리튬 이차 전지를 위한 음극 활물질 표면의 코팅으로 인한 전기화학적 특성 및 안전성

허윤정* · 고성태

(주)코캠 전지기술연구소

(2009년 7월 14일 접수: 2009년 8월 24일 채택)

The Effect of Electrochemical Performance and Safety by Surface Modification of Anode Materials for Lithium Secondary Battery

Yoon-Jeong Heo* and Sung-Tae Ko

Kokam Co., Ltd. Battery Research Institute

(Received July 14, 2009 : Accepted August 24, 2009)

초 록

리튬 이차 전지의 전기화학적 특성 및 안전성 향상을 위한 음극 활물질 표면 처리 재료로 Al_2O_3 와 nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등이 사용된다. 표면 처리된 음극 활물질의 형상과 특성을 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM), 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM)으로 관찰하였으며, 전기화학적 특성 및 안전성 평가를 위해 충방전기 및 가속 열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)를 사용하였다. 각각의 금속 산화물에 따른 초기 효율 및 초기 용량은 82.5%와 350 mAh/g로 동일하지만, 충방전 율속에 따른 특성 및 수명, 그리고 열적 안전성은 nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 음극 활물질을 표면 처리 한 활물질이 더 우수하였다.

Abstract : This paper aims to report the effect of surface treatment on graphite and its effect on the improvement of Al_2O_3 and nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The structure and property of surface treatment on graphite were determined by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and electrochemical property and safety were determined by charge/discharge cyler, accelerating rate calorimeter. The composite with different metallic oxide exhibited the first efficiency of 82.5% and specific capacity of 350 mAh/g. Although the composite showed same efficiency and specific capacity at first cycle, surface treatment on graphite by nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ exhibited a higher charge/discharge rate, cycle life and thermal stability.

Keywords : Anode material, Surface treatment, Nano particles, Lithium secondary battery

1. 서 론

최근 몇 년간 수많은 탄소물질은 리튬이차 전지의 음극 활물질로 검토되어왔다. 다른 음극 후보군들의 많은

연구에도 불구하고 이같이 탄소 물질이 일반적으로 사용되는 이유는 리튬이온이 탄소물질로 삽입과 탈리를 반복적으로 할 수 있다는 것이다. 음극 활물질 탄소물질은 4종으로 천연흑연, 합성흑연, 난 흑연화 탄소 그리고 메조페이스계 로 나뉜다.¹⁻⁷⁾ 그 중 천연흑연은 저가이며 평탄한 방전 곡선 그리고 우수한 초기 방전

*E-mail: yjheo@kokam.com

용량이라는 장점을 가지고 있다. 하지만, 충방전 사이클이 반복되면서 급격하게 충방전 효율 및 충방전 용량이 저하되는 문제점이 있다. 메조상계 흑연은 구형의 입자 형태를 가지며, 높은 충전 밀도가 가능하므로 전지의 부피당 에너지 밀도를 향상시킬 수 있고, 극판 성형에 있어 우수하다. 하지만, 가역 용량이 낮다는 문제점을 가지고 있다. 나흑연화성 탄소는 우수한 안전성과 대용량이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만, 흑연질 탄소에 비해 작고, 미세기공을 가지고 있어 밀도가 낮고, 분쇄과정을 거치는 동안 입자의 형상과 크기가 일정치 않게 되어 충전 밀도가 낮다는 문제점 때문에 전지에 널리 상용화 되지 못하고 있다.

이러한 다양한 문제점 때문에 최근 들어 음극 활물질 표면 개질을 통하여 해결방안을 찾고 있다. 예를 들어, Kim은⁸⁾ 초기 비가역 용량을 향상시키기 위해 Zn과 Al을 표면 코팅 물질로 사용하였다는 보고를 하고 있다. 또한 Kawabata⁹⁾와 Lee¹⁰⁾ 등은 Al_2O_3 를 통하여 음극 활물질 표면을 친수성 작용 그룹을 통한 표면 부반응 억제를 통한 전기적 특성 개선효과를 보고하고 있다. 위와 같은 목적으로 Zhang과 Lee 등은 Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, SiO_2 를 흑연 표면에 코팅 하는 기술을 선보였다.¹⁰⁾ 또한 Yu¹¹⁾에 의한 TiO_2 와 Sunwoo¹²⁾에 의한 ZrO_2 과 같이 다른 금속 산화물을 통한 표면 처리 역시 선보이고 있다. 최근 MgAl_2O_4 를 표면 코팅 물질로 사용하여 전기화학적 특성 및 열적 안전성을 개선 시켰다는 보고서도 선보이고 있다.¹³⁾

