

LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 양극활물질의 전기화학적 특성 향상을 위한 MgF₂ 표면처리 효과

진수진 · 서진성 · 나병기[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2019년 10월 8일 접수, 2020년 1월 6일 수정본 접수, 2020년 1월 12일 채택)

Effect of MgF₂ Surface Modification for LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode Material on Improving Electrochemical Characteristics

Su-Jin Jin, Jin-Seong Seo and Byung-Ki Na[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si,
Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 8 October 2019; Received in revised form 6 January 2020; accepted 12 January 2020)

요 약

본 연구에서는 MgF₂를 이용하여 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 양극활물질의 표면을 코팅하여 전기화학적 특성과 열적 안정성을 평가하였다. 코팅된 MgF₂의 비율은 0.5, 1, 3 wt%로 조절하였다. 전기화학적 특성은 CV, 충·방전 프로파일, 출력 특성, 수명특성을 분석하였고, 열적 안정성은 DSC 분석을 통하여 이루어졌다. 전기화학적 특성 분석 결과 0.1C에서 초기 방전 용량은 MgF₂ 코팅이 되었을 때 감소하였지만, 2C까지 출력을 향상 시켰을 때는 약간 향상된 방전 용량을 얻을 수 있었고, 수명특성 또한 향상되었다. 또한 DSC 분석 결과 코팅이 되었을 때 발열 온도가 증가하였고, 발열 피크의 세기 또한 감소하였다.

Abstract – Electrochemical characterization and thermal stability were investigated for MgF₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode. The ratio of MgF₂ was controlled by 0.5, 1, 3 wt%. Cyclic voltammetry, charge-discharge profiles, rate capability, cycle life were measured for electrochemical properties. DSC analysis was measured for thermal stability. The first discharge capacities of MgF₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ were decreased at 0.1C-rate compared to pristine LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂. But the rate capability and cycle life of MgF₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ were improved at 2C-rate. In DSC analysis result, the exothermic temperature of MgF₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ was increased and peak height was decreased.

Key words: Lithium secondary battery, Cathode material, LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, MgF₂ coating, Thermal stability

1. 서 론

최근 리튬 이차전지는 하이브리드 자동차(HEV)와, 전기 자동차(EV)에 적용할 수 있는 큰 규모에 대해 집중이 되고 있다. 이를 위해서는 리튬 이차전지의 높은 출력과 높은 에너지도 중요하지만, 안정성의 문제가 가장 중요한 요인으로 작용을 한다[1]. 리튬이 삽입된 화합물의 안정성은 리튬이온이 탈·삽입하는 동안 발생하는 상전이에 크게 영향을 받는다[2]. LiNiO₂는 LiCoO₂보다 더 높은 방전 용량을 가지고, 낮은 가격으로 경제적이며, 독성이 적은 이유로

많은 연구가 진행되고 있다[3,4]. 하지만 LiNiO₂는 높은 온도에서 합성할 경우에 Ni²⁺에서 Ni³⁺로의 산화가 어려워 Ni이 부족한 Li_dNiO_{2-d} (0<d<1)가 합성되기 때문에 합성이 어렵고, 충전 상태에서 열적 안정성이 낮으며, 사이클 수명이 낮다는 단점을 가지고 있다[5,6]. 따라서 이러한 단점들을 보완하기 위하여 Co[7], Mn[8], ZrO₂[2] 등으로 LiNiO₂를 표면처리하여 Li의 탈·삽입시 발생하는 상전이를 최소화하고, LiNiO₂에서 Ni을 Co[9], Ga, Al, Ti[3, 10], Zn[11], Fe[12], Sb[13], Mg[14], Mn[15]등의 물질로 치환하는 방법들이 연구되어 왔다. 치환된 물질들 중에서 Ni이 Co와 Al으로 치환된 물질인 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂는 상대적으로 높은 열적 안정성을 가지고, 뛰어난 전기화학적 특성 때문에 기대가 되고 있다[6,16]. 그 중에서 Al은 사이클이 진행되는 동안 전기화학적으로 비활성이고, 강한 Al-O 결합을 가져서 층상 구조를 안정화할 수 있다[17]. 따라서 Al으로 치환함으로써 사이클이 진행되는 동안 발생하는 상전이와 격

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

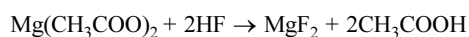
자의 변화를 억제할 수 있고, 전극과 전해질 사이에서 일어나는 분해 반응을 억제하는 효과를 갖는다[18]. 하지만 여전히 낮은 열적 안정성과 불안정한 사이클 특성, 불충분한 출력 특성이 단점으로 지적되고 있다[19]. 높은 Ni 함량을 포함하는 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂는 수분과 CO₂와 급격한 반응함으로써 양극활물질 입자 표면에 LiOH와 Li₂CO₃의 불순물을 생성하며, 이러한 불순물들에 의해서 심각한 용량 손실을 초래한다[20]. 이러한 단점을 보완하고 전기화학적 특성을 향상시키는 방법으로 금속 산화물과 금속 불화물과 같은 물질로 입자표면을 코팅하는 방법이 있다[20,21]. 코팅함으로써 양극활물질과 전해질의 직접적인 접촉을 감소시켜 전극 표면에서 발생하는 반응을 감소시킬 수 있다[19].

