

리튬 이온 전지용 리튬 코발트 산화물 양극에서의 삽입 전압과 리튬 이온 전도

김대현 · 김대희 · 서화일[†] · 김영철*

한국기술교육대학교 신소재공학과, [†]한국기술교육대학교 정보기술공학부

(2010년 9월 14일 접수: 2010년 11월 24일 채택)

Intercalation Voltage and Lithium Ion Conduction in Lithium Cobalt Oxide Cathode for Lithium Ion Battery

Dae-Hyun Kim, Dae-Hee Kim, Hwa-Il Seo[†], and Yeong-Cheol Kim*

Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan 330-708, Korea

[†]School of Information Technology, Korea University of Technology and Education, Cheonan 330-708, Korea

(Received September 14, 2010 : Accepted November 24, 2010)

초 록

본 연구는 밀도 범함수 이론을 이용하여 Li이온전지에 사용되는 Li코발트 산화물에서의 Li이온 삽입 전압과 전도에 관한 것이다. Li이온은 Li코발트 산화물 원자구조의 각 층을 1개씩 채우거나 한 층을 다 채우고 다음 층을 채울 수 있다. 평균 삽입 전압은 3.48 V로 동일하나, 전자가 후자보다 더 유리하였다. 격자상수 c 는 Li농도가 0.25보다 작을 때는 증가하였으나, 0.25보다 클 때는 감소하였다. Li농도가 증가하면, Li코발트 산화물에서의 Li이온 전도를 위한 에너지 장벽은 증가하였다. Li이온전지가 방전 중 출력 전압이 낮아지는 현상은 Li농도 증가에 따른 삽입 전압의 감소와 전도 에너지 장벽의 증가로 설명할 수 있었다.

Abstract : We performed a density functional theory study to investigate the intercalation voltage and lithium ion conduction in lithium cobalt oxide for lithium ion battery as a function of the lithium concentration. There were two methods for the intercalation of lithium ions; the intercalation of a lithium ion at a time in the individual layer and the intercalation of lithium ions in all the sites of one layer after all the sites of another layer. The average intercalation voltage was the same value, 3.48 V. However, we found the former method was more favorable than the latter method. The lattice parameter c was increased as the increase of the lithium concentration in the range of $x < 0.25$ while it was decreased as increase of the lithium concentration in the range of $x > 0.25$. The energy barrier for the conduction of lithium ion in lithium cobalt oxide was increased as the lithium concentration was increased. We demonstrated that the decrease of the intercalation voltage and increase of the energy barrier as the increase of the lithium concentration caused lower output voltage during the discharge of the lithium ion battery.

Keywords : Lithium ion battery, Lithium cobalt oxide, Intercalation voltage, Conduction, Density functional theory

*E-mail: yckim@kut.ac.kr

1. 서 론

재생 가능한 이차 전지인 리튬 이온 전지 (lithium ion battery)는 높은 에너지 밀도와 비메모리 효과 (non-memory effect)의 장점으로 휴대폰, 노트북, MP3등의 휴대용 전자 기기의 전지로 널리 사용되고 있다. 리튬 이온 전지의 기본적인 원리는 방전 시 음극 (anode)에 있는 리튬 (lithium, Li) 이온이 전해질을 거쳐서 양극 (cathode)으로 이동하여 전류를 생산하고, 충전 시에는 그 역 과정으로 외부 전원을 통해서 Li이온이 양극에서 음극으로 이동하는 것이다.

리튬 이온 전지에 대한 연구는 평균 삽입 전압 (average intercalation voltage)에 가장 큰 영향을 미치는 양극 물질에 중점을 두고 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ 리튬 이온 전지에서 출력 전압 (평균 삽입 전압)은 양극과 음극에서 Li이온이 가지는 화학적 포텐셜 (chemical potential) 차이에 의해 결정된다. 리튬 코발트 산화물 (LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물 (LiNiO_2), 또는 리튬 망간 산화물 (LiMnO_2) 등의 리튬 전이 금속 산화물 (LiMO_2 , M = transition metal)을 양극 물질로 사용하면 약 4 V의 삽입 전압을 얻을 수 있다.⁶⁾ 그 중 LiCoO_2 는 뛰어난 사이클링 (cycling) 특성과 충방전 시 큰 구조 변화가 없다는 장점으로 가장 널리 사용되고 있다.

