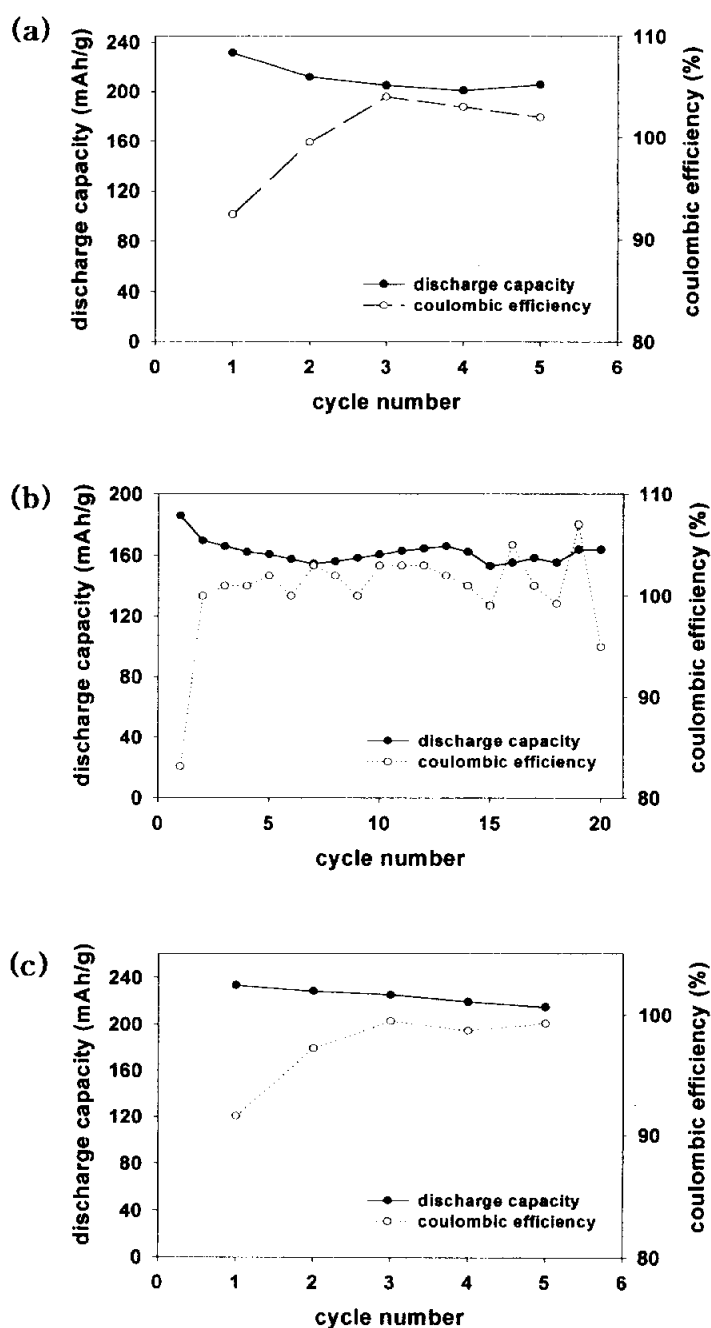


Figure 18. Discharge capacity and coulombic efficiency of cells on the cycle number. (a) Li / LiNiO₂, (b) Li / Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂ and (c) Li / Al₂O₃-coated Li(Ni_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1})O₂.

4. 결 론

1. 양극 활물질로 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 을 mixed hydroxide 방법으로 합성하였다. 구조가 와해되는 것을 막기 위하여, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 에 Al_2O_3 로 코팅을 하여 Al_2O_3 가 코팅된 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 을 합성하였다. 이들의 lattice parameter, unit cell volume값들을 XRD측정으로 얻었다. 또한 합성된 양극 물질들의 조성비를 ICP-AES / MS로 조사하였다.
2. PAN 고분자를 이용하여 합성한 전해질의 이온 전도도는 실온에서 $1.49 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 리튬 폴리머 2차 전지의 전해질로 사용하기에 충분하였다. 또한 산화 안정성 측정결과 4.7 V이상이었다.
3. 각각의 양극 활물질을 사용한 전극과 전해질간의 전극계면의 현상을 조사하기 위해, A.C. impedance법으로 측정하여 impedance parameter들과 확산계수를 구했다.
4. $\text{Li} / \text{SPE} / \text{LiNiO}_2$ 전지의 초기 방전용량은 231 mAh/g이었으나 충·방전 수의 증가에 따라 비가역 용량변화가 있었으며, 충·방전 성능이 좋지 않았다. $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 전지의 초기 방전용량은 185 mAh/g으로 2회 때 169 mAh/g(보존율 91 %)을 유지하였다. 충·방전 수가 증가할수록 방전용량이 잘 유지되는 특성을 보였다. 20회에서 방전용량은 163 mAh/g 정도로 초기 방전용량에 비하여 88 %를 유지하였다. 그러나 충·방전 성능이 좋을 것으로 예상했던, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Al}_2\text{O-coated Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 전지의 초기 방전용량은 233 mAh/g이었다. 5회까지의 방전용량은 215 mAh/g (보존율 90 %)이었지만, 전지의 수명이 길지 못했다.
5. 본 연구 결과로 보아, 충·방전 과정중에 생기는 양극의 구조 변화와 전극과 전해질간의 계면문제를 향상시키고, $\text{Li} / \text{SPE} / \text{Al}_2\text{O-coated Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 전지의 수명만 유지된다면, 좀 더 높은 용량, 좋은 효율 및 좋은 충·방전 성능을 가진 리튬 폴리머 2차 전지도 만들어 질 수 있다.