대부분의 금속 산화물 코팅은 전해질에 의해서 생성되는 HF에 대해 안정하지 않을 수 있다. 하지만 MgF₂는 일반적으로 우수한 화학적 안정성을 가지기 때문에 전해질 내에서 매우 안정한 물질이다[22,23]. MgF₂를 양극활물질의 표면에 코팅하면 전해질의 분해에서 발생하는 HF에 의해서 양극활물질이 손상되는 것을 막아줄 수 있다. 본 연구에서는 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 열적 안정성과 사이클 특성을 향상시키기 위하여 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 표면을 0.5, 1, 3 wt%의 MgF₂로 코팅하는 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 활물질의 제조

LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 양극 활물질은 (주)에코프로에서 상업화되고 있는 물질을 사용하였다. 코팅은 초기 젖은 방법으로 실시하였고, 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 표면위에 MgF₂를 코팅하기 위하여 Magnesium acetate tetrahydrate (Mg(CH₃COO)₂·4H₂O, Sigma Aldrich)와 Hydrofluoric acid (48%, HF, Sigma Aldrich)를 사용하였고, 에탄올(99.8%, C₂H₅OH, OCI Company)를 사용하였다. 먼저 코팅물질인 MgF₂를 합성하기 위해 Mg(CH₃COO)₂·4H₂O를 에탄올에 넣고 완전히 용해시킨 후 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 파우더에 혼합된 용액을 한 방울씩 떨어뜨리며 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂가 완전히 젖은 상태가 될 때까지 유리막대로 계속 섞어주었다. 에탄올의 양은 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂가 완전히 젖은 상태가 될 수 있는 양이 되도록 조절하였다. 혼합된 물질은 상온에서 16시간 동안 건조시켰다. 그리고 HF를 에탄올에 혼합하여 용액을 만들고 건조시킨 물질에 다시 한 방울씩 떨어뜨리며 유리막대로 계속 섞어주었다. MgF₂는 아래 반응식에 따라 합성이 되었다[23].



코팅된 MgF₂의 양은 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 표면 위에 0.5, 1, 3 wt%의 코팅 되도록 조절하였다. 완전히 혼합된 물질은 80 °C에서 건조시켰다. 건조된 물질은 진공 오븐에서 150 °C의 온도에서 12시간 동안 다시 건조를 함으로써 MgF₂가 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂가 합성되었다. CH₃COOH의 끓는점은 117.8 °C이고 600 °C 이상의 온도에서는 MgO가 생성이 되기 때문에 온도를 150 °C로 설정하였다[24].

합성된 물질의 결정구조를 분석하기 위해 Bruker-D-5005장비(CuKα radiation, 40 kV, 100 mA)를 사용하여 XRD (X-ray diffraction) 분석을 실시하였다. 주사 범위는 2θ를 10~80°, 스텝은 0.02°, 스텝 시간은 2초의 조건으로 하였다. 합성된 물질의 표면과 크기를 분석하기 위하여 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope,

LEO-1530)와 TEM (Transmission Electron Microscope, Libra 120)를 사용하였다.

2-2. Cell 조립

전기화학적 특성을 측정하기 위하여 얻어진 최종 활물질을 양극 재료 사용하여 활물질 : 도전재 : 바인더를 80 : 12 : 8의 무게비로 혼합하여 슬러리를 만들었다. 도전재로는 super-P carbon black을 사용하였고, PVdF (Polyvinylidene Fluoride [6% in NMP (N-methylpyrrolidinone)])를 바인더로 사용하였다. 또한 점도조절을 위해 적정량의 NMP(N-methylpyrrolidinone)를 첨가하였다. 제조된 슬러리는 알루미늄 집전체에 두께가 250 μm인 닥터블레이드를 이용하여 고르게 도포하여 전극을 제조하였다. 캐스팅된 전극은 강제 순환식 오븐에서 약 2시간 30분 동안 건조시키고, 압연기를 이용해 전극을 압착하였다. 압착된 전극은 수분을 완전히 제거하기 위하여 80 °C 진공 오븐에서 하루 동안 진공 건조하였으며 건조 과정이 끝난 전극은 편칭기를 사용하여 직경이 160인 원형으로 만들었다. 셀의 조립은 초고순도의 Ar(99.999%)으로 채워져 있고 이슬점이 -80 °C 미만의 온도를 유지하고 있는 글러브 박스에서 CR2032 형태의 코인셀로 반쪽전지를 제조하였으며, 상대 전극으로는 리튬 금속(99.9%)을 Cu 메쉬에 접합시킨 것을 사용하였다. 두께 20 μm인 분리막(COD 20A, 더블유스코프코리아)을 사용하였고, 전해액으로는 1.15M의 LiPF₆염이 용해된 EC : EMC (3:7: v/v)를 사용하였다.