원자스케일의 전산 모사를 통한 리튬 이온 전지의 양극 물질에 대한 연구는 실험 연구결과에 대한 분석과 이해를 도와, 새로운 양극 물질연구에 대한 방향제시에 도움을 줄 수 있다. Ceder 그룹을 중심으로 활발히 진행되고 있는 양극 물질에 대한 연구를 예로 들면, Li이온이 재료 내에 들어가고 나올 수 있는 포텐셜은 새로운 전극 재료 개발의 핵심이며, 이것은 밀도 범함수이론 (density functional theory)을 이용한 전산 모사를 통해 각기 다른 조성의 리튬 화합물을 전극 재료로 선택하고 계산을 통해 얻을 수 있다고 보고하였다.⁷⁻¹¹⁾ Aydinol 등은 밀도 범함수법을 이용하여 리튬 전이금속 산화물 양극 재료의 삽입 전압을 계산하였고, 실험을 통해 얻은 전압과 일치한다고 보고하였다.¹²⁾ 또한, Van der Ven 등은 LiCoO_2 양극 내에서 Li이온이 이동할 수 있는 두 가지 방법으로 Oxygen Dumbbell Hop (ODH)와 Tetrahedral Site Hop (TSH)를 제시하고, 각각의 에너지 장벽 (energy barrier)을 비교하여, 그 중 TSH가 더 선호된다고 보고하였다. 하지만 두 가지 방법의 Li의 조성이 다르기 때문에 정확한 비교라고 할 수 없다.¹³⁾ 본 연구에서는 방전 시에 Li이온이 LiCoO_2 전극 내부로 삽입되는 과정을 밝히기 위하여, Aydinol 등이 고려하지 않았던 Li이온의 조성에 따른 LiCoO_2 양극의 삽입 전압과 Li이온이 한 층 내에서 이동하기 위한 에너지 장벽을 계산하였다.

2. 계산 방법

본 연구는 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) 코드로 구현된 first-principles generalized gradient approximation (GGA)을 이용하여 수행되었다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 사용된 포텐셜 (potential)은 projector-augmented wave (PAW)이며, 전자의 바닥 상태를 계산하기 위하여 residual minimization method direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)가 사용되었다.^{19,20)} 전산모사 에너지 계산은 10^{-3} eV를 수렴 (convergence) 조건으로 설정하여 진행되었다. Li 원자는 $2s^1$ 상태, Co 원자는 $4s^2$ 와 $3d^7$ 상태, O원자는 $2s^2$ 와 $2p^4$ 상태를 각각 최외각 파동함수로 고려하였다. Cutoff energy는 500 eV이고, *k*-points mesh는 Monkhorst-Pack이며, $16 \times 16 \times 3$ (단위격자)와 $8 \times 8 \times 3$ (초격자) 크기를 사용하였다. Smearing 방법은 Gaussian 법이며, 0.05 eV의 smearing factor가 사용되었다. 사용된 cutoff energy와 *k*-points mesh 값은 계산 시간과 계산 값의 정확도를 고려한 최적화된 값이다. 초격자구조의 계산에서 모든 원자의 이완 (relaxation)과 격자의 부피 변화를 허용하였다.

Fig. 1은 LiCoO_2 의 구조를 보여준다. LiCoO_2 는 투과 전자 현미경 (transmission electron microscope), X-선 회절 (X-ray diffraction), 중성자 분말 회절 (neutron powder diffraction)등의 방법으로 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조라는 것이 밝혀져 있다.^{21,22)} FCC (face centered cubic)의 형태로 적층된 O원자는 팔면체를 형성하고, Co와 Li이온은 팔면체의 중심에 교대로 위치한다. 본 연구의 모든 계산은 Fig. 1(b)와 같이 단위 격자를 구성한 후, *a*축과 *b*축을 두 배 확장한 $2 \times 2 \times 1$ 초격자구조에서 진행하였다. 삽입 전압을 얻기 위해 $2 \times 2 \times 1$ 초격자구조에 포함된 12개의 Li이온을 한 개씩 제거하면서 에너지를 계산하였고, 그에 따른 격자 상수의 변화를 관찰하였다. 삽입 전압 (V_{int})의 계산은 다음의 식을 따른다.¹⁴⁾