본 연구에서는 Al_2O_3 와 nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 리튬이온 배터리의 음극 활물질의 표면 개질 재료로 사용되었다. 코어-셸 형태로 표면 개질한 음극 활물질의 표면이 매우 균일하며 표면 개질을 통하여 전기화학적 특성과 안전성의 향상을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 제 조

메조상계 인조흑연 (MGP)은 CSCC(China Steel Chemical Corporation)에서 구입하였으며, 코팅에 사용될 물질로 입도분포가 10~100 nm인 Al_2O_3 와 30~500 nm인 nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Alt-air Nano)를 준비하였다. nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 MGP 대비 2.0 wt%가 첨가되며, Al_2O_3 는 MGP 대비 1.0 wt%가 첨가되며 혼합된 산화물은 건식코팅설비(일본, 호소가와 미크론 주식회사 NOB-130)를 이용하여 2700 rpm으로 약 3분간 처리한 후 400~500°C에서 3시간 동안 열처리 하여 MGP-A와 MGP-LT인 코어-셸형 음극 활물질을 제조 하였다.

2.2. 평 가

Al_2O_3 와 nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 표면 처리된 코어-셸 형태의

Fig. 1. SEM micrographs of MGP(a), MGP-A(b) and MGP-LT(c).

음극 활물질의 표면 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, SNE-3000M)을 이용하여 관찰하며, 표면의 코팅층의 두께 및 형상을 관찰하기 위하여 투과전자 현미경(TEM, LEICA EM UC6)으로 입자 표면을 측정한다.

코어-셸형 음극 활물질이 포함된 리튬이온배터리의 전기

화학적 특성 평가를 위해 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ (3M 사)을 사용하였다. 양전극은 활물질: Carbon-black: PVdF = 94 : 2 : 4로 제조 되었으며, 음전극은 활물질: Carbon-black: PVdF = 85 : 5 : 10으로 제조된 전지에 1.15 M LiPF_6 가 용해된 EC/EMC 전해질(테크노세미켄 (주))을 주입하여 2.5 Ah의 전지를 제조하였다. 전지의 충방전 시험은 TOYO cycler를 사용하여 4.2 V에서 2.7 V 사

이에서 수행되었다.

과충전 시험을 위해 2.5 Ah전지는 4.2 V 완충전 상태를 유지하며 CC-CV mode로 1.0C의 전류 밀도로 18 V에서 30 V까지 충전하는 조건 하에서 이루어졌다. 또한 가속 열량계(EV ARC, THT사) 시험을 위해 0.95 Ah 전지를 4.2 V 완충전 상태를 유지하며, 50°C에서 400°C의 온도 범위 내에서 5°C/분의 승온 속도로 수행되었다.

Fig. 2. The bright-field TEM image of MGP-A(a) and MGP-LT(b).

Fig. 3. Rate capability of MAP/ $\text{LiNi}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ (a), MGP-A/ $\text{LiNi}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ (b) and MGP-LT/ $\text{LiNi}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ (c) at various C-rate.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물성 평가

Fig. 1은 제조된 활물질의 표면 개질 전후의 입자 형상을 SEM image를 통하여 관찰되었다. 활물질의 표면 개질 전후의 입자 크기 및 형상은 변화가 없다. 그러나 MGP-A가 MGP-LT보다 표면이 더 매끄럽게 처리되어 있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 건식 코팅법으로 표면 처리 시 활물질의 비표면적을 막의 형태로 코팅하기 위해서는 코팅하려는 금속 산화물의 비표면적이 충분히 확보 되어야 하기 때문이다.

Fig. 2은 MGP-A와 MGP-LT의 TEM image를 보여준다. SEM image를 통하여 확인된 결과와 같이 활물질 표면에 매우 균일하게 막을 형성하고 있으며, 코팅 층의 두께는 약 2 nm로 확인할 수 있었다.

3.2. 전기화학적 특성

Fig. 3는 MGP/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂, MGP-A/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂와 MGP-LT/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂의 율속에 따른 방전 용량을 나타낸다. 율속을 증가시켜 가며 각각의 방전 용량을 평가한 결과 0.5C 대비 10C에서 MGP-A/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂가 8.2%의 용량 손실을 보이며 이는 표면 처리 되지 않은 MGP와 유사한 특성을 보이고 있는 반면 MGP-LT/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂는 4.8%의 용량 손실을 보이고 있어 전도성이 우수한 nano-Li₄Ti₅O₁₂¹⁴⁻¹⁷의 표면 처리가 효과적임을 보여주고 있다.