CV (Cyclic voltammetry) 곡선은 AutoLAB (PGSTAT302N) 장치를 사용하여 2.8-4.5 V의 범위에서 2 mV/s의 주사속도로 측정하였다. 셀의 충·방전 데이터는 Maccor사의 Series 4000 (Korea Thermo-tech Co., LTD)를 사용하여 3-4.3 V의 범위로 0.1-5 C-rate의 출력으로 측정하였다. DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC2910) 분석을 위해서 4.3 V까지 완전히 충전된 셀을 글러브 박스에서 분해하여 약 3 mg의 양극활물질로 분석하였다. 승온 속도는 10 °C/min으로 상온에서 350 °C까지로 설정하였고, 질소 분위기에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂와 0.5, 1, 3 wt% MgF₂로 코팅된 시편의 XRD분석 결과를 나타내었다. 일반적으로 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂

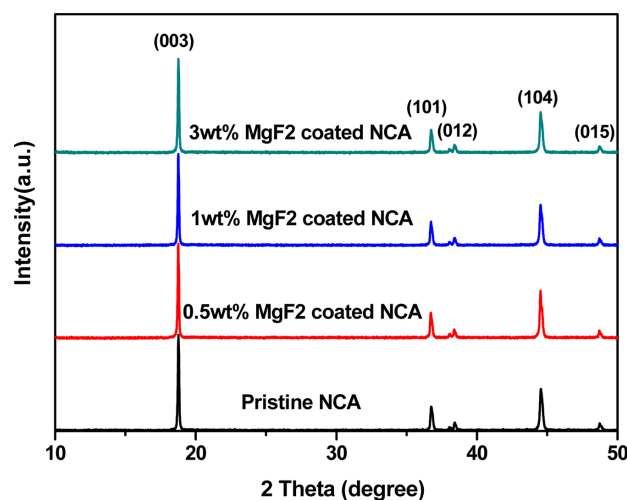


Fig. 1. XRD patterns of pristine, 0.5, 1, 3 wt% MgF₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂.

의 XRD 패턴은 헥사고날 유형의 space group (R3m)을 가지는 α - NaFeO_2 타입의 층상구조를 이루고 있다[18]. 이는 Fig. 1의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 문헌에 기록되어 있는 것처럼 (002)과 (104) 피크 뿐만 아니라 (012), (108), (110) 피크 역시 층상구조의 피크를 나타낸다[25]. 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 0.5, 1, 3 wt% MgF_2 로 코팅한 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 XRD 피크를 비교해 보면 MgF_2 의 피크가 발견되지 않고 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 피크와 큰 차이가 없이 일치함을 알 수 있다. XRD 분석에서 피크로 나타나지 않는 경우는 크게 두 가지가 있을 수 있는데, 첫 번째는 무결정의 구조를 이루고 있을 때 XRD 피크가 발견되지 않고, 두 번째는 미량의 시료가 사용된 경우이다. 본 실험에서 MgF_2 의 피크 나타나지 않은 이유는 두 번째의 경우에 해당된다. 즉, 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 표면에 매우 미량의 MgF_2 가 넓게 퍼져서 코팅되었기 때문에 XRD 분석에 있어서 발견되지 않은 것이라고 판단된다[16].

Fig. 2는 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 FE-SEM 분석 결과를 나타내었다. 배율은 모두 30000배로 확대하여 측정을 하였다. 양극활물질 입자의 모양과 크기는 셀의 성능에 크게 영향을 미치는데, 작은 입자 크기를 가지는 양극활물질은 리튬이온의 탈·삽입 동안 이온의 확산 경로를 감소함으로써 방전용량과 사이클 안정성을 향상시킨다[17]. FE-SEM 분석 결과로부터 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

$\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 입자 모두 결정을 잘 형성하고 있고, 결정들은 어느 정도 구형의 모양으로 잘 형성된 것을 알 수가 있다. 또한 결정의 직경은 약 7~10 μm 라는 것을 확인할 수 있다. 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 MgF_2 코팅이 된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 결과를 비교하여 보면 코팅이 되었어도 그 형상은 크게 변하지 않았음을 확인할 수가 있다. 이는 매우 미량의 MgF_2 가 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 표면에 넓게 퍼져서 코팅이 되었기 때문이라고 판단된다[22]. 따라서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 표면에 MgF_2 가 코팅되었는지를 확인하기 위하여 TEM 분석을 실시하고 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3의 TEM 분석결과는 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 0.5, 1, 3 wt% MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)에서 확인할 수 있듯이 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 는 매끄러운 표면을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 하지만 코팅이 된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 표면은 약 10~15 nm의 MgF_2 의 코팅 층을 확인할 수 있다. 따라서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 표면에 MgF_2 가 코팅이 되었음을 명확하게 알 수 있다[20].

일반적으로 CV 곡선에서 나타나는 피크는 리튬의 탈·삽입 동안에 발생하는 상전이를 나타낸다[17]. 따라서 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 0.5 wt% MgF_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 에서 Li 이온의 탈·삽입 시 발생하는 상전이를 관찰하기 위하여 CV 측정을 실시하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 보면 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 첫 번째 사