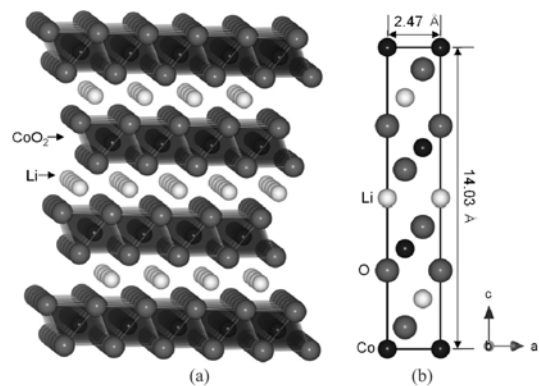


Fig. 1 (a) Structure of the layered LiCoO_2 and (b) projection of LiCoO_2 unitcell along [110] axis.

$$V_{int} = \frac{-\Delta G}{F}$$

여기서 ΔG 는 깁스 자유 에너지 (Gibbs free energy)의 변화이고, F 는 패러데이 상수 (Faraday constant)이다. Li이온의 삽입에 의한 부피와 엔트로피 (entropy)의 변화는 무시할 수 있을 만큼 작기 때문에, ΔG 는 다음과 같이 내부 에너지의 변화인 ΔE 로 표현할 수 있다.

$$V_{int} \approx \frac{-\Delta E}{F}$$

여기서 ΔE 는 Li이온이 채워진 LiCoO_2 의 에너지에서 한 개의 Li이온이 제거된 LiCoO_2 와 금속 Li원자 한 개의 에너지의 합을 뺀 것이다. 모든 에너지 장벽 계산은 VASP 코드에 포함된 climbing nudged elastic band (CNEB) 도구를 이용하여 수행되었고²³⁾, 모든 원자들을 이완시켜 응력 변화에 의한 에너지를 최소화하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 LiCoO_2 에서 Li이온의 농도에 따른 삽입 전압의 변화를 보여준다. 본 연구는 Li이온이 삽입되는 방법을 Li이온이 순차적으로 각 층에 삽입되는 경우 (Fig. 2(a))와 Li이온이 한 층에 모두 삽입된 후 다음 층으로 삽입되는 경우 (Fig. 2 (b))로 가정하였다. 두 경우 모두 한 층에서의 Li이온의 농도가 높아질수록 낮은 전압을 갖는 경향을 보였다. LiCoO_2 에서 Li이온의 농도가 0일 때의 처음 Li이온의 삽입 전압은 4.20 V, Li이온의 농도가 1일 때의 마지막 Li이온의 삽입 전압은 2.83 V이다. 평균 삽입 전압은 3.48 V로 실제 Li이온 전지의 전압 (3.60~3.80 V)과 유사하다. 첫 번째 Li이온이 삽입된 후, 두 번째 Li이온이 삽입될 때, 두 가지 경우의 삽입 전압은 각각 4.18 V와 3.83 V이었다. 즉, 두 번째 Li이온은 Fig. 2(a)의 경우와 같이 첫 번째 Li이온이 삽입되지 않은 다른 층에 삽입되어 더 높은 삽입 전압 또는 더 낮은 에너지를 가질 것이다. 따라서, 실제 리튬 이온 전지에서 충방전 시, LiCoO_2 의 Li이온의 농도에 따른 전압의 변화는 Fig. 2(a)의 과정을 따를 것이라고 판단된다.

Fig. 3(a)는 Li이온의 삽입 과정이 Fig. 2(a)와 같을 것이라고 가정했을 때, Li_xCoO_2 에서 Li이온 농도에 따른 격자 상수 a 와 c 의 변화를 보여준다. 격자 상수 a 의 경우, $x < 0.25$ 의 범위에서는 Li이온 농도의 증가에 따라 감소하였고, $x > 0.25$ 의 범위에서는 Li이온 농도의 증가에 따라 증가하였다. 반면, 격자 상수 c 의 경우, $x < 0.25$ 의 범위에서는 Li이온 농도의 증가에 따라 증가하였고, $x > 0.25$ 의 범위에서는 Li이온 농도의 증가에 따라 감소