Fig. 4는 상온(a)과 고온(b)에서의 수명특성을 보여주는 그래프이다. 상온 수명은 충전 전류 밀도는 1.0C로 방전 전류 밀도는 2.0C로 진행되었다. 1000사이클 진행 후 초기 용량 대비 MGP-A/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂는 92.8%의 발현 용량을 보이는 반면 MGP-LT/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂는 98.3%의 발현 용량을 보이고 있어 다소 우수한 특성을 보여주고 있다. 또한 고온 수명은 1C 충전 전류 밀도에 1C

방전 전류 밀도로 진행 되었다. 500사이클 진행 후 초기 용량 대비 MGP-A/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂는 82.8%의 용량 발현을 하는 반면 MGP-LT/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂는 90%의 발현 용량을 보여주고 있어 MGP-A/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂보다 2배가량의 수명 특성을 보여주고 있다. 또한 MGP-A/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂와 MGP/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂는 상온 수명에서는 유사한 수명 특성을 보이는 반면 고온 수명에서는 표면 처리를 통한 열적 안정성 및 전해액과의 부반응 억제를 도와주고 있다고 표현 할 수 있다. Kawabata와 Lee등이 기술한 문헌을 보면 표면 처리용 후보군 중 Al₂O₃를 선택하여 전해질과의 부반응 억제를 통한 초기 비가역 용량 감소 및 수명 특성 향상을 보여주고 있다.^{9,10} 그러나 이는 사이클이 계속적으로 진행 될 때 Al₂O₃는 Al-O-F와 Al-F를 형성하게 되는데 이는 전해액에서 발생된 HF 가스의 지속적인 공격에 견딜 수 없게 된다. 그러므로 사이클이 진행됨에 따라 용량 손실을 발생하게 되는 것이다. 그러나 MGP-LT의 경우 SEI의 층을 형성하지 않는다는 점에서 Li의 손실을 줄여 줄 수 있다는 장점을 가지고 있고 이 같은 특성은 수명 특성 그래프에서도 보여주고 있다.¹⁶⁻¹⁹

3.3. 안전성

음극 표면 개질용 산화물에 따른 과충전 특성을 전류 밀도, 전압 거동 그리고 셀 표면 온도의 변화를 Fig. 5에 나타내고 있다.

먼저 표면 처리가 되지 않은 MGP/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂의 18 V에서 발열 하였으나, MGP-A/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂의 경우 18 V에서는 셀 형상 변화만 있었을 뿐 발화로 이어지지는 않았지만, 24 V에서 3분가량 견디다가 순간적인 발열로 인하여 폭발하였다. 그러나 MGP-LT/LiNi_{0.42}Co_{0.16}Mn_{0.42}O₂의 경우 24 V와 30 V까지 과충전 되어도 발열량이 적으면서 초기 충전량의 230%가 넘는 충전으로도 전해액 분출만 관찰 되었을 뿐 더 이상의

Fig. 4. Change in relative discharge capacity during the increasing in cycle number.

Fig. 5. The result of overcharge test. (a) MGP, 18 V cut-off, (b) MGP-A, 18 V cut-off, (c) MGP-A, 24 V cut-off, (d) MGP-LT, 24 V cut-off, (e) MGP-LT, 30 V cut-off.

반응이 일어나지 않음을 관찰 할 수 있었다. 이는 표면 개질을 통하여 열적 안전성을 다소 개선 시켰으며 Al_2O_3 가 다소 열전달을 지연시켜 줄 수 있지만, 일정 온도 이상 되었을 경우 견디지 못하고 더 심한 발열 현상을 도래하게 된다. 반면 MGP-LT의 표면에 피복된 $\text{nano-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 전해액과의 접촉을 제한하게 되고 음극 활물질 표면에 Li의 석출을 억제함으로써 전해액과의 반응에 기인하는 발열량이 감소하여 안전성 향상에 영향을 주게 된다.^{17,20)}

Fig. 6은 가속 열량계를 이용하여 전지의 열적 거동을 관찰하였다.

MGP-A/ $\text{LiNi}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ 와 MGP-LT/ $\text{LiNi}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ 의 발열 개시 온도는 92.8°C 와 93.3°C 로 유사하게 발생 하지만, 셀이 파괴되는 시점은

MGP-A/ $\text{LiNi}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ 가 26.3시간 후, MGP-LT/ $\text{LiNi}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$ 는 29시간 후로 관찰할 수 있었다. 이는 동일 온도에서 MGP-LT가 수명특성이 더 우수함을 보여주고 있다.