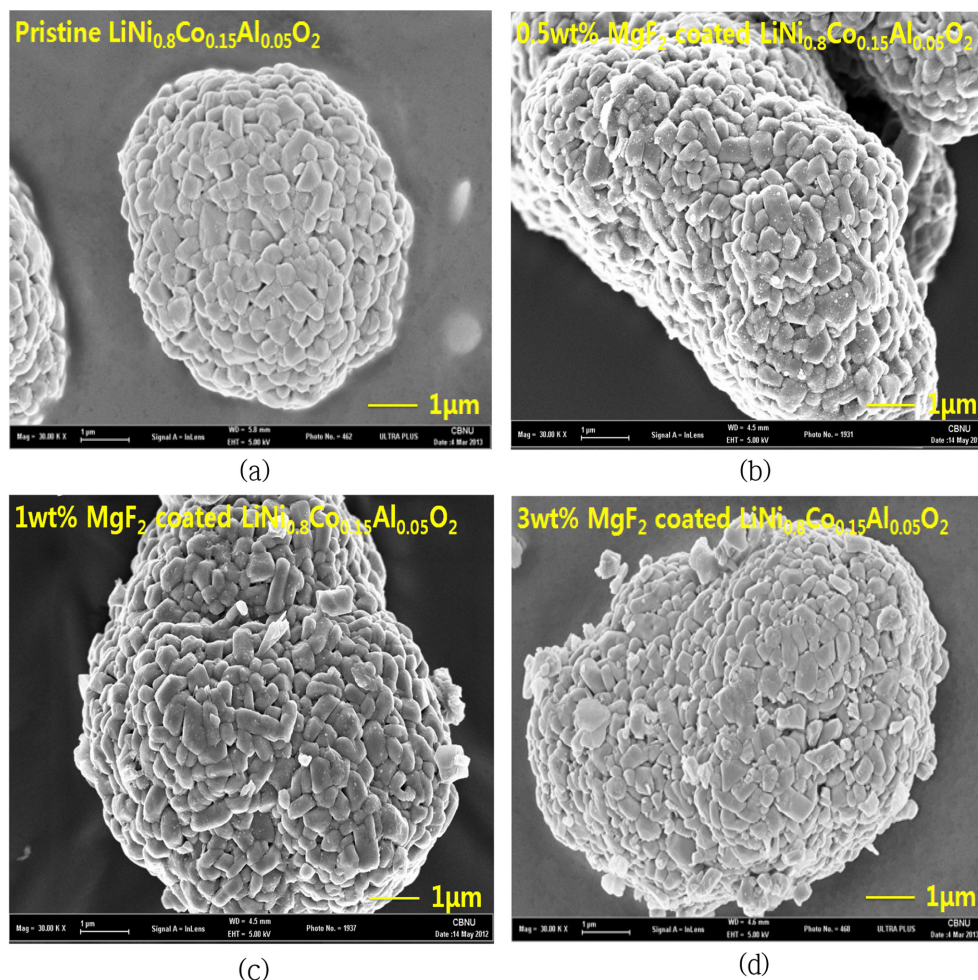


Fig. 2. FE-SEM images of (a) pristine, (b) 0.5, (c) 1, (d) 3 wt% MgF_2 coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($\times 30000$).

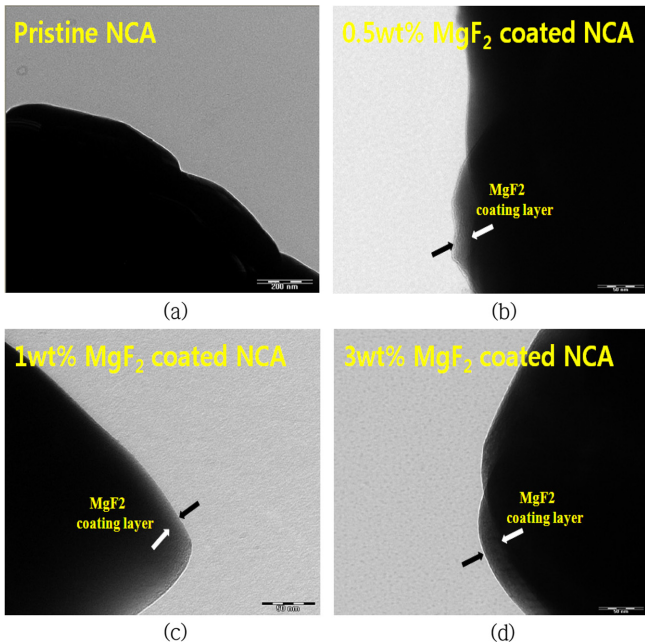


Fig. 3. TEM images of (a) pristine, (b) 0.5, (c) 1, (d) 3 wt% MgF₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂.

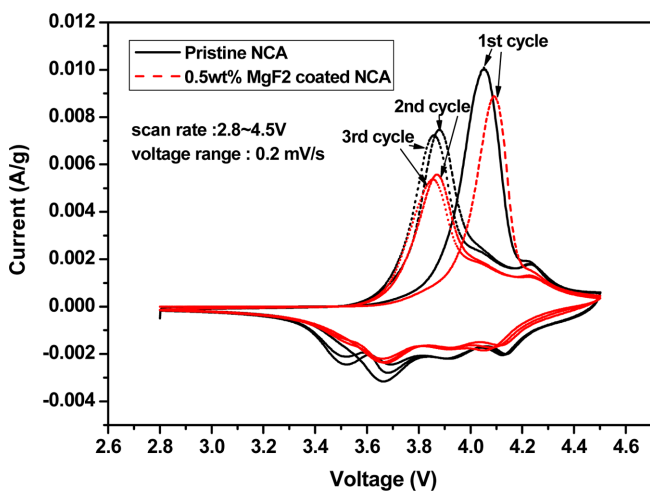


Fig. 4. Cyclic voltammograms of pristine and 0.5 wt% MgF₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂.