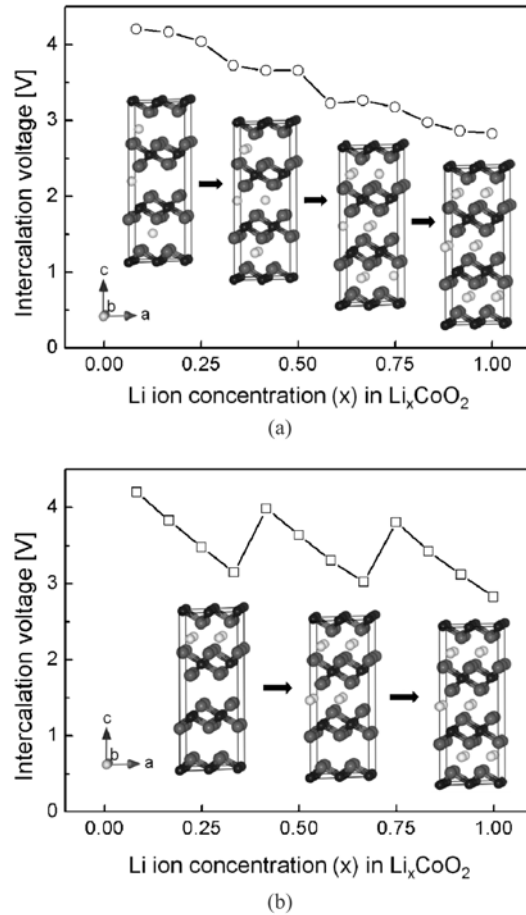


Fig. 2. Intercalation voltage variation as a function of Li ion concentration in LiCoO_2 . (a) Intercalation of a Li ion at a time in the individual layer and (b) intercalation of Li ions in all the sites of one layer after all the sites of another layer.

하였다. $x < 0.25$ 의 범위는 비어 있는 CoO_2 층들 사이에 Li이온 각기 다른 층에 한 개씩 삽입되는 범위로서, 삽입된 Li이온에 의해 c 축 방향으로 인장 응력이 발생하고, c 축 방향의 인장 응력은 a 축과 b 축 방향으로 압축 응력을 유발한다. 또한, $x > 0.25$ 의 범위에서는 각 층에서의 Li이온의 농도가 높아짐에 따라 Li이온 사이의 반발력으로 a 축과 b 축 방향으로 인장 응력이 발생하고, c 축 방향으로 압축 응력이 유발되는 것으로 판단된다. 이 결과는 LiCoO_2 에서 Li이온의 농도에 따른 격자 상수들의 변화를 관찰한 실험 결과와 경향이 잘 일치하였다.^{4,24)} Fig. 3(b)는 Li이온의 농도에 따른 Li와 Co층의 두께를 보여준다. Li과 Co층의 두께는 각각 Li과 Co이온이 O원자와 이루는 팔면체에서 높낮이가 서로 다른 O의 c 축 좌표의 차이로부터 얻었다. Li이온의 농도에 따른 Li과 Co층의 두

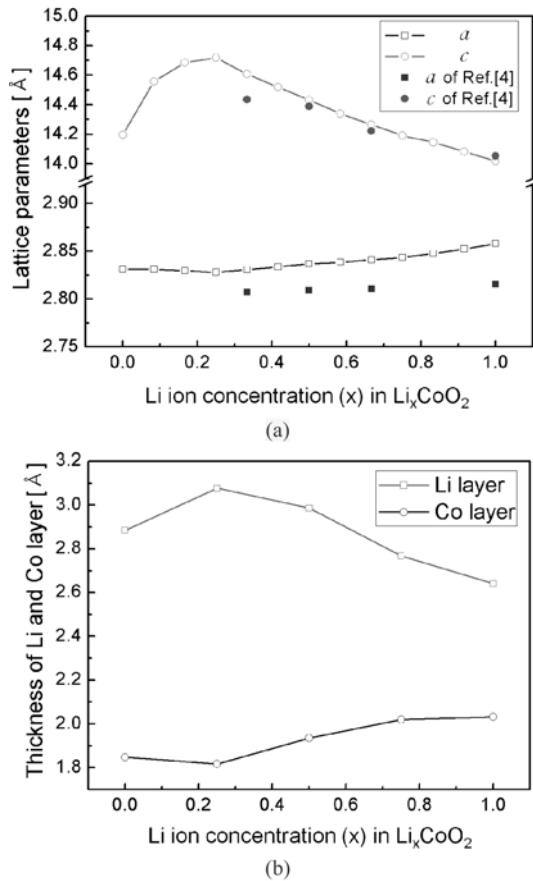


Fig. 3 (a) Lattice parameters and (b) thickness of Li and Co layer as a function of Li concentration in LiCoO_2 .