4. 결 론

음극 표면에 입자 크기가 나노화된 금속 산화물이라면 어떠한 물질을 사용하더라도 건식 코팅법에 의한 표면 개질은 SEM과 TEM을 통하여 확인 할 수 있었다.

음극 표면에 $\text{nano-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 표면 개질 된 MGP-LT의 경우 음속에 따른 방전 효율 과 사이클 특성에서 MGP-A보다 더 효과적임을 보여주고 있다. MGP-LT 셀은 상온 수명 특성에서 1000사이클이 진행 된 후 초기

Fig. 6. Self heat rate of respective materials using ARC.

용량 대비 98.3%의 용량 발현을 보여주고 있으며, 고온 수명에서도 500사이클이 진행 된 후 초기용량 대비 90.1%의 높은 발현 용량을 보여주고 있어 전기화학적인 측면에서 우수한 개선 효과를 보여주고 있다. 이는 음극 활물질 표면에 존재하는 nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 Li 이온의 삽입과 탈리가 빠르게 이뤄지는 우수한 전도성을 가지고 있고, 전해액과의 부반응을 발생하지 않기 때문에 사이클이 진행되에도 구조적인 변화가 없으며, 전해액과의 부반응을 발생하지 않기 때문에 SEI층의 형성을 억제 할 수 있다는 특성을 가지고 있기 때문이다. 또한 과충전 특성 및 가속 열 열량계를 통해서 더 효과적인 특성을 보여주고 있다. 활물질의 표면 개질을 통해 전해액과의 접촉이 억제되고 이로 인한 Li 용출량이 제한되고 음극 표면에 석출되는 Li 양이 감소하여 전해액과의 반응에서 기인 하는 발열량이 감소되기 때문에 효과적인 면을 가지고 있지만, Al_2O_3 는 일정온도 이상에서 전해액과의 분해 반응을 일으키게 되고 이로 인하여 열 확산 속도를 증가 시키는데 영향을 주지는 반면 nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 높은 온도에서도 구조적으로 안정한 특성을 가지고 있어 더 효과적임을 보여주고 있다.

참고문헌

1. H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada, and K. Sekai, *J. PowerSources* **81-82**, 1 (1999).
2. T. Kasuh, A. Mabuchi, K. Tokumitsu, and H. Fujimoto, *J. PowerSources* **68**, 99 (1997).
3. I. Mochida, C. Hunku, S. Yoon, and Y. Korai, *J. PowerSources* **75**, 214 (1998).
4. S. Ma, J. Li, X. Jing, and F. Wang, *SolidStateIonics* **86-88**, 911 (1996).
5. Yao J, Wang GX, and Ahn J, et al, *J. PowerSources*, **114**, 292 (2003).
6. Q. Wang, H. Li, L. Chen, and X. J. Huang, *Solid State Ionics* **152&153**, 43 (2002).
7. G. Nadeau, W. Y. Song, and M. Masse, et al., *J. Power Sources* **108**, 86 (2002).
8. S. Kim, Y. Kadoma, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *Electrochem. SolidState Lett.* **A109**, 4 (2001).
9. K. Kawabata, H. Yashimatsu, E. Fujii, K. Hiragushi, A. Osaka, and Y. Miura, *J. Mater. Lett.*, **20(9)**, 851 (2001).
10. S. Zhang and W. E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23(8)**, 1215 (2003).
11. J. Yu, S. Ueno, and K. Hiragushi, *J.Ceram. Soc. Jpn.*, **104(6)**, 457 (1996).
12. S. Sunwoo, J. H. Kim, K. G. Lee, and H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35(14)**, 3677 (2000).
13. A. Saberi, F. Golestani-Fard, M. Willert-Porada, R. Simon, and T. Gerdes, H. Sarpoolaky *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2011 (2008).
14. K. Zaghib, M. Armand, M. Gauthier, Proceedings of the 190th Electrochemical Society Meeting, San Antonio, 1996 (Abstract No. 93).
15. K. Zaghib, M. Armand, and M. Gauthier, *J. Broadhead, B. Scrosati (Eds.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ*, 250 (1997).
16. A. Guerfi, S. Sevigny, M. Lagace, P. Hovington, K. Kinoshita, and K. Zaghib, *J. Power Sources* **119-121**, 88 (2003).
17. K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsushima, and H. Majima, *J. Power Sources*, **117**, 113 (2003).
18. G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du. Pasquier, and T. Zheng, *J. Electrochem. Soc.* **A930**, 148 (2001).
19. A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, and G. Amatucci, *J. Power Sources*, **115**, 171 (2003).
20. K. Zaghib M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier, *J. Power Sources*, **81-82**, 300 (1999).