이들의 산화피크는 Li이온이 격자로부터 탈리되는 경우로 4.05 V에서 발생하였고, 반면에 환원피크는 3.65 V에서 발생하였다. 두 번째 사이클의 산화피크는 3.87 V에서 측정이 되어 첫 번째 피크보다 약 0.18 V 감소하였다. 0.5 wt% MgF₂ 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂는 4.09 V에서 첫 번째 사이클의 산화피크가 발생하였고, 3.85 V에서 두 번째 사이클의 산화피크가 발생을 하여 약 0.24 V의 차이가 발생하였다. 두 경우 모두 첫 번째 사이클의 산화피크보다 두 번째 사이클의 산화피크의 크기가 감소하였는데, 이는 전극 표면에 Li₂MO₂(M=Co, Ni)와 같은 불순물이 생성되어 리튬의 물리적 손실이 발생하였기 때문이다. 따라서 리튬의 탈·삽입이 방해받아 첫 번째 스캔과정에서 큰 비가역용량을 발생하게 한다[1]. 또한 코팅이 된 경우에 첫 번째와 두 번째 사이클의 산화피크의 전압차이가 더 많이 발생했다. 이는 코팅을 함으로써 리튬이온의 확산에 영향을

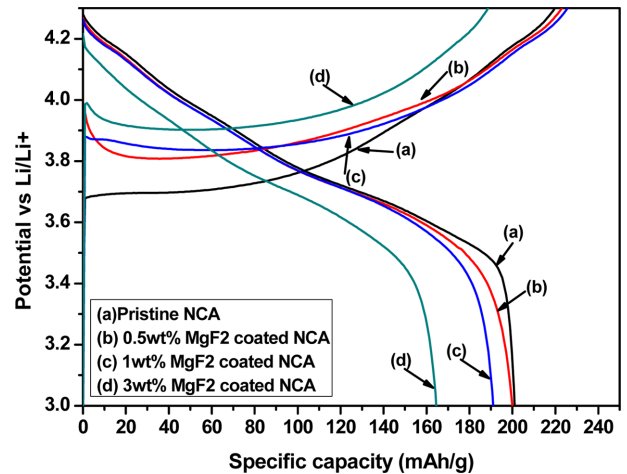


Fig. 5. First charge-discharge curves of pristine, 0.5, 1, 3 wt% MgF₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ at 0.1 C-rate.

미쳐 방전 용량에 영향을 미쳤을 것이라고 판단된다. 그리고 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂와 0.5 wt% MgF₂ 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂에서 모두 3개의 상전이 피크가 측정되었다. 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂는 4.05 V와 약하지만 4.18, 4.21 V에서 나타났고, 0.5 wt% MgF₂ 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂에서는 4.09, 4.19, 4.23 V에서 측정이 되었다. 측정된 3개의 피크에서 첫 번째 피크는 hexagonal 상(H1)에서 monoclinic 상(M)으로의 상전이를 나타내고, 두 번째 피크는 M상에서 두 번째 hexagonal 상(H2)로의 상전이, 세 번째 피크는 H2에서 hexagonal 상(H3)로의 상전이를 나타낸다[17,18]. 이렇게 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂와 0.5 wt% MgF₂ 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂는 거의 일치하는 CV 곡선을 나타내는데, 이로부터 MgF₂ 코팅이 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 상전이에는 큰 영향을 미치지 않았다고 판단할 수 있다[20].

Fig. 5는 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂와 0.5, 1, 3 wt% MgF₂ 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 3 ~ 4.3 V에서 첫 번째 충·방전 프로파일을 나타낸다. 0.1 C-rate에서 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂(a)의 첫 번째 충전 용량은 219 mAh/g이고, 첫 번째 방전 용량은 200 mAh/g으로 19 mAh/g의 비가역 용량을 나타내었다. 0.5 wt% MgF₂가 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂(b)는 충·방전 용량이 223 mAh/g과 200 mAh/g으로 23 mAh/g의 비가역용량을 나타내었다. 그리고 1, 3 wt% MgF₂ 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂는 각각 34, 24 mAh/g의 비가역 용량을 나타내었다. 발생한 비가역 용량은 CV 곡선에서의 결과와 일치하게 코팅된 물질이 코팅 층에 의해 리튬의 확산에 영향을 미쳐 더 높은 비가역 용량을 나타내었다. 이렇게 비가역 용량이 나타나는 이유는 입자 표면에 Li₂MO₂와 같은 불순물이 생성되어 리튬의 확산이 제한을 받기 때문이다[1]. 또한 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂와 비교하여 코팅된 MgF₂의 양이 많아질수록 초기 용량이 감소하였는데, 이는 MgF₂가 전기화학적으로 비활성이기 때문이다[22]. 이론적으로 표면 처리된 물질들은 리튬의 탈·삽입 과정에 참여하지 않는 코팅 물질의 첨가로 인해서 초기 방전 용량은 약간 감소한다[19]. 따라서 MgF₂ 코팅 층이 양극활물질과 전해질사이의 전해전달저항과 입자 사이의 접촉 저항을 증가시켜 Li 이온의 확산을 방해하기 때문에 초기 용량이 영향을 받은 것으로 판단된다.