께 변화는 서로 다른 경향을 갖지만, Li층의 두께 변화가 Co층의 두께 변화보다 크기 때문에 Li층의 두께가 격자 상수 c 를 결정한다는 것을 알 수 있다.

리튬 이온 전지에서 Li이온이 전해질을 통해 삽입되거나 추출되는 과정에서 Li이온은 LiCoO_2 의 a 와 b 축과 평행한 Li이온 층을 통해 이차원적으로 이동한다. 본 연구에서는 한 층에서 Li이온의 농도 증가가 Li이온의 이동에 어떤 영향을 미치는지를 조사하기 위해서 Fig. 4와 같이 세 가지 조성에 따라 Li이온이 LiCoO_2 내에서 이동할 때의 에너지 장벽을 계산하였다. $\text{Li}_{0.42}\text{CoO}_2$ 는 12개의 Li이온 자리 중에 5개의 Li이온이 삽입된 경우로, 한 개의 Li이온이 채워져 있는 층에서 그 Li이온이 이동하기 위한 에너지 장벽은 0.11 eV이었다. $\text{Li}_{0.67}\text{CoO}_2$ 는 8개의 Li이온이 삽입된 경우로, 두 개의 Li이온이 채워져 있는 층에서 Li이온이 이동하기 위해서는 0.16 eV의 에너지 장벽이 요구되었다. 이 때의 Li이온은 다른 한 개의 Li이온의 영향으로 O원자가 형성하는 사면체의 중심 자리를

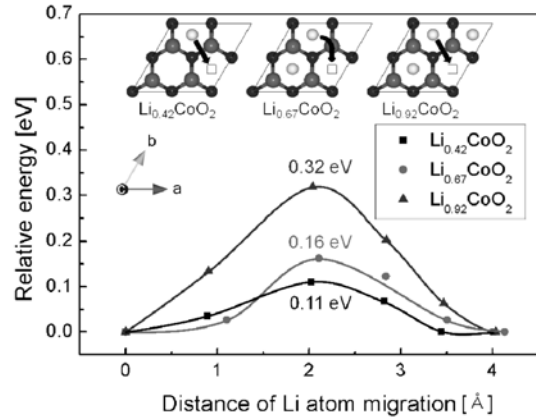


Fig. 4. Energy barriers for the conduction of a Li ion in case of $\text{Li}_{0.42}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{0.67}\text{CoO}_2$, and $\text{Li}_{0.92}\text{CoO}_2$.

거쳐서 이동하였다. 이 결과는 Van der Ven 등의 논문에서 언급된 TSH (tetrahedral site hop)와 일치하였다.¹⁵⁾ $\text{Li}_{0.92}\text{CoO}_2$ 는 11개의 Li이온이 삽입된 경우로, 세 개의 Li이온이 삽입된 층에서 Li이온이 이동하기 위해서는 좁은 두 개의 Li이온 사이를 지나가야 되기 때문에 0.32 eV의 상대적으로 높은 에너지 장벽이 요구되었다. Li이온의 농도가 높아질수록 에너지 장벽이 증가하는 경향을 보이는데, 이것은 Li이온의 농도가 0.25 이상에서 격자 상수 c 와 Li이온 층의 두께가 감소되고, 또한 많아진 Li이온 사이에 척력이 작용하기 때문이라고 판단된다. 즉, 실제 리튬 이온 배터리의 방전 시 시간이 흐를수록 전압이 조금씩 감소하게 되는데, 이것은 앞에서 설명했던 삽입 전압의 감소와 높아진 에너지 장벽으로 리튬 원자가 이동하는데 저항이 증가하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬 이온 배터리의 양극 재료인 LiCoO_2 에서 Li이온의 농도에 따른 삽입 전압과 격자 상수의 변화, 그리고 Li이온의 이동에 요구되는 에너지 장벽을 계산하였다. LiCoO_2 에서 Li이온은 각 층에 순차적으로 삽입되었다. Li이온의 농도가 0에서 0.25로 증가할 때, 초격자 구조의 격자 상수 c 는 증가하였다. 하지만, Li이온의 농도가 0.25에서 1로 증가할 때, 초격자 구조의 격자 상수 c 는 감소하였다. Li이온이 한 층에서 이동하기 위한 에너지 장벽은 Li이온의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 방전 시 출력 전압의 감소는 Li이온의 농도가 증가할수록 Li이온의 삽입 전압이 감소하고, 에너지 장벽 역시 높아지기 때문이라고 판단된다.