5. 참 고 문 헌

1. Z. Lu, D. D. MacNeil and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4(11)**, 191 (2001).
2. T. Osaka and T. Momura, *J. Power Sources*, **97-98**, 765 (2001).
3. Z. Liu, A. Yu, and J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **81-82**, 416 (1999).
4. K. M. Abraham, and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137(5)**, 1657 (1990).
5. Y. Mashaki, " *Li ion rechargeable battery* " Dasom press, Korea (2002).
6. R. Xue, H. Huang, M. Menetrier and L. Chen, *J. Power Sources*, **43-44**, 431 (1993).
7. Y-K. Sun, K-J. Hong, J. Prakash and K. Amine, *Electrochem. communication*, **4**, 344 (2002).
8. J-P. Cho, Y-J. Kim, T-J. Kim and B-W. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **4**, 344 (2002).
9. A. Manthiram and J. Kim, *J. Chem. mater*, **10**, 2895 (1998).
10. B-W. Cho and K-S. Yun, *KIST Report* (1997).
11. J-P. Cho, G-B. Kim and H-S. Lim, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3571 (1999).
12. I. Saadoune and C. Delmas, *J. solid-state Chem.*, **136**, 8-15, (1998).

13. W. Li and J. C. Currie, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(8), 2773 (1997).
14. A. Yuan, S. Cheng, J. Zhang and C. Cao, *J. Power Sources*, **77**, 178 (1999).
15. Y-J. Kim, T-J. Kim, J-W. Shin, B-W. Park and J-P. Cho, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(10), 1337 (2002).
16. Z. Lu, D. D. MacNeil and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**(12), 200 (2001).
17. G. B. Appetecch, G. Dantzenberg and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 6 (1996).
18. S-I. Pyun and J-S. Bae, *Electrochim. Acta*, **41**(6), 919 (1996).
19. T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(7), 1862 (1993).
20. A. J. Bard and R. Faulkner, "*Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*," John Wiley & Sons, Inc., New York (1980).
21. J. Pang, A. Briceno and S. Chander, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3447 (1990).
22. S-I. Pyun, " *Materials for the Electrochemistry* " Sigma press, Korea (2001).
23. R. V. Chebiam, F.Prado and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **148**(1), A49 (2001).

24. B. Banov, J. Bourilkov and M. Mladenov, *J. Power Sources*, **54**, 268 (1995).
25. T. Nohma, The first Hawaii Battery conference, Jan, 5-7, Hawaii U.S.A. (1998).

감사의 글

1994년 어느 봄날, 대학 연극부의 기획을 맡아 비용을 구한다고 힘겹게 계단을 오르고 있는데 신사 한 분이 저를 밀어 주며 계단을 올랐습니다. 낮이 익은 신사는 젊은이가 힘없이 계단을 오르기에 밀어주고 싶었다고, 힘내라고 하며, 누구인지 궁금해 하는 나에게 “정치인 노무현” 이라고 소개하며 악수를 건넸습니다. 나도 커서 “○○○ 박효준” 이라고 말할 수 있는 사람이 되어야 겠다며, 지내는 시간 중 석사를 마칠 지금에 즈음하여 이렇게 감사의 글을 남깁니다.

먼저, 사랑의 하나님께 감사드립니다. 많이 부족하지만 학위논문을 마칠 수 있도록, 아버지처럼, 선생님처럼, 때로는 친구처럼 보잘것 없는 저를 끌어주신 황금소 교수님께 감사의 말을 올리며, 이 논문을 심사하여 주시고, 좋은 말씀으로 저의 나태함을 깨우치시고, 더 좋은 논문이 되도록 지도해 주신 김 돈, 장영수 교수님께 감사를 드립니다. 그리고 걱정해 주시고 관심을 가져 주신 김영일 교수님께도 감사합니다.

함께 열심히 하자고 약속한 대학원 기간 동안, 모든 실험과 기쁨, 슬픔, 고민들까지 기꺼이 함께 해 준 민관형, 고신대에서 함께와 든든함을 주었던 김영형, 나의 일이라면 굶은일도 마다하지 않았던 창원 에게도 감사하며, 더불어 대학원 과정중에 친절하게 도움을 준 명순 누나, 돈근형, 경원씨에게도 고마움을 전합니다. 그 외 이름을 들진 못했지만 함께 생활한 대학원생들에게도 감사를 전합니다.

이 지면을 빌어서 평소 많이 아껴 주시고, 걱정해 주신 고신대학교에 김양, 이만길, 홍영대, 홍성연, 조정환 교수님, 또한 나에게 많은 힘이 되었던 단규 선배님, 동주형, 창환형, 친구 성식, 병용, 동생 현식, 호주에서도 응원해 준 자온 누나에게도 감사의 말을 전합니다. 그리고 경제적으로 도움을 주신 (주) 사라콤 사장님께도 감사합니다.

끝으로 늘 격려해 주고, 또 내가 사랑하는 가족들, 누나, 자형, 두 형님들, 형수님, 조카들과 더불어, 지금까지 기도해 주시고, 정말 사랑해 주신 어머니, 아버지께 진심으로 감사하며 논문을 마칩니다. 모두 모두 행복하세요.