Fig. 6은 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂와 0.5, 1, 3 wt% MgF₂ 코팅된

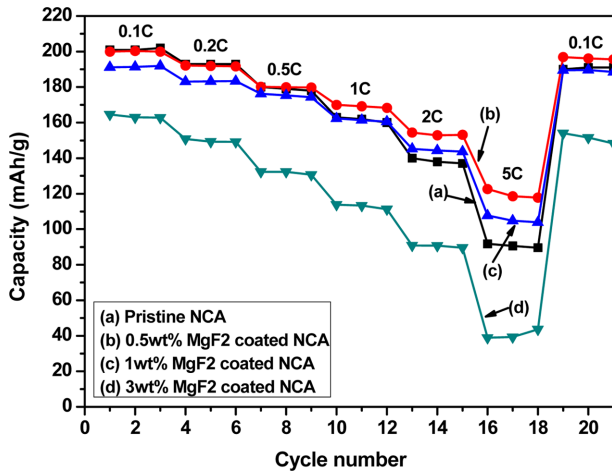


Fig. 6. Rate capabilities of pristine, 0.5, 1, 3 wt% MgF_2 coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at various C-rate.

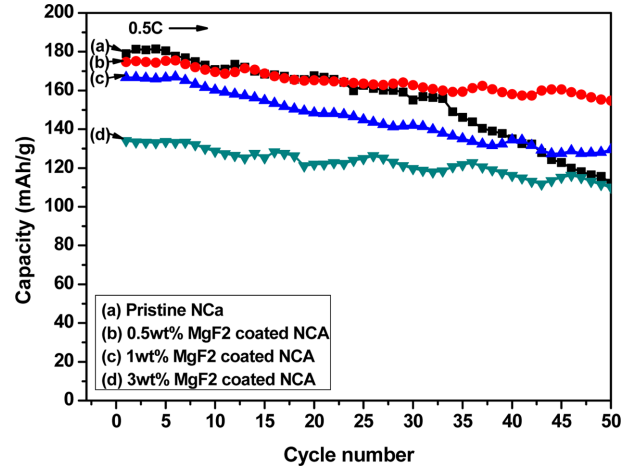


Fig. 7. Cyclic performances of pristine, 0.5, 1, 3 wt% MgF_2 coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at 0.5 C-rate for 50 cycle.

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 를 다양한 C-rate 변화에 따른 용량 변화를 3~4.3 V의 범위에서 사이클 수와 용량(mAh/g)의 그래프로 나타내었다. C-rate 변화는 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 0.1 C-rate로 변화를 주면서 각각 3번의 사이클을 측정하였다. 비록 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 초기 방전 용량이 코팅된 물질보다 약간 높게 측정이 되었지만, 0.5, 1 wt% MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우 2 C-rate에서 154, 245 mAh/g으로 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 보다 약간 높은 용량을 보였으며, 5 C-rate에서는 122, 107 mAh/g으로 91 mAh/g의 용량을 가지는 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 보다 더욱 높은 용량을 나타내었다. 따라서 C-rate 변화에 따른 출력 특성이 MgF_2 코팅에 의해 향상되었음을 확인할 수 있다. 3 wt% MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 는 비교적 많은 양의 MgF_2 가 표면에 코팅이 되어 리튬의 확산이 코팅 층에 의해 많은 영향을 받아서 좋지 않는 출력 특성을 나타내었다. 일반적으로 LiNiO_2 와 유도체인 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 와 같은 물질들은 구조적 변형에 의해서 구조적 불안정성을 갖는 특징이 있고, 전해질이 수분과 반응하여 HF를 생성함으로써 양극활물질과 접촉을 하게 되고, 따라서 Co가 용해되어 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 타입의 물질들은 특성이 악화된다는 단점을 가지고 있다[1]. 따라서 안정한 표면층은 전이 금속의 용출을 감소시키고, 전해질의 분해에 의해서 발생하는 HF와의 접촉을 억제시킬 수 있다[19]. 따라서 MgF_2 코팅에 의하여 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 가 구조적으로 안정화되고, 전해질에 의해 생성된 HF와의 접촉에 의한 양극활물질의 손상이 억제되었다[5]. 5 C-rate 이후 다시 0.1 C-rate로 측정하여 회복률을 측정한 결과는 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우 94.5%를 나타내었고, 0.5, 1 wt% MgF_2 로 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우 각각 97.4, 97.5%로서 코팅을 한 경우 조금 더 우수한 회복률을 나타내었다.