참고문헌

1. K. S. Kang, Y. S. Meng, J. Breger, C. P. Grey, and G. Ceder, "Electrodes with High Power and High Capacity for Rechargeable Lithium Batteries" *Science*, **311**, 977 (2006).
2. S. Shi, C. Ouyang, M. Lei, and W. Tang, "Effect of Mg-doping on the Structural and Electronic Properties of LiCoO_2 : A First-principles Investigation" *J. Power Sources*, **171**, 908 (2007).
3. M. Okubo, E. Hosono, J. D. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, and I. Honma, "Nanosize Effect on High-Rate Li-ion Intercalation in LiCoO_2 Electrode" *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7444 (2007).
4. Y. Takahashi, N. Kijima, K. Dokko, M. Nishizawa, I. Uchida, and J. Akimoto, "Structure and Electron Density Analysis of Electrochemically and Chemically Delithiated LiCoO_2 Single Crystals" *J. Solid State Chem.*, **180**, 313 (2007).
5. J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang, "A Review of Processes and Technologies for the Recycling of Lithium-ion Secondary Batteries" *J. Power Sources*, **177**, 512 (2008).
6. K. S. Kang and G. Ceder, "Factors that Affect Li Mobility in Layered Lithium Transition Metal Oxides" *Phys. Rev. B*, **74**, 094105-1 (2006).
7. J. Hafner, C. Wolverton, and G. Ceder, "Toward Computational Materials Design: The Impact of Density Functional Theory on Materials Research" *MRS Bulletin*, **31**, 659 (2006).
8. G. Ceder, M. Doyle, P. Arora, and Y. Fuentes, "Computational Modeling and Simulation for Rechargeable Batteries" *MRS Bulletin*, **27**, 619 (2002).
9. C. Wolverton and A. Zunger, "First-principles Theory of Cation and Intercalation Ordering in Li_xCoO_2 " *J. Power Sources*, **81-82**, 680 (1999).
10. A. I. Landa, C. C. Chang, P. N. Kumta, L. Vitos, and I. A. Abrikosov, "Phase Stability of $\text{Li}(\text{Mn}_{100-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ Oxides: An Ab Initio Study" *Solid State Ionics*, **149**, 209 (2002).
11. D. Kramer and G. Ceder, "Tailoring the Morphology of LiCoO_2 : A First Principles Study" *Chem. Mater.*, **21**, 3799 (2009).
12. M. K. Aydinol, A. F. Kohan, and G. Ceder, "Ab Initio Calculation of the Intercalation Voltage of Lithium-transition-metal Oxide Electrodes for Rechargeable Batteries" *J. Power Sources*, **68**, 664 (1997).
13. A. Van der Ven and G. Ceder, "Lithium Diffusion Mechanisms in Layered Intercalation Compounds" *J. Power Sources*, **97-98**, 529 (2001).
14. G. Kresse and J. Hafner, "Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals" *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993); "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium" *Phys. Rev. B*, **49**, 14251 (1994).
15. G. Kresse and J. Furthüller, "Efficiency of Ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors using a Plane-wave BASIS Set" *Comput. Mat. Sci.*, **6**, 15 (1996).
16. G. Kresse and J. Furthüller, "Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-energy Calculations using a Plane-wave Basis Set" *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
17. G. Kresse and D. Joubert, "From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-wave Method" *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
18. D. Vanderbilt, "Soft Self-consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism" *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
19. D. M. Wood and A. Zunger, "A New Method for Diagonalising Large Matrices" *J. Phys. A*, **18**, 1343 (1985).
20. P. Pulay, "Convergence Acceleration in Iterative Sequences: The Case of SCF Iteration" *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 393 (1980).
21. Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, E. C. Nelson, and M. A. O'KEEFE, "Atomic Resolution of Lithium Ions in LiCoO_2 " *Nature Materials*, **2**, 464 (2003).
22. Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, and M. M. Thackeray, "Structural Stability of LiCoO_2 at 400°C" *J. Solid State Chem.*, **168**, 60 (2002).
23. D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman, "Optimization Methods for Finding Minimum Energy Paths" *J. Chem. Phys.*, **128**, 134106 (2008).
24. T. Ohzuku and A. Ueda, "Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells" *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994).