Fig. 7은 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 MgF_2 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 수명특성을 측정하기 위하여 3~4.3 V 범위에서 0.5 C-rate로 50 사이클을 측정한 결과이다. 초기 용량은 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 가 179 mAh/g로서 코팅된 물질보다 조금 더 높은 용량을 나타내었다. 하지만 50 사이클 후의 용량은 112 mAh/g으로 68%의 용량을 유지하였다. 하지만 0.5 wt% MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우 초기 용량은 174 mAh/g이었고, 50 사이클 후의 용량은 154 mAh/g으로 88.5%의 용량 유지를 나타내어 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

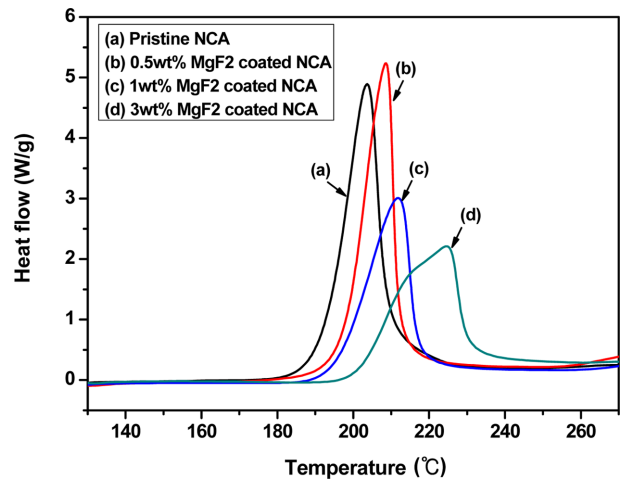


Fig. 8. DSC profiles of pristine, 0.5, 1, 3 wt% MgF_2 coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at charged state to 4.3 V.

보다 더욱 향상된 특성을 나타내었고, 1, 3wt% MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 경우에도 각각 76%, 82%의 용량 유지를 보여 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 비교하여 수명 특성이 향상되었음을 알 수 있다. 이는 역시 MgF_2 코팅 층에 의해서 양극활물질과 전해액과의 반응을 최소화시켰기 때문이다[5].

Fig. 8은 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 와 0.5, 1, 3 wt% MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 열적 안정성을 비교하기 위하여 DSC 분석한 결과를 나타내었다. 분석은 4.3 V로 완전히 충전시킨 후 실시하였다. 일반적으로 양극활물질에서 발생하는 발열 피크는 양극활물질이 전해액과 반응하여 분해되면서 양극활물질의 주 격자 밖으로 나온 산소와 관련이 있다[21]. 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 는 약 208 °C에서 큰 발열 피크가 발생하였고, 0.5 wt% MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 발열 피크는 약 218 °C에서 발생하여 더 높은 온도에서 발열 피크가 발생하였고, 1, 3 wt% MgF_2 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 는 211, 224 °C에서 발열 피크가 발생하였다. 이 결과로부터 순수 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 표면은 MgF_2 로 코팅함으로써 양극활물질이 전해액과 직접적으로 반응하지 않아서 전해질로부터 생성된 HF에 의한 영향을 덜 받았고, 또한 주 격자로부터

방출되는 산소를 억제시켜 열적 안정성을 향상시켰음을 확인할 수 있었다[18,19].

4. 결 론

본 연구에서는 MgF₂를 이용하여 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 양극활물질의 표면을 코팅하였다. XRD 분석 결과 다른 불순물은 포함되지 않았으며, TEM 결과로부터 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 표면에 MgF₂ 층이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. 순수 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂와 0.5, 1, 3 wt%의 MgF₂가 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 초기 용량은 각각 200, 200, 191, 164 mAh/g으로 코팅이 되었을 때 약간 감소하였다. 이는 MgF₂가 전기화학적으로 비활성이기 때문에 Li의 확산이 MgF₂ 코팅 층에 의해 영향을 받았기 때문이다. 하지만 다양한 C-rate에서 출력 특성을 측정한 결과 5 C-rate까지 방전을 한 경우, 방전 용량이 증가하여 출력 특성이 향상되었고, 수명특성 또한 향상되었다. 4.3 V까지 완전히 충전 후 DSC 분석을 한 결과 MgF₂가 코팅된 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 발열 온도가 증가하였고, 피크의 세기도 감소하여 열적 안정성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 MgF₂ 코팅 층이 전해액으로부터 생성된 HF와의 접촉에 의한 영향을 감소시켰으며, 발열 반응에 크게 영향을 미치는 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂의 주 격자로부터 방출되는 산소의 양을 감소시켰음을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2017R1D1A3B03028060).

References

1. Zang, Q., Liu, K., Ding, F., Li, W., Liu, X. and Zhang, J., "Enhancing the High Voltage Interface Compatibility of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ in the Succinonitrile-based Electrolyte," *Electrochim. Acta*, **298**, 818-826(2019).
2. Liang, H., Wang, Z., Guo, H., Wang, J. and Leng, J., "Improvement in the Electrochemical Performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Material by Li₂ZrO₃ Coating," *Appl. Surf. Sci.*, **423**, 1045-1053(2017).
3. Park, H. R., "Electrochemical Properties of LiNiO₂ and LiNiO₂ Substituted with Ga, Al and/or Ti," *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 698-702(2010).
4. Park, S. H., Park, K. S., Cho, M. H., Sun, Y. K., Nahm, K. S., Lee, Y. S. and Yoshio, M., "The Effects of Oxygen Flow Rate and Anion Doping on the Performance of the LiNiO₂ Electrode for Lithium Secondary Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(5), 791-796(2002).
5. Li, C., Zhang, H. P., Fu, L. J., Liu, H., Wu, Y. P., Rahm, E., Holze, R. and Wu, H. Q., "Cathode Materials Modified by Surface Coating for Lithium Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **51**, 3872-3883(2006).
6. Hu, G., Liu, W., Peng, Z., Du, K. and Cao, Y., "Synthesis and Electrochemical Properties of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Prepared from the Precursor Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}OOH," *J. Power Sources*, **198**, 258-263(2012).
7. Zhong, S. W., Zhao, Y. J., Lian, F., Li, Y., Hu, Y., Li, P. Z., Mei, J. and Liu, Q. G., "Characteristic and Electrochemical Performance of Cathode Material Co-coated LiNiO₂ for Li-ion Batteries," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **16**, 137-141(2006).
8. Deng, X. R., Hu, G. R., Du, K. P., Zhong, D., Gao, X. G., Xu, G. and Yang, Y. N., "Synthesis and Electrochemical Properties of Co, Mn-coated LiNiO₂ Lithium-ion Battery Cathode Materials," *Mater. Chem. Phys.*, **109**, 469-474(2008).
9. Wu, S. H. and Yang, C. W., "Preparation of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂-based Cathode Materials for Lithium Batteries by a co-precipitation Method," *J. Power Sources*, **146**, 270-274(2005).
10. Zhang, L., Noguchi, H., Li, D., Muta, T., Wang, X., Yoshio, M. and Taniguchi, I., "Synthesis and Electrochemistry of Cubic Rock-salt Li-Ni-Ti-O Compounds in the Phase Diagram of LiNiO₂-LiTiO₂-Li[(Li_{1/3}Ti_{2/3})O₂]," *J. Power Sources*, **185**, 534-541(2008).
11. Kim, H. U., Song, J. H., Mumm, D. R. and Song, M. Y., "Effects of Zn or Ti Substitution for Ni on the Electrochemical Properties of LiNiO₂," *Ceram. Int.*, **37**, 779-782(2011).
12. Song, M. Y., Kwon, I. H., Shim, S. B. and Song, J. H., "Electrochemical Characterizations of Fe-substituted LiNiO₂ Synthesized in air by the Combustion Method," *Ceram. Int.*, **36**, 1225-1231(2010).
13. Cui, P., Jia, Z. J., Li, L. Y. and He, T., "Preparation and Characteristic of Sb-doped LiNiO₂ Cathode Materials for Li-ion Batteries," *J. Phys. Chem. Solids*, **72**, 899-903(2011).
14. Muto, S., Tatsumi, K., Kojima, Y., Oka, H., Kondo, H., Horibuchi, K. and Ukyo, Y., "Effect of Mg-doping on the Degradation of LiNiO₂-based Cathode Materials by Combined Spectroscopic Methods," *J. Power Sources*, **205**, 449-455(2012).
15. Zhang, L., Noguchi, H. and Yoshio, M., "Synthesis and Electrochemical Properties of Layered Li-Ni-Mn-O Compounds," *J. Power Sources*, **110**, 57-64(2002).
16. Cho, Y. H. and Cho, J. P., "Significant Improvement of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathodes at 60 °C by SiO₂ Dry Coating for Li-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A625-A629(2010).
17. Chung, Y. M. and Ryu, K. S., "Surface Coating and Electrochemical Properties of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂/polyaniline Composites as an Electrode for Li-ion Batteries," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**(8), 1733-1737(2009).
18. Chung, Y. M., Ryu, S. H., Ju, J. H., Bak, Y. R., Hwang, M. J., Kim, K. W., Cho, K. K. and Ryu, K. S., "A Surfactant-base Method for Carbon Coating of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode in Li Ion Batteries," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**(8), 2304-2308(2010).
19. Ryu, J. H., Kim, S. B. and Park, Y. J., "The Effect of Surface Modification with La-M-O (M=Ni, Li) on Electrochemical Performances of Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O₂ Cathode," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**(3), 657-660(2009).
20. Park, B. C., Kim, H. B., Bang, H. J., Prakash, J. and Sun, Y. K., "Improvement of Electrochemical Performance of Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O₂ Cathode Materials by AlF₃ Coating at Various Temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 3876-3882(2008).
21. Hu, S. K., Cheng, G. H., Cheng, M. Y., Hwang, B. J. and Santhanam, R., "Cycle Life Improvement of ZrO₂-coated Spherical LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Material for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **188**, 564-569(2009).
22. Wang, Y. P., Wang, X. Y., Yang, S., Shu, H. B., Wei, Q., Wu, Q.,

- Bai, Y. and Hu, B., "Effect of MgF_2 Coating on the Electrochemical Performance of LiMn_2O_4 Cathode Materials," *J. Solid State Electr.*, **16**, 2913-2920(2012).
23. Wang, F. Y., Zhu, Y. F., Jiang, Y. and Zhang, E. P., "Fabrication and Properties of MgF_2 Composite Film Modified with Carbon Nanotubes," *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **58**, 587-593(2011).
24. Fujihara, S., Tada, M. and Kimura, T., "Preparation and Characterization of MgF_2 Thin Film by a Trifluoroacetic Acid Method," *Thin Solid Films*, **304**, 252-255(1997).
25. Majumder, S. B., Nieto, S. and Katiyar, R. S., "Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.80}(\text{Co}_{0.20-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ ($x=0.0$ and 0.05) Cathodes for Li Ion Rechargeable Batteries," *J. Power Sources*, **154**, 262-267(